

文章编号: 1000-324X(2002)03-0877-05

沉积条件对 CVD-SiC 沉积热力学与形貌的影响

肖 鹏¹, 徐永东², 黄伯云¹

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 以 CH_3SiCl_3 为源物质, H_2 为载气, Ar 气为稀释气体, 研究了沉积温度和沉积气氛压力对 SiC 沉积形貌的影响. 应用晶体成核-长大理论和 SiC 沉积热力学理论, 解释了 SiC 沉积的各种形貌. 研究表明: 降低系统压力和提高沉积温度, 能减小 SiC 在气相中形核所需的最大能量, 促进形核. SiC 沉积热力学随沉积条件的改变决定了 SiC 沉积形貌的改变.

关 键 词: SiC; 形貌; 沉积热力学; 沉积条件

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

以硅烷类金属有机物 (如 CH_3SiCl_3 , MTS) 为源物质, 采用化学气相沉积 (CVD) 工艺沉积 SiC 已被广泛地用于制备 C/SiC 复合材料、高温陶瓷基复合材料和 C/C 材料抗氧化涂层等. 沉积的 SiC 的结构、形貌对 SiC 基复合材料的性能, 以及 SiC 涂层的抗氧化性能有极其重要的影响. 从气态的 MTS 热解沉积出 SiC 的过程极其复杂, 已有许多文献对此作了报道^[1~4], 归纳起来主要有四种途径: (1) 在气相中分解, 中间产物吸附于碳纤维表面进一步脱氢脱氯, 最后形成 SiC; (2) 在气相中分解, 聚合脱氢脱氯, 形成含有 Si、C、H、Cl 四种元素的高温液相, 以液滴的形式粘附在碳纤维表面进一步脱氢脱氯, 形成 SiC; (3) 在气相中不能形成晶核或球形微滴, 但能形成晶胚, 这种晶胚未能达到形成临界温度晶核的尺寸, 它以分子簇的形式沉积在碳纤维的表面融入晶格中; (4) 在气相中分解脱氢脱氯, 在气相中形核并长大沉积在碳纤维的表面. 四种途径是 MTS 在气相中的不同行为所致. MTS 在气相中分解后以何种形式存在——气相、液相、晶核还是晶粒, 主要受沉积条件的影响. 研究新相形成的热力学和机理虽然比较困难, 却十分重要. 本工作以 MTS 为源物质, 研究了 SiC 的沉积热力学与沉积气氛压力和沉积温度对 SiC 形貌的影响.

2 实验

以 MTS(CH_3SiCl_3) 为源气体, H_2 为载气, 通过冒泡的方式将反应气带入反应器内, 选用 Ar 为稀释气体, 设备如图 1 所示. 沉积温度为 $1100\sim 1300^\circ\text{C}$, 气氛压力分别为减压 (6kPa) 和常压 (101.3kPa), 其它沉积条件为 $\text{H}_2: 400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $\text{Ar}: 200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、MTS:

收稿日期: 2001-06-11, 收到修改稿日期: 2001-08-28

基金项目: 国家自然科学基金 (59772031)

作者简介: 肖 鹏 (1971-), 男, 博士后.

140 mL·min⁻¹. 采用 CVD 法在吉林炭素厂生产的 1K 平纹炭布上沉积 SiC. 采用扫描电子显微镜 (SEM, Model Jeol 840 型) 观察沉积物的组织结构和形貌.

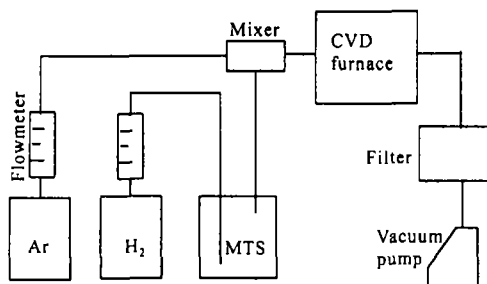


图 1 CVD 设备系统简图

Fig. 1 Scheme of CVD system

3 实验结果和讨论

3.1 SiC 沉积热力学

一般认为新相形成的过程总是先形成小分子串, 随后分子串长大变成一些能看得到的小液滴或微晶, 随后小液滴或微晶长大生成新相. 对 SiC 沉积过程的热力学可分析如下:

当物质由气相形核时, 其自由能的变化 ΔG 为 [5~7]:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{M} RT \ln S + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

式中: r 为晶核半径, ρ 为液体密度, M 为摩尔质量, R 为气体常数, T 为绝对温度, S 为过饱和度, σ 为晶核表面自由能. 右边第一项是相变体积自由能变化, 这是气相形核的推动力, 第二项为相变增加的表面能, 这是形核过程的阻力.

将式 (1) 的两边对晶核半径 r 求导, 并令导数为 0 时, 可求得临界晶核半径 r_c :

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \quad (2)$$

$$r_c = \frac{2\sigma M}{RT \rho \ln S} \quad (3)$$

结合式 (1) 和 (3), 可得到最大形核自由能变化:

$$\Delta G_{\max} = \frac{4}{3}\pi r_c^2 \sigma \quad (4)$$

可见, 最大自由能变化为整个晶核表面自由能变化的 1/3. 消去 r_c , 可得到另一个表示形式:

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3(\rho RT \ln S)^2} \quad (5)$$

从式 (5) 可计算形成小液滴所需的最大能量, 也可用于晶体, 但由于晶核不一定是球形的, 结果应作系数修正.

显然, 形核所需的最大能量 ΔG_{\max} 越小, 越容易形核. 从晶核临界半径的角度来看, r_c 越小, 越易形成稳定的晶核. 因此可以从式 (3) 与式 (5) 来讨论沉积条件对 SiC 沉积热力学与析出形貌的影响.

3.2 沉积气氛压力的影响

压力对表面自由能的影响与 SiC 分子从本体相迁移到表面区时的摩尔分子体积变化有关, 根据热力学定律可以推出如下关系式 [7]:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{A,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{p,T} \quad (6)$$

式中: A 为摩尔分子表面积; V 为摩尔分子体积; p 为液相表面压力.

一般来说, 由于 SiC 分子在液相表面区域的密度总是低于内部的密度, 因此摩尔分子体积的变化 ΔV 为正^[7], 表面自由能随压力的增大而增大, 即表面自由能与所受压力成正比. 所以, 根据式 (5) 和式 (6), 减小反应炉内沉积气氛压力能减小 SiC 在气相中形核所需的最大能量 ΔG_{\max} , 促进形核; 同时, 使晶核临界半径 r_c 减小, 形成的晶核数目增加, 使沉积的 SiC 颗粒细小. 图 2 为减压 (6kPa) 与常压下 (101kPa) 沉积的 SiC 形貌比较, 沉积温度为 1100°C. 从图中可清晰地看到, 减压下沉积的 SiC 颗粒大小约为 1 μm , 明显小于常压下沉积的 SiC 颗粒尺寸 (约 5~10 μm).

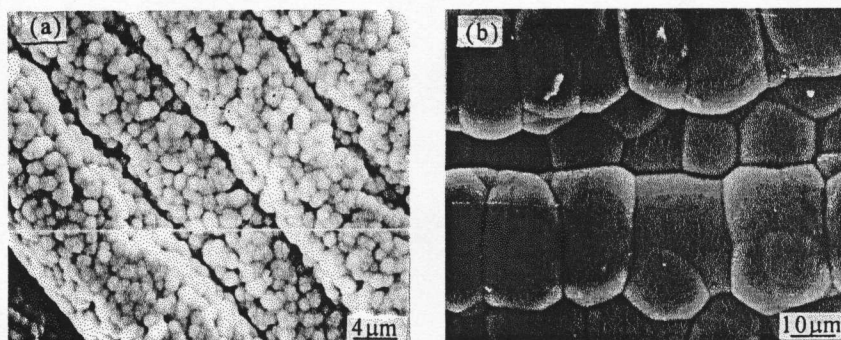


图 2 1100°C 时不同气氛压力下析出的 SiC 形貌

Fig. 2 Morphologies of CVD-SiC in different atmosphere pressures at 1100°C

(a) 6kPa; (b) 101kPa

3.3 沉积温度的影响

徐永东博士等^[8~10]对沉积的 SiC 形貌研究表明, SiC 的析出形貌对沉积温度十分敏感. 温度对 CVD 沉积过程的影响比较复杂. 从热力学角度来看, 一方面直接影响 SiC 的形核能 ΔG_{\max} , 使其与 $1/T^2$ 成正比; 另一方面间接地通过表面能 σ 与过饱和度 S 来影响 ΔG_{\max} . 拉姆齐和雪尔茨对爱特福斯曾提出的表面能与温度的关系式进行了修正^[7]:

$$\sigma V^{2/3} = K(T_C - T - d) \quad (7)$$

式中: V 为摩尔分子体积, T_C 为临界温度, K 为常数 ($=2.2 \times 10^{-7} \text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), d 为常数, 对大多数液体 $d = 6.0$.

对于蒸汽的过饱和度与温度的关系, 克来贝龙提出了如下关系式^[7]:

$$\ln S = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (8)$$

式中: ΔH_v 为蒸发热, T_0 为液相的沸点.

综合式 (3)、(5)、(7) 和 (8) 可知: ΔG_{\max} 随温度的提高而降低, 晶核的临界半径 r_c 也随之降低. 因此, 随着温度提高, 形核更加容易. 别克 (Becker) 和道林 (Doring) 提出的临界晶核形成速率 I 关系如下式所示^[7]:

$$I = z \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\max}}{kT}\right) \quad (9)$$

式中 z 为常数. 从式 (9) 可知, 形核数目随沉积温度的提高呈指数级增长. 因此, 随着沉积温度提高, 形核速率 I 迅速增大, 形成大量晶核; 同时, 扩散活化能降低, 液滴之间更易于

聚集或熔合^[11~13]. 当沉积温度达到 1300°C 时, 化学反应过程非常迅速, 并在高温下原子的活性增强, 液滴之间很容易熔合到一起, 形成菜花状结构 (cauliflower-like)^[4,8~10]. 在沉积气氛 101kPa 和沉积温度 1300°C 的条件下沉积的 SiC 形貌见图 3. 将它与沉积温度 1100°C 而其它条件相同时获得的 SiC 形貌 (如图 2(b) 的 SEM 照片) 相比, 1100°C 时沉积的 SiC 晶粒象算盘珠一样排成串, 与纤维轴向平行; 当沉积温度达到 1300°C 时, 相对细小的 SiC 晶粒很好地熔合, 在同一根纤维上沉积颗粒之间的界线明显减弱, 但依附纤维沉积的“影子效应”仍然十分明显.

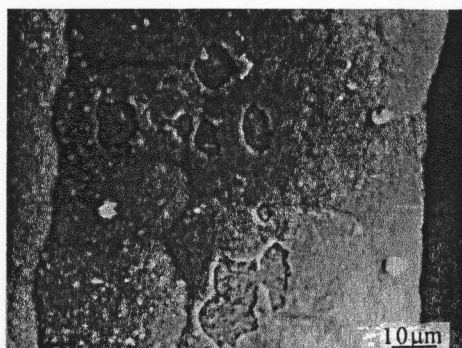


图 3 1300°C 沉积的 SiC 形貌

Fig. 3 Morphology of SiC deposited at 1300°C

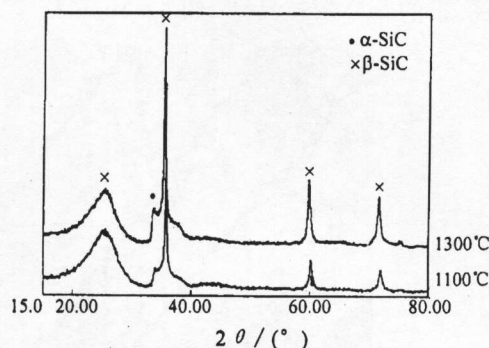


图 4 在不同温度下沉积产物的 X 射线衍射结果

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of products deposited at different temperatures

X 射线衍射结果 (如图 4) 表明, 两种温度下沉积产物主要是立方晶体结构的 β -SiC (对应于衍射角 25.2°, 35.6°, 60.1° 和 72.1°), 和极小量六方晶体结构的 α -SiC (对应于衍射角 33.7°)^[14].

4 结论

1. 应用晶体成核-长大理论和 SiC 沉积热力学理论, 解释了 SiC 沉积过程中气氛压力、沉积温度对 SiC 沉积形貌的影响.
2. 降低沉积气氛压力和提高沉积温度, 能减少新相形成的表面自由能, 降低形核能, 促进形核. SiC 沉积热力学随沉积条件的改变决定了 SiC 沉积形貌的改变. 当沉积温度达到 1300°C 时, 液滴之间很容易熔合到一起, 形成菜花状 SiC.

参考文献

- [1] Starr T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (3): 414-420.
- [2] Fischman G S, Petuskey W T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, **68** (4): 185-190.
- [3] Besmann T M, Sheldonn B W, Moss T S, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (10): 2899-2903.
- [4] Yeheskel J, Agaon S, Driel M S. Mass-spectrometric study of SiC-CVD from MTS and hydrogen. Proceedings of third international aerosol conference, September 24-27, Kyoto, Japan 1990. 696-702.
- [5] 浙江大学等四校合编. 硅酸盐物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 317-319.
- [6] 胡赓祥, 钱苗根主编. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980. 124-145.

- [7] 谈慕华, 黄蕴元主编. 表面物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985. 24-107.
- [8] Xu Y, Cheng L, Zhang L, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**: 551-555.
- [9] Minato K, Fukuda K. *J. Mater. Sci.*, 1988, **23**: 699-706.
- [10] Cheng D J, Shyy W J, Kuo D H, *et al.* *J Electrochem Soc: Solid-state science and technology*, December 1987. 3145-3149.
- [11] Delle W, Nickel H 著, 史小罗译. 热解碳. 兰州: 兰州碳素厂研究所, 1983. 37-39.
- [12] 曲喜新, 过壁君. 薄膜物理. 北京: 电子工业出版社, 1994. 31-40.
- [13] Eckerfova L 著, 王广阳, 张福初, 梁民基译. 薄膜物理学. 北京: 科学出版社, 1986. 91-94.
- [14] Sibicude F, Benezech G. *J. Mater. Sci.*, 1988, **23**: 1623-1636.

Effects of Deposition Conditions on Deposition Thermodynamics and Morphology of CVD-SiC

XIAO Peng¹, XU Yong-Dong², HUANG Bai-Yun¹

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The effects of deposition temperature and system pressure on the morphology of deposited silicon carbide (SiC) were studied with CH_3SiCl_3 as source materials, hydrogen as carry gas and argon as dilute gas. All sorts of morphologies were accounted by using the principle of the nuclei-growth of crystals and the theory of thermodynamics of SiC deposition. The results show that reducing system pressure and increasing deposition temperature are propitious to decrease the maximum energy for forming SiC nucleus in vapor, and promote forming nucleus. The change of the morphology of SiC deposition can be determined by the change of deposition thermodynamics of SiC with deposition conditions.

Key words silicon carbide; morphology; deposition thermodynamics; deposition condition