

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПРИБОРОВ И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ МЕТОДИК

УДК 543.51

EDN: LXTMKL

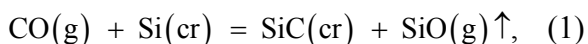
© М. Г. Воробьев, О. И. Коньков, А. Г. Кузьмин, С. А. Кукушкин, Ю. А. Титов,
С. В. Разумов, 2025

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ КРЕМНИЯ

Методом масс-спектрометрии проведено прямое (*in situ*) исследование химического взаимодействия газообразного монооксида углерода (CO) с поверхностью монокристаллической кремниевой подложки. Цель данной работы — определение присутствия в газовой фазе малых количеств молекул монооксида кремния (SiO), которые являются продуктом химической реакции взаимодействия газа CO с поверхностью кремниевой подложки. Молекула SiO является маркером реакции получения эпитаксиальной пленки карбида кремния на кремнии методом согласованного замещения атомов и имеет такое же массовое число, как CO₂. Для однозначного определения вклада молекул CO₂ на спектр было проведено исследование разложения газа CO₂ в CO при типичных условиях процесса. Определено, что при температурах выше 950 °C наличие молекул CO₂ в реакторе минимально, что подтверждает преобладание молекулы SiO в масс-спектрах, экспериментально подтверждая теоретические положения метода.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, монооксид углерода, карбид кремния на кремнии, газофазное взаимодействие

Газообразный монооксид углерода (CO) является ключевым реагентом в методе получения эпитаксиальной пленки карбида кремния (SiC) на кремнии путем выращивания эпитаксиальных слоев, названного методом согласованного замещения атомов и предложенного в работах [1, 2]. В основе данного метода лежит химическая реакция взаимодействия CO с кремниевой подложкой следующего вида:



(здесь g — газовая фаза, cr — твердая фаза).

Особенность данной реакции заключается в том, что она протекает в несколько стадий [1, 2].

При этом часть молекул SiO диффундирует вглубь подложки, а другая часть удаляется из зоны реакции в газовую фазу. Давления как CO, так и SiO весьма незначительны, поэтому интерес представляет обнаружение присутствия молекул SiO в газовой фазе в районе реакционной зоны, поскольку именно образование молекул SiO непосредственно свидетельствует о протекании химической реакции (1).

Исследования состава газовой фазы в процессе синтеза гибридных структур SiC/Si проводились в кварцевом реакторе с графитовой ячейкой. Внутри реактора помещались образцы монокристаллического кремния кристаллографической ориентации (111). Нагрев образцов осуществлялся

индукционным нагревателем при поддерживаемой мощности 4 кВт. Газ CO подавался в реактор с расходом $Q_{\text{CO}} = 12$ мл/мин при давлении 2 мбар. Температура подачи газа CO составляла 900 °C. Прямой отбор пробы был произведен через кварцевую трубку диаметром 1 мм и длиной 100 см. Измерения проводились при помощи квадрупольного масс-спектрометра MC7-200 с ионизацией электронным ударом и прямым вводом пробы, разработанного в ИАП РАН [3, 4]. Масс-спектрометр имеет диапазон масс 2–200 Да и разрешающую способность 1 Да.

В момент поступления CO на поверхности кремниевой пластины происходит реакция (1), в ходе которой, согласно работам [1, 2], выделяется газ SiO. Для установления присутствия молекул SiO в газовой фазе методом масс-спектрометрии исследовались значения молекул с массовыми числами $m/z = 28$ Да и $m/z = 44$ Да. Эти данные приведены на рис. 1, на котором можно видеть два характерных пика. Один из них, с $m/z = 28$ Да, обусловлен присутствием в газовой фазе молекул CO. Второй пик, соответствующий значению $m/z = 44$ Да, может быть связан как с присутствием молекул SiO, так и молекул CO₂. Температурную зависимость сигнала CO удалось установить однозначно, поскольку при 900 °C наблюдается его резкий рост, связанный с подачей этого газа.

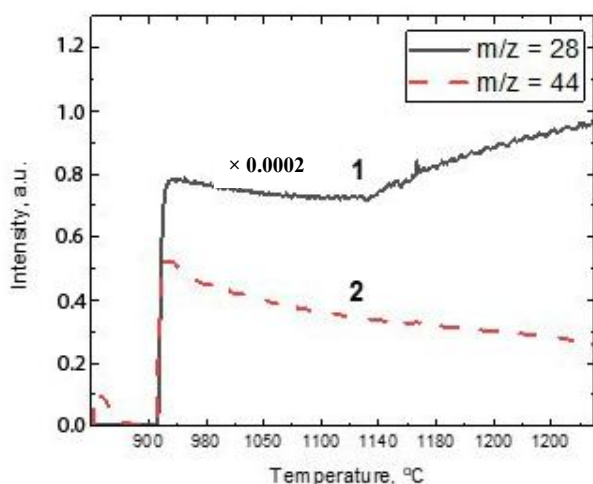
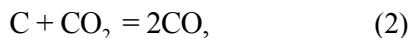


Рис. 1. Зависимость парциальных давлений от температуры.
1 — CO (уменьшен в 5000 раз), 2 — CO₂ и SiO

Однако разделить вклады, обусловленные CO₂ и SiO, в общий сигнал молекул с массовым числом $m/z = 44$ и определить их парциальные давления исключительно методами масс-спектрометрии представляет собой сложную задачу. Наблюдаемый незначительный пик при малых температурах синтеза однозначно можно определить как выход газа CO₂ из стенок графита. Однако уже при достижении температуры 900 °C сигнал уменьшается до нулевых значений. Далее следует резкое повышение сигнала непосредственно с подачей CO.

В нашем анализе мы предполагаем, что при подаче CO образуется пренебрежимо малое количество CO₂, поэтому основной вклад в сигнал при $m/z = 44$ вносит именно молекула SiO. С целью проверки данного утверждения было проведено исследование, в котором изначально в камеру был подан газ CO₂ при давлении 2 мбар и реактор равномерно нагревался при постоянной мощности без кремниевых пластин. Зависимость парциальных давлений газа CO₂ и CO от температуры представлена на рис. 2. Согласно данным, полученным из эксперимента, начиная с 800 °C начинается превращение CO₂ в CO, которое полностью заканчивается при достижении 1050 °C.

Данное превращение, описываемое реакцией



известной как реакция Будуара, является термокаталитическим превращением [5, 6]. Термокаталитическая природа этой реакции заключается в том, что равновесный выход монооксида углерода (CO) сильно зависит от температуры, а скорость достижения этого равновесия значительно

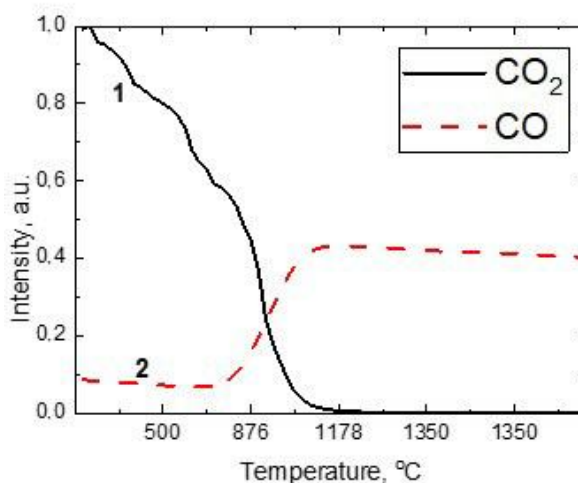


Рис. 2. Парциальное давление газов CO и CO₂ при равномерном нагреве.
1 — парциальное давление CO₂,
2 — парциальное давление CO

повышается в присутствии катализаторов, таких как металлы группы железа или оксиды некоторых металлов [7, 8]. Равновесный состав газовой фазы по этой реакции зависит от температуры и давления [9]. При температурах до 700 °C газовая фаза представлена в основном CO₂, тогда как при температурах свыше 1000 °C — в основном CO. В случае изменения давления ситуация меняется. При увеличении давления реакция смещается вправо (в сторону образования CO₂), приводя к увеличенной температуре превращения CO₂ в CO. При давлениях CO, типичных для синтеза карбида кремния на кремнии методом согласованного замещения атомов, т.е. около 2 мбар, равновесие реакции (1) смещено в сторону исходного вещества, т.е. CO.

Данные, полученные из эксперимента по превращению CO₂ в CO (2), подтверждает факт, что общий вклад молекул газа CO₂, образующихся при подаче CO, в пик, приведенный на рис. 1 и соответствующий массовому числу $m/z = 44$, минимален. Как видно на рис. 1, интенсивность пика $m/z = 44$ незначительно уменьшается с повышением температуры, тогда как сигнал CO₂ из рис. 2 имеет более резкое падение и этот сигнал соответствует парциальному давлению газообразной молекулы SiO (1). С увеличением температуры парциальное давление SiO уменьшается за счет образования плотного слоя SiC, перекрывающего доступ газа CO к подложке Si. Однако реакция полностью не прекращается за счет взаимодействия CO в глубине подложки Si. Молекулы SiO, образующиеся в объеме подложки, диффундируют

вглубь Si, образуя наполненные SiO поры в кремнии [1, 2].

Таким образом, в данной работе было исследовано взаимодействие газа CO с кремниевой подложкой в условиях синтеза карбида кремния на кремнии методом согласованного замещения атомов. Впервые экспериментально обнаружено появление газообразной молекулы SiO, являющейся маркером протекания основной реакции метода согласованного замещения атомов.

Благодарность

Исследования проводились с использованием оборудования уникальной научной установки "Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок" ФГУП ИПМаш РАН (Санкт-Петербург).

Финансирование

М.Г. Воробьев, С.А. Кукушкин, С.В. Разумов выполнили свою часть этой работы в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в ИПМаш РАН. Номер учредителя № FFNF-2021-0001. Регистрационный номер темы: 121112500383-9.

А.Г. Кузьмин и Ю.А. Титов выполняли свою часть этой работы в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в ИАП РАН. В рамках темы FFZM-2022-0009 (номер гос. регистрации 122040600002-3) государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 075-01157-23-00.

О.И. Коньков выполнял свою часть этой работы в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в ФТИ (тема FFUG-2024-0027).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Новый метод твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии: модель и эксперимент // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, № 7. С. 1188–1195.
URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/2699>
2. Kukushkin S.A., Osipov A.V. A New Method for the Synthesis of Epitaxial Layers of Silicon Carbide on Silicon Owing to Formation of Dilatation Dipoles // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113, no. 2. Id. 024909.
DOI: 10.1063/1.4773343
3. Краснов Н.В., Кузьмин А.Ф. Квадрупольный масс-спектрометр. Патент РФ RU2391740C2. Опубликовано 10.06.2010.
URL: <https://patents.google.com/patent/RU2391740C2/ru>
4. Квадрупольный масс-спектрометр для анализа состава газовых смесей "Аромасс-2". URL: https://iairas.ru/mc7_aroma.php (дата обращения: 10.11.2025).
5. Vannice M.A. Kinetics of Catalytic Reactions. Boston, MA: Springer US, 2005. 240 p. DOI: 10.1007/b136380
6. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. М.: Техника, 2004. 399 с. URL: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_002446639/
7. Nagase K., Shimodaira T., Itoh M., Zheng Y. Kinetics and mechanisms of the reverse Boudouard reaction over metal carbonates in connection with the reactions of solid carbon with the metal carbonates // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. Vol. 1, iss. 24. P. 5659–5664.
DOI: 10.1039/a906687j
8. Rao Y.K., Adjorlolo A., Haberman J.H. On the mechanism of catalysis of the Boudouard reaction by alkali-metal compounds // *Carbon*. 1982. Vol. 20, no. 3. P. 207–212.
DOI: 10.1016/0008-6223(82)90022-7
9. Колесник Н.Ф., Кудиевский С.С., Кириченко А.Г., Прилуцкий О.В. Термокаталитический распад монооксида углерода. Запорожье: Издательство Запорожской государственной инженерной академии, 2006. 363 с. URL: https://www.researchgate.net/publication/287318974_Termokataliticeskij_raspad_monooksida_ugleroda

**Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург** (Воробьев М.Г., Кукушкин С.А.,
Разумов С.В.)

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
РАН, Санкт-Петербург** (Коньков О.И.)

**Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург** (Кузьмин А.Г., Титов Ю.А.)

Контакты: Воробьев Максим Геннадьевич,
vmaximg@bk.ru

Материал поступил в редакцию 04.12.2025

MASS SPECTROMETRIC STUDY OF THE CHEMICAL INTERACTION OF CARBON MONOXIDE WITH A MONOCRYSTALLINE SILICON SURFACE

M. G. Vorobev¹, O. I. Konkov², A. G. Kuzmin³, S. A. Kukushkin¹, Yu. A. Titov³, S. V. Razumov¹

¹*Institute for Problems in Mechanical Engineering of the RAS, Saint-Petersburg, Russia*

²*Ioffe Physical-Technical Institute of the RAS, Saint-Petersburg, Russia*

³*Institute for Analytical Instrumentation of the RAS, Saint-Petersburg, Russia*

A direct *in-situ* mass spectrometric study of the chemical interaction of gaseous carbon monoxide (CO) with the surface of a monocrystalline silicon substrate was carried out. The aim of this work was to detect the presence of small amounts of silicon monoxide (SiO) molecules in the gas phase, which are the product of the chemical reaction between CO gas and the silicon substrate surface. The SiO molecule is a marker for the reaction of epitaxial silicon carbide film growth on silicon by the method of coordinated substitution of atoms and has the same mass number as CO₂. To unambiguously determine the contribution of CO₂ molecules to the mass spectrum, a study of the decomposition of CO₂ gas into CO under typical process conditions was conducted. It was determined that at temperatures above 950 °C, the presence of CO₂ molecules in the reactor is minimal, which confirms the predominance of SiO molecules in the mass spectra, thus experimentally confirming the theoretical foundations of the method.

Keywords: mass spectrometry, carbon monoxide, silicon carbide on silicon, gas-phase

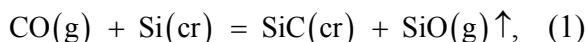
REFERENCES

1. Kukushkin S.A., Osipov A.V. [New method for growing silicon carbide on silicon by solid-phase epitaxy: model and experiment]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2008, vol. 50, no. 7, pp. 1188–1195. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/2699> (In Russ.).
2. Kukushkin S.A., Osipov A.V. A New Method for the Synthesis of Epitaxial Layers of Silicon Carbide on Silicon Owing to Formation of Dilatation Dipoles. *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 113, no. 2, Id. 024909. DOI: 10.1063/1.4773343
3. Krasnov N.V., Kuzmin A.F. *Kvadrupol'nyi mass-spektrometr. Patent RF no. RU2391740C2* [Quadrupole mass spectrometre]. Prioritet 10.06.2010. (In Russ.). URL: <https://patents.google.com/patent/RU2391740C2/ru>
4. *Kvadrupol'nyi mass-spektrometr dlya analiza sostava gazovykh smesei "Aromass-2"* [Quadrupole mass spectrometer for gas mixture analysis "Aromass-2"]. URL: https://iairas.ru/mc7_aroma.php (In Russ.).
5. Vannice M.A. *Kinetics of Catalytic Reactions*. Boston, MA: Springer US, 2005. 240 p. DOI: 10.1007/b136380
6. Kolesnikov I.M. *Kataliz i proizvodstvo katalizatorov* [Catalysis and catalyst production]. Moscow, Tekhnika Publ., 2004. 399 p. (In Russ.). URL: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_002446639/
7. Nagase K., Shimodaira T., Itoh M., Zheng Y. Kinetics and mechanisms of the reverse Boudouard reaction over metal carbonates in connection with the reactions of solid carbon with the metal carbonates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, vol. 1, no. 24, pp. 5659–5664. DOI: 10.1039/a906687j
8. Rao Y.K., Adjorlolo A., Haberman J.H. On the mechanism of catalysis of the Boudouard reaction by alkali-metal compounds. *Carbon*, 1982, vol. 20, no. 3, pp. 207–212. DOI: 10.1016/0008-6223(82)90022-7
9. Kolesnik N.F., Kudievskii S.S., Kirichenko A.G., Prilutskii O.V. *Termokataliticheskii raspad monooksida ugleroda* [Termokataliticheskii raspad monooksida ugleroda]. Zaporozh'e: Izdatel'stvo Zaporozhskoi gosudarstvennoi inzhenernoi akademii, 2006. 363 p. (In Russ.). URL: https://www.researchgate.net/publication/287318974_Termokataliticheskij_raspad_monooksida_ugleroda

Contacts: Vorobev Maxim Gennadievich
vmaximg@bk.ru

Article was received by the editorial office on 04.12.2025

Gaseous carbon monoxide (CO) is a key reagent in a method for producing epitaxial silicon carbide (SiC) films on silicon by growing epitaxial layers, a technique called coordinated atomic substitution and proposed in [1, 2]. This method is based on a chemical reaction between CO and a silicon substrate of the following type:



(here g is the gas phase, cr is the solid phase).

A distinctive feature of this reaction is that it occurs in several stages [1, 2].

In this process, some SiO molecules diffuse deep into the substrate, while others are removed from the reaction zone into the gas phase. The pressures of both CO and SiO are very low, so detecting the presence of SiO molecules in the gas phase near the reaction zone is of considerable interest, since the formation of SiO molecules directly indicates the occurrence of chemical reaction (1).

Studies of the gas phase composition during the synthesis of SiC/Si hybrid structures were conducted in a quartz reactor with a graphite cell. Samples of single-crystal silicon with a crystallographic orientation of (111) were placed inside the reactor. The samples were heated with an induction heater at a maintained power of 4 kW. CO gas was supplied to the reactor at a flow rate of $Q_{\text{CO}} = 12$ ml/min under a pressure of 2 mbar. The temperature at the beginning of the CO gas supply was 900 °C. Direct sampling was performed through a quartz tube with a diameter of 1 mm and a length of 100 cm. Measurements were performed using an MS7-200 quadrupole mass spectrometer with electron impact ionization and direct sample injection, developed at the Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences [3, 4]. The mass spectrometer has a mass range of 2–200 Da and a resolving power of 1 Da.

When CO enters the silicon wafer surface, reaction (1) occurs, which, according to [1, 2], releases SiO gas. To determine the presence of SiO molecules in the gas phase, mass spectrometry was used to study molecules with the molecular masses $m/z = 28$ Da and $m/z = 44$ Da. These data are shown in Fig. 1, which shows two characteristic peaks. One of these, with $m/z = 28$ Da, is due to the presence of CO molecules in the gas phase. The second peak, corresponding to $m/z = 44$ Da, may be associated with the presence of both SiO molecules and CO₂ molecules. The temperature dependence of the CO signal was clearly established, as a sharp increase associated with the addition of this gas was observed at 900 °C. However, separating the contributions of CO₂ and SiO to the overall signal of molecules with $m/z = 44$ and determining their partial pressures solely by mass spectrometry is a complex task. The observed insignificant peak at low synthesis temperatures can be clearly identified as

the release of CO₂ gas from the graphite walls. However, upon reaching 900 °C, the signal decreases to zero. This is followed by a sharp increase in the signal directly with the addition of CO.

Fig. 1. Partial pressures versus temperature.
1 — CO (reduced by a factor of 5000),
2 — CO₂ and SiO

In our analysis, we assume that the addition of CO produces a negligible amount of CO₂, so the SiO molecule is the main contributor to the signal at $m/z = 44$. To test this assumption, we conducted a study in which CO₂ was initially introduced into the chamber at a pressure of 2 mbar and the reactor was uniformly heated at a constant power without silicon wafers. The temperature dependence of the partial pressures of CO₂ and CO is shown in Fig. 2. According to the experimental data, the conversion of CO₂ to CO begins at 800 °C and is complete by 1050 °C.

This transformation, described by reaction



known as the Boudoir reaction, is a thermocatalytic conversion [5, 6]. The thermocatalytic nature of this reaction lies in the fact that the equilibrium yield of carbon monoxide (CO) is strongly dependent on temperature, and the rate of reaching this equilibrium increases significantly in the presence of catalysts, such as iron group metals or oxides of certain metals [7, 8]. The equilibrium composition of the gas phase in this reaction depends on temperature and pressure [9]. At temperatures up to 700 °C, the gas phase is represented mainly by CO₂, while at temperatures above 1000 °C it is mainly CO. The situation changes with changes in pressure. With increasing pressure, the reaction shifts to the right (towards the formation of CO₂), leading to an increased temperature of CO₂ conversion to CO. At CO pressures typical for the synthesis of silicon carbide on silicon by the method of concerted substitution of atoms, i.e., at approximately 2 mbar, the equilibrium of reaction (1) is shifted toward the starting material, i.e., CO.

Fig. 2. Partial pressure of CO and CO₂ gases under uniform heating.
1 — partial pressure of CO₂,
2 — partial pressure of CO

The data obtained from the experiment on the conversion of CO₂ to CO (2) confirm the fact that the total contribution of CO₂ gas molecules formed upon the introduction of CO to the peak shown in Fig. 1 and

corresponding to the mass number $m/z = 44$ is minimal. As can be seen in Fig. 1, the intensity of the peak $m/z = 44$ decreases slightly with increasing temperature, while the CO_2 signal from Fig. 2 has a sharper drop and corresponds to the partial pressure of the gaseous SiO molecule (1). With increasing temperature, the partial pressure of SiO decreases due to the formation of a dense SiC layer, blocking the access of CO gas to the Si substrate. However, the reaction does not completely cease due to the interaction of CO deep within the Si substrate. SiO molecules formed

within the substrate diffuse deep into the silicon, creating SiO -filled pores in the silicon [1, 2].

Thus, in this study, the interaction of CO gas with a silicon substrate under conditions of silicon carbide synthesis on silicon using the coordinated atomic substitution method was investigated. For the first time, the appearance of a gaseous SiO molecule, which serves as a marker for the main reaction of the coordinated atomic substitution method, was experimentally detected.