

УДК 547.245:541.64

*Посвящается юбилею академика Ф.А. Кузнецова***СОСТАВ И СТРУКТУРА СЛОЕВ КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ,  
ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ Si(100)/(Fe, Ni, Co)****Н.И. Файнер, В.И. Косяков, Ю.М. Румянцев, Е.А. Максимовский, С.А. Прохорова,  
П.Н. Гевко***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: nadezhda@niic.nsc.ru**Статья поступила 9 ноября 2011 г.**С доработки — 22 декабря 2011 г.*

Исследован фазовый и химический состав пленок карбонитрида кремния, полученных плазмохимическим осаждением на подложках Si(100) и таких же подложках, покрытых слоем (Fe, Ni, Co)-сплава. Показано, что металлизация подложки практически не изменяет химический состав пленки, но влияет на соотношение фаз, присутствующих в пленке, и на ее наноструктуру.

**Ключевые слова:** карбонитрид кремния, структура, тонкие пленки, формы кристаллов, подложки Si(100), сплав Fe—Ni—Co, ИК спектроскопия, КР спектроскопия, АСМ, РЭМ, РФА—СИ.

**ВВЕДЕНИЕ**

Уникальное сочетание химических, механических и электрофизических свойств карбонитрида кремния делает его перспективным многофункциональным материалом для получения керамик, покрытий, наноструктур и создания на их основе устройств электронной техники [1, 2]. Несмотря на недостаток знаний о строении и химическом составе этого материала, описаны многочисленные примеры его практического применения или поисковых работ в этом направлении. Слои, образованные из Si, C и N, имеют переменный состав, чаще всего их получают в виде пленок, состоящих из наноструктурных образований, аморфных или слабо закристаллизованных участков. Незнание фазовой диаграммы Si—C—N и необходимость использования сложных химических систем для получения карбонитрида кремния SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> осложняют поиск условий получения однофазного продукта, его химическую и структурную идентификацию и измерение его свойств. Следует иметь в виду, что карбонитрид кремния, полученный в таких системах, может содержать значительное количество водорода и кислорода, а возможно, и других примесей. Дополнительные сложности идентификации этого соединения связаны с трудностями исследования фаз, образованных преимущественно из легких атомов. Эти особенности карбонитрида кремния, как уникального химического объекта, делают целесообразным дальнейшее накопление данных по зависимости состава и строения образцов SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> от способа и условий их получения.

Одним из распространенных методов получения пленок карбонитрида кремния является химическое осаждение из газовой фазы. В качестве веществ-предшественников используют летучие элементоорганические соединения, подаваемые в реактор в потоке водорода, азота или инертного газа. Реакция осаждения вещества стимулируется активацией газовой фазы при нагреве или воздействии ВЧ электромагнитного излучения. В этих условиях получают, как правило, многофазный продукт, содержащий, наряду с карбонитридом кремния, нанокристаллический графит, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> или SiC. Фазовый и химический состав пленки, так же как и ее наноструктуру-

ра, определяются условиями осаждения. На эти характеристики пленок можно также воздействовать, используя ту или иную подложку или модифицируя поверхность кремниевой подложки. В [3] описано осаждение пленок на подложке арсенида галлия, которая была покрыта каплями галлия, образовавшимися при частичном термическом разложении GaAs при температуре процесса. В результате рост карбонитрида кремния проходил по механизму пар—жидкость—твердое (ПЖТ). В зависимости от вещества-предшественника и условий осаждения получались различные наноструктуры пленок. Многообразие форм осадка обнаружено при осаждении  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  на поверхности кремния с нанесенными на нее каплями галлия [4]. В [5] показано, что использование кобальтового покрытия как катализатора при осаждении пленок SiCN приводило к увеличению концентрации углерода в пленке. В настоящей работе проведено сравнение состава и строения пленок SiCN, осажденных на кремнии и на пленке Fe—Ni—Co сплава, на атомном и наноуровнях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки карбонитрида кремния получали методом плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы с использованием летучего кремнийорганического соединения — гексаметилдисилазана,  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{NH}$  (ГМДС) как вещества-предшественника. Подложками служили кремниевые монокристаллические пластины с ориентацией (100), прошедшие предварительную химическую обработку [6]. На чистую поверхность кремниевых подложек наносили слой металла термическим распылением сплава Fe — 54 ат.%, Ni — 29 ат.% и Co — 17 ат.% в вакууме при  $10^{-4}$  Торр. Толщину металлического слоя определяли методом эллипсометрии, как правило, она составляла около 10 нм. В каждом опыте использовали две кремниевые подложки, одна с нанесенным металлическим слоем, другая без него для выяснения роли металла в процессах синтеза и кристаллизации карбонитрида кремния. Тонкие пленки карбонитрида кремния синтезировали на нагретых подложках в кварцевом реакторе туннельного типа с индуктивным возбуждением плазмы от генератора УВЧ-80-3 "Ундатерм" (частота 27,12 МГц). Для уменьшения радиационного воздействия плазмы на растущую поверхность пленки зоны роста и возбуждения плазмы были разнесены по длине реактора. Потoki газообразного ГМДС и гелия со скоростью 2 и 0,6 см<sup>3</sup>/мин соответственно подавались в реактор, создавая рабочее давление  $4 \times 10^{-2}$  Торр. Температуру синтеза варьировали в диапазоне 873—1233 К.

Для определения химического состава и идентификации типов химических связей в пленках применяли ИК, КР и энергодисперсионную спектроскопию, относительная точность последней составляет  $\pm 10\%$ . Методика измерений описана в работе [6]. Структуру и фазовый состав пленок изучали с использованием синхротронного излучения на станции "Аномальное рассеяние" Международного Сибирского центра синхротронного и терагерцевого излучения (Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск) по методике, специально разработанной для исследования тонких пленок, состоящих из легких элементов [7, 8]. Микроструктуру поверхности исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6700F с разрешением 0,18 нм и атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Solver PRO-M — NT-MDT.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

**Определение химического состава.** Элементный состав некоторых из полученных пленок карбонитрида кремния представлен в табл. 1. Помимо кремния, азота и углерода, в них содержится кислород в количестве около 1 ат.%. Содержание элементов в пленке зависит от температуры синтеза. Состав пленок, выращенных на чистых и покрытых металлом подложках, совпадает в пределах погрешности анализа.

На рис. 1, а и б приведен общий вид ИК спектров пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , осажденных при температурах 873 К и 1233 К соответственно. На спектрах не зарегистрированы полосы, соответствующие присутствию в пленках связанного водорода. Широкая основная полоса 550—1100 см<sup>-1</sup> представляет собой суперпозицию валентных колебаний связей Si—C (800 см<sup>-1</sup>) и Si—N

(950  $\text{cm}^{-1}$ ). Ее разложение на гауссовы составляющие показало, что при любой температуре синтеза использование подложек с нанесенным металлическим сплавом приводит к увеличению отношения интегральных интенсивностей  $I_{\text{Si-C}}/I_{\text{Si-N}}$  (см. рис. 1, *в* и *е*) по сравнению с синтезом на чистых кремниевых подложках (см. рис. 1, *б* и *д*). При увеличении температуры синтеза растет доля связей Si—C в пленках (см. рис. 1, *б*, *в*, *д*, *е*). Полученные данные согласуются с результатами химического анализа. На рис. 1, *б*, *в*, *д*, *е* показано разложение основной полосы ИК спектра на компоненты, относящиеся к связям Si—C и Si—N.

Т а б л и ц а 1

Химический состав пленок карбонитрида кремния, полученных при разных температурах синтеза

Температура синтеза, К	Элементный состав пленок карбонитрида кремния, ат.%			
	Si	C	N	O
1233	17,0	71,2	11,2	0,6
1073	10,8	78,2	10,1	0,9
873	22,4	61,4	14,9	1,3

**Определение фазового состава.** Данные о фазовом составе и структуре пленок получены методами РФА с использованием синхротронного излучения и КР спектроскопии. На рис. 2, *а*, *б*

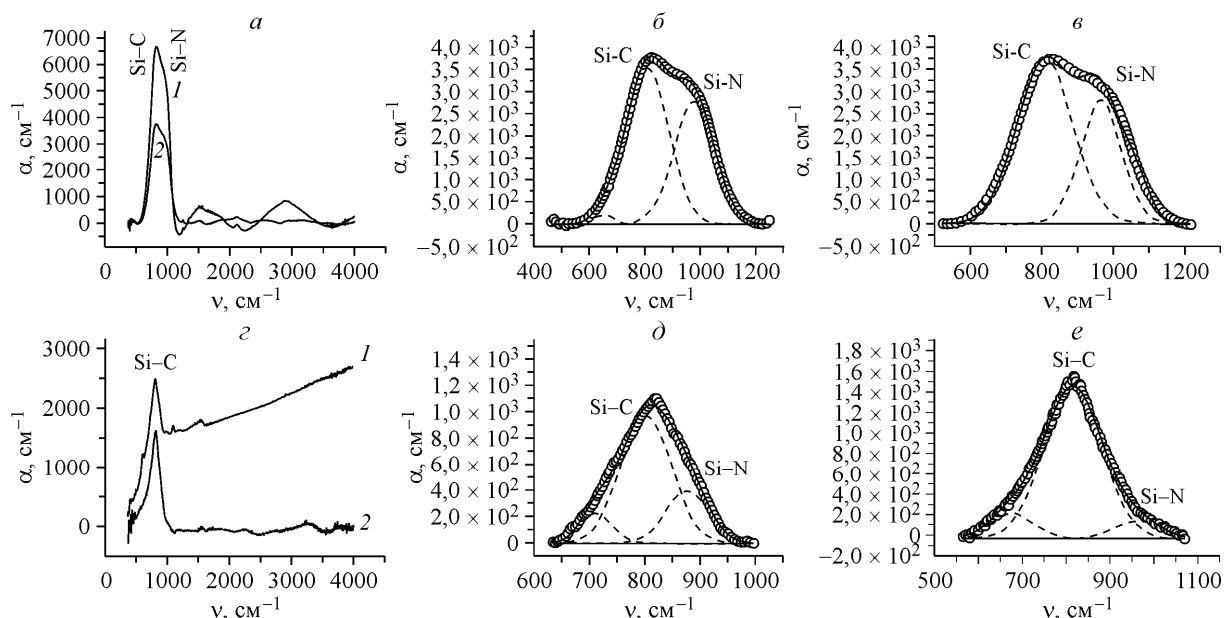


Рис. 1. ИК спектры пленок карбонитрида кремния, выращенных на кремниевых (*а—в*) и металлизированных (*г—е*) подложках при 873 К (*а1, б, г1, д*) и 1233 К (*а2, в, е*)

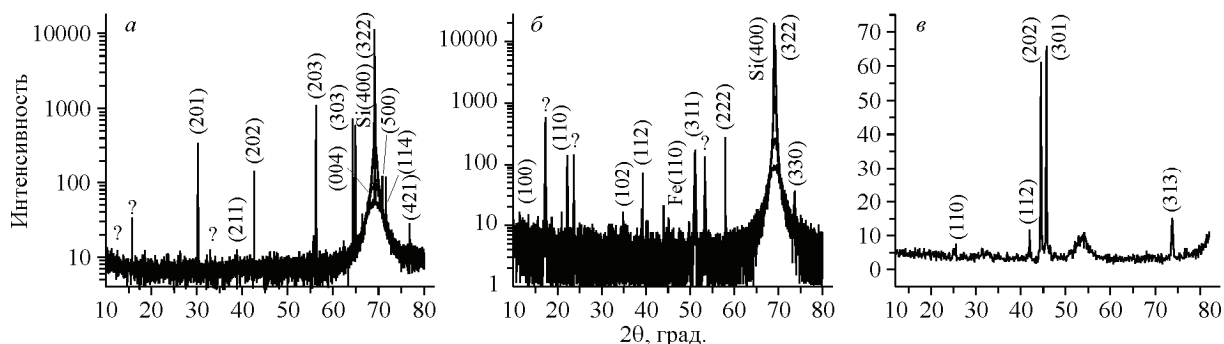


Рис. 2. Дифракционные спектры ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , синтезированных при температуре 1233 К на кремниевой (*а*) и металлизированной (*б, в*) подложках, получены методами  $\theta$ — $2\theta$ -сканирования (*а, б*) и  $2\theta$ -сканирования (*в*)

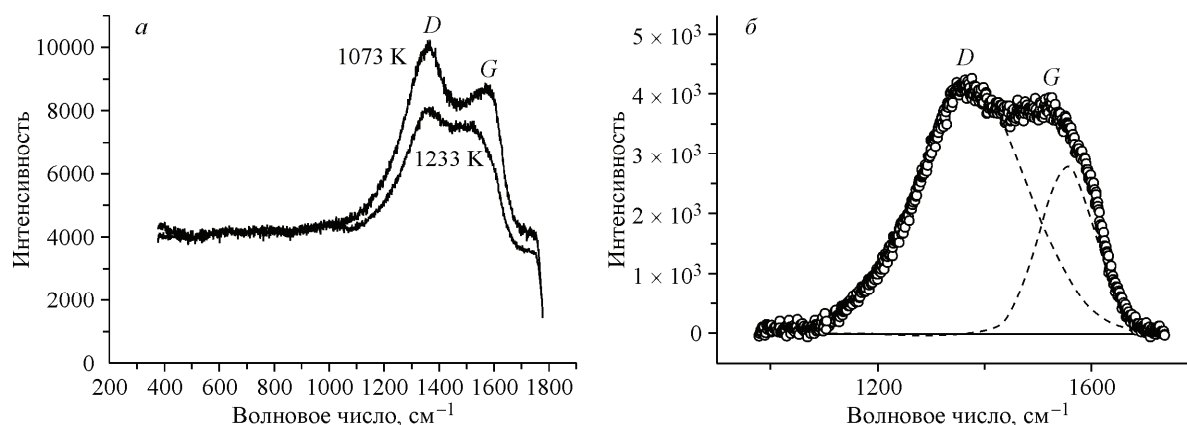


Рис. 3. КР спектры пленок карбонитрида кремния, выращенных на подложках Si(100)/Fe—Ni—Co при разных температурах. Общий вид (а); разложение на  $D$  и  $G$  компоненты (б)

приведены дифрактограммы, полученные по методу Брэгга—Брентано ( $\theta$ — $2\theta$ -сканирования) для пленок, синтезированных при 1233 К на кремниевой и металлизированной подложках. Большинство пиков отвечает межплоскостным расстояниям  $d_{hkl}$ , характерным для фазы  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [9]. Важно отметить, что на дифрактограммах отсутствуют рефлексы, соответствующие кубической и гексагональной модификациям карбида кремния, несмотря на большую концентрацию связей Si—C в ИК спектрах. Помимо рефлексов  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, дифрактограммы содержат пики в области малых дифракционных углов, которые не соответствуют положениям рефлексов известных фаз, возможных в тройной системе Si—C—N. Можно полагать, что эти пики связаны с образованием слабо закристаллизованной фазы тройного соединения SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Отметим, что подобные пики наблюдали в [8, 10—13]. Кроме того, наблюдается увеличение ширины пиков с 0,06° на рис. 2, а до 0,5° на рис. 2, б, что можно объяснить увеличением размера кристаллов. Дифрактограмма на рис. 2, в получена методом малоуглового  $2\theta$ -сканирования пленки, синтезированной при 1233 К. Вид спектра соответствует образованию поликристаллического  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Средний размер кристаллитов, оцененный по формуле Селякова—Шерера, равен 100 нм.

КР спектры пленок, выращенных на металлизированных подложках, показаны на рис. 3. Нами ранее было определено, что фаза карбонитрида кремния на КР спектрах не проявляется [6].  $D$  и  $G$  пики свидетельствуют о присутствии в пленках нанокристаллов графита. Их количество не зависит от типа подложки, а обусловлено температурой процесса (см. рис. 3). Площади  $D$  и  $G$  полос характеризуют степень упорядоченности графитовых кластеров, а их отношение  $I_D/I_G$  связано с размером и числом графитовых доменов. Анализ КР спектров по методике [14, 15] позволил оценить средний размер нанокристаллов графита как равный ~2 нм.

**Определение наноструктуры образцов.** Структуру поверхности полученных образцов

Т а б л и ц а 2  
Шероховатость и средний размер зерна  
в пленках карбонитрида кремния

$T_{\text{синтеза}}, \text{ К}$	Подложка Si(100)		Подложка Si(100)/(Fe—Ni—Co)	
	$R_{\text{rms}}, \text{ нм}$	Размер зерна, нм	$R_{\text{rms}}, \text{ нм}$	Размер зерна, нм
873	1,3	5,0	1,8	5,5
1073	35,5	210	63,6	287
1233	12	32	33,5	82

изучали методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии. На рис. 4 показаны АСМ изображения поверхности слоев SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, выращенных на кремниевой и металлизированной подложках при разных температурах. В табл. 2 приведены значения среднеквадратичной шероховатости  $R_{\text{rms}}$  и размера зерна в зависимости от типа подложки и температуры синтеза. Визуально все пленки состоят из зерен разного размера, заполняющих поверхность подложки. Замена кремниевой подложки на металлизирован-

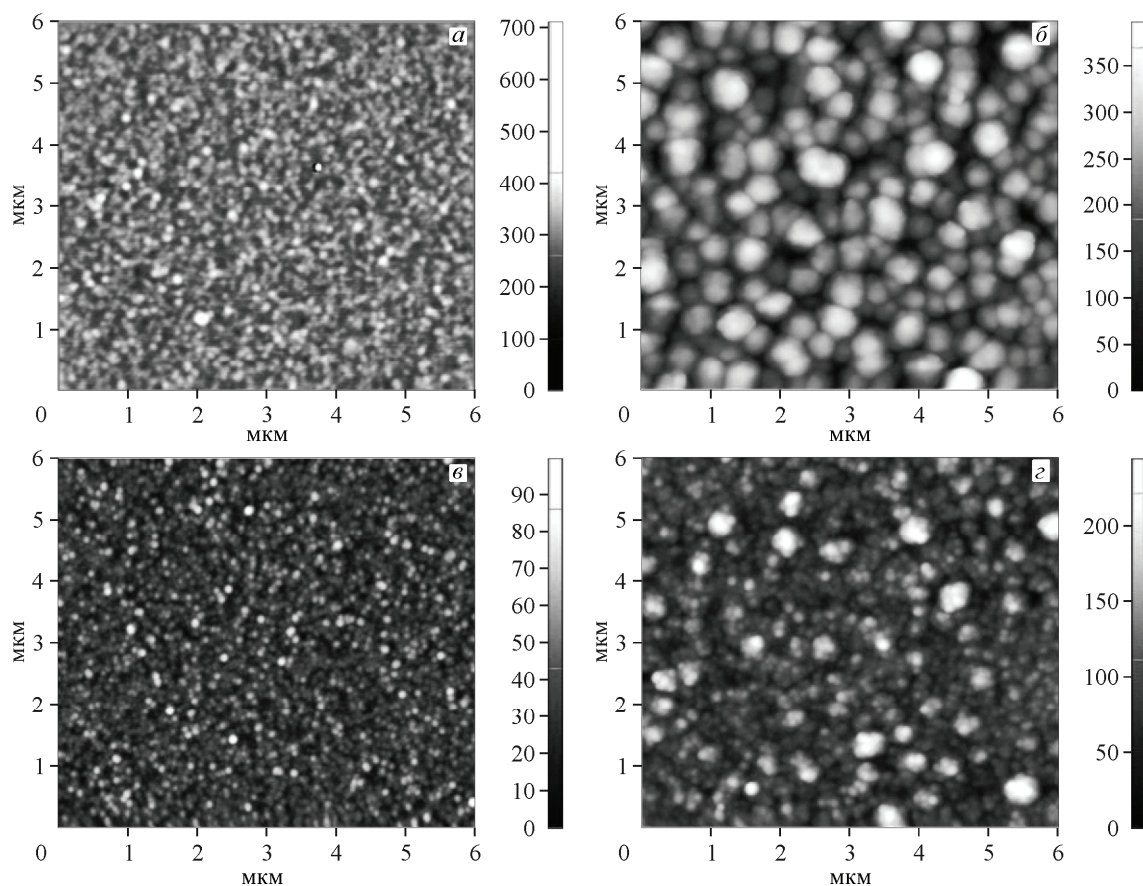


Рис. 4. АСМ изображения поверхности пленок карбонитрида кремния, синтезированных из смеси ГМДС+He при температурах 1073 и 1233 К на чистой подложке Si(100) (а) и (с) и покрытой слоем Fe—Ni—Co (б) и (д) соответственно

ную приводит к уменьшению дисперсности пленки и увеличению неоднородности зерен по размеру. Повышение температуры усиливает этот эффект. Уменьшение их значений при температуре 1233 К, по-видимому, обусловлено изменением формы кристаллов в пленках карбонитрида кремния.

На рис. 5, а и б приведены полученные с помощью растровой электронной микроскопии изображения поверхности пленок, выращенных на чистой подложке кремния и подложке Si(100), покрытой слоем Fe—Ni—Co, при температуре 1073 К. Видно, что наличие металла на

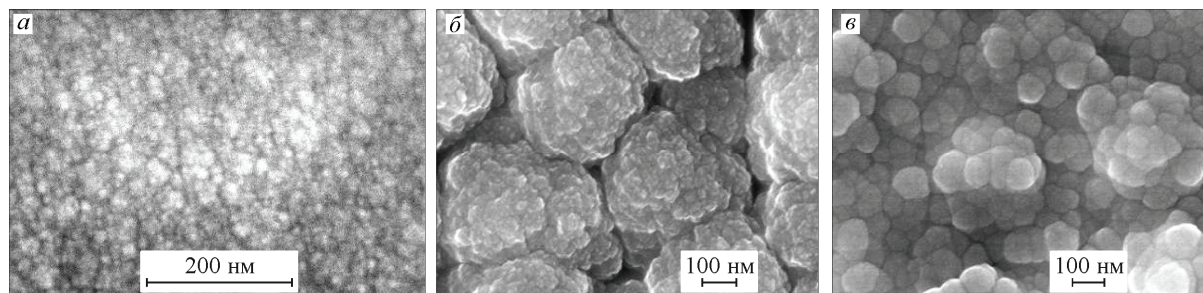


Рис. 5. РЭМ изображения поверхности пленок карбонитрида кремния, синтезированных при температуре 1073 К на чистой подложке Si(100) (а) и покрытой слоем Fe—Ni—Co (б); РЭМ изображение пленки SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, выращенной на подложке Si(100)/(Fe—Ni—Co) при 1233 К (с)

подложке при этой температуре стимулирует процесс кристаллизации пленки: наблюдается переход от нанокompозитной структуры (распределение нанокристаллов с размером  $\sim 40$  нм в аморфной части пленки) к колончатой структуре (средний размер образований около 500 нм). Увеличение температуры до 1233 К приводит к формированию поликристаллической пленки со средним размером отдельного кристалла менее 100 нм и образованием их конгломератов с размером около 330 нм. Наблюдается хорошее соответствие результатов, полученных методами РФА—СИ, АСМ и РЭМ.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Фазовый состав пленки.** Пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , полученные при плазмохимическом разложении  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{NH}$  на чистой поверхности Si(100) при 873—1233 К, состоят из смеси нанокристаллов  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и графита, а также неизвестной фазы с характерными рефлексам в области малых углов. Однако на микрофотографиях не удается различить индивидуы, относящиеся к разным фазам. В [16—18] утверждается, что в пленках карбонитрида кремния присутствует небольшое количество нанокристаллов графита, включенных в аморфную матрицу, толщина которой существенно больше размеров нанокристаллов. Это предположение объясняет отсутствие их на АСМ и РЭМ изображениях пленки. Фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , по-видимому, имеют близкие оптические свойства и сходные механизмы роста, и поэтому образуют близкие по форме и размерам образования, которые трудно отличить друг от друга.

**Химический состав пленки.** Данные настоящей работы не позволяют установить химический состав карбонитрида кремния, так как часть углерода теряется при осаждении (например, в виде углеводородов), а азот распределен между двумя соединениями  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ . Отметим, что подобное замечание можно отнести к большинству статей, посвященных получению карбонитрида кремния. Вещество-предшественник содержит основные компоненты пленки в соотношении  $\text{C}:\text{Si}:\text{N} = 6:2:1$ . Основным элементом пленок является углерод, содержание которого лежит в интервале от 60 до 80 ат.%. Существенная часть этого углерода должна входить в состав карбонитрида кремния, остальной углерод существует в виде графита. Кремний и азот распределены между  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ . Количество связей  $\text{Si}-\text{N}$  меньше числа связей  $\text{Si}-\text{C}$ , особенно на металлизированных подложках. На ИК спектрах пленок не обнаружены адсорбционные полосы, относящиеся к связям  $\text{C}-\text{N}$  и  $\text{C}-\text{C}$  или  $\text{C}=\text{C}$ . Структуру карбонитрида кремния можно представить в виде пространственной сетки с трех- и четырехвалентными узлами. Трехвалентные узлы заняты атомами азота, четырехвалентные — атомами кремния и углерода с  $sp^3$ -связями. Скорее всего,  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  имеет переменный состав и может существовать как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии.

Повышение температуры приводит к увеличению доли связей  $\text{Si}-\text{C}$ . Этот факт также можно интерпретировать как свидетельство в пользу того, что карбонитрид кремния имеет переменный состав.

**Наноструктура пленки.** Металлизация подложки заметным образом не влияет на химический состав пленки, но в существенной степени влияет на ее наноструктуру, т.е. на процессы формирования пленки. Образование нанодисперсного продукта протекает через стадии зародышеобразования (нуклеации) и их роста. Чем выше скорость нуклеации, тем больше дисперсность осадка и однородность его частиц по размерам. Сравнение наноструктуры пленок свидетельствует, что скорость нуклеации выше на кремниевых подложках. Понижение температуры или металлизация подложки приводят к увеличению среднего размера наночастиц.

Следует также отметить особенность наноструктуры пленок, выращенных при 1073 К на металлизированной подложке: пленки состоят из столбчатых образований, построенных из сферических глобул. Очевидно, что при этой температуре реализуется специфический механизм роста пленок. Кроме того, пленки, выращенные при таких условиях, характеризуются повышенным содержанием углерода и пониженным содержанием кремния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты дополняют литературные данные об особенностях осаждения пленок с использованием металлоорганических веществ-предшественников. Независимость состава пленки от типа подложки показывает, что он определяется только механизмом разложения вещества-предшественника. С другой стороны, выбор подложки позволяет влиять на фазовый состав пленки и ее наноструктуру.

Накопление данных о взаимосвязи между условиями осаждения пленки и ее химическим и фазовым составом, а также ее наноструктурой играет важную роль для управления ее свойствами, что необходимо при использовании пленок карбонитрида кремния в качестве функционального материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 7, проект 6.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bai X., Zhang C., Tao A. // Prog. Nat. Sci. – 2005. – **105**. – P. 97 – 107.
2. Riedel R., Kleebe H.J., Schoenfelder H., Aldinger F. // Nature. – 1995. – **374**. – P. 526 – 528.
3. Косяков В.И., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М. // Сб. тез. Второго семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы, 14–16 июня 2011 г., Новосибирск, Россия. – С. 32.
4. Cheng W.J., Ma X.M. // Sci. China. Ser. E-Tech. Sci. – 2009. – **52**. – P. 28 – 31.
5. Chang H.L., Fang J.S., Kuo C.T. // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2003. – **5**. – P.432 – 439.
6. Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А. // Физика и химия стекла. – 2009. – **35**, № 3. – С. 351 – 364.
7. Fainer N.I., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M., Kuznetsov F.A. // J. Phys. IV. – 1999. – **9**. – P. Pr8-769 – Pr8-775.
8. Fainer N.I., Maximovskii E.A., Rumyantsev Yu.M., Kosinova M.L., Kuznetsov F.A. // NIMA. – 2001. – **470**. – P. 193 – 197.
9. JCPDS Int. Center for Diffraction Data, USA. – 1988. – **41**, card N 360.
10. Fainer N.I., Rumyantsev Yu.M., Golubenko A.N., Kosinova M.L., Kuznetsov F.A. // J. Crys. Growth. – 2003. – **248**. – P. 175 – 179.
11. Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М., Кузнецов Ф.А. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, Прилож. – С. S66 – S71.
12. Fainer N., Rumyantsev Y., Kosinova M., Maximovski E., Kesler V. // Surf. Coat. Technol. – 2007. – **201**. – P. 9269 – 9274.
13. Fainer N.I., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M., Maximovskii E.A., Kuznetsov F.A. // J. Phys. Chem. Solids. – 2008. – **69**. – P. 661 – 668.
14. Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. – 1970. – **53**. – P. 1126 – 1130.
15. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. – 2000. – **61**. – 14095 – 14107.
16. Trassl S., Puchinger M., Rossler E., Ziegler G. // J. Europ. Ceramic Soc. – 2003. – **23**. – P. 781 – 789.
17. Durand-Drouhin O., Lejeune M., Clin M., Henocque J. // Mater. Sci. Semiconductor Proces. – 2001. – **4**. – P. 335 – 338.
18. Kurt R., Sanjines R., Karimi A., Levy F. // Diamond Relat. Mater. – 2000. – **9**. – P. 566 – 572.