

ОБЗОРЫ

УДК 547.245:541.64

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТОНКИХ ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ,
ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ****Н.И. Файнер, В.И. Косяков***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: nadezhda@niic.nsc.ru*Статья поступила 20 ноября 2013 г.*

Высокотемпературные пленки карбонитрида кремния синтезированы плазмохимическим разложением газовых смесей 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана (ГМДС) (синоним по ИЮПАК бис(триметилсилил)амин) с гелием или аммиаком в области температур 673—1273 К. Показано, что пленки карбонитрида кремния, полученные в высокотемпературных процессах плазмохимического разложения кремнийорганических соединений, являются нанокомпозитными, в аморфную матрицу которых внедрены кристаллы, принадлежащие к фазам семейства $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$ и примесного графита. Для уточнения ранее полученных с использованием синхротронного излучения данных РФА проведено их сопоставление с литературными результатами моделирования структуры этих фаз. Показано, что в пленках присутствуют нанокристаллы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, $\alpha\text{-SiC}_2\text{N}_4$ и $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$. Повышение концентрации аммиака в исходной газовой смеси приводит к уменьшению твердости пленок от 24 до 16 ГПа из-за увеличения содержания в пленках количества нанокристаллов $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, обладающих меньшей твердостью по сравнению с $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ и $\alpha\text{-SiC}_2\text{N}_4$.

Ключевые слова: карбонитрид кремния, тонкие пленки, гексаметилдисилазан, плазмохимическое осаждение, РФА с использованием СИ, кристаллические фазы семейства $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$.

ВВЕДЕНИЕ

Проблеме поиска материалов с твердостью более 40 ГПа (сверхтвердых материалов [1]) посвящено множество экспериментальных и теоретических работ, например, [2—4]. Вышедшие в конце 80-х гг. XX в. статьи по моделированию структуры и предсказанию твердости гексагонального и кубического C_3N_4 [5, 6] показали перспективность этого вещества. Так, полуэмпирические расчеты твердости кристаллов C_3N_4 пяти структурных типов показали, что максимальная твердость 92 ГПа наблюдается у кубического нитрида углерода (у алмаза 96 ГПа), а его модуль сдвига выше, чем у алмаза [7]. Дальнейшее развитие работ в этом направлении может быть связано с исследованием многокомпонентных систем. Так, для синтеза сверхтвердых материалов перспективна система Si—C—N, в которой кроме алмаза, графита, бинарных соединений Si_3N_4 , SiC и C_3N_4 присутствует тройная фаза — карбонитрид кремния SiC_xN_y . Керамические покрытия, полученные в этой системе, характеризуются химической инертностью, тугоплавкостью, высокой твердостью, хорошими трибологическими и интересными оптическими свойствами [8—15], что делает их пригодными для применения в новых микроэлектромеханических системах [14] и перспективными материалами для решения разнообразных прикладных задач.

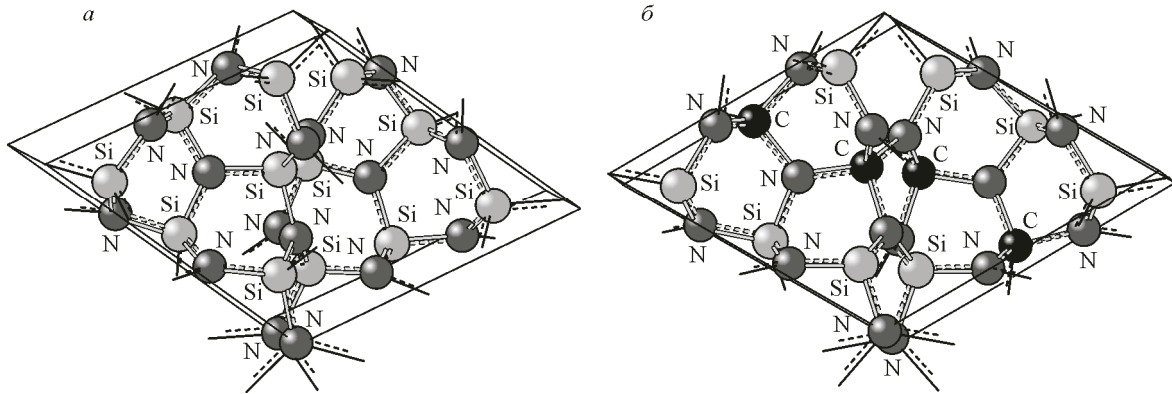


Рис. 1. Элементарные ячейки α - Si_3N_4 (а) и α - Si_2CN_4 (б)

В настоящее время нет единого представления о строении и свойствах карбонитрида кремния. Микросталлы этого соединения, полученные методом химического осаждения из газовой фазы с применением СВЧ излучения [9, 16, 17], имеют структуру, близкую к структуре α - Si_3N_4 ($P31c$) с параметрами элементарной ячейки $a = 6,904$, $c = 5,620$ Å [18]. Экспериментальные исследования показали отсутствие связи Si—C в тонких пленках Si—C—N, обогащенных азотом [12, 16, 19, 20], что согласуется с теоретическим анализом Чена [21]. С учетом этого обстоятельства, авторы работы [1] построили два семейства структур $\text{Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$ ($n = 0, 1, 2, 3$), на основе решеток α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4 в которых часть атомов кремния заменена на изовалентные атомы углерода. Подобие структур Si_3N_4 и C_3N_4 позволяет предположить возможность образования непрерывных твердых растворов $(\text{Si}_{1-n}\text{C}_n)_3\text{N}_4$, в то время как упорядоченные структуры, построенные в [22], соответствуют соединениям Si_2CN_4 и SiC_2N_4 , относящимся к гомологическому ряду $\text{Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$ ($n = 0, 1, 2, 3$). На рис. 1 показаны структуры α - Si_3N_4 и α - Si_2CN_4 . Из первых принципов рассчитаны структурные свойства и твердость этих соединений. Результаты расчетов, приведенные в табл. 1, показали, что α -модификации бинарных соединений ($n = 0, 3$) имеют гексагональную решетку ($\alpha, \beta = 90$, $\gamma = 120^\circ$), а образование фаз промежуточного состава ($n = 1, 2$) приводит к небольшой деформации углов α и γ элементарной ячейки. Это показывает, что в рамках использованной модели твердые растворы отсутствуют, так как их образование не должно приводить к изменению симметрии кристаллической решетки.

В работах [23—36] приведены результаты получения тонких пленок карбонитрида кремния плазмохимическим разложением летучих кремнийорганических соединений, принадлежащих к классу силанов (тетраметилдисилазан, гексаметилдисилазан, гексаметилциклотрисила-

Т а б л и ц а 1

Расчетные параметры решетки, объем элементарной ячейки, твердость по Виккерсу и параметры химических связей для фаз состава α - $\text{Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$ ($n = 0, 1, 2, 3$) [1]

Параметр	α - Si_3N_4	α - Si_2CN_4	α - SiC_2N_4	α - C_3N_4
a, b , Å	7,672	7,275	6,853	6,468
c , Å	5,567	5,277	4,991	4,712
α, β , град.	90,00	89,51	90,48	90,00
γ , град.	120,01	119,08	119,57	120,00
V , Å ³	283,76	243,95	206,72	170,72
Длина связи Si—N, Å	1,717	1,702	1,679	—
Длина связи C—N, Å	—	1,610	1,599	1,452
Твердость по Виккерсу, ГПа	32,7	42,9	57,7	84,4

зан) и аminosиланов (трис(диэтиламин)силан и триметил(фениламино)силан) в широкой температурной области 373—973 К, а также изучения их структуры и состава. Сложность исследования пленок связана с их малой толщиной (100—1000 нм), присутствием в них плохо закристаллизованных и аморфных фаз, а также трудностью структурных исследований фаз, образованных из легких элементов. В связи с этим в наших работах использован комплекс спектроскопических, микроскопических и дифракционных методов. Наиболее информативным прямым методом изучения структуры является рентгеновская дифракция, однако использование обычного дифрактометра с медной рентгеновской трубкой затруднено, а во многих случаях и невозможно из-за недостаточной интенсивности источника рентгеновских лучей, дублетности характеристического излучения рентгеновской трубки, слабой разрешающей способности дифрактометров. На станции "Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние", находящейся на Втором канале ускорителя на встречных электрон-позитронных пучках ВЭПП-3М Международного Сибирского центра терагерцевого и синхротронного излучения (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск), широко проводятся исследования структуры и фазового состава порошковых объектов с помощью метода РФА-СИ. Мы модифицировали разработанную в этом центре методику под наши задачи и использовали ее для изучения структуры и фазового состава тонких пленок [37—40]. Было показано, что полученные нами пленки являются нанокompозитными, состоящими из аморфной матрицы, в которую внедрены нанокристаллы α - Si_3N_4 и графита, а также неопознанной фазы, которые мы отнесли к карбонитриду кремния SiC_xN_y .

В настоящей работе описаны дополнительные экспериментальные данные и результаты обобщения ранее полученной информации как для уточнения строения пленок, так и для выяснения роли химического состава исходной газовой смеси, температуры и продолжительности синтеза на формирование кристаллов карбонитрида кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пленок карбонитрида кремния SiC_xN_y в широком интервале изменения x и y осуществляли плазмохимическим разложением гексаметилдисилазана $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ (ГМДС) с использованием двух газовых смесей (ГМДС+He) и (ГМДС+ NH_3 +He) с заданными отношениями парциальных давлений газообразных компонентов $P_{\text{He}}/P_{\text{ГМДС}}$ (0,18) и $P_{\text{NH}_3}/P_{\text{ГМДС}}$ (от 0,3 до 2,1) в исходной газовой смеси в области изменения температур 673—1223 К и суммарного давления в реакторе 6×10^{-2} Торр. Время роста пленки составляло от 2 до 5 ч. Такой режим обеспечивал присутствие в аморфной матрице нанокристаллов равновесных фаз.

Для изучения типов химических связей в пленках, их химического и фазового состава использовали ИК, КР, рентгеновскую фотоэлектронную (РФЭС) спектроскопию, просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ВРЭМ). Эти методы позволяют получить качественную и количественную взаимодополняющую информацию об исследуемых пленках [26—36].

Структуру и фазовый состав пленок изучали с использованием дифракции высоко монохроматичного синхротронного излучения (СИ) с длиной волны $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ и размером входного пучка 10 мм^2 . Для изучения структуры тонких слоев применяли два метода: θ — 2θ -сканирование и 2θ -сканирование [39]. В первом методе используется геометрическая схема Брэгга—Брентано. Рентгеновский пучок, направленный под углом θ к поверхности образца, отражается от атомных плоскостей пленки и подложки, удовлетворяющих уравнению Брэгга—Вульфа, под углом 2θ к направлению падающего пучка. При случайном расположении пленки относительно пучка синхротронного излучения только часть кристаллов в освещенной части пленки отвечает этому условию. Так как концентрация кристаллических включений невелика, полученная дифракционная картина содержит немногочисленные пики. Чтобы другие кристаллы, распределенные в пленке, попали в дифрагирующее положение, необходимо провести повторную экспозицию, при которой синхротронный пучок попадает в другое место пленки (ω -сканирование). Для получения надежной и более полной дифракционной картины от пленки необходимо

собрать большое количество дифракционных рефлексов, проводя ω -сканирование не менее 5—6 раз. В методе 2θ -сканирования пучок падает на поверхность пленки под малым углом в режиме полного внешнего отражения, проникая в пленку на незначительную толщину. В этом случае рефлексы подложки на дифрактограмме отсутствуют. Метод позволяет отчетливо зафиксировать дифракционные линии и использовать эту информацию для оценки размеров микроструктур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и типы химических связей в пленках карбонитрида кремния. Как видно из рис. 2, ИК спектры высокотемпературных пленок состоят из широкой абсорбционной полосы 600—1200 см^{-1} , которая была аппроксимирована суммой четырех гауссовых кривых, соответствующих модам основных колебаний связей (см^{-1}): Si—C (700—750), Si—C—N (830—870), Si—N (950) и Si—O (1030) [41—43]. Водородсодержащие связи не обнаружены. Полосу при 830—870 см^{-1} относят к структурному фрагменту Si—C—N и считают отличительным признаком образования карбонитрида кремния [44]. Вклады на рис. 2 показывают соотношение этих компонент. Компонента Si—C—N связи доминирует на всех спектрах рис. 2. Повышение температуры приводит к ее усилению, т.е. к увеличению доли связей Si—C—N (см. рис. 2, б). В пленках, выращенных из смеси (ГМДС+ NH_3 +He) при умеренных температурах синтеза, также доминируют валентные колебания связи Si—C—N (см. рис. 2, в), в то время как при очень высоких температурах наблюдается паритет содержания связей

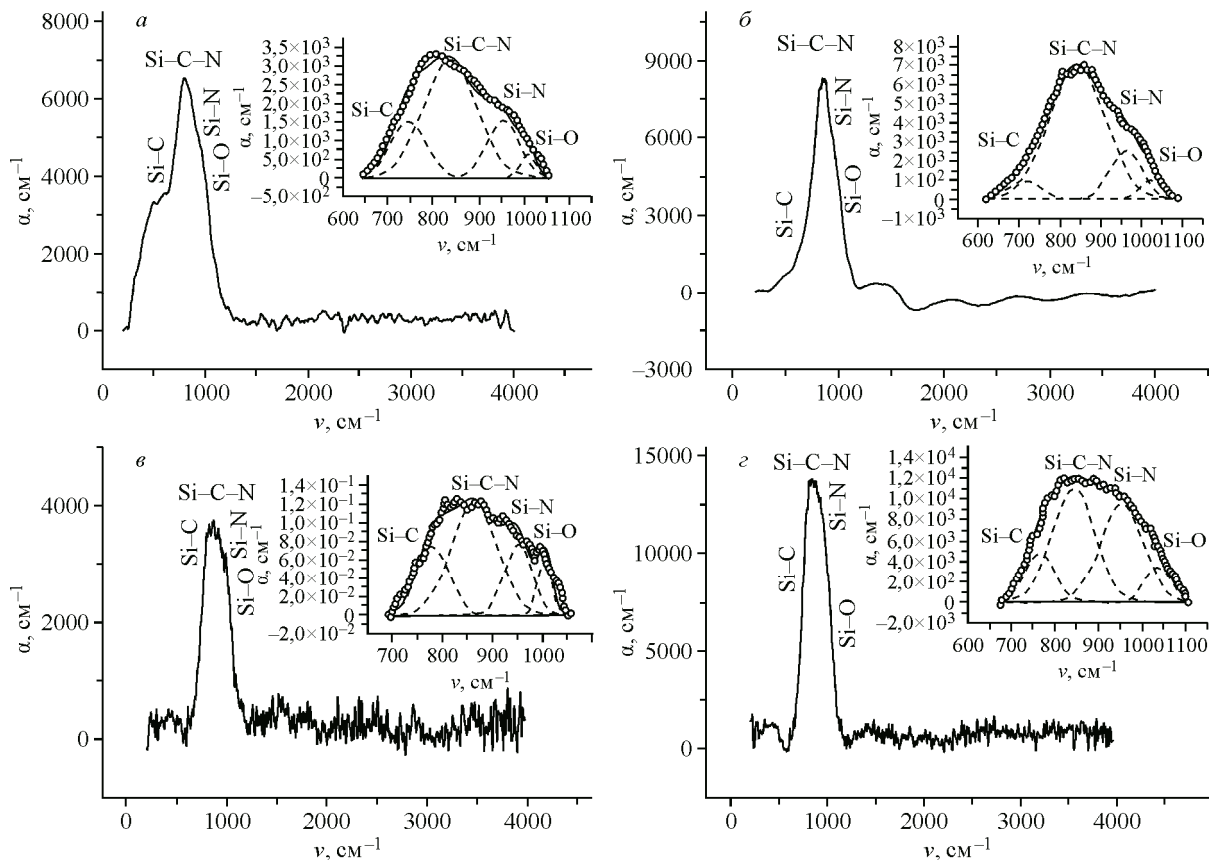


Рис. 2. Типичные ИК спектры пленок карбонитрида кремния, выращенных при температурах синтеза 773 К (а, в) и 1073 К (б, г) из газовых смесей ГМДС+He (а, б) и ГМДС+ NH_3 +He (в, г) при отношении парциальных давлений $P_{\text{NH}_3}/P_{\text{ГМДС}} = 1,6$. Общий вид спектров и разложение основной полосы на компоненты (вклады)

Т а б л и ц а 2

Зависимость атомных долей элементов в пленках карбонитрида кремния, полученных с помощью метода РФЭС, от температуры синтеза и химического состава исходной газовой фазы

$T_{\text{синтеза}}, \text{ К}$	Система							
	(ГМДС+He)				(ГМДС+NH ₃ +He) $P_{\text{NH}_3}/P_{\text{ГМДС}} = 2,1$			
	Si	C	N	O	Si	C	N	O
623	0,23	0,59	0,08	0,10	0,32	0,28	0,31	0,09
773	0,26	0,53	0,12	0,09	0,33	0,21	0,36	0,10
873	0,27	0,52	0,13	0,08	0,35	0,17	0,38	0,10
973					0,39	0,05	0,51	0,05
1123	0,28	0,56	0,09	0,09				

Si—C—N и Si—N (см. рис. 2, *з*). Надо отметить, что компоненты Si—C и Si—O невелики, последняя компонента указывает на присутствие примеси кислорода в пленках.

Состав и типы химических связей в пленках карбонитрида кремния были изучены нами ранее с помощью методов РФЭС и Оже-спектроскопии [31, 45]*. В пленках, выращенных из смеси ГМДС+He, основной связью является тройная связь Si—C—N с энергией ~101,1 эВ [27, 31]. Эти результаты согласуются со значениями Оже-параметра кремния и с данными, полученными методом TXRF—NEXAFS [46].

Результаты по химическому составу пленок приведены в табл. 2. Отметим, что в молекуле ГМДС атомные отношения основных компонентов без учета водорода равны C:Si:N = 6:2:1, т.е. если бы эти элементы полностью переходили в пленку, в ней было бы 67 ат.% C, 22 ат.% Si и 11 ат.% N. Измеренная концентрация углерода в пленках практически не зависит от температуры и составляет ~60 ат.%. Концентрация кремния слабо растет при увеличении температуры и существенно зависит от содержания аммиака в исходной газовой смеси. Концентрация азота в пленках, выращенных из смеси ГМДС+He, составляет менее 15 ат.%, но при добавлении аммиака может превышать 50 ат.%. С этим согласуется монотонное уменьшение интенсивности РФЭ пиков Si2p и C1s с энергиями связи 101,1 и 283,2 эВ с повышением температуры. Пленки карбонитрида кремния, выращенные при температурах выше 873 К из газовой смеси ГМДС+NH₃+He, близки по составу к стехиометрическому нитриду кремния, в котором содержится 43 ат.% Si и 57 ат.% N. Состав пленок зависит как от термодинамических параметров процесса, так и от кинетики гомогенных и гетерогенных реакций при образовании пленки. При повышении температуры имеется тенденция к образованию включений равновесных фаз в аморфную матрицу.

Фазовый состав и структура пленок карбонитрида кремния. Изучение атомной структуры пленок, полученных плазмохимическим разложением кремнийорганических соединений с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии и микроэлектроннографии локальной области [27, 31], показало, что синтезированные при высоких температурах пленки являются композитами на основе аморфной матрицы, содержащей нанокристаллы нитрида кремния $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [51] и ранее не идентифицированных фаз [29, 30, 35, 38, 39]. КР спектры указывают, что в пленках, осажденных при высоких температурах, присутствуют также нанокристаллы графита размером 1—2 нм [34, 35], которые не удастся обнаружить методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и микроэлектроннографии [47—49]. Как будет об этом сказано ниже, при расшифровке дифракционной картины, полученной методом РФА-СИ от толстой (~4,5 мкм) пленки карбонитрида кремния, удалось выявить дифракционные линии, относящиеся к рефлексам графита [50].

* РФЭС-измерения провел с.н.с. ИФП СО РАН, к.ф.-м.н. В.Г. Кеслер.

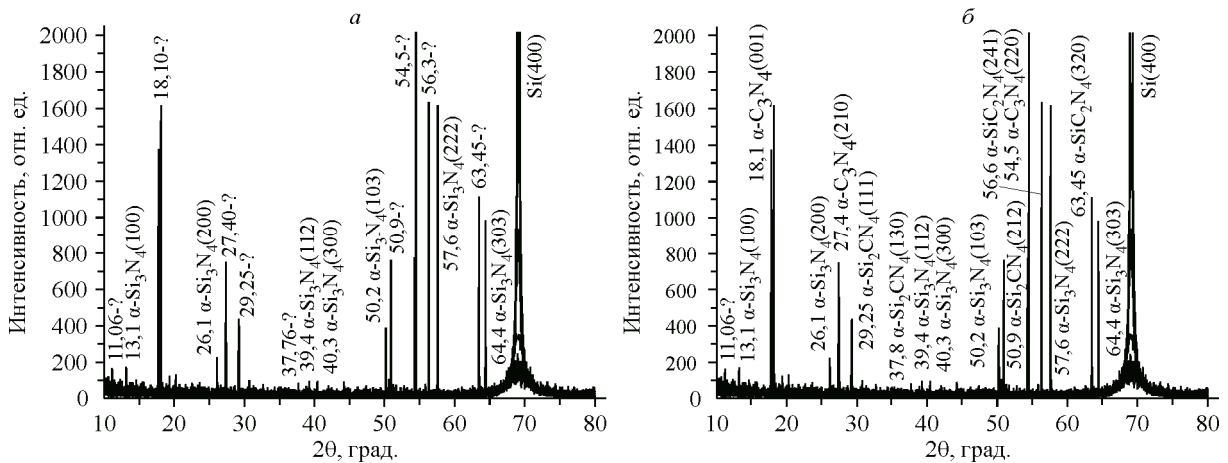


Рис. 3. Дифракционный спектр пленки карбонитрида кремния, выращенной на подложке Si(100) из газовой смеси (ГМДС+He) при температуре 673 К, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, съемка методом θ — 2θ с шагом гониометра $0,05^\circ$, плюс восемь сканирований: дифракционная картина с неопознанными пиками (а), эта же дифрактограмма с расшифрованными пиками (б). Толщина образца $\sim 1 \text{ мкм}$

Определение кристаллов неопознанных фаз. Для расшифровки рентгенограмм мы использовали результаты расчета структуры фаз $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$, приведенные в табл. 1. По этим данным для соединений $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, $\alpha\text{-SiC}_2\text{N}_4$, $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ с помощью программного комплекса PowderCell 2.4 [52] были рассчитаны межплоскостные расстояния, индексы плоскостей и положения рефлексов на дифрактограммах этих фаз для длины волны рентгеновского излучения $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$. С помощью этой информации проведена коррекция и уточнение ранее полученных результатов обработки дифрактограмм тонких пленок карбонитрида кремния. Так, в работах [24, 25, 28—31, 38, 39,]** указывалось, что дифракционная картина, полученная по схеме Брэгга—Брентано, содержит многочисленные узкие пики, часть из которых относится к кристаллам фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, а оставшиеся рефлексы относятся к кристаллам неопознанной фазы. Так, на рис. 3, а имеется девять таких рефлексов. Мы предположили, что в этой пленке могут присутствовать следующие фазы системы Si—C—N: карбид кремния, нитриды кремния и углерода, графит, алмаз, Si_2CN_4 и SiC_2N_4 . Расчетные положения дифракционных линий модельных дифракционных картин для решеток $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$ соединений (см. табл. 1) были использованы для идентификации этих девяти рефлексов (рис. 3, б). Результаты свидетельствуют о том, что, кроме фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, в пленке присутствуют кристаллы фаз $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$ и $\alpha\text{-SiC}_2\text{N}_4$.

Как было отмечено ранее, дифракционные линии, полученные с использованием синхротронного излучения, имеют узкую ширину на полувысоте, в данном случае равную приблизительно $0,07^\circ$. Уменьшение ширины дифракционного пика характерно для экспериментов с использованием синхротронного излучения [53—57]. В нашем случае оно дополняется эффектом малого количества одновременного попадания наноразмерных кристаллов в отражающее положение.

На рис. 4 показана дифракционная картина от этого же образца, полученная с помощью метода 2θ . Измеренное значение уширения дифракционной линии для плоскости (113) кристалла, принадлежащего к фазе $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$ (см. рис. 4), позволило оценить его размер по формуле Селякова—Шеррера:

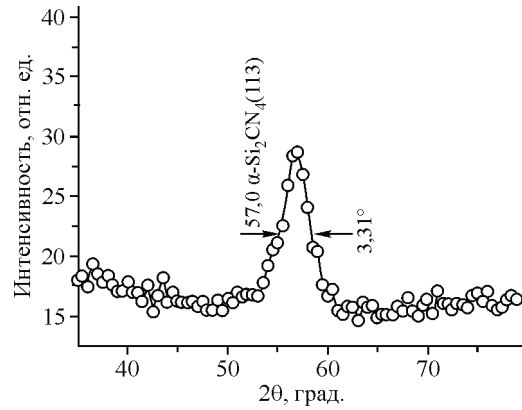
$$d = n\lambda / (\beta \times \cos\theta),$$

где λ — длина волны синхротронного излучения ($1,5405 \text{ \AA}$); θ — угол рассеяния; β — физиче-

* Этот расчет провела к.х.н. Н.В. Куратьева, с.н.с. ИНХ СО РАН.

** РФА-СИ-измерения проводил к.х.н. Е.А. Максимовский, с.н.с. ИНХ СО РАН.

Рис. 4. Дифракционный спектр пленки карбонитрида кремния, выращенной на подложке Si(100) из газовой смеси (ГМДС+He) при температуре 673 К, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, съемка методом 2θ с шагом гониометра $0,5^\circ$. Толщина образца $\sim 1 \text{ мкм}$



ское уширение линии на дифрактограмме в радианах (в шкале 2θ); n — коэффициент, зависящий от формы частицы и близкий к 1. Оценка показала, что размер кристалла равен $\sim 3 \text{ нм}$ для межплоскостного расстояния, отвечающего экспериментальному 2θ углу в $57,0^\circ$.

Для получения более точных результатов необходимо выращивать пленки большей толщины. Поскольку скорость роста в плазмохимических процессах в области высоких температур невелика ($\sim 10\text{—}18 \text{ нм/мин}$), продолжительность таких экспериментов составляет несколько часов. Нами синтезирована пленка карбонитрида кремния, толщиной около $4,5 \text{ мкм}$ при температуре 773 К из газовой смеси ГМДС+He. На данный момент дифракционная картина от этой пленки, приведенная на рис. 5, является самой полной по количеству выявленных дифракционных линий среди всех образцов карбонитрида кремния, синтезированных нами (табл. 3). Дифракционные линии относятся к межплоскостным расстояниям d_{hkl} кристаллов, принадлежащих ко всем возможным фазам систем $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$ ($n = 0, 1, 2, 3$) и примесной фазе графита

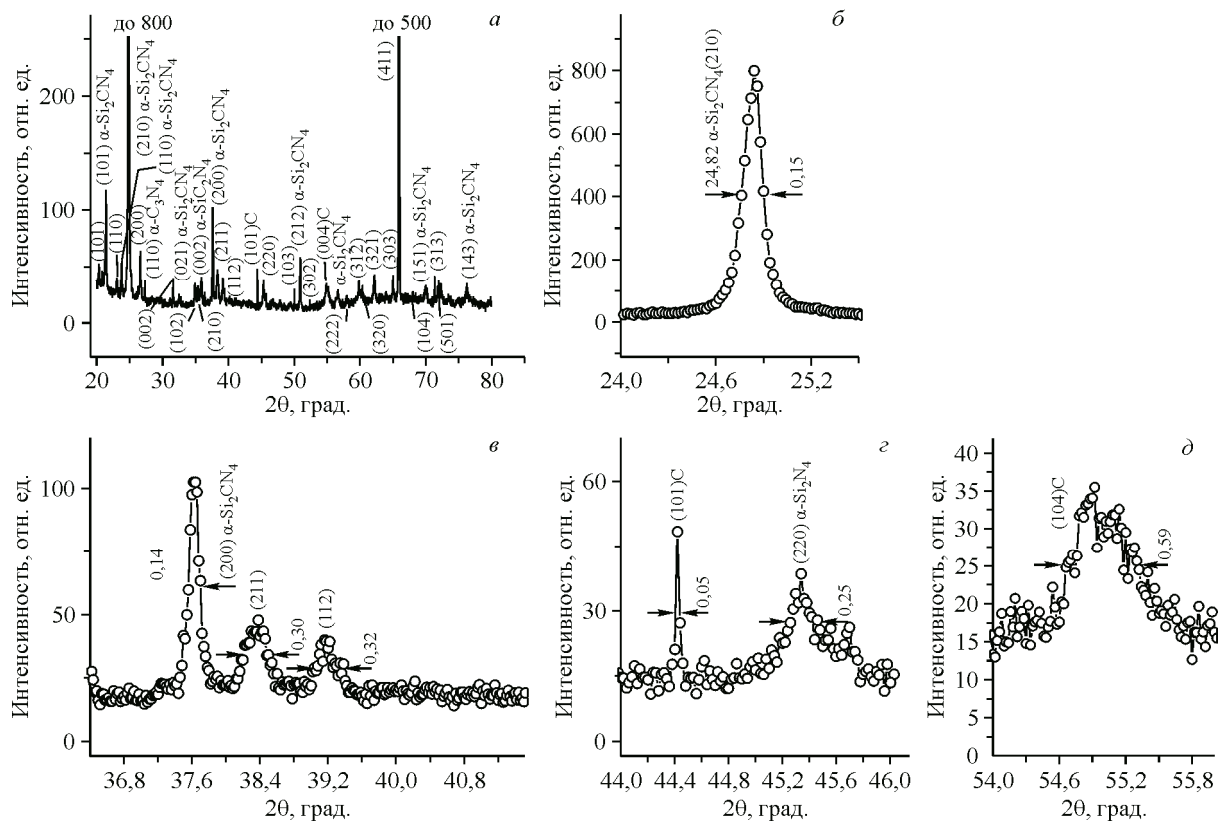


Рис. 5. Дифракционная картина пленки карбонитрида кремния с толщиной $\sim 4,5 \text{ мкм}$, выращенной на подложке GaAs(100) из газовой смеси (ГМДС+He) при 773 К . Полный спектр (а) и увеличенные отдельные пики (б—д). Метод $\theta\text{—}2\theta$, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, съемка с шагом гониометра $0,02^\circ$, одно сканирование. Дифракционные линии, обозначенные как hkl , относятся к кристаллической фазе $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Отнесение дифракционных линий кристаллов нанокomпозиционной пленки карбонитрида кремния (4,5 мкм) к плоскостям (*hkl*) кристаллов, принадлежащих к фазам семейства $\text{Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$ и графита

Условия синтеза	<i>hkl</i>				
	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [51]	$\alpha\text{-C}_3\text{N}_4^*$	$\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4^*$	$\alpha\text{-SiC}_2\text{N}_4^*$	Графит [50]
$T = 773 \text{ K}$	(101), (110), (200), (002), (102), (210), (211), (112)	(110)	(101), (110), (210), (200), (021), (212), (151), (143)	(002)	(101), (004)
$P_{(\text{ГМДС+He})} = 6 \times 10^{-2} \text{ Торр}$	(220), (103), (311), (203), (312), (320), (321), (303),				
$d = 4500 \text{ нм}, n = 1,99$	(411), (500), (114), (501)				

* Расчет по данным [1].

[50]. Надо отметить тот факт, что дифракционные картины всех пленок, выращенных в других экспериментах по росту пленок карбонитрида кремния из кремнийорганических соединений, содержат рефлексы, присутствующие в табл. 3.

Рентгенограммы рис. 5, б—д использованы для оценки размера кристаллов фаз $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$ ($n = 0, 1, 2, 3$) и графита по формуле Селякова—Шеррера. Для дифракционных линий, соответствующих $2\theta = 24,82, 37,6, 38,7, 39,15$ и $45,35^\circ$, были получены значения d , равные 60, 62, 30, 29 и 38 нм соответственно. Размер кристалла графита, оцененный по линии $54,92^\circ$, оказался равным ~ 17 нм. Съемка этого же образца, выполненная под малым скольльзящим углом (рис. 6), выявила дифракционную линию, отнесенную к плоскости (101) поликристалла фазы $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$. Размер кристалла оценен как $\sim 1,5$ нм.

Увеличение времени роста пленок и температуры синтеза до 1123 K способствует уменьшению числа дифракционных линий и значительному увеличению их интенсивности (рис. 7).

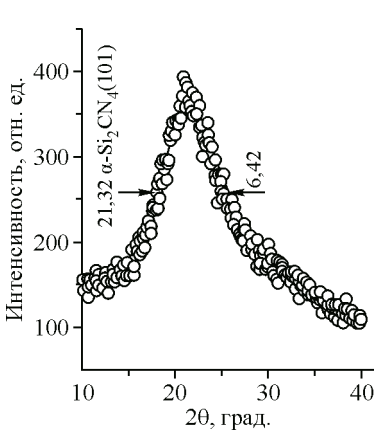


Рис. 6. Дифракционная картина пленки карбонитрида кремния с толщиной $\sim 4,5$ мкм, выращенной при 773 K из смеси (ГМДС+He). Метод 2θ , $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, съемка с шагом гониометра $0,02^\circ$

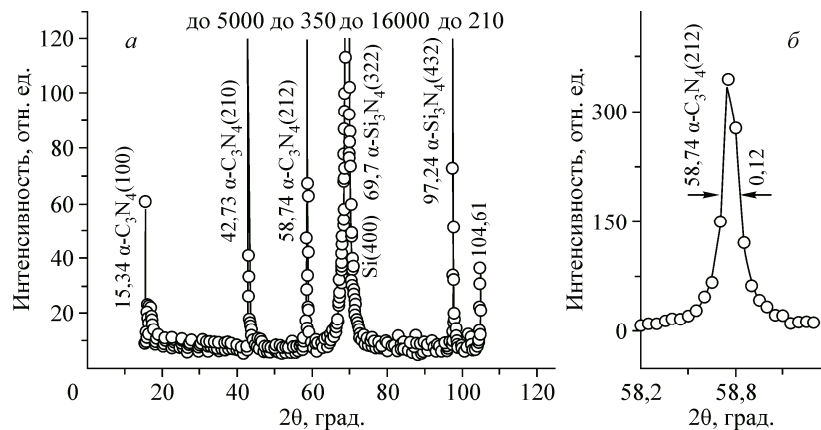


Рис. 7. Дифракционный спектр пленки карбонитрида кремния, выращенной на подложке Si(100) из газовой смеси (ГМДС+He) при температуре 1123 K , толщина 2 мкм (а), увеличенное изображение пика (212) $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ (б). Метод $\theta\text{—}2\theta$, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, съемка с шагом гониометра $0,05^\circ$

На рентгенограмме пленки, полученной при температуре 1123 К и времени синтеза около 3 ч, преобладают рефлексы, относящиеся к плоскостям с меньшими значениями $\{hkl\}$, т.е. имеющих большую ретикулярную плотность, что свойственно медленно растущим граням кристалла. В этой экспериментальной серии в пленках наблюдаются кристаллы, относящиеся как к фазе $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, так и к фазе $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, т.е. на поверхности растущей пленки создаются такие условия кристаллизации, при которых из образовавшихся во время плазмохимического процесса и дополнительного термического нагрева фрагментов молекул ГМДС с набором готовых химических связей Si—C—N, C—C, Si—C, Si—N формируются термодинамически выгодные при этих условиях кристаллические формы фаз семейства $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$.

Пленки карбонитрида кремния, выращенные при добавлении аммиака к газовой смеси ГМДС и гелия, имеют такие же структурные особенности. Но следует отметить, что большинство выявленных на дифракционных картинах плоскостей $\{hkl\}$ относится к фазе $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, поскольку введение дополнительного азота приближает химический состав пленок карбонитрида кремния к нитриду кремния [26, 27, 31].

Высокотемпературный отжиг. Для высокотемпературного отжига использовали свежесозаженные образцы карбонитрида кремния, синтезированные при температурах 573, 773 и 873 К из газовой смеси ГМДС и гелия. Толщина слоев составляла около 3 мкм, значения показателя преломления изменялись от 2,0 до 2,6 в зависимости от температуры синтеза. Термический отжиг пленок проводили при температуре 1123 К и пониженном давлении (10^{-2} Торр) в атмосфере гелия в течение 2 ч. На рис. 8 в качестве примера представлены дифракционные картины свежесозаженной при температуре 773 К и отожженной в течение 2 ч при температуре 1123 К в атмосфере гелия пленки карбонитрида кремния, толщиной 2,75 мкм. Рентгенограмма свежесозаженной пленки состоит из высокоиндексных рефлексов, находящихся в области больших дифракционных углов (см. рис. 8, а) и относящихся к кристаллам, принадлежащим фазам $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, $\alpha\text{-SiC}_2\text{N}_4$ и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Увеличение температуры и времени синтеза пленок способствует образованию богатых углеродом фаз семейства $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$, т.е. увеличению доли $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ в фазовой смеси (см. рис. 8). При этом на дифракционной картине появляются низкоиндексные плоскости, соответствующие кристаллам семейства $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$ (см. рис. 8, б).

Оценка размера кристаллов в свежесозаженной пленке и подвергнутой отжигу была проведена с помощью методов съемки $\theta\text{-}2\theta$ и 2θ сканирования и уравнения Селякова—Шеррера. В свежесозаженной пленке формируются кристаллы с размером около 2 нм (2θ -сканирование), что хорошо согласуется с данными высокоразрешающей электронной микроскопии [31]. Размер кристаллов в отожженной пленке, определенный для дифракционной линии, соответ-

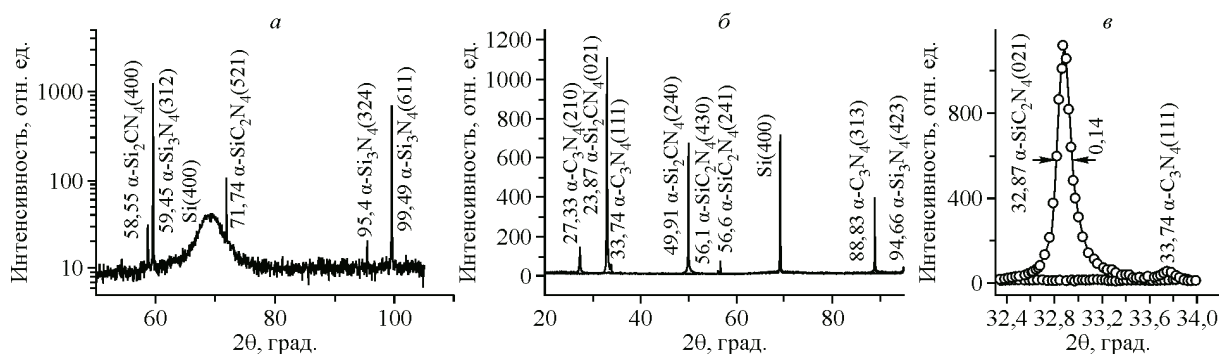


Рис. 8. Дифракционная картина осажденной плазмохимическим разложением газовой смеси (ГМДС+He) при температуре 773 К пленки карбонитрида кремния (а) (метод $\theta\text{-}2\theta$, съемка с шагом гониометра $0,05^\circ$); дифракционная картина этой же пленки после отжига при температуре 1123 К (б) и увеличенное изображение пика (021) (в) (метод $\theta\text{-}2\theta$, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, съемка с шагом гониометра $0,02^\circ$. Толщина пленки 2,75 мкм)

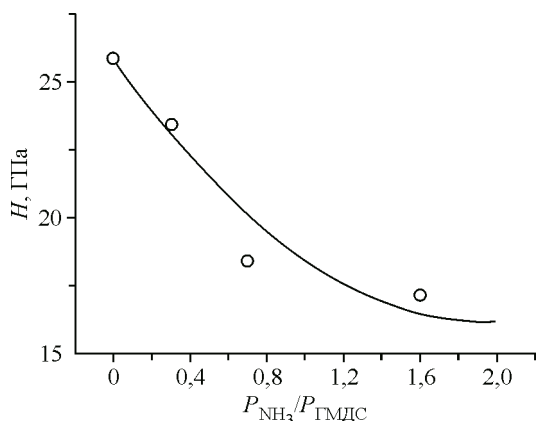


Рис. 9. Зависимость твердости пленок карбонитрида кремния, полученных из газовой смеси ГМДС с аммиаком и гелием, от отношения $P_{\text{NH}_3}/P_{\text{ГМДС}}$ при температуре 823 К

вующей плоскости (021) $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$ (см. рис. 8, в, θ — 2θ -сканирование), оценен в 65,8 нм, а с помощью 2θ -сканирования — в 84,8 нм, т.е. высокотемпературный отжиг приводит к разрастанию образовавшихся в высокотемпературном плазмохимическом процессе плохо закристаллизованных нанозародышей до более крупных, лучше ограниченных нанокристаллов.

Изучение твердости. Авторы [1, 5, 6] на основе теоретических расчетов предсказали уменьшение твердости кристаллических фаз в системе Si—C—N в ряду $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-SiC}_2\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (см. табл. 1). Нами методом наноиндентирования измерена твердость образцов наноконпозиционных пленок карбонитрида кремния, выращенных с использованием плазмохимического разложения газовых смесей (ГМДС+He) и (ГМДС+NH₃+He) [31, 35]. Было выяснено, что с ростом температуры синтеза от 673 до 1173 К твердость пленок, выращенных из ГМДС+He, увеличивается от 18 до 30 ГПа. Твердость толстого образца (см. рис. 5) оказалась равной ~25 ГПа. Приведенные выше результаты согласуются с тем, что наши образцы представляют аморфную матрицу, в которую включены нанокристаллы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, Si_2CN_4 и SiC_2N_4 (см. табл. 3), что, по-видимому, и обуславливает такую среднюю твердость. Увеличение температуры синтеза до 1123 К, как, например, для образца карбонитрида кремния (см. рис. 7), приводит к появлению в нем кристаллов, относящихся к смеси твердой фазы $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ и фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, обладающих повышенной средней твердостью до 30 ГПа. Пленки, синтезируемые из исходной газовой смеси ГМДС с гелием и аммиаком, менее твердые (уменьшение от 24 до 16 ГПа), чем полученные при тех же температурах, но из смеси ГМДС с гелием, что объясняется большей концентрацией кристаллов $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, обладающих меньшей твердостью. На рис. 9 показано монотонное уменьшение твердости пленок карбонитрида кремния с увеличением доли аммиака в смеси с ГМДС и гелием от 26 ГПа ($P_{\text{NH}_3}/P_{\text{ГМДС}} = 0$) до ~18 ГПа ($P_{\text{NH}_3}/P_{\text{ГМДС}} = 1,6$) при температуре синтеза 823 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение химического и фазового состава, а также структуры пленок карбонитрида кремния методами ИК, КР и РФЭ спектроскопии, ВРЭМ, РЭМ и рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения показало, что пленки карбонитрида кремния, полученные в высокотемпературных плазмохимических процессах разложения кремнийорганических соединений, являются наноконпозиционными, в которых кристаллы графита и $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$ распределены в аморфной матрице состава $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_{(1-x-y)}$. Сравнение экспериментальных дифракционных картин высокотемпературных пленок карбонитрида кремния с рассчитанными нами межплоскостными расстояниями, индексами кристаллографических плоскостей и положением рефлексов этих модельных фаз для длины волны рентгеновского излучения $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ показало, что карбонитрид кремния присутствует не в виде твердого раствора, а в виде смеси стехиометрических фаз $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, $\alpha\text{-SiC}_2\text{N}_4$, $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$.

Увеличение температуры и длительности синтеза, а также высокотемпературный отжиг пленок способствуют образованию фаз с большим содержанием в них углерода, вплоть до получения пленок $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, а также увеличению размера нанокристаллов. Эти результаты хорошо согласуются с данными ИК и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, согласно которым при повышении температуры синтеза увеличиваются концентрация углерода и доля химических связей Si—C—N и Si—N. Введение дополнительного азота в газовую фазу в плазмохи-

мических процессах разложения кремнийорганических соединений тормозит процесс замещения атомов кремния атомами углерода в структурах $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$, что приводит к увеличению доли фаз $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$. Этот вывод подтверждается данными спектроскопических исследований: с увеличением концентрации аммиака и температуры синтеза химический состав полученных пленок приближается к нитриду кремния.

Установлено, что твердость нанокпозиционных пленок карбонитрида кремния растет от 18 до 30 ГПа при увеличении степени замещения углерода в нанокристаллах фаз в следующей последовательности: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, $\alpha\text{-SiC}_2\text{N}_4$ и $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$. Введение аммиака в газовую смесь ГМДС+He приводит к уменьшению твердости пленок от 24 до 16 ГПа, что связано с возрастанием доли азота в кристаллах.

Сравнение большого количества экспериментальных результатов, обзор которых приведен в [35], показывает, что выявленные в настоящей работе взаимосвязи между условиями осаждения и особенностями химического и фазового состава, структуры и твердости пленок карбонитрида кремния, выращенных плазмохимическим разложением гексаметилдисилазана в смесях с гелием или аммиаком, аналогичны тем же закономерностям, которые наблюдаются в процессах разложения других кремнийорганических соединений [23–36], поскольку эксперименты проводились на одной и той же установке, в одинаковом интервале температур и такой же мощности ВЧ генератора.

Авторы благодарят с.н.с. Института неорганической химии СО РАН, к.х.н. Н.В. Куратьеву за помощь в расчетах межплоскостных расстояний, индексов плоскостей и положений рефлексов на дифрактограммах для соединений $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, $\alpha\text{-SiC}_2\text{N}_4$, $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ с помощью программного комплекса PowderCell 2.4.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 13-03-01167 и Президиума РАН (проект № 3 Программы № 8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Du H.J., Li D.C., He J.L. et al. // *Diam. & Relat. Mater.* – 2009. – **18**. – P. 72 – 75.
2. Badding J.V. // *Adv. Mater.* – 1997. – **9**. – P. 877 – 886.
3. Léger J.M., Haines J. // *Endeavour*. – 1997. – **21**, N 3. – P. 121 – 124.
4. Vepřek S. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1999. – **17** – P. 2401.
5. Liu A.Y., Cohen M.L. // *Science*. – 1989. – **245**. – P. 841 – 842.
6. Teter D.M., Hemley R.J. // *Science*. – 1996. – **271**. – P. 53 – 55.
7. He J.L., Guo L.C., Guo X.J. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – **88**. – P. 101906 – 101908.
8. Riedel R., Kleebe H.-J., Schonfelder H., Aldinger F. // *Nature*. – 1995. – **374**. – P. 526 – 528.
9. Badzian A., Badzian T., Roy R., Drawl W. // *Thin Solid Films*. – 1999. – **354**. – P. 148 – 153.
10. Bendeddouche A., Berjoan R., Beche E., Hillel R. // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – **111**. – P. 184 – 190.
11. Thärigen T., Lippold G., Riede V. et al. // *Thin Solid Films*. – 1999. – **348**. – P. 103 – 113.
12. He X.-M., Taylor T.N., Lillard R.S. et al. // *J. Phys: Condens. Matter*. – 2000. – **12**. – P. L591 – L597.
13. Zhang D.H., Gao Y., Wei J., Mo Z.Q. // *Thin Solid Films*. – 2000. – **377-378**. – P. 607 – 610.
14. Liew L.-A., Liu Y., Luo R. et al. // *Sens. Actuat. A*. – 2002. – **95**. – P. 120.
15. Mishra S.K. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2009. – **6**. – P. 45 – 354.
16. Chen L.C., Yang C.Y., Bhusari D.M. et al. // *Diam. Relat. Mater.* – 1996. – **5**. – P. 514 – 518.
17. Chen L.C., Chen C.K., Wei S.L. // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – **72**. – P. 2463 – 2465.
18. Lin D.Y., Li C.F., Huang Y.S. et al. // *Phys. Rev.* – 1997. – **B56**. – P. 6498.
19. Badzian A., Badzian T., Drawl W.D., Roy R. // *Diam. Relat. Mater.* – 1998. – **7**. – P. 1519 – 1525.
20. Liang E.J., Zhang J.W., Leme J. et al. // *Thin Solid Films*. – 2004. – **469-470**. – P. 410 – 415.
21. Chen X.W., Huang C.C., Lin Y.Y. et al. // *Diam. Relat. Mater.* – 2005. – **14**. – P. 1126 – 1130.
22. Chen C.W., Lee M.H., Chen L.C., Chen K.H. // *Diam. Relat. Mater.* – 2004. – **13**. – P. 1158 – 1165.
23. Fainer N.I., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M., Kuznetsov F.A. // *J. Phys. IV*. – 1999. – **9**. – P. Pr8-769 – Pr8-775.
24. Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2001. – **9**. – С. 865 – 870.
25. Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2001. – **9**. – С. 871 – 877.

26. Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М. и др. // Алмазные пленки и пленки родственных материалов. Харьков: Контраст, 2002. – С. 303 – 307.
27. Fainer N.I., Kosinova M.L., Romyantsev Yu.M. et al. // ECS Proc. EUROCVTD-15. – 2005. – **2005-09**. – P. 1074 – 1081.
28. Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М., Кузнецов Ф.А. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45** (приложение). – С. S66 – S71.
29. Максимовский Е.А., Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45** (приложение). – С. S61 – S65.
30. Fainer N., Romyantsev Y., Kosinova M. et al. // Surf. Coat. Technol. – 2007. – **201**. – P. 9269 – 9274.
31. Fainer N.I., Kosinova M.L., Romyantsev Yu.M. et al. // J. Phys. Chem. Sol. – 2008. – **69**, N 2-3. – P. 661 – 668.
32. Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А. // Физика и химия стекла. – 2009. – **35**, № 3. – С.351 – 364.
33. Fainer N.I., Romyantsev Yu.M., Kesler V.G. et al. // ECS Trans. – 2009. – **25**, N 8, part 2. – P. 921 – 926.
34. Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М. и др. // Физика и химия стекла. – 2012. – **38**, № 1. – С. 22 – 38.
35. Файнер Н.И. // Журн. общ. химии. – 2012. – **82**, № 1. – С. 47 – 56.
36. Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М. и др. // Физика и химия стекла. – 2013. – **39**, № 1. – С. 112 – 127.
37. Fainer N.I., Kosinova M.L., Yurjev G.S. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., A. – 2000. – **448**. – P. 294 – 298.
38. Fainer N.I., Maximovski E.A., Kosinova M.L., Romyantsev Yu.M. // Mater. Sci. Forum. – 2001. – **378-381**. – P. 493 – 498.
39. Fainer N.I., Maximovskii E.A., Romyantsev Yu.M. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., A. – 2001. – **470**, N 1-2. – P. 193 – 197.
40. Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М. // Росс. хим. журн. – 2001. – **45**, № 3. – С. 101 – 108.
41. Gao P., Xu J., Piao Y. et al. // Sur. Coat. Technol. – 2007. – **201**. – P. 5298 – 5301.
42. Chang S.-Y., Chang J.-Y., Lin S.-J. et al. // J. Electrochem. Soc. – 2008. – **155**, N 2. – P. G39 – G43.
43. Huran J., Valovic A., Kucera M. et al. // J. Electr. Engineer. – 2012. – **63**, N 5. – P. 333 – 335.
44. Du H., Gallois B., Gonsalves K.E. // Chem. Mater. – 1989. – **1**, N 6. – P. 569 – 571.
45. Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М. и др. // Физика и химия стекла. – 2005. – **31**, № 4. – С. 573 – 580.
46. Hoffmann P.S., Fainer N.I., Baake O. et al. // Thin Solid Films. – 2012. – **520**. – P. 5906 – 5913.
47. Trassl S., Puchinger M., Rossler E., Ziegler G. // J. Europ. Ceram. Soc. – 2003. – **23**. – P. 781 – 789.
48. Durand-Drouhin O., Lejeune M., Clin M., Henocque J. // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2001. – **4**. – P. 335 – 338.
49. Kurt R., Sanjines R., Karimi A., Levy F. // Diam. Relat. Mater. – 2000. – **9**. – P. 566 – 572.
50. JCPDS International Center for Diffraction Data.1988. USA. Card no. 41-1487.
51. JCPDS International Center for Diffraction Data.1988. USA. Card no. 41-0360.
52. Kraus W., Nozle G. Powder Cell for Windows (Version 2.4). – Berlin, 1999.
53. Balzar D., Stephens P.W., Ledbetter H. // Adv. X-ray Anal. – 1998. – **40**. – CD-ROM.
54. Balzar D., Ledbetter H., Stephens P.W. et al. // Phys. Rev. B. – 1999. – **59**, N 5. – P. 3414 – 3420.
55. de la Torre Á.G., Martín-Sedeño M.C., León-Reina L. et al. In: Synchrotron Radiation in Mineralogy / Eds. M. Suárez, E.Y. Ayuso, E.M. Manchado, 2009. – P. 29 – 59.
56. Balzar D., Stephens P.W., Ledbetter H. // Fizika A. – 1997. – **6**, N 1. – P. 41 – 50.
57. Dinnebier R.E., Friese K. // Introduction to the Mineralogical Science. Chapter 3. / Ed. P. Tropper. – Oxford, UK: Eolss Publishers, 2003.