

УДК 547.245:541.64

Функциональные нанокристаллические пленки карбонитрида кремния

Н. И. ФАЙНЕР, Ю. М. РУМЯНЦЕВ, М. Л. КОСИНОВА

*Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: nadezhda@che.nsk.su*

Аннотация

Синтезированы пленки нового тройного соединения – карбонитрида кремния – плазмохимическим осаждением с использованием гексаметилдисилазана $\text{Si}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_6$ в качестве исходного вещества. Для изучения их физико-химических свойств применены различные методы исследования: ИК- и КР-спектроскопия, РФЭС, эллипсометрия, электронная микроскопия, включая методы высокого разрешения (HRTEM, SAED). Усовершенствованы методы РФА с использованием синхротронного излучения для определения структуры и фазового состава тонких пленок. Установлено, что пленки карбонитрида кремния содержат нанокристаллы, распределенные в аморфной матрице, размером 2–5 нм.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых сверхтвердых и химически инертных материалов – одна из главных задач современного материаловедения. Среди возможных кандидатов в этом ряду стоят нитрид углерода и родственные соединения, принадлежащие тройной системе Si–C–N. Особенно перспективными представляются пленки карбонитрида кремния. Они обладают рядом таких важных свойств, как высокая механическая прочность, хорошее сопротивление к окислению, высокая термическая проводимость, низкое термическое расширение и высокая твердость. Эти свойства делают SiCN пригодным для использования в окислительных и высокотемпературных средах. Предполагается, что уникальные физико-химические свойства карбонитрида кремния обусловлены наличием химических связей между атомами Si, C, N в тройных соединениях в отличие от механической смеси фаз Si_3N_4 –SiC и способностью формировать нанокристаллические пленки, отличающиеся улучшенными механическими, электрическими и магнитными свойствами по сравнению с обычными материалами.

До недавнего времени основное внимание исследователей было посвящено проблемам синтеза SiCN с использованием газовых смесей, содержащих неорганические соединения азота и кремния: $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$ (Ar), $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ (или N_2H_4) + $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ (Ar) [1–9]. Поскольку эти вещества обладают повышенной токсичностью и взрывоопасностью, для увеличения безопасности синтеза постоянно ведется поиск новых исходных веществ. В настоящее время оптимальными для этих целей представляются элементоорганические летучие соединения типа силанов – $(\text{R}_n\text{Si}-\text{NH}-\text{SiR}_n)$ – ввиду того что их молекулы содержат все необходимые элементы для синтеза SiCN. Гексаметилдисилазан $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ – одно из важных исходных соединений для получения функциональных материалов системы Si–C–N из газовой фазы [3–5]. При этом могут быть использованы различные методы осаждения пленок: осаждение из газовой фазы (CVD) [1], фотостимулированное (лазерное) осаждение из газовой фазы (LICVD) [3] и различные варианты плазмостимулированного осаждения (PECVD) [2, 4–7, 9].

При изучении полученных тонких слоев исследователи основное внимание уделяли изучению их химического состава методами Оже-спектроскопии и РФЭС, ИК- и КР-спектроскопии, а также морфологии и микроструктуры методами электронной микроскопии.

К сожалению, структура и фазовый состав пленок карбонитрида кремния изучены недостаточно, вероятно, из-за того, что тонкие пленки легких элементов имеют малую массу (10^{-5} – 10^{-6} г). В этом случае обычный метод рентгеноструктурного анализа не дает надежных экспериментальных данных. Использование синхротронного излучения (СИ) в качестве исходного пучка в дифракционных экспериментах позволяет преодолеть эти трудности и получить необходимые структурные данные.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки карбонитрида кремния были синтезированы методом удаленной плазмы (RPCVD) с использованием гексаметилдицилазана в качестве исходного вещества и гелия [4, 5]. Гелий использовался в качестве активатора газовой смеси в плазмохимических процессах. Общее давление в системе составляло 8 Па, температура синтеза 473–1173 К. Монокристаллические пластины кремния и арсенида галлия, пластины из оптического кварца, полированные с двух сторон, были использованы в качестве подложек.

Толщина и показатель преломления выращенных слоев измерялись методом эллипсометрии. ИК- и КР-спектроскопические исследования в области 200 – 4000 см^{-1} проводились для определения характера химических связей в слоях. Для определения химического состава слоев и характера химических связей в материале использовалась также рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Измерения проводились на приборе Surface Science Center (SSC) фирмы RIBER с излучением MgK_α (1253, 6 эВ) и разрешением по энергии анализатора 0,5 эВ. Очистка поверхности пленок осуществлялась бомбардировкой ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ и углом падения на плоскость образца 24° .

Для изучения микроструктуры пленок применялись методы просвечивающей электронной микроскопии HREM и SAED с помощью прибора JEM2010.

Рентгенодифракционные измерения проводились на станции “Аномальное рассеяние” ускорителя на встречных пучках ВЭПП-3М Международного Сибирского центра синхротронного излучения (Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия). Станция снабжена основным монохроматором Si [111] и кристаллом-анализатором Ge [111]. Длина волны излучения может изменяться от 0,6 до 4,0 Å в интервале энергий 4–20 кэВ. В наших экспериментах длина волны была величиной постоянной, равной 1,5405 Å. Для записи дифракционных картин были использованы три метода:

1) θ – 2θ -сканирование (геометрическая схема Брэгга – Брентано) для изучения тонких пленок, представляющих собой упорядоченные (текстурированные) кристаллические фазы, или поликристаллических толстых пленок,

2) 2θ -сканирование (схема со скользящим вдоль поверхности образца исходным пучком СИ) для изучения поликристаллических тонких слоев,

3) Image Plate для определения дифракционных рефлексов как поликристаллических, так и ориентированных фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Толщина синтезированных пленок SiCN составляла 200–3000 нм, показатель преломления изменялся от 1,8 до 3,2 в зависимости от условий синтеза. Эти пленки прозрачны в видимой области спектра (коэффициент пропускания ~80 % при $\lambda = 600$ – 700 нм). Микротвердость образца, выращенного при 773 К, равна 2500 кг/мм². Удельное сопротивление пленок изменяется от $3 \cdot 10^{10}$ до $1 \cdot 10^{14}$ Ом · см.

Данные ИК-спектроскопии

ИК-спектры пленок, синтезированных при низких температурах (523–773 К), содержат широкую абсорбционную полосу в области 600–1150 см^{-1} и узкий пик при 1250 см^{-1} (рис.

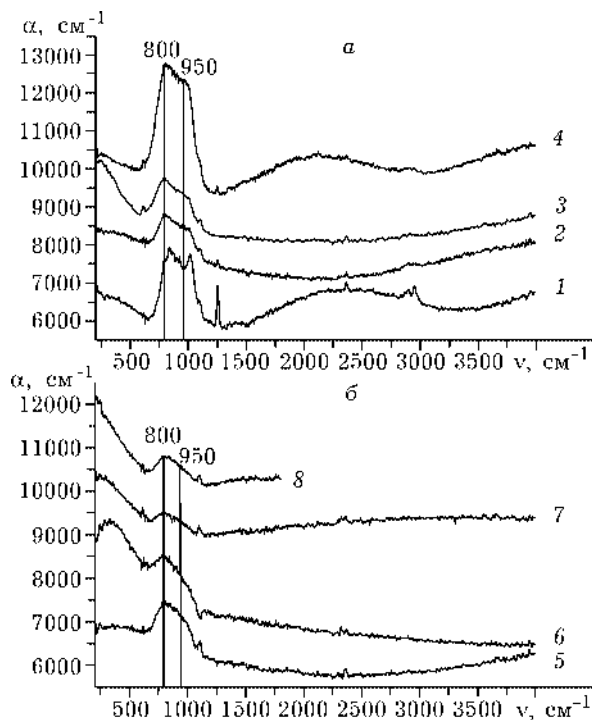


Рис. 1. ИК-спектры пленок карбонитрида кремния, синтезированных при температурах, К: 523 (1), 623 (2), 773 (3), 873 (4), 923 (5), 973 (6), 1023 (7), 1073 (8).

1, а). Узкий пик соответствует связи C–N, в то время как полоса может соответствовать колебаниям связей Si–C (800–850 см⁻¹) и Si–N (900–960 см⁻¹). ИК-спектры карбонитрида кремния, синтезированного при более высоких температурах (773–1173 К), аналогичны спектру монокристаллического α-Si₃N₄, но широкая полоса поглощения 700–1100 см⁻¹ может включать также пик, соответствующий колебаниям связи Si–C (см. рис. 1, б). Кроме того, во всех ИК-спектрах присутствует узкий пик 620 см⁻¹, который соответствует неупорядоченной графитоподобной структуре. Приведенные результаты указывают на образование связей между всеми элементами слоя, что может быть реализовано в соединении типа Si–C–N.

Данные КР-спектроскопии

КР-спектр низкотемпературных пленок непрерывный, без характеристических пиков, что, по-видимому, является следствием наличия оборванных связей и нарушения симметрии решетки, свойственных аморфному состоянию. КР-спектры высокотемпературных

пленок содержат широкую полосу в области 1200–1600 см⁻¹. Этим они похожи на спектры аморфного углерода, карбонитрида бора, нитрида углерода, т. е. материалов, содержащих в своем составе углерод, которые имеют две широкие полосы, центрированные вблизи 1360 и 1540 см⁻¹ (полосы D и G разупорядоченного sp²-углерода).

Химический состав пленок

Определение химического состава пленок SiCN производилось методом РФЭС с расчетом Оже-параметра. Относительные концентрации основных элементов в пленках, полученных при различных температурах, представлены в табл. 1.

РФЭС-анализ показал загрязнение пленок кислородом на уровне ниже 10 %. Концентрации основных элементов слабо изменяются с ростом температуры синтеза, но при этом монотонно увеличивается Оже-параметр. Этот факт, вероятно, объясняется увеличением содержания –Si–Si-кластеров в пленках, синтезированных при высоких температурах (Оже-параметр для α-Si равен 1716.1 [8]). Он хорошо коррелирует с данными эллипсометрии, согласно которым значение показателя преломления пленки также возрастает до 3.2 при 1123 К (для α-Si n = 3.56).

Анализ химических связей методом РФЭС

Проведен анализ N 1s, C 1s и Si 2p РФЭС пиков пленок карбонитрида кремния в зависимости от температуры роста. В качестве реперных соединений использовали высокотемпературный нитрид кремния и термический оксид кремния. Очистка поверхности пле-

ТАБЛИЦА 1

Относительные концентрации элементов в пленках SiCN

T, K	O	N	C	Si	Оже-параметр
523	0.09	0.12	0.53	0.26	1714.2
773	0.08	0.13	0.50	0.29	1714.6
1123	0.04	0.12	0.56	0.28	1715.4

ТАБЛИЦА 2

Центрированные энергии связи Si 2p, C 1s и N 1s РФЭС пиков пленок SiCN, эВ

T, К	Si 2p	C 1s	N 1s
523	101.1	284.1	397.5
773	100.8	284.8	397.0
1123	101.3	284.3	397.7

нок ионами Ag^+ в данном случае не проводилась, чтобы предохранить их от преимущественного распыления азота. Значения центрированных энергий связи указанных РФЭС-пиков приведены в табл. 2.

В работах [3, 9] химическое связывание атомов кремния с атомами углерода и азота описывается связями Si-C с энергией 100.7 эВ и связями Si-N с энергией 101.7 эВ. В работе [3] приведен обзор данных РФЭС для нитрида кремния, карбида кремния и порошка Si-C-N, в котором приведен диапазон энергий связи: 101.3–102.9 эВ для Si-C, 101.8–103.1 эВ для Si-N и 101.6–103.3 эВ для порошка Si-C-N. Анализируя их, можно заключить, что в пленках карбонитрида кремния происходит образование связей кремния с атомами азота и углерода. Сравнивая энергии связи C 1s графита 284.5 эВ и карбида кремния 283.8 эВ с приведенными в табл. 2 значениями, мы полагаем, что в данном случае углерод образует C-Si- и/или C-C-связи. РФЭС-спектр N 1s аналогично предыдущим спектрам содержит более чем один пик Гаусса, что указывает на сложную структуру связи между

замещающимися атомами кремния, углерода и азота [8].

Электронно-микроскопические исследования

Микроструктура пленок SiCN, выращенных на GaAs (100), исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HREM). Синтезированные при низких температурах (ниже 600 К) пленки дают на электронограмме локальной области (SAED) диффузное размытие, а на HREM-изображении – типичный вид аморфного материала. Электронограмма локальной области пленки, полученной при высокой температуре, состоит из гало и слабых дифракционных колец, указывающих на присутствие в пленке аморфной и кристаллической составляющих (рис. 2). HREM-изображение показывает присутствие нанокристаллов размером <3 нм, распределенных в аморфной матрице.

РФА: θ - 2θ -сканирование

Для изучения структуры и фазового состава тонких пленок SiCN разработаны методики съемки и записи дифракционных спектров. Как правило, получаемые при θ - 2θ -сканировании дифракционные спектры имеют мало рефлексов, часто с высокой интенсивностью и узким профилем (0.05 – 0.1°) из-за образования в тонких пленках текстуры. Для увеличения числа рефлексов дифракционные спектры записывались многократно при разных углах поворота образца относительно исходного пучка СИ, и полученные дифракционные картины суммировались. Определено, что пленки SiCN, синтезированные во всем температурном интервале 473–1173 К, состоят из нанокристаллов, по фазовому составу близких к объемной фазе α - Si_3N_4 [10]. Помимо рефлексов фазы α - Si_3N_4 дифрактограммы содержат неизвестные рефлексы в области малых дифракционных углов, отмеченные знаком вопроса на рис. 3, которые не соответствуют положениям рефлексов известных фаз карбида кремния, нитрида кремния и графита.

Сравнение межплоскостных расстояний показывает, что величины d_{hkl} гексагональ-

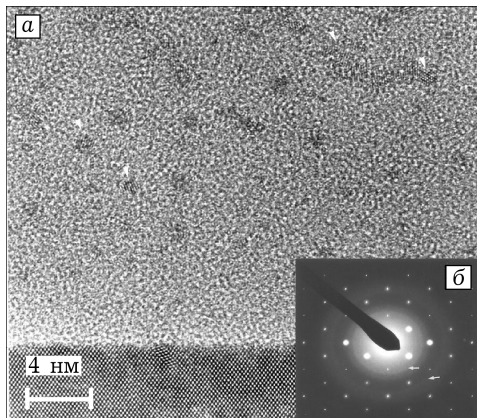


Рис. 2. Микроструктура пленки SiCN, выращенной при температуре 773 К: а – HREM-изображение поперечного разреза, б – микроэлектронограмма локальной области.

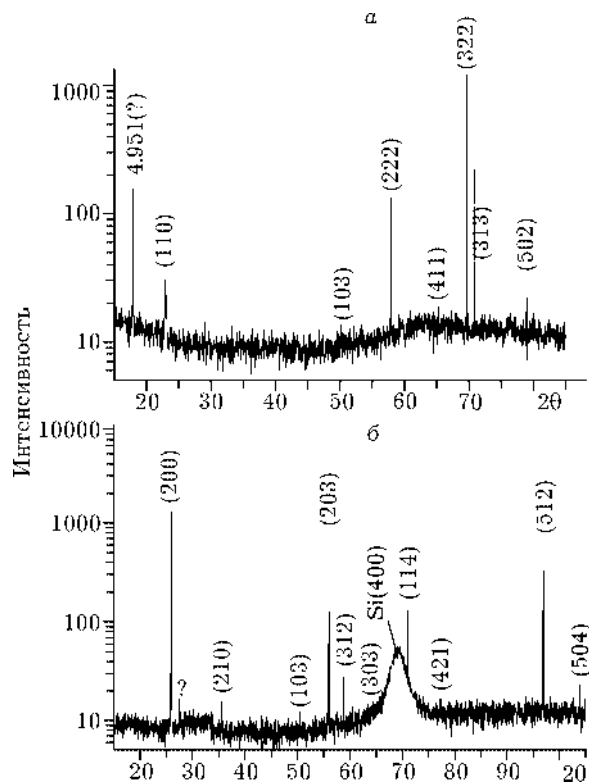


Рис. 3. Дифракционные спектры пленок SiCN, выращенных при температурах 523 (а) и 1073 К (б). $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$.

ТАБЛИЦА 3

Межплоскостные расстояния d_{hkl} для пленок SiCN и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, \AA

SiCN	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [10]		
523 К	1023 К	{hkl}	
	5.7119	–	
4.9511	–	–	
3.8885	3.887	110	
	3.1345	–	
	1.9434	1.9370	220
	1.8450	1.8640	310
1.8158	1.806	103	
	1.6612	1.680	400
1.5913	1.5828	1.5960	222
	1.5475	1.5402	320
1.4287	1.4180	411	
1.3496	1.3522	1.3510	322
1.3280	1.3321	1.321	313
1.2116	1.2130	502	
	1.0739	1.0758	520
	1.0443	1.0403	602
	0.9925	1.0048	522

ной решетки карбонитрида кремния и фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [10] близки в пределах экспериментальных ошибок (табл. 3). Имеются некоторые отличия в рентгенограммах, полученных от тонких пленок, по сравнению со стандартной структурой $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, а именно: 1) интенсивность рефлексов {hkl} отличается от интенсивности соответствующих рефлексов фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 2) в спектрах SiCN присутствуют неизвестные дополнительные рефлексы в области малых дифракционных углов. Эти результаты позволяют сделать вывод, что пленки SiCN имеют структуру, подобную $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. В литературе она называется фазой псевдо- $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [6, 7].

Нанокристаллы SiCN содержат атомы углерода, которые оказывают незначительное влияние на параметры решетки из-за близости атомных радиусов углерода и кремния. Атомы углерода могут замещать атомы кремния в узлах решетки без изменения валентности, так как атомы Si и C принадлежат к IV группе.

РФА: 2θ-сканирование

Образование поликристаллов фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ было зарегистрировано этим методом. Размер кристаллов оценивали по уширению дифракционного пика, используя известную формулу Дебая – Шерера. Средний размер нанокристаллов изменялся от 2 до 9 нм в зависимости от температуры роста.

Image Plate

Этот метод регистрации отраженного пучка СИ позволяет получить более полную дифракционную картину. С его помощью было обнаружено некоторое количество точечных рефлексов с высокой интенсивностью, присутствие которых указывает на возможность образования ориентированных кристаллов в пленке. Указанное явление характерно для высокотемпературных пленок SiCN.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленки нового тройного соединения карбонитрида кремния были синтезированы плазмохимическим осаждением с использованием

летучих нетрадиционных элементоорганических соединений. Эти пленки прозрачны в видимой области спектра, высокоомны и имеют высокую микротвердость. На основании результатов исследования методом РФЭС можно сделать вывод, что в карбонитриде кремния атомы кремния, в основном, связаны с атомами азота и углерода. Установлено, что новый материал содержит нанокристаллы, распределенные в аморфной матрице пленки. Нанокристаллическая компонента представляет собой фазу псевдо- α - Si_3N_4 , которая может содержать атомы углерода, наличие которых оказывает незначительное влияние на изменение параметров решетки фазы α - Si_3N_4 из-за близости атомных радиусов углерода и кремния. Атомы углерода могут замещать атомы кремния в узлах решетки α - Si_3N_4 без изменения валентности, так как атомы Si и C принадлежат к одной группе. Размер этих нанокристаллов увеличивается от 2–3 до 7–9 нм с ростом температуры синтеза.

Новые функциональные материалы на основе карбонитрида кремния рассматриваются как перспективные защитные покрытия

из-за уникальности их физико-химических и трибологических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 00–03–32507 и 00–15–97448) и проекта 6-го конкурса-экспертизы научных проектов молодых ученых РАН (грант № 181).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 A. Bendeddouche, R. Berjoan, E. Beche *et al.*; *J. Phys. IV*, 5 (1995) C5-793.
- 2 L. C. Chen., C. Y. Yang, D. M. Bhusari *et al.*, *Diam. Relat. Mater.*, 5 (1996) 514.
- 3 W. F. A. Besling, P. J. J. M. Vanderput and J. Schoonman, *J. Phys. IV*, 5 (1995) C5-953.
- 4 Н. И. Файнер, Ю. М. Румянцев, М. Л. Косинова и др., *Неорганические материалы*, 34 (1998) 1250.
- 5 E. A. Maximovski, G. S. Yurjev, M. L. Kosinova *et al.*, *Mater. Sci. Forum*, 321–324 (1999) 230.
- 6 A. Badzian, T. Badzian, R. Roy and W. Drawl, *Thin Solid Films*, 354 (1999) 148.
- 7 A. Badzian, T. Badzian, W. Draw and R. Roy, *Diam. Relat. Mater.*, 7 (1998) 1519.
- 8 D. Briggs and M. P. Seah, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, New York, 1995. p. 602.
- 9 T. Tharigen, G. Lippold, V. Riede *et al.*, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 103.
- 10 JCPDS Int. Center for Diffraction Data, 1988, USA, vol. 9, card N 250.