

УДК 547.245:541.64

Посвящается юбилею академика Ф.А. Кузнецова

ОБ ОБРАЗОВАНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ И НАНОСТРУКТУРЫ СЛОЕВ КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ**Н.И. Файнер, В.И. Косяков, Ю.М. Румянцев, Е.А. Максимовский***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: nadezhda@niic.nsc.ru**Статья поступила 22 июля 2011 г.**С доработки — 21 декабря 2011 г.*

Рассматриваются особенности кристаллизации тонких слоев карбонитрида кремния, полученных химическим осаждением из газовой фазы с использованием кремнийорганических веществ-предшественников на подложках из арсенида галлия при 973 К в присутствии капель жидкого галлия. Слои, выращенные по механизму пар—жидкость—твердое (ПЖТ), исследовали методами ИК, КР и энергодисперсионной спектроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгенодифракционным анализом с использованием синхротронного излучения (РФА—СИ) с целью получения данных об их химическом и фазовом составе, кристаллической структуре и морфологии поверхности. Высказано предположение о связи их морфологии с механизмом образования зародышей в капле галлия, находящейся на поверхности подложки арсенида галлия.

Ключевые слова: карбонитрид кремния, структура, механизм пар—жидкость—твердое, тонкие пленки, нанокристаллы, подложки арсенида галлия.

ВВЕДЕНИЕ

Арсенид галлия не относят к веществам, пригодным для использования в качестве подложек при выращивании слоев и покрытий с помощью химического осаждения из газовой фазы из-за возможности его термической диссоциации, выделения мышьяка в газовую фазу и образования капель жидкого галлия с очень небольшим содержанием мышьяка в расплаве [1]. С другой стороны, именно это обстоятельство может оказаться интересным для реализации роста по механизму газ (пар)—жидкость—твердое (ПЖТ). Этот механизм широко используется для выращивания нитевидных кристаллов различных веществ [2]. Изменяя состав газовой фазы и условия процесса, можно управлять фазовым и химическим составом осажденного слоя. Однако в результате кристаллизации по механизму ПЖТ могут получаться слои с разнообразной наноструктурой. Так, например, в [3] методом плазмохимического разложения исходной газовой смеси CH_4 , H_2 , N_2 на кремниевой подложке, на которую были предварительно нанесены капли галлия, получены различные по структуре слои карбонитрида кремния. В настоящей работе приведены примеры получения разных по структуре слоев этого вещества на подложке GaAs. Карбонитрид кремния является фазой переменного состава SiC_xN_y . Для краткости далее эта фаза обозначена как SiCN.

Карбонитрид кремния, осажденный в виде слоя на подложке, можно рассматривать как потенциальный материал с разнообразными функциональными возможностями. В общем случае он является многокомпонентным многофазным веществом со сложной иерархической структурой. При воздействии на подобные структуры некоторого сигнала (внешнего воздействия) он взаимодействует с элементами материала, относящимися к разным иерархическим уровням. Поэтому исследование таких сложных веществ с целью поиска корреляций в ряду "техноло-

гия → состав → структура → свойства → функциональность" необходимо проводить с учетом их иерархического строения [4]. В настоящей работе слои SiCN рассматриваются как на атомном, так и наноразмерном уровне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слои карбонитрида кремния SiCN на поверхности модифицированных подложек арсенида галлия ориентации (111) и (100) получены методами плазмохимического разложения гексаметилдисилазана $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{NH}$, (ГМДС), или термического разложения трис(диэтиламино)силана $\text{HSi}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$, (ТДЭАС). В случае осаждения слоев из газовой фазы за счет термического разложения ТДЭАС при пониженном давлении (метод LPCVD) смесь паров ТДЭАС с гелием подавали в кварцевый реактор туннельного типа при температуре подложки 973 К. Скорость потока пара вещества-предшественника равна $4 \text{ см}^3/\text{мин}$, а гелия — $0,4\text{--}0,6 \text{ см}^3/\text{мин}$. Рабочее давление в реакторе составляло 6,67 Па. В случае химического осаждения из газовой фазы с плазменной активацией использовали индукционное возбуждение плазмы от генератора УВЧ-60 (частота 27,12 МГц, мощность 50 Вт). Толщина слоев составляла 600—700 нм.

Для определения химического состава и идентификации типов химических связей в пленках применяли ИК, КР и энергодисперсионную спектроскопию. Описание используемых приборов и методологических подходов приведено в работе [5]. Структуру и фазовый состав пленок изучали с помощью неразрушающей методики РФА—СИ, специально разработанной для тонких пленок, состоящих из легких элементов, с использованием синхротронного излучения [6, 7] на станции "Аномальное рассеяние" Международного Сибирского центра синхротронного и терагерцевого излучения (Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск). Микроструктуру поверхности исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6700F с разрешением 0,18 нм.

АТОМНЫЙ УРОВЕНЬ

В этом разделе представлены результаты детального исследования двух образцов, полученных осаждением слоев при 973 К из газовой смеси гелия и кремнийорганического соединения. Образец I получен с использованием ГМДС, поверхность подложки представляла собой грань (111) GaAs. Образец II получен в тех же условиях, но пленка осаждалась на грань (100). Приводятся также менее детальные сведения о других образцах. Газовая фаза в реакторе содержала молекулярные формы, включающие Si, C, N, H, некоторые из них могли входить в состав материала пленки. Кроме того, пленки содержали примесь кислорода.

Химическая идентификация. Элементный состав полученных слоев определяли по данным энергодисперсионной спектроскопии с приборной погрешностью $\pm 10\%$. Найдено, что химический состав слоев SiCN включает кремний, азот, углерод и примесь кислорода (см. таблицу). Видно, что на химический состав слоев карбонитрида кремния существенно влияют как состав исходного кремнийорганического соединения, так и способ получения пленки.

Химическую идентификацию соединений, присутствующих в пленке, осуществляли по ИК спектрам образцов, осажденных при 973 К из ГМДС на подложках GaAs с ориентацией (111)A — рис. 1, а и (100) — рис. 1, б, основной пик имеет максимум при 800 см^{-1} и полуширину $\sim 300 \text{ см}^{-1}$. Разложение пика на гауссовы составляющие показывает присутствие в веществе слоя связей Si—C и Si—N. В первом случае наблюдается существенное преобладание связей Si—C, в то время как во втором случае концентрации связей Si—C и Si—N близки по величине. Приведенные результаты свидетельствуют, что изменение ориентации подложки может заметно влиять на химический состав слоев SiCN. Это может быть связано с чувствительностью механизма формирования слоя к атомному строению поверхности подложки.

Элементный состав слоев SiCN (ат.%), полученных из разных веществ-предшественников при $T_{\text{синтеза}} = 973 \text{ К}$

Из газовой смеси ГМДС+He, метод PECVD (образец А)				Из газовой смеси ТДЭАС+He, метод LPCVD (образец В)			
Si	C	N	O	Si	C	N	O
23,4	51,8	23,4	1,4	31,6	44,5	18,3	5,6

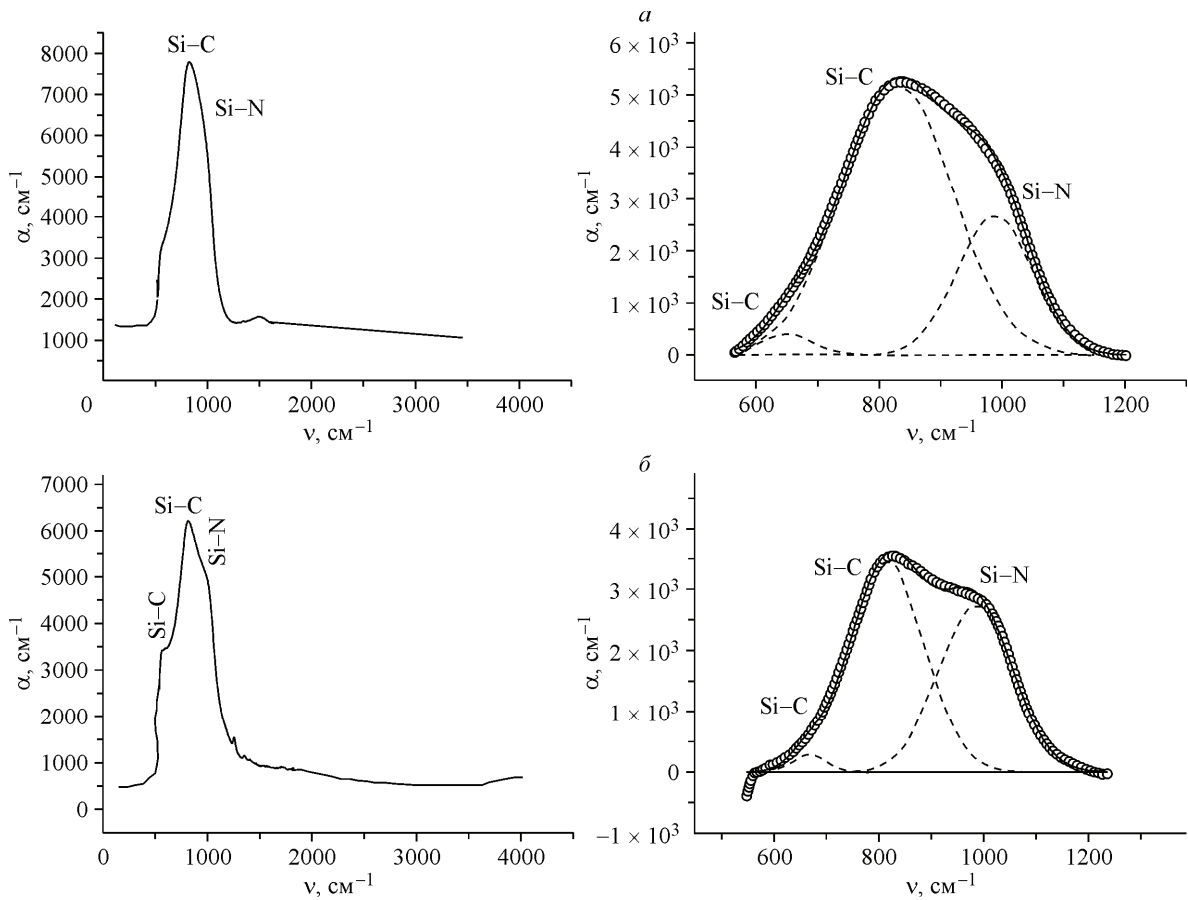


Рис. 1. ИК спектры образцов I (а) и II (б).

Слева — интенсивность адсорбционной полосы нормирована на толщину пленки. Приведены общий вид спектра и разложение основной адсорбционной полосы на компоненты. Справа показано разложение основных полос на компоненты Si—C и Si—N

Фазовая идентификация. Фазовый состав пленок определяли с помощью РФА—СИ и КР спектроскопии. На рис. 2, а показан дифракционный спектр образца II, полученный с использованием синхротронного излучения с длиной волны $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ и гониометра с шагом $0,05^\circ$.

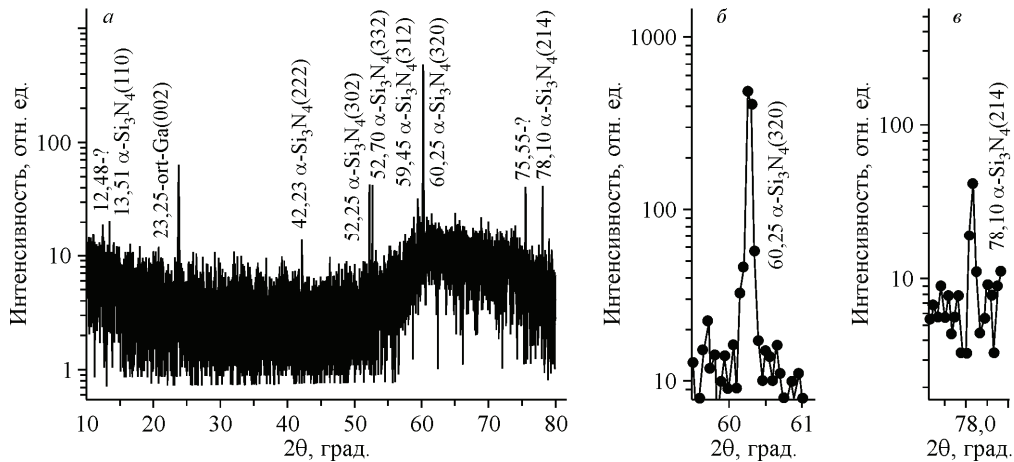


Рис. 2. Дифракционная картина пленки Si_xN_y (образец II) (а).
Пики 320 (б) и (214) (в) показаны в увеличенном масштабе

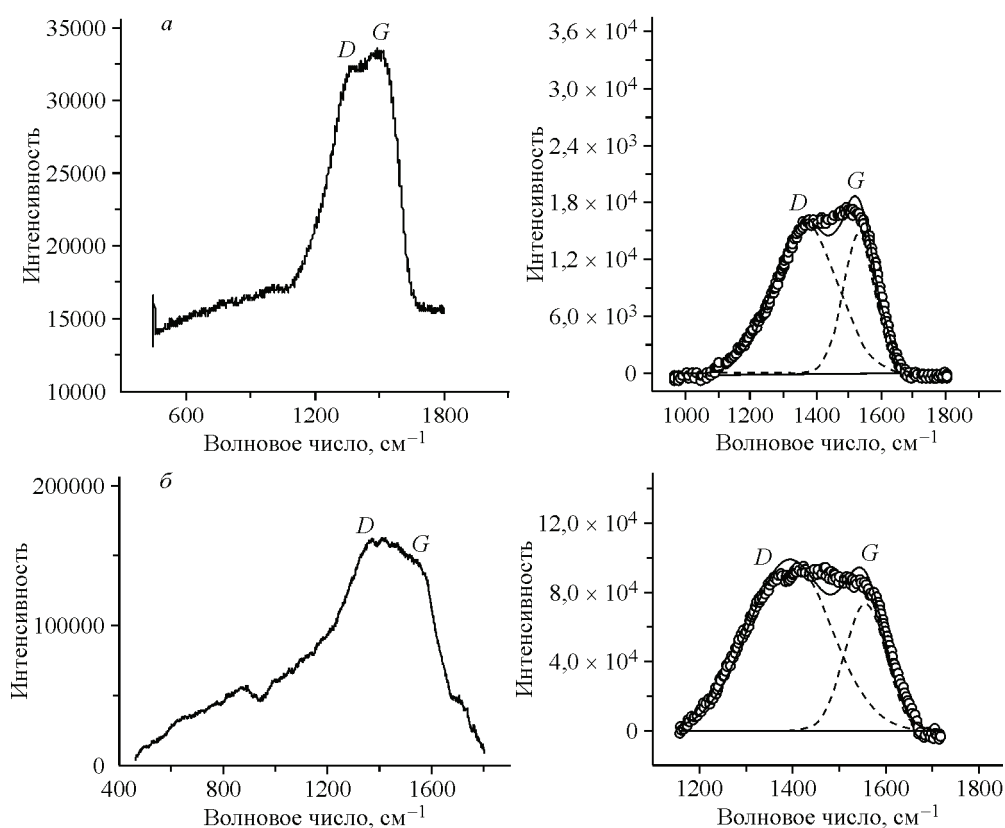


Рис. 3. Слева — КР спектры образцов I (а) и II (б).
Справа показано разложение основной полосы на D и G моды

Согласно методике съемки тонких пленок, описанной в [7], осуществляли пятикратное сканирование на разных участках образца. Это приводило к размытому фону. Тем не менее были получены спектральные полосы с высокой интенсивностью, имеющие небольшую ширину, что характерно для синхротронного излучения. На рис. 2, б и в приведены в увеличенном масштабе два пика: (320) и (214), описанные гауссовыми кривыми. Найдено, что в пленках карбонитрида кремния присутствуют рефлексы, которые можно отнести к фазе α - Si_3N_4 и к орторомбическому галлию. Рефлексы, отнесенные к нитриду кремния, совпадают со справочными данными для этой стехиометрической фазы [8]. Так как сдвиг дифракционных полос нитрида кремния не зафиксирован, можно сделать вывод, что растворимость углерода в SiCN находится в пределах погрешности, т.е. не превышает 2 ат.%. Рефлексы при 2θ 12,48 и 75,55° не удалось отнести ни к одной из кристаллических фаз, принадлежащих к системе Si—C—N, присутствие которых можно ожидать в слоях. Отметим, что эти эффекты наблюдали ранее и на других дифрактограммах слоев SiCN [7, 9].

Для выявления возможных включений свободного графита в слоях карбонитрида кремния была использована КР спектроскопия, поскольку нами ранее было определено, что фаза карбонитрида кремния на КР спектрах не проявляется [5]. КР спектры образцов приведены на рис. 3. На них присутствует полоса шириной 1100—1700 cm^{-1} , которая была разложена на характерные для нанокристаллического графита D и G моды [10]. Очевидно, что термин "нанокристалл графита" следует рассматривать с некоторой долей условности. Его применение оправдано тем, что при осаждении пленок при низких температурах аналогичные пики на дифракционном спектре сильно размыты, что свидетельствует о тенденции к аморфизации графитоподобных включений в пленках SiCN. Размер нанокристаллов графита был оценен по отношению интегральных интенсивностей $I(D)/I(G)$ с использованием эмпирического закона Туинстра—Кони-

га [11]. Оценка показала, что характерный размер нанокристаллов составлял $\sim 2,0$ нм для образца I и $\sim 1,6$ нм для образца II.

Обсуждение результатов. Хотя полученная в работе информация недостаточна для однозначной интерпретации структуры и фазового состава пленок, она позволяет сделать некоторые оценки. В пленке обнаружены фазы Si_3N_4 , SiC_xN_y и C, кроме того, в ИК спектрах выявлено присутствие связей Si—C и Si—N. Это означает, что состав карбонитрида кремния в полученных пленках можно описать формулой $\text{SiC}_x\text{N}_y = a\text{SiC} \cdot b\text{Si}_3\text{N}_4 = \text{Si}_{a+3b}\text{C}_a\text{N}_{4b}$. Обозначим количество молей фазы нитрида кремния в пленке через d , тогда общее количество нитрида кремния в фазах $a\text{SiC} \cdot b\text{Si}_3\text{N}_4$ и Si_3N_4 равно $b + d$. Пусть пленка образована из следующего количества молей компонентов: $X(\text{Si}) + Y(\text{C}) + Z(\text{N}) + W(\text{O})$, тогда

$$b + d = Z/4. \quad (1)$$

Количество углерода в SiC равно a молей, а количество несвязанного углерода равно

$$g = Y - a. \quad (2)$$

Предположим, что весь кислород связан с кремнием, количество такого кремния равно $W/2$ молей, а количество кремния, связанного с C и N, равно $V = X - W/2$. Уравнение материального баланса для кремния имеет вид $a + 3(b + d) = V$ или

$$a = V - (3/4)Z. \quad (3)$$

Таким образом, данные химического анализа позволяют оценить значения a , g и $b + d$, но они недостаточны для вычисления долей нитрида кремния, находящихся в свободном и связанном состоянии. Используя данные таблицы, получаем для образца А: $a = 5,15$, $g = 46,65$, $b + d = 5,85$ и для образца В $a = 15,75$, $g = 28,75$, $b + d = 13,72$ (количество молей веществ в смеси, полученной из 100 молей компонентов). Существенное различие значений a , $(b + d)$ и g свидетельствуют в пользу возможности варьирования состава SiC_xN_y в широких пределах и присутствии большого количества углерода в пленке.

Однако другие результаты исследования пленок свидетельствуют о том, что углерод присутствует в пленке в виде нанокристаллических включений примесной фазы. Это может означать, что состав карбонитрида кремния следует описывать формулой $a\text{SiC} \cdot b\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot c\text{C}$, и эта фаза может содержать большое количество углерода. С другой стороны, следует иметь в виду большие погрешности в определении элементного состава SiC_xN_y . Результаты расчетов согласуются с ИК спектрами образцов: во-первых, содержание SiC в них больше содержания Si_3N_4 и, во-вторых, доля связей Si—N в образце А существенно меньше, чем в образце В.

НАНОУРОВЕНЬ

Результаты. Для структурных исследований методами плазмохимического и термического синтеза пленок карбонитрида кремния была приготовлена серия образцов, полученных в разных условиях. Структуру поверхности образцов изучали с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 4). Визуальный анализ микрофотографий пленок, осажденных на арсениде галлия, показал, что их можно условно разделить на четыре типа, каждый из которых характеризуется своей отличительной особенностью. Из рис. 4 видно, что нанозернистая структура

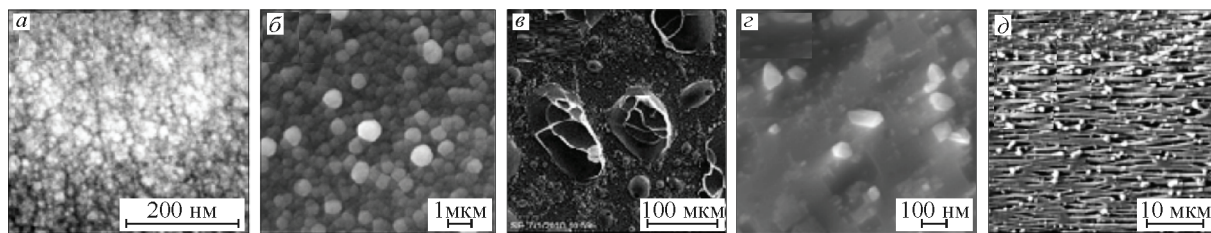


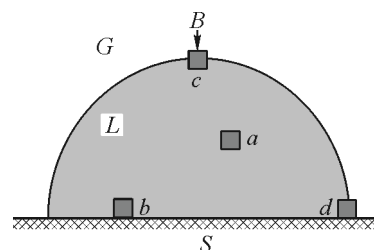
Рис. 4. РЭМ изображения поверхности пленок SiCN, полученных при 973 К. Подложка Si(100) (а), GaAs(111) (б), GaAs(100) (в—д). Метод возбуждения: в — термический из смеси (ТДЭАС+He), остальные — плазмохимический из смеси (ГМДС+He)

(размер зерна ~40 нм) поверхности пленок карбонитрида кремния, выращенных плазмохимическим осаждением на кремниевой подложке (см. рис. 4, *a*), существенно отличается от структуры пленок, полученных на подложках из арсенида галлия (см. рис. 4, *b—d*).

Пленка, изображенная на рис. 4, *b*, образована слабо ограненными кристаллами, близкими по форме к сферическим, с диаметром от 700 до 900 нм. Скорее всего, такие индивиды возникли в результате роста кристаллов внутри капли галлия. На рис. 4, *c* видны небольшие столбчатые кристаллы. На верхнем торце некоторых столбиков можно разглядеть капли застывшего галлия. Это является свидетельством реализации ПЖК механизма роста. Размер этих столбиков меняется от 56×74 до 67×148 нм. Получение кристаллов большего размера и лучшего качества можно было бы осуществить при увеличении времени эксперимента. Отметим, что в работе [3] при осаждении SiCN на кремниевых подложках в присутствии капель галлия получены хорошо образованные столбчатые и нитевидные кристаллы. Это обусловлено, скорее всего, применением микроволновой плазмы с большей частотой и энергией микроволнового излучения, чем в наших экспериментах, что привело к увеличению потока осаждаемых элементов к поверхности растущего кристалла и повышению скорости роста. Рис. 4, *e* демонстрирует эллипсоидные капли размером от 25—90 до 30—145 мкм, покрытые твердой растрескавшейся пленкой. Эти капли обладают овальной формой с размером $(25 \div 90) \times (30 \div 145)$ мкм. На рис. 4, *d* показана не описанная в литературе морфология пленок SiCN, образованная из лежащих на подложке нитевидных кристаллов. Видно, что на вершине каждого такого кристаллика находится капля галлия. Следовательно, в рассматриваемом случае реализуется новый ПЖК механизм роста, при котором капля, оставаясь на торце растущего кристалла в течение всего процесса, перемещается по поверхности подложки. Размеры застывших капель Ga варьируются от 1 до 1,3 мкм, этой же величине равно поперечное сечение нити. Длина нитей меняется от 13 до 24 мкм.

Обсуждение результатов. Четыре типа наблюдаемых наноструктур пленок SiCN, выращенных из газовой фазы на подложках GaAs в присутствии на них капель жидкого галлия, свидетельствуют о четырех механизмах кристаллизации. Процессы образования кристаллических или аморфных частиц протекают через стадии образования зародышей и последующего их роста. Работа образования критического зародыша зависит от пересыщения среды и от поверхностных энергий граней, отделяющих зародыш от сосуществующих граничащих с ним фаз. В рассматриваемом случае роль среды играет жидкий галлий, пересыщенный продуктами распада вещества-предшественника. Возможны четыре варианта расположения зародыша в капле галлия: в ее объеме, на поверхности раздела капли и подложки, на поверхности раздела капля—газ и на трехфазной границе между каплей, подложкой и газом (рис. 5). В каждом из этих случаев должен реализоваться особый механизм роста кристаллов и, соответственно, должны формироваться пленки с разной морфологией. Из зародыша, образовавшегося внутри пленки, вырастает кристалл, напоминающий по форме каплю галлия. В результате такого роста должна формироваться пленка из изометрических кристаллических индивидов, между которыми заключены прослойки из затвердевшего галлия. Зародыш, образовавшийся на границе между каплей и подложкой, должен расти вдоль подложки до образования кристаллического слоя, отделяющего подложку от капли. Дальнейший рост должен проходить в направлении, перпендикулярном подложке, и приводить к образованию столбчатых или нитевидных кристаллов. Если зародыш образовался на поверхности капли, наиболее вероятен его рост вдоль этой поверхности с образованием кристаллической пленки, отделяющей каплю от газовой среды. После ее образования

Рис. 5. Схема капли жидкости *L* на подложке *S* в газовой фазе *G* и возможные варианты расположения зародышей вещества *B* в капле



она, скорее всего, должна расти с увеличением толщины по механизму газ—кристалл. При охлаждении капли с пленкой и затвердевании жидкости капли пленка должна растрескиваться. И, наконец, если зародыш образовался на трехфазной границе, он может разрастаться вдоль поверхностей раздела капля—подложка и капля—газ. В результате может реализоваться ПЖТ механизм, при котором растущий кристалл находится в контакте с подложкой, а капля в процессе роста перемещается по ее поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Использование арсенида галлия в качестве подложек при получении слоев SiCN при химическом осаждении из газовой фазы из элементоорганических предшественников позволяет реализовать ПЖК механизм роста и формирование разнообразных наноструктур пленок.

2. Полученные слои образованы из аморфной фазы или плохо закристаллизованной фазы SiCN переменного состава, с включениями нанокристаллов графита, орторомбического галлия и α -Si₃N₄. Установлено присутствие связей Si—N и Si—C в структуре пленок.

3. Выделено четыре типа наноструктур пленок, высказано предположение о связи их морфологии с механизмом образования зародышей в капле галлия, находящейся на поверхности подложки GaAs.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мильвидский М.Г., Пелевин О.Р., Сахаров Б.А. Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений. – М.: Металлургия, 1974.
2. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М.: Наука, 1977.
3. Cheng W.J., Ma X.M. // Sci. China. Ser. E-Tech. Sci. – 2009. – **52**, N 1. – P. 28 – 31.
4. Косяков В.И., Кучумов Б.М. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. – 2006. – № 1. – С. 9 – 13.
5. Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А. // Физика и химия стекла. – 2009. – **35**. – С. 351 – 364.
6. Fainer N.I., Kosinova M.L., Romyantsev Yu.M., Kuznetsov F.A. // J. Phys. IV. – 1999. – **9**. – P. Pr8-769 – Pr8-775.
7. Fainer N.I., Maximovskii E.A., Romyantsev Yu.M., Kosinova M.L., Kuznetsov F.A. // NIMA. – 2001. – **470**. – P. 193 – 197.
8. JCPDS Int. Center for Diffraction Data, USA. – 1988. – **41**, card N 360.
9. Fainer N.I., Romyantsev Yu.M., Golubenko A.N., Kosinova M.L., Kuznetsov F.A. // J. Crys. Growth. – 2003. – **248**. – P. 175 – 179.
10. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. – 2000. – **61**, N 20. – P. 14095 – 14107.
11. Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. – 1970. – **53**. – P. 1126 – 1130.