

Электронная структура аморфных пленок Si–C–N

© Д.А. Зацепин^{1,2}, Э.З. Курмаев¹, А. Моewes³, С.О. Чолах²

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

³ Department of Physics and Engineering Physics, University of Saskatchewan,
Saskatoon, Saskatchewan, Canada

E-mail: nexcom@list.ru

(Поступила в Редакцию 1 февраля 2011 г.)

Представлены результаты исследования аморфных пленок $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ различного состава методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Измерены и проанализированы эмиссионные Si $L_{2,3}$, C K_α и N K_α спектры, которые соответственно отображают парциальные плотности состояний Si $3s3d$, C $2p$ и N $2p$. Установлено, что химическая связь Si–N весьма схожа по типу с химической связью Si–C и полностью замещает связи Si–C в тонких пленках $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ при увеличении концентрации кислорода. Подобный эффект связывается с локальной агломерацией и последующей кластеризацией атомов углерода в SiN-обогащенных областях внутреннего объема пленки. Обнаружена высокая способность пленок $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ к окислению на воздухе, что подтверждается удовлетворительной аппроксимацией рентгеновских Si $L_{2,3}$ эмиссионных спектров $a\text{-SiCN}$ с помощью суперпозиции спектров $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. При этом относительные весовые коэффициенты спектров $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$, использованные для аппроксимации спектров тонких пленок $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$, оказываются пропорциональными значениями модуля Юнга для различного состава (различных x и y).

Работа поддержана РФФИ (гранты № 11-02-00939, 09-02-00493 и 09-02-00493).

1. Введение

Кремниевые карбонитридные пленки состава $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ являются весьма привлекательными материалами для различных технических применений, поскольку обладают большим значением энергетической ширины запрещенной зоны E_g , отличной оптической прозрачностью и перспективными механическими и термическими свойствами [1], а также предоставляют возможность сравнительно легко целенаправленно изменять их физико-химические свойства благодаря варьированию химического состава. В частности, в работе [2] было показано, что упругие свойства пленок $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ существенным образом зависят от изменений паритета концентраций углерода и азота и определяются морфологией их атомного состава. Очевидно, что корреляции между локальной атомной структурой и физическими свойствами являются ключевым вопросом для определения технологической пригодности материала.

Для объяснения физических свойств карбонитридных пленок состава $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ привлекается модель смешанных конфигураций. В рамках такого подхода [3] атом кремния окружен атомами углерода и азота, формирующими связи C–Si–N₃ тетраэдрической локальной симметрии. Вместе с тем исследование и описание свойств таких пленок осложняются отсутствием в них дальнего порядка и требуют применения локальных методов структурного исследования, таких, например, как рентгеновское поглощение [2], спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (EEL) [4],

рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [5]. К настоящему моменту предложено несколько моделей локальной атомной структуры и конфигураций химической связи в кремниевых карбонитридных пленках (см., например, работы [2,6,7]), которые противоречат друг другу. Вполне вероятно, что причиной этого явилось использование различных технологических методик осаждения таких пленок. В связи с этим необходимы дополнительные исследования.

В нашей работе представлены результаты исследования гомогенных аморфных пленок Si–C–N (объекты исследования изготавливались посредством микроволнового плазменно-химического осаждения [8]) методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УРЭС). Данный метод весьма эффективен для исследования локальной структуры многокомпонентных систем. Как было показано ранее в работах [9–11] на примере SiN_x:H, SiO_x:H и SiO_xN_y, УРЭС оказалась информативной и крайне чувствительной к локальному атомному окружению центрального излучающего атома.

2. Методика приготовления образцов и описание эксперимента

Тонкие пленки $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ изготавливались методом микроволнового плазменно-химического осаждения из газовой фазы. В качестве газовой фазы применялась смесь газов H₂, CH₄, N₂ и SiH₄, взятых в соответствующих пропорциях. Осаждение из газовой фазы производилось

Состав (в ат.%) и упругие свойства карбонитридных пленок $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$

Образец	C	N	Si	O	Модуль Юнга, GPa	Толщина, mm	Плотность, g/cm ³
IC 102	0	49	44	7	260 ± 15	0.79 ± 0.05	3.4 ± 0.2
IC 104	23	32	40	5	230 ± 20	0.61 ± 0.06	3.2 ± 0.2
IC 48	36	24	29	11	220 ± 30	0.30 ± 0.03	3.2 ± 0.4
IC 101	49	21	20	10	130 ± 20	0.25 ± 0.03	2.6 ± 0.5

на кремниевую подложку Si(100). Толщина осажденных таким образом пленок $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ контролировалась методом эллисометрии. Химический состав анализировали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра Perkin Elmer Phi 1600 ESCA. Модуль Юнга и плотность исследуемых образцов определялись посредством акустического ультразвукового анализа. Более детально методика и технология изготовления образцов описаны в работе [12], а результаты представлены в таблице. Заметим, что значения модуля Юнга и плотности пленок $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ увеличиваются соответственно в интервалах от 130 ± 20 до 260 ± 15 GPa и от 2.6 ± 0.5 до 3.4 ± 0.2 g/cm³ с ростом концентрации азота (от 21 до 49%) и уменьшением концентрации углерода (от 49 до 0%).

В качестве основного экспериментального метода для исследования пленок $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ использовалась УРЭС.

Спектры УРЭС Si $L_{2,3}$ (излучательный электронный переход $3s3d \rightarrow 2p$) и C K_α и N K_α (излучательный электронный переход $2p \rightarrow 1s$) были измерены на спектрометре рентгеновской флуоресцентной станции BEAMLIN 8.0.1 в Берклиевской национальной лаборатории, США (Lawrence Berkeley National Laboratory, Advanced Light Source BEAMLIN 8.0.1). Для калибровки спектров применялся рентгеновский спектрометр на основе дифракционной решетки с электронным возбуждением рентгеновской эмиссии.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны результаты измерений рентгеновских эмиссионных Si $L_{2,3}$ -спектров образцов тонких пленок с различным содержанием углерода и азота, а также спектры эталонов. Образцы обозначались как IC 102, IC 104, IC 48 и IC 101 (их спектры приведены на рис. 1, b). На рис. 1, a приведены спектры эталонных образцов SiC, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Из рисунка видно, что в диапазоне энергий от 85 до 101 eV в спектрах Si $L_{2,3}$ пленок $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ четко проявляются три максимума — A, B и C. Максимумы A и C обычно присутствуют только в спектрах бинарных силицидов (например, SiC и Si_3N_4), в то время как максимум B проявляется только в соответствующем спектре сложного окисла $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Сначала Si $L_{2,3}$ -эмиссионные спектры пленок $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ аппроксимировались суперпозицией спектров эталонных соединений SiC и Si_3N_4 , но результат оказался неудовлетворительным, так как не удалось адекватно воспроизвести форму экспериментального спектра суммой спектров эталонов, взятых в соответствующих весовых соотношениях. Как видно из рис. 1, в рентгеновских Si $L_{2,3}$ эмиссионных спектрах $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ отсутствует низкоэнергетический спутник при ~ 85 eV, отображающий гибридные состояния Si $3s$ -C $2s$ [13], который может быть использован в качестве спектрального критерия, свидетельствующего о вкладе в электронную структуру связи типа Si-C. Подобное утверждение не просто означает, что структуру системы $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ нельзя представить в виде комбинаций фаз SiC и Si_3N_4 , но и указывает на тот факт, что химические связи типа Si-C в ней полностью отсутствуют. Полученный результат свидетельствует о существенном родстве природы химической связи Si-N и Si-C и хорошо согласуется с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии по основным Si $2p$ -уровням [5,14,15] и Оже-спектрам Si KLL [5] пленок $a\text{-SiCN}$. С другой стороны, данный вывод подтверждается *ab initio* расчетами полной и парциальной плотности электронных состояний [14], согласно которым кластер Si-N-C должен обладать

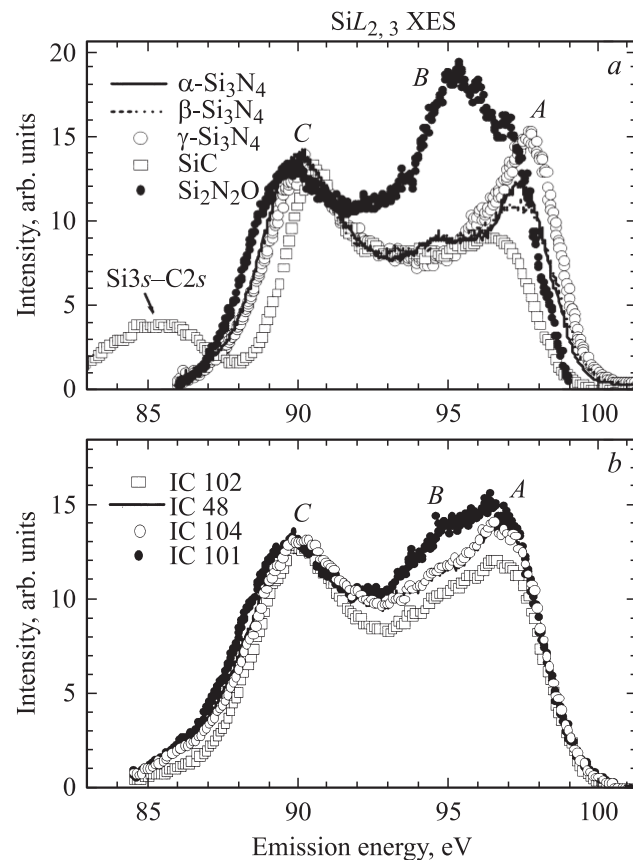


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры эталонов (a) и пленок $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ (b).

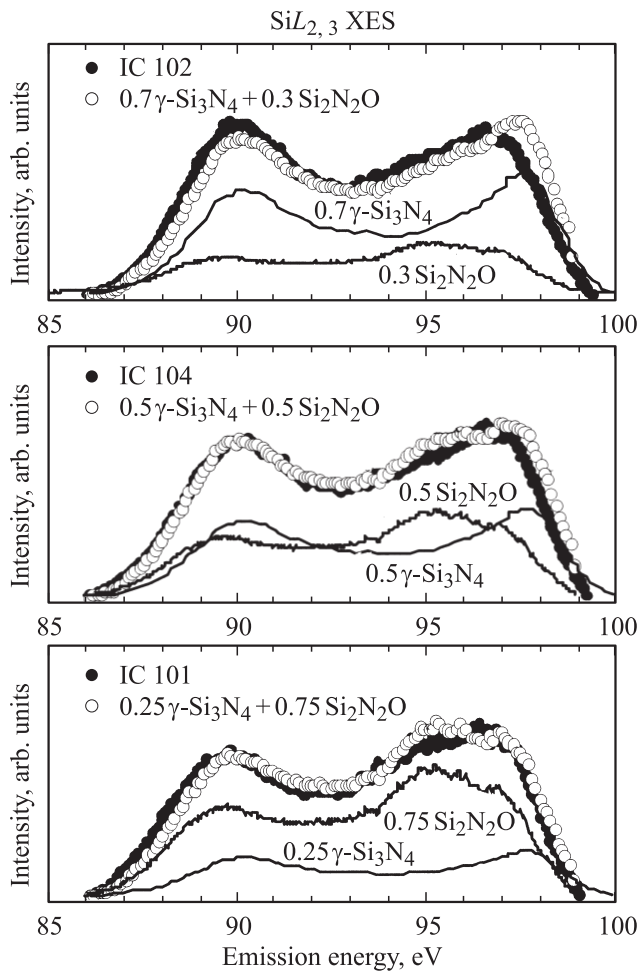


Рис. 2. Аппроксимация рентгеновских Si $L_{2,3}$ -эмиссионных спектров a -SiC $_x$ N $_y$ спектрами эталонов γ -Si $_3$ N $_4$ и Si $_2$ N $_2$ O, взятыми в соответствующих весовых отношениях.

более высокой стабильностью по сравнению с кластером Si–C–N (расчет производился методом молекулярной динамики для аморфной структуры Si $_{40}$ C $_{40}$ N $_{40}$ [16]). В случае термического отжига аморфной структуры Si $_{40}$ C $_{40}$ N $_{40}$, образованной связями S–N, Si–C, C–N и C–C, происходит разрыв связей C–N и формирование дополнительных связей C–C, т.е. локальная агломерация атомов углерода, и области SiN, обедненные углеродом, становятся хорошо различимыми [16]. Таким образом, расчет локальных конфигураций химической связи также приводит к выводу о доминирующей роли в пленках a -SiC $_x$ N $_y$ химической связи Si–N, а не Si–C.

Согласно данным, представленным в таблице, пленки a -SiC $_x$ N $_y$ частично окислены; следовательно, необходимо принимать во внимание вклад химической связи Si–O при анализе конфигурации электронной структуры данного класса соединений. Напомним, что в рентгеновских эмиссионных спектрах пленок a -SiC $_x$ N $_y$ присутствует трехпиковая структура A–B–C — точно такая же, как в спектрах эталонных образцов. Данная структура отображает гибридные состояния

Si $3s$ –N $2p$ (полоса A) и Si $3s$ –N $2p$, Si $3s$ –O $2p$ (полоса B) (см. расчет электронной структуры Si $_2$ N $_2$ O и Si $_3$ N $_4$ [17,18]). На первый взгляд значение отношений интенсивностей полос A и B в спектрах пленок a -SiC $_x$ N $_y$ является промежуточным по величине и занимает положение между таковым для Si $_2$ N $_2$ O и Si $_3$ N $_4$. Вместе с тем более глубокий анализ ситуации показывает, что наиболее точно Si $L_{2,3}$ спектры a -SiC $_x$ N $_y$ аппроксимируются суперпозицией соответствующих спектров γ -Si $_3$ N $_4$ и Si $_2$ N $_2$ O (рис. 2). Следовательно, вклад в формирование электронной структуры карбонитридных пленок a -SiC $_x$ N $_y$ от связей Si–C полностью исключается, и аморфная структура типа Si–N–O образована произвольно распределенными связями Si–O и Si–N. Заметим, что термин „произвольно распределенные“ вовсе не подразумевает одно и то же количество связей Si–N и Si–O, поскольку парциальные концентрации азота и кислорода изначально не одинаковы. Нами установлено, что в пленках a -SiC $_x$ N $_y$ содержание структуры, подобной γ -Si $_3$ N $_4$, увеличивается с ростом концентрации азота в образцах IC 101 — IC 104 (IC 48) — IC 102 (см. таблицу) и коррелирует с изменениями модуля Юнга (рис. 3). Поэтому мы вполне обоснованно можем заключить, что вокруг центрального атома Si формируется сложная аморфная структура, образованная связями Si–N и Si–O, причем количество sp^3 -гибридизованных связей Si–N коррелирует с механическими и прочностными свойствами исследованных образцов. Тип гибридизации химической связи Si–N в наших объектах следует из

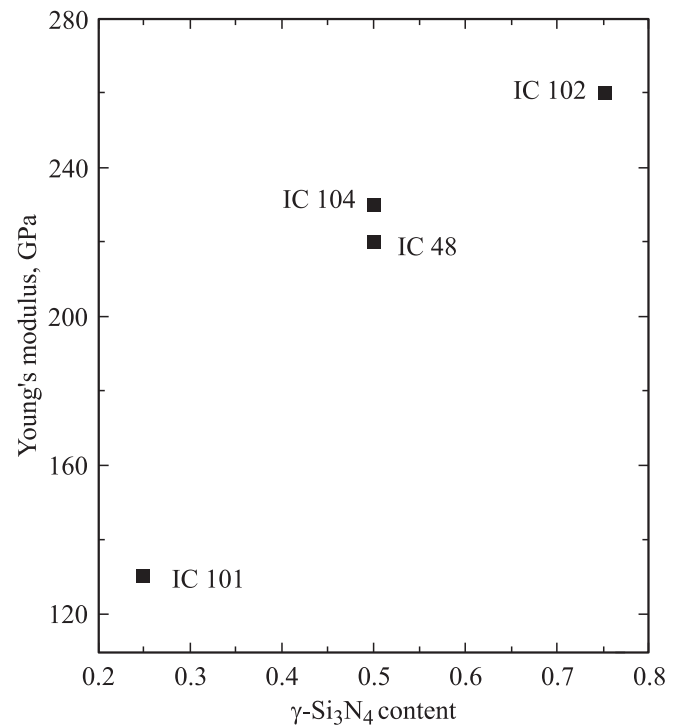


Рис. 3. Модуль Юнга в зависимости от вклада химической связи Si–N (sp^3 -гибридизация) для a -SiC $_x$ N $_y$ (по данным рентгеновских Si $L_{2,3}$ -эмиссионных спектров).

того факта, что он характерен именно для структурных единиц γ - Si_3N_4 .

По форме и тонкой структуре спектры УРЭС N K_α γ - Si_3N_4 и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ оказались весьма похожи как друг на друга (рис. 4, а), так и на спектры пленок a - SiC_xN_y (рис. 4, б). С другой стороны, очевидно сильное отличие упомянутых спектров от спектров УРЭС N K_α для C_3N_4 (этот спектр воспроизведен из работы [15]), что в свою очередь исключает возможность формирования карбонитридной связи, типичной для C_3N_4 .

На рис. 5 показаны рентгеновские C K_α -эмиссионные спектры пленок a - SiC_xN_y , которые существенно отличаются от аналогичных спектров эталонных образцов SiC, C_3N_4 (sp^3 -гибридизация [19]) и углеродного волокна (sp^2 -гибридизация). При увеличении концентрации углерода в карбонитридных аморфных пленках a - SiC_xN_y (см. таблицу) низкоинтенсивная полоса A' спектра образца IC 102 начинает возрастать, и спектры пленок с более высокой концентрацией углерода становятся аналогичными по своей форме эталонному образцу (углеродный полимер), в котором преобладает sp^2 -гибридизация химической связи. Таким образом, следует заключить, что при повышенных концентрациях углерода в образцах IC 104, IC 48 и IC 101 происходит полимеризация углерода. Это хорошо объясняет уменьшение ми-

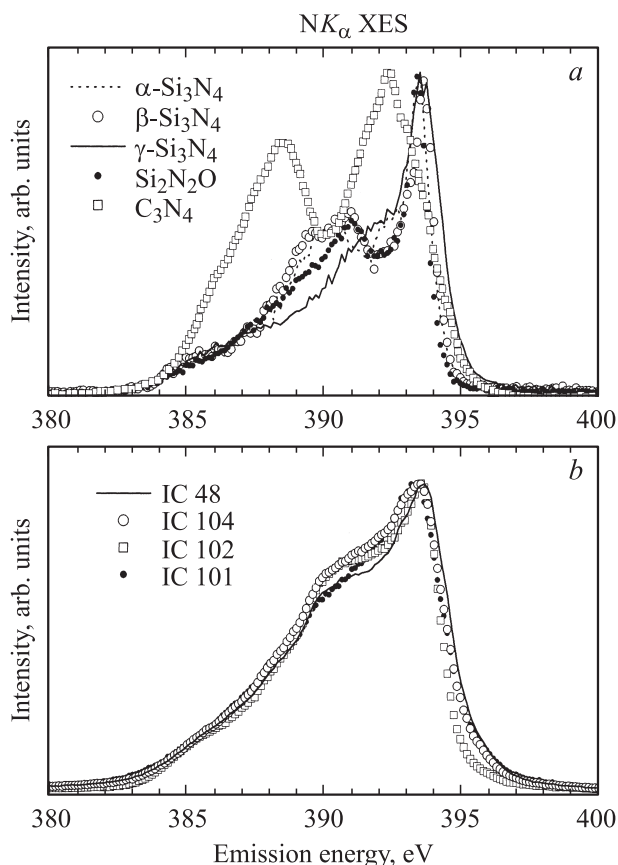


Рис. 4. Рентгеновские N K_α -эмиссионные спектры эталонов (а) и пленок a - SiC_xN_y (б).

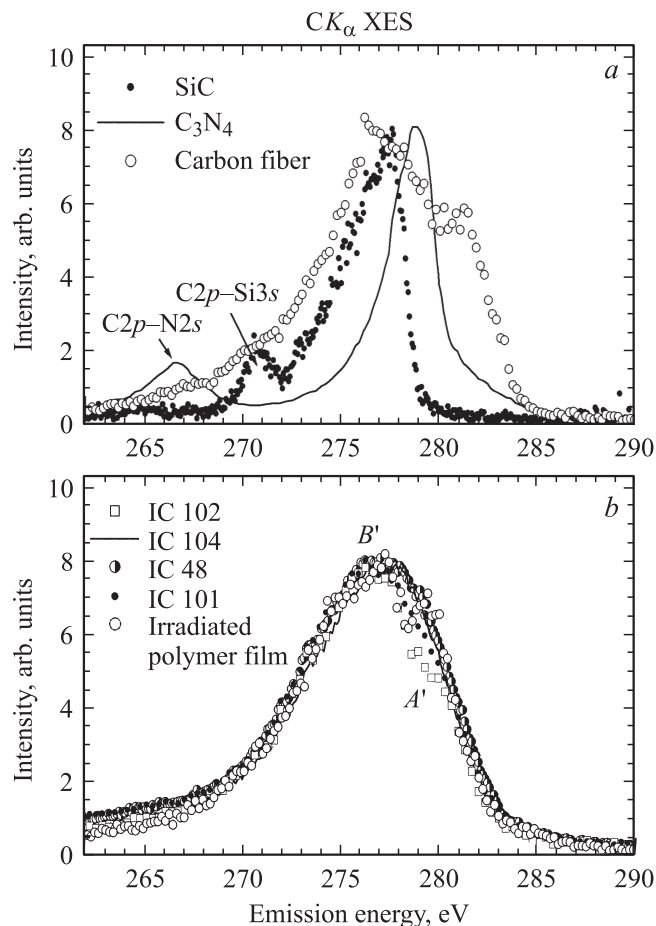


Рис. 5. Рентгеновские C K_α эмиссионные спектры эталонов (а) и пленок a - SiC_xN_y (б).

кротвердости образцов карбонитридных пленок IC 104, IC 48 и IC 101 по сравнению с образцом IC 102.

4. Заключение

Из изложенного выше следует, что кремниевая подсетка в аморфных карбонитридных пленках a - SiC_xN_y формируется двумя типами химической связи: Si–N и Si–O, в то время как агломерация связей типа C–C в структуре пленок происходит на основе полимеризации. Показано, что первая координационная сфера для кремния всегда вмещает атомы кислорода и азота, но не атомы углерода. При этом химические связи типа Si–C не были обнаружены для всех исследовавшихся составов карбонитридных пленок. Установлено, что sp^3 -гибридизованный углерод не оказывает существенного влияния на микротвердость пленок a - SiC_xN_y при различных значениях x и y . Следовательно, модуль Юнга в пленках a - SiC_xN_y главным образом определяется содержанием в них азота, а не углерода. Обнаружена корреляция типа гибридизации химической связи Si–N и вклада связи Si–O в формирование электронной структуры a - SiC_xN_y с микротвердостью пленок a - SiC_xN_y .

Список литературы

- [1] R. Riedel, H.-J. Kleebe, H. Schönfelder, F. Aidinger. *Nature* **374**, 526 (1995).
- [2] H.M. Tsai, J.C. Jan, J.W. Chiou, W.F. Pong, M.-H. Tsai, Y.K. Chang, Y.Y. Chen, Y.W. Yang, L.J. Lai, J.J. Wu, C.T. Wu, K.H. Chen, L.C. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2393 (2001).
- [3] Y.K. Chang, H.H. Hsieh, W.F. Pong, M.-H. Tsai, T.E. Dann, F.Z. Chien, P.K. Tseng, L.C. Chen, S.L. Wei, K.H. Chen, J.-J. Wu, Y.F. Chen. *J. Appl. Phys.* **86**, 5609 (1999).
- [4] A. Bendeddouche, R. Berjoan, E. Beche, T. Merle-Mejean, S. Schamm, V. Seriin, G. Taillades, A. Pradel, R. Hillel. *J. Appl. Phys.* **81**, 6147 (1997).
- [5] G. Lehmann, P. Hess, J.-J. Wu, C.T. Wu, T.S. Wong, K.H. Chen, L.C. Chen, H.-Y. Lee, M. Amkreutz, Th. Fraunheim. *Phys. Rev. B* **64**, 165305 (2001).
- [6] A. Cheorghiu, C. Senemaud, H. Roulet, G. Dufour, T. Moreno, S. Bodeur, C. Reunaud, M. Cauchetier, M. Luce. *J. Appl. Phys.* **71**, 4118 (1992).
- [7] F. Tenegal, A.M. Flank, N. Herlin. *Phys. Rev. B* **54**, 12029 (1996).
- [8] L.C. Chen, C.Y. Yang, D.M. Bhusari, K.H. Chen, M.C. Lin, J.C. Lin, T.J. Chuang. *Diamond Relat. Mater.* **5**, 514 (1996).
- [9] G. Wiech, A. Simunek. *Phys. Rev. B* **49**, 5398 (1994).
- [10] G. Wiech, H.-O. Feldhütter, A. Simunek. *Phys. Rev. B* **47**, 6981 (1993).
- [11] C. McGuinness, D. Fu, J.E. Downes, K.E. Smith, G. Hughes, R. Roche. *J. Appl. Phys.* **94**, 3919 (2003).
- [12] Y.K. Chang, H.H. Hsieh, W.F. Pong, M.-H. Tsai, K.H. Lee, T.E. Dann, F.Z. Chien, P.K. Tseng, K.L. Tsang, W.K. Su. *Phys. Rev. B* **58**, 9018 (1998).
- [13] J. Lüning, S. Eisebitt, J.-E. Rubensson, C. Ellmers, W. Eberhardt. *Phys. Rev. B* **59**, 10573 (1999).
- [14] C.W. Chena, C.C. Huanga, Y.Y. Lina, L.C. Chen, K.H. Chen. *Diamond Relat. Mater.* **14**, 1126 (2005).
- [15] A.-S. Loir, D. Pech, P. Steyer, Y. Gachon, C. Héau, J.C. Sánchez-López. *Plasma Process. Polymers* **4**, 173 (2007).
- [16] P. Kroll. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 163 (2005).
- [17] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **51**, 17379 (1995).
- [18] S.-D. Mo, L. Ouang, W.Y. Ching, I. Tanaka, Y. Koyama, R. Riedel. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5046 (1999).
- [19] Y. Muramatsu, Y. Tani, Y. Aoi, T. Kaneyoshi, M. Moyoyama, J.J. Delaunay, T. Hayashi, M.M. Grush, T.A. Callcott, D.L. Ederer, C. Heske. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5143 (1999).