

УДК 547.245:541.64

## Тонкие пленки карбонитридов кремния и бора: синтез, исследование состава и структуры

Н. И. Файнер, М. Л. Косинова, Ю. М. Румянцев

*НАДЕЖДА ИЛЬИНИЧНА ФАЙНЕР — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института неорганической химии СО РАН (ИНХ СО РАН). Область научных интересов: химия твердого тела, химия поверхности, синтез тонких пленок новых полупроводниковых, диэлектрических и функциональных материалов.*

*МАРИНА ЛЕОНИДОВНА КОСИНОВА — кандидат химических наук, научный сотрудник ИНХ СО РАН. Область научных интересов: синтез тонких пленок новых полупроводниковых, диэлектрических и функциональных материалов.*

*ЮРИЙ МИХАЙЛОВИЧ РУМЯНЦЕВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник ИНХ СО РАН. Область научных интересов: химия твердого тела, синтез тонких пленок новых полупроводниковых, диэлектрических и функциональных материалов.*

630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН, тел. (3832)39-11-44, факс (3832)34-44-89, E-mail nadezhda@che.nsk.su, marina@che.nsk.su

Важное место среди новых функциональных материалов, обладающих повышенной твердостью и химической инертностью, занимают соединения, принадлежащие к системам Si-C-N и B-C-N. В зависимости от способа и условий синтеза полученные материалы могут иметь различные состав и структуру — от нитридов и карбидов ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC, BN и  $\text{B}_4\text{C}$ ), их смесей до тройных соединений  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  и  $\text{BC}_x\text{N}_y$ . Тройные соединения в системах Si-C-N и B-C-N получили название «карбонитрид кремния» и «карбонитрид бора».

Бинарные соединения этих систем, в частности  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC, BN,  $\text{C}_3\text{N}_4$ , достаточно хорошо изучены и прочно входят в практику различных областей техники. Исключительный интерес для материаловедения представляют тройные соединения. Варьируя их фазовый и химический состав, можно в широком диапазоне изменять их физические и химические свойства, что открывает широкие возможности для создания материалов с заданными характеристиками. Предполагается, что уникальные физико-химические свойства тройных соединений обусловлены наличием химических связей между всеми тремя атомами [1—4]. Особенно перспективными представляются тонкие пленки карбонитридов кремния и бора, которые обладают такими ценными свойствами, как механическая прочность, химическая стойкость, высокая твердость, большая теплопроводность, малое термическое расширение.

Синтезу тонких пленок карбонитридов кремния и бора, изучению их химического состава и структуры в последние годы посвящено много работ. Однако и сейчас еще нет достоверных данных о характере химических связей в этих соединениях, фазовом составе тонких пленок, параметрах кристаллической решетки. Даже вопрос об образовании самих соединений  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  и  $\text{BC}_x\text{N}_y$  в тонкопленочном состоянии остается открытым. Анализ литературных данных показывает, что у исследователей, занимающихся синтезом карбонитридов

кремния и бора, нет устоявшегося мнения относительно того, что следует понимать под термином «карбонитрид». Обычно карбонитрид рассматривают как материал, имеющий в своем составе Si (или B), C, N, при этом он может представлять собой как смесь индивидуальных соединений  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и SiC или BN и  $\text{B}_4\text{C}$ , так и соединение переменного состава  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  или  $\text{BC}_x\text{N}_y$ .

В настоящее время существуют различные подходы к получению тонких слоев карбонитридов кремния и бора: метод химического осаждения из газовой фазы при высокой температуре [4—14] и методы осаждения из газовой фазы с использованием нетермической ее активации (плазмохимическое, фотостимулированное (лазерное) осаждение, воздействие электронным пучком на газовую фазу и другие) [3, 15—33].

Для получения слоев карбонитридов кремния и бора химическим осаждением из газовой фазы обычно применяют сложные газовые смеси, например, для синтеза карбонитрида кремния —  $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$  (или Ar),  $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{CH}_4$  (или  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) +  $\text{H}_2$  (или Ar) [4—8]; для синтеза карбонитрида бора —  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{BCl}_3 + \text{He}$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Ar}$ ,  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ :  $\text{BH}_3 + \text{H}_2 + \text{Ar}$  [9—13, 24]. Существенным недостатком метода химического осаждения является использование токсичных и пирофорных веществ, опасность которых возрастает в условиях высоких рабочих температур (1173—2273 K). Поэтому продолжается поиск новых процессов и новых более безопасных исходных веществ. Перспективными реагентами для низкотемпературных процессов представляются летучие элементоорганические соединения типа силанов  $\text{R}_n\text{Si}-\text{NH}-\text{SiR}_n$  [1, 34—37] и алкиламиноборанов  $\text{R}_3\text{N}:\text{BH}$  [25—26, 38—39] соответственно для получения соединений в системах Si-C-N и B-C-N. В исходных молекулах данных реагентов содержатся все элементы, необходимые для синтеза карбонитридов, а сами соединения достаточно безопасны и устойчивы к действию воздуха. Для снижения

температуры синтеза могут быть использованы различные способы нетермической активации газовой фазы, в частности воздействие низкотемпературной плазмы.

Дополнительным фактором в плазмохимических процессах осаждения из газовой фазы является введение газов-активаторов (He, Ar, N<sub>2</sub>), которые возбуждаются в плазме, образуя долгоживущие метастабильные частицы, способствующие передаче энергии молекулам исходных соединений и тем самым обеспечивающие их низкотемпературное разложение [19]. Концентрация активирующих газов, температура зоны осаждения, парциальное давление летучих веществ и другие параметры являются исходными для оптимизации процесса синтеза тонких слоев.

В ранее выполненных работах [40—42] по исследованию подобных объектов (порошков, слоев, осадков) использовались методы ИК- и КР-спектроскопии, РФЭС. Не проводились систематические исследования полученных образцов методами эллипсометрии, электрофизических измерений и особенно рентгеноструктурного анализа. Имеющаяся информация о структуре в основном базировалась на результатах косвенных методов: спектроскопических и измерений структурно-чувствительных свойств.

Целью настоящей работы является исследование низкотемпературных процессов синтеза тонких пленок карбонитридов кремния и бора с использованием нетрадиционных исходных соединений и изучение химического строения (связей), фазового состава и структуры тонких слоев с привлечением широкого арсенала физических методов.

### Методические аспекты работы

В основу исследуемого синтеза положена реакция разложения газообразных элементоорганических соединений, активируемая плазмой ВЧ-разряда, с последующим осаждением продуктов на нагретой подложке [18—20]. Зоны активации и осаждения разделены по длине реактора, так что воздействие плазмы на поверхность подложки невелико. Процессы проводятся при пониженном давлении ( $10^{-1}$ — $10^{-2}$  мм рт. ст.), остаточное давление воздуха в системе  $2 \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст.

В качестве исходных веществ использовали гексаметилдисилазан  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{NH}$  для синтеза карбонитрида кремния и триметиламиноборан  $(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{BH}_3$  для синтеза карбонитрида бора с введением в исходную реакционную систему газа-активатора. С целью оптимизации процесса синтеза пленок температуру их роста изменяли в широком интервале: 473—1173 К для SiCN и 473—973 К для BCN. В качестве подложек использовали монокристаллические пластины Si(100) и GaAs(100), а также пластины из оптического кварца, полированные с двух сторон. Подложки подвергали стандартной химической обработке.

Исследование состава и структуры полученных пленок карбонитридов кремния и бора проводилось с помощью набора методов, обычно используемых в настоящее время для характеристики тонкопленочных объектов: это эллипсометрия, ИК- и КР-спектроскопия, РФЭС, электронная микроскопия высокого разрешения. Особое место в нашей работе среди других методов изучения структуры и фазового состава карбонитридов кремния и бора занимал прямой метод рентгеноструктурного анализа [18—23]. Поскольку толщина синтезированных слоев мала (100—500 нм), а масса пленки

составляет  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  г, то обычные методы рентгеноструктурного анализа не позволяют получать надежных результатов. Поэтому для исследования тонких пленок легких элементов мы применяли рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием синхротронного излучения. Разработанная нами методика создана на базе ускорителя на встречных пучках (ВЭПП-3) Международного Сибирского центра синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН, Новосибирск, Россия).

### Система Si-C-N

Толщина синтезированных пленок SiCN составляла 200—1000 нм, показатель преломления изменялся от 1,8 до 3,2 в зависимости от условий синтеза. Пленки прозрачны в видимой области спектра (коэффициент пропускания ~80% при  $\lambda = 600$ —700 нм). Микротвердость образца, выращенного при 773 К, равна  $2500 \text{ кг/мм}^2$ . Удельное сопротивление пленок изменяется от  $3 \cdot 10^{10}$  до  $1 \cdot 10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

ИК-спектры пленок карбонитрида кремния, синтезированных при низких температурах (523—773 К) (рис. 1а), содержат широкую абсорбционную полосу в области  $600$ — $1150 \text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к колебаниям связей Si—C ( $800$ — $850 \text{ см}^{-1}$ ) и Si—N ( $900$ — $960 \text{ см}^{-1}$ ), и узкий пик при  $1250 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий связи C—N [41, 42]. ИК-спектры карбонитрида кремния, синтезированного при более высоких температурах (773—1173 К), близки к спектру монокристаллического  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, но широкая полоса поглощения  $700$ — $1100 \text{ см}^{-1}$  может включать также пик, соответствующий колебаниям связи Si—C (рис. 1б). Кроме того, во

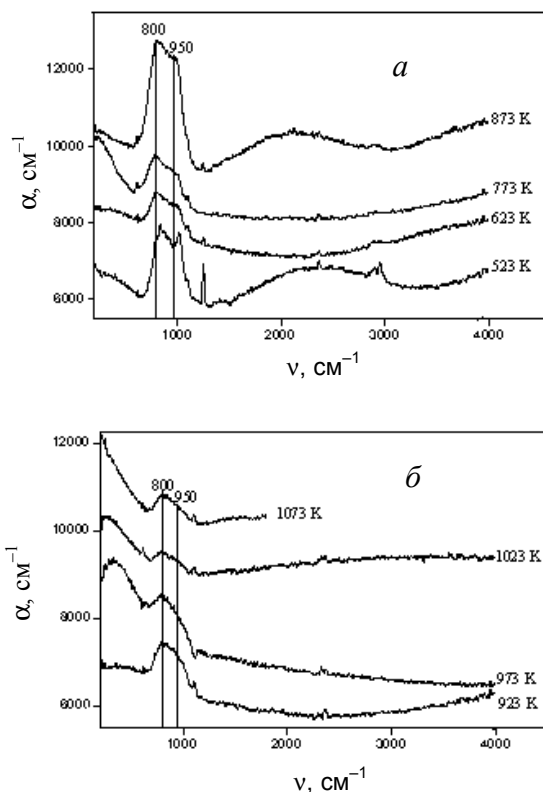


Рис. 1. ИК-спектры пленок карбонитрида кремния, синтезированных при 523—1073 К.

$\alpha_s$  — коэффициент пропускания

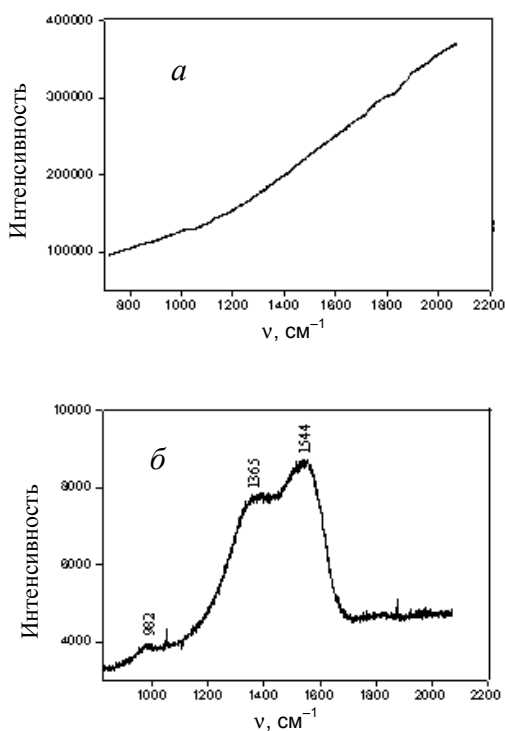


Рис. 2. КР-спектры пленок SiCN, выращенных при температуре 573 К (а) и 1023 К (б)

всех ИК-спектрах присутствует узкий пик  $620\text{ см}^{-1}$ , который относится к неупорядоченной графитоподобной структуре. Эти результаты указывают на образование связей между всеми элементами слоя, что может быть реализовано в соединении типа Si-C-N.

КР-спектр пленок, синтезированных при низких температурах, (рис. 2а) непрерывный, без характеристических пиков, что, по-видимому, является результатом присутствия оборванных связей и нарушения симметрии решетки, свойственных аморфному состоянию. В КР-спектрах высокотемпературных пленок появляется широкая полоса в области  $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ , (рис. 2б), что характерно для спектров аморфного углерода, карбонитрида бора, нитрида углерода, т.е. материалов, содержащих углерод. Эта широкая полоса имеет два максимума вблизи  $1360$  и  $1540\text{ см}^{-1}$  (D и G полосы разупорядоченного  $sp^2$ -углерода).

Результаты определения химического состава пленок, осажденных в системе Si-C-N, (метод РФЭС) пока-

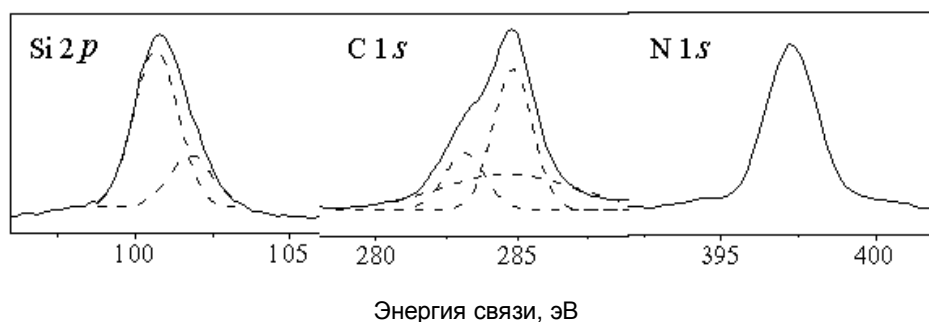


Рис. 3. N 1s, C 1s и Si 2p РФЭС-спектры пленки SiCN, выращенной при 773 К

зывают загрязнение пленок кислородом на уровне менее 10% (табл. 1). Концентрации основных элементов слабо изменяются с повышением температуры синтеза, но при этом монотонно увеличивается оже-параметр, который очень чувствителен к химической связи кремния с соседними атомами, кроме того, он не зависит от электростатического заряда образца при РФЭС измерениях тонких пленок. Рост оже-параметра от 1714,2 до 1715,4 эВ указывает на появление дополнительного количества слабо связанного кремния в матрице SiCN [44].

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 (эВ) Si 2p, C 1s и N 1s РФЭС-пиков пленок SiCN

T, K	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

Проведен анализ N 1s, C 1s и Si 2p РФЭС-спектров пленок карбонитрида кремния (рис. 3, табл. 2). В качестве реперных соединений использовали высокотемпературный нитрид кремния и термический оксид кремния. Очистка поверхности пленок ионами  $\text{Ar}^+$  в данном случае не проводилась, чтобы предохранить их от преимущественного распыления азота. Для расшифровки спектров мы использовали данные работ [34, 43]. Согласно этим работам, 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. Кроме того, в [34] приведен интервал энергий связей: 101,3—102,9 эВ для Si-C в карбиде кремния, 101,8—103,1 эВ для Si-N связи в нитриде кремния,

101,6—103,3 эВ для связей в порошковом тройном соединении системы Si-C-N. Анализируя эти данные, можно заключить, что в пленках карбонитрида кремния происходит образование связей атомов кремния с атомами азота и углерода. Сравнение энергии связи линии C 1s графита 284,5 эВ и карбида кремния 283,8 эВ с приведенными в табл. 2 значениями, позволяет полагать, что в данном случае углерод образует связи C—Si и/или C—C.

Линия  $N\ 1s$  с энергией связи 397,0 эВ, близкой к энергии связей  $N-Si$  в  $Si_3N_4$ . Имеет некоторые особенности в спектре в области больших энергий (рис.3). Анализ РФЭС-спектров указывает на сложную структуру связи между замещающимися атомами кремния, углерода и азота [44].

Микроструктура пленок  $SiCN$ , выращенных на пластине  $GaAs(100)$ , исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HREM). Синтезированные при низких температурах (ниже 600 К) пленки дают на электронограмме локальной области диффузное размытие, а изображение HREM — типичное для аморфного материала. Электронограмма локальной области пленки, полученной при высокой температуре, состоит из гало-участка и слабых дифракционных колец, указывающих на присутствие в пленке аморфной и кристаллической составляющих (рис. 4). Изображение HREM выявляет наличие нанокристаллов размером менее 3 нм, распределенных в аморфной матрице.

Исследование фазового состава пленок методом РФА с использованием синхротронного излучения показало, что пленки  $SiCN$ , синтезированные в температурном интервале 473—1173 К, состоят из микрокристаллов, имеющих фазовый состав, близкий к объемной фазе  $\alpha-Si_3N_4$  (рис. 5) [45]. Помимо рефлексов фазы  $\alpha-Si_3N_4$ , дифрактограммы содержат неизвестные рефлексы в области малых дифракционных углов (на рис. 5 отмечены знаком «?»), которые не соответствуют положениям рефлексов известных фаз карбида кремния, нитрида кремния и графита. Некоторые отличия дифрактограмм пленок от дифрактограммы монокристаллического  $\alpha-Si_3N_4$  позволяют говорить о псевдо- $\alpha-Si_3N_4$ . Можно полагать, что такую структуру имеют нанокристаллы  $SiCN$ , входящие в состав пленки и дающие при съемке дифрактограмму, представленную на рис. 5. Оценка среднего размера нанокристаллов по уширению дифракционного пика с использованием известной формулы Дебая—Шерера дала значения от 2 до 9 нм в зависи-

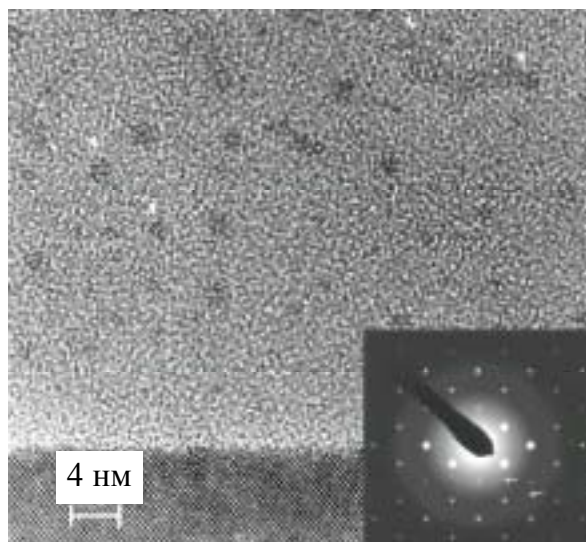


Рис. 4. Микроструктура пленки  $SiCN$ , выращенной при температуре 773 К.

Изображение HREM поперечного разреза и микроэлектронограмма локальной области

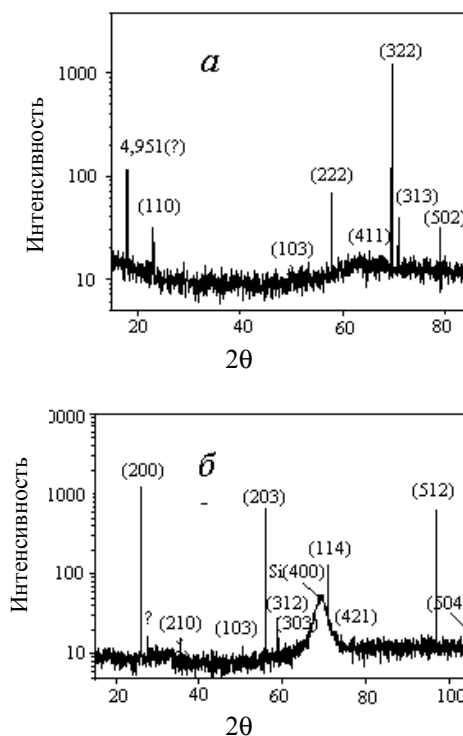


Рис. 5. Дифракционные спектры пленок  $SiCN$ , выращенных при 523 К (а) и 1073 К (б) ( $\lambda = 1,5405$  Э)

мости от температуры роста, что хорошо совпадает с данными просвечивающей электронной микроскопии. Предположительно, нанокристаллы  $SiCN$  содержат атомы углерода, которые оказывают незначительное влияние на параметры решетки ввиду близости атомных радиусов углерода и кремния. Атомы углерода могут замещать атомы кремния в узлах решетки без изменения валентности (атомы  $Si$  и  $C$  принадлежат к одной, IV группе), т.е. карбонитрид кремния представляет собой структуру, как бы состоящую из комбинации двух гексагональных фаз:  $\alpha-Si_3N_4$  и  $\alpha-C_3N_4$ .

### Система В-С-N

К началу нашей работы литературные данные об использовании триметиламиноборана в качестве исходного вещества для получения пленок  $BCN$  отсутствовали. Поэтому задачей исследования было изучение возможности применения этого реагента для синтеза пленок в системе В-С-N. Синтез слоев осуществлялся при пониженном давлении. Температура источника триметиламиноборана поддерживалась равной 273 К, при этом парциальное давление паров триметиламиноборана в реакторе составляло  $2,5 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст.

Основное влияние на кинетику роста и физико-химические свойства слоев в условиях плазмохимического осаждения оказывают температура подложки и природа активирующего газа (в наших экспериментах использовались аммиак, водород и гелий).

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что поверхность получаемых пленок однородная, гладкая, без существенных особенностей. Слои имеют хорошую адгезию к подложке  $Si(100)$ . Показатель преломления пленок, синтезированных в интервале температур 473—973 К, меняется от 1,6 до 2,3. На показатель преломления влияет как температура синтеза,

так и состав газовой фазы. Изменение этого параметра, вероятно, связано с различным химическим и фазовым составом образующихся слоев.

Существенная информация получена при изучении химического и фазового состава и кристаллической структуры слоев карбонитрида бора.

На рис. 6 представлены ИК-спектры пленок, полученных при плазмохимическом разложении триметиламиноборана при различных условиях проведения процесса. Спектр пленки, полученный из триметиламиноборана без добавки газа-активатора, имеет широкий пик при  $1050\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ . Для расшифровки спектров мы исходили из следующих данных. Известно, что в спектре кристаллического нитрида бора  $h\text{-BN}$  в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  присутствуют две полосы: с максимумами  $1370\text{ см}^{-1}$  — полоса внутривибрационных колебаний атомов бора и азота и  $817\text{ см}^{-1}$  — полоса межплоскостных колебаний атомов в решетке [46]. Кубический нитрид бора в ИК-спектре имеет одну собственную частоту колебания  $1100\text{ см}^{-1}$ . Карбид бора  $\text{B}_4\text{C}$  также имеет в ИК-спектре только одну полосу поглощения при  $1100\text{ см}^{-1}$  [47]. ИК-спектры пленок нитрида углерода  $\text{C}_3\text{N}_4$  имеют полосы поглощения при  $1250\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ ,  $1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  и  $2100\text{--}2250\text{ см}^{-1}$ , которые приписывают валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{C}$  и/или  $\text{C}=\text{N}$  и тройной связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ , соответственно [48]. Таким образом, в области широкого пика спектра продукта осаждения в системе  $\text{B-C-N}$  могут наблюдаться колебательные моды связей  $\text{B-C}$  ( $1100\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C-N}$  ( $1250\text{--}1360\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{B-N}$  ( $1380\text{ см}^{-1}$ ), а сам пик может быть суперпозицией этих трех колебаний и свидетельствовать об образовании фрагментов  $\text{B-C-N}$  в пленке. Введение водорода или гелия в исходную газовую смесь при  $773\text{ К}$  не приводит к изменению вида ИК-спектра, как это видно на рис. 6а.

Анализ ИК-спектров пленок, синтезированных при различных температурах, (рис. 6б) дал следующую информацию. В спектре низкотемпературной пленки ( $T_{\text{осажд}} = 473\text{ К}$ ) имеются четыре пика при  $602$ ,  $808$ ,  $1108$  и  $1360\text{ см}^{-1}$ . Поглощение при  $808$  и  $1360\text{ см}^{-1}$  соответствует гексагональному (турбостратному) нитриду бора, полоса  $1108\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к фазе карбида бора  $\text{B}_4\text{C}$ . Таким образом, можно полагать, что в данных условиях образуется смесь фаз нитрида и карбида бора. При повышении температуры синтеза характер спектра несколько меняется, и для пленки, осажденной при  $973\text{ К}$ , ИК-спектр имеет только один широкий пик, лежащий в интервале  $800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ .

Влияние на химический состав пленки концентрации аммиака в исходной газовой смеси иллюстрирует рис. 6в. В случае осаждения пленки при малых концентрациях аммиака ( $p = 2 \cdot 10^{-3}\text{ мм рт. ст.}$ ) в ИК-спектре обнаруживается широкий пик, связанный с образованием фрагментов  $\text{B-C-N}$  в пленке. Увеличение парциального давления аммиака изменяет ИК-спектр пленок, и при давлении  $9 \cdot 10^{-3}\text{ мм рт. ст.}$  в спектре наблюдается поглощение только при  $796$  и  $1380\text{ см}^{-1}$ , соответствующее фазе  $h\text{-BN}$ .

Для решения вопроса о химическом составе и структуре слоев карбонитрида бора в ряде случаев привлекался метод спектроскопии комбинационного рассеяния. В основе заключения лежало сравнение КР-спектров пленок со спектрами реперных соединений. КР-спектр пленки, синтезированной при плазмохимическом разложении чистого триметиламиноборана, (рис. 7а) имеет широкий пик в интервале  $900\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  с двумя максимумами при  $1335\text{ см}^{-1}$  и  $1518\text{ см}^{-1}$ . Из лите-

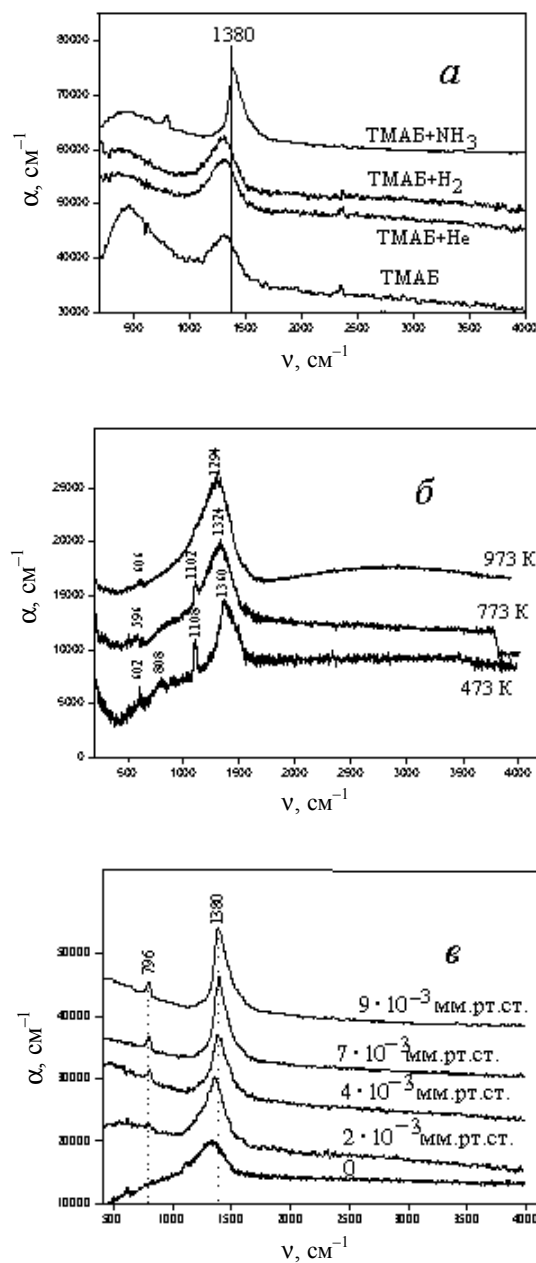


Рис. 6. ИК-спектры пленок, синтезированных из триметиламиноборана (ТМАБ) и его смесей с газами-активаторами при  $T_{\text{осажд}} = 773\text{ К}$  (а), из смеси ТМАБ с водородом при различных температурах (б), из смеси ТМАБ с аммиаком при  $T_{\text{осажд}} = 773\text{ К}$  и различных концентрациях аммиака в исходной газовой смеси (в)

ратурных источников известны активные колебательные моды гексагонального ( $1366\text{ см}^{-1}$ ) и кубического ( $1056$  и  $1304\text{ см}^{-1}$ ) нитрида бора и графита ( $1575\text{ см}^{-1}$ ) [49]. Полосы при  $1530$  и  $1350\text{ см}^{-1}$  наблюдались в работе [50], первая из них (G-ветвь) относится к графитоподобному углероду, вторая (D-ветвь) — к неупорядоченному (дефектному) углероду. Во всех этих случаях атомы углерода имеют гибридизацию  $sp^2$ . Таким образом, синтезированные слои имеют графитоподобную дефектную структуру.

В случае синтеза пленки BCN с введением в исходную газовую смесь аммиака ( $2 \cdot 10^{-2}\text{ мм рт. ст.}$ ) в

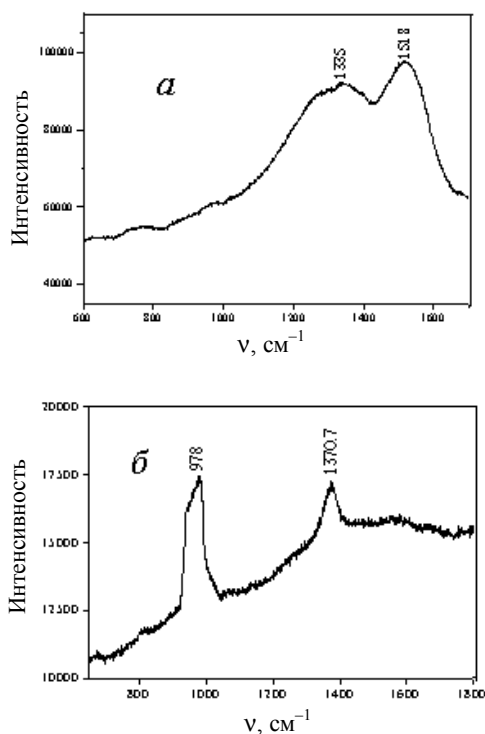


Рис. 7. КР-спектры пленок, синтезированных из триметиламиноборана (а) и его смеси с аммиаком ( $p = 2 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст.) (б) при температуре 773 К

ИК-спектре появляется хорошо выраженный пик при  $1370,7 \text{ см}^{-1}$  с шириной на полувысоте, равной  $57 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии в пленке нитрида бора. Этот вывод хорошо согласуется с данными, полученными выше из ИК-спектроскопических исследований пленок, синтезированных из чистого триметиламиноборана и с введением  $\text{NH}_3$ . Сопоставление наших данных с результатами работы [51], где подробно изучались КР-спектры порошка пиролитического гексагонального нитрида бора, пластинки турбостратного нитрида бора и пленок BN, указывает на образование турбостратного нитрида бора  $t\text{-BN}$  в слоях, синтезированных из смеси триметиламиноборан +  $\text{NH}_3$  ( $p_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-2}$  мм.рт.ст.).

Кристаллическая структура и фазовый состав пленок BSCN исследовались методом РФА с использованием синхротронного излучения. При этом мы реализовали следующий подход. Обычно дифрактограмма пленки содержит небольшое количество очень острых пиков, обусловленных образованием текстурированных кристаллов в тонких слоях. Такая дифрактограмма дает мало информации о фазах, содержащихся в пленке. Для увеличения информативности снимались дифрактограммы при разных углах падения первичного пучка относительно оси вращения образца и при расшифровке результатов в соответствии с таблицами JCPDS [52—55] учитывались все рефлексы, проявляющиеся на дифрактограммах.

На рис. 8 представлены суммарные дифрактограммы, полученные наложением друг на друга шести последовательно снятых  $\Theta\text{-}2\Theta$  дифрактограмм с шагом поворота подложки  $10^\circ$ .

Необходимо также, чтобы толщина пленки была больше некоторой минимальной величины. Для рассматриваемых слоев карбонитрида бора оптимальны

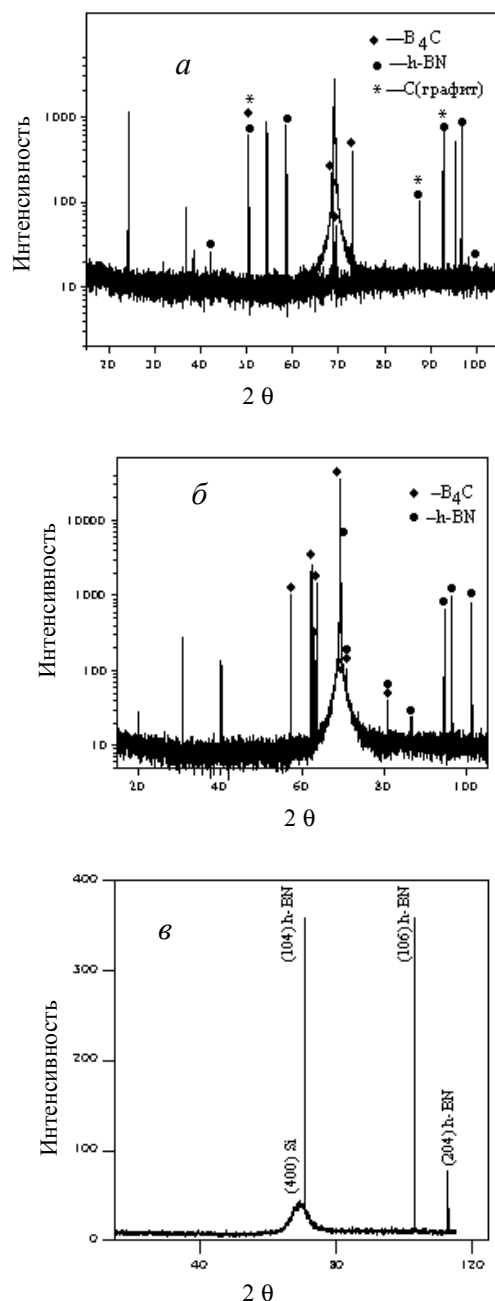


Рис. 8. Дифрактограммы пленок, синтезированных при 773 К из триметиламиноборана (а) и смесей с аммиаком при соотношении давлений  $p_{\text{ТМАБ}} : p_{\text{NH}_3} = 10 : 1$  (б) и  $3 : 1$  (е) ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ )

толщины от 200 до 500 нм. Очевидно, что при увеличении толщины слоя интенсивность пиков возрастет и появятся новые пики, ранее обнаруживаемые на уровне фона. В то же время толщина слоев ограничена как большим временем их роста, так и функциональными размерами структуры.

В случае использования чистого триметиламиноборана слои представляют собой смесь гексагонального нитрида бора, карбида бора и графита (рис. 8а). Добавка, даже небольшая, аммиака изменяет фазовый состав пленки (рис. 8б), дальнейшее увеличение концентрации аммиака способствует получению пленки, содержащей, в основном, гексагональный нитрид бора

(рис. 8е). Следует отметить, что в зарегистрированных дифрактограммах присутствуют пики, которые не могут быть приписаны ни к одной из известных фаз этой системы.

На основании полученных данных можно предположить, что в тонких слоях карбонитрида бора, синтезированных методом плазмохимического разложения чистого триметиламиноборана, присутствуют фазы  $h$ -BN,  $B_4C$ , C и фаза неизвестного состава, которой отвечают пики в малоугловой области  $\Theta$ - $2\Theta$ -дифрактограммы. Сама матрица слоя отвечает аморфной фазе сложного состава, что подтверждается характером КР-спектров. Размытый асимметричный пик в области  $1000$ — $1600$   $cm^{-1}$  (рис. 7а) свидетельствует о сложной, неупорядоченной графитоподобной структуре вещества слоя.

### Заключение

Плазмохимический процесс разложения элементоорганических соединений кремния и бора (гексаметилдисилазана и тетраметиламиноборана), осуществляемый по схеме с отдельными зонами возбуждения плазмы и роста слоев, позволяет получать при довольно низких температурах тонкие пленки соединений типа карбонитридов кремния и бора различного состава. Эти пленки представляют собой аморфную матрицу с равномерно распределенными в ней нанокристаллами. Такие слои можно отнести к микрокомпозитным материалам. Образование нанокристаллов при синтезе пленки, по-видимому, является характерной особенностью плазмохимического процесса разложения данных элементоорганических соединений. Фазовый состав нанокристаллов, зависящий от условий синтеза пленки, можно целенаправленно изменять в ходе процесса, что открывает путь к созданию градиентных материалов сложного строения.

Наиболее важными функциональными свойствами таких материалов могут быть их механические и трибологические характеристики. Учитывая важность для практического использования обсуждаемых здесь материалов, в дальнейшем следует считать первоочередной задачей исследование трибологических свойств синтезируемых твердых соединений типа карбонитридов кремния и бора.

\* \* \*

В основу работы положены результаты выполнения проекта, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 97-03-33499), и проекта конкурса-экспертизы научных проектов молодых ученых РАН (грант №181).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kroke E., Li Y.-L., Konetschny C. e. a. Mater. Sci. and Eng., 2000, v. 26, p. 97—1999.
2. Kawaguchi M., Bartlett N. Fluorine-carbon and fluoride-carbon materials. Ed. T. Nakajima, New York: Marcel Dekker, Inc., 1999, p. 187—238.
3. Chen L.C., Wu C.T., Wu J.-J., Chen K.H. Int. J. Modern Phys., 2000, v. B 14, p. 333—348.
4. Bendeddouche A., Berjoan R., Beche E. e. a. J. Appl. Phys., 1997, v. 81, p. 6147—6154.
5. Hirai T., Goto T. J. Mater. Sci., 1981, v. 16, p. 17—23.
6. Luce M., Croix O., Robert C., Cauchetier M. Ceramic Powder Science III. Eds G.L. Messing, S.I. Hirano, H. Hausner. The Amer. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1990, p. 267—274.
7. Bendeddouche A., Nadal M., Haidoux A., Hillel. R. Proc. of the Fourteenth Int. Conf. on CVD and EuroCVD-11. Paris, France, 1997, v. 97—25, p. 1215—1222.
8. Bendeddouche A., Berjoan R., Beche E. e. a. J. Phys. IV, Coll. C5, supp. J. Phys. II, 1995, v. 5, p. C5—793.
9. Косолапова Т.Я., Макаренко Г.Н., Серебрякова Т.И. и др. Порошк. металлургия, 1971, т. 1, с. 27.
10. Бадян А., Немьски Т., Аппенхеймер С., Олькусник Э. Химическая связь в полупроводниках и полуметаллах. Минск: Наука и техника, 1972, с. 362—366.
11. Badzian A.R., Niemyski T., Appenheimer S., Olkusnik E. Proc. Third Int. Conf. CVD. Salt Lake City, UT, 1972. Ed. F.A. Glaski, Amer. Nucl. Soc., Hinsdale, IL, 1972, v. 3. p. 747—753.
12. Watanabe M.O., Itoh S., Mizushima K., Sasaki T. J. Appl. Phys., 1995, v. 78, p. 2880—2882.
13. Kaner R.B., Kouvetakis J., Warble C.E. e. a. Mat. Res. Bull., 1987, v. 22, p. 399—404.
14. Maya L. J. Am. Ceram. Soc., 1988, v. 71, p. 1104—1107.
15. Badzian A., Badzian T., Roy R., Drawl W. Thin Solid Films, 1999, v. 354, p. 148—153.
16. Badzian A., Badzian T., Roy R., Drawl W. Diam. Relat. Mater., 1998, v. 7, p. 1519—1525.
17. Chen K.H., Wu J.-J., Wen C.Y. e. a. Thin Solid Films, 1999, v. 355—356, p. 205—209.
18. Fainer N.I., Rummyantsev Yu.M., Kosinova M.L. e. a. Appl. Sur. Sci., 1997, v. 113—114, p. 614—617.
19. Fainer N.I., Kosinova M.L., Rummyantsev Yu.M. e. a. J. de Phys. IV, France, 1999, v. 9, p. Pr.8—769.
20. Fainer N.I., Rummyantsev Yu.M., Kosinova M.L. e. a. Inorg. Materials, 1998, v. 34, p. 1053—1056.
21. Yurjev G.S., Fainer N.I., Maximovskiy E.A., Kosinova M.L. e. a. NIM A, 1998, v. 405, p. 466—469.
22. Maximovskiy E.A., Yurjev G.S., Kosinova M.L. e. a. Mater. Sci. Forum, 1999, v. 321—324, p. 230—235.
23. Fainer N.I., Kosinova M.L., Yurjev G.S. e. a. NIM A, 2000, v. 448, p. 294—298.
24. Montasser K., Hattori S., Morita S. J. Appl. Phys., 1985, v. 58, p. 3185—3189.
25. Schmolla W., Hartnagel H.L. Solid State Electronics, 1983, v. 26, p. 931—939.
26. Bath A., van der Put P.J., Schoonman J., Lepley B. Appl. Surf. Sci., 1989, v. 39, p. 135—140.
27. Bath A., van der Put P.J., Becht J.G.M. e. a. J. Appl. Phys., 1991, v. 70, p. 4366—4370.
28. Bath A., Baehr O., Barrada M. e. a. Thin Solid Films, 1994, v. 241, p. 278—281.
29. Baehr O., Thevenin P., Bath A. e. a. Mater. Sci. and Eng., 1997, v. B 46, p. 101—104.
30. Boudiombou J., Baehr O., Boudrioua A. e. a. Ibid., 1997, v. B 46, p. 96—98.
31. Abdellaoui A., Bath A., Bouchikhi B., Baehr O. Ibid., 1997, v. B 47, p. 257—262.
32. Loeffler J., Konyashin I., Bill J., Uhlig H., Aldinger F. Diam. Rel. Mater., 1997, v. 6, p. 608—611.
33. Phani A.R., Devi G.S., Roy S., Rao V.J. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1993, v. 8, p. 684—685.
34. Besling W.F.A., Vanderput P.J.J.M., Schoonman J. J. Phys. IV, C5 Part 2, 1995, v. 5, p. 953—960.

35. Yasui, Itoh H., Akahane T. Thin Solid Films, 1996, v. 281—282, p. 305.
36. Bacque E. J. Inorg. Organometall Polym., 1995, v. 5, p. 169—182.
37. Gerardin C., Taulelle F., Bahloud D. J. Mater. Chem., 1997, v. 7, p. 117—126.
38. Levy R.A., Ravindranath C., Krasnoperov L.N. e. a. J. Electrochem. Soc., 1997, v. 144, p. 349—353.
39. Kosinova M.L., Fainer N.I., Rumyantsev Yu.M. e. a. J. de Phys. IV, France, 1999, v. 9, p. Pr.8—915.
40. Kleps I. Vacuum, 1995, v. 46, p. 979—981.
41. Kleps I., Angelescu A., Bercu M., Colombo P. Adv. Sci. Technol., 1995, v. 5, p. 415—422.
42. He J.L., Scarlete M., Harrod J.F. J. Amer. Ceram. Soc., 1995, v. 78, p. 3009—3017.
43. Tharigen T., Lippold G., Riede V. e. a. Thin Solid Films, 1999, v. 348, p. 103.
44. Briggs D., Seah M.P. Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1995, p. 602—603.
45. JCPDS Int. Center for Diffraction Data, 1988, USA, 9, card N 250.
46. Гавронская Т.Ю., Белоусов М.Б., Гомон Г.О., Шултин А.А. Тр. ВНИИМАШ. Ленинград, 1975, с. 26—30.
47. Brame E.G., Margrave J.L., Meloche V.W. J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, v. 5, p. 48—52.
48. Mutsukura N., Akita K. Thin Solid Films, 1999, v. 349, p. 115—119.
49. Tuinstra F., Koenig J.L. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, № 3, p. 1126—1130.
50. Polo M.C., Martinez E., Esteve J., Andujar J.L. Diamond Relat. Mater., 1998, v. 7, p. 376—379.
51. Узаров М.В., Агеев В.П., Конов В.И. Квантовая электроника, 1995, т. 22, № 7, с. 706—710.
52. JCPDS Int. Center for Diffraction Data, 1988, USA, v. 9, Card № 12.
53. JCPDS Int. Center for Diffraction Data, 1988, USA, v. 34, Card № 421.
54. JCPDS Int. Center for Diffraction Data, 1988, USA, v. 6, Card № 555.
55. JCPDS Int. Center for Diffraction Data, 1988, USA, v. 41, Card № 1487.