

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ

© 2011 В. А. Тарала

*Южный научный центр РАН, пр. Чехова, 41, 344006 Ростов-на-Дону, Россия*

Поступила в редакцию 08.02.2011 г.

**Аннотация.** Исследованы пленки карбида кремния, синтезированные в реакторах с горячей и холодной стенками методом химического осаждения из парогазовой смеси, содержащей кремнийорганические соединения  $((\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) в водороде. Установлено, что при температурах осаждения в области 900 °С происходит изменение структуры пленки карбида кремния от аморфной до аморфно-кристаллической. При температурах синтеза до 900 °С повышение концентрации водорода в парогазовой смеси ведет к увеличению его концентрации в пленке. Использование дополнительной термической активации парогазовой смеси (реализация процесса в реакторе с горячей стенкой) позволяет снизить температуру синтеза с 950 °С до 700 °С.

**Ключевые слова:** карбид кремния, тонкие пленки, структура, состав, хлорсодержащие кремнийорганические соединения.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для синтеза пленок карбида кремния (SiC) применяют методы химического осаждения из газовой фазы (CVD). В зависимости от температуры процесса синтеза получают монокристаллические, микрокристаллические, поликристаллические, аморфные, гидрогенизированные и полимерные пленки SiC. Согласно работам [1, 2], именно температура синтеза во многом определяет степень кристалличности пленок SiC. Как правило, при температурах более 1300 °С синтезируются монокристаллические пленки, свойства которых зависят от концентрации и вида легирующего компонента, плотности дислокаций и типа кристаллической структуры. В диапазоне температур от 1000 °С до 1300 °С синтезируются микро- и поликристаллические пленки [1], характеризующиеся высокой плотностью дислокаций и более низкой, в сравнении с монокристаллическими пленками, подвижностью носителей заряда. Некристаллические (аморфные, гидрогенизированные и полимерные) пленки карбида кремния синтезируются при низких температурах — до 1000 °С [2].

Несмотря на то, что при низких температурах в основном синтезируется некристаллический SiC, многие ученые продолжают свои исследования с целью определения условий, ведущих к снижению

температуры синтеза кристаллического карбида кремния. Некоторые успехи в данном направлении были достигнуты благодаря использованию в качестве источников компонентов пленки кремнийорганических мономеров, таких как  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  [3], триметилсилан [4]. Идея использования кремнийорганических мономеров состоит в том, что молекула данного мономера уже содержит одну или несколько связей кремния с углеродом. Как предполагается, это должно уменьшить затраты энергии на образование кристаллической структуры материала.

В данной работе были использованы хлорсодержащие кремнийорганические мономеры (ХКМ). Парогазовая смесь ХКМ в водороде менее взрывоопасна, чем смесь, содержащая силан или другой кремнийорганический мономер. Необходимость проведения данных работ продиктована тем, что при низких температурах можно получать гетероструктуры с четко выраженными границами раздела, с меньшей степенью деформации подложки и предварительно созданной в ней многослойной структурой. Кроме того, решение проблемы низкотемпературного синтеза кристаллических пленок карбида кремния позволит создавать дешевые подложки для SiC-электроники.

Что же касается самих некристаллических материалов, синтезируемых при низких темпера-

турах, то интерес к ним также постоянно растет. Во многом это обусловлено тем, что все физико-химические, механические, оптические и электрические свойства данных пленок являются структурночувствительными. Так, в зависимости от структуры и состава пленки карбида кремния показатель преломления может плавно изменяться в диапазоне от 1,6 до 3,5, оптическая ширина запрещенной зоны — от 1,7 до 4 эВ, удельное сопротивление от  $10^{-3}$  до  $10^{14}$  Ом см, твердость от 0,04 до 20 ГПа. Фактически это означает, что, управляя составом и структурой, можно синтезировать материал с необходимыми уникальными свойствами.

Цель данной работы — установление закономерностей формирования микроструктуры и состава пленок карбида кремния при синтезе их термоактивированными методами химического осаждения из паров различных ХКМ и определение влияния температуры на кристалличность синтезируемого материала пленки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе синтез образцов карбида кремния осуществлялся при помощи двух экспериментальных установок химического осаждения из газовой фазы: с холодной (рис. 1а) и горячей (рис. 1б) стенкой соответственно.

В качестве источников компонентов пленки использовались хлорсодержащие кремнийорганические мономеры (ХКМ): метилтрихлорсилан ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  — МТХС), диметилдихлорсилан

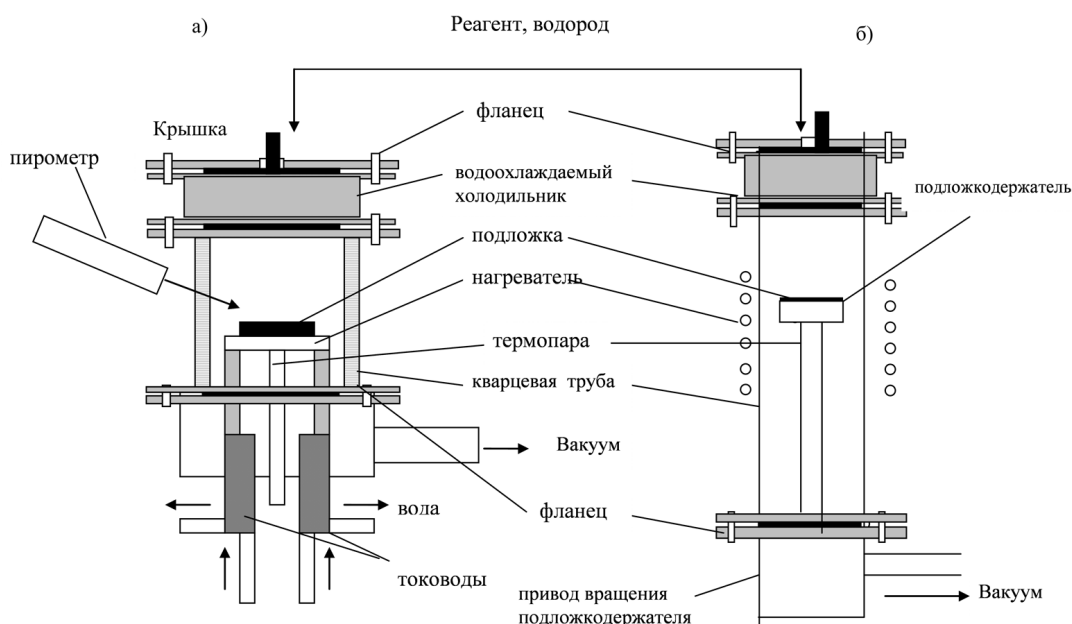
( $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  — ДМХС) и триметилхлорсилан ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  — ТМХС). Пленки карбида кремния синтезировались в диапазоне температур 830—950 °С при пониженных давлениях в реакторах (1—5 мм. рт. ст.) на подложках кремния ориентации (111). В качестве газа-носителя использовался водород.

ИК-спектры пропускания синтезированных пленок получали при помощи ИК-Фурье спектрометра ФСМ-1201. Спектры поглощения рассчитывались по спектрам пропускания. Для исследования фазового состава тонких пленок карбида кремния использовался рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA производства фирмы Thermo.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) получали при возбуждении  $\text{Ag}^+$ -лазером, работающим на длине волны 514,5 нм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

**ИК-спектроскопия.** Хорошо известно, что ИК-спектроскопия является универсальным методом структурно-группового анализа вещества, позволяющим определять его строение и состав в различных агрегатных состояниях. В большинстве случаев ИК-спектр является своего рода «отпечатком пальцев» молекулы (кластера), который отличим от спектров других молекул (кластеров) и служит одним из основных источников информации при расшифровке структур аморфных, полимерных, нано-, микро- и монокристаллических материалов.



**Рис. 1.** Принципиальные схемы реакторов, используемых для синтеза образцов: а — реактор с холодными стенками; б — реактор с горячими стенками (с протяженной тепловой зоной)

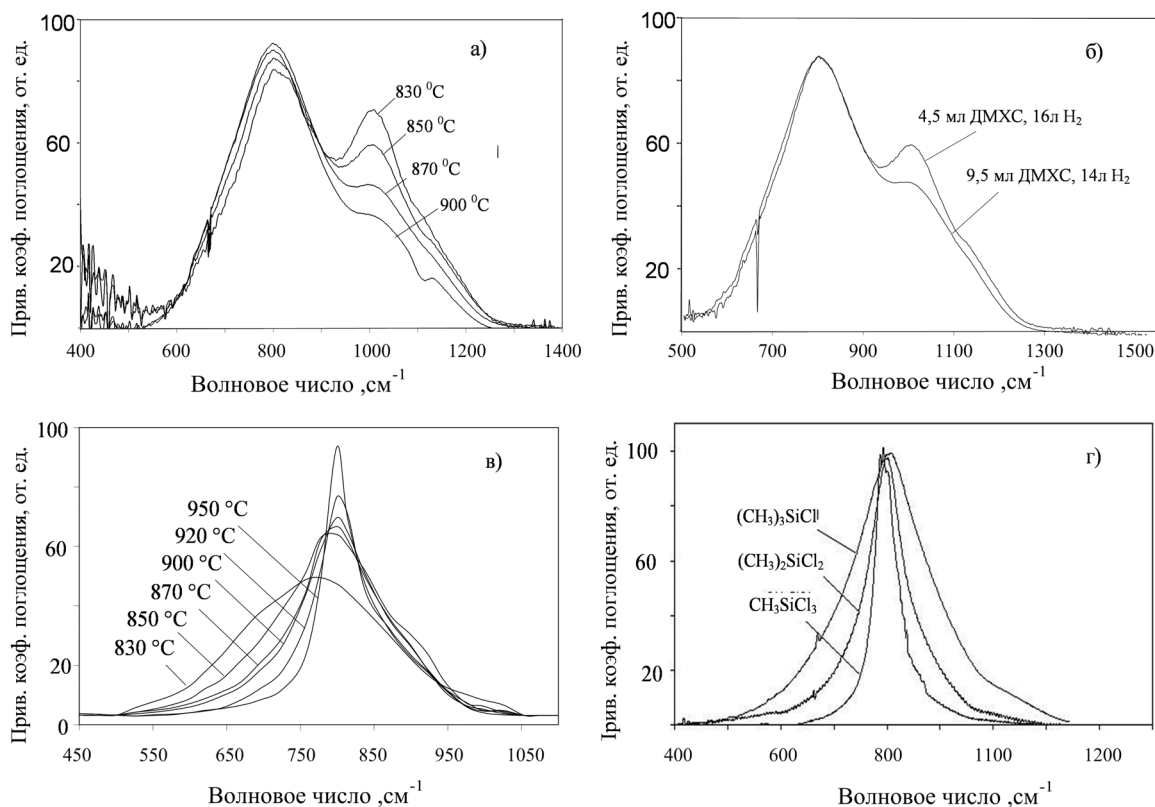
Отличительной особенностью ИК-спектров поглощения (СП) карбида кремния является присутствие полосы поглощения (ПП) в области  $780\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , которая указывает на наличие Si–C связей. В зависимости от условий синтеза, влияющих на состав и структуру данного материала, в СП иногда проявляются ПП в области  $1900\text{--}2100\text{ см}^{-1}$  (Si–H) и  $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  (C–H), характерные для аморфного гидрогенизированного кремния и углерода соответственно. Кроме того, для гидрогенизированных пленок карбида кремния характерно наличие полосы поглощения в области  $1000\text{ см}^{-1}$ , которую связывают с присутствием Si–CH<sub>n</sub> групп. Появление дополнительных ПП указывает на локальную неоднородность состава и структуры материала, которые, в свою очередь, определяют все физико-химические свойства вещества.

Проведенные ИК-спектроскопические исследования пленок, синтезированных из паров ХКМ в реакторе с горячими стенками, показали, что все образцы имеют широкие спектры поглощения с

максимумом в области  $800\text{ см}^{-1}$ , но различаются по форме спектров (рис. 2).

Различия в СП образцов связаны со структурой матриц синтезированных пленок. Так, пленки, спектры которых представлены на рис. 2а, б, можно классифицировать как аморфные гидрогенизированные, в пользу чего свидетельствует наличие ПП в области  $1000\text{ см}^{-1}$ . Между тем широкие спектры поглощения образцов, синтезированных в других условиях, говорят об их аморфной природе (рис. 2в, г).

Необходимо отметить, что условия синтеза карбида кремния оказывают сильное влияние на его спектр поглощения. Пленки SiC, синтезированные при низких температурах (до  $900\text{ °C}$ ), в условиях высокой скорости расхода водорода, имеют в СП две четко выраженные полосы поглощения в области  $800\text{ см}^{-1}$  и  $1000\text{ см}^{-1}$ . При повышении температуры синтеза образца интенсивность его поглощения в области  $1000\text{ см}^{-1}$  снижается. Данная зависимость хорошо согласуется с результатами ис-



**Рис. 2.** Типичные спектры поглощения образцов карбида кремния, полученных в данной работе: а — СП образцов, синтезированных в условиях, когда скорость расхода ДМХС и водорода составила 4,5 мл/час и 16 л/час соответственно; б — спектры поглощения образцов карбида кремния, синтезированных при различных скоростях расхода водорода и ХКМ при температуре  $850\text{ °C}$ ; в — СП образцов, синтезированных в условиях, когда скорость расхода ТМХС и водорода составила 3 мл/час и 6,5 л/час соответственно; г — СП образцов карбида кремния, синтезированных из различных ХКМ при температуре синтеза  $920\text{ °C}$  и скорости расхода ХКМ и водорода 8,5 мл/час и 21 л/час соответственно

следования СП пленок аморфного гидрогенизированного карбида кремния, подвергшихся вакуумному отжигу. Согласно результатам исследования авторов [5], повышение температуры ведет к снижению концентрации связанного водорода и как результат — к уменьшению интенсивности ПП в области  $1000\text{ см}^{-1}$ . Снижение интенсивности поглощения в данной области наблюдается и в случае уменьшения скорости расхода водорода или в случае повышения концентрации ХКМ. Как видно из рис. 2 б, интенсивности поглощения  $\text{SiCH}_n$  группами у образца, выращенного из ДМХС при высокой скорости расхода водорода и низкой концентрации ДМХС, выше, чем у образцов, синтезированных при высокой концентрации ДМХС и низкой скорости расхода водорода. Таким образом, наблюдаемое нами уменьшение интенсивности поглощения в этой области связано с изменением химического состава матрицы аморфного материала.

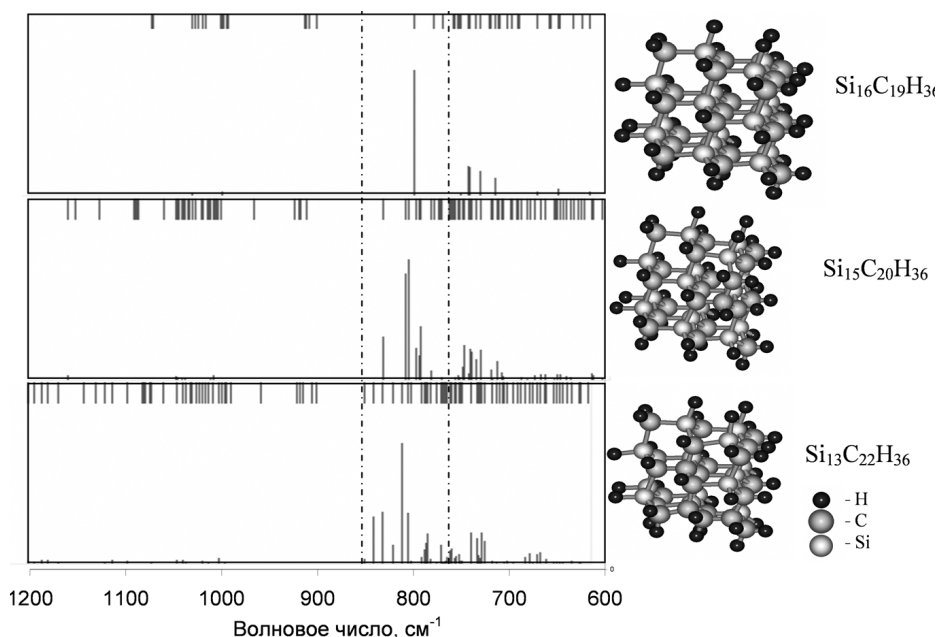
В условиях низкой скорости расхода водорода и ХКМ, меняется характер влияния температуры синтеза пленки на спектр поглощения. Так, пленки, выращенные из ТМХС в условиях низкой скорости водорода (6,5 л/час) и низкой скорости расхода ХКМ (3 мл/час), демонстрируют монотонное уменьшение ширины СП образца с повышением температуры синтеза. Авторы [6] связывают сужение СП с процессами рекристаллизации аморфной матрицы и изменением ее структуры. Согласно их исследованиям, изменение формы ПП Si–C колебательных групп от гауссовой к лоренцевой обу-

словлено снижением степени аморфизации материала.

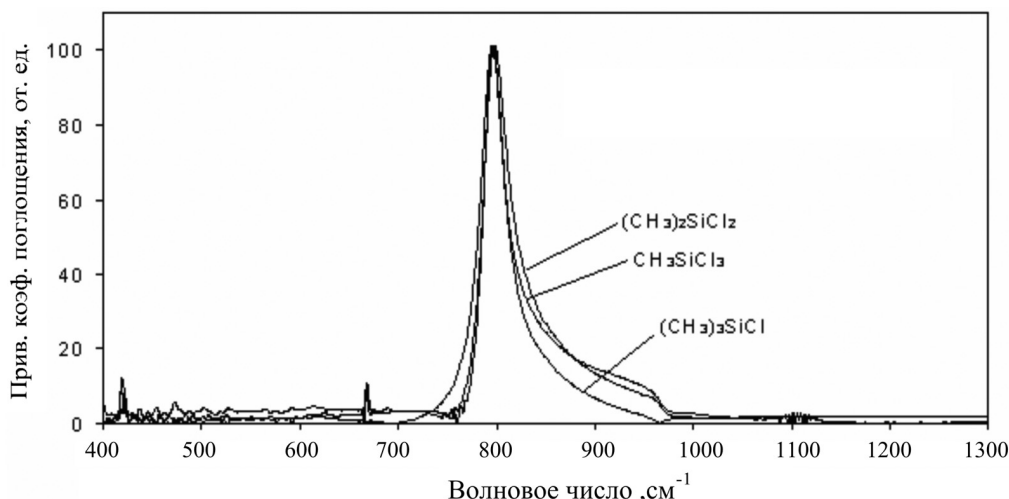
При низких температурах синтеза повышение значения отношения C/Si в молекуле ХКМ, используемой в качестве компонентов пленки, также приводит к уширению спектра поглощения синтезированного материала. Как видно из рис. 2 г, при фиксированной температуре синтеза и при фиксированных скоростях расхода водорода и ХКМ, спектр поглощения образца выращенного из ТМХС, шире, чем из ДМХС и МТХС. Данное изменение формы СП может быть связано с образованием близких по структуре, но различных по составу кластеров карбида кремния. В пользу данного предположения говорят результаты моделирования ИК-спектров тетрагональных кластеров состава  $\text{Si}_x\text{C}_{35-x}\text{H}_{36}$  полуэмпирическим квантовохимическим методом компьютерной химии РМЗ. Как видно из рис. 3, при замещении части атомов кремния атомами углерода в ИК-спектре кластера появляются дополнительные линии, обусловленные появлением новых разрешенных колебательных энергетических переходов для Si–C групп.

Несмотря на очевидную закономерность в концентрации углерода в пленке и в парогазовой смеси, анализ концентрации углерода по СП образца в принципе не может быть точен. Причиной этого является низкая чувствительность метода ИК-поглощения к кластерам углерода с C–C связями.

Как видно из рис. 4, спектры поглощения образцов, выращенных в реакторе с холодными



**Рис. 3.** Результаты моделирования ИК-спектров тетрагональных кластеров состава  $\text{Si}_x\text{C}_{35-x}\text{H}_{36}$  (пунктирными линиями очерчен диапазон волновых чисел, в которых проявляются колебания Si–C групп)



**Рис. 4.** Спектры ИК-поглощения образцов, синтезированных в реакторе с холодной стенкой (скорости расхода ХКМ и водорода 3 мл/час и 6,5 л/час соответственно)

стенками (из различных ХКМ при температуре 1150 °С), практически идентичны.

Узкие спектры поглощения с четко выраженной ПП в области 800 см<sup>-1</sup> указывают на высокую степень кристалличности кластеров карбида кремния, близкую к стехиометрии. Однако точно утверждать, что синтезированные пленки SiC являются однофазными системами, нельзя, поскольку необходимы дополнительные данные других независимых методов исследования состава и структуры.

**Спектроскопия комбинационного рассеяния.** В основе метода комбинационного рассеяния света (КРС), позволяющего проводить исследование структуры материалов, лежит анализ разрешенных однофотонных процессов преобразования энергии.

При изучении аморфных материалов большой интерес вызывает нарушение правил отбора и наличие разнообразных разрешенных процессов рассеяния. В этом случае с помощью совместного анализа результатов метода КРС и ИК-пропускания можно более детально исследовать микроструктуру материала.

В спектре КРС монокристаллов и эпитаксиальных пленок карбида кремния выделяют две полосы, обусловленные поперечными оптическими (ТО) и продольными оптическими (ЛО) модами. В зависимости от типа внутренней симметрии кристалла и внутреннего напряжения в материале положение ТО моды в спектре КРС перемещается в диапазоне волновых чисел 767,5—797 см<sup>-1</sup>, а положение ЛО моды — от 960 до 975 см<sup>-1</sup> [7]. Интенсивность ТО

и ЛО мод сильно зависит от степени кристалличности материала. В аморфных пленках, содержащих нанокристаллиты карбида кремния, или в аморфизированных ионной имплантацией слоях карбида кремния, комбинационное рассеяние на Si—C связях имеет очень слабую интенсивность или не проявляется совсем [8, 9].

Проведенные исследования образцов карбида кремния, полученных в реакторе с горячими стенками при высокой скорости расхода водорода (16 л/час) и низкой скорости расхода ДМХС (4,5 мл/час), показали (рис. 5), что в спектре КРС образцов, синтезированных при температурах ниже 900 °С, имеется сильная люминесценция, характерная для гидрогенизированного аморфного карбида кремния. Данная особенность спектров КРС хорошо согласуется с результатами исследования образцов методом просвечивающей ИК-спектроскопии (рис. 2а). Что же касается образца, синтезированного при температуре 900 °С, то полоса в спектре КРС в области 1350 см<sup>-1</sup> и 1600 см<sup>-1</sup> указывает на присутствие в матрице материала кластеров аморфного углерода и графита.

Спектроскопия комбинационного рассеяния — наиболее чувствительный метод для идентификации структуры углеродных кластеров и, в отличие от методов ИК-спектроскопии, дает информацию об электронном состоянии атомов углерода. Для углеродных кластеров в диапазоне волновых чисел 1000—1700 см<sup>-1</sup> характерно появление двух пиков (G — 1500—1600 см<sup>-1</sup> и D — 1330—1350 см<sup>-1</sup>), обусловленных C—C связями с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации [10]. Смещение G-пика в область более вы-

соких значений волнового числа указывает на повышение доли атомов углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации. Так как G-пик в образце, полученном из ДМХС при 900 °С, имеет максимум при 1600  $см^{-1}$ , то можно говорить о присутствии в матрице материала кластеров графита.

Структура кластеров локализованного углерода может изменяться в зависимости от условий синтеза. Так, для образцов карбида кремния, синтезированных из паров ТМХС, с повышением температуры характер комбинационного рассеяния в области волновых чисел 1100—1700  $см^{-1}$  претерпевает монотонное изменение (рис. 6а).

При низких температурах синтеза форма спектра КРС похожа на спектр алмазоподобного угле-

рода (DLC), а при высоких — на спектр графита. Необходимо отметить, что интенсивность рассеяния  $sp^2$ -кластеров углерода в 50 раз выше, чем кластеров с  $sp^3$ -типом гибридизации, в связи с этим идентификация нанокластеров алмаза представляет собой сложную научную задачу, решение которой не всегда однозначно. Между тем авторы работы [10] при помощи электронной микроскопии сверхвысокого разрешения показали следующее. Даже в образцах, в которых G-пик расположен в области 1600  $см^{-1}$ , а D-пик — в области 1355  $см^{-1}$ , но при этом D-пик более интенсивен, чем G-пик, в матрице материала локализованный углерод может быть представлен в виде нанокластеров алмаза с размерами 3—10 нм.

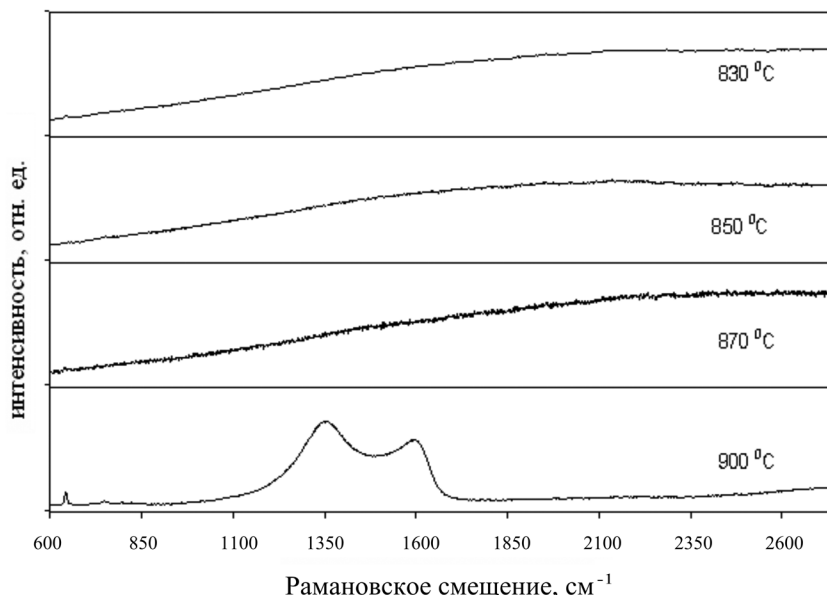


Рис. 5. Спектры КРС образцов карбида кремния, синтезированных из паров ДМХС в реакторе с горячими стенками

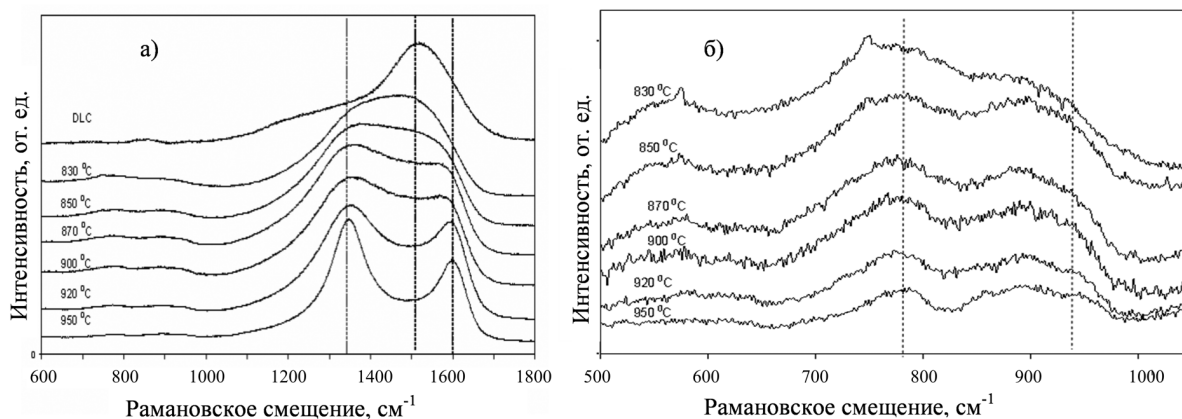


Рис. 6. Спектры КРС образцов карбида кремния, синтезированных на подложках лейкосапфира из паров ТМХС в реакторе с горячими стенками: а — весь спектр КРС; б — увеличенная часть спектра КРС в области рассеяния на связях Si–C

Низкая интенсивность ТО и LO пиков в спектрах КРС в образцах, синтезированных на подложках сапфира (рис. 5б), по нашему мнению, связана с отсутствием ориентации у сверхмалых кластеров 3C-SiC. Для нанокристаллического карбида кремния с размерами кристаллитов до 100 нм комбинационное рассеяние на Si-C связях имеет такую же низкую интенсивность, как и для аморфных матриц.

В случае, если синтез пленок проводился на подложках кремния при температуре 1150 °С, интенсивности ТО и LO полос резко увеличиваются, а ширина их уменьшается. Как видно из рис. 7, независимо от выбора типа ХКМ, в спектре КРС четко видны две полосы в области 792 см<sup>-1</sup> и 967 см<sup>-1</sup>, что указывает на высокую степень кристалличности пленок SiC.

Между тем при увеличении соотношения C/Si в молекуле ХКМ концентрация кластеров локализованного углерода повышается. Если у образца карбида кремния, синтезированного из паров МТХС, в спектре КРС интенсивности характеристических полос в области 1300—1600 см<sup>-1</sup>, связанных с присутствием избыточного углерода, малы, то в образце, полученном из паров ТМХС, они четко выражены. Данная особенность спектров КРС трех различных образцов показывает, что при фиксированных условиях синтеза повышение отношения C/Si в молекуле ХКМ ведет к увеличению концентрации кластеров углерода в матрице пленки.

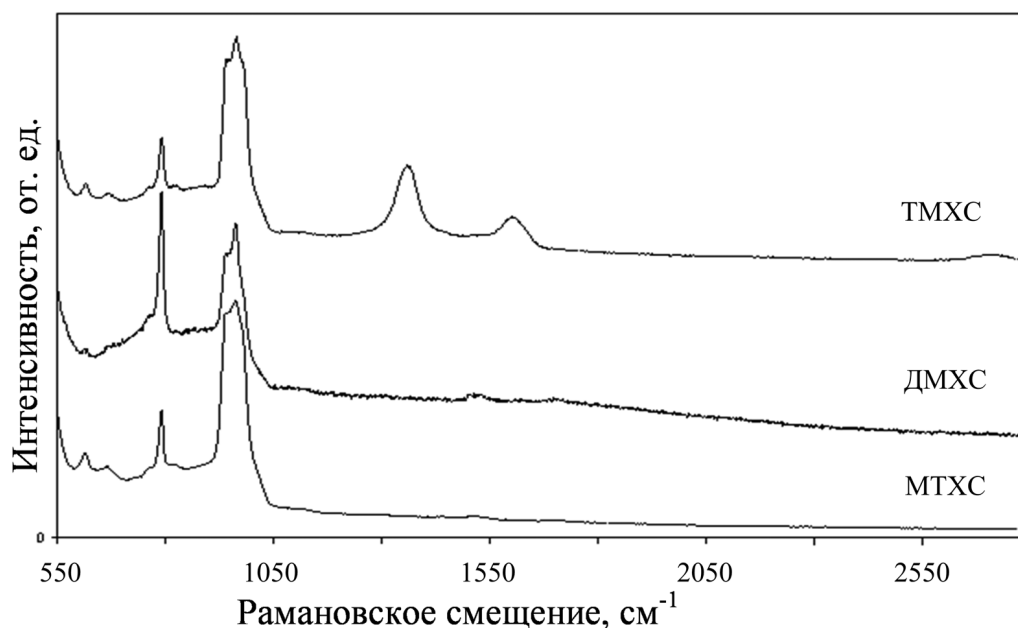
Таким образом, на основании проведенных исследований методом КРС можно утверждать, что в матрице материала, синтезированного из паров кремнийорганических мономеров, присутствуют локализованные кластеры углерода с *sp*<sup>2</sup>- и *sp*<sup>3</sup>-типом гибридизации.

**Рентгенофазовый анализ.** Применение метода рентгенофазового анализа для исследования структуры материала позволяет получить наиболее полную информацию о степени кристалличности материала.

Как правило, на рентгенограммах кристаллических пленок карбида кремния, синтезированных на подложках кремния с ориентацией (111), присутствует четко выраженный рефлекс в области углов 2θ, равных 35,7 градусов, который приписывают кристаллографической плоскости (111) кубической модификации 3C-SiC [11].

Проведенные исследования образцов карбида кремния, синтезированных в данной работе, показали следующее. У всех образцов, выращенных при высоких скоростях расхода водорода и ХКМ, на рентгенограммах отсутствовали рефлексы, характерные для карбида кремния. Данное обстоятельство указывает на то, что образцы, выращенные в условиях высоких скоростей расхода ХКМ и водорода, являются аморфными, что подтверждается результатами методов ИК- и КРС.

В то же время в пленках, синтезированных в условиях низкой скорости расхода водорода (6,5 мл/час) и низкой скорости расхода ХКМ



**Рис. 7.** Спектры КРС образцов карбида кремния, синтезированных на подложках кремния из паров различных ХКМ в реакторе с холодными стенками (скорость расхода ХКМ и водорода 3 мл/час и 6,5 л/час)

(3 мл/час), на рентгенограммах присутствовали четко выраженные рефлексы. На рис. 8 представлены результаты рентгенофазового анализа пленок карбида кремния, синтезированных из паров ТМХС. Во всех представленных образцах имеется рефлекс в области углов  $2\Theta$ , равных  $35,7^\circ$ , характерных для 3С–SiC.

Как видно из рис. 8, повышение температуры синтеза благоприятно влияет на степень кристалличности материала, что также хорошо согласуется с результатами ИК спектроскопических исследований (рис. 2в).

Кроме того, результаты, представленные на рис. 8, подтверждают утверждение о том, что для синтеза монокристаллических пленок карбида кремния необходимо осуществление процесса при высоких температурах.

Действительно, проведенные исследования образцов карбида кремния, синтезированных в реакторе с холодными стенками при температуре  $1150^\circ\text{C}$ , показывают (рис. 9), что в диапазоне углов  $2\Theta$   $32\text{—}80$  градусов на рентгенограмме видны три четко выраженных рефлекса. Положение максимума основного рефлекса во всех трех образцах в пределах ошибки измерения не зависит от типа источника компонентов пленки и составляет  $35,7 \pm 0,02$  градуса. Ширина данного рефлекса на полувысоте также слабо зависит от типа ХКМ и составляет для всех образцов  $0,3 \pm 0,04$  градуса.

Факт появления нескольких рефлексов указывает на высокую степень кристалличности образцов карбида кремния, синтезированных в реакторе

с холодными стенками. Однако, учитывая тот факт, что разница в периодах решетки кремния и карбида кремния составляет порядка 20 %, образцы, выращенные на кремнии, являются текстурированными гетероэпитаксиальными пленками 3С–SiC.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно утверждать, что при высоких температурах синтеза степень кристалличности пленок SiC повышается независимо от выбора источника компонентов пленки.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, структура синтезированной пленки связана с механизмом ее образования и с процессом адсорбции частиц на активных центрах растущего слоя как одной из его стадий. Так, в случае реализации процесса синтеза в реакторе с горячими стенками при повышении скорости расхода ХКМ в газовой фазе увеличивается число активных частиц, способных при адсорбции вступить в химическое взаимодействие. Данное обстоятельство ведет к повышению вероятности спонтанного зарождения новых кластеров. В технологии эпитаксиальных пленок спонтанное зарождение новой фазы приводит к росту поликристаллических осадков. В данном же процессе формируется материал, содержащий большое количество всевозможных кластеров переменного состава, что подтверждается наличием широких спектров ИК-поглощения у образцов и отсутствием рефлексов на рентгенограммах. При повышении скорости расхода водорода (в условиях низких температур) снижается скорость

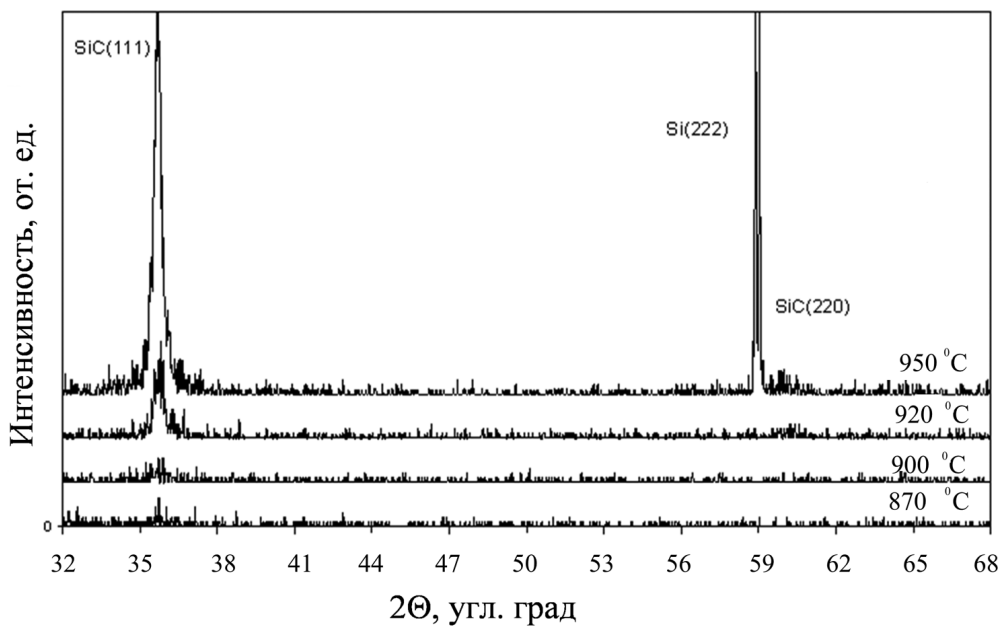


Рис. 8. Рентгенограммы образцов карбида кремния, синтезированных из паров ТМХС

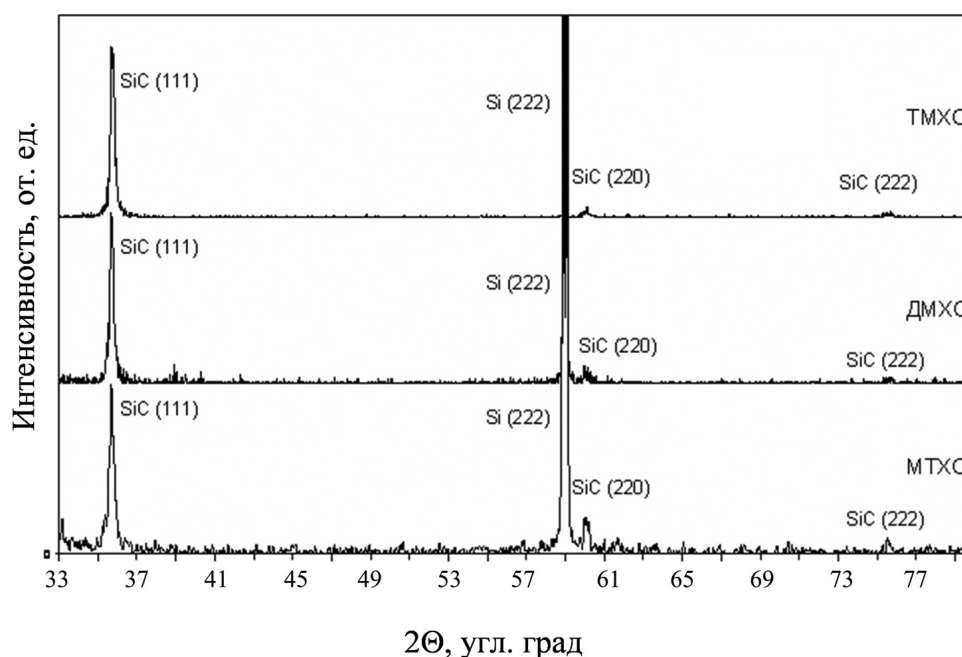


его десорбции с поверхности растущего материала, в результате чего увеличивается его концентрация в матрице. Пленки, полученные в данных условиях, являются аморфными гидрогенизированными, имеют широкие спектры поглощения в диапазоне волновых чисел  $500\text{—}1200\text{ см}^{-1}$  и полосу поглощения в области  $1000\text{ см}^{-1}$ . Их отличает сильная люминесценция в спектрах КРС и отсутствие рефлексов на рентгенограммах. Между тем уменьшение скорости расхода водорода и ХКМ ведет к снижению степени амортизации матрицы материала, что подтверждается результатами рентгенофазовых исследований образцов, выращенных из ТМХС (рис. 8).

Совершенно очевидным представляется влияние температуры процесса синтеза на структуру матрицы карбида кремния. При повышении температуры увеличивается длина диффузионного пробега адсорбированных на поверхности пленки частиц, в результате чего формируется материал с меньшей внутренней энергией. Кроме того, снижение внутренней энергии в материале происходит в результате процессов рекристаллизации матрицы карбида кремния. С термодинамической точки зрения аморфный материал является крайне неравновесной системой. С повышением температуры подложки увеличивается скорость гомогенных реакций, протекающих в матрице материала, что ведет к образованию нано- и микрокристаллических кластеров кремния, карбида кремния, графита

и алмаза. Образование данных кластеров способствует снижению внутренней энергии, однако вследствие различной химической природы структурных составляющих переход из аморфного в нано- или микрокристаллическое состояние не всегда можно точно определить. Так, согласно данным исследования методом КРС образцов карбида кремния, синтезированных из паров ДМХС при высоких скоростях расхода водорода, переход от аморфной гидрогенизированной структуры карбида кремния в аморфно-кристаллическое состояние с четко выраженными нанокристаллитами графита происходит при температурах в области  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В то же время при синтезе образцов SiC из паров ТМХС в условиях низкой скорости расхода водорода изменение структуры материала происходит иначе. При низких температурах все структурные составляющие матрицы материала находятся в аморфном состоянии, повышение температуры приводит к монотонному изменению структуры от аморфного к аморфно-кристаллическому состоянию. В пользу этого свидетельствуют данные исследования образцов методом рентгеновской дифракции (рис. 9). Данное обстоятельство позволяет предположить, что на характер структурных превращений кроме температуры влияет и состав матрицы синтезируемого материала.

В то же время в случае реализации процесса осаждения в реакторе с холодными стенками вероятность протекания реакций синтеза пленки лимити-



**Рис. 9.** Рентгенограммы образцов тонких пленок карбида кремния, синтезированных из паров ТМХС, ДМХС, МТХС в реакторе с холодными стенками

тируется концентрацией активных центров ее поверхности. В результате этого формируются пленки с большей степенью кристалличности. Сам факт существования узкого спектра ИК-поглощения, четких полос в спектре КРС, а также четких рефлексов на рентгенограммах у образцов, синтезированных в реакторе с холодными стенками, свидетельствует о наличии в таких пленках большой доли хорошо сформированных нано- и микрокристаллических структурных составляющих (кластеров) кубической модификации карбида кремния. Следовательно, на состав и структуру пленок, синтезируемых термоактивированными методами газо-химического осаждения, влияние оказывает и способ термической активации, и, в частности, наличие или отсутствие дополнительной активации парогазовой смеси.

Достоинством дополнительной термической активации парогазовой смеси является тот факт, что температура синтеза материала может быть снижена. Если при использовании реактора с холодными стенками минимальная температура, при которой наблюдался рост пленки, составляла порядка 950 °С, то в случае реализации процесса в реакторе с горячими стенками минимальная температура синтеза была около 700 °С.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований установлены следующие закономерности:

— повышение температуры, независимо от выбора типа ХКМ в качестве источника компонентов пленки, ведет к повышению степени кристалличности карбида кремния;

— повышение скорости расхода ХКМ при синтезе тонкой пленки приводит к снижению ее кристалличности;

— при низких температурах синтеза концентрация связанного в матрице материала водорода зависит от скорости его расхода;

— увеличение соотношения C/Si в молекулах ХКМ, используемых в качестве источников компо-

нентов пленки, приводит к повышению концентрации локализованных кластеров углерода;

— повышение температуры синтеза оказывает влияние на структуру кластеров аморфного углерода. При повышении температуры происходит монотонный переход в структуре кластеров углерода от алмазоподобной к графитоподобной.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Атажанов Ш. П., Атажанова Л. В.* // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. III Международная конференция. Ставрополь: СевКавГТУ, 2003. С. 212—216.

2. *Синельников Б. М., Тарала В. А., Саутиев А. Б. и др.* // Вестник Северо-Кавказского технического университета. 2007. Т. 10. № 1. С. 13—15.

3. *Ikoma Y., Endo T., Tada T., et al.* // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, 1999. USA. Research Triangle Park, North Carolina, 1999. V. 1. P. 265—268.

4. *Carreno M. N. P., Pereyra I.* // Superficies y Vacio. 1999. V. 9. P. 119—122.

5. *Васин А. В., Русавский А. В., Лысенко В. С. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39. Вып. 5. С. 602—607.

6. *Pereyra I., Villacorta C. A., Carreno M. N. P.* // Brazilian Journal of Physics. 2000. V. 30. № 3. P. 533—540.

7. *Harima Hiroshi, Hosoda Toru, Nakashima Shin-ichi.* // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, 1999. USA. Research Triangle Park, North Carolina, 1999. V. 1. P. 603—606.

8. *Feng Z. C., Chua S. J., Shen Z. X., et al.* // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, 1999. USA. Research Triangle Park, North Carolina, 1999. V. 1. P. 660—662.

9. *Mestres N., Aisina F., Campos F. J., et al.* // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, 1999. USA. Research Triangle Park, North Carolina, 1999. V. 1. P. 663—666.

10. *Casiraghi C., Piazza F., Ferrari A. C., et al.* // Diamond & Related Materials. 2005. V. 14. P. 1098—1102.

11. *Chen J., Stecki A. J., Loboda M. J.* // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. 1999. USA. Research Triangle Park, North Carolina, 1999. V. 1. P. 273—276.

---

*Тарала Виталий Алексеевич* — к.х.н., с.н.с., Южный научный центр РАН; тел.: (8652) 944172, e-mail: Vitaly-tarala@yandex.ru

*Tarala Vitaly A.* — PhD (chemistry sciences), senior scientific employee, South Scientific Center RAS; tel.: (8652) 944172, e-mail: Vitaly-tarala@yandex.ru