## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.232

# МОЛЕКУЛЯРНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ И ПИРОЛИЗ ПЛЕНОК ПОЛИАМИДА НА Si(111) С ОБРАЗОВАНИЕМ β-SiC

© 2021 г. Р. Р. Амашаев<sup>а</sup>, И. М. Абдулагатов<sup>а,\*</sup>, М. Х. Рабаданов<sup>а</sup>, А. И. Абдулагатов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Дагестанский государственный университет, 367000, Махачкала, Россия \*e-mail: ilmutdina@gmail.com

> Поступила в редакцию 01.09.2020 г. После доработки 20.10.2020 г. Принята к публикации 21.10.2020 г.

Проведено молекулярно-слоевое осаждение (МСО) тонких пленок полиамида с использованием прекурсоров 1,3,5-бензолтрикарбонилтрихлорида (тримезоилхлорида, ТМХ) и 1,2-этилендиамина (ЭДА) при температуре 120°С; постоянная роста пленки при данной температуре составляла 1.85 нм/цикл. Для определения характера роста пленки использованы *in situ* кварцевые пьезоэлектрические микровесы (КПМ). Установлен линейный рост пленки с увеличением количества МСОциклов. Пиролиз МСО полиамидных пленок на Si(111) проведен при температурах 1100 или 1300°С и при давлении  $10^{-7}$  Торр. В результате твердофазной реакции Si и C при 1300°С на поверхности получены тонкие гетероэпитаксиальные пленки кубического β-SiC (3C–SiC). Различные спектроскопические методы высокого разрешения использованы для определения элементного состава и кристаллической структуры полученных органических и керамических пленок.

*Ключевые слова:* карбид кремния, тонкие пленки, молекулярно-слоевое осаждение, полиамид, пиролиз

**DOI:** 10.31857/S0044453721070049

Благодаря уникальной комбинации механических, электрических, оптических и химических свойств карбид кремния (SiC) является одним из важных индустриальных материалов [1]. Различные политипы SiC служат эффективными квантовыми излучателями как с оптической накачкой, так и с электрическим приводом в видимом и телекоммуникационном диапазонах волн [2, 3]. Карбид кремния SiC на кремнии может быть интегрирован в комплементарные структуры металл-оксид-полупроводник (КМОП) для производства продвинутых полевых [4, 5] и диффузионных транзисторов [6], а также оптических волноводов и кольцевых резонаторов [7]. С недавнего времени SiC считается перспективным материалом для изготовления электронной базы квантовых компьютеров [8, 9]. Кроме этого, SiC может быть использован для получения другого технологически важного материала – графена [10, 11].

Дальнейшее развитие технологии SiC в приложениях микроэлектромеханических систем (МЭМС) требует выращивания монокристаллического или поликристаллического 3C—SiC на подложках большой площади, которые совместимы с экономичными высокопроизводительными процессами серийного производства, используе-

мыми в микросхемах кремния и производстве интегральных схем [12]. Традиционно пленки карбида кремния осаждаются из газовой фазы метораспыления лами магнетронного [13]. химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) [14], комбинацией различных плазмохимических методов и ХОГФ [15-17], карбонизации [18-20] и т.д. В другом способе, полиимидные пленки, полученные жилкофазным методом Ленгмюра-Блоджетт на кремниевой подложке, использовали для синтеза пленок SiC путем термической обработки в инертной атмосфере или вакууме [21-24]. Однако при использовании этих методов сталкиваются с проблемами, касающимися равномерности осаждения и состава пленок [25, 26], которые в конечном счете влияют на свойства полученных пленок [27].

В данной работе описан новый способ получения равномерных тонких пленок SiC [заявка на патент находится на рассмотрении] путем термообработки в вакууме или инертной среде тонких MCO-пленок полиамида на кремниевой подложке. Молекулярно-слоевое осаждение (MCO) — это метод осаждения из паровой фазы органических или гибридных органо-неорганических тонких пленок за счет термически стимулированных поверхностных реакций органических или ком-

бинации органических и неорганических прекурсоров [28]. Данный метод базируется на методе "молекулярного наслаивания", известного также как атомно-слоевое осаждение (АСО), разработанного в 60-х годах прошлого столетия научной школой член-корреспондента AH СССР В.Б. Алесковского [29]. Основное преимущество МСО-технологии над другими методами осаждения состоит в обеспечении точного контроля толщины, состава и конформности осаждаемых пленок, как на наноструктурированных плоских подложках, так и на дисперсных материалах [30]. Данный способ получения тонких пленок не требует дорогостоящего оборудования и может быть относительно легко приспособлен для производства партиями или конвейерным способом. На данный момент разработаны процессы МСО полиимидов [31], полиамидов [32, 33], полимочевины [34], полиазометинов [35], полиэфиров [36] и т.д. Гибридные органо-неорганические алкоксидные МСО-пленки могут быть использованы для получения тонких оксид-графитных керамических покрытий [37, 38] и графитных пленок путем пиролиза полимерных МСО-пленок [39]. Использование полимерной пленки полиамида, нанесенной на кремниевую подложку методом МСО, в качестве прекурсора для синтеза пленок SiC, сделает возможным точный контроль толщины и однородности пленки SiC благодаря контролю параметров исходной пленки. МСО-пленки полиамида в данной работе осаждали с использованием тримезоилхлорида и 1,2-этилендиамина с последующим пиролизом МСО-пленки при 1100 или 1300°С в вакууме для получения пленки карбида кремния.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МСО-пленки полиамида получали на оборудовании компании АСО НаноТех (г. Махачкала, Россия). Установка снабжена вакуумной камерой с горячими стенками, куда натекает вязкий поток инертного газа. Азот ультравысокой чистоты (УВЧ, 99.9999%) использовали в качестве газаносителя. В процессе МСО давление в реакторе поддерживали на уровне ~1.0 Торр. Для осаждения использовали 1.3.5-бензолтрикарбонил трихлорид (тримезоилхлорид (ТМХ), CAS номер 4422-95-1, 98%, Sigma-Aldrich) и 1,2-этилендиамин (ЭДА, CAS номер 107-15-3, 99.5%, Sigma-Aldrich). Прекурсоры загружали в контейнеры для дозирования в перчаточном боксе в атмосфере азота. Перед началом процесса все реагенты дегазировали.

В качестве подложек для осаждения МСОпленок использовали полированные с одной стороны подложки Si(111) размером 1 × 1 см. Предварительно слой естественного оксида на поверхности Si травили 10%-ным водным раствором HF в течение 10 мин, после чего полоскали в потоке дистиллированной воды. Естественный слой оксида удаляли для улучшения нуклеации и роста пленки карбида в процессе пиролиза. Для доставки паров TMX в реакционную зону температуру контейнера с реагентом и линию подачи нагревали до 115°C.

Перед осаждением подложки помещали в реактор, где выдерживали в течение 1 ч для дегазации. Временные параметры одного МСО-цикла ТМХ–ЭДА были 1/30/1/30, где 1 с – время напуска ТМХ или ЭДА, 30 с – продолжительность продувки азотом после напуска прекурсоров. Толщину осаждаемой пленки регулировали количеством МСО-циклов. Парциальное давление ТМХ поддерживали на уровне ~0.05 Торр, а ЭДА – ~0.12 Торр.

Мониторинг процесса осаждения проводили в режиме реального времени (*in situ*) методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ) с использованием Inficon STM-2 разрешением ~0.37 нг/см<sup>2</sup> и резонансной частотой АТсреза кристалла 6 МГц.

Спектроскопию комбинацинонного рассеяния (СКР) использовали для определения структуры полученных пленок до и после пиролиза. Для этого использовали спектрометр NTEGRA SPECTRA в диапазоне длин волн 1900–100 см<sup>-1</sup> с длиной волны возбуждения 532 нм.

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) использовали для снятия изображения поверхности образцов и их поперечного среза. СЭМ-изображения снимали на оборудовании Sem-Tescan Mira, X-Max EDS 50. Опцию энергодисперсной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) с энергией электронов 5 кэВ использовали для определения элементного состава пленок.

Дифракцию рентгеновских лучей (ДРЛ) и дифракцию быстрых электронов на отражение (ДБЭО) использовали для определения кристалличности структуры пленки после пиролиза. Анализ ДБЭО проводили на оборудовании ЭД-75 с напряжением 71 кВ. Анализ ДРЛ проводили на дифрактометре Empyrian II, оснащенном медной трубкой (Cu $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1.5405$  Å) и линейным детектором Pixel<sup>id</sup>.

Пиролиз МСО пленок проводили в вакуумном колпаке при давлении  $10^{-7}$  Торр с использованием криогенного насоса. В качестве нагревательного элемента, на котором были размещены образцы пленок, использовали очищенную тонкую молибденовую пластину. Перед процессом пиролиза внутренние стенки системы дегазировали вакуумной лампой накаливания в течение 1 ч при давлении  $10^{-7}$  Торр. Во время пиролиза в начале температуру довели до 450°С со скоростью нагрева 5 К/мин и временем задержки 30 мин. Затем до



Рис. 1. Схема осаждения МСО полиамида с использованием ТМХ и ЭДА.

1100 и 1300°С со скоростью 10 К/мин и временем задержки 1 ч для каждой из пиковых температур. Задержку при 450°С проводили для избежания резкого выделения летучих компонентов при более высоких температурах [40], что могло привести к неравномерности распределения углерода после пиролиза. Охлаждение происходило естественным путем.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### МСО полиамида: данные КПМ

Алифатические полимеры, в частности алифатические полиамиды, почти полностью разлагаются на летучие компоненты в инертной атмосфере и вакууме [41], в то время как пиролиз ароматических полимеров, например. ароматических полиамидов или полиимидов [42, 43], дает углеродный остаток более 50% от начальной массы в зависимости от степени ароматичности [40]. В связи с этим нами была разработана химия МСО для получения ароматического полиамида. Предлагаемая схема осаждения полиамида, состоящая из (А)–(Б) поверхностных реакций, представлена на рис. 1. В первой полуреакции (А) представлено взаимодействие хлорангидридных групп ТМХ с поверхностными -NH2-группами ЭДА с образованием амидных связей и молекул HCl как продуктов поликонденсации. В следующей МСО-полуреакции (Б) напуск ЭДА ведет к реакции первичного амина -NH<sub>2</sub> с поверхностными хлорангидридными функциональными группами, в результате которых регенерируются начальные функциональные группы. Как показано на рисунке, гомофункциональная молекула ЭДА, может реагировать как с одной, так и двумя функциональными - NH2-группами одновременно [33]. В результате также образуются амидные связи и HCl. Варьирование количества MCOциклов позволяет прецизионно контролировать толщину пленки полиамида.

На рис. 2 показаны КПМ-данные прироста массы в процессе МСО при температуре осаждения 120°С и временными параметрами цикла 1/30/1/30. На рис. 2а представлен сигнал КПМ в течение ~35 МСО-циклов ТМХ–ЭДА, показывающий линейный рост пленки в зависимости от времени (количества циклов). На рис. 26 показан сигнал КПМ для двух МСО-циклов, где виден прирост массы в результате индивидуального напуска реагентов. Отсюда прирост массы после напуска ЭДА в течение 1 с составил 2094 нг/см<sup>2</sup>, а в



Рис. 2. КПМ-сигнал прироста массы в процессе МСО ТМХ–ЭДА при 120°С для 35 (а) и двух (б) МСО-циклов.

случае ТМХ – 397 нг/см<sup>2</sup> с общим приростом массы для одного МСО-цикла 2491 нг/см<sup>2</sup>.

Относительно высокое значение прироста массы за цикл для системы МСО ТМХ-ЭДА, вероятно, связано с диффузией ЭДА и в меньшей степени ТМХ в пленку. Это можно объяснить уменьшением плотности сшивания полимера изза относительно высокой температуры процесса МСО, вследствие чего полимер приобретает большую абсорбционную способность. Низкая плотность сшивания может быть результатом теплового движения гибких полимерных цепей, между которыми образуются небольшие пространства, в которые могут проникать молекулы прекурсоров [44]. Абсорбционные процессы косвенно полтверждаются КПМ-данными. Полученные данные КПМ не соответствуют предложенной схеме осаждения (рис. 1). Согласно схеме, прирост массы при напуске ТМХ должен быть в ~4.8 раза больше по сравнению с наблюдаемым в случае ЭДА. Значительно больший прирост массы после дозирования ЭДА может быть связан с меньшим размером молекулы ЭДА (3.75 Å) по

сравнению с более объемной молекулы ТМХ (7.26 Å), вследствие чего ЭДА, испытывая в меньшей степени влияние стерических эффектов, легче поглощается пленкой. Двойные реакции ЭДА с поверхностью также могут вносить вклад в меньший прирост массы при напуске ТМХ вследствие уменьшения количества поверхностных функциональных групп. Аналогичный пример, когда значительный прирост массы наблюдался во время МСО полимера, описывается в работе [45], где процесс МСО представляет собой трехступенчатый АБВ-цикл с использованием циклического азасилана (АС), малеинового ангидрида (МА) и Н<sub>2</sub>О для осаждения органо-неорганических пленок. После 50 АБВ-циклов при 100°С прирост массы стабилизировался на уровне 1510 нг/(см<sup>2</sup> цикл).

В то же время значительный прирост массы может происходить также за счет физической конденсации реагентов и/или процессов по типу ХОГФ. Эксперимент показал, что прекращение дозирования прекурсора ТМХ в МСО-цикле приводило к деградации линейного прироста массы, что свидетельствует о минимальном вкладе конденсационных процессов и о обеспечении роста за счет поверхностных реакций.

#### Анализ МСО пленок: данные СКР

Образцы полиамида на Si(111) до и после пиролиза при 1100 и 1300°С анализировали с применением спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР). МСО-пленку осаждали на Si(111) при 120°С 300 циклами ТМХ-ЭДА с временными параметрами 1/30/1/30. Анализ полученной полиамидной пленки в диапазоне 1900–100 см<sup>-1</sup> показал следующие основные пики: 885, 995, 1292, 1338, 1364, 1432, 1552, 1594 и 1638 см<sup>-1</sup> (рис. 3). Схожий спектр КР наблюдали для пленки полиамида толщиной 200 нм, полученной методом МСО с использованием тримезоилхлорида и мфенилендиамина [46], а также в работе, где полиамидная мембрана была получена из жидкой фазы [47]. Пик при 995 см<sup>-1</sup> является самым высоким. СКР-пик вблизи 1000 см<sup>-1</sup> характерен для всех производных бензола и связан с деформационными колебаниями С-Н в бензольном кольце [48]. Пики 1292 и 1432 см<sup>-1</sup> связаны с синфазными кручениями – CH<sub>2</sub>-групп [49]. Пик 1552 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям С-N-Н при изгибе плоскости. Наличие пика при 1338 см<sup>-1</sup> может быть связано с валентными колебаниями >С-N+• делокализованных поляронных носителей заряда [50]. Пик 1638 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям амидной группы –С=О (полоса амида I). Слабый пик при 1726 см<sup>-1</sup> относится к асимметричным валентым колебаниям карбонильной группы -С=О в составе производных



Рис. 3. Спектры КР образцов МСО-пленок полиамида на Si(111) до и после пиролиза.

ароматических соединений и в сложноэфирных группировках [51]. Второй по величине пик полиамида при 1594 см<sup>-1</sup> относится к связи C=C в бензольном кольце. Пик при 885 см<sup>-1</sup> может свидетельствовать о наличии валентных колебаний связей C-фенил и C-Cl [51].

Для пленки, пиролизованной при 1100°С, спектры КР показали широкий пик при 1351 см<sup>-1</sup> и более отчетливый пик при 1578 см<sup>-1</sup>. Эти пики наблюдаются в спектрах аморфных углеродных материалов, содержащих нанокристаллические графитовые домены, и обозначаются как D (1351 см<sup>-1</sup>) и G (1578 см<sup>-1</sup>). Пики D и G характерны для углерода в *sp*<sup>2</sup>-гибридизации. Пик D связан с колебательными модами sp<sup>2</sup>-атомов углерода в неупорядоченной углеродистой структуре [52, 53]. Пик G обусловлен валентными колебаниями связи C–C *sp*<sup>2</sup> углерода как в ароматических кольцах, так и в углеродных цепях и отображает степень кристаллизации [54]. Более высокая интенсивность пика G по сравнению с пиком D, вероятно, связана с высокой степенью кристаллизации образовавшейся графитовой пленки [55].

При повышении температуры пиролиза до 1300°С появляются пики при 796, 895, 935 и 970 см<sup>-1</sup>. Пик 796 см<sup>-1</sup> обусловлен поперечными (TO) оптическими колебаниями связей Si–C, а слабый пик при 970 см<sup>-1</sup> может быть связан с продольными (LO) оптическими колебаниями Si–C. Пик при 895 см<sup>-1</sup> относится к  $A_1$  SiC [56]. Позиции пиков при 796 см<sup>-1</sup> и 970 см<sup>-1</sup> соответствуют кубическому карбиду кремния (3C–SiC) [57].

Снижение интенсивности пиков D и G (1351 и  $1578 \text{ см}^{-1}$  соответственно) можно объяснить твердофазной реакцией свободного углерода с кремниевой подложкой при повышении температуры от 1100 до 1300°С. Пики при 300, 520 и 935 см<sup>-1</sup> относятся к кремниевой подложке.

Отсутствие LO- и TO-пиков SiC при 1100°С не означает полного отсутствия SiC. Согласно данным [58–60], образование тонкой пленки SiC возможно даже при температурах 800–950°С. Это может свидетельствовать о малой толщине образовавшейся пленки SiC и низкой чувствительности инструмента. Возможно, необходимо более длительное время термообработки (>1 ч) для полной реакции свободного углерода.

#### Морфология и состав пленок: СЭМ- и ЭДРС-анализ

На рис. 4а приведено СЭМ-изображение поперечного скола образца МСО полиамидной пленки на Si(111), полученной 300 циклами ТМХ–ЭДА при 120°С. Согласно данным рис. 4, толщина полученной пленки составила ~556.6 нм. Соответственно постоянная роста МСО-пленки составляет 1.85 нм/цикл. Согласно расчетам [61], длина структурного звена полиамида, полученного с использованием ТМХ и ЭДА, должна составлять ~1.3 нм. Значение постоянной роста выше длины структурного звена, предположительно, вследствие диффузии реагентов в процессе осаждения и возможных побочных процессов по типу ХОГФ.



**Рис. 4.** СЭМ-изображение поперечного скола поламидной МСО-пленки на Si(111): а – до термообработки, б – после пиролиза при 1100°С, в – после пиролиза при 1300°С; г – иллюстрация пустотного дефекта под пленкой, пиролизованной при 1300°С.

На рис. 46 представлено изображение образца МСО-пленки на Si(111) после пиролиза при 1100°С. После пиролиза наблюдалось уменьшение толщины пленки до 109 нм, что является ~5-кратным снижением толщины. Массовая доля углерода бензольного кольца в структурной единице ТМХ–ЭДА полиамида составляет 29.3%, т.е. почти треть от общей массы. В соответствии с работой [40], где, как сообщалось, бензольные кольца полимеров служат основным источником остаточного углерода после пиролиза, снижение толщины полиамидной пленки после пиролиза должно быть в 3 и более раз. Согласно СКР-данным (рис. 3) пленка представляет собой графитизированный углерод.

На рис. 4в показан поперечный скол пленки после пиролиза при 1300°С. На кремниевой подложке видны два гетерогенных слоя. Верхний слой имеет толщину ~42.3 нм, а нижний – ~43.8 нм. На основании СКР-данных можно предполо-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 7 2021

жить, что верхний слой состоит из непрореагировавшего графитизированного углерода, а нижний из 3C–SiC. С другой стороны, данные два слоя могут быть слоями поликристаллического и монокристаллического  $\beta$ -SiC (3C–SiC), формирование которых наблюдалось в работе [22], где пленки SiC были получены карбонизацией полиимидных пленок Ленгмюра–Блоджетт на подложке Si(111), а также в работе [62], где пленки SiC на кремнии были получены методом ХОГФ.

СЭМ-анализ образцов, полученных при 1300°С, выявил также образование пустот под пленкой SiC, которые предположительно являются дефектами, вызванными диффузией Si из подложки в реакционную поверхность [63]. Одна из таких пустот изображена на рис. 4д. Схожую картину наблюдали, к примеру, при пиролизе полиимидных пленок Ленгмюра–Блоджетт при 1200°С на подложке кремния [22].



**Рис. 5.** СЭМ-изображения поверхности: а – полиамидной МСО-пленки толщиной 556.6 нм, б – после пиролиза при 1100°С, в – после пиролиза при 1300°С, г – 10-кратное увеличение для пленки при 1300°С.

На рис. 5 представлены СЭМ-изображения поверхности МСО-пленки до и после пиролиза при 1100 и 1300°С. На рис. 5а показана поверхность полиамидной МСО-пленки толщиной 556.6 нм, полученной при 120°С до пиролиза. СЭМ-изображение выявило характерную зернистую структуру пленки. Аналогичная морфология поверхности пленок и мембран ароматических полиамидов на основе тримезоилхлорида была отмечена в работах [64–66]. На рис. 5б показана поверхность пленки после пиролиза полиамидной пленки при 1100°С. Полученная при данной температуре пленка была относительно гладкая и без дефектов. На рис. 5в представлено изображение поверхности образца после пиролиза при 1300°С, где наблюдали образование ям на поверхности пленки. Аналогичные дефекты в системе SiC/Si в диапазоне температур от 1100 до 1300°C наблюдали в работах [67-69]. Более детальное изображение поверхности пленки после пиролиза при 1300°C, представленное на рис. 5г, свидетельствует о формировании шероховатого и гранульного рельефа поверхности, характерного для кристаллических пленок с большим размером зерен.

Элементный состав образцов до и после пиролиза определяли с помощью ЭДРС с энергией электронов 5 кэВ. Получен следующий элементный состав полиамидной МСО-пленки: С – 61.31 at. %, N - 19.54 at. %, O - 15.59 at. %, Cl -3.34 ат. % и Si − 0.22 ат. %. Присутствие незначительного количества кремния связано с высоким разрешением ЭДРС по глубине. Наличие примеси Cl в пленке может указывать на неполноту поверхностных реакций или неполную десорбцию HCl на этапе продувки. Рассчитанный состав структурного звена полиамида: С – 66.6 ат. %, N – 16.6 ат. % и О – 16.6 ат. %. Таким образом, определенный по ЭДРС элементный состав МСО полиамидной пленки хорошо согласуется с расчетным составом структурного звена ТМХ-ЭДАполиамида. Из атомарного отношения N/O можно оценить степень сшивания полиамида, причем чем ближе отношение N/O к 1, тем выше степень сшивания полиамида. Отношение N/O = =1.25 указывает на высокую степень сшивания полиамидной МСО-пленки.

ЭДРС-анализ пленки после пиролиза при 1100°С показал следующий элементный состав:



**Рис. 6.** ДБЭО-изображения, полученные пиролизом при 1300°С: а – поверхность поликристаллического SiC до вторичного пиролиза, б – в азимуте (110) после вторичного пиролиза при 1300°С.

С — 74.02 ат. %, N — 3.65 ат. %, О — 1.27 ат. % и Si — 21.06 ат. %. Как видно, пиролиз приводит к значительному увеличению содержания углерода и кремния. Снижение концентрации N и O после пиролиза обусловлено механизмом термического разложения ароматического полиамида, которое начинается с расщепления амидной связи и образования CO<sub>2</sub>, CO, HCN, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O [40]. После пиролиза содержание хлора стало ниже чувствительности инструмента. В случае, если примеси СІ присутствуют в МСО-пленке в форме непрореагировавших хлорангидридных групп, атомы хлора могут реагировать с водородом органических компонентов при относительно низких температурах с образованием HCl и, тем самым, стимулировать карбонизацию [70]. После пиролиза при 1300°С элементный состав пленки составил: С – 50.03 ат. %, О – 0.59 ат. % и Si – 49.38 ат. %. В пленке отсутствовали примеси азота. Примеси кислорода, вероятно, присутствуют в форме карбоксильных и гидроксильных групп. Элементы C и Si в данном образце содержатся почти в равных пропорциях, что может свидетельствовать о том, что два обнаруженных слоя, представленные на рис. 4в и 4г, являются наноламинатом поликристаллического SiC (верхний слой) и монокристаллического 3С-SiC (нижний слой) с общей толщиной 86.1 нм. Для минимизирования влияния подложки на элементный состав, ЭДРСанализ проводился при относительно низкой энергии электронов 5 кэВ.

#### Кристаллическая структура пленок: ДБЭО- и ДРЛ-анализ

Методами дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) и дифракции рентгеновских лучей (ДРЛ) определяли кристаллическую структуру пиролизованных образцов пленок. На рис. 6

представлена дифракционная картина поверхности образцов, полученных пиролизом при 1300°С. На рис. 6а представлено ДБЭО-изображение для образца пленки после пиролиза при 1300°С в течение 1 ч при пиковой температуре. Наличие колец на ДБЭО-изображении свидетельствует о поликристаллической природе поверхностной пленки. Схожий результат наблюдали в других работах, где пленки SiC были получены пиролизом при 1300°С [71, 72]. Появление данной картины связывали с формированием хаотично ориентированных микрокристаллов 3C-SiC. С целью получения дифракционной картины, характерной для упорядоченной структуры 3C-SiC, был проведен вторичный пиролиз того же образца при  $1300^{\circ}$ С и давлении  $10^{-7}$  Торр в течение 1 ч. Исследование образцов пленок после вторичного пиролиза позволило обнаружить ДБЭО-картину, соответствующую 3C-SiC на кремнии по азимуту (110) (рис. 6б)) [59, 73–75]. Данная ДБЭО-картина может указывать на двухосновную текстуру образовавшихся пленок, где преимущественно эпитаксиально ориентированные кристаллиты достигают приповерхностную область [76]. Наблюдаемая ДБЭО-картина имеет четкие, яркие рефлексы и низкий уровень фона, что свидетельствует о высоком качестве полученных пленок 3С-SiC.

ДБЭО-анализ предоставляет информацию о кристалличности верхних монослоев пленки, в то время как ДРЛ дает информацию об объемной кристалличности. ДРЛ-дифрактограмма дважды пиролизованного при 1300°С образца пленки представлена на рис. 7. Пики при 20 = 35.8° и 75.8°, согласно дифракционной карте ICSD (№ 98-002-4217), соответствуют дифракционным плоскостям (111) и (222) 3С-SiC. Из ICSD № 98-002-4217 интенсивности ДРЛ-пиков для 3С-SiC



Рис. 7. ДРЛ-дифрактограмма образца, полученного отжигом при 1300°С на подложке Si(111).

приходятся как 100% ( $2\theta = 35.8^{\circ}$ ) и 4.6% ( $2\theta = 75.8^{\circ}$ ). Интенсивности пиков для пленки 3С– SiC, полученной пиролизом MCO-пленки, составили 100 и 6% соответственно. Пик при 25.9° можно отнести к графитоподобным структурам [77]. Значение полной ширины на уровне половинной амплитуды (FWHM) для пика при 35.8° составило 0.41°. В работе [78] для пленки 3C–SiC толщиной 83 нм значение FWHM составляло 0.4°  $\pm 0.012^{\circ}$  ( $2\theta = 35.75^{\circ}$ ), что близко к значению для пленки 3C–SiC, полученной в данной работе. ДРЛ-данные подтверждают формирование гетероэпитаксиальной пленки 3C–SiC путем пиролиза полиамидной MCO-пленки на Si(111) при 1300°C.

Таким образом, описан процесс получения тонких пленок 3C-SiC путем пиролиза МСОпленок ароматического полиамида на Si(111). КПМ-данные мониторинга роста полиамидной МСО-пленки показали линейность роста пленки с увеличением количества циклов. Постоянная роста МСО-пленки при 120°C составила ~1.85 нм/цикл. Спектр КР пиролизованного в течение 1 ч при 1300°С образца показал пики, характерные для кристаллического 3С-SiC. СЭМизображения того же образца показали формирование двухслойной гетероструктуры. ДБЭО-анализ показал поликристаллическую природу верхнего слоя. ЭДРС-анализ указал на равное атомарное соотношение С и Si в данном образце. После вторичного пиролиза ДБЭО показала дифракционную, относящуюся к монокристаллическому 3C-SiC. ДРЛ-анализ показал два пика, характерных для 3C-SiC после вторичного пиролиза. Помимо этого, на границе SiC/Si и на поверхности пленки SiC были обнаружены дефектные поры, что свидетельствует о необходимости оптимизации режимов пиролиза. Дальнейшие исследования равномерности и конформности синтеза пленок карбида кремния будут продолжены в следующих работах.

Авторы благодарят А.М. Исмаилова (кафедра физической электроники Дагестанского государственного университета) за помощь в получении ДБЭО-снимков и некоторую техническую помощь.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90045 (Р.Р. Амашаев) и частичной финансовой поддержке Правительства Российской Федерации в рамках гранта № ФЗНЗ-2020-0002 (И.М. Абдулагатов).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Saddow S.E., Agarwal A.* Advances in Silicon Carbide Processing and Applications. Artech House; 2004.
- 2. *Lukin D.M., Dory C., Guidry M.A. et al.* // Nature Photonics. 2020. V. 14. № 5. P. 330.
- 3. Fuchs F., Stender B., Trupke M. et al. // Nature Communications. 2015. V. 6. № 1. P. 7578.
- 4. *Duan B., Yang X., Lv J., Yang Y. //* IEEE Transactions on Electron Devices. 2018. V. 65. № 8. P. 3388.
- 5. Jianwei W., Capano M.A., Melloch M.R., Cooper J.A. // IEEE Electron Device Letters. 2002. V. 23. № 8. P. 482.
- Lotfi S., Li L.G., Vallin O. et al. // Solid State Electronics. 2012. V. 70. № P. 14. https://doi.org/10.1016/j.sse.2011.11.019
- Powell K., Shams-Ansari A., Desai S. et al. // Opt Express. 2020. V. 28. № 4. P. 4938.

- 8. *Weber J.R., Koehl W.F., Varley J.B. et al.* // Journal of Applied Physics. 2011. V. 109. № 10. P. 102417.
- 9. Choudhary R., Biswas R., Pan B., Paudyal D. // MRS Advances. 2019. V. 4. № 40. P. 2217.
- 10. Presser V., Heon M., Gogotsi Y. // Advanced Functional Materials. 2011. V. 21. № 5. P. 810.
- 11. *Hass J., de Heer W.A., Conrad E.H.* // Journal of Physics: Condensed Matter. 2008. V. 20. № 32. P. 323202.
- 12. Zorman C.A., Rajgopal S., Fu X.A. et al. // Electrochem Solid State Lett. 2002. V. 5. № 10. P. G99.
- Ledermann N., Muralt P., Xantopoulos N., Tellenbach J.-M. // Surface and Coatings Technology. 2000. V. 125. № 1–3. P. 246.
- 14. *Brütsch R.* // Thin Solid Films 1985. V. 126. № 3–4. P. 313.
- Tong L., Mehregany M., Tang W.C., editor Amorphous Silicon Carbide Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. IEEE Micro Electro Mechanical Systems; 1993; Fort Lauderdale, FL, USA.
- 16. Loboda M.J., Seifferly J.A., Dall F.C. // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1994. V. 12. № 1. P. 90.
- 17. *Cheng Q.J., Xu S.Y., Long J.D., Ostrikov K.* // Chemical Vapor Deposition. 2007. V. 13. № 10. P. 561.
- Severino A., D'Arrigo G., Bongiorno C. et al. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. № 2. P. 023518.
- 19. *Watanabe Y., Horikawa T., Kamimura K. //* Japan. J. Appl. Phys.2014. V. 53. № 4. P. 045601.
- 20. *Molina S.I., Morales F.M., Araújo D.* // Materials Science and Engineering: B. 2001. V. 80. № 1. P. 342.
- Yang B., Zhou Y., Cai W. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994.
  V. 64. № 11. P. 1445.
- 22. Luchinin V., Goloudina S., Pasyuta V. et al. // Japan. J. Appl. Phys. 2017. V. 56. № 6. P. 06GH08.
- Pan H., Guo H., Lu E. et al. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 1999. V. 101. P. 685. https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00390-9
- 24. Jin B., He P., Sheng Y., Yang B. // J. Physics and Chemistry of Solids. 2003. V. 64. № 2. P. 339.
- Leal G., Campos T., Sobrinho A. et al. // Materials Research. 2014. V. 17. № 2. P. 472.
- DeAnna R.G., Fleischman A.J., Zorman C.A., and Mehregany M. // J. Chem Vap Deposition 6. 1998. V. 6. № 4. P. 280.
- Carballo J.M. Residual Stress Analysis in 3C–SiC Thin Films by Substrate Curvature Method: Theses and dissertations. University of South Florida, 2010.
- George S.M., Yoon B., Dameron A.A. // Acc Chem Res. 2009. V. 42. № 4. P. 498.
- Malygin A.A., Drozd V.E., Malkov A.A., Smirnov V.M. // Chemical Vapor Deposition. 2015. V. 21. № 10-11-12. P. 216.
- 30. George S.M. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 1. P. 111.
- 31. *Yoshimura T., Tatsuura S., Sotoyama W.* // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. № 4. P. 482.
- Du Y., George S.M. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 24. P. 8509.
- Adamczyk N.M., Dameron A.A., George S.M. // Langmuir. 2008. V. 24. № 5. P. 2081.
- 34. Loscutoff P., Zhou H., Clendenning S., Bent S. // ACS nano. 2009. V. 4. № 1. P. 331.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 7 2021

- 35. Yoshimura T., Tatsuura S., Sotoyama W. et al. // Appl. Phys.Lett.1992. V. 60. № 3. P. 268.
- Ivanova T.V., Maydannik P.S., Cameron D.C. // J. Vacuum Science & Technology A. 2012. V. 30. № 1. P. 01A121.
- 37. *Abdulagatov A., Terauds K., Travis J. et al.* // J. Phys. Chem. C.2013. V. 117. № 34. P. 17442.
- DuMont J.W., George S.M. // Ibid. 2015. V. 119. № 26. P. 14603.
- 39. Yang P., Wang G., Gao Z. et al. // Materials (Basel). 2013. V. 6. № 12. P. 5602.
- 40. *Ehlers G.F.L., Fisch K.R., Powell W.R.* // J. Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. 1970. V. 8. № 12. P. 3511.
- 41. *Herrera M., Matuschek G., Kettrup A.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2000. V. 59. № 1–2. P. 385.
- 42. *Hatori H., Yamada Y., Shiraishi M. et al.* // Carbon. 1996. V. 34. № 2. P. 201.
- 43. Xie W., Pan W.-P., Chuang K. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2001. V. 64. № 2. P. 477.
- 44. Krongauz V. // Ibid. 2010. V. 102. № 2. P. 435.
- 45. *Ju L*. New Chemistries and Processing in Atomic and Molecular Layer Deposition of Inorganic and Hybrid Organic-Inorganic Thin Films: Theses and Dissertations. Lehigh University, 2018.
- 46. *Higgs D.J., DuMont J.W., Sharma K., George S.M.* // J. Vacuum Science & Technology A. 2018. V. 36. № 1. P. 01A117.
- 47. *Kim H.J., Choi K., Baek Y. et al.* // ACS Appl Mater Interfaces. 2014. V. 6. № 4. P. 2819.
- 48. Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. Chapter 9 – Benzene and Its Derivatives / Ed. by R.A.Nyquist, San Diego: Academic Press, 2001. P. 351.
- 49. Pud A.A., Fatyeyeva K.Y., Bardeau J.F. et al. // J. Macromolecular Science, Part A. 2007. V. 44. № 2. P. 183.
- 50. Furukawa Y., Ueda F., Hyodo Y. et al. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1297.
- 51. *Socrates G.* Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. 3 ed: Amer. Chem. Soc., 2002. 366 p.
- Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 7. P. 075414.
- Maultzsch J., Reich S., Thomsen C. // Ibid. 2004. V. 70. № 15. P. 155403.
- 54. Ferrari A.C. // Ibid.2000. V. 61. № 20. P. 14095.
- 55. Ohnishi T., Murase I., Noguchi T., Hirooka M. // Synthetic Metals. 1987. V. 18. № 1. P. 497.
- Burton J.C., Sun L., Pophristic M. et al. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 11. P. 6268.
- Nakashima S., Harima H. // Physica Status Solidi (a). 1997. V. 162. № 1. P. 39.
- Yang B., Cai W., He P. et al. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. № 12. P. 6733.
- 59. Chen J., Steckl A.J., Loboda M.J. // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 1998. V. 16. № 3. P. 1305.
- 60. *Moro L., Paul A., Lorents D.C. et al.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 9. P. 6141.

- 61. GaussView. Version 6. 2016.
- Hisao Nakashima T.S. // Japan. J. Appl. Phys. 1966.
  V. 5. № 10. P. 874.
- Kim K., Park C., Roh J. et al. // J. Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2001. V. 19. № 5. P. 2636.
- Jusoh W.Z.A.W., Rahman S.A., Ahmad A.L., Mokhtar N.M. // Comptes Rendus Chimie. 2019. V. 22. № 11. P. 755.
- Wang Y., Fang Z., Zhao S. et al. // RSC Advances. 2018.
  V. 8. №. P. 22469.
- 66. *Pacheco F., Sougrat R., Reinhard M. et al.* // J. Membrane Science. 2016. V. 501. № 1. P. 33.
- 67. Bosi M., Ferrari C., Nilsson D., Ward P. // CrystEng-Comm. 2016. V. 18. № 39. P. 7478.
- 68. *Madapura S., Steckl A., Loboda M.* // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. № 3. P. 1197.
- 69. Scholz R., Gösele U., Niemann E. et al. // Diamond and Related Materials. 1997. V. 6. № 10. P. 1365.
- 70. *Fitzer K.M., Schaefer W.* The Chemistry of the Pyrolytic Conversion of Organic Compounds to Carbon in

Chemistry and Physics of Carbon / Ed. by *P.L. Walker*, New York: Marcel Dekker Inc., 1971. V. 7. P. 329.

- 71. *Dufour G., Rochet F., Stedile F.C. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 7. P. 4266.
- Pezoldt J., Cimalla V. // Crystals. 2020. V. 10. № 6. P. 523.
- 73. *Kuzmina V., Soldatenko S., Sinelnikov A. //* Alternative Energy and Ecology (ISJAEE). 2018. P. 96.
- 74. Teker K., Lee K.H., Jacob C. et al. // MRS Proceedings. 2011. V. 640. P. H5.10. https://doi.org/10.15518/isjace.2018.22-24.096-106
- 75. *Learn A.J., Khan I.H.* // Thin Solid Films. 1970. V. 5. № 3. P. 145.
- 76. Иевлев В.М., Кущев С.Б., Солдатенко С.А. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009 № 10. С. 48.
- 77. *Jurkiewicz K., Pawlyta M., Burian A.* // J. Carbon Res. 2018. V. 4. №. P. 68.
- Bantaculo R., Fukidome H., Suemitsu M. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. V. 79. № 1. P. 012004.