

УДК 547.245:541.64

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА  
НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{M}_z$  ДЛЯ СПИНТРОНИКИ****Н.И. Файнер<sup>1</sup>, Р.В. Пушкарев<sup>1</sup>, В.А. Шестаков<sup>1</sup>, А.К. Гутаковский<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: nadezhda@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 20 мая 2017 г.

С целью создания новых тонкопленочных материалов для спинтроники на основе термодинамического моделирования проведено осаждение конденсированных фаз сложного состава в системах  $\text{Si—C—N—H—M}$ , где  $M = \text{Fe, Co, Ni}$ , в широкой области температур 500—1300 К. В результате моделирования получены CVD диаграммы систем  $\text{Fe—Si—C—N—H(He)}$ ,  $\text{Co—Si—C—N—H(He)}$  и  $\text{Ni—Si—C—N—H(He)}$ , позволяющие оптимизировать процесс синтеза таких пленочных материалов, как  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ ,  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Co}_z$ , и  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Ni}_z$ . Экспериментально проводилось осаждение пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$  из газовой смеси, содержащей ферроцен  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$  и кремнийорганическое соединение 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан  $(\text{HNSi}_2(\text{CH}_3)_6)$  (ГМДС) при пониженном давлении в интервале температур 1073—1273 К. Установлена зависимость физико-химических и функциональных свойств пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$  от условий синтеза с помощью комплекса современных методов исследования, таких как: ИК спектроскопия, КРС, ЭДС, РФЭС, РЭМ, ВРЭМ и рентгенофазовый анализ с использованием синхротронного излучения (РФА—СИ). Методами Фарадея и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследованы магнитные свойства пленок. Показано, что при температуре синтеза 1123 К пленки являются парамагнитными, а при более высокой температуре осаждения 1273 К — ферромагнитными.

DOI: 10.26902/JSC20170803

**Ключевые слова:** термодинамическое моделирование, 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан, ферроцен, николоцен, кобальтоцен, химическое осаждение пленок из газовой фазы при пониженном давлении, нанокompозитные пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ .

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время спинтроника является наиболее перспективной альтернативой существующей микроэлектронной технологии. Возможность использования спина электрона в качестве единицы информации вместо заряда электрона позволит улучшить на порядки параметры существующих приборов и создать новые устройства, не имеющие до сих пор аналогов [ 1, 2 ]. Как и в любой высокотехнологичной области, в спинтронике существует потребность в различных функциональных материалах. Самой острой проблемой в этой области на сегодняшний день является отсутствие материалов, которые выполняли бы роль инжектора спин-поляризованных электронов в полупроводниках с высокой эффективностью и в то же время отвечали еще ряду технологических требований [ 3 ]. Наиболее перспективными в этом направлении являются разработки двух типов материалов: сплавов Гейслера и магнитных разбавленных полупроводников. Среди первых исследовано большое число соединений, таких как  $\text{Fe}_2\text{MnGa}$ ,

$\text{Ni}_2\text{MnIn}$  и других материалов [ 4, 5 ], тем не менее ни одно из полученных соединений полностью не соответствует всем предъявляемым требованиям. Еще более широк набор соединений, которые относятся к классу разбавленных полупроводников [ 3 ]. Большое разнообразие существующих полупроводников модифицируют, вводя в их состав ферромагнитные примеси. Тем не менее поставленные задачи в этой высокотехнологической области не решены и поиск материала, который позволял бы проводить инжекцию спинового тока в полупроводник с высокой эффективностью, долгими временами жизни и при высоких температурах, продолжается.

Целью настоящей работы является создание новых тонкопленочных материалов для спинтроники, с использованием результатов термодинамического моделирования осаждения конденсированных фаз сложного состава в системе  $\text{Si—C—N—H—M}$ , где  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ , в широкой области температур 500—1300 К. В экспериментальной части работы в качестве исходных веществ использовались газовые смеси ферроцена  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$  и кремнийорганического соединения 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана  $\text{HNSi}_2(\text{CH}_3)_6$  (ГМДС) в смесях с гелием или водородом при пониженном давлении ( $10^{-1}$  Торр) в интервале температур 1073—1273 К.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ $\text{Si—C—N—H—M}$ , ГДЕ $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$

Термодинамическое моделирование является важной составляющей изучения процессов химического осаждения пленочных материалов из газовой фазы. Оно позволяет проследить изменение химического и фазового состава пленок в зависимости от температуры процесса или состава газа, поступающего в реактор. Основные допущения такого моделирования следующие: конденсированные фазы являются соединениями постоянного состава, газовая фаза подчиняется законам идеального газа, а процессы, протекающие в системе, носят квазиравновесный характер.

Термодинамические расчеты и построение CVD диаграмм проводили с использованием метода минимизации свободной энергии Гиббса в рассматриваемых системах  $\text{Si—C—N—H—He—M}$ , где  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ , для выбранных величин температуры осаждения 300—1300 К и общего давления  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  Торр при фиксированных исходных атомных отношениях независимых компонентов  $n^0(\text{Si}) : n^0(\text{C}) : n^0(\text{N}) : n^0(\text{H}) : n^0(\text{He}) : n^0(\text{M})$ . В качестве входной термодинамической информации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ: стандартная энтальпия образования  $\Delta_f H_{298}$ , стандартная энтропия  $S_{298}$ , стандартная молярная теплоемкость  $C_p(T)$ . Основным источником термодинамических характеристик исходных веществ является Банк данных СМЭТ (свойства материалов электронной техники), созданный в ИНХ СО РАН для решения задач микроэлектроники [ 6, 7 ].

Результатом моделирования обычно являются CVD диаграммы, на которых отражены области осаждения разных фазовых комплексов в зависимости от термодинамических параметров системы. Отсутствие термодинамических характеристик для индивидуальных тройных  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  и четвертных  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{M}_z$  соединений не позволяет строго определить условия их получения, а дает только температурные границы фазовых областей, которые содержат смеси фаз, содержащие все элементы этих соединений.

Хотя экспериментальные процессы выращивания пленочных материалов методом химического осаждения из газовой фазы протекают в условиях, далеких от равновесных, результаты термодинамического моделирования полезны для установления условий получения конденсированных фаз нужного состава.

Таким образом, проведение предшествующего экспериментам термодинамического моделирования используемых процессов позволяет обосновать выбор исходных веществ-предшественников, определить интервалы условий, соответствующих осаждению различных наборов фаз и, следовательно, существенно сократить программу необходимых дорогостоящих и длительных экспериментов.

Пленки, получаемые в результате реальных CVD процессов, часто являются аморфными. Между тем в результате термодинамических расчетов, как отмечалось выше, получают перечень равновесных кристаллических фаз, отвечающих заданным значениям параметров системы.

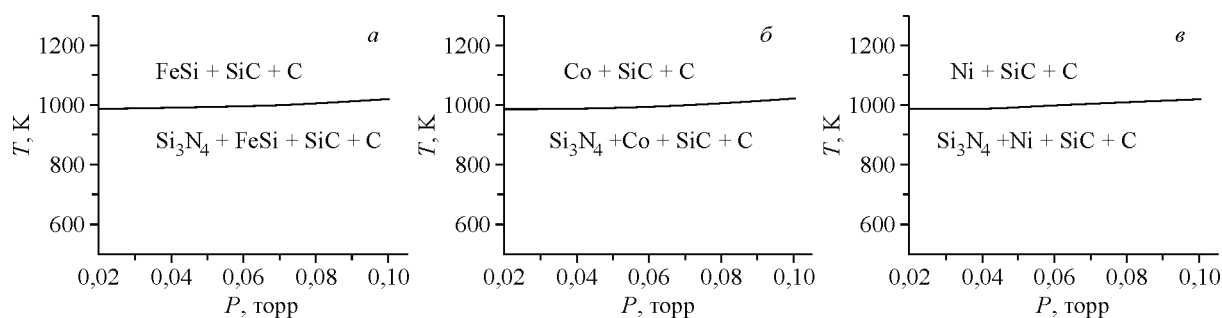


Рис. 1. CVD диаграммы системы Fe—Si—C—N—H(He) для исходной газовой смеси ГМДС+(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe+He (а); системы Co—Si—C—N—H(He) для исходной газовой смеси ГМДС+(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co+He (б); системы Ni—Si—C—N—H(He) для исходной газовой смеси ГМДС+(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni+He (в)

Тем не менее есть основания полагать, что рассчитанный из этих данных средний состав фазового комплекса должен быть близок к составу аморфной пленки. Результаты расчета предсказывают также, на какие кристаллические фазы должна распасться пленка в процессе релаксации системы к равновесному состоянию.

В данной работе изучали термодинамическое моделирование CVD процессов, протекающих в трех исходных газовых смесях: 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>NH(ГМДС)+ферроцена(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe+гелия или водорода (He или H<sub>2</sub>); ГМДС+кобальтоцена(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co+He или H<sub>2</sub> и ГМДС+никелоцена (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni+He или H<sub>2</sub>. В соответствии с условиями эксперимента, общее давление в системе варьировалось от 0,02 до 0,1 Торр, а соотношение парциальных давлений в исходных смесях составляло:  $P_{\text{ГМДС}}:P_{\text{(C}_5\text{H}_5)_2\text{M}}:P_{\text{(He или H}_2\text{)}} = 5:3:1,5$ . Расчеты проведены в температурном интервале от 500 до 1300 К. При моделировании использовали базу данных и программное обеспечение банка данных БнД СМЭТ [ 7 ].

В процессе расчетов для системы, образованной с участием ферроцена, учитывалось 100 молекулярных форм. Из них 18 отвечало конденсированным фазам, а остальные составляли газовую фазу. Для системы с кобальтоценом учитывалось 95 молекулярных форм, из них 10 отвечало конденсированным фазам. Для системы с никелоценом учитывалось 97 молекулярных форм, из них 8 отвечало конденсированным фазам.

Расчеты показали, что замена во входной смеси гелия на водород практически не влияет на положение границ на диаграмме (их смещение по температурной шкале не превышает 0,1 К), поэтому можно считать, что диаграммы в этих случаях совпадают между собой. Расчет показал также, что во всех случаях основную часть газовой фазы составляли азот, водород и гелий (в том случае, когда последний вводился в систему).

На рис. 1, а, б и в положение границ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+FeSi+SiC+C/FeSi+SiC+C; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+Co+SiC+C/Co+SiC+C и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+Ni+SiC+C/Ni+SiC+C полностью совпадает, потому что они отвечают одной и той же реакции: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+3C=3SiC+2N<sub>2</sub>.

Из рис. 1 следует, что с ростом температуры синтеза от 500 до 1300 К наблюдается образование двух областей конденсированных фазовых смесей различного состава, в которых возможно образование твердых осадков SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub> и SiC<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub> (нет азота в составе пленок при температурах синтеза выше 980 К) с разным соотношением элементов. Во всей температурной области наблюдается образование силицида железа FeSi, в отличие от проведенного расчета для тройной газовой смеси с использованием кремнийорганического вещества-предшественника *трис*(диэтиламино)силана (ТДЭАС) с ферроценом и гелием [ 8 ], где в области низких температур получался карбид кремния Fe<sub>2</sub>C, а в области высоких температур — силицид кремния FeSi.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полученные закономерности термодинамического моделирования фазовых областей в системах Si—C—N—H—(He) и Fe—Si—C—N—H—(He) послужили основой для разработки экспериментальных процессов синтеза пленочных материалов составов SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> и SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub> соот-

ветственно. Процесс химического осаждения осуществляли на нагретых кремниевых подложках в кварцевом реакторе туннельного типа за счет высокотемпературного разложения исходных газовых смесей ГМДС+He и ГМДС+(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe+He при пониженном давлении (LPCVD) в температурном интервале 1073—1273 К. В работе использовали описанную в работе [9] экспериментальную установку, дополненную источником жидкого ГМДС для введения кремний-органического вещества-предшественника в процесс роста пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> и SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub>. Для этого потоки двух газообразных смесей ГМДС (0,5 см<sup>3</sup>/мин) и гелия (0,2 см<sup>3</sup>/мин) и ГМДС (0,5 см<sup>3</sup>/мин), ферроцена (0,3 см<sup>3</sup>/мин) и гелия (0,2 см<sup>3</sup>/мин) подавали в реактор, обеспечивая в нем рабочее давление 7×10<sup>-2</sup> и 10<sup>-1</sup> Торр соответственно. Выращивание пленок осуществляли на подложках кремния Si(100), прошедших стандартную химическую обработку для удаления нарушенного слоя и загрязнений поверхности [10]. Толщину пленок варьировали от 200—500 нм до нескольких микрометров в зависимости от условий эксперимента.

**Методы исследования.** Химический состав и тип химических связей полученных пленок определяли с помощью спектроскопических методов исследования: ИК, КРС, энергодисперсионной (ЭДС) и рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии с использованием спектрометра FTIR Shimadzu 8300 (300—6000 см<sup>-1</sup>, разрешение 2 см<sup>-1</sup>); PHILIPS PU-95, Triplemate Srex; приставки EX-23000BU, имеющейся на растровом электронном микроскопе JSM-6700F; фотоэлектронный спектрометр фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH соответственно. Структуру и фазовый состав слоев изучали с помощью рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения (РФА—СИ) [11] на станции "Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние" Международного Сибирского центра терагерцового и синхротронного излучения (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск). Микроструктуру поверхности пленок изучали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6700F с разрешением 1 нм, а также высокоразрешающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-4000EX (JEOL, Япония) с разрешением 0,165 нм.

Для характеристики магнитных свойств пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub> использовали метод ЭПР. Спектры ЭПР записывали на модифицированном ЭПР спектрометре E-109 фирмы Varian при частоте 9,5 ГГц и комнатной температуре. Для определения величины магнитной восприимчивости пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub>, а также характера их полевой зависимости использовали метод Фарадея. В работе [9] дана более подробная информация о приборах, с помощью которых проводились физико-химические измерения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеризация пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.** Проведен синтез и изучение физико-химических свойств пленок карбонитрида кремния, полученных термическим разложением газовой смеси ГМДС и гелия при пониженном общем давлении 7×10<sup>-2</sup> Торр в области температур 1073—1273 К.

**ИК, КРС и ЭД спектроскопия.** Для сравнительного анализа ИК спектры были нормированы на толщину пленок [12]. ИК спектры (рис. 2, а) пленок, выращенных в процессе термического разложения газовой смеси ГМДС и гелия, содержат широкую абсорбционную полосу 550—1250 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к суперпозиции валентных колебаний связей Si—C (800 см<sup>-1</sup>) и Si—N (950 см<sup>-1</sup>). Разложение этой полосы на индивидуальные компоненты осуществляли с помощью функций Гаусса. Было установлено, что интегральные интенсивности пиков, относящихся к колебаниям связей Si—C и Si—N, не изменяются в температурном интервале 1173—1273 К. Таким образом, можно заключить, что пленки SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> в данном температурном интервале имеют постоянный набор химических связей. Кроме того, в ИК спектрах отсутствуют полосы водородсодержащих связей, хорошо выражен четкий пик при 1550 см<sup>-1</sup>, относящийся к скелетным валентным колебаниям связи С—С ароматического кольца, вероятно, из-за образования дефектов в C(sp<sup>2</sup>) при термическом разложении ГМДС в области высоких температур.

На КРС спектрах (см. рис. 2, б) образцов наблюдаются две характерные моды: D (1360 см<sup>-1</sup>) и G (1520 см<sup>-1</sup>). Ранее было определено, что сам карбонитрид кремния не имеет КРС спектров

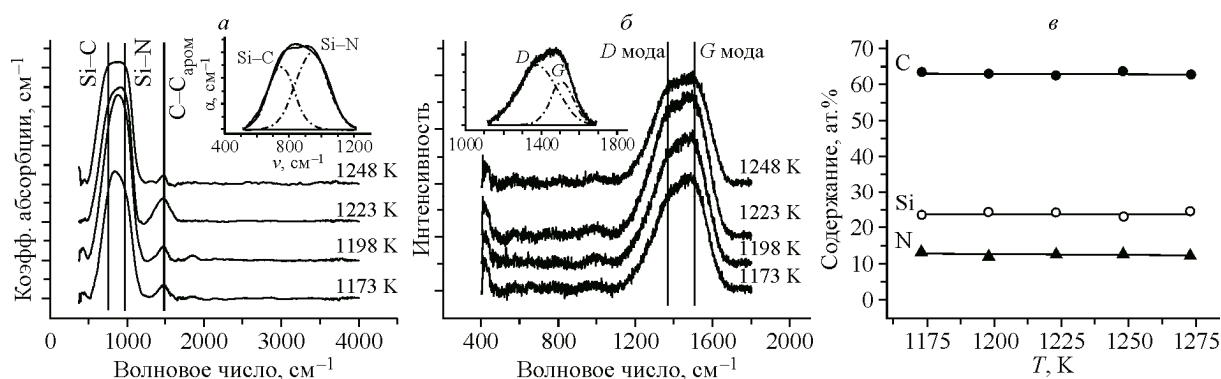


Рис. 2. Эволюция спектров ИК (а), КРС (б) и элементного состава (в) пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , полученных в процессе термического разложения смеси ГМДС и гелия на подложках Si(100), с температурой синтеза

[10]. Поэтому наличие  $D$  и  $G$  мод в КРС спектрах связано с присутствием в составе пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  примесной фазы графита. Помимо этого, смещение моды  $G$  к волновому числу  $1520\text{ см}^{-1}$  указывает на существование аморфноподобного углерода. С использованием эмпирического соотношения Tuinstra—Koenig [13] для оценки размеров нанокристаллов графита проведена оценка размеров нанокристаллов примесного графита. Размер кристаллов графита составил  $5\text{ нм}$  для пленки, полученной при  $1173\text{ К}$ . С увеличением температуры синтеза эта величина уменьшается до  $2\text{ нм}$ . Элементный анализ пленок карбонитрида кремния изучали методом ЭДС. Из рис. 2, в видно, что элементный состав пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , также не зависит от температуры синтеза. Содержание кислорода во всех образцах менее  $1\%$ .

По данным РФА—СИ анализа полученные пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  являются рентгеноаморфными. Для определения плотности этих пленок с помощью весового метода выращивали достаточно толстые образцы ( $4\text{—}5\text{ мкм}$ ). Толщину измеряли с помощью растровой электронной микроскопии. Определено, что удельный вес пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , не зависит от изменения температуры в интервале  $1073\text{—}1273\text{ К}$  и равен  $2,7\pm 0,1\text{ г/см}^3$ .

**Характеризация пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ .** Проведен синтез и изучение физико-химических и функциональных свойств пленок сложного состава  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ , полученных термическим разложением исходной газовой смеси ГМДС, ферроцена и гелия при пониженном общем давлении  $1\times 10^{-1}$  Торр в области температур  $1073\text{—}1273\text{ К}$ .

**Элементный состав пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ .** Из данных ЭДС можно сделать вывод об уменьшении в пленках  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$  содержания кремния с  $23$  до  $15\%$  и увеличения содержания железа с  $2$  до  $10\%$  с ростом температуры синтеза (рис. 3, а). Концентрация углерода во всех образцах

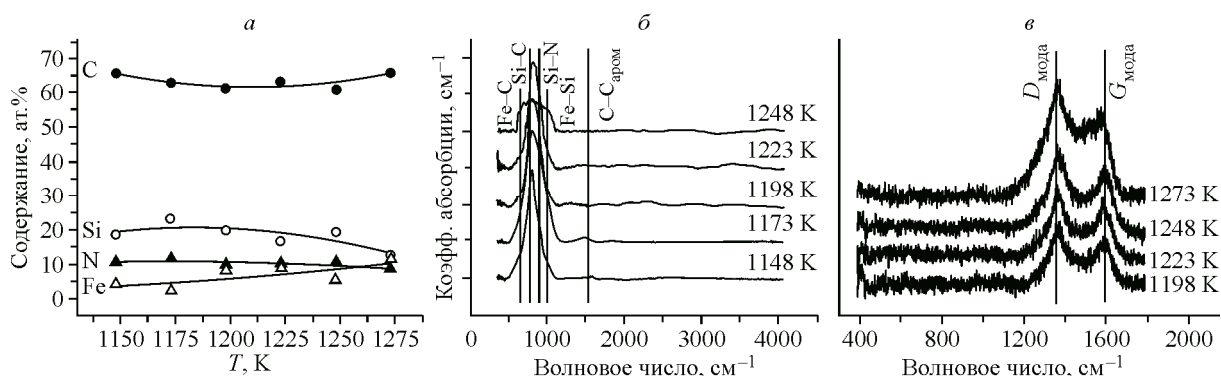


Рис. 3. Зависимость атомной концентрации элементов, измеренная методом ЭДС (а), ИК спектров (б) и КРС-спектров (в) пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ , выращенных из газовой смеси ферроцена, ГМДС и гелия на подложках Si(100), от температуры синтеза



этой серии более высокая, чем в аналогичных пленках, полученных из ТДЭАС+Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)+He [8], и составляет 65 %, концентрация азота также является постоянной величиной. Содержание кислорода во всех образцах ~1 %. Типы химических связей в пленках SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub> исследовались методами ИК, КРС и РФЭ спектроскопии.

Нормированные на толщину пленки ИК спектры образцов SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub>, выращенных из газовой смеси ГМДС, ферроцена и гелия, при всех температурах 1148—1248 К содержат одну и ту же широкую абсорбционную полосу в диапазоне от 550 до 1250 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к суперпозиции валентных колебаний связей Si—C (800 см<sup>-1</sup>) и Si—N (950 см<sup>-1</sup>), а также к валентным колебаниям связей Fe—C (540, 620 см<sup>-1</sup>) и Fe—Si (780, 1070 см<sup>-1</sup>). Эти пики проявляются в той же области волновых чисел, что и пики, характерные для карбонитрида кремния (см. рис. 3, б). Водородсодержащие и связи Si—O в пленках SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub> по данным ИК спектроскопии также отсутствуют, как и в случае пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (см. рис. 2, а).

Пленки SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub> исследовались с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния в конфигурации обратного рассеяния с использованием аргонового лазера (мощность 13 мВт) с длиной волны 488 нм. Изучение формы КРС спектров и определение нахождения мод D и G на шкале волновых чисел показало, что для всех пленок, полученных в температурном интервале 1198—1273 К, пик с большей интенсивностью D центрирован при ~1362 см<sup>-1</sup>, а пик с меньшей интенсивностью G центрирован в интервале ~1590—1580 см<sup>-1</sup>, т.е. можно считать, что в этом случае образуются нанокристаллы упорядоченного C(sp<sup>2</sup>) углерода, являющегося примесью в пленках SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub> (см. рис. 3, в).

**Изучение состава и химических связей в пленках SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub> методом РФЭС.** Калибровка шкалы энергий связи произведена методом внутреннего стандарта по линии Si2p<sub>3/2</sub> кремния (E<sub>св</sub> = 99,60 эВ). На поверхности пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub>, выращенных при температурах 1223 и 1273 К, методом РФЭС были определены элементы Si, C, N, Fe, O и получена информация об их элементном составе (см. таблицу) и химическом состоянии атомов кремния и железа.

Анализируя элементный состав пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub> от условий синтеза, измеренный как методом РФЭС, так и ЭДС (см. таблицу), важно отметить, что эти методы дают одинаковое качественное изменение атомного содержания элементов Si, C, N, Fe и O в пленках, а именно: с ростом температуры синтеза в пленках уменьшается атомное содержание кремния, азота и увеличивается концентрация углерода, кислорода и железа. Количественные же значения этих величин неодинаковы, на то имеются причины. РФЭС — метод поверхностный, глубина проникновения рентгеновского пучка около 4 нм, поэтому, несмотря на предварительную очистку поверхности аргоновым пучком, поверхность имеет все же более высокую концентрацию кислорода.

Fe2p<sub>3/2</sub> спектры пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub> включают асимметричный пик с энергией связи в районе 707,3 эВ и соответствующие этой линии shake-up сателлиты (рис. 4). На основании этих данных был сделан вывод о том, что железо находится в форме силицида FeSi<sub>2</sub>. Помимо этого пика в спектрах Fe2p<sub>3/2</sub> наблюдаются интенсивные пики в области больших энергий связи для двух образцов, выращенных при температурах 1223 и 1273 К. Данные пики, а также отвечающие

*Зависимость химического состава пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub> от условий синтеза, измеренная методами РФЭС и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ат.%)*

Условие синтеза	Атомная концентрация элементов в пленках SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> Fe <sub>z</sub> , определенная методом РФЭС					Атомная концентрация элементов в пленках SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> Fe <sub>z</sub> , определенная методом ЭДС				
	Si	C	N	O	Fe	Si	C	N	O	Fe
ГМДС+(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Fe+He, 1223 К, метод LPCVD	25	34	7	31	3	17	62	11	1	9
ГМДС+(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Fe+He, 1273 К, метод LPCVD	18	41	4	29	8	13	66	8	2	11

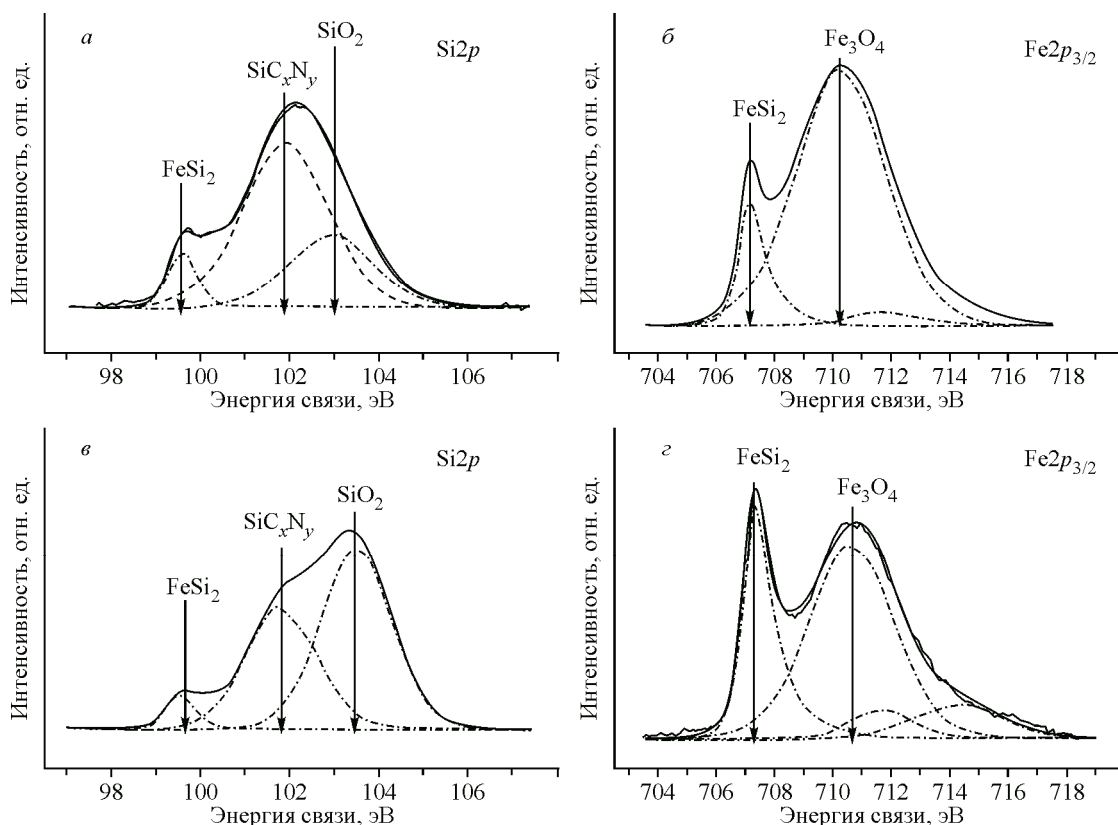


Рис. 4. РФЭС — спектры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ , выращенных химическим осаждением из газовой смеси ферроцена, ГМДС и гелия при температурах 1273 (а и б) и 1223 К (в и г)

shake-up сателлиты соответствуют железу в окисленном состоянии. Согласно литературным данным [14, 15], железо в составе оксидов  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  характеризуется значениями энергии связи  $\text{Fe}2p_{3/2}$  в диапазонах 709,5—710,2, 710,1—710,6 и 710,7—711,2 эВ соответственно. Таким образом, в случае пленок, полученных из смеси гексаметилдисилазана, ферроцена и гелия, железо на их поверхности присутствует в виде соединений  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или смешанной фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

$\text{Si}2p$  спектры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ , синтезированных из смеси ГМДС, ферроцена и гелия, идентичны аналогичному спектру пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ , полученной из смеси *трис*(диэтиламино)силана, ферроцена и гелия [8]. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что кремний присутствует на поверхности пленок в виде трех форм: оксида кремния  $\text{SiO}_2$ , карбонитрида кремния  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  и силицида железа  $\text{FeSi}_2$ . Анализ спектров  $\text{C}1s$  затруднен наличием большого количества углеродсодержащих поверхностных примесей.

**Изучение фазового состава пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ .** Для этих целей использовали методы РФА—СИ, растровой (РЭМ) и высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ). Морфологию поверхности пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$  исследовали с помощью РЭМ высокого разрешения. Поверхность пленок имела однородный слегка зернистый характер независимо от условий их получения. Наблюдалось изменение размеров зерен с температурой синтеза: от 20—30 нм при 1173 К до 50—100 нм при 1273 К.

Методом РФА—СИ проведено изучение фазового состава пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ , синтезированных при температурах 1173 и 1273 К. Концентрация железа в образцах, синтезированных при 1173 К, невелика и составляет ~3—4 ат.%, поэтому на дифракционных картинах этих пленок присутствуют в основном дифракционные линии с меньшей интенсивностью, относящиеся к фазам  $\alpha\text{-SiC}$  [16] и  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  [17]. Имеется только одна дифракционная полоса с малой интен-

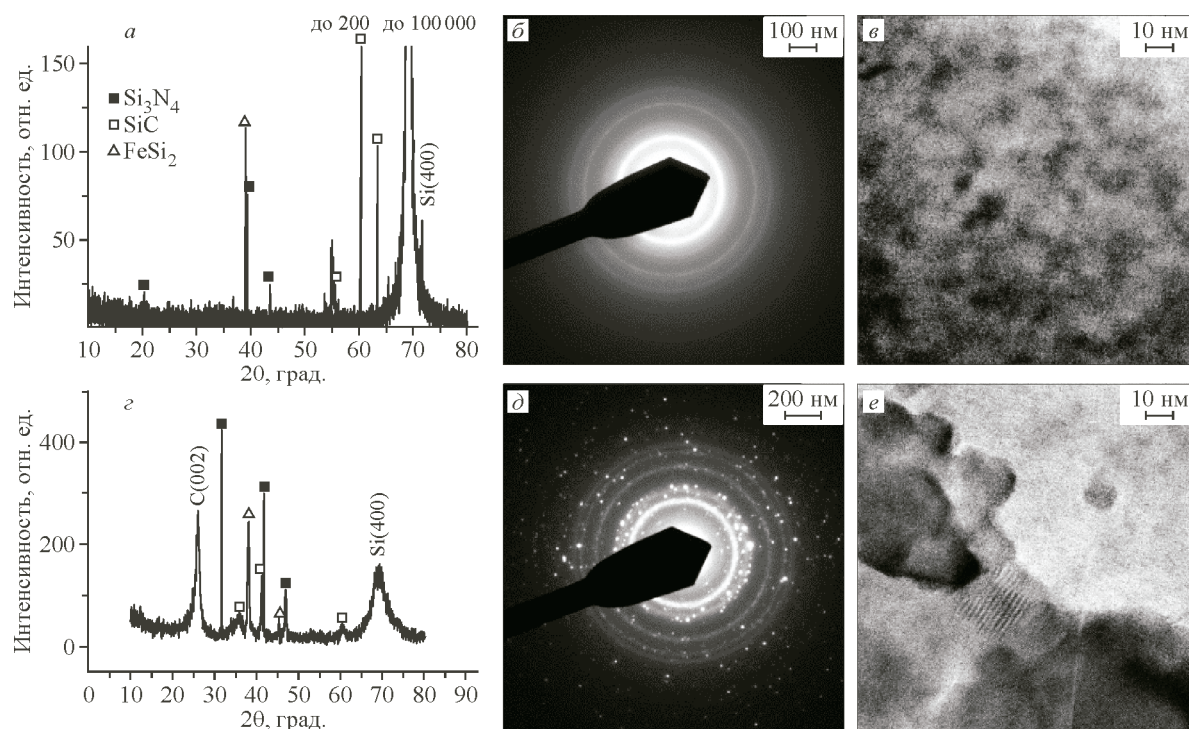


Рис. 5. Дифракционные картины, полученные методом РФА—СИ (*a* и *z*); микроэлектроннограммы локальной области (SAED) (*б* и *д*); ВРЭМ изображения поперечного сечения структур  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z/\text{Si}(100)$  (*в* и *е*), выращенных из смеси ГМДС, ферроцена и гелия при 1173 и 1273 К соответственно

сивностью, относящаяся к фазе дисилицида железа  $\alpha\text{-FeSi}_2$  [19] из-за низкой атомной концентрации железа в пленках при температуре 1173 К (рис. 5, *a*). При увеличении температуры синтеза до 1273 К на рентгеновской дифрактограмме (см. рис. 5, *z*), помимо фаз, принадлежащих к системе Si—C—N:  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\alpha\text{-SiC}$  и графита [18], появляются дополнительные дифракционные линии с большей интенсивностью, относящиеся к фазе дисилицида железа  $\alpha\text{-FeSi}_2$  [19]. Эта тетрагональная модификация является ферромагнетиком при комнатной температуре. Для образцов  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ , выращенных при температуре 1273 К, по формуле Селякова—Шеррера были оценены размеры кристаллов указанных фаз (от 7 до 90 нм).

Эти результаты были подтверждены исследованиями атомной структуры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$  методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии. Микроэлектроннограммы этих двух пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$  состоят из гало, дифракционных колец и в случае образца, выращенного при 1273 К, еще и точек (см. рис. 5, *б* и *д*), указывающих на появление в пленке аморфной и кристаллических составляющих. ВРЭМ изображения (см. рис. 5, *в* и *е*) показывают присутствие нанокристаллов малых размеров, распределенных в аморфной матрице (для более низкотемпературного образца получилась более размытая картина из-за малой концентрации железа в пленке). Можно полагать, что пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$  являются нанокompозитными, в аморфной части которых внедрены нанокристаллы указанных выше фаз.

**Магнитные свойства пленок.** Изучение пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$  методом электронного парамагнитного резонанса позволило установить различие в характере магнитных свойств образцов, полученных при разных температурах. Пленки, осажденные при температуре 1173 К, являются парамагнитными при комнатной температуре, в то время как пленки, осажденные при более высоких температурах — 1273 К, являются ферромагнитными. Причину различия в магнитном поведении пленок выяснили, исходя из данных их фазового анализа и ЭПР. В спектре ЭПР пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ , осажденной при температуре 1173 К, наблюдаемый спектр в виде одиночной линии с  $g$ -фактором, близким к 2 (рис. 6, *a*), объясняется наличием ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , внедрен-



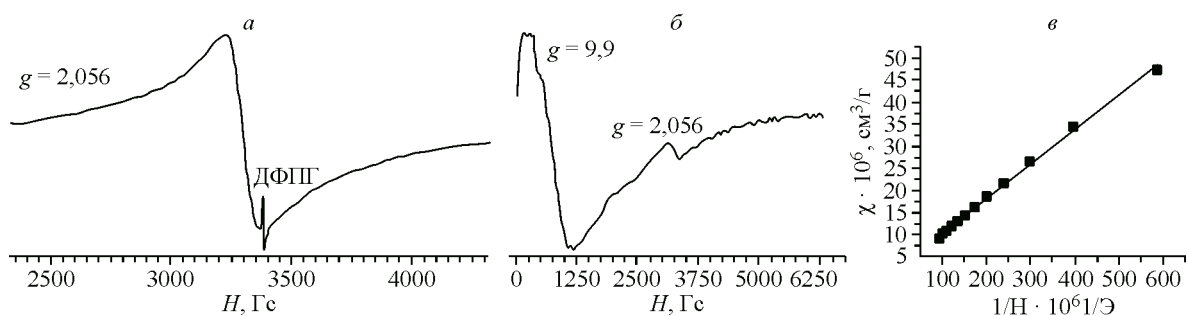


Рис. 6. Спектры ЭПР пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ , осажденных при температурах 1173 К (а) и 1273 К (б). Зависимость магнитной восприимчивости пленки, выращенной при 1273 К, от величины напряженности магнитного поля (в)

ных в структуру углерода как аморфного, так и графитоподобного, или в структуру карбонитрида кремния [20]. В случае пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ , выращенной при температуре 1273 К, в спектре ЭПР появляется линия с  $g$ -фактором, близким к 10, что является проявлением ферромагнитных свойств образца (см. рис. 6, б).

Основной характеристикой магнитных материалов является магнитная восприимчивость, которую рассматривают как количественную меру отклика материала на приложенное внешнее магнитное поле. По характеру зависимости величины магнитной восприимчивости от приложенного к образцу магнитного поля можно судить о природе его магнитных свойств.

На рис. 6, в изображена зависимость удельной магнитной восприимчивости от величины, обратной напряженности магнитного поля. По линейному виду этой зависимости можно сделать вывод о присутствии в образцах ферромагнитного упорядочения [21, 22]. Все измерения проводились при комнатной температуре.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно результатам термодинамического моделирования в системах, образованных с участием ферроцена, в низкотемпературной области (до температур порядка 1000 К) можно ожидать образования четырехфазного комплекса  $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{FeSi}+\text{SiC}+\text{C}$ . В высокотемпературной области комплекс становится трехфазным  $\text{FeSi}+\text{SiC}+\text{C}$ . В системах, образованных с участием кобальтоцена, аналогичной низкотемпературной области отвечает комплекс  $\text{Co}+\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC}+\text{C}$ , а высокотемпературной —  $\text{Co}+\text{SiC}+\text{C}$ . Аналогичные области, где вместо  $\text{Co}$  присутствует  $\text{Ni}$ , имеются на диаграмме системы, образованной с участием никелоцена.

Методами ИК спектроскопии и ЭДС показано, что пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , выращенные в данном температурном интервале, имеют постоянный химический состав, приближенный к составу исходного газообразного соединения ГМДС. Проведенные исследования методом РФА—СИ показали рентгеноаморфность этих пленок. Весовым методом определен удельный вес этих пленок, постоянный для всего исследованного температурного интервала, как  $2,7 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$ . При изучении кинетических закономерностей процесса роста в температурном интервале 1073—1273 К определена энергия активации этого процесса, равная  $240 \pm 18 \text{ кДж/моль}$ .

Спектроскопическими методами анализа химическая формула синтезированных железосодержащих слоев определена как  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ . Установлено, что в области температур 1073—1273 К по данным спектроскопических исследований (ИКС, КРС, ЭДС и РФЭС) типы химических связей и примесных включений  $\text{C}(sp^2)$  остаются без изменения, а вот атомное содержание элементов, напротив, изменяется — содержание кремния падает с 23 до 15 ат.%, а концентрация железа увеличивается от 2 до 10 ат.%; постоянными величинами остаются концентрации углерода (~65 ат.%) и кислорода (~1—2 ат.%). Исследование фазового состава нанокomпозитных слоев показало наличие в них нанокристаллов, относящихся к системе  $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$  со следующими фазами:  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\alpha\text{-SiC}$  и графита, а также фазы дисилицида железа  $\alpha\text{-FeSi}_2$ .

Характер магнитных свойств пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ , изученный методом ЭПР, зависит от атомного содержания железа в пленках, а фактически, от концентрации дисилицида железа в зависимости от температуры синтеза. При низких температурах 1073—1173 К наличие  $\alpha\text{-FeSi}_2$  крайне мало, поэтому пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ , выращенные при этих условиях, являются парамагнитными, а при более высоких температурах (1273 К) — ферромагнитными из-за более высокой концентрации дисилицида железа.

Из зависимости удельной намагниченности от величины, обратной напряженности магнитного поля, также следует ферромагнетизм образца  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ , выращенного при 1273 К.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. // Изв. РАН, Сер. химическая. – 2004. – № 11. – С. 2255 – 2303.
2. Wilamowski Z., Werpachowska A.M. // Mater. Sci.-Poland. – 2006. – **24**, N 3. – P. 803 – 808.
3. Xu Y., Awschalom D.D., Nitta J. Handbook of Spintronics. Springer Science+Business Media Dordrecht, 2016.
4. Kudryavtsev Y.V., Uvarov N.V., Iermolenko V.N. et al. // Acta Mater. – 2012. – **60**. – P. 4780 – 4786.
5. Çakar A., Acet M., Wiedwald U. et al. // Acta Mater. – 2017. – **127**. – P. 117 – 123.
6. Golubenko A.N., Kosinova M.L., Titov V.A. et al. // Thin Solid Films. – 1997. – **293**. – P. 11 – 16.
7. Тутова Е.Ф., Тутов В.А., Трунов А.А. и др. Банк данных по свойствам материалов электронной техники. Опыт создания автоматизированной базы термодинамической информации. – Институт неорганической химии СО РАН. Препринт 90-16, 1990.
8. Пушкарев Р.В., Файнер Н.И., Голубенко А.Н. и др. // Физ. и хим. стекла. – 2016. – **42**, № 5. – С. 649 – 657.
9. Файнер Н.И., Пушкарев Р.В., Голубенко А.Н. и др. // Физ. и хим. стекла. – 2015. – **41**, № 6. – С. 853 – 862.
10. Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А. // Физ. и хим. стекла. – 2009. – **35**, № 3. – С. 351 – 364.
11. Fainer N.I., Maximovskii E.A., Rumyantsev Yu.M. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. – 2001. – **470**, N 1-2. – P. 193 – 197.
12. Fainer N.I., Plekhanov A.G., Golubenko A.N. et al. // ECS J. Solid State Sci. Techn. – 2015. – **4**. – P. N3153.
13. Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. – 1970. – **53**. – P. 1126 – 1130.
14. Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S. // Surf. Interface Anal. – 2004. – **36**. – P. 1564 – 1574.
15. Yamashita T., Hayes P. // Appl. Surf. Sci. – 2008. – **254**. – P. 2441 – 2449.
16. JCPDS International Center for Diffraction Data. 1988. USA. Card no. 29-1131
17. JCPDS International Center for Diffraction Data. 1988. USA. Card no. 41-0360.
18. JCPDS International Center for Diffraction Data. 1988. USA. Card no. 41-1487.
19. JCPDS International Center for Diffraction Data. 1988. USA. Card no. 35-822.
20. Andronenko S.I., Leo A., Stiharu I., Misra S.K. // Appl. Magn. Res. – 2010. – **39**. – P. 347 – 356.
21. Икорский В.Н., Богомяков А.С. Магнетохимия. – Новосибирск: Институт "Международный томографический центр" СО РАН, 2013.
22. Клемм В. Магнетохимия. – М: Госхимиздат, 1939.