

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.245:541.64

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТОНКИХ ПЛЕНОК SiC_xFe_y И $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ В ГЕОМЕТРИИ СКОЛЬЗЯЩЕГО ПАДЕНИЯ ПУЧКА (GIXRD)Р. В. Пушкарёв¹, Н. И. Файнер¹, К. К. Маурия²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: pushkarev@niic.nsc.ru

²Национальная физическая лаборатория, 110012, Нью-Дели, Индия

Статья поступила 20 августа 2015 г.

Пленки различного состава синтезированы с помощью метода химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении с использованием термического разложения следующих исходных газовых смесей: ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и гелия; ферроцена, трис(диэтиламино)силана $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{SiH}$ (ТДЭАС) и гелия; ферроцена, 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (ГМДС) и гелия. Химический состав полученных пленок характеризовался методами ИК и КРС спектроскопии. Фазовый состав пленок изучали с помощью рентгенофазового анализа в геометрии скользящего падения рентгеновского пучка (GIXRD). Установлено, что пленки, выращенные из газовых смесей кремнийорганических соединений (ТДЭАС или ГМДС), ферроцена и гелия, имеют одинаковый химический и фазовый состав $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$, в то время как полученные из смеси ферроцена и гелия другой — SiC_xFe_y .

DOI: 10.15372/JSC20150624

Ключевые слова: рентгеновская дифракция в геометрии скользящего падения пучка, пленки состава SiC_xFe_y и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$, ферроцен.

Пленки сложного состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$, представляющие собой сочетание ферромагнитных свойств железа и его соединений, а также электронных свойств полупроводникового соединения карбонитрида кремния очень перспективны для создания устройств спинтроники, где спин электрона представляет собой активный элемент хранения и передачи информации [1, 2]. В дополнение к вышеуказанным свойствам этот материал имеет хорошую термическую химическую стабильность. $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ является также экологическим материалом. В литературе имеются упоминания [3–5] о синтезе керамики $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$, но сведения о синтезе пленок такого состава отсутствуют.

В настоящей работе описан разработанный нами синтез тонких пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ и проведена характеристика их химического и фазового составов. Для сравнения были синтезированы пленки термическим разложением исходной газовой смеси ферроцена и гелия, которые также диагностировались указанными выше методами.

Эксперимент. Пленки SiC_xFe_y и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ выращены химическим осаждением из газовой фазы при пониженном давлении в кварцевом горизонтальном реакторе в области температур 1073–1273 К. Были изучены высокотемпературные процессы осаждения трех газообразных смесей: 1 — ферроцена и гелия; 2 — ферроцена, ГМДС и гелия; 3 — ферроцена, ТДЭАС и гелия. Гелий используется как газ-носитель. Кремниевые подложки применялись с ориентацией Si(100).

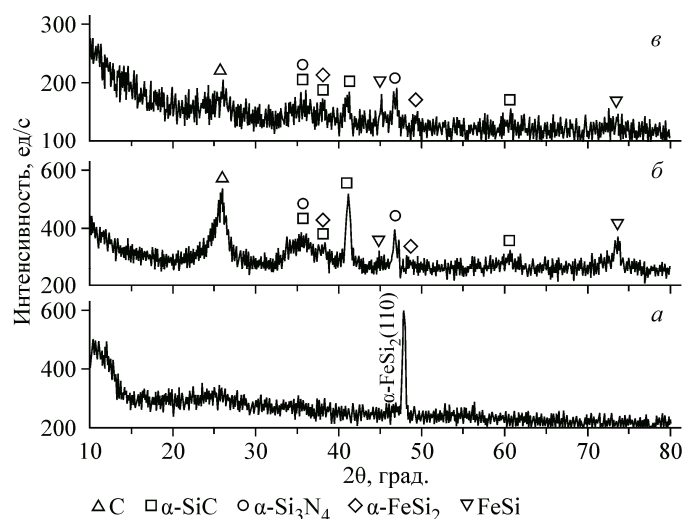
Фазовый состав полученных образцов изучали методом рентгенофазового анализа в геометрии скользящего падения рентгеновского пучка (GIXRD) с помощью высокопрецизионной системы PANalytical X'Pert PRO MRD high-resolution XRD system с длиной волны излучения $\text{CuK}\alpha_1$. Угол падения пучка фиксировали при 1° для всех измеренных образцов. В падающем пучке использовали гибридный монохроматор Ge(220).

Все ИК абсорбционные спектры пленок регистрировали с использованием спектрометра FTIR SCIMITAR FTS 2000 в области $300\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. 32 скана с апертурой, равной 4 при достигнутом разрешении 2 см^{-1} , использовались во время измерений. Для каждой серии экспериментов фоном каждому спектру служила кремниевая подложка без покрытия, прошедшая ту же предварительную предростовую химическую обработку, что и подложки Si(100) с пленками. Все подложки кремния принадлежали к одному типу (партии) материала, что гарантирует сходство фона спектров. Все спектры FTIR были нормированы на толщину пленки.

Измерения спектров рассеяния света (КРС) проводили с использованием спектрометров PHILIPS PU-95 и Triplemate, Spex. Спектры КРС регистрировали, используя длину волны аргонного ионного лазера 488 нм.

Результаты и их обсуждение. GIXRD является полезным методом для измерения дифракционных картин при малых углах падения: происходит улучшение (увеличение) сигнала от тонкой пленки и минимизируется влияние материала подложки. Дифракционная картина от пленки, выращенной из смеси 1, представлена на рисунке, *а*. Указанная на рисунке дифракционная линия относится к фазе $\alpha\text{-FeSi}_2$ [6]. Предполагается, что во время высокотемпературного процесса происходит взаимодействие кремниевых атомов подложки с атомами железа, полученными во время разложения ферроцена, так как единственным источником кремния в системе является кремниевая подложка, поскольку процесс получения пленок протекает без добавления кремнийорганических соединений.

Для уточнения состава и структуры пленки SiC_xFe_y дополнительно исследовали методами ИК и КРС спектроскопии. ИК спектры содержат пики, соответствующие валентным колебаниям связей Fe—Si ($480, 630, 1070\text{ см}^{-1}$) [6], а острый пик при $1550\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ принадлежит валентным колебаниям связей C—C [7]. Присутствие углеродных нанотрубок в пленках SiC_xFe_y было подтверждено КРС спектроскопией.



Дифракционные картины GIXRD пленок: SiC_xFe_y , полученной из газовой смеси ферроцена и гелия (*а*); $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$, полученной из газовой смеси ГМДС, ферроцена и гелия (*б*); $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$, полученной из газовой смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия (*в*). Все пленки синтезированы при температуре 1273 К

Рисунок б, в иллюстрирует дифракционные картины пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$, выращенных из исходных газовых смесей 2 и 3. Дифракционные линии соответствуют кристаллам, принадлежащим фазам $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$, $\alpha\text{-FeSi}_2$, FeSi и графиту [8—12]. Эти результаты были подтверждены ИК и КРС спектроскопическими исследованиями. Ранее было определено, что пленки, выращенные из ТДЭАС или ГМДС, являются нанокомпозитными [13], поэтому можно предположить, что указанные выше нанокристаллы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$, $\alpha\text{-FeSi}_2$, FeSi и графит внедрены в аморфную матрицу карбонитрида кремния. Подобные результаты, в том числе образование аморфной фазы карбонитрида кремния в процессах осаждения из газовой фазы с использованием кремнийорганических соединений в качестве исходных, получены и описаны в работах [14, 15]. В частности, в работе [14] методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения доказано образование нанокристаллов $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, а методами ВРЭМ и электронной дифракции показано существование аморфной фазы в связи с наличием в изображении, полученном методом электронной дифракции, гало и системы колец. В работе [15] проведено более подробное исследование материала методами ВРЭМ и электронной дифракции локальной области. Таким образом, подтверждено образование фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и наличие аморфной составляющей в пленках карбонитрида кремния двумя методами.

Размер кристаллов фазы $\alpha\text{-FeSi}_2$ был оценен как 20—25 нм согласно формуле Селякова—Шеррера: $D = \lambda/\beta \times \cos\theta$, где D — размер кристалла; λ — длина волны, равная 1,5405 Å; β — уширение дифракционной линии в радианах на полувысоте пика (FWHM); θ — дифракционный угол.

Выводы. Осаждение пленок SiC_xFe_y и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ из газовых смесей ферроцена и гелия, ТДЭАС (или ГМДС), ферроцена и гелия изучали экспериментально с помощью химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (10^{-1} — 10^{-2} Торр) в температурной области 1073—1273 К. Фазовый и химический составы пленок изучали, привлекая методы рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения пучка (GIXRD), ИК и КРС спектроскопии. Показано, что пленки содержат нанокристаллы, принадлежащие следующим фазам: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiC , $\alpha\text{-FeSi}_2$, FeSi и графиту, которые, возможно, внедрены в аморфную матрицу слоев карбонитрида кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jansen R., Dash S.P., Sharma S. et al. // *Semicond. Sci. Technol.* – 2012. – 27. – P. 83.
2. Zutic I., Fabian J., Sarma S. Das // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – 88, N 6. – P. 066603-1.
3. Francis A., Ionescu E., Fasel C. et al. // *Inorg. Chem.* – 2009. – 48, N 21. – P. 10078.
4. Kong J., Kong M., Zhang X. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2013. – 5, N 20. – P. 10367.
5. Ginzburg M., MacLachlan M.J., Yang S.M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – 124, N 11. – P. 2625.
6. Kolel-Veetil M.K., Keller T.M. // *Materials.* – 2010. – 3, N 2. – P. 1049.
7. Ciabini L., Santoro M., Bini R. et al. // *J. Chem. Phys.* – 2002. – 116, N 7. – P. 2928.
8. JCPDS International Center for Diffraction Data. 1988. USA. Card no. 35-822.
9. JCPDS International Center for Diffraction Data. 1988. USA. Card no. 29-1131.
10. JCPDS International Center for Diffraction Data. 1988. USA. Card no. 33-1160.
11. JCPDS International Center for Diffraction Data. 1988. USA. Card no. 26-1080.
12. JCPDS International Center for Diffraction Data. 1988. USA. Card no. 38-1397.
13. Файнер Н.И. // *Журн. общ. химии.* – 2012. – 82, № 1. – С. 47.
14. Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л. // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2001. – 9. – С. 865.
15. Fainer N.I., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M. et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008. – 69, N 2-3. – P. 661.