

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А. В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

ПУШКАРЕВ Роман Владимирович

**Пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ : синтез из газовой фазы,  
структура и функциональные свойства**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Файнер Надежда Ильинична

Новосибирск – 2018

## Оглавление

<b>Оглавление.....</b>	<b>2</b>
<b>Список использованных обозначений.....</b>	<b>5</b>
<b>Введение.....</b>	<b>6</b>
<b>Глава 1. Литературный обзор .....</b>	<b>11</b>
1.1. Разбавленные магнитные полупроводники.....	11
1.2. Материалы на основе карбонитрида кремния и близких по составу соединений, содержащих атомы переходных металлов.....	14
1.2.1. Пленки карбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y$ .....	15
1.2.1.1. Физические методы осаждения пленок карбонитрида кремния.....	16
1.2.1.2. Химические методы осаждения пленок карбонитрида кремния .....	17
1.2.1.3. Свойства пленок карбонитрида кремния .....	20
1.2.2. Магнитные материалы.....	24
1.2.2.1. Синтез и структура керамик состава $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ .....	25
1.2.2.2. Синтез и структура керамик и других материалов близкого состава .....	26
1.2.2.3. Магнитные свойства керамик.....	29
1.2.3. Материалы на основе карбонитрида, нитрида и карбида кремния, легированные другими металлами .....	30
1.3. Железо на поверхности кремния и соединения железа с кремнием.....	33
1.3.1. Силициды железа.....	33
1.3.2. Получение пленок силицидов железа.....	35
1.4. Заключение .....	40
<b>Глава 2. Экспериментальная часть .....</b>	<b>42</b>
2.1. Осаждение пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ и изучение процесса термического разложения ферроцена.....	42
2.1.1. Схема установки для осаждения .....	42
2.1.2. Исходные вещества .....	43
2.1.3. Методика процесса осаждения.....	45
2.1.4. Подготовка подложек к осаждению .....	47
2.2. Характеризация полученных образцов.....	48

2.2.1. Исследование элементного состава пленок методом ЭДС.....	48
2.2.2. Исследование характера химических связей методами ИК-, КРС- и РФЭ-спектроскопии .....	48
2.2.3. Исследование фазового состава пленок методом РФА .....	49
2.2.4. Исследование ориентации пленок методом полевых фигур.....	50
2.2.5. Исследование морфологии и структуры пленок методами микроскопии .....	50
2.2.6. Изучение электрофизических свойств пленок.....	50
2.2.7. Изучение магнитных свойств пленок .....	50
<b>Глава 3. Результаты и обсуждение .....</b>	<b>52</b>
3.1. Изучение процесса термического разложения ферроцена и характеристика продуктов .....	52
3.1.1. Изучение зависимости фазового состава пленок, осажденных из паров ферроцена, от материала используемой подложки .....	53
3.1.2. Изучение зависимости структуры продуктов разложения ферроцена на кремнии (100) от условий осаждения .....	59
3.2. Синтез и характеристика состава и структуры пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ .....	68
3.2.1. Осаждение пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ из газовых смесей ферроцена, кремнийорганического соединения и гелия .....	68
3.2.1.1. Состав и структура пленок, осажденных из газовой смеси ферроцена, ГМДС и гелия .....	69
3.2.1.2. Состав и структура пленок, осажденных из газовой смеси ферроцена, ТДЭАС и гелия.....	77
3.2.1.3. Функциональные свойства пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , осажденных из газовых смесей ферроцена, кремнийорганического соединения и гелия.....	83
3.2.2. Осаждение пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ из газовых смесей ферроцена, кремнийорганического соединения и водорода.....	87
3.2.2.1. Состав и структура пленок, осажденных из газовой смеси ферроцена, ГМДС и водорода .....	87
3.2.2.2. Состав и структура пленок, осажденных из газовой смеси ферроцена, ТДЭАС и водорода.....	91
3.2.2.3. Функциональные свойства пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , осажденных из газовых смесей ферроцена, кремнийорганического соединения и водорода.....	94
3.2.3. Осаждение пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ из газовых смесей ферроцена, кремнийорганического соединения и аммиака .....	96

3.2.3.1. Состав и структура пленок, осажденных из газовой смеси ферроцена, ГМДС и аммиака .....	96
3.2.3.2. Состав и структура пленок, осажденных из газовой смеси ферроцена, ТДЭАС и аммиака .....	99
3.2.3.3. Функциональные свойства пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , осажденных из газовых смесей ферроцена, кремнийорганического соединения и аммиака.....	101
<b>Заключение .....</b>	<b>103</b>
<b>Основные результаты и выводы .....</b>	<b>105</b>
<b>Благодарности .....</b>	<b>107</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>108</b>

## Список использованных обозначений

**ВАХ** – вольтамперная характеристика

**ГМДС** – 1,1,1,3,3,3 - гексаметилдисилазан

**ИК** – инфракрасная спектроскопия

**КОС** – кремнийорганическое соединение

**КРС** – спектроскопия комбинационного рассеяния света

**МЛЭ** – молекулярно-лучевая эпитаксия

**ПМ** – переходный металл

**РФА** – рентгенофазовый анализ

**РФА – СИ** – рентгенофазовый анализ с использование синхротронного излучения

**РФЭС** – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

**СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия

**ТДЭАС** – *трис*(диэтиламино)силан

**ШЗЗ** – ширина запрещенной зоны

**ЭДС** – энергодисперсионная спектроскопия

**ЭПР** – электронный парамагнитный резонанс

**CVD** – химическое осаждение из газовой фазы

**HWCVD** – химическое осаждение из газовой фазы с использованием горячей проволоки

**LPCVD** – химическое осаждение из газовой фазы при пониженном давлении

**NEXAFS** – спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения

**PECVD, PACVD** – плазмостимулированное химическое осаждение из газовой фазы

**PVD** – физическое осаждение из газовой фазы

**SAED** – электронная дифракция в локальной области

**TCVD** – химическое осаждение из газовой фазы с термической активацией

/ - или

|| - параллельные плоскости

## Введение

**Актуальность работы.** Развитие современных областей науки и техники требует создания новых материалов с набором различных функциональных свойств, изменяющихся в широком диапазоне. В одной из наиболее интенсивно развивающихся областей, спинтронике, существует потребность в материале, который сочетал бы свойства полупроводника и ферромагнетика. В основе работы устройств спинтронике лежит явление спин-поляризованного токопереноса из инжектора через полупроводник в детектор. Для успешного функционирования таких устройств необходимо обеспечить высокую эффективность инъекции тока с заданной спиновой поляризацией в полупроводник. Использование в качестве инжектора полупроводника, удельное сопротивление которого близко к удельному сопротивлению основного полупроводника, позволяет значительно снизить потери спиновой поляризации на границе раздела инжектор/полупроводник.

Среди большого количества исследуемых материалов все большее внимание в последнее время привлекают аморфные ферромагнитные полупроводники. Магнитные и электрофизические свойства, а также процессы спин-поляризованного токопереноса для этих материалов изучены в значительно меньшей степени, чем для кристаллических аналогов. В то же время, функциональные характеристики аморфных полупроводников, такие как, проводимость, ширина запрещенной зоны и другие параметры можно изменять в широком диапазоне в отличие от более упорядоченных фаз. Кроме того, при использовании кристаллического полупроводника изменение магнитных и электрофизических характеристик зачастую взаимосвязано. Использование аморфных веществ, а именно варьирование их состава и структуры позволяет изменять эти характеристики независимо. Изучение полупроводниковых и магнитных характеристик, а также исследование возможность управления ими за счет варибельности структуры и состава аморфных материалов является актуальной задачей, решение которой позволит приблизиться к созданию нового поколения магнитных устройств, предназначенных для хранения и обработки информации.

**Степень разработанности темы исследования.** В зависимости от метода синтеза и условий осаждения аморфный карбонитрид кремния может быть как полупроводником, так и диэлектриком. Его проводимость, ширина запрещенной зоны и другие функциональные свойства изменяются в широком диапазоне в зависимости от структуры и состава материала. Введение железа в состав карбонитрида кремния добавляет к имеющемуся набору свойств магнитные. На примере четырехкомпонентных керамик Si-C-N-Fe другими группами исследователей показана возможность создания ферромагнитных материалов. Представленные на сегодняшний день в литературе результаты по созданию такого материала относятся преимущественно к керамкам, полученным при пиролизе разветвленных полимерных предшественников. Следствием такого подхода к получению материала является высокая пористость керамик, которая негатив-

но сказывается на их проводимости. Использование новых материалов в качестве инжекторов спин-поляризованного тока требует создания плотных пленок на подложках, применяемых в современном технологическом цикле, в частности, на кремнии.

Введение нового элемента, такого как железо, может оказывать значительное влияние на электрофизические свойства материала. Механизм проводимости аморфных полупроводников и влияние атомов переходных металлов (ПМ), вводимых в состав полупроводника, на электрофизические характеристики изучены недостаточно и требуют дополнительного внимания для создания метода контроля функциональных параметров получаемых пленок.

**Целью данной работы** является исследование влияния условий осаждения на состав и структуру пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , а также изучение магнитных и электрофизических характеристик пленок в зависимости от их структуры и определение перспективности их использования для создания инжекторных слоев для спинтроники.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка методик осаждения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  из трехкомпонентных смесей ферроцена, кремнийорганического соединения гексаметилдисилазана или *трис*(диэтиламино)силана (ГМДС/ТДЭАС) и дополнительного газа (гелия/водорода/аммиака), а также пленок из двухкомпонентных смесей ферроцена и гелия/водорода;
- изучение химического и фазового состава продуктов разложения ферроцена – одного из компонентов используемых газовых смесей;
- исследование зависимости структуры, химического и фазового состава пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  от температуры осаждения, структуры исходного кремнийорганического соединения и природы используемого дополнительного газа;
- исследование зависимости электрофизических и магнитных характеристик пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  от их структуры и состава;
- определение оптимальных условий осаждения для получения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , обладающих свойствами, необходимыми для инъекции спин-поляризованного тока в кремний.

**Научная новизна.** Впервые разработаны методики синтеза пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  из трехкомпонентных смесей ферроцена, КОС и гелия/водорода/аммиака методом химического осаждения из газовой фазы с термической активацией процесса.

Установлена зависимость химического и фазового состава пленок, осажденных из газовых смесей ферроцена и гелия/водорода, от температуры осаждения и материала используемой подложки в интервале условий, аналогичных условиям осаждения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ . Основными железосодержащими продуктами разложения ферроцена являются  $\alpha\text{-Fe}$  и цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Использование подложек Si(100) приводит к образованию кристаллов силицида  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>, которые растут эпитаксиально на поверхности Si(100). Показано, что при повышении температуры осаждения с 900 до 1000°C ориентация этих кристаллов изменяется с  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>(001)||Si(100) на  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>(111)||Si(100).

Установлена зависимость структуры, химического и фазового состава пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe от температуры осаждения, структуры и состава используемого КОС и природы используемого дополнительного газа. Пленки, полученные при температурах 800-850°C, являются аморфными. Осаждение в температурном интервале 900-1000°C приводит к образованию композитного материала: в аморфной матрице распределены кристаллы фаз графита,  $\beta$ -SiC и силицидов железа FeSi, Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Определено влияние типа используемого КОС и природы используемого дополнительного газа на состав пленок и соотношение долей связей Si-C/Si-N в получаемом материале.

Определена зависимость проводимости пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe от их состава и структуры. Получены пленки со значениями удельной проводимости в диапазоне 10<sup>-10</sup> – 10<sup>-2</sup> См/м.

Установлена корреляция между структурой пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe и их магнитными характеристиками. Показано, что пленки с низким содержанием железа, полученные при температурах ниже 900°C, являются парамагнитными. Осаждение при более высоких температурах приводит к получению ферромагнитных пленок с низкой величиной коэрцитивной силы.

**Практическая значимость.** Магнитные характеристики полученных пленок, такие как малое значение коэрцитивной силы и значения намагниченности насыщения до 21 э.м.е./см<sup>3</sup>, в совокупности с независимо изменяющейся величиной удельной проводимости позволяют рассматривать пленки SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe как перспективный материал для создания инжектора спин-поляризованного тока в кремний. Часть полученных данных используется в лекционном курсе «Химия функциональных материалов», читаемом в ИНХ СО РАН для аспирантов 1 года обучения.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология исследования включает в себя разработку методик синтеза пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe методом химического осаждения из газовой фазы при высоких температурах, изучение продуктов термического разложения ферроцена, как одного из компонентов газовой смеси, используемой для получения пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe, характеризацию структуры и состава пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe, установление зависимостей структуры материала от условий осаждения. На основе данных, полученных при изучении электрофизических и магнитных свойств пленок, были построены корреляции между набором функциональных характеристик пленок, их структурой и составом.

Для характеристики пленок использовали набор методов, включающих в себя спектроскопию ИК и КРС, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, электронную дифракцию в локальной области, рентгенофазовый анализ и метод полевых фигур. Исследование электрофизи-

ческих свойств пленок проводилось с помощью анализа ВАХ структур Al/SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe/Si(100), магнитные характеристики изучались методом электронного парамагнитного резонанса, а также с помощью вибрационного магнитометра.

**На защиту выносятся:**

- методика синтеза пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe из смесей ферроцена, 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана/*трис*(диэтиламино)силана и гелия/водорода/аммиака, а также методики синтеза пленок из двухкомпонентных смесей ферроцена и гелия/водорода;
- зависимости химического и фазового состава, а также эпитаксиальной ориентации пленок, осажденных из смесей ферроцена и гелия/водорода, от условий их синтеза (температуры осаждения, состава газовой фазы);
- зависимости структуры, химического и фазового состава пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe, полученных из газовых смесей ферроцена, гексаметилдисилазана/*трис*(диэтиламино)силана и гелия/водорода/аммиака, от условий их синтеза (температуры осаждения, класса используемого кремнийорганического соединения, состава газовой фазы);
- зависимости функциональных характеристик пленок (удельной проводимости, намагниченности и коэрцитивной силы) от их структуры и состава.

**Личный вклад автора.** Поиск, анализ и обобщение литературных данных были проведены автором самостоятельно. Все описанные в работе образцы пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe, а также пленок, полученных при разложении ферроцена, синтезированы автором лично. В основе диссертации лежат экспериментальные исследования, выполненные лично автором или при его непосредственном участии. Постановка цели и задач работы проводилась совместно с научным руководителем. Обработка экспериментальных результатов, анализ и их интерпретация были проведены автором совместно с научным руководителем и соавторами. Подготовка материалов к публикации проводилась совместно с соавторами.

**Степень достоверности результатов исследования.** Достоверность результатов данной работы обеспечивается согласованностью экспериментальных данных, полученных комплексом независимых физико-химических методов исследования. Корректность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью измерений, произведенных в разных лабораториях.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждались на Russia-Japan Conference «Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures» (Япония, 2013, 2015, 2016, 2017), 51-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2013), Третьем семинаре по химическому осаждению из газовой фазы (Иркутск, 2013), Конкурсе-конференции молодых

ученых, посвященной 100-летию со дня рождения Л.М. Гиндина (Новосибирск, 2013), VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014» (Санкт-Петербург, 2014), Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2015), 20th Biennial European Conference on Chemical Vapor Deposition (Швейцария, 2015), Десятом Всероссийском симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2015), Школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2015), XI Конференции и X Школе молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний – 2016» (Новосибирск, 2016), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), Четвертом семинаре по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Новосибирск, 2017), EuroCVD-BalticALD 21 conference (Швеция, 2017), Конкурсе-конференции молодых учёных, посвященной 60-летию ИНХ СО РАН (Новосибирск, 2017).

**Публикации по теме диссертации.** По теме диссертации опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК (2 – в международных, 4 – в российских), 19 тезисов докладов.

**Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия.** Диссертационная работа соответствует п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», а также п. 6 «Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 128 страницах, содержит 55 рисунков и 15 таблиц, список литературы содержит 245 источников. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), выводов и списка цитируемой литературы.

# Глава 1. Литературный обзор

## 1.1. Разбавленные магнитные полупроводники

Новые области технологического развития постоянно подталкивают ученых-материаловедов к созданию материалов, обладающих широким набором разнообразных функциональных свойств. Одной из актуальных и активно изучаемых областей является спинтроника, для нужд которой создаются магнитные материалы [1–5].

Для успешного функционирования спиновых транзисторов, вентилях и диодов необходимы материалы, обладающие целым комплексом функциональных свойств, таких как: высокая термическая стабильность, химическая инертность и устойчивость к окислению. Однако самым важным требованием для устройств спинтроники является возможность инжекции поляризованных электронов, а также их продолжительное существование с заданной ориентацией спина. В качестве инжектора электронов в полупроводники используются тонкие слои различных переходных элементов и их соединений. В случае использования железа в качестве инжектора электронов эффективность процесса достигает 10-20%.

Главная проблема в области обеспечения эффективной инжекции электронов в полупроводник состоит в разной природе материалов и в высоком сопротивлении полупроводника относительно металлического ферромагнетика. Несмотря на то, что в ферромагнетике существует большой дисбаланс по электронам со спином «вверх» и электронам со спином «вниз», в полупроводнике каналы для обоих видов одинаковы. Поэтому в области контакта ферромагнетика с полупроводником преимущественная поляризация электронов пропадает.

Одним из широко исследуемых подходов решения этой проблемы является использование материалов, обладающих свойствами ферромагнетика и полупроводника, которые одновременно были бы источниками поляризованных электронов, и в то же время их проводимость была бы близка к проводимости полупроводника, использующегося в качестве канала [1,4].

В настоящее время наиболее перспективными в этой области являются материалы, называемые разбавленными магнитными полупроводниками. Магнитные свойства таких материалов обеспечиваются введением в состав полупроводника ионов переходных металлов: Fe, Co, Ni, Cr и других [1–4,6,7]. В качестве полупроводников зачастую выбирают широко распространенные кремний, германий, соединения  $A^{III}B^V$  и другие. Однако попытки создать разбавленный полупроводник на основе кремния зачастую оказываются безуспешными, ввиду образования различных силицидов, которые часто не проявляют ферромагнитных свойств [8]. В качестве наиболее перспективной альтернативы рассматривают оксиды и халькогениды цинка и кадмия [6,7,9–19].

Несмотря на то, что эти материалы исследуются уже более 20 лет, до создания на их основе первых устройств с поляризованным токопереносом предстоит сделать еще очень боль-

шой объем исследовательской работы. Основной проблемой в таких системах является низкая температура Кюри: для большинства полученных материалов эта величина не превышает комнатной температуры, а зачастую оказывается значительно ниже. С этим тесно связан вопрос возникновения ферромагнетизма в оксидах и халькогенидах цинка. Во многих работах показано, что при введении до 10 ат. % переходного металла в структуру оксида цинка ионы металла замещают ионы цинка в кристаллической решетке, чем и обеспечивается ферромагнетизм этого материала [9–19]. В представленных работах полученные материалы являются магнитомягкими, то есть имеют малую величину коэрцитивной силы. Тем не менее, оказывается, что и сам оксид цинка может проявлять ферромагнитные свойства, а его избыточное допирование переходным металлом может приводить к ухудшению этих характеристик [9,15]. Такие неординарные закономерности в изменении магнитных свойств материала исследователи связывают с образованием кислородных вакансий рядом с ионами переходных металлов, без которых материал проявлял бы антиферромагнитные или парамагнитные свойства [9,11,12,17]. Однако, этот феномен охарактеризован достаточно поверхностно, а общая теория, которая бы объясняла механизм возникновения ферромагнетизма в разбавленных полупроводниках, отсутствует.

Помимо магнитных свойств, легирование атомами переходных металлов приводит и к изменению электрофизических свойств материала, например, меняет сопротивление. Оксид цинка является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ. В работах [11,13,16] показано, что ширина запрещенной зоны и удельное сопротивление возрастают с увеличением доли ПМ, что тоже требует более глубокого изучения.

Другой проблемой, связанной с этими материалами, является тот факт, что в большинстве случаев их получают в виде порошков, а не пленок, которые лежат в основе гетероструктур, используемых в современной планарной технологии. Создание же структур на базе оксида цинка на кремнии, требует значительных усилий, например, использования дополнительных буферных слоев нитрида титана и титаната стронция, без которых гексагональный оксид цинка растет на кубическом кремнии в виде поликристаллов [15].

На сегодняшний день ясно, что, несмотря на всю перспективность наиболее полно охарактеризованных разбавленных магнитных полупроводников, требуется провести дополнительные исследования, прежде чем можно будет говорить о возможностях производства устройств спинтроники, основанных на эффекте инжекции спин-поляризованного тока в полупроводник. Описанные выше проблемы являются серьезными препятствиями для этого, а ввиду отсутствия детальных теорий, объясняющих эти явления, нет ясного понимания того, как их преодолевать.

Другие магнитные полупроводники, в которых ферромагнитное упорядочение исследовано еще в меньшей степени, тем не менее, лишены некоторых из упомянутых недостатков. Например, процесс получения легированного железом кремния интересен с точки зрения его

совместимости с существующей кремниевой технологией [8]. Естественно, что в случае поиска новых материалов, необходимо учитывать существующие технологические процессы. В данном случае это является неоспоримым преимуществом этого материала, несмотря на то, что величина поляризации спина электронов не превышает 5%.

Иной перспективный подход для создания магнитных полупроводников состоит в создании композиционных материалов [20]. Если исследуемый в настоящее время оксид цинка, легированный ПМ, представляет собой однородный материал, в структуре которого часть атомов цинка замещена на атомы ПМ, то композит представляет собой матрицу проводника, в которой равномерно должны быть распределены частицы ферромагнитной фазы. Конечно, ферромагнетизм таких материалов, а также зависимость проводимости и других свойств от легирования потребуют еще более глобального исследования, тем не менее, уже сегодня существуют примеры таких материалов, имеющих достаточно многообещающие функциональные характеристики. Как показано в [21], на основе известного диэлектрика, нитрида кремния, можно создать материал, который способен проводить спин-поляризованный ток. В данном случае нитрид кремния был получен в аморфном состоянии. Более интересный метод синтеза нового материала описан в работе [22], где из магнитного металлического сплава в ходе окисления его кислородом был получен новый материал с составом  $\text{Co}_{28,6}\text{Fe}_{12,4}\text{Ta}_{4,3}\text{V}_{8,7}\text{O}_{46}$ . Этот материал является аморфным ферромагнетиком с температурой Кюри выше  $300^\circ\text{C}$ , при этом он является полупроводником с шириной запрещенной зоны около 2.4 эВ, а его структура в процессе окисления становится более однородной. Магнитные же свойства в данном случае не уступают и даже превосходят характеристики описанных выше материалов.

В табл. 1 представлены магнитные характеристики ферромагнитных полупроводников на основе описанных выше соединений [12,16,19,23–26]. Намагниченность насыщения кристаллических ферромагнитных полупроводников не превышает  $50 \text{ э.м.е./см}^3$ , а величина коэрцитивной силы изменяется в широком интервале 100-1600 Э. Эти значения не ограничивают круг соединений, на основе которых возможно создание магнитного полупроводника, однако, на сегодняшний день считаются наиболее востребованным в области спинтроники.

Подводя итог достаточно сжато описанию текущего положения дел в области материаловедения, связанной с разбавленными магнитными полупроводниками, можно отметить следующие тенденции:

- материалы на основе халькогенидов цинка являются наиболее широко изученными. Тем не менее, существует некоторое число проблем (низкая температура Кюри, отсутствие теории ферромагнетизма этих материалов), которые не позволяют рассматривать их как оптимальных кандидатов для создания устройств спинтроники;

- материалы, которые созданы на основе других полупроводников (Si, GaAs, Ge), изучены значительно меньше. Это обусловлено сложностью описания в них ферромагнетизма, а также малой величиной спиновой поляризации;
- особенный интерес представляют материалы, совместимые с кремнием и поэтому пригодные для планарной технологии. Это позволит значительно сократить объем работ и времени, необходимых для создания рабочих устройств спинтроники;
- поиск новых материалов на основе аморфных полупроводников представляет отдельный интерес. На сегодняшний день число их упоминаний в литературе невелико. Эти материалы лишены многих недостатков современных аналогов, а их поиск, синтез, характеристика и исследование свойств являются одной из интересных задач современного материаловедения.

Т а б л и ц а 1

**Магнитные характеристики некоторых разбавленных магнитных полупроводников**

Ферромагнитный полупроводник	$M_{\text{насыщения}}$ , э.м.е./см <sup>3</sup>	$H_{\text{коэрцитивная}}$ сила, Э	$T_{\text{Кюри}}$ , К
ZnO:Co	2	200	
ZnO:Mn	8	150	200-250
Zn <sub>0,96</sub> Cu <sub>0,04</sub> O:Fe	0.6	400-1600	>200
ZnS:Mn	16	100-300	
ZnS:Ni	0.5	120-200	
Si:Fe	5	100	360
ZnGeAs <sub>2</sub> :Mn	50		350-400
Co <sub>28,6</sub> Fe <sub>12,4</sub> Ta <sub>4,3</sub> B <sub>8,7</sub> O <sub>46</sub>	300	500	>600

**1.2. Материалы на основе карбонитрида кремния и близких по составу соединений, содержащие атомы переходных металлов**

Как уже было отмечено выше, существует широкий спектр различных полупроводниковых материалов, на основе которых можно создавать разбавленные магнитные полупроводники. Однако среди этого разнообразия все больше начинают исследовать аморфные материалы, которые могут иметь переменный состав. Варьирование состава позволит изменять как электрофизические, так и магнитные свойства, что даст возможность получать материалы для самых разных задач материаловедения.

Одним из таких материалов является карбонитрид кремния. Во многих работах, посвященных SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, показано, что он представляет собой аморфное вещество, в матрицу которого в

некоторых случаях включены нанокристаллы нитрида кремния ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз), карбида кремния ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз) или графита. Различный состав и окружение атомов Si, C и N в аморфной матрице, а также упомянутые кристаллические включения приводят к широкому спектру функциональных характеристик. Сравнивая представленные в табл. 2 [27–31] данные для фаз, входящих в состав пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , с функциональными свойствами карбонитрида кремния можно заключить, что его характеристики не ограничиваются комбинацией свойств кристаллических включений. Высокие значения твердости и модуля Юнга пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , обеспечиваются за счет близости их структуры к карбидам и нитридам кремния. Изменение локального окружения атомов, а также размера, концентрации и фазового состава кристаллических включений являются инструментами контроля электрофизических характеристик. Карбонитрид кремния может быть, как узкозонным полупроводником, так и диэлектриком в зависимости от того к чему ближе его состав – к карбиду кремния или нитриду кремния. Пленки карбонитрида кремния являются прозрачными в области от 400 до 2200 нм, а оптическая ширина запрещенной зоны изменяется в диапазоне от 0.6 до 6 эВ [32–41]. Дополнительным преимуществом этого композитного материала является факт того, что он состоит из нетоксичных элементов, что делает его безопасным для человека, а также является термически стабильным до 1600°C.

Т а б л и ц а 2

**Структура и некоторые функциональные свойства фаз графита, карбидов и нитридов кремния, входящих в состав карбонитрида кремния**

Фаза	Пр. гр., Z	Параметры решетки, Å	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	ШЗЗ, эВ	Диэлектрическая проницаемость
$\alpha$ -SiC	<i>P6<sub>3</sub>mc</i> , 6	a = 3.08, c = 15.12	3.21	9.2-9.3	250	3.05	9.66
$\beta$ -SiC	<i>F43m</i> , 4	a = 4.36	3.21	9.2-9.3	220	2.36	9.72
$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	<i>P31c</i> , 4	a = 7.75, c = 5.62	3.19	45.3	298	4	6.3
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	<i>P6<sub>3</sub></i> , 2	a = 7.60, c = 2.91	3.2	35	240	4.2	7
Графит-2H	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> , 4	a = 2.47, c = 6.79	2.1	<1	~20	<0.1	15

Примечание: пр. гр. – пространственная группа, ШЗЗ – ширина запрещенной зоны

**1.2.1. Пленки карбонитрида кремния  $\text{SiC}_x\text{N}_y$**

В литературе на сегодняшний день предложено большое число различных методов получения карбонитрида кремния. Вполне ожидаемо, что структура, состав и свойства получаемого материала зависят от многих факторов процесса синтеза, в том числе, и от используемого метода. Для данной

работы интерес представляют методы синтеза пленок карбонитрида кремния, поскольку ферромагнитные полупроводники востребованы именно в пленочном состоянии. Среди методов получения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  можно выделить две большие группы методов: физическое осаждение из газовой фазы (PVD) и химическое осаждение из газовой фазы (CVD). Методы PECVD и LPCVD являются наиболее распространенными среди методов химического осаждения.

#### *1.2.1.1. Физические методы осаждения пленок карбонитрида кремния*

Физические методы осаждения подразумевают использование высокого и ультравысокого вакуума, что, с одной стороны, позволяет получать пленки высокой чистоты, но в то же время, приводит к высокой стоимости оборудования. Зачастую пленки, полученные этими методами, неравномерны по поверхности подложки, а покрытие деталей сложной формы представляет нетривиальную задачу.

Среди физических методов осаждения пленок карбонитрида кремния можно выделить наиболее распространенные: лазерное испарение, реактивное распыление и ионная имплантация.

Методика лазерного испарения предполагает использование лазерного излучения для испарения вещества мишени, перенос этого вещества к подложке и осаждение пленки. Поскольку лазер действует в импульсном режиме, процесс испарения, и как следствие, получения пленки протекает в неравновесных условиях, что оказывает влияние на структуру покрытия. Как показано в работах разных авторских коллективов [39–42], пленки карбонитрида кремния, полученные методом лазерного испарения, имеют аморфную структуру. В качестве мишеней в процессах осаждения использовались  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC, графит и их механические смеси. Введение азота в газовую фазу или увеличение доли нитрида кремния в составе мишени позволяло изменять концентрацию азота с 7 до 30 ат. % в получаемых пленках. Следствием этого являлось уменьшение числа связей Si-C и увеличение числа связей Si-N в аморфном  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ .

При получении пленки методом реактивного распыления газовая фаза ионизируется в электромагнитном поле, и образующиеся в плазме ионы бомбардируют поверхность, выбивая атомы катода, которые осаждаются на подложке. При этом в реакционную камеру вводится дополнительный газ, взаимодействующий с осаждаемой пленкой, которая в результате реакции превращается в конечный продукт. Зачастую этот метод используют для получения оксидных и нитридных покрытий, для которых изготовление мишени-катода, состоящей из материала целевой пленки, затруднительно или перенос вещества от катода к подложке малоэффективен. Регулирование состава газовой фазы в реакторе позволяет изменять состав пленок в достаточно широком диапазоне. Изменение состава катода, например, путем изготовления механических смесей позволяет легко варьировать исходное соотношение элементов, и тем самым влиять на состав продукта. Для синтеза пленок карбонитрида кремния методом реактивного распыле-

ния использовались катоды из карбида кремния [43–48] и кремния [49]. Процесс проводили в присутствии азота и аргона, а также азота, метана, водорода и аргона, соответственно. Введение азота в газовую фазу позволяло увеличивать его содержание в пленках до 50 ат. %, приближая состав материала к нитриду кремния за счет образования связей Si-N. С ростом концентрации азота увеличивается количество дефектов в структуре углеродной фазы, которая присутствует в пленках, что приводит к ее разупорядочению. Авторами работ [45,46,50] показано, что пленки, полученные методом реактивного распыления, представляют собой аморфную матрицу карбонитрида кремния, в которую входят кристаллы  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Увеличение содержания углерода в пленках способствует их переходу в аморфное состояние с образованием пленки с гладкой поверхностью без каких-либо особенностей [44].

### *1.2.1.2. Химические методы осаждения пленок карбонитрида кремния*

Благодаря широкому спектру различных способов активации газовой фазы и другим преимуществам, методы химического осаждения очень популярны среди исследователей, изучающих пленки карбонитрида кремния. Среди достоинств метода CVD можно выделить:

- возможность получения пленок в широком диапазоне составов и структур;
- высокое качество пленок при высоких скоростях осаждения;
- хорошую адгезию пленок к подложке и их однородность.

Тем не менее, для химического метода осаждения важен тщательный подбор исходного вещества, что может ограничивать диапазон получаемых материалов

Рассматривая способы активации газовой фазы при химическом осаждении пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, особо необходимо обратить внимание на методы с термической активацией (TCVD или LPCVD), с горячей проволокой (HWCVD), и активацией газовой фазы плазмой (PECVD или PACVD). Основное внимание в этой части литературного обзора будет уделено методам химического осаждения из газовой фазы при высоких температурах >700°C, поскольку процесс получения пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe проводился в аналогичных условиях.

Для проведения осаждения из смеси тетрахлорсилана, аммиака, водорода и пропана при термической активации требуются температуры выше 1100-1600°C [51]. Меняя поток пропана от 0 до 200 см<sup>3</sup>/мин, авторы работы получали как аморфные покрытия (в отсутствие потока пропана), так и композитные материалы при потоке пропана >125 см<sup>3</sup>/мин. С ростом концентрации пропана и увеличением температуры синтеза с 1300 до 1500°C возрастало количество кристаллов  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -SiC и графита в аморфной матрице. Авторы работы [52], которые получали карбонитрид из смеси тетраметилсилана, аммиака и водорода, с помощью метода РФЭС показали, что в карбонитриде кремния присутствуют связи Si-C и Si-N, но нет связей C-N. Это объясняется образованием фазы Si(C<sub>4-n</sub>N<sub>n</sub>), которую окружает свободный углерод. В работе [53]

показано, что при использовании смеси углеводородов, силана, аммиака и водорода при температуре 1000°C со скоростью нагрева менее 300 С/мин получается пленка аморфного кремния, а остальные элементы остаются в газовой фазе. Это затруднение авторы преодолели с помощью быстрого нагрева газовой фазы со скоростью 300-700°C/мин, отдалившись от состояния равновесного протекания процесса. Использование кремнийорганических соединений позволяет немного снизить минимальную температуру, при которой начинается осаждение пленок карбонитрида кремния [54,55]. В работе [54], где в качестве источника всех элементов использовался гексаметилдисилазан, осаждение проводилось в диапазоне от 700 до 1000°C. С увеличением температуры осаждения концентрация углерода в пленке росла, что в конечном итоге приводило к образованию фазы графита, в то время как доля кремния в пленках уменьшалась.

Использование горячей проволоки выгодно отличает этот метод от простой термической активации за счет того, что зона нагрева газа и зона роста разделены, и их температуры варьируются независимо. Авторами [56–58] использовался гексаметилдисилазан в качестве прекурсора для синтеза пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ . В работе [56] показано, что увеличение концентрации аммиака в газовой фазе приводит к более высокому содержанию азота в пленках по данным РФЭС. С ростом доли азота диэлектрическая проницаемость пленок увеличивается с 2.9 до 7, что близко к характерному значению для нитрида кремния.

Одним из методов стимуляции газовой фазы в процессе плазмохимического осаждения является возбуждение электрон-циклотронной плазмой. Из смеси силана, азота и метана получены пленки, состоящие из аморфного нитрида, карбида и карбонитрида кремния [59]. По данным ИК- и РФЭ-спектроскопии в этих пленках предпочтительно образуются связи Si-C и Si-N, а не C-N.

Широкое распространение среди методов плазмохимического осаждения получил метод с применением в качестве исходных веществ различных кремнийорганических соединений (КОС). Это позволяет избежать использования взрывоопасных и токсичных веществ, например, силана и метана. Широкий спектр соединений, относящихся к классам силанов [60–77], аминосиланов [32–34,73,78–82], диметилгидразинов [35–38], карбодиимидов [83] позволяет получать пленки с различным составом, набором химических связей, структурой и свойствами. Часто применяется комбинация этого метода с так называемым методом с удаленной плазмой, когда зона активации газовой фазы и зона роста разделены.

Наиболее глубоко изучен процесс разложения доступных КОС – гексаметилдисилазана [60–70] и тетраметилдисилазана [63,71–77]. Для этих работ можно выделить некоторые общие закономерности:

- при низких температурах осаждения (до 300-400°C) молекулы прекурсора разлагаются не полностью, и аморфные пленки представляют собой комбинации орга-

нических частей исходной молекулы, а при более высоких температурах пленки приобретают неорганическую природу;

- при низких температурах осаждения пленки являются аморфными, а при более высоких температурах в них могут появляться кристаллы нитрида кремния, карбида кремния и графита;
- содержание водорода в пленках уменьшается с увеличением температуры осаждения;
- введение азотсодержащих газов в газовую фазу приводит к уменьшению доли углерода в пленках;
- увеличение доли азота способствует получению аморфных пленок с меньшей плотностью и приводит к увеличению ширины запрещенной зоны.

В работах [71,72] показано, что использование азота в качестве плазмообразующего газа приводит к увеличению доли азота и уменьшению доли углерода в пленках, причем при повышении температуры эта тенденция проявляется сильнее. Введение водорода в газовую фазу значительно увеличивает скорость разложения прекурсора [74–76]. Структура аморфной матрицы карбонитрида кремния представляет особый интерес. Hoffmann [60] сделал попытку определения локального окружения легких атомов в аморфной матрице методом NEXAFS, однако, отличить связи Si-C и Si-N не представлялось возможным. Позже было показано, что кремний находится в тетраэдрическом окружении из атомов углерода и азота, причем связь C-N в таких структурах не образуется [62]. Включения кристаллов нитрида кремния в аморфную матрицу были обнаружены методами РФА-СИ и SAED и описаны в работах [64–67,69].

Пленки карбонитрида кремния получали и из других силазанов, таких, как 1,3-бис(диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан [84], гексаметилциклотрисилазан [62,63,70,85], N-бромгексаметилдисилазан [86]. Первые два соединения содержат в своем составе цикл из атомов кремния и азота, то есть, обогащены связями Si-N. Тем не менее, для пленок, полученных из этих соединений характерны все зависимости, описанные выше для других силазанов. Отдельно можно отметить, что в этих работах часто упоминается, что пленки, полученные при температурах около 700°C, имеют высокую плотность и низкую шероховатость. Замещение водорода на бром в молекуле ГМДС по замыслу авторов работы должно приводить к ускорению процесса образования органического радикала в газовой фазе. Интересно, что в пленках появляется связь C-N, которой нет в составе молекулы-предшественника.

В отличие от силазанов, у веществ, относящихся к классу аminosиланов, в молекуле присутствует связь C-N, что позволяет рассматривать эти вещества как наиболее перспективные для получения твердых покрытий. В процессах плазмохимического осаждения использовались: (диметиламино)диметилсилан [78], бис(диметиламино)метилсилан [73,79], бис(диметиламино)диметилсилан [73,80,81], трис(диметиламино)силан [32,33,73],

*трис*(диэтиламино)силан [82], метил(*трис*диэтиламино)силан [34], молекулы которых в своем составе имеют различное соотношение связей Si-C и Si-N. Wróbel в обзоре [73] представил сравнение реакционной способности соединений из ряда аminosиланов и показал, что наиболее реакционноспособными являются те, в составе которых есть связь Si-H. В водородной плазме эта связь разрывается в первую очередь с образованием высокоэнергетического органического радикала, который вступает в дальнейшие превращения. В работах [32,73,76] предложен механизм, по которому происходит разложение КОС в плазме азота и водорода. Общие тенденции формирования пленок схожи с описанными выше для соединений ряда силанов, из чего можно сделать вывод, что эти тенденции характерны для широкого спектра разных кремнийорганических соединений при использовании их в плазмостимулированных процессах осаждения из газовой фазы. Отдельно стоит отметить работы [80,81], в которых изучалось влияние мощности плазмы на состав получаемых пленок. Влияние мощности плазмы в интервале 50-700 Вт, как ключевого фактора протекания процесса осаждения, похоже на влияние температуры: при низких мощностях получают органические полимероподобные покрытия, при повышении мощности до 500 Вт пленка становится похожа на неорганическое вещество, в котором доля водородных связей мала, при этом содержание углерода остается постоянным. В ИК-спектрах низкотемпературных пленок присутствует полоса валентных колебаний связи Si-N, в то время как в спектрах высокотемпературных пленок основной является полоса при  $800\text{ см}^{-1}$ , характерная для колебаний связи Si-C [32–34].

Авторами работ [35–38] в качестве исходных кремнийорганических соединений было предложено использовать производные 1,1 – диметилгидразина:  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiNHN}(\text{CH}_3)_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{NHN}(\text{CH}_3)_2]_2$  как соединения, в составе которых уже есть связь C-N. Показано, что из водородсодержащей смеси получают пленки, в которых есть связи Si-C и Si-N, а из гелийсодержащей – Si-N и C-N. Кроме того, наблюдалось образование тетрагональной фазы, размеры кристаллитов которой не зависят от условий осаждения.

Из представленных данных можно заключить, что состав и структура карбонитрида кремния зависят от методов и условий его получения и изменяются в широком диапазоне от аморфного соединения переменного состава до композитного материала с включениями кристаллов нитридов и карбидов кремния, а также графита. Вариативность структуры этого материала приводит к различным комбинациям функциональных свойств, которые будут рассмотрены ниже.

### *1.2.1.3. Свойства пленок карбонитрида кремния*

Как было отмечено выше, пленки карбонитрида кремния имеют широкий набор функциональных характеристик (механических, оптических, электрофизических) которые можно варьи-

ровать, изменяя различные параметры: метод осаждения, условия проведения эксперимента, состав газовой фазы, материал подложки и т.д.

Прежде чем более подробно приступить к рассмотрению свойств пленок карбонитрида кремния, необходимо отметить, что природа этого материала, на сегодняшний день до конца не ясна. Среди наиболее популярных предположений о его структуре можно выделить гипотезу об образовании смеси аморфных нитрида и карбида кремния, как механической, так и химически связанной, а также гипотезы об образовании соединений замещения на основе нитрида кремния [87–90]. Рентгенофазовый анализ позволяет идентифицировать компоненты пленки, существующие в кристаллическом виде. Качественная же оценка состава и структуры аморфной фазы возможна только в рамках, представленных в работе спектроскопических методов, таких как ИК-, КРС- и РФЭ-спектроскопии. В данном контексте необходимо упомянуть о попытках характеристики ближайшего окружения легких элементов, составляющих аморфную фазу. Hoffmann с соавторами в работах [60,62] использовал для этих целей метод NEXAFS. Охарактеризованные этим методом пленки были получены из газовой смеси ГМДС, гелия и аммиака в условиях, близких к условиям осаждения пленок в нашей работе. Основным отличием метода получения пленок в этих работах является использование удаленной плазмы и температуры осаждения в диапазоне от 300 до 800°C. В рамках этих исследований было показано, что в основе аморфной матрицы лежат структурные фрагменты, в центре которых находится атом кремния, тетраэдрически окруженный атомами углерода и азота. Как следствие, в пленках присутствуют фрагменты Si-C-Si, Si-N-Si и Si-C-C-Si, а фрагментов, содержащих связь C-N, не обнаружено. Аналогичные результаты описаны в работе [91], где пленки получались при ионной имплантации азота в карбид кремния. Фрагменты, содержащие связь C-N, в этих пленках обнаружены не были, несмотря на другой использованный метод получения и более высокие температуры отжига (до 1400°C). Согласно другой гипотезе, описанной в работах [87–90], в структурных фрагментах Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> происходит замещение кремния на изовалентные атомы углерода с образованием фаз Si<sub>2</sub>CN<sub>4</sub>, SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> и C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Образование таких структурных фрагментов сопряжено с существованием в материале связи C-N. Таким образом, изменение функциональных характеристик вместе со структурой и составом покрытий, вероятно, связано с тем фактом, что этот материал обладает совокупностью свойств нитрида и карбида кремния.

Механические свойства, такие как твердость и модуль Юнга, у пленок карбонитрида кремния изменяются в широком диапазоне: в работе [42] показано, что при использовании мишени карбида кремния в процессе лазерного осаждения увеличение доли азота в пленках до 30 ат. % приводит к возрастанию твердости до 42 ГПа. Последующее добавление азота, наоборот, приводит к ухудшению механических характеристик. При этом материал оставался полностью аморфным и не содержал каких-либо кристаллитов. Wróbel в работах [72,75] показал, что

при приближении состава пленок к нитриду кремния их твердость уменьшается, а при меньших концентрациях азота в пленках существуют кристаллические фазы  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\alpha$ - $\text{SiC}$ , что положительно сказывается на механических свойствах пленок. Пленки, полученные методом магнетронного распыления при высоких температурах, в составе которых есть кристаллы фаз  $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , имеют твердость до 47 ГПа. Появление кристаллов графита в пленках понижает их коэффициент трения, что приводит к улучшению трибологических свойств [92]. При повышении температуры вместе с образованием кристаллов увеличивается и плотность пленки, достигая  $3 \text{ г/см}^3$  [33,78,79,84]. Аморфные покрытия карбонитрида кремния на стали в 3-4 раза превосходили твердость самой стали [83]. Пористость оказывает значительное влияние на механические свойства покрытий. Авторами [55] показано, что добавление азота приводит к разрыхлению структуры. Пленка становится пористой, а твердость значительно ухудшается.

Нельзя не отметить и устойчивость пленок карбонитрида кремния к внешним воздействиям. Авторами [57] методом HWCVD при температуре проволоки  $1750^\circ\text{C}$  и температуре подложки  $250^\circ\text{C}$  были получены пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  и показано, после 100 часового воздействия 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  контактный угол капли на 100 нм пленке не изменяется, что указывает на коррозионную стойкость этого материала.. Отжиг пленок при температуре  $600^\circ\text{C}$ , полученных при аналогичных условиях, в атмосфере водорода улучшал их пассивирующие свойства, что позволяло рассматривать их как перспективные для применения в качестве антиотражающих покрытий солнечных батарей [58].

Состав и структура пленок карбонитрида кремния определяют электрофизические характеристики материала: ширина запрещенной зоны и проводимость изменяются в самых широких диапазонах, позволяя создавать как полупроводники, так и диэлектрики с разными значениями диэлектрической постоянной. Варьируя содержание углерода и азота в пленках, можно приближаться к составу полупроводникового карбида кремния или нитрида кремния, который является диэлектриком. В работе [59] показано, что увеличение доли углерода от 0 до 40 ат. % в пленках ведет к уменьшению ширины запрещенной зоны с 3.9 до 3.1 эВ. Разными авторскими коллективами [32–41] обнаружено, что увеличение доли связи Si-C в пленках приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны от 5 до 2 эВ. Напротив, увеличение доли азота в пленках за счет введения азотсодержащего газа в процессе синтеза приводит к увеличению ШЗЗ от 0.7 до 5 эВ и уменьшению удельной проводимости от  $10^{-5}$  до  $10^{-9}$  См/м [43,49,93].

Отличительной особенностью исследований, описанных в работе [32], является обнаруженный скачкообразный эффект возрастания ШЗЗ при переходе от органической полимероподобной пленки к неорганической. При более высоких температурах ( $>300^\circ\text{C}$ ) доля связи Si-C растет, и ширина запрещенной зоны уменьшается.

Изучение зависимости проводимости пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  от условий осаждения проводилось авторами работ [64,65]. Проводимость пленок, осажденных из ГМДС, возрастает с  $10^{-12}$  до  $10^{-6}$  См/м при увеличении температуры осаждения с 300 до 700°C. Авторы связывают этот феномен с образованием при более высоких температурах кристаллических фаз, обладающих более высокой проводимостью, чем аморфное вещество. При этом увеличение доли азота в пленках приводит к уменьшению проводимости. Как уже отмечалось ранее, введение азота в состав пленки приводит к ее аморфизации, уменьшению доли кристаллических фаз, что и приводит к росту удельного сопротивления пленок. Близкие значения  $\sigma=10^{-8}$ - $10^{-4}$  См/м для пленок карбонитрида кремния получены в работах [94,95], что указывает на возможность получения материала со значениями проводимости в широком диапазоне. Более подробное обсуждение механизма проводимости аморфного карбонитрида кремния представлено в работах [96,97] на примере керамических материалов. В основе феномена проводимости аморфных полупроводников лежит модифицированная модель Дэвиса-Мотта, согласно которой при разных температурах измерения возможны различные механизмы проводимости. При температурах, близких к 0 К, имеет место проводимость с переменной длиной прыжка; при более высоких температурах заряды могут двигаться между локализованными состояниями около уровня Ферми с помощью туннелирования, которое сопровождается возбуждением фонона. При температурах, близких к комнатной, реализуется механизм прыжковой проводимости, при котором носители возбуждаются из локализованных состояний хвостов валентной зоны в промежуточные состояния около уровня Ферми, а затем возвращаются в эти состояния, а также механизм, при котором носитель заряда переходит в зону проводимости из локализованных состояний рядом с уровнем Ферми.

Модель Дэвиса-Мотта широко используется для анализа электрофизических характеристик аморфных проводников. Однако при рассмотрении механизма проводимости аморфных материалов с включениями кристаллических фаз полупроводников или проводников встает вопрос о влиянии этих включений на свойства материала. Авторами [96,97], в частности, показано, что доля свободного углерода в материале является параметром, определяющим механизм переноса заряда в аморфном карбонитриде кремния. Появление графитовых кластеров в пленке приводит к тому, что основным механизмом становится прыжковая проводимость между этими частицами. Снижение же доли графитовой фазы, например, с помощью введения азота в состав материала, приводит к проводимости, контролируемой аморфной матрицей. Таким образом, изменение состава и структуры материала приводит к изменению проводимости в широком диапазоне значений от  $10^{-10}$  до  $10^{-4}$  См/м, что является эффективным способом контроля электрофизических свойств материала.

Обобщая представленные литературные данные, можно выделить несколько основных тенденций, характерных для процессов формирования пленок методами осаждения из газовой фазы с использованием КОС:

- процессы, проводимые при небольших температурах и небольших мощностях плазмы, приводят к образованию полимероподобных органических покрытий, состоящих из фрагментов исходной молекулы. Состав полимерной пленки изменяется в широком диапазоне, а их структура является аморфной. Для таких пленок структура молекулы-прекурсора является определяющей при формировании структуры и состава осаждаемого материала. При этом поверхность этих пленок часто имеет высокую шероховатость, а их механические и электрофизические свойства не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к полупроводниковым материалам;
- осаждение при высоких температурах ( $>500^{\circ}\text{C}$ ) или мощностях плазмы более 500 Вт приводит к образованию неорганических пленок, в которых отсутствуют водородсодержащие связи, а основными являются связи Si-C и Si-N. Поскольку энергии достаточно для разрыва большинства связей в молекуле прекурсора, то его структура не оказывает решающего влияния на структуру и состав получаемых пленок. Пленки являются композитными: в аморфной матрице карбонитрида кремния появляются кристаллические включения фаз  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\alpha\text{-SiC}$ ,  $\beta\text{-SiC}$  и графита, которые оказывают значительное влияние на механические, трибологические и электрофизические свойства получаемого покрытия;
- изменение состава газовой фазы оказывает значительное влияние на состав покрытий. Использование азотсодержащих газов ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) позволяет значительно снизить содержание графита и аморфного углерода в пленках. Кроме того, введение таких газов значительно повышает долю связи Si-N в составе карбонитрида кремния.

Основываясь на представленной выше информации, можно сделать вывод о том, что использование кремнийорганических соединений для получения пленок карбонитрида кремния с термической активацией процесса при высоких температурах позволяет получать плотные, равномерные покрытия с необходимым для данной работы набором функциональных характеристик.

### ***1.2.2. Магнитные материалы***

Введение атомов металла, например, железа, обладающего наибольшей величиной магнитного момента среди переходных металлов, в состав карбонитрида кремния позволит расширить набор его функциональных характеристик и создать новый материал с переменным составом, обладающий магнитными свойствами. Встречающиеся в литературе упоминания материалов брутто-состава  $\text{SiCNFe}$  и близких к нему, таких как  $\text{SiCFe}$ ,  $\text{SiNFe}$ , относятся к области

керамических материалов. Технология производства керамик значительно отличается от методов получения пленок, что влечет за собой отличия в структуре, а как следствие, и в функциональных свойствах.

Ввиду отсутствия литературных данных о синтезе и характеристизации пленок SiCNFe, рассмотрение этого материала можно провести со стороны идентичных и близких по составу керамик.

### *1.2.2.1. Синтез и структура керамик состава $SiC_xN_y:Fe$*

В работах [98–110] описаны способы получения керамик SiCNFe. В большинстве представленных работ используется последовательное приготовление исходного железосодержащего полимера на основе кремнийорганических соединений и его пиролиз при температурах 1000–1500°C. Основное внимание в этих работах уделено способам получения целевого продукта и использованию различных исходных веществ-полимеров. Керамики, получаемые в этих процессах, часто являются пористыми, что не позволяет рассматривать их как перспективные материалы для спинтроники.

Авторами работы [98] получены керамики SiCNFe. Из гексаметилдисилазана и ферроцена в плазменном разряде получали полимерный порошок. Продукт полимеризации отжигали в атмосфере N<sub>2</sub> при 1200°C. Примечательно, что в случае отсутствия ферроцена в газовой фазе полимерный материал, а также керамика, полученная после отжига, являются аморфными веществами. При введении же ферроцена в газовую фазу полимер и керамика состоят из смесей фаз Fe и Fe<sub>2</sub>N и Fe<sub>3</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiC, соответственно. Образование железосодержащих кристаллических фаз в этой системе ожидаемо, а их состав зависит от условий проведения эксперимента. Согласно выводам авторов работы, кристаллизация железосодержащих фаз приводит к сокристаллизации нитрида и карбида кремния.

Аналогичные экспериментальные схемы описаны в работе [99] с тем отличием, что в качестве исходных веществ используются полисилазан и ацетилацетонат железа Fe(acac)<sub>3</sub>. В описанных условиях кристаллизация фазы α-Fe начинается при температуре 700°C. С увеличением температуры пиролиза до 1200°C появляется фаза β-SiC, к которой при отжиге выше 1300°C добавляется фаза α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Как и в предыдущей работе, авторы указывают на отличительную особенность железосодержащей керамики, а именно, на образование кристаллических фаз карбидов и нитридов кремния, в отличие от керамик SiCN.

Различные способы введения металла в состав полимерного предшественника описаны в работе [100]. Авторы модифицируют кремнийорганический предшественник как путем введения металлических частиц железа или кобальта, так и используя химическую реакцию с карбонилами Fe(CO)<sub>5</sub> и Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>. Вне зависимости от способа введения металла в состав

продукта основными фазами в составе продукта являются силициды  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и  $\text{Co}_2\text{Si}$  с размерами частиц около 5 нм. Равномерность распределения металла в составе образца напрямую зависит от способа синтеза: в случае химической реакции с карбонилами металлы распределены равномерно, чего не наблюдается при использовании малых концентраций порошков металлов.

Помимо разнообразия фазовых комплексов железа, интерес к работам, посвященным керамикам  $\text{SiCNFe}$ , представляет упомянутый выше факт кристаллизации фаз, не содержащих железа, при введении железа в состав керамик. В одной из первых работ [111], посвященных получению керамик  $\text{SiCN}$  из полимерных предшественников в результате высокотемпературного пиролиза, показано, что ниже температуры  $1400^\circ\text{C}$  получаемый материал является аморфным, и только при более высоких температурах пиролиза начинают образовываться кристаллы нитрида кремния как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -модификации. В случае же введения железа в состав керамики кристаллизация железосодержащих фаз начинается при более низких температурах  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$  [99,101–103]. В работе [102] предложен механизм твердое-жидкость-твердое, который, по мнению авторов, объясняет этот феномен. Небольшие частицы силицида железа, взаимодействуя с аморфным веществом  $\text{SiCN}$ , образуют жидкую фазу  $\text{Fe-Si-C}$ , которая по мере насыщения углеродом или кремнием и приводит к образованию, например, карбида кремния.

Встречающиеся упоминания синтеза пленок [112,113] нельзя рассматривать как полноценный результат характеристики нового материала. В одном случае [112] карбонитрид кремния осаждался на стальную подложку, и формирование материала происходило только на границе раздела  $\text{Fe/SiCN}$ , а сам материал имел выраженный градиент по составу. В работе [113] железо входило в состав продукта в процессе травления стальных стенок реактора.

### *1.2.2.2. Синтез и структура керамик и других материалов близкого состава*

Ввиду близости фазового и элементного состава ценным является анализ литературных данных о структуре и свойствах железосодержащих керамик брутто-состава  $\text{SiCFe}$ ,  $\text{SiOCFe}$ ,  $\text{SiNFe}$ ,  $\text{CNFe}$ .

Среди описанных выше материалов наиболее изученным и охарактеризованным является железосодержащая керамика на основе карбида кремния. Как и в большинстве работ, посвященных керамикам  $\text{SiCNFe}$ , в качестве метода синтеза керамик  $\text{SiCFe}$  используется пиролиз железосодержащего полимера, полученного из различных предшественников [114–118].

Как и в работах, описанных выше, в случае керамик  $\text{SiCFe}$  прослеживается тенденция к формированию фазы карбида кремния и графита в присутствии  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_3\text{Si}$  [114,116,117]. В других работах [119,120] предполагается использование железа в качестве добавки, которая улучшала бы механические свойства карбида кремния. По данным авторов этих работ, при получении карбида кремния в его составе зачастую остается непрореагировавший кремний,

который, ввиду разницы коэффициентов термического расширения с карбидом кремния, а также низкой твердости, ухудшает свойства материала. Интересно, что в обоих случаях железо в процессе сплавления при повышенных температурах образовывало  $\alpha\text{-FeSi}_2$ , но в работе [119] механические свойства композитного материала заметно ухудшались ввиду отличия коэффициентов термического расширения в 2 раза ( $3.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для SiC и  $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для композита с концентрацией железа 35 ат. %), а в работе [120] происходило улучшение механических свойств, которое авторы связывают с образованием фазы карбида кремния SiC, обладающего твердостью 29 ГПа. Представленные данные о кристаллизации аморфной матрицы при введении атомов переходных металлов согласуются с анализом фазовых равновесий в системах Fe-Si и Fe-Si-C, описанных в работе [121].

Помимо керамик SiCFe, в литературе существуют упоминания композиционных материалов, где железом легированы нанопровода карбида кремния [122]. Хотя магнитной фазы в составе этого материала обнаружено не было, он является ферромагнетиком. По мнению авторов, это происходит за счет образования дефектов структуры при замещении атомов кремния на железо.

В системе Si-O-C-Fe также получены керамики, которые представляют собой аморфную матрицу, состоящую из кремния, углерода и кислорода с включениями кристаллов  $\text{Fe}_3\text{Si}$  [123–125],  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  [123],  $\alpha\text{-Fe}$  [126]. В некоторых случаях из-за присутствующего в составе керамик кислорода железо может образовывать оксиды, которые влияют на магнитные свойства материала, увеличивая намагниченность насыщения. Ввиду схожести методов получения керамик SiOCFe и SiCNFe их структура и свойства также близки. Однако, еще большая пористость [124] аморфной составляющей керамик не позволяют рассматривать их в качестве перспективных магнитных материалов для устройств спинтроники (рис. 1).

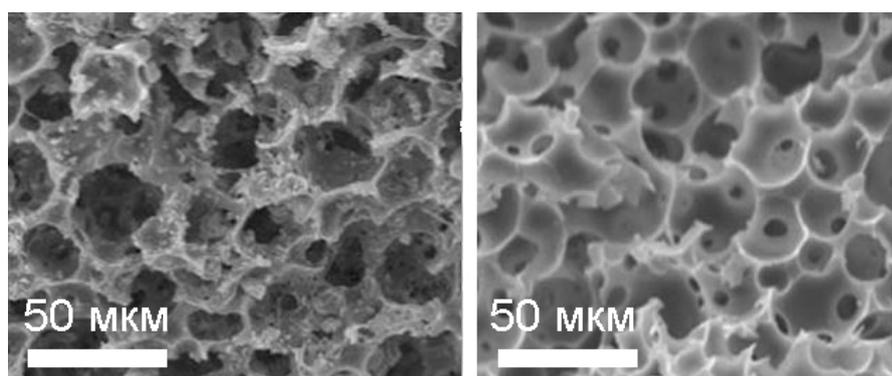


Рис. 1. Пористые керамики SiOCFe, полученные в работе [124]

Анализ литературных данных о керамиках [87] и многослойных структурах [127] на основе нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  может быть полезен для интерпретации результатов, полученных в данной работе. По данным авторов работы [87], сплавление порошков  $\alpha\text{-FeSi}_2$  и  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  в атмосфере  $\text{N}_2$  при в интервале температур 1350–1780°C приводит к образованию фазы  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,

что способствует повышению твердости и улучшению других механических свойств. Дисицид  $\alpha\text{-FeSi}_2$ , реагируя с азотом, образует железо, а затем, превращается в  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  после взаимодействия с нитридом кремния. По данным авторов работы в этих условиях превращение  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  в  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  происходит при более низких температурах и с большей скоростью, чем в системе без железа. В работе же [127], посвященной многослойным структурам  $\text{Fe/Si}_3\text{N}_4$ , показано, что на границе раздела этих слоев образуется магнитная фаза из кластеров железа и немагнитная фаза  $\text{FeN}$ . Однако, отжиг этих структур при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течении двух часов приводит к уменьшению доли фазы нитрида железа и к улучшению магнитных свойств многослойных структур. По мнению авторов, фаза  $\text{FeN}$  является нестабильной и ее образование происходит только в случае очень тонких слоев железа  $<1$  нм.

В более сложной системе  $\text{Si-B-C-Fe}$  наблюдаются уже описанные выше закономерности: в результате пиролиза полимера при температуре  $1100^\circ\text{C}$  были получены керамики, легкие элементы в составе которых образовывали аморфную матрицу с включениями частиц магнитной фазы  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , а также графита [128].

Интересными представляются результаты, описанные в статье [129], где изучалось разложение ферроцена в закрытой камере при повышенном давлении и температуре  $600\text{-}800^\circ\text{C}$ . Основным железосодержащим продуктом в этом процессе являлся цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ , в то время как при проведении синтеза в воздушной атмосфере становилось возможным образование магнетита -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Утверждается, что в присутствии углерода железо склонно к образованию карбидов, в то же время при введении в систему кислорода предпочтительным становится образование  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Как можно видеть, на данный момент в литературе отсутствует явная корреляция между фазовым составом керамик и структурой предшественников, используемых для создания керамических материалов. В табл. 3 приведены основные железосодержащие фазы, входящие в состав керамик, упомянутые в литературе. Можно отметить, что керамики получены преимущественно при температурах  $1000^\circ\text{C}$  и выше. Различие состава исходных веществ, а также использование разных газов (гелия, аммиака, азота) может быть причиной отличия фазового состава керамик, полученных в этих условиях.

С одной стороны, широкий диапазон получаемых материалов является преимуществом рассмотренных систем, однако, недостаточная охарактеризованность процессов формирования фазовых комплексов затрудняет получение материала с желаемым комплексом свойств. Тем не менее, можно выделить общие закономерности, которые нужно учитывать при выборе условий для получения материала желаемого состава:

- в присутствии кремния железо зачастую существует в виде  $\alpha\text{-Fe}$  или силицидов железа;

- образование нестабильных азотсодержащих фаз и их последующий распад приводят к формированию  $\alpha$ -Fe;
- синтез керамик в атмосфере воздуха или в другой окислительной атмосфере приводит к образованию оксидов железа.

Т а б л и ц а 3

## Железосодержащие фазы в керамиках SiCNFe и других материалах, близких по составу

Керамика	$T_{\text{синтез}}, ^\circ\text{C}$	Железосодержащие фазы	Ссылка
SiCNFe	500-1200	$\alpha$ -Fe	[99,105,107,108,130]
	1000-1450	$\text{Fe}_3\text{Si}$	[100–102,106,109,110]
	400	$\beta$ - $\text{FeSi}_2$	[112]
	500-1100	$\text{Fe}_3\text{C}$	[98,108,110]
	800-1000	$\text{Fe}_2\text{N}, \text{Fe}_4\text{N}$	[103]
SiCFe	500-1000	$\alpha$ -Fe	[114,115]
	1000-1200	$\text{Fe}_3\text{Si}$	[116,117]
	1500	$\alpha$ - $\text{FeSi}_2$	[119]
	1000-1200	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	[116,117]
SiOCFe	1000-1300	$\alpha$ -Fe	[126]
	1000-1200	$\text{Fe}_3\text{Si}$	[123–125]
	1200-1500	$\text{Fe}_5\text{Si}_3$	[123]

Стоит отметить, что влияние восстановительной атмосферы, в частности, водорода малоизучено. Восстановительная атмосфера может значительно изменять как состав аморфной фазы, так и состав железосодержащих кристаллических фаз, что в конечном итоге позволит регулировать свойства получаемого материала.

### 1.2.2.3. Магнитные свойства керамик

Выбор металла для введения в состав аморфной матрицы является определяющим фактором характера магнитных свойств. Авторами [106] изучены композиционные материалы на основе аморфной керамики SiCN, с включениями Fe, Mn, Ni, Ni-Mn, Co-Mn, Fe-Mn. Среди этих потенциальных ферромагнетиков материал, содержащий никель, оказался немагнитным, а присутствие Mn приводило к антиферромагнитным взаимодействиям между частицами. Кера-

мики с железом, величина намагниченности насыщения которых достигала 150 э.м.е./г, оказались наиболее перспективными кандидатами на роль магнитных полупроводников.

Большинство описанных железосодержащих керамик являются мягкими ферромагнетиками [101,102,105,123] с небольшой величиной коэрцитивной силы (10-100 Э), а варьирование концентрации железа позволяет изменять их намагниченность насыщения от 0 до 26 э.м.е./г, как описано в работе [123]. Наличие кристаллитов ферромагнитного силицида железа  $Fe_3Si$  является наиболее частой причиной возникновения ферромагнетизма [87,101,102,114,116,117].

Наиболее интересный результат, касающийся магнитных свойств керамик  $SiCNFe$ , описан в работе [109], где авторы предполагают, что железо существует в виде двух форм, обеспечивающих ферромагнитные и суперпарамагнитные свойства материала. До температур синтеза  $1100^\circ C$  в состав пленок основной вклад вносят ионы железа  $Fe^{3+}$ , распределенные в аморфной матрице карбонитрида кремния, неупорядоченного углерода или в графите. Эти ионы, образуя кластеры размером меньше одного магнитного домена, обеспечивают суперпарамагнитные свойства. В то же время, при температуре синтеза выше  $900^\circ C$  начинается образование ферромагнитной фазы, которая, по утверждению авторов, имеет состав  $Fe_3Si$ . Ее вклад становится доминирующим, когда процесс получения материала проходит при температурах выше  $1100^\circ C$ . Таким образом, возможно регулирование магнитных свойств этих керамик, так как размер ферромагнитных частиц оказывает влияние на магнитные свойства материала. Пока размер одной частицы не превышает размеров одного магнитного домена ( $\sim 60$  нм) – материал является суперпарамагнитным. С увеличением размера частицы, например, при повышении температуры, керамики становятся ферромагнитными [103].

### ***1.2.3. Материалы на основе карбонитрида, нитрида и карбида кремния, легированные другими металлами***

Для полной характеристики разнообразия фазового состава систем на основе карбонитрида, нитрида и карбида кремния полезно рассмотреть имеющиеся в литературе упоминания о создании материалов на основе этих матриц с введением других элементов, в частности, металлов.

Естественно, что железо является не единственным кандидатом для создания магнитных материалов. Помимо керамик с железом изучены керамики, легированные Co [100,108,131], Ni [132,133], Cu [108,134], Ag [108].

Керамики с кобальтом в своем составе имеют мало отличий от своих аналогов с железом: аморфная матрица, состоящая из легких элементов, таких как кремний, углерод и азот, содержит кристаллы силицидов и оксидов кобальта, а также металлический кобальт. Эти керамики являются магнитными, как и их железосодержащие аналоги.

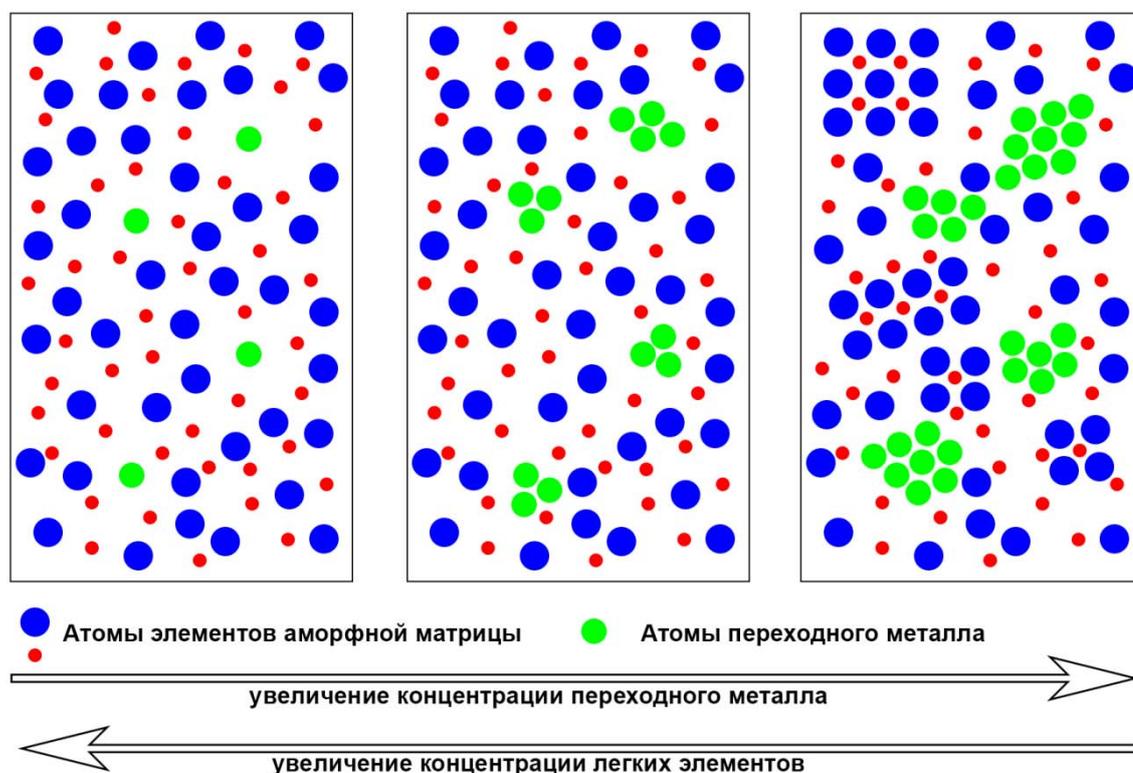
Материалы, содержащие никель, имеют схожие свойства, ввиду того, что их получают аналогичным способом, а именно, пиролизом сложного никельсодержащего полимера [133]. Интересным представляется результат, приведенный в работе [132], где никель использовался в роли матрицы-хозяина, а внутри этой матрицы были распределены частицы карбида кремния. Создание такого материала направлено на улучшение коррозионной стойкости никеля в процессах электролиза воды, где он используется в качестве электрода.

Другая крупная группа материалов близкого состава относится к упрочняющим покрытиям и имеет мало общих функциональных свойств с объектом данной диссертационной работы. Тем не менее, рассмотрение закономерностей образования фазовых комплексов в системах на основе матриц Si-C-N, Si-C и Si-N с включением кристаллических фаз, содержащих Ti, Hf, Zr и Cr, позволит более подробно обсудить структуру керамик, состоящих из легких элементов с добавлением атомов переходных металлов.

Еще в 1995 Верёк в своих работах [135,136] на основе систем нитрида кремния предсказал, что структуры, представленные аморфной фазой с внедренными в нее нанокристаллами твердых фаз, будут иметь твердость большую, чем аморфная и кристаллическая фазы, причем чем меньше размер кристаллов, тем выше твердость. В связи с этим, очевидно, что большинство работ о твердых покрытиях подразумевает создание таких композиционных материалов, похожих на исследуемый в данной работе SiCNFe. Материалам на основе карбонитрида титана и карбонитрида кремния и титана посвящено достаточное число работ, например [137–142]. Зачастую для получения таких материалов используется метод реактивного распыления, хотя существуют упоминания о синтезе методом химического осаждения из газовой фазы [141,142].

Другим примером упрочняющего покрытия являются гафний-содержащие материалы на основе Si-B-C-(N) [143–145]. Для улучшения механических свойств этого покрытия используется описанная выше концепция о создании композитного материала, состоящего из аморфной матрицы с кристаллическими включениями фазы HfB<sub>2</sub>. Интересно, что аморфная часть материала обеспечивает его устойчивость к окислению за счет образования пассивирующего слоя, состоящего из смеси оксида гафния и аморфного оксида кремния, на поверхности, не позволяя кислороду проникать в объем пленки, что не наблюдается в случае кристаллического материала [144]. Нельзя не упомянуть соединения Zr, Cr и W, обладающие схожими свойствами и имеющие похожую структуру [130,146–149]. На примере пленок нитрида циркония показано, что не только введение углерода и кремния ухудшает кристалличность образцов [130]. Схожее действие имеет и добавление азота свыше стехиометрии материала. Изначально пленки нитрида циркония и хрома имели колончатое строение, а кристаллы были ориентированы перпендикулярно поверхности подложки. С ростом доли легких элементов эти кристаллы сначала переходили в нанокристаллическую фазу и приобретали случайную ориентацию,

а затем - в аморфное состояние. Общая схема перехода между композитными и аморфными материалами при изменении их состава представлена на рис. 2.



**Рис. 2.** Схема кристаллизации аморфной фазы при введении атомов переходных металлов

В отличие от материалов, полученных разложением полимера такие материалы, полученные с помощью CVD или реактивного распыления, являются достаточно плотными, концентрация дефектов и напряжений в них невелика. Частицы металла в аморфной матрице частично участвуют в релаксации напряжений, делая структуры прочными и устойчивыми к внешним воздействиям. Эти факторы делают пленки, полученные методами осаждения из газовой фазы, более предпочтительными для создания аморфного магнитного полупроводника по сравнению с керамиками.

Необходимо отметить тот факт, что в литературе мало изучено влияние магнитных примесей на электрофизические свойства полупроводниковой матрицы. Можно ожидать, что удельное сопротивление и ширина запрещенной зоны изменятся за счет примесных уровней атомов переходных элементов. На сегодняшний день в литературе существует единственное упоминание измерения проводимости керамик  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  [150]. Величина проводимости изменяется в диапазоне от 30 до 2000 См/м в зависимости от доли  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (от 5 до 45 вес. %), в виде которого железо присутствует в пленках.

### 1.3. Железо на поверхности кремния и соединения железа с кремнием

Из представленных выше данных о пленках карбонитрида кремния, полученных на кремниевых подложках, можно сделать вывод о достаточной охарактеризованности границы раздела в структуре  $\text{SiC}_x\text{N}_y/\text{Si}$ . Карбонитрид кремния представляет собой аморфно-кристаллический композит. В аморфной матрице переменного состава могут находиться кристаллиты карбидов и нитридов кремния, а также графита. Введение дополнительного элемента, такого как железо, в состав пленки, требует детального изучения процессов, происходящих при его взаимодействии с поверхностью кремния. Очевидно, что образующиеся при особых условиях соединения могут оказывать значительное влияние на свойства структуры пленка/подложка. Кроме того, анализ литературных данных о четырехкомпонентной системе Si-C-N-Fe показал, что образование силицидов является одним из наиболее вероятных путей введения железа в структуру материала. Изучение описанных в литературе результатов по получению силицидов железа различными методами и характеристиками их структуры будут полезны при последующем анализе результатов данного исследования.

#### 1.3.1. Силициды железа

В системе железо-кремний существует большое число силицидов различного состава:  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\alpha\text{-FeSi}_2$ ,  $\beta\text{-FeSi}_2$ ,  $\gamma\text{-FeSi}_2$ . В обзоре Kolel-Veetil [151] описаны термодинамические характеристики их образования, а также подходы к синтезу. Среди всех представленных силицидов ферромагнетиками при комнатной температуре являются  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ . Стабильность силицидов уменьшается в ряду  $\text{Fe}_5\text{Si}_3 > \text{Fe}_3\text{Si} > \text{FeSi}_2 > \text{FeSi}$ , а значит, обогащенные железом силициды образуются проще. При этом показано, что  $\beta\text{-FeSi}_2$  образуется из  $\text{FeSi}$  при превышении критической величины толщины слоя (около 10 нм). Среди дисилицидов железа стабильность уменьшается в ряду:  $\beta\text{-FeSi}_2 > \alpha\text{-FeSi}_2 > \gamma\text{-FeSi}_2$ . Стоит отметить, что стабильность в этом ряду коррелирует с соотношением количества железа к кремнию в начале реакции: чем больше железа, тем более стабильный дисилицид образуется. Большая часть обзора посвящена методам получения покрытий из силицидов. Зачастую такие соединения получают методом ионной имплантации, твердофазным синтезом или перемешиванием слоев кремния и железа с последующим их отжигом. Авторы обращают внимание на особую перспективность металл-органических предшественников и использование процессов химического осаждения из газовой фазы ввиду гибкости, простоты и других преимуществ, описанных выше.

Согласно фазовой диаграмме двухкомпонентной системы Fe-Si (рис. 3), описанной в работе [121],  $\beta\text{-FeSi}_2$  является термодинамически стабильным до температуры  $982^\circ\text{C}$ . Фаза  $\alpha\text{-FeSi}_2$  существует в интервале температур  $937\text{-}1220^\circ\text{C}$ . Таким образом,  $\alpha\text{-FeSi}_2$  при температурах ниже  $937^\circ\text{C}$  является метастабильной фазой, а получение его при этих температурах возможно

с применением неравновесных методик синтеза. В области фазовой диаграммы с большим содержанием железа в температурном интервале 825-1060°C термодинамически стабильным является силицид железа  $Fe_5Si_3$ , который при охлаждении разлагается с образованием смеси силицидов  $Fe_3Si$  и  $FeSi$ , что указывает на возможность их взаимопревращений в данных условиях. Также необходимо отметить, что изменение концентрации железа в области температур 825-1000°C от 26 до 50 ат. % может приводить к фазовым превращениям между силицидами  $Fe_5Si_3$ ,  $Fe_3Si$  и  $FeSi$  и образованию смесей твердых фаз  $Fe_5Si_3$ ,  $FeSi$  и  $Fe_5Si_3$ ,  $Fe_3Si$ .

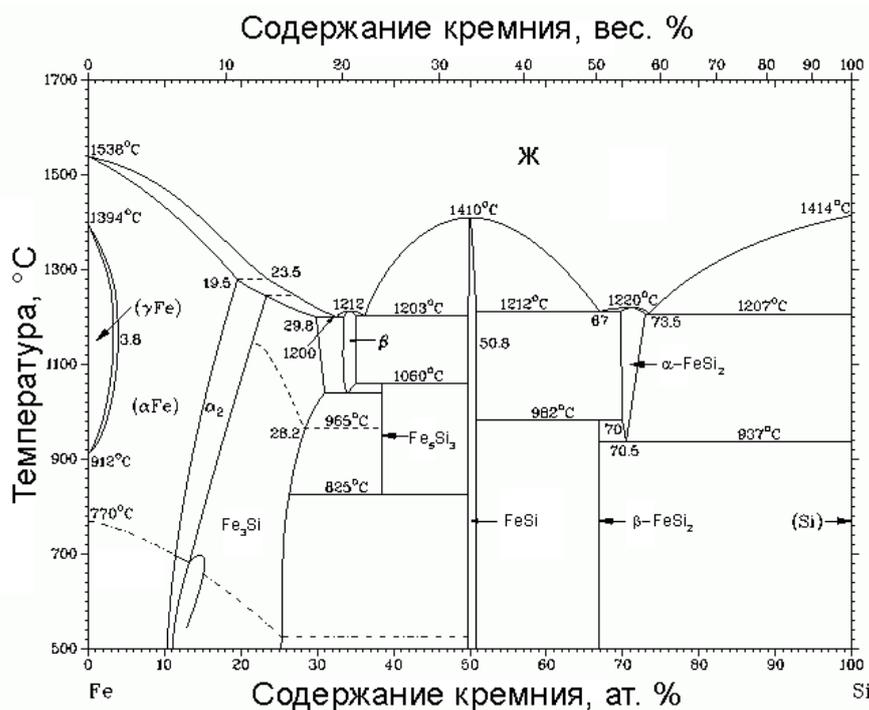


Рис. 3. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы Fe-Si

В обзоре [152] описаны функциональные свойства большинства этих соединений (Табл. 4). Обогащенные железом силициды  $Fe_3Si$  и  $Fe_5Si_3$  являются ферромагнитными при комнатной температуре. На их основе возможно создание материалов для магнитных устройств и устройств спинтроники. Наиболее широко изученным соединением среди силицидов является  $\beta$ - $FeSi_2$ . Этот полупроводник с ШЗЗ 0.85-0.87 эВ рассматривают в качестве кандидата для создания LED с длиной волны 1.54 мкм [153].  $\alpha$ - $FeSi_2$  и менее стабильный  $\gamma$ - $FeSi_2$  имеют металлический тип проводимости. На основе  $\alpha$ - $FeSi_2$  возможно создание омических контактов к устройствам на кремниевых подложках благодаря возможности получения эпитаксиальных пленок. Интересен тот факт, что кристаллы  $\alpha$ - $FeSi_2$  расположены на подложке из кремния строго ориентированно и представляют собой нанопровода, ширину и длину которых можно изменять. Однако механизм образования таких структур до сих пор неизвестен, и регулирование размеров и ориентации таких структур требует глубокого изучения. Тем не менее, на примере родственного дисилицида никеля показано, что такие низкоразмерные направленные контакты

могут значительно улучшить быстродействие устройств микроэлектроники, что делает их изучение очень актуальным [154].

В табл. 4 приведены магнитные характеристики силицидов железа, а также других железосодержащих фаз, которые могут образовываться в процессах осаждения пленок из веществ, содержащих углерод, например, ферроцена. Из представленных данных можно сделать вывод о перспективности использования силицидов железа, а также элементарного железа для создания магнитных полупроводников. Однако, как показано в работе [155], с уменьшением размера кристаллов железа до 20 нм его намагниченность насыщения уменьшается в два раза, что может негативно сказаться на магнитных характеристиках материалов.

Т а б л и ц а 4

**Структура и некоторые функциональные свойства силицидов железа**

Соединение	Пр. гр., Z	Параметры решетки, Å	Намагниченность насыщения, э.м.е./см <sup>3</sup>	Коэрцитивная сила, Э	ШЗЗ, эВ
Fe <sub>3</sub> Si	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ , 4	a = 5.65	530-650	12	-
Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	<i>P6</i> <sub>3</sub> / <i>mcm</i> , 2	a = 6.76, c = 4.72	400-500	18	-
FeSi	<i>P2</i> <sub>1</sub> <i>3</i> , 4	a = 4.49	-	-	0.13
$\alpha$ -FeSi <sub>2</sub>	<i>P4</i> / <i>mmm</i> , 1	a = 2.69, c = 5.14	-	-	-
$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>	<i>Cmca</i> , 16	a = 9.88, b = 7.80, c = 7.84	-	-	0.85
Fe <sub>3</sub> C	<i>Pnma</i> , 4	a = 4.52, b = 5.09, c = 6.78	770-900	200-400	-
$\alpha$ -Fe	<i>Im</i> $\bar{3}m$ , 2	a = 2.86	1340	5	-

Примечание: пр. гр. – пространственная группа, ШЗЗ – ширина запрещенной зоны

**1.3.2. Получение пленок силицидов железа**

Пленки дисилицидов железа с разной структурой получают на подложках кремния, используя при этом широкий набор физических и химических методов осаждения, описанных в предыдущей части этой главы, посвященной карбонитриду кремния.

Дисилисид железа  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> получают преимущественно методами реактивного осаждения [156–158], ионной имплантации [159–162], твердофазной эпитаксии [153,163], молекулярно-лучевой эпитаксии [164–167], различными способами испарения мишеней [168,169]. Лишь в

некоторых работах упоминаются химические методы осаждения [170–173]. Получаемые этими методами пленки в большинстве случаев являются эпитаксиальными.

В одной из первых работ [164], где описаны различные методики получения  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, высказано предположение о его перспективности в оптоэлектронике. Сравнение таких методов осаждения, как твердофазная эпитаксия, реактивное осаждение и молекулярно-лучевая эпитаксия указывает на наибольшую эффективность последнего. Пленки, получаемые методом МЛЭ, обладают однородной поверхностью и содержат более совершенные кристаллы. По мнению авторов, использование метода CVD позволит получить еще более высококачественные покрытия. Geib с соавторами [165] использовали такие же техники осаждения, что позволило им получить эпитаксиальные пленки  $\beta$ -дисицида железа на кремнии (001). Плоскость  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (100) была ориентирована параллельно поверхности кремниевой подложки. Использование метода МЛЭ может привести к образованию силицидов различного состава, как показано в работе [166]. При небольших толщинах пленок до 10 нм на поверхности кремния ориентации (111) образуется кубическая фаза моносицида, а при достижении толщин в 12 нм фазовый состав пленки представлен  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>.

Другим распространенным способом получения этого силицида является метод реактивного осаждения, который использовался в первых работах по получению и изучению механизма эпитаксиального роста данного материала на кремнии. Использование подложек с вицинальной плоскостью, полученной при разрезании кристалла кремния по направлению [100] с отклонением в 1°, позволило получать эпитаксиальные островки дисицида [156–158], причем рост этих островков происходил именно на ступенях. Более подробное изучение механизма образования таких островков показало, что на первом этапе образуется кубическая структура моносицида, который превращался в  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> при повышении температуры или толщины пленок [174]. Помимо появления островков на ступенях кремния, возможно образование дисицида в виде квантовых точек [175]. Похожие результаты с использованием буферного слоя оксида кремния описаны в работе [176].

Поликристаллические полупроводниковые пленки  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> были получены методом ионной имплантации в работах [159–162]. Авторами [162] показано, что сразу после процесса ионной имплантации пленка является аморфной и лишь при последующем отжиге переходит в  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Изменение температур отжига (проведенного после ионной имплантации) способствует получению нестехиометричных силицидов различного состава и изменению ШЗЗ от 0.8 до 0.88 эВ [159]. Можно предполагать, что образование примесной  $\alpha$ -фазы и ее энергетические уровни оказывают влияние на электрофизические свойства пленок.

Для получения  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> методами химического осаждения используются такие железосодержащие вещества, как карбонил железа Fe(CO)<sub>5</sub> и его производные, трихлорид железа FeCl<sub>3</sub> и

ферроцен  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . Использование производного карбонила *цис*- $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_3)_2$  привело к образованию аморфного материала на подложках из кварца, в то время, как на кремнии образовывались кристаллы дисилицида [170]. Из пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  авторами работы [171] в температурном интервале 400-600°C выращены эпитаксиальные ориентированные нанопровода  $\beta\text{-FeSi}_2$  на подложках кремния с ориентациями (111) и (110). В отличие от предыдущих работ, где в качестве источника кремния использовалась подложка, в работе [172] источником кремния являлся силан, который дополнительно вводили в газовую фазу. Получающиеся частицы являлись ферромагнитными, что, по всей видимости, обусловлено примесью металла. Использование трихлорида железа в качестве источника железа привело к получению разориентированного массива нанопроводов на подложке кремния [173]. Индивидуальный провод являлся монокристаллом  $\beta\text{-FeSi}_2$  в оболочке из оксида кремния. Длина такого провода составляла 30-60 мкм, а диаметр -  $\sim 50$  нм. Сопротивление провода уменьшается с уменьшением его диаметра. При комнатной температуре эти провода являются ферромагнитными, что делает их перспективными для применения в области спинтроники.

Методы получения  $\alpha\text{-FeSi}_2$  требуют использования неравновесных условий, поскольку этот дисилицид является метастабильным при комнатной температуре и становится стабильным только при  $T > 937^\circ\text{C}$ . В обзоре, посвященном росту силицидов переходных металлов (Fe, Ni, Co, Mn, Ti, Pt, Dy) [177], показано, что кристаллы этих фаз могут расти как эпитаксиально, так и эндотаксиально, прорастая в структуру подложки кремния. Эпитаксиальные пленки на поверхности кремния можно получить методом лазерной абляции, когда плоскость (111) пленки ориентирована параллельно плоскости подложке (001) [178]. Получающиеся при этом пленки являются ферромагнитными неметаллами, что кардинально отличает их от объемного материала. При использовании вицинальной поверхности кремния (111) и метода твердофазной эпитаксии можно получить суперпарамагнитные пленки, магнитные свойства которых при 4 К анизотропны.

Стоит отметить, что в большом числе работ получить монофазные пленки  $\alpha$ -фазы не удалось из-за ее перехода в  $\beta$ -модификацию. В работах разных групп описаны превращения, происходящие на границе раздела пленка/подложка при разных условиях проведения осаждения. Методом ионной имплантации  $\alpha$ -дисилицид железа получали при температурах ниже 500°C, а при более высоких температурах происходил фазовый переход с образованием  $\beta\text{-FeSi}_2$  [179]. Более сложный механизм образования, описанный Andre [180], предусматривает последовательное образование моносилицида железа, который превращается сначала в  $\alpha$ -, а потом и в  $\beta$  - дисилицид с увеличением температуры до 850°C. Превращение моносилицида, полученного на подложке кремния, в дисилицид описано в работе [181] с тем отличием, что при температуре 700°C стабильной является тетрагональная  $\alpha$ -фаза. Авторы объясняют происходящее превращение близостью параметров решеток  $\alpha$ -дисилицида и кремния, и, как следствие,

эпитаксиальным ростом. Методом ионной имплантации железа в кремний получали аморфные слои, которые только при отжиге при 1050°C превращались в фазу  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>, при этом рост происходил в виде нанопроводов, которые располагались взаимно перпендикулярно в плоскости подложки [182]. Отдельно можно отметить работы, в которых использовались различные буферные слои для осаждения ориентированных эпитаксиальных пленок. Частицы различной морфологии были получены методом МЛЭ (рис. 4) с использованием буферного слоя золота толщиной 1 нм [183]. Частицы росли эпитаксиально в виде отдельных островков или нанопроводов. Использование слоя нитрида кремния приводило к росту именно направленных структур, тогда как в отсутствие слоев Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> выращивались случайно ориентированные кристаллы, образование которых авторы связывали с замедленной диффузией железа в нитриде кремния [184]. В работе Cheng [185] роль буферного слоя толщиной 2-5 нм выполнял Ni, который сам образует с кремнием силициды. В присутствии никеля рост кристаллов дисилицида железа становился ориентированным, что связано с образованием мобильных атомов никеля в переходном слое, способствующих эпитаксиальному росту. Предварительное нанесение железа на поверхность также может изменить структуру получаемого материала. Авторы [186] получали силициды на поверхности кремния и в структуре с буферным слоем Fe(5 нм)/Si. В случае осаждения на кремний получали  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>, а при использовании слоя железа -  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Но в данном случае это скорее всего связано с термодинамической устойчивостью и тем фактом, что при избытке железа образуется именно  $\beta$ -модификация, как было показано выше. Работа [187] является примером использования металлоорганических соединений и метода CVD для получения тетрагонального  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>. Однако, механизм роста и эпитаксиальные соотношения, определяющие свойства пленок, в этой работе не описаны.

Подробно стоит рассмотреть результаты исследования эпитаксиальных соотношений и механизм роста, описанные в работе Detavernier [188]. Помимо эпитаксиального роста, описанного во многих работах, авторы предлагают концепцию аксиотаксии. В общем случае можно выделить 3 типа роста пленок: рост пленок, случайно ориентированных относительно подложки, аксиальный рост, когда одно направление у пленки перпендикулярно поверхности подложки, а вокруг этого направления возможны вращения и эпитаксиальный рост, случай, когда друг относительно друга зафиксированы 2 пары, а значит, и все направления. Авторы же демонстрируют свидетельства промежуточной концепции: это аксиальный рост, но ось расположена не перпендикулярно, а под углом к подложке. Следствием наличия осей высоких порядков является соответствующее число осей, вокруг которых происходят вращения в аксиотаксиальных структурах. Авторы работы продемонстрировали, что полученный ими  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> растет именно аксиотаксиально, но в некоторых случаях переходит к механизму эпитаксиального роста. Кроме того,

в этом исследовании проведен расчет, и явно продемонстрирована близость межплоскостных расстояний Si(220) и  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> (110) (1.92 Å), что объясняет направленный рост дисилицида.

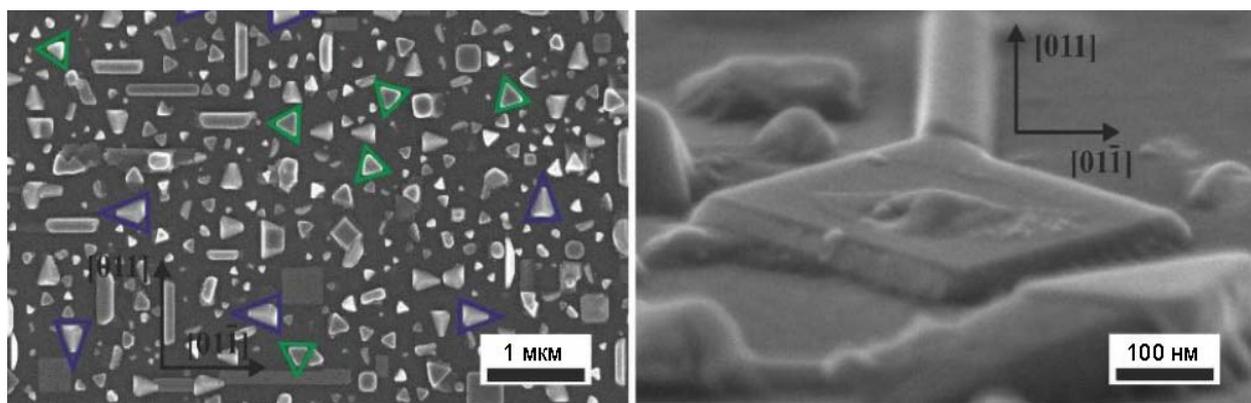


Рис. 4. Кристаллы  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> на поверхности кремния (100), покрытой буферным слоем золота [183]

Наименее стабильный из дисилицидов, кубический  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> также требует использования неравновесных методов синтеза. Две разные исследовательские группы получили этот материал с помощью метода ионной имплантации [189,190]. В работе [190] показано, что при небольшом нагреве происходит его фазовый переход в  $\alpha$ - и  $\beta$ - фазы. Аналогичные результаты получены при использовании метода МЛЭ [191,192]. Наиболее подробная характеристика этой метастабильной фазы проведена авторами [193]: при 640-750°C получали стержни силицида, которые росли вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  кремниевой подложки. С ростом температуры плотность роста этих проводов понижалась, а также изменялись их размеры. Рост реализовался по эндотаксиальному механизму. При температурах около 2 К происходил фазовый переход второго рода, и пленка становилась ферромагнитной.

Моносилицид железа получают преимущественно путем отжига многослойных структур (Fe/Si)<sub>n</sub> [194,195]. В серии работ [194–196] слои кубического моносилицида железа растили путем отжига таких структур при 800°C. Взаимная ориентация намагниченности слоев железа при этом зависит от толщины переходного слоя силицида. Намагниченность каждого слоя повернута на 90° относительно соседнего, чего не наблюдается в исходной структуре.

На основе ферромагнитного силицида Fe<sub>3</sub>Si создают структуры Fe<sub>3</sub>Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>Si, которые могут выполнять функцию спинового вентиля [197]. Стоит отметить, что важной частью этой структуры является полупроводниковый  $\beta$ -дисилицид. Таким образом, на основе соединений бинарной системы Fe-Si можно создавать прототипы спиновых устройств. Ферромагнетизм таких структур подтвержден DFT расчетами, описанными в работе [198]. Использование метода молекулярно-лучевой эпитаксии позволяет производить эпитаксиальные ферромагнитные пленки Fe<sub>3</sub>Si, которые демонстрируют высокую намагниченность насыщения, а описанные выше структуры способны с достаточным выходом переносить спин-поляризованный ток [199,200].

Благодаря проведенному выше анализу, можно выделить следующие тенденции во взаимодействии железа с поверхностью кремния при образовании силицидов:

- термодинамическая стабильность силицидов железа уменьшается с уменьшением содержания в них железа;
- образование метастабильных фаз, таких, как  $\alpha$ - и  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>, возможно в особых неравновесных условиях или благодаря эпитаксиальному росту на поверхности кремния за счет близости параметров элементарных ячеек;
- кроме эпитаксиального роста и роста со случайной ориентацией, силициды могут образовываться эндотаксиально (прорастая в подложку) и аксиотаксиально (вокруг нескольких осей, находящихся под углом к поверхности подложки);
- в бинарной системе Fe-Si существуют как ферромагнитные, так и немагнитные полупроводниковые и проводящие соединения, на основе которых можно создавать устройства спинтроники.

#### 1.4. Заключение

Несмотря на недавний прогресс в области спинтроники и создание первых ячеек магнитной памяти, поиск материала, позволяющего инжектировать спин-поляризованный ток в кремний, остается важной задачей современного материаловедения. Наиболее перспективными материалами для решения этой проблемы являются разбавленные ферромагнитные полупроводники, которые сочетают свойства полупроводника и ферромагнетика. Достаточно широко изучены структуры и явления ферромагнитного упорядочения в полупроводниковых халькогенидах переходных металлов, например, ZnO и ZnS. Однако, ряд недостатков этих материалов, таких как проблема совместимости с кремниевой технологией, отсутствие теории спинового токопереноса, низкая температура Кюри и взаимозависимость электрофизических и магнитных свойств, ограничивают их применение в качестве спиновых инжекторов. Активный поиск новых разбавленных магнитных полупроводников ведется среди аморфных материалов. Несмотря на еще меньшую охарактеризованность структуры, эти материалы привлекают внимание ввиду возможной совместимости с кремниевыми подложками, а также возможностью изменять их функциональные свойства, управляя структурой и составом.

Среди большого количества аморфных материалов карбонитрид кремния интересен за счет сочетания таких функциональных свойств, как химическая инертность, механическая прочность, термическая стабильность. Однако, основным его достоинством является возможность изменять его проводимость и ширину запрещенной зоны в широком диапазоне, варьируя состав. На основе карбонитрида кремния были получены аморфные материалы, обладающие диэлектрическими или полупроводниковыми свойствами. Выбор метода получения пленок кар-

бонитрида кремния оказывает определяющее влияние на его структуру и свойства, а также на качество пленок. Использование метода химического осаждения из газовой фазы при высоких температурах позволяет создавать пленки с высокой однородностью и хорошей адгезией к кремниевой подложке. Пленки SiCN, полученные методом CVD, охарактеризованы достаточно подробно, что делает их перспективной основой для создания ферромагнитного полупроводника.

Введение переходных металлов, в частности, железа, в аморфный карбонитрид кремния исследовано на примере керамик SiCNFe. Как показывает анализ литературы в этой области, керамики SiCNFe представляют собой композитный материал: в аморфной матрице находятся кристаллы железосодержащих фаз. Однако, на сегодняшний день не существует систематизированного представления о зависимости состава железосодержащей фазы от метода и условий их получения. Кроме того, керамики SiCNFe, которые получают преимущественно пиролизом сложных полимеров, являются пористыми, что ухудшает их полупроводниковые характеристики и делает их малоперспективными для использования в качестве инжектора спин-поляризованного тока. В связи с отсутствием в литературных источниках упоминаний о пленках SiCNFe, в данной работе были поставлены задачи по разработке методики их синтеза, изучению зависимости их состава, структуры и функциональных свойств от условий осаждения, а также по определению оптимальных условий осаждения для получения пленок с характеристиками, соответствующими предъявляемым к инжекторам спин-поляризованного тока.

Другим важным аспектом создания нового композитного материала на основе карбонитрида кремния является изучение взаимодействия продуктов разложения ферроцена, который используется в качестве источника железа, с поверхностью подложки. Процессы, происходящие при осаждении пленок карбонитрида кремния на подложку кремния, изучены достаточно подробно. Использование ферроцена в качестве исходного вещества для осаждения пленок в процессах CVD, за исключением роста нанотрубок, где он является источником каталитических частиц, малоизучено. Таким образом, изучение процесса термического разложения ферроцена, а также состава пленок, полученных в этом процессе, представляет интерес как первый этап анализа состава и структуры более сложного материала – пленок SiCNFe.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Осаждение пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ и изучение процесса термического разложения ферроцена

#### 2.1.1. Схема установки для осаждения

Синтез пленок различного состава проводился методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (LPCVD) в кварцевом горизонтальном реакторе проточного типа. Процесс осаждения проводился в установке, схема которой представлена на рис. 5. Эта установка позволяет варьировать в широком диапазоне такие параметры процесса, как температура осаждения, давление исходных веществ и дополнительных газов в реакторе.

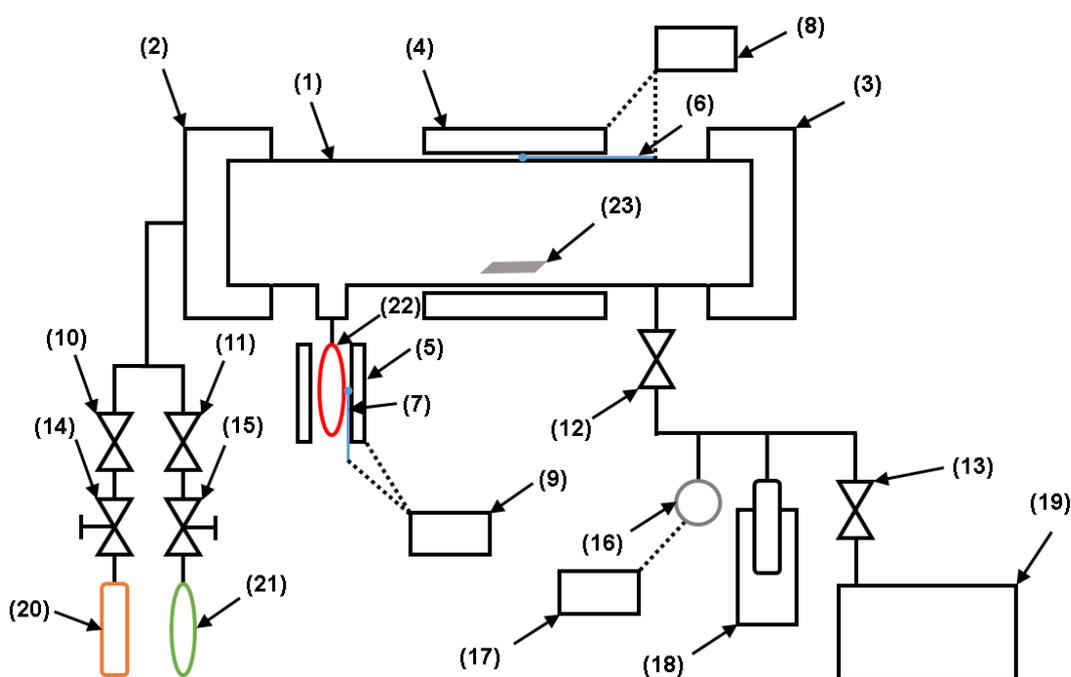


Рис. 5. Схема установки LPCVD:

реактор (1), вакуумное уплотнение реактора (2,3), печи резистивного нагрева (4,5), управляющие термопары (6,7), терморегуляторы «Термодат» (8,9), запорные вентили (10-13), регулирующие вентили (14, 15), манометрическая лампа (16), вакуумметр «Меродат» (17), ловушка с жидким азотом (18), форвакуумный насос (19), баллон с дополнительным газом (20), источник КОС (21), источник ферроцена (22), подложка (23)

Пониженное давление  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  Торр, измеряемое с помощью термопарной лампы ЛТ-2 и вакуумметра «Мерадат», в процессе осаждения обеспечивалось с помощью форвакуумного насоса Toshiba IK-FCKLK8-4P-460V. Между реактором и насосом находилась ловушка, охлаждаемая жидким азотом, которая предназначена для предотвращения диффузии паров масла насоса в реактор и улавливания газообразных продуктов реакции. Для регулировки и контроля температур (точность  $\pm 1^\circ\text{C}$ ) в зоне исходных веществ, а также в зоне роста пленки использовались терморегуляторы «Термодат» с хромель-алюмелевой и платинородиевой термопарами, соответ-

ственно. Изготовленная для этой установки печь резистивного нагрева позволяла проводить осаждение при температурах до 1000°C.

### 2.1.2. Исходные вещества

Для разработки нового процесса осаждения функциональных пленок на основе карбонитрида кремния были выбраны 2 кремнийорганических предшественника: 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH (Sigma-Aldrich, чистота 99%), и *трис*(диэтиламино)силан ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>SiH (чистота 98%), структуры которых представлены на рис.6. ГМДС относится к классу силанов и имеет в своей структуре связи Si-N и Si-C, в то время как в молекуле ТДЭАС отсутствуют связи Si-C, но присутствуют связи Si-N и C-N. Первое соединение является коммерчески доступным, его строение, стабильность и применимость в процессах осаждения из газовой фазы детально изучены. ТДЭАС был получен в Иркутском институте химии им. А.Е.Фаворского СО РАН. Методами ИК-спектроскопии и термического анализа подтверждена его чистота. Как было показано в работе [82] это вещество соответствует всем требованиям для получения пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. В качестве источника железа для обеспечения необходимых магнит-

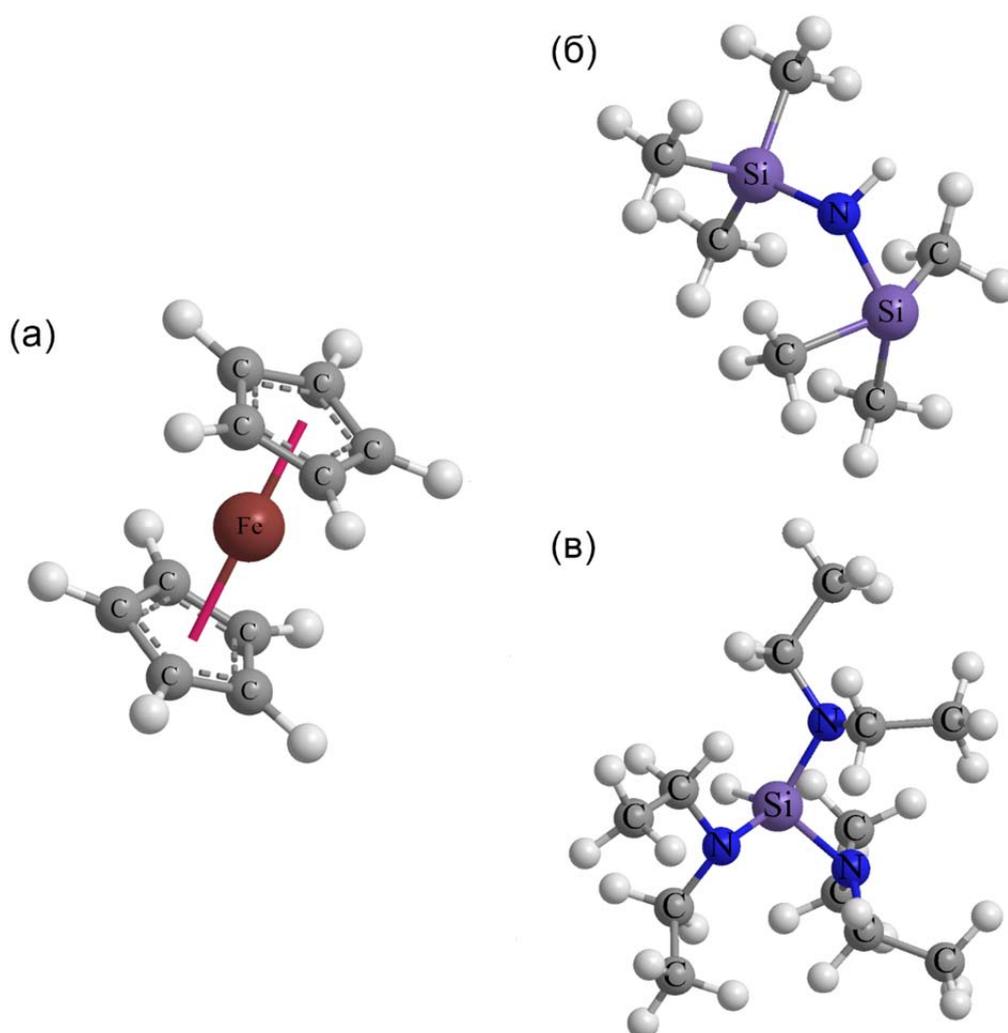


Рис. 6. Структуры исходных веществ: ферроцена (а), ГМДС (б), ТДЭАС (в)

ных свойств материала было выбрано летучее вещество – ферроцен ( $(C_5H_5)_2Fe$ ) (Acros Organics, чистота 98%). Температуры кипения и разложения, а также парциальные давления исходных веществ при с.у. представлены в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

**Физико-химические свойства исходных веществ**

Исходное вещество	Агрегатное состояние при с.у.	Энтальпия испарения/сублимации, кДж/моль	$T_{\text{кипения}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{разложения}}, ^\circ\text{C}$	Парциальное давление при с.у., Торр
ГМДС	Жидкость	42.2	125	>700	15
ТДЭАС	Жидкость	48.6	70	>600	1
Ферроцен	Твердое	75	240	>500	$6.84 \times 10^{-3}$

*Примечание: с.у. – стандартные условия (давление = 1 бар, температура = 298 К)*

Среди всех железосодержащих соединений ферроцен лучше всего подходит в качестве вещества-предшественника, поскольку не содержит элементов, которые отсутствуют в составе пленок  $SiC_xN_y:Fe$ . Помимо этого, ферроцен обеспечивает достаточное давление насыщенного пара для проведения процесса осаждения. Разложение ферроцена в газовой фазе начинается при температурах выше  $500^\circ\text{C}$  [201]. При температуре  $700^\circ\text{C}$  степень разложения ферроцена достигает 70 %. В качестве третьего компонента газовых смесей использовался один из дополнительных газов: гелий (чистота 99.995 об. %), водород (чистота 99.98 об. %) или аммиак (чистота 99.9 об. %). Гелий был выбран ввиду своей инертной природы и использовался в качестве газаносителя. Водород, как отмечено в главе 1, может оказывать влияние на состав получаемых пленок и количество фазы свободного углерода в них. Использование аммиака, содержащего в своем составе азот, позволяет непосредственно изменять состав материала. Для более полного изучения процесса осаждения композитного материала  $SiC_xN_y:Fe$  с использованием двух исходных веществ (КОС и ферроцена) необходимо охарактеризовать процессы, происходящие при использовании каждого отдельного предшественника. Поскольку процессы осаждения пленок из представленных кремнийорганических соединений в той или иной мере изучены, первым этапом данной работы являлось изучение процесса осаждения пленок с использованием ферроцена в качестве исходного вещества в смеси с гелием или водородом.

### 2.1.3. Методика процесса осаждения

Для определения диапазона возможных условий осаждения с помощью метода термодинамического моделирования получена CVD – диаграмма системы Si-C-N-Fe-H-He (рис. 7). Для моделирования использовалась газовая смесь ГМДС, ферроцена и гелия с соотношением компонентов 1:1:1. Термодинамические расчеты проводились путем минимизации свободной энергии Гиббса системы при выбранных температуре и давлении с использованием термодинамических характеристик ( $\Delta_f H^0_{298}$ ,  $S^0_{298}$ ,  $\Delta C^0_p$ ) индивидуальных соединений. С помощью моделирования было установлено, что осаждение в температурном интервале 280-700°C приводит к образованию кристаллической фазы карбида железа  $Fe_3C$  – цементита. Цементит является ферромагнетиком с большой величиной коэрцитивной силы и малой намагниченностью насыщения, что делает его малоперспективным для применения в спинтронике. Как было показано в главе 1, силициды железа являются мягкими ферромагнетиками, что является одним из основных требований к спиновым инжекторам. Таким образом, получение пленок, содержащих силициды железа, при температурах выше 700°C является наиболее перспективным с точки зрения поставленной в работе задачи. Также необходимо отметить, что при температурах осаждения выше 750°C по данным термодинамического моделирования в пленках  $SiC_xN_y:Fe$  отсутствует кристаллическая фаза нитрида кремния. В этих условиях азот, вероятно, может входить в состав пленок в качестве элемента аморфной матрицы. При дальнейшем повышении температуры состав фазовых комплексов остается неизменным.

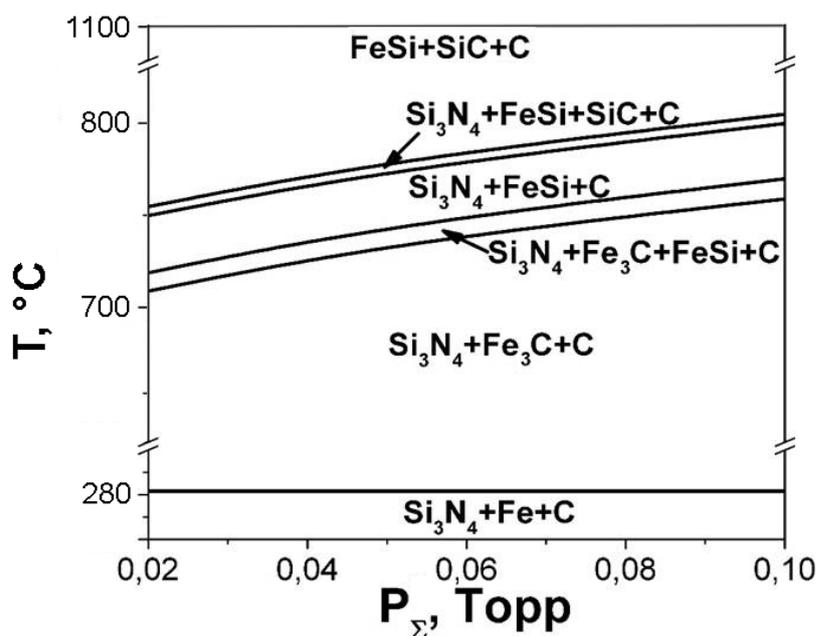


Рис. 7. CVD – диаграмма системы Si-C-N-Fe-H-He для газовой смеси ГМДС, ферроцена и гелия с отношением парциальных давлений 1:1:1, соответственно

Процедура осаждения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  состояла из следующих этапов. Перед проведением эксперимента реактор с помещенной в него подложкой откачивался до остаточного давления  $3 \times 10^{-3}$  Торр. Исходные вещества (ферроцен, ТДЭАС) нагревались до температур 65 и 45°C, соответственно, чтобы обеспечить достаточное давление насыщенного пара. ГМДС обеспечивал достаточное давление уже при комнатной температуре. На следующем этапе с помощью системы регулирующих вентилей устанавливалось требуемое давление дополнительных газов (гелия, водорода или аммиака) и исходных веществ, после чего их поток в реактор перекрывался до начала осаждения. Затем резистивная печь нагревалась до температуры, при которой проводилось осаждение. В зоне роста находилась подложка, на которой и происходил рост продукта при термическом разложении исходных веществ. Время синтеза подбиралось заранее с учетом необходимой толщины пленки, которая обычно составляла от 300 нм до 3 мкм. По истечению установленного времени потоки исходных веществ перекрывали, реактор охлаждали до комнатной температуры, после чего образец извлекали из реактора. Процедура осаждения пленок из газовых смесей ферроцена с гелием или водородом проходила по аналогичной схеме.

Геометрические параметры процесса осаждения, такие как положение подложки, расстояние от вводов исходных веществ до подложки и др. были подобраны в результате предварительных экспериментов и оставались постоянными для всех описанных образцов. Достоверность полученных результатов подтверждена их воспроизводимостью при повторных проведениях экспериментов в аналогичных условиях.

Условия осаждения пленок из двух- и трехкомпонентных газовых смесей представлены в табл. 6 и 7, соответственно. Основное внимание в работе уделено изучению температурной зависимости состава и структуры пленок, а также зависимостям состава пленок от типа используемого кремнийорганического соединения и дополнительного газа. Для пленок, осажденных из двухкомпонентных газовых смесей, исследованы зависимости их структуры от материала используемой подложки, времени осаждения и давления водорода в реакционном объеме. Эти экспериментальные серии проводились таким образом, чтобы изменялся только один параметр осаждения, что позволило при анализе результатов установить влияние каждого параметра на структуру пленок.

Т а б л и ц а 6

**Экспериментальные условия осаждения пленок  
из газовых смесей ферроцена с гелием или водородом**

Исходная газовая смесь	Ферроцен и гелий	Ферроцен и водород
$P_{\text{ферроцен}}$ , Торр	$3 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-2}$
$P_{\text{доп. газ}}$ , Торр	$1.5 \times 10^{-2}$	$(1.5-3.5) \times 10^{-2}$
$T_{\text{осаждения}}$ , °C	800-1000	800-1000
$\tau_{\text{осаждения}}$ , МИН	30	30-90

**Экспериментальные условия осаждения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$   
из газовых смесей ферроцена, КОС с гелием/водородом/аммиаком**

$P_{\text{ферроцен}}$ , Торр	$3 \times 10^{-2}$
$P_{\text{КОС}}$ , Торр	$3 \times 10^{-2}$
$P_{\text{доп. газ}}$ , Торр	$3 \times 10^{-2}$
$T_{\text{осаждения}}$ , °С	800-1000
$\tau_{\text{осаждения}}$ , МИН	30-90

#### 2.1.4. Подготовка подложек к осаждению

Качество поверхности подложки критически важно для процесса синтеза пленок и характеризуется кристаллическим совершенством ее поверхностных слоев и степенью химической чистоты. Интерфейс структуры пленка-подложка может оказывать определяющее влияние на структуру и свойства синтезируемых слоев. Таким образом, процесс подготовки подложек является важной частью процесса получения пленок. В работе в качестве подложек использовали полированные пластины монокристаллического кремния Si(100) марки КЭФ-4,5, а также подложки из плавленного кварца  $\text{SiO}_2$  и корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Последние использовались только в процессах термического разложения ферроцена без КОС. Выбор подложек кремния обусловлен удобством исследования получаемых структур с помощью приведенных ниже методов характеристики, а также возможной совместимостью таких структур с существующей кремниевой технологией в микроэлектронике. Выбор же плавленного кварца и корунда обусловлен особенностями фазовым состав пленок, получаемых при термическом разложении газовых смесей ферроцена с гелием или водородом на кремнии. Предварительно подложки Si(100) подвергались следующей стандартной обработке:

1. Механическая очистка тканью, смоченной этиловым спиртом.
2. Обезжиривание подложек:
  - 2.1. Кипячение на водяной бане в трихлорэтилене.
  - 2.2. Кипячение на водяной бане в ацетоне.
3. Отмывка в деионизованной воде.
4. Химическая подготовка поверхности:
  - 4.1. Кипячение на водяной бане в течение 6 мин в травителе ( $\text{NH}_3\text{:H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{O} = 1\text{:}1\text{:}10$ ).
  - 4.2. Кипячение на водяной бане в течение 6 мин в травителе ( $\text{HCl:H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{O} = 1\text{:}1\text{:}10$ ).
5. Промывка деионизованной водой.
6. Травление в плавиковой кислоте (для удаления окисного слоя, 30 сек).



7. Отмывка в деионизованной воде.
8. Сушка в потоке азота.

Подложки из плавленного кварца и корунда обезжиривались по пп. 1-3 приведенной схемы.

## **2.2. Характеризация полученных образцов**

### **2.2.1. Исследование элементного состава пленок методом ЭДС**

Метод ЭДС позволяет проводить качественную оценку элементного состава пленок, полученных как из двухкомпонентных, так и из трехкомпонентных газовых смесей. Для первых метод малоэффективен из-за малой толщины пленок (около 30 нм) и, как следствие, сильного влияния подложки на результаты измерений, тем не менее, этот метод позволяет провести качественную оценку состава образца. Для проведения анализа используется ускоренный пучок электронов, который при попадании на поверхность образца рассеивается или возбуждает атомы вещества объекта, вызывая при этом эмиссию характеристического излучения. Анализируя энергетический спектр полученного рентгеновского излучения можно сделать выводы о качественном и количественном составе образца. В данной работе для проведения анализа методом ЭДС использовалась приставка EX-23000BU для микроскопа JEOL JSM 6700F (ИНХ СО РАН). Исследования состава пленок, полученных на подложках из плавленного кварца и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , проводились с помощью системы WDS INCA Wave 500 System электронного микроскопа Hitachi S-3400N (Институт горного дела СО РАН).

### **2.2.2. Исследование характера химических связей методами ИК-, КРС- и РФЭ-спектроскопии**

Исследование химических связей полученных пленок проводилось методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием. Спектры поглощения регистрировались в диапазоне  $300 - 4000 \text{ см}^{-1}$  на спектрометре SCIMITAR FTS 2000 (ИНХ СО РАН). Из полученного спектра вычитался спектр подложки, прошедшей те же стадии предварительной обработки. Полученные спектры были нормированы на толщину пленки.

Спектры комбинационного рассеяния света записывались на спектрофотометре PHILIPS PU-95 (ИНХ СО РАН). В качестве источника излучения использовался Ag лазер с длиной волны 488 нм. Полученные таким образом спектры подвергались обработке, которая заключалась в вычитании фона, возникающего в результате люминесценции.

Исследование поверхности пленок методом РФЭС было проведено на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH (ИК СО РАН). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50M с двойным Al/Ag анодом. Для записи спектров использовано

монохроматизированное излучение  $Al\ K\alpha$  ( $h\nu = 1486.74$  эВ). Калибровка шкалы энергий связи ( $E_{св}$ ) произведена методом внутреннего стандарта по линии  $Si2p_{3/2}$  кремния ( $E_{св} = 99.60$  эВ). Для детального анализа использовано разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона экспериментальная кривая раскладывалась на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Обработка данных производилась с помощью пакета программ CasaXPS. Форма пиков аппроксимирована симметричной функцией, полученной перемножением функций Гаусса и Лоренца. Травление поверхности ионным пучком  $Ar^+$  проводилось в течении 30 с для удаления поверхностных загрязнений и окисленного слоя пленки. В ходе травления удалялся слой  $\sim 5-10$  нм пленки толщиной более 1 мкм.

### ***2.2.3. Исследование фазового состава пленок методом РФА***

Для анализа фазового состава пленок, осажденных из смесей ферроцена с гелием или водородом, использовался дифрактометр Shimadzu XRD7000 (ИНХ СО РАН) с источником  $Cu\ K\alpha$  излучения. Запись дифрактограмм производилась в диапазоне  $2\theta = 5-60^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$ .

Для анализа фазового состава пленок  $SiC_xN_y:Fe$  требуется излучение большей интенсивности ввиду малой величины областей когерентного рассеяния. Эти исследования проводились на станции «Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние», находящейся на Втором канале ускорителя встречных электрон-позитрон пучков ВЭПП-3М Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия). Станция оборудована основным монохроматором  $Si(111)$  и кристаллом-анализатором  $Ge(111)$  для получения пучка синхротронного излучения высокой степени монохроматичности ( $\Delta\lambda/\lambda=10^{-4}$ ); гониометром с высоким разрешением (шаг =  $0.05^\circ$ ). Диаметр входного пучка СИ равнялся  $5 \times 10^{-5}$  м. Для регистрации дифрактограмм использовалась геометрия Брэгга-Брентано. Длина волны используемого излучения составляла  $1.5409$  Å. Этим методом исследовались пленки  $SiC_xN_y:Fe$ , полученные из смесей ферроцена с КОС и гелием, а также образцы, полученные из ферроцена и гелия на разных подложках.

Также для изучения пленок  $SiC_xN_y:Fe$ , полученных из газовой смеси ферроцена, ГМДС и водорода, использовался метод РФА со скользящим падением пучка. Измерения проводились на высокоразрешающем дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MRD с  $CuK\alpha_1$  источником излучения (NPL, Индия). Этот метод предполагает использование фиксированного угла падения пучка, причем величина этого угла достаточно мала. Это позволяет увеличить оптический путь рентгеновских лучей в исследуемом материале, а также в некоторой степени снизить влияние подложки на результаты измерений. В данной работе угол падения излучения состав-

лял  $0.5^\circ$ . В качестве образца сравнения использовали кремниевую подложку, прошедшую аналогичные процедуры подготовки.

#### ***2.2.4. Исследование ориентации пленок методом полевых фигур***

Полевые фигуры для пленок, осажденных из смесей ферроцена с водородом, получали на дифрактометре Rigaku 4 Ultima ( $\alpha = 15-80^\circ$ ,  $\Delta\alpha = 2^\circ$ ,  $\beta = 0-360^\circ$ ,  $\Delta\beta = 2^\circ$ ). Угол  $\alpha$  обозначает изменение наклона образца, а угол  $\beta$  – вращение вокруг его оси. Полевые фигуры Si(111),  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>(102) и  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>(101) были получены при фиксированных углах  $2\theta = 28.44^\circ$ ,  $48.89^\circ$  и  $37.63^\circ$ , соответственно (Institute for Materials Research, Университет Тохоку, Япония).

#### ***2.2.5. Исследование морфологии и структуры пленок методами микроскопии***

В данной работе для изучения морфологии поверхности полученных образцов использовался электронный микроскоп JEOL JSM 6700F, ускоряющее напряжение которого можно варьировать в пределах от 0.5 до 30 кВ. Максимальное разрешение данного микроскопа  $\sim 1$  нм при ускоряющих напряжениях 15-30 кВ. Толщина получаемых пленок измерялась путем изучения скола образцов в электронном микроскопе. Пленки, полученные на подложках из плавленого кварца и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изучались на электронном микроскопе Hitachi S-3400N с разрешением до 3 нм.

Для изучения структуры пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM-4000EX с разрешением 0.165 нм (ИФП СО РАН). В качестве источника электронов использовался катод LaB<sub>6</sub>. Объективная линза UHP-40, использовавшаяся для создания изображения, имеет фокусное расстояние 3,2 мм, а максимальное увеличение достигает 1200000.

#### ***2.2.6. Изучение электрофизических свойств пленок***

Электрофизические свойства пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe были изучены путем измерения вольтамперных характеристик тестовых структур Al/SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe/Si в ИФП СО РАН. Для создания структур на пленку, осажденную на кремниевую подложку, напыляли алюминиевый электрод. Ток измерялся между Al контактной площадкой на поверхности пленки и подложкой кремния. Площадь контактной площадки  $S = 0.7 \times 0.7$  мм<sup>2</sup>. На Al электрод подавался положительный потенциал. Для сравнения пленок различной толщины на ВАХ каждого образца выбиралась точка, для которой напряженность электрического поля составляла  $10^5$  В/см. Величины удельного сопротивления, и как следствие, удельной проводимости получены для всех образцов в одинаковых условиях.

#### ***2.2.7. Изучение магнитных свойств пленок***

Для характеристики парамагнитных и ферромагнитных характеристик пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe использовался метод ЭПР. Спектры ЭПР записывались на модифицированном ЭПР спектро-

метре E-109 фирмы Varian при частоте 9.5 ГГц и комнатной температуре в ИНХ СО РАН. В качестве стандарта использовался N,N-дифенил-N-пикрилгидразильный радикал с g-фактором 2.0036. Также спектры получали на ЭПР спектрометре Bruker ELEXSYS 500 при частоте 9.44 ГГц (X-диапазон). В качестве стандарта в этом случае использовался  $Mn^{2+}$ .

Для изучения зависимости величины намагниченности от приложенного магнитного поля использовались два вибрационных магнитометра: Lake Shore 7410 с разрешением по полю на всём диапазоне измерений 0.1 Э (СПбГУ) и магнитометр оригинальной конструкции, разработанный в Институт Физики им. Л.В. Киренского СО РАН. В обоих случаях измерения проводились при комнатной температуре в диапазоне напряженности магнитного поля от -2000 до 2000 Э. Зависимость намагниченности пленки  $SiC_xN_y:Fe$  от температуры изучалась с помощью MPMS SQUID VSM компании Quantum Design. Измерения проводились при напряженности магнитного поля 100 Э.

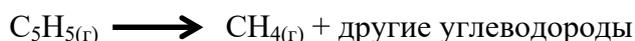
## Глава 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Изучение процесса термического разложения ферроцена и характеристика продуктов

Для получения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  в данной работе использовались трехкомпонентные газовые смеси, состоящие из КОС (ГМДС или ТДЭАС), ферроцена и дополнительного газа (гелий, водород или аммиак). В главе 1 приведен обзор плазмохимических и термических процессов разложения различных кремнийорганических предшественников, в том числе ГМДС и ТДЭАС, которые применялись для получения пленок карбонитрида кремния. Использование ферроцена в процессах CVD зачастую ограничивается его применением в качестве источника каталитических частиц железа при росте углеродных нанотрубок [202–208]. Изучение процесса термического разложения ферроцена и состава продуктов, образующихся на подложке кремния, позволит сделать первичные предположения о составе пленок в 4-компонентной системе Si-C-N-Fe и облегчит дальнейший анализ состава, структуры и свойств материала. Стоит отметить, что изучение этого процесса проводилось в различных условиях авторами работы [209]. Простейшей предложенной схемой разложения ферроцена является:



Изменение свободной энергии Гиббса этого процесса становится отрицательным при температурах выше  $800^\circ\text{C}$ , что указывает на необходимость проведения процесса при высоких температурах. Однако, по результатам этого исследования было показано, что разложение ферроцена в вакуумированном сосуде начинается при более низких температурах  $\sim 600^\circ\text{C}$ , чему могут способствовать происходящие на поверхности сосуда превращения. Сам же процесс разложения протекает по более сложному механизму и предполагает взаимодействие адсорбированных молекул ферроцена с твердым продуктом, а также разложение углеродсодержащих фрагментов:



Проведенные в данной работе предварительные эксперименты по разложению кремнийорганических соединений методом термической активации показали, что при температурах ниже  $800^\circ\text{C}$  для распада молекулы вещества-предшественника недостаточно энергии и процесс следует проводить при более высоких температурах. Поскольку в процессе получения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  используется два вещества-предшественника одновременно (ферроцен и одно из КОС), то актуальным является исследование процесса термического разложения ферроцена в диапазоне температур  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ .

С помощью предварительных экспериментов было показано, что давление ферроцена в газовой фазе  $\sim 3 \times 10^{-2}$  Торр является достаточным для получения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ . С целью последующего сопоставления результатов, полученных при исследовании продуктов разложения

ферроцена, с результатами анализа пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  разложение его паров в обоих случаях проводилось при одинаковом парциальном давлении. В качестве подложек, на которые проводилось осаждение, использовались  $\text{Si}(100)$ , плавленый кварц и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Выбор подложки кремния обусловлен его широкой распространенностью в технологической среде, а также простотой подготовки и высоким качеством поверхности. В главе 1 показано, что железо может образовывать силициды различного состава при взаимодействии с кремнием. При использовании подложки из плавленого кварца образование таких соединений становится менее вероятным ввиду наличия прочных химических связей  $\text{Si-O}$ . В составе подложек  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кремний отсутствует, что позволяет исключить его влияние на состав пленок. Изучение состава продуктов осаждения ферроцена, полученных на трех видах подложек, является первым шагом для характеристики пленок более сложного состава  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ . Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в работах [210,211].

### ***3.1.1. Изучение зависимости фазового состава пленок, осажденных из паров ферроцена, от материала используемой подложки***

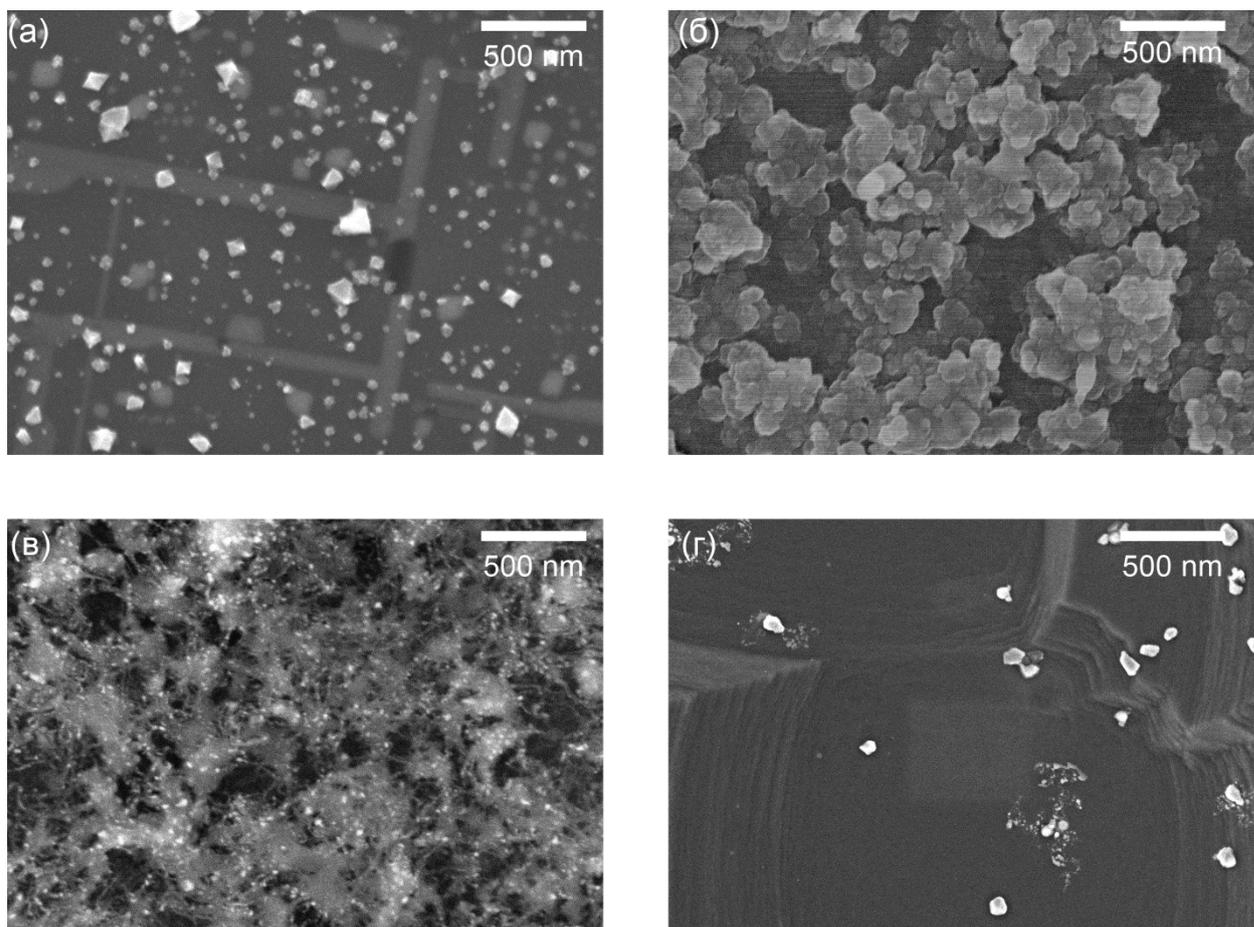
Изучение фазового состава и его зависимости от материала используемой подложки проводилось для образцов, полученных из газовой смеси ферроцена и гелия. Выбор инертного газа-носителя позволяет уменьшить число дополнительных реакций, которые могут протекать в газовой фазе. Полученные таким образом пленки можно интерпретировать как продукты разложения ферроцена.

Изучение морфологии **поверхности** двумерных объектов, таких как пленки, является одним из наиболее важных направлений характеристики материалов. Форма кристаллов, их распределение по размерам и текстура пленки являются важными факторами их функциональных свойств. Структура поверхности железосодержащих пленок, выращенных на разных подложках, изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа. В случае слоев, выращенных на подложках из кремния (100), наблюдается направленный рост кристаллов при температурах осаждения 800-900°C (рис. 8а). Изображенные кристаллы растут в двух взаимно перпендикулярных направлениях на поверхности подложки кремния (100). Повышение температуры осаждения до 1000°C приводит тому, что поверхность пленки становится шероховатой (рис. 8б). Вероятно, такая морфология поверхности обусловлена образованием углеродсодержащих фаз при более глубоком разложении ферроцена.

На подложках из плавленого кварца не наблюдается направленного роста при температуре осаждения 1000°C. На поверхности видны нитевидные структуры, которые, вероятно, относятся к упорядоченным углеродным формам, например, волокнам (рис. 8в). При более

низких температурах поверхность имеет аналогичную структуру, но толщина пленки уменьшается с 200 до 20 нм при одинаковом времени осаждения.

Подложки из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , как уже упоминалось, были выбраны по той причине, что они не содержат в своем составе кремний, использование подложек которого, как будет показано ниже, приводит к образованию фазы  $\alpha\text{-FeSi}_2$ . Поверхность образцов, полученных в аналогичных условиях, представляет собой поверхность подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на которой можно различить небольшие частицы, количество которых невелико (рис. 8г). Небольшая площадь покрытия подложки может быть связана с меньшей скоростью осаждения на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с подложками плавленого кварца и  $\text{Si}(100)$ .



**Рис. 8.** Морфология поверхности пленок, полученных из газовой смеси ферроцена и гелия на кремнии (100) при 900 (а) и 1000°C (б); при 1000°C на плавленом кварце (в) и на корунде (г)

**Элементный анализ** пленок, осажденных из паров ферроцена, проводился преимущественно для образцов, полученных на подложках из кремния, и показал присутствие в них углерода и железа. При использовании в качестве дополнительного газа гелия получающиеся пленки содержат значительную долю углерода. При температуре осаждения 800°C в состав пленки входит углерод в различных формах. С увеличением температуры осаждения до 1000°C отношение концентраций  $\text{Fe}/\text{C}$  возрастает от 0.1 до 0.5. При более высокой температуре ско-

рость разложения ферроцена возрастает, что приводит к увеличению содержания железа в составе пленки. Стоит отметить, что из-за небольшой (до 200 нм) толщины получаемых пленок в энергодисперсионных спектрах наиболее интенсивным является сигнал от кремния, который, обусловлен материалом подложки.

Исследование пленок на подложках из плавленого кварца и корунда методом ЭДС затруднительно ввиду их диэлектрической природы и, как следствие, накопления заряда на поверхности образца. Тем не менее, для образцов, осажденных при 1000°C, проведенные измерения указывают на высокую концентрацию углерода и отсутствие сигналов других элементов, кроме тех, которые входят в состав подложки.

**ИК-спектроскопия** пленок является полезным инструментом для идентификации продуктов осаждения. Абсорбционные полосы в ИК-спектрах пленок (рис. 9), синтезированных термическим разложением газовой смеси ферроцена и гелия на кремниевых подложках, относятся к валентным колебаниям связей Fe-Si (480, 630 см<sup>-1</sup>) [212], Si-C (800 см<sup>-1</sup>), Si-O-Si (1050 см<sup>-1</sup>) и колебаниям связи C-C (1500-1600 см<sup>-1</sup>), которые характерны для дефектного графита [213]. Присутствие полос поглощения Fe-Si в ИК-спектрах пленок позволяет сделать предположение об образовании в них фазы силицида железа. Образование связей Si-C возможно благодаря взаимодействию атомов углерода из молекул ферроцена с поверхностью кремниевой подложки. Пик, относящийся к колебаниям связи Si-O-Si, по всей видимости, обусловлен окислением непокрытой поверхности подложки при извлечении ее из реактора в атмосферу после осаждения. Тем не менее, для того, чтобы сделать однозначный вывод о природе происхождения этих колебаний, необходимы дополнительные методы характеристики, результаты которых будут описаны ниже.

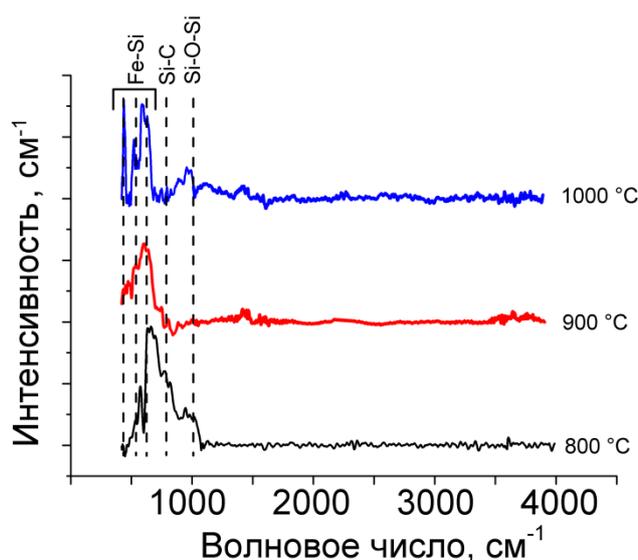
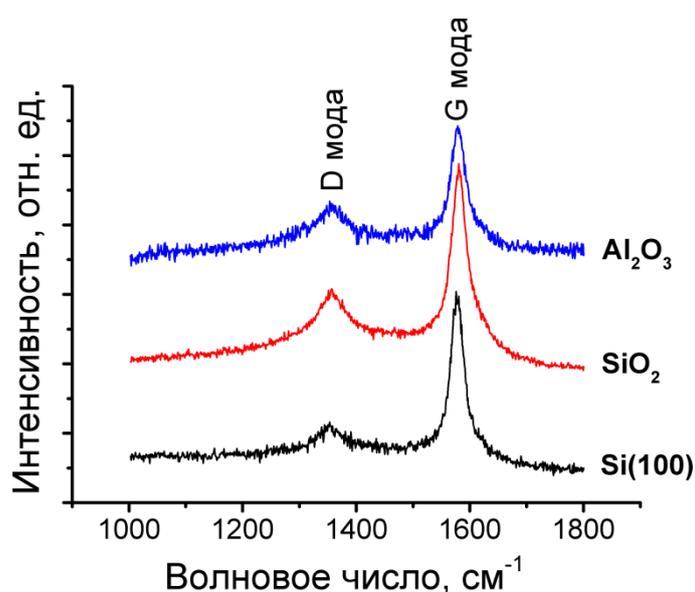


Рис. 9. ИК-спектры пленок, осажденных на кремнии при разных температурах

**Спектроскопия КРС** позволяет проводить анализ углеродсодержащих фаз в пленках. С помощью этого метода можно отличить аморфный углерод от графита и алмаза. Точность метода позволяет идентифицировать смеси этих фаз, определять размер кристаллов графита и проводить количественный анализ фазового состава.

Для пленок, полученных из смеси ферроцена с гелием в температурном интервале 800-1000°C, характерно наличие в спектрах комбинационного рассеяния света двух максимумов при 1360 и 1580  $\text{см}^{-1}$ , так называемых D ( $1320 \text{ см}^{-1}$ ) и G мод ( $1560 \text{ см}^{-1}$ ), которое указывает на образование кристаллов графита [214,215]. Типичный вид спектров полученных пленок приведен на рис. 10. Форма КРС спектров пленок, полученных на разных видах подложек, достаточно схожа (интенсивность G моды значительно превосходит интенсивность D моды, а положение максимума G моды смещено к волновым числам 1560-1580  $\text{см}^{-1}$ ). Из соотношения интегральных интенсивностей этих сигналов можно сделать вывод о том, что кристаллы графита имеет размер менее 5 нм [216].



**Рис. 10.** КРС-спектры пленок, осажденных на разных подложках (Si(100), SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при температуре 1000°C

Исследование состава и химических связей методом **РФЭС** проводилось для пленок, выращенных на кремнии и плавленом кварце. РФЭ-спектр Fe $2p_{3/2}$  (рис. 11a) пленки, выращенной на подложке Si(100), представляет собой асимметричный пик с максимумом в районе 707.3 эВ и соответствующий этой линии shake-up сателлит (711.8 эВ). Форма спектра и значение энергии связи Fe $2p_{3/2}$  свидетельствуют об образовании силицида железа. Различить кристаллические модификации дисилицидов методом РФЭС не представляется возможным ввиду одинакового значения энергии связи для всех стехиометрических соединений системы Fe-Si, кроме того, все силициды железа имеют пик несимметричной формы, что не позволяет точно установить окружение атомов железа [217].

В спектрах же  $Si2p$  (рис. 11б) наблюдается разрешенный дублет  $Si2p_{3/2}$  -  $Si2p_{1/2}$  (соотношение интегральных интенсивностей 2:1, спин-орбитальное расщепление 0.62 эВ) и два широких пика  $Si2p$  в районе 101.2 и 103.6 эВ. Последний пик соответствует кремнию в состоянии  $Si^{4+}$  в составе оксида кремния  $SiO_2$ , что согласуется с данными ИК-спектроскопии, представленными выше. Для  $SiO_2$  ранее были определены значения энергии связи  $Si2p$  в диапазоне 103.3-103.8 эВ [218]. Первый дублет  $Si2p$  с энергией связи  $Si2p_{3/2}$ , равной 99.6 эВ, относится к кремнию в составе силицида железа. Интенсивный пик с энергией связи 101.3 эВ соответствует кремнию, связанному с атомами углерода. Образование таких связей может быть обусловлено взаимодействием углерода с поверхностью кремниевой подложки. Анализ спектров  $C1s$  затруднен наличием большого количества углеродсодержащих поверхностных примесей.

В случае пленки, полученной на подложке из  $SiO_2$  (рис. 11в), железо, в основном, присутствует в виде оксида  $\alpha-Fe_2O_3$  и карбида железа  $FeC_x$ , о чем свидетельствуют пики с энергиями связи 711.2 эВ и 707.1 эВ, соответственно. Такое изменение состава получаемых пленок связано с влиянием материала подложки: в случае кремниевой подложки на ее поверхности происходит химическое взаимодействие между продуктами разложения ферроцена и поверхностными атомами Si с образованием дисилицида железа, а на подложках из плавленного кварца такое взаимодействие отсутствует, поскольку кремний имеет тетраэдрическое окружение из атомов кислорода, которые образуют с ним прочные ковалентные связи.

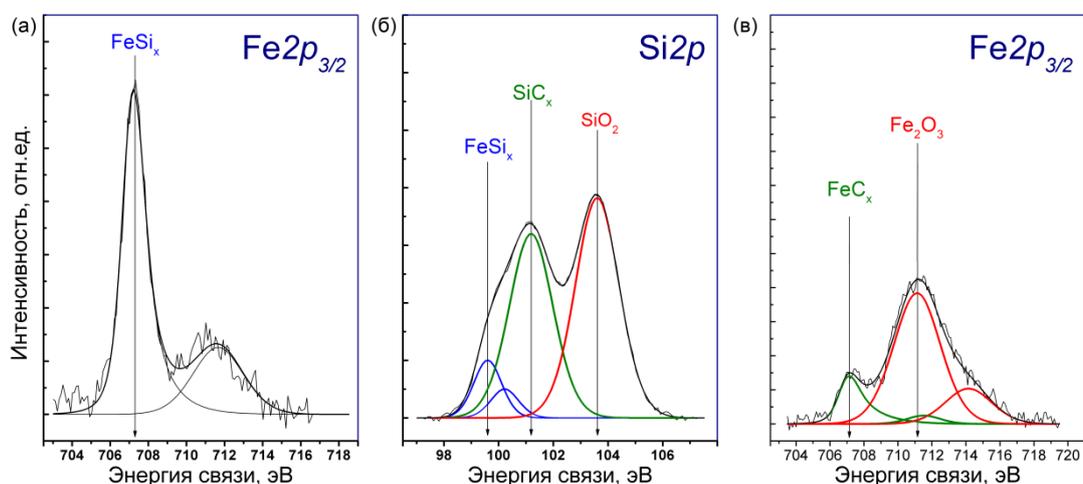


Рис. 11. РФЭ-спектры пленки, полученной в процессе термического разложения смеси ферроцена и гелия при температуре 1000°C на подложке: Si(100) (а,б),  $SiO_2$  (в)

**РФА-СИ.** Рентгенофазовый анализ с использованием синхротронного излучения в данной работе применялся в качестве основного метода определения фазового состава полученных пленок. В данной работе исследовался фазовый состав пленок, полученных при 1000°C, поскольку при этой температуре толщина пленок является достаточной для сбора необходимого массива информации и последующей идентификации фаз. Результаты, полученные другими

методами, не дают основания сделать однозначный вывод о составе полученных пленок. На основании данных фазового анализа было установлено, что в случае использования кремния в качестве материала подложки большинство дифракционных линий относится к фазе  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> (рис. 12а) [219]. Образующееся в результате термического разложения ферроцена железо вступает в реакцию с подложкой кремния, образуя дисилицид, который является термодинамически стабильным при температуре выше 937°C:



Важно отметить, что интенсивность дифракционных линий пленок в значительной степени отличается от таковых в порошковой дифрактограмме  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>. Дифракционный максимум  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> (111) является наиболее интенсивным, в то время, как в порошковом образце наибольшую интенсивность имеет рефлекс  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> (102). Сопоставляя эти данные с изображениями поверхности, полученными методом СЭМ, можно сделать вывод о наличии ориентации у получаемого материала, а возможно, и об эпитаксиальном механизме роста, что, однако, требует дополнительного подтверждения. В данном случае рост по эпитаксиальному механизму может быть причиной образования метастабильной фазы  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> при температурах ниже 937°C и ее существования при комнатной температуре.

При использовании в качестве подложки SiO<sub>2</sub> на дифрактограмме можно идентифицировать рефлексы, относящиеся к цементиту Fe<sub>3</sub>C (рис. 12б) [219], что согласуется с данными, полученными методами ИК- и РФЭ-спектроскопии. Помимо этого, наблюдаются дифракционные пики, соответствующие фазам графита и  $\alpha$ -Fe [219]. Присутствие фазы железа может приводить к образованию упорядоченных углеродных форм в исследуемом процессе. Известно, что частицы металла являются каталитическими центрами, на которых, в частности, происходит рост углеродных нанотрубок [202–208]. При использовании в качестве материала подложки корунда наблюдаются слабоинтенсивные рефлексы, соответствующие цементиту Fe<sub>3</sub>C (рис. 12в). Это указывает на схожесть протекания процессов образования продуктов термического разложения ферроцена при использовании подложек плавленного кварца и корунда. В отсутствие подложки кремния железо вступает в реакцию с продуктами разложения циклопентадиенильных фрагментов с образованием карбида железа Fe<sub>3</sub>C.

Исследование процесса термического разложения ферроцена, который использовался в данной работе как источник железа для получения пленок сложного состава SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe, позволяет выделить некоторые тенденции и предпосылки, важные для характеристики четырехкомпонентного материала:

1. процесс термического разложения ферроцена в диапазоне температур 800-1000°C приводит к тому, что железо существует в виде цементита и металла на подложках из плавленного кварца и корунда;

- использование подложек кремния приводит к образованию  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>, что позволяет ожидать образования силицидов в четырехкомпонентной системе Si-C-N-Fe;
- углерод, входящий в состав молекулы ферроцена, в результате процесса осаждения образует кристаллы графита размером менее 5 нм.

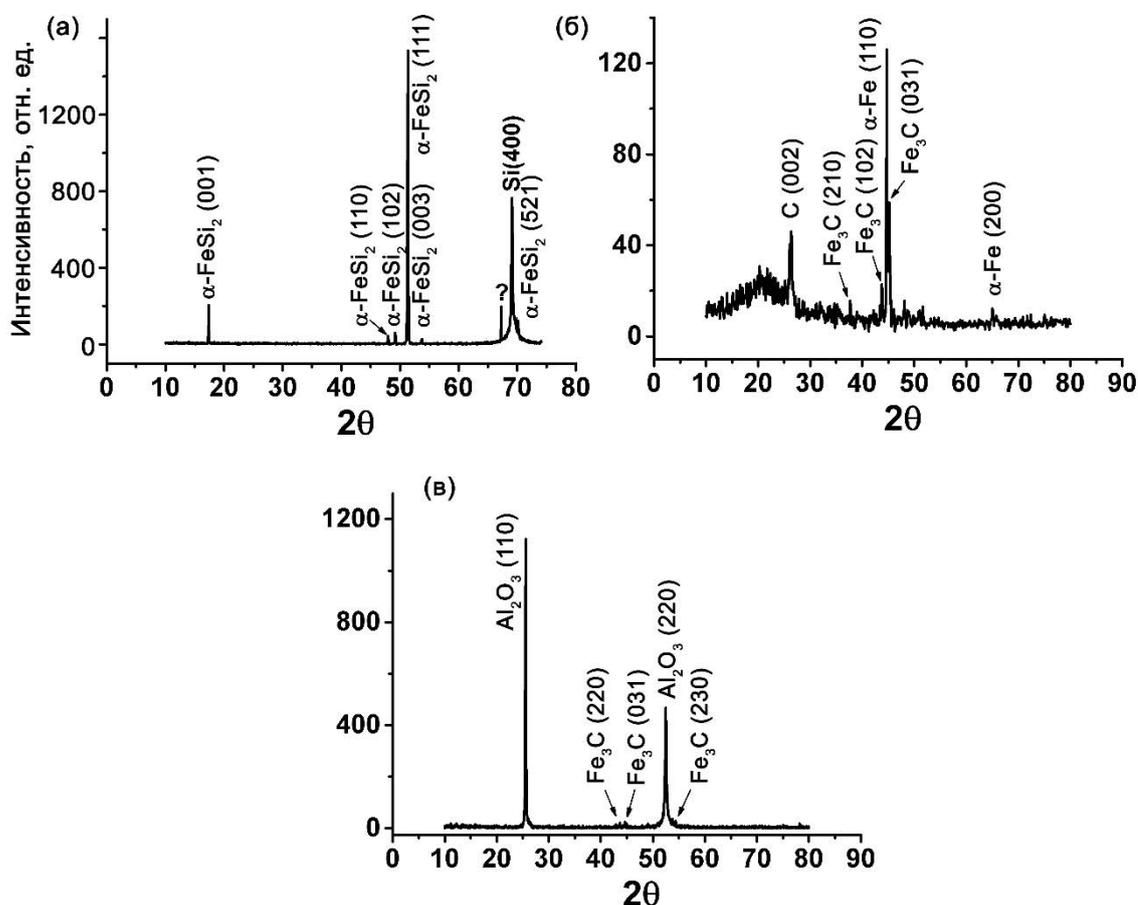


Рис. 12. Дифрактограммы пленок, полученных при температуре 1000°C на подложках из кремния (а), плавленого кварца (б) и корунда (в)

Большое количество фазы свободного углерода может оказать неконтролируемое влияние на электрофизические параметры пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe. Для определения условий, при которых доля свободного углерода в продуктах разложения ферроцена будет наименьшей, было решено заменить гелий водородом для создания восстановительной атмосферы в реакторе и изучить продукты разложения газовой смеси ферроцена и водорода.

### 3.1.2. Изучение зависимости структуры продуктов разложения ферроцена на кремнии (100) от условий осаждения

Изучение процесса термического разложения ферроцена в инертной атмосфере при температурах 800-1000°C показало, что основными продуктами разложения ферроцена являются свободный углерод, элементное железо и карбид железа - цементит. Использование подложки

кремния приводит к образованию упорядоченных структур силицида железа на поверхности. Этот факт позволяет сделать предположение о предпочтительном образовании силицидов железа по сравнению с другими железосодержащими соединениями. Кроме того, образование ориентированных структур требует дополнительного исследования, поскольку эти структуры могут осаждаться на начальном этапе роста пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  и оказывать влияние на функциональные свойства структур пленка/подложка. Для более детального изучения процесса роста ориентированных структур проведены дополнительные эксперименты по осаждению в восстановительной атмосфере водорода. Кроме того, водород использовался далее в процессах осаждения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ . Таким образом, изучение пленок, полученных из смеси ферроцена и водорода, является необходимым этапом для анализа состава материала в четырехкомпонентной системе.

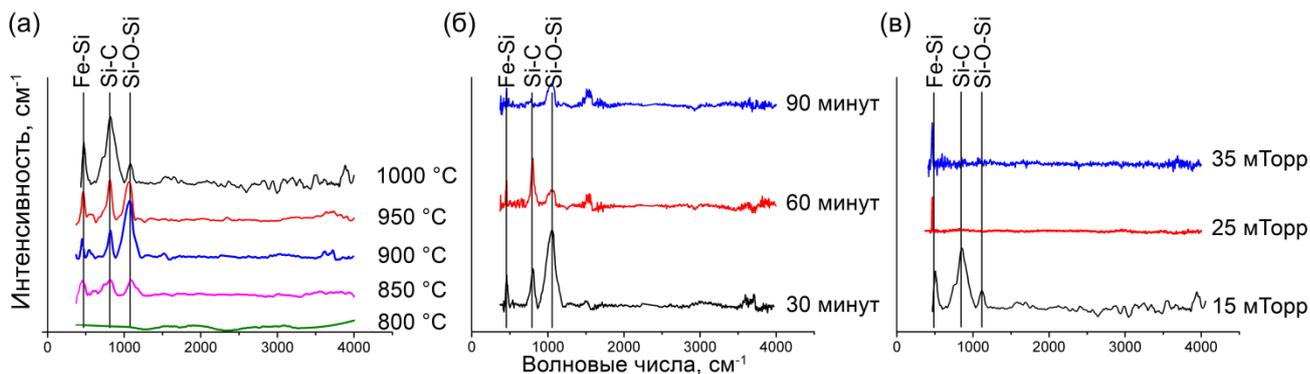
**ИК-спектры** покрытий, полученных из газовой смеси ферроцена с водородом на кремниевых подложках, содержат полосы, относящиеся к валентным колебаниям связей Fe-Si, Si-C и Si-O-Si (рис. 13а). Температурную зависимость ИК-спектров пленок, полученных из смесей с водородом, в интервале температур осаждения 800-1000°C можно описать следующим образом:

- при высоких температурах 900-1000°C увеличивается скорость разложения ферроцена, что приводит к увеличению концентрации железа на поверхности кремния и образованию силицида железа. В связи с этим увеличивается интенсивность пика, относящегося к колебаниям связи Fe-Si;
- присутствующие в молекуле ферроцена фрагменты  $\text{C}_5\text{H}_5$  распадаются с увеличением температуры осаждения, что приводит к росту концентрации углерода и образованию связей Si-C на поверхности кремния. Тем не менее, использование водорода позволяет значительно снизить интенсивности полосы колебаний этих связей;
- интенсивность полосы колебаний связей в группе Si-O-Si уменьшается с увеличением температуры осаждения. Поверхность подложки образует больше связей с атомами железа и углерода с ростом температуры, не оставляя, таким образом, кислороду места для образования связи.

Для пленок, полученных при температурах 900°C и 1000°C, наиболее интенсивными в ИК-спектрах являются полосы колебаний связей Si-O-Si и Si-C, соответственно. Присутствие группы Si-O-Si в пленках может быть обусловлено окислением непокрытой поверхности пленки, а образование связи Si-C, вероятно, связано с взаимодействием углерода с подложкой кремния. Увеличение продолжительности осаждения (с 30 до 90 мин) при 900°C привело к некоторым изменениям в ИК-спектрах пленок. При увеличении длительности осаждения интенсивность полосы, относящейся к колебаниям связи Fe-Si, изменяется незначительно, в то время как

интенсивности полос Si-C и Si-O-Si уменьшаются, хотя и не до нуля (рис. 13б), что может быть связано с большей степенью покрытия кремниевой подложки пленкой.

Увеличение давления водорода с 15 до 35 мТорр при температуре осаждения 1000°C приводит к тому, что в ИК-спектрах пленок (рис. 13в) отсутствуют пики, относящиеся к колебаниям связей Si-C и Si-O-Si. Таким образом, можно заключить, что создание восстановительной атмосферы в реакторе приводит к уменьшению доли углерода и кислорода в пленках.



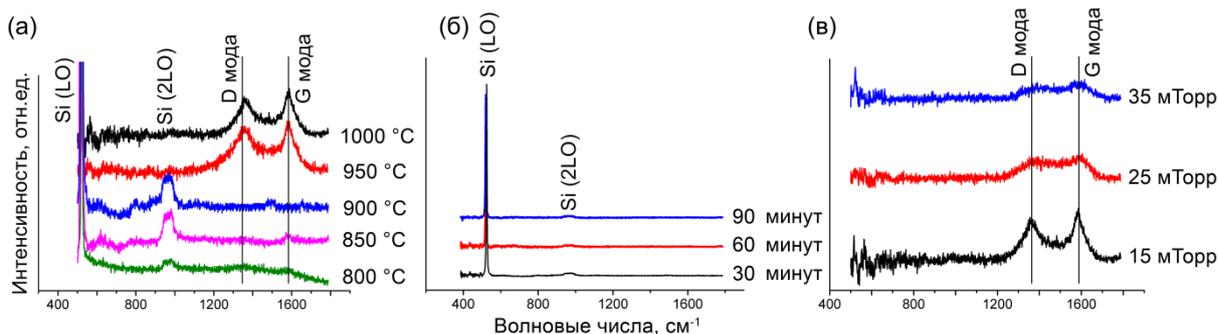
**Рис. 13.** ИК-спектры пленок, полученных при разных температурах (а);  $T_{\text{осаждения}} = 900^\circ\text{C}$  и временах осаждения 30, 60 и 90 мин (б) и  $T_{\text{осаждения}} = 1000^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 15, 25$  и 35 мТорр (в)

**Спектроскопия КРС** позволяет проводить анализ углеродных примесей пленок, полученных из ферроцена. Спектры КРС пленок, полученных при разных температурах осаждения, представлены на рис. 14а. При температурах 900°C и ниже на спектрах комбинационного рассеяния света присутствуют только сигналы LO и 2LO колебаний кристаллической решетки кремниевой подложки, и нет сигналов, соответствующих углеродным фазам. При более высоких температурах осаждения КРС спектры содержат два интенсивных сигнала, так называемые, D (1360-1380  $\text{cm}^{-1}$ ) и G (1580  $\text{cm}^{-1}$ ) моды. Положение D и G мод и их относительная интенсивность позволяют определить качественный состав углеродных фаз в образцах. Исходя из этих данных, был сделан вывод о том, что углерод существует преимущественно в виде кристаллов графита с размером менее 5 нм [215].

В случае осаждения при температуре 900°C в течение 60 и 90 мин вид КРС-спектров образцов оставался неизменным: единственными сигналами на них были сигналы от подложки Si (рис. 14б), что указывает на отсутствие фазы свободного углерода.

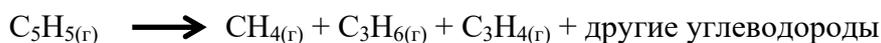
Увеличение давления водорода до 35 мТорр при температуре осаждения 1000°C приводит к значительному изменению вида КРС спектров (рис. 14в), в частности к уменьшению интенсивности D и G мод, а значит, и к уменьшению доли свободного углерода в пленках.

Образование фазы свободного углерода в данном процессе возможно по нескольким маршрутам, среди которых можно выделить разложение циклопентадиена или циклопентадиенильного

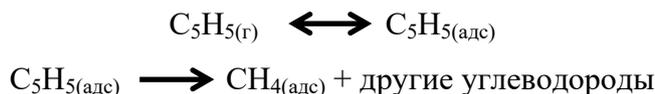


**Рис. 14.** КРС спектры пленок, полученных при разных температурах (а);  $T_{\text{осаждения}} = 900^{\circ}\text{C}$  и временах осаждения 30, 60 и 90 мин (б) и  $T_{\text{осаждения}} = 1000^{\circ}\text{C}$   $P_{\text{H}_2} = 15, 25$  и  $35$  мТорр (в)

радикала в газовой фазе, как это показано в работах [209,220], и адсорбцию его продуктов на поверхности подложки кремния:



Другим путем образования углеродных фаз является адсорбция циклопентадиена или циклопентаденильного радикала на поверхности подложки кремния и его последующее разложение:



Взаимодействие адсорбированных углеродных соединений с водородом может приводить к образованию более летучих соединений, которые проще десорбируются с поверхности подложки и удаляются из зоны роста. Кроме того, находящиеся в газовой фазе продукты разложения циклопентадиена вместо адсорбции на поверхность кремния могут взаимодействовать с водородом с образованием более летучих соединений, которые не адсорбируются и удаляются из зоны роста.

Хотя толщина полученных пленок невелика и находится в диапазоне 5-20 нм, их характеристика методом РФЭС может предоставить подробную и точную информацию об их составе и типах связей.

По данным РФЭС доля железа в пленках невелика (~15 ат. %) по сравнению с концентрацией кремния (~55 ат. %). Эти данные согласуются с описанными выше представлениями о морфологии материала: за исключением пленок, полученных при  $1000^{\circ}\text{C}$ , кристаллы силицида железа полностью не покрывают поверхность подложки кремния, что и приводит к его завышенной концентрации по данным РФЭС. Оставшаяся часть состава пленок представлена углеродом (20 ат. %), источником которого, вероятно, являются образующиеся в процессе термического разложения ферроцена углеродсодержащие фрагменты. Кислород, который присутствует в виде примеси (10 ат %) на поверхности пленок, по всей видимости, появляется в результате окисления поверхности в атмосферных условиях.

Исходный спектр  $Fe2p_{3/2}$  содержит пики, относящиеся к дисилициду железа и  $Fe_2O_3$ , с энергиями связей 707 и 711 эВ, соответственно (рис. 15). Как уже отмечалось, метод РФЭС не позволяет различать кристаллические фазы силицидов ввиду близости их энергии связи [217]. Исходный спектр  $Si2p$  содержит три пика, относящиеся к трем формам кремния:  $FeSi_x$  (99.4 эВ),  $SiO_x$  (101.4 эВ) и  $SiO_2$  (103.3 эВ), а также shake-up сателлит силицида железа. В исходных спектрах доля углеродных и кислородных загрязнений велика, поэтому при измерениях необходима обработка поверхности ионами аргона для их удаления.

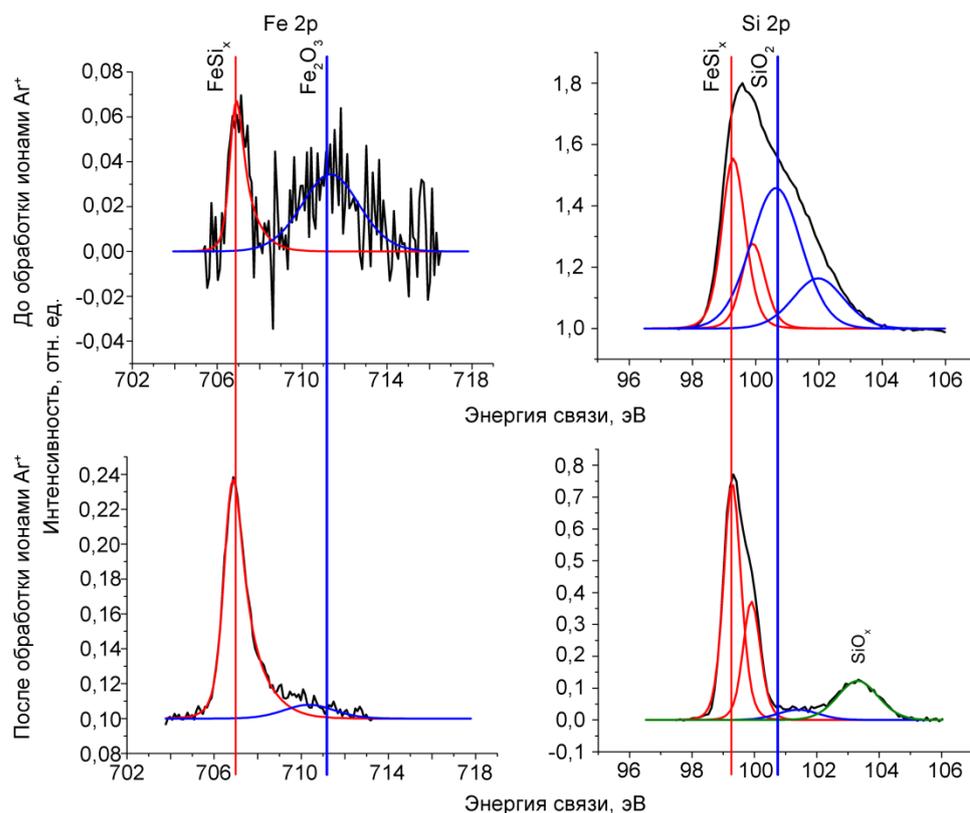


Рис. 15. РФЭС-спектры  $Fe2p_{3/2}$  и  $Si2p$  пленок  $\alpha$ - $FeSi_2$

После обработки ионами  $Ar^+$  интенсивности пиков, связанных с оксидом железа в спектре  $Fe2p_{3/2}$  и оксидом кремния в спектре  $Si2p$ , значительно уменьшились. Таким образом, можно заключить, что кислородные и углеродные загрязнения находились преимущественно на поверхности пленок.

**Фазовый анализ** является одним из наиболее информативных методов характеристики кристаллических пленок. Однако, при анализе пленок, особенно тонких, подложка может оказывать значительное влияние на получаемую дифракционную картину. Необходимо различать пики, происходящие от дифракции рентгеновских лучей на кристаллах пленки, и пики, обусловленные дифракцией от подложки. Особенно важно это учитывать в случае эпитаксиального, эндотаксиального или аксиотаксиального роста. При совпадении параметров элементарной ячейки возможно наложение дифракционных максимумов от пленки и от подложки. Для того, чтобы избежать

вероятных ошибок при интерпретации результатов, было решено тщательно исследовать дифракционную картину самой подложки Si(100). На дифрактограмме подложки есть небольшие пики при  $2\theta = 48^\circ$  и  $57^\circ$ , относящиеся к дифракции от плоскостей (220) и (311), соответственно. Высокоинтенсивный пик при  $33^\circ$  относится к отражению от плоскости (200). Необходимо отметить, что обычно этот пик не появляется на дифрактограммах из-за систематических погасаний. Тем не менее, в литературе подробно описаны возможные причины его появления [221].

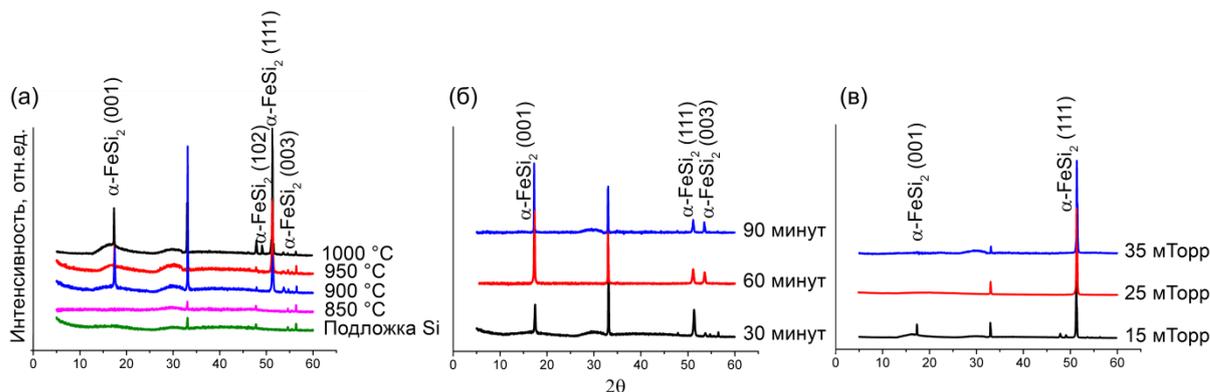
В рамках работы были исследованы пленки всех экспериментальных серий, чтобы изучить влияние температуры осаждения, продолжительности эксперимента и давления водорода на состав и структуру пленки. Кристаллический состав пленок, осажденных при температурах  $900^\circ\text{C}$  и выше, представлен только фазой  $\alpha\text{-FeSi}_2$  (рис. 16а). Во многих работах указывается на предпочтительное образование фазы  $\beta\text{-FeSi}_2$  на поверхности кремния [154,156,165,173,174,177,182–187,222–224]. Известно, что  $\alpha$ -фаза дисилицида железа метастабильна при температурах ниже  $940^\circ\text{C}$ . В нашем процессе осаждения были получены образцы, состоящие из  $\alpha\text{-FeSi}_2$ , как при температурах выше, так и ниже  $940^\circ\text{C}$ . Более того, эти пленки стабильны при комнатной температуре. Нужно отметить, что термическая стабильность пленок, содержащих  $\alpha\text{-FeSi}_2$ , полученных методом CVD, превосходит стабильность пленок дисилицида железа, полученных такими методами, как твердофазная и молекулярно-лучевая эпитаксии. Кристаллическая структура материала, полученного в нашей работе, остается постоянной во всем диапазоне экспериментальных условий, в то время как  $\alpha\text{-FeSi}_2$ , полученный с помощью физических методов осаждения, переходит в дисилицид  $\beta\text{-FeSi}_2$  при изменении температуры [225,226].

На дифрактограммах пленок, осажденных при температурах ниже  $900^\circ\text{C}$ , отсутствуют пики, относящиеся к фазе  $\alpha\text{-FeSi}_2$ . Распад ферроцена при этих температурах протекает с низкой скоростью. Дифрактограммы пленок, полученных при более высоких температурах, значительно отличаются от дифрактограмм порошка  $\alpha\text{-FeSi}_2$ : наиболее интенсивный для порошка рефлекс 102 отсутствует в случае пленок, а наиболее интенсивными для пленок являются рефлексы 001 и 111. Такое распределение интенсивностей указывает на наличие у материала предпочтительной ориентации и текстуры.

Другой интересный факт состоит в том, что распределение интенсивностей этих рефлексов изменяется с ростом температуры осаждения: интенсивность пика 001 уменьшается, в то время как интенсивность пика 111 растет. Это означает, что предпочтительная ориентация кристаллов меняется с ростом температуры.

Наиболее ярко описанная тенденция проявляется у образцов, полученных при  $900^\circ\text{C}$  и  $1000^\circ\text{C}$  в течение 60-90 мин (рис. 16б) и при давлениях водорода 25-35 мТорр (рис. 16в), соответственно. В первом случае наиболее интенсивным рефлексом является 001 фазы  $\alpha\text{-FeSi}_2$ . Во втором случае единственным пиком, относящимся к фазе дисилицида, является пик 111. Исхо-

для из таких распределений интенсивности, было сделано предположение об эпитаксиальном механизме роста с двумя различными ориентациями пленок:  $\alpha\text{-FeSi}_2(001)\|\text{Si}(100)$  и  $\alpha\text{-FeSi}_2(111)\|\text{Si}(100)$ .

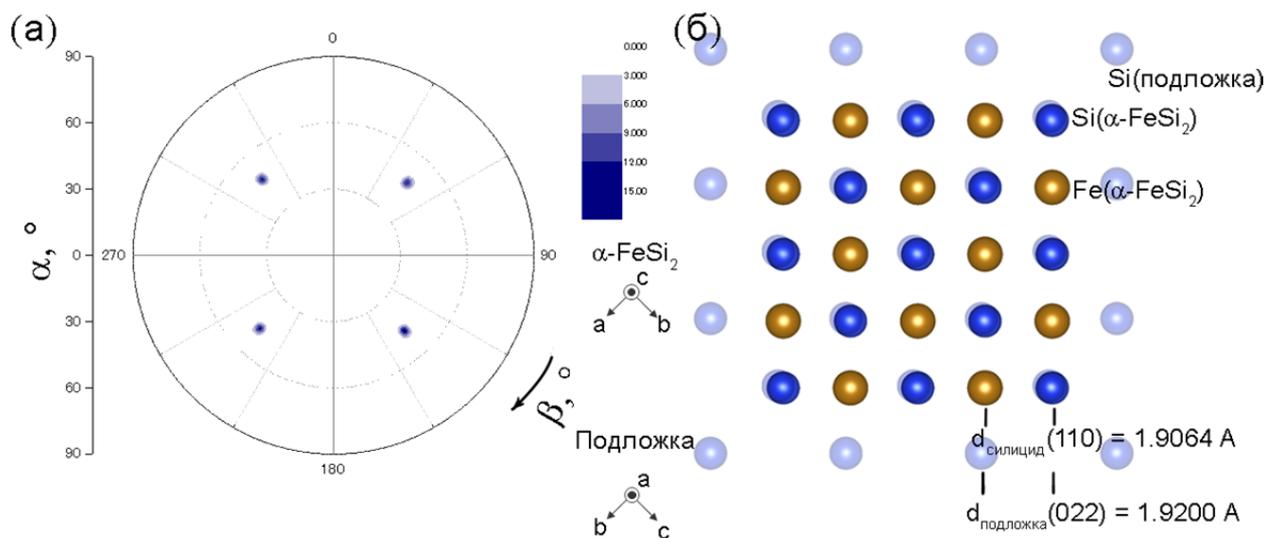


**Рис. 16.** Дифрактограммы пленок, полученных при разных температурах (а);  $T_{\text{осаждения}} = 900^\circ\text{C}$  и временах осаждения 30, 60 и 90 мин (б) и  $T_{\text{осаждения}} = 1000^\circ\text{C}$   $P_{\text{H}_2} = 15, 25$  и  $35$  мТорр (в)

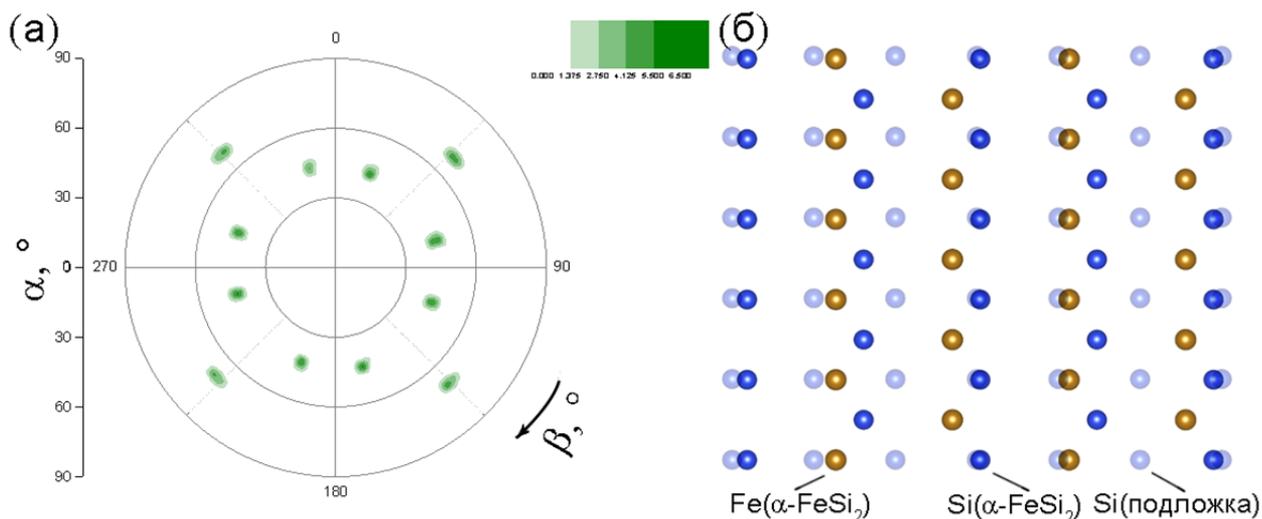
Для подтверждения предположения об эпитаксиальном росте, наличии ориентированной пленки и установления эпитаксиальных соотношений были проведены исследования методом полевых фигур. Очевидно, что для задания точного взаимного расположения кристаллов и подложки необходимо располагать информацией о взаимной ориентации двух пар векторов или соответствующих плоскостей. Образцы устанавливались в дифрактометр таким образом, чтобы на полевой фигуре Si(111) был рефлекс 4-го порядка с углами  $\alpha = 54.74^\circ$  и  $\beta = 0^\circ$ , что однозначно задает ориентацию всех плоскостей подложки. Анализируя полевую фигуру  $\alpha\text{-FeSi}_2(102)$  (рис. 17а), удалось установить итоговые эпитаксиальные соотношения для пленок, осажденных при  $900^\circ\text{C}$ :  $\alpha\text{-FeSi}_2(001)\|\text{Si}(100)$  и  $\alpha\text{-FeSi}_2(1\bar{1}0)\|\text{Si}(011)$ , которые упоминаются другими исследователями [188]. На полевой фигуре  $\alpha\text{-FeSi}_2(101)$  образца (рис. 18а), полученного при  $1000^\circ\text{C}$ , присутствуют рефлексы 4-го и 8-го порядков, что значительно осложняет анализ. Исходя из этих результатов и предпосылок фазового анализа, можно сделать вывод о том, что эти пленки имеют следующую ориентацию:  $\alpha\text{-FeSi}_2(111)\|\text{Si}(100)$  и  $\alpha\text{-FeSi}_2(1\bar{1}0)\|\text{Si}(011)$ , что следует из значения угла  $\alpha$  между центром полевой фигуры и отражениями 8 порядка, равного  $45^\circ$ . Рефлексы 4-го порядка с углом  $\alpha=65^\circ$  в этом случае, по всей видимости, относятся к той части дисилицида, которая имеет ориентацию  $\alpha\text{-FeSi}_2(001)\|\text{Si}(100)$ . Помимо этого, для кристаллов этой ориентации возможно образование двойников.

Из представленных данных очевидно, что для пленок  $\alpha\text{-FeSi}_2$ , полученных методом CVD, возможно существование двух различных ориентаций, что объясняет отличающийся вид дифракционных картин для разных образцов. Другими исследователями [188] было показано, что значение межплоскостного расстояния  $d$  рефлекса (220) кремниевой подложки очень близко ( $1.9200 \text{ \AA}$ ) к значению  $d$  для (110)  $\alpha\text{-FeSi}_2$  ( $1.9064 \text{ \AA}$ ). Более того, при учете коэффициентов

термического расширения эти значения сравниваются при температуре около 900°C. Разница между значениями в этих условиях составляет примерно 0.03%, что делает эпитаксиальный рост ВОЗМОЖНЫМ.



**Рис. 17.** Полевая фигура  $\alpha\text{-FeSi}_2$  (102) с рефлексами 4 порядка (а), структура границы раздела  $\alpha\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$  с ориентацией  $\alpha\text{-FeSi}_2(001) \parallel \text{Si}(100)$  (б)

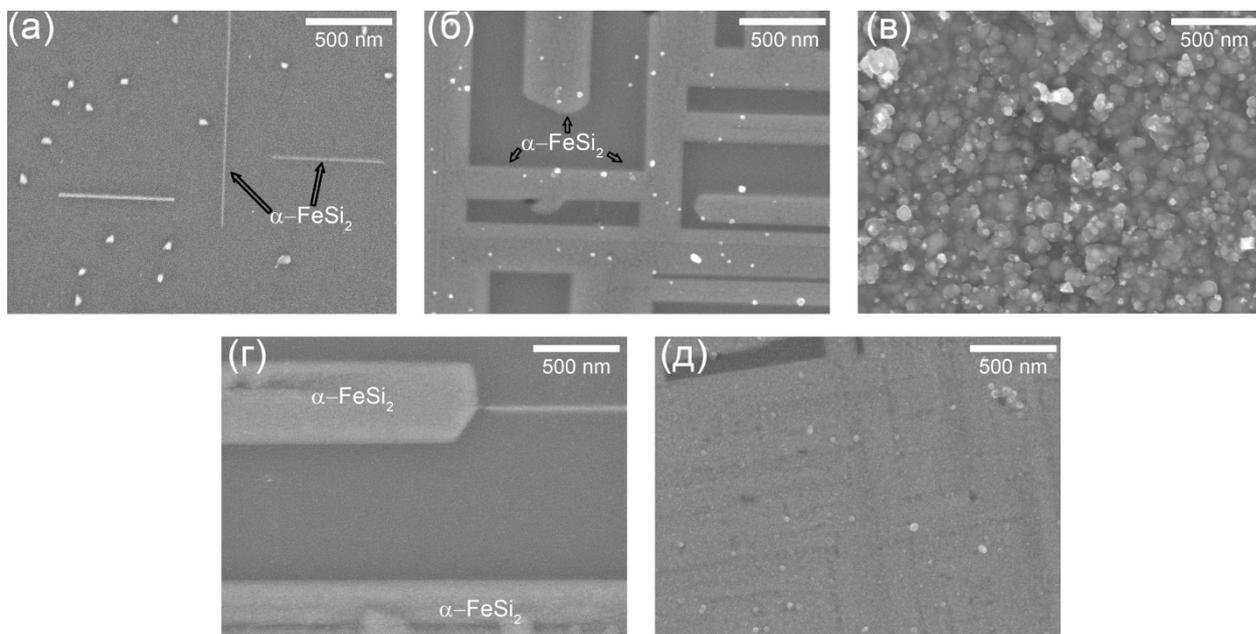


**Рис. 18.** Полевая фигура  $\alpha\text{-FeSi}_2$  (101) с рефлексами 4-го и 8-го порядков (а), структура границы раздела  $\alpha\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$  с ориентацией  $\alpha\text{-FeSi}_2(111) \parallel \text{Si}(100)$  (б)

**Поверхность** пленок, полученных из смеси ферроцена с водородом, не имеет принципиальных отличий от случая с использованием гелия. При температуре осаждения 800°C на поверхности видны нитевидные кристаллы дисилицида железа (рис. 19а). Линейные размеры этих зародышей изменяются от 50 нм×100 нм до 50 нм×3 мкм. Более крупные кристаллы (от 100 нм×2 мкм до 500 нм×10 мкм) образуются при осаждении при 900°C (рис. 19б). Эти кристаллы четко различимы, а число визуально различимых побочных продуктов значительно меньше по сравнению со случаем использования гелия. Поверхность кремниевой подложки не полностью покрыта кристаллами, что согласуется с результатами ИК-спектроскопии. На поверх-

ности образцов, полученных при температурах 800-900°C, видны небольшие (до 50 нм) частицы. По данным ЭДС эти частицы состоят из атомов железа и углерода, и, по всей видимости, представляют собой или цементит, или твердый раствор углерода в железе – феррит. Поверхность пленки, полученной при 1000°C, как и в случае с гелием, является шероховатой (рис. 19в).

Методом ИК-спектроскопии показано, что с увеличением продолжительности эксперимента при 900°C уменьшается интенсивность полос колебаний связей Si-C и Si-O-Si. Увеличение концентрации водорода в газовой фазе при температуре 1000°C приводит к исчезновению пиков этих связей из ИК-спектров, а по данным КРС-спектроскопии значительно снижается интенсивность D и G мод. В первом случае поверхность подложки кремния покрыта прямоугольными кристаллами шириной более 500 нм, а других образований не наблюдается (рис. 19г). Хотя кристаллы дисилицида стали крупнее по сравнению с осадением в течение 30 минут, доля покрытого ими кремния изменилась незначительно. Осаждение в атмосфере водорода при давлении 35 мТорр привело к образованию почти сплошных пленок (рис. 19д).



**Рис. 19.** Поверхность пленок, полученных при 800 (а), 900 (б), 1000°C (в)  $\tau_{\text{осаждения}} = 30$  мин и  $P_{\text{H}_2} = 15$  мТорр; при 900°C и  $\tau_{\text{осаждения}} = 90$  мин (г); при 1000°C и  $P_{\text{H}_2} = 35$  мТорр (д)

По данным ЭДС, замена гелия на водород позволяет значительно уменьшить содержание углерода в получаемых пленках. В частности, осаждение при 900°C приводит к образованию продукта с высоким отношением концентраций Fe/C (до 10). Пленки, полученные при 1000°C, также содержат значительно меньше углерода по сравнению с образцами, полученными из гелиевой смеси ( $C_{\text{Fe}}/C_{\text{C}}$  до 5). Стоит отметить, что в смеси с водородом процесс разложения ферроцена при 800°C протекает также медленно, как и в смеси с гелием.

Важным выводом из описанных исследований является тот факт, что использованный метод осаждения позволяет контролировать текстуру и ориентацию пленок в узком диапазоне экспериментальных условий (от 900 до 1000°C). В литературе не встречается упоминаний подобных результатов. Такое изменение структуры пленок может оказывать значительное влияние на функциональные свойства материала на их основе, такие как проводимость или магнитные характеристики.

Использование водорода в качестве дополнительного газа позволило определить диапазон условий осаждения, при которых доля свободного углерода в продуктах разложения ферроцена невелика, а концентрация железа достаточна для образования железосодержащих фаз. Полученные в данном разделе результаты стали основой для выбора условий осаждения пленок в четырехкомпонентной системе Si-C-N-Fe.

### **3.2. Синтез и характеристика состава и структуры пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$**

Изучение пленок, осаждаемых из ферроцена в широком диапазоне экспериментальных условий, показало, при использовании подложек кремния (100) на их поверхности происходит образование фазы  $\alpha\text{-FeSi}_2$ , что необходимо учитывать при осаждении и анализе пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ .

Пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  были получены методом химического осаждения из газовой фазы с термической активацией из газовых смесей ферроцена с двумя различными кремнийорганическими соединениями (ГМДС или ТДЭАС). В качестве дополнительного газа в процессах осаждения использовался гелий, водород или аммиак. Осаждение проводилось в интервале температур 800-1000°C. Источник ферроцена нагревался до температуры 65°C. Источник ГМДС находился при комнатной температуре, что обеспечивало давление насыщенного пара  $\sim 10^{-1}$  Торр в источнике. В случае использования ТДЭАС, источник с ним нагревался до 45°C для обеспечения величины давления насыщенного пара  $3 \times 10^{-2}$  Торр. Для осаждения пленок использовались газовые смеси с парциальным давлением каждого компонента в газовой фазе  $3 \times 10^{-2}$  Торр с соотношением компонентов КОС:ферроцен:доп.газ = 1:1:1. Это соотношение оставалось постоянным для всех экспериментальных серий. Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в работах [227–230].

#### ***3.2.1. Осаждение пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ из газовых смесей ферроцена, кремнийорганического соединения и гелия***

Выбор гелия в качестве одного из газов-носителей обусловлен его инертными свойствами. Для изучения процесса разложения сложных газовых смесей, таких как смеси ферроцена с КОС, первым шагом является изучение процесса в инертной среде, что позволяет сократить количество возможных химических реакций, протекающих в системе. При выборе инертного газа гелий оказывается предпочтительней азота, поскольку азот присутствует в составе получа-

емых пленок, и его использование может осложнить анализ результатов. Полностью отказаться от использования газа-носителя так же было бы неверным решением, поскольку в таком случае процессы в газовой фазе с использованием дополнительного газа и без такового различались бы, что не позволило бы сделать выводы о влиянии того или иного компонента на конечный состав продукта.

### 3.2.1.1. Состав и структура пленок, осажденных из газовой смеси ферроцена, ГМДС и гелия

Энергодисперсионная спектроскопия позволяет проводить полуколичественный анализ достаточно толстых (1-2 мкм) пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  на подложке Si. На рис. 20 представлена зависимость **химического состава** пленки от температуры осаждения. В исследуемом температурном интервале (800-1000°C) содержание углерода в пленках составляет около 60 ат. %; концентрации углерода, азота (10 ат. %) и кремния (15-20 ат. %) в пленках очень близки к содержаниям атомов этих элементов в молекуле ГМДС и остаются постоянными при изменении температуры осаждения. При более низких температурах осаждения энергии для разрыва связей в молекулах предшественника недостаточно, что приводит к близкой к нулю скорости роста пленки.

Концентрация железа в пленках увеличивается с ростом температуры синтеза с 2 до 10 %. Это обусловлено более высокой скоростью разложения ферроцена при повышенных температурах.

Кислород присутствует в пленках в виде примеси, его концентрация не превышает 1-2 % для всех образцов. Эта величина мала по сравнению с концентрациями других элементов.

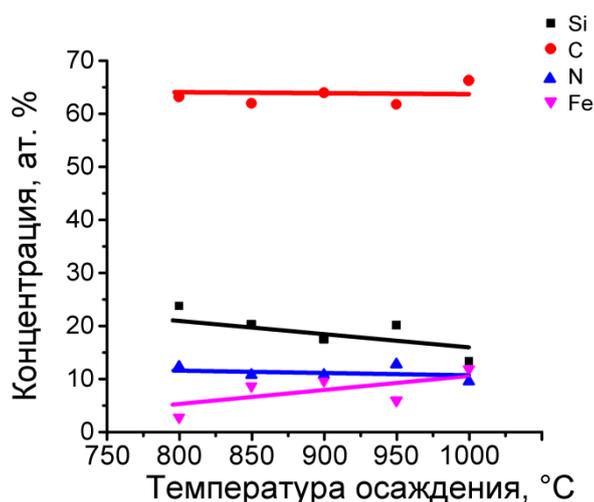
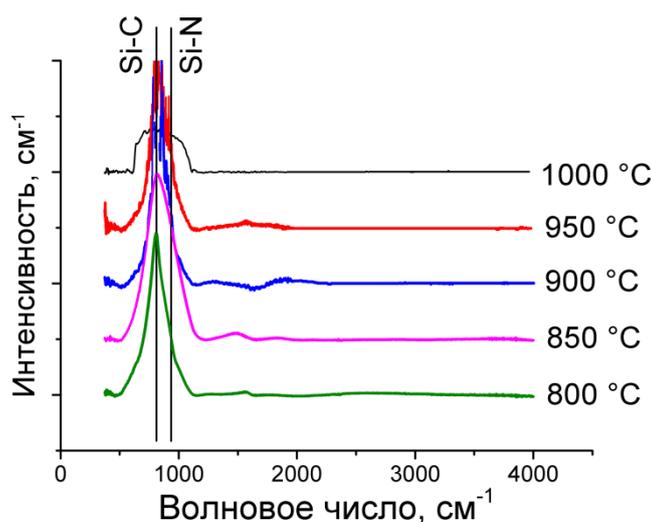


Рис. 20. Зависимость элементного состава пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , полученных из смеси ГМДС, ферроцена и гелия, от температуры осаждения

В ИК-спектрах пленок (рис. 21) в диапазоне волновых чисел 500-1100  $\text{см}^{-1}$  наблюдается широкий пик, который является суперпозицией пиков валентных колебаний связей Si-C ( $800 \text{ см}^{-1}$ ) и Si-N ( $950 \text{ см}^{-1}$ ). Присутствие такого пика в ИК-спектрах связывают с образованием карбонитрида кремния, в том числе в аморфном состоянии [55,81,231,232]. Наблюдаемые в

ИК-спектрах пики, соответствующие колебаниям связей Si-C и Si-N, могут относиться как к кристаллическим или аморфным карбиду и нитриду кремния, соответственно, так и к карбонитриду кремния. Как будет показано ниже, на рентгеновских дифрактограммах пленок отсутствуют пики, относящиеся к карбонитриду кремния, то есть он существует в аморфном виде. По данным РФА в пленках также отсутствуют кристаллы нитрида кремния, что позволяет отнести связь Si-N к аморфному нитриду или карбонитриду кремния.

Основной вклад в интенсивность широкой полосы вносит колебание связи Si-C, а интенсивность пика связи Si-N в 10 раз меньше. Это соотношение интенсивностей сохраняется во всем исследуемом интервале температур, что указывает на постоянный состав пленки и согласуется с данными элементного анализа, полученными методом ЭДС. Такое сравнение интенсивностей интегральных полос и числа химических связей в молекуле не совсем корректно с точки зрения закона Бугера-Ламберта-Бера, однако позволяет провести качественный анализ, сравнивая ИК-спектры пленок, полученных из ГМДС и ТДЭАС. В данном же случае ввиду низкой интенсивности составляющей Si-N, можно сделать вывод о том, что аморфная часть пленки состоит преимущественно из углерода и кремния.



**Рис. 21.** ИК-спектры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ГМДС, ферроцена и гелия при разных температурах осаждения

Пик малой интенсивности в области волновых чисел  $1550\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям связи C-C. Такие симметричные колебания запрещены в ИК-спектроскопии правилами отбора изменения дипольного момента. Однако, в случае высокой дефектности структуры графита, например, замещения углерода на азот [233], запрет снимается, и колебания проявляются в ИК-спектрах.

Нормированная на толщину интенсивность ИК-спектров почти не изменяется с ростом температуры, что говорит о постоянном составе части пленки, образованной легкими элементами.

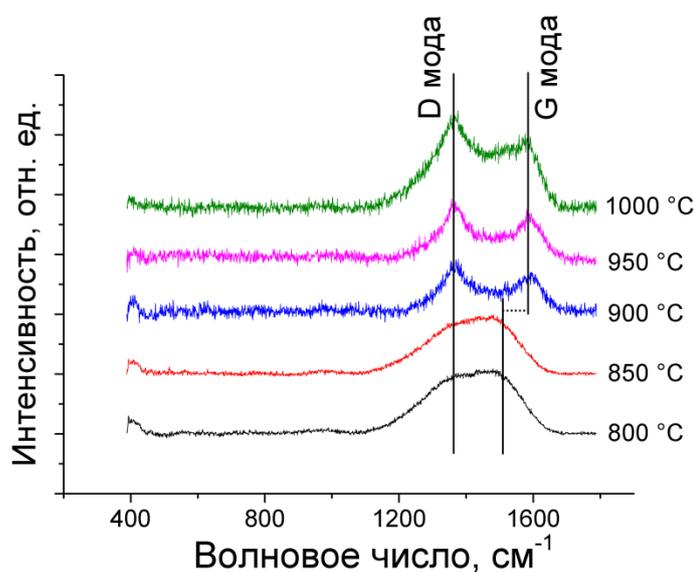
**Спектроскопия комбинационного рассеяния света** позволяет определять фазовый состав углеродных соединений (графит, алмаз, аморфный углерод). В КРС спектрах пленок присутствуют два максимума: D и G моды. Их относительная интенсивность, а также взаимное расположение позволяют сделать выводы о степени упорядочения, гибридизации и наличии дефектов в углеродной фазе.

На КРС спектрах пленок, полученных из газовой смеси ГМДС, ферроцена и гелия при температурах ниже 900°C, центр G моды находится около 1530 см<sup>-1</sup>, так, что D и G моды перекрываются, образуя широкий пик, характерный для аморфного углерода, где доля упорядоченных атомов мала (рис. 22). При более высоких температурах наблюдается смещение центра G максимума в область больших волновых чисел (1570 см<sup>-1</sup>), что указывает на упорядочение углеродных атомов и, как следствие, кристаллизацию углеродной фазы.

С помощью эмпирической формулы, описанной в работе [215]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C_\lambda}{L},$$

где  $I_D$  и  $I_G$  – это интенсивности D и G мод, соответственно,  $C_\lambda$  – постоянная, определяемая длиной волны лазера (в нашем случае 488 нм) и  $L$  размер кластеров графита, размер кристаллов был оценен как 2-4 нм для пленок, полученных при 900-1000°C.



**Рис. 22.** КРС-спектры пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe, полученных из смеси ГМДС, ферроцена и гелия при разных температурах осаждения

Большинство аморфных веществ склонно к кристаллизации при высоких температурах. Дополнительным фактором в процессе кристаллизации углерода является присутствие частиц железа, которые могут служить центрами кристаллизации, образуя твердые растворы и карбиды, которые затем превращаются в графит [99,101–103]. С увеличением концентрации железа в пленках этот процесс протекает проще, что и объясняет изменения характера КРС спектров.

В нашем случае образование графита может оказывать значительное влияние на электрофизические свойства пленок ввиду его полуметаллической природы. Изменение степени упорядоченности углеродной фазы может влиять на удельную проводимость материала, что может стать удобным инструментом контроля функциональных свойств.

Характер химических связей в пленках  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  изучался методом РФЭС. В  $\text{Si}2p$  (рис. 23а) РФЭ-спектрах образцов, полученных при  $1000^\circ\text{C}$ , наибольшую интенсивность имеет максимум с величиной энергии связи  $103.3$  эВ, который относится к аморфному слою  $\text{SiO}_2$ . Преобладание именно этой полосы связано с увеличенным содержанием химически связанного кислорода на поверхности пленки и тем фактом, что метод РФЭС используется для анализа поверхности образца на глубину  $5\text{-}10$  нм. Как было показано методом ЭДС, концентрация кислорода по всему объему образца составляет  $\sim 1\%$ . Второй интенсивной линией является максимум, относящийся к кремнию в составе  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , с энергией связи  $101.9$  эВ. Полоса с энергией  $99.6$  эВ относится к кремнию в составе силицида железа. Эта величина одинакова для многих силицидов железа, что не позволяет достоверно установить состав силицида в данной пленке.

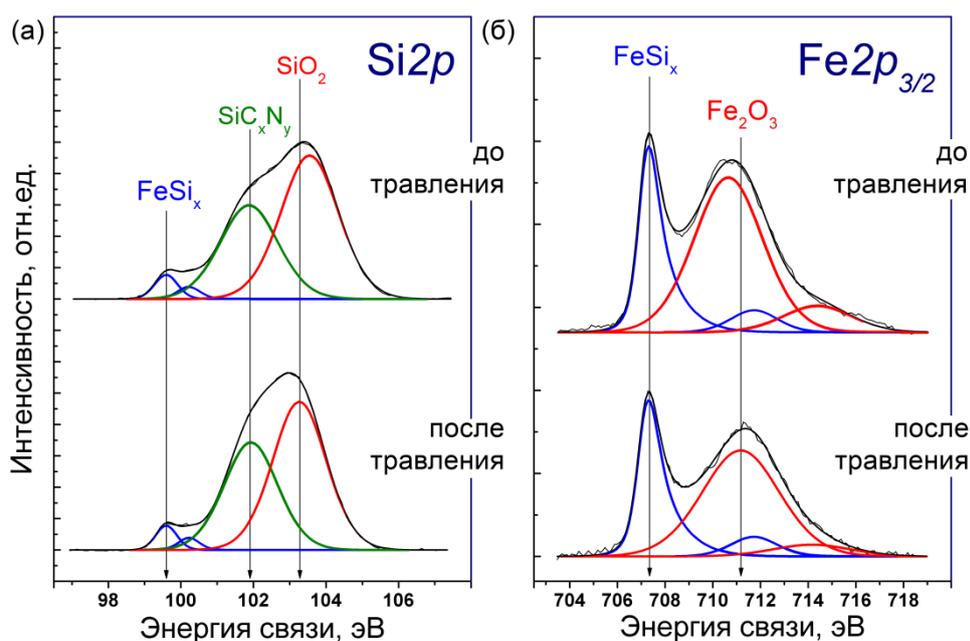


Рис. 23. РФЭ-спектры:  $\text{Si}2p$  (а) и  $\text{Fe}2p_{3/2}$  (б) пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , полученной из смеси ГМДС, ферроцена и гелия при  $1000^\circ\text{C}$

В  $\text{Fe}2p_{3/2}$  спектрах (рис. 23б) присутствуют две полосы, относящиеся к железу в составе силицида, а также  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , присутствие которого объясняется окислением поверхностного слоя получаемых пленок. Важно отметить, что ассиметричная форма пика силицида железа также, как и величина энергии связи, характерна для всего ряда силицидов железа:  $\text{FeSi}$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и для элементного железа. В табл. 8 представлены энергии связей других компонентов спектра  $\text{C}1s$ ,  $\text{N}1s$  и  $\text{O}1s$ . В спектрах  $\text{C}1s$  присутствуют максимумы с энергиями связей  $283.7$  и  $284.8$  эВ,

относящиеся к карбонитриду кремния и свободному углерода, соответственно. Полосы в спектре O1s относятся к состояниям окисленных кремния и железа, а максимум с энергией связи 398.2 эВ в N1s спектре соответствует карбонитриду кремния.

Т а б л и ц а 8

Энергии связи компонентов РФЭ-спектров пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , полученной при температуре 1000°C из смеси ГМДС, ферроцена и гелия

Компоненты спектра	Si2p			C1s		N1s	O1s	Fe2p <sub>3/2</sub>	
	FeSi <sub>2</sub>	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	C-C			FeSi <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Энергия связи, эВ (ширина пика на полувысоте)	99.60 (0.68)	101.93 (1.75)	103.28 (1.75)	283.71 (1.18)	284.75 (1.40)	398.21 (1.37)	530.80 532.68 (1.65)	707.32 (1.02)	711.17 (3.80)
	99.60 (0.76)	101.88 (1.83)	103.54 (1.83)	283.70 (1.22)	284.85 (1.40)	398.38 (1.51)	531.10 533.04 (1.68)	707.35 (1.00)	710.45 (3.80)

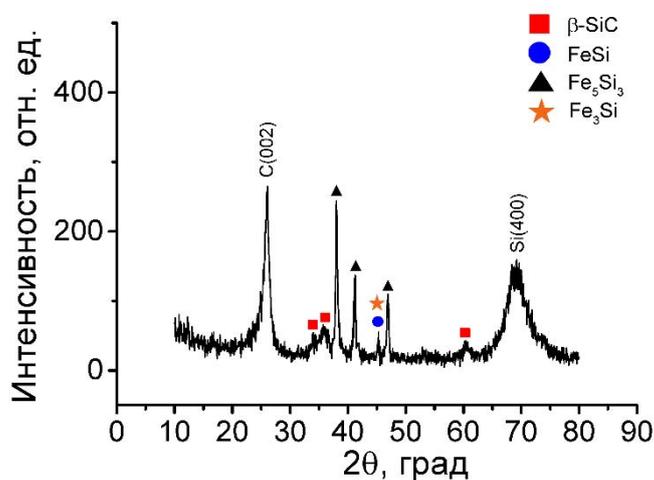
**Фазовый состав** пленок, полученных из смесей КОС с ферроценом и гелием, исследовался с помощью синхротронного излучения, преимуществом которого является высокая интенсивность, что позволяет исследовать объекты, для которых недостаточно яркости пучков лабораторных дифрактометров. При анализе пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  с помощью стандартных лабораторных методик и оборудования на дифрактограммах отсутствуют пики, которые можно было бы отнести к какой-либо кристаллической фазе. Зачастую можно идентифицировать только аморфное гало, которое появляется из-за аморфного карбонитрида кремния.

На дифрактограмме образца, полученного при температуре осаждения 1000°C, присутствуют пики, относящиеся к фазам  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , FeSi или  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , графита и  $\beta\text{-SiC}$  (рис. 24). В то же время на дифрактограмме отсутствуют пики, которые можно было бы отнести к фазе  $\alpha\text{-FeSi}_2$ . Вероятным объяснением этого факта может быть образование аморфного карбонитрида кремния на поверхности подложки кремния, который препятствует эпитаксиальному росту структуры  $\alpha\text{-FeSi}_2$ . Из-за отсутствия ориентирующего влияния подложки железо образует более стабильные в бинарной системе Fe-Si фазы, такие как FeSi,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ . Пик с  $2\theta = 45^\circ$  может относиться как к фазе FeSi, так и к фазе  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . Как показано другими авторами [234,235], моносилицид железа образуется на первом этапе взаимодействия железа с кремнием, а при избытке железа может превращаться в  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . Этот процесс также может происходить с образованием фазы  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , которая при избытке железа приводит к образованию  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . Кроме того, на дифрактограммах присутствуют пики, позволяющие идентифицировать фазы  $\beta\text{-SiC}$  и графита. Образование этих соединений может оказывать значительное влияние на электрофизические свойства пленок, поскольку карбид кремния является полупроводником с шириной запрещенной зоны 3.0 эВ.

В главе 1 были описаны основные гипотезы о структуре аморфного карбонитрида кремния:

- об образовании структурных фрагментов, в центре которых находится атом кремния с тетраэдрической координацией, окруженный атомами углерода и азота;
- о соединениях замещения на основе нитрида кремния.

Наличие в составе карбонитрида кремния связей C-N характерно для второго случая, а их отсутствие указывает на существование тетраэдрически окруженных атомов кремния. В нашей работе отсутствие связей C-N в пленках подтверждено методами ИК- и РФЭС-спектроскопий. Конечно, для того, чтобы однозначно говорить о локальном окружении атомов легких элементов в пленках  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , необходимо провести более подробные исследования. Однако, общие тенденции, наблюдаемые в упомянутых работах, подтверждают характерные структурные особенности аморфной матрицы пленок, в частности, отсутствие в них связей C-N.



**Рис. 24.** Дифрактограмма пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , полученной при  $1000^\circ\text{C}$  из смеси ГМДС, ферроцена и гелия

Для этой пленки с помощью формулы Дебая-Шеррера можно провести оценку среднего размера кристаллитов с использованием уравнения:

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta},$$

где  $D$  – средний размер кристаллита,  $K$  – коэффициент, определяемый формой кристаллита (принят равным 1),  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  – ширина дифракционного максимума,  $\theta$  – угол дифракции. Известно, что ширина дифракционного пика зависит не только от величины ОКР, но и от многих экспериментальных параметров. Поэтому использование этой формулы в представленном виде позволяет проводить приближенную оценку размера кристаллов. По результатам проведенной оценки можно заключить, что кристаллы силицидов имеют характерный размер около 80 нм, в то время как кристаллы карбида кремния и графита – 12 и 7 нм, соответственно.

Дифрактограммы пленок, полученных при температурах осаждения ниже 900°C, не содержат каких-либо пиков, кроме дифракционного отражения 400 кремния подложки, что позволяет предположить, что эти пленки имеют аморфную структуру карбонитрида кремния.

Метод ПЭМ позволяет получить непосредственное представление о структуре материала: о присутствии аморфной и кристаллической фазы, размере кристаллов, а с помощью электронной дифракции – и об их составе. На рис. 25 изображена структура пленки, осажденной при температуре 900°C. Большую часть этой пленки занимает аморфная матрица, в которой распределены небольшие частицы. Разрешающей способности электронного микроскопа недостаточно, чтобы установить, являются ли они кристаллическими, или это аморфное вещество другой природы. По данным электронной дифракции пленка является аморфной с небольшой долей кристаллов моносилицида железа FeSi. Эта фаза была идентифицирована по набору колец на электронограмме. По всей видимости, при температуре 900°C начинается образование кристаллических железосодержащих фаз в пленке. Доля железа в пленке невелика и составляет 3-4 ат. %, но этого достаточно для образования небольших кристаллов, которые, в конечном итоге, обеспечивают вид электронограммы, характерный для поликристаллического образца. Для образца, полученного при 1000°C, электронограмма имеет схожий набор колец. Помимо правильной сетки рефлексов, относящихся к монокристаллическому кремнию подложки, на ней присутствует множество ярких точек, что указывает на более высокую степень кристаллическости образца. Это подтверждается и при изучении его структуры (рис. 26). На изображениях ПЭМ отчетливо видна кристаллическая структура включений, находящихся в аморфной матрице. По данным электронной дифракции, эти включения относятся к фазам карбида кремния  $\beta$ -SiC и силицидов железа FeSi и Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, что согласуется с данными РФА-СИ анализа.

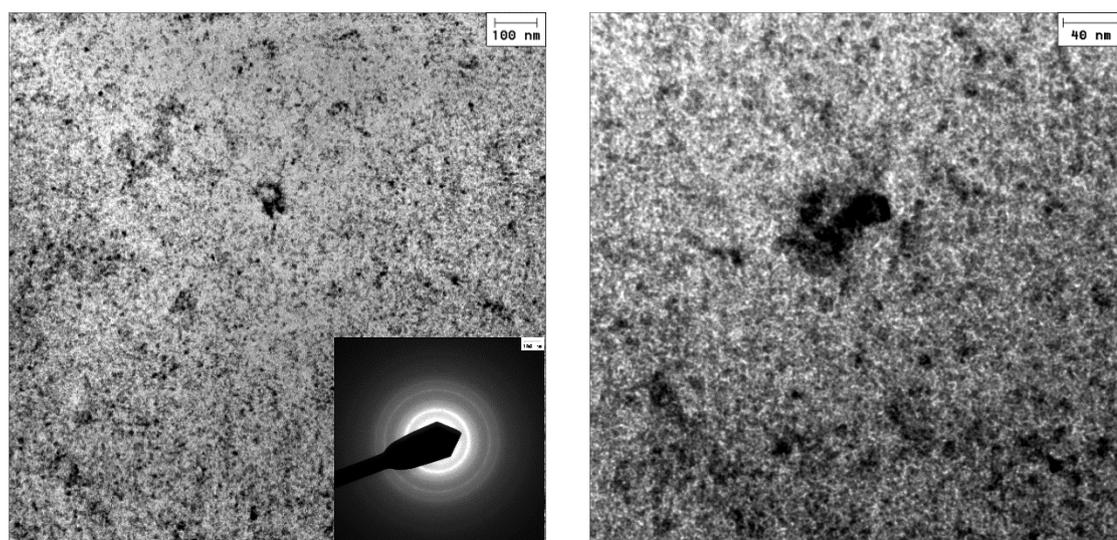
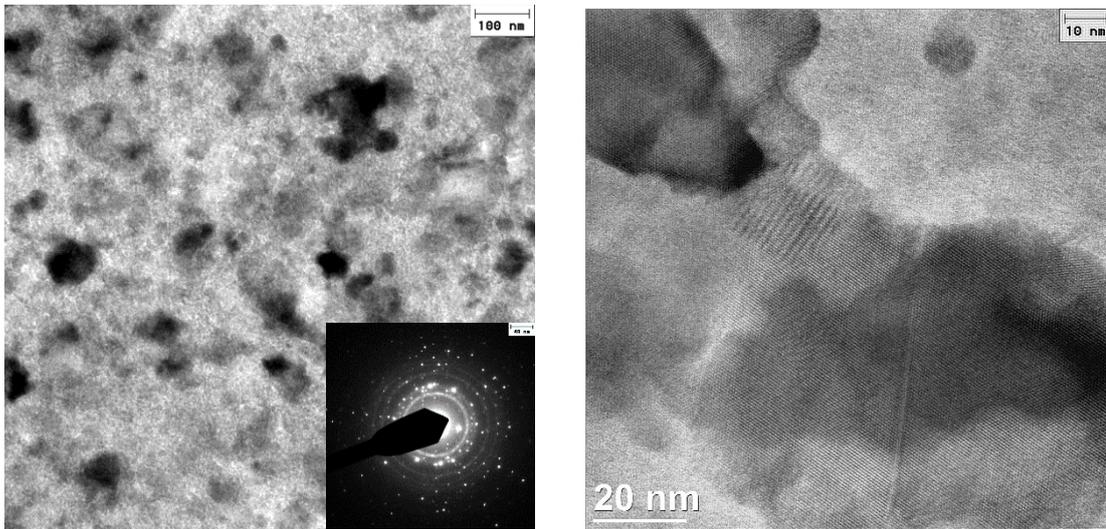
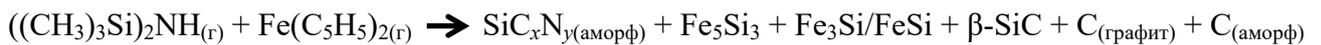


Рис. 25. ПЭМ – изображения пленки SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe, полученной при 900°C (разные увеличения) из смеси ГМДС, ферроцена и гелия

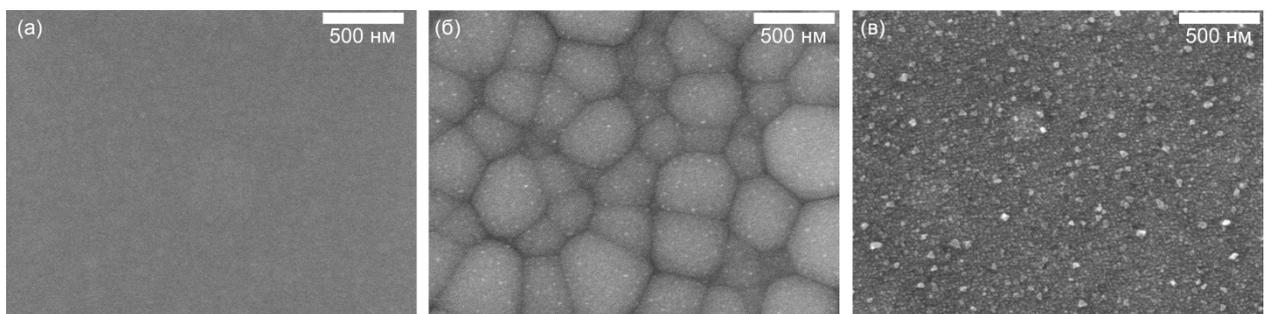


**Рис. 26.** ПЭМ – изображения пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученной при  $1000^\circ\text{C}$  (разные увеличения) из смеси ГМДС, ферроцена и гелия

На основании данных, представленных выше, можно предложить следующую общую схему процесса термического разложения газовой смеси ферроцена, ГМДС и гелия в температурном интервале  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ :



**Поверхность** пленок, полученных при  $800^\circ\text{C}$ , является однородной, на ней отсутствуют какие-либо особенности, различимые с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 27а). При повышении температуры осаждения до  $900^\circ\text{C}$  поверхность пленок состоит из множества полусфер-глобул (рис. 27б). Осаждение при температуре  $1000^\circ\text{C}$  приводит к тому, что поверхность пленки покрыта небольшими частицами (рис. 27в). В следующей части данной главы, где будут рассматриваться пленки, полученные из смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия, будет описана возможная причина изменения морфологии поверхности пленок.



**Рис. 27.** Морфология поверхности пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных при  $800$  (а),  $900$  (б) и  $1000^\circ\text{C}$  (в) из газовой смеси ГМДС, ферроцена и гелия

### 3.2.1.2. Состав и структура пленок, осажденных из газовой смеси ферроцена, ТДЭАС и гелия

Зависимость **элементного состава** пленок, полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия, от температуры осаждения представлена на рис. 28. Отличительной особенностью пленок, полученных из ТДЭАС, является возможность варьировать их химический состав путем изменения температуры осаждения в отличие от пленок, осажденных из ГМДС, которые в этом диапазоне температур имели постоянный состав. Содержание углерода в пленках возрастает от 45 до 60 ат. % при увеличении температуры осаждения с 800°C до 1000°C, в то время, как концентрация кремния уменьшается с 35 до 20 ат. %. Таким образом, при температуре 1000°C состав пленки из ТДЭАС похож на состав пленки, полученной из ГМДС: около 60 % углерода, 20 % кремния и по 10 % железа и азота. При более низких температурах доля кремния и азота в пленках выше. Содержание железа в пленках увеличивается с увеличением температуры синтеза, что объясняется большей скоростью разложения ферроцена при температурах, близких к 1000°C. Концентрация примесного кислорода в пленках не превышает 2 ат. %.

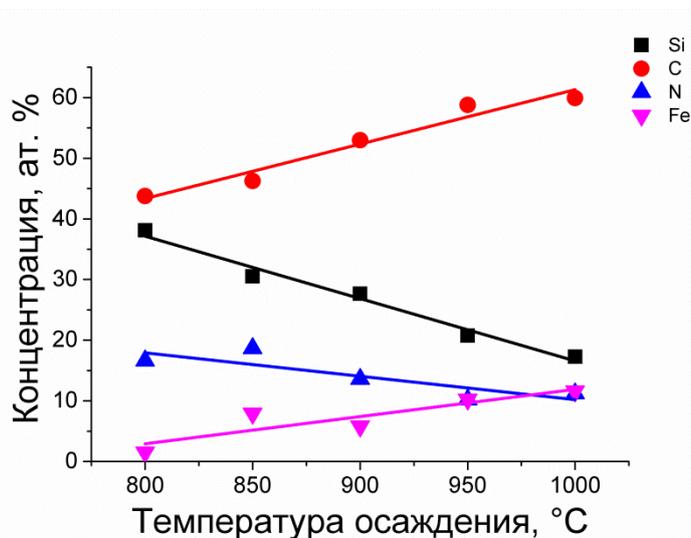


Рис. 28. Зависимость элементного состава пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия, от температуры осаждения

В ИК-спектрах пленок присутствует широкий пик в области 550-1200  $\text{cm}^{-1}$ , который представляет суперпозицию пиков валентных колебаний связей Si-C и Si-N (рис. 29). При использовании газовой смеси ферроцена, ТДЭАС и гелия с ростом температуры осаждения немного снижается интенсивность пика колебаний связи Si-N и увеличивается интенсивность пика колебаний связи Si-C, что связано с изменением элементного состава пленок. Рост концентрации углерода в пленках и уменьшение доли азота приводят к перераспределению интегральных интенсивностей широкого пика. При сравнении ИК-спектров этих пленок с ИК-спектрами пленок, полученных из ГМДС, видна разница в форме описываемой широкой полосы. В случае

пленок, полученных из ТДЭАС, отношение интегральных интенсивностей  $I_{Si-C}/I_{Si-N}$  значительно меньше и составляет 2-2.5, в то время как для пленок из ГМДС эта величина достигала 10. Такое отличие в интенсивностях полос колебаний химических связей связано с природой используемых КОС. В составе молекулы ГМДС присутствуют связи Si-C и Si-N, а в молекуле ТДЭАС – Si-N и C-N. Отсутствие связи Si-C в молекуле ТДЭАС приводит к тому, что в пленке доля этой связи значительно меньше, чем в случае использования ГМДС, а связь Si-N имеет сопоставимую интенсивность. Из вида ИК-спектров очевидно, что кремний предпочтительно образует связи с атомами углерода, особенно при повышении температуры до 1000°C. Доминирующий вклад связи Si-C в ИК-спектрах карбонитрида кремния, полученного при температурах выше 400°C, описан другими авторами [32–34].

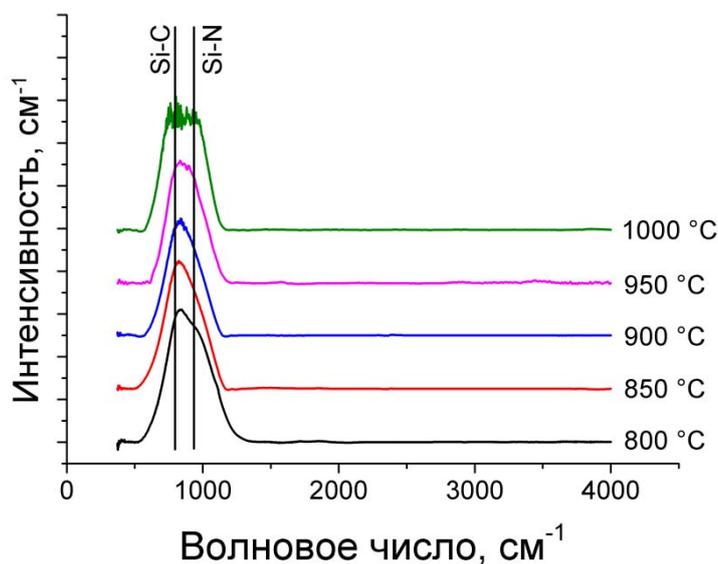


Рис. 29. ИК-спектры пленок  $SiC_xN_y:Fe$ , полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия при разных температурах осаждения

Поскольку с ростом температуры осаждения нормированная на толщину пленки интенсивность ИК-спектров почти не изменяется, а доля углерода в пленках увеличивается с 45 до 60 ат. %, можно предполагать, что углерод выделяется в виде отдельных фаз: как аморфной, так и графита.

**КРС-спектры** пленок, полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия, содержат два максимума: D и G моды (рис. 30). Для пленок, полученных при температурах ниже 950°C, центр D моды находится около 1360  $cm^{-1}$ , а G мода – около 1520  $cm^{-1}$ . Такое взаимное расположение D и G мод указывает на то, что основная масса углерода в образцах существует в аморфном виде. При повышении температуры осаждения до 950°C наблюдается смещение максимума G пика к большим волновым числам (1570  $cm^{-1}$ ). Этот факт в сочетании с отношением интегральных интенсивностей D и G мод указывает на то, что, помимо аморфного углерода, в образцах присутствуют нанокристаллиты графита размером меньше 5 нм [215].

По данным ИК и КРС-спектроскопии, углерод в пленке образует химические связи с кремнием и кластеры свободного углерода. По данным элементного анализа, с повышением температуры осаждения доля углерода в пленках растет, однако, интенсивность полос в ИК-спектрах изменяется слабо. Из этого следует, что атомы углерода связываются между собой при повышении температуры, образуя углеродные фазы.

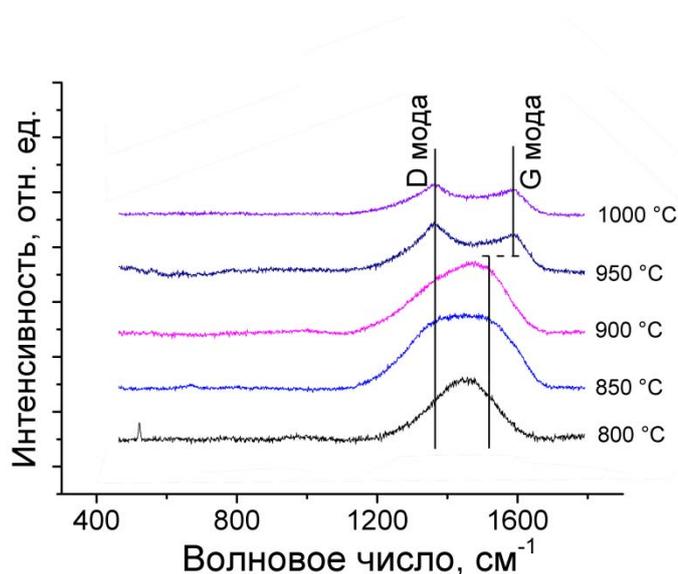


Рис. 30. КРС-спектры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия при разных температурах осаждения

Вид РФЭ-спектров пленки, полученной при использовании ТДЭАС (рис. 31), в значительной степени схож со спектрами пленок, полученных из смеси ГМДС, ферроцена и гелия.

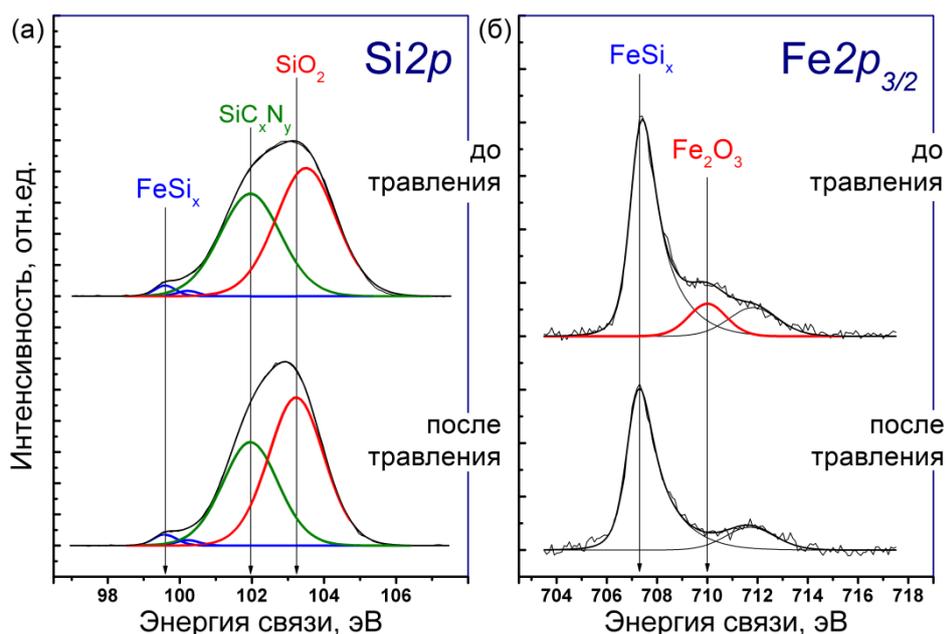


Рис. 31. РФЭ-спектры:  $\text{Si}2p$  (а) и  $\text{Fe}2p_{3/2}$  (б) пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученной из смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия при  $1000^\circ\text{C}$

В Si2p спектрах пленки, полученной при 1000°C, наибольшую интенсивность имеет компонента оксида кремния. Кроме того, в спектре присутствуют максимумы, относящиеся к карбонитриду кремния и силициду железа, структуру и состав которого, как уже упоминалось, затруднительно определить методом РФЭС.

Две компоненты в Fe2p<sub>3/2</sub> спектрах относятся к железу в составе одного из силицидов железа и оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После ионного травления интенсивность компоненты, относящейся к оксиду, значительно уменьшается, что подтверждает предположение о поверхностном характере окисления пленок. В C1s, N1s и O1s спектрах присутствуют компоненты, относящиеся к свободному углероду, карбонитриду кремния и оксидам кремния и железа (табл. 9).

Т а б л и ц а 9

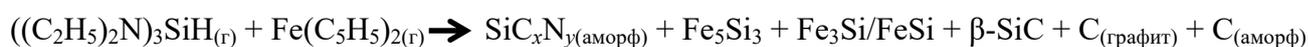
Энергии связи компонентов РФЭС-спектров пленки SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe, полученной при температуре 1000°C из смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия

Компоненты спектра	Si2p			C1s		N1s	O1s	Fe2p <sub>3/2</sub>	
	FeSi <sub>2</sub>	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	C-C			FeSi <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Энергия связи, эВ (ширина пика на полувысоте)	99.60 (0.76)	101.96 (1.81)	103.25 (1.81)	283.65 (1.22)	284.76 (1.50)	398.20 (1.27)	532.82 (1.56)	707.28 (1.20)	—
	99.60 (0.69)	101.96 (1.98)	103.50 (1.98)	283.72 (1.38)	284.82 (1.65)	398.31 (1.48)	533.15 (1.67)	707.37 (1.13)	710.00 (1.76)

По данным РФА-СИ пленка SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe, полученная при температуре 1000°C из смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия, содержит кристаллы графита, β-SiC и силицидов железа Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, FeSi или Fe<sub>3</sub>Si (рис. 32). Образование силицидов железа в пленках, полученных из ГМДС и ТДЭАС, происходит в одинаковых условиях, а кристаллический состав пленок является идентичным. С помощью формулы Дебая-Шеррера проведена оценка размера кристаллов силицидов железа - 65 нм, а кристаллов графита и β-SiC – 9 и 10 нм, соответственно.

Дифрактограмма пленки, полученной при 800°C, не содержит каких-либо пиков, относящихся к кристаллическим фазам, кроме дифракционного отражения 400 подложки кремния. Концентрация железа в этом образце не превышает 2 ат. %. Вероятно, этого недостаточно для роста кристаллов железосодержащей фазы до размеров, необходимых для анализа методом РФА. Отсутствие пика графита (002) также согласуется с данными спектроскопии КРС и указывает на то, что углерод, входящий в состав пленок, существует в аморфном виде.

Опираясь на представленные данные о процессе термического разложения газовой смеси ферроцена, ТДЭАС и гелия можно сделать вывод о том, что общая схема этого процесса схожа со схемой для разложения газовой смеси, содержащей ГМДС:



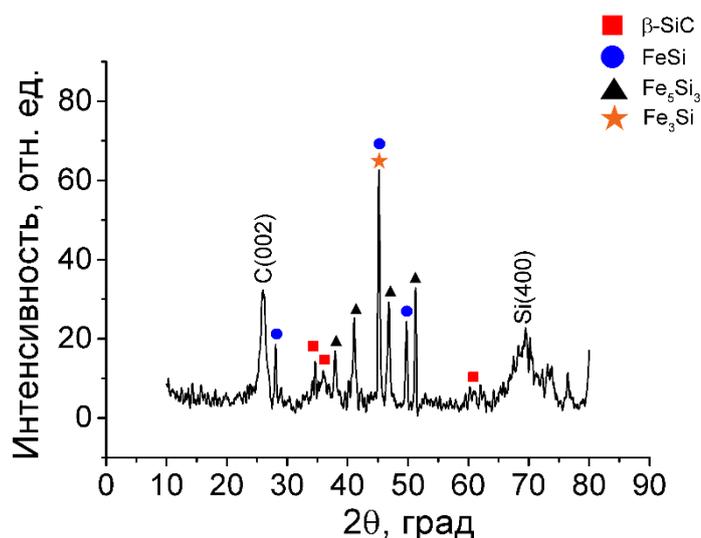
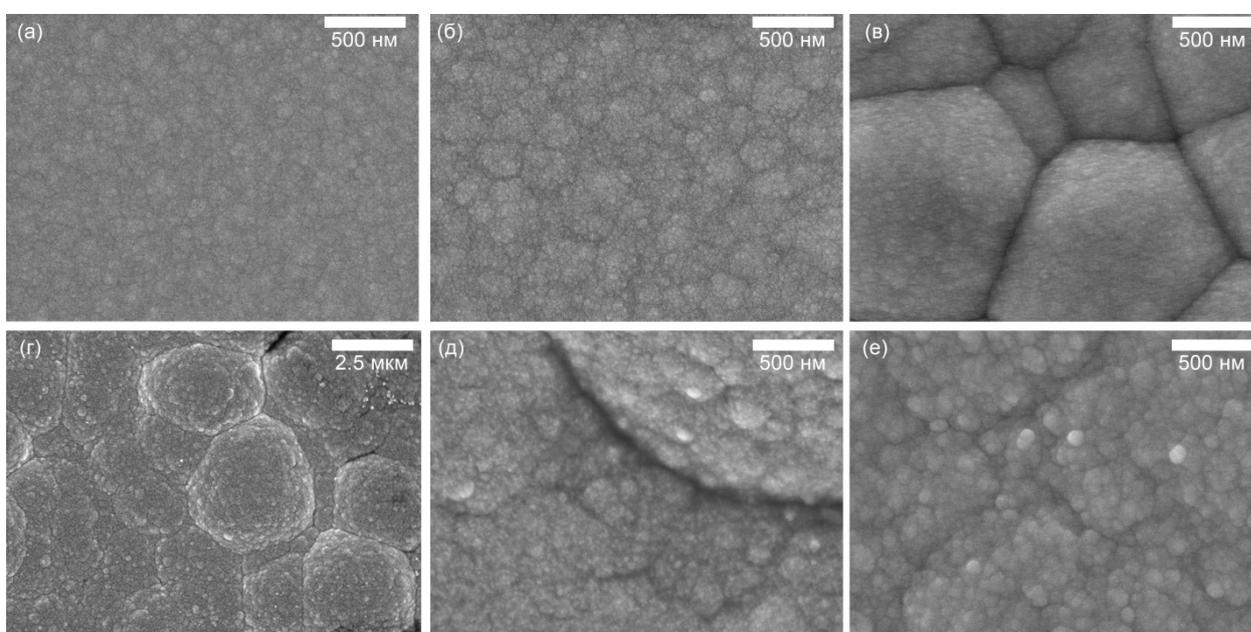


Рис. 32. Дифрактограмма пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученной при  $1000^\circ\text{C}$  из смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия

**Поверхность** пленок, полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия, похожа на поверхность пленок, полученных из газовой смеси с ГМДС. На рис. 33 представлена поверхность пленок, полученных в температурном интервале  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  с шагом  $50^\circ\text{C}$ . На поверхности пленки, полученной при температуре  $800^\circ\text{C}$ , присутствуют небольшие неоднородности (рис. 33а). С ростом температуры осаждения на поверхности начинают появляться отдельные особенности, которые при температуре  $900^\circ\text{C}$  представляют собой глобулы с характерным размером  $200\text{--}1000\text{ нм}$  (рис. 33в). При промежуточной температуре осаждения  $850^\circ\text{C}$  на поверхности пленки видны следы глобулярных структур (рис. 33б), однако они еще недостаточно оформлены, по сравнению с поверхностью пленок, осажденных при  $900^\circ\text{C}$ . На рис. 33 г, д при разных увеличениях показана поверхность образца, полученного при  $950^\circ\text{C}$ . Размер глобулярных структур изменяется в диапазоне от  $500\text{ нм}$  до  $4\text{ мкм}$ , а на их поверхности появляются небольшие частицы. При более высокой температуре осаждения  $1000^\circ\text{C}$  глобулярные структуры сменяются мелкозернистой поверхностью (рис. 33е).

Стоит отметить, что морфология поверхности пленок аморфного карбонитрида кремния часто не имеет каких-либо особенностей. Однако, выбор метода осаждения оказывает значительное влияние на различные характеристики пленки, в том числе, на морфологию поверхности. Например, для пленок, осажденных с применением плазменной активации смеси триэтилсилана и азота при комнатной температуре, характерна подобная глобулярная морфология поверхности [236]. Повышение температуры осаждения до  $400^\circ\text{C}$  приводило к исчезновению глобулярных структур и формированию гладкой поверхности пленки. Похожие морфологические особенности были характерны для различных материалов, например, карбида кремния [237,238], углерода в различных формах [239–241], нитридов [242] и карбидов [243] металлов. В частности, при получении ориентированных структур карбида кремния такие особенности являются

зародышами для образования нанопроводов SiC: в центре находится частица металла-катализатора, например, железа, вокруг которой создается оболочка карбида кремния. На примере карбидов переходных металлов показано, что кристаллические частицы последних могут служить зародышами для роста кристаллического или аморфного углерода, что в итоге приводит к созданию структуры типа «ядро-оболочка». Такой механизм образования глобулярных структур может являться вероятной причиной наблюдаемых особенностей поверхности пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ . Кроме того, как уже упоминалось в главе 1, введение железа в состав пленок приводит к кристаллизации железосодержащих фаз, а также к образованию других кристаллических фаз, например, графита и карбида кремния. Образование кристаллических фаз в небольших количествах, как в случае осаждения при  $900^\circ\text{C}$ , может приводить к росту аморфного вещества вокруг зародышей кристаллической фазы и созданию структур наподобие «ядро-оболочка».



**Рис. 33.** Морфология поверхности пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , полученных при  $800^\circ\text{C}$  (а),  $850^\circ\text{C}$  (б),  $900^\circ\text{C}$  (разные увеличения) (в,г),  $950^\circ\text{C}$  (д) и  $1000^\circ\text{C}$  (е) из газовой смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия

Одной из причин различия морфологии поверхности пленок, полученных при разных температурах осаждения, могут быть изменяющиеся кинетические и диффузионные параметры процесса. Скорость разложения КОС при температурах ниже  $800^\circ\text{C}$  пренебрежимо мала, а при нагревании до  $1000^\circ\text{C}$  возрастает в 15 и более раз. Ферроцен также не разлагается при температурах ниже  $800^\circ\text{C}$ , а при росте температуры скорость его разложения возрастает в 5-10 раз. Таким образом, пленки, полученные при  $800^\circ\text{C}$ , которые содержат в своем составе всего 1-2 ат. % железа, имеют поверхность, схожую с поверхностью пленок карбонитрида кремния, полученных при аналогичных условиях. Рост скоростей разложения веществ-предшественников при увеличении температуры до  $900^\circ\text{C}$  приводит к образованию глобулярных структур. Дальнейшее увеличение температуры приводит к образованию пленок с мелкими

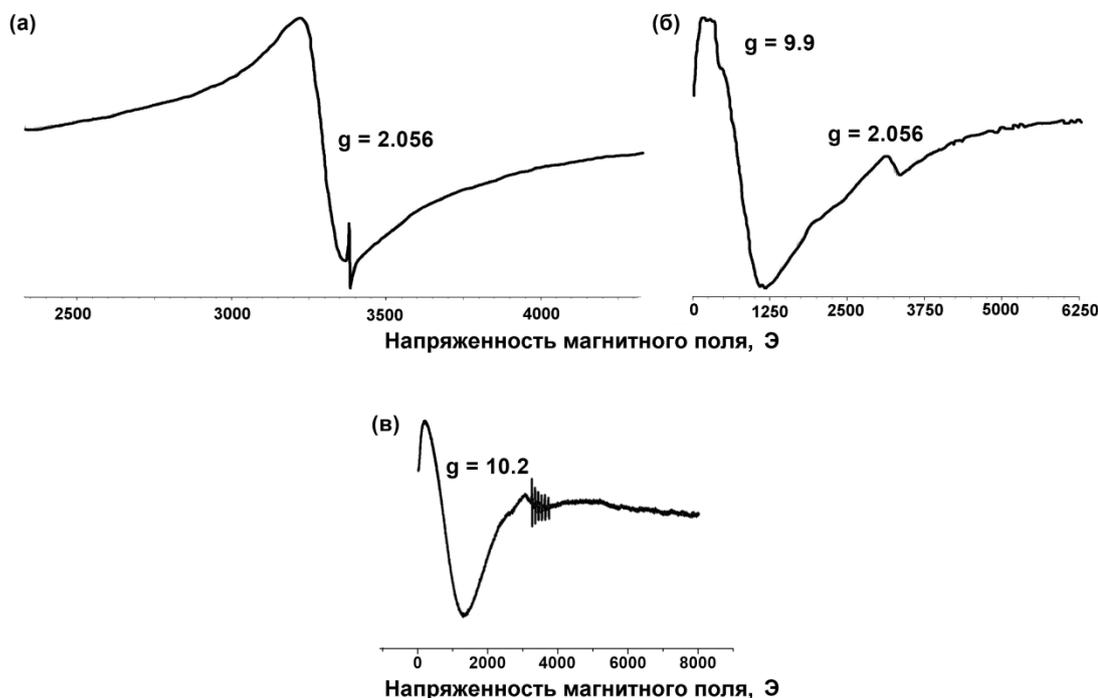
частицами на поверхности. Исчезновение глобулярных структур связано может быть связано с возросшей долей кристаллических фаз в пленке, а также отличающимися от таковых при других температурах кинетическими параметрами процесса.

### *3.2.1.3. Функциональные свойства пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , осажденных из газовых смесей ферроцена, кремнийорганического соединения и геля*

Вопрос о природе возникновения ферромагнетизма в разбавленных полупроводниках, как описано в главе 1, является одним из наиболее интенсивно исследуемых в области спинтроники. Для кристаллических полупроводников, таких как ZnO, разработаны теории, которые позволяют с определенной точностью описывать явления, происходящие при приложении к материалу магнитного поля. Исследование же механизма возникновения ферромагнитного упорядочения в аморфных полупроводниках находится в самом начале, поскольку на сегодняшний день число известных аморфных ферромагнитных полупроводников мало.

В данной работе исследование **магнитных характеристик** пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  проводилось методом ЭПР. Спектры ЭПР имеют разные характерные максимумы для пленок, полученных при разных температурах. В спектре пленки, осажденной из газовой смеси с ТДЭАС при температуре  $850^\circ\text{C}$ , присутствует максимум с g-фактором 2.056 (рис. 34а). Эта величина указывает на существование парамагнитных состояний железа с одним неспаренным электроном. Концентрация железа при этой температуре осаждения невелика (2-3 ат. %). Как было показано методами характеристики фазового состава, эта небольшая доля железа не образует каких-либо кристаллических фаз в пленке. Аналогичный вид ЭПР – спектров, описанный в работе [109], позволяет сделать вывод о том, железо существует в пленке в виде ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , распределенных в матрице аморфного карбонитрида кремния, где может замещать кремний или углерод. ЭПР – спектры пленок, полученных при температуре осаждения  $900^\circ\text{C}$  (рис. 34б), качественно отличаются от ЭПР – спектров, описанных выше. Интенсивность максимума с g-фактором, близким к 2, сильно снижается, в то время как появляется интенсивный максимум с g-фактором около 10, характерный для ферромагнитного упорядочения в материале. Такой вид ЭПР-спектров обусловлен присутствием ферромагнитных железосодержащих фаз [109], в частности, силицидов железа. ЭПР – спектры пленок, осажденных при температуре  $1000^\circ\text{C}$  (рис. 34в), схожи с ЭПР – спектрами пленок, полученных при  $900^\circ\text{C}$ : на них присутствует интенсивный максимум с g-фактором  $\sim 10$ . При этом сигнал с g-фактором 2 практически отсутствует, что объясняется переходом ионов железа в кристаллическую фазу силицида и согласуется с данными фазового анализа. Стоит отметить, что среди силицидов железа  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{Si}$  только последние два являются ферромагнитными в обычном состоянии [151]. В работе [43] показано, что карбонитрид кремния, полученный при высоких температурах из

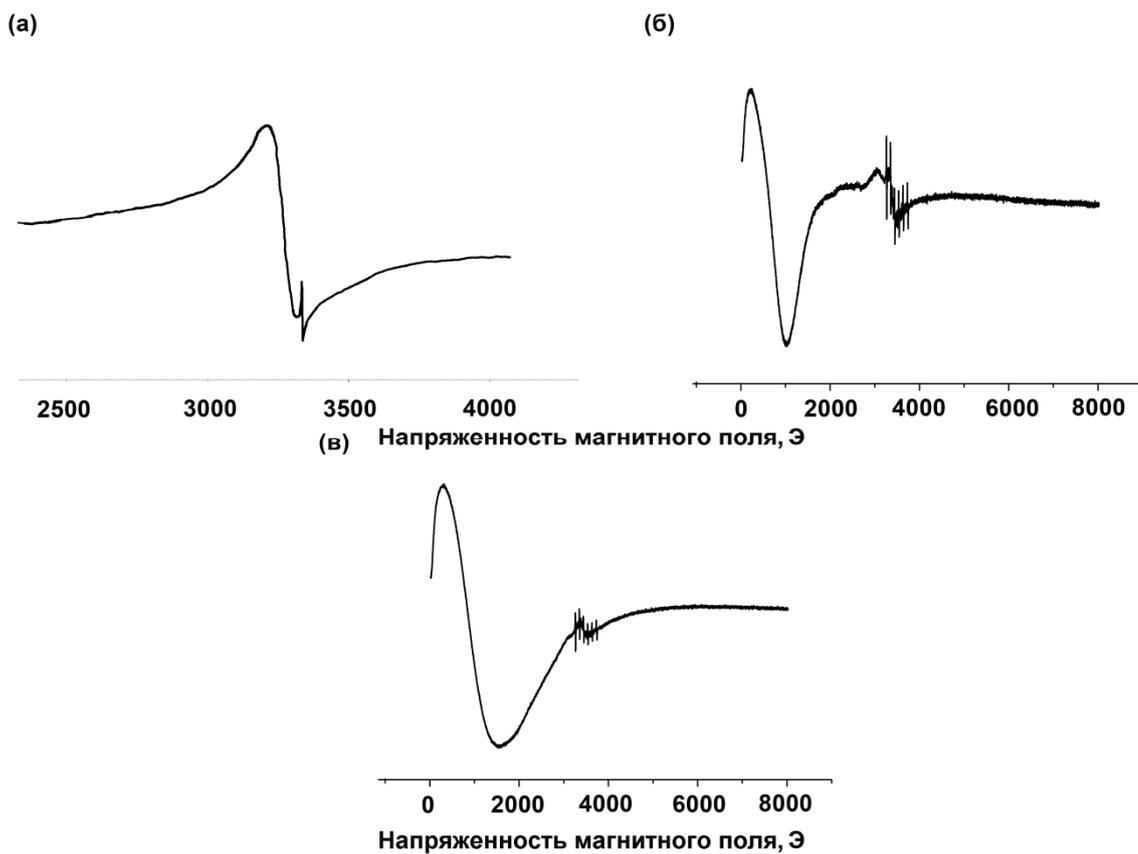
газовой смеси ГМДС и гелия, имеет малоинтенсивный сигнал с  $g$ -фактором  $\sim 2$ , что характерно при образовании оборванных связей и дефектных кристаллов графита. Однако интенсивность этого сигнала значительно меньше, чем интенсивность сигналов, наблюдаемых для железосодержащих пленок.



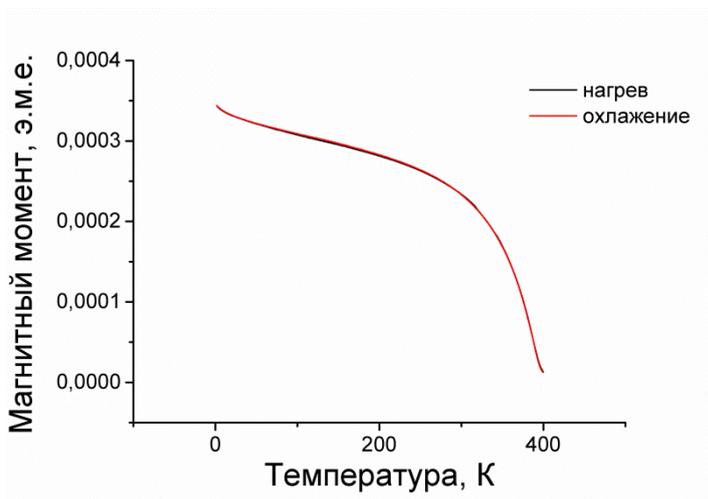
**Рис. 34.** Спектры ЭПР пленок, осажденных при температурах: 850°C (а), 900°C (б) и 1000°C (в) из газовой смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия

ЭПР – спектры пленок, осажденных из газовых смесей с ГМДС, имеют вид, аналогичный спектрам пленок, полученных из ТДЭАС (рис. 35). Пленка, полученная при температуре 850°C, является парамагнитной; в спектрах же более высокотемпературных образцов присутствует максимум с  $g$ -фактором, близким к 10, что обусловлено ферромагнитной природой силицидов железа.

Пленка  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , полученная из смеси ГМДС, ферроцена и гелия при 1000°C, была исследована с помощью SQUID. Как уже было показано, эта пленка является ферромагнитной. Методом SQUID была изучена температурная зависимость намагниченности в магнитном поле с напряженностью 100 эрстед (рис. 36). Измерения проводились в диапазоне температур 4-400 К. Зависимость имеет вид, характерный для ферромагнитного материала. При температуре 400 К намагниченность пленки приближается к нулю, что указывает на близость температуры Кюри материала к этому значению. Необходимо отметить, что это значение достаточно близко к  $T_K = 390\text{K}$ , характерной для фазы  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , в то время как температура данного фазового перехода второго рода для силицида  $\text{Fe}_3\text{Si}$  примерно равна 780K [244]. Этот факт косвенно указывает на преобладание в составе пленки ферромагнитной фазы  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ .



**Рис. 35.** Спектры ЭПР пленок, осажденных при температурах: 850°C (а), 900°C (б) и 1000°C (в) из газовой смеси ГМДС, ферроцена и гелия



**Рис. 36.** Температурная зависимость намагниченности пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученной из газовой смеси ГМДС, ферроцена и гелия при 1000°C

Для пленок, осажденных из смесей ферроцена, КОС и гелия при температурах 900 и 1000°C, была определена их намагниченность насыщения с помощью вибрационного магнитометра. Из результатов, представленных в табл. 10, следует вывод о том, что магнитные характеристики пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$  не зависят от состава используемого КОС. Намагниченность насы-

щения увеличивается с ростом температуры осаждения пленок, что связано с увеличением доли ферромагнитных силицидов железа в пленках.

Т а б л и ц а 10

**Магнитные характеристики пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , полученных из смесей ГМДС/ТДЭАС, ферроцена и гелия при разных температурах**

Газовая смесь	Ферроцен, ГМДС, гелий		Ферроцен, ТДЭАС, гелий	
$T_{\text{осаждения}}, ^\circ\text{C}$	900	1000	900	1000
$M_{\text{насыщения}}, \text{Э.М.Е./см}^3$	$5 \pm 1$	$21 \pm 2$	$5 \pm 1$	$20 \pm 2$

Другим важным параметром для создания магнитного полупроводника является удельная проводимость пленок. В первой главе были представлены имеющиеся в литературе данные о величине проводимости пленок и керамик  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , из которых следует, что электрофизические характеристики пленок изменяются в широком диапазоне и зависят от многих параметров проведения эксперимента. Однако, можно выделить общие закономерности, характерные для материалов состава  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ :

- с ростом температуры синтеза пленок или керамик карбонитрида кремния проводимость материала растет, что связано с образованием кристаллических фаз карбида и нитрида кремния и сменой механизма проводимости с контролируемого аморфной матрицей на прыжковый между локализованными состояниями в кристаллах;
- рост концентрации углерода в пленках приводит к увеличению проводимости, что обусловлено увеличением доли свободного углерода и графита и более высокой проводимости графитовых центров по сравнению с аморфной матрицей;
- увеличение доли азота, наоборот, приводит к снижению проводимости, что связано с аморфизацией материала.

Исследование **электрофизических свойств** пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  проводилось путем изучения ВАХ структур Al /  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  / Si (100). Как и в случае пленок карбонитрида кремния, проводимость пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  возрастает с увеличением температуры осаждения (табл. 11).

Удельная проводимость пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  значительно выше проводимости пленок карбонитрида кремния, полученного в аналогичных условиях ( $\sim 10^{-7}$  См/м). Введение железа в состав пленок приводит к дополнительной проводимости по кристаллическим центрам силицидов железа. С ростом температуры осаждения концентрация силицидов растет, что приводит к дальнейшему росту проводимости. В совокупности с описанными магнитными характеристиками образцов такие значения удельной проводимости, близкие к удельной проводимости кремния (от  $10^{-4}$  до 10 См/м в зависимости от степени легирования), позволяют рассматривать пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  как перспективный материал для создания инжекторов спин-поляризованного тока.

**Удельная проводимость пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , полученных при разных температурах из газовой смеси ферроцена, ГМДС и гелия (См/м)**

Газовая смесь	Удельная проводимость, См/м		
	$T_{\text{осаждения}} = 800^\circ\text{C}$	$T_{\text{осаждения}} = 900^\circ\text{C}$	$T_{\text{осаждения}} = 1000^\circ\text{C}$
Ферроцен, ГМДС, гелий	$4.3 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-2}$	$6.9 \times 10^{-2}$

Важно отметить, что выраженными ферромагнитными свойствами обладают пленки, полученные при температурах выше  $900^\circ\text{C}$ , в которых доля железа велика (5-10 ат. %). Как было показано выше, увеличение доли железа в пленках приводит как к улучшению магнитных характеристик, так и к увеличению проводимости пленок. Таким образом, эти две характеристики не являются независимыми друг от друга, если рассматривать долю железосодержащей фазы, как единственный параметр контроля проводимости. Однако, проводимость в пленках  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  возможна и по другим механизмам, в том числе, прыжковая проводимость за счет кристаллов графита и проводимость самой матрицы карбонитрида кремния.

Природа дополнительного газа может оказать влияние на состав аморфной матрицы и структуру фазы свободного углерода. Изменение состава аморфной матрицы независимо от концентрации железа в пленках может стать инструментом контроля проводимости пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ .

### ***3.2.2. Осаждение пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ из газовых смесей ферроцена, кремнийорганического соединения и водорода***

При исследовании состава и структуры пленок, осажденных из паров ферроцена, было показано, что замена гелия на водород в газовой смеси приводит к меньшему содержанию углерода в пленках. Аналогичная замена в трехкомпонентной газовой смеси КОС, ферроцена и дополнительного газа может оказать влияние на элементный состав и структуру аморфной фазы пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , что может отразиться и на функциональных свойствах материала.

#### ***3.2.2.1. Состав и структура пленок, осажденных из газовой смеси ферроцена, ГМДС и водорода***

**Элементный состав** пленок, полученных из газовой смеси ГМДС, ферроцена и водорода, по данным ЭДС в значительной степени схож с составом пленок, осажденных из смеси с гелием (рис. 37). Содержание углерода составляет 60 ат. % в исследуемом температурном интервале. Концентрации кремния и азота составляют примерно 15-28 и 9-15 ат. %, соответственно. Таким образом, концентрация легких элементов в составе пленки почти не зависит от температуры и остается постоянной в исследуемом температурном интервале, что характерно и для

смеси с гелием. Концентрация железа в пленках растет с 2 до 10 ат. % при увеличении температуры осаждения, что объясняется более высокой скоростью разложения ферроцена при повышении температуры осаждения.

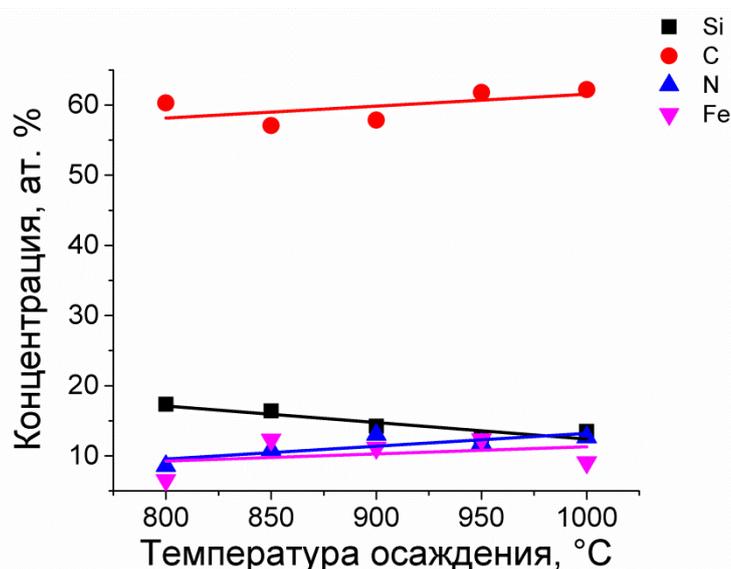


Рис. 37. Зависимость элементного состава пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ГМДС, ферроцена и водорода, от температуры осаждения

В связи с постоянством элементного состава пленок, полученных из смесей ГМДС, ферроцена и гелия/водорода, можно было предположить, что замена гелия на водород не окажет какого-либо влияния на состав и структуру материала. Однако, в ИК-спектрах пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , осажденных из смеси с водородом, отношение интегральных интенсивностей  $I_{\text{Si-C}}/I_{\text{Si-N}}$  изменяется от 0.65 до 2 с ростом температуры осаждения (Рис 38б,в), в то время, как для пленок, осажденных из смеси с гелием, эта величина составляла 8-10. Таким образом, использование водорода позволяет изменять соотношение количества химических связей в пленках. Увеличение интенсивности полосы колебаний связи Si-C относительно полосы колебаний связи Si-N с увеличением температуры осаждения, вероятно, связано с ростом доли кристаллов карбида кремния, которые образуются при повышении температуры, что подтверждено данными фазового анализа. Из-за большой толщины пленок ( $>3$  мкм), полученных при  $1000^\circ\text{C}$ , их ИК-спектры содержат артефакты в области максимумов пиков, что, однако, не сказывается на возможности проведения качественного анализа.

В отличие от ИК-спектров пленок, полученных из смеси с гелием, где основными во всем температурном интервале были пики, связанные с колебаниями связей Si-C, пленки, полученные из смеси с водородом при  $800^\circ\text{C}$ , по набору химических связей ближе к нитриду кремния. Повышение температуры осаждения приводит к увеличению доли свободного углерода в пленках, как в аморфном состоянии, так и в виде графита, на что указывает изменяющийся вид

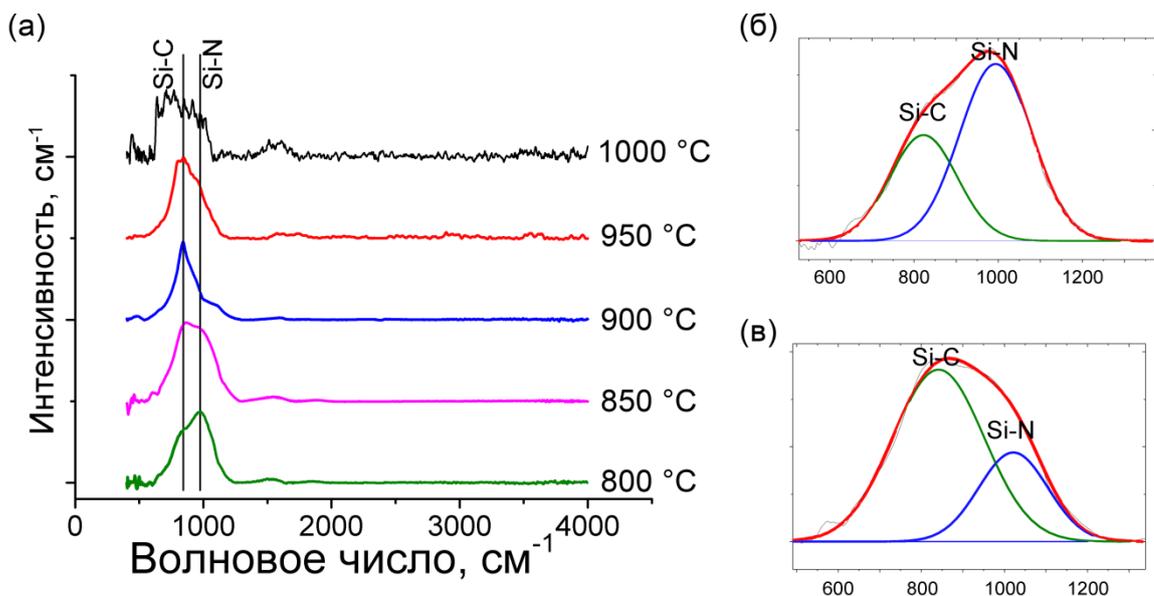


Рис. 38. ИК-спектры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ГМДС, ферроцена и водорода при разных температурах осаждения (а), и аппроксимация области  $500\text{-}1250\text{ см}^{-1}$  для пленок, полученных при  $800\text{ (б)}$  и  $950\text{ °C (в)}$

**спектров КРС.** В спектрах КРС данных пленок присутствуют D и G моды (рис. 39а), взаимное расположение которых указывает на существование углерода в аморфном виде при температурах  $800\text{-}850\text{ °C}$  (рис. 39б), его кристаллизацию и образование фазы графита при повышении температуры осаждения (рис. 39в). Эта тенденция идентична эффекту, наблюдаемому в КРС спектрах пленок, осажденных из смеси с гелием. Таким образом, введение водорода в газовую смесь не оказывает заметного влияния на состав углеродных фаз пленки. КРС спектр пленки, полученной при  $800\text{ °C}$ , содержит узкий пик около  $520\text{ см}^{-1}$ , который относится к LO моде подложки кремния и небольшой пик около  $970\text{ см}^{-1}$ , относящийся к его 2LO моде. Присутствие сигналов от подложки объясняется небольшой толщиной пленки ( $320\text{ нм}$ ).

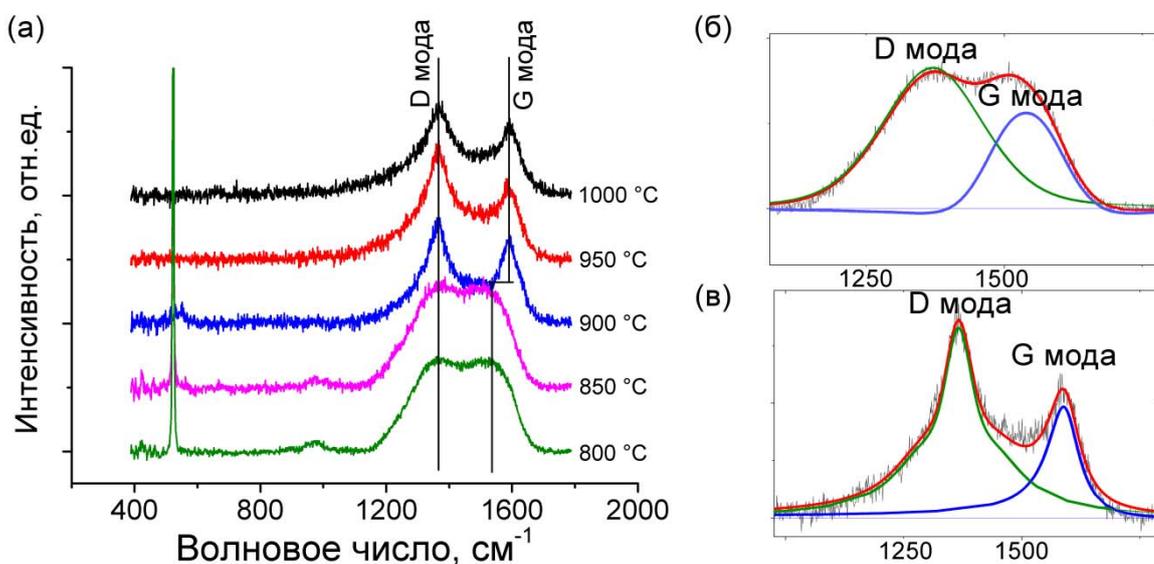
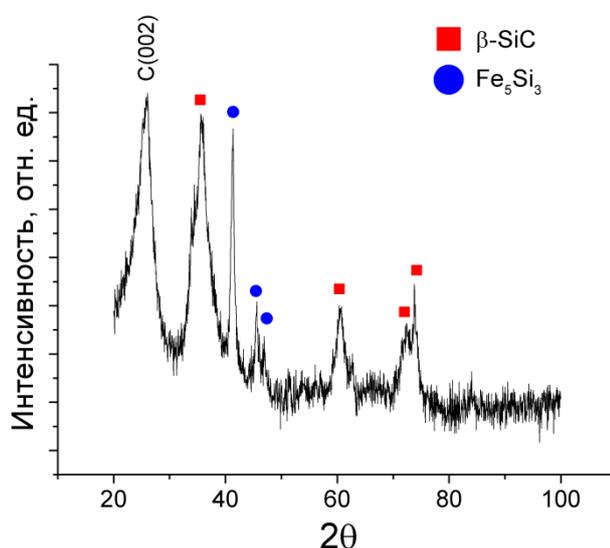


Рис. 39. КРС-спектры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ГМДС, ферроцена и водорода при разных температурах осаждения (а), и аппроксимация области  $1000\text{-}1800\text{ см}^{-1}$  для пленок, полученных при  $800\text{ (б)}$  и  $950\text{ °C (в)}$

Метод **РФА** в геометрии скользящего падения пучка позволяет изучать фазовый состав тонких пленок и других 2D структур. Использование скользящего пучка рентгеновского излучения позволяет уменьшить влияние подложки и получать дифрактограммы, содержащие пики фаз, находящихся в пленке. Уменьшение угла падения рентгеновского излучения ( $0.5^\circ$ ) увеличивает путь пучка через образец и приводит к возрастанию вклада поверхности материала в дифракционную картину. По данным РФА, осаждение при  $1000^\circ\text{C}$  способствует образованию в пленке  $\beta\text{-SiC}$ , силицида железа  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  и графита (рис. 40). Идентичность кристаллических железосодержащих фаз в пленках, полученных из смесей с гелием или водородом, является свидетельством того, что природа используемого дополнительного газа в данном случае не оказывает влияния на состав и структуру этих фаз. Присутствие пика графита 200 согласуется с данными спектроскопии КРС.

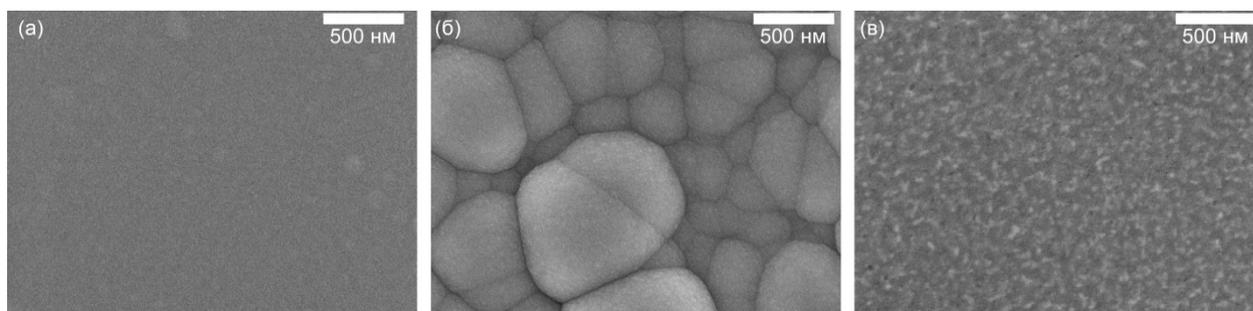
Несмотря на то, что по данным ИК-спектроскопии в пленках есть связи Si-N, дифракционных пиков полиморфных форм нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  обнаружено не было, что указывает на существование азотсодержащей фазы в аморфном состоянии. Такая аморфная матрица имеет достаточно сложный состав, который выражается общей формулой карбонитрида кремния  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  [34,231]. В данном случае аморфная часть пленки представляет собой сложную смесь карбонитрида кремния и аморфного углерода.



**Рис. 40.** Дифрактограмма пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , полученных из смеси ГМДС, ферроцена и водорода при  $1000^\circ\text{C}$

С помощью уравнения Дебая-Шеррера были определены размеры кристаллов фаз, входящих в состав пленки. Кристаллы  $\beta\text{-SiC}$  имеют размер  $8 \pm 3$  нм, в то время как кристаллы силицидов железа достигают размеров 55 нм. В случае кристаллов, фаза которых имеет более одного пика на дифрактограмме, использовалось среднее значение  $L$ .

**Морфология поверхность пленки**, полученной при 800°C, не имеет заметных особенностей (рис. 41а) и схожа с морфологией поверхности пленки, осажденной в аналогичных условиях из смеси с гелием. Поверхность пленки, осажденной при 900°C, состоит из глобулярных структур, образование которых при этой температуре наблюдалось и для описанных выше газовых смесей (рис. 41б). Характерный размер глобул в данном случае достигает 1 мкм. Морфология поверхности пленки, осажденной при температуре 1000°C, схожа с морфологией поверхности образца, полученного при аналогичных условиях из смеси с гелием: на поверхности находятся частицы с размером около 50 нм, которые могут относиться к кристаллическим фазам силицидов железа (рис. 41в). Качественное сходство морфологических особенностей поверхности пленок, полученных из разных газовых смесей, позволяет сделать предположение о том, что использование водорода в качестве дополнительного газа не оказывает определяющего влияния на морфологию поверхности пленок. Морфология поверхности зависит преимущественно от температуры осаждения.

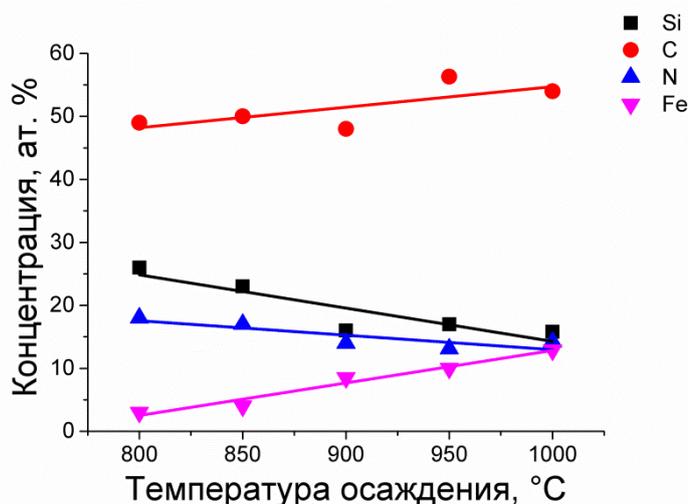


**Рис. 41.** Морфология поверхности пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных при 800 (а), 900 (б) и 1000°C (в) из газовой смеси ГМДС, ферроцена и водорода

### 3.2.2.2. Состав и структура пленок, осажденных из газовой смеси ферроцена, ТДЭАС и водорода

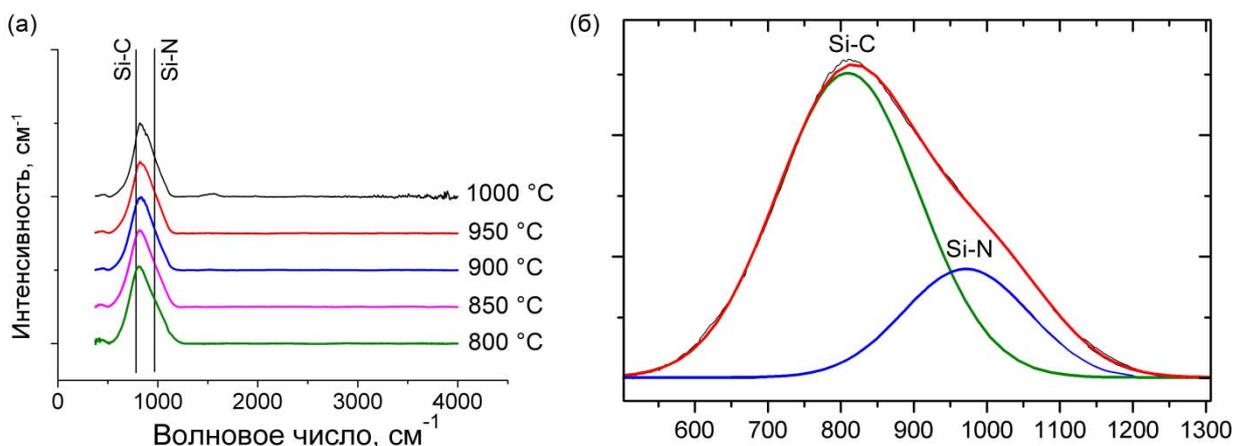
На рис. 42 представлена зависимость **элементного состава** пленок, полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и водорода, от температуры осаждения. Она схожа с аналогичной зависимостью для пленок, полученных из смеси с гелием. Доля углерода в пленках немного растет с увеличением температуры и при 1000°C достигает 55 ат. %, в то время, как доли кремния и азота незначительно уменьшаются с 25 до 20 и с 20 до 16 ат. %, соответственно. Как и в случаях использования других смесей исходных веществ, доля железа увеличивается с ростом температуры осаждения до 10 ат. %. При сравнении элементного состава пленок, осажденных из смесей с водородом, с элементным составом пленок, осажденных из смесей с гелием, видно, что в данном случае выбор газа не оказывает значительного влияния на состав пленок. В то же время, использование разных кремнийорганических соединений приводит к осаждению пленок, отличающихся по составу. В частности, при использовании ТДЭАС состав получаемых пленок

изменяется с температурой синтеза, а применение ГМДС приводит к получению пленок постоянного состава в исследуемом температурном диапазоне.



**Рис. 42.** Зависимость элементного состава пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и водорода, от температуры осаждения

На ИК-спектрах пленок, полученных их смеси ТДЭАС, ферроцена и водорода (рис. 43а), как и на ИК-спектрах других пленок аналогичного состава, присутствует широкая полоса поглощения в области  $500\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ . Отношение интенсивностей полос, относящихся к связям Si-C и Si-N, для этих пленок в исследуемом интервале температур постоянно и равно 2.5 (рис. 43б), что схоже со значениями для пленок, полученных из смеси с гелием. Из представленных данных, полученных при изучении пленок, осажденных из описанных газовых смесей, можно выделить общую тенденцию, характерную для ИК-спектров пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ : при температурах осаждения, близких к  $1000^\circ\text{C}$ , вклад связи Si-C в интенсивность широкой полосы является доминирующим. Эта тенденция подтверждается исследованиями фазового состава

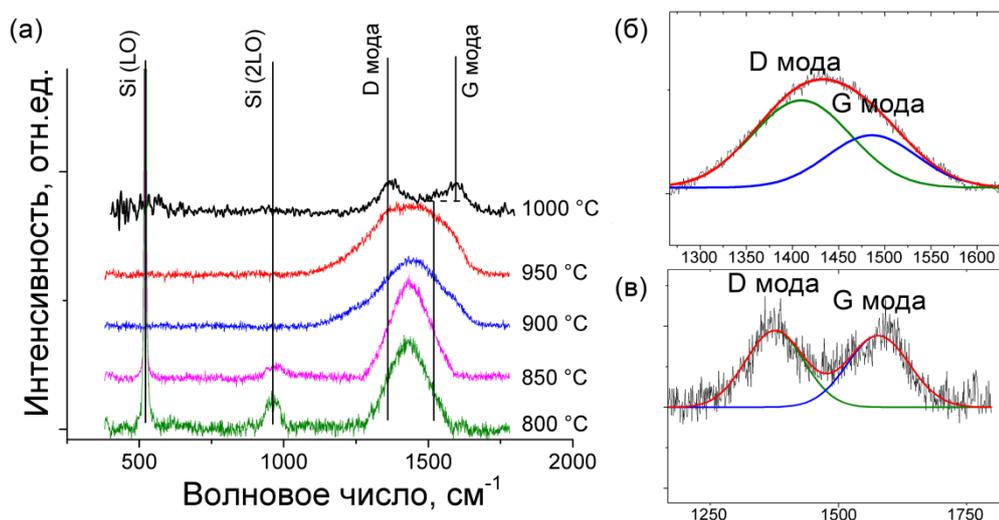


**Рис. 43.** ИК-спектры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и водорода при разных температурах осаждения (а), и аппроксимация области  $500\text{-}1300\text{ см}^{-1}$  для этих пленок (б)

пленок, а именно, наблюдаемым ростом кристаллов  $\beta$ -SiC при повышенных температурах. При более низких температурах состав аморфного вещества зависит от типа используемого кремнийорганического предшественника и состава газовой смеси.

Другой отличительной особенностью пленок, полученных из газовых смесей, содержащих водород, является отсутствие в их ИК-спектрах колебаний дефектного графита в области  $1500\text{ см}^{-1}$ . В данном случае это колебание проявляется только у образцов, осажденных при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Анализ спектров КРС (рис. 44а) позволяет провести более точный анализ состояния углерода в пленках. При температурах  $950^\circ\text{C}$  и ниже на КРС-спектрах присутствует широкая полоса в области волновых чисел  $1100\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ , которая, как уже упоминалось выше, является суперпозицией D и G мод, что указывает на существование аморфного углерода (рис. 44б). Только при температуре  $1000^\circ\text{C}$  центр G пика смещается к  $1580\text{ см}^{-1}$ , что связано с образованием кристаллов графита, размер которых не превышает  $5\text{ нм}$  (рис. 44в). Как видно, введение водорода в газовую смесь приводит к переходу аморфного углерода в графит при более высоких температурах в отличие от газовой смеси с гелием, где разделенные D и G пики наблюдались при температуре осаждения  $950^\circ\text{C}$ . Таким образом, можно заключить, что в данном случае водород способствует уменьшению доли графита в пленках.

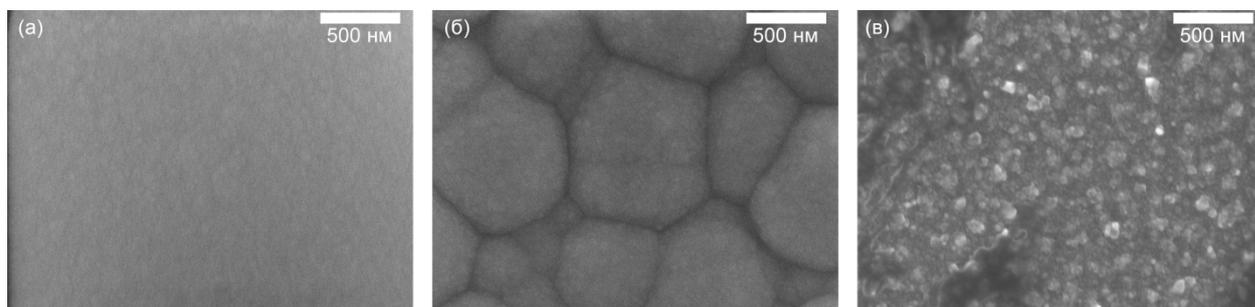
В КРС спектрах пленок, полученных при температурах  $800$  и  $850^\circ\text{C}$ , ввиду их небольшой толщины ( $100\text{-}300\text{ нм}$ ) присутствуют пики подложки кремния LO ( $520\text{ см}^{-1}$ ) и 2LO ( $965\text{ см}^{-1}$ ), которые обусловлены подложкой Si(100).



**Рис. 44.** КРС-спектры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и водорода при разных температурах осаждения (а), и аппроксимация области  $1200\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  для пленок, полученных при  $800$  (б) и  $1000^\circ\text{C}$  (в)

**Морфология поверхности пленок**, полученных из газовой смеси ТДЭАС, ферроцена и гелия, похожа на морфологию поверхности других пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , осажденных на подложках кремния в аналогичных условиях. При высоких ( $1000^\circ\text{C}$ ) температурах, поверхность покрыта небольшими частицами, размер которых достигает  $100\text{ нм}$  (рис. 45в). Осаждение при  $900^\circ\text{C}$

приводит к тому, что поверхность пленки состоит из глобулярных структур (рис. 45б). При более низких температурах (800°C) особенности на поверхности пленок отсутствуют (рис. 45а). Поверхность является гладкой.

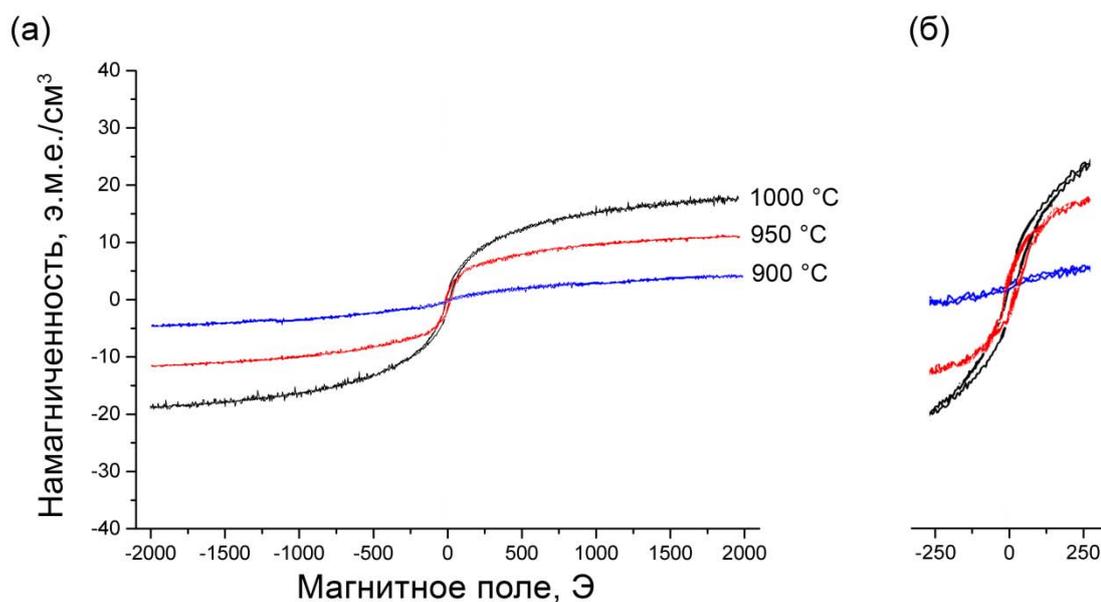


**Рис. 45.** Поверхность пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных при 800 (а), 900 (б) и 1000°C (в) из газовой смеси ТДЭАС, ферроцена и водорода

### 3.2.2.3. Функциональные свойства пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , осажденных из газовых смесей ферроцена, кремнийорганического соединения и водорода

Количественный анализ **магнитных характеристик** пленок проводился с помощью вибрационного магнитометра, который позволяет определять такие важные параметры магнитных материалов, как намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила.

На рис. 46 приведены петли гистерезиса пленок, осажденных из газовой смеси ТДЭАС, ферроцена и водорода в температурном интервале 900-1000°C. В части, посвященной исследованию пленок, осажденных из газовых смесей с гелием, показано, что ферромагнитными являются пленки, осажденные при температурах 900°C и выше.



**Рис. 46.** Зависимость намагниченности пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и водорода при разных температурах, от напряженности магнитного поля (а), зависимость намагниченности пленок в области -250 – 250 Эрстед (б)

Анализ петель гистерезиса позволил определить магнитные характеристики пленок, представленные в табл. 12. Полученные пленки являются магнитомягкими материалами с малой величиной коэрцитивной силы 12-17 Э. С ростом температуры осаждения возрастают намагниченность насыщения (с 5 до 18 э.м.е./см<sup>3</sup>) и остаточная намагниченность (с 1 до 3 э.м.е./см<sup>3</sup>), что связано с увеличением количества ферромагнитной фазы в составе пленки.

Т а б л и ц а 12

**Магнитные характеристики пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe, полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и водорода при разных температурах**

Магнитные характеристики	$T_{\text{осаждения}} = 900^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{осаждения}} = 950^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{осаждения}} = 1000^{\circ}\text{C}$
$H_{\text{коэрцитивная сила, Э}}$	17	15	12
$M_{\text{насыщения, э.м.е./см}^3}$	5±1	11±1	18±2
$M_{\text{остаточная, э.м.е./см}^3}$	1	2±1	3±1

Необходимо отметить, что малое значение коэрцитивной силы является одним из основных требований, предъявляемых к ферромагнитным полупроводникам в спинтронике. В данном случае оно составляет ~ 15 Э, что близко к таковому для наночастиц Fe<sub>3</sub>Si (10 Э) и Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (20 Э). Погрешность определения величины коэрцитивной силы, реализуемая в данной работе (±3 Э), не позволяет однозначно утверждать, что в каком-то конкретном образце преобладает та или иная фаза. Однако, ввиду схожести их свойств и легкости взаимопревращения получаемый материал, в конечном счете, обладает набором магнитных характеристик, необходимых для создания ферромагнитного полупроводника.

Т а б л и ц а 13

**Удельная проводимость пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe, полученных при разных температурах из газовых смесей с водородом (См/м)**

Газовая смесь	Удельная проводимость, См/м		
	$T_{\text{осаждения}} = 800^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{осаждения}} = 900^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{осаждения}} = 1000^{\circ}\text{C}$
Ферроцен, ГМДС, водород	$7.1 \times 10^{-4}$	$9.2 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-2}$
Ферроцен, ТДЭАС, водород	$1.6 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-2}$

Удельная проводимость пленок, полученных из смесей с водородом, примерно на порядок меньше, чем проводимость пленок, осажденных из смесей с гелием (табл. 13). Этот факт, по всей видимости, связан с описанными выше отличиями в структуре пленки, а именно, с меньшей долей кристаллов графита и большим содержанием связи Si-N в пленках. Важно

отметить, что описанное выше различие в структуре и составе пленок, полученных из разных КОС, оказывает влияние на их функциональные свойства, а именно: пленки, полученные из ГМДС, в среднем, имеют в 3-4 раза более высокое значение удельной проводимости по сравнению с пленками, полученными из ТДЭАС.

### 3.2.3. Осаждение пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ из газовых смесей ферроцена, кремнийорганического соединения и аммиака

Как было показано в предыдущем разделе, введение водорода в газовую смесь не оказывает значительного влияния на состав пленок. При используемых в данном случае температурах осаждения (800-1000°C) в составе пленок отсутствуют водородсодержащие связи. Однако, водород может оказывать влияние на процессы, происходящие во время роста, и, как следствие, приводить к изменению соотношения химических связей в пленках, полученных из ГМДС, и уменьшает долю графита в пленках, осажденных при температурах, близких к 1000°C.

В ранее изученных процессах осаждения пленок карбонитрида кремния из различных КОС показано, что аммиак может служить источником азота для них [52,53,56]. Таким образом, введение аммиака в состав газовой смеси позволяет изменять состав пленок и, как следствие, их функциональные свойства.

#### 3.2.3.1. Состав и структура пленок, осажденных из газовой смеси ферроцена, ГМДС и аммиака

Введение аммиака в газовую смесь приводит к увеличению доли азота в пленках до 20 ат. % (рис. 47), в то время как пленки, осажденные из смеси с гелием, имели в своем составе до 10 ат. % азота. **Элементный состав** пленок изменяется незначительно в исследуемом температурном интервале, что наблюдалось и при осаждении пленок из других газовых смесей

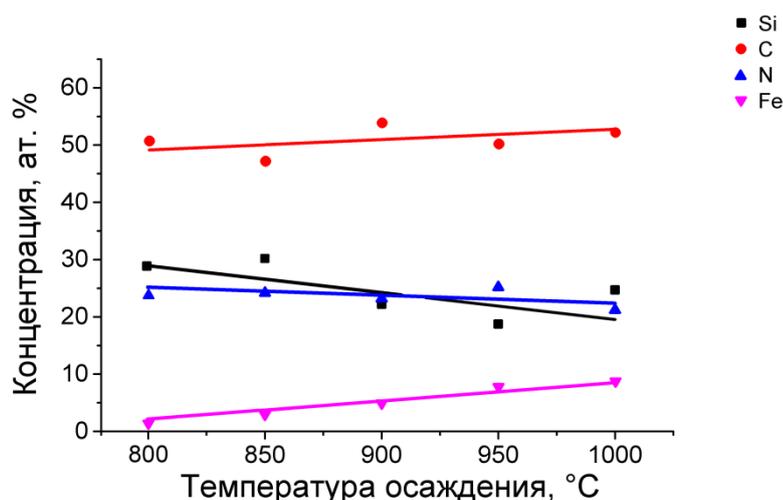
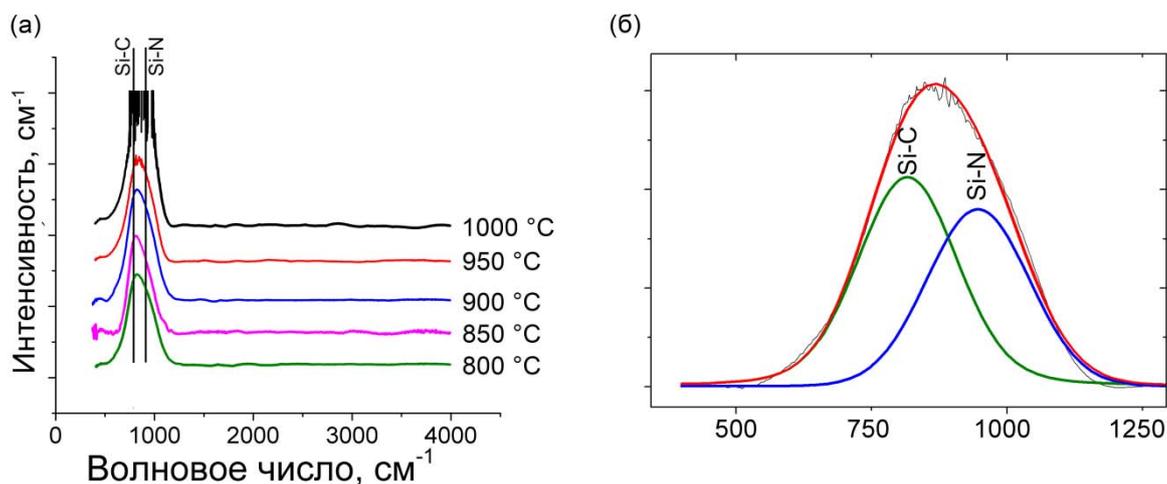


Рис. 47. Зависимость элементного состава пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , полученных из смеси ГМДС, ферроцена и аммиака, от температуры осаждения

с ГМДС. Увеличение температуры осаждения приводит к увеличению содержания железа в пленках до 9 ат. %, а также к снижению концентрации кремния с 30 до 20 ат. %. Из-за увеличения доли азота концентрации углерода и кремния в пленках немного уменьшаются по сравнению с пленками, полученными из смесей с гелием или водородом.

Таким образом, применение аммиака в качестве компонента газовой смеси позволяет изменять химический состав пленок, что, в свою очередь, может значительно влиять на функциональные свойства материала. Поскольку в **ИК-спектрах** пленок отсутствуют пики колебаний водородсодержащих связей N-H, C-H и Si-H, можно сделать предположение о его отсутствии в составе пленок (рис. 48а).

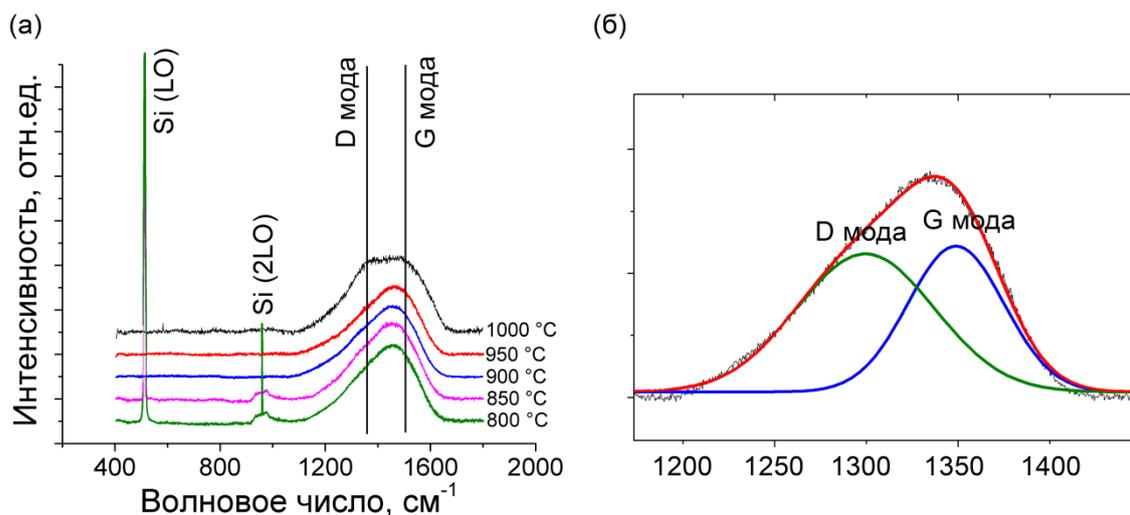
ИК-спектры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , осажденных из смеси с аммиаком, имеют вид, типичный для пленок этого состава: широкая полоса в области от 500 до 1300  $\text{см}^{-1}$  и отсутствие других пиков. Аппроксимация этой области двумя максимумами гауссовой формы показала, что отношение интегральных интенсивностей максимумов колебаний связей  $I_{\text{Si-C}}/I_{\text{Si-N}}$  равно 1.2 во всем температурном интервале (рис. 48б). При сравнении этой величины с аналогичным параметром пленок, осажденных из смесей с гелием и водородом, можно сделать вывод о том, что введение аммиака в газовую смесь приводит к росту доли связей Si-N в пленке. Таким образом, введение аммиака в систему позволяет управлять не только элементным составом пленок, но и изменять их структуру. Постоянство отношения интегральных интенсивностей связано с одинаковым элементным составом пленок, который был определен методом ЭДС.



**Рис. 48.** ИК-спектры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , полученных из смеси ГМДС, ферроцена и аммиака при разных температурах осаждения (а), и аппроксимация области 500-1300  $\text{см}^{-1}$  для этих пленок (б)

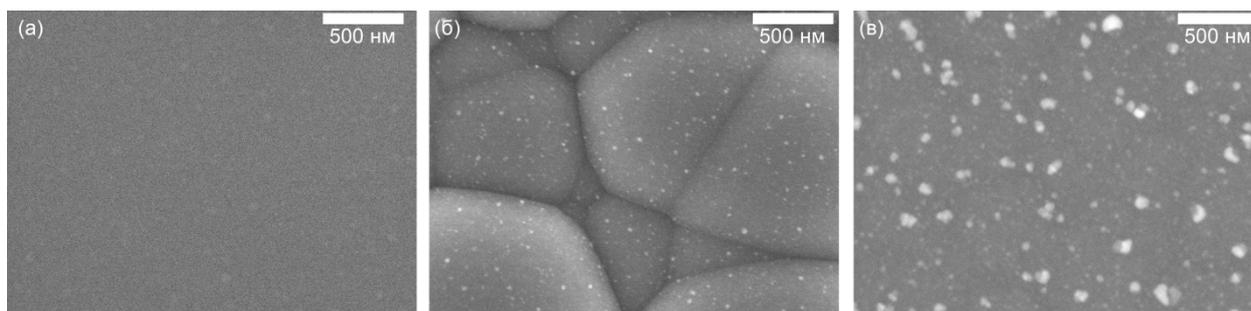
Введение аммиака в реакционную смесь также оказывает значительное влияние на степень упорядочения углерода в получаемых пленках. Анализ **КРС-спектров** (рис. 49а) показал, что большая часть углерода во всех пленках, полученных из смеси ГМДС, ферроцена и аммиака, существует в аморфном виде. Об этом свидетельствует положение G моды, центр которой

находится около  $1500\text{ см}^{-1}$ . При температуре осаждения, равной  $1000^\circ\text{C}$ , интенсивность D моды возрастает, что является одним из признаков начала кристаллизации графитовых структур [245]. Явление кристаллизации аморфного углерода имеет место при повышении температуры. Однако, как было показано в главе 1 на примере материалов сходного состава, введение азота в состав пленок способствует разупорядочению и аморфизации материала. Изменение такого параметра, как доля кристаллического углерода в пленках, является одним из перспективных способов контроля электрофизических характеристик материала.



**Рис. 49.** КРС-спектры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ГМДС, ферроцена и аммиака при разных температурах осаждения (а), и аппроксимация области  $1000\text{-}1700\text{ см}^{-1}$  для этих пленок (б)

Зависимость морфологии **поверхности пленок** от температуры осаждения имеет тенденции, схожие с закономерностями, наблюдаемыми для других экспериментальных серий. При температурах осаждения около  $800^\circ\text{C}$  поверхность пленок является гладкой (рис. 46а). Повышение температуры осаждения до  $900^\circ\text{C}$  приводит к образованию глобулярных структур (рис. 50б), возможный механизм образования которых обсуждался в предыдущих частях работы. Осаждение при  $1000^\circ\text{C}$  способствует образованию на поверхности пленок частиц размером до  $150\text{ нм}$ , которые могут относиться к кристаллическим фазам, входящим в состав пленки (рис. 50в).



**Рис. 50.** Морфология поверхности пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных при  $800$  (а),  $900$  (б) и  $1000^\circ\text{C}$  (в) из газовой смеси ГМДС, ферроцена и аммиака

### 3.2.3.2. Состав и структура пленок, осажденных из газовой смеси ферроцена, ТДЭАС и аммиака

Зависимость **элементного состава** пленок, осажденных из газовой смеси ТДЭАС, ферроцена и аммиака, от температуры CVD – процесса представлена на рис. 51.

Использование газовой смеси ТДЭАС, ферроцена и аммиака приводит к значительно меньшей доле углерода в пленках, по сравнению с пленками, полученными из других газовых смесей. С уменьшением доли углерода в пленках связан относительный рост долей других легких элементов, которые слабо зависят от температуры и находятся в диапазоне 25-30 ат. %. Доля железа в пленках возрастает с 1 до 9 ат. %, что характерно для всех рассмотренных газовых смесей. При сравнении состава этих пленок с составом пленок, полученных из других газовых смесей, можно выделить общую закономерность небольшого снижения доли кремния в пленках с увеличением температуры осаждения.

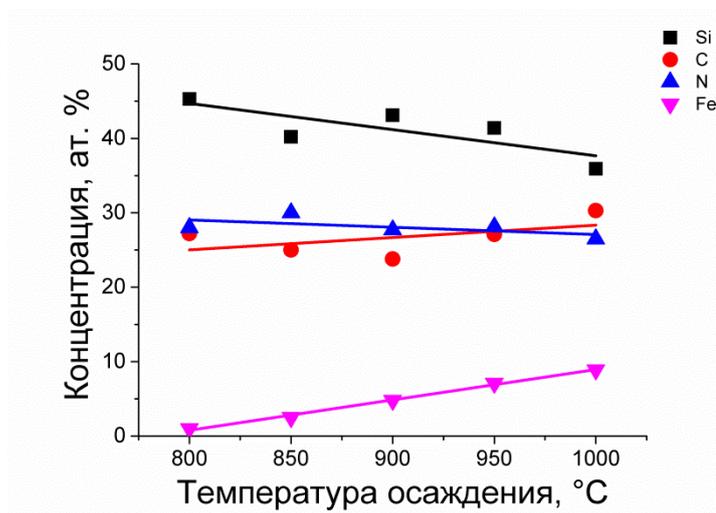
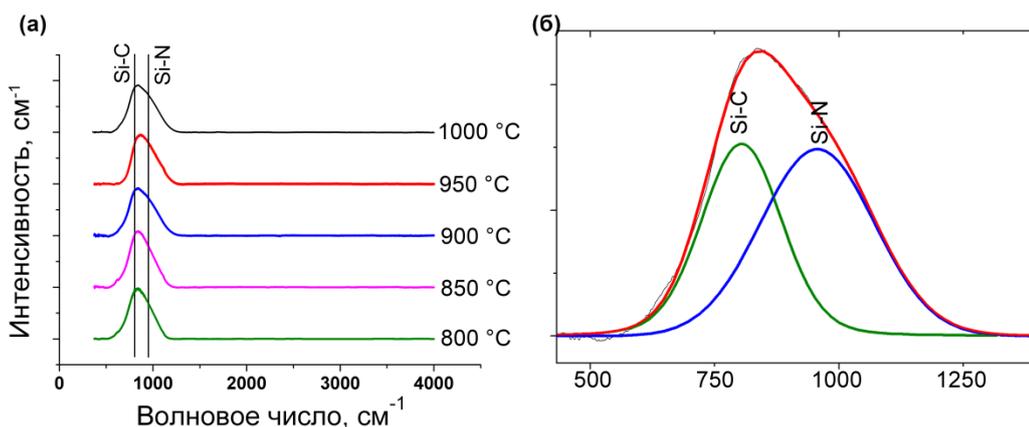


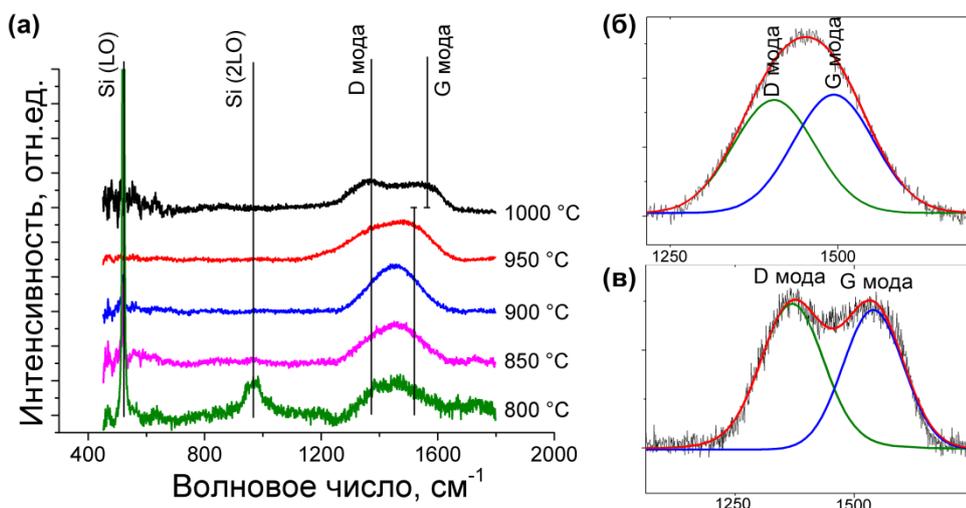
Рис. 51. Зависимость элементного состава пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и аммиака, от температуры осаждения

**ИК-спектры** этих пленок имеют характерный для пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$  вид, описанный в предыдущих частях данной главы. Широкий максимум в области  $500\text{-}1250\text{ см}^{-1}$  является суперпозицией колебаний двух основных типов связей в пленках: Si-C и Si-N (рис. 52а). Аппроксимация этой области с помощью двух пиков гауссовой формы позволила, как и в других случаях, определить соотношение интегральных интенсивностей пиков колебаний связей Si-C/Si-N (рис. 52б). В исследуемом диапазоне температур осаждения эта величина для данных пленок составила 0.7-0.8, что значительно меньше аналогичного параметра для пленок, осажденных из смеси ферроцена, ГМДС и аммиака и других газовых смесей. Как уже упоминалось, в составе молекулы ТДЭАС отсутствуют связи Si-C, в то время, как молекуле ГМДС шесть таких связей. Этот факт, вероятно, и является причиной такого различия в составе пленок.



**Рис. 52.** ИК-спектры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и аммиака при разных температурах осаждения (а), и аппроксимация области  $500\text{-}1300\text{ см}^{-1}$  для этих пленок (б)

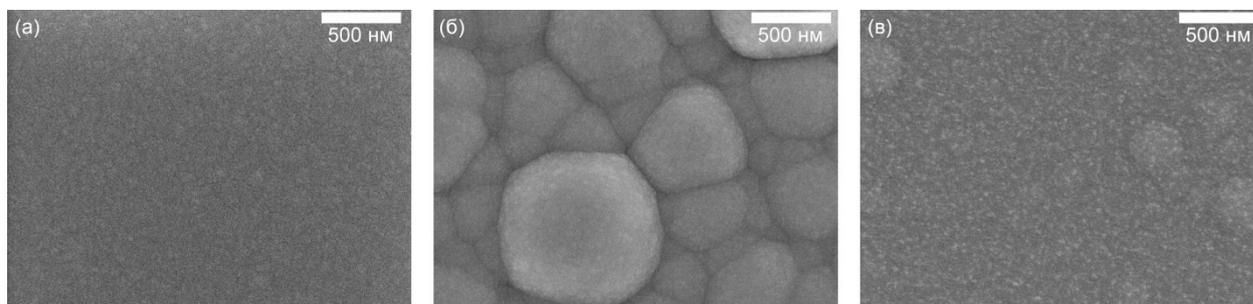
Вид **КРС-спектров** пленок, полученных из смеси ферроцена ТДЭАС и аммиака, имеет особенности, схожие с характерными чертами КРС-спектров пленок, полученных из других газовых смесей (рис. 53). Положение D и G мод в спектрах пленок, осажденных при температурах  $950^\circ\text{C}$  и ниже, указывает на аморфную природу углерода в пленках. При температуре  $1000^\circ\text{C}$  центр полосы начинает смещаться в область больших волновых чисел ( $1540\text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о кристаллизации углерода и образовании фазы графита.



**Рис. 53.** КРС-спектры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и аммиака при разных температурах осаждения, и аппроксимация области  $1200\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  для пленок (а), полученных при  $800^\circ\text{C}$  (б) и  $1000^\circ\text{C}$  (в)

**Морфология поверхности** пленок, осажденных из смеси ферроцена, ТДЭАС и аммиака, имеет особенности, характерные для пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ : поверхность пленки, осажденной при температуре  $800^\circ\text{C}$ , является гладкой, без особенностей, что может быть обусловлено аморфной структурой пленки карбонитрида кремния (рис. 54а). С ростом температуры осаждения до  $900^\circ\text{C}$  увеличивается доля железа в пленках, что приводит к образованию кристаллических фаз, как это было показано на примере других газовых смесей (рис. 54б).

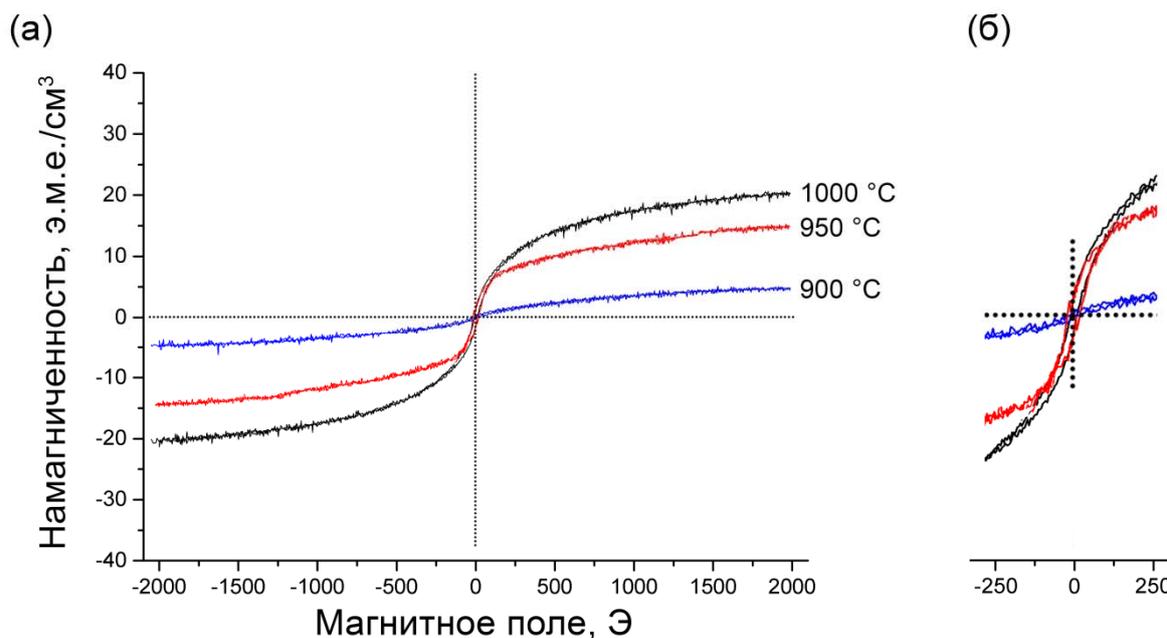
Образование кристаллических фаз может являться причиной глобулярной структуры поверхности пленок. Дальнейшее увеличение температуры осаждения приводит к исчезновению глобулярных структур и образованию множества мелких частиц на поверхности пленки (рис. 54в), которые могут относиться к одной из кристаллических фаз, входящих в состав пленки.



**Рис. 54.** Морфология поверхности пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных при 800 (а), 900 (б), 1000°С (в) из газовой смеси ТДЭАС, ферроцена и аммиака

### 3.2.3.3. Функциональные свойства пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , осажденных из газовых смесей ферроцена, кремнийорганического соединения и аммиака

Изучение магнитных характеристик пленок проводилось для образцов, осажденных из газовой смеси ТДЭАС, ферроцена и аммиака, для объективного их сравнения с представленными выше результатами для пленок, полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и водорода. Петли гистерезиса, как и в случае использования газовых смесей с водородом, имеют малую площадь, что обусловлено малой коэрцитивной силой материала (рис. 55). Магнитные ха-



**Рис. 55.** Зависимость намагниченности пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и аммиака при разных температурах, от напряженности магнитного поля (а), зависимость намагниченности пленок в области -250 – 250 Эрстед (б)

рактеристики пленок, полученных при разных температурах осаждения, приведены в табл. 14.

Т а б л и ц а 14

**Магнитные характеристики пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , полученных из смеси ТДЭАС, ферроцена и аммиака при разных температурах**

Магнитные характеристики	$T_{\text{осаждения}} = 900^\circ\text{C}$	$T_{\text{осаждения}} = 950^\circ\text{C}$	$T_{\text{осаждения}} = 1000^\circ\text{C}$
$H_{\text{коэрцитивная сила, Э}}$	17	14	12
$M_{\text{насыщения, Э.м.е./см}^3}$	$5 \pm 1$	$15 \pm 1$	$20 \pm 2$
$M_{\text{остаточная, Э.м.е./см}^3}$	1	$2 \pm 1$	$3 \pm 1$

Намагниченность насыщения и остаточная намагниченность пленок увеличиваются с ростом температуры осаждения, что обусловлено большей концентрацией ферромагнитных фаз силицидов железа при температурах, близких к  $1000^\circ\text{C}$ . Пленки, полученные при температурах ниже  $900^\circ\text{C}$ , не проявляют ферромагнитных свойств, что согласуется с результатами метода ЭПР для пленок, осажденных из смесей с гелием.

Уменьшение количества фазы свободного углерода в совокупности с увеличением доли азота приводит к тому, что пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , осажденные из смесей с аммиаком, имеют наименьшую удельную проводимость среди пленок аналогичного состава, полученных в данной работе (табл. 15).

Т а б л и ц а 15

**Удельная проводимость пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , полученных при разных температурах из газовых смесей с аммиаком (См/м)**

Газовая смесь	Удельная проводимость, См/м		
	$T_{\text{осаждения}} = 800^\circ\text{C}$	$T_{\text{осаждения}} = 900^\circ\text{C}$	$T_{\text{осаждения}} = 1000^\circ\text{C}$
Ферроцен, ГМДС, аммиак	$2.1 \times 10^{-6}$	$5.8 \times 10^{-5}$	$7.1 \times 10^{-3}$
Ферроцен, ТДЭАС, аммиак	$1.0 \times 10^{-10}$	$1.6 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-3}$

Удельная проводимость пленки, осажденной из газовой смеси ферроцена, ТДЭАС и аммиака при температуре  $800^\circ\text{C}$ , значительно ниже, чем проводимость других образцов. Такое отличие обусловлено сравнительно высоким содержанием азота в образце и низкой концентрацией железа. С ростом температуры осаждения содержание железа в пленках увеличивается, что приводит к образованию силицидов железа и увеличению удельной проводимости пленок до  $7.1 \times 10^{-3}$  См/м.

## Заключение

В данной работе впервые методом химического осаждения из газовой фазы получены пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ . В отличие от представленных в главе 1 результатов, посвященных керамическим материалам в системе Si-C-N-Fe, пленки, полученные методом CVD не являются пористыми. С помощью комплекса современных физико-химических методов характеристики было показано, что пленки являются композитными, а именно, состоят из аморфной матрицы, включающей в себя легкие элементы (Si, C и N), и кристаллов графита, карбида кремния  $\beta\text{-SiC}$  и силицидов железа  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  или  $\text{FeSi}$ . Среди описанных в литературе случаев синтеза материалов  $\text{SiCNFe}$ , композиты, содержащие в своем составе кристаллы  $\alpha\text{-Fe}$  и силицидов железа  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{FeSi}$ , упоминаются наиболее часто. Стоит отметить, что среди большого числа соединений железа именно силициды  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  рассматриваются как наиболее перспективные соединения для использования в устройствах спинтроники. В рамках данной работы эффективным способом контроля состава и структуры аморфной матрицы, а также размера и количества кристаллов фаз графита,  $\beta\text{-SiC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{FeSi}$ , позволяющим варьировать функциональные свойства, является изменение экспериментальных условий осаждения, таких как состав газовой фазы и температура осаждения. Увеличение концентрации железа до 4 ат. % и температуры осаждения до  $900^\circ\text{C}$  приводит к появлению у пленок ферромагнитных свойств. С ростом концентрации до 10 ат. % намагниченность насыщения увеличивается до  $21 \text{ э.м.е./см}^3$ , что близко к значениям разбавленных магнитных полупроводников, описываемых в литературе. Варьирование брутто-состава аморфной матрицы  $\text{Si}_{0.14-0.45}\text{C}_{0.22-0.64}\text{N}_{0.10-0.30}$  позволяет получать пленки с величиной удельной проводимости от  $10^{-10}$  до  $10^{-1} \text{ См/м}$ . К сожалению, электрофизические характеристики композитных материалов в системе Si-C-N-Fe слабо освещены в литературных источниках, что делает представленный в данной работе результат уникальным.

Среди кристаллических полупроводников наиболее полно описаны процессы токопереноса, происходящие в оксиде и сульфиде цинка, однако совместимость этих соединений с существующей кремниевой технологией далека от желаемой. Число упоминаний аморфных ферромагнитных полупроводников в литературе на сегодняшний день относительно невелико и неуклонно растет. Их магнитные характеристики превосходят соответствующие параметры кристаллических соединений, что делает поиск аморфных ферромагнитных полупроводников важной задачей в области спинтроники. Комбинация электрофизических свойств аморфной матрицы карбонитрида кремния и ферромагнитных свойств силицидов железа делает пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  интересным объектом как фундаментальных, так и прикладных исследований в области спинтроники. Среди разбавленных магнитных полупроводниковых материалов пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  являются интересным объектом за счет возможности контролировать их электрофи-

зические характеристики независимо от магнитных, что до сегодняшнего дня не исследовалось другими научными группами. Важно отметить, что магнитные характеристики пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  не уступают параметрам наиболее полно охарактеризованных кристаллических магнитных полупроводников, что делает их дальнейшее исследование актуальным. Развитие данной работы предполагает сотрудничество с ФГБУН Институтом физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН и ФГБУН Институтом «Международный томографический центр» СО РАН для исследования процесса инжекции спин-поляризованных электронов в кремний из слоев  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ .

## Основные результаты и выводы

1. С использованием метода LPCVD разработаны новые процессы осаждения ферромагнитных пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  при температурах 800-1000°C из трехкомпонентных газовых смесей ферроцена, гексаметилдисилазана/*трис*(диэтиламино)силана и гелия/водорода/аммиака на подложках Si(100), а также пленок из двухкомпонентных газовых смесей ферроцена и гелия/водорода на подложках Si(100), плавленого кварца и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
2. Установлено, что осаждение пленок из паров ферроцена в присутствии гелия на подложки плавленого кварца и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в составе которых кремний существует в связанном состоянии или отсутствует, приводит к образованию фаз  $\alpha\text{-Fe}$ , цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ , аморфного углерода и графита.
3. Показано, что использование подложки Si(100) для осаждения пленок из газовых смесей ферроцена и гелия/водорода приводит к образованию ориентированных структур  $\alpha\text{-FeSi}_2$ . Ориентация кристаллов дисилицида железа относительно поверхности подложки зависит от температуры осаждения: синтез при 900°C приводит к  $\alpha\text{-FeSi}_2(001)\|\text{Si}(100)$ , а осаждение при 1000°C – к  $\alpha\text{-FeSi}_2(111)\|\text{Si}(100)$ ;
4. Установлены зависимости структуры, химического и фазового состава пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  от экспериментальных параметров (температуры осаждения, состава используемого кремнийорганического соединения и используемого дополнительного газа):
  - а. пленки, полученные в температурном диапазоне 800-850°C, являются аморфными и содержат в своем составе 1-3 ат. % Fe. Пленки, осажденные при температурах 900-1000°C, являются композитными: в аморфной матрице распределены кристаллы силицидов железа  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  или  $\text{FeSi}$ ,  $\beta\text{-SiC}$  и графита. С ростом температуры осаждения в этом температурном интервале увеличивается содержание и размер кристаллов силицидов железа;
  - б. соотношение долей химических связей Si-C/Si-N в пленках зависит от строения и химического состава молекул исходных кремнийорганических веществ: у пленок, полученных из смеси ферроцена, гексаметилдисилазана и гелия, это соотношение выше (8-10), чем у пленок, полученных из смеси ферроцена, *трис*(диэтиламино)силана и гелия (2);
  - в. использование водорода или аммиака в качестве дополнительных газов приводит к уменьшению содержания графита в пленках. Использование аммиака приводит к значительному увеличению концентрации азота в пленках  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ .
5. Определен интервал температур осаждения 900-1000°C, в котором получаемые пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  являются ферромагнитными с малой величиной коэрцитивной силы (~15 Э).

Величина намагниченности насыщения этих пленок достигает  $21 \text{ э.м.е./см}^3$ , что делает их перспективными для создания инжектора спин-поляризованного тока в устройствах спинтроники.

6. Показано, что удельная проводимость пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$  изменяется в широком диапазоне от  $10^{-10}$  до  $6.9 \times 10^{-2} \text{ См/м}$ . Использование аммиака приводит к меньшим значениям проводимости пленок за счет увеличения количества азота и доли связей Si-N. Удельная проводимость пленок, полученных при  $1000^\circ\text{C}$ , изменяется от  $2.0 \times 10^{-3}$  до  $6.9 \times 10^{-2} \text{ См/м}$ , что близко к удельной проводимости кремния и необходимо для создания инжекторов в устройствах спинтроники.

## Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю к.х.н. Файнер Надежде Ильиничне за опыт, знания и наставления, полученные в ходе работы, а также за возможность проведения самостоятельных исследований. Также автор выражает большую благодарность Косиновой М.Л., Румянцеву Ю.М., Солодовникову С.Ф. и всему коллективу лаборатории функциональных пленок и покрытий за ценные советы и конструктивную критику работы. Выполнение этой работы было бы невозможно без помощи коллег, которые провели точные и информативные измерения. Автор выражает благодарности: Рахлину В.И. (ИрИХ СО РАН, Иркутск) за синтез ТДЭАС, Алферовой Н.И. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) за изучение пленок методом ИК-спектроскопии, Кожемяченко С.И. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) за изучение пленок методом КРС-спектроскопии, Каичеву В.В. (ИК СО РАН, Новосибирск) за изучение пленок методом РФЭ-спектроскопии, Королькову И.В. (ИНХ СО РАН, Новосибирск), Максимовскому Е.А. (ИНХ СО РАН) и Маурии К.К. (NPL, Индия) за изучение пленок методом РФА, Катсуи Х. (IMR, Япония) и Гото Т. (IMR, Япония) за изучение пленок методом полевых фигур, Гутаковскому А.К. (ИФП СО РАН, Новосибирск) за изучение пленок методом ПЭМ, Кириенко В.В. (ИФП СО РАН, Новосибирск) за измерения электропроводности, Надолинному В.А. (ИНХ СО РАН, Новосибирск) за изучение пленок методом спектроскопии ЭПР, Мацынину А.А. (ИФ СО РАН, Красноярск) за изучение магнитных характеристик пленок, Назарову Д.В. (СПбГУ, Санкт-Петербург) за изучение магнитных характеристик пленок.

Отдельно автор хочет поблагодарить своих родителей и супругу, которые поддерживали его на протяжении всей работы, а также своего коллегу – Меренкова И.С. за мотивацию и хорошее настроение.

## Список литературы

1. Sverdlov V., Selberherr S. Silicon spintronics: Progress and challenges // *Phys. Rep.* – 2015. – V. 585. – P. 1–40.
2. Prinz G.A. Spin-Polarized Transport // *Phys. Today.* – 1995. – V. 48. – N. 4. – P. 58–63.
3. Nie T. Spintronics in Semiconductor Nanostructures // *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* Elsevier, – 2016. – N. May 2015. – P. 1–5.
4. Awschalom D.D., Flatté M.E. Challenges for semiconductor spintronics // *Nat. Phys.* – 2007. – V. 3. – N. 3. – P. 153–159.
5. Joshi V.K. Spintronics: A contemporary review of emerging electronics devices // *Eng. Sci. Technol. an Int. J.* – 2016. – V. 19. – N. 3. – P. 1503–1513.
6. Andronenko S.I., Misra S.K. A Review of EPR Studies on Magnetization of Nanoparticles of Dilute Magnetic Semiconductors Doped by Transition-Metal Ions // *Appl. Magn. Reson.* – 2015. – V. 46. – N. 6. – P. 693–707.
7. Bououdina M., Song Y., Azzaza S. Nano-Structured Diluted Magnetic Semiconductors // *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* Elsevier Ltd., – 2016. – N. August 2015. 1-8 p.
8. Dash S.P., Sharma S., Patel R.S., De Jong M.P., Jansen R. Electrical creation of spin polarization in silicon at room temperature // *Nature.* – 2009. – V. 462. – N. 7272. – P. 491–494.
9. Ciatto G., Di Trollo A., Fonda E., Alippi P., Testa A.M., Bonapasta A.A. Evidence of cobalt-vacancy complexes in  $Zn_{1-x}Co_xO$  dilute magnetic semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 107. – N. 12. – P. 127206.
10. Cygorek M., Ungar F., Tamborenea P.I., Axt V.M. Influence of nonmagnetic impurity scattering on spin dynamics in diluted magnetic semiconductors // *Phys. Rev. B.* – 2017. – V. 95. – N. 4. – P. 1–13.
11. Gueddim A., Madjet M.E., Zerroug S., Bouarissa N. First-principles investigations of electronic properties and optical spectra of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  dilute magnetic semiconductors // *Opt. Quantum Electron.* – 2016. – V. 48. – N. 12. – P. 551.
12. Hassan M., Younas S., Sher F., Husain S.S., Riaz S., Naseem S. Room temperature ferromagnetism in single-phase  $Zn_{1-x}Mn_xS$  diluted magnetic semiconductors fabricated by co-precipitation technique // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* – 2017. – V. 123. – N. 5.
13. Köseoğlu Y. Rapid synthesis of room temperature ferromagnetic Fe and Co co-doped ZnO DMS nanoparticles // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41. – N. 9. – P. 11655–11661.
14. Mahmood Q., Hassan M., Faridi M.A. Study of magnetic and optical properties of  $Zn_{1-x}M_xTe$  (TM = Mn, Fe, Co, Ni) diluted magnetic semiconductors: First principle approach // *Chinese Phys. B.* – 2017. – V. 26. – N. 2. – P. 27503.

15. Mal S., Yang T.H., Gupta P., Prater J.T., Narayan J. Thin film epitaxy and magnetic properties of STO/TiN buffered ZnO on Si(0 0 1) substrates // *Acta Mater.* – 2011. – V. 59. – N. 6. – P. 2526–2534.
16. Saikia D., Borah J.P. Investigations of doping induced structural, optical and magnetic properties of Ni doped ZnS diluted magnetic semiconductors // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2017. – V. 28. – N. 11. – P. 8029–8037.
17. Sato K., Katayama-Yoshida H. Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors // *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* – 2000. – V. 39. – N. 6 B. – P. L555–L558.
18. Torquato R.A., Shirsath S.E., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. Synthesis and structural, magnetic characterization of nanocrystalline  $Zn_{1-x}Mn_xO$  diluted magnetic semiconductors (DMSs) synthesized by combustion reaction // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40. – N. 5. – P. 6553–6559.
19. Muthukumar S., Ashokkumar M. Enhanced Room Temperature Ferromagnetism by Fe Doping in  $Zn_{0.96}Cu_{0.04}O$  Diluted Magnetic Semiconductors // *J. Electron. Mater.* – 2016. – V. 45. – N. 2. – P. 976–982.
20. Dietl T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides // *Nat. Mater.* – 2010. – V. 9. – N. 12. – P. 965–974.
21. Mutch M.J., Lenahan P.M., King S.W. Spin transport, magnetoresistance, and electrically detected magnetic resonance in amorphous hydrogenated silicon nitride // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – V. 109. – N. 6. – P. 1–6.
22. Liu W., Zhang H., Shi J.A., Wang Z., Song C., Wang X., Lu S., Zhou X., Gu L., Louzguine-Luzgin D. V., Chen M., Yao K., Chen N. A room-temperature magnetic semiconductor from a ferromagnetic metallic glass // *Nat. Commun.* – 2016. – V. 7. – P. 13497.
23. Lü Y., Zhou Q., Chen L., Zhan W., Xie Z., Kuang Q., Zheng L. Templated synthesis of diluted magnetic semiconductors using transition metal ion-doped metal–organic frameworks: the case of Co-doped ZnO // *CrystEngComm.* – 2016. – V. 18. – N. 22. – P. 4121–4126.
24. Koroleva L.I., Zashchirinskii D.M., Khapaeva T.M., Morozov A.I., Marenkin S.F., Fedorchenko I. V., Szymczak R. Manganese-doped  $CdGeAs_2$ ,  $ZnGeAs_2$  and  $ZnSiAs_2$  chalcopyrites: A new materials for spintronics // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2011. – V. 323. – N. 23. – P. 2923–2928.
25. Wu K., Gu S., Tang K., Ye J., Zhu S., Zhou M., Huang Y., Xu M., Zhang R., Zheng Y. Temperature-dependent magnetization in (Mn, N)-codoped ZnO-based diluted magnetic semiconductors // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2012. – V. 324. – N. 8. – P. 1649–1654.
26. Wang L., Gao W., Hou D., Hu Y., Zhang Q., Ma L., Zhen C., Hu F., Wang C. Structural and

- magnetic properties of Si semiconductor co-implanted by Fe-and N-ions // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – V. 132. – N. 2–3. – P. 729–734.
27. Harris G.L. Density of SiC // *Prop. Silicon Carbide* / ed. Harris G.. EMIS Datareviews Series, – 1995. 3 p.
  28. Goldberg Y., Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L. Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe. New York: John Wiley & Sons, Inc., – 2001. – P. 93–148.
  29. Kamitani K., Grimsditch M., Nipko J.C., Loong C.-K., Okada M., Kimura I. The elastic constants of silicon carbide: A Brillouin-scattering study of 4H and 6H SiC single crystals // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 82. – N. 6. – P. 3152–3154.
  30. Patrick L., Choyke W.J. Static Dielectric Constant of SiC // *Phys. Rev. B.* – 1970. – N. 2. – P. 2255–2256.
  31. Liu A.Y., Cohen M.L. Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials:  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and hypothetical  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 41. – N. 15. – P. 10727–10734.
  32. Wrobel A.M., Blaszczyk-Lezak I., Uznanski P., Glebocki B. Remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition of amorphous silicon carbonitride (a-SiCN) coatings derived from Tris(dimethylamino)silane // *Plasma Process. Polym.* – 2011. – V. 8. – N. 6. – P. 542–556.
  33. Wrobel A.M., Blaszczyk-Lezak I., Uznanski P., Glebocki B. Silicon carbonitride (SiCN) films by remote hydrogen microwave plasma CVD from tris(dimethylamino)silane as novel single-source precursor // *Chem. Vap. Depos.* – 2010. – V. 16. – N. 7–9. – P. 211–215.
  34. Fainer N.I., Plekhanov A.G., Golubenko A.N., Rumyantsev Y.M., Rakhlin V.I., Maximovski E.A., Shayapov V.R. PECVD Synthesis of Silicon Carbonitride Layers Using Methyltris(diethylamino)silane as the New Single-Source Precursor // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2014. – V. 4. – N. 1. – P. N3153–N3163.
  35. Smirnova T.P., Badalian A.M., Yakovkina L. V., Kaichev V. V., Bukhtiyarov V.I., Shmakov A.N., Asanov I.P., Rakhlin V.I., Fomina A.N. SiCN alloys obtained by remote plasma chemical vapour deposition from novel precursors // *Thin Solid Films.* – 2003. – V. 429. – N. 1–2. – P. 144–151.
  36. Smirnova T.P., Badalyan A.M., Borisov V.O., Yakovkina L. V., Kaichev V. V., Shmakov A.N., Nartova A. V., Rakhlin V.I., Fomina A.N. Microstructure and chemical bonding in silicon carbonitride films synthesized by plasma enhanced chemical vapor deposition // *J. Struct. Chem.* – 2003. – V. 44. – N. 1. – P. 169–173.
  37. Smirnova T.P., Badalyan A.M., Borisov V.O., Kaichev V. V., Bakhturova L.F., Kichai V.N., Rakhlin V.I., Shainyan B.A. Plasma deposition and properties of silicon carbonitride films //

- Inorg. Mater. – 2005. – V. 41. – N. 7. – P. 706–712.
38. Smirnova T.P., Badalyan A.M., Yakovkina L. V., Shmakov A.N., Asanov I.P., Borisov V.O. Composition and structure of films deposited from silyl derivatives of asymmetrical dimethylhydrazine // Inorg. Mater. – 2003. – V. 39. – N. 2. – P. 117–122.
  39. Thäringen T., Lippold G., Riede V., Lorenz M., Koivusaari K.J., Lorenz D., Mosch S., Grau P., Hesse R., Sreubel P., Szargan R. Adjusting chemical bonding of hard amorphous CSixNy thin films by N\*-plasma-assisted Pulsed Laser Deposition // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. – 1999. – V. 69. – N. 7. – P. S899–S903.
  40. Yamamoto K., Koga Y., Fujiwara S. XPS studies of amorphous SiCN thin films prepared by nitrogen ion-assisted pulsed-laser deposition of SiC target // Diam. Relat. Mater. – 2001. – V. 10. – N. 9–10. – P. 1921–1926.
  41. Park N.-M., Kim S.H., Sung G.Y. Band gap engineering of SiCN film grown by pulsed laser deposition // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 94. – N. 4. – P. 2725–2728.
  42. Boughaba S., Sproule G.I., McCaffrey J.P., Islam M., Graham M.J. Synthesis of amorphous silicon carbonitride films by pulsed laser deposition // Thin Solid Films. – 2002. – V. 402. – N. 1–2. – P. 99–110.
  43. Tomasella E., Rebib F., Dubois M., Cellier J., Jacquet M. Structural and optical properties studies of sputtered a-SiCN thin films // J. Phys. Conf. Ser. – 2008. – V. 100. – N. 8. – P. 82045.
  44. Xiao X., Li Y., Song L., Peng X., Hu X. Structural analysis and microstructural observation of SiCxNy films prepared by reactive sputtering of SiC in N<sub>2</sub> and Ar // Appl. Surf. Sci. – 2000. – V. 156. – N. 1–4. – P. 155–160.
  45. Mishra S.K., Bhattacharyya A.S. Effect of substrate temperature on the adhesion properties of magnetron sputtered nano-composite Si-C-N hard thin films // Mater. Lett. – 2008. – V. 62. – N. 3. – P. 398–402.
  46. Mishra S.K. Nano and nanocomposite superhard coatings of silicon carbonitride and titanium diboride by magnetron Sputtering // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2009. – V. 6. – N. 3. – P. 345–354.
  47. He X.M., Taylor T.N., Lillard R.S., Walter K.C., Nastasi M. Bonding structure and properties of ion enhanced reactive magnetron sputtered silicon carbonitride films // J. Phys. Condens. Matter. – 2000. – V. 12. – N. 37. – P. L591–L597.
  48. Rudolphi M., Bruns M., Baumann H., Geckle U. High purity Si-C-N thin films with tailored composition on the tie line SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // Diam. Relat. Mater. – 2007. – V. 16. – N. 4–7 SPEC. ISS. – P. 1273–1277.
  49. Wu X.C., Cai R.Q., Yan P.X., Liu W.M., Tian J. SiCN thin film prepared at room temperature by r.f. reactive sputtering // Appl. Surf. Sci. – 2002. – V. 185. – N. 3–4. – P. 262–266.

50. Ma S., Xu B., Wu G., Wang Y., Ma F., Ma D., Xu K., Bell T. Microstructure and mechanical properties of SiCN hard films deposited by an arc enhanced magnetic sputtering hybrid system // *Surf. Coatings Technol.* – 2008. – V. 202. – N. 22–23. – P. 5379–5382.
51. Hirai T., Goto T. Preparation of amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-C plate by chemical vapour deposition // *J. Mater. Sci.* – 1981. – V. 16. – N. 1. – P. 17–23.
52. Bendeddouche A., Berjoan R., Bêche E., Hillel R. Hardness and stiffness of amorphous SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> chemical vapor deposited coatings // *Surf. Coatings Technol.* – 1999. – V. 111. – N. 2–3. – P. 184–190.
53. Ting S.F., Fang Y.K., Hsieh W.T., Tsair Y.S., Chang C.N., Lin C.S., Hsieh M.C., Chiang H.C., Ho J.J. Heteroepitaxial silicon-carbide nitride films with different carbon sources on silicon substrates prepared by rapid-thermal chemical-vapor deposition // *J. Electron. Mater.* – 2002. – V. 31. – N. 12. – P. 1341–1346.
54. Kleps L., Caccavale F., Brusatin G., Angelescu A., Armelao L. LPCVD silicon carbide and silicon carbonitride films using liquid single precursors // *Vacuum.* – 1995. – V. 46. – N. 8–10. – P. 979–981.
55. Awad Y., El Khakani M.A., Aktik C., Mouine J., Camiré N., Lessard M., Scarlete M., Al-Abadleh H.A., Smirani R. Structural and mechanical properties of amorphous silicon carbonitride films prepared by vapor-transport chemical vapor deposition // *Surf. Coatings Technol.* – 2009. – V. 204. – N. 4. – P. 539–545.
56. Izumi A., Oda K. Deposition of SiCN films using organic liquid materials by HWCVD method // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 501. – N. 1–2. – P. 195–197.
57. Nakayamada T., Matsuo K., Hayashi Y., Izumi A., Kadotani Y. Evaluation of corrosion resistance of SiCN films deposited by HWCVD using organic liquid materials // *Thin Solid Films.* – 2008. – V. 516. – N. 5. – P. 656–658.
58. Limmanee A., Otsubo M., Sugiura T., Sato T., Miyajima S., Yamada A., Konagai M. Effect of thermal annealing on the properties of a-SiCN:H films by hot wire chemical vapor deposition using hexamethyldisilazane // *Thin Solid Films.* – 2008. – V. 516. – N. 5. – P. 652–655.
59. Khatami Z., Wilson P.R.J., Wojcik J., Mascher P. The influence of carbon on the structure and photoluminescence of amorphous silicon carbonitride thin films // *Thin Solid Films.* – 2017. – V. 622. – N. 2017. – P. 1–10.
60. Hoffmann P., Baake O., Beckhoff B., Ensinger W., Fainer N., Klein A., Kosinova M., Pollakowski B., Trunova V., Ulm G., Weser J. Chemical bonding in carbonitride nanolayers // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* – 2007. – V. 575. – N. 1–2. – P. 78–84.
61. Hoffmann P., Fainer N., Kosinova M., Baake O., Ensinger W. Compilation on Synthesis,

- Characterization and Properties of Silicon and Boron Carbonitride Films // Silicon Carbide - Mater. Process. Appl. Electron. Devices. InTech, – 2011.
62. Hoffmann P.S., Fainer N.I., Baake O., Kosinova M.L., Rummyantsev Y.M., Trunova V.A., Klein A., Pollakowski B., Beckhoff B., Ensinger W. Silicon carbonitride nanolayers - Synthesis and chemical characterization // Thin Solid Films. – 2012. – V. 520. – N. 18. – P. 5906–5913.
  63. Fainer N.I. From organosilicon precursors to multifunctional silicon carbonitride // Russ. J. Gen. Chem. – 2012. – V. 82. – N. 1. – P. 43–52.
  64. Fainer N.I., Kosinova M.L., Rummyantsev Y.M., Maksimovskii E.A., Kuznetsov F.A., Kesler V.G., Kirienko V. V., Han B.S., Lu C. Synthesis and physicochemical properties of nanocrystalline silicon carbonitride films deposited by microwave plasma from organoelement compounds // Glas. Phys. Chem. – 2005. – V. 31. – N. 4. – P. 427–432.
  65. Fainer N.I., Kosinova M.L., Rummyantsev Y.M., Maximovskii E.A., Kuznetsov F.A. Thin silicon carbonitride films are perspective low-k materials // J. Phys. Chem. Solids. – 2008. – V. 69. – N. 2–3. – P. 661–668.
  66. Fainer N.I., Maximovski E.A., Rummyantsev Yu. M., Kosinova M.L., Kuznetsov F.A. Study of structure and phase composition of nanocrystal silicon carbonitride films // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. – 2001. – V. 470. – N. 1–2. – P. 193–197.
  67. Fainer N.I., Rummyantsev Y.M., Golubenko A.N., Kosinova M.L., Kuznetsov F.A. Synthesis of nanocrystalline silicon carbonitride films by remote plasma enhanced chemical vapor deposition using the mixture of hexamethyldisilazane with helium and ammonia // J. Cryst. Growth. – 2003. – V. 248. – P. 175–179.
  68. Fainer N.I., Rummyantsev Y.M., Kosinova M.L., Yurjev G.S., Maximovskii E.A., Kuznetsov F.A. The investigation of properties of silicon nitride films obtained by RPECVD from hexamethyldisilazane // Appl. Surf. Sci. – 1997. – V. 113–114. – P. 614–617.
  69. Fainer N.I., Kosinova M.L., Yurjev G.S., Maximovski E.A., Rummyantsev Y.M., Asanov I.P. Structure study of thin boron and silicon carbonitride films by diffraction of synchrotron radiation // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. – 2000. – V. 448. – N. 1. – P. 294–298.
  70. Fainer N.I., Rummyantsev Y., Kesler V., Maximovski E., Kuznetsov F.A. Synthesis and thermal stability of nanocomposite  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  films from cycle siliconorganic precursor // ECS Trans. ECS, – 2009. – V. 25. – N. 8. – P. 921–926.
  71. Blaszczyk-Lezak I., Wrobel A.M., Bielski D.M. Remote nitrogen microwave plasma chemical vapor deposition from a tetramethyldisilazane precursor. 2. Properties of deposited silicon carbonitride films // Thin Solid Films. – 2006. – V. 497. – N. 1–2. – P. 35–41.

72. Wróbel A.M., Błaszczuk-Łęzak I., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Bieliński D.M., Aoki T., Hatanaka Y. Silicon Carbonitride Films by Remote Hydrogen-Nitrogen Plasma CVD from a Tetramethyldisilazane Source // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – V. 151. – N. 11. – P. C723.
73. Wrobel A.M., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Blaszczyk-Lezak I. Reactivity of organosilicon precursors in remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition of silicon carbide and silicon carbonitride thin-film coatings // *Appl. Organomet. Chem.* – 2010. – V. 24. – N. 3. – P. 201–207.
74. Wrobel A.M., Blaszczyk-Lezak I. Remote hydrogen microwave plasma CVD of silicon carbonitride films from a tetramethyldisilazane source. Part 1: Characterization of the process and structure of the films // *Chem. Vap. Depos.* – 2007. – V. 13. – N. 11. – P. 595–600.
75. Wrobel A.M., Blaszczyk-Lezak I. Remote Hydrogen Microwave Plasma CVD of Silicon Carbonitride Films From a Tetramethyldisilazane Source. Part 2: Compositional and Structural Dependencies of Film Properties // *Chem. Vap. Depos.* – 2007. – V. 13. – N. 11. – P. 601–608.
76. Wróbel A.M., Błaszczuk I., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Tracz A., Klemberg-Sapieha J.E., Aoki T., Hatanaka Y. Remote hydrogen–nitrogen plasma chemical vapor deposition from a tetramethyldisilazane source. Part 1. Mechanism of the process, structure and surface morphology of deposited amorphous hydrogenated silicon carbonitride films // *J. Mater. Chem.* – 2003. – V. 13. – N. 4. – P. 731–737.
77. Fainer N.I., Golubenko A.N., Rumyantsev Y.M., Kesler V.G., Maximovskii E.A., Ayupov B.M., Kuznetsov F.A. Synthesis of silicon carbonitride dielectric films with improved optical and mechanical properties from tetramethyldisilazane // *Glas. Phys. Chem.* – 2013. – V. 39. – N. 1. – P. 77–88.
78. Blaszczyk-Lezak I., Wrobel A.M., Bielinski D.M. Remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition of silicon carbonitride films from a (dimethylamino)dimethylsilane precursor: Compositional and structural dependencies of film properties // *Diam. Relat. Mater.* – 2006. – V. 15. – N. 10. – P. 1650–1658.
79. Blaszczyk-Lezak I., Wrobel A.M. Silicon carbonitride by remote microwave plasma CVD from organosilicon precursor: Physical and mechanical properties of deposited Si:C:N films // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – N. 18. – P. 7404–7411.
80. Di Mundo R., d’Agostino R., Fracassi F., Palumbo F. A novel organosilicon source for low temperature plasma deposition of silicon nitride-like thin films // *Plasma Process. Polym.* – 2005. – V. 2. – N. 8. – P. 612–617.
81. Mundo R. Di, Palumbo F., Fracassi F., D’Agostino R. Thin film deposition in capacitively coupled plasmas fed with bis(dimethylamino)-dimethylsilane and oxygen: An FTIR study // *Plasma Process. Polym.* – 2009. – V. 6. – N. 8. – P. 506–511.

82. Fainer N.I., Golubenko A.N., Rummyantsev Y.M., Kesler V.G., Ayupov B.M., Rakhlin V.I., Voronkov M.G. Tris(diethylamino)silane—A new precursor compound for obtaining layers of silicon carbonitride // *Glas. Phys. Chem.* – 2012. – V. 38. – N. 1. – P. 15–26.
83. Zhou Y., Probst D., Thissen A., Kroke E., Riedel R., Hauser R., Hoche H., Broszeit E., Kroll P., Stafast H. Hard silicon carbonitride films obtained by RF-plasma-enhanced chemical vapour deposition using the single-source precursor bis(trimethylsilyl)carbodiimide // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 26. – N. 8. – P. 1325–1335.
84. Wrobel A.M., Blaszczyk-Lezak I., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Aoki T., Kulpinski J. Hard and High-Temperature-Resistant Silicon Carbonitride Coatings Based on N-Silyl-Substituted Cyclodisilazane Rings // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – V. 155. – N. 4. – P. K66.
85. Fainer N.I., Golubenko a. N., Rummyantsev Y.M., Maximovskii E. a. Use of hexamethylcyclotrisilazane for preparation of transparent films of complex compositions // *Glas. Phys. Chem.* – 2009. – V. 35. – N. 3. – P. 274–283.
86. Smirnova T.P., Badalian a. M., Borisov V.O., Bakhturova L.F., Kaichev V. V., Podgorbunskaya T. a., Rakhlin V.I. Plasma-chemical deposition of SiCN films from volatile N-bromhexamethyldisilazane // *Inorg. Mater.* – 2008. – V. 44. – N. 12. – P. 1312–1318.
87. Wang L., Qi Q., Cai P., Zhang H., Yang X., Liu X., Jiao Z., Huang Z. New route to improve the fracture toughness and flexural strength of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ceramics by adding FeSi<sub>2</sub> // *Scr. Mater.* – 2017. – V. 126. – N. 2017. – P. 11–14.
88. Wang H., Li Q., Wang H., Liu H., Cui T., Ma Y. Design of Superhard Ternary Compounds under High Pressure: SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> and Si<sub>2</sub>CN<sub>4</sub> // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – N. 18. – P. 8609–8613.
89. Badzian A. Stability of Silicon Carbonitride Phases // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 85. – N. 1. – P. 16–20.
90. Lowther J.E., Amkreutz M., Frauenheim T., Kroke E., Riedel R. Potential ultrahard nitride materials containing silicon, carbon and nitrogen // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68. – N. 3. – P. 3–6.
91. Doucey B., Cuniot M., Moudni R., Ténégal F., Bourée J.E., Imhoff D., Rommeluère M., Dixmier J. Optical properties and local atomic order in non hydrogenated amorphous silicon carbonitride films // *J. Mater. Sci.* – 2002. – V. 37. – N. 13. – P. 2737–2745.
92. Hoche H., Allebrandt D., Bruns M., Riedel R., Fasel C. Relationship of chemical and structural properties with the tribological behavior of sputtered SiCN films // *Surf. Coatings Technol.* – 2008. – V. 202. – N. 22–23. – P. 5567–5571.
93. Ermakova E., Rummyantsev Y., Shugurov A., Panin A., Kosinova M. PECVD synthesis, optical and mechanical properties of silicon carbonitride films // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – V. 339. –

- N. 1. – P. 102–108.
94. Zhang D.H., Gao Y., Wei J., Mo Z.Q. Influence of silane partial pressure on the properties of amorphous SiCN films prepared by ECR-CVD // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 377–378. – P. 607–610.
  95. Ma B., Wang Y., Wang K., Li X., Liu J., An L. Frequency-dependent conductive behavior of polymer-derived amorphous silicon carbonitride // *Acta Mater.* – 2015. – V. 89. – P. 215–224.
  96. Wang Y., Zhang L., Xu W., Jiang T., Fan Y., Jiang D., An L. Effect of thermal initiator concentration on the electrical behavior of polymer-derived amorphous silicon carbonitrides // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91. – N. 12. – P. 3971–3975.
  97. Wang Y., Jiang T., Zhang L., An L. Electron transport in polymer-derived amorphous silicon oxycarbonitride ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92. – N. 7. – P. 1603–1606.
  98. Dumitru A., Stamatini I., Moroza A., Mirea C., Ciupina V. Si-C-N-Fe nanostructured ceramics from inorganic polymer precursors obtained by plasma polymerization // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2007. – V. 27. – N. 5–8 SPEC. ISS. – P. 1331–1337.
  99. Zhou C., Yang L., Geng H., Zheng Q., Min H., Yu Z., Xia H. Preparation of Si-C-N-Fe magnetic ceramic derived from iron-modified polysilazane // *Ceram. Int.* – 2012. – V. 38. – N. 8. – P. 6815–6822.
  100. Hauser R., Francis A., Theismann R., Riedel R. Processing and magnetic properties of metal-containing SiCN ceramic micro- and nano-composites // *J. Mater. Sci.* – 2008. – V. 43. – N. 12. – P. 4042–4049.
  101. Kong J., Kong M., Zhang X., Chen L., An L. Magnetoceramics from the bulk pyrolysis of polysilazane cross-linked by polyferrocenylcarbosilanes with hyperbranched topology // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2013. – V. 5. – N. 20. – P. 10367–10375.
  102. Francis A., Lonescu E., Fasel C., Riedel R. Crystallization behavior and controlling mechanism of iron-containing Si-C-N ceramics // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – N. 21. – P. 10078–10083.
  103. Ginzburg M., MacLachlan M.J., Yang S.M., Coombs N., Coyle T.W., Raju N.P., Greedan J.E., Herber R.H., Ozin G.A., Manners I. Genesis of nanostructured, magnetically tunable ceramics from the pyrolysis of cross-linked polyferrocenylsilane networks and formation of shaped macroscopic objects and micron scale patterns by micromolding inside silicon wafers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – N. 11. – P. 2625–2639.
  104. Petersen R., Foucher D.A., Tang B.Z., Lough A., Raju N.P., Greedan J.E., Manners I. Pyrolysis of Poly(ferrocenylsilanes): Synthesis and Characterization of Ferromagnetic Transition Metal-Containing Ceramics and Molecular Depolymerization Products // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7. – N. 11. – P. 2045–2053.
  105. Li J., Zhang Z., Zheng Z., Guo L., Xu G., Xie Z. Preparation and magnetic properties of

- Fe/Si/C/N ceramics derived from a polymeric precursor // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – V. 105. – N. 4. – P. 1786–1792.
106. Yan X.H., Cheng X.N., Li C.S., Hauser R., Riedel R. Synthesis and Low Temperature Magnetic Properties of Metal Elements Filled Polymer-Derived SiCN Ceramic Composites // *Mater. Sci. Forum.* – 2007. – V. 546–549. – P. 2269–2272.
107. Saha A., Shah S.R., Raj R., Russek S.E. Polymer-derived SiCN composites with magnetic properties // *J. Mater. Res.* – 2003. – V. 18. – N. 11. – P. 2549–2551.
108. Schmalz T., Kraus T., Günthner M., Liebscher C., Glatzel U., Kempe R., Motz G. Catalytic formation of carbon phases in metal modified, porous polymer derived SiCN ceramics // *Carbon N. Y.* – 2011. – V. 49. – N. 9. – P. 3065–3072.
109. Andronenko S.I., Stiharu I., Menard D., Lacroix C., Misra S.K. EPR/FMR, FTIR, X-Ray and Raman investigations of Fe-Doped SiCN Ceramics // *Appl. Magn. Reson.* – 2010. – V. 38. – N. 4. – P. 385–402.
110. Li Q., Yin X., Duan W., Cheng L., Zhang L. Improved dielectric properties of PDCs-SiCN by in-situ fabricated nano-structured carbons // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2017. – V. 37. – N. 4. – P. 1243–1251.
111. Sirieix F., Goursat P., Lecomte A., Dauger A. Pyrolysis of Polysilazanes: Relationship between precursor architecture and ceramic microstructure // *Compos. Sci. Technol.* – 1990. – V. 37. – N. 1–3. – P. 7–19.
112. Vlasova M., Meza E.M., Chavarín J.U., Aguilar P.A.M., Kakazey M., Tapia R.G., Porada A., Shcherbakova L. Formation of a  $Fe_xSi_yC_z$  thin layer via PCV deposition of SiCN on a hot steel surface // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41. – N. 7. – P. 8849–8855.
113. Hsieh C.H., Huang Y.S., Tiong K.K., Fan C.W., Chen Y.F., Chen L.C., Wu J.J., Chen K.H. Piezoreflectance study of an Fe-containing silicon carbon nitride crystalline film // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87. – N. 1. – P. 280–284.
114. Gou Y., Tong X., Zhang Q., Wang B., Shi Q., Wang H., Xie Z., Wang Y. The preparation and characterization of polymer-derived Fe/Si/C magnetoceramics // *Ceram. Int.* – 2016. – V. 42. – N. 1. – P. 681–689.
115. Yu Z., Yang L., Min H., Zhang P., Zhou C., Riedel R. Single-source-precursor synthesis of high temperature stable SiC/C/Fe nanocomposites from a processable hyperbranched polyferrocenylcarbosilane with high ceramic yield // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V. 2. – P. 1057.
116. Sun Q., Xu K., Lam J.W.Y., Cha J.A.K., Zhang X., Tang B.Z. Nanostructured magnetoceramics from hyperbranched polymer precursors // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2001. – V. 16. – N. 1–2. – P. 107–112.

117. Sun Q., Lam J.W.Y., Xu K., Xu H., Cha J.A.K., Wong P.C.L., Wen G., Zhang X., Jing X., Wang F., Zhong Tang B. Nanocluster-containing mesoporous magnetoceramics from hyperbranched organometallic polymer precursors // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – N. 9. – P. 2617–2624.
118. Dumitru A., Ciupina V., Stamatina I., Prodan G., Moroza A., Mirea C. Plasma polymerization of ferrocene with silane and silazane monomers for design of nanostructured magnetic ceramics // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* – 2006. – V. 8. – N. 1. – P. 50–54.
119. Camarano A., Caccia M., Molina J.M., Narciso J. Effects of Fe addition on the mechanical and thermo-mechanical properties of SiC/FeSi<sub>2</sub>/Si composites produced via reactive infiltration // *Ceram. Int.* – 2016. – V. 42. – N. 9. – P. 10726–10733.
120. Fan S., Du Y., He L., Yang C., Liu H., Cheng L., Zhang L., Travitzky N. Microstructure and properties of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> modified C/C-SiC brake composites // *Tribol. Int.* – 2016. – V. 102. – P. 10–18.
121. Lacaze J., Sundman B. An assessment of the Fe-C-Si system // *Metall. Trans. A.* – 1991. – V. 22. – N. 10. – P. 2211–2223.
122. Zheng H., Zhang Y., Yan Y., Lv Z., Yang H., Liu X., Gu Y., Zhang W. Experimental observation and theoretical calculation of magnetic properties in Fe-doped cubic SiC nanowires // *Carbon N. Y.* – 2014. – V. 78. – P. 288–297.
123. Hojamberdiev M., Prasad R.M., Fasel C., Riedel R., Ionescu E. Single-source-precursor synthesis of soft magnetic Fe<sub>3</sub>Si- and Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-containing SiOC ceramic nanocomposites // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 33. – N. 13–14. – P. 2465–2472.
124. Biasetto L., Francis A., Palade P., Principi G., Colombo P. Polymer-derived microcellular SiOC foams with magnetic functionality // *J. Mater. Sci.* – 2008. – V. 43. – N. 12. – P. 4119–4126.
125. Yu Y., An L., Chen Y., Yang D. Synthesis of SiFeC magnetoceramics from reverse polycarbosilane-based microemulsions // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 93. – N. 10. – P. 3324–3329.
126. Yu Z., Zhan J., Zhang Z., Yang L. Preparation, microstructure and magnetic properties of Fe-containing SiC ceramic nanocomposites derived from Fe(CO)<sub>5</sub>-modified AHPCS // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39. – N. 6. – P. 6945–6952.
127. Jiménez-Villacorta F., Sánchez-Marcos J., Céspedes E., García-Hernández M., Prieto C. Effects of interparticle interactions in magnetic Fe/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> granular systems // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2010. – V. 82. – N. 13. – P. 134413.
128. Kong J., Schmalz T., Motz G., Müller A.H.E. Magnetoceramic nanocrystals from the bulk pyrolysis of novel hyperbranched polyferrocenyl(boro)carbosilanes // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – V. 1. – N. 7. – P. 1507.

129. Koprinarov N., Konstantinova M., Marinov M. Ferromagnetic Nanomaterials Obtained by Thermal Decomposition of Ferrocene // *Solid State Phenom.* – 2010. – V. 159. – P. 105–108.
130. Zhang G.P., Niu E.W., Wang X.Q., Lv G.H., Zhou L., Pang H., Huang J., Chen W., Yang S.Z. Characterization of Zr-Si-N films deposited by cathodic vacuum arc with different N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> flow rates // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258. – N. 8. – P. 3674–3678.
131. Häußler M., Lam J.W.Y., Zheng R., Dong H., Tong H., Tang B.Z. Synthesis of cobalt-containing hyperbranched polyynes and their utilization as precursors to nanostructured magnetoceramics // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2005. – V. 15. – N. 4. – P. 519–526.
132. Cai C., Zhu X.B., Zheng G.Q., Yuan Y.N., Huang X.Q., Cao F.H., Yang J.F., Zhang B. Electrodeposition and characterization of nano-structured Ni-SiC composite films // *Surf. Coatings Technol.* – 2011. – V. 205. – N. 11. – P. 3448–3454.
133. Zhang X., Chen L., Meng L., Chen F., Kong J. Nickel silicide nanocrystal-containing magnetoceramics from the bulk pyrolysis of polysilazane and nickelocene // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40. – N. 5. – P. 6937–6947.
134. Glatz G., Schmalz T., Kraus T., Haarmann F., Motz G., Kempe R. Copper-containing SiCN precursor ceramics (Cu@SiCN) as selective hydrocarbon oxidation catalysts using air as an oxidant // *Chem. - A Eur. J.* – 2010. – V. 16. – N. 14. – P. 4231–4238.
135. Vepřek S., Haussmann M., Reiprich S., Shizhi L., Dian J. Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials // *Surf. Coatings Technol.* – 1996. – V. 86–87. – N. PART 1. – P. 394–401.
136. Vepřek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings // *Thin Solid Films.* – 1995. – V. 268. – N. 1–2. – P. 64–71.
137. El-Rahman A.M.A., Wei R. A comparative study of conventional magnetron sputter deposited and plasma enhanced magnetron sputter deposited Ti-Si-C-N nanocomposite coatings // *Surf. Coatings Technol.* – 2014. – V. 241. – P. 74–79.
138. Lin H.M., Duh J.G., Wei R., Rincon C., Lee J.W. The effect of microstructure and composition on mechanical properties in thick-layered nanocomposite Ti-Si-C-N coatings // *Surf. Coatings Technol.* – 2010. – V. 205. – N. 5. – P. 1460–1464.
139. Mahato P., Singh R.J., Mishra S.K. Nanocomposite Ti-Si-B-hard coatings deposited by magnetron sputtering: Oxidation and mechanical behaviour with temperature and duration of oxidation // *Surf. Coatings Technol.* – 2016. – V. 288. – P. 230–240.
140. Yang Y., Guo N., Li J. Synthesizing, microstructure and microhardness distribution of Ti-Si-C-N/TiCN composite coating on Ti-6Al-4V by laser cladding // *Surf. Coatings Technol.* – 2013. – V. 219. – P. 1–7.
141. Zhao H.Y., Fan Q.L., Song L.X., Zhang T., Shi E.W., Hu X.F. Synthesis and characterization of

- superhard Ti-Si-N films obtained in an inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition (ICP-CVD) with magnetic confinement // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252. – N. 8. – P. 3065–3072.
142. Niederhofer a., Nesládek P., Männling H.-D., Moto K., Veprěk S., Jílek M. Structural properties, internal stress and thermal stability of nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nc-TiN/TiSi<sub>x</sub> and nc-(Ti<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>Si<sub>x</sub>)N superhard nanocomposite coatings reaching the hardness of diamond // *Surf. Coatings Technol.* – 1999. – V. 121. – P. 173–178.
  143. Kohout J., Vlěek J., Houška J., Mareš P., Čerstvý R., Zeman P., Zhang M., Jiang J., Meletis E.I., Zuzjaková Š. Hard multifunctional Hf-B-Si-C films prepared by pulsed magnetron sputtering // *Surf. Coatings Technol.* – 2014. – V. 257. – P. 301–307.
  144. Zeman P., Zuzjaková, Mareš P., Čerstvý R., Zhang M., Jiang J., Meletis E.I., Vlěek J. Superior high-temperature oxidation resistance of magnetron sputtered Hf-B-Si-C-N film // *Ceram. Int.* – 2016. – V. 42. – N. 4. – P. 4853–4859.
  145. Zhang M., Jiang J., Mareš P., Houška J., Vlěek J., Meletis E.I. Effect of the Si content on the microstructure of hard, multifunctional Hf-B-Si-C films prepared by pulsed magnetron sputtering // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – V. 357. – P. 1343–1354.
  146. Song Z.X., Xu K.W., Chen H. The characterization of Zr-Si-N diffusion barrier films with different sputtering bias voltage // *Thin Solid Films.* – 2004. – V. 468. – N. 1–2. – P. 203–207.
  147. Yang J., Jiang Y., Yuan Z., Wang X., Fang Q. Effect of carbon content on the microstructure and properties of W-Si-C-N coatings fabricated by magnetron sputtering // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* – 2012. – V. 177. – N. 13. – P. 1120–1125.
  148. Huang L., Zou C., Xie W., Peng F., Shao L. Influence of Si contents on the microstructure, mechanical and tribological properties of Cr-Si-N coatings // *Ceram. Int.* – 2016. – V. 42. – N. 4. – P. 5062–5067.
  149. Wang Q.M., Kim K.H. Microstructural control of Cr-Si-N films by a hybrid arc ion plating and magnetron sputtering process // *Acta Mater.* – 2009. – V. 57. – N. 17. – P. 4974–4987.
  150. Wang Y., Guo X., Feng Y., Lin X., Gong H. Wave absorbing performance of polymer-derived SiCN(Fe) ceramics // *Ceram. Int.* – 2017. – V. 43. – N. 17. – P. 15551–15555.
  151. Kolel-Veetil M.K., Keller T.M. Organometallic routes into the nanorealms of binary Fe-Si phases // *Materials (Basel).* – 2010. – V. 3. – N. 2. – P. 1049–1088.
  152. Moroni E.G., Wolf W., Hafner J., Podloucky R. Cohesive, structural, and electronic properties of Fe-Si compounds // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – N. 20. – P. 12860–12871.
  153. Chusovitin E., Goroshko D., Shevlyagin A., Galkin N., Shamirzaev T., Gutakovskiy A., Balagan S., Vavanova S. Electroluminescence properties of p-Si/β-FeSi<sub>2</sub> NCs/n-Si mesa diodes with embedded multilayers of β-FeSi<sub>2</sub> nanocrystallites // *Phys. status solidi.* – 2013. – V.

10. – N. 12. – P. 1850–1853.
154. Léonard F., Talin A.A. Electrical contacts to one- and two-dimensional nanomaterials // *Nat. Nanotechnol.* – 2011. – V. 6. – N. 12. – P. 773–783.
155. Lu H.M., Zheng W.T., Jiang Q. Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2007. – V. 40. – N. 2. – P. 320–325.
156. Alvarez J., Hinarejos J.J., Michel E.G., Gallego J.M., Vazquez De Parga A.L., De La Figuera J., Ocal C., Miranda R. Surface characterization of epitaxial, semiconducting, FeSi<sub>2</sub> grown on Si(100) // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V. 59. – N. 1. – P. 99–101.
157. Brady R.P., Sharma A.S., Giblet R.L., Cottier R.J., Golding T.D., Perez J.M. Nucleation of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanostructures at pinned step bunches on the Si(111) surface // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – N. 22. – P. 223102.
158. Kennou S., Cherief N., Cinti R.C., Tan T.A.N. The influence of steps on the epitaxial growth of iron-silicide on Si(001) // *Surf. Sci.* – 1989. – V. 211–212. – N. C. – P. 685–691.
159. Katsumata H., Makita Y., Kobayashi N., Shibata H., Hasegawa M., Uekusa S. Effect of multiple-step annealing on the formation of semiconducting  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> and metallic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> on Si(100) by ion beam synthesis // *Japanese J. Appl. Phys. Part 1-Regular Pap. Short Notes Rev. Pap.* – 1997. – V. 36. – N. 5A. – P. 2802–2812.
160. Lakshantha W.J., Kummari V.C., Reinert T., McDaniel F.D., Rout B. Depth profile investigation of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> formed in Si(1 0 0) by high fluence implantation of 50 keV Fe ion and post-thermal vacuum annealing // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* – 2014. – V. 332. – P. 33–36.
161. Milosavljević M., Shao G., Bibić N., McKinty C.N., Jeynes C., Homewood K.P. Amorphous-iron disilicide: A promising semiconductor // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – N. 10. – P. 1438–1440.
162. Nikolaeva M., Sendova-Vassileva M., Dimova-Malinovska D., Karpuzov D., Pivin J.C., Beshkov G. Iron silicide formed in a-Si:Fe thin films by magnetron co-sputtering and ion implantation // *User Model. User-adapt. Interact.* – 2002. – V. 69. – N. 1–3. – P. 221–225.
163. Romanyuk O., Hattori K., Someta M., Daimon H. Surface structure and electronic states of epitaxial  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (100)/Si(001) thin films: Combined quantitative LEED, *ab initio* DFT, and STM study // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 90. – N. 15. – P. 155305.
164. Derrien J., Chevrier J., Le Thanh V., Mahan J.E. Semiconducting silicide-silicon heterostructures: growth, properties and applications // *Appl. Surf. Sci.* – 1992. – V. 56–58. – N. PART 1. – P. 382–393.
165. Geib K.M., Mahan J.E., Long R.G., Nathan M., Bai G. Epitaxial orientation and morphology of

- $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> on (001) silicon // *J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 70. – N. 3. – P. 1730–1736.
166. Dézsi I., Fetzter C., Tanczikó F., Barna P.B., Geszti O., Sáfrán G., Székely L. Ironsilicide formation by high temperature codeposition of Fe-2Si with different thicknesses on Si (111). – 2011. – N. 111. – P. 1–11.
167. Chi D.Z. Semiconducting beta-phase FeSi<sub>2</sub> for light emitting diode applications: Recent developments, challenges, and solutions // *Thin Solid Films.* – 2013. – V. 537. – P. 1–22.
168. Hamdeh H.H., Eltabey M.M., Ho J.C., Lee P.C., Chen K., Chen Y.Y. Magnetism in nanoparticles of semiconducting FeSi<sub>2</sub> // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2010. – V. 322. – N. 15. – P. 2227–2230.
169. Konuma K., Vrijmoeth J., Zagwijn P.M., Frenken J.W.M., Vlieg E., van der Veen J.F. Formation of epitaxial  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> films on Si(001) as studied by medium-energy ion scattering // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 73. – N. 3. – P. 1104–1109.
170. Luo L., Zybill C., Ang H., Lim S., Chua D.H., Lin J., Wee A.T., Tan K. Substrate influence on the formation of FeSi and FeSi<sub>2</sub> films from cis-Fe(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> by LPCVD // *Thin Solid Films.* – 1998. – V. 325. – N. 1–2. – P. 87–91.
171. Tanaka M., Chu F., Shimojo M., Takeguchi M., Mitsuishi K., Furuya K. Formation of iron silicide nano-islands on Si substrates by metal organic chemical vapor deposition under electron beams // *J. Mater. Sci.* – 2006. – V. 41. – N. 9. – P. 2667–2671.
172. Aigner W., Niesar S., Mehmedovic E., Opel M., Wagner F.E., Wiggers H., Stutzmann M. Separation of semiconducting and ferromagnetic FeSi<sub>2</sub>-nanoparticles by magnetic filtering // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114. – N. 13. – P. 134308.
173. Hung S.-W., Yeh P.-H., Chu L.-W., Chen C.-D., Chou L.-J., Wu Y.-J., Chen L.-J. Direct growth of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanowires with infrared emission, ferromagnetism at room temperature and high magnetoresistance via a spontaneous chemical reaction method // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – N. 15. – P. 5704.
174. Gallego J.M., Miranda R. The Fe/Si(100) interface // *J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 69. – N. 3. – P. 1377–1383.
175. Dozsa L., Horvath E., Molnar G., Toth A.L., Vertesy Z., Vazsonyi E., Peto G. Characteristics of FeSi<sub>2</sub> quantum dots on silicon // *Eur. Phys. Journal-Applied Phys.* – 2004. – V. 27. – N. 1–3. – P. 85–88.
176. Nakamura Y. High density iron silicide nanodots formed by ultrathin SiO<sub>2</sub> film technique // *Procedia Eng.* – 2012. – V. 36. – P. 382–387.
177. Bennett P.A., He Z., Smith D.J., Ross F.M. Endotaxial silicide nanowires: A review // *Thin Solid Films.* – 2011. – V. 519. – N. 24. – P. 8434–8440.
178. Cao G., Singh D.J., Zhang X.G., Samolyuk G., Qiao L., Parish C., Jin K., Zhang Y., Guo H.,

- Tang S., Wang W., Yi J., Cantoni C., Siemons W., Payzant E.A., Biegalski M., Ward T.Z., Mandrus D., Stocks G.M., Gai Z. Ferromagnetism and nonmetallic transport of thin-film  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>: A stabilized metastable material // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – V. 114. – N. 14. – P. 147202.
179. Behar M., Bernas H., Desimoni J., Lin X.W., Maltez R.L. Sequential phase formation by ion-induced epitaxy in Fe-implanted Si(001). Study of their properties and thermal behavior // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79. – N. 2. – P. 752.
180. André J.P., Alaoui H., Deswarte A., Zheng Y., Petroff J.F., Wallart X., Nys J.P. Iron suicide growth on Si ( 111 ) substrate using the metalorganic vapour phase epitaxy process // *J. Cryst. Growth.* – 1994. – V. 144. – P. 29–40.
181. Hsu H.F., Wu H.Y., Huang Y.T., Chen T.H. Structural properties of iron silicide nanostructures grown by reactive deposition epitaxy // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 48. – N. 8 PART 3. – P. 1–5.
182. Gao Y., Shao G., Chen R.S., Chong Y.T., Li Q. TEM study of self-assembled FeSi<sub>2</sub> nanostructures by ion beam implantation // *Solid State Commun. Elsevier Ltd.* – 2009. – V. 149. – N. 3–4. – P. 97–100.
183. Tarasov I.A., Yakovlev I.A., Molokeyev M.S., Rautskii M. V., Nemtsev I. V., Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G. Growth of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals on si(100) with Au catalyst // *Mater. Lett.* – 2016. – V. 168. – N. 100. – P. 90–94.
184. Chen S.Y., Chen H.C., Chen L.J. Self-assembled endotaxial  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> nanowires with length tunability mediated by a thin nitride layer on (001)Si // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – N. 19. – P. 193114.
185. Cheng H.C., Yew T.R., Chen L.J. Epitaxial growth of FeSi<sub>2</sub> in Fe thin films on Si with a thin interposing Ni layer // *Appl. Phys. Lett.* – 1985. – V. 47. – N. 2. – P. 128–130.
186. Pan S.S., Ye C., Teng X.M., Fan H.T., Li G.H. Controllable growth of  $\alpha$ - and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> thin films on Si(100) by facing-target sputtering // *Phys. status solidi.* – 2007. – V. 204. – N. 10. – P. 3316–3320.
187. Xu B.-X., Zhang Y., Zhu H.-S., Shen D.-Z., Wu J.-L. Fabrication and mechanism of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> nanobars on (001) silicon wafer // *Mater. Lett.* – 2005. – V. 59. – N. 7. – P. 833–837.
188. Detavernier C., Lavoie C., Jordan-Sweet J., Özcan A.S. Texture of tetragonal  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> films on Si(001) // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69. – N. 17. – P. 174106.
189. Desimoni J., Bernas H., Behar M., Lin X.W., Washburn J., Liliental-Weber Z. Ion beam synthesis of cubic FeSi<sub>2</sub> // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V. 62. – N. 3. – P. 306–308.
190. Lin X.W., Behar M., Desimoni J., Bernas H., Washburn J., Liliental-Weber Z. Low-temperature ion-induced epitaxial growth of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> and cubic FeSi<sub>2</sub> in Si // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V.

63. – N. 1. – P. 105–107.
191. Onda N., Henz J., Müller E., Mäder K.A., von Känel H. Epitaxy of fluorite-structure silicides: metastable cubic FeSi<sub>2</sub> on Si(111) // *Appl. Surf. Sci.* – 1992. – V. 56–58. – P. 421–426.
  192. Siringhaus H., Onda N., Müller-Gubler E., Müller P., Stalder R., von Känel H. Phase transition from pseudomorphic FeSi<sub>2</sub> to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si(111) studied by *in situ* scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47. – N. 16. – P. 10567–10577.
  193. Liang S., Islam R., Smith D.J., Bennett P.A., O'Brien J.R., Taylor B. Magnetic iron suicide nanowires on Si(110) // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – N. 11. – P. 113111.
  194. Badía-Romano L., Rubín J., Magén C., Bartolomé F., Sesé J., Ibarra M.R., Bartolomé J., Hierro-Rodríguez A., Martín J.I., Alameda J.M., Bürgler D.E., Varnakov S.N., Komogortsev S.V., Ovchinnikov S.G. Thermomagnetic behaviour and compositional irreversibility on (Fe/Si)<sub>3</sub> multilayer films // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2014. – V. 364. – P. 24–33.
  195. Varnakov S.N., Komogortsev S. V., Ovchinnikov S.G., Bartolomé J., Sesé J. Magnetic properties and nonmagnetic phases formation in (Fe/Si)<sub>n</sub> films // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 104. – N. 9. – P. 94703.
  196. Bartolomé J., Badía-Romano L., Rubín J., Bartolomé F., Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G., Bürgler D.E. Magnetic properties, morphology and interfaces of (Fe/Si)<sub>n</sub> nanostructures // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – V. 400. – P. 271–275.
  197. Asai Y., Sakai K., Ishibashi K., Takeda K., Yoshitake T. Fabrication of spin valve junctions based on Fe<sub>3</sub>Si/FeSi<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>Si trilayered films // *Proc. Int. Conf. Summer Sch. Adv. Silicide Technol. 2014. Japan Society of Applied Physics*, – 2015. – V. 3. – P. 11501.
  198. Mori H., Odahara Y., Shigyo D., Yoshitake T., Miyoshi E. Electronic band structure calculations on thin films of the L2<sub>1</sub> full Heusler alloys X<sub>2</sub>YSi (X, Y = Mn, Fe, and Co): Toward spintronic materials // *Thin Solid Films.* – 2012. – V. 520. – N. 15. – P. 4979–4983.
  199. Herfort J., Muduli P.K., Friedland K.-J., Schönherr H.-P., Ploog K.H. Magnetic anisotropy in Heusler alloy Fe<sub>3</sub>Si films on GaAs(113)A // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V. 310. – N. 2. – P. 2228–2230.
  200. Kawaharazuka A., Ramsteiner M., Herfort J., Schönherr H.P., Kostial H., Ploog K.H. Spin injection from Fe<sub>3</sub>Si into GaAs // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 85. – N. 16. – P. 3492–3494.
  201. Moisala A., Nasibulin A.G., Brown D.P., Jiang H., Khriachtchev L., Kauppinen E.I. Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor // *Chem. Eng. Sci.* – 2006. – V. 61. – N. 13. – P. 4393–4402.
  202. Xiang R., Luo G., Yang Z., Zhang Q., Qian W., Wei F. Large area growth of aligned CNT arrays on spheres: Cost performance and product control // *Mater. Lett.* – 2009. – V. 63. – N. 1. – P. 84–87.

203. Müller C., Hampel S., Elefant D., Biedermann K., Leonhardt A., Ritschel M., Büchner B. Iron filled carbon nanotubes grown on substrates with thin metal layers and their magnetic properties // *Carbon* N. Y. – 2006. – V. 44. – N. 9. – P. 1746–1753.
204. Nxumalo E.N., Nyamori V.O., Coville N.J. CVD synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes using ferrocene/aniline mixtures // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693. – N. 17. – P. 2942–2948.
205. Samant K.M., Haram S.K., Kapoor S. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic vapor decomposition (CVD) method: Optimization of various parameters for the maximum yield // *Pramana - J. Phys.* – 2007. – V. 68. – N. 1. – P. 51–60.
206. Nakae T., Matsuo Y., Takagi M., Sato Y., Suenaga K., Nakamura E. Iron and ruthenium nanoparticles in carbon prepared by thermolysis of buckymetalloenes // *Chem. - An Asian J.* – 2009. – V. 4. – N. 3. – P. 457–468.
207. Chaisitsak S., Nukeaw J., Tuantranont A. Parametric study of atmospheric-pressure single-walled carbon nanotubes growth by ferrocene-ethanol mist CVD // *Diam. Relat. Mater.* – 2007. – V. 16. – N. 11. – P. 1958–1966.
208. Barreiro A., Hampel S., Rummeli M.H., Kramberger C., Grüneis A., Biedermann K., Leonhardt A., Gemming T., Büchner B., Bachtold A., Pichler T. Thermal decomposition of ferrocene as a method for production of single-walled carbon nanotubes without additional carbon sources // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – N. 42. – P. 20973–20977.
209. Dyagileva L.M., Mar'in V.P., Tsyganova E.I., Razuvaev G.A. Reactivity of the first transition row metallocenes in thermal decomposition reaction // *J. Organomet. Chem.* – 1979. – V. 175. – N. 1. – P. 63–72.
210. Pushkarev R.V., Fainer N.I., Katsui H., Kaichev V.V., Goto T. Structural features and surface composition of epitaxial  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> films obtained by CVD // *Mater. Des.* – 2018. – V. 137. – P. 422–429.
211. Файнер Н.И., Пушкарев Р.В., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Каичев В.В. Синтез слоев Si-C-N-Fe из летучих кремнийорганических веществ-предшественников и ферроцена. Часть I. синтез, химический и фазовый состав железосодержащих слоев, полученных термическим разложением ферроцена // *Физика и химия стекла.* – 2015. – V. 41. – N. 6. – P. 851–860.
212. Lefki K., Muret P., Bustarret E., Boutarek N., Madar R., Chevrier J., Derrien J., Brunel M. Infrared and Raman characterization of beta iron silicide // *Solid State Commun.* – 1991. – V. 80. – N. 10. – P. 791–795.
213. Kumar M.P., Kesavan T., Kalita G., Ragupathy P., Narayanan T.N., Pattanayak D.K. On the large capacitance of nitrogen doped graphene derived by a facile route // *RSC Adv.* – 2014. – V.

4. – N. 73. – P. 38689–38697.
214. Malard L.M., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy in graphene // *Phys. Rep.* – 2009. – V. 473. – N. 5–6. – P. 51–87.
215. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – N. 20. – P. 14095–14107.
216. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* – 2004. – V. 362. – N. 1824. – P. 2477–2512.
217. Ohtsu N., Oku M., Satoh K., Wagatsuma K. Dependence of core-level XPS spectra on iron silicide phase // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 264. – N. 2013. – P. 219–224.
218. Kim S., Kim M.C., Choi S.-H., Kim K.J., Hwang H.N., Hwang C.C. Size dependence of Si 2p core-level shift at Si nanocrystal/SiO<sub>2</sub> interfaces // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – N. 10. – P. 103113.
219. JCPDS International Center for Diffraction Data. 1988. USA. Card no. 26-1080.
220. Burcat A., Dvinyaninov M. Detailed kinetics of cyclopentadiene decomposition studied in a shock tube // *Int. J. Chem. Kinet.* – 1997. – V. 29. – N. 7. – P. 505–514.
221. Zaumseil P. High-resolution characterization of the forbidden Si 200 and Si 222 reflections // *J. Appl. Crystallogr.* – 2015. – V. 48. – N. 2. – P. 528–532.
222. Tripathi J.K., Markovich G., Goldfarb I. Self-ordered magnetic  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> nano-stripes on Si(111) // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 102. – N. 25. – P. 251604.
223. Porrati F., Sachser R., Gazzadi G.C., Frabboni S., Huth M. Fabrication of FeSi and Fe<sub>3</sub>Si compounds by electron beam induced mixing of [Fe/Si]<sub>2</sub> and [Fe<sub>3</sub>/Si]<sub>2</sub> multilayers grown by focused electron beam induced deposition // *J. Appl. Phys.* – 2016. – V. 119. – N. 23. – P. 234306.
224. Rührschopf K., Borgmann D., Wedler G. Growth of Fe on Si(100) at room temperature and formation of iron silicide // *Thin Solid Films.* – 1996. – V. 280. – P. 171–177.
225. Jedrecy N., Waldhauer A., Sauvage-Simkin M., Pinchaux R., Zheng Y. Structural characterization of epitaxial  $\alpha$ -derived FeSi<sub>2</sub> on Si(111) // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49. – N. 7. – P. 4725–4730.
226. Zou Z.-Q., Li W.-C., Liang J.-M., Wang D. Self-organized growth of higher manganese silicide nanowires on Si(111), (110) and (001) surfaces // *Acta Mater.* – 2011. – V. 59. – N. 20. – P. 7473–7479.
227. Пушкарев Р.В., Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Надолинный В.А., Максимовский Е.А., Коротаев Е.В., Каичев В. Синтез слоев Si-C-N-Fe из летучих кремнийорганических веществ-предшественников и ферроцена. Часть II. Характеризация

- слоев  $\text{SiC}_x\text{NyFe}_z$ , полученных термическим разложением трис(диэтиламино)силана, ферроцена и гелия // *Физика и химия стекла*. – 2016. – V. 42. – N. 5. – P. 65–73.
228. Пушкарев Р.В., Файнер Н., Маурия К.К. Изучение фазового состава тонких пленок  $\text{SiC}_x\text{Fe}_y$  и  $\text{SiC}_x\text{NyFe}_z$  с помощью рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения пучка (GIXRD) // *Журнал структурной химии*. – 2015. – V. 56. – N. 6. – P. 1230–1232.
229. Файнер Н.И., Пушкарев Р.В., Шестаков В.А., Гутаковский А.К. Влияние условий синтеза на структуру и свойства новых материалов  $\text{SiC}_x\text{NyMe}_z$  для спинтроники // *Журнал структурной химии*. – 2017. – V. 58. – N. 8. – P. 1543–1552.
230. Pushkarev R.V., Fainer N.I., Maurya K.K. Structural and magnetic properties of nanocomposite iron-containing  $\text{SiC}_x\text{Ny}$  films // *Superlattices Microstruct.* – 2017. – V. 102. – P. 119–126.
231. Fainer N., Rumyantsev Y., Kosinova M., Maximovski E., Kesler V., Kirienko V., Kuznetsov F. Low-k dielectrics on base of silicon carbon nitride films // *Surf. Coatings Technol.* – 2007. – V. 201. – N. 22–23 SPEC. ISS. – P. 9269–9274.
232. Baake O., Fainer N.I., Hoffmann P., Kosinova M.L., Rumyantsev Y.M., Trunova V.A., Klein A., Ensinger W., Pollakowski B., Beckhoff B., Ulm G. Chemical characterization of  $\text{SiC}_x\text{Ny}$  nanolayers by FTIR-and Raman spectroscopy, XPS and TXRF-NEXAFS // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* – 2009. – V. 603. – N. 1–2. – P. 174–177.
233. Mutyala S., Mathiyarasu J. A highly sensitive NADH biosensor using nitrogen doped graphene modified electrodes // *J. Electroanal. Chem.* – 2016. – V. 775. – P. 329–336.
234. Nakamura Y., Fukuda K., Amari S., Ichikawa M.  $\text{Fe}_3\text{Si}$  nanodots epitaxially grown on Si(111) substrates using ultrathin  $\text{SiO}_2$  film technique // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 519. – N. 24. – P. 8512–8515.
235. Nakagauchi D., Yoshitake T., Nagayama K. Fabrication of ferromagnetic  $\text{Fe}_3\text{Si}$  thin films by pulsed laser deposition using an  $\text{Fe}_3\text{Si}$  target // *Vacuum*. – 2004. – V. 74. – N. 3–4 SPEC. ISS. – P. 653–657.
236. Guruvenket S., Andrie S., Simon M., Johnson K.W., Sailer R.A. Atmospheric pressure plasma CVD of amorphous hydrogenated silicon carbonitride (a-SiCN:H) films using triethylsilane and nitrogen // *Plasma Process. Polym.* – 2011. – V. 8. – N. 12. – P. 1126–1136.
237. Fu Q.G., Li H.J., Shi X.H., Li K.Z., Wei J., Hu Z.B. Synthesis of silicon carbide nanowires by CVD without using a metallic catalyst // *Mater. Chem. Phys.* – 2006. – V. 100. – N. 1. – P. 108–111.
238. Manakov S.M., Taurbayev T.I. Morphology and Structural Properties of a-Si:H and a-SiC:H Films Controlled in Nanoscale // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* – 2012. – V. 7. – N. 6. – P.

619–622.

239. Oliphant C.J., Arendse C.J., Malgas G.F., Motaung D.E., Muller T.F.G., Halindintwali S., Julies B.A., Knoesen D. Filament poisoning at typical carbon nanotube deposition conditions by hot-filament CVD // *J. Mater. Sci.* – 2009. – V. 44. – N. 10. – P. 2610–2616.
240. Mahanandia P., Viswakarma P.N., Bhotla P.V., Subramanyam S. V., Nanda K.K. Electron field emission from sp<sup>2</sup>-induced insulating to metallic behaviour of amorphous carbon (a-C) films // *Bull. Mater. Sci.* – 2010. – V. 33. – N. 3. – P. 215–220.
241. Prasad V., Subramanyam S. V. Magnetotransport in the amorphous carbon films prepared from succinic anhydride // *Phys. B Condens. Matter.* – 2005. – V. 369. – N. 1–4. – P. 168–176.
242. Dasgupta A., Premkumar P.A., Lawrence F., Houben L., Kuppusami P., Luysberg M., Nagaraja K.S., Raghunathan V.S. Microstructure of thick chromium-nitride coating synthesized using plasma assisted MOCVD technique // *Surf. Coatings Technol.* – 2006. – V. 201. – N. 3–4. – P. 1401–1408.
243. Cao H., Huang G., Xuan S., Wu Q., Gu F., Li C. Synthesis and characterization of carbon-coated iron core/shell nanostructures // *J. Alloys Compd.* – 2008. – V. 448. – N. 1–2. – P. 272–276.
244. Shinjo T., Nakamura Y., Shikazono N. Magnetic Study of Fe<sub>3</sub>Si and Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> by Mössbauer Effect // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1963. – V. 18. – N. 6. – P. 797–801.
245. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid State Commun.* – 2007. – V. 143. – N. 1–2. – P. 47–57.