

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.27:548.736:544.023.2

## РЕНТГЕНОФАЗОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ СЛОЕВ h-BN, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ PECVD ИЗ СМЕСЕЙ БОРАЗИНА И АММИАКА ИЛИ ГЕЛИЯ

И.С. Меренков<sup>1</sup>, И.А. Касаткин<sup>2</sup>, М.Л. Косинова<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: marina@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

E-mail: igor.kasatkin@spbu.ru

Статья поступила 20 августа 2015 г.

Методом рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения луча (GIXRD) проведено исследование пленок гексагонального нитрида бора (h-BN), полученных плазмохимическим осаждением из газовой фазы (PECVD) из смесей боразина и аммиака или гелия. Впервые были получены дифракционные картины для вертикально ориентированных к подложке слоев нитрида бора. Осажденные пленки состоят из аморфной фазы и нанокристаллической фазы h-BN. Размер нанокристаллитов в пленках, полученных из смесей боразина ( $B_3N_3H_6$ ) как с аммиаком, так и с гелием, увеличивается с ростом температуры синтеза. Нанокристаллиты являются разноосными и имеют слоистую структуру с межплоскостным расстоянием  $\sim 0,35$  нм.

DOI: 10.15372/JSC20150623

**Ключевые слова:** гексагональный нитрид бора, тонкие пленки, PECVD, боразин, наностенки, фазовый состав.

С открытием графена соединения, образующие двумерные сотоподобные структуры, привлекли внимание многих ученых [1]. После получения углеродных вертикально ориентированных слоев (наностенок) подобные структуры были получены и для гексагонального нитрида бора (h-BN) [2, 3]. Наностенки h-BN обладают большей механической прочностью, термической и химической стабильностью [4] по сравнению с углеродными наностенками. Предполагается, что они могут использоваться как многофункциональные наполнители композитов, термически стабильные катализаторы, излучатели и супергидрофобные покрытия [5]. Как и у большинства материалов, функциональные характеристики нитрида бора существенным образом связаны с его кристаллической структурой. Ввиду того, что пленки обладают небольшой толщиной и часто не удается добиться получения удовлетворительной рентгеновской дифракции образца, для анализа фаз и их кристаллической структуры в объектах подобного типа применяют метод рентгеновской дифракции при скользящем угле (GIXRD) [6]. Задачей данной работы является синтез и структурные исследования вертикально ориентированных по отношению к подложке слоев нитрида бора. Метод GIXRD был применен для изучения зависимости фазового состава и кристаллического строения вертикально ориентированных слоев гексагонального нитрида бора от состава исходной газовой фазы.

**Экспериментальная часть.** Для осаждения пленок h-BN толщиной 300—500 нм на подложки Si(100) использовали метод PECVD и газовую смесь боразина и аммиака или гелия (в соотношении 1:1). Описание экспериментальной установки и процесса подготовки подло-

Условия экспериментов и состав исходной газовой смеси

Образец	Температура синтеза, °С	Парциальное давление $\times 10^3$ , Торр			Мощность плазмы, Вт
		$B_3N_3H_6$	$NH_3$	He	
1	100	6	6	—	50
2	300	6	6	—	50
3	700	6	6	—	50
4	100	6	—	6	50
5	700	6	—	6	50

жек подробно представлено в работе [ 7 ]. Условия осаждения пленок нитрида бора представлены в таблице.

Дифракционные исследования полученных пленок выполняли на высокоразрешающем дифрактометре Bruker D8 Discover в асимметричном режиме съемки под скользящим углом  $\omega = 0,4^\circ$ . Использовали излучение  $CuK_\alpha$  с длиной волны  $\lambda = 0,154184$  нм. Анализ данных проводили с помощью программного пакета TOPAS 4.2. Изображение поперечного сечения пленки на кремниевой подложке и электронограмма локальной области были получены с помощью сканирующего аналитического просвечивающего электронного микроскопа Tescan G2 F20 S-Twin TMP.

**Результаты и их обсуждение.** Дифрактограммы образцов (рис. 1), полученных из газовых смесей боразина с аммиаком или гелием, имеют схожий вид. На каждой из них присутствуют два слабых уширенных рефлекса, соответствующие гексагональному нитриду бора [ 8, 9 ], и система из двух узких и одного широкого пиков при  $50\text{--}60^\circ$ , отвечающих рефлексам от исходной подложки Si(100). Первый широкий рефлекс h-BN имеет максимум при  $25,9^\circ$ , что соответствует дифракции на плоскостях (002). Пик с максимумом при угле  $42,5^\circ$  отвечает дифракции на плоскостях (100) в h-BN. Интенсивность дифракционных пиков фазы h-BN с ростом температуры синтеза пленки увеличивается, а их ширина уменьшается, что является следствием увеличения области когерентного рассеяния (ОКР). Схожий рост интенсивности пиков при увеличении температуры синтеза описан в ряде работ, в частности в [ 10 ], где пленки нитрида бора были получены при взаимодействии хлорида бора и аммиака ( $BCl_3\text{--}NH_3\text{--}H_2\text{--}Ar$ ).

Рефлексы (002) и (100) смещены относительно литературных значений [ 8 ], что объясняется изменением параметров элементарной ячейки h-BN, в частности увеличением расстояния между базальными плоскостями нитрида бора до  $\sim 0,35$  нм. Увеличение межплоскостного расстояния характерно при осаждении пленок h-BN при температурах до  $1200^\circ C$  [ 11 ]. Величина

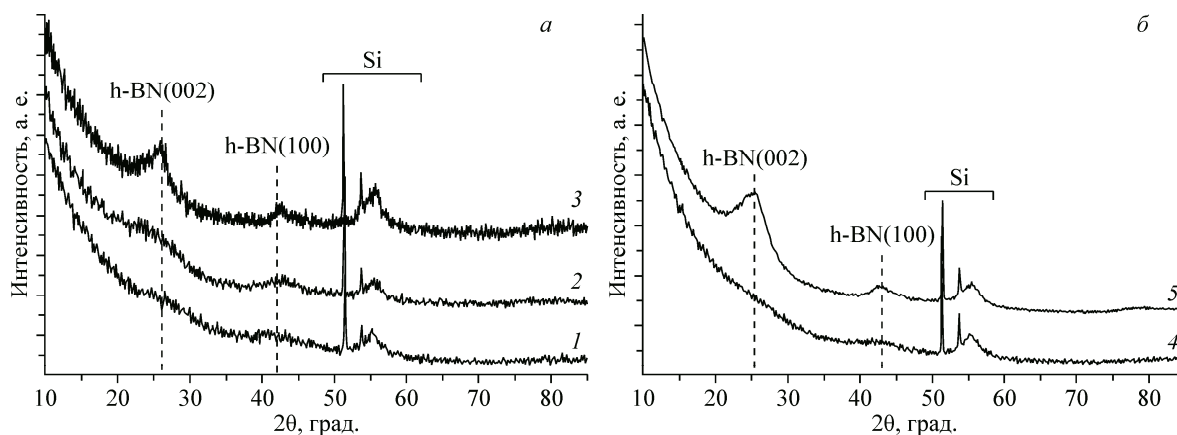


Рис. 1. Дифрактограммы пленок, полученных из смесей боразина с аммиаком (а) или гелием (б) при  $T = 100$  (1, 4), 300 (2) и  $700^\circ C$  (3, 5)

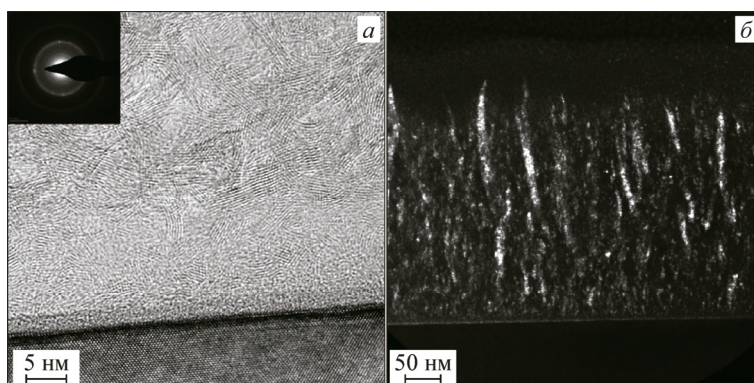


Рис. 2. Изображение поперечного среза пленки, полученной из боразина и аммиака при 700 °С в светлом (а) и темном полях (б)

уширения дифракционных рефлексов уменьшается с ростом температуры синтеза как в случае осаждения из смеси  $B_3N_3H_6-NH_3$ , так и для смеси  $B_3N_3H_6-He$ . Пленки, полученные при 100 и 300 °С, имеют ОКР меньше 5 нм, в то время как при максимальной температуре синтеза были получены нанокристаллические пленки с размером ОКР около 6—9 нм.

На изображении поперечного среза высокотемпературной пленки были обнаружены слоистые нанокристаллиты шириной до 10 нм, находящиеся в аморфной матрице. Нанокристаллиты имеют длину, в несколько раз превосходящую их ширину. Межслоевое расстояние в кристаллитах составляет  $0,34 \pm 0,03$  нм, что согласуется с литературными [ 11 ] и представленными выше данными РФА. На изображении в темном поле наблюдалось, что нанокристаллиты выстроены в вертикальные объекты, ориентированные перпендикулярно подложке (рис. 2).

**Закключение.** В результате рентгеновских исследований методом GIXRD были впервые получены дифракционные картины для вертикально ориентированных слоев нитрида бора. Определено, что пленки состоят из аморфной фазы и нанокристаллической фазы h-BN. Размер кристаллитов в пленках, осажденных из смесей боразина и аммиака или гелия в соотношении давлений реагентов 1:1, увеличивается с ростом температуры синтеза. Нанокристаллиты являются разноосными и имеют слоистую структуру с межплоскостным расстоянием  $\sim 0,35$  нм. Установлено, что пленки h-BN с увеличением температуры переходят из аморфного в нанокристаллическое состояние.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pakdel A., Bando Y., Golberg D. // Chem. Soc. Rev. – 2014. – **43**, N 3. – P. 934.
2. Wu Y., Qiao P., Chong T. et al. // Adv. Mater. – 2002. – **14**, N 1. – P. 64.
3. BenMoussa B., D'Haen J., Borschel C. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2012. – **45**, N 13. – P. 135302.
4. Zhang C., Hao X., Wu Y. et al. // Mater. Res. Bull. – 2012. – **47**, N 9. – P. 2277.
5. Lin Y., Connell J.W. // Nanoscale. – 2012. – **4**, N 22. – P. 6908.
6. Oliveira M.N., Conde O. // J. Mater. Res. – 2001. – **16**, N 3. – P. 734.
7. Меренков И.С., Косинова М.Л., Ермакова Е.Н. и др. // Неорганич. матер. – 2015. – **51**, N 11. – С 1183.
8. Pease R.S. // Acta Crystallogr. – 1952. – **5**, N 3. – P. 356.
9. Powder Diffraction Files № 34-421.
10. Takahashi T., Itoh H., Takeuchi A. // J. Cryst. Growth. – 1979. – **47**, N 2. – P. 245.
11. Alkoy S., Toy C., Gönül T. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 1997. – **17**, N 12. – P. 1415.