Кузнецовские чтения - 2017



Сибирское отделение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск Иркутский институт химии им А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск

Кузнецовские чтения-2017

Четвертый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы

1-3 февраля 2017 года

Программа и сборник тезисов докладов

Новосибирск, 2017

УДК **539.23**

Программа и тезисы докладов «Четвертого семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы» / Ответственный за выпуск к.х.н. М.Л. Косинова. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2017, 96 с.

В сборнике представлены тезисы докладов участников «Четвертого семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы», проведенного в 2017 году в ИНХ СО РАН, Новосибирск. Семинар проходил в рамках «Кузнецовских чтений», посвященные 85летию со дня рождения академика Федора Андреевича Кузнецова (1932 – 2014). Представленные доклады охватывают основные направления научно-исследовательских работ проводимых при создании процессов получения пленок и покрытий методом химического осаждения из газовой фазы: фундаментальные основы процессов химического осаждения из газовой фазы: фундаментальные основы процессов химического осаждения из газовой фазы: фундаментальные основы процессов химического осаждения из газовой фазы, синтез и характеризация новых летучих соединений – перспективных предшественников для процессов CVD, проблемы формирования пленок и структур методами CVD, характеризация пленок и покрытий и определение областей их применения.

Организационный комитет семинара:

Председатель:

чл.-к., профессор В.П. Федин, директор ИНХ СО РАН, Новосибирск

Ученый секретарь семинара: к.х.н., доцент М.Л. Косинова, зав. лаб., ИНХ СО РАН, Новосибирск

Члены программного комитета:

д.х.н. И.Г. Васильева, ИНХ СО РАН, Новосибирск д.х.н. И.К. Игуменов, ИНХ СО РАН, Новосибирск д.х.н. Н.Б. Морозова, ИНХ СО РАН, Новосибирск д.х.н. В.И. Рахлин, ИрИХ СО РАН, Иркутск к.х.н. О.И. Семенова, ИФП СО РАН, Новосибирск

Место проведения – ИНХ СО РАН, Новосибирск

© ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, 2017



Академик Федор Андреевич Кузнецов 12.07.1932 – 4.02.2014

Глубокоуважаемые коллеги!

Институт неорганической химии СО РАН и Иркутский институт химии СО РАН в рамках Кузнецовских чтений, посвященных памяти и научному наследию российского учёного и организатора науки, академика Федора Андреевича Кузнецова, проводят Семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы. Данное мероприятие является продолжением серии семинаров, которые проходили в Иркутске (2010, 2013) и в Новосибирске (2011).

В программу Четвертого семинара включены следующие темы:

- 1. Фундаментальные основы процессов CVD (химия газовой фазы и поверхности, механизмы реакций, кинетика, моделирование, взаимосвязь структуры и свойств).
- 2. Новые исходные вещества для процессов CVD: синтез, очистка и характеризация.
- 3. Новые направления в развитии технологии CVD (активированные процессы, ALD, гибридные технологии и др.)
- 4. Новые материалы и сложные структуры, полученные в процессах CVD (однородные и градиентные слои, напряженные слои, структуры различной архитектуры: нанотрубы, нанонити, нанокомпозиты, наночастицы и квантовые точки).
- 5. Диагностика пленок и покрытий, контроль процессов CVD (контроль процессов превращений компонентов газовой фазы, состояние образующихся фаз, функциональные характеристики слоев и структур).
- 6. CVD: путь от лаборатории к промышленной технологии.
- 7. Применение процессов CVD (микро, нано- и оптоэлектроника, химические сенсоры, катализ, производство энергии, оптические и защитные покрытия и др.)

Развитие новых технологий получения материалов в существенной мере способствовали стремительному прогрессу техники в последние несколько десятилетий. Способы формирования материалов и структур из газовой фазы – Chemical Vapour Deposition (CVD) занимают особое место в ряду этих технологий. Область, где ярко проявились возможности технологии CVD, это твердотельная полупроводниковая электроника. Начиная с 50-х годов прошлого века, шло бурное развитие CVD технологии, определяя темпы совершенствования электроники, ранее не наблюдавшиеся ни в какой другой области техники. Развитие CVD технологии включало:

- разработку методов синтеза и методов повышения чистоты исходных летучих веществ;
- расширение набора используемых исходных веществ предшественников образующихся фаз и их комбинаций;
- развитие различных способов стимулирования газовой фазы в процессах CVD;
- повышение точности управления геометрией и структурой синтезируемых материалов.

На ранних этапах использования технологии CVD в электронике набор исходных веществ ограничивался летучими галогенидами и гидридами элементов. В последние десятилетия этот набор расширился, стали применяться сложные летучие соединения различных классов: элементорганические, координационные (MOCVD). Очевидно, что применение сложных соединений требовало наличия значительно большей информации в сравнении с применением галогенидов и гидридов. Однако необходимость дополнительной работы по получению этой информации окупалась возможностями процессов MOCVD: разнообразие синтезируемых веществ и их комбинаций, совместимостью условий проведения CVD этапов с этапами создаваемых устройств.

Вовлечение сложных летучих соединений различных классов в технологию материалов и структур потребовало создания новой, междисциплинарной области деятельности. Примером создания такой области являются программы, выполняемые коллективами институтов СО РАН с привлечением все расширяющегося круга партнеров. Программы развития и применения процессов CVD включают:

- дизайн и поиск соединений, пригодных для применения в качестве предшественников в CVD процессах,
- исследования физико-химических свойств соединений-предшественников (термодинамических свойств, механизмов и кинетики превращений),
- разработка и реализация процессов образования требуемых фаз и структур на их основе,
- исследование синтезируемых слоев, структур и определение областей их применения,
- совершенствование на основе полученной информации аппаратуры и оптимизация режимов синтеза в применении к практическому приложению технологии CVD.

Настоящий семинар является иллюстрацией современного состояния этой важной области. Программа отражает все проблемы исследования и применения технологий CVD. Основной материал предоставлен сотрудниками институтов СО РАН. Это естественно, т.к. в настоящее время взаимосвязанные коллективы институтов СО РАН являются несомненными лидерами развития этого направления в стране.

Важно, как следует из программы семинара, что в стране проводятся системные работы по развитию технологии CVD, несмотря на трудности. Наши новые разработки, будем надеяться, сыграют важную роль в модернизации экономики и промышленности РФ.





Первый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы Иркутск, 16–21 августа 2010 года

Второй семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы. Новосибирск, 14–16 июня 2011 года



Третий семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы. 23–29 июня 2013 г. Озеро Байкал, турбаза "Тойнак", Иркутская область

От лица Оргкомитета М.Л. Косинова

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

1 февраля 2017 года

09:00–09:10 Открытие семинара чл.-к. В.П. Федин, ИНХ СО РАН М.Л. Косинова, ИНХ СО РАН

Сессия 1

Фундаменталы	ные основы процессов CVD
Председатель:	проф. В.П. Федин
09:10-09:50	М.Р. Предтеченский, ИТ СО РАН, Новосибирск
	«Углеродные нанотрубки: новые вызовы»
	Приглашенный доклад
09:50-10:30	А.К. Ребров, ИТ СО РАН, Новосибирск
	«Газоструйное осаждение алмазных структур
	при термической активации на протяжённой поверхности»
	Приглашенный доклад
10:30-11:10	А.Р. Кауль, МГУ, Москва
	«25-летний путь развития метода MOCVD
	в Московском университете: идеи и результаты»
	Приглашенный доклад
	-

11:10-11:30 Кофе/чай

Сессия 2

Фундаментальные основы процессов CVD

Председатель: доц. М.Л. Косинова

11:30-12:10	Т. Гото, Университет Тохоку, Сендай, Япония
	«Laser Chemical Vapor Deposition of Thin and Thick Films»
	Приглашенный доклад
12:10-12:40	И.К. Игуменов, В.В. Лукашов, С.Н. Макарова, М.С. Макаров
	ИНХ СО РАН, ИТ СО РАН, Новосибирск
	«Проблемы тепломассопереноса прекурсоров в процессах химического
	осаждения покрытий из газовой фазы»
	Приглашенный доклад
12:40-13:00	Р.В. Белослудов, Тохоку университет, Сендай, Япония
	«Theoretical study of electronic properties of atom/molecule structures
	deposited on various surfaces»
13:00	Обед

Сессия 3

Фундаментальные основы процессов CVD Председатель: проф. Л.Г.Булушева

14:00-14:20	<u>С.В. Сысоев,</u> Е.С. Викулова, В.В. Крисюк,
	К.И. Караковская, Н.Б. Морозова
	ИНХ СО РАН, Новосибирск
	«Термодинамичекая характеризация гетеролигандных и гетерометал-
	лических комплексных соединений – исходных веществ
	для CVD-процессов»

14:20-14:40	<u>В.И. Косяков</u> , В.А. Шестаков, И.С. Меренков, М.Л. Косинова
	ИНХ СО РАН, Новосибирск
	«О строении равновесных CVD диаграмм»
14:40-15:00	<u>В.А. Шестаков</u> , В.И. Косяков, И.С. Меренков, М.Л. Косинова
	ИНХ СО РАН, Новосибирск
	«Термодинамическое моделирование осаждения борсодержащих пленок
	из газовой фазы с использованием прекурсоров BO3Alc3»
15:00-15:20	<u>М.Ю. Плотников,</u> Е.В. Шкарупа
	ИТ СО РАН, ИВМиМГ СО РАН, Новосибирск
	«Численное моделирование газоструйного осаждения
	алмазных наноструктур в вакууме»
15:20-15:40	<u>А.Е. Тургамбаева</u> , В.В. Крисюк, И.К. Игуменов
	ИНХ СО РАН, Новосибирск
	«Термические свойства летучих комплексов циркония
	со стерически затруднёнными бета-дикетонатами»
15:40-16:00	<u>Н.И. Файнер</u> , А.Г. Плеханов
	ИНХ СО РАН, Новосибирск
	«Влияние условий PECVD синтеза нанокомпозитных пленок SiC _x N _y O _z :H
	на типы химических связей, элементный состав и механические свойства»
16:00-16:20	Кофе/чай

Сессия 4. Новые направления в развитии технологии CVD Председатель: проф. А.Р. Кауль

16:20-16:40	<u>Р.Р. Нигаард,</u> А.Р. Кауль
	МГУ, Москва
	«MOCVD двойных перовскитов Ba ₂ YMO ₆ (M=Nb, Ta)»
16:40-17:00	<u>Д.И. Шароваров</u> , А.М. Макаревич, А.Р. Кауль
	МГУ, Москва
	«Разработка пленочных материалов оптоэлектронного назначения
	на основе диоксида ванадия»
17:00-17:20	А.И. Сафонов, В.С. Суляева, С.В. Старинский, Н.И. Тимошенко
	ИТ СО РАН, ИНХ СО РАН, Новосибирск
	«Осаждения наноструктурированных покрытий
	с плазмонными свойствами»
17:20-17:40	<u>К.В. Кубрак</u> , М.Н. Андреев, Т.Т. Бъядовский,
	ИТ СО РАН, Новосибирск
	«Осаждение углеродных структур из высокоскоростного потока»
17:40-18:00	<u>М.С. Лебедев</u> , М.Ю. Афонин, В.Н. Кручинин,
	С.С. Жихарева, С.В. Трубин
	ИНХ СО РАН, ИФП СО РАН, НГУ, Новосибирск
	«Атомно-слоевое осаждение пленок оксида скандия из паров
	трис(метилциклопентадиенила) скандия (III) и воды»
18:00-19:00	Стендовая сессия
	Кофе/чай

1. В.И. Белеванцев, А.П. Рыжих

ИНХ СО РАН, ФГБОУ ВПО НГПУ Новосибирск «Термодинамический анализ равновесий индивидуальное вещество – насыщенный пар с выходом на выявление химических форм в газе»

2. Д.В. Бонегардт, И.Ю. Ильин, Н.Б. Морозова

ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск

«Исследование циклопентадиенильных комплексов Ir(I) с циклооктадиеном как потенциальных прекурсоров для MOCVD»

3. В.Ю. Васильев

НГТУ, Новосибирск «Структура, состав и проводимость тонких слоев металлического рутения, полученных импульсным осаждением из газовой фазы»

4. Д.В. Городецкий, О.В. Поляков, А.Г. Куреня, А.В. Окотруб

ИНХ СО РАН, Новосибирск «Влияние микроволновой плазмы на структуру массивов УНТ»

5. <u>К.И. Караковская</u>, Е.С. Викулова, И.Ю. Ильин, Д.А. Пирязев, Л.Н. Зеленина, А.Е. Тургамбаева, С.В. Сысоев, Н.Б. Морозова

ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск

«Синтез, характеризация и термохимическое исследование летучих комплексов иридия (I) с β-дикетонами и циклооктадиеном»

6. <u>Б.М. Кучумов</u>, С.В. Забуслаев, Ю.В. Шевцов, Ю.В. Шубин, С.В. Трубин, А.И. Романенко, И.К. Игуменов

ИНХ СО РАН, АО «Катод», Новосибирск «Получение пленок оксида рутения методом MOCVD с дискректной дозировкой газовой фазы прекурсора и исследование осажденных слоев»

7. В.Н. Кручинин, М.С. Лебедев, М.И. Лебедева

 $U\Phi\Pi$ СО РАН, ИНХ СО РАН, НГТУ, Новосибирск «Оптические свойства тонких пленок $Hf_xTi_{1-x}O_2$ ($0 \le x \le 1$), полученных методом атомно-слоевого осаждения»

8. М.С. Лебедев

ИНХ СО РАН, Новосибирск «Атомно-слоевое осаждение пленок HfO₂ из паров тетракис(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионата) гафния (IV)»

9. Е.В. Лобяк, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб

ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск «Взаимосвязь структурных характеристик азотсодержащих углеродных нанотрубок и их электрохимических свойств»

10. М.Ю. Плотников, А.К. Ребров, <u>И.Б. Юдин</u>

ИТ СО РАН Новосибирск

«Моделирование течения осесимметричной активированной смеси H₂+CH₄ в условиях осаждения алмазных структур»

11. К.М. Попов, В.Е. Архипов, А.В. Гусельников, П.Н. Гевко,

Е.А. Максимовский, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб

ИНХ СО РАН, Новосибирск «CVD-синтез графена на медных подложках»

12. Ю.М. Румянцев, М.Н. Чагин

ИНХ СО РАН, Новосибирск «Синтез и свойства пленок, образующихся из паров тетраметилсилана в реакторе с индуктивно связанной плазмой»

13. А.И. Сафонов, В.С. Суляева, <u>Н.И. Тимошенко</u>

ИТ СО РАН, ИНХ СО РАН, Новосибирск «Особенности осаждения фторполимерных плёнок методом HW CVD»

14. В.С. Суляева, Ю.М. Румянцев, В.А. Шестаков, М.Л. Косинова

ИНХ СО РАН, Новосибирск «CVD синтез и свойства многослойных структур ZrB₂/BC_XN_Y»

15. М.Л. Косинова, В.С. Суляева, Ю.М. Румянцев

ИНХ СО РАН, Новосибирск «PECVD синтез и электрофизические свойства пленок гидрогенизированного карбонитрида бора»

16. <u>С.А. Черкасов</u>, Е.С. Викулова, Н.С. Николаева, А.И. Смоленцев, С.В. Трубин, С.В. Сысоев, Н.Б. Морозова

ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск «Комплексы палладия (II) с основаниями шиффа и биметаллические Pd-Cu прекурсоры на их основе»

17. С. Уркасым-кызы, В.В. Крисюк, Т.П. Корецкая, А.Е. Тургамбаева

ИНХ СО РАН, Новосибирск «Газофазное химическое осаждение биметаллических пленок: влияние состава гетерометаллических предшественников»

18. Ю.В. Шевцов, С.В. Трубин, В.С. Бердников, Е.С. Викулова, В.Р. Шаяпов

ИНХ СО РАН, ИТ СО РАН, Новосибирск «Конвективный тепломассоперенос и возможность образования ячеек Бенара в плоскопараллельной щелевой конструкции в процессе осаждения слоев из газовой фазы»

19. А.Д. Шушанян, Н.С. Николаева, Н.В. Куратьева, С.И. Доровских, Н.Б. Морозова

ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск «Синтез и характеризация новых β-кетоиминатов Pd(II) и Cu(II)»

20. Хуан Шэнь, С.А. Мосягина, С. Уркасым кызы, П.А. Стабников

Хэйлунзянский китайско-русский университет, Харбин, НГУ, ИНХ СО РАН, Новосибирск «Синтез и исследование летучих β-дикетонатов редкоземельных металлов»

21. Е.С. Юданова, О.И. Семенова

ИФП СО РАН, Новосибирск

«Новые фотоактивные материалы для тонкоплёночных солнечных элементов»

2 февраля 2017 года

Сессия 5 Новые матери Председатель:	алы и сложные структуры, полученные в процессах CVD проф. А.В. Окотруб
09:00–09:40	С.Е. Александров, <i>СПбПУ, С-Петербург</i>
	«получение нанокомпозиционных материалов химическим осаждением из газовой фазы»
	Приглашенный доклад
09:40-10:20	Н.И. Бакланова, ИХТТиМХ СО РАН, Новосибирск
	«Реакционное осаждение из газовой фазы как эффективный путь
	получения тугоплавких соединений»
	Приглашенный доклад
10:20-10:40	В.В. Баковец, <u>С.В. Белая</u> , Е.А. Максимовский,
	И.В. Юшина, В.Р. Шаяпов
	ИНХ СО РАН, Новосибирск
	«Синтез и свойства пленок Gd2O2S:Tb (4-20 ат.%)»
10:40-11:00	<u>И.С. Меренков</u> , Ю.М. Жуков, И.А. Касаткин,
	И.А. Зверева, О.С. Медведев, М.Л. Косинова
	ИНХ СО РАН, Новосибирск, СПбГУ, С-Петербург
	«Наностенки h-BN: PECVD синтез, структура и термическая
	стабильность»
11:00-11:20	Кофе/чай

Сессия 6

Новые материалы и сложные структуры, полученные в процессах CVD Председатель: д.х.н. Н.И. Бакланова

11:20-11:40	<u>В.В. Лозанов,</u> Н.И. Бакланова,
	ИХТТиМХ СО РАН, Новосибирск
	«Реакционное осаждение оксидов тантала и гафния
	из фторсодержащей газовой фазы в кварцевом реакторе»
11:40-12:00	Т.П. Смирнова , Л.В. Яковкина, В.О. Борисов,
	М.С. Лебедев, П.Р. Казанский
	ИНХ СО РАН, Новосибирск,
	ООО «Системы для микроскопии и анализа», Москва
	«Исследование наноразмерного фазообразования
	в пленочных структурах двойных оксидов редкоземельных металлов»
12:00-12:20	<u>А.А. Емельянов,</u> А.К. Ребров, И.Б. Юдин
	ИТ СО РАН, Новосибирск
	«Синтез алмазных структур из струи смеси H2+CH4
	в спутном осесимметричном потоке водорода»
12:20-12:40	<u>А.Г. Куреня,</u> М.А. Каныгин, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева
	ИНХ СО РАН, Новосибирск
	«Эффект влияния электрического поля
	на синтез массивов углеродных нанотрубок»
12:40-13:00	<u>Р.В. Пушкарев</u> , Н.И. Файнер, <i>ИНХ СО РАН, Новосибирск</i>
	«Структура пленок α-FeSi2, полученных методом LPCVD»
13:00	Обед

Сессия 7

Новые материа	алы и сложные структуры, полученные в процессах CVD	
Председатель:	проф. Н.Б. Морозова	
14:00-14:20	В.Н. Демин, Т.П. Смирнова, В.О. Борисов,	

14.00-14.20	<u>Б.п. демин</u> , г.п. Смирнова, Б.О. Борисов,
	Г.Н. Грачев, А.Л. Смирнов
	ИНХ СО РАН, ИЛФ СО РАН, Новосибирск
	«Синтез пленок нитрида углерода
	в лазерной плазме мощного оптического разряда»
14:20-14:40	В. Е. Архипов, А.В. Гусельников, А.В. Окотруб,
	А.Л. Смирнов, Г.Н. Грачёв
	ИНХ СО РАН, ИЛФ СО РАН, Новосибирск
	«Лазерно-плазменный CVD синтез массивов углеродных нанотрубок
	на металлических подложках»
14:40-15:00	В.В. Крисюк, Т.П. Корецкая, А.Е. Тургамбаева,
	С.В. Трубин, И.К. Игуменов
	ИНХ СО РАН, Новосибирск
	«Получение W-содержащих пленок из W(CO)6
	при невысоких температурах осаждения»
15:00-15:20	А.И. Сапрыкин, В.Н. Яковлев, Г.А. Поздняков,
	П.С. Галкин, В.Г. Макотченко
	ИНХ СО РАН, Новосибирск
	«Получение нанодисперсных порошков кремния и карбида кремния
	адиабатическим сжатием газовых смесей»
15:20-15:40	М.М. Симунин, А.В. Шиверский, В.С. Солодовниченко,
	А.С. Воронин, И.И. Рыжков
	КНЦ СО РАН, ИВМ СО РАН, Красноярск
	«Особенности синтеза углеродных слоёв
	на поверхности оксида алюминия»
15:40-16:00	О.И. Семенова, М.Л. Косинова
	ИФП СО РАН, ИНХ СО РАН, Новосибирск
	«PECVD синтез пленок SiN _x :H и SiC _x N _y :H, перспективных для
	формирования элементов фотонных схем»
16:00-16:20	Кофе/чай

Сессия 8

Новые исходные вещества для процессов CVD: синтез, очистка и характеризация Председатель: проф. Т.В. Басова

16:20-16:40	<u>В.И. Рахлин,</u> М.Л. Косинова
	ИрИХ СО РАН, Иркутск, ИНХ СО РАН, Новосибирск
	«Проблемы выбора прекурсора для использования в процессах
	формирования покрытий методом CVD»
16:40-17:00	Н.Б. Морозова, ИНХ СО РАН, Новосибирск
	«MOCVD процессы формирования пленочных материалов на примере
	Ir-, Pt-содержащих покрытий, применяемых при создании устройств
	медицинского назначения»
17:00-17:20	Н.Б. Морозова, <u>В.В. Коковкин</u>
	ИНХ СО РАН, Новосибирск
	«Контроль электрохимических характеристик эндокардиальных
	электродов на основе платиновых и иридиевых пленок, полученных
	методом MOCVD»

17:20-17:40	<u>Е.С. Викулова</u> , К.В. Жерикова, Л.Н. Зеленина, С.В. Сысоев,
	С.В. Трубин, Н.Б. Морозова, И.К. Игуменов
	ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск
	«Комплексы магния с производными β-дикетонов для MOCVD процессов»
17:40-18:00	Кофе/чай

3 февраля 2017 года

Сессия 9		
Диагностика пленок и покрытий, контроль процессов CVD		
председатель: пр	ооф. И.1. Васильева	
09:00–09:40	Э.М. Мороз, ИК СО РАН, Новосибирск «Исследование наноматериалов современными рентгенографическими методами» Приглашенный доклад	
09:40-10:20	В.В. Малахов, <i>ИК СО РАН, Новосибирск</i> «Стехиография в исследовании пространственной неоднородности химического состава и структуры тонких пленок» <i>Приглашенный доклад</i>	
10:20-11:00	В.Ю. Васильев, <i>НГТУ, Новосибирск</i> «Механические напряжения в тонких пленках силикатных стекол, полученных химическим осаждением из газовой фазы» <i>Приглашенный доклад</i>	
11:00-11:20	Кофе/чай	

Сессия 10

Диагностика г Председатель:	пленок и покрытий, контроль процессов CVD проф. Р.В. Белослудов						
11:20-11:40	М.Н. Хомяков, ИЛФ СО РАН, Новосибирск						
	«Особенности измерения механических свойств тонких пленок						
	на сканирующем нанотвердомере НаноСкан-3D»						
11:40-12:00	<u>В.Р. Шаяпов</u> , Л.В. Яковкина						
	ИНХ СО РАН, Новосибирск						
	«Оптические и механические свойства пленок VO ₂ ,						
	полученных методом CVD»						
12:00-12:20	В.В. Соколов , Б.М. Кучумов, И.Б. Киреенко, И.Ю. Филатова,						
	О.В. Матвеев, Н.Г. Наумов						
	ИНХ СО РАН, Новосибирск						
	«Осаждение карбонитридных слоёв и упрочнение поверхности титана,						
	железа и алюминия при возгонке С3N4H _x »						
12:20–12:40	И.В. Кутков, Ю.С. Гапонова						
	АО «НПФ «Микран», ТУСУР, Томск						
	«Электрофизические свойства пленок нитрида кремния, полученных без						
	использования аммиака»						
12:40-13:00	Г.В. Тимофеева, НИИИС имени Е.Ю. Седакова, Нижний Новгород						
	«Разработка и оптимизация процесса осаждения						
	стехиометрического нитрила кремния»						
13:00	Обед						
	· ·						

Сессия 11

Применение процессов CVD

председатель:	проф. В.В. Баковец					
14:30-14:50	В.И. Чепурнов, <u>А.В. Гурская</u> , М.В. Долгополов,					
	С.Н. Подгорнов, А.С. Сороков					
	СНИУ имени академика С.П. Королева, Самара					
	«Потенциал коммерциализации CVD-технологии формирования					
	гетероструктур карбида кремния					
	для энергопреобразователей бета-излучения С-14»					
14:50-15:10	<u>С.В. Забуслаев</u> , Ю.В. Шевцов, Б.М. Кучумов, Е.С. Викулова,					
	Ю.В. Шубин, С.В. Трубин, И.К. Игуменов					
	АО «Катод», ИНХ СО РАН, Новосибирск					
	«Получение пленок оксида магния в высокоаспектных системах					
	для применения во вторичных электронных умножителях»					
15:10-15:30	А.Н. Аксенов					
	ПАО "Тюменские моторостроители", Тюмень					
	«Жаростойкие CVD покрытия					
	для турбинных лопаток из сплава ЧС88У-ВИ»					
15:30-15:50	Кофе/чай					

Сессия 12

Применение процессов CVD Председатель: доц. М.Л. Косинова

15:50-16:10	<u>Н.С. Шишкина</u> , А.О. Шишкин					
	НИИИС имени Е.Ю. Седакова, Нижний Новгород					
	«Способ осаждения тонких пленок нитрида кремния для изготовления					
	мим-конденсаторов аналоговых и радиочастотных схем»					
16:10-16:30	<u>А.В. Шиверский,</u> М.М. Симунин, В.С. Солодовниченко,					
	А.С. Воронин, И.И. Рыжков					
	КНЦ СО РАН, ИВМ СО РАН, Красноярск					
	«Пиролитическое осаждение углерода					
	на поверхности нановолокон оксида алюминия»					

16:30–16:50 Закрытие семинара

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ГАЗОСТРУЙНОЕ ОСАЖДЕНИЕ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ПРОТЯЖЁННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

А.К. Ребров

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия rebrov@itp.nsc.ru

К настоящему времени газофазные методы осаждения алмазных и алмазоподобных структур, известные под привычным термином "chemical vapor deposition", в основном, минули стадию лабораторных исследований и нашли множество применений в приборостроении и промышленности. В основу методов положены различные способы активации газовых смесей, содержащих углеродные соединения. Это термическая активация на горячих проволоках, в плазменных потоках различного происхождения, в пламенах, при лазерном облучении, при детонации. Между тем, нет однозначных представлений о том, что определяет процесс осаждения, какие фрагменты наиболее ответственны за формирование алмазных структур. Значит, поиски и разработку новых методов осаждения следует продолжать.

Цель данной работы – представить новое направление технологии синтеза алмаза при термической активации углеводород содержащих газов на протяжённой поверхности вместе с обзором опыта, накопленного в Институте Теплофизики им. С.С. Кутателадзе и представленного в работах [1-9]. Схематично новый метод иллюстрируется рис. 1.



Рис. 1. Принципиальная схема нового метода со спецификацией условий экспериментов

Работа проводилась при поддержке Российского научного фонда (проект №15-19-00061).

- [1]. Ребров А.К., Юдин И.Б. // ДАН. 2016. Т. 468, № 1. С. 33–36.
- [2]. Емельянов А.А., Ребров А.К., Юдин И.Б. // ЖТФ. 2016. Т.86, №12. С. 1-4.
- [3]. Емельянов А.А., Ребров А.К., Юдин И.Б. // ПМТФ. 2014. Т. 55, № 2. с.94–100.
- [4]. Alexei Emelyanov, Aleksey Rebrov and Ivan Yudin Physica Status Solidi (a). 2014. V. 211, Issue 10. Pp. 2279– 2283.
- [5]. Rebrov A.K., Emelyanov A.A., Yudin I.B. // Thin Solid Films. 2015. V. 575. Pp. 113–116.
- [6]. Rebrov A.K., Andreev M.N., B'yadovskiy T.T., Kubrak K.V., and Yudin I.B. // Rev. Sci. Instrum. 2016. Vol. 87. P. 103902:1–8.
- [7]. Rebrov A., Emelyanov A., Kosolobov S., and Yudin I. // Phys. Status Solidi C. 2015. V. 12, N.7. Pp. 931–933.
- [8]. Rebrov A., and Yudin I. // Phys. Status Solidi C. 2015. V. 12, N. 7. Pp. 886–890.
- [9]. Rebrov A.K., Yudin I.B. //AIP Conference Proceedings of 30th Intern. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, University of Victoria, Victoria BC, Canada. July 10–15, 2016. V. 1786. p. 150012.

25-ЛЕТНИЙ ПУТЬ РАЗВИТИЯ МЕТОДА MOCVD В МОСКОВСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ: ИДЕИ И РЕЗУЛЬТАТЫ

А.Р. Кауль

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия arkaul@mail.ru

В докладе приведен обзор направлений работы и основных достижений Лаборатории химии координационных соединений химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в области химического осаждения из газовой фазы. Более чем 25-летняя история этих работ затронула множество функциональных материалов, таких как высокотемпературные сверхпроводники, манганиты с колоссальным магнетосопротивлением, материалы с переходом металл-диэлектрик, прозрачные проводящие оксиды, диэлектрики, сегнетоэлектрики, буферные слои, а также различного рода слоистые гетероструктуры, включающие различные материалы преимущественно оксидной природы. В большинстве своем эти материалы были получены в форме гетеро-эпитаксиальных пленок и представляли собой объекты изучения фундаментальных свойств (электрических, магнитных, магнитоэлектрических, магнитооптических и т.д.). Многокомпонентность объектов исследования, их химическая природа и особенности функциональных свойств диктовали необходимость совершенствования и вариации их получения методом MOCVD. Были предложены различные процессы газофазного осаждения и оборудование для их воплощения, различающиеся типом химической реакции и применяемыми прекурсорами, способом перевода прекурсоров в пар и их поставки в реактор, типом реактора, режимом осаждения, а также приемами активации процессов роста пленок. Успешным примером суммирования накопленного опыта явилась разработанная технология длинномерных ВТСП-лент второго поколения. Рассмотрен круг задач, решаемых в настоящее время: MOCVD тонкопленочных нанокомпозитов ВТСП с искусственными центрами пиннинга, получение материалов с переходом диэлектрик-металл на основе диоксида ванадия, получение мультиферроиков.

Отдельное внимание в докладе уделено развитой нами концепции эпитаксиальной стабилизации автономно-неустойчивых фаз и практическим результатам, полученным с применением MOCVD в соответствии с этой концепцией, таким как расширение морфотропных рядов манганитов, индатов и феррогранатов РЗЭ, синтез неизвестных соединений, легко диссоциирующих соединений и пересыщенных твердых растворов.

Работа частично поддержана РФФИ (проект 17-03-01298).

LASER CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF THIN AND THICK FILMS

Takashi Goto

Institute for Materials research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan goto@imr.tohoku.ac.jp

CVD (Chemical Vapor Deposition) is a versatile technique to prepare monolithic and composite materials via chemical reactions in a gas phase. CVD has been widely used in preparing thin films for semi-conductor devices, and is also used for the preparation of massive bulk materials. Since the CVD is atomic and/or molecular process, nano-scale material (nano-dot, nano-tube, nano-pillar) and nano-textured materials are synthesized. CVD can be categorized to thermal CVD, plasma enhanced CVD, photo CVD by excitation of chemical reactions. The thermal CVD using halide are often employed for preparing thick films and bulky materials. Photo CVD or laser-assisted CVD (laser CVD) has been used to synthesize very thin film, nano-dot and nano-fibers (whiskers), which has been thought not applicable to prepare wide-area thick films and bulky materials for practical engineering applications. Due to significant advancement of recent laser technology, however, we have found that laser CVD can synthesize variety of materials such as large scale bulky materials, thick coatings on complicated shaped materials and nano-composites with sophisticated microstructures¹⁾. By using high-power laser more than several hundred watts irrespective of near infra-red or mid infra-red lasers, the deposition feature drastically changes by laser. Since laser can significantly accelerate chemical reactions, the deposition rate would not be limited by chemical reaction but mass transfer to (or from) deposition zone. The deposition rate of laser CVD increases with increasing the supply of source gases, and reaches 27.5 mm/h for SiO₂ film coating for example by using TEOS (Tetraethyl orthosilicate)²⁾. Bulky SiC plate can be prepared by laser CVD using SiCl₄ and CH₄ at 5 mm/h³). Since the chemical reaction is locally accelerated, unstable materials like Li-doped Na β/β "-alumina and Li₇La₃Zr₂O₁₂, which are usually difficult to prepare due to high vapor pressures of Na and Li, can be directly synthesized by laser CVD⁴). The microstructure can be well controlled by laser CVD. Highly (110), (012), (104) and (006) oriented α -Al₂O₃ films⁵, and epitaxially grown (111), (110) β-SiC films can be prepared by laser CVD⁶). Al₂O₃-ZrO₂⁷), SiO₂-ZrO₂⁸) and SiC-SiO₂ nano-composite films ⁹ can be prepared by laser CVD by changing deposition conditions. By scanning laser or moving substrate, large scale coatings such as YSZ (yttria stabilized zirconia) thermal barrier coating, and YBa₂Cu₃O₇ super conductor films¹⁰⁾ can be coated on long-length metal tape continuously by reel-to-reel equipped laser CVD. The laser CVD can fabricate nano-textured materials which can be particularly applicable to catalysis and artificial photosynthesis. We have prepared highly catalytic NaTaO₃ and ZrSrO₃ films having high efficiency hydrogen evolution¹¹. Laser CVD is, therefore, very useful technique to develop functional and structural films, plates and even bulky materials.

1) T. Goto, Surf. Coat. Tech., 198 (2005) 367.

- 2) J. Endo, A. Ito, T. Kimura, T. Goto, Mater. Sci. Engineering, B, 166 (2010) 225.
- 3) R. Tu, D. Zheng, Q. Sun, M. Han, S. Zhang, Z. Hu, T. Goto, L. Zhang, J. Amer. Ceram. Soc., 99 (2016) 84.
- 4) C. Chi, H. Katsui, T. Goto, Mater. Chem. Phy., 160 (2015) 456.
- 5) Y. You, A. Ito, T. Goto, Mater. Lett., 106 (2013) 11.
- 6) S. Zhang, Q. Xu, Z. Hu, P. Zhu, R. Tu, L. Zhang, M. Han, T. Goto, J. Yan, S. Luo, Ceram. Inter., 42 (2016) 4632.
- 7) A. Ito, Y. You, T. Ichikawa, K. Tsuda, T. Goto, J. Euro. Ceram. Soc., 34 (2014) 155.
- 8) L.F. Xu, A. Ito, T. Goto, Mater. Lett., 154 (2015) 85.
- 9) S. Yu, A. Ito, R. Tu, T. Goto, Surf. Coat. Tech., 205 (2011) 2818.
- 10) P. Zhao, A. Ito, T. Goto, Thin Solid Films, 564 (2014) 92.
- 11) A. M. Huerta-Flores, J. Chen, A. Ito, L. M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, T. Goto, Mater. Lett., 184 (2016) 257.

ПРОБЛЕМЫ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРЕКУРСОРОВ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

<u>И.К. Игуменов¹</u>, В.В. Лукашов^{1,2}, С.Н. Макарова^{1,2}, М.С. Макаров^{1,2} ¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

В настоящее время название – химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ, CVD, MO CVD) объединяет многие десятки различных процессов нанесения покрытий. Выбор того или иного варианта процесса для осаждения покрытия заданного состава, обладающего необходимыми функциональными свойствами, определяется, в основном, совокупностью термических параметров прекурсоров. Обсуждаются проблемы, возникающие при реализации процессов роста покрытий с высокими скоростями роста (более 10 мкм/час). Рассматриваются вопросы термодинамических и кинетических ограничений данных процессов, связанные со свойствами прекурсоров. Анализируются известные варианты реализации процессов тепломассопереноса при использовании различных прекурсоров с широким диапазоном термических параметров. Показано, что высокую интенсивность подвода тепла к сублимирующей поверхности частиц, взвешенных в инертном газе-носителе, можно получить в центробежном псевдоожиженном слое крупных инертных частиц, формирующемся на нижнем торце вихревой камеры.

Предлагается новый источник паров прекурсора на базе сублиматора вихревого типа, обеспечивающий в зоне роста покрытий концентрацию, достаточную для реализации скоростей роста керамических покрытий несколько десятков микрон в час. Разработана оптимальная конфигурация вихревого сублиматора-дозатора, состоящего из вихревой камеры с торцевым щелевым завихрителем, нагревателя газа носителя, дозатора прекурсора, термостата и системы подачи прекурсора в несущий поток. Тестовые эксперименты показали применимость изготовленного макета сублиматора-дозатора для работы на уровне температур до 310 °С. Проведены экспериментальные исследования тепломассопереноса при сублимации одиночных частиц: монокристалла β-дикетоната хрома(III) и сформованного сферического образца β -дикетоната циркония(IV) в потоке инертного газа с применением термопарных измерений и бесконтактного метода инфракрасной термографии. Полученные опытные данные легли в основу построения и верификации физико-математической модели сублимации одиночной частицы металлорганического соединения, витающей в инертном газе среднего давления, в том числе и при наличии псевдоожиженного слоя частиц в камере. Проведено численное исследование влияния размеров частицы и скорости её обтекания, температуры инертного газа-носителя на динамику процесса сублимации летучих β-дикетонатов хрома(III) и циркония(IV). Показано, что необходимое время удержания частиц прекурсора в псевдоожиженном слое до полной сублимации не превышает 2 секунд для кристаллической фракции 100 – 200 мкм. Совершенствование предложенной модели в первую очередь связано с уточнением термодинамических и переносных свойств прекурсоров в паровой и твёрдой фазах для рабочего диапазона температур и давлений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10325).

THEORETICAL STUDY OF ELECTRONIC PROPERTIES OF ATOM/MOLECULE STRUCTURES DEPOSITED ON VARIOUS SURFACES

R.V. Belosludov

Institute for Materials Research, Institute for Materials research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan Sendai 980-8577, Japan

The remarkable progress in application of toward atom manipulation and surface modification scanning tunneling microscopy (STM) allow one to fabricate various atomic-scale artificial structures. The bismuth nanowires deposited on the Si(001) surface have been studied, their electronic structures have been described using the density functional theory (DFT) and conductance properties has been investigated by the nonequilibrium Green's function formalism of quantum transport using our original code. The results of calculation show that the conductance properties of deposited bismuth wires depend on the morphology of the silicon surface and the existence of dangling bonds on the surface, which may lead to current leakage across these bonds. Bi nanowires may be used also as a nanoline template for other metals. Thus, doping by Sb atoms reduced band gap from 2.64 eV to 2.06 eV. Analysis of the molecular orbitals for Sb-doped Bi-line on the hydrogenated Si surface in energy region between 1.03 eV and 2.3 eV reveals that these orbitals span the length of the whole Bi-line.

In order to gain a better understanding of TiO₂-based catalysts, it is important to obtain atomistic-scale information on well-characterized catalytic surfaces. Anatase and rutile show inherent particle size differences and this might cause some of the observed differences in chemical properties. Thus, it is necessary to find the most stable nano-cluster configurations and evaluate their catalytic activity. The effects of transition metals doping and oxygen vacancy defects on the catalytic activity of TiO₂ clusters were also studied. The changes in adsorption energy are due to involving the transition metal atoms in adsorption process by charge transfer. For the large cluster sizes, it has been found that the formation of metal cluster on cluster surface is not energetically preferable since the configuration of transition metal doped cluster with uniform distribution of metal atoms is more stable. The lower vacancy formation energy was found in the case of anatase TiO₂ clusters with oxygen vacancy show higher catalytic activity.

ТЕРМОДИНАМИЧЕКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ – ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ СVD-ПРОЦЕССОВ

<u>С.В. Сысоев</u>, Е.С. Викулова, В.В. Крисюк, К.И. Караковская, Н.Б. Морозова Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия tv@niic.nsc.ru

Термодинамическая характеризация веществ как предшественников (прекурсоров) в МОСVD процессах должна включать в себя данные для фазовых превращений, по давлению насыщенного пара, термической устойчивости, составу газовой фазы. Методом потока (переноса) определены температурные зависимости величины давления насыщенного пара и термодинамические характеристики процесса парообразования β -дикетонатных гетеролигандных комплексов Ir(cod)(L) , Ir(CO)₂(L) и кетоиминатных Ir(cod)(R₂i-L) (L = ORCCHCR¹O, ORCCHCR¹NR², C₇H₉ (CpEt); R , R¹ = CH₃ (acac); 'Bu (thd); CF₃ (hfac); C(CH₃)₃, CF₃ (ptac); CH₃, CF₃ (tfac); CF₃, C₆H₅ (btfac); R³ = CH₃; cod = циклооктадиен-1,5 C₈H₁₂) (Puc. 1), а также монометаллических CuL₂, PdL₂ и гетеробиметаллических соединений CuL₂*PdL₂ (L=(CH₃)₃CCOCHCOC(CH₃)OCH₃), [Cu(thd)₂*Pb(hfa)₂. Определена термическая устойчивость и сделаны выводы о составе газовой фазы этих соединений. Введение дополнительного лиганда позволяет существенно увеличить летучесть и термическую устойчивость соединений и расширить диапазон проведения CVD-процессов. Температуры и термодинамические характеристики плавления получены методам ДСК.

Для выбора условий проведения процессов осаждения из газовой фазы использован метод термодинамического моделирования, позволяющий определить равновесный состав осаждаемых фаз, парциальные давления газообразных компонентов системы при варьировании в широких пределах условий проведения процесса (температура, давление, состав исходного реагента, состав и соотношение входных газовых потоков). Рассчитаны CVD-диаграммы процессов получения металлических и оксидных покрытий из комплексных металлоорганических соединений в среде H₂ и O₂ (Рис. 2).





Puc. 1. Температурные зависимости давления насыщенного пара комплексов Ir:
1 – Ir(acac)₃, 2 – Ir(cod)(btfac), 3 – Ir(cod)(Mei-acac),
4 – Ir(cod)(thd), 5 – Ir(cod)(acac), 6 – Ir(cod)(ptac),
7 – Ir(cod)(tfac), 8 – Ir(cod)(CpEt), 9 – Ir(CO)₂(thd),
10 – Ir(cod)(hfac)

Рис. 2. СVD-диаграмма системы Ir(acac)₃ – O₂

О СТРОЕНИИ РАВНОВЕСНЫХ СУД ДИАГРАММ

<u>В.И. Косяков</u>, В.А. Шестаков, И.С. Меренков, М.Л. Косинова Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия kosyakov@niic.nsc.ru

Процесс получения пленок осаждением из газовой фазы в проточном реакторе (CVD процесс) осуществляют в многокомпонентной системе при заданных значениях T и P. Результаты исследования зависимости фазового и химического состава пленок, полученных осаждением из многокомпонентного газа, от условий проведения процесса обычно изображают в виде двумерной CVD диаграммы, показывающей области осаждения разных фаз и фазовых ассоциаций при варьировании двух координат процесса ζ_1 и ζ_2 .

При разработке нового CVD процесса целесообразно провести, в первую очередь, термодинамическое моделирование, при проведении которого предполагают, что состав системы совпадает с составом газа, поступающего в реактор, а в реакторе устанавливается термодинамической равновесие между газом и фазами, образующими пленку. При расчетах выбирают координаты ζ_1 и ζ_2 и интервалы их варьирования, что эквивалентно заданию пути CVD процесса, описываемому двумерной поверхностью внутри фазовой диаграммы.

Фазовая диаграмма *t*-компонентной системы представляет собой *P*-*T* пространство, каждой точке которого сопоставлен концентрационный симплекс с размерностью t - 1, разделенный на области стабильности различных фаз и фазовых ассоциаций. Для CVD процессов интересна часть фазовой диаграммы, в которой присутствуют газовая *g* и конденсированные $c_1, c_2, ...$ фазы. Размерность областей $g + c_1, g + c_1 + c_2$ и т.д. равна t + 1. Поверхность пути процесса пересекает эти области, совокупность этих пересечений и образует CVD диаграмму.

Размерность фазовой диаграммы больше размерности CVD диаграммы, что дает возможность реализовать разнообразные CVD процессы и предложить их термодинамическую классификацию. Применение правила соприкасающихся областей позволяет сконструировать возможные «детали», из которых образованы CVD диаграммы, проанализировать возможность построения различных топологических образов таких диаграмм, рассмотреть типы фазовых реакций, протекающих при переходе из одной области диаграммы в соседнюю область. Такой подход позволяет экстраполировать результаты расчетов за пределы областей варьирования ζ_1 и ζ_2 , контролировать правильность построения CVD диаграмм.

В настоящее время для получения пленок активно используют летучие элементоорганические соединения (ЭОС), использование которых связано с введением с химическую систему углерода и водорода в качестве дополнительных компонентов. Увеличение компонентности системы приводит к усложнению CVD диаграмм. Возможность использования соединений с разными углеводородными лигандами позволяет варьировать пути кристаллизации в одной и той же химической системе. Термодинамическое моделирование позволяет строить обобщенные (в общем случае – многомерные) CVD диаграммы, описывающие поведение систем со всеми возможными ЭОС.

В докладе приведены примеры моделирования осаждения пленок карбонитридов кремния и бора, а также нитрида бора и построения соответствующих CVD диаграмм.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕКУРСОРОВ ВО3Аlc3

<u>В.А. Шестаков</u>, В.И. Косяков, И.С. Меренков, М.Л. Косинова Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия kosyakov@niic.nsc.ru

Для получения функциональных пленок и защитных покрытий широко используют метод осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition – CVD) в проточном реакторе с использованием в качестве прекурсоров элементоорганических соединений (ЭОС). Априорную оценку возможностей управления фазовым и химическим составом пленок с использованием новых прекурсоров можно оценить с использованием термодинамического моделирования. В докладе приводятся результаты моделирования осаждения борсодержащих пленок из газовой фазы с использованием $B(OAlc)_3$ ($Alc = CH_3$, C_2H_5 , C_3H_7). Эти соединения являются летучими жидкостями, но они метастабильны и должны разлагаться с образованием конденсированных фаз при повышенных температурах или в результате энергетического воздействия, например, BЧ или лазерного излучения. Поэтому для оценки возможности использования ЭОС в CVD процессах недостаточно знать не только теплоту испарения и температурную



зависимость давления пара, но и его равновесную *P-T* диаграмму, показывающую фазовый состав продуктов разложения. Пример такой диаграммы для B(OC₂H₅)₃ показан на рис. 1. Видно, что выше 1000 К можно получить композит C+CB₄. В области низких температур осаждаются пленки из графита и кислородсодержащих соединений бора.

Обычно при использовании ЭОС в исходную смесь добавляет газ-носитель или вспомогательный реагент (Q). На рис. 2-4 показаны CVD диаграммы осаждения конденсированных фаз из B(OC₂H₅)₃ при общем давлении в реакторе 0.03 торр. Параметр R равен отношению парциальных давлений Q к B(OC₂H₅)₃. Вне зависимости от добавки при высоких

температурах осаждаются пленки из тугоплавких соединений, а при низких температурах – кислородсодержащие пленки.



ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОСТРУЙНОГО ОСАЖДЕНИЯ АЛМАЗНЫХ НАНОСТРУКТУР В ВАКУУМЕ

<u>М.Ю. Плотников</u>¹, Е.В. Шкарупа²

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия ²Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН, Новосибирск, Россия plotnikov@itp.nsc.ru

Метод HWCVD (Hot Wire Chemical Vapor Deposition) широко применяется для осаждения тонких пленок из активированного газа-предшественника. Одним из способов активации газа-предшественника является его диссоциация на поверхности активатора. Представленная работа посвящена численному исследованию метода газоструйного осаждения алмазных наноструктур [1, 2], основанного на термической активации газа при контакте с протяженными активирующими поверхностями при течении в канале. Его отличительной особенностью является наличие гетерогенного процесса диссоциации водорода вследствие многократных столкновений молекул водорода и метана с горячей вольфрамовой поверхностью.

Для моделирования течения был использован метод прямого статистического моделирования (ПСМ) [3] в осесимметричной постановке. Течение смеси H₂ и CH₄ в цилиндрическом канале моделировалось с учетом гетерогенных химических реакций на поверхности канала согласно модели, описанной в [4]. Кроме того, методом ПСМ моделировалось газофазное разложение метана на метил и водород под воздействием атомарного водорода. Постановка задачи была выбрана близкой к экспериментам [1, 2]. Температура стенок канала равнялась 2400 К, температура мишени – 1100 К. Исследование проводилось для разных отношений длины канала к его радиусу в широком диапазоне степени разреженности газа: от свободномолекулярного режима до переходного (число Кнудсена порядка 0.1). Было показано влияние длины канала, степени разреженности газа на степени диссоциации водорода и метана в выходящей из канала смеси газов. Полученные данные о концентрациях метила и атомарного водорода использовались в качестве исходных для моделирования кинетическим методом Монте-Карло [5] осаждения алмазных наноструктур на поверхность подложки.

Анализ полученных результатов позволил составить представление о наиболее вероятных химических процессах в газовой фазе в неравновесных условиях газоструйного осаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-08-00534 и № 15-08-01949).

^[1] Rebrov A. K., Andreev M. N., B'yadovskiy T. T., Kubrak K. V., and Yudin I. B. // Rev. Sci. Instrum. 2016. Vol. 87. P. 103902:1-8.

^[2] Rebrov A.K., Emelyanov A.A., Yudin I.B. // Thin Solid Films. 2015. Vol. 575. P. 113-116.

^[3] Bird G.A. Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows. - Oxford: Clarendon Press, 1994.

^[4] Morozov A.A., Plotnikov M.Yu., Rebrov A.K., Yudin I.B. // AIP Conference Proceedings of 30th Intern. Symp. on Rarefied Gas Dynamics. 2016. Vol. 1786, P. 050015

^[5] Netto A., Frenklach M. // Diamond & Related Materials. 2005. Vol. 14. P. 1630 - 1646.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ СО СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЁННЫМИ БЕТА-ДИКЕТОНАТАМИ

А.Е. Тургамбаева, В.В. Крисюк, И.К. Игуменов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия tae@niic.nsc.ru

В работе обсуждаются термические свойства четырёх летучих комплексов циркония с бета-дикетонатными лигандами, содержащими объёмные концевые заместители. Традиционным бета-дикетонатным прекурсором для получения плёнок диоксида циркония методом CVD является Zr(thd)4 (thd = 2,2,6,6-тетраметил-гептан-3,5-дионато), имеющий объёмные *трет*-бутильные концевые заместители в лиганде. Новые комплексы Zr(zif)4 и Zr(zis)4 (рис. 1), имеющие дополнительный донорный атом кислорода в концевом заместителе, сравниваются с их ближайшими аналогами Zr(pta)4 и Zr(thd)4, соответственно (zis = 2-метокси-2,6,6-триметил-гептан-3,5-дионато, zif = 1,1,1-трифтор-5-метокси-5-метил-гексан-2,4-дионато, pta = 2,2 -диметил-6,6,6-трифтор-гептан-3,5-дионато).

Рассматривается влияние кристаллической структуры (упаковки молекул) на летучесть и термические свойства рассматриваемых соединений. В частности, установлено, что увеличение объёма молекулы, к которому приводит замена CH₃-группы в *трет*-бутильном заместителе лиганда на OCH₃, влияет на температуру плавления и слабо сказывается на летучести в серии однотипных комплексов: Zr(zif)4 с менее плотной упаковкой молекул, чем Zr(pta)4, имеет меньшую температуру плавления. Температуры сублимации в вакууме для этих комплексов близки (~140 °C). Оба имеют очень близкие TГ кривые и переходят в газовую фазу после плавления без остатка, что указывает на их близкую летучесть. Относительная летучесть Zr(zis)4 и известного ближайшего аналога Zr(thd)4 коррелирует с рассчитанной энергией кристаллической решетки 191 и 205 кДж/моль, соответственно.

Обсуждаются результаты масс-спектрометрического исследования термического поведения комплексов при программируемом нагреве паров в условиях, аналогичных условиям в CVD реакторе с горячими стенками при пониженном давлении, включая данные о составе газовой фазы при испарении, термической устойчивости паров, составе продуктов термолиза, в том числе при разложении в присутствии кислорода.



Рис. 1. Структурные формулы $Zr(zis)_4$ (а) и $Zr(zif)_4$ (б)

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 5-03-06588а), исследования соединения Zr(thd)4 выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 16-19-10325.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕСУД СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК SiC_xN_yO_z:Н НА ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ, ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

<u>Н.И. Файнер</u>, А.Г. Плеханов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия nadezhda@niic.nsc.ru

В контексте развития бескислородных диэлектриков, твердых защитных и антикоррозионных покрытий радиочастотное плазмохимическое осаждение применяется для нанесения тонких пленок карбонитрида кремния SiC_xN_y с использованием кремнийорганических соединений в смесях с дополнительными газами, такими как, H₂, He, N₂, NH₃ и другими. Применяя комплекс аналитических методов, проведена всеобъемлющая характеризация свойств этих пленок. Она показала, что, не смотря на набор превосходных свойств, пленки SiC_xN_y содержат примесь графитоподобного углерода, который приводит к ухудшению оптических свойств, уменьшению ширины запрещенной зоны, делая их неподходящими для широкого использования в оптоэлектронике, солнечной энергетике, фотонике. Известно, что при введении дополнительных газов H₂, N₂, N₂O к кремнийорганическим веществам-предшественникам оптические свойства пленок улучшаются за счет уменьшения в них содержания углерода и изменения химического состава на SiC_xN_vO_z:H. Для получения высокопрозрачных пленок SiC_xN_yO_z:Н в широкой спектральной области от 180 до 3200 нм нами было применено высокочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы, используя смеси 1,1,3,3-тетраметилдисилазана с кислородом и азотом разного состава с дополнительной термической активацией в температурном интервале 373-973 К.

Данная работа посвящена изучению химического состава и природы химических связей, имеющихся в соединениях переменного состава, каким является гидрогенизированный оксикарбонитрид кремния. Методами рентгеновской фотоэлектронной, энергодисперсионной, ИК-и КРС-спектроскопии, рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения и наноиндентирования изучалось влияние изменения условий синтеза на элементный состав, структуру химических связей, фазовый состав и механические свойства пленок SiC_xN_yO_z:Н. Установлено влияние температуры синтеза и соотношения азота к кислороду в газовых смесях с 1,1,3,3- тетраметилдисилазана на величину твердости и модуля Юнга данных пленок. Высокотемпературные пленки SiC_xN_yO_z:Н обладают высокими значениями твердости и модуля Юнга, максимальными являются их значения, равные 20.4 ГПа и 201.5 ГПа, соответственно.

Условия синтеза	Атомная концентрация элементов в пленках SiC _x N _y O _z , определенная методом РФЭС Si at. % C at. % N at. % O at. %				Атомная концентрация элементов в пленках SiC _x N _y O _z , определенная методом ЭДС Si at. % C at. % N at. % O at. %			
ТМДС+О ₂ +4N ₂ , 373 К	28	18	4	50	15,3	28,5	8,6	47,6
ТМДС+О ₂ +4N ₂ , 773 К	39	5	29	27	32,2	3,4	49,2	15,8
ТМДС+О2+4N2, 973 К	41	6	31	22	34,9	3,3	46,5	15,3
ТМДС+О ₂ +3N ₂ , 773 К	39	6	21	35	29,0	4,4	41,1	25,2
ТМДС+О ₂ + N ₂ , 773 К	34	8	10	48	27,5	29,2	27,6	3,0

Таблица 1. Зависимость элементного состава пленок SiC_xN_yO_z:Н от условий синтеза, измеренная методами РФЭС и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии

МОСVD ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ Ва₂YMO₆ (М=Nb, Та)

Р.Р. Нигаард¹, А.Р. Кауль²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия ²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет, Москва, Россия rnygaard@mail.ru

Оксидные фазы состава Ba₂YMO₆ (M=Nb, Ta), кристаллизующиеся в структуре перовскита с удвоенным параметром элементарной ячейки (двойные перовскиты) вызывают интерес в связи с возможностью использования их в качестве буферных слоев и искусственных центров пиннинга (ИЦП) при получении эпитаксиальных пленок высокотемпературных сверхпроводников редкоземельного ряда ReBa₂Cu₃O_{7-х}. Структурная когерентность и отсутствие химического взаимодействия этих соединений с ReBa2Cu3O7-х позволяет получать композиты, в которых двойные перовскиты образуют упорядоченные колонки, не нарушающие эпитаксиального характера окружающей их матрицы сверхпроводящей фазы и осуществляющие эффективный пиннинг магнитных вихрей с силой, достигающей рекордных значений ~ 30 ГН/м³ [1]. Практика получения таких нанокомпозитов, нашедшая освещение в литературе, основывается на применении метода импульсной лазерной абляции (PLD), тогда как, исходя из технологической целесообразности, важно развивать химические методы их получения из растворов и газовой фазы (CSD и MOCVD). Принципиально важным является вопрос морфологии образующихся ИШП (наноколонны или округлые наночастицы), формирующих ландшафт пиннинга. Морфология ИЦП в свою очередь сильно зависит от способа получения пленочных композитов. Эти соображения обосновывают интерес к получению тонких пленок двойных перовскитов методом MOCVD

Пленки Ba₂YMO₆ (M=Nb, Ta) получали в установке с вертикальным горячестеночным реактором и импульсной подачей порошка смеси прекурсоров в испаритель; в качестве прекурсоров использовали дипивалоилметанат Y(thd)₃, аддукт Ba(thd)₂·tgm и смешаннолигандные комплексы Nb(i-C₃H₇O)₄(thd) и Ta(i-C₃H₇O)₄(thd). Из испарителя смешанный пар прекурсоров направлялся потоком аргона в реактор. Осаждение проводили в интервале температур 900-970°C, общем давлении в реакторе 8,5 мбар и pO₂ = 6 мбар на монокристаллические подложки MgO, LaAlO₃ и SrTiO₃. Полученные пленки исследовали методом РЭМ и РСМА, рентгеновской дифракции (θ -2 θ - и φ -сканирование) и TEM. На основании данных РСМА делали итерационные поправки состава смеси прекурсоров.

Все полученные пленки содержали фазы двойных перовскитов с направлением <100> перпендикулярным плоскости подложки. На подложке MgO наблюдалась единственная ориентация (100) Ba₂YMO₆ || (100) MgO, тогда как на перовскитных подложках LaAlO₃ и SrTiO₃, вследствие бо́льшего рассогласования параметров ЭЯ на интерфейсе, пленки Ba₂YMO₆ имели вариантную структуру, состоящую из доменов двух ориентаций (100) Ba₂YMO₆ || (100) подложки и (220) Ba₂YMO₆ || (100) подложки.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-01298).

[1] – Lars Opherden, Max Sieger et al, Large pinning forces and matching effects in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films with Ba_2YNb/TaO_6 nano-precipitates // Scientific reports, 2016, DOI:10.1038/srep21188.

РАЗРАБОТКА ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОПТОЭЛЕКТРОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

Д.И. Шароваров, А.М. Макаревич, А.Р. Кауль

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия dmitrii.sharovarov@gmail.com

Диоксид ванадия (VO₂) обладает рядом интересных особенностей. При температуре 67°С он претерпевает фазовый переход первого рода из моноклинной структуры (фаза M) с диэлектрической проводимостью в тетрагональную (фаза R) с металлической проводимостью. Переход диэлектрик-металл (ДМ) происходит практически мгновенно (<1 пс) и сопровождается изменением в сопротивлении до 10⁵ раз. Электронному переходу в VO₂ сопутствует резкое изменение оптической прозрачности в ИК и ТГц диапазонах. Совокупность этих уникальных качеств делает VO₂ перспективным ключевым компонентом целого ряда оптоэлектронных устройств – переключателей, модуляторов, сенсоров. Для применения в оптоэлектронике и фотонике необходимы пленки высокого качества (с резким ДМ-переходом) на подложках с размером до 3 дюймов, разработка процессов получения таких пленок является целью данной работы.

Большинство известных способов получения пленок VO₂ требует точного контроля парциального давления кислорода, так как ванадий способен проявлять различные степени окисления. Нами был предложен способ получения пленок VO₂, основанный на реакции летучих комплексов ванадила с парами воды. Реакция пирогидролитического превращения молекул комплекса в VO₂ проходит в нейтральной среде, при этом отщепляются молекулы протонированного лиганда (HL):

$$VO(L)_2(\Gamma) + H_2O(\Gamma) = VO_2(TB) + 2HL(\Gamma).$$

Такая схема процесса обеспечивает сохранение степени окисления V(IV), уменьшает загрязнение пленок углеродом и позволяет проводить их осаждение при невысоких температурах (<400-500°C).

Ранее нами было показано [1], что прекурсор VO(hfa)₂ позволяет получать пленки с острым ДМ-переходом, однако при переходе к образцам большего размера, было выявлено, что такие пленки отличаются высокой неоднородностью. Это связано с недостаточной прочностью комплекса VO(hfa)₂ и преимущественным прохождением реакции в режиме гомогенной нуклеации. Поэтому были опробованы другие соединения ванадила - VO(acac)₂ и VO(thd)₂. Последний показал хорошие результаты, что можно объяснить переходом процесса в режим, контролируемый кинетикой химической реакции на подложке. По разработанной нами методике после осаждения требуется провести рекристаллизационный отжиг, основанный на перитектическом распаде подокисленных фаз, образующихся на границах зерен VO₂. При нагревании до температуры <600°С происходит укрупнение кристаллитов VO₂, уменьшение концентрации межзеренных границ и, соответственно, увеличение амплитуды ДМ-перехода. В ходе работы получены равномерные однофазные пленки диоксида ванадия на монокристаллических подложках r-Al₂O₃ диаметром 3 дюйма.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 15-33-70026-мол-а-мос).

1. Makarevich A.M., Sharovarov D.I., Kaul A.R. et al, Chemical synthesis of high quality epitaxial vanadium dioxide films with sharp electrical and optical switch properties, J. Mater. Chem., 3(2015)9197–9205.

ОСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ С ПЛАЗМОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

<u>А.И. Сафонов</u>¹, В.С. Суляева², С.В. Старинский¹, Н.И. Тимошенко¹ ¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия ²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия safonov@itp.nsc.ru

Поверхностный плазмонный резонанс (ППР) покрытий, состоящих из наночастиц металла осажденных на поверхность солнечного элемента [1], позволяют расширить рабочую спектральную полосу солнечного элемента в «красную» область спектра. Проведённые исследования показали возможность локально увеличить фототок в этой области в несколько раз, вследствие этого увеличивается эффективность солнечного элемента [2]. Ширина области и интенсивность поглощения света существенно зависят от материала, размера, формы и концентрации наночастиц металла в покрытии [3]. Для получения таких покрытий необходимо синтезировать наночастицы нужного размера, наиболее подходящие для эффективного рассеивания света в этой области спектра. Кроме того, необходимо защищать покрытия из наночастиц от их коагуляции и воздействия окружающей среды. Решением этих проблем может стать защита наночастиц металла матрицей из фторполимера. Это вещество обладает высокой химической и биологической инертностью; является диэлектриком; его тонкая плёнка прозрачна и т.д.

В представленной работе комбинацией методов вакуумного газоструйного осаждения (ВГСО) [4] и Hot Wire Chemical Vapor Deposition (HWCVD) [5] были получены такие композитные покрытия. Синтеза наночастиц металлов был осуществлён методом ВГСО. Метод позволяет синтезировать наночастицы металла в широком диапазоне размеров, обеспечивает защиту поверхности подложки от химических и других посторонних воздействий во время процесса осаждения. Осаждение фторполимерных пленок было реализовано методом HWCVD. Метод хорошо зарекомендовал себя при получении тонких равномерных покрытий различных материалов.

Комбинацией этих методов были получены композитные покрытия, состоящие из наночастиц металла (Au, Ag, Cu) различного размера, инкапсулированных в матрицу фторполимера. Морфология поверхности и строение полученного композита изучалась методами сканирующей электронной микроскопии.

Измерение оптических свойств полученных покрытий показало, что они обрадают ППР. Установлено смещение длины волны пика ППР в ИК область при нанесении фторполимерного покрытия на наночастицы металла и с увеличением толщины этого осаждаемого слоя. Полученные композиты сохраняют свои оптические свойства в течение длительного времени.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований проект № 15-38-20411А.

^{[1].} J. Wu, S. Mangham et al. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2012. V. 102. P. 44-49.

^{[2].} S. Pillai, K.R. Catchpole et all. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 093105-1-093105-8.

^{[3].} Майер С.А. Плазмоника. Теория и приложения // Москва. 2011. 296 с.

^{[4].} Андреев М.Н., Ребров А.К. и др. // Российские нанотехнологии. 2011.Т. 6. С. 85-88.

^{[5].} M. Takachi, H. Yasuoka, K. Ohdaira et al. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 3622-3624.

ОСАЖДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР ИЗ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ПОТОКА

<u>К.В. Кубрак</u>, М.Н. Андреев, Т.Т. Бъядовский Институт теплофизики СО РАН им. С.С. Кутателадзе, Новосибирск, Россия kobb91@gmail.com

Благодаря своим уникальным свойствам алмаз имеет большой потенциал для применения в различных областях промышленности [1]. Разные отрасли, в свою очередь, предъявляют особые требования к структуре и свойствам материала. Если для изготовления полупроводниковых и оптических приборов необходимы монокристаллы алмаза высокого качества, то для создания упрочняющих слоев, наносимых на кромки режущего инструмента, используют поликристаллические либо, так называемые алмазоподобные покрытия, содержащие как алмазную, так и графитовую фазы.

Синтез алмаза методом CVD позволяет наиболее полно использовать материал, при нанесении покрытий с необходимой структурой и толщиной на различные поверхности.

Полагают, что атомарный водород является одним из основных элементов в процессе получения алмаза из газовой фазы [2]. В CVD методах осаждения с термической активацией газов-прекурсоров существует проблема увеличения концентрации атомарного водорода в потоке H₂[3], а также проблема защиты активирующих поверхностей от карбидизации.

Для решения этих проблем было предложено использовать специальный реактор, имеющий следующую конструкцию: два соосно расположенных полых вольфрамовых цилиндра закрыты медным водоохлаждаемым кожухом с полированной внутренней поверхностью. Полости между цилиндрами образуют каналы для подачи газов. Отличительной особенностью такого подхода является более длительное взаимодействие газов-прекурсоров с нагретой поверхностью и использование гетерогенных процессов диссоциации при многократном столкновении молекул с горячей поверхностью при протекании через каналы реактора.

Основными параметрами во время осаждения являются: температура активатора, температура подложки, давление, концентрация углеродсодержащего в смеси с водородом. Были проведены исследования по поиску оптимальных значений вышеперечисленных параметров. Результатами является получение алмазоподобных пленок на подложках из молибдена.

К преимуществам данного способа можно отнести: возможность доставлять исходные компоненты к подложке с высокой скоростью и при больших объёмных потоках, протяженная площадь активирующей поверхности, снижение энергопотребления и предотвращение карбидизации активатора благодаря использованию специальных конструктивных решений.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №15-19-00061).

- [2]. Michael Schwander, Knut Partes // Diamond Relat. Mater. 20 (2011) 1287–1301.
- [3]. Gracio, J, Fan, QH, Madaleno, JC. // J. Phys. 43, 374017 (2010).

^{[1].} Srikanth V S // Proc. IMechE, Vol. 226, Part C.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА СКАНДИЯ ИЗ ПАРОВ ТРИС(МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛА) СКАНДИЯ (III) И ВОДЫ

<u>М.С. Лебедев¹</u>, М.Ю. Афонин¹, В.Н. Кручинин², С.С. Жихарева^{1,3}, С.В. Трубин¹ ¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия ³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия lebedev@niic.nsc.ru

Оксид скандия перспективен для практического применения: высокоэмиссионные катоды в термоионных генераторах, легирующий компонент твердых электролитов на основе ZrO_2 , материал активных сред твердотельных лазеров. Показана перспективность использования Sc_2O_3 в качестве high-k подзатворного диэлектрика: в транзисторах на основе GaN; сложные композиции в системах Dy-Sc-O, Gd-Sc-O и Hf-Sc-O демонстрируют значения k = 21 и выше.

Представлены результаты экспериментальных исследований процессов атомно-слоевого осаждения (ACO, англ. ALD – atomic layer deposition) пленок Sc₂O₃ из паров летучего Sc(CH₃C₅H₄)₃ и воды. Пленки охарактеризованы с применением комплекса методов.

 $Sc(CH_3C_5H_4)_3$ синтезирован посредством проведения реакции между КСH_3C_5H_4 и ScCl_3 в диэтиловом эфире с последующим испарением растворителя и возгонкой. Далее в условиях сухой камеры гигроскопичный комплекс загружался в герметичный испарительный контейнер, который подключался к установке атомно-слоевого осаждения *Sunale R-200 Picosun OY, Finland*.

Пленки толщиной d=20–80 нм получены в диапазоне температур $T_{ocaжd} = 200-400^{\circ}$ С. Величина прироста толщины за 1 реакционный цикл в диапазоне $T_{ocaжd} = 230-370^{\circ}$ С составляла $\Delta h = 0.80-0.84$ Å/цикл. При $T_{ocaжd} = 200^{\circ}$ С и $T_{ocaжd} = 400^{\circ}$ С наблюдалось увеличение Δh до величин $\Delta h_{200} = 0.92-0.94$ Å/цикл и $\Delta h_{400} > 1$ Å/цикл соответственно, что свидетельствует об изменении механизма роста.

Методом РФЭС в пленках углерода обнаружено не было. Скандий находился в одном химическом состоянии. Основное состояние кислорода с энергией связи 529.8 эВ хорошо согласуется с энергией связи Sc-O в массивном образце. Небольшое плечо с энергией связи 531.8 эВ является характерным для пленок Sc₂O₃ и может быть связано с дефектами в кристаллической структуре образца.

Микроскопические исследования показали поликристаллическую структуру пленок, которая более заметна с увеличением Т_{осажд.}, а с толщиной увеличивается и размер зерен. По данным ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифракции в пленках образуется фаза с-Sc₂O₃. Не зафиксировано заметного изменения структуры пленок после их отжига в N₂ (p~1 mbar) при 700°С.

Эллипсометрические исследования показали, что пленка Sc₂O₃ хорошо описывается дисперсионной моделью Коши в рамках модели однослойной отражающей системы. Значения показателя преломления пленок, полученных в температурном диапазоне 230–370°C n(λ) при λ = 632.8 нм лежат в узком диапазоне 1.954–1.962. Вне этого температурного диапазона показатель преломления резко сдвигается либо в меньшую (T = 200°C), либо в большую (T = 400°C) области, достигая 1.920 и 1.980 соответственно. С увеличением толщины пленок значения показателя преломления возрастают. Для пленок, попадающих в температурный диапазон $T_{oсажд.}$ = 230–370°C, влияние отжига при 700°C незначительно, а пленки, полученные при 200°C, изменяют дисперсию n(λ) в сторону увеличения.

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН: проект II. 2П/V.45-1 программы СО РАН № II. 2П «Интеграция и развитие».

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

С.Е. Александров

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия sevgalexandrov@gmail.com

Нанокомпозиционные материалы обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, поэтому в последнее десятилетие активно развиваются технологии их получения. Особый интерес представляют технологии, обеспечивающие получение нанокомпозиционного материала в виде покрытий или слоев, так как во многих случаях требуется придание специальных свойств только поверхности обрабатываемого изделия (антифрикционные или электромагнитные свойства, износостойкость и коррозионная стойкость, и т.д.), которое может быть выполнено из сравнительно дешевого материала.

Результаты выполненного анализа показали, что процессы химического осаждения из газовой фазы могут быть успешно применены для формирования покрытий нанокомпозиционных материалов в едином технологическом процессе, в котором осуществляется синтез нанодисперсных наполнителей (нанопорошков, нанотрубок и т.д.) и осаждение матричного слоя, в который встраиваются эти наполнители.

В докладе обсуждаются результаты исследования влияния основных технологических параметров процесса аэрозольного химического осаждения нано- и микрочастиц дисульфида молибдена из газовой фазы, содержащей аэрозольные частицы растворов «(NH4)2MoS4 – C3H7NO», на размерные характеристики, структуру и состав образующихся продуктов.

Результаты исследования термоактивированного процесса осаждения слоев нанокомпозиционных материалов в системе "карбид хрома (матрица) – дисульфид молибдена (наполнитель)" показали, что формировать нанокомпозиционные слои удается только в результате последовательно осуществляемых стадий нанесения слоя карбида хрома из бис-этилбензолхрома и осаждения наночастиц дисульфида молибдена, причем принципиальные ограничения на количество циклов отсутствуют.

Впервые реализован низкотемпературный процесс плазмохимического осаждения нанокомпозиционных слоев в системе "диоксид кремния (матрица) – наночастицы MoS₂(наполнитель)", основанный на использовании низкочастотного разряда при атмосферном давлении. Приводятся результаты исследования некоторых закономерностей процесса осаждения слоев. Установлено, что, несмотря на существенное увеличение количества органического реагента в газовой фазе (диметформамида и продуктов его частичного распада), количество связей C-H_x в диоксидной матрице увеличивается незначительно. Как показали результаты исследований наночастицы имеют состав MoS₂, распределены в слое статистически, сохраняют сферическую форму и характеризуются средним размером, таким же как и в случае их осаждения на подложку без роста слоя оксида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (контракт № 15-13-00045).

РЕАКЦИОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.И. Бакланова

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия baklanova@solid.nsc.ru

Перспективы развития авиационно-космической техники связаны с разработкой и модернизацией летательных аппаратов различного назначения, а также двигательных установок. Наиболее серьезной фундаментальной проблемой в этой области является разработка материалов, выдерживающих интенсивный аэродинамический нагрев. Ранее разработанные теплозащитные материалы были основаны на карбидокремниевых композитах, предельная температура использования которых составляет 1700°С. Для нового поколения летательных аппаратов необходимо разработать материалы, стабильные в условиях мощного воздушного потока при температурах до 3000°С. Несколько материалов отвечают этим требованиям. К ним относятся некоторые тугоплавкие металлы, графит, а также карбиды, нитриды и бориды тугоплавких металлов 4-5 группы, которые объединены в так называемую группу сверхвысокотемпературных материалов.

Потребность в новых материалах стимулировала развитие методов их получения в виде порошков, тонких и массивных покрытий. Одним из подходящих методов получения тугоплавких соединений, в частности, карбидов тантала, циркония, гафния и других переходных металлов, является метод химического осаждения из газовой фазы, особенно в своей модификации – реакционного осаждения из газовой фазы (RCVD). Он основан на переносе тугоплавкого металла в виде низших галогенидов через газовую фазу на углерод и взаимодействии этих низших галогенидов с углеродом. Очевидными преимуществами RCVD являются низкие (до 1000°C) температуры получения тугоплавких соединений, применимость к различного рода подложкам, возможность контролировать свойства и состав продуктов путем варьирования параметров процесса.

Для более полного понимания закономерностей протекания химических транспортных реакций в сложной многокомпонентной системе нами было проведено термодинамическое моделирование нескольких систем Ме – С – галоген, где Ме – тантал, гафний в широком интервале температур и давлений [1, 2]. Результаты термодинамического моделирования демонстрируют принципиальную возможность химического переноса металлов через газовую фазу к углероду в изотермических условиях. Анализ равновесного молекулярного состава газовой фазы над конденсированными фазами в зоне источника и конденсации дает основания полагать, что металлы переносятся через газовую фазу посредством низших галогенидов (хлоридов или фторидов). Содержание низших галогенидов металлов увеличивается при повышении температуры и уменьшении общего давления в системе.

Рассмотрены экспериментальные примеры получения тугоплавких карбидов в виде порошков и покрытий на подложках различной формы. Обсуждаются особенности микроструктуры, фазового состава продуктов при варьировании параметров процесса.

^{1.} Лозанов В.В., Сысоев С.В., Бакланова Н.И. Термодинамическое моделирование и получение покрытий карбида гафния в системе Гафний-Углерод-Фтор// Неорганические Материалы. 2016. Т. 52. № 7. С. 718–725.

^{2.} Лозанов В.В., Сысоев С.В., Бакланова Н.И. Микроструктура и фазовый состав покрытий из карбидов тантала, полученных методом реакционного осаждения из газовой фазы// Неорганические Материалы. 2015. Т. 51, № 7. С. 746–751.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК Gd₂O₂S:Tb (4-20 AT.%)

В.В. Баковец, <u>С.В. Белая</u>, Е.А. Максимовский, И.В. Юшина, В.Р. Шаяпов Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия sveta@niic.nsc.ru

Диоксосульфид Gd₂O₂S:Tb³⁺ является эффективным люминофором ультрафиолетового и рентгеновского возбуждения. Существует ряд методов получения порошкообразного люминофора подобного состава, причем максимальная эффективность люминесценции наблюдается при концентрации Tb³⁺ около 5 ат. % [1]. Современная техника в ряде случаев требует получения подобных люминофоров в пленочном исполнении, причем соответствующая методика должна быть совместимой с планарной технологией оптоэлектроники. Однако методов газофазного получения оксосульфидов РЗЭ в настоящее время не разработано. В связи с этим нами разработан двухстадийный способ формирования пленок.

На первой стадии на подложках SiO₂ и MK-Si(100) методом MO CVD синтезированы пленки Gd₂O₃:Tb³⁺ (4-20 ат.% Tb) толщиной 150-300 нм с использованием в качестве прекурсоров летучих комплексов Gd(dpm)₃ и Tb(dpm)₃, с последующим отжигом на воздухе. На второй стадии проводили сульфидирование оксидных пленок в потоке смеси Ar и продуктов термического разложения паров NH₄SCN (T_{пл}=159 °C). Дифрактограммы полученных пленок подтвердили формирование Gd₂O₂S:Tb³⁺. На рисунке представлены спектры люминесценции пленок, которые демонстрируют наличие характеристических полос эмиссии ионов Tb³⁺. Установлено, что при повышении уровня легирования ионами Tb³⁺ до уровня 22 ат.% эффекта концентрационного тушения не наблюдается. Методом диффузного отражения установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны пленок оксосульфидов составляет 4,0-6,0 эВ.



Рис. ФЛ спектры пенок Gd₂O₂S:Tb (4-18 ат.% Tb) на кварце (а) и на Si (б) ($\lambda_{возб}$ =250 нм)

[1] Rezaee Ebrahim Saraee Kh., Darvish Zaden M., et.al. // J. Electron. Mater. 2016. V.45, № 10. P. 4806-4812.
НАНОСТЕНКИ h-BN: РЕСVD СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

<u>И.С. Меренков¹</u>, Ю.М. Жуков², И.А. Касаткин², И.А. Зверева²,

О.С. Медведев², М.Л. Косинова¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия merenkov@niic.nsc.ru

Открытие и успешные исследования графена привели к интенсивному изучению других слоистых 2D материалов с уникальным набором физических и химических свойств. Было показано, что нанослои могут быть ориентированы, как параллельно, так и перпендикулярно поверхности подложки. Последние получили название наностенки и впервые были получены из углерода. Углеродные наностенки (УНСт) рассматриваются как перспективные электрохимические устройства, излучатели света, носители катализаторов и т.д [1]. На сегодняшний день УНСт можно разделить на два вида: в первом случае наностенки состоят из нанокристаллитов графита, во втором – из вертикально ориентированных стопок углеродных нанослоев. Для изоструктурного и изоэлектронного аналога углерода – нитрида бора, были получены только наностенки второго вида. Причем стоит отметить, что синтез гексагональных борнитридных наностенок (БННСт) проводился при температурах выше 800°С.



Рис. 1. СЭМ изображение h-BN наностенок, полученных из ТЭАБ

В настоящей работе были получены БННСт, как первого, так и второго типа при низкой температуре (<700°С). Мы использовали метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) из смесей боразина или триэтиламинборана и аммиака. Морфология наностенок сильно зависит от температуры осаждения и состава исходной газовой смеси. Однако, в обеих случаях температурный диапазон получения h-BN наностенок составляет 400–600°С. Структура БННСт была изучена методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа при скользящем угле падения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Полученные борнитридных наностенок обладают высокой термической стабильностью (вплоть до 1100°С) в инертной атмосфере. Наличие малых количеств кислорода (менее 0.01%) в атмосфере отжига позволяет частично заместить атомы азота на кислород и получить h-BNO наностенки, которые обладают улучшенными люминесцентными свойствами в УФ диапазоне. Отжиг в воздушной атмосфере приводит в деградации и полному испарению БННСт при температуре 800°С.

Работа частично выполнена в ресурсных центрах СПбГУ: Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Рентгенодифракционные методы исследования, Физические методы исследования поверхности и Центр микроскопии и микроанализа.

 Hiramatsu M., Hori M. Carbon nanowalls: Synthesis and emerging applications // Carbon Nanowalls Synth. Emerg. Appl. 2010. P. 1–161.

РЕАКЦИОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДОВ ТАНТАЛА И ГАФНИЯ ИЗ ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В КВАРЦЕВОМ РЕАКТОРЕ

В.В. Лозанов, Н.И. Бакланова

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия lozanov.25@gmail.com

Оксиды тантала и гафния широко применяются в современной промышленности в сфере микроэлектроники. В последние годы усиливается тенденция в сторону развития биосенсоров. Для разработки последних необходимым условием является химическая чистота и однофазность получаемых оксидов, а также большой размер получаемых кристаллов. Одним из способов, позволяющих получить оксиды тантала и гафния высокой чистоты, в том числе в виде крупных кристаллов, является метод реакционного осаждения из газовой фазы. Целью настоящей работы стало исследование возможности формирования оксидов тантала и гафния в условиях реакционного осаждения из фторсодержащей газовой фазы. Поскольку получение проводится в кварцевых реакторах, необходимость использования газообразного кислородсодержащего в процессе исключается – в реакцию вступает материал реактора. В качестве исходного галогенсодержащего соединения целесообразно использовать тетрафторметан, инертный и безопасный при нормальных условиях.

Для выполнения поставленной цели было предварительно проведено термодинамическое моделирование систем Ta – C – Si – O – F и Hf – C – Si – O – F. Необходимость учёта углерода обоснована использованием тетрафторметана в качестве исходного газа-реагента. Полученные результаты свидетельствовали о том, что в системе Hf – C – Si – O – F в зоне SiO₂ могут осаждаться HfO₂ и HfSiO₄, соотношение которых зависит от температуры и общего давления в системе [1]. При этом кислород, входящий в состав SiO₂, переходит в состав оксида гафния (IV) и гафнона, а кремний переходит в газовую фазу в виде SiF₄.

Результаты, полученные для системы Ta - C - Si - O - F, демонстрируют существенное отличие в поведении по сравнению с системой Hf - C - Si - O - F. В рассчитанном диапазоне температур (1100 – 1600 K с шагом 100 K) и давлений (1 – 1000 торр с шагом в 1 порядок) наибольший выход оксида тантала (V) должен наблюдаться при 1100 K и давлении 1000 торр. С увеличением температуры и уменьшением общего давления выход пентаоксида тантала уменьшается до нуля. Количество вступившего в общую реакцию SiO₂ не превышает 12 % моль. Большая устойчивость газовой фазы с танталом основана на низкой реакционной способности тантала по отношению к SiF₄, в результате чего концентрация тетрафторида кремния более 90 % об. в газовой фазе.

Экспериментально было показано, что в системе Hf - C - Si - O - F можно обеспечить условия самопроизвольного роста монокристаллов моноклинного диоксида гафния [1]. Рост монокристаллов осуществляется в условиях запаянной кварцевой ампулы в изотермических условиях. Для системы Ta - C - Si - O - F мы наблюдали образование на подложке белых поликристаллических плёнок оксида тантала (V) или синих кристаллов Ta_3O_7F – промежуточную фазу между TaO_2F и Ta_2O_5 , меняя условия (P, T).

^[1] Lozanov V.V., Baklanova N.I., Shayapov V.R., Berezin A.S. Crystal growth and luminescence properties of reactive CVD-derived monoclinic hafnium dioxide/ *Cryst. Growth Des.*, 2016, 16, 5283–5293.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

<u>Т.П. Смирнова</u>¹, Л.В. Яковкина¹, В.О. Борисов¹, М.С. Лебедев¹, П.Р. Казанский² ¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²ООО «Системы для микроскопии и анализа», Москва, Россия

В докладе будут рассмотрены результаты исследования наноразмерного фазообразования в пленочных структурах двойных оксидов, синтезируемых в системах Hf-Sc-O и Hf-La-O, изучения их химического, фазового состава, структуры и физико-химических свойств.

С целью установления зависимости структуры и функциональных свойств тонких пленок HfO₂ от концентрации редкоземельных элементов и вариаций концентрации редкоземельных элементов по толщине пленок были выполнены микроструктурные исследования образцов пленок методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с профилированием толщины пленок по элементному и химическому составу, рентгеновской дифракции (синхротронное излучение), рентгенфотоэлектронной и энергодисперсионной, спектроскопия и электрофизических исследований.



20 уубич. La₁₀₀44₆₂₀0₂₇₄ 10 20 30 40 СLa, 30 40 СLa

Зависимость значения диэлектрической проницаемости от концентрации La в системе Hf-La-O

ПЭМ поперечного сечения пленки

- 1. T.P. Smirnova, L.V. Yakovkina, V.O. Borisov // J.of rare earth. 2015. V. 33, № 8, P. 857-862.
- 2. V.V. Kaichev, N.P. Smirnova, L.V. Yakovkina, E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya, A.A. Saraev, V.A. Pustovarov,
- T.V. Perevalov, V.A. Gritsenko // Materials Chemistry and Physics. (2016). V. 175. P. 200–205.

СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР ИЗ СТРУИ СМЕСИ H₂+CH₄ В СПУТНОМ ОСЕСИММЕТРИЧНОМ ПОТОКЕ ВОДОРОДА

А.А. Емельянов, А.К. Ребров, И.Б. Юдин

Институт теплофизики СО РАН им. С.С. Кутателадзе, Новосибирск, Россия alemelyanov@gmail.com

Из рассмотрения основных физико-химических процессов CVD следует, что при синтезе алмаза важнейшую роль имеют присутствие атомарного водорода и продукт разложения метана CH₃ [1]. В случае HWCVD происходит науглероживание высокотемпературных поверхностей, снижается катализационный эффект и степень диссоциации водорода [2, 3]. Преодоление этих факторов возможно при использовании скоростных углеродводородных потоков при раздельной подаче в каналы активатора и формирования у поверхности подложки взаимодействующих продуктов разложения. Созданный двухканальный активатор со спиралью нагрева в водородном канале позволяет получить высокую степень диссоциации потока молекулярного водорода при многократных столкновениях молекул водорода в отсутствии науглероживания с вольфрамовыми поверхностями спирали, экрана и соосного с ним капилляра для подачи смеси водорода и метана [4]. Скорость течения на выходе водородного канала



Рис. 1. SEM фотография кристаллов алмаза на молибденовой подложке

устанавливается ~100 м/с, а скорость на выходе метанового капилляра может иметь величину в пределах 300–1200 м/с. Скорости течения дозвуковые и перед поверхностью подложки возможна реализация условий удовлетворительного смешения истекающих из каналов газов [5]. Синтез кристаллов проводился в течение 3 часов в следующих условиях: температуры стенок каналов 2400 К, содержание метана в общем молекулярном потоке водорода 0,36 %, температура подложки 1300 К, расход водорода во внешнем и внутреннем каналах по 1500 нсм³/мин, расход метана 11 нсм³/мин, давление в камере торможения 20 Торр. Полученная алмазная пленка содержит кристаллы размером до 20 мкм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-08-01949.

- [1]. B.V. Spitsin, in Handbook of Crystal Growth, edited by D.T.J. Hurle (Amsterdam, Elsevier, 1994), V. 3, Chap. 10, p. 401.
- [2]. S. Okoli, R. Haubner, B. Lux Surface and Coatings Technology. 1991. V. 47, Issues 1–3. Pp. 585–599.
- [3]. Alexei Emelyanov, Aleksey Rebrov and Ivan Yudin. Physica Status Solidi (a). 2014. V. 211, Issue 10. Pp. 2279–2283.
- [4]. Емельянов А.А., Ребров А.К., Юдин И.Б. ЖТФ. 2016. Т. 86, № 12, с. 56–59.
- [5]. Славнов В.М. Ученые записки ЦАГИ 1970. Т. 1. № 3. с. 106–108.

ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СИНТЕЗ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

<u>А.Г. Куреня,</u> М.А. Каныгин, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия KurenyaAG@niic.sbras.ru

Для синтеза массивов углеродных нанотрубок (УНТ) в электрическом поле была проведена модернизация CVD реактора для размещения двух никелевых электродов подключенных к источнику высокого напряжения. Однако нам не удалось достичь требуемой напряженности поля из-за высокой проводимости кварца при повышенных температурах. В проведенных экспериментах разогретая часть кварцевой трубы служила электродом, второй электрод размещался внутри реактора на кварцевом держателе (Рис. 1а). Изоляция и центровка держателя подложки достигалась вкладышем из шамотного кирпича, размещенного в холодной зоне. Медная проволока толщиной 3 мм использовалась для подвода потенциала. Один конец проволоки крепился к разогретой части подложки, второй конец выводился через шамотный кирпич в холодную зону для обеспечения прижимного контакта с поверхностью выходного фланца, через который подводился потенциал от источника питания.



Рис. 1. Конструкция CVD реактора для проведения синтезов в электрическом поле и боковое РЭМ изображение массивов УНТ, синтезированных при напряженности электрического поля 0 кВ (слева) и 2.3 кВ (справа). На вставках показано угловое распределение ориентации нанотрубок относительно нормали к поверхности подложки, полученное из Фурье обработки изображений

Синтез массивов УНТ проводили в электрическом поле при приложенном напряжении 0, 1,5, 2 и 2,3 кВ. Для определения текстуры пленок ориентированных УНТ использован метод Фурье преобразования изображения бокового сечения пленки полученного на растровом электронном микроскопе (РЭМ).

Полученная зависимость представляет собой усредненное угловое распределение нанотрубок по направлениям для выбранного на микрофотографии участка пленки. На рис. 16 представлены РЭМ изображения массивов УНТ, синтезированных при напряженности поля 0 и 2,3 кВ, и результаты полученного углового распределения УНТ относительно нормали к поверхности подложки. Исследуемые массивы характеризуются наличием преимущественной ориентации УНТ вдоль нормального направления. Наиболее узкое распределение и лучшую направленность массива УНТ, обнаружены для образца, синтезированного при приложенном напряжении 2,3 кВ. Оцененное отклонение УНТ от нормали к поверхности подложки составляет $\pm 20.5^{\circ}$ и $\pm 7.5^{\circ}$ для образцов, синтезированных при 0 кВ и 2,3 кВ, соответственно.

СТРУКТУРА ПЛЕНОК α-FeSi₂, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ LPCVD

<u>Р.В. Пушкарев¹</u>, Н.И. Файнер¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия pushkarev@niic.nsc.ru

Силициды железа входят в сферу интересов материаловедов благодаря своей совместимости с современной кремниевой технологией, а также низкой токсичности. Рассматривается возможность создания устройств спинтроники на основе структур, содержащих силициды железа различного состава. Наиболее полно охарактеризованной фазой в системе Fe-Si является полупроводниковый β -FeSi₂. В то же время, другие силициды железа, в частности, α -FeSi₂ охарактеризованы в значительно меньшей степени. Благодаря металлическому типу проводимости α -FeSi₂ является хорошим кандидатом в качестве материала для создания омических контактов на поверхности кремния. Кроме того, известно, что α -FeSi₂ проявляет свойства ферромагнетика в нанокристаллическом состоянии, что не типично для его более крупных кристаллов. Возможность создания ферромагнитных структур α -FeSi₂ на поверхности кремния представляет большой интерес для ученых, тем не менее, важный вопрос о структуре и текстуре такого материала недостаточно изучен. Эта работа посвящена созданию пленок α -FeSi₂ на поверхности кремния методом LPCVD и изучению структуры полученного материала.

Пленки α-FeSi₂ осаждались на подложки Si(100) методом химического осаждения с использованием газовой смеси ферроцена и водорода в области температур 800–1000 °C при пониженном давлении. Водород выбран в качестве газа-восстаносителя. Анализ химического состава полученных пленок проводился с помощью комплекса современных аналитических методик, а именно: ИК – Фурье спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также энергодисперсионной спектроскопии. Изучение особенностей морфологии пленок α-FeSi₂ проводилось с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ).

В результате комплексного анализа было показано, что структура получаемых пленок зависит от состава газовой фазы: при малом количестве водорода большую часть получаемой пленки представляет аморфный углерод. Тем не менее, на границе раздела пленка подложка были обнаружены кристаллы α-FeSi₂. Высокие концентрации водорода в реакторе приводят к восстановлению аморфного углерода, и получению пленок α-FeSi₂ без посторонних примесей.

Структура получаемых пленок изменятся в зависимости от условий осаждения. При температуре осаждения 900 °С наиболее развитой является плоскость кристалла (001), а при температуре 1000 °С – (111). Такая ориентация получаемых пленок объясняется эпитаксиальными соотношениями α-FeSi₂(001)[010]||Si(100)[010] и α-FeSi₂(111)[1-10]||Si(100)[011], описанными другими авторами [1].

I.A. Tarasov, I.A. Yakovlev, M.S. Molokeev, M. V. Rautskii, I. V. Nemtsev, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, Growth of α-FeSi₂ nanocrystals on Si(100) with Au catalyst, Mater. Lett. 168 (2016) 90–94.

СИНТЕЗ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА В ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЕ МОЩНОГО ОПТИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

<u>В.Н. Демин</u>¹, Т.П. Смирнова¹, В.О. Борисов¹, Г.Н. Грачев², А.Л. Смирнов²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия

demin@niic.nsc.ru

Интерес к исследованиям нитрида углерода и пленок (CNx) на его основе обусловлено перспективностью его трибологических и механических свойств, вызванных работой Кое и Лиу (Liu and Cohen) [1], предсказавших в этом соединении твердость сравнимую или превосходящую твердость алмаза. В дальнейшем для получения пленок нитрида углерода были использованы высокоэнергетические методы осаждения из газовой фазы: RF-плазма, лазерная абляция, магнетронное распыление и другие.

Новый процесс осаждения пленок в плазме мощного оптического разряда [2] был применен нами для получения пленок (CNx) на пластинах из нержавеющей стали. Применение этой плазмы обусловлено уникальной комбинацией ее свойств, недоступных для других методов: высокой удельной мощностью энерговыделения в объеме газовой фазы (до $5\Gamma BT/cm^3$), формированием ударной волны на поверхности подложки, высоким уровнем УФ радиационного обмена, высокой температурой плазмы и высокой концентрацией частиц $(10^{18}-10^{19} cm^{-3})$.

Осаждение пленок нитрида углерода проводилось при атмосферном давлении в лазерной плазме скоростного потока аргона (100-200 м/с) с добавлением ацетонитрила (CH3-CN), в качестве прекурсора. Характеризация пленок была проведена методами ИК, Раман спектроскопии, AFM, X-ray фазового анализа. Было найдено, что свойства пленок зависят от введенной мощности лазерного излучения, концентрации прекурсора, температуры подложки. Как показал фазовый анализ, пленки были нанокристаллическими с x ≤ 25 at%.

По данным ИК и Раман спектроскопии пленки (CNx) содержат связи Csp³-N и включения алмазоподобного нанокристаллического углерода. Анализ дифракционных изображений показал, что набор рефлексов не согласуется с данными для известных форм нитрида углерода. Проведенный анализ дифракционных изображений с помощью программы PANanalytical X'Pert HighScore показал, что получаемая кристаллическая фаза имеет структуру шпинели и может быть отнесена к кубической системе (sp. gr.-Fd-3m), a = 8.3342. Возможность образования новой модификации кубического нитрида углерода со структурой шпинели была предсказано в теоретической работе [3], опубликованной в 1999 году и обсуждалась в [4]. По данным работы [4] эта фаза может образоваться при высоком давлении и температуре. Возможность получения этой высокобарной структурной модификации нитрида углерода в нашей системе обеспечивается тем, что образующаяся лазерная плазма характеризуется высокой удельной мощностью энерговыделения в объеме газовой фазы и формированием ударной волны на поверхности подложки.

1. Liu A.Y., Cohen M. //Science. 1989. V. 245. P. 841.

4. Kroke E, Schwarz M. // Coordination Chemistry Reviews, 2004. V. 248, P. 493.

^{2.} Demin V.N., Smirnova T.P., Borisov V.O., Grachev G.N, Smirnov A.L., Khomyakov M.N. //Surface Engineering, 2015, V. 31, № 8, P. 628.

^{3.} Shang-Di Mo, Lizhi Ouyang, Ching W. Y., Tanaka Isao, Yukinori Koyama, Riedel. Ralf.// Physical Review Letters. 1999. V. 83. N. 4. P. 5046.

ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННЫЙ CVD СИНТЕЗ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

<u>В.Е. Архипов</u>¹, А.В. Гусельников¹, А.В. Окотруб¹, А.Л. Смирнов², Г.Н. Грачёв² ¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия spectrum@niic.nsc.ru

В настоящее время массивы ориентированных УНТ синтезируются при помощи метода химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод). CVD-реактор включает в себя изолированную камеру, наполняемую инертным газом, зона синтеза которого разогревается электрической печью. Линейный размер подложки синтезируемого массива ориентированных нанотрубок ограничен размерами камеры. Создание камер большого размера представляется дорогостоящим и трудоемким.

Совместными усилиями ИНХ и ИЛФ разработан новый метод получения массивов ориентированных углеродных нанотрубок, позволяющий проводить синтез без герметичной камеры, в потоке инертного газа. Метод основан на взаимодействии ИК-лазерного излучения с реакционной смесью, подаваемой в мощный поток инертного газа, направленного перпендикулярно поверхности подложки в локальной области. Мощность лазерного излучения 1–2 кВт, частота импульсов 30–60 кГц.

Лазерный луч сфокусирован внутри реакционной камеры, сконструированной таким образом, что инертный газ смешивается с реакционной смесью и продувается через фокус лазерного разряда, в результате чего реакционная смесь мгновенно разогревается до температуры разложения. Продукты разложения реакционной смеси поступают с потоком газа на выход реакционной камеры, которая расположена перпендикулярно поверхностью подложки.

Параметры отверстия, скорости потока газа и величина зазора между реакционной камерой и подложкой подобраны таким образом, что поток газа полностью экранирует реакционную зону от атмосферы. Локальная область подложки, экранированная инертным газом (диаметр 8 мм) нагревается лучом лазера до температуры 800–850 °C, и на ней образуется массив ориентированных углеродных нанотрубок из продуктов разложения реакционной смеси.

Реакционная камера способна перемещаться над поверхностью на координатном столе, что позволяет наносить нанотрубки в любой точке подложки, а также покрыть слоем ориентированных нанотрубок всю подложку (1300*1600 мм).

В результате работы были подобраны условия для получения на поверхности металлических подложек, представляющих собой лист металла (нержавеющая сталь, медь), массивов ориентированных УНТ. Исследования, проведенные с помощью методов электронной микроскопии, показали, что синтезированные УНТ имели диаметр ~ 70 нм, длину 10–15 мкм.

ПОЛУЧЕНИЕ W-СОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК ИЗ W(CO)6 ПРИ НЕВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ОСАЖДЕНИЯ

<u>В.В. Крисюк</u>, Т.П. Корецкая, А.Е. Тургамбаева, С.В. Трубин, И.К. Игуменов, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия kvv@niic.nsc.ru

Пленки из вольфрама могут служить выгодными заместителями свинца в материалах, используемых для экранирования гамма-излучения, поскольку позволяют существенно снизить вес защитного покрытия. В настоящее время существует определенный интерес к нанесению вольфрамовых пленок на полимерные подложки. При этом возникает проблема металлизации поверхностей с низкой термической устойчивостью. Для этого необходимо снизить температуру осаждения W-пленок до 350°C и ниже.

Известный способ CVD/ALD вольфрама из WF₆ и водорода или силана мало привлекателен, поскольку в данном случае получается химически агрессивная рабочая среда из продуктов реакции, что проблематично для оборудования и подложек. Мы предлагаем использовать гексакарбонил вольфрама W(CO)₆, который является обычным прекурсором для осаждения вольфрама при высоких температурах. Для понижения температуры осаждения использовалось дополнительное стимулирование реакционной среды ВУФ излучением и химические добавки. Процессы осаждения проводились в реакторе с холодными стенками в потоке аргона или водорода, при общем давлении 5–10 Торр, температуре подложки 250–500 °C. Отдельно проведено исследование термолиза паров W(CO)₆ в присутствие различных газов методом масс-спектрометрии. Полученные пленки были исследованы методами РФА, XPS, SEM/EDS.

Было показано, что температура осаждения существенно влияет на состав пленки. При температурах осаждения 300–350°С содержание вольфрама в пленке не более 30 ат. % и доля металлической фракции не больше 5 ат. %. В присутствии водорода получаются более плотные и компактные покрытия, где увеличивается доля W и уменьшается доля углерода. Использование ВУФ излучения позволяет вдвое уменьшить наличие углеродных примесей, хотя доля металлической фракции растет незначительно. Соосаждение с парами Pd(hfa)₂ в водороде увеличивает содержание металлического вольфрама в 1.5 раза и примесь палладия достигает 10 ат. %. Во всех пленках кислород присутствует в виде WO₃, а углерод сегрегирован как графитообразная метастабильная фаза. Обработка образцов водородной плазмой не приводит к восстановлению оксида до металлического вольфрама, хотя доля углеродных примесей снижается значительно. Проведено исследование влияния других химических добавок на состав пленок.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КРЕМНИЯ И КАРБИДА КРЕМНИЯ АДИАБАТИЧЕСКИМ СЖАТИЕМ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

<u>А.И. Сапрыкин^{1,2}</u>, В.Н. Яковлев¹, Г.А. Поздняков³

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия ³Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича

СО РАН, Новосибирск, Россия

тел: +7 (383) 330-59-90, saprykin@niic.nsc.ru

Наноразмерные порошки кремния и карбида кремния являются перспективными компонентами для получения функциональных материалов различного назначения. Они обладает уникальными оптическими и электрофизическими свойствами, которые зависят от размера частиц, химической чистоты и фазового состава. Ранее нами был предложен способ синтеза наноразмерных порошков кремния (n-Si) разложением моносилана при адиабатическом сжатии газовой смеси моносилана и аргона:

 $(SiH_4 + Ar) \rightarrow Si(s) + 2H_2 + Ar$

Для получения нанопорошков карбида кремния (n-SiC) путем адиабатического сжатия в смесь моносилана и инертного газа-разбавителя – аргона дополнительно вводили ацетилен, термическое разложение которого, наряду с пиролизом моносилана, обеспечивает протекание процесса по одной из приведенных ниже реакций:

- 1) $2SiH_{4(g)} + xC_2H_{2(g)} \rightarrow (1+x)SiC_{(s)} + (1-x)Si_{(s)} + (4+x)H_2$, (при x < 1);
- 2) $2SiH_{4(g)} + xC_{2}H_{2(g)} \rightarrow 2SiC_{(s)} + 5H_{2}, (\pi p \mu x = 1);$
- 3) $2SiH_{4(g)} + xC_{2}H_{2(g)} \rightarrow 2SiC_{(s)} + (x-1)C_{(s)} + (5+x)H_{2}, (при x > 1),$

где х – мольная доля ацетилена.

Для образования двух молей нанопорошка карбида кремния (n-SiC) на два моля моносилана (SiH4) необходимо ввести в реактор один моль ацетилена (C₂H₂). При недостатке C₂H₂ ожидается, что в процессе реакции наряду с образованием n-SiC вероятно образование n-Si и/или их твердых растворов: При избытке C₂H₂ (x > 1) возможно образование химически не связанного с кремнием углерода.

Условия адиабатического сжатия позволяет задавать размеры, морфологию и фазовый состав получаемых нанодисперсных порошков. Изображения, полученные с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов (СЭМ и ПЭМ), показывают, что продукты реакции состоят из близких по размеру сферическим частиц, имеющих размеры от 10 нм до 100 нм, химический состав которых зависит от объемного отношения газообразных прекурсоров, а структура – от начальной температуры реакционной смеси и степени сжатия.







Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту РФФИ № 16-03-00846.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ СЛОЁВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

<u>М.М. Симунин</u>^{1,2}, А.В. Шиверский^{1,2}, В.С. Солодовниченко², А.С. Воронин¹, И.И. Рыжков² ¹Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия ²Институт вычислительного моделирования СО РАН, Красноярск, Россия michanel@mail.ru

Углеродные нанотрубки и графен являются двумя наиболее важными формами наноразмерных углеродных материалов. Оба этих материала могут быть синтезированы методом CVD с использованием различных «катализаторов». Термин «катализатор» здесь условен, под ним понимается поверхность, на которой при относительно низкой температуре формируются графитовые островки. В зависимости от формы и свойств этой поверхности формируют как углеродные нанотрубки, так и широкие графеновые слои. Как правило, в качестве материалов таких поверхностей чаще всего встречаются металлы побочных подгрупп [1], которые растворяют в себе углерод после его химического осаждения из газовой фазы. Затем в результате пересыщения раствора углерода в металле углерод выпадает на поверхность в виде графитовых островков, в которых формируются графен или нанотрубки.

Тем не менее, углерод не обязательно должен растворяться в специальном материале, чтобы формировать относительно упорядоченные структуры. Сама поверхность может создавать такие условия для поверхностной диффузии углерода, что получаемые на ней слои будут формироваться упорядоченнее, чем на любой другой поверхности. Одним из таких материалов является оксид алюминия [2].

Методом химического осаждения из газовой фазы были проведены эксперименты по осаждению углерода на нановолокна оксида алюминия [3]. Диаметр этих нановолокон составляет 8 нм с очень узкой дисперсией по размеру, длина – до 1 см. Эксперименты проводились осаждением из бытовой пропан-бутановой смеси при температуре 900 С, в течение разного времени – 60, 120, 300 и 600 секунд. Образцы исследовались методами синхронного термического анализа, просвечивающей электронной микроскопии и комбинационного рассеяния. Согласно полученным данным, с увеличением времени синтеза увеличивается и количество углерода. Причём характер увеличения таков, что сначала идет резкий рост, а затем доля углерода растёт линейно. Это связано с тем, что сначала углерод заполняет поры образца, а затем нарастает преимущественно на его поверхности. Увеличение температуры реакции окисления углерода на образце при синхронном термическом анализе в зависимости от времени осаждения углерода косвенно свидетельствует об увеличении упорядоченности углерода в зависимости от времени синтеза.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект 15–19–10017.

Физико–химический анализ материалов был выполнен в ЦКП КНЦ СО РАН.

^[1] N.M. Mubarak, E.C. Abdullah, et al // J. of Ind. & Eng. Chem. 20 (2014) 1186–1197

^[2] Pang J., Bachmatiuk A., Ibrahim I. et al // J Mater Sci. 2016. V. 51. P. 640–667.

^[3] V. Su, M. Terehov, B. Clyne // Adv. Eng. Mat. 2012. V. 14. P. 1088–1096.

РЕСVD SiNx:Н и SiCxNy:Н ПЛЕНКИ, ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ФОТОННЫХ СХЕМ

<u>О.И. Семенова¹</u>, М.Л. Косинова²

¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия ²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия e-mail:oisem@isp.nsc.ru

Фундаментом современных технологий микроэлектроники являются электронные интегральные микросхемы, которые приблизились к пределу своих возможностей. Актуальными в настоящее время являются разработки фотонных интегральных схем (ФИС) для задач записи, передачи, обработки и хранения информации. Основным материалом для создания ФИС является кремний, что позволяет интегрировать оптические схемы с электронными и использовать КМОП-технологии, развитые в микроэлектронике. Возможность реализации таких систем во многом зависит от выбора материалов с требуемыми свойствами и разработки процессов их синтеза. Для применения кремния в качестве материала активных элементов фотоники (таких, как модуляторы) требуется наличие нелинейных оптических свойств. Недавно такая возможность была показана в работе [1], где использовали нанесение пленок SiNx:Н с высокими механическими напряжениями для формирования «напряженного кремния». Экспериментально и теоретически было установлено, что в результате анизотропной деформации, понижающей симметрию кристаллической решетки, в кремнии проявляются свойства нелинейно оптического материала. Среди разных технологических приемов введения напряжений наиболее простым считается осаждение напряженных пленок диэлектриков.

Представлены результаты исследования оптических свойств и внутренних механических напряжений диэлектриков системы Si-C-N-H. Пленки SiNx:H и SiCxNy:H осаждали в плазме BЧ-разряда в условиях, позволяющих получать слои с высокими внутренними механическими напряжениями. Тестовые волноводные структуры создавались на пластинах КНИ по технологии КМОП с травлением в индуктивно-связанной плазме. В качестве оптических покрытий волноводов использовали пленки SiNx:H и SiCxNy:H с высоким коэффициентом пропускания в телекоммуникационном диапазоне длин волн (1550нм) и большими значениями механических напряжений. Спектры пропускания исследованных волноводных структур свидетельствуют об улучшении оптических свойств после осаждения диэлектрических покрытий. С использованием метода комбинационного рассеяния света показано, что нанесение пленок SiNx:H и SiCxNy:H привело к появлению сжимающих напряжений в кремниевом волноводе. Оценка величин сжимающих напряжений в кремниевом волноводе с верхним слоем нитрида кремния и карбонитрида кремния дает 350 и 250 МПа соответственно, что достаточно для появления нелинейных оптических свойств (эффект Поккельса).

1. C. Schriever et al. Strained Silicon Photonics. // Materials.2012. V.5, 889-908.

ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ СVD

<u>В.И. Рахлин¹</u>, М.Л. Косинова²

¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия ²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия vir@irioch.irk.ru

В настоящее время для развития наукоемких областей промышленности необходимо использование покрытий различного состава и функционального назначения (упрочняющих, термостойких, изолирующих и пр.). Одним из наиболее перспективных методов их формирования является метод CVD, однако для его успешного использования в этих целях в первую очередь необходим выбор наиболее эффективного прекурсора. Следует отметить, что их ассортимент довольно ограничен, что связано, на наш взгляд, с недостаточно интенсивным взаимодействием специалистов в области процессов осаждения (CVD) и химиков-синтетиков (Syn). На основании длительных совместных исследований сотрудников ИНХ СО РАН и ИрИХ СО РАН нами предлагается следующая схема взаимодействия специалистов различного профиля при разработке новых прекурсоров для осаждения покрытий:

- 1. Формулировка задачи (CVD).
- 2. Анализ литературных данных. Выбор перспективных классов соединений и структур (Syn).
- 3. Совместная дискуссия и окончательный выбор соединений (CVD + Syn).
- 4. Патентный поиск методов синтеза выбранных соединений, проверка известных методов их синтеза или разработка новых (Syn).
- 5. Синтез опытных образцов выбранных соединений (Syn).
- 6. Характеризация синтезированных соединений (элементный анализ, ЯМР-, ИК-, УΦ-, масс-спектры, комплексный термический анализ, тензиометрическое исследование процессов парообразования.) (CVD + Syn).
- 7. Термодинамическое моделирование процессов CVD для выбранных соединений (CVD).
- 8. Пробное осаждение покрытий и корректировка состава прекурсора (CVD + Syn)
- 9. Синтез опытных образцов выбранных соединений, их очистка и характеризация (Syn + CVD).
- 10. Оптимизация процесса получения пленок и их изучение (CVD).
- 11. Синтез экспериментальных опытных партий реагентов для расширенных испытаний (Syn).
- 12. Оценка эффективности изученного прекурсора и возможности его использования в промышленности (CVD).
- 13. Постановка реагента на производства. Предполагает разработку технических условий и лабораторного регламента на реагент, сбор потребностей и выпуск опытных партий (Syn).

Следует добавить, что в случае необходимости целесообразно привлечение к исследованиям сотрудников других специальностей. Например, при характеризации новых прекурсоров – спектроскопистов, для термодинамического моделирования процессов осаждения – термодинамиков.

Кроме того, нами были определены основные требования, предъявляемые к реагентам для процессов CVD:

- 1. Соединение должно обеспечивать осаждение высококачественных покрытий с требуемым составом и заданными характеристиками.
- 2. Оно должно иметь достаточно высокое давление насыщенного пара для эффективного использования в процессах CVD.

- 3. Соединение должно быть достаточно термически устойчиво, в том числе и при длительном хранении.
- 4. Относительная инертность по отношению к кислороду и влаге воздуха.
- 5. Соединение должно быть малотоксичным, не обладать раздражающим действием и резким неприятным запахом.
- 6. Возможность и легкость глубокой очистки вещества до уровня современных требований.
- 7. Возможность постановки реагента на малотоннажное производство.

Только первые два требования являются обязательными, поскольку определяют технологическую возможность осуществления процесса и получения требуемых пленок. Требования 3–5 связаны в первую очередь с удобствами и безопасностью в обращении с реагентами, а 6–7 – с чисто техническими вопросами.

Основная проблема при разработке нового прекурсора заключается в выборе подходящего класса соединений и наиболее перспективных структур, что требует совместной работы синтетиков и специалистов в области осаждения. Это связано в первую очередь с отсутствием данных о взаимосвязи состава и строения используемого реагента с характеристиками осаждаемых покрытий, а также с отсутствием достаточно полных сведений о составе и спектральных характеристиках используемых в настоящее время реагентах. Аналогичная проблема наблюдалась при поиске биологической активности соединений и лекарственных средств, поскольку из-за отсутствия единой базы данных поиск проводился исключительно методом скрининга. Однако с накоплением большого количества информации по биологической активности появилась возможность связать с определенной долей вероятности информацию о строении соединения с определенным типом биологической активности, что дало возможность целенаправленного поиска новых препаратов. В настоящее время существует несколько компьютерных программ, например, компьютерная программа PASS для прогнозирования биологической активности химических соединений, позволяющая это делать. На наш взгляд было бы целесообразно создать банк данных прекурсоров для CVD процессов, в котором отражалась бы полная информация о методах синтеза соединения, его строении и физико-химических константах, спектральных характеристиках, давлении насыщенного пара и пр. наряду с условиями и методами осаждения покрытий и их свойствами. Эта информация позволила бы специалистам в области осаждения вести направленный выбор прекурсоров для получения покрытий с заранее выбранными характеристиками, а по мере увеличения объема данных возможно и связать строение выбранного нового соединения со свойствами осаждаемых покрытий. В перспективе в принципе возможен и другой вариант – на основании данных о необходимых характеристиках требуемого покрытия выбрать наиболее эффективный прекурсор для его получения.

МОСVD ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ Ir-, Pt-СОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ СОЗДАНИИ УСТРОЙСТВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Н.Б. Морозова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия mor@niic.nsc.ru

Получены биологически совместимые Ir-, Pt-содержащие покрытия методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) на полюсных наконечниках катодов и анодов эндокардиальных электродов. MOCVD метод позволяет прецизионно контролировать процесс осаждения и получать слои заданного состава, микроструктуры с необходимыми электрохимическими характеристиками.

Бета-дикетонатные гомо- и гетеролигандные комплексы иридия и платины использованы в качестве прекурсоров, разработаны их методы синтеза, выделения и очистки, для ряда соединений определены кристаллохимические параметры. Методами термического анализа, ДСК, тензиметрии, низкотемпературной калориметрии, высокотемпературной масс-спектрометрии изучены термохимические свойства прекурсоров; установлены термодинамические параметры процессов парообразования, температурные интервалы разложения паров на нагретой поверхности, основные газообразные продукты термодеструкции, что позволило определить параметры MOCVD экспериментов.

Ir-, Pt-содержащие покрытия нанесены на модельные объекты (пластины из Si, Ti, Ta), а также на образцы катодов и анодов эндокардиальных электродов. Методами РФЭС, СЭМ/ЭДС, РФА, АСМ исследованы состав, структура, морфологические особенности образцов покрытий, установлены зависимости этих характеристик от параметров осаждения.

Электрохимические и коррозионные характеристики образцов катодов и анодов с покрытиями из благородных металлов изучены методами циклической вольтамперометрии, измерения импеданса и потенциометрии. Показано, что варьирование параметров осаждения приводит к получению покрытий в широком диапазоне изменения значений емкости и импеданса. Проведена проверка биосовместимости покрытий в физиологическом растворе Рингера-Локка. Выполнены токсикологические испытания. Результаты показали перспективность использования МОСVD технологии для формирования Ir-, Pt-содержащих покрытий в качестве материалов на полюсных контактах электродов для кардиостимуляции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., универсальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080).

КОНТРОЛЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭНДОКАРДИАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНОВЫХ И ИРИДИЕВЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МОСVD

Н.Б. Морозова, <u>В.В. Коковкин</u> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия basil@niic.nsc.ru

В современных кардиостимуляторах используют эндокардиальные электроды на основе покрытий из благородных металлов на неблагородной подложке, малые по геометрическому размеру, но с увеличенной реальной поверхностью. Проведенные исследования [1] показали эффективность применения фрактальных пористых покрытий с высокой емкостью, вследствие чего достигается высокая отдача электрического заряда и снижается вольтовый порог стимуляции миокарда. Для приготовления таких электродов в ИНХ СО РАН использован метод химического осаждения из газовой фазы на основе бета-дикетонатных производных металлов. В результате получены покрытия на основе иридия и платины с развитой поверхностью на электрических полюсах катодов и анодов эндокардиальных электродов. Выбранный метод формирования покрытий позволяет прецизионно контролировать состав и микроструктуру осаждаемых слоев.

Электроактивность изготовленных электродов изучали с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), измерения импеданса, потенциометрии в растворах серной кислоты (стандартный электролит для исследования электроактивности поверхности) и растворах, моделирующих физиологические жидкости. Полученные результаты интерпретированы с учетом типа прекурсора и параметров процессов нанесения покрытий. Показано, что варьирование условий осаждения позволяет получать покрытия в широком диапазоне значений емкости и импеданса, а также обладающих устойчивостью к коррозии, характерной для самих благородных металлов. Найдено, что наилучшие характеристики имеют как Pt-, так и Ir-содержащие пленки с высокой шероховатостью поверхности. Для изготовленных электродов установлена линейная корреляционная зависимость между величиной удельной емкости и количеством электричества, прошедшим через электрод в диапазоне потенциалов устойчивости воды. Такой результат свидетельствует об одинаковых факторах, влияющих на формирование этих характеристик образцов электродов, изготовленных и измеренных для разных условий экспериментов. Таким образом, не только по удельной емкости, но и по фактору шероховатости можно характеризовать пригодность электродов для последующего применения в заданных целях. Изготовленные электроды по измеренным характеристикам емкости и сопротивления обладают электрическими параметрами, которые превосходят характеристики электродов, выпускаемых компаниями «Элестимкардио» и «Биотроник».

Проведенные исследования показали перспективность использования покрытий на основе благородных металлов, полученных методом MOCVD, в качестве материалов электродов для кардиостимуляции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., универсальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080).

[1] Schaldach M. // Progress in Biomedical Research. 2000. V. 5. Iss. 4. P. 259-272.

КОМПЛЕКСЫ МАГНИЯ С ПРОИЗВОДНЫМИ β-ДИКЕТОНОВ ДЛЯ МОСVD ПРОЦЕССОВ

<u>Е.С. Викулова</u>¹, К.В. Жерикова¹, Л.Н. Зеленина^{1,2}, С.В. Сысоев¹, С.В. Трубин¹, Н.Б. Морозова¹, И.К. Игуменов¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия lazorevka@mail.ru

Тонкие пленки оксида магния находят широкие применение в многослойных электронных и фотонных устройствах благодаря своим электрофизическим свойствам (ширина запрещенной зоны 7.2 эВ, диэлектрическая проницаемость 9.8), оптической прозрачности, термической стабильности (температура плавления 2900°С), высокому коэффициенту вторичной электронной эмиссии, а также относительно небольшим различиям в параметрах решетки со многими полу- и сверхпроводниковыми, сегнетоэлектрическими материалами. Одно из новейших направлений использования MgO, развиваемое в данной работе – применение в качестве эмиссионного компонента функциональных пленок для модификации современных электронных умножителей, таких как стеклянные микроканальные пластины.

Вследствие сложной геометрической формы целевых покрытий целесообразным представляется их формирование посредством химического осаждения из газовой фазы (MOCVD), для эффективной реализации которого необходима библиотека летучих предшественников с известными термохимическими свойствами. Значительным потенциалом для получения летучих соединений *s*-элементов обладают β-дикетонаты и их производные, так как образуют стабильные комплексы, термические свойства которых можно варьировать в широком диапазоне в зависимости от типа заместителей и донорных атомов (O, N и пр). Таким образом, данная работа посвящена синтезу и исследованию летучих комплексов магния с производными β-дикетонов для применения в MOCVD процессах.

Нами получены серии комплексов магния следующих классов: β -дикетонаты [Mg(L)₂]_n (L = RCOCHCOR', R=R'=CF₃, Me, 'Bu, R=CF₃, R'=Me, 'Bu), β -иминокетонаты [Mg(L')₂]_n (L' = RC(NR₁)CHCOR, R = Me,'Bu, R₁ = H/Me), разнолигандные комплексы с β -дикетонами и аминами (пиридин, первичные амины) или диаминами (производные этилен- и пропилендиамина, 2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин), комплексы с *mpuc*- β -дикетонато-магнат-ионами [Mg(L)₃]⁻ – всего около 30 соединений, из которых 15 – впервые. Комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии, РФА, РСА. Проведено комплексное исследование термических свойства соединений методами термогравиметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии, высокотемпературной масс-спектрометрии и тензиметрии. Рассчитаны термодинамические величины фазовых превращений. Выявлены взаимосвязи между строением веществ и термическими свойствами.

На основании полученных данных разработаны подходы к дизайну летучих комплексов магния для MOCVD процессов, определены предшественники и условия осаждения пленок MgO методами проточного и импульсного MOCVD, проведены соответствующие тестовые эксперименты. Полученные образцы охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Продемонстрирована возможность осаждения слоев с высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии (до 8–9 при 600–800 эВ).

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ СОВРЕМЕННЫМИ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Э.М. Мороз

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия emoroz@catalysis.ru

Структурная аттестация – один из самых важных этапов в исследовании наноматериалов, полученных любым способом. Определение фазового состава, локальной и реальной структуры проводится на всех этапах синтеза и эксплуатации 'этих материалов.

Однако, для решения таких задач применение обычных рентгенографических методов, основанных на анализе положений и интенсивностей дифракционных пиков, проблематично из-за специфики рассеяния рентгеновских лучей на малых объектах. Рентгенографическая структурная диагностика (определение фазового состава, локальной структуры) наноматериалов требует использования методик, учитывающих эту специфику. Кроме того, локальная кристаллическая структура наноматериалов часто отличается от усредненной, хотя именно она может определять такие их важные физико-химические свойства, как термостабильность, прочность и т.д.

Известно, что дифракционная картина от поликристаллов с размерами области когерентного рассеяния менее 1-2 нм аналогична дифракционной картине от аморфного материала: она характеризуется широко размытыми диффузными гало. В связи с этим к изучению структуры нанообъектов целесообразно применять метод, который давно используется для изучения рентгеноаморфных материалов - жидкостей, стекол, сплавов. Нужную информацию возможно получить и для наноматериалов при использовании рентгенографического метода радиального распределения электронной плотности (РРЭП), называемом также методом распределения парных функций (PDF-method). Этот метод, в отличие от известного метода EXAFS, дает абсолютные значения величин межатомных расстояний и координационных чисел для нескольких координационных сфер в структуре, что определяет его успешное применение для установления фазового состава наноматериалов, состоящих из фаз с частицами менее 3 нм, которые не выявляются при обычном фазовом анализе [1, 2]. Последний проводится не по межплоскостным расстояниям, рассчитанным из дифракционных пиков, как это делается обычно в рентгенографии, а по совокупности межатомных расстояний и координационных чисел (КЧ), характерных для каждой фазы

Разработанный в Институте катализа сравнительный метод, основанный на сопоставлении модельных кривых РРЭП для массивных структур с экспериментальными для нанообъектов такого же состава, дает возможность установить различия в их локальной структуре. Важной особенностью метода является то, что для вычисления экспериментальной кривой распределения электронной плотности не требуется никаких предположений о структуре исследуемого вещества. Для расчета кривой РРЭП необходимы экспериментальные данные: длина волны излучения; массив интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от образца в широком интервале брэгговских углов (по 2θ); химический состав образца, пикнометрическая плотность; и справочные – атомные факторы рассеяния, коэффициенты поглощения элементов, составляющих материал.

В докладе предполагается сделать обзор данных по изучению фазового состава, реальной и локальной структуры наноматериалов различного химического состава: это оксидные и углеродные системы, а также нанесенные на различные носители оксидные и углеродные металлические катализаторы.

СТЕХИОГРАФИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В.В. Малахов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия malakhov@catalysis.ru

Принципы стехиографии как системы новых представлений о стехиометрии динамических процессов массопереноса веществ позволяют создавать «безэталонные» методы анализа смесей химических соединений. При применении таких методов калибровку соответствующих аналитических приборов – стехиографов - проводят по эталонным образцам элементов, а результаты анализа получают в виде стехиометрических формул соединений элементов, т.е. без использования эталонов этих соединений [1, 2].

Но для получения таких результатов необходимо непрерывно и количественно регистрировать в потоке вещества содержание всех химических элементов из его состава, используя т.н. «абсолютные» многоэлементные детекторы, например, спектрометр ОЭС ИСП. В настоящее время известны два стехиографических метода: ионная хромато-стехиография (ИХС) и дифференцирующее – разделяющее – растворение (ДР) как химический метод фазового анализа твердых веществ и материалов.

Особенно эффективным стало применение стехиографии при анализе смесей твердых фаз неорганических соединений. Динамический режим дифференцирующего растворения заключается в изменении состава и концентрации растворителя и его температуры в ходе этого процесса.

Метод ДР позволяет определять фазовый состав сложных смесей кристаллических и аморфных фаз, для которых могут быть не известными ни элементный и стехиометрический состав каждой из фаз, ни число таких фаз в смеси, ни их количественное содержание.

Полностью компьютеризированный стехиограф для метода ДР подобен полярографу Я. Гейровского (Нобелевская премия 1959 г.), но с тем отличием, что вместо потока электронов в полярографе, в стехиографе – это потоки протонов, реагентов-восстановителей и окислителей. Что несоизмеримо расширяет возможности стехиографа, вовлекая в аналитический процесс не только окислительно-восстановительные, но и кислотно-основные реакции.

Экстраординарным представляется и тот факт, что образующийся в динамическом режиме растворения смеси твердых фаз поток раствора из реактора стехиографа подобен, например, потоку ионов из ионного источника масс-спектрометра или потоку подвижной фазы с разделяемыми веществами в хроматографической колонке. Как поток ионов из источника ионизации масс-спектрометра содержит информацию об элементах, их изотопах или о фрагментах молекул, так поток раствора из реактора стехиографа содержит сведения о стехиометрическом составе химических соединений, последовательно переходящих в реакторе из твердой смеси в раствор. Такая информация содержится именно в потоке, при его остановке или при полном растворении твердого вещества и образовании гомогенного раствора эта информация ''омертвляется".

К настоящему времени метод ДР использован для определения фазового состава многих сотен систем, в составе которых, в целом, почти все стабильные элементы периодической системы Д.И. Менделеева. Примечательно, что вместе с фазовым составом оказывается возможным определять состав поверхности и особенности пространственной структуры многих веществ.

Этот метод применяли для исследования функциональных материалов со специфическими физическими свойствами, в том числе тонких пленок и наноструктурированных систем [3, 4].

Пленки:

ВТСП 123 различного состава, многослойные пленки Al-Au-Sn-Co-Mn, Si/SiO₂/Ni(Cr)-Cu-Cu₂S, Cr-Cu-S и Cu-S, Bi-Ti-O на подложке Ru/SiO₂/Si, Mn_{1-x}Zn_xS и ZnS-EuS.

Наноструктурированные системы:

феррит марганца в матрице боратных стекол, нанодисперсные композитные сорбенты, оксидные предшественники катализаторов синтеза многослойных углеродных нанотрубок, катализатор Co-Si-Pt-O/Al₂O₃



Первый результат ДР-анализа тонкой пленки ВТСП 123, фазы - µг: 1. BaO – 0.54; **2.** Ba₂CuO_x – .37; **3.** YBa₂Cu₃O_x – 28.2; **4.** Y₂O₃ – 0.95; **5.** BaO – 0.90; **6.** CuO – 0.64

- 1. Малахов В.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. N:5. С. 1152-1156.
- 2. Малахов В. В., Васильева И. Г. // Успехи химии.- 2008. 77. № 4. С. 370.
- 3. Васильева И.Г., Власов А.А., Гибнер Я.И., Малахов В.В // Доклады АН. 1992. Т. 324. № 3. С. 596.
- 4. Vasilyeva I.G., Vlasov A.A., Malakhov V.V., Predtechensky M.R. // Thin Solid Films, 292 (1997) 85-90.

МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

В.Ю. Васильев

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия vladislavvasilyev@gmail.com

Тонкопленочные силикатные стекла (TCC) активно исследовались и использовались в технологии микроэлектроники с конца начала 1970-х годов. TCC имеют стеклообразную структуру, которая включает связанные между собой оксиды SiO₂, P₂O₅, B₂O₃, GeO₂, As₂O₃. TCC являются хорошими изоляторами и хорошо совместимы с моно- и поликристаллическими материалами, используемыми в технологии ИМС и других прецизионных технологиях. Известен ряд методов получения TCC путем химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) в широком диапазоне исходных условий (термоактивированные методы при атмосферном, субатмосферном и низком давлениях и различной температуре, низкотемпературные плазмоактивированные методы и т.д.) с участием различных исходных кремний-, бор-, фосфор-, германий-, мышьяк- содержащих реагентов и различных окислителей [1, 2].

Общими для всех TCC особенностями для технологии микроэлектроники являются близкая к 1 мкм толщина TCC и, обычно не превышающее в сумме ~30 масс.%, содержание добавок оксидов P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 , As_2O_3 . Кроме того, в микроэлектронных технологиях TCC конструктивно встраиваются внутри микроэлектронных приборов в виде функциональных (как правило – только изолирующих) материалов, что исключает возможность какого-либо их контакта с внешней атмосферой, способного привести к нежелательным изменениям в свойствах TCC. Для микроэлектронных технологий среди разнообразных физико-химических свойств TCC тип (сжимающие или растягивающие) и величина механических напряжений в TCC преимущественно не являются сколько-нибудь критическими параметрами и потому обычно исследуются факультативно.

Новые микроэлектромеханические и микрооптикоэлектромеханические системы (МЭМС и МОЭМС) также включают в себя ТСС как конструкционные материалы. Их получают теми же методами ХОГФ из тех же реагентов. Однако принципиальными отличиями применений ТСС для МЭМС и МОЭМС от традиционных микроэлектронных технологий являются в разы повышенные толщины ТСС и конструктивная необходимость формирования из них трехмерных функциональных элементов, в том числе – возможно контактирующих с окружающей атмосферой. В этом случае тип и величины механических напряжений становятся критическими параметрами, требуя количественной характеризации ТСС для их применения.

В данной обзорной работе систематизированы многолетние литературные данные по механическим напряжениям в TCC, с целью выявления трендов в многофакторных ХОГФ процессах получения TCC, а также объяснения таких трендов. Глубина поиска литературных данных составила около 40 лет. При составлении обзора учитывался личный опыт автора по разработке аппаратуры и методологии ХОГФ TCC, исследованиям TCC, и применению TCC в технологии микроэлектроники [1,2].

^[1] Vasilyev V.Yu. Borophosphosilicate Glass Thin Films in Electronics // Nova Science Publishers, New York, N.Y., 2013. 243 pages.

^[2] Vasilyev V.Yu. Thin Film Chemical Vapor Deposition in Electronics/ Equipment, Methodology and Thin Film Growth Experience // Nova Science Publishers, New York, N.Y., 2014. 304 pages.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА СКАНИРУЮЩЕМ НАНОТВЕРДОМЕРЕ НАНОСКАН-3D

М.Н. Хомяков

Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия mnkhomy@gmail.com

Исследование механических свойств тонких пленок, таких как твердость, модуль Юнга, морфология, толщина, трещиностойкость, адгезионная прочность, износостойкость требует применения специального оборудования. Комплексное исследование таких свойств достаточно сложно и, как правило, требует применения нескольких специализированных приборов (твердомер, атомно-силовой микроскоп (ACM), склерометр, трибометр и пр.). Однако существует класс универсальных приборов, которые позволяют применять сразу несколько различных измерительных методик за одну установку образца. К таким приборам относится сканирующий нанотвердомер НаноСкан-3D (ТИСНУМ, г. Троицк, Россия), который совмещает в себе функции нанотвердомера, атомно-силового микроскопа, склерометра, трибометра и другие функции. Прибор оснащен алмазным наконечником в форме трёхгранной пирамиды Берковича, который используется во всех проводимых измерениях.

В докладе представлены теоретические основы методик наноиндентирования и склерометрии, рассмотрены источники возможных ошибок при измерении механических свойств в нанометровых масштабах, такие как шероховатость поверхности исследуемого образца, особенности пластической деформации материала (в частности, образование пластических навалов по периметру отпечатка), корректное определение формы наконечника [1]. Приведены результаты измерений механических свойств образцов тонких алмазоподобных пленок, пленок карбонитридов кремния и бора нанесенных на стальные, кремниевые или стеклянные подложки.

В режиме полуконтактного ACM были получены изображения поверхности образцов, вычислены параметры шероховатости. Для корректного измерения твердости, модуля Юнга и упругого восстановления образцов методом наноиндентирования (ГОСТ Р 8.748-2011) формировались зависимости свойств системы «пленка-подложка» от глубины внедрения индентора. Измерения проводились с нагрузками в диапазоне от 1 до 100 мH, причем для каждой нагрузки делалось не менее 10 индентов для уменьшения влияния случайной погрешности. Аппроксимируя зависимость твердости по методике [2] определяли твердость пленки без влияния подложки, зависимость модуля Юнга аппроксимировалась по методике [3]. Склерометрия с увеличивающейся нагрузкой использовалась для оценки адгезионной прочности, трещиностойкости и измерения толщины пленок [4]. Для измерения износостой-кости наконечник перемещался при постоянной нормальной силе прижима по круговой траектории в контакте с поверхностью. В результате получали зависимость заглубления наконечника в поверхность образца от времени [5].

- [1] С. Усеинов, К. Гоголинский, А. Усеинов и др.//Наноиндустрия, № 2, 2010, с. 30.
- [2] A.M.Korsunsky, M.R.McGurk, S.J.Bull, T.F.Page //SurfCoatTechnol, v. 99, 1998, p. 171.
- [3] M.F. Doerner, W.D. Nix //J.Mater.Res, v. 1, n. 4, 1986, p. 601.
- [4] А. Усеинов, К. Кравчук, И. Маслеников //Наноиндустрия, № 7, 45, 2013, с. 48.
- [5] А. Усеинов, К. Кравчук, Н. Львова //Наноиндустрия № 4, 2011, с. 46.

ОПТИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК VO₂, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ CVD

В.Р. Шаяпов, Л.В. Яковкина,

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия shayapov@niic.nsc.ru

Диоксид ванадия (VO₂) в настоящее время является активно исследуемым материалом, вследствие того, что он испытывает фазовый переход полупроводник – металл (ППМ) под воздействием внешних стимулирующих факторов, таких как нагрев выше температуры 68 С, приложение значительного электрического поля, оптическое возбуждение выше порогового значения или введения достаточных механических напряжений. При этом происходит обратимый структурный переход из моноклинной полупроводниковой фазы в тетрагональную металлическую. При фазовом переходе резко и значительно изменяются основные физические характеристики диоксида ванадия: постоянная решетки, показатель преломления, удельное сопротивление и др.

Среди физических свойств пленок диоксида ванадия наиболее хорошо изучена электропроводность, изменяющаяся на несколько порядков в процессе ППМ. В меньшей степени изучены оптические свойства и восве незначительно – механические. В то же время, понимание закономерностей изменения этих свойств при ППМ совершенно необходимо как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Целью данной работы является исследование изменений при ППМ оптических спектров отражения и пропускания, а также механических напряжений в пленках VO₂, полученных методом CVD из смеси кислорода и паров ацетилацетоната ванадила при разных температурах осаждения. Измерения оптических спектров проводились с использованием спектрофотометрической системы, состоящей из спектрометра «Колибри-2», зонда отражения/обратного рассеяния QR-400-7 (Ocean Optics) и дейтерий-вольфрамовой лампы. Механические напряжения определялись из непосредственно измеренных радиусов кривизны образцов по формуле Стоуни.

Обнаружено, что коэффициент пропускания пленок VO₂ на сапфировых подложках резко уменьшается при нагревании до температуры фазового перехода. Последующее охлаждение образца приводит к восстановлению прежнего значения коэффициента пропускания, при этом имеет место гистерезис шириной 6 °C. Пленки, полученные на кремниевых подложках, исследованы методом спектрофотометрии отражения. Были построены температурные зависимости коэффициента отражения 440–470°C и из них определены ширина гистерезиса и критическая температура ППМ. Они составили 4 °C и 61 °C, соответственно.

Механические напряжения в пленках VO₂ исследованы с использованием кремниевых подложек в форме тонких узких балок. Механические напряжения пленок, измеренные при комнатной температуре, невелики. При увеличении температуры происходит значительное увеличение напряжения растяжения в пленках до значений около 0,8 ГПа в области температур, более высоких, чем температура ППМ. Последующее охлаждение приводит к уменьшению напряжений до изначальных значений, при этом наблюдается гистерезис. Критическая температура, полученная из температурных зависимостей механических напряжений, равна температуре, полученной из измерений спектров отражения аналогичных образцов. По-видимому, при осаждении пленок в них возникают значительные внутренние (ростовые) напряжения растяжения. Резкое изменение напряжений в области ППМ обусловлено резким изменением коэффициентов термического расширения и модулей Юнга пленок.

ОСАЖДЕНИЕ КАРБОНИТРИДНЫХ СЛОЁВ И УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА, ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ ПРИ ВОЗГОНКЕ С3N4Hx

В.В. Соколов, Б.М. Кучумов, И.Б. Киреенко, И.Ю. Филатова, О.В. Матвеев, Н.Г. Наумов Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия sokolov@niic.nsc.ru

При использовании роданида аммония в качестве источника сульфидирующей газовой смеси при его термическом разложении (кипении) конечным продуктом является аморфное вещество белого или сероватого цвета названного меламом. После тщательной отмывки горячей водой от растворимых примесей его состав газохроматографическим анализом по соотношению углерода и азота близок к C₃N₄H_x.

Исследование его термических свойств показало, что это вещество выше 600° возгоняется и, таким образом, может быть использовано для получения карбонитридных пленок, слоев и для обработки изделий в его атмосфере с целью упрочнения поверхности изделий. В таблице представлены результаты анализа методом EDS ряда исходного и прогретых до температуры его возгонки образцов C₃N₄H_x.

Содержание	Исходный		Прогретый 1		Прогретый 2	
	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %
Азот	62,4	62,0	61,7	58,8	61,8	61,1
Углерод	29,1	33,7	34,4	38,3	29,7	34,2
Сера	6,8	3,0	0,3	0,3	5,6	2,4
Кислород	1,1	0,9	3,0	2,5	2,4	2,1
Алюминий	0,7	0,3	0,7	0,3	0,5	~0,2

Для осаждения слоев в интервале температур 600–1000⁰ использовали подложки монокристаллического кремния, керамические подложки оксида алюминия. Результаты осаждения слоев на кремниевых подложках по данным ИК спектроскопии показали соответствие результатам работы [1]. Содержание азота и углерода в слоях на этих подложках достигало, соответственно, до 5–5,5 и 11–9 ат.% для температур осаждения 800 и 900⁰С. На подложках оксида алюминия получены слои с содержанием азота и углерода до 14 и 6 ат.%, соответственно.

С целью проверки возможности упрочнения поверхности титановых, железных и алюминиевых полированных образцов проведены опыты по обработке их при температурах 600– 850° С в атмосфере продуктов возгонки C₃N₄H_x. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об образовании твердых растворов с растворением азота и углерода. Результаты анализа EDS показывают присутствие до 14 ат. % азота и 12–15 ат.% углерода для титана, до 18 ат.% азота и 69 ат.% углерода для железа и до 15 ат.% азота и 20 ат.% углерода для алюминия. Результаты измерения микротвёрдости по отпечатку алмазной пирамидки при нагрузке 20 г показали увеличение микротвёрдости поверхности образцов примерно в два раза.

^[1] Косинова М.Л., Румянцев Ю.М., Голубенко А.Н. и др. //Неорганические материалы, 2003, т.39, № 4, с. 447–455.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НИТРИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АММИАКА

<u>И.В. Кутков</u>¹, Ю.С. Гапонова² ¹АО «НПФ «Микран», Томск, Россия ²ТУСУР, Томск, Россия kutkov@micran.<u>ru</u>

Диэлектрические слои нитрида кремния (SiN_x) играют важную роль в полупроводниковой промышленности, они могут быть использованы в качестве твердых масок, электрической изоляции, защиты устройства, пассивации поверхности. Технология стимулированного плазмохимического осаждения (PECVD) является одной из самых распространенных в данной сфере.

Данная работа посвящена получению пленок SiN_x по технологии PECVD без использования аммиака (NH₃). Такое решение позволяет снизить содержание водорода в пленке, который неизбежно попадает в нее в составе радикалов, образующихся в реакторе. Водород негативно влияет на свойства пленки и свойства конечной продукции. В данном направлении ведутся исследования [1,2], но в них приводятся только исследования оптических и структурных особенностей пленок SiN_x, чего недостаточно для сравнения со стандартными способами получения и внедрения их в производство монолитных интегральных схем. В данном исследовании анализируются электрофизические параметры пленки:

- травление в буферном травителе показатель качества пленки, скорость травления пленки должна быть меньше 3 нм/мин;
- напряженность электрического поля при постоянном токе 10 мкА параметр, который характеризует электрическую прочность пленки, она должна быть больше 5 MB/см;
- однородность параметров по пластине разброс по емкости конденсаторов не должен превышать 5 %.

Эксперименты проводились на установке Oxford Plasmalab System 133 PECVD. Для каждого эксперимента использовалось по две 100 мм GaAs пластины: одна для измерения скорости травления в буферном травителе, на второй формировались тонкопленочные конденсаторы для измерения напряженности электрического поля, разброса по емкости. Варьировались параметры процессов: поток SiH4 (5-16 см³/мин); температура столика (180 – 300 °C); подаваемая ВЧ мощность (13,56 МГц; 50 – 100 Вт).

В докладе приводится анализ результатов экспериментов. Проведено два этапа. В первом этапе получен режим не соответствующий только требованиям по напряженности электрического поля (1,8 MB/см). Опираясь на зависимости, полученные из первого этапа экспериментов, был проведен второй. В итоге расчёты не подтвердились: напряженность электрического поля увеличилась всего на 1,1 MB/см, остальные параметры вышли за пределы допуска, хотя этого не должно было быть. Ведется работа над пониманием и решением данной проблемы.

^[1] Fouad Karouta and other // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. 45. 445301. 10 p.

^[2] Nafis Ahmed and other // Conference Papers in Energy. 2013. 837676. 4 p.

РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ

Г.В. Тимофеева

НИИ измерительных систем им. Ю.Е. Седакова, Нижний Новгород, Россия gala timofeewa@mail.ru

Высокотемпературный стехиометрический нитрид кремния применяется на стадии формирования щелевой изоляции интегральных микросхем. Слой нитрида кремния используется для создания барьера, защищающего приборного слоя от воздействия плазмы высокой плотности, а также для стоп-слоя при химико-механической планаризации поверхности кремния перед формированием затворной структуры.

Целю настоящей работы является разработка и оптимизация режима осаждения нитрида кремния в процессе с термической активацией из газовой смеси дихлорсилана и аммиака.

В работе приведено систематическое исследование влияния процессных параметров (температура, давление, общая величина потока газов, пропорции рабочей смеси) на физические характеристики пленки нитрида кремния (коэффициент преломления, неоднородность осаждения, механические напряжения).

Кроме того определен температурный градиент для полученных оптимальных процессных условий, позволяющий обрабатывать в одном процессе максимальное количество подложек с получением однородных по свойствам слоев. Групповая обработка позволяет сократить время изготовления больших партий, снизить стоимость эксплуатации оборудования.

Применение оптимизированных параметров позволяет получить следующие характеристики пленки:

-скорость осаждения: 20 Å/минуту;

- -показатель преломления: $n = 2,02\pm0,01$;
- -однородность пленки: ±1%.

[1] Varekamp P. R., Kisker D. W., McFeely F. R. Nucleation of chemical vapor deposited silicon nitride on silicon dioxide // APPLIED PHYSICS LETTERS ~Received 14 October 1998.

[2] Wolf S., Silicon Processing for the VLSI Era. Volume I: Process Technology / Sunset Beach, California. Lattice Press – 1996 – 660 c.

[3] Новоселов Н.П., Математическое моделирование процесса осаждения нитрида кремния из дихлорсилана и аммиака / Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, М. 2000.

[4] ZambovL.M., Optimum Design of LPCVD Reactors /Journal de Physique II, Volume 5, Juin 1995.

ПОТЕНЦИАЛ КОММЕРЦИАЛИЗАЦИИ CVD-ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР КАРБИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ЭНЕРГОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ БЕТА-ИЗЛУЧЕНИЯ C-14

В.И. Чепурнов, <u>А.В. Гурская</u>, М.В. Долгополов, С.Н. Подгорнов, А.С. Сороков Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия chvi44@yandex.ru, a-gurska@yandex.ru

Прямое преобразование энергии радиохимического превращения С-14 в электрическую энергию является перспективным направлением, т.к. жизненный цикл энергопреобразователя сопоставим с длительным периодом полураспада. Отличительная особенность преобразователя микроваттного диапазона заключается в том, что радионуклид встроен в молекулу SiC фазы por-SiC вместо C-12 в гетероструктуре por-SiC/SiC/Si. Бета-излучение генерирует неравновесные носители, которые разделяются внутренним полем p-n-перехода в SiC-фазе. Данный подход к реализации потенциала прямого преобразования позволит поднять эффективность энергопреобразователей. Типичным недостатком известных технических решений является то, что только 1/3 энергии бета-излучения идет на генерацию электронно-дырочных пар, а остальная идет на самопоглощение и рассеяние кристаллической решеткой полупроводника.

Технологические аспекты решения задачи осуществляют формированием гетероструктуры в CVD-процессе методом, сочетающим химический транспорт водородом углерода и твердофазное превращение поверхности монокристаллической подложки кремния в фазу карбида кремния:

$$C_{_{\text{TB}}} + \frac{y}{2}H_2 = C_xH_y$$
; $C_xH_y + xSi_{_{\text{TB}}} = xSiC_{_{\text{TB}}} + \frac{y}{2}H_2$

Процесс проходит в реакторе с холодными стенками, подложки кремния располагаются в кассетах, кассеты образуют замкнутый объем контейнера с сообщающимися каналами для газового потока. В первой зоне контейнера без тепловых экранов с температурой 1000÷1100°С протекают реакции генерации углеводородов, во второй зоне контейнера с тепловыми экранами протекают твердофазные превращения при температуре 1360÷1380°С. В качестве исходных подложек используют мезопористые структуры, полученные электрохимическим травлением по известной технологии. Пористая поверхность por-SiC обеспечивает эффективный сток радиационных дефектов структуры. Легирование SiC-фазы для формирования p-n-перехода осуществляют в процессе эндотаксии фосфором и галлием. На заключительном этапе формирования гетероструктуры в низкотемпературную зону контейнера загружают радиоизотоп C-14.



Рис. 1. Мезопористая поверхность и скол гетероструктуры с фазовыми областями por-SiC/SiC/Si

[1] НИОКТР АААА-А16-116111810048-4 (РОСРИД), отчет с ссылками/В.И. Чепурнов и др. [2] Заявка 2016129598 РФ / В.И. Чепурнов и др.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА МАГНИЯ В ВЫСОКОАСПЕКТНЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ ВО ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ УМНОЖИТЕЛЯХ

С.В. Забуслаев¹, Ю.В. Шевцов², Б.М. Кучумов², Е.С. Викулова², Ю.В. Шубин², С.В. Трубин², И.К. Игуменов² ¹АО «Катод», Новосибирск, Россия ²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия zabuslayev@mail.ru

Целью работы является получение покрытий с высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии в системах с высокоаспектным отношением для повышения эффективности усиления фотоэлектронных умножителей и электронно-оптических преобразователей. В качестве материала, обеспечивающего необходимую степень электронного усиления выбран оксид магния MgO, дающий максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии порядка 20 для монокристаллических образцов.

В исследовании решалось две задачи: получение функционального слоя с высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии и получение конформного покрытия в системах с высоким аспектным отношением порядка 50 применительно к микроканальным пластинам, которые применяются в качестве электронных усилителей.

Осаждение оксидных слоев проводилось методом вакуумного импульсного MOCVD (метод химического осаждения из паровой фазы из металлорганического прекурсора) с дискретной дозировкой реагентов без использования газа-носителя (DP MOCVD). Осаждение слоев данным методом осуществлялось в цикличном режиме. Для синтеза слоев MgO использовались различные прекурсоры: Mg(thd)₂, Mg(thd)₂(TMEDA), Mg(tfac)₂(TMEDA), где thd = Me₃CCOCHCOCMe₃, TMEDA = Me₂NCH₂CH₂NMe₂, tfac = CF₃COCHCOMe.

Выполнено комплексное исследование характеристик пленок оксида магния, выращенных методами CVD. Образцы полученных пленок охарактеризованы комплексом физикохимических методов, включающих рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию, фотоэлектронную спектроскопию. Выращенные на стенках каналов микроканальных пластин пленки изучались методами электронной сканирующей микроскопии и энергодисперсионного анализа.

Методами энергодисперсионного анализа было проанализировано распределение осаждаемых слоев в каналах МКП. Результаты показали наличие осаждаемых оксидных слоев по всей длине канала. Показана возможность регулирования распределения толщины слоев по длине канала изменением температуры подложки и геометрией ее расположения.

Измерены зависимости коэффициентов вторичной электронной эмиссии для пленок, полученных с применением разных прекурсоров на планарных подложках. Представлены обобщенные данные измерений по разным экспериментам. Пленки с примесью фтора показывают худшие значения вторичной эмиссии.

Выращенные пленки MgO показывают эмиссионные характеристики, позволяющие улучшить характеристики усиления микроканальных пластин в приборах. В работе показана возможность осаждения конформных пленок MgO на внутренние поверхности каналов микроканальных пластин методом MO CVD с дискретной дозировкой реагентов.

ЖАРОСТОЙКИЕ CVD ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТУРБИННЫХ ЛОПАТОК ИЗ СПЛАВА ЧС88У-ВИ

А.Н. Аксёнов

ПАО «Тюменские моторостроители», Тюмень, Россия 9123975423@mail.ru

Рассмотрены различные технологические процессы нанесения жаростойких алюминидных покрытий для увеличения ресурса горячей части турбины. Показано, что дополнительное легирование Со и Сг увеличивает стойкость защитного подслоя в условиях сульфидной коррозии и высокотемпературного окисления соответственно. Предложен процесс нанесения защитных алюминидных покрытий методом алитирования в комбинации с CVD технологией легирования различными металлами. Разработан комбинированный CVD реактор с «горячими» стенками (температура ~950..1050°С, абсолютное давление $\geq 1.1 \cdot 10^5 \Pi a$). Изучены процессы нанесения покрытий на лопатки, изготовленные из поликристаллического сплава ЧС88У-ВИ, являющегося основным материалом рабочих лопаток судовых и энергетических газотурбинных двигателей. В качестве прекурсоров-допантов использовали галогениды Al, Co и Cr. Исследован также вариант с образованием прекурсора в рабочей зоне реактора при взаимодействии продуктов разложения активаторов (например, NH₄Cl) с металлической составляющей насыщающих смесей (порошками Al, Co, Cr). Обсужден вариант легирования платиной (требуется около 2.5 грамм на лопатку), что позволяет повысить стойкость против высокотемпературного окисления и сразу формировать подслой для внешнего термобарьерного покрытия. Показано, что альтернативой платине может быть микролегирование Zr или Hf (~0.05 aт%). Установлено, что жаростойкость сплава β(NiAl)Zr увеличивается до уровня, сопоставимого с интерметаллидом (Ni, Pt)Al. Изучен процесс формирования слоя β (NiAl)Zr ЧС88У-ВИ автовакуумном на лопатках ИЗ сплава в муфеле. с погружением в насыщающую порошковую смесь (фракция не более 150 мкм), содержащую лигатуру Ni50Al, активатор ZrOCl₂·8H₂O и корунд (инертный наполнитель, для сыпучести). Температура CVD-процесса составляла 1030°С, время – 8..10 часов. Установлено, что после стабилизирующего термодиффузионного отжига в вакууме (1050°C, 4.5 ч), общая толщина формируемого слоя - до 60 мкм. Химический состав внешней зоны покрытия (масс%): Al – 20..26%; Ti – 2..4%; Cr – 8..15%; Co – 8%; Zr – 0.08%; Ni – остальное. На полученные слои после подготовки поверхности лопатки проведено нанесение термобарьерного слоя YSZ электронно-лучевым методом. Термоциклические испытания опытных лопаток на воздухе по режиму нагрев 1080°С, выдержка 1 час, охлаждение до 20..100°С, показали не менее 107 циклов до разрушения. Выявлено, что основной причиной разрушения поверхности покрытия является скалывание верхнего керамического слоя после полного остывания лопатки. Анализ результатов испытаний свидетельствует, что полученный результат может быть существенно улучшен путём предварительного никелирования и переходу к оксихлориду гафния в качестве допанта. В перспективе, покрытие типа β(NiAl)Hf, для наиболее нагруженных рабочих лопаток турбины высокого давления, позволит повысить эффективность производства путём замены дорогостоящих установок ионно-плазменного или электроннолучевого напыления на более рациональные процессы CVD.

СПОСОБ ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИМ-КОНДЕНСАТОРОВ АНАЛОГОВЫХ И РАДИОЧАСТОТНЫХ СХЕМ

<u>Н.С. Шишкина</u>, А.О. Шишкин

НИИ измерительных систем им. Ю.Е. Седакова, Нижний Новгород, Россия nadiglad@rambler.ru

Одним из факторов, обеспечивающим надежность аналоговых и радиочастотных схем в целом, является надежность входящих в состав схемы пассивных и активных элементов. К наиболее важным пассивным элементам аналоговых и радиочастотных схем относятся конденсаторы в связи с широким набором выполняемых ими функций.

Актуальность работы заключается в разработке и исследовании процесса изготовления МИМ-конденсаторов с большой удельной емкостью, которые способствуют увеличению степени интеграции и повышению надежности аналоговых и радиочастотных схем с проектными нормами 0,35 мкм.

В настоящей работе для изготовления МИМ-конденсаторов с большой удельной емкостью в качестве диэлектрического слоя, входящего в состав конденсаторов, выбран нитрид кремния (SiN_x) в связи с его высокой относительной диэлектрической проницаемостью и полной совместимостью с технологией производства КМОП СБИС.

Разработан и оптимизирован способ низкотемпературного осаждения тонких пленок нитрида кремния толщиной ≈ 150 Å для изготовления МИМ-конденсаторов, используемых в аналоговых и радиочастотных схемах. Пленки, осажденные при оптимизированных параметрах, характеризуются низкой скоростью осаждения ≈ 22 Å/c, неравномерностью по толщине $\approx 2,2$ %, коэффициентом преломления $\approx 1,94$. Кроме того, в пленках SiN_x, осажденных с использованием разработанного процесса, минимизировано содержание водородных связей, миграция водорода из которых может вызвать деградацию СБИС [1]. Учитывая информацию зарубежных источников, процесс с полным отсутствием водородных связей в пленках SiN_x в настоящее время разработать не удавалось [2–6]. В настоящей работе разработан процесс осаждения пленок SiN_x, в которых минимизировано содержание водородных связей.

Разработанный процесс позволяет формировать МИМ-конденсаторы в системе многоуровневой металлизации на основе низкотемпературного SiN_x с удельной емкостью до $\approx 4 \ \Phi \Phi/m \kappa m^2$. Изготовление МИМ-конденсаторов с использованием разработанного процесса позволяет обеспечить широкие функциональные возможности аналоговых и радиочастотных схем.

^[1] Столяров А.А., Киреев В.Ю. Химическое осаждение из газовой фазы // Техносфера, 2006.

^[2] Tolstoy V.P., Chernyshova I.V., Skryshevsky V.A. and et al. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films // Wiley Interscience, 2003.

^[3] Donald L. Smith, Andrew S. Alimonda and et al. Mechanism of SiN_xH_y Deposition from NH_3 -SiH₄ Plasma // J. Electrochem. Soc. – 1990. – V.137. – No2. – pp. 614-623.

^[4] C.–F. Lin, W.–T. Tseng, M.–S. Feng. Optimization of Multilayer Thin Film Passivation Processes for Improving Cache Memory Device Performance // J. Electrochem. Soc. – 1999. – V.146. – №4. – pp. 1510-1516.

^[5] Nam-Hoon Kim, Eui-Goo Chang. Capability of Prevention of Fluorine Penetration for SRO and SiN Capping Films // J. of the Physical Soc. – 2004. – V.45. – pp. 836-839.

^[6] Гриценко В.А. Атомная структура аморфных нестехиометрических оксидов и нитридов кремния // Успехи физических наук. – 2008. – Том 178. – №7. – С. 727-737.

ПИРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОВОЛОКОН ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.В. Шиверский^{1,2}, М.М. Симунин^{1,2}, В.С. Солодовниченко², А.С. Воронин¹, И.И. Рыжков² ¹Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия ²Институт вычислительного моделирования СО РАН, Красноярск, Россия shiverskii@mail.ru

В современных работах по пиролизу углерода утверждается, что поверхность Al₂O₃ является каталитически активной для получения графитоподобных слоев в процессах химического осаждения из газовой фазы (CVD) [1]. Основываясь на данном утверждении, предложено провести процесс синтеза углеродного слоя на поверхности нановолокон Al₂O₃ без применения дополнительных катализаторов. Заметим, что осаждение углерода методом CVD достаточно полно описано в литературе [2].

В результате CVD углерода из пропана в атмосфере азота при 900°С на поверхности нановолокон Al₂O₃ были получены углеродные слои. Из изображений, полученных при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), видно улучшение стока заряда с нановолокон Al₂O₃ после CVD углерода, рис. 1 (а, б). На изображениях, полученных при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), отчетливо видны полученные углеродные слои, рис. 1 (в, г).



Рис. 1. СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) изображения нановолокон Al₂O₃ до (а, в) и после (б, г) нанесения углеродного слоя

Нанесение углеродного слоя на поверхность нановолокон Al₂O₃ позволяет получать проводящую структуру с диэлектрической сердцевиной. Такая структура может быть использована в различных приложениях, например, в изготовлении ультрафильтрационных мембран с управляемой селективностью [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 15–19–10017. Физикохимический анализ материалов был выполнен в ЦКП КНЦ СО РАН.

[1] Park J., Lee J., Choi J. H., Hwang do K., Song Y. W. // Sci. Rep. 2016. V.6, 19822.

^[2] Pang J., Bachmatiuk A., Ibrahim I. et al // J Mater Sci. 2016. V. 51. P. 640–667.

^[3] Лебедев Д.В., Шиверский А.В., Симунин М.М., Солодовниченко В.С., Парфенов В.А., Быканова В.В., Хартов С.В., Рыжков И.И. // Мембраны и мембранные технологии, 2017. № 2.

ТЕЗИСЫ СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАВНОВЕСИЙ ИНДИВИДУАЛЬНОЕ ВЕЩЕСТВО – НАСЫЩЕННЫЙ ПАР С ВЫХОДОМ НА ВЫЯВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ В ГАЗЕ

В.И. Белеванцев¹, <u>А.П. Рыжих^{1,2}</u>

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия ryzhikh@niic.nsc.ru

В работе с опорой на прецизионные данные о системе вода – насыщенный пар [1] на отрезке (0.01–200°С) *P*, *T*-линии их сосуществования проанализирована взаимосвязь следствий из уравнения Клапейрона-Клаузиуса с дополнениями из уравнения Вант-Гоффа. В итоге представлена методика анализа *P*, *T*, \tilde{V} -данных о равновесиях такого класса и оценен вклад димеризации оксида водорода в составе пара воды.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для фазовых реакций в моновариантных однокомпонентных системах можно представить в виде:

$$(\mathrm{d}P/\mathrm{d}T)_{\mathrm{coc}} = \Delta_{\mathrm{r}} \widetilde{H} / (T \cdot \Delta_{\mathrm{r}} \widetilde{V}). \tag{1}$$

В этой форме оно отображает связь производной $(dP/dT)_{coc}$ от функции $P = \varphi(T)$ на линии сосуществования (равновесия) двух фаз (у нас это $A_{\text{конд}}$ и $A_{\text{газ}}$) с величинами разностей их удельных энтальпий ($\Delta_{r} \tilde{H} = \tilde{H}_{\text{газ}} - \tilde{H}_{\text{конд}}$) и объемов ($\Delta_{r} \tilde{V} = \tilde{V}_{\text{газ}} - \tilde{V}_{\text{конд}}$). Следствие из (1), представленное в форме:

$$(\mathrm{dln}P/\mathrm{dln}T)_{\mathrm{coc}} \cdot (P\,\Delta_{\mathrm{r}}\,\widetilde{V}\,) = T\Delta_{\mathrm{r}}\,\widetilde{S} = \Delta_{\mathrm{r}}\,\widetilde{H}\,,\tag{2}$$

приводит к методике, дающей выход от P, T, \tilde{V} -данных о линии сосуществования двух фаз к их термодинамическим характеристикам ($\Delta_r \tilde{H}$, $\Delta_r \tilde{S}$, $\Delta_r \tilde{C}_p$). Реализация следствий из взаимосвязи (2) возможна на основе МНК-аппроксимаций P, T-данных в терминах полиномов $\ln P_{\mu cx} \cong \varphi_k(X_k) = \ln P_{k pacq}$, где аргументы $X_k - \operatorname{это} T^*/T$, или $\Delta T/T$ (где $\Delta T = T - T^*$), или $\ln(T/T^*)$. Для выбранного массива данных при любом из указанных вариантов аргумента X_k допустимыми к решению задачи оказались кубические полиномы с общим центром $T^*=373.15$ К. Причем, именно третий обеспечил не только наилучший результат, но и прямой выход к использованию связи (2):

$$(d\ln P/d\ln T)_{coc} \sim d\ln P/dX_3 = 13.31939 - 17.18166 \cdot X_3 + 11.88606 \cdot (X_3)^2.$$
 (3)

Дополнительно к (2) фундаментальный характер имеют следствия из уравнения Вант-Гоффа, которое в задачах такого класса можно представить так:

$$d\ln K^{\varnothing}_{C^*} / d\ln T |_{coc} = (\Delta_r \widetilde{H} - P \Delta_r \widetilde{V}) / RT.$$
(4)

Здесь в нашем случае $K^{\bigotimes}_{C^*} = C^*(\text{моль/л}) / 1^*(\text{моль/л}) -$ константа равновесия в терминах молярной концентрации оксида водорода. Анализируемые данные по H₂O позволяют ввести приближения $P\Delta_r \tilde{V} \cong P\tilde{V}_r$ и $\ln K^O_{C^*} \cong \ln(C^*/\gamma^*)$ (где $\gamma^* = RT/P\tilde{V}_r = C^*RT/P$), используемые для выявления следствий из (4) с опорой на гипотезу [2] о значимой димеризации ($C^* = C_{H2O} + 2C_{(H2O)2}$) на отрезке 100–200°С. На отрезке 0.01–20°С отклонения произведения $P\tilde{V}_r$ от расчетного в идеально-газовом варианте не вышли за пределы ошибок, а отрезок 25–90°С использован для оценки параметров регрессии описания значимых отклонений от идеальности мономера ($\gamma^* \cong \gamma^O$, где $\gamma^O \cong C_{H2O}RT/P$). Результаты по отрезку 100–200°С подтвердили допустимость гипотезы о димеризации и дали оценку доли оксида водорода в димеризованном состоянии около 6 % к концу интервала.

^[1] Moscow Power Engineering Institute: Mathcad Calculation Server.

http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/PhyRefBook/13_2.xmcd

^[2] Вигасин А.А. // ЖСХ. 1983. Т. 24. № 1. С. 116.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ir(I) С ЦИКЛООКТАДИЕНОМ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ МОСVD

<u>Д.В. Бонегардт</u>^{1,2}, И.Ю. Ильин¹, Н.Б. Морозова¹ ¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия bonegardt@yandex.ru

Иридийсодержащие покрытия широко востребованы в материаловедении. Покрытия из иридия или его оксида применяются в полупроводниках (в качестве диффузионных барьеров), в качестве электродов сегнетоэлектрической оперативной памяти FRAM, коррозионностойких покрытий электродов кардиостимуляторов и т.д. Метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) является одним из наиболее перспективных методов их получения. Рассмотренные в работе циклопентадиенильные комплексы иридия(I) являются потенциальными прекурсорами для MOCVD, ввиду их высокой летучести и довольно низкой, по сравнению с аналогами, температуры разложения.



В ходе данной работы были синтезированы и охарактеризованы различными методами (PCA, ИК, ЯМР, CHN) комплексы иридия(I) [Ir(cod)Cp*], [Ir(cod)Cp^{Et}] и [Ir(cod)Cp^{t-Bu}] (cod – циклооктадиен-1,5; Cp* – пентаметилциклопентадиен; Cp^{Et} – этилциклопентадиен; Cp^{t-Bu} – третбутилциклопентадиен) в реакции [Ir(cod)Cl]² и калиевых солей замещенных циклопентадиенов.



Для комплекса [Ir(cod)Cp*] определены кристаллографические параметры и решена структура в твердой фазе. Также были изучены термические свойства комплексов[Ir(cod)Cp*] и [Ir(cod)Cp^{Et}]: переход в газовую фазу проходит полностью и без разложения (кривые TГ). Получены данные о давлении насыщенных паров комплексов [Ir(cod)Cp*], [Ir(cod)Cp^{Et}] и определены энтропии и энтальпии сублимации.

СТРУКТУРА, СОСТАВ И ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКИХ СЛОЕВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РУТЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

В.Ю. Васильев

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия vladislavvasilyev@gmail.com

Среди металлов платиновой группы, рассматриваемых кандидатами для микрои нано-технологических приложений, наибольшее внимание уделяется исследованиям тонких слоев рутения (TCP), синтезируемых различными методами химического осаждения из газовой фазы. Для получения TCP использовались различные предшественники рутения, например: гетеролигандные карбонилы, циклопентадиенильные производные, β-дикетонатные производные и другие. Результаты исследований процессов синтеза, структуры, состава и свойств TCP систематизированы в недавних обобщающих работах [1, 2]. Установлено, что общими проблемами получения качественных TCP являются: нуклеационная задержка и низкая скорость роста TCP при низких температурах, сильная неконформность роста TCP на 3-х мерных рельефах современных приборов по повышенных температурах синтеза, а также присутствие в TCP примесей C, O, N, H, вызывающих, в том числе, ухудшение проводимости слоев.

К настоящему моменту времени наиболее всесторонне и подробно охарактеризованы TCP, полученные из гетеролигандного карбонила рутения (η^4 -циклогекса-1,3-диен)Ru(CO)₃, (tricarbonyl[η^4 -cyclohexa-1,3-diene]ruthenium). Экспериментальные работы по данной тематике выполнялись исследовательским коллективом с основным участием автора настоящей работы в течение 2-х лет в Республике Корея (Department of Nano-Optics Engineering, Korea Polytechnic University, Siheung-City, Gyeonggi-do, 429-793, Republic of Korea) в рамках научно-технического проекта, финансируемого правительством провинции Geyonggi-Do (Republic of Korea). Различные аспекты исследования (аппаратура, методология синтеза TCP при химическом осаждении из газовой, кинетики нуклеации и роста слоев, характеризация состава и свойств слоев TCP, и т.д.) были частично опубликованы в серии работ [3-12].

Результаты настоящей работы являются продолжением предыдущих публикаций автора. Полученные экспериментальные данные, в том числе данные исследований с использованием набора современных методов исследования структуры, состава и свойств материалов, проанализированы с целью установления взаимосвязей структуры и состава TCP с их проводимостью.

- [1] Васильев В.Ю., Морозова Н.Б., и др. // Успехи химии. 2014. Т. 89, № 3. С. 758.
- [2] Hamalainen J., Ritala M., Leskela M. // Chem. Mater. 2014. V. 26, N 1. P. 786.
- [3] Vasilyev V.Yu., et al. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155, N 12, P. D763.
- [4] Vasilyev V.Yu., et al. // Electrochem. Solid State Lett. 2008. V. 11, N 12. P. D89.
- [5] Vasilyev V.Yu., Mogilnikov K.P., et al. // Cur. Appl. Phys. 2009. V. 9 P. e148.
- [6] Васильев В.Ю. // Микроэлектроника. 2010. Т. 39, № 1. С. 28.
- [7] Васильев В.Ю. // Микроэлектроника. 2010. Т. 39, № 3. С. 219.
- [8] Васильев В.Ю. // Микроэлектроника. 2010. Т. 39, № 4. С. 284.
- [9] Васильев В.Ю. // Микроэлектроника. 2011. Т. 40, № 4. С. 300.
- [10] Васильев В.Ю. // Микроэлектроника. 2011. Т. 40, № 6. С. 441.
- [11] Васильев В.Ю., Chung S. H., и др. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42, № 1. С. 62.
- [12] Vasilyev V.Yu. In "Ruthenium: properties, production and Applications" // D.B. Watson Ed., Nova Science Publishers, New York, N.Y., 2011. P.1-84.
ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЫ НА СТРУКТУРУ МАССИВОВ УНТ

<u>Д.В. Городецкий</u>, О.В. Поляков, А.Г. Куреня, А.В. Окотруб Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия gorodetskiy@niic.nsc.ru

Структура массивов ориентированных углеродных нанотрубок (УНТ) представляет собой вертикально ориентированный лес индивидуальных нанотрубок. Пленки из массивов вертикально ориентированных УНТ могут быть использованы для создания автоэмиссионных эмиттеров, композитных анизотропных материалов, микромеханических и электрохимических устройств. Для придания улучшенных функциональных свойств иногда требуется дополнительная модификация УНТ. Одним из возможных методов, позволяющих добиться улучшенных характеристик, например, автоэмиссионных катодов, является обработка массивов УНТ микроволновой плазмой низкого давления. Было обнаружено, что разные плазмообразующие газы и их смеси (водород, аргон, азот, кислород и углеводороды) оказывает различное влияние на структуру массивов УНТ.

Массивы УНТ были получены в проточном газофазном химическом реакторе, при термическом разложении реакционной смеси на поверхности кремниевых подложек площадью $10 \times 10 \text{ мм}^2$ ориентацией [100]. Модификация поверхности массива ориентированных УНТ проводилась методом плазменно-стимулированного осаждения из газовой фазы (PE CVD) в микроволновом плазменном реакторе пониженного давления типа Astex со стандартной конфигурацией реакционного пространства без автономного подогрева подложки, при генерации плазмы микроволновым излучением частотой 2.45GHz мощностью до 5 kW (установка "Seki Technotron AX5250M", Япония). Рабочее давление в камере составляло 160 мбар. Основным плазмообразующим газом служил водород, поступающий из электрохимического водородного генератора "Спектр-60" с объемной скоростью 500 мл/мин. В качестве дополнительных газов использовались аргон, кислород и различные углеводороды.

В результате экспериментов было установлено, что использование водорода в качестве основного плазмообразующего газа приводит к частичному травлению поверхности массива УНТ. Концы трубок разрушаются (происходит их открытие), инкапсулированное железо из внутренних областей трубок выходит наружу. Добавление углеводородов приводит к формированию новых УНТ на поверхности массива, а также возможно формирование микрокристаллов алмазов. Такие гибридные структуры, совмещают в себе свойства УНТ и алмаза могут быть интересны для создания оптоэлектронных устройств.

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (I) С β-ДИКЕТОНАМИ И ЦИКЛООКТАДИЕНОМ

<u>К.И. Караковская</u>^{1,2}, Е.С. Викулова¹, И.Ю. Ильин¹, Д.А. Пирязев^{1,2}, Л.Н. Зеленина^{1,2}, А.Е. Тургамбаева¹, С.В. Сысоев¹, Н.Б. Морозова¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия red garden@mail.ru

Изучение термических свойств летучих комплексов иридия и их зависимости от лигандного окружения необходимо для выбора эффективных прекурсоров для получения функциональных Ir-содержащих покрытий методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) и определения оптимальных параметров MOCVD процессов.

В рамках данного направления исследований, представляемая работа посвящена соединениям Ir(I) с β -дикетонатными (R¹C(O)CHC(O)R²) лигандами и циклооктадиеном-1,5 (cod). Синтезирован ряд комплексов [Ir(cod)(L)], где L = hfac 1 (R¹=R²=CF₃), tfac 2 (R¹=Me, R²=CF₃), ptac 3 (R¹=tBu, R²=CF₃), btfac 4 (R¹=Ph, R²=CF₃), acac 5 (R¹=R²=Me), thd 6 (R¹=R²=tBu), zis 7 (R¹=tBu, R²=C(OMe)Me₂). Соединения 3, 4 и 7 получены впервые. Комплексы охарактеризованы методами элементного и рентгенофазового анализа (РФА), ИК-, ¹Н- и ¹³С-ЯМР-спектроскопии. Методом рентгеноструктурного анализа установлены кристаллические структуры соединений 2-4, 6, 7.

Термические свойства соединений в конденсированной фазе исследованы методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии. Определены термодинамические параметры плавления. По данным ТГ построен качественный ряд летучести (температура 50% потери массы): L = 1 (454K) > 2 (479K) \approx 3 (483K) > 5 (496K) > 6 (520K) > 4 (550 K). Методом потока для комплексов 1, 2, 3, 5 и 6 измерены температурные зависимости давления насыщенного пара. На основе полученных данных рассчитаны термодинамические параметры процессов парообразования и построен количественный ряд летучести (P = 0.1 Topp): L = 1 (355K) > 2 (378K) \approx 3 (388K) > 5 (402K) > 6 (412K). Показано, что наибольшей стабильностью при сублимации обладает комплекс 1. Методом *in situ* высокотемпературной масс-спектрометрии определено, что процессы термодеструкции паров соединений 1-6 на нагретой поверхности начинаются при температурах > 573K. При этом наибольшей стабильностью характеризуются пары комплекса 1, наименьшей – соединения 6.

С использованием **5** в качестве прекурсора методом проточного MOCVD получены металлические Ir покрытия на катодах и анодах эндокардиальных электродов, полюсных контактах диагностических электродах и модельных объектах. Полученные образцы охарактеризованы методами РФА, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, энергодисперсионного анализа. Электрохимические свойства покрытий исследованы с помощью циклической вольтамперометрии и спектроскопии импеданса. Полученные значения удельной ёмкости и ёмкости накопления заряда составляют 7.57-24.7 мкФ/мм² и 23.8-121 мКл/см², соответственно.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (стипендия СП-3215.2016.4).

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА РУТЕНИЯ МЕТОДОМ МОСVD С ДИСКРЕКТНОЙ ДОЗИРОВКОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРЕКУРСОРА И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕННЫХ СЛОЕВ

<u>Б.М. Кучумов¹</u>, С.В. Забуслаев², Ю.В. Шевцов¹, Ю.В. Шубин¹, С.В. Трубин¹, А.И. Романенко¹, И.К. Игуменов¹ ¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²AO «Катод», Новосибирск, Россия kbm@niic.nsc.ru

Одним из функциональных слоев при модификации микроканальной пластины, являющейся усилителем яркости изображения (МКП, которая представляет собой массив в 10⁶ каналов диаметром 6 мкм и длиной 300 мкм), служит резистивный слой. В качестве метода получения был выбран MOCVD (метод химического осаждения из паровой фазы из металлорганического прекурсора) с дискретной дозировкой реагентов без использования газа-носителя (DPMOCVD). Решалось две задачи: осаждение резистивного слоя с заданным сопротивлением и получение равномерного покрытия по длине канала в системе с высоким аспектным отношением. Выбор RuO₂ в качестве резистивного слоя определяется металлической проводимостью оксида рутения и отсутствием экспоненциальной температурной зависимости проводимости резистивного слоя.

Было показано, что изменение соотношения парциальных давлений газовой фазы прекурсора и газов-реактантов и температурных параметрами осаждения слоев определяют функциональные свойства полученных оксидных поликристаллических слоев. В качестве прекурсора был использован трис-ацетилацетонат рутения Ru(acac)³. Газами-реактантами являлись кислород и пары воды. Подложками служили пластины кремния, ситалла и МКП. Для исследования структуры и морфологии осажденных слоев и определения коэффициента их вторичной электронной эмиссии были использованы подложки из кремния. Измерения электросопротивления полученных слоев были проведены на подложках из ситалла.

Оптимизация процессов осаждение конформных слоев RuO₂ по длине каналов МКП проводили в широком интервале экспериментальных параметров. При выборе режимов осаждения использовали данные, полученные в экспериментах с модельными щелевыми структурами, состоящими из МКП и крышки, в интервале аспектных отношении 2–10.

Полученные пленки были исследованы рядом физических методов: РФА, фотоэлектронной спектроскопии, СЭМ, энергодисперсионного анализа, измерением температурной зависимости удельного электросопротивления и коэффициента вторичной электронной эмиссии. Показано, что пленки представляют собой смесь двух фаз: Ru и RuO₂. Управлять электросопротивленим полученных слоев можно как изменением соотношения Ru/RuO₂, так и плотностью нанокристаллов на поверхности подложки.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК Hf_xTi_{1-x}O₂ (0≤x≤1), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

<u>В.Н. Кручинин</u>¹, М.С. Лебедев², М.И. Лебедева^{2,3}

¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия ²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ³Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия kruch@isp.nsc.ru

Пленки $Hf_xTi_{1-x}O_2$ ($0 \le x \le 1$) рассматриваются как перспективный high-k диэлектрик для электронных и оптических технологий. Вариация соотношения атомных концентраций Hf:Ti в пленке позволяет перестраивать значения диэлектрической проницаемости и ширины запрещенной зоны диэлектрика. При этом ввиду изовалентности Hf и Ti при допировании не будет возникать высокой концентрации вакансий кислорода, являющихся причиной токов утечки.

Пленки HfO₂, TiO₂ и Hf_{1-x}Ti_xO₂ были получены методом атомно-слоевого осаждения (ACO, англ. ALD – atomic layer deposition) на установке Sunale R-200 Picosun OY, Finland при T=300°C. В качестве предшественников использовались: тетракис(этилметиламид) гафния (IV) [Hf(NC₂H₅CH₃)₄, TEMAH] и тетрахлорид титана (IV) [TiCl₄] в комбинации с парами H₂O. Состав пленок задавался соотношением m:n в реакционном суперцикле: m*PЦ_{HfO₂} : n*PЦ_{TiO₂}. Получена серия пленок толщиной d ~50 нм с соотношением m:n = 1:5, 1:3, 1:1, 3:1 и 5:1.

Дисперсионные зависимости комплексного показателя преломления N(E)=n(E)-i*k(E) и коэффициента поглощения α (E) пленок TiO₂, HfO₂ и Ti_{1-x}Hf_xO₂ рассчитывались по данным спектральной эллипсометрии. Спектральные зависимости эллипсометрических параметров Ψ и Δ были измерены с помощью спектрального эллипсометра "*ELLIPS 1771 SA*" в диапазоне энергий фотонов 1.12–4.96 эВ.

Эллипсометрические измерения показали, что при величинах энергии фотона E < 3 эВ пленки TiO₂, HfO₂ и Hf_{1-x}Ti_xO₂ могут рассматриваться как прозрачные. При E > 3 эВ в пленках становится заметно поглощение света (extinction coefficient, k > 0), которое с ростом E заметно увеличивается. Для описания дисперсионных зависимостей подобных пленок хорошо подходит модель Таука-Лоренца.

В соответствии с данной моделью, рассчитаны дисперсионные зависимости n(E), k(E) пленок TiO₂, HfO₂ и Hf_{1-x}Ti_xO₂. Из полученных зависимостей видно, что с увеличением содержания Ti в плёнках, оптическая ширина запрещенной зоны E_g уменьшается в диапазоне от 3.9 до 2.9 эВ, а показатель преломления монотонно увеличивается.

Аналогичное исследование всей серии образцов после их отжига при T=700°C в потоке N₂ (99.999%, p~1mbar) в течение 1 часа показало: дисперсии пленок простых оксидов TiO₂ и HfO₂ до и после отжига практически совпадают. В то время как у пленок Hf_{1-x}Ti_xO₂ дисперсионные зависимости n(E) и k(E) после отжига заметно увеличились.

Предполагается, что возрастание n(E) и k(E) пленок $Hf_{1-x}Ti_xO_2$ обусловлено изменением их структуры или микроструктуры в процессе отжига, что может быть установлено в последующих исследованиях с помощью дифракционных и микроскопических методов.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК НfO2 ИЗ ПАРОВ ТЕТРАКИС(2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛГЕПТАН-3,5-ДИОНАТА) ГАФНИЯ (IV)

М.С. Лебедев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия lebedev@niic.nsc.ru

Диоксид гафния нашел свое применение в микроэлектронике, солнечной энергетике и др., поскольку термодинамически стабилен в контакте с кремнием, обладает высокими значениями диэлектрической проницаемости (k > 16) и ширины запрещенной зоны ($E_g > 5$ эВ). Активно изучаются возможности применения HfO₂ в элементах резистивной и ферроэлектрической памяти. В работе предложена новая комбинация предшественников для получения пленок HfO₂ методом атомно-слоевого осаждения (ACO) – одного из самых актуальных и быстро развивающихся методов получения тонких пленок.

Для осаждения пленок HfO₂ использовалась установка Picosun R-200 Advanced, в качестве реагентов впервые использовалась комбинация предшественников: летучий тетракис(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат) гафния Hf(thd)4 и молекулярный кислород O₂. Получены зависимости прироста толщины за 1 реакционный цикл (P3Ц) в диапазоне температур 420–500°C для Hf(thd)4 в комбинации с O₂ и в отсутствие со-реагента. При температурах $T_{\text{реак}} \le 460^{\circ}$ C можно ожидать рост пленок на основе самолимитирующих гетерогенных реакций с минимальным неконтролируемым термораспадом предшественника. При $T_{\text{реак}} = 460^{\circ}$ C обнаружена слабая зависимость величины P3Ц от дозы Hf(thd)4 и способов ее увеличения, что указывает на самолимитирующий характер поверхностных реакций. Величина P3Ц сохраняется при различном времени очистки реакционной камеры инертным газом после импульсов Hf(thd)4, что свидетельствует о хемосорбции предшественника, хотя механизм описать сложнее, чем в случае известных предшественников: HfCl4 или Hf(NC₂H₅CH₃)4.

Величина среднего квадратичного отклонения толщины пленок HfO₂ по площади реакционной камеры уменьшается со снижением температуры процесса до значений 4–5 %.

Состав, структура, микроструктура и морфология поверхности пленок изучались с применением комплекса методов: ИК-спектроскопии, РФЭС, рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии. Гафний находится в состоянии Hf⁴⁺. Концентрация углерода в пленке, полученной при 440°С ниже чувствительности метода РФЭС. Пленки имеют поликристаллическую структуру моноклинной модификации с предпочтительной ориентацией (111).

Полученные результаты подтверждают возможность получения пленок HfO₂, с использованием не апробированных ранее предшественников Hf(thd)₄ и O₂ методом ACO при температурах осаждения < 460°C.



Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН: проект II.2П/V.45-1 программы СО РАН № II.2П «Интеграция и развитие.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

<u>Е.В. Лобяк</u>¹, Л.Г. Булушева^{1,2}, А.В. Окотруб^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия lobiakev@niic.sbras.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными материалами для активных гибких электродов в электрохимических устройствах для хранения энергии благодаря большой площади поверхности, хорошей электропроводности и механической прочности, а также хорошей коррозионной стойкости и химической стабильности. Известно, что суперконденсаторы на основе многослойных углеродных нанотрубок по ёмкости превосходят устройства на основе однослойных углеродных нанотрубок, поскольку имеют большие значения доступной поверхности. Природа катализатора является определяющим фактором структуры УНТ. Изменять свойства углеродных наноматериалов позволяет замена атома углерода на гетероатом, например, на атом азота. Расчёты демонстрируют, что азот в структуре УНТ способен оттягивать на себя электронную плотность с углерода, увеличивая, таким образом, ёмкость суперконденсаторов.

В работе были использованы полимолибдаты Ni, Co и Fe в качестве прекурсора каталитических наночастиц роста азотдопированных УНТ (N-УНТ). В качестве источника азота был использован ацетонитрил. Также было установлено влияние состава катализатора на концентрацию и природу форм азота. N-УНТ были использованы в качестве электродного материала, в качестве репера были использованы УНТ.

Продемонстрировано влияние различных факторов на взаимосвязь структурных характеристик азотсодержащих углеродных нанотрубок и их электрохимических свойств таких как: изменение температурного профиля синтеза, типа каталитической системы, содержания металла Со, Ni или Fe в составе катализатора, введения азота в структуру углеродных нанотрубок и изменение его количества, площади поверхности и пористости.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ ОСЕСИММЕТРИЧНОЙ АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ H₂+CH₄ В УСЛОВИЯХ ОСАЖДЕНИЯ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР

М.Ю. Плотников, А.К. Ребров, <u>И.Б. Юдин</u> Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия yudinib@gmail.com

Газофазное осаждение алмаза из смеси водорода с углеводородами получило широкое распространение в мире [1]. В данной работе развивается метод газоструйного осаждения [2, 3], основанный на термической активации газа при контакте с протяженными активирующими поверхностями при течении в канале. Его отличительной особенностью является использование гетерогенных процессов для диссоциации водорода при многократном столкновении молекул с горячей поверхностью.

Течение смеси H₂ + CH₄ в цилиндрическом канале моделировалось с учетом гетерогенных химических реакций на поверхности канала согласно модели, описанной в [4]. Для этого был использован метод прямого статистического моделирования [3, 4] в осесимметричной постановке. Постановка задачи была выбранной близкой к экспериментам [2, 3]. Газовая смесь H₂+CH₄ с температурой 300 К вводится в цилиндрический канал диаметром 6мм и длиной 40 мм с последующим истечением в вакуум, либо в затопленное пространство с фоновым давлением 2 или 20 торр. Канал состоит из двух частей: входной с холодной стенкой, и выходной – с температурой стенки 2400 К. Длина горячей части варьировалась в расчетах от 10 до 30 мм. Расход водорода имел значения для различных расчетов 750, 1500 и 3000 нсм³/мин. Еще одним параметром выступает процентное соотношение концентраций метана и водорода – 1, 3, 6 и 10 %. Температура подложки принималась равной 1300 К, расстояние до подложки от выхода из канала равно 10 мм. В результате вычислялись макропараметры потока: плотность, скорость, число Маха, температуру, давление, степень диссоциации водорода, а также число столкновений частиц со стенками и между собой. По полученным данным рассчитывалось одномерное газофазное разложение метана вдоль оси трубки до подложки.

Анализ полученных результатов, позволили дать представление о наиболее вероятных химических процессах в газовой фазе в неравновесных условиях газоструйного осаждения.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-19-00061.

- [1]. Спицын Б.В., Алексеенко А.А. Защита металлов. 2007. Т 43. №5 с. 456-474.
- [2]. Rebrov A. K., Andreev M. N., B'yadovskiy T. T., Kubrak K. V., and Yudin I. B. Rev. Sci. Instrum. 2016. V. 87. P. 103902:1-8.
- [3]. Rebrov A.K., Emelyanov A.A., Yudin I.B. Thin Solid Films. 2015. V. 575. P. 113-116.
- [4]. Morozov A.A., Plotnikov M.Yu., Rebrov A.K., Yudin I.B. AIP Conference Proceedings of 30th Intern. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, University of Victoria, Victoria BC, Canada, July 10-15, 2016. 1786, p. 050015.
- [5]. Иванов М.С., Рогазинский С.В. Метод прямого статистического моделирование в динамике разреженного газа. Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1988, с. 117.
- [6]. Bird G.A. Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows. Oxford: Clarendon Press, 1994.

СVD-СИНТЕЗ ГРАФЕНА НА МЕДНЫХ ПОДЛОЖКАХ

<u>К.М. Попов</u>, В.Е. Архипов, А.В. Гусельников, П.Н. Гевко, Е.А. Максимовский, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия popov@niic.nsc.ru

Метод каталитического химического осаждения из газовой фазы (CVD) используется для синтеза графена высокого качества с малым количеством структурных дефектов. Основную роль в CVD-синтезе играют свойства подложки и газодинамические параметры синтеза. Для CCVD-синтеза графена в качестве материала подложки используют медь, никель, и др. В настоящей работе синтез графена проводился на медной электролитической фольге толщиной 35 мкм. Для уменьшения шероховатости поверхности фольги применялся метод химической полировки. Качество полировки контролировалось методом атомносиловой микроскопии (ACM). Размер кристаллитов медной фольги определяет число дефектов графена.

Образцы графена были синтезированы в проточном CVD реакторе. Отжиг подложек размером до 1 см² проводился в атмосфере водорода, чтобы восстановить оксидный слой на поверхности фольги. Синтез графена происходил в результате термолиза газовой смеси метана и водорода при пониженном давлении. Температура синтеза графена составляла 1050 °C. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света определена дефектность графена в зависимости от температуры и времени синтеза. Полученные данные свидетельствуют, что свойства графена сильно зависят от параметров синтеза.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ ПАРОВ ТЕТРАМЕТИЛСИЛАНА В РЕАКТОРЕ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Ю.М. Румянцев, М.Н. Чагин.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия chagin@niic.nsc.ru

Разработан процесс синтеза тонких пленок диэлектриков за счет разложения паров тетраметилсилана методом ICP CVD. В работе использовалась установка со стальным реактором, в котором создавалась индуктивно связанная ВЧ плазма с частотой 13,56 МГц. Установка позволяет изменять температуру подложки в пределах 50–450 °C, мощность плазмы от 0 до 500 Ватт, парциальное давление ТМС в реакторе от 0 до 3*10⁻³ мм.рт.ст., использовать различные плазмообразующие газы. Для наращивания пленок использовались подложки Si(100), Ge(111) и пластины из плавленого кварца.

Для исследования пленок применялись методы: эллипсометрия, ИК-спектроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, спектрофотометрия. С помощью измерения емкости тестовых образцов Al/SiCx:H/Si были получены величины коэффициентов диэлектрической проницаемости синтезированных пленок. Для изучения процесса проводился синтез пленок при различных температурах подложек, мощностях плазмы в указанных выше пределах и с использованием аргона или смеси аргона с азотом в качестве газа активатора. Характерной особенностью получаемых пленок было то, что их свойства слабо зависят от задаваемых условий процесса. Основные полосы ИК-спектров соответствуют связям Si-C(800 см⁻¹), Si-N(930см⁻¹), Si-CH2-Si(1040 см⁻¹), Si-O(1140 cm⁻¹), Si-CH₃(1250 cm⁻¹), C-N(1650 cm⁻¹), Si-H(2140 cm⁻¹), C-H(2930 cm⁻¹), N-H(3360 см⁻¹). В изученном интервале условий процесса величины пиков изменяются мало. Все спектры содержат водородсодержащие связи Si-H, C-H, Si-CH2-Si, Si-CH3, что свидетельствует о полимероподобном строении пленок. Наиболее интересным представляется присутствие связей, содержащих азот (Si-N, C-N, N-H) и кислород (Si-O), которые отсутствуют в исходном тетраметилсилане. Вероятной причиной появления этих элементов в газовой фазе, а затем и в осаждаемых пленках является натекание воздуха через вакуумные уплотнения реактора.

Приведенные выше данные качественно соответствуют результатам определения элементного состава пленок методом ЭДС. Атомная концентрация элементов в пленках составляет около 70 ат. % углерода и около 10 ат. % для остальных элементов (N, Si, O). При этом содержание водорода в пленках этим методом не определяется и никак не учитываются, и поскольку по данным ИК-спектроскопии оно достаточно велико, приведенные величины значительно завышены. Исходя из полученных данных о составе синтезированных пленок, можно констатировать, что при плазмохимическом разложении тетраметилсилана в данной установке образуются пленки гидрогенезированного оксикарбонитрида кремния (SiC_xN_yO_z:H), а не карбида кремния (SiC:H), как можно было ожидать.

Полученные пленки имели показатель преломления n в интервале 1,75–1,85, коэффициент пропускания света около 90 %, оптическую ширину запрещенной зоны Eg = 2.8-3.0 eV, коэффициент диэлектрической проницаемости k около 5.

ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНОК МЕТОДОМ НW CVD

А.И. Сафонов¹, В.С. Суляева², <u>Н.И. Тимошенко¹</u>

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия ²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия vika@itp.nsc.ru

Одним из широко используемых методов для осаждения полимерных пленок является метод HW CVD (Hot Wire CVD) [1], заключающийся в использовании нагретых металлических поверхностей, в частности, проволочных сеток, для каталитической активации газа-предшественника. В представленной работе методом HW CVD были осаждены фторполимерные покрытия и исследованы их свойства. В качестве газа-предшественника фторполимерной плёнки используется окись гексафторпропилена C₃F₆O.

Основная задача проведённых экспериментов заключалась в определении влияния параметров процесса осаждения (температура активатора, давление газа в камере и расстояния активатор-мишень) на скорость осаждения и свойства фторполимерной плёнки.

На рис. 1 представлена зависимость скорости осаждения пленки от давления газа в камере. При давлении ниже 0,05 Торр низкая скорость обусловлена малым количеством активных радикалов, подлетающих к мишени. Снижение скорости осаждения при давлении больше 0,5 Торр происходит под влиянием процесса деактивации активных радикалов из-за большого числа столкновений между активными и нейтральными молекулами.



Рис. 1. Зависимость скорости осаждения от давления смеси в камере

Для определения влияния основных параметров на скорость осаждения предложена модель процесса образования фторполимерного покрытия на поверхности мишени. Положение максимума скорости осаждения от давления определяется выражением $P = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma x \ln \Gamma}$, где *P*-давление газа *T*-температура, $\sigma = 1,13 \times 10^{-18}$ м² сечение рассеяния, *x* –расстояние активатор-подложка, Γ – степень дезактивации при столкновениях.

Получены образцы фторполимерных покрытий и определены их свойства: структура покрытия, краевой угол смачивания. Предложена модель осаждения и определена зависимость скорости осаждения от основных параметров.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-5052.2016.8.

^{1.} Lau K.K., Lewis H.G., Limb S.J., Kwan M.C., Gleason K.K. Hot-wire chemical vapor deposition (HWCVD) of fluorocarbon and organosilicon thin films. Thin Solid Films. 2001. V. 395. P. 288–291.

СVD СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР ZrB₂/BC_xN_y

<u>В.С. Суляева</u>, Ю.М. Румянцев, В.А. Шестаков, М.Л. Косинова Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия veronica@niic.nsc.ru

В настоящее время пленки диборида циркония ZrB_2 и карбонитрида бора BC_xN_y являются перспективными материалами для использования в различных областях техники, так как обладают набором полезных функциональных свойств – механической прочностью, химической и термической стойкостью, высокой микротвердостью, пленки BC_xN_y – прозрачностью в широком диапазоне длин волн. Свойства пленок карбонитрида бора можно изменять в широких пределах путем изменения условий их синтеза. Цель данной работы – изучение возможности формирования многослойных структур на основе пленок ZrB_2 , BC_xN_y и изучение их оптических свойств.

В данной работе механохимическим методом синтезирован предшественник для CVD процесса осаждения пленок ZrB2 - тетрагидроборат циркония Zr(BH4)4. Проведено термодинамическое моделирование процессов фазообразования в системах Zr-B-H и Zr-B-H-O в широком температурном интервале 100 - 2500 °С и при различных соотношениях парциальных давлений в исходной смеси p(H₂)/p(Zr(BH₄)₄). Разработан процесс синтеза пленок диборида циркония разложением Zr(BH4)4 двумя методами LPCVD и PECVD, а также методика синтеза многослойных структур с чередующимися слоями ZrB₂ и BC_xN_y. В ходе данных варьировали соотношение реагентов в исходной газовой экспериментов смеси $p(H_2)/p(Zr(BH_4)_4) = 1-14$ и температуру осаждения 100-300 °С. С ростом температуры осаждения пленок наблюдалось увеличение скорости роста, что характерно для процессов LPCVD. Значения скорости роста пленок при этом изменялись в интервале 1-3 нм/мин. Показатель преломления при этом варьировался в интервале 1,57-2,89. Морфология поверхности пленок, синтезированных при низкой температуре, была без особенностей, гладкой. В то время как пленки, осажденные при более высокой температуре синтеза, обладали зернистой поверхностью с размером зерен порядка 150 нм. По данным ЭДС в зависимости от условий осаждения содержание Zr составило 6-19 ат.%, В 80-92 ат.% и О 1-4 ат.%. Типы образующихся связей в пленках борида циркония изучались методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах поглощения пленок регистрировались полосы, соответствующие валентным колебаниям Zr-B (400-500 см⁻¹), деформационных колебаний BH₂ (1150–1290 см⁻¹) и валентных колебаний В-Н (2530–2600 см⁻¹). На основе полученных данных были синтезированы многослойные структуры ZrB₂/BC_xN_y. Элементный состав структур ZrB₂/BC_xN_y показал наличие Zr 5-18 at.%, В 37-88 at.%, С 2-42 at.%, N 1-18 at.% и О 0-3 at.%. По данным ИК-спектроскопии регистрировалось наличие валентных колебаний Zr-B, B-N (1380 см⁻¹), B-C (1100 см⁻¹), C=N (1600 см⁻¹), B-H, C-H (2900 см⁻¹), N-H (3400 см⁻¹) и деформационных В-Н, ВН₂, В-N-В (780 см⁻¹). Исследование спектров отражения в интервале длин волн 400-1000 нм показало, что однослойные пленки являются непоглощающими, в то время как отражение света от многослойных структур значительно увеличивается, следовательно, они могут использоваться в качестве интерференционных светофильтров.

Авторы выражают благодарность д.х.н. К.Г. Мякишеву за синтез Zr(BH4)4.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00448 мол а).

РЕСVD СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КАРБОНИТРИДА БОРА

М.Л. Косинова¹, <u>В.С. Суляева¹</u>, В.Г. Кеслер², Ю. М. Румянцев¹, ¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

Пленки BC_xN_y являются перспективными в качестве низкотемпературного диэлектрика в МДП-структурах. Исследование новых процессов получения этих материалов и их физико-химических свойств в настоящее время представляет большой интерес. Для получения пленок используют летучие как гидриды, галогениды бора и углерода, азот или аммиак, так и борорганические соединения – алкиламинбораны, содержащие в себе все необходимые элементы для синтеза карбонитрида бора.

Тонкие слои карбонитрида бора выращены в плазмохимическом процессе разложения легколетучих борорганических соединений: триэтиламиноборана (C₂H₅)₃N·BH₃ (TЭАБ) и триметиламиноборана (CH₃)₃N·BH₃ (TMAБ) и их смесей с аммиаком или гелием. Процесс осуществлялся при пониженном давлении и температурах 473 – 723 К. Физико-химические свойства слоев исследовались с помощью эллипсометрии, ИК- и Оже-спектроскопии, СЭМ.

Плёнки карбонитрида бора толщиной 130 – 200 нм были синтезированы на подложках Si(100). В зависимости от условий осаждения показатель преломления плёнок изменяется в интервале 1.5 – 2.0. В Оже-спектрах наблюдаются только линии основных элементов соединения BC_xN_y и пик кислорода. Относительная концентрация компонентов практически неизменна по толщине плёнки и изменяется лишь вблизи поверхности и на границе раздела плёнка-подложка. Это свидетельствует о том, что синтезированные плёнки характеризуются высокой однородностью химического состава по толщине. Методом СЭМ показано, что пленки имеют гладкую поверхность с высокой степенью морфологической однородности. Изучена зависимость состава пленок BC_xN_y от типа дополнительного газа и температуры подложки. Установлено, что существенное влияние на состав пленок оказывает природа дополнительного газа. Также исследовано влияние содержания аммиака в исходной газовой смеси на свойства пленок. Установлено, что при фиксированной температуре синтеза состав исходной газовой фазы оказывает влияние на химический состав осажденных плёнок. Уменьшение содержания аммиака приводит к увеличению относительного содержания углерода в плёнках и соответствующему уменьшению концентрации азота. Изучены электрофизические характеристики МДП структур с пленками ВС_хN_v. Величина диэлектрической постоянной пленок изменяется в интервале 3.5 – 6.0 в зависимости от условий их получения.

Результаты выполненных исследований демонстрируют возможность синтеза тонких диэлектрических плёнок BC_xN_y контролируемого химического состава.

Авторы благодарят Президиум СО РАН за частичную финансовую поддержку данной работы (проект II.2П/V.45-1).

КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ (II) С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pd-Cu ПРЕКУРСОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

<u>С.А. Черкасов^{1,2}, Е.С. Викулова¹, Н.С. Николаева¹, А.И. Смоленцев^{1,2}, С.В. Трубин¹, С.В. Сысоев¹, Н.Б. Морозова¹</u>

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

cherkasov-s_95@mail.ru

Комплексы палладия(II) с тетрадентатными основаниями Шиффа являются потенциальными прекурсорами для получения палладий-содержащих слоев методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Кроме того, существует возможность использования хелатов данного класса в качестве составляющих компонент биметаллических прекурсоров для осаждения, в частности, покрытий состава Pd_xCu_{1-x} . Поскольку эффективное применение в MOCVD процессах подразумевает наличие определенных физико-химических свойств, среди которых основными являются стабильность и высокая летучесть, для синтеза прекурсоров целесообразно использовать лиганды относительно небольшого молекулярного веса. Простейшим представителем комплексов палладия с основаниями Шиффа, удовлетворяющим данным требованиям, является Pd(acacen) (acacen²⁻ = N,N'-(этилен)-*бис*(ацетилацетониминато-)). На примере аналогичных комплексов меди (II) показано, что увеличение длины дииминового мостика в лиганде и введение в него метильных заместителей приводит к увеличению летучести образующихся комплексов [1].

Таким образом, целью данной работы является синтез, исследование строения и термических свойств комплексов палладия (II) с тетрадентатными основаниями Шиффа, а также использование их для получения биметаллических Pd-Cu комплексов. В качестве лигандов предложены acacen²⁻, acacpda²⁻ (N,N'-(пропилен)-*бис*(ацетилацетониминато-)), acacdmpda²⁻ (N,N'-(2,2-диметилпропилен)-*бис*(ацетилацетониминато-)). Комплексы палладия получены впервые и охарактеризованы методами элементного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии, их структуры установлены методом PCA. Комплексы имеют молекулярное строение, координационное окружение палладия – искаженное плоско-квадратное. Термические свойства полученных соединений исследованы методом термогравиметрии. Комплексы количественно переходят в газовую фазу в интервале температур 200 – 325°C. Для Pd(acacdmpda), Pd(acacen) методом денсиметрии измерены зависимости давления насыщенного пара от температуры и вычислены термодинамические параметры процессов парообразования.

Для получения биметаллических Pd-Cu комплексов в качестве медной компоненты выбран $Cu(hfac)_2$ ввиду электроноакцепторных свойств фторированного лиганда (1,1,1,5,5,5-гексафторо-2,4-пентандионато-). hfac⁻ Комплексы [Pd(acacen)Cu(hfac)₂], [Pd(acacpda)Cu(hfac)₂], [Pd(acacdmpda)Cu(hfac)₂] получены впервые и охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Строение соединений исследовано методом РСА. Атомы металлов в молекулах соединены через мостиковые атомы кислорода тетрадентатного основания Шиффа. Термические свойства соединений исследованы методом термогравиметрии.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-10014.

[1] Dorovskikh S.I., Kuratieva N.V., Tkachev S.V. et al. // J. Struct. Chem. V. 55, N. 6. P. 1067.

ГАЗОФАЗНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

<u>С. Уркасым-кызы</u>, В.В. Крисюк, Т.П. Корецкая, А.Е. Тургамбаева Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия urkasymkyzy@niic.nsc.ru

Летучие гетерометаллические комплексы интенсивно исследуются для создания прекурсоров многокомпонентных неорганических пленок. В основном это прекурсоры смешанных оксидов и отчасти смешанных фторидов [1]. Число известных летучих гетерометаллических прекурсоров биметаллических сплавов невелико [2]. В нашем исследовании мы рассматриваем гетерометаллические прекурсоры на основе β-дикетонатов металлов. Для получения пленок медно-палладиевых сплавов был исследован ряд гетеробиметаллических прекурсоров, термические свойства которых варьируются в зависимости от структуры используемых лигандов. В частности, летучесть и термическое поведение прекурсоров в газовой фазе исследовано в зависимости от увеличения числа фторсодержащих заместителей в лиганде. Были синтезированы и исследованы следующие гетерокомплексы: $[CuPd(zis)_4]$ (1), $[Cu(zis)_2Pd(zif)_2]$ (2), $[Cu(hfa)_2Pd(zif)_2]$ (3), где zis = 2-метокси-2,6,6триметил-гептан-3,5-дионато, zif = 1, 1, 1-трифтор-5-метокси-5-метил-гексан-2, 4-дионато, hfa = 1,1,1,5,5,5-гексафтор-пентан-2,4-дионато. Термические свойства этих соединений были охарактеризованы различными методами, включая ТГ-ДТА, сублимационный тест, масс-спектрометрическое исследование состава газовой фазы при нагревании, тензиметрию. Эти соединения являются координационными полимерами из чередующихся молекул монометальных комплексов, связанных слабыми донорно-акцепторными взаимодействиями. Такая особенность строения не препятствует их летучести: эти гетерокомплексы можно пересублимировать в вакууме с сохранением состава и структуры. Экспериментальные данные по измерению плотности паров и данные квантово-химических расчетов электронного строения (DFT) указывают, что [CuPd(zis)4] сублимирует в виде биядерного комплекса [3].

Методом CVD были получены пленки биметаллических сплавов. Показано, что из 1 получаются медно-палладиевые пленки с варьируемым соотношением металлов в зависимости от температуры подложки. Пленки, полученные из **3**, имеют стабильное соотношение металлов ~1:1 в том же диапазоне температур осаждения. Согласно результатам XPS анализа, биметальные пленки, полученные из фторсодержащих прекурсоров, не содержат примесей углерода. Наименьшее количество углерода содержат пленки с преобладающей фазой Cu/Pd интерметаллида (*bcc* фаза). Наличие углеродных примесей стабилизирует небольшую долю фазы неупорядоченного твердого раствора (*fcc* фаза).

^{1.} S. Mishra, S. Daniele // Chem. Rev. 2015, V. 115, pp. 8379-8448.

^{2.} A.N. Gleizes // Chem Vap Deposition 2000, N. 6, pp. 155–173.

^{3.} V. Krisyuk, I. Baidina, A. Turgambaeva, V. Nadolinny, S. Kozlova, I.Korolkov, T. Duguet, C. Vahlas, I. Igumenov // ChemPlusChem, 2015, V.80, N.9, pp. 1457–1464.

КОНВЕКТИВНЫЙ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС И ВОЗМОЖНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ЯЧЕЕК БЕНАРА В ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНОЙ ЩЕЛЕВОЙ КОНСТРУКЦИИ В ПРОЦЕССЕ ОСАЖДЕНИЯ СЛОЕВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

<u>Ю.В. Шевцов¹</u>, С.В. Трубин¹, В.С. Бердников², Е.С. Викулова¹, В.Р. Шаяпов¹, ¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия shev@niic.nsc.ru

Проведено экспериментальное исследование временных зависимостей изменения температуры на многоярусной конструкции модельных дисковых щелевых структур в процессе осаждения слоев из летучих металлорганических соединений. Экспериментально установлено, что осаждение слоев в MOCVD процессах с дискретной дозировкой прекурсоров и газов-реактантов происходит в условиях интенсивного тепломассообмена. Причина изменения температуры в процессе осаждения слоев – изменение теплопроводящих свойств среды реакционной камеры при постоянной температуре печи реакционной камеры. В вакуумированной реакционной камере реализуется радиационный и контактный теплообмен. При напуске

прекурсора и газов в реакционную камеру существенное значение приобретает конвекционный тепломассообмен вызывающий повышение температуры образцов и подложек размещенных в реакционной камере.

Показаны результаты экспериментов по осаждению слоев в щелевых конструкциях с эффектом переноса изображения. Эксперименты проводились с использованием летучих металлорганических соединений Hf(thd)4, Mg(thd)2 [1], Mg(thd)2(TMEDA), Mg(tfac)2(TMEDA), Ru(acac)3 в различных температурных условиях осаждения слоев. В качестве газов-реактантов использовались кислород и пары воды. Эффект переноса изображения [2] регистрировался на поверхностях кремния и металла [3], осаждались пленки оксидов, фторидов и металла.

Предполагается, что в поле тяготения при напуске газа в горизонтальных плоскопараллельных щелевых конструкциях реализуется конвекция по механизму Релей-Бенара. Эффект переноса изображения в виде осаждения рельефной пленки связан с образованием устойчивых ячеек Бенара возникающих в разряженной газовой среде.

Исходя из предположения образования ячеек Бенара в экспериментах с эффектом переноса изображения, были проведены дополнительные эксперименты. Представлены результаты экспериментов, подтверждающие предположение образования конвективных ячеек Бенара в плоскопараллельных щелевых конструкциях при осаждении слоев из газовой фазы.

^[1] Yuri V. Shevtsov, Boris M. Kuchumov et al. // Physics Procedia, 2013, V. 46, p. 27–32.

^[2] Шевцов Ю.В., Кучумов Б.М. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40, № 18. С. 8–15.

^[3] Yu.V. Shevtsov, B.M. Kuchumov et al.// J. of Crystal Growth. 2015. Vol. 414. P. 135–142.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ β-КЕТОИМИНАТОВ Pd(II) и Cu(II)

<u>А.Д. Шушанян^{1,2}</u>, Н.С. Николаева¹, Н.В. Куратьева^{1,2}, С.И. Доровских^{1,2}, Н.Б. Морозова¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия shushort@vandox.ru

shushart@yandex.ru

Для выделения и очистки водорода (> 99,999%) из газовых смесей широко используются неорганические мембраны, где в качестве активного слоя выступают различные металлы и сплавы [1]. Однако, благодаря высокой селективности по водороду, наиболее распространено применение мембран на основе палладия. В данной работе внимание сосредоточено на системе Pd-Cu ввиду её высоких показателей проницаемости и стойкости к воздействию H₂S, CO₂, O₂. Одним из методов получения Pd-Cu слоев является химическое осаждение из газовой фазы (MOCVD). MOCVD-процесс подразумевает использование прекурсоров, обладающих такими свойствами, как высокая летучесть, термическая стабильность и т.д. Одними из востребованных прекурсоров являются β-дикетонатные производные Pd и Cu, в частности, их β-кетоиминаты.

Цель работы – синтез и характеризация новых летучих β-кетоиминатов Pd(II) и Cu(II) для осаждения Pd-Cu-содержащих пленок в одном процессе методом MOCVD.

Синтезирована серия новых β -кетоиминатов палладия(II) и меди(II) M(CH₃C(O)CHC(NY)R)₂, где R = CF₃, Y = CH₃ – (Mei-tfac), R = CH₃, Y = N(CH₃)₂ – (dmha), R = CF₃, Y = N(CH₃)₂ – (dmht). Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии. Описаны структуры полученных комплексов (табл. 1). Все комплексы Pd имеют координационное окружение формы искажённого квадрата; Cu – искажённого тетраэдра.

Соединение	Pd(dmha)2	Pd(dmht) ₂	Pd(Mei-tfac) ₂	Cu(dmha)2
Сингония	Тетрагональная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	$I4_1/a$	P-1	C 2/c	P-1
a, Å	18,4603(6)	5,9880(8)	12,437(3)	10,8311(4)
b, Å	18,4603(6)	8,1299(4)	12,481(3)	11,0271(3)
c, Å	10,0181(3)	9,9246(8)	9,499(2)	16,4623(5)
V, Å ³	3413,99	475,320	1472,69	1719,21
α°	90,00	104,859(1)	90,00	86,234(1)
β°	90,00	99,095(2),	92,838(7)	84,481(1)
γ°	90,00	94,931(2).	90,00	61,484(1)

Таблица 1. Параметры решётки полученных соединений

Методом термогравиметрии изучено термическое поведение комплексов Pd и Cu, измерены температурные зависимости давления насыщенного пара, исследовано влияния типа заместителей в лигандах на летучесть комплексов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-10014.

1. Ockwig N.W., Nenoff T.M. Membranes for hydrogen separation // Chemical Reviews. 2007. № 10 (107). C. 4078–4110.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ **β**-ДИКЕТОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Хуан Шэнь¹, С.А. Мосягина², С. Уркасым кызы³, <u>П.А. Стабников³</u>

¹Хэйлунзянский китайско-русский университет, Харбин, Китайская Народная Республика ²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Новосибирск, Россия

³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Разработан более простой синтез трис-дипивалоилметанатов редкоземельных металлов, который заключается во взаимодействии гидроксида металла с лигандом. Выход желаемого продукта 80%, что немного уступает методу, проводимому в инертной среде в аппарате Шленка. Преимущество предлагаемого метода синтеза в том, что он проводится при обычных условиях. Окончательная очистка хелатов сублимацией.

Получен ряд комплексов: [La(dpm)₃]₂, [Pr(dpm)₃]₂, [Nd(dpm)₃]₂, [Sm(dpm)₃]₂, [Eu(dpm)₃]₂, [Gd(dpm)₃]₂, [Tb(dpm)₃]₂, [Ho(dpm)₃]₂, [Tm(dpm)₃]₂, [Yb(dpm)₃]₂. На столике боэтиуса определены температуры плавления, которые близки к значениям, установленным Сиверсом. Кривые потери массы соединений свидетельствуют о хорошей летучести комплексов.



1 –Данные Sievers R. E., 1965, 2 – наши данные

Авторы выражают благодарность за определение кристаллические структуры [La(dpm)3]2, [Nd(dpm)3]2, [Ho(dpm)3]2, [Sm(dpm)3]2. Королькову И.В и Первухиной Н.В.

НОВЫЕ ФОТОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.С. Юданова, О.И. Семенова

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия ivashkoekaterina@gmail.com

Высокая стоимость электроэнергии, получаемой при помощи кремниевых солнечных батарей, не позволяет фотовольтаике конкурировать с традиционными технологиями. Перспективным подходом для решения этой проблемы является разработка тонкопленочных солнечных элементов (СЭ), формируемых на дешевых подложках. Фотоактивные слои аморфного кремния (a-Si:H), теллурида кадмия (CdTe), медно-индиевого или медно-галлиевого диселенида (CIS и CIGS) получают осаждением из газовой фазы. Наиболее разработанной (доля рынка около 80%) является технология солнечных модулей на базе аморфного гидрогенизированного и микрокристаллического кремния [1]. Эффективность таких модулей не выше 12%. Более высокое значение КПД имеют модули, изготовленные из слоев CdTe и CIGS, но эти соединения содержат вредные для экологии элементы. На рисунке представлены данные по изменению величины КПД тонкопленочных СЭ по годам. В последнее время широкий интерес привлекли тонкоплёночные СЭ на основе



органических полупроводников (СЭ на базе ячейки Грётцеля), так как они не содержат редких и вредных для окружающей среды химических элементов, а синтез органических материалов не требует энергоёмких процессов и дорогостоящего оборудования. Одним из перспективных материалов для тонкоплёночных СЭ является перовскит (метиламмония трийодид свинца) СН₃NH₃PbI₃. Настоящий прорыв в этой области совершила команда Снайта в 2013 году [2], когда удалось впервые достигнуть КПД 15% для СЭ со слоями CH₃NH₃PbI₃, полученными методом осаждения

из газовой фазы. Добиться такого КПД в СЭ на основе перовскита удалось благодаря его уникальным свойствам, таким как оптимальная для СЭ ширина запрещенной зоны (1,5 эВ), высокое значение коэффициента поглощения солнечного спектра (10⁵), низкая энергия разложения экситонов (16 мэВ) и большая длина пробега носителей заряда (1 мкм в плёнках, 175 мкм в монокристаллах).

Разработана методика и синтезированы монокристаллы перовскита. Методами EDS и РФЭС изучен их химический состав. С использованием рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая структура CH₃NH₃PbI₃ в широком интервале температур, что позволило наблюдать фазовые переходы перовскита при ~ 160 и 330 К.

- 1. Афанасьев В. П., Теруков Е. И., Шерченков А. А. // Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния. СПб: ЛЭТИ, 2011. 168 с.
- 2. Mingzhen Liu, Michael B. Johnston, Henry J. Snaith // Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. Nature 2013, 501, 395–398.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Α		Киреенко И.Б.	59
Аксенов А.Н.	64	Коковкин В.В.	51
Александров С.Е.	33	Корецкая Т.П.	44, 85
Андреев М.Н.	31	Косинова М.Л.	23, 24, 36, 47, 48, 82, 83
Архипов В.Е.	79, 43	Косяков В.И.	23, 24
Афонин М.Ю.	32	Крисюк В.В.	22, 26, 44, 85
Б		Кручинин В.Н.	32, 75
Бакланова Н.И.	34, 37	Кубрак К.В.	31
Баковец В.В.	35	Куратьева Н.В.	87
Белая С.В.	35	Куреня А.Г.	40, 72
Белеванцев В.И.,	69	Кутков И.В.,	60
Белослудов Р.В.	21	Кучумов Б.М.	59, 63, 74
Бердников В.С.	86	Л	
Бонегардт Д.В.	70	Лебедев М.С.	32, 38, 75, 76
Борисов В.О.	38, 42	Лебедева М.И.	75
Булушева Л.Г.	40, 77, 79	Лобяк Е.В.	77
Бъядовский Т.Т.	31	Лозанов В.В.	37
В		Лукашов В.В.	20
Васильев В.Ю.	56, 71	Μ	
Викулова Е.С.	22, 52, 63, 73, 84, 86	Макаревич А.М.	29
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	Макаров М.С.	20
Воронин А.С.	46, 66	Макарова С.Н.	20
Γ		Макотченко В.Г.	45
Галкин П.С.	45	Максимовский Е.А.	35, 79
Гапонова Ю.С.	60	Малахов В.В.	54
Гевко П.Н.	79	Матвеев О.В.	59
Городецкий Д.В.	72	Медведев О.С.	36
Гото Т.	19	Меренков И.С.	23, 24, 36
Грачев Г.Н.	42, 43	Мороз Э.М.	53
Гурская А.В.	62	Морозова Н.Б.	22, 50, 51, 52, 70, 73, 84,
Гусельников А.В.	43, 79		87
Д		Мосягина С.А.	88
Демин В.Н.	42	Η	
Долгополов М.В.	62	Наумов Н.Г.	59
Доровских С.И.	87	Нигаард Р.Р.	28
E		Николаева Н.С.	84, 87
Емельянов А.А.	39	Окотруб А.В.	40, 43, 72, 77, 79
ж		Π	
Жерикова К В	52	Пирязев Л А	73
Жихарева С.С.	32	Плеханов А Г	27
Жуков Ю.М.	36	Плотников М.Ю.	25. 78
3		Полгорнов С Н	62
э Забуслаев С В	63 74	Позлняков Г А	45
Забуслась С.Б. Зверева И А	36	Поляков О В	72
Зеленина ПН	52 73	Попов К М	72
И	52, 75	Пушкарев Р В	41
и Игуменов И К	20 26 11 52 63 71	D	
	20, 20, 44, 52, 05, 74	I Раулиц В И	18
ильин и.ю.	70, 73	Гахлин Д.И. Ребров Л.К	17 30 78
№ Историст — Ч П Р	20	горов л.к. Романению Л И	17, 39, 70
Казанский П.Р. Иони прих М.А	38		20
каныгин М.А. Карамаракал V И	40	т умянцев Ю.101. Руманцев Ю М	00 97 92
караковская К.И.	22, 13	і умяпцев 10.101. Ремену A П	02, 03 60
касаткин И.А.	36 18 28 20	і ылил А.П. Віркиор II II	09
кауль А.Р.	18, 28, 29	Γ ЫЖКОВ ΥΙ.ΥΙ.	40,00

С		Χ	
Сапрыкин А.И.	45	Хомяков М.Н.	57
Сафонов А.И.	30, 81	Хуан Шэнь	88
Семенова О.И.	47, 89	Ч	
Симунин М.М.	46, 66	Чагин М.Н.	80
Смирнов А.Л.	42, 43	Чепурнов В.И.	62
Смирнова Т.П.	38, 42	Черкасов С.А.	84
Смоленцев А.И.	84	III	
Соколов В.В.	59	Шароваров Л.И	29
Солодовниченко В.С.	46, 66	Шаяпов В Р	35 58 86
Сороков А.С.	62	Шевнов Ю В	63 74 86
Стабников П.А.	88	Шестаков В А	23 24 82
Старинский С.В.	30	Шиверский А В	46 66
Суляева В.С.	30, 81, 82, 83	Шишкин А О	65
Сысоев С.В.	22, 52, 73, 84	Шишкина Н.С.	65
Т		Шкарупа Е.В.	25
Тимофеева Г.В.	61	Шубин Ю.В.	63.74
Тимошенко Н.И.	30	Шушанян А.Д.	87
Тимошенко Н.И.	81	Ю	
Трубин С.В.	32, 44, 52, 63, 74, 84, 86	Юданова Е.С.	89
Тургамбаева А.Е.	26, 44, 73, 85	Юдин И.Б.	39, 78
y		Юшина И.В.	35
Уркасым кызы С.	88, 85	Я	
Φ		Яковкина Л.В.	38, 58
Файнер Н.И.	27.41	Яковлев В.Н.	45
Филатова И.Ю.	59		

СОДЕРЖАНИЕ

Программа семинара	7
<i>А.К. Ребров</i> Газоструйное осаждение алмазных структур при термической активации на протяжённой поверхности	17
<i>А.Р. Кауль</i> 25-летний путь развития метода MOCVD в Московском университете: идеи и результаты	18
<i>T. Гото</i> Laser Chemical Vapor Deposition of Thin and Thick Films	19
И.К. Игуменов, В.В. Лукашов, С.Н. Макарова, М.С. Макаров Проблемы тепломассопереноса прекурсоров в процессах химического осаждения покрытий из газовой фазы	20
<i>P.B. Белослудов</i> Theoretical study of electronic properties of atom/molecule structures deposited on various surfaces	21
С.В. Сысоев, Е.С. Викулова, В.В. Крисюк, К.И. Караковская, Н.Б. Морозова Термодинамичекая характеризация гетеролигандных и гетерометаллических комплексных соединений – исходных веществ для CVD-процессов	22
В.И. Косяков, В.А. Шестаков, И.С. Меренков, М.Л. Косинова О строении равновесных CVD диаграмм	23
В.А. Шестаков, В.И. Косяков, И.С. Меренков, М.Л. Косинова Термодинамическое моделирование осаждения борсодержащих пленок из газовой фазы с использованием прекурсоров BO ₃ Alc ₃	24
<i>М.Ю. Плотников, Е.В. Шкарупа</i> Численное моделирование газоструйного осаждения алмазных наноструктур в вакууме	25
А.Е. Тургамбаева, В.В. Крисюк, И.К. Игуменов Термические свойства летучих комплексов циркония со стерически затруднёнными бета-дикетонатами	26
<i>Н.И. Файнер, А.Г. Плеханов</i> Влияние условий PECVD синтеза нанокомпозитных пленок SiC _x N _y O _z :Н на типы химических связей, элементный состав и механические свойства	27
<i>Р.Р. Нигаард, А.Р. Кауль</i> МОСVD двойных перовскитов Ba ₂ YMO ₆ (M=Nb, Ta)	28
Д.И. Шароваров, А.М. Макаревич, А.Р. Кауль Разработка пленочных материалов оптоэлектронного назначения на основе диоксида ванадия	29
А.И. Сафонов, В.С. Суляева, С.В. Старинский, Н.И. Тимошенко Осаждения наноструктурированных покрытий с плазмонными свойствами	30
К.В. Кубрак, М.Н. Андреев, Т.Т. Бъядовский Осаждение углеродных структур из высокоскоростного потока	31
М.С. Лебедев, М.Ю. Афонин, В.Н. Кручинин, С.С. Жихарева, С.В. Трубин Атомно-слоевое осаждение пленок оксида скандия из паров трис(метилциклопентадиенила) скандия (III) и воды	32
С.Е. Александров Получение нанокомпозиционных материалов химическим осаждением из газовой фазы	33
<i>Н.И. Бакланова</i> Реакционное осаждение из газовой фазы как эффективный путь получения тугоплавких соединений	34

В.В. Баковец, С.В. Белая, Е.А. Максимовский, И.В. Юшина, В.Р. Шаяпов Синтез и свойства пленок Gd ₂ O ₂ S:Tb (4-20 ат.%)	35
И.С. Меренков, Ю.М. Жуков, И.А. Касаткин, И.А. Зверева, О.С. Медведев, М.Л. Косинова Наностенки h-BN: PECVD синтез, структура и термическая стабильность	36
В.В. Лозанов, Н.И. Бакланова Реакционное осаждение оксидов тантала и гафния из фторсодержащей газовой фазы в кварцевом реакторе	37
Т.П. Смирнова, Л.В. Яковкина, В.О. Борисов, М.С. Лебедев, П.Р. Казанский Исследование наноразмерного фазообразования в пленочных структурах двойных оксидов редкоземельных металлов	38
<i>А.А. Емельянов, А.К. Ребров, И.Б. Юдин</i> Синтез алмазных структур из струи смеси H ₂ +CH ₄ в спутном осесимметричном потоке водорода	39
А.Г. Куреня <u>.</u> М.А. Каныгин, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева Эффект влияния электрического поля на синтез массивов углеродных нанотрубок	40
<i>P.B. Пушкарев, Н.И. Файнер</i> Структура пленок α-FeSi ₂ , полученных методом LPCVD	41
В.Н. Демин, Т.П. Смирнова, В.О. Борисов, Г.Н. Грачев, А.Л. Смирнов Синтез пленок нитрида углерода в лазерной плазме мощного оптического разряда	42
В.Е. Архипов, А.В. Гусельников, А.В. Окотруб, А.Л. Смирнов, Г.Н. Грачёв Лазерно-плазменный CVD синтез массивов углеродных нанотрубок на металлических подложках	43
В.В. Крисюк, Т.П. Корецкая, А.Е. Тургамбаева, С.В. Трубин, И.К. Игуменов Получение W-содержащих пленок из W(CO) ₆ при невысоких температурах осаждения	44
А.И. Сапрыкин, В.Н. Яковлев, Г.А. Поздняков, П.С. Галкин, В.Г. Макотченко Получение нанодисперсных порошков кремния и карбида кремния адиабатическим сжатием газовых смесей	45
М.М. Симунин, А.В. Шиверский, В.С. Солодовниченко, А.С. Воронин, И.И. Рыжков Особенности синтеза углеродных слоёв на поверхности оксида алюминия	46
<i>О.И. Семенова, М.Л. Косинова</i> РЕСVD синтез пленок SiN _x :Н и SiC _x N _y :Н, перспективных для формирования элементов фотонных схем	47
В.И. Рахлин, М.Л. Косинова Проблемы выбора прекурсора для использования в процессах формирования покрытий методом CVD	48
<i>Н.Б. Морозова</i> МОСVD процессы формирования пленочных материалов на примере Ir-, Pt-содержащих покрытий, применяемых при создании устройств медицинского назначения	50
<i>Н.Б. Морозова, В.В. Коковкин</i> Контроль электрохимических характеристик эндокардиальных электродов на основе платиновых и иридиевых пленок, полученных методом MOCVD	51
Е.С. Викулова, К.В. Жерикова, Л.Н. Зеленина, С.В. Сысоев, С.В. Трубин, Н.Б. Морозова, И.К. Игуменов Комплексы магния с производными β-дикетонов для MOCVD процессов	52
Э.М. Мороз Исследование наноматериалов современными рентгенографическими методами	53
В.В. Малахов Стехиография в исследовании пространственной неоднородности химического состава и структуры тонких пленок	54

В.Ю. Васильев	56
механические напряжения в тонких пленках силикатных стекол, полученных химическим осаждением из газовой фазы	30
<i>М.Н. Хомяков</i> Особенности измерения механических свойств тонких пленок на сканирующем нанотвердомере НаноСкан-3D	57
В.Р. Шаяпов, Л.В. Яковкина Оптические и механические свойства пленок VO ₂ , полученных методом CVD	58
В.В. Соколов, Б.М. Кучумов, И.Б. Киреенко, И.Ю. Филатова, О.В. Матвеев, Н.Г. Наумов Осаждение карбонитридных слоёв и упрочнение поверхности титана, железа и алюминия при возгонке С ₃ N ₄ H _x	59
И.В. Кутков, Ю.С. Гапонова Электрофизические свойства пленок нитрида кремния, полученных без использования аммиака	60
Г.В. Тимофеева Разработка и оптимизация процесса осаждения стехиометрического нитрида кремния	61
В.И. Чепурнов, А.В. Гурская, М.В. Долгополов, С.Н. Подгорнов, А.С. Сороков Потенциал коммерциализации CVD-технологии формирования гетероструктур карбида кремния для энергопреобразователей бета-излучения С-14	62
С.В. Забуслаев, Ю.В. Шевцов, Б.М. Кучумов, Е.С. Викулова, Ю.В. Шубин, С.В. Трубин, И.К. Игуменов Получение пленок оксида магния в высокоаспектных системах для применения во вторичных электронных умножителях	63
А.Н. Аксенов Жаростойкие CVD покрытия для турбинных лопаток из сплава ЧС88У-ВИ	64
<i>Н.С. Шишкина, А.О. Шишкин</i> Способ осаждения тонких пленок нитрида кремния для изготовления мим-конденсаторов аналоговых и радиочастотных схем	65
А.В. Шиверский, М.М. Симунин, В.С. Солодовниченко, А.С. Воронин, И.И. Рыжков Пиролитическое осаждение углерода на поверхности нановолокон оксида алюминия	66
Стендовая сессия	
В.И. Белеванцев, А.П. Рыжих Термодинамический анализ равновесий индивидуальное вещество – насыщенный пар с выходом на выявление химических форм в газе	69
Д.В. Бонегардт, И.Ю. Ильин, Н.Б. Морозова Исследование циклопентадиенильных комплексов Ir(I) с циклооктадиеном как потенциальных прекурсоров для MOCVD	70
В.Ю. Васильев Структура, состав и проводимость тонких слоев металлического рутения, полученных импульсным осаждением из газовой фазы	71
Д.В. Городецкий, О.В. Поляков, А.Г. Куреня, А.В. Окотруб Влияние микроволновой плазмы на структуру массивов УНТ	72
К.И. Караковская, Е.С. Викулова, И.Ю. Ильин, Д.А. Пирязев, Л.Н. Зеленина, А.Е. Тургамбаева, С.В. Сысоев, Н.Б. Морозова Синтез, характеризация и термохимическое исследование летучих комплексов иридия (I) с β-дикетонами и циклооктадиеном	73

Б.М. Кучумов, С.В. Забуслаев, Ю.В. Шевцов, Ю.В. Шубин, С.В. Трубин, А.И. Романенко, И.К. Игуменов Получение пленок оксида рутения методом MOCVD с дискректной дозировкой газовой фазы прекурсора и исследование осажденных слоев	74
В.Н. Кручинин, М.С. Лебедев, М.И. Лебедева Оптические свойства тонких пленок Hf _x Ti _{1-x} O ₂ (0≤x≤1), полученных методом атомно-слоевого осаждения	75
<i>М.С. Лебедев</i> Атомно-слоевое осаждение пленок HfO ₂ из паров тетракис(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионата) гафния (IV)	76
<i>Е.В. Лобяк</i> , Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб Взаимосвязь структурных характеристик азотсодержащих углеродных нанотрубок и их электрохимических свойств	77
<i>М.Ю. Плотников, А.К. Ребров, И.Б. Юдин</i> Моделирование течения осесимметричной активированной смеси H ₂ +CH ₄ в условиях осаждения алмазных структур	78
К.М. Попов, В. Е. Архипов, А.В. Гусельников, П.Н. Гевко, Е.А. Максимовский, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб CVD-синтез графена на медных подложках	79
Ю.М. Румянцев, М.Н. Чагин	
Синтез и свойства пленок, образующихся из паров тетраметилсилана в реакторе	80
с индуктивно связанной плазмой	
А.И. Сафонов, В.С. Суляева, Н.И. Іимошенко Особенности осаждения фторполимерных плёнок методом HW CVD	81
В.С. Суляева, Ю.М. Румянцев, В.А. Шестаков, М.Л. Косинова CVD синтез и свойства многослойных структур ZrB ₂ /BC _x N _Y	82
<i>М.Л. Косинова, В.С. Суляева, Ю.М. Румянцев</i> РЕСVD синтез и электрофизические свойства пленок гидрогенизированного карбонитрида бора	83
С.А. Черкасов, Е.С. Викулова, Н.С. Николаева, А.И. Смоленцев, С.В. Трубин, С.В. Сысоев, Н.Б. Морозова Комплексы палладия (II) с основаниями шиффа и биметаллические Pd-Cu прекурсоры на их основе	84
С. Уркасым-кызы, В.В. Крисюк, Т.П. Корецкая, А.Е. Тургамбаева Газофазное химическое осаждение биметаллических пленок: влияние состава гетерометаллических предшественников	85
Ю.В. Шевцов, С.В. Трубин, В.С. Бердников, Е.С. Викулова, В.Р. Шаяпов Конвективный тепломассоперенос и возможность образования ячеек Бенара в плоскопараллельной щелевой конструкции в процессе осаждения слоев из газовой фазы	86
А.Д. Шушанян, Н.С. Николаева, Н.В. Куратьева, С.И. Доровских, Н.Б. Морозова Синтез и характеризация новых β-кетоиминатов Pd(II) и Cu(II)	87
<i>Хуан Шэнь, С.А. Мосягина, С. Уркасым кызы, П.А. Стабников</i> Синтез и исследование летучих β-дикетонатов редкоземельных металлов	88
Е.С. Юданова, О.И. Семенова Новые фотоактивные материалы для тонкоплёночных солнечных элементов	89
Авторский указатель	90
Содержание	92