

Сибирское отделение Российской академии наук
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Кузнецовские чтения-2022

Шестой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы

11 – 13 июля 2022 года

Программа и сборник тезисов докладов

Новосибирск, 2022

УДК 539.23

Программа и тезисы докладов «Шестого семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы» / Ответственный за выпуск к.х.н. М.Л. Косинова. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2022, 102 с.

В сборнике представлены тезисы докладов участников «Шестого семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы», проведенного в 2022 году в ИНХ СО РАН, Новосибирск. Семинар проходил в рамках «Кузнецовских чтений», посвященных памяти и научному наследию российского учёного и организатора науки академика Федора Андреевича Кузнецова. Представленные доклады охватывают основные направления научно-исследовательских работ, проводимых при создании процессов получения функциональных пленок и покрытий методом химического осаждения из газовой фазы: фундаментальные основы процессов химического осаждения из газовой фазы, синтез и характеристика новых летучих соединений – перспективных исходных веществ для процессов CVD, проблемы формирования пленок и структур методами CVD, характеристика пленок и покрытий и определение областей их применения.

Организационный комитет семинара:

Сопредседатели - В.П. Федин, чл.-к., профессор, ИНХ СО РАН, Новосибирск
- К.А. Брылев, профессор РАН, д.х.н., ИНХ СО РАН, Новосибирск
Ученый секретарь семинара - М.Л. Косинова, к.х.н., ИНХ СО РАН, Новосибирск

Члены программного комитета:

Т.В. Басова, д.х.н., профессор РАН, ИНХ СО РАН, Новосибирск
И.Г. Васильева, д.х.н., ИНХ СО РАН, Новосибирск
Н.Б. Морозова, д.х.н., ИНХ СО РАН, Новосибирск
В.А. Кузнецов, к.т.н., ИНХ СО РАН, Новосибирск
А.В. Мареев, к.х.н., ИрИХ СО РАН, Иркутск
О.И. Семенова, к.х.н., ИФП СО РАН, Новосибирск

Место проведения – ИНХ СО РАН, Новосибирск

ISBN 978-5-90168-849-6

© ФГБУН
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН, 2020



**Академик
Федор Андреевич Кузнецов
12.07.1932 – 4.02.2014**

*Федору Андреевичу Кузнецову
На его 90-летие
12 июля 2022 года*

Это позже пришла к нему слава:
Академик, Директор. А мы
Помним всё – как на новенькой «Яве»
Он катался до самой зимы.

Из Америки только что прибыл,
Полон новых задумок, идей,
Он готов был сворачивать глыбы
На дороге научной своей.

Молодой, энергичный, задорный,
Для друзей просто Фёдором слыл.
Он своё направление упорно
Создавал и, конечно, любил.

В ИНХе химия твердого тела,
Изучение сложных систем
Стали важным научным разделом
Средь других направлений и тем.

Здесь отметить, конечно, уместно,
Зарубежные связи, АРАМ.
Иностранцы гурьбой, как известно,
С удовольствием ехали к нам.

В жизни нашей не всё было сладко.
Но в эпоху крутых перемен
Золотая была лихорадка –
Это ВТСП и графен.

Да, мы прожили годы златые.
Можно с гордостью помнить о них.
Извините меня за мою ностальгию,
Так невольню прорвавшую в праздничный стих.

Всё меняется в мире с годами,
И мы сами, и всё, что вокруг...
Очень жалко, что нынче нет с нами
Вас – наш милый коллега и друг.

*В.Е. Федоров
01.07.2022*

12 июля 2022 года исполнилось бы 90 лет Федору Андреевичу Кузнецову действительному члену Российской академии наук, советнику РАН. Для отечественной науки Ф.А. Кузнецов является одним из основателей важнейшего научного направления – материаловедения, и остается признанным лидером научной школы по химии функциональных материалов и ведущим специалистом в нашей стране и за рубежом в разработке основ создания материалов для микроэлектронной техники.

Научная деятельность Ф.А. Кузнецова началась во время учебы в Ленинградском госуниверситете. Первые его работы были связаны с радиохимией, затем он увлекся химической термодинамикой. Этот интерес и привел Федора Андреевича в Сибирское отделение АН СССР. В 1958 году он стал аспирантом Института неорганической химии и в 1961-м, защитив в МГУ кандидатскую диссертацию, окончательно переехал в Академгородок. В 1963 г. Ф.А. Кузнецов возглавил им созданную в институте лабораторию пленочных полупроводников и покрытий. В 1972 г. он защитил докторскую диссертацию по применению летучих соединений с различными элементами периодической системы для создания материалов электронной техники, а в 1976 получил звание профессора. В 1984 г. он избирается членом-корреспондентом АН СССР, а в 1987 г. – действительным членом РАН. С 1983 по 2005 год Ф.А. Кузнецов занимал пост директора Института неорганической химии СО РАН, руководил отделом химии функциональных материалов, сочетая научно-исследовательскую работу с педагогической деятельностью в Новосибирском государственном университете, где он и его коллеги читали курс лекций «Функциональные материалы» для студентов факультета естественных наук.

Основное его внимание было всегда сосредоточено на создании отечественного количественного материаловедения. Этот путь труден и включает множество этапов, стартуя с изучения фазовых диаграмм многокомпонентных систем, выбора оптимальных методов и условий выращивания кристаллов из расплавов и слоев из газовой фазы, и включая также развитие теоретических основ и методологии термодинамического моделирования процессов синтеза материалов и многослойных структур и материаловедческой информатики. Благодаря его энергии, решимости, организационным способностям и привычке работать с усердием, что он прививал и своим сотрудникам, серьезные успехи были достигнуты в развитии процесса химического осаждения многослойных структур из газовой фазы, одного из наиболее востребованного процесса в микроэлектронной технологии, а техника термодинамического моделирования процессов синтеза материалов и многослойных структур, составила основу элементной базы вычислительной техники. Ф.А. Кузнецов инициировал работы по развитию информационного обеспечения работ в материаловедении и структурной химии. Под его руководством в Институте создан Банк данных свойств материалов электронной техники (СМЭТ), включающий базу кристаллоструктурных данных и комплекс оригинальных программ для верификации самих данных, что обеспечило качество, надежность и полезность извлекаемой информации.

В течение многих лет Ф.А. Кузнецов возглавлял Научный совет по физико-химическим основам полупроводникового материаловедения. Он многое сделал в СО РАН и РАН по организации совместных научных исследований, но занимаясь на протяжении своей долгой карьеры организационной работой, он всегда оставался уникальным ученым и был знаменит на весь мир установлением тесных международных связей, особенно с китайскими, индийскими, японскими и южнокорейскими учеными. Он возглавлял материаловедческое направление в долгосрочной программе научно-технического сотрудничества России и Индии (ILTR), являлся со-основателем и президентом Азиатско-тихоокеанской Академии материалов

(АРАМ), вице-президентом в CODATA, Комитете по численным данным для науки и техники, почетным профессором Шеньянского университета химической технологии (КНР). Федор Андреевич был инициатором организации сотрудничества СО РАН с университетом Тохоку (Сендай, Япония) и был со-руководителем российско-японской лаборатории междисциплинарных проектов СО РАН – Университет Тохоку.

Большое внимание Ф.А. Кузнецов уделял практическому применению результатов фундаментальных исследований, будучи научным руководителем Межрегиональной программы «Силовая электроника Сибири», председателем Совета директоров ОАО «Силовая электроника Сибири».

Академик Ф.А. Кузнецов – автор более 400 научных трудов, признанный лидер научной школы. Научные достижения академика Ф.А. Кузнецова отмечены Государственной премией РФ (1981) за цикл исследований по химической термодинамике полупроводников и другими наградами.

Ф.А. Кузнецов был директором нашего института, но не только это определяло его авторитет. Он был духовным лидером из-за своей дальновидности, своего энтузиазма, уважения к научной истине, и веры в то, что истина всегда важнее успеха. Сегодня многие из оригинальных идей Федора Андреевича подтверждаются и развиваются в работах его коллег и учеников, и воспитание целого поколения материаловедов-исследователей высокого уровня, для которых он всегда остается предметом для подражания, есть еще одно важное его достижение.

*И.Г. Васильева
М.Л. Косинова*

ПОРТРЕТ ИЗ ШТРИХОВ РОССЫПЬЮ

(записано в 2014 году)

Говоря о вкладе академика Федора Андреевича Кузнецова в международную науку, мы все знаем, каким выдающимся является этот вклад. Более того, я хотел бы подчеркнуть его вклад в научное сотрудничество России и Японии. Он – великий первооткрыватель, развивший возможности для русско-японского академического сотрудничества, которое расцветает в Сибири. Одним из плодов его великих усилий (одним из его достижений) является открытие Сибирского представительства Тохоку Университета в Академгородке. В 1998 году я имел честь быть первым сотрудником Сибирского представительства, я благодарен академику Кузнецову за его неоценимую помощь и поддержку.

Мы, японские ученые, всегда должны помнить вклад профессора Ф.А. Кузнецова в развитие русско-японского сотрудничества.

Хорио Норизэ (Япония)

Академик Кузнецов запомнится в истории сотрудничества Японии и России как первооткрыватель, пытающийся совместить деятельность Академии наук Сибири и острова Кюсю, наиболее дальнего из всех островов Японии от Сибири в психологическом и географическом смысле.

Горжусь своим сотрудничеством с ним в этом увлекательном и ценном опыте (деле).

Акео Мисаки (Япония)

Мы должны быть благодарны Федору Андреевичу. Его титанические и умелые усилия, направленные на защиту и сохранение научного и гражданского потенциала института. Энергия, изобретательность и решительность, помноженные на отвагу – вот те качества директора, которые помогли нам всем боевым составом пройти сквозь неурядицы и невзгоды миновавшего конвульсивного периода.

В. Митькин

Научная прозорливость и политическая дальновидность, широкая эрудиция, абсолютная надежность, завидная работоспособность, изобретательность и быстрота проникновения в суть проблемы, демократичность, справедливость, доброжелательность, тактичность, способность приводить коллектив к согласию и контролировать ситуацию, дар интересного рассказчика и лектора, безупречная галантность по отношению к женщинам ...

М. Косинова, Н. Файнер

Потребность действовать целенаправленно и способность перевести это в состояние души. Он сам как фрегат с наполненными упругим ветром парусами. Для него свобода – это возможность действовать целенаправленно.

Л. Харченко

Неодолимая вера в отпущенное. Талант от Бога, но сделал он себя сам.

И. Васильева

Врожденная дипломатичность, умение держать ситуацию под контролем и, конечно же, при кажущейся мягкости характера, крепкая сила воли.

И. Пауков

Лидер от природы. Честь и хвала тому чувству жертвенности, что подвинула его на тернистый путь руководителя.

В. Вертопрахов

Способность оказывать людям доверие в такой форме, которая порождает чувство ответственности и желание стать максималистом.

Л. Буянова

Море обаяния. При любых обстоятельствах. Как абсолютная власть, которая употребляется исключительно по-отечески.

Женщина-инкогнито

Стоическое отношение к собственным «болячкам». Каково бы ни было его истинное состояние, для всех окружающих он всегда здоров и готов к работе. Эта сила духа, очевидно, и помогает ему одерживать верх над собственными слабостями.

П. Самойлов

Толерантность, толерантность и еще раз толерантность. Или в более откровенном варианте: терпимость, терпимость, терпимость...

И. Игуменов, Я. Васильев, И. Шелпакова

Чувство локтя. Органическое стремление подчеркнуть при случае причастность каждого к достигнутому успеху и общему делу.

Л. Болотова

Божий дар неизменно поднимать в собеседнике настроение и даже вызывать психологическую перестройку.

Л. Аладко, Т. Арапова, Т. Королева

Маэстро консенсуса. Умение практически без видимых усилий сглаживать острые углы разногласий.

В. Косяков, Б. Аюпов

Благодатный дар видеть проблему в целом и точно определять в ней свое место. Умение создать ощущение значительности начинания и спровоцировать ответный творческий импульс. Волей-неволей, приходится принимать новую веру. Координатор с большой буквы. Действует ненавязчиво, но в то же время не успокоится, пока ты уже, по внутреннему убеждению, не согласишься занять подобающее (уготованное) тебе место.

Нет ни своих, ни чужих в вопросах достижения всеобщей стабилизации.

В. Белослудов

Контактность. В разговоре с ним испытываешь порой «невыносимую легкость бытия». Все проблемы вдруг становятся понятными для разрешения, а те, что неразрешимы, – уже не проблемы.

В. Герасимов

Полный диалектический баланс. С одной стороны, неизбывная доброжелательность, с другой – органическая потребность в противоположной точке зрения. Но только как в мощном средстве продвижения вперед.

С. Борисов

Демократичность, доверие к людям и юношеский задор в Науке.

В. Демин

Тактичность и благородство. Можно спокойно проявить свое несогласие по любому вопросу, не опасаясь, что кто-то наступит за это на хвост.

Ю. Шубин

Я отличаю его такие качества, как доброжелательность, сдержанность, спокойствие в любых ситуациях. Не могу не отметить превосходные фотопортреты в его исполнении – врожденный талант психолога.

В. Варнек

К ИСТОРИИ ЛАБОРАТОРИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ



История нашей лаборатории насчитывает ныне почти 60 лет и начиналась она с приказа №402-84 от 22 мая 1963г. «О назначении заведующих отделами, лабораториями и распределении сотрудников по лабораториям в связи с изменением структуры ИНХ». Приказ появился во времена, когда в Советском Союзе разворачивались работы по созданию промышленности для изготовления микросхем и других полупроводниковых устройств, необходимых для компьютеров и приборов оборонного назначения. При этом поддерживались научные исследования в области полупроводникового материаловедения. В связи с этим, создавался огромный комплекс научных и производственных предприятий в Зеленограде, крупные отраслевые институты в Москве и некоторых других городах. Молодое Сибирское отделение АН СССР также внесло свою лепту и организовало Институт физики полупроводников и поддерживающий его отдел химии полупроводников в соседнем Институте неорганической химии СО АН СССР, который был создан раньше. ИНХ в то время уже адаптировался к местным условиям; построил и освоил здания, сформировал

коллектив сотрудников и расширял исследования в различных областях неорганической химии. Однако он не проводил и даже не планировал работ, связанных с полупроводниками и их соединениями.

Выполняя решение Президиума АН СССР, директор ИНХ, академик А.В. Николаев произвел изменение структуры Института и организовал большой новый Отдел химии полупроводников в составе 7 лабораторий, причем часть из них была переведена в прежнем составе из других отделов, а другие созданы заново из сотрудников Института. Среди последних была и наша лаборатория. Первоначально она называлась «лаборатория полупроводниковых пленок и защитных покрытий», а позднее (в 1971 г.) была переименована и получила название «лаборатория эпитаксиальных слоев». Сначала в лаборатории было всего 7 сотрудников: 6 младших научных сотрудников и 1 старший лаборант. Их имена: Кузнецов Ф.А., Коковин Г.А., Кравченко В.С., Данилович В.С., Румянцев Ю.М., Чусова Т.П., Смирнова Т.П. Все они были переведены из разных лабораторий, имели разные специальности по образованию, но примыкающие к физической химии. Руководителем лаборатории был назначен Федор Андреевич Кузнецов, недавно окончивший аспирантуру МГУ и получивший там степень кандидата химических наук. Лаборатории выделили 2 пустых химических комнаты на первом этаже Главного корпуса, мы перетащили в одну из них подаренную кем-то новую немецкую вакуумную установку НВА-1, предназначенную для напыления металлических пленок, и с тем начали свою деятельность. Поскольку мы представления тогда не имели о том, что такое «эпитаксиальные пленки» и как их можно получать, пришлось много учиться. В процессе обучения необходимо было выбрать тематику исследований, объекты и методы работы. Тонкие пленки в качестве объектов были определены в названии лаборатории. На основе изучения литературы были выбраны материалы, которые представлялись тогда наиболее перспективными: германий, кремний, арсенид галлия и диоксид кремния. Эти материалы были распределены между сотрудниками лаборатории при том, что Т. Чусова продолжала проводить свои прежние исследования высокотемпературной электропроводности оксидов церия, Г.А. Коковин продолжал тензиметрическое изучение бромидов вольфрама, а Т.П. Смирнова выбрала в качестве диссертационной работы изучение термодинамических свойств тонких пленок серебра. Оставшиеся сотрудники занялись созданием установок для исследования газофазных процессов роста тонких пленок, указанных выше материалов. Кроме того, Ф.А. Кузнецов совместно с Г.А. Коковиным уже тогда начал заниматься термодинамическим моделированием и математическими расчетами этих процессов. Позднее к ним присоединился Я.М. Буждан, который перевелся к нам из другого института. Тогда же у нас появился первый аспирант В.И. Белый, его Федор Андреевич знал ещё со времен МГУ. В.И. Белый занялся германием и его оксидами и успешно закончил аспирантуру. Появились у нас и первые студенты из НГУ: Б. Аюпов, А. Рубайло, А. Андреева. Двое из них защитили дипломы и остались в лаборатории, А. Рубайло после защиты уехал в Красноярск. Шестидесятые годы были для сотрудников лаборатории годами напряженного труда и завоевания позиций в научной среде. К 1970 году почти все из них защитили кандидатские диссертации и ликвидировали тот разрыв, который образовался за счет перехода в новую лабораторию и смены тематики работы.

Период 1967–1971 – время установления международных контактов лаборатории с коллегами из США, Франции, Японии, Швеции, которые позднее расширились на Азиатско-тихоокеанский регион: Индия, Китай, Тайвань, Южная Корея.

В 1971 году Ф.А. Кузнецов защитил докторскую диссертацию на тему «Некоторые физико-химические аспекты осаждения из газовой фазы». Вскоре после этого он был назначен на пост заместителя директора Института по научной работе, оставаясь одновременно руководителем лаборатории. Ещё ранее он стал заведующим отделом химии полупроводников, который в 1971 году был реорганизован и переименован в Отдел химии материалов для микроэлектроники. В результате этого в нашу лабораторию были переведены сотрудники: Кравченко Л.Х., Дидора Н.Ф., Прохорова С.А., Васильев Я.В., Грайфер М.З., Бартницкий И.Н. В те же годы в лабораторию пришли проходившие дипломную практику выпускники НГУ: Файнер Н.И., Федорова Т.В., Горш Л.Э., Стенин Ю.Г., Демин В.Н., Тестова Н.А. Из Ленинградского Университета приехали братья В.А. и А.А. Титовы,



1979 г.

а немного позднее С.В. Сысоев. Состав лаборатории сильно расширился, а вместе с этим и фронт работ. Группа Ю.М. Румянцева, наряду с арсенидом галлия, изучала другие сложные полупроводниковые соединения: InAs, InP, GaP, CdS. Одновременно с газофазными и газотранспортными процессами изучались другие новые процессы. Так, В.Н. Демин провел исследование процесса электрожидкостной эпитаксии GaAs и InAs, а М.З. Грайфер изучал эпитаксию германия по механизму пар-жидкость-твердое. В.С. Кравченко от эпитаксиальных пленок Ge перешел к тонким пленкам сверхпроводников Nb₃Ge и Sn₃Ge. Большая группа Г.А. Коковина развивала методы термодинамического моделирования не только эпитаксиальных процессов синтеза пленок Si, GaAs, CdS и других, но также процессов старения (деградации) этих пленок и структур на их основе. В 70-х годах наша лаборатория внесла большой вклад в установление и поддержание научных связей Института с другими учреждениями, как внутри Советского Союза, так и за рубежом. Лаборатория принимала самое активное участие в организации и проведении Всесоюзных симпозиумов по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок в Новосибирске и летних школ по этой же тематике в различных интересных местах страны. Всего тогда было проведено 7 симпозиумов и 4 школы, и это принесло большую пользу в нашей работе. За эти годы состав лаборатории сильно вырос, в ней было уже около 30 человек, и это стало затруднять управление её работой. К тому же в лаборатории выросли ученые, которые могли сами возглавить свои подразделения. Федор Андреевич начал постепенно создавать на основе нашей новые лаборатории, которые бы выполняли более широкие задачи. В 1971 была выделена группа сотрудников во главе с к.х.н. В.И. Белым, которая составила основу лаборатории диэлектрических слоев. В 1983 году была образована лаборатория термодинамики неорганических материалов во главе с к.х.н. Г.А. Коковиным. В неё вошли многие наши лучшие сотрудники: Ю.Г. Стенин, В.А. Титов, А.А. Титов и другие. Несколько позднее (1991 г.) группа Я.В. Васильева была выделена как самостоятельная технологическая группа 451, ставшая затем лабораторией роста кристаллов во главе с В.Н. Шлегелем. Одновременно в нашу лабораторию вводились другие сотрудники со своими темами и оборудованием. У Ф.А. Кузнецова, когда он был директором Института, было интересное правило: когда ему нужно было решить какую-то трудную проблему с сотрудниками лабораторий, он переводил их в свою лабораторию и давал возможность продолжать их работу. Так у нас появились Г.С. Юрьев со своим аспирантом Е.А. Максимовским, большая группа Ю.А. Рыбина, Ю.В. Шубин, А.М. Бадалян и О.В. Поляков. Все они работали в лаборатории продолжительное время, а потом ушли в другие подразделения. В 1988 году в состав лаборатории была включена большая самостоятельная группа (12 человек) во главе с В.В. Баковцом, а в 2002 году А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева и А.В. Гусельников. Сотрудники группы В.В. Баковца

в переменном составе работали в лаборатории до 2006 года, когда были переведены в лабораторию синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ, где В.В. Баковец стал заведующим. Группа А.В. Окотруба, выросшая к этому времени до 6 человек, в 2006 году была выделена из лаборатории и составила вновь образованную лабораторию физикохимии наноматериалов. И это была последняя лаборатория, вышедшая из недр лаборатории эпитаксиальных слоев. Впоследствии состав её немного изменился, в частности, в неё были возвращены сотрудники лаборатории диэлектрических слоёв, которая была ликвидирована. Однако былого размера она уже не достигла.

В 90-е годы лаборатория переживала большие трудности, выживая, в основном, за счет небольших грантов и хоздоговоров, но научную работу не прекращала. Правда, направление исследований пришлось несколько изменить. Группа В.С. Кравченко (Ю.В. Шевцов, О.В. Маслова, О.Л. Березняк), используя возникший в мире бум с высокотемпературными сверхпроводниками, начала работу по синтезу ВТСП-керамик на основе оксидов V_i , Ca и Cu . Им удалось найти условия синтеза и высокотемпературного отжига ВТСП-керамики с лучшими в Институте характеристиками. Для проведения этих работ группа получила большие средства, которые использовала также на создание большой экспериментальной установки, которую можно было применять для синтеза тонких слоев ВТСП из газовой фазы. К сожалению, быстрое падение интереса к ВТСП и прекращение финансирования не позволили закончить эти исследования.

Группа Ю.М. Румянцева (Н.И. Файнер, М.Л. Косинова, Е.А. Максимовский, В.С. Суляева), традиционно занимавшаяся газофазными процессами синтеза эпитаксиальных слоёв сложных полупроводников A^3B^5 , A^2B^6 , должна была перейти на другие методы и объекты. Современный уровень исследований данных полупроводников мог быть достигнут только при применении сложного и дорогостоящего оборудования и помещений высокой чистоты. Поскольку ничем из этого лаборатория не владела, группа перешла на исследование процессов синтеза тонких диэлектрических слоёв нитрида бора, карбонитридов бора и кремния. Для этого применили газофазные процессы, стимулированные высокочастотной плазмой ВЧ-разряда, оборудование для которых сконструировали и изготовили самостоятельно. Особенностью этих процессов является использование в качестве исходных веществ нетрадиционных соединений: элементоорганических соединений бора и кремния. В этом направлении в лаборатории было выполнено большое количество работ, которые закончились защитой 5 кандидатских диссертаций. В 2005 году Ф.А. Кузнецов покинул пост заведующего лабораторией, так как в Академии наук в то время существовал порядок, по которому руководители подразделений обязаны были оставить свою должность по достижении некоторого возраста. Так как Ю.М. Румянцев в то время был заместителем заведующего лабораторией, его назначили исполняющим обязанности заведующего, и он оставался на этой должности около 2-х лет до достижения своего «критического» возраста.

В 2007 году заведующей лабораторией эпитаксиальных слоёв была избрана к.х.н. М.Л. Косинова, которая работала в лаборатории много лет, пройдя путь от студентки до старшего научного сотрудника, и приобрела большой опыт научной работы. Кроме того, по совместительству она работала в дирекции на должности Ученого секретаря Института по международным связям, где приобрела опыт организаторской работы. Последующая деятельность М.Л. Косиновой на этой должности свидетельствует о том, что тот выбор был правильным. При ней лаборатория продолжила работу по выбранному направлению и успешно сохраняла завоёванные позиции. За счет средств, полученных по разным грантам, были отремонтированы помещения лаборатории, приобретены 4 крупные экспериментальные установки, чего не было никогда ранее. Была проведена серьёзная работа по омоложению и обновлению состава лаборатории. В то время, как ветераны последовательно покидали ряды сотрудников, в лабораторию настойчиво приглашались в аспирантуру

способные выпускники НГУ и НГТУ. Им обеспечивались хорошие условия для работы: интересная тема, экспериментальные установки, оборудование и материалы, всесторонняя помощь и поддержка. В результате за несколько лет 6 аспирантов лаборатории успешно закончили аспирантуру, защитили кандидатские диссертации и пополнили ряды сотрудников. Это В.Р. Шаяпов, М.С. Лебедев, Е.Н. Ермакова, Р.В. Пушкарев, И.С. Меренков



2013 г.

и А.Г. Плеханов. В настоящее время именно они определяют, в основном, лицо лаборатории и продолжают её традиции. Будем надеяться, что наша лаборатория, которая в 2018 году сменила своё название на лабораторию функциональных пленок и покрытий, будет работать ещё долго и успешно.



2022 г.

*к.х.н. Ю.М. Румянцев
06.01.2022 г.*

ПРОГРАММА

11 июля 2022 года

09:00–09:30 **Открытие семинара**
проф. РАН, д.х.н. К.А. Брылев, директор ИНХ СО РАН
чл.-к. РАН, проф., д.х.н. В.П. Федин, зав. отделом, ИНХ СО РАН
доц., к.х.н. М.Л. Косинова, зав. лабораторией, ИНХ СО РАН

Сессия 1

Фундаментальные основы процессов CVD

Председатель: чл.-к. РАН, проф. В.П. Федин, ИНХ СО РАН, Новосибирск

- 09:30–10.10** **А.Л. Асеев, ИФП СО РАН, Новосибирск**
Полупроводниковые наноструктуры для современной электроники
Пленарный доклад
- 10:10–10:50** **К.В. Руденко, А.В. Мяконьких, ФТИАН, Москва**
Селективное атомно-слоевое осаждение: подходы к функционализации поверхности
Пленарный доклад
- 10:50–11:10** **Кофе/чай**

Сессия 2

Фундаментальные основы процессов CVD

Председатель: д.х.н. Н.Б. Морозова, ИНХ СО РАН, Новосибирск

- 11:10–11:40** **О.И. Семенова, ИФП СО РАН, Новосибирск**
Гибридные перовскиты. Синтез методом CVD.
Приглашенный доклад
- 11:40–12:00** **И.К. Игуменов, И.Ф. Головнев, А.С. Сухих, Р.А. Шутилов, ИИХ СО РАН, ИТПМ СО РАН, Новосибирск**
От молекулярной структуры к газокинетическим параметрам МОСVD прекурсоров
- 12:00–12:20** **И.Ф. Головнев, Р.А. Шутилов, И.К. Игуменов, ИТПМ СО РАН, ИИХ СО РАН, Новосибирск**
Численное моделирование процесса осаждения слоев диоксида гафния на кремниевой подложке из диваллоилметаната гафния(IV)
- 12:20–12:40** **В.В. Крисяк, С. Уркасым кызы, А.С. Сухих, И.В. Корольков, А.Е. Тургамбаева, ИИХ СО РАН, Новосибирск**
Новые литий-содержащие МОСVD прекурсоры
- 12:40-13:00** **С.И. Доровских, Н.Б. Морозова, ИИХ СО РАН, Новосибирск**
Особенности МОСVD формирования Pt_xIr_{1-x} пленок
- 13:00** **Обед**

Сессия 3

Фундаментальные основы процессов CVD

Председатель: проф. РАН, д.х.н. Т.В. Басова, ИНХ СО РАН, Новосибирск

- 14:00–14:30** **А.Е. Тургамбаева, С.В. Сысоев, В.В. Крисяк, ИИХ СО РАН, Новосибирск**
Исследование термических превращений гетеролептического алкоксидно-ацетоацетатного комплекса – МОСVD прекурсора пленок диоксида циркония – *Приглашенный доклад*

- 14:30–14:50** **К.В. Жерикова, С.П. Веревкин,**
ИНХ СО РАН, Новосибирск, University of Rostock, Rostock
Диагностика термодинамических данных по фазовым переходам металлсодержащих предшественников МОСVD
- 14:50–15:10** **А.М. Макаренко, К.В. Жерикова,** *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Летучие β-дикетонаты металлов как прекурсоры МОСVD:
термодинамика и взаимосвязи «структура-свойство»
- 15:10–15:30** **И.И. Рыжков, И.А. Харченко, Е.В. Михлина, М.М. Симунин, Д.В. Гузей, А.В. Минаков, А.В. Коробко, М.Н. Волочаев, И.В. Немцев,**
ИВМ СО РАН, СФУ, ИФ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск
Математическая модель роста углеродных нанотрубок в мембранах пористого анодного оксида алюминия и ее экспериментальная верификация
- 15:30–15:50** **А.Ю. Тимошкин,** *ИХ СПбГУ, Санкт-Петербург*
Олигомеризация в газовой фазе в процессах химического парофазного осаждения соединений элементов 13-14-15 групп
- 15:50–16:10** **Кофе/чай**

Сессия 4

Новые направления в развитии технологии CVD

Председатель: проф., д.х.н. В.Ю. Васильев, НГТУ, Новосибирск

- 16:10–16:30** **В.П. Попов, И.Е. Тыщенко, А.В. Мяконьких, К.В. Руденко,**
ИФП СО РАН, Новосибирск, ФТИАН РАН, Москва
Атомно-слоевое осаждение и формирование сегнетоэлектрических пленок на основе диоксида гафния в кремниевых гетероструктурах
- 16:30–16:50** **А.В. Мяконьких, Е.А. Смирнова, А.Е. Рогожин, К.В. Руденко,**
ФТИАН, Москва
Атомно-слоевое осаждение рутения и оксида рутения для систем металлизации ИС с проектными нормами 5 нм
- 16:50–17:10** **М.С. Лебедев,** *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Состав, структура и свойства тонких пленок Hf-Sc-O и Hf-Sm-O, полученных методом атомно-слоевого осаждения
- 17:10–17:30** **В.Р. Шаяпов, Л.В. Яковкина, В.Н. Кичай, С.П. Дудкина,**
ИНХ СО РАН, Новосибирск
Взаимосвязи текстуры и физических свойств поликристаллических пленок VO₂, полученных методом МОСVD из паров ацетилацетоната ванадила
- 17:30-17:50** **Е.Л. Бойцова,** *НИТПУ, Томск*
Физико-химические свойства азотосодержащих биопокрытий на основе титана
- 17:50-18:10** **С.А. Громилов,** *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Закономерности самоорганизации PVD-слоев летучих координационных соединений
- 18:10** **Кофе/чай**

12 июля 2022 года

Сессия 5

Председатель: доц., к.х.н. М.Л. Косинова, ИНХ СО РАН, Новосибирск

- 09:00–09:40** **А.В. Двуреченский, А.И. Якимов, Ж.В. Смагина, В.А. Зиновьев,**
ИФП СО РАН, НГУ, Новосибирск
Метаматериалы для управления функциональными характеристиками
компонент нанофотоники ИК диапазона
Пленарный доклад
- 09:40–10:10** **А.И. Непомнящих,** *ИГХ СО РАН, Иркутск*
Кремний для солнечной энергетики
Приглашенный доклад
- 10:10–10:40** **Ж.Г. Базарова, А.К. Субанакоев, Б.Г. Базаров, Ю.Л. Тушинова,**
Ц.Т. Базарова, С.Г. Доржиева, *БИП СО РАН, Улан-Удэ*
Диэлектрики с полифункциональными свойствами на основе сложных
молибдатов циркония (гафния, титана) и боратов двухвалентных
металлов
Приглашенный доклад
- 10:40-11:00** **Кофе/чай**

Сессия 6

Новые направления в развитии технологии CVD

Новые материалы и сложные структуры, полученные в процессах CVD

Председатель: к.х.н. О.И. Семенова, ИФП СО РАН, Новосибирск

- 11:00–11:30** **В.Ю. Васильев,** *НГТУ, Новосибирск*
Состав, структура и функциональные свойства тонких пленок нитрида
кремния, выращенных атомно-слоевым осаждением для применений
в микроэлектронике
Приглашенный доклад
- 11:30-11:50** **А.В. Окотруб, Д.В. Городецкий, А.М. Кондранова,**
О.В. Седельникова, В.Е. Архипов, А.В. Гусельников, Л.Г. Булушева,
Н.И. Волынец, О.Г. Поддубская, С.А. Максименко,
ИНХ СО РАН, Новосибирск, НИИЯП БГУ, Минск
Электромагнитные свойства массивов вертикально ориентированных
углеродных нанотрубок
- 11:50-12:10** **А.Д. Нищакоева, Д.А. Булушев, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева,**
ИНХ СО РАН, ИК СО РАН, Новосибирск
Пористые азотсодержащие углеродные материалы для
суперконденсаторов и катализаторов для производства водорода
- 12:10-12:30** **Е.С. Викулова, С.И. Доровских, К.И. Караковская, Д.С. Сергеевичев,**
А.А. Жеравин, Н.Б. Морозова, *ИНХ СО РАН,*
«НМИЦ им. ак. Е.Н. Мешалкина» Минздрава России, Новосибирск
Модификация металлических имплантатов методом МОСVD:
формирование пленочных структур из благородных металлов
- 12:30-12:50** **В.Ш. Алиев, Р.М.Х. Исхакзай,** *ИФП СО РАН, Новосибирск*
Восстановление тонких плёнок оксидов переходных металлов
водородной плазмой электронно-циклотронного резонанса

Сессия 7

Новые материалы и сложные структуры, полученные в процессах CVD

Председатель: д.х.н. В.В. Баковец, ИНХ СО РАН, Новосибирск

- 14:00–14:20** **В.Н. Демин, В.О. Борисов, И.П. Асанов, Г.Н. Грачев, А.Л. Смирнов, М.Н. Хомяков**, *ИНХ СО РАН, ИЛФ СО РАН, Новосибирск*
Лазерно-плазменное осаждение покрытий карбонитрида кремния из паров смеси гексаметилдисилазана (ГМДС) с $\text{Hf}(\text{dpm})_4$
- 14:20–14:40** **С.В. Белая, Е.А. Максимовский, В.Р. Шаяпов, А.А. Шаповалова, А.Н. Колодин, В.В. Каичев, И.П. Асанов, М.Н. Хомяков, И.В. Юшина, В.С. Суляева, М.Л. Косинова**, *ИНХ СО РАН, ИК СО РАН, ИЛФ СО РАН, Новосибирск*
Пленки VCNO:H , полученные методами LPCVD и PECVD из смеси пара триметиламинборана и азота
- 14:40–15:00** **А.Д. Федоренко, А.Е. Райзвих, Д.В. Городецкий, В.Е. Архипов, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб**, *ИНХ СО РАН, ИЛФ СО РАН, Новосибирск*
Синтез и характеристика тонких пленок дисульфида молибдена, вольфрама и гибридных структур на их основе
- 15:00–15:20** **В.Ю. Ратовский, Р.Р. Нигаард, А.С. Шуркина, М.Н. Маркелова, А.Р. Кауль**, *МГУ, Москва*
MOCVD мультиферроидных тонких пленок и эпитаксиальных гетероструктур на основе h-LuFeO_3
- 15:20–15:40** **А.С. Шуркина, М.Н. Маркелова, В.Ю. Ратовский, Р.Р. Нигаард, А.Р. Кауль**, *МГУ, Москва*
Получение эпитаксиальных тонких пленок мультиферроика LuFe_2O_4 с использованием MOCVD
- 15:40–16:00** **Ю.А. Романов, Д.А. Строганов, А.Н. Рябев, В.А. Плясунов**, *АО «Российские космические системы», Москва*
Получение фосфоросиликатного стекла из тетраэтоксисилана, триметилфосфата, кислорода и аргона в реакторе плазмохимического осаждения при пониженном давлении
- 16:00–16:20** **Кофе/чай**

Сессия 8

Тонкие пленки и наноструктуры, полученные магнетронным распылением: рост, характеристика, моделирование

Председатель: к.х.н. А.Е. Тургамбаева, ИНХ СО РАН, Новосибирск

- 16:20–16:40** **И.В. Антонова**, *ИФП СО РАН, Новосибирск*
Рост нанометровых слоев Bi_2Se_3 на графене
- 16:40–17:00** **В.С. Суляева, М.Л. Косинова**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Аморфные плёнки VC_x и VC_xN_y , полученные магнетронным распылением
- 17:00–17:20** **А.К. Герасимова, В.Ш. Алиев, В.А. Воронковский**, *ИФП СО РАН, Новосибирск*
Сравнительное исследование электронно-лучевой кристаллизации аморфных предельных и нестехиометрических оксидов гафния, циркония и тантала

- 17:20–17:40** Д.Д. Клямер, А.С. Сухих, Т.В. Басова, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Структурные особенности и адсорбционно-резистивные сенсорные свойства пленок тетрагалогензамещенных фталоцианинов $MPCl_4$ (Hal = F, Cl, M = Co, Fe)
- 17:40–18:00** Д.В. Бонегардт, Д.Д. Клямер, А.С. Сухих, Т.В. Басова,
ИНХ СО РАН, Новосибирск
Исследование тетрагалогензамещенных фталоцианинов металлов: структура, морфология и сенсорные свойства
- 18:00-19:00** **Стендовая сессия.**
Фуршет

Стендовая сессия

01. А.А. Ворфоломеева, С.Г. Столярова, М.А. Гребенкина, Е.В. Шляхова, Ю.В. Федосеева, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб

ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск

Влияние бромирования на электрохимические свойства пористого углеродного материала в натрий ионных аккумуляторах

02. С.А. Гуляев, Е.С. Викулова, Т.С. Сухих, И.Ю. Ильин, Т.П. Корецкая, Р.А. Шутилов, Н.Б. Морозова

ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск

β -дикетонатные комплексы серебра (I) с 1,5-циклооктадиеном: синтез, термические свойства, применение в MOCVD

03. С.П. Дудкина, В.Р. Шаяпов

ИНХ СО РАН, НГТУ, Новосибирск

Многоволновая эллипсометрия на базе нулевого лазерного эллипсометра ЛЭФ-2 и акустооптического спектрометра «Кварц»

04. Г.С. Евсеев, Д.В. Кочелаков, Н.А. Крючкова, Е.С. Викулова

ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск

Синтез и исследование бис-(гексафторацетилацетонато)(N,N,N',N'-тетраметил-1,3-пропандиамин)магния для получения пленок MgF₂

05. Р.В. Зырянов, Л.Н. Зеленина, Д.В. Кочелаков, Е.С. Викулова

ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск

Комплексы Mg с N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином и перфторированными β -дикетонами как перспективные прекурсоры для получения пленок MgF₂ методом MOCVD

06. М.А. Михайлова, Л.Н. Зеленина, А.А. Назарова, А.С. Сухих, Е.С. Викулова

ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск

Синтез, строение и термодинамическое исследование бис-(пивалоилтрифторацетонато)(N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин)магния

07. Д.Е. Петухова, М.С. Лебедев

ИНХ СО РАН, Новосибирск

Исследование тонких пленок Sm_xTi_{1-x}O_y, синтезированных методом атомно-слоевого осаждения

08. В.В. Соколов, В.Р. Шаяпов, И.Ю. Филатова, И.В. Корольков

ИНХ СО РАН, Новосибирск

Стабильность и качество карбонитридных плёнок на титане и алюминии

09. М.Н. Чагин, В.С. Суляева, В.Р. Шаяпов, А.Н. Колодин, М.Н. Хомяков,

И.В. Юшина, М.Л. Косинова

ИНХ СО РАН, ИЛФ СО РАН, Новосибирск

Синтез, свойства и стабильность пленок SiC_xN_y:H, полученных из тетраметилдисилазана в процессе ICP-CVD

10. Е.А. Хижняк, В.Р. Шаяпов, М.С. Лебедев

ИНХ СО РАН, НГТУ, Новосибирск

Исследование тонких пленок HfO₂, TiO₂ и Hf-Ti-O методом инфракрасной спектроскопии

11. Н.И. Тимошенко, А.А. Емельянов, В.А. Пинаев, М.Ю. Плотников,

А.К. Ребров, И.Б. Юдин

ИТ СО РАН, Новосибирск

Газоструйное MPCVD осаждение алмаза из смеси H₂+CH₄+Ar

13 июля 2022 года

Сессия 9

Новые материалы и сложные структуры, полученные в процессах CVD

Председатель: д.ф.-м.н. А.В. Окотруб, ИНХ СО РАН, Новосибирск

- 09:00–09:40** **М.Р. Предтеченский**, *ИТ СО РАН, Новосибирск*
Углеродные нанотрубки и автопром
Пленарный доклад
- 09:40–10:00** **О.И. Семенова, С.В. Ситников, Д.В. Щеглов, Л.И. Федина**,
ИФП СО РАН, Новосибирск
CVD синтез и структура массивов вертикально ориентированных УНТ
- 10:00–10:20** **Е.В. Шляхова, А.А. Коцун, А.Д. Нищаклова, А.А. Ворфоломеева, Ю.В. Федосеева**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Синтез и электрохимические свойства азот-содержащего пористого углерода, полученные с использованием тартратов Fe и Cu
- 10:20–10:40** **И.А. Харченко, Е.В. Михлина, М.М. Симунин, И.И. Рыжков**,
ИВМ СО РАН, ИФ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, СФУ, Красноярск
Влияние параметров CVD синтеза на скорость роста углеродных нанотрубок в порах мембран из оксида алюминия
- 10:40–11:00** **О.Ю. Гончаров, С.Ю. Трещов, И.В. Сапегина, Р.Р. Файзуллин, Л.Х. Балдаев**, *УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск*,
ООО «НПО «Защитные покрытия», Подольск, ООО «ТСЗП», Щербинка
Химическое газофазное осаждение Ta и TaC с помощью восстановления галогенидов кадмием
- 11:00–11:20** **Кофе/чай**

Сессия 10

Диагностика пленок и покрытий, контроль процессов CVD

Председатель: проф., д.х.н. И.К. Игуменов, ИНХ СО РАН, Новосибирск

- 11:20–11:50** **Э.М. Мороз**, *ИК СО РАН, Новосибирск*
Структурная диагностика наноматериалов
Приглашенный доклад
- 11:50–12:20** **И.Г. Васильева**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Нестехиометрия как главный критерий функциональной пригодности материала
Приглашенный доклад
- 12:20–12:40** **Д.В. Щеглов, Л.И. Федина, С.В. Ситников, Е.Е. Родякина, Д.И. Рогило, А.С. Кожухов, А.К. Гутаковский, А.В. Латышев**,
ИФП СО РАН, Новосибирск
От процессов самоорганизации на поверхности кремния к субнанометровой метрологии
- 12:40–13:00** **И.И. Аббасов, Е.М. Гавришук, М.А. Мусаев, Дж.И. Гусейнов, Д.Дж. Аскеров**, *АГУНП, АГПУ, Баку, Азербайджан, ИХВВ РАН, НИИНиЖГУ, Нижний Новгород*
Пространственно-разделенные центры фотолюминесценции поликристаллического CVD ZnSe с избытком селена и кислорода
- 13:00** **Обед**

Сессия 11

Диагностика пленок и покрытий, контроль процессов CVD

Председатель: д.х.н. И.Г. Васильева, ИНХ СО РАН, Новосибирск

- 14:00–14:30** **Е.Я. Гагапова**, *ИТ СО РАН, Новосибирск*
Управление свойствами смачивания для задач гидродинамики и теплообмена
Приглашенный доклад
- 14:30–14:50** **Н.А. Лунев, А.О. Замчий, Е.А. Баранов, В.О. Константинов, И.Е. Меркулова**, *ИТ СО РАН, Новосибирск*
Кристаллизация тонких пленок нестехиометрического оксида кремния, индуцированная золотом
- 14:50–15:10** **А.Н. Колодин**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Применение золы наночастиц золота, стабилизированных АОТ, в качестве гидрофилизующих агентов полистирольных подложек
- 15:10–15:30** **П.С. Поповецкий**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Проводящие пленки на основе наночастиц серебра и золота, стабилизированных сорбитан олеатом
- 15:30–15:50** **А.Д. Федоренко, И.П. Асанов, Т.И. Асанова**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Влияние спин-орбитального взаимодействия на электронную структуру комплексов осмия (IV)
- 15:50–16:10** **Кофе/чай**

Сессия 12

Применение процессов CVD

Председатель: к.х.н. Е.Н. Ермакова, ИНХ СО РАН, Новосибирск

- 16:10–16:40** **Т.В. Басова, Д.Д. Клямер, Д.В. Бонегардт, С.И. Доровских**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Фталоцианины металлов и их гибридные материалы с наночастицами палладия и золота в качестве активных слоев газовых сенсоров
Приглашенный доклад
- 16:40–17:00** **С.В. Мутилин, В.Я. Принц, Л.В. Яковкина, К.Е. Капогузов, А.К. Гутаковский, А.И. Комонов**, *ИФП СО РАН, ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Резистивный переключатель на основе нанокристалла VO₂ синтезированного методом CVD на вершине острой кремниевой иглы
- 17:00–17:20** **В.А. Антонов, В.П. Попов, А.В. Мяконьких, К.В. Руденко**, *ИФП СО РАН, Новосибирск, ФТИАН РАН, Москва*
Захват зарядов из кремния и перезарядка состояний в межслойных диоксидах кремния и гафния на сапфире после атомно-слоевого осаждения, водородного переноса и отжига
- 17:20–17:40** **С.Д. Афонникова, И.В. Мишаков, Ю.И. Бауман, А.А. Ведягин, Ю.В. Шубин**, *ИК СО РАН, НГУ, ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Переработка углеводородов C₂₊ на самоорганизующихся катализаторах с использованием метода CCVD
- 17:40–18:00** **А.Р. Потылицына, Ю.И. Бауман, И.В. Мишаков, А.Н. Серкова, Л.С. Кибис, П.Е. Плюснин, А.А. Ведягин, Ю.В. Шубин**, *ИК СО РАН, НГУ, ИНХ СО РАН, Новосибирск.*
Применение метода CVD для каталитической переработки хлорсодержащих углеводородов с получением функционализированных углеродных наноматериалов
- 18:00** **Заккрытие семинара**
Кофе/чай

УСТНЫЕ ДОКЛАДОВ

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДЛЯ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

А.Л. Асеев

ИФП им. А.В. Ржанова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева 13, Новосибирск, 630090
Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090
e-mail: aseev@isp.nsc.ru; a.aseev@nsu.ru

Представлен анализ современных достижений и перспектив развития нанотехнологий, методов нанодиагностики, способов получения наноструктурированных полупроводниковых материалов и систем микро- и нанoeлектроники, проведены исследования и моделирование транспорта носителей заряда в кремниевых наноструктурах кремний-оксид-нитрид-оксид-полупроводник (КОНОП), исследованы характеристики нанопроволочных транзисторов на структурах кремний-на-изоляторе (КНИ) с открытым затвором при осаждении на поверхность затворов биологических молекул, бактерий и вирусов, развита технология выращивания гетероэпитаксиальных наноструктур соединений A_2B_6 на кристаллических подложках кремния и A_3B_5 методом молекулярно-лучевой эпитаксии, исследованы квантовые эффекты в полупроводниковых структурах пониженной размерности A_3B_5 и определены возможности их использования для создания принципиально новых устройств электронной компонентной базы [1].

Приведены результаты разработки элементов памяти для электрически перепрограммируемых запоминающих устройств с уменьшенным напряжением перепрограммирования и повышенной скоростью записи/стирания на основе КОНОП наноструктур с использованием в качестве блокирующего диэлектрика слоев оксидов металлов с высокой диэлектрической проницаемостью.

Нанопроволочные и нанополосковые транзисторы на основе структур КНИ использованы для создания высокочувствительных биосенсоров с фемтомольным (10^{-15} Моль) и субаттомольным (10^{-17} Моль) уровнем чувствительности для регистрации белковых молекул, индикации модельных белков маркеров различных вирусов, индикации вирусоподобных частиц коронавируса и специфических антител к коронавирусу.

С помощью технологии выращивания гетероэпитаксиальных наноструктур соединений A_2B_6 на кристаллических подложках кремния и A_3B_5 методом молекулярно-лучевой эпитаксии получены материалы для нового поколения фоточувствительных элементов и систем оптоэлектроники и реализованы конструкции большеформатных линейчатых и матричных устройств и приборов технического зрения и тепловидения.

Разработаны и созданы сверхминиатюрные полупроводниковые лазеры с токовой накачкой, включающие активную зону с квантовыми ямами InGaAs. Использование в активной зоне отдельных квантовых точек (КТ) InGaAs позволило реализовать источники одиночных фотонов. При каскадной рекомбинации биэкситона и экситона в КТ показана принципиальная возможность генерации квантово-перепутанных фотонов.

1. Aseev A.L., Latyshev A.V., Dvurechenskii A.V. // Solid State Phenomena. 2020. V.310, P.65.

СЕЛЕКТИВНОЕ АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ: ПОДХОДЫ К ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

К.В. Руденко¹, А.В. Мяконьких¹

¹ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, Нахимовский просп., 34, Москва, 117218

e-mail: rudenko@ftian.ru

До последнего времени технология формирования структур приборов нанoeлектроники в составе ИС основывалась на принципе «top-down», при котором созданная в резистивной маске топология переносится в нижележащие функциональные слои при помощи анизотропного травления. Сложность многократного совмещения литографического рисунка при последовательных операциях и высокие требования к точности переноса рисунка в слой сделали актуальным поиск методов наноструктурирования по принципу «bottom-up», где формирование функционального слоя происходит локальным осаждением на определенных элементах уже созданных на подложке наноструктур. Такие методы реализованы в ряде технологий – селективной эпитаксии, селективных процессов CVD, и активно развиваются в приложениях ALD. В целом, данные технологии объединяются термином «area selective deposition» – ASD.

В докладе анализируется современный статус ASD-процессов атомно-слоевого осаждения для структур нанoeлектроники. В ALD-приложениях метод основан на явлениях задержки зародышеобразования растущей пленки на поверхности, при этом количество латентных ALD циклов зависит от её химической природы.

Исторически первым является подход, в котором селективность атомно-слоевого роста достигается за счет селективной адсорбции первого или второго прекурсора. В частности, высокая селективность осаждения платины/рутения из металлоорганических прекурсоров на поверхность благородных металлов (MoM-процесс) в термическом ALD-процессе с газообразным кислородом в качестве второго прекурсора объясняется предварительной каталитической диссоциативной хемосорбцией кислорода. В результате, при росте Ru или Pt на кремнии число латентных циклов достигает сотни, в то время как на поверхностях некоторых металлов их нет. Такой метод делает возможным селективный рост пленок с толщиной до 5–7 нм.

Другим подходом является предварительная функционализация поверхности молекулами, имеющими селективный характер адсорбции. В этом случае, с использованием жидкостного процесса создается самосовмещенный монослой (self-aligning monolayer – SAM). Длинные молекулы SAM включают головную радикальную группу, селективно адсорбирующуюся на поверхности с определенной химической природой, протяженное тело (алкил), и хвостовую группу, которая формирует свойства поверхности после адсорбции. При использовании SAM с хвостовыми группами CH₃ или CF₃, поверхность становится нереакционноспособной по отношению к большинству прекурсоров ALD из-за блокирования хемосорбции прекурсора. Такого же эффекта можно достичь локальной имплантацией ионов CF₂⁺, CH₂⁺.

Приведены примеры, реализующие селективные ALD-процессы при стандартном подходе с чередованием двух прекурсоров. Показано, что лучшие результаты достигаются при включении третьего шага – коррекции процесса, повторяющегося один раз за несколько циклов. Для восстановления свойств поверхности возможна как её ре-функционализация после нескольких циклов ALD, так и включение единичных циклов атомно-слоевого травления в процесс роста пленки.

Доклад подготовлен в рамках выполнения темы #FFNN-2022-0019 гос. задания для ФТИАН им. К.А. Валиева РАН.

ГИБРИДНЫЕ ПЕРОВСКИТЫ. СИНТЕЗ МЕТОДОМ CVD

О.И. Семенова

ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

e-mail: oisem@isp.nsc.ru

Гибридные перовскиты – класс новых синтетических полупроводников с общей формулой ABX_3 , где $A = CH_3NH_3$ (метил аммоний); $B = Pb$ (свинец), Sn (олово); и $X = Cl$ (хлор), Br (бром), I (йод). Именно на основе данного класса материалов в последние несколько лет достигнут значительный прогресс в области создания солнечных элементов, светоизлучающих диодов, датчиков гамма и рентгеновского излучения. Перовскиты обладают рядом преимуществ: оптимальная ширина запрещенной зоны, высокое значение коэффициента поглощения солнечного спектра, низкая энергия разложения экситонов, большая длина пробега носителей заряда, а также изменение ширины запрещенной зоны посредством количественного изменения соотношения разных анионов. В настоящее время наиболее изученным перовскитом является $CH_3NH_3PbI_3$ – метиламмония трийодид свинца. При использовании этого материала эффективность конверсии солнечной энергии в электрическую для лабораторных однопереходных солнечных элементов возросла с 3,5 % в 2009 году до 25,2 % в 2020 году [1], что подтверждено измерениями NREL – Национальной лаборатории возобновляемых источников энергии (США).

Среди методов получения слоев гибридных перовскитов первоначально использовали способы осаждения из растворов при комнатной температуре, что с одной стороны, позволяло контролировать и задавать состав пленок простым изменением соотношения его прекурсоров, а с другой стороны, являлось дешевой технологией и давало возможность использовать стеклянные и гибкие пластиковые подложки.

В результате успехов в области создания оптоэлектронных устройств на основе гибридных перовскитов актуальными стали разработка и внедрение методов осаждения пленок из газовой фазы, позволяющих получение слоев высокого качества на больших площадях поверхности [2, 3].

Представлен анализ процессов химического осаждения из газовой фазы пленок гибридных перовскитов, а также структура и свойства синтезированных материалов в зависимости от условий осаждения.

1. National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
2. Longbin Qiu, Sisi He, Yan Jiang and Yabing Qi. // J. Mater. Chem. A. 2021. V.9. P. 22759–22780.
3. Yingzhuang Ma, Qing Zhao. // Journal of Energy Chemistry. 2022. V. 64. P. 538–560.

ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ К ГАЗОКИНЕТИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ МОСVD ПРЕКУРСОРОВ

И.К. Игуменов¹, И.Ф. Головнев², А.С. Сухих¹, Р.А. Шутилов¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, Россия

²Институт теоретической и прикладной механики им. А.С. Христиановича СО РАН,
630090, Новосибирск, Россия
e-mail: igumen@niic.nsc.ru

Получение данных о структуре соединения в конденсированной фазе является практически рутинной процедурой. К настоящему времени известны кристаллические и молекулярные структуры сотен тысяч комплексов металлов с органическими лигандами, в том числе, и для большинства используемых в настоящее время прекурсоров для МОСVD. Применение различных полуэмпирических потенциалов межчастичного взаимодействия остается основным приемом при расчетах большого числа фундаментальных свойств молекул и материалов несмотря на впечатляющие достижения в квантово-химических расчетах. На основе данных о молекулярной и кристаллической структуре прекурсора разработан новый подход к расчетам потенциалов межмолекулярного взаимодействия (ММВ) многоатомных молекул в газовой фазе. Разработанная модель для расчета ММВ с учетом вращения молекул в газовой фазе, базируются на совместном использовании методов молекулярной динамики (МД), Монте-Карло(МК) и потенциалов парных атом-атомных взаимодействий. Рассчитаны потенциалы ММВ в газовой фазе с учетом их вращения для различных бета-дикетонатных производных металлов. Были выбраны бета-дикетонатные комплексы металлов (Hf, Zr, Al, In, Fe, Cr, Ir) с ацетилацетоном и его производными. Представленный набор прекурсоров позволяет рассмотреть зависимость их параметров (свойств) от структуры. Для ряда прекурсоров дополнительно проведен анализ межмолекулярных контактов методом Хиршвельда.

С использованием МК были усреднены потенциалы взаимодействия молекул с учетом случайного характера взаимных ориентаций молекул в газовой фазе на всей траектории их взаимодействия. МД использовали при расчете сил. Полученные потенциалы взаимодействия молекула-молекула были аппроксимированы трехчастичным потенциалом Леннард-Джонса. Рассмотрено влияние молекулярной массы и геометрических размеров прекурсоров на параметры потенциалов ММВ в газовой фазе. Полученные зависимости потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия от расстояния были использованы для расчета сечения рассеяния молекул прекурсоров в газовой фазе (кинетический диаметр). Для всех прекурсоров рассчитаны также длины свободного пробега в зависимости от температуры.

Показана возможность применения полученных потенциалов ММВ в газовой фазе для расчета таких газокинетических параметров прекурсоров как: сечение рассеяния, длина свободного пробега, коэффициент самодиффузии, теплопроводность и др. Разработанный метод расчета потенциала межмолекулярного взаимодействия в газовой фазе может быть применен практически к любым молекулам, для которых известны позиционные параметры атомов, входящих в их состав.

I.F. Golovnev, B.M. Kuchumov, D.A. Piryazev, I.K. Igumenov, Hybrid method for the calculation of the intermolecular potential for polyatomic molecules in the gas phase, Journal of Structural Chemistry, 2020, Vol. 61, No. 5, pp. 673-680.

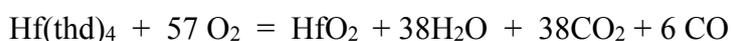
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ СЛОЕВ ДИОКСИДА ГАФНИЯ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ ИЗ ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА ГАФНИЯ(IV)

И.Ф. Головнев¹, Р.А. Шутилов², И.К. Игуменов²

¹*Институт теоретической и прикладной механики им. А.С. Христиановича
СО РАН, Новосибирск,*

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
e-mail: igumen@niic.nsc.ru*

Пленки диоксида гафния (HfO_2) используются в оптических покрытиях и в качестве диэлектрика с высоким коэффициентом диэлектрической проницаемости в конденсаторах DRAM и в усовершенствованных металл-оксид-полупроводниковых приборах. Различные варианты MOCVD процессов широко применяются для нанесения слоев HfO_2 . Нами разработана модель роста слоев диоксида гафния на поверхности монокристаллического кремния при термораспаде тетра-кис-дипивалоилметаната гафния ($\text{Hf}(\text{thd})_4$) в атмосфере кислорода по реакции:



Расчет движения молекул в газовой фазе проводили с помощью метода молекулярной динамики (MD), а для оценки взаимодействия молекул с поверхностью и молекул между собой использовали метод Монте-Карло (MC). 3-х параметрические потенциалы межмолекулярного взаимодействия (MMB) для всех возможных парных комбинаций молекул в газовой фазе ($\text{O}_2 - \text{O}_2$, $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Hf}(\text{thd})_4 - \text{O}_2$, $\text{Hf}(\text{thd})_4 - \text{Hf}(\text{thd})_4$, $\text{Hf}(\text{thd})_4 - \text{CO}$ и т.д.) были построены с использованием ранее разработанной гибридной модели.

Исходные параметры для моделирования: температура газовой фазы – 500К, кремниевой подложки – 750К, давление пара прекурсора $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ – 0.1 торр, давление кислорода в реакторе – 20 торр, полностью соответствуют экспериментальным. На первом этапе отработан процесс адсорбции монослоя молекул $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ на кремниевой подложке. Выбор вероятности процесса адсорбции $W_c = 0.8$ обусловлен целесообразностью сокращения времени формирования монослоя.

Химическое взаимодействие кислорода с водородом или углеродом органической части адсорбированного прекурсора имеет место в том случае, когда расстояние между центрами масс столкнувшихся молекул меньше заданного критического. В специальной процедуре с помощью датчика случайных чисел разыгрывается вероятность химической реакции с образованием нейтральной молекулы, если перед этим было выполнено данное условие. Это расстояние оценивается из 3-х параметрического потенциала Леннарда-Джонса для соответствующего парного межмолекулярного взаимодействия.

Продукты реакции термораспада CO , CO_2 и H_2O , вылетевшие со дна реактора сталкиваются с другими молекулами газовой фазы в соответствии с парными потенциалами, но не взаимодействуют с поверхностью и вылетают за пределы реактора, имитируя его очистку. Для поддержания постоянного давления кислорода в реакторе применяли молекулярный генератор, который с помощью датчика случайных чисел моделировал появление новых молекул O_2 вместо «израсходованных», что позволяет поддерживать постоянное давление и температуру кислорода в модельном реакторе.

Во всех вариантах расчетов постулировали, что координаты адсорбированных молекул $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ на кремниевой подложке постоянны, а диоксид гафния образуется только из молекулы прекурсора. Изучена кинетика разложения молекул прекурсора в атмосфере кислорода. Предложены механизмы формирования HfO_2 на подложке их монокристаллического кремния.

НОВЫЕ ЛИТИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ МОСVD ПРЕКУРСОРЫ

В.В. Крисюк, С. Уркасым кызы, А.С. Сухих, И.В. Корольков, А.Е. Тургамбаева
ИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: kvv@niic.nsc.ru

Литий-содержащие материалы (оксидные, фторидные) – весьма востребованы в качестве компонентов тонкопленочных литиевых батарей. Получение таких пленок методом химического осаждения из газовой фазы в значительной степени сдерживается крайне скудным набором подходящих литиевых прекурсоров. Для комплексов щелочных металлов с органическими лигандами характерно образование полимерных или полиядерных соединений, что критически ограничивает их летучесть и усложняет контроль состава газовой фазы, а, следовательно, и состава образующейся пленки. В работе представлены два новых летучих комплекса лития с метокси-замещенными β -дикетонами. Использование лигандов, имеющих дополнительный донорный атом кислорода, позволило получить молекулярные соединения, тем самым исключив понижение летучести вследствие образования полимерных соединений. Комплексы лития LiL и LiL^{F} с близкими по строению лигандами ($\text{L} = 2$ -метокси-2,6,6-триметилгептан-3,5-дионат, $\text{L}^{\text{F}} = 1,1,1$ -трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-дионат) имеют четырехъядерную структуру. При этом литий имеет КЧ = 4, т.е. является координационно-насыщенным, что обеспечивает устойчивость комплекса. Масс-спектрометрическим методом было установлено, что четырехъядерное строение комплекса сохраняется и при сублимации. Путем сокристаллизации новых комплексов лития с дивалоилметанатом циркония был получен летучий гетерометаллический комплекс $[\text{Zr}(\text{dpm})_4(\text{LiL})_2]$.

Полученные соединения исследованы как CVD прекурсоры в кварцевом реакторе с горячими стенками при пониженном давлении. Кислород и аргон использовались в качестве газа-реагента и газа-носителя, соответственно. Пленки осаждали в интервале температур 450-700 °С на подложки из Si(100) и SiO₂. Полученные пленки охарактеризованы методами РФА, РФЭС, СЭМ и эллипсометрии.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-23-01034).

ОСОБЕННОСТИ МОСVD ФОРМИРОВАНИЯ $Pt_xIr_{(1-x)}$ ПЛЕНОК

С.И. Доровских, Н.Б. Морозова

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: dorov@niic.nsc.ru

Наноматериалы на основе Pt и Ir обладают высокой химической инертностью, коррозионной стойкостью в сочетании с перспективными электрохимическими и механическими свойствами, что обуславливает их использование в различных областях, включая катализ, энергетику и медицину [1]. Химическое осаждение из газовой фазы (МОСVD) является одним из универсальных методов получения биметаллических наноматериалов тугоплавких металлов на изделиях различной природы (от диэлектриков до металлов), сложной геометрии при низких температурах (от 300°C). МОСVD успешно применяется для получения пленок благородных металлов с различными характеристиками на медицинских изделиях [1]: эндокардиальных, диагностических электродах, образцах имплантатов.

Разработка процессов МОСVD синтеза материалов с требуемыми характеристиками является чрезвычайно важной задачей, которая в случае биметаллических систем осложняется выбором комбинаций исходных прекурсоров с экспериментально совместимыми характеристиками. Как правило, при осаждении биметаллических композиционных пленочных наноматериалов методом МОСVD используются комбинации ацетилацетонатов металлов – $M(acac)_n$ [2]. Однако, использование $Pt(acac)_2$ и $Ir(acac)_3$ для осаждения пленок $Pt_xIr_{(1-x)}$ в присутствии кислорода сопровождается образованием оксидной фазы IrO_2 [3]. Замена на другую возможную комбинацию прекурсоров $Ir(cod)(acac)$ и $Pt(acac)_2$ позволяет получать пленочные структуры $Pt_xIr_{(1-x)}$ в определенных экспериментальных условиях: в присутствии кислорода в интервале температур 310-350°C, что ограничивает возможность получения покрытий на материалах. Таким образом, поиск новых комбинаций прекурсоров и разработка низкотемпературных МОСVD процессов осаждения слоев $Pt_xIr_{(1-x)}$ являются актуальными задачами для расширения круга материалов, используемых в качестве подложек.

Исследованы процессы осаждения пленочных структур $Pt_xIr_{(1-x)}$ в интервале $x = 0.1-0.7$ в присутствии H_2 и O_2 при температурах 260-330°C с использованием комбинаций прекурсоров $Pt(acac)_2$, $Ir(cod)(acac)$ и $Me_3Pt(acac)Py$ $Ir(CO)_2(acac)$ на Si(100) и Ti подложках. Пленки $Pt_xIr_{(1-x)}$, синтезированные в атмосфере водорода, обогащены Ir-компонентой и характеризуются неоднородным распределением металлов по толщине. В присутствии кислорода состав пленок практически соответствует экспериментально заданному, при этом, содержание примесей минимально. Поверхность пленочных структур $Pt_xIr_{(1-x)}$, полученных в присутствии водорода, сформирована мелкими частицами с размерами до 10 нм, или агломератами частиц с размерами 20-45 нм, полученных в присутствии кислорода. При использовании водорода образуются пленки с плотной столбчато-зернистой структурой, в присутствии кислорода структура меняется на более рыхлую, при этом толщина пленок увеличивается с 300-450 до 750-1800 нм, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ.

1. Cowley A. // Platinum Metals Rev. 2011. Т. 55, № 4. С. 98.
2. Colindres S.C., García J.R.V., et. al. // J. Alloys Compd. 2009. Т. 483. С 406.
3. Dorovskikh S.I., Vikulova E.S. et.al. // J. Mater. Sci.: Mater. in Medicine, 2019. Т. 30, № 6. С. 69.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКОГО АЛКОКСИДНО-АЦЕТОАЦЕТАТНОГО КОМПЛЕКСА – МОСVD ПРЕКУРСОРА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

А.Е. Тургамбаева, С.В. Сысоев, В.В. Крисюк
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: tae@niic.nsc.ru

Гетеролептический комплекс $[Zr(O^iPr)_2(tbaoac)_2]$ (iPr = изопропил, $HC(CH_3)_2$; $tbaoac$ = трет-бутилацетоацетат, $OC(O^tBu)CHC(CH_3)O$; tBu = трет-бутил, $C(CH_3)_3$) представлен в литературе как многообещающий кандидат для осаждения тонких пленок диоксида циркония методом CVD [1-2]. Сочетание алкоксигрупп с хелатным ацетоацетатным лигандом предполагает улучшенные термические характеристики прекурсора: изопропоксидные лиганды способствуют повышенной летучести, тогда как бидентатные ($tbaoac$) – повышенной термической устойчивости соединения, при этом сохраняется высокая растворимость благодаря эфирной боковой цепи, что делает это соединение привлекательным прекурсором для процессов с использованием органических растворителей [3]. Однако в этом случае появляется возможность протекания инициированных нагревом превращений прекурсора до его попадания в зону осаждения. Это может приводить к непроизводительным потерям прекурсора и в конечном итоге сказываться на составе и структуре осаждаемых пленок. В работе исследовано термическое поведение $[Zr(O^iPr)_2(tbaoac)_2]$. Исследование проводилось методами термогравиметрического-дифференциального термического анализа, вакуумного сублимационного теста с анализом конденсата. Состав газовой фазы при испарении исследован масс-спектрометрическим методом. Методом потока получены данные о массопереносе, рассчитаны температурная зависимость давления пара. Выявлено изменение состава прекурсора при нагревании.

1. Patil U., Winter M., et al. // J. Mater. Chem., 2003, 13, 2177–2184.
2. Patil U, Thomas R, et al. // Chem. Vapor Deposition. 2006;12, 172-180.
3. Beer S.M.J., Samelot D., et al. // J. Materials Res. Tech. 2021. V. 13. P. 1599-1614.

ДИАГНОСТИКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПО ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДАМ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ МОСVD

К.В. Жерикова¹, С.П. Веревкин²

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²University of Rostock, Dr.-Lorenz-Weg, 2, Rostock, 18059

e-mail: ksenia@niic.nsc.ru

Основным принципом химического газофазного осаждения, использующего соединение металла с органическими лигандами (МОСVD и его разновидности), является термическая сублимация (или испарение) последнего в потоке инертного газа при пониженном давлении, сопровождающаяся его переносом по магистралям реактора к нагретой подложке, на которой происходит конверсия паров соединения с образованием пленочного материала. Таким образом, парообразование и поведение в конденсированной и газовой фазах используемого в газофазных процессах металлсодержащего соединения (прекурсора) оказывают существенное влияние на толщину и микроструктуру, а, следовательно, и функциональные свойства пленочных материалов – именно эти процессы ответственны за концентрацию паров прекурсора в зоне реакции. Оптимальную концентрацию источника металла в зоне реакции и скорость осаждения определяют, исходя из его летучести, количественным выражением которой является давление его пара при заданной температуре и энтальпии парообразования – сублимации или испарения. В совокупности с термическим поведением в конденсированной фазе (термическая устойчивость, фазовые переходы) эти данные определяют режим испарителя в реакторе МОСVD, позволяя прецизионно контролировать количество вещества, подаваемого в зону реакции при определенной температуре парообразования. Очевидно, что экспериментальные условия улетучивания комплексов с различными лигандами существенно различаются. Более того, как правило, существенно варьируют и экспериментальные термодинамические данные по одному и тому же прекурору, полученные разными методами и в разных лабораториях, – по давлениям паров, температурам плавления, а также взаимосвязанным энтальпиям сублимации, испарения и плавления. В результате эксперименты по осаждению неизбежно проводят в эмпирически определенных условиях.

В докладе будут описаны подход к комплексному изучению термических и структурных особенностей прекурсоров с использованием сочетания различных экспериментальных методов и алгоритм диагностики качества полученных и имеющихся термодинамических данных по фазовым переходам твердое тело – газ, жидкость – газ и твердое тело – жидкость. Подход разработан с использованием молекулярных соединений железа – ферроцена, алкилферроценов и *трис*-бета-дикетонатов железа. Он позволяет проследить изменения термических свойства комплексов при изменении органической составляющей и установить количественную связь структура-свойство. Данный подход применим и к другим металлсодержащим соединениям с центральным атомом, отличным от железа (алюминий, скандий, иридий и пр.)

Работа выполнена при поддержке РФФ и Правительства Новосибирской области (проект № 22-23-20182).

ЛЕТУЧИЕ β -ДИКЕТОНАТЫ МЕТАЛЛОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ МОСVD: ТЕРМОДИНАМИКА И ВЗАИМОСВЯЗИ «СТРУКТУРА–СВОЙСТВО»

А.М. Макаренко, К.В. Жерикова
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: alexmakarenko@niic.nsc.ru

Летучие соединения металлов с органическими лигандами широко используются в качестве прекурсоров для получения различных функциональных плёнок и покрытий методом МОСVD. Первой стадией этого процесса является парообразование прекурсора(ов), поэтому для подбора прецизионных условий осаждения необходимо иметь надёжные знания об их давлении паров и термодинамических характеристиках сублимации или испарения (энтальпия и энтропия). Условия улетучивания таких веществ значительно различаются в зависимости от комбинации центрального атома и лигандного окружения. Предсказание давлений паров и термодинамических характеристик прекурсоров позволило бы заранее выбрать подходящие вещества, что помогло бы избежать проведения излишних экспериментов по газофазному осаждению. С этой точки зрения создание термодинамической модели, выполняющей предсказательную функцию, является крайне целесообразным. Более того, с её помощью возможно и контролировать качество уже имеющихся термодинамических данных.

На данном этапе работы была разработана диагностическая модель с помощью принципов групповой аддитивности. В её основе лежит корреляция между структурой и составом вещества, и его свойствами. В качестве объектов исследования были рассмотрены *трис*- β -дикетонатные комплексы скандия, железа, иридия как одни из наиболее распространённых представителей прекурсоров МОСVD. Особое внимание было уделено термодинамическому исследованию комплексов скандия(III) с различными заместителями в лигандах, что позволило проанализировать их влияние на термодинамические характеристики парообразования (в нашем случае энтальпия испарения). Для сравнения термодинамических данных между собой и дальнейшего выявления взаимосвязей «структура-свойство» необходимо отнести значения этих характеристик к единой температуре, что было сделано с помощью ранее разработанной нами методике. С помощью разработанной нами диагностической модели были получены взаимосогласованные данные по энтальпиям и энтропиям испарения, сублимации и плавления

β -дикетонатов скандия(III) при 298,15 К. Из этих значений были получены уравнения зависимости давления насыщенных паров от температуры для процессов парообразования. С их помощью можно рассчитать давления паров в широких интервалах температур, что делает возможным проведение осаждения в прецизионных условиях.

Работа выполнена при поддержке РФФ и Правительства Новосибирской области (проект № 22-23-20182).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МЕМБРАНАХ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ЕЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ВЕРИФИКАЦИЯ

И.И. РЫЖКОВ^{1,2}, И.А. Харченко^{1,3}, Е.В. Михлина¹, М.М. Симунин^{2,4},
Д.В. Гузей^{1,2}, А.В. Минаков^{1,2}, А.В. Коробко¹, М.Н. Волочаев³, И.В. Немцев⁴
¹Институт вычислительного моделирования СО РАН, Академгородок, 50/44, Красноярск
²Сибирский федеральный университет, Проспект Свободный, 79, Красноярск
³Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Академгородок, 50/38, Красноярск
⁴Федеральный исследовательский центр КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск
*E-mail: rii@icm.krasn.ru

Мембраны из пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) являются хорошо изученным и широко используемым шаблоном для производства углеродных нанотрубок. Эти мембраны обладают рядом уникальных свойств, таких как контролируемая геометрия пор, селективность на основе размера и химического взаимодействия, а также высокая водопроницаемость. В работе предлагается математическая модель для количественного описания роста углеродных нанотрубок в ПАОА мембранах в коммерческом трубчатом CVD-реакторе [1]. Модель учитывает химические реакции в газовой фазе и на поверхности мембраны и реализована в среде Ansys Fluent. В работе также проведено экспериментальное исследование синтеза УНТ с использованием этанола в качестве прекурсора и аргона в качестве газа-носителя. Предложен новый метод характеристики углеродных нанотрубок с помощью обработки РЭМ и ПЭМ изображений поперечных срезов мембраны (рис. 1б). Установлено, что скорость роста углерода увеличивается с ростом температуры (рис. 1а) и давления синтеза, в то время как она уменьшается с увеличением расхода аргона. Зависимость скорости роста углерода от расхода этанола достигает максимума при некотором промежуточном значении расхода. Эти результаты подтверждаются экспериментальными данными, полученными с помощью обработки РЭМ / ПЭМ изображений. Полученные результаты позволяют объяснить закономерности кинетики роста УНТ в нанопористых средах и разработать количественные рекомендации по синтезу мембран ПАОА–УНТ с точно контролируемой геометрией нанопор.

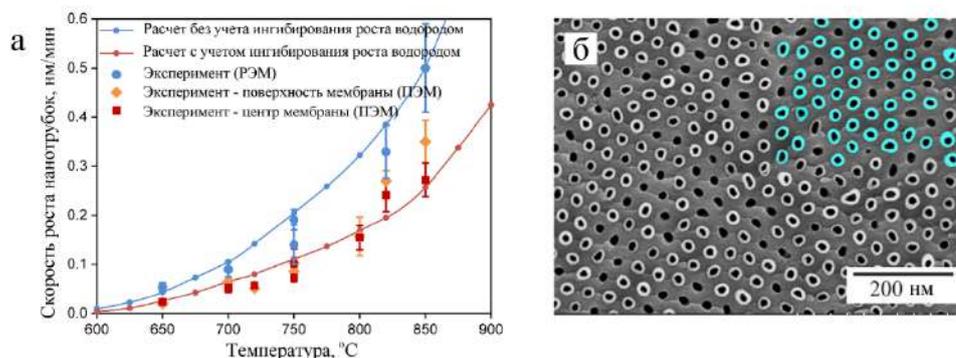


Рис. 1. Зависимость скорости роста стенок углеродных нанотрубок от температуры (а), РЭМ изображение поверхности мембраны (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-19078 мк. Физико-химический анализ материалов был выполнен в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

[1] I.I. Ryzhkov et al. Growth of carbon nanotubes inside porous anodic alumina membranes: Simulation and experiment. Int. J. Heat Mass Trans., 2021. V. 176, 121414.

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ПАРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ 13-14-15 ГРУПП

А.Ю. Тимошкин

¹Иститут химии СПбГУ, Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, 199034
e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Возможность самопроизвольного протекания процессов олигомеризации в газовой фазе при высоких температурах была показана на основании квантово-химических расчётов ещё в конце прошлого века [1] на примере системы $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3$. Впоследствии было установлено, что именно стержневидные олигомеры элементов 13-15 групп (рисунок), нарушающие правило «изолированных квадратов», являются наиболее стабильными [2-4] и, возможно, служат зародышами роста наночастиц в ходе CVD процессов [5]. Были рассмотрены механизмы образования стержневидных олигомеров [6,7] и зависимость структурных и электронных свойств стержневидных олигомеров от природы заместителей [8,9].

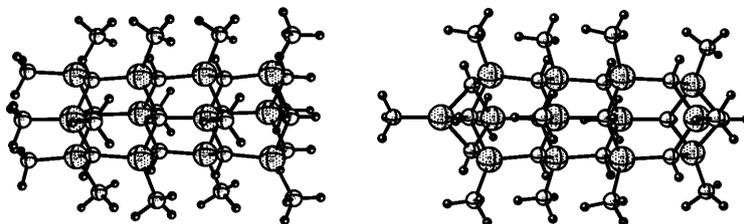


Рис. Открытые $(\text{Me}_2\text{Ga})_3(\text{MeGaNH})_9(\text{NH}_2)_3$ (слева)
и закрытые $(\text{MeGaNH})_{13}$ (справа) стержневидные 13-15 олигомеры.

В докладе будут представлены результаты квантово-химических расчётов процессов олигомеризации в газовой фазе, возможных в ходе CVD процессов осаждения бинарных материалов элементов 13-15 групп. Поскольку циклические и кластерные соединения спонтанно образуются в ходе CVD процессов, они могут служить основой для разработки многоэлементных прекурсоров для композитных материалов заранее заданного состава. В докладе также будут представлены структурные особенности мономерных и олигомерных водородных соединений элементов 13-14-15 групп и возможность их донорно-акцепторной стабилизации кислотами и основаниями Льюиса.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-43-04404).

1. Timoshkin A.Y., Bettinger H.F., Schaefer H.F. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119, P. 5668.
2. Timoshkin A.Y., Schaefer H.F. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126, P. 12141.
3. Тимошкин А.Ю. // ЖНХ. 2005, Т. 50, № 8, С. 1328.
4. Тимошкин А.Ю. // ЖФХ. 2007. Т. 81, № 4, С. 606.
5. Timoshkin A.Y., Schaefer H.F. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112, P. 13816.
6. Davydova E.I., Frenking G., Timoshkin A.Y. // ChemPhysChem 2014. V. 15, P. 2774.
7. Lisovenko A.S., Morokuma K., Timoshkin A.Y. // J. Phys. Chem. A 2015. V. 119, P. 744.
8. Pomogaeva A.V., Timoshkin A.Y. // J. Phys. Chem. C., 2015. V. 119, P. 16475.
9. Pomogaeva A.V., Timoshkin A.Y. // Chapter "Group 13–15 Needle-Shaped Oligomers and Nanorods: Structures and Electronic Properties" in "Theoretical Chemistry for Advanced Nanomaterials" Onishi T. (ed). Springer, Singapore, 2020. P. 201-268.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ГАФНИЯ В КРЕМНИЕВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

В.П. Попов¹, И.Е. Тыщенко¹, А.В. Мяконьких², К.В. Руденко²

¹ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

²ФТИАН РАН, Нахимовский пр., 36, к.1, Москва, 117218

e-mail: popov@isp.nsc.ru

Физические пределы масштабирования полевых приборов, предложенных более чем 90 лет тому назад [1], и требования высоконадежной ЭКБ ведут к расширению функциональности и типов интегральных схем (ИС) на основе структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП). С уменьшением размеров элементов и увеличением быстродействия и плотности МДП транзисторов в ИС до 10^3 мкм² резко растут тепловые потери при ограниченных тепло- и электропроводности подложек, требуя интеграции с монокристаллическими слоями металлов или изоляторов. Одним из путей решения этих проблем является разработка гибридных ИС с параллельной КМОП, СВЧ и оптической обработкой информации на основе сложно-функциональных нейроморфных систем. Получение тонких (≤ 10 нм) эпитаксиальных МДМ, МДП, ПДП гетероструктур остается, несмотря на более чем шестидесятилетнюю историю их развития, технологически сложной задачей из-за разниц в структурах решеток и коэффициентов термического расширения (КТР). Развитие методов плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (PEALD) и прямого сращивания (direct bonding – DB) для формирования многослойных гетероструктур кремний-на-изоляторе (КНИ) позволяет, наряду с атомно-слоевым травлением, получать МДМ, МДП и ПДП структуры, пригодные для создания нейросетевых, фотонных, СВЧ и спинтронных ИС, на основе low- и high-k диэлектриков, сегнето- и антиферроэлектриков, квантовых ям и точек АЗВ5 и А2В6, фотонных кристаллов и волноводов.

В докладе суммированы результаты исследований структурных и электрофизических свойств сегнетоэлектрических пленок на основе PEALD HfO₂ слоев в МДП и ПДП структурах. ПДП структуры формировались методом DB с водородным переносом [2]. Для них установлены тепловые бюджеты, обеспечивающие отжиг дефектов, рекристаллизацию HfO₂ и сохранение сегнетоэлектрического гистерезиса. Особое внимание уделено увеличению термостабильности сегнетоэлектрических свойств слоев HfO₂/Al₂O₃ (HAO) на $\sim 100^\circ\text{C}$, достигнутое за счет введения монослоев оксида алюминия в пленку диоксида гафния. Оно обеспечивает совместимость слоев HAO с кремниевой КМОП технологией изготовления логических ИС на структурах кремний-на-изоляторе для матриц энергонезависимой памяти, полевых сенсоров физических, химических и биологических объектов, матриц фотоприемников, излучателей и мультиплексоров. рассмотрены возможности применения HAO сегнетоэлектриков в СВЧ, радиофотонных и нейросетевых ИС на сегнетотранзисторах FeFET. Подобные устройства могут обладать производительностью и энергоэффективностью, не уступающей человеческому мозгу [3, 4].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-29-03031).

1. Lilienfeld J. E. // Method and apparatus for controlling electric currents, 1930.
2. Tyschenko I., Popov V. // In: Advances in semiconductor nanostructures. Elsevier, 2017.
3. Popov V., Antonov V. et al. // Journ. Physics D: Appl. Phys., 2021. V. 54 (22), 225101.
4. Ni K., Yin X., Laguna A.F., et al. // Nature Electron., 2019, V.2, P. 521.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ РУТЕНИЯ И ОКСИДА РУТЕНИЯ ДЛЯ СИСТЕМ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ИС С ПРОЕКТНЫМИ НОРМАМИ 5 НМ

А.В. Мяконьких¹, Е.А. Смирнова¹, А.Е. Рогожин¹, К.В. Руденко¹

¹ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, Нахимовский просп., 34, Москва, 117218

e-mail: miakonkikh@ftian.ru

Продолжающееся масштабирование элементов ИС ведет к уменьшению поперечных размеров проводников, используемых в системах многоуровневой металлизации. Из-за того, что при поперечном сечении медного проводника < 30 нм наблюдается резкий рост его сопротивления, а также невозможности дальнейшего уменьшения толщины диффузионных барьерных слоев для Cu-систем металлизации, актуальной становится задача поиска новых проводящих материалов-кандидатов для ULSI с проектной нормой 5 нм и менее. Одновременно с этим возникает необходимость конформного осаждения материала проводников без образования пустот в суб-30 нм канавки low-k диэлектриков при температурах менее 400°C, что возможно только методами плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения.

Рутений (Ru) является наиболее перспективным металлом-кандидатом, не требующим барьерных слоев. Тонкие пленки рутения осаждались по технологии плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения (PEALD) с использованием прекурсора Ru(EtCp)₂ и кислородной плазмы на предварительно модифицированную поверхность кремния и подложек SiO₂/Si [1]. Показано, что при росте на неподготовленной поверхности задержка нуклеации может достигать сотен циклов, а пленка формируется по островковому механизму, что приводит к её недопустимой шероховатости. Количество латентных циклов при росте Ru-пленки существенно сокращается при предварительной модификации поверхности диэлектрика в 5-10 циклах атомно-слоевого осаждения TiN, TaN, HfN. Высказана гипотеза, что этот эффект обусловлен эффективной хемосорбцией молекул Ru(EtCp)₂ на поверхности, где предварительно уже хемосорбированы d-элементы (Ti, Ta, Hf).

Кристаллическая структура, химический состав и морфология пленок были охарактеризованы методами GIXRD, SIMS и AFM. Установлено, что механизм роста рутениевой пленки существенно зависит от температуры подложки. Выполненные исследования кристаллической структуры, элементного и фазового состава пленки показывают, что при температуре подложки T = 375°C происходит резкое изменение механизмов поверхностных реакций между Ru-прекурсором и плазмой O₂, приводящее к изменению состава пленки от RuO₂ при низких температурах до металлического Ru при T > 375 °C. Это подтверждается измерениями удельного электросопротивления пленок.

Также были проанализированы механические напряжения в ALD-пленках Ru. Было показано, что рост напряжений приводит к увеличению шероховатости поверхности пленок. Наименьшая шероховатость поверхности ~1,5 нм была достигнута при толщине пленки 29 нм с использованием SiO₂/Si-подложки для осаждения при 375 °C. Достигнуто удельное электросопротивление пленки Ru ρ = 18–19 мкОм·см. Продемонстрирован конформный рост пленки рутения в диэлектрических канавках с аспектным отношением до 10.

Работа выполнена в рамках темы #FFNN-2022-0019 гос. задания для ФТИАН им. К.А. Валиева РАН.

1. Rogozhin A., Miakonkikh A., Smirnova E., Lomov, A., Simakin, S., Rudenko, K. // Coatings. 2021. V. 11 (2), P. 1-11.

СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК Hf-Sc-O И Hf-Sm-O, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

М.С. Лебедев

ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: lebedev@niic.nsc.ru

В данной работе представлены результаты изучения характеристик роста, фазообразования, химического строения и свойств тонких пленок $Hf_xSc_{1-x}O_y$ и $Hf_xSm_{1-x}O_y$, полученных методом атомно-слоевого осаждения (АСО).

АСО проводилось на подложках планарного монокристаллического Si(100), подложках «чёрного» кремния b-Si и на массивах ориентированных микроканалов SiO_x . Использовалась установка ALD Picosun Oy Sunale R-200 (Финляндия). Тетраakis-диэтиламин гафния $[Hf(N(C_2H_5)_2)_4, TDEAH]$, трис-метилциклопентадиенил скандия $[Sc(C_5H_4CH_3)_3, Sc(MeCp)_3]$ и трис-изопропилциклопентадиенил самария $[Sm(C_5H_4C_3H_7)_3, Sm(^iPrCp)_3]$ использовались в качестве прекурсоров металлов. В качестве источника кислорода использовались пары воды H_2O . Получена серия пленок $Hf_{1-x}RE_xO_y$ ($RE = Sc, Sm$) с соотношением АСО-циклов от $HfO_2: RE_2O_3 = 9:1$ и менее.

АСО-рост пленок $Hf_{1-x}Sc_xO_y$ успешно реализован во всем диапазоне концентраций скандия. Реализация процесса АСО Sm_2O_3 и пленок с высоким содержанием Sm при использовании паров H_2O в качестве сореагента существенно затруднена. Образующиеся пленки неоднородны с точки зрения распределения толщины по площади пластины (она радиально уменьшается по мере удаления от точки входа потока газа-носителя в реактор), а увеличение дозы паров $Sm(^iPrCp)_3$ приводит к увеличению роста за цикл до $>0,5$ нм/цикл, но не улучшает однородность. Это указывает на наличие сильной CVD-компоненты, объясняющейся гигроскопичностью оксидов лантаноидов и, как следствие, избыточным количеством адсорбированных молекул H_2O на поверхности растущей пленки, в то время как для успешного самоограничивающегося роста необходим лишь монослой гидроксогрупп.

Исследование химического состава показало, что изменение атомных отношений $[Hf]/[Hf+RE]$ в зависимости от соотношения АСО-циклов следует считать линейными, а состав однородным по толщине. Концентрация редкоземельного металла около 1–2 ат. % приводит к сильному изменению морфологии поверхности пленок по сравнению с пленками HfO_2 . Структура меняется от моноклинной m- HfO_2 , известной относительно низкой диэлектрической проницаемостью k , к флюоритоподобной кубической структуре пространственной группы Fm-3m, характеризующейся более высоким значением k . При этом легирование скандием снижает параметры ячейки, а легирование самарием, наоборот, их увеличивает, что связано с разными ионными радиусами редкоземельных металлов.

Обсуждаются результаты исследования полученных пленок с высоким содержанием редкоземельных металлов. Дифрактограммы пленок $Hf_{1-x}Sc_xO_y$ ($x \approx 0.5$) хорошо согласуются с дифрактограммами соединения rh- $Hf_3Sc_4O_{12}$ (упорядоченная δ -фаза). Пленки, богатые скандием ($0.7 \leq x \leq 1$), имеют структуру, близкую к структуре c- Sc_2O_3 , но с увеличенными параметрами элементарной ячейки. Это также было подтверждено путем использования материала подложки с высокой удельной поверхностью. Таким образом, пленка Hf-Sc-O при высокой концентрации Sc представляет собой фазу твердого раствора на основе решетки c- Sc_2O_3 , где скандий частично замещен гафнием в катионной подрешетке.

Изготовлены тестовые МДП-структуры Al/ $Hf_xRE_{1-x}O_y$ /Si. Согласно измеренным ВФХ, диэлектрическая проницаемость k пленок с высоким содержанием Hf составляет не менее 20 и может быть увеличена до 25 путем увеличения концентрации РЗЭ. Увеличение концентрации Sm приводит к увеличению отрицательного заряда на границе раздела с подложкой. Высокий ток утечки наблюдался для всех образцов с неупорядоченной кубической структурой. Гистерезис инжекционного типа без признаков токов утечки наблюдался при напряженности 10^6 В/см для структур с упорядоченной δ -фазой rh- $Hf_3Sc_4O_{12}$.

**ВЗАИМОСВЯЗИ ТЕКСТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК VO₂,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МОСVD
ИЗ ПАРОВ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ВАНАДИЛА**

В.Р. Шаяпов, Л.В. Яковкина, В.Н. Кичай, С.П. Дудкина
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: shayapov@niic.nsc.ru

Фазовый переход «полупроводник-металл» был открыт в диоксиде ванадия VO₂ в 1959 г., но фундаментальные механизмы и прикладные применения этого явления до сих пор активно исследуются во всем мире. Фазовый переход в монокристалле VO₂ происходит при температуре 68 °С и заключается в обратимом превращении моноклинной фазы M1 в тетрагональную R с нагреванием. Механические напряжения, возникающие в массивном кристалле VO₂, приводят к его разрушению, поэтому исследование и применение фазового перехода возможно лишь для порошковых и тонкоплёночных форм VO₂. Фазовый переход сопровождается резким скачком физических свойств VO₂ – электропроводности, поглощения света, механических напряжений. Резкие изменения физических свойств с температурой находят множество практических применений: фотодетекторы, «умные» окна, оптические ограничители и переключатели, терморезистивные датчики, элементы микроэлектромеханических систем.

В данной работе обобщены результаты исследований авторов по установлению взаимосвязей между фазовым составом, текстурой кристаллитов и физическими свойствами пленок VO₂, полученных методом МОСVD из смеси паров ацетилацетоната ванадила и кислорода при разных температурах осаждения от 380 до 600 °С. Рентгенофазовый анализ осажденных пленок VO₂ показал, что при низких температурах (до 450 °С) образуются пленки, содержащие смесь моноклинных фаз M1 и B. При более высоких температурах пленки содержат только фазу M1 вплоть до температуры осаждения 530 °С. С дальнейшим увеличением температуры осаждения до 600 °С образуются пленки, содержащие, помимо фазы M1, другие фазы оксидов с более высокой степенью окисления ванадия (V₆O₁₃, V₂O₅). В исследованном интервале температур дважды меняется преимущественная ориентация кристаллитов (текстура) в пленках. Область когерентного рассеяния, рассчитанная по формуле Шерера, имеет тенденцию к росту от ≈ 40 нм до ≈ 90 нм с ростом температуры осаждения.

Определены зависимости критической температуры фазового перехода, ширины гистерезиса, оптических констант n и k , механических напряжений, электропроводности пленок VO₂ от температуры осаждения. Обнаружено, что все изученные свойства чувствительны к смене текстуры кристаллитов в пленках: происходит либо резкое изменение, либо появление экстремумов на зависимостях этих свойств от температуры осаждения пленок в точках, соответствующих смене текстуры. Объяснение этих взаимосвязей заключается в значительной анизотропии обеих фаз диоксида ванадия (M1 и R). Как моноклинная, так и тетрагональная симметрия кристаллической решетки приводят к анизотропии оптических и механических свойств кристалла. В случае поликристаллического строения вещества с такой симметрией, будет проявляться взаимосвязь физических свойств и текстуры кристаллитов.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОСОДЕРЖАЩИХ БИОПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Е.Л. Бойцова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Инженерная школа ядерных технологий, отделение ядерно-топливного цикла,
проспект Ленина, 2, Томск
E-mail: boi5@list.ru*

Последнее время активно ведутся работы по изучению структуры и свойств биосовместимых покрытий, среди которых выделяют оксинитрид титана. Перспективной представляется разработка материалов медицинского назначения на основе титана. На практике используют покрытия из диоксида титана, так и оксида титана, допированного азотом (TiN_xO_y), с технологическим замещением кислорода на атомы азота [1].

В настоящей работе получены покрытия методом РМР, с различным весовым содержанием азота и кислорода. Полученные образцы исследованы методами оптической микроскопии, инфракрасной и газовой спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (RAMAN). Для оценки коррозионных свойств покрытий использовались современные спектральные методы анализа, газовая хроматография и поляризационный метод исследования анодного поведения тройной системы Ti-O-N. Установлено, что биопокрытие обладает рядом уникальных свойств: химически и термически устойчиво, коррозионно стабильно в различных биологических средах. При контакте с модельными биологическими жидкостями, с покрытия выделяется соединения со связью N-O, образуя нитрит\нитрат азота, который в свою очередь является важным соединением для живого организма [2, 3].

Электронные спектры образцов покрытий характеризуются поглощением в области 500–550 нм. Уширенная полоса в этой области позволяет сделать вывод о существовании в пленке областей концентрирования металлокомплекса. Кроме того, спектр полученный при исследовании элементного состава пленки имеют, ярко выраженные пики, принадлежащие соединению со связью N-O [3].

1. Boytsova E.L. // Inorganic materials: Applied Research. 2022. Vol. 13. № 1. P. 129-133.
2. Yu J.C., Yu J., Ho W., Jiang Z., Zhang L. // Chemistry of Materials. 2002. Vol. 14. P. 3808-3816.
3. Бойцова Е.Л., Леонова (Филатова) Л. А. //Химия в интересах устойчивого развития. 2018. №4. С. 443.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ САМООРГАНИЗАЦИИ PVD-СЛОЕВ ЛЕТУЧИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.А. Громилов

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: grom@niic.nsc.ru

В работе обобщены результаты исследования слоев летучих координационных соединений, полученных осаждением в вакууме на холодные подложки. В отличие от метода МО CVD, при таком нанесении молекул на подложку они не разрушаются. Отсутствие химического взаимодействия между наносимым соединением и подложкой позволяет выделить указанный процесс в самостоятельную область физического осаждения слоев — PVD (Physical Vapour Deposition).

Показано, что при определенных условиях (невысокая скорость роста, комнатная температура подложки, нормальное падение молекулярного пучка на подложку, отсутствие электромагнитных полей и облучения, отсутствие взаимодействия соединения с подложкой и др.) PVD-слои некоторых соединений представляют собой идеальные осевые текстуры (идеально ориентированные поликристаллические слои). Подавляющее большинство кристаллитов в них ориентировано определенной гранью по поверхности подложки, т.е. кристаллиты предпочтительно растут вдоль поверхности плоской подложки, образуя при этом сплошные слои. Очевидно, ансамблю молекул на инертной плоскости выгодно самоорганизоваться таким образом, чтобы занять наименьшую площадь. При этом плоские молекулы стремятся расположиться так, чтобы организовать наиболее плотный слой. Т.к. зародыши образуются в большом числе точек поверхности, упорядочения кристаллитов в слое обычно нет, т.е. кристаллиты произвольно развернуты относительно друг друга.

Дифрактограммы PVD-слоев обычно представлены порядками отражений от одного семейства кристаллографических плоскостей. Эти плоскости параллельны верхней грани кристаллита и одновременно плоскости подложки. Выделенное направление характеризуется наибольшим межплоскостным расстоянием. Соответствующая кристаллографическая плоскость наиболее заселена атомами.

Другой интересный момент - совпадение преимущественной ориентации кристаллитов в PVD-слое и в поликристаллическом образце, приготовленном путем нанесения тонкого слоя образца на полированную сторону кварцевой кюветы с помощью эмульсии или набивкой образца в углубление кюветы. Эти методы неизбежно приводят к расположению кристаллитов наиболее развитыми гранями вдоль плоскости кюветы. Парные эксперименты для ~ 50 летучих координационных соединений показали, что в подавляющем большинстве случаев способ ориентирования кристаллитов один и тот же.

Выявленная закономерность самоорганизации PVD-слоев позволяет провести анализ структурной (молекулярной) организации слоев, т.е. установить метрики поверхностного слоя и определить ориентацию молекул относительно подложки. Изучение кристаллических структур и закономерностей ориентирования позволяет перейти к моделированию слоев с необходимой организацией поверхности. Самоорганизацию PVD-слоев можно использовать, например, при проведении организованных химических реакций, в которых частицы реагируют при определенных координатах встречи и взаимной ориентации.

МЕТАМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ КОМПОНЕНТ НАНОФОТОНИКИ ИК ДИАПАЗОНА

А.В. Двуреченский¹, А.И. Якимов¹, Ж.В. Смагина¹, В.А. Зиновьев¹
¹ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090
²НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090
e-mail: dvurech@nsc.isp.ru

Ключевой тренд в фундаментальных исследованиях и разработке технологии полупроводниковых материалов для микро- и нанoeлектроники концентрируется в настоящее время в области широкого круга наноструктурированных систем, интегрируемых на технологической платформе кремниевой технологии. Основная проблема кремниевых структур и приборов на их основе связана с ключевыми оптическими свойствами кремния: малый коэффициент поглощения света, низкая квантовая эффективность фотообразования. В докладе приводятся развиваемые авторами подходы расширения кремниевой оптической платформы на основе кремния с квантовыми точками с увеличением поглощения и эффективности излучения света. Исследовались процессы резонансного взаимодействия поверхностных плазмонных мод с оптическими внутризонными и межзонными переходами в гибридных гетероструктурах Ge/Si с квантовыми точками Ge, сопряженных с различными типами плазмонных метаповерхностей на поверхности полупроводника. Такими метаповерхностями, позволяющими преобразовать внешнее электромагнитное излучение в поверхностные плазмон-поляритонные волны либо в локализованные плазмонные моды, являлись: (1) двумерные периодические решетки отверстий с различным периодом, размерами и формой в золотых пленках, (2) регулярные массивы металлических нанодисков (Au или Al), (3) гибридные метаповерхности, совмещающие в себе двумерные металлические плазмонные решетки и трехмерные фотонные кристаллы.

В результате проведенной работы предложены и разработаны подходы, обеспечивающие многократное увеличение чувствительности фотодетекторов (до 40 раз [1]) и интенсивности люминесценции (до 30 раз [2]) светоизлучающих кремниевых гетероструктур с квантовыми точками Ge/Si в ближнем и среднем ИК диапазонах. Практическая значимость результатов заключается в совместимости используемых материалов с высоко интегрированной кремниевой технологией и возможности монолитной интеграции элементов нанoфотоники и нанoeлектроники.

Исследования выполнены за счет гранта РНФ, проект №19-12-00070.

1. Yakimov A. I., Kirienko V.V., et. al. // J. Appl. Phys. 2020. V.128, P. 143101.
2. Novikov A.V., Smagina Zh.V. et.al.// Nanomaterials, v. 2021. V.11, № 4, P. 909.

КРЕМНИЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

А.И. Непомнящих
ИГХ СО РАН
e-mail: ainep@igc.irk.ru

Солнечная энергетика является одной из самых бурно развивающихся в мире отраслей. Так за последние 10 лет объем производства солнечных модулей вырос в 6 раз с 27,65 ГВт 2011 г. до 167,8,2 ГВт 2021 году. Общая установленная мощность солнечных модулей составила на конец 2021 года 940 ГВт, что составляет более 10% от мировых объемов всех видов установленных мощностей электростанций. Более 95 % солнечных модулей изготавливаются на пластинах моно- или мультикремния. Теоретический предел эффективности солнечных элементов на пластинах кремния 29,56 %. Достигнутая эффективность солнечных элементов на пластинах кремния 25,9 % [1], а на тандемных солнечных элементах монокремний – перовскит более 29 % [2]. В общем объеме кремния, используемого для изготовления солнечных элементов уже порядка 10 % используется так называемый UMG кремний [3-5], то есть высокочистый рафинированный металлургический кремний. При чем на элементах из UMG мультикремния достигнута эффективность более 20 %, а на UMG монокремнии более 22 %.

Разработанная нами технология основана на использовании высокочистого кварцевого материала и восстановителей для карботермического восстановления кремния, принципиально новой технология рафинирования расплава кремния и финишной очистки кремния от тяжелых элементов и формировании необходимой столбчатой структуры при направленной кристаллизации мультикремния [3,4].

Новый тип особо чистого кварцевого сырья в виде высокочистых, практически мономинеральных кварцитов Восточносаянского кварценосного района был выявлен работами Института геохимии СО РАН [6-10]. В результате проведенных Институте научных исследований было установлено, что кварциты Восточного Саяна, детально изученные на примере месторождения Бурал-Сардык, обладают высокой степенью однородности и чистоты. Более того, на основе высокочистой разновидности кварцевого сырья данного месторождения, ранее названной суперкварцитами [8], а также сливных кварцитов Юго-Западного участка Ока-Урикского блока получены кварцевые концентраты с суммарным содержанием 10 примесных элементов менее 8 ppm [9, 10].

Полученные кварцевые концентраты позволяют получать как кремний марк7N, так и прозрачное кварцевое стекло для производства термостойкой кварцевой керамики.

1. R. Peibst, M. Rienacker, Y. Larionova et al. Towards 28 %-efficient Si single-junction solar cells with better passivating POLO junctions and photonic crystals// Solar Energy Materials & Solar Cells 238 (2022) 111560
2. Amran Al-Ashouri, Eike Köhnen, Bor Li et al. Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction// Science 370, 1300–1309 (2020)
3. А.И. Непомнящих, В.П. Еремин, Б.А. Красин и др. Мультикристаллический кремний для солнечной энергетики. Известия высших учебных заведений// Материалы электронной техники, 4, 02, 2002, с. 16-24.
4. А.И.Непомнящих, В.А.Федосенко, В.П.Еремин and В.А.Красин. Low cost multi-crystalline silicon for solar cells // Silicon for chemical industry VI, Loen-Norway, 2002, p. 191-196
5. Sergio Pizzini. Towards solar grade silicon: Challenges and benefits for low cost photovoltaics // Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94, 9, pp. 1528-1533
6. А.И. Непомнящих, Б.А. Красин, В.С. Романов, В.П. Еремин, С.С. Коляго, И.А. Елисеев. Способ получения кремния высокой чистоты // Патент РФ N 2131843, Приоритет от 30.03.98.
7. Непомнящих А.И., Елисеев И.А., Елкин К.С. Способ очистки металлургического кремния // Патент РФ № 2645138. Заявка № 2016149680, Приоритет изобретения 16 декабря 2016 г.
8. Е.И. Воробьев, А.М. Спиридонов, А.И. Непомнящих, М.И. Кузьмин. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // ДАН. 2003, т. 390, № 2, с. 219-223.
9. Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П., Лесников А.К., Лесников П.А., Паклин А.С., Сизова Т.Ю., Спиридонов А.М., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю. Оптическое стекло из кварцитов Восточного Саяна // Физика и химия стекла. 2018, т.44, № 2, стр.169-177.
10. А. И. Непомнящих, М. Г. Волкова, А. П. Жабоедов, А. М. Федоров. Кварцевые концентраты на основе сливного кварцита // Неорганические материалы. 2018, том 54, № 8, с. 850–853

ДИЭЛЕКТРИКИ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ МОЛИБДАТОВ ЦИРКОНИЯ (ГАФНИЯ, ТИТАНА) И БОРАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ж.Г. Базарова, А.К. Субанакон, Б.Г. Базаров, Ю.Л. Тушинова,
Ц.Т. Базарова, С.Г. Доржиева
БИП СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670042
e-mail: jbaz@binm.ru

Сложнооксидные соединения молибдена (VI), вольфрама (VI) и бораты благодаря нелинейно-оптическим, пьезоэлектрическим, люминесцентным свойствам относятся к перспективным материалам. При поиске новых материалов, используемых в качестве твёрдых электролитов, матриц для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов и люминофоров и термолюминофоров, исследователей привлекают сложные кислородные соединения, содержащие элементы IVB подгруппы (Ti, Zr, Hf) и бораты двухвалентных металлов. Для создания чувствительных температурных сенсоров, термических конденсаторов перспективны соединения, проявляющие отрицательное тепловое расширение в широком диапазоне их использования. В работе исследованы солевые системы $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ (M-однозарядные, R- трёхзарядные катионы, в том числе лантаноиды). Определено их субсолидусное строение. Выявлена трансформация вида фазовых диаграмм в зависимости от природы одно-трёхвалентных катионов. Установлено образование новых двойных соединений $Ln_2Zr_3(MoO_4)_3$ (Ln = La–Tb) (1:3), $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ (Ln = Sm–Y) (1:2), $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ (Ln = Tb–Lu) (1:1) и тройных молибдатов, имеющих состав $M_5RZr(MoO_4)_6 - S_1$ (5:1:2), $MRZr_{0.5}(MoO_4)_3 - S_2$ (1:1:1), $M_2RZr_2(MoO_4)_{6.5} - S_3$ (2:1:4), (M = K, Rb, Cs). Строение молибдатов определено на монокристаллах, некоторые из них уточнены порошковым методом Ритвельда. Молибдаты кристаллизуются в шести различных структурах.

Направленным синтезом получена серия новых титансодержащих молибдатов $CsR-Ti_{0.5}(MoO_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}$, Z = 6). Структура определена на монокристалле. Молибдаты $M_5RZr(MoO_4)_6$ и $CsRTi_{0.5}(MoO_4)_3$ обладают высокими значениями ионной проводимости порядка 10^{-2} См/см, сравнимыми по величине с электропроводностью суперионных проводников. Диэлектрические параметры $Rb_5RZr(MoO_4)_6$ и $CsRTi_{0.5}(MoO_4)_3$ имеют аномалии в области фазового перехода и сопровождаются изменениями диэлектрической проницаемости ϵ по λ -типу. Молибдаты этих семейств обладают свойствами СИП-СЭ (суперионик-сегнетоэлектрик). Синтезированные новые соединения $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ и $MCrTi_{0.5}(MoO_4)_3$ (M = Rb, Cs) имеют низкий или нулевой КТР (коэффициент термического расширения). Фазы, кристаллизующиеся с пр. гр. $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}$ обладают интенсивной люминесценцией.

Методом твёрдофазного синтеза получены бораты двухвалентных металлов, изучено влияние природы двухвалентных металлов на термолюминесцентные свойства. Показано увеличение интенсивности кривой термического высвечивания у CaV_6O_{10} .

При анализе взаимосвязи состав-структура-свойства у молибдатов, например, у $M_5RZr(MoO_4)_6$, выявлена важная особенность: СИП-СЭ и низкий КТР. Это обусловлено наличием в их структуре: 1) группировки с «расщеплёнными позициями» катионов в октаэдрах (R^{3+} , M^{4+}) O_6 ; 2) системы каналов, пронизывающих структурные полиэдры. Сложные молибдаты, обладающие сочетаниями нескольких аномальных физических свойств в одном соединении, среди молибдатов встречаются впервые.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (проект № 273-2021-008) и при частичной поддержке проектов РФФИ (№№ 18-03-00557а, 18-08-00799а).

СОСТАВ, СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ АТОМНО-СЛОЕВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

В.Ю. Васильев

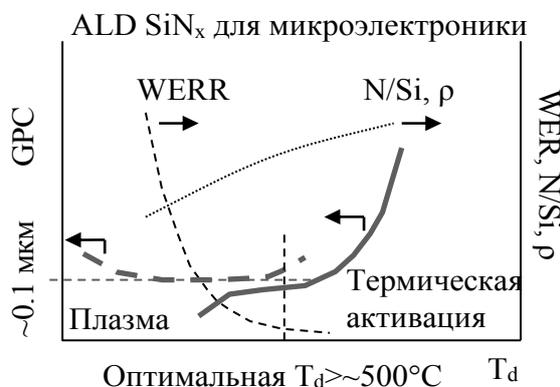
НГТУ, просп. Карла Маркса, 20, Новосибирск

e-mail: vasilev@corp.nstu.ru

Метод Атомно-Слоевого Осаждения (АСО, Atomic Layer Deposition, ALD) тонких пленок основан на локализации процесса осаждения на поверхности объектов путем дозированного последовательно-импульсного напуска реагентов. Режим осаждения АСО может обнаруживаться при некоторых низких температурах и заключается в формировании самоограничивающегося адсорбционного слоя молекул прекурсора с последующим его взаимодействием с необходимым количеством второго реагента. Тонкие пленки нитрида кремния (SiN_x) являются стандартными диэлектриками в технологиях интегральных микросхем (ИМС). В работе применительно к задачам технологий ИМС выполнен анализ литературных данных последних 25-ти лет по исследованиям состава, структуры и основных функциональных свойств тонких пленок SiN_x , полученных методами АСО с термической и плазменной активацией реагентов. Результаты опубликованы в работе doi: 10.26902/JSC_id93866.

Скорости осаждения (Growth per Cycle, GPC) пленок SiN_x в интервале температур осаждения $T_d = 200 \dots 600^\circ\text{C}$ по порядку величин соответствовали $\sim 0,1$ нм для двух- и трехстадийных процессов с участием прекурсоров из групп хлорсиланов, силанов, аминсиланов, силиламинов, циклосилазанов, и различных вторых реагентов (NH_3 , N_2H_4 , H_2 , N_2 и их комбинации). Плазменная активация азотсодержащих реагентов позволяет на несколько порядков величин снизить дозы прекурсоров. Схемы процессов роста SiN_x подразумевают наличие поверхностных групп NH , NH_2 . В процессах с участием хлорсиланов возможно неприемлемое формирование неоднородных по свойствам (но конформных по толщине) быстрорастворимых пленок на боковых поверхностях сложных ступенчатых рельефов микронэлектронных приборов. Для исследований пленок SiN_x использовали методы XPS, RBS, FTIR, AES, AFM, и др.

На рисунке в общем виде отображены температурные тенденции для GPC, стехиометричности (N/Si), относительной скорости растворения (WERR), плотности пленок (ρ). Наилучшие характеристики по составу и свойствам N/Si , WERR, ρ для пленок SiN_x наблюдались для $T_d > \sim 500^\circ\text{C}$ как для процессов с термической, так и с плазменной активацией.



Целесообразно более глубоко проанализировать опубликованные результаты работ по исследованиям плазмоактивированных тонких пленок SiN_x , полученных при самых низких температурах. Ранее опубликованные обзорные работы по данной тематике носили скорее технологически-ориентированный характер без глубокого анализа взаимосвязей режимов АСО и структуры, состава, и свойств тонких пленок.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАССИВОВ ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.В. Окотруб¹, Д.В. Городецкий¹, А.М. Кондранова¹, О.В. Седельникова¹,
В.Е. Архипов¹, А.В. Гусельников¹, Л.Г. Булушева¹, Н.И. Волынец²,
О.Г. Поддубская², С.А. Максименко²

¹ИHX CO РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НИИЯП БГУ, ул. Бобруйская, 11, Минск, 220030

e-mail: spectrum@niic.nsc.ru

Массивы многослойных углеродных многослойных нанотрубок (МУНТ) были синтезированы методом осаждения химических паров из газовой фазы (метод CVD). Профилирование массивов УНТ проводили с использованием лазерных гравиров непрерывного действия (10.4 мкм) и импульсного действия (1064 нм, 200 нм, 400 Гц). На поверхности образцов сформированы профили периодических полос и столбиков массивов МУНТ. Например, полученные образцы, представляющие собой одномерную решетку из периодически расположенных полосок МУНТ (рис. 1). Период решетки для каждой серии образцов составлял 40 мкм, 50 мкм, 60 мкм.

Рассмотрен случай нормального падения линейно поляризованного терагерцового (ТГц) излучения на полученные образцы. В ходе проведения экспериментального исследования массивы МУНТ с профилированными дорожками располагались под различным углом к вектору электрического поля падающего излучения, а именно вектор электрического поля направлен параллельно (0°) и перпендикулярно дорожкам в массиве (90°) (Рис. 1).

Важным вопросом является анализ электромагнитного отклика полимера при наличии механических деформаций. Полученные свободностоящие массивы были пропитаны гибким полимером ПДМС (полидиметилсилоксан) для реализации растяжения и изменения оптических параметров. Измерены зависимости коэффициента прохождения исходной и композитных пленок от величины относительного удлинения и от направления растяжения относительно вектора поляризации ТГц излучения.

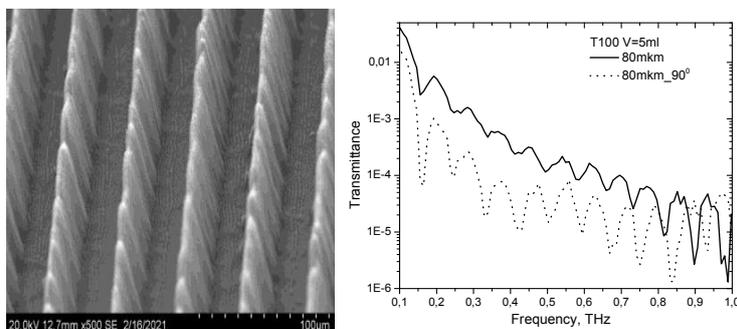


Рис. 1. Изображение полосок из массива МУНТ на поверхности кремния и зависимость пропускания терагерцового излучения от ориентации плоскости поляризации

1. G.V. Gorokhov, D.S. Bychanok, P. P. Kuzhir, D.V. Gorodetskiy, A.G. Kurenya, O.V. Sedelnikova, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub "Creation of metasurface from vertically aligned carbon nanotubes as versatile platform for ultra-light THz components" *Nanotechnology*, 31, 255703 (2020)
2. O.V. Sedelnikova, D.V. Gorodetskiy, A.G. Kurenya, K.I. Baskakova, E.V. Shlyakhova, A.A. Makarova, G.V. Gorokhov, D.S. Bychanok, P.P. Kuzhir, S.A. Maksimenko, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub "Laser patterning of aligned carbon nanotubes arrays: morphology, surface structure, and interaction with terahertz radiation" *Materials*, 14, 3275 (2021).

ПОРИСТЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

А.Д. Нишчакова¹, Д.А. Булушев², А.В. Окотруб¹, Л.Г. Булушева¹
¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
²ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090
e-mail: nishchakova@niic.nsc.ru

Пористые углеродные материалы (ПУМы) – материалы, обладающие высокой площадью удельной поверхности и развитой пористостью. ПУМы привлекательны тем, что зачастую синтезируются из недорогого сырья, обладают химической стабильностью, имеют низкую плотность, высокую теплопроводность, хорошую электропроводность и механическую стабильность. Эти материалы находят применение в качестве носителей каталитических систем, как материалы для электродов, в качестве сорбентов различных газов и др. Современным направлением развития пористых углеродных материалов считается допирование их азотом. Азот имеет неподделенную пару и изменяет электронное состояние материала, не меняя его структуру вследствие схожих с углеродом размеров.

Объектом нашего исследования был синтез азотсодержащих пористых углеродных материалов и их применение в качестве электродов для суперконденсаторов и носителей для никеля, активного в реакции получения водорода из муравьиной кислоты. Эти материалы были синтезированы путем разложения паров ацетонитрила на темплатных частицах Fe@CaCO₃/CaO методом CVD в инертной атмосфере при различных температурах (700, 800 и 900 °С) [1]. Значения удельной поверхности образцов уменьшались с ростом температуры синтеза от 866 до 407 м²/г. Исследование электронного состояния азота в полученных материалах было проведено с использованием РФЭС и выявило четыре формы: «пиридиновую» (398,3 эВ), «пиррольную» (399,9 эВ), «графитовую» (401 эВ) и «окисленную» (402,5 эВ). При этом общее количество азота в образцах изменялось в диапазоне от 4,6 до 5,2 ат%.

Полученные азотсодержащие ПУМ были использованы для приготовления электродов для измерения емкостей двойнослойных электрохимических конденсаторов в электролите 1М H₂SO₄ при различных скоростях развертки (2-1000 мВ/с). Исследование процессов, происходящих внутри ячейки суперконденсатора с азотсодержащими ПУМами проводилось с помощью импедансной спектроскопии в частотном диапазоне 10 мГц — 100 кГц. Также, полученные азотсодержащие ПУМ были использованы в качестве носителей каталитически активных частиц Ni, нанесенных в количестве 1 масс.% [2] методом пропитки носителя ацетатом никеля с последующим восстановлением в потоке 2.5% HCOOH/Ar при 350 °С перед каждым опытом. С помощью ПЭМ и РФЭС удалось определить средний размер частиц и электронное состояние никеля в полученных катализаторах. Для лучшего образца было выявлено окружение атомов никеля с помощью спектроскопии XANES/EXAFS. Для обоих применений были установлены зависимости между параметрами синтеза, строением и полученными результатами исследуемых образцов азотсодержащих ПУМ.

1. Nishchakova A.D. et al. // J. Alloys Compd. 2021. Vol. 858. P. 158259.
2. Nishchakova A.D. et al. // Energies. 2019. Vol. 12, № 21. P. 4111.

МОДИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ МЕТОДОМ МОСVD: ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.С. Викулова¹, С.И. Доровских¹, К.И. Караковская¹, Д.С. Сергеевичев²,
А.А. Жеравин², Н.Б. Морозова¹

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²«НМИЦ им. ак. Е.Н. Мешалкина» Минздрава России,

улица Речкуновская, 15, Новосибирск, 630055

e-mail: lazorevka@mail.ru

Начиная с 1950х годов, титан и его сплавы остаются наиболее используемыми материалами для изготовления постоянных имплантатов, применяемых в ортопедической, реконструктивной и онкологической практиках. Несмотря на высокую биосовместимость, при эксплуатации таких имплантатов в физиологической среде возможно выщелачивание ионов металлов, что вызывает аллергическое или токсическое действие. Кроме того, во избежание инфекционных осложнений при имплантации необходимо введение антибактериального агента. Таким образом, оптимальная стратегия модификации поверхности имплантата должна обеспечивать двойную функцию: антибактериальный эффект и улучшение биосовместимости.

Для этого перспективны гетерометаллические пленочные структуры из благородных металлов: материал-основа (Pt, Ir, Au) усиливает действие антибактериального компонента (Ag, Au) и вследствие высокой коррозионной стойкости выполняет защитные функции. Химическое осаждение из газовой фазы (МОСVD) представляет удобную платформу для формирования таких материалов на объектах сложной формы, чем характеризуются практически все имплантаты. Данная работа суммирует наши последние исследования в направлении развития таких процессов МОСVD и изучении биологического действия новых пленочных структур. В качестве носителей использованы образцы титановых сплавов (Ti₆Al₄V, TiNi) и Si(100).

Основу пленочных структур – слои Ir, Pt, Pt_{0,5}Ir_{0,5} толщиной 0,5–1,0 мкм – получали в присутствии O₂ из ацетилацетонатных прекурсоров Ir(cod)(acac) (cod = циклооктадиен-1,5) и Pt(acac)₂. В качестве антибактериального компонента тестировали наночастицы Au и покрытия/наночастицы Ag. Золото осаждали методом импульсного МОСVD из дипивалоилметанатного прекурсора (CH₃)₂Au(dpm) (10 циклов, размер частиц 11-14 нм). Для нанесения Ag разработаны новые процессы с использованием гексафтор-ацетилацетонатного комплекса [Ag(cod)(hfac)]₂ и стимуляции вакуумным ультрафиолетом. Для сравнения Au и Ag нанесены методом физического газофазного осаждения. Полученные образцы изучены методами РФА, СЭМ, АСМ и РФЭС.

Проведено *in vitro* и *in vivo* исследование биологического действия полученных пленочных структур. Первый этап включал тестирование цитотоксической активности по отношению к мононуклеарным клеткам периферической крови и антибактериальных свойств (24 и 48 ч). Для Ag-содержащих структур регистрировали активное ингибирование бактериального роста на культурах *S. epidermidis*, *S. aureus*, *Str. pyogenes*, *P. aeruginosa*, *Ent. Faecium*. Такие образцы также проявляют выраженную цитотоксичность. На втором этапе показано, что этот эффект не оказывает негативного влияния на приживаемость имплантата. Согласно гистологическим исследованиям через 1 и 3 мес. после подкожной имплантации крысам, несмотря на сравнимую толщину фиброзной капсулы, для всех модифицированных образцов активная фаза инкапсуляции завершилась быстрее, чем для исходных титановых сплавов.

Разработка процессов МОСVD осаждения Ag проводится при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-6148.2021.1.3. Остальные исследования выполнены при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-15-00222).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЦИКЛОТРОННОГО РЕЗОНАНСА

В.Ш. Алиев, Р.М.Х. Исхакзай

ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

e-mail: aliev@isp.nsc.ru

Развитие компьютерных систем напрямую связано с развитием технологии создания кремниевых чипов, плотность упаковки транзисторов в которых подчиняется эмпирическому закону Мура, утверждающему, что каждые 24 месяца количество транзисторов на одном чипе удваивается. Увеличение количества транзисторов достигается путём уменьшения размеров компонентов микросхем, перехода к 3D структурам и к многослойности. В настоящее время это направление развития, по мнению экспертов, исчерпало себя и, как следствие, в последнее десятилетие появились новые направления миниатюризации электрических компонентов микросхем, основанные на использовании новых физических явлениях. Наиболее ярким представителем такого нового направления является «Оксидная электроника» [1, 2]. Оксидная электроника предлагает создание наноразмерных ячеек памяти на основе обратимого переключения проводимости оксидных диэлектрических слоёв под действием электрических импульсов. Ключевыми дефектами, определяющим возможность обратимого переключения проводимости в оксидном диэлектрике, являются вакансии кислорода. Поэтому создание оксидов металлов с наперёд заданной концентрацией вакансий кислорода является актуальной задачей. Вакансии кислорода можно создавать в процессе синтеза диэлектрика методами магнетронного распыления и ионно-лучевого распыления–осаждения путём контроля концентрации кислорода в зоне роста диэлектрика. Однако возможен и другой подход. Сначала формируется предельный оксид, а затем путём его частичного восстановления получают оксид нестехиометрического состава с заданной концентрацией вакансий кислорода.

В данном докладе проиллюстрирована перспективность метода восстановления оксидов металлов и SiO₂ низкотемпературной водородной плазмой. Плазма генерируется в специальном источнике в условиях электронного циклотронного резонанса (ЭЦР плазма). Важным достоинством ЭЦР плазмы для процесса восстановления является высокая степень ионизации плазмы при низкой ионной температуре, что обеспечивает благоприятный режим восстановления без распыления и перегрева тонких оксидных плёнок. Показана возможность объёмной аморфизации поликристаллических плёнок V₂O₅ и изменения их состава до VO_x (x≈2) путём воздействия ЭЦР плазмы. На примере тонких плёнок оксидов ALD HfO₂ и CVD SiO₂ показана возможность внесения в плёнки достаточного количества вакансий кислорода, путём воздействия водородной ЭЦР плазмы, для формирования диэлектрических слоёв пригодных для создания бесформовочных ячеек резистивной памяти.

Работа выполнена по Госзаданию № 0242-2021-0006.

1. Ha S.D. and Ramanathan S. //Journal of Applied Physics 110, 071101 (2011)
2. Yang Z., Ko C., and Ramanathan S. //Annu. Rev. Mater. Res. 2011.41:337-367.

ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ ИЗ ПАРОВ СМЕСИ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА С $\text{Hf}(\text{dpm})_4$

В.Н. Демин¹, В.О. Борисов¹, И.П. Асанов¹, Г.Н. Грачев²,
А.Л. Смирнов², М.Н. Хомяков²

¹ИHX СО РАН, пр.Акад.Лаврентьева,3, Новосибирск, 630090

²ИЛФ СО РАН, пр. Лаврентьева 13/3, Новосибирск, 630090

e-mail: demin@niic.nsc.ru

Лазерное плазмохимическое осаждение твердых защитных покрытий карбонитрида кремния на подложки из нержавеющей стали, проведенное с использованием в качестве прекурсора гексаметилдисилазана $\text{Si}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_6$ (ГМДС), показало возможность получения твердых покрытий на конструкционных материалах со скоростями ≥ 1 мкм/мин, что важно для промышленно-ориентированных технологий [1-3].

Перспективным видом функциональных твердых покрытий на конструкционных материалах являются материалы, содержащие композитные добавки улучшающих твердость, стойкость к окислению при высоких температурах и другие функциональные свойства. Многообещающим в связи с этим видится использования добавок, содержащих Hf при синтезе покрытий SiCN лазерно-плазмохимическим методом с целью улучшения их функциональных характеристик. Добавление оксида гафния (температура плавления ~ 3000 °С) в карбонитрид кремния (температура плавления ~ 1300 °С) может существенно увеличить термостойкость покрытий и делает их перспективными для использования в промышленных технологиях. Кроме того имеются теоретические предсказания получения материалов на основе карбида гафния с температурой плавления до 4000°С [4].

В качестве прекурсора, содержащего Hf был выбран β -дикетонат гафния, синтез которого и его применение в качестве предшественника при синтезе пленок HfO_2 методом CVD осуществлен в ИХХе. Разработана и осуществлена система дозированного введения $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ при лазерно-плазмохимическом синтезе твердых покрытий SiCN из ГМДС. При этом подача β -дикетоната гафния в реактор осуществлялась по отдельному каналу при пропускании добавочного потока аргона над твердым источником β -дикетоната гафния при 160-1700 °С.

Проведено комплексное исследование состава и структуры полученных покрытий. В покрытиях, выращенных из смеси ГМДС с добавкой β -дикетоната гафния в ИК спектре наблюдаются фоновые колебания HfO_2 при 631 см^{-1} ; суперпозиция ν -Hf-O и Si-C (симметричные) при 696 см^{-1} [5]. Наличие HfO_2 в покрытии было подтверждено также методом фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа. Из данных SEM микрофотографий следует, что покрытия являются однородными и более структурированными по сравнению с образцами, синтезированными из чистого ГМДС. Они состоят из сферических частиц приблизительно одинакового диаметра ($d=30$ нм), которые агломерируются в кластеры размером (1 мкм). Микротвердость полученных покрытий составила 14 ГПа.

1. Демин В.Н., Смирнова Т.П., Борисов В.О., Грачев Г.Н., Смирнов А.Л., Хомяков М.Н. //Физика и химия стекла, 2015, т. 41, № 2, С. 232-236.
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. 628-633.
3. Демин В.Н., Смирнова Т.П., Борисов В.О., Грачев Г.Н., Смирнов А.Л., Хомяков М.Н. // ЖСХ, 2017, Т. 58, №8, С1533.
4. A. Hardy// Appl. Surf. Sci. 2009.V.255.P7812
5. Brize V // ECS Transiction. 2008 V13. P187

ПЛЕНКИ BCNO:H, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДАМИ LPCVD И PECVD ИЗ СМЕСИ ПАРА ТРИМЕТИЛАМИНБОРАНА И АЗОТА

С.В. Белая¹, Е.А. Максимовский¹, В.Р. Шаяпов¹, А.А. Шаповалова¹, А.Н. Колодин¹, В.В. Каичев², И.П. Асанов¹, М.Н. Хомяков³, И.В. Юшина¹, В.С. Суляева¹, М.Л. Косинова¹

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

³ИЛФ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13/3, Новосибирск, 630090

e-mail: sveta@niic.nsc.ru

Материалы на основе В, С и N привлекательны возможностью сочетать уникальные свойства соединений h-BN, B₄C, C₃N₄ и С (графита). Получая покрытия различной стехиометрии В:С:N, можно регулировать их оптические, механические и электрические свойства [1, 2]. Пленки BCNO:H синтезированы из смеси пара триметиламинборана (ТМАБ) и азота ($P_{\text{ТМАБ}(273\text{К})} : P_{\text{N}_2} = 1:1$). Использование ТМАБ целесообразно, так как он содержит все три элемента – В, N и С, является стабильным и относительно недорогим [3]. Пленки толщиной 100–300 нм охарактеризованы методами: СЭМ, ЭДС, эллипсометрии, ИК-, КРС-, РФЭ спектроскопии, спектрофотометрии, наноиндентирования, склерометрии; измерены краевые углы смачивания (КУС) в режиме лежащей капли и по ним рассчитана $E_{\text{пов}}$. Механические свойства, КУС и $E_{\text{пов}}$ для пленок, полученных из смеси ТМАБ и азота, измерены впервые.

Скорость осаждения пленок методами LPCVD и PECVD изменяется, в зависимости от $T_{\text{ос}}$, от 1,7 до 6,6 и от 18,1 до 5,7 нм/мин, соответственно. В процессе LPCVD ($T_{\text{ос}} = 673\text{--}973\text{ K}$) получены пленки с содержанием В, С, N, O, изменяющимся, в зависимости от $T_{\text{ос}}$, в пределах 67–80, 13–24, 4–75, 0.4–2 ат.%, соответственно. В пленках, полученных в процессе PECVD ($T_{\text{ос}} = 373\text{--}873\text{ K}$), содержание этих элементов изменяется в пределах 22–39, 36–12, 19–36, 5–24 ат.%, соответственно. В случае использования метода PECVD в данной работе получены характеристики только для гладких пленок ($T_{\text{ос}} = 373\text{--}550\text{ K}$), при $T_{\text{ос}} > 550\text{ K}$ формируются наностенки.

Коэффициент преломления пленок, полученных в LPCVD и PECVD процессах, изменяется в пределах 2,43–2,56 и 1,52–1,62, соответственно. Значения краевых углов смачивания водой и диэтиленгликолем варьируются в пределах 53–63, 11–23 и 13–55, 5,5–7 ° для пленок, полученных методом LPCVD и PECVD, соответственно. Значения $E_{\text{пов}}$, рассчитанные из значений КУС, варьируются в пределах 45–49 и 19–68 Дж/м, соответственно. Значения микротвердости, модуля Юнга и упругого восстановления для пленок, осажденных методом LPCVD: 25–28 ГПа, 220–243 ГПа и 70–74%, соответственно. Для пленок, осажденных методом PECVD, эти значения: 0,76–1,40 ГПа, 25–26 ГПа и 19–28%, соответственно. Прозрачность пленок, полученных в процессе PECVD, достигает 95%, оптическая ширина запрещенной зоны, оцененная по спектрам пропускания, растет с увеличением $T_{\text{ос}}$ с 5,2 до 5,8 эВ.

Таким образом, показано, что использование разных процессов синтеза, а также заметное различие в концентрациях каждого элемента обуславливает существенное отличие свойств пленок, осажденных двумя методами. В частности, пленки, полученные методом LPCVD, обладают лучшими механическими свойствами и более гидрофобны.

1. S. Nappini, F. Bondino, I. Piš, et. al // Appl. Surf. Science. Vol. 479. 2019. P. 903.
2. S.D. Nehate, A.K. Saikumar, A. Prakash, K.B. Sundaram // Mater. Today Adv. 2020. Vol. 8. P. 100106.
3. M.L. Kosinova, Yu.M. Rummyantsev, N.I. Fainer, et. al // Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. A. Vol. 470. 2001. P. 253.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

А.Д. Федоренко, А.Е. Райзвих, Д.В. Городецкий, В.Е. Архипов, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: fedorenko@niic.nsc.ru

В настоящее время востребованность электрохимических накопителей энергии возрастает в различных областях электроники, робототехники и производстве электромобилей. Широко распространёнными аккумуляторами являются Li-ионные, однако в последнее время все больше внимания привлекает использование натрия из-за его низкой стоимости. Перспективными электродными материалами для создания Na-ионных аккумуляторов являются 2D материалы, такие как дисульфид молибдена и вольфрама, обладающие высокой удельной поверхностью и большими теоретическими емкостями. Для увеличения стабильности работы и электрической связанности при протекании электрохимических процессов активно используется графен для создания гибридных материалов.

В настоящей работе были синтезированы тонкие пленки дисульфида молибдена и вольфрама с использованием предварительно напыленных пленок молибдена толщиной от 3 до 800 нм. Как показали методы электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света при толщине исходных пленок менее 5 нм образуются малослойные с горизонтальным расположением слоев пленки дисульфида молибдена. При больших толщинах исходной металлической пленки наблюдается вертикальное расположение слоев. При увеличении температуры синтеза возрастает как количество слоев в кристаллитах, так и размер самих кристаллитов. На поверхность полученных пленок также были перенесены пленки графена, полученные методом CVD.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской спектроскопии поглощения (NEXAFS) на синхротронном источнике BESSY II (Берлин, Германия) были изучены процессы, происходящие в пленках дисульфида молибдена и гибридных структурах на их основе при напылении натрия и лития. В камере предварительной подготовки образцов на подложки был осажден тонкий слой натрия и лития. При напылении лития и натрия в течении 30 мин на пленку MoS₂ наблюдается появление новых линий в РФЭС S2p- и Mo3d-спектрах, связанных с фазовым переходом дисульфида молибдена в 1T'-фазу при интеркаляции ионов щелочных металлов. Для малослойных образцов обнаружилось, что происходит активное взаимодействие натрия с MoS₂, что выражается в увеличении интенсивности РФЭС линий, относящихся к 1T'-фазе. В случае с многослойными, крупными частицами интенсивность этих линий заметно меньше, что может быть связано с плохой интеркаляцией ионов натрия в межслоевое пространство многослойных кристаллитов и взаимодействием натрия только с их поверхностью. Для гибридных структур было выявлено, что атомы натрия проникают через графен в гибридных структурах и взаимодействуют с MoS₂. При этом эффективность восстановления поверхности чистой пленки MoS₂ выше, чем под слоем графена.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 21-53-12021 ННИО_а).

МОСVD МУЛЬТИФЕРРОИДНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ h-LuFeO₃

В.Ю. Ратовский¹, Р.Р. Нигаард^{1,2}, А.С. Шуркина², М.Н. Маркелова², А.Р. Кауль²

¹Факультет наук о материалах МГУ, Ленинские горы, 1с73, Москва, 119234

²Химический факультет МГУ, Ленинские горы, 1с3, Москва, 119234

e-mail: vratovskiy@bk.ru

Гексагональный феррит лютеция (h-LuFeO₃) – фаза, термодинамически неустойчивая в автономном виде, но доступная в форме тонких пленок, благодаря явлению эпитаксиальной стабилизации на структурно когерентных монокристаллических подложках. Это соединение вызывает большой интерес за счет своих магнитоэлектрических свойств – одновременного наличия связанных между собой антиферромагнитного и сегнетоэлектрического упорядочений. Проблема заключается в том, что магнитный момент h-LuFeO₃ очень мал и проявляется лишь при низкой температуре, однако недавно показано, что способность h-LuFeO₃ образовывать слоистые эпитаксиальные гетероструктуры с ферромагнитными фазами может послужить основой для создания композитных мультиферроиков с высоким коэффициентом магнитоэлектрической связи.

Осаждение оксидных пленок с соотношением Lu/Fe (контроль по РСМА) проводили при 900°C методом МОСVD низкого давления в установке с вертикальным горячестеночным реактором и с принципиально новым питающим устройством. Последнее основано на протяжке хлопчатобумажной нити через раствор прекурсоров и дальнейшем испарении впитанного нитью раствора в двух зонах: холодной зоне испарения растворителя и нагретой зоне испарения прекурсоров, откуда пары переносились потоком горячего Ar в зону осаждения. В качестве прекурсоров были использованы хелатные комплексы Lu, Fe и Ce с дипивалоилметаном, растворителем служил толуол, кислород подавался в реактор отдельно. В качестве подложек использовали монокристаллические YSZ(111), YSZ(100), а также эти монокристаллы с нанесенными эпитаксиальными буферными слоями CeO₂ (последнее для выявления роли несоответствия параметров ЭЯ на интерфейсе). На основе данных РФА и ПЭМ, нами впервые показано большее стабилизирующее действие подслоя CeO₂, что выражается как в большем структурном совершенстве пленок h-LuFeO₃, так и в увеличении их критической толщины по сравнению с пленками на YSZ.

Для получения гетероструктур с мультиферроидными свойствами на первом этапе было проведено осаждение гетероструктур с чередующимися слоями h-LuFeO₃ и оксида железа, при этом впервые продемонстрирован эпитаксиальный рост поли-морфной модификации β-Fe₂O₃ на поверхности LuFeO₃. Полученные гетероструктуры h-LuFeO₃/β-Fe₂O₃ отжигали при 900°C в условиях низкого pO₂, которое обеспечивалось геттером Fe/FeO, находящимся при температуре 1000°C. При этом одновременно с восстановлением β-Fe₂O₃ до FeO происходило твердофазное взаимодействие последнего с h-LuFeO₃, приводившее к образованию фазы LuFe₂O₄, обладающей ферримагнитными свойствами при комнатной температуре. Методами РФА и ПЭМВР доказано эпитаксиальное срастание h-LuFeO₃ и LuFe₂O₄. Полученные гетероструктуры h-LuFeO₃ и LuFe₂O₄ обладают сегнетоэлектрическими и ферримагнитными свойствами.

Сходным образом (МОСVD смеси оксидов Lu₂O₃ и Fe₂O₃ в отношении 1:2 на YSZ(111) с последующим восстановительным отжигом) получены пленки LuFe₂O₄. Доказан их гетероэпитаксиальный характер и устойчивое существование при высокой температуре в расширенном по сравнению с автономным состоянием фазы LuFe₂O₄ интервале pO₂, в этом проявляется термодинамическая природа эффекта эпитаксиальной стабилизации.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК МУЛЬТИФЕРРОИКА LuFe_2O_4 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОСVD

А.С. Шуркина¹, М.Н. Маркелова¹, В.Ю. Ратовский², Р.Р. Нигаард^{1,2}, А.Р. Кауль¹

¹Химический факультет МГУ, Ленинские горы, 1с3, Москва, 119234

²Факультет наук о материалах МГУ, Ленинские горы, 1с73, Москва, 119234

e-mail: alenashurkina@gmail.com

LuFe_2O_4 – фаза, относящаяся к семейству слоистых гексагональных оксидов $\text{Lu}_n\text{Fe}_{n+1}\text{O}_{4+3n}$, являющаяся анизотропным ферромагнетиком ($T_N = 240$ К). Эта фаза претерпевает упорядочение зарядов атомов железа Fe^{+2} и Fe^{+3} – двумерное при 500 К и трехмерное при 320 К. Предполагается, что в таком упорядоченном состоянии фаза становится т.н. электронным сегнетоэлектриком; на основе соединений этого класса теоретически могут быть созданы микроэлектронные устройства с ультрабыстрым откликом. Сочетание магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений, связанных между собой, позволяет отнести LuFe_2O_4 к классу мультиферроиков и делают это соединение объектом повышенного интереса исследователей. Эта фаза подробно изучена в объемном виде, однако количество работ по получению и характеристике соединения в тонкопленочном виде на данный момент невелико.

Получение тонких пленок LuFe_2O_4 проводили в два этапа. Вначале производили осаждение оксидных пленок с соотношением $\text{Lu}:\text{Fe} \approx 1:2$ (контроль по РСМА) методом МОСVD низкого давления в установке с вертикальным горячестеночным реактором и с принципиально новым питающим устройством, основанном на протяжке хлопчатобумажной нити через раствор прекурсоров и дальнейшем испарении впитанного нитью раствора в двух зонах: холодной зоне испарения растворителя и нагретой зоне испарения прекурсоров, откуда пары переносились потоком горячего Ar в зону осаждения. В качестве прекурсоров были использованы хелатные комплексы Lu и Fe с дипивалоилметаном, растворителем служил толуол, кислород подавался в реактор отдельно. В качестве подложек использованы монокристаллические YSZ(111). В результате МОСVD с температурой нанесения 600°C получали аморфные оксидные пленки, а при 900°C – кристаллические пленки. Осажденные пленки далее подвергали восстановительным отжигам в реакторе, заполненном Ar , при температурах $850\text{--}950^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_2} \sim 10^{-12} - 10^{-15}$ бар, которое обеспечивалось геттерами Fe/FeO или Ni/NiO , находившимися при температуре $900\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Показано, что кристаллические пленки, полученные в МОСVD, содержат значительное количество эпитаксиального $h\text{-LuFeO}_3$ – слоистого гексагонального оксида, структурно родственного LuFe_2O_4 . Восстановительные отжиги таких кристаллических пленок позволили получить эпитаксиальные тонкие пленки LuFe_2O_4 по механизму твердофазной эпитаксии. Напротив, отжиги аморфных и частично кристаллизованных пленок позволяют получить лишь поликристаллические (нетекстурированные) пленки LuFe_2O_4 , что говорит о важной ориентирующей роли исходного слоя $h\text{-LuFeO}_3$ в получении качественных эпитаксиальных пленок.

Также были проведены восстановительные отжиги пленок и порошковых образцов LuFe_2O_4 в $p_{\text{O}_2} - T$ условиях, которые выходят за пределы устойчивости фазы в объемном виде. Показано, что при этом происходит частичный распад LuFe_2O_4 в порошках, которого не наблюдается в случае пленок. Таким образом, область устойчивости фазы в тонкопленочном виде оказывается расширена по сравнению с автономным состоянием, что позволяет сделать вывод о наличии термодинамического эффекта эпитаксиальной стабилизации LuFe_2O_4 .

ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ИЗ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА, ТРИМЕТИЛФОСФАТА, КИСЛОРОДА И АРГОНА В РЕАКТОРЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Ю.А. Романов, Д.А. Строганов, А.Н. Рябев, В.А. Плясунов

АО «Российские космические системы», ул. Авиамоторная, 53, Москва, 111024

romanoff.yurij2016@yandex.ru

Фосфоросиликатное стекло (ФСС) широко применяется в технологии полупроводниковых приборов. Применение ФСС в качестве пассивации иногда сопровождается его оплавлением, для более равномерного распределения металла по толщине при его последующем напылении. Для этого содержание фосфора в ФСС должно составлять от 6 % до 8 %. В случае, если ФСС применяется в качестве геттера ионов щелочных металлов, формируется структура «нелегированный диоксид кремния — ФСС», которая затем отжигается, при этом граница раздела размывается за счет диффузии фосфора в нелегированный диоксид кремния. В этом случае исходное содержание фосфора в ФСС произвольно, однако необходимо оценивать размытие границы раздела слоев путем аналитического либо численного решения уравнения Фика при соответствующих начальных условиях. На сегодняшний день опубликованы аналитические решения для различных условий [1, стр.74], ни одно из которых не подходит. Кроме того, необходимо разработать сам процесс осаждения ФСС без использования опасных прекурсоров (например, фосфина [2, стр. 144], опасного для жизни человека).

Был разработан процесс осаждения ФСС, использующий тетраэтоксисилан (ТЭОС), триметилфосфат (ТМФ), кислород и аргон. ТЭОС – источник кремния, ТМФ – источник фосфора, кислород – окислитель, аргон – газ-носитель, причем аргон параллельно барботируется сквозь слой ТЭОС и проходит над поверхностью ТМФ, а получившаяся парогазовая смесь смешивается с кислородом и подается в плазменный разряд, контактирующий с подложками, на которых в результате осаждается слой ФСС.

Без дополнительного подогрева ТМФ содержание фосфора в ФСС не превышало 2 %. Увеличение потока аргона над поверхностью ТМФ (для увеличения содержания фосфора) приводило к потере равномерности, однако подогрев ТМФ в зависимости от температуры позволил получить пленки с любым содержанием фосфора, вплоть до потери стабильности пленки (содержание фосфора в этом случае более 15%).

Также была предложена математическая модель, для оценки профиля концентрации фосфора после отжига, описываемая формулой (1), где D — коэффициент диффузии фосфора, t — время отжига, x_0 — толщина слоя ФСС, C_0 — исходная концентрация фосфора в ФСС, x — глубина, C — концентрация фосфора на данной глубине в данный момент времени, erf — функция ошибок.

$$C(x) = \frac{C_0}{2} \left(erf \frac{x+x_0}{2\sqrt{Dt}} - erf \frac{x-x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1)$$

Таким образом, разработан безопасный технологический процесс получения ФСС с любой концентрацией фосфора, а также предложена математическая модель, позволяющая учесть диффузии фосфора в нелегированный диоксид кремния в результате термообработки.

1. С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Т.1 М.:Мир, 1984. 456 с., ил.
2. С. Зи. Технология СБИС. Т.1. М.:Мир, 1986. 404с., ил.

РОСТ НАНОМЕТРОВЫХ СЛОЕВ Bi_2Se_3 НА ГРАФЕНЕ

И.В. Антонова

ИФП СО РАН, 630090, Лаврентьева 13, Новосибирск

Развитие технологий синтеза или послойного выращивания вертикальных гетероструктур различных 2D-материалов является важнейшим подходом для прогресса в нанoeлектронике. В настоящее время графен широко используется в качестве подложки для роста 2D-материалов или квантовых точек, так как графен часто улучшает скорость роста, структуру выращиваемых материалов или может служить отличным суб-нанометровым разделителем и создавать однородный нанозазор между различными слоями в гетероструктурах. Гетероструктуры на основе топологического изолятора Bi_2Se_3 в конфигурации $\text{TI/G/SiO}_2/\text{Si}$ с использованием разных типов графена (CVD рост графена, или 2D печать графеном, или механическое расслоение графита) рассматриваются в данном докладе [1-3].

Гетероструктуры топологического изолятора Bi_2Se_3 были выращены на графене методом физического осаждения из газовой фазы при 500°C . В случае роста на CVD графене, селективно были выращены отдельные монослойные частицы Bi_2Se_3 (толщиной 1 нм) и пленки сантиметрового масштаба минимальной толщиной 6-8 нм. Гетероструктуры с толщиной пленки Bi_2Se_3 ~10 нм имели слоиое сопротивление всего 200–500 Ом/□ и подвижность носителей заряда при комнатной температуре 1000–3400 cm^2/Vs . Наблюдалось сосуществование связанного с графеном канала p-типа и канала n-типа для Bi_2Se_3 . Показано, что с увеличением времени роста наблюдалось улучшение свойств нижней границы раздела $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{графен}$, это проявлялось в увеличении проводимости и подвижности носителей заряда в выращенном слое. Выращенные на графене пленки Bi_2Se_3 имели более низкое сопротивление и более высокую подвижность носителей по сравнению с ван-дер-Ваальсовыми гетероструктурами $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{графен}$, созданными расслоением монокристаллов Bi_2Se_3 и переноса графен.

Нами была рассмотрена возможность выращивать пленки Bi_2Se_3 , селективно на тонких слоях графена, созданных с использованием 2D печати. Использование 2D печати графена для задания конфигурации селективного роста пленок Bi_2Se_3 , в сочетании с ростом в условиях капиллярного эффекта, позволяет формировать сплошные пленки толщиной от 8 нм с крупными кристаллитами. Для толщины Bi_2Se_3 20-30 нм, пленки Bi_2Se_3 имеют n-тип проводимости, слоиое сопротивление 1 - 3 кОм/□ и подвижность электронов при комнатной температуре 1100 - 2400 cm^2/Vs . Получено, что слои, выращенные на напечатанном графене, близки к свойствам слоев, получаемых на CVD графене. Более того, если напечатанный слой графена содержит остаточные органические добавки, при той же температуре формируется двухслойная гетероструктура $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{SeO}_2/\text{G}$ с проводимостью 0.3-0.9 кОм/кв при толщине 20 нм. Гетероструктуры $\text{Bi}_2\text{Se}_2/\text{G}$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{SeO}_2/\text{G}$, как известно, перспективны для формирования проводящих слоев с высокой подвижностью носителей заряда, в качестве прозрачных электродов для ИК-диапазона, для эффективного преобразования солнечной энергии и других электронных и оптических приложений. Высокая проводимость и подвижность носителей для выращенных гетероструктур обеспечивают перспективные свойства не только для приложений спинтроники, но и новых функциональных устройств логики и обработки сигналов.

1. Antonova I.V., Nebogatikova N.A., et al // Nanotechnology. 2020. V.31. N7. 125602.
2. Antonova I.V., Nebogatikova N.A., et al // J Mater Sci. 2021. V.56: P.9330.
3. Antonova I.V., Kokh K.A. et al // Mat Sci.&Eng. in print.

АМОΡФНЫЕ ПЛЁНКИ ВСx И ВСxNy, ПОЛУЧЕННЫЕ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

В.С. Суляева, М.Л. Косинова
ИHX CO PАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: veronica@niic.nsc.ru

В настоящее время к карбиду и карбонитриду бора проявляется устойчивый интерес благодаря их уникальным физико-химическим и функциональным свойствам. В данной работе разработаны процессы синтеза плёнок ВСx и ВСxNy магнетронным распылением мишени В4С. Синтез слоёв ВСx проводили при комнатной температуре как одиночным распылением мишени В4С при различной ВЧ мощности (50–150 Вт), так и дуальным с использованием графитовой мишени с варьированием DC мощности (75–100 Вт). Для осаждения слоёв ВСxNy применили ВЧ реактивное магнетронное распыление мишени В4С при 150 Вт и температуре 300 °С с использованием N₂ в качестве реактивного газа, содержание которого изменяли от 0 до 50 % в исходной газовой смеси Ar+N₂. Пластины Si(100) и кварцевого стекла использовали в качестве подложек. Методом РФА показано, что все полученные слои являются аморфными. Установлено, что свойства плёнок ВСx зависят от мощности распыления и используемых мишеней. Данные ЭДС анализа показывают, что состав образцов варьировался от В2С до приблизительно ВС2. По данным РФЭС это соответствует разным химическим состояниям атома бора. Плёнки состава, близкого к В2С, нанесенные при наибольшей мощности мишени В4С, имеют максимальную твёрдость равную 25 ГПа и модуль Юнга 230 ГПа. Оптические свойства плёнок также зависят от состава, так ширина запрещенной зоны (E_g) плёнок ВСx варьировалась в диапазоне 2,1–2,8 эВ, тогда как E_g углеродобогатённых образцов уменьшалась до 1,1 эВ. Показано, что использование реактивного газа N₂ приводит к формированию плёнок ВСxNy, количество азота в которых увеличивается с ростом скорости потока азота. Это является эффективным способом регулирования его химического строения и функциональных свойств. Так плёнки ВСxNy с минимальным содержанием азота имели максимальную твёрдость 32,8 ГПа и модуль Юнга 260 ГПа. Значение E_g увеличивалось от 1,9 до 3,9 эВ с ростом содержания азота в плёнках. Обнаружено, что в области условий формирования тройного соединения ВСxNy, наблюдается максимум значения свободной энергии поверхности. В результате чего получают высоко гидрофильные плёнки. Условия получения образцов с наибольшей смачиваемостью были реализованы на подложках из титанового сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V) для дальнейших биомедицинских исследований. Изучение взаимодействия крови и сформированных покрытий in-vitro показало, что степень гемолиза крови предельно мала, а взаимодействие как эритроцитов, так и тромбоцитов крови со всеми поверхностями ВСxNy значительно снижено по сравнению с поверхностью чистого Ti-6Al-4V. Данные покрытия позволили существенно замедлить время свертывания крови и значительно увеличить время рекальцификации плазмы. Кроме того, плёнки ВСxNy обладают высокой адгезией к поверхности Ti-6Al-4V. Таким образом, покрытия ВСxNy могут значительно улучшить гемосовместимость имплантов, тем самым открывая возможность для их биомедицинских применений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-53-80016). Изучение оптических свойств проводилось при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 121031700314-5).

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПРЕДЕЛЬНЫХ И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ГАФНИЯ, ЦИРКОНИЯ И ТАНТАЛА

А.К. Герасимова, В.Ш. Алиев, В.А. Воронковский
ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090
e-mail: gerasimova@isp.nsc.ru

В современном мире способы хранения и обработки информации играют ключевую роль, поэтому большое количество научных групп работают над разработкой новых типов компьютерной памяти. Актуальным направлением в микроэлектронике является разработка универсальной памяти. Такая память должна совмещать в себе энергонезависимость как флэш-память и жёсткий диск, высокую скорость работы, характерную для динамической памяти, и большой информационный объём. Одним из наиболее перспективных кандидатов на роль такой памяти является резистивная память. Ячейка резистивной памяти (ReRAM) представляет собой структуру металл-диэлектрик-металл, где в качестве диэлектрика, как правило, используются нестехиометрические оксиды переходных металлов.

В соответствии с современными представлениями ключевую роль в работе ReRAM-устройства играет проводящий канал, который образуется в диэлектрическом слое при подаче напряжения на металлические электроды. При этом происходит локальный разогрев нестехиометрического оксида. Предполагается, что размеры области разогрева составляют нескольких десятков нанометров, а температура в этой области может достигать 1500К. При таких температурах происходит кристаллизация материала диэлектрика, восстановление оксида до металлического состояния с образованием проводящего филамента, а также генерация точечных дефектов: вакансий кислорода и междоузельного кислорода. Процессы, протекающие в столь малых областях, исследуются, как правило, методами компьютерного моделирования [1]. В тоже время экспериментальное исследование структурных превращений на таких масштабах практически отсутствует в литературе. Для моделирования процессов структурных превращений при операции формовки и переключения *ReRAM* ячейки мы использовали электронно-лучевую кристаллизацию. Она позволяет проводить кристаллизацию в локальной области, размеры которой определяются диаметром электронного луча микроскопа. Диаметр может составлять несколько десятков нанометров, что сопоставимо с размером проводящего канала в *ReRAM*.

Таким образом, в связи с задачей создания совершенных мемристорных структур были проведены исследования локальной электронно-лучевой кристаллизации нестехиометрических оксидов HfO_x, ZrO_x и TaO_x. Было обнаружено, что последовательности образования кристаллических фаз в стехиометрических и нестехиометрических оксидах существенно различаются. Например, аморфный HfO₂ сначала кристаллизуется с образованием нанокристаллов моноклинной фазы, а затем нанокристаллов тетрагональной фазы. В нестехиометрических оксидах HfO_x ($x = 1,82$), в отличие от оксидов HfO₂, в процессе кристаллизации помимо тетрагональной, наблюдалось появление высокотемпературной орторомбической фазы. Была установлена физическая причина такого различия в кристаллизации, которая связана с механическими напряжениями в плёнке из-за присутствия в ней металлических кластеров.

1. Scoggin, J., Woods, Z. et al // Applied Physics Letters. 2019. Vol 114. № 4. P. 043502.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И АДсорбЦИОННО-РЕЗИСТИВНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТЕТРАГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ $MPCl_4$ ($Hal = F, Cl, M = Co, Fe$)

Д.Д. Клямер, А.С. Сухих, Т.В. Басова
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: klyamer@niic.nsc.ru

Фталоцианины металлов (MPC) относятся к классу комплексных металлорганических соединений. Различные производные фталоцианинов используются во многих технологических областях, например, в качестве активных слоев солнечных элементов, диодов и транзисторов. В последнее десятилетие особый интерес представляет применение пленок фталоцианинов в качестве активных слоев газовых сенсоров, поскольку их проводимость может изменяться при адсорбции газов. В медицинских технологиях в последнее время активно используется метод выявления каких-либо патологий и факторов риска их развития, основанный на анализе выдыхаемого воздуха. Поэтому повсеместно ведется поиск новых материалов пригодных для использования в качестве активных слоев сенсорных устройств для неинвазивной диагностики заболеваний по составу выдыхаемого воздуха. Предполагается, что комплексы MPC могут успешно применяться в этой области. Известно, что можно оптимизировать и изменять сенсорные свойства фталоцианинов путем варьирования центрального металла-комплексообразователя и заместителей.

В данной работе были синтезированы новые комплексы фталоцианинов металлов $MPCl_4$ ($Hal = F, Cl, M = Co, Fe$) с галоген-заместителями в различных положениях (рис. 1).

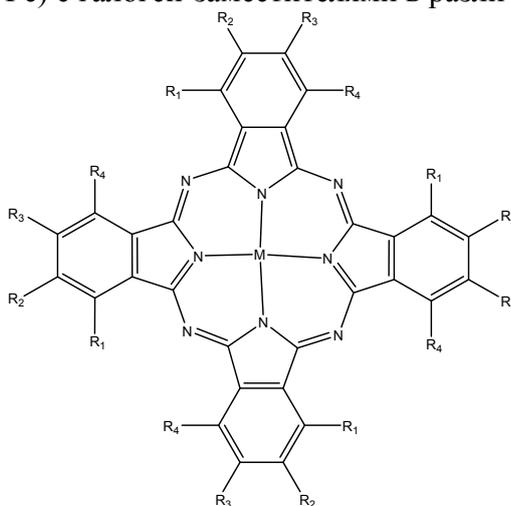


Рис. 1. Исследуемые комплексы фталоцианинов $MPCl_x$ ($R_1 = F, Cl$, или $R_2 = F, Cl, M = Co, Fe$)

Методом физического осаждения из газовой фазы получены пленки комплексов, и они были охарактеризованы рядом физико-химических методов (рентгенофазовый анализ, электронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия и др.). Исследованы адсорбционно-резистивные сенсорные свойства пленок $MPCl_4$, а также гибридных материалов на их основе. Проведен сравнительный анализ результатов исследования структурных особенностей и сенсорных свойств, выбраны материалы, обладающие лучшими характеристиками для селективного определения газов-биомаркеров в выдыхаемом воздухе.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-10142).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ: СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

Д.В. Бонегардт, Д.Д. Клямер, А.С. Сухих, Т.В. Басова
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: bonegardt@niic.nsc.ru

Фталоцианины металлов (MPC), благодаря высокой термической и химической стабильности, являются перспективными объектами для формирования полупроводниковых активных слоев различных устройств путем термического напыления в вакууме (PVD). Так, пленки фталоцианинов обладают обратимым сенсорным откликом на различные газы-аналиты (NH₃, H₂, H₂S и др.) при комнатной температуре с низкими временами отклика и релаксации [1, 2]. Следовательно, исследование сенсорных свойств фталоцианинов и поиск производных MPC, обладающих высокой селективностью и величиной сенсорного отклика, являются важными задачами для создания портативных адсорбционно-резистивных датчиков с низкой стоимостью.

Известно, что введение атомов галогена (F, Cl) во фталоцианиновое кольцо значительно влияет на структуру и морфологию их пленок [3]. Кроме того, атомы галогена увеличивают окислительный потенциал молекулы MPC, что приводит к увеличению сенсорного отклика на газы электронно-донорной природы [4]. Строение молекулы фталоцианина позволяет варьировать тип и положение атома галогена в макроцикле, однако до сих пор в литературе практически не представлено данных об изменении электрофизических характеристик, структур пленок и сенсорных свойств в зависимости от природы и положения галогена в ароматическом кольце.

В данной работе продемонстрированы результаты сравнения сенсорных свойств, морфологии и структур пленок, полученных методом PVD, для тетрафтор- и тетрахлорзамещенных фталоцианинов металлов MPCHal₄ (Hal=F, Cl), а также представлен анализ кристаллической структуры комплексов. Свойства MPCHal₄ и их пленок были исследованы спектроскопическими методами (оптическая, ИК- и КР-спектроскопия), методами рентгеновской дифракции (РФА и РСА) и при помощи атомно-силовой микроскопии. В работе изучено влияние типа и положения галоген-заместителя на частоты и формы нормальных колебаний в ИК и КР спектрах, отнесение полос проводилось на основе расчета спектров методом DFT. Проведен квантово-химический расчет параметров взаимодействия комплексов фталоцианинов металлов с молекулами воды и аммиака на примере тетразамещенных фталоцианинов цинка ZnPCHal₄ для анализа полученных сенсорных характеристик.

1. Klyamer D.D., Bonegardt D.V., Basova T.V. // *Chemosensors*. 2021. Т. 9, №. 6. С. 133.
2. Mrwa A., Friedrich M. et al. // *Chemical*. 1995. Т. 25, № 1-3. С. 596.
3. Klyamer D.D., Basova T.V. et al. // *Journal of Molecular Structure*. 2019. Т. 1189, С. 73.
4. Klyamer D.D., Sukhikh A.S. et al. // *Sensors*. 2018. Т. 18, № 7. С. 2141.

CVD СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МАССИВОВ ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ УНТ

О.И. Семенова, С.В. Ситников, Д.В. Щеглов, Л.И. Федина
ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090
e-mail: oisem@isp.nsc.ru

Вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (ВОУНТ) демонстрируют ряд исключительных свойств, среди которых можно выделить их особую механическую прочность (до 100 ГПа), высокую электропроводность (на три порядка выше меди) и теплопроводность до $3500 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ [1]. Поэтому перспективы использования ВОУНТ в самых разных приложениях чрезвычайно велики: начиная от полевых излучателей дисплеев, биологических датчиков и микроэлектронных устройств до хранения водорода [2]. ВОУНТ как новый полупроводниковый материал может также использоваться как элемент фотодетектора, причем область его работы простирается от инфракрасного до терагерцового диапазона [3].

Наиболее распространённым методом синтеза ВОУНТ является каталитический пиролиз углеродсодержащих соединений. В докладе представлены результаты по синтезу многостенных ВОУНТ методом CVD на установке Advanced Deposition System VM Pro 6 inch (Германия). В качестве буферного слоя использован оксид алюминия (Al_2O_3), полученный методом атомно-слоевого осаждения на поверхность Si(100). Катализатором зарождения нанотрубок являлось железо (Fe), с толщиной слоя 1–3 нм, нанесенного вакуумным термическим напылением из высокочистой мишени. В качестве реакционных газов для синтеза ВОУНТ использовались ацетилен C_2H_2 , водород H_2 и азот N_2 . Изучены кинетические параметры процесса роста массива ВОУНТ, толщина которого изменялась от 30 до 150 мкм. Структура каталитических зародышей и выращенных нанотрубок исследована с помощью сканирующей и высокоразрешающей электронной микроскопии (СЭМ, ВРЭМ). Для характеристики синтезированных слоев снимались также спектры комбинационного рассеяния света и измерялись электрофизические параметры. Анализ показал, что в исследованной области условий растут массивы многостенных ВОУНТ, диаметр которых варьируется от 5 до 13 нм (рис. 1).

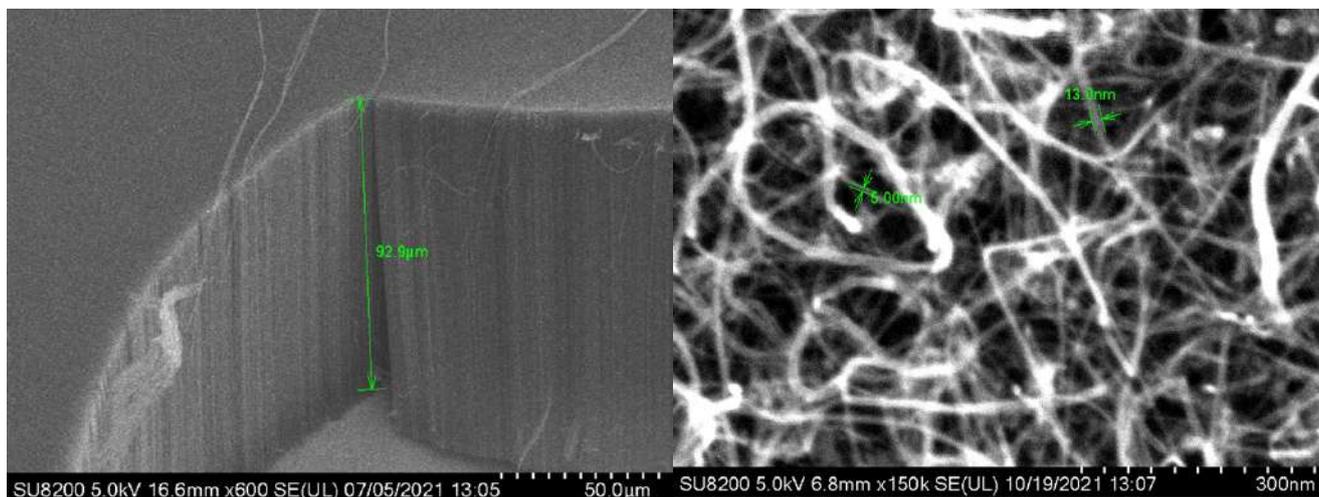


Рис. 1а. СЭМ изображение массива ВОУНТ в поперечном сечении

Рис. 1б. Увеличенное СЭМ изображение поверхности массива ВОУНТ

1. E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K.E. Goodson, H.J. Dai. // Nano Lett. 2006 V.6. P.96.
2. M. Ahmad, S.R.P. Silva. // Carbon. 2020. V.158. P. 24-44.
3. Д.В. Щеглов, М. А. Демьяненко, О. И. Семенова и др. Техника радиосвязи. 2021, 4(51), С. 75-88

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО ПОРИСТОГО УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТАРТРАТОВ Fe И Cu

Е.В. Шляхова, А.А. Коцун, А.Д. Нищаклова, А.А. Ворфоломеева, Ю.В. Федосеева
ИНХ СО РАН, Новосибирск

Развитие методов получения электрохимически стабильных углеродных материалов с большой удельной поверхностью и с доступной структурой пор различного размера являются актуальной задачей. Ранее разработан подход получения пористого углерода, которая основана на одновременном получении темплатных частиц из тартрата кальция и химическом осаждении ацетонитрила на их поверхности [1]. Способность тартрата кальция образовывать соли смешанного состава расширила возможность данной методики. Так, введение небольшого количества железа позволило изменить текстурные характеристики углеродного материала, что улучшило его емкостные характеристики в суперконденсаторах [2]. Использование наночастиц переходных металлов (Fe и Cu), по-разному взаимодействующие с атомами углерода, приводит к различным механизмам его осаждения, что в свою очередь, влияет на структурные характеристики и свойства полученного материала.

В данной работе был получен пористый углеродный материал с различными текстурными характеристиками, используя тартрат железа и тартрата меди в качестве предшественника темплатных частиц и ацетонитрил в CVD процессе. Было проведено исследование морфологии, состава, строения и пористости полученных материалов и промежуточных продуктов синтеза комплексом физико-химических методов. Из тартрата меди образовались углеродные капсулы, форма которых повторяет сферическую форму медьсодержащих частиц, а использование тартрата железа привело к формированию плотной углеродной матрицы из-за взаимодействия углерода и железа, и образования карбида железа. С ростом температуры синтеза структурное упорядочение в графитовых слоях растет, а концентрация дефектов и функциональных азотсодержащих и кислородсодержащих групп уменьшается. Образцы, синтезированные из тартрата меди при 600 °С, имеют наибольшую удельную площадь поверхности около 300 м²/г, объем пор 0.4 см³/г и высокую концентрацию азота до 7 ат %, среди которых доминирует пиридиновый азот, который показывает высокие адсорбционные характеристики по отношению к катионам. Исследование электрохимических характеристик пористых азотсодержащих углеродных материалов проводили в макетах натрий-ионных аккумуляторов с рабочим углеродным электродом, анодом из металлического натрия и NaClO₄ электролитом. Были получены максимальные значения обратимой емкости 218 мАч/г при 0.05 А/г и 96 мАч/г при 1 А/г для материала, полученного из тартрата меди, а также 180 мАч/г при 0.05 А/г и 96 мАч/г при 1 А/г для материала, полученного из тартрата железа при 700 °С.

1. Nishchakova A.D. et al. Porosity and composition of nitrogen-doped carbon materials templated by the thermolysis products of calcium tartrate and their performance in electrochemical capacitors, *J. Alloy. Compd*, 2021, 858.
2. Shlyakhova E.V. et al. Iron induced porosity of the templated carbon for enhancement of electrochemical capacitance, *Appl. Surf. Sci.*, 2021, 543.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ CVD СИНТЕЗА НА СКОРОСТЬ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПОРАХ МЕМБРАН ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И.А. Харченко^{1,2}, Е.В. Михлина¹, М.М. Симунин^{3,4}, И.И. Рыжков^{1,4}

¹ИВМ СО РАН, г. Красноярск, ул. Академгородок, д.50/44, 660036

²ИФ СО РАН, г. Красноярск, ул. Академгородок, д. 50/38, 660036

³ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск, ул. Академгородок, д.50, 660036

⁴СФУ, г. Красноярск, Проспект Свободный, д. 79, 660041

*e-mail: harchenko@icm.krasn.ru

В настоящее время в области мембранных технологий особое внимание уделяется созданию материалов, обладающих высокой селективностью и проницаемостью. Перспективным способом создания таких материалов является анодное окисление металлов в растворяющих электролитах. Химическая модификация стенок пор углеродом с помощью метода CVD позволяет получить электропроводящее покрытие. Такие мембраны можно использовать при проведении процессов разделения и фильтрации с помощью электрического поля, создаваемого заряженными стенками пор.

В данной работе [1] проведено экспериментальное исследование процесса формирования углеродных слоев в порах мембран из пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) методом CVD. Для этого использовалась установка, состоящая из трубчатой печи и системы подачи парогазовой смеси. В качестве углеродсодержащего газа использовались пары этанола, в качестве инертного газа-носителя – аргон. Изучено влияние температуры, расходов аргона и этанола, а также давления на скорость роста углеродных нанотрубок. Синтез проводился при температурах от 650 до 850 °С, расходе этанола – от 0.08 до 0.5 мл/мин, расходах аргона – от 200 до 1000 мл/мин и давлениях от 0.2 до 0.8 бар. Время синтеза варьировалось от 20 до 240 мин. На рис. 1 показана морфология мембраны на основе РЭМ изображения ее поверхности и ПЭМ изображения ее среза. В порах видны сформировавшиеся углеродные нанотрубки.

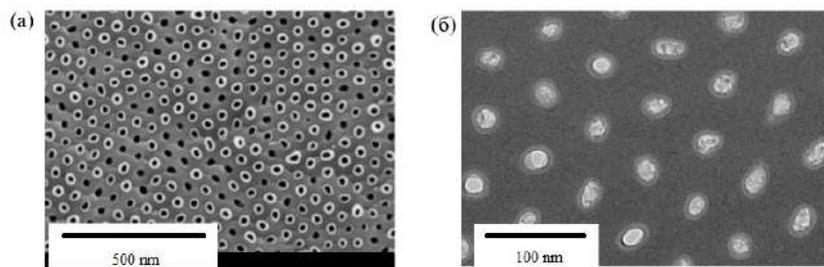


Рис. 1. РЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения поверхности ПАОА мембраны с углеродными нанотрубками внутри пор.

На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы: 1) с увеличением температуры синтеза увеличивается скорость роста углеродных нанотрубок; 2) увеличение расхода аргона / расхода этанола приводят к снижению / увеличению скорости роста соответственно; 3) экспериментальные данные по скорости роста хорошо согласуются с расчетными на основе модели, описывающей процесс движения и теплообмена газовой смеси, пиролиз этанола в объеме реактора и осаждение углерода на поверхности пор [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-19078 мк. Физико-химический анализ материалов был выполнен в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

[1] I.I. Ryzhkov et al. Growth of carbon nanotubes inside porous anodic alumina membranes: Simulation and experiment. Int. J. Heat Mass Trans., 2021. V. 176, 121414.

ХИМИЧЕСКОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ Ta и TaC С ПОМОЩЬЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ КАДМИЕМ

О.Ю. Гончаров¹, С.Ю. Трещов¹, И.В. Сапегина¹, Р.Р. Файзуллин^{1,2}, Л.Х. Балдаев³

¹Удмуртский Федеральный исследовательский центр УрО РАН,
Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34, 426000

²ООО «НПО «Защитные покрытия», Подольск, пр. Ленина, 142-116, 142100

³ООО «ТСЗП», Московская область, Щербинка, Симферопольское шоссе 19, 142172
e-mail: olaf@nm.ru

Для газофазного осаждения покрытий широко применяется восстановление галогенидов металлов водородом [1]. Однако водород способен вызвать деградацию структуры материалов покрытия и подложки и их охрупчивание. Поэтому в качестве замены водорода при газофазном восстановлении галогенидов нами были рассмотрены металлы первой и второй группы периодической системы. Было показано, что применение кадмия позволяет не только снизить температуру осаждения покрытий, но и удобно с технологической точки зрения. Оценка оптимальных термодинамических условий осаждения покрытий с помощью восстановления галогенидов парами Cd была проведена для покрытий молибдена и тантала и карбидов тантала [2]. Нами было разработано оборудование для осаждения покрытий методами CVD, позволяющее работать металлами-восстановителями.

Для осаждения покрытий на основе Ta и TaC использовались подложки из меди, молибдена, жаростойких сталей и суперсплавов, вольфрама и др. Особенностью разработанных методик является возможность осаждения металлов и их соединений при относительно низких температурах, без участия водорода и металлоорганических соединений, содержащих в своем составе углерод и кислород.

Покрытия на основе тантала были получены из смеси паров TaBr₅ и кадмия при температурах от 923 до 1123 К. Были определены условия, при которых образуются слои покрытий α-Ta и β-Ta. На стали, кроме слоев тантала были получены промежуточные диффузные слои, содержащие интерметаллиды на основе фаз Лавеса, типа Fe₂Ta.

Покрытия карбидов тантала были получены восстановлением паров TaBr₅ и CCl₄ парами кадмия при температурах от 923 до 1023 К. Поверхностные слои покрытий состояли, в основном, из нестехиометрического монокарбида тантала TaC_y (y = 0.72-0.86). Покрытия на сплаве ZrC6 и на стали 12Kh18N10T отслаивались при увеличении их толщины, что связано с различием термического расширения покрытия и подложки, а также с концентрационными неоднородностями и фазовыми переходами в материале подложки в процессе осаждения покрытий при нагреве-охлаждении.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проекты №. RFMEFI 58214X0005, FUUE-2021-0006, FUUE-2021-0009.

Исследования проводились на оборудовании ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследований свойств и характеристик поверхностей, наноструктур, материалов и образцов» УдмФИЦ УрО РАН.

1. Wang L. A Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy. Louisiana State University. 2005. 197p.
2. Goncharov O. Yu. // Inorganic Materials. 2001. Vol.37. N3. P.237-243.

СТРУКТУРНАЯ ДИАГНОСТИКА НАНОМАТЕРИАЛОВ

Э.М. Мороз

ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

e-mail: ellmoroz@mail.ru

Структурная аттестация (определение фазового состава, объемной и локальной структуры) – один из самых важных этапов в исследованиях материалов. В наноматериаловедении применение обычных рентгенографических методов, основанных на анализе положений и интенсивностей дифракционных пиков, неприемлемо из-за специфики рассеяния рентгеновских лучей на малых частицах. Структурная диагностика таких объектов требует использования методик, учитывающих эту специфику. Важно и то, что, локальная кристаллическая структура наноматериалов часто отличается от усредненной, хотя именно она может определять такие их важные физико-химические свойства, как каталитические, магнитные, тепло- и электропроводные и др.

Дифракционная картина от поликристаллов с размерами области когерентного рассеяния (ОКР) менее 1-2 нм аналогична дифракционной картине от рентгеноаморфного материала. Исходя из этого, для изучения наноматериалов мы использовали метод, который используется для изучения рентгеноаморфных материалов (жидкостей, стекол, сплавов) - рентгенографический метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП), называемый также методом распределения парных функций (atomic pair distribution function – PDF-method)

Преимущество структурного рентгенографического PDF метода, в сравнении с известным спектральным методом EXAFS, также применяемого для определения локальной структуры, в том, что PDF дает абсолютные значения величин межатомных расстояний (МА) и координационных чисел (КЧ) для нескольких координационных сфер в структуре. Это обстоятельство определяет успешное применение PDF для установления фазового состава наноматериалов, состоящих из фаз с частицами менее 3 нм, которые не выявляются при обычном фазовом анализе [1,2]. В методе PDF фазовый состав определяют не по межплоскостным расстояниям, как это делается обычно в рентгенографии, а по совокупности МА и КЧ, характерных для каждой фазы. Метод может быть применён для исследования многофазных и крупнокристаллических систем.

Разработанный в Институте катализа сравнительный PDF-method [3], основанный на сопоставлении модельных PDF-кривых для известных массивных структур с экспериментальными для нанобъектов такого же состава, дает возможность не только установить их фазовый состав, но и найти отличие локальной структуры таких объектов от локальной структуры массивных аналогов.

Для построения экспериментальных PDF-кривых необходимы следующие экспериментальные данные: массив интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от образца в широком интервале брэгговских углов, длина волны излучения, химический состав образца, пикнометрическая плотность, а также справочные данные: атомные факторы рассеяния элементов, составляющих материал, их коэффициенты поглощения. Для расчёта модельных кривых необходимо по известным структурным данным (параметрам элементарной ячейки, пространственной группе, координатам атомов) рассчитать МА и КЧ (с учетом числа атомов определенного типа и эффективного числа электронов в них).

В докладе будут приведены данные по структурной диагностике наноматериалов различного назначения и химического состава.

1. Мороз Э.М. // УХ. 2011.Т. 80, № 4. С. 315; // УХ.1992.Т. 61. № 2. С. 356.

2. Мороз Э.М. // ХВУР.2015. № 24. С. 1.

3. Мороз Э.М. и др. // ЖСХ. 2007. Т. 48, № 2. С. 269.

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ КАК ГЛАВНЫЙ КРИТЕРИЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПРИГОДНОСТИ МАТЕРИАЛА

И.Г. Васильева

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: kamarz@niic.nsc.ru

Перспектива разработки новых материалов электронной техники связана в первую очередь с управляемым синтезом соединений с заданным набором физических свойств. На старте, при разработке основ синтеза обычно превалирует тенденция оценки пригодности соединения по ключевому физическому свойству, что далеко не всегда обеспечивает требуемую воспроизводимость необходимого функционального свойства. Использование химического состава, напрямую связанного с физическими свойствами, в качестве критерия функциональной пригодности материала, мало распространено по причине трудности определения. Причины трудности очевидны, если состав соединения рассматривать как интегральную характеристику составных компонентов, значимо различающихся по физико-химическим свойствам. Природа основных компонентов состава обусловлена условиями синтеза, но при сходстве причин возникновения (ростовые дефекты и постростовая деформация) способы их проявления сильно различаются.

Для идентификации большого разнообразия составных компонентов, проявляющихся в макро - и микроскопическом масштабе, требуется комплекс аналитической техники с высокой локальностью по поверхности и по глубине. В докладе обсуждаются возможности традиционной высоковакуумной техники, ОЭС, МСВИ, ФЭС, работающей в режиме обязательной стандартизации, и нетрадиционной техники дифференцирующего растворения (ДР), с возможностью определять прецизионно практически все химические дефекты матрицы, как и состояние интерфейса без использования стандартных фазовых образцов. Показаны физические основы метода, основные метрологические характеристики, и перспективы его использования для изучения образцов разной природы, геометрии и функционального назначения. Объектами изучения были тонкие пленки, осажденные в проточном варианте МOCVD процесса, MgO , ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , $Zn_{1-x}Eu_xS$, $Zn_{1-x}Mn_xS$, химически осажденные из газовой фазы 5-8-слойные образцы $2H-MoS_2$, быстро замороженные расплавы $BaFe_2S_3$, чьи термоэлектрические, люминесцентные, оптические, биомедицинские или магнитные свойства были сверхчувствительны к малым изменениям состава и состоянию интерфейса. В качестве принципиальных дефектов, количественно была определена поверхностная нестехиометрия оксидных пленок, наведенная окружающей газовой средой, частично окисленная поверхность дисульфидных слоев, наведенная присутствием остаточного кислорода в газовой среде, и наноразмерные магнитные межзеренные частицы, сокристаллизующиеся с основной фазой $BaFe_2S_3$. Это позволило понять механизм синтеза, установить природу поверхностных реакций, а также обозначить рычаги управления составом, формирующим функциональные свойства тестируемых материалов. Такие данные химико-аналитического контроля состава предложены в качестве надежной базы научной основы системы управления технологией, обеспечивающей получение материалов с заданным свойством.

ОТ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ К СУБНАНОМЕТРОВОЙ МЕТРОЛОГИИ

Д.В. Щеглов, Л.И. Федина, С.В. Ситников, Е.Е. Родякина,
Д.И. Рогило, А.С. Кожухов, А.К. Гутаковский, А.В. Латышев
ИФП СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13

На современном этапе технологического развития метрология столкнулась с вызовами в реализации стандартизации и единства измерений, которые не могут быть преодолены традиционными литографическими способами создания мер в нанометровом диапазоне. В работе показано, каким образом понимание фундаментальных процессов самоорганизации и морфологических перестроек на атомно-чистой поверхности кремния может быть использовано для создания мер вертикальных размеров в нанометровом и субнанометровом диапазоне с точностью не хуже 0,05 нм. Такое понимание базируется на комплексных исследованиях, проводимых в авторском коллективе ИФП СО РАН с использованием уникальной *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии (СВВ ОЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ) с корректором сферической аберрации и других современных методов диагностики поверхности. Технические показатели качества мер высоты ангстремного диапазона и мер плоскостности ангстремного диапазона, серийно выпускаемых в ИФП СО РАН, соответствуют требованиям к Государственным вторичным эталонам и соответствующим Государственным поверочным схемам. Было подтверждено, что технические характеристики МВА и МПА, являются уникальными и превышают параметры отечественных и известных иностранных аналогов: так созданные меры позволяют посредством оптической интерферометрической микроскопии визуализировать атомные ступени на поверхности кремния, тем самым осуществить прослеживаемость наноразмера к эталону длины (волновому метру).

В работе также показаны примеры использования зонда АСМ для проведения прецизионных исследований механизма локального анодного окисления (ЛАО) на ультрашироких атомно-гладких террасах (до 230 мкм), когда относительная точность измерений высоты оксидных линий от известной из литературы для вицинальной поверхности 20–50 % повышается до 1%. С использованием зонда АСМ разработана технология создания кольцевых интерферометров на основе гетероструктур AlGaAs/GaAs, демонстрирующих квантовые осцилляции Ааронова-Бома. При изучении начальных стадий процесса ЛАО на поверхности Si(111) с шероховатостью менее 0,07 нм обнаружен ступенчато-бислойный характер роста оксида (с толщиной каждого слоя $0,7 \pm 0,1$ нм) при увеличении напряжения в интервале 1–12 В. Впервые показано, что для роста каждого бислоя необходимо приложение потенциала в ~ 3 В, связанного с разницей в высоте зон проводимости оксида и кремния на границе раздела. Это указывает на важную роль лимитирующего механизма Мотта на начальных стадиях ЛАО, связанного с туннелированием заряда через оксид. Выявленные свойства естественного бислоя оксида толщиной 0,7 нм служить барьером для переноса носителей заряда в процессе ЛАО предполагает возможность уменьшения современной технологической нормы при использовании оксида с 7 нм до 0,7 нм.

ПРОСТРАНСТВЕННО РАЗДЕЛЕННЫЕ ЦЕНТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CVD ZnSe С ИЗБЫТКОМ СЕЛЕНА И КИСЛОРОДА

И.И. Аббасов¹, Е.М. Гавришук^{2,3}, М.А. Мусаев¹, Дж.И. Гусейнов⁴, Д.Дж. Аскеров¹

¹АГУНП, Азадлыг, 20, 1010 Баку, Азербайджан

²ИХВВ РАН, БОКС-75, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603951

³НИИЖГУ им. Н.И.Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022

⁴АГПУ, Узеир Гаджибейли, 68, 1000 Баку, Азербайджан

e-mail: ibrahimabbasov179@gmail.com

Образцы поликристаллического ZnSe толщиной 3 mm были получены методом химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition – CVD) в Институте химии высокочистых веществ АН России (г. Нижний Новгород) [1]. Концентрация фоновых примесей для исследуемого образца поликристаллического CVD ZnSe определялась двумя методами: атомно-эмиссионной спектроскопией и лазерной масс-спектрометрией. Общее содержание примесей $<10^{16}$ – 10^{17} см⁻³ (Cu~ 10^{16} см⁻³). Концентрация кислорода контролируется методом химического газохроматографического анализа: O~ 10^{18} – 10^{20} см⁻³ [2, 3].

Спектры фотолюминесценции были получены с помощью универсального флуоресцентного спектрометра (Fluo Time 300 Easy Tau, Cary Eclipse). В качестве источника возбуждения в спектрометрах использовалась ксеноновая лампа с мощностью 300 и 75Вт, соответственно и все измерения проводились при T=300К.

В начале ФЛ изучалась (Fluo Time 300 Easy Tau) при шаговом изменении энергии возбуждения в области края фундаментальной абсорбции (в том числе край “дополнительного поглощения”, связанный с повышенным содержанием кислорода): начиная с 420 нм до 455 нм с интервалом 5 nm, близким к энергии LO-фонона (~37–31 мэВ) в ZnSe, с 455 до 475 нм изменение осуществлялось с интервалом 10 нм (0.11эВ), а с 475 нм до 515 нм по 20 нм (0.1 эВ). Анализ спектров показал, что длинноволновое смещение спектров фотолюминесценции при уменьшении энергии возбуждения соответствует сдвигу по энергетической шкале зонной модели с соответствующим изменением типа излучательных переходов [4]. На другом спектрофлуориметре – Cary Eclipse спектры ФЛ снимались следующим образом: вначале возбуждение образца осуществлялось светом с длиной волны $\lambda_{ex} = 370$ нм и одновременно снимался спектр возбуждения для всех максимумов ($\lambda_{max} = 505, 529, 542$ и 565 нм), которые наблюдались в спектре в этом измерении. Максимумы в спектрах возбуждения охватывают диапазон длин волн 370–414 нм.

На основе анализа спектров ФЛ, наблюдаемых на двух спектрофлуориметрах разной мощности, можно будет более подробно описать наличие и неоднородное распределение пространственно разнесенных центров люминесценции в кристаллах ZnSe(O)Se.

1. Девярых Г.Г., Гавришук Е.М. и др. // Высокочистые вещества. 1990. №2. С.174.

2. В.И. Олешко, С.С. Вильчинская, Н.К. Морозова. // ФТП. 2021. №5. С. 403.

3. N.K. Morozova, I.N. Miroshnikova. // Semiconductors. 2021. №1. С.102.

4. Н.К. Морозова, И. И. Аббасов, Е.М. Гавришук и др. // ФТП. 2022. №1. С.80.

УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ СМАЧИВАНИЯ ДЛЯ ЗАДАЧ ГИДРОДИНАМИКИ И ТЕПЛОМАССООБМЕНА

Е.Я. Гатапова

ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090

e-mail: gatapova@itp.nsc.ru

Изменение химического состава материала и топографии поверхности на микро- и наноуровне влияет на свойства смачивания жидкостью поверхностей. Управляя структурой поверхности, а также химическим составом можно существенно увеличить пропускную способность жидкости в каналах малого размера, а также интенсифицировать процессы тепло-массообмена. Современные методы построения наноструктурированных поверхностей позволяют использовать различные материалы и создавать широкий диапазон наноструктур. Примером перспективных поверхностей являются созданные с помощью литографии, химического травления, нанесения пленок сублимирующихся материалов, лазерного структурирования или масочного выращивания, симметричные кластерные структуры, обладающие контрастным или градиентным смачиванием. Использование микро- и наноструктурированных поверхностей может привести к существенному повышению эффективности теплопередачи в ряде важнейших рабочих процессов с фазовыми переходами, таких как кипение, конденсация, испарение. В докладе обсуждаются ряд эффективных технологий с использованием наноструктурированных поверхностей для охлаждения различных элементов с высоким локальным или распределенным тепловыделением. Также приводятся экспериментальные данные как влияют свойства смачивания на динамику жидкости, на процессы испарения и интенсификацию теплообмена. Обосновываются физические и теоретические основы для управления течением жидкости в стесненных условиях, а также для интенсификации процессов испарения, конденсации и кипения жидкости на микро- и наноструктурированных поверхностях.

Исследование свойств смачивания на KRUSS DSA 100E выполнено в рамках государственного задания ИТ СО РАН (121031800213-0), исследование гидродинамики и теплообмена выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00722).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ, ИНДУЦИРОВАННАЯ ЗОЛОТОМ

Н.А. Лунев, А.О. Замчий, Е.А. Баранов, В.О. Константинов, И.Е. Меркулова
ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090
e-mail: nanochirik9@gmail.com

Получение тонких пленок поликристаллического кремния (poly-Si) высокого качества на дешевых, низкотемпературных подложках, например, стекле, является перспективной задачей при создании фотовольтаических элементов и тонкопленочных транзисторов. Одним из перспективных методов является металл-индуцированная кристаллизация (МИК) [1]. Зачастую исходные пленки аморфного кремния содержат примесь кислорода. В данной работе изучалось влияние температуры и длительности отжига на процесс МИК аморфного субоксида кремния $\alpha\text{-SiO}_{0.2}$ с использованием золота в качестве катализатора.

Подготовка образцов осуществлялась следующим образом. Тонкие пленки золота толщиной 30 нм были нанесены на кварцевые подложки методом термовакuumного напыления. Затем тонкие пленки $\alpha\text{-SiO}_{0.2}$ толщиной 150 нм. Отжиг слоистых структур проходил в печи в высоком ($\sim 10^{-5}$ Па) вакууме. Готовые образцы были поделены на две серии: отжиг в диапазоне температур от 320 °С до 500 °С в течение 8.5 часов и при 350 °С с длительностью отжига от 3 до 20 часов. Структура материала была изучена методами оптической и просвечивающей электронной микроскопии [2], спектроскопии комбинационного рассеяния света, дифракции отраженных электронов, а фазовый состав был исследован с помощью рентгенофазового анализа (РФА).

Методом РФА показано, что порог кристаллизации $\alpha\text{-SiO}_{0.2}$ составляет 330 °С (Рис. 1). При этом отмечено, что при температурах отжига от 320 °С происходит формирование метастабильных силицидов золота. Интенсивность рефлексов силицидов золота различной ориентации постепенно уменьшается с ростом температуры процесса, что приводит к полному исчезновению сигнала при 400 °С.

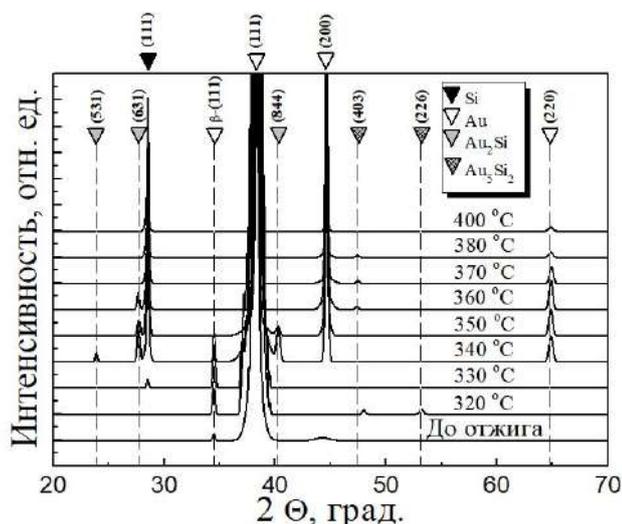


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, отожженных при температурах 320–400 °С в течение 8.5 часов

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-10143).

- [1] K. Toko, T. Suemasu, J. Phys. D: Appl. Phys., 53, 373002 (2020).
[2] A.O. Zamchiy et al, Vacuum, 192, 110462, (2021).

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АОТ, В КАЧЕСТВЕ ГИДРОФИЛИЗУЮЩИХ АГЕНТОВ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПОДЛОЖЕК

А.Н. Колодин

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: kolodin.a.n@mail.ru

Подложки с хорошей смачивающей способностью представляют большой интерес в качестве основы при создании жидкостных сенсорных датчиков. Хорошая смачиваемость материала подложки к рабочей жидкой среде позволяет существенно улучшить работу жидкостного сенсорного устройства. В качестве рабочей жидкой среды широко используют водные растворы, по этой причине на данный момент существует множество различных методик по созданию гидрофильных подложек и сенсоров на их основе. Большинство таких методик основано на двух способах гидрофилизации. Первый способ заключается в модификации поверхности подложки частицами или молекулами гидрофилизующего агента. Второй способ заключается в увеличении коэффициента шероховатости поверхности подложки. К сожалению, оба способа значительно ограничены и не могут быть широко использованы для гидрофилизации гидрофобных подложек.

В рамках данной работы предложена методика последовательной гидрофилизации гладкой гидрофобной поверхности полистирола. Новизна методики заключается в равномерном нанесении на подложку органозоля наночастиц золота, стабилизированных бис-(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия (АОТ), методом CBD. Органозоль выступает в качестве гидрофилизующего агента. В результате нанесения золя вся поверхность полистирольной подложки гомогенизируется шероховатым слоем АОТ, внутрь которого инкапсулированы наночастицы золота. Шероховатость слоя зависит от дисперсности частиц и существенно влияет на смачиваемость полистирольной подложки (рис. 1а, б). Значение краевого угла гидрофилизированных подложек варьируется от 79 ± 8 до 0° в зависимости от времени осаждения золя.

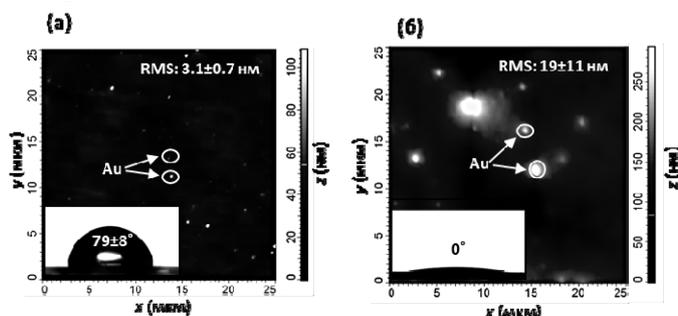


Рис. 1. 2D сканы поверхностей и данные смачивающей способности полистирольных подложек после 1 минуты (а) и 21 дня осаждения золя (б)

Предлагаемая методика имеет ряд преимуществ перед другими подходами гидрофилизации. Смачиваемость конечной подложки можно контролировать, варьируя размер и количество наночастиц золота, инкапсулированных в шероховатый слой АОТ. Гидрофилизация органозолом позволяет получать подложки с плазмонными свойствами. Кроме того, экспериментально установлено, что предлагаемая методика является универсальной и может быть использована для гидрофилизации подложек из других материалов (политетрафторэтилена, ИТО-стекла и К-стекла).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700315-2) и РФФИ (проект № 20-03-0017).

ПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СОРБИТАН ОЛЕАТОМ

П.С. Поповецкий

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: popovetskiy@niic.nsc.ru

Концентрированные гидро- и органоноли являются крайне популярными объектами современных научных исследований. Одной из областей высокотехнологичного производства, в которой широко используются подобные системы, является печатная электроника. Это раздел функциональной печати, основная задача которого – получение проводящих паттернов. Использование печатного оборудования в электронике позволяет существенно сократить количество производственных стадий. Достаточно нанести рисунок на основе специальных чернил на подложку и осуществить обработку оттиска, например, нагревом. Из этого вытекает ряд очевидных требований, предъявляемых к таким системам. Для обеспечения высокого качества печати размер частиц целевого компонента чернил не должен превышать 1/10 диаметра печатной головки (около 100 нм) и не меняться в течение всего срока хранения чернил. Другими словами, для данных целей применимы исключительно наночастицы. К их концентрации вполне применимо условие «Чем больше, тем лучше», так как во многом именно концентрацией определяется проводимость итогового материала. Стабилизатор наночастиц должен не только обеспечивать неизменность их размера, но и максимально полно и легко удаляться в процессе обработки. Предпочтительными в данном случае являются заряжающие стабилизаторы. При величине электрокинетического потенциала наночастиц более 20 мВ по модулю электростатическое отталкивание частиц превосходит все остальные типы парного межчастичного взаимодействия, что является общепризнанным критерием стабильности дисперсных систем. К таким стабилизаторам можно отнести различные классы поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые также являются популярными темплатами для синтеза наночастиц.

Данная работа посвящена получению и характеристике проводящих покрытий на основе концентрированных органонолей серебра и золота, стабилизированных неионным ПАВ сорбитан моноолеатом (коммерческое название Span 80). Интерес к серебру обусловлен его рекордной проводимостью среди металлов при значительной химической стойкости; золото несколько уступает серебру в электропроводности, но обладает высокой устойчивостью к окислению даже в высокодисперсном состоянии. Подобная комбинация свойств положительно сказывается на производительности и долговечности получаемых устройств. Несмотря на то, что Span 80 является неионным ПАВ, он широко используется в качестве заряжающего агента по кислотно-основному механизму (хотя однозначность данного механизма вызывает сомнения).

В мицеллах сорбитан олеата были получены наночастицы серебра и золота с близким к количественному выходом и значительным положительным зарядом. С использованием методики неводного электрофореза выделены концентрированные органоноли с содержанием металла до 2.3 М. Термолизом таких концентратов при температуре 200–250 °С получены зеркальные проводящие покрытия с содержанием металла до 96 % масс. Пленки и органоноли охарактеризованы набором физико-химических методов анализа, в том числе микроскопическими методами и методами, основанными на рассеянии света.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00017).

ВЛИЯНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ(IV)

А.Д. Федоренко, И.П. Асанов, Т.И. Асанова
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: fedorenko@niic.nsc.ru

Комплексы 5d переходных металлов, демонстрирующие такие свойства, как сверхпроводимость, магнитное упорядочение при высоких температурах, аномальный и спиновый эффект Холла, эффект Рашбы и другие, в последние годы привлекают большое внимание. Немаловажную роль в возникновении этих экзотических квантовых явлений играют высокие значения спин-орбитального взаимодействия. Для оценки влияния различных релятивистских эффектов, в частности спин-орбитального взаимодействия, на электронную структуру комплексов осмия(IV), в настоящей работе были проведены исследования соединений $(\text{NH}_4)_2[\text{OsX}_6]$, где X = F, Cl, Br методами квантовой химии и рентгеновской спектроскопии. Выбор данных соединений связан с их перспективностью в качестве строительных блоков для создания новых магнитных материалов. Октаэдры $[\text{OsX}_6]^{2-}$ являются изолированными центрами, следовательно, не участвуют в суперобменном взаимодействии, что позволило изучить корреляции между структурой и спин-орбитальными явлениями.

Среди многообразия физических методов исследования, применяемых для характеристики и изучения электронной структуры, несомненный приоритет имеют высокохарактеристические методы рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии, которые позволяют получить полную информацию об особенностях электронной структуры. Наиболее широко используемый метод изучения электронной структуры соединений является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Измерения химических сдвигов методами РФЭС уровней атомов, входящих в состав соединений, позволяют оценить перераспределение электронной плотности при различной модификации соединений. Более чувствительными методами к тонким изменениям электронной структуры являются рентгеновская эмиссионная спектроскопия и рентгеновская спектроскопия поглощения, которые позволяют определить особенности занятых и свободных орбиталей изучаемых соединений. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия является высокохарактеристическим методом для исследования структуры высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО), так как позволяет для каждого типа атомов определить парциальные вклады атомных орбиталей в ВЗМО. Рентгеновская спектроскопия поглощения позволяет получить сведения о строении незанятых молекулярных орбиталей изучаемых соединений, а также о характере ближайшего окружения атомов. В настоящее время данный метод широко используется для изучения особенностей электронной структуры соединений тяжелых 5d металлов, так как позволяет оценить параметры спин-орбитального взаимодействия, используя изменения интенсивностей линии вблизи краев поглощения («белой линии»).

Совместное применение экспериментальных рентгеновских и теоретических методов позволило определить величину спин-орбитального взаимодействия в зависимости от лигандов и катионного замещения и установить влияния параметров электронной структуры (кристаллического поля и межэлектронного отталкивания (параметры Рака), константы спин-орбитального взаимодействия) на магнитные свойства, а также структуру рентгеновских спектров в рассматриваемых соединениях.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-22-00683).

ФТАЛОЦИАНИНЫ МЕТАЛЛОВ И ИХ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ СЛОЕВ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Т.В. Басова, Д.Д. Клямер, Д.В. Бонегардт, С.И. Доровских
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: basova@niic.nsc.ru

Развитие новых методов и поиск новых материалов для создания активных слоев сенсоров для определения токсичных веществ в воде и воздухе является актуальной задачей. Пленки фталоцианинов металлов (МРС) широко исследуются как активные слои адсорбционно-резистивных сенсоров для определения низких концентраций различных газов (NH_3 , H_2 , H_2S , NO и др.). В качестве альтернативы также используются адсорбционно-резистивные сенсоры на основе гибридных материалов, интерес к которым связан с синергетическим эффектом, возникающим при комбинации свойств двух и более химических соединений, входящих в состав конечного материала. Так, в ряде работ [1-2] показано, что использование полупроводниковых пленок, поверхность которых модифицирована наночастицами благородных металлов в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров, приводит к увеличению их сенсорной чувствительности в несколько раз.

В данной работе представлен обзор результатов, полученных нашей научной группой, по использованию пленок фталоцианинов металлов, а также их гибридных материалов с наночастицами или пленками палладия и золота, в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров для определения различных газов. Основное внимание будет уделено изучению пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов и новых гибридных структур «металл/фталоцианин», полученных методами газофазного осаждения, как активных слоев сенсоров для селективного определения оксидов азота, аммиака и водорода. В ходе исследований изучена зависимость сенсорных характеристик гибридных пленочных структур от их состава и структурных особенностей (концентрации и размеров наночастиц (Pd, Au), толщины слоя металла и др.).

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-73-10142).

1. Basova T., Ray A. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 9, C. 061001.
2. Klyamer D., Sukhikh A., et al. // Sensors 2020. V. 20. C. 1893.

РЕЗИСТИВНЫЙ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛА VO₂, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ CVD НА ВЕРШИНЕ ОСТРОЙ КРЕМНИЕВОЙ ИГЛЫ

С.В. Мутили¹, В.Я. Принц¹, Л.В. Яковкина², К.Е. Капогузов¹,
А.К. Гутаковский¹, А.И. Комонов¹

¹ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

²ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: mutilin@isp.nsc.ru

Поиск новых материалов с новыми функциональными свойствами является одной из важнейших задач для дальнейшего развития современной электроники. Оксидные и коррелированные материалы являются перспективными кандидатами для будущей наноэлектроники. Диоксид ванадия (VO₂) является одним из наиболее интенсивно изучаемых полупроводниковых материалов перспективных для оксидной электроники. Он испытывает сверхбыстрый (26 фс) обратимый фазовый переход полупроводник-металл под воздействием температуры, электрического поля, тока, механических напряжений и т.д. [1]. Это изменение сопровождается трансформацией кристаллической решетки от моноклинной к тетрагональной структуре. Уникальные свойства фазового перехода в VO₂ могут лечь в основу микро/наноэлектронных устройств, в том числе для нейроморфных систем. Для того чтобы массовое применение таких устройств стало возможным, необходима интеграция VO₂ с кремниевой технологией. При этом отсутствие подложек для эпитаксиального синтеза пленок VO₂ существенно ограничивает такую интеграцию. В связи с этим, в последние годы наблюдается бурный рост исследований, посвященных изучению одиночных монокристаллов (микро-, наноразмерных) VO₂.

В данной работе предложен и продемонстрирован новый дизайн резистивных переключателей со сверхнизким энергопотреблением, основанный на одиночном нанокристалле VO₂ со встроенной в него острой проводящей кремниевой иглой. Обсуждаются особенности селективного MOCVD синтеза [2] нанокристаллов VO₂ на вершинах острых кремниевых игл. Сформированные переключатели демонстрируют существенное уменьшение величины порогового напряжения для фазового перехода в VO₂ по сравнению с обычными устройствами VO₂ в планарной геометрии. Численным моделированием были получены стационарные картины распределения плотности тока, температуры и электрического поля в полупроводниковом и металлическом состоянии для рассматриваемого резистивного переключателя. В нанокристаллах VO₂ за счет отсутствия межзеренных границ и малого размера на несколько порядков увеличивается число резистивных переключений, которое превосходит 10¹¹ раз, что обеспечивает рекордную стабильность и долговечность [3]. Такие объекты могут быть использованы при создании, например, умных метаматериалов, фотонных кристаллов, в качестве элементной базы для наноэлектроники и нейроморфных систем и пр.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-19-00873).

1. Ke Y. et al. Vanadium dioxide: The multistimuli responsive material and its applications //Small. – 2018. – Т. 14. – №. 39. – С. 1802025.
2. Yakovkina L. V. et al. MOCVD growth and characterization of vanadium dioxide films //Journal of Materials Science. – 2017. – Т. 52. – №. 7. – С. 4061-4069.
3. Prinz V. Y. et al. A new approach to the fabrication of VO₂ nanoswitches with ultra-low energy consumption //Nanoscale. – 2020. – Т. 12. – №. 5. – С. 3443-3454.

ЗАХВАТ ЗАРЯДОВ ИЗ КРЕМНИЯ И ПЕРЕЗАРЯДКА СОСТОЯНИЙ В МЕЖСЛОЙНЫХ ДИОКСИДАХ КРЕМНИЯ И ГАФНИЯ НА САПФИРЕ ПОСЛЕ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ, ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНОСА И ОТЖИГА

В.А. Антонов¹, В.П. Попов¹, А.В. Мяконьких², К.В. Руденко²
¹ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090
²ФТИАН РАН, Нахимовский пр., 36, к.1, Москва, 117218
e-mail: ava@isp.nsc.ru

В работе исследованы захват зарядов из кремния толщиной до 100 нм и перезарядка состояний в межслойных диоксидах кремния и гафния в структурах кремний-на-сапфире (КНС). Ранее нами были получены ультратонкие слои кремния и диоксидов кремния и гафния с помощью термического окисления, атомно-слоевого осаждения (АСО), водородного переноса и отжига [1]. Такого рода многослойные гетероструктуры перспективны для применения в качестве подложек элементной базы логической и СВЧ-электроники, радиосвязи, космической и военной промышленности.

Установлено, что высокотемпературный отжиг и окисление при 1000-1100 °С, необходимые для удаления дефектов после имплантации водорода и формирования структурно и электрофизически совершенных КНС пластин, способствует накоплению положительного заряда вблизи гетерограниц из-за внутреннего окисления кремния и формирования вакансий кислорода в сапфире. Этот заряд приводит к высоким токам стока в КНС псевдо-МДП-транзисторе из-за высокого отрицательного порогового напряжения ($V_{th} < -6$ кВ) для тока электронов в канале. С целью уменьшения этого заряда и плотности состояний на гетерогранице было предложено введение дополнительных промежуточных диэлектрических слоёв диоксидов кремния и металлов (SiO_2 , HfO_2 , $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$), препятствующих внутреннему окислению кремния, а также образованию состояний в сапфире на гетерогранице.

Для различных вариантов промежуточных слоёв проведены измерения сток-затворных I_{ds} - V_g характеристик и расчёты величин подвижности носителей заряда, разброс значений которых составил 10-170 и 40-210 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ для дырок и электронов, соответственно. Значения встроенного заряда составили $2,5$ - $5,0 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} . Обнаружен эффект медленной релаксации тока стока (1-4 с) при фиксированном значении напряжения затвора, что, по-видимому, связано с захватом электронов и/или дырок на ловушки вблизи границы кремний/диэлектрик, а также дрейфом протонов в диоксидах кремния и металлов к границе с кремнием, компенсирующих заряд захваченных электронов. В АСО диоксидах гафния и циркония этот эффект не наблюдался.

Присутствие в диоксидах кремния и металлов вакансий кислорода и протонов, являющихся центрами захвата зарядов, и их перемещения в сильных электрических полях ведет к появлению гистерезиса в I_{ds} - V_g зависимостях, аналогичных сегнетоэлектрическому переключению, но связанному или с перезарядкой центров и переполаризацией диполей, или с генерацией двойного электрического слоя на гетерограницах. С целью определения доминирующих причин гистерезиса в работе проведены исследования и анализ температурных зависимостей величин гистерезиса в КНС псевдо-МДП-транзисторах с различными межслойными диоксидами в диапазоне температур 300-600 К.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-29-01063).

ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДОВ C₂₊ НА САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ КАТАЛИЗАТОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА CCVD

С.Д. Афонникова^{1,2}, И.В. Мишаков^{1,2}, Ю.И. Бауман¹, А.А. Ведягин¹, Ю.В. Шубин^{2,3}
¹Центр НТИ «Водород» ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090
²НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090
³ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: afonnikova@catalysis.ru

В настоящее время разработка нового подхода к переработке лёгких углеводородов (C₂-C₆), содержащихся в попутном нефтяном газе (ПНГ), является важной задачей для экономики Российской Федерации. Во многих местах нефтедобычи ПНГ подвергаются сжиганию, что приводит к загрязнению атмосферы, выбросам парниковых газов и экономическим потерям [1]. Поиск новых перспективных подходов к переработке попутного нефтяного газа в ценные химические продукты и материалы представляется актуальным. Каталитический пиролиз углеводородов, известный как CCVD (catalytic chemical vapor deposition), в последнее время рассматривается в качестве возможного способа утилизации ПНГ. Метод CCVD универсален и применим для переработки углеводородных газовых смесей переменного состава. В результате разложения углеводородов образуется два полезных продукта – водородсодержащий газ (ВСГ) и углеродные нановолокна (УНВ). В силу особых физико-химических свойств, УНВ могут быть использованы в качестве модифицирующей добавки в составе композиционных материалов, что приводит к улучшению их физико-механических свойств и увеличению эксплуатационного ресурса [2].

В данной работе мы изучили процесс каталитического разложения лёгких углеводородов C₂-C₄ с использованием самоорганизующихся металлических катализаторов на основе Ni. В основе подхода лежит явление углеродной эрозии (УЭ), вызывающее спонтанное разрушение изделий из массивных сплавов при высокой температуре (400-800°C) под действием углеродсодержащей атмосферы [3]. В то же время, процесс УЭ может быть целенаправленно использован для синтеза различных углеродных наноматериалов и УНМ-содержащих композитов [4, 5].

В докладе будут представлены результаты разработки способа получения массивных сплавов Ni-M методом механохимического сплавления (МХС). Будет обсуждено влияние таких параметров МХС как время активации, диаметр мелющих тел и т.д. на фазовый состав и каталитическую активность образцов Ni-M в разложении C₂₊ углеводородов с получением ВСГ и УНВ. Также будут продемонстрированы результаты масштабирования предлагаемого процесса переработки углеводородов с получением укрупнённых образцов углеродного наноматериала.

Также в докладе будут обсуждены возможные варианты практического применения УНВ в качестве модифицирующей добавки в полимерные композиционные материалы и антифрикционного агента в составе смазок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 21-13-00414).

1. Газпром, П. А. О. Справочник «Газпром в цифрах 2015 – 2019».
2. Nanni F., Travaglia P., Valentini M. // Compos. Sci. Technol. 2009. Vol. 69, № 3–4. P. 485.
3. Guo X., Vanhaecke E., Vullum P. E., et al. // Catal. Today. 2021. Vol. 369. P. 48-61.
4. Pacheco Benito S., Lefferts L. // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 2862-2872.
5. И.В. Мишаков, С.Д. Афонникова, Ю.И. Бауман и др. // Кинетика и катализ. 2022.Т. 63. № 1.С. 110-121.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА CVD ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

А.Р. Потылицына^{1,2}, Ю.И. Бауман², И.В. Мишаков^{1,2}, А.Н. Серкова¹, Л.С. Кибис¹,
П.Е. Плюснин^{2,3}, А.А. Ведягин¹, Ю.В. Шубин^{2,3}

¹ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГУ, Новосибирск, Россия

³ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: potylicy@catalysis.ru

В последнее время углеродные наноматериалы (УНМ), получаемые методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), активно исследуются и обсуждаются в научном сообществе. Углеродные наноструктуры, синтезированные подобным образом, вызывают большой интерес, поскольку они обладают набором уникальных физико-химических свойств, среди которых высокая прочность, развитая удельная поверхность, хорошая тепло- и электропроводность и химическая инертность. УНМ входят в состав разнообразных композиционных материалов, изделий для электроники, используются в качестве сорбентов, носителей катализаторов и т.д. [1–3].

Для каталитического синтеза углеродных нановолокон (УНВ) методом CVD часто применяются катализаторы на основе никеля, которые также могут содержать промотирующие добавки (Pt, Mo, W, Co) в малых концентрациях. Механизм роста углеродных наноструктур в процессе осаждения из газовой фазы включает этапы разложения субстрата, растворения и диффузии атомов углерода в объеме металлической частицы, а также формирования и последующего роста углеродных нитей [4]. Природа субстрата и его элементный состав во многом влияют на свойства и структуру получаемого продукта. Так, например, использование хлорзамещённых углеводородов приводит к получению УНВ с сегментированным строением и высокой удельной поверхностью. Метод CVD также позволяет вводить различные гетероатомы (N, B, Cl) в структуру УНВ, изменяя реакционную способность поверхности материала.

В работе синтезирована серия функционализированных углеродных нановолокон с использованием самоорганизующихся катализаторов Ni-M. Синтез осуществлялся методом каталитического химического осаждения углерода по двухсубстратной схеме с использованием незамещённых углеводородов (C₂-C₄), хлорзамещённых соединений (C₂HCl₃ и C₂H₄Cl₂) и азотсодержащих субстратов (CH₃CN, NH₃). В докладе будут представлены данные по исследованию кинетических закономерностей роста УНВ в зависимости от состава реакционной смеси, обсуждены результаты физико-химических методов анализа полученных образцов (КР-спектроскопия, РФЭС, ПЭМ, СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота и др.). Также будет обсуждено влияние хлора в составе разлагаемого субстрата на свойства синтезированных УНВ и перспективы практического применения данных материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 21-13-00414).

- [1] Likholobov V.A., Fenelonov V.B., Okkel L.G. et al. // React. Kinet. Catal. 1995. V. 54. N 2. P. 381–411. 44.
- [2] Коваленко Г. А., Комова О. В., Чуенко Т. В. и др. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 5. С. 800–807.
- [3] Лихолобов В.А. // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 35–42.
- [4] Rodriguez N. M. // Journal of materials research. 1993. Т. 8. № 12. С. 3233–3250.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

ВЛИЯНИЕ БРОМИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА В НАТРИЙ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

А.А. Ворфоломеева¹, С.Г. Столярова¹, М.А. Гребенкина^{1,2}, Е.В. Шляхова¹,

Ю.В. Федосеева¹, Л.Г. Булушева¹, А.В. Окотруб¹

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

e-mail: vorfolomeeva@niic.nsc.ru

Нанопористый углерод представляет собой трехмерный углеродный каркас, обладает хорошей электрической проводимостью, химической инертностью, физической устойчивостью и низкой стоимостью. Он состоит из беспорядочно ориентированных изогнутых многослойных графитоподобных слоев, имеет увеличенное межслоевое расстояние, многочисленные нанопоры и дефекты. Согласно недавним исследованиям данные материалы являются многообещающей альтернативой для их использования в качестве анодного материала в металл-ионных аккумуляторах.

Пористые углеродные материалы (ПУМы), легированные азотом, были синтезированы методом химического осаждения из газовой фазы с использованием тартрата/глутората/адипината кальция (CaTr/CaGlu/CaAdip) в качестве предшественника темплатных частиц и ацетонитрила в качестве источника углерода и азота. Температура реактора поддерживалась постоянной в процессе синтеза и составляла 750 °С. Электрохимические характеристики исходных углеродных материалов были исследованы на макетах литий-ионных (ЛИА) и натрий-ионных аккумуляторов (НИА), результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Обозначение образцов, параметры синтеза и емкости в ЛИА и НИА

Образец	Условия синтеза	Емкость в ЛИА при 0.05 А/г	Емкость в НИА при 0.05 А/г
ПУМ-CaTr	750 °С, 30 мин	340 мАч/г	160 мАч/г
ПУМ-CaGlu		497 мАч/г	205 мАч/г
ПУМ-CaAdip		506 мАч/г	186 мАч/г
Br-ПУМ-CaTr	Выдерживание в парах Br ₂ при 25 °С, 4 суток	586 мАч/г	330 мАч/г
Br-ПУМ-CaGlu		858 мАч/г	305 мАч/г
Br-ПУМ-CaAdip		742 мАч/г	254 мАч/г

Одним из методов направленного изменения свойств с целью увеличения электрохимической емкости является химическая модификация ПУМов. В данной работе было исследовано влияние бромирования ПУМов. Молекулы брома способны проникать между графитовыми слоями и спонтанно диссоциировать на атомных дефектах, образуя ковалентные связи С–Br. Бром обладает высокой электроотрицательностью, а его ковалентная связь с углеродом или адсорбция на поверхности вызывает перераспределение электронной плотности на окружающих атомах. Перечисленные факторы влияют на способность бромированных ПУМов запасать ионы Li⁺ и Na⁺.

Бромированные образцы были получены в результате выдерживания ПУМов в насыщенных парах молекулярного брома при комнатной температуре (25 °С) в течение 4 суток. Затем излишки брома продувались азотом в течение 1 суток. РФЭС исследование выявило наличие 3 ат% брома во всех образцах, представленных в виде С–Br связи и интеркалированных молекул Br₂ и полибромных ассоциатов Br_n. Тестирование образцов в качестве электродных материалов показало, что удельная емкость бромированных ПУМов превышает емкость исходных образцов при всех плотностях тока, результаты представлены в таблице 1. Такое увеличение емкости связано с протеканием во всех бромированных образцах электрохимических реакций при 1.5 и 2.1 В, которые связаны с хемосорбцией ионов щелочных металлов вблизи бромсодержащих групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-10068).

β-ДИКЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА (I) С 1,5-ЦИКЛООКТАДИЕНОМ: СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ В МОСVD

С.А. Гуляев^{1,2}, Е.С. Викулова¹, Т.С. Сухих¹, И.Ю. Ильин¹, Т.П. Корецкая¹,
Р.А. Шутилов¹, Н.Б. Морозова¹

¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

e-mail: s.gulyaev@g.nsu.ru

Ag покрытия и наночастицы перспективны для применения в различных областях применения: опто- и микроэлектроника, катализ и фотокатализ, биомедицина. Развитие процессов их получения методом химического осаждения из газовой фазы (МОСVD) требует разработки эффективных летучих и стабильных соединений-прекурсоров [1]. Ключевая проблема заключается в образовании полимерных комплексов Ag(I) с основными анионными лигандами, используемыми для прекурсоров МОСVD (β-дикетонаты, карбоксилаты). Для получения низкоядерных комплексов дополнительно вводят нейтральные лиганды. Данная работа направлена на расширение потенциала β-дикетонатных комплексов Ag(I) с 1,5-циклооктадиеном (cod) как прекурсоров МОСVD.

Первая часть работы развивает процессы МОСVD с использованием известного биядерного комплекса $[Ag(cod)(hfac)]_2$ ($hfac = CF_3COCHCOCF_3^-$) [1], впервые исследуя эффект активации вакуумным ультрафиолетом (ВУФ). Эксперименты проводили при общем давлении 5–6 Торр, температурах испарителя и подложки 120°C и 160–240°C, используя Ag (2–10 л/ч) как газ-носитель и H₂ (6–12 л/ч) как со-реагент. Источниками излучения были эксимерные Xe ($\lambda = 172$ нм) или Ar ($\lambda = 130$ нм) лампы. В качестве подложек использовали Si(100) пластины, в том числе, с нанесенным Ir слоем. Показано, что для эффективного массопереноса вследствие низкой летучести комплекса требуются высокие потоки газа-носителя (от 6–8 л/ч). ВУФ-излучение положительно влияет на осаждение Ag: например, при 240°C, $v(Ar) = 9$ л/ч и $v(H_2) = 12$ л/ч без активации формируются наночастицы Ag, а при активации – сплошная пленка. При низких $v(H_2)$ ВУФ-активация позволяет селективно осаждавать Ag на слой Ir.

Вторая часть работы заключалась в получении циклооктадиеновых прекурсоров мооядерного строения как потенциально более летучих. Для этого выбраны β-дикетонаты с объемными заместителями ($pfac = C_2F_5COCHCOCH_3^-$, $ptac = ^tBuCOCHCOCF_3^-$) и для сравнения $tfac = CF_3COCHCOCH_3^-$. Комплексы с такими лигандами оказались более чувствительны ко внешним условиям, чем с $hfac$, поэтому синтез проводили в аппаратуре Шленка. При синтезе *in situ* из Ag₂O образуется смесь продуктов: например, для L = $ptac$ найдены кристаллы $[Ag(cod)(ptac)]_2$, $[Ag_2(cod)(ptac)_2]_\infty$ и $[Ag(ptac)]_\infty$. Более эффективным подходом является реакция β-дикетоната Ag(I) с cod. Согласно РСА, введение объемного заместителя сохраняет биядерное строение молекулы $[Ag(cod)(L)]_2$. В случае L = $ptac$ связи Ag–O выравниваются (2.45–2.58 Å): отсутствуют удлиненные контакты (2.78 Å), характерные для L = $hfac$. Это может указывать на стабилизацию молекулы, однако, cod отдален от Ag примерно на 0.05 Å. Уменьшение заместителя (L = $tfac$) позволило получить целевой мооядерный комплекс. В нем связи Ag–O короче (2.25 Å), однако, одна π-связь cod отдалена от металлоцентра ($d(Ag-C) = 2.31-2.74$ Å). Термические свойства комплексов изучены ТГА с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-6148.2021.1.3.

МНОГОВОЛНОВАЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ НА БАЗЕ НУЛЕВОГО ЛАЗЕРНОГО ЭЛЛИПСОМЕТРА ЛЭФ-2 И АКУСТООПТИЧЕСКОГО СПЕКТРОМЕТРА «КВАРЦ»

С.П. Дудкина^{1,2}, В.Р. Шаяпов^{1,2}

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НГТУ, просп. Карла Маркса, 20, Новосибирск, 630073

e-mail: shayapov@niic.nsc.ru

Эллипсометрия – неразрушающий поляризационно-оптический метод для исследования поверхностей и тонкопленочных структур. Методы эллипсометрии подразделяются на фотометрические и нулевые. Нулевой метод основан на измерении углов поляризационных элементов эллипсометра, при которых на детекторе достигается нулевая интенсивность света. Нулевой метод обладает наивысшей точностью измерений, но, как правило, эллипсометры, к которым он используется, имеют лазерный источник света с одной длиной волны. В то же время спектральные эллипсометрические измерения дают возможности исследования материалов, недоступные для монохроматических методов. В связи с этим задача создания эллипсометрического метода, сочетающего в себе нулевой метод и спектральный режим измерений очень актуальна.

Цель данной работы – создание на базе лазерного эллипсометра ЛЭФ-2 оптической системы, позволяющей проводить нулевые эллипсометрические измерения при разных длинах волн. Для выполнения данной цели решены следующие задачи: установка в качестве источников света полупроводниковых лазерных модулей, работающих на разных длинах волн; установка селективного фотоприемника (акустооптический спектрометр «Кварц» с ФЭУ); установка ахроматической фазосдвигающей пластины вместо штатного компенсатора.

Были определены метрологические характеристики модернизированного эллипсометра. Проведена градуировка спектрометра по длинам волн (профилирование), показавшая точность длины волны 0,1-0,3 нм. Юстировка эллипсометра, выполненная по методике работы [1] для разных длин волн, позволила определить нулевые положения поляризационных элементов с погрешностью 2-3 угловые минуты. Проведены тестовые измерения образцов поверхности кварцевого стекла и тонких пленок термического кремния, в которых достигнута высокая точность восстановления оптических констант и толщины пленок.

Разработанная эллипсометрическая система используется для контроля точности эллипсометрических и спектрофотометрических измерений на других приборах. Система также имеет перспективы применения в исследовании анизотропных сред методом «обобщенной» эллипсометрии, в которой измеряются недиагональные элементы матрицы отражения [2].

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

1. Ayupov B.M., Gritsenko V.A., Wong H., Kim C.W. Accurate Ellipsometric Measurement of Refractive Index and Thickness of Ultrathin Oxide Film // J. The Electrochem. Soc. 2006. V 153 (12). P 277-282.

2. Тронин А.Ю. Эллипсометрическая методика измерения матрицы отражения слабоанизотропной среды // Приборы и техника эксперимента. 1989. № 6. С. 123-126.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
БИС-(ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)(N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3-ПРОПАНДИАМИН)МАГНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК MgF₂**

Г.С. Евсеев^{1,2}, Д.В. Кочелаков¹, Н.А. Крючкова¹, Е.С. Викулова¹
¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
²НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090
 e-mail: g.evseev@g.nsu.ru

MgF₂ имеет низкий показатель преломления (около 1.38), обладает химической устойчивостью и механической прочностью, благодаря чему востребован для тонких антиотражающих слоев. Такие покрытия используют в различных областях, включая оптические приборы, дисплеи, фотоэлектрические и солнечные тепловые панели. Пленки MgF₂ получают, в основном, различными модификациями технологий золь-гель и физического осаждения из газовой фазы.

Химическое осаждение из газовой фазы (MOCVD) и родственные методы представляют качественную и доступную альтернативу. Особенно перспективно развитие возможностей получения MgF₂ без использования агрессивных или дорогостоящих со-реагентов (HF, TiF₄, TaF₅). Для этого требуется разработка специальных прекурсоров магния. Такой класс веществ представляют разнолигандные комплексы (РЛК) на основе фторированных β-дикетонатов магния. Сведения о них отрывочны: было оценено влияние производного этилендиамина [1] и введения Me и ^tBu-групп в β-дикетонат [2]. Данная работа направлена на изучение эффекта увеличения углеродной цепи диамина на примере комплекса [Mg(tmpda)(hfac)₂] (tmpda = N,N,N',N'-тетраметил-1,3-пропандиамин, hfac = гексафторацетилацетонат-ион).

Синтез проводили аналогично соответствующему комплексу N,N,N',N'-тетраметил-1,2-этандиамина (tmeda) – по реакции [Mg(H₂O)₂(hfac)₂] и диамина в гексане [2]. Однако замена диамина принципиально меняет продукт реакции: образуется аддукт [Mg(H₂O)₂(hfac)₂]·2tmpda за счет водородных связей (рис. 1а). Целевой РЛК (рис. 1б) получен при сублимации аддукта (150°C, 10⁻¹ Торр). Для объяснения проведена серия квантово-химических расчетов (DFT), включающая электронную структуру свободных молекул трех упомянутых соединений (Jaguar 8.2), топологический анализ связей по Байдеру (AIM) и стандартные энергии Гиббса модельных реакций (функционал B3LYP). Термические свойства РЛК и аддукта исследованы методами ТГ-ДТА и ДСК.

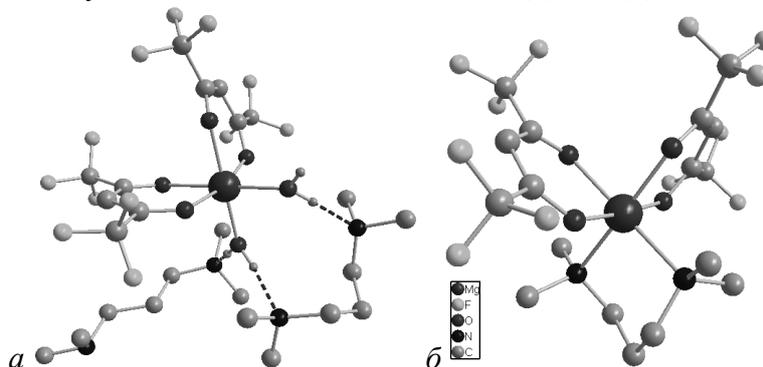


Рис. 1. Строение [Mg(H₂O)₂(hfac)₂]·2tmpda (а) и [Mg(tmpda)(hfac)₂] (б).

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-00252).

1. L. Wang, Y. Yang *et al* // Chem. Mater. 2005. V. 17, N. 23. P. 5697–5704.
2. E.S. Vikulova, K.V. Zherikova *et al* // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 11, N. 2. P. 849–856.

**КОМПЛЕКСЫ Mg C N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИНОМ
И ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ β-ДИКЕТОНАМИ
КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК MgF₂ МЕТОДОМ МОСVD**

Р.В. Зырянов^{1,2}, Л.Н. Зеленина^{1,2}, Д.В. Кочелаков², Е.С. Викулова²
¹НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090
²ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: roman.zyryanov.1999@mail.ru

Пленки MgF₂ широко применяются в оптических приборах, солнечных батареях, защитных, антиотражающих системах [1]. Для их получения перспективен метод МОСVD (химическое осаждение из газовой фазы), позволяющий создавать покрытия на объектах сложной формы. Необходимый для MgF₂ фтор можно получать из фторирующих агентов (HF, F₂, TiF₄, TaF₅) или, предпочтительнее, из прекурсора.

Традиционными МОСVD прекурсорами являются β-дикетонаты металлов. Однако в случае магния они имеют олигомерное строение вида [Mg(L)₂]_n, что понижает летучесть и затрудняет контроль состава газовой фазы в МОСVD. Введение О-донорных лигандов, таких как диглим и вода, не решает эту проблему [1]. Напротив, применение N-донорных лигандов, например, tmeda = (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂, позволяет получать стабильные комплексы моноядерного строения [2]. Однако сведения о летучих комплексах такого типа отрывочны и ограничены двумя β-дикетонат-ионами, содержащими 5 и 3 атомов фтора [2].

Целью работы является синтез и изучение комплексов Mg(tmeda)(L)₂, содержащих лиганды с 6 (hfac = CF₃C(O)CHC(O)CF₃⁻ [2]) и 5 (pffrac = C₂F₅C(O)CHC(O)CH₃⁻) атомами фтора в сравнении с исходными аква-β-дикетонатами Mg(H₂O)₂(L)₂.

Исходные аква-β-дикетонаты магния синтезировали по реакциям нейтрализации β-дикетоном гидроксида (L = pffrac, H₂O-EtOH) или основного карбоната магния (L = hfac, CH₂Cl₂). Далее их вводили в реакцию с диамином в CHCl₃, получая [Mg(tmeda)(L)₂]. Чистота и состав соединений подтверждены элементным анализом, РФА, ИК и ЯМР-спектроскопией. Строение новых комплексов с pffrac-лигандом изучено с помощью РСА. [Mg(tmeda)(pffrac)₂] имеет целевое моноядерное строение.

Термические свойства Mg(tmeda)(L)₂ исследованы методами ДТА-ТГ, ДСК (Setaram-111) и статической тензиметрии с мембранным нуль-манометром. Согласно ДТА-ТГ, оба соединения переходят в газовую фазу количественно, причем комплекс с асимметричным лигандом более низкоплавкий ($T_{пл} \approx 323$ К) и летучий ($T_{50\% \text{ потери массы}} = 430$ К (L = pffrac), 470 К (L = hfac)). Для L = hfac методом ДСК определены параметры плавления ($T_{пл} = 352.5 \pm 0.5$ К, $\Delta_{пл}H^0 = 21.8 \pm 0.1$ кДж/моль) и методом статической тензиметрии с мембранным нуль-манометром измерено давление насыщенного и ненасыщенного пара в широком диапазоне температур [298–488 К]. Данные по ненасыщенному пару доказали конгруэнтный переход [Mg(tmeda)(hfac)₂] в газовую фазу. Из данных по насыщенному пару получены уравнения $f(p(T))$ для испарения и сублимации и рассчитаны $\Delta_{суб}H^0_{334.6} = 82.9 \pm 3.5$ кДж/моль, $\Delta_{суб}S^0_{334.6} = 175.6 \pm 10.3$ Дж/(моль·К), $\Delta_{исп}H^0_{418.6} = 60.1 \pm 0.3$ кДж/моль, $\Delta_{исп}S^0_{418.6} = 110.8 \pm 0.6$ Дж/(моль·К), $T_{разл} = 488 \pm 5$ К. Рассчитанные из приведенных данных характеристики плавления хорошо согласуются результатами ДСК.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-00252).

1. Fragala M.E., Toro R.G. et al // Chem. Mater. 2009, V. 21, P. 2062–2069.
2. Wang L., Yang Y. et al // Chem Mater. 2005, V. 17, P. 5697–5704.

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
БИС-(ПИВАЛОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТО)
(N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИН)МАГНИЯ**

М.А. Михайлова^{1,2}, Л.Н. Зеленина^{1,2}, А.А. Назарова¹, А.С. Сухих¹, Е.С. Викулова¹

¹ИИХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, Лаврентьева 3

²НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова 2

e-mail: m.mikhailova1@g.nsu.ru

В последнее время всё большее внимание привлекают тонкие плёнки фторида магния (MgF₂), получаемые методом химического осаждения из газовой фазы (метод МОСVD). MgF₂ широко применяется в оптической промышленности вследствие уникального сочетания низкого показателя преломления с высоким коэффициентом прозрачности в широком диапазоне и благоприятных механических и теплофизических характеристик.

Для успешного роста тонких плёнок методом МОСVD необходимы эффективные металл-органические соединения, используемые в качестве летучих прекурсоров, и количественные сведения об их термохимических свойствах. Традиционно в МОСVD используют β-дикетонаты металлов, но в случае магния они имеют высокие температуры плавления и низкую летучесть вследствие олигомерного строения. Решением проблемы является введение нейтрального бидентатного лиганда, среди которых перспективны диамины. Для получения плёнок MgF₂, лиганды в летучем комплексе должны содержать фтор, однако его большое содержание может приводить к образованию агрессивных продуктов разложения (HF). Количественные термодинамические данные о комплексах магния с такими лигандами практически отсутствуют.

В данной работе проведен синтез, исследование строения и термических свойств бис-(пивалоилтрифторацетонато)-(N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин)магния, [Mg(tmeda)(ptac)₂]. Комплекс интересен тем, что β-дикетонатный лиганд (ptac) комбинирует акцепторный CF₃ и донорный C(CH₃)₃ заместители. За счет стерического эффекта последнего ожидается сохранение высокой летучести при пониженном содержании фтора. Диаминовый лиганд (tmeda) образует стабильный пятичленный металлоцикл и не образует сильные водородные контакты.

Целевой комплекс синтезировали по реакции соответствующего β-дикетоната магния с tmeda в гексане/хлороформе с выходом 90%. Продукт отличается медленной кристаллизацией (2 недели при RT), причем кристаллы, пригодные для РСА, удается получить только при сублимации. Эта фаза кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. *P2₁/n*, *a* = 17.4883(6)Å, *b* = 9.6799(3)Å, *c* = 18.2594(5)Å, β = 115.73(1)°, *V* = 2784.4(2)Å³, *Z* = 4. Комплекс имеет мооядерное строение. Атом магния находится в искаженно-октаэдрическом окружении трех хелатных лигандов, длины связей Mg-O и Mg-N составляют 2.030(2)-2.043(2)Å и 2.226(2)-2.244(3)Å, соответственно. Для изучения межмолекулярных взаимодействий построены поверхности Хиршфельда.

Однофазность изучаемых образцов подтверждена рентгенофазовым анализом, чистота – элементным анализом. Термическое исследование выполнено методом ДСК (Setaram 111) и статическим методом с мембранным нуль-манометром в широких интервалах *p* и *T* [38–2814 Па; 354–524 К]. Исследование давления ненасыщенного пара доказало переход комплекса в газовую фазу в виде мономера при *T* = 354–524 К. В результате работы определены области термической стабильности, впервые получены *p-T* зависимости и термодинамические характеристики (Δ_{пер}*H*, Δ_{пер}*S*) фазовых переходов Mg(tmeda)(ptac)₂.

Проведен сравнительный анализ строения и термических свойств изучаемого комплекса с родственными соединениями. Полученные данные будут использованы для определения оптимальных условий проведения МОСVD экспериментов и термодинамического моделирования этих процессов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-73-00252).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Sm}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Д.Е. Петухова, М.С. Лебедев

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: petukhova@niic.nsc.ru

Материалы на основе оксидов самария (III) и титана (IV) находят применение при изготовлении фотокатализаторов [1], суперконденсаторов [2], фотоанодов солнечных батарей [3]. Имеются данные об атомно-слоевом осаждении (АСО) плёнок $\text{Sm}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ из комбинаций $\text{Sm}(\text{thd})_3/\text{O}_3$ и $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ [4].

Пленки $\text{Sm}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0-1$) синтезированы методом атомно-слоевого осаждения при $T=300^\circ\text{C}$ из реагентов $\text{Sm}(\text{PrCp})_3$ и TiCl_4 с использованием паров воды в качестве источника кислорода и варьировании соотношения реакционных циклов $m^*(\text{Sm}(\text{PrCp})_3/\text{H}_2\text{O}):n^*(\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O})$. Состав, структура, морфология поверхности и свойства плёнок охарактеризованы с применением комплекса методов. По данным одноволновой эллипсометрии постоянная роста составляет 0,35-0,65 Å/цикл (Рис.1). При осаждении плёнки из реагентов $\text{Sm}(\text{PrCp})_3/\text{H}_2\text{O}$ найдено значение постоянной роста >2 Å/цикл. Высокая неоднородность толщины по площади свидетельствует о том, что самоограничивающийся процесс не реализуется вследствие гигроскопичности Sm_2O_3 . Рост пленок смешанного оксида $\text{Sm}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ происходит с минимальной CVD-компонентой.

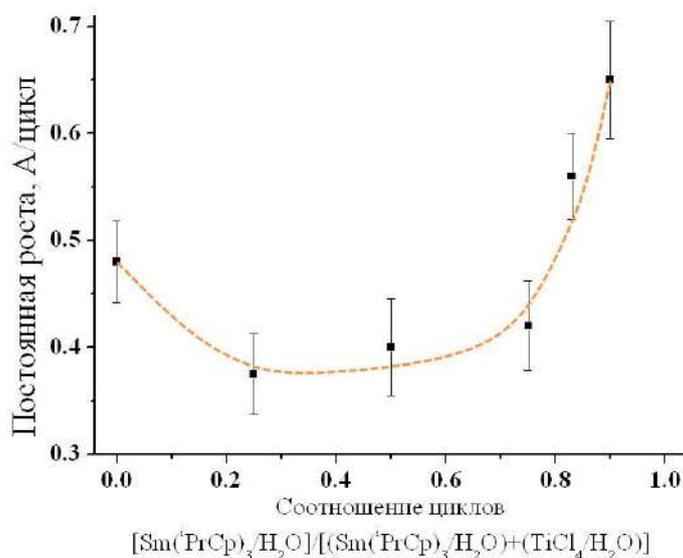


Рис. 1. Постоянная роста пленок $\text{Sm}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$, полученных при различном соотношении реакционных циклов

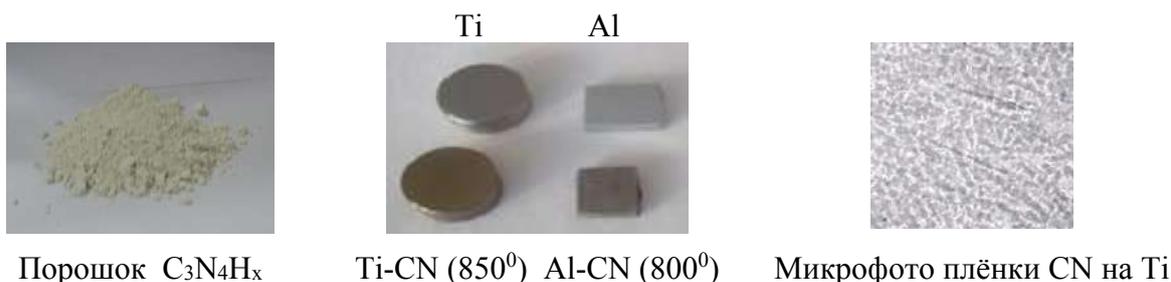
По данным РФЭС в плёнках содержатся Sm, Ti, O, Cl. В спектрах наблюдается пик углерода, который является поверхностной примесью и удаляется после очистки поверхности пучком ионов Ag^+ . Самарий и титан находятся в состояниях Sm^{3+} и Ti^{4+} . Дисперсии показателя преломления n (λ) рассчитаны в диапазоне $\lambda=400-1000$ нм по модели Коши при трёх углах падения луча на образец. С повышением содержания титана в плёнках значение n возрастает от 2,00 до 2,44 ($\lambda=632,8$ нм).

1. S. Sugiyama, Y. Hayashi et al. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 559.
2. J.C. Kim, Y.H. Jeong et al. // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. P. G220–G223.
3. R. Liu, L.-S. Qiang et al. // J. Power Sources. 2012. V. 223. P. 254–258.
4. P.-A. Hansen, H. Fjellvåg et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2016. V. 34. P. 01A130.

СТАБИЛЬНОСТЬ И КАЧЕСТВО КАРБОНИТРИДНЫХ ПЛЁНОК НА ТИТАНЕ И АЛЮМИНИИ

В.В. Соколов, В.Р. Шаяпов, И.Ю. Филатова, И.В. Корольков
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: sokolov@niic.nsc.ru

Целью работы является продолжение представления нового источника для нанесения карбонитридных плёнок, слоёв для упрочнения поверхностей различных материалов. Это остатки (отходы) от использования тиомочевины или роданида аммония в процессах сульфидирования при получении сульфидов различного состава. Они после отмывки представляют собой белый порошок, содержащий в своём составе углерод, азот и водород в соотношении по результатам анализа близким к $C_3N_4H_x$ и возгоняющийся полностью при нагревании до $800\text{ }^\circ\text{C}$. Первые результаты по его очистке и использованию для нанесения слоёв были представлены в [1,2]. Было показано, что отмывка горячей водой не позволила полностью снизить содержание серосодержащих примесей и только прогрев $C_3N_4H_x$ в интервале $300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет снизить их до следовых количеств. На рисунках представлены очищенный $C_3N_4H_x$, окраска которого изменилась от белого до серо-белого, слегка окрашенного; образцы титана и алюминия в сравнении с нанесёнными на них карбонитридными плёнками и микрофотография структуры карбонитридной плёнки на титане.



Визуально карбонитридные плёнки с 2014 года не изменились. По результатам РФА всех образцов подтверждена двухфазная структура титана (α -Ti гексагональная и β -Ti кубическая) и кубическая структура для алюминия с теми же изменениями параметров ячеек у образцов с карбонитридными плёнками. Получены и будут представлены спектры КР, ИК, данные эллипсометрии, СЭМ.

1. Соколов В.В., Кучумов Б.М., Киреев И.Б., Филатова И.Ю., Матвеев О.В., Наумов Н.Г. // Кузнецовские чтения-2017. Четвертый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы, 1–3 февраля 2017 года. Программа и сборник тезисов докладов, с. 59
2. Соколов В.В., И.Ю. Филатова, Б. М. Кучумов// Кузнецовские чтения-2020. Пятый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы, 3 – 5 февраля 2020 года Программа и сборник тезисов докладов, с. 76.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛЕНОК $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА В ПРОЦЕССЕ ICP-CVD

М.Н. Чагин¹, В.С. Суляева¹, В.Р. Шаяпов¹, А.Н. Колодин¹,
М.Н. Хомяков², И.В. Юшина¹, М.Л. Косинова¹

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Новосибирск

²ИЛФ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13/3, Новосибирск, 630090

e-mail: chagin@niic.nsc.ru

Низкотемпературные аморфные гидрогенизированные тонкие пленки $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ и аморфные покрытия $\text{a-SiC}_x\text{N}_y$ являются важными многофункциональными материалами [1-3]. Изменение условий синтеза делает возможным широкое варьирование состава и структуры материала, что позволяет регулировать функциональные характеристики. Исследование новых процессов их получения и зависимости физико-химических свойств от состава пленок представляет большой интерес.

Синтез пленок $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ с широким интервалом изменения x и y проводился на подложках Si(100), Ge(111) и плавленого кварца с использованием метода газофазного химического осаждения с индуктивно-связанной плазмой. 1,1,3,3-тетраметилдисилазан (ТМДС) использовали в качестве исходного вещества. Исследовано влияние давления прекурсора в исходной газовой смеси, температуры подложки, мощности плазмы и скорости потока газообразного азота, который использовался в качестве дополнительного реагента, на скорость роста пленки, элементный состав, типы химических связей, смачиваемость поверхности пленки, оптические и механические характеристики. Исследование *in situ* газовой фазы проводилось с помощью оптической эмиссионной спектроскопии в процессе осаждения пленок.

Особое внимание уделялось изучению стабильности пленок. Пленки осаждали при одинаковых условиях (прекурсор, температура осаждения, мощность плазмы и соотношение прекурсора и дополнительного газа в исходной газовой смеси). Отличие этих образцов заключалось в использовании различных дополнительных газов. Установлено, что старение пленок зависит от типа дополнительного газа. ЭДС и ИК-спектроскопия, а также измерения величины краевого угла смачивания выявили окисление пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, осажденных с использованием смеси ТМДС + N_2 . Эти пленки претерпели значительное изменение состава. По данным ИК-спектроскопии почти все силановые фрагменты были потеряны, а значительное количество кислорода присоединилось, в основном, в виде силоксановых звеньев. Пленки, полученные из смеси ТМДС + Ar, обладали высокой стойкостью к окислению и сохраняли стабильность элементного состава в течение длительного хранения на воздухе.

Определены зависимости функциональных свойств, таких как показатель преломления, оптическая ширина запрещенной зоны, твердость и контактный угол, от параметров процесса ICP CVD.

1. Ermakova E.; Kosinova M. Organosilicon compounds as single-source precursors for SiCN films production. J. Organometallic Chem. 2022, 958, 122183.

2. Hoffmann P.; Fainer N.; Kosinova M.; Baake O.; Ensinger W. Chapter 21. Compilation on Synthesis, Characterization and Properties of Silicon and Boron Carbonitride Films. In Silicon Carbide—Materials, Processing and Applications in Electronic De-vices. Mukherjee, M., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2011; pp. 487–546; ISBN 9789533079684.

3. Файнер Н.И. От кремнийорганических соединений-предшественников – к многофункциональному карбонитриду кремния. ЖОХ. 2012. Т. 82, № 1. С. 47–56.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК HfO₂, TiO₂ И Hf-Ti-O МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е.А. Хижняк^{1,2}, В.Р. Шаяпов^{1,2}, М.С. Лебедев¹

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НГТУ, просп. Карла Маркса, 20, Новосибирск, 630073

e-mail: shayapov@niic.nsc.ru

Особенностью оксидов гафния и титана является выраженная зависимость инфракрасных спектров от кристаллической структуры, при этом основные полосы поглощения, характерные для этих материалов, находятся в низкочастотной области спектра (600-200 см⁻¹). Развитие методов получения тонких пленок оксидных материалов, в частности, атомно-слоевого осаждения (ALD), требует привлечения метода ИК-спектроскопии в низкочастотной области как дополнительного инструмента характеристики состава и структуры плёнок. В литературе имеется сравнительно немного данных по исследованиям тонких пленок оксидов методом ИК-спектроскопии в низкочастотном диапазоне. В связи с этим, исследование ультратонких оксидных плёнок методом инфракрасной спектроскопии является актуальной задачей.

Цель данной работы – исследование методом инфракрасной спектроскопии пропускания тонких пленок HfO₂, TiO₂ и двойных оксидов Hf-Ti-O, полученных в процессах ALD. В работе использовался двухлучевой ИК спектрофотометр Philips PU9512, работающий в диапазоне 4000-200 см⁻¹.

Получены спектры пропускания для нескольких серий образцов, представляющих собой тонкие (40–70 нм) пленки упомянутых оксидных материалов на подложках монокристаллического кремния. Спектры чистых оксидов HfO₂ и TiO₂ хорошо соответствуют имеющимся литературным данным [1, 2]. Легирование пленок HfO₂ скандием при соотношении циклов HfO₂:Sc₂O₃=9:1 приводило к переходу структуры плёнки из моноклинной в кубическую со значительным изменением вида ИК спектра по сравнению со спектром чистого HfO₂: исчезла полоса поглощения около 510 см⁻¹, а полосы при 400, 330, 255 см⁻¹ слились в одну широкую область поглощения. В спектрах двойных оксидов Hf-Ti-O при соотношении циклов HfO₂:TiO₂=5:1 также наблюдалось значительное изменение спектра: исчезли основные полосы поглощения при 510, 400, 330, 255 см⁻¹ и появилось множество слабых полос в области ниже 360 см⁻¹. Это явление связывают с нарушением симметрии моноклинной решётки HfO₂ из-за влияния примесных дефектов [3]. Таким образом, инфракрасная спектроскопия является структурно-чувствительным методом, дающим дополнительную информацию о строении оксидных плёнок, которая не всегда обнаруживается методами рентгеновской дифракции.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

1. Ying Zh., Sun J., Hu Zh., Yu W., Xu N., Wu J. Transparent polycrystalline monoclinic HfO₂ dielectrics prepared by plasma assisted pulsed laser deposition // J. Vac. Sci. Technol. A. 2012. V. 30(1). P. 011506.
2. Henegar A.J., Gougousiz Th. Stability and Surface Reactivity of Anatase TiO₂ Films // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2015. V. 4 (8). P. P298-P304.
3. Fan Sh., Singh S., Xu X., K. Park, Qi Y., Cheong S.W., Vanderbilt D., Rabe K.M., Musfeldt J.L. Vibrational fingerprints of ferroelectric HfO₂ // Quantum Materials. 2022. V. 32. P. 1-8.

ГАЗОСТРУЙНОЕ MPCVD ОСАЖДЕНИЕ АЛМАЗА ИЗ СМЕСИ H_2+CH_4+Ar

Н.И. Тимошенко, А.А. Емельянов, В.А. Пинаев, М.Ю. Плотников,
А.К. Ребров, И.Б. Юдин

¹ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090
e-mail: vika@itp.nsc.ru

Использование микроволнового излучения для активации газовых смесей, содержащих водород и углерод, нашло широкое применение в области газофазного осаждения алмазных покрытий. Исследованию этого метода синтеза алмаза (MPCVD) посвящено большое количество работ [1, 2]. Как правило, над подложкой формируется плазменное облако для активации молекул газа, из компонентов которого на поверхности подложки синтезируются алмазные кристаллы. В настоящее время развивается метод газоструйного осаждения [3, 4], использующий сверхзвуковую струю для доставки активированных в разрядной камере компонент к подложке, расположенной в камере осаждения. В [4] показано, что при использовании этого метода возможно достижение больших скоростей осаждения алмаза. Использование сверхзвукового струйного расширения плазмы обеспечивает ряд новых возможностей в проведении исследований, в частности, активации газа в разрядной камере в широком диапазоне давлений, не зависящих от давления в камере осаждения.

К настоящему времени известно, что процесс образования алмаза определяется концентрацией атомарного водорода и продуктов разложения метана (прежде всего CH_3) у поверхности подложки. Образование данных компонент происходит в реакторе при возбуждении смеси газов в СВЧ разряде и термическом разложении водорода и метана. Добавка аргона в рабочую смесь при использовании «классического» метода MPCVD позволяет увеличить скорость синтеза алмаза (см, например [5,6]). Одно из объяснений – увеличение температуры плазмы.

В данной работе представлены результаты исследования влияния добавки аргона на синтез алмаза в условиях газоструйного осаждения алмаза. Проведен газоструйный синтез алмазных структур из смеси водорода, метана и аргона. Расход подаваемого водорода в экспериментах варировался от 7000 до 12000 sccm. Расход метана составлял от 1 % до 2 % от расхода водорода. Полученные образцы алмазных покрытий исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Методом оптической эмиссионной спектроскопии измерены зависимости интенсивности излучения линий атомарного водорода, CH и C_2 и температуры смеси в разрядной камере от расхода аргона. Показано, что подача аргона позволяет увеличить температуру смеси в разрядной камере. Также подача аргона позволяет увеличить скорость синтеза алмазных структур. Полученные данные полезны для дальнейшей оптимизации газоструйного метода синтеза алмазных структур с использованием СВЧ-излучения для активации газов-предшественников.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 121031800218-5 и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-19069).

1. Сергейчев К.Ф. // Успехи прикл. физики. 2015. Т. 3, № 4. С. 342.
2. Хмельницкий Р.А. // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185, № 2. С. 143.
3. Ребров А.К., Исупов М.В. и др. // ПМТФ. 2018. Т. 59, № 5. С. 5-12.
4. Ребров А.К., Емельянов А.А. и др. // Докл. АН. Техн. науки. 2020. Т. 490, № 1. С. 48.
5. Tallaire A., Achard J. et al. // Compt. Rendus Phys. 2013. V. 14, P. 169.
6. Bolshakov A.P., Ralchenko V.G. et al. // Diamond & Related Materials. 2016. V. 62, P. 49.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Аббасов И.И.	69
Алиев В.Ш.	50, 59
Антонов В.А.	77
Антонова И.В.	57
Архипов В.Е.	47, 53
Асанов И.П.	51, 52, 74
Асанова Т.И.	74
Асеев А.Л.	25
Аскеров Д.Дж.	69
Афонникова С.Д.	78

Б

Базаров Б.Г.	45
Базарова Ж.Г.	45
Базарова Ц.Т.	45
Балдаев Л.Х.	65
Баранов Е.А.	71
Басова Т.В.	60, 61, 75
Бауман Ю.И.	78, 79
Белая С.В.	52
Бойцова Е.Л.	41
Бонегардт Д.В.	61, 75
Борисов В.О.	51
Булушев Д.А.	48
Булушева Л.Г.	47, 48, 53, 83

В

Васильев В.Ю.	46
Васильева И.Г.	67
Ведягин А.А.	78, 79
Веревкин С.П.	33
Викулова Е.С.	49, 84, 86, 87, 88
Волочаев М.Н.	35
Вольнец Н.И.	47
Воронковский В.А.	59
Ворфоломеева А.А.	63, 83

Г

Гаврищук Е.М.	69
Гатапова Е.Я.	70
Герасимова А.К.	59
Головнев И.Ф.	28, 29
Гончаров О.Ю.	65

Городецкий Д.В.	47, 53
Грачев Г.Н.	51
Гребенкина М.А.	83
Громилов С.А.	42
Гузей Д.В.	35
Гуляев С.А.	84
Гусейнов Дж.И.	69
Гусельников А.В.	47, 68
Гутаковский А.К.	76

Д

Двуреченский А.В.	43
Демин В.Н.	51
Доржиева С.Г.	45
Доровских С.И.	31, 49, 75
Дудкина С.П.	40, 85

Е

Евсеев Г.С.	86
Емельянов А.А.	93

Ж

Жеравин А.А.	49
Жерикова К.В.	33, 34

З

Замчий А.О.	71
Зеленина Л.Н.	87, 88
Зиновьев В.А.	43
Зырянов Р.В.	87

И

Игуменов И.К.	28, 29
Ильин И.Ю.	84
Исхакзай Р.М.Х.	50

К

Каичев В.В.	52
Капогузов К.Е.	76
Караковская К.И.	49
Кауль А.Р.	54, 55
Кибис Л.С.	79
Кичай В.Н.	40
Клямер Д.Д.	60, 75, 61
Кожухов А.С.	68
Колодин А.Н.	52, 72, 91

Комонов А.И.	76	Поддубская О.Г.	47
Кондранова А.М.	47	Попов В.П.	37, 77
Константинов В.О.	71	Поповецкий П.С.	73
Корецкая Т.П.	84	Потылицына А.Р.	79
Коробко А.В.	35	Принц В.Я.	76
Корольков И.В.	30, 90	Р	
Косинова М.Л.	52, 58, 91	Райзвих А.Е.	53
Коцун А.А.	63	Ратовский В.Ю.	54, 55
Кочелаков Д.В.	86, 87	Ребров А.К.	93
Крисяк В.В.	30, 32	Рогило Д.И.	68
Крючкова Н.А.	86	Рогожин А.Е.	38
Л		Родякина Е.Е.	68
Латышев А.В.	68	Романов Ю.А.	56
Лебедев М.С.	39, 89, 92	Руденко К.В.	26, 37, 38, 77
Лунев Н.А.	71	Рыжков И.И.	35, 64
М		Рябев А.Н.	56
Макаренко А.М.	34	С	
Максименко С.А.	47	Сапегина И.В.	65
Максимовский Е.А.	52	Седельникова О.В.	47
Маркелова М.Н.	54, 55	Семенова О.И.	27, 62
Меркулова И.Е.	71	Сергеевичев Д.С.	49
Минаков А.В.	35	Серкова А.Н.	79
Михайлова М.А.	88	Симунин М.М.	35, 64
Михлина Е.В.	35, 64	Ситников С.В.	62, 68
Мишаков И.В.	78, 79	Смагина Ж.В.	43
Мороз Э.М.	66	Смирнов А.Л.	51
Морозова Н.Б.	31, 49, 84	Смирнова Е.А.	38
Мусаев М.А.	69	Соколов В.В.	90
Мутилин С.В.	76	Столярова С.Г.	83
Мяконьких А.В.	26, 37, 38, 77	Строганов Д.А.	56
Н		Субанакон А.К.	45
Назарова А.А.	88	Суляева В.С.	52, 58, 91
Немцев И.В.	35	Сухих А.С.	28, 30, 60, 61, 88
Непомнящих А.И.	44	Сухих Т.С.	84
Нигаард Р.Р.	54, 55	Сысоев С.В.	32
Нищакон А.Д.	48, 63	Т	
О, П		Тимошенко Н.И.	93
Окотруб А.В.	47, 48, 53, 83	Тимошкин А.Ю.	36
Петухова Д.Е.	89	Трещов С.Ю.	65
Пинаев В.А.	93	Тургамбаева А.Е.	30, 32
Плотников М.Ю.	93	Тушинова Ю.Л.	45
Плюснин П.Е.	79	Тысченко И.Е.	37
Плясунов В.А.	56		

У, Ф		Шляхова Е.В.	63, 83
Уркасым кызы С.	30	Шубин Ю.В.	78, 79
Файзуллин Р.Р.	65	Шуркина А.С.	54, 55
Федина Л.И.	62, 68	Шутилов Р.А.	28, 29, 84
Федоренко А.Д.	74, 53	Щеглов Д.В.	62, 68
Федосеева Ю.В.	63, 83	Ю	
Филатова И.Ю.	90	Юдин И.Б.	93
Х, Ч		Юшина И.В.	52, 91
Харченко И.А.	35, 64	Я	
Хижняк Е.А.	92	Якимов А.И.	43
Хомяков М.Н.	51, 52	Яковкина Л.В.	40, 76
Хомяков М.Н.	91		
Чагин М.Н.	91		
Ш, Щ			
Шаповалова А.А.	52		
Шаяпов В.Р.	40, 52, 85, 90, 91, 92		

СОДЕРЖАНИЕ

Федору Андреевичу Кузнецову. На его 90-летие	4
Федоров В.Е.	
Вступление	5
Васильева И.Г., Косинова М.Л.	
Портрет из штрихов россыпью	7
К истории лаборатории функциональных пленок и покрытий	10
Румянцев Ю.М.	
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	
Полупроводниковые наноструктуры для современной электроники	25
Асеев А.Л.	
Селективное атомно-слоевое осаждение: подходы к функционализации поверхности	26
Руденко К.В., Мяконьких А.В.	
Гибридные перовскиты. Синтез методом CVD	27
Семенова О.И.	
От молекулярной структуры к газокинетическим параметрам MOCVD прекурсоров	28
Игуменов И.К., Головнев И.Ф., Сухих А.С., Шутилов Р.А.	
Численное моделирование процесса осаждения слоев диоксида гафния на кремниевой подложке из диваловалометаната гафния(IV)	29
Головнев И.Ф., Шутилов Р.А., Игуменов И.К.	
Новые литий-содержащие MOCVD прекурсоры	30
Крисюк В.В., Уркасым кызы С., Сухих А.С., Корольков И.В., Тургамбаева А.Е.	
Особенности MOCVD формирования $Pt_xIr_{(x)}$ пленок	31
Доровских С.И., Морозова Н.Б.	
Исследование термических превращений гетеролептического алкоксидно-ацетоацетатного комплекса – MOCVD прекурсора пленок диоксида циркония	32
Тургамбаева А.Е., Сысоев С.В., Крисюк В.В.	
Диагностика термодинамических данных по фазовым переходам металлсодержащих предшественников MOCVD	33
Жерикова К.В., Веревкин С.П.	
Летучие β-дикетонаты металлов как прекурсоры MOCVD: термодинамика и взаимосвязи «структура–свойство»	34
Макаренко А.М., Жерикова К.В.	
Математическая модель роста углеродных нанотрубок в мембранах пористого анодного оксида алюминия и ее экспериментальная верификация	35
Рыжков И.И., Харченко И.А., Михлина Е.В., Симунин М.М., Гузей Д.В., Минаков А.В., Коробко А.В., Волочаев М.Н., Немцев И.В.	
Олигомеризация в газовой фазе в процессах химического парофазного осаждения соединений элементов 13-14-15 групп	36
Тимошкин А.Ю.	
Атомно-слоевое осаждение и формирование сегнетоэлектрических пленок на основе диоксида гафния в кремниевых гетероструктурах	37
Попов В.П., Тыщенко И.Е., Мяконьких А.В., Руденко К.В.	

Атомно-слоевое осаждение рутения и оксида рутения для систем металлизации ИС с проектными нормами 5 нм	38
Мяконьких А.В., Смирнова Е.А., Рогожин А.Е., Руденко К.В.	
Состав, структура и свойства тонких пленок Hf-Sc-O и Hf-Sm-O, полученных методом атомно-слоевого осаждения	39
Лебедев М.С.	
Взаимосвязи текстуры и физических свойств поликристаллических пленок VO₂, полученных методом mosvd из паров ацетилацетоната ванадила	40
Шаяпов В.Р., Яковкина Л.В., Кичай В.Н., Дудкина С.П.	
Физико-химические свойства азотосодержащих биопокровов на основе титана	41
Бойцова Е.Л.	
Закономерности самоорганизации PVD-слоев летучих координационных соединений	42
Громилов С.А.	
Метаматериалы для управления функциональными характеристиками компонент нанофотоники ик диапазона	43
Двуреченский А.В., Якимов А.И., Смагина Ж.В., Зиновьев В.А.	
Кремний для солнечной энергетики	44
Непомнящих А.И.	
Диэлектрики с полифункциональными свойствами на основе сложных молибдатов циркония (гафния, титана) и боратов двухвалентных металлов	45
Базарова Ж.Г., Субанакоев А.К., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ц.Т., Доржиева С.Г.	
Состав, структура и функциональные свойства тонких пленок нитрида кремния, выращенных атомно-слоевым осаждением для применений в микроэлектронике	46
Васильев В.Ю.	
Электромагнитные свойства массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок	47
Окотруб А.В., Городецкий Д.В., Кондранова А.М., Седельникова О.В., Архипов В.Е., Гусельников А.В., Булушева Л.Г., Волынец Н.И., Поддубская О.Г., Максименко С.А.	
Пористые азотсодержащие углеродные материалы для суперконденсаторов и катализаторов для производства водорода	48
Нищакоев А.Д., Булушев Д.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.	
Модификация металлических имплантатов методом МОСVD: формирование пленочных структур из благородных металлов	49
Викулова Е.С., Доровских С.И., Караковская К.И., Сергеевичев Д.С., Жеравин А.А., Морозова Н.Б.	
Восстановление тонких плёнок оксидов переходных металлов водородной плазмой электронно-циклотронного резонанса	50
Алиев В.Ш., Исхакзай Р.М.Х.	
Лазерно-плазменное осаждение покрытий карбонитрида кремния из паров смеси гексаметилдисилазана с Hf(dpm)₄	51
Демин В.Н., Борисов В.О., Асанов И.П., Грачев Г.Н., Смирнов А.Л., Хомяков М.Н.	
Пленки BCNO:H, полученные методами LPCVD и PECVD из смеси пара триметиламинборана и азота	52
Белая С.В., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р., Шаповалова А.А., Колодин А.Н., Каичев В.В., Асанов И.П., Хомяков М.Н., Юшина И.В., Суляева В.С., Косинова М.Л.	

Синтез и характеристика тонких пленок дисульфида молибдена, вольфрама и гибридных структур на их основе	53
Федоренко А.Д., Райзвих А.Е., Городецкий Д.В., Архипов В.Е., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.	
МОСVD мультиферроидных тонких пленок и эпитаксиальных гетероструктур на основе h-LuFeO₃	54
Ратовский В.Ю., Нигаард Р.Р., Шуркина А.С., Маркелова М.Н., Кауль А.Р.	
Получение эпитаксиальных тонких пленок мультиферроика LuFe₂O₄ с использованием МОСVD	55
Шуркина А.С., Маркелова М.Н., Ратовский В.Ю., Нигаард Р.Р., Кауль А.Р.	
Получение фосфоросиликатного стекла из тетраэтоксисилана, триметилфосфата, кислорода и аргона в реакторе плазмохимического осаждения при пониженном давлении	56
Романов Ю.А., Строганов Д.А., Рябев А.Н., Плясунов В.А.	
Рост нанометровых слоев Bi₂Se₃ на графене	57
Антонова И.В.	
Аморфные плёнки BC_x и BC_xN_y, полученные магнетронным распылением	58
Суляева В.С., Косинова М.Л.	
Сравнительное исследование электронно-лучевой кристаллизации аморфных предельных и нестехиометрических оксидов гафния, циркония и тантала	59
Герасимова А.К., Алиев В.Ш., Воронковский В.А.	
Структурные особенности и адсорбционно-резистивные сенсорные свойства пленок тетрагалогензамещенных фталоцианинов MРсHal₄ (Hal = F, Cl, M = Co, Fe)	60
Клямер Д.Д., Сухих А.С., Басова Т.В.	
Исследование тетрагалогензамещенных фталоцианинов металлов: структура, морфология и сенсорные свойства	61
Бонегардт Д.В., Клямер Д.Д., Сухих А.С., Басова Т.В.	
CVD синтез и структура массивов вертикально ориентированных унт	62
Семенова О.И., Ситников С.В., Щеглов Д.В., Федина Л.И.	
Синтез и электрохимические свойства азотсодержащего пористого углерода, полученного с использованием тартратов Fe и Cu	63
Шляхова Е.В., Коцун А.А., Нищаклова А.Д., Ворфоломеева А.А., Федосеева Ю.В.	
Влияние параметров CVD синтеза на скорость роста углеродных нанотрубок в порах мембран из оксида алюминия	64
Харченко И.А., Михлина Е.В., Симунин М.М., Рыжков И.И.	
Химическое газофазное осаждение Ta и TaC с помощью восстановления галогенидов кадмием	65
Гончаров О.Ю., Трещов С.Ю., Сапегина И.В., Файзуллин Р.Р., Балдаев Л.Х.	
Структурная диагностика наноматериалов	66
Мороз Э.М.	
Нестехиометрия как главный критерий функциональной пригодности материала	67
Васильева И.Г.	
От процессов самоорганизации на поверхности кремния к субнанометровой метрологии	68
Щеглов Д.В., Федина Л.И., Ситников С.В., Родякина Е.Е., Роголо Д.И., Кожухов А.С., Гутаковский А.К., Латышев А.В.	

Пространственно разделенные центры фотолюминесценции поликристаллического CVD ZnSe с избытком селена и кислорода Аббасов И.И., Гаврищук Е.М., Мусаев М.А., Гусейнов Дж.И., Аскеров Д.Дж.	69
Управление свойствами смачивания для задач гидродинамики и тепломассообмена Гатапова Е.Я.	70
Кристаллизация тонких пленок нестехиометрического оксида кремния, индуцированная золотом Лунев Н.А., Замчий А.О., Баранов Е.А., Константинов В.О., Меркулова И.Е.	71
Применение золей наночастиц золота, стабилизированных АОТ, в качестве гидрофилизующих агентов полистирольных подложек Колодин А.Н.	72
Проводящие пленки на основе наночастиц серебра и золота, стабилизированных сорбитан олеатом Поповецкий П.С.	73
Влияние спин-орбитального взаимодействия на электронную структуру комплексов осмия(IV) Федоренко А.Д., Асанов И.П., Асанова Т.И.	74
Фталоцианины металлов и их гибридные материалы с наночастицами палладия и золота в качестве активных слоев газовых сенсоров Басова Т.В., Клямер Д.Д., Бонегардт Д.В., Доровских С.И.	75
Резистивный переключатель на основе нанокристалла VO₂, синтезированного методом CVD на вершине острой кремниевой иглы Мутилин С.В., Принц В.Я., Яковкина Л.В., Капогузов К.Е., Гутаковский А.К., Комонов А.И.	76
Захват зарядов из кремния и перезарядка состояний в межслойных диоксидах кремния и гафния на сапфире после атомно-слоевого осаждения, водородного переноса и отжига Антонов В.А., Попов В.П., Мяконьких А.В., Руденко К.В.	77
Переработка углеводородов C₂₊ на самоорганизующихся катализаторах с использованием метода CCVD Афонникова С.Д., Мишаков И.В., Бауман Ю.И., Ведягин А.А., Шубин Ю.В.	78
Применение метода CVD для каталитической переработки хлорсодержащих углеводородов с получением функционализированных углеродных наноматериалов Потылицына А.Р., Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Серкова А.Н., Кибис Л.С., Плюснин П.Е., Ведягин А.А., Шубин Ю.В.	79
СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ	
Влияние бромирования на электрохимические свойства пористого углеродного материала в натрий ионных аккумуляторах Ворфоломеева А.А., Столярова С.Г., Гребенкина М.А., Шляхова Е.В., Федосеева Ю.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.	83
β-дикетонатные комплексы серебра (i) с 1,5-циклооктадиеном: синтез, термические свойства, применение в МОСVD Гуляев С.А., Викулова Е.С., Сухих Т.С., Ильин И.Ю., Корецкая Т.П., Шутилов Р.А., Морозова Н.Б.	84
Многоволновая эллипсометрия на базе нулевого лазерного эллипсометра ЛЭФ-2 и акустооптического спектрометра «КВАРЦ» Дудкина С.П., Шаяпов В.Р.	85

Синтез и исследование бис-(гексафторацетилацетонато)(N,N,N',N'-тетраметил-1,3-пропандиамин)магния для получения пленок MgF₂	86
Евсеев Г.С., Кочелаков Д.В., Крючкова Н.А., Викулова Е.С.	
Комплексы Mg с N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином и перфторированными β-дикетонами как перспективные прекурсоры для получения пленок MgF₂ методом МОСVD	87
Зырянов Р.В., Зеленина Л.Н., Кочелаков Д.В., Викулова Е.С.	
Синтез, строение и термодинамическое исследование бис-(пивалоилтрифторацетонато) (N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин)магния	88
Михайлова М.А., Зеленина Л.Н., Назарова А.А., Сухих А.С., Викулова Е.С.	
Исследование тонких пленок Sm_xTi_{1-x}O_y, синтезированных методом атомно-слоевого осаждения	89
Петухова Д.Е., Лебедев М.С.	
Стабильность и качество карбонитридных плёнок на титане и алюминии	90
Соколов В.В., Шаяпов В.Р., Филатова И.Ю., Корольков И.В.	
Синтез, свойства и стабильность пленок SiC_xN_y:H, полученных из тетраметилдисилазана в процессе ICP-CVD	91
Чагин М.Н., Суляева В.С., Шаяпов В.Р., Колодин А.Н., Хомяков М.Н., Юшина И.В., Косинова М.Л.	
Исследование тонких пленок HfO₂, TiO₂ и Hf-Ti-O методом инфракрасной спектроскопии	92
Хижняк Е.А., Шаяпов В.Р., Лебедев М.С.	
Газоструйное MPCVD осаждение алмаза из смеси H₂+CH₄+Ar	93
Тимошенко Н.И., Емельянов А.А., Пинаев В.А., Плотников М.Ю., Ребров А.К., Юдин И.Б.	
Авторский указатель	95
Содержание	98

Научное издание

Кузнецовские чтения-2022

Шестой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы

11 – 13 июля 2022 года

Программа и сборник тезисов докладов

Ответственный за выпуск
к.х.н. Марина Леонидовна КОСИНОВА

Техническое редактирование и верстка
Миронова Г.Н.

Подписано к печати и в свет 27.06.2022.

Формат 60×84/8.

Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 12,9. Уч.-изд. л. 3,1.

Тираж 120 экз. Заказ № 112.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3. Новосибирск, 630090.