

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

**Кузнецовские чтения-2024**  
**Седьмой семинар по проблемам**  
**химического осаждения**  
**из газовой фазы**

**5 – 7 февраля 2024 года**

**ПРОГРАММА И СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

Новосибирск, 2024

УДК 539.23

Программа и тезисы докладов «Седьмого семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы» / Ответственный за выпуск к.х.н. М.Л. Косинова. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2024, 86 с.

В сборнике представлены тезисы докладов участников «Седьмого семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы», проведенного в 2024 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, ALD, PVD, характеристика пленок и покрытий и определение областей их применения.

#### **Организационный комитет семинара:**

*Председатель* - 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  
Е.С. Викулова, к.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  
О.И. Семенова, к.х.н., ИФП СО РАН, Новосибирск

Место проведения – ИНХ СО РАН, Новосибирск

**ISBN 978-5-90168-854-0**

© ФГБУН  
Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения РАН, 2024

## СПОНСОРЫ СЕМИНАРА



**Институт неорганической химии  
имени А.В. Николаева СО РАН**



**ООО "Русмедторг"  
г. Новосибирск**



**Инжиниринговый  
химико-технологический центр  
г. Томск**



**Академик  
Федор Андреевич Кузнецов  
12.07.1932 – 4.02.2014**

Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН в рамках Кузнецовских чтений, посвященных памяти и научному наследию российского учёного и организатора науки, академика Федора Андреевича Кузнецова, проводит Седьмой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы. Данное мероприятие является продолжением серии семинаров, которые проходили в Иркутске (2010, 2013) и в Новосибирске (2011, 2017, 2020, 2022).

Проведение уже Седьмого семинара в ИНХ СО РАН подтверждает развитие созданной академиком Ф.А. Кузнецовым научной школы по дизайну, исследованию и синтезу функциональных пленочных материалов. Возросшие потребности в новых материалах для исследования космоса, авиастроения, электроники, атомной энергетики, медицины и экологии стимулируют разработку новых технических решений и высокоэффективных технологий. С этих позиций в программу Семинара включены как фундаментальные основы газофазных процессов, так и внимание отдано процессам, движущимся от лабораторных экспериментов к промышленной технологии.

Основные разделы Семинара с конкретизацией их наполнения представлены ниже:

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

Выпускаемый сборник тезисов участников семинара включает 66 работ, которые посвящены не только развитию фундаментальных основ процесса CVD. Здесь достойно представлены другие процессы осаждения, такие как ALD, PECVD, CVD+PVD, часто с оригинальным способом решения технологических задач. Уделено много внимания проблеме получения новых качественных предшественников, при этом набор прекурсоров значительно расширился за счет применения сложных летучих элементоорганических и координационных соединений. Интересны разработки в области развития различных способов стимулирования газовой фазы в процессах осаждения. Много внимания уделено методам диагностики пленок и покрытий с позиции увеличения точности управления составом, структурой и геометрией синтезируемых материалов. Стремление к многопрофильности науки, заложенное Ф.А. Кузнецовом и дающее мощный толчок развитию науки, хорошо отражают представленные тезисы.

Вовлечение сложных летучих соединений различных классов в технологию материалов и структур потребовало создания новой, междисциплинарной области деятельности. Ф.А. Кузнецов вложил много сил в развитие научного сотрудничества, и это направление продолжает активно развиваться. Примером создания такой области работ являются проекты, выполняемые коллективами институтов СО РАН с привлечением все расширяющегося круга партнеров. Материалы Седьмого семинара, отражающие развитие фундаментальной и прикладной науки процессов газофазного осаждения, без сомнения востребованы и ценны, тем более что мы рассматриваем их с позиций огромной заслуги и научного наследия академика Ф.А. Кузнецова.

И.Г. Васильева  
М.Л. Косинова

## ПРОГРАММА

05 февраля 2024

### Сессия 1

- 09:30–09.50**      **Открытие семинара**  
проф. РАН, д.х.н. К.А. Брылев, директор ИНХ СО РАН  
к.х.н. М.Л. Косинова, зав. лабораторией, ИНХ СО РАН
- 09:50–10:20**      **А.Л. Асеев, П.В. Гейдт, ИФП СО РАН, НГУ, Новосибирск**  
Кремниевая микроэлектроника: состояние и перспективы развития технологий и методов диагностики  
*Приглашенный доклад*
- 10:20–10:50**      **А.И. Непомнящих, ИГХ СО РАН, Иркутск**  
Проблемы получения оптического кварцевого стекла на основе особо-чистого природного кварцевого материала  
*Приглашенный доклад*
- 10:50–11:20**      **Н.И. Бакланова, ИХТТuМХ СО РАН, Новосибирск**  
Получение и свойства армированных сверхвысокотемпературных композитов  
*Приглашенный доклад*
- 11:20–11:40**      **Кофе/чай**

### Сессия 2

#### Фундаментальные основы процессов CVD

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

- 11:40–12:00**      **А.М. Макаренко, К.В. Жерикова, С.В. Сысоев, А.В. Сартакова, ИИХ СО РАН, Новосибирск**  
β-дикетонаты металлов(III) как предшественники в процессах МОСVD: термодинамика их парообразования
- 12:00–12:20**      **А.Е. Тургамбаева, С. Уркасым кызы, В.В. Крисюк, ИИХ СО РАН, Новосибирск**  
Термическое поведение паров литий-содержащих прекурсоров для литиевых микробатарей
- 12:20–12:40**      **С.Г. Гаджимурадов, С.И. Сулейманов, А.М. Максумова, А.И. Абдулагатов, И.М. Абдулагатов, ДГУ, ИФ ДФИЦ РАН, Махачкала**  
Квантово-химический расчет термодинамических параметров реакции  $\text{MoOCl}_4$  на поверхности  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе атомно-слоевого осаждения оксида молибдена
- 12:40–13:00**      **С.С. Етмишева, С.Г. Гаджимурадов, А.М. Максумова, С.И. Сулейманов, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов, ДГУ, Махачкала**  
Квантово-химические расчеты восстановления, роста и конверсии в процессе атомно-слоевого осаждения алюминий-молибденовых оксидных пленок
- 13:00**              **Обед**

### Сессия 3

#### Новые исходные вещества для процессов CVD: синтез, очистка и характеристика

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

- 14:00–14:30** **Е.С. Викулова, ИХ СО РАН, Новосибирск**  
Летучие координационные соединения  
для газофазных процессов металлизации  
*Приглашенный доклад*
- 14:30–14:50** **А.В. Сартакова, С.В. Сысоев, А.М. Макаренко, Н.В. Куратьева, Д.П. Пищур, К.В. Жерикова, ИХ СО РАН, НГУ, Новосибирск**  
Исследование термических свойств  
фторсодержащих  $\beta$ -дикетонатов скандия(III)
- 14:50–15:10** **С. Уркасым кызы, А.С. Сухих, В.В. Крисюк, ИХ СО РАН, Новосибирск**  
Структура и термические свойства летучих Li-Ni комплексов  
как потенциальных CVD прекурсоров
- 15:10–15:30** **В.В. Лукашов, И.К. Игуменов, Р.А. Шутилов, ИТ СО РАН, ИХ СО РАН, Новосибирск**  
Новые методы осаждения наноструктурированных покрытий из газовой  
фазы
- 15:30–15:50** **И.К. Игуменов, В.В. Лукашов, К.А. Коваленко, Е.В. Коротаев, М.М. Сыроквашин, П.Е. Плюсин, Р.А. Шутилов, ИХ СО РАН, ИТ СО РАН, Новосибирск**  
Композитные прекурсоры для осаждения наноструктурированных  
покрытий из газовой фазы
- 15:50–16:10** **Кофе/чай**

### Сессия 4

#### Новые направления в развитии технологии CVD

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

- 16:10–16:40** **А.А. Малыгин, Е.А. Соснов, СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург**  
Принципы метода молекулярного наслаивания  
*Приглашенный доклад*
- 16:40–17:10** **К.В. Руденко, В.О. Кузьменко, А.В. Мяконьких, ФТИАН, Москва**  
Атомно-слоевое травление: возможен ли полный реверс атомно-  
слоевого осаждения?  
*Приглашенный доклад*
- 17:10–17:30** **К.И. Литвинова, В.С. Поломских, А.В. Горячев, Г.А. Рудаков, ИНМЭ РАН, Москва**  
Влияние длительности импульса воды на стехиометрию  $\text{HfO}_x$  в  
процессе атомно-слоевого осаждения
- 17:30–17:50** **А.С. Мокрушин, Ю.М. Горбань, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов, ИОНХ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва**  
Аэрозольное напыление из газовой фазы  
тонких газочувствительных плёнок
- 17:50–18:10** **М.С. Лебедев, ИХ СО РАН, Новосибирск**  
Молекулярное наслаивание пленок в системе Zr-Ti-O

06 февраля 2024

**Сессия 5. Новые направления в развитии технологии CVD**

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

- 09:30–10:00**     **А.Н. Аксенов**, ПАО «Тюменские моторостроители», Тюмень  
Новые материалы и покрытия для турбины двигателя ТМ-16  
*Приглашенный доклад*
- 10:00–10:30**     **Д.В. Назаров**, СПбГУ, Санкт-Петербург  
Атомно-слоевое осаждение в биомедицине: преимущества метода,  
основные направления исследований и результаты  
*Приглашенный доклад*
- 10:30–10:50**     **Б.В. Волошин, В.А. Селезнев, В.А. Голяшов**,  
ИФП СО РАН, Новосибирск  
Синтез тонких пленок диоксида ванадия методом  
плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения
- 10:50–11:10**     **И.С. Ежов, Д.А. Ольховский, М.Ю. Максимов**,  
СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург  
Особенности получения покрытий оксида лантана методом  
атомно-слоевого осаждения с использованием H<sub>2</sub>O и O<sub>3</sub>
- 11:10–11:30**     **Кофе/чай**

**Сессия 6**

**Новые материалы и сложные структуры, полученные в процессах CVD**

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

- 11:30–12:00**     **Д.В. Щеглов, Л.И. Федина, А.В. Латышев**,  
ИФП СО РАН, Новосибирск  
Атомно-силовая микроскопия для локальной модификации поверхности  
*Приглашенный доклад*
- 12:00–12:30**     **А.И. Сафонов, А.В. Петрова, В.С. Суляева, С.В. Старинский**,  
ИТ СО РАН, ИНХ СО РАН, Новосибирск  
Осаждение тонких фторполимерных покрытий методом Hot Wire CVD:  
получение, особенности и свойства  
*Приглашенный доклад*
- 12:30–12:50**     **Р.А. Шутилов, О.Е. Терещенко, И.К. Игуменов**,  
ИНХ СО РАН, ИФП СО РАН, Новосибирск  
Особенности формирования покрытий методом импульсного MOCVD  
в системе ZrO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>
- 13:00**            **Обед**

**Сессия 7**

**Диагностика пленок и покрытий, контроль процессов CVD**

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

- 14:00–14:30**     **И.Г. Васильева**, ИНХ СО РАН, Новосибирск  
Новое в диагностике пространственной неоднородности состава  
и структуры пленок  
*Приглашенный доклад*

- 14:30–15:00** **Н.Б. Морозова, Е.С. Викулова, С.И. Доровских, Д.С. Сергеевичев, Т.П. Корецкая, ИИХ СО РАН, ФГБУ «НМИЦ им. ак. Е.Н. Мешалкина» Минздрава России Новосибирск**  
Гетероструктуры на основе пленок благородных металлов с наночастицами Ag, Au: получение, исследование биосовместимости и антибактериальной активности  
*Приглашенный доклад*
- 15:00–15:20** **Е.В. Шляхова, А.А. Ворфоломеева, А.А. Коцун, М.А. Гребёнкина, Ю.В. Федосеева, ИИХ СО РАН, Новосибирск**  
Синтез и модификация азотдопированного углеродного композита с внедренными железосодержащими частицами для улучшения электрохимических характеристик
- 15:20–15:40** **Э.А. Рихтер, Р.А. Шутилов, И.К. Игуменов, Е.С. Викулова, ИИХ СО РАН, Новосибирск**  
МО CVD получение покрытий с использованием высокоскоростного светового нагрева
- 15:40–16:00** **В.А. Непомнящих, Е.А. Баранов, А.О. Замчий, В.О. Константинов, Е.М. Старинская, В.А. Володин, НГУ, ИТ СО РАН, ИФП СО РАН, Новосибирск**  
Влияние отношения толщин пленок  $\alpha$ -Ge/Au на золото-индуцированную кристаллизацию аморфного германия
- 16:00–16:20** **Кофе/чай**

#### Сессия 8

#### **Тонкие пленки и наноструктуры, полученные методами PVD:**

**рост, характеристика, моделирование**

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

- 16:20–16:50** **Т.В. Басова, Д.Д. Клямер, Д.В. Бонегардт, Н.Б. Морозова, С.И. Доровских, ИИХ СО РАН, Новосибирск**  
Фталоцианины металлов и их гибридные материалы с наночастицами металлов в качестве активных слоев газовых сенсоров  
*Приглашенный доклад*
- 16:50–17:10** **С.Ю. Чепкасов, А.В. Капишников, В.Р. Шаяпов, НГУ, Новосибирск**  
Осаждение текстурированных пленок нитрида алюминия методом импульсного реактивного магнетронного распыления
- 17:10–17:30** **Д.Д. Клямер, А.С. Сухих, Д.В. Бонегардт, Т.В. Басова, ИИХ СО РАН, Новосибирск**  
Структурное разнообразие фторзамещенных фталоцианинов олова и их пленок
- 17:30–17:50** **Д.В. Бонегардт, Д.Д. Клямер, А.С. Сухих, Т.В. Басова, ИИХ СО РАН, Новосибирск**  
Осаждение и характеристика пленок галогензамещенных фталоцианинов металлов и исследование их сенсорных свойств
- 17:50–18:00** **Г. Нигматуллина, ООО "Русмедторг", Новосибирск**  
Современное аналитическое оборудование в лабораториях
- 18:00–19:00** **Стендовая сессия.**  
**Кофе/чай**

## Стендовая сессия

- 01. Р.Э. Афаунов, И.В. Мирзаева, ИИХ СО РАН, Новосибирск**  
Определение энергии связей медь-лиганд в  $\beta$ -дикетонатах меди по их топологическим характеристикам
- 02. И.А. Байдина, Н.В. Первухина, С.А. Громилов, ИИХ СО РАН, Новосибирск**  
Анализ межмолекулярных взаимодействий и изоструктурности в рядах летучих комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) и Pt(II) с  $\beta$ -иминокетонами
- 03. А.С. Барышева, Е.С. Викулова, Т.С. Сухих, И.Ю. Ильин, Д.П. Пищур, Н.Б. Морозова, ИИХ СО РАН, ФГБОУ ВО НГТУ, Новосибирск**  
Синтез и исследование  $\beta$ -дикетонатных комплексов Ag(I) с N-донорными ароматическими лигандами
- 04. Ю.М. Горбань, А.С. Мокрушин, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов, ИОНХ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва**  
AACVD синтез тонких газочувствительных плёнок ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 05. С.П. Дудкина, ИИХ СО РАН, Новосибирск**  
Изменения оптических свойств при фазовом переходе в пленках диоксида ванадия, осажденных методом MOCVD
- 06. Е.Н. Ермакова, О.В. Маслова, А.В. Мареев, И.П. Цырендоржиева, Е.А. Максимовский, М.Л. Косинова, ИИХ СО РАН, Новосибирск**  
Исследование поведения 4-(триметилсилил)морфолина как предшественника в процессах химического осаждения из паровой фазы
- 07. Е.Н. Ермакова, ИИХ СО РАН, Новосибирск**  
Исследование процессов формирования пленок карбонитрида кремния-бора из смеси элементарноорганических соединений
- 08. М. Жежера, П.А. Стабников, А.С. Сухих, Д.П. Пищур, Д.В. Кочелаков, Е.С. Викулова, ИИХ СО РАН, Новосибирск**  
Синтез и исследование физико-химических свойств симметричных  $\beta$ -гептандионовых комплексов Cu<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>
- 09. С.С. Крутских, Д. В. Кочелаков, Л.Н. Зеленина, Е.С. Викулова, Д.П. Пищур, ИИХ СО РАН, НГТУ, Новосибирск**  
Синтез, строение и термические свойства фторированных разнолигандных комплексов магния для применения в MOCVD
- 10. Г.А. Рудаков, К.И. Литвинова, Е.В. Латипов, П.А. Едельбекова, ИНМЭ РАН, Москва**  
Исследование ультратонких слоев оксида титана, полученных методом атомно-слоевого осаждения
- 11. В.В. Соколов, О.А. Гурова, А.В. Окотруб, ИИХ СО РАН, Новосибирск**  
Исследование карбонитридного покрытия на титане методом атомной силовой микроскопии
- 12. А.В. Стригуновская, Э.А. Рихтер, Т.С. Сухих, Е.С. Викулова, ИИХ СО РАН, НГТУ, Новосибирск**  
Разработка летучих прекурсоров для осаждения MgO:  
эффект объемного заместителя в анионном и нейтральном лиганде

**13. Е.А. Хижняк, М.С. Лебедев, В.Р. Шаяпов, ИИХ СО РАН, Новосибирск**

Влияние температуры осаждения на фазовый состав пленок  $TiO_2$ ,  
осажденных методом атомно-слоевого осаждения из тетрахлорида титана и воды

**14. А.М. Максумова, С.Г. Гаджимурадов, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов,  
ФГБОУ ВО ДГУ, Махачкала**

Атомно-слоевое осаждение (АСО) оксида молибдена  
с использованием  $MoOCl_4$  или  $MoO_2Cl_2$  и  $H_2O$

## 7 февраля 2024

### Сессия 9

#### Применение процессов CVD

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

- 09:30–10:00**     **А.В. Двуреченский, А.И. Якимов, В.В. Кириенко, Д.Е. Уткин,**  
*ИФП СО РАН, НГУ, Новосибирск*  
Управление функциональными характеристиками компонент  
нанофотоники на основе кремния, сопряженного с метаматериалами  
*Приглашенный доклад*
- 10:00–10:30**     **В.Ю. Васильев,** *НГТУ, Новосибирск*  
Конформность роста тонких пленок при осаждении методами PVD,  
CVD, PECVD, HDP-CVD, ALD на сложных рельефах современных  
микроэлектронных приборов  
*Приглашенный доклад*
- 10:30–11:00**     **С.В. Мутилин, Л.В. Яковкина, В.Н. Кичай, К.Е. Капогузов,**  
**Б.В. Волошин, Н.И. Лысенко,**  
*ИФП СО РАН, ИНХ СО РАН, Новосибирск*  
Резистивные переключения в нанокристаллах диоксида ванадия  
*Приглашенный доклад*
- 11:00–11:20**     **О.И. Семенова,** *ИФП СО РАН, Новосибирск*  
Синтез и применение в устройствах фотоники гибридных перовскитов
- 11:20–11:40**     **Кофе/чай**

### Сессия 10

#### Применение процессов CVD

Председатель: к.х.н. Е.С. Викулова, ИНХ СО РАН, Новосибирск

- 11:40–12:00**     **В.А. Плотников, С.В. Макаров, Е.В. Кустова, О.С. Мельникова,**  
*ФГБОУ «Алтайский государственный университет», Барнаул*  
Структурное состояние и электрофизические свойства углеродных  
алмазоподобных тонких пленок
- 12:00–12:20**     **О.В. Бойцова, А.М. Макаревич, О.Н. Макаревич,** *МГУ, Москва*  
Приёмы химического осаждения для создания устройств  
оптоэлектроники на основе VO<sub>2</sub>
- 12:20–12:40**     **М.В. Мещ, А.А. Малыгин, Ю. С. Кольцов,** АО «СКТБ Кольцова»,  
СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург  
Тонкопленочные электролюминесцентные структуры,  
получаемые по технологии молекулярного наслаивания
- 12:40–13:00**     **Е.Н. Ермакова, М.Н. Чагин, С.П. Дудкина, В.Р. Шаяпов,**  
**М.Л. Косинова,** *ИНХ СО РАН, Новосибирск*  
Особенности формирования и стабильность пленок SiCN:H,  
осажденных из паров гексаметилдисилана в процессах PECVD и ICP  
CVD
- 13:00**             **Обед**

## Сессия 11

### Применение процессов CVD

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

- 14:00–14:20** И.А. Безруков, И.М. Глухов, А.С. Кривенко, К.В. Шичалин, *ООО ЭПОС-Инжиниринг, Новосибирск*  
Вакуумное оборудование для получения тонких пленок CVD и PVD и проведения научных исследований
- 14:20–14:40** А.С. Гудовских, А.В. Уваров, А.И. Баранов, Е.А. Вячеславова, А.А. Максимова, *СПбАУ РАН им. Ж.И. Алферова, СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург*  
Формирование фотопреобразовательных гетероструктур n-GaP/p-Si с помощью комбинированного метода плазмохимического и атомно-слоевого осаждения
- 14:40–15:00** В.В. Крисюк, С. Уркасым кызы, И.В. Корольков, Е.А. Максимовский, С.И. Доровских, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*  
Химическое осаждение из газовой фазы тонкопленочных катодных материалов для литиевых микробатарей
- 15:00–15:20** А.А. Шапоренков, Е.А. Рубан, В.В. Душик, Н.В. Рожанский, *ИФХЭ РАН, Москва*  
Химическое газофазное осаждение износостойких антикоррозионных покрытий на основе метастабильных фаз вольфрама в системе вольфрам-углерод.
- 15:20–15:40** В.В. Душик, А.А. Шапоренков, Е.А. Рубан, А.В. Полигенько, К.М. Осипов, Т.Н. Букатин, *ИФХЭ РАН, Москва*  
Структурообразование в слоях системы вольфрам-углерод, получаемых методом химического газофазного осаждения
- 15:40–16:00** Кофе/чай

## Сессия 12

### Применение процессов CVD

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

- 16:00–16:20** А.В. Окотруб, А.А. Ворфоломеева, О.В. Седельникова, В.И. Сысоев, Л.Г. Булушева, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*  
Строение и электронные свойства углеродных нанотрубок, заполненных сульфидами фосфора
- 16:20–16:40** Р.М.Х. Исхакзай, В.Ш. Алиев, *ИФП СО РАН, Новосибирск*  
Пассивация точечных дефектов в плёнках SiO<sub>2</sub>, обработанных в водородной ЭЦР плазме
- 16:40–17:00** С.И. Доровских, Д.Б. Кальный, Н.Б. Морозова, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*  
Газофазное формирование гетероструктур на основе пленок фталоцианинов железа и наночастиц платиновых металлов как активных слоев электрохимических сенсоров для детекции оксидов азота
- 17:00–17:20** А.Г. Плеханов, Е.А. Максимовский, И.В. Корольков, А.Н. Лавров, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*  
Изучение процесса PECVD синтеза пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Fe из смеси ферроцена, гексаметилдисилазана и азота
- 17:20–17:40** А.А. Спирина, Н.Л. Шварц, *ИФП СО РАН, НГТУ, Новосибирск*  
Моделирование роста планарных нанопроволок GaAs на структурированных поверхностях GaAs методом Монте-Карло
- 17:40** **Заккрытие семинара**  
**Экскурсия по лабораториям ИНХ СО РАН**  
Кофе/чай

## **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## КРЕМНИЕВАЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКА: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ И МЕТОДОВ ДИАГНОСТИКИ

А.Л. Асеев<sup>1,2</sup>, П.В. Гейдт<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИФП им. А.В.Ржанова СО РАН, просп. акад. Лаврентьева 13, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

e-mail: aseev@isp.nsc.ru, a.aseev@nsu.ru

На основе результатов состоявшихся в 2023 году IX Всероссийского форума «Микроэлектроника-2023» и Общего собрания РАН [1,2] представлен анализ современных достижений и перспектив развития кремниевой микро- и наноэлектроники. Показано, что прогресс в области освоения нанометровых размеров транзисторов вместе с переходом к новым конструкциям полевых транзисторов, таких как нанолистовые (nano sheet) транзисторы с круговым затвором (Gate All Around FET – GAAFET), новым технологиям их расположения друг над другом («вертикализация»), применением новых материалов и совершенствованием нанолитографических машин приведет к преодолению ограничений, накладываемых законом Мура [3], многократному увеличению счётной мощности полупроводниковых микросхем, создаст качественно новые возможности в развитии компактных систем искусственного интеллекта, и к кардинальным изменениям в структуре экономики и социальных отношений в ближайшем будущем. Ожидается, что прогресс в развитии квантовых и фотонных вычислителей значительно расширит возможности классических микроэлектронных технологий как по производительности и защищенности вычислений (квантовые технологии), так и в снижении энергетических затрат (фотонные технологии). Представлена информация о программах Правительства РФ по разработке специальных материалов микроэлектроники, электронному машиностроению, программному обеспечению и подготовке кадров.

В докладе приведена информация о возможностях Аналитического и технологического исследовательского центра физического факультета НГУ на примере технологии создания и диагностики акустоэлектронных структур на кремнии [4] и элементов памяти на структурах майенитного электрида [5].

Работа поддержана МНВО РФ в рамках госзадания FSUS-2024-0020. Измерения характеристик AlN и электрида выполнялись на оборудовании ЦКП «ВТАН» НГУ.

1. Красников Г.Я., Выступление на открытии IX Всероссийского форума «Микроэлектроника-2023», Сочи, 10-13 ноября 2023 г.
2. Красников Г.Я., Выступление на Общем собрании РАН, Москва, 12-13 декабря 2023 г.
3. Асеев А.Л., Полупроводники и нанотехнологии, Учебное пособие, 2023, изд. ИПЦ НГУ, 144 С.
4. Mironova, M.I.; Kapishnikov, A.V.; Hamoud, G.A.; Volodin, V.A.; Azarov, I.A.; Yushkov, I.D.; Kamaev, G.N.; Suprun, E.A.; Chirikov, N.A.; Davletkildiev, N.A.; et al. Characterization of Structure, Morphology, Optical and Electrical Properties of AlN–Al–V Multilayer Thin Films Fabricated by Reactive DC Magnetron Sputtering. *Coatings* 2023, 13, 223. <https://doi.org/10.3390/coatings13020223>
5. Rybak, A.A.; Yushkov, I.D.; Nikolaev, N.A.; Kapishnikov, A.V.; Volodin, A.M.; Krivyakin, G.K.; Kamaev, G.N.; Geydt, P.V. Electrophysical Properties of Polycrystalline C12A7:e<sup>-</sup> Electricle. *Electronics* 2022, 11, 668. <https://doi.org/10.3390/electronics11040668>

## ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ОСОБО-ЧИСТОГО ПРИРОДНОГО КВАРЦЕВОГО МАТЕРИАЛА

А.И. Непомнящих

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия*

e-mail: ainep@igc.irk.ru

Кварцевое стекло имеет широкое промышленное применение как для оптических применений, так и для получения термостойкой кварцевой керамики. Кроме того, особо следует отметить применение оптического кварцевого стекла в качестве высокодобротных резонаторов волновых гироскопов. Для применения оптического кварцевого стекла в области вакуумного ультрафиолета используется кварцевое стекло марки КУ-1, или его зарубежные аналоги, типа Suprasil 311, 312, получаемые высокотемпературным гидролизом  $\text{SiCl}_4$  в водородно-кислородном пламени. Для применения в силовой оптике необходимо объемно однородное оптическое кварцевое стекло, прозрачное в видимой и ближней инфракрасной области спектра. По оптическим характеристикам этой области соответствует стекло марки КИ или зарубежный аналог типа Infrasil-301, 302, получаемые плавлением в вакууме или в водородной среде в электропечи кварцевого концентрата из природного кварцевого сырья. К сожалению, в России в настоящее время отсутствует производство оптического кварцевого сырья.

В Институте геохимии СО РАН проводятся комплексные работы по поиску, оценке особо-чистого природного кварцевого сырья и разработке на его основе высокочистых кварцевых концентратов для различного применения. В Восточном Саяне выявлены такие источники в виде высокочистых кварцитов, разработаны процессы обогащения и получены кварцевые концентраты высокой степени чистоты и оптическое кварцевое стекло, соответствующее марки [1-4].

В докладе будут рассмотрены основные подходы, реализуемые нами, для получения кварцевого стекла для всех типов применений, отмеченных выше.

1. 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.
2. А.М. Федоров, В.А. Макрыгина, А.Е. Будяк, А.И. Непомнящих. Новые данные о геохимии и механизме формирования кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) // ДАН. 2012, т. 442, № 2, с. 244-249.
3. 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.
4. 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

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АРМИРОВАННЫХ СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Н.И. Бакланова

<sup>1</sup>ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

e-mail: [baklanova@solid.nsc.ru](mailto:baklanova@solid.nsc.ru)

Сверхвысокотемпературные керамические (УНТС) композиты, армированные углеродным волокном, находят свое применение для нового поколения энергетических силовых установок. Такие композиты состоят из сверхтугоплавкой или C–SiC–УНТС матрицы, армированной углеродным волокном. Этот класс материалов считается наиболее жизнеспособным классом конструкционных материалов, обладающих трещиностойкостью, термической стабильностью, окислительной и абляционной стойкостью при сверхвысоких температурах. Будет проведен критический обзор различных способов получения таких композитов. Все разработанные к настоящему времени подходы можно условно разделить на две группы – те, в которых тугоплавкая матрица заполняет армирующий углеродный каркас, и те, в которых на начальной стадии изготавливаются элементы, из которых затем будет формироваться композит. К первой группе методов можно отнести PIP (пропитка металлоорганическими прекурсорами с последующим пиролизом), CVI/CVD (химическая инфильтрация паров), RMI (реакционная пропитка расплавами). Вторая группа методов основана на пропитке керамическими суспензиями лент, изготовленных из углеродных волокон или тканей, которые затем собираются в пакет, компактируются, нагреваются и дополнительно силицируются. Будут представлены результаты по синтезу, микроструктуре, текстуре  $ZrB_2$ -SiC/C<sub>f</sub> композитов, полученных новым методом керамических препрегов [1]. Обсуждается окислительная устойчивость композитов при воздействии агрессивной среды при сверхвысоких температурах.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-19-00212).*

1. А. В. Уткин, В. Э. Прокип, Д. А. Банных, М. А. Голосов, Н. И. Бакланова. Микроструктура и механические свойства композитов C/(ZrB<sub>2</sub>-SiC), полученных из керамических лент. Неорг.Материалы, 2022, Т.58, №2, с. 192-199.

## β-ДИКЕТОНАТЫ МЕТАЛЛОВ(III) КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ В ПРОЦЕССАХ МОСVD: ТЕРМОДИНАМИКА ИХ ПАРООБРАЗОВАНИЯ

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

Для получения различных функциональных покрытий методом МОСVD в качестве прекурсоров широко используются летучие β-дикетонаты металлов. 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), которые значительно различаются в зависимости от комбинации центрального атома и лигандного окружения. Более того, имеющиеся в литературе данные, как правило, имеют значительный разброс [1].

С целью получения достоверных термодинамических величин мы начали разработку методики по диагностированию качества термодинамических данных, суть которой состоит в установлении зависимости между составом и соответствующими свойствами в рядах *трис*-β-дикетонатов различных металлов. Необходимым условием реализации методики является наличие ряда комплексов с надёжно определенными термодинамическими данными.

В качестве такого ряда были выбраны комплексы Sc(III) с β-дикетонами, в которых варьировали положение и тип заместителей [1-4]. Получены температурные зависимости давления насыщенных паров соединений и наборы энтальпий и энтропий их плавления и парообразования с привлечением различных методов. Термодинамические характеристики были стандартизованы с использованием разработанной методики. Реализуемый подход подразумевает наличие молекулы, хорошо охарактеризованной в термодинамическом плане, которую можно назначить в качестве «базовой» – как правило, таковыми являются *трис*-ацетилацетонаты металлов [5]. Для выполнения этого условия были верифицированы как литературные, так и полученные нами данные по процессам плавления и парообразования *трис*-ацетилацетонатов Al, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ru, Rh, In, Ir.

Диагностическая методика была апробирована на рядах β-дикетонатов различных металлов.

1. Makarenko A.M., Zaitsau Dz.H. et al. // Coatings. 2023. V. 13, № 3. P. 535.
2. Макаренко А.М., Куратьева Н.В. и др. // ЖНХ. 2023. Т. 68, № 2. С. 221-228.
3. Zherikova K.V., Makarenko A.M. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2024. V. 189, P. 107184.
4. Сартакова А.В., Макаренко А.М. и др. // ЖНХ. 2023. Т. 68, № 9. С. 1217-1225.
5. Makarenko A.M., Trubin S.V. et al. // Coatings. 2023. V. 13, № 8. P. 1458.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПАРОВ ЛИТИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ МИКРОБАТАРЕЙ

А.Е. Тургамбаева, С. Уркасым кызы, В.В. Крисяк  
*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*  
e-mail: tae@niic.nsc.ru

Летучие литий-содержащих комплексы имеют большой потенциал для использования в качестве прекурсоров для химического осаждения из газовой фазы компонентов тонкопленочных литиевых микробатарей (TFLBs). В работе исследован ряд дикетонатов лития и гетерометаллические комплексы с органическими лигандами  $[M(acacen)Li(diketonate)]$ , где  $TM=Ni, Co$ ;  $acacen=N,N'$ -бис(ацетилацетон)этиленди-аминат. Сублимационный тест показал, что соединения близки по летучести и переходят в газовую фазу в интервале температур 160-170 °C ( $10^{-2}$  Торр).

По данным термогравиметрического анализа метокси-замещённых  $\beta$ -дикетонатов лития  $LiL$  и  $LiL^F$  в инертной атмосфере, комплексы переходят в газовую фазу практически полностью, что говорит об их хорошей летучести и термической устойчивости в конденсированной фазе в отличие от известного CVD прекурсора  $Li(O^tBu)$ . Сравнение с другим известным прекурсором - дипивалоилметанатом  $Li(dpm)$  показало, что фторированный комплекс  $LiL^F$  более летучий, чем нефторированный аналог  $LiL$ , летучесть которого близка к  $Li(dpm)$ . В системе, представляющей собой миниатюрный CVD реактор низкого давления с масс-спектрометрической регистрацией газовой фазы, был установлен состав газовой фазы, образующейся при нагревании твердого комплекса; температура начала термолиза паров и температура достижения наибольшей степени разложения в присутствии кислорода. Для понимания зависимости состава пленки от используемого прекурсора был проведен анализ корреляции между экспериментами CVD и данными масс-спектрометрии *in situ* газообразных продуктов. Предложен механизм образования карбоната лития в твердой фазе при термолизе некоторых дикетонатов лития.

С использованием масс-спектрометрического метода проведено сравнение поведения гетеробиметаллического комплекса  $[Ni(acacen)Li(dpm)]$  при нагревании в кислороде и соответствующей смеси монометалльных комплексов.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ  $\text{MoOCl}_4$   
НА ПОВЕРХНОСТИ  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  И  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
В ПРОЦЕССЕ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДА МОЛИБДЕНА**

С.Г. Гаджимурадов<sup>1</sup>, С.И. Сулейманов<sup>1,2</sup>, А.М. Максумова<sup>1</sup>, А.И. Абдулагатов<sup>1</sup>,  
И.М. Абдулагатов<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия

<sup>2</sup>Институт физики ДФИЦ РАН, г. Махачкала, Россия

e-mail: gadjimuradov.sadr1@gmail.com

Оксид молибдена ( $\text{MoO}_3$ ) один из технологически важных материалов. Тонкие пленки  $\text{MoO}_3$  применяются в электрохромных окнах, катализе и т.д. Атомно-слоевое осаждение (АСО) тонких пленок  $\text{MoO}_3$  ранее проводили с использованием оксотетрахлорида молибдена ( $\text{MoOCl}_4$ ) и  $\text{H}_2\text{O}$ . В зарубежной литературе [1] указывалось на отсутствие роста  $\text{MoO}_3$  на кремниевой подложке с естественным оксидом. Наши исследования процесса роста пленки с использованием кварцевых пьезоэлектрических микровесов (КПМ) показали воспроизводимый рост пленки на затравочном слое  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [2].

В данной работе были выполнены квантово-химические расчёты термодинамических и ИК-спектроскопических параметров реакций МН, молибденсодержащих структур методом DFT/PBE/def2-TZVP, в диапазоне температур от 0 до 400 °С, с использованием кластерных моделей поверхности  $\text{SiO}_2$  ( $\beta$ -кристобалит) на основе сечения <111> с параметрами  $\beta$ -кристобалита (в качестве псевдоатомов использовали атомы Н), и на осажденных на нем, монослоях  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Табл.1.** Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ , кДж/моль) для механизма бидентатного присоединения  $\text{MoOCl}_4$  на различных поверхностях.

<b>T, К</b>	<b><math>\beta</math>-кристобалит</b>	<b>Монослой <math>\text{MoO}_3</math> на <math>\beta</math>-кристобалите</b>	<b>Монослой <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> на <math>\beta</math>-кристобалите</b>
273	-1,76	-34,78	-243,39
388	-9,00	-40,60	-250,83
423	-11,19	-42,34	-253,09
453	-13,06	-43,81	-255,02
550	-19,01	-48,44	-261,22
650	-24,99	-53,04	-267,49

Расчёты показали, что наиболее выгодно образование бидентатных структур, на поверхности  $\text{SiO}_2$  и на поверхности слоя  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Согласно квантово-химическим расчётам (Табл. 1.) реакционная способность поверхностей значительно отличается. Аморфная поверхность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  демонстрирует более высокую склонность к реакциям по сравнению с поверхностью  $\text{MoO}_3$ , а  $\text{SiO}_2$  характеризуется наименьшей реакционной способностью по сравнению с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$ . Данный результат согласуется с экспериментальными данными. Кроме этого, были получены данные температур перехода механизма монодентатного присоединения в бидентатный, и в тридентатный в процессе осаждения  $\text{MoOCl}_4$  на всех трех поверхностях.

Согласно литературным данным  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  является более термически устойчивым соединением по сравнению с  $\text{MoOCl}_4$  [3], в настоящее время нами проводятся квантово-химические расчеты осаждения  $\text{MoO}_3$  на перечисленных ранее поверхностях с использованием в качестве реагента  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ .

1. Kvalvik J.N., et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020. V. 38. P. 042406.
2. Максумова А.М., Абдулагатов И.М., и др. // ЖНМ. 2023. Т. 59, № 4. С. 384-393.
3. Pershina, V., and Fricke B. // J. Phys. Chem. 1996, 100, 8748-8751.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ, РОСТА И КОНВЕРСИИ  
В ПРОЦЕССЕ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ  
АЛЮМИНИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК**

С.С. Етмишева<sup>1</sup>, С.Г. Гаджимурадов<sup>1</sup>, А.М. Максумова<sup>1</sup>,  
С.И. Сулейманов<sup>1</sup>, И.М. Абдулагатов<sup>1</sup>, А.И. Абдулагатов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет, ул. М. Гаджиева, д. 43-а, Махачкала, 367000  
sophi05@yandex.ru

Алюминий-молибденовые оксидные пленки  $Al_xMo_yO_z$  имеют широкое применение во многих областях науки и техники. Ранее авторами был изучен процесс АСО  $Al_xMo_yO_z$  при 150 С, где в качестве прекурсоров были использованы триметилалюминий ( $Al(CH_3)_3$ ), диоксидхлорид молибдена ( $MoO_2Cl_2$ ) и вода ( $H_2O$ ) [1]. Наряду с процессами роста пленки параллельно идут процессы восстановления молибдена ( $Mo^{+5}$ ,  $Mo^{+4}$ ) и конверсии, что в конечном счете определяет свойства пленки. Нами было сделано предположение, что снижение содержания восстановленного молибдена в полученных пленках можно достичь заменой прекурсора ТМА на хлорид алюминия ( $AlCl_3$ ). Для апробации данного предположения были проведены квантово-химические расчеты. В таблице 1 представлены рассчитанные методом DFT значения энергии Гиббса реакций частичного восстановления  $Mo^{+6}$  до  $Mo^{+5}$ , роста и конверсии при напуске паров  $AlCl_3$  и  $Al(CH_3)_3$  на подложку  $\beta$ -кристобалита с монослоем оксида молибдена. Под конверсией понимается переход лигандов прекурсора алюминия на молибден с удалением его в газовую фазу.

**Таблица 1.** Расчетные значения энергии Гиббса ( $\Delta G$ , кДж/моль) реакций при напуске паров  $AlCl_3$  и  $Al(CH_3)_3$  на подложку с  $MoO_3$

Прекурсоры	Т, К	Восстановление (а)	Рост (б)	Конверсия (в)
$AlCl_3$	423,15	276,08	-114,33	-45,14
$Al(CH_3)_3$	423,15	-150,86	-235,29	-517,43

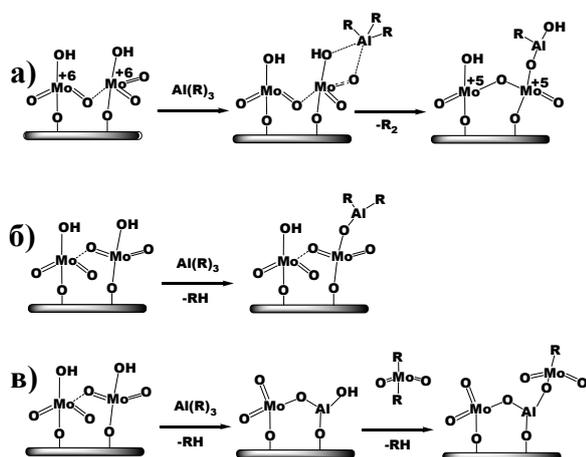


Рис. 1. Предполагаемые схемы реакций восстановления (а); роста пленки (б) и конверсии (в) на монослой оксида молибдена

На рисунке 1 приведены рассчитанные схемы реакций. Анализ представленных данных показывает, что при 150 С восстановление молибдена  $AlCl_3$  мало вероятно, что указывается положительной энергией Гиббса соответствующей реакции.  $AlCl_3$  проявляет менее выраженные восстановительные свойства в сравнении с ТМА. Метильные группы ( $-CH_3$ ) действуют как доноры электронов, усиливая нуклеофильные характеристики ТМА, в то время как алюминий в  $AlCl_3$ , обладая свободной вакантной молекулярной орбиталью, проявляет электрофильные свойства. Рост пленки и конверсия хорошо протекают с использованием ТМА ( $\Delta G \ll 0$ ), что объясняется высокой реакционной способностью этого прекурсора.

1. Максумова А.М. и др. // Мат. IV Межд. конф. «Атомно-слоевое осаждение Россия-2023»: Махачкала, Сентябрь 15-18. С.44.

## ЛЕТУЧИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Е.С. Викулова<sup>1</sup>, С.И. Доровских<sup>1</sup>, И.Ю. Ильин<sup>1</sup>, А.А. Резванов<sup>1,2</sup>, Н.Б. Морозова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>АО «НИИМЭ», ул. Акад. Валиева, 6/1, Зеленоград, Москва, 124460

e-mail: vikulova@niic.nsc.ru

Технология медной металлизации dual damascene является «рабочей лошадкой» для создания межсоединений в интегральных схемах с середины 1990-х годов. Такой процесс включает использование метода физического осаждения из газовой фазы (PVD) для формирования барьера (обычно, Ta или TiN) между металлом и диэлектриком в структуре и последующего покрытия медным зародышевым слоем. Однако реализация пониженных технологических норм (от 5 нм) усложняет архитектуру (2.5D/3D структуры), что существенно ограничивает возможности метода PVD в аспекте конформности получаемых слоев. Важно, что при переходе к суб-10 нм межсоединениям, сопротивление Cu продолжает увеличиваться. В то же время диффузионный барьер, который обладает высоким сопротивлением и трудно масштабируется, занимает больше места в траншее, что увеличивает общее сопротивление структуры барьер/медь. Поэтому исследуются альтернативные металлы, которые могут служить заменой Cu и, желательнее, не требуют диффузионного барьера.

Среди потенциальных кандидатов особое внимание сейчас занимают Co и Ru, а в качестве альтернативного метода формирования целевых структур активно развивается молекулярное наслаивание (атомно-слоевое осаждение, ALD), которое давно и широко используется в производстве полупроводников. Это стимулирует заметный рост рынка соответствующих летучих координационных и металлоорганических соединений. Однако российские производители здесь практически не представлены. Следует отметить, что соединения, пригодные для процессов ALD, должны удовлетворять ряду требований по термическим и химическим свойствам, включая высокие летучесть, стабильность и реакционную способность. Таким образом, несмотря на богатую химию рассматриваемых металлов, только небольшая часть соединений может быть эффективно использована в промышленных процессах.

На основании анализа более 200 литературных источников, в настоящем докладе будут обобщены сведения об основных классах летучих соединений Cu, Co и Ru в аспекте возможности их применения для процессов металлизации. Будут представлены особенности их получения (включая образцы чистоты electronic grade, не менее 5N), термических свойств и предполагаемого поведения в газофазных процессах, суммированы условия осаждения целевых слоев и достигнутые значения сопротивления. Будут отражены современные направления дизайна летучих соединений и организации процессов ALD.

*Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации. Работа выполнена в рамках государственного задания 122111500007-6.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ β-ДИКЕТОНАТОВ СКАНДИЯ(III)

А.В. Сартакова<sup>1,2</sup>, С.В. Сысоев<sup>1</sup>, А.М. Макаренко<sup>1</sup>, Н.В. Куратьева<sup>1</sup>,  
Д.П. Пищур<sup>1</sup>, К.В. Жерикова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 6630090

e-mail: a.sartakova@g.nsu.ru

Основным классом прекурсоров для получения оксида скандия(III) методом MOCVD являются β-дикетонаты (общая формула  $\text{Sc}(\text{RCOCHCOR}')_3$ ). Фторсодержащие β-дикетонаты имеют дополнительные преимущества в виде легкоплавкости и большей летучести. Данная работа сосредоточена на расширении библиотеки известных прекурсоров и сравнении их термических свойств.

В качестве базовой молекулы был выбран хорошо изученный комплекс трифторацетилацетоната скандия(III) ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{CF}_3$ ) (например, [1,2]). В фокусе данной работы были исследованы соединения, в которых терминальные заместители отличались от состава базовой молекулы по четырём направлениям: наличием ароматической группы ( $\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ph}$ ); меньшим количеством фтора ( $\text{CF}_3 \rightarrow \text{CHF}_2$ ); удлинённой фторированной цепью ( $\text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_2\text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ); удлинённой и разветвлённой нефторированной цепью ( $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow {}^i\text{Pr}$ ).

Все комплексы синтезированы и охарактеризованы <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопией и элементным анализом. Термическое поведение в конденсированной фазе исследовано методами ТГ/ДТА (оценены летучесть и стабильность) и ДСК (определены температуры и термодинамические параметры плавления). Соединения с  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  и <sup>i</sup>Pr группами имеют температуру плавления, близкую к комнатной. Последнее на воздухе постепенно гидролизует с образованием кристаллов  $[\text{ScL}_2(\text{OH})]_4$ . Для этого тетрамера и твёрдых β-дикетонатов установлены структуры с помощью РСА.

Тензиметрические исследования проведены двумя независимыми методами: потока (для всех комплексов) и статическим методом с мембранным нуль-манометром (для наиболее термостабильных и летучих). Состав газовой фазы определён с помощью масс-спектрометрии и/или расчёта молярной массы ненасыщенного пара (в статических измерениях). Определены зависимости давлений насыщенных паров от температуры, рассчитаны энтальпия, энтропия, теплоёмкость (для некоторых соединений) процессов парообразования. Показано, что введение  $\text{CHF}_2$ -группы, так же, как и ароматической значительно понижают летучесть. Остальные изменения в составе заместителей оказывают влияние преимущественно на термическую стабильность.

Для упрощения подбора оптимальных условий осаждения покрытий оксида скандия смоделированы CVD-диаграммы, позволяющие установить равновесный фазовый состав системы при выбранных значениях давления, соотношения прекурсора и реакционного газа и температуры. Показана возможность получения целевой фазы даже для наиболее фторированного из комплексов. Во всех случаях её образование характерно при повышенных температурах (>700-800 К при 10 Торр) в атмосфере  $\text{O}_2$  или смеси  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ .

1. L. N. Zelenina, K. V. Zherikova, et al // *Thermochimica Acta* 2020. V. 689. P. 178639
2. Matsubara N., Kuwamoto T. // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. № 17. P. 2697.

# СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ Li-Ni КОМПЛЕКСОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ CVD ПРЕКУРСОРОВ

С. Уркасым кызы, А.С. Сухих, В.В. Крисюк  
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
e-mail: [urkasymkyzy@mail.ru](mailto:urkasymkyzy@mail.ru)

В рамках решения проблемы получения многокомпонентных катодных материалов Li-микробатарей на тонкопленочной основе (TFLBs) проведен поиск новых летучих гетерометаллических прекурсоров, содержащих комбинацию Li-TM, где TM= Co/Ni/Mn. Разработка новых летучих гетеробиметаллических комплексов включает синтез и исследование их термических свойств.

В настоящей работе получены и исследованы летучие гетерометаллические комплексы состава [Ni(SB)LiL] (Рис. 1), где SB = этилендиамин-бис-ацетилацетонат, L=дикетонат. Определена кристаллическая структура комплексов **1-6**. По данным РСА полученные соединения имеют молекулярную кристаллическую структуру на основе биядерных Ni-Li комплексов, где центральные атомы соединены через мостиковые атомы кислорода Ni(SB)-фрагмента. Во всех комплексах атом лития имеет LiO<sub>4</sub> или LiO<sub>3</sub>N тетраэдрическую координацию.

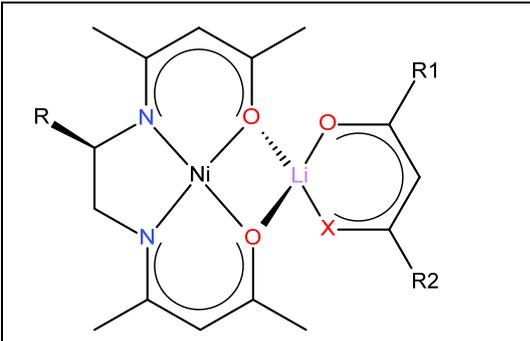
	Комплекс	R	R1	R2	X
<b>1</b>		H	CF <sub>3</sub>	<sup>t</sup> Bu	O
<b>2</b>		CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	<sup>t</sup> Bu	O
<b>3</b>		H	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	O
<b>4</b>		H	<sup>t</sup> Bu	<sup>t</sup> Bu	O
<b>5</b>		CH <sub>3</sub>	<sup>t</sup> Bu	<sup>t</sup> Bu	O
<b>6</b>		H	<sup>t</sup> Bu	<sup>t</sup> Bu	NH

Рисунок 1. Схематическое представление гетерометаллических комплексов

Полученные Li-Ni-содержащие комплексы можно пересублимировать в вакууме при температурах 160-170°C (10<sup>-2</sup> Торр). По результатам термогравиметрического анализа установлено, что комплексы **1-5** переходят в газовую фазу практически полностью, а **6** с заметным разложением. По данным РФА твердые продукты разложения **6** это Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NiO + Ni, а из **3** получаются NiO + LiF. Следует отметить, что фторсодержащие гетерокомплексы оказались менее летучими, чем нефторированные аналоги. Таким образом, варьирование структуры и состава лигандов позволило всесторонне изучить структуру и свойства гетерокомплексов, что может быть использовано при дизайне других Li-TM комплексов.

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

## НОВЫЕ МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

В.В. Лукашов<sup>1,2</sup>, И.К. Игуменов<sup>2</sup>, Р.А. Шутилов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup> ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: VVL@it.nsc.ru

В настоящее время известны сотни процессов нанесения различных функциональных покрытий, которые делятся на две группы- физические и химические. Физическое осаждение (PVD) представляет собой получение покрытий методом термического испарения, осуществляемого путем нагрева распыляемого материала. При температуре вещества, равной либо превышающей температуру испарения, атомы или молекулы покидают испаритель, переносятся в вакууме на подложку и конденсируются на ее поверхности в виде тонкой пленки. Химическое осаждение (CVD) представляет собой транспорт паров исходного летучего соединения в зону осаждения из газовой фазы с использованием в качестве прекурсоров комплексов металлов с органическими лигандами.

Газофазные методы PVD и CVD в различных вариантах широко применяются для осаждения наноструктурных покрытий. Существующие ограничения газофазных процессов затрудняют их применение для осаждения многоэлементных наногранулированных композитных слоев. В данной работе рассматривается новый газофазный метод нанесения покрытий, который является комбинацией PVD и MOCVD. При этом в PVD процессе прекурсором выступают наночастицы, а в MO CVD- летучее соединение металла с органическим лигандом. Смесь прекурсоров, состоящую из летучего соединения металла с органическим лигандом и наночастиц с химическим составом, идентичным целевому покрытию, помещают в бункер дозатора при комнатной температуре. Далее потоком инертного газа смесь при атмосферном давлении транспортируют в вихревой сублиматор, при этом температуру нагрева сублиматора выбирают таким образом, чтобы обеспечить полный переход в газовую фазу металлорганического прекурсора, в том числе и с поверхности наночастиц, далее полученную газовую смесь прекурсоров транспортируют к подложке. На поверхности подложки поток смешивается с газом-реактантом, в качестве которого используют кислород. На поверхности подложки начитается рост покрытия по PVD и CVD механизмам, при этом рост покрытия происходит как на поверхности подложки, так и на поверхности наночастиц, что дополнительно фиксирует наночастицу. Происходит своеобразная «склейка» всех компонентов, что позволяет получать однородные по составу наноструктурированные покрытия. Рассмотрены способы управления тепло и массообменом в условиях смешанной и вынужденной конвекции. Оптимизация режимов взаимодействия потока реагентов с подложкой минимизирует воздействие термофореза на наночастицы вблизи нагретой поверхности подложки.

Объединение в одном совместном процессе осаждения наноструктурных покрытий с использованием PVD и CVD в варианте MOCVD позволит преодолеть многие ограничения данных методов и резко расширит возможности использования различных составов прекурсоров и их комбинаций.

## КОМПОЗИТНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

И.К. Игуменов<sup>1</sup>, В.В. Лукашов<sup>2</sup>, К.А. Коваленко<sup>1</sup>, Е.В. Коротаев<sup>1</sup>,  
М.М. Сыроквашин<sup>1</sup>, П.Е. Плюснин<sup>1</sup>, Р.А. Шутилов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090

e-mail: igumen@niic.nsc.ru

Наноструктурные покрытия - актуальное направление исследований с большим технологическим инновационным потенциалом. Применение нанопокровий для регулирования структуры, состава и свойств поверхности является стандартной практикой в современном материаловедении. Газофазные методы PVD и CVD в различных вариантах широко применяются для осаждения наноструктурных покрытий. Совмещение их в одном процессе позволит преодолеть ряд ограничений данных методов и резко расширит возможности формирования различных функциональных наноструктурированных покрытий. Создание новых покрытий с повышенными функциональными параметрами и процессов их формирования связано с решением ряда научных и технологических задач, возникающей при реализации данной концепции. Разработан новый тип прекурсоров, состоящий из комбинации летучего MO CVD прекурсора и иммобилизованных им наночастиц заданного состава. Синтезированы и исследованы композитные прекурсоры. на примере систем- наночастицы YSZ(7%) + M(dpm)<sub>n</sub>, где M - Zr, Hf, Cu, а dpm<sup>-</sup> - 2,2,6,6-тетрагептандионат-ион. В широком концентрационном интервале исследованы различные приемы иммобилизации наночастиц. Исследовано термическое поведение синтезированных композитов методами комплексного термического анализа. На кривых ТГ для всех изученных составов в интервале 310-410 °С проявляется область с минимальной потерей массы. При повышении температуры до 600°С происходит дальнейшая потеря массы, величина которой мало зависит от исходного состава исходного композита. Данные ИК-спектроскопии конечных продуктов термолита практически идентичны и совпадают с ИК-спектром исходной YSZ(7%). Были проанализированы составы продуктов термолита ряда композитов, нагретых только до 310°С. ИК-спектры практически идентичны спектрам порошков, нагретых до 600°С. В ряде случаев в области 1800- 1000 см<sup>-1</sup>-наблюдаются малоинтенсивные пики, которые можно отнести к колебаниям продуктов распада органического лиганда. Для системы наночастицы YSZ(7%)-Hf(dpm)<sub>4</sub> с использованием энергодисперсионного анализа (EDX) проанализированы продукты термолита. Установлено, что концентрация гафния в продуктах термолита меняется незначительно, что свидетельствует об ограниченной сорбции летучего прекурсора на наночастицах YSZ(7%). Исходные соединения и композиты на их основе, а также продукты термолита на каждой стадии процесса были исследованы методом ЭСХА. Были получены данные о соотношениях интегральных интенсивностей всех компонент спектров. Установлено, что для всех образцов на различных стадиях нагрева возникают дополнительные компоненты в спектрах. На основании полученных данных предложена схема превращения MOCVD прекурсора на поверхности наночастицы. Проведенные исследования ориентированы на создания новых наногранулированных типов термобарьерных покрытий.

## ПРИНЦИПЫ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

А.А. Малыгин, Е.А. Соснов

СПбГТИ(ТУ), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия

e-mail: malygin@lti-gti.ru

Метод молекулярного наслаивания (МН), принципы которого были сформулированы ленинградскими учеными (С.И. Кольцовым под руководством В.Б. Алесковского) более полувека назад, в настоящее время является одним из наиболее динамично развивающихся направлений в микро- и нанoeлектронике [1, 2]. В зарубежных публикациях метод именуется как "Атомно-Слоевое Осаждение", АСО (Atomic Layer Deposition, ALD) [3].

В последние годы появляются публикации ученых в области процессов химического осаждения из газовой фазы – ХОГФ (Chemical Vapour Deposition – CVD), в которых сообщается, что ALD является одним из вариантов CVD [4].

Цель настоящего сообщения – продемонстрировать существенные различия как по механизму, так и по результатам проведения процесса МН в сравнении с ХОГФ (см. табл.).

Таблица - Некоторые сравнительные характеристики ХОГФ и МН

Характеристика	ХОГФ	МН
Способ подачи реагентов	Совместная подача двух реагентов	Раздельная постадийная подача двух (или более) реагентов с удалением после каждой стадии избытка реагентов и газообразных продуктов реакции
Основная область протекания реакции	В объеме реактора, осаждение - на поверхности подложки	Только на поверхности подложки с ее функциональными группами
Связь покрытия с поверхностью подложки	Физическое осаждение продуктов реакции на подложку	Химическая связь покрытия с подложкой
Возможность формирования монослоя	Нет конкретных данных	В режиме самоорганизации
Точность задания толщины покрытия	Нет конкретных данных	На уровне монослоя
Толщина покрытия определяется	Временем пропускания реагентов	Числом циклов химических реакций на поверхности (циклов МН)
Равномерность по толщине	Зависит от вида подложки, ее расположения в реакторе, давления в реакторе $\pm (5-10)\%$	Высокая, не хуже $\pm 2\%$ , не зависит от положения подложки в реакторе
Конформность	В зависимости от геометрии подложки, ее расположения в реакторе	Высокая на подложке любой геометрической формы
Скорость осаждения	Высокая, зависит от концентрации и скорости подачи реагентов	Низкая, зависит от скорости формирования монослоя

В докладе подробно рассмотрены принципы МН, соблюдение которых обеспечивает его преимущества перед известными (в т.ч. и ХОГФ) тонкопленочными технологиями.

1. Malygin A.A., Malkov A.A., et al. // CVD. 2015. V. 21, No 10-12. P. 216.
2. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. // ЖПХ. 2021. Т. 94, № 9. С. 1104.
3. Puurunen R.L. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97, No 12. Article ID 121301. 52 p.
4. Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications / Ed. by A.C.Jones, M.L.Hitchman. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2008. - 600 p.

## АТОМНО-СЛОЕВОЕ ТРАВЛЕНИЕ: ВОЗМОЖЕН ЛИ ПОЛНЫЙ РЕВЕРС АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ?

К.В. Руденко, В.О. Кузьменко, А.В. Мьяконьких  
ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, Нахимовский просп. 34, Москва, 117218  
e-mail: rudenko@ftian.ru

Осаждение тонких пленок и анизотропное травление слоев приборных структур наноэлектроники с точностью в один моноатомный/мономолекулярный слой, включая перенос топологического размера маски с горизонтальным отклонением на суб-нанометровом уровне объединены общим термином ASP (Atomic Scale Processing). Старт развитию этого направления обеспечили идеи атомно-слоевого осаждения диэлектриков (ALD) для микроэлектроники с нормами 45 нм.

Успех ALD методов базируется на реализации в цикле: 1) контролируемой хемосорбции на поверхности одного монослоя I прекурсора и 2) естественного насыщения гетерогенной реакции между I и II прекурсорами конечным количеством адсорбированного вещества на предыдущем шаге. Такой подход позволил реализовать действительно атомные масштабы контроля толщины растущей пленки. Достигаемая в однородность толщины по поверхности пластины до 300 мм (0,3–1%) намного превосходит однородность газовых потоков, концентрации частиц плазмы и температурных полей в зоне обработки. Достижимый результат принципиально невозможен только внешним контролем процесса *in situ* или режимом импульсного осаждения пленок. К настоящему времени разработан ряд ALD-технологий, используемых на уровнях FEOL и BEOL технологических маршрутов интегральных схем.

Идея атомно-слоевого травления (ALE) лежит в буквальном смысле “на поверхности”. Для контролируемого удаления монослоя материала подложки предложен цикл, аналогичный ALD, в котором гетерогенная реакция синтеза монослоя пленки должна быть заменена насыщающейся реакцией монослоя адсорбата с подложкой, инициируемой внешними факторами, с образованием газообразных продуктов. Разработке ALE предшествовал длительный поиск механизмов, реализующих данную схему, и сейчас такие технологические процессы находятся в стадии активных исследований. Необходимость внедрения ALE в современную наноэлектронику обусловлена текущим уровнем дефектности приборных структур при традиционном использовании реактивного ионного/плазмохимического травления, и требованием к точности технологии при внедрении перспективных 2D-материалов. Циклический процесс атомно-слоевого плазмохимического травления организован как «реверс» процесса ALD, но так ли это на самом деле? На примерах, имеющих в литературе, и на собственных исследованиях показано, что достигнутые параметры анизотропного ALE-процесса ещё далеки от идеальных. Рассмотрены фундаментальные причины наблюдаемых явлений ограниченной селективности, роста шероховатости поверхности.

В докладе приведены также результаты собственных исследований процессов анизотропного ALE слоев диэлектриков, основанного на оригинальной схеме: на первом шаге на поверхности формируется нанометровая полимерная пленка  $C_xF_y$ , а реакция с поверхностью диэлектрика активируется последующей бомбардировкой химически нейтральными ионами  $Ag^+$ . Такой процесс реализуется в плазме  $CF_4/H_2/Ar$ , состав которой позволяет управлять как скоростью осаждения пленки  $C_xF_y$ , так и ее составом. Процесс продемонстрирован на широком спектре материалов ( $HfO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $AlN$ ), для  $AlN$  подобный процесс продемонстрирован впервые.

1. Kuzmenko V., Lebedinskij Y., Miakonkikh, A., Rudenko K. //Vacuum. 2023. V. 207, 111585.
2. Kuzmenko V.O., Miakonkikh A.V., Rudenko K.V.//High Energy Chem. 2023. V. 57, P. S100
3. Мьяконьких А.В., Кузьменко В.О., Ефремов А.М., Руденко К.В.//Микроэлектроника. 2024 (в печ.)

## ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ИМПУЛЬСА ВОДЫ НА СТЕХИОМЕТРИЮ $\text{HfO}_x$ В ПРОЦЕССЕ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

К.И. Литвинова, В.С. Поломских, А.В. Горячев, Г.А. Рудаков  
ИНМЭ РАН, ул. Ленинский проспект, д. 32А., г. Москва, 119334  
e-mail: litkristy@gmail.com

Уменьшение технологических норм в кремниевой электронике требует замены традиционного  $\text{SiO}_2$ , используемого в качестве подзатворного диэлектрика МОП-транзистора, альтернативными материалами с высокой диэлектрической проницаемостью  $k$ . Диоксид гафния ( $\text{HfO}_2$ ) является одним из таких материалов, ввиду его высокой диэлектрической проницаемости, большой запрещенной зоны и высокой термической стабильности [1]. Среди разнообразных методов получения тонких пленок, атомно-слоевое осаждение (АСО) занимает особое место благодаря ряду преимуществ в формировании однородных ультратонких и комфортных пленок. Особенности разложения металлоорганических прекурсоров и протекания поверхностных химических реакций в процессе АСО оказывают влияние на стехиометрию формируемого слоя оксида металла. Параметры пленок, такие как показатель преломления, электропроводность и диэлектрическая проницаемость зависят от значения  $x$  в  $\text{HfO}_x$ . Несмотря на растущий интерес к  $\text{HfO}_2$ , строение и природа нестехиометрического оксида гафния малоизучена [2].

Были получены и исследованы пленки  $\text{HfO}_x$ , выращенные на подложках монокристаллического кремния с помощью АСО. Реактантом в процессе АСО выступали пары воды  $\text{H}_2\text{O}$ , реагентом – металлоорганический прекурсор ТДМАН. По результатам исследований методами Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) и эллипсометрии [3], серии образцов с различными временами подачи воды, были проведены оценки отношения кислорода к гафнию в слоях  $\text{HfO}_x$ .

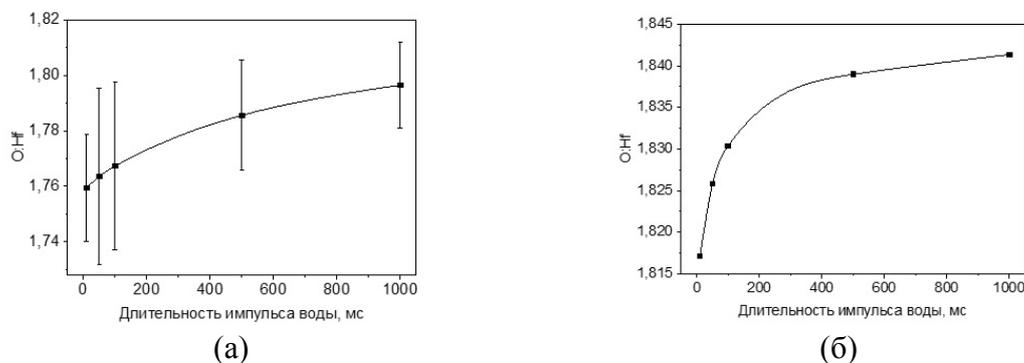


Рисунок 1 Отношение O:Hf от длительности импульса воды в процессе АСО:  
(а) – данные ОЭС, (б) - данные эллипсометрии.

Несмотря на расхождение значений  $x$  полученных разными методами, наблюдается тенденция увеличения показателя  $x$  от длительности импульса воды. Вероятно, такая тенденция связана с конкурентным окислением органических продуктов реакции между оксидом гафния и водой в процессе поверхностных реакций АСО.

*Работа выполнена в рамках госзадания №0004-2022-0004.*

1. Oshima M. et al. //Applied physics letters. – 2003. – Т. 83. – №. 11. – С. 2172-2174.
2. Morgan K. A. et al. //2014 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS). – IEEE, 2014. – С. 432-435.
3. Gerasimova A. K. et al. //Materials Research Express. – 2018. – Т. 6. – №. 1. – С. 016423.

## АЭРОЗОЛЬНОЕ НАПЫЛЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ТОНКИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЁНОК

А.С. Мокрушин<sup>1</sup>, Ю.М. Горбань<sup>1,2</sup>, Е.П. Симоненко<sup>1</sup>, Н.П. Симоненко<sup>1</sup>, Н.Т. Кузнецов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИОНХ РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991

<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047

e-mail: artyom.nano@gmail.com

Аэрозольное осаждение из газовой фазы (AACVD) основано на атомизации жидкого прекурсора в капли аэрозоля, что позволяет получать тонкие наноструктурированные пленки заданного химического состава. является одним из наиболее удобных методов получения тонких наноструктурированных плёнок. Инвариантность технологических параметров и используемых прекурсоров позволяет гибко управлять как микроструктурой и дисперсностью, так и функциональными свойствами конечных продуктов.

В представленной работе были получены двухслойные плёнки ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с использованием двухстадийного синтеза AACVD. Произведен подбор оптимальных условий синтеза. Все итоговые плёнки охарактеризованы с использованием различных методов ФХМА, комплексно изучены газочувствительные свойства к разнообразным газам (H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, бензол, ацетон, этанол) при различных температурах.

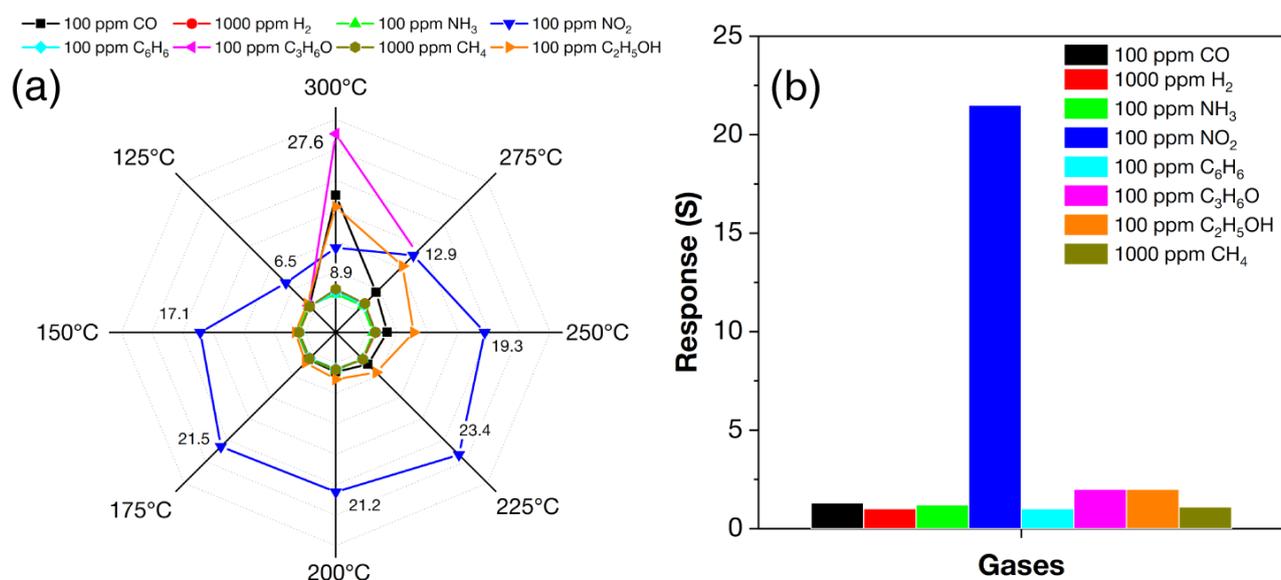


Рис. 1. Газочувствительные свойства индивидуального оксида цинка

Установлено, что в зависимости от химического состава плёнки демонстрируют различный набор газочувствительных характеристик. Индивидуальный оксид цинка показывает высокий, воспроизводимый и селективный отклик на NO<sub>2</sub> в широком диапазоне концентраций. А двухслойные образцы ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> демонстрируют повышенную чувствительность к легко летучим органическим соединениям (ацетон и этанол).

*Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)*

[1] Mokrushin, A.S.; Gorban, Y.M.; Simonenko, E.P. et al «Obtaining of ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Nanostructured Films by AACVD for Detection of ppb-Concentrations of NO<sub>2</sub> as a Biomarker of Lung Infections», 2023, *Biosensors*, Vol. 13, № 445, pp. 1–20, doi:10.3390/bios13040445

## МОЛЕКУЛЯРНОЕ НАСЛАИВАНИЕ ПЛЕНОК В СИСТЕМЕ Zr-Ti-O

М.С. Лебедев

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

e-mail: [lebedev@niic.nsc.ru](mailto:lebedev@niic.nsc.ru)

Пленки Zr-Ti-O привлекают большое внимание в качестве high-k диэлектрика для технологий микроэлектроники в логических устройствах, элементах флэш- и резистивной памяти, тонкопленочных транзисторов на основе органических соединений. Практическую значимость может иметь применение данных материалов в качестве прозрачных покрытий с перестраиваемым показателем преломления в устройствах фотоники и солнечной энергетики, катализаторов с повышенной механической прочностью и биосовместимых покрытий. Для таких задач распространение получил метод молекулярного наслаивания вследствие возможности воспроизводимого получения тонких и сверхтонких покрытий высокой степени конформности с прецизионным контролем их толщины и химического состава.

Целью работы была разработка процесса синтеза пленок Zr-Ti-O методом молекулярного наслаивания. Для этого исследовались кинетические закономерности (рост-закон) и химический состав пленок в зависимости от параметров процесса, влияние изменения состава на структурные и оптические свойства пленок Zr-Ti-O.

Разработана методика синтеза пленок Zr-Ti-O с использованием тетраакисэтилметиламида циркония (IV) и тетрахлорида титана (IV) в качестве предшественников в комбинации с парами воды. Изучены кинетические закономерности формирования пленок Zr-Ti-O и зависимости их химического состава от параметров процесса. При совместном использовании выбранных предшественников величина прироста толщины пленки Zr-Ti-O за 1 реакционный цикл не может быть предсказана на основании величин констант роста пленок ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>. Происходит снижение на 30-40%. Пленки не содержат примесей хлора и углерода, а концентрация Ti возрастает с увеличением соотношения реакционных циклов TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

Используя подложки с высокой удельной поверхностью («черный» кремний b-Si, массивы ориентированных микроканалов SiO<sub>x</sub>) было показано, что в пленках диоксида циркония происходит образование тетрагональной фазы t-ZrO<sub>2</sub>. Пленки с заметным преобладанием Ti или Zr имеют поликристаллическую структуру. После легирования ZrO<sub>2</sub> диоксидом титана при соотношении циклов TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>=14:1 зафиксировано образование твердого раствора на основе ZrO<sub>2</sub> моноклинной модификации. Пленки с равным или близким к равному содержанием Zr и Ti гомогенны и не имеют особенностей на СЭМ-изображениях и дифрактограммах. Аморфная структура делает такие пленки перспективными для использования во многослойных оптических фильтрах, где минимальная шероховатость слоев является одним из ключевых требований.

С увеличением содержания Ti в пленках показатель преломления возрастает. При этом происходит резкое увеличение показателя преломления при легировании ZrO<sub>2</sub> небольшим количеством Ti (~2-3 ат. %), а дальнейшее увеличение происходит монотонно. Возможно, отклонение от приближения эффективной среды связано с образованием твердого раствора на основе ZrO<sub>2</sub> моноклинной модификации.

Полученные результаты могут быть использованы при создании материалов с заданными оптическими свойствами и структурой для прикладных задач оптики, фотоники, солнечной энергетики или фотокатализа.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проекты № 121031700314-5 и 122111500007-6).*

## НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТУРБИНЫ ДВИГАТЕЛЯ ТМ-16

А.Н. Аксёнов

*Публичное акционерное общество «Тюменские моторостроители»,  
Площадь Владимира Хуторянского, г. Тюмень, Тюменская область, 625007  
e-mail: 9123975423@mail.ru*

ТМ-16 является импортозамещаемой версией газотурбинного двигателя ДГ-90 (разработка и производство г. Николаев, УССР), - одного из самых массовых приводов с мощностью 16 МВт и используемых в отечественных газотранспортных системах с 1989 г. Стратегия повышения качества ТМ-16 предполагает использование новых материалов, сокращение расходов на охлаждение, умеренное повышение предельных параметров термодинамического цикла и установку воздухоохладителя между компрессорами низкого и высокого давления.

По опыту эксплуатации ДГ90, серийное уплотнение рабочего колеса наиболее нагруженной турбины не обладает достаточной жаростойкостью. Для решения вопроса был испытан сплав типа Haynes 214, обеспечивший рост жаростойкости до 4х раз (по сравнению с серийным материалом ХН60ВТ). Апробировано создание в ячейках сот термобарьерной структуры из спеченных сфер с оболочкой из сплава  $\gamma$ -NiAl. Новое уплотнение по результатам испытаний в двигателе обеспечивает чёткую врезаемость контртела (гребешков) без налипания, позволяет улучшить охлаждение и нормализовать ресурс.

Аддитивные технологии существенно сокращают время и стоимость разработки прототипа. Для изготовления деталей с повышенной жаростойкостью (горелочные устройства, элементы жаровых труб, уплотнения) актуальны сплавы, легированные оксидами иттрия. Если ранее подобные материалы получали путём механического легирования в высокоэнергетических мельницах с последующим горячим прокатом, то сейчас достаточно загрузить в принтер специальный порошок, металлические частицы которого покрыты оксидным слоем иттрия. Потенциал метода позволяет дополнительно (ещё в 2 раза) повысить жаростойкость уплотнительных материалов горячей части.

Теплозащитное покрытие лопаток турбины в новых конструкциях увеличивает своё значение, т.к. обеспечивает защиту от окисления основы лопатки, улучшает глубину охлаждения и снижает вероятность образования хрупких ТПУ-фаз в основе при эксплуатации. Для двигателя ТМ-16 апробированы различные связующие металлические покрытия: алюминидное шликерное с реакциями СВС,  $\beta$ (NiAl)Zr (CVD), NiCrAlY+Re (VPS), двухслойное NiCoCrAlYTaW<sub>h</sub>f + NiAlHf (МАП). Получены удовлетворительные результаты эксплуатации атмосферного плазменного напыления керамического слоя 7YSZ толщиной 120 мкм на трактовых поверхностях рабочих лопаток (с виброгалтовкой, для повышения эрозионной стойкости).

# АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ В БИМЕДИЦИНЕ: ПРЕИМУЩЕСТВА МЕТОДА, ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Д.В. Назаров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7-9,  
Санкт-Петербург, 199034

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
ул. Политехническая, д. 29, Санкт-Петербург, 195251

e-mail: dennazar1@yandex.ru

Технология атомно-слоевого осаждения (АСО) на протяжении последних десятилетий успешно используется для создания материалов микроэлектроники, электроники и смежных областей. В данный момент ведутся активные работы по применению АСО для создания высокоэффективных катализаторов, сенсоров и литий-ионных аккумуляторов. Несмотря на ряд преимуществ, АСО долгие годы не рассматривался как метод создания и модифицирования биоматериалов, медицинских устройств и препаратов. Тем не менее, в последние пять-десять лет появилось значительное количество исследований в этой области.

К настоящему моменту опубликовано более 400 научных работ, затрагивающих различные аспекты применения АСО в биомедицине. Можно выделить несколько направлений биомедицины, в которых АСО показывает наибольшую перспективность для практического применения благодаря высокой чистоте наносимых покрытий, однородности и возможности прецизионно регулировать их толщину. В частности, к настоящему моменту опубликовано более сотни работ по применению АСО для создания современных биосенсоров. Покрытия и тонкие АСО пленки могут выступать как активные либо вспомогательные сенсорные слои, так и в качестве защитных или токопроводящих покрытий. Возможность нанесения тонких однородных покрытий открывает широкие перспективы АСО в фармацевтике для капсулирования частиц и гранул с целью их защиты от влаги, кислорода и агломерации. Кроме того, защитные покрытия могут замедлять растворение активных компонент и тем самым увеличивать эффективный срок действия медицинских препаратов.

За последние несколько лет опубликовано огромное количество исследования по получению антибактериальных покрытий для медицинских инструментов, средств индивидуальной защиты и антибактериального текстиля [1]. Однако наибольшее внимание исследователей привлекает модифицирование поверхности медицинских имплантов для улучшения их биосовместимости, механических свойств, создания барьерных слоев для растворения потенциально опасных компонент материала имплантов и регулирования скорости коррозии биоразлагаемых имплантов на основе магния, цинка и ряда полимерных материалов.

Среди материалов покрытий наибольший успех имеет  $TiO_2$ , обладающий превосходной биосовместимостью и антибактериальным действием, что особенно важно для применения в медицинских имплантах.  $ZnO$  и металлическое серебро также рассматриваются как эффективные антибактериальные материалы, однако их биосовместимость остается под вопросом. В качестве материала защитных покрытий эффективен биоинертный, но биосовместимый  $Al_2O_3$ . Для создания защитных покрытий стоит отметить  $ZrO_2$ , обладающий высокой твердостью, износоустойчивостью и способностью стимулировать рост ряда остеогенных клеток.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 22-73-00093, <https://rscf.ru/project/22-73-00093/>).*

1. Nazarov D., Kozlova L. et al. // Antibiotics. 2023. V. 12, I. 12. P. 1656.

# СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-СТИМУЛИРОВАННОГО АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Б.В. Волошин, В.А. Селезнев, В.А. Голяшов  
ИФП СО РАН, просп. акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090  
e-mail: voloshinbogdann@gmail.com

Диоксид ванадия при нормальных условиях существует в виде моноклинной фазы (пространственная группа  $P2_1/c$ ) с полупроводниковой проводимостью. При нагревании выше  $67^\circ\text{C}$  происходит фазовый переход в тетрагональную фазу (пространственная группа  $P4_1/mnm$ ) с металлической проводимостью, которая может увеличиться на пять порядков. Эту особенность можно использовать при создании приборов для нейроморфных систем.

Перспективным методом синтеза тонких пленок диоксида ванадия является метод атомно-слоевого осаждения. Данным методом можно послойно получать пленки высокого качества с заданной толщиной вплоть до долей нанометра, равномерно покрывая не только плоские поверхности, но и поверхности с развитым рельефом [1]. Дополнительное использование плазмы в процессе атомно-слоевого роста может существенно повлиять на ход реакции и свойства формируемой пленки. В данной работе предложены два способа синтеза тонких аморфных пленок диоксида ванадия методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения.

Первый способ заключается в получении пленки смешанного состава ( $\text{VO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ ) с последующим нагреванием и восстановлением в атмосфере водорода. Нами показано, что восстановление в этом случае происходит не полностью, в то время как применение водородной плазмы приводит к образованию чистого аморфного диоксида ванадия.

Второй способ заключается в использовании при росте пленки атмосферы с недостатком кислорода и бомбардировки плазмой аргона каждого формируемого слоя. При этом получается чистый аморфный диоксид ванадия, в то время как без использования плазменной стимуляции образуется пленка смешанного состава. На рис.1 изображены спектры РФЭС пленок, синтезированных в условиях недостатка кислорода с плазменной обработкой (рис.1 а) и без нее (рис.1 б).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

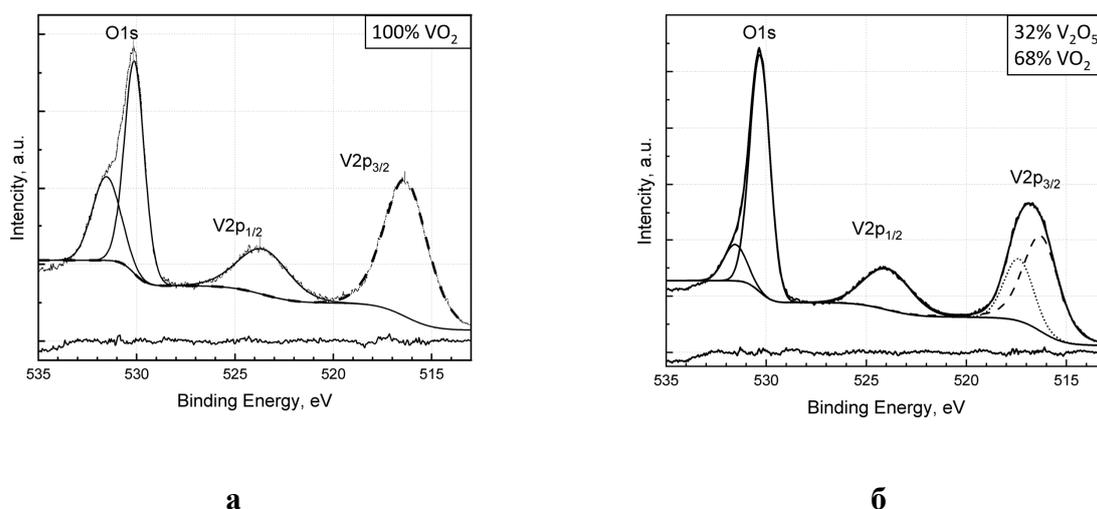


Рис.1. Спектры РФЭС синтезированных пленок  $\text{VO}_x$ : а) с плазменной обработкой, б) без плазмы

1. V.P. Prasad et al., Atomic layer deposition of vanadium oxides: process and application, Review, Materials Today Chemistry, 2019

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА ЛАНТАНА МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ H<sub>2</sub>O И O<sub>3</sub>

И.С. Ежов, Д.А. Ольховский, М.Ю. Максимов\*

СПбПУ Петра Великого, ул. Политехническая, д. 29, Санкт-Петербург, 195251

\*e-mail: [maximspbstu@mail.ru](mailto:maximspbstu@mail.ru)

Метод атомно-слоевого осаждения (АСО, в литературе также известен под названием молекулярное наслаивание) все больше находит применения в получении функциональных покрытий, применяемых в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА). Одним из таких материалов, который может выступать в качестве функционального покрытия, может быть, оксид лантана.

В данной работе был изучен процесс получения методом АСО покрытий оксида лантана с применением трис(и-пропилциклопентадиенил)лантан (III) (La(Cp\*Pr)<sub>3</sub>), воды (H<sub>2</sub>O) и озона (O<sub>3</sub>), и исследование особенностей роста. Осаждение покрытий проводилось на установке R-150 (Picosun Oy). Температурный диапазон осаждения для пары реагентов La(Cp\*Pr)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O составлял 200-350 °С, для La(Cp\*Pr)<sub>3</sub>/ O<sub>3</sub> – 180-230 °С. В качестве подложек использовали монокристаллический кремний (100).

Было показано, что при использовании воды в качестве второго реагента, наблюдается высокая неравномерность покрытий (более 90%), что по все видимости вызвано гигроскопичностью оксида лантана. Применение озона позволило снизить неравномерность, которая при оптимальных условиях синтеза составила не более 5 %. Средний прирост за цикл на кремнии по оценки спектральной эллипсометрии составил 0.039 нм/цикл и был постоянен в диапазоне температур 180–220 °С, что можно охарактеризовать как «окно АСО». С помощью рентгенофазового анализа было показано, что полученные пленки рентгеноаморфны. Состав и строение нанесённых покрытий изучали с применением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рефлектометрии.

*Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-13-00134, <https://rscf.ru/project/23-13-00134/>*

## АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

Д.В. Щеглов, Л.И. Федина, А.В. Латышев  
ИФП СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

На основе анализа физических механизмов взаимодействия иглы (зонда) атомно-силового микроскопа (АСМ) с поверхностью при создании функциональных наносистем рассматриваются процессы локального окисления поверхности (зондовой литографии) [1-3] в условиях изменения парциального давления паров воды (влажности) и спирта для оптимизации латерального разрешения и аспектного отношения характерной линии литографии.

Одна из гипотез некоторых рабочих групп состоит в том, что именно контроль сечения мениска между зондом-иглой АСМ и поверхностью через контроль парциального давления воды (влажности) в условиях квазиконтакта позволяет управлять разрешением линии локального окисления, так как все токи, которые определяют электрохимическую реакцию окисления на поверхности (и ионные и электронные) идут только через водный электролитический канал [4-5].

В работе проанализированы основные механизмы локального анодного окисления и представлены возможности литографии. В частности, исследуется формирование мениска в зоне соприкосновения иглы-зонда АСМ и модифицируемой поверхности в зависимости от парциального давления воды (спирта) в воздухе, расстояния иглы от поверхности и режима ее взаимодействия с поверхностью.

Демонстрируются результаты и выводы о влиянии влажности (парциального давления паров спирта) в воздухе на интенсивность реакции модификации поверхности и характерные размеры линии модификации.

1. H. Sugimura, N. Kitamura, H. Masuhara, Jpn. J. Appl. Phys. 1 33 (1994) L143
2. J.A. Dagata, T.Inoue, J.Itoh, K. Matsumoto, H. Yokoyama, J. Appl. Phys., 84 (1998) 6891
3. Sheglov D.V., Latyshev A.V., Aseev A.L., Appl. Surf. Sci. 243 (2005) 138-142
4. Ph. Avouris, R. Martel, T. Hertel, R. Sandstrom, Appl. Phys. A 66 (1998) S659
5. R. Garcia, M. Calleja, F. Perez-Murano, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 2295.

# ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ HOT WIRE CVD: ПОЛУЧЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА

А.И. Сафонов<sup>1</sup>, А.В. Петрова<sup>1</sup>, В.С. Суляева<sup>2</sup>, С.В. Старинский<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
e-mail: safonov@itp.nsc.ru

Тонкие фторполимерные покрытия могут иметь широкое применение благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая химическая инертность, гидрофобность, термостойкость, биосовместимость, низкая электропроводность, низкий коэффициент трения и др. Перечисленные свойства и их сочетания могут быть использованы для создания покрытий в различных приложениях, таких как теплообменные устройства, электроника, оптика, медицина, биосенсоры, антиобледенительные покрытия, солнечные элементы и др. Как правило, свойства покрытий определяются их морфологией и химическим составом в приповерхностных слоях [1]. Hot Wire Chemical Vapor Deposition (HW CVD) является одним из современных методов для создания фторполимерных покрытий. В данном методе существует широкий перечень параметров, позволяющих управлять строением покрытий в процессе его формирования при осаждении [2-4].

В представленной работе показано влияние ключевых параметров процесса осаждения, таких как температура нити активатора, давление газа-предшественника в процессе осаждения, температура поверхности подложки, расход газа-предшественника и т.д. Все вышеперечисленные параметры могут как незначительно, так и существенно влиять на строение и свойства осаждаемых покрытий. Также представлены полученные методом HW CVD фторполимерные покрытия с заданными свойствами и приведены примеры их применения в конкретных приложениях, таких как интенсификация теплообмена [5], сепарация водонефтяных эмульсий [6], создание покрытия с плазмонными свойствами [7], антиобледенение и др.

*Часть работ выполнена при поддержке госбюджетного гранта ИТ СО РАН (121031800218-5).*

1. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 7. С. 619.
2. Martin T.P., Lau K.K. et al. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 9400.
3. Yasuoka H., Yoshida M. et al. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 687.
4. Safonov A.I., Sulyaeva V.S. et al. // Thin Solid Films. 2018. V. 653. P. 165.
5. Chinnov E.A., Khmel S.Ya. et al. // Energies. 2022. V. 15. P. 7296.
6. Melnik A., Bogoslovtseva A. et al. // Water. 2023. V. 15. P.1346.
7. Safonov A., Sulyaeva V. et al. // Phys. Lett. A. 2017. V. 381. P. 2103.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО МОСVD В СИСТЕМЕ $ZrO_2/HfO_2$

Р.А. Шутилов<sup>1</sup>, О.Е. Терещенко<sup>2</sup>, И.К. Игуменов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup> ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

e-mail: shutilov@niic.nsc.ru

Пленочные покрытия широко используются во многих приложениях современной науки и техники. Несмотря на многочисленные и многолетние исследования тонких пленок различных оксидов металлов, таких, например, как  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $TiO_2$  и их композиций на Si и других подложках, интерес к этой проблематике не ослабевает. В настоящее время изучение тонких пленок на основе диоксида циркония и оксида гафния привлекают значительное внимание исследователей благодаря превосходным химическим и физическим свойствам получаемых пленочных покрытий. Покрытия  $ZrO_2/HfO_2$  являются хорошими материалами для использования в качестве оптических фильтров, лазерных зеркал, износостойких покрытий, теплозащитных покрытий, а также находят свое применение в микроэлектронике. Технология химического осаждения из паровой фазы (CVD) на сегодняшний день остается одним из наиболее эффективных методов для нанесения высококачественных тонких пленок и покрытий. За последние более чем тридцать лет был разработан обширный спектр CVD-методов, однако, большинство из них обсуждается с точки зрения компромисса между преимуществами и недостатками. В то же время, с точки зрения получения высококачественных покрытий, МОСVD и ALD являются одними из самых высокоэффективных процессов.

Импульсное осаждение из газовой фазы с использованием летучих металлоорганических прекурсоров (pulse-МОСVD) позволяет осаждать разнообразные функциональные слои, в том числе и композитные, в интервале толщин от нескольких нанометров до единиц микрон. Импульсный процесс нанесения покрытий в разработанном нами варианте (pulse-МОСVD), по совокупности параметров, близок к ALD процессу и был использован для получения покрытий  $ZrO_2/HfO_2$  с высокой однородностью и регулируемой толщиной. В качестве прекурсоров были использованы диваловоилметанаты циркония и гафния.

Характеристики получаемых покрытий определяли с помощью набора физико-химических методов исследования. Покрытия были исследованы РЭМ, КР, РФА, РФЭС, АФМ. Толщину полученных слоев определяли с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). По данным РЭМ, осаждаемые покрытия отличаются высокой однородностью и, в зависимости от параметров процесса, могут иметь толщину 20–360 нм. Показано, что диэлектрическая постоянная в зависимости от толщины образца меняется в диапазоне 18.2-19.8.

# НОВОЕ В ДИАГНОСТИКЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК

И.Г. Васильева

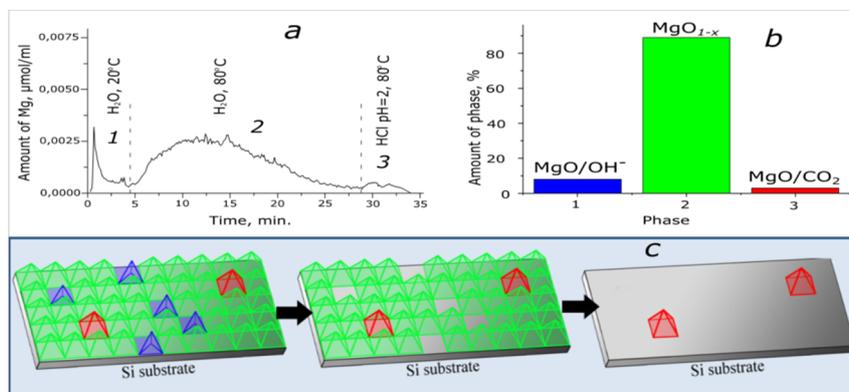
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: kamarz@niic.nsc.ru

При всех положительных качествах, который несет с собой бурный прогресс в области развития методов выращивания и диагностики пленок, еще остаются нерешенные проблемы, которые в существенной мере определяют их конечное состояние. Речь идет о пространственной неоднородности состава и структуры, являющихся следствием неконтролируемых процессов при выращивании пленок, которые бывает трудно обнаружить и однозначно интерпретировать. Для измерения структурно-химических макроскопических свойств пленок привлекаются разные группы методов, дифракционные, молекулярно-спектроскопические, спектральные. Для них, интерпретация наблюдаемых структурных и химических изменений всегда происходит при наличии надежных стандартов. Но часто и в этом случае, выводы не однозначны и тем более не информативны, относительно присутствующих в смесях новых еще неизвестных соединений, особенно если они еще и в малом количестве.

В настоящей работе этот круг вопросов рассматривается с позиций нового без эталонного химического метода стехиографии, дифференцирующего растворения (ДР), основанного на развитой теории динамических процессов растворения твердых веществ и данных математического моделирования разделения многофазных смесей. Метод позволяет одновременно обнаруживать, идентифицировать и количественно определять химические соединения по их фундаментальному признаку — стехиометрии элементного состава, не эмпирически, а на основе четких теоретических положений неравновесной термодинамики, не выделяя при этом фазы в чистом виде, не используя фазовых эталонов. Безэталонность метода открывает путь к обнаружению новых соединений, образующихся в процессе эволюции системы. Анализ пленок MgO методом ДР в проточном динамическом режиме растворения с изменением во времени состава, концентрации и температуры растворителя (а), последовательный переход в раствор фаз, непрерывный элементный анализ раствора, расчет стехиометрии состава отдельных фаз и их количественного содержания (b) показаны ниже на рисунке.

На примере ряда систем, получаемых разными методами: CVD – ZnS/EuS, MgO/ZrO<sub>2</sub>, CVD и PDV- Cr/Ni/Cu<sub>2</sub>S, Cr/Cu/Cu<sub>2</sub>S, лазерное напыление – YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, показано новое видение химического, структурного и межслоевого состояния выращенных пленок и гетероструктур, относительно таковых, определяемых традиционными методами.



**ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
С НАНОЧАСТИЦАМИ Ag, Au:  
ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ  
И АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ**

Н.Б. Морозова<sup>1</sup>, Е.С. Викулова<sup>1</sup>, С.И. Доровских<sup>1</sup>, Т.В. Басова<sup>1</sup>,  
Д.С. Сергеевичев<sup>1,2</sup>, Т.П. Корецкая<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ФГБУ «НМИЦ им. ак. Е.Н. Мешалкина» Минздрава России,

ул. Речкуновская, 15, г. Новосибирск, 630055

e-mail: mor@niic.nsc.ru

Современные тенденции развития имплантации направлены на создание новых биоматериалов, способных решить проблему периимплантационного воспаления, связанного с образованием бактериальных биопленок на поверхности имплантата и, как следствие, развитием инфекций. Инфекции могут привести к серьезным осложнениям, включая хирургическую ревизию и длительную антибактериальную терапию. В связи с этим, одним из решений данной проблемы является функционализация поверхности биоматериалов пленочными гетероструктурами, способными не только улучшить их биоинтеграционные свойства, но и обеспечить пролонгированное действие.

В данном исследовании разработаны подходы к формированию многофункциональных пленочных гетероструктур на основе благородных металлов на поверхности материалов имплантатов (титановый сплав TiAl6V4 и полиэфирэфиркетон CFR-PEEK, армированный углеродным волокном, 30%). Такие гетероструктуры состоят из сплошных слоев платины (Pt), иридия (Ir), золота (Au), нанесенных на биоматериал, и антибактериальных компонентов на их поверхности: серебра (наночастицы или прерывистые пленки) и золота (наночастицы). Для формирования пленочных гетероструктур использовали химические или физические методы газофазного осаждения. Впервые оценено влияние концентрации и формы антибактериального компонента, а также материала сплошного слоя, на антибактериальную активность гетероструктур и их биосовместимость *in vivo*. Различия в динамике растворения серебра в зависимости от концентрации Ag в образце, химического состава нижней поверхности (слой благородного металла = Ir, Pt, Au или биоматериала) позволили оценить природу антибактериального действия в отношении *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa* (*S. aureus* и *P. aeruginosa*) исследуемых образцов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-15-00222-П.*

**СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ АЗОТДОПИРОВАННОГО  
УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА  
С ВНЕДРЕННЫМИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ ЧАСТИЦАМИ  
ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК**

Е.В. Шляхова<sup>1</sup>, А.А. Ворфоломеева<sup>1</sup>, А.А. Коцун<sup>1</sup>, М.А. Гребёнкина<sup>1</sup>, Ю.В. Федосеева<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
e-mail: shlyakhovaev@niic.sbras.ru

Углеродные материалы и композиты на их основе имеют большой научный интерес и обусловлены размерными эффектами и возможностями многообразных структурных преобразований с ними. Так, например, внедрение в графитовую структуру гетероатомов или дополнительных функциональных групп влияет положительно на свойства материала. В данной работе осуществлен синтез азотдопированного углеродного композитного материала с железосодержащими наночастицами, дальнейшее окисление которого привело к образованию коротких углеродных слоев, но обладающих достаточной степенью графитизации для обеспечения проводимости всей структуры.

На первой стадии синтеза производили осаждение паров ацетонитрила на продукты разложения тартрата железа (500, 600 и 700 °С), далее осуществляли термическое окисление материала при 250 °С на воздухе с образованием композита, содержащие наночастицы оксидов железа. Этот материал и углеродный материал, подверженный кислотной обработке, исследовались в макетах аккумуляторов с металлическим противоэлектродом. Исследование морфологии образцов и выявление структурных особенностей осуществляли набором физико-химических методов характеризации. Образцы имеют иерархическую пористую структуру с преимущественным содержанием мезопор до 30 нм и удельной площадью поверхности от 48 до 318 м<sup>2</sup>/г. При температуре синтеза 700 °С происходит структурное упорядочение в графитовых слоях вплоть до образования нанотруб, а концентрация дефектов и функциональных азот- и кислородсодержащих групп уменьшается. В продуктах синтеза помимо углерода присутствуют фазы оксидов и карбидов железа. Введение дополнительной стадии окисления продуктов CVD-синтеза на воздухе приводит к увеличению примерно в 2 раза значений  $S_{уд}$  и объема пор в материале. Тестирование углеродных материалов в макетах литий и натрий-ионных аккумуляторов с металлическими противоэлектродами в диапазоне напряжений 0.01-2.5 В установило, что дополнительная процедура окисления материала привело к наибольшему значению емкости при относительно стабильной работе во время циклирования. Удельная емкость образца составила 250 мА·ч·г<sup>-1</sup> при плотности тока 0.05 А·г<sup>-1</sup> и 150 мА·ч·г<sup>-1</sup> при плотности тока 1 А·г<sup>-1</sup> в натрий-ионном аккумуляторе, и 700 мА·ч·г<sup>-1</sup> при плотности тока 0.05 А·г<sup>-1</sup> и 400 мА·ч·г<sup>-1</sup> при плотности тока 1 А·г<sup>-1</sup> в натрий-ионном аккумуляторе.

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

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МОСVD С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО СВЕТОВОГО НАГРЕВА

Э.А. Рихтер<sup>1,2</sup>, Р.А. Шутилов<sup>1</sup>, И.К. Игуменов<sup>1</sup>, Е.С. Викулова<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090  
e-mail: tapochic@gmail.com

В современной технике огромное значение имеют пленочные материалы и покрытия, поэтому непрерывно развиваются и совершенствуются методы получения таких материалов. Одним из современных синтетических методов неорганической химии является химическое осаждение из паровой фазы металл-органических соединений – МОСVD. Важнейшим этапом разработки процесса МОСVD является выбор подходящего соединения (прекурсора), отвечающего ряду требований, в том числе по летучести и долговременной термической стабильности. Для некоторых металлов, например, магния и серебра, список подходящих соединений крайне ограничен. Кроме того, несмотря на высокую конформность получаемых плёнок, равномерное покрытие объектов с сложной геометрией, таких как микроканальная пластина (МКП), всё ещё является затруднительным.

Частично решить данные проблемы можно путём модификации аппаратного оформления при парообразовании (аэрозольное CVD, подача раствора прекурсора в реактор напрямую или с использованием пропитанной нити [1,2,3]) и/или при разложении прекурсора (плазма/фотоиндуцированное CVD [4]).

Для обхода ограничений прекурсора нами предложено использование приемов растворной химии (пропитка по влагоемкости): покрываемый объект (МКП) выдерживается в растворе прекурсора, затем растворитель удаляется под вакуумом. Перевод в газовую фазу и дальнейшее разложение соединения в таком случае проводится *in situ*, высокоскоростным нагревом световым потоком от галогеновой лампы. Для получения более толстых плёнок, процесс пропитки может быть повторён многократно. В докладе будет представлена конструкция опытной установки, результаты её тестирования на модельных объектах и первичные данные экспериментов по осаждению плёнок.

1. Hou, X. and Choy, K. L. // Chem. Vapor. Deposition. 2006. № 12: P. 583-596.
2. Astié, V., Millon, C., et al. Direct liquid injection chemical vapor deposition. // Chemical Vapor Deposition for Nanotechnology / Ed P. Mandracci. INTERCHOPEN LIMITED, 2018, V 2. P. 29-39.
3. Kaul, A. R., Nygaard, R. R., et al. // Condens. Matter Interphases. 2021. V 23. №3. P 396-405.
4. Jones, A. C. and Hitchman, M. L. Overview of chemical vapor deposition // Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications. / Ed A. C. Jones, M. L. Hitchman. London Royal Society of Chemistry, 2009. V 1. P 1-30.

## ВЛИЯНИЕ ОТНОШЕНИЯ ТОЛЩИН ПЛЕНОК a-Ge/Au НА ЗОЛОТО-ИНДУЦИРОВАННУЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ АМОРФНОГО ГЕРМАНИЯ

В.А. Непомнящих<sup>1,2</sup>, Е.А. Баранов<sup>2</sup>, А.О. Замчий<sup>2</sup>, В.О. Константинов<sup>2</sup>,  
Е.М. Старинская<sup>2</sup>, В.А. Володин<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>НГУ, Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090

<sup>3</sup>ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

e-mail: v.nepomnyashchikh@g.nsu.ru

Получение тонких плёнок поликристаллического германия (poly-Ge) на низкотемпературных подложках (пластик, стекло), является перспективной задачей для нано- и микроэлектроники. Одним из актуальных методов считается металл-индуцированная кристаллизация (МИК) [1]. Использование металла в качестве катализатора (например, золото) позволяет существенно снизить температуру, уменьшить время процесса кристаллизации и повысить качество получаемого материала [2]. В данной работе был исследован процесс золото-индуцированной кристаллизации плёнок аморфного германия (a-Ge) в зависимости от отношения толщины Ge к Au, а также температуры и длительности отжига. Стоит отметить, что для увеличения размеров кристаллита poly-Ge обычно используют мембранный слой толщиной порядка 2 нм, который разделяет пленки Au и a-Ge.

Методом термовакuumного напыления на кварцевых подложках были получены тонкие плёнки золота толщиной 60 нм. Далее, для формирования мембранного слоя на образец был осажден слой аморфного германия толщиной 2 нм методом магнетронного напыления, который затем выдерживали на атмосфере в течение 72 часов для формирования пленки оксида германия. Затем, на полученную структуру вида «кварц/Au/GeO<sub>x</sub>» были осаждены плёнки аморфного германия толщиной 60, 72, 96 и 140 нм методом магнетронного распыления. Отжиг образцов производили в вакуумной камере, при давлении  $5 \cdot 10^{-4}$  Па и температурах 250, 260, 275 и 300 °С в течении 24-80 часов. Вакуумная камера была оснащена оптической системой, позволяющей производить *in-situ* наблюдения по изменению морфологии полученных структур. Состав и структура материала были изучены методами оптической, сканирующей электронной микроскопии и спектроскопией комбинационного рассеяния света (КРС).

Полученные с помощью метода *in situ* оптические снимки были получены в зависимости степени покрытия (отношение сформированных кристаллитов poly-Ge к общей площади образца) и плотности зародышеобразования от времени отжига. Кривые степени покрытия от времени отжига имеет S-образную форму, что согласуется с данными, представленными в литературе [3]. С помощью метода КРС было показано, что процесс кристаллизации протекает в режиме обмена слоями с формированием poly-Ge. Стоит отметить, что на спектрах КРС присутствует пик на  $300 \text{ см}^{-1}$  (poly-Ge), как со стороны подложки, так и со стороны плёнки. Это говорит о том, что скорее всего, лимитирующим фактором процесса обмена слоями является не отношение количества германия к золоту, а дополнительная кристаллизация германия в исходном слое. Было показано, что с увеличением отношения толщины германия к золоту увеличивается степень покрытия подложки.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-79-10079).*

[1] Alexandr O. Zamchiy, and Evgeniy A. Baranov // Coatings. 2022. V.12(12). 1926.

[2] Toko K., Suemasu T. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2020. – Т. 53. – №. 37. – С. 373002.

[3] Gall S. et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2002. – Т. 299. – С. 741-745.

## **ФТАЛОЦИАНИНЫ МЕТАЛЛОВ И ИХ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ СЛОЕВ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ**

Т.В. Басова, Д.Д. Клямер, Д.В. Бонегардт, Н.Б. Морозова, С.И. Доровских  
<sup>1</sup>*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 ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}$  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 кобальта, а также их гибридных материалов с наночастицами палладия, золота и иридия, в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров для определения аммиака и оксидов азота. Основное внимание будет уделено исследованию новых гибридных структур «металл/фталоцианин», полученных методами газофазного осаждения. В ходе исследований изучена зависимость сенсорных характеристик гибридных пленочных структур от их состава и структурных особенностей (концентрации и размеров наночастиц 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.

# ОСАЖДЕНИЕ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК НИТРИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

С.Ю. Чепкасов<sup>1</sup>, А.В. Капишников<sup>1</sup>, В.Р. Шаяпов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НГУ, Новосибирск

<sup>2</sup>ИНХ СО РАН, Новосибирск

e-mail: sergey@post.nsu.ru

Нитрид алюминия (AlN) вызывает значительный интерес в качестве пьезоэлектрического преобразователя в составе многослойных тонкопленочных резонаторов, работающих на объемных акустических волнах (ОАВ) и способных генерировать сигналы с частотой от 2 до 20 Гц [1]. Для высокой пьезоэлектрической активности пленки должны обладать высокой текстурированностью с ориентацией кристаллитов вдоль оси  $c$  в плоскости (002), т.е. перпендикулярно подложке, и иметь показатель преломления не ниже 2. Добиться таких характеристик можно с помощью реактивного магнетронного распыления постоянного тока, если подобрать оптимальные условия осаждения. Одними из наиболее важных условий осаждения при магнетронном распылении являются температура подложки и мощность разряда, так как они напрямую связаны с механизмом роста пленок и могут влиять на их структуру и показатель преломления.

Пленки нитрида алюминия осаждались в течение 80 минут на кремниевые подложки методом импульсного реактивного магнетронного распыления. Остаточное давление в вакуумной камере составляло  $2,3 \cdot 10^{-4}$  Па. Перед осаждением производилась очистка подложки ионами аргона из ионного источника, ее нагрев до необходимой температуры и предраспыление алюминиевой мишени. Расходы аргона и азота составляли 80 мл/мин и 20 мл/мин соответственно, при этом рабочее давление достигало  $1,8 \cdot 10^{-1}$  Па. Пленки AlN осаждались при температурах подложки 60, 100 и 200°C и мощностях разряда 30, 150 и 300 Вт. В случае температуры 60°C нагрев подложки не производился, нагрев обеспечивала магнетронная плазма. Магнетрон работал от биполярного источника питания в импульсном режиме с частотой 100 кГц. Методом рентгенофазового анализа (РФА), с использованием прибора ARL X'TRA со схемой фокусировки по Брэггу-Брентано, изучалась структура образцов и определялась ориентация кристаллитов в них и размер области когерентного рассеяния (ОКР). С помощью эллипсометрии (LEF-752) на длине волны 632,8 нм измерялись толщина и оптические показатели пленок AlN. Установлено, что все образцы текстурированы с ориентацией кристаллитов только вдоль оси  $c$  в плоскости (002). Изменение температуры при одинаковой мощности разряда не оказало существенного влияния на ориентацию кристаллитов и толщину пленок. Небольшая разница проявилась лишь при температуре 60°C. Разная мощность разряда незначительно повлияла на размер ОКР и существенно на толщину пленок, что сказалось на интенсивности дифракционных пиков. Определенное сочетание изменения и температуры, и мощности привело пусть и к незначительному, но снижению, либо увеличению показателя преломления пленок. Толщина пленок AlN менялась в диапазоне 190-1920 нм, показатель преломления - в диапазоне 1,9-2,09.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект FSUS-2020-0029).*

*За предоставление измерительного оборудования авторы благодарят ЦКП "ВТАН" НГУ.*

1. Murali, P. AlN Thin Film Processing and Basic Properties. In Piezoelectric MEMS Resonators; Bhugra, H., Piazza, G., Eds.; Springer Nature: Berlin, Germany. 2017. PP. 3-37.

## СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ОЛОВА И ИХ ПЛЕНОК

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

Большинство фталоцианиновых комплексов имеют плоскую геометрию, но фталоцианины с некоторыми катионами металлов, например Pb(II) и Sn(II) имеют неплоскую структуру, в форме «воланчика» или «блюдца» (рис. 1). Кроме того, фталоцианины Sn(IV), Si(IV), Al(III), Ga(III) и некоторых других металлов способны присоединять лиганды в аксиальном положении фталоцианинового макроцикла, что также приводит к искажению плоской геометрии фталоцианина. Благодаря особому расположению молекулярных стопок и  $\pi$ - $\pi$ -перекрыванию соседних макроциклов неплоские фталоцианины демонстрируют огромный потенциал для многих применений, например, в органических фотоэлектрических элементах и полевых транзисторах [1].

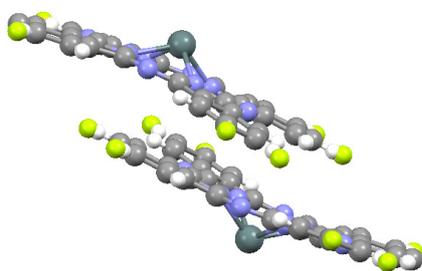


Рисунок 1. Упаковка молекул SnPcF<sub>4</sub>.

Фталоцианины олова(II) (Sn(II)Pc) широко используются в катализе, элементах солнечных батарей, оптических и резистивных сенсорах [2]. В последние десятилетия химия галогензамещенных фталоцианинов (MPcHal<sub>x</sub>, x = 4, 8, 16; Hal = F, Cl) стала привлекать внимание исследователей. Это связано с тем, что введение таких заместителей в фталоцианиновое кольцо приводит к увеличению чувствительности к аналитическим газам, изменению типа проводимости. Другой важной особенностью галогензамещенных производных является способность переходить в газовую фазу без разложения в вакууме [3], поэтому можно использовать метод физического осаждения из газовой фазы (PVD) для получения пленок этих фталоцианинов.

В данной работе мы продемонстрировали структурное разнообразие галогензамещенных фталоцианинов олова в зависимости от метода синтеза и количества галогензаместителей в макрокольце. Изучено влияние молекулярной структуры комплексов, а также способа синтеза на структурные особенности SnPcHal<sub>x</sub> и их пленок.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-00145).*

1. Ohta H, Kambayashi T, Nomura K, et al. // Adv Mater 2004. V. 16. P. 312.
2. Acharjya S, Chen J, Zhu M, et al. // Greenh Gases Sci Technol 2021. V. 11. P. 1191.
3. Klyamer D, Sukhikh AS, Trubin S V., et al. // Cryst Growth Des 2020. V. 20. P. 1016.

# ОСАЖДЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПЛЕНОК ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ

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

Фталоцианины (MPc) представляют собой макроциклические соединения, состоящие из четырех изоиндольных колец, соединенных через атом азота, образующих единую  $\pi$ -систему. Строение молекулы обуславливает высокую термическую и химическую стабильность фталоцианинов. Несмотря на то, что фталоцианины известны еще с начала XX века, в последние десятилетия открываются все новые области применения данных соединений, например, в органических полевых транзисторах [1], оптических ограничителях [2], диодах [3]. Возможность широко варьировать металлы-комплексообразователи, а также модифицировать ароматическое кольцо путем введения разного рода заместителей, открывает широкое поле возможностей для изучения химии фталоцианинов, в том числе с точки зрения поиска новых областей применения. Такое изменение молекулярной структуры комплексов оказывает существенное влияние на упаковку фталоцианинов в кристаллах, растворимость, положение максимумов поглощения, проводимость и т. д. Химическая модификация фталоцианиновых молекул приводит и к существенному изменению функциональных свойств, что, непременно, необходимо использовать для улучшения характеристик современных устройств.

В данной работе проведено исследование структурных особенностей галогензамещенных фталоцианинов металлов (Co(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Pb(II), V(IV)O) и их пленок в зависимости от типа и положения заместителей и анализ их адсорбционно-резистивного сенсорного отклика на аммиак.

Показано, что большинство изученных пленок являются однофазными и обладают преимущественной ориентацией кристаллитов относительно поверхности подложки. Впервые исследованы сенсорные свойства пленок  $MPcF_4$ -np,  $MPcCl_4$ -p (M=Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO),  $ZnPcHal_4$ -p (Hal = F, Cl, Br, I) и  $ZnPcCl_4$ -np. Показано, что пленки галогензамещенных фталоцианинов с галоген-заместителями в периферийных положениях кольца обладают большей величиной сенсорного отклика на аммиак по сравнению с  $MPcHal_4$ -np. Среди  $ZnPcHal_4$ -p наибольшим сенсорным откликом обладают пленки  $ZnPcCl_4$ -p. При исследовании влияния центрального металла-комплексообразователя на сенсорные свойства было показано, что наибольшей величиной отклика обладают производные кобальта и ванадила, независимо от типа и положения заместителя в кольце. Кроме того, исследованные пленки фталоцианинов проявляли высокую селективность при определении аммиака в присутствии паров летучих органических соединений, а также стабильность и воспроизводимость сенсорного отклика. Рассчитанный предел обнаружения аммиака для большинства сенсоров составил менее 1 ppm. Для пленок фталоцианинов цинка с фтор- и хлор-заместителями в периферийных положениях предел обнаружения достигает 0.01 ppm.

1. Li X, Jiang Y, Xie G, Tai H. et al. // Sensors Actuators B Chem 2013. V. 176. P. 1191.
2. Hanack M, Schneider T, Barthel M, et al. // Coord Chem Rev 2001. V. 219. P. 235.
3. Claps R, English FV, Leleux DP, et al. // Appl Opt. V. 40. P. 4387.

## УПРАВЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ КОМПОНЕНТ НАНОФОТОНИКИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ, СОПРЯЖЕННОГО С МЕТАМАТЕРИАЛАМИ

А.В. Двуреченский<sup>1,2</sup>, А.И. Якимов<sup>1</sup>, В.В. Кириенко<sup>1,2</sup>, Д.Е. Уткин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,  
630090, Новосибирск, Россия;*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск,  
e-mail: anatoly\_dv@mail.ru*

Работа направлена на решение проблемы низкой квантовой эффективности кремниевых детекторов и излучателей света ближнего ИК-диапазона (1.3–1.55 мкм). Кремний является основным материалом элементной базы полупроводниковой электроники с непревзойденным, по сравнению с другими материалами, уровнем монолитной интеграции в коммерческих интегральных схемах для применения в информационно-вычислительных и управляющих системах, системах связи, цифровом телевидении, силовой электронике.

Растущий объем обрабатываемой информации выявил предельные ограничения металлических проводников в качестве межсоединений в микросхемах для частотного диапазона, потребления энергии и взаимного влияния элементов схемы. Решение возникших проблем связывается с развитием оптических межсоединений на основе технологий кремниевой фотоники для будущих систем передачи данных.

Ожидаемая перспективность кремниевой фотоники связана, прежде всего, с полной совместимостью с КМОП технологией. Основная проблема обусловлена ключевыми оптическими свойствами кремния, такие как непрямые оптические переходы не только в пространстве волновых векторов, но и в реальном геометрическом пространстве, поэтому квантовая эффективность недостаточна для создания реальных приборов. Кроме того, для структур Ge/Si с квантовыми точками плотность состояний, связанных с квантовыми точками, ограничена их плотностью и поэтому мала, приводя к малому коэффициенту поглощения света и малой эффективности излучения.

Предлагаемый подход к решению проблемы повышения квантовой эффективности кремниевых детекторов и излучателей света ближнего ИК-диапазона (1.3–1.55 мкм) состоит в использовании резонансного взаимодействия поверхностных плазменных мод с оптическими межзонными переходами в гибридных гетероструктурах Ge/Si с квантовыми точками Ge, сопряженных с метаматериалами [1].

В настоящей работе впервые измерены дисперсионные характеристики оптических возбуждений в слоях квантовых точек Ge/Si, встроенными в фотонный кристалл. Обнаружено, что максимальное увеличение фототока (до 60 раз) в гибридной структуре с ФК осуществляется за счет взаимодействия межзонных переходов КТ[2]. с медленными блоховскими модами.

1. А.В. Двуреченский, А.И. Якимов, В.В. Кириенко, Д.Е. Уткин. Управление функциональными характеристиками компонент фотоники на основе кремния, сопряженного с метаматериалами. – Наука и технологии Сибири, т. 8, 75–78 (2023), [https://www.sbras.ru/files/files/brochures/nit\\_2023\\_8.pdf](https://www.sbras.ru/files/files/brochures/nit_2023_8.pdf).

2. A.I. Yakimov, V.V. Kirienko, D.E. Utkin, A.V. Dvurechenskii, Nanomaterial's 12, 2993 (2022). Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 19-12-00070-П).

# КОНФОРМНОСТЬ РОСТА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕТОДАМИ PVD, CVD, PECVD, HDP-CVD, ALD НА СЛОЖНЫХ РЕЛЬЕФАХ СОВРЕМЕННЫХ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

В.Ю. Васильев

*НГТУ, просп. Карла Маркса, 20, Новосибирск*

e-mail: [vasilev@corp.nstu.ru](mailto:vasilev@corp.nstu.ru)

Применительно к задачам современных микроэлектронных и родственных по технологиям изготовления приборов выполнен анализ и обобщение большого массива результатов исследований глубиной примерно 40 лет по вопросам конформности осаждения (равномерности по толщине) тонких пленок (ТП) различных материалов, получаемых путем осаждения из газовой фазы методами напыления (PVD), химического осаждения (CVD), плазмоактивированного осаждения (PECVD, HDP-CVD). Обобщены итоги экспериментальных работ автора, сформулированы методологические подходы для количественной характеристики проблем конформности на высокоаспектных рельефах. Суть проблемы состоит в непрерывном усложнении рельефов приборов вследствие их миниатюризации и неконформном осаждении ТП всеми известными методами.

Современные приборы имеют плоские и рельефные поверхности, рис.1(а). В сечении такие структуры имеют ступеньки, зазоры и высокоаспектные зазоры, рис.1(б,в,г), характеризуемые безразмерными аспектными отношениями (Aspect Ratio,  $AR_{struct}=H_{struct}/G_{struct}$ ). При неконформном осаждении ТП внутри таких структур формируются недопустимые пустоты различной формы. Конформность (%) определяется соотношением  $d_2/d_1$ , рис.1(б). Обсуждается методология оценки конформности осаждения в высокоаспектных наноразмерных структурах. Обоснован подход характеристики методов получения ТП на рельефах с помощью параметра «критическая сложность структуры,  $SC_{crit}$ », экспериментально определяемого с помощью электронной микроскопии на тестовых структурах. Этот параметр характеризует критические размеры структур, формирующихся без пустот тем или иным методом осаждения ( $SC_{crit}=AR_{crit}/G_{crit}$ ,  $\mu m^{-1}$ ). Возможности конформного роста ТП на структурах охарактеризованы соотношением критических размеров  $SC_{crit} > SC_{struct}$ , где  $SC_{struct}=AR_{struct}/G_{struct}$ ,  $\mu m^{-1}$ . Рассмотрены возможности наиболее перспективного метода формирования ТП, известного как атомно-слоевое осаждение (ALD).

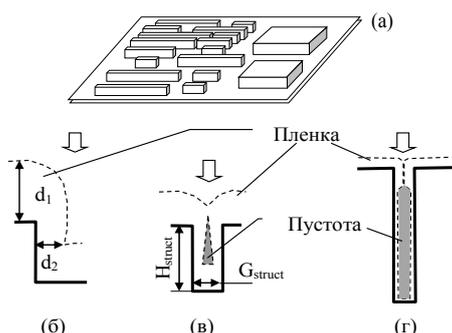


Рис.1. Упрощенная схема прибора (а) и элементы приборов в сечении: (б) ступенька, (в) зазор; (г) глубокий зазор

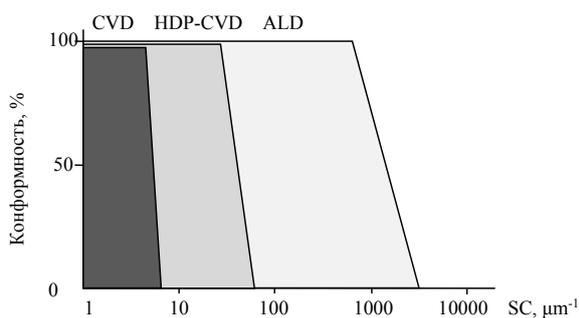


Рис.2. Сравнение возможностей выращивания конформных тонких пленок различными методами с помощью параметра SC

## РЕЗИСТИВНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛАХ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

С.В. Мутили<sup>1</sup>, Л.В. Яковкина<sup>2</sup>, В.Н. Кичай<sup>2</sup>, К.Е. Капогузов<sup>1</sup>, Б.В. Волошин<sup>1</sup>, Н.И. Лысенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: mutilin@isp.nsc.ru

Диоксид ванадия ( $\text{VO}_2$ ) является перспективным многофункциональным материалом для практических применений благодаря фазовому переходу полупроводник-металл, который сопровождается изменением на несколько порядков электрического сопротивления и оптической прозрачности [1]. Обратимый фазовый переход в  $\text{VO}_2$  инициируется под действием термического, электрического, оптического или механического возбуждения, что может быть использовано в микро/нанозлектронных и фотонных приложениях, включая настраиваемые метаматериалы, умные окна, термохромные устройства, газовые датчики, наноактюаторы, оптические ограничители, сверхбыстрые оптические переключатели, Мотт-транзисторы и пр. Одним из перспективных применений  $\text{VO}_2$  являются резистивные переключатели для нейроморфных систем [2]. Однако переход полупроводник-металл в  $\text{VO}_2$  сопровождается структурным фазовым переходом от моноклинной изолирующей (M) фазы ( $P2_1/c$ ) к тетрагональной металлической (R) фазе ( $P4_2/mnm$ ) [3]. В результате, постоянная решетки диоксида ванадия изменяется почти на 1%. Это изменение создает высокие механические напряжения на границе раздела с подложкой, которые могут привести к образованию трещин в тонкопленочных структурах  $\text{VO}_2$ . Это один из основных барьеров на пути производства качественных и долговечных устройств на основе  $\text{VO}_2$ . В связи с этим, в последние годы наблюдается огромный интерес к нанокристаллам  $\text{VO}_2$ , которые имеют малую площадь контакта с подложкой и большое отношение поверхности к объему. Поэтому при фазовом переходе возникающие механические напряжения оказываются ниже предела упругости в них. Это существенно улучшает их стабильность и долговечность при многократных переключениях. В одиночных нанокристаллах  $\text{VO}_2$  реализуется уникальный резкий однодоменный фазовый переход, который заметно отличается от фазового перехода в поликристаллических (многодоменных) пленках  $\text{VO}_2$ , где он протекает перколяционно [4].

В данной работе обсуждаются энергоэффективные вертикальные двухконтактные резистивные переключатели, основанные как на одиночных нанокристаллах  $\text{VO}_2$ , так и на их массивах. Такие объекты обладают существенно большей стабильностью и воспроизводимостью по сравнению с переключателями, сформированными на основе пленок  $\text{VO}_2$ , и могут быть использованы в качестве элементной базы наноэлектроники и нанофотоники.

*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. Prinz V. Y. et al. A new approach to the fabrication of  $\text{VO}_2$  nanoswitches with ultra-low energy consumption //Nanoscale. – 2020. – Т. 12. – №. 5. – С. 3443-3454.
3. Yakovkina L. V. et al. MOCVD growth and characterization of vanadium dioxide films //Journal of Materials Science. – 2017. – Т. 52. – №. 7. – С. 4061-4069.
4. Mun B.S. et al. Nonpercolative metal-insulator transition in  $\text{VO}_2$  single crystals// Physical Review B – 2011. – Т. 84 – № 11 – С.113109.

## СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В УСТРОЙСТВАХ ФОТОНИКИ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ

О.И. Семенова

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

e-mail: [oisem@isp.nsc.ru](mailto:oisem@isp.nsc.ru)

В настоящее время активно изучаются материалы из семейства перовскитов. Первым перовскитом был минерал титанат кальция, открытый в 1839 году в горах Урала и названный в честь графа Перовского. В конце прошлого века более сложные перовскиты изучали в качестве высокотемпературных сверхпроводников. Однако с 2014 года начались исследования гибридных перовскитов и их применение в различных оптоэлектронных устройствах: в солнечных элементах, светоизлучающих диодах, лазерах, мемристорах, датчиках гамма и рентгеновского излучения [1]. Гибридные перовскиты – класс новых синтетических полупроводников с общей формулой  $ABX_3$ , где А =  $CH_3NH_3$  (метил аммоний),  $CH_5N_2$  (формамедиум), Cs (цезий); В = Pb (свинец), Sn (олово); и X = Cl (хлор), Br (бром), I (йод). Высокий коэффициент поглощения в широком диапазоне длин волн, большая диффузионная длина носителей зарядов, устойчивость параметров к дефектам, высокий квантовый выход фотолюминесценции и настраиваемый диапазон ширины запрещенной зоны за счет варьирования галогенов в составе – все это способствовало развитию фундаментальных исследований и применению перовскитов в фотонике. Другим преимуществом гибридных перовскитов является простота получения пленок фотоактивных слоев осаждением из растворов при температурах вблизи комнатной, применение методов струйной печати и специальных чернил, использование стеклянных и гибких пластиковых подложек.

Наиболее разработанной областью применения перовскитов является фотовольтаика. В настоящее время достигнуто значение эффективности перовскитного солнечного элемента (СЭ) в лаборатории 25,2% [2]. По оценкам аналитиков перовскитные СЭ при законченной, разработанной технологии их производства будут примерно в два - три раза дешевле, чем кремниевые, что позволит солнечной энергетике перешагнуть экономически целесообразный порог стоимости.

Настоящим прорывом в последние годы стали исследования и разработки перовскитных тандемных солнечных элементов с кремнием. В ноябре 2023 года китайская LONGi объявила о рекордном значении эффективности такого СЭ - 33,9%, что подтверждено измерениями NREL - Национальной лаборатории возобновляемых источников энергии (США). В данной технологии перовскитный элемент формируется на поверхности кремниевого солнечного элемента, что позволяет увеличить КПД кремниевых элементов и использовать имеющиеся производственные линии без существенных изменений.

*Работа выполнена в рамках государственного задания № FWGW-2022-0006*

1. Lixiu Zhang et al. Advances in the Application of Perovskite Materials. Nano-Micro Lett. (2023) 15:177.
2. Liang, Z. et al. Out-of-plane cations homogenise perovskite composition for solar cells. Nature (2023). <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06784-0>.

## СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В.А. Плотников, С.В. Макаров, Е.В. Кустова, О.С. Мельникова  
ФГБОУ «Алтайский Государственный университет», просп. Ленина, 61, Барнаул, 656049  
e-mail: plotnikov@phys.asu.ru

Углеродные алмазоподобные пленки были получены путем конденсации углерода на подложки из парогазовой фазы, полученной испарением углеродных мишеней расфокусированным лазерным излучением с длиной волны 1064 нм. Высокая концентрация  $sp^3$ -связей обеспечена высокой энергетикой углерода парогазовой фазы (энергию лазерного излучения меняли в интервале 4,0 – 6,0 Дж).

Структурное состояние алмазоподобной тонкой пленки было изучено с помощью сканирующего зондового микроскопа, электронной просвечивающей микроскопии и Раман-спектроскопией. Структура пленок представляет собой плотный островковый агрегат с максимумом распределения островков по размерам около  $179 \pm 0.1$  нм. Фурье анализ островковой структуры позволяет сделать вывод о некотором упорядочении при формировании островкового агрегата. Особенно заметен эффект упорядочения при предварительном заселении подложки наноразмерными алмазными центрами роста размером около 4,5 нм и последующей конденсации углерода из парогазовой фазы. В результате наблюдается формирование высокосимметричной плотноупакованной гексагональной островковой структуры алмазной пленки со средним размером островков около 285,15 нм.

Данные высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют, что пленка в нанометровом масштабе имеет кластерную структуру. Размер кластеров находится в диапазоне от 0,5 нм и до 1 нм. Дифракция электронов выявляет алмазоподобные (тетрагональные) кластеры в углеродной алмазоподобной пленке. Однако в структуре пленки наблюдаются и графитоподобные кластеры, но их концентрация существенно ниже концентрации алмазоподобных кластеров. Такой кластерный агрегат представляет собой композит, в котором отсутствует граница раздела, кластеры объединены в агрегат с помощью  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связей.

О наличии углеродных именно графитоподобных кластеров свидетельствуют спектры комбинационного рассеяния света (Раман-спектроскопия). В спектрах присутствуют характерные для графита G- и D-полосы, где G-полоса с максимумом около  $1600 \text{ см}^{-1}$  характеризует состояние идеальной решетки графита, а D-полоса с максимумом около  $1383 \text{ см}^{-1}$  связана с дефектным графитом. Здесь под дефектным графитом понимают, как дефекты графеновой гексагональной плоскости, так и разупорядочение в укладке смежных графеновых плоскостей.

Отмеченные структурные особенности алмазоподобных пленок существенно сказываются на их электрофизических свойствах. Сканирующая туннельная микроскопия свидетельствует, что в структуре алмазоподобной пленки наблюдается значительное число локальных токовых каналов с высокой проводимостью. Локальные нелинейные вольт-амперные зависимости свидетельствуют о туннелировании электронов в токовом канале, состоящим из цепочки графитоподобных и алмазоподобных кластеров.

## ПРИЁМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ УСТРОЙСТВ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ VO<sub>2</sub>

О.В. Бойцова<sup>1,2</sup>, А.М. Макаревич<sup>2</sup>, О.Н. Макаревич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФНМ МГУ имени М.В., Ломоносова, Ленинские горы, д.1, Москва, 119991

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ имени М.В., Ломоносова, Ленинские горы, д.1, Москва, 119991  
e-mail: boytsova@gmail.com

Диоксид ванадия (VO<sub>2</sub>) претерпевает обратимый фазовый переход металл-диэлектрик (М-Д) при 68°C: между изолирующим моноклинным VO<sub>2</sub> (M1) с высокой ТГц и ИК-прозрачностью и металлической рутильной фазой VO<sub>2</sub> (R) с сильным поглощением и отражением ИК и ТГц волн. Этот сверхбыстрый (<80 фс) фазовый переход также включает резкие изменения электрического сопротивления и может быть вызван различными типами инициаторов, включая термическое нагревание, возбуждение электрическим током, световое облучение и механическое напряжение. Уникальная комбинация свойств делает пленки на основе VO<sub>2</sub> перспективными материалами для применения в ИК и ТГц модуляторах, переключателях, перестраиваемых поглотителях, фотонных кристаллах, метаматериалах и др. В настоящее время известно множество способов синтеза пленок диоксида ванадия. Их можно разделить на две большие группы: газофазные и растворные. Среди газофазных наибольших успехов достигли импульсное лазерное напыление, химическое осаждение из газовой фазы, а также реактивное магнетронное распыление. К растворным относятся золь-гель, осаждение при помощи полимеров, гидротермальный метод, струйная печать и электроспиннинг. Методы мягкой химии, гидротермальный метод и химическое осаждение из паровой фазы являются наиболее эффективными подходами для синтеза метастабильных полиморфов VO<sub>2</sub> с уникальной морфологией кристаллитов. В данной работе мы расширили возможности гидротермального метода, направив его на выращивание ориентированных кристаллитов в самоорганизующихся системах на монокристаллических подложках. А пленки VO<sub>2</sub> мы получали методом MOCVD-реакции пирогидролитического разложения координационных соединений ванадия(IV) при температурах от 350 до 600°C в токе влажного аргона на сапфировых подложках. Согласно нашим исследованиям, эпитаксиальные пленки и большое разнообразие 3D-структур диоксида ванадия могут быть получены на одной монокристаллической подложке r-сапфира путем точной настройки соответствующих параметров синтеза. Таким образом, ориентационный рост шестиконечных кристаллитов диоксида ванадия вписывается в модель эпитаксиального роста, описывающую взаимоотношения элементарных ячеек между пленкой VO<sub>2</sub>(M1) и подложкой r-сапфира. В работе описан процесс стабилизации фазы VO<sub>2</sub>(M1) в пленках гидротермальным [1,2] и MOCVD [3] методами, а также изменение электросопротивления и терагерцовой прозрачности пленок на основе перехода металл-диэлектрик (MIT).

[1] Ivanov A. et al ACS Appl. Nano Mater. 2021, 4, 10, 10592–10600

[2] Ivanov A. et al Ceramics International. 2023, 12, 355

[3] Makarevich A.M. et al. J. Mater. Chem. C, 2015, 3, 9197-9205.

## ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПО ТЕХНОЛОГИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

М. В. Меш<sup>1</sup>, А. А. Малыгин<sup>2</sup>, Ю. С. Кольцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО «СКТБ Кольцова», ул. Маршала Говорова д.29 лит.О, Санкт-Петербург, 198095

<sup>2</sup>СПбГТИ(ТУ), Московский проспект, дом 24-26/49 лит.А, Санкт-Петербург, 190013

e-mail: mesh@koltsov-kb.ru

В настоящее время актуальной проблемой является получение отечественных электролюминесцентных дисплеев. Светоизлучающим элементом подобных структур служит слой люминофора ZnS:Mn. Излучающие свет ионы марганца возбуждаются высокоэнергичными электронами, в свою очередь, разогнанными электрическим полем внешнего источника. В отличие от известных диодных излучателей (LED), в данном типе структур светоизлучающий слой изолирован по постоянному току от источника питания слоями диэлектрика. Такая топология оказывается устойчивой к перегрузкам, шнурованию тока и последующему пробою активного слоя.

Нами были разработаны первые отечественные тонкопленочные электролюминесцентные дисплеи с применением технологии молекулярного наслаивания. Использование технологии молекулярного наслаивания в процессе производства обеспечивает возможность нанесения всех диэлектрических и люминофорных слоев в рамках одного технологического процесса, при этом диэлектрические слои имеют необходимую электрическую прочность, а для слоя люминофора обеспечивается требуемое распределение легирующей примеси и высокая степень кристалличности.

Разработанные многослойные структуры состоят из двух диэлектрических слоев оксида алюминия (300 нм) с размещенным между ними функциональным слоем из сульфида цинка (450 нм), легированного марганцем. Указанные слои были получены методом молекулярного наслаивания. В качестве реагентов для получения пленок использовались металлоорганические соединения. В качестве электродов в структурах были использованы тонкие пленки молибдена и оксида индия-олова, полученные магнетронным распылением. Для достижения необходимых параметров структуры подвергались отжигу.

Применение металлоорганических соединений в качестве исходных реагентов при получении пленок сульфида цинка позволило улучшить свойства пленок и при этом снизить температуры процессов по сравнению с ранее используемым в промышленности методом получения ZnS:Mn из хлоридов.

В ходе работы были разработаны и экспериментально подтверждены способы улучшения светотехнических характеристик структур за счет:

- нелинейного распределения легирующей примеси в слое люминофора [1].
- применения наноструктурированного электрода на основе оксида индия-олова [2].

Всего в ходе работы было получено более 1000 образцов светоизлучающих структур размером до 230 × 180 мм, яркостью до 1200 Кд/м<sup>2</sup> и временем жизни до 240 часов, что показывает возможность использования результатов работ для промышленного изготовления индикаторов и дисплеев.

1. Krasnov A. N., Bajcar R. C., Hofstra P. G. Optimization of alternating-current thin-film electroluminescent displays //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1998. – Т. 16. – №. 2. – С. 906-909

2. Л. К. Марков, А. С. Павлюченко, И. П. Смирнова, М. В. Меш, Д. С. Колоколов. ФТП, 55, 365 (2021)

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛЕНОК SiC:N, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ПАРОВ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАНА В ПРОЦЕССАХ PECVD И ICPCVD

Е.Н. Ермакова, М.Н. Чагин, С.П. Дудкина, В.Р. Шаяпов, М.Л. Косинова  
ИИХ СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск  
e-mail: ermakova@niic.nsc.ru

Гексаметилдисилан (ГМДС,  $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ ) является распространенным предшественником для получения кремнийсодержащих пленок различного состава методом химического осаждения из газовой фазы. Преимущество данного исходного соединения заключается в высоком давлении насыщенного пара, позволяющем добиваться высоких скоростей роста, в сочетании с безопасностью в эксплуатации, по сравнению с пирофорным силаном. Благодаря этому гексаметилдисилан нашел применение во многих прикладных исследованиях. Данная работа посвящена исследованию строения, состава и функциональных свойств пленок SiC:N (SiCN:H), полученных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы гексаметилдисилана в смесях с различными дополнительными газами при варьировании таких параметров процесса, как тип процесса PECVD, тип дополнительно газа, температура осаждения, мощность плазмы и соотношение компонентов газовой фазы.

Пленки SiC:N (SiCN:H) были получены методами PECVD и ICPCVD при пониженном давлении с использованием исходных смесей гексаметилдисилана (ГМДС) и инертного (гелия или аргона) или реакционного (азот, аммиак) газа. Строение, состав, скорость роста, пористость, оптические, диэлектрические и диффузионно-барьерные свойства осажденных пленок были изучены с привлечением методов ИК-, РФЭ-, КРС спектроскопии, энергодисперсионного анализа, спектрофотометрии, эллипсометрии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, адсорбционной эллипсометрической порометрии. Состав газовой фазы был исследован с привлечением метода оптической эмиссионной спектроскопии. Анализ ВЧ-плазмы низкой мощности (20-80 Вт), генерируемой ГМДС в смеси с азотом выявил присутствие частиц  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , CN, CH. В случае ICP-плазмы ГМДС / $\text{N}_2$  высокой мощности (200 Вт) в интервале 200-600 нм обнаружены линии Si,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , CN, димера  $\text{C}_2$ .

Химическое строение пленок и их элементный состав зависят от условий синтеза. Показано, что азот, как и гелий, выступает в качестве инертного плазмообразующего газа в условиях ВЧ-плазмы низкой мощности, в то время как аммиак является эффективным источником дополнительного азота и позволяет увеличить его содержание до ~25 ат.%. Напротив, для ICP-плазмы высокой мощности использование  $\text{N}_2$  в качестве дополнительного газа приводило к внедрению азота в состав пленки до ~50 ат.%.

Путем изменения условий синтеза и, следовательно, состава пленок удалось получить пленки с перестраиваемым показателем преломления в диапазоне 1,5–2,2 и оптической шириной запрещенной зоны от 1,7 до 4,9 эВ. Анализ отожженных структур Si(100)/SiCN:H/Cu методом просвечивающей электронной микроскопии показал, что пленки SiCN:H, полученные в процессах PECVD и ICPCVD, имеют четкую границу раздела как со слоем Cu, так и с подложкой Si(100). Заметной взаимной диффузии элементов между слоями меди и диэлектрика не было обнаружено. Изучено старение пленок при хранении в условиях окружающей среды. Показано, что наиболее стабильной является пленка состава  $\text{Si}_{0.3}\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.2}\text{H}$ , полученная при температуре осаждения 400 °С и 80 Вт.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-79-00026).*

## **ВАКУУМНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК CVD И PVD И ПРОВЕДЕНИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

И.А. Безруков, И.М. Глухов, А.С. Кривенко, К.В. Шичалин  
ООО ЭПОС-Инжиниринг, Новосибирск  
e-mail: office@epos-nsk.ru

«ЭПОС-Инжиниринг» специализируется на производстве вакуумного, электротермического оборудования, разработке новых технологий и процессов. В настоящее время развивается линейка Вакуумного технологического оборудования для Научных исследований в области микроэлектроники, физики и химии поверхности, тонких пленок и др., включая Испарители для Молекулярно-лучевой Эпитаксии, Электронно-лучевые испарители, реакторы и испарители для CVD процессов, магнетроны. Созданы установки для сухого плазмохимического травления с высоким аспектным отношением, травления ионным пучком, аналитическое оборудование.

На созданных коллективом установках выполнялись исследования по MOCVD осаждению, плазмохимическому выращиванию кристаллов, CVD осаждению графена и др.

В дополнение к исследовательским установкам, которые успешно работают в России и СНГ, начат выпуск высокопроизводительных установок с возможностью кассетной загрузки, кластерной обработки пластин. Для этого разработан вакуумный SCARA робот с перемещением по трем координатам и S-образным профилем скорости. Наличие вертикального перемещения существенно для загрузки пластин в установках с напылением снизу вверх.

Boyko, E. V., Kostogrud, I. A., Bezrukov, I. A., Krivenko, A. S., & Smovzh, D. V. (2019). The influence of the crystallographic orientation of the copper catalytic substrate crystallites on the mechanical transfer of graphene. *Materials Research Express*, 6(12), [125628]. doi.org/10.1088/2053-1591/ab6537

## ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР n-GaP/p-Si С ПОМОЩЬЮ КОМБИНИРОВАННОГО МЕТОДА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО И АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.С. Гудовских<sup>1,2</sup>, А.В. Уваров<sup>1</sup>, А.И. Баранов<sup>1</sup>, Е.А. Вячеславова<sup>1</sup>, А.А. Максимова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>СПбАУ РАН им. Ж.И. Алферова, ул. Хлопина, 3, Санкт-Петербург, 194021

<sup>2</sup>СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376

e-mail: gudovskikh@spbau.ru

Солнечные элементы на основе GaP/Si гетероперехода представляет большой интерес для развития солнечной энергетики т.к. постоянная кристаллической решетки GaP очень близка к Si, что дает возможность формирования гетероинтерфейса с минимальной плотностью дефектов, а также GaP является широкозонным (2,26 эВ) непрямозонным материалом, что позволяет существенно снизить потери на поглощение коротковолновой части спектра в эмиттерном слое [1].

В работе представлены результаты по разработке гибридной низкотемпературной технологии послойного роста легированных слоев GaP на подложках Si, сочетающей в себе подходы плазмохимического и атомно-слоевого осаждения. Послойный рост обеспечивался в стандартной установке ПХО при помощи разложения фосфина (PH<sub>3</sub>) в плазме ВЧ (13,56 МГц) разряда и термоактивированной поверхностной реакции триметилгаллия (TMG) при температуре 380°C [2]. С помощью данной технологии был достигнут начальный эпитаксиальный рост GaP на подложке Si с последующим ростом микрокристаллического GaP. Продемонстрирована возможность легирования кремнием растущих слоев GaP, а также сформированы фотопреобразовательные структуры с анизотипным гетеропереходом (n)GaP/(p)c-Si которые, обладают высокой квантовой эффективностью в коротковолновой области.

Однако для достижения высоких значений КПД солнечных элементов также необходимо обеспечить эффективное собиране носителей заряда с фронтальной поверхности, для чего требуется обеспечить высокую поверхностную проводимость слоя n-GaP. Для исходных структур n-GaP/p-Si латеральная проводимость GaP мала и поверхностная проводимость определяется проводимостью инверсионного слоя в приповерхностной области Si с поверхностной концентрацией электронов  $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и подвижностью  $110 \pm 20 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Отжиг гетероструктур в диапазоне 500–600 °С приводит к активации донорной примеси кремния в слое GaP. Поверхностная проводимость n-GaP/p-Si гетероструктур возрастает за счет роста проводимости слоя n-GaP (50 нм), в котором возрастает концентрация электронов, имеющих существенно меньшую подвижность по сравнению с инверсионным слоем в кремнии. После отжига при температуре 600°C поверхностная концентрация электронов возрастает до  $4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , а подвижность снижается до  $40 \pm 10 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Рост поверхностной проводимости приводит к увеличению коэффициента заполнения ВАХ (n)GaP/(p)c-Si солнечных элементов с 25.8% для исходной структуры до приемлемых значений 71% после отжига.

1. H. Wagner, T. Ohrdes et al. // J. Appl. Phys. 2014, V. 115, 044508

2. A.V. Uvarov, A.S. Gudovskikh et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2020, V. 53, 345105

## ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ МИКРОБАТАРЕЙ

В.В. Крисяк, С. Уркасым кызы, И.В. Корольков, Е.А. Максимовский, С.И. Доровских  
*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*  
e-mail: [kvv@niic.nsc.ru](mailto:kvv@niic.nsc.ru)

Проведено исследование возможности получения пленок двойных оксидов, содержащих литий, типа  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$  из гетерометаллических прекурсоров. Гетерометаллические прекурсоры представляют собой Li-TM комплексы с органическими лигандами. Протестирован ряд летучих биметальных комплексов состава  $[\text{TM}(\text{acacen})\text{Li}(\text{dpm})]$ . CVD эксперименты проводили в кварцевом реакторе с горячими стенками. Были получены пленки смешанных оксидов на различных подложках: кремниевые Si(100), Pt (100 нм), нанесенная на кремний Pt/Si, нержавеющая сталь. Температуры осаждения пленок 500, 550, 600 °С. Газ-носитель: аргон, газ-реагент кислород, общее давление 10 Торр. Структура и состав пленок изучены с помощью РФА, СЭМ/ЭДС, РФЭС, ИСП-АЭС.

Впервые продемонстрирована возможность применения гетерокомплексов как CVD прекурсоров для получения слоев кобальтата лития (LCO) – одного из ключевых катодных материалов литиевых микробатарей.  $\text{LiCoO}_2$  для измерения электрохимической активности был получен из  $[\text{Co}(\text{acacen})\text{Li}(\text{dpm})]$  в виде толстых покрытий на подложках из нержавеющей стали (SS). Показано, что полученный катодный материал обратимо заряжается/разряжается в ячейке типа Pt/литий-анод/ $\text{LiPF}_6$  электролит/катод – смешанный оксид/SS, сравнительный электрод - литий.

Допированный литием оксид никеля  $\text{LiNi}_y\text{O}_2$  был получен из  $[\text{Ni}(\text{acacen})\text{Li}(\text{dpm})]$ . По данным СЭМ толщина полученных пленок достигает 1.5 мкм при температуре осаждения 550 °С.

Пленки тройных оксидов Li-Co-Ni (LCNO) получены с использованием смесей гетерометаллических прекурсоров  $[\text{Co}(\text{acacen})\text{Li}(\text{dpm})] + [\text{Ni}(\text{acacen})\text{Li}(\text{dpm})]$  на кремний и нержавеющую сталь при температурах испарителя и подложки 180 и 600 °С. Данные РФА указывают, что основная фаза является промежуточной между  $\text{LiNiO}_2$  и  $\text{LiCoO}_2$ . Соотношение металлов по данным ЭДС: Ni/Co~6:1 при загрузке 4:1.

Полученные результаты показывают принципиальную возможность получения тонкопленочных катодных материалов из гетерометаллических прекурсоров методом химического осаждения из газовой фазы и целесообразность проведения дальнейших исследований с целью получения работающего образца литиевой микробатареи.

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

# ХИМИЧЕСКОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ ВОЛЬФРАМА В СИСТЕМЕ ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОД

А.А. Шапоренков, Е.А. Рубан, В.В. Душик, Н.В. Рожанский  
ИФХЭ РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071  
e-mail: 89107200786@mail.ru

Низкотемпературный метод химического осаждения из газовой смеси гексафторида вольфрама, водорода и пропана позволяет получать покрытия системы W-C широкого диапазона концентраций углерода и различного фазового состава:  $\alpha W$ ,  $\alpha W+W_2C$ ,  $W_2C$ ,  $W_2C+WC_{1-x}$  и  $WC_{1-x}$  [1]. Процесс можно проводить при температурах свыше 300 °С, однако оптимальный температурный интервал - 500-600 °С. Данный метод лег в основу подхода к синтезу метастабильных фаз вольфрама, который был опробован в настоящей работе. Процесс осаждения проводили в проточном реакторе с горячей стенкой при температуре 550 °С. С целью формирования различных фазовых составов в работе регулировали соотношение расходов газофазных реагентов и общее давление. Были получены слои следующих фазовых составов:  $\alpha W$ ,  $\alpha W+W_2C$ ,  $\beta W$ ,  $\alpha W+\beta W$ . Все полученные композиции с  $\alpha W$  содержат существенно больше углерода, чем это предсказывается диаграммой фазового равновесия W-C (определено методом сжигания на анализаторе углерода и серы Leco CS-600): содержание углерода может достигать 3% (ат.), причем большая его часть содержится в неравновесном твердом растворе углерода в вольфраме. Фаза  $\beta W$  при ее осаждении из газовой фазы также стабилизируется углеродом, однако его содержание в ней существенно выше и достигает 22-25%. Впервые была получена смесь  $\alpha W+\beta W$  и определены условия формирования этой композиции.

На основании полученных данных была построена фазовая диаграмма химического газофазного синтеза слоев системы  $\alpha W-\beta W$  с малым содержанием углерода. В соответствии с ней определяющую роль в фазообразовании играют общее давление в системе (P, торр) и соотношение расходов пропана и водорода ( $Q(C_3H_8)/Q(H_2)$ ). При малых расходах пропана (до  $0,05 \cdot Q(H_2)$ ) формируется в основном фаза  $\alpha W(C)$ , содержащая до 1% углерода. Увеличение расхода пропана при давлениях выше 3-5 торр приводит к формированию фазы  $\beta W$ : в смеси  $\alpha W+\beta W$  при давлениях до 35 торр и расходах пропана свыше  $0,07 \cdot Q(H_2)$  и в чистом виде  $\beta W$  при более высоких расходах пропана и давлениях. При давлениях ниже 3 торр фаза  $\beta W$  не формируется вовсе, но наблюдается переход  $\alpha W \rightarrow \alpha W(C) \rightarrow \alpha W(C)+W_2C \rightarrow W_2C$  с ростом расхода пропана.

В работе также представлены результаты изучения коррозионной стойкости и трибомеханических характеристик покрытий. Слои на основе  $\alpha W$  продемонстрировали более высокую износостойкость и антикоррозионную способность в модельном водном растворе 3% NaCl по сравнению с покрытиями  $\beta W$ , что объясняется напряженным состоянием покрытий.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-33-90068.*

1. The formation of tungsten and tungsten carbides by cvd synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes / V. V. Dushik, N. V. Rozhanskii, V. O. Lifshits et al. // Materials Letters. — 2018. — Vol. 228, no. 10. — P. 164–167.

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СЛОЯХ СИСТЕМЫ ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОД, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

В.В. Душик, А.А. Шапоренков, Е.А. Рубан, А.В. Полигенько, К.М. Осипов, Т.Н. Букатин  
ИФХЭ РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071  
e-mail: v.dushik@gmail.com

В настоящее время, в связи с совершенствованием производственного и промышленного оборудования химического и нефтегазового комплекса, возникает ряд проблем, которые связаны с защитой наиболее ответственных и дорогостоящих узлов от интенсивного абразивного и коррозионного износа. Данные проблемы могут быть решены посредством нанесения твердых и коррозионностойких композиционных покрытий на поверхность защищаемых изделий. Метод химического газофазного осаждения слоёв системы W-C позволяет формировать нанокompозитные и наноструктурные твердые и сверхтвердые покрытия на основе вольфрама и его карбидов.

В докладе предложен низкотемпературный ( $T = 400 \dots 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) метод химического газофазного осаждения вольфрама и его карбидов из фторсодержащей среды, который может быть описан брутто-реакцией  $\text{WF}_6 + \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{W}_x\text{C}_y + \text{HF}$ . Обсуждается механизм химических превращений, имеющих место в системе  $\text{WF}_6 + \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ , который приводит к синтезу вольфрама и его карбидов, а также механизм образования наноструктурных состояний в формируемых слоях.

Представлен широкий спектр покрытий, полученных методом химического газофазного осаждения, в том числе метастабильные фазы в системе вольфрам-углерод, композитные слои на основе вольфрама с наноразмерными включениями карбидов вольфрама, слои индивидуальных карбидов вольфрама и их комбинаций, а также композиционные слои на основе карбидов вольфрама и аморфного углерода. Показано, что слои системы W-C могут обладать микротвердостью от 5 до 40 ГПа в зависимости от их структуры и фазового состава. Представлены механические и трибологические характеристики полученных покрытий.

Приведены результаты исследования структуры и термической стабильности слоев в системе вольфрам-углерод. Показано, что слои с малым содержанием углерода могут представлять собой нанокompозиты, состоящие из матрицы вольфрама с размером кристаллитов порядка 3-5 мкм и наноразмерных (2-3 нм) включений карбидов вольфрама, а также неравновесные твердые растворы углерода в вольфраме. Слои на основе карбидов вольфрама обладают микро- или наноструктурой, с размером зерен от 0,5 мкм до 3 нм, которые обуславливают повышенную микротвердость полученных карбидных слоев.

Представлены результаты испытаний полученных покрытий на коррозионную стойкость в растворах минеральных кислот, нейтральных и щелочных сред.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект №122011300078-1)*

## СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ЗАПОЛНЕННЫХ СУЛЬФИДАМИ ФОСФОРА

А.В. Окотруб, А.А. Ворфоломеева, О.В. Седельникова, В.И. Сысоев, Л.Г. Булушева  
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
e-mail: spectrum@niic.nsc.ru

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) представляют собой квазиодномерные структуры, внутренние полости которых могут быть заполнены неорганическими соединениями. Заполнение и извлечение инкапсулированного вещества из полости ОУНТ являются перспективными методами настройки функциональных свойств материалов на основе ОУНТ. В настоящей работе мы синтезировали и исследовали коммерческие ОУНТ компании ОКСИАЛ модифицированные серой, фосфором и их соединениями. Синтез проводился ампульным методом, что позволило получить инкапсулированные в ОУНТ одномерные полимерные формы серы и фосфора. Нами было обнаружено, что умеренный нагрев заполненных нанотрубок можно использовать для декапсуляции внутренней полости, настраивать локальный состав и, следовательно, функциональные свойства материалов на основе ОУНТ. Было показано, что заполнение ОУНТ серой и фосфором приводит к формированию во внутренних полостях близких по строению к их линейным аллотропным формам. Однако заполнение нанотрубок соединениями фосфора и серы приводит к синтезу аморфных цепочек  $P_4S_x$ , где ( $3 < x < 10$ ). Всестороннее исследование полученных материалов проведено методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химического моделирования. Выявлено, что проводимость и сенсорные свойства заполненных сульфидами фосфора ОУНТ зависят от стехиометрического состава инкапсулированных соединений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-13-00219).*

# ПАССИВАЦИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПЛЕНКАХ ТЕРМИЧЕСКОГО SiO<sub>2</sub>, ОБРАБОТАННЫХ В ВОДОРОДНОЙ ЭЦР ПЛАЗМЕ

Р.М.Х. Исхакзай, В.Ш. Алиев

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

e-mail: ramin@isp.nsc.ru

Методом низкотемпературной фотолюминесцентной спектроскопии (ФЛ) с возбуждением синхротронным излучением в вакуумной ультрафиолетовой области исследованы оптически активные дефекты в модифицированных пленках оксида кремния на кремниевой подложке [1]. Представленные результаты демонстрируют возможность управления оптическими свойствами кремниевых тонкопленочных структур путем создания в них как кислородно-дефицитных точечных дефектов, так и квантовых точек различного размера. Полученные результаты показывают, что различные технологии синтеза и обработки тонких пленок SiO<sub>2</sub> позволяют получать материалы с разнообразными оптическими свойствами, с различной концентрацией кислородно-дефицитных центров и кремниевых квантовых точек различного размера. Поскольку эти дефекты и квантовые точки являются оптически активными центрами люминесценции, а также лимитируют транспорт заряда, то это в принципе позволяет управлять параметрами различных оптоэлектронных устройств и приборов памяти на основе данных пленок.

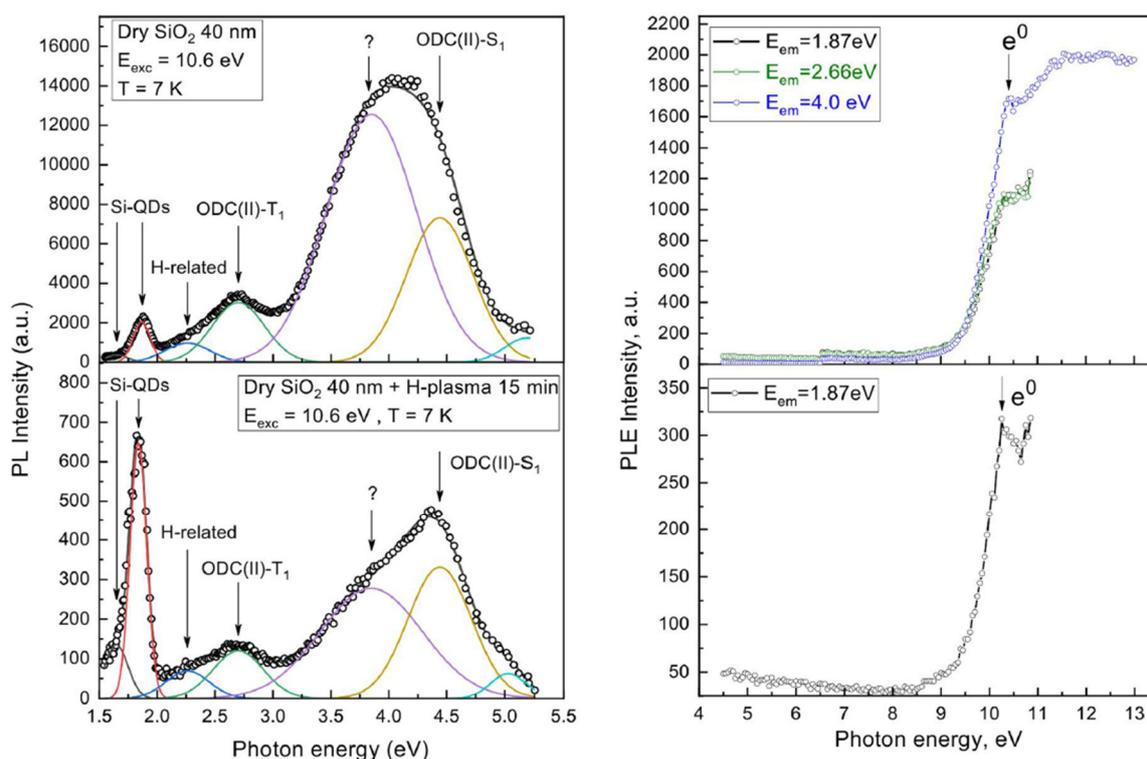


Рисунок 1. Спектры ФЛ при энергии фотонов возбуждения  $E_{exc} = 10,6$  эВ,  $T = 7$  К (слева) и спектры возбуждения ФЛ при различных энергиях  $E_{em}$  (справа) сухой термической пленки SiO<sub>2</sub> толщиной 40 нм, измеренные до (верхнее окно) и после обработки в водородная плазма в течение 15 мин (нижнее окно). Символ "?" указывает на то, что природа этой полосы излучения остается под вопросом.

[1] Pustovarov V. A., Zatsepin A. F., Biryukov D. Y., Aliev V. Sh., Iskhakzay R. M. Kh., Gritsenko V. A. Synchrotron-Excited Luminescence and Converting of Defects and Quantum Dots in Modified Silica Films, Journal of Non-Crystalline Solids, T. 602, C. 122077, 2023.

# ГАЗОФАЗНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНОВ ЖЕЛЕЗА И НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ КАК АКТИВНЫХ СЛОЕВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА

С.И. Доровских, Д.Б. Кальный, Н.Б. Морозова

*Институт неорганической химии им. Николаева А.В. СО РАН, Новосибирск, Россия*  
reter16@niic.nsc.ru

Ранняя диагностика заболеваний дыхательных путей является одной из важнейших задач здравоохранения. Конденсат выдыхаемого воздуха является идеальной платформой для диагностики воспалительных процессов в дыхательных путях, на протекание которых указывают биомаркеры – NO и его метаболиты. В мире ведутся поиски «упрощенных» методов обнаружения биомаркеров, с применением сенсорных датчиков, исследования новых материалов для селективного мониторинга концентраций биомаркеров (ниже 0.1  $\mu\text{M}$ ) в слюне. Общим требованием, предъявляемым к материалам сенсоров, является их высокая чувствительность к определяемому аналиту при его очень низких концентрациях и селективность в присутствии факторов окружающей среды. Хотя сенсоры на основе пленок фталоцианинов переходных металлов (MPc) характеризуются хорошей чувствительностью к оксидам азота их последующая модификация является актуальной для анализа малых концентраций NO и его метаболитов. Модификация поверхности MPc наночастицами металлов платиновой группы позволяет генерировать дополнительные адсорбционные центры, что может усилить чувствительность материала сенсора к NO и его метаболитам.

В настоящей работе с применением методов физического и химического осаждения из газовой фазы получены гетероструктуры с наночастицами Pt и Pd на основе пленок FePc и CoPc. Показана возможность управления концентрацией и размерами наночастиц Pt, Pd в пределах от 5 до 80 нм. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследовано электрохимическое поведение образцов Pt/FePc реакциях с окисления метаболитов NO. Измерения проводили с использованием ячейки (Э-7СФ, Элинс), AgCl и Pt электродов. Электрохимическое окисление NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, полученного из растворов NaNO<sub>2</sub>, исследовали на пленках в PBS буфере. Для определения типа лимитирующей стадии электрохимических превращений для каждого образца записывали ЦВА кривые в диапазоне потенциалов от -300 до 1200 мВ при различных концентрациях NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (от 0.25 до 2-2.5 мМ) и при скоростях развертки ( $\nu$  от 100 до 500 мВ/с). Для всех образцов необратимые процессы окисления протекают с участием 2-х электронов в диффузионном режиме. Показано, что введение наночастиц Pt, Pd способствует смещению пиков окисления в сторону меньших потенциалов. Амперометрические исследования показали возможность образцов Pt/FePc детектировать NO<sub>2</sub><sup>-</sup> в интервале концентрации 5-250  $\mu\text{M}$ .

*Исследования проведены при поддержке РФФИ, проект № 21-73-10142*

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА PECVD СИНТЕЗА ПЛЕНОК $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}$ ИЗ СМЕСИ ФЕРРОЦЕНА, ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА И АЗОТА

А.Г. Плеханов, Е. А. Максимовский, И.В. Корольков, А.Н. Лавров  
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
plehanov@niic.nsc.ru

В современном мире синтез тонких пленок с магнитными свойствами представляет собой одну из наиболее перспективных и актуальных задач в области материаловедения и технологии. Развитие современных технологий в сфере полупроводниковой техники и спинтроники, ставит перед научным сообществом и инженерами задачу по созданию широкого спектра новых материалов, отдельной задачей стоит создание новых магнитных материалов. К этой задаче в мире подходят разными путями. В работах [1] и [2] сообщается об обнаружении ферромагнетизма в двумерных Ван-дер-Ваальсовых кристаллах. В работе [3] изучаются тонкие пленки магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . А в работе [4] предлагается для получения магнитных свойств интеркалировать силицен магнитными ионами гадолиния и европия.

В данной работе изучались тонкие пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$  синтезированные методом PECVD из смеси гексаметилдисилазана  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{NH}$  (ГМДС), ферроцена  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$  и азота. В экспериментах варьируемым параметром было содержание ферроцена в смеси при постоянных значениях температуры синтеза ( $600^\circ\text{C}$ ) и содержания ГМДС и азота. С помощью методов РФА, ЭДС, ИК-, КРС-, РФЭ- спектроскопии изучались состав и структура получаемых образцов. Магнитные свойства образцов изучались на SQUID-магнетометре MPMS-XL в интервале температур 1.77–300 К и магнитных полей  $H = -10 - 10$  кЭ.

Изучены зависимости состава, структуры и магнитных свойств пленок от параметров синтеза. Установлены параметры синтеза, влияющие на магнитные свойства. Получаемые образцы являются либо суперпарамагнетиками, либо ферромагнетиками, либо представляют собой смесь ферромагнитной и парамагнитной фаз. Предполагается, что магнитные свойства пленок обусловлены наличием таких структурных элементов как силициды железа, карбиды железа и оксиды железа. Вероятно, наличие одновременно разных структурных элементов и объясняет наличие у пленок магнитных свойств характерных для смеси ферромагнитной и парамагнитной фаз.

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

- [1] C. Gong, L. Li, Z. Li, et al., 546 (2017) 265–269.
- [2] B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, et al., Nature 546 (2017) 270–273.
- [3] X. Liu, C.F. Chang, A. Rata, et al. npj Quantum Materials 1 (2016) 16027.
- [4] D. Averyanov, I. Sokolov, M. Platunov, et al., Nano Res. 13 (12) (2020) 3396–3402.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ПЛАНАРНЫХ НАНОПРОВОЛОК GaAs НА СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ GaAs МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

А.А. Спирина<sup>1</sup>, Н.Л. Шварц<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИФП СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13

<sup>2</sup>НГТУ, 630073, Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

e-mail: spirina.anna.alex@gmail.com

Интерес к планарным GaAs нанопроволокам (ПНП) – одномерным структурам, растущим вдоль подложки – обусловлен возможностью их встраивания в стандартную планарную технологию создания приборов нанoeлектроники [1]. В качестве метода получения ПНП часто используют молекулярно-лучевую эпитаксию [2] или химическое осаждение из газовой фазы [3], где нанопроволоки могут формироваться с помощью механизма пар-жидкость-кристалл с металлической каплей-катализатором. Если в качестве катализатора используется материал, входящий в состав растущей проволоки (капли Ga для ПНП GaAs), такой рост называется самокаталитическим и для его организации поверхность подложки покрывается пленкой-маской, чаще всего такой маской является SiO<sub>2</sub> [2]. На сегодня одним из ключевых вопросов для формирования массива ПНП является поиск условий однонаправленного роста нанопроволок. С помощью моделирования нами было показано, что направление роста планарных нанопроволок равновероятно в трех направлениях вдоль подложки на поверхностях {111}. Поэтому для формирования массива однонаправленных ПНП необходимо структурировать поверхность, например, с помощью штамповой литографии.

Данная работа посвящена анализу влияния геометрии структурированной поверхности на морфологию и направление роста ПНП GaAs с помощью моделирования методом Монте-Карло. В качестве исходной подложки использовалась подложка GaAs(111)A, покрытая структурированным SiO<sub>2</sub>, как показано на рис.1. Моделирование показало, что в зависимости от периода структуры и высоты бортиков рост планарных нанопроволок может реализовываться как вдоль канавок, так и вдоль бортиков. Получено, что влияние высоты бортиков и, соответственно, возможность направленного роста ПНП возникает, когда высота бортиков в два и более раз превышает размер капли при сравнимости размеров капли и ширины канавки. Найдены условия, когда становится возможным рост ПНП вдоль канавки без капли, что позволит получить нанопроволоки с неизменным размером поперечного сечения.

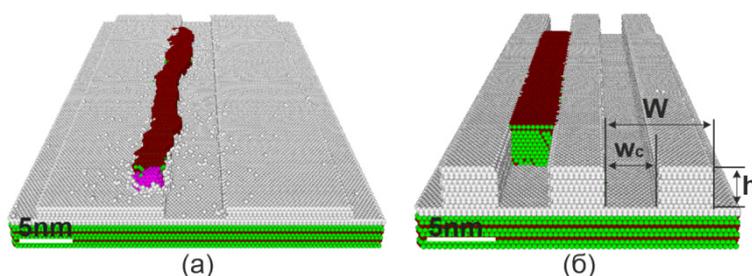


Рис.1 3D вид модельных подложек GaAs, покрытых структурированным слоем SiO<sub>2</sub>, после осаждения Ga и As<sub>2</sub> ( $F_{Ga} = 1$  МС/с,  $F_{As_2} = 10$  МС/с) в течении (а) 0.45 с и (б) 1.2 с.

*Работа выполнена при поддержке программы Минобрнауки РФ.*

[1] Zhang C., Miao X., et al. // Nano Lett. 2014. V. 14, P. 6836.

[2] Bastiman F., Küpers H., et al. // Nanotech. 2016. V. 27., P. 095601.

[3] Fortuna S. A., Wen J., et al. // Nano Lett. 2008. V. 8., P. 4421.

## **СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ**

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ МЕДЬ-ЛИГАНД В $\beta$ -ДИКЕТОНАТАХ МЕДИ ПО ИХ ТОПОЛОГИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ

Р.Э. Афаунов<sup>1,2</sup>, И.В. Мирзаева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

e-mail: r.afaunov@g.nsu.ru

Важным параметром прекурсора МОСVD является энергия связи металл-лиганд. Она должна быть оптимальной для того, чтобы соединение было стабильно при испарении, а разложение прекурсора в газовой фазе происходило в удобном интервале температур. Экспериментальное определение энергии связи обычно вызывает сложности, поэтому чаще всего прибегают к квантово-химическим расчётам. Однако прямой квантово-химический расчет энергии связи может требовать больших временных и вычислительных ресурсов, поэтому перспективной задачей является поиск косвенного определения энергии связи металл-лиганд из других рассчитываемых параметров.

Квантовая теория атомов в молекулах (QTAИМ – Quantum Theory of Atoms in Molecules) [1] связывает топологические характеристики электронной плотности (ЭП) молекулы с её химическим строением. В частности, химическим связям соответствует определенный вид критических точек распределения ЭП. В рамках этой теории для водородных связей и вандерваальсовых взаимодействий была найдена эмпирическая формула [2], связывающая плотность потенциальной энергии в связевой точке и энергию взаимодействия. Однако для других видов связей подобных корреляций пока не найдено.

Цель нашей работы – поиск корреляции между параметрами связевых критических точек ЭП и энергией связи металл-лиганд в  $\beta$ -дикетонатах меди.

Расчеты выполнялись в программном комплексе AMS2022 [3] с использованием полноэлектронного базисного набора TZP/ADF. Для обменно-корреляционной энергии использовался функционал PBE, который был дополнен эмпирическими поправками для учета дисперсионных взаимодействий Grimme D3(BJ) [4].

Сначала геометрия  $\beta$ -дикетонатов меди оптимизировалась, затем выполнялся прямой расчет энергии связи металл-лиганд и анализ распределения ЭП. На основе полученных данных была найдена корреляционная формула, связывающая энергию связи и характеристики связевых критических точек ЭП.

1. Bader R. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. 1994. USA: Oxford University Press.
2. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170–173.
3. AMS, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
4. Grimme S., Ehrlich S., and Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1457.

# АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ИЗОСТРУКТУРНОСТИ В РЯДАХ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) И Pt(II) С $\beta$ -ИМИНОКЕТОНАМИ

И.А. Байдина, Н.В. Первухина, С.А. Громилов  
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
e-mail: [baidina@niic.nsc.ru](mailto:baidina@niic.nsc.ru)

В работе обобщены результаты структурного исследования летучих комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) и Pt(II) с различными  $\beta$ -иминокетонами общей формулой  $M(L)_2$ , где  $L = (R^1-C(O)-CH-C(N-R^3)-R^2)_2$ ,  $R^1$  и  $R^2 = CH_3, CF_3, C(CH_3)_3, C(OCH_3)(CH_2)_2$  в различной комбинации,  $R^3 = H, CH_3$ . Соединения рассматриваются в качестве предшественников для получения оксидных и металлических покрытий различного назначения методом газофазного осаждения. Проводимые термические исследования показали, что комплексы с  $\beta$ -иминокетонами, обладая летучестью, могут использоваться в качестве прекурсоров в процессах CVD. Температуры плавления исследованных соединений лежат в области 150-300°C. Исследование закономерностей строения кристаллических структур имеет не только кристаллохимический интерес, но и дает важную информацию для изучения и понимания процессов, протекающих при сублимации. Влияние на кристаллическую структуру природы заместителей в лигандах представляется важным моментом при изучении летучести и прогнозировании новых летучих соединений. Все изученные структуры относятся к молекулярному типу и построены из мономерных молекул хелатных комплексов  $M(L)_2$ , связанных ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Большинство комплексов имеет *транс*-конфигурацию. Центральный атом металла координирован двумя атомами кислорода и двумя атомами азота  $\beta$ -иминокетонатного лиганда, координационный узел атома металла – квадрат с разной степенью искажения. Значения длин связей M–O и M–N в лигандах лежат в пределах 2.034 – 2.069 Å, хелатные углы O–M–N отклоняются от идеальных 90 максимум на  $\pm 6^\circ$ . Шестичленные металлоциклы комплексов практически плоские, углы перегиба по линии O...N не превышают  $2,4^\circ$ . При замене атома H в иминной группе на  $CH_3$ -группу меняется координационный узел – квадрат искажается до сплюснутого тетраэдра, *транс*-углы уменьшаются от идеальных  $180^\circ$  до  $145,5^\circ$ . В метокси-кетонатах реализуется внутримолекулярная водородная связь, способствующая уплощению молекулы комплекса. Проанализированы способы упаковки комплексов и межмолекулярные взаимодействия в кристаллах, которые являются важным структурообразующим фактором. В изученных структурах молекулы связаны ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и упакованы с минимальными расстояниями между центральными атомами  $M...M \sim 5.12$  Å. Межмолекулярные контакты H...H, H...F и F...F между концевыми заместителями лигандов в структурах имеют минимальные связи 2.29, 2.43 и 3.12 Å соответственно. Оценивая ассоциативные взаимодействия в исследованных структурах, следует отметить, что молекулы могут объединяться в псевдо-димеры, стопки и слои. Проведенный сравнительный кристаллохимический анализ показал, что изоформульные комплексы Co(II), Ni(II), Cu(II) и Pd(II) с кетоиминном -  $M(i-acac)_2$  - изоструктурны. Все комплексы с азотным аналогом дипивалоилметана -  $M(i-tdh)_2$  - также изоструктурны. Для фторированных кетоиминатов изоструктурны комплексы Cu(II) и Ni(II). Полученные данные об изоструктурности комплексов и вытекающие из них ряды открывают возможность для синтеза более сложных комплексов и твердых растворов, в которых можно менять металлы в заданной стехиометрии.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ $\beta$ -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ag(I) С N-ДОНОРНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

А.С. Барышева<sup>1,2</sup>, Е.С. Викулова<sup>1</sup>, Т.С. Сухих<sup>1</sup>, И.Ю. Ильин<sup>1</sup>,  
Д.П. Пищур<sup>1</sup>, Н.Б. Морозова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО НГТУ, пр-т К. Маркса 20, Новосибирск, 630073

e-mail: a.barysheva.25@gmail.com

Использование пленочных материалов и наночастиц (AgNPs) на основе серебра становится актуальным благодаря уникальным физико-химическим свойствам и высокой биоцидной активности данного металла. Возможностью управлять антибактериальным действием Ag-содержащих материалов, в том числе, за счет создания пленочных гетероструктур с благородными металлами (Ir, Au, Pt), востребована для создания нового поколения усовершенствованных медицинских имплантатов.

В связи с непланарной формой имплантатов, для формирования таких структур перспективны методы химического газофазного осаждения. Основной проблемой для их эффективной реализации является крайне ограниченный набор соединений серебра, обладающих высокой летучестью, достаточной стабильностью при парообразовании и реакционной способностью. Достижение необходимой комбинации свойств возможно за счет комбинации разных типов лигандов (например, нейтрального и анионного) в соответствующих комплексах.

Данная работа сфокусирована на тестировании перспектив использования N-донорных лигандов для создания летучих  $\beta$ -дикетонатных прекурсоров серебра. Рассмотрены соединения Ag(I) с Q = bipy, mTPz (bipy – 2,2'-бипиридин, mTPz – три(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан) и L = hfac, tfac, hfbac (hfac – гексафторацетилацетонат, hfbac – гептафторбутирилацетонат, tfac – трифторацетилацетонат).

В случае бис-хелатного Q = bipy, получены целевые комплексы стехиометрии Ag:Q:L = 1:1:1 (для L = hfac соединение было известно ранее), которые изучены методами элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии, РСА, ТГА и ДСК. Найдено, что синтез путем *in situ* сборки из AgNO<sub>3</sub> осложняется конкурентной координацией с образованием [Ag(bipy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: выходы целевых продуктов < 40%. На примере L = tfac предложен и опробован эффективный подход к синтезу путем взаимодействия Q с пред-синтезированным  $\beta$ -дикетонатом серебра (выход 80%). Установлено, что для комплексов данного типа характерно образование биядерных молекул, строение которых зависит от фторированности  $\beta$ -дикетонатного лиганда. В случае L = hfac, молекулы наиболее плоские и объединены за счет укороченных контактов Ag...Ag/N. Введение одной СН<sub>3</sub>-группы, вместо CF<sub>3</sub> (L = tfac) приводит к реализации мостиковой функции каждого  $\beta$ -дикетоната в димере за счет метинового атома углерода. Дальнейшее увеличение перфторалкильной цепи (замена CF<sub>3</sub> на C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-группу, L = hfbac) стабилизирует моноядерные молекулы. Показано, что термическая стабильность соединений уменьшается в ряду L = tfac < hfbac << hfac. Сравнительная легкоплавкость и достаточная стабильность (до 395 К в конденсированной фазе) нового комплекса [Ag(bipy)(hfbac)] делают его перспективным для тестирования в процессах осаждения.

Для трис-хелатного лиганда mTPzМ, независимо от способа синтеза (*in situ* сборка или использование пред-синтезированного AgL), получались неоднородные продукты, в составе которых присутствовали кристаллы [Ag(mTPzМ)<sub>2</sub>](L)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (L = tfac, hfac). Определяющим фактором предпочтительной координации, по-видимому, являлся больший хелатный эффект лиганда mTPzМ по сравнению с L.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-15-00222-П.

## ААСVD СИНТЕЗ ТОНКИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЁНОК ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ю.М. Горбань<sup>1,2</sup>, А.С. Мокрушин<sup>1</sup>, Е.П. Симоненко<sup>1</sup>, Н.П. Симоненко<sup>1</sup>, Н.Т. Кузнецов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИОНХ РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991

<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047

e-mail: julia\_gorban@bk.ru

Полупроводниковые газовые сенсоры на основе оксидов металлов широко используются во многих отраслях промышленности и медицине. Одним из наиболее активно применяющихся газочувствительных материалов для сенсоров данного типа является оксид цинка. Для улучшения характеристик индивидуального ZnO применяют различные подходы по его модификации, в частности создание нанокompозитов с оксидами переходных металлов (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.) [1]. Одним из наиболее удобных методов получения нанокompозитов является аэрозольное осаждение из газовой фазы (ААСVD), в основе которого лежит атомизация раствора прекурсора в капли аэрозоля и осаждение его в нагретой зоне реактора.

В настоящей работе тонкие плёнки ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получены методом ААСVD. Синтез был осуществлён на специальной установке, состоящей из расходомера, ультразвукового генератора, печи и системы улавливания аэрозоля. Плёнки получены двумя способами: одностадийным синтезом с одновременной загрузкой прекурсоров и двустадийным синтезом с последовательным нанесением ZnO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Также синтезированы плёнки индивидуальных оксидов. В качестве прекурсоров использовались растворы ацетилацетоната цинка и хрома (III) в метаноле с концентрацией 0.05 моль/л, в качестве газа-носителя – азот с расходом 200 мл/мин, температура реакционной зоны составляла 400°C. Осаждение аэрозоля происходило на различные подложки (оксид алюминия, стекло, кремний и специальный датчик).

Полученные плёнки аттестованы с применением различных методов физико-химического анализа (EDX, СЭМ, АСМ (Рис.1), Раман-спектроскопия и др). Комплексно изучены хеморезистивные газочувствительные свойства в широком диапазоне температур к различным газам (Н<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>, СО, С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub>, этанол, ацетон и NO<sub>2</sub>).

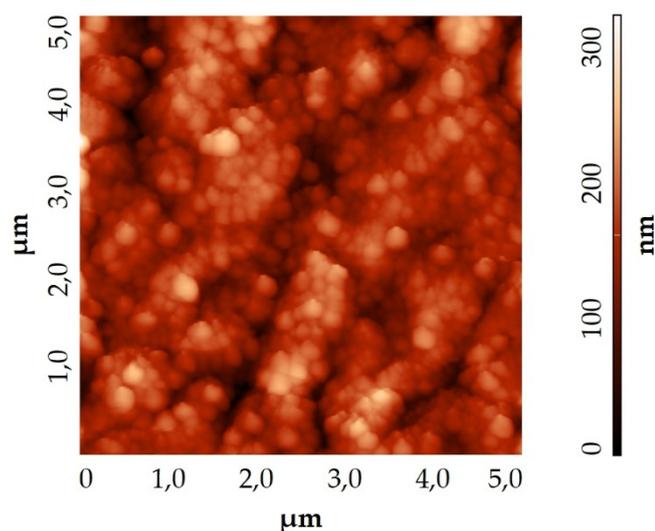


Рис.1. АСМ изображение плёнки ZnO на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям (договор №18444ГУ/2023).*

1. Manivasaham, A., Ravichandran и др. // Surf. Eng. 2017. №33. С. 866–876.

## ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ МОСVD

С.П. Дудкина

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

e-mail: dudkina@niic.nsc.ru

Для диоксида ванадия  $\text{VO}_2$  характерен обратимый фазовый переход при температуре  $67^\circ\text{C}$  с превращением моноклинной фазы  $M1$  в тетрагональную  $R$  при нагревании. Поглощение света в диоксиде ванадия при переходе в тетрагональную фазу резко возрастает в ИК-области спектра, а видимой области – изменяется незначительно. Этот эффект лежит в основе работы таких приборов как оптические переключатели, ограничители лазерного излучения, умные окна. В практических приложениях используются, как правило, тонкие пленки диоксида ванадия. В связи с этим, исследование оптических свойств и их изменений при фазовом переходе для тонких пленок диоксида ванадия является весьма актуальной задачей.

Целью данной работы является исследование методом спектральной эллисометрии тонких пленок диоксида ванадия, полученных химическим осаждением из паров элементарного органического соединения ацетилацетоната ванадила  $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$  (чистота 98 %, компания Aldrich) и кислорода при температурах осаждения  $450\text{--}600^\circ\text{C}$ . В качестве подложек использовались пластины кварцевого стекла. Для доставки реагентов в камеру роста использовался аргон. Выполнены многоугловые измерения пленок  $\text{VO}_2$  при комнатной температуре и  $80^\circ\text{C}$  на спектральном эллисометре ЭЛЛИПС-1991 в диапазоне длин волн  $350\text{--}1050$  нм. Кроме того, на длине волны  $1000$  нм определялись зависимости оптических свойств от температуры образца *in situ*. В результате определены зависимости оптических констант (показателя преломления и коэффициента экстинкции) от температуры. По этим зависимостям рассчитаны критическая температура и ширина петли гистерезиса фазового перехода. Полученные результаты сопоставлены с данными исследований пленок методом рентгеновской дифракции. Обнаружено заметное влияние текстуры кристаллитов в пленках на оптические свойства пленок.

По форме спектров оптических констант  $n$  и  $k$  все образцы условно разделены на две группы: первая – образцы, осажденные в диапазоне температур  $450\text{--}500^\circ\text{C}$ , вторая – образцы, осажденные при температурах от  $525^\circ\text{C}$  до  $600^\circ\text{C}$ . На спектрах обнаружены полосы поглощения, как характерные для диоксида ванадия по литературным данным ( $2,88\text{--}2,82$  эВ), так и ранее не описанные в литературе ( $1,88\text{--}2,14$  эВ). Установлено, что высокотемпературные образцы (температура осаждения  $525\text{--}575^\circ\text{C}$ ) имеют высокое поглощение в моноклинной фазе и нетипичное изменение при фазовом переходе. По результатам работы сделан вывод, что для оптических применений наиболее оптимальны образцы, формируемые при температурах осаждения  $475\text{--}500^\circ\text{C}$ , так как для них характерен наиболее выраженный скачок  $k$  при фазовом переходе. Результаты работы могут быть полезны при создании оптических устройств и умных окон, в которых будут применяться пленки  $\text{VO}_2$ . Научная новизна работы состоит в том, что впервые были изучены взаимосвязи условий осаждения и оптические свойства пленок, полученных в процессах МОСVD. В литературе большинство исследований выполнено на пленках, полученных физическими методами.

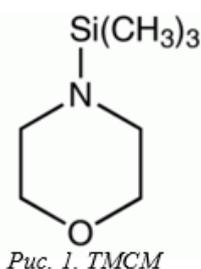
Автор благодарит научного руководителя к.ф.-м.н., с.н.с. Шаяпова В. Р. за постановку задач, постоянное внимание и поддержку работы, а также Кичая В.Н. и Яковкину Л.В. за предоставленные для исследований образцы и большой интерес к работе.

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

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ 4-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)МОРФОЛИНА КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКА В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Е.Н. Ермакова<sup>1</sup>, О.В. Маслова<sup>1</sup>, А.В. Мареев<sup>2</sup>,  
И.П. Цырендоржиева<sup>2</sup>, Е.А. Максимовский<sup>1</sup>, М.Л. Косинова<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup> ИрИХ СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033  
e-mail: ermakova@niic.nsc.ru

Пленки оксикарбонитрида кремния SiCNO включают различные по природе материалы, находящие применение во многих областях. Среди них наиболее интенсивно изучаются материалы на основе керамики, органосиликатного стекла и плазменно-осажденные пленки. Кислород, присутствующий в подобных покрытиях, может иметь различное происхождение. В простейшем случае атомы Si, C и N поступают из кремнийорганического предшественника или простых газовых смесей, а в реакционную камеру дополнительно вводится газ-окислитель. Другой подход заключается в выборе кремнийорганического предшественника, который уже содержит кислород в своем составе. Среди традиционных соединений здесь стоит отметить гексаметилдисилоксан и тетраэтоксисилан, в составе которых кислород образует связь с кремнием. Однако оба описанных выше метода синтеза приводят к образованию пленок с преимущественным связыванием Si–O, а в результате введения избытка окислительного газа образуются пленки оксида кремния, легированные небольшим количеством углерода и азота. В данной работе для синтеза пленок SiCNO было выбрано альтернативное исходное вещество – триметилсилилморфолин O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (TMCM) (рис. 1), содержащее в своем составе все элементы, необходимые для формирования пленки. Особенностью соединения является то, что атом кислорода связан с двумя атомами углерода, и связь между кремнием и кислородом отсутствует.



Осаждение слоев SiCNO проводили методом плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы в условиях низкой мощности плазмы при варьировании температуры синтеза в широком диапазоне. Для проведения экспериментов были выбраны три исходные смеси: TMCM/He, TMCM/H<sub>2</sub> и TMCM/NH<sub>3</sub>. Исследование методом оптической эмиссионной спектроскопии плазмы, генерируемой различными газовыми смесями, выявило присутствие частиц N<sub>2</sub>, CH, H, CN и CO. Предполагается, что последние два ответственны за удаление избытка углерода из зоны реакции.

Энергодисперсионный анализ показал, что азот и кислород входят в состав пленок в небольших концентрациях. Методом ИК-спектроскопии определено, что с ростом температуры синтеза происходит снижение интенсивности полос поглощения водородсодержащих связей, а основой полученных пленок становится сетка Si–C–Si с включением фрагментов Si–O и Si–N. Исследование оптических свойств показало, что показатель преломления варьируется в диапазоне от 1,5 до 2,0, а ширина запрещенной зоны — от 2,0 до 4,6 эВ, что указывает на возможность применения некоторых пленок в технологиях кремниевых фотоэлектрических элементов и электронных устройствах

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-79-00026).*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ PECVD ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ-БОРА ИЗ СМЕСИ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.Н. Ермакова  
ИИХ СО РАН, Новосибирск  
e-mail: ermakova@niic.nsc.ru

Система Si–B–C–N включает большую группу керамических карбидных, нитридных и карбонитридных материалов, активно исследуемых в течение последних десятилетий, и нашедших применение в различных областях промышленности. Карбиды и нитриды кремния и бора являются выдающимися бинарными соединениями системы благодаря высокими механическими характеристиками. Трех- и четырехкомпонентные соединения обладают новыми свойствами по сравнению с бинарными системами, среди которых можно выделить высокую теплопроводность и химическую инертность. Керамика SiBCN привлекла большой интерес благодаря своей чрезвычайно высокой температурной и окислительной устойчивости. Основным способом осаждения покрытий SiBCN является отжиг полимерных предшественников. Тем не менее, данный способ синтеза требует использования температур выше 1000°C.

В данной работе осаждение слоев SiBCN проводили методом плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении при температурах 500-600°C. Потoki исходных и добавочного газа (аммиак) поступали в реактор отдельно, без предварительного перемешивания. В качестве исходных веществ были выбраны элементарорганические соединения кремния и бора – гексаметилдисилазан  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  и триэтиламинборан  $\text{Et}_3\text{NBH}_3$ . Химическое строение, состав, скорость роста и морфология поверхности осажденных пленок были изучены с привлечением методов ИК-, РФЭ-спектроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и эллипсометрии. Исследование морфологии поверхности образцов показало, что пленки являются сплошными, гладкими без особенностей. Варьирование соотношения веществ в исходной смеси позволило менять состав пленок в широком диапазоне. Содержание бора в четырехкомпонентных слоях достигало значения 30 ат.%. Исследование химического строения пленок выявило присутствие связей Si–C, Si–N, B–N, B–C. Смещение положения полосы поглощения B–N в ИК-спектре в область меньших волновых чисел указывает на одновременное присутствие углерода и азота в окружении бора. Методика была оптимизирована с точки зрения мощности плазмы, общего давления в системе и температурного диапазона для получения пленок, свободных от примесей графита.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-79-00173).*

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИММЕТРИЧНЫХ $\beta$ -ГЕПТАНДИОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pd}^{2+}$ И $\text{Ni}^{2+}$

М. Жежера<sup>1,2</sup>, П.А. Стабников<sup>1</sup>, А.С. Сухих<sup>1</sup>, Д.П. Пищур<sup>1</sup>, Д.В. Кочелаков<sup>1</sup>, Е.С. Викулова<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090  
e-mail: m.zhezhera@g.nsu.ru

$\beta$ -Дикетонаты металлов представляют интерес как летучие прекурсоры для процессов химического газофазного осаждения (MOCVD) тонких плёнок. Термические свойства комплексов зависят как от металлоцентра, так и от заместителей в углеродном скелете лиганда ( $\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CR}_2$ -анион). Установление соответствующих корреляционных зависимостей позволяет направленно подбирать прекурсоры под конкретные условия процесса и прогнозировать характеристики новых соединений.

Среди нефторированных  $\beta$ -дикетонатов металлов в процессах (MOCVD) чаще всего используют ацетилацетонат ( $\text{acac}^-$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$ ) и дипивалоилметанат ( $\text{dpm}^-$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = {}^t\text{Bu}$ ), комплексы с другими лигандами менее изучены. Данная работа развивает эту тематику, она сфокусирована на синтезе и исследовании симметричных  $\beta$ -гептандионатов ( $\text{hd}^-$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Et}$ ) переходных металлов на примере комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Лиганды с увеличенным неразветвлённым скелетом привлекательны в аспекте возможности существенного понижения температуры плавления соединений. Скорость парообразования в процессах с легкоплавкими прекурсорами проще воспроизводить, потому что отсутствует необходимость четкого контроля размера кристаллитов.

Комплексы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  получали при взаимодействии свежесожденного  $\text{M}(\text{OH})_2$  с соответствующим  $\beta$ -дикетоном, комплекса  $\text{Pd}^{2+}$  – по реакции  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  с  $\beta$ -дикетоном в щелочной среде. Дальнейшую очистку комплексов проводили перекристаллизацией/вакуумной сублимацией. Соединения характеризовали методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА, их структуры установили методом РСА.

Комплекс  $\text{Ni}^{2+}$  имеет трехъядерное строение, подобное аналогу  $[\text{Ni}_3(\text{acac})_6]$ , тогда как  $[\text{Ni}(\text{dpm})_2]$  мономерный. Для моноядерных комплексов  $\text{M}(\text{hd})_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Cu}$ ) обнаружены два структурных превращения при температурах ниже 255 К. С помощью РСА установлено, что переходы обусловлены изменением конформации (упорядочением) Et заместителей (рис. 1), причем низкотемпературные модификации изоструктурны. Термические свойства комплексов исследовали с помощью ТГА (атмосфера He, открытый  $\text{Al}_2\text{O}_3$  тигль) и ДСК (закрытый Al тигль). Температуры плавления определяли визуальным методом на столике Кофлера. Установлено, что для моноядерных комплексов замена Me групп в лиганде на Et приводит к понижению температуры плавления ( $\sim 20^\circ$  и  $80^\circ\text{C}$  для  $\text{M} = \text{Pd}$  и  $\text{Cu}$ , соответственно) и повышению летучести.

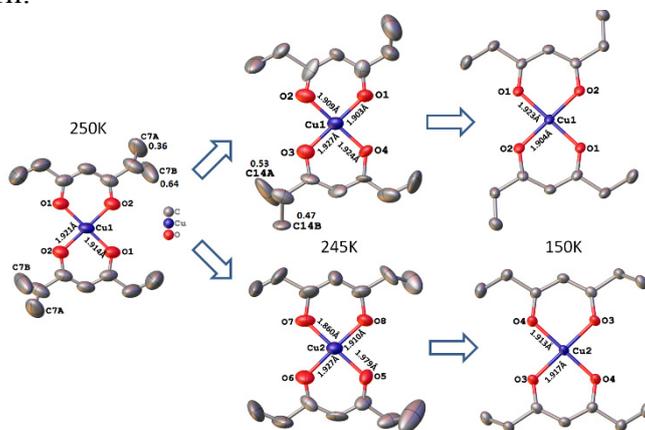


Рис. 1. Структура молекул  $[\text{Cu}(\text{hd})_2]$  при разных температурах (данные РСА)

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННЫХ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МОСVD

С.С. Крутских<sup>1,2</sup>, Д. В. Кочелаков<sup>1</sup>, Л.Н. Зеленина<sup>1</sup>, Е.С. Викулова<sup>1</sup>, Д.П. Пищур<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

e-mail: krutskih.sophia1@gmail.com

В последнее время становятся востребованными пленки оксидов магния (MgO) и фторидов магния (MgF<sub>2</sub>). MgF<sub>2</sub> широко применяется для тонкослойной оптики и электронной техники, MgO – при создании фотонных устройств связи. Покрытия на основе MgO и MgF<sub>2</sub> удобно получать методом химического осаждения из газовой фазы металл-органических соединений (МОСVD). Часто в качестве прекурсоров для таких процессов используют β-дикетонаты металлов, но подобные соединения магния имеют высокие температуры плавления и низкую летучесть вследствие олигомерного строения. Введение нейтрального бидентатного лиганда, например, одного из диаминов (tmeda = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), решает проблему олигомеризации комплекса. С другой стороны, увеличение перфторалкильной цепи β-дикетонатного лиганда может способствовать понижению температуры плавления и увеличению летучести соединений.

Поэтому в данной работе впервые исследованы комплексы магния с 1,1,1,2,2-пентафторгексан-3,5-дионатом (pfpac = CH<sub>3</sub>C(O)CHC(O)C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-): [Mg(tmeda)(pfpac)<sub>2</sub>] **1**; [Mg(H<sub>2</sub>O)(EtOH)(pfpac)<sub>2</sub>] **1'** и 1,1,1,2,2,2,3,3-гептафторгептан-4,6-дионатом (hfbac = CH<sub>3</sub>C(O)CHC(O)C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-): [Mg(tmeda)(hfbac)<sub>2</sub>] **2**; [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(hfbac)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O **2'** и [Mg(EtOH)<sub>2</sub>(hfbac)<sub>2</sub>] **2''**. Комплексы **1**, **2** синтезировали по общей методике, основанной на реакции соответствующего β-дикетоната магния **1'** и **2'/2''** с tmeda в этаноле/хлороформе с высоким выходом (~84%) вещества. При стандартных условиях, комплексы **1**, **1'**, **2'**, **2''** представляют собой кристаллы, а комплекс **2** жидкость. Все они охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, для твёрдых веществ проведены РФА и РСА; **1** и **2** записаны спектры ЯМР. По данным проведенных анализов, комплексы **1**, **2**, **2'** представляют собой индивидуальные соединения с чистотой 99%, тогда как состав **1'** и **2''** изменяется со временем (лиганды спирта замещаются водой).

Термическое исследование выполнено методами ДТА/ТГ и ДСК. ДТА/ТГ использовался для получения рядов летучести исследуемых комплексов. Методом ДСК изучены процесс плавления **1** ( $T_{пл} = 328.5$  К;  $\Delta_{пл}H = 33.2$  кДж/моль) и процесс стеклования **2** ( $T_{ст} = 225.1$  К,  $\Delta C_p = 135.3$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>).

Для комплекса **1** проведено измерение давления насыщенного и ненасыщенного пара статическим методом с мембранными нуль-манометрами в широком интервале температур (300-484 К). Эксперименты проводились на тензиметрической установке с предельной ошибкой измерения давления 0.3 Торр, температуры – 0.5 К. Определены области термической стабильности, впервые получены  $p$ - $T$  зависимость и термодинамические характеристики процесса испарения **1**:

$$\Delta_{исп}H_{T_{cp}}^{\circ} = 62,31 \pm 0,57 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta_{исп}S_{T_{cp}}^{\circ} = 110,7 \pm 1,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} [T: 343,45 - 444,25 \text{ К}]$$

Из данных по ненасыщенному пару комплекса **1** сделан вывод о переходе соединения в газовую фазу в виде мономера и по зависимости молекулярной массы газовой фазы от температуры найдена температура разложения ( $T_{разл.} = 450$  К).

Полученные результаты будут использованы для определения условий парообразования при проведении МОСVD процессов получения пленок MgO и/или MgF<sub>2</sub>.

## ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЕВ ОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Г.А. Рудаков, К.И. Литвинова, Е.В. Латипов, П.А. Едельбекова  
ИИМЭ РАН, ул. Ленинский проспект, д. 32А., г. Москва, 119334  
e-mail: grigory.rudakov@gmail.com

Оксид титана относится к ряду оксидов переходных металлов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Слои оксида титана являются ключевыми в ряде электронных изделий и широко используются в фотокатализе [1], газовых сенсорах [2], мемристорах [3] и т.д. Кристаллическая модификация (анатаз, рутил и брукит), структурные и электрофизические свойства оксида титана определяются способом и режимом получения, а также дальнейшей обработкой. Особенно сильна такая зависимость в случае формирования тонких и ультратонких слоев, где размерный эффект может быть определяющим для протекания химических и физических процессов.

Среди методов получения тонких слоев оксида титана атомно-слоевое осаждение (ALD) заслуживает особое внимание. Преимущество этого метода заключается не только в практически идеальной комфортности покрытия осаждаемым слоем структур с большим аспектным отношением, но и возможности получения однородных по толщине сверхтонких слоев с контролируемым составом и стехиометрией.

В данной работе исследуются особенности структурных изменений слоев оксида титана, полученных методом атомно-слоевого осаждения (PE-ALD) из прекурсора TDMAT с плазменной активацией кислорода, от режима осаждения и последующей термической обработки. Показано, что осаждаемые слои оксида титана представляют собой преимущественно аморфную матрицу с включенными в нее наноразмерными кристаллитами, а увеличение толщины слоя ведет к росту степени кристалличности материала. Результаты исследований методом спектроскопии комбинационного рассеивания показывают, что в исследуемом диапазоне от 5 нм до 50 нм кристаллическая фаза анатаз начинает проявляться при толщине порядка 20 нм.

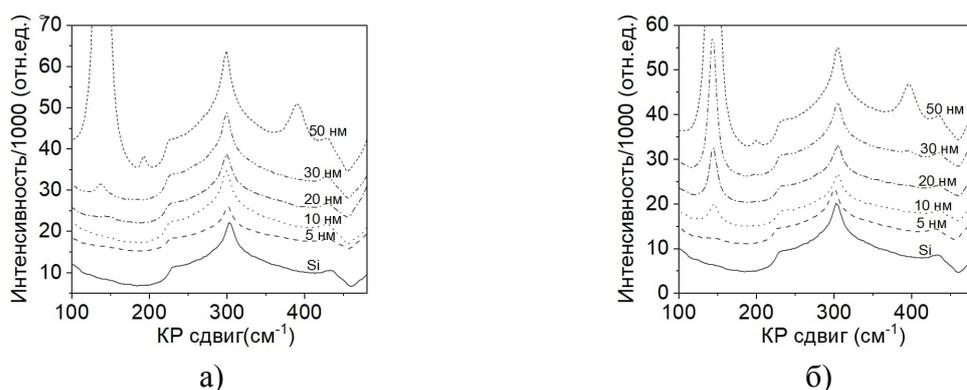


Рисунок 1. КР-спектры слоев  $\text{TiO}_2$ : а – после осаждения, б – после отжига  $350^\circ\text{C}$ .

Появление фазы анатаз фиксируется при температурах термообработки равных или близких к температуре осаждения слоя. Для слоев толщиной менее 10 нм температура начала рекристаллизации увеличивается с уменьшением толщины слоя.

*Работа выполнена в рамках госзадания №0004-2022-0004.*

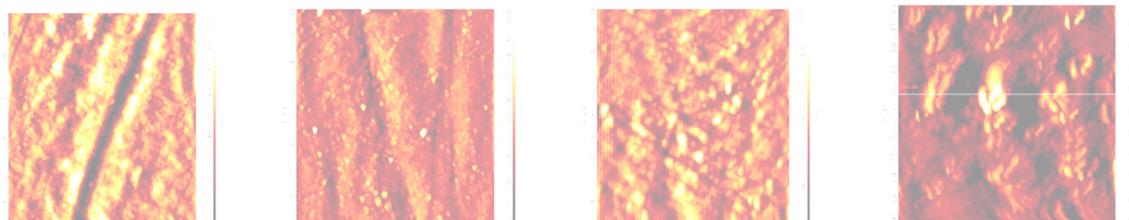
1. T. Fuyuki, H. Matsunami // Jpn. J. Appl. Phys. 1986, 25, 1288.
2. A. Almaev, N. Yakovlev, D. Almaev, M. Verkholeto, G. Rudakov, K. Litvinova // Micromachines 2023, 14, 1875. <https://doi.org/10.3390/mi14101875>
3. E. Gale, // Semicond. Sci. Technol. 2014, 29, 104004.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНИТРИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ АТОМНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

В.В. Соколов, О.А. Гурова, А.В. Окотруб  
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
e-mail: v.v.sokolov.35@mail.ru

Метод атомной силовой микроскопии позволяет с высоким разрешением порядка нанометра и долей нанометра исследовать рельеф поверхности различных материалов, структуру плёнок, слоёв и поэтому широко используется. В представленной работе приведены результаты исследования этим методом карбонитридного слоя, полученного осаждением из газовой фазы на полированную поверхность титановой шайбы при 850 градусах. Источником азота и углерода использован очищенный продукт термолитиза роданида аммония близкий по составу к  $C_3N_4H_x$ , который возгоняется в интервале 350 - 750 $^{\circ}C$  [1].

Проведено сканирование карбонитридного слоя с шагом 1-2 мкм по диаметру шайбы. Ниже представлены микрофотографии наиболее характерные для анализа изменения структуры слоя.



Из последнего фото следует, что структура слоя формируется из сетки примерно 10 нм ширины нитей, волокон, образованных осаждением карбонитридных аморфных и кристаллических частиц шириной 1 нм и менее, длиной порядка 4-5 нм. Профиль плёнки (первое фото) формируется вдоль царапин на поверхности титана, сплошной слой плёнки имеет толщину 20-30 нм, с учётом рельефа от волокон до 50 нм. Профиль середины плёнки (второе фото) показывает различное направление волокон, сплошной слой плёнки имеет толщину порядка 125 нм, с учётом рельефа от волокон до 150 нм. Структура слоя конечного шага сканирования (третье фото) характеризуется сплошной сеткой волокон, скорее всего сформированной на менее дефектной поверхности титана. Как формируется структура карбонитридной плёнки стало более понятным.

[1] Соколов В.В., Кучумов Б.М., Киреенко 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.

# РАЗРАБОТКА ЛЕТУЧИХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ MgO: ЭФФЕКТ ОБЪЕМНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ В АНИОННОМ И НЕЙТРАЛЬНОМ ЛИГАНДЕ

А.В. Стригуновская<sup>2</sup>, Э.А. Рихтер<sup>1</sup>, Т.С. Сухих<sup>1</sup>, Е.С. Викулова<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>НГТУ, просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073  
e-mail: lina.strigunovskaya.02@mail.ru

Пленки MgO используются в качестве защитных, буферных, эмиссионных, сенсорных и оптических слоев в микроэлектронике. Применение методов химического газофазного осаждения (MOCVD и ALD) для их получения привлекательно за счет возможности точного контроля состава и характеристик и высокой конформности покрытий, в том числе, на непланарных носителях и объектах большой площади. Для реализации MOCVD и ALD процессов необходим набор летучих соединений магния (прекурсоров), которые должны обладать достаточной летучестью и термической стабильностью.

Применение традиционных прекурсоров –  $\beta$ -дикетонатов металлов,  $M(R^1COCHCOR^2)_n$  – для магния затруднительно вследствие их олигомерного строения: в молекулярном комплексе, такие лиганды занимают только 4 координационные позиции, тогда как предпочтительное КЧ(Mg) = 6. Для понижения олигомерности структуры целесообразно использовать лиганды с объемными заместителями: для магния, с комплекс  $R^1 = R^2 = tBu$  уже является биядерным (вместо трехъядерных). Настоящая работа развивает эту стратегию по двум направлениям: рассматривается (1) введение гетероатома в объемный заместитель  $\beta$ -дикетоната:  $R^1 = tBu$ ,  $R^2 = C(OMe)Me_2$  ( $L = zis$ ); (2) введение объемного заместителя в «дополнительный» нейтральный лиганд в комплексах типа  $[Mg(Q)(thd)_2]$ :  $Q = tbbipy$  (4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридин) по сравнению с незамещенным  $bipy$ . Полученные соединения характеризовали методами элементного анализа и ИК-спектроскопии, для разнолигандного комплекса записан спектр ПМР в  $CDCl_3$ . Температуры плавления определяли визуальным методом на столике Кофлера, термические свойства исследовали с помощью термогравиметрии.

Синтез  $\beta$ -дикетонатов магния с  $L = zis$  и  $thd$  осуществляли посредством возгонки соответствующих аква-комплексов  $[Mg(H_2O)_2(L)_2]$ , которые получали по реакции депротонированных  $\beta$ -дикетонатов с сульфатом магния в водном растворе. Выходы аква-комплексов ~70 и 50% для  $L = thd$  и  $zis$ , соответственно, причем  $thd$ -аналог является более легкоплавким (110 против 141°C). В результате возгонки  $[Mg(H_2O)_2(zis)_2]$  получены комплексы  $[Mg_2(zis)_4]$  и  $[Mg_2(H_2O)(zis)_4]$ , строение которых установлено методом РСА. Найдено, что введение метокси-группы в  $\beta$ -дикетонат  $L$  изменяет строение димера  $[Mg_2(L)_4]$  и несколько понижает летучесть комплекса (рис. 1а).

Синтез разнолигандных комплексов  $[Mg(Q)(thd)_2]$  осуществляли по реакции замещения аква-лигандов в соответствующем предшественнике, выход 85%. Найдено, что введение  $tBu$ -группы в  $bipy$  затормаживает кристаллизацию и понижает температуру плавления (160 против 220°C) и летучесть комплекса (рис. 1б).

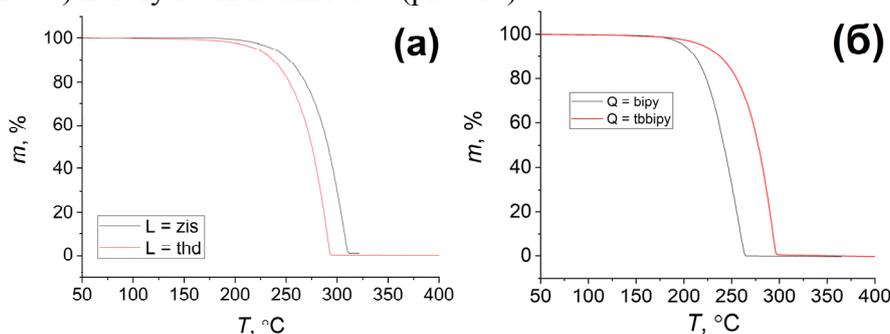


Рисунок 1. Кривые потери массы  $[Mg_2(L)_4]$  ( $L = thd, zis$ ) (а) и  $[Mg(Q)(thd)_2]$  ( $Q = tbbipy, bipy$ ) (б)

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК $\text{TiO}_2$ , ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА И ВОДЫ

Е.А. Хижняк, М.С. Лебедев, В.Р. Шаяпов  
ИНХ СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
e-mail: khizhnyak@niic.nsc.ru

Пленки диоксида титана  $\text{TiO}_2$  в процессах атомно-слоевого осаждения (АСО) формируется в виде фаз анатаза и рутила. При нагревании анатаз необратимо превращается в рутил (температура перехода 400-1000 °С). Анатаз является эффективным фотокатализатором, применяется в сенсорах, ячейках солнечных панелей, его диэлектрическая проницаемость имеет значение около 30. Рутил больше подходит для использования в микроэлектронике в качестве диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью, равной  $\approx 80$ , он также обладает высокой термической стабильностью. Данная работа выполнялась в рамках поиска новых процессов АСО для применения в микроэлектронике, поэтому стояла задача определить условия процесса АСО, при которых пленки  $\text{TiO}_2$  осаждаются в фазе рутила. Несмотря на то, что рутил является высокотемпературной фазой, в процессах АСО он может быть получен при сравнительно низких температурах в связи с неравновесностью этих процессов. Например, в [1] пленки, содержащие преимущественно фазу рутила, получены при температуре осаждения 450 °С в процессе с применением из  $\text{TiCl}_4$  и воды на подложках  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ti}$ , но не  $\text{Si}(100)$ .

Целью данной работы является определение влияния условий процесса АСО на фазовый состав пленок  $\text{TiO}_2$  (соотношение доли фаз анатаза и рутила) на подложках  $\text{Si}(100)$ . Процесс АСО проводился с использованием тетрахлорида титана и паров воды в качестве источников титана и кислорода соответственно. Пленки  $\text{TiO}_2$  осаждались при температурах в реакторе 150, 200, 300, 400, 450 и 500 °С. Время импульса  $\text{TiCl}_4$  составляло 0,1 с, импульса  $\text{H}_2\text{O}$  0,5 с, а продувка азотом между импульсами  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  длилась 6 с. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния  $\text{Si}(100)$ , прошедшие стандартную химическую подготовку.

Полученные пленки исследованы методами инфракрасной спектроскопии с области фононного поглощения ( $600\text{-}200\text{ см}^{-1}$ ), спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской дифракции. Установлено, что пленки, осажденные при температуре 500 °С, преимущественно содержат фазу рутила. По мере уменьшения температуры осаждения концентрация этой фазы резко снижается и при температуре осаждения 300 °С уже не наблюдается в пленках. Результаты работы позволяют сделать вывод, что пленки  $\text{TiO}_2$  с высоким содержанием фазы рутила могут быть получены при температуре осаждения 500 °С. Остаются открытыми вопросы о возможности получения пленок рутила путем последующего отжига пленок анатаза, осажденных при низких температурах, а также вопросы влияния примесей оксидов других металлов на фазовый состав свежесажденных и отожженных пленок  $\text{TiO}_2$ .

[1] Pessoa R.S., Pereira F.P., Testoni G.E., Chiappim W., Maciel H.S., Santos L.V. Effect of substrate type on structure of  $\text{TiO}_2$  thin film deposited by atomic layer deposition technique // J. Integr. Circuits Syst. 2015. V. 10. N. 1. P. 38-42.

*Авторы благодарят И.В. Королькова и Б.А. Колесова за исследования пленок методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света.*

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

## АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ (АСО) ОКСИДА МОЛИБДЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $\text{MoOCl}_4$ или $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ и $\text{H}_2\text{O}$

А.М. Максумова, С.Г. Гаджимурадов, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов  
ФГБОУ ВО ДГУ, ул. М. Гаджиева, 43а, Махачкала, 367000  
e-mail: abay.maksumova2016@yandex.ru

Оксид молибдена ( $\text{MoO}_3$ ), материал со свойствами полупроводника n-типа, нетоксичной природой и высокой стабильностью, привлекает большое внимание. В частности, наноструктурированный  $\text{MoO}_3$  продемонстрировал превосходные свойства по сравнению с объемным  $\text{MoO}_3$ , который успешно используется в аккумуляторах, конденсаторах, фотокатализе, электрокатализе, газовых сенсорах и др.

В данной работе продемонстрировано АСО нанопленок  $\text{MoO}_3$  за счет поверхностных реакций паров  $\text{MoOCl}_4$  или  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Термохимические расчеты для газофазных реакций  $\text{MoOCl}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{MoO}_3 + 4\text{HCl}(\text{г})$  при  $150^\circ\text{C}$  ( $\Delta G = -72.14$  кДж/моль) и  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{MoO}_3 + 2\text{HCl}(\text{г})$  при  $150^\circ\text{C}$  ( $\Delta G = -22.90$  кДж/моль) показывают возможность их протекания.

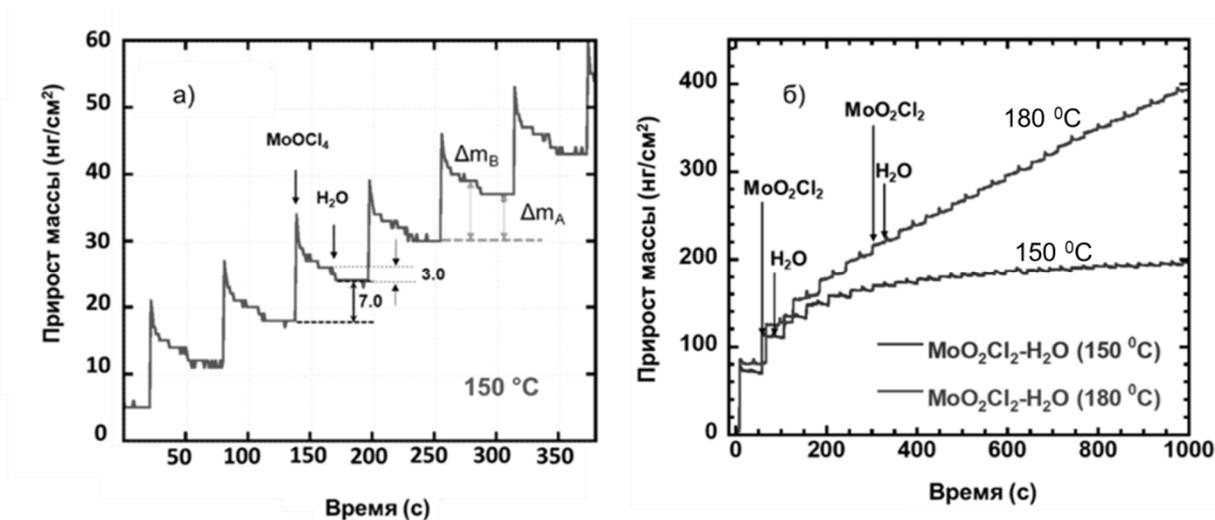


Рисунок 1. Прирост массы, наблюдаемый в процессе АСО  $\text{MoO}_3$

а) с использованием  $\text{MoOCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при  $150^\circ\text{C}$ ; б) с использованием  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при  $150$  и  $180^\circ\text{C}$

На рисунке 1 представлены данные мониторинга роста пленок с использованием кварцевых пьезоэлектрических микровесов (КПМ) для процесса с использованием  $\text{MoOCl}_4$  (рис. 1а) и  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  (рис. 1б). Для АСО процесса с использованием  $\text{MoOCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  наблюдается воспроизводимый линейный рост с приростом массы  $\sim 7.0$   $\text{нг/см}^2$  за цикл, а для процесса АСО с использованием  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  наблюдается затухание роста при  $150^\circ\text{C}$  или непрерывный рост (CVD) при  $180^\circ\text{C}$ . Последнее говорит о неэффективности использования  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  для АСО  $\text{MoO}_3$ .

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) пленки, полученной с использованием  $\text{MoOCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , показали отсутствие примесей хлора и наличие в пленках только  $\text{Mo}^{+6}$ , что говорит о стабильности прекурсора  $\text{MoOCl}_4$ . Методом рентгеновской рефлектометрии (РР) выяснено, что постоянная роста пленки  $\text{MoO}_3$  составила  $\sim 0.2$   $\text{Å/цикл}$ , плотность  $3.9$   $\text{г/см}^3$ , а шероховатость  $9$   $\text{Å}$ . Рентгеновский дифракционный анализ (РДА) анализ показал аморфную структуру полученных пленок.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания FZNZ-2020-0002.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРОГРАММА</b>	6
<b>УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ</b>	14
<b>А.Л. Асеев, П.В. Гейдт</b> КРЕМНИЕВАЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКА: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ И МЕТОДОВ ДИАГНОСТИКИ	15
<b>А.И. Непомнящих</b> ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ОСОБО-ЧИСТОГО ПРИРОДНОГО КВАРЦЕВОГО МАТЕРИАЛА	16
<b>Н.И. Бакланова</b> ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АРМИРОВАННЫХ СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ	17
<b>А.М. Макаренко, К.В. Жерикова, С.В. Сысоев, А.В. Сартакова</b> β-ДИКЕТОНАТЫ МЕТАЛЛОВ(III) КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ В ПРОЦЕССАХ МОСVD: ТЕРМОДИНАМИКА ИХ ПАРООБРАЗОВАНИЯ	18
<b>А.Е. Тургамбаева, С. Уркасым кызы, В.В. Крисюк</b> ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПАРОВ ЛИТИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ МИКРОБАТАРЕЙ	19
<b>С.Г. Гаджимурадов, С.И. Сулейманов, А.М. Максумова, А.И. Абдулагатов, И.М. Абдулагатов</b> КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ MoOCl <sub>4</sub> НА ПОВЕРХНОСТИ SiO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> И Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> В ПРОЦЕССЕ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДА МОЛИБДЕНА	20
<b>С.С. Етмишева, С.Г. Гаджимурадов, А.М. Максумова, С.И. Сулейманов, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов</b> КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ, РОСТА И КОНВЕРСИИ В ПРОЦЕССЕ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ АЛЮМИНИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК	21
<b>Е.С. Викулова, С.И. Доровских, И.Ю. Ильин, А.А. Резванов, Н.Б. Морозова</b> ЛЕТУЧИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ МЕТАЛЛИЗАЦИИ	22
<b>А.В. Сартакова, С.В. Сысоев, А.М. Макаренко, Н.В. Куратьева, Д.П. Пищур, К.В. Жерикова</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ β-ДИКЕТОНАТОВ СКАНДИЯ(III)	23
<b>С. Уркасым кызы, А.С. Сухих, В.В. Крисюк</b> СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ Li-Ni КОМПЛЕКСОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ CVD ПРЕКУРСОРОВ	24
<b>В.В. Лукашов, И.К. Игуменов, Р.А. Шутилов</b> НОВЫЕ МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ	25
<b>И.К. Игуменов, В.В. Лукашов, К.А. Коваленко, Е.В. Коротаев, М.М. Сыроквашин, П.Е. Плюснин, Р.А. Шутилов</b> КОМПОЗИТНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ	26

<b>А.А. Малыгин, Е.А. Соснов</b> ПРИНЦИПЫ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ	27
<b>К.В. Руденко, В.О. Кузьменко, А.В. Мяконьких</b> АТОМНО-СЛОЕВОЕ ТРАВЛЕНИЕ: ВОЗМОЖЕН ЛИ ПОЛНЫЙ РЕВЕРС АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ?	28
<b>К.И. Литвинова, В.С. Поломских, А.В. Горячев, Г.А. Рудаков</b> ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ИМПУЛЬСА ВОДЫ НА СТЕХИОМЕТРИЮ $\text{HfO}_x$ В ПРОЦЕССЕ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ	29
<b>А.С. Мокрушин, Ю.М. Горбань, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов</b> АЭРОЗОЛЬНОЕ НАПЫЛЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ТОНКИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЁНОК	30
<b>М.С. Лебедев</b> МОЛЕКУЛЯРНОЕ НАСЛАИВАНИЕ ПЛЕНОК В СИСТЕМЕ Zr-Ti-O	31
<b>А.Н. Аксёнов</b> НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТУРБИНЫ ДВИГАТЕЛЯ ТМ-16	32
<b>Д.В. Назаров</b> АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ В БИОМЕДИЦИНЕ: ПРЕИМУЩЕСТВА МЕТОДА, ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ	33
<b>Б.В. Волошин, В.А. Селезнев, В.А. Голяшов</b> СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-СТИМУЛИРОВАННОГО АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ	34
<b>И.С. Ежов, Д.А. Ольховский, М.Ю. Максимов</b> ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА ЛАНТАНА МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $\text{H}_2\text{O}$ И $\text{O}_3$	35
<b>Д.В. Щеглов, Л.И. Федина, А.В. Латышев</b> АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ	36
<b>А.И. Сафонов, А.В. Петрова, В.С. Суляева, С.В. Старинский</b> ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ HOT WIRE CVD: ПОЛУЧЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА	37
<b>Р.А. Шутилов, О.Е. Терещенко, И.К. Игуменов</b> ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО МОСVD В СИСТЕМЕ $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$	38
<b>И.Г. Васильева</b> НОВОЕ В ДИАГНОСТИКЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК	39
<b>Н.Б. Морозова, Е.С. Викулова, С.И. Доровских, Т.В. Басова, Д.С. Сергеевичев, Т.П. Корецкая</b> ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ Ag, Au: ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ	40
<b>Е.В. Шляхова, А.А. Ворфоломеева, А.А. Коцун, М.А. Гребёнкина, Ю.В. Федосеева</b> СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ АЗОТДОПИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА С ВНЕДРЕННЫМИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ ЧАСТИЦАМИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК	41

<b>Э.А. Рихтер, Р.А. Шутилов, И.К. Игуменов, Е.С. Викулова</b> ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МОСVD С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО СВЕТОВОГО НАГРЕВА	42
<b>В.А. Непомнящих, Е.А. Баранов, А.О. Замчий, В.О. Константинов, Е.М. Старинская, В.А. Володин</b> ВЛИЯНИЕ ОТНОШЕНИЯ ТОЛЩИН ПЛЕНОК $\alpha$ -Ge/Au НА ЗОЛОТО- ИНДУЦИРОВАННУЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ АМОРФНОГО ГЕРМАНИЯ	43
<b>Т.В. Басова, Д.Д. Клямер, Д.В. Бонегардт, Н.Б. Морозова, С.И. Доровских</b> ФТАЛОЦИАНИНЫ МЕТАЛЛОВ И ИХ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ СЛОЕВ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ	44
<b>С.Ю. Чепкасов, А.В. Капишников, В.Р. Шаяпов</b> ОСАЖДЕНИЕ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК НИТРИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ	45
<b>Д.Д. Клямер, А.С. Сухих, Д.В. Бонегардт, Т.В. Басова</b> СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ОЛОВА И ИХ ПЛЕНОК	46
<b>Д.В. Бонегардт, Д.Д. Клямер, А.С. Сухих, Т.В. Басова</b> ОСАЖДЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПЛЕНОК ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ	47
<b>А.В. Двуреченский, А.И. Якимов, В.В. Кириенко, Д.Е. Уткин</b> УПРАВЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ КОМПОНЕНТ НАНОФОТОНИКИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ, СОПРЯЖЕННОГО С МЕТАМАТЕРИАЛАМИ	48
<b>В.Ю. Васильев</b> КОНФОРМНОСТЬ РОСТА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕТОДАМИ PVD, CVD, PECVD, HDR-CVD, ALD НА СЛОЖНЫХ РЕЛЬЕФАХ СОВРЕМЕННЫХ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ	49
<b>С.В. Мутилин, Л.В. Яковкина, В.Н. Кичай, К.Е. Капогузов, Б.В. Волошин, Н.И. Лысенко</b> РЕЗИСТИВНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛАХ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ	50
<b>О.И. Семенова</b> СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В УСТРОЙСТВАХ ФОТОНИКИ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ	51
<b>В.А. Плотников, С.В. Макаров, Е.В. Кустова, О.С. Мельникова</b> СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК	52
<b>О.В. Бойцова, А.М. Макаревич, О.Н. Макаревич</b> ПРИЁМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ УСТРОЙСТВ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ VO <sub>2</sub>	53
<b>М. В. Меш, А. А. Малыгин, Ю. С. Кольцов</b> ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПО ТЕХНОЛОГИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ	54

<b>Е.Н. Ермакова, М.Н. Чагин, С.П. Дудкина, В.Р. Шаяпов, М.Л. Косинова</b> ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛЕНОК SiCN:H, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ПАРОВ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАНА В ПРОЦЕССАХ PECVD И ICPCVD	55
<b>И.А. Безруков, И.М. Глухов, А.С. Кривенко, К.В. Шичалин</b> ВАКУУМНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК CVD И PVD И ПРОВЕДЕНИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	56
<b>А.С. Гудовских, А.В. Уваров, А.И. Баранов, Е.А. Вячеславова, А.А. Максимова</b> ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР n-GaP/p-Si С ПОМОЩЬЮ КОМБИНИРОВАННОГО МЕТОДА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО И АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ	57
<b>В.В. Крисюк, С. Уркасым кызы, И.В. Корольков, Е.А. Максимовский, С.И. Доровских</b> ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ МИКРОБАТАРЕЙ	58
<b>А.А. Шапоренков, Е.А. Рубан, В.В. Душик, Н.В. Рожанский</b> ХИМИЧЕСКОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ ВОЛЬФРАМА В СИСТЕМЕ ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОД	59
<b>В.В. Душик, А.А. Шапоренков, Е.А. Рубан, А.В. Полигенько, К.М. Осипов, Т.Н. Букатин</b> СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СЛОЯХ СИСТЕМЫ ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОД, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ	60
<b>А.В. Окотруб, А.А. Ворфоломеева, О.В. Седельникова, В.И. Сысоев, Л.Г. Булушева</b> СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ЗАПОЛНЕННЫХ СУЛЬФИДАМИ ФОСФОРА	61
<b>Р.М.Х. Исхакзай, В.Ш. Алиев</b> ПАССИВАЦИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПЛЕНКАХ ТЕРМИЧЕСКОГО SiO <sub>2</sub> , ОБРАБОТАННЫХ В ВОДОРОДНОЙ ЭЦР ПЛАЗМЕ	62
<b>С.И. Доровских, Д.Б. Кальный, Н.Б. Морозова</b> ГАЗОФАЗНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНОВ ЖЕЛЕЗА И НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ КАК АКТИВНЫХ СЛОЕВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА	63
<b>А.Г. Плеханов, Е. А. Максимовский, И.В. Корольков, А.Н. Лавров</b> ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА PECVD СИНТЕЗА ПЛЕНОК SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> Fe ИЗ СМЕСИ ФЕРРОЦЕНА, ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА И АЗОТА	64
<b>А.А. Спирина, Н.Л. Шварц</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ПЛАНАРНЫХ НАНОПРОВОЛОК GaAs НА СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ GaAs МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО	65
<b>СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ</b>	66
<b>Р.Э. Афаунов, И.В. Мирзаева</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ МЕДЬ-ЛИГАНД В β-ДИКЕТОНАТАХ МЕДИ ПО ИХ ТОПОЛОГИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ	67

<b>И.А. Байдина, Н.В. Первухина, С.А. Громилов</b> АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ИЗОСТРУКТУРНОСТИ В РЯДАХ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) И Pt(II) С β-ИМИНОКЕТОНАМИ	68
<b>А.С. Барышева, Е.С. Викулова, Т.С. Сухих, И.Ю. Ильин, Д.П. Пищур, Н.Б. Морозова</b> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ β-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ag(I) С N-ДОНОРНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ	69
<b>Ю.М. Горбань, А.С. Мокрушин, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов</b> ААСVD СИНТЕЗ ТОНКИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЁНОК ZnO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70
<b>С.П. Дудкина</b> ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ МОСVD	71
<b>Е.Н. Ермакова, О.В. Маслова, А.В. Мареев, И.П. Цырендоржиева, Е.А. Максимовский, М.Л. Косинова</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ 4-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)МОРФОЛИНА КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКА В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ	72
<b>Е.Н. Ермакова</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ PECVD ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ-БОРА ИЗ СМЕСИ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	73
<b>М. Жежера, П.А. Стабников, А.С. Сухих, Д.П. Пищур, Д.В. Кочелаков, Е.С. Викулова</b> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИММЕТРИЧНЫХ β-ГЕПТАНДИОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> И Ni <sup>2+</sup>	74
<b>С.С. Крутских, Д. В. Кочелаков, Л.Н. Зеленина, Е.С. Викулова, Д.П. Пищур</b> СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННЫХ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МОСVD	75
<b>Г.А. Рудаков, К.И. Литвинова, Е.В. Латипов, П.А. Едельбекова</b> ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЕВ ОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ	76
<b>В.В. Соколов, О.А. Гурова, А.В. Окотруб</b> ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНИТРИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ АТОМНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ	77
<b>А.В. Стригуновская, Э.А. Рихтер, Т.С. Сухих, Е.С. Викулова</b> РАЗРАБОТКА ЛЕТУЧИХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ MgO: ЭФФЕКТ ОБЪЕМНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ В АНИОННОМ И НЕЙТРАЛЬНОМ ЛИГАНДЕ	78
<b>Е.А. Хижняк, М.С. Лебедев, В.Р. Шаяпов</b> ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК TiO <sub>2</sub> , ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА И ВОДЫ	79
<b>А.М. Максумова, С.Г. Гаджимурадов, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов</b> АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ (АСО) ОКСИДА МОЛИБДЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ MoOCl <sub>4</sub> или MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> O	80

Научное издание

**Кузнецовские чтения-2024**

**Седьмой семинар по проблемам  
химического осаждения  
из газовой фазы**

**5 – 7 февраля 2024 года**

**ПРОГРАММА И СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

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

Техническое редактирование и верстка  
Г.Н. Миронова

Подписано к печати и в свет 31.01.2024.  
Формат 60×84/8.  
Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 10,7. Уч.-изд. л. 11,2.  
Тираж 110 экз.

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