

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

Кузнецовские чтения-2020

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

3 – 5 февраля 2020 года

Программа и сборник тезисов докладов

Новосибирск, 2020

УДК 539.23

Программа и тезисы докладов «Пятого семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы» / Ответственный за выпуск к.х.н. М.Л. Косинова. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2020, 98 с.

В сборнике представлены тезисы докладов участников «Пятого семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы», проведенного в 2020 году в ИНХ СО РАН, Новосибирск. Семинар проходил в рамках «Кузнецовских чтений», посвященных памяти и научному наследию российского учёного и организатора науки академика Федора Андреевича Кузнецова. Представленные доклады охватывают основные направления научно-исследовательских работ, проводимых при создании процессов получения функциональных пленок и покрытий методом химического осаждения из газовой фазы: фундаментальные основы процессов химического осаждения из газовой фазы, синтез и характеристика новых летучих соединений – перспективных исходных веществ для процессов CVD, проблемы формирования пленок и структур методами CVD, характеристика пленок и покрытий и определение областей их применения.

Организационный комитет семинара:

Сопредседатели - В.П. Федин, чл.-к., профессор, ИНХ СО РАН, Новосибирск
- Д.Н. Дыбцев, 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:

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

Место проведения – ИНХ СО РАН, Новосибирск

ISBN 978-5-90168-845-8

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



**Академик
Федор Андреевич Кузнецов
12.07.1932 – 4.02.2014**

Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН и Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского СО РАН в рамках Кузнецовских чтений, посвященных памяти и научному наследию российского учёного и организатора науки, академика Федора Андреевича Кузнецова, проводят Пятый 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).

В программу семинара включены следующие темы:

1. Фундаментальные основы процессов CVD (химия газовой фазы и поверхности, механизмы реакций, кинетика, моделирование, взаимосвязь структуры и свойств).
2. Новые исходные вещества для процессов CVD: синтез, очистка и 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.)

Потребность в новых материалах для исследования космоса, экологии, развития авиастроения, электроники, атомной энергетики, медицины стимулирует разработку новых технических решений и высокоэффективных технологий. Среди известных методов создания пленок и покрытий функциональных материалов на поверхности твердых тел ведущее место занимают методы *химического осаждения из газовой фазы (CVD)*. Область, где ярко проявились возможности технологии CVD, это твердотельная полупроводниковая электроника. Начиная с 50-х годов прошлого века, шло бурное развитие технологии CVD, обуславливая темпы совершенствования электроники, ранее не наблюдавшиеся ни в какой другой области техники. Развитие технологии CVD включало:

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

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

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

- дизайн и поиск соединений, пригодных для применения в качестве предшественников в CVD процессах,

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

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

*От Оргкомитета
М.Л. Косинова*



Первый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы.
ИрИХ СО РАН, Иркутск, 16-21 августа 2010



Второй семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы.
ИНХ СО РАН, Новосибирск, 14-16 июня 2011



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

**Четвертый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы.
ИНХ СО РАН, Новосибирск, 1-3 февраля 2017**



ПРОГРАММА

3 февраля 2020 года

09:30–09:40 **Открытие семинара**
проф. РАН, д.х.н. Д.Н. Дыбцев, ВРИО директора ИНХ СО РАН
чл.-к. РАН, проф., д.х.н. В.П. Федин, зав. отдела, ИНХ СО РАН
доц., к.х.н. М.Л. Косинова, зав. лабораторией, ИНХ СО РАН

Сессия 1

Фундаментальные основы процессов CVD

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

09:40–10:20 **А.Л. Асеев, ИФП СО РАН, Новосибирск**
«Полупроводниковые наноструктуры: физика, технология, применения»
Приглашенный доклад

10:20–11:00 **С.В. Цыбуля, ИК СО РАН, НГУ, Новосибирск**
«Наноструктуры как продукт самоорганизации неравновесных состояний»
Приглашенный доклад

11:00–11:20 **И.В. Мирзаева, С.Г. Козлова, В.В. Крисяк**
ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск
«Квантовохимическое исследование стабильности димерных комплексов для газофазного осаждения Cu—Pd плёнок»

11:20–11:40 **Кофе/чай**

Сессия 2

Фундаментальные основы процессов CVD

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

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

11:40–12:20 **И.Г. Васильева, ИНХ СО РАН, Новосибирск**
«Химическое осаждение пленок с позиции термодинамики неравновесных процессов»
Приглашенный доклад

12:20–12:40 **В.В. Лукашов, И.К. Игуменов, ИТ СО РАН, ИНХ СО РАН, Новосибирск**
«Методы описания реагирующего пограничного слоя в CVD процессах»

12:40–13:00 **А.А. Тетерина, Е.С. Викулова, А.С. Сухих, С.В. Сысоев, Н.Б. Морозова, ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск**
«Летучие комплексы Pd(II) с тетраденатными основаниями шиффа на основе этилендиамина и их применение для синтеза биметаллических соединений»

13:00 **Обед**

Сессия 3

Новые направления в развитии технологии CVD

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

14:00–14:40 **В.Ю. Васильев, НГТУ, Новосибирск**
Атомно-слоевое осаждение тонких пленок нитрида кремния и диоксида кремния (обзор литературных данных)
Приглашенный доклад

- 14:40–15:20** **К.В. Руденко, ФТИАН, Москва**
«Атомно-слоевое осаждение тонких пленок диэлектриков и металлов для перспективных приборов наноэлектроники»
Приглашенный доклад
- 15:20–15:40** **С.Я. Хмель, М.С. Лебедев, ИТ СО РАН, ИНХ СО РАН, Новосибирск**
«Низкотемпературный синтез наноразмерных структур SiO_x-TiO₂ для фотокатализа»
- 15:40–16:00** **В.В. Крисюк, ИНХ СО РАН, Новосибирск**
«MOCVD композитных пленок из гетерометаллических прекурсоров»
- 16:00–16:20** **Кофе/чай**

Сессия 4

Новые направления в развитии технологии CVD

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

- 16:20–17:00** **В.Я. Принц, ИФП СО РАН, Новосибирск**
«От планарных структур и приборов к трехмерным и биогибридным»
Приглашенный доклад
- 17:00–17:20** **И.С. Меренков, ИНХ СО РАН, Новосибирск**
«Ориентированный рост нанослоев h-BN:С и их свойства»
- 17:20–17:40** **А.В. Мяконьких, И.Э. Клементе, К.В. Руденко**
ФТИАН, Москва
«Атомно-слоевое осаждение нитридов титана и тантала с низким электрическим сопротивлением»
- 17:40–18:00** **Р.Р. Нигаард, Ю.А. Осипова, А.Р. Кауль**
МГУ, Москва
«Новый подход к дозированию прекурсоров в системах MOCVD и его применение к синтезу тонких пленок h-LuFeO₃ и тонкопленочных гетероструктур на его основе»
- 18:00–18:20** **А.В. Мареев, И.П. Цырендоржиева, В.И. Рахлин**
ИрИХ СО РАН, Иркутск
«Синтез органиламиносиланов R_nSi(NHR')_(4-n) – прекурсоров для CVD процессов»
- 18:00–18:30** **Кофе/чай**

4 февраля 2020 года

Сессия 5

Новые направления в развитии технологии CVD

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

- 09:30–10:10 **А.В. Двуреченский, А.И. Якимов, В.В. Кириенко, А.А. Блошкин, А.Ф. Зиновьева, А.В. Ненашев, В.А. Зиновьев**
ИФП СО РАН, НГУ, Новосибирск
«Кремниевые наноструктуры с квантовыми точками, сопряженные с композитными металл-диэлектрическими метаповерхностями»
Приглашенный доклад
- 10:10–10:30 **П.А. Корнев, А.В. Масюк, Д.А. Величко**
ООО «СЕРНИЯ-Инжиниринг», Москва
«Выращивание алмазных пластин высокой чистоты методом MW-RACVD в микроволновом плазменном реакторе PLASSYS SSSDR150»
- 10:30–10:50 **А.А. Емельянов, А.К. Ребров, Н.И. Тимошенко, И.Б. Юдин**
ИТ СО РАН, Новосибирск
«Газоструйный синтез алмазных структур с СВЧ активацией газов предшественников»
- 10:50–11:10 **А.А. Емельянов, М.Ю. Плотников, И.Б. Юдин**
ИТ СО РАН, Новосибирск
«Зондовая подача метана при газоструйном HW CVD синтезе алмазных структур»
- 11:10–11:40 **Кофе/чай**

Сессия 6

Новые материалы и сложные структуры, полученные в процессах CVD

Председатель: проф., д.ф.-м.н. К.В. Руденко, ФТИАН, Москва

- 11:40–12:20 **Т.В. Басова, Д.Д. Клямер, А.С. Сухих**
ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Фталоцианины металлов в качестве активных слоев химических сенсоров»
Приглашенный доклад
- 12:20–12:40 **В.П. Попов, В.А. Антонов, А.В. Мяконьких, А.А. Ломов, К.В. Руденко**
ИФП СО РАН, Новосибирск, ФТИАН, Москва
«Структура диэлектриков на основе атомно-осажденных оксидов гафния-циркония в скрытых слоях КНИ и КНС»
- 12:40–13:00 **А.А. Спирина, Н.Л. Шварц, ИФП СО РАН, НГТУ, Новосибирск**
«Анализ CVD роста планарных нанопроволок GaAs по механизму пар-жидкость-кристалл»
- 13:00 **Обед**

Сессия 7

Новые материалы и сложные структуры, полученные в процессах CVD

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

- 14:00–14:20 **Е.В. Шляхова, Ю.В. Федосеева, Е.В. Лобяк, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева, ИХХ СО РАН, НГУ, Новосибирск**
«Синтез азот-допированного пористого углеродного материала из ацетонитрила и солей кальция (тарtrat, адипинат, глутарат)»
- 14:20–14:40 **О.В. Седельникова, О.А. Гурова, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб ИХХ СО РАН, Новосибирск**
«Строение и электронная структура серы и сульфида мышьяка, инкапсулированных в углеродных нанотрубках»
- 14:40–15:00 **В.Р. Шаяпов, О.В. Маслова, М.Л. Косинова ИХХ СО РАН, Новосибирск**
«Химический состав плазмы в процессах плазмохимического осаждения пленок из паров 1,4-бис(триметилсилил)-пиперазина и 4-(триметилсилил)морфолина»
- 15:00–15:20 **А.Г. Плеханов, Н.И. Файнер, ИХХ СО РАН, Новосибирск**
«Синтез аморфных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ плазмохимическим разложением газовой смеси 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана, ферроцена и гелия»
- 15:20–15:40 **В.Н. Демин, Т.П. Смирнова, В.О. Борисов, Г.Н. Грачев, А.Л. Смирнов, М.Н. Хомяков, ИХХ СО РАН, ИЛФ СО РАН, Новосибирск**
«Лазерно-плазмохимическое осаждение пленок карбонитрида кремния из паров гексаметилдисилазана и смеси (ГМДС + бензол)»
- 15:40–16:00 **В.С. Суляева, М.Л. Косинова, ИХХ СО РАН, Новосибирск**
«Низкотемпературный синтез плёнок SiC_xN_y методом реактивного магнетронного распыления»
- 16:00–16:20 **Кофе/чай**

Сессия 8

Новые материалы и сложные структуры, полученные в процессах CVD

Председатель: д.х.н. Н.В. Гельфонд, ИХХ СО РАН, Новосибирск

- 16:20–16:40 **М.С. Лебедев, ИХХ СО РАН, Новосибирск**
«Различные маршруты атомно-слоевого осаждения тонких пленок $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) и многослойных структур $\text{N}^*(\text{HfO}_2/\text{TiO}_2)$ »
- 16:40–17:00 **С.В. Белая, В.В. Баковец, М.И. Рахманова, И.В. Юшина, Е.А. Максимовский, И.В. Корольков, В.Р. Шаяпов ИХХ СО РАН, Новосибирск**
«CVD пленки $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_3\text{S}$ и их оптические свойства»
- 17:00–17:20 **Н.С. Николаева, Д.Е. Тряхов, ИХХ СО РАН, НГУ, Новосибирск**
«Гетероструктуры на основе фталоцианинов металлов и наночастиц Pd, Au: получение методами газофазного осаждения и исследование структурных особенностей»
- 17:20–17:40 **В.В. Лозанов, Н.Б. Морозова, Н.И. Бакланова ИХТТМ СО РАН, ИХХ СО РАН, Новосибирск**
"Особенности взаимодействия иридия, полученного методом МОСVD, с карбидами переходных металлов"
- 17:40–18:00 **Li Hongda, С.А. Сосновский, В.И. Сачков, Т.Д. Малиновская, Yu Xiaolin, Shenyang Ligong University, Shenyang, China, ТГУ, ТПУ, Томск**
«Термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование процессов осаждения плёнок In_2O_3 , Dy_2O_3 , DyInO_3 из газовой фазы»

Стендовая сессия

- 1. Р.Р. Нигаард, М.Н. Маркелова, А.С. Шуркина, Д.М. Цымбаренко, А.Р. Кауль**
МГУ, Москва
«Моделирование интерфейсов тонких пленок LuFeO_3 на монокристаллических подложках YSZ различной ориентации»
- 2. В.А. Шестаков, В.И. Косяков, М.Л. Косинова**
ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Обобщенная CVD-диаграмма системы Si-C-N-H-He(Ar)»
- 3. А.М. Макаренко, К.В. Жерикова, А.М. Игошкин**
ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Термохимия предшественников МОСVD: структура-свойство»
- 4. К.И. Караковская, Е.С. Викулова, И.Ю. Ильин, Л.Н. Зеленина, С.В. Сысоев, Н.Б. Морозова**
ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск
«Летучие комплексы иридия (I) с β -дикетонами и карбонилами: синтез и исследование термических свойств»
- 5. А.Ю. Стручевская, К.В. Жерикова, Е.С. Викулова, Н.В. Куратьева, С.В. Забускаев**
ИНХ СО РАН, НГУ, АО «Катод», Новосибирск
«МОСVD предшественники циркония, церия и иттрия: синтез, кристаллохимическое и термическое исследования»
- 6. П.А. Стабников, Н.В. Первухина, Н.В. Куратьева, И.В. Корольков, С. Уркасым Кызы, С.В. Крисюк, С.В. Сысоев**
ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Новая фаза летучих прекурсоров трис-дипивалоилметанатов лантаноидов»
- 7. А.Д. Асмедьянова, Е.С. Викулова, И.Ю. Ильин, А.И. Смоленцев, Т.С. Сухих, Н.Б. Морозова**
НГУ, ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Синтез и характеристика гомо- и гетеролигандных комплексов серебра (I) с фторированными β -дикетонами»
- 8. В.В. Соколов, И.Ю. Филатова, Б. М. Кучумов**
ИНХ СО РАН, НГТУ, Новосибирск
«Новый источник для получения карбонитридных слоёв и упрочнения поверхности материалов»
- 9. Д. Е. Петухова, М.С. Лебедев**
ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Влияние состава на структуру и свойства тонких пленок $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$, полученных методом атомно-слоевого осаждения»
- 10. Ф.Я. Акбар, Д.И. Шароваров, О.В. Бойцова, А.Р. Кауль**
МГУ, Москва
«Получение тонкопленочных материалов системы диоксидов ванадия и титана методом МОСVD»
- 11. А.Е. Щукин, А.Р. Кауль**
МГУ, Москва
«Многослойные сверхпроводящие гетероструктуры $\text{YBCO}/\text{Y}_2\text{O}_3$, полученные методом МОСVD»

12. **А.Д. Нищакова, М.А. Гребёнкина, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева**
ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск
«Влияние температуры CVD синтеза на структуру и свойства пористого азотсодержащего углеродного материала»
13. **А.А. Федосова, М.А. Гребенкина, А.Д. Нищакова, Е.В. Шляхова, Ю.В. Федосеева, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб**
ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск
«Влияние температуры CVD-синтеза пористого азотсодержащего углеродного материала на электрохимические свойства в натрий-ионных аккумуляторах»
14. **В.Р. Кузнецова, Е.В. Лобяк, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб**
ИНХ СО РАН, НГТУ, Новосибирск
«Электрохимические свойства гибридных материалов на основе пористого углерода и углеродных нанотрубок, полученных CCVD-методом»
15. **Д.В. Бонегардт, Д.Д. Клямер, А.С. Сухих, Т.В. Басова**
ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск
«Синтез, характеристика и исследование сенсорных свойств галогензамещенных фталоцианинов цинка $ZnPcX_4$ ($X = F, Cl, I$)»
16. **М.Н. Чагин, И.В. Юшина, В.Р. Шаяпов, М.Л. Косинова**
ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Оптические свойства пленок, образующихся из паров тетраметилдисилазана в реакторе с индуктивно связанной плазмой»
17. **Н.И. Файнер, А.Г. Плеханов**
ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Получение высокопрозрачных пленок $SiC_xN_yO_z:H$ плазмохимическим разложением газовой смеси кремнийорганических соединений, кислорода и азота»
18. **М.Н. Чагин, А.Н. Колодин, В.С. Суляева, М.Л. Косинова**
ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Влияние условий ICP CVD-синтеза на состав и свойства поверхности пленок $SiC_xN_y:H$, сформированных из смесей тетраметилдисилазана с аргоном и азотом»
19. **В.Е. Архипов, А.В. Гусельников, А.Л. Смирнов, Г.Н. Грачев, С.Н. Багаев, А.В. Окотруб**
ИНХ СО РАН, ИЛФ СО РАН, Новосибирск
«Лазерно-плазменный CVD синтез массивов ориентированных углеродных нанотрубок на металлических подложках»
20. **К.И. Баскакова, О.В. Седельникова, Н.И. Алферова, Е.А. Максимовский, П.Е. Плюснин, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб**
ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск
«Электрическая перколяция в полимерных композиционных материалах на основе полистирола и углеродных нанохорнов»
21. **Hongda Li, С.А. Сосновский, В.И. Сачков, Yu Xiaolin**
Shenyang Ligong University, Shenyang, China, ТГУ, ТПУ, Томск
«Термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование процессов осаждения плёнок W и S из газовой фазы при воздействии импульсного электронного пучка»
22. **К.М. Попов, В.Е. Архипов, В.И. Сысоев, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб**
ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Эффект осаждения лития на поверхности графена после облучения ионами азота»

5 февраля 2020 года

Сессия 9

Диагностика пленок и покрытий, контроль процессов CVD

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

- 09:30–10:10** **Э.М. Мороз**, *ИК СО РАН, Новосибирск*
«Метод PDF для определения фазового состава и локальной структуры наноматериалов (обзор)»
Приглашенный доклад
- 10:10–10:50** **О.И. Семенова, К.П. Могильников**, *ИФП СО РАН, Новосибирск*
«Метод измерения пористой структуры тонких диэлектрических слоев»
Приглашенный доклад
- 10:50–11:10** **В.Н. Кручинин, М.С. Лебедев**
ИФП СО РАН, ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Оптические свойства пленок простых и смешанных оксидов, полученных методом атомно-слоевого осаждения»
- 11:10–11:40** **Кофе/чай**

Сессия 10

Диагностика пленок и покрытий, контроль процессов CVD

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

- 11:40–12:20** **Е.Я. Гатапова**, *ИТ СО РАН, Новосибирск*
«Методы определения свойств смачивания поверхностей»
Приглашенный доклад
- 12:20–12:40** **А.Н. Колодин, В.С. Суляева, П.С. Поповецкий**
ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Исследование шероховатости пленок на основе органоzeлей наночастиц Ag с модифицированной поверхностью методом определения краевых углов смачивания»
- 12:40–13:00** **М.Н. Хомяков**, *ИЛФ СО РАН, Новосибирск*
«Определение физико-механических свойств тонких пленок при помощи сканирующего нанотвердомера НАНОСКАН-3D»
- 13:00** **Обед**

Сессия 11

Применение процессов CVD

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

- 14:00–14:40** **Н.И. Бакланова**, *ИХТТМ СО РАН, Новосибирск*
"Возможности химического материаловедения в решении проблем получения карбидокремниевых композиционных материалов»
Приглашенный доклад
- 14:40–15:00** **С.И. Доровских, Н.Б. Морозова**
ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Особенности роста Pt слоев с развитой структурой на контактах медицинских электродов»
- 15:00–15:20** **Т.М. Залялов, М.С. Лебедев, Д.Р. Исламов**
НГУ, ИФП СО РАН, ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Получение плёнок оксида гафния с низкими токами утечек для приборов микроэлектроники субмикронных размеров»

- 15:20–15:40 **В.П. Попов, В.А. Антонов, Ф.В. Тихоненко, А.В. Мяконьких, К.В. Руденко, ИФП СО РАН, Новосибирск, ФТИАН, Москва**
«Электронные свойства КНИ структур с атомно-осажденными на кремний изолирующими слоями оксида гафния и циркония»
- 15:40–16:00 **М.В. Катков, М.С. Лебедев, В.Р. Шаяпов, Г. Айвазян**
ИНХ СО РАН, Новосибирск, НПУА, Ереван
«Антиотражающие свойства «черного» кремния при пассивации его поверхности методом атомно-слоевого осаждения: моделирование и эксперимент»
- 16:00–16:20 **Кофе/чай**

Сессия 12

Применение процессов CVD

Председатель: проф., д.х.н. Н.И. Бакланова, ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

- 16:20–16:40 **Д.И. Шароваров, А.Р. Кауль, МГУ, ООО «Оксифилм», Москва**
«Разработка оборудования для получения функциональных покрытий методом химического осаждения из газовой фазы»
- 16:40–17:00 **Д.В. Горшков, Е.С. Викулова, С.С. Бадулин, С.В. Забужаев, Б.М. Кучумов, И.Г. Васильева, И.К. Игуменов**
ООО «Катод», ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Модификация поверхности каналов стеклянных невосстановленных микроканальных пластин методом импульсного MOCVD»
- 17:00–17:20 **В.Р. Шаяпов, И.С. Меренков, К.В. Захарченко, В.И. Капустин, М.Н. Хомяков**
ИНХ СО РАН, ИГИЛ СО РАН, НГТУ, ИЛФ СО РАН, Новосибирск
«Механические свойства и износостойкость защитных покрытий карбонитрида бора, полученных методом химического осаждения из газовой фазы»
- 17:20–17:40 **А.Л. Богословцева, В.С. Суляева, С.В. Старинский, Н.И. Тимошенко, А.И. Сафонов,**
ИТ СО РАН, НГУ, ИНХ СО РАН, Новосибирск
«Осаждение фторполимерных пленок на поверхности вращающихся трубок методом HW CVD»
- 17:40–18:00 **Д.В. Чесноков, Н.А. Усубалиев, М.В. Кузнецов**
СГУГиТ, ООО «ТИК», Новосибирск
«Интерференционная LCVD нанолитография»

- 17:40–18:00 **Заккрытие семинара**
Кофе/чай

ТЕЗИСЫ УСТНЫХ ДОКЛАДОВ

НАНОСТРУКТУРЫ КАК ПРОДУКТ САМООРГАНИЗАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ

С.В. Цыбуля^{1,2}

¹ИК СО РАН, Новосибирск

²НГУ, Новосибирск

e-mail: tsybulya@calysis.ru

Наноструктурированные системы – важнейший класс материалов разнообразного функционального назначения. Фундаментальный интерес к наноструктурам определяется их необычным строением и свойствами, отличными от кристаллических аналогов; прикладной – их практической значимостью: это магнитные материалы, адсорбенты, катализаторы, добавки для модифицирования металлических сплавов, полимеров, защитных покрытий, носители лекарственных препаратов и многое другое.

Актуальной проблемой является разработка общих подходов к синтезу функциональных материалов с регулируемой наноструктурой. Это предполагает знание механизмов формирования наноструктур, в том числе, понимание физико-химических явлений, приводящих к самоорганизации наноструктурированных состояний в тех или иных условиях синтеза или дополнительного воздействия.

Ключевая идея доклада состоит в том, что самоорганизующиеся наноструктуры можно рассматривать как один из структурных механизмов стабилизации неравновесных состояний. Переход из исходного неравновесного состояния в равновесное или метастабильное всегда сопровождается определенными изменениями структуры, минимизирующими свободную энергию кристалла: кооперативными смещениями атомов, в одних случаях, упорядочением вакансий и/или атомов внедрения, в других случаях, появлением микронеоднородностей (дефектов упаковки и зародышей новой фазы), микроблоков, в третьих случаях, и т.п. Поведение неравновесных систем при их релаксации можно рассматривать как процесс самоорганизации (“упорядоченную самоассоциацию” [1]) в ансамблях точечных, линейных, планарных дефектов или наночастиц. Наноструктуры различного типа в этой парадигме выступают как один из структурных механизмов стабилизации неравновесных состояний наряду с фазовыми переходами (кооперативным изменением структуры в целом), сверхструктурами и модулированными структурами.

На конкретных примерах исследования структуры и наноструктуры неравновесных нестехиометрических фаз и твердых растворов рассмотрены в единстве структурные и наноструктурные механизмы самоорганизации и стабилизации метастабильных состояний и их классификация.

[1] Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Новосибирск: Наука. 1998. 334 с.

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРАБИЛЬНОСТИ ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ДЛЯ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ Cu—Pd ПЛЁНОК**

И.В. Мирзаева^{1,2}, С.Г. Козлова^{1,2}, В.В. Крисюк¹

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск

²НГУ, Новосибирск

e-mail: dairdre@gmail.com

Ранее было предложено использовать летучие гетерокомплексные соединения на основе β-дикетонатов меди(II) и палладия(II) для создания Cu—Pd пленок методом CVD [1, 2]. Было показано, что нефторированные соединения могут давать плёнки с различным соотношением Pd:Cu в зависимости от условий процесса, в то время как фторированные соединения позволяют стабильно получать плёнки с соотношением Pd:Cu = 1:1. Высказывалось предположение, что это связано с большей стабильностью димеров фторированных β-дикетонатов меди(II) и палладия(II) по сравнению с нефторированными.

В данной работе методами теории функционала плотности была исследована стабильность ряда димеров фторированных и нефторированных β-дикетонатов меди(II) и палладия(II). Определена наиболее вероятная структура димеров в газовой фазе. Проведён анализ межатомных взаимодействий, вносящих наибольший вклад в стабильность таких димеров.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00848).

[1] Krisyuk, V. V., Baidina, I. A. et al // ChemPlusChem. 2015. V. 80, № 9. С. 1457.

[2] Krisyuk V. V., Turgambaeva A. E. et al // Vacuum. 2019. V. 116, P. 248.

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК С ПОЗИЦИИ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

И.Г. Васильева
ИИХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: kamarz@niic.nsc.ru

Сегодня трудно переоценить практическую востребованность тонких пленок MgO и ZrO₂ для современных оптоэлектронных приборов. Но сильная зависимость функциональных свойств, таких как проводимость, люминесценция, оптическое пропускание, эмиссия вторичных электронов, от их химического состава оставляет нерешенной проблему тонкого управления составом пленок в процессе синтеза. Методы химического осаждения тонких пленок на поверхностях разной геометрии и топографии предпочтительны своей технологичностью, но вмешательство разнообразных газофазных реакций в процесс формирования пленок может приводить к деградации их качества, что невозможно объяснить без тщательного анализа всех специфических химических превращений, что остается вне возможности равновесной термодинамики.

В докладе обсуждается полезность подходов термодинамики неравновесных процессов для описания MOCVD процессов на примере осаждения MgO и ZrO₂ пленок. Открытые и обменивающиеся с внешней средой через поток кислорода газа реактанта, эти системы не могут достичь устойчивого термодинамического равновесия. Однако и здесь, спонтанная эволюция систем через цепь последовательных химических превращений может привести к динамическому равновесию, адекватному термодинамически устойчивому состоянию, но при наложении на систему определенных граничных условий. Неравновесная термодинамика является инструментом изучения эволюционирующих систем, позволяя предсказать направление эволюции и описать конечное состояние систем, не достигших полного равновесия.

Представление о сложных химических превращениях и термодинамических факторах, контролирующих состояние выбранных оксидных пленок, получаемых MOCVD технологией, было сформировано из данных полученных на этапах:

- построения гипотетических равновесных p - T -х диаграмм MgO и ZrO₂ в диапазоне основных параметров состояния, диктуемых условиями химического осаждения;
- рассмотрения процесса термолиза прекурсоров и сорбционно-десорбционной способности их фрагментов в условиях осаждения пленок;
- описания системы реакций окисления органического компонента прекурсора, формирующего газо-фазную среду, и эффективных средств определения ее состава;
- изучения поверхностной химии в системах твердый оксид – газовая среда, определяющей уровень дефектности формирующихся пленок;
- корректного определения различных одновременно функционирующих активных центров оксидов, различающихся химическим и адсорбционным потенциалами;
- использования эффективных способов в обеспечение данными о балансовом соотношении концентраций морфологических и решеточных активных центров пленок;
- нахождения граничных условий, обеспечивающих стационарное состояние дефектных пленок, выполняющих функции эмиссионных или барьерных покрытий.

Показано, что новый подход к генерации желаемых дефектных состояний оксидов в сочетании с технологичностью MOCVD процесса, делает этот метод жизнеспособным и привлекательным для разнообразных практических применений

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-08-01105_А.

МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ РЕАГИРУЮЩЕГО ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ В CVD ПРОЦЕССАХ

В.В. Лукашов¹, И.К. Игуменов²

¹*ИТ СО РАН, Новосибирск*

²*ИНХ СО РАН, Новосибирск*

e-mail: luka@itp.nsc.ru

Необходимость разработки новых методов тепловой защиты поверхности тел в химически реагирующих газовых потоках во многом определялась задачами аэрокосмической техники. Наряду с развитием численного моделирования взаимосвязанных процессов переноса тепла, вещества и импульса, оказались востребованными и инженерные методы интегрального описания пограничного слоя с химическими реакциями, использующих приближение Шваба-Зельдовича «замороженного» пограничного слоя. Практика показала эффективность использования интегральных методов описания пограничного слоя для оценок конвективного тепло- и массообмена в пристенных потоках с газофазными реакциями, на выгорающих поверхностях [1]. Эти методы могут быть адаптированы и для задач CVD. Нанесение покрытий в процессах МО CVD [2] при конвективном обтекании потоком реагентов можно рассматривать как диффузионный режим «горения» на поверхности подложки, когда скорость роста перестаёт зависеть от температуры стенки, а насыщенный пар металл-органических соединений в смеси с инертным носителем при добавлении кислорода формирует реакционную среду на подложке. В таких условиях определяющим фактором становятся процессы переноса тепла и вещества исходных реагентов и продуктов реакции. Известно, что процессы формирования покрытия существенно меняются при переходе от ламинарного к турбулентному режиму обтекания подложки. В последнем случае есть возможность увеличить скорость роста, однако требуется предпринять специальные меры, чтобы обеспечить равномерность роста покрытия по поверхности подложки.

В работе представлен приближённый аналитический метод оценки скорости роста 7YSZ покрытия в зависимости от состава реагентов и условий обтекания в МО CVD процессе. Проводится сопоставление с собственными экспериментальными данными и результатами других авторов.

[1] Volchkov E. P., Lukashov V. V., Terekhov, Hanjalic K. Characterization of the flame blow-off conditions in a laminar boundary layer with hydrogen injection // *Combustion and Flame*, 2013, v. 160, issue 10, pp. 1999-2009.

[2] Igumenov I.K., Lukashov V.V. Processes of chemical deposition of coatings: the problems of mass and heat transfer// *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2018, 1105, 012130.

**ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ Pd(II)
С ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА
НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНДИАМИНА
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СИНТЕЗА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

А.А. Тетерина^{1,2}, Е.С. Викулова², А.С. Сухих^{1,2}, С.В. Сысоев², Н.Б. Морозова²

¹НГУ, Новосибирск

²ИНХ СО РАН, Новосибирск

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

Среди класса (O,N)-координированных прекурсоров для процессов химического осаждения из газовой фазы (MOCVD), перспективным классом соединений являются комплексы металлов с алифатическими тетрадентатными основаниями Шиффа. Они также могут быть использованы как строительные блоки для создания биметаллических соединений, которые представляют интерес для MOCVD. Настоящая работа продолжает исследования координационных соединений палладия этого класса [1] и посвящена комплексам с тетрадентатными основаниями Шиффа на основе этилендиамина и его производного: этилендиамин-бис-(ацетилацетонато)палладию (II), [Pd(acacen)], метилэтилендиамин-бис-(ацетилацетонато)палладию (II), [Pd(acacmen)].

Разработаны эффективные методики синтеза целевых комплексов, основанные на взаимодействии [Pd(CH₃CN)₂Cl₂] с натриевыми солями соответствующих лигандов, предсинтезированными или генерируемыми *in situ*. Соединения охарактеризованы методами элементного и рентгенофазового анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. С помощью РСА для обоих комплексов обнаружена тенденция к образованию полиморфов. В частности, для [Pd(acacen)] определены структуры, относящиеся к пр. гр. *Pna2₁* и *P2₁/c*. Кроме того, возможно включение в состав кристаллов молекул растворителя: зафиксирован сольват [Pd(acacen)]·0,5C₆H₆. Термические свойства соединений в конденсированном состоянии исследованы с помощью термогравиметрии, температурные зависимости давления насыщенного пара измерены методом потока. Определены термодинамические параметры процесса сублимации. Показано, что введение метильной группы в этилендииминовый мостик приводит к небольшому увеличению летучести комплекса, что согласуется с литературными данными для никелевых аналогов [2].

Возможность получения биметаллических соединений изучена на примере взаимодействия [Pd(acacen)] с гексафторацетилацетонатами Cu(II) и Co(II). Показано, что комплекс палладия способен к координации не только к безводным M(hfac)₂, но и к замещению аква-лигандов в их координационной сфере. Строение [Pd(acacen)M(hfac)₂] определено методом РСА, однофазность продуктов подтверждена с помощью РФА. Показано, что фрагмент M(hfac)₂ в случае меди имеет более искаженный координационный октаэдр: длины связи Cu-O_{hfac} отличаются на 0,178Å, тогда как Co-O_{hfac} – на 0,039 Å. Термические свойства биметаллических соединений изучены методом термогравиметрии. Показано, что остаток массы после эксперимента для Co-содержащего комплекса меньше общего содержание металлов, а для Cu-содержащего – больше. Проведено сравнение строения и термических свойств биядерных палладий-содержащих комплексов с медь-содержащими аналогами: [Cu(acacen)M(hfac)₂].

Исследование мооядерных комплексов палладия выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-20128 мол_a_вед.

[1] E.S. Vikulova, S.A. Cherkasov, et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2019, 135, 2573.

[2] R.G. Charles // *Thermochim. Acta*, 38, 1980, 315.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА КРЕМНИЯ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ)

В.Ю. Васильев
НГТУ, Новосибирск
e-mail: vasilev@corp.nstu.ru

Тонкие пленки (ТП) нитрида кремния (НК) и диоксида кремния (ДК), полученные разнообразными методами осаждения из газовой фазы, стали стандартными диэлектриками в современных интегральных микросхемах (ИМС). Процессы получения и основные свойства ТПНК и ТПДК применительно к технологиям и задачам ИМС рассмотрены в монографии [1] и в обзорной работе [2] (части 1,3,4,6-8).

Атомно-слоевое осаждение (Atomic Layer Deposition, ALD) является по времени самым последним из известных методов создания ТП на сложных трехмерных поверхностях современных и перспективных ИМС. Суть метода заключается в искусственной локализации процессов осаждения на поверхности объектов путем организации цикличности процессов роста за счет дозированного последовательно-импульсного напуска реагентов в реакторы. Режим осаждения, известный как АСО, может обнаруживаться при некоторых низких температурах, и заключается в формировании самоограничивающегося адсорбционного слоя молекул прекурсора с последующим его взаимодействием с необходимым количеством второго реагента.

В отличие от других неорганических материалов, используемых в современных технологиях ИМС, разработка промышленных методов получения ТПНК и ТПДК методом АСО оказалось сложной и до сих пор не решенной проблемой. Причина – при АСО таких пленок с использованием в качестве исходных прекурсоров традиционных кремнийсодержащих реагентов (силаны, хлорпроизводные силанов, алкоксисоединения) для получения каких-либо значимых величин скоростей наращивания оказались необходимыми аномально высокие дозы прекурсоров, что указывает на невозможность создания с их участием промышленно-пригодных процессов. Основным направлением исследований и разработок АСО ТПНК и ТПДК стал поиск новых типов кремнийорганических прекурсоров. Имеется несколько обзоров по АСО ТПНК [3], по АСО ТПДК обзорных материалов пока не опубликовано.

Цель работы – анализ литературных данных последних 20-ти лет по основным результатам и особенностям процессов АСО ТПНК и ТПДК. В том числе в работе рассмотрены: направления исследований и использованные прекурсоры, достигнутые величины скоростей осаждения, влияние поверхности образцов; проведены сравнения процессов осаждения и свойства ТПНК и ТПДК, полученных различными методами.

Развернутые обзорные данные по АСО ТПНК систематизированы в работах [4], обзорный материал по АСО ТПДК (в трех частях) находится в печати [5].

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

[2] Васильев В.Ю. // Нано-и микросистемная техн. 2018. Т. 20: № 5. С. 287; № 9. С. 542; № 10. С. 585; 2019. Т. 21: № 1. С. 3; № 3. С. 131; № 6. С. 352.

[3] Xin Meng et al. // Materials. 2016. N 9. Article ID 1007, 20 pages.

[4] Васильев В.Ю. // Нано-и микросистемная техн. 2018. Т.20: №6. С. 329; №11. С. 659.

[5] Васильев В.Ю. // Электронная техника. Сер.3 «Микроэлектроника» (в печати).

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИЭЛЕКТРИКОВ И МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРИБОРОВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

К.В. Руденко
ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, Москва
e-mail: rudenko@ftian.ru

В современной кремниевой нанoeлектронике минимальные топологические размеры достигли величины 5–7 нм, а толщина ряда функциональных слоев, составляющих прибор, еще меньше – до 2–3 нм. Линейные размеры уменьшились до 10 – 20 постоянных кристаллической решетки материалов. Всё большее использование 3D-конструкций приборов, существенно отличающихся от планарных вариантов, выдвигает дополнительные требования к методам осаждения. Поэтому новые технологии, обеспечивающие как осаждение, так и структурирование слоев функциональных материалов с точностью в один атомный монослой на различно ориентированных поверхностях весьма востребованы.

Атомно-слоевое осаждение (ALD) функциональных пленок, обеспечивающих требуемую точность, реализуется с использованием в циклическом режиме самонасыщающихся реакций окисления или восстановления единственного монослоя первого прекурсора, химически сорбированного на поверхности. Возможен как термостимулированный, так и плазменно-стимулированный вариант технологий ALD. Инициирование гетерогенной реакции низкотемпературной плазмой газа второго прекурсора обеспечивает ряд преимуществ, рассмотренных в докладе.

Проанализированы случаи атомно-слоевого осаждения тонких пленок с затрудненной хемосорбцией первого прекурсора на поверхности, приводящие к возникновению значительного числа латентных циклов ALD и особенностям кинетики роста пленок (Pt, Ru) [1]. Показано, как этот эффект может быть использован для построения селективных процессов атомно-слоевого осаждения пленок в приборных структурах. Обсуждаются особенности технологий ALD, обеспечивающие высокую степень конформности на 3D наноструктурах [2].

Рассматриваются особые требования к свойствам пленок High-k диэлектриков, полученных ALD-методами, в качестве подзатворных диэлектриков в структурах MOSFET и необходимость формирования стеков/наноламинатов материалов, оптимизирующих свойства границ High-k с полупроводником и металлическим затвором.

Продемонстрирована перспективность ALD-технологий для формирования тонких пленок диэлектриков, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, и создания на их основе новых типов перспективных транзисторов FeFET [3].

Метод ALD рассматривается как один из основных для формирования новых структур энергонезависимой памяти на основе ячеек мемристоров, как в кросс-бар, так и в 3D-архитектуре. Особое внимание уделено отличиям требований к свойствам ALD-материалов как активной среды мемристора [4] от их применений в качестве подзатворных диэлектриков. Показаны пути достижения заданных свойств таких пленок.

Исследования проведены в рамках Государственного задания ФТИАН РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0004.

1. A. Miakonkikh, I. Clemente// Proc of Intern. Conf. on Modern problems in Physics of Surfaces and nanostructures, Yaroslavl, 26-29 August 2019, p. 34.
2. A.V. Fadeev, K.V. Rudenko. // Thin Solid Films, v. 672 pp. 83–89 (2019)
3. V.P. Popov, V.A. Antonov, M.A. Initsky et al // Solid State Electron., v.159, p.63–70 (2019).
4. O.O. Permyakova, A.V. Miakonkikh, K.V. Rudenko, A.E. Rogozhin. // Proc. of 6th Intern. School and Conf. on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, pp. 509-510 (2019).

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР $\text{SiO}_x\text{-TiO}_2$ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА

С.Я. Хмель¹, М.С. Лебедев²

¹ИТ СО РАН, Новосибирск

²ИНХ СО РАН, Новосибирск

e-mail: khmel@itp.nsc.ru

Нанопроволоки обладают значительным потенциалом для катализа из-за большой удельной поверхности и легко изменяемой морфологии. Нанопроволоки оксида кремния (SiO_x NWs, $x \leq 2$) имеют разнообразную морфологию, интенсивную фотолюминесценцию при комнатной температуре, низкий показатель преломления, термическую и химическую стабильность. Они легко функционализируются, в частности, конформное осаждение тонкого слоя TiO_2 на нанопроволоки оксида кремния может позволить применять такие $\text{SiO}_x\text{-TiO}_2$ NWs в системах для фотокатализа. Массивы ориентированных нанопроволок являются перспективными носителями тонкопленочного фотокатализатора, что обеспечивает максимальное поглощение свет в фотоактивном слое с эффективным сбором фотогенерированных носителей заряда.

SiO_x NWs синтезировались методом газоструйного химического осаждения с активацией плазмой электронного пучка на оловянном катализаторе по механизму «пар-жидкость-кристалл». Он является разновидностью метода химического газофазного осаждения усиленного плазмой. Этот метод позволяет выращивать массивы ориентированных микроканалов (пучков из SiO_x NWs) при температуре 335°C [1]. Длина микроканалов определяется временем синтеза и в данной работе составляла 16 мкм.

Тонкие слои (≈ 10 нм) кристаллического TiO_2 конформно наносились на массивы микроструктур из нанопроволок методом атомно-слоевого осаждения (АСО) при $T = 300^\circ\text{C}$ на установке PICOSUN R-200 Advanced с использованием предшественников TiCl_4 и H_2O [1].

Морфология микроканалов из нанопроволок и конформность покрытий изучалась методом сканирующей электронной микроскопии. Структура полученных структур исследовалась методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показано, что синтезированная пленка TiO_2 состоит из нанокристаллитов и имеет структуру анатаза, которая обладает более высокой каталитической активностью по сравнению с рутилом.

Фотокаталитические характеристики массивов микроканалов из нанопроволок SiO_x с нанесенным слоем TiO_2 были продемонстрированы на примере реакции фотоокисления паров ацетона при освещении излучением с длиной волны 367 нм [1]. Показано, что такие массивы обладают значительной фотокаталитической активностью, хотя и уступают контрольному образцу из порошка TiO_2 Hombifine N (100 % анатаз). Однако достоинствами этого метода формирования фотокатализатора являются низкие температуры (меньше 350°C), хорошая совместимость отдельных стадий изготовления, масштабируемость. Поэтому он может быть перспективным для промышленного изготовления фотокаталитических панелей на дешевых низкотемпературных подложках. Также к достоинствам метода можно отнести простоту легирования слоев TiO_2 другими элементами для увеличения фотокаталитической активности и/или смещения ее максимума в видимую область спектра.

Работа выполняется в рамках государственного задания III.22.8.3.

[1] M.S. Lebedev, S.Ya. Khmel, M.N. Lyulyukin, D.E. Petukhova, A.V. Barsukov Vacuum, 2019, 165, 51-57 <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.03.059>.

МОСVD КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

В.В. Крисюк
ИИХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: kvv@niic.nsc.ru

Гетерометаллические соединения могут быть использованы как прекурсоры (Single Source Precursor, SSP) для получения композитных покрытий методом МОСVD. Наследование соотношения металлов из такого прекурсора не всегда соблюдается, поскольку при термоллизе гетерокомплекса на подложке часть компонентов могут удаляться в виде летучих продуктов, т.е. результат зависит от баланса энергий химических связей в молекуле прекурсора. Для обеспечения требуемого соотношения фаз или компонентов в получаемом материале необходимо исследование зависимости термических свойств, включая продукты термоллиза, от состава и строения гетерометаллических прекурсоров.

Нами исследован ряд биядерных и трехъядерных летучих гетерометаллических комплексов на основе дикетонатов металлов. Показана зависимость состава пленок, полученных из Cu-Pd комплексов $[CuPdL_4]$ (**1**) и $[Cu(hfa)_2PdL^F_2]$ (**2**) [1], от комбинации лигандов в них.

F-содержащий комплекс **2** более летучий и термически устойчивый.

При одинаковых условиях оба прекурсора дают пленки Cu-Pd сплавов разного состава (Рис.1). Соотношение металлов в пленках из **1** зависит от температуры осаждения, что вызвано диссоциацией комплекса на монометалльные фрагменты при термоллизе на нагретой подложке. Благодаря устойчивости исходного комплекса к диссоциации, в пленках, полученных из **2**, соотношение металлов составляет ~1:1.

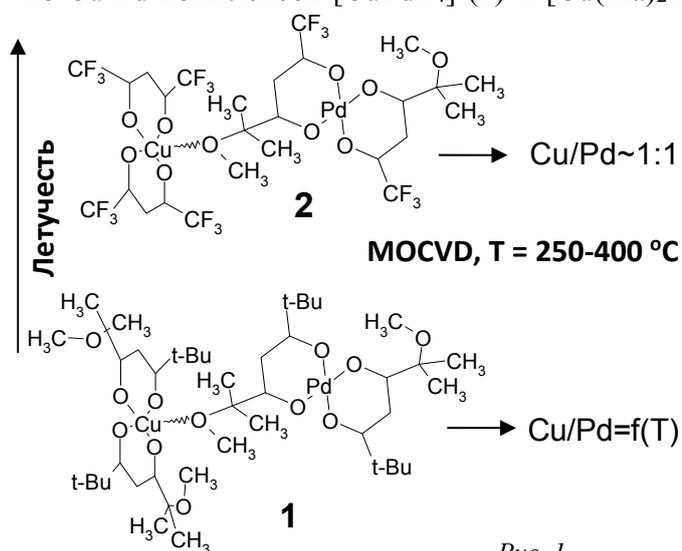


Рис. 1

Впервые в качестве SSP исследованы трехъядерные гетерометаллические дикетонаты $[(M(hfa)_2)_2PbL^F_2]$, где M = Co (**3**) и Ni (**4**), (Рис.2). Со-содержащие комплексы более летучие, чем Ni-содержащие. Методом МОСVD с использованием O_2 в качестве газа-реагента из **3** получают композитные пленки, состоящие из CoO и PbF_2 . Пленки, полученные из **4**, содержат NiO и $NiPbF_6$.

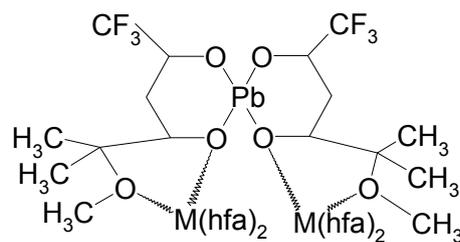


Рис. 2

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00848а).

[1] Krisyuk, V. Turgambaeva A., Mirzaeva I. et al. // Vacuum. 2019. V. 166, P. 248.

ОРИЕНТИРОВАННЫЙ РОСТ НАНОСЛОЕВ h-BN:C И ИХ СВОЙСТВА

И.С. Меренков
ИИХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: merenkov@niic.nsc.ru

Размерность, ориентация и химическая модификация нанослоев гексагонального нитрида бора (h-BN) являются перспективными инструментами по созданию и управлению их уникальными свойствами для различных приложений. Однако реализация низкотемпературного синтеза нанослоев h-BN с контролируемой ориентацией и составом до сих пор является нерешенной проблемой. В этом докладе будет представлен подход, позволяющий реализовать низкотемпературный синтез допированных углеродом наностенок h-BN (БННСт) с различной ориентацией, морфологией и составом. Данный подход объединяет плазменную активацию и борорганические соединения как исходные вещества в процессах химического осаждения из газовой фазы. БННСт могут быть получены как с лабиринтной, так и с волнистой морфологиями. Простой и эффективный контроль морфологического типа БННСт может быть осуществлен с помощью температуры осаждения. Концентрация атомов углерода, образующих графеновые домены в решетке h-BN, успешно контролировалась соотношением борорганического соединения и аммиака в исходной газовой смеси. Будет представлен предполагаемый механизм роста наностенок h-BN, демонстрирующий влияние атомов углерода и объясняющий разницу в морфологии и структуре наностенок. Будет продемонстрировано влияние структуры и состава БННСт на термическую стабильность, люминесценцию и цитотоксические свойства. Будут также обсуждаться перспективы дальнейших исследований и применения допированных углеродом наностенок h-BN.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ДНТ в рамках научного проекта № 19-53-45012.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИТРИДОВ ТИТАНА И ТАНТАЛА С НИЗКИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ

А.В. Мяконьких, И.Э. Клементе, К.В. Руденко
ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, Москва
e-mail: miakonkikh@ftian.ru

Ультратонкие слои нитридов титана и тантала находят применение как барьерные слои в системах металлизации УБИС, электроды в мемристорах и как промежуточный слой в диэлектрических стеках КМОП-нанотранзисторах. Указанные приложения делают актуальной задачу формирования сверхтонких слоев проводящих нитридов, кроме того возникает требование их конформного осаждения. Получение таких слоев может быть реализовано только при помощи технологии атомно-слоевого осаждения. Основной проблемой при осаждении нитридов переходных металлов является получение требуемого стехиометрического состава, от которого зависят электрофизические свойства. Известно, что даже незначительное изменение газового состава плазмы при формировании пленок может приводить к изменению электрического сопротивления на несколько порядков [1].

В работе экспериментально исследовалось осаждение нитрида тантала с использованием трет-бутилимидо-тридиметиламида-тантал и нитрида титана с применением тетраэтилметиламинотитана (99%) в качестве прекурсора. Исследована зависимость электрического сопротивления получаемых пленок от газового состава плазмообразующей смеси (водород, аммиак, смесь водорода с азотом), внешних параметров разряда (вложенная мощность, давление) и длительности шага с плазменной обработкой в каждом цикле процессаосаждения. Методом зонда Ленгмюра измерены концентрация заряженных частиц в плазме и электронная температура, метод оптической эмиссионной спектроскопии был применен для измерения концентрации радикалов водорода и азота. Установлено, что металлические фазы нитридов тантала и титана образуются в плазме с высоким содержанием радикалов водорода, причем сопротивление уменьшается с ростом длительности шага обработки в плазме.

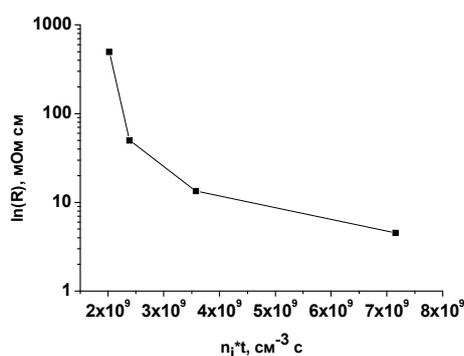


Рис. 1. Зависимость полученного удельного сопротивления пленок нитрида тантала от произведения концентрации плазмы и времени обработки

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-37-00354 и № 18-29-27025).

[1] Langereis E., Knoops H. C., Mackus A. J., Roozeboom F., van de Sanden M. C. et al. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 083517.

НОВЫЙ ПОДХОД К ДОЗИРОВАНИЮ ПРЕКУРСОРОВ В СИСТЕМАХ МОСVD И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К СИНТЕЗУ ТОНКИХ ПЛЕНОК h-LuFeO₃ И ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ЕГО ОСНОВЕ

Р.Р. Нигаард, Ю.А. Осипова, А.Р. Кауль
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
e-mail: rnygaard@mail.ru

В последнее время растет интерес научного сообщества к тонкопленочным оксидным гетероструктурам. Причина этого состоит в том, что в гетероструктурах обычно реализовываются новые функциональные свойства, не являющиеся простой суммой свойств отдельных слоев гетероструктуры. В данной работе предлагается принципиально новое устройство подачи летучих металл-органических прекурсоров в МОСVD системы (рис. 1), позволяющее эффективно и относительно просто получать тонкопленочные оксидные гетероструктуры.

Доставка прекурсоров (летучих бета-дикетонатов металлов) в реактор осуществляется с помощью хлопчатобумажной нити (3), последовательно проходящей через резервуар с раствором бета-дикетонатов металлов в легкокипящем растворителе (4), находящемся в открытом доступе при атмосферном давлении, зону испарения растворителя (6) и зону испарения прекурсоров (8), нагретую до 200°C. В последней летучие прекурсоры испаряются и потоком горячего инертного газа (Ar) переносятся в реактор (11). Непосредственно перед входом в реактор в газовую смесь вводится газ-окислитель (O₂). Реакция окисления и осаждение оксидной пленки происходят на горячей подложке, прикрепленной к вращающемуся подложкодержателю (10).

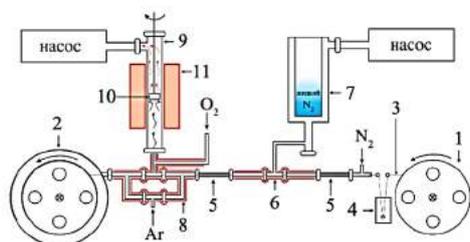


Рис. 1. Схема МОСVD-установки с ниточным питателем. 1 – подающая катушка, 2 – принимающая катушка в вакуумном кожухе, 3 – х/б нить, 4 – раствор прекурсоров, 5 – капилляр, 6 – зона испарения растворителя, 7 – азотная ловушка, 8 – зона испарения прекурсоров, 9 – реактор, 10 – подложкодержатель, 11 – печь.

Описанная конструкция обладает следующими преимуществами:

- позволяет тонко варьировать скорость роста пленки в широких пределах, изменяя три параметра: концентрация раствора прекурсоров, абсорбционная емкость нити и скорость перемотки нити;
- за один непрерывный рабочий цикл можно получить тонкопленочные гетероструктуры, заменяя раствор прекурсоров в резервуаре (4).

Представленное на рисунке устройство было применено для получения тонкопленочных гетероструктур гексагональной модификации LuFeO₃ (h-LuFeO₃), представляющей собой сегнетоэлектрик при комнатной температуре, с ферромагнитными фазами Fe₃O₄ и LuFe₂O₄ на монокристаллических подложках YSZ(111). В ходе экспериментов получены гетероструктуры с архитектурой YSZ(111)/h-LuFeO₃/Fe₃O₄/h-LuFeO₃ и YSZ(111)/h-LuFeO₃/LuFe₂O₄. Результаты рентгеновской дифракции показали, что все слои гетероструктур высокоориентированы (наблюдаются только рефлексы от плоскостей серии 00l), а кристаллографическая ось *c* фаз LuFe₂O₄ и Fe₃O₄ перпендикулярна плоскости подложки и сонаправлена оси *c* h-LuFeO₃, что позволяет предполагать эпитаксиальный рост последовательных слоев этих гетероструктур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90289\19).

СИНТЕЗ ОРГАНИЛАМИНОСИЛАНОВ $R_nSi(NHR')_{(4-n)}$ – ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ CVD-ПРОЦЕССОВ

А.В. Мареев, И.П. Цырендоржиева, В.И. Рахлин

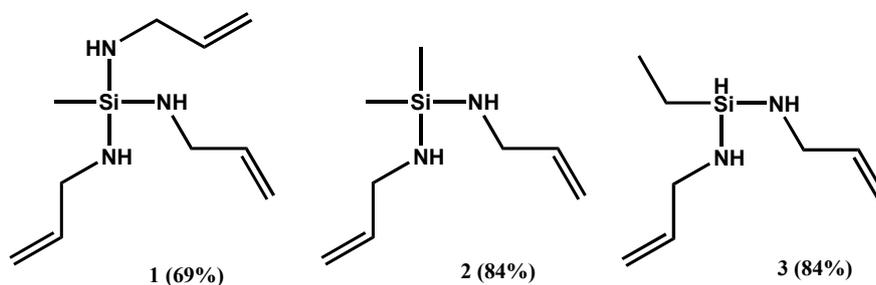
¹ИрИХ СО РАН, Иркутск

e-mail: mareev@iriioch.irk.ru

Карбонитрид кремния SiN_xC_y в форме тонкопленочного покрытия обладает рядом уникальных физических, механических, электрических и оптоэлектронных свойств, благодаря чему используется в различных областях техники: автомобилестроение, материалы аэрокосмического назначения, электроника, в том числе оптоэлектроника, медицинские устройства и материалы, имплантируемые в тело человека и т.д. [1]. Одним из эффективных методов синтеза пленок состава SiN_xC_y является химическое осаждение из газовой фазы (CVD) с использованием азотсодержащих кремнийорганических предшественников. Из всего многообразия таких соединений в практике используется не так много веществ в силу довольно жестких ограничений, накладываемых самим методом CVD. Наиболее распространенными предшественниками являются: гексаметилдисилазан, гексаметилциклотрисилазан, силилированный 1,1-диметилгидразин, трис(диметиламино)силан и некоторые другие [2]. Ограниченный набор реагентов не позволяет исследовать влияние строения прекурсора на свойства получаемых пленок, таким образом, синтез и характеристика новых реагентов, удовлетворяющих требованиям CVD являются актуальной задачей.

Успех синтеза триаминосиланов определяется природой заместителей как при атоме азота, так и при атоме кремния. Так, при взаимодействии органилтрихлорсиланов с аммиаком образуются полимерные силаны даже при проведении реакции в среде жидкого аммиака. Метиламинопроизводные могут быть получены в случае тригалогенсиланов с акильным заместителем (n-пропил и выше). Три(этиламино)силан образуется даже с трихлорсиланом, содержащим при кремнии атом водорода. Стабильность аминосиланов также не в последнюю очередь зависит от количества и строения заместителей при атоме кремния и азота.

Нами впервые был синтезирован не описанный ранее три(аллиламино)метилсилан (1) взаимодействием метилтрихлорсилана с аллиламином в присутствии триэтиламина в среде абсолютного диэтилового эфира с выходом 69 %, а также изомерные ди(аллиламино)-диметилсилан (2) и неизвестный ранее ди(аллиламино)этилсилан (3) с выходом 84 %. Последние представляют особый интерес, поскольку при одинаковом соотношении пленкообразующих элементов имеют различное строение.



Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-53-80016).

[1] A.E. Kaloyeros, F.A. Jov'e, J. Goff, B. Arkles // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2017. 6 (10), P. 691.

[2] I. Blaszczyk-Lezak, A.M. Wrobel, M.P.M. Kivitorma, et al // Applied Surface Science. 2007. Vol. 253. P. 7211.

КРЕМНИЕВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ, СОПРЯЖЕННЫЕ С КОМПОЗИТНЫМИ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ МЕТАПОВЕРХНОСТЯМИ

А.В. Двуреченский^{1,2}, А.И. Якимов¹, В.В. Кириенко¹, А.А. Блошкин^{1,2},
А.Ф. Зиновьева¹, А.В. Ненашев^{1,2}, В.А. Зиновьев¹.

¹ИФП СО РАН, Новосибирск

²НГУ, Новосибирск

e-mail: dvurech@isp.nsc.ru

Ключевой вызов в фундаментальных исследованиях и разработке технологии полупроводниковых материалов концентрируется в настоящее время в области широкого круга наноструктурированных систем, интегрируемых на технологической платформе кремниевой технологии. Наноструктуры с квантовыми точками (КТ) являются перспективными объектами для разработки нового поколения приборов нанoeлектроники и нанофотоники, совместимых с кремниевой КМОП технологией. При этом с позиций уровня дефектности и развитости рельефа поверхности при формировании структур, наиболее привлекательными являются наноструктуры Ge/Si с КТ Ge [1]. Однако основная проблема в таких структурах связана с 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 с КТ плотность состояний 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 состоит в использовании резонансного взаимодействия поверхностных плазмонных мод с оптическими межзонными переходами в гибридных гетероструктурах Ge/Si с КТ Ge, сопряженных с регулярными металлическими субволновыми решетками на поверхности полупроводника. В докладе на основе полученных авторами доклада результатов показано, что данный подход позволил многократно увеличить величину фототока и обнаружительной способности в гибридных фотодетекторах [2] на основе гетероструктур Ge/Si с КТ в спектральных окнах 3–5 мкм, получить плазмонное усиление люминесценции в области 0.8-1 эВ в аналогичных структурах с нанодисками Ag на поверхности слоя с КТ, создать первые полупроводниковые измерители поляризации падающего излучения. Компоненты плазмоники и метаматериалов совместимы с электронными микросхемами, благодаря используемым в плазмонике субволновых размеров и электропроводящим материалам. Поэтому плазмонные наносхемы обладают высоким потенциалом в минимизации интегрированных фотонных схем, обеспечивая связь между электроникой и фотоникой.

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

[1] A.V. Dvurechenskii, A.I. Yakimov. Silicon-Based Nanoheterostructures with Quantum Dots. In: Advances in Semiconductor Nanostructures: Growth, Characterization, Properties and Applications, Ed. by A.V. Latyshev, A.V. Dvurechenskii, A.L. Aseev. Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London Paris, 2017, p.p. 59 – 99.

[2] А.И. Якимов, В.В. Кириенко, В.А. Армбристер, А.В. Двуреченский. Письма в ЖЭТФ, 2017, т. 105, вып. 7, стр.419– 423.

ВЫРАЩИВАНИЕ АЛМАЗНЫХ ПЛАСТИН ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ MW-PACVD В МИКРОВОЛНОВОМ ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ PLASSYS SSSDR150

П.А. Коренев, А.В. Масюк, Д.А. Величко
ООО «СЕРНИЯ-Инжиниринг», Москва
e-mail: pk@sernia.ru

Последние два десятилетия стали свидетелями значительных прорывов в синтезе алмазов методом CVD. Совсем недавно техника была изначально ограничена осаждением тонких пленок со скоростью роста до 1 мкм/ч с относительно низким качеством или с поликристаллической структурой.

Для достижения более высокой скорости роста и морфологии кристаллов, лишенных неэпитаксиальных дефектов, необходим рост высокочистого CVD-алмаза в виде пластин. Слои CVD синтезируются путем эпитаксиального роста на кристаллах-затравках, монокристаллических (SC) алмазных подложках, или, реже, путем резки природных алмазных камней, поэтому латеральный размер алмазного CVD кристалла ограничен в основном размером зерна. Чтобы преодолеть эту проблему и значительно увеличить размеры алмазной пластины SC CVD, была разработана так называемая методика «мозаики» [1]. Подход работает в два этапа. Во-первых, ряд точно вырезанных, полированных и кристаллографически ориентированных затравочных кристаллов (пластин) алмазных подложек SC с одинаковой толщиной располагаются в непосредственной близости друг от друга. Во-вторых, гомоэпитаксиальный алмазный слой затем выращивают в поперечном направлении и над подложками, чтобы преодолеть зазор между ними и образовать один непрерывный монокристаллический алмазный слой.

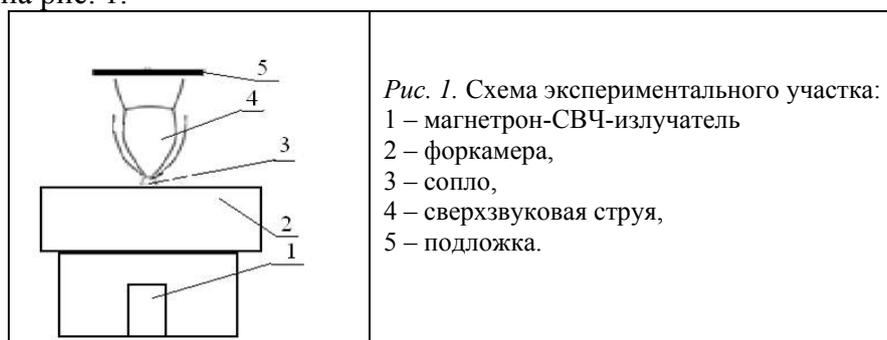
Больших успехов в развитии этого метода и производстве установок для выращивания алмазов добилась французская компания *PLASSYS*. Она создала и усовершенствовала микроволновый плазменный CVD MW-PACVD реактор SSSDR150. Это позволило облегчить синтез алмазной пленки и драгоценных камней с наименьшими затратами и производить алмазные пленки высокой чистоты с высокой скоростью роста. Благодаря оптимизированной микроволновой и плазменной конструкции реактор SSSDR150 представляет собой прочное и надежное в работе оборудование, идеально адаптированное к потребностям научно-исследовательских лабораторий.

[1] G. Shu , B. Dai, V. G. Ralchenko, A. P. Bolshakov, A. A. Khomich, E. E. Ashkinazi, J. Han and J. Zhu // Growth of three-dimensional diamond mosaics by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition, *CrystEngComm*, 2018, 20, P. 198-203.

ГАЗОСТРУЙНЫЙ СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР С СВЧ АКТИВАЦИЕЙ ГАЗОВ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

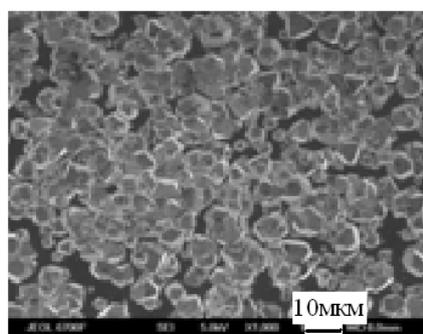
А.А. Емельянов, А.К. Ребров, Н.И. Тимошенко, И.Б. Юдин
ИТ СО РАН, Новосибирск
e-mail: vika@itp.nsc.ru

Предлагаемая модернизация метода CVD осаждения алмазов из газовой смеси H_2+CH_4 заключается в переходе от диффузионной транспортировки активных фрагментов к газодинамической. Плазма из области формирования (форкамера) расширяется в область низкого давления с увеличением скорости потока. Для проведения экспериментальных исследований процессов роста алмазных структур с использованием высокоскоростных потоков газов, активированных СВЧ-разрядом, была создана установка, схема которой представлена на рис. 1.

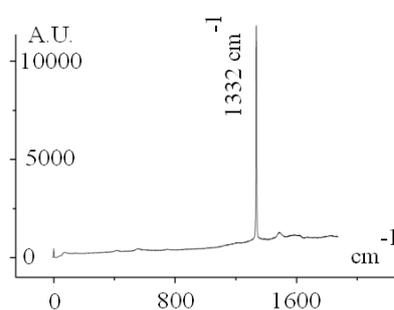


Для генерации разряда применяется СВЧ-магнетрон LG 2M246 с частотой 2,45ГГц с излучаемой мощностью до 3квт в соответствии с рекомендациями [1].

Температура подложки измерялась X-A термпарой, давление в форкамере баротроном, расход H_2 и CH_4 расходомером.



а)



б)

Рис. 2. СЭМ фото (а) и КРС спектр (б). $CH_4 = 1\%$, температура подложки $580^\circ C$.

На рис. 2 представлены фотография полученной алмазной плёнки и спектр КРС.

На электронных снимках видно, что с увеличением температуры подложки растут размеры кристаллов и их плотность. На снимках с бóльшим увеличением видны углеродные структуры, образующиеся на алмазных гранях.

Показана работоспособность газоструйного метода осаждения с активацией смеси H_2+CH_4 СВЧ разрядом. Получены зависимости структуры осаждаемой пленки от температуры подложки, расхода H_2 и других параметров.

Работа выполнена при госбюджетной поддержке и гранта РФФИ №18-29-19069.

[1] В.Н. Тихонов, И.А. Иванов, А.Е. Крюков, А.В. Тихонов. Бюджетные генераторы для микроволновых плазмотронов. Прикладная физика, 2015, № 5 с.102-106.

ЗОНДОВАЯ ПОДАЧА МЕТАНА ПРИ ГАЗОСТРУЙНОМ HW-CVD СИНТЕЗЕ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР

М.Ю. Плотников, А.А. Емельянов, И.Б. Юдин
ИТ СО РАН, Новосибирск
e-mail: yudinib@gmail.com

Метод газофазного осаждения с использованием термической активации (HW CVD) газов-предшественников широко применяется для синтеза алмазных структур [1, 2]. В последние годы активно развивается газоструйная модификация метода [2-4]. При заданных условиях на подложке скорость осаждения алмазных структур определяется соотношением концентраций, сталкивающихся с поверхностью подложки атомарного водорода и фрагментов развала исходных углеродсодержащих газов (в нашем случае – метана). Проведенное численное исследование [5] показало широкие возможности выбора условий разложения метана для обеспечения оптимальных условий при газоструйном синтезе алмазных структур.

Представленная работа посвящена численно-экспериментальному исследованию влияния условий разложения метана на рост алмазных структур. Основное отличие представленного исследования от проводимых ранее [3, 4] заключается в использовании охлаждаемого зонда для подачи смеси водорода с метаном. В работах [3, 4] смесь водорода с метаном подавалась через центральный цилиндрический канал. Температура стенок этого канала нагревалась до 2400 К и вследствие этого происходило неконтролируемое разложение метана вследствие газофазных реакций. Численный анализ течения методом прямого статистического моделирования (ПСМ) показал, что при используемых расходах водорода в условиях эксперимента степень диссоциации водорода на выходе мало зависит от длины канала. В тоже время разложение метана зависит от длины трубки и ее температуры [5].

Для получения более полного представления о течении газов использовался алгоритм метода ПСМ в осесимметричной постановке [5]. Для оценки изменения состава смеси вследствие газофазных реакций использовался одномерный подход [5]. Проведено исследование особенностей течения смеси метана с водородом при различном положении зонда и различных расходах смеси газов. Проведена серия экспериментов по исследованию влияния времени пребывания метана в горячей зоне на синтез алмазных структур. Проведенные исследования показали, что при зондовой подаче охлажденного метана в зону разложения и определенном времени пребывания в зоне высоких температур удается получать более высокие скорости роста алмазных структур.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-08-00295 и 19-08-00533) и бюджетных грантов АААА-А17-117022850029-9 и АААА-А17-117030110017-0.

- [1] Спицын Б.В., Алексеенко А.А. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 5. С. 456–474.
- [2] Ребров А.К. // Успехи физ. наук. 2017. Т. 187. № 2. С. 193–200.
- [3] Емельянов А.А., Ребров А.К., Юдин И.Б. // ЖТФ. 2016. Т. 86. №12. С. 56-59.
- [4] Emelyanov A.A., Plotnikov M., Yudin I.B. // Journal of Physics: Conf. Series. 2018. Vol.1105. 012120.
- [5] Rebrov A., Plotnikov M., Mankelevich Yu. and Yudin I. // Phys. Fluids. 2018. V.30. P. 016106.

ФТАЛОЦИАНИНЫ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ СЛОЕВ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Т.В. Басова, Д.Д. Клямер, А.С. Сухих
ИНХ СО РАН, Новосибирск
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. Фталоцианины (MPC) находят широкое применение в качестве активных слоев различных сенсорных устройств. Благодаря своим полупроводниковым свойствам фталоцианины металлов используются в качестве активных слоев полупроводниковых сенсоров для определения различных газов.

В данной работе представлен обзор результатов, полученных нашей научной группой за последние несколько лет, по использованию пленок фталоцианинов металлов в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров. На примере пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов показано, что они являются перспективными материалами для разработки адсорбционно-резистивных газовых сенсоров на аммиак [1,2]. Тонкие пленки незамещенных (MPC), тетрафторзамещенных (MPCF₄) и гексадекафторзамещенных (MPCF₁₆) фталоцианинов металлов (M = Cu, Co, Zn, Fe, Pb, VO), были получены методом вакуумного термического осаждения. Была изучена возможность фазового перехода при отжиге полученных пленок в зависимости от структуры фталоцианина металла, а также их структурные особенности при осаждении на подложки при разной температуре [1].

Исследование сенсорных свойств активных слоёв проводилось методом измерения адсорбционно-резистивного отклика как на отдельные газы (NH₃, H₂, H₂S), так и смеси газов. Изучено влияние фтор-заместителей во фталоцианиновом кольце на величину сенсорного отклика. Показано, что фторзамещенные фталоцианины проявляют более высокий сенсорный отклик на пары аммиака, чем незамещенные. Проведен сравнительный анализ зависимости сенсорного отклика от молекулярного строения фталоцианина. Установлено, что максимальный сенсорный отклик наблюдается для пленок MPCF₄ (M = Zn, Co). Пленки MPCF₄ (M = Zn, Co) проявляют высокую чувствительность и селективность к аммиаку при его детектировании в присутствии диоксида углерода, водяного пара и некоторых хлорированных алканов, при этом предел обнаружения аммиака достигает 0.1 ppm [1].

Двухслойной структуры MPC/Pd, в которых Pd осаждался методом МОСVD на поверхность пленки фталоцианина, были протестированы в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров на водород [3]. Показано, что наибольшим сенсорным откликом и одновременно лучшей селективностью к водороду обладают гетероструктуры PdPC/Pd и CoPC/Pd при толщине слоя Pd около 50 нм.

[1] Klyamer D., Sukhikh A., et al. // Sensors 2018. V. 18. P. 2141.

[2] Parkhomenko R.G., Sukhikh A.S., et al. // J. Phys. Chem. C, 2017. V. 121. P. 1200-1209.

[3] Nikolaeva N.S., Parkhomenko R.G., et al. // Int. J. Hydrogen Energy 2017. V. 42. P. 28640-28646.

СТРУКТУРА ДИЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ АТОМНО-ОСАЖДЕННЫХ ОКСИДОВ ГАФНИЯ-ЦИРКОНИЯ В СКРЫТЫХ СЛОЯХ КНИ И КНС

В.П. Попов¹, В.А. Антонов¹, А.В. Мяконьких², А.А. Ломов², К.В. Руденко²

¹ИФП СО РАН, Новосибирск

²ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, Москва

e-mail: popov@isp.nsc.ru

Формирование гетероструктур с несогласованными решетками является актуальной проблемой материаловедения, одним из вариантов решения которой является прямое соединение (бондинг). Перенос тонких слоев кремния имплантированным водородом на диэлектрические или полупроводниковые подложки для создания гетероструктур кремний-на-изоляторе (КНИ) и кремний-на-сапфире (КНС) должен обеспечивать соединение неизоструктурных материалов с различными коэффициентами термического расширения, чтобы можно было проводить отжиг дефектов и технологические операции при повышенных температурах. Промежуточные аморфные слои, нанесенные на подложки кремния и сапфира методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (ПС АСО) позволяют решить эту проблему. АСО слои диэлектриков также содержат водород в концентрации несколько ат.%, который наряду с имплантированным водородом, диффундирующим к границе сращивания, приводит к образованию блистеров и отслаиванию пленки кремния при высокотемпературном отжиге и твердофазной рекристаллизации промежуточных слоев [1]. Целью настоящей работы являлся сравнительный анализ последовательности структурных превращений в нанометровых пленках диоксида гафния и диоксида циркония, легированных алюминием ($\text{HfO}_2:\text{Al}$ и $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2:\text{Al}$), для их применения в качестве скрытого ультратонкого (20 нм) диэлектрика КНИ и КНС структур.

Кристаллический диоксид гафния-циркония с высокой теплопроводностью является перспективным межслойным диэлектриком, обеспечивающим низкое тепловое сопротивление. Однако, присутствие метастабильных фаз и межзеренных границ ведет к росту токов утечки по встроенному диэлектрику, а также к поляризации кристаллитов сегнетоэлектрической фазы, что ухудшает электрофизические характеристики полевых транзисторов в КМОП ИС. ПС АСО одного монослоя Al_2O_3 через каждые 10 слоев диоксида гафния-циркония при 300 °С применялось нами для предотвращения этих явлений. Структурные исследования методами ВРЭМ и селективной электронной дифракции показали, что даже после высокотемпературного отжига при 1000–1100 °С в течение 1 часа, наряду с равновесной моноклинной фазой $P2_1/c$, в скрытом слое присутствуют нецентросимметричные сегнетоэлектрические фазы $Pca2_1$ и $Pmn2_1$ в КНС и КНИ структурах, соответственно [2]. Измерениями рентгеновской дифракции в скользящей геометрии (GIXRD) показано, что первая из неравновесных фаз стабильна при отжигах до 800 °С, тогда как вторую метастабильную фазу наблюдать методом GIXRD не удалось. Область стабильности первой фазы увеличилась при быстрых термообработках (30 с), но токи утечек уменьшились при этом незначительно. Кратное уменьшение токов утечек наблюдалось в КНИ структурах при введении слоя ПС АСО Al_2O_3 толщиной 2 нм на кремниевой подложке без изменения полной толщины диэлектрического стека 20 нм. Дается анализ причины расхождений структурных данных, полученных методами GIXRD и ВРЭМ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-42-54008).

[1] Popov V., Ilnitsky M., et al. // Sol.-St. Electron. 2019, vol. 159, p. 63.

[2] Popov V., Antonov V. et al. // Sol.-St. Electron. (2019) doi.org/10.1016/j.sse.2019.107734.

АНАЛИЗ CVD РОСТА ПЛАНАРНЫХ НАНОПРОВОЛОК GaAs ПО МЕХАНИЗМУ ПАР-ЖИДКОСТЬ-КРИСТАЛЛ

А.А. Спирина¹, Н.Л. Шварц^{1,2}

¹ИФП СО РАН, Новосибирск

²НГТУ, Новосибирск

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

Интерес к планарным нанопроволокам на основе полупроводников $A^{III}B^V$, то есть кристаллическим нитям, вытянутым вдоль подложки, связан с перспективами их использования в стандартной планарной технологии при создании приборов на их основе. Для изготовления высококачественных приборов требуются массивы планарных нанопроволок с заданным размером и морфологией. Экспериментально массивы планарных GaAs нанопроволок получают химическим осаждением из газовой фазы (CVD) по механизму пар-жидкость-кристалл, где в качестве катализатора используют капли золота [1]. Можно выделить основные проблемы получаемых нанопроволок: радиальный рост проволок, неоднородность диаметра проволок вдоль оси роста и примеси золота в их объеме. Золото встраивается в растущий кристалл, образуя центры безызлучательной рекомбинации, что ограничивает применение планарных нанопроволок в оптоэлектронной области. Эту проблему для вертикальных нанопроволок ранее решили с помощью перехода к самокаталитическому росту, когда в качестве катализатора используется металл, входящий в состав растущего кристалла [2]. Экспериментальных работ, посвященных самокаталитическому росту планарных проволок не найдено. Ранее с помощью Монте-Карло моделирования исследовалось влияние температуры на морфологию самокаталитических планарных GaAs нанопроволок при молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [3].

Данная работа посвящена определению оптимальных условий самокаталитического CVD-роста для уменьшения радиального роста нанопроволок и получения однородных по диаметру проволок GaAs. С помощью моделирования методом Монте-Карло проводился поиск свойств галлий-содержащих прекурсоров, уменьшающих скорость радиального роста при химическом осаждении из газовой фазы по сравнению с МЛЭ-ростом. Проанализированы зависимости морфологии планарных нанопроволок и их скоростей роста от потоков прекурсоров галлия и мышьяка. На основе анализа результатов Монте-Карло моделирования показано, что осаждение галлия в виде прекурсора приводит к сохранению размера капли галлия в процессе роста, увеличению максимальной длины планарных нанопроволок и однородному диаметру проволок вдоль оси их роста.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-31-90023) и программ РАН.

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

[2] Colombo C., Spirkoska D., et al. // Phys. Rev. B 2008. V. 77, P. 155326.

[3] Спирина А., Шварц Н. // ФТП 2020. V. 54, № 2, С. 156.

СИНТЕЗ АЗОТ-ДОПИРОВАННОГО ПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ АЦЕТОНИТРИЛА И СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ (ТАРТРАТ, АДИПИНАТ, ГЛУТАРАТ)

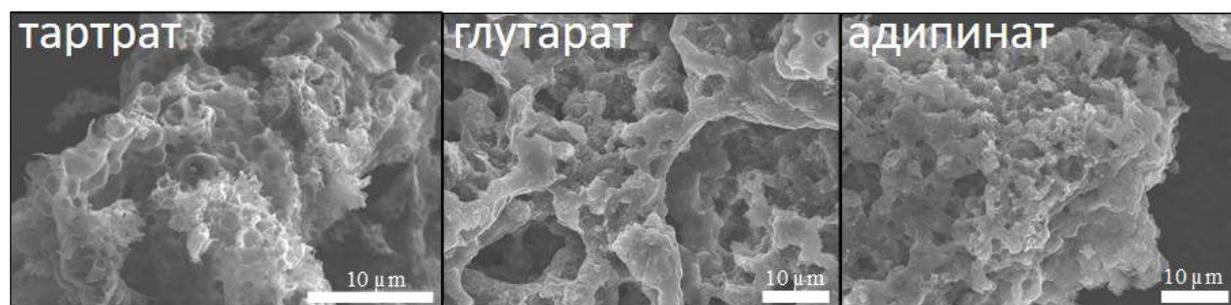
Е.В. Шляхова^{1,2}, Ю.В. Федосеева^{1,2}, Е.В. Лобяк¹, А.В. Окотруб^{1,2}, Л.Г. Булушева^{1,2}

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск

²НГУ, Новосибирск

e-mail: shlyakhovaev@niic.sbras.ru

Пористые углеродные наноматериалы являются ключевым компонентом многих технологий, связанных с энергетикой, например, суперконденсаторы и ионные аккумуляторы [1]. Это связано с их интересными свойствами – большая удельная поверхность, электронная проводимость, высокая термостабильность и возможность изменения химических свойств материала. Допирование азотом дает возможность изменить «смачиваемость» поверхности углерода, а также создать дополнительные каналы переноса ионов [2]. Азотдопированный пористый углеродный материал с трехмерной структурой получен комбинацией методов: термическое разложение органической соли кальция и CVD осаждение углерода с использованием ацетонитрила в качестве источника. Быстрый термический нагрев солей приводит к образованию наночастиц CaO, являющиеся темплатом для осаждения углеродных слоев. Удаление частиц темплата кислотной обработкой приводит к образованию нанопор в углеродном материале. Морфология и химическое состояние промежуточных продуктов синтеза и пористого азотдопированного углерода была комплексно изучена набором методов физико-химического исследования, включая рентгенофазовый анализ, термогравиметрию, сканирующую и просвечивающую микроскопию, а также спектральные методы анализа. СЭМ изображения, представленные на рисунке, показывают различную морфологию продуктов синтеза, полученных с использованием тартрата, адипината, glutарата кальция при 850 °С.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №19- 73-10068

[1] Deng X.Y., Li J.J. et al. // Mater. Chem Front. 2019. Vol. 3, I. 11. P. 2221.

[2] Abbas Q., Raza R. et al. // JS: AMD. 2019. Vol. 4. P. 341.

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СЕРЫ И СУЛЬФИДА МЫШЬЯКА, ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБАХИ

О.В. Седельникова, О.А. Гурова, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб
ИИХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: o.sedelnikova@gmail.com

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию электронных и оптических свойств наноматериалов, в том числе одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Одним из свойств ОУНТ является возможность их заполнения веществами в разных агрегатных состояниях. При этом, интерфейсные взаимодействия между стенкой нанотрубки и гостем могут стабилизировать внедренный компонент в фазе, которая не встречается в свободном состоянии. Квазиодномерные халькогенидные стекла, инкапсулированные внутри ОУНТ могут представлять интерес как благодаря физическим свойствам самих As_xS_y фаз (в частности, возможности регулировать структуру и электропроводность в зависимости от стехиометрического состава, изменение проводимости и фотопоглощения под воздействием света или нагревания), так и возможных коллективных эффектов в гибридных системах (перенос заряда между компонентами, плазмонные эффекты, анизотропное и нелинейное поглощение).

Ампульный синтез предоставляет возможность варьирования большого количества параметров для поиска наиболее оптимальных условий для получения гибридных материалов на основе нанотрубок, инкапсулированных различными веществами. В нашей работе исследована морфология, электронные, электропроводные и оптические свойства ОУНТ, заполненных серой и сульфидом мышьяка. Характеризация структуры заполняющей фазы выполнены методами электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, *in situ* рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопий и квантово-химического моделирования. Полученные результаты показали, что для серы характерно образование линейных и спиралевидных цепочек внутри ОУНТ. При этом, эффективный перенос заряда между серой и углеродом влияет на проводящие и сенсорные свойства ОУНТ. При одновременном заполнении нанотрубок серой и мышьяком наблюдается формирование квазиодномерного халькогенидного стекла, при облучении светом наблюдается изменение оптической щели данного материала, вероятно связанное с фото-индуцированной перестройкой сульфида мышьяка.

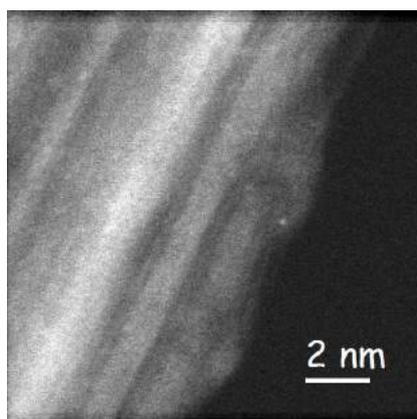


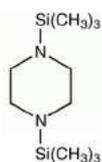
Рис. 1. Изображение ОУНТ, заполненной сульфидом мышьяка, полученное методом высокоугловой темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-72-00017).

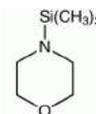
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЛАЗМЫ В ПРОЦЕССАХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ИЗ ПАРОВ 1,4-БИС(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)-ПИПЕРАЗИНА И 4-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)МОРФОЛИНА

В.Р. Шаяпов, М.Л. Косинова, О.В. Маслова
ИИХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: shayapov@niic.nsc.ru

В процессах плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) с использованием исходных кремнийорганических соединений (КОС) формируются пленки состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$, обладающие высокой твердостью, износостойкостью, прозрачностью в широком спектральном диапазоне. В данной работе методом оптической эмиссионной спектроскопии исследован состав газовой фазы в процессах PECVD при получении пленок состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$ из новых прекурсоров – КОС циклического строения 1,4-бис(триметилсилил)пиперазина (БТМСП) и 4-(триметилсилил)морфолина (ТМСМ)



БТМСП



ТМСМ

в смесях с дополнительными газами – аммиаком, гелием и водородом. Высокочастотный разряд мощностью 25 Вт подавался в кварцевый реактор трубчатого типа с помощью индуктивной связи. Остаточное давление в реакторе – $4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., рабочее – от $2,1 \cdot 10^{-2}$ до $5,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в зависимости от состава исходной газовой смеси. Эмиссионные спектры плазмы записаны с использованием многоканального спектрометра «Колибри-2» (ВМК «Оптоэлектроника», Россия) в спектральном диапазоне 200-1200 нм. Регистрация спектров велась через герметичное кварцевое окно в торце реактора. Это дало возможность выявить изменения спектров при нагревании газовых смесей резистивной печью до температуры 700 °С.

В результате анализа эмиссионных спектров с использованием литературных источников и баз данных обнаружено, что состав газовой фазы значительно отличается для газовых смесей на основе БТМСП и ТМСМ. Эмиссионные спектры плазмы чистого БТМСП и его смеси с гелием содержат большое количество молекулярных полос водорода, интенсивные атомные линии водорода, полосы свободного радикала циана CN и азота N_2 . Добавление аммиака приводит к резкому увеличению относительной интенсивности полосы циана. Эмиссионные спектры плазмы чистого ТМСМ и его смеси с водородом содержат множество полос монооксида углерода CO (третья положительная система, полосы 5В и система Ангстрема). Это указывает на разрыв цикла в молекуле ТМСМ. Кроме того, относительная интенсивность полосы циана значительно выше, чем для БТМСП, при этом она практически не изменяется в смесях с аммиаком. Нагревание газовой смеси приводит к увеличению интенсивности всех обнаруженных линий и полос. Очевидно, что полученные закономерности в изменениях состава плазмы будут влиять на состав и свойства пленок, образующихся в данных процессах PECVD. Выявление взаимосвязи состава газовой фазы с составом пленок является целью дальнейшей работы.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИИХ СО РАН.
Образцы КОС синтезированы в ИИХ СО РАН.*

**СИНТЕЗ АМОΡФНЫХ ПЛЕНОК $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ
ГАЗОВОЙ СМЕСИ 1,1,1,3,3,3-ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА,
ФЕРРОЦЕНА И ГЕЛИЯ.**

А.Г. Плеханов, Н.И. Файнер
ИНХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: plehanov@niic.nsc.ru

В настоящее время аморфные ферромагнитные полупроводниковые материалы привлекают повышенное внимание в связи с тем, что магнитные и электрофизические свойства, а также процессы спин-поляризованного токопереноса для этих материалов изучены в значительно меньшей степени, чем у кристаллических аналогов.

На примере керамик SiCNFe [1] показано, что такие многокомпонентные системы представляют интерес для исследования явления спин-поляризованного токопереноса. Для получения керамик SiCNFe зачастую используют многокомпонентные полимерные порошки, которые нагревают при высокой температуре (1473 К). Такой способ обработки полимеров приводит к образованию керамик, зачастую обладающих пористой структурой, что ограничивает дальнейшее применение этих материалов в области спинтроники [2]. Эти ограничения делают задачу по созданию плотных пленочных покрытий на основе карбонитрида кремния, легированного железом и совмещающего в себе свойства полупроводника и ферромагнетика, актуальной.

В данной работе разработан новый метод получения магнитных аморфных пленок сложного состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ плазмохимическим разложением в ВЧ плазме газовой смеси 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана $\text{HNSi}_2(\text{CH}_3)_6$, ферроцена $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ и гелия He. Пленки различного состава получены в интервале температур осаждения 373–873 К. Установлена зависимость физико-химических и функциональных свойств пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ от условий синтеза с помощью комплекса современных методов исследования, таких как: ИК-спектроскопия, спектроскопия КРС, ЭДС, РФЭС, рентгенофазовый анализ. Методами Фарадея и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучены магнитные свойства пленок.

[1] Andronenko S.I., Stiharu I., Menard D., Lacroix C., Misra S.K. EPR/FMR, FTIR, X-Ray and Raman investigations of Fe-Doped SiCN Ceramics // *Appl. Magn. Reson.* 2010. V. 38. N. 4. P. 385–402.

[2] Biasetto L., Francis A., Palade P., Principi G., Colombo P. Polymer-derived microcellular SiOC foams with magnetic functionality // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. N. 12. P. 4119–4126.

ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ ИЗ ПАРОВ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА И СМЕСИ ГМДС + БЕНЗОЛ

В.Н. Демин¹, Т.П. Смирнова¹, В.О. Борисов¹, Г.Н.
Грачев², А.Л. Смирнов², М.Н. Хомяков²

¹*ИНХ СО РАН, Новосибирск*

²*ИЛФ СО РАН, Новосибирск*

e-mail: demin@niic.nsc.ru

Применение лазерной плазмы для синтеза твердых и термически стойких покрытий обусловлено уникальной комбинацией ее свойств, недоступных для других методов: высокой удельной мощностью энерговыделения в объеме газовой фазы (до 5 ГВт/см³), формированием ударной волны на поверхности подложки, высоким уровнем УФ радиационного обмена, высокой температурой плазмы и высокой концентрацией частиц (10^{18} – 10^{19} см⁻³) [1-2].

Лазерное плазмохимическое осаждение твердых защитных покрытий карбонитрида кремния на подложки из нержавеющей стали проведено с использованием в качестве прекурсора ГМДС ($\text{Si}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_6$). Важной особенностью является то, что газы-реагенты, содержащие пары ГМДС, дополнительно нагреваются за счет поглощения излучения CO_2 лазера. Недостатком ГМДС является то, что вследствие постоянства химического строения молекулы ГМДС возможность вариации химического строения покрытий и их функциональных свойств ограничено.

Целью данной работы является поиск путей вариации состава газов-реагентов (прекурсора) на основе паров ГМДС. В работе исследовано влияние добавления гелия в фокус плазмы, энергия возбужденных атомов которого существенно выше ($E = 19.8$ эВ) энергии возбужденных атомов аргона, что способствует дегидрированию образующегося покрытия. В ряде публикаций также было показано, что самый простой способ снижения содержания CH_3 и N-H фрагментов в покрытии при синтезе – разбавление реакционной смеси водородом. Бензол в фокусе лазерной плазмы диссоциирует с образованием радикалов H^* , которые инициируют энергетически выгодную реакцию взаимодействия с CH_3 фрагментами с образованием метана и разрыву связи HC-Si , то-есть дегидрированию молекулы ГМДС.

Показано, что скорость осаждения покрытий зависит от состава реакционной смеси и может достигать до 1 мкм/мин, что в 100 раз выше, чем в традиционных CVD процессах. Проведено комплексное исследование состава, структуры и свойств покрытий карбонитрида кремния, от параметров процесса синтеза – скорости потоков газов, концентрации прекурсора. Из приведенных ИК-спектров следует, что при гомологическом распаде молекулы ГМДС или смеси ГМДС с бензолом и гелием в плазме аргона продукты распада и их перегруппировка на подложке формируют аморфные неорганические полимеры на основе карбонитрида кремния. При этом механизмы их формирования зависят от состава реакционных смесей, вводимых в фокус плазмы аргона.

[1] Demin V.N., Smirnova T.P., Borisov V.O., Grachev G.N., Smirnov A.L., Khomyakov M.N. // Surface Engineering, 2015. V. 31, № 8, P. 628.

[2] Демин В.Н., Смирнова Т.П., Борисов В.О., Грачев Г.Н., Смирнов А.Л., Хомяков М.Н. // Физика и химия стекла, 2015, т. 41, № 2.С. 232.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПЛЁНОК SiC_xN_y МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В.С. Суляева, М.Л. Косинова
ИИХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: veronica@niic.nsc.ru

Целью настоящей работы является разработка синтеза слоёв SiC_xN_y с высокой смачиваемостью на подложках Ti. Осаждение на подложки Si(100) и Ge(111) проводилось для дальнейшей характеристики пленок SiC_xN_y . Для синтеза слоёв SiC_xN_y было применено ВЧ реактивное магнетронное распыление мишени SiC. Получение азотсодержащих плёнок проводили с использованием азота в качестве реактивного газа, содержание которого изменяли от 0 до 50 % в исходной смеси Ar + N₂. Осаждение осуществляли при температурах 25 и 300 °С. Структуру, морфологию и состав полученных плёнок SiC_xN_y изучали методами РФА, СЭМ, АСМ, ЭДС, ИК-, КРС- и РФЭ- спектроскопии. Адгезионную прочность покрытий оценивали методом склерометрии с переменной нагрузкой. Методом наноидентификации определяли твёрдость и модуль упругости полученных образцов. Проведено изучение свойств смачиваемости поверхности плёнок водой и диiodометаном. Значения полученных краевых углов использовали для определения свободной энергии поверхности образцов. Обнаружено, что все синтезированные слои являются аморфными. Среднеквадратичная шероховатость поверхности плёнок, синтезированных на подложках Si(100) не превышает 0,2 нм, в то время как на титане изменяется от 11 до 42 нм при увеличении концентрации азота от 0 до 50 % в аргон-азотной смеси. Изучение химического состава показало, что при добавлении в реакционную смесь азота его содержание в плёнках увеличивается, в то время как кремния и углерода уменьшается с одинаковой тенденцией, и их соотношение приблизительно равно единице, как в исходной мишени карбида кремния. Исследование типов химических связей показало образование преимущественно связей Si-C в плёнках, полученных без добавления азота. Увеличение потока азота приводит к формированию связей атомов кремния и углерода с атомами азота и образованию карбонитрида кремния. Особое внимание было уделено исследованию стабильности элементного состава полученных образцов во времени, которая показала неизменность состава плёнок SiC_xN_y в течение 5 месяцев. Царапание образцов методом склерометрии не приводит к отслаиванию плёнок SiC_xN_y от титановых подложек (рис. 1а). Твёрдость пленок составляет от 9,8 до 34,5 ГПа. Все исследованные образцы являются гидрофильными. Значения краевых углов смачиваемости варьируются от 37 до 67 ° в зависимости от условий синтеза (рис. 1б).

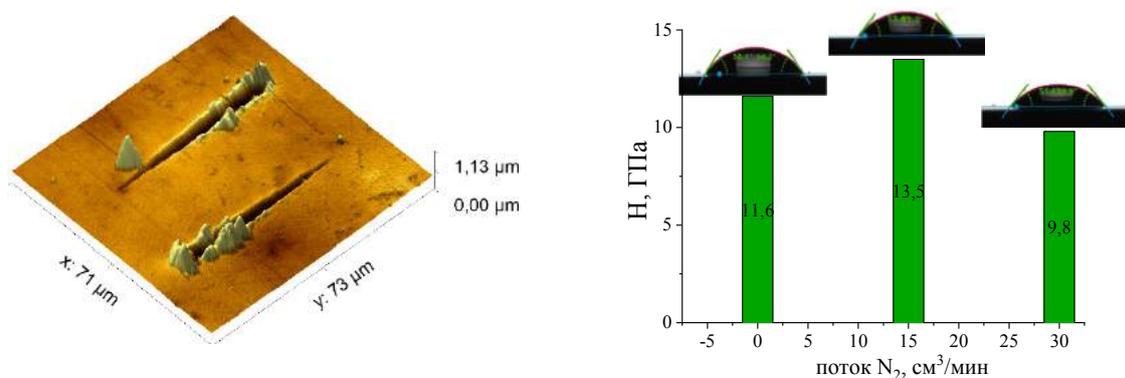


Рис. 1. Скретч-тест (а), твёрдость и краевой угол смачивания (б) образцов SiC_xN_y

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-53-80016).

**РАЗЛИЧНЫЕ МАРШРУТЫ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ
ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)
И МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР $N^*(\text{HfO}_2/\text{TiO}_2)$**

М.С. Лебедев
ИНХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: lebedev@niic.nsc.ru

В докладе представлены методики атомно-слоевого осаждения (АСО) и результаты исследования пленок $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) и многослойных структур $N^*(\text{HfO}_2/\text{TiO}_2)$. Для синтеза пленок использованы тетраakisэтилметиламид гафния (IV) ($\text{Hf}(\text{NCH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$, общепринятое сокращение ТЕМАН) и тетрахлорид титана (IV) TiCl_4 в комбинации с парами воды H_2O . Для отдельных задач применялся тетраakisдиэтиламид гафния (IV) $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ (ТДЕАН), близкий по свойствам к ТЕМАН.

Традиционный маршрут АСО смешанных оксидов, т.е. проведение суперциклов АСО $a^*(\text{ТЕМАН}/\text{H}_2\text{O}) + b^*(\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O})$ позволил получать пленки $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ в широком диапазоне вариации коэффициента x . Для выбранной пары предшественников зафиксировано снижение эффективной величины прироста толщины за 1 реакционный цикл (РЗЦ) для пленок смешанных оксидов на 10-30% по сравнению с HfO_2 и TiO_2 . Химический состав пленок хорошо задается соотношением реакционных циклов $a:b$. Синтезированные при $T = 300^\circ\text{C}$ пленки смешанного оксида рентгеноаморфны. Кристаллизация происходит в результате отжига в инертной атмосфере при $T = 700^\circ\text{C}$ и приводит к изменению оптических свойств: увеличению дисперсий показателя преломления и коэффициента поглощения [1]. Оптические свойства пленок, не подвергавшихся отжигу, зависят от коэффициента x в соответствии с приближением эффективной среды Бруггемана, что позволило использовать метод эллипсометрии в качестве экспрессного метода для пленок, полученных с применением других маршрутов.

Применение маршрутов без промежуточного гидроксирования поверхности позволило получать пленки $\text{Hf}_{0.63}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_2$ для маршрута $N^*(\text{ТЕМАН}/\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Hf}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ с использованием обратного порядка подачи – $N^*(\text{TiCl}_4/\text{ТЕМАН}/\text{H}_2\text{O})$. Маршрут применен для синтеза пленки $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ с монотонно изменяющимся составом по длине образца с последующим детальным исследованием оптических характеристик методами монохроматической сканирующей и спектральной эллипсометрии. Неидеальность процессов пассивации поверхности хемисорбированными молекулами ТЕМАН ограничивает диапазон изменения состава от $x = 0.37$ до $x = 1$. На профиле толщины градиентного образца зафиксирован минимум при $x \approx 0.9$. Это значение является критической величиной, при которой, с одной стороны, не обеспечивается достаточный рост HfO_2 , и в то же время создаются сильные препятствия хемосорбции TiCl_4 [2].

По маршруту $N^*[a^*(\text{ТДЕАН}/\text{H}_2\text{O}) + a^*(\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O})]$ при $N^*a=520$ и $a=1, 10, 26, 40, 52, 65, 87$ и 130 сформированы многослойные структуры $N^*(\text{HfO}_2/\text{TiO}_2)$ с различным числом и толщиной чередующихся слоев HfO_2 и TiO_2 . Исследованы их толщина и оптические свойства методами монохроматической и спектральной эллипсометрии. На основании результатов решения обратной задачи эллипсометрии можно заключить, что нуклеационная задержка при росте слоя HfO_2 гораздо меньше, чем у слоя TiO_2 . Для выхода на стационарный уровень РЗЦ (~ 0.055 нм/цикл) пленкам TiO_2 требуется примерно 40–60 реакционных циклов. Эти данные полезны в разработке технологических процессов получения многослойных структур $N^*(\text{HfO}_2/\text{TiO}_2)$ с прецизионно заданной толщиной слоёв.

Работа выполняется в рамках государственного задания V.45.1.5.

- [1] Atuchin V.V., Lebedev M.S. et al // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V.30. P. 812.
[2] Lebedev M.S., Kruchinin V.N. et al // Thin Solid Films 2017. V. 642. P. 103.

CVD ПЛЕНКИ $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С.В. Белая, В.В. Баковец, М.И. Рахманова, И.В. Юшина,
Е.А. Максимовский, И.В. Корольков, В.Р. Шаяпов
ИИХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: sveta@niic.nsc.ru

Оксосульфид $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ является эффективным люминофором ультрафиолето-вого и рентгеновского возбуждения [1]. Актуальным является развитие методов получения тонких слоев функциональных материалов. Из литературы известно несколько методов синтеза пленок оксосульфидов. В частности, пленки $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ получали методом МО CVD с использованием $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ в потоке H_2S [2]. В данной работе пленки твердых растворов $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ получали в две стадии. Сначала методом МО CVD, используя в качестве прекурсоров $\text{Gd}(\text{dpm})_3$ и $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, на подложки Si и SiO_2 наносили пленки оксидов $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0.04-0.22$). Затем пленки отжигали на воздухе при 800°C для удаления углеродсодержащих примесей. При этом параметр кубической ячейки указывал на появление в решетке ионов Tb^{4+} . Толщина пленок изменялась от 115 до 135 нм с ростом x . Далее пленки оксидов сульфидировали в парах NH_4SCN , в токе Ar, при $700-1000^\circ\text{C}$, до образования оксосульфидов, что безвредно по сравнению с использованием непосредственно H_2S . При этом H_2 в парах [3] восстанавливал Tb^{4+} до Tb^{3+} . Размер кристаллитов (ОКР) полученных пленок твердых растворов $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ составлял 22–26 нм. Прозрачность пленок достигала 85 % в области 600–800 нм, уменьшаясь с увеличением толщины пленок до 77 %. Пленки имели показатель преломления 2.2–2.4. Оптическая E_g равнялась 4.7–5.0 эВ. Концентрационное тушение ФЛ иона Tb^{3+} в пленках оксосульфидов, полученных при 1000°C , 1 ч, с размером ОКР 25 нм, начинается с $x = 0.05$ (рис. 1). Синяя составляющая ФЛ спектра уменьшается с ростом x (рис. 2). Эффективного зеленого свечения можно достичь, если при $x > 0.14$ добиться величины ОКР больше 28 нм.

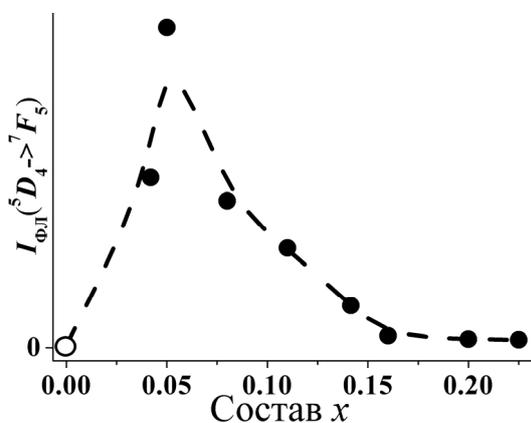


Рис. 1. Зависимость интенсивности перехода ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ от x пленок $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$

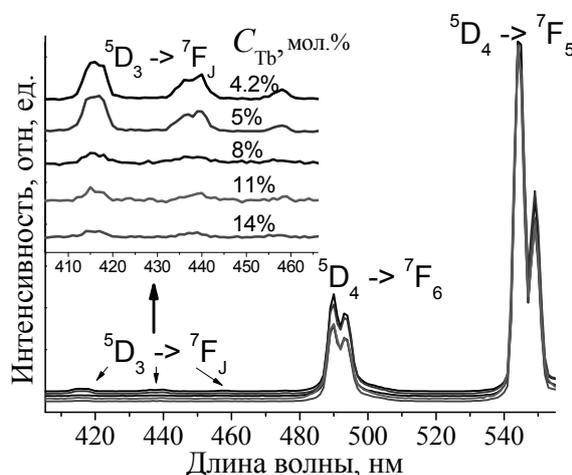


Рис. 2. ФЛ спектры пленок, нормированные к полосе ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$

Работа выполнена в рамках государственного задания ИИХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований.

- [1] Xu G.X., Qin H., et al. // Optoelectr. Adv. Mater.- Rapid Commun. 2017. V.11. P. 703.
[2]. Amano R., Shiokawa, Y. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1991. V. 155. № 3. P. 201.
[3] Bakovets V.V., Sotnikov A.V., et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 4. P.1320.

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ И НАНОЧАСТИЦ Pd, Au: ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ

Н.С. Николаева¹, Д.Е. Тряхов²

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск

²НГУ, Новосибирск

e-mail: nikolaeva@niic.nsc.ru

В настоящее время известны полупроводниковые газовые детекторы для определения водорода, которые имеют малые размеры, высокую чувствительность, надежность и широкий динамический диапазон. Чувствительными материалами являются полупроводниковые неорганические (оксиды, нитриды металлов) или органические соединения (электроактивные полимеры или молекулярные кристаллы, например, фталоцианины металлов), которые обладают высокой чувствительностью, однако проблема их селективности до сих пор остается нерешенной, что ограничивает их широкое применение в сенсорных устройствах. Одним из способов решения проблемы селективности является создание гибридных материалов на основе органических полупроводников (фталоцианины металлов) и благородных металлов (Pd, Pt, Au и т.д.).

Проведены эксперименты в импульсном МOCVD реакторе на Si(100) и незамещенных фталоцианинах ZnPc, CoPc и VOPc (предварительно нанесенных на Si (100) и встречно-штыревые электроды методом PVD), т.к. по результатам тестирования сенсорных свойств они имеют максимальный отклик на водород. Полученные образцы охарактеризованы методами РФА, РФЭС, СЭМ, ПЭМ. В качестве прекурсоров использовали гексафтороацетилацетонат палладия (II) (Pd(hfac)₂) и карбоксилат диметилзолота(III) [Me₂Au(OAc)]₂ (OAc = ацетат), как наиболее совместимый по термическим свойствам с [Pd(hfac)₂] прекурсор. Параметры МOCVD экспериментов: T_{подл.} = 200–260°C; T_{исп.} = 60–70°C; соотношение Ar:H₂ = 4:1,6; кол-во циклов 10–50.

Содержание Pd, Au, Pd-Au на поверхности регулировали, варьируя количество МOCVD циклов (10–50 циклов). На рис. 1 представлена гибридная структура Pd/CoPc/Si, с наночастицами Pd с размерами до 5 нм (10 циклов) (рис. 1 а) и сплошной пленкой Pd толщиной ~ 60 нм (50 циклов) (рис. 1 б). Методом РФЭС показано, что Pd на поверхности образца находится в трех химических состояниях с максимумами интенсивности линии Pd 3d_{5/2} 335,2 (Pd⁰), 335,9 (PdO) и 337,0 эВ (кластеры PdO_x). Было проведено исследование сенсорного отклика на водород в интервале концентраций от 10 до 10000 ppm пленочных структур МPc/Pd (M = Co, Zn, VO). При осаждении наночастиц Pd на поверхность пленок МPc (M = Co, Zn, VO) наблюдалось увеличение сенсорного отклика на водород по сравнению с откликом пленок МPc.

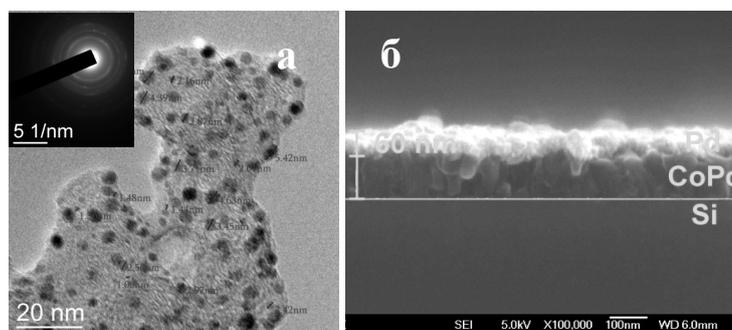


Рис. 1. Гибридная структура Pd/CoPc/Si: ПЭМ-снимок, 10 циклов (а); поперечный срез (б), СЭМ, 50 циклов

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-20128).

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИРИДИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ МОСVD, С КАРБИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.В. Лозанов¹, Н.Б. Морозова², Н.И. Бакланова¹

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

²ИНХ СО РАН, Новосибирск

e-mail: lozanov.25@gmail.com

В настоящее время тугоплавкие соединения тантала и гафния, в частности карбиды, в сочетании с благородным металлом (Pt, Ir) представляют большой интерес как компоненты абсорберов солнечного света, термоэмиссионных/термоэлектрических преобразователей и MOSFET, которые могут работать при высоких (до 1000 °С) температурах [1–3]. Одним из наиболее предпочтительных методов получения тонких плёнок благородных металлов (в частности, иридия) на различных подложках является метод МОСVD. Однако, сведения об особенностях получения тонких плёнок иридия на подложках из карбидов тантала или гафния и взаимодействию на границе иридий–подложка ограничены. Таким образом, целью настоящей работы является: i) получение тонких плёнок иридия на подложках карбидов гафния и тантала методом МОСVD; ii) физико-химическое исследование взаимодействия плёнки с подложкой при термообработке при 1100 °С.

Для экспериментов по осаждению иридия были приготовлены таблетки из карбидов тантала и гафния методом горячего прессования при 1700 °С и давлении 20 МПа в атмосфере Ar (99,998 %). Далее, на полированные алмазными суспензиями таблетки проводили осаждение иридия методом МОСVD из $[Ir(acac)(CO)_2]$ при температуре 280 °С в атмосфере водорода (P = 10 torr). Дальнейшую термообработку проводили в графитовом тигле в атмосфере Ar (99,998%) при 1100 °С и P = 120 кПа в течение 30 мин. Полученные образцы исследовались комплексом современных физико-химических методов, включающих сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА) и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС).

Исследование методом СЭМ тонких плёнок иридия на подложках карбида гафния и карбида тантала показывает, что морфология покрытий схожая. Покрытия состоят из субмикронных зёрен, размер которых достигает 500 нм, а также присутствуют микротрещины по всей поверхности плёнок. Согласно данным РФА, в образце после осаждения иридия методом МОСVD на карбид гафния присутствуют только фазы иридия (параметр решётки, $a = 3.839 \text{ \AA}$) и карбида гафния. Результаты, полученные для карбида тантала с нанесённым иридиевым покрытием аналогичны.

В результате термической обработки при 1100 °С имело место взаимодействие иридия с подложкой с образованием интерметаллического соединения типа $MIr_{3\pm x}$, о чём свидетельствуют данные РФА. Также, согласно данным РФА и РФЭС в образцах присутствуют кислородсодержащие соединения, наличие которых может объясняться особенностями разложения соединения-предшественника в процессе МОСVD.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 18-19-00075).

- [1] A. Bellucci, P. Calvani et al. // AIP Conf. Proceedings. 2015. V. 1667, P. 020007.
- [2] J. Chen, X.P. Wang et al. // IEEE Electron Device Letters. 2007. V. 28, N. 10, P. 862.
- [3] C.K. Kim, J.H. Lee et al. // Sensors and Actuators B. 2000. V. 66, N. 1-3, P. 116.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЁНОК In_2O_3 , Dy_2O_3 , DyInO_3 ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Li Hongda¹, С.А. Сосновский², В.И. Сачков², Т.Д. Малиновская², Yu Xiaolin³

¹*Shenyang ligong university, 6 Nanping Middle Rd, Hunnan Qu, Shenyang Shi,
Liaoning Sheng, Shenyang, 110168, China*

²*ТГУ, Томск*

³*ТПУ, Томск*

e-mail: ssa777@mail.ru

В современной микро- и нанoeлектронике одним из перспективных методов нанесения тонких плёнок на подложки является магнетронное напыление, в котором в качестве источника материала плёнки используются керамические мишени, изготовленные из дисперсных оксидов редкоземельных материалов (РЗМ). В связи с этим исследование влияния количественного состава мишеней и условий их магнетронного распыления на фазовый состав получаемых плёнок представляет практический интерес. Характер движения распыленных частиц материала в пространстве мишень–подложка определяется вероятностью рассеяния частиц на атомах рабочего газа, т.е. зависит от давления и расстояния мишень–подложка. При малых давлениях и малых расстояниях перенос распыленных частиц происходит практически по прямой, поскольку при таких условиях вероятность рассеяния частиц очень мала. По существующим оценкам весь распыленный материал будет достигать подложки при условии, что произведение $p \cdot h < 4$ Па·см, где p – давление в пространстве переноса; h – расстояние мишень–подложка.

Так как магнетронная плазма довольно разрежена (плотность порядка $10^{17} \div 10^{19} \text{ м}^{-3}$), в нашем случае допустимо предположить, что все частицы плазмы находятся в состоянии термодинамического равновесия и, соответственно, температуры всех частиц равны. Ввиду этого можно пренебречь каскадами столкновений и предположить, что взаимодействие происходит лишь между двумя частицами плазмы. Таким образом, взаимодействие между частицами происходит лишь тогда, когда они находятся на минимальных расстояниях друг от друга и фактически сталкиваются с образованием новых соединений, которые могут быть с большой точностью предсказаны с помощью химико-термодинамических расчетов.

Проведено термодинамическое исследование плазмохимических процессов в магнетроне при распылении мишеней, состоящих из оксидов диспрозия и индия, которое позволило выяснить принципиальную возможность образования при заданных условиях тех или иных количеств образуемых химических соединений In_2O_3 , Dy_2O_3 , DyInO_3 .

Приведены результаты моделирования низкотемпературной плазмы с использованием автоматизированных системы термодинамических расчетов TERRA и FAKIR. Конечным результатом расчетов были значения равновесных молярных концентраций химических соединений, образование которых в данных условиях термодинамически возможно. На их основе построены графики зависимостей молярных концентраций образующихся химических соединений исследуемой системы от температуры и давления. Результаты экспериментальных исследований подтвердили результаты анализа реакций и термодинамических расчётов.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект №. 10.3031.2017 / 4.6 и при поддержке Программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета.

МЕТОД PDF ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Э.М. Мороз
ИК СО РАН, Новосибирск
e-mail: ellmoroz@mail.ru

Структурная аттестация – один из самых важных этапов в исследовании наноматериалов, полученных любым способом. Определение фазового состава, локальной и реальной структуры проводится на всех этапах их синтеза и эксплуатации. Для решения таких задач в наноматериаловедении применение обычных рентгенографических методов проблематично из-за специфики рассеяния рентгеновских лучей на малых объектах, поэтому требуется использовать методики, учитывающие эту особенность.

Дифракционная картина от поликристаллов с размерами области когерентного рассеяния менее 1–3 нм аналогична дифракционной картине от аморфного материала: она характеризуется широко размытыми диффузными гало. В связи с этим к изучению структуры нанообъектов целесообразно применять метод, который используется для изучения рентгеноаморфных материалов – жидкостей, стекол, сплавов. Нужную информацию возможно получить при использовании рентгенографического метода радиального распределения (РРА) или радиального распределения электронной плотности (РРЭП). Название метода зависит от нормировки кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей: при нормировке на количество атомов получают распределения пар атомов, на число электронов – распределение, учитывающее количество электронов в атомах. В зарубежной литературе метод имеет общее название метода распределения парных функций (atomic pair distribution function – PDF-method). Под локальной структурой понимают описание атомной структуры в малой области пространства (0,2-2нм). Важной особенностью метода является то, что для вычисления экспериментальной кривой распределения электронной плотности не требуется никаких предположений о структуре исследуемого вещества.

Фазовый анализ в методе PDF проводится не по межплоскостным расстояниям, рассчитанным из дифракционных пиков, как это делается обычно в рентгенографии для порошковых материалов, а по совокупности межатомных расстояний (МА) и координационных чисел (КЧ), характерных для каждой предполагаемой фазы. Рентгенографический PDF-метод, использующий рассеяние рентгеновских лучей на образце, в отличие от известного спектрального метода EXAFS, дает абсолютные значения величин межатомных расстояний и координационных чисел для нескольких координационных сфер в структуре, что и определяет, в отличие от EXAFS, его успешное применение для установления фазового состава наноматериалов.

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

В докладе предполагается сделать обзор данных по изучению фазового состава и локальной структуры наноматериалов различного химического состава: это металлы, оксиды, углеродные материалы, а также нанесенные на них металлические катализаторы.

Работа выполнена в рамках ББФ и гранта РФФИ (проект № 19-03-00530а).

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ

О.И. Семенова, К.П. Могильников
ИФП СО РАН, Новосибирск
e-mail: oisem@isp.nsc.ru

Широкое использование тонких пористых слоев в современной технологии микроэлектроники (low-k диэлектрики), а также в катализе и биомедицине требует развития новых методов исследования их пористой структуры. Традиционные адсорбционные методы измерения пористости и распределения пор по размерам не работают из-за слишком малого количества анализируемого вещества в пленках. Прямым методом изучения структуры микроскопических объектов является НРЕМ - высокоразрешающая электронная микроскопия. Но этот метод является сложным и требует специальной подготовки образцов. Среди адаптированных для измерений тонких слоев следует отметить малоугловое рассеяние рентгеновских лучей при скользящем падении [1] и нейтронов [2]. Менее распространенный метод измерения времени жизни позитрония [3] в комбинации со спектроскопией аннигиляции позитрония [4] дает возможность определить общую пористость и наличие в пленках пор разного размера. Более информативным методом является EP – адсорбционная эллипсометрическая порометрия [5], позволяющая исследовать не только общие характеристики тонкого слоя, но и параметры его пористого строения. Высокая точность эллипсометрических измерений позволяет определять модуль Юнга пористого слоя.

Развитие этого метода в ИФП СО РАН позволило значительно упростить аппаратное оформление измерений [6]. Главной особенностью предложенной реализации метода является отсутствие вакуумной измерительной камеры для образцов – измерения проводятся прямо в газовом потоке, выходящем из специального сопла с отверстиями для пропускания луча эллипсометра. Это значительно уменьшает время измерений и открывает новые возможности для исследования кинетики адсорбции. Если измерения проводятся с помощью быстродействующего лазерного эллипсометра, то полный цикл измерений адсорбции-десорбции может быть проведен за несколько минут.

Представлены результаты использования методики для измерения адсорбции на пористых пленках диоксида кремния, синтезированных из TEOS с добавлением разных сурфоктантов. Пористая структура изучена для low-k диэлектриков системы $\text{SiC}_x\text{:H}$, пригодных для формирования барьерных слоев, препятствующих диффузии меди [7].

- [1] Levine J.R. et al. // J. Appl. Crystallogr. 1989. V. 22, P. 528.
- [2] Wu W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 87, P. 1193.
- [3] Gidley D.W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76, P. 1282.
- [4] Petkov M.R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79, P. 3884.
- [5] Baklanov M.R., Mogilnikov K.P. // Microelectronic Eng. 2002. V. 64, P. 335.
- [6] Могильников К.П., Семенова О.И. // ЖСХ. 2011. Т. 52, С. 914.
- [7] Ermakova E., Mogilnikov K. et al. // Thin Solid Films. 2015. V. 588, P. 39.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПРОСТЫХ И СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

В.Н. Кручинин¹, М.С. Лебедев²

¹ИФП СО РАН, Новосибирск

²ИНХ СО РАН, Новосибирск

e-mail: vladd.kruch@yandex.ru

Дисперсионные зависимости оптических свойств являются важной характеристикой материалов как с точки зрения использования в оптических приборах, так и при анализе зонной структуры, поляризуемости связей и др.

Исследованы дисперсионные зависимости показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ тонких пленок простых оксидов титана TiO_2 , гафния HfO_2 , скандия Sc_2O_3 и самария Sm_2O_3 , а также полного набора двухкомпонентных оксидов на их основе. Пленки толщиной 50–80 нм получены на Si(100)-подложках методом атомно-слоевого осаждения (АСО) на установке PICOSUN R-200 Advanced с использованием предшественников: тетрагидрид титана (IV) $TiCl_4$, тетрагидрид-диэтиламин гафния (IV) $Hf[NEt_2]_4$, трис-метилциклопентадиенил скандия (III) $Sc(MeCp)_3$ и трис-изопропилциклопентадиенил самария (III) $Sm(iPrCp)_3$. Для осаждения пленок простых оксидов проводилось заданное количество стандартных циклов АСО: «импульс паров предшественника металла / продувка / импульс паров H_2O / продувка». Двухкомпонентные оксиды получали чередованием стандартных циклов АСО в соотношении 1:1. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии соотношение концентраций металлов в таких пленках также близко к 1:1.

Спектральные зависимости эллипсометрических параметров Ψ и Δ были измерены в диапазоне длин волн 250–1100 нм при 3-х углах падения света на образец $\varphi = 50, 60$ и 70° с помощью спектрального эллипсометра *ELLIPS 1771 SA* (ИФП СО РАН).

Обработка экспериментальных данных проводилась путем решения обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ) с использованием дисперсионных моделей Коши, Таука-Лоренца и приближения эффективной среды Бруггемана. Во всем исследуемом диапазоне модель Коши (непоглощающие материалы) хорошо описывает дисперсию оптических свойств пленок HfO_2 и Sc_2O_3 . Пленки TiO_2 требуют применения модели Таука-Лоренца (материалы с резким краем поглощения) с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 3$ эВ. С этими данными хорошо согласуются результаты решения ОЗЭ для пленок смешанных оксидов: модель Коши для $Hf-Sc-O$ и модель Таука-Лоренца для систем $Hf-Ti-O$ и $Sc-Ti-O$. Показатель преломления принимает промежуточные значения по сравнению с соответствующими простыми оксидами.

Оптические свойства пленок Sm_2O_3 могут быть описаны по моделям, учитывающим поглощение в видимом диапазоне. В отличие от других исследуемых в работе оксидов, на результаты решения ОЗЭ для Sm_2O_3 сильно влияют условия получения. Это можно объяснить химической нестабильностью, присущей оксидам лантаноидов, сложным фазовым составом (с- Sm_2O_3 и m- Sm_2O_3) и побочными реакциями гидролиза $Sm(iPrCp)_3$ на поверхности растущей пленки при взаимодействии с избыточными молекулами H_2O (нежелательная CVD-компонента).

Пленки смешанных Sm-содержащих оксидов демонстрируют как минимальную CVD-компоненту при росте, так и устойчивость оптических свойств. Системы $Hf-Sm-O$ и $Sm-Ti-O$ близки к аналогичным системам со скандием. В то же время система $Sc-Sm-O$ демонстрирует аномально высокий показатель преломления $n(632.8 \text{ нм}) = 2.06 \pm 0.02$, что не согласуется с приближением эффективной среды.

Работа выполняется при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-52009.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Е.Я. Гатапова
ИТ СО РАН, Новосибирск
e-mail: gatapova@itp.nsc.ru

Смачивание играет важную роль во многих промышленных процессах, таких как добыча нефти, нанесение покрытий, печать и закалка распылением. Специально создаются супергидрофобные поверхности различными способами для изготовления самоочищающихся поверхностей, нанофлюидики и оптики. В докладе обсуждаются факторы, определяющие смачивание поверхностей, а также методы их определения. При контактном смачивании, когда жидкость взаимодействует с твердой поверхностью в атмосфере газа, на макро-масштабе свойства смачивания определяются краевым углом смачивания (Рис. 1), его гистерезисом, свободной энергией. Малые краевые углы, менее 90° , соответствуют высокой смачиваемости, в то время как большие краевые углы, более 90° , соответствуют низкой смачиваемости. В докладе также приводятся экспериментальные данные как влияют свойства смачивания на процессы испарения [1, 2] и интенсификацию теплообмена.

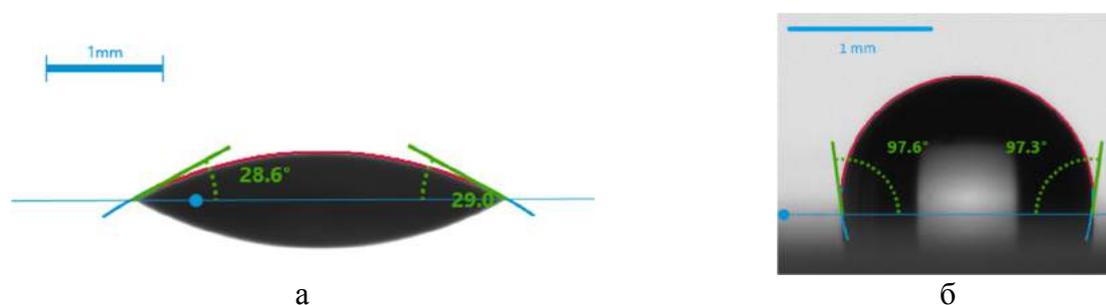


Рис. 1. Краевой угол смачивания а) кварцевое стекло; б) стекло, покрытое Silane OTS

- [1] Gatapova E.Ya., Shonina A.M. et al. // *Soft Matter*. 2018, V. 14. P. 1811-1821.
[2] Gatapova E.Ya., Semenov A.A., et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. V. 441. P. 776–785.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПЛЕНОК
НА ОСНОВЕ ОРГАНОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ Ag
С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ
МЕТОДОМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРАЕВЫХ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ**

А.Н. Колодин, В.С. Суляева, П.С. Поповецкий
ИНХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: kolodin.a.n@mail.ru

Пленки на основе наночастиц Ag являются важным проводящим материалом, активно применяющимся сегодня в высокотехнологичных приложениях микроэлектроники, электрохимии, биотехнологии и медицины. Рабочие характеристики устройств с жидкостным контактом с пленками Ag во многом обусловлены их смачивающей способностью к используемым растворителям.

Смачиваемость пленки во многом зависит от морфологии ее поверхности. По этой причине на данный момент предложено множество подходов получения шероховатых пленок Ag с заданной морфологией рельефа с использованием таких методов как: CVD, электрохимическое осаждение из растворов, а также микроэмульсионный синтез в сочетании с технологией Doctor Blade. Последний способ является наиболее удобным при получении образцов с регулируемой морфологией, поскольку позволяет создавать стабильные дисперсные системы с частицами контролируемого размера, а последующее нанесение золь с разной дисперсностью на подложки открывает возможности получения пленок с различной шероховатостью.

Тем не менее, возможности использования шероховатых пленок на основе органозолой наночастиц Ag существенно ограничены отсутствием алгоритмов оценки фактической шероховатости образцов в процессе их смачивания рабочей жидкостью. Классические методы изучения шероховатости (например, АСМ и СЭМ) позволяют исследовать морфологию поверхности исходных, сухих образцов. Шероховатость таких систем может не соответствовать фактическому значению шероховатости в процессе их смачивания из-за формирования воздушных карманов на линии межфазного контакта между каплей тестовой жидкости и поверхностью пленки, а также вследствие частичного затекания тестовой жидкости в полости воздушных карманов.

В рамках данной работы будет предложен способ оценки фактической шероховатости пленок на основе органозолой наночастиц Ag с использованием методов определения краевых углов смачивания и ионного распыления в вакууме. Пленки были получены по технологии Doctor Blade с последующим термолизом при 200–400°C в течение 2 часов. В качестве исходных систем использовали органозоли наночастиц Ag в обратных мицеллах Span 80 / н-декан.

Исходные пленки Ag являлись гидрофильными – значения краевых углов варьировались от 0 до 72° в зависимости от температуры обработки. Осаждение наночастиц Au (10 нм) методом ионного распыления на шероховатые пленки Ag, а также гладкую исходную подложку, позволило получить химически однородные поверхности из одного и того же материала. При этом морфология пленок Ag сохранялась. Исследования модифицированных образцов с помощью метода определения краевых углов смачивания позволило оценить фактическую шероховатость образцов в процессе смачивания с использованием уравнений Касси-Бакстера и Вентцеля-Дерягина.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00064 мол_а).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРИ ПОМОЩИ СКАНИРУЮЩЕГО НАНОТВЕРДОМЕРА НАНОСКАН-3D

М.Н. Хомяков
ИЛФ СО РАН, Новосибирск
e-mail: mnkhomy@gmail.com

Изучение физико-механических свойств тонких пленок, таких как твердость, модуль Юнга, морфология, толщина, трещиностойкость, адгезионная прочность, износостойкость представляет значительный интерес для широкого спектра практических применений.

В докладе представлены полученные автором результаты исследования механических свойств тонких пленок при помощи сканирующего нанотвердомера НаноСкан-3D. Для измерений использовались три типа наконечников. Алмазный наконечник в форме трехгранной пирамиды «типа Берковича», алмазный наконечник типа «угол куба» и сфероконический сапфировый наконечник с радиусом закругления 15 мкм. Перед проведением измерений получали изображение поверхности образцов в режиме полуконтактного АСМ для оценки уровня шероховатости поверхности и сплошности покрытий. Метод наноиндентирования (ГОСТ Р 8.748-2011) использовался для измерения твердости, модуля Юнга и упругого восстановления покрытий. Измерения проводились при нескольких нагрузках в диапазоне от 1 до 100 мН. Выполнялось не менее 10 измерений на каждой нагрузке для уменьшения влияния случайной погрешности. Далее для каждой нагрузки L_i и соответствующей ей глубины внедрения индентора в образец h_i вычислялась средняя величина твердости и модуля Юнга, погрешность измерений определялась как среднеквадратическое отклонение. Таким образом формировались зависимости эффективной твердости $\langle H_c(h_i) \rangle \pm dH_c(h_i)$ и модуля Юнга $\langle E_c(h_i) \rangle \pm dE_c(h_i)$ системы «пленка-подложка» от глубины внедрения индентора в образец. Для исключения влияния подложки на результаты измерений механических свойств пленок и усреднения экспериментальных данных пользовались моделью, предложенной в [2], для аппроксимации зависимости твердости. Для аппроксимации зависимости модуля Юнга пользовались эмпирической формулой, предложенной в [3]. Для определения средней погрешности измерений аппроксимацию проводили, как по средним точкам $\langle H_c(h_i) \rangle$ и $\langle E_c(h_i) \rangle$ так и по точкам $\langle H_c(h_i) \rangle \pm dH_c(h_i)$ и $\langle E_c(h_i) \rangle \pm dE_c(h_i)$. Склерометрия с увеличивающейся нагрузкой использовалась для оценки адгезионной прочности, трещиностойкости и измерения толщины пленок [4]. Остаточный след царапины наблюдался при помощи АСМ. Для измерения износостойкости наконечник перемещался при постоянной нормальной силе прижима по круговой траектории в контакте с поверхностью. В результате получали зависимость заглубления наконечника в поверхность образца от времени [5]. Приводится сравнение результатов испытаний на износостойкость полученных различными типами наконечников.

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

**ВОЗМОЖНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ ПОЛУЧЕНИЯ
КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Н.И. Бакланова
ИХТТМ СО РАН, Новосибирск
e-mail: baklanova@solid.nsc.ru

Интерес к керамическим композитам, состоящим из карбидокремниевой матрицы, армированной карбидокремниевыми волокнами (SiC/SiC_f композиты), возникший примерно 30 лет назад, носит постоянный и непреходящий характер во всех развитых странах мира. Анализ имеющейся научно-технической информации показал, что работы ведутся по всем направлениям исследования, включая способы синтеза интерфейсных покрытий на SiC волокнах, разработку новых и модернизацию уже известных методов формирования SiC керамических матриц, исследование механических свойств, определение критериев надежности SiC/SiC_f материалов, разработка способов долговременной защиты этих композитов от окисления. В последние пять лет идет интенсивная коммерциализация технологии получения SiC/SiC_f композитов. Этому предшествовала большая и интенсивная работа по переводу всех стадий технологического процесса получения композита на непрерывный режим, включая стадии снятия аппрета, нанесения интерфазы, формирования каркаса изделия, насыщения его карбидокремниевой матрицей и т.д. Результатом этих усилий стали два основных технологических подхода по получению деталей авиадвигателя из материала SiC/SiC_f . Первый подход базируется на использовании так называемых керамических препрегов, а второй – на насыщении из газовой фазы карбидом кремния карбидокремниевых преформ. В непосредственном приготовлении препрегов – керамических гибких лент, армированных SiC волокном, заключается несколько основных химико-технологических сложностей: необходимость использования субмикронного SiC порошка, подбор органических связующих и приготовление стабильных суспензий. Отдельная задача заключается также в поиске материалов для синтеза интерфазы (SiC/BN , ZrO_2), которая необходима для сохранения композиционного эффекта в конечном материале и масштабируемых способов синтеза таких материалов на тонких SiC волокнах. Будут обсуждены первые результаты по созданию научно-технического задела получения этих сложных материалов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант №18-29-17013).

ОСОБЕННОСТИ РОСТА Pt СЛОЕВ С РАЗВИТОЙ СТРУКТУРОЙ НА КОНТАКТАХ МЕДИЦИНСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ

С.И. Доровских, Н.Б. Морозова
ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
e-mail: dorov@niic.nsc.ru

Медицинские изделия (электрофизиологические диагностические электроды, электроды для нейростимуляции и т.п.) широко используются при лечении и диагностике заболеваний сердца и сосудов, играя роль проводников электрических сигналов. Способность электрода доставить в мышцу необходимое количество заряда определяется емкостными характеристиками материала электрода, геометрическими размерами и электрохимически активной площадью поверхности (ЭАП) электрода. Модификация электрода путем нанесения на его поверхность покрытий с развитой структурой является одним из наиболее эффективных способов увеличения ЭАП электрода при одновременном уменьшении его геометрических размеров. Такая модификация поверхности электрода позволяет обеспечить оптимальную передачу энергии на границе раздела и снижает стоимость изделий.

В настоящей работе в качестве материала покрытия предложена платина, характеризующаяся биологической совместимостью, устойчивостью к окислению, низким омическим сопротивлением и являющаяся одними из востребованных материалов для медицинских электродов. Целью исследования является изучение особенностей формирования платиносодержащих покрытий на кантатных частях электродов методом химического осаждения из газовой фазы (МОСVD). МОСVD процессы проведены в широких интервалах экспериментальных параметров в окислительной и восстановительной атмосферах с использованием бета-дикетонатных производных Pt, Ir, Pd формирования функциональных и интерфейсных слоев. Исследовано влияние параметров процесса (температура осаждения, тип газ реагента и т.д.), а также интерфейсного слоя на морфологию и электрохимические характеристики функциональных слоев. Продемонстрирована возможность получения фрактальных слоев платины в атмосфере водорода в интервале температур до 250 °С. Показано, что в зависимости от условий формирования величины емкости Гельмгольца для образцов лежат в интервале 0.05–1 мФ/см² (NaCl, 120 Гц).

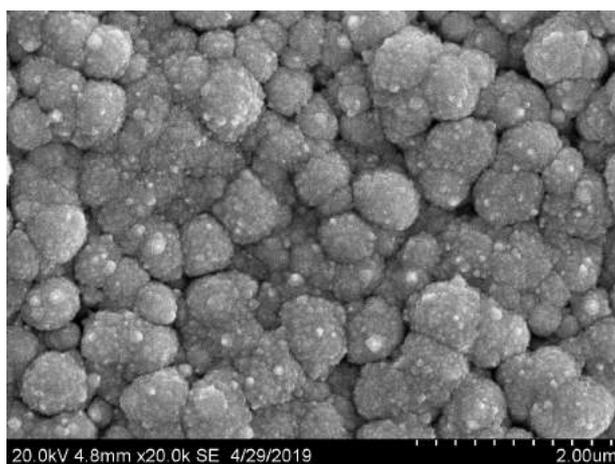


Рис. 1. Микрофотография фрактальной поверхности Pt покрытия

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФ (№ 18-73-00052).

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК ОКСИДА ГАФНИЯ С НИЗКИМИ ТОКАМИ УТЕЧЕК ДЛЯ ПРИБОРОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ СУБМИКРОННЫХ РАЗМЕРОВ

Т.М. Залялов^{1,2}, М.С. Лебедев³, Д.Р. Исламов^{1,2}

¹НГУ, Новосибирск

²ИФП СО РАН, Новосибирск

³ИНХ СО РАН, Новосибирск

e-mail: t.zalialov@g.nsu.ru

Внедрение оксида гафния HfO_2 в микроэлектронную промышленность дало начало новому витку развития микроэлектроники. Высокое значение показателя диэлектрической проницаемости ϵ и совместимость с кремниевой технологией способствовали замене оксида кремния, традиционного для микроэлектроники подзатворного диэлектрика на оксид гафния. Увеличение ϵ подзатворного диэлектрика ведёт к увеличению ёмкости МДП-структуры при сохранении размеров, что, например, увеличивает ток насыщения полевого транзистора. Использование HfO_2 позволило продолжить масштабирование устройств микроэлектроники, таких как микропроцессоры и приборы флэш-памяти.

Определяющим параметром элементов микроэлектроники является величина токов утечки. С увеличением значений таких токов растёт энергопотребление и тепловыделение приборов. Так, становится критичным использование материалов, обеспечивающих малые токи утечки. Величина тока через диэлектрик определяется концентрацией в нём ловушек. В оксидных диэлектриках и, в частности, в HfO_2 в роли ловушек выступают вакансии кислорода.

Наиболее распространённым набором прекурсоров, используемым для синтеза плёнок оксида гафния методами атомно-слоевого осаждения (АСО) является комбинация ТЕМАН ($\text{Hf}(\text{NCH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_4$) и воды H_2O . Новым для технологии АСО набором прекурсоров является система $\text{Hf}(\text{thd})_4$ (2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат гафния (IV)) в комбинации с молекулярным кислородом O_2 .

В данной работе исследовались две серии плёнок оксида гафния на кремниевых подложках. Производился их синтез и отжиг, формировались МДП-структуры и исследовалась концентрация ловушек в диэлектрике методами измерения вольт-амперных характеристик с последующим анализом в рамках модели фонон-облегчённого туннелирования заряда между ловушками. Образцы первой серии были синтезированы с использованием набора ТЕМАН + H_2O при температуре подложки 250°C . Для расширения спектра значений концентраций ловушек синтезированные образцы были подвергнуты отжигу при температурах 440°C , 550°C и 700°C . Образцы второй серии были синтезированы с использованием системы прекурсоров $\text{Hf}(\text{thd})_4 + \text{O}_2$ при температуре подложки 440°C с последующим отжигом в тех же условиях при температурах 550°C и 700°C . Исследования концентраций ловушек в полученных наборах плёнок, проведённые в данной работе показали, что плёнки оксида гафния, синтезированные с использованием набора прекурсоров $\text{Hf}(\text{thd})_4 + \text{O}_2$ имеют концентрации ловушек на два порядка меньше, чем у плёнок, полученных с использованием системы ТЕМАН + H_2O .

Таким образом, плёнки HfO_2 , синтезированные с использованием прекурсоров $\text{Hf}(\text{thd})_4 + \text{O}_2$ имеют меньшую концентрацию ловушек и, как следствие, приборы микроэлектроники, основанные на данных плёнках, будут иметь меньшие токи утечки.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-19-00002).

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КНИ СТРУКТУР С АТОМНО-ОСАЖДЕННЫМИ НА КРЕМНИЙ ИЗОЛИРУЮЩИМИ СЛОЯМИ ОКСИДА ГАФНИЯ И ЦИРКОНИЯ

В.П. Попов¹, В.А. Антонов¹, Ф.В. Тихоненко¹, А.В. Мяконьких², К.В. Руденко²

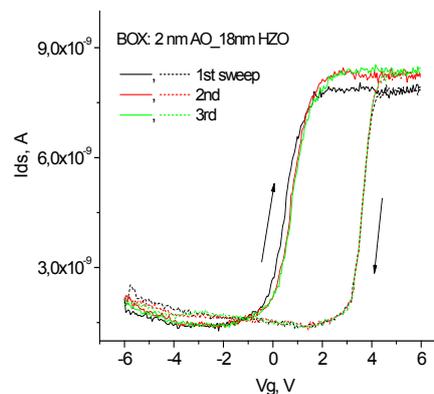
¹ИФП СО РАН, Новосибирск

²ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, Москва

e-mail: popov@isp.nsc.ru

Ультратонкие слои кремния и скрытого окисла (Ultra Thin Body and Buried oxide - UTBV) в структурах кремний-на-изоляторе (КНИ) с эквивалентной толщиной встроенного оксида (Equivalent Oxide Thickness - EOT) менее 10 нм являются перспективными для энергоэффективных высокопроизводительных микросхем. Они основаны на полностью обедняемых двухзатворных КНИ полевых транзисторах (two gate fully depleted silicon-on-insulator field effect transistors – 2G FD SOI FETs), работающих в симметричном или асимметричном режиме, а также обеспечивают снижение напряжения питания встроенной энергонезависимой памяти (embedded non-volatile memory - e-NVM). Однако уменьшение толщины диоксида кремния до $EOT < 10$ нм приводит к появлению нежелательных дефектов в КНИ структуре после высокотемпературной обработки из-за перенасыщения оксида атомами водорода, их накопления в газовых блистерах на гетерограницах Si/SiO₂, а также растворения сверхтонкого диоксида кремния при высокотемпературном отжиге [1]. Чтобы избежать подобных дефектов в структурах типа UTBV SOI было предложено использовать вместо диоксида кремния более толстый диэлектрик с высокими теплопроводностью и диэлектрической постоянной (high-k) [2]. Минимальное значение $EOT = 7.9$ нм было получено для стека с аморфным Al₂O₃ из-за относительно толстых слоев SiO₂, нанесенных для достижения низкой плотности состояний (interface states – IFS) на гетерогранице Si/SiO₂ $\sim 5 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Кроме того, высокая эффективная плотность отрицательного заряда $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ сохранялась даже после отжига при 1200 °C.

Ранее был предложен подход к уменьшению собственного заряда в high-k стеке с помощью диполей на гетерогранице между разнородными диэлектриками [3]. Нам не удалось обнаружить публикаций о поведении стеков из high-k диэлектриков в случае использования их в качестве встроенного окисла в КНИ структурах при высокотемпературных термообработках. Такие КНИ структуры с $EOT < 5$ нм были впервые сформированы нами водородным переносом слоя кремния на пластины кремния со стеками HfO₂/Al₂O₃ и Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ [4]. Быстрыми термообработками (БТО) при $T > 800$ °C встроенный заряд снижен до $< 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, а подвижность увеличена до $100 \text{ cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Утечки в подложку наблюдаются при полях $> 10^6$ В/см. Заметный гистерезис сток-затворных характеристик связан, как с перезарядкой IFS или диполей на границах раздела при БТО < 800 °C, так и с ростом неравновесной сегнетоэлектрической фазы оксида гафния-циркония (Рисунок).



Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-42-54008 и 19-29-03031).

[1] Vincent, et al. // Appl. Phys. Lett. 2009, v. 94, p. 101914 (4).

[2] Landru, et al. // ECS Journ. Solid State Scie. and Technol. 2013, v. 2, p. Q83.

[3] Shimura, et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2016, v. 55, p. 04EB03.

[4] Popov V.P. et al. // Sol. State Electron. (2019) doi.org/10.1016/j.sse.2019.107734.

**АНТИОТРАЖАЮЩИЕ СВОЙСТВА «ЧЕРНОГО» КРЕМНИЯ
ПРИ ПАССИВАЦИИ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ
МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ:
МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ**

М.В. Катков¹, М.С. Лебедев¹, В.Р. Шаяпов¹, Г. Айвазян²

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск

²Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

e-mail: katkovmi@gmail.com

В работе представлены результаты исследований антиотражающих свойств “черного” кремния (b-Si) [1], пассивированного тонкими плёнками оксидов металлов (Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 и Sc_2O_3), полученных как на основе модели с использованием метода конечных разностей во временной области (FDTD), так и на основе экспериментальных данных. Достигнуто хорошее согласование между результатами моделирования и экспериментальными спектрами диффузного отражения. Была изучена отражательная способность наноструктур "b-Si/ALD(atomic layer deposition – атомно-слоевое осаждение)-пленка" в диапазоне от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного, что важно для дальнейшей оптической оптимизации солнечных элементов, а также создания детекторов на основе b-Si. Были использованы дисперсионные зависимости показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента экстинкции $k(\lambda)$, полученные экспериментально методом спектральной эллипсометрии для ALD-пленок TiO_2 , HfO_2 и Sc_2O_3 соответственно. Данные расчётов показывают улучшение антиотражающих свойств в широком диапазоне длин волн падающего света. При этом диоксиды гафния и титана и оксид скандия являются хорошей альтернативой оксиду алюминия в качестве пассивирующего покрытия, способного улучшить антиотражающие свойства чёрного кремния. Эти материалы за счет более высокого показателя преломления позволяют достичь желаемого эффекта снижения коэффициента отражения при использовании покрытий меньшей толщины. Показана необходимость выбора оптимальной толщины пленок.

Пленки TiO_2 , HfO_2 и Sc_2O_3 осаждались методом ALD при $T = 300^\circ\text{C}$ на кремниевые пластины с поверхностным слоем b-Si, подготовленные методом реактивного ионного травления (RIE) в газовой смеси гексафторида серы SF_6 и кислорода O_2 в камере плазменного травления. Были нанесены пленки каждого оксида с толщинами ~20, 40 и 60 нм. Морфология покрытий (конформность) изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Записаны спектры диффузного отражения для всех серий образцов.

Получено удовлетворительное согласование результатов моделирования и эксперимента. Нанесенная пленка может существенно (до 50 %) понизить коэффициент отражения видимого света, при этом значение имеет как показатель преломления материала покрытия, так и толщина плёнки. Превышение оптимальных толщин (~40 нм для TiO_2 или ~60 нм для HfO_2 и Sc_2O_3) приводит к деградации антиотражающих свойств структур. При моделировании значения оптимальной толщины плёнки принимали более высокие значения, что связано с отличием морфологии реальных конформных пленок от доступных в используемом программном модуле. Введение эффективной толщины моделируемой плёнки позволяет привести в соответствие результаты моделирования с экспериментальными.

Работа выполняется в рамках партнерского соглашения о научном сотрудничестве между Инженерной Академией Армении и Институтом неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

[1] H.M. Branz, V.E Yost, et al // Appl. Phys. Lett., 2009, V. 94, 231121.

РАЗРАБОТКА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

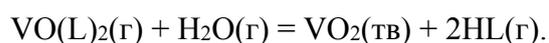
Д.И. Шароваров^{1,2}, А.Р. Кауль¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

²ООО «Оксифилм», Москва

e-mail: dmitrii.sharovarov@gmail.com

Масштабирование лабораторных процессов CVD на стадии организации полупромышленного выпуска продукции требует разработки специализированного реакторного оборудования для решения конкретных задач. Так, при нанесении разнообразных тонких пленок микроэлектронных устройств, в особенности при групповой технологии последних, возникает проблема градиента толщины пленок по площади подложки. Часто проблему неоднородности толщины пытаются решить, проводя осаждение в кинетическом режиме, и/или путем вращения подложки. Наш опыт осаждения пленок на подложки 3 и 2 дюйма в вертикальном холодностеночном реакторе свидетельствует о том, что центральная симметрия вращения подложки не позволяет достигнуть высокой однородности толщины пленок, сколь бы однородным не был поток реагентов, направленных перпендикулярно к подложке. Это подтолкнуло к созданию реактора, в основу конструкции которого заложено планетарное движение подложек в горизонтальной плоскости. Наряду с решением проблемы равномерности покрытий на единичной подложке, планетарный реактор позволяет проводить осаждение одновременно на серию подложек (9x2" или 3x3-4"), что кардинально повышает воспроизводимость свойств покрытий и производительность процесса. Особенностью разработанной установки является наличие узла ион-плазменной очистки подложек. После загрузки реактор откачивается спиральным и турбомолекулярным насосами до давления $2-5 \cdot 10^{-4}$ мбар, при котором производится ионная чистка и активация поверхности подложек потоком ионов аргона и кислорода. Поскольку рабочее давление в МОСVD-процессе на 4 порядка превышает давление на стадии очистки, то для сохранности высоковольтного источника ионов создана отдельная камера, в которую он перемещается после окончания очистки и отсекается шиберным затвором. Другой особенностью данной системы является газораспределительное устройство, распределяющее два потока газовых реагентов (прекурсоры) на всю площадь осаждения без предварительного смешивания. Ранее нами при осаждении пленок диоксида ванадия по реакции:



было показано, что предварительное смешение комплексных соединений ванадия и паров воды приводит к преждевременной реакции в режиме гомогенной нуклеации, в результате чего поверхность подложек покрывается частицами вместо плотной пленки. Решением данной проблемы могло бы быть использование соединений ванадия, более стойких к пиролизу, но это влечет за собой увеличение температуры осаждения, тогда как для применения в микроэлектронике, в частности, при напылении на уже готовые полупроводниковые структуры температура осаждения должна быть как можно ниже. Разработанное газораспределительное устройство обеспечивает контактирование паров прекурсоров с потоком влажного инертного газа лишь в непосредственной близости от подложки. Пар прекурсоров поступает с газом-носителем из нагретого испарителя, куда равномерно с заданной скоростью в виде мелкого порошка поставляются твердые прекурсоры; для этого используется специальное устройство, в котором движущийся нож постепенно стачивает спрессованную таблетку прекурсоров в тонкий порошок.

Перечисленные особенности новой установки позволяют получать однородные тонкие пленки функциональных оксидных материалов высокого качества.

Работа выполнена по программе «Развитие» Фонда содействия инновациям РФ.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАНАЛОВ СТЕКЛЯННЫХ НЕВОССТАНОВЛЕННЫХ МИКРОКАНАЛЬНЫХ ПЛАСТИН МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО МОСVD

Д.В. Горшков¹, Е.С. Викулова², С.С. Бадулин², С.В. Забуслаев¹,
Б.М. Кучумов², И.Г. Васильева², И.К. Игуменов²

¹ООО «Катод», Новосибирск

²ИНХ СО РАН, Новосибирск

e-mail: gorshkov_dmitry@rambler.ru

Микроканальная пластина (МКП) является неотъемлемой частью современных электронно-оптических преобразователей (ЭОП) 2+ и 3 поколения и фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), обеспечивая требуемый коэффициент преобразования. Конструктивные и технические характеристики МКП в значительной степени влияют на основные параметры ЭОП (отношение сигнал-шум и пространственное разрешение) и ФЭУ (временное разрешение и коэффициент преобразования). Улучшение параметров МКП значительно улучшат рабочие характеристики обсуждаемых приборов. Этого можно достичь, формируя на поверхности каналов МКП функциональные слои, которые должны обеспечивать как необходимое увеличение эмиссии, так и стекание положительного заряда (сопротивление 80–300 Мом). Практически единственным методом, при помощи которого возможно получать слои с контролируемыми характеристиками по всей длине канала МКП, является химическое осаждение из газовой фазы (МОСVD).

Целью данной работы является изготовление проводящего слоя на основе In_2O_3 на поверхности каналов МКП и исследование характеристик модифицированной таким образом структуры. При этом, возможно, слой In_2O_3 будет также играть роль эмиссионного слоя, т.к. коэффициент вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ) этого оксида больше единицы, что является необходимым и достаточным условием для усиления электронного потока, приходящего с катода, внутри каналов МКП.

Осаждение проводили на МОСVD реакторе с импульсной дозировкой паров прекурсора в реакционную зону при температуре 420 °С. В качестве летучего прекурсора использовали *трис*-ацетилацетонат индия $\text{In}(\text{acac})_3$. Поскольку геометрия МКП структуры ограничивает круг применимых методов исследования, при проведении процесса нанесения покрытия In_2O_3 , в едином эксперименте, вместе с МКП загружали подложки-свидетели: полированное стекло, из которого состоит МКП, кремниевые и кварцевые пластины. С помощью эллипсометрии определены зависимости толщины слоев (на Si) от количества циклов осаждения и температуры испарителя. Проведены измерения КВЭЭ и сопротивления полученных слоев (четырёхзондовым методом). С помощью КР-спектроскопии и метода дифференцирующего растворения определены особенности химического состава пленок, формируемых на планарных подложках. Выявлено положительное влияние «промывки» реактора после проведения цикла осаждения азотом на чистоту полученного покрытия. Оценена равномерность толщины при нанесении покрытия In_2O_3 внутри канала МКП посредством растрового электронного микроскопа. Измерены электронно-оптические параметры модифицированных МКП: сопротивление, усиление, чистота поля зрения, характеристики насыщения. Проведено исследование влияния термовакuumного обезгаживания (ТВО) при температуре 460°С в течение 18 часов при остаточном давлении не более $5 \cdot 10^{-4}$ Па на характеристики слоев In_2O_3 на образцах-свидетелях и МКП.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 18-08-01105 А.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ КАРБОНИТРИДА БОРА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

В.Р. Шаяпов¹, И.С. Меренков¹, К.В. Захарченко^{2,3}, В.И. Капустин³, М.Н. Хомяков⁴

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск

²ИГиЛ СО РАН, Новосибирск

³НГТУ, Новосибирск

⁴ИЛФ СО РАН, Новосибирск

e-mail: shayapov@niic.nsc.ru

Одна из важнейших задач современного материаловедения – поиск новых материалов, обладающих высокими физико-механическими характеристиками, для применения в качестве защитных покрытий в ракетно-космической отрасли, производстве металлорежущего оборудования и пр. Требования к таким материалам – высокая твердость, износостойкость, термическая и химическая стойкость. Среди соединений, рассматриваемых в качестве защитных покрытий, важное место занимает система В–С–N. Цели настоящей работы – исследование физико-механических свойств и износостойкости пленок карбонитрида бора BC_xN_y , полученных методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (LPCVD) и разных температурах осаждения, а также выявление взаимосвязи физических свойств пленок с их составом и структурой.

Пленки BC_xN_y синтезировались методом LPCVD из паров триэтиламинборана $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$ при различных температурах осаждения в диапазоне 500–750 °С. Ранее было показано существование максимальных значений твердости пленок BC_xN_y в области температур осаждения 600–700 °С [1]. В данной работе методами эллипсометрии, наноиндентирования и спектроскопии поверхностных акустических волн установлены зависимости показателя преломления, модуля Юнга, износостойкости при циклическом истирании и плотности пленок от температуры их синтеза. Обнаружено, что эти величины также достигают максимальных значений в области температур осаждения 600–700 °С. Такое изменение физических свойств по мере увеличения температуры осаждения интерпретировано с использованием комплекса современных физико-химических методов.

Проведены механические испытания титановых образцов с покрытиями BC_xN_y в режиме циклического нагружения со ступенчато увеличивающейся амплитудой напряжения. Показано улучшение усталостных свойств титана с покрытием по сравнению с титаном без покрытия. При этом наилучший упрочняющий эффект получен для покрытия, синтезированного при 600 °С. Методом изгиба подложки обнаружены максимальные напряжения растяжения в пленках на уровне 1 ГПа при температурах осаждения 550–650 °С. В связи с этим, предполагается, что упрочняющий эффект связан с формированием напряжений сжатия в поверхностном слое титана на границе с покрытием.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-48-540019.

[1] Шаяпов В.Р., Суляева В.С., Хомяков М.Н., Аюпов Б.М., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л. Твердость тонких пленок карбонитрида бора, полученных методом LPCVD из триэтиламинборана // Сборник материалов IV Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011» Москва, 01-04 марта 2011 г. С. 308.

ОСАЖДЕНИЕ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ВРАЩАЮЩИХСЯ ТРУБОК МЕТОДОМ HW CVD

А.Л. Богословцева^{1,2}, В.С. Суляева³, С.В. Старинский^{1,2},
Н.И. Тимошенко¹, А.И. Сафонов^{1,2}

¹ИТ СО РАН, Новосибирск

²НГУ, Новосибирск

³ИНХ СО РАН, Новосибирск

e-mail: safonov@itp.nsc.ru

Тонкие пленки различных материалов находят широкое применение в современных приборах. Для некоторых устройств требуется осаждение тонкопленочных покрытий на цилиндрические поверхности различного диаметра. Например, покрытия из тонких гидрофобных пленок могут интенсифицировать теплообмен при фазовых переходах [1, 2]. Перспективными материалами для получения таких тонких покрытий являются полимеры, в частности фторполимеры. Свойства смачивания покрытий зависят от их поверхностного строения [3]. Основными способами получения тонких пленок фторполимеров с различным строением являются PVD и CVD методы. Это связано с тем, что фторполимеры практически не растворяются всеми известными растворителями благодаря их высокой химической стойкости. PVD и CVD методы, как правило, ориентированы на осаждения покрытий на гладкие и равномерные поверхности, в то время как большинство современных теплообменных устройств состоят из металлических трубчатых элементов малого радиуса. По этой причине адаптация этих методов для осаждения покрытий является актуальнейшей задачей.

В представленной работе была проведена адаптация метода HW CVD [3–6] для осаждения фторполимерных покрытий на цилиндрическую поверхность малого радиуса. Новизна применяемого подхода состояла в использовании вращения поверхности во время процесса осаждения. Вращение позволяет получать равномерные покрытия по всей поверхности трубки. Однако, был обнаружен эффект существенного влияния скорости вращения поверхности на строение и скорость осаждения формируемого фторполимерного покрытия. Это важный момент, так как, при переходе от осаждения с плоской поверхности на цилиндрическую, необходимо сохранить строение фторполимерного покрытия и, следовательно, его свойства. В тоже время, применение вращения цилиндрической поверхности предоставляет ещё один дополнительный параметр для изменения строения покрытия при его осаждении методом HW CVD.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФ (проект № 18-79-10119).

- [1] Xue C.-H., Jia S.-T., Zhang J. et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2010. V. 11. P. 033002.
- [2] Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. P. 583.
- [3] Safonov A., Sulyaeva V. et al. // Thin Solid Films. 2018. V. 653. P. 165.
- [4] Lau K., Lewis H. et al. // Thin Solid Films. 2001. V. 395. P. 288.
- [5] Takachi M., Yasuoka H. et al. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 3622.
- [6] Uvarov A.A., Aleksandrov S.E. // Russian journal of general chemistry. 2013. V. 83. P. 1607.

ИНТЕРФЕРЕНЦИОННАЯ LCVD НАНОЛИТОГРАФИЯ

Д.В. Чесноков^{1,2}, Н.А. Усубалиев², М.В. Кузнецов¹

¹СГУТ, Новосибирск

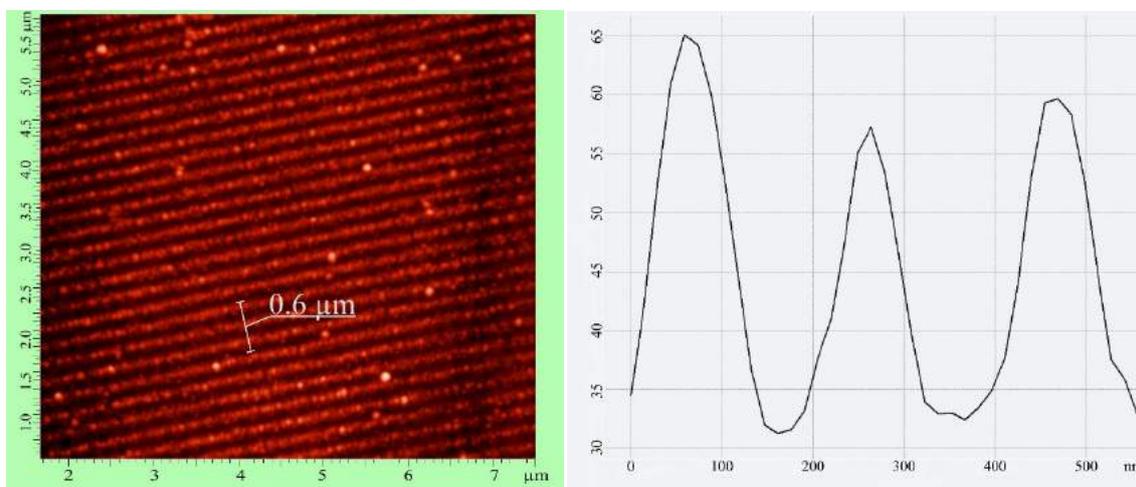
²ООО «ТИК», Новосибирск

e-mail: d.v.chesnokov@ssga.ru

Альтернативой методу оптической «масочной» проекционной фотолитографии для получения топологических рисунков с нанометровыми проектными нормами является использование двухлучевой и многолучевой интерференционной фотолитографии, которая дает преимущества в разрешающей способности при создании массивов периодических одно- и двумерных структур. В данной работе представлены результаты исследования процессов формирования поверхностных топологических решеток методом интерференционной LCVD нанолитографии. Показана возможность преодоления дифракционного барьера при формировании наноразмерных поверхностных периодических структур методом LCVD и продемонстрировано существенное увеличение производительности процесса за счет его одностадийного характера и возможности одновременного интерференционного экспонирования большой площади поверхности подложки.

В методе интерференционной LCVD нанолитографии для формирования периодической наноразмерной тепловой картины на поверхности подложки применяют классическую схему двухлучевой интерференции с делением фронта интерферирующей световой волны. В данной работе для этих целей использовался компактный монолитный блок призм из кварца, что позволяет автоматизировать процесс нанесения субмикронных структур. Луч лазера, попадая в блок, разделяется на две части по фронту, а затем оба луча, испытав полное внутреннее отражение в призме, пересекаются под углом 50° на расстоянии восьми миллиметров от призмы. Площадь интерференционной картины составляла $8,6 \text{ мм}^2$. Был проведен ряд экспериментов с использованием разработанного блока призм. Экспонирование проводилось Nd:YAG лазером «Brilliant» на длине волны 355 нм .

Образцы исследовались на высокоразрешающем оптическом и атомно-силовом микроскопах. На фотографии (слева) изображена небольшая область полученных периодических субмикронных структур. Рельеф поверхности, измеренный на отрезке 600 нм подложки, изображен на графике (справа), из которого видно, что средняя высота структур равна примерно 30 нм , расстояние между вершинами структур 200 нм , а ширина отдельной структуры равна 100 нм на половине высоты.



ТЕЗИСЫ СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСОВ ТОНКИХ ПЛЕНКОК LuFeO_3 НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ YSZ РАЗЛИЧНОЙ ОРИЕНТАЦИИ

Р.Р. Нигаард, М.Н. Маркелова, А.С. Шуркина, Д.М. Цымбаренко, А.Р. Кауль
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
e-mail: rnygaard@mail.ru

Мультиферроики – фазы, одновременно обладающие спонтанной поляризацией и намагниченностью, имеют широкие перспективы применений в электронике и спинтронике. По той же причине огромный интерес проявляется к изучению когерентных и полукogerентных интерфейсов, поскольку на них обнаруживаются такие явления, как гигантское магнитное сопротивление, магнитоэлектричество, сверхпроводимость и т.д. Фаза гексагональной модификации h-LuFeO_3 , образующаяся в тонких пленках благодаря эпитаксиальной стабилизации на структурно-когерентных подложках, относится к ферримагнитным мультиферроикам. Намагниченность мультиферроидных пленок может быть увеличена в эпитаксиальных гетероструктурах h-LuFeO_3 с магнетитом, эта идея основана на том факте, что в пленках гексагонального h-LuFeO_3 самопроизвольно образуются эпитаксиально срощенные прослойки магнетита¹. При росте таких гетероструктур возможно образование перовскитоподобной модификации o-LuFeO_3 и вариантных нано-доменов, что неизбежно повлияет на их магнитные свойства. Математическое моделирование энергии границ раздела фаз призвано помочь прогнозировать особенности эпитаксиального роста в гетероструктурах.

Методы Монте-Карло и молекулярной динамики не подходят для моделирования интерфейсов, в которых возможно наличие нескольких эквипотенциальных состояний. В данной работе предлагается новый подход к моделированию энергии интерфейса пленка/подложка, основанный на использовании упрощенного силового потенциала Universal Force Field, изначально разработанного для моделирования геометрии отдельных молекул². На примере расчета энергии интерфейсов h-LuFeO_3 (пленка)/YSZ(111)(подложка), h-LuFeO_3 /YSZ(100), o-LuFeO_3 /YSZ(100) и $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ / h-LuFeO_3 показана продуктивность этого подхода, позволившего сделать следующие выводы:

- интерфейс h-LuFeO_3 /YSZ(111) имеет один структурный вариант, в то время как интерфейс h-LuFeO_3 /YSZ(100) имеет два варианта, развернутых друг относительно друга на 30 градусов.
- минимальная энергия интерфейса o-LuFeO_3 /YSZ(100) (-6.54 кДж/м²) значительно превышает энергию интерфейса h-LuFeO_3 /YSZ(100) (-13.74 кДж/м²), что говорит о том, что на подложке YSZ(100) будет формироваться пленка эпитаксиально стабилизированной модификации h-LuFeO_3 , а не перовскитной o-LuFeO_3 , термодинамически устойчивой в автономном виде (порошки, монокристаллы).
- интерфейс $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ / h-LuFeO_3 имеет два структурных варианта, развернутых друг относительно друга на 60 градусов.

Эти выводы находятся в полном согласии с экспериментальными результатами исследования тонких пленок LuFeO_3 , полученных нами методом MOCVD из паров дивалоилметанатов Lu и Fe на подложках YSZ (100) и (111).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90289\19).

[1] Akbashev A.R. et al, Reconstruction of the polar interface between hexagonal LuFeO_3 and intergrown Fe_3O_4 nanolayers. *Sci Rep.* 2012; doi:10.1038/srep00672.

[2] Rappé A.K. et al, UFF, a full periodic table force field for MM and MD simulations. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 25, 10024-10035.

ОБОБЩЕННАЯ CVD-ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Si-C-N-H-He(Ar)

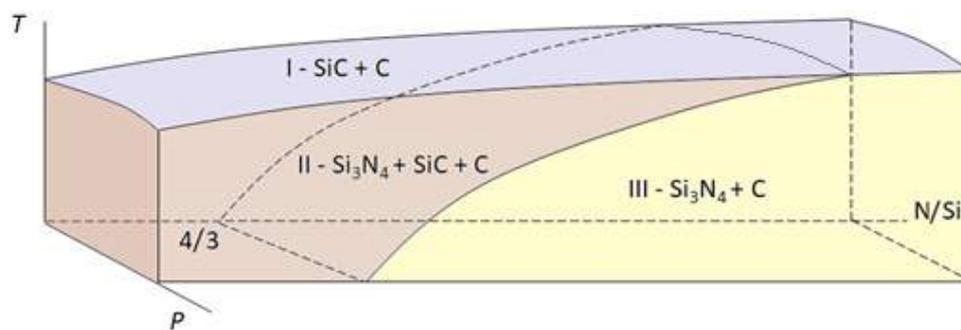
В.А. Шестаков, В.И. Косяков, М.Л. Косинова
ИИХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: vsh@niic.nsc.ru

Пленки карбонитрида кремния (SiC_xN_y) обладают полезными свойствами и широкими возможностями их практического использования. В настоящей работе рассматривается получение таких пленок методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) с использованием кремнийорганических соединений как исходных веществ. Дополнительными составляющими входных газов являются реагенты H_2 , NH_3 , N_2 и инертный газ (He, Ar). Этот метод предполагает получение пленок в проточном реакторе, в который подается газ заданного состава. В рабочей зоне реактора при заданных температуре T и общем давлении P расположена подложка, на которой осаждается пленка в результате химических реакций в газовой фазе и на границе газ-пленка.

Сложность проблемы получения пленок SiC_xN_y с заданными свойствами, многообразие возможных вариантов технологического решения, делает актуальной задачу априорного моделирования при разработке лабораторных и технологических методик их получения. При моделировании такого процесса рассчитываются условия равновесия между пленкой и газовой фазой в заданной области варьирования состава газа на входе в реактор, температуры T и общего давления P в реакторе.

К настоящему времени термодинамическое моделирование процессов CVD с разными исходными летучими кремнийорганическими веществами и дополнительными газообразными реагентами, и инертными газами (газ-носитель) проведено в широких пределах условий реализации технологического процесса: $P = 0.01\text{--}10$ Торр, $T = 300\text{--}1300$ К и отношений входных потоков газов и исходных веществ (1–50).

В литературе описаны расчетные CVD диаграммы, содержащие следующие фазовые комплексы: Si_3N_4 , $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C}$, $\text{SiC} + \text{C}$. При избытке в системе углерода, что обычно при использовании кремнийорганических соединений в качестве прекурсоров, область образования чистого Si_3N_4 отсутствует, а температурная последовательность выделения остальных комплексов одна и та же. Это обстоятельство позволяет построить обобщенную схему диаграммы для таких условий, которая показывает общие закономерности трансформации CVD-диаграммы при изменении параметров этой системы. На рисунке приведена такая схема, полученная для изменения параметров системы в интервалах: $P = 0.01\text{--}10$ Торр, $T = 600\text{--}1400$ К, $n(\text{N})/n(\text{Si}) = 1\text{--}10$.



Обобщенная схема CVD-диаграммы для системы Si-C-N-H-Ar

Работа выполнена в рамках госзадания ИИХ СО РАН.

ТЕРМОХИМИЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ МОСVD: СТРУКТУРА-СВОЙСТВО

А.М. Макаренко^{1,2}, К.В. Жерикова², А.М. Игошкин²
¹НГУ, Новосибирск
²ИНХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: alexkot2807@yandex.ru

Наиболее распространённым применением летучих координационных соединений является их использование в качестве веществ-предшественников (прекурсоров) для получения различных плёнок и покрытий методом МОСVD. Для оптимизации практических условий осаждения необходимы знания о давлении паров и термодинамике сублимации/испарения. Комплексы разных металлов с разнообразными лигандами имеют различные условия улетучивания. В данном случае весьма полезна термодинамическая модель, которая позволила бы предсказывать давления паров и термодинамические характеристики прекурсоров. Основа данной модели – любое понимание взаимосвязей структура-свойство.

β -дикетонаты металлов являются типичными представителями прекурсоров МОСVD. В данной работе рассмотрены ацетилацетонаты алюминия, хрома(III), иридия(III), скандия(III), индия(III). Выбранные металлы значительно различаются по молярной массе, что может влиять на физико-химические свойства этих соединений. Следовательно, их можно использовать в качестве модельных веществ для изучения взаимосвязей структура-свойство. Для рассмотрения влияния органического остатка на термодинамические характеристики парообразования прекурсора в качестве образцов взят ряд β -дикетонатов скандия(III) с различными заместителями в лиганде.

Выявление взаимосвязей структура-свойство базируется на сравнении целевых параметров (в данном случае термодинамических характеристик процессов парообразования), полученных в единых условиях. К сожалению, значения этих характеристик часто публикуются при произвольной температуре, обусловленной особенностями эксперимента. Для отнесения термодинамических характеристик рассмотренных комплексов к единой температуре необходимо знать значения разности молярных изобарных теплоёмкостей газовой и конденсированной фаз, для оценки которых использовались различные методики. После этого мы тщательно собрали термодинамические данные по рассмотренным соединениям. Все термодинамические характеристики из литературных и экспериментальных данных были отнесены к 298.15 К. Мы доказали внутреннюю согласованность этих данных, используя анализ зависимости свойств от структуры. На основании этих данных было определено влияние центрального атома и лиганда на физико-химические свойства рассмотренных комплексов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований

ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ (I) С β -ДИКЕТОНАМИ И КАРБОНИЛАМИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

К.И. КаракOVская¹, Е.С. Викулова¹, И.Ю. Ильин¹,
Л.Н. Зеленина^{1,2}, С.В. Сысоев¹, Н.Б. Морозова¹

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск

²НГУ, Новосибирск

e-mail: red_garden@mail.ru

В настоящее время иридий-содержащие покрытия находят применение во многих областях, в частности, в качестве биосовместимых электрохимических покрытий на электродах для нейро- и кардиостимуляции. Химическое осаждение из газовой фазы (MOCVD) является одним из наиболее предпочтительных методов для получения покрытий с определенными характеристиками на объектах сложной формы, таких как компоненты медицинских электродов. Современные тенденции в области используемых MOCVD прекурсоров заключаются в сочетании достаточной летучести соединения с его высокой стабильностью в конденсированной и газовой фазах. В случае комплексов иридия данные характеристики могут быть достигнуты с использованием карбонильных лигандов. С другой стороны, соединения с β -дикетонатными лигандами широко используются в MOCVD процессах, по причине возможности изменения термических свойств комплексов путем варьирования терминальных заместителей в углеродном скелете лиганда. Целью настоящей работы является исследование влияния лигандов на термические свойства комплексов Ir(I) с указанными лигандами обоих типов: $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$, где L = β -дикетонат, $\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}_2$: $\text{R}_1 = \text{CF}_3$, $\text{R}_2 = \text{Me}$ (tfac) **1**, CF_3 (hfac) **2**; tBu (ptac) **3**, Ph (btfac) **4**, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{tBu}$ (thd) **5**, Me (acac) **6**.

Соединения получены в инертной атмосфере путем пропускания тока CO через раствор гексана с соответствующим циклооктадиенильным комплексом $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$ (выход: 75–95 %). Соединения **3-5** получены впервые. Все синтезированные комплексы охарактеризованы методом элементного анализа, ИК и ЯМР-спектроскопии. Кристаллические структуры соединений **1-5** определяли методом рентгенофазового анализа.

Термические свойства комплексов в конденсированной фазе исследованы методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии. В условиях ТГ эксперимента все соединения переходят в газовую фазу количественно (потеря массы > 99%). Построен качественный ряд летучести (температура 50% потери массы): L = hfac **2** (388 K) > tfac **1** (408 K) > ptac **4** (431 K) > acac **6** (444 K) \approx thd **5** (448 K) > btfac **4** (481 K). Таким образом, влияние терминальных заместителей в β -дикетонатном лиганде схоже наблюдаемому ранее для ряда $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$, а именно увеличение и уменьшение летучести в результате введения CF_3 - и Ph- групп, соответственно. Особенностью карбонильного ряда является близкая летучесть комплексов с двумя Me- и tBu-заместителями (соединения **5** и **6**). На основании данных ДСК показано, что для всех соединений не наблюдаются иные фазовые превращения кроме плавления. Для некоторых комплексов измерены температурные зависимости давления насыщенных паров методом потока и рассчитаны термодинамические параметры сублимации. Полученные данные будут использованы для выбора оптимальных экспериментальных параметров MOCVD экспериментов.

МОСVD ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ЦИРКОНИЯ, ЦЕРИЯ И ИТТРИЯ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

А.Ю. Стручевская^{1,2}, К.В. Жерикова², Е.С. Викулова²,

Н.В. Куратьева^{1,2}, С.В. Забуслаев³

¹НГУ, Новосибирск

²ИНХ СО РАН, Новосибирск

³АО «Катод», Новосибирск

e-mail: alexandra.strusha@yandex.ru

Материалы с высокой эмиссией востребованы в широкой области практического применения: от фотоумножителей и электронных умножителей, которые являются важными элементами многих высокоточных приборов, до плазменных дисплеев. Среди материалов с улучшенными функциональными характеристиками перспективным является оксид магния как относительно стабильное вещество, обеспечивающего необходимую степень электронного усиления (коэффициент вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ) порядка 20 для монокристалльных образцов). Однако, в силу диэлектрических свойств MgO при бомбардировке потоком электронов происходит зарядка поверхности, и ее потенциал меняется, что приводит к снижению эффективности вторичной эмиссии. Для стекания положительного заряда, возникающего в процессе эксплуатации устройства, нами предложены оксиды Y(III), Zr(IV) и Ce(IV), обеспечивающие резистивную проводимость приповерхностного слоя. Подходящим для получения многокомпонентных пленок данного типа является химический газофазный процесс (МОСVD - Metal Organic Chemical Vapor Deposition). В случае получения многокомпонентных покрытий к прочим требованиям к МОСVD прекурсорам предъявляется еще одно – термическая совместимость.

В качестве комплементарных прекурсорам магния соединениям были выбраны однолигандные тетракис-бета-дикетонаты Zr(IV) и Ce(IV) и трис-дипивалоилметанаты (thd) Y(III) с {O,N}- и {N,N}-лигандами. Они выбраны из-за их синтетической доступности, стабильности при хранении, хорошей летучести и, что важнее для целей настоящего исследования, термической совместимости. В случае иттрия выбор именно разнолигандных комплексов обусловлен тем, что однолигандные бета-дикетонаты иттрия относительно нестабильны и при длительном хранении на воздухе координируют молекулы воды. Даже Y(thd)₃ с разветвленным бета-дикетоном склонен образовывать ассоциаты в газовой фазе, находясь в замкнутом пространстве. Эти соединения были синтезированы, очищены и охарактеризованы РСА, РФА, ТГ/ДТА, СНН и ИК-спектроскопией для подтверждения их химической и фазовой чистоты.

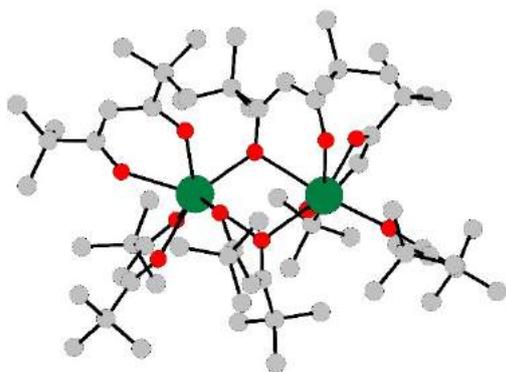
Также были проведены тестовые эксперименты по нанесению пленок Mg-Me-O (Me = Zr, Ce, Y) на плоские кремниевые подложки. Эксперименты проводили с использованием LP-МОСVD реактора проточного типа при температуре осаждения 450 °С. В качестве источника оксида магния использовали Mg(tmeda)(thd)₂ при температуре испарителя 110°С (P_i = 0,021 Торр).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-01105 А).

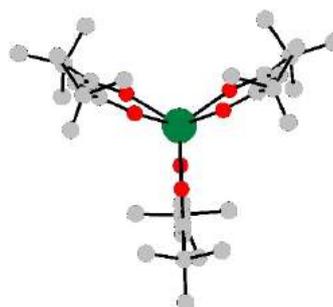
НОВАЯ ФАЗА ЛЕТУЧИХ ПРЕКУРСОРОВ ТРИС-ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

П.А. Стабников, Н.В. Первухина, Н.В. Куратьева, И.В. Корольков,
С. Уркасым Кызы, С.В. Крисюк, С.В. Сысоев
ИНХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: stabnik@niic.nsc.ru

Среди β -дикетонатов лантаноидов трис-дипивалоилметанаты обладают оптимальной для метода МOCVD термической устойчивостью и летучестью. Установлено, что эти комплексы являются твердыми веществами, которые сублимируются в вакууме без разрушения молекулярного строения. Показано, что летучесть этих хелатов немного увеличивается при увеличении порядкового номера металла-комплексообразователя. Установлено, что кристаллы комплексов легких лантаноидов (от La до Ho) могут быть образованы из димерных молекул $\text{Ln}_2(\text{dpm})_6$ (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$), а кристаллы комплексов тяжелых лантаноидов (от Tb до Lu) – из молекул $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ (ромбическая сингония, пр. гр. $Pmn2_1$). Показано, что для комплексов от Tb до Ho возможно образование кристаллов этих двух упаковок.



Димерное строение молекул в упаковке
 $P2_1/n$,
 $\text{Dy}_2(\text{dpm})_6$



Мономерное строение молекул в упаковке
 $Pmn2_1$,
 $\text{Dy}(\text{dpm})_3$

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА (I) С ФТОРИРОВАННЫМИ β -ДИКЕТОНАМИ

А.Д. Асмедьянова¹, Е.С. Викулова², И.Ю. Ильин²,
А.И. Смоленцев^{1,2}, Т.С. Сухих², Н.Б. Морозова²

¹НГУ, Новосибирск

²ИНХ СО РАН, Новосибирск

e-mail: annafrolenkova3741@gmail.com

Пленки на основе серебра традиционно используют в микроэлектронике, катализе, фотонике и плазмонике, в оптических измерениях. В настоящее время области применения таких материалов расширяются. Например, недавно показано, что композиции на основе серебра и благородных металлов перспективны в качестве антибактериальных покрытий медицинских имплантатов [1].

Одним из эффективных методов формирования пленочных материалов является химическое осаждение из газовой фазы с использованием летучих соединений металлов с органическими лигандами (МОСVD). Традиционными соединениями-предшественниками для процессов МОСVD являются β -дикетонатные комплексы $M(R_1COCHCOR_2)_n$. В случае серебра (I), они имеют полимерное строение, вследствие чего обладают низкой летучестью. И хотя комплексы со фторированными лигандами характеризуются большей стабильностью по сравнению с не содержащими фтор аналогами, их применение в МОСVD ограничено. Возможными путями решения проблемы образования комплексов полимерного строения являются использование лигандов с объемными заместителями или гетеролигандное комплексообразование.

В рамках первого подхода, ранее было показано, что введение *трет*-бутильного заместителя во фторированный β -дикетон приводит к изменению мотива структуры монолигандных комплексов со слоистого на цепочечный, т.е. уменьшает «степень полимеризации» [2]. В продолжение работы, настоящее исследование сфокусировано на комплексах с модифицированными β -дикетонатными лигандами: с донорным атомом кислорода в *трет*-бутильном заместителе ($-C(OCH_3)(CH_3)_2$); с увеличением традиционного фторированного заместителя с группы CF_3 на C_2F_5 .

В рамках второго подхода, в работе рассмотрены комплексы со фторированными β -дикетонат-ионами ($R_1 = R_2 = CF_3$ (hfac) [3], $R_1 = CF_3$, $R_2 = tBu$ (ptac), $R_1 = C_2F_5$, $R_2 = CH_3$ (pfrac)) и нейтральными бидентатными N-донорными лигандами: 2,2'-бипиридиллом (bipy) и 1,10-фенантролином (phen).

Монолигандные комплексы получали по реакции оксида серебра (I) с β -дикетоном в инертной атмосфере. В случае гетеролигандных комплексов, оказалось, что процесс синтеза *in-situ* осложнен формированием продуктов нецелевой стехиометрии: показано образование $[Ag(bipy)_2](hfac)$. Полученные комплексы охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Строение новых соединений, в частности, $[Ag_2(CH_3CN)(pfrac)_2]_\infty$, $[Ag(CF_3COCHCOC(OCH_3)(CH_3)_2)]_\infty$, $[Ag(bipy)_2](hfac)$, установлено методом рентгеноструктурного анализа. Термические свойства исследованы с помощью термогравиметрии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-20128 мол_a_вед).

[1] A. Abuayyash, N. Ziegler *et al.* // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20, № 2. P. 1700493.

[2] I.S. Fedoseev, E.S. Vikulova *et al.* // J. Struct. Chem. 2016. V. 57, № 8. P. 1670.

[3] L. Zanotto, F. Benetollo, M. Natali *et al.* // Chem. Vapor Deposit. 2004. V. 10, № 4. P. 207.

НОВЫЙ ИСТОЧНИК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНИТРИДНЫХ СЛОЁВ И УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

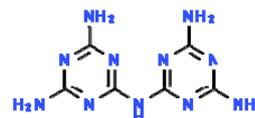
В.В. Соколов, И.Ю. Филатова, Б.М. Кучумов
ИИХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: sokolov@niic.nsc.ru

В процессах сульфидирования с использованием в качестве сульфидирующего агента тиомочевины или роданида аммония после их истощения накапливаются отходы в виде белого порошка, известного под названием «Мелам», который содержит в своем составе углерод, азот и водород ($C_6H_9N_{11}$) и возгоняется при нагревании до 800 °С. Первые результаты [1] по его использованию для получения методом химического осаждения из газовой фазы карбонитридных слоёв и упрочнения поверхностей материалов показали, что этот материал может быть предложен в качестве нового источника для получения карбонитридных слоёв и упрочнения поверхности материалов.

Свойства Мелама



Порошок белого цвета



Структурная формула

Название:	А 1, 3, 5 – триазин – 2, 4, 6 – триамин
Химическая формула:	$C_6H_9N_{11}$
Цвет:	белый порошок
Молярная масса	235,21 г/моль
Насыпная плотность:	0,534 г/см ³
Потеря массы при нагревании до 600 °С:	до 50 %
Полностью возгоняется:	до 800 °С
Нерастворим в воде	
Классификация:	Рег. номер CAS 3576-88-3, ЕС номер 222-695-1

[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

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ТОНКИХ ПЛЕНОК $Sc_xTi_{1-x}O_y$,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ**

Д. Е. Петухова^{1,2}, М.С. Лебедев²

¹НГУ, Новосибирск

²ИНХ СО РАН, Новосибирск

e-mail: depetukhova@gmail.com

Двухкомпонентная система Sc-Ti-O является перспективной основой для создания каталитических, радиационно-устойчивых материалов, ионных проводников и т.д. [1]. Для её получения применялись различные методы, но пока не исследовалась возможность использования метода атомно-слоевого осаждения (АСО).

АСО представляет собой метод получения тонких плёнок в ходе последовательного проведения поверхностных самоограничивающихся реакций. Целью данной работы является разработка методики АСО плёнок $Sc_xTi_{1-x}O_y$ и исследование закономерностей их роста, состава, химического строения и оптических свойств от условий получения.

Синтезированы серии плёнок на кремниевых подложках с использованием паров трис(метилциклопентадиенила) скандия (III) $Sc(MeCp)_3$, тетрахлорида титана (IV) $TiCl_4$ и воды H_2O в качестве реагентов на установке PICOSUN R-200 Advanced. Для получения образцов различного состава были выбраны следующие соотношения циклов $Sc(MeCp)_3/H_2O$ и $TiCl_4/H_2O$ – 1:0, 7:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:7, 0:1. Общее количество циклов было задано равным 1000. Полученные образцы исследовались комплексом методов.

С увеличением доли циклов $Sc(MeCp)_3/H_2O$ интенсивность пиков Sc2p в РФЭ-спектре возрастает, что соответствует увеличению концентрации скандия в плёнках. Для учета эффекта зарядки исходных образцов использован спектр Ti2p титана ($E_{св} = 459.0$ эВ). Рассмотрены закономерности изменения параметра Δ , равного разнице $E_{св}$ Ti2p и Sc2p или Ti2p и O1s. С увеличением содержания титана происходит уменьшение параметра Δ_1 , которое можно объяснить различным химическим окружением атомов (образование твердого раствора). С ростом концентрации титана атомы кислорода, на которые координируется скандий, оказываются координированными одновременно на атомы скандия и титана, что может приводить к увеличению $E_{св}$ уровня Sc2p.

Образец 1:3 имеет аморфную структуру. В остальных образцах присутствует кристаллическая фаза. В образцах с соотношением циклов $[Sc(MeCp)_3/H_2O]:[TiCl_4/H_2O] = 7:1, 3:1, 1:1$ имеет место смещение пиков Sc_2O_3 в сторону больших 2θ , что свидетельствует об увеличении параметров элементарной ячейки с ростом концентрации титана в плёнках.

Оптические свойства пленок $Sc_xTi_{1-x}O_y$ зависят от состава. Показатель преломления $n(E)$ и коэффициент поглощения $k(E)$ повышаются с увеличением концентрации Ti.

Таблица 1

Значения параметров Δ_1 и Δ_2 для плёнок различного состава

	7:1	3:1	1:1	1:3	1:7	TiO ₂
$\Delta_1(Sc2p-Ti2p)$	57	56,8	56,6	56,5	56,5	—
$\Delta_2(O1s-Ti2p)$	71,2	71,3	71,4	71,4	71,5	71,2

Работа выполняется в рамках государственного задания V.45.1.5.

[1] H. Bai, P. He, J. Chen, K. Liu, H. Lei, F. Dong, X. Zhang, H. Li *Appl Surf Sci*, 2017, 401, 218-224. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.019>.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ ДИОКСИДОВ ВАНАДИЯ И ТИТАНА МЕТОДОМ МОСVD

Ф.Я. Акбар^{1,2}, Д.И. Шароваров^{1,2}, О.В. Бойцова^{1,3}, А.Р. Кауль^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

²ООО «Оксифилм», Москва

³Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва

e-mail: akbar.fariya@yandex.ru

Тонкопленочные материалы на основе диоксида ванадия вызывают большой интерес, благодаря своим уникальным оптоэлектронным свойствам. При температуре 68 °С происходит почти мгновенный (<1 пс) обратимый фазовый переход диэлектрик-металл (ДМ) с резким изменением сопротивления (до 10⁵ раз для монокристаллических образцов) и оптической прозрачности в ИК- и ТГц-диапазонах [1]. Характеристики этого перехода существенно изменяются при легировании VO₂ другими оксидами. Явление спинодального распада твердых растворов, образующихся при легировании, еще больше разнообразит свойства пленочных материалов на основе VO₂. Так, спинодальный распад твердых растворов VO₂-TiO₂ позволяет получить самоорганизованные структуры, состоящие из чередующихся ламелей, обогащенных ванадием и титаном, соответственно [2]. Электрические и оптические свойства таких структур еще недостаточно хорошо изучены, хотя очевидно, что они могут быть интересны как потенциальные материалы техники СВЧ и оптоэлектроники.

Целью данной работы является синтез тонких пленок TiO₂, VO₂/TiO₂ и V_{1-x}Ti_xO₂ методом химического осаждения из газовой фазы (МОСVD) на 2-дюймовые подложки γ -Al₂O₃ и исследование их свойств. Тонкие пленки VO₂ и TiO₂ и твердых растворов на их основе были получены по реакции пирогидролиза координационных соединений ванадия и титана в интервале температур 350-600°С в потоке влажного аргона, и охарактеризованы методами РФА, РСМА, РЭМ и АСМ.

В предварительных опытах было показано, что при высокотемпературной обработке пленок VO₂ возможно их превращение в фазу V₂O₃ в следствие эпитаксиальной стабилизации на поверхности γ -сапфира. Для устранения этой сложности на подложки γ -Al₂O₃ нами были изначально нанесены буферные слои TiO₂.

Методом рентгеновской дифракции показано, что рост TiO₂ на подложке γ -Al₂O₃ происходит вдоль направления (1 0 1). Изучена морфология пленок в зависимости от температуры осаждения и дополнительной термической обработки.

Буферный слой TiO₂ способствует стабилизации осажденных на него пленок VO₂ в высокотемпературной фазе рутила, вследствие чего значительно понижается температура ДМ-перехода в VO₂. Кристаллиты пленки VO₂ в ходе МОСVD-процесса подвергаются частичному поверхностному окислению с образованием фазы V₆O₁₃. Термическая обработка при 600°С приводит к перитектическому разложению этой фазы, рекристаллизации кристаллитов VO₂ и взаимному растворению слоев VO₂ и TiO₂, что оказывает сильнейшее влияние на проводимость образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №18-73-10212.

[1] A. M. Makarevich, D. I. Sharovarov, A.R.Kaul, et al. J. of Mater. Chem. C, 2015, v. 3, № 35, 9197-9205.

[2] Z. Hiroi, H. Hayamizu, T. Yoshida, et al. Chem. of Materials, 2013, v. 25, № 11, 2202-2210.

МНОГОСЛОЙНЫЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ YBCO/Y₂O₃, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МОСVD

А.Е. Шукин¹, А.Р. Кауль¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

e-mail: aleksandr.shukin@mail.ru

Сверхпроводящие материалы применяются во многих областях энергетики, где используется их уникальная способность переносить огромные токи без потерь энергии. Один из подходов к увеличению критического тока ВТСП-материалов лежит в увеличении толщины пленки сверхпроводника. Метод МОСVD позволяет осуществлять послойный рост пленок толщиной >1 мкм, контролируя параметры осаждения каждого слоя, а также наносить промежуточные слои, создавая сверхпроводящие композитные материалы необходимой толщины с увеличенным критическим током.

Ранее нами было показано, что при росте толщины ВТСП-пленки увеличивается количество YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) фазы с неблагоприятной для критического тока ориентацией (100), постепенно покрывающей поверхность необходимой (100)-ориентированной YBCO фазы, что ограничивает возможность увеличения токонесущей способности пленок за счет их утолщения. В данной работе была исследована возможность увеличения токонесущей способности ВТСП-пленок YBCO путем послойного увеличения их толщины методом МОСVD, чередуя их с гетероэпитаксиальными прослойками Y₂O₃ для улучшения сверхпроводящих свойств. Были получены и исследованы сверхпроводящие материалы разной толщины с промежуточными слоями Y₂O₃ и без них, в том числе, образец из 10 слоев ВТСП и 9 прослоек Y₂O₃ с суммарной толщиной пленки 4 мкм. Все образцы были получены в условиях лентопротяжки на длинномерных (до 1 метра) текстурированных подложках с основой из металлической ленты. Осаждение производили из паров диваллоилметанатов иттрия, бария и меди, полученных при взрывной сублимации микропорций смеси этих веществ, подаваемых в испаритель. При исследовании пленок использованы методы XRD, SEM, EDX, ТЕМ поперечных сечений и измерение критического тока по захвату магнитного поля.

В итоге можно утверждать, что чередование тонких слоев YBCO с прослойками Y₂O₃ приводит к снижению отношения (100)-YBCO / (001)-YBCO при одинаковой толщине сверхпроводящего слоя, что позволяет вырастить более толстые пленки композита YBCO/Y₂O₃ и таким образом значительно (на 25 %) увеличить их критический ток (рис. 1).

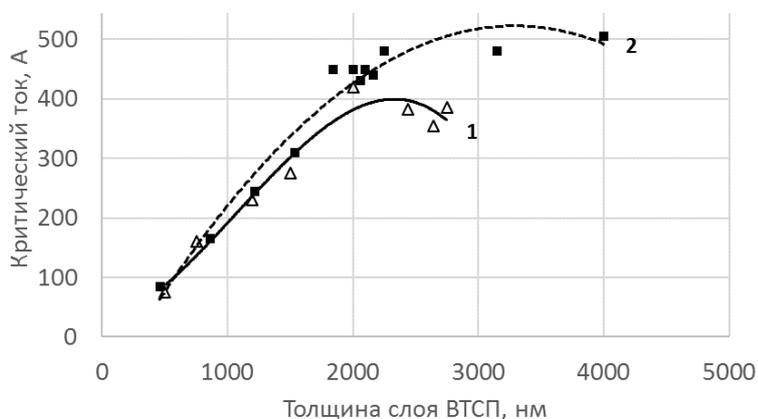


Рис. 1. Зависимость критического тока на лентах 12 мм ширины от толщины пленки ВТСП, полученной без использования прослоек Y₂O₃ (кривая 1) и с использованием прослоек Y₂O₃ (кривая 2)

Работа поддержана грантом РФФИ 17-03-01298.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ CVD СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

А.Д. Нищаклова¹, М.А. Гребёнкина^{1,2}, А.В. Окотруб^{1,2}, Л.Г. Булушева^{1,2}

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск

²НГУ, Новосибирск

e-mail: nishchakova@niic.nsc.ru

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

В настоящей работе было проведено изучение влияния температуры CVD синтеза на структуру пористого азотсодержащего углеродного материала, формирующегося на железосодержащих темплатных частицах CaO из ацетонитрила. Темплатные частицы были получены путем пиролиза $\text{Ca}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ при пониженном давлении в атмосфере аргона. В условиях химического осаждения из газовой фазы (CVD метод) при повышенной температуре на темплатных наночастицах происходит формирование азотсодержащих графеноподобных слоёв, выход которых увеличивается за счет присутствия железа [1]. Синтез проводился в температурном диапазоне от 650 °С до 900 °С с шагом в 50 °С.

Морфология и строение полученных при разных температурах образцов азотсодержащих ПУМ были исследованы методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновским фазовым анализом и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Выявлено, что углеродные материалы состоят из изогнутых графеноподобных слоёв (от 3 до 12) с множественными дефектами. Концентрация азота на поверхности образцов составляла 4–5 ат%. Измерение низкотемпературной адсорбции/десорбции N_2 показало доминирование в образцах мезопор и площадь поверхности в диапазоне 400–750 м²/г. Было проведено измерение емкостей двойнослойных электрохимических конденсаторов с электродами, изготовленными из исследуемых азотсодержащих ПУМ, в кислотной (1М H_2SO_4) и щелочной (6М KOH) средах при разных скоростях развертки 4–1000 мВ/с. Исследование процессов, происходящих внутри ячейки суперконденсатора с азотсодержащими ПУМами проводилось с помощью импедансной спектроскопии в частотном диапазоне 10 мГц–100 кГц. Были установлены зависимости между параметрами синтеза, строением и электрохимическими характеристиками исследуемых образцов азотсодержащих ПУМ.

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

[1] Shlyakhova E.V. et al. // physica status solidi (b). 2014. Vol. 251, № 12. P. 2607–2612.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ CVD-СИНТЕЗА ПОРИСТОГО АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

А.А. Федосова^{1,2}, М.А. Гребенкина^{1,2}, А.Д. Нишакова¹, Е.В. Шляхова¹,
Ю.В. Федосеева¹, Л.Г. Булушева¹, А.В. Окотруб¹

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск

²НГУ, Новосибирск

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

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) рассматриваются в качестве будущей альтернативы литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) в связи с дешевизной натрия [1]. В отличие от лития, натрий почти не интеркалирует в графит, который является коммерчески используемым анодным материалом в ЛИА. Однако углеродные материалы с увеличенными межслоевыми расстояниями и многочисленными порами являются перспективными альтернативными материалами для НИА [2]. Механизм накопления включает интеркаляцию ионов натрия в поры и их адсорбцию на дефектах. Следовательно, емкость углеродного материала зависит от размера пор, а также характера дефектных участков. Разработка эффективных анодных материалов для НИА требует установления четких взаимосвязей между структурой и электрохимическими характеристиками материала.

Нанопористый углерод, который представляет собой трехмерный углеродный каркас, обладает хорошей электрической проводимостью, химической инертностью, физической устойчивостью и низкой стоимостью и является перспективным материалом для НИА. В данной работе была синтезирована серия образцов при температурах 650 °С, 750 °С и 850 °С с помощью CVD метода. В процессе синтеза тартрат кальция разлагался в инертной среде и пониженном давлении в течение 10 минут, после чего в реактор в течение 30 минут поступали пары ацетонитрила. Температура реактора поддерживалась постоянной в процессе синтеза.

Полученная серия образцов была протестирована в качестве электродных материалов для натрий-ионных аккумуляторов и проведено измерение электрохимического импеданса. Для этого собирались полуячейки с электродами из исследуемых углеродных материалов и металлического натрия. Наиболее высокую емкость 150 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г продемонстрировал образец, синтезированный при температуре 750 °С. Было проведено моделирование годографа электрохимического импеданса с помощью подбора эквивалентной схемы, анализ циклических вольтамперограмм и заряд-разрядных кривых, что позволило интерпретировать протекающие электродные процессы.

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

[1] Bommier, C.; Ji, X.; Greaney, P. A. Electrochemical Properties and Theoretical Capacity for Sodium Storage in Hard Carbon: Insights from First Principles Calculations. *Chem. Mater.*, 2019, 31, 658–677. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01390>.

[2] Wahid, M.; Puthusseri, D.; Gawli, Y.; Sharma, N.; Ogale, S. Hard Carbons for Sodium-Ion Battery Anodes: Synthetic Strategies, Material Properties, and Storage Mechanisms. *ChemSusChem*, 2018, 11, 506–526. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701664>.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ ССVD-МЕТОДОМ

В.Р. Кузнецова^{1,2}, Е.В. Лобяк¹, Л.Г. Булушева¹, А.В. Окотруб¹

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск

²НГТУ, Новосибирск

email: kuznetsova.viktoriya.98@mail.ru

Электроды для суперконденсаторов на основе углеродных материалов с характерной высокой электрохимической ёмкостью и хорошей циклической стабильностью могут использоваться для нового поколения бытовой электроники, биомедицинских приборов и гибридных электромобилей [1]. Однако, большинство углеродных материалов, используемых для суперконденсаторов, имеют некоторые ограничения из-за их низкой электропроводности и недостаточной диффузии ионов электролита в микропорах в изготовленном электроде. Для устранения этих ограничений, создают новые бинарные гибридные электродные материалы с эффективной площадью поверхности, с высокой электрической проводимостью и обладающие высокой электрической ёмкостью [2].

В настоящей работе гибридный материал с заданными характеристиками был получен путём механического смешивания пористого углерода (ПУ) и однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) или двухслойных углеродных нанотрубок (ДУНТ), полученных ССVD-методом. Такой материал может быть перспективным для изучения электрохимических процессов за счёт синергизма свойств компонентов гибридного материала таких как: высокая удельная площадь поверхности ПУ и проводимость УНТ. Процесс получения гибридного материала состоит из нескольких стадий. Водную суспензию из ПУ и УНТ обрабатывали в ультразвуке, затем замораживали и высушивали с использованием процесса лиофилизации.

В работе было показано влияние состава и соотношения компонентов (ПУ в сочетании с ОУНТ или ДУНТ) гибридного материала на электрохимическую ёмкость суперконденсаторов при разных скоростях развёртки. Таким образом, добавка 5% ОУНТ или ДУНТ увеличивает ёмкость гибридного материала по сравнению с ПУ на 10 % при низких скоростях развёртки и до 140 % при высоких.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-01053.

[1] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang // Chem. Soc. Rev., 2012. V. 41, N. 2, P. 797–828.

[2] Q. Chang, L. Li, L. Sai, W. Shi, Q. Chen, and L. Huang // Electrochim. Acta. 2017. V. 251, P. 293–300.

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА $ZnPcX_4$ ($X = F, Cl, I$)

Д.В. Бонегардт¹, Д.Д. Клямер^{1,2}, А.С. Сухих^{1,2}, Т.В. Басова^{1,2}

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск

²НГУ, Новосибирск

e-mail: bonegardt@niic.nsc.ru

Фталоцианины металлов (MPc) – класс металлоорганических макроциклических соединений, который широко используется в качестве материалов различных электронных или оптоэлектронных устройств. Структура и свойства фталоцианинов могут существенно отличаться в зависимости от введенных заместителей в макроцикл. Известно, что пленки фталоцианинов металлов проявляют обратимый сенсорный отклик на различные газы-окислители и газы-восстановители, что обуславливает их широкое применение в качестве активных слоев оптических, адсорбционно-резистивных и электрохимических сенсоров на различные газы-аналиты (аммиак, водород, сероводород, оксид углерода и др.) [1]. Ранее было показано, что введение атомов галогена в макроцикл приводит к закономерному уменьшению электронной плотности кольца и увеличению окислительного потенциала [2]. В результате этого, галоген-замещенные фталоцианины проявляют более высокий сенсорный отклик на газы-восстановители, например на водород или аммиак, по сравнению с их незамещенными аналогами. Анализ литературы показывает, что до сих пор отсутствуют систематические исследования влияния природы атома галогена на структурные особенности и сенсорные свойства пленок.

Данная работа посвящена исследованию влияния галоген-заместителя в тетра-замещенных фталоцианинах цинка $ZnPcF_4$, $ZnPcCl_4$ и $ZnPcI_4$ на структурные и сенсорные свойства их пленок. Тонкие пленки фталоцианинов цинка(II) были получены методом вакуумного термического осаждения и центрифугирования их растворов. Исследование структурных особенностей пленок проводили методами оптической спектроскопии поглощения и РФА. Методом измерения адсорбционно-резистивного отклика проведено исследование сенсорных свойств пленок фталоцианинов на аммиак в интервале концентраций от 0,1 до 50 ppm и изучено влияние природы атома галогена в макроцикле на величину сенсорного отклика. Показано, что сенсорный отклик на аммиак уменьшается в ряду $Cl > F > I$ и не согласуется с величиной отрицательного индуктивного эффекта галогенов, а, вероятно, объясняется большее упорядоченной структурой пленок хлор-замещенного фталоцианина цинка.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-20128).

[1] Klyamer, D. D., Sukhikh A. S. et. al.// Sensors. 2018. V. 18, № 7. P. 2141.

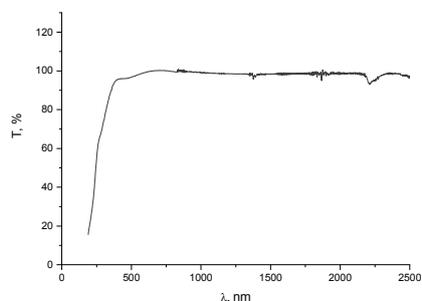
[2] Parkhomenko R. G., Sukhikh, A. S. et. al.// J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121, №2. P. 1200.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ ПАРОВ ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА В РЕАКТОРЕ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

М.Н. Чагин, И.В. Юшина, В.Р. Шаяпов, Е.А. Максимовский, М.Л. Косинова
ИИХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: chagin@niic.nsc.ru

Разработана методика ICP CVD-синтеза пленок аморфного гидрогенизированного карбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ путем разложения паров тетраметилдисилазана $[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}]_2\text{NH}$ (ТМДС). Процесс осуществляли в установке со стальным реактором, в котором создавалась индуктивно-связанная плазма с частотой 13,56 МГц. Температура подложки менялась в пределах 20 – 400 °С, мощность плазмы составляла 200 Ватт, парциальное давление ТМДС в реакторе было 1×10^{-3} Торр. В качестве газа-носителя использовался аргон. В реакционную смесь для изменения элементного состава пленок добавлялся азот. Пленки осаждали на подложки Si(100), Ge(111) и пластины из кварцевого стекла. Толщина получаемых пленок варьировалась в диапазоне 150-200 нм. Для характеристики пленок использовали следующие методы: эллипсометрия, ИК-спектроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, спектрофотометрия. Методом оптической эмиссионной спектроскопии исследован состав газовой фазы во время процесса осаждения. Изучено влияние температуры синтеза и состава исходной газовой смеси на скорость осаждения пленок, типы химических связей, морфологию поверхности и оптические характеристики.

Основные полосы ИК-спектров соответствуют связям Si-C (800 см^{-1}), Si-N (960 см^{-1}), Si-CH₂-Si (1050 см^{-1}), Si-O (1100 см^{-1}), Si-CH₃ (1250 см^{-1}), C=N (1650 см^{-1}), C≡N (2180 см^{-1}), C-H (2930 см^{-1}), N-H (3360 см^{-1}). Все спектры содержат водородсодержащие связи: C-H, Si-CH₂-Si, Si-CH₃, что свидетельствует о полимероподобном строении пленок. Увеличение потока азота вызвало увеличение оптической плотности полос поглощения, связанных с валентными колебаниям азотсодержащих связей. Данные, полученные ИК-спектроскопией качественно соответствуют результатам определения элементного состава пленок методом ЭДС. При изменении температуры подложки атомная концентрация элементов в пленках, полученных из смеси ТМДС+Ar изменялась в интервале 40÷50, 22÷28, 28-17 и 9÷4 ат. % для углерода, кремния, азота и кислорода, соответственно. При добавлении в газовую смесь N₂, содержание азота увеличивалось до 54 ат. %, а содержание углерода падает до 13 ат. %. Количество кремния и кислорода при этом не меняется и составляет около 23 и 9 ат. %, соответственно. В результате анализа эмиссионных спектров с использованием литературных источников и баз данных обнаружено, что состав газовой фазы отличается для исходных смесей ТМДС + Ar и ТМДС + N₂.



Спектр пропускания пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$

Полученные пленки имели коэффициент пропускания света около 90 % в широком интервале спектра, показатель преломления изменялся от 1.60 до 1.85, оптическая ширина запрещенной зоны $E_g = 3.0 \div 3.8$ эВ в зависимости от условий их синтеза.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИИХ СО РАН.

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ГАЗОВОЙ СМЕСИ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КИСЛОРОДА И АЗОТА**

Н.И. Файнер, А.Г. Плеханов
ИИХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: nadezhda@niic.nsc.ru

С целью создания бескислородных диэлектриков, твердых, защитных и антикоррозионных покрытий химическое осаждение из газовой фазы с использованием кремнийорганических соединений применяется для нанесения тонких пленок и покрытий карбонитрида кремния SiC_xN_y . Из-за высокого содержания углерода в этих соединениях (табл.) в пленках SiC_xN_y , особенно при более высоких температурах, будет происходить ухудшение оптических свойств, уменьшение ширины запрещенной зоны, делая их неподходящими для широкого использования в оптоэлектронике, солнечной энергетике, фотонике.

Исходное соединение		Si:C:N:H	[C], ат.%,
1,1,3,3-тетраметилдисилазан	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}]_2\text{NH}$, (ТМДС)	2:4:1:14	36
1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотрисилазан	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$ (ГМЦТС)	3:6:3:21	33
метилтрис(диэтиламино)силан	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ (МТДЭАС)	1:15:3:33	65

При введении дополнительных газов, таких как H_2 , N_2 , O_2 , N_2O , к кремнийорганическим веществам-предшественникам оптические свойства материала улучшаются за счет уменьшения в них концентрации углерода и изменения химического состава в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$. Для получения пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ нами было применено высокочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы, используя смеси кремнийорганических предшественников с кислородом и азотом разного состава в температурном интервале синтеза 373–973 К. Разработан метод получения высокопрозрачных в УФ, видимой и ИК областях спектра и имеющие коэффициенты пропускания 91–99% («красный сдвиг» края полосы фундаментального поглощения), 94–99% и 92–99% («синий сдвиг» края полосы фундаментального поглощения) пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, используя следующие газовые смеси: ТМДС+ O_2 + N_2 , ТМДС+ O_2 +3 N_2 и ТМДС+ O_2 +4 N_2 , соответственно. Повышение концентрации азота и температуры синтеза до 973 К приводит к резкому уменьшению содержания углерода в составе пленок и увеличению оптической ширины запрещенной зоны E_g , а именно: 5.4–1.5 эВ, 4.2–5.2 эВ, 4.4–5.4 эВ.

Пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, синтезированные из газовой смеси ГМЦТС, O_2 и N_2 , также имеют очень высокую прозрачность (95-99%) в вышеуказанном диапазоне. В этих пленках наблюдается интересная закономерность. В интервале температур 373–573 К проявляется «синий сдвиг» края полосы фундаментального поглощения от 490 нм до 317 нм, а в интервале от 673 до 973 К регистрируется «красный сдвиг» края полосы поглощения от 450 до 540 нм. С этими различными эффектами связано и изменение значений ширины запрещенной зоны: для пленок, полученных в температурном интервале 373-573К, она растет от 3.28 до 5.25 эВ, а в интервале 673 – 973 К падает от 4.20 до 1.87 эВ.

Несмотря на высокое содержание углерода в МТДЭАС, пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенные из газовых смесей общего состава МТДЭАС + O_2 + $x\text{N}_2$ в интервале температур 373–873 К также обладают высоким пропусканием 92–99,7 % в области от УФ до ИК.

Работа выполнена в рамках госзадания ИИХ СО РАН.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ICP CVD-СИНТЕЗА НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ СМЕСЕЙ ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА С АРГОНОМ И АЗОТОМ

М.Н. Чагин¹, В.В. Кайчев², В.С. Суляева¹, Е.Я. Гагапова³,
Е.А. Максимовский¹, М.Н. Хомяков⁴, М.Л. Косинова¹

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск

²ИК СО РАН, Новосибирск

³ИТ СО РАН, Новосибирск

⁴ИЛФ СО РАН, Новосибирск

e-mail: chagin@niic.nsc.ru

Среди физических свойств пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ наиболее изучены электро-физические, оптические и механические характеристики. В меньшей степени внимание было уделено определению зависимости смачиваемости поверхности пленок от условий синтеза. Целью данной работы является исследование изменений величины краевого угла смачивания и свободной поверхностной энергии тонких пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, полученных методом химического осаждения из газовой фазы с активацией индуктивно-связанной плазмой высокочастотного разряда (ICP CVD) из тетраметилдисилазана $[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}]_2\text{NH}$ на подложках из Si(100) и титанового сплава ВТ6. Осаждение проводили при температуре 200 °С, мощность ВЧ-разряда частотой 13,56 МГц задавалась равной 200 Вт. В качестве газа-активатора использовался аргон. Дополнительный газ – азот ($0 \div 36 \text{ см}^3/\text{мин}$). Проведено комплексное исследование пленок с привлечением методов КР-, РФЭ-спектроскопии, СЭМ и АСМ, наноиндентирования, измерения краевого угла смачивания позволившее установить закономерности изменения химического состава и строения пленок от условий их синтеза, а также взаимосвязь строения и состава слоев с их функциональными характеристиками.

По данным РФА синтезированные пленки имели аморфную структуру. Все КРС-спектры содержали единственный максимум при 520 см^{-1} , относящийся к колебаниям решетки монокристаллического кремния. Отсутствие полос D и G в области 1340 и 1580 см^{-1} , характерных для кластеров неупорядоченного графита, указывает на их отсутствие в пленке. При увеличении скорости потока азота от 0 до $36 \text{ см}^3/\text{мин}$ относительные концентрации (атомные соотношения) элементов в приповерхностном слое образцов, определенные на основании данных РФЭС, изменялись в интервалах $0.46 \div 0.77$, $3.8 \div 0.75$ и $1.3 \div 1.4$ для $[\text{N}]/[\text{Si}]$, $[\text{C}]/[\text{Si}]$ и $[\text{O}]/[\text{Si}]$, соответственно.

Проведено исследование смачиваемости поверхности пленок на титановом сплаве ВТ6 с использованием полярной (вода) и неполярной (дийодометан) жидкостей для определения свободной энергии поверхности. В таблице указаны значения краевых углов смачивания (КУС) водой и рассчитанная свободная энергия поверхности (СЭП).

Номер образца	F(N ₂)	Подложка Ti (ВТ6)	
		КУС	СЭП
1	0	69.45 ± 0.29	44.80 ± 2.55
2	15	48.92 ± 0.44	53.67 ± 2.34
3	36	47.70 ± 2.68	54.67 ± 0.44

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-53-80016_БРИКС).

ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННЫЙ CVD СИНТЕЗ МАССИВОВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

В.Е. Архипов, А.В. Гусельников, А.Л. Смирнов,
Г.Н. Грачев, С.Н. Багаев, А.В. Окотруб
¹ИИХ СО РАН, Новосибирск
²ИЛФ СО РАН, Новосибирск
e-mail: Slavaarhipov@ngs.ru

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

Совместными усилиями ИИХ СО РАН и ИЛФ СО РАН разработан новый метод получения массивов ориентированных углеродных нанотрубок, позволяющий проводить синтез без герметичной камеры, в потоке инертного газа. Метод основан на взаимодействии ИК-лазерного излучения с реакционной смесью, подаваемой в мощный поток инертного газа, направленного перпендикулярно поверхности подложки в локальной области. Мощность лазерного излучения 1–2 кВт, частота импульсов 30–60 кГц. Реакционная камера сконструированной таким образом, что инертный газ смешивается с реакционной смесью, проходят через фокус лазерного разряда и разлагаются до атомарного и ионного состояния. Продукты разложения поступают с потоком газа на выход реакционной камеры, который расположен перпендикулярно поверхности подложки.

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

Реакционная камера способна перемещаться над поверхностью на координатном столе, что позволяет наносить нанотрубки в любой точке подложки, а также покрыть слоем ориентированных нанотрубок всю подложку (1300*1600 мм). В результате работы были подобраны условия для получения на поверхности металлических подложек, представляющих собой лист металла (нержавеющая сталь, медь), массивов ориентированных УНТ. Разработка методики предварительной модификации поверхности медных пластин при помощи интерфейса медь/алюминий/оксид алюминия позволило значительно увеличить адгезию углеродного материала к подложке. Подобраны условия для проведения синтеза на тонких медных пластинах, что позволяет использовать метод для изготовления электродов суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов. Определена средняя скорость роста углеродных нанотрубок в процессе синтеза с лазерно-плазменной активацией.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПЕРКОЛЯЦИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОХОРНОВ

К.И. Баскакова¹, О.В. Седельникова^{1,2}, Н.И. Алферова¹, Е.А. Максимовский¹,
П.Е. Плюснин¹, Л.Г. Булушева^{1,2}, А.В. Окотруб^{1,2}

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск

²НГУ, Новосибирск

e-mail: baskakova@niic.nsc.ru

Электродуговой синтез может быть использован для получения углеродных наноструктур различной морфологии в зависимости от параметров синтеза и состава электрической дуги. Один из возможных продуктов – углеродные нанохорны (УНХ), которые представляют собой агломераты коротких тубулярных структур с коническими кончиками. УНХ и композиционные материалы на их основе перспективны для создания материалов, экранирующих электромагнитное излучение.

В данной работе мы исследовали влияние добавления толуола C₇H₈ в электрическую дугу при сгорании графитового стержня на морфологию УНХ и их электромагнитные свойства в широком диапазоне частот. Синтез проводился при напряжении 60 В, токе 0,5 кА в атмосфере гелия при давлении 0,5 атм. Полученные УНХ были изучены различными микроскопическими и спектроскопическими методами. Полистирольные (ПС) композиционные материалы, содержащие 1–32 масс % УНХ, получали растворным методом в хлороформе.

Значения диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности рассчитывались в диапазоне 1 кГц–7 МГц на основе измерений импеданса электрохимической ячейки, эквивалентной конденсатору, заполненному композитной пленкой. Было проведено моделирование экспериментальных данных эквивалентными электрическими цепями. Выше порога перколяции, импеданс композитов можно описать параллельной RC-цепью. Когда концентрация УНХ выше порога перколяции, эквивалентные схемы содержат резистор, который соответствует формированию перколяционной сети в объемном образце (рис. 1). Добавление толуола при синтезе приводит к увеличению роли Ван-дер-Ваальсовых контактов между УНХ и образованию вторичных ассоциатов из агломератов нанохорнов.

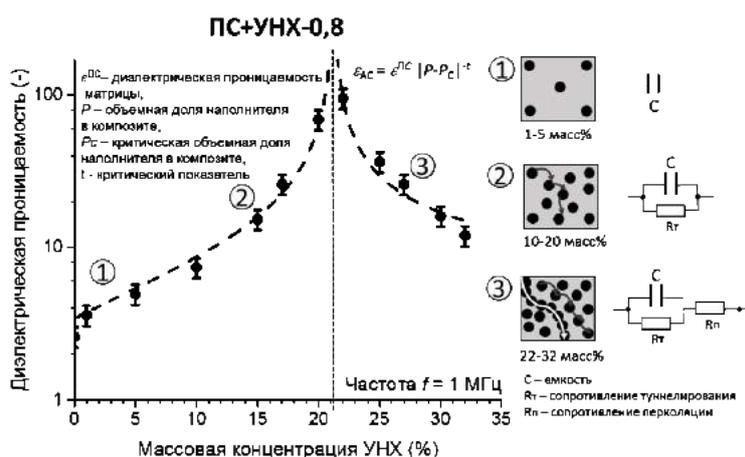


Рис. 1. Моделирование электрической перколяции в композиционных материалах ПС+УНХ-0,8.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-32-90210).

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ
ПЛЁНОК W И S ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА**

Li Hongda¹, С.А. Сосновский², В.И. Сачков², Yu Xiaolin³
¹Shenyang ligong university, 6 Nanping Middle Rd, Hunnan Qu,
Shenyang Shi, Liaoning Sheng, Shenyang, 110168
²ТГУ, Томск
³ТПУ, Томск
e-mail: ssa777@mail.ru

На базе импульсного электронного ускорителя создан плазмохимический стенд, на котором проведены экспериментальные исследования неравновесных плазмохимических процессов разложения газофазных галогенидов. Приведены результаты моделирования низкотемпературной плазмы с использованием автоматизированных систем термодинамических расчетов TERRA и FAKIR. Расчеты выполнялись для интервала температур 300–4000 К и интервала давлений исходной смеси 0,01–0,1 МПа. Конечным результатом расчетов были значения равновесных мольных концентраций химических соединений, образование которых в данных условиях термодинамически возможно. На их основе построены графики зависимостей мольных концентраций образующихся химических соединений исследуемой системы от температуры и давления. Результаты экспериментальных исследований подтвердили результаты анализа реакций и термодинамических расчётов. В ходе работы разработана феноменологическая модель плазмохимического синтеза плёнок из газофазных галогенидов при воздействии импульсного электронного пучка. Анализ реакций, проведенный в ходе термодинамического моделирования, показал, что в условиях восстановительной плазмы образованной из галогенидов серы и вольфрама с водородом и азотом в различных сочетаниях, возможно образование конденсированной фазы в виде плёнки данных элементов и безводного фтористого водорода. Показано, что при воздействии импульсного электронного пучка на газофазные галогениды реализуется цепной механизм разложения галогенидов.

При разложении гексафторида серы энергозатраты электронного пучка на диссоциацию одной молекулы SF₆ не превышали 2,1 эВ. Реальные значения затрат энергии электронного пучка на разложение SF₆ меньше 2 эВ и, соответственно, меньше стандартной энтальпии образования SF₆, равной 12,4 эВ. Энергозатраты электронного пучка на разложение гексафторида серы в смеси с азотом тоже были меньше стандартной энтальпии образования SF₆. Это указывает на реализацию цепного процесса, инициируемого импульсным электронным пучком.

Причиной низких энергозатрат, существенно меньших энергии диссоциации гексафторида вольфрама – 4,5 эВ, на восстановление вольфрама из WF₆ при воздействии электронного пучка является протекание цепных реакций в плазмохимическом процессе. Наиболее вероятным механизмом реализации цепной реакции является ионно-кластерный. Удельная энтальпия отрыва атома вольфрама от металлического кластера, равная 8,8 эВ, почти в два раза превышает энергию диссоциации молекулы гексафторида вольфрама. Поэтому энергии, выделяющейся при образовании кластера из металлического вольфрама, достаточно для разложения молекул WF₆, конденсирующихся на этом кластере.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект №. 10.3031.2017 / 4.6 и при поддержке Программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета.

ЭФФЕКТ ОСАЖДЕНИЯ ЛИТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АЗОТА

К.М. Попов, В.Е. Архипов, В.И. Сысоев, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб
ИНХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: popov@niic.nsc.ru

Исследование взаимодействия Li с поверхностью допированных графеновых плёнок представляет интерес с точки зрения понимания образования химических связей в результате процессов литиевой интеркаляции в анод батареек [1, 2]. Для проведения исследования поликристаллическая плёнка CVD-графена, полученная из водородно-метановой смеси была перенесена с медной фольги на поверхность Si/SiO₂. Измерены рентгеноэлектронные спектры графена располагавшегося на поверхности кремниевой подложки подвергнутого бомбардировке ионами азота. Установлено наличие графитоподобной, пиридиноподобной и гидрированной пиридиноподобной форм азота после облучения пучком ионов N₂⁺ с энергией 1 кэВ при давлении 10⁻⁵ мбар. Наблюдается суммарное преобладание пиридиноподобной и гидрированной пиридиноподобной форм азота. Установлено наличие молекулярного азота в слое между графеном и подложкой. В результате термического напыления лития происходит образование допированного литием графена и связей Li–N. Литий адсорбируется преимущественно вокруг графитового азота по сравнению с пиридиноподобным [3].

- [1] Du M., Sun J., Chang J., Yang F., Shi L. and Gao L. // 2014, RSC Adv. 4 42412–7.
[2] Lapteva L.L., Fedoseeva Y.V., Shlyakhova E.V., Makarova A.A., Bulusheva L.G. and Okotrub A.V. // 2019, J. Mater. Sci. 54 11168–78.
[3] Bulusheva L.G., Kanygin M.A., Arkhipov V.E., Popov K.M., Fedoseeva Y.V., Smirnov D.A. and Okotrub A.V. // 2017, J. Phys. Chem. C 121 5108–14.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А		Д	
Айвазян Г.	60	Двуреченский А.В.	32
Акбар Ф.Я.	78	Демин В.Н.	43
Алферова Н.И.	88	Доровских С.И.	57
Антонов В.А.	37, 59	Е, Ж	
Архипов В.Е.	87, 90	Емельянов А.А.	34, 35
Асмедьянова А.Д.	75	Жерикова К.В.	71, 73
Б		З	
Багаев С.Н.	87	Забуслаев С.В.	62, 73
Бадудин С.С.	62	Залялов Т.М.	58
Бакланова Н.И.	48, 56	Захарченко К.В.	63
Баковец В.В.	46	Зеленина Л.Н.	72
Баскакова К.И.	88	Зиновьев В.А.	32
Басова Т.В.	36, 83	Зиновьева А.Ф.	32
Белая С.В.	46	И	
Блошкин А.А.	32	Игошкин А.М.	71
Богословцева А.Л.	64	Игуменов И.К.	22, 62
Бойцова О.В.	78	Ильин И.Ю.	72, 75
Бонегардт Д.В.	83	Исламов Д.Р.	58
Борисов В.О.	43	К	
Булушева Л.Г.	39, 40, 80, 81, 82, 88, 90	Капустин В.И.	63
В		Караковская К.И.	72
Васильев В.Ю.	24	Катков М.В.	60
Васильева И.Г.	21, 62	Кауль А.Р.	30, 61, 69, 78, 79
Величко Д.А.	33	Кириенко В.В.	32
Викулова Е.С.	23, 62, 72, 73, 75	Клементе И.Э.	29
Г		Клямер Д.Д.	36, 83
Гатапова Е.Я.	53	Козлова С.Г.	20
Горшков Д.В.	62	Колодин А.Н.	54, 86
Грачев Г.Н.	43, 7	Коренев П.А.	33
Гребенкина М.А.	80, 81	Корольков И.В.	46, 74
Гурова О.А.	40	Косинова М.Л.	41, 44, 70, 84, 86
Гусельников А.В.	87	Косяков В.И.	70
		Крисюк В.В.	20, 27, 74
		Кручинин В.Н.	52

Кузнецов М.В.	65	Петухова Д.Е.	77
Кузнецова В.Р.	82	Плеханов А.Г.	42, 85
Куратьева Н.В.	73, 74	Плотников М.Ю.	35
Кучумов Б.М.	62, 76	Плюснин П.Е.	88
Л		Попов В.П.	37, 59
Лебедев М.С.	26, 45, 52, 58, 60, 77	Попов К.М.	90
Лобяк Е.В.	39, 82	Поповецкий П.С.	54
Лозанов В.В.	48	Р	
Ломов А.А.	37	Рахлин В.И.	31
Лукашов В.В.	22	Рахманова М.И.	46
М		Ребров А.К.	34
Макаренко А.М.	71	Руденко К.В.	25, 29, 37, 59
Максимовский Е.А.	46, 88	С	
Малиновская Т.Д.	49	Сафонов А.И.	64
Мареев А.В.	31	Сачков В.И.	49, 89
Маркелова М.Н.	69	Седельникова О.В.	40, 88
Маслова О.В.	41	Семенова О.И.	51
Масюк А.В.	33	Смирнов А.Л.	43, 87
Меренков И.С.	28, 63	Смирнова Т.П.	43
Мирзаева И.В.	20	Смоленцев А.И.	75
Могильников К.П.	51	Соколов В.В.	76
Мороз Э.М.	50	Сосновский С.А.	49, 89
Морозова Н.Б.	23, 48, 57, 72, 75	Спирина А.А.	38
Мяконьких А.В.	29, 37, 59	Стабников П.А.	74
Н		Старинский С.В.	64
Ненашев А.В.	32	Стручевская А.Ю.	73
Нигаард Р.Р.	30, 69	Суляева В.С.	44, 54, 64, 86
Николаева Н.С.	47	Сухих А.С.	23, 36, 83
Нищаклова А.Д.	80, 81	Сухих Т.С.	75
О		Сысоев В.И.	90
Окотруб А.В.	39, 40, 80, 81, 82, 87, 88, 90	Сысоев С.В.	23, 72, 74
Осипова Ю.А.	30	Т	
П		Тетерина А.А.	23
Первухина Н.В.	74	Тимошенко Н.И.	34, 64
		Тихоненко Ф.В.	59
		Тряхов Д.Е.	47

У

Уркасым Кызы С. 74
Усубалиев Н.А. 65

Ф

Файнер Н.И. 42, 85
Федосеева Ю.В. 39, 81
Федосова А.А. 81
Филатова И.Ю. 76

Х

Хмель С.Я. 26
Хомяков М.Н. 43, 55, 63

Ц

Цыбуля С.В. 19
Цымбаренко Д.М. 69
Цырендоржиева И.П. 31

Ч

Чагин М.Н. 84, 86
Чесноков Д.В. 65

Ш, Щ

Шароваров Д.И. 78, 61
Шаяпов В.Р. 41, 46, 60, 63, 84
Шварц Н.Л. 38
Шестаков В.А. 70
Шляхова Е.В. 39, 81
Шуркина А.С. 69
Щукин А.Е. 79

Ю, Я

Юдин И.Б. 34, 35
Юшина И.В. 46, 84
Якимов А.И. 32

Hongda Li 49, 89

Yu Xiaolin 49, 89

СОДЕРЖАНИЕ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ВСТУПЛЕНИЕ	5
ПРОГРАММА	9
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	17
Наноструктуры как продукт самоорганизации неравновесных состояний С.В. Цыбуля	19
Квантовохимическое исследование стабильности димерных комплексов для газофазного осаждения Cu—Pd плёнок И.В. Мирзаева, С.Г. Козлова, В.В. Крисюк	20
Химическое осаждение пленок с позиции термодинамики неравновесных процессов И.Г. Васильева	21
Методы описания реагирующего пограничного слоя в CVD процессах В.В. Лукашов, И.К. Игуменов	22
Летучие комплексы Pd(II) с тетраденатными основаниями шиффа на основе этилендиамина и их применение для синтеза биметаллических соединений А.А. Тетерина, Е.С. Викулова, А.С. Сухих, С.В. Сысоев, Н.Б. Морозова	23
Атомно-слоевое осаждение тонких пленок нитрида кремния и диоксида кремния (обзор литературных данных) В.Ю. Васильев	24
Атомно-слоевое осаждение тонких пленок диэлектриков и металлов для перспективных приборов нанoeлектроники К.В. Руденко	25
Низкотемпературный синтез наноразмерных структур SiO_x-TiO₂ для фотокатализа С.Я. Хмель, М.С. Лебедев	26
МОСVD композитных пленок из гетерометаллических прекурсоров В.В. Крисюк	27
Ориентированный рост нанослоев h-BN:C и их свойства И.С. Меренков	28
Атомно-слоевое осаждение нитридов титана и тантала с низким электрическим сопротивлением А.В. Мяконьких, И.Э. КLEMENTE, К.В. Руденко	29
Новый подход к дозированию прекурсоров в системах МОСVD и его применение к синтезу тонких пленок h-LuFeO₃ и тонкопленочных гетероструктур на его основе Р.Р. Нигаард, Ю.А. Осипова, А.Р. Кауль	30
Синтез органиламиносиланов (RNH)_nSiX_{4-n} – прекурсоров для CVD процессов А.В. Мареев, И.П. Цырендоржиева, В.И. Рахлин	31

Кремниевые наноструктуры с квантовыми точками, сопряженные с композитными металл-диэлектрическими метаповерхностями	32
А.В. Двуреченский, А.И. Якимов, В.В. Кириенко, А.А. Блошкин, А.Ф. Зиновьева, А.В. Ненашев, В.А. Зиновьев	
Выращивание алмазных пластин высокой чистоты методом MW-PACVD в микроволновом плазменном реакторе PLASSYS SSSDR150	33
П.А. Коренев, А.В. Масюк, Д.А. Величко	
Газоструйный синтез алмазных структур с СВЧ активацией газов предшественников	34
А.А. Емельянов, А.К. Ребров, Н.И. Тимошенко, И.Б. Юдин	
Зондовая подача метана при газоструйном HW CVD синтезе алмазных структур	35
А.А. Емельянов, М.Ю. Плотников, И.Б. Юдин	
Фталоцианины металлов в качестве активных слоев химических сенсоров	36
Т.В. Басова, Д.Д. Клямер, А.С. Сухих	
Структура диэлектриков на основе атомно-осажденных оксидов гафния-циркония в скрытых слоях КНИ и КНС	37
В.П. Попов, В.А. Антонов, А.В. Мяконьких, А.А. Ломов, К.В. Руденко	
Анализ CVD роста планарных нанопроволок GaAs по механизму пар-жидкость-кристалл	38
А.А. Спирина, Н.Л. Шварц	
Синтез азот-допированного пористого углеродного материала из ацетонитрила и солей кальция (тарترات, адипинат, глутарат)	39
Е.В. Шляхова, Ю.В. Федосеева, Е.В. Лобяк, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева	
Строение и электронная структура серы и сульфида мышьяка, инкапсулированных в углеродных нанотрубках	40
О.В. Седельникова, О.А. Гурова, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб	
Химический состав плазмы в процессах плазмохимического осаждения пленок из паров 1,4-бис(триметилсилил)-пиперазина и 4-(триметилсилил)морфолина	41
В.Р. Шаяпов, О.В. Маслова, М.Л. Косинова	
Синтез аморфных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ плазмохимическим разложением газовой смеси 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана, ферроцена и гелия	42
А.Г. Плеханов, Н.И. Файнер	
Лазерно-плазмохимическое осаждение пленок карбонитрида кремния из паров гексаметилдисилазана и смеси (ГМДС + бензол)	43
В.Н. Демин, Т.П. Смирнова, В.О. Борисов, Г.Н. Грачев, А.Л. Смирнов, М.Н. Хомяков	
Низкотемпературный синтез плёнок SiC_xN_y методом реактивного магнетронного распыления	44
В.С. Суляева, М.Л. Косинова	
Различные маршруты атомно-слоевого осаждения тонких пленок $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2 (0 \leq x \leq 1)$ и многослойных структур $\text{N}^*(\text{HfO}_2/\text{TiO}_2)$	45
М.С. Лебедев	
CVD пленки $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_3\text{S}$ и их оптические свойства	46
С.В. Белая, В.В. Баковец, М.И. Рахманова, И.В. Юшина, Е.А. Максимовский, И.В. Корольков, В.Р. Шаяпов	

Гетероструктуры на основе фталоцианинов металлов и наночастиц Pd, Au: получение методами газофазного осаждения и исследование структурных особенностей Н.С. Николаева, Д.Е. Тряхов	47
Особенности взаимодействия иридия, полученного методом МОСVD, с карбидами переходных металлов В.В. Лозанов, Н.Б. Морозова, Н.И. Бакланова	48
Термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование процессов осаждения плёнок In₂O₃, Dy₂O₃, DyInO₃ из газовой фазы Li Hongda, С.А. Сосновский, В.И. Сачков, Т.Д. Малиновская, Yu Xiaolin	49
Метод PDF для определения фазового состава и локальной структуры наноматериалов (обзор) Э.М. Мороз	50
Метод измерения пористой структуры тонких диэлектрических слоев О.И. Семенова, К.П. Могильников	51
Оптические свойства пленок простых и смешанных оксидов, полученных методом атомно-слоевого осаждения В.Н. Кручинин, М.С. Лебедев	52
Методы определения свойств смачивания поверхностей Е.Я. Гатапова	53
Исследование шероховатости пленок на основе органоzeлей наночастиц Ag с модифицированной поверхностью методом определения краевых углов смачивания А.Н. Колодин, В.С. Суляева, П.С. Поповецкий	54
Определение физико-механических свойств тонких пленок при помощи сканирующего нанотвердомера НАНОСКАН-3D М.Н. Хомяков	55
Возможности химического материаловедения в решении проблем получения карбидокремниевых композиционных материалов Н.И. Бакланова	56
Особенности роста Pt слоев с развитой структурой на контактах медицинских электродов С.И. Доровских, Н.Б. Морозова	57
Получение плёнок оксида гафния с низкими токами утечек для приборов микроэлектроники субмикронных размеров Т.М. Залялов, М.С. Лебедев, Д.Р. Исламов	58
Электронные свойства КНИ структур с атомно-осажденными на кремний изолирующими слоями оксида гафния и циркония В.П. Попов, В.А. Антонов, <u>Ф.В. Тихоненко</u> , А.В. Мяконьких, К.В. Руденко	59
Антиотражающие свойства черного кремния при пассивации его поверхности методом атомно-слоевого осаждения: моделирование и эксперимент М.В. Катков, М.С. Лебедев, В.Р. Шаяпов, Г. Айвазян	60
Разработка оборудования для получения функциональных покрытий методом химического осаждения из газовой фазы Д.И. Шароваров, А.Р. Кауль	61

Модификация поверхности каналов стеклянных невосстановленных микроканальных пластин методом импульсного MOCVD	62
Д.В. Горшков, Е.С. Викулова, С.С. Бадудин, С.В. Забускаев, Б.М. Кучумов, И.Г. Васильева, И.К. Игуменов	
Механические свойства и износостойкость защитных покрытий карбонитрида бора, полученных методом химического осаждения из газовой фазы	63
В.Р. Шаяпов, И.С. Меренков, К.В. Захарченко, В.И. Капустин, М.Н. Хомяков	
Осаждение фторполимерных пленок на поверхности вращающихся трубок методом HW CVD	64
А.Л. Богословцева, В.С. Суляева, С.В. Старинский, Н.И. Тимошенко, А.И. Сафонов	
Интерференционная LCVD нанолитография	65
Д.В. Чесноков, Н.А. Усубалиев, М.В. Кузнецов	
СТЕНОВЫЕ ДОКЛАДЫ	67
Моделирование интерфейсов тонких пленок LuFeO_3 на монокристаллических подложках YSZ различной ориентации	69
Р.Р. Нигаард, М.Н. Маркелова, А.С. Шуркина, Д.М. Цымбаренко, А.Р. Кауль	
Обобщенная CVD-диаграмма системы Si-C-N-H-He(Ar)	70
В.А. Шестаков, В.И. Косяков, М.Л. Косинова	
Термохимия предшественников MOCVD: структура-свойство	71
А.М. Макаренко, К.В. Жерикова, А.М. Игошкин	
Летучие комплексы иридия (I) с β-дикетонами и карбонилами: синтез и исследование термических свойств	72
К.И. Караковская, Е.С. Викулова, И.Ю. Ильин, Л.Н. Зеленина, С.В. Сысоев, Н.Б. Морозова	
MOCVD предшественники циркония, церия и иттрия: синтез, кристаллохимическое и термическое исследования	73
А.Ю. Стручевская, К.В. Жерикова, Е.С. Викулова, Н.В. Куратьева, С.В. Забускаев	
Новая фаза летучих прекурсоров трис-дипивалоилметанатов лантаноидов	74
П.А. Стабников, Н.В. Первухина, Н.В. Куратьева, И.В. Корольков, С. Уркасым Кызы, С.В. Крисюк, С.В. Сысоев	
Синтез и характеристика гомо- и гетеролигандных комплексов серебра (I) с фторированными β-дикетонами	75
А.Д. Асмедьянова, Е.С. Викулова, И.Ю. Ильин, А.И. Смоленцев, Т.С. Сухих, Н.Б. Морозова	
Новый источник для получения карбонитридных слоёв и упрочнения поверхности материалов	76
В.В. Соколов, И.Ю. Филатова, Б. М. Кучумов	
Влияние состава на структуру и свойства тонких пленок $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$, полученных методом атомно-слоевого осаждения	77
Д. Е. Петухова, М.С. Лебедев	
Получение тонкопленочных материалов системы диоксидов ванадия и титана методом MOCVD	78
Ф.Я. Акбар, Д.И. Шароваров, О.В. Бойцова, А.Р. Кауль	

Многослойные сверхпроводящие гетероструктуры YBCO/Y₂O₃, полученные методом MOCVD	79
А.Е. Щукин, А.Р. Кауль	
Влияние температуры CVD синтеза на структуру и свойства пористого азотсодержащего углеродного материала	80
А.Д. Нищаклова, М.А. Гребёнкина, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева	
Влияние температуры CVD-синтеза пористого азотсодержащего углеродного материала на электрохимические свойства в натрий-ионных аккумуляторах	81
А.А. Федосова, М.А. Гребенкина, А.Д. Нищаклова, Е.В. Шляхова, Ю.В. Федосеева, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб	
Электрохимические свойства гибридных материалов на основе пористого углерода и углеродных нанотрубок, полученных CCVD-методом	82
В.Р. Кузнецова, Е.В. Лобяк, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб	
Синтез, характеристика и исследование сенсорных свойств галогензамещенных фталоцианинов цинка ZnPcX₄ (X = F, Cl, I)	83
Д.В. Бонегардт, Д.Д. Клямер, А.С. Сухих, Т.В. Басова	
Оптические свойства пленок, образующихся из паров тетраметилдисилазана в реакторе с индуктивно связанной плазмой	84
М.Н. Чагин, И.В. Юшина, В.Р. Шаяпов, М.Л. Косинова	
Получение высокопрозрачных пленок SiC_xN_yO_z:H плазмохимическим разложением газовой смеси кремнийорганических соединений, кислорода и азота	85
Н.И. Файнер, А.Г. Плеханов	
Влияние условий ICP CVD-синтеза на состав и свойства поверхности пленок SiC_xN_y:H, сформированных из смесей тетраметилдисилазана с аргоном и азотом	86
М.Н. Чагин, А.Н. Колодин, В.С. Суляева, М.Л. Косинова	
Лазерно-плазменный CVD синтез массивов ориентированных углеродных нанотрубок на металлических подложках	87
В.Е. Архипов, А.В. Гусельников, А.Л. Смирнов, Г.Н. Грачев, С.Н. Багаев, А.В. Окотруб	
Электрическая перколяция в полимерных композиционных материалах на основе полистирола и углеродных нанохорнов	88
К.И. Баскакова, О.В. Седельникова, Н.И. Алферова, Е.А. Максимовский, П.Е. Плюсин, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб	
Термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование процессов осаждения плёнок W и S из газовой фазы при воздействии импульсного электронного пучка	89
Hongda Li, С.А. Сосновский, В.И. Сачков, Yu Xiaolin	
Эффект осаждения лития на поверхности графена после облучения ионами азота	90
К.М. Попов, В.Е. Архипов, В.И. Сысоев, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб	
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	91
СОДЕРЖАНИЕ	94

ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ТРАВЛЕНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК PLASSYS

СЕРИЯ MP — ВЫСОКОВАКУУМНЫЕ/УЛЬТРАВЫСОКОВАКУУМНЫЕ УСТАНОВКИ НАПЫЛЕНИЯ



ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ

- камера цилиндрической или прямоугольной формы, с фронтальным или верхним расположением дверцы;
- диаметр стандартных камер 350, 400, 450, 600 или 900 мм;
- шлюзовой загрузчик двух типов: обеспечивающий загрузку одиночных пластин или одновременно нескольких пластин (кассетного типа);
- магнетроны постоянного или высокочастотного переменного тока прямоугольной или круглой формы;
- конфигурации с верхним или нижним расположением магнетронов;
- создание кластерных систем, конфокальное расположение источников, одновременное напыление нескольких материалов;
- статическое и динамическое окисление во время осаждения, планетарное вращение, вертикальные перемещения держателя подложек;
- RF/DC смещение на подложку;
- нагрев подложки до 1000°C.

ПРИМЕНЕНИЕ

- нанесение однослойных и многослойных тонких пленок;
- магнитные пленки;
- оптические покрытия;
- совместное напыление различных материалов.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

- Диаметр стандартных камер: 350, 400, 450, 600 или 900 мм;
- Тип напыления: реактивный/нереактивный;
- Нагрев подложки: до 1000°C.

Научное издание

Кузнецовские чтения-2020

Пятый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы

3–5 февраля 2020 года

Программа и сборник тезисов докладов

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

Техническое редактирование и верстка
Миронова Г.Н.

Подписано к печати и в свет 29.01.2020.
Формат 60×84/8.
Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 12,3. Уч.-изд. л. 12,8.
Тираж 120 экз. Заказ № 12.

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