

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Описания задач спецпрактикума
«Методы получения и анализа неорганических
материалов»

**ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК
ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ИЗ
ПАРОВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ (MOCVD)**

д.х.н. Кузьмина Н.П, к.х.н. Котова О.В.

Под редакцией профессора кафедры
неорганической химии Кауля А.Р.

**Москва
2011**

1. Введение	3
1.1. Цель и объекты работы	7
1.2. Методы выполнения работы	7
1.3. Порядок выполнения работы	7
2. Теоретическая часть	8
2.1. Основные типы химических реакций, используемых в методе CVD	9
2.2. Летучие исходные соединения (прекурсоры) для CVD	10
2.3. Аппаратура для MOCVD	16
2.4. Кинетические аспекты осаждения из газовой фазы	20
2.5. Основные представления об эпитаксии	24
3. Экспериментальная часть	
3.1. Синтез летучих прекурсоров K, Ca, Mg, PЗЭ, Y, Pb, Ti, Zr, Nb, Mn, Co, Ni	26
3.2. Анализ и идентификация полученных прекурсоров	32
3.3. MOCVD пленок	35
3.4. Анализ полученных пленок	37
4. Требования к составлению отчёта	38
5. Контрольные вопросы	38
6. Рекомендуемая литература	39

1. Введение

В современной технике огромное значение имеют пленочные материалы и покрытия, поэтому непрерывно развиваются и совершенствуются методы получения таких материалов. Одним из современных синтетических методов неорганической химии является метод химического осаждения из пара – CVD (Chemical Vapour Deposition).

Сущность метода CVD заключается в том, что компоненты получаемой пленки транспортируют в виде паров их летучих соединений в реактор, где на подложке происходит разложение паров и образование пленки требуемого состава. В большинстве случаев в качестве исходных соединений (прекурсоров) используют летучие карбонилы, галогениды, гидриды или металлоорганические соединения (такая разновидность метода обозначается МОСVD). Их разложение проводят либо термическим путем, либо применяя другие методы подвода энергии (плазма, УФ-, ИК- и лазерное излучения, электронный и ионный удары).

Рождение метода CVD относится к 80-ым - 90-ым годам XIX в. В 1889 году Людвиг Монд обнаружил, что при пропускании газообразного тетракарбонила никеля сквозь стеклянную трубку при комнатной температуре вся ее внутренняя поверхность покрывалась зеркальной пленкой чистого никеля, т.е. прошла химическая реакция



В 1891 г. он запатентовал этот процесс. Но еще в 1880 г. был выдан американский патент на осаждение пиролитического углерода - процесс, по своей сути также являющийся химическим осаждением из пара. В 1896 и 1897 гг. были получены дальнейшие патенты на осаждение металлов. В течение последующих 50 лет развитие происходило вяло и было сосредоточено в основном на выделении и очистке металлов IV группы по процессам

Кролля $\text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2 \text{MgCl}_2$ ($T=700-900^\circ\text{C}$).

и Ван Аркеля-де Бура $\text{TiI}_4 \rightarrow \text{Ti} + 4 \text{I}\uparrow$ ($T=1200-1500^\circ\text{C}$, молекулы иода полностью диссоциированы при этой температуре).

Эти процессы восстановления и рафинирования титана являются основой технологии промышленного производства титана, используемой и поныне.

В 1960 г. выделились термины CVD и PVD для различения, соответственно, *химического* осаждения из пара молекулярных соединений и *физического* осаждения из потока атомов или ионизированных частиц. Тогда же метод CVD начали применять в производстве полупроводников и была предложена концепция осаждения износостойких покрытий из карбида титана TiC на твердосплавный режущий инструмент.

В 1968 г. началось промышленное производство изделий с карбидными покрытиями и были сделаны первые разработки для процесса осаждения арсенида галлия из металлоорганических соединений. В 1974 г. началось

внедрение CVD процесса с плазменной активацией. К 1976 г. относятся первые применения CVD низкого давления в электронике.

За два десятилетия 1970-1990 было разработано и внедрено в производство множество новых CVD-продуктов: диафрагмы музыкальных динамиков с улучшенными акустическими свойствами за счет покрытия тонкой пленкой алмаза, полученного в плазменном CVD-процессе; алмазоподобные углеродные покрытия на фильерах для экструзии, снижающие их износ; иридиевые покрытия на ракетных дюзах, предохраняющие их от окисления и коррозии при рабочих температурах до 2000°C; покрытия из вольфрама, оксида кремния, силицидов металлов были внедрены и совмещены с технологическим процессом производства полупроводниковых компонентов новых поколений; разработаны энергосберегающие оптические покрытия для архитектурного стекла (отражающие ИК-излучение внутрь помещения), причем процесс CVD при атмосферном давлении совмещен с флоат-процессом производства оконного стекла; разработана CVD-технология исключительно химически инертных тиглей из пиролитического нитрида бора для получения высокочистых полупроводников; налажено производство высокопрочных волокон из элементарного бора, являющихся компонентами волоконно-упрочненных композитов для строительства современных истребителей.*

В течение последних 15 лет интенсивно развивались исследования по CVD сложно-оксидных кристаллических материалов со структурно-чувствительными свойствами, содержащих 2-4 катиона одновременно, такие как высокотемпературные сверхпроводники, сегнето- и пьезоэлектрики, материалы с колоссальным магнетосопротивлением, ионные проводники, материалы для керамических мембран и т.д. Некоторые из этих разработок воплотились в сравнительно недавно появившиеся на рынке флеш-карты памяти, разрабатывается технология длинномерных сверхпроводящих кабелей второго поколения, способных работать при температуре жидкого азота, ведется работа над термозащитными CVD-покрытиями для лопаток турбин авиационных двигателей, что позволит повысить их рабочую температуру и тем самым увеличить долговечность и КПД двигателя.

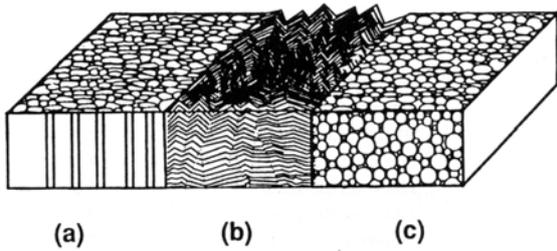
Таким образом, в настоящее время метод химического осаждения из пара находит многообразные применения в производстве покрытий, порошков, волокон и монолитных компонентов, включающих простые вещества (металлы и неметаллы) и соединения, такие как бориды, карбиды, нитриды, оксиды, сульфиды, силициды, интерметаллические соединения и т.д.

* Эти данные приведены в изданной в 1992 г. в США книге одного из ветеранов метода CVD Х.Пирсона [Hugh O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications, Noyes Publications, Park Ridge, N.J., USA, 1992.-436 p.] и относятся, в первую очередь, к состоянию дел в Соединенных Штатах, которые являются лидером в разработке и производстве CVD-продуктов, занимая около 40% мирового CVD-бизнеса.

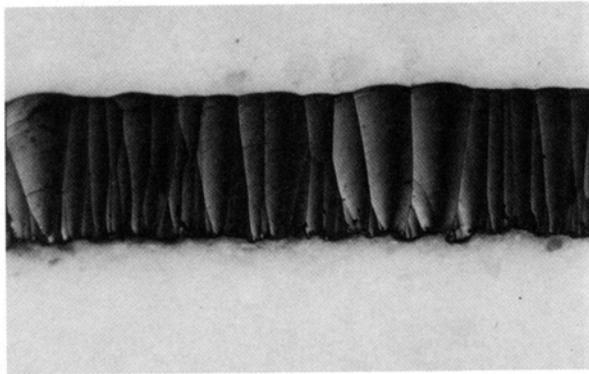
Технология CVD стала в настоящее время важнейшей составной частью производства полупроводников и других электронных компонентов, инструментов, подшипников и других изнашиваемых деталей (твердые и упрочняющие покрытия); она используется в оптике, оптоэлектронике, для защиты от коррозии, при получении ядерного топлива и т.д.

Метод позволяет получать все морфологические типы материалов: порошки, тонкие и толстые пленки, пленочные гетероструктуры, монокристаллы, стекла, а также все их структурные разновидности: аморфные материалы, поликристаллические материалы с различной микроструктурой, нитевидные кристаллы (вискеры) и колончатые структуры - (рис.4-1), эпитаксиальные пленки, близкие по степени кристаллического совершенства к монокристаллам, а также эпитаксиальные варианты нанодоменные структуры.

Однако не следует полагать, что метод CVD лишен ограничений. При решении тех или иных конкретных задач могут проявляться его недостатки, важнейшим из которых является инконгруэнтность переноса состава от испарителя к подложке, т.е. в общем случае состав конденсата несколько отличается от состава испаренной смеси прекурсоров. Однако этот недостаток проявляется лишь при осаждении многокомпонентных материалов, кроме того, этого недостатка не лишены и некоторые PVD-методы. Способом преодоления этой сложности является коррекция состава исходной смеси прекурсоров в испарителе, производимая по результатам анализа конденсата. Другая сложность может быть связана с тем, что многие CVD-процессы требуют для своего протекания довольно высоких температур, от 600°C и выше, что может ограничивать спектр применяемых подложек. Так, например, до сих пор не решена задача осаждения пленок оксидных функциональных материалов на полупроводники - Si, GaAs: осаждение оксидных слоев должно проходить в присутствии кислорода, но при высоких температурах, необходимых для получения кристаллических оксидов, подложка окисляется. При этом возможно нежелательное химическое взаимодействие продуктов окисления с пленкой. Кроме того, температура выше 400°C недопустима еще и потому, что она активизирует диффузию легирующих примесей в полупроводнике, лишая его заданных функциональных свойств. В таких случаях используют методы магнетронного или лазерного напыления, либо активируют CVD-процесс плазмой, УФ-облучением, снижая тем самым температуру, необходимую для реакции осаждения. Иногда прекурсоры или продукты их взаимодействия являются токсичными, вызывающими коррозию или неустойчивыми на воздухе. В некоторых случаях, наряду с основной CVD-реакцией, параллельно могут протекать нежелательные побочные реакции, и тогда пленка может быть загрязнена примесями, например, углерода и карбида металла.



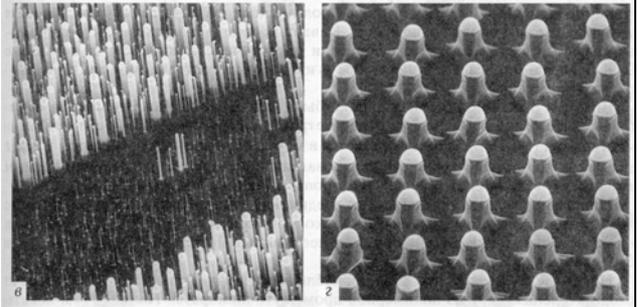
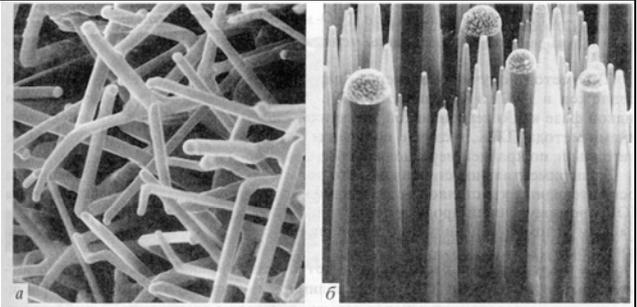
(a) - колончатая структура,
 (b) - структура, содержащая оgranенные (фацетированные) зерна,
 (c) - изотропная мелкокристаллическая структура [8]



Колончатые зерна

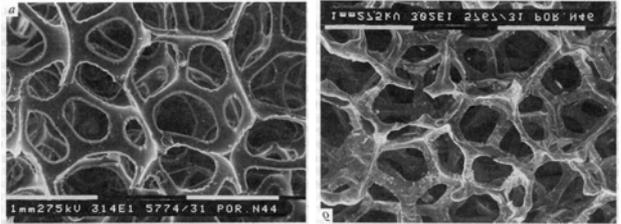


Ограненные (фацетированные) зерна [8]



Нитевидные кристаллы кремния (вискеры), выращенные методом CVD из SiCl_4 в среде H_2 на затравках Au [1]

(a) - неориентированный рост,
 (b,c) - ориентированный рост перпендикулярно подложке Si(111),
 (d) - регулярная система вискероv Si, выращенная на затравках из частиц Au, упорядоченно размещенных на подложке Si(111).



Металлическая губка, полученная разложением паров карбонила металла на поролоне [1]

Рис.4-1. Примеры микроструктуры покрытий, осаждаемых из пара.

1.1. Цель и объекты работы

Целью данной работы является ознакомление с методом осаждения тонкопленочных покрытий из паров летучих веществ (CVD). Работа включает в себя синтез и исследование летучих металлорганических соединений (бета-дикетонатов металлов), исследование их сублимационной способности, напыление пленок (гетероструктур) и их исследование набором методов.

Задача может выполняться на примерах синтеза тонкопленочных алюминатов, титанатов, цирконатов, манганитов, ферритов, кобальтитов, никелатов, купратов РЗЭ и ЩЗЭ и их твердых растворов, таких как: PbTiO_3 , $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, SrTiO_3 , KNbO_3 , LaNiO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, LaAlO_3 и других сложнооксидных материалов - по усмотрению преподавателя.

1.2. Методы выполнения работы

Исходные летучие соединения (прекурсоры) - бета-дикетонаты металлов - синтезируют осаждением из растворов солей, проводят очистку сублимацией в вакууме или перекристаллизацией. Химический анализ полученных веществ проводят методами гравиметрии или комплексонометрического титрования. Исследуют их способность к сублимации в вакууме. Эпитаксиальные пленки наносят на монокристаллические подложки методом химического осаждения из пара летучих металлорганических соединений (МОСVD).

Физико-химические методы исследования прекурсоров и полученных пленок, используемые в ходе выполнения задачи: ИК-спектроскопия, термический анализ, рентгеновская дифракция, электронная микроскопия, профилометрия.

1.3. Порядок выполнения работы

- Знакомство с литературой. Ознакомление с оборудованием и правилами техники безопасности. Предварительные расчеты, подготовка реагентов.
- Синтез исходных летучих веществ (прекурсоров), их выделение и очистка, химический анализ и исследование методами термического анализа и ИК-спектроскопии.
- Исследование сублимационных свойств синтезированных прекурсоров.
- Осаждение тонких пленок из паров синтезированных веществ методом МОСVD на различные монокристаллические подложки, возможно напыление многослойных гетероструктур.
- Исследование полученных пленок (оптическая и электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгеновская дифракция).
- Обсуждение результатов. Оформление отчета о проделанной работе.

Работа выполняется группой из двух (или более) студентов, каждый из которых получает индивидуальное задание, являющееся частью их совместной работы.

2. Теоретическая часть.

Можно сформулировать следующее определение:

Химическое осаждение из пара - это наращивание твердого вещества на поверхность подложки в результате химического превращения паров летучего вещества.

Помимо *химического* осаждения из пара (CVD, Chemical Vapor Deposition) выделяют также группу методов *физического* осаждения из пара (PVD, Physical Vapor Deposition), которая включает в себя такие методы, как термическое напыление (простое термическое испарение-конденсация), электронно-лучевое напыление, ионно-плазменное напыление, катодное распыление, молекулярно-лучевая эпитаксия, лазерное напыление). Методы PVD отличаются отсутствием химического превращения в ходе конденсации из газовой фазы.

Преимущества метода CVD перед совокупностью физических методов напыления пленок состоят в следующем:

—CVD осуществляется в относительно простом и дешевом оборудовании, не требует ультравысокого вакуума. Процесс осаждения проводят в проточных установках, работающих в интервале давлений 10^2 — 10^5 Па;

—CVD позволяет достигать высоких скоростей осаждения до нескольких мм/ч за счет высокого давления пара летучего вещества и/или большой скорости потока газа-носителя; при этом сохраняется высокое качество пленки (высокая плотность и кристалличность);

—CVD позволяет наносить покрытия на детали сложной формы - практически любой конфигурации и размера. Например, при изготовлении интегральных схем отверстия с отношением глубина:диаметр=10:1 должны быть полностью заполнены металлическим вольфрамом, и это достигается его осаждением из паров $W(CO)_6$;

—CVD - это относительно несложная и гибкая технология, способная претерпеть множество вариаций и во многих случаях более экономичная, чем PVD-процессы.

2.1. Основные типы химических реакций, используемых в методе CVD.

Табл.4-1. Основные типы химических реакций, используемых в методе CVD.

Реакции термического разложения (термолиза)	Примеры
Разложение галогенидов металлов	$WF_6(g) \rightarrow W(s) + 3F_2(g)$ $TiI_4(g) \rightarrow Ti(s) + 2I_2(g)$
Разложение гидридов	$SiH_4(g) \rightarrow Si(s) + 2H_2(g)$ $B_2H_6(g) \rightarrow 2B(s) + 3H_2(g)$
Разложение углеводородов	$CH_4(g) \rightarrow C(s) + 2H_2(g)$ $C_2H_2(g) \rightarrow 2C(s) + H_2(g)$ производство пиролитического углерода, графита, алмазных покрытий
Разложение карбониллов	$Ni(CO)_4(g) \rightarrow Ni(s) + 4CO(g)$ $W(CO)_6(g) \rightarrow W(s) + 6CO(g)$
Разложение металлоорганических соединений (МОС)	$CH_3SiCl_3(g) \rightarrow SiC(s) + 3HCl(g)$ $(CH_3)_3Ga(g) + AsH_3(g) \rightarrow GaAs(s) + 3CH_4(g)$ $(1-x)(CH_3)_3Ga(g) + x(CH_3)_3Al(g) + AsH_3(g) \rightarrow Ga_{1-x}Al_xAs(s) + 3CH_4(g)$
Реакции восстановления	
восстановление галогенидов водородом	$WF_6(g) + 3H_2(g) \rightarrow W(s) + 6HF(g)$ $2NbCl_5(g) + 5H_2(g) \rightarrow 2Nb(s) + 10HCl(g)$ $SiCl_4(g) + 2H_2(g) \rightarrow Si(s) + 4HCl(g)$ $TiCl_4(g) + 2BCl_3(g) + 5H_2(g) \rightarrow TiB_2(s) + 10HCl(g)$ $Ni(C_5H_5)_2 + H_2 \rightarrow Ni + 2C_5H_6$
восстановление галогенидов металлом	$TiI_4(g) + 2Zn(s) \rightarrow Ti(s) + 2ZnI_2(g)$ $TiCl_4(g) + 2Mg(s) \rightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(g)$
Реакции окисления	$SiH_4(g) + O_2(g) \rightarrow SiO_2(s) + 2H_2(g)$ $SiCl_4(g) + 2CO_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow SiO_2(s) + 4HCl(g) + 2CO(g)$ $2Al(C_5H_7O_2)_3(g) + 36O_2(g) \rightarrow Al_2O_3(s) + 21H_2O(g) + 30CO_2(g)$ (ацетилацетонат алюминия, при 600-800°C)
Реакции обмена	$TiCl_4(g) + CH_4(g) \rightarrow TiC(s) + 4HCl(g)$ $3SiH_4(g) + 4NH_3(g) \rightarrow Si_3N_4(s) + 12H_2(g)$ $2MoCl_5(g) + 4H_2S(g) \rightarrow 2MoS_2(s) + 8HCl(g) + Cl_2(g)$ $2MoCl_5(g) + 4SiH_4(g) \rightarrow 2MoSi_2(s) + 10HCl + 3H_2(g)$ $TiCl_4(g) + B_2H_6(g) \rightarrow TiB_2(s) + 4HCl + H_2(g)$ $AlBr_3(g) + NH_3(g) \rightarrow AlN(s) + 3HBr(g)$ (при 900°C) $BCl_3(g) + NH_3(g) \rightarrow BN(s) + 3HCl(g)$ (при 1300-1600 °C) $2AlCl_3(g) + 3H_2O(g) \rightarrow Al_2O_3(s) + 6HCl(g)$ $2Al(C_5H_7O_2)_3(g) + 3H_2O(g) \rightarrow Al_2O_3(s) + 6H(C_5H_7O_2)(g)$ (ацетилацетонат алюминия, при 250-350°C)

2.2. Летучие исходные соединения для CVD-осаждения пленок (прекурсоры).

Применяемые в методе CVD летучие соединения металлов-компонентов осаждаемой пленки должны удовлетворять ряду требований:

- приемлемое давление насыщенного пара при рабочей температуре испарителя (не менее 0.01 торр);
- воспроизводимость и стабильность скорости испарения из конденсированной фазы, переход в газовую фазу без разложения;
- устойчивость паров в процессе транспорта из испарителя к подложке; в то же время эти пары должны легко подвергаться деструкции в зоне осаждения с образованием пленки чистого вещества; малая скорость гомогенной реакции в газовой фазе;
- устойчивость вещества к деградации в процессе синтеза, очистки и хранения (т.е. отсутствие самопроизвольной деструкции, окисления, гидролиза, карбонизации, дегидратации и т.д.);
- к числу желательных качеств прекурсоров следует отнести также доступность, низкую токсичность, возможность выполнять подготовительные операции на воздухе.

Несмотря на множественность требований, им в той или иной степени удовлетворяют соединения нескольких классов. Используемые прекурсоры зачастую довольно специфичны для разных классов осаждаемых материалов. Так, например, для нанесения металлических покрытий лучше всего подходят карбонилы металлов или их галогениды, в отдельных случаях металлоорганические соединения – МОС, такие как металлалкилы или некоторые π -комплексы (дибензолхром, ферроцен). Для осаждения полупроводников используются галогениды, гидриды или МОС. Для выращивания оксидных пленок наиболее часто используют бета-дикетонаты металлов, иногда алкоголяты. Это связано, в частности, с характерным температурным интервалом разложения прекурсоров данного класса и с температурой, необходимой/допустимой для получения целевого осадка.

Карбонилы

Первыми металлоорганическими соединениями, которые использовались в методе МОСVD, были карбонилы металлов. Некоторые реакции с их участием приведены в табл.4-1. Большинство карбонилы при комнатной температуре являются легколетучими жидкостями (табл.4-2), легко разлагающимися при температурах 200-300°C при относительно низких давлениях. Термодинамические возможности образования металлов из карбонилы иллюстрирует рис.4-2, на котором приведены температурные зависимости ΔG°_T для реакций термической диссоциации паров карбонилы металлов в CVD-процессах: $M(CO)_n(g) \rightarrow M(s) + nCO(g)$.

Следует отметить, что пленки металлов, полученные из карбониллов, могут быть загрязнены примесями углерода, карбидов и различных оксидов металла. Например, при осаждении ванадия из $V(CO)_6$ возможно протекание, параллельно с основным процессом термической диссоциации гексакарбонила, целого ряда побочных реакций, приводящих к образованию этих примесей, в т.ч.: $2V + 3CO = V_2O_3 + 3C$, $5V + 3CO = V_2O_3 + 3VC$.

Все карбонилы металлов исключительно ядовиты, поэтому работа с ними требует соблюдения высочайших мер предосторожности !

Табл. 4-2. Физические свойства ряда летучих соединений металлов.

Соединение			Тпл, °С	Ткип., °С	Соединение			Тпл, °С	Ткип., °С
Свойства карбониллов металлов					Свойства водородных соединений				
$V(CO)_6$	65	разл.	Черн. крист., оч. неустойч.		SiH_4				-111
$Cr(CO)_6$	164	разл. 180	Бел. крист.		GeH_4				-88
$Fe(CO)_5$	-20	103	Желт. жидк.		NH_3				-33
$Ni(CO)_4$	-25	43	Бесцв. жидк.		PH_3				-87
$W(CO)_6$	169	разл.	Бел. крист.		SbH_3				-17
$Mn_2(CO)_{12}$	152	-	Крист.		H_2S				-60
$Fe_2(CO)_9$	80	разл.	Желт. крист.		H_2Se				3
					H_2Te				-2
Свойства металлоорганических соединений					Свойства галогенидов				
	Тпл, °С	Ткип., °С	Рпара, мм.рт.ст.			Тпл, °С	Ткип., °С		
$(CH)_3Ga$	-15	5	64/0°C		BF_3	-126.7	-99.9		
$(C_2H_5)_3Ga$	-82	143	18/48°C		BCl_3	-107.3	12.5		
$(CH_3)_3In$	88	134	1.7/20°C		$AlCl_3$	190	182.7 (s)		
$(C_2H_5)_3In$	-32	184	3/53°C		$SiCl_4$	-70	57.6		
$(CH_3)_2Hg$		96			$TiCl_4$	-25	136		
$(C_4H_9)PH_2$			285/23°C		$VC1_4$	-28	148.5		
					$ZrCl_4$	437	331 (s)		
Свойства алкоголятов гомологического ряда $Ta_2(OR)_{10}$					$HfCl_4$	319	319 (s)		
Спиртовой остаток	Т пл, °С	Состояние при	Давление пара, мм рт ст		HfI_4		400 (s)		
O-R		Т комн.			$NbCl_5$	204.7	254		
O-Me	52°C	твердый	1 мм при 160 °С		$TaCl_5$	216	242		
O-Et	21°C	жидкий	1 мм при 160 °С		MoF_6	17.5	35		
O-iC ₃ H ₇	92° С	твердый	1 мм при 160 °С		$MoCl_5$	194	268		
O-nBu	<t° комн.	жидкий	1 мм при 190 °С		WF_6	2.5	17.5		
O-tBu	<t° комн.	жидкий	1 мм при 160 °С		$WC1_5$	248	275.6		

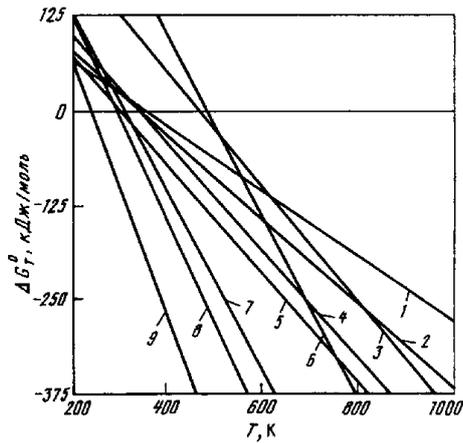
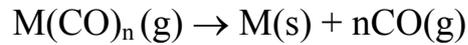


Рис. 4-2. Функции $\Delta G^{\circ}_T = f(T)$ для реакций термической диссоциации паров карбонил металлов в CVD-процессах [1]:

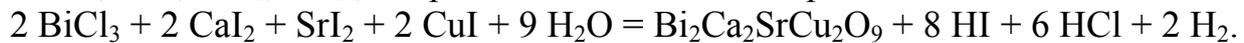


- 1 – Ni(CO)₄, 2 – Fe(CO)₅, 3 – Cr(CO)₆,
 4 – Mo(CO)₆, 5 – W(CO)₆, 6 – Co₂(CO)₈,
 7 – Mn₂(CO)₁₀, 8 – Re₂(CO)₁₀, 9 – Os₃(CO)₁₂.

Галогениды металлов

Некоторые типичные реакции с участием галогенидов металлов приведены в табл.4-1. Физические свойства ряда галогенидов металлов, часто используемых в CVD, приведены в табл.4-2. Одним из наиболее важных промышленных процессов является осаждение высокочистого кремния по реакции $SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl$.

Интересный пример CVD-выращивания пленок висмутсодержащих сверхпроводников был реализован с применением летучих галогенидов — BiCl₃, CuI, CaI₂, SrI₂, нагреваемых в потоке инертного газа-носителя:



Этот процесс проводят в трубчатом кварцевом реакторе, помещенном в градиентную печь (рис.4-3). При этом подложки размещают в той зоне, где пары галогенидов подвергаются пиролизу, контактируя с парами воды, поступающими вместе с внешним потоком инертного газа. Наименее летучими компонентами являются иодиды стронция и кальция; давление паров над их расплавами при указанных на рис.4-3 температурах составляет 570 и 260 Па соответственно, но и этого оказывается достаточно, чтобы обеспечить приемлемую скорость осаждения, в данном случае 0,6 мкм/ч.

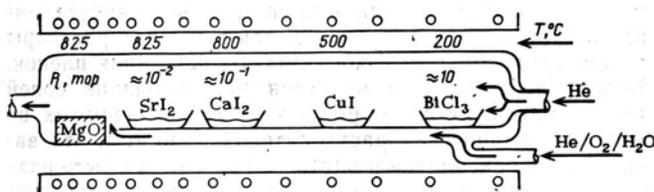


Рис. 4-3 . Схема осаждения пленок висмутсодержащих ВТСП Bi₂Ca₂SrCu₂O₉ из паров галогенидов на подложке MgO при 825°C .

Металлорганические соединения металлов (МОС).

Некоторые типичные реакции с участием МОС перечислены в табл.4-1. Физические свойства ряда часто используемых в CVD МОС приведены в табл.4-2. К МОС относятся алкилы металлов и летучие циклопентадиенильные соединения с сэндвичевой структурой, например, ферроцен. Ферроцен устойчив на воздухе, в то же время известные соединения этого класса для РЗЭ, ЩЗЭ и переходных металлов исключительно чувствительны к окислению и большинство из них способно самовоспламеняться на воздухе. Описан комплекс бис-(пентаметилциклопентадиенил) барий, способный к препаративной сублимации при давлении 10 Па и температуре 160°C. Трис-циклопентадиенильные соединения РЗЭ отличаются такой же высокой чувствительностью к окислению и могут быть сублимированы при 200°C и давлении 10 торр.

Алкоголяты металлов

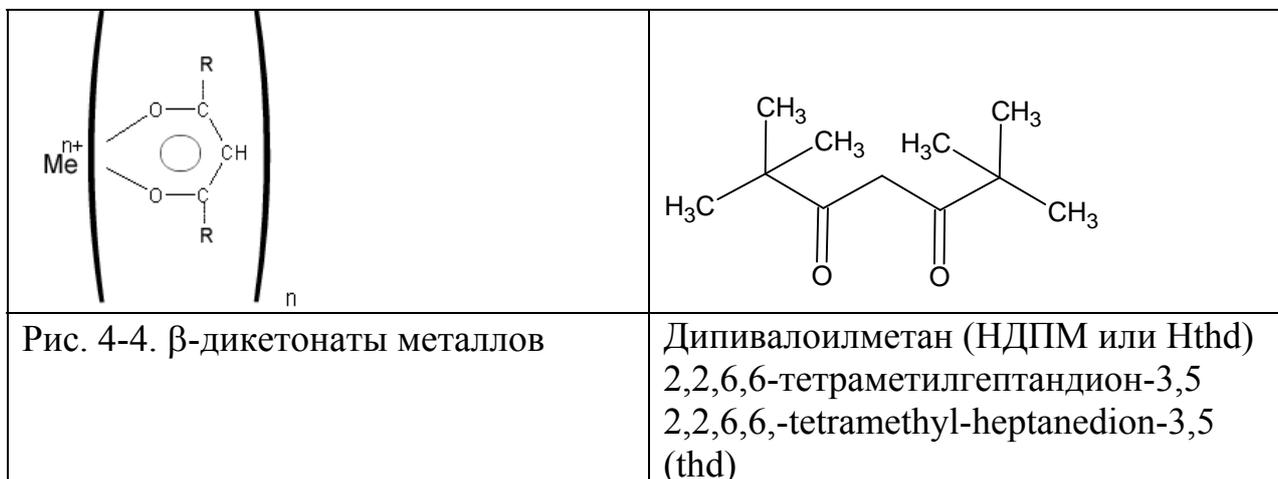
Алкоголяты многих металлов проявляют свойство летучести при пониженном давлении, что позволяет использовать их для получения оксидных пленок из паровой фазы. Это особенно важно для тех металлов, бета-дикетонаты которых труднодоступны: Ti, Nb, Ta, Mo, W. Так например в табл.4-2 приведены данные о физических свойствах алкоголятов тантала, иллюстрирующие их высокую летучесть в вакууме, а также зависимость физических свойств от степени разветвленности спиртового остатка. Известны также летучие алкоголяты и оксо-алкоголяты элементов III группы, включая РЗЭ. Например, оксо-изопропилат иттрия $Y_5O(O-iC_3H_7)_{13}$ возгоняется на 60% при 180°C и давлении 10 торр, т.е. он, хотя и является летучим, но не переходит в пар полностью. В литературе приводятся также данные о летучести $Y(O-iC_3H_7)_3$, $Y(O-tC_4H_9)_3$, $Y(OC(C_2H_5)_3)_3$. Известен летучий и весьма устойчивый биметаллический алкоголят $MgAl_2(OEt)_8$, содержащий металлы в соотношении, необходимом для образования шпинели $MgAl_2O_4$. Дополнительная информация по данной теме содержится в описании задачи спецпрактикума «Алкоксометод получения оксидных порошков, керамики и пленок».

β-дикетонаты металлов

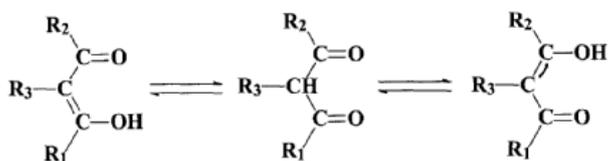
Широкое применение в МОСVD в качестве прекурсоров нашли β-дикетонаты металлов - комплексные соединения с хелатной структурой и общей формулой, представленной на рис.4-4. Это обусловлено высокой летучестью соединений этого класса при сравнительно низких температурах (100—250 °C). Важно и то, что β-дикетоны образуют соединения практически со всеми металлами Периодической системы, включая элементы первой, второй, третьей групп и благородные металлы, для которых не существует летучих прекурсоров среди других классов

соединений. Для класса бета-дикетонатов металлов в целом характерны термическая стабильность, устойчивость к гидролизу и окислению, воспроизводимость сублимационных характеристик.

Простейшим бета-дикетоном является ацетилацетон (Насас, пентандион-3,5 ; R= CH₃), наиболее часто используемым лигандом для синтеза МОСVD-прекурсоров является дипивалоилметан (R= t-Bu), рис.4-4.



Повышенная подвижность атома водорода при альфа-атоме углерода, находящемся между двумя карбонильными группами, обуславливает способность β – дикетонов к кето-енольной перегруппировке.



В растворе дикетона (или в самом жидком дикетоне) устанавливается равновесие между обеими формами, характеризуемое константой кето-енольного равновесия.

Степень енолизации бета-дикетонов зависит от природы боковых заместителей R₁ и R₂ и растворителя. Например, утяжеление углеводородного радикала приводит к увеличению степени енолизации бета-дикетона. Дипивалоилметан, содержащий объемные трет-бутильные радикалы, по данным УФ-, ИК- и ПМР-спектроскопии, практически полностью енолизovan.

Подвижность атома водорода при альфа-углеродном атоме обуславливает слабые кислотные свойства β – дикетонов. Для того чтобы подчеркнуть кислотную функцию β – дикетонов, их часто обозначают в литературе как HL, где L – анион β – дикетона. Константа кислотной диссоциации дипивалоилметана весьма низка (pK_a = 12.96±0.04), т.е. Hdpm является очень слабой кислотой.

В присутствии сильного основания может происходить реакция нейтрализации с образованием соли щелочного металла и воды, например, $HL + NaOH \rightarrow NaL + H_2O$.

Благодаря кето-енольной таутомерии бета-дикетоны способны образовывать комплексные соединения с катионами металлов, в которых бета-дикетонатный анион является бидентатным лигандом и металл координируется обоими атомами кислорода, образуя плоское шестичленное кольцо (рис.4-4). Такие комплексные соединения получаются в водно-спиртовых растворах по обменной реакции соли NaL с солями металлов, например, $3 NaL + Al(NO_3)_3 = AlL_3 \downarrow + 3 NaNO_3$.

Образующиеся хелаты обладают высокой степенью делокализации π -электронной плотности в кольце, что обуславливает их высокую стабильность. В настоящее время известны комплексы β – дикетонов почти со всеми металлами, поэтому соединения данного класса являются практически универсальными прекурсорами для проведения МОСVD-процесса. Синтез β – дикетонатов металлов подробно описан в экспериментальной части данного описания (раздел 3.1).

Летучесть β – дикетонатов. При обычных условиях β – дикетонаты металлов - кристаллические вещества с молекулярной структурой, т.е. в узлах их кристаллической решетки располагаются молекулы. В этих молекулах прочные ионные взаимодействия между катионом металла и анионом экранированы со всех сторон углеводородными остатками лигандов. Поэтому взаимодействия между соседними молекулами в кристалле являются ван-дер-ваальсовыми, т.е. слабыми. При нагреве межмолекулярные связи легко разрушаются и вещество испаряется. Именно характером межмолекулярных связей и экранировкой внутримолекулярных ионных взаимодействий обусловлена высокая летучесть β – дикетонатов. Очевидно, что наличие в молекуле лиганда разветвленных боковых заместителей повышает летучесть соединений. Именно поэтому дипивалоилметанаты, содержащие объемистые трет-бутильные радикалы более летучи, чем ацетилацетонаты.

В то же время использование более длинного, но неразветвленного заместителя, несколько повышает межмолекулярное взаимодействие, и, соответственно, понижает летучесть таких соединений.

В результате многолетних исследований в области химии β -дикетонатов в настоящее время сформулированы основные закономерности, связывающие летучесть этих соединений с их составом и строением:

- ◆ Наибольшей летучестью обладают координационно насыщенные соединения, не склонные к образованию олигомеров или водородных связей в конденсированной фазе.
- ◆ Давление насыщенных паров определяется в первую очередь видом лиганда и сильнее всего зависит от строения концевых

углеводородных радикалов R_1 и R_2 , расположенных на периферии молекулы β -дикетоната (рис.4-4).

- ◆ Замена метильных групп в ацетилацетоне на более тяжелые неразветвленные радикалы приводит к уменьшению давления пара β -дикетоната, тогда как их замена на разветвленные трет-бутильные радикалы значительно повышает летучесть диваловалоилметанатов по сравнению с ацетилацетонатами.
- ◆ Переход к фторсодержащим β -дикетонатам приводит к более высокой летучести комплексов с по сравнению с их аналогами, не содержащими фтора, что принято связывать с взаимным отталкиванием сильно электроотрицательных концевых атомов фтора и соответствующим уменьшением ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Летучесть возрастает пропорционально числу атомов фтора, введенных в молекулу лиганда: гексафторацетилацетонаты в ряду фторзамещенных ацетилацетонатов имеют максимальное давление пара.
- ◆ Замещение на фтор, однако, наряду с увеличением летучести, приводит, как правило, к значительному уменьшению термостабильности комплексов и повышает их склонность к взаимодействию с водой.

2.3. Аппаратура для MOCVD.

Установка для химического газофазного осаждения пленок состоит из нескольких систем (рис. 4-5 - 4-7): система создания и регулировки вакуума, система подготовки и регулировки газовых потоков, система поддержания заданной температуры, а также питателя, испарителя и реактора. Питатель обеспечивает подачу прекурсоров (смеси прекурсоров) в нагретый испаритель, где прекурсоры возгоняются и их пары по горячим транспортным линиям переносятся газом-носителем в реактор, где собственно и происходит MOCVD-процесс, т.е. окислительный пиролиз паров прекурсоров, адсорбированных на поверхности подложки.

Система создания и регулировки вакуума состоит из форвакуумного масляного насоса, управляемого электрического вентиля, ловушки, охлаждаемой жидким азотом. Измерение давления производится электронным преобразователем Baratron. Необходимое давление в системе (0.1-20 мбар) поддерживается с точностью $\pm 0,5$ мбар электронным контроллером Digitric P, который считывает с баратрона текущее значение, сравнивает его с заданным давлением, и по принципу обратной связи разницу между этими величинами в виде электронного сигнала подает на вход управляемого вентиля, меняя положение заслонки на пути между насосом и реактором.

Система подготовки и регулировки газовых потоков состоит из газовых баллонов, редукторов, снижающих давление до 2-4 атм, осушительных газовых колонок и блока регуляторов газовых потоков Bronkhorst, обеспечивающих поддержание газовых потоков в диапазоне 1 - 100 л/ч (н.у.) с точностью $\pm 0,1$ л/ч.

Система регулировки температуры состоит из многоканальных электронных контроллеров температуры, регулирующих температуры испарителя и горячих транспортных линий в диапазоне 150 – 280°C (с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$ 4-канальный Digitric P, либо $\pm 5^\circ\text{C}$ 8-канальный ОВЕН). Температура реактора поддерживается, в зависимости от осаждаемого вещества, в диапазоне 600 – 1000°C с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$.

Реактор является центральной частью установки. Именно в нем происходит осаждение пленки на подложке, прикрепленной к подложкодержателю. Реактор может быть вертикальным или горизонтальным (Рис.4-5, 4-7), «горячестеночным» (нагрев внешней печью, Рис.4-5) или «холодностеночным» (нагрев с помощью высокочастотного индуктора, Рис.4-6). В горячестеночном реакторе разложение прекурсоров и рост пленки происходит не только на подложке, но и частично на стенках реактора. Поэтому парциальное давление паров прекурсоров вблизи подложки ниже, чем на входе в реактор, а газовая фаза вблизи подложки обогащена термически стойким компонентом по сравнению с составом пара на выходе из испарителя, т.к. наименее термически устойчивый прекурсор преимущественно разлагается на стенках реактора. Это является одной из причин некоторого отличия состава осажденной пленки от состава пара в испарителе. В холодностеночных реакторах разложение прекурсоров на стенках реактора практически отсутствует. В них до высокой температуры разогревается металлический подложкодержатель, помещенный в высокочастотное магнитное поле, тогда как температура стенок кварцевого реактора остается на сотни градусов ниже (хотя она и может достигать 300-400°C).

Питатели и испарители. При осаждении пленок многокомпонентных веществ, таких как $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-y}$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и т.п., система «питатель-испаритель» должна обеспечить постоянное соотношения парциальных давлений паров прекурсоров в реакторе в течение всего процесса напыления пленки. Нестационарный характер процесса испарения твердого или расплавленного прекурсора в потоке газа-носителя может приводить к непостоянству скорости роста пленки и изменению ее состава. Сложность заключается и в том, что разные прекурсоры имеют различные летучести, т.е. обладают разным давлением насыщенного пара при одной температуре, разными энергиями активации испарения (термодинамические факторы) и разными скоростями испарения (кинетический фактор).

Существуют два принципиально различных вида питателей – *многоисточниковые системы*, т.е. питатели с индивидуальными источниками паров разных компонентов и *системы с единым источником*, в котором разные прекурсоры испаряются вместе, одновременно из их смеси.

Многоисточниковая система с индивидуальными испарителями прекурсоров для каждого металла-компонента сложнооксидной пленки изображена на рис.4-5. Для создания строго заданных парциальных давлений прекурсоров она включает в себя ряд термостатируемых при разных

температурах испарителей и контролеров потоков газа-носителя. Такие установки сложны, громоздки, дороги и обладает существенными недостатками при получении пленок многокомпонентных веществ. Так, для установки, изображенной на рис.4-5, необходимо 6 весьма дорогих регуляторов газовых потоков и терморегуляторы на 7-8 каналов нагрева. Даже небольшие отклонения от заданных значений температур испарителей и газовых потоков через них приводят к заметным изменениям стехиометрии осаждаемых пленок, что приводит к плохой воспроизводимости их состава.

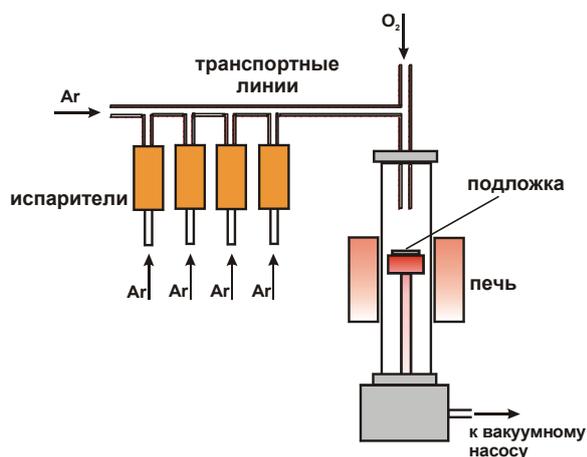


Рис. 4-5. Схема установки MOCVD с четырьмя индивидуальными испарителями для осаждения пленок четырехкомпонентных сложных оксидов

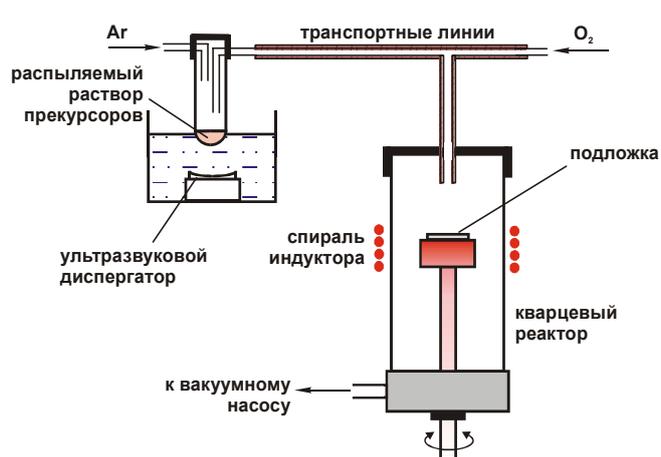


Рис. 4-6. Схема одноисточниковой установки MOCVD с аэрозольным питателем.

Одноисточниковые установки CVD дают гораздо лучшие результаты по воспроизводимости и составу пленок, к тому же они проще и дешевле в изготовлении - для них достаточно 2-3 регуляторов газовых потоков и терморегуляторов на 3-4 канала нагрева (рис.4-6, 4-7). Процесс, в котором меньше управляющих параметров, легче контролировать. Работа одноисточниковых систем основана на практически мгновенном испарении микропорций (доли миллиграмма) смеси всех прекурсоров, попадающих в вакууме на горячую металлическую поверхность. Если температура испарителя устанавливается соответствующей испарению самого труднолетучего компонента, а давление паров прекурсоров в системе ниже давления их насыщенного пара, то индивидуальные различия в летучести прекурсоров нивелируются, и микропорции смеси всех летучих веществ испаряются практически одновременно. Примерами такого процесса могут быть так называемое «взрывное» испарение (Flash evaporation) медленно ссыпаемого порошка, капель аэрозоля раствора, или испарение с ленты. Очевидно, что для получения пленки с заданным соотношением металлических компонентов прекурсоры должны быть взяты в определенном специально подобранном соотношении и их смесь должна быть тщательно

гомогенизирована. В рассматриваемых ниже одноисточниковых системах используется раствор смеси прекурсоров всех необходимых металлов в органическом растворителе.

Установка с аэрозольным источником

Полученный раствор всех прекурсоров заливают в склянку, помещенную в фокусе изогнутого пьезоэлектрического генератора ультразвуковых колебаний (рис.4-6). Через передающую жидкость (воду) ультразвук достигает поверхности органического раствора и разбивает раствор на мелкие капли диаметром 5 – 20 мкм. Образуется устойчивый аэрозоль (туман). Газ-носитель перемещает аэрозоль в горячие транспортные линии, где происходит быстрое испарение как растворителя, так и мельчайших частиц прекурсоров. Образовавшиеся пары смешиваются с потоком кислорода и переносятся в реактор, где происходит окислительный распад прекурсоров и рост оксидной пленки.

Аэрозольный CVD-процесс имеет ряд особенностей. Во-первых, необходимо использовать растворитель с высокой температурой кипения, чтобы раствор не слишком быстро выкипал в вакууме (например, диглим - диметилловый эфир диэтиленгликоля). Во-вторых, при повышении давления в системе смесь паров органического растворителя и газа-окислителя может стать взрывоопасной, однако при обычно применяемом давлении 10-20 мбар процесс совершенно безопасен. В-третьих, в газовой фазе присутствует много паров растворителя, и, следовательно, при его окислении в реакторе создается высокая концентрация различных продуктов окисления, включая CO_2 , что следует учитывать при осаждении пленок, компонентами которых являются щелочные и щелочно-земельные металлы, дающие термически устойчивые карбонаты. В установках с аэрозольным источником целесообразнее применять холодностеночный реактор с индуктивным нагревом подложкодержателя, поскольку в горячестеночном реакторе будет происходить слишком интенсивное окисление паров растворителя и выделение тепла, что приведет к трудностям контроля температуры и сильному понижению $P(\text{O}_2)$.

Установка с импульсным ленточным питателем

Основной частью такого питателя является лента из стекловолокна **1** (рис.4-7), перематываемая, как в магнитофоне, с катушки на катушку **3**. В ходе предварительной подготовки на ленту накапывается заранее приготовленный раствор смеси всех прекурсоров в летучем органическом растворителе (ТГФ, бензол и т.п.). Раствор наносится микрошприцом в виде отдельных капель **2** на расстоянии (~1,5 см) на подогреваемую до 100 – 150°C ленту. Растворитель испаряется, и на ленте остаются равные микропорции твердых прекурсоров **2**, закрепленные на волокнах стеклоткани.

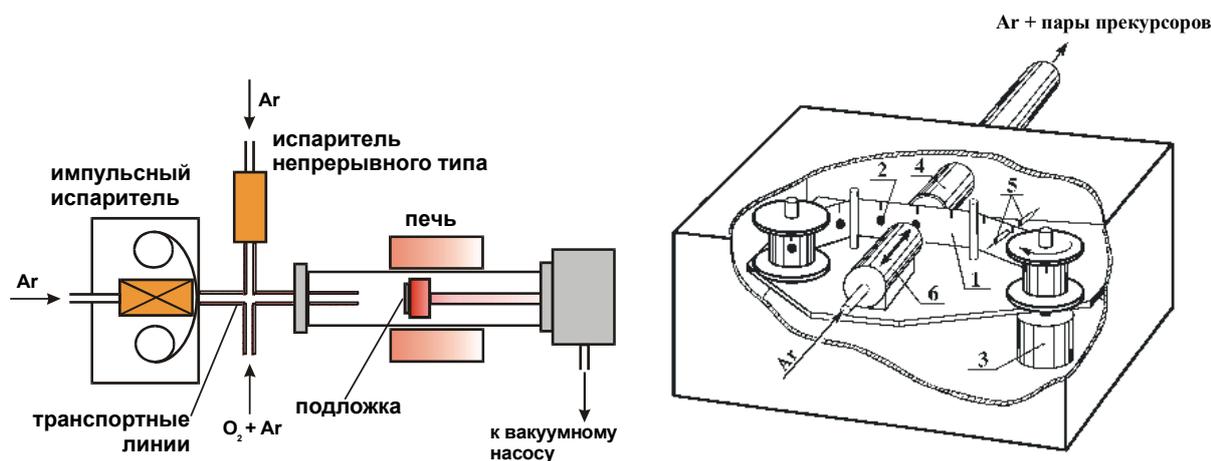


Рис. 4-7. (а) - Схема установки MOCVD с импульсным ленточным питателем.

(б) - Схема ленточного питателя:

1 – лента из стекловолокна, 2 – пятно с прекурсорами, 3 – катушка для намотки ленты, 4 – выход в горячие транспортные линии, 5 – фотоэлемент, 6 – нагреватель аргона.

Приготовленную таким образом ленту помещают в вакуумируемую камеру испарителя. Фотоэлемент **5** обеспечивает остановку пятнышка сухой смеси прекурсоров напротив выхода в горячие транспортные линии **4**, к ленте прижимается нагреватель **6**, через который проходит поток нагретого до 250°C аргона. При этом происходит испарение порции прекурсоров и их перенос потоком газа-носителя в реактор, где осуществляется осаждение пленки. Затем лента автоматически перематывается до следующей капли прекурсоров. Управление работой импульсного ленточного питателя осуществляет компьютер.

Импульсный ленточный испаритель позволяет очень точно регулировать скорость осаждения пленок, задавая количество прекурсоров в каждом пятне и временной интервал между импульсами – вплоть до нескольких атомных слоев за один импульс. Используемая система питания делает возможным получение в одном цикле осаждения многослойных гетероструктур, содержащих разные вещества: для этого требуется приготовить ленту, отдельные отрезки которой содержат в нужной последовательности прекурсоры, требующиеся для получения соответствующих слоев гетероструктуры.

2.4. Кинетические аспекты осаждения из газовой фазы.

CVD является гетерогенным процессом, состоящим из нескольких последовательных стадий (Рис. 4-8):

- 1) Транспорт паров реагентов потоком газа носителя к приповерхностному диффузионному слою вблизи подложки (конвективный массоперенос).
- 2) Диффузия реагентов через диффузионный слой к поверхности подложки.
- 3) Адсорбция реагентов на подложке.
- 4) Поверхностная диффузия.
- 5) Собственно химическая реакция между адсорбированными реагентами (включает зародышеобразование).
- 6) Десорбция летучих продуктов реакции.
- 7) Диффузия и последующий конвективный перенос летучих продуктов реакции.

Нежелательным побочным процессом являются газофазные реакции, приводящие к образованию и росту твердых частиц в газовой фазе еще до достижения парами прекурсоров поверхности подложки. Эти реакции проходят тем более заметно, чем ниже термическая устойчивость прекурсоров, чем выше температура парового потока, а также чем больше время пребывания паров прекурсоров при этой температуре.

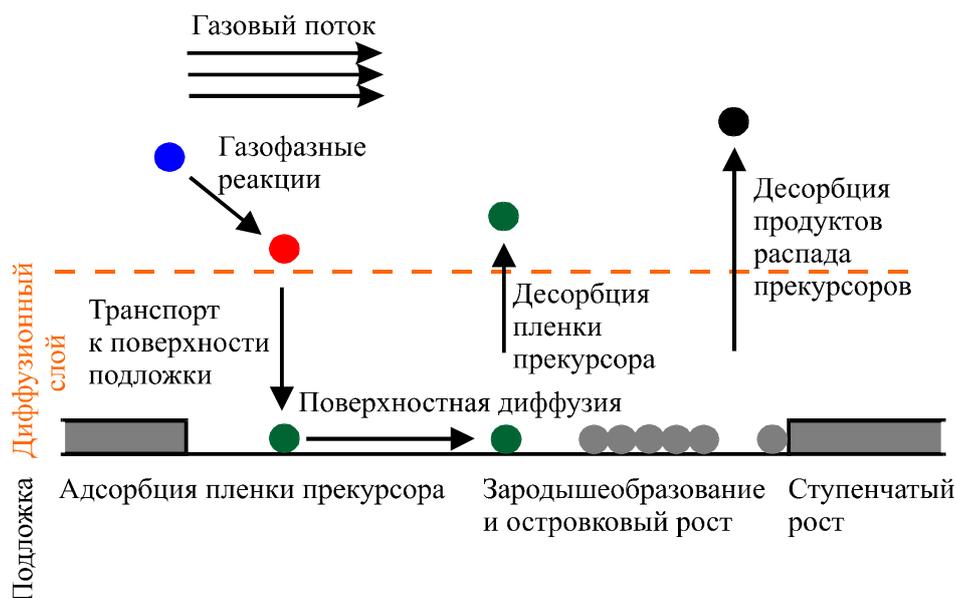


Рис. 4-8. Схема процессов, происходящих при осаждении твердого вещества из газообразных прекурсоров.

Таким образом, сопровождаемый химическими реакциями рост пленки из паров прекурсоров - весьма сложный многостадийный процесс, где различные стадии могут осуществляться как последовательно, так и параллельно. Очевидно, что кинетика всего процесса в целом является результатом суперпозиции кинетики отдельных стадий, и суммарная картина исключительно сложна.

Лимитирующие стадии процесса осаждения. Для упрощения анализа такого сложного процесса принято выделять наиболее медленную -

лимитирующую - стадию, скорость которой и определяет скорость всего процесса в целом. Для этого необходимо экспериментально измерить зависимость скорости осаждения * вещества в CVD-процессе от температуры.

* Физический смысл скорости осаждения - это количество вещества, осаждаемое в единицу времени на единицу поверхности подложки. Поэтому используемая размерность может быть моль/(мин•см²) , г/(час•м²) или мкм/час. Скорость осаждения определяют, измеряя толщину пленки, или по разности масс подложки до и после нанесения пленки, либо непрерывным взвешиванием в ходе осаждения образца, подвешенного к весам.

Типичный вид такой температурной зависимости в аррениусовских координатах приведен на рис. 4-9(a) . На этой зависимости выделяются три области:

I - область кинетического контроля скорости осаждения -
в ней самой медленной стадией процесса является химическое превращение молекул прекурсора на поверхности подложки;

II - область диффузионного контроля скорости осаждения -
в ней скорость роста лимитируется доставкой молекул прекурсора (диффузией) к поверхности подложки;

III - область газофазных реакций –
здесь скорость осаждения начинает уменьшаться в результате распада молекул прекурсоров в газовой фазе.



Рис.4-9 (a). Кинетика CVD-осаждения пленок в Аррениусовских координатах «логарифм скорости осаждения – обратная температура».

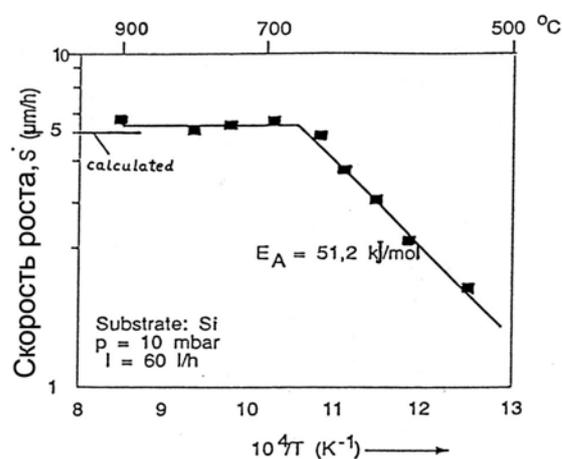


Рис.4-9 (b). Пример экспериментального построения кинетической кривой по точкам - осаждение ZrO_2 из $\text{Zr}(\text{thd})_4$ [M.Pulver et.al, Journ.de Physique II, 1993, C3, vol.3, p.305-312.- EuroCVD-1993, Tampere]

В первой области при сравнительно низких температурах скорость роста экспоненциально зависит от температуры, а тангенс угла наклона прямой соответствует энергии активации процесса осаждения. В самой правой части графика скорость осаждения низка, но быстро возрастает с повышением температуры. Можно сказать еще, что это режим медленной кинетики: лишь малая доля из долетевших до подложки молекул распадается, поставляя материал для растущей пленки.

По мере повышения температуры увеличиваются константы скорости реакции распада прекурсоров, и в какой-то момент начинают распадаться все молекулы прекурсора, долетевшие до подложки, скорость осаждения быстро возрастает. Дальнейший рост пленки будет сдерживаться поступлением молекул прекурсора из газовой фазы (из объемного потока в реакторе) к поверхности образца, т.е. диффузией через приповерхностный диффузионный слой. На рис.4-9(а) это соответствует почти горизонтальному участку в области II, когда скорость роста наибольшая, но дальнейшего ее увеличения при повышении температуры практически не происходит, т.к. энергия активации диффузии невелика. Повысить скорость осаждения в диффузионном режиме можно увеличением концентрации прекурсора в газовой фазе, т.к., по закону Фика, скорость диффузии пропорциональна градиенту концентрации диффузанта.

При дальнейшем повышении температуры реактора осаждение переходит в область III, где скорость роста снижается. Это вызвано тем, что при столь высоких температурах начинается распад прекурсора с гомогенным зародышеобразованием и быстрым ростом частиц порошка в потоке прекурсора, не достигая подложки. В результате концентрация прекурсора в потоке на границе диффузионного слоя снижается, и это приводит к снижению скорости роста. Образовавшиеся частицы порошка пролетают мимо подложки. Если же они осаждаются на ней, то врастают в покрытие, сильно увеличивая шероховатость растущего слоя. По этим причинам следует избегать слишком сильного нагрева реактора, в особенности той его зоны, сквозь которую прекурсоры достигают подложку.

Следует заметить, что при осаждении пленок одного и того же вещества температура перехода из кинетического в диффузионный режим изменяется в зависимости от используемых прекурсоров. Так, при осаждении кремния использование вместо силана более термически устойчивых хлорсиланов сдвигает начало диффузионного режима в область более высоких температур от 850 до примерно 1100°C (рис.4-10). Вся кинетическая кривая в целом смещается влево-вниз, т.к. для достижения той же скорости роста более термостойкие прекурсоры требуют более высокой температуры.

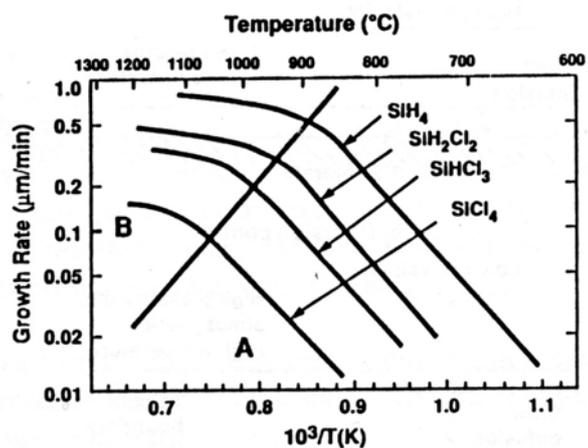


Рис. 4-10. Кинетические кривые осаждения кремния из различных прекурсоров.

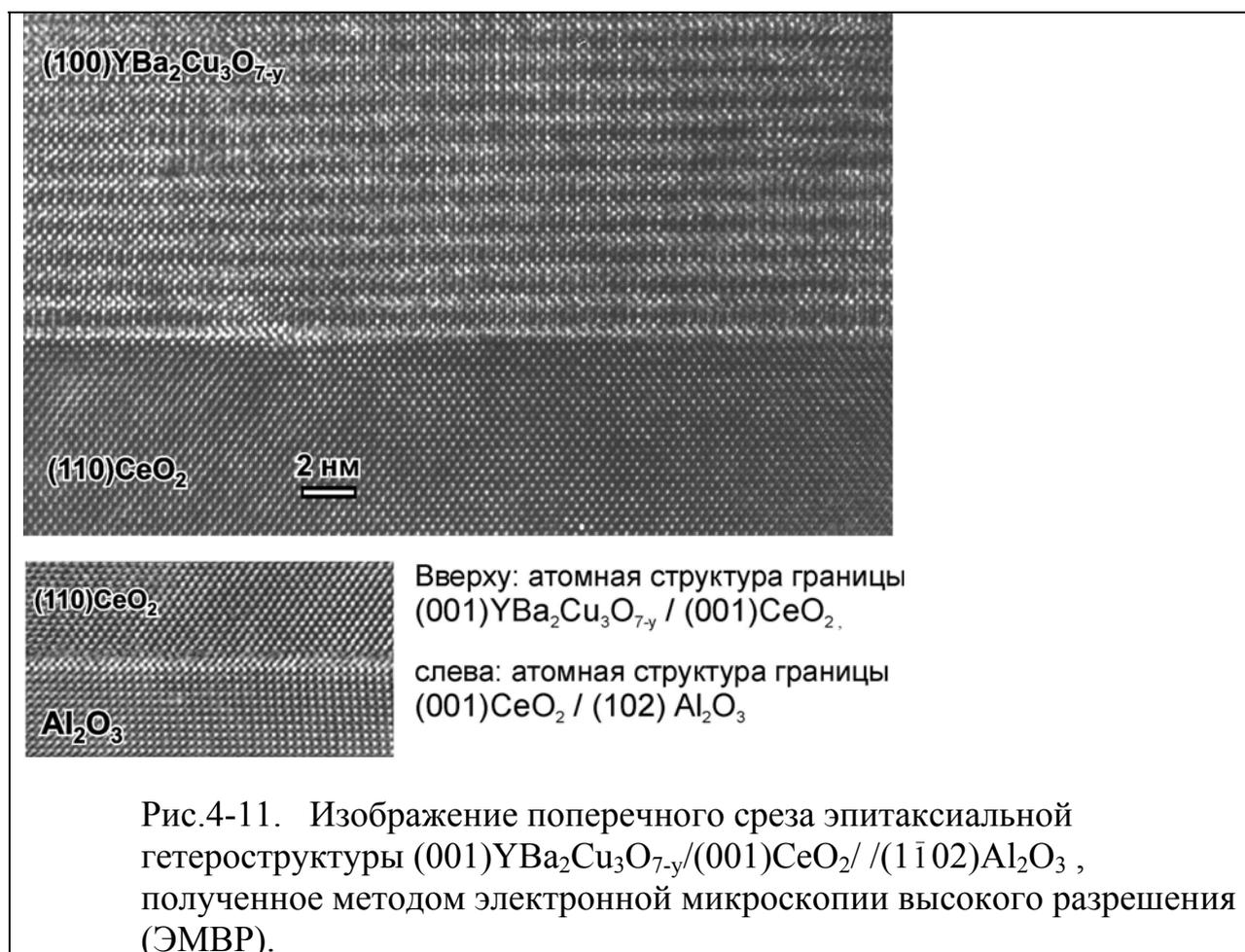
Необходимо также отметить, что каждая экспериментально построенная температурная зависимость скорости осаждения (например, приведенная на рис.4-9(b) для осаждения ZrO_2 из $Zr(thd)_4$) имеет отношение лишь к конкретным условиям эксперимента, в частности, использованной концентрации прекурсора в газовой фазе (причем поток прекурсора из испарителя в реактор должен быть стационарным). Очевидно, что увеличение или уменьшение парциального давления прекурсора приведет, соответственно, к росту или уменьшению скорости осаждения, т.е. к сдвигу такой кинетической кривой, вверх или вниз.

2.5. Основные представления об эпитаксии

Эпитаксиальный рост пленки на монокристаллической подложке – такой ориентированный рост, при котором кристаллическая структура пленки продолжает кристаллическую структуру подложки (рис.4-11). Для эпитаксиального роста необходимо структурное соответствие материалов пленки и подложки, т.е. соответствие плоских сеток поверхностных узлов (атомов) кристаллических решеток пленки и подложки. Энергия границы двух кристаллов минимальна, если эти сетки совпадают. Точное совпадение структуры и кристаллографических параметров поверхностных сеток для различных кристаллов невозможно, однако близость или кратность параметров реализуется довольно часто. Как отмечается в литературе, эпитаксиальный рост может иметь место при различиях параметров решеток, не превышающих 10–12%. Если же такое соответствие отсутствует, то образование монокристалльной пленки становится энергетически невыгодным, и формируется поликристаллическая структура с той или иной степенью разориентации кристаллитов.

Помимо близости структурных типов и параметров элементарных ячеек пленки и подложки условиями эпитаксии являются: близкие коэффициенты термического расширения материалов, отсутствие химического взаимодействия между пленкой и подложкой в условиях осаждения, высокая диффузионная подвижность компонентов растущей

пленки (диффузия адатомов на поверхности растущей атомной грани). Выполнению последнего условия способствуют низкая скорость осаждения и повышенная температура. Существует полуэмпирическое правило Таммана, утверждающее, что в твердом теле процессы, активируемые диффузией, происходят достаточно активно при температуре выше 60-70% от температуры плавления вещества ($T_T = 0,6 - 0,7 T_{пл}$ - так называемая «Таммановская температура»).



Различают гомоэпитаксию (т.е. рост кристалла вещества на поверхности этого же самого вещества) и гетероэпитаксию (т.е. эпитаксиальный рост одного вещества на подложках из другого вещества, в т.ч. разных структурных типов). Примером гетероэпитаксии является рис.4-11, на котором изображены атомные структуры границ слоев (001)CeO₂ (структурный тип флюорита) / (1̄102)Al₂O₃ (тип корунда) и (001)YBa₂Cu₃O_{7-y} (перовскитоподобная структура) / (001)CeO₂ (тип флюорита). Величины рассогласования кристаллографических параметров для наиболее часто используемых материалов приведены в табл. 4-3. Эпитаксиальные гетероструктуры часто обладают интересными свойствами, позволяющими создавать на их основе функциональные устройства (табл. 4-4).

Табл.4-3. Рассогласование параметров элементарных ячеек в сопрягающихся плоскостях некоторых подложек и пленочных перовскитных материалов

$$\varepsilon = 100\% \cdot (a_{\text{пленки}} - a_{\text{подл}}) / a_{\text{подл}}$$

Материал \ подложки \ пленки \	CeO ₂ a=5,41 Å	MgAl ₂ O ₄ a=8,08Å	LaAlO ₃ a=3,79Å	(001)Si a=5,43Å	(1 1 0 2) Al ₂ O ₃ 4,76Å, 5,13Å	(001)MgO a = 4,21Å	(001) YSZ Zr(Y)O ₂ a = 5,14Å
YBa ₂ Cu ₃ O ₇ a = 3,84 Å, b = 3,88 Å	0,4%, 1,4%	- 4,2%, - 4,9%	1,3%, 2,4%	0%; 1,0%	6,9%; 14,1%	-7,8%; - 8,8%	5,6%; 6,7%
PbTiO ₃ a = 3,90 Å, c = 4,15 Å	2,0%, 8,5%	2,45% - 3,5%	2,9%, 9,5%	1,6%; 8,1%	14,3%; 15,8%	-1,4%; - 7,4%	7,3%; 14,2%
BaTiO ₃ a = 3,99 Å, c = 4,03 Å	4,3%, 5,4%	0,0% - 2,45%	5,3%, 8,0%	3,9%; 4,9%	11,0%; 18,5%	-4%; -5%	9,9%; 11,0%
LaSr _{0,5} Co _{0,5} O ₃ a = 3,79Å	-0,9%	-6,2%	0,0%	-1,3%	4,4%; 12,6%	-10,0%	4,4%
LaMnO ₃ a = 3,95Å	3,3%	-2,2%	4,2%	2,9%	8,8%; 17,3%	-6,2%	8,8%

Табл.4-4. Функциональные свойства (применения) эпитаксиальных гетероструктур с участием перовскитных материалов.

Гетероструктура	Слой 1	Слой 2
Сегнетоэлектрический конденсатор: Проводник/сегнетоэлектрик /проводник	Проводник: CaRuO ₃ , SrTiO ₃ , LaNiO ₃ , La _{1-x} Sr _x CoO ₃ , R ₂ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-y}	Сегнетоэлектрик: PbTiO ₃ , Pb _{1-y} La _y Ti _{1-x} Zr _x O ₃ , Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃
Джозефсоновский контакт: СП/изолятор/СП	Сверхпроводник: R ₂ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-y}	Изолятор: PrBa ₂ Cu ₃ O _{7-y} , LaAlO ₃ , SrTiO ₃
Джозефсоновский контакт: СП/ проводник /СП	Сверхпроводник: R ₂ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-y}	Проводник: CaRuO ₃ , SrTiO ₃ , LaNiO ₃ , La _{1-x} Sr _x CoO ₃
Самоподстраивающийся фильтр: Сегнетоэлектрик/СП	Сверхпроводник: R ₂ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-y}	Сегнетоэлектрик: PbTiO ₃ , Pb _{1-y} La _y Ti _{1-x} Zr _x O ₃ , Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃
Магнитная линза: СП/CMR-материал	Сверхпроводник: R ₂ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-y}	CMR-материал: (La _{1-x} Pr _x) _{0,3} Ca _{0,7} MnO ₃

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез летучих прекурсоров K, Ca, Mg, PЗЭ, Y, Pb, Ti, Zr, Nb, Mn, Co, Ni.

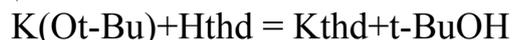
Существуют два основных подхода к препаративному синтезу β-дикетонатов металлов – синтеза в водном растворе и синтеза в неводной

среде с использованием абсолютных органических растворителей. Как правило, исходными соединениями при синтезе являются соли металлов. Если исходные соли, либо сам конечный β -дикетонат, подвергаются сильному гидролизу в водной среде, то используют безводные растворители. К этому приему прибегают в случае переходных металлов IV – V групп (ниже приведены методики для Ti, Zr/Hf, Nb/Ta), а также щелочных металлов (K). В этом случае в качестве исходных веществ берут алкоголяты соответствующих металлов. В остальных случаях используют водные растворы растворимых солей металлов – нитратов, хлоридов, сульфатов, ацетатов. В качестве примеров ниже приведены методики синтеза для щелочноземельных и редкоземельных элементов, свинца, некоторых переходных металлов III периода (Mn, Co, Ni).

Методики приведены в порядке возрастания номера группы, к которой относится катион металла.

Синтез дипивалоилметаната калия *Kthd*.

Дипивалоилметанат калия получают по методике, в основе которой лежит реакция:

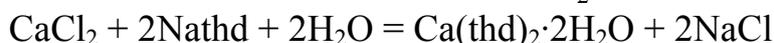
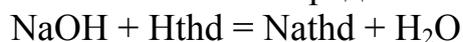


Навеску около 1.5 г. трет-бутилата калия растворяют в минимальном количестве абсолютного изопропилового спирта. Рассчитывают величину навески дипивалоилметана (взять 5% избыток), растворяют ее в таком же количестве абсолютного изопропилового спирта.

Раствор дипивалоилметана при интенсивном перемешивании прикапывают к раствору трет-бутилата калия. Образовавшийся белый осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, высушивают под вакуумом и очищают вакуумной дистилляцией при 180-200°C.

Синтез дипивалоилметаната кальция *Ca(thd)₂*

Синтез $Ca(thd)_2$ проводят по стандартной методике, аналогичной методике получения дипивалоилметанатов редкоземельных элементов.



10 г (0,0543 моль, 5% избыток) дипивалоилметана растворяют в 40 мл этилового спирта и смешивают с 40 мл водно-спиртового (1:1) раствора 2,072 г (0,0518 моль) NaOH. Полученный раствор дипивалоилметаната натрия добавляют в течение приблизительно 1 часа при интенсивном перемешивании к водно-спиртовому раствору хлорида кальция, приготовленному растворением 5,672 г (0,0259 моль) $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ в 50 мл водно-спиртовой смеси (1:1). Прибавление раствора дипивалоилметаната натрия прекращают по достижении реакционным раствором значения pH = 9.

Осадок дигидрата дипивалоилметаната кальция отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают дистиллированной водой и помещают на 20 часов в вакуумный эксикатор для сушки. Очистку и дегидратацию продукта

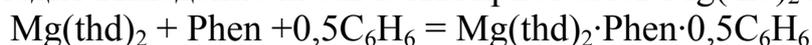
проводят сублимацией в вакууме при давлении 10^{-2} торр и температуре 200°C . Продукт сублимации представляет собой кристаллическое вещество белого цвета. Выход составляет около 10 г (90%) $\text{Ca}(\text{thd})_2$.

Синтез аддукта дипивалоилметаната магния с о-фенантролином $\text{Mg}(\text{thd})_2\cdot\text{Phen}$

Поскольку продажным реактивом орто-фенантролина является моногидрат $\text{o-Phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$, то его предварительно дегидратируют и очищают перегонкой в вакууме при температуре 140°C и давлении 10^{-1} - 10^{-2} торр. Конденсируется на стенках ампулы безводный o-Phen .

Синтез проводят по схеме $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{thd})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{thd})_2\cdot\text{Phen}$.

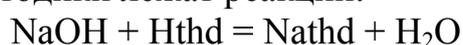
На первой стадии синтезируют дипивалоилметанат магния в количестве около 4,5 г (0,012 моль) по методике, аналогичной синтезу $\text{Ca}(\text{thd})_2$. Полученный $\text{Mg}(\text{thd})_2$ растворяют в минимальном количестве горячего бензола (предварительно осушенного над NaOH и перегнанного) и добавляют к нему при перемешивании насыщенный раствор 2,16 г (0,012 моль) о-фенантролина в горячем бензоле. После охлаждения реакционного сосуда происходит выпадение игольчатых кристаллов $\text{Mg}(\text{thd})_2\cdot\text{Phen}\cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_6$.



Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и высушивают от бензола в вакуумном эксикаторе в течение 10 часов. При этом происходит удаление сольватного бензола. Выход составляет около 5,2 г продукта (80%).

Синтез дипивалоилметанатов РЗЭ (III) и иттрия $\text{Ln}(\text{thd})_3$

Синтезы этих веществ проводят по стандартной методике, описанной в литературе. В основе методики лежат реакции:

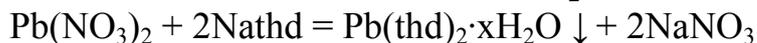
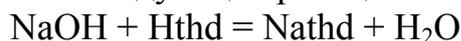


10 г (0,0543 моль, 5% избыток) дипивалоилметана растворяют в 40 мл этилового спирта и смешивают с 40 мл водно-спиртового (1:1) раствора 2,072 г (0,0518 моль) NaOH . Полученный раствор дипивалоилметаната натрия добавляют в течение 1 часа при интенсивном перемешивании к водно-спиртовому раствору нитрата редкоземельного элемента, приготовленному растворением 0,0173 моль $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл водно-спиртовой смеси (1:1). Прибавление раствора дипивалоилметаната натрия прекращают, когда реакционный раствор достигнет значения $\text{pH} = 8$.

Растворы с осадками моногидратов дипивалоилметанатов металлов оставляют на 2 суток, после чего осадки отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают дистиллированной водой и помещают на 18 - 20 часов в вакуумный эксикатор для сушки. Очистку и дегидратацию продуктов проводят сублимацией в вакууме при давлении 10^{-2} торр и температуре 150 - 170°C . Выход составляет 90% (около 10 г.).

Синтез дивалоилметаната свинца (II) $Pb(thd)_2$

В основе методики лежат следующие реакции:



В отличие от описанных выше синтезов, в данном случае используется 50% избыток Nathd и обратный порядок прибавления реагентов для того чтобы предотвратить выпадение гидроксида свинца.

77,805 г (0,1553 моль) $Pb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в 150 мл дистиллированной воды.

Отдельно готовят раствор 90 г дивалоилметана (0,4891 моль, 5% избыток относительно NaOH) в 150 мл 96% этилового спирта и 100 мл раствора 18,634 г (0,4658 моль) NaOH в 50% этиловом спирте.

Раствор щелочи при перемешивании приливают к раствору дивалоилметана, если выпадает осадок $Na(thd)$, то смесь перемешивают ~ 30 минут до растворения осадка.

При энергичном перемешивании раствора $Na(thd)$, к нему прикапывают раствор $Pb(NO_3)_2$ в течение приблизительно 1 часа.

Образовавшийся осадок $Pb(thd)_2$ отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в вакууме 0.01 торр (с ловушкой, охлаждаемой жидким азотом). Очистку продукта проводят перегонкой в вакууме ($T_{пл}(Pb(thd)_2) = 137^\circ C$) при давлении 10^{-2} торр и температуре 130-140°C. Продукт сублимации представляет собой белое кристаллическое вещество. Выход составляет около 80 г $Pb(thd)_2$ (90%).

Синтез бис-(изопропилато)-бис-(дивалоилметанато)титана (IV)



Использование индивидуального изопропилата титана $Ti(O-iC_3H_7)_4$ как прекурсора в методе CVD возможно, т.к. он летуч и обладает высоким давлением пара, но практически неудобно, т.к. он исключительно склонен к гидролизу на воздухе, а кроме того является жидким.

Поэтому его модифицируют: синтезируют гетеролигандное координационное соединение $Ti(O-iC_3H_7)_2(thd)_2$. Это вещество значительно более удобно для использования, т.к. является твердым и существенно более устойчивым к гидролизу, что позволяет несколько минут держать его на открытом воздухе (например, для взвешивания).

В основе методики лежит реакция:



Синтез проводят в сухой камере. 0.01-0.02 моль изопропилата титана растворяют в 20 мл пентана (или гексана), высушенного над натрием. Дивалоилметан, взятый в мольном соотношении 2:1 по отношению к $Ti(O-iC_3H_7)_4$, смешивают с 10 мл пентана (или гексана), полученный раствор *медленно*, при перемешивании, добавляют к раствору изопропилата титана. Остатки раствора дивалоилметана смывают со стенок сосуда 5 мл пентана и добавляют к реакционной смеси. Реакция сопровождается выделением значительного количества тепла, если смешать реагенты слишком быстро, то

раствор может закипеть. Через 1 час полученный раствор упаривают на роторном вакуумном испарителе без нагревания до образования мелкокристаллического бесцветного порошка. Продукт высушивают 1 час при комнатной температуре в вакууме 10^{-2} торр с использованием форвакуумного насоса и ловушки, охлаждаемой жидким азотом.

Очистку $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{thd})_2$ проводят путем сублимации в вакууме 10^{-2} торр при температуре 120-150°C. Выход продукта составляет 85%.

Синтез дивалоилметаната циркония $\text{Zr}(\text{thd})_4$

Синтез проводят в безводной среде по реакции



Синтез проводят в сухой камере. Сольват изопропилата циркония $[\text{Zr}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4 \cdot i\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]_2$ в количестве около 2-3 г. переносят в чистую сухую колбу и приливают 60 мл сухого гексана, высушенного над натрием. Затем в колбу добавляют при перемешивании дивалоилметан (рассчитать количество, взять в 10%-ном избытке). При этом происходит растворение изопропилата циркония, изначально не полностью растворившегося в гексане, а также выделение тепла. Через 1 час растворитель отгоняют на роторном вакуумном испарителе.

Полученное после отгонки растворителя желтовато-белое вещество выдерживают в вакуумном эксикаторе в течение 24 часов. Вещество подвергают сублимации в вакууме при давлении 10^{-2} торр и температуре 250 - 270°C. Несублимировавшийся остаток представляет собой, главным образом, металлическую осыпь.

Синтез тетраakis-(изопропилато)-дивалоилметаната ниобия (тантала) $\text{Nb}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4(\text{thd})$

Синтез гетеролигандного комплекса ниобия $\text{Nb}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4(\text{thd})$ производят по прямой реакции изопропилата ниобия с дивалоилметаном, взятым в 5% избытке:



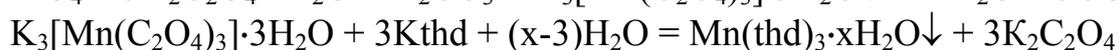
Синтез проводят в сухой камере. 0.01-0.02 моль изопропилата ниобия помещают в каплевидную колбу, добавляют рассчитанное количество дивалоилметана с 5% избытком, закрывают пробкой на шлифе и тщательно заматывают парафильмом. В условиях сухой камеры, вымораживаемой жидким азотом, оба компонента затвердевают. Колбу осторожно нагревают до полного расплавления реакционной смеси. После охлаждения конечный продукт выделяют вакуумной сублимацией.

Аналогично получают гетеролигандный комплекс тантала.

Оба полученных вещества (белое в случае ниобия и желтое в случае тантала) достаточно стабильны и не демонстрируют признаков деградации при хранении. Во избежание гидролиза препараты хранят в ампулах, заполненных сухим азотом.

Синтез дипивалоилметаната марганца(III) $Mn(thd)_3$.

Бис-дипивалоилметанат марганца для использования в методе МОСVD непригоден, т.к. бурно окисляется на воздухе, а его получение сопряжено с значительными трудностями. Поэтому для практического применения синтезируют трис-дипивалоилметанат марганца. Методика представляет собой двухстадийный синтез, в ходе которого сперва на холоду и в темноте синтезируют неустойчивый на свету оксалатный комплекс марганца(III) (Рук-во по неорг.синтезу, под ред. Г.Брауэра, М.:Мир. 1985). На втором этапе к раствору оксалатного комплекса на холоду прикапывают водно-спиртовой раствор дипивалоилметаната калия:



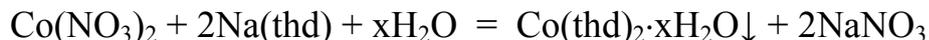
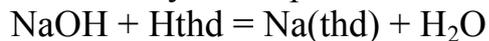
Для синтеза $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ в 100 мл воды растворяют при $70^\circ C$ 15,75 г дигидрата щавелевой кислоты. В приготовленный раствор небольшими порциями при перемешивании вносят 3,16 г перманганата калия. После обесцвечивания раствора в него постепенно добавляют 3,45 г карбоната калия (выделяется $CO_2 \uparrow$), и реакционную смесь охлаждают до $\sim 0^\circ C$.

Дальнейшие операции проводят в темноте, чтобы избежать разложения вещества. В охлажденный до $0^\circ C$ раствор при перемешивании небольшими порциями вносят 0,79 г перманганата калия, выдерживают в течение 10 мин при $\sim 0^\circ C$ и фильтруют реакционную смесь на охлажденном фильтре. Полученный фильтрат смешивают с охлажденной до $-10^\circ C$ смесью спирта с водой (2:1). Отдельно готовят водно-спиртовой (1:1) раствор дипивалоилметаната калия (3,096 г гидроксида калия и 10,65 г дипивалоилметана). Этот раствор из капельной воронки медленно добавляют в постоянно охлаждаемую реакционную смесь. После завершения реакции раствору дают оттаять, затем отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера и высушивают в эксикаторе над щелечью. Выход продукта составляет $\sim 85\%$.

В случае, если оксалатный комплекс $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ был выделен в твердом виде и хранился в холодильнике в темноте при $-18^\circ C$, то его можно ввести в дальнейшую реакцию в виде суспензии в водно-спиртовой смеси (2:1), охлажденной до $0^\circ C$. К этой суспензии прикапывают при интенсивном перемешивании охлажденный до $0^\circ C$ водно-спиртовой (1:1) раствор $Kthd$. По завершении прикапывания реакционную смесь перемешивают при охлаждении еще 1 час, затем охлаждение прекращают а перемешивание продолжают еще 2-3 часа. Все указанные процедуры проводят в темноте во избежание разложения вещества. Выпавший осадок фильтруют на воронке Бюхнера и высушивают в эксикаторе над щелечью.

Синтез дипивалоилметаната кобальта(II) или никеля(II) $Co(thd)_2$, $Ni(thd)_2$.

В основе методики лежат следующие реакции:



Готовят водно-спиртовой раствор $Na(thd)$, для этого к раствору 7.73 г $Hthd$ (0.042 моль) в 20 мл спирта при перемешивании медленно приливают водно-спиртовой (15 мл воды + 15 мл спирта) раствор 1.6 г $NaOH$ (0.04 моль). 5% избыток $Hthd$ необходим, чтобы исключить возможность присутствия непрореагировавшего $NaOH$ в реакционной смеси.

Отдельно готовят водно-спиртовой (100 мл воды + 100 мл спирта) раствор 5.82 г $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.02 моль).

Затем первый раствор при интенсивном перемешивании прикапывают ко второму, причем уже после первых капель образуется рыхлый розовый осадок. Прикапывание с перемешиванием производят в течение 1 часа, затем отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера и высушивают его в вакууме с азотной ловушкой (3 часа, конечное давление $2 \cdot 10^{-2}$ Torr). Полученный продукт очищают вакуумной сублимацией при 170-240°C и давлении $5 \cdot 10^{-2}$ торр. Выход 85 % по металлу.

Аналогично синтезируют дипивалоилметанат никеля.

3.2. Анализ и идентификация полученных веществ

Идентификация полученных соединений проводится на основе элементного анализа, ИК спектров и термографического исследования. Образцы для рентгенографических и ИК-спектральных исследований, а также навески веществ для элементного анализа должны готовиться в камере, осушенной P_2O_5 .

При идентификации по данным ИК спектроскопии отмечают положение и интенсивности характеристических полос поглощения (отвечающих аниону дипивалоилметана) - колебаний связей C-H, C-C, C=O, Ti-O, хелатного цикла, O-H (при наличии примесей спирта или вследствие гидролиза). Приготовление препаратов к съемке спектров ведут в сухой камере: тщательно растирают в агатовой ступке (если вещество твердое) и затем суспендируют порошок в вазелиновом масле (область спектра 750-1800 cm^{-1}) и ГХБ (2000-3600, 1300-1500 cm^{-1}). Суспензию наносят на пластины из $NaCl$, которые помещают в держатель. Съемку проводят на приборе Spесord 71 IR. Результаты заносят в таблицу по образцу табл. 4-5 и 4-6:

Табл. 4-5. Отнесение полос поглощения в ИК-спектре $\text{Ru}(\text{acac})_3$ (проведено по [7]).

Частота колебания, cm^{-1}	Отнесение	Частота колебания, cm^{-1}	Отнесение
2935 2970 3010	$\nu(\text{CH}_3)$	1205	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
1550	$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O})$	1030	$\rho(\text{CH}_3)$
1540	$\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	940	$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O})$
1470	$\delta(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$	800 790	$\pi(\text{CH})$
1430	$\delta_d(\text{CH}_3)$	680 670	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \text{деформация кольца} + \nu(\text{MO})$
1385 1370	$\delta_s(\text{CH}_3)$	648	$\pi(\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C})$
1274	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$	430	$\nu(\text{MO}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$

Табл. 4-6. Отнесение полос поглощения в ИК-спектре дивалоилметаната циркония.

Частота колебания, cm^{-1}	Отнесение	Частота колебания, cm^{-1}	Отнесение
2980	$\nu(\text{CH})$	880	$\delta_{\text{CH}_3}(\text{CCH}), \nu(\text{C}-\text{C})$
1300	$\nu\text{CO}, \nu\text{CC}, \nu\text{CCH}_3$	800	$\delta\text{-хелатн.}, \nu(\text{C}-\text{C}), \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
1230	$\delta \text{C}(\text{CH}_3)$ внепл.	773	$\delta\text{-хелатн.}$ внепл.
1165	$\nu\text{C}-\text{C}, \nu\text{C}(\text{CH}_3)_3$	705	$\delta\text{-хелатн.}$ внепл.
1150	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	615	$\nu\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\delta\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
1030	$\delta_{\text{CH}_3}(\text{CCH})$	490	$\delta\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
975	$\nu\text{CO}, \nu\text{C}-\text{CH}_3, \nu(\text{C}-\text{C})$	430	$\delta\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
940	$\delta\text{-хелатн.}, \delta \text{C}(\text{CH}_3)$ $\delta \text{C}(\text{CH}_3)_3, \nu\text{C}(\text{CH}_3)$		

Химический анализ. Содержание металла в пробе полученного препарата определяют гравиметрическим методом (взятие навески в сухой камере, гидролиз, осторожное упаривание, прокаливание при 600-800 °С на воздухе 1 час), либо комплексонометрическим титрованием. В последнем случае навеску ~ 0.1 г растворяют в минимальном количестве 10% азотной кислоты в кварцевом тигле.

Процентное содержание С и Н определяют с использованием С-, Н-, N-анализатора (элементный анализ). Результаты определений заносят в таблицу по образцу табл. 4-7:

Табл. 4-7. Результаты элементного анализа $\text{Ru}(\text{асас})_3$.

	w(C), вес %	w(H), вес %	w(Ru), вес %
Данные анализа	46,03	5,75	23,86
	46,71	5,87	23,60
	46,20	5,69	23,75
Расчет	45,23	5,31	25,56

Гравиметрическое определение свинца. Определение основано на осаждении ионов свинца в виде PbSO_4 . Весовую форму получают высушиванием осадка. Сульфат свинца довольно хорошо растворим, поэтому определение следует вести в присутствии избытка сульфат-ионов. В качестве промывной жидкости применяют сначала серную кислоту, а затем—спирт. Прибавление спирта понижает растворимость осадка сульфата свинца.

К фильтрату прибавляют 5 мл концентрированной серной кислоты, выпаривают на электрической плитке до появления паров серной кислоты, охлаждают, осторожно обмывают водой стенки сосуда и снова выпаривают до появления паров серной кислоты.

Смесь охлаждают, добавляют 40 мл дистиллированной воды, снова нагревают около 1 ч почти до кипения и перемешивают. Когда содержимое стакана примет комнатную температуру, приступают к отделению осадка сульфата свинца через фильтровальный тигель. Промывают осадок разбавленной серной кислотой. Фильтрат и промывные воды количественно собирают для проведения следующего определения.

Недостатком определения свинца в виде сульфата является необходимость промывать осадок серной кислотой, вследствие этого приходится его прокаливать. Восстановившийся при этом свинец окисляют добавлением 1 капли азотной кислоты.

Тигель с осадком прокаливают при 500°C до постоянной массы. При пользовании горелкой фильтровальный тигель надо вставлять в фарфоровый тигель.

Комплексометрическое определение свинца. Аликвоту анализируемого раствора ацетата свинца, содержащую $1.5-2 \times 10^{-5}$ моль Pb^{2+} , разбавляют водой до 100 мл, добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора (рН = 5.5) и титруют 0.025 М раствором Трилона Б с индикатором ксиленоловым оранжевым (переход от фиолетовой окраски до желтой).

Приготовление ацетатного буфера: 13.5 мл ледяной уксусной кислоты + 8 г. твердого NaOH довести до 2 л дистиллированной водой.

3.3. MOCVD-осаждение пленок

Настоящие указания даются на примере пленок LaNiO_3 и KNbO_3 , однако последовательность действий студентов принципиально не изменяется при переходе к пленкам других оксидов.

Установка MOCVD и порядок работы на ней.

1. Ознакомиться с инструкцией по работе с установкой MOCVD (рис. 4-12).
2. Закрепить на подложкодержателе монокристаллическую подложку, указанную преподавателем, взвешенную с точностью до 4 знака. Присоединить подложкодержатель к выходному фланцу реактора.
3. Взять навески прекурсоров по 0.2 ммоль. В сухой камере навески осторожно перетереть в ступке и тщательно перемешать. В зависимости от типа используемой установки CVD - загрузить полученную смесь порошков (около 50 мг) в Г-образную ампулу со шлифом, либо спрессовать из смеси таблетку и поместить ее в барабан истирающего питателя.
4. Включение установки MOCVD производить только в присутствии преподавателя !
5. Убедиться, что вакуумная система изолирована от атмосферы, т.е. все краны закрыты. Включить форвакуумный насос, откачать установку, проверить натекание.
6. Включить блок регулировки газовых потоков. Установить величины газовых потоков: кислород - 10 л/ч, аргон - 10 л/ч. Установить рабочее давление в установке 10 мбар.
7. Включить блок терморегуляторов. Установить температуру испарителя и транспортных линий 180-240°C, температуру в реакторе 650-800°C (точное значение обсудить с преподавателем!). Дождаться выхода установки на изотермический режим.
8. Включить подачу прекурсоров в испаритель, установить приемлемую скорость высыпания порошка в испаритель (~ 3 мг/мин).
9. После высыпания порошка, отключить форвакуумный насос (при этом обязательно запустить в насос воздух !!), отключить нагрев горячих линий и реактора. Заполнить реактор газовой смесью до давления 1 атм (контроль по манометру). Пропускать поток кислорода 10 л/ч, пока подложкодержатель с печью не охладятся до 100-150°C.

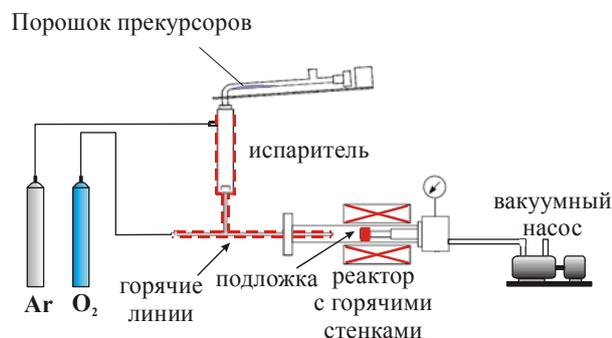


Рис. 4-12. Установка MOCVD с порошковым сбросовым источником

Осаждение пленок сегнетоэлектрика KNbO_3 и электродного материала LaNiO_3 Провести осаждение пленок ниобата калия с различным соотношением прекурсоров в исходной смеси (стехиометрическое и содержащее избыток дивалоилметаната калия 20% и 40%) на монокристаллическую подложку $\text{MgO}(100)$. Провести анализ состава пленок микрорентгеноспектральным методом (с помощью преподавателя) и построить график зависимости состава пленки от состава исходной смеси прекурсоров. Методом интерполяции выбрать состав смеси, дающий стехиометрический состав пленки.

Провести РФА полученных образцов, определить их фазовый состав, установить его соответствие с составом пленки.

Повторить тот же эксперимент с пленками LaNiO_3 .

Монокристаллические подложки. Для осаждения эпитаксиальных пленок оксидов используются подложки, представляющие собой монокристаллические пластины размером $10 \times 10 \times 0,25(0,5, 1,0)$ мм. Наиболее часто используются следующие материалы подложек: $(100)\text{MgO}$, $(100)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) \equiv (100)\text{YSZ}$, $(1\bar{1}02)\text{Al}_2\text{O}_3$, $(100)\text{NdGaO}_3$, $(100)\text{SrTiO}_3$, $(100)\text{LaAlO}_3$.

Нанесение многослойных гетероструктур

Провести последовательное осаждение трехслойной гетероструктуры электрод LaNiO_3 / сегнетоэлектрик KNbO_3 / электрод LaNiO_3 , которая является сегнетоэлектрическим конденсатором.

3.4. Анализ полученных пленок

Оптическая микроскопия

Пленку рассмотреть в оптический микроскоп (на просвет и отражение) при увеличениях $\times 20$ - $\times 500$. Установить характер морфологии поверхности пленки, ее однородность, наличие посторонних частиц, трещин.

Растровая электронная микроскопия (выполняется с помощью преподавателя).

Если материал пленки не проводит электрический ток, необходимо напылить тонкий проводящий слой из Au или углерода для стекания заряда, наведенного электронным пучком. Проанализировать размер и форму зерен, установить наличие или отсутствие макроскопических неоднородностей, трещин, поверхностных загрязнений, пор.

Энергодисперсионный микрорентгеноспектральный анализ пленки EDX (выполняется с помощью преподавателя).

Провести количественный анализ состава по программе, использующей процедуру ZAF-коррекции. Установить связь состава пленки и состава испаренной смеси прекурсоров. Для этого провести напыление серии пленок с различным соотношением прекурсоров в испаряемой смеси, проанализировать все образцы серии, построить график.

Рентгеновская дифракция: $\theta/2\theta$ и φ -сканирование.

Полученную пленку исследовать методами рентгеновской дифракции: $\theta/2\theta$ - и φ -сканирования.

Обработка дифрактограммы. С использованием соответствующих программ на компьютере провести промер дифрактограммы и фазовый анализ пленки. Найти в базе данных карточки всех необходимых фаз. В первую очередь найти на дифрактограмме рефлексы использованных монокристаллических подложек (включая бета-линии). Установить наличие в пленке фаз LaNiO_3 , KNbO_3 . Провести расчет и приписать каждому рефлексу индексы (hkl). По оставшимся линиям на дифрактограмме провести определение других возможных фаз в пленке.

Рассчитать текстурные коэффициенты для имеющихся отражений по формуле:

$$TK_{hkl} = I_{hkl}^0 / I_{hkl}^{st} / n \sum_n \frac{I_{hkl}^0}{I_{hkl}^{st}}$$

На основании сравнения значений TK_{hkl} сделать вывод о наличии и типе текстуры пленки.

По результатам φ -сканирования сделать вывод об ориентации пленки в плоскости подложки и о характере текстуры (эпитаксии).

Сопоставить результаты фазового анализа с результатами EDX, сделать вывод, согласуются ли они между собой ?

На основании результатов EDX, фазового и текстурного анализа сделать вывод о необходимом изменении состава исходной смеси порошков или условий нанесения пленки.

Характеристика качества поверхности пленки

Шероховатость поверхности пленки измерить на профилометре Talystep. Аккуратно сделать ступеньку (царапину) на пленке, не повредив подложку, и определить толщину пленки, прописав профиль ступеньки (царапины).

4. Требования к составлению отчёта

Отчет о выполнении задачи должен содержать:

- введение, описывающее цели и задачи работы, а также выбранные объекты исследования (1 стр.);
- краткий литературный обзор (3-4 стр.) по теме работы. При составлении обзора возможно использование ресурсов Интернета;
- экспериментальную часть – описание всех экспериментальных действий, подробные методики синтеза с указанием всех навесок в граммах и молях, а также всех условий синтеза (2-3 стр.);
- результаты анализа полученных соединений, результаты расшифровки рентгенограмм, результаты индицирования и расчета экспериментальных параметров решетки, соответствующие рисунки и таблицы (3-4 стр.);
- обсуждение результатов и выводы (1 стр.);
- список использованной литературы, возможные новые ссылки по теме задачи, найденные в результате литературного поиска.

5. Контрольные вопросы

1. В чем преимущества метода CVD перед другими методами осаждения пленок ? Каковы его недостатки ?
2. Каковы основные требования, предъявляемые к прекурсорам в методе MOCVD?
3. Чем определяется летучесть соединения? За счет чего можно ее повысить?
4. Нарисуйте графические формулы прекурсоров алюминия, титана, циркония, ниобия, калия, никеля. Как разница в молекулярном строении этих веществ сказывается на их термической устойчивости и летучести ?
5. Какие методы получения прекурсоров Вы знаете ?
6. Каковы последовательные стадии CVD-процесса ?
7. Назовите основные лимитирующие стадии процесса осаждения пленок и поясните смысл происходящих при этом процессов.
8. Почему важно поддержание определенной температуры подложки ?

9. Зачем необходимо поддерживать постоянное давление в реакторе ?
10. Что такое эпитаксиальная пленка ?
11. Какими функциональными свойствами обладают пленки ниобата калия и никелата лантана?
12. Назовите основные кристаллические модификации ниобата калия.
13. Какими свойствами должна обладать подложка для выращивания на ней пленки KNbO_3 ?

6. Рекомендуемая литература

1. В.Г.Сыркин, CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. М.: Наука, 2000.-496с.
2. Кауль А.Р., Химические методы нанесения пленок и покрытий ВТСП, Журн. Всес.о-ва им. Д.И.Менделеева, 1989, т.34, №4, с.492-503.
3. Головашкин А.И., Методы получения пленок и покрытий из высокотемпературных сверхпроводников, Журн. Всес.о-ва им. Д.И.Менделеева, 1989, т.34, №4, с.481-491.
4. Грибов Б. Г. и др. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1981.
5. Осаждение из газовой фазы. Под редакцией К.Пауэлла, Дж.Оксли, Дж.Блочера мл., М.: Атомиздат, 1970.
6. Горбенко О.Ю., Фуфлыгин В.Н., Кауль А.Р., Получение тонких пленок ВТСП методом МОСVD, Сверхпроводимость: исследования и разработки, 1995, т.5-6, с.38-81.
7. К.Накамото, ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений, М. 1991.
8. Hugh O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications, Noyes Publications, Park Ridge, N.J., USA, 1992.- 436 p.

Дополнительная литература

9. Blocher I. M., Jr. In: Deposition Technologies for Films and Coatings. Ed. Bunshah. Noyes Publication. New York: Park Ridge, 1982, p. 335—364.
10. Игуменов И. К-, Чумаченко Ю. В., Земское С. В. Проблемы химии и применения бета-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982.
11. Голубцова В. Ю., Муравьева И. А., Мартыненко Л. И. В кн.: Теоретическая и прикладная химия бета-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1985, с. 173.
12. M.Leskelä, H.Mölsä, L.Niinistö, Chemical Vapour Deposition of high-Tc Superconducting Thin Films, Supercond. Sci. Technol., vol.6, 1993, pp.627-656. N W10768
13. C.Vahlas, T.Besmann, Thermodynamics of the Y-Ba-Cu-C-O-H System: Application to the Organometallic Chemical Vapor Deposition of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Phase, J. Am.Ceram.Soc., vol.75(10), 1992, pp.2679-2686. N 14466.

14. T.J. Leedham. From proposal to product: scaling up the chemical synthesis of MOCVD oxide precursor. Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.415, 1996 Material Research Society.
15. N.Ya.Turova, E.P.Turevskaya, V.G.Kessler, M.I.Yanovskaya, The Chemistry of Metal Alkoxides, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2001.
16. В.И.Конов, Е.Ф.Рябчук, Все грани алмаза, Энергия: экономика, техника, экология, 2005, т.6, с.42-47.