

14 сентября 2017

Нанесение наноразмерных объектов на подложки в вакуумных устройствах и из газовой фазы (методы, основанные на химических, фото- и плазмохимических процессах)

Требования к реагентам. Типы и стадийность процессов. Регулирующие факторы

Реакторы

[tsir@elch.chem.msu.ru](mailto:tsir@elch.chem.msu.ru)

8-917-523-3243; 939-1321

## Для каких веществ целесообразно (или единственно возможно) химическое осаждение из газовой фазы ?

### 1. Вещества с высокими температурами испарения («тугоплавкие вещества»)

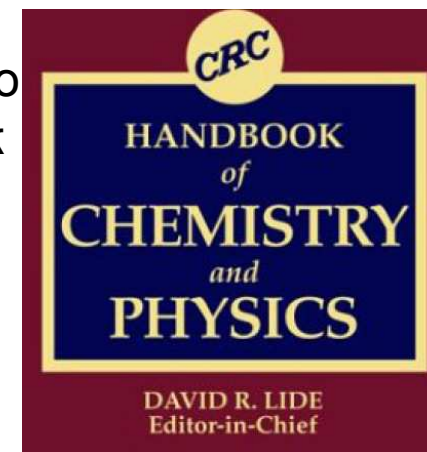
	$t_m/^\circ\text{C}$	$t_b/^\circ\text{C}$
Silicon	1414	3265
Titanium	1668	3287
Zirconium	1855	4409
Chromium	1907	2671
Vanadium	1910	3407
Boron	2075	4000
Hafnium	2233	4603
Iridium	2446	4428
Niobium	2477	4744
Tantalum	3017	5458
Rhenium	3186	5596
Tungsten	3422	5555

$t_m$  – melting temperature

$t_b$  – boiling (или vaporization) temperature

Универсальный, ежегодно обновляемый справочник

2009: 90th Edition,  
2804 p



Данные по давлению насыщенного пара доступны лишь ограниченно  
(в справочниках приводятся регрессионные соотношения)

for  $p$  in pascals:  $\log(p/\text{Pa}) = 5.006 + A + BT^{-1} + C\log T + DT^{-3}$

for  $p$  in atmospheres:  $\log(p/\text{atm}) = A + BT^{-1} + C\log T + DT^{-3}$ , where  $T$  is the temperature in K

При использовании важны:  
- размерности  
- пределы применимости соотношений

Element, state	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	Temperature range
Ti sol	11.925	-24991	-1.3376		298-m.p.
Ti liq	6.358	-22747			m.p. -2400
Zr sol	10.008	-31512	-0.7890		298-m.p.
Zr liq	6.806	-30295			m.p. -2500
Hf sol	9.445	-32482	-0.6735		298-m.p.
V sol	9.744	-27132	-0.5501		298-m.p.

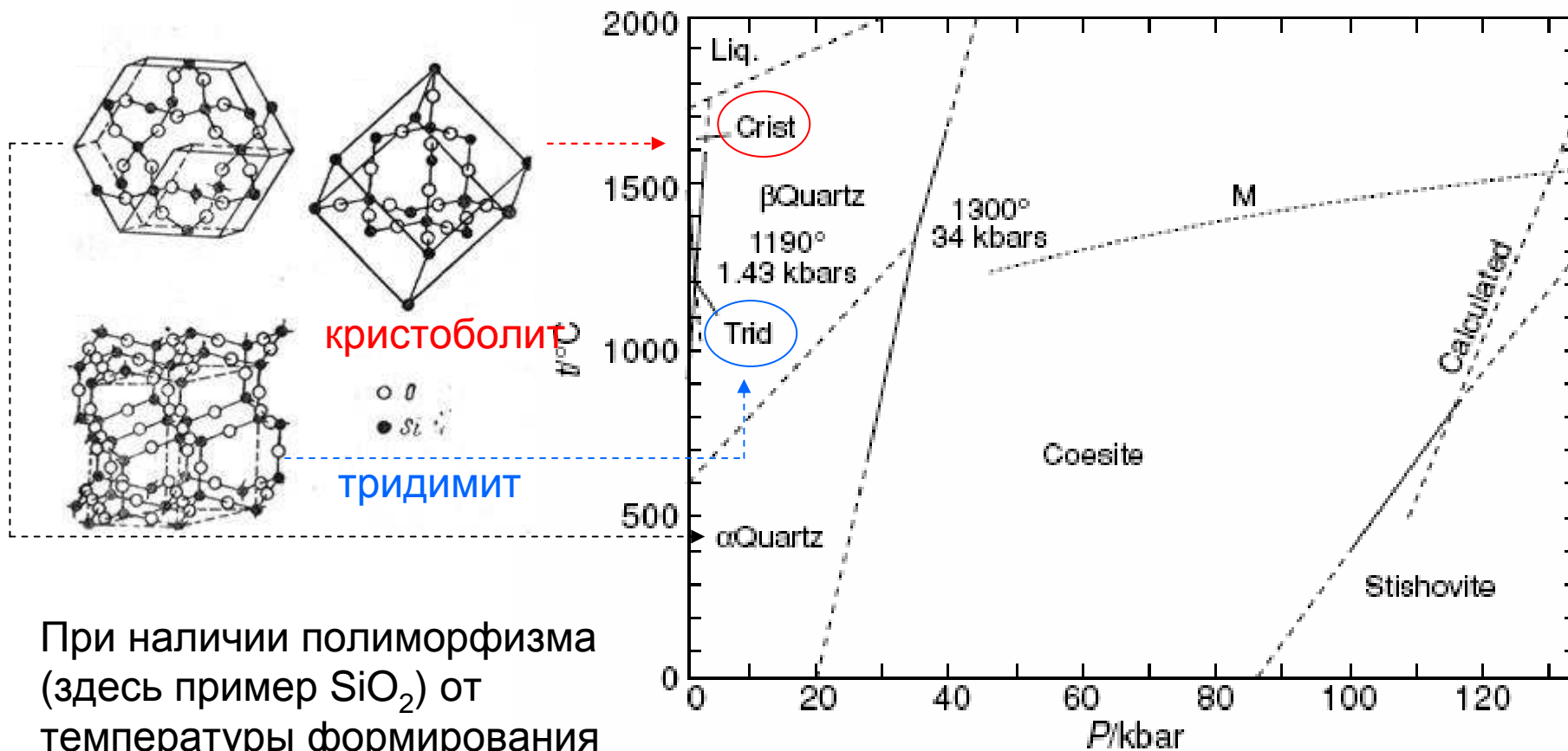
$t_b$  4409 C

$t_b$  3287 C

m.p. – melting point

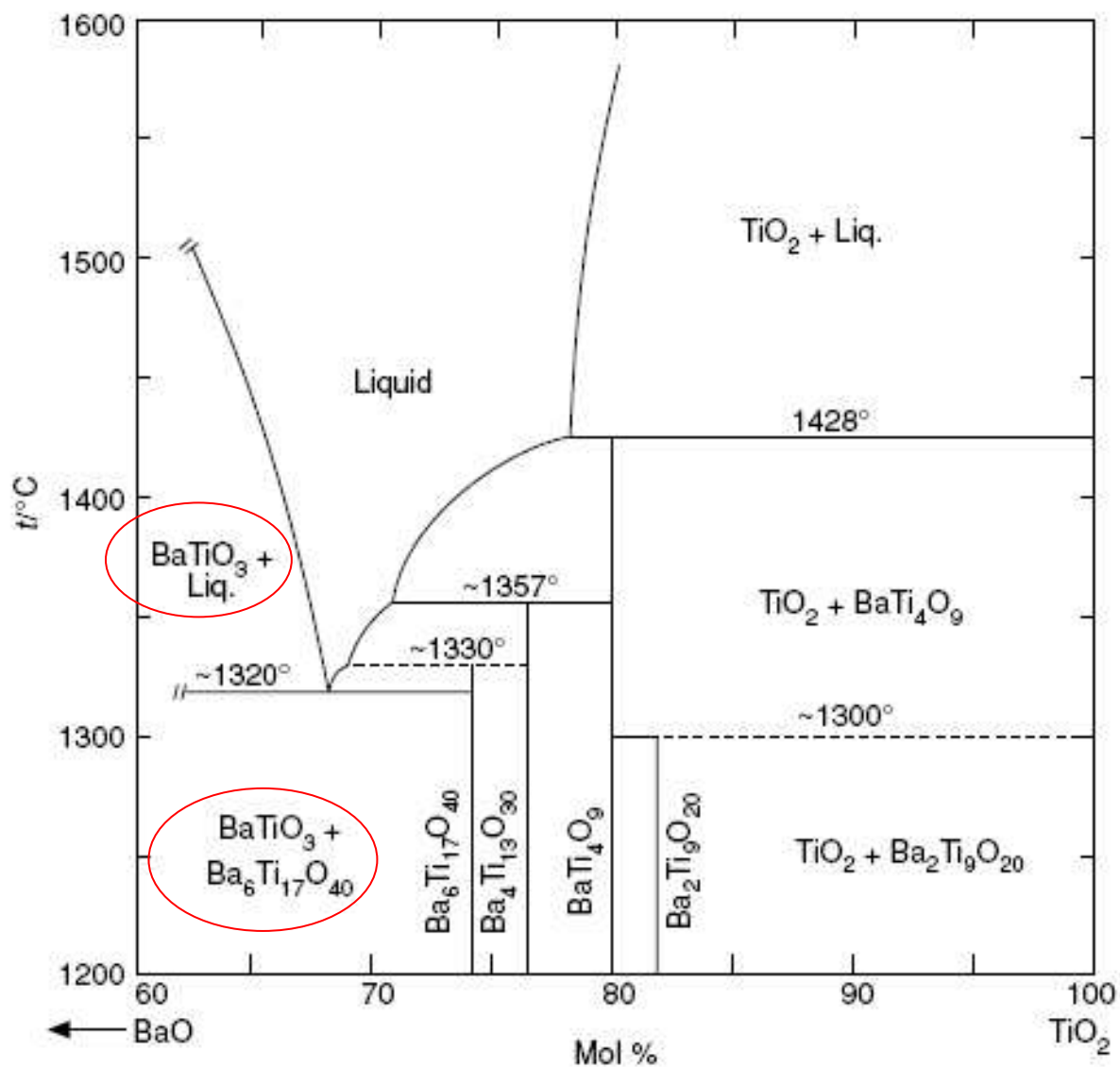
Для каких веществ из газовой фазы часто единственно возможно химическое осаждение?

2. Бинарные тугоплавкие соединения: оксиды, нитриды, карбиды, бориды.....



При наличии полиморфизма (здесь пример  $\text{SiO}_2$ ) от температуры формирования зависит тип кристаллической решетки

... и более сложные соединения ( в том числе многие сегнето- и пьезоэлектрики)



от температуры  
и соотношения  
реагентов зависит  
фазовый состав  
продуктов

Титанат бария

Для ряда веществ и фрагментов наноструктур химическое осаждение из газовой фазы дает дополнительные возможности управления и контроля

Дополнительная **очистка реагента** при испарении

**Чистота продукта** как следствие селективности химических превращений

Несколько «мягких» параметров, позволяющих варьировать **скорость роста**

**Равномерное** осаждение на подложки сложной формы

Возможность in situ контроля **состава реакционной среды**

---

Возможность получения **долгоживущих метастабильных продуктов**, в том числе экзотических

---

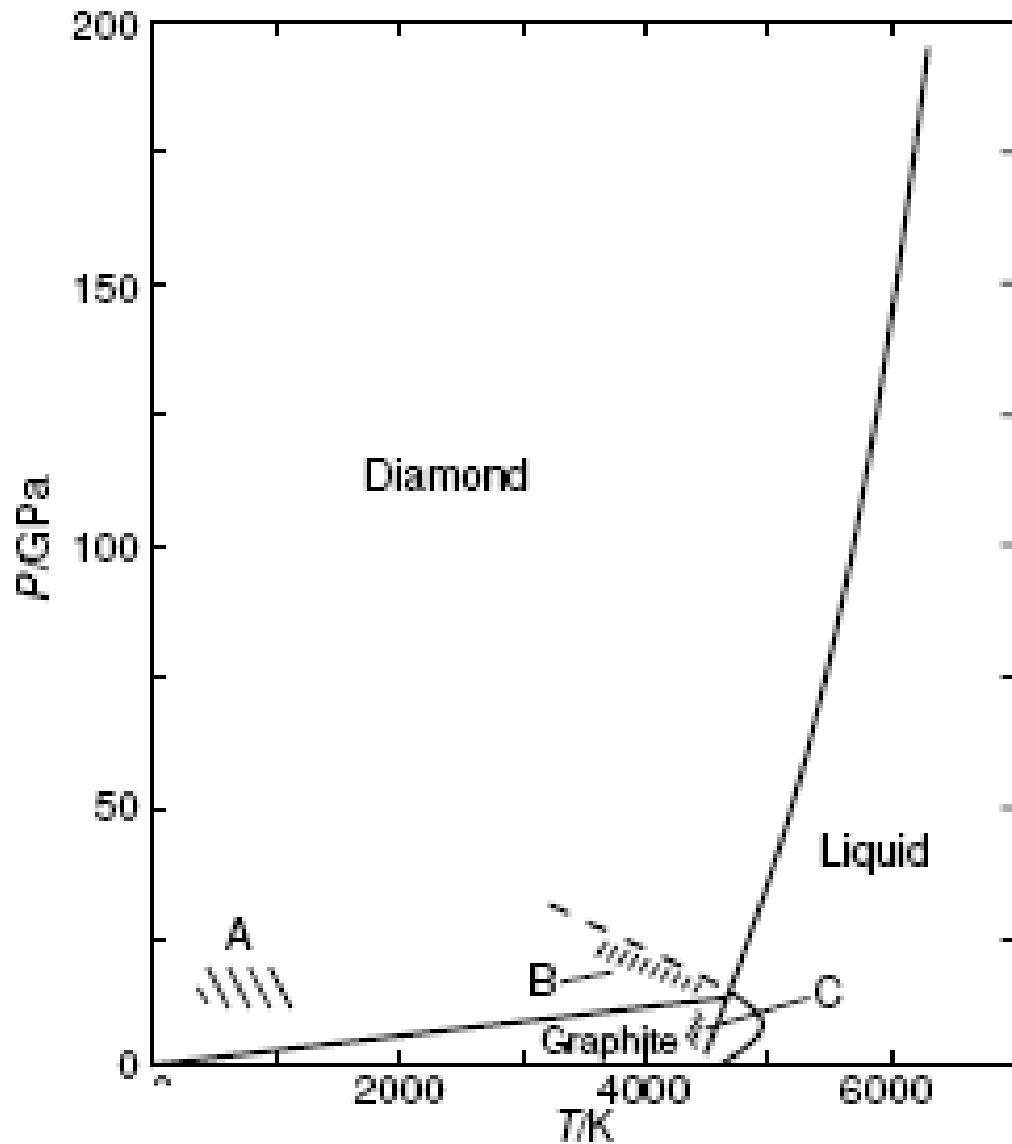
Длительность, непрерывность, относительно низкие энергозатраты.....

---

Возможность **загрязнения побочными продуктами** химических процессов

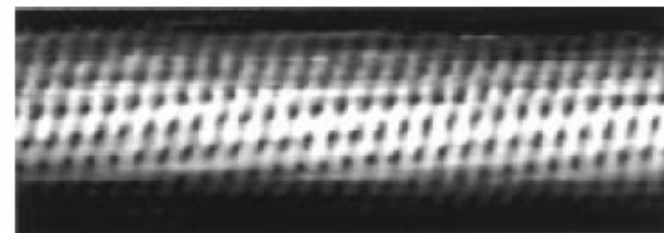
**Токсичность**

# Углерод

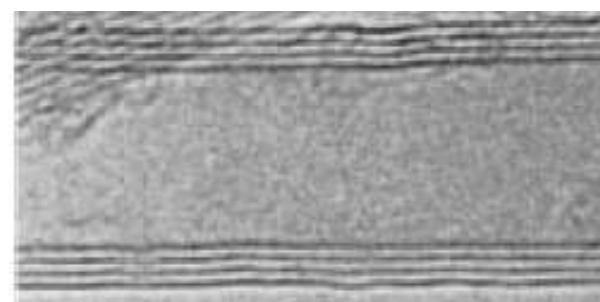


Отсутствуют на диаграмме:

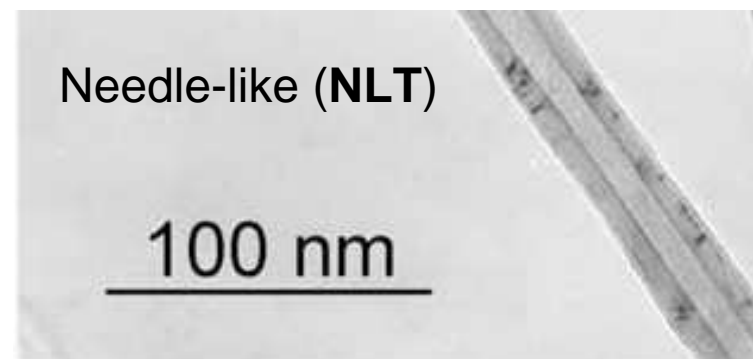
CNT (carbon nanotubes)



Single wall (**SWNT**); STM-изображение



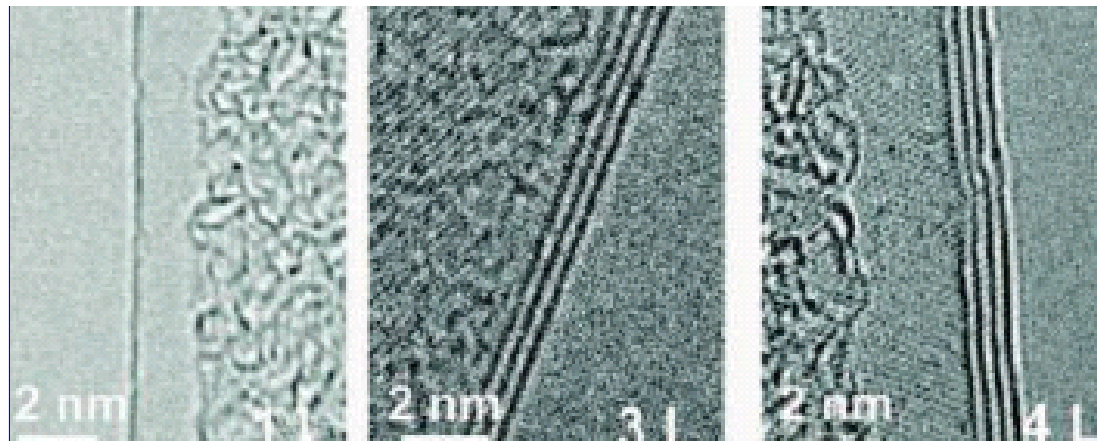
Multi wall (**MWNT**); TEM-изображение  
Chem.Rev. 99(1999) 1787-99



Carbon 47 (2009) 3099-3105

Углерод

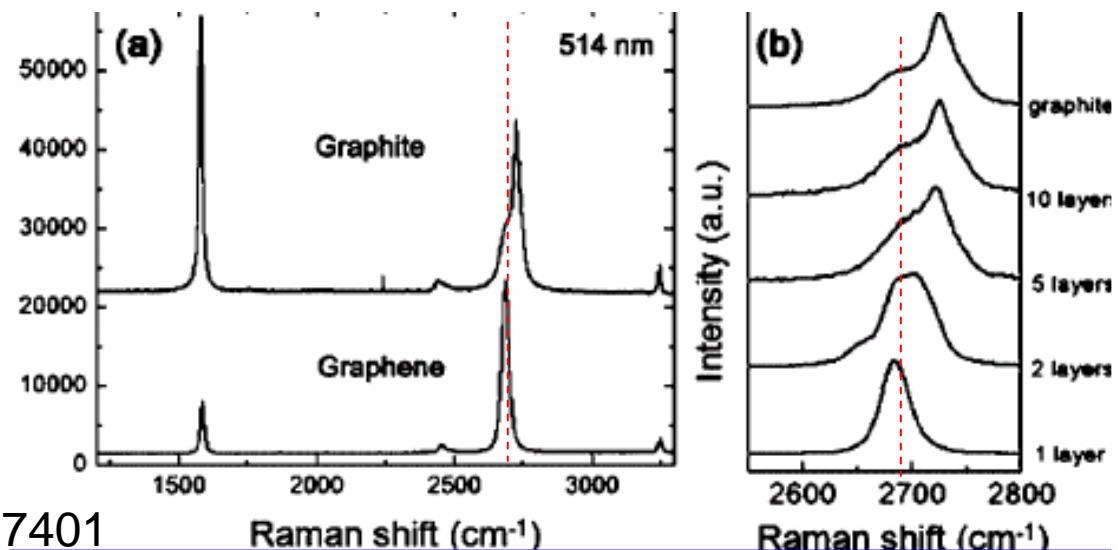
Отсутствует на диаграмме: графен



ТЕМ-изображение

Nano Letters 9 (2009) 30

Рамановские спектры

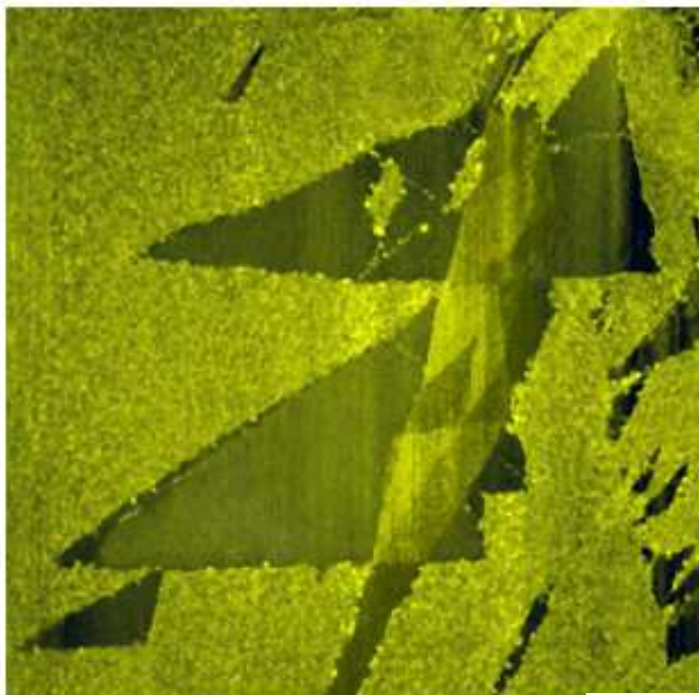


Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 187401

**Электродуговое (arc) осаждение** – трудно управляемая комбинация термического осаждения и CVD. Низкая селективность.

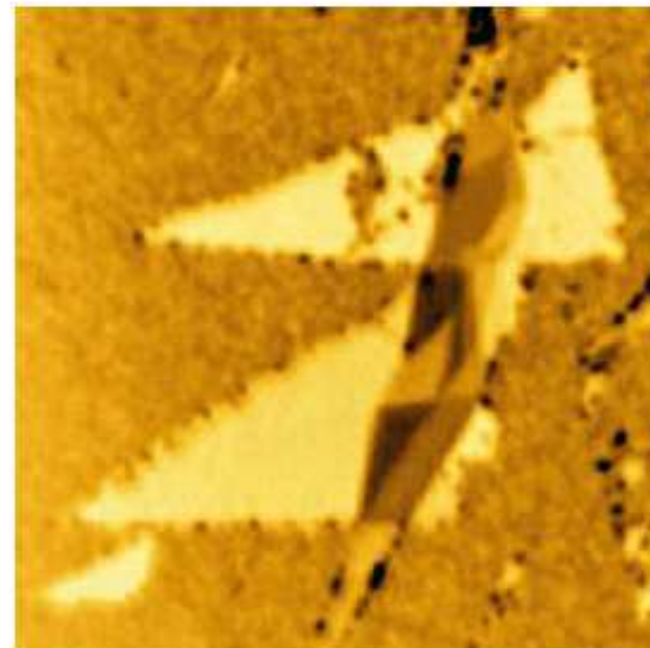


# Визуализация графена



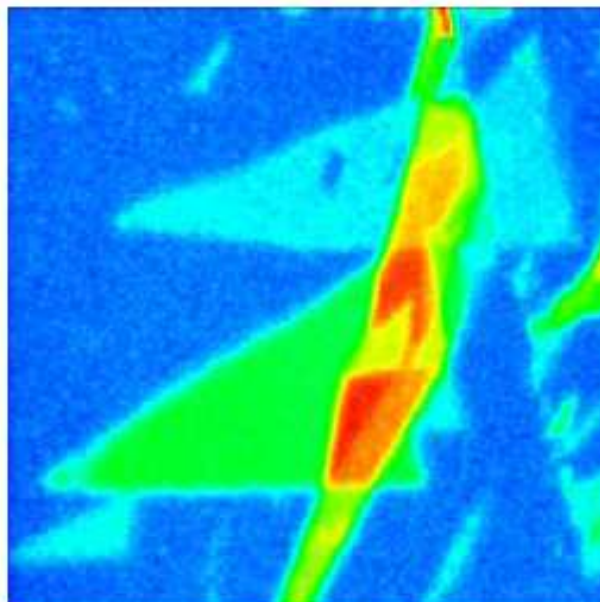
AFM Topography  
Size: 30\*30  $\mu\text{m}$

Атомно-силовая  
микроскопия



Confocal Rayleigh Microscopy  
(473 nm laser)

Конфокальная  
микроскопия

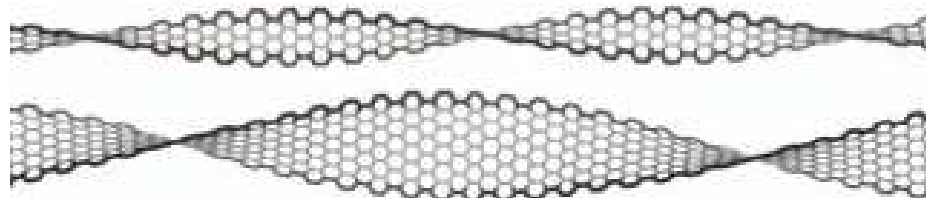


Raman Map, G-band Intensity

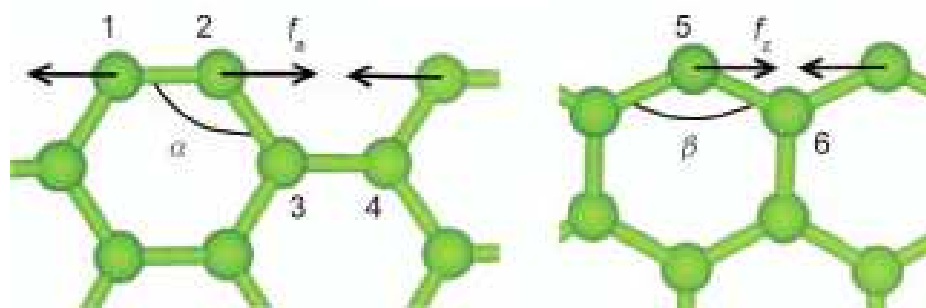
Карта интенсивности  
Рамановского сигнала

# «Закручивание» графена из-за обрывов связей на краях

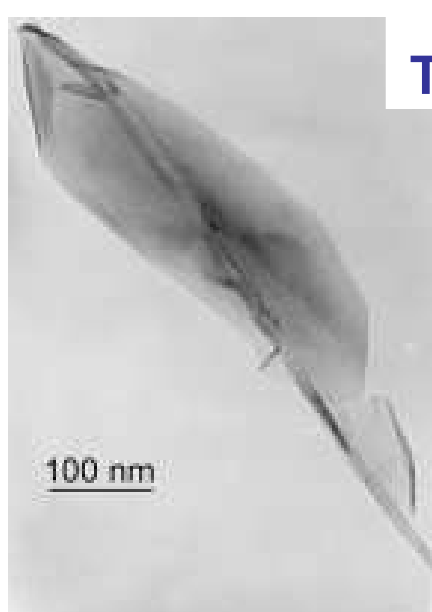
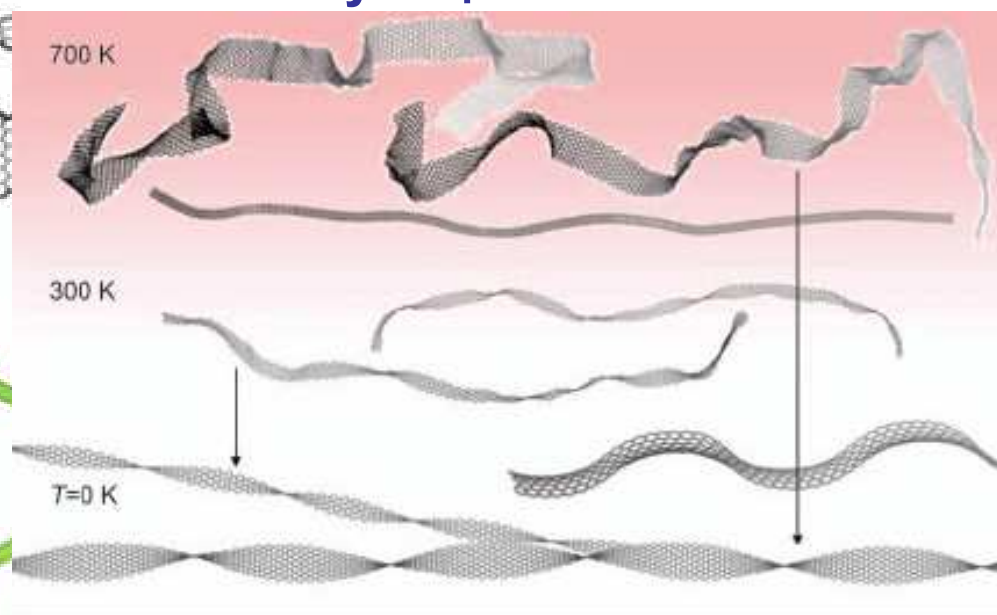
## MD-симуляция:



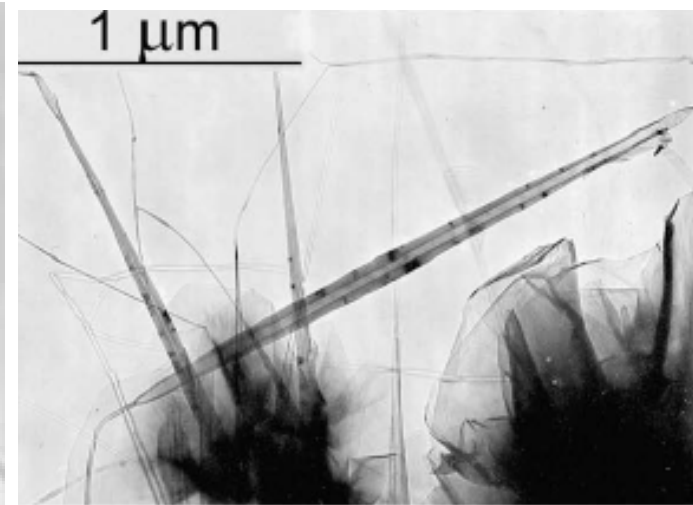
Nano Res 2 (2009) 161



Carbon 47 (2009) 3099



## ТЕМ-эксперимент:



## Элементы, когда-либо задействованные в CVD-процессах (закрашены)

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	IIB	IIIB	IV	VA	VIB	VIIA	O
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.179
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.90	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.70	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (99)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.4	47 Ag 107.868	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.30
55 Cs 132.905	56 Ba 137.33	57 La 138.9	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.966	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac 227.0															

LANTHANIDES	57 La 138.9	58 Ce 140.115	59 Pr 140.1	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.2	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 174.96
ACTINIDES	89 Ac 227.0	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np 237.0	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (259)	103 Lr (257)

## Традиционные (условные) названия групп химических процессов

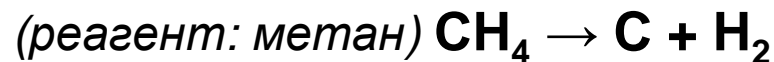
**Синтез** (хемосинтез) – реакция, в которой продукт образуется из **двух** или **более** реагентов



**Окисление (восстановление)** – реакция, в которой изменяются степени окисления (вспомогательный реагент - окислитель или восстановитель)



**Пиролиз** – реакция, в которой целевой продукт образуется из **единственного** реагента в результате его **термического** разложения, всегда есть **побочные продукты**

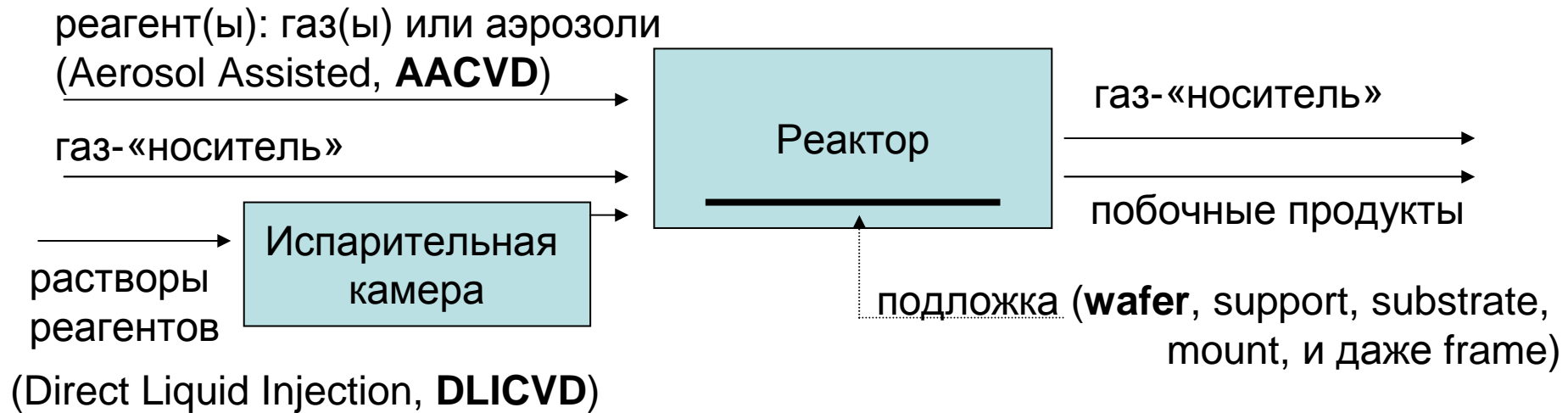


**Диспропорционирование** – реакция, в которой целевой продукт образуется из **единственного** реагента, всегда также образуется **один** побочный продукт



---

Все процессы – **многостадийные**; обычно первая стадия (**диффузия** реагента в реакционную зону) - **быстрая**



### Первичные требования

реагенты = «прекурсоры» (precursors)

**летучие (volatile)**

побочные продукты (by-products)

**газообразные**

Карбонилы металлов – **комплексные** (координационные) соединения с **CO**

Галогениды – ковалентные и ионные соединения с **F, Cl, Br, I**

Органические соединения (алифатические и ароматические)

Алкокси-соединения металлов ( $M[OR]_n$ , R – «спиртовый остаток»)

Металлорганические соединения – включающие связь **металл-углерод**

**Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)**

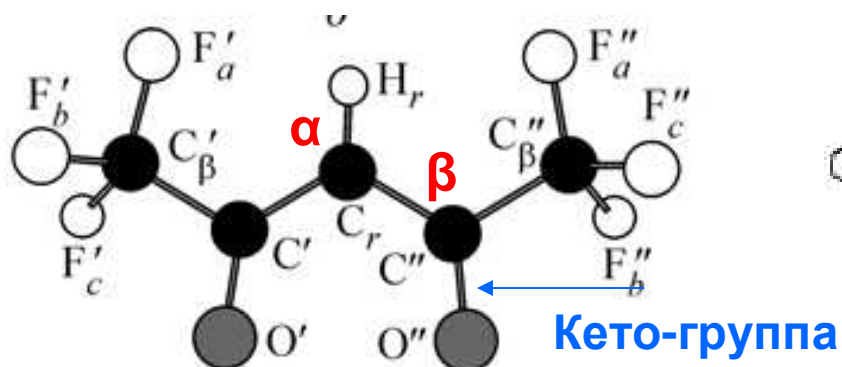
## Металлорганические и комплексные прекурсоры – принципы выбора

1

- низкая полярность связи металл-лиганд (малый дипольный момент)
- низкая полярность лиганда
- небольшой размер молекулы
- минимальные взаимодействия между концевыми группами лигандов

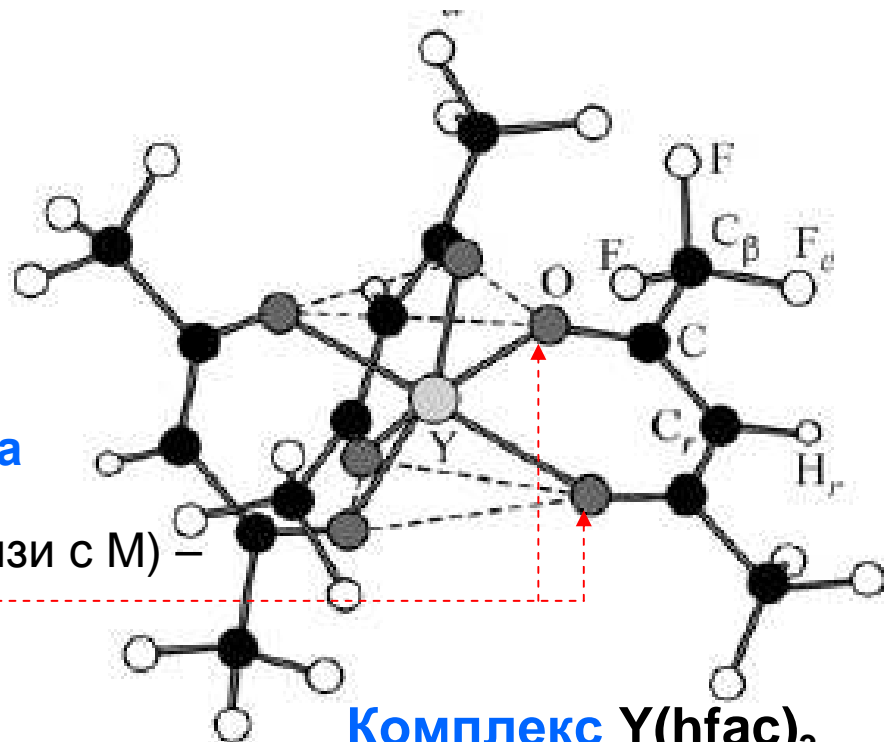
летучесть ←

### $\beta$ -diketonates ( $\beta$ -дикетонаты)



**Лиганд** (бидентатный – образует две связи с M) –

- $\beta$ -гексафторацетилацетонат, hfac)



Координационное  
число иона иттрия - 6

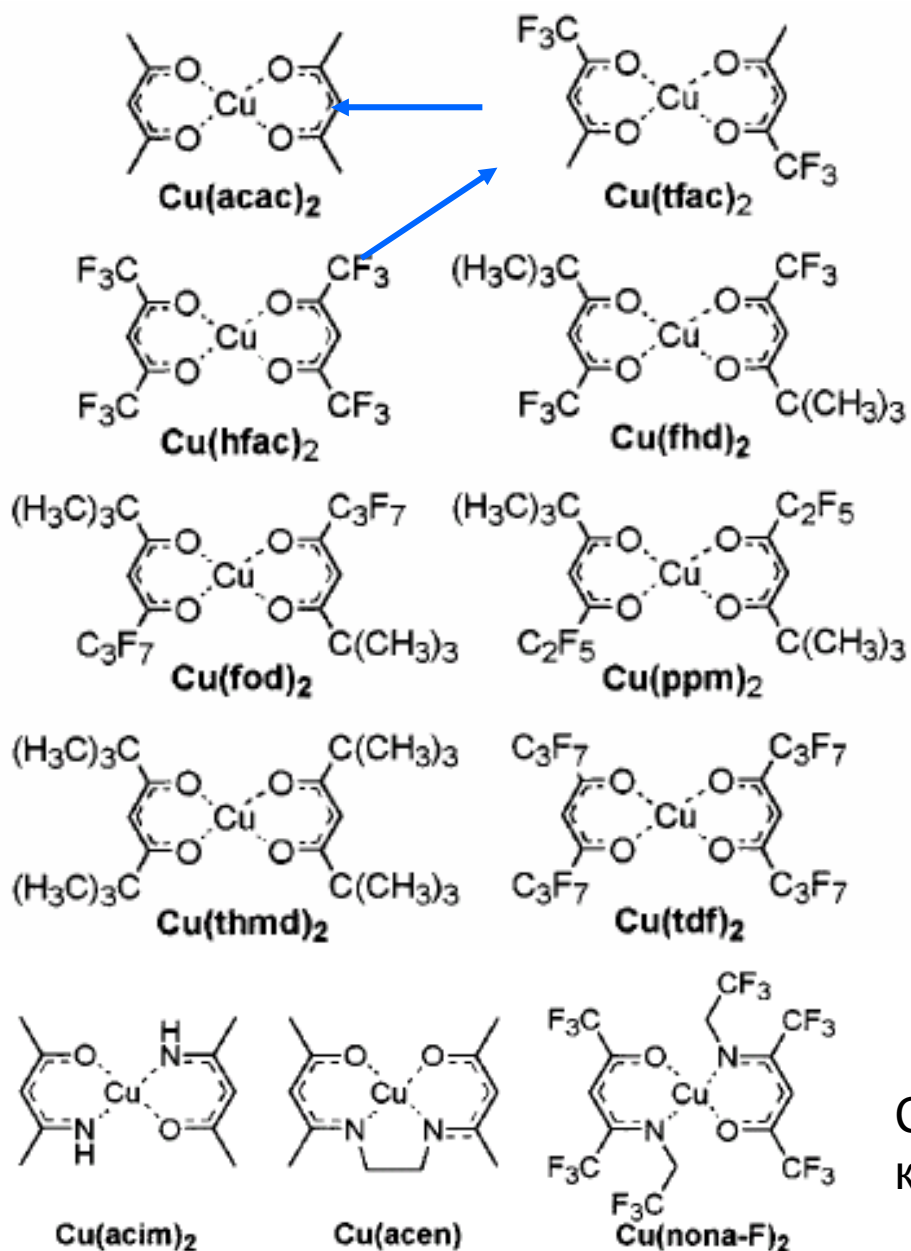
2

- Оптимальная энергия связи металл-лиганд:
- устойчивость при испарении
  - сравнительно легкий разрыв в ходе реакции

3

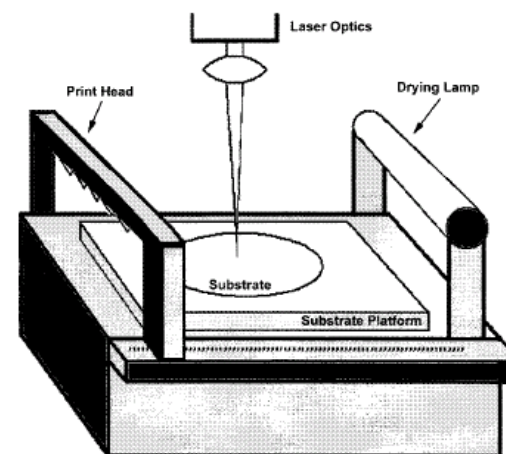
Адсорбируемость на подложке

## Прекурсоры для CVD меди



precursor	evaporation temp (°C)
$\text{Cu(hfac)}_2$	120
$\text{Cu(tfac)}_2$	135–160
$\text{Cu(acac)}_2$	180–200
$\text{Cu(thmd)}_2$	100
$\text{Cu(ppm)}_2$	100
$\text{Cu(fod)}_2$	-
$\text{Cu(acim)}_2$	287
$\text{Cu(acen)}$	204
$\text{Cu(nona-F)}_2$	85–105

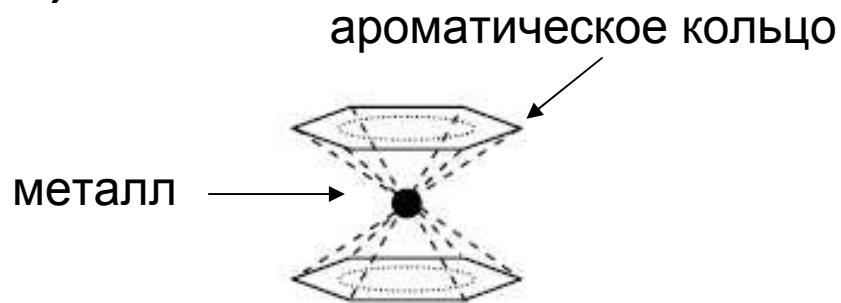
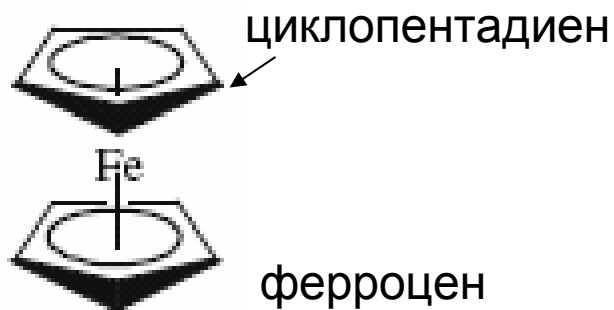
$p \ll 1 \text{ атм}$



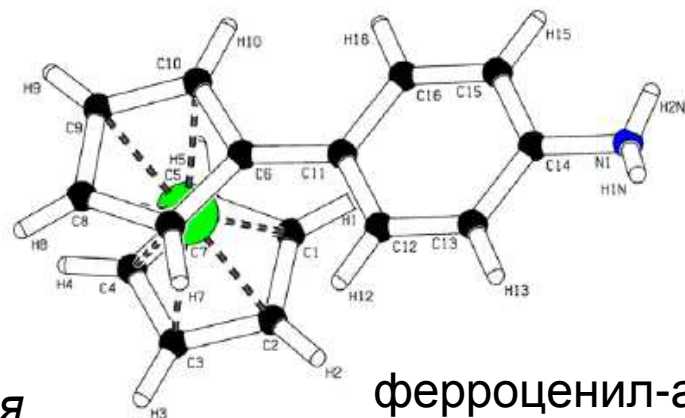
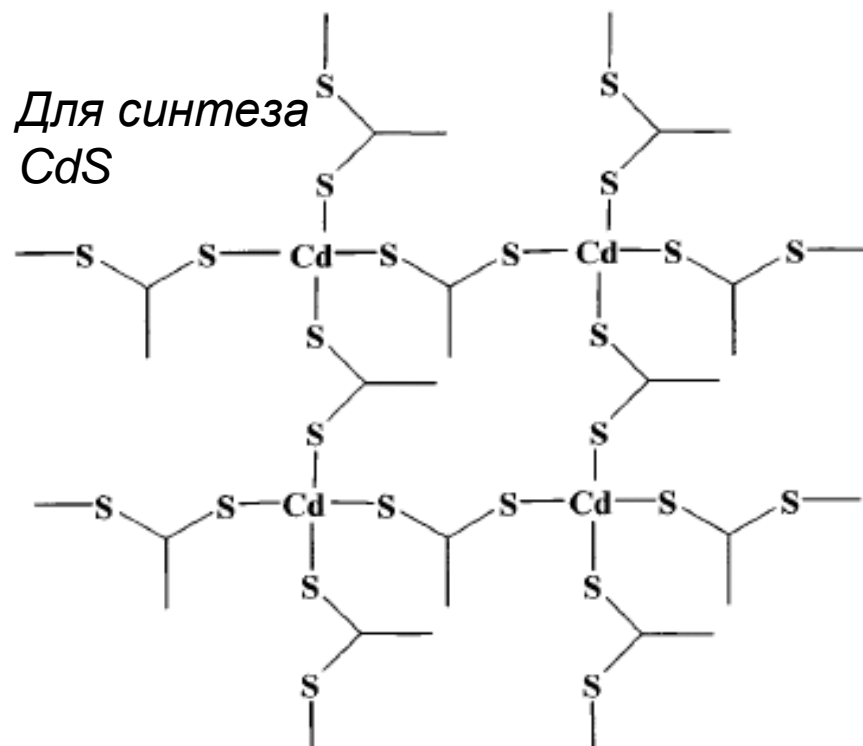
CVD-печать «чернилами» из суспензии комплексов меди (1 – 400 мкм)

Chem. Rev. 102 (2002) 1525-49

## Сэндвичевые соединения ( $\pi$ -комплексы)

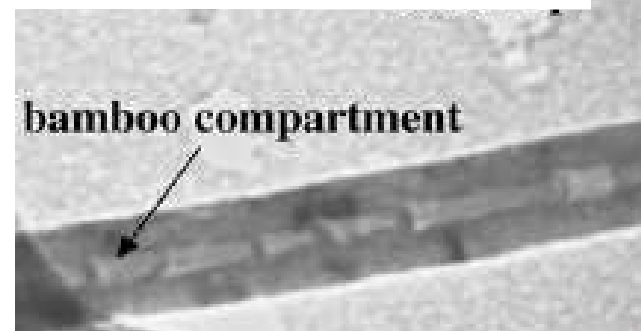


## Синтез бинарных и допированных продуктов из единого прекурсора



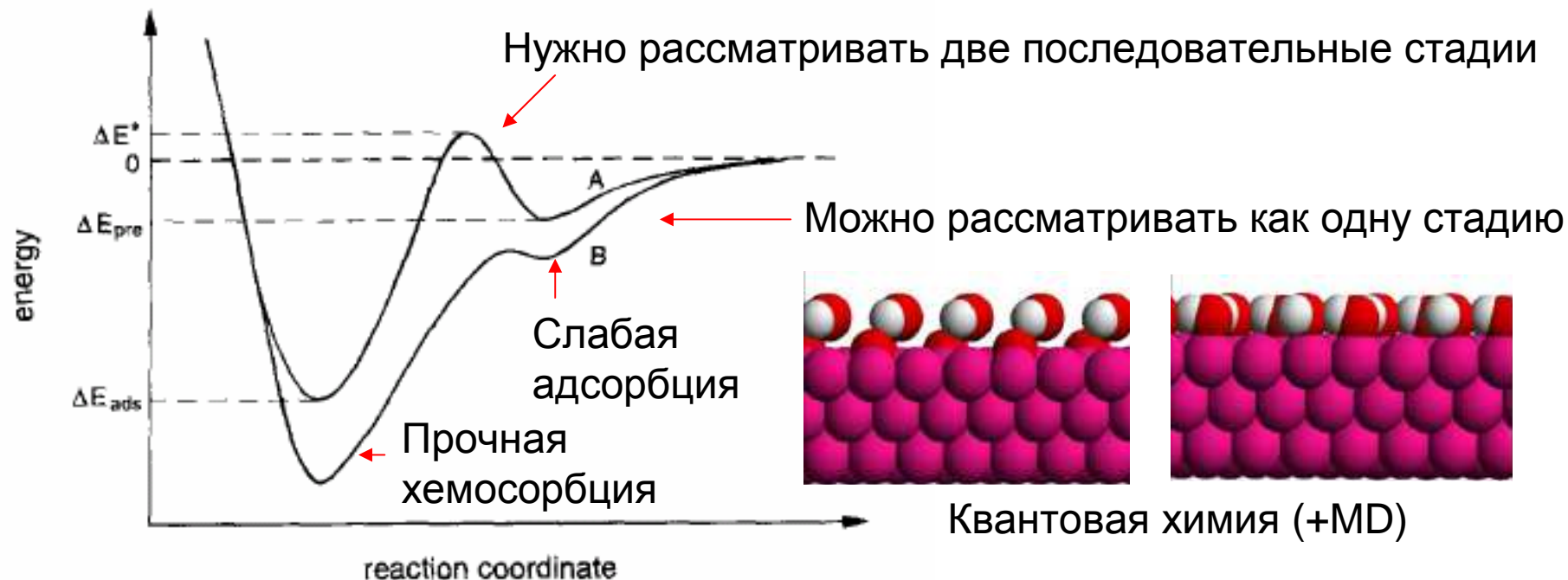
100 nm

Для допирования углерода азотом









**В реальной практике - формальная кинетика многостадийных процессов**

Реакция на поверхности:

$$k \sim \theta$$

↑  
степень заполнения  
поверхности адсорбатом

Адсорбция и десорбция:

k зависит от давления в газовой фазе

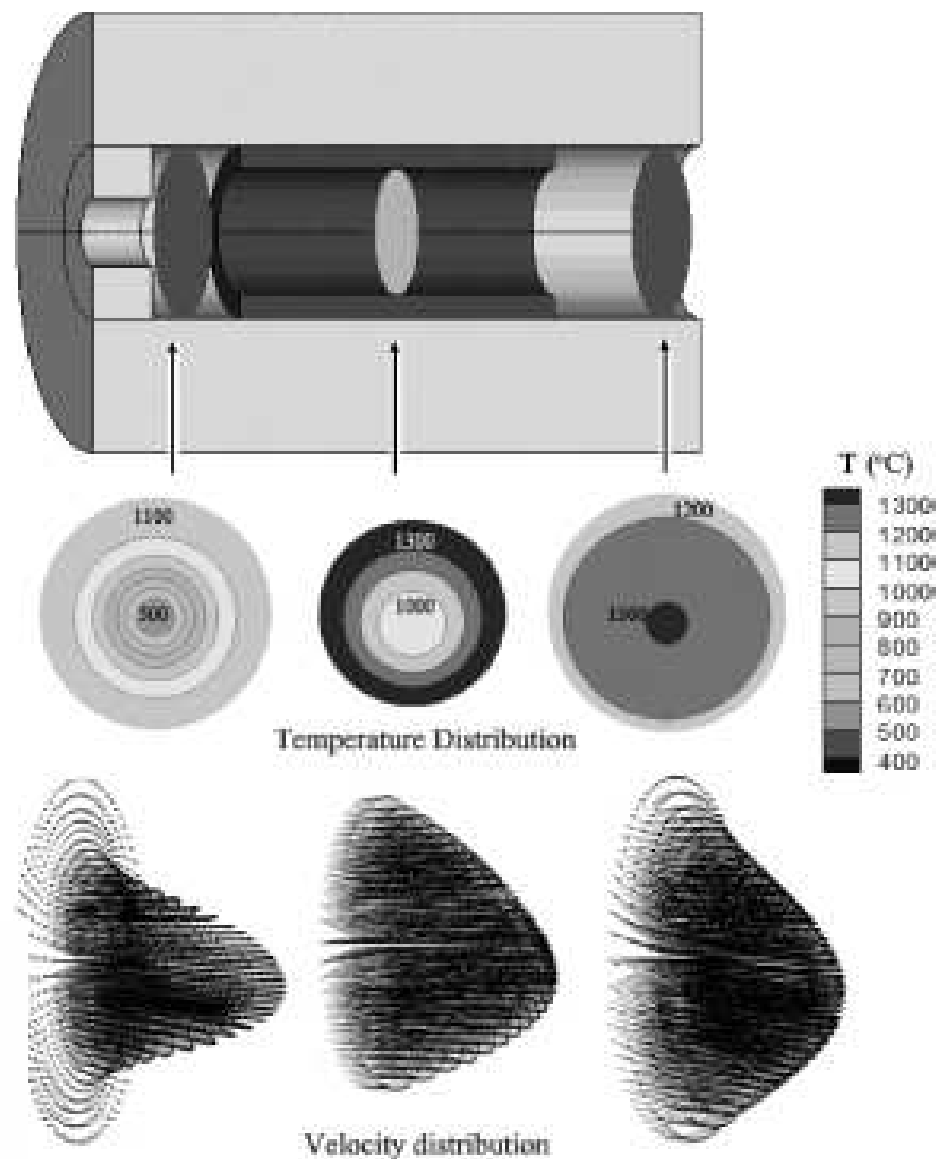
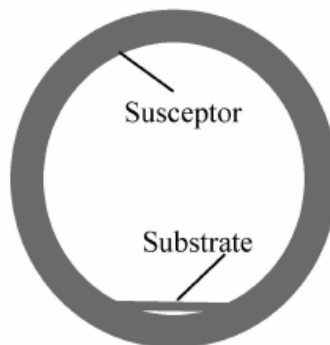
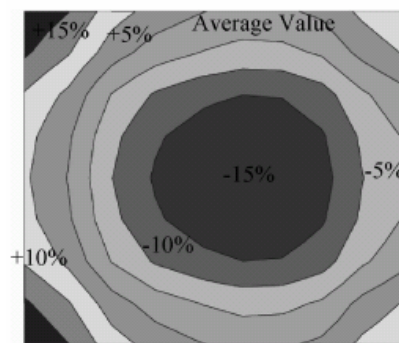
В стационарных условиях определяется балансом скоростей адсорбции и (десорбции + реакции)

**С.Я.Уманский, Теория элементарного акта химического превращения в газе, М., МГУ, 2000, 286с.**

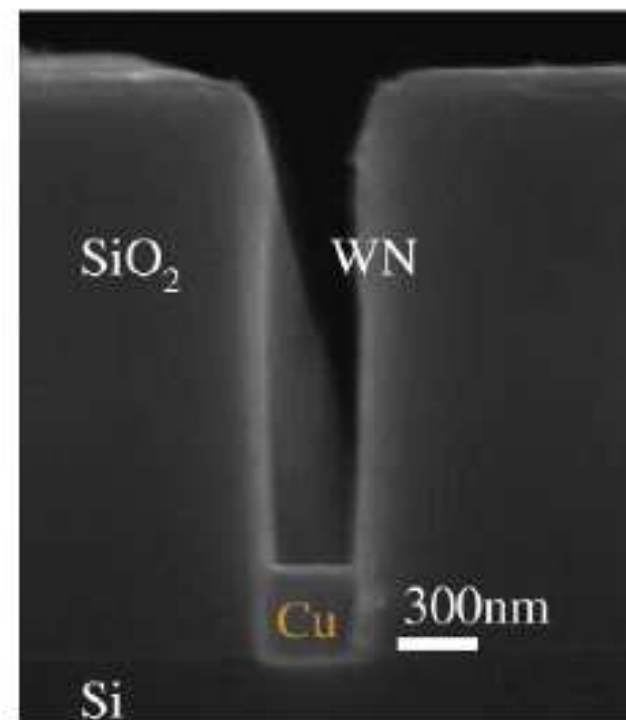
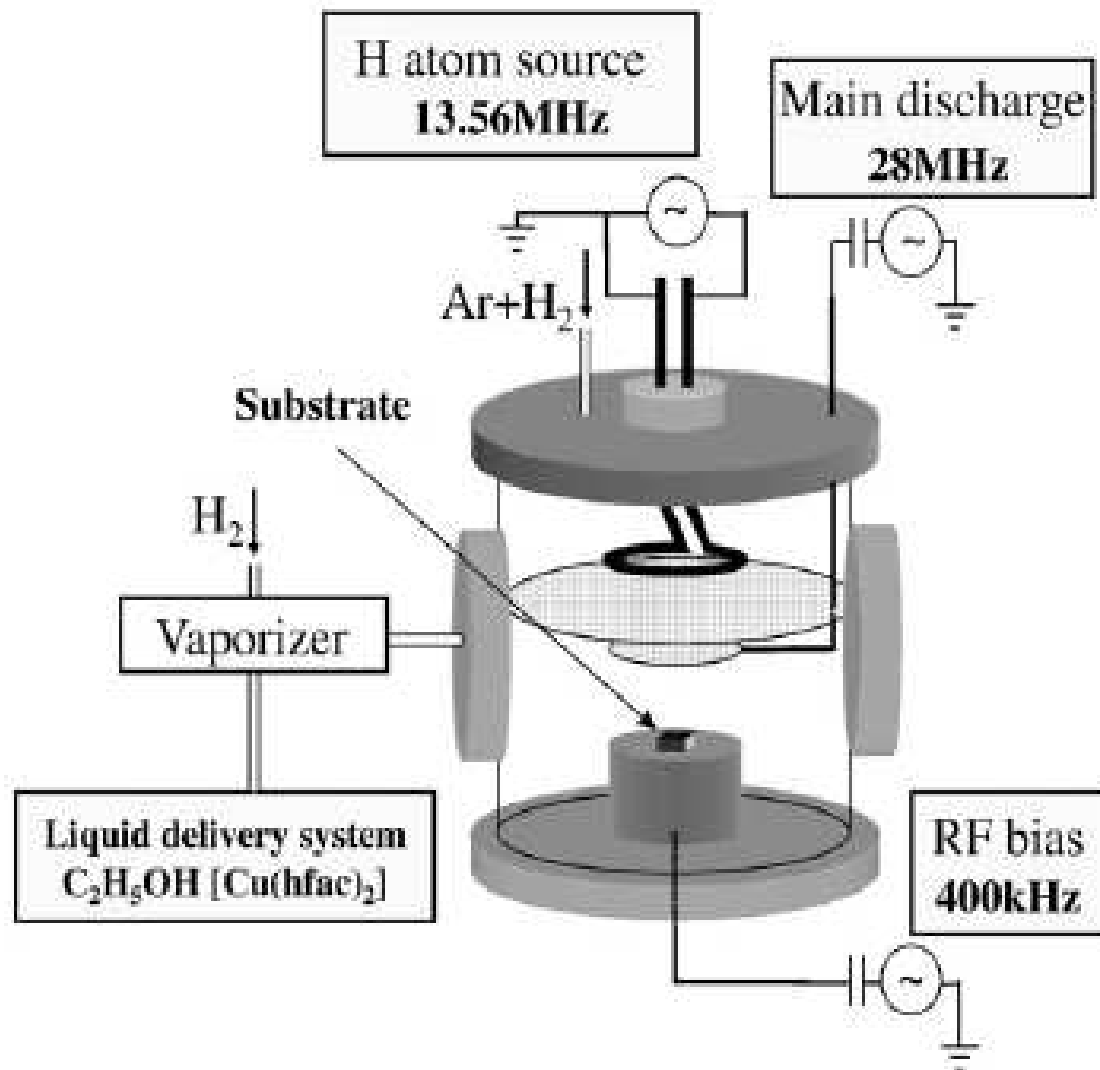
[http://www.chemphys.edu.ru/media/files/ЧАПТ\\_01.....\\_10](http://www.chemphys.edu.ru/media/files/ЧАПТ_01....._10)

## Реакторы: проточный, с единым источником реагентов

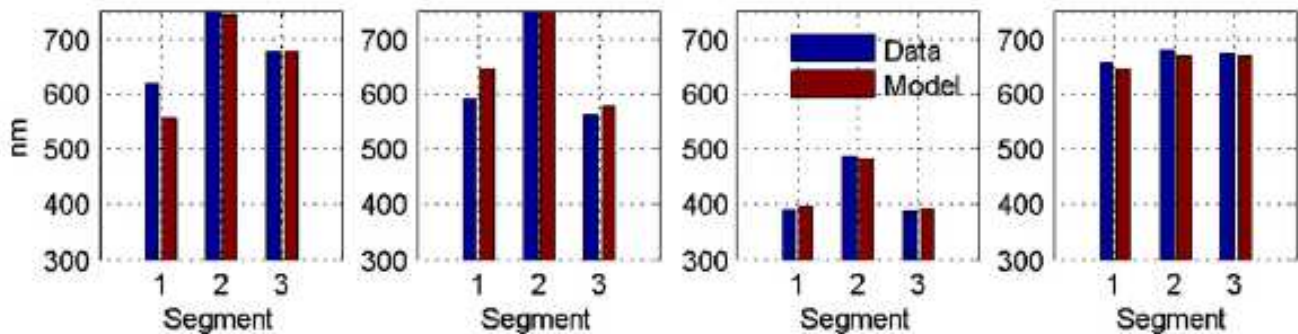
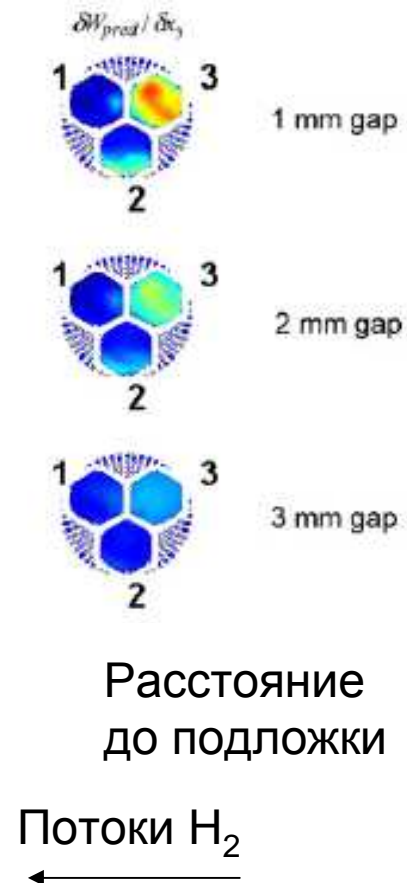
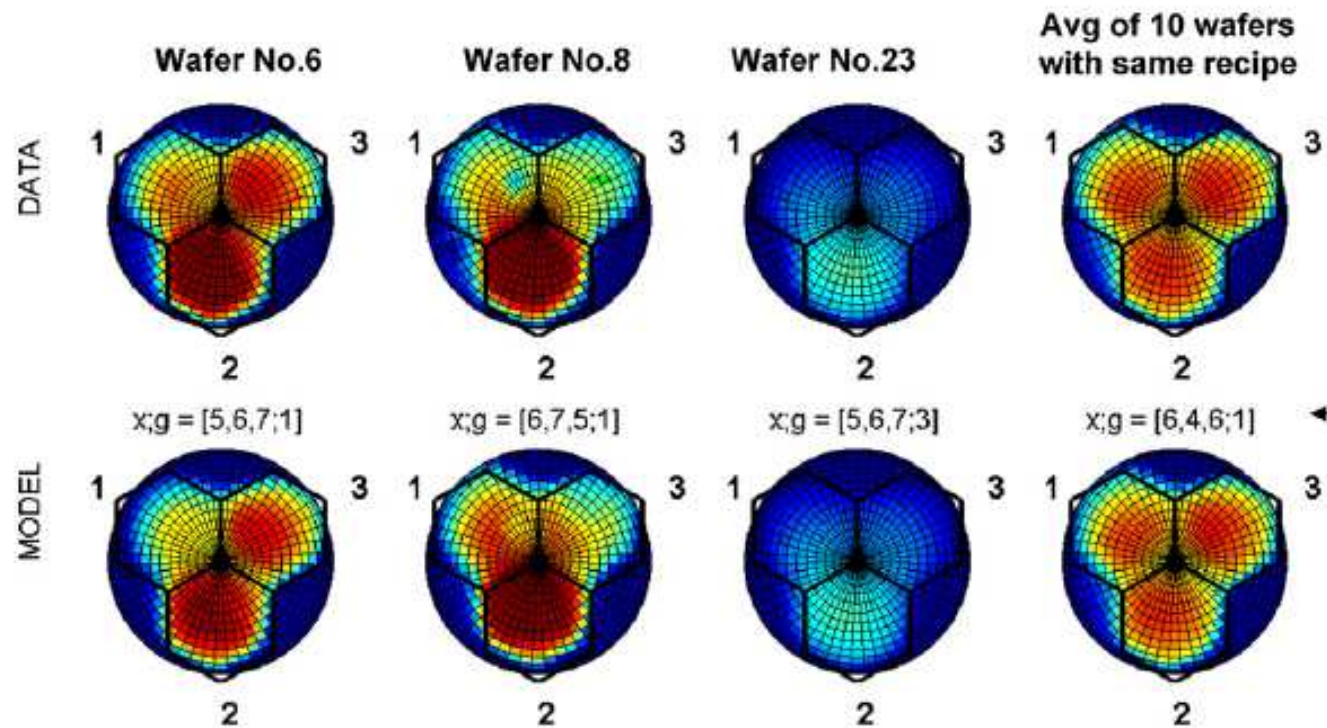
A typical hot-wall horizontal HCVD reactor<sup>10–12</sup> for SiC deposition is depicted schematically in Figure 2. SiC deposition occurs in a growth chamber that is made of a tubular dense graphite susceptor surrounded by graphite foam. The inner dimensions of the reactor chamber are 55 mm in diameter and 200 mm in length. A 6H-SiC substrate with the dimension of 1 cm × 1 cm is positioned on the inner wall of the susceptor. A mixture of gas precursors and carrier gas is delivered through a graphite channel from the left end and exhausted from the other. The growth chamber is sealed in a double-walled, water-cooled quartz tube. The radio frequency induction coils that surround the quartz tube are used to acquire the deposition temperature. The growth experiments were performed in the temperature range of 1400–1700 °C, at the pressure of 200 Torr, with the flow rates of SiCl<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, and H<sub>2</sub> varying in the range of 5–180 sccm, 2.5–30 sccm, and 5–15 slm, respectively.<sup>10–12</sup> The gas mixtures were preheated to 50 °C before entering the growth chamber. The deposition temperature refers to the temperature at the center of the substrate hereafter in this paper.



# Реакторы: плазменный, двухисточниковый



**Реакторы:** моделирование неоднородности пленки по толщине при вертикальной подаче реагента (сверху) к подложке



J. Crystal Growth  
310 (2008) 270