

29 октября 2015

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

Буферные слои

[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»)

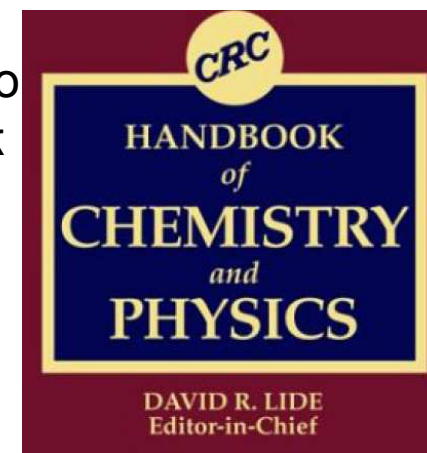
	$t_m/^\circ\text{C}$	$t_b/^\circ\text{C}$
Silicon	1414	3265
Titanium	1668	3287
Zirconium	1855	4409
Chromium	1907	2671
Vanadium	1910	3407
Boron	2075	4000
Hafnium	2233	4603
Iridium	2446	4428
Niobium	2477	4744
Tantalum	3017	5458
Rhenium	3186	5596
Tungsten	3422	5555

$t_m$  – 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. <u>-2400</u>
Zr sol	10.008	-31512	-0.7890		298-m.p.
Zr liq	6.806	-30295			m.p. <u>-2500</u>
Hf sol	9.445	-32482	-0.6735		298-m.p.
V sol	9.744	-27132	-0.5501		298-m.p.

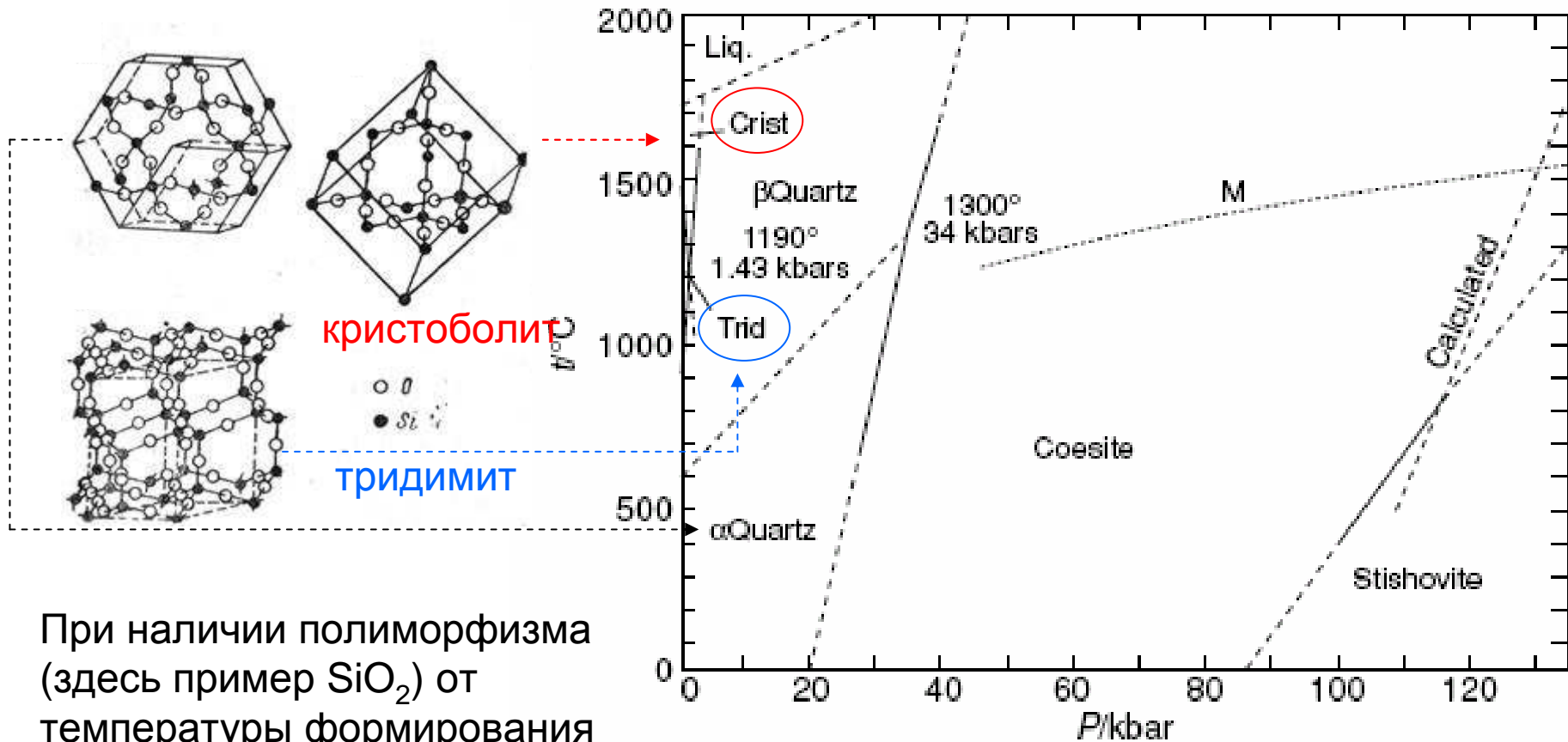
$t_b$  4409 C

$t_b$  3287 C

m.p. – melting point

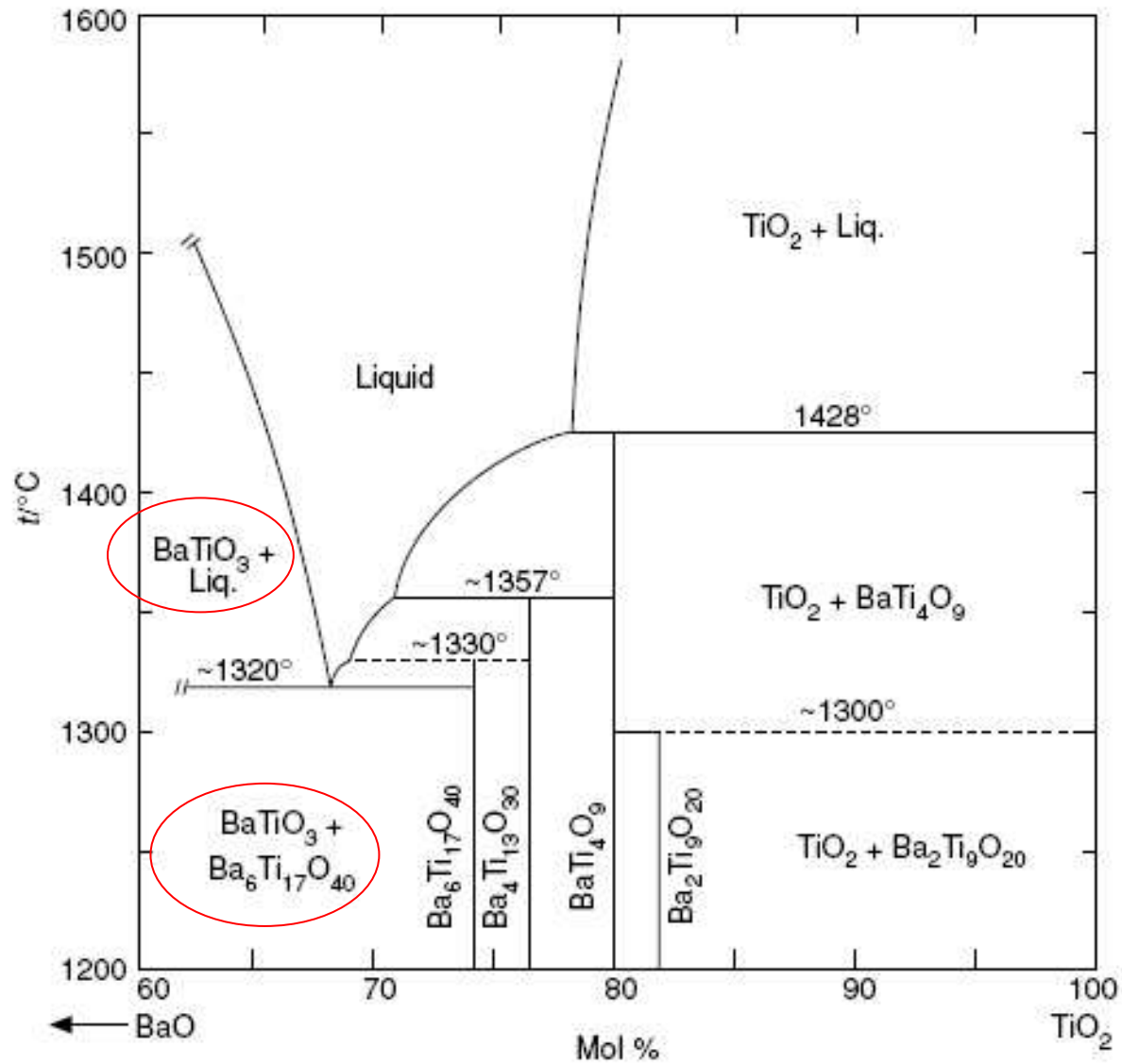
Для каких веществ из газовой фазы часто единственно возможно химическое осаждение?

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



При наличии полиморфизма (здесь пример SiO<sub>2</sub>) 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

---

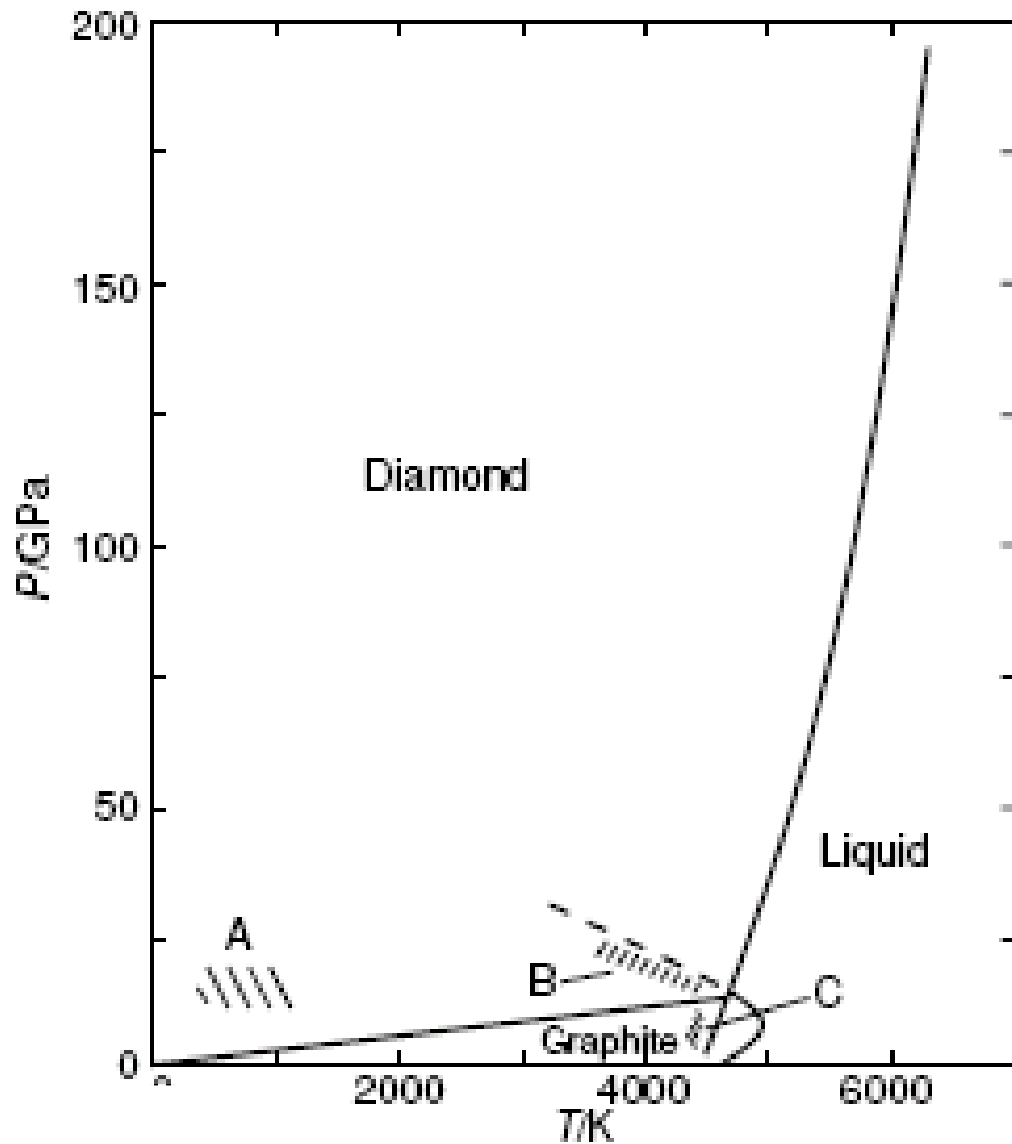
Длительность, непрерывность, относительно низкие энергозатраты.....

---

Возможность **загрязнения побочными продуктами** химических процессов

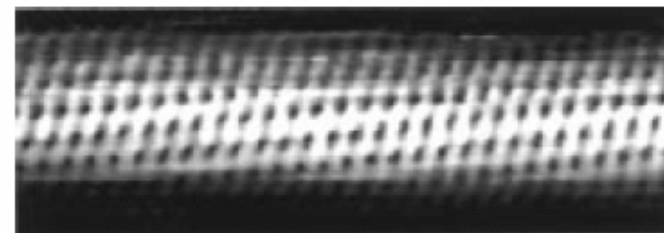
**Токсичность**

# Углерод

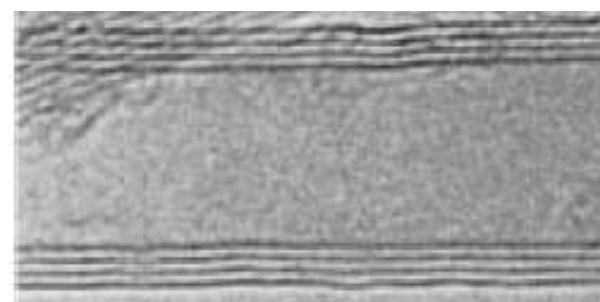


Отсутствуют на диаграмме:

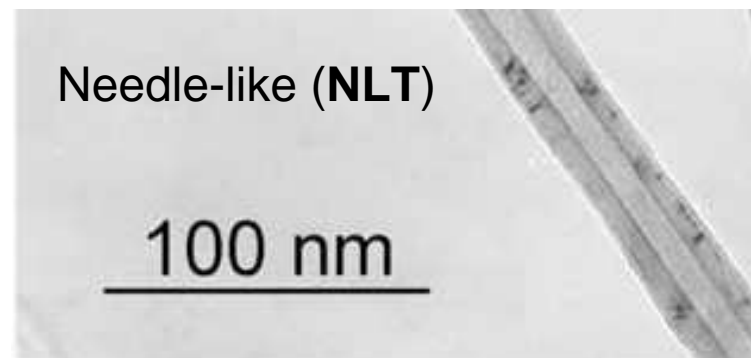
CNT (carbon nanotubes)



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



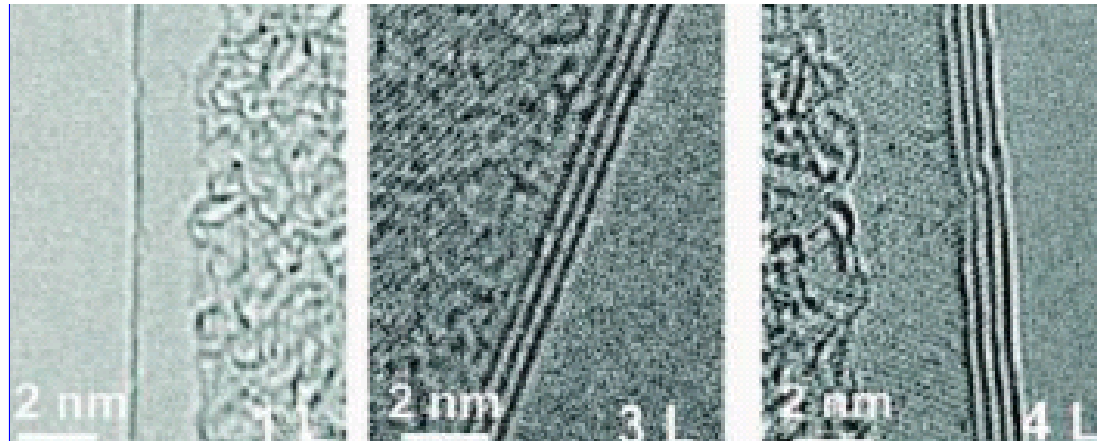
Multi wall (**MWNT**); TEM-изображение  
Chem.Rev. 99(1999) 1787-99



Carbon 47 (2009) 3099-3105

Углерод

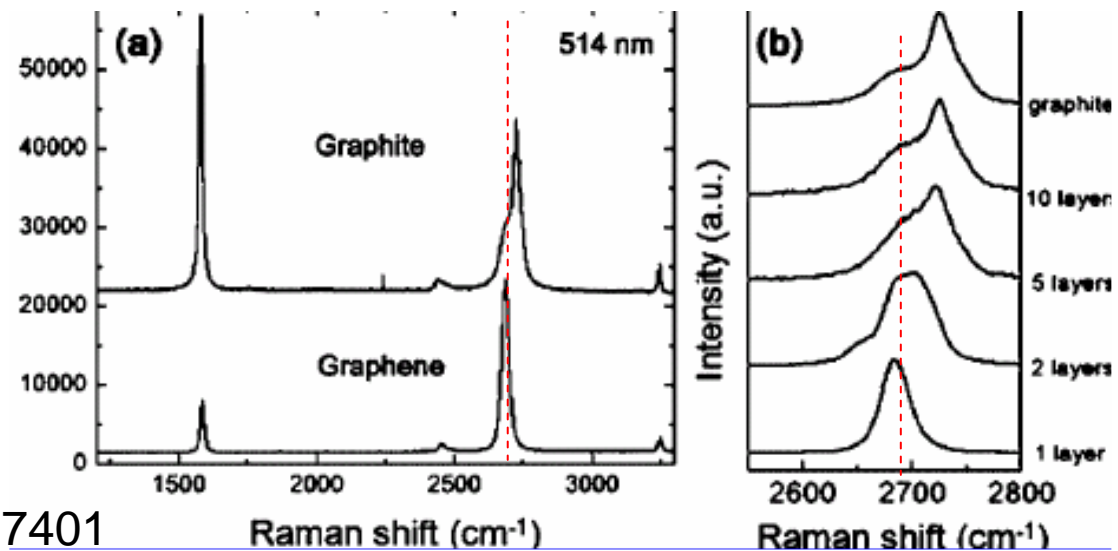
Отсутствует на диаграмме: графен



ТЕМ-изображение

Nano Letters 9 (2009) 30

Рамановские спектры

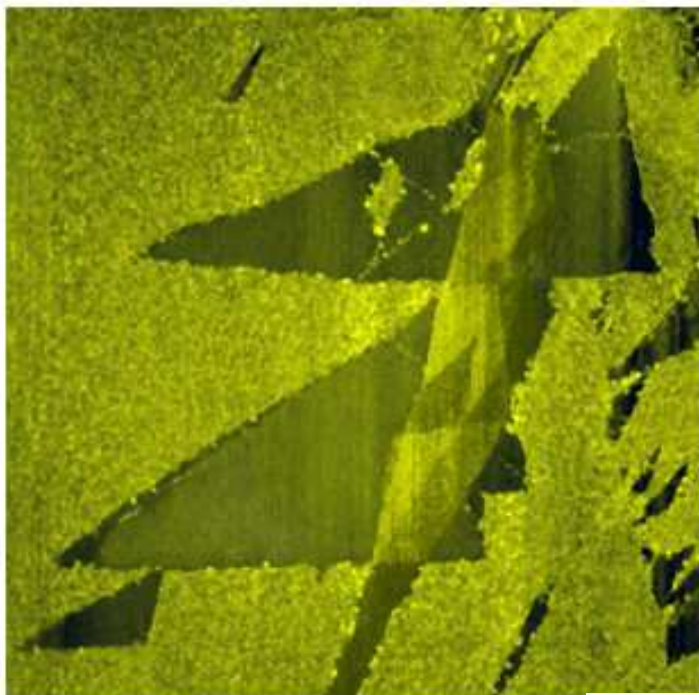


Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 187401

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

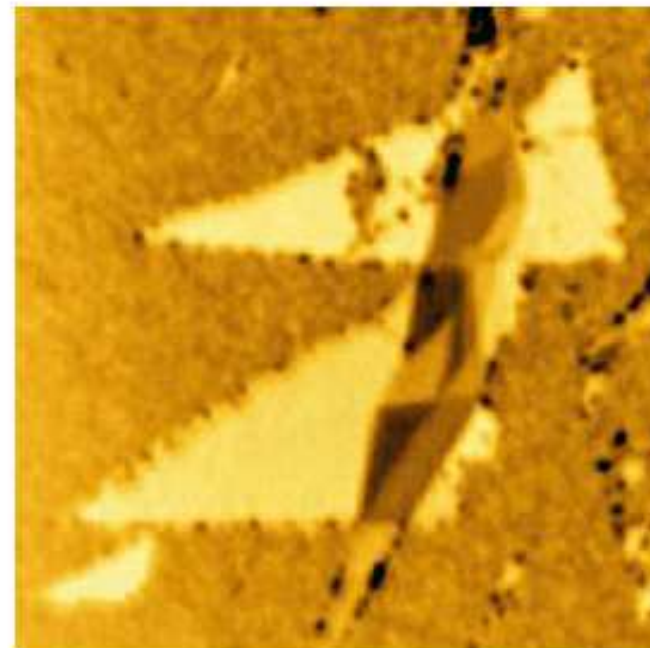


# Визуализация графена



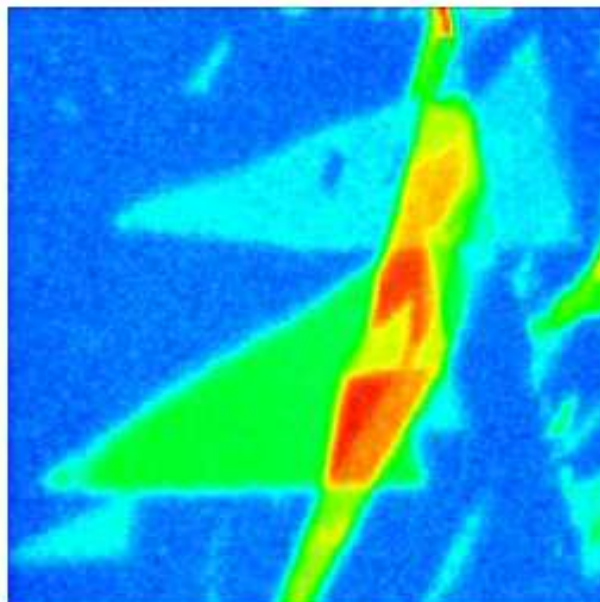
AFM Topography  
Size: 30\*30  $\mu\text{m}$

Атомно-силовая  
микроскопия



Confocal Rayleigh Microscopy  
(473 nm laser)

Конфокальная  
микроскопия

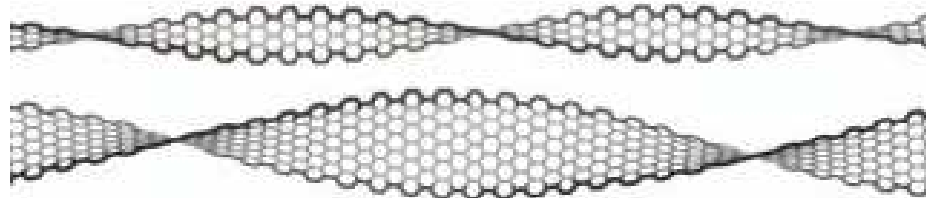


Raman Map, G-band Intensity

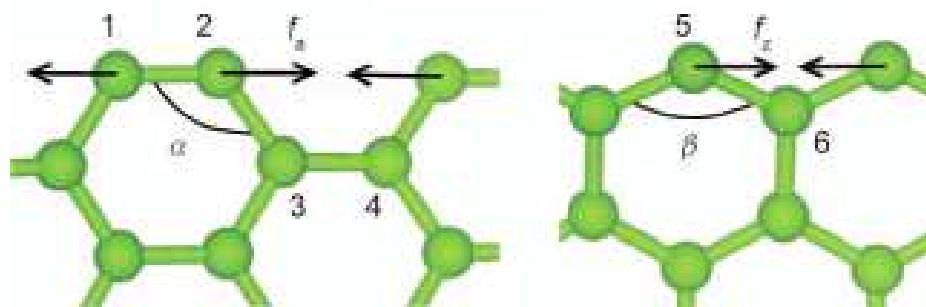
Карта интенсивности  
Рамановского сигнала

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

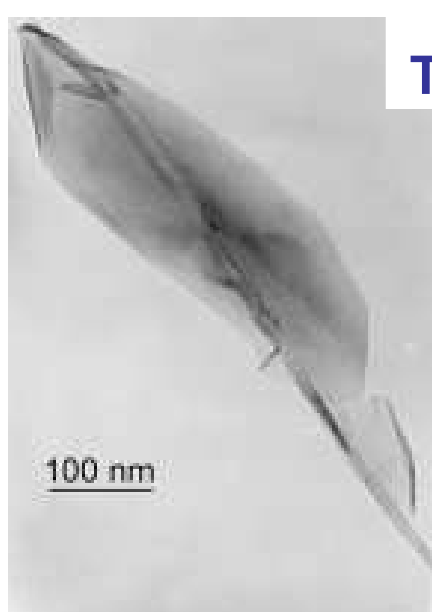
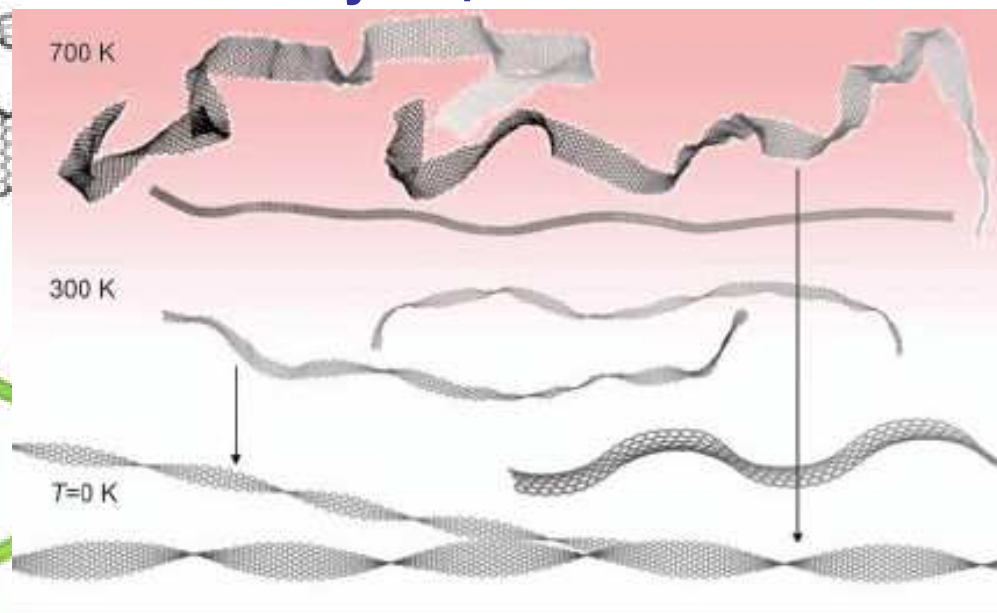
## MD-симуляция:



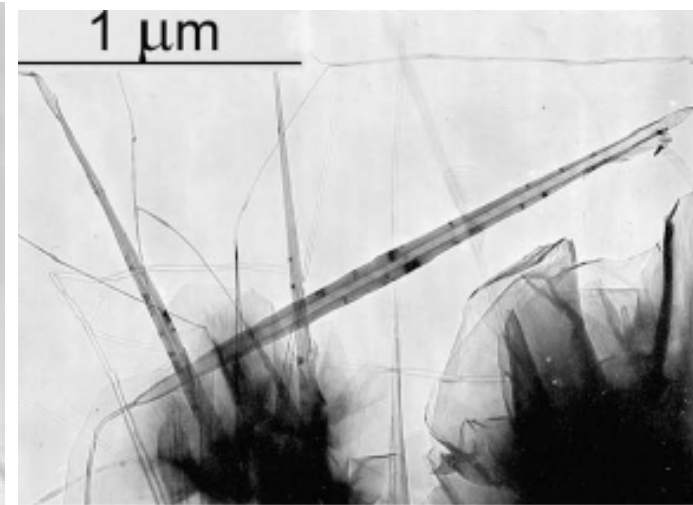
Nano Res 2 (2009) 161



Carbon 47 (2009) 3099



## ТЕМ-эксперимент:



## Традиционные (условные) названия групп химических процессов

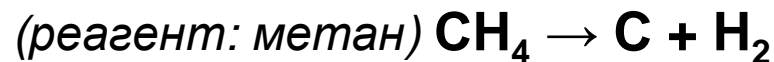
**Синтез** (хемосинтез) – реакция, в которой продукт образуется из **двух** или **более** реагентов



**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**

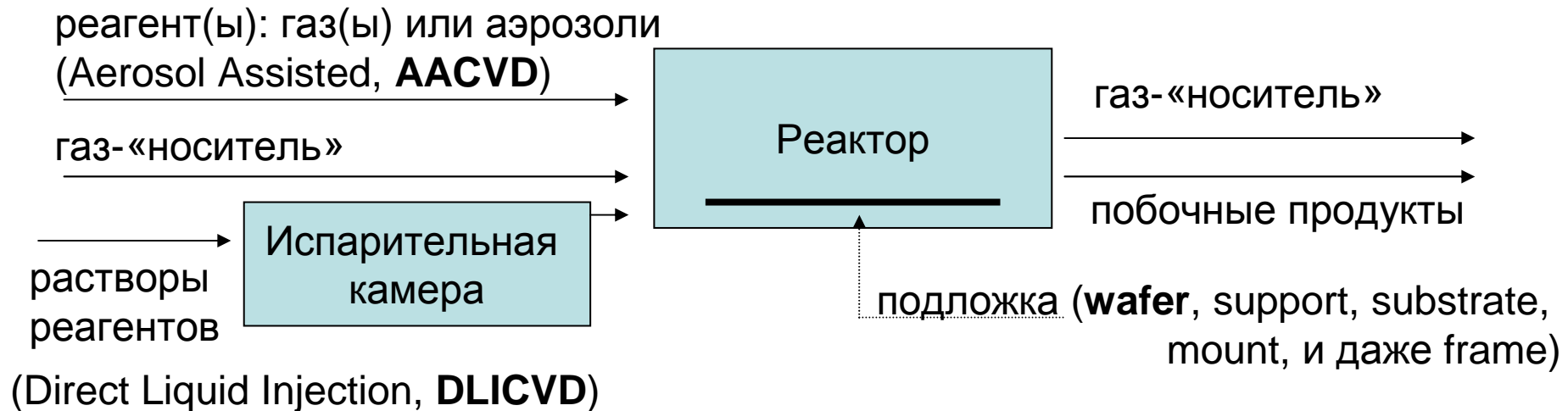


**Диспропорционирование** – реакция, в которой целевой продукт образуется из **единственного** реагента, всегда также образуется **один** побочный продукт



---

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)**

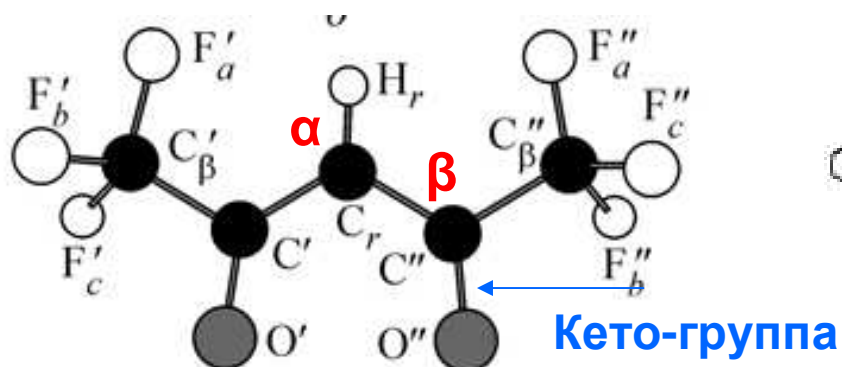
## Металлорганические и комплексные прекурсоры – принципы выбора

1

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

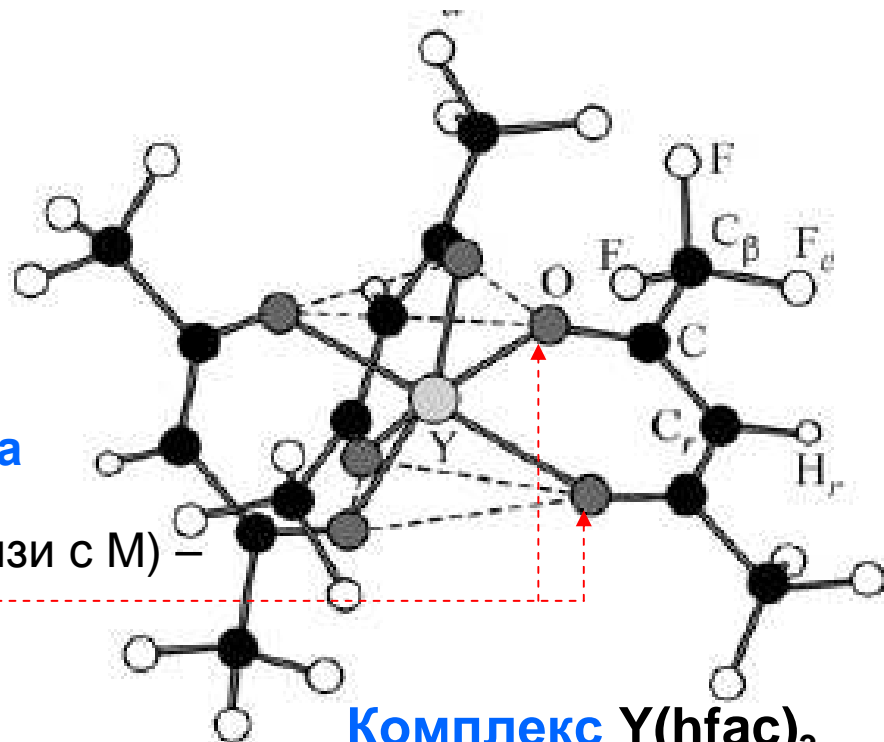
летучесть ←

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



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

- $\beta$ -гексафторацетилацетонат, hfac)



**Комплекс**  $Y(hfac)_3$

Координационное  
число иона иттрия - 6

2

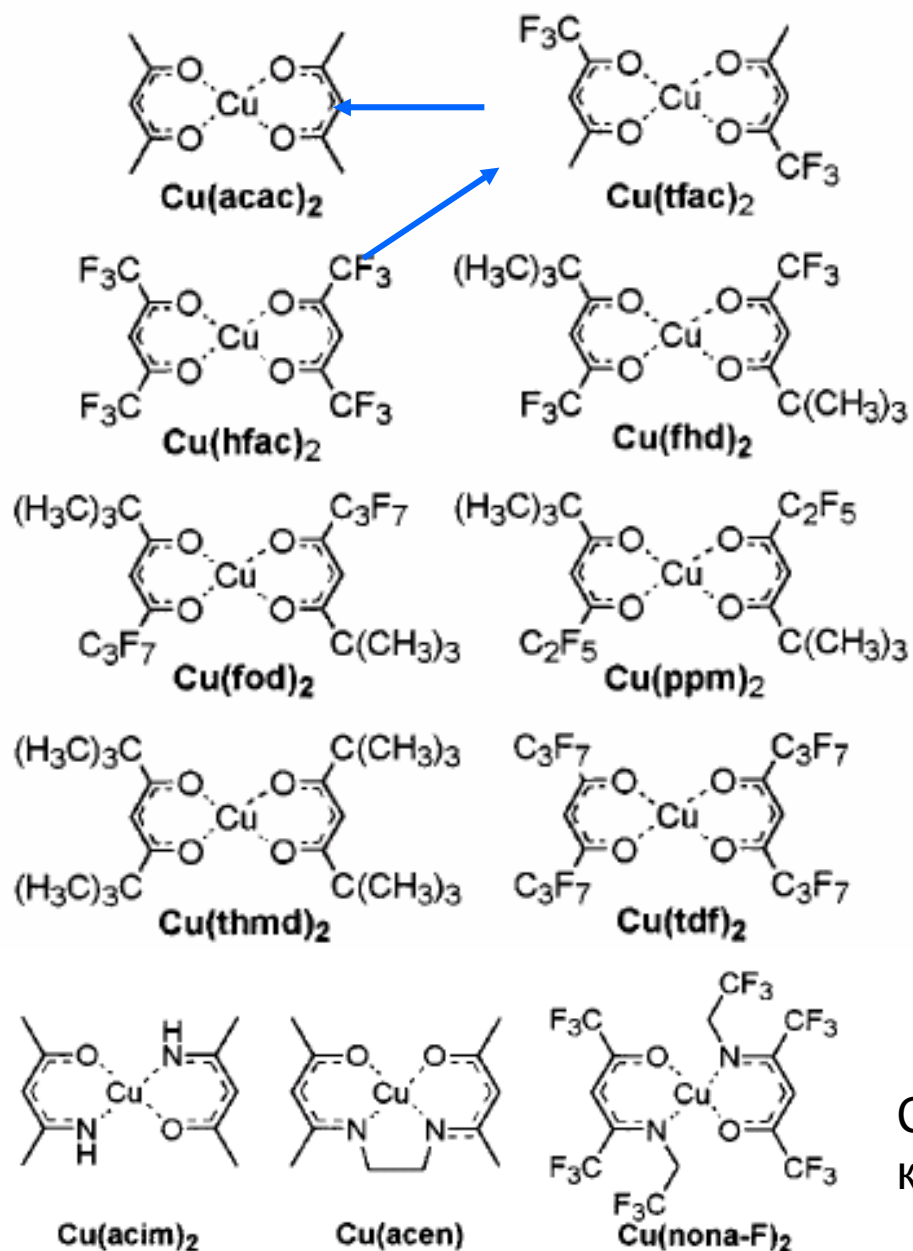
- Оптимальная энергия связи металл-лиганд:
- устойчивость при испарении
  - сравнительно легкий разрыв в ходе реакции

3

Адсорбируемость на подложке

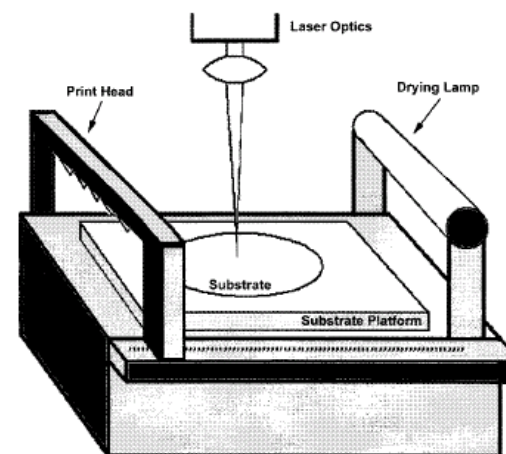


## Прекурсоры для CVD меди



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

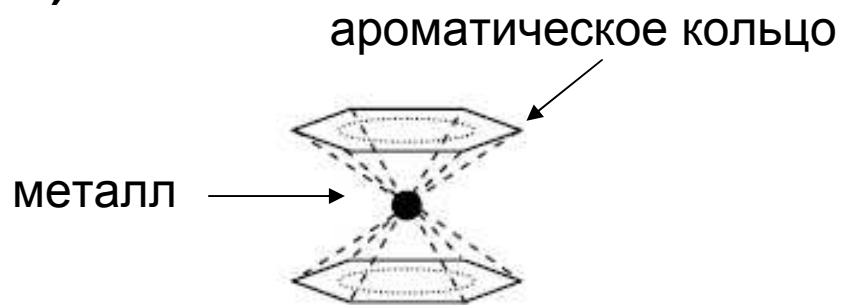
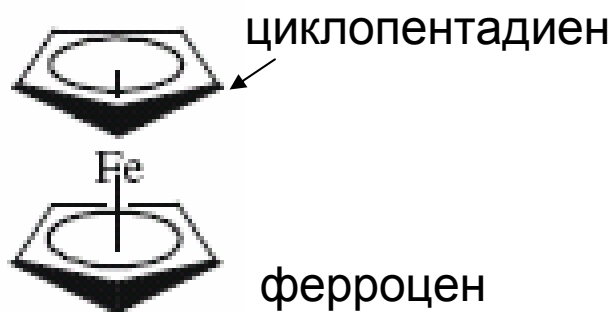
$p \ll 1 \text{ атм}$



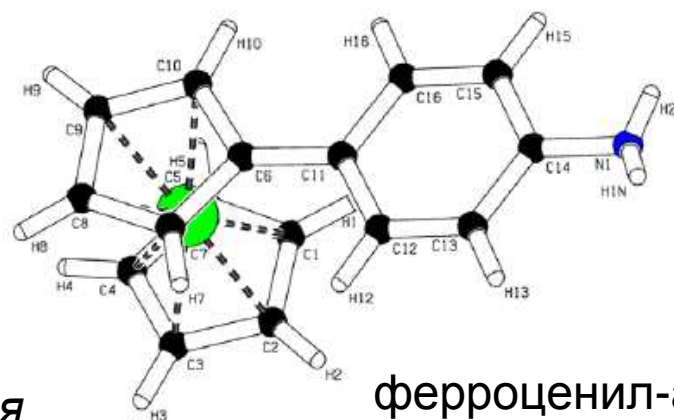
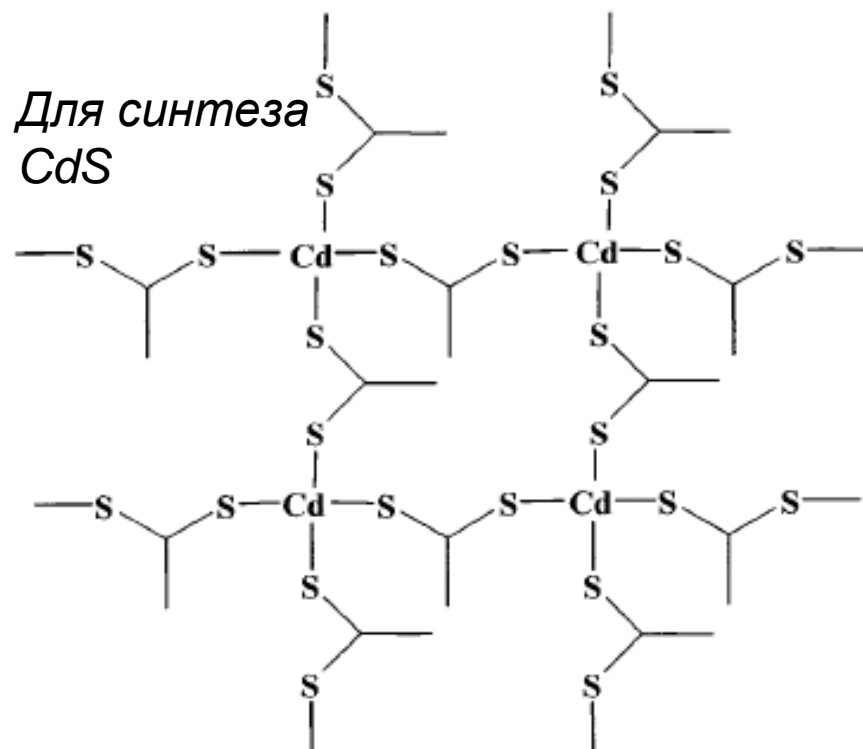
CVD-печать «чернилами» из суспензии комплексов меди (1 – 400 мкм)

Chem. Rev. 102 (2002) 1525-49

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

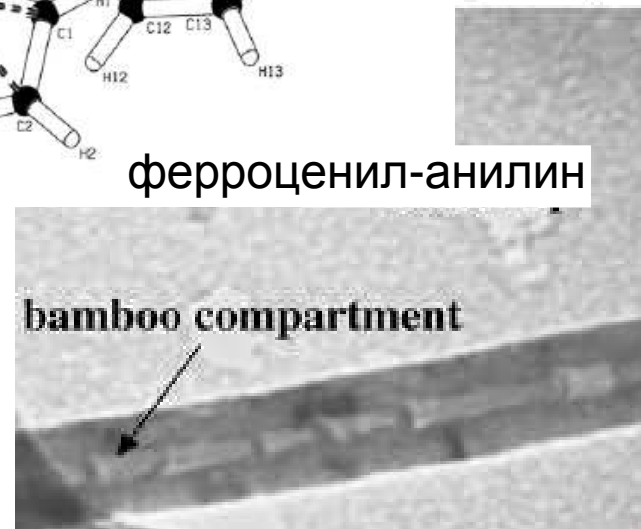


## Синтез бинарных и допированных продуктов из единого прекурсора



100 nm

Для допирования углерода азотом



## Конкурирующие химические процессы

**Гомогенные** (в газовой фазе, реакционная зона - в объеме реактора)

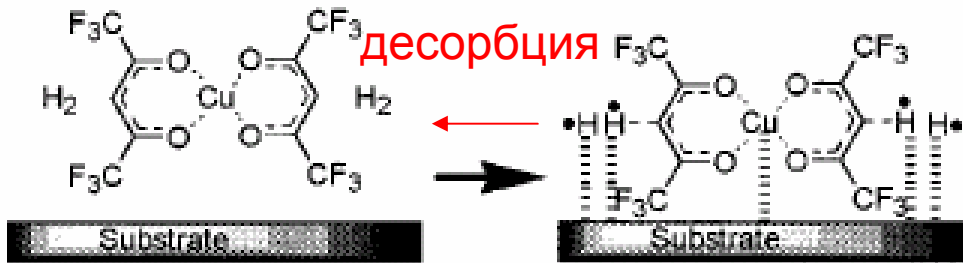
термодинамические  
данные

прогнозирование  
равновесного состава  
газовой фазы

$$k(T) \sim T^{1/2} \cdot \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right]$$

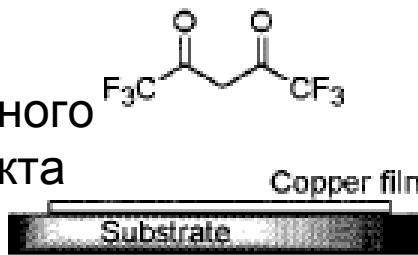
ТАС - «теория  
активных столкновений»

**Гетерогенные** (на подложке, реакционная зона – на межфазной границе)



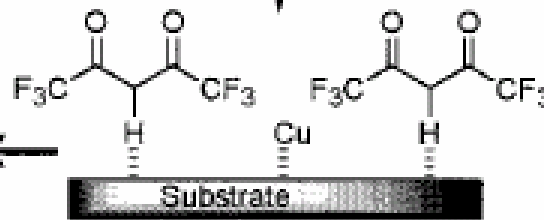
*Если адсорбция обратима,  
то существенна кинетика  
трех стадий*

ОТВОД  
ПОБОЧНОГО  
ПРОДУКТА

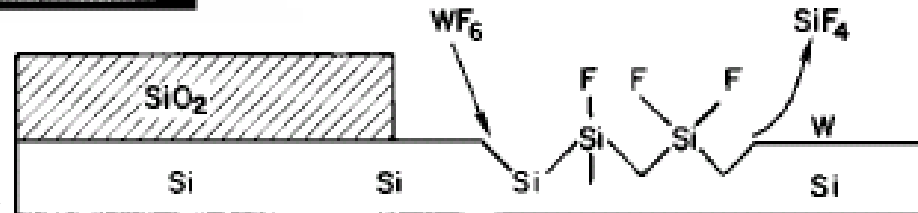


адсорбция

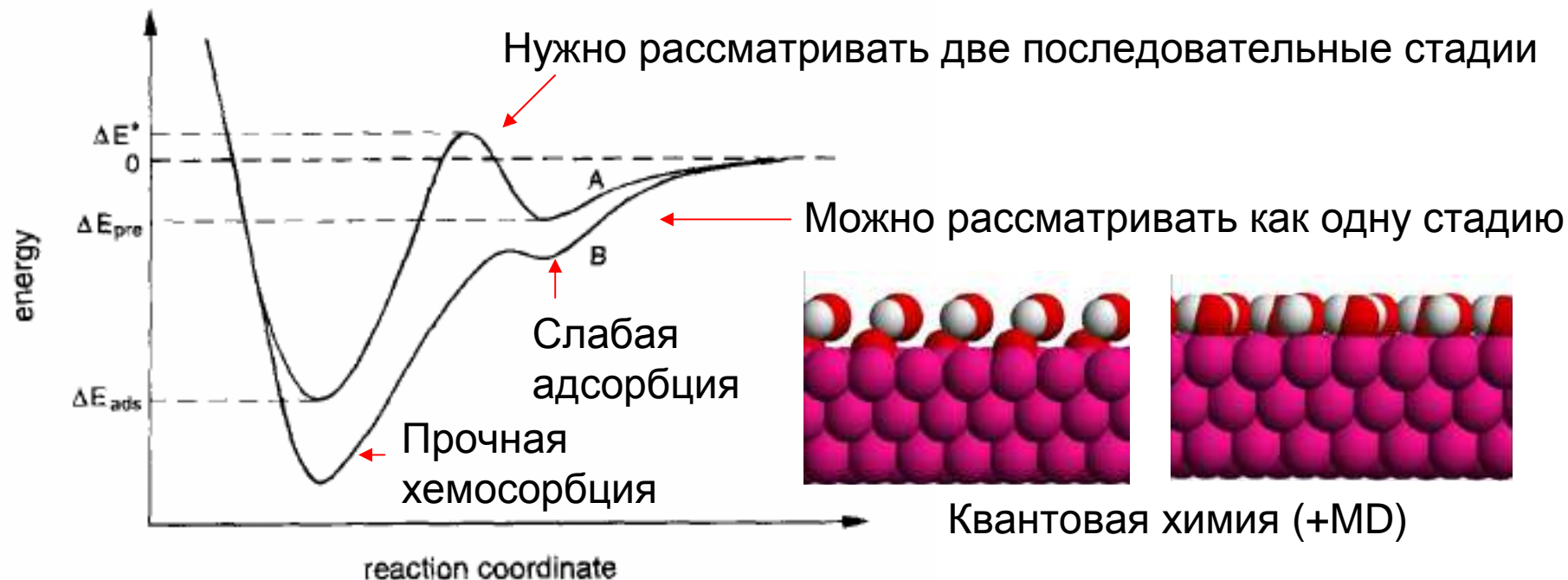
реакция



**Гетерогенные**  
(с участием подложки)







**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

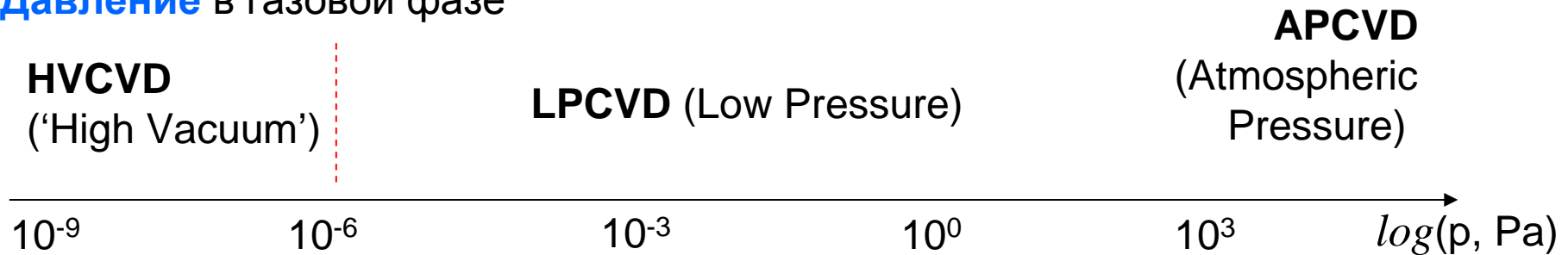
В стационарных условиях определяется балансом скоростей адсорбции и (десорбции + реакции)

**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)

## Варьируемые технологические параметры

**Давление** в газовой фазе



**Температура** (в камере реактора и на поверхности подложки)

Типичный интервал -  $(0.15 \div 0.30) \cdot t_m$

**Дозирование** реагента

Использование **катализаторов** (cat-CVD)

↑  
Rapid Thermal (RTCVD)  
Hot Wire (HWCVD) =  
= Hot Filament (HFCVD)

**Конфигурация** реактора (расстояние от источника реагента до поверхности)

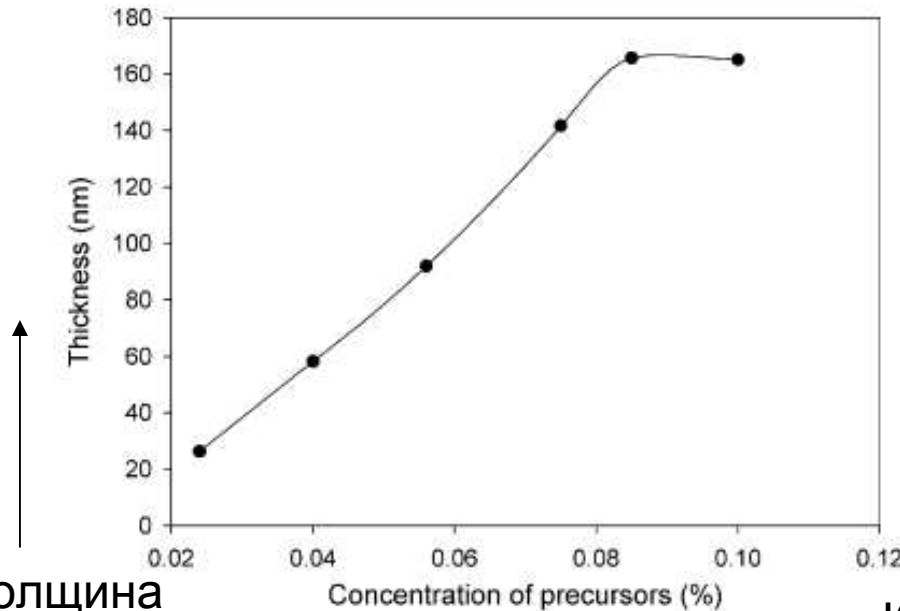
Дополнительные управляющие параметры + снижение температуры:

Plasma Enhanced (**PECVD**)

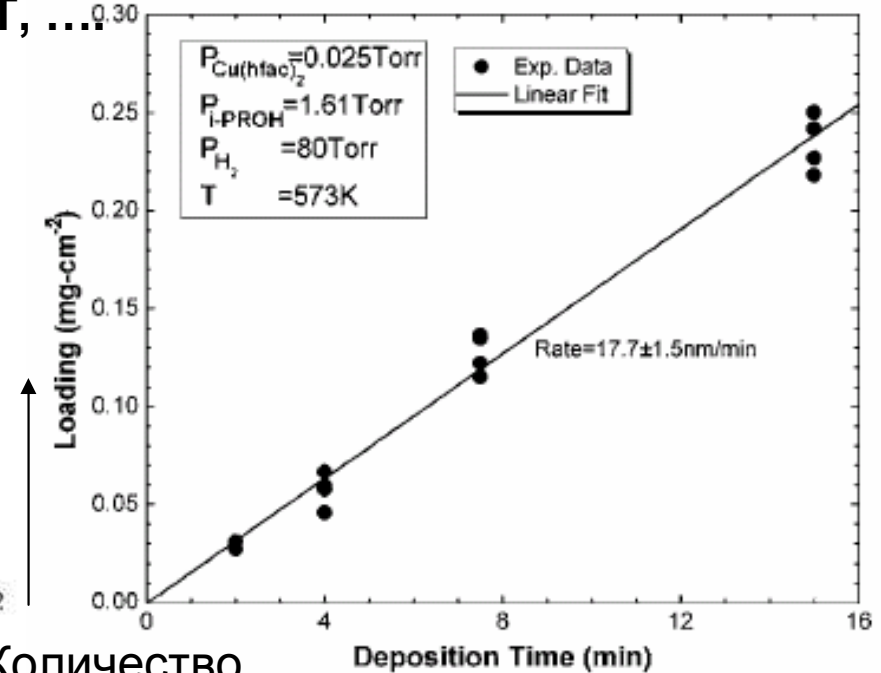
Plasma Assisted (**PACVD**); Microwave Plasma-Assisted (**MAPCVD**)

Laser Assisted CVD

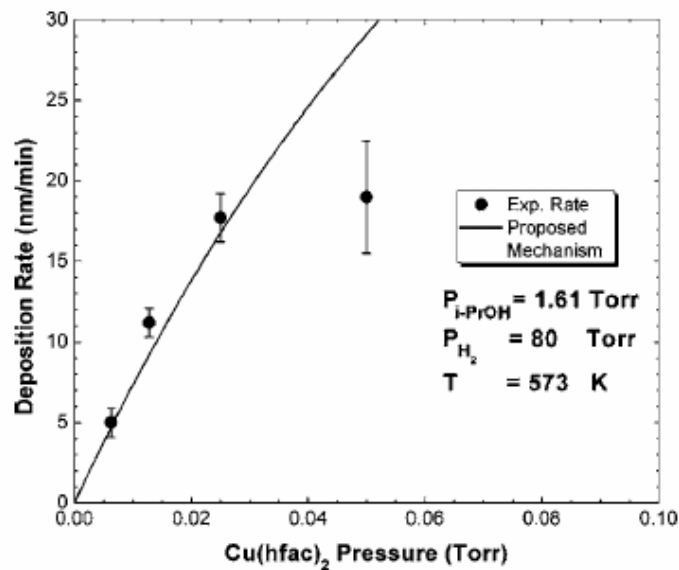
# Экспериментальные зависимости от $p$ , $T$ , ...



Толщина  
(эллипсометрия)



Количество  
нанесенного вещества  
(кварцевое микровзвешивание, QCM)



... и сопоставление с формально-кинетической моделью