

14.09.2009

Нанесение наноразмерных объектов на подложки в вакуумных устройствах и из газовой фазы (методы, основанные на химических, фото- и плазмохимических процессах): ***расширение круга веществ - компонентов наноструктур***

Требования к реагентам. Типы и стадийность процессов. Регулирующие факторы.

In situ мониторинг роста тонких пленок. Рентгеновская фотоэлектронная и Оже-электронная спектроскопия, колебательная спектроскопия, вспомогательные приемы контроля количества вещества.

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

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

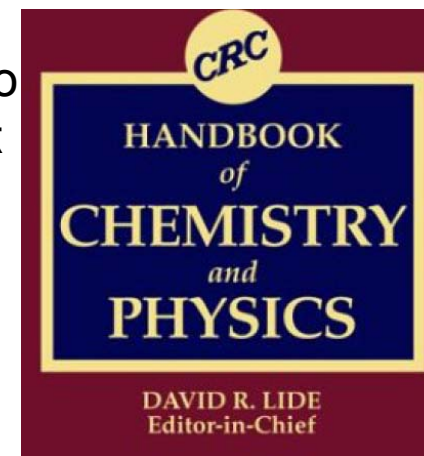
	$t_m/^{\circ}\text{C}$	$t_b/^{\circ}\text{C}$
Silicon	1414	3265
Titanium	1668	3287
Zirconium	1855	4409
Chromium	1907	2671
Vanadium	1910	3407
Boron	2075	4000
Hafnium	2233	4603
Iridium	2446	4428
Niobium	2477	4744
Tantalum	3017	5458
Rhenium	3186	5596
Tungsten	3422	5555

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	A	B	C	D	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.

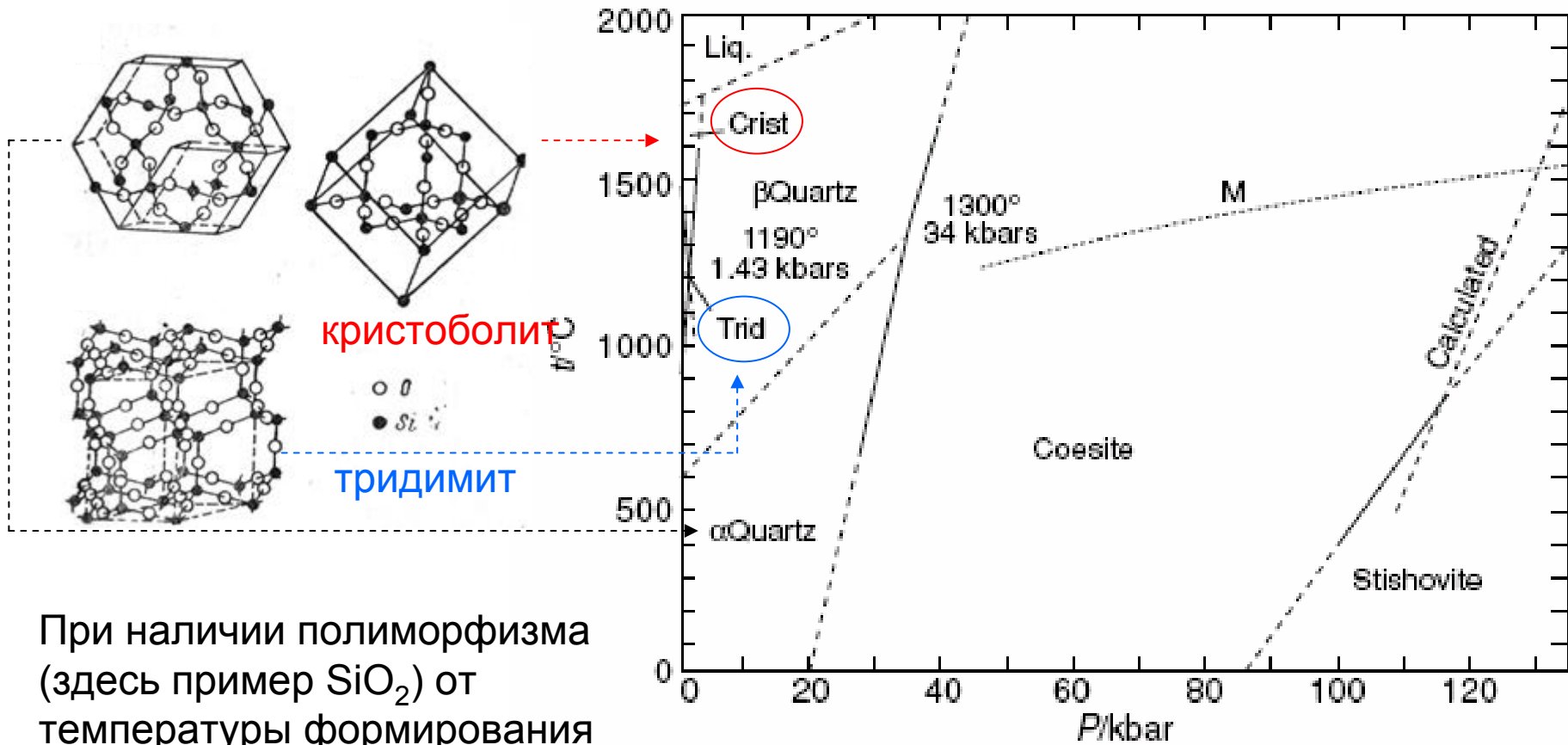
t_b 4409 C

t_b 3287 C

m.p. – melting point

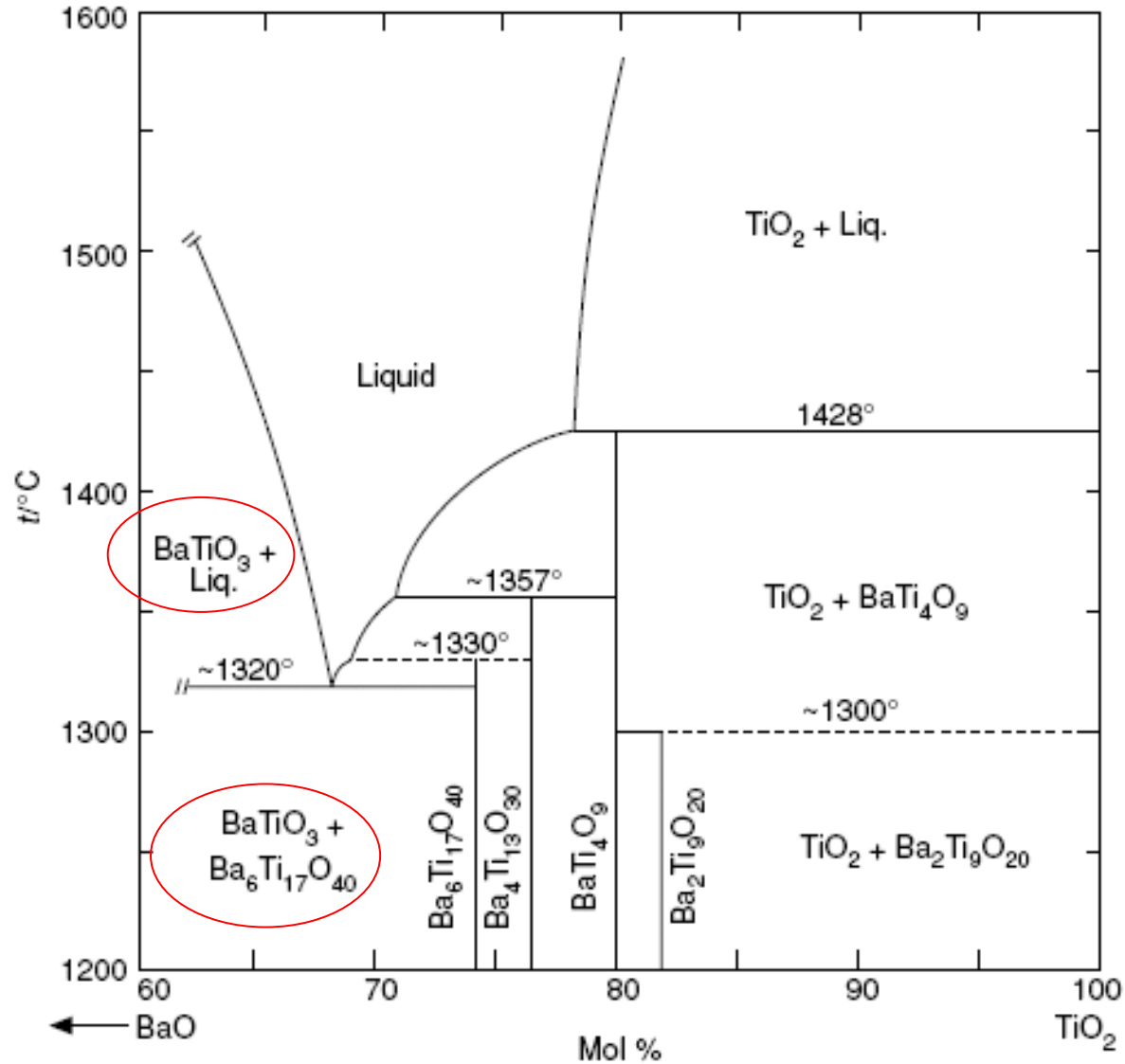
Для каких веществ из газовой фазы часто единственно возможно химическое осаждение?

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



При наличии полиморфизма (здесь пример 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**

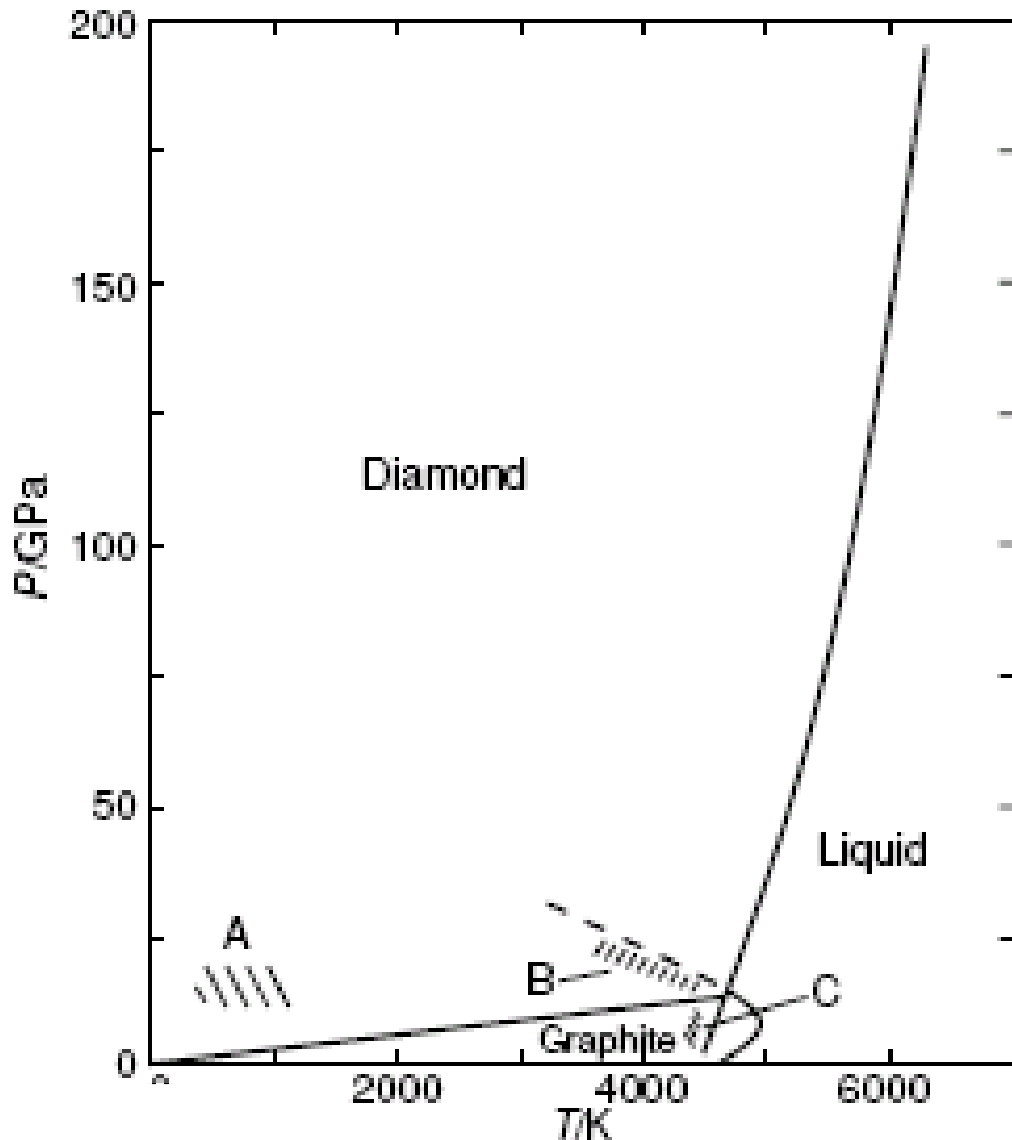
Возможность получения **долгоживущих метастабильных продуктов**, в том числе экзотических

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

Возможность **загрязнения побочными продуктами** химических процессов

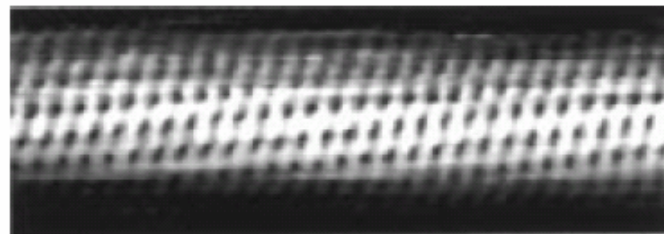
Токсичность

Углерод

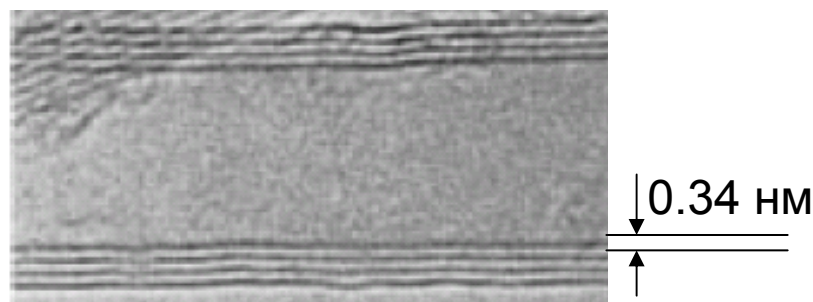


Отсутствуют на диаграмме:

CNT (carbon nanotubes)

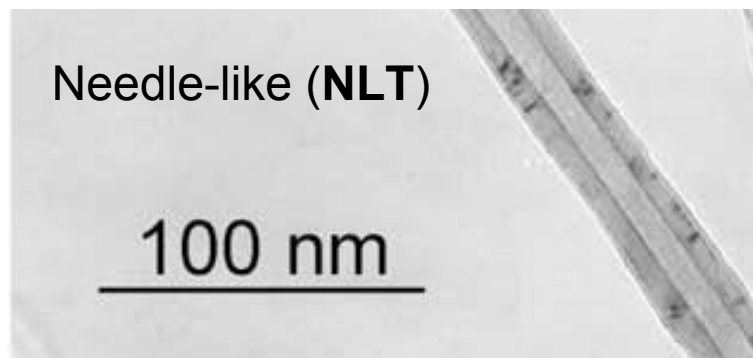


Single wall (**SWNT**); STM-изображение



Multi wall (**MWNT**); TEM-изображение

Chem.Rev. 99(1999) 1787-99

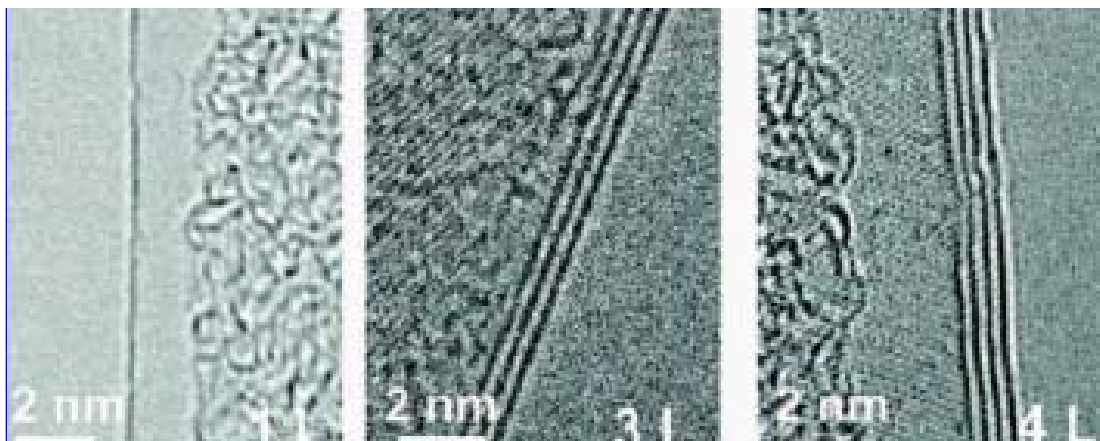


Needle-like (**NLT**)

Carbon 47 (2009) 3099-3105

Углерод

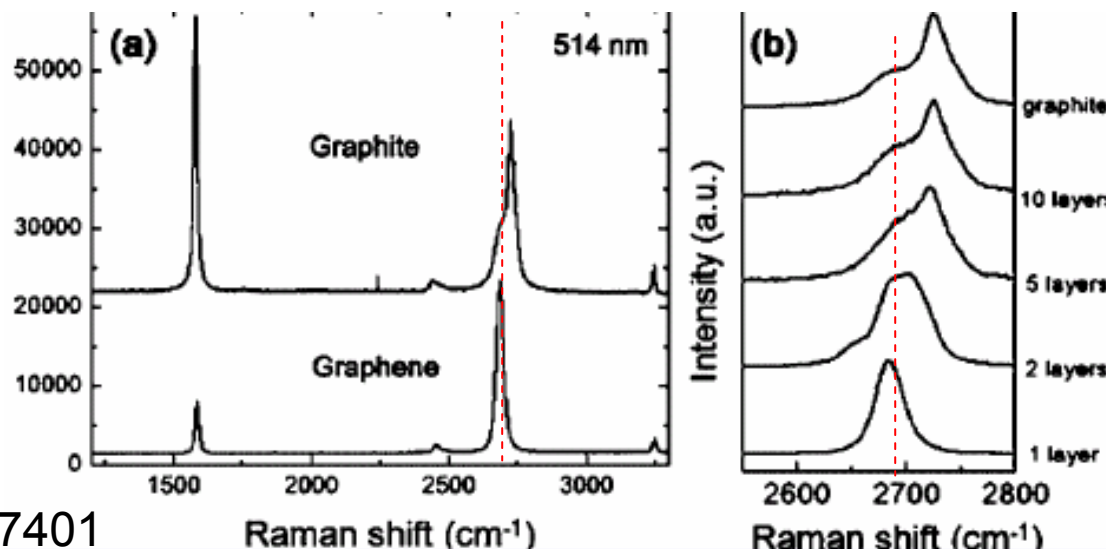
Отсутствует на диаграмме: графен



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.

Традиционные (условные) названия групп химических процессов

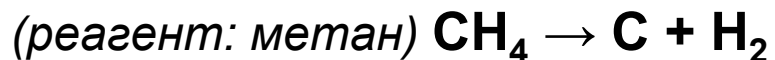
Синтез (хемосинтез) – реакция, в которой продукт образуется из **двух** или **более** реагентов



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



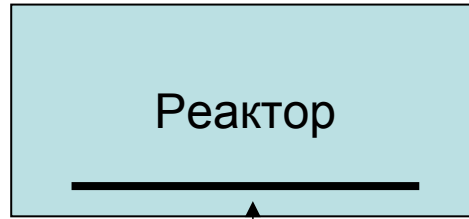
Все процессы – **многостадийные**; обычно первая стадия (**диффузия** реагента в реакционную зону) - **быстрая**

реагент(ы): газ(ы) или аэрозоли
(Aerosol Assisted, **AACVD**)

газ-«носитель»

растворы
реагентов

Испарительная
камера



газ-«носитель»

побочные продукты

подложка (**wafer**, support, substrate,
mount, и даже frame)

(Direct Liquid Injection, **DLICVD**)

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**

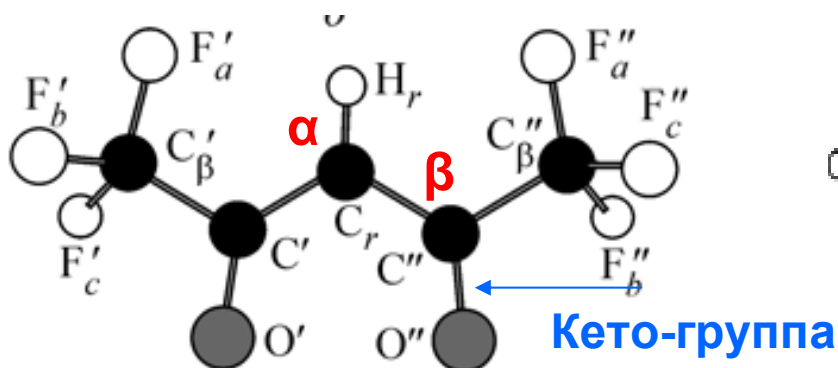
Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)

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

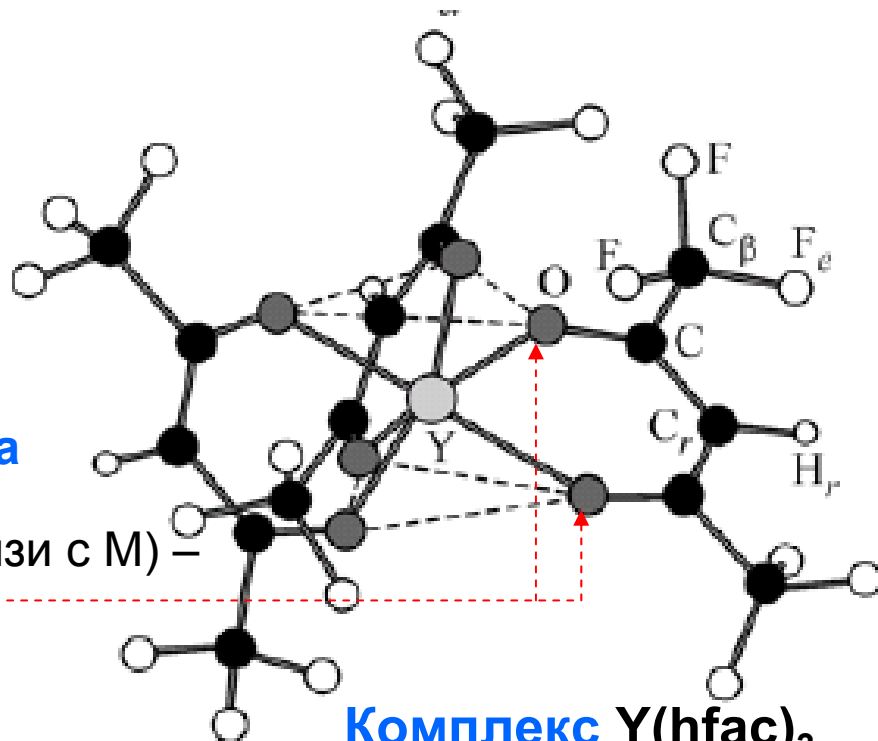
летучесть ←

β -diketonates (β -дикетонаты)



Лиганд (бидентатный – образует две связи с М) –

- β -гексафторацетилацетонат, hfac)

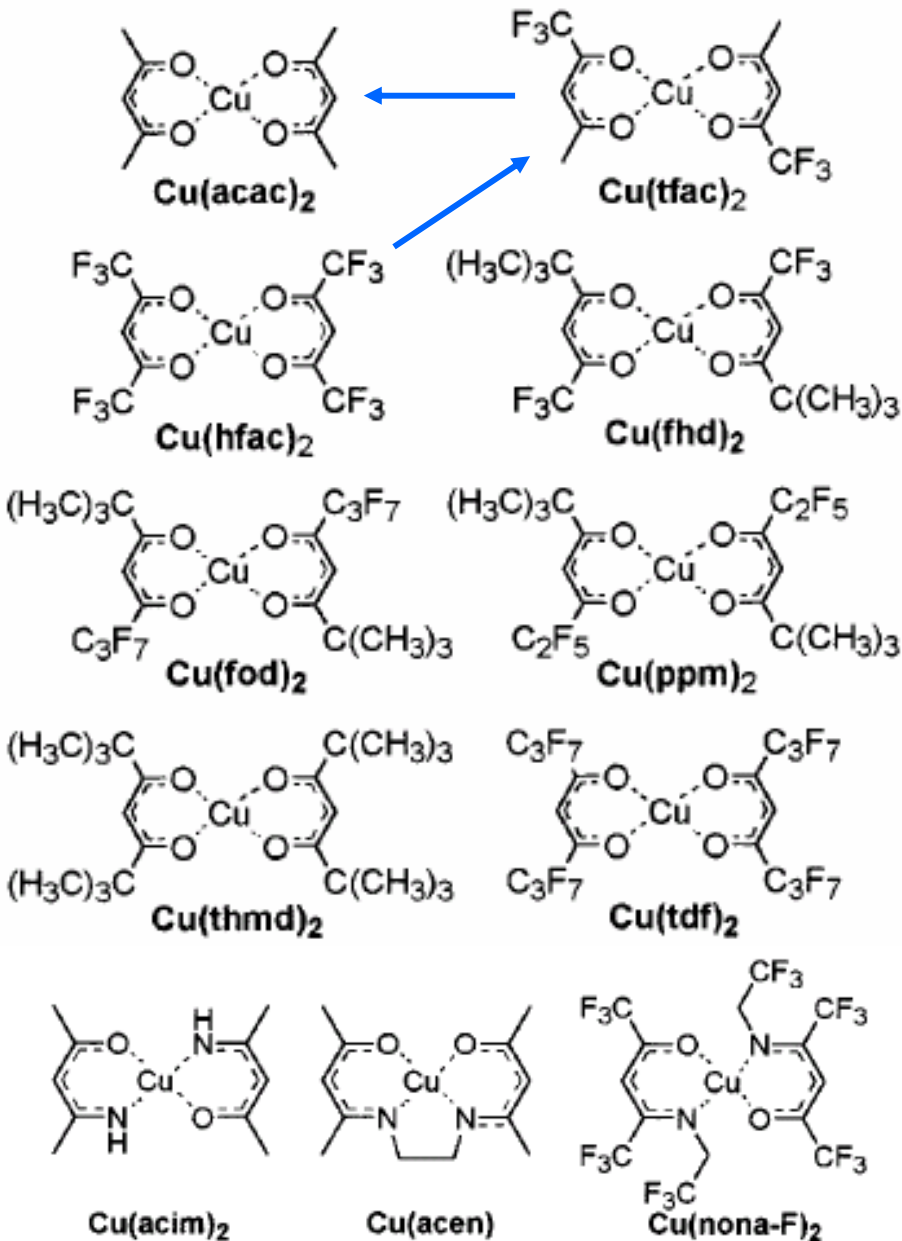


Координационное
число иона иттрия - 6

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

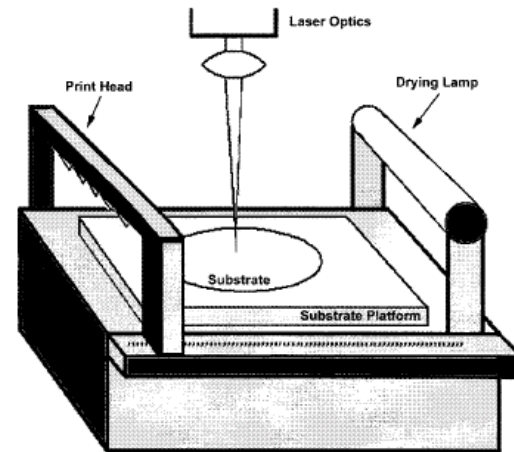
- 3 **Адсорбируемость** на подложке

Прекурсоры для CVD меди



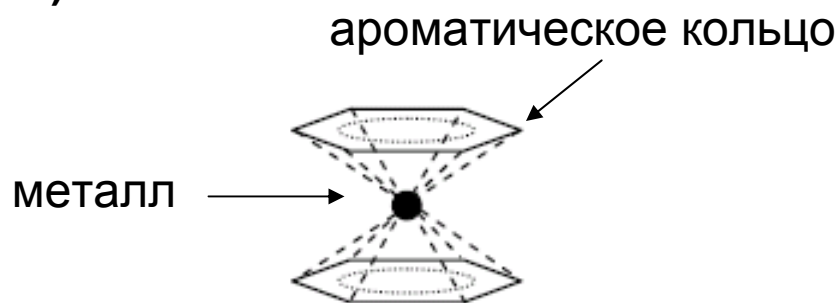
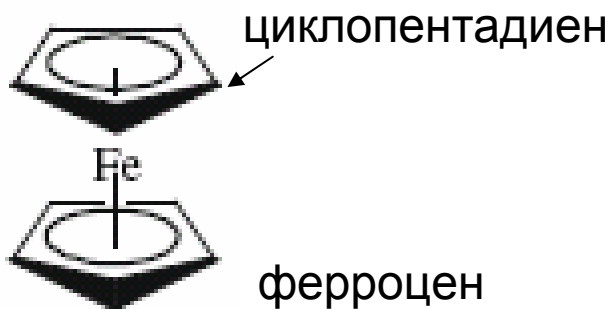
precursor	evaporation temp (°C)
$\text{Cu}(\text{hfac})_2$	120
$\text{Cu}(\text{tfac})_2$	135–160
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	180–200
$\text{Cu}(\text{thmd})_2$	100
$\text{Cu}(\text{ppm})_2$	100
$\text{Cu}(\text{fod})_2$	-
$\text{Cu}(\text{acim})_2$	287
$\text{Cu}(\text{acen})$	204
$\text{Cu}(\text{nona-F})_2$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

$p \ll 1 \text{ атм}$

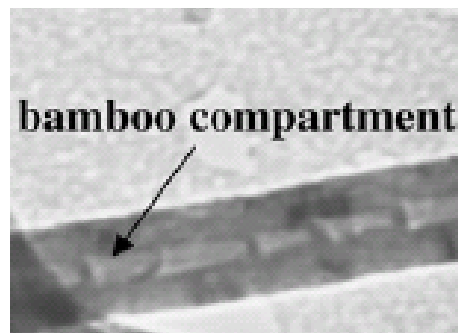
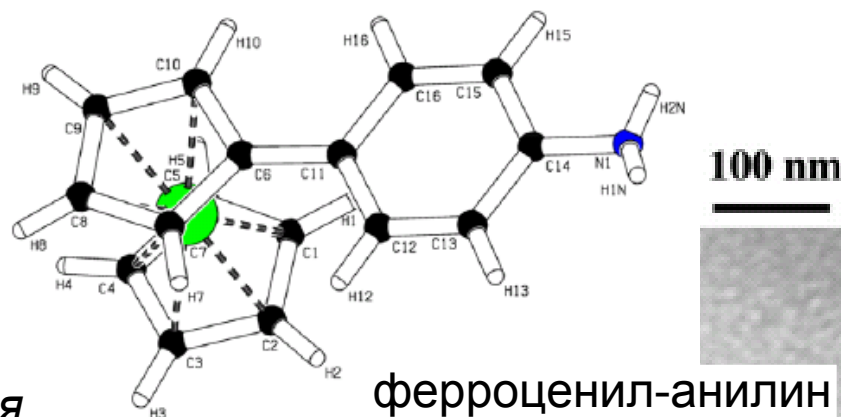
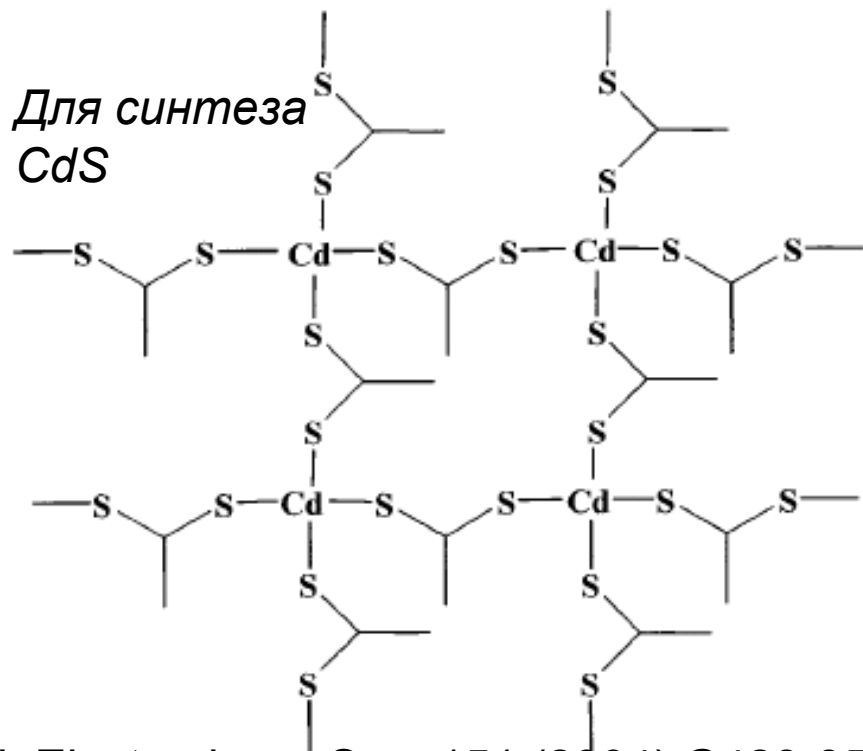


CVD-печать «чернилами» из суспензии комплексов меди (1 – 400 мкм)

Сэндвичевые соединения (π -комплексы)



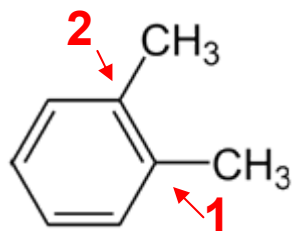
Синтез бинарных и допированных продуктов из единого прекурсора



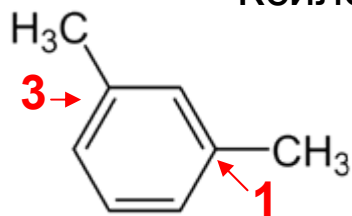
IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry

Названия групп атомов, принципы формирования названий соединений

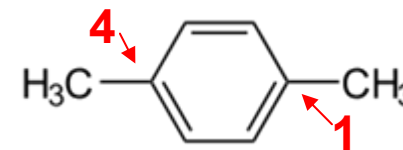
Изомерия: различное расположение атомов в молекулах одинакового состава



1,2-диметилбензол =
= *o*-ксилол (орта-изомер)



1,3-диметилбензол =
= *m*-ксилол (мета-изомер)



1,4-диметилбензол =
= *p*-ксилол (пара-изомер)

Ксилол (xylene) = диметилбензол

<http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/>

Школьные материалы на русском языке <http://www.alhimik.ru/sprav/name02.html>

Конкурирующие химические процессы

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

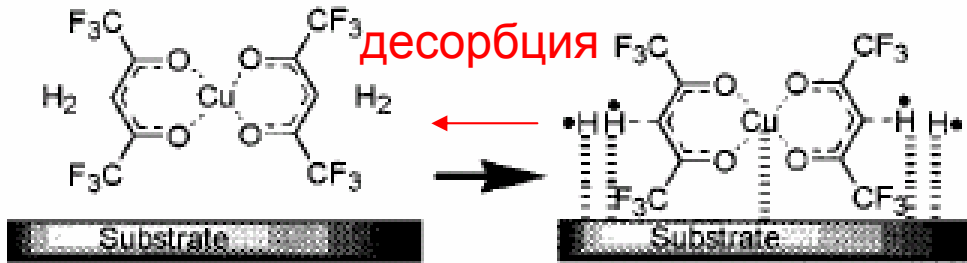
термодинамические
данные

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)

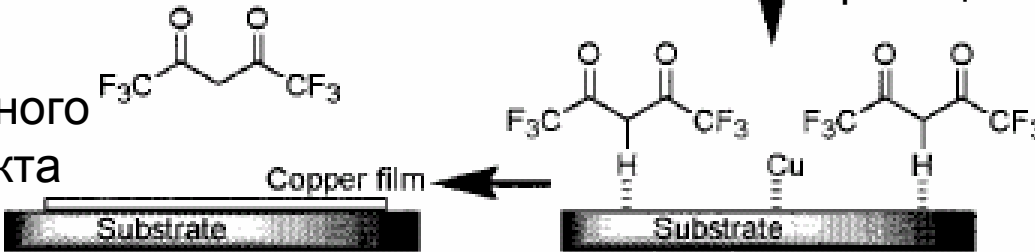


*Если адсорбция обратима,
то существенна кинетика
трех стадий*

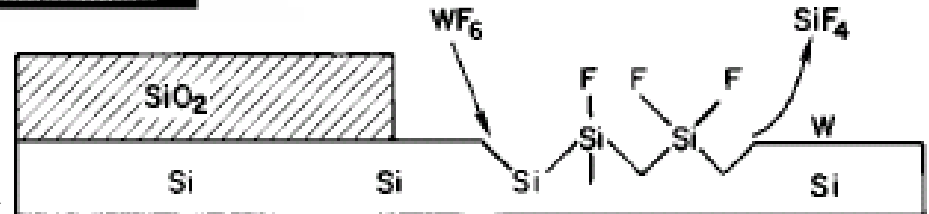
адсорбция

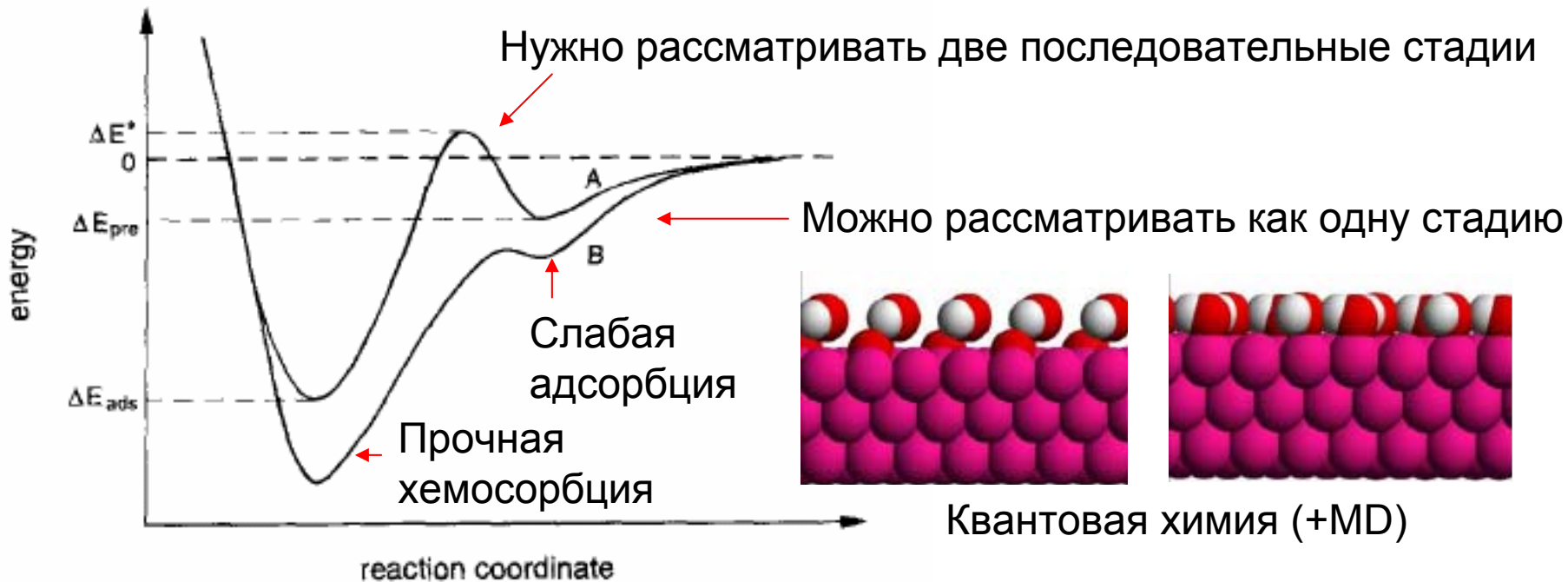
реакция

ОТВОД
ПОБОЧНОГО
ПРОДУКТА



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)

Варьируемые технологические параметры

Давление в газовой фазе

HVCVD

('High Vacuum')

LPCVD (Low Pressure)

APCVD

(Atmospheric Pressure)

10^{-9} 10^{-6} 10^{-3} 10^0 10^3 $\log(p, \text{Pa})$

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)

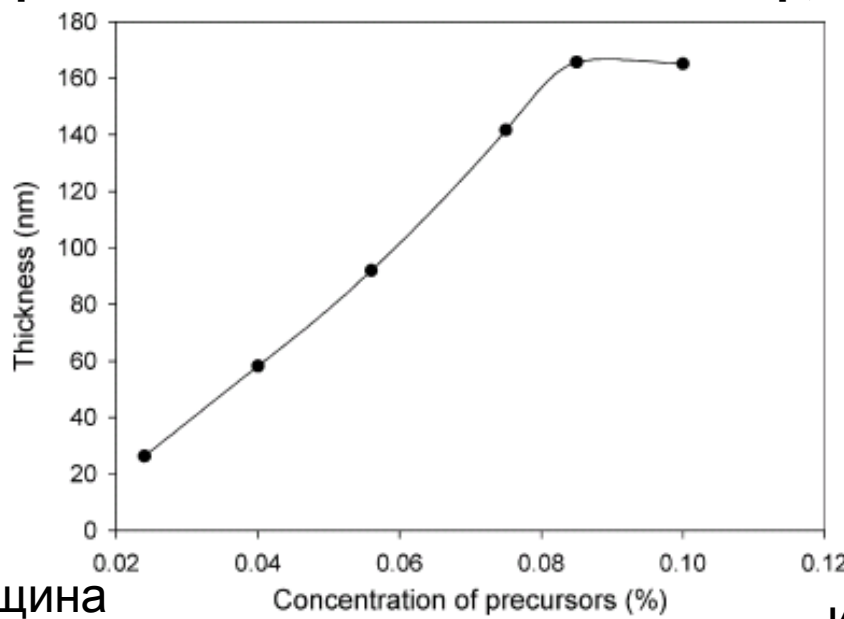
Дополнительные управляющие параметры + снижение температуры:

Plasma Enhanced (**PECVD**)

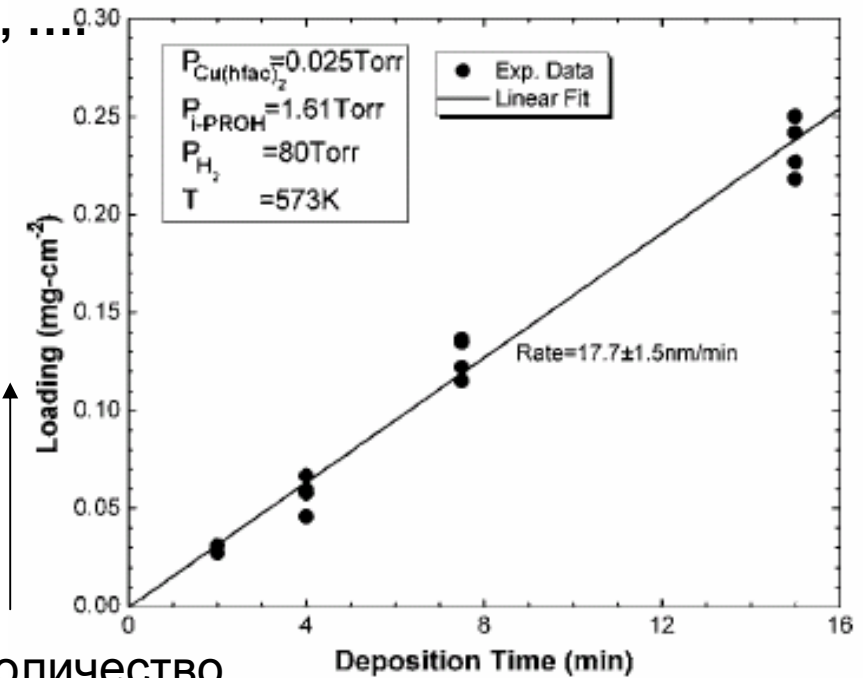
Plasma Assisted (**PACVD**); Microwave Plasma-Assisted (**MAPCVD**)

Laser Assisted CVD

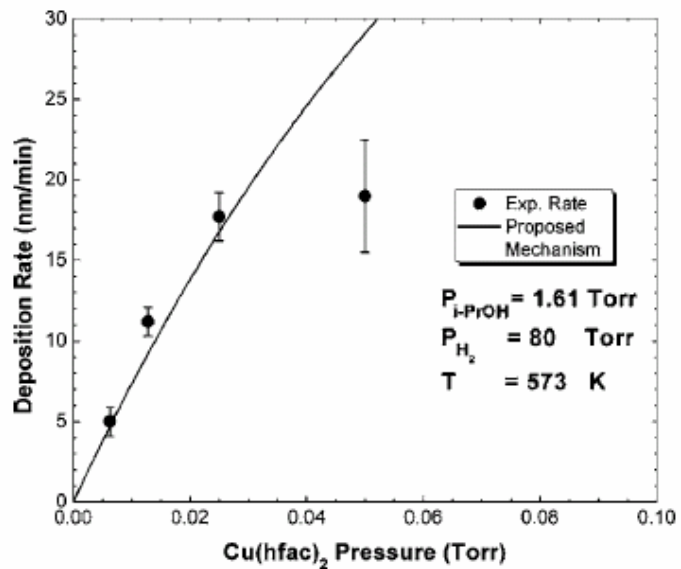
Экспериментальные зависимости от p , T , ...



Толщина
(эллипсометрия)



Количество
нанесенного вещества
(‘кварцевое микровзвешивание, QCM)

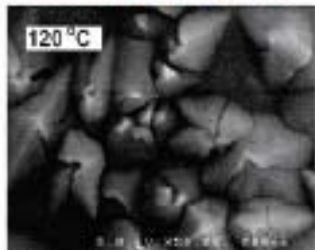
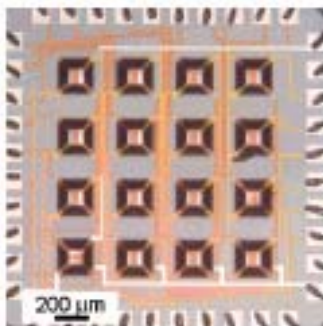


... и сопоставление с формально-кинетической моделью

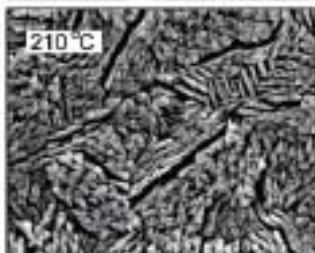
Комбинаторный подход

Microhotplate
array

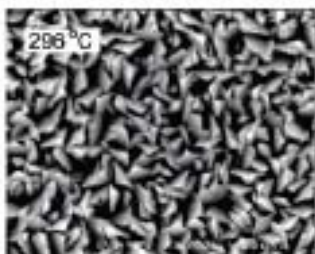
CVD получение TiO_2 из $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$
Chem. Mater. 14 (2002) 1071



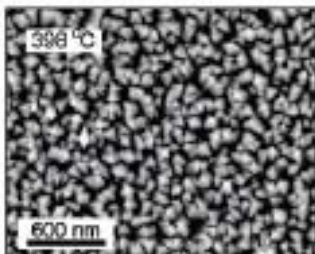
120 C



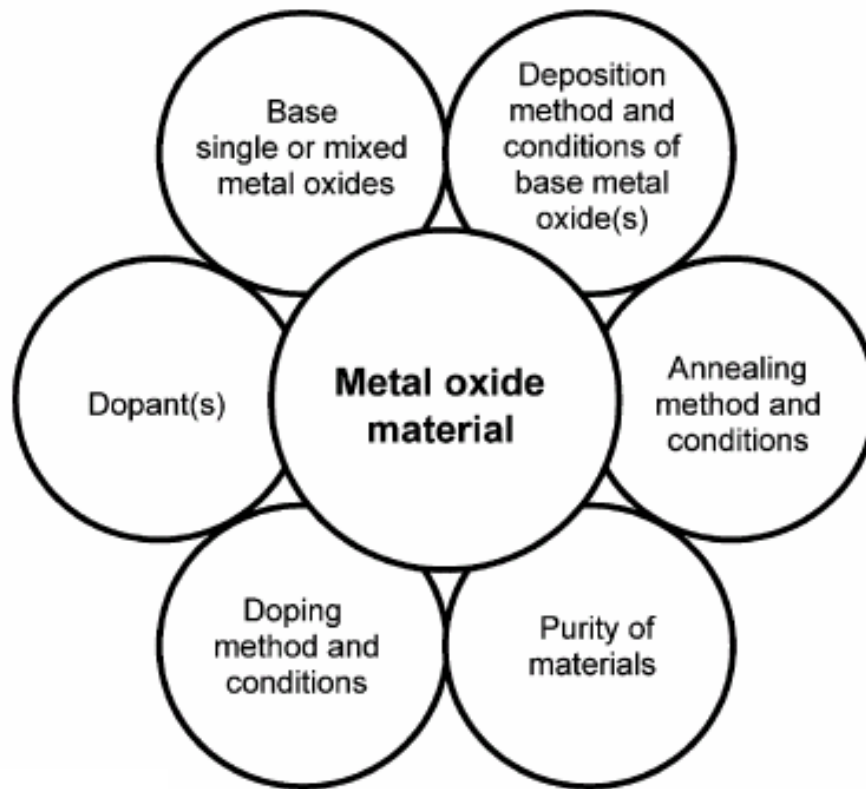
210 C



296 C



392 C

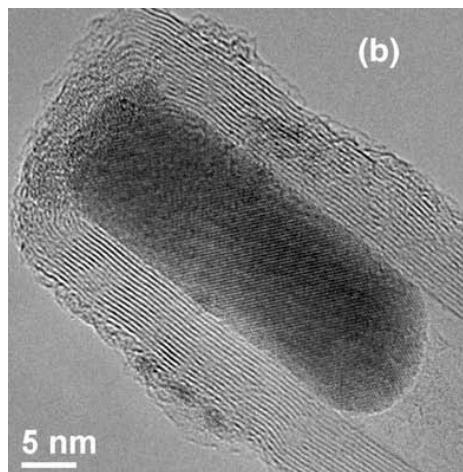


Diversity of optimization parameters during the preparation of metal oxide sensing materials.

Каталитическое осаждение
из газовой фазы:

two-step CVD

continuous-feed CVD



Катализатор (Fe) у дна
растущей нанотрубки

Ксилол + ферроцен

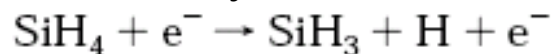
↓
C

↓
Fe

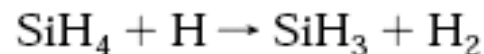
Carbon 47 (2009) 384-395

Плазменная активация (PECVD и аналоги)

- диссоциация с участием электронов



- реакции ионов и молекул с радикалами



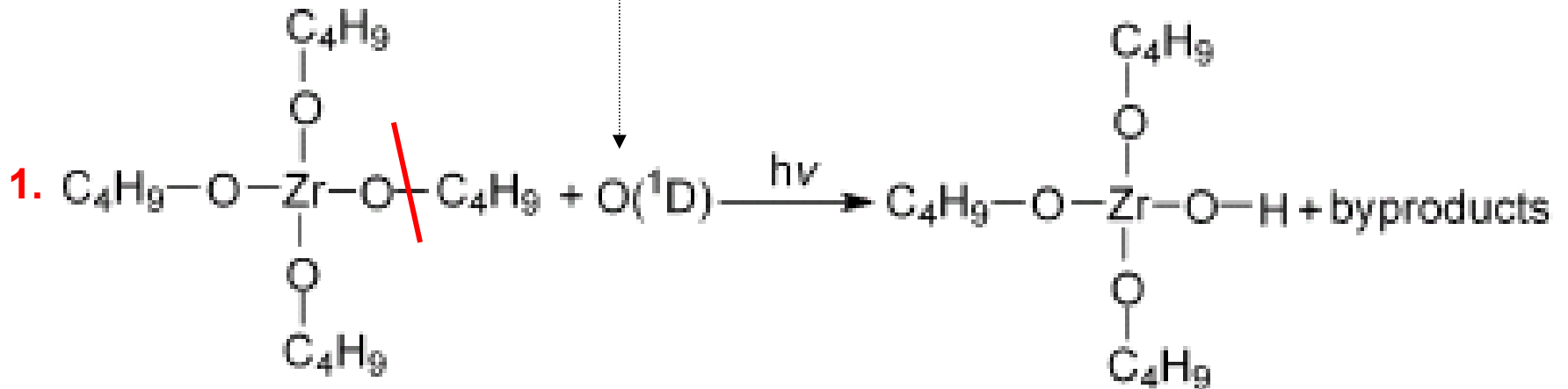
	Plasma CVD	Thermal CVD
Gases flow rate (sccm)		
He + TEOS (35°C)	375	250-700
O ₂	300-330	0-1000
Ozone (~15% by volume in O ₂)	—	500-1400
Pressure (torr)	6.9	50
<u>RF power density (W/cm²)</u>	2.0	—
Temperature (°C)	50-440	200-440
Electrode spacing (cm)	0.44	0.4-0.69
Deposition rate (nm/min)	750-1000	2-200
Refractive index	1.46-1.47	1.47-1.49
Film stress (dyne/cm ²)	2 × 10 ⁹ C ^a	0.5 × 10 ⁹ C ^a

J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 2209-15

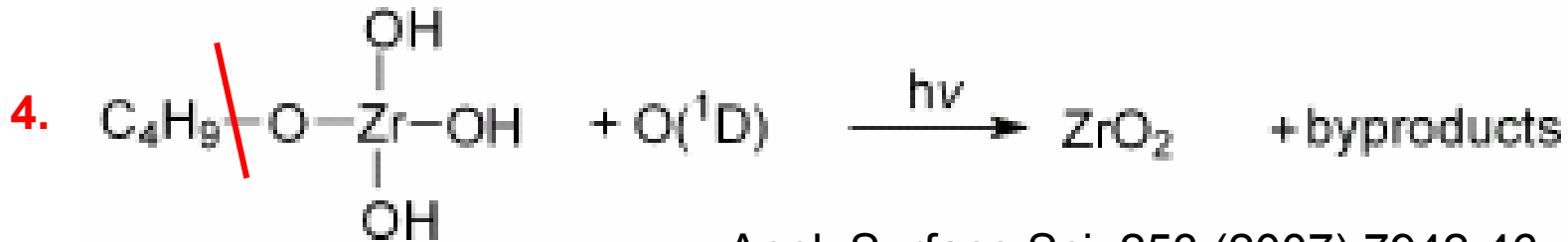
Ultraviolet-assisted injection liquid source CVD (UVILS-CVD)



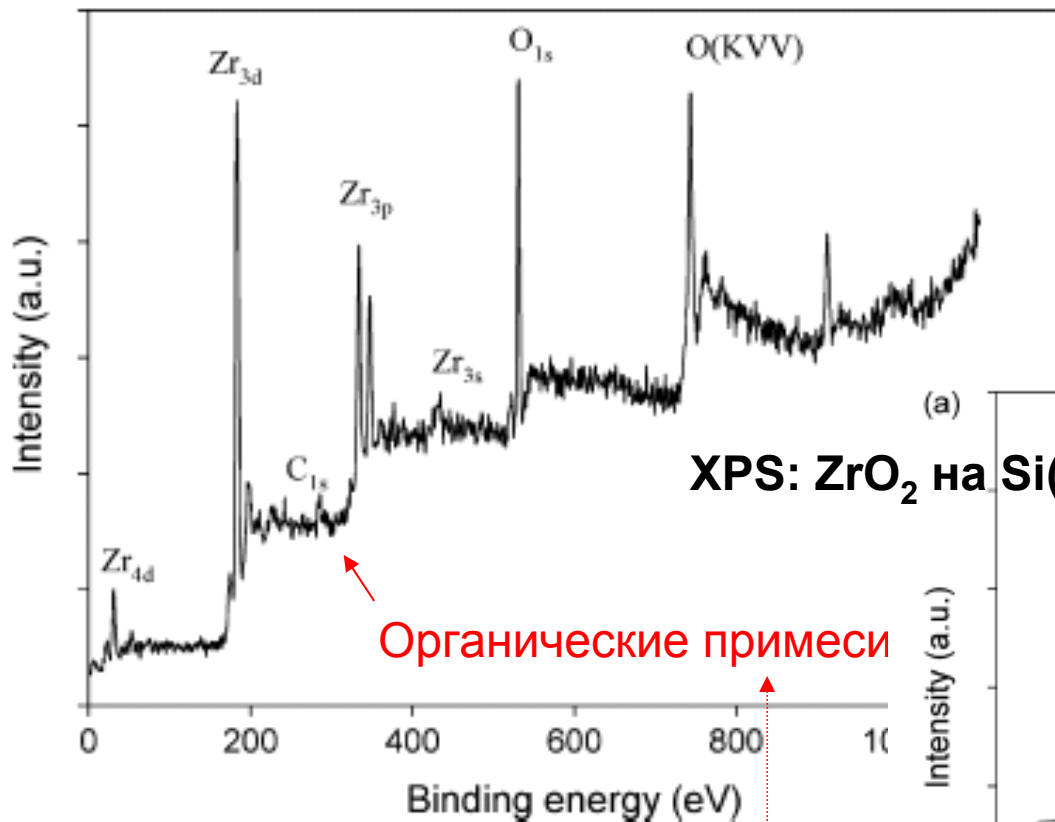
ОКИСЛИТЕЛЬ



..... последовательное окисление остальных бутильных групп



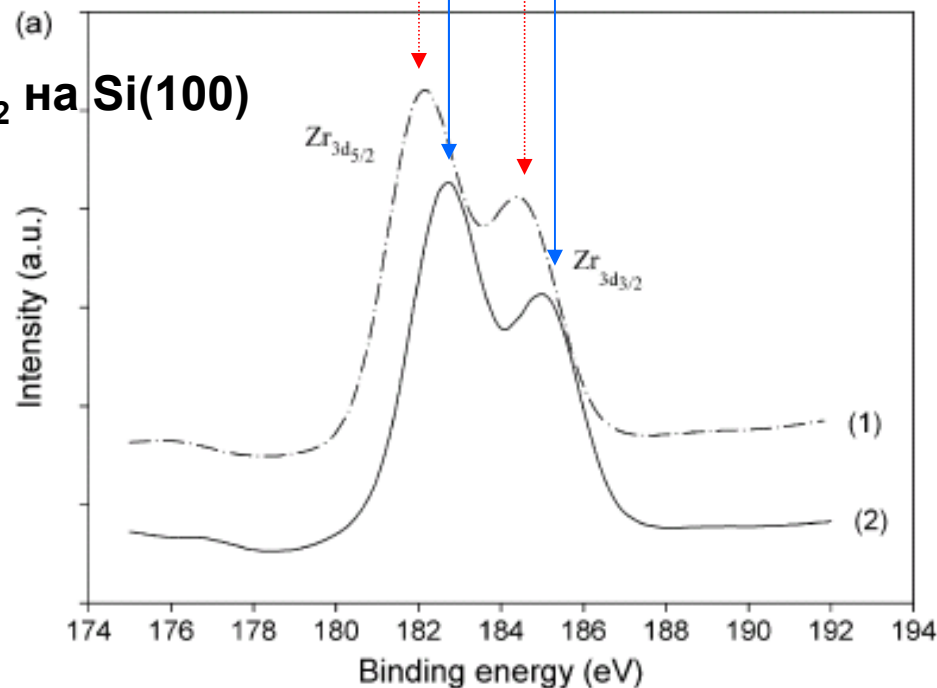
**Контроль элементного состава и степени окисления.
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS = РФЭС)
и (или) УФ-электронная (UPS = УФС)**



200 C – неполное окисление Zr

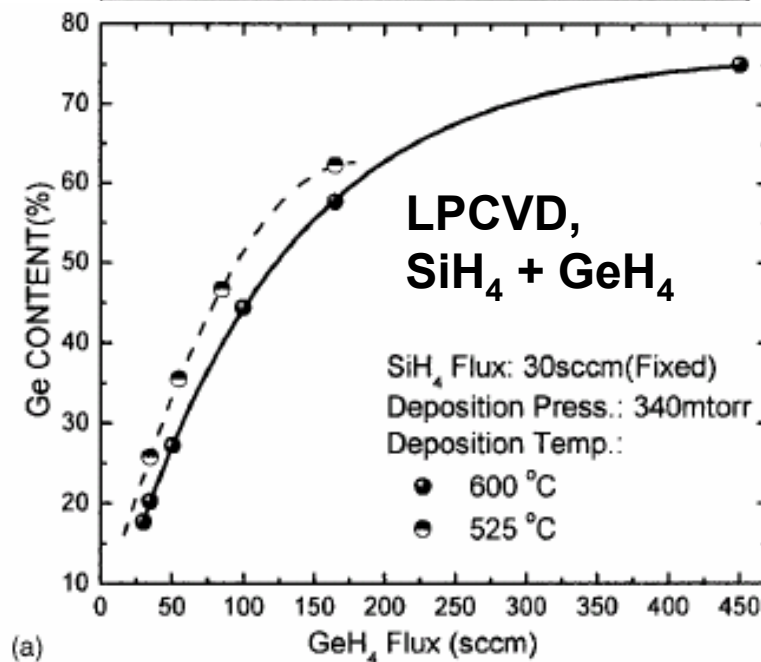
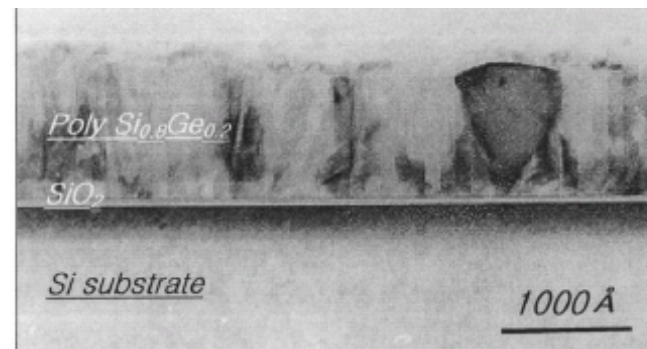
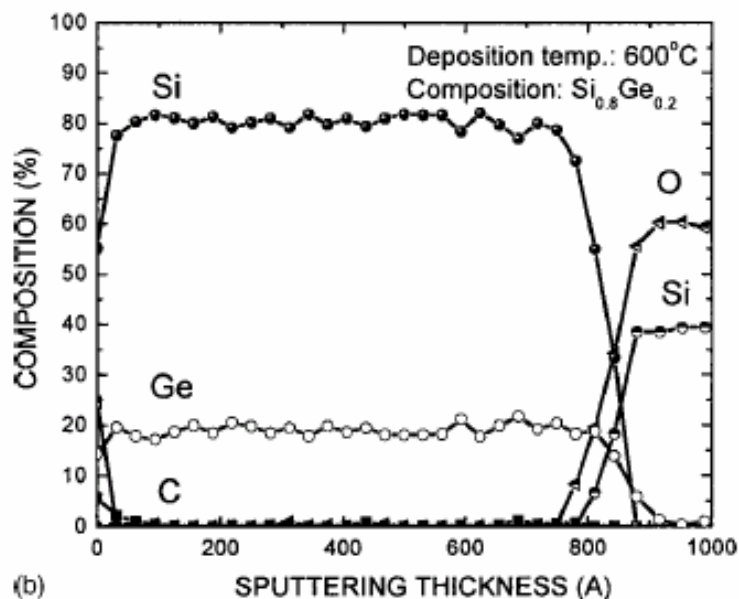
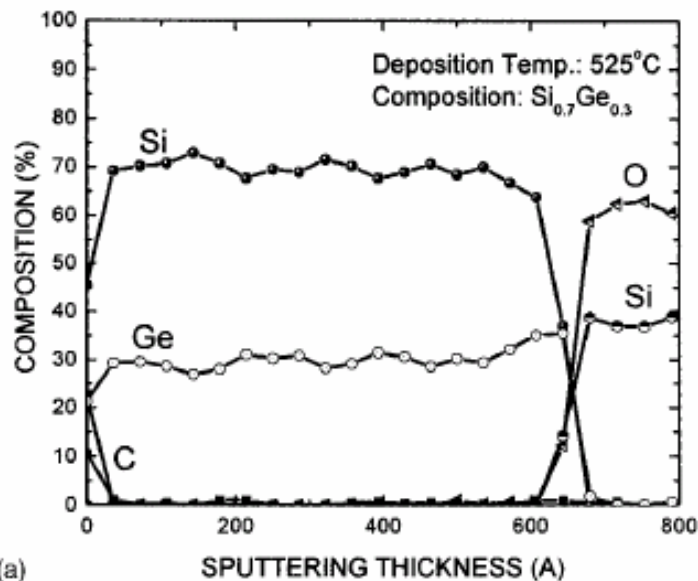
400 C – полное окисление Zr

XPS: ZrO₂ на Si(100)

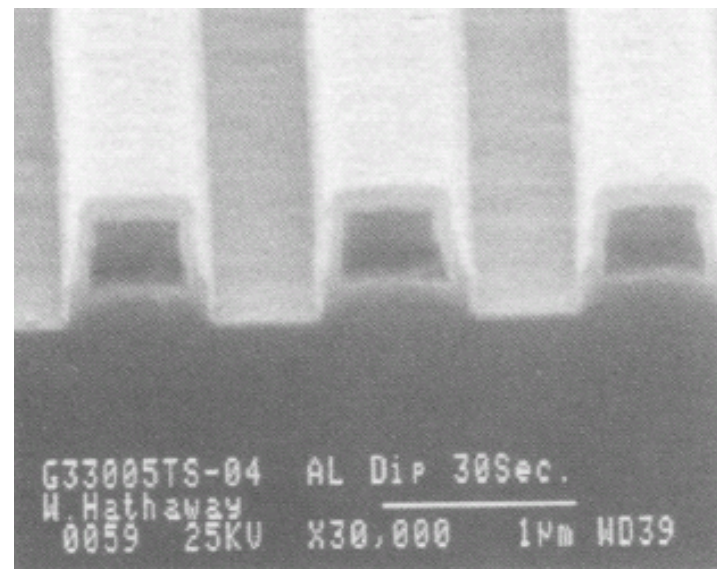
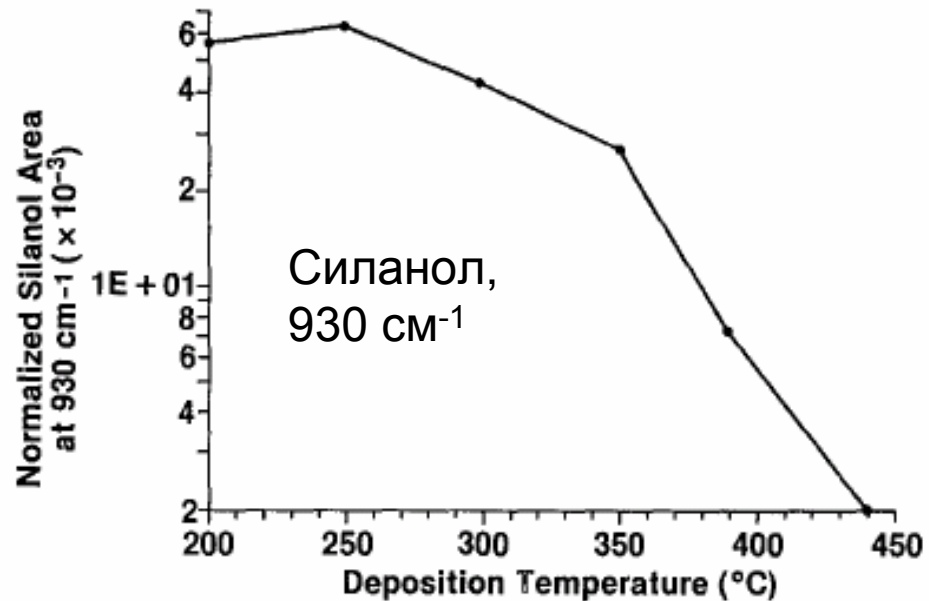
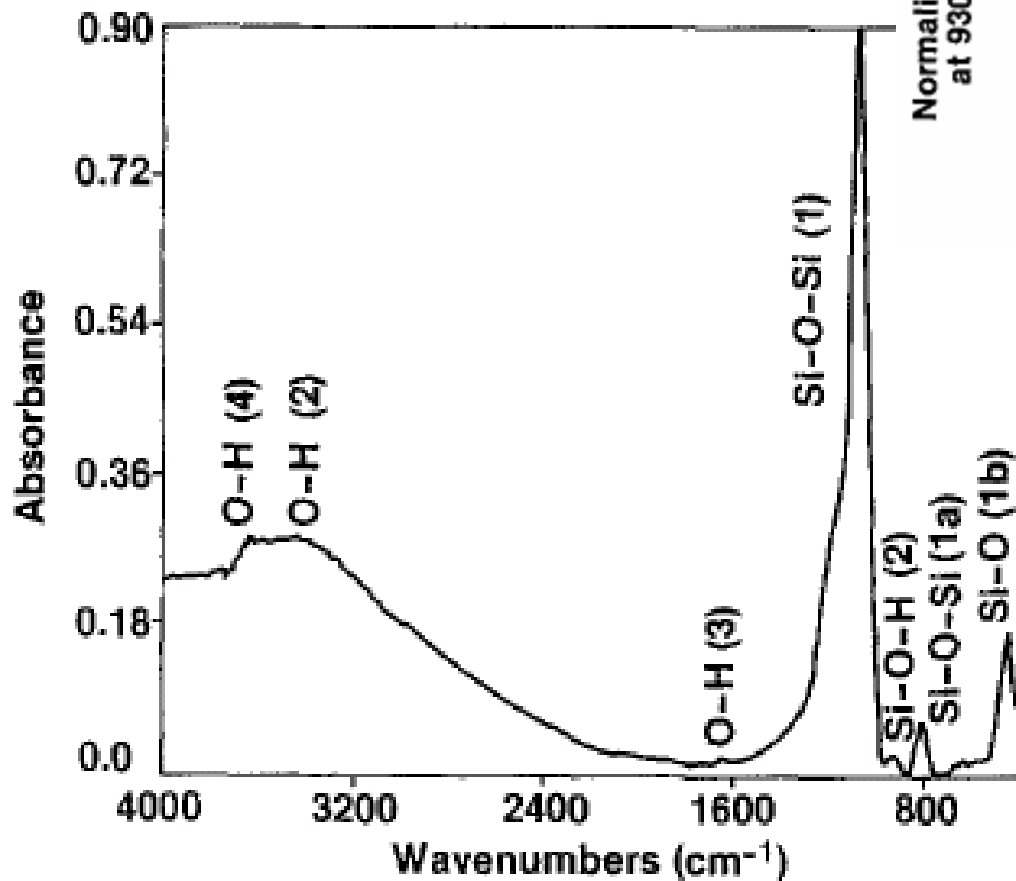


Дополнительный контроль:
колебательная спектроскопия
(ИК, Раман)

Контроль элементного состава, в том числе по глубине. Оже-электронная (Auger) спектроскопия.



Контроль степени превращения.
Колебательная спектроскопия.



Литература

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

Версия 2006:

http://www.chemphys.edu.ru/media/files/CHAPT_01....._10