

На правах рукописи



Кондратьева Анастасия Сергеевна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
СЛОЕВ ОКСИДА НИКЕЛЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2016

Работа выполнена на кафедре «Физико-химия и технологии микросистемной техники» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Научный руководитель:

Александров Сергей Евгеньевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Физико-химия и технологии микросистемной техники», Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Официальные оппоненты:

Зверева Ирина Алексеевна, д.х.н., профессор, профессор кафедры «Химическая термодинамика и кинетика» института химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург.

Дубровенский Станислав Дмитриевич, к.х.н., доцент, доцент кафедры «Химическая нанотехнология и материалы электронной техники» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», г. Санкт-Петербург.

Защита состоится «__» _____ 2016 г. в __ часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.02 созданного на базе ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29. С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого» и на сайте университета <http://www.spbstu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.229.02

Мишин Максим Валерьевич



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность диссертационной работы. Оксид никеля привлекает внимание исследователей благодаря комплексу свойств, позволяющих надеяться на его применение в качестве чувствительных слоев в газовых датчиках резистивного типа, прозрачных проводящих электродов в солнечных элементах и светодиодах, активного слоя электрохромных панелей, а также антиферромагнитных слоев в энергонезависимых устройствах памяти.

Среди применяемых на сегодняшний момент времени методов получения оксидных слоев технологии химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) представляют особый интерес, так как обеспечивают возможность получения стехиометрических соединений, высокую чистоту получаемых продуктов, относительно низкие рабочие температуры и возможность осаждать покрытия на изделия сложной формы.

В последние годы в качестве реагентов для ХОГФ широкое применение приобрели металлоорганические соединения (МОС). Как правило, МОС характеризуются высокими давлениями насыщенных паров и стабильностью при рабочих температурах испарения. Их применение позволяет снизить температуру проведения процесса осаждения. Однако выбор никельсодержащих соединений, пригодных для использования в качестве реагентов для ХОГФ слоев NiO, ограничен. Исследователями изучались β -дикетонатные, β -диоксимные и бис- π -циклопентадиенильные соединения никеля. Наиболее перспективным с точки зрения упругости пара и доступности представляется $(EtCp)_2Ni$. Однако отсутствие данных о физико-химических закономерностях осаждения слоев NiO при использовании $(EtCp)_2Ni$, а так же о влиянии условий осаждения на состав и структуру получаемых материалов сдерживает применение ХОГФ для формирования слоев NiO на практике.

Актуальной задачей является проведение комплексного физико-химического исследования закономерностей процесса ХОГФ слоев оксида NiO при использовании $(EtCp)_2Ni$ в качестве реагента, а так же изучение практически важных свойств получаемых слоев.

Цель и задачи диссертационной работы. Цель работы состоит в установлении экспериментальным путем физико-химических закономерностей процесса ХОГФ слоев NiO в реакционных системах « $(EtCp)_2Ni - O_2 - Ar$ » и

«(EtCp)₂Ni – O₃ – O₂ – Ar», а также в изучении состава, структуры и некоторых практически важных свойств получаемых покрытий.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- модернизирована экспериментальная установка, предназначенная для изучения процессов ХОГФ при пониженном давлении в реакторе с «горячими стенками»;
- проведено исследование реакционной газовой фазы, образующейся в ходе взаимодействия (EtCp)₂Ni с O₂ и/или O₃, методом времяпролетной масс-спектрометрии. На основе полученных данных разработаны реакционные схемы химических превращений протекающих в зоне реакции;
- осуществлено экспериментальное изучение кинетических закономерностей процесса ХОГФ слоев NiO в реакционных системах «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» и «(EtCp)₂Ni – O₃ – O₂ – Ar»;
- установлен характер влияния технологических параметров на морфологию, состав и строение полученных слоев;
- выявлено влияние технологических параметров процесса осаждения на некоторые практически важные свойства слоев, на основе чего оценены области их практического применения.

Объектами исследований являлись:

- реакционная газовая среда, образующаяся в результате протекания химических превращений в реакционных системах «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» и «(EtCp)₂Ni – O₂ – O₃ – Ar» в ходе ХОГФ слоев NiO;
- физико-химические закономерности процесса ХОГФ слоев NiO в реакционных системах «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» и «(EtCp)₂Ni – O₃ – O₂ – Ar»;
- слои NiO, получаемые методом ХОГФ в реакционных системах «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» и «(EtCp)₂Ni – O₂ – O₃ – Ar».

Методы исследования, применяемые в работе:

- оригинальные экспериментальные методики исследования кинетических закономерностей процессов ХОГФ;
- времяпролетная масс-спектрометрия;
- рентгенофлуоресцентный анализ;
- рентгенофазовый анализ;
- рентгенофотоэлектронная спектроскопия;
- растровая электронная и атомно-силовая микроскопии;

- ИК Фурье спектроскопия поглощения;
- спектроскопия комбинационного рассеяния;
- спектроскопия поглощения в видимой и УФ областях спектра;
- разработанные экспериментальные методики оценки влияния состава газовой среды на поверхностную проводимость и электрохромные свойства сформированных слоев.

Научная новизна результатов диссертационной работы.

- На основе результатов масс-спектрометрии реакционной газовой фазы разработаны реакционные схемы превращений $(EtCr)_2Ni$ в присутствии O_2 и/или O_3 , заключающиеся в том, что в системе « $(EtCr)_2Ni - O_2 - Ar$ » в интервале 380 ÷ 500 К в газовой фазе образуются $(CrCOOH)_2Ni$, $(CrO)_2Ni$, CO , CO_2 , HCO , C_2H_5OH , $CrCOOH$, CrO . В интервале 630 ÷ 830 К образуются C_2H_2O , C_3H_4O и C_5H_8O . В системе « $(EtCr)_2Ni - O_3 - O_2 - Ar$ » образуются в основном те же продукты, что в системе « $(EtCr)_2Ni - O_2 - Ar$ ». Дополнительно в интервале 330 ÷ 380 К в газовой фазе образуются $C_8H_6O_2Ni$, $C_7H_{10}O_2$, $C_5H_8O_2$ и $C_2H_2O_2$.
- Впервые показано, что в реакционных системах « $(EtCr)_2Ni - O_2 - Ar$ » и « $(EtCr)_2Ni - O_2 - O_3 - Ar$ » в интервале 630 ÷ 740 К осаждение протекает в кинетическом режиме. Значения кажущейся энергии активации процесса ХОГФ слоев NiO для обеих систем составляет 83 ± 5 кДж/моль. В интервале 740 ÷ 800 К скорость роста слоев ограничена доставкой реагентов в зону осаждения за счет обеднения реакционной системы исходным $(EtCr)_2Ni$. Для температур 740 ÷ 800 К значение кажущейся энергии активации составляет 18 ± 7 кДж/моль.
- Продемонстрировано, что введение небольшого количества (около 1 %) O_3 приводит к уменьшению скорости осаждения. Средняя скорость осаждения в реакционной системе « $(EtCr)_2Ni - O_2 - Ar$ » при 670 К составляет 260 нм/ч, в присутствии O_3 – 120 нм/ч. На основе результатов масс-спектрометрии выдвинуто предположение, что наблюдаемое уменьшение скорости роста слоев связано с расходом реагента на образование в газовой фазе $C_8H_6O_2Ni$, который, вероятнее всего, не участвует в осаждении слоев.
- Получены новые сведения о строении и некоторых практически важных свойствах слоев NiO , полученных химическим осаждением из газовой фазы в системах « $(EtCr)_2Ni - O_2 - Ar$ » и « $(EtCr)_2Ni - O_2 - O_3 - Ar$ ». Показано, что поверхностная проводимость слоев зависит от температуры и состава окружающей газовой фазы.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. В реакционных системах «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» и «(EtCp)₂Ni – O₂ – O₃ – Ar» в интервале 630 ÷ 740 К осаждение протекает в кинетическом режиме. Кажущаяся энергия активации процесса ХОГФ слоев NiO для обеих систем составляет 83 ± 5 кДж/моль. В интервале 740 ÷ 800 К скорость осаждения слоев ограничена доставкой реагентов в зону осаждения за счет обеднения реакционной системы исходным (EtCp)₂Ni.
2. Осаждение слоев NiO в реакционной системе «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» происходит в соответствии с разработанной реакционной схемой, включающей образование (CpCOOH)₂Ni и (CpO)₂Ni в газовой фазе в качестве промежуточных соединений и их дальнейшее разложение.
3. Осаждение слоев NiO в реакционной системе «(EtCp)₂Ni – O₂ – O₃ – Ar» происходит в соответствии с разработанной реакционной схемой, включающей образование (CpCOOH)₂Ni и (CpO)₂Ni в газовой фазе в качестве промежуточных соединений и их дальнейшее разложение. Дополнительно происходит образование C₈H₆O₂Ni, который, вероятнее всего, не участвует в осаждении слоев.
4. Результаты исследования влияния технологических параметров осаждения на состав, строение и практически важные свойства слоев NiO. Слои оксида никеля, полученные в системах «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» и «(EtCp)₂Ni – O₂ – O₃ – Ar», могут использоваться в качестве активных слоев чувствительных элементов газовых датчиков и электрохромных покрытий.

Научная и практическая значимость диссертационной работы.

1. Получены новые знания о физико-химических закономерностях процессов ХОГФ слоев NiO, протекающих в реакционных системах «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» и «(EtCp)₂Ni – O₂ – O₃ – Ar».
2. Разработана реакционная схема газофазных превращений, протекающих в системе «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar». Показано, что в интервале 380 ÷ 500 К в газовой фазе образуются (CpCOOH)₂Ni, (CpO)₂Ni, CO, CO₂, HCO, C₂H₅OH, CpCOOH, CpO. В интервале 630 ÷ 830 К образуются C₂H₂O, C₃H₄O и C₅H₈O.
3. Выявлена роль озона в ходе превращений, протекающих в реакционной системе «(EtCp)₂Ni – O₂ – O₃ – Ar». Показано, что в системе «(EtCp)₂Ni – O₃ – O₂ – Ar» образуются в основном те же продукты, что в системе «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar». Дополнительно в интервале 330 ÷ 380 К в газовой фазе образуются C₈H₆O₂Ni, C₇H₁₀O₂, C₅H₈O₂ и C₂H₂O₂.

4. Продемонстрировано, что полученные слои NiO могут использоваться в качестве активных слоев чувствительных элементов газовых датчиков резистивного типа и электрохромных материалов электрохимических ячеек. Показано, что изготовленные в рамках данной работы чувствительные элементы газовых датчиков резистивного типа с чувствительным слоем из оксида никеля позволяют определять наличие паров этанола, *n*-гексана, бензола и аммиака. Экспериментально показано, что введение от 7 до 55 Па паров этанола приводит к увеличению отклика чувствительного элемента от 1,6 до 3,2, а введение от 50 до 320 Па паров *n*-гексана – к увеличению отклика от 1,05 до 1,3. Выявлено, что изменение значений оптической плотности и эффективности окрашивания слоев оксида никеля находится в интервалах $0,4 \div 0,65$ и $1 \div 31 \text{ см}^2\text{Кл}^{-1}$, соответственно.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов полученных в диссертационной работе, определяется комплексным использованием различных современных экспериментальных и аналитических методик, воспроизводимостью и согласованностью результатов с известными литературными данными.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы были представлены на отечественных и зарубежных конференциях: «Вакуумная техника и технология», Санкт-Петербург, Россия (2014); «EuroCVD 20 Conference», Sempach, Switzerland (2015); «Современные проблемы физики и технологии», Москва, Россия (2015); «Современные проблемы физики и технологии», Москва, Россия (2016).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, из них 2 статьи в российских рецензируемых научных журналах, 3 – в англоязычных изданиях.

Личный вклад автора. Автору принадлежит определяющая роль в выборе объектов исследования, постановке цели и задач, выборе методик, получении, обработке и анализе результатов экспериментов. Исследование проводилось лично автором или совместно с соавторами. Часть работ выполнена автором совместно со студентами и сотрудниками Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 165 страницах и состоит из введения, 5-ти основных глав, заключения и списка ис-

пользуемой литературы. Работа содержит 76 рисунков, 21 таблицу. Список литературы включает 213 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показаны актуальность выбранного направления исследований и степень его разработанности, раскрыта научная новизна, сформулированы цель и основные задачи работы, приведены объекты и методы исследования, научная и практическая значимость, а также изложены положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит аналитический обзор современного состояния исследований по теме диссертации. Показано, что слои NiO привлекают внимание исследователей благодаря комплексу практически важных свойств, обуславливающих их применение в качестве функциональных материалов различного назначения. Сравнительный анализ основных методов получения слоев показал, что метод ХОГФ обладает преимуществами по сравнению с применяемыми физическими и химическими методами. Критический анализ опубликованных данных о физико-химических закономерностях процессов ХОГФ слоев NiO из $(EtCp)_2Ni$ показал недостаточную изученность этих процессов. На основании выполненного анализа опубликованных сведений сформулированы актуальность, цель и задачи исследования.

Глава 2 посвящена методикам проведения экспериментов и анализа. В ней приведены методики осаждения слоев, анализа газовой фазы и полученных образцов, используемая аппаратура, данные о погрешностях экспериментальных методик и данные об экспериментальном выборе условий осаждения.

Таблица 1 – Условия ХОГФ слоев NiO

Параметр	Реакционная система	
	$(EtCp)_2Ni - O_2 - Ar$	$(EtCp)_2Ni - O_3 - O_2 - Ar$
Расход $(EtCp)_2Ni$, μ моль/мин.	1,8 ÷ 4,7	
Парциальное давление O_2 , Па	30 ÷ 330	
Парциальное давление O_3 , Па	0	1 ÷ 25
Общее давление, Па	250 ÷ 1500	
Расход рабочей смеси, мл/мин.	200	
Температура, К	380 ÷ 830	
Время, мин.	5 ÷ 90	

Осаждение слоев NiO проводилось в горизонтальном трубчатом кварцевом реакторе с «горячими стенками». Подложки (монокристаллический кремний

марок КЭФ-4,5(100), КЭФ-4,5(111), КДБ-7,5 (100)) размещались вдоль потока. Аргон использовался в качестве газа-разбавителя и газа-носителя. В качестве реагентов (таб. 1) использовались $(EtCr)_2Ni$, кислород и озон, синтезируемый в проточном реакторе, в котором создавался диэлектрический барьерный разряд. Методики и погрешности определения характеристик слоев приведены в таб. 2.

Таблица 2 – Методики и погрешности определения характеристик слоев NiO

Параметр	Методика	Погрешность
Состав газовой фазы	Времяпролетная масс-спектрометрия	Зависит от m/z
Толщина	Рентгенофлуоресцентный анализ	± 4 нм
Морфология	Растровая электронная и атомно-силовая микроскопии	± 2 нм, $\pm 0,05$ нм
Фазовый состав	Рентгенофазовый анализ	$\Delta 2\theta \leq \pm 0,04^\circ$
Элементный состав	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	$\pm 0,1$ эВ
Поглощение в инфракрасной области	Фурье ИК спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния	$\pm 0,1$ см ⁻¹
Оптическая ширина запрещенной зоны	Спектроскопия поглощения в видимой и УФ областях спектра	$\pm 0,5$ нм
Удельная поверхностная проводимость	Регистрация электрического отклика слоя на изменение состава газовой среды	$\pm 0,05$ отн. ед.
Электрохромные свойства	Регистрация циклических вольтамперограмм и спектров поглощения структур на основе NiO	$\pm 0,005$ В

Для получения информации о скорости осаждения слоев использовалась методика, основанная на измерении интенсивности флуоресценции характеристической линии никеля при рентгенофлуоресцентном анализе. Для изучения зависимости поверхностной проводимости слоев от температуры и состава окружающей газовой среды выбрана методика, заключающаяся в оценке электрического отклика (изменения поверхностной проводимости) слоев при изменении условий. Электрохромные свойства слоев NiO оценивались оптико-потенциометрическим методом, позволяющим измерить изменение светопропускания слоев при приложении напряжения.

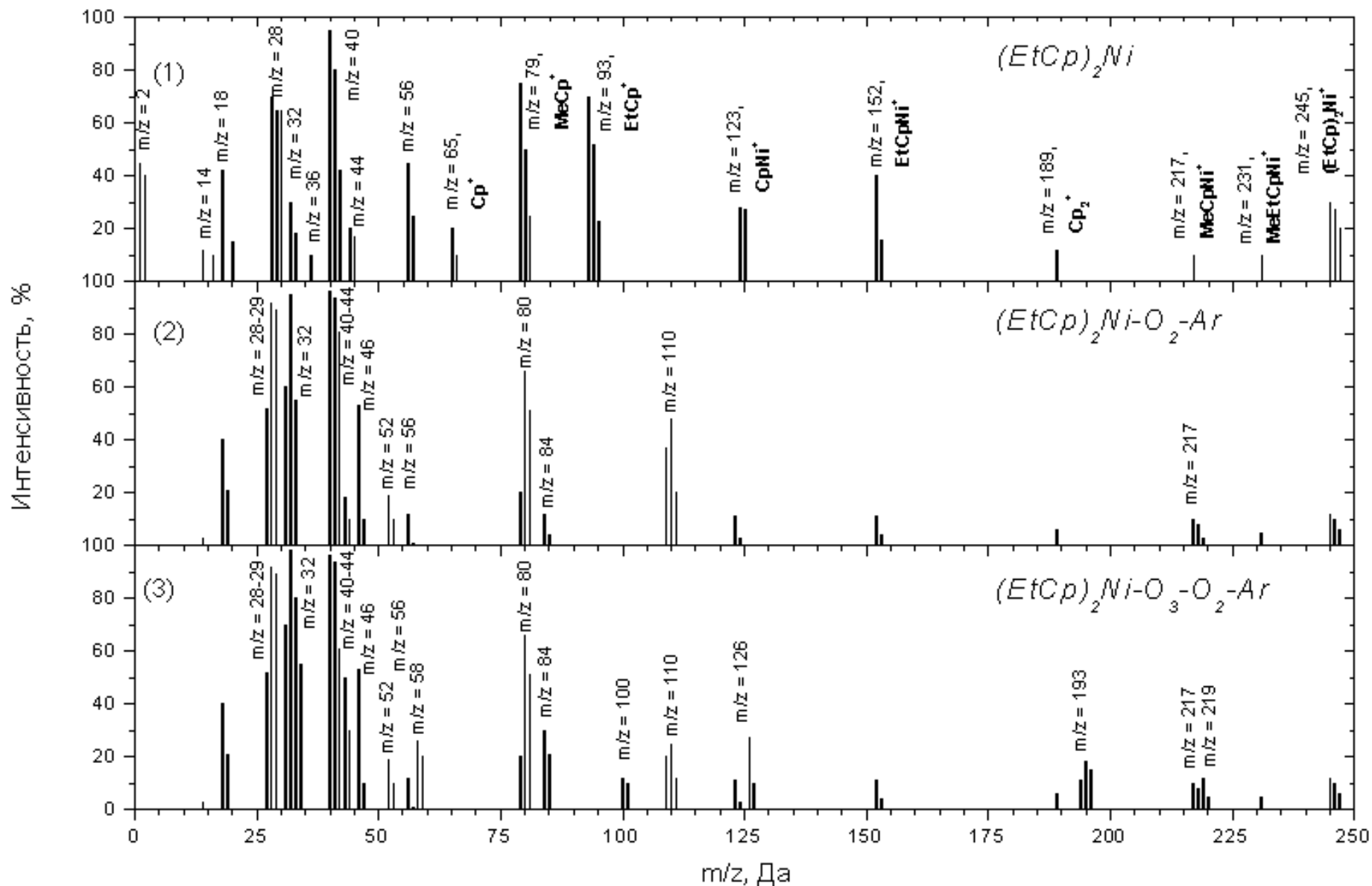


Рисунок 1 – Масс-спектры (1) паров $(EtCp)_2Ni$, систем (2) « $(EtCp)_2Ni - O_2 - Ar$ », (3) « $(EtCp)_2Ni - O_2 - O_3 - Ar$ »

Глава 3 содержит результаты масс-спектрометрического исследования состава реакционной газовой среды в интервале температур $380 \div 830$ К для систем реагентов «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» и «(EtCp)₂Ni – O₂ – O₃ – Ar».

На рис. 1 приведены типичные масс-спектры реагента (EtCp)₂Ni (298 К, 10⁵ Па) и указанных реакционных газовых сред. Группа пиков (рис. 1.1) участка масс-спектра с массами от 1 до 60 Да, обусловлена не только фрагментацией материнской молекулы (EtCp)₂Ni до ионов легких углеводородов и атомарных водорода, углерода, но и наложением сигнала остаточных газов в анализаторе. Группа пиков участка масс-спектра с массами от 60 до 120 Да соответствуют ряду циклопентадиенильных радикалов Cp с различными заместителями, не имеющих атома никеля. Группа пиков участка масс-спектра с массами от 120 до 250 Да соответствует фрагментам (EtCp)₂Ni, сохраняющим структуру материнской молекулы.

Установлено, что во всех исследованных системах реагентов (EtCp)₂Ni начинает претерпевать превращения приблизительно с 375 К. Степень превращения реагента растет с температурой в реакционной зоне. Отмечено, что степени превращения реагента в системе «(EtCp)₂Ni – Ar» значительно меньше чем в системах «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» и «(EtCp)₂Ni – O₂ – O₃ – Ar», что соответствует и более низким скоростям осаждения. Введение O₃ приводит к увеличению степени превращения, по сравнению с системой «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» несмотря на то, что скорость осаждения при этом убывает в несколько раз. По-видимому, этот факт указывает на значительную роль превращений, протекающих в газовой фазе.

В системе «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» полное превращение (EtCp)₂Ni в условиях эксперимента происходит при 730 К. Сравнительные эксперименты по пиролизу исходного (EtCp)₂Ni в аргоне показали, что в этих же условиях полное превращение происходит при 870 К. Добавление в реакционную систему «(EtCp)₂Ni – Ar» кислорода инициировало появление на масс-спектре пиков с массами 28, 29, 46, 52, 80, 110, 217, 277 Да, соответствующих образовавшимся кислородсодержащим веществам (рис. 1.2).

Результаты исследования изменения состава газовой среды в ходе взаимодействия (EtCp)₂Ni и O₂ позволили сформулировать модельные представления о реакционной схеме процесса (рис. 2). В области $400 \div 630$ К образуются газообразные бис-(карбоксициклопентадиенил) никеля (277 Да) и оксид циклопента-

диенил никеля (217 Да), а при температурах выше 630 К преобладают реакции, сопровождающиеся раскрытием циклопентадиенильного кольца, что приводит к образованию большого количества легких органических веществ (формила, этанола, этенона, акролеина, этилвинил кетона) и оксидов углерода.

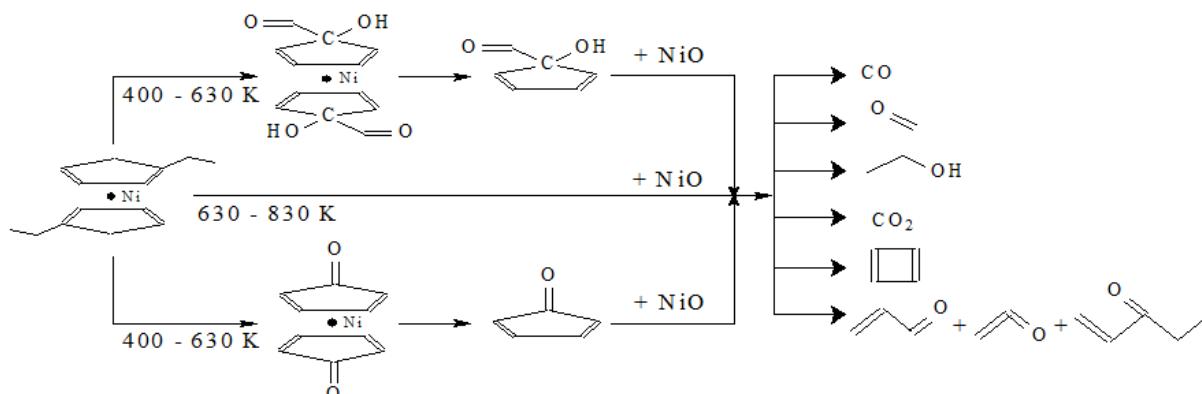


Рисунок 2 – Схема превращений, протекающих при ХОГФ слоев NiO в системе «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar»

Установлено, что введение в систему «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» озона приводит к снижению температуры полного превращения реагента с 730 до 600 К. При этом в диапазоне 380 ÷ 630 К наблюдалось появление новых пиков с массами 36, 58, 68, 100, 126 и 193 Да. При этом количество CpCOOH (110 Да) уменьшалось, количество остальных веществ не изменялось. В области 330 ÷ 380 К наблюдалось образование диальдегидов (126, 100, 58 Да) и C₈H₆O₂Ni (193 Да). При температурах выше 630 К образуются такие же продукты, как и в системе «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» (рис. 3).

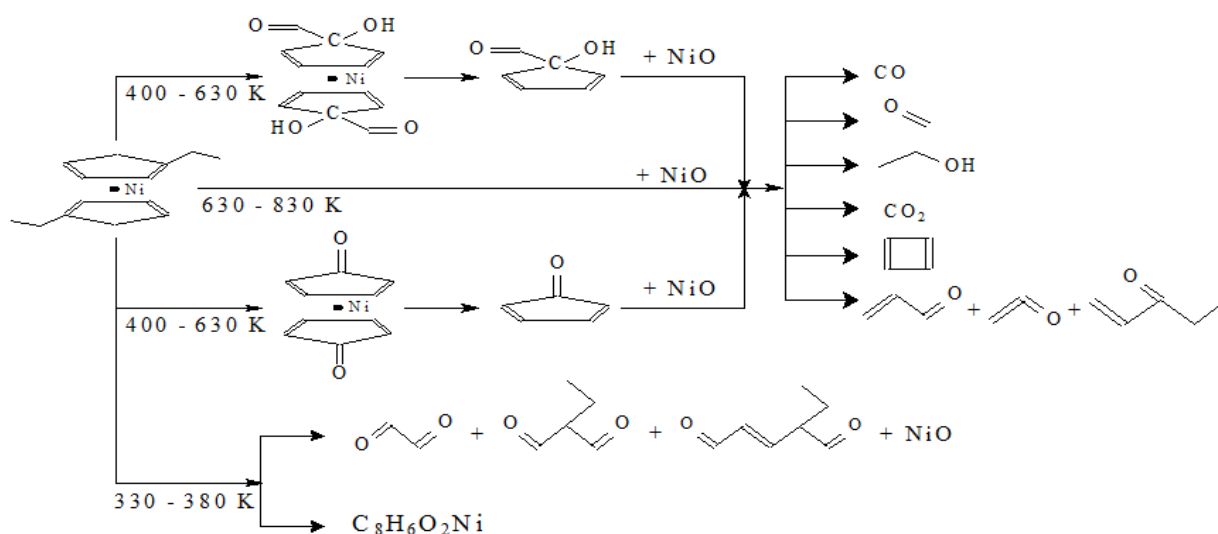


Рисунок 3 – Схема превращений, протекающих при ХОГФ слоев NiO в системе «(EtCp)₂Ni – O₂ – O₃ – Ar»

Глава 4 содержит результаты исследования физико-химических закономерностей ХОГФ слоев NiO в системах «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» и «(EtCp)₂Ni – O₂ – O₃ – Ar». Изучалось влияние некоторых технологических параметров на морфологию и состав получаемых слоев.

Температурная зависимость скорости осаждения слоев NiO, построенная в координатах Аррениуса, (рис. 4, а, 1, 2) состояла из двух прямолинейных участков. Установлено, что процесс ХОГФ слоев NiO в обеих реакционных системах в интервале 620 ÷ 740 К характеризуется зависимостью массовой скорости роста от фактической площади поверхности подложек и отсутствием зависимости скорости роста от линейной скорости. Это указывает на лимитирование кинетикой. Значение энергии активации составляло 83 ± 5 кДж/моль. В области более высоких температур процесс лимитируется доставкой реагента в зону осаждения. Низкие значения кажущейся энергии (18 ± 7 кДж/моль) активации в интервале 740 ÷ 820 К связаны с обеднением газового потока металлоорганическим реагентом вдоль реактора.

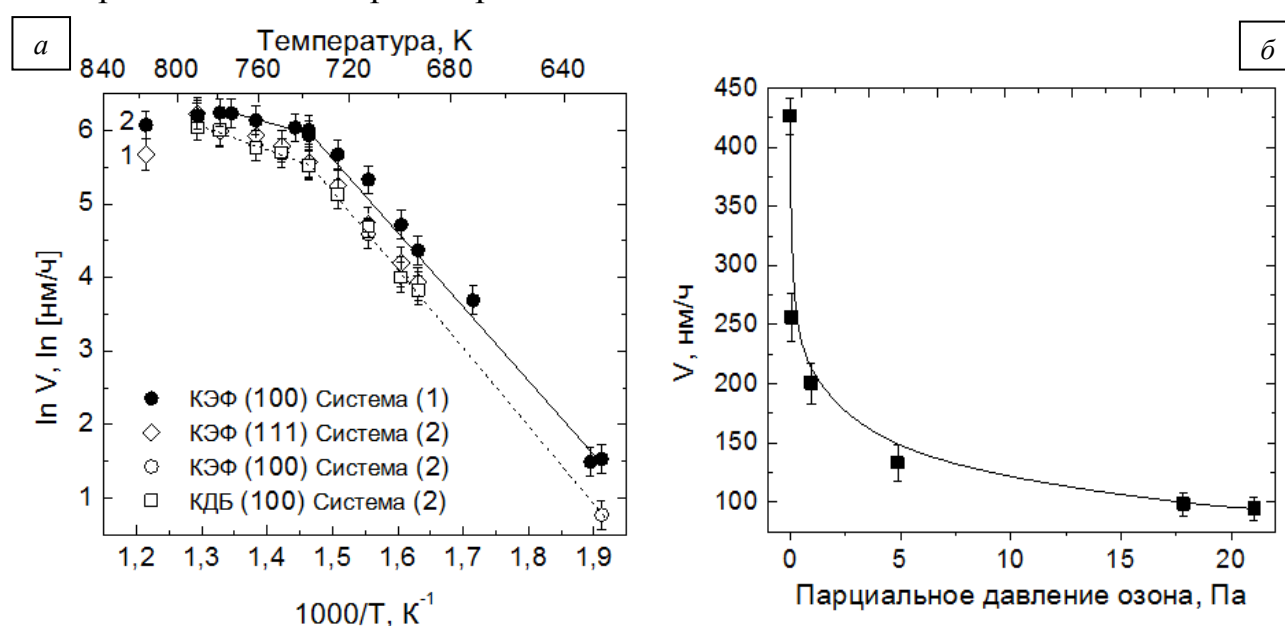


Рисунок 4 – Графики зависимости скорости осаждения от (а) температуры в системах (1) – «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar», (2) «(EtCp)₂Ni – O₂ – O₃ – Ar»; (б) – парциального давления O₃. $P = 840$ Па, $q[(EtCp)_2Ni] = 2,7$ μ моль/мин., $P(O_3) = 5$ Па и 0 Па или $T = 640$ К., $Q(O_2) = 40$ мл/мин., $Q = 200$ мл/мин., $t = 60$ мин.

Введение O₃ сопровождалось уменьшением скорости осаждения слоев NiO (рис. 4. б). Например, введение 5 Па озона в систему «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» при температуре осаждения 670 К приводило к уменьшению скорости осажде-

ния с 260 нм/ч до 120 нм/ч. Вероятнее всего снижение скорости осаждения связано с потерями реагента на превращения в газовой фазе, которые подтверждаются результатами масс-спектрометрии.

В рассматриваемых условиях полученные слои имели состав, близкий к стехиометрическому NiO, были частично-кристаллическими, состояли из агломератов нанометрового диапазона и имели хорошую адгезию к кремниевым и кварцевым подложкам. Средний размер зерен, составляющих слой оксида никеля, полученного в системе «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar», увеличивался с температурой (610 ÷ 720 К) от 7 до 72 нм; отношение Ni/O в слоях при этом менялось от 0,92 ± 0,02 до 0,95 ± 0,02. Средний размер зерен, составляющих слой оксида никеля, полученного в системе «(EtCp)₂Ni – O₂ – O₃ – Ar», возрастал с температурой (610 ÷ 720 К) более значительно: от 5 до 136 нм. Появление в реакционной зоне озона (при температурах осаждения до 700 К) приводило к заметному изменению атомного состава получаемых слоев. Так, например, при 680 К изменение парциального давления от 0 до 5 Па, сопровождалось уменьшением отношения Ni/O от 0,93 ± 0,02 до 0,85 ± 0,02.

Глава 5 посвящена результатам исследования некоторых свойств слоев NiO.

Показано, что микроструктура и состав формируемых слоев NiO, зависящие от технологических параметров процесса ХОГФ, определяли практически важные свойства материала. Так, например, введение в реакционную систему озона и уменьшение температуры осаждения приводило к уменьшению E_g формируемых слоев (таб. 3). Это объясняется снижением структурного совершенства слоев, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа, Фурье ИК спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Таблица 3 – Зависимость E_g от условий получения слоев NiO

Условия получения		E _g , эВ
Система	T, K	
(EtCp) ₂ Ni – O ₂ – Ar	680	3,18 ± 0,16
	820	3,25 ± 0,16
(EtCp) ₂ Ni – O ₂ – O ₃ – Ar	620	2,75 ± 0,14
	660	2,87 ± 0,15

Изготовленные в рамках данной работы активные слои чувствительных элементов газовых датчиков резистивного типа с активным слоем из NiO позво-

ляют определять наличие паров этанола, *n*-гексана, бензола и аммиака. Экспериментально показано, что введение от 7 до 55 Па паров этанола приводило к увеличению отклика чувствительного элемента от 1,6 до 3,2, а введение от 50 до 320 Па паров *n*-гексана – к увеличению отклика от 1,05 до 1,3.

Экспериментально показано, что формируемые слои NiO могут применяться в качестве анодных электрохромных покрытий. Продемонстрировано, что эффективность окрашивания составляла $1 \div 31 \text{ см}^2\text{Кл}^{-1}$, изменение значений оптической плотности находилось в интервале $0,4 \div 0,65$. Показана стабильность изготовленных в рамках данной работы электрохромных структур в циклических испытаниях на протяжении $10^2 \div 1,5 \cdot 10^4$ циклов. Минимальное время переключения окраски составляло 0,03 с. Экспериментально показана возможность управлять изменением оптической плотности прикладываемым напряжением.

ВЫВОДЫ

1. На основе результатов масс-спектрометрических исследований разработаны реакционные схемы превращений $(\text{EtCp})_2\text{Ni}$ в присутствии кислорода и/или озона, которые позволили определить вероятные пути образования слоев оксида никеля. Наиболее вероятно в системе « $(\text{EtCp})_2\text{Ni} - \text{O}_2 - \text{Ar}$ » слои оксида никеля образуются с участием $(\text{CpCOOH})_2\text{Ni}$ и $(\text{CpO})_2\text{Ni}$. В системе « $(\text{EtCp})_2\text{Ni} - \text{O}_3 - \text{O}_2 - \text{Ar}$ » появляется дополнительный низкотемпературный путь образования NiO, основанный на разложении озонида исходного вещества.
2. Результаты изучения кинетических закономерностей химического осаждения из газовой фазы слоев NiO показали, что в реакционных системах « $(\text{EtCp})_2\text{Ni} - \text{O}_2 - \text{Ar}$ » и « $(\text{EtCp})_2\text{Ni} - \text{O}_2 - \text{O}_3 - \text{Ar}$ » в интервале $630 \div 740 \text{ К}$ осаждение протекает в кинетическом режиме. В интервале $740 \div 800 \text{ К}$ скорость роста слоев ограничена доставкой реагентов в зону осаждения за счет обеднения реакционной системы исходным $(\text{EtCp})_2\text{Ni}$.
3. Установлено, что введение небольшого количества (5 Па) O_3 в систему « $(\text{EtCp})_2\text{Ni} - \text{O}_2 - \text{Ar}$ » приводит к уменьшению скорости осаждения более, чем в два раза, при этом основные кинетические закономерности процесса осаждения сохраняются. Наиболее вероятно, наблюдаемое уменьшение скорости роста слоев связано с расходом реагента на образование в газовой фазе не участвующего в процессе осаждения $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Ni}$.

4. Показано, что слои, полученные химическим осаждением из газовой фазы в системах реагентов «(EtCp)₂Ni – O₂ – Ar» и «(EtCp)₂Ni – O₂ – O₃ – Ar» имели состав, отличающийся от стехиометрического в сторону избытка кислорода (Ni/O = 0,85 ÷ 0,95), характеризовались аморфно-кристаллической структурой, в которой соотношение аморфной и кристаллической фаз зависело от условий осаждения. Средний размер областей когерентного рассеяния составлял 5 ÷ 15 нм и уменьшался при введении озона.

5. На основе результатов исследования некоторых практически важных свойств показано, что полученные слои оксида никеля могут быть успешно применены в качестве активных слоев чувствительных элементов газовых датчиков и как электрохромные покрытия, причем слои NiO, осажденные в системе «(EtCp)₂Ni – O₃ – O₂ – Ar», обладали лучшими характеристиками.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. А.С. Кондратьева, С.Е. Александров. Кинетические закономерности процесса химического осаждения слоев оксида никеля из газовой фазы, содержащей бис-(этилциклопентадиенил)-никеля, при пониженном давлении // Вакуумная техника и технология. – 2014. – Т. 23. – №1. – С. 106-107.

2. A.S. Kondrateva, M. Mishin, A. Shakhmin, M. Baryshnikova, S.E. Alexandrov. Kinetic study of MOCVD of NiO films from bis-(ethylcyclopentadienyl) nickel // Physica Status Solidi C. – 2015. – Т. 12. – №. 7. – С. 912-917.

3. M. Baryshnikova, M. Mishin, L.A. Filatov, A.S. Kondrateva, A.A. Uvarov, S.E. Alexandrov. Evolution of the microstructure in titanium dioxide films during chemical vapor deposition // Physica Status Solidi A. – 2015. – Т. 212. – №. 7. – С. 1533-1538.

4. M. Baryshnikova, M. Mishin, L.A. Filatov, A.S. Kondrateva, A.A. Uvarov, S.E. Alexandrov. Formation of hydroxylapatite on CVD deposited titania layers // Physica Status Solidi C. – 2015. – Т. 12. – №. 7. – С. 918-922.

5. А.С. Кондратьева, С.Е. Александров. Физико-химические закономерности химического осаждения из газовой фазы слоев оксида никеля // Журнал прикладной химии. – 2016. – №. 9.