

УДК 541.183 : 621.793.1

Є.А. Мазуренко, А.І. Герасимчук, В.П. Овсянников
Хімічне осадження з газової фази, синтез функціональних матеріалів (огляд)

Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України, пр. Палладіна 32/34, м. Київ 142, 03680

Розглянуто фундаментальні аспекти методу хімічного осадження з газової фази (CVD). Розвиток цього методу, за останній час призвів до розробки різноманітних його модифікацій, що суттєво відрізняють його від класичного варіанту. В зв'язку з цим пропонується узагальнена схема процесів CVD, що об'єднує всі ці методи. Розглянуто теоретичні основи вибору та синтезу прекурсорів для процесів CVD, принципи керування властивостями функціональних матеріалів, одержуваних методом CVD. Проведено огляд варіантів методу, їх практичного застосування та перспективи розвитку.

Ключові слова: хімічне осадження з газової фази, прекурсори, леткість, координаційні сполуки металів, морфологія, активація, функціональні матеріали.

Стаття постуила до редакції 19.05.2001; прийнята до друку 8.06.2001

ЗМІСТ

- I. Вступ
- II. Фундаментальні аспекти методу CVD
 - 2.1. Узагальнена схема процесів CVD
 - 2.2. Прекурсори в процесі CVD
 - 2.2.1. Теоретичні основи вибору цілеспрямованого синтезу прекурсорів
 - 2.3. Теоретичні основи керування властивостями функціональних матеріалів, одержуваних методом CVD
- III. Варіанти методів CVD
- IV. Застосування методу CVD для одержання функціональних матеріалів
 - 4.1. Одержання металевих плівок
 - 4.2. Одержання плівок оксидів металів
 - 4.3. Одержання і застосування покриттів на композитних матеріалах і технологічних бар'єрних покриттів
 - 4.4. Одержання високодисперсних порошкових матеріалів
- V. Перспективи розвитку методів хімічного осадження з газової фази

I. Вступ

Практика постійно ставить перед наукою задачі створення й удосконалення методів одержання металевих, оксидних, карбідних, нітридних та ін. покриттів для термо-, ерозійно-, корозійного захисту, синтезу селективних каталізаторів, функціональних

матеріалів електроніки, високодисперсних порошоків, кераміки та ін. З цієї причини, спостерігається паралельний науковий і технічний інтерес до нових аспектів методів синтезу неорганічних матеріалів.

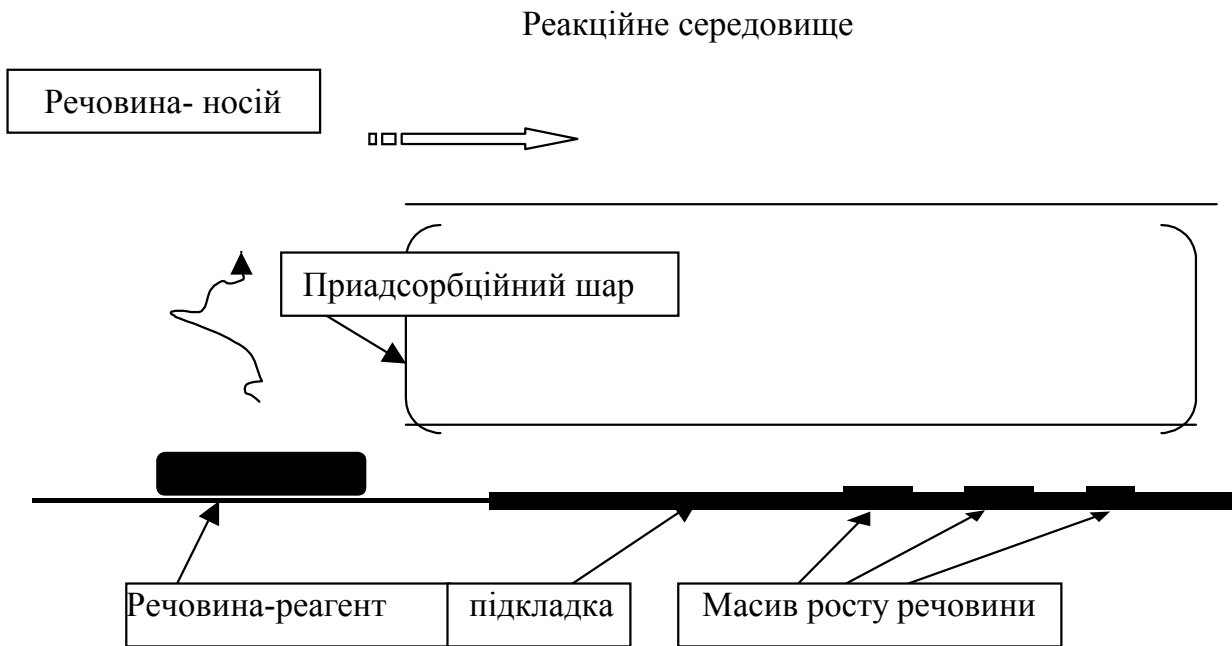


Рис. 1. Класична схема процесів CVD.

Одним з ефективних методів, що характеризуються великою розмаїтстю в реалізації й у потенційних областях застосування, є метод хімічного осадження з газової фази (Chemical vapor deposition – CVD). Розвиваючись уже більш ста років [1], цей метод знаходить все нові засоби реалізації й області застосування. Головними перевагами, у порівнянні з іншими методами, є, по-перше можливість реалізації в рамках методу CVD процесів одержання функціональних матеріалів і покриттів у менше енергетично-витратних, що не потребують спеціальних умов (високого вакууму, розчинів електролітів, розплавів та ін.) режимах; по-друге, велика розмаїтність вихідних реагентів – прекурсорів – дозволяє оптимізувати властивості як одержуваного матеріалу так і вихідних продуктів реакції, що має як технологічне так і екологічне значення і, нарешті, газофазне одержання функціональних матеріалів позбавлено специфічних хиб інших методів (екранування, тіньового ефекту та ін.), що викликано особливостями газової фази. Завдяки властивим їй позитивним властивостям, серед яких можна виділити простоту, масовість, і надійність

результатів, різноманітність і якість матеріалів, що синтезуються, CVD технологія з кожним роком розширює сфери застосування. В даний час біля чверті функціональних плівкових матеріалів і покриттів, що знаходять саме широке застосування в багатьох галузях промисловості, синтезуються різними модифікаціями CVD технології. Так, серед нових функціональних плівкових матеріалів, отриманих даним методом, можна віднести ВТНП високотемпературні надпровідні матеріали, КМС колосально змінні магнітні опори, алмазоподібні матеріали, перовскіти та ін. [2].

Сучасний стан розвитку методу хімічного осадження з газової фази, різноманіття форм його реалізації, потребує переосмислення вихідних понять, що сформувалися раніше. У даній статті ми спробуємо дати стісний огляд напрямків, по яких в останні роки розвивається метод CVD, у тому числі й у ІЗНХ НАН України, з обговоренням перспектив його розвитку.

II. Фундаментальні аспекти методу CVD

2.1. Узагальнена схема процесів CVD

Хімічне осадження з газової фази є методом осадження металів і/або сполук, що містять метал, на поверхні або в об'ємі з метою одержання функціональних покриттів, плівок або порошків. Спочатку хімічне осадження з газової фази використовувалося для одержання покриттів із тугоплавких металів, шляхом розкладання йодидів, гідридів, силанів, карбонилів. Це і визначило "класичну" схему методу CVD, що у різноманітних варіантах його реалізації, розроблених пізніше, принципово містить у собі такі компоненти і процеси (рис. 1):

1. У якості реагентів (прекурсорів) використовуються координаційні сполуки металів [3], що складаються з центрального атома металу, і одного або декількох лігандів, спроможні переходити і стійко існувати в газовій фазі в умовах реакційного середовища на шляху до підкладки.

2. Реакційне середовище – простір у який здійснюється транспорт (перенос) парів реагенту в область, у якій відбуваються предреакційні процеси і взаємодії які приводять до розкладання молекул прекурсорів, зародкоутворення (нуклеації) та росту матеріалу металу або сполук, що містять метал. – продуктів розкладання вихідних реагентів. Реакційне середовище може істотно відрізнятися в різноманітних варіантах реалізації методу CVD.

3. Речовина-носії – інертна до речовини прекурсора і продуктів розкладання, газоподібна або переходить в газову фазу в реакційному середовищі. Речовина-носії забезпечує транспорт речовини прекурсора в реакційне середовище і відвід продуктів розкладання лігандів із реакційного середовища.

4. Підкладка (субстрат) – речовина на який відбувається вихідна нуклеація і ріст продуктів розкладання з формуванням функціонального матеріалу. Матеріал підкладки може складати з цільовим продуктом єдине ціле. У цьому випадку продукт розкладання, що містить метал, повинен мати велику адгезію до субстрату. У деяких випадках, наприклад при нарощуванні товстих плівок, велика адгезія навпаки небажана. Відомі випадки, коли для

виращування тонких плівок у якості підкладки використовували монокристали водорозчинних солей, що після нанесення покриттів відділялися. У випадку одержання порошків, у якості субстрату виступають зважені в об'ємі центри початкової нуклеації. На поверхні субстрату відбуваються попередні до вихідної нуклеації процеси сорбції–десорбції речовини реагентів і продуктів газофазних реакцій пре-розкладу (якщо вони мають місце), поверхневі реакції, десорбція продуктів поверхневих реакцій і дифузійний перенос продуктів, що містять метал, до центрів нуклеації.

5. Адсорбційний прошарок, що характеризується розміром радіуса адсорбційної взаємодії, є одночасно і реакційним середовищем поверхневих реакцій і дифузійного переносу речовини до центрів нуклеації. Необхідно розрізняти адсорбційний прошарок субстрату й адсорбційний прошарок масиву росту речовини, характеристики яких і процеси в котрих значно відрізняються.

6. Приадсорбційний прошарок, обмежений поверхнею, де температура (або параметри інших чинників активації процесів розкладання) досягає розмірів при яких відбуваються реакції, що передують розкладанню з виділенням проміжних продуктів, є реакційним середовищем газофазних реакцій відщеплення лігандів, часткового розкладання комплексів, внутрішньо молекулярних перетворень (наприклад переходу бідентатного координування на монодентатне). Розмір приадсорбційного прошарку істотно залежить від природи ліганду прекурсора, типу використовуваної активації (термічна, плазменна, фотохімічна і т.д.), параметрів потоку речовини-носія й ін.

7. Масив росту речовини (МРР). Також як і субстрат, охоплений адсорбційним і приадсорбційним прошарком. Ріст відбувається як за рахунок поверхневих реакцій в адсорбційному прошарку МРР, так і за рахунок дифузійного притоку речовини, перенос якого відбувається в адсорбційному прошарку субстрату. МРР утвориться на центрах нуклеації, що включені в цей масив.

Покриття, як правило, мають зернисту структуру, що складається з множини МРР. Епітаксійний ріст припускає формування МРР у вигляді кристалів.

В останні роки були розроблені численні модифікації методу CVD, що відрізняються в першу чергу або застосуванням для розкладання інших, відмінних від термічного, засобів розкладання речовини прекурсора, головним чином лазерного і плазменого, що стали доступними для широкого використання (L CVD, P CVD), або комбінованим застосуванням різноманітних засобів активації з термічною активацією (LA CVD, PA CVD, PE CVD), або особливим формуванням реакційного середовища (Spray). Розвитку цих методів а також інших аспектів хімічного осадження з газової фази в останні роки присвячуються спеціалізовані регулярні європейські і міжнародні конференції, що свідчить про важливість і актуальність проблеми. Різноманіття варіантів хімічного осадження з газової фази, очевидно, ще далеко не вичерпано. Проте уже в даний час намічені найбільш широко використовувані модифікації методу, що знаходять застосування в практиці, масштаб яких поширюється від формування наноструктур до покриттів багатотонажних деталей машин.

2.2. Прекурсори в процесах CVD

В усіх варіантах методу CVD необхідним є стійке існування реагентів у газовій фазі і керованість розпаду на нагрітому субстраті з утворенням твердого осадку, що виділяє (рециркулює) газоподібні продукти розпаду. Бажаною є також висока леткість, тобто високий тиск насичених парів, при як можна більш низькій температурі. До летких термостабільних сполук металів прийнято відносити сполуки, спроможні випаруватися і конденсуватися без зміни складу при помірних (нижче 300-500 °C) температурах. І майже усі відомі на даний час сполуки металів, що відповідають цій умові можна підрозділити на такі класи:

- сполуки з монодентатними s-донорними лігандами (галогеніди, алоксиди, аміді, s-металоорганічні сполуки);
- гідриди і борогідриди;

- комплекси з лігандами p-акцепторного типу (карбоніли, трифторфосфіни);

- органічні p-комплекси (циклопентадиєнільні, аренові алільні і т.д.);

- солі деяких органічних кислот (карбоксилати, безводні нітрати, перхлорати);

- внутрішньокмлексні сполуки (хелати β-дикетонати, їх похідні, диалкілдітіокарбамінати, трополонати та ін.), а також значне число різнолігандних комплексів, що відносяться одночасно до декількох перерахованих вище класів. Проте, у кожному з цих класів лише обмежене число металів утворюють сполуки, що забезпечують прийнятні для дослідницьких і технологічних потреб параметри леткості і термостабільності.

Сучасне знання CVD процесів, акумульоване протягом багатьох років, дозволяє сформулювати фундаментальні вимоги, що пред'являються до ідеального прекурсора. Ідеальний прекурсор повинен мати:

- хорошу леткість (тиск насиченої пари при 100°C більше за 10^{-1} торр);

- хорошу термічну стабільність в процесі його випаровування і перенесення в газовій фазі;

- високу хімічну чистоту;

- при його розкладанні, небажані домішки не повинні попасти в зростаючу плівку;

- малу токсичність (включаючи продукти розкладання);

- незаймистість;

- прийнятну вартість (що забезпечується легкістю синтезу і доступністю матеріалу);

- стабільність своїх характеристик при тривалому зберіганні і транспортуванні.

Дані критерії можуть трохи видозмінюватися з урахуванням специфіки технології осадження і вимог до матеріалів (матеріал, що отримують ся, форма підкладки, жорсткі умови експерименту та ін.). Для багатьох CVD процесів небажаною є присутність галогенів і їх з'єднань, сприяючих корозії плівок і/або підкладок.

Найбільш широкого поширення набули прекурсори, ліганди яких являють собою органічні сполуки. У залежності від способу координації їх підрозділяють на

металорганічні – при координації атома металу до атома вуглецю ліганда (МО) і органометалічні – при координації атома металу до будь якого іншого, відмінного від вуглецю атома (ОМ). Відповідно до типу застосовуваного прекурсора розрізняють МО CVD і ОМ CVD. Основні причини збільшення використання органічних сполук як прекурсорів, що спостерігається в останні роки, пов'язані з можливістю здійснення CVD синтезу при низьких температурах, а також різноманітністю тонкоплівкових матеріалів, які можуть бути отримані з використанням таких початкових реагентів.

Найбільш універсальним, на наш погляд, є клас внутрішньоконкомплексних (хелатних) сполук, що є стійкими майже з усіма металами Періодичної системи елементів.

На прикладі β-дикетонатів металів, як найбільш типових і найбільш поширених представників внутрішньоконкомплексних сполук розглянемо можливість їх застосування як реагентів для одержання різноманітних матеріалів у процесах CVD.

β-дикетонатні комплекси є одними з багатьох сполук металів, що вдало поєднують у собі весь комплекс властивостей, необхідних для промислового проведення CVD методу в різноманітних варіантах. До них, у першу чергу, варто віднести:

- достатньо високу леткість при порівняно низьких температурах ~50-250 °С;
- достатньо низькі температури термічного розкладання ~150-550 °С;
- утворення (крім цільового продукту) летких газоподібних продуктів піролізу, що легко видаляються з зони реакції;
- стійкість більшості комплексів до дії вологи і кисню повітря;
- незаймистість на повітрі;
- незначну токсичність самих комплексів і основних продуктів їхнього терморозпаду;
- порівняно низька вартість.

Крім розглянутих можливостей використання летких координаційних сполук взагалі і β-дикетонатів металів зокрема, в процесах CVD із використанням спеціально виготовлених для реалізації цього методу установок, становить інтерес

їх використання там, де CVD реалізується неявно як-от: у якості присадок для моторних мастил і палив компонентів барвника в обпалюваних емалях і люстрах, імпрегнатора зносу абразивних інструментів і тертьових деталей та ін.

Можливість зміни або посилення специфічних властивостей β-дикетонатів металів дозволила нам розробити ряд технологій синтезу оксидних матеріалів для мікроелектроніки [4], дрібнодисперсних металевих і оксидних порошоків, металевих, оксидних і оксикарбідних захисних покриттів і т.д.

2.2.1. Теоретичні основи вибору цілеспрямованого синтезу прекурсорів

Висока леткість координаційних сполук металів обумовлена особливостями їхньої будови, яка полягає в тому, що високорозвинена периферія молекул комплексів екранує їхній координаційний вузол, зменшуючи внески електростатичних (зарядові, дипольні й ін.) і невалентних (Ван-дер-Ваальсові, водневі зв'язки та ін.) складових міжмолекулярної взаємодії.

Очевидно, загальною закономірністю зміни леткості в залежності від структурних змін у молекулах комплексів металів є те, що із фторованими замісниками більш леткі, а в комплексах із прямим ланцюгом замісників із збільшенням довжини α-замісника леткість знижується. Утворення аддуктів дещо знижує леткість комплексів, проте значно стабілізує комплекс і розширює область його термостабільності. Це можна простежити на прикладі β-дикетонатів Mn^{2+} . Безводні трифтор- і гексафтор-2,4-пентандіонати Mn^{2+} малостійкі і швидко розкладаються при температурах 100-110 °С із частковою сублімацією (20-30%). При введенні в молекулу комплексу донорної молекули, наприклад диметил-формаміду або трибутилфосфіноксиду, зростає їхня термічна стійкість – комплекси починають розкладатися тільки при 220-240 °С та сублімуються при 100 і 130°С.

У такий спосіб визначальним чинником леткості координаційних сполук металів є їхня острівна будова, що забезпечується високим ступенем екранування

координаційного вузла атомами приналежним замісникам лігандів, що утворюють молекулярну периферію зі слабкою атом-атомною активністю, що значно знижує усереднену величину міжмолекулярної взаємодії. З іншого боку, термостабільність комплексів у газовій фазі обумовлена специфікою будови координаційних сполук. Розглянуті вище комплекси є внутрікомплексними сполуками, у яких атом металу замкнений у трьох взаємозв'язаних між собою оболонках: координаційний вузол, кістякові групи лігандів і периферійні оболонки, утворені як правило замісниками.

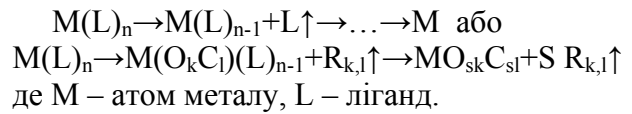
Підвищення температури призводить у конденсованому стані до порушення периферії комплексу і до посилення торсійних коливань і обертань кінцевих груп замісників і через лігандний ланцюжок до переходу на більш високі рівні внутрішньо-молекулярних переходів центрального атома. Торсійне обертання і коливання кінцевих груп зменшує величину міжмолекулярного потенціалу за рахунок збільшення ступеня екранування, а внутрішньо-молекулярний рух центрального атома збільшує величину потенційної енергії молекули, не порушуючи її структури. Таким чином, стає можливим перехід молекул у газову фазу за рахунок руйнування міжмолекулярних зв'язків.

Підвищення температури для молекул внутрікомплексних сполук у газовій фазі підвищує вірогідність зіткнень молекул і збільшує надходження енергії в молекули комплексів. Делокалізація електронної густини в координаційному вузлі і скелеті комплексу дозволяє перерозподіляти енергію що надходить по атомах і зв'язках у молекулі комплексу. Цей процес буферування визначає інтервал термостабільності комплексів у газовій фазі.

У загальному випадку, процес термічного розпаду координаційних сполук металів, можна розглядати як процес гомополярної дисоціації зв'язків у комплексі з утворенням нейтральних часток – металу і радикалів або молекул сполук металу, що містять кисень та вуглець, за рахунок розірвання зв'язків

лігандного скелету і продуктів термічної фрагментації лігандів.

Беручи до уваги можливість послідовної фрагментації, ці процеси можна записати у вигляді таких схем:



Проведені нами масс-спектрометричні і термічні дослідження розпаду β – дикетонатів металів показали що реалізація тих або інших шляхів фрагментації залежить від природи центрального атома металу, природи ліганду (напр. для β -дикетонатних лігандів – їх замісників і природи атомів координаційного вузла (-O, -O; -O, N-; -O, S- та ін.), а також умов проведення терморозпаду температури, тиску, наявності окисного і відновного середовища при піролізі, наявності дезактивуючих добавок, каталізу на поверхні і ряду інших чинників.

Для β -дикетонатів металів у межах підгрупи спостерігається тенденція до збільшення спроможності до виділення при фрагментації чистого металу із зростанням атомного числа. Для одних сполук характерним є виділення чистого металу в реальних CVD процесах, а для інших сполук утворення оксидної фази. Деякі сполуки утворюють оксикарбідну фазу.

Основними критеріями спроможності переходу координаційних сполук у парову фазу без руйнації молекулярної структури і стабільного існування цих комплексів у паровій фазі будуть:

1. Наявність високого ступеня ковалентності зв'язку метал-ліганд (відношення ковалентної складової до іонної складової зв'язку центрального атома з лігандом порядку одиниці), що забезпечує делокалізацію електронної густини по всьому комплексі і відсутність незкомпенсованих кулонівських зарядів на центральному атомі, що потребують для стабільного існування комплексу або нейтралізації останнього додатковим аніоном.

2. Наявність рухливої електронної системи зв'язків, що забезпечує значну дисипацію енергії термічного збудження по

атомах і зв'язках усієї молекули комплексу.

3. Наявність молекулярної периферії комплексу, що складається з кінцевих груп атомів-замісників у ліганді, при наявності достатньо вільного торсійного їх обертання і слабкої взаємодії між ними та іншими подібними угрупованнями.

Можливість екранування координаційного вузла (металу та донорних атомів ліганду) групами атомів периферії.

Ці критерії є достатньо загальними для визначення леткості і можливості стабільного існування в газовій фазі внутрішньоконкомплексних сполук металів.

2.3. Теоретичні основи керування властивостями функціональних матеріалів, що одержуються методом CVD

Формування масиву росту речовини при осадженні з газової фази при розкладанні координаційних сполук металів відбувається, як ми уже відзначали, в умовах накладення процесів активації, що протікають паралельно, у предадсорбційній області, адсорбції-десорбції, поверхневих і об'ємних реакцій розкладання, дифузії і т.д. Самий розмір предадсорбційної області, швидкості і напрямку протікання процесів в адсорбційній області, залежать від типу активаційної дії в методі CVD. Інтенсивність цієї дії і є основним чинником, що лімітує одержання покриттів із тієї або іншою морфологією.

Найбільш часто в процесах CVD застосовується термічна активація. Тому, вплив температурного режиму на формування структури функціональних матеріалів, одержуваних методом CVD досліджено найбільш повно [5].

Аналіз експериментальних активаційних кривих термічного розкладання координаційних сполук (у даному випадку β -дикетонатів металів) показує, що, взагалі кажучи, можна виділити три кінетичні області, що характеризуються різними величинами енергій активації і яким відповідає визначена морфологія одержуваних функціональних матеріалів.

Так при термічному розкладанні, у першій кінетичній області, при порівняно

низьких температурах, лімітуючими є швидкості процесів розкладання на поверхні. Процеси в цій кінетичній області характеризуються високими значеннями енергії активації, низькими швидкостями росту продуктів, аморфною структурою.

В другій кінетичній області лімітуючим буде процес активаційної адсорбції. Як наслідок ланцюгового характеру реакцій розкладання і кристалізації, енергія активації цього процесу низька, а швидкість росту значна. Кращий епітаксійний ріст продуктів розкладання.

У третій активаційній області, найбільшою швидкістю є швидкість розкладання координаційної сполуки в об'ємі і для формування MPP, лімітуючою є швидкість адсорбції продуктів розкладання прекурсором, що містять метал. Енергія активації процесу близька до нуля, морфологія продуктів характеризується малою упорядкованістю, рихлістю і слабкою адгезією.

У випадку інших засобів активації, очевидно варто очікувати подібної структури активаційної кривої більш загального виду:

$$\ln U_{\max}/U_0 = \Delta G^{\#}/RT,$$

де $\Delta G^{\#}$ – вільна енергія активації процесу осадження в яку входять складові процесів, що відбуваються в предадсорбційній і адсорбційній областях.

Принципово, із погляду морфології

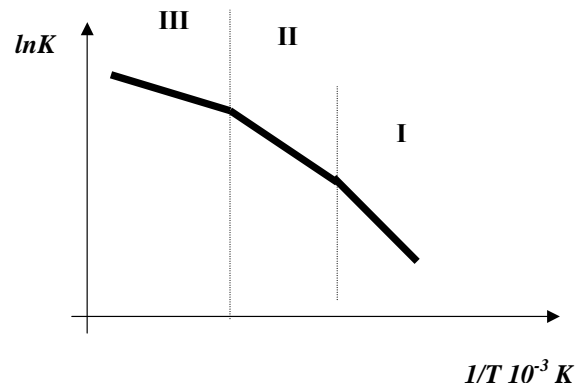


Рис. 2. Загальний вигляд активаційних кривих:

- I – низькотемпературна область;
- II – середньотемпературна область;
- III – виськотемпературна область.

одержуваних продуктів розкладання, аналіз узагальненої активаційної кривої (у випадку

плазменної, лазерної, фото, радіаційної або ін. активації) не повинен дати інших результатів. При виборі умов одержання якісних функціональних матеріалів із задовільними швидкісними параметрами росту, необхідно вибрати відповідну кінетичну область на активаційній кривій (рис. 2).

III. Варіанти методів CVD

Різноманіття варіантів методу хімічного осадження з газової фази логічно виходить із “класичного” CVD, у якому реакційне середовище формується температурним полем об’єму среактора, у якому потік газу-носія забезпечує транспорт прекурсора в приадсорбційний прошарок нагрітої до температури термічного розкладання реагенту підкладки. Класичний CVD процес може проводитися як при нормальному атмосферному, так і при зниженому тиску (low pressure LP CVD). Використання низького тиску дозволяє отримувати плівки з високою однорідністю по товщині на підкладках складної форми з розвиненим рельєфом поверхні.

Спрей-піроліз є варіантом класичного CVD, у якому в якості речовини-носія виступає розчинник комплексу прекурсору. Транспорт здійснюється подачею аерозоллю розчину на нагріту підкладку. Реакційна зона обмежується паровою подушкою в області підкладки, товщина якої практично збігається з приадсорбційною зоною. Це дозволяє проводити осадження практично в лабораторних умовах під витяжкою. Незважаючи на простоту виконання, метод дозволяє одержувати добрі результати. При проведенні піролітичного осадження велике значення має дисперсність аерозоллю. Збільшення дисперсності досягається конструктивними рішеннями розпилювальної форсунки, а також застосуванням нових технологічних рішень. Наприклад, використанням ультразвукових диспергаторів (ultrasonic – US CVD).

На відміну від класичних, останнім часом поширюються різноманітні варіанти методу, в яких для покращення умов осадження застосовується активація процесу

з допомогою полів різної природи. Таким є зокрема хімічне осадження з газової фази активоване високочастотною плазмою (PA CVD). В ньому високочастотний плазмовий розряд у парах прекурсору дозволяє мінімізувати витрату або практично відмовитися від газу-носія. У зоні розряду, у безпосередній близькості від підкладки, молекули речовини реагенту знаходяться або в збудженому, або в іонізованому стані. Це докорінно змінює картину осадження, не змінюючи її сутності. Вся зона розряду і є преадсорбційною зоною, відповідно до нашого визначення. Високочастотне електромагнітне поле дозволяє цілком зберегти всі переваги класичного методу CVD, додаючи при цьому нові можливості. Наприклад, значно знижуються температурні пороги осадження, поліпшуються параметри епітаксії. Це дозволяє досягти добрих результатів.

Іншим варіантом методу з зовнішньою активацією є хімічне осадження з газової фази активоване лазерним випромінюванням (L CVD). Воно може, у залежності від типу використовуваного лазерного джерела розділятися на резонансне і теплове. При резонансному осадженні використовується близькість робочої частоти лазерного джерела до характеристичних смуг ІЧ – спектрів координаційних сполук. При МО й ОМ осадженні ця ситуація зустрічається досить часто. При тепловому осадженні використовується для переходу в газову фазу і термічного розкладання прекурсорів теплової енергії лазерного випромінювання, поглинута об’ємом газової фази або матеріалом мішені. Преадсорбційною областю є шлях променя лазерного випромінювання в об’ємі газової фази прекурсору. L CVD реалізовані, наскільки нам відомо, у лабораторних умовах і потенціал широкого промислового застосування ще недостатньо розкритий.

Альтернативним є варіант L CVD в об’ємі (LV CVD). Лазерний промінь спрямований на підкладку, поміщену в газове середовище комплексу. Нами отриманий осад Al_2O_3 [6] на стінках

кварцової кювети, у якій була напущена пара ацетилацетонату алюмінію.

Лазерне випромінювання відкриває широкі можливості для активації процесу осадження. Таким, зокрема є варіант L CVD на мішені (LT CVD) [7]. Лазерний промінь спрямований на мішень, на якій нанесений прошарок прекурору. Нами отриманий відбиток лазерного променя на мішені-підкладці, на яку попередньо був нанесений прошарок бета-дикетонату міді.

Хімічне осадження може відбуватися не лише на нагрітій до відповідної температури підкладки. Воно може відбуватися також на об'ємних центрах кристалізації, при виконанні температурних умов розкладу летких комплексів в об'ємі. Це є основою для хімічного осадження з газової фази у варіанті об'ємної кристалізації (порошкоутворення) [8]. Варіант хімічної кристалізації в об'ємі реалізований нами у вигляді водневого пальника, усередину полум'я якого подавався потік парів комплексу з інертним газом. Піроліз і кристалізація відбувалися безпосередньо в полум'ї. Може розглядатися, як варіант CVD, де в ролі субстрату виступають центри первинної кристалізації. Адсорбційною зоною є область масиву росту речовини. Приадсорбційною зоною є вся зона полум'я, вона ж є і зоною реакції.

IV. Застосування методу CVD для одержання функціональних матеріалів

Можливість цілеспрямованої зміни властивостей координаційних сполук при їхньому синтезі дозволяє ефективно використовувати їх для одержання необхідних матеріалів методом CVD.

4.1. Одержання металевих плівок

Чисто металеві плівки, що реалізуються шляхом лігандного відщеплення на підкладці, на жаль, частіше усього одержуються для металів, прості координаційні сполуки яких схильні до елімінування іншими шляхами. Це стосується зокрема міді, нікелю, титану, ванадію. Завдання полягає в доборі лігандів

так, щоб реалізувати шлях лігандного відщеплення. Особливу цінність має нанесення металевих покриттів тугоплавких металів. Нами розроблені способи одержання плівок Zr, Hf, W [9].

4.2. Одержання плівок оксидів металів

Властивості оксидів металів дозволяють отримувати з останніх різноманітні функціональні матеріали. Оксиди металів синтезуються гетерогенним термічним розкладанням на підложці шляхом кисневого елімінування. Були отримані плівки оксидів Zn, Al, In, Cu [10]. Загальна проблема для одержання матеріалів з оксидів металів полягає в створенні динамічного режиму в методі CVD для одержання необхідної морфології одержуваних оксидних матеріалів.

4.3. Одержання і застосування покриттів на композитних матеріалах і технологічних бар'єрних покриттів

Однією з важливих задач, тісно пов'язаних із застосуванням покриттів, є захист металів, конструкційних і композиційних матеріалів від ерозії і газової корозії в умовах високої температури і надзвукових газових потоків. Показано, що для цієї цілі дуже добре підходять нестехіометричні оксикарбідні $M_kO_{1-x}C_{m+x}$. Наприклад, для захисту поверхні композитних вуглепластикових виробів найбільше підходить осадження $Al_2O_{2,6}C_{0,4}$, що значною мірою покращує адгезію отриманого покриття до матеріалу виробу [11].

Особливо ефективною є реалізація методів вуглеоксидного елімінування для одержання технологічних бар'єрних покриттів залізвуглецевих сплавів при термообробці. Останнім часом, у зв'язку з відкриттям високотемпературної надпровідності, значно зріс інтерес до осадження нестехіометричних оксикарбідів різноманітних металів.

4.4. Одержання високодисперсних порошкових матеріалів

Металеві високодисперсні порошки, зокрема становлять інтерес для

композиційних електропровідних і магнітних матеріалів для електро- і радіопромисловості. Порошки оксидів металів є одними з основних базових сполук для одержання жароміцної кераміки, багатьох оптичних і радіотехнічних виробів. Нанодисперсні порошкові керамічні і металеві матеріали часто характеризуються поліпшеними або навіть новими властивостями в порівнянні з мікро- і макроструктурними матеріалами. Поліпшуються також і властивості матеріалів, отриманих з використанням таких порошоків, наприклад, керамічні композити показують значно поліпшені механічні характеристики і корозійну стійкість при високих температурах.

Одержання порошкових матеріалів ґрунтується на гомогенному термічному розкладанні в об'ємі, конденсації й осадженні вже готового продукту, тобто залежить від умов проведення реакції [12].

Склад отримуваних продуктів залежить від розглянутого вище механізму фрагментації. Нами отримані ультрамікродисперсні порошки стехіометричного складу оксидів алюмінію і галію а також металеві порошки міді і нікелю. Значний інтерес являє собою використання в технологічних процесах отримання нанодисперсних порошоків таких високоенергетичних активаторів як плазмовий розряд та лазерне випромінювання. Порошки, синтезовані за допомогою таких активаторів, мають високу

однорідність за формою, об'ємом і розмірами, а також характеризуються високою хімічною чистотою і стехіометричністю складу. При цьому, процес осадження є легко керованим, внаслідок наявності значного температурного градієнта між активованою реакційною зоною і холодним конденсором. Процес гетерогенної реакції на поверхні конденсора може відбуватися незалежно від газофазної реакції в активованій зоні. Потрібно зазначити, що додаткова активація значною мірою збільшує продуктивність процесу синтезу порошоків.

V. Перспективи розвитку методів хімічного осадження з газової фази

Потенціал можливостей методів хімічного осадження з газової фази ще далеко не вичерпаний. Цілком не досліджуваними залишаються методи електронно- і іонно-променевої активації в методах CVD. Не вичерпані також потенційні можливості керованості процесами осадження в широко використовуваних варіантах методу, особливо PA CVD. Дослідження в області L CVD дозволять поліпшити, а в деяких випадках і наповнити новим змістом, широко використовувані в промисловості методи лазерної обробки і загартування матеріалів.

- [1] M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas. Chemical Vapour Deposition of Metals. Part 1. An Overview of CVD Processes // *Journal Chemical Vapour Deposition*, **1**, pp.8-23 (1995).
- [2] O.Y. Gorbenko, A.L. Kaul, A.A. Molodyk et al. MO CVD of perovskites with metallic conductivity // *Journal of Alloys and compounds*, **251**, pp. 337-341 (1997).
- [3] E.A. Mazurenko, A.I. Gerasimchuk. Volatile Metal Coordination Compounds as Precursors for Functional Materials Synthesis by CVD-Method // *Journal de physique IV C-5*, **5**, pp. 547-551 (1995).
- [4] Y.A. Mazurenko, V.P. Ovsyannikov, G.V. Lashkarev, V.J. Malahov. PE MOCVD Synthesis of oxide functional layers// *Mat.VI Int. Symp. "Thin films in electronics"*, pp. 59-62 (1995)
- [5] E.A. Мазуренко, А.И. Герасимчук. Влияние температурного режима на формирование структуры покрытий, получаемых методом из β-дикетонатов металлов // *Укр. хим. Журн.*, **57**(11), сс. 1123-1125 (1991).
- [6] E.A. Мазуренко, А.Ф. Гурко, В.П. Овсянников, А.И. Герасимчук. Лазерохимическое осаждение оксида алюминия из газовой фазы β-дикетонатных комплексов // *Укр. Хим. Журн.*, **58**(2), сс. 230-235 (1992).
- [7] A.I. Gerasimchuk, Y.A. Mazurenko, V.P. Ovsyannikov, T.V. Tabenskaya. Laser stimulated drawing on hard substrate // *Electrochem.Soc.Proc.*, **97**(25), pp. 304-307 (1997)

- [8] А.И. Герасимчук, Е.А. Мазуренко. Механизм и кинетика образования высокодисперсных порошков металлов и их оксидов в процессах CVD // *Укр. хим. Журн.*, **65**(6), сс. 83-88 (1999).
- [9] Е.А. Мазуренко, В.Я. Зуб, С.Л. Врочинський, С.В. Волков. Кинетика термической диссоциации бис- β -дикетонатов меди // *Укр.хим. Журн.*, **54**(12), сс. 1235-1237 (1988).
- [10] Y.A. Mazurenko, V.P. Ovsyannikov, G.V. Lashkarev. Al, Zn and Y thin films oxides prepared by low-temperature PE MO CVD advanced materials for modern electronics // *Mat. VI Int. Symp. "Thin films in electronics"*, pp. 62-65 (1995).
- [11] Y. Mazurenko, V. Nazarenko, L. Zheleznova, A. Medvedev. Research of formation protective layers process from volatile β -dicetonates Cu by CVD-method // *Abstr. Inter. Meeting Electr. Chem. Society Paris*, p. 2816 (1997)
- [12] Е.А. Мазуренко, Л.И. Железнова, Ж.Н.Бублик. Синтез размерных высокочистых порошков оксида алюминия // *Тез. Док. I Укр. конф. "Газофазное получение новых функц.матер.пленок" Ужг.*, **2**, сс. 8-24 (1989).

Y.A. Mazurenko, A.I. Gerasimchuk, V.P. Ovsyannikov

Chemical Vapour Deposition, Synthesis of Functional Materials (review)

Institute of general and inorganic chemistry NAS Ukraine, 32/34, Palladine Av., Kyiv-142, 03680

The fundamental method aspects of chemical vapor deposition (CVD) are considered. Development of this method, for last time gave rise to development of various its modifications essentially distinguishing it from classic variant. Into intercourse with those offers a generalized CVD processes scheme, that leagues all of these methods. Considered theoretical choice bases and synthesis precursors for CVD processes managing principle properties of functional materials, derivable by CVD method. Seen out method variants examination, their practical application and development perspective.