

 **Atomic
Layer
Deposition**
RUSSIA 2023



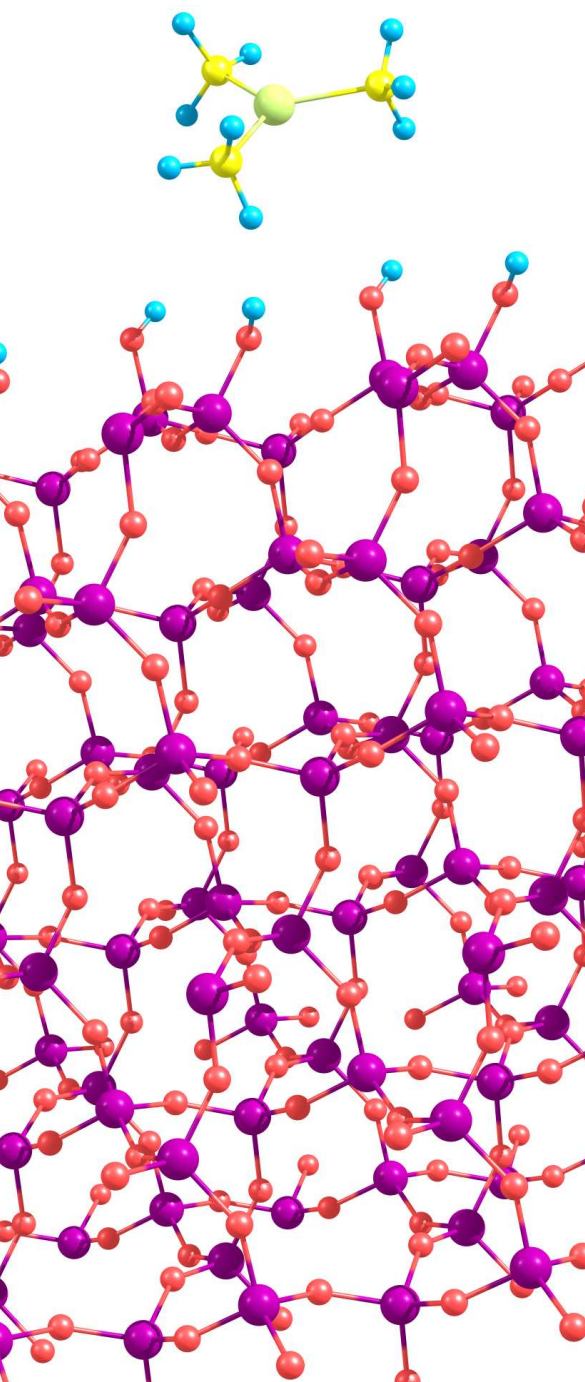
Министерство науки и высшего
образования Российской Федерации



ФГБОУ ВО «Дагестанский
государственный университет»



ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт»



IV Международная конференция «Атомно-Слоевое Осаждение: Россия-2023» (АСО-Россия-2023)

Махачкала, Россия
15-18 сентября 2023 г.

Сборник тезисов докладов

4th International Conference "Atomic Layer Deposition: Russia-2023" (ALD-Russia-2023)

Makhachkala, Russia
15-18 september 2023

Book of abstracts

**Министерство науки и высшего образования РФ
Дагестанский государственный университет
Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)
Инжиниринговый центр «Цифровые платформы»**



**IV Международная конференция
«Атомно-слоевое осаждение:
Россия–2023» (АСО-Россия–2023)**

**Махачкала, Россия
15–18 сентября 2023 г.**

Сборник тезисов докладов

**Махачкала
Издательство ДГУ
2023**

IV Международная конференция «Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2023» (АСО-Россия–2023), Махачкала, Россия, 15–18 сентября 2023 г.: сборник тезисов докладов. – Махачкала: Издательство ДГУ, 2023. – 122 с.

ISBN 978-5-9913-0279-1

В сборнике приведены тезисы докладов, представленных на IV Международной конференции «Атомно-слоевое осаждение: Россия–2023», организованной ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет» и прошедшей на базе Научно-оздоровительного комплекса «Журавли» с 15 по 18 сентября 2023 г.

В материалах докладов изложены результаты исследований в области синтеза новых тонкопленочных материалов, улучшения физико-химических свойств известных материалов, модификации поверхности структур методами атомно- и молекулярно-слоевого осаждения (молекулярного наслаивания), а также плазма-стимулированного атомно-слоевого осаждения/травления. Рассмотрены вопросы исследования свойств и характера роста наноразмерных пленок, получаемых методом атомно-слоевого осаждения разнообразными физико-химическими методами, такими как эллипсометрия, спектроскопия диффузного отражения, кварцевое пьезоэлектрическое микровзвешивание и др. Рассмотрены разнообразные, актуальные приложения технологии атомно-слоевого осаждения (молекулярного наслаивания) и перспективы развития отечественной инфраструктуры для создания собственных технологических платформ атомно-слоевого осаждения.

IVth International Conference “Atomic Layer Deposition: Russia 2023” (ALD-Russia–2023), Makhachkala, Russia, 15–18 September 2023: book of abstracts. – Makhachkala: DSU Press, 2023. – 122 p.

ISBN 978-5-9913-0279-1

The abstracts proceeding contains the reports presented at the IVth International Conference "Atomic Layer Deposition: Russia-2023", organized by Federal State Budget Educational Institution of Higher Education "Dagestan State University" and Saint-Petersburg State Institute of Technology and held on the basis of the Scientific and Recreational Complex "Zhuravli" from September 15 to 18, 2023.

The reports in the abstracts proceeding present the results of research in the field of new thin-film materials, improvement of the physicochemical properties of known materials, modification of the surface by atomic and molecular layer deposition (molecular layering) techniques, as well as plasma-assisted atomic layer deposition/etching. The issues of studying the properties and nature of the growth of nanosized films obtained by atomic layer deposition by various physical methods, such as ellipsometry, diffuse reflection spectroscopy, quartz crystal microbalance, etc., are considered. Various topical applications of atomic layer deposition (molecular layering) technology and prospects for the development of domestic infrastructure for creating own technological platforms for atomic layer deposition are also considered.

© Издательство ДГУ, 2023

© DSU Press, 2023

**Ministry of Science and Higher Education of the RF
Dagestan State University
Saint-Petersburg State Institute of Technology
Engineering Center "Digital Platforms"**



**4th International Conference “Atomic
Layer Deposition: Russia–2023”
(ALD-Russia–2023)**

**Makhachkala, Russia
15–18 September 2023**

Book of abstracts

**Makhachkala
DSU Press
2023**

Организационный комитет

М.Х. Рабаданов, д. ф.-м. н., проф., ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», г. Махачкала, Россия (председатель)

А.А. Малыгин, д. х. н., проф., Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия (сопредседатель)

Р.Р. Амашаев, к. х. н., ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», г. Махачкала, Россия (ответственный секретарь)

А.К. Муртазаев, д. ф.-м. н., проф., член-корреспондент РАН, директор ДФИЦ РАН, г. Махачкала, Россия

И.М. Абдулагатов, д. т. н., проф., ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», г. Махачкала, Россия

Н.А. Ашурбеков, д. ф.-м. н. проф., ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», г. Махачкала, Россия

А.А. Гаджиев, к. б. н. ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», г. Махачкала, Россия

И.К. Игуменов, д. х. н., Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

М.С. Лебедев, к. х. н., Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

К.В. Руденко, д. ф.-м. н., Физико-технологический институт имени К.А. Валиева, РАН, г. Москва, Россия

Ю.К. Ежовский, д. х. н., проф., Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

С.Б. Нестеров, д. т. н., проф., Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия

С.Е. Александров, д. х. н., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ), г. Санкт-Петербург, Россия

Г.В. Лисичкин, д. х. н., проф., Московский государственный университет (МГУ), г. Москва, Россия

И.С. Бодалёв, к. х. н., Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

В.А. Быков, д. т. н., проф., ООО «НТ-МДТ Спектрум Инструментс», Зеленоград, Россия

Ю.С. Кольцов, к. х. н., Специальное конструкторско-технологическое бюро Кольцова, г. Санкт-Петербург, Россия

Н.А. Куликов, к. т. н., АО «Светлана-Рентген», г. Санкт-Петербург, Россия

С.А. Кукушкин, д. ф.-м. н., проф., Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

В.Ю. Васильев, д. х. н., проф., Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия

В.В. Лучинин, д. т. н., проф., Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург, Россия

М.Ю. Максимов, к. т. н., доц., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Россия

А.А. Малков, к. х. н., доц., Санкт-Петербургский государственный технологиче-

ский институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

А.М. Маркеев, д. т. н., Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

А.А. Рычков, д. ф.-м. н., проф., Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, г. Санкт-Петербург, Россия

Е.А. Соснов, к. х. н., доц., Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Члены Международного оргкомитета

M. Knez, Ph. D., Prof., CIC nanoGUNE, Сан-Себастьян, Испания

Shi-Jin Ding, Ph. D., School of microelectronics, Университет Фудань, Китай

Ответственность за достоверность сведений и сохранение государственной или корпоративной тайны несут авторы публикаций.

Organizing Committee

Murtazali Rabadanov, D.Sc., Professor, Dagestan State University, Makhachkala, Russia (chairman)

Anatolii Malygin, D.Sc., Professor, Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia (co-chairman)

Rustam Amashaev, Ph.D., Dagestan State University, Makhachkala, Russia (Secretary)

Akay Murtazaev, D.Sc., Professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Director of the Dagestan Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia

Ilmutdin Abdulagatov, D.Sc., Professor, Dagestan State University, Makhachkala, Russia

Nazir Ashurbekov, D.Sc., Prof., Dagestan State University, Makhachkala, Russia

Alimurad Gadzhiev, Ph.D. Associate Professor, Dagestan State University, Makhachkala, Russia

Igor Igumenov, D.Sc., Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

Mikhail Lebedev, Ph.D., Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

Konstantin Rudenko, D. Sc., Valiev Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Yuri Ezhovsky, D.Sc., Professor, Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia

Sergey Nesterov, D.Sc., Professor, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

Sergei Aleksandrov, D.Sc., Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU), St. Petersburg, Russia

Georgy Lisichkin, D.Sc., Professor, Moscow State University (MSU), Moscow, Russia

Ivan Bodalev, Ph.D, Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia

Viktor Bykov, D.Sc., Professor, Ltd “NT-MDT Spectrum Instruments”, Zelenograd, Russia

Yuri Koltsov, Ph.D, Koltsov Special Design and Technology Bureau, St. Petersburg, Russia

Nikolay Kulikov, Ph.D., Svetlana-Rentgen JSC, St. Petersburg, Russia Sergey Kuskushkin, D.Sc., Professor, Institute of Problems of Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia Vladislav Vasiliev, D.Sc., Professor, Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

Viktor Luchinin, D.Sc., Prof., St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI" V. I. Ulyanova (Lenin), St. Petersburg, Russia

Maxim Maksimov, Ph.D., Associate Professor, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

Anatolii Malkov, Ph.D., Associate Professor, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia

Andrey Markeev, D.Sc., Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia

Andrey Rychkov, Doctor of Physics and Mathematics Sc., Prof., Herzen State Pedagogical University, St. Petersburg, Russia

Eugene Sosnov, Ph.D., Associate Professor, Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia

Members of the International Organizing Committee

M. Knez, Ph.D., Professor, CIC nanoGUNE, San Sebastián, Spain

Shi-Jin Ding, Ph.D., School of microelectronics, Fudan University, China

The authors of publications are responsible for the accuracy of information and the preservation of state or corporate secrets.

Содержание

Table of Contents

Пленарные доклады – Plenary reports	13
Fefet memory with atomic-layer-deposited $\text{HF}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$ ferroelectric and inox-based channel, Shi-Jin Ding	14
MoS_2 surface functionalization for high-k dielectrics ALD growth enhancement, <u>A. M. Markeev</u> , M.G. Kozodaev, Yu.Yu. Lebedinskii, R.I. Romanov, I.V. Zabrosaev	16
Lessons from nature: how to get the best out of materials, K. Ashurbekova, Kr. Ashurbekova, O. Yurkevich, M. Knez	17
Поверхность как реагент: от ионного обмена до атомно-слоевого осаждения. История и попытка прогноза, Г.В. Лисичкин	18
Создание отечественного промышленного оборудования – основа успешной коммерциализации в России нанотехнологии молекулярного наплаивания, А.А. Малыгин	20
Эллипсометрическое исследование оптических свойств тонких пленок многокомпонентных оксидов, полученных методом атомно-слоевого осаждения. М.С. Лебедев.....	22
Плазмохимическое атомно-слоевое осаждение фосфидов элементов III-группы, А.С. Гудовских, А.В. Уваров, А.И. Баранов, Е.А. Вячеславова, А.А. Максимова.....	23
Устные доклады секция АСО и АСТ для микроэлектроники – Oral reports section ALD and ALE for microelectronics	24
Современные ALD системы для российского рынка и особенности их эксплуатации, А.Г. Крынин	25
Modern ALD systems for the Russian market and operational features, А.А. Krynin.....	27
Organic-inorganic hybrid thermoelectric materials through a new concept of vapor phase infiltration, Kr. Ashurbekova, M. Knez.....	29
Bandgap tunable ZnGaO thin films grown by atomic layer deposition for high performance ultraviolet photodetection, Yu-Chang Chen, Guang Zeng, Si-Tong Ding, Cai-Yu Shi, Hong-Liang Lu.....	30
Спонтанное травление Cu_2O ацетилацетонатом и атомно-слоевое травление Cu с использованием O_2 или O_3 и ацетилацетоната, А.И. Абдулагатов	31
Электретные и энергетические характеристики композиционных материалов на основе политетрафторэтилена, модифицированных оксидными структурами хрома и фосфора, Е.А. Новожилова, К.А. Корсакова, А.А. Малыгин, А.А. Рычков, А.Е. Кузнецов.....	32
Improvement of voltage linearity and leakage current of MIM capacitors with atomic layer deposited Ti-doped ZrO_2 insulators, Guang Zheng, Yu-Li He, Bao Zhu, Xiaohan Wu, David Wei Zhang And Shi-Jin Ding.....	34
Возможности спектроскопии диффузного отражения по оценке строения продуктов молекулярного наплаивания, Е.А. Соснов.....	36
Секция Химия и технология неорганических АСО пленок – Section Chemistry and Technology of inorganic ALD Films	37

Плазмостимулированное атомно-слоевое осаждение тонких легированных пленок оксида гафния и формирование буферных слоев для создания сегнетоэлектрической памяти, А.А. Резванов, С.С. Зюзин, В.А. Гвоздев, Н.Н. Матвеев, В.С. Константинов, А.А. Резник, С.Н. Поляков, М.Г. Козодаев, А.Г. Черникова, Р.В. Хакимов и А.М. Маркеев.....	38
Широкоапертурный плазменный источник потоков низкоэнергетичных ионов для целей плазма-стимулированных технологий атомно-слоевого осаждения и травления сверхтонких пленок, Н.А. Ашурбеков, М.З. Закарьяева, К.О. Иминов, К.М. Рабаданов, М.Х. Рабаданов, Г.Ш. Шахсинов	40
Вторичные структурно-химические превращения на поверхности кремнезема в процессе синтеза ванадий-оксидных структур методом молекулярного наслаивания, Е.О. Дроздов, Д.В. Бузина, А.А. Малков	42
Атомно-слоевое осаждение алюминий-молибденовых оксидных пленок с использованием ТМА, MoO_2Cl_2 и H_2O , А.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, М.Х. Рабаданов, А.И. Абдулагатов	44
Atomic layer deposition of aluminum-molybdenum oxide films using TMA, MoO_2Cl_2 and H_2O , А.М. Maksumova, I.M. Abdulagatov, M.Kh. Rabadanov, A.I. Abdulagatov...45	
Квантово-химический расчет параметров реакции MoOCl_4 и H_2O с поверхностью β -кristобалита в процессе атомно-слоевого осаждения оксида молибдена, С.Г. Гаджимурадов, С.И. Сулейманов, А.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, А.С. Дациев, А.И. Абдулагатов	46
Получение оксида никеля методом атомно-слоевого осаждения с использованием NiCr_2 и O_3 , И.С. Ежов, И.А. Горбов, Л.А. Филатов, Д.В. Назаров, М.Ю. Максимов	48
Получение тонких пленок Sm-Ti-O из реагентов $\text{Sm}(\text{PrCp})_3$, TiCl_4 и H_2O , Д.Е. Петухова, М.С. Лебедев	49
Молекулярное наслаивание многослойных пленок титанатов бария-стронция, А.В. Корбут, Е.А. Соснов, А.А. Малыгин	51
AACVD синтез и газочувствительные свойства тонкопленочных наноматериалов на основе ZnO А.С. Мокрушин, Ю.М. Горбань, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов	52
Квантово-химический расчет термодинамических параметров реакции MoO_2Cl_2 и H_2O в процессе атомно-слоевого осаждения оксида молибдена на поверхности β -кristобалита, С.Г. Гаджимурадов, С.И. Сулейманов, А.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, А.С. Дациев, А.И. Абдулагатов	53
Секция АСО и биомедицинские технологии – Section ALD and biomedical applications	54
Применение атомно-слоевого осаждения в биомедицине: основные направления исследований и результаты, Д.В. Назаров	55
Biomimetic selectively antibacterial and biocompatible metallochitin films by vapor phase chemistry, K. Ashurbekova, M. Knez	57
Атомно-слоевое осаждение сложных оксидных систем на основе оксидов титана и цинка и исследование их биомедицинских свойств, Д.В. Назаров, Л.А. Козлова, М.Ю. Максимов.....	58
Atomic layer deposition of complex oxide systems based on titanium and zinc oxides and study of their biomedical properties, D.V. Nazarov, L.A. Kozlova, M.Yu. Maximov	60

Разработка способа получения антибактериальных хирургических шовных материалов методом атомно-слоевого осаждения, Л.Р. Магомедова, А.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов, Р.О. Цахаева	62
Гетероструктуры на основе пленок благородных металлов с наночастицами Ag: исследование биосовместимости и антибактериальной активности, К.В. Жерикова, С.И. Доровских, Е.С. Викулова	63
Получение высокочистых металлорганических соединений для осаждения материалов микроэлектроники, Е.С. Викулова, И.Ю. Ильин, С.И. Доровских, В.В. Волчек, Д.Е. Петухова, А.В. Ильдяков, М.С. Лебедев, А.А. Резванов, Н.Б. Морозова	64
Секция прикладные и фундаментальные аспекты АСО – Section applied and fundamental aspects of ALD	65
Регулирование химического состава поверхности и свойств углеродных волокон методом молекулярного наслаивания, А.А. Малков	66
Development of a technological platform for thermal and plasma-assisted atomic layer deposition of thin films, R.R. Amashaev, I.M. Abdulagatov, G.Sh. Shahsinov, Sh.M. Isubgadzhiev	67
Влияние термовакuumного и рентгеновского воздействий на структурно-химические и электрофизические характеристики титан-, хромоксидных нанопокрывтий на поверхности боросиликатных стекол, В.В. Антипов, Н.А. Куликов, А.А. Малков, А.А. Малыгин, В.А. Силин, Е.А. Соснов, А.С. Ципанова	69
Влияние нанесенных методом молекулярного наслаивания тонких пленок оксида ванадия(V) на размер и форму зерна спеченного твердого сплава на основе карбида вольфрама, Н.И. Румянцев, И.С. Бодалёв	70
Молекулярное наслаивание оксидов металлов для твердотельных тонкопленочных аккумуляторов, М.Ю. Максимов	71
Улучшение характеристик катодов литий-ионных аккумуляторов тонкими пленками оксида титана, полученными методом молекулярного наслаивания, Д.А. Ольховский, М.Ю. Максимов	72
Lithium-ion battery cathodes characteristics improvement by titanium oxide thin films obtained by atomic layer deposition, D.A. Olkhovsky, M.Yu. Maksimov	73
Молекулярное наслаивание ванадийоксидных структур на поверхности пластин поликристаллического α -Al ₂ O ₃ В.Е. Кусов, Н.В. Захарова, А.А. Малыгин	74
Атомно-слоевое осаждение антибактериальных нанопокрывтий для увеличения срока хранения пищевых продуктов в полипропиленовых упаковках, С.Т. Хидирова, А.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, Р.О. Цахаева, М.З. Магомедов, М.Х. Рабаданов, А.И. Абдулагатов	76
Двухслойный механизм роста пленок BiFeO ₃ атомно-слоевым осаждением прекурсоров Sr ₂ Fe и Bi(mmp) ₃ , квантово-химический расчет послойного протекания реакции с озоном, Ш.М. Рамазанов, С.Г. Гаджимурадов, С.И. Сулейманов, Г.М. Гаджиев	77
Атомно-слоевое осаждение алюминий-молибденовых оксидных пленок с использованием AlCl ₃ , MoO ₂ Cl ₂ и H ₂ O, С.С. Етмишева, А.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов	79
Секция химия и технология CVD и магнетронного распыления тонких пленок – Section chemistry and technology of CVD and magnetron sputtering of thin films	80

Особенности формирования покрытий методом импульсного MOCVD, Р.А. Шутилов, О.Е. Терещенко, И.К. Игуменов	81
Атомно-слоевое осаждение пленок оксида титана, легированного молибденом, с использованием $TiCl_4$, MoO_2Cl_2 и H_2O , А.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов	83
Atomic layer deposition of molybdenum doped titanium oxide films using $TiCl_4$, MoO_2Cl_2 and H_2O , А.М. Maksumova, I.M. Abdulagatov, A.I. Abdulagatov	84
Подложка с буферным слоем АСО- Al_2O_3 как модельная подложка с поверхностью аморфной структуры для осаждения высокоориентированных пленок оксида цинка, А.М. Исмаилов, М.Р. Рабаданов, М.Х. Рабаданов	85
Стеновые доклады – Posters	87
Атомно-слоевое осаждение High-K диэлектриков на основе $Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, легированного La, для устройств памяти и логики, А.Г. Черникова, М.Г. Козодаев, Д.С. Кузьмичев, Р.Р. Хакимов, А.М. Маркеев	88
Atomic layer deposition of La-doped $Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ high-k dielectrics for memory and logic devices, А.Г. Chernikova, M.G. Kozodaev, D.S. Kuzmichev, R.R. Khakimov, А.М. Markeev	90
Атомно-силовая микроскопия поверхности матриц, модифицированных цирконий оксидными структурами методом молекулярного наслаивания, А.В. Москалев, В.В. Антипов, А.С. Ципанова, А.А. Малыгин	92
Термические свойства летучих соединений гафния и скандия для атомно-слоевого осаждения оксидных структур, Д.Е. Петухова, М.Ю. Афонин, А.В. Сартакова, С.В. Сысоев, Е.С. Викулова	94
Мемристивный эффект в слоистых пленках на основе $BiFeO_3$, С.Х. Гаджимагомедов, М.Х. Рабаданов, Ш.П. Фараджев, А.Э. Рабаданова	95
Пленка на основе $BiFeO_3$ выращенная на подложке Al_2O_3 методом атомно-слоевого осаждения, А.Э. Рабаданова, С.Х. Гаджимагомедов, М.Х. Рабаданов, Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, А.И. Абдулагатов., Ш.П. Фараджев, Р.М. Эмиров, Н.М.-Р. Алиханов	96
Нанесение слоев In_2O_3 методом direct injection MOCVD, Р.А. Шутилов, Е.С. Викулова, И.К. Игуменов	97
Плазменный источник на основе ВЧ разряда с полым катодом для целей атомно-слоевого осаждения, Н.А. Ашурбеков, Г.Ш. Шахсинов, К.М. Рабаданов	99
Мелкодисперсные порошки на основе цирконата бария, полученные методом золь-гель, С.Х. Гаджимагомедов, М.Х. Рабаданов, П.М. Сайпулаев, А.Э. Рабаданова, Н.С. Шабанов, Р.М. Эмиров, Н.М.-Р. Алиханов, Ш.П. Фараджев, Л.Р. Хибиева, Г.Ш. Шапиев	100
CVD/ALD thin film grows conformality in high aspect ratio device structures – a review, V.Yu. Vasilyev	101
English Summaries of Russian Abstracts	103
Surface as a reagent: from ion exchange to atomic layer deposition. History and forecast attempt, G.V. Lisichkin	104
Development of domestic industrial equipment is the basis for successful commercialization of molecular layering nanotechnology in Russia, А.А. Malygin	104
Ellipsometric investigation of the optical properties of multicomponent oxides thin films produced by atomic layer deposition, M.S. Lebedev	105
Plasma-chemical atomic layer deposition of phosphides of group III elements,	

A.S. Gudovskikh, A.V. Uvarov, A.I. Baranov, E.A. Vyacheslavova, A.A. Maksimova..	105
Spontaneous etching of Cu ₂ O with acetylacetonate and atomic layer etching of Cu using O ₂ or O ₃ and acetylacetonate, A.I. Abdulagatov.....	106
Electret and energy characteristics of composite materials based on polytetrafluoroethylene modified with oxide structures of chromium and phosphorus, E.A. Novozhilova, K.A. Korsakova, A.A. Malygin, A.A. Rychkov, A.E. Kuznetsov..	106
Plasma-enhanced atomic-layer deposition of thin doped hafnium oxide films and formation of buffer layers for creation of ferroelectric memory, A. Rezvanov, S. Zuzin, V. Gvozdev, N. Matveev, V. Konstantinov, A. Reznik, S. Polyakov, M. Kozodaev, A. Chernikova, R. Khakimov and A. Markeev	107
A wide aperture plasma source of low energy ion fluxes for the purpose of plasma stimulated technologies of atomic layer deposition and etching of ultrathin films, N.A. Ashurbekov, M.Z. Zakaryaeva, K.O. Iminov, K.M. Rabadanov, M.Kh. Rabadanov, G.Sh. Shakhsinov	107
Quantum-chemical calculation thermodynamic parameters of reaction MoO ₂ Cl ₂ and H ₂ O during atomic layer deposition of molybdenum oxide on the surface of β-cristobalite, S.G. Gadjimuradov, S.I. Suleymanov, A.M. Maksumova, I.M. Abdulagatov, A.S. Daciev, A.I. Abdulagatov	108
Synthesis of nickel oxide by atomic layer deposition using NiCp ₂ and O ₃ , I.S. Ezhov, I.A. Gorbov, L.A. Filatov, D.V. Nazarov, M.Yu. Maksimov.....	108
Production of Sm-Ti-O thin films from Sm(¹ PrCp) ₃ , TiCl ₄ , and H ₂ O reagents, D.E. Petukhova, M.S. Lebedev	109
Molecular layering of multilayer films of barium-strontium titanate, A.V. Korbut, E. A. Sosnov, A.A. Malygin	109
Quantum-chemical calculation of MoOCl ₄ and H ₂ O reaction parameters on the β-cristobalite surface during atomic layer deposition of molybdenum oxide, S.G. Gadjimuradov, S.I. Suleymanov, A.M. Maksumova, I.M. Abdulagatov, A.S. Daciev, A.I. Abdulagatov	110
Obtaining antibacterial surgical suture materials by atomic layer deposition, L.R. Magomedova, A.M. Maksumova, I.M. Abdulagatov, A.I. Abdulagatov, R.O. Tsakhaeva, M.Z. Magomedov, M.A. Khamidov, R.M. Ragimov, N.M. Abdullaeva.....	110
Preparation of high-purity metalorganic precursors for deposition of microelectronics materials, E.S. Vikulova ¹ , I.Y. Ilyin, S.I. Dorovskikh, V.V. Volchek ¹ , D.E. Petukhova, A.V. Ildyakov, M.S. Lebedev, A.A. Rezvanov, N.B. Morozova	111
Scanning probe microscopy and spectroscopy for studying the properties and processes of atomic layer deposition for micro- and nanoelectronics, V.A. Bykov, A.V. Bykov, A.A. Bykov, Bobrov Yu.A., Kotov V.V., Leesment S.I., Polyakov V.V., Timofeev S.V.....	111
The effect of thermovacuum and x-ray exposures on the structural-chemical and electrophysical characteristics of titanium and chromoxide nanocoatings on the surfaces of borosilicate glasses, V.V. Antipov, N.A. Kulikov, A.A. Malkov, A.A. Malygin, V.A. Silin, E.A. Sosnov, A.S. Tsipanova.....	112
The influence of vanadium(V) oxide thin films deposited by molecular beam epitaxy (MBE) on the size and shape of grains in the sintered tungsten carbide-based hard alloy was studied, N.I. Rumyantsev, I.S. Bodalyov	112
Molecular layering of metal oxides for solid-state thin-film batteries. M.Yu. Maksimov.....	113

Specific features of coating formation by pulsed MOCVD method, R.A. Shutilov, O.E. Tereshchenko, I.K. Igumenov	113
Atomic layer deposition of antibacterial nanocoatings to increase the shelf life of food products in polypropylene packaging, S.T. Khidirova, A.M. Maksumova, I.M. Abdulagatov, R.O. Tsakhaeva, M.Z. Magomedov, M.Kh. Rabadanov, A.I. Abdulagatov	114
Two-layer mechanism of BiFeO ₃ film growth by atomic-layer deposition of Cp ₂ Fe and Bi(mmp) ₃ precursors, quantum-chemical calculation of layer-by-layer reaction with ozone, Sh.M. Ramazanov, S.G. Gadzhimuradov, S.I. Suleymanov, G.M. Gadjiev	114
Atomic layer deposition of aluminum-molybdenum oxide films using AlCl ₃ , MoO ₂ Cl ₂ , and H ₂ O, S.S. Etmisheva, A.M. Maksumova, I.M. Abdulagatov, A.I. Abdulagatov	115
Features of forming coatings by the pulsed MOCVD method, R.A. Shutilov, O.E. Tereshchenko, I.K. Igumenov	115
A substrate with an ALD-Al ₂ O ₃ buffer layer as a model substrate with a surface of amorphous structure for deposition of highly oriented zinc oxide films, A.M. Ismailov, M.R. Rabadanov, M.Kh. Rabadanov	115
Atomic force microscopy of the surface of matrixes modified with zirconium oxide structures by molecular layering, A.V. Moskalev, V.V. Antipov, A.S. Tsipanova, A.A. Malygin.....	116
Memristive effect in layered films based on BiFeO ₃ , S.H. Gadzhimagomedov, M.Kh. Rabadanov, S.P. Faradzhev, A.E. Rabadanova	116
Film based on BiFeO ₃ grown on Al ₂ O ₃ substrate by atomic layer deposition, A.E. Rabadanova, S.Kh. Gadzhimagomedov, M.Kh. Rabadanov, D.K. Palchaev, Zh.Kh. Murlyeva, A.I. Abdulagatov, Sh.P. Faradzhev, R.M. Emirov, N.M.-R. Alikhanov.....	117
Direct injection MOCVD method for In ₂ O ₃ deposition, R.A. Shutilov, E.S. Vikulova, I.K. Igumenov	117
Plasma source based on Hf discharge with a hollow cathode for atomic layer deposition, N.A. Ashurbekov, G.Sh. Shakhshinov, K.M. Rabadanov	117
Production of magnetic nanoparticles by the electrochemical three-electrode method, R.M. Emirov, S.Kh. Gadzhimagomedov, A.E. Rabadanova, N.M.-R. Alikhanov, S.P. Faradzhev	118
Спонсоры конференции	119

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

—

PLENARY REPORTS

**FEFET MEMORY WITH ATOMIC-LAYER-DEPOSITED $\text{Hf}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$
FERROELECTRIC AND InO_x -BASED CHANNEL**

Shi-Jin Ding

School of Microelectronics, Fudan University, 200433, Shanghai, China
sjding@fudan.edu.cn

Research interests of ferroelectric field-effect transistor (FeFET) non-volatile memory have been evoked since the first report of ferroelectric hafnium zirconium oxide (HZO) at early 2010s. With excellent scalability for maintaining ferroelectricity with scaled thickness down to one nanometer and perfect compatibility with current CMOS fabrication process, ferroelectric HZO is very attractive for next-generation memory devices. So far, Si-based FeFETs have been already manufactured for embedded non-volatile memories, however, the formed SiO_2 interfacial layer (IL) between the Si channel and the HZO dielectric during high-temperature annealing process will degrade the memory performance. On the other hand, oxide semiconductors (such as indium oxide-based materials) are considered as promising channel materials of FETs for monolithic 3-D integration to stack the devices and circuits up vertically in multiple tiers due to low process temperature. Therefore, the oxide semiconductor channel-based FeFET memory are considered as a very promising candidate for future memory applications due to naturally IL-free.

In this talk, we will firstly talk about the growth of indium oxide (InO_x) thin films by thermal atomic layer deposition (TALD) using cyclopentadienyl indium (InCp) and hydrogen peroxide (H_2O_2) precursors [1], and plasma-enhanced atomic layer deposition (PEALD) with $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InCH}_3$ and O_2 plasma [2], respectively. In terms of the TALD film, as the deposition temperature increases from 150 to 200 °C, the atomic ratio of In to O in the as-deposited film gradually shifts towards that in the stoichiometric In_2O_3 , and the carbon content also reduces by degrees till disappears. Regarding our PEALD films, carbon impurity-free and rich oxygen vacancies are obtained. Further, the above InO_x thin films-based FETs have been fabricated and characterized. It is demonstrated that the O_2 plasma treatment can enhance the device performance much more efficiently than thermal annealing [3]. For a 4 min O_2 plasma treatment at 200 °C, superior electrical characteristics are achieved. Furthermore, FETs with ultrathin InO_x channels (≤ 5 nm) are explored, revealing that superior overall performance has been achieved for 2.5 nm channel thickness, 2 μm channel length, and 8.5 nm HfO_2 gate dielectric after annealing at 325 °C for 180 s in O_2 [2]. Furthermore, with a PECVD SiO_2 passivation layer on the back of the channel, the performance of the TFTs is significantly improved after post-annealing [2].

Then, we will talk about how to achieve optimal ferroelectricity of $\text{Hf}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_x$ films produced by TALD and PEALD under a low thermal budget [4]. The results indicate that both the TALD and PEALD films exhibit maximum double remanent polarization ($2\text{Pr} = \sim 36.8 / \sim 30.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) after annealing at 330 °C for 300 s. Moreover, it is found that the PEALD film exhibits a higher maximum dielectric-constant, a higher breakdown electric field, and better endurance against switching cycles than the TALD one, but more severe wake-up effects. This is ascribed to the factor that the PEALD film contains more tetragonal phase and less defects than the TALD one. Thus, the PEALD film has moderate Pr and robust endurance, which is more promising for memory devices.

Last, ultrathin InO_x channel (~ 2.8 nm)-based FeFET memory devices with the PEALD HZO ferroelectric have been fabricated, and Al-O doped InO_x channel-based

memory devices are also compared [5]. The results indicate the Al–O bonds doped InOx channel generates a much larger memory window under the same program conditions (+5.5 V/500 ns), especially after post-annealing at 325 °C for 180 s in O₂. Meanwhile, it also shows quite stable data retention up to 10⁴ s, and much more robust program/erase stabilities till 10⁵ cycles. This is because the modification of strong Al–O bonds stabilizes the oxygen vacancies and reduces the bulk trap density in the channel.

- [1] Q. Ma, H.-M. Zheng, Y. Shao, et al., Atomic-Layer-Deposition of Indium Oxide Nanofilms for Thin-Film Transistors, *Nanoscale Research Letters*, 2018, vol. 13, art. 4
- [2] D.-Q. Xiao, B.-B. Luo, C.-M. Huang, et al., High Performance ($V_{th} \sim 0$ V, $SS \sim 69$ mV/dec, $I_{on}/I_{off} \sim 10^{10}$) Thin-Film Transistors Using Ultrathin Indium Oxide Channel and SiO₂ Passivation, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2022, vol. 69, no. 7, p. 3716
- [3] Q. Ma, Y. Shao, Y.-P. Wang, et al., Rapid Improvement in Thin Film Transistors With Atomic-Layer-Deposited InOx Channels via O₂ Plasma Treatment, *IEEE Electron Device Letters*, 2018, vol. 39, no. 11, p. 1672
- [4] D.-Q. Xiao, B.-B. Luo, W. Xiong, et al., Low Thermal Budget Fabrication and Performance Comparison of MFM Capacitors With Thermal and Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposited Hf_{0.45}Zr_{0.55}O_x Ferroelectrics, *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2021, vol. 68, no. 12, p. 6359
- [5] W. Meng, D.-Q. Xiao, B.-B. Luo, et al., Performance improvement of Hf_{0.45}Zr_{0.55}O_x ferroelectric field effect transistor memory with ultrathin Al–O bonds-modified InOx channels, *Nanotechnology*. 2023, vol. 34, art. 175204

MoS₂ SURFACE FUNCTIONALIZATION FOR HIGH-K DIELECTRICS ALD GROWTH ENHANCEMENT

A.M. Markeev, M.G. Kozodaev, Yu.Yu. Lebedinskii, R.I. Romanov, I.V. Zabrosaev
Center of shared facilities in nanotechnology, Moscow Institute of Physics and Technology
(national research university), Institutskii per. 9, 141701 Dolgoprudny, Russia
markeev.am@mipt.ru

Recent advances in the study of two-dimensional (2D) transition-metal dichalcogenides (TMDC) have increased interest in the applications of these layered materials. 2D crystals have shown great promise in a wide range of applications, from high-performance FETs to flexible optoelectronics. Currently, the most studied TMDC material is MoS₂ which crystal structure consists of a Mo layer sandwiched between two S layers. Due to the low thickness of a MoS₂ monolayer (≈ 0.65 nm) low screening length can be achieved in 2D devices. Therefore, pairing 2D materials with high- k dielectrics with a thickness down to 2–3 nm becomes a necessary issue not only for the device functionality but also for their encapsulation to protect from deleterious interactions with the ambient environment. Wherein, the high- k dielectric deposition process should *ideally* be non-damaging to the underlying 2D material and produce a suitable interface quality. The ALD is known to be a robust method of obtaining high-quality materials with an unprecedented level of thickness control even over large-scale substrates. This method is based on surface chemical reactions within a framework of a saturation concept. Therefore, due to its nature, ALD requires a certain number of active centers on the pristine substrate for successful precursor chemisorption. However, 2D crystals were found to be far from the ideal substrates for ALD growth due to the inertness of their basal planes. Up to date, different approaches aimed to overcome the aforementioned problem, have already been suggested [1]. The initial approach to obtain a uniform thin film was controlling of deposition process temperature. However, besides the more complicated selection of the precursors for the low temperature ALD, the low process temperature usually results in poor film quality in terms of density and impurity level.

In this work, we have demonstrated the possibility of MoS₂ surface functionalization through precise sulphur vacancies concentration tuning by low energy He⁺ irradiation. Based on XPS analysis, even the 500 eV He⁺ irradiation enabled the tunable sulfur vacancy generation in a sub-surface layer of both bulk MoS₂ crystal and mono- /few layer MoS₂ films accompanied by them local p-doping. The generated sulfur vacancies are readily functionalized through -OH species during the water vapor exposure in the ALD reactor, which resulted in a significantly enhanced ALD HfO₂ growth. As a result, the possibility of ultrathin (<3 nm) and continuous HfO₂ dielectric film growth on irradiated bulk crystal MoS₂ surface was confirmed. Also, an improved HfO₂ growth was confirmed for a monolayer MoS₂ film without its significant degradation. In addition to HfO₂ ALD growth enhancement, this study on the MoS₂ functionalization might be useful for other applications that exploit chalcogen deficiency in TMDCs such as p-doping or lowering the contact resistance in transistor applications. The work was partially supported by RSF Project No. 19-19-00504-II in the part of He ions MoS₂ modification and by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the scope of the government assignment (Agreement 075-03-2023-106 13.01.2023) in the part of electrical properties studies.

[1] Nam, T.; Seo, S.; Kim, H. Atomic layer deposition of a uniform thin film on two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **2020**, *38*, 030803

LESSONS FROM NATURE: HOW TO GET THE BEST OUT OF MATERIALS

Karina Ashurbekova¹, Kristina Ashurbekova¹, Oksana Yurkevich¹, Mato Knez^{1,2}

¹ CIC nanoGUNE, Tolosa Hiribidea 76, Donostia-San Sebastián, E-20018, Spain.

² IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, Plaza Euskadi 5, Bilbao, 48009, Spain.
m.knez@nanogune.eu

Processes in nature are often long-lasting, but they have a common goal, i. e., to advance structures or constructions. Especially for the composition of materials, it is worth having a closer look and mimic the natural concept for improving the properties of the known materials and in this way opening doors for new application fields.

Among the concepts in nature there is the hybridization of materials, i. e., the blend of organic and inorganic materials with the goal of outperforming both constituting components. The engineering of such hybrid materials can be done in synthetic wet-chemical or in physical ways and often the results, i.e., the properties of the materials, will differ, even if their composition is identical. This may result from different qualities of interactions between the constituting materials.

The quality of interactions can be controlled by the choice of the chemicals and/or the choice of hybridization process. Two recently developed approaches for hybridization base on vapor phase chemistry and are derived from atomic layer deposition (ALD) and result in hybrid thin film growth (molecular layer deposition, MLD) or subsurface hybridization of polymers (vapor phase infiltration, VPI). Both approaches open a plethora of new options for materials design for future applications.

In this talk, some approaches of our group will be discussed that show great promise of vapor phase-grown hybrid films for innovation in technological fields beyond the microelectronics industry. Examples, where mechanical and electronic properties of polymeric materials have been significantly improved through nanoscale coatings and infiltration, will be shown. Furthermore, new concepts towards self-healing of semiconducting thin films, enabled by hybrid materials, will be shown. In most cases, the chemical or physical properties of the initial substrate are altered, typically improved, and new functionalities are added.

ПОВЕРХНОСТЬ КАК РЕАГЕНТ: ОТ ИОННОГО ОБМЕНА ДО АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ. ИСТОРИЯ И ПОПЫТКА ПРОГНОЗА

Георгий В. Лисичкин

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
lisich@petrol.chem.msu.ru

Стехиометрическая реакция между функциональными группами поверхности твёрдого тела и веществом-модификатором лежит в основе процессов химического преобразования поверхности. В настоящее время известны три основных направления развития таких процессов: молекулярное наслаивание, химическое модифицирование поверхности и атомно-слоевое осаждение (АСО). Эти направления отличаются друг от друга некоторыми деталями, рассматриваемыми в докладе, но суть их одна и та же – поверхность твёрдого тела используется как химический реагент.

В качестве подложек сегодня в большинстве случаев применяются неорганические твёрдые тела. Органические полимеры модифицируют путём полимер-аналогичных реакций, как правило, в растворе модификаторов методами синтетической органической химии. Полимер-аналогичные реакции сохраняют главную цепь полимера и меняют только боковые функциональные группы. В докладе приводятся примеры таких превращений и обсуждается возможность их использования методом АСО.

Впервые возможность использования поверхности твёрдого тела как реагента продемонстрировали в 1850 г. английские учёные Г.С. Томпсон и Дж.Т. Уэй, которые обнаружили способность ряда минералов обменивать входящие в их состав катионы [1, 2].

Пионером химического модифицирования в сегодняшнем понимании является голландский исследователь Герберт Бергер, который в 1941 году опубликовал статью о взаимодействии поверхностных гидроксильных групп монтмориллонита и кремнезёма с диазометаном, приводящем к метилированию этих минеральных подложек [3].

Последующие этапы развития методов связаны с именами А.В. Киселёва (1950, модифицирование кремнезёма метанолом) [4]; Р.Б. Меррифилда (1963, твёрдофазный пептидный синтез) [5]; И. Халаша, К. Унгера, Е. Ковача (1974, функционализированные кремнезёмные сорбенты для хроматографии); Ю.И. Ермакова (1975, синтез гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов) [6]. Особого упоминания заслуживают работы С.И. Кольцова и В.Б. Алесковского (1965, метод молекулярного наслаивания и его разновидности) [7]. Эти работы продолжил финский физик Туомо Сунтола и его последователи (1974, разработка аппаратуры для АСО) [8].

Сегодняшнее состояние метода АСО: получение многочисленных тонкоплёночных неорганических материалов физико-технического назначения. Среди них диэлектрические и люминесцентные пленки; оптические прослойки-светопоглотители, отражающие и просветляющие; тончайшие гидрофобные плёнки; микроканальные пластины для оптики рентгеновской аппаратуры; износостойкие покрытия; элементы микро- и наномеханических систем (MEMS и NEMS); кантилеверы для атомно-силовой микроскопии и др. Специально следует отметить пока только развивающееся направление – изготовление биосовместимых покрытий.

Химическое модифицирование поверхности неорганических твёрдых тел из растворов реагентов охватывает более широкий круг, чем классический метод АСО, как модификаторов, так и подложек [9]. Так, в качестве подложек использованы металлы, оксиды, соли, квантовые

точки, различные углеродные материалы в компактном и наноразмерном состоянии [10]. В качестве модификаторов описано применение практически всех классов химических соединений, а также многих важных биологических молекул. Описано закрепление нескольких тысяч соединений, использованы сотни подложек.

В докладе рассмотрены основные тенденции развития методов получения материалов, включающих мономолекулярные привитые слои, и сделана попытка линейного прогноза.

Одно из важнейших направлений современного материаловедения – интеграция нанотехнологии с фармакологией и биомедициной. В связи с этим следует ожидать расширения круга реагентов-модификаторов поверхности, включая сложные органические соединения и биологически-активные вещества, в том числе аптамеры. Можно предположить также, что в методе АСО найдут применение подложки, представляющие собой функционализированные органические полимеры с высокими значениями молекулярной массы. Такого рода органические полимеры представляют интерес в качестве подложек для метода молекулярного наслаивания. Целевыми объектами процессов АСО и его аналогов могут стать биосенсоры, препараты для направленного транспорта лекарств, тераностики и ядерной медицины.

Нет сомнений в том, что будет продолжена тенденция совершенствования аппаратуры. Если первые автоматические установки для твёрдофазного пептидного синтеза появились полвека тому назад, то серийное производство автоматов для многостадийной химической сборки из растворов не налажено до настоящего времени. Безусловно найдут потребителей проточно-вакуумные приборы для модифицирования поверхности узкопористых подложек.

- [1] Thompson H.S., *J. of the Royal Agricult. Soc. of England*, 1850, vol. 11, p. 68–75.
- [2] Way J.T., *J. of the Royal Agricult. Soc. of England*, 1850, vol. 11, p. 313–379.
- [3] Berger G., *Chem Weekblad*, 1941, vol. 38, p. 42–44.
- [4] Джигит О.М., Микос-Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Щербакова К.Д., *ДАН СССР*, 1950, т. 70, с. 441.
- [5] Merrifield R.B., *J. of the American Chemical Society*, 1963, vol. 85, p. 2149.
- [6] Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. *Закреплённые комплексы на окисных носителях в катализе*, Новосибирск: Наука, 1980. 240 с.
- [7] Кольцов С.И., Алесковский В.Б. // *ЖПХ*, 1967, т. 40, № 12, с. 2774.
- [8] Suntola T., Antson J., U.S. Patent 4,058,430,
- [9] Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. *Химия привитых поверхностных соединений* под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
- [10] Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю., Кулакова И.И. *Химия поверхности неорганических наночастиц*. М.: Техносфера, 2020. 380 с.

СОЗДАНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОМЫШЛЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ – ОСНОВА УСПЕШНОЙ КОММЕРЦИАЛИЗАЦИИ В РОССИИ НАНОТЕХНОЛОГИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Анатолий А. Малыгин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Кафедра химической нанотехнологии и материалов электронной техники,
Санкт-Петербург, Россия

Первый всероссийский инжиниринговый центр технологии молекулярного
наслаивания, Санкт-Петербург, Россия
malygin@lti-gti.ru

Анализ современного состояния, в первую очередь прикладных разработок в области нанотехнологии, базирующейся на принципах метода молекулярного наслаивания (МН), позволяет сделать следующие основные выводы:

– метод МН получил всемирное признание и с конца прошлого века нарастающими темпами развивается во многих промышленно развитых и развивающихся странах на всех континентах;

– основные направления прикладных разработок связаны с созданием функциональных тонкопленочных структур для применения в микро- и нано-электронике и смежных областях (альтернативные источники энергии, мемристоры, электролюминесцентные панели и др.); в качестве основных типов подложек находят применение пластины монокристаллического кремния, стеклянные матрицы и другие объекты, имеющие малое отношение поверхности к объему;

– реализация процесса МН в большинстве случаев осуществляется при пониженном давлении, т. е. развивается вакуумная и проточно-вакуумная технология МН, позволяющая существенно сократить диффузионные торможения в системе и ускорить процесс синтеза;

– начиная с конца прошлого века существенно расширилась номенклатура реагентов для процесса МН благодаря развитию малотоннажной химии элементоорганических соединений, что позволило синтезировать методом МН широкий спектр новых материалов;

– в ведущих странах действуют компании, которые производят не только исследовательские, но и целый ряд различных вариантов промышленных установок МН (западное название – атомное – слоевое осаждение – АСО; Atomic Layer Deposition – ALD);

– в России отсутствует промышленное производство установок МН проточно-вакуумного типа, производятся единичные экземпляры отдельными научными коллективами;

– до введения санкций в России было продано несколько десятков установок МН-АСО, в основном, финскими компаниями.

Следует отметить, что в области МН как в России, так и за рубежом, продолжаются, безусловно, фундаментальные и поисковые исследования. Появляется целый ряд новых модифицированных материалов различного функционального назначения, ряд которых (модифицированные сорбенты, керамическая шихта) внедрен в реальный сектор экономики и производится на лабораторных установках проточного типа при атмосферном давлении [1-3].

В указанной области работ в качестве исходных подложек используют дисперсные и пористые матрицы, имеющие высокие значения удельной поверхности и модифицирование которых для придания им необходимых функциональных свойств осуществляют в реакторе МН проточного типа. При этом возможна обработка с использованием различных типов гидродинамических режимов в реакторе: фильтрующий неподвижный, псевдооживленный, движущийся слой дисперсных частиц. Появление наноразмерных частиц в качестве твердотельных матриц (например, углеродные и неорганические нанотрубки, фуллерены, наночастицы оксидов кремния, алюминия и др.) тре-

бует разработки новых оригинальных конструкций реакторов для таких систем. Важным направлением современных технологических разработок является повышение производительности установок как работающих в вакуумном режиме, так и проточных при атмосферном давлении.

В докладе представлены последние результаты разработок, выполняемых в рамках ФЦП по теме «Создание высокотехнологичного производства оборудования для нанесения функциональных нанопокровов по технологии молекулярного наслаивания» направленных на создание промышленного производства установок МН проточно-вакуумного типа. НИОКР/ОТР проводятся в СПбГТИ (ТУ) кафедрой химической нанотехнологии и материалов электронной техники, Первым всероссийским инжиниринговым центром технологии молекулярного наслаивания совместно с ООО «Ботлихский радиозавод» и его Санкт-Петербургским филиалом, с ООО «Инжиниринговый центр молекулярного наслаивания» (г. Санкт-Петербург). Работы находятся на заключительном этапе, запланированы приемочные испытания опытного образца установки. При выполнении проекта разработана конструкторская и технологическая документация, изготовлено и испытано несколько опытных образцов проточно-вакуумного типа. Начало производства планируется начать в 2024 г. на ООО «БРЗ».

Гораздо менее эффективно проводятся разработки по созданию установок МН проточного типа при атмосферном давлении. В то же время сегмент рынка, связанный с созданием новых материалов на основе дисперсных подложек различной химической природы, размеров, является весьма емким. Он связан с такими практически значимыми продуктами, как гетерогенные катализаторы, модифицированные сорбенты, наполнители композиционных материалов, пигменты, люминофоры. Поэтому постановка НИОКР/ОТР по созданию установок МН для модифицирования по технологии МН указанных твердотельных матриц, безусловно, является актуальной задачей.

В докладе представлен целый ряд различных вариантов возможного аппаратурного оформления процесса МН при атмосферном давлении, которые могут быть положены в основу разработки такой аппаратуры в рамках НИОКР/ОТР.

Важнейшим направлением в рассматриваемой области, без которого невозможно широкое промышленное внедрение нанотехнологии МН в реальный сектор экономики, является освоение отечественного промышленного производства широкого спектра реагентов. Работы в этом направлении в настоящее время начаты на базе АО «СКТБ Кольцова».

В заключении сообщения кратко сформулированы развивающиеся в области МН перспективные направления фундаментальных и поисковых исследований. Все большее внимание ученых привлекают квантово-химические подходы для моделирования процесса МН и использование полученных результатов для прогнозирования режимов синтеза, состава, структуры и свойств целевых продуктов.

Работы по организации промышленного производства установок МН выполняются при частичной поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 075–11–2021-037 от 24.06.2021).

[1] Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. Нанотехнология молекулярного наслаивания в производстве неорганических и гибридных материалов различного функционального назначения (обзор). II. Технология молекулярного наслаивания и перспективы ее коммерциализации и развития в XXI веке // *Журн. прикл. химии*. 2021. Т. 94, № 9. .1104-1137.

[2] Малыгин А.А. Функциональные наноматериалы типа "ядро-оболочка", синтезированные методом молекулярного наслаивания. // *Наноматериалы: свойства и перспективные приложения* / отв. ред. А.Б.Ярославцев. – М.: Научный мир, 2015. С. 84–113

[3] Малыгин А.А., Малков А.А., Соснов Е.А. Структурно-размерные эффекты и их применение в системах "ядро-нанооболочка", синтезированных методом молекулярного наслаивания // *Известия Академии наук*. Серия химическая. 2017. № 11. С. 1939–1962.

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Михаил С. Лебедев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
Россия,

lebedev@niic.nsc.ru

Эллипсометрический метод является одним из самых точных и чувствительных методов контроля поверхностей тонких пленок. Кроме того, он оперативный, локальный, бесконтактный и неразрушающий, что исключает загрязнение и повреждение даже очень малых областей. Это позволяет использовать эллипсометрию в комплексе с другими методами на любом этапе исследований, многократно повторять, верифицировать и уточнять данные.

Эллипсометрия используется для прецизионного контроля толщин тонких пленок (d), а также определения оптических констант (показатель преломления n и экстинкции k). Как правило, на практике возникает необходимость решения обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ). Она может быть отнесена к классу некорректных математических задач, но применение соответствующей оптической модели образца для нахождения оптических параметров по измеренным значениям ψ и Δ , дает возможность получения решения, которое будет описывать исследуемую структуру с приемлемой точностью.

В докладе обсуждается многолетний опыт применения эллипсометрии к исследованию пленок широкого круга простых и многокомпонентных оксидных материалов, полученных методом атомно-слоевого осаждения. Пленки оксидов гафния HfO_2 , циркония ZrO_2 , титана TiO_2 , скандия Sc_2O_3 , самария Sm_2O_3 и различных их комбинаций: как гомогенных твердых растворов (в том числе с градиентом химического состава по площади образца), так и многослойных структур толщиной 5-150 нм получены на установке PICOSUN R-200 Advanced. Для измерения эллипсометрических параметров ψ и Δ использовался комплекс приборов:

1. Сканирующий эллипсометр высокого пространственного разрешения «МИКРОСКАН-М» (длина волны $\lambda = 632.8$ нм, область сканирования 150×150 мм, локальность измерений 10 мкм) для исследования распределения физических свойств по площади образца;

2. Лазерный эллипсометр ЛЭФ-3М (длина волны $\lambda = 632.8$ нм, угол падения света $\varphi = 45 - 90$) с нулевой оптической схемой. Для анализа результатов измерений имеется в наличии набор программ для решения ОЗЭ по методам Холмса, Нелдера-Мида, полного перебора, случайного поиска с использованием алгоритма Монте-Карло.

3. Спектральные эллипсометрические комплексы «ЭЛЛИПС-1891» ($\lambda = 350-1000$ нм, спектральное разрешение 3 нм) и ELLIPS-1771 SA ($\lambda = 250-1100$ нм, спектральное разрешение 2 нм). Для анализа результатов измерений имеется в наличии и используется набор программных модулей для решения ОЗЭ по моделям «от-точки-к-точке», Коши, Таука-Лоренца и приближения эффективной среды Бруггемана.

Совместное применение комплекса приборов и вычислительных методик для пленок широкого диапазона толщин и химических составов позволило получить достоверные результаты, хорошо согласующиеся как между собой, так и с данными других методов. Оценка влияния различных параметров модели оптического строения образца явилась отдельной методической задачей. Измерены дисперсии $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ пленок HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Sc_2O_3 , Sm_2O_3 , двойных систем Hf-Ti-O , Zr-Ti-O , Sc-Ti-O , Sm-Ti-O , Hf-Sc-O , Hf-Sm-O и Sc-Sm-O , многослойных структур $\text{N}^*(\text{TiO}_2/\text{HfO}_2)$ в широких диапазонах вариации состава и толщин. Определены величины оптической ширины запрещенной зоны. Многоугловые измерения и результаты моделирования показали, что использование моделей пленки, прозрачной в видимой области спектра, приводит к большой систематической ошибке при определении толщины. Для исследования изменения оптических свойств пленок различных материалов в зависимости от параметров процесса следует использовать образцы примерно равной толщины.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ФОСФИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ III-ГРУППЫ

Александр С. Гудовских^{1,2}, Алексей В. Уваров¹, Артем И. Баранов¹, Екатерина А. Вячеславовна¹, Анастасия А. Максимова^{1,2}

¹ Алферовский университет РАН, ул. Хлопина, 8к3, Санкт-Петербург, 194021.

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376
gudovskikh@spbau.ru

В работе будут представлены результаты по разработке технологии атомно-слоевого осаждения (АСО) фосфидов элементов III группы (GaP, InP, BP) и тройных соединений (GaPN, GaInP) с использованием плазмы. Основное внимание будет уделено проблемам и способам их решения при разработке технологии формирования слоев GaP на кремниевых подложках, включая эпитаксиальный рост. Разработка низкотемпературной технологии роста слоев GaP на кремнии является одним из ключевых этапов для интеграции соединений AIIIВV и Si, поскольку GaP - наиболее подходящий материал для формирования буферного слоя. Он имеет минимальное рассогласование параметров кристаллической решетки (0.36%) с Si среди всех бинарных соединений AIIIВV. Помимо этого, рост GaP на Si представляет большой интерес для создания гетероструктурных солнечных элементов на основе Si. Использование в качестве широкозонного эмиттера GaP – непрямозонного материала с большим значением запрещенной зоны (2.26 эВ) потенциально позволяет расширить спектр преобразуемого излучения за счет снижения потерь на поглощение.

Будут рассмотрены режимы непрерывного плазмохимического осаждения, псевдо-АСО с непрерывной плазмой, а также плазмохимического-АСО, включая режим АСО с активацией поверхности растущей пленки в Ag плазме. Будут представлены зависимости от условий роста структурных, оптических, электрических и фотоэлектрических свойств слоев GaP и GaP/Si гетероструктур. Показана возможность эпитаксиального роста слоев GaP толщиной до 20 нм на поверхности Si подложки при температурах, не превышающих 400 °С. Продемонстрированы возможности практического применения выращенных слоев GaP в качестве буферных слоев для последующего роста соединений AIIIВV, а также для создания фотоэлектрических преобразователей солнечного излучения. Рассмотрены особенности легирования слоев GaP в процессе АСО за счет использования Si и Zn в качестве лигирующих примесей n- и p- типа, соответственно. Показана возможность формирования микрокристаллических слоев цифровых твердых растворов GaPN с прецизионным контролем состава за счет комбинации циклов АСО GaP и GaN. Продемонстрированы результаты по первым фоточувствительным p-i-n структурам на основе GaP и GaPN, сформированным методом плазмохимического АСО.

Будут продемонстрированы первые результаты по осаждению микрокристаллических слоев InP, обладающих высокой фотопроводимостью. Также будут представлены результаты по разработке технологии осаждения аморфных слоев BP, включая описание влияния особенностей использования различных источников бора на состав слоев.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
СЕКЦИЯ
АСО и АСТ для микроэлектроники

—

ORAL REPORTS
SECTION
ALD and ALE for Microelectronics

СОВРЕМЕННЫЕ ALD СИСТЕМЫ ДЛЯ РОССИЙСКОГО РЫНКА И ОСОБЕННОСТИ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Александр Г. Крынин
ООО «Техноинфо», Москва, Россия
a.krynin@technoinfo.ru

Во всем мире метод атомно-слоевого осаждения (ALD) тонких пленок давно и прочно обосновался в науке и технологиях, связанных с МЭМС, полупроводниками, дисплеями и пр. Такие задачи как конформное покрытие развитых высокоаспектных структур или создание плотных ультратонких диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью наиболее эффективно решаются с помощью ALD технологий.

Высокая потребность в ALD установках наблюдалась с середины нулевых годов как в российской R&D области, так и в производстве, в том числе в ОПК, но виду критической важности технологии, в некоторых странах признанной технологией двойного назначения, поставка ALD установок признанных лидеров отрасли в Россию стала проблемой еще в 2014 году. Разумеется, на данный момент купить и привезти ALD систему из Европы, Америки или Японии практически невозможно.

Однако, для российского рынка ALD оборудования остается еще один достойный вариант, доступный к поставке на текущий момент – это производитель CN1 из Южной Кореи. Компания CN1 входит в 10-ку крупнейших мировых производителей установок для атомно-слоевого осаждения, и имеет несколько сотен машин по всему миру. Важным аспектом является то, что CN1 из всего многообразия плазменных процессов и установок специализируется только на ALD, в отличие от большинства других конкурентов. Это позволяет не распылять ресурсы на несколько направлений.

Линейка установок компании крайне обширна, начиная от машин с ручной загрузкой 100 мм пластин или порошка и заканчивая громоздкими кластерными системами с кассетными станциями и роботизированной загрузкой образцов. Помимо стандартных и всем известных конструктивных особенностей ALD установок (рис. 1), таких как система быстродействующих пневматических клапанов, развитая сеть подачи разнотипных прекурсоров и технологических газов, высокотемпературные подложкодержатели и т. д., хотелось бы отметить систему плазмообразования. Плазменный ALD процесс обычно обеспечивается либо посредством применения емкостной плазмы (CCP), либо индуктивной плазмы (ICP). Уникальная особенность установок CN1 – это возможность реализовать оба типа плазмы в одной системе, с помощью возможности смены верхнего электрода установки, что дает инженерам широкое поле для маневра при разработке процессов.

Современный тренд производителей оборудования, упирающийся на технологические возможности установок, а не на технические, довольно ценен. Пользователи получают машину с уже налаженным набором процессов, согласованных заранее. Для реализации такого подхода производитель должен иметь не только команду проектировщиков, сборочные и отладочные мощности, но лабораторию, для отработки технологических процессов. Компания CN1, имея подобную лабораторию, за последние 10 лет разработала несколько десятков процессов, готовых к экспорту вместе с системами. Помимо известных процессов нанесения оксидных пленок, в библиотеке CN1 имеются процессы по нанесению нитридных пленок и некоторых металлов (рис. 2).



Рис. 1. Плазменная ALD установка компании CN1.

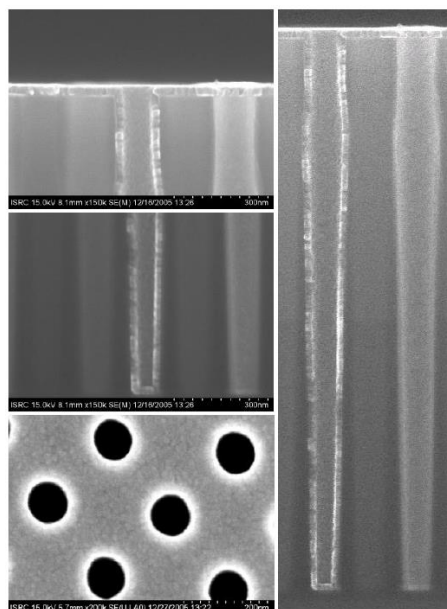


Рис. 2. Пример конформного осаждения рутениевого покрытия на высокоаспектную структуру с помощью установки, изображенной на рис. 1.

ALD установки имеют непростую инфраструктуру для подачи прекурсоров и опасных газов. Неопытные пользователи часто не придают этому большого значения до момента поставки, однако это может иметь последствия не только для дела, но и для здоровья, потому что для функционирования установок используются опасные вещества. Безопасное подключение технологических газов к установке – это задача, требующая специализированных компетенций, инструментов и оборудования.

MODERN ALD SYSTEMS FOR THE RUSSIAN MARKET AND OPERATIONAL FEATURES

Alexander A. Krynin
Technoinfo LLC
a.krynin@technoinfo.ru

Method of atomic layer deposition (ALD) of thin films has strong positions in science and technology related to MEMS, semiconductors, displays, etc. all over the world. Such tasks as conformal coating of high-aspect structures or the creation of dense ultrathin dielectrics with high permittivity are most effectively solved using ALD technologies.

A high demand for ALD tools has been observed since the mid-2000s both in the Russian R&D area and in production, including the defense industry. But due to the critical importance of the technology, recognized in some countries as a dual-use technology, the supply of ALD tools by industry leaders to Russia has become problem already in 2014. At the moment it is almost impossible to buy and bring an ALD system from Europe, USA or Japan.

However, for the Russian ALD equipment market, there is one more worthy option available for delivery at the moment - this is the CN1 manufacturer from South Korea. CN1 is one of the top 10 manufacturers of atomic layer deposition machines in the world, and has several hundred machines around the world. An important aspect is that CN1, out of the whole variety of plasma processes and installations, specializes only in ALD, unlike most other competitors. This allows you not to scatter resources in several directions.

The company's tools line is extremely extensive, ranging from machines with manual



Fig. 1. Plasma ALD tool from CN1.

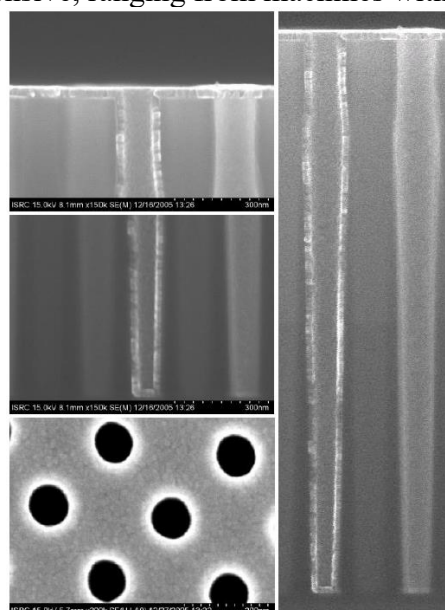


Fig. 2. An example of conformal deposition of a ruthenium coating on a high-aspect structure using the tool shown in fig. 1.

loading of 100 mm wafers or powder to bulky cluster systems with cassette stations and robotic sample loading. In addition to the standard and well-known design features of ALD installations (Fig. 1), such as a system of high-speed pneumatic valves, a developed network for supplying various precursors and process gases, high-temperature substrate hold-

ers, etc., it's well to note the plasma formation system. The plasma ALD process is usually provided either through the use of capacitive plasma (CCP) or inductive plasma (ICP). A unique feature of the CN1 units is the ability to implement both types of plasma in one system, with the ability to change the top electrode of the unit, which gives engineers a wide field of maneuver when developing processes.

The modern trend of equipment manufacturers, focusing on the technological capabilities of tools, and not only on technical ones, is quite valuable. Users receive a machine with a set of pre-agreed processes already in place. To implement this approach, the manufacturer must have not only a design team, assembly and debugging facilities, but also a laboratory for creating technological processes. CN1, which has a similar laboratory, has developed dozens of processes over the past 10 years that are ready to be exported along with systems. In addition to the known processes for deposition of oxide films, the CN1 library contains processes for the deposition of nitride films and some metals (Fig. 2).

ALD tools have a complex infrastructure for supplying precursors and hazardous gases. Inexperienced users often do not attach much importance to this until delivery, but this can have consequences not only for business, but also for health. Safely installations process gases to a plant is a task that requires specialized skills, tools and equipment.

**ORGANIC-INORGANIC HYBRID THERMOELECTRIC MATERIALS THROUGH
A NEW CONCEPT OF VAPOR PHASE INFILTRATION**

Kristina Ashurbekova¹, Mato Knez^{1,2}

¹ CIC nanoGUNE BRTA, E-20018 Donostia-San Sebastian, Spain

² IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, E-48009 Bilbao, Spain
kr.ashurbekova@nanogune.eu

To ensure autonomy and best application versatility of future devices, the development of new organic-inorganic hybrid thermoelectric (TE) materials with a high Figure of Merit (ZT) can be a solution. The currently available hybrid TE materials have severe limitations: 1) the dominantly physical interactions between the organic and inorganic phases restrict the carrier transport, and 2) limited control over the distribution of the organic/inorganic phases at the nanoscale makes an enhancement of phonon scattering difficult. To overcome these challenges, we are introducing new hybrid TE materials fabricated by vapor phase infiltration (VPI) of polymeric substrates.

We present a new hybrid materials with covalently bound organic/inorganic interfaces obtained after growing Sb_2Te_3 inside the bulk of the semi-conducting polymer PEDOT:PSS by VPI. PEDOT:PSS is among the most investigated polymers in TE-based energy conversion, while the inorganic constituent, Sb_2Te_3 , is one of the currently best p-type thermoelectric material for room temperature applications, such as Peltier elements in refrigerators and thermoelectric modules for waste heat recovery. For the VPI growth of Sb_2Te_3 , SbCl_3 and $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$ were used as precursors. The hybridization process was monitored *in-situ* with a Quartz Crystal Microbalance (QCM). The monitoring allowed quantitatively controlling the loading of Sb_2Te_3 into the polymer, thus providing a precise control over the tuning of the material properties. Scanning electron microscopy (SEM), Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed successful infiltration throughout the whole polymer depth. High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) was used to examine the structure of the crystalline phase of the inorganic Sb_2Te_3 grown in the bulk and on top of the polymer. A complete study of thermoelectric and electric transport properties of the hybrid materials over a temperature range of 293–450 K was performed with a lab-on-chip ZT test platform, which allowed the characterization of all in-plane parameters of the spin-coated and Sb_2Te_3 -infiltrated PEDOT:PSS thin films and reference samples (ALD Sb_2Te_3 and PEDOT:PSS films). The measured parameters include the electrical conductivity (σ), the Seebeck coefficient (S), the thermal conductivity (λ), the Hall coefficient R_H , the charge carrier concentration (n), as well as the calculated Power Factor (PF) and ZT. Based on the Hall data, the hole mobility (μ_{nc}) of the hybrid Sb_2Te_3 -PEDOT:PSS film was calculated from n and σ . The obtained hybrid showed a great increase in thermopower, comparable to the thermopower of pure inorganic semiconductors. A detailed study of electric and thermal transport mechanism in the Sb_2Te_3 -PEDOT:PSS hybrid film showed an n and μ_{nc} enhancement in the hybrid, higher than in the undoped PEDOT:PSS polymer. The obtained results offer new solutions for energy harvesting technologies with high flexibility and versatility.

K.A. acknowledges fundings through H2020 Marie Skłodowska-Curie Individual Fellowship, G.A. No: 101032113.

BANDGAP TUNABLE ZNGAO THIN FILMS GROWN BY ATOMIC LAYER DEPOSITION FOR HIGH PERFORMANCE ULTRAVIOLET PHOTODETECTION

Yu-Chang Chen¹, Guang Zeng¹, Si-Tong Ding¹, Cai-Yu Shi¹, Hong-Liang Lu^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of ASIC and System, Shanghai Institute of Intelligent Electronics & Systems, School of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China.

² Jiashan Fudan Institute, Jiaxing, Zhejiang Province 314100, China
honglianglu@fudan.edu.cn

Ga₂O₃-doped thin films exhibit great potential in terms of optical and electronic properties. However, efforts are needed to meet the challenge of obtaining high-quality films by doping to achieve high performance ultraviolet (UV) detection with tunable detection wavelengths. In this work, the zinc doped gallium oxide (ZGO) thin films with different Ga:Zn ratios were prepared by atomic layer deposition (ALD). During the film deposition, the plasma-enhanced ALD and thermal ALD were used alternately to grow Ga₂O₃ and ZnO layers, respectively. The as-investigated 15 nm ZGO films showed an accurate doping ratio and excellent uniformity. The bandgap (E_g) was found to be well tunable from 4.45 to 3.21 eV with increasing Zn content. The electronic band structures and the relationship of energy levels were analyzed in detail. Furthermore, the metal-semiconductor-metal devices based on the Ga:Zn 9:1, 5:5, and 1:9 films were fabricated for UV detection. The ZGO thin film photodetectors (PD) exhibited extremely low dark current and an obvious rejection ratio of the responsivity (R) of 254 and 365 nm light, showing the trend in accordance with the E_g value. The Ga:Zn 5:5 PD presented high photo-to-dark current ratio of $\sim 7 \times 10^4$, high R of 17.6 A/W, and an excellent weak-light-detection ability shown by the linear dynamic range of ~ 96.8 dB under 254 nm illumination. This work can fill the void of the doping research field and provide a feasible scheme for the development of high sensitivity photoelectric system.

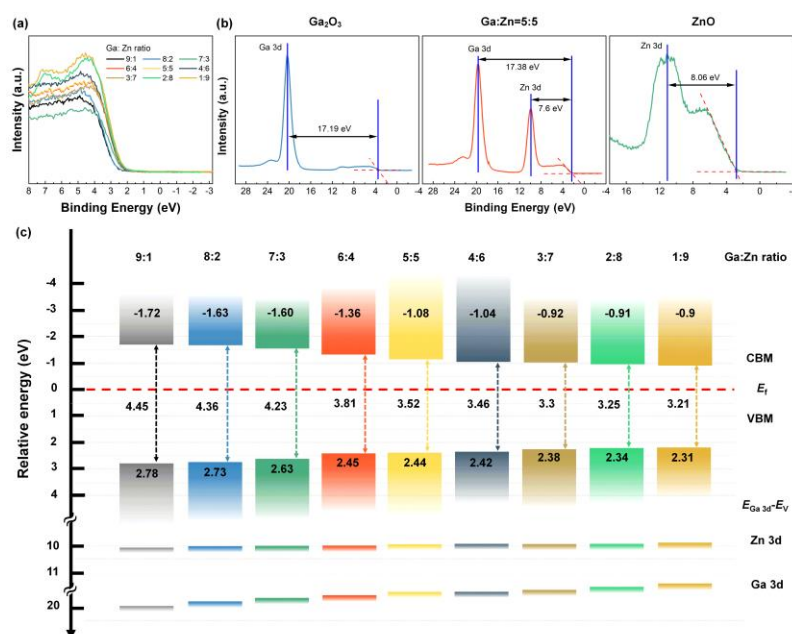


Figure 1. XPS spectra, VBM, and CBM energy alignment of the ALD ZnGaO films as a function of the Ga:Zn ratio

СПОНТАННОЕ ТРАВЛЕНИЕ Cu_2O АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОМ И АТОМНО-СЛОЕВОЕ ТРАВЛЕНИЕ Cu С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ O_2 ИЛИ O_3 И АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА

Азиз И. Абдулагатов
Колорадский университет, Боулдер, Колорадо 80309-0215, США
Aziz.Abdulgatov@Colorado.edu

Термическое атомно-слоевое травление меди (АСТ) было ранее продемонстрировано с использованием повторяющихся поверхностных реакций O_2 или O_3 и гексафторацетилацетона ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, Hhfac) [1]. Для исключения появления примесей галогенов в обрабатываемых материалах, в данной работе изучали АСТ тонких пленок меди с использованием O_2 или O_3 и ацетилацетона ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, Насас). При этом роль O_2 и O_3 сводится к окислению меди, а Насас к селективному (в отношении металлической меди) спонтанному его удалению. Спонтанное травление оксида меди и АСТ Cu изучали с помощью *in situ* спектроскопической эллипсометрии (СЭ). Также было исследовано самоограничиваемость процесса окисления медных пленок, включая влияние O_2 или O_3 на морфологию поверхности, химическое состояние и кристаллографическую структуру полученных оксидных пленок. Были проведены дополнительные исследования порошков Cu_2O для выявления летучих продуктов травления и структурных изменений подложки после реакции Насас.

Пленки оксида меди были получены путем окисления O_2 или O_3 пленок металлической меди при 250 °С. Анализ пленок с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что окисление Cu приводит к образованию гранулированных поверхностей без образования сплошных пленок. Рентгеноструктурный дифракционный анализ (РДА) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) показали, что окисленные пленки представляют собой кубическую форму кристаллического Cu_2O вне зависимости от использования O_2 или O_3 . В свою очередь использование O_3 вело к не контролируемому окислению меди и высокой шероховатости. Более оптимальным было использования O_2 в качестве окислителя. С использованием СЭ определили, что толщина Cu_2O пленок линейно уменьшалась при последовательном напуске Насас во время спонтанного травления. СЭ исследования показали, что АСТ Cu с использованием последовательных реакций O_2 и Насас позволяет травит Cu со скоростью 4,1 Å/цикл при 250 °С.

Исследования методом квадрупольной масс-спектрометрии (КМС) были проведены для реакции Насас на порошках Cu_2O при 250 °С для идентификации летучих продуктов травления. Фрагменты ионизации $\text{Cu}(\text{асас})_2$ и H_2O наблюдали как продукты реакции Насас. Появление $\text{Cu}(\text{асас})_2$ и H_2O согласуется с реакцией диспропорционирования $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Насас} \rightarrow \text{Cu}(\text{асас})_2 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. То есть, при спонтанном травлении часть оксида восстанавливается до металлической меди. Чтобы проверить образование Cu как продукта данной реакции, был проведен рентгеноструктурный анализ порошков Cu_2O после реакции с Насас. Результаты РДА подтвердили, что Cu_2O частично превратился в Cu под воздействием Насас.

[1] E. Mohimi, X.I. Chu, B.B. Trinh, S. Babar, G.S. Girolami and J.R. Abelson, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 7, P491 (2018).

**ЭЛЕКТРЕТНЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДНЫМИ
СТРУКТУРАМИ ХРОМА И ФОСФОРА**

Елена А. Новожилова¹, К.А. Корсакова¹, Анатолий А. Малыгин¹, А.А. Рычков²,
А.Е. Кузнецов²

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

²ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена», Санкт-Петербург, Россия
puhmicronecrokilldozer@gmail.com

Известно, что на функциональные свойства полимерных и композиционных материалов на их основе в значительной степени оказывает влияние не только химическая природа полимерной матрицы, но и состав и структура их поверхности. Одним из эффективных методов для регулирования свойств полимеров и композитов является технология, основанная на принципах метода молекулярного наслаивания (МН) [1-3]. Ранее проведенные исследования показали, что модифицирование по методу МН пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ) и полиэтилена высокого давления (ПЭВД) титан-(Ti) и фосфор-(P)-содержащими функциональными структурами приводит к увеличению стабильности сформированного на их поверхности электретного заряда [4, 5].

В настоящей статье рассмотрено влияние синтезированных на поверхности ПТФЭ моно- и двухкомпонентных фосфор-(P) и хром-(Cr)-оксидных структур и их комбинаций на электретные характеристики, энергетические свойства поверхности и термоокислительную устойчивость полученных композиционных материалов.

Модифицирование поверхности пленок фторполимера P- и Cr-содержащими структурами осуществляли на установке проточного типа путем обработки ПТФЭ при 100°C парами CrO₂Cl₂, POCl₃ и H₂O в токе осушенного воздуха. Полимерные пленки с двухкомпонентными системами на поверхности различались последовательностью обработки оксохлоридом хрома (VI) и оксохлоридом фосфора (V) (табл. 1).

Таблица 1 – Синтезированные образцы на основе пленок политетрафторэтилена

Обозначение образца	Последовательность обработки реагентами
ПТФЭ-P	POCl ₃ и H ₂ O
ПТФЭ-Cr	CrO ₂ Cl ₂ и H ₂ O
ПТФЭ-P-Cr	POCl ₃ и H ₂ O; CrO ₂ Cl ₂ и H ₂ O
ПТФЭ-Cr-P	CrO ₂ Cl ₂ и H ₂ O; POCl ₃ и H ₂ O

Электретирование (формирование заряда на поверхности) модифицированных пленок осуществляли в положительном коронном разряде до начального поверхностного потенциала $V_0 = +190$ В. Термостабильность сформированного электретного заряда образцов ПТФЭ оценивали методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала по температуре полуспада заряда ($T_{0,5}$, при которой $V/V_0 = 0,5$) с последующим моделированием энергетических спектров центров захвата заряда модифицированных полимерных пленок с помощью программы «Виртуальный эксперимент 2.5» [6]. Установлено, что $T_{0,5}$ образцов с моно- и двухкомпонентными элементоксидными

системами увеличилась на 59-216 °С по сравнению с немодифицированным фторполимером. При этом термостабильность электретного заряда образца ПТФЭ-Сг существенно выше, чем у ПТФЭ-Р (Сг-Р, Р-Сг). Из анализа энергетических спектров центров захвата заряда следует, что образец ПТФЭ-Сг обладает ловушками с наибольшими значениями энергии активации по сравнению с другими синтезированными композиционными материалами.

Энергетические характеристики поверхности исходной фторполимерной пленки и модифицированных гибридных материалов оценивали по величине краевых углов смачивания двумя тестовыми жидкостями (вода и глицерин) с последующим расчетом свободной энергии поверхности (СЭП) и ее полярной и дисперсионной составляющих. Модифицирование ПТФЭ Сг-содержащими структурами приводит к значительной гидрофобизации поверхности полимера, и, как следствие, снижению полной СЭП. Композиционные материалы с двухкомпонентными системами обладают еще большей величиной гидрофобности.

Термоокислительную устойчивость модифицированных пленок ПТФЭ исследовали с помощью термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Результаты ДТА указывают на то, что модифицирование пленок ПТФЭ Р- и Сг-содержащими структурами приводит к смещению пиков разложения полимера в область более высоких температур по сравнению с немодифицированным полимером. Результаты ТГ свидетельствуют об увеличении температуры 50%-ой потери массы на 30-50 °С, при этом остаток у модифицированных продуктов составляет 2-18 %масс, в то время как у исходной фторполимерной пленки ~40 %масс.

Работа выполнена с использованием оборудования Первого всероссийского инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) (Соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2021-028).

- [1] Иржак В.И. Структура и свойства полимерных материалов, СПб.: Лань, 2019.
- [2] Кольцов С.И. *Журнал прикладной химии*, 1969, Т. 42, № 5, с. 1023–1028.
- [3] Малыгин А.А. *Российские нанотехнологии*, 2007, Т. 2, № 3–4, с. 87–100.
- [4] Рычков А.А., Малыгин А.А., Трифонов С.А., Рычков Д.А. *Журнал прикладной химии*, 2007, Т. 80, вып. 3, с. 463–467.
- [5] Радюк Е.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А., Рычков А.А., Кузнецов А.Е. *Журнал прикладной химии*, 2019, Т. 92, вып. 8, с. 44–50.
- [6] Рычков А.А., Бойцов В.Г. Электретный эффект в структурах полимер-металл. СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2000.

IMPROVEMENT OF VOLTAGE LINEARITY AND LEAKAGE CURRENT OF MIM CAPACITORS WITH ATOMIC LAYER DEPOSITED Ti-DOPED ZrO₂ INSULATORS

Guang Zheng, Yu-Li He, Bao Zhu, Xiaohan Wu, David Wei Zhang and Shi-Jin Ding
School of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China
baozhu@fudan.edu.cn

MIM capacitors have been widely investigated as passive devices in integrated circuits due to their low parasitic capacitance, low contact resistance and high metal conductivity. With the miniaturization of integrated circuits, it is desirable to reduce the areas of MIM capacitors while maintaining large capacitance values. Therefore, a lot of high dielectric constant (high-k) materials have been investigated to replace conventional SiO₂ and Si₃N₄ dielectrics. Among the common high-k dielectric materials, ZrO₂ has sufficiently high dielectric constant, but exhibits a large positive α value, i.e., poor voltage linearity. Fortunately, it is reported that TiO₂ owns not only a larger k value, but also a negative α value. As a result, the combination between ZrO₂ and TiO₂ could achieve high density MIM capacitors while maintaining a small α value. In this work, Ti-doped ZrO₂ (ZTO) thin films prepared by plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) are explored as the dielectrics of MIM capacitors. And the comprehensive performance including capacitance density, voltage linearity and leakage current of the ZTO capacitors is optimized by adjusting the ALD cycle ratio of TiO₂/ZrO₂ (Ti/Zr) as well as O₂ plasma treatment of the annealed dielectric films.

Firstly, a 70-nm Mo film was deposited on the Si/SiO₂ substrate as a bottom electrode by direct current sputtering. Subsequently, ZTO thin films with different Ti contents were deposited on the bottom electrode of Mo via PEALD. Tetrakis-(dimethylamido)-zirconium (TDMAZr) and Tetrakis-(dimethylamino)-titanium (TDMATi) were used as the precursors for Zr and Ti, respectively, and O₂ plasma was used as the oxygen source. During the film deposition, the substrate temperature was stabilized at 250 °C. To obtain different composition ZTO films, the ALD cycle ratio of TiO₂ to ZrO₂ was changed from 0/1 to 1/1, and all the ZTO films possessed a nominal thickness of 20 nm. For example, the ZTO film corresponding to Ti/Zr=1/1 represents one cycle of ZrO₂ and one cycle of TiO₂ in an ALD supercycle. The growth rates of ZrO₂ and TiO₂ were about 0.81 Å/cycle and 0.45 Å/cycle, respectively. Then, the grown dielectric films were annealed in a furnace under N₂ ambient at 400 °C for 30 min. Further, in order to effectively reduce the leakage current of the capacitor, the annealed dielectric films were returned to the ALD chamber for O₂ plasma treatment at a power of 2 kW. Then, the top Mo film was immediately deposited by sputtering. Finally, the top electrodes with an area of 100 μm² was formed via lithography and dry etching.

The results show that modulation of capacitance density and quadratic voltage coefficient of capacitance (α) is achieved for the MIM capacitors by adjusting the ALD cycle ratio of TiO₂/ZrO₂ (Ti/Zr). The α value exhibits a decreasing trend with increasing the content of Ti, even down to a negative value. In terms of Ti/Zr = 1/2, the capacitor shows a minimum $|\alpha|$ value of 219 ppm/V², accompanied by a capacitance density of 11.64 fF/μm². Further, an additional O₂ plasma treatment (5 min) of the ZTO dielectric significantly reduces the leakage current by three orders of magnitude; meanwhile, the α value decreases by ~42 %. In a word, the optimized capacitor demonstrates good electrical properties including a capacitance density of 12.21 fF/μm², α of 128 ppm/V², leakage current of 7.85×10⁻⁷ A/cm² @ 1 V, and temperature coefficient of capacitance (TCC) of 194 ppm/K. This is related to the passivation of oxygen vacancies in ZTO caused by O₂ plasma treatment.

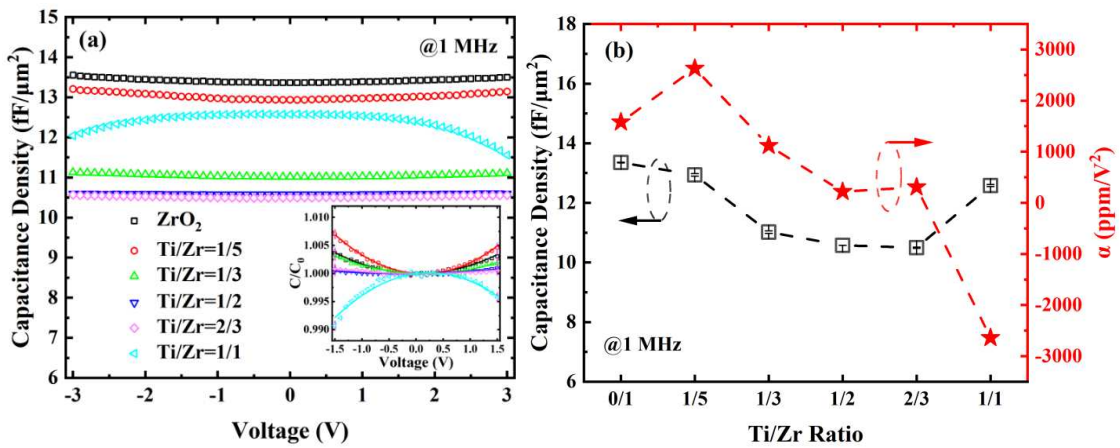


Figure 1 (a) C - V curves of ZTO MIM capacitors with different Ti content at 1 MHz, and the inset is the normalized capacitance (C/C_0)- V curves, where C_0 represents the capacitance value at zero bias; (b) comparison of the capacitance density and the extracted α values of MIM capacitors with different Ti content.

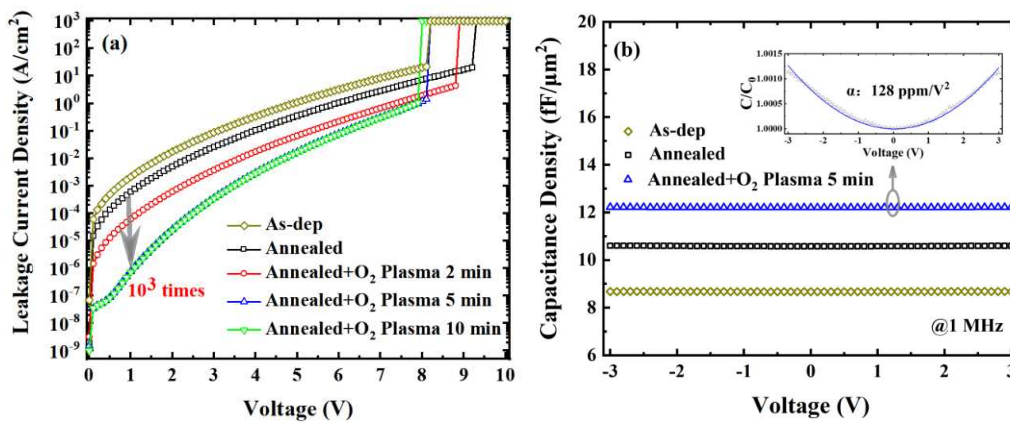


Figure 2 (a) J - V and (b) C - V curves of the interested capacitor with Ti/Zr = 1/2 under different post-treatment conditions. The inset shows the normalized capacitance versus voltage for the capacitor with post-annealing plus 5 min O_2 plasma treatment.

Table 1. Performance of our MIM capacitors studied in this work

Dielectric	Capacitance density @1MHz (fF/μm ²)	Leakage current @1V (A/cm ²)	α (ppm/V ²)	k value @1MHz
ZrO ₂	13.35	2.22×10^{-7}	1580	30.18
Ti/Zr=1/5	12.94	9.89×10^{-7}	2630	29.24
Ti/Zr=1/3	11.02	1.13×10^{-6}	1120	24.91
Ti/Zr=1/2	10.58	6.07×10^{-4}	219	23.90
Ti/Zr=2/3	10.50	1.35×10^{-3}	309	23.72
Ti/Zr=1/1	12.58	7.18×10^{-2}	-2640	28.43
Ti/Zr=1/2 (OPT)	12.21	7.85×10^{-7}	128	27.59

OPT: O_2 plasma treatment for 5 minutes

ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ПО ОЦЕНКЕ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Евгений А. Соснов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
sosnov@lti-gti.ru

Одним из важных факторов, определяющих функциональные характеристики наносимого в ходе молекулярного наслаивания (МН) наноразмерного покрытия, является координационное состояние привитых на поверхности атомов. Эффективным методом, позволяющим оценить строение элементсодержащих полиэдров на поверхности твердофазных материалов, является электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО) в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Учитывая глубину проникновения в твердофазные объекты излучения указанного диапазона, метод позволяет проводить идентификацию состава поверхностного слоя толщиной не более 5 нм. Однако при наличии на поверхности атомов с различным координационным окружением достаточно сложно охарактеризовать состав поверхностного слоя.

В работе представлен вариант математической обработки спектра ЭСДО, позволяющий выявить отдельные составляющие сложного спектра. Предложено край фундаментальной полосы поглощения рассматривать как вероятность нахождения электрона с энергией E_i вблизи точки квантового перехода (E_0), описываемую распределением Ферми–Дирака:

$$n_i = \frac{n_0}{1 + \exp((E_i - E_0) / kT)}, \quad (1)$$

где n_i – количество носителей, преодолевших запрещенную зону; n_0 – количество подвижных носителей в области поглощения излучения; k – постоянная Больцмана; T – температура, К.

В случае присутствия на поверхности нескольких (j) типов структур с различным координационным окружением атома, каждый из переходов может быть описан распределением Ферми–Дирака:

$$I_{ij} = \frac{I_{0j}}{1 + \exp((E_i - E_{0j}) / \beta_j)}, \quad (2)$$

где I_{0j} – интенсивность перехода для j -того типа поверхностных структур; I_{ij} – вклад j -того типа структур в i -той точке спектра; E_{0j} – энергия квантового перехода для j -того типа поверхностных структур; β_j – коэффициент, характеризующий размытие полосы перехода.

На примере ряда носителей различного генезиса с нанесенными по технологии МН элементоксидными покрытиями различной толщины продемонстрированы возможности математической обработки спектров ЭСДО по определению координационного состояния полиэдров с различным пространственным окружением привитого атома.

Результаты математической обработки экспериментальных спектров сопоставлены с другими методами представления спектров ЭСДО (определение положения края полосы поглощения по методу касательных, представление в координатах Гуревича–Кубелки–Мунка (ГКМ) (F_R), Тауца $(\alpha h\nu)^m \propto (h\nu - E_g)$) и результатами аппаратного дифференцирования спектров. Показана ограниченная применимость представлений ГКМ и Тауца для характеристики элементсодержащих наноструктур и нанопокровов.

В работе представлена чувствительность предложенного метода математической обработки спектров ЭСДО как к замене функциональных группировок, входящих в состав элементоксидного полиэдра, так и к искажениям симметрии полиэдра, вызванным влиянием подложки или межфункциональными взаимодействиями при формировании полиэлементных моно-/полислоистых поверхностных структур. Предложена методика обработки спектра с переносом заряда в случае протекания межфункциональных red-ox взаимодействий.

Работа подготовлена в рамках образовательной программы Первого всероссийского инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ (ТУ) (соглашение Министерства образования и науки России № 075-15-2021-028).

СЕКЦИЯ
Химия и технология неорганических АСО пленок

—

SECTION
Chemistry and Technology of inorganic ALD Films

ПЛАЗМОСТИМУЛИРОВАННОЕ АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА ГАФНИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ БУФЕРНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ

Аскар А. Резванов^{1,2,3}, Сергей С. Зюзин^{1,2}, Владимир А. Гвоздев¹, Никита Н. Матвеев¹, Вячеслав С. Константинов^{1,2}, Александр А. Резник^{1,2}, Сергей Н. Поляков⁴, Максим Г. Козодаев², Анна Г. Черникова², Роман В. Хакимов² и Андрей М. Маркеев²

¹ АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники», Москва, Зеленоград, Россия

² Московский физико-технический институт (НИУ), Долгопрудный, Россия

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴ Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, Троицк, Россия
arezvanov@niime.ru

Сегнетоэлектрическая энергонезависимая память (FeRAM) – запоминающее устройство, элемент хранения которого представляет собой конденсатор, в котором в качестве диэлектрика, расположенного между нижним и верхним электродами, используется сегнетоэлектрический материал, к примеру, оксид гафния [1]. FeRAM потенциально демонстрирует отличные характеристики: низкое энергопотребление, более быстрые операции чтения/записи и более высокую долговечность [2] по сравнению с аналогичными видами энергонезависимой памяти. Пленки на основе оксида гафния, легированные цирконием, являются перспективными с точки зрения совместимости классической КМОП-технологией. Однако есть ряд фундаментальных проблем, одна из которых связана с эффектом встроенного поля, что обуславливается накоплением заряда, который связан с вакансиями кислорода на границе раздела электрод/сегнетоэлектрик [3]. Эти паразитные заряды создают внутреннее поле, которое направлено в противоположную сторону поля чтения, что частично блокирует поле импульса чтения. Одним из потенциальных методов подавления данного паразитного эффекта является использование дополнительных буферных слоев [4].

В данной работе реализуется процесс плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения (ПАСО) оксида гафния, легированного цирконием ($\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$), на отечественной установке Изофаз ТМ-200-01. Осаждение проводилось посредством поверхностной реакции последовательно подаваемых прекурсоров гафния и циркония, между которыми происходило окисление путем подачи кислородной плазмы O_2 .

На рис. 1 показана карта распределения толщины пленки HZO по поверхности пластины 200 мм, а также состав пленки в двух точках (центр и край пластины), полученные с помощью РФЭС. Анализ полученных результатов показывает, что пленка HZO растет по всей поверхности равномерно, среднеквадратичное отклонение (СКО) составляет менее 1 % (рис. 1а). При этом отношение концентрации Hf/Zr как в центре, так и на крае пластины идентичны, что свидетельствует также и об однородности состава пленки по пластине.

На рис. 2 показаны результаты структурного анализа сформированной пленки после проведения процесса быстрого термического отжига при температурах 300–600 °С. Полученные дифрактограммы дают нам информацию о том, что после осаждения пленка аморфная, а после дополнительного БТО она кристаллизуется. При этом можно идентифицировать пик при значении угла 30.4° (2θ), соответствующего ожидаемому местоположению (111) отражения орторомбической фазы HZO. При этом не

наблюдается моноклинной (111) фазы (ожидаемый угол около 27°), что свидетельствует о хорошем качестве пленки. При этом вектор поляризации составляет порядка $25\text{--}30\text{ мкКл/см}^2$ (рис. 2б), что свидетельствует о хорошем окне памяти.

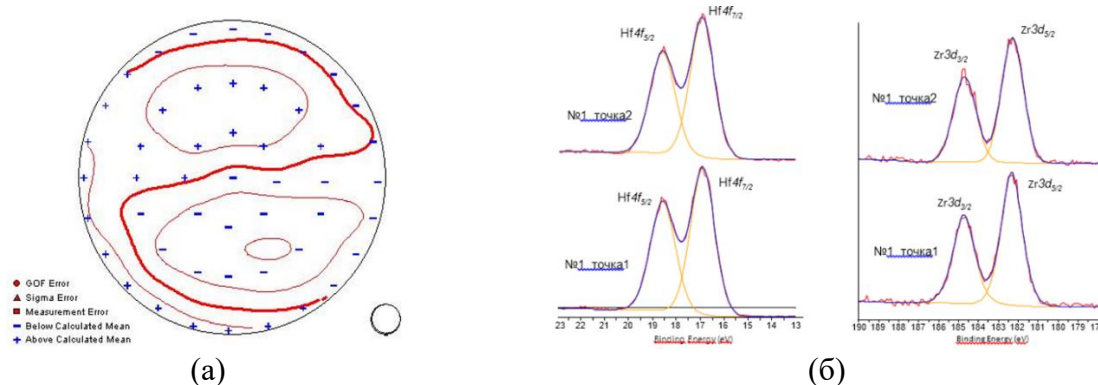


Рис. 1. (а) Карта распределения толщины HZO по пластине 200 мм, (б) РФЭС спектры в центре и на краю пластины.

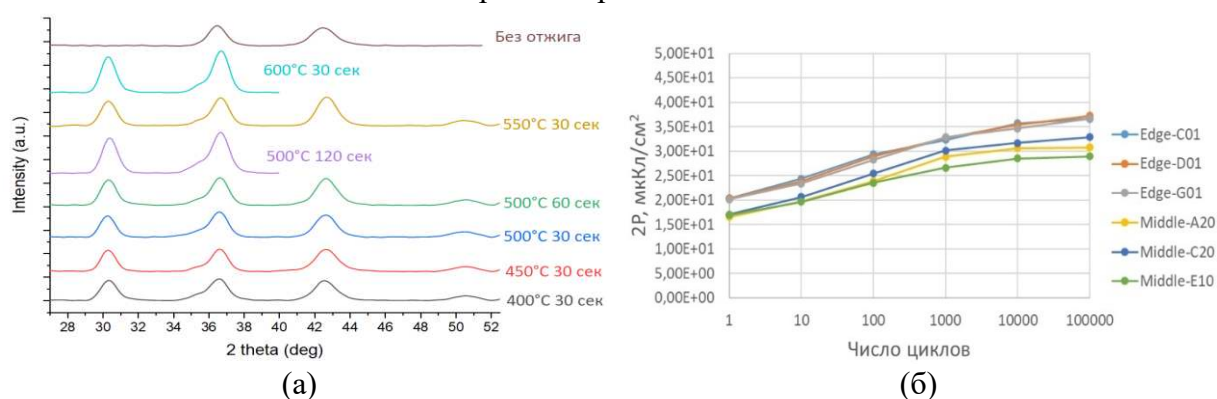


Рис. 2. (а) Дифрактограммы исследуемой пленки до и после БТО, (б) Значение вектора поляризации в зависимости от числа циклирования

В данной работе также рассмотрены методы увеличения ресурса и времени хранения путем добавления буферных слоев на основе выращенных методом АСО тонких пленок HfO₂, ZrO₂, TiO₂. В частности, предварительные исследования на деградацию показали, что добавление буферного слоя ZrO₂ снижает вклад емкостного отклика при сравнении с поляризационным, а деградация поляризационного отклика снижается в 3 раза, по сравнению с образцом без буферного слоя, что потенциально должно позитивно сказаться на увеличении времени хранения. Ранее отмечалось, что добавление тонкой пленки TiO₂ (1–5 нм), сформированной методом АСО, позволяет увеличить ресурс до 10⁹ циклов. В рамках данной работы была разработана процесс по формированию тонкого слоя TiO_x (толщиной 1–3 нм) путем окисления TiN в реакторе АСО в плазме O₂ при повышенной температуре.

Работа выполнена при поддержке Фонда перспективных исследований.

[1] D.R. Islamov et al. Identification of the nature of traps involved in the field cycling of Hf0.5Zr0.5O₂-based ferroelectric thin films, *Acta Materialia*, 2019. vol. 166, pp. 47–55.

[2] S. Kargar, F. Nawab, *Distributed and Parallel Databases*, 2022, pp. 1–27.

[3] H. Ishiwara, Ferroelectric random access memories, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2012, vol. 12, pp. 7619–7627.

[4] T. Onaya et al., Ferroelectricity of HfxZr1–xO₂ Thin Films Fabricated Using TiN Stressor and ZrO₂ Nucleation Techniques, *ECS Transactions*, 2018, vol. 86, p. 31.

ШИРОКОАПЕРТУРНЫЙ ПЛАЗМЕННЫЙ ИСТОЧНИК ПОТОКОВ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ИОНОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ПЛАЗМА-СТИМУЛИРОВАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ И ТРАВЛЕНИЯ СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК

Назир А. Ашурбеков¹, Мадина З. Закарьяева^{1,2}, Кади О. Иминов¹,
Курбан М. Рабаданов¹, Муртазали Х. Рабаданов¹, Гаджи Ш. Шахсинов¹
¹ Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
² Институт физика ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия
nashurb@mail.ru

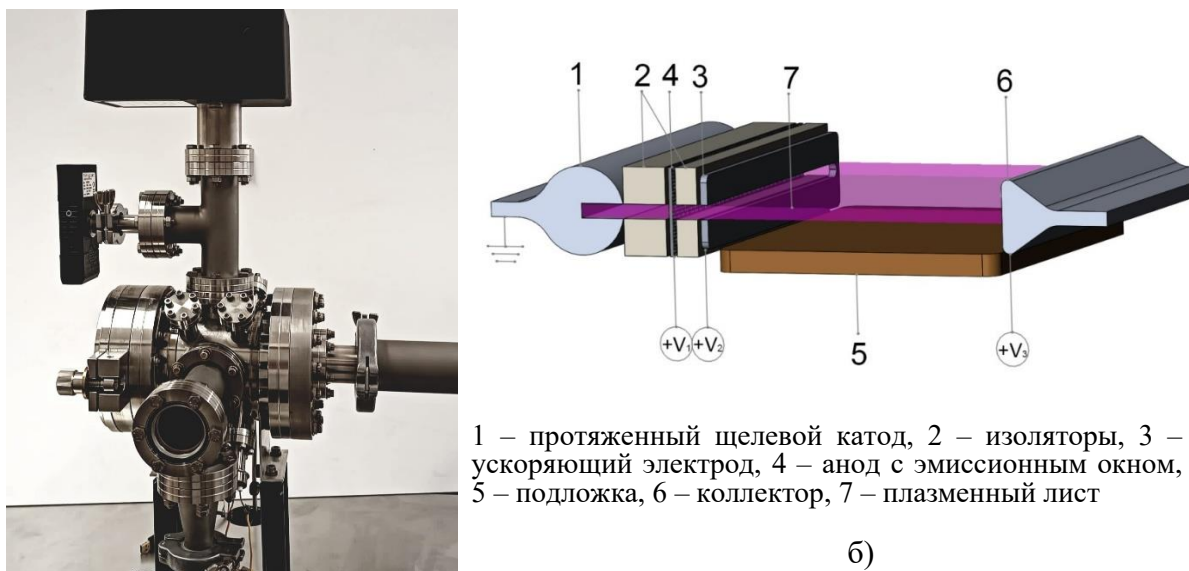
Осаждение и травление атомарных слоев материала с использованием плазма-стимулированных технологий атомно-слоевого осаждения (Atomic Layer Deposition, ALD) и атомно-слоевого травления (Atomic Layer Etching, ALE) заняло видное место в синтезе наноразмерных пленок и 3D структур с точным контролем процессов роста и травления [1-4]. При создании 3D наноразмерных структур плазменное травление атомарного слоя позволяет не только удалить один монослой материала, но и оставить неповрежденными соседние слои. Такая прецизионность технологии достигается созданием ионных потоков с точным контролем величины потока частиц при крайне низкой энергии ионов. Исследования последних лет показали, что для этих целей хорошо подходит плазма, генерируемая электронным пучком, поскольку она обычно характеризуется высокой плотностью заряженных частиц (10^{10} - 10^{12} см⁻³) и низкими электронными температурами для вторичных плазменных электронов (<1,0 эВ).

В этой работе мы обсуждаем возможность создания широкоапертурных низкоэнергетических потоков ионов с использованием импульсно-периодических разрядов с протяженным полым катодом [5]. Общий вид плазменного реактора и блок-схема широкоапертурного плазменного источника потоков низкоэнергетических ионов представлены на рис.1. Для получения пучковой плазмы разработан источник ленточных электронных пучков на основе импульсно-периодического разряда наносекундной длительности с протяженным полым катодом [6]. Катод представляет собой цилиндрический стержень из алюминия длиной 5 см и диаметром 1.2 см, вдоль которой прорезана прямоугольная полость (щель) шириной 0.2 см, глубиной 0.6 см (рис. 1б). Анод удален от катода на расстояние 0.6 см и представляет собой плоскую пластину из алюминия с эмиссионным окном прямоугольного поперечного сечения 0.4×5 см, перекрытым мелкой вольфрамовой сеткой. Размер элементарной ячейки сетки составляет величину 0.5×0.5 мм, геометрическая прозрачность – 70%. Формируемый плазменным источником электронный пучок вытягивается ускоряющим напряжением на электроде, расположенном на расстоянии 0.5 см от сетки. Далее электронный пучок транспортируется на расстояние 4 см в сторону коллектора, в результате чего формируется «плазменный лист» площадью 5×4 см, выступающий в роли широкоапертурного эмиттера потоков низкоэнергетических ионов на поверхность подложки. Такой плазменный источник ионных потоков подсоединялся к плазменному реактору через стандартный вакуумный фланец CF2,75.

В работе мы уделяем особое внимание оптимизации условий формирования ленточного электронного пучка с управляемыми характеристиками плотности и энергии электронов для получения широкоапертурного источника низкоэнергетических ионных потоков. С этой целью налажена диагностика плотности электронов и возбужденных атомов плазмы, энергии и плотности ленточного пучка электронов, пространственной структуры разряда в источнике электронного пучка и в области формирования ионных потоков.

Все измерения проводились в спектрально чистых неоне и аргоне. Массовый состав остаточных газов в плазменном реакторе контролировался масс-спектрографом модели Extorr RGA-300M.

С использованием результатов экспериментальных исследований разработана и исследована самосогласованная численная модель для данного плазменного источника ленточных электронных пучков [7-9].



а)

Рис. 1. Общий вид плазменного реактора (а) и блок-схема широкоапертурного плазменного источника потоков низкоэнергетических ионов (б)

Показано, что при исследованных условиях для аргона доля пучковой составляющей электронной компоненты может составить до 10 процентов от общей плотности электронов в разряде. Энергия электронов в ленточном электронном пучке может регулироваться в диапазоне от 0.7 до 1.5 кэВ. Площадь относительно однородной поверхности эмиттера ионных потоков («плазменного листа») может составить до 15 см². Энергия ионов пучка может регулироваться в области величин 1 эВ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта Госзадания FZNZ–2020–0002.

[1] I. Adamovich, S. Agarwal, E. Ahedo, L.L. Alves, S. Baalrud, et al. The 2022 Plasma Roadmap: low temperature plasma science and technology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, 55 (37), p. 373001.

[2] Tahsin Faraz, Karsten Arts, Saurabh Karwa, Harm C. M. Knoop, Wilhelmus M. M. Kessels. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2019. 28 024002

[3] S.G. Walton, D.R. Boris, S.G. Rosenberg, H. Miyazoe, E.A. Joseph, S.U. Engelmann. *Journal of Vacuum Science & Technology*. 2021. A 39, 033002

[4] Chen Li, Valery Godyak, Thorsten Hofmann, Klaus Edinger, and Gottlieb S. Oehrlein *J. Vac. Sci. Technol.* 2020. A 38, 033001.

[5] N.A. Ashurbekov, K.O. Iminov Generation of high-energy electrons in the nanosecond gas discharges with a hollow cathode Generation of Runaway Electron Beams and X-Rays in High Pressure Gases vol 1, ed V F Tarasenko. - New York: *Nova Publishers*, 2016. – P. 421.

[6] Н.А. Ашурбеков, К.О. Иминов, М.З. Закарьяева, А.А. Муртазаева, Г.Ш. Шахсинов. Патент RU № 2722690 С1. Заявка 2019139000 от 29.11.2019. Оpubл. 03.06.2020, Бюл. № 16.

[7] N.A. Ashurbekov, K.O. Iminov, K.M. Rabadanov, G.S. Shakhsinov, M.Z. Zakaryaeva, and M.B. Kurbangadzhieva, *Plasma Science and Technology*. 2023, vol. 25, no. 3, p. 035405.

[8] N.A. Ashurbekov, M.Z. Zakaryaeva, K.M. Rabadanov, K.O. Iminov, M.B. Kurbangadzhieva, and A.A. Kudryavtsev. *Phys. Plasmas*. 2022. 29, 123905.

[9] N.A. Ashurbekov, M.Z. Zakaryaeva, K.O. Iminov, K.M. Rabadanov, and G.Sh. Shakhsinov. *High Temperature*. 2022, Vol. 60, No. 5, pp. 745–751

ВТОРИЧНЫЕ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ВАНАДИЙОКСИДНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Евгений О. Дроздов, Д.В. Бузина, Анатолий А. Малков
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
xdeox88@gmail.com

Ванадийсодержащие соединения, нанесенные на пористые кремнеземные носители, используются в качестве индикаторов влажности, адсорбентов различных газов и паров, а также находят широкое применение в реализации разнообразных каталитических процессов, таких как реакции окисления спиртов, алканов и алкенов, гидроксирования и ароматических соединений и дегидрирования алканов, окислительного галогенирования, фотокатализа. Среди известных в настоящее время способов получения, нанесенных ванадийоксидных структур своей прецизионностью отличается метод молекулярного наслаивания (МН), реализуемый путем осуществления нескольких попеременных последовательных стадий, составляющих один цикл МН. При синтезе ванадийоксидных структур один цикл МН включает следующие стадии: предварительную термическую обработку исходного кремнезема; обработку твердофазной матрицы парами реагента (например, VOCl_3) – стадия «хемосорбции»; удаление из пористого пространства подложки избытка реагента и образовавшихся паров HCl – стадия десорбции; обработку образовавшихся ванадийсодержащих групп парами воды – стадия гидролиза; удаление избытка паров воды и образовавшихся паров HCl (стадия термообработки). Последовательная циклическая обработка повторяется необходимое число раз.

Ранее основное внимание было направлено на изучение взаимодействия низкомолекулярных реагентов с поверхностью подложки, приводящих к формированию связей $\text{Si-O-}\ddot{\text{O}}$ (на первом цикле МН) или $\ddot{\text{O}}\text{-O-}\ddot{\text{O}}$ (на втором и последующих циклах). В то же время возможные вторичные превращения с участием уже сформированных ванадийсодержащих структур могут оказывать влияние на состав и локальное строение формируемого слоя.

Установление взаимосвязи между условиями синтеза методом МН и характером протекающих химических превращений, приводящих к формированию определенного вида поверхностных структур чисто эмпирическим путем требует проведения большого объема экспериментальных исследований. При этом рассматриваемые процессы на каждой из стадий могут сопровождаться протеканием химических превращений по альтернативным маршрутам, оказывающих влияние на состав и строение формирующихся поверхностных наноструктур.

Для прогнозирования возможных вторичных превращений актуальным является привлечение квантовохимического моделирования, позволяющего получать необходимую дополнительную информацию, касающуюся особенностей протекания процессов молекулярного наслаивания, в частности, влияния температурных и концентрационных факторов на число связей функциональных групп с поверхностью, обеспечивая возможность прогнозирования режимов синтеза и состава целевых продуктов, а также их спектральной идентификации.

Целью работы являлось проведение сопоставительного анализа результатов квантовохимического моделирования и экспериментальных данных для прогнозирования возможных вторичных превращений синтезируемых ванадийхлор- и гидроксилсодержащих функциональных групп на поверхности кремнезема, приводящих к изменению характера формирующихся элементоксидных структур в процессе их синтеза методом молекулярного наслаивания.

Синтез ванадийоксидных систем осуществляли на кремнеземах марок ШСКГ, КСКГ и КСС-4, а также аэросила А-300 методом МН на установке проточного типа (газ-носитель – азот) с использованием в качестве реагентов паров VOCl_3 и H_2O [1]. Проводили до 3 циклов молекулярного наслаивания. Температуру предварительной обработки исходных матриц и различных стадий МН варьировали в диапазоне 200–600 °С.

Квантово-химические расчеты производили в программном пакете Gaussian®16 A.03 с использованием метода теории функционала плотности B3LYP и базисного набора атомных орбиталей 6-31G(d, p), ранее показавших свою эффективность при моделировании процессов взаимодействия VOCl_3 с поверхностью кремнезема [1]. ОН-группы поверхности кремнезема и привитые ванадийоксидные структуры рассматривали в рамках кластерного подхода с применением модели, содержащей 10 атомов кремния и построенной на основе сечения (111) β -квартцита [1]. Прогнозирование равновесного химического состава смеси взаимодействующих компонентов проводили путем минимизации энергии Гиббса системы в приближении закрытой изобарно-изотермической системы по методике, ранее применявшейся в работе [1].

С использованием квантовохимических моделей различных конфигураций поверхностных ванадийоксохлоридных структур, потенциально присутствующих на поверхности кремнезема на стадии десорбции, проведена оценка возможности протекания структурно-химических превращений, сопровождающихся изменением строения ванадийсодержащих групп и возможным выделением в газовую фазу молекул VOCl_3 в зависимости от температуры. На основании результатов химического анализа и ИК-спектроскопии подтверждено происходящее при повышении температуры проведения стадии десорбции взаимодействие между монодентатными ванадийоксохлоридными группами, сопровождающееся увеличением среднего числа связей атомов ванадия с подложкой.

На основании анализа экспериментальных данных предложены схемы взаимодействия образующихся на стадии парофазного гидролиза ОН-групп, связанных с атомами ванадия. С использованием результатов квантово-химического моделирования подтверждена высокая термодинамическая вероятность конденсации соседних ванадийгидроксильных структур на поверхности кремнезема и проведена оценка влияния температуры и присутствия паров воды в системе на рассматриваемый процесс, являющийся одним из объяснений отклонения наблюдаемого снижения прироста содержания ванадия после первого цикла МН по сравнению с ожидаемыми величинами.

Интерес представляет спектральная идентификация ванадийоксидных центров на втором и последующих циклах МН. На основании термодинамических расчетов были определены наиболее вероятные структуры после проведения двух циклов МН, для которых были вычислены частоты (в гармоническом приближении и с учетом ангармонизма) валентных колебаний (V)O-H, Si-O-V, V-O-V, V-OH. Коэффициент детерминации в полученных линейных зависимостях ангармонической частоты от гармонической близок к единице, что позволяет использовать полученные аппроксимирующие зависимости для быстрой коррекции положения гармонической частоты без необходимости проведения дополнительных расчетов. Наблюдается соответствие расчетных данных и экспериментально полученных спектров с учетом химического состава образцов.

Таким образом, квантовохимическое моделирование позволяет прогнозировать и интерпретировать экспериментально наблюдаемые изменения химического состава и спектральных характеристик ванадийсодержащих структур и нанослоев и обосновать выдвинутые предположения о протекании структурно-химических превращений на поверхности кремнезема. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации режимов синтеза и конструирования функциональных материалов (катализаторов, сорбентов).

Работа выполнена при поддержке Первого всероссийского инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ (ТУ) (Соглашение Минобрнауки России № 075-15-2021-028).

[1] Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А. *Журнал общей химии*, 2020, Т. 90, № 5, с. 795–805.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ АЛЮМИНИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТМА, MoO_2Cl_2 И H_2O

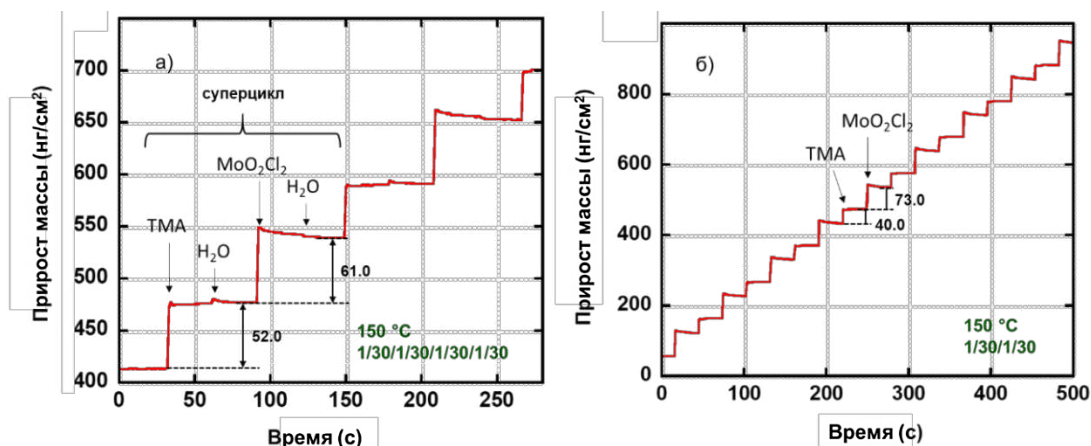
Абай М. Максумова, Ильмутдин. М. Абдулагатов, Муртазали. Х. Рабаданов, Азиз. И. Абдулагатов

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
abay.maksumova2016@yandex.ru

Алюминий-молибденовые смешанные оксиды $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, их гетерогенные смеси/наноламинаты $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_x$, молибдат алюминия ($\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$) применяются или имеют перспективы применения в качестве твердофазных электролитов, катализаторов, фотоэлектрических элементов, сухих смазок и т.д.

В работе атомно-слоевое осаждение (АСО) тонких пленок $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ осуществляли за счет повторяющихся поверхностных реакций паров триметилалюминия ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), диоксида молибдена (MoO_2Cl_2) и воды (H_2O). Исследование процесса роста пленок осуществляли *in situ* с использованием кварцевых пьезоэлектрических микровесов (КПМ) и *ex situ* с применением рентгеновских методов анализа. АСО $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ проводили с использованием суперциклов, состоящих из субциклов $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$. На рис. 1а представлен наблюдаемый при 150°C сигнал КПМ в процессе АСО пленок $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с соотношением субциклов ТМА/ H_2O и $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$, равном 1:1.

Рис. 1. Изменение прироста массы со временем при 150°C для суперцикла (а)



$\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с использованием ТМА, MoO_2Cl_2 и H_2O , (б) с использованием ТМА и MoO_2Cl_2

На рис. 1а) видно, что для пленок $1\text{Al}1\text{MoO}$ прирост массы после ТМА/ H_2O -субцикла составляет 52.0 ng/cm^2 , что почти вдвое больше прироста массы, наблюдаемого для АСО Al_2O_3 с использованием ТМА и H_2O ($\sim 32.0 \text{ ng/cm}^2$). Прирост массы после субцикла $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ составил 61.0 ng/cm^2 . При 150°C показана линейность роста пленки с постоянной роста $5.39 \text{ \AA/суперцикл}$. Плотность полученной пленки составляла 3.44 г/см^3 , а шероховатость в пределах 15 \AA . Детальный анализ полученных пленок показал частичное восстановление молибдена в степени окисления +6 до +5 и +4.

На рис. 1б) показан КПМ сигнал, наблюдаемый для безводного АСО процесса с использованием цикла ТМА- MoO_2Cl_2 . Прирост массы после запуска ТМА составил 40.0 ng/cm^2 . При запуске MoO_2Cl_2 наблюдается прирост массы, равный 73.0 ng/cm^2 . Значение постоянной роста для полученной при 150°C пленки составило 3.94 \AA/цикл , плотности - 3.70 г/см^3 , а шероховатость была в пределах 10 \AA . Рентгенодифракционный анализ (РДА) показал, что все полученные пленки имели аморфную структуру.

Работа выполнена в рамках государственного задания FZNZ-2020-0002.

ATOMIC LAYER DEPOSITION OF ALUMINUM-MOLYBDENUM OXIDE FILMS USING TMA, MoO₂Cl₂, AND H₂O

Abay M. Maksumova, Ilmutdin M. Abdulagatov, Murtazali Kh. Rabadanov, Aziz I. Abdulagatov

Dagestan State University, Makhachkala, Russia
abay.maksumova2016@yandex.ru

Aluminum-molybdenum mixed oxides Al_xMo_yO_z, their heterogeneous mixtures/nanolaminates Al₂O₃-MoO_x, aluminum molybdate (Al₂(MoO₄)₃) are used or can be used as solid-state electrolytes, catalysts, photovoltaic cells, dry lubricants, etc.

In this work, atomic layer deposition (ALD) of Al_xMo_yO_z thin films was carried out by repeated surface reactions of trimethylaluminum (TMA, Al(CH₃)₃), molybdenum dichloride dioxide (MoO₂Cl₂), and water (H₂O). The film growth process was studied in situ using a quartz crystal microbalance (QCM) and ex situ using X-Ray analysis methods. Al_xMo_yO_z ALD was carried out using supercycles consisting of Al(CH₃)₃/H₂O and MoO₂Cl₂/H₂O subcycles. Figure 1a shows the QCM signal observed at 150 °C during ALD of Al_xMo_yO_z films with a 1:1 ratio of TMA/H₂O and MoO₂Cl₂/H₂O subcycles.

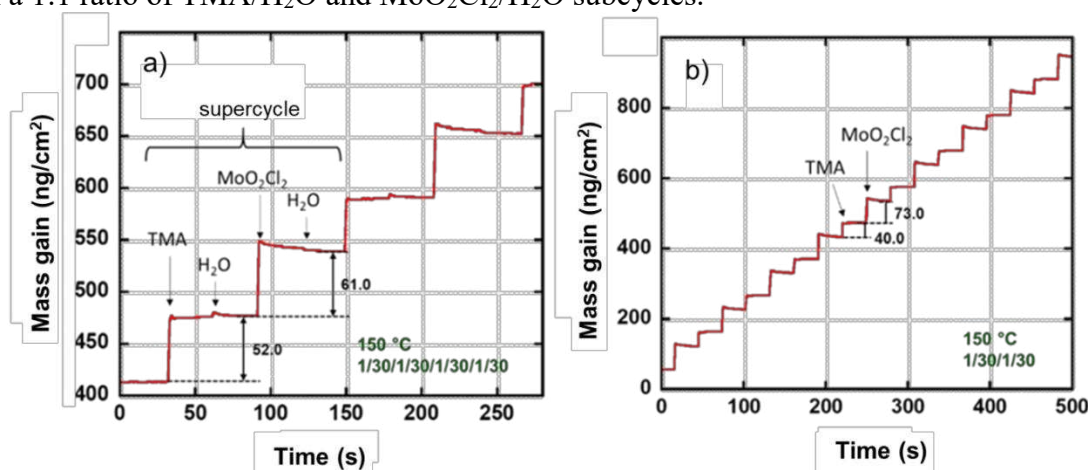


Figure 1. Mass gain for the supercycle at 150 °C (a) ALD Al_xMo_yO_z using TMA, MoO₂Cl₂ and H₂O, (b) ALD using TMA and MoO₂Cl₂

Fig. 1a shows that for 1Al1MoO films, the mass gain after the TMA/H₂O subcycle is 52.0 ng/cm², which is almost twice as much as the mass gain observed for Al₂O₃ ALD using TMA and H₂O (~32.0 ng/cm²). The mass gain after the MoO₂Cl₂/H₂O subcycle was 61.0 ng/cm². At 150°C the film growth is linear with a growth rate of 5.39 Å/supercycle. The density of the film was 3.44 g/cm³, and the roughness was within 15 Å. A detailed analysis of the obtained films showed partial reduction of molybdenum in the oxidation state +6 to +5 and +4.

Fig. 1b shows the QCM signal observed for a waterless ALD process using the TMA-MoO₂Cl₂ cycle. The mass gain after TMA dosing was 40.0 ng/cm². The mass gain after MoO₂Cl₂ dosing was 73.0 ng/cm². The value of the growth rate for the film obtained at 150°C was 3.94 Å/cycle, the density was 3.70 g/cm³, and the roughness was within 10 Å. X-Ray diffraction analysis (XRD) showed that all obtained films had an amorphous structure.

The work was carried out with the funding of the government task FZNZ-2020-0002.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ MoOCl₄ и H₂O С ПОВЕРХНОСТЬЮ β-КРИСТОБАЛИТА В ПРОЦЕССЕ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДА МОЛИБДЕНА

С.Г. Гаджимурадов¹, С.И. Сулейманов^{1,2}, А.М. Максумова¹, И.М. Абдулагатов¹,
А.С. Дациев¹, А.И. Абдулагатов¹

¹ Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия

² Институт физики ДФИЦ РАН, г. Махачкала, Россия

gadjimuradov.sadr1@gmail.com

Оксид молибдена (MoO₃) один из технологически важных материалов. Тонкие пленки MoO₃ применяются в литиевых ионных батареях, электрохромных окнах, катализе, газовых датчиках и т.д. Ранее нами был экспериментально исследован рост пленок MoO₃ с использованием окситетрахлорида молибдена (MoOCl₄) и H₂O методом атомно-слоевого осаждения (АСО) [1]. Химию поверхности исследовали экспериментально в режиме реального времени (*in situ*) с использованием кварцевых пьезоэлектрических микровесов (КПМ) [1].

В данной работе квантово-химические расчёты термодинамических и ИК-спектроскопических параметров были использованы для оценки степени протекания реакций роста MoO₃ на поверхности β-кристобалита (SiO₂). Нами были выполнены квантово-химические расчёты термодинамических потенциалов реакций АСО и колебательные частоты ИК-спектров молибденсодержащих структур -O-MoOCl_x(OH)_{3-x} (x=1-3) методом DFT/PBE/def2-TZVP, с использованием кластерных моделей поверхности SiO₂ на основе сечения <111> с параметрами β-кристобалита (в качестве псевдоатомов использовали атомы Н).

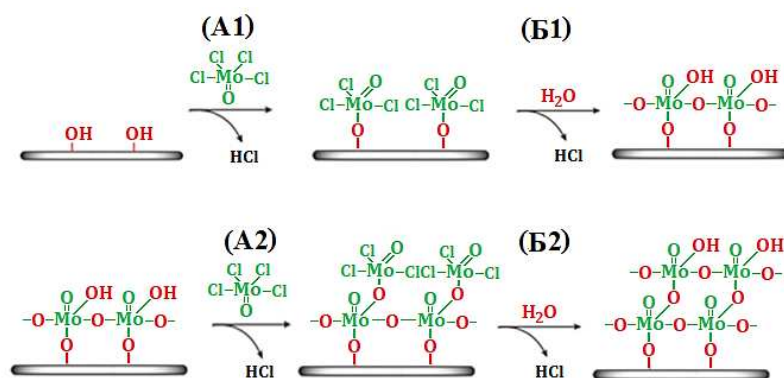


Рисунок 1. - Предпочтительные реакции АСО по данным DFT расчётов

Согласно квантово-химическим расчётам наиболее выгодно образование моноденатных структур, соединённых между собой кислородными мостиками (рис.1 (A1-Б1) и табл. 1), образованными дегидратацией соседних Мо-гидроксильных групп, что согласуется с механизмом роста пленки, полученной на основе экспериментальных КПМ данных [1,2]. Расчеты также показывают, что степень замещения хлора с ростом температуры уменьшается (табл. 1).

Таблица 1. Рассчитанные методом DFT энергия Гиббса (ΔG) и степень протекания реакций (x) АСО

Т, К	А ₁		Б ₁		А ₂		Б ₂	
	ΔG , кДж/моль	x , %	ΔG , кДж/моль	x , %	ΔG , кДж/моль	x , %	ΔG , кДж/моль	x , %
388	-87,9	100	-18,4	100	-56,3	100	-12,2	97
423	-82,1	100	-17,5	99	-49,5	100	-9,4	93
453	-77,2	100	-16,8	98	-43,7	100	-7,0	85

Степень протекания реакций, изображенных на рис. 1 в значительной степени зависит от концентрации активных поверхностных ОН-групп [3], а возможность её определения является актуальной задачей, так как полнота замещения Cl-лигандов на ОН-группы может повлиять на структуру получаемых пленок MoO_x и механизм нуклеации.

Экспериментально концентрацию поверхностных ОН-групп, на наш взгляд, можно оценить количественно с помощью интегральных спектроскопических параметров асимметрии и эксцесса [4], рассчитанных из массива данных ИК-спектров оксидных молибденсодержащих структур на поверхности β -кристобалита. Но для оценки корреляции этих параметров и степени полноты протекания вторичных реакций замещения необходимо знать закономерности изменения характеристических частот колебаний атомов ОН-группы.

Из анализа полученных расчётных данных, нами выявлены следующие закономерности: максимальная частота поглощения 3772 см⁻¹ наблюдается у несвязанных ОН-групп на модельных кластерах β -кристобалита; у относительно связанных вицинальных ОН-группах частота поглощения падает до 3318-3460 см⁻¹; замещения Cl-лигандов на ОН-группы происходит с снижением частоты до 3697 см⁻¹; с уменьшением ближайшего расстояния между электроотрицательными атомами и ОН-группами в глубине молибденсодержащих структурах частота уменьшается до 2857 см⁻¹.

В целом, с увеличением степени полноты замещения Cl-лигандов на ОН-группы происходит снижение частоты с 3697 до 2857 см⁻¹, на практике степень этого снижения можно количественно оценить с помощью вышеупомянутых спектральных параметров асимметрии и эксцесса.

[1] Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Палчаев Д.К. // *ЖФХ*. 2022. Т. 96, № 10. С. 1490-1498.

[2] Максумова А.М., Абдулагатов И.М., и др. // *ЖНМ*. 2023. Т. 59, № 4. С. 384-393.

[3] Дроздов Е.О., Гукова А.Н., Дубровенский С.Д. и др. // *ЖОХ*. 2016. Т. 86, № 9. С. 1551-1561.

[4] Pankrushina E.A., Kobuzov A.S., Shchapova Y.V., Votyakov S.L. // *J. Raman Spectrosc.* 2020. Vol. 51. P. 1549-1562.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА НИКЕЛЯ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ NiCr₂ И O₃

Илья С. Ежов, И.А. Горбов, Л.А. Филатов, Д.В. Назаров, М.Ю. Максимов
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург,
Россия
iezhov1994@gmail.com

Оксид никеля (NiO) является хорошо известным материалом, обладающий многочисленными свойствами, представляющими особый интерес для наноразмерной электроники. В частности, он находит применение в качестве электродных материалов литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторах, как электрохромный слой для умных окон, газовых сенсорах и в катализе [1]. Для всех этих применений требуются формирование высококачественных тонких пленок, с хорошей однородностью покрытий и возможностью контроля толщины на атомном уровне. В этой связи наиболее подходящим методом получения является атомно-слоевое осаждение (АСО).

В предыдущей нашей работе уже было исследовано получение оксида никеля с применением реагентов NiCr₂ и удаленной кислородной плазмы [2]. В интервале 200–300 °С средний прирост за цикл практически не менялся и составлял примерно 0,011–0,012 нм.

В данной работе пленки оксида никеля получали методом АСО на установке R-150 (Picosun Oy). В качестве исходного металлосодержащего реагента использовался бис(циклопентадиенил)никеля (NiCr₂, 99 %), который был помещен в контейнер из нержавеющей стали и нагревался до температуры 90 °С. В качестве кислородсодержащего реагента использовался озон (O₃), который был получен на озонаторе Inusa AC-Series. Температура осаждения составляла 250 °С, при давлении 800–1200 Па. В качестве подложек использовались монокристаллический кремний (100) и пластины из нержавеющей стали (материал – 316SS). В данной работе исследовалось влияние времен напуска реагентов (NiCr₂ и O₃) и продувки после них, а также влияние параметров синтеза на неравномерность получаемых покрытий.

Толщину пленок измеряли методом спектральной эллисометрии, по результатам которой прирост за цикл для пары реагентов NiCr₂//O₃ составил порядка 0,019–0,02 нм, что превосходит прирост за цикл для пары реагентов NiCr₂//O₂ плазма. Также стоит отметить, что малых толщинах менее 3.5 нм прирост за цикл составляет примерно 0.013 нм, что сопоставимо приросту за цикл для NiCr₂//O₂ плазма. По результатам рентгеновской дифракции. Состав и строение нанесённых покрытий изучали с применением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и рефлектометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075–15–2022–1246 от 13.10.2022, Уникальный идентификатор проекта RF-2251.62322X0021).

[1] S. Kandpal, I. Ezhov, *Optical Materials*, 2023, vol. 9. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113494>.

[2] Y. Koshtyal, D. Nazarov. *Coatings*, 2019, vol. 9, no. 5, p. 301. <https://doi.org/10.3390/coatings9050301>.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК Sm-Ti-O ИЗ РЕАГЕНТОВ Sm(¹PrCp)₃, TiCl₄ и H₂O

Дарья Е. Петухова, Михаил С. Лебедев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
petukhova@niic.nsc.ru

Материалы на основе Sm₂O₃-TiO₂ обладают такими функциональными свойствами, как высокая диэлектрическая проницаемость [1, 2] и фотокаталитическая активность [3], что делает их перспективными для различных применений. Для тонких пленок востребован метод атомно-слоевого осаждения (АСО), но получение пленок Sm-Ti-O предложено и описано только для сочетания реагентов Sm(thd)₃/O₃ и TiCl₄/H₂O [4].

Нами было предложено использовать другое летучее соединение самария для получения пленок Sm-Ti-O методом АСО. Образцы синтезированы на установке PICOSUN™ R-200 Advanced ALD System при температуре реакционной камеры 300 °С на подложках монокристаллического кремния (100). В качестве реагентов использованы трис-(изопропилциклопентадиенил) самария Sm(¹PrCp)₃, тетрахлорид титана TiCl₄ и пары воды H₂O. Ранее данные реагенты применялись нами для решения аналогичных задач: получение пленок двухкомпонентных оксидов Hf-Sm-O [5] и Sc-Ti-O [6].

Подача паров Sm(¹PrCp)₃, TiCl₄ и H₂O в реакционную камеру проводилась из испарительных контейнеров с температурами 200, 25 и 20 °С соответственно. Для варьирования состава пленок заданы суперциклы с различным соотношением циклов осаждения индивидуальных оксидов. Дополнительно проведена серия экспериментов с различной дозой реагента Sm(¹PrCp)₃ (соотношение реакционных циклов Sm₂O₃:TiO₂=1:1).

Толщина (в том числе ее распределение по площади реакционной камеры) и показатель преломления *n* пленок измерены методом монохроматической нулевой эллипсометрии (эллипсометр ЛЭФ-3М, λ=632,8 нм, φ=70°). Получены зависимости роста-заклад (РЗЦ) и *n* от соотношения реакционных циклов в суперцикле (Рис. 1а). С увеличением числа циклов осаждения Sm₂O₃ происходит сначала резкое снижение РЗЦ по сравнению с пленками TiO₂ (~ на 30 %), а затем его увеличение. Показатель преломления при этом убывает, что хорошо согласуется с приближением эффективной среды. Пленки с высокой концентрацией Sm демонстрируют большой градиент по толщине (рис. 1б) в сравнении с Ti-обогащенными пленками (рис. 1в).

Ожидалось, что с увеличением дозы Sm(¹PrCp)₃ увеличение РЗЦ будет происходить до фиксированного значения, соответствующего насыщению. Однако подача большего количества реагента не способствовала достижению постоянного значения РЗЦ и получению равномерных пленок: величина среднего квадратичного отклонения толщины увеличилась с 5–6 % до 8–9%. Аналогичная закономерность найдена для пленок Hf-Sm-O: подача большего количества реагента Sm(¹PrCp)₃ приводит к увеличению РЗЦ до 0,5 нм/цикл, но не способствует увеличению равномерности [5].

Неоднородность по толщине Sm-обогащенных пленок свидетельствует о наличии сильной CVD-компоненты, связанной с гигроскопичностью оксидов редкоземельных металлов [5, 7]. Рост материала, содержащего Sm₂O₃, сопровождается накоплением избыточного количества молекул H₂O на поверхности растущей пленки. Физически сорбированные молекулы вступают в нежелательные побочные обменные реакции, что затрудняет самоограничение поверхностных реакций. В отличие от Sm-содержащих пленок, для системы Sc-Ti-O показана возможность реализации АСО-процесса при любых концентрациях Sc [6]. Десорбцию избытка молекул H₂O, может обеспечить длительная продувка после импульса паров воды. Дальнейшие исследования в этом направлении позволят минимизировать вклад CVD-компоненты и обеспечить контролируемый рост.

Охарактеризованы состав и структура полученных образцов. По данным РФЭС металлы находятся в состояниях Ti^{4+} и Sm^{3+} . Основное состояние кислорода с энергией связи 529.6–530.3 эВ соответствует кислороду в структуре оксидной пленки. Концентрация Sm возрастает с увеличением доли циклов Sm_2O_3 в реакционном суперцикле. Дифракционные и микроскопические исследования показали, что пленки рентгеноаморфны во всем исследованном диапазоне концентраций и имеют поверхность без выраженных особенностей.

В то же время ранее для аналогичных пленок Sc-Ti-O показано, что Sc-обогащенные материалы имеют решетку на основе кубического Sc_2O_3 (пр. гр. $Ia\bar{3}$), при сопоставимых катионных соотношениях металлов Ti:Sc образуется фаза со структурой разупорядоченного флюорита (пр.гр. $Fm\bar{3}m$). И только в случае образцов Sc-Ti-O с высоким содержанием титана не происходит формирование кристаллических фаз [5]. А пленки в системе Hf-Sm-O демонстрируют кристаллическую структуру разупорядоченного флюорита во всем диапазоне концентраций Hf и Sm [6]. Выяснение причин затрудненной кристаллизации пленок Sm-Ti-O по сравнению с аналогичными системами при одинаковых условиях АСО-процессов является интересной фундаментальной задачей и может являться целью последующей работы.

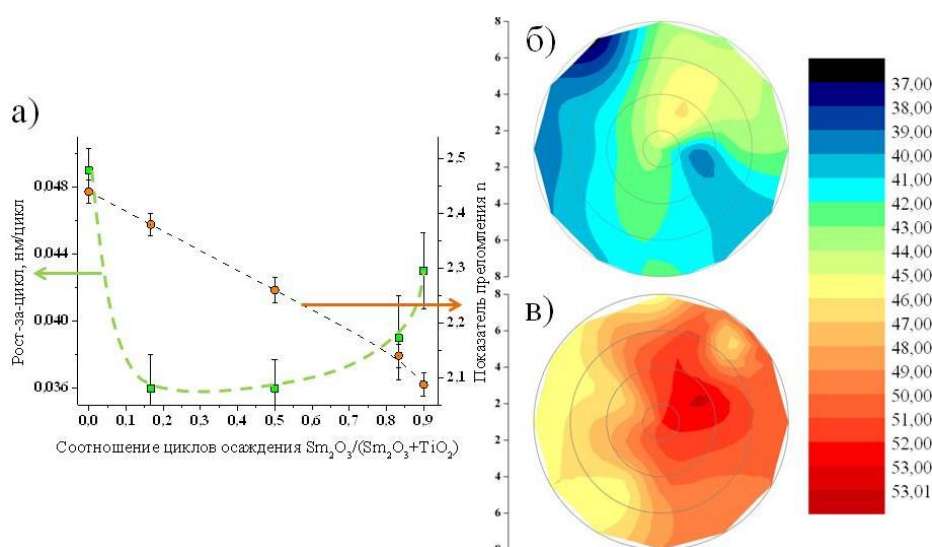


Рис. 1. Зависимость значений РЗЦ и n от соотношения циклов осаждения $Sm_2O_3/(Sm_2O_3+TiO_2)$ (а); распределение толщины пленок (нм) по площади реактора, полученное при соотношении циклов осаждения $Sm_2O_3:TiO_2 = 5:1$ (б) и $1:5$ (в)

- [1] J.C. Kim, Y.H. Jeong, J.B. Lim et al., *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, № 10, pp. G220–G223
- [2] H. Chen, C.-H. Kao, C.W. Lin, C.H. Liao, *Ferroelectrics*, 2012, vol. 434, p. 58–66
- [3] K. Kaviyarasu, C. Maria Magdalane, D. Jayakumar et al., *J. King Saud Univ. Sci.*, 2020, vol. 32, № 20, pp. 1516–1522
- [4] P.-A. Hansen, H. Fjellvåg, T.G. Finstad, O. Nilsen *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2016, vol. 34, 01A130
- [5] M.S. Lebedev *3rd International Workshop “Atomic Layer Deposition Russia 2021” (ALD Russia 2021), Saint Petersburg, Russia, 27–30 September 2021: book of abstracts*. Saint Petersburg, 2021, с. 67
- [6] D.E. Petukhova, M.S. Lebedev *3rd International Workshop “Atomic Layer Deposition Russia 2021” (ALD Russia 2021), Saint Petersburg, Russia, 27–30 September 2021: book of abstracts*. Saint Petersburg, 2021, p. 66
- [7] J.H. Han, L. Nyns, A. Delabie et al., *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 1404–1412

МОЛЕКУЛЯРНОЕ НАСЛАИВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК ТИТАНАТОВ БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

Андрей В. Корбут, Евгений А. Соснов, Анатолий А. Малыгин
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический
университет), Санкт-Петербург, Россия
korbut.andrej@technolog.edu.ru

Твердые растворы титанатов бария-стронция ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, ТБС) хорошо известны как сегнетоэлектрики со структурой перовскитного типа и широко применяются в СВЧ радиоэлектронике вследствие высоких значений диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 10^3$), высокой нелинейности и при этом достаточно низкого тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$). Легирование данного твердого раствора примесями Mn, Mg, La и других элементов позволяет изменять электрические характеристики ТБС в широком диапазоне [1-3].

Особый интерес представляет получение ТБС в виде тонких пленок для изготовления СВЧ приборов и компонентов в интегральном исполнении. Нанесение сегнетоэлектрических пленок на диэлектрическую подложку позволяет получить волноведущую структуру поверхностных волн, замедление которых достаточно для построения малогабаритных устройств (вследствие высоких значений ϵ ТБС), а изменение диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрической пленки дает возможность управления фазовой скоростью поверхностных волн.

В работе проведено моделирование получения пленки ТБС состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ толщиной 600 нм на подложке размером 24x30 мм из следующих реагентов:

- 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат бария $Ba(C_{11}H_{19}O_2)_2$;
- 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат стронция $Sr(C_{11}H_{19}O_2)_2$;
- хлорид титана (IV) $TiCl_4$;
- вода H_2O .

Проведена оценка прироста количества вещества в пленке, определяемая величинами хемосорбции реагентов на стадиях напуска с учетом стехиометрических коэффициентов соответствующих атомов в брутто-формуле материала пленки. Для каждого оксида методом оценки посадочной площадки молекул определены теоретические постоянные роста. Выполнен расчет количества циклов обработки соответствующими элемент-содержащими реагентами, необходимого для получения слоя толщиной 600 нм стехиометрического состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ ($Ba - 3152$, $Sr - 2900$, $Ti - 3135$), и предложена следующая структура суперцикла синтеза:

- 9 полных циклов (поочередная подача $Ba(C_{11}H_{19}O_2)_2$, H_2O , $Sr(C_{11}H_{19}O_2)_2$, H_2O , $TiCl_4$, H_2O);
- 1 неполный цикл (поочередная подача $Ba(C_{11}H_{19}O_2)_2$, H_2O , $TiCl_4$, H_2O).

Работа подготовлена в рамках программы научных исследований Первого все-российского инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) (соглашение Министерства образования и науки России № 075-15-2021-028)

- [1] Subramanyam G., Chen C., Dey S., *Integrated Ferroelectrics*, 2005, vol. 77, no 1, p. 189.
[2] Wu H.-D., Barnes F.S., *Intergrated Ferroelectrics*, 1998, vol. 22, nos 1-4, p. 291-305.
[3] Dedyk A.I., Karmanenko S.F., Melkov A.A., et al., *Ferroelectrics*, 2003, vol. 286, no 1, p. 267.

ААСВД СИНТЕЗ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZnO

Арте́м С. Мокрушин,¹ Ю.М. Горбань^{1,2}, Н.П. Симоненко¹, Е.П. Симоненко¹,
Н.Т. Кузнецов¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
artyom.nano@gmail.com

Аэрозольное осаждение из газовой фазы (ААСВД) является одним из наиболее удобных методов получения тонких наноструктурированных плёнок. Метод основан на атомизации жидкого раствора прекурсора в капли аэрозоля, которые впоследствии транспортируются в нагретую реакционную зону, где растворитель подвергается быстрому испарению и/или разложению, образуя на поверхности подложки плёнку заданного химического состава

В настоящей работе были получены двухслойные плёнки ZnO/Fe₂O₃ и ZnO/Co₃O₄ с использованием двухстадийного синтеза ААСВД. Все плёнки охарактеризованы с использованием различные методы физико-химического анализа (РФА, СЭМ, EDX, Раман, РФЭС и др). Для всех полученных составов изучены газочувствительные свойства к разнообразным газам (H₂, CO, NH₃, NO₂, CH₄, бензол, ацетон, этанол) при различных температурах.

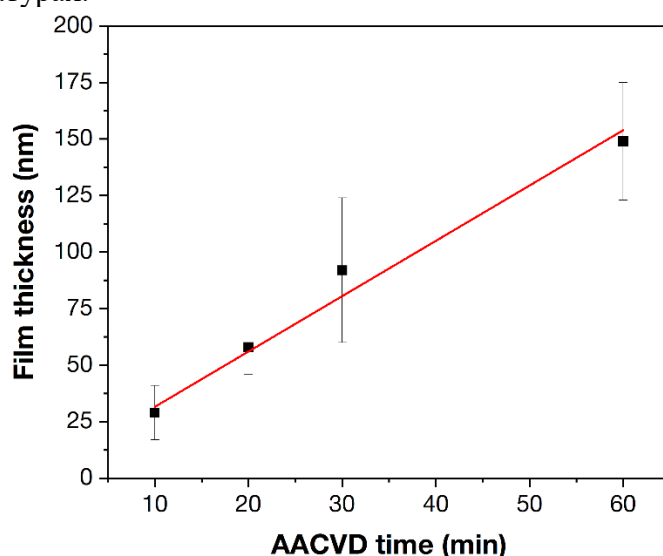


Рисунок 1 – Зависимость толщины плёнок Co₃O₄ от времени синтеза ААСВД

Установлено, что плёнки ZnO/Fe₂O₃ и ZnO/Co₃O₄ демонстрируют повышенную чувствительность к ацетону и этанолу при высоких температурах (250-300°C) и к сверхнизким концентрациям NO₂ при средних (150-200 °C)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента МК-2276.2022.1.3
[1] Mokrushin, A.S.; Gorban, Y.M.; Simonenko, E.P. et al «Obtaining of ZnO/Fe₂O₃ Thin Nanostructured Films by AACVD for Detection of ppb-Concentrations of NO₂ as a Biomarker of Lung Infections», 2023, *Biosensors*, Vol. 13, № 445, pp. 1–20, doi:10.3390/bios13040445

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ MoO_2Cl_2 и H_2O В ПРОЦЕССЕ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДА МОЛИБДЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ β -КРИСТОБАЛИТА

С.Г. Гаджимурадов¹, С.И. Сулейманов^{1,2}, А.М. Максумова¹, И.М. Абдулагатов¹,
А.С. Дациев¹, А.И. Абдулагатов¹

¹ Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия

² Институт физики ДФИЦ РАН, г. Махачкала, Россия

gadjimuradov.sadr1@gmail.com

Оксид молибдена (VI) применяется в различных высокотехнологичных отраслях промышленности. В данной работе квантово-химические расчёты термодинамических параметров были использованы для оценки степени протекания реакций роста MoO_3 на поверхности β -кристобалита из газофазных реагентов MoO_2Cl_2 и H_2O с использованием метода DFT/PBE/def2-TZVP.

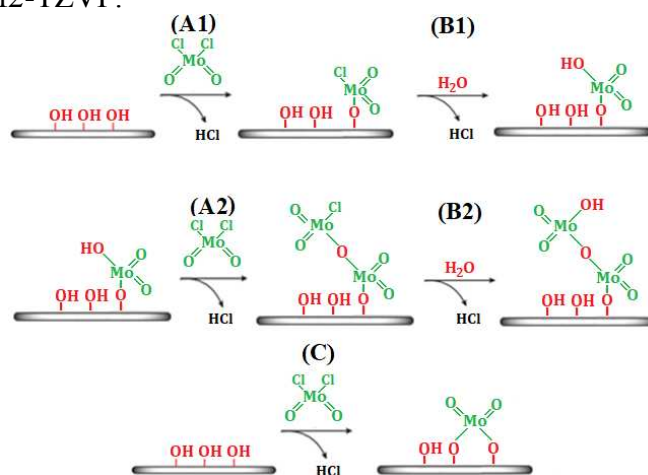


Рис. 1. Предпочтительные реакции АСО по данным DFT расчётов

Согласно квантово-химическим расчётам наиболее выгодно образование бидентатных структур (рис.1 (C)), что приводит к прекращению дальнейшего роста за счет экранирования OH групп, также возможно образование небольшого количества монодентатных структур (рис.1 (A1-B1; A2-B2)), что согласуется с экспериментальными данными КПМ весов.

Ранее мы исследовали процесс АСО MoO_3 с использованием прекурсоров MoOCl_4 и H_2O [1]. Известно, что по сравнению с MoOCl_4 , MoO_2Cl_2 является более термически устойчивым соединением [2]. Также было проведено сравнение термодинамических потенциалов реакций АСО с данными прекурсорами. При этом, реакции с MoOCl_4 имеют более отрицательную энергию Гиббса и лучшую регенерацию OH групп после каждого цикла реакции, чем реакции с MoO_2Cl_2 .

[1] Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Палчаев Д.К. // *ЖФХ*. 2022. Т. 96, № 10. С. 1490–1498.

[2] Volkova O.V., Zakharov V.V., Vovkotrub E.G. // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 201–204.

СЕКЦИЯ
АСО и биомедицинские технологии

—

SECTION
ALD and Biomedical applications

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ В БИМЕДИЦИНЕ: ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Денис В. Назаров

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия,
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург,
Россия,
dennazar1@yandex.ru

Технология атомно-слоевого осаждения (АСО) на протяжении нескольких десятилетий успешно используется для создания материалов микроэлектроники, электроники и близких областей. В последние годы ведутся активные работы по применению АСО для создания высокоэффективных катализаторов, сенсоров, устройств фотовольтаики и литий-ионных аккумуляторов. Несмотря на ряд преимуществ (высокая чистота и сплошность получаемых покрытий, масштабируемость) АСО долгие годы не рассматривался как метод создания и модифицирования биоматериалов, медицинских устройств и препаратов. Тем не менее, в последние пять-десять лет появилось значительное количество исследований в области применения АСО в биомедицине и близких направлениях.

К настоящему моменту в наукометрической базе данных скопус присутствует более 400 публикаций, затрагивающих различные аспекты применения АСО в биомедицине. Однако обзорные статьи практически отсутствуют. Среди них можно упомянуть лишь очень краткие и уже порядком устаревшие публикации [1-3] и специализированные статьи, рассматривающие применение АСО для биосенсоров [4] и недавно опубликованный обзор [5] по применению АСО для дентальных имплантов. Также опубликовано несколько обзорных статей, в которых АСО рассматривается наряду с другими методами в качестве технологии создания покрытий для регулирования коррозии биоразлагаемых материалов [6], нанесения покрытий на частицах, что может использоваться в фармацевтике [7], а также различных биоматериалов и медицинских устройств [8]. При этом полностью отсутствуют обзорные работы по применению АСО в капсулировании, создании бактерицидных покрытий и медицинских инструментов, костных и нейроимплантов. Таким образом, анализ имеющейся современной литературы по данной тематике является актуальной задачей.

Существует целый ряд направлений биомедицины, в которых АСО показывает высокую перспективность благодаря высокой чистоте наносимых покрытий, однородности и возможности тонко регулировать их толщину (рис. 1). В частности, к настоящему моменту опубликовано более сотни работ по применению АСО для создания современных биосенсоров. Покрытия и тонкие АСО пленки могут выступать как активные либо вспомогательные сенсорные слои, так и в качестве защитных или токопроводящих покрытий. Возможность нанесения тонких однородных покрытий методом АСО открывает широкие перспективы в фармацевтике для капсулирования частиц и гранул, а возможность нанесения однородных покрытий на поверхности объектов с высокой удельной поверхностью для создания микро и нанокапсул.

В последние годы появились исследования по нанесению антибактериальных АСО покрытий для медицинских инструментов и расходных материалов (маски, перчатки и т.д.) Однако наибольшее внимание исследователей привлекает модифицирование поверхности медицинских имплантов для улучшения их биосовместимости, механических свойств, создания барьерных слоев для растворения потенциально опасных

компонент материала имплантов и даже регулирования скорости коррозии биоразлагаемых имплантов на основе магния, цинка и ряда полимерных материалов. Отдельной важной областью применения АСО являются нейроимпланты, где основная роль наносимых покрытий - капсулирование. Однако также активно проводятся работы по регулированию биодеградации нейроимплантов с помощью АСО покрытий.

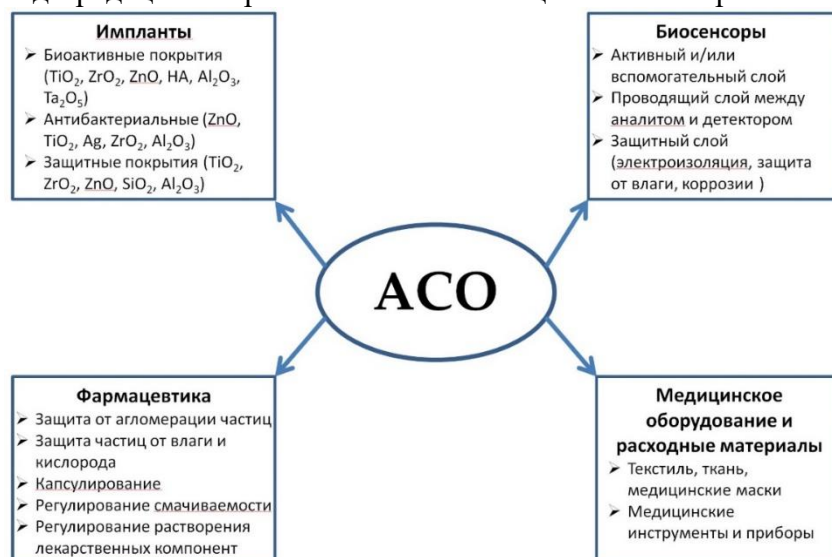


Рисунок 1 – Основные направления исследований АСО покрытий в медицине

Среди материалов покрытий наибольший успех имеет оксид титана, обладающий превосходной биосовместимостью и умеренным антибактериальным эффектом, что особенно важно для применения в качестве имплантов. ZnO и металлическое серебро также рассматриваются как эффективные антибактериальные материалы, однако их биосовместимость в ряде случаев остается под вопросом. В качестве материала защитных покрытий также высокоэффективен оксид алюминия, который обычно рассматривают как биоинертный, но биосовместимый материал. Для создания защитных покрытий стоит отметить ZrO_2 , обладающий высокой твердостью, износоустойчивостью и при этом способностью стимулировать рост ряда остеогенных клеток.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 22-73-00093, <https://rscf.ru/project/22-73-00093/>).

[1] R. J. Narayan, S. P. Adiga, M. J. Pellin et al., *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2010, vol. 368, p. 2033–2064.

[2] A. K. Bishal, A. Butt, S. K. Selvaraj et al., *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, 2015, vol. 43, no. 4, p. 255–276.

[3] S. A. Skoog, J. W. Elam, R. J. Narayan, *International Materials Reviews*, 2013, vol. 58 no. 2, p. 113–129.

[4] O. Graniel, M. Weber, S. Balme, et al., *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, vol. 122, p. 147–159.

[5] S. H. Astaneh, L. P. Faverani, C. Sukotjo, C. G. Takoudis, *Acta Biomaterialia*, 2021, vol. 121, p. 103–118.

[6] Z. Yin, W. Qi, R. Zeng, et al., *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, vol. 8, p. 42–65.

[7] Y. Hu, J. Lu, H. Feng, *RSC Adv.*, 2021, vol. 11, p. 11918–11942.

[8] A. Sultana, M. Zare, H. Luo, S. Ramakrishna, *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, vol. 22, ст. 11788.

BIOMIMETIC SELECTIVELY ANTIBACTERIAL AND BIOCOMPATIBLE METALLOCHITIN FILMS BY VAPOR PHASE CHEMISTRY

*[Karina Ashurbekova](#)¹, Mato Knez^{1,2}

¹ CIC nanoGUNE, Tolosa Hiribidea 76, Donostia-San Sebastián, E-20018, Spain.

² IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, Plaza Euskadi 5, Bilbao, 48009, Spain.
ka.ashurbekova@nanogune.eu

The development of antibacterial agents that can selectively target bacteria, while remaining biocompatible to mammalian cells, is a significant challenge which arises because bacteria and mammalian cells share many common biochemical pathways and functions. Therefore, drugs that target bacteria are likely to also affect mammalian cells, leading to unwanted side effects. The antimicrobial properties of chitin-based materials, along with their biocompatibility, inspired us to develop the first solvent-free vapor phase process for growing nanoscale coatings of chitin-based materials.

Here we report on biomimetic organic chitin and a new class of organic–inorganic hybrid polymers “metallochitins” or more generally “metillosaccharides”, grown by molecular layer deposition (MLD). The deposition processes for the aluminum- and titanium-containing chitins were monitored *in-situ* with a quartz crystal microbalance (QCM). The chemical structure and film composition, analyzed by Attenuated total reflectance–Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), confirmed the presence of C–O–Me bonds. This indicates that the aluminum and titanium are interstitial with the polysaccharide backbone, resulting in a hybrid (poly)metillosaccharide network. Importantly, the MLD synthesis preserved the acetamide group, which is distinctive of chitin and accountable for its bioactivity. Density functional theory (DFT) was employed to assess the proposed reaction mechanisms for the growth of alumochitin and titanochitin, from a thermodynamic standpoint. The DFT calculations further revealed a detailed understanding of the growth mechanism for this novel group of materials, affirming the feasibility of the suggested reaction mechanism for the metallochitin MLD systems. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) revealed the uniformity and conformality of the metallochitin films.

The antimicrobial activities of both metallochitin MLD films were tested against *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) and *Escherichia coli* (*E. coli*) bacteria. Confocal microscopy demonstrated that alumochitin is inhibiting the adhesion of both *S. aureus* and *E. coli*, ultimately suppressing biofilm formation. Interestingly, titanochitin shows a selective antimicrobial activity against gram-negative bacteria, allowing the formation of gram-positive bacterial biofilms.

The biocompatibility was assessed based on the *in vitro* proliferation of Human primary fibroblasts and HEK (Human Embryonic Kidney) 93 human cells, cultured on both MLD films. All MLD-coated substrates showed higher cell attachment and proliferation than the positive control.

To sum up, hybrid metallochitins demonstrate remarkable versatility as biomaterials, promoting cell growth and proliferation while also preventing bacterial adhesion. Moreover, they exhibit selectivity towards gram-positive or gram-negative bacterial strains, indicating their significant potential as a new class of antibacterial agents for biomedical and industrial applications.

This project has received funding from the European Union’s Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska -Curie grant agreement No 765378.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И ЦИНКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ БИМЕДИЦИНСКИХ СВОЙСТВ

Денис В. Назаров^{1,2}, Лада А. Козлова¹, Максим Ю. Максимов²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия
lada.kozlova.20@mail.ru

В настоящий момент в области разработки материалов для медицинских имплантатов одними из важных задач являются увеличение срока эксплуатации и уменьшение времени приживления имплантатов. С этой целью проводят модифицирование химического состава поверхности имплантатов путем нанесения покрытий. Титан и его сплавы используются в качестве основы для медицинских имплантатов благодаря превосходным механическим свойствам и биосовместимости. Наиболее подходящим биоактивным покрытием для имплантов на основе титана является наноразмерный диоксид титана (TiO_2), так как данный материал нетоксичен, обладает высокой биосовместимостью и устойчивостью к биокоррозии. Наноструктуры оксида цинка (ZnO) проявляют высокий уровень антибактериальной активности в отношении антибиотикорезистентных штаммов бактерий. Таким образом, комбинация наноразмерных слоев TiO_2 и ZnO перспективна в качестве покрытия, обладающего одновременно как биоактивными, так и антибактериальными свойствами.

В данном исследовании методом атомно-слоевого осаждения (АСО) были синтезированы оксидные нанопокрывтия TiO_2 и ZnO , а также сложные оксидные системы на основе оксидов титана и цинка (ZTO) с различным соотношением Zn/Ti : 5/1, 3/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3, 1/5, 1/10, 1/20, на поверхности кремния, силикатных стекол и биомедицинского титанового сплава – нитинола (NiTi). Синтез сложных оксидных систем осуществлялся с применением подхода суперциклов, подразумевающего синтез последовательности нескольких одиночных циклов АСО простых оксидных систем, образующих один суперцикл (далее – ZTO-n/k, где n и k – число циклов синтеза простых оксидов ZnO и TiO_2 в составе одного суперцикла, соответственно). В качестве исходных реагентов для синтеза покрытий использовались тетрахлорид титана (TiCl_4), диэтилцинк ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) и деионизованная вода. При осаждении пленок в реакторе поддерживалась температура 200 °С.

Расчёт необходимого количества суперциклов для каждого образца проводился на основании правила смесей для получения покрытия толщиной X по следующей формуле:

$$X = m \cdot (n \cdot \text{ПЦ}(\text{ZnO}) + k \cdot \text{ПЦ}(\text{TiO}_2)), \quad (1)$$

где m – число суперциклов, n и k – число циклов синтеза простых оксидов (ZnO и TiO_2) в составе одного суперцикла, ПЦ(ZnO) и ПЦ(TiO_2) – прирост за цикл простых оксидных систем.

На первом этапе были синтезированы образцы ZTO различного состава с расчетными толщинами 10 и 40 нм. Результаты измерения толщин покрытий методом эллипсометрии показали, что реальные толщины покрытий ZTO значительно отличаются от расчетных (рис. 1а). Полученная зависимость толщины покрытий от состава суперцикла является немонотонной. При небольшой доле циклов TiO_2 в составе суперцикла, толщины покрытий значительно ниже расчетных, так как использование в качестве реагента TiCl_4 приводит к травлению образующейся пленки. С увеличением доли циклов TiO_2 в составе суперцикла наблюдается значительное увеличение толщин покрытий по сравнению с расчетными, в виду того, что используемый в ходе синтеза $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ оказывает стимулирующее влияние на рост TiO_2 [1].

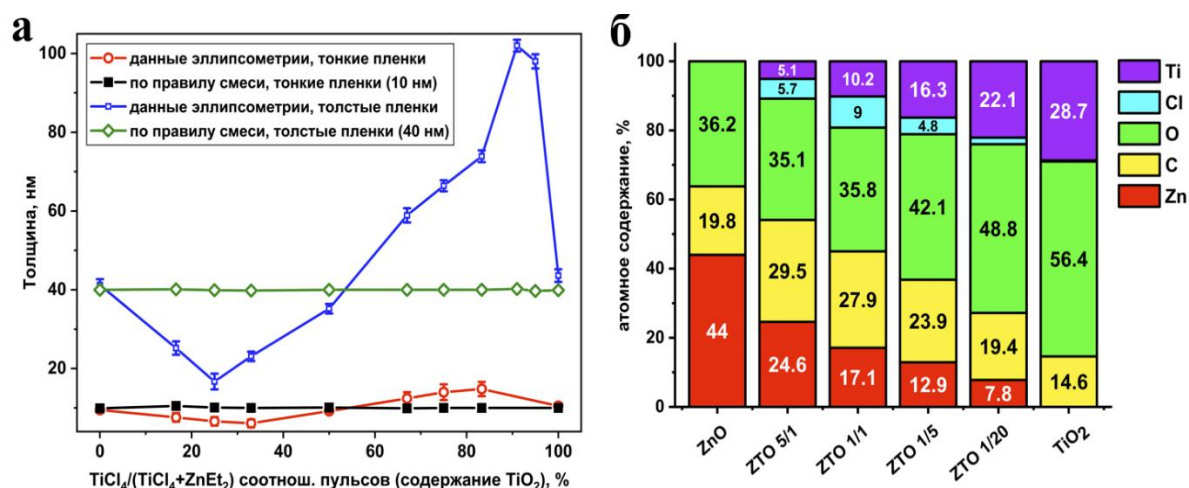
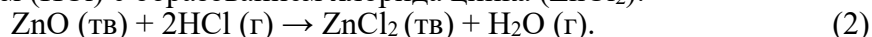


Рис. 1. (а) Зависимости расчетных и экспериментальных толщин покрытий от состава суперцикла; (б) результаты количественного анализа состава поверхности покрытий на нитиноле по методу РФЭС

Из значений толщин покрытий рассчитали прирост за суперцикл для каждого из образцов, далее провели расчет необходимого количества суперциклов для синтеза покрытий толщиной 40 нм и данные покрытия были успешно синтезированы.

Исследование химического и фазового состава покрытий проводили при помощи методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа. Оценку гидрофильности поверхности образцов проводили путем измерения углов смачивания. По результатам исследований была показана возможность регулирования химического состава (рис. 1б), морфологии и структуры систем ZTO в широких пределах путем варьирования состава суперцикла АСО. Результаты анализа химического состава показали наличие хлора во всех покрытиях ZTO, что вызвано взаимодействием ZnO с выделяющимся в процессе хемосорбции TiCl₄ хлороводородом (HCl) с образованием хлорида цинка (ZnCl₂):



Для анализа антибактериальных свойств использовали штаммы *S. aureus*, *A. baumannii* и *P. aeruginosa*, которые являются наиболее распространенными и опасными внутрибольничными патогенами. Для анализа биосовместимости полученных покрытий исследовалась адгезия, жизнеспособность и дифференцировка мезенхимальных стволовых (FetMSC) и остеобластоподобных клеток остеосаркомы человека (MG-63) *in vitro*. Результаты показали отсутствие цитотоксичности и высокую адгезию FetMSC и MG-63 для всех образцов, за исключением ZnO и ZTO-5/1. При этом все покрытия, кроме ZnO и ZTO-1/20, оказывают стимулирующее влияние на дифференцировку мезенхимальных стволовых клеток в остеогенном направлении. Анализ антибактериальной активности показал, что покрытия с большим содержанием цинка: ZnO, ZTO-5/1 и ZTO-1/1 эффективны против антибиотикорезистентных внутрибольничных патогенов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФ (№ 22-73-00093) (проект № 22-73-00093, <https://rscf.ru/project/22-73-00093/>) и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Проект СП-1934.2021.4) с использованием оборудования РЦ “Инновационные технологии композитных наноматериалов”, МРЦ по направлению “Нанотехнологии”, РЦ “Физические методы исследования поверхности” и РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного Парка СПбГУ.

[1] D. Nazarov, L. Kozlova, A. Rudakova et al., *Coatings*, 2023, vol. 13, no. 5, art. 960.

ATOMIC LAYER DEPOSITION OF COMPLEX OXIDE SYSTEMS BASED ON TITANIUM AND ZINC OXIDES AND STUDY OF THEIR BIOMEDICAL PROPERTIESDenis V. Nazarov^{1,2}, Lada A. Kozlova¹, Maxim Yu. Maximov²¹ Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia² Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia

lada.kozlova.20@mail.ru

In the field of medical implant materials development, one of the most important tasks is to increase the service life and reduce the healing time of implants. This is achieved by modifying the chemical composition of the implant surface through the deposition of coatings. Titanium and its alloys are used as the basis for medical implants because of their excellent mechanical properties and biocompatibility. The most suitable bioactive coating for titanium-based implants is nanoscale titanium dioxide (TiO₂), which is non-toxic, highly biocompatible and resistant to biocorrosion. High antibacterial activity against antibiotic-resistant bacterial strains is shown by zinc oxide (ZnO) nanostructures. Thus, the combination of nanoscale TiO₂ and ZnO layers is promising as a coating with both bioactive and antibacterial properties.

In this study, TiO₂ and ZnO oxide nanocoatings, as well as complex oxide systems based on titanium and zinc oxides (ZTO) with different Zn/Ti ratio: 5/1, 3/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3, 1/5, 1/10, 1/20, were synthesised by atomic layer deposition (ALD) on the surface of silicon, silicate glasses and the biomedical titanium alloy nitinol (NiTi). The complex oxide systems ZTO were synthesised using the supercycle approach, which means that a sequence of separate single cycles of simple oxide systems (ZnO and TiO₂) is combined to form a supercycle (hereafter - ZTO-n/k, where n and k are the number of cycles of simple oxides ZnO and TiO₂, respectively, within a supercycle). Titanium tetrachloride (TiCl₄), diethylzinc (Zn(C₂H₅)₂) and deionised water were used as initial synthesis reagents. During the deposition of the films a temperature of 200 °C was maintained in the reactor.

The number of super cycles required to deposit a film thickness X for each sample was calculated using the rule of mixtures according to the following formula:

$$X = m \cdot (n \cdot \text{GPC}(\text{ZnO}) + k \cdot \text{GPC}(\text{TiO}_2)), \quad (1)$$

where m is the number of supercycles, n and k are the number of synthesis cycles of simple oxides (ZnO and TiO₂) within a supercycle, GPC(ZnO) and GPC(TiO₂) are the growth per cycle of simple oxide systems.

In the first step, ZTO samples of different compositions with theoretical (calculated) thicknesses of 10 and 40 nm were synthesised. The results of ellipsometry measurements of the film thickness showed that the real thickness of the ZTO films differed significantly from the calculated thickness (Fig. 1a). The dependence of the film thickness on the supercycle composition is non-monotonic. For a small fraction of TiO₂ cycles in the supercycle, the thicknesses are significantly below the calculated ones, because the use of TiCl₄ as reagent etches the formed film. With increasing proportion of TiO₂ cycles in the supercycle composition observed significant increase in thickness of coatings compared to the calculated, since the used in the synthesis of Zn(C₂H₅)₂ has a stimulating effect on the growth of TiO₂ [1].

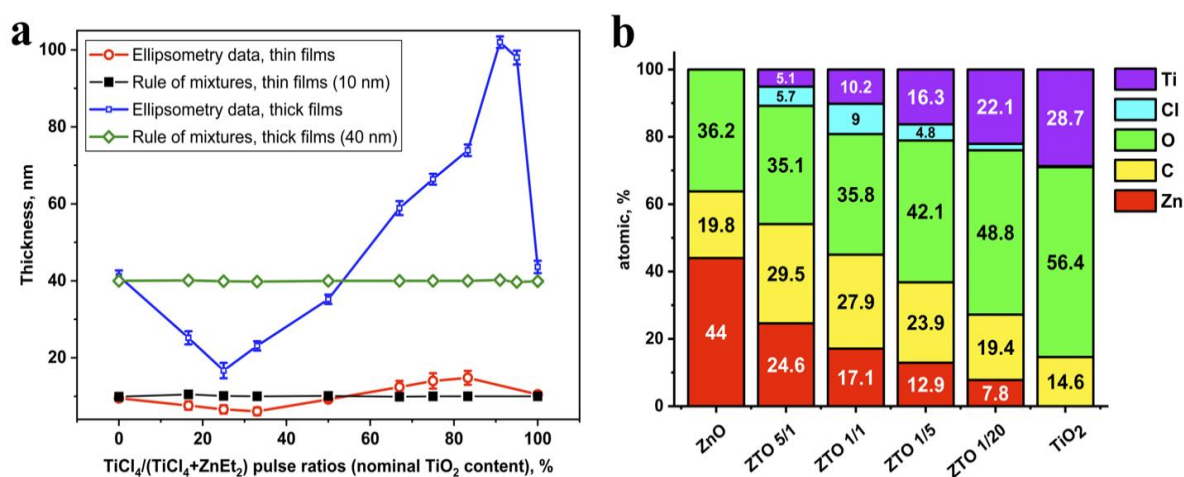
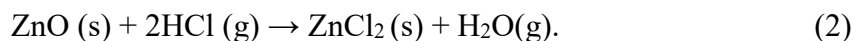


Figure 1. (a) The difference between the theoretical (calculated) and real thickness of coatings depending on the composition of supercycles.; (b) results of the quantitative analysis of the surface composition of the samples on NiTi measured by the XPS method

The growth per supercycle was calculated for each sample from the film thickness values. The number of supercycles required to synthesise 40 nm thick films was then calculated and the films were successfully synthesised.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were used to study the chemical and phase composition of the coatings. The surface hydrophilicity of the samples was evaluated by contact angle measurements. The results showed that by varying the composition of the ALD supercycle, the chemical composition (Fig. 1b), morphology and structure of the ZTO systems can be controlled over a wide range. The results of the chemical composition analysis showed the presence of chlorine in all of the ZTO coatings, which is caused by the interaction of ZnO with hydrogen chloride (HCl), which is released during the chemisorption of TiCl₄ to form zinc chloride (ZnCl₂):



S. aureus, *A. baumannii* and *P. aeruginosa* strains, the most common hospital pathogens, were used to analyse antibacterial properties. To analyse the biocompatibility of the obtained coatings, the adhesion, viability and differentiation of human mesenchymal stem cells (FetMSC) and human osteoblast-like osteosarcoma cells (MG-63) were investigated *in vitro*. The results showed no cytotoxicity and high adhesion of FetMSC and MG-63 for all samples except ZnO and ZTO-5/1. At the same time, all coatings except ZnO and ZTO-1/20 have a stimulating effect on the differentiation of mesenchymal stem cells in the osteogenic direction. The analysis of the antibacterial activity showed that the coatings with a high content of zinc: ZnO, ZTO-5/1 and ZTO-1/1 are effective against antibiotic-resistant hospital pathogens.

The research was conducted under the financial support the Russian Science Foundation grant (Project No. 22-73-00093, <https://rscf.ru/project/22-73-00093/>) and by a grant from the President of the Russian Federation for young scientists and graduate students (Project CII-1934.2021.4) using the equipment of the resource centers of the Research Park of the St. Petersburg State University Innovative Technologies of Composite Nanomaterials, Center for Physical Methods of Surface Investigation, Nanotechnology Interdisciplinary Center, X-ray Diffraction Studies and Nanophotonics.

[1] D. Nazarov, L. Kozlova, A. Rudakova et al., *Coatings*, 2023, vol. 13, no. 5, art. 960.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ХИРУРГИЧЕСКИХ ШОВНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ АТОМНО–СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Лейла Р. Магомедова², Абай М. Максумова¹, Ильмутдин М. Абдулагатов¹, Азиз И. Абдулагатов¹, Райганат О. Цахаева³, М.З. Магомедов³, М.А. Хамидов², Р.М. Рагимов², Н.М. Абдуллаева²

¹ Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный медицинский университет, Махачкала, Россия

³ Республиканская ветеринарная лаборатория, Махачкала, Россия

ilmutdina@gmail.com

Медицинские хирургические шовные материалы часто способствуют распространению инфекций в области хирургических вмешательств (ИОХМ), поэтому хирургические шовные материалы с антибактериальным покрытием получают все большее распространение в хирургической практике. Традиционные материалы, используемые в клинических условиях, часто вызывают вторичные осложнения, такие как инфекция, реакция на инородное тело или хроническое воспаление. Нанесение антибактериальных покрытий на шовные материалы способно внести существенный вклад в решении проблемы инфекций в области хирургических вмешательств (ИОХВ).

В области шовных хирургических материалов самым широко востребованным и апробированным антимикробным агентом является антисептик широкого спектра действия – триклозан. Он действует на грамположительную и грамотрицательную флору, вследствие чего проявляет и фунгицидную активность. Однако по причине экотоксичности продуктов его окисления в настоящее время существует тенденция к созданию шовных материалов с низким содержанием или отсутствием триклозана.

В данной работе предлагается нанести титан-ванадиевую оксидную нанопленку, обладающую антибактериальными свойствами, толщиной 12 нм методом атомно-слоевого осаждения на хирургический шовный материал. АСО проводили при температуре 80 °С. Процесс атомно-слоевого осаждения титан-ванадиевых оксидных нанопокровов на поверхность шовного материала осуществляли с использованием суперциклов, состоявших из повторяющихся поверхностных самонасыщающихся реакций гидролиза между $TiCl_4$ и H_2O , $VOCl_3$ и H_2O [1]. В качестве затравочного слоя предварительно наносили 5 нм Al_2O_3 с использованием триметилалюминия и H_2O .

Для тестирования антибактериальных свойств хирургических шовных материалов готовили суспензию микроорганизмов штамма E.Coli в физиологическом растворе концентрацией 500 млн. КОЕ/мл. По 5 мл данной суспензии высевали на мясопептонный агар (МПА) в стерильных чашках Петри. В приготовленные среды помещали отрезки исследуемого шовного материала длиной. После этого чашки Петри помещали в термостат ($t=37$ °С). Через 24 часа производили наблюдение за зоной роста вокруг шовного материала. В случае хирургической нити с антибактериальным покрытием зона отсутствия роста (зона подавления колонизаций бактерий) оказалась больше, чем у нити без АСО покрытия, что свидетельствует об антибактериальном эффекте данного шовного материала, по сравнению с образцом, где покрытие отсутствовало.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания FZNZ-2020-0002

[1] Абдулагатов А.И. и др. // *ЖПХ*. 2021, 94 (7), С. 835.

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ Ag: ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ

Ксения В. Жерикова¹, Светлана И. Доровских¹, Евгения С. Викулова¹,
Давид С. Сергеевичев², Тамара В. Басова¹, Наталья Б. Морозова¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск Россия

² «Национальный медицинский исследовательский центр имени академика Е.Н. Мешалкина» Министерства здравоохранения РФ, Новосибирск Россия
ksenia@niic.nsc.ru

Современные тенденции развития имплантации связаны с созданием новых биосистем, способных выполнять несколько функций, включая стимуляцию регенерации тканей и предотвращение побочных реакций и воспалительных инфекций. В ортопедической, реконструктивной и онкологической медицине в качестве материалов имплантатов традиционно используют титан и его сплавы, а также рассматривают возможности активного применения низкотоксичных полимеров, армированных углеродным волокном (CFR-PEEK). Однако, при разработке биоматериалов особенно остро стоит проблема периимплантных воспалений и развития инфекций вследствие образования бактериальных биопленок на поверхности имплантата. Одним из решений проблемы повышения эффективности постоянных имплантатов является функционализация поверхности биоматериала пленочными гетероструктурами, способными не только улучшить их биоинтегрирующие свойства, но также обеспечить пролонгированный антибактериальный эффект. Примерами таких гетероструктур являются наноматериалы на основе пленок или наночастиц благородных металлов и наночастиц серебра Ag. Антибактериальные свойства материалов на основе серебра в значительной степени связаны с процессом высвобождения ионов серебра, контроль которого важен для достижения безопасной дозы для человека. Этот процесс связан со следующими факторами: размером и формой Ag структур и частиц, их стабильностью, кристалличностью, реакционной способностью. Неконтролируемое выделение серебра может оказывать неблагоприятное воздействие на организм.

В настоящей работе с использованием методов физического и химического осаждения из газовой фазы (PVD и MOCVD, соответственно) получены серии пленочных гетероструктур Ag/M (M = Ir, Pt), на поверхности Ti сплава и CFR-PEEK. Пленки Ir и Pt получены в процессах MOCVD, для получения наночастицы Ag применяли оба метода. Процесс MOCVD проводили с использованием летучих- комплексов Ir(I), Pt(II,IV) и Ag(I) с органическими лигандами, которые были синтезированы и охарактеризованы. Важные термические свойства, такие как стабильность и летучесть были изучены набором экспериментальных методов. Комплекс Ag является сверхчувствительным к процессу нагревания и возможность определения надежных термодинамических характеристик экспериментальным путем для этого прекурсора отсутствует. провести тензиметрические эксперименты с ним невозможно. Термодинамические параметры парообразования комплекса были оценены с использованием прогностической модели, разработанной специально для таких случаев на основе данных комплексов иридия(I).

В результате исследования полученных гетероструктур было изучено влияние ключевых параметров, а именно, размеров частиц Ag, их поверхностной концентрации и типа гетероструктуры, на проявляемую антибактериальную активность и биосовместимость *in vivo*. Показано, что, управляя скоростью растворения Ag с соответствующих поверхностей гетероструктур за счет формы антибактериального компонента (наночастицы, кластеры частиц, пленка), можно регулировать достижение полного ингибирования роста колоний бактерий.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 20-15-00222-П).

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Евгения С. Викулова¹, Игорь Ю. Ильин¹, Светлана И. Доровских¹, Виктория В. Волчек¹,
Дарья Е. Петухова¹, Андрей В. Ильдяков¹, Михаил С. Лебедев¹, Аскар А. Резванов^{1,2},
Наталья Б. Морозова¹

¹ Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

² НИИ Молекулярной электроники, Зеленоград

lazorevka@mail.ru

Тонкие пленки high-k диэлектриков (MO_2 , $M = \text{Hf, Zr, Ti}$) и металлов (Cu, Ru, Co), получаемые методами атомного-слоевого (ALD) или химического газофазного (CVD) осаждения, практически безальтернативны при изготовлении востребованных устройств компонентной базы микроэлектроники: микропроцессоров, в основе которых лежат КМОП транзисторы, выполненные по технологии HkMG, FinFET или GAA, и элементов энергонезависимой памяти новых типов (сегнетоэлектрическая, резистивная). Для осаждения этих материалов требуются летучие металлоорганические соединения-прекурсоры (МОС), обладающие определенным набором химических и термических свойств и соответствующие критериям чистоты для микроэлектронной техники (5-6N). Поскольку прекурсоры требуемого качества сейчас импортного производства, необходима разработка подходов к синтезу и глубокой очистке ключевых МОС, а также расширение ряда соединений, эффективных в процессах осаждения функциональных материалов.

В настоящем сообщении будут представлены предложенные нами стратегии решения данной задачи, а также первичные результаты, включающие следующие аспекты: выбор прекурсоров для получения пленок с целевыми характеристиками и изучение их термических свойств, разработка аналитических методик контроля чистоты МОС и подходов к её достижению.

Собраны, систематизированы и обобщены литературные данные о летучих соединениях Zr, Hf, Ti и Cu, Co, Ru , в результате чего определены основные классы соединений, перспективных для процессов ACO соответствующих оксидных и металлических пленок. Разработаны АЭС ИСП методики анализа МОС Zr, Ti, Hf и Cu для определения 60 элементов-примесей ($\text{Ba, Be, Ca, Cd, Li, Lu, Mn, Sr, Ti, Zn, Al, As, Au, B, Co, Cr, Dy, Er, Eu, Ga, Hf, In, Ir, K, La, Mg, Mo, Nb, Ni, P, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Y, Yb, Zr, Ag, Bi, Ce, Fe, Gd, Ho, Na, Nd, Pb, Pr, Rb, Se, Si, Sm, Sn, Ta, Tb, Te, Tm}$ и W) с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ % масс. Приготовлены образцы востребованных прекурсоров – ацетилацетоната Cu(II) , Cu(асас)_2 , и диметиламидных производных $\text{Zr(NMe}_2)_4$ (TDMAZ) и $\text{SpZr(NMe}_2)_3$, отвечающие требованиям чистоты 5N по содержанию 59 элементов-примесей. Проведено сравнение примесного состава синтезированных образцов по сравнению с коммерчески доступными.

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации. Работа выполнена в рамках государственного задания 122111500007-6.

СЕКЦИЯ
Прикладные и Фундаментальные аспекты АСО

–

SECTION
Applied and Fundamental Aspects of ALD

РЕГУЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ И СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Анатолий А. Малков

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
malkov@lti-gti.ru

Одним из основных условий осуществления синтеза методом молекулярного наслаивания (МН) является точное знание функционального состава поверхностных групп или, по крайней мере, их направленный синтез. Поверхность УВ, как и других углеродных, в том числе новых модификаций углеродных наноматериалов, содержат значительное количество кислородсодержащих групп как основного, так и кислотного характера, количество и соотношение между которыми существенным образом зависит от условий и характера окислительного воздействия.

Рассмотрено влияние температурно-временных условий на характер протекающих химических превращений и химический состав образующихся поверхностных группировок. В качестве объектов использовали УВ на основе гидратцеллюлозы и полиакрилонитрила, карбонизованные при 900 °С (углен и эвлон соответственно). Показано, что на стадии обработки исходного материала хлором на поверхности образуются хлоридные концевые группы, максимальное содержание которых достигает при 350 °С и составляет 12 мкмоль/м². Последующее гидроксילирование, амминирование и метанирование хлоридных групп сопровождается синтезом гидроксильных, аминных/иминных и гидридных функциональных групп.

На примере использования в качестве низкомолекулярного реагента TiCl₄ рассмотрено взаимодействие с УВ различных степеней гидроксילирования, определен химический состав образующихся поверхностных титаноксохлоридных групп. В оптимальных условиях осуществлен синтез по методу молекулярного наслаивания титаноксидных структур. Установлено влияние на хемосорбцию TiCl₄ скорости транспортирующего газа, величины навески УВ, взятой для реакции, концентрации TiCl₄ и температуры взаимодействия. Показано, что проведение реакции при 200 °С, продолжительностью от 1 до 3 час. и навеске 1,0 г, изменение скорости газового потока 10–60 см³/мин. и концентрации паров TiCl₄ (0,34–0,72 ммоль/см³) практически не отражается на количестве хемосорбированного титана. При повышении температуры хемосорбции TiCl₄ до 500 °С, при которой проводился предельный гидролиз, содержание титаноксохлоридных групп на поверхности сохранялось неизменным, снижаясь при дальнейшем повышении взаимодействия до 600–700 °С, вследствие уменьшения концентрации ОН-групп из-за термического дегидроксילирования. В дальнейшем взаимодействие со всеми галогенидами с УВ проводили при 200 °С, скорости газового потока 30 см³/мин., на навеске образца 1–2 г.

С повышением содержания гидроксил-ионов возрастает количество присоединенного титана, достигающее максимального значения для УВ предельной степени гидроксילирования. При этом уменьшается отношение содержания хлор-ионов, присоединенных к титану, к количеству титана (Cl/Ti) с 3,00 до 2,04, что указывает на изменение схемы присоединения молекул TiCl₄ при увеличении степени гидроксילирования УВ.

В выбранных условиях на предельно гидроксильной поверхности УВ, с использованием в качестве модифицирующих агентов TiCl₄, SiCl₄, ZrCl₄, AlCl₃, PCl₃, VOCl₃ и CrO₂Cl₂ осуществлен синтез элементоксохлоридных и оксидных поверхностных наноструктур, химически связанных с углеволокнистой основой ≡C – O – Э. Рассмотрено их влияние на некоторые свойства УВ (термоокислительные, смачиваемость, прочность и др.).

Работа подготовлена в рамках образовательной программы Первого всероссийского инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ (ТУ) (соглашение Министерства образования и науки России № 075-15-2021-028).

DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGICAL PLATFORM FOR THERMAL AND PLASMA-ASSISTED ATOMIC LAYER DEPOSITION OF THIN FILMS

Rustam R. Amashaev^{1,2}, Ilmutdin M. Abdulagatov¹, Gadzhi Sh. Shahsinov^{1,3}, Shamil M. Isubgadzhiev^{1,2}

¹ Dagestan State University, Makhachkala, Russia

² LLC “ALD Technologies”, Makhachkala, Russia

³ LLC “Kinetik-Plasma”, Makhachkala, Russia

rustam.amashaev@gmail.com

This work presents the prototyping of a technological platform for atomic layer deposition of thin-film structures in thermal and plasma-stimulated modes with the possibility of monitoring changes in mass and thickness during film growth. In the last decade, the introduction of atomic layer deposition (ALD) technology into microelectronics has significantly increased, in connection with which there is an intensification of scientific research in the field of ALD in all developed countries.

Installation for the atomic layer deposition is relatively simple in technical design compared to installations for chemical vapor deposition, molecular beam epitaxy, etc., and also have a high degree of automation, where one operator is enough to set all the necessary process parameters and.

The ALD installation designed and currently under assembly can be conditionally divided into three main zones: 1 – reaction zone, 2 – precursor inlet zone, and 3 – ALD automation zone. The most important zone in terms of obtaining high-quality films and ensuring the reproducibility of the atomic layer deposition process is the reaction zone.

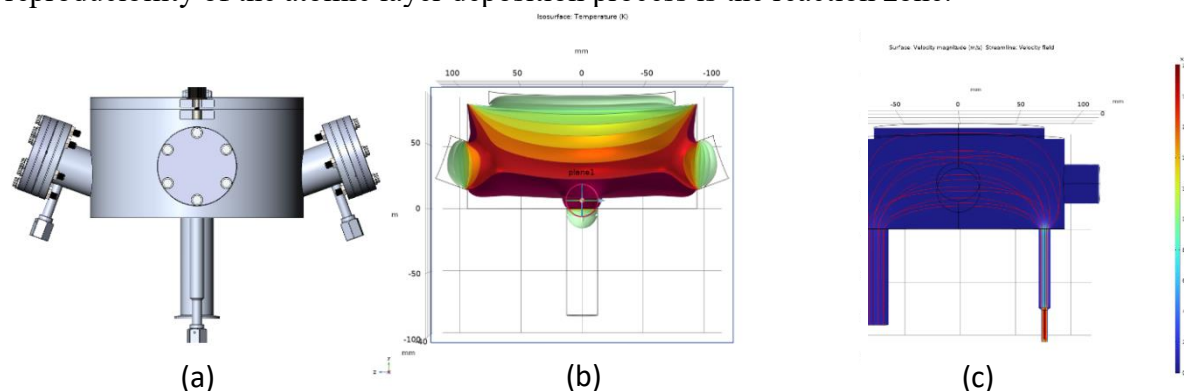


Figure 1. Illustration of a designed vacuum chamber for atomic layer deposition of thin films (a), cross-sectional isothermal model (b), nitrogen gas flow simulation (c)

The reaction zone is presented as a vacuum chamber (Fig. 1, a). The vacuum chamber has three CF2.75 ports, two of which on the opposite sides are at an angle of 70° with respect to the incident plane to enable the installation of an ellipsometer for measuring the film thickness during the growth process. The third port CF2.75 is intended for installation of a quartz crystal microbalance. The vacuum chamber will be designed with a minimum number of imported components. For the production of the reactor, it is planned to use domestic stainless-steel grade 08X18H10T which is an analogue of high-alloy steel of the international standard AISI321. Figure 1 (b) illustrates a cross-sectional isothermal model of the reactor, which shows the distribution of temperature zones inside the chamber. From this model it can be seen that the most important section of the chamber - the bottom of the reactor, has a uniform

temperature close to the set temperature. Figure 1 (c) shows the simulation of the nitrogen gas flow in the chamber and the nitrogen flow rate scale. Based on the presented model, it can be concluded that the nitrogen flow is laminar without any significant swirls. These simulations were carried out at the temperature 180 °C, pressure of ~1 Torr and a nitrogen flow of ~100 cm³/min. This design of the reactor minimizes the process of reactor production, makes the reactor as functional as possible, and also allows the deposition of bulk samples, which is practically not observed in most competitors on the Russian market.

For the formation of thin-film structures, especially those based on oxides, cold plasma deposition methods are effective, characterized by weak ionization and gas temperature in the range from ~40°C to ~150°C. By further modification of the presented vacuum chamber, it is planned to install a hollow cathode for plasma generation. This hollow cathode was designed and assembled at Dagestan State University of Russia. The installation of hollow cathode as a plasma-assisted source to atomic layer deposition platform, also implies an interconnection with three additional nodes: a high-frequency generator (300-600 W); matching device (300-600 W); and a refrigeration heat stabilizer (chiller). It is known, that thermal atomic layer deposition (ALD) is aimed exclusively at layer-by-layer growth of films, while plasma-assisted atomic layer deposition (PA-ALD) also allows etching of the film, including selective atomic layer etching. Nevertheless, the merging of ALD and PA-ALD will make it possible to transfer additive technologies to the monoatomic level and significantly expand the possibilities of ALD technology. Also, the use of wide-spread domestic components will lead to a significant expansion of the use of ALD technology in Russia.

This work was accomplished with the financial support of the START-1 project (no. 4885ГC1/83473).

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОВАКУУМНОГО И РЕНТГЕНОВСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЙ
НА СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИТАН-, ХРОМОКСИДНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ
НА ПОВЕРХНОСТИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ**

В.В. Антипов¹, Н.А. Куликов², Анатолий А. Малков¹, Анатолий А. Малыгин¹,
В.А. Силин², Е.А. Соснов¹, А.С. Ципанова¹

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

² АО «Светлана-Рентген», Санкт-Петербург, Россия,
malkov@lti-gti.ru

Среди задач, стоящих перед современным приборостроением в области высоковольтных электровакуумных приборов, одной из важнейших является повышение электрической прочности корпусов рентгеновских трубок. Электрическая прочность определяется максимальным значением напряженности электрического поля, при котором наступает механический пробой стенки стеклянного корпуса и выход прибора из строя. Один из путей решения указанной проблемы связан с созданием на внутренней поверхности стеклянных баллонов рентгеновских трубок оксидных покрытий с повышенной электропроводностью по сравнению с боросиликатным стеклом.

Проведенные ранее исследования показали возможность повышения поверхностной проводимости стеклянных баллонов рентгеновских трубок за счет формирования на их внутренней поверхности оксидных нанопокровтий методом молекулярного наслаивания (МН). Однако в литературе не представлены данные о возможных превращениях таких функциональных покрытий в условиях реальной эксплуатации рентгеновских трубок, в которых температурное воздействие сочетается с рентгеновским излучением и высоким вакуумом.

В настоящей сообщении рассмотрено влияние термовакuumного и рентгеновского воздействий на структурно-химические и электрофизические характеристики титан- и хромоксидных нанопокровтий различной толщины, синтезированных методом МН наслаивания на поверхности боросиликатных стекол и изготовленных из них корпусов рентгеновских трубок.

В качестве объектов исследования были использованы образцы боросиликатного стекла молибденовой группы С52-1 (ОСТ 11 027.010–75), как исходного, так и модифицированного оксидными нанопокровтиями. Формирование покрытий проводили по технологии МН путем попеременной обработки внутренней поверхности баллонов рентгеновских трубок парами $TiCl_4$ ($Cr_2O_2Cl_2$) и H_2O (C_2H_5OH) соответственно. Температуру поддерживали равной $220^\circ C$ ($175^\circ C$) $\pm 5^\circ C$. Толщину оксидных нанопокровтий регулировали, изменяя количество циклов (n) попеременной обработки соответствующими реагентами ($n = 100, 200$ и 300).

По результатам проведенных исследований баллонов с титаноксидными нанопокровтиями установлено, что наименьшие трансформации в ходе проходящих процессов рекристаллизации в условиях термотренировки и эксплуатации рентгеновских трубок претерпевает титаноксидное покрытие, сформированное в процессе проведения 300 циклов МН. Морфология титаноксидного слоя, сформированного в ходе проведения 300 циклов МН, после термовакuumной обработки, совмещенной с рентгеновским облучением, практически не изменяется – покрытие остается однородным, с латеральными размерами отдельных частиц, совпадающими с результатами оценки размеров, полученными на термообработанном образце.

Термообработка образцов с хромоксидным нанопокровтием, состоящим из частиц диаметром 25–50 нм приводит к деструкции хромоксидного покрытия с образованием контактирующих друг с другом агломератов частиц. Судя по структуре открывшихся участков, деструкция покрытия при термообработке происходит до поверхности стекла.

Работа проводится сотрудниками Первого всероссийского инженерингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 075–11–2021–037 от 24.06.2021 г.)

ВЛИЯНИЕ НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ВАНАДИЯ(V) НА РАЗМЕР И ФОРМУ ЗЕРНА СПЕЧЕННОГО ТВЕРДОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Никита. И. Румянцев^{1,2}, И. С. Бодалёв¹

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

² ООО «Вириал», Санкт-Петербург, Россия
nikivarum8777@gmail.com

В данной работе сопоставлялось влияние оксида ванадия (V), нанесенного на поверхность карбида вольфрама методом молекулярного наслаивания (МН), и карбида ванадия, внесенного в состав смеси WC-Co традиционным методом механического смешения (МС), на форму и размер зерна спеченного твердого сплава.

МН было реализовано посредством нескольких циклов последовательной обработки порошка карбида вольфрама со средним размером частиц 0,65 мкм парами оксхлорида ванадия и воды при 200 °С.

Спекание образцов проводилось при 1200, 1300 и 1390 °С. Определенные по микроснимкам размеры зерна в спеченных сплавах представлены в таблице 1.

Таблица 1. Средневзвешенный размер зерна в спеченных сплавах WC – 10 мас. % Co, мкм

Метод введения соединения ванадия	Доля ванадия, мас. %	Температура спекания, °С		
		1200	1300	1390
1. Без введения	—	0,53	0,58	0,78
2. МН (5 циклов)	0,1	0,50	0,55	0,61
3. МС	0,5	0,43	0,46	0,51

Микроснимки спеченных при 1390 °С образцов представлены на рисунке 1.

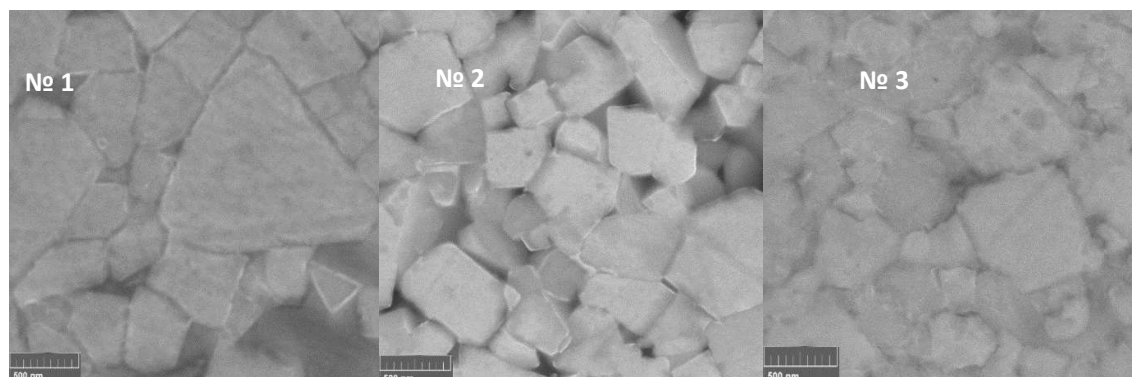


Рис. 1. Микроснимки образцов, спеченных при 1390 °С (номера по таблице 1)

Определено, что соединения ванадия, внесенные как традиционным методом, так и методом МН, ингибируют рост зерна карбида вольфрама при спекании, однако введение карбида ванадия методом механического смешения ухудшает огранку зерен карбида вольфрама в спеченном сплаве в сравнении с образцом без введения ингибирующих добавок. Введение оксида ванадия методом МН не оказывает негативного влияния на огранку зерен. Данный эффект наблюдается как при конечной температуре спекания (1390 °С, рис. 1), так и при промежуточных значениях (1200 и 1300 °С), при которых он ещё более выражен.

Синтез был выполнен в ИЦТМН СПбГТИ(ТУ) (соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2021-028).

МОЛЕКУЛЯРНОЕ НАСЛАИВАНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Максим Ю. Максимов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург,
Россия

maximspbstu@mail.ru

Мировой рынок твердотельных аккумуляторов усиленно развивается. В последнее время появились новые применения данному формату источников питания. Их можно применять в качестве встроенных источников питания чипов, микродатчиков, биосенсоров, для питания гибких электронных устройств. Для улучшения эксплуатационных характеристик данных изделий требуются тонкопленочные источники тока, позволяющие запастись большее количество энергии на единицу объема.

Молекулярное наслаивание (МН) является перспективным методом создания тонкопленочных структур, в т. ч. и твердотельных тонкопленочных литиевых источников тока (ТТЛИТ), поскольку позволяет синтезировать однородные пленки из различных материалов на плоских подложках и структурах сложного профиля. Благодаря высокой точности контроля толщины наносимых покрытий с помощью МН можно получать отдельные компоненты ТТЛИТ, такие, как катоды, аноды, твердотельные электролиты и буферные слои для защиты межфазных границ.

В рамках развития применения метода МН в ТЛИТ экспериментально показаны закономерности формирования бинарных оксидных систем металлов (анодов) на базе NiO [1], системы Ni-Co-O [2], системы Ni-Al-O [3] и системы Ni-Mn-O, изучена электрохимическая активность тонких пленок перечисленных выше систем. Показано влияние подходов по последовательному напуску и послойному осаждению слоев монооксидов металлов с последующей термической обработкой для формирования катодных материалов на базе никелата лития, изучена их электрохимическая активность [4]. Просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения для системы Li-Ni-Co-O показано формирование наноразмерных областей Ni-rich катодов из мультислойных структур, полученных АСО, при их термической обработке [5]. Подход по созданию функционального слоя твердого электролита системы Li-Ta-O на поверхности катодного материала полученного с применением молекулярного наслаивания показал свою эффективность при электрохимических испытаниях [6].

Исследование профинансировано Министерством науки и высшего образования РФ в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (соглашение 075-15-2023-380 от 20 февраля 2023 г.)

- [1] Koshtyal, Y., Nazarov, D., Ezhov, I., Mitrofanov, I., Kim, A., Rymyantsev, A., Lyutakov, O., Popovich, A., Maximov, M. // *Coatings*, 2019, № 9 (5), p. 301.
- [2] Koshtyal Y., Mitrofanov I., Nazarov D., Medvedev O., Kim A., Ezhov I., Rymyantsev A., Popovich A., Maximov M. Yu. // *Nanomaterials*, 2021, № 11 (4), p. 907.
- [3] Mitrofanov I., Nazarov D., Koshtyal Y., Kim A., Kumar R., Rymyantsev A., Popovich A., Maximov M. // *Ionics*, 2022, 28 (1), pp. 259–271.
- [4] Maximov, M., Nazarov, D., Rymyantsev, A., Koshtyal, Y., Ezhov, I., Mitrofanov, I., Kim, A., Medvedev, O., Popovich, A. // *Energies*, 2020, № 13 (9), p. 2345.
- [5] Vishniakov P., Medvedev O., Kim A., Maximov M. // *Materials Letters*, 2022, V. 30715, p. 130990
- [6] Pavel Vishniakov, Denis Nazarov, Yury Koshtyal, Aleksander Rymyantsev, Peng Shengjie, Sergey Nemov, Anatoly Popovich, Maxim Maximov // *Applied Surface Science*, V. 609, 30 January 2023, 155265.

УЛУЧШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КАТОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ ОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Денис А. Ольховский, Максим Ю. Максимов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

Odl-ne@yandex.ru

Литий-ионный аккумулятор (ЛИА) на сегодняшний день является одними из самых популярных химических источников тока (ХИТ) из-за своих высоких удельных характеристик. Как и любой высоко технологический продукт, ЛИА имеет свои пределы усовершенствования и с каждым годом увеличение удельных характеристик новых поколений аккумуляторов является более трудоемким и дорогостоящим. Это связано с тем, что в основном улучшение технологии осуществляется за счет разработки новых материалов катодов, анодов, электролитов и др. и конструкций батарей, что в совокупности позволяет получать аккумуляторы с лучшими характеристиками. Еще одним способом улучшения характеристик ЛИА является модификация уже известных материалов катодов и анодов, например, при помощи нанесения тонких функциональных пленок на их поверхности, благодаря этому можно получать аккумуляторы с большим циклическим ресурсом или большим сохранением разрядной емкости при их разрядке на повышенных токах [1]. Сегодня одним из наиболее успешно развивающихся методов получения тонких пленок является метод молекулярного наслаивания (МН), который, в теории, позволяет получать конформные пленки толщиной вплоть до одного монослоя слоя при пониженных температурах синтеза, благодаря данным достоинствам метод МН является наилучшим для реализации модифицирования материалов ЛИА.

В работе исследовалась возможность улучшения катода ЛИА тонкими пленками оксида титана, полученными методом молекулярного наслаивания. В качестве реагентов для получения пленок оксида титана были выбраны изопророксид титана (IV) и вода, для синтеза пленок из данной системы реагентов нами были исследованы параметры синтеза, а именно температура нагрева изопророксида титана (IV), времена напуска и продувки обоих реагентов и температура реактора (температура синтеза). Также опираясь на предыдущие исследования, нами было выявлено, что температура синтеза пленок на поверхности катода непосредственно влияет на итоговые характеристики ЛИА при электрохимических испытаниях, поэтому температура синтеза покрытий на поверхностях катодов выбиралась с учетом данного факта. В качестве модифицируемого катода ЛИА был выбран NCM111 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, где $x:y:z=1:1:1$), поверхность которого модифицировалась пленками оксида титана ориентировочной толщиной 2–10 нм, синтезированными при температуре от 140 до 250 °С. При этом в ходе электрохимических испытаний было выявлено, что катоды с пленкой оксида титана способны сохранять большую разрядную емкость в ходе их циклических электрохимических испытаний при повышенных токах разряда (сохранение емкости вплоть до 20% по отношению к непокрытому катоду), а количество циклов МН (толщина покрытия) и температура синтеза существенно влияют на конечные результаты модифицирования.

Исследование профинансировано Министерством науки и высшего образования РФ в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (соглашение 075-15-2023-380 от 20 февраля 2023 г.)

[1] Koshtyal Yu., Olkhovskii D., Rumyantsev A., Maximov M., *Applications and Advantages of Atomic Layer Deposition for Lithium-Ion Batteries Cathodes: Review*, Batteries, 2022, vol. 8, №184, p. 42.

**LITHIUM-ION BATTERY CATHODES CHARACTERISTICS IMPROVEMENT
BY TITANIUM OXIDE THIN FILMS OBTAINED
BY ATOMIC LAYER DEPOSITION**

Denis A. Olkhovskii, Maxim Y. Maximov

Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia
Odl-ne@yandex.ru

Today because of high specific performance, the lithium-ion battery (LIB) is one of the most popular chemical energy sources. Like any high-tech product, LIB has its improvement's limits, and every year increasing the specific performance of new batteries generations stands more time-consuming and expensive. Mainly the technology improvement comes from the development of new cathodes', anodes', electrolytes' materials and battery designs, which together allow to obtain batteries with better characteristics. Another way to improve LIB characteristics is modification of already known cathodes' and anodes' materials, e. g., by applying thin functional films on their surfaces, which provide batteries longer cyclic life or greater retention of discharge capacity by higher discharging currents [1]. Today, one of the most successfully developing thin films synthesis method is the atomic layer deposition (ALD), which, in theory, allows obtaining conformal films up to one monolayer thick at reduced synthesis temperatures, due to these advantages, the ALD is optimal method for the LIB materials modification.

In this work, we investigated the improving possibility the LIB cathode by ALD of titanium oxide thin films. Titanium isopropoxide (IV) and water were chosen as reagents for the production of titanium oxide films. For the films' synthesis using this system of reagents, we studied the synthesis parameters, namely: the titanium isopropoxide (IV) heating temperature, the times of pulsing and purging of both reagents and the temperature of the reactor (synthesis temperature). Based on previous studies, we have revealed that the temperature of films' synthesis on the cathode's surface directly affects the final LIB characteristics during electrochemical tests, so the temperature of coatings' synthesis on the cathode's surfaces was chosen around this fact. NCM111 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, where $x:y:z=1:1:1$) was chosen as a modifiable LIB cathode, the surface of which was modified by titanium oxide films with an approximate thickness 2-10 nm, synthesized at temperatures from 140 to 250 °C. Electrochemical tests revealed that cathodes with titanium oxide film are able to retain more discharge capacity during their cyclic at high discharge currents (capacity retention up to 20 % relative to the uncoated cathode), and the number of ALD cycles (coating thickness) and synthesis' temperature significantly affect the final modification results.

The research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the strategic academic leadership program “Priority 2030” (Agreement 075-15-2023-380 dated 20.02.2023).

[1] Koshtyal Yu., Olkhovskii D., Rummyantsev A., Maximov M., *Applications and Advantages of Atomic Layer Deposition for Lithium-Ion Batteries Cathodes: Review*, Batteries, 2022, vol. 8, №184, p. 42.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ НАСЛАИВАНИЕ ВАНАДИЙОКСИДНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТИН ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО α -Al₂O₃

Владислав Е. Кусов, Захарова Н. В., Анатолий. А. Малыгин
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
kusov99@mail.ru

Тонкие пленки оксидов ванадия используются в широком спектре отраслей: в газовой сенсорике, в катализе, в электрохромных устройствах, инфракрасных датчиках, и биосенсорах. Перспективными являются полупроводниковые химически резистивные газовые сенсоры с использованием оксида V₂O₅, как газочувствительного покрытия, нанесенного на поверхность датчика. Способ формирования ванадийоксидных пленок влияет на их структуру и свойства. Среди существующих методов получения функциональных покрытий и структур с заданными свойствами на поверхности твердого тела одним из перспективных является метод молекулярного наплавления (МН) [1].

Синтез ванадийоксидных плёнок осуществлялся на поверхности пластин α -Al₂O₃ (А) методом МН путём многократной попеременной обработки парами VOCl₃ и H₂O в проточно-вакуумной установке при температуре T = 220 °С и давлении в реакторе 10³ Па, в качестве газа носителя использовался азот. Синтезированы системы A-nV, где n = 150, 300, 450, 600 - количество циклов обработки указанными реагентами. Структурно-фазовые изменения в процессе синтеза проанализированы с применением физико-химических методов анализа: КР, ЭСДО, и АСМ.

В КР-спектрах наличие интенсивных пиков при 380, 410 см⁻¹ можно отнести к исходной подложке, у модифицированных образцов проявляются полосы с максимумами при 411 см⁻¹ (Eg₁), 905 см⁻¹ (Eg₂), характеризующие колебания связей V-O-V и V=O в алюмованадатных комплексах типа nAl₂O₃ · mV₂O₅.

Изменение координационного состояния ванадия в составе синтезируемых покрытий изучали с использованием электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). В таблице сведены результаты математической обработки, описываемые распределением Ферми-Дирака, которые свидетельствуют о наличии на поверхности керамической матрицы ванадийоксидных структур с различным координационным окружением атома ванадия (полосы I, II и III).

Таблица Результаты математической обработки спектров ЭСДО

Образец	Полоса I			Полоса II			Полоса III		
	λ , нм	E ₀ , эВ	I, %	λ , нм	E ₀ , эВ	I, %	λ , нм	E ₀ , эВ	I, %
A-150V	288	4.31	83.9	382	3.24	16.1	–	–	–
A-300V	287	4.32	78.0	392	3.16	22.0	–	–	–
A-450V	–	–	–	366	3.38	52.7	422	2.94	47.3
A-600V	–	–	–	385	3.22	13.1	476	2.60	86.9
V ₂ O ₅	–	–	–	–	–	–	546	2.27	100

Первая полоса поглощения с энергией 4,31 эВ, вызвана формированием на поверхности подложки ванадийоксидных структур, химически связанных с алюмооксидной матрицей, где наибольшее смещение электронной плотности происходит от атома ванадия к атомам алюминия, доля которых составляет 83,9 %. Вторая полоса II с энергиями (3,16–3,38) эВ, отвечает за наличие структур, в которых атом ванадия близок по строению координационного полиэдра различной степени искажения в алюмованадатах. После 300 циклов обработки вклад данных структур в общее поглощение при длине волны 392 нм составляет 22 %. По мере увеличения количества циклов МН вли-

яние матрицы ослабевает и после 600 циклов на поверхности формируются комплексы, координационное окружение атома ванадия в которых аналогично его окружению в кристаллическом V_2O_5 и достигает 86,9 % (полоса III).

Полезная информация об изменениях морфологии поверхности в процессе синтеза ванадийоксидного покрытия на поверхности пластин получена из анализа результатов оценки АСМ изображений, дополняющие исследования с применением ЭСДО. Исходная поверхность пластин (рисунок 1) состоит из кристаллитов правильной формы с четкими границами между ними, латеральный размер которых составляет порядка 980 нм. После проведения 300 циклов МН наблюдаются мелкие зерна сферической формы, сросшиеся в агломераты, неравномерно заполняющие поверхность исходных кристаллитов, которые в режиме фазового контраста отображаются более темным цветом, свидетельствующие об островковом росте ванадийоксидных структур, что хорошо согласуется с данными ЭСДО (наличие полос I и II). Поверхность образца после 600 циклов МН состоит из сросшихся между собой зерен, формирующих глобулярные структуры, полностью перекрывающие исходную подложку. Средняя высота зерна составляет порядка 20 нм, латеральный размер – 340 нм. Химическая обработка приводит к снижению шероховатости поверхности в 2 раза и составляет 38 нм на данном участке сканирования

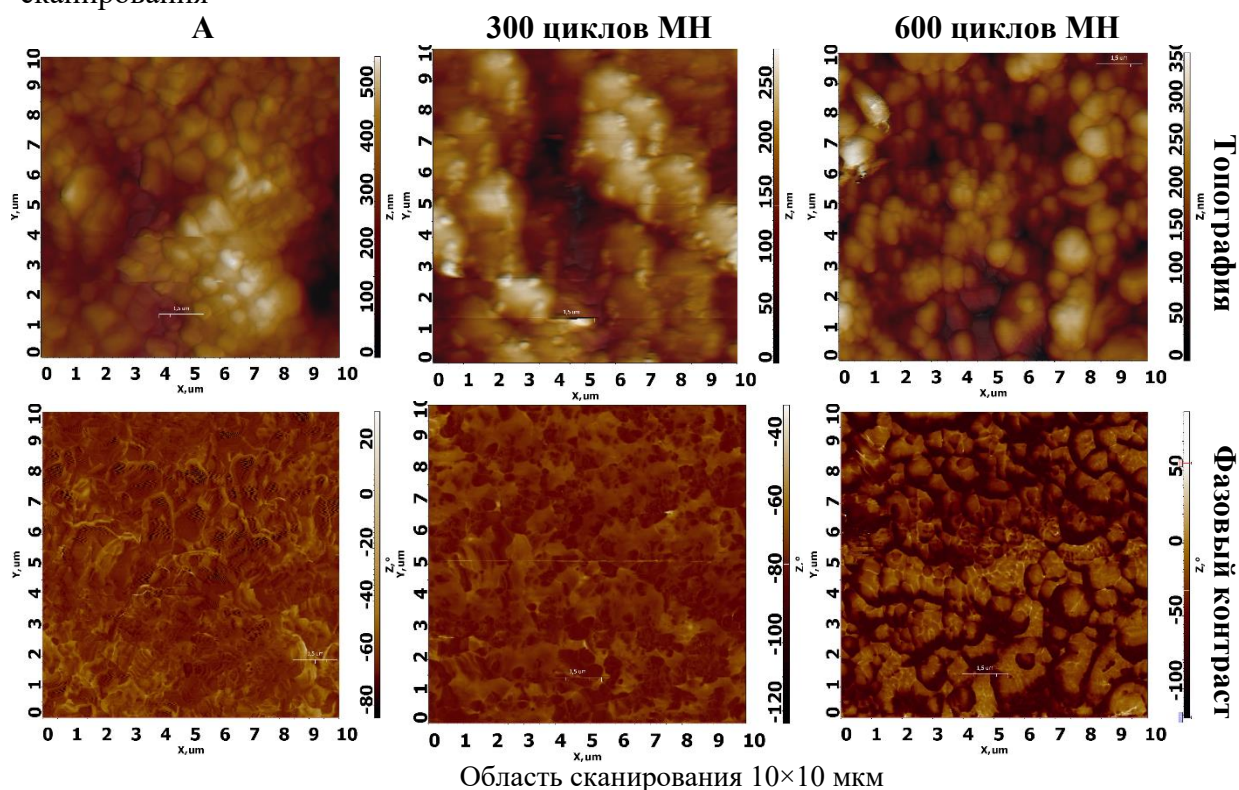


Рис. 1. АСМ изображения исходной поверхности пластин Al_2O_3 и после синтеза

Таким образом, показано, что в процессе наращивания методом МН ванадийоксидного слоя с увеличением количества циклов обработки формируются различные поверхностные структуры, содержащие искаженные алюмованадатные комплексы, полностью перекрывающие поверхность после 600 циклов.

Работа выполнена на базе Первого всероссийского инженерингового центра технологии молекулярного наслаивания при поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2021-028).

[1] Малыгин А.А. Наноматериалы: свойства и перспективные приложения. – М.: Научный мир, 2015. – С. 84–113.

АТОМНО–СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКА ХРАНЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ В ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ УПАКОВКАХ

Садина Т. Хидирова, Абай М. Максумова, Ильмутдин М. Абдулагатов, Райганат О. Цахаева, Мустафа З. Магомедов, Муртазали Х. Рабаданов, Азиз И. Абдулагатов.
Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
sadinahidirovafr@gmail.com

Основной причиной, приводящей к ухудшению качества пищевой продукции, является развитие болезнетворных бактерий, создающих угрозу для жизни человека. Нанесение антибактериальных нанопокровов на внутреннюю поверхность полипропиленовых пищевых упаковок с использованием технологии атомно-слоевого осаждения является концептуально простой и перспективной технологией для уменьшения бактериального загрязнения продуктов, хранящихся в таких упаковках.

В данной работе предлагается нанести титан-ванадиевую оксидную нанопленку, обладающую антибактериальными свойствами, толщиной 28 нм методом атомно-слоевого осаждения на пищевой полипропиленовый контейнер. АСО проводили при температуре 85 °С. Процесс атомно-слоевого осаждения титан-ванадиевых оксидных нанопокровов на поверхность полипропилена осуществляли с использованием суперциклов, состоявших из повторяющихся поверхностных самонасыщающихся реакций гидролиза между $TiCl_4$ и H_2O , $VOCl_3$ и H_2O [1]. В качестве затравочного слоя предварительно наносили 10 нм Al_2O_3 с использованием триметилалюминия и H_2O .

Проведенные исследования по определению антибактериальной активности пищевых упаковок с нанопокровом показали высокую эффективность полученного нанопокровов и снижение уровня контаминации КМАФАнМ по сравнению с упаковками без нанопокровов после 3, 5 и 9 дней нахождения свежего молока в контейнере (рис. 1).

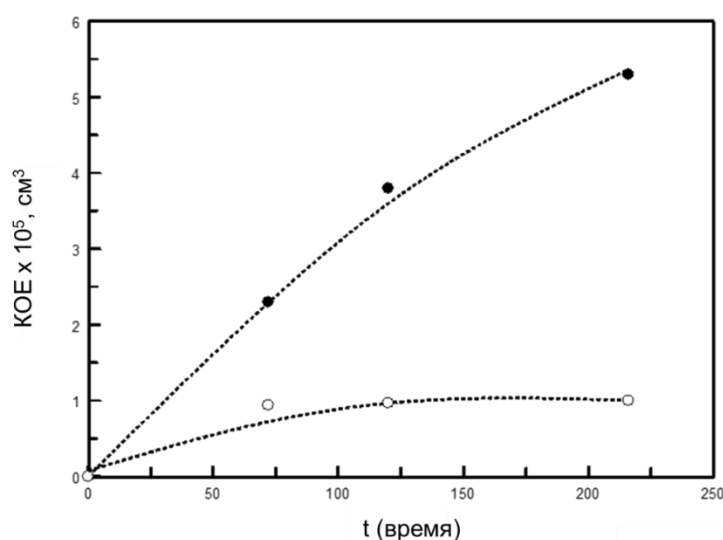


Рис. 1. Рост КМАФАнМ тестируемого коровьего молока ●- контрольный контейнер (без покрытия) и ○-исследуемый контейнер (с покрытием)

Работа выполнена в рамках Государственного задания FZNZ-2020-0002

[1] Абдулагатов А.И. и др. // *ЖПХ*. 2021, 94 (7), С. 835.

ДВУХСЛОЙНЫЙ МЕХАНИЗМ РОСТА ПЛЕНОК BiFeO_3 АТОМНО-СЛОЕВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПРЕКУРСОРОВ Cr_2Fe и $\text{Bi}(\text{mmp})_3$, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПОСЛОЙНОГО ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ С ОЗОНОМ

Шихгасан М. Рамазанов^{1,2}, Садрудин Г. Гаджимурадов², Сагим И. Сулейманов^{1,2}, Гаджи
М. Гаджиев¹

¹ Институт физики им. Х.И. Амиранова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

ramazanv@mail.ru

Феррит висмута BiFeO_3 (BFO) является привлекательным материалом из-за его мультиферроидных свойств, сегнетоэлектричества с высокой температурой Кюри ($T_C = 820\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$) и антиферромагнитных свойств ниже температуры Нееля ($T_N = 350\text{--}380\text{ }^\circ\text{C}$). BFO демонстрирует антиферромагнитную спиновую конфигурацию G -типа вдоль направлений $[111]_c$ или $[001]_h$ в своей псевдокубической или ромбоэдрической структуре и обладает несоизмерной циклоидной спиновой структурой с периодичностью 620 \AA вдоль оси $[110]_h$ при комнатной температуре. Было доказано, что уменьшение размера частиц эффективно подавляет циклоидную структуру и увеличивает магнитный момент BFO [1].

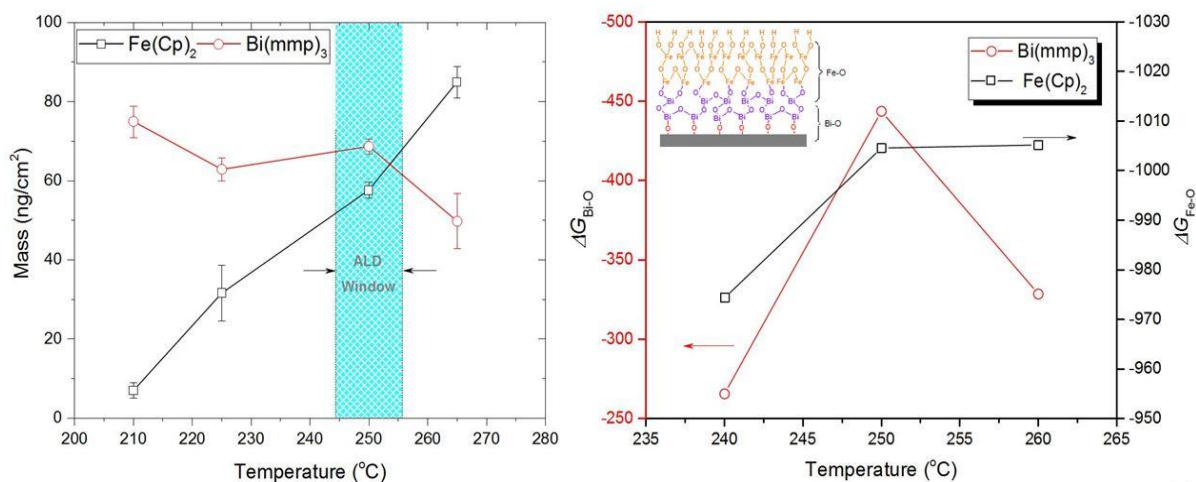


Рис. 1. Определение температурного окна прироста масс в реакциях с прекурсорами Cr_2Fe , $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ (слева), квантово-химический расчет послойного протекания реакции с озоном (справа) на вкладке показан ALD механизм формирования пленки BFO.

Тонкие пленки BFO получали методом ALD с использованием железосодержащего прекурсора Cr_2Fe и висмутсодержащего прекурсора $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ на поверхности сапфира различной ориентации (a , c , r , m – $plane$). Осаждение проводили двухслойным методом, в начале получали прослойку BiO_x а затем на ее поверхности прослойку FeO_x . В качестве источника кислорода использовали озон. Чтобы определить изменение прироста массы со временем и температурное окно, данный технологический процесс роста проводили *in situ* методом с помощью кварцевых пьезоэлектрических микровесов. Осаждение проводили в диапазоне температур $215\text{--}265\text{ }^\circ\text{C}$. Стехиометрическая фаза BFO с мультиферроидными свойствами формировалась при термической обработке об-

разцов ($T = 600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$). Рентгеноструктурный анализ показал высокое качество полученных образцов при толщинах пленок до 100 нм ($\text{FWHM} < 1000\text{ arcsec}$). Структура пленок состояла в основном из ромбоэдрической ($R3c$) фазы с частичным вкладом орторомбической ($Pbnm$) фазы.

Для понимания термодинамики формирования слоев BiO_x и FeO_x проводили квантово-химический расчет послойного протекания реакции с озоном. На рисунке 1 показана экспериментально полученные значения для определения температурного окна прироста масс с использованием каждого прекурсора по отдельности, а также зависимость $\Delta G(T)$.

Квантово-химическое моделирование проводили с использованием неэмпирического метода теории функционала плотности PBE/DFT с функциональным базисом def2-TZVP при трех температурах 240°C , 250°C и 260°C . Квантово-химический расчет показывает хорошее соответствие с экспериментальными данными. Как видно из рисунка прироста масс при увеличении температуры прекурсора висмута начинает разлагаться в газовой фазе, а с прекурсором железа рост продолжается. Повышение температуры дополнительно может способствовать реакции образующихся продуктов с кислородом. Как было замечено наиболее благоприятная низкотемпературная реакция образования оксида железа происходит с озоном [2,3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-22-00421).

[1] T.-J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viascas, A.R. Moodenbough, and S.S. Wong, *Nano Lett.*, 2007, 7, pp. 766–772.

[2] R.W. Kugel, L.F. Pinelo, & B.S. Ault, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 119(11), pp. 2371–2382.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ АЛЮМИНИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ AlCl_3 , MoO_2Cl_2 И H_2O

София С. Етмишева, Абай М. Максумова, Ильмутдин М. Абдулагатов,
Азиз И. Абдулагатов
Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
sophi05@yandex.ru

Алюминий-молибденовые смешанные оксиды $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, их гетерогенные смеси/наноламинаты Al_2O_3 - MoO_x , молибдат алюминия ($\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$) применяются или имеют перспективы применения в качестве твердофазных электролитов, катализаторов, фотоэлектрических элементов, сухих смазок и т. д.

Ранее тонкие АСО $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленки осаждали с использованием триметилалюминия (ТМА, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), диоксидхлорида молибдена (MoO_2Cl_2) и воды (H_2O) [1]. Анализ полученных 150°C с помощью ТМА, MoO_2Cl_2 и H_2O пленок показал присутствие молибдена в частичной форме, в степени окисления +6, +5 и +4. При этом степень окисления молибдена в MoO_2Cl_2 +6. Предположительно восстановительные процессы молибдена проходят параллельно с процессами конверсии по термодинамически выгодной реакции $3\text{MoO}_3 + 2\text{AlCl}_3(\text{r}) \rightarrow 3\text{MoO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2(\text{r})$, $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -301.1$ ккал [2]. Восстановление молибдена может привести к модификации электрических свойств получаемых $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок. Известно, что оксид молибдена в восстановленной форме проявляет проводящие свойства [3].

Для минимизации восстановительных процессов молибдена и его влияния на свойства получаемых пленок в настоящей работе приведено исследование АСО процесса роста $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, с альтернативной химией поверхности, где в качестве прекурсоров использовали хлорид алюминия (AlCl_3), MoO_2Cl_2 и H_2O . Согласно термодинамическим расчетам, процесс восстановления и конверсии по схеме $3\text{MoO}_3 + 2\text{AlCl}_3(\text{r}) \rightarrow 3\text{MoO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2(\text{r})$, $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -4.7$ ккал [2] является значительно менее энергетически выгодным. На рис.1 показан приближенный участок прироста массы, наблюдаемый с помощью кварцевых пьезоэлектрических микровесов (КПМ) в процессе осаждения при температуре 150°C пленки с параметрами цикла 1/30/1/30/1/30/1/30, где 1 – это время напуска в секундах прекурсоров AlCl_3 , MoO_2Cl_2 и H_2O , 30 – время продувки.

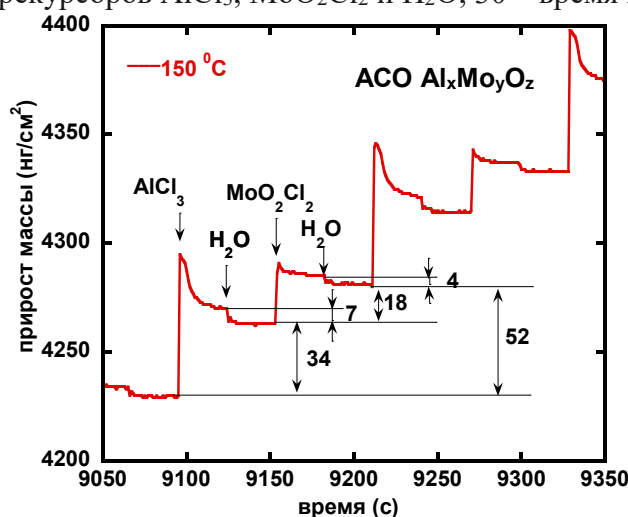


Рис. 1. Наблюдаемый КПМ прирост массы при напуске реагентов в процессе АСО $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ [1] А.М., Максумова и др. Мат. IV Межд. конф. «Атомно-слоевое осаждение: Россия–2023»: Махачкала, сентябрь 15–18.

[2] HSC Chemistry 9. Metso Outotec, Finland oy. Isabela Alves de Castro, et. al., Adv. Mater. 2017, 29, 170161

СЕКЦИЯ
Химия и технология CVD и магнетронного
распыления тонких пленок

—

SECTION
Chemistry and technology of CVD and magnetron
sputtering of thin films

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО МО CVD

Роман А. Шутилов¹, Олег Е. Терещенко², Игорь К. Игуменов¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

² Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия
shutilovra@gmail.com

Под аббревиатурой МО CVD объединено большое число процессов, базирующихся на едином принципе – рост покрытия происходит в результате химических превращений летучего соединения на поверхности. За последние тридцать лет были разработаны многие десятки различных методов. В последнее время наибольшее развитие получили различные варианты ALD процессов.

Импульсный процесс нанесения покрытий, предложенный нами (pulse-МО CVD) по техническому исполнению очень близок к ALD процессу, и был разработан для: получения покрытий с высокой однородностью и регулируемой толщиной. Импульсное осаждение из газовой фазы с использованием широкого круга летучих металлорганических прекурсоров позволяет осаждать разнообразные функциональные слои, в том числе и композитные, в интервале толщин от нескольких нанометров до единиц микрон.

Осаждение слоев проводили методом вакуумного импульсного МОСVD с дискретной дозировкой реагентов без использования газа-носителя (pulse-МОСVD). Автоматизированная установка представляет собой реакционную камеру и сопутствующее периферийное оборудование для осаждения слоев различных функциональных материалов в режиме импульсного дозирования паровой фазы прекурсоров. Отличительной особенностью установки является возможность прецизионной подачи объемов паровой фазы прекурсора в предварительно вакуумированную реакционную камеру без использования органического растворителя.

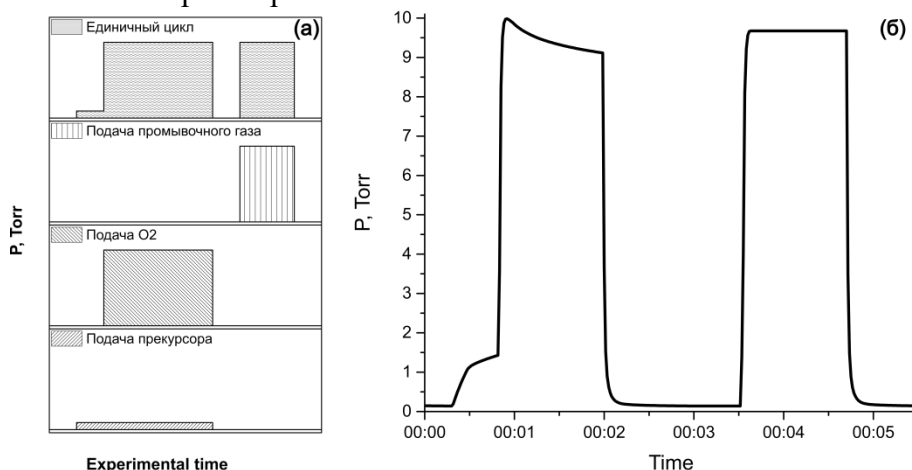


Рис. 1. Изменение давления в реакционной камере в течение 1 цикла: а – схема цикла; б – типичный цикл

Отработаны различные режимы получения покрытий на примере диоксида циркония. Покрытие осаждали путем реакции термораспада тетраакс-дипивалоилметаната циркония ($Zr(dpm)_4$) с добавкой кислорода в качестве газа реактанта на поверхности кремниевых пластин (Si(100)). Были исследованы различные варианты подачи прекур-

сора и газа-реактанта в реакционную камеру. Параметры процесса осаждения функциональных слоев определялись на основе данных *in-situ* масс-спектрометрии, термического анализа и измерениях давления пара. Пленки ZrO_2 получали при температурах источника 210–235 °С, в интервале температур осаждения 420–460 °С в присутствии O_2 . Число циклов варьировалось в диапазоне 20–50. Общее давление в реакционной камере контролировали датчиком давления Baratron™. На рис. 1 приведено типичное изменение давления в реакционной камере в течение 1 цикла. Рассмотрено несколько вариантов введения паров прекурсора и газа реактанта и их смешения в реакционную камеру. Показано, что разработанная система смешения паровой фазы металлорганического соединения и газа-реактанта непосредственно на поверхности подложки (рис. 2) приводит к формированию однородных по составу и толщине покрытий. В качестве промывочных газов были использованы азот, аргон и кислород.

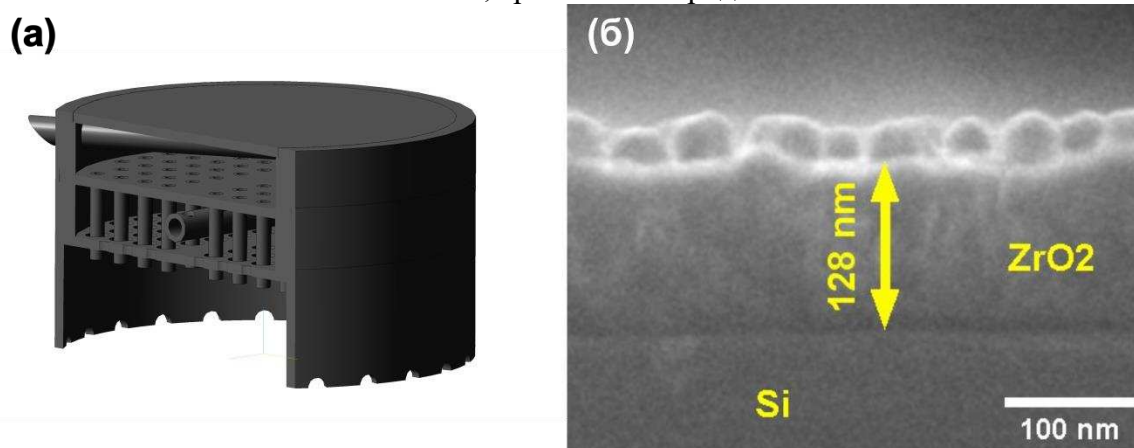


Рис. 2. Система дозирования газовой фазы металлорганического соединения и газа-реактанта в реакционную камеру (а); Электронно-микроскопическое изображение полученного покрытия на основе ZrO_2 (б).

Характеристики получаемых покрытий определяли с помощью набора физико-химических методов исследования. По данным РФА, во всех исследуемых случаях, фиксируется диоксид циркония тетрагональной модификации.

Толщину полученных покрытий определяли с помощью эллипсометрии и растровой электронной микроскопии. По данным РЭМ, осаждаемые покрытия отличаются высокой однородностью и, в зависимости от параметров процесса, могут иметь толщину 20–120 нм, что подтверждается данными эллипсометрии. Следует отметить, что коэффициент преломления полученных пленок “*n*” составляет 1,95–2,07. По данным РФЭС, в образцах обнаруживается Zr^{4+} , O, C. При травлении Ag фиксируется появление новой компоненты с меньшей энергией связи в линии $Zr3d$, что, вероятно, обусловлено восстановлением ZrO_2 до ZrO под действием ионов.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО МОЛИБДЕНОМ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $TiCl_4$, MoO_2Cl_2 И H_2O

Абай М. Максумова, Ильмутдин М. Абдулагатов, Азиз И. Абдулагатов
Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
abay.maksumova2016@yandex.ru

Тонкие пленки оксида титана, легированного молибденом ($Ti_xMo_yO_z$), могут использоваться в качестве электродных материалов литий-ионных аккумуляторов, в газовых сенсорах, в качестве антибактериальных покрытий и др. За счет сниженной ширины запрещенной зоны TiO_2 , пленки $Ti_xMo_yO_z$ могут использоваться в качестве эффективного фотокатализатора.

В нашей предыдущей работе АСО пленки $Ti_xMo_yO_z$ осаждали с использованием $TiCl_4$ и $MoOCl_4$ в комбинации с H_2O [1]. Известно, что MoO_2Cl_2 в сравнении с $MoOCl_4$ более термически устойчив [2]. В данной работе впервые исследовали возможность использования MoO_2Cl_2 для роста пленок $Ti_xMo_yO_z$. Рост пленки исследовали в диапазоне температур от 150 до 200 °С в режиме реального времени (in situ) с использованием кварцевых пьезоэлектрических микровесов (КПМ).

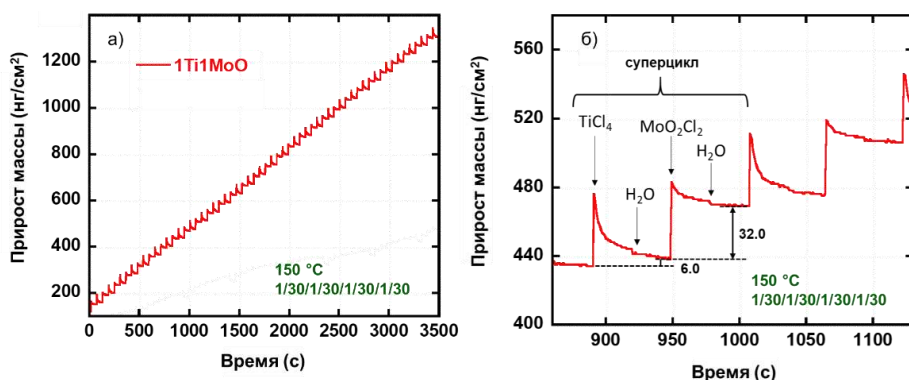


Рис. 1. Изменение прироста массы со временем при 150 °С в процессе АСО $Ti_xMo_yO_z$ с использованием $TiCl_4$, MoO_2Cl_2 и H_2O : а) общий вид, б) приближенный вид для 2-х суперциклов

На рисунке 1 показан наблюдаемый с помощью КПМ прирост массы в процессе АСО $Ti_xMo_yO_z$. Реагенты подавались в суперцикле в последовательности $TiCl_4/H_2O/MoO_2Cl_2/H_2O$. На рис. 1а) можно видеть линейный рост пленки с количеством АСО суперциклов. На рис. 1б) представлен приближенный вид данных рис. 1а). Общий прирост массы за суперцикл составил 38 $нг/см^2$. Схожий прирост массы за суперцикл (37 $нг/см^2$) наблюдали при схожих условиях осаждения с использованием $MoOCl_4$. При этом прирост массы для субциклов $TiCl_4/H_2O$ и MoO_2Cl_2/H_2O составил 6 и 32 $нг/см^2$, соответственно (рис. 1б), что значительно отличается для случая с $MoOCl_4$, где эти значения составили 17 и 20 $нг/см^2$ для субциклов $TiCl_4/H_2O$ и MoO_2Cl_2/H_2O , соответственно [1]. Данный доклад будет посвящен анализу химии поверхности АСО $Ti_xMo_yO_z$ с использованием MoO_2Cl_2 и сравнительному анализу с АСО процессом при использовании $MoOCl_4$.

Работа выполнена в рамках государственного задания FZNZ-2020-0002.

[1] Maksumova, A.M., Abdulagatov, I.M., Palchaev, D.K. et al. *Russ. J. Phys. Chem.* 96, 2206–2214 (2022).

[2] Pershina, V., Fricke, B. // *Russ. J. Phys. Chem.* 99, 144–147 (1995).

ATOMIC LAYER DEPOSITION OF MOLYBDENUM DOPED TITANIUM OXIDE FILMS USING TiCl_4 , MoO_2Cl_2 AND H_2O

Abay M. Maksumova, Ilmutdin M. Abdulagatov, Aziz I. Abdulagatov
Dagestan State University, Makhachkala, Russia
abay.maksumova2016@yandex.ru

Molybdenum-doped titanium oxide ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) thin films can be used as electrode materials for lithium-ion batteries, in gas sensors, as antibacterial coatings, etc. Due to the reduced TiO_2 band gap, $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ films can be used as an efficient photocatalyst.

In our previous work, ALD $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ films were deposited using TiCl_4 and MoOCl_4 in combination with H_2O [1]. It is known that MoO_2Cl_2 is more thermally stable than MoOCl_4 [2]. In this work, the possibility of using MoO_2Cl_2 for the growth of $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ films was studied for the first time. Film growth was studied in the temperature range from 150 to 200 °C in real time (in situ) using a quartz crystal microbalance (QCM).

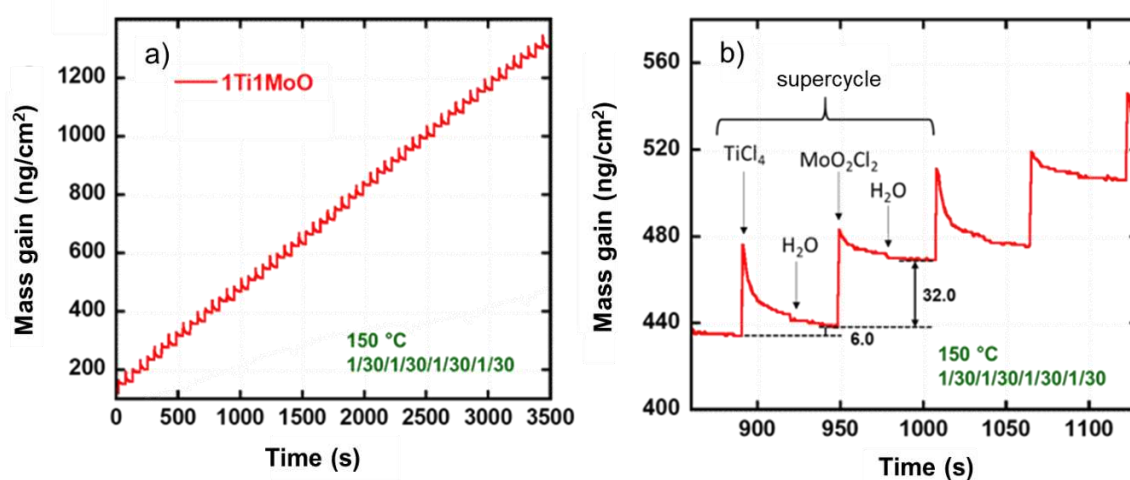


Figure 1 – Mass gain at for ALD $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ using TiCl_4 , MoO_2Cl_2 and H_2O at 150 °C: a) general view, b) approximate view for 2 supercycles

Figure 1 shows the mass gain observed during QCM ALD $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$. The precursors were dosed in a supercycle in the sequence $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$. Figure 1a) shows the linear growth of the film with the number of ALD supercycles. Figure 1b) shows an approximate view of the data in Figure 1a). The total mass gain for the supercycle was 38 ng/cm². A similar mass gain per supercycle (37 ng/cm²) was observed under similar deposition conditions using MoOCl_4 . In this case, the mass gain for the $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ subcycles was 6 and 32 ng/cm², respectively (Fig. 1b), which differs significantly for the case with MoOCl_4 , where these values were 17 and 20 ng/cm² for the $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ subcycles, respectively [1]. This presentation will focus on surface chemistry analysis of ALD $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ using MoO_2Cl_2 and comparative analysis with ALD process using MoOCl_4 .

The work was carried out with the funding of the government task FZNZ-2020-0002.

[1] Maksumova A.M., Abdulagatov I.M., Palchaev D.K. et al. Russ. J. Phys. Chem. 96, 2206–2214 (2022).

[2] Pershina V., Fricke B. // Russ. J. Phys. chem. 99, 144–147 (1995).

**ПОДЛОЖКА С БУФЕРНЫМ СЛОЕМ АСО- Al_2O_3 КАК МОДЕЛЬНАЯ
ПОДЛОЖКА С ПОВЕРХНОСТЬЮ АМОРФНОЙ СТРУКТУРЫ
ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА
ЦИНКА**

Абубакар М. Исмаилов, М.Р. Рабаданов, Муртазали Х. Рабаданов
Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
egdada@mail.ru

Оксид цинка (ZnO) является хорошо изученным широкозонным полупроводником, обладающий уникальным сочетанием физико-химических свойств. Его реализация на практике задерживается, в основном, с трудностями получения кристаллов и пленок с необходимыми и воспроизводимыми свойствами. В частности, до сих пор нет промышленной технологии получения монокристаллов оксида цинка, соответственно, и подложек. Поэтому, актуальными остаются исследования, направленные на создание пленочных структур ZnO на различных подложках, поверхность которых может быть кристаллической или аморфной структуры. Чаше всего, в качестве аморфных подложек для осаждения текстурированных пленок ZnO используют стекло, плавленый кварц, термически окисленный кремний (SiO_2/Si). Номенклатуру аморфных подложек можно расширить при наличии технологии обеспечивающей аморфизацию их поверхности. В данной работе продемонстрирована возможность аморфизации поверхности подложек из ситалла, поликора, металлов (сплавов) и получения на них высокоориентированных пленок оксида цинка.

Буферный аморфный слой оксида алюминия (Al_2O_3) наносили методом атомно-слоевого осаждения (АСО) по стандартной методике [1], количество слоев – 150, температура подложки – 200 С. Аморфную структуру поверхности подложек и структурное совершенство пленок ZnO контролировали методом дифракции быстрых электронов на отражение с использованием дополнительной пушки медленных электронов для снятия поверхностного заряда. Слои оксида цинка, толщиной 3-5 мкм, наносили методом магнетронного распыления мишени ZnO (диаметр – 40 мм, толщина – 3 мм) на постоянном токе (ток разряда – 100 мА, давление (кислород) – 10^{-2} мм.рт.ст., температура подложки – 650 °С). Отметим, при указанных технологических условиях ранее нами были получены высокоориентированные пленки ZnO на подложках SiO_2/Si [2].

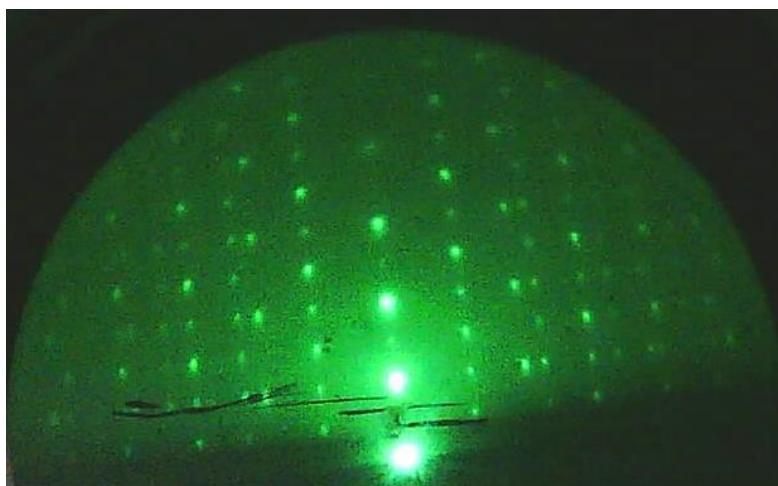


Рис. 1. Электронограмма на отражение от пленки ZnO на подложке из поликора с буферным слоем АСО- Al_2O_3 (толщина пленки – 3,8 мкм)

На рисунке 1 представлена электронограмма на отражение от пленки ZnO, полученной на подложке из поликора с буферным слоем Al₂O₃. Ее анализ показывает, что мы имеем дело с предельным случаем одноосной текстуры, т. е. аксиальный угол разоориентации кристаллитов равен нулю, а их азимутальная ориентация совершенно беспорядочна [2]. Отметим, что в случае осаждения пленки ZnO без буферного слоя, аксиальный угол разоориентации кристаллитов, оцениваемый по угловой ширине рефлексов («дужек») на электронограмме, равен 5–10°. В практическом отношении подобное структурное совершенство пленки ZnO является идеальным для создания целого ряда устройств на поверхностных акустических волнах (ПАВ).

[1] M.D. Groner, F.H. Fabreguette, J.W. Elam, S.M. George. *Chemistry of Materials*, 2003, vol. 16, no. 4, pp. 639–645. <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/cm0304546>.

[2] А.М. Исмаилов, Л.Л. Эмирасланова, М.Х. Рабаданов, М.Р. Рабаданов, И.Ш. Алиев. Письма в ЖТФ, 2018, т. 44, вып. 12, с. 52–61. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/46291>

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

—

POSTERS

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ HIGH-K ДИЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, ЛЕГИРОВАННОГО La, ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПАМЯТИ И ЛОГИКИ

Анна Г. Черникова, Максим Г. Козодаев, Дмитрий С. Кузьмичев, Роман Р. Хакимов,
Андрей М. Маркеев
МФТИ, Физтех, Долгопрудный, Московская обл., Россия
chernikova.ag@mipt.ru

Современные цифровые микросхемы логических устройств основаны на комплементарной металл-оксид-полупроводник (КМОП) технологии. Важнейшим преимуществом данной технологии долгое время являлась возможность масштабирования, которая связана, в первую очередь, с возможностью уменьшения физического размера логических транзисторов – ключевых элементов микросхем. В свою очередь, важнейшим параметром, определяющим возможность масштабирования транзисторов, является емкость подзатворного диэлектрика.

Несмотря на то, что увеличение емкости возможно путем уменьшения толщины подзатворного диэлектрика, этот параметр в настоящее время близок к физическому пределу, после которого возникает вероятность прямого туннелирования электронов. Именно поэтому особый интерес вызывает поиск новых КМОП-совместимых диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью k (так называемые high- k диэлектрики).

Постоянно возрастающие требования к миниатюризации также предъявляются и к устройствам памяти. В первую очередь, речь идет о памяти произвольного доступа (dynamic random access memory, DRAM). Ключевыми элементами DRAM является транзистор доступа и конденсатор со структурой металл-изолятор-металл (МИМ). Возможность масштабирования ячейки DRAM зависит, в первую очередь, от удельной емкости МИМ конденсатора, которая, аналогично емкости затвора КМОП транзисторов, может быть увеличена путем увеличения k . В современной DRAM в качестве диэлектрика в МИМ конденсаторе используется многослойный high- k диэлектрик $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (ZAZ), имеющий так называемую эквивалентную толщину оксида (equivalent oxide thickness, EOT) $\sim 0,6\text{--}0,7$ нм. Однако $\text{EOT} < 0,5$ нм и, соответственно, увеличение k , потребуется в скором времени для дальнейшего масштабирования DRAM. В недавнее время такие high- k диэлектрики, как TiO_2 со структурой рутил ($k \approx 100\text{--}140$), TiO_2 , легированный Al ($k \approx 60\text{--}100$), а также SrTiO_3 ($k \approx 60\text{--}100$), активно изучались с целью замены ZAZ в DRAM. Однако, такие их недостатки как плохая совместимость с традиционно используемыми металлическими электродами, а также уменьшение номинально высокого k при снижении толщины и небольшая ширина запрещенной зоны серьезно ограничивают потенциал их использования.

Таким образом, для двух ключевых и наиболее динамично развивающихся элементов современной микроэлектроники остро стоит вопрос создания КМОП-совместимого high- k диэлектрика, который обладал бы аномально высоким значением k . Стоит отметить, что данный диэлектрик должен быть сформирован методом атомно-слоевого осаждения (АСО), поскольку данный метод способен обеспечивать конформность и однородность осаждения на структуры с очень высоким аспектным отношением, что особенно актуально в случае DRAM, МИМ конденсаторы которых формируются в глубоких колодцах.

В недавнее время большой интерес исследователей привлекли к себе тонкие пленки на основе оксида гафния и циркония ($\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, HZO) [1]. Формирование HZO

полностью совместимо с процессами КМОП и может быть выполнено методом АСО. Основным интересом исследователей к данным материалам некоторое время был вызван тем, что тонкопленочный HZO при определенных условиях формирования, и в первую очередь, при толщине около 10 нм, может демонстрировать сегнетоэлектрические или антисегнетоэлектрические свойства за счет формирования неравновесных для объемных HfO_2 , ZrO_2 и HZO кристаллических фаз: орторомбической ($\text{Pca}2_1$, о-фаза) и тетрагональной ($\text{P}4_2/\text{nmc}$, t-фаза). Вместе с тем оказалось, что данные фазы энергетически разделены очень низким барьером, и могут быть реализованы условия, при которых данный барьер будет отсутствовать. Таким образом, было высказано предположение, что в тонких АСО пленках HZO может быть реализована так называемая морфотропная фазовая граница (morphotropic phase boundary, МРВ) или, другими словами, достигнуто сосуществование двух кристаллических фаз, о- и t-фазы [2].

Отметим, что существование МРВ, теоретически обоснованное на основе формализма Ландау–Девоншира, до недавнего времени было экспериментально подтверждено лишь в некоторых сложных пьезокерамиках, примером которых служит $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), которые, однако, несовместимы с КМОП. Интерес же к данному явлению вызван тем, что вблизи МРВ материалы демонстрируют аномальное значение k , намного превосходящее величину k , характерную для каждой из сосуществующих фаз в отдельности.

Стоит отметить также, что в ряде работ, для реализации условий близости энергий двух фаз в HZO, применялось изменение относительных концентраций Hf/Zr, условий кристаллизации HZO, а также толщины [2, 3].

В данной работе была исследована возможность получения МРВ и аномально высокой величины k в тонких пленках HZO за счет принципиально другого подхода – легирования лантаном (La:HZO). Ранее нами было показано, что легирование La в узком диапазоне концентраций способно вызвать эволюцию свойств получаемых пленок La:HZO от сегнетоэлектрических до антисегнетоэлектрических [4]. В данной работе формирование пленок HZO и La:HZO с толщинами 10 нм и ниже проводилось с помощью метода АСО с использованием ТЕМАН, ТЕМАЗ, $\text{La}(\text{iPrCp})_3$ в качестве источников Hf, Zr и La, соответственно, а также H_2O и озона. При этом были сформированы полностью АСО стеки (т. е. формирование электродов МИМ конденсаторов также проводилось с помощью метода АСО). Структурные свойства получаемых пленок с различной концентрацией La и толщиной исследовались методом рентгеновской дифракции в режиме скользящего пучка. Также проводилось исследование емкости и плотности токов утечки. В результате, были установлены условия получения аномально высокого значения k в таких пленках. Полученные результаты могут позволить в ближайшем будущем создать новый перспективный high- k диэлектрик для дальнейшей миниатюризации устройств памяти и логики.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 23-19-00227, <https://rscf.ru/project/23-19-00227/>).

[1] J. Müller, T. S. Böске, U. Schröder, et al. *Nano Letters* 2012, 12, 4318–4323.

[2] M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2018, 10, 49, 42666–42673.

[3] D. Das and S. Jeon, *IEEE Transactions on Electron Devices* 2020, 67, 6, 2489–2494.

[4] M. G. Kozodaev, A. G. Chernikova, E. V. Korostylev, et al. *Journal of Applied Physics* 2019, 125, 034101.

ATOMIC LAYER DEPOSITION OF La-DOPED $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ HIGH- k DIELECTRICS FOR MEMORY AND LOGIC DEVICES

Anna G. Chernikova, Maxim G. Kozodaev, Dmitry S. Kuzmichev, Roman R. Khakimov,
Andrey M. Markeev
Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow region, Russia
chernikova.ag@mipt.ru

Modern digital microcircuits are based on complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS) technology. A significant advantage of this technology for a long time was the possibility of scaling, i.e., proportional reduction of all physical dimensions of the transistor without degrading its characteristics. In its turn, the capacity of the gate dielectric is a key property determining the scalability of the transistor.

Despite the potential possibility to increase the capacity by the reduction of the thickness of the gate dielectric, the last one is currently close to its physical limit, after which the direct tunneling of electrons across the dielectric becomes possible. As a result, the development of qualitatively new dielectric with a higher value of dielectric permittivity (k) is strongly required.

The scaling problem is relevant not only for CMOS transistors but also for the memory devices, including dynamic random-access memory (DRAM). The possibility of further scaling of DRAM consisting of an access transistor and a metal-insulator-metal (MIM) capacitor primarily depends on the specific capacitance of the MIM structure, which, similar to the capacitance of the gate capacitor, can be increased (without sacrificing leakages because of tunneling) only by using novel high- k dielectrics. Modern DRAM uses a multilayer high- k $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (ZAZ) dielectrics, providing the so-called equivalent oxide thickness $\text{EOT} \sim 0.6\text{--}0.7$ nm. However, $\text{EOT} < 0.5$ nm, and larger k will soon be required for further DRAM scaling. Recently, such high- k dielectrics as TiO_2 with a rutile structure ($k \approx 100\text{--}140$), TiO_2 doped with Al ($k \approx 60\text{--}100$) and even perovskites such as SrTiO_3 , STO ($k \approx 60\text{--}100$) have been actively studied to replace ZAZ in DRAM. However, such drawbacks as poor compatibility with traditionally used metal electrodes, the decrease of the nominally high value of k with reduction of physical thickness (which is necessary for the DRAM), as well as the low bandgap make them unsuitable for the implementation.

Thus, for the two key elements of modern microelectronics, developing a new dielectric that would have an anomalously high k while maintaining a relatively high bandgap (and low leakages) is currently acute. It should be noted that such a high- k dielectric should be grown by atomic layer deposition (ALD) because ALD provides the exceptional level of conformality and uniformity of deposition on structures with a very high aspect ratio, which is especially important in the case of DRAM.

Recently, new HfO_2 -based ferroelectric materials, and, primarily, $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO), have been discovered [1]. These materials are fully compatible with CMOS and can be routinely grown by ALD, which makes HZO exceptionally promising for the non-volatile ferroelectric memory. Moreover, it was discovered that in HZO, the ferroelectric orthorhombic ($\text{Pca}2_1$) coexist with non-ferroelectric tetragonal ($\text{P}4_2/\text{nmc}$) phase. These phases possess rather close Gibb's energies under some circumstances and even the possibility of achieving the so-called morphotropic phase boundary (MPB) between these phases was proposed [2].

Noteworthy, the existence of MPB theoretically explained based on the Landau-Devonshire formalism was discovered experimentally only in the complex perovskite ferro-

lectrics, like $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, known as PZT, and $[\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3]_{1-x}[\text{PbTiO}_3]_x$, known as PMN-PT, incompatible with CMOS. However, MPB phenomenon is highly interesting for the applications because near MPB the dielectric response (and the value of k) reaches a strong maximum, well exceeding the values of k of each of the involved phases separately.

In a number of works, the possibility of achieving MPB in HZO by the change of the relative concentrations of Hf/Zr, the HZO crystallization conditions, and also the HZO thickness was verified [2, 3].

In this work, we investigated the possibility of obtaining MPB and anomalously high value of k in thin HZO films by another approach, namely, by doping of HZO with lanthanum (La). We have previously shown that doping with La within a narrow range of concentrations can cause the evolution of the electric behavior of the resulting La:HZO films from ferroelectric to anti-ferroelectric-like [4], which is usually considered as a sign of the existence of MPB. In the current work, the possibility of obtaining ~ 10 nm-thick (and less) ALD grown La:HZO films with MPB and anomalously high value of k is shown.

The results may be helpful for the development of qualitatively new high- k dielectric further miniaturization of the microelectronic devices.

The work was supported by Russian Science Foundation ((Project. No 23-19-00227, <https://rscf.ru/project/23-19-00227/>)).

- [1] J. Müller, T.S. Böske, U. Schröder, et al. *Nano Letters* 2012, 12, 4318–4323.
- [2] M.H. Park, Y.H. Lee, H.J. Kim, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2018, 10, 49, 42666–42673.
- [3] D. Das and S. Jeon, *IEEE Transactions on Electron Devices* 2020, 67, 6, 2489–2494.
- [4] M.G. Kozodaev, A.G. Chernikova, E.V. Korostylev, et al. *Journal of Applied Physics* 2019, 125, 034101.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТРИЦ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИРКОНИЙ ОКСИДНЫМИ СТРУКТУРАМИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Александр В. Москалев, В.В. Антипов, А.С. Ципанова, Анатолий А. Малыгин
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический
университет), кафедра ХНиМЭТ
alexmosk2015@gmail.com

Метод молекулярного наслаивания (МН), благодаря возможности осуществления поатомной «химической сборки» материалов, является перспективным для создания нанокompозитных покрытий. Субнанометровое регулирование и контроль толщины формируемого слоя за счет количества реализуемых на поверхности химических реакций (циклы МН), а не времени проведения процесса, являются ключевыми факторами перспективности метода в области тонкопленочных технологий. При этом реализуются высокие адгезионные свойства нанопокрyтия вследствие образования в процессе синтеза химической связи его с матрицей.

Одним из перспективных объектов исследования в процессах МН являются цирконийоксидные нанопленки. За счет своих теплофизических и диэлектрических свойств они перспективны к применению в различных областях микроэлектроники, оптики и энергетики.

В данной работе с применением атомно-силовой микроскопии исследовали изменение морфологии поверхности различных подложек по мере наращивания на них цирконийоксидной пленки. Толщину слоев регулировали путем проведения заданного количества циклов МН, каждый из которых включал две последовательные полуреакции с парами третбутоксид(IV)циркония и воды. Синтез проводили в установке МН проточно-вакуумного типа при 220 °С. В качестве матриц использовали пластины монокристаллического кремния, боросиликатного стекла и сапфировых оптических волокон. Были получены и исследованы образцы после проведения 10–390 циклов МН.

На кремниевых и стеклянных подложках после проведения 130 циклов МН по данным АСМ формировалось сплошное покрытие, состоящее из сферических частиц. По результатам сканирования в режиме фазового контраста (ФК) на кремнии частицы более равномерно примыкают друг к другу, чем на боросиликатном стекле, где есть участки с сильным рассогласованием сигнала ФК. По-видимому, указанный эффект связан с химической природой и кристаллической структурой подложки, влияющих на характеристики формирующегося на ее поверхности нанопокрyтия. Проявляется известный в продуктах молекулярного наслаивания эффект взаимного согласования поверхности матрицы и наращиваемого слоя.

Латеральные размеры частиц на стеклянной и кремниевой матрицах после 390 циклов МН варьируются в пределах 10–40 нм (рис. 1). Среднеквадратичная шероховатость поверхности образцов с ZrO_x покрытием составила на стеклянной и кремниевой матрице 1.23 и 1.06 нм соответственно.

На боковой поверхности сапфировых волокон после проведения 390 циклов МН получено сплошное однородное покрытие, состоящее из частиц с латеральными размерами 20–40 нм, перепад высот составляет 2–5 нм (рис. 1), среднеквадратичная шероховатость – 0,8 нм. Важно отметить, что наращивание цирконийоксидных структур привело к «залечиванию» дефектов, присутствующих в исходном образце (рис. 2).

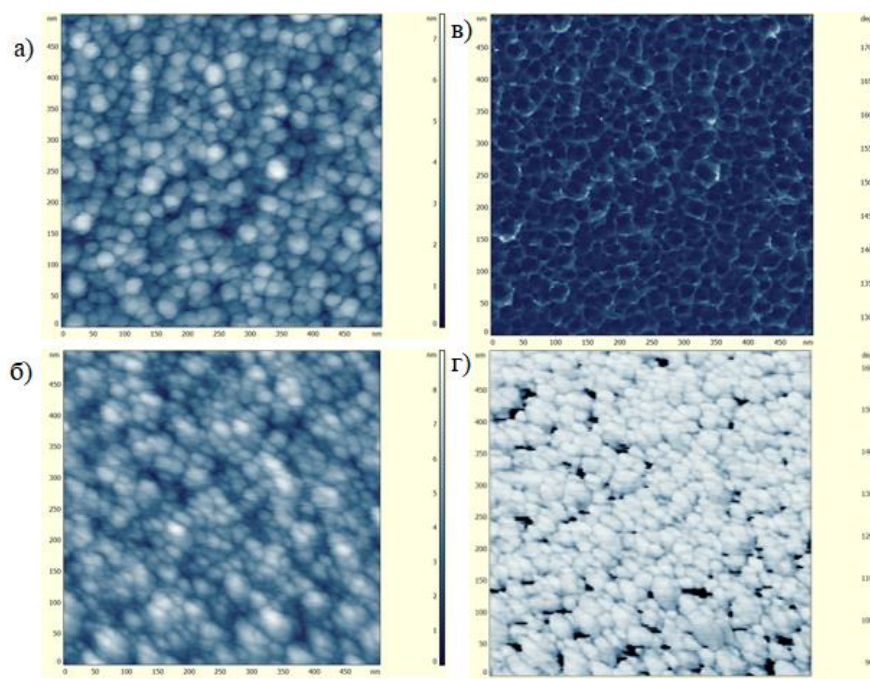


Рис. 1. АСМ снимки матриц стекла и кремния после модифицирования 390 циклами МН, масштаб 1×1 мкм: а) покрытие на матрице кремния, режим топологии, б) покрытие на матрице стекла, режим топологии, в) покрытие на матрице кремния, режим топологии фазового контраста, г) покрытие на матрице стекла, режим фазового контраста

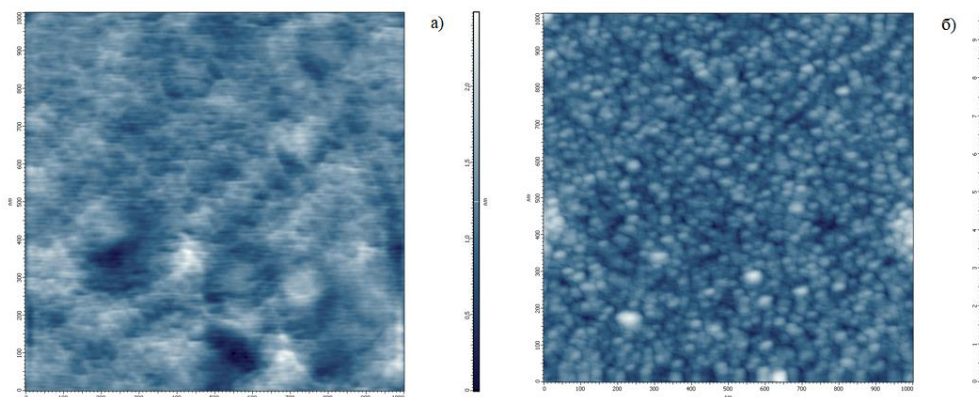


Рис. 2. АСМ снимки боковая поверхность сапфирового волокна в режиме топологии, масштаб 1×1 мкм: а) исходная, б) боковая поверхность сапфирового волокна после модифицирования 390 циклами МН

Таким образом, было получено сплошное цирконийоксидное покрытие на различных матрицах и оценено его влияние на характеристики поверхности полученных композиций. Данное покрытие при этом одинаково хорошо формируется на матрицах с различной геометрией, что было показано на примере сапфировых волокон с модифицированной ZrO_x покрытием боковой поверхностью. Данный композитный материал может быть использован для волоконных оптических датчиков, работающих в экстремальных условиях.

Работы проводятся в рамках Первого всероссийского инженерингового центра технологии молекулярного наслаивания при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-11-2021-037 от 24.06.2021).

**ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ ГАФНИЯ И СКАНДИЯ
ДЛЯ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДНЫХ СТРУКТУР**

Дарья Е. Петухова, М.Ю. Афонин, А.В. Сартакова, С.В. Сысоев, Е.С. Викулова
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия,
petukhova@niic.nsc.ru

Тонкие плёнки Hf-Sc-O представляют интерес для микроэлектроники, поскольку введение ионов редкоземельных металлов способствует стабилизации кубической модификации HfO₂, обладающей более высоким значением диэлектрической проницаемости по сравнению с моноклинной. Показана эффективность использования циклопентаденильных комплексов скандия и диалкиламидов гафния для синтеза методом атомно-слоевого осаждения (АСО) как индивидуальных оксидов, так и плёнок смешанного состава Hf-Sc-O [1]. Поскольку для оптимизации параметров процесса АСО необходимо учитывать стабильность исходных соединений в газовой и в конденсированной фазе, целью данной работы стало исследование термических свойств тетраакис-этилметиламида гафния (Hf(NEtMe)₄, ТЕМАН) и трис-метилциклопентаденила скандия Sc(MeCp)₃.

Ранее показано, что алкиламиды гафния обладают достаточным для газофазных процессов давлением паров (не менее 1 мм. рт. ст. при 353 К) [2]. Разложение ТЕМАН в газовой фазе начинается при температуре процесса 548-573 К [3], т. е. данная температура является верхней границей температурного окна АСО. Также показана хорошая термическая стабильность соединений класса алкиламидов в конденсированной фазе: тетраакис-диэтиламид гафния (Hf(NEt₂)₄, ТДЕАН) при выдержке в течение 180 суток при 353 К не подвергается изменениям, регистрируемым методом ЯМР-спектроскопии [2]. В настоящей работе получены аналогичные данные для ТЕМАН, при этом температурный интервал расширен до 393 К. Образцы выдерживали в запаянных ампулах при различных температурах в течение 1–28 суток. Для регистрации изменения состава записывали ЯМР-спектры в растворителе C₆D₆. Установлено, что разложение ТЕМАН протекает не более чем на 0.1% даже при максимальной температуре выдержки.

Аналогичное исследование термической стабильности Sc(MeCp)₃ показало, что при выдержке в течение 7 суток при температуре 453 К происходит разложение на ~5 %, а при 483 К увеличивается до ~50 %. Поскольку данные о летучести циклопентаденильных производных скандия не представлены в литературе, было проведено исследование процесса испарения Sc(MeCp)₃. Температурную зависимость давления насыщенного пара комплекса определяли из данных двух тензиметрических методов: метода потока в интервале температур T = 392–469 К и прямого измерения давления пара статическим методом с мембранным нуль-манометром в интервале температур T = 441–514 К. По результатам совместной обработки термодинамические параметры испарения при температуре T_{ср} = 458.5 К составили Δ_{исп}H⁰(458.5) = 82.5 ± 1.1 кДж/моль, Δ_{исп}S⁰(458.5) = 135 ± 2 Дж/(моль·К). Давления насыщенных паров при испарении Sc(MeCp)₃ близки к таковым для нефторированных β-дикетонатов скандия.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке АСО-процессов получения как смешанных, так и индивидуальных оксидных структур.

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования РФ.

[1] Д.Е. Петухова, Е.С. Викулова, И.В. Корольков и др., *Журн. Структ. Хим.*, 2023, т. 64, № 3, 107605

[2] Y. Ohshita, A. Ogura, A. Hoshino et al. *Thin Solid Films*, 2002, vol. 406, № 1–2, Pp. 215–218

[3] N. K. Oh, J.-T. Kim, J.-K. Ahn et al., *Appl. Sci. Conver. Technol.*, 2016, vol. 25, № 3, Pp. 56–60

МЕМРИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В СЛОИСТЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ BiFeO_3

Султанахмед Х. Гаджимагомедов, Муртазали Х. Рабаданов, Шамиль П. Фараджев,
Аида Э. Рабаданова
Дагестанский государственный университет
faradzhev22@mail.ru

В последнее время широкий интерес представляют слоистые структуры, сочетающие слои «мультиферроик/сверхпроводник» – $\text{BiFeO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (или BFO/YBCO), рассматривающиеся как основа для изготовления не только резистивной памяти [1], но и для оптоэлектронных элементов и устройств солнечной энергии [2], что значительно расширяет область их применения.

В работе сверхпроводящие пленки YBCO на поверхности кремниевых подложек с аморфным слоем из оксида кремния (SiO_2) были получены методом магнетронного распыления. Для распыления использовались наноструктурированные мишени того же состава с плотностью $\sim 6.0 \text{ г/см}^3$ и долей основной фазы не менее 90% (с индексом кислородной стехиометрии ~ 6.90), полученные из нанопорошков. Сверхпроводящая пленка $\text{YBCO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ изготавливалась [3] при следующих технологических параметрах МРС: давление $P \sim 4 \text{ Па}$; конфигурация – «off-axis»; подложка расположена под углом $\alpha \sim 40^\circ$ к плоскости мишени; температура подложки $T_{\text{подл}} \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$; ток разряда $I \sim 200 \text{ мА}$; плазмообразующий газ – смесь $\text{Ar}+\text{O}_2$ в соотношении 1:2; время $\tau \sim 30 \text{ мин}$. После завершения процесса распыления, пленка внутри камеры насыщалась кислородом при $450\div 500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Далее на поверхность пленки были нанесены слои, содержащие соединение BiFeO_3 , методом [4] атомно-слоевого осаждения (АСО) на установке «ALDCERAM ML-200 с использованием прекурсоров: висмут – $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ и ферроцен – $(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2)$, а в качестве промежуточного окислителя – озон. Процесс нанесения осуществлялся при температуре подложки $\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ и вакууме не менее 10^{-3} Па .

На рисунке приведена зависимость вольтамперных характеристик (ВАХ) для пленки $\text{BiFeO}_3/\text{YBCO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Зависимость ВАХ имеет характерный для мемристивных структур гистерезисный вид.

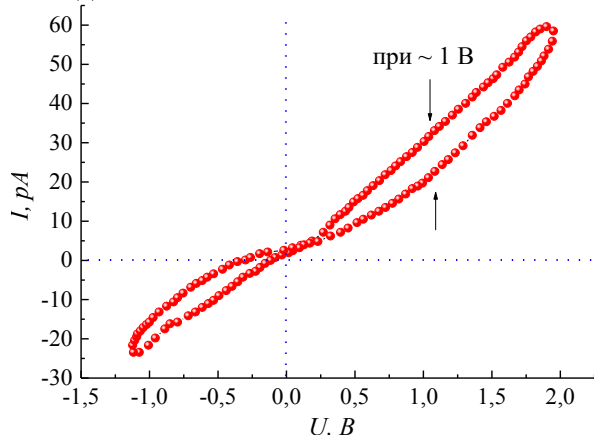


Рис. Результаты ВАХ для пленки $\text{BiFeO}_3/\text{YBCO}/\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{Me}$

Наибольший эффект переключения наблюдается при напряжении $\sim 1 \text{ В}$ (измерительный ток не выше 1 мА). Сопротивления: удельное составляет примерно $8.5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, растекания $\sim 20 \text{ кОм}$ и поверхностное $\sim 84.1 \text{ кОм}$.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Гос. задания FZNF-2020-0002.

- [1] Liu F. G. et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 619. – Pp. 505–508.
[2] Li, M., Sun, H., Liu, X. and et al. *Materials Letters*, 2018, V. 219, Pp. 4–7.
[3] Гаджимагомедов С.Х., Палчаев Д.К. и др. *Вестник ДГУ*, 2020, Т.35 (4), С. 79–89.
[4] Патент № 2756135С1 от 28.09.2021. Бюл. № 28.

ПЛЕНКА НА ОСНОВЕ BiFeO_3 , ВЫРАЩЕННАЯ НА ПОДЛОЖКЕ Al_2O_3 МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Аида Э. Рабаданова, Султанахмед Х. Гаджимагомедов, Муртазали Х. Рабаданов, Д.К. Палчаев, Жарият Х. Мурлиева, Азиз И. Абдулагатов, Шамиль П. Фараджев, Руслан М. Эмиров, Нариман М.-Р. Алиханов
Дагестанский государственный университет
Rabadanova.aida@mail.ru

В последнее время для создания функциональных устройств, востребованных на практике, используют пленочные структуры, интегрируя различные материалы, в частности на основе простых и сложных оксидов – высокотемпературных сверхпроводников, мультиферроиков и др. В этой связи соединения на основе феррита висмута (BiFeO_3) являются наиболее интересными материалами, обладающими как сегнетоэлектрическими, так и ферромагнитными свойствами при комнатной температуре. Пленки на основе BiFeO_3 с уникальными свойствами перспективны в спинтронике, в устройствах памяти, в качестве активного диэлектрического слоя, и в других приложениях.

Для нанесения наноразмерных слоев BiFeO_3 на подложки оксида алюминия ($\text{C-Al}_2\text{O}_3$) использовалась установка атомно-слоевого осаждения (АСО) «ALDCERAM ML-200». В процессе оптимизации нанесения слоев, в основном, решались вопросы испарения оксида висмута при осаждении, приводящие к появлению большого количества побочных фаз. Для гетероэпитаксиального роста BiFeO_3 использован режим послойного нанесения металлоорганических прекурсоров ($\text{Bi}(\text{mmpr})_3$ и ферроцен ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) с температурами испарения 135–145 °С и ~90 °С соответственно, а в качестве окислителя использовался озон. На рисунке приведено ПЭМ изображение слоя BiFeO_3 на подложке $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ и соответствующая электронограмма для выделенного участка пленки. Толщина слоя BiFeO_3 достигает ~40 нм. Структура феррита висмута ромбоэдрическая с пространственной группой $R\bar{3}m$.

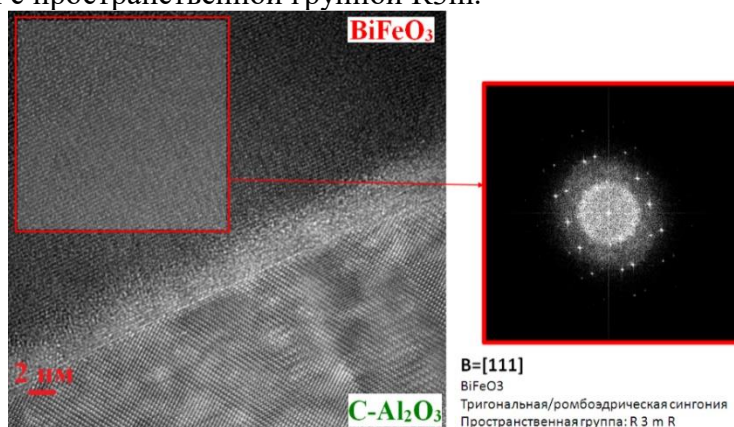


Рис. ПЭМ изображение пленки BiFeO_3 , выращенной на подложке $\text{C-Al}_2\text{O}_3$. Электронограмма выделенного участка пленки

Для получения пленок BiFeO_3 на подложке $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ эффективно подходит метод послойного нанесения металлоорганических прекурсоров. Метод АСО обеспечивает возможность контроля толщины пленок в нанометровом масштабе и конформное нанесение их.

Исследования выполнены в лабораториях (НОЦ «Нанотехнологии») ДГУ при финансовой поддержке Гос. задания FZNZ-2020-0002.

НАНЕСЕНИЕ СЛОЕВ In_2O_3 МЕТОДОМ DIRECT INJECTION MOCVD

Роман А. Шутилов, Евгения С. Викулова, Игорь К. Игуменов
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
Россия, shutilovra@gmail.com

Пленочные материалы на основе оксида индия обладают целым набором уникальных параметров и широко используются в качестве прозрачных электрических контактов в органических светоизлучающих диодах (OLED), жидкокристаллических дисплеях, солнечных батареях и др. Целью исследования являлась разработка процесса получения проводящих покрытий на основе оксида индия в высокоаспектных системах. Решалась задача получения слоя оксида индия с заданным значением электрического сопротивления применительно к микроканальным пластинам (МКП), которые используются в качестве электронных усилителей.

Осаждение оксидных слоев проводилось методом вакуумного импульсного MOCVD с дискретной дозировкой реагентов без использования газа-носителя (Direct Injection MOCVD). Осаждение слоев данным методом осуществлялось в циклическом режиме. На рис. 1 показана принципиальная схема работы реактора в циклическом режиме. Единичный цикл включает в себя следующие этапы: 1 – откачка реакционной камеры; 2 – подача в реакционную камеру фиксированного объема паров летучего комплекса; 3 – подача фиксированного объема реакционного газа; 4 – экспозиция реакционной смеси; 5 – откачка продуктов распада прекурсора и далее следующий цикл. Используемая последовательность этапов процесса нанесения покрытий практически идентична АЛД.

В качестве прекурсора использовали трис-ацетилацетонат индия. Выбор параметров процессов осаждения функциональных слоев базировался на данных *in-situ* масс-спектрометрии, термического анализа и измерениях давления пара. Пленки оксида индия получали при температурах источника 130–150 °С, в интервале температур осаждения 420–460 °С в присутствии O_2 . Число циклов варьировалось в диапазоне 10–30. Была проведена дополнительная серия экспериментов с включением дополнительного этапа промывки реакционной камеры азотом.

Выполнено комплексное исследование характеристик пленок оксида индия, выращенных методом Direct Injection MOCVD. Материалы использованных подложек – кварц, стекло и МКП. Образцы полученных пленок охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включающих рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию, эллипсометрию, комбинационное рассеяние, фотоэлектронную спектроскопию и энергодисперсионный анализ. На плоских образцах проведено измерение сопротивления слоев 4-зондовым методом. Установлено, что электрическое сопротивление полученных пленок оксида индия лежит в интервале 0,3–35 МОм/кв и существенно зависит от материала подложки. Толщины оксидных слоев 20–250 нм.

Показана возможность осаждения конформных пленок In_2O_3 на внутренние поверхности каналов микроканальных пластин методом MO CVD с дискретной дозировкой реагентов. Методами энергодисперсионного анализа было проанализировано распределение осаждаемых слоев в каналах МКП. Результаты показали наличие осаждаемых оксидных слоев по всей длине канала, причем повышенная концентрация наблюдается на выходе канала микроканальной пластины. Данное повышение концентрации на выходе канала объясняется геометрическим расположением МКП и температурой

подложки. Показана возможность регулирования распределения толщины слоев по длине канала изменением температуры подложки и геометрией ее расположения.

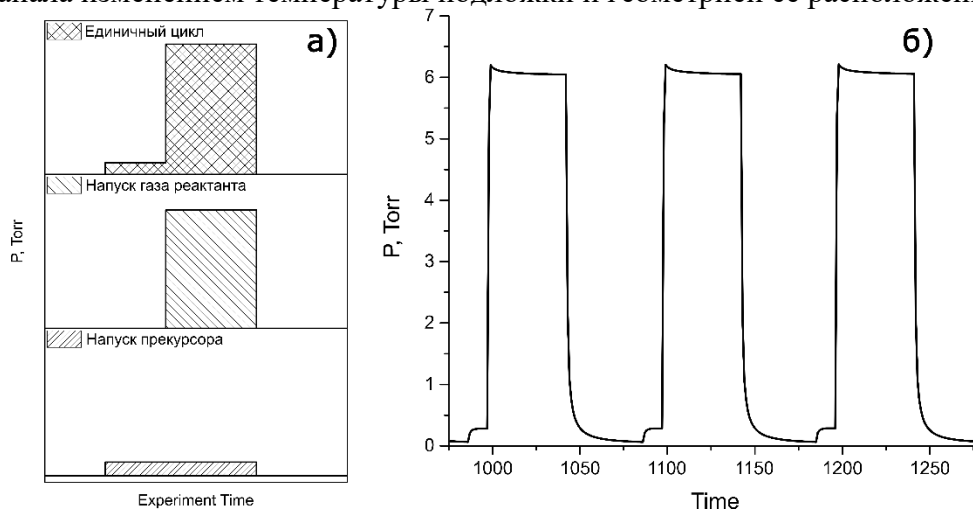


Рис. 1. Принципиальная схема метода Direct Injection MOCVD (а), и экспериментальные зависимости давления в реакционной камере от времени при осаждении покрытия In_2O_3

На плоских образцах были измерены коэффициенты вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ) (рис. 2). Было показано, что КВЭЭ для всех исследуемых пленок достигает максимума при энергии первичных электронов 200 В, а максимальные значения КВЭЭ составляют 2,60.

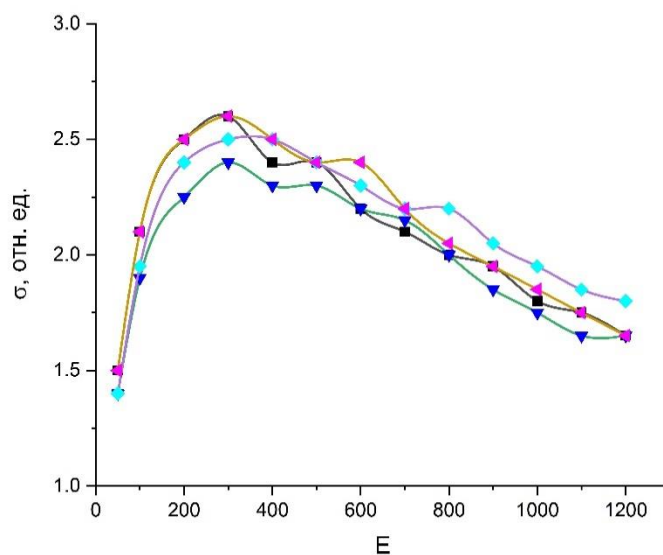


Рис. 2. Зависимость КВЭЭ от энергии первичных электронов

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации

ПЛАЗМЕННЫЙ ИСТОЧНИК НА ОСНОВЕ ВЧ РАЗРЯДА С ПОЛЫМ КАТОДОМ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Назир А. Ашурбеков¹, Гаджи Ш. Шахсинов^{1,2}, Курбан М. Рабаданов¹

¹ Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

² ООО «Кинетик-Плазма», Махачкала, Россия

nashurb@mail.ru

Низкотемпературная плазма, возбуждаемая высокочастотным (ВЧ) напряжением, широко применяется в технологиях плазма-стимулированного атомно-слоевого осаждения и травления сверхтонких покрытий материалов электронной промышленности. Для точного управления методами модификации поверхности материалов вплоть до атомарных размеров необходимо изучение ряда кинетических и плазма-химических процессов в плазме. Ионный состав и энергетический спектр тяжелых частиц плазмы сильно зависят от рабочего газа, типа используемого разряда в источнике плазмы и вида функции распределения электронов по энергиям [1].

В нашей работе приводятся результаты исследования источника плазмы ВЧ разряда с трехсекционным полым катодом (ООО «Кинетик-плазма») (рисунок 1). Источник плазмы подсоединялся к плазменному реактору через вакуумный фланец CF2,75. В качестве рабочего газа использовался аргон. Измерения концентрации и энергии электронов проводилось методом двойного электрического зонда. Компенсация зонда проводилось с использованием РЧ-фильтров, настроенных на частоту 13,56 МГц. Массовый состав остаточных газов в плазменном реакторе контролировался масс-спектрографом Extorr RGA-300M. Все измерения проводились в потоке спектрально чистого аргона, величина которого контролировалась расходомером MKS instruments.



Рис. 1. Характерная фотография разряда в поперечном сечении (а) и блок-схема экспериментальной установки (б)

Приведены результаты исследований плазмы ВЧ-разряда в аргоне при давлении газа 0,7 Тор и полной поглощенной плазмой мощности до 100 Вт. Измеренные значения концентрации электронов плазмы составляет величину порядка 10^{17} м^{-3} , а энергия электронов около 3 эВ, что примерно соответствует параметрам плазмы безэлектродного индукционного разряда. Отсутствие в источнике плазмы с полым катодом диэлектрических окон, которые применяются в безэлектродных индукционных ВЧ источниках плазмы, позволяет уменьшить загрязнение кислородом плазмы, что положительно влияет на разработку нитридных и других неоксидных пленок [2].

[1] N.A. Ashurbekov, K.O. Iminov, K.M. Rabadanov, G.S. Shakhsinov, M.Z. Zakaryaeva, and M.B. Kurbangadzhieva, *Plasma Science and Technology*, 2023, vol. 25, no. 3, p. 035405.

[2] K.S.A. Butcher, V. Georgiev, D. Georgieva, *Coatings*, 2021, vol. 11, no. 12, p. 1506.

МЕЛКОДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА БАРИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ

Султанахмед Х. Гаджимагомедов, Муртазали Х. Рабаданов, П.М. Сайпулаев, Алина Э. Рабаданова, Н.С. Шабанов, Руслан М. Эмиров, Нариман М-Р. Алиханов, Шамиль П. Фараджев, Лиана Р. Хибиева, Г.Ш. Шапиев
Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия
darkusch@mail.ru

Вопросы поиска новых источников энергии и преобразования ее из одного вида в другое для человечества всегда актуальны. В этой связи системы преобразования химической энергии в электрическую энергию становятся перспективными [1]. Примерами таких систем химического преобразования энергии являются топливные элементы, в которых побочными продуктами является вода и газы [2]. При этом особый интерес представляют материалы на основе цирконатов в наноструктурированном виде, так как возможно решение проблемы уплотнения керамик.

Наиболее изученным и привлекательным материалом для изготовления протонопроводящих электролитов является соединения на основе цирконата бария (BaZrO_3), в том числе составы с замещениями в системе. Применение этого материала в топливных элементах осложняется из-за его тугоплавкости, приводящей к плохому уплотнению, низкому росту зерен и высокому сопротивлению на границе раздела зерен.

Для изготовления плотных керамик или мембран требуются высокие температуры спекания ($\sim 1700^\circ\text{C}$), а это приводит к неоднородностям по составу, в связи с потерей бария. В связи с чем, исследователями принимаются попытки снижения температуры и времени, необходимых для уплотнения и роста зерен, используя «холодное» или искровое плазменное спекание, введя в систему легирующих добавок, осуществляя замещения ионов.

Порошки BaZrO_3 синтезировались методом золь-гель. Нитраты $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – 3.150 г, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ – 3.315 г (чистота не менее 99 %) и глицин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ – в количестве 2.22 моль на 1 моля материала, последовательно и через каждые равные промежутки времени добавлялись в воду объемом 150 мл. Раствор выпаривался при непрерывном перемешивании при температурах не более 350°C до самопроизвольного воспламенения образующегося осадка. В результате горения формировался нанопорошок с насыпной плотностью примерно 0.03г/см^3 и со средним размером кристаллитов примерно 22.5 нм.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Гос. задания FZNZ-2020-0002.

[1] Dedon L.R. et al. *Chemistry of Materials*, 2016, V. 28. № 16. P. 5952–5961.

[2] Tsvetkov D. S. et al. *Chimica Techno Acta*. 2020. V. 7. №. 2. P. 42–50.

CVD/ALD THIN FILM GROWS CONFORMALITY IN HIGH ASPECT RATIO DEVICE STRUCTURES - A REVIEW

Vladislav Yu. Vasilyev

Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
vasilev@corp.nstu.ru

Different types of chemical vapor deposition (CVD) technique have been routinely and successfully used in integrated circuit (IC) technology. These techniques allowed conformal thin film (TF) step coverage (conformality = d_2/d_1 , %) for device structures with certain dimensionless aspect ratios ($AR_{struct} = H_{struct}/G_{struct}$), see explanations in Fig. 1 (a, b). However, along with a reduction in IC device structures, CVD techniques have been found to exhibit some deterioration in TF conformance and gap filling. Particularly, TF step coverage becomes less than 100 % in the most of cases and some voids, emptiness, or key-holes appear in IC device structures. Well-known atmospheric pressure (APCVD), plasma-enhanced (PECVD), low pressure (LPCVD), subatmospheric pressure (SACVD), and high-density plasma CVD (HDP-CVD) techniques revealed different TF step coverage and gap-fill capability. Detailed information about TF CVD techniques and their features were summarized earlier [1].

The author classified and compared TF conformality, gap-fill issues and quantitative limitations for above-mentioned CVD processes using “structure complexity” parameter [2]. It was defined as $SC_{struct} = AR_{struct}/G_{struct} = H_{struct}/G_{struct}^2$, μm^{-1} . Thin film step coverage depends on both structure AR_{struct} or SC_{struct} , and CVD process features. Taking into account a lot of accumulated and published experimental data for both of them, the author defined quantitatively some limitations of CVD processes. They were defined as critical SC values (SC_{crit}) of structures in which a certain CVD process provides close to 100 % TF step coverage and void-free gap-fill. The diagram in Fig.2 represents CVD and HDP-CVD processes with respect to the SC_{crit} [3]. In CVD area, SC_{crit} appeared some increase in a sequence PECVD APCVD LPCVD SACVD processes generally following changes in reaction mechanisms from gas-phase limited to heterogeneous. The best results were achieved with modified HDP-CVD processes. However, these are not really CVD processes as long as the TF is accompanied by simultaneous etch/sputter process component.

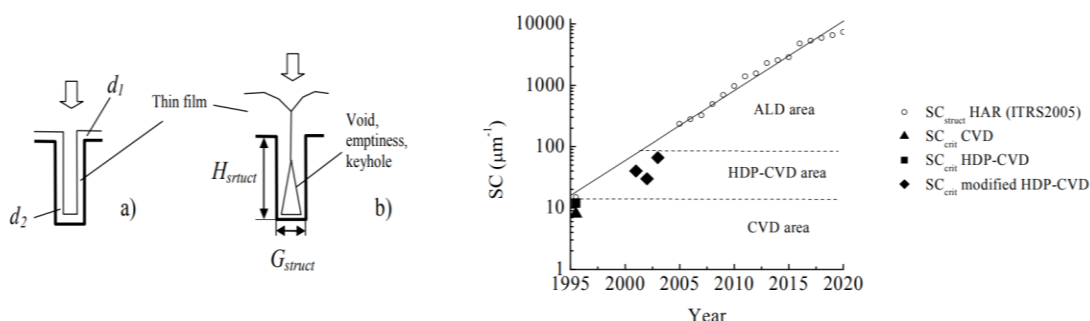


Fig.1. Device geometry definition with conformal (a) and non-conformal (b) TF deposition. Fig.2. Estimated SC_{struct} and experimental SC_{crit} areas for CVD, HDP-CVD, and ALD processes.

At the beginning of 2000s, continuously shrinking sizes of the IC device elements and gaps between them reached a value of $0,1 \mu\text{m}$. Such device structures therefore become High Aspect Ratio (HAR) structures with high H_{struct} and small G_{struct} values. In ITRS 2005 [4] evaluated IC HAR requirements forecast was presented in terms of H and G values. After recalculation in SC_{struct} those data were approximated by the author using an exponential line, see Fig. 2 [2, 3]. This representation shows that due to above-mentioned limitations, traditional CVD processes could not be applicable to address the upcoming IC technology challenges. Atomic layer deposition (ALD) technique has been shown to be promising due to completely different process implementation and features. Unlike the traditional flow-type CVD process-

es mentioned above, ALD processes are organized cyclically with the sequential injection of the precursor and other reactants (for instance, oxidizers) separated by an inert gas. Such an organization of the process completely excludes any reactant interaction in the gas phase and the formation and diffusion of intermediate reaction products, typical for the CVD processes. Therefore, as compared to CVD, all processes are localized strongly on the surfaces of objects, even if they have very complex stepped surfaces. Therefore, ALD is a strongly surface-limited heterogeneous process including precursors adsorption on the active surface sites. Due to this, ALD is expected to provide excellent TF conformality (and SC as well) that is shown in Fig. 2. However, TF conformality and gap-filling problems for ALDs also exist. This is due to extremely high device structure complexity, as well as large surface of such complicated structures. The latter requires optimal dosing or precursors to provide reactant chemisorption. Some recent author publications have indicated that SC parameter can be also used for simple ALD characterization of HAR structures [5]. The author searched a number of publications and done systematic analysis of data on step coverage and gap-fill with respect to the SC value. The oxide, nitride, metals TF ALD processes have been analyzed.

In some latest ALD publications, the authors presented TF profiles along with the depth of structures, see Fig. 3 [6]. It can be seen that till a certain depth TF thickness is the same, followed by its gradual decrease. Using device structure definition, the depth can be depicted as “x” and changes in the film thickness can be described by H_x and d_x . The value with constant film thickness can be defined as H_{crit} . Therefore, for known structure gap G it is possible to evaluate TF conformality at x value, SC_x , SC_{crit} . The latter parameter will correlate with 100 % ALD film conformality. Results of analysis are presented in Fig. 4 for some ALD processes [6]. It is interesting to note that conformality drop looks similar for all presented examples. Therefore, it can be approximated as shown by dashed line. Thus, a few or even one experimental point can possibly give a chance to evaluate SC_{crit} value using slopes of presented curves.

[1] Vasilyev V.Yu. Thin Film Chemical Vapor Deposition in Integrated Circuit Technology: Equipment, Methodology and Thin Film Growth Experience / Nova Science Publishers, Inc.: New

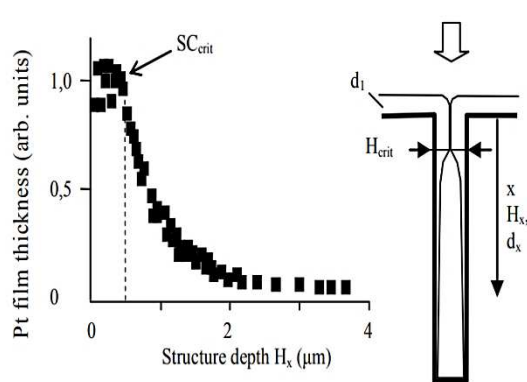


Fig.3. ALD Pt film thickness vs structure depth and definitions for structure description.

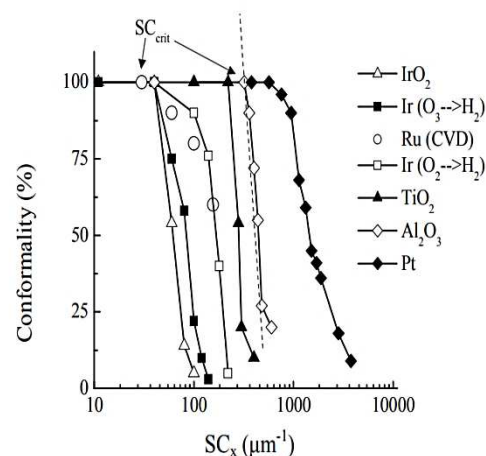


Fig.4. Re-calculated experimental data for TF ALD conformality in HAR structures.

York, 2014, 314 p.

[2] Vasilyev V.Yu., Chung S.-H., Song Y.W., Solid State Technol., 2007, 50, 53.

[3] Vasilyev V.Yu., ECS J. Solid State Science and Technology, 2021, 10, art. 053004.

[4] ITRS, International Technology Roadmap for Semiconductors, 2005, 46.

[5] Vasiliev V.Yu., Nanoindustry, 2019, 12, 194, (Engl. Transl.).

[6] Dendooven J., Ramachandran R.K., Devloo-Casier K., et al. // J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 20557.

**ENGLISH SUMMARIES
OF RUSSIAN ABSTRACTS**

SURFACE AS A REAGENT: FROM ION EXCHANGE TO ATOMIC LAYER DEPOSITION. HISTORY AND FORECAST ATTEMPT

Georgy V. Lisichkin
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
lisich@petrol.chem.msu.ru

The report considers the main trends in the development of methods for obtaining materials, including monomolecular grafted layers, and an attempt is made to make a linear prediction. The stoichiometric reaction between the functional groups of the surface of a solid body and the modifier substance underlies the processes of chemical transformation of the surface. At present, three main directions in the development of such processes are known: molecular layering, chemical surface modification, and atomic layer deposition (ALD). These directions differ from each other in some details considered in the report, but their essence is the same - the surface of a solid body is used as a chemical reagent.

DEVELOPMENT OF DOMESTIC INDUSTRIAL EQUIPMENT IS THE BASIS FOR SUCCESSFUL COMMERCIALIZATION OF MOLECULAR LAYERING NANOTECHNOLOGY IN RUSSIA

Anatolii A. Malygin
St. Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia
Department of Chemical Nanotechnology and Materials of Electronic Engineering,
St. Petersburg, Russia
First All-Russian Engineering Center for Molecular Layering Technology,
St. Petersburg, Russia
Malygin@lti-gti.ru

The report presents an exhaustive analysis of the current state of applied developments in the field of nanotechnology based on the principles of the molecular layering method (ML). A number of different options for possible instrumentation of the ML process at atmospheric pressure are considered, which can be used as the basis for the development of such equipment within the framework of R&D.

The report presents the latest results of developments carried out within the framework of the Federal Target Program on the topic “Creation of high-tech production of equipment for applying functional nanocoatings using molecular layering technology” aimed at creating industrial production of flow-vacuum-type ML installations. R&D is carried out at St. Petersburg State Technical University by the Department of Chemical Nanotechnology and Electronic Materials, the First All-Russian Engineering Center for Molecular Layering Technology in conjunction with Botlikh Radio Plant Ltd. and its St. Petersburg branch, with Engineering Center for Molecular Layering Ltd. (St. Petersburg). The work is at the final stage, acceptance tests of the prototype unit are planned. During the implementation of the project, design and technological documentation was developed, several prototypes of the flow-vacuum type were manufactured and tested. The start of production is planned to begin in 2024 at Botlikh Radio Plant Ltd.

The most important direction in the area under consideration, without which the widespread industrial introduction of ML nanotechnology into the real sector of the economy, is the development of domestic industrial production of a wide range of reagents.

ELLIPSOMETRIC INVESTIGATION OF THE OPTICAL PROPERTIES OF MULTICOMPONENT OXIDES THIN FILMS PRODUCED BY ATOMIC LAYER DEPOSITION

Mikhail S. Lebedev

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
lebedev@niic.nsc.ru

The report discusses years of experience in the application of ellipsometry to the study of films of a wide range of pure and multicomponent oxide materials obtained by atomic layer deposition. Hafnium HfO_2 , zirconium ZrO_2 , titanium TiO_2 , scandium Sc_2O_3 , samarium Sm_2O_3 oxides and their various combinations: both homogeneous solid solutions (including those with a chemical composition gradient over the sample area) and multilayer structures with a thickness of 5–150 nm were obtained using a PICOSUN R-200 Advanced tool.

The combined use of a set of instruments and computational techniques for films of a wide range of thicknesses and chemical compositions made it possible to obtain reliable results that are in good agreement with each other and with the data of other methods. Estimation of the influence of various parameters of the model of the optical structure of the sample was a separate methodological problem. The dispersions $n(\lambda)$ and $k(\lambda)$ of HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Sc_2O_3 , Sm_2O_3 films, Hf-Ti-O, Zr-Ti-O, Sc-Ti-O, Sm-Ti-O, Hf-Sc-O, Hf-Sm-O, Sc-Sm-O binary systems and $\text{N}^*(\text{TiO}_2/\text{HfO}_2)$ multilayer structures were measured over a wide range of composition and thickness variations. The values of the optical band gap were determined. Multiangle measurements and numerical simulation results have shown that the use of film models that are transparent in the visible region of the spectrum leads to a large systematic error in determining the thickness. To study the change in the optical properties of films of various materials depending on the process parameters, samples of approximately equal thickness should be used.

PLASMA-CHEMICAL ATOMIC LAYER DEPOSITION OF PHOSPHIDES OF GROUP III ELEMENTS

Alexander S. Gudovskikh^{1,2}, Alexey V. Uvarov¹, Artem I. Baranov¹, Ekaterina A. Vyacheslavova¹, Anastasia A. Maksimova^{1,2}

¹ Alferov University RAS, st. Khlopina, 8k3, St. Petersburg, 194021.

² St. Petersburg State Electrotechnical University “LETI”

them. IN AND. Ulyanov (Lenin), st. Prof. Popova, 5, St. Petersburg, 197376
gudovskikh@spbau.ru

In this work the results on the development of technology for atomic layer deposition (ALD) of phosphides of group III elements (GaP, InP, BP) and ternary compounds (GaPN, GaInP) using plasma are presented. The main attention was paid to the problems and ways to solve them in the development of technology for the formation of GaP layers on silicon substrates, including epitaxial growth. The development of a low-temperature technology for growing GaP layers on silicon is one of the key steps for the integration of III–V and Si compounds, since GaP is the most suitable material for forming a buffer layer. It has the smallest lattice mismatch (0.36%) with Si among all III–V binary compounds. In addition, the growth

of GaP on Si is of great interest for the creation of Si-based heterostructural solar cells. The use of GaP as a wide-gap emitter, an indirect-gap material with a large bandgap (2.26 eV), potentially makes it possible to expand the spectrum of converted radiation by reducing absorption losses.

Also, the results of the development and study of an RF discharge plasma source with a three-section hollow cathode as well as studies of the main characteristics of the RF discharge plasma in argon at a gas pressure of 0.7 Torr and a total power absorbed by the plasma from an RF voltage source up to 100 W are presented.

SPONTANEOUS ETCHING OF Cu₂O WITH ACETYLACETONATE AND ATOMIC LAYER ETCHING OF Cu USING O₂ OR O₃ AND ACETYLACETONATE

Aziz I. Abdulagatov

University of Colorado, Boulder, Colorado 80309-0215, USA

Aziz.Abdulagatov@Colorado.edu

Thermal atomic layer etching (ALE) of copper was previously demonstrated using repeated surface reactions of O₂ or O₃ and hexafluoroacetylacetone (CF₃C(O)CH₂C(O)CF₃, Hhfac) [1]. To exclude the appearance of halogen impurities in the processed materials, in this work, we studied the ALE of thin copper films using O₂ or O₃ and acetylacetone (CH₃C(O)CH₂C(O)CH₃, Hacac). In this case, the role of O₂ and O₃ is reduced to the oxidation of copper, and Hacac to its selective (with respect to metallic copper) spontaneous removal. Spontaneous etching of copper oxide and ALE Cu was studied using in situ spectroscopic ellipsometry (SE). The self-limitation of the copper film oxidation process was also studied, including the effect of O₂ or O₃ on the surface morphology, chemical state, and crystallographic structure of the obtained oxide films. Additional studies of Cu₂O powders were carried out to identify volatile etch products and structural changes in the substrate after the Hacac reaction.

[1] E. Mohimi, X.I. Chu, B.B. Trinh, S. Babar, G.S. Girolami and J.R. Abelson, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 7, P491 (2018).

ELECTRET AND ENERGY CHARACTERISTICS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYTETRAFLUOROETHYLENE MODIFIED WITH OXIDE STRUCTURES OF CHROMIUM AND PHOSPHORUS

Novozhilova E. A.¹, Korsakova K. A.¹, Malygin A. A.¹, Rychkov A. A.², Kuznetsov A. E.²

¹ – Saint-Petersburg State Institute of Technology, Saint-Petersburg, Russia

² – Herzen State Pedagogical University, Saint-Petersburg, Russia

puhmicronecrokilldozer@gmail.com

Mono- and two-component chromium and phosphorus oxide systems on the polytetrafluoroethylene film's surface were synthesized. Samples with two-component elementoxide systems differed in the sequence of treatment with reagents. An increase in the thermal stability of the modified samples's electret charge by 59-216 °C was established. It is shown that the most stable electret is a sample with a monocomponent chromium-containing system on

the surface. Also, the modified samples show an increase in hydrophobicity and a decrease in surface energy. Meanwhile, the thermal-oxidative stability of all hybrid films increases.

PLASMA-ENHANCED ATOMIC-LAYER DEPOSITION OF THIN DOPED HAFNIUM OXIDE FILMS AND FORMATION OF BUFFER LAYERS FOR CREATION OF FERROELECTRIC MEMORY

Askar Rezvanov^{1,2,3}, Sergey Zuzin^{1,2}, Vladimir Gvozdev¹, Nikita Matveev¹, Vyacheslav Konstantinov^{1,2}, Alexander Reznik^{1,2}, Sergey Polyakov⁴, Maksim Kozodaev², Anna Chernikova², Roman Khakimov² and Andrey Markeev²

¹JSC Molecular Electronics Research Institute, Moscow, Zelenograd, Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia

³Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

⁴Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Troitsk, Russia
arezvanov@niime.ru

Ferroelectric non-volatile memory (FeRAM) is a memory device, the storage element of which is a capacitor, in which a ferroelectric material, for example, hafnium oxide, is used as a dielectric located between the lower and upper electrodes. FeRAM potentially demonstrates excellent performance: low power consumption, faster read/write operations and higher durability compared to similar types of non-volatile memory. Films based on hafnium oxide doped with zirconium are promising in terms of compatibility with classical CMOS technology. However, there are a number of fundamental problems, one of which is related to the built-in field effect (imprint), which is caused by the accumulation of charge, which is associated with oxygen vacancies at the electrode/ferroelectric interface. These parasitic charges create an internal field that is directed in the opposite direction of the read field, which partially blocks the field of the read pulse. A potential method for suppressing this parasitic effect is the use of additional buffer layers based on HfO₂, ZrO₂ or TiO₂.

A WIDE APERTURE PLASMA SOURCE OF LOW ENERGY ION FLUXES FOR THE PURPOSE OF PLASMA STIMULATED TECHNOLOGIES OF ATOMIC LAYER DEPOSITION AND ETCHING OF ULTRATHIN FILMS

Nazir A. Ashurbekov¹, Madina Z. Zakaryaeva^{1,2}, Kadi O. Iminov¹,
Kurban M. Rabadanov¹, Murtazali Kh. Rabadanov¹, Gadzhi Sh. Shakhsinov¹

¹Dagestan State University, Makhachkala, Russia

²Institute of Physics, DFRC RAS, Makhachkala, Russia
nashurb@mail.ru

In this paper, we discuss the possibility of creating wide-aperture sources of low-energy ion fluxes using pulsed periodic discharges with an extended hollow cathode.

It is shown that under the conditions studied for argon, the fraction of the beam part of the electron component in a discharge with a hollow cathode can be up to 10 percent of the total electron density in the discharge. The electron energy in a ribbon electron beam can be regulated in the range from 0.7 to 1.5 keV. Using such a source of ribbon electron beams, a

wide-aperture source of a low-energy ion flux has been experimentally obtained.

Based on the results of experimental studies, a self-consistent numerical model for this plasma source of ribbon electron beams has been developed and investigated.

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION THERMODYNAMIC PARAMETERS OF REACTION MoO_2Cl_2 AND H_2O DURING ATOMIC LAYER DEPOSITION OF MOLYBDENUM OXIDE ON THE SURFACE OF B-CRISTOBALITE

Sadrudin G. Gadjimuradov¹, Sagim I. Suleymanov^{1,2}, Abay M. Maksumova¹, Ilmutdin M. Abdulagatov¹, Akhmed S. Daciev¹, Aziz I. Abdulagatov¹

¹Dagestan state university, Makhachkala, Russia

²Institute of Physics DFRC RAS, Makhachkala, Russia
gadjimuradov.sadr1@gmail.com

In this study, the process of ALD (Atomic Layer Deposition) MoO_3 on the β -cristobalite (SiO_2) surface was studied using quantum-chemical modeling methods to determine the most probable mechanism of MoO_3 deposition during sequential reactions of MoO_2Cl_2 and water with a β -cristobalite substrate. The thermodynamic potentials of the MoO_2Cl_2 and MoOCl_4 precursors were also compared. When it comes to reactions with MoOCl_4 , they have a more negative Gibbs energy and better regeneration of OH groups after each reaction cycle than reactions with MoO_2Cl_2 .

SYNTHESIS OF NICKEL OXIDE BY ATOMIC LAYER DEPOSITION USING NiCp_2 AND O_3

Ilya S. Ezhov, I.A. Gorbov, L.A. Filatov, D.V. Nazarov, M.Yu. Maksimov
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia
iezhov1994@gmail.com

In this work, nickel oxide films were obtained by the ALD method on an R-150 unit (Picosun Oy). Bis(cyclopentadienyl)nickel (NiCp_2 , 99%) was used as precursor the metal-containing reagent, which was placed in a stainless-steel container and heated to a temperature of 90 °C. Ozone (O_3) was used as an oxygen-containing reagent, which was obtained on an Inusa AC-Series ozonizer. The deposition temperature was 250 °C at a pressure of 800–1200 Pa. Single-crystal silicon (100) and stainless-steel plates (material - 316SS) were used as substrates. In this work, we studied the influence of the times of the reagents (NiCp_2 and O_3) dosing and purging after them, as well as the influence of the synthesis parameters on the unevenness of the resulting coatings. The thickness of the films was measured by spectral ellipsometry, according to the results of which the growth rate per cycle for a pair of reagents NiCp_2/O_3 was about 0.019–0.02 nm.

PRODUCTION OF Sm-Ti-O THIN FILMS FROM Sm(iPrCp)₃, TiCl₄, and H₂O REAGENTS

Daria E. Petukhova, Mikhail S. Lebedev

Institute of Inorganic Chemistry. A.V. Nikolaev SB RAS, Novosibirsk, Russia
petukhova@niic.nsc.ru

In this work it was proposed to use volatile samarium compound Sm(iPrCp)₃ to obtain Sm-Ti-O films by the ALD method. The samples were synthesized on a PICOSUN™ R-200 Advanced ALD System at the temperature of 300 °C on single-crystal silicon (100) substrates. Tris-(isopropylcyclopentadienyl)samarium Sm(iPrCp)₃, titanium tetrachloride TiCl₄, and water vapor H₂O were used as reagents.

Sm(iPrCp)₃, TiCl₄, and H₂O vapors were supplied to the reaction chamber from evaporation containers at temperatures of 200, 25, and 20 °C, respectively. To vary the composition of the films, supercycles with different ratios of deposition cycles of individual oxides were set. Additionally, a series of experiments was carried out with different doses of Sm(iPrCp)₃ reagent (ratio of reaction cycles Sm₂O₃:TiO₂=1:1).

The thickness (including its distribution over the area of the reaction chamber) and the refractive index *n* of the films were measured by the method of monochromatic zero ellipsometry (ellipsometer LEF-3M, λ=632.8 nm, φ=70°). The dependences of growth-per-cycle (GPC) and *n* on the ratio of reaction cycles in the supercycle were obtained.

MOLECULAR LAYERING OF MULTILAYER FILMS OF BARIUM-STRONTIUM TITANATE

Andrey V. Korbut, Evgeny A. Sosnov, Anatolii A. Malygin.

Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia.
korbut.andrej@technolog.edu.ru

In this study, the modeling of the process of obtaining a thin film of solid solution of barium-strontium titanates (Ba_xSr_{1-x}TiO₃) for use in microwave radio electronics is presented. The main focus is on obtaining BST films on a dielectric substrate to create waveguide structures for surface waves.

The following reagents were used to obtain the film: barium 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate, strontium 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate, titanium (IV) chloride, and water. The theoretical growth constants for each oxide were determined by evaluating the increase in the amount of substance in the film using chemisorption of the reagents. The calculation showed that 9 complete cycles and 1 incomplete cycle of processing with the reagents are necessary to obtain a layer with a thickness of 600 nm with a stoichiometric composition of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃.

Thus, the study presents significant results in the field of synthesis of thin BST films and their potential application in microwave radio electronics.

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF MoOCl₄ AND H₂O REACTION PARAMETERS ON THE β-CRISTOBALITE SURFACE DURING ATOMIC LAYER DEPOSITION OF MOLYBDENUM OXIDE

Sadrudin G. Gadjimuradov¹, Sagim I. Suleymanov^{1,2}, Abay M. Maksumova¹, Ilmutdin M. Abdulagatov¹, Akhmed S. Daciev¹, Aziz I. Abdulagatov¹
¹Dagestan state university, Makhachkala, Russia
²Institute of Physics DFRC RAS, Makhachkala, Russia
gadjimuradov.sadr1@gmail.com

In this study, quantum-chemical calculations of thermodynamic and IR spectroscopic parameters were used to evaluate the extent of atomic-layer deposition (ALD) MoO₃ reactions on the β-cristobalite (SiO₂) surface. Thermodynamic potentials of ALD reactions and vibrational frequencies of Mo-containing structures -O-MoOCl_x(OH)_{3-x} (x=1-3) were calculated using the DFT/PBE/def2-TZVP method, with a cluster model of the amorphous β-cristobalite structure (with H atoms as pseudoatoms).

OBTAINING ANTIBACTERIAL SURGICAL SUTURE MATERIALS BY ATOMIC LAYER DEPOSITION

Leyla R. Magomedova², Abay M. Maksumova¹, Ilmutdin M. Abdulagatov¹, Aziz I. Abdulagatov¹, Rayganat O. Tsakhaeva³, Mustafa Z. Magomedov³, Magomed A. Khamidov², Razin M. Ragimov², Naida M. Abdullaeva²
¹Dagestan State University, Makhachkala, Russia
²Dagestan State Medical University, Makhachkala, Russia
³Republican Veterinary Laboratory, Makhachkala, Russia
ilmutdina@gmail.com

In this work, it is proposed to coat a titanium-vanadium oxide nanofilm with antibacterial properties, 12 nm thick, by atomic layer deposition on a surgical suture material. ALD was carried out at a temperature of 80 °C. The process of atomic layer deposition of titanium-vanadium oxide nanocoatings on the surface of the suture material was carried out using supercycles consisting of repeated surface self-saturating hydrolysis reactions between TiCl₄ and H₂O, VOCl₃ and H₂O. As a seed layer, 5 nm Al₂O₃ was preliminarily deposited using trimethylaluminum and H₂O. The obtained surgical suture materials had a high antibacterial efficiency.

PREPARATION OF HIGH-PURITY METALORGANIC PRECURSORS FOR DEPOSITION OF MICROELECTRONICS MATERIALS

Evgeniia S. Vikulova¹, Igor Y. Ilyin¹, Svetlana I. Dorovskikh¹, Viktoria V. Volchek¹,
Daria E. Petukhova¹, Andrey V. Ildyakov¹, Mikhail S. Lebedev¹,
Askar A. Rezvanov^{1,2}, Natalya B. Morozova¹

¹Nikolaev institute of inorganic chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

²Molecular Electronics Research Institute, Zelenograd, Russia

lazorevka@mail.ru

This report will present the proposed strategies for preparation of high-purity volatile metalorganic compounds for the deposition of high-k dielectric oxide (MO₂, M = Hf, Zr, Ti) and metallic (Cu, Ru, Co) thin films, including the following aspects: the choice of precursors for obtaining films with target characteristics and the study of their thermal properties, the development of analytical methods for monitoring the purity of compounds and approaches to its achievement. The procedures of ICP AES analysis of Zr, Ti, Hf and Cu compounds were developed to determine 60 impurity elements with detection limits of 1·10⁻⁷ - 5·10⁻⁵ wt %. Samples of demanded precursors, namely Cu(II) acetylacetonate, Cu(acac)₂, and dimethylamide derivatives Zr(NMe₂)₄ (TDMAZ) and CpZr(NMe₂)₃, were prepared to meet the purity requirements of 5N.

SCANNING PROBE MICROSCOPY AND SPECTROSCOPY FOR STUDYING THE PROPERTIES AND PROCESSES OF ATOMIC LAYER DEPOSITION FOR MICRO- AND NANOELECTRONICS

V.A. Bykov, An.V. Bykov, A.A. Bykov, Yu.A. Bobrov, V.V. Kotov, S.I. Leesment,
V.V. Polyakov, S.V. Timofeev
NT-MDT Company, Moscow, Russia

Scanning probe microscopy (SPM) originated in the early 1980s. Significant development of the SPM market began after the invention of a soft cantilever vibrating at the resonant frequency - the "tapping" mode. In recent years, adaptive logic systems have been developed that make it possible to create devices based on artificial intelligence elements, which increases the requirements for professional user devices. Already at present, the functions of the devices have been introduced with the ability to quickly switch parameters in the "Tapping" mode, which makes our company's atomic force microscopes accessible to technologists, materials scientists and even schoolchildren, and makes it possible to obtain a high-quality image of the top surface.

Modern models of our AFM NT-MDT allow you to fully automatically adjust the signal parameters in the semi-contact AFM (ScanTronic module): the amplitude of the cantilever oscillations, the value of the operating oscillation amplitudes, the feedback gain, the switching speed.

To study fragments of integrated circuits, a powerful system has been created - a scanning probe microscope VEGA, capable of working with objects with an area of 200x200 mm² and at the same time obtaining atomic resolution, effectively and repeatedly examining fragments of an integrated circuit on sections of various plates.

It can be stated with confidence that by now Russia has developed and organized the production of almost complete, with the exception of ultrahigh vacuum SPM, sets of instruments and methods for studying micro and nanostructures using scanning probe microscopes. For laboratories - manufactured devices of the INTEGRA line, for education systems in schools and colleges - budgetary, but rather powerful NANOEDUCators and SOLVER-NANO, research work - devices briefly described in this article. It should be noted that the development of nanoelectronics, the creation of a new element base make it possible to further improve devices, more and more introduce artificial intelligence systems into software with the disclosure of the capabilities of the developing control element base, the obsolescence period of which today is about 5 years.

THE EFFECT OF THERMOVACUUM AND X-RAY EXPOSURES ON THE STRUCTURAL-CHEMICAL AND ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF TITANIUM AND CHROMOXIDE NANOCOATINGS ON THE SURFACES OF BOROSILICATE GLASSES

V.V. Antipov¹, N.A. Kulikov², Anatolii A. Malkov¹, Anatolii A. Malygin¹, V.A. Silin², E.A. Sosnov¹, A.S. Tsipanova¹

1St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia 2
JSC Svetlana-Rentgen, St. Petersburg, Russia
malkov@lti-gti.ru

In this report there was considered the effect of thermal vacuum and X-ray exposures on the structural-chemical and electrophysical characteristics of titanium- and chromium-oxide nanocoatings of various thicknesses synthesized by the molecular layering method on the surface of borosilicate glasses and X-ray tube bodies made from them.

Samples of borosilicate glass of the molybdenum group C52-1 (OST 11 027.010–75), both original and modified with oxide nanocoatings, were used as objects of study. The formation of coatings was carried out according to the MH technology by alternately treating the inner surface of the X-ray tubes with TiCl_4 ($\text{Cr}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$) and H_2O ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) vapors, respectively. The temperature was maintained at 220°C (175°C) $\pm 5^\circ\text{C}$. The thickness of the oxide nanocoatings was controlled by changing the number of cycles (n) of alternating treatment with the corresponding reagents (n = 100, 200, and 300).

THE INFLUENCE OF VANADIUM(V) OXIDE THIN FILMS DEPOSITED BY MOLECULAR BEAM EPITAXY (MBE) ON THE SIZE AND SHAPE OF GRAINS IN THE SINTERED TUNGSTEN CARBIDE-BASED HARD ALLOY WAS STUDIED

Nikita I. Rumyantsev^{1,2} I. S. Bodalyov¹

¹ Saint Petersburg State Technological Institute

² Virial LLC, Saint Petersburg, Russia
nikivarum8777@gmail.com

In this work, the influence of vanadium(V) oxide deposited on the surface of tungsten carbide by molecular beam epitaxy (MBE) and vanadium carbide introduced into the WC-Co

mixture by traditional mechanical mixing (MM) method on the shape and grain size of the sintered hard alloy was compared.

It was determined that vanadium compounds introduced both by the traditional method and by the MBE method inhibit the grain growth of tungsten carbide during sintering. However, the introduction of vanadium carbide by the MM method deteriorates the grain morphology of tungsten carbide in the sintered alloy compared to the sample without inhibiting additives. The introduction of vanadium oxide by the MBE method does not have a negative influence on the grain morphology. This effect is observed both at the final sintering temperature (1390 °C) and at intermediate temperatures (1200 and 1300 °C), where it is even more pronounced.

MOLECULAR LAYERING OF METAL OXIDES FOR SOLID-STATE THIN-FILM BATTERIES

Maxim Yu. Maksimov

St. Petersburg Polytechnic University of Peter the Great, St. Petersburg, Russia
maximspbstu@mail.ru

In this work regularities of formation of binary oxide systems of metals (anodes) on the basis of NiO, Ni-Co-O system, Ni-Al-O system and systems are experimentally shown, electrochemical activity of thin films of the systems listed above is studied. The influence of approaches to sequential dosing and molecular layering of metal monoxide layers with subsequent heat treatment for the formation of cathode materials based on lithium nickelate is shown, and their electrochemical activity is studied. High-resolution transmission electron microscopy for the Li-Ni-Co-O system shows the formation of nanosized regions of Ni-rich cathodes from multilayer structures obtained by ALD during their heat treatment. The approach to creating a functional layer of a solid electrolyte of the Li-Ta-O system on the surface of a cathode material obtained using molecular layering has shown its effectiveness in electrochemical tests.

SPECIFIC FEATURES OF COATING FORMATION BY PULSED MOCVD METHOD

Roman A. Shutilov, Oleg E. Tereshchenko, Igor K. Igumenov

¹ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

² Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, Novosibirsk, Russia
shutilovra@gmail.com

Zirconium oxide layers were deposited by pulse-MOCVD in cyclic mode with "flushing" the reaction chamber after each cycle with nitrogen, argon or oxygen. The used procedure sequence of the coating process steps is close to that of the ALD.

The deposition was performed by reacting zirconium tetrakis-dipivaloylmethanate ($Zr(dpm)_4$) with the addition of oxygen as a reactant gas on the surface of Si(100).

Experimental data analysis allowed us to establish the influence of the type of flushing gas on the structure and properties of the coatings obtained by the MOCVD method.

ATOMIC LAYER DEPOSITION OF ANTIBACTERIAL NANOCOATINGS TO INCREASE THE SHELF LIFE OF FOOD PRODUCTS IN POLYPROPYLENE PACKAGING

Sadina T. Khidirova, Abay M. Maksumova, Ilmutdin M. Abdulagatov, Raiganat O. Tsakhaeva, Mustafa Z. Magomedov, Murtazali H. Rabadanov, Aziz I. Abdulagatov.
Dagestan State University, Makhachkala, Russia
sadinahidirovafr@gmail.com

In this work, it is proposed to coat a titanium-vanadium oxide nanofilm with antibacterial properties, 28 nm thick, by atomic layer deposition on a food-grade polypropylene container. ALD was carried out at a temperature of 85 °C. The process of atomic layer deposition of titanium-vanadium oxide nanocoatings on the surface of polypropylene was carried out using supercycles consisting of repeated surface self-saturating hydrolysis reactions between TiCl_4 and H_2O , VOCl_3 and H_2O . As a seed layer, 10 nm Al_2O_3 was preliminarily deposited using trimethylaluminum and H_2O . Studies conducted to determine the antibacterial activity of nano-coated food packages showed the high efficiency of the resulting nano-coating and a decrease in the level of MAFAnM contamination compared to packages without nano-coating after 3, 5 and 9 days of fresh milk in the container.

TWO-LAYER MECHANISM OF BiFeO_3 FILM GROWTH BY ATOMIC-LAYER DEPOSITION OF Cp_2Fe AND $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ PRECURSORS, QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF LAYER-BY-LAYER REACTION WITH OZONE

Shikhgasan M. Ramazanov^{1,2}, Sadrudin G. Gadzhimuradov², Sagim I. Suleymanov^{1,2},
Gadji M. Gadjeiev¹

¹Amirkhanov Institute of Physics of DFRC RAS Makhachkala, Russia

²Dagestan State University, Makhachkala, Russia

ramazanv@mail.ru

Thin BFO films were obtained by the ALD method using an iron-containing Cp_2Fe precursor and a bismuth-containing $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ precursor on a sapphire surface of various orientations (*a*, *c*, *r*, *m* - plane). The deposition was carried out by a two-layer method BiO_x and FeO_x . Ozone was used as a source of oxygen. From the increase in masses with temperature, the total temperature window for the two layers was determined. To understand the thermodynamics of the formation of BiO_x and FeO_x layers, a quantum-chemical calculation of the layer-by-layer reaction with ozone was carried out.

ATOMIC LAYER DEPOSITION OF ALUMINUM-MOLYBDENUM OXIDE FILMS USING AlCl_3 , MoO_2Cl_2 , and H_2O

Sofia S. Etmisheva, Abai M. Maksumova, Ilmutdin M. Abdulagatov,
Aziz I. Abdulagatov
Dagestan State University, Makhachkala, Russia
sophi05@yandex.ru

In this paper, we present a study of the ALD growth process of $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, with alternative surface chemistry, where aluminum chloride (AlCl_3) was used as a precursor. Aluminum-molybdenum mixed oxides $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, their heterogeneous mixtures/nanolaminates $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_x$, aluminum molybdate ($\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$) are used or have prospects of application as solid-state electrolytes, catalysts, photovoltaic cells, dry lubricants, etc.

FEATURES OF FORMING COATINGS BY THE PULSED MOCVD METHOD

Roman A. Shutilov¹, Oleg E. Tereshchenko², Igor K. Igumenov¹
¹Institute of Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, A.V. Nikolaev SB
RAS, Novosibirsk, Russia
²Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, A.V. Rzhanova SB
RAS, Novosibirsk, Russia
shutilovra@gmail.com

The pulsed coating process proposed by authors (pulse-MOCVD) is technically very close to the ALD process and has been designed to obtain coatings with high uniformity and controlled thickness. Pulsed vapor deposition using a wide range of volatile organometallic precursors makes it possible to deposit various functional layers, including composite ones, in the thickness range from a few nanometers to a few microns.

The layers were deposited by the vacuum pulsed MOCVD method with a discrete dosage of reagents without the use of a carrier gas (pulse-MOCVD). The automated installation is a reaction chamber and related peripheral equipment for the deposition of layers of various functional materials in the mode of pulse dosing of the vapor phase of precursors. A distinctive feature of the setup is the possibility of precision supply of volumes of the vapor phase of the precursor to a pre-evacuated reaction chamber without the use of an organic solvent.

A SUBSTRATE WITH AN ALD- Al_2O_3 BUFFER LAYER AS A MODEL SUBSTRATE WITH A SURFACE OF AMORPHOUS STRUCTURE FOR DEPOSITION OF HIGHLY ORIENTED ZINC OXIDE FILMS

Abubakar M. Ismailov, Rabadanov M.R., Rabadanov M.Kh.
Dagestan State University, Makhachkala, Russia
egdada@mail.ru

In order to impart an amorphous uniform structure to the surface of substrates with a crystalline structure (glass-ceramic, polycor, metals and their alloys) undergoing magnetron sputtering, it is proposed to apply a buffer layer of aluminum oxide by the Atomic Layer Deposition (ALD) method. Zinc oxide films deposited on such buffered substrates by magnetron

sputtering of a ZnO target at direct current correspond, in terms of structural perfection, to a uniaxial texture with a zero axial misorientation angle. The buffering technology proposed by us expands the range of substrates on which zinc oxide films can be deposited for their possible use in the manufacture of a number of micro-, acoustic-, and optoelectronic devices.

ATOMIC FORCE MICROSCOPY OF THE SURFACE OF MATRIXES MODIFIED WITH ZIRCONIUM OXIDE STRUCTURES BY MOLECULAR LAYERING

Alexander V. Moskalev, V.V. Antipov, A.S. Tsipanova, Anatolii A. Malygin
St. Petersburg State Technological Institute (technical
University), department ChNMET
alexmosk2015@gmail.com

In this work, using atomic force microscopy, we studied the change in the surface morphology of various substrates as a zirconium oxide film was grown on them. The layer thickness was controlled by carrying out a given number of ML cycles, each of which included two sequential half-reactions with zirconium tert-butoxy (IV) and water. The synthesis was carried out in an ML setup of a flow-vacuum type at 220 °C. Plates of single-crystal silicon, borosilicate glass, and sapphire optical fibers were used as matrices. Samples were obtained and studied after 10 - 390 ML cycles. On silicon and glass substrates, after 130 ML cycles, according to AFM data, a continuous coating consisting of spherical particles was formed. This composite material can be used for fiber optic sensors operating under extreme conditions.

MEMRISTIVE EFFECT IN LAYERED FILMS BASED ON BiFeO₃

Sultanahmed H. Gadzhimagomedov, Murtazali H. Rabadanov, Shamil P. Faradzhev,
Aida E. Rabadanova
Dagestan State University
faradzhev22@mail.ru

In this work, superconducting YBCO films on the surface of silicon substrates with an amorphous layer of silicon oxide (SiO₂) were obtained by magnetron sputtering. For sputtering, we used nanostructured targets of the same composition with a density of ~6.0 g/cm³ and a fraction of the main phase of at least 90% (with an oxygen stoichiometry index of ~6.90), obtained from nanopowders. The YBCO/SiO₂/Si superconducting film was fabricated with the following MSS technological parameters: pressure P ~4 Pa; configuration - "off-axis"; the substrate is located at an angle $\alpha \sim 40^\circ$ to the target plane; substrate temperature T_{sub} ~ 700 °C; discharge current I ~ 200 mA; plasma-forming gas - a mixture of Ar + O₂ in a ratio of 1: 2; time $\tau \sim 30$ min. After completion of the sputtering process, the film inside the chamber was saturated with oxygen at 450÷500 °C for 30 min. Next, layers containing the BiFeO₃ compound were deposited on the film surface by atomic layer deposition method (ALD) on ALDCERAM ML-200 installation using precursors: bismuth - Bi(mmp)₃ and ferrocene - (Fe(C₅H₅)₂), and ozone as an intermediate oxidizer. The deposition process was carried out at a substrate temperature of ~ 250 °C and a vacuum of at least 10⁻³ Pa.

FILM BASED ON BiFeO₃ GROWN ON Al₂O₃ SUBSTRATE BY ATOMIC LAYER DEPOSITION

Aida E. Rabadanova, Sultanakhmed Kh. Gadzhimagomedov, Murtazali Kh. Rabadanov, Dair K. Palchaev, Zhariyat Kh. Murlyeva, Aziz I. Abdulagatov, Shamil P. Faradzhev, Ruslan M. Emirov, Nariman M-R. Alikhanov
Dagestan State University
Rabadanova.aida@mail.ru

In this work studied the process of atomic layer deposition (ALD) of bismuth ferrite on the surface of the C-phase of Al₂O₃ was investigated. The ALD system "ALDCERAM ML-200" was used to deposit nanoscale layers of BiFeO₃ on Al₂O₃ substrates. Bi(mmp)₃ precursor was used as the source of bismuth, Fe(C₅H₅)₂ at a temperature range of 135-145°C was used as the source of iron, and O₃ served as the oxygen source.

DIRECT INJECTION MOCVD METHOD FOR In₂O₃ DEPOSITION

Roman A. Shutilov, Evgeniya S. Vikulova, Igor K. Igumenov
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
shutilovra@gmail.com

The deposition of oxide layers was carried out by vacuum pulsed MOCVD with discrete dosing of reagents without the use of carrier gas (Direct Injection MOCVD). Layer deposition by this method was realized in cyclic mode. Indium tris-acetylacetonate was used as a precursor. The layer deposition parameters were selected based on in-situ mass spectrometry, thermal analysis, and vapor pressure measurements. Indium oxide films were obtained at the following conditions: source temperature 130 - 150 °C, temperature of deposition 420 - 460 °C in the presence of O₂. The number of cycles was varied in the range of 10 - 30.

PLASMA SOURCE BASED ON Hf DISCHARGE WITH A HOLLOW CATHODE FOR ATOMIC LAYER DEPOSITION

Nazir A. Ashurbekov¹, Gadzhi Sh. Shakhshinov^{1,2}, Kurban M. Rabadanov¹
¹Dagestan State University, Makhachkala, Russia
²LLC Kinetic-Plasma, Makhachkala, Russia
nashurb@mail.ru

Low-temperature plasma excited by high-frequency (HF) voltage is widely used in technologies of plasma-assisted atomic layer deposition and etching of ultrathin coatings of materials in the electronics industry. To accurately control the methods of modifying the surface of materials down to atomic dimensions, it is necessary to study a number of kinetic and plasma-chemical processes in plasma.

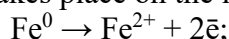
The paper presents the results of the development and research of an RF discharge plasma source with a three-section hollow cathode. The results of studies of the main characteristics of the RF discharge plasma in argon at a gas pressure of 0.7 Tor and the total power absorbed by the plasma from an RF voltage source up to 100 W are presented.

PRODUCTION OF MAGNETIC NANOPARTICLES BY THE ELECTROCHEMICAL THREE-ELECTRODE METHOD

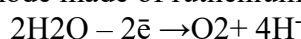
Ruslan M. Emirov, Sultanakhmed Kh. Gadzhimagomedov, Aida E. Rabadanova,
Nariman M.-R. Alikhanov, Shamil P. Faradzhev
Dagestan State University, Makhachkala, Russia
aderron@mail.ru

Nanocrystalline magnetite was synthesized by a modified electrochemical method. The following electrodes were used: a titanium cathode and anodes made of steel (CT3) and ruthenium titanium oxide (RuO₂TiO₂). A solution of sodium chloride (NaCl) was used as the electrolyte.

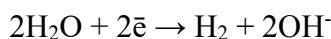
The iron dissolution reaction takes place on the iron anode:



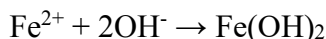
Oxygen is released at the anode made of ruthenium and titanium oxide:



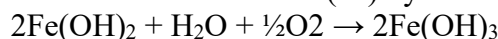
Hydrogen is released on the titanium cathode, which leads to alkalization of the solution:



The products of the anodic and cathodic reactions interact, forming iron hydroxide:



Part of the iron (II) hydroxide is oxidized to iron (III) hydroxide:



Iron hydroxides react with the formation of magnetite:



Structural-phase analysis showed the presence, in the resulting powder, of a cubic magnetite phase with a cell parameter $a=8.4050\text{\AA}$. The average crystallite size is ~ 25 nm. The textural characteristics of magnetite were determined by the method of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen. The results obtained are shown in Table 1.

Table 1. Textural characteristics of magnetite.

Specific surface area, m ² /g	19,5
Specific monolayer volume, NTD/g	4,48
BET constant	37
Specific surface of mesopores m ² /g	36,0

Natural magnetite has a specific surface area of ~ 1.78 m²/g [1], magnetite obtained by our electrochemical method has a specific surface area many times greater than ~ 19.5 m²/g.

Работа выполнена в рамках гранта Главы Республики Дагестан 2022 г.

The work was carried out within the framework of the grant of the Head of the Republic of Dagestan in 2022.

References

[1] Martemiyarov D. V., Galanov A. I., Yurmazova T. A. Determination of sorption characteristics of different minerals in extracting compounds of heavy metals from aqueous media //Fundamental research. – 2013. – № 8. – С. 666-670.

Спонсоры конференции



ТехноИнфо

ООО «Техноинфо» с 1999 года предлагает широкий спектр уникального аналитического, лабораторного, испытательного и технологического оборудования, включая оборудование для атомно-слоевого осаждения. Большинство систем производятся на заказ под конкретные задачи каждого пользователя. В числе заказчиков компании университеты, научно исследовательские институты Российской Академии Наук, а также производственные и перерабатывающие предприятия России и СНГ.

Technoinfo Ltd. from 1999 has been offering a wide range of unique analytical, laboratory, testing and technological equipment, including equipment for atomic layer deposition. Most systems are made to order for the specific tasks of each user. Among the company's customers are universities, research institutes of the Russian Academy of Sciences, as well as manufacturing and processing enterprises in Russia and the CIS.



**Инжиниринговый центр
молекулярного
наслаивания**

ООО «Инжиниринговый центр «Молекулярного наслаивания» (ИЦМН) создан в 2019 году на базе тесного сотрудничества специалистов центра и сотрудников Санкт-Петербургского Государственного Технологического Института (Технический университет) (СПбГТИ(ТУ)). Уникальная технология, разработанная советскими учеными В.Б. Алесковским и С.И. Кольцовым в 60-х годах 20-го века, получила шанс на широкое применение на российском рынке. Дальнейшее развитие плодотворного сотрудничества ИЦМН и СПбГТИ(ТУ) основано на Соглашении о сотрудничестве, основной задачей которого является коммерциализация результатов, достигнутых в ходе исследований и разработок. Для реализации данного Соглашения ИЦМН определил для себя приоритетным видом деятельности проектирование и производство оборудования для нанесения нанопокровов методом Молекулярного Наслаивания, а также оказания услуг по нанесению функциональных нанопокровов. Новациями нашего производства стали установки для молекулярного наслаивания ECDP-ALD-200L и УМН-4П/30-МС.

Engineering Center for Molecular Layering Ltd. (ECML) was established in 2019 on the basis of close cooperation between the specialists of the center and employees of the St. Petersburg State Technological Institute (SPbSTI). A unique technology developed by Soviet scientists V.B. Aleskovsky and S.I. Koltsov in the 60s of the 20th century, got a chance for widespread use in the Russian market. Further development of fruitful cooperation between ICML and SPbSTI is based on the Cooperation Agreement, the main task of which is the commercialization of the results achieved in the course of research and development. To implement this Agreement, ICML has identified for itself the design and manufacture of equipment for applying nanocoatings by the Molecular Layering (atomic layer deposition) method, as well as the provision of services for applying functional nanocoatings, as a priority activity. The innovations of our production are ECDP-ALD-200L and UMN-4P/30-MS installations for molecular layering.



**БОТЛИХСКИЙ
РАДИОЗАВОД**

ООО «Ботлихский радиозавод» по отраслевой принадлежности предприятие относится к Департаменту радиоэлектронной промышленности Министерства промышленности и торговли РФ. Основной вид деятельности направлен на изготовление электронных приборов и аппаратуры различного назначения, монтаж и сборку электронных блоков

различного назначения, объемный, поверхностный и смешанный монтаж печатных плат, монтаж разветвлённых наборных жгутов из проводов в изоляции различного типа (ПВХ, полиэтилен, фторопласт, полиамид и пр.).

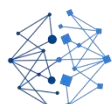
Общество располагает 49590 м² общей площади и 253246 м² земельного участка, в том числе: 524 м² общей площади в г. Махачкала, а также 47866 м² общей площади и 243634 м² земельного участка в г. Буйнакск, дополнительно Общество имеет 9612 м² земельного участка и 1200 м² общей площади в Волгоградском филиале.

Botlikh Radio Plant Ltd. is accountable to the Department of Radio-electronics Industry of the Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation. Its main objects are to manufacture electronic devices and apparatus designed for various applications, to install and assemble electronic units designed for various applications, to assemble printed circuit boards using through-hole-mount, surface-mount, and mixed-mount technologies, and to assemble multitap harnesses consisting of wires with various insulation types (PVC, PE, PTFE, PA, etc.).

The company owns facilities occupying a total area of 49,590 sq. m and an additional 253,246 sq. m of land, including: 524 sq. m in total facilities area in Makhachkala, 47,866 sq. m in total facilities area and an additional 243,634 sq. m of land in Buynaksk and, additionally, 9,612 sq. m of land plus facilities occupying a total area of 1,200 sq. m which are controlled by the Company's Volgograd branch office.

ООО «СИНОР» специализируется на исследованиях методов тонкого синтеза сложных органических веществ для микро - и наноэлектроники, оптоэлектроники и катализаторов органического синтеза. Компания адаптировала свои исследования и номенклатуру к реальным потребностям крупных международных корпораций и фирм. За 20 лет ООО «СИНОР» разработал более 500 новых методов синтеза. Им также разработано около 500 новых элементоорганических веществ, в том числе металоцены практически всех переходных металлов; алкильные вещества; циклические вещества IV группы, в частности Ge, Sn, Pb, Si и др.; элементоорганические вещества с элементами V и VI группы; и металлоорганические вещества редкоземельных элементов. Компания сосредоточила свои усилия на исследованиях и разработках новых синтетических технологий и удовлетворении потребительского спроса на новые синтетические материалы. Большинство продуктов SYNOR поставляется клиентам в США, Швейцарии, Германии, Японии, Бельгии, Великобритании и некоторых других странах.

SYNOR Ltd. has specialized on research of methods of fine synthesis of complex organic substances for micro and nano-electronics, optic electronics, and catalysts of organic synthesis. The company has tailored its research and nomenclature towards real needs of large international corporations and firms. Over the period of 20 years, SYNOR developed more than 500 new techniques of synthesis. It also developed about 500 new elemento-organic substances, including metalocens of practically all transitive metals; alkyl substances; cyclic substances of the IVth group, in particular Ge, Sn, Pb, Si etc.; elemento-organic substances with elements of the Vth and VIth group; and metalo-organic substances of rare earth elements. The company concentrated its efforts on research and development of new synthetic technologies and on satisfying consumer demand for new synthetic materials. Most SYNOR products go to clients in USA, Switzerland, Germany, Japan, Belgium, Great Britain, and some other countries.



**ИНЖИНИРИНГОВЫЙ
ЦЕНТР**
ЦИФРОВЫЕ ПЛАТФОРМЫ

ООО «Инжиниринговый Центр «Цифровые Платформы» создан в 2018 г. совместно ООО «Ботлихский

радиоавтомат (доля 80 %) и Дагестанским государственным университетом (доля 20%) в рамках поддержки в конкурсе создания и развития инжиниринговых центров по приоритетным направлениям промышленности, организуемой при поддержке Министерства образования и науки РФ и Министерства промышленности и торговли РФ. Специализация инжинирингового центра: - Проектирование, сборка и реализация установок АСО/АСТ для осуществления процессов плазма-стимулированного атомно/молекулярно-слоевого осаждения и травления. - Разработка технологических процессов получения высокотемпературных покрытий с использованием молекулярно-слоевого осаждения. - Спектроскопические и микроскопические исследования образцов разной природы и состава.

Engineering Center Digital Platforms LLC was created in 2018 jointly by Botlikh Radio Plant LLC (80% share) and Dagestan State University (20% share) as part of support in the competition for the creation and development of engineering centers in priority areas of industry, organized with the support Ministry of Education and Science of the Russian Federation and Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation. Specialization of the engineering center: - Design, assembly and implementation of ASO/AST installations for the implementation of plasma-stimulated atomic/molecular layer deposition and etching processes. - Development of technological processes for producing high-temperature coatings using molecular layer deposition. - Spectroscopic and microscopic studies of samples of different nature and composition.

IV Международная конференция
«Атомно-слоевое осаждение:
Россия-2023» (АСО-Россия–2023)

Махачкала, Россия
15–18 сентября 2023 г.

Сборник тезисов докладов

Подписано в печать 11.09.2023.

Усл. п. л. 15,3.

Тираж 100 экз.

Формат 60×84 ¹/₈.

Уч.-изд. л. 7,4.

Заказ №

Издательство ДГУ
г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 59е