

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2024 г. В. А. Шестаков^a, *, М. Л. Косинова^a

^aИнститут неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия

*e-mail: vsh@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 06.12.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 21.12.2023 г.

Проведено термодинамическое моделирование процесса осаждения из газовой фазы в системе системы Ni-O-C-H-(Ar) в интервале температур 100–800°C при давлении 0.1 Торр. Смоделирован процесс получения никельсодержащих пленок из смеси никеллоцена или ацетилацетоната никеля с кислородом, а также аргоном (в качестве газа-носителя) посредством осаждения из газовой фазы. Построены соответствующие CVD-диаграммы. Показана возможность использования таких смесей для получения композитных пленок разного состава. Исследована зависимость содержания отдельных фаз. Найдено, что при соответствующих условиях в этих системах можно ожидать образование фазовых комплексов Ni + C и Ni + NiO, а также отдельных фаз Ni и NiO. Установлено, что комплекс, содержащий графит, образуется в области сравнительно низких температур. Определены области условия формирования фаз и фазовых комплексов на основе исследованных смесей.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, CVD-диаграммы, система Ni-O-C-H-(Ar), пленки NiO

DOI: 10.31857/S0044453724090182, **EDN:** OMNNER

ВВЕДЕНИЕ

Пленки и наноструктурированные материалы на основе NiO широко изучаются и привлекают все большее внимание в различных технологических приложениях. Интерес к оксиду никеля обусловлен набором его характеристик, таких как электронные свойства (полупроводник p-типа, широкая запрещенная зона, величину которой можно изменять), низкая токсичность и химическая стабильность в окружающей среде [1]. Сочетание такого комплекса свойств делает этот материал весьма перспективным для использования в солнечных элементах, в том числе в перовскитных [2–4], в светодиодах [5], электрохромных панелях [6, 7], в качестве сенсоров [8, 9] и катализаторов в процессах окисления H₂O и CO [10, 11]. В последние годы актуальность изучения пленок NiO как вещества обладающего стабильными характеристиками резистивного переключения возросла в связи с перспективой применения в устройствах резистивной оперативной памяти (RRAM) для реализации нейроморфных вычислений и нейронных сетей [12, 13]. Как отмечалось в обзоре [1], свойства пленок NiO зависят от метода и условий их формирования, поэтому активное использование их в приборах и устройствах требует разработки контролируемых

методик синтеза. В настоящее время пленки оксида никеля получают с использованием различных процессов, среди них метод осаждения из растворов [14, 15], а также физических [16] и химических методов осаждения из газовой фазы (CVD) [2, 9, 17, 18], включая атомно-слоевое осаждение [19].

Большой интерес к процессам CVD объясняется рядом важных их технологических особенностей. К ним относятся сравнительно невысокая температура осаждения пленок, потенциальное масштабирование и возможность получения однородных по составу пленок на больших площадях с высокой воспроизводимостью, использование подложек сложной формы, простота изменения параметров процесса, что дает возможность получать пленки с заданными свойствами, а осаждение при атмосферном давлении позволяет увеличить скорость роста пленок. В последние годы в качестве исходных веществ в процессах CVD приобрели применение металлоорганические и комплексные летучие соединения никеля, которые имеют достаточные давление паров и стабильность [20]. Обзор никельсодержащих прекурсоров дан в работе [1]. Следует подчеркнуть, что даже в случае использования кислородсодержащих реагентов, необходимо в исходную реакционную смесь дополнительно вводить кислород для получения оксидных слоев

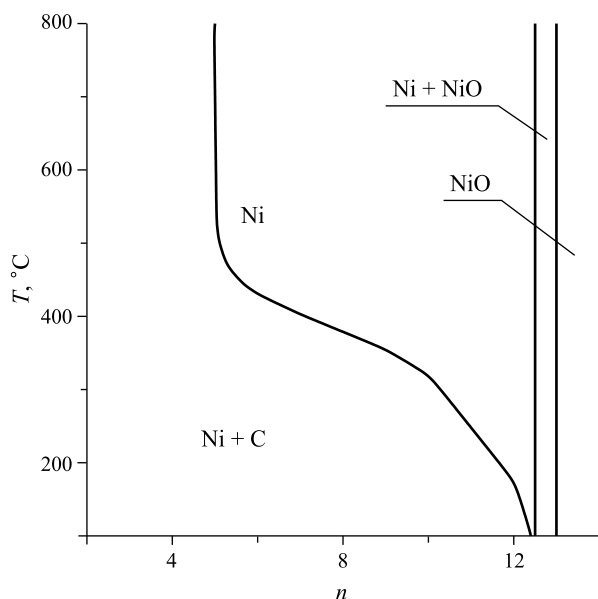


Рис. 1. CVD-диаграмма системы $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + n\text{O}_2 + \text{Ar}$ при $P = 0.1$ Торр.

стехиометрического состава [21]. Используемые технологические режимы процессов CVD, как правило, находят экспериментальным путем. Однако начинать исследование процесса CVD целесообразно с его термодинамического моделирования, поскольку последнее позволяет определить, как влияют задаваемые параметры процесса (температура реактора, общее давление в системе, состав газовой фазы, соотношение парциальных давлений исходных веществ, тип дополнительных газов) на состав получаемого покрытия [22–25]. Хорошим примером эффективности такого подхода может быть работа [25], в которой результаты расчета не только полностью соответствуют экспериментальным данным по фазовому составу полученных пленок, но и позволяют объяснить некоторые особенности синтеза диоксида ванадия.

Целью настоящей работы является определение возможности получения никельсодержащих пленок из смеси никелогена или ацетилацетоната никеля с кислородом, а также аргоном (в качестве газа-носителя) посредством осаждения из газовой фазы. Термодинамическое моделирование этого процесса проведено с учетом реальных экспериментальных условий синтеза.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Методика термодинамического расчета

В данной работе предполагалось, что в системе присутствуют конденсированные фазы постоянного состава и равновесный идеальный газ,

образованный из молекулярных форм. В связи с отсутствием данных о термодинамических свойствах твердых соединений переменного состава, возможность их образования не учитывалась. Предполагалось также, что состав системы в зоне осаждения равен элементному составу входной газовой смеси, а процесс CVD протекает в квазиравновесном режиме. При этом считалось, что подложка в условиях процесса является химически инертной, как в отношении реагентов, так и продуктов реакции.

В качестве исходной термодинамической информации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ: $\Delta_f H^0$ (298 K), S^0 (298 K), $C_p^0 = f(T)$. Расчеты проводились с использованием базы данных и стандартного программного обеспечения банка данных по свойствам материалов электронной техники (БД СМЭТ, ИНХ СО РАН) [26], основу которого составляют данные из [27]. Используемый в этом программном обеспечении алгоритм расчета состава газовой фазы и находящихся в равновесии с ней конденсированных фаз основан на минимизации свободной энергии Гиббса рассматриваемой системы и описан в [28].

Расчеты проводились для системы Ni-O-C-H-(Ar) в интервале температур 100–800 °C при давлении 0.1 Торр. Моделировался процесс осаждения из газовой фазы, состав которой во входном потоке соответствует соотношениям: а) $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + n\text{O}_2 + \text{Ar}$, б) $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + n\text{O}_2 + \text{Ar}$. Интервал изменения параметра n составлял здесь от 12 до 14. В процессе расчета учитывалась возможность образования в системе молекулярных форм газовой фазы: O_3 , O_2 , NiO , H_2O_2 , H_2O , HO_2 , HO , H_2NiO_2 , HNiO_2 , NiH , H_2 , C_3O_2 , C_2O , CO_2 , CO , $\text{H}_6\text{C}_2\text{O}$, $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_3(2)$, $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2(2)$, $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}(2)$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{CO}(2)$, $\text{H}_2\text{CO}_2(4)$, H_2CO , H_2CO_2 , HCO , C_6H_6 , C_3H_8 , $\text{C}_3\text{H}_6(2)$, C_3H_4 , C_6H_6 , C_3H , C_2H_6 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_3 , C_2H_2 , C_2H , CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , C_5 , C_4 , C_3 , C_2 , C , Ar , H , Ni , O и конденсированных фаз: $\text{NiO}(2)$, $\text{Ni}(2)$, H_2NiO_2 , HNiO_2 , H_2O , Ni_3C , C (графит). В скобках указано количество учитываемых фаз или изомеров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + n\text{O}_2 + \text{Ar}$

В результате моделирования была получена равновесная CVD диаграмма, показывающая зависимость состава пленок от условий синтеза: температуры реактора и состава газовой фазы. Диаграмма показана на рис. 1.

Как видно из рис. 1, в результате процесса CVD в данной системе может быть получено два фазовых комплекса: $\text{Ni} + \text{C}$ и $\text{NiO} + \text{Ni}$, а также никель и его оксид. Тенденцию изменения фазового состава пленки, а также содержания и парциального

Таблица 1. Зависимость содержания твердых фаз и молекулярных форм газовой фазы (m , моль), а также величин парциальных давлений последних (P , Торр) в системе от температуры при $n = 8$

T °C	100	200	300	400	500	600	700	800
$m(\text{C})$	4.27	3.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$m(\text{Ni})$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
$m(\text{NiO})$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$m(\text{H}_2\text{O})$	4.73	3.51	1.29	0.46	0.86	1.26	1.63	1.94
$P(\text{H}_2\text{O})$	0.04	0.03	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	0.01	0.01
$m(\text{CO}_2)$	5.63	6.24	7.11	5.54	5.14	4.73	4.37	4.06
$P(\text{CO}_2)$	0.05	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
$m(\text{CO})$	$<10^{-4}$	0.01	0.50	4.46	4.86	5.26	5.63	5.04
$P(\text{CO})$	$<10^{-6}$	$<10^{-4}$	$<10^{-2}$	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04
$m(\text{CH}_4)$	0.10	0.13	0.03	$<10^{-2}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$
$P(\text{CH}_4)$	$<10^{-3}$	$<10^{-2}$	$<10^{-3}$	$<10^{-5}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$
$m(\text{H}_2)$	0.07	1.24	3.66	4.54	4.14	3.74	3.37	3.06
$P(\text{H}_2)$	$<10^{-3}$	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
$m(\text{Ar})$	1	1	1	1	1	1	1	1
$P(\text{Ar})$	0.09	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$

Таблица 2. Зависимость содержания твердых фаз и молекулярных форм газовой фазы в молях (m), а также величин парциальных давлений последних в торрах (P) в системе от содержания кислорода во входном газовом потоке $n(\text{O}_2)$ (моль) при 500 °C

$n(\text{O}_2)$	2	4	6	8	10	12	14
$m(\text{C})$	6.06	2.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$m(\text{Ni})$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
$m(\text{NiO})$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00
$m(\text{H}_2\text{O})$	0.01	0.02	0.21	0.86	2.11	4.31	5.00
$P(\text{H}_2\text{O})$	$<10^{-3}$	$<10^{-3}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	0.01	0.03	0.03
$m(\text{CO}_2)$	0.05	0.14	1.79	5.14	7.89	9.69	10
$P(\text{CO}_2)$	$<10^{-3}$	10^{-3}	0.01	0.03	0.05	0.06	0.06
$m(\text{CO})$	3.89	7.70	8.21	4.86	2.11	0.31	0
$P(\text{CO})$	0.04	0.06	0.05	0.03	0.01	$<10^{-2}$	0
$m(\text{CH}_4)$	$<10^{-3}$	$<10^{-3}$	$<10^{-4}$	$<10^{-5}$	0	0	0
$P(\text{CH}_4)$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-6}$	$<10^{-7}$	0	0	0
$m(\text{H}_2)$	4.99	4.98	4.79	4.14	2.89	0.69	0
$P(\text{H}_2)$	0.50	0.04	0.03	0.03	0.02	$<10^{-2}$	0
$m(\text{O}_2)$	0	0	0	0	0	0	1
$P(\text{O}_2)$	0	0	0	0	0	0	$<10^{-2}$
$m(\text{Ar})$	1	1	1	1	1	1	1
$P(\text{Ar})$	0.01	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$

давления молекулярных газовой фазы от температуры при $n = 8$ и давлении 0.1 Торр можно видеть в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, в области низких температур газовая фаза, кроме аргона содержит

углекислый газ и воду с примесями водорода и метана. Однако по мере увеличения температуры содержание углекислого газа и водорода сначала возрастает, а потом снижается. Вода ведет себя противоположным образом. Монотонно возрастает

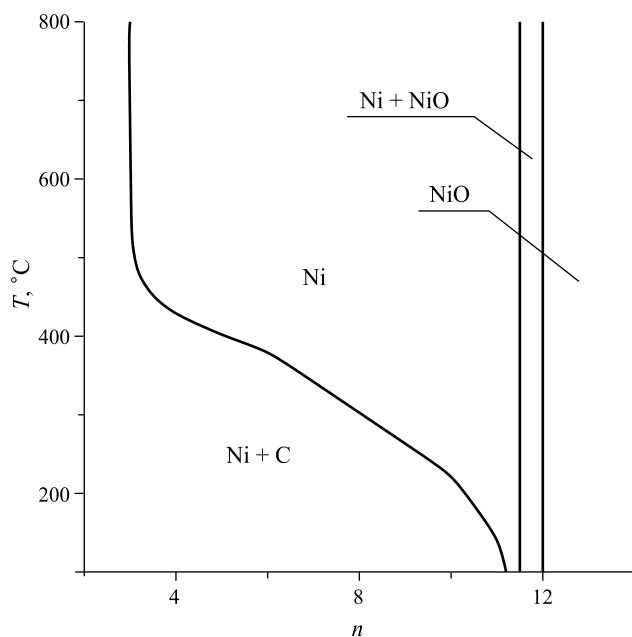


Рис. 2. CVD-диаграмма системы $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + n\text{O}_2 + \text{Ar}$ при $P = 0.1$ Торр.

содержание CO. Содержание никеля в системе не меняется, а графит образуется только в области низких температур.

Тенденцию изменения этих же параметров при изменении содержания во входном газовом потоке кислорода (n) при 500°C и давлении 0.1 Торр можно видеть в табл. 2. По мере увеличения во входном газовом потоке содержания кислорода в интервале n от 10 до 14 углерод переходит в газовую фазу, а никель переходит в оксид. Содержание углекислого газа монотонно возрастает, а водорода падает. Содержание CO в районе $n \approx 6$ проходит через максимум.

Система $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + n\text{O}_2 + \text{Ar}$

Диаграмма, отражающая влияние температуры и содержания кислорода (n) в исходном газовом потоке на результаты процесса осаждения, показана на рис. 2.

Нетрудно заметить сходство этой диаграммы с той, что показана на рис. 1. Небольшое смещение линий по шкале абсцисс вполне ожидаемо, если учесть, что ацетилацетонат никеля имеет собственный кислород. Есть основания полагать, что тенденции изменения фазового состава и содержания молекулярных форм газовой фазы в этой системе будут аналогичны тем, которые отмечены в таблицах.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Napari M., Huq T.N., Hoyer R.L.Z., MacManus-Driessell J.L. // *InfoMat*. 2021. V. 3. № 5. P. 536. doi: 10.1002/inf2.12146
2. Wilson R.L., Macdonald T.J., Lin C.-T., et al. // *RSC Adv*. 2021. V. 11. P. 22199.
3. Alessa H., Noh M.F.M., Mumthas I.N.N., et al. // *Phys. Status Solidi A*. 2020. V. 217. P. 1900607.
4. Yates H.M., Hodgkinson J.L., Meroni S.M.P., D. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2020. V. 385. P. 125423.
5. Roffi T.M., Nozaki S., Uchida K. // *J. Cryst. Growth*. 2016. V. 451, P. 57.
6. Sialvi M.Z., Mortimer R.J., Wilcox G.D., et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. P. 5675.
7. Maruyama T., Arai S. // *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1993. V. 30. P. 257.
8. Gagaoudakis E., Michail G., Katerinopoulou D., et al. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2020. V. 109. P. 104922.
9. Wilson R.L., Simion C.E., Stanoiu A., et al. // *ACS Sens.* 2020. V. 5. P. 1389.
10. Zywitzki D., Taffa D.H., Lamkowski L., et al. // *Electrocatalysts. Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 10059.
11. Han S.W., Kim I.H., Kim D.H., et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 385. P. 597.
12. Yin Y., Xie Y., Chen T., et al. // *Ibid.* 2023. V. 613. P. 155994.
13. Patil A.R., Dongale T.D., Kamat R.K., Rajpure K.Y. // *Mater. Today Commun.* 2023. V. 34. P. 105356.
14. Xia X.H., Tu J.P., Zhang J., et al. // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 5721.
15. Krunks M., Soon J., Unt T., et al. // *Vacuum*. 2014. V. 107. P. 242.
16. Пархоменко Г.П., Солован М.Н., Марьянчук П.Д. // *Физика и техника полупроводников*. 2018. Т. 52. № 7. С. 718.
17. Benedet M., Barreca D., Fois E., et al. // *Dalton Trans.* 2023. V. 52. P. DOI: 10.1039/d3dt01282d.
18. Zywitzki D., Taffa D.H., Lamkowski L., et al. // *Electrocatalysts. Inorg. Chem.* 2020. V. 59, P. 10059.
19. Kandpal S., Ezhov I., Tanwar M., et al. // *Optical Materials*. 2023. V. 136. P. 113494.
20. Zharkova G.I., Dorovskikh S.I., Sysoev S.V., et al. // *Surf. Coat. Technol.*, 2013. V. 230. P. 290.
21. Кондратьева А.С., Александров С.Е. // *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89. Вып. 9. С. 1108.
22. Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Kosinova M.L. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V.65. P. 898. [Шестаков В.А., Косяков В.И., Косинова М.Л. // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. С.829.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X1806017X>

23. Шестаков В.А., Косинова М.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 2. С. 283. [*Shestakov V.A., Kosinova M.L.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. V. 70. № 2. P. 283.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3083-9>
24. Шестаков В.А., Косинова М.Л. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1585 [*Shestakov V.A., Kosinova M.L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1703.]
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21110155>
25. Шестаков В.А., Яковкина Л.В., Кичай В.Н. // Там же. 2022. Т. 67. № 12. С. 1746.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22600608>
26. Kuznetsov F.A., Titov V.A. // Proc. Int. Symp. on Advanced Materials (September 24–30, 1995). Jpn., P. 16–32.
27. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Под ред. Глушко В.П. и др. М.: Наука, 1988. Т. 3. Кн. 2. 395 с.
28. Кузнецов Ф.А., Буждан Я.М., Коковин Г.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1975. № 2. Вып. 1. С. 24.