

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА СКАНДИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ АТОМНО- СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРОВ ТРИС(МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛА) СКАНДИЯ (III) И ВОДЫ

**М.С. Лебедев¹, М.Ю. Афонин¹, В.Н. Кручинин², С.В. Трубин¹, С.С. Жихарева^{1,3},
И.В. Корольков¹, Е.А. Максимовский¹**

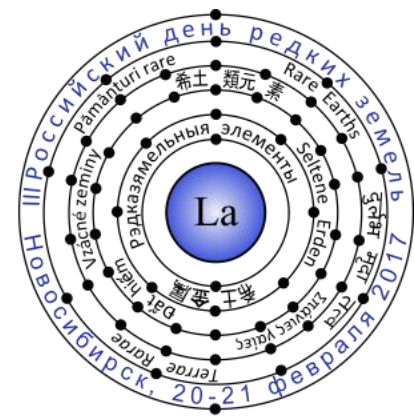
¹ИНХ СО РАН (IIC SB RAS), просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ИФП СО РАН (ISP SB RAS), просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

³НГУ (NSU), ул. Пирогова 2, Новосибирск, 630090

e-mail: lebedev@niic.nsc.ru

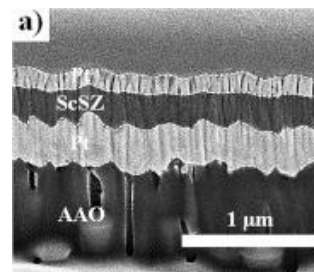
**Всероссийская конференция
“III Российский день редких земель”, 20-21 февраля 2017,
Новосибирск, Россия**



Применение Sc_2O_3

$$E_g \sim 6 \text{ эВ}$$

- Термоэмиссионные катоды $\text{W}:\text{Sc}_2\text{O}_3$
- Активная среда твердотельных лазеров
- Твердые электролиты ScSZ



- High-k диэлектрики ($\text{Si}(111)$ and GaN-подложки, двойные оксидные системы Ln-Sc-O , Hf-Sc-O и др. $k \geq 21$.)



Effect of scandia doping method on the emission uniformity of scandate cathode with Sc_2O_3 -W matrix

Jinshu Wang^{*}, Chen Lai, Wei Liu, Fan Yang, Xizhu Zhang, Yuntao Cui, Meiling Zhou
School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, PR China

INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 40 (2015) 15704–15708



Short Communication

High-performance thin film solid oxide fuel cells with scandia-stabilized zirconia (ScSZ) thin film electrolyte

Gu Young Cho^a, Yoon Ho Lee^a, Soon Wook Hong^b, Jiwoong Bae^b, Jihwan An^c, Young Beom Kim^{b,*,*}, Suk Won Cha^{a,*,*}

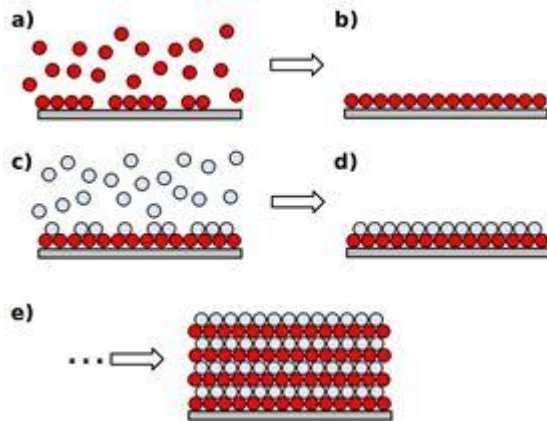
^a Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Republic of Korea

^b Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Republic of Korea

^c Manufacturing Systems and Design Engineering Programme, Seoul National University of Science and Technology, 232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Republic of Korea

Метод атомно-слоевого осаждения (молекулярное наслаивание, химическая сборка)

Идеализированный АСО-процесс



Поверхностные реакции:

- разделенные;
- чередующиеся;
- самолимитирующие

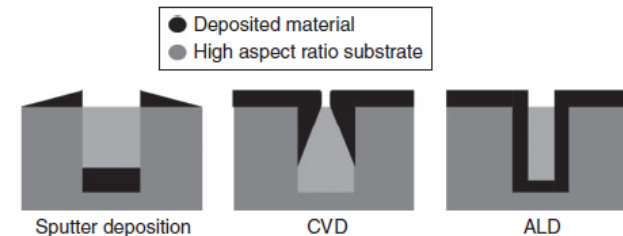


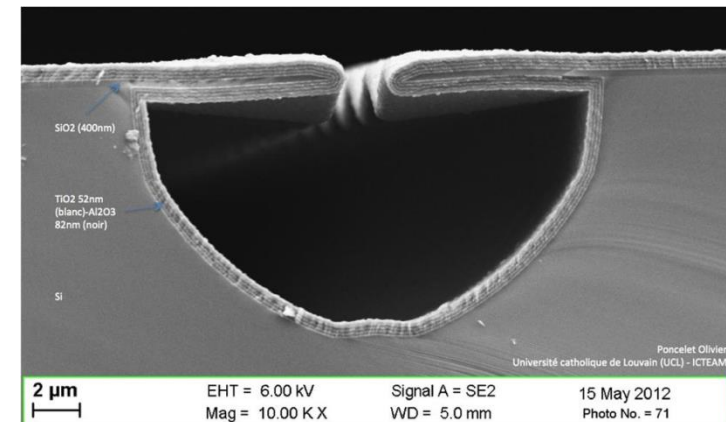
Fig. 1. Illustration of typical coverage for sputter deposition, chemical vapour deposition (CVD), and atomic layer deposition (ALD) on a substrate with a deep surface feature.

A. Kurek, P.G. Gordon, S. Karle, A. Devi, and S.T. Barry // Aust. J. Chem, V. 67(2014) 989-996

<http://www.materialstoday.com/nanomaterials/comment/chemistry-at-the-bottom-atomic-layer-deposition/>

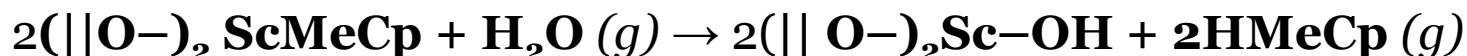
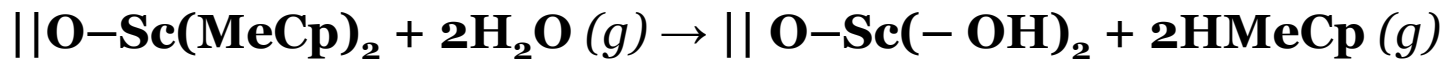
Основные преимущества АСО:

- высокая однородность покрытий
 - конформность, близкая к 100%
 - сравнительно низкие температуры процесса
 - высокая воспроизводимость
 - контроль толщины на молекулярном уровне
- и т.д.

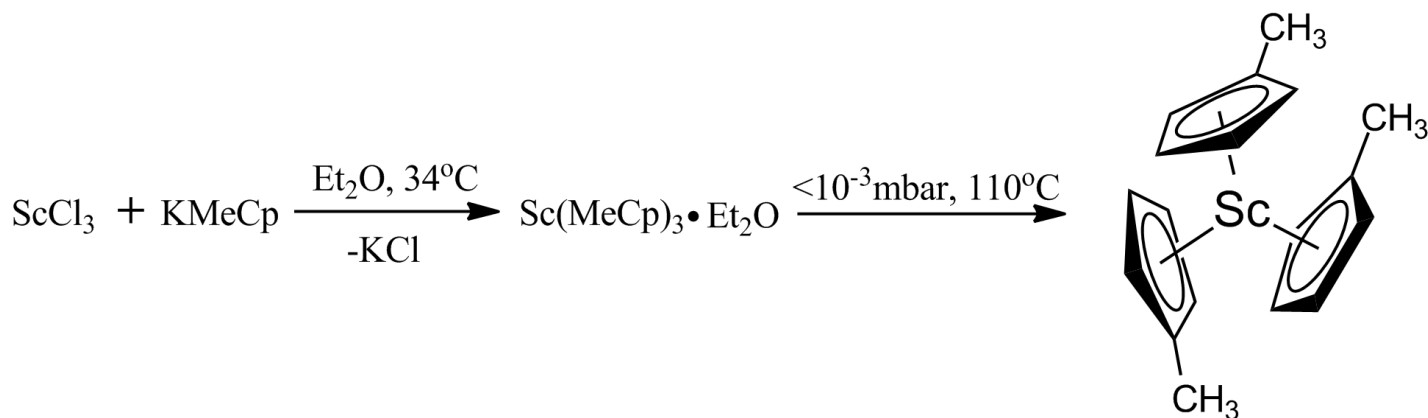


<http://www.cambridgenanotechald.com/atomic-layer-deposition/ald-advantages.shtml>

Выбор и синтез предшественника



L. Nyns, J.G. Lisoni, G. van den Bosch, S. van Elshocht, and J. van Houdt // *Phys. Status Solidi A*, V.211 (2014) P. 409-415
 J.H. Han, L.Nyns, A. Delable, A. Franquet, S. van Elshocht, and C. Adelman // *Chem. Mater.*, V. 26, 1404-1412 (2014)



R. Blom, A. Hammel, A. Haaland, J. Weidlein, T.V. Timofeeva, and Yu.T. Struchkov // *J. Organomet. Chem.* V.462 (1993) P.131-139

Process details

ALD-tool

hot-wall **Picosun Oy Sunale R-200**

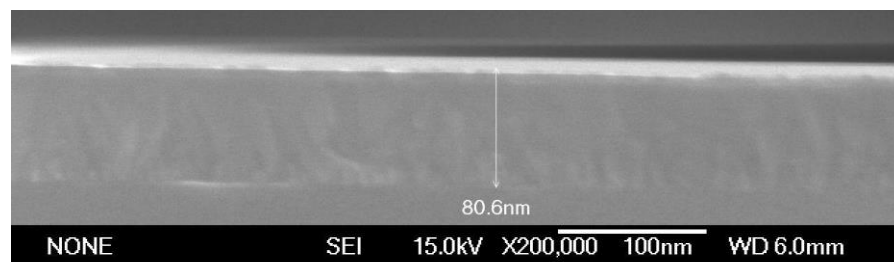
ALD reactor (Finland)

$$T_{\text{dep}} = 200\text{--}400^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{evap}} = 110^{\circ}\text{C}$$



75 MM



N_2 purge (10.0 s)

N_2 purge (10.0 s)

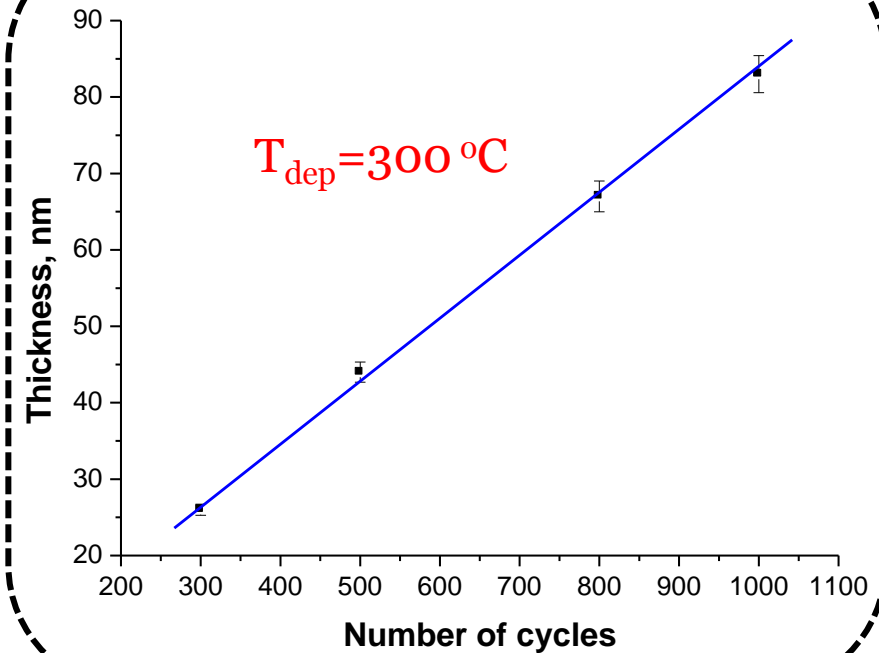
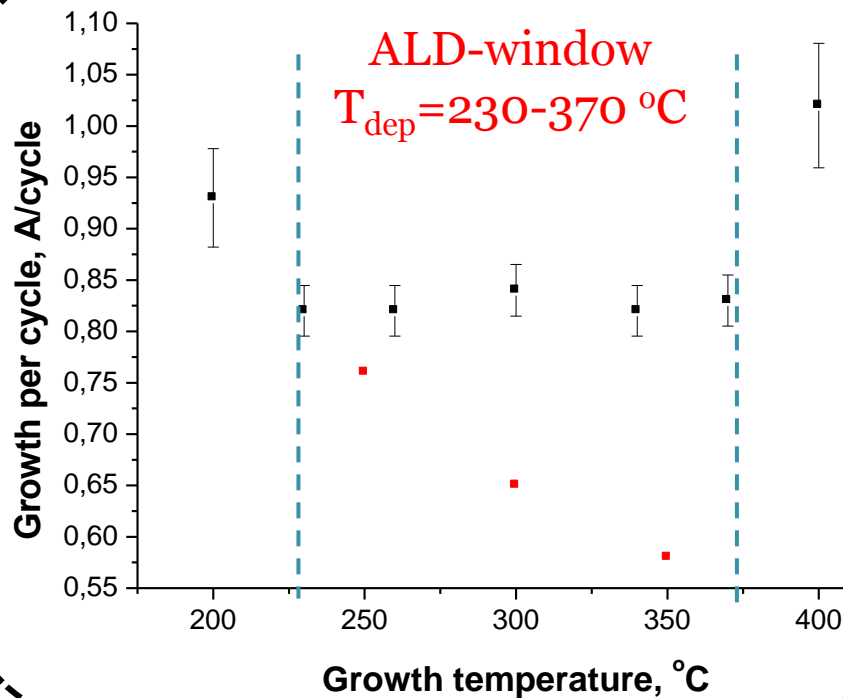


$Sc(MeCp)_3$ pulse
(8.0 s)

H_2O pulse
(0.5 s)

Pulse sequence

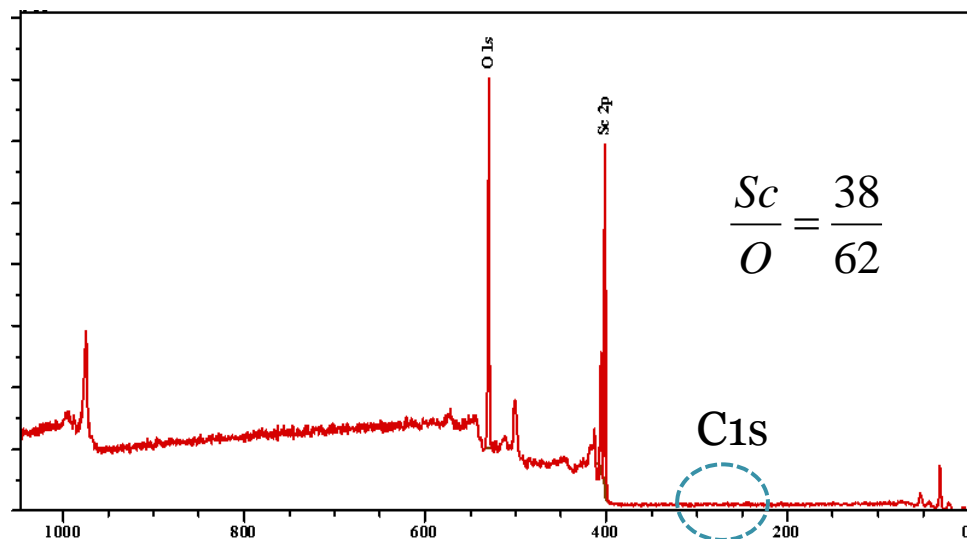
Характеристики роста



■ This work

■ J.H. Han, L.Nyns, A. Delable, A. Franquet, S. van Elshocht, and C. Adelmann // Chem. Mater., V. 26, 1404-1412 (2014)

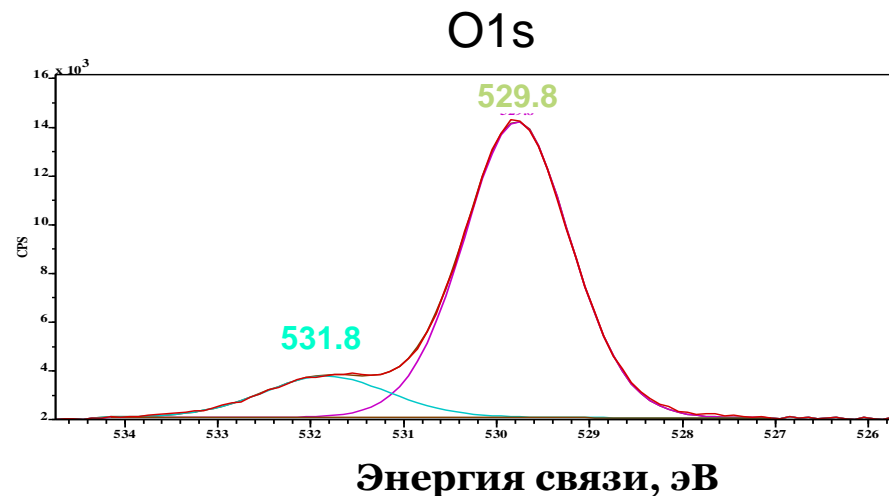
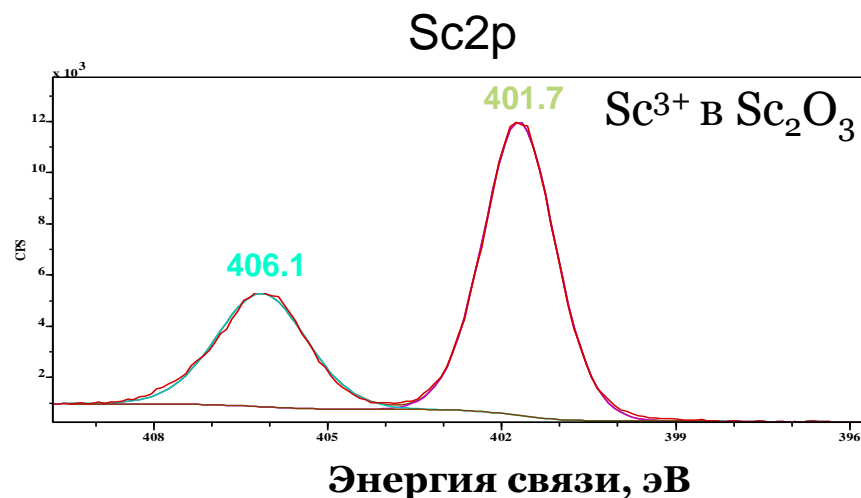
Химический состав (РФЭС)



Энергия связи, эВ

После травления ионами Ar^+

в течение 3 мин

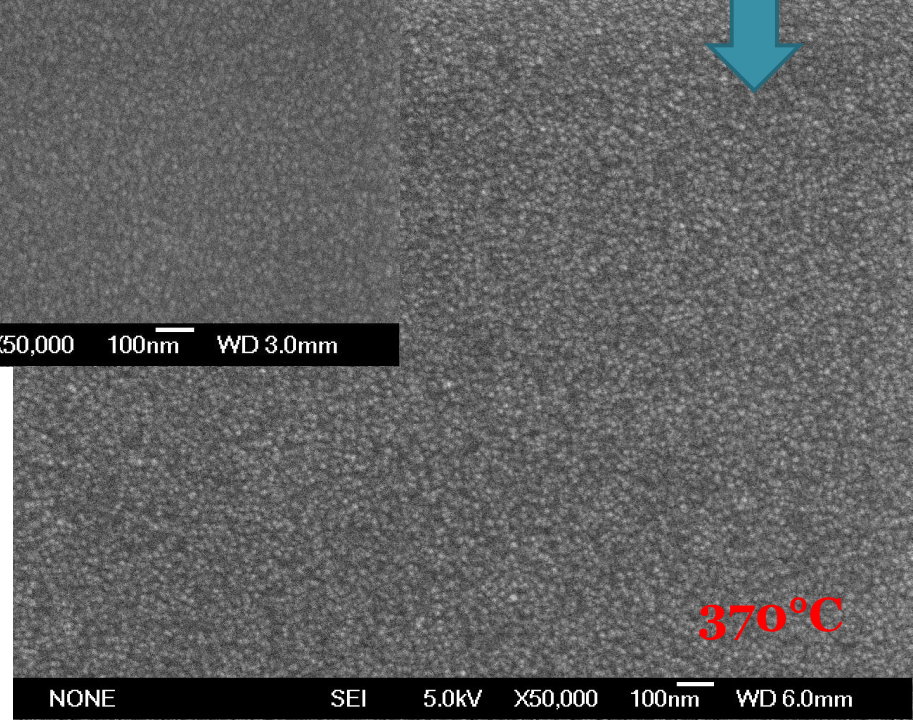
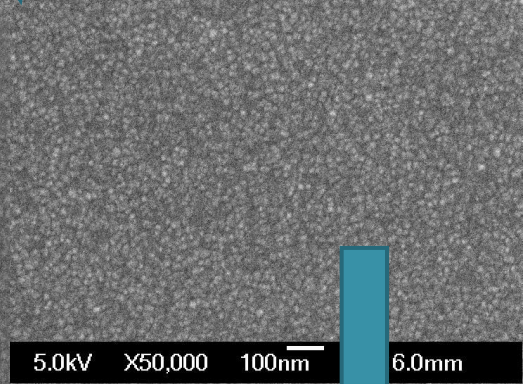
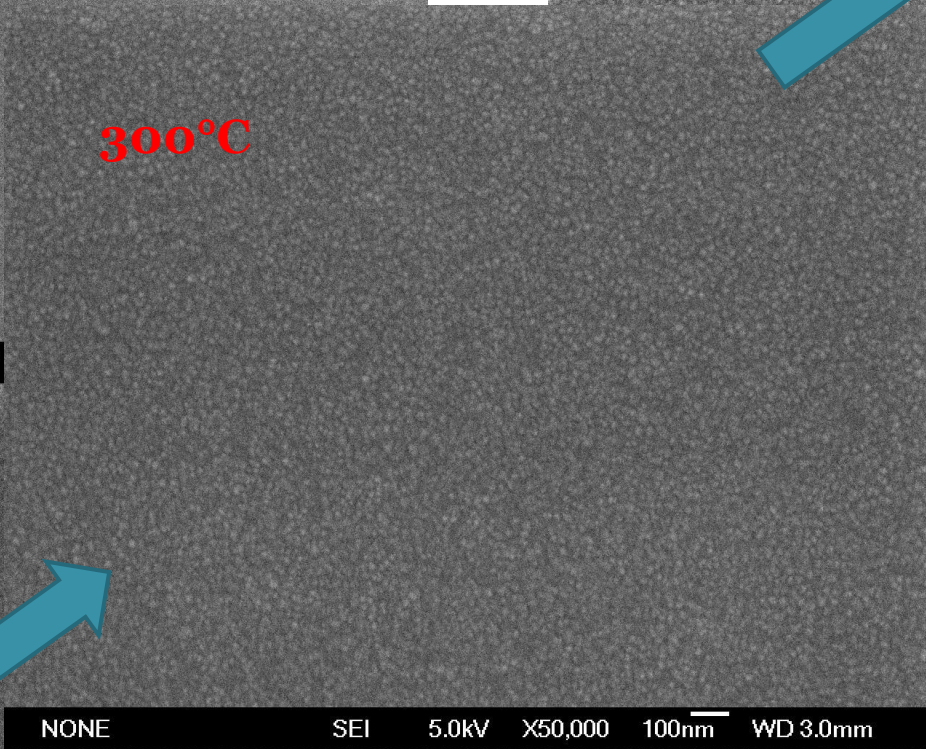
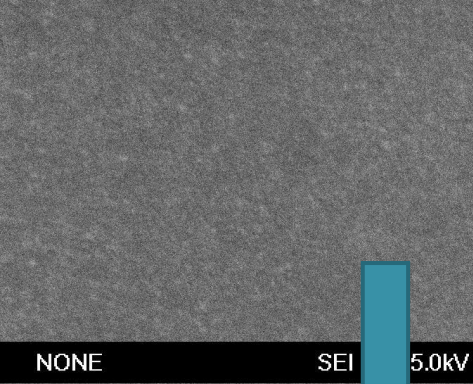


C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R. Rumble Jr., NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version) (<http://srdata.nist.gov/xps/>), 2003.

M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart // Applied Surface Science, 257, 887-898, 2010.

Морфология поверхности ^{340°C}

$T_{\text{dep}} = 200^\circ\text{C}$ Зависимость от температуры осаждения
 $d = 42 \pm 2 \text{ nm}$



Морфология поверхности

Зависимость от толщины

24 nm

$T_{\text{dep}} = 300^{\circ}\text{C}$

44 nm

80 nm

NONE

SEI

5.0kV

NONE

SEI

5.0kV

NONE

SEI

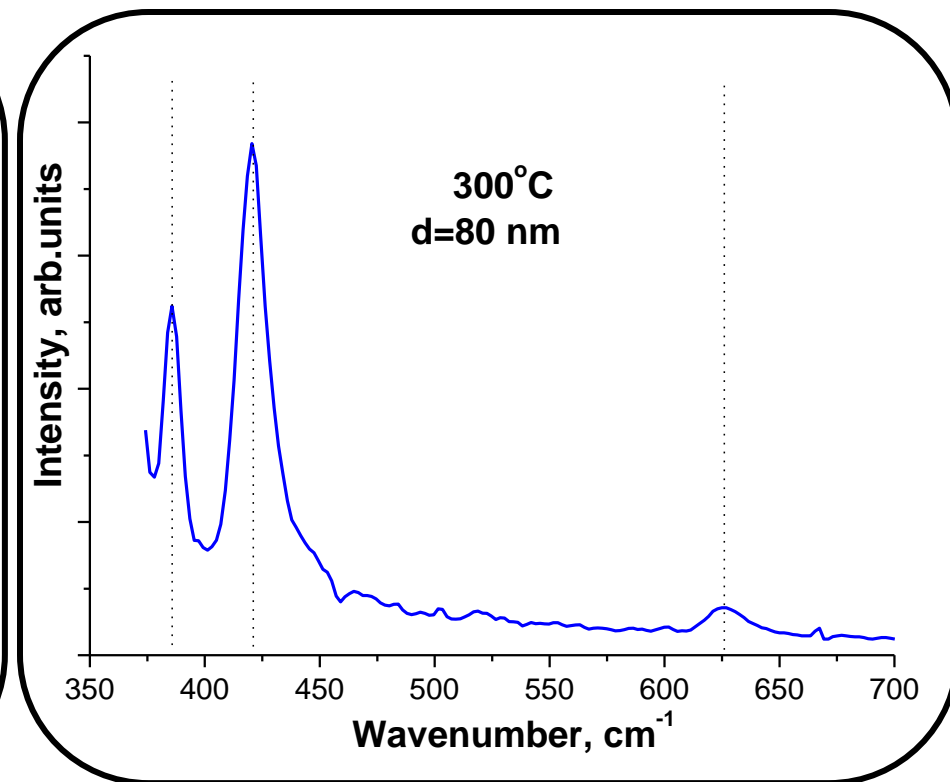
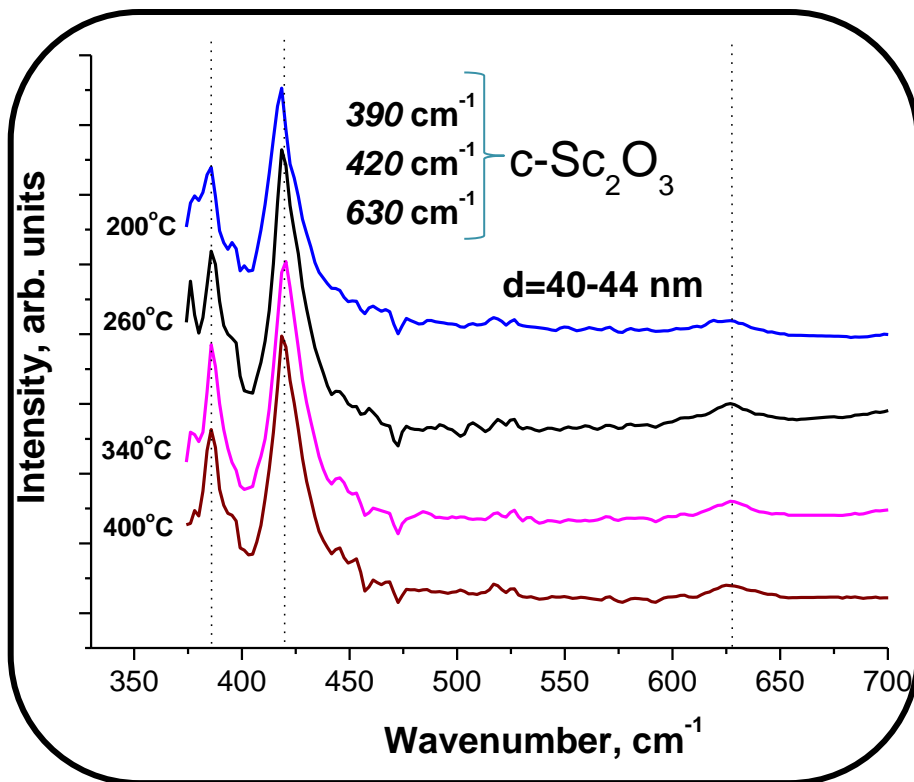
5.0kV

X50,000

100nm

WD 6.0mm

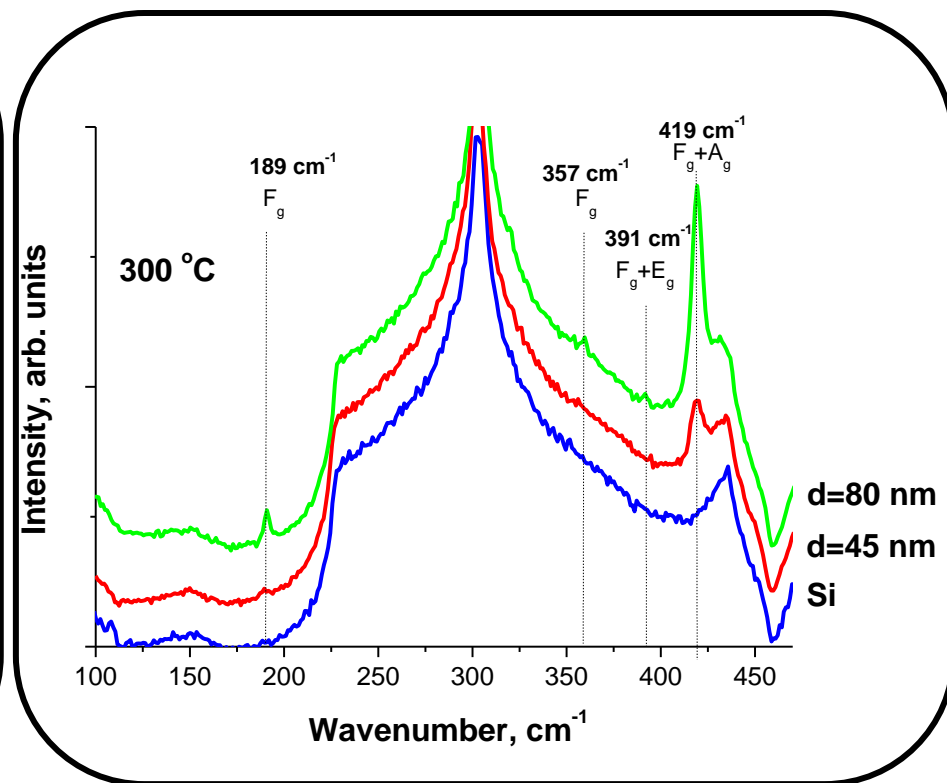
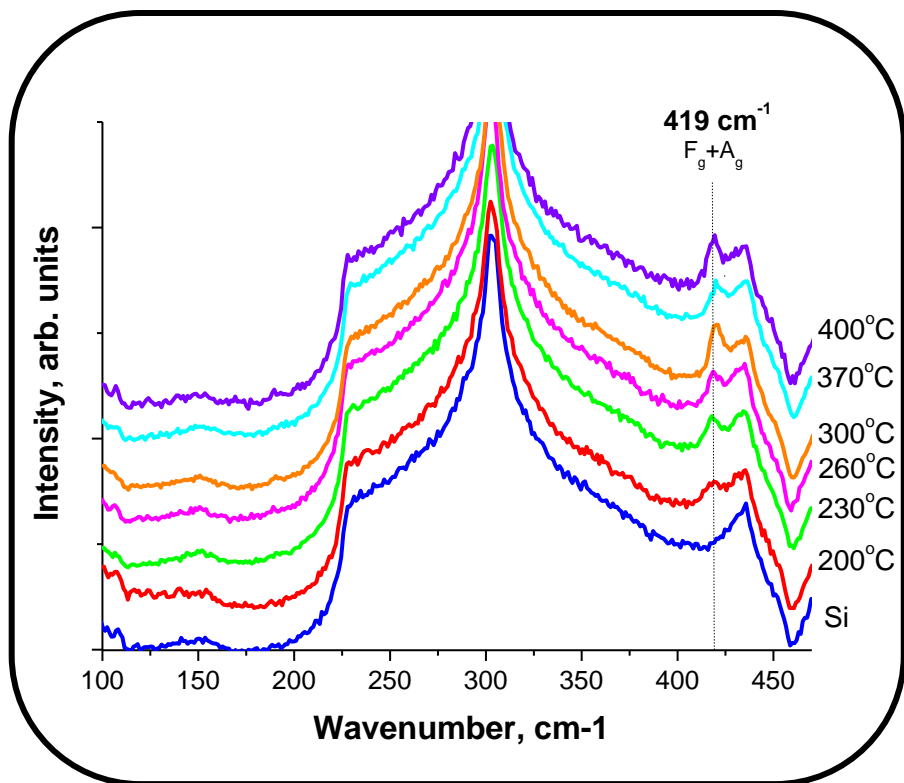
ИК-спектроскопия



J.-G. Li, T. Ikegami, T. Mori // J. Am. Ceram. Soc., V. 88 (2005), P. 817-821

P.S. Feijoo, A. del Prado, M. Toledano-Luque, E. San Andres, and M.L. Lucia // J. Appl. Phys., V.107 (2010), 084505

Спектроскопия комбинационного рассеяния света



N.D. Todorov, M.V. Abrashev, V. Marinova, M. Kadiyski, L. Dimowa, and E. Faulques // Phys. Rev. B V.87 (2013) 104301
J. Yu, L. Cui, H. He, Sh. Yan, Y. Hu, and H. Wu // J. Rare Earth, V. 32 (2014) P.1

Морфология поверхности

Влияние отжига

$T_{\text{ann}} = 700^{\circ}\text{C}$

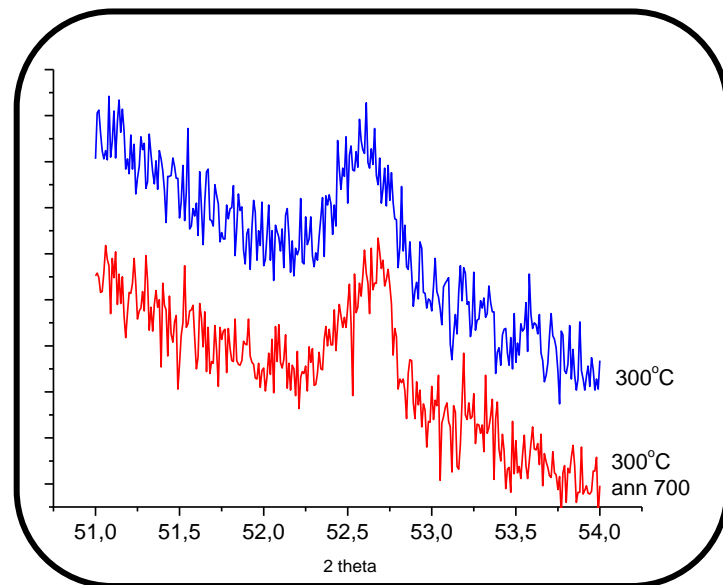
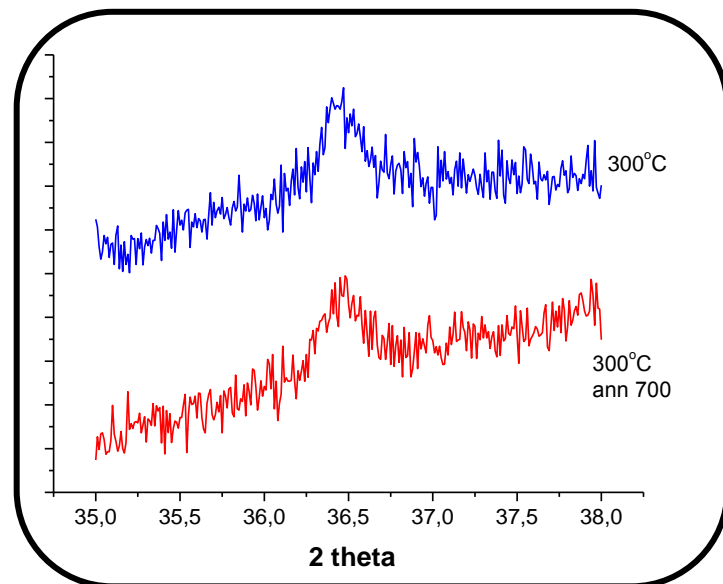
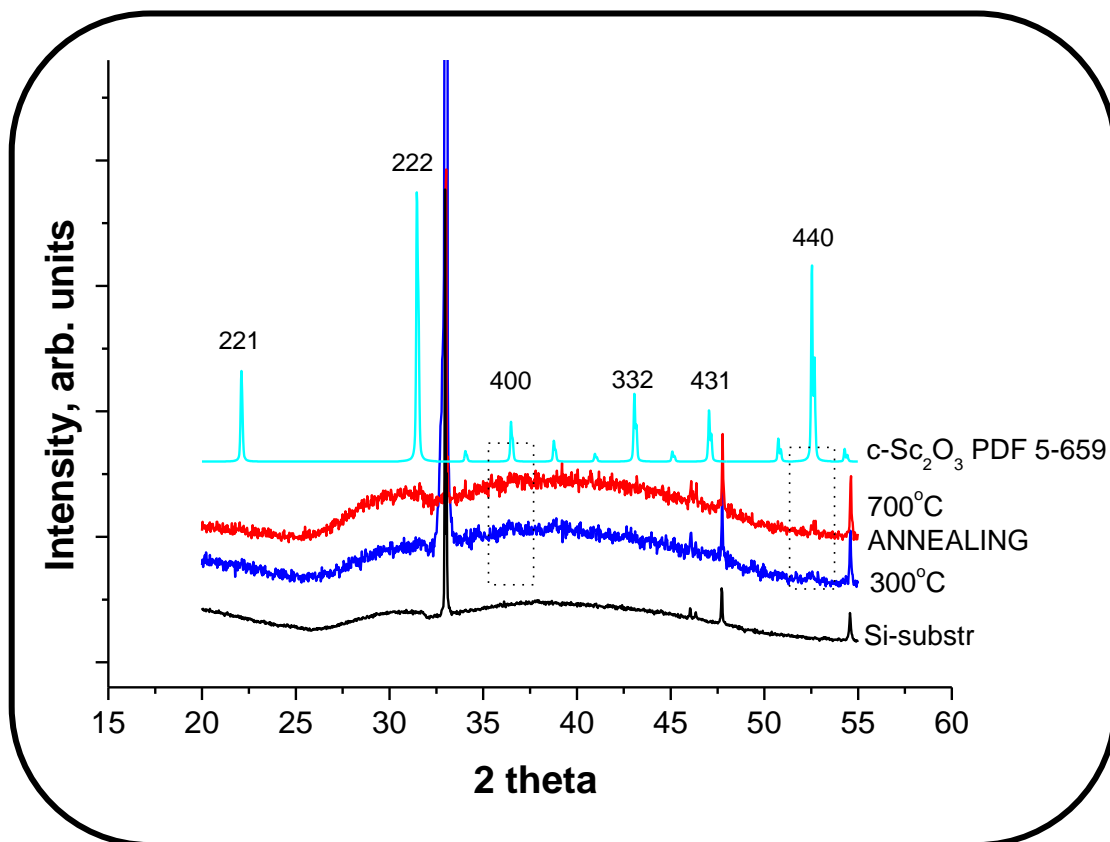
$T_{\text{dep}} = 230^{\circ}\text{C}$



$T_{\text{dep}} = 370^{\circ}\text{C}$



Рентгеновская дифракция



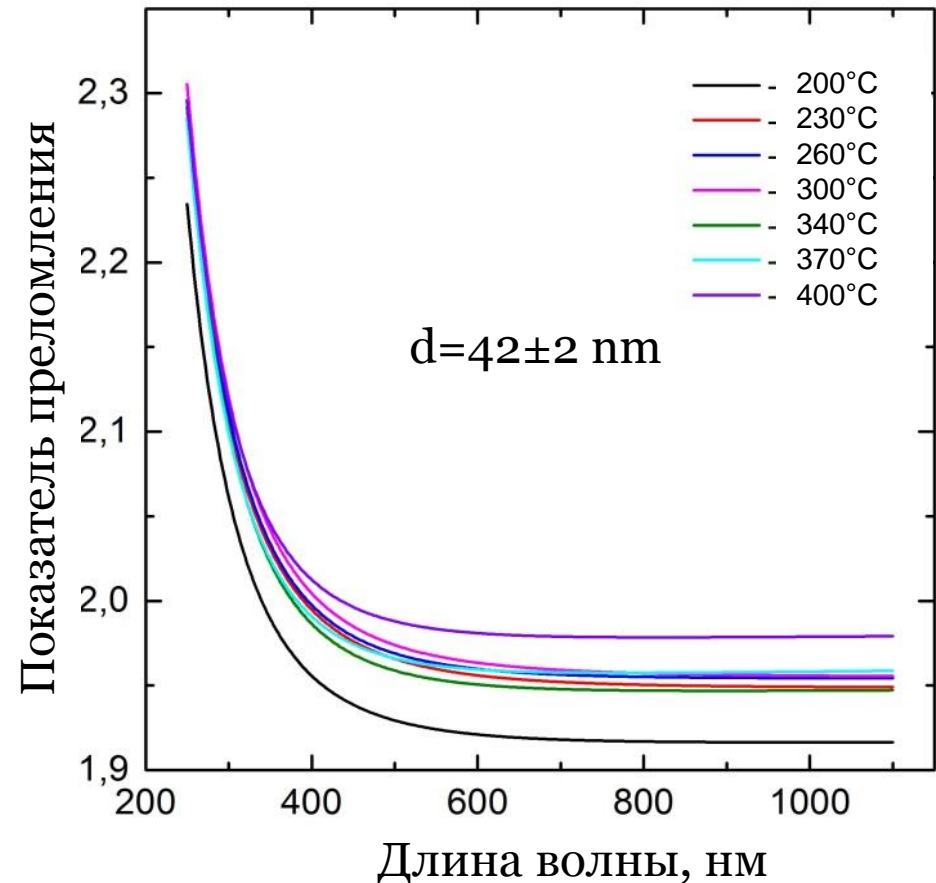
Оптические свойства

Зависимость от температуры

Спектральная эллипсометрия

Дисперсионная формула Коши

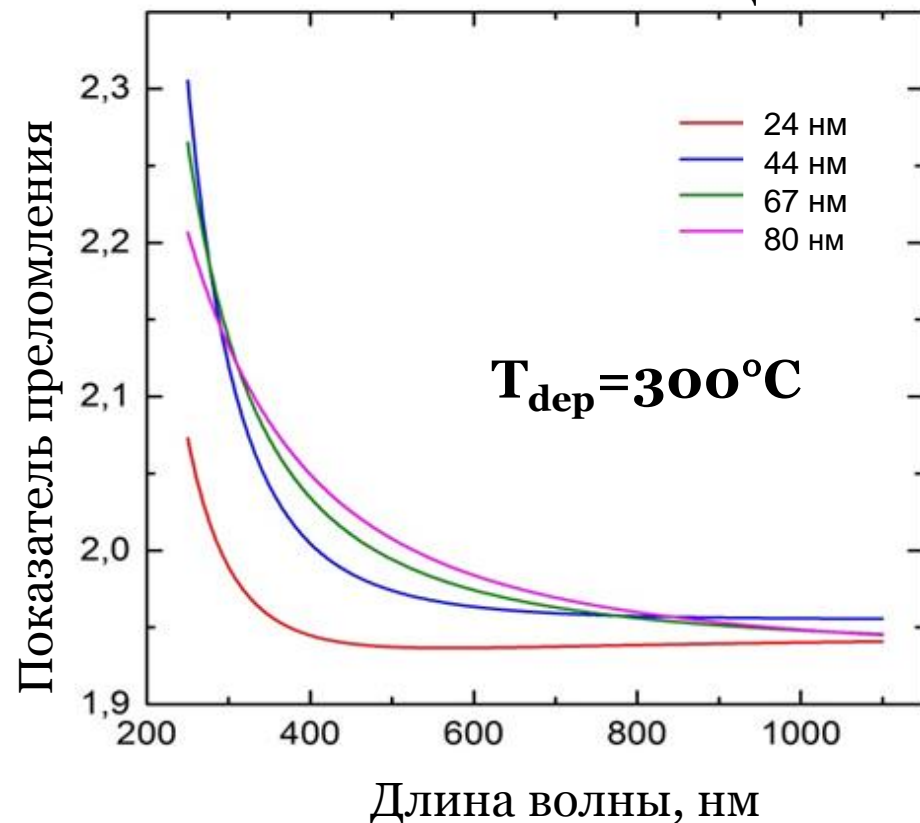
$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}$$



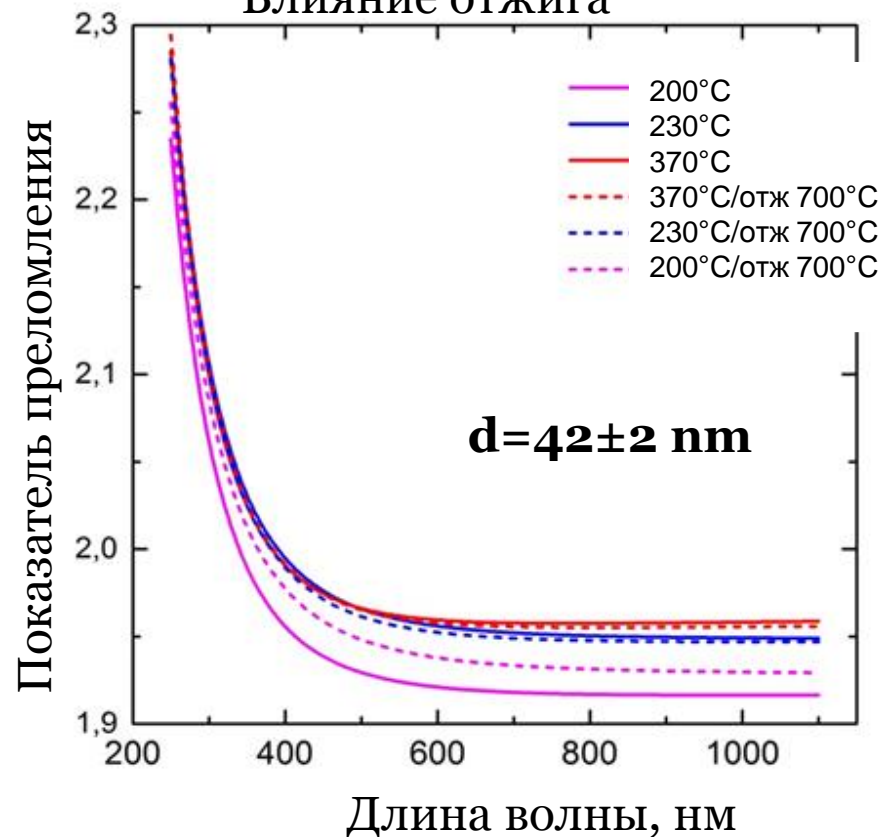
$T_{\text{dep}}, ^\circ\text{C}$	200	230	260	300	340	370	400
$n(\lambda)$ at $\lambda = 632.8$ nm	1.920	1.954	1.958	1.962	1.949	1.959	1.980

Оптические свойства

Зависимость от толщины



Влияние отжига



d, nm	24	44	67	80
n(λ) при λ=632.8 nm	1.937	1.962	1.970	1.978

$T_{\text{dep}}, ^\circ\text{C}$	200	230	370
n(λ) при λ=632.8 nm	1.920	1.954	1.959
n(λ) при λ=632.8 nm для отожженных образцов	1.936	1.957	1.961

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Тонкие пленки оксида скандия были получены методом атомно-слоевого осаждения из паров $\text{Sc}(\text{MeCp})_3$ и воды
- АСО-окно наблюдалось в диапазоне температур $T_{\text{dep}}=230\text{-}370^\circ\text{C}$. Прирост толщины за 1 реакционный цикл составлял $0,80\text{-}0,84 \text{ \AA}/\text{цикл}$
- Углерода в пленках не обнаружено. Sc находится в состоянии Sc^{3+}
- Пленки являются поликристаллическими. Кристалличность более заметна для пленок, осажденных при более высоких температурах. Размер зерен увеличивается с увеличением толщины.
- Фаза кубического Sc_2O_3 была зафиксирована методами ИК-спектроскопии, спектроскопии КРС и рентгеновской дифракции
- Пленка Sc_2O_3 хорошо описывается в рамках модели однослойной непоглощающей пленки. Оптические свойства не изменяются для пленок, полученных в диапазоне АСО-окна. Показатель преломления заметно увеличивается с увеличением толщины.
- Не обнаружено заметного влияния отжига ($T_{\text{ann}}=700^\circ\text{C}$) на микроструктуру и оптические свойства пленок, полученных в температурном диапазоне АСО-окна

Благодарности

- Конченко С.Н.
- Колесов Б.А., Алферова Н.И.
- Работа ведется при финансовой поддержке СО РАН: проект II. 2П/V.45-1 программы СО РАН № II. 2П «Интеграция и развитие».

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

