

# Синтез тонкослойных структур методом ионного наплаивания

В.П.Толстой

Научно-исследовательский институт химии

при Санкт-Петербургском государственном университете

198904 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 2, факс (812) 428–6649

Обзор посвящен ионному наплаиванию – одному из методов синтеза тонкослойных структур, позволяющему наиболее точно регулировать толщину и задавать состав наносимого на поверхность подложки слоя. Анализируются условия синтеза сверхтонких слоев оксидов, гидроксидов, фосфатов, хроматов, сульфидов и теллуридов металлов на поверхности металлов, полупроводников и диэлектриков. Отмечены преимущества метода, заключающиеся в возможности синтеза слоев в автоматизированном режиме в мягких условиях при комнатной температуре, на поверхности подложек сложной формы, простом аппаратном оформлении. Сформулированы проблемы, препятствующие распространению метода, показаны некоторые пути их решения.

Библиография – 69 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	260
II. Условия синтеза тонкослойных структур методом ионного наплаивания	261
III. Получение тонких слоев различных соединений	261
IV. Заключение	264

## I. Введение

Интенсивное развитие таких современных областей, как субмикроскопическая электроника, создание катализаторов, сорбентов и защитных покрытий предъявляет все более высокие требования к методам синтеза тонкослойных структур. Так, в настоящее время ставятся конкретные технологические задачи синтеза тонкослойных структур, в которых расположение различных атомов задается на уровне одного монослоя структурных единиц.

В статье дан обзор существующих методов прецизионного синтеза тонкослойных структур. Более подробно рассмотрен один из таких методов – ионное наплаивание, который, на наш взгляд, должен привлечь внимание специалистов, работающих в области химии поверхности твердых веществ.

Для нанесения тонких слоев твердых веществ на поверхность различных подложек используют методы, которые условно можно разделить на физические и химические. К первым относят методы, включающие стадию распыления наносимого материала в вакууме или инертной среде, например термическое, электронно-лучевое, катодное и магнетронное распыление.<sup>1–5</sup> К химическим методам относят такие, в которых образование слоя происходит при его осаждении из газовой или жидкой фазы в результате химической реакции, инициируемой тепловой энергией, плазмой, изменением pH и т.д.<sup>6–7</sup> Общим у этих методов является то, что слой образуется в результате смещения

концентрационного равновесия между реагентами в газовой или жидкой фазе и в растущем слое в сторону образования последнего. Эта особенность позволяет регулировать толщину слоя, определяемую как концентрацией и температурой реагентов, так и температурой подложки, временем нанесения и другими параметрами. Однако, изменяя такие параметры, естественно, не удается достичь точности регулирования толщины на уровне монослоя структурных единиц.

Для получения тонкослойных структур были сформулированы принципиально новые условия прецизионного синтеза слоев – условия их своеобразной химической сборки.<sup>8–12</sup> К таким условиям в первую очередь относится специальная подготовка поверхности подложки. После подготовки поверхности на ней формируется слой функциональных групп. С участием этих групп происходят хемосорбция бифункциональных молекул, содержащих атомы синтезируемого слоя, молекул другого не менее чем бифункционального реагента (в результате чего на поверхности вновь образуются функциональные группы, которые могут вступить в последующие реакции хемосорбции), удаление избытка реагентов. В итоге прямой синтез в сложных условиях, созданных термодинамикой процесса, заменяется ступенчатым с чередованием в определенном порядке актов необратимой хемосорбции.

С учетом этих представлений выполнена серия работ,<sup>13–17</sup> посвященных синтезу на поверхности дисперсных твердых веществ (главным образом кремнезема) ряда оксидов металлов, таких как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и др., и многозонных слоев на их основе. При этом в качестве реагентов использовались легкогидролизуемые хлориды и вода. Метод синтеза слоев одного состава получил название молекулярного наплаивания. Для этих целей использовались и металлоорганические соединения,<sup>18–21</sup> например,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др. Преимуществом этого метода наряду с высокой

В. П.Толстой. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела Санкт-Петербургского государственного университета.

Дата поступления 8 сентября 1992 г.

точностью регулирования толщины слоя является возможность синтеза слоев на поверхности пористых подложек сложной формы.

Подобный подход использовался позже в методе молекулярно-пучковой эпитаксии,<sup>22</sup> основанном на переменной обработке подложки в сверхвысоком вакууме пучками атомов разных элементов, взаимодействующих только на подложке, а не в объеме. Этим методом в настоящее время получают ряд тонкослойных материалов, использующихся в микроэлектронике, например  $Ga_{1-x}Al_xAs$ .

Определенную аналогию можно провести и с методом атомно-лучевой эпитаксии.<sup>23-25</sup> В этом методе при нанесении на поверхность слоя  $ZnS$  подложка нагревается выше температуры испарения каждого из реагентов, в данном случае цинка и серы, а хемосорбция атомов цинка и серы осуществляется за счет поочередной обработки ими поверхности. Данным способом синтезированы высококачественные слои  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $ZnSe$ ,  $CdSe$  и др.

Описанные методы реализуются с использованием специальных вакуумных, высоковакуумных или проточных установок, заполненных очищенным инертным газом. Отмечается также,<sup>26</sup> что синтез методом молекулярного наслаивания может быть выполнен и в инертных растворах.

Между тем интерес к получению слоев с использованием жидких реагентов существовал всегда. Это связано прежде всего с возможностью проведения синтеза в жидкой фазе при максимально простом аппаратном оформлении. Так, для создания катализаторов и сорбентов широкое применение получил метод пропитки.<sup>27</sup> Инертную матрицу помещают в растворитель с наносимым веществом, а затем, не проводя отмывки от избытка реагентов, систему прогревают или обрабатывают другим реагентом, переводящим наносимое вещество в труднорастворимое соединение. Естественно, при этом нарушается одно из условий прецизионного синтеза, а именно не удаляется избыток реагентов.

По-видимому, максимально контролировать условия синтеза слоев из жидкой фазы можно, используя реакции ионного обмена, которые находят широкое применение при модифицировании твердых тел.<sup>28-30</sup> Однако использование этих реакций для синтеза тонкослойных структур сопряжено с определенными трудностями и прежде всего с тем, что данные реакции являются обратимыми, поэтому, как правило, при многократных обработках происходит удаление слоя, полученного в результате первых циклов наслаивания.

## II. Условия синтеза тонкослойных структур методом ионного наслаивания

Послойный синтез из растворов на поверхности подложки был впервые предложен Айлером,<sup>31</sup> синтезировавшим слои оксида кремния, используя в качестве исходных структурных единиц наносимого слоя заряженные частицы коллоидного кремнезема. При обработке поверхности подложки, несущей заряд, противоположный заряду коллоидных частиц кремнезема, происходило осаждение слоя последних. Затем обработкой подложки с нанесенным слоем раствором соли добивались изменения заряда нанесенных частиц и последующего осаждения второго слоя.

Использование идеи этой работы для синтеза слоев с максимальной точностью регулирования их толщины, когда в качестве основных «строительных элементов» структуры необходимо брать катионы и анионы, затруднено прежде всего вследствие обратимости реакций ионного обмена, протекающих на поверхности.

Тем не менее показано,<sup>32, 33</sup> что  $PO_4^{3-}$ -замещенный силикагель является эффективным сорбентом ионов  $Hf^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ . Установлена<sup>34</sup> возможность использования  $Ca^{2+}$ -замещенного силикагеля в качестве анионообменника по

отношению к  $PO_4^{3-}$ . В работе<sup>35</sup> указано также на повышение адсорбции ионов  $PO_4^{3-}$  на  $Zn^{2+}$ -замещенном силикагеле по сравнению с  $H^+$ -замещенным. При этом предполагалось, что на поверхности при взаимодействии с раствором образуется один слой фосфата металла.

Эти результаты могут быть объяснены с помощью известного правила Фаянса:<sup>36</sup> ион адсорбируется на поверхности эффективнее, если образует с противоположно заряженным ионом, входящим в структуру подложки, труднорастворимое или слабодиссоциирующее соединение.

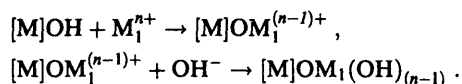
Таким образом, существует возможность использовать для получения тонкослойных структур принципы химической сборки твердых веществ, которые были реализованы в методе молекулярного наслаивания, основанном на необратимой адсорбции на поверхности легкогидролизующихся молекул хлоридов металлов. Другими словами, при синтезе можно использовать не молекулы, а ионы и таким образом выполнить своеобразное ионное наслаивание.

В основе метода ионного наслаивания лежат реакции необратимой адсорбции катионов и анионов, дающих при взаимодействии труднорастворимые соединения. При этом толщина слоя задается числом циклов ионного наслаивания, включающих промежуточную отмывку от избытка реагентов. Подложка в данном случае выступает попеременно в качестве катионо- и анионообменника, а значит, могут быть использованы представления ионного обмена, хорошо освещенные в литературе. В настоящее время практически для каждого из типов ионообменников определены условия наиболее полного обмена ионов и емкость по каждому из них, получены термодинамические и кинетические соотношения, составлены ряды обменивающихся ионов, сделаны выводы о механизме реакций.<sup>37-47</sup>

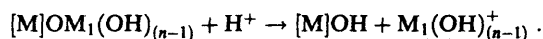
Однако в литературе отсутствует систематическое изложение основного вопроса, который возникает при проведении синтеза методом ионного наслаивания, а именно вопроса об условиях необратимости реакций ионного обмена. В известном смысле эта ситуация, прямо противоположная той, которая возникает при создании эффективных ионообменников, поскольку для их многократного функционирования важно найти условия необратимости адсорбции ионов на поверхности. Практически не освещен вопрос о возможности вступления синтезированных на первых этапах наслаивания слоев в последующие реакции ионного обмена при многократных обработках подложки реагентами, а также отсутствуют данные о свойствах синтезируемых таким способом слоев.

## III. Получение тонких слоев различных соединений

**Синтез слоев оксида марганца и гидроксида хрома.** На первый взгляд, синтез слоев гидроксидов и оксидов металлов может быть выполнен в результате последовательной адсорбции на поверхности ионов металла и гидроксила по схеме

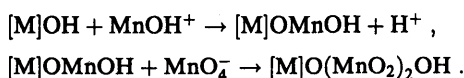


Однако это не так, поскольку образующийся после первого цикла слой гидроксида при последующих обработках в растворе соли металла растворяется даже при максимально высоком значении pH в соответствии с реакцией



Поэтому автором был предложен способ синтеза слоя гидроксида, основанный на переводе ионов адсорбированного слоя металла в высшее валентное состояние, для

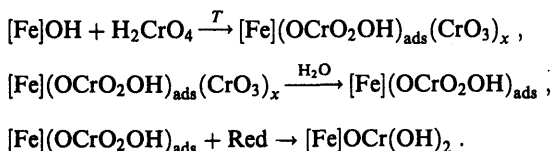
которого реакция взаимодействия с раствором соли металла уже не является обратимой.<sup>48</sup> Так были получены слои  $\text{MnO}_2$ , синтезированные из  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{MnSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$ . В результате реакций каждый из ионов марганца переходил в состояние окисления  $\text{Mn}^{4+}$  по следующей схеме:



Для достижения наиболее полной адсорбции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  на поверхности подложки в раствор соли  $\text{MnSO}_4$  добавляли  $\text{NaOH}$  до значений pH, на несколько десятых долей единицы отличающихся от точки осаждения  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . После каждой из обработок избыток реагента удаляли промывкой водным раствором, насыщенным ионами  $\text{Mn}^{4+}$ . Это предотвращало растворение слоя  $\text{MnO}_2$  также и на стадии отмывки подложки со слоем от избытка каждого из реагентов.

Синтезируемые слои изучали методами спектрофотометрии в видимой и УФ-областях и ИК-спектроскопии. Был определен их состав, который соответствовал гидратированному  $\text{MnO}_2$ , установлен закономерный линейный рост толщины слоя от числа циклов наплаивания.

Покрытие поверхности углеродистой стали слоем гидроксида хрома выполнен авторами работ.<sup>49, 50</sup> Для этого подложку многократно и попеременно обрабатывали водными растворами  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  или  $\text{NaNO}_2$  с промежуточной отмывкой от избытка реагентов водой. Для достижения необратимости адсорбции ионов  $\text{HCrO}_4^-$  на поверхности растущего слоя гидроксида применяли промежуточный нагрев подложки с нанесенным на нее тонким слоем раствора  $\text{CrO}_3$  до температуры 150–200°C. При нагреве происходило испарение воды и связывание  $\text{HCrO}_4^-$ , например с FeOH-группами поверхности за счет образования связей Fe–O–Cr:

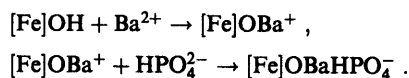


После обработки слоя в растворе восстановителя адсорбированные ионы  $\text{Cr}^{6+}$  переходили в ионы  $\text{Cr}^{3+}$  слоя гидроксида хрома, нерастворимого при данном значении pH.

Важным практическим результатом выполненных синтезов стала возможность резкого увеличения коррозионной стойкости поверхности стали в зависимости от числа циклов наплаивания. Так, если многократная обработка только растворами окислителя и восстановителя незначительно изменяет коррозионную стойкость, то попеременная обработка по механизму ионного наплаивания, как показывают испытания в 2%-ном растворе  $\text{CuSO}_4$ , дает при 10 циклах наплаивания практически 15-кратное увеличение стойкости. Существенно также, что полученные значения коррозионной стойкости во много раз превышают значения, достигнутые известными способами нанесения хроматных конверсионных покрытий.

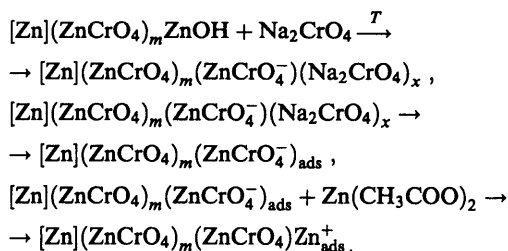
**Синтез слоев фосфата бария и хромата цинка.** Выше упоминалось о работах,<sup>32–35</sup> в которых отмечено увеличение адсорбции ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  на поверхности катион-замещенных форм силикагеля и ионов металлов, образующих с  $\text{PO}_4^{3-}$  труднорастворимые соединения, на фосфатзамещенном силикагеле. Однако детально механизм этих взаимодействий не исследован.

Известна также работа,<sup>51</sup> посвященная синтезу слоя фосфата бария на поверхности углеродистой стали. В качестве реагентов использовались  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , промежуточную отмывку от избытка реагентов и продуктов реакции проводили водой. При этом на поверхности протекали следующие реакции:



Практически важным результатом этой работы было достижение почти десятикратного повышения коррозионной стойкости металла по сравнению со стойкостью, получаемой известным способом создания конверсионных фосфатных слоев, что может свидетельствовать, в первую очередь, об их меньшей пористости.

Определенный интерес представляет синтез слоев бинарных оксидов не только на поверхности чистого металла, но и металла со слоем оксида, полученным, в частности, в результате пассивации металла. В этом случае, выполнив синтез методом ионного наплаивания  $\text{ZnCrO}_4$  на поверхность слоя этого же соединения на цинке, полученного в пассивирующем хроматном растворе, удалось<sup>52</sup> после 10 циклов наплаивания многократно увеличить коррозионную стойкость поверхности и решить практически важную задачу повышения до 200°C термостойкости конверсионного пассивирующего слоя, который до обработки выдерживал нагрев только до 60°C. В качестве реагентов в этой работе были использованы  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . Для достижения необратимости адсорбции  $\text{CrO}_4^{2-}$  на поверхности  $\text{ZnCrO}_4$  проводили промежуточный нагрев образца со слоем раствора  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  при 150–200°C в течение 1–2 мин



**Синтез слоев сульфидов меди, цинка.** Первые работы по синтезу сверхтонких слоев  $\text{CuS}$  были выполнены по предложенной Ротреклом с сотр.<sup>53</sup> методике еще в начале 1970-х годов. Методика разработана для нанесения токопроводящего слоя на поверхность диэлектрика. Такие слои химически прочно закрепляются на поверхности и имеют невысокое электрическое сопротивление, что и определяет их применение для создания токопроводящего слоя при электрохимической металлизации диэлектриков, в основном пластмасс. Обзор публикаций в этой области дан в работе.<sup>54</sup>

Синтез слоев  $\text{CuS}$ , как правило, проводили с использованием в качестве реагентов растворов  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ . Отмечено, что при нанесении слоя на поверхность подложек из различных материалов, таких как пластмассы, древесина, волокнистые силикаты, неглазурированный фарфор, в качестве первой стадии можно осуществлять адсорбцию как ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , так и  $\text{S}^{2-}$ . Для увеличения толщины наносимого слоя отмывку подложки от избытка  $\text{Cu}^{2+}$  рекомендовано проводить горячей водой, которая гидролизует поверхностные соединения  $\text{Cu}^{2+}$  и препятствует удалению их избытка. При 3–5-кратной обработке, как правило, не проводят отмывку образцов от избытка ионов  $\text{S}^{2-}$ , что также способствует нанесению слоя большей толщины. За счет этого после трех обработок сопротивление слоя  $\text{CuS}$  составило  $10^3$ – $10^4$  Ом·см<sup>-1</sup>. Для уменьшения сопротивления предложено<sup>56</sup> вводить в раствор  $\text{CuSO}_4$  ионы  $\text{Zn}^{2+}$ .

Характерной чертой приведенных работ было стремление решить конкретную техническую задачу, в данном случае создать токопроводящий слой. Закономерностям синтеза и механизму реакций практически не уделялось внимания.

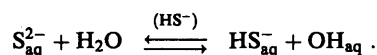
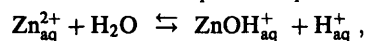
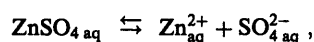
Эти вопросы на примере синтеза слоев ZnS и CdS последовательно рассмотрены в работах Николау с сотр.<sup>56–60</sup> Описанный выше метод синтеза сульфидных слоев металлов был назван им SILAR (Successive Ionic-Layer Adsorption and Reaction — последовательная ионно-слоевая адсорбция и реакция). В отечественной литературе используются и другие названия этого метода — ионно-слоевая эпитаксия<sup>61</sup> и послойная хемосорбция.<sup>62</sup> На наш взгляд, они лишь частично отражают суть процессов на поверхности, поскольку при ионном наслаивании может и не происходить эпитаксии, а определяющим при синтезе может быть взаимодействие слоев физически адсорбированных ионов. В данном обзоре мы будем придерживаться термина, который закрепился в отечественной литературе, и по аналогии с молекулярным наслаиванием назовем его методом ионного наслаивания; он также наиболее близок к термину Николау.

Установлено,<sup>56</sup> что при синтезе слоя ZnS на поверхности ИТО максимальная скорость роста 3.0–3.1 Å на один цикл наслаивания получена при использовании 5 М раствора ZnCl<sub>2</sub> и 2.8 М раствора Na<sub>2</sub>S. Для CdS максимальная скорость 1.3–1.4 Å на цикл была получена для 5 М раствора CdCl<sub>2</sub> и 2.8 М раствора Na<sub>2</sub>S. По значениям скорости роста определены величины максимального заполнения поверхности при адсорбции:  $\Theta_{\text{Zn}} = 0.72$  и  $\Theta_{\text{S}} = 0.72$  (для ZnS),  $\Theta_{\text{Cd}} = 0.23$  и  $\Theta_{\text{S}} = 0.2$  (для CdS).

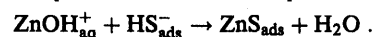
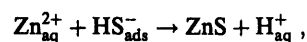
Для выяснения механизма адсорбции ионов Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> и S<sup>2-</sup> выполнены<sup>58</sup> измерения  $\xi$ -потенциалов в растворах различных концентраций и с различным значением pH. На экспериментальных зависимостях обнаружены три критических точки — CR1, CR2 и CR3. При значениях pH, меньших CR1 (2.3 для ZnS и 1.8 для CdS), поверхность сульфида заряжена положительно за счет адсорбции H<sup>+</sup> на центрах адсорбции, отвечающих сере. При pH в диапазоне от CR1 до CR2 (до 7.5 для ZnS и 10 для CdS) заряд становится как отрицательным за счет ионизации бренстедовских центров, так и положительным за счет адсорбции на них ионов Zn<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> или ZnOH<sup>+</sup>, хемосорбируемых на ионы S<sup>2-</sup>. При pH > 9 для ZnS и pH > 11 для CdS поверхность заряжается отрицательно за счет адсорбции ионов OH<sup>-</sup> на Zn(OH)<sub>2</sub> и Cd(OH)<sub>2</sub>.

С учетом этих результатов и данных по скорости роста слоев в растворах реагентов с различными концентрациями была предложена следующая модель механизма роста слоя.

Как известно, при растворении ZnSO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>S в воде происходит диссоциация и гидролиз



Как только подложка ZnS оказывается в растворе соли ZnSO<sub>4</sub>, ионы Zn<sup>2+</sup> и ZnOH<sup>+</sup> вступают во взаимодействие с HS<sub>ads</sub><sup>-</sup> с образованием нового ZnS:



При этом к подложке присоединяется только то число ионов цинка, которое задается количеством адсорбционных центров на ее поверхности, а сам синтез протекает при условии

$$[\text{HS}_{\text{ads}}^{-}] \geq \frac{\text{PP}_{\text{ZnS}} K_1 [\text{H}^{+}]}{[\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+}]},$$

где  $\text{PP} \approx 2 \cdot 10^{-22}$  — произведение растворимости ZnS,  $K_1 \approx 1 \cdot 10^{-15}$  — константа протонирования S<sup>2-</sup>. Чтобы про-

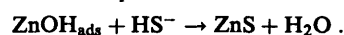
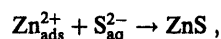
цесс образования слоя происходил не через стадию выпадения коллоидного ZnS требуется выполнение условия

$$[\text{HS}_{\text{aq}}^{-}] < \frac{\text{PP}_{\text{ZnS}} K_1 [\text{H}_{\text{aq}}^{+}]}{[\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+}]}.$$

Далее имеет место сверхэквивалентная адсорбция Zn<sup>2+</sup> и ZnOH<sup>+</sup> на ZnS, и заряд поверхности становится положительным.

При отмывке подложки дистиллированной водой часть ионов цинка смывается с поверхности, однако вода изменяет pH на поверхности до 7, и соответственно наблюдается гидролиз ионов цинка, который противостоит десорбции.

При последующем погружении подложки в раствор Na<sub>2</sub>S ионы S<sup>2-</sup> и HS<sup>-</sup> вступают на поверхности в реакцию, в результате которой образуется слой ZnS:



Благодаря более высокой подвижности ионы OH<sup>-</sup> при [S<sup>2-</sup>] = [OH<sup>-</sup>] могут достичь поверхности раньше и вступить во взаимодействие с образованием Zn(OH)<sub>2</sub>. Однако из-за много большего, по сравнению с ZnS, произведения растворимости Zn(OH)<sub>2</sub>, равного 1.2 · 10<sup>-17</sup>, первые образования целиком переходят в ZnS и положительный заряд поверхности исчезает. Слои ZnS образуются при выполнении условия

$$[\text{Zn}_{\text{ads}}^{2+}] \geq \frac{\text{PP}_{\text{ZnS}} K_1 [\text{H}_{\text{aq}}^{+}]}{[\text{HS}_{\text{aq}}^{-}]}.$$

Для устранения выпадения коллоидных частиц ZnS необходимо, чтобы

$$[\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+}] < \frac{\text{PP}_{\text{ZnS}} K_1 [\text{H}_{\text{aq}}^{+}]}{[\text{HS}_{\text{aq}}^{-}]}.$$

Таким образом, полный синтез включает в себя несколько различных стадий диффузии и адсорбции ионов.

Как видно из приведенного описания механизма синтеза методом ионного наслаивания, существует возможность, обрабатывая подложку в растворах различных солей, легировать слои ионами и, более того, создавать по его толщине заданное распределение концентрации легирующей примеси. Данный прием нашел применение в работе,<sup>59</sup> посвященной синтезу электролюминесцентных слоев ZnS и CdS, легированных индием и марганцем, включаемых в структуру слоя из растворов InCl<sub>3</sub> и KMnO<sub>4</sub>.

Синтез слоев ZnS и CdS был выполнен также в работах.<sup>61–63</sup> В качестве подложек использовали кремний и германий в (111)-ориентации, реагентами служили Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>S. Твердые растворы Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S синтезировали из смешанных водных растворов Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Полученные слои толщиной до 200 нм имели гладкую зеркальную поверхность, толщина слоя, приходящегося на один цикл наслаивания, для ZnS составила 3.2, для CdS — 2.9 Å, что соответствует ~90%-ному заполнению поверхности адсорбирующимися ионами.

Проведенные электронографические исследования показали, что для ZnS рост слоя на поверхности подложки начинается с кристаллитов, имеющих решетку типа вюрцита, а по мере увеличения толщины слоя после 30–40 циклов начинается рост поликристаллитов с решеткой типа сфалерита. Рост CdS на Si(111) начинается с образования поликристаллической кубической структуры, в которой по мере увеличения толщины слоя часть кристаллитов ориентируется плоскостью (111). Твердые же растворы Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S получают лишь в случае, когда молярная доля Cd в растворе составляет 0.0001–0.003, при этом наиболее совершенные

слои образуются при  $x = 0.0002$ . При  $x = 0.003$  структура слоя соответствует кубической решетке CdS.

В работе<sup>63</sup> изучено влияние концентрации и температуры растворов на показатель преломления слоев ZnS. Установлено, что самую низкую плотность имеют слои, выращенные из концентрированных растворов и из растворов с одинаковой концентрацией реагентов, но полученных при низких температурах и, кроме того, слои синтезированные из наиболее разбавленных растворов. Максимальное значение показателя преломления наблюдалось в случае растворов, полученных при 5-кратном превышении концентрации  $Zn(NO_3)_2$  по сравнению с концентрацией  $Na_2S$  и при повышенной температуре.

Наряду с ZnS, CdS и  $Zn_{1-x}Cd_xS$  были синтезированы слои PbS с использованием в качестве реагентов водных растворов  $Pb(CH_3COO)_2$  и  $Na_2S$  на поверхности Si(111). Эти слои имели зеркально-гладкую поверхность и были плотно сцеплены с подложкой. После 100–200 циклов обработки их толщина составляла 30–50 нм, что соответствует скорости роста, близкой к монослою за цикл. Структура слоев PbS отнесена к типу блочных монокристаллов с небольшой разориентацией блоков и размером порядка 0.1 мкм.

Для объяснения полученных в работах<sup>56–63</sup> результатов по механизму роста слоев сульфидов авторами статьи<sup>62</sup> был сделан вывод об определяющей роли для формирования структуры растущей пленки (особенно на первых этапах наслаивания) параметров решетки и структуры подложки. Но при этом констатировалось, что в условиях эксперимента доминирует обычный механизм роста, включающий процессы адсорбции ионов обоих компонентов, образования трехмерных центров роста, которые на начальной стадии при значительном различии параметров решеток не ориентируются относительно подложки, их коалесценцию с предпочтительной ориентацией и последующее зарастание поверхности подложки появляющимся слоем.

Механизм роста сульфидных слоев металлов, описанный в<sup>61, 63</sup> отличается от предложенного Николау,<sup>58</sup> что может быть связано, на наш взгляд, с природой вещества подложки. Так, авторами работ<sup>61–63</sup> в качестве подложек использовались кремний и германий, а в работе<sup>58</sup> – в основном ИТО и молибден, которые адсорбируют на поверхности ионы  $S^{2-}$ , входящие одновременно в структуру слоя, растущего на этой поверхности. Если же в качестве подложек применяют кремний или германий, то следует учитывать обратимый характер адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  на SiOH и GeOH. Так, установлено,<sup>64</sup> что при адсорбции из нейтральных растворов солей этих металлов не происходит монослойного заполнения OH-группами поверхности, и при последующей отмывке образца от избытка реагента наблюдается замещение металла в связях Si–O–M на протон. Видимо, после первых обработок на поверхности образуются не сплошные слои сульфидов. Следует учитывать и возможность адсорбции из растворов солей металлов при их концентрации выше 0.01–0.001 М кластеров гидроксидов металлов, образующихся, как следует из работ<sup>65–67</sup>, при старении растворов. При последующей обработке таких слоев в растворе сульфида натрия, имеющим сильно щелочную реакцию, должно происходить частичное растворение гидроксидов с осаждением сульфидов уже по механизму деструктивно-эпитаксиального взаимодействия. При этом на первых стадиях обработки сплошного слоя, естественно, достигнуто быть не может. В качестве возможного объяснения механизма трехмерного роста слоя следует упомянуть также предположение<sup>68</sup> о сверхэквивалентной адсорбции ионов на поверхности при концентрации растворов выше 0.001 М.

Определенный вклад в неконтролируемый рост слоя вносит и неполная отмывка подложки от избытка реагентов. В этом случае толщина синтезируемого слоя будет

определяться кинетическими параметрами отмывки. Этому важному вопросу, тем не менее, в работах<sup>56–63</sup> не уделяется достаточного внимания.

Синтез слоев теллурида кадмия на поверхности золотого электрода. На возможность синтеза методом ионного наслаивания слоев на поверхности электрода при управлении процессами адсорбции электрическим полем указывалось в работе.<sup>57</sup> Действительно, ионы вступающие во взаимодействие на поверхности имеют заряд, и вследствие этого электрическое поле может управлять их движением.

Так, Штикли и сотр.<sup>69</sup> выполнили в тонкостенной электрохимической ячейке синтез двух монослоев CdTe на поверхности монокристалла золота, предварительно очищенного в сверхвысоком вакууме. В качестве реагентов были использованы 1.0 мкМ раствор  $CdSO_4$  в ацетатном буфере и 0.4 мкМ раствор  $TeO_2$  в  $H_2SO_4$  (pH 2.2). Потенциал электрода изменяли в пределах от –0.6 до 0.8 В со скоростью 2 мВ/с и измеряли ток в ячейке, последовательно заполняемой каждым из реагентов. На вольт-амперных кривых обнаружены два пика, соответствующие адсорбции ионов  $Cd^{2+}$  и  $Te^{2-}$ .

Состав полученных слоев изучен методами дифракции медленных электронов и оже-спектроскопии, что позволило построить структурно-химическую модель расположения атомов в слое, которая свидетельствует о высоком совершенстве слоя и контролируемом характере синтеза.

#### IV. Заключение

Приведенный экспериментальный материал свидетельствует о таких достоинствах метода ионного наслаивания, как возможность нанесения слоев различных веществ (включая индивидуальные и многокомпонентные бинарные соединения основных классов твердых веществ), высокая точность регулирования толщины слоя, возможность синтеза слоев в условиях автоматизированного режима при низкой температуре на поверхности изделий сложной формы. При этом, несмотря на простоту методики, при синтезе слоя на поверхности происходит несколько параллельных процессов: адсорбция и десорбция ионов, их многоступенчатый гидролиз, диффузия из объема в поверхностный слой.

Такие процессы для каждой из рассматриваемых систем подложка–растущий слой дают возможность выполнить синтез по механизму химической сборки и с максимальной точностью регулировать рост слоя. При этом следует учитывать влияние концентрации и температуры реагентов, pH растворов и промывной жидкости, время обработки и отмывки реагентов, способа подготовки поверхности перед синтезом. Особенно это относится к синтезу двух и более зонных слоев, в том числе легированных примесью с заданным ее распределением по толщине слоя. Все это представляет довольно сложную физико-химическую задачу. Поэтому в настоящее время представляется наиболее актуальным не только накопление экспериментального материала по синтезу слоев и его систематизация, но и установление общих закономерностей синтеза в каждом из классов веществ, например сульфидов и фосфатов металлов, что позволит предсказывать и выбирать условия синтеза ряда новых слоев. Особое внимание при этом, видимо, следует обратить на синтез методом ионного наслаивания тех слоев, которые другими методами получены быть не могут, например вследствие нелетучести исходных соединений, если речь идет о синтезе из газовой фазы, или вследствие их термической нестабильности.

## Литература

1. Л.С.Палатник, И.И.Папилов. *Эпитаксиальные пленки*. Наука, Москва, 1971
2. *Технология тонких пленок*. Советское радио, Москва, 1977
3. Б.А.Мовчан, И.С.Малашенко. *Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме*. Наукова думка, Киев, 1983
4. Л.И.Кострыжский, О.В.Лебединский. *Многокомпонентные вакуумные покрытия*. Машиностроение, Москва, 1987
5. *Тонкие пленки, взаимная диффузия и реакции*. Мир, Москва, 1982
6. Н.В.Суйковская. *Химические методы получения тонких пленок*. Химия, Ленинград, 1971
7. Г.Н.Крылова. *Интерференционные покрытия*. Машиностроение, Ленинград, 1973
8. В.Б.Алесковский. В кн. *Тез. докл. научно-технической конференции ЛТИ им.Ленсовета*. Ленинград, 1965. С.66
9. В.Б.Алесковский. *Журн. прикл. химии*, **47**, 2145 (1974)
10. В.Б.Алесковский. *Вестник АН СССР*, **6**, 48 (1975)
11. В.Б.Алесковский. *Стехиометрия и синтез твердых соединений*. Наука, Ленинград, 1980
12. С.И.Кольцов, В.Б.Алесковский. *Журн. прикл. химии*, **39**, 299 (1966)
13. С.И.Кольцов. *Журн. прикл. химии*, **42**, 1023 (1969)
14. А.А.Малыгин, С.И.Кольцов, В.Б.Алесковский. *Журн. общ. химии*, **49**, 1936 (1979)
15. С.И.Кольцов, В.Е.Дрозд, В.Б.Алесковский. *Докл. АН СССР*, **229**, 1145 (1976)
16. В.М.Смирнов, С.И.Кольцов, В.Б.Алесковский. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **17**, 1759 (1974)
17. А.А.Малыгин, С.И.Кольцов. В кн. *Направленный синтез твердых веществ. Вып. 1*. ЛГУ, Ленинград, 1983. С.17
18. Л.П.Богданов, В.П.Толстой. В кн. *Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по синтезу, исследованию, свойствам и технологии применения люминофоров*. Ставрополь, 1988. С.94
19. В.Б.Алесковский, В.Е.Дрозд, В.И.Губайдуллин, А.И.Романычев. *Докл. АН СССР*, **291**, 136 (1986)
20. В.Е.Дрозд, В.Б.Алесковский, А.И.Романычев. *Журн. прикл. химии*, **52**, 12 (1989)
21. V.B.Aleskovsky, V.E.Droz. *Acta Polytech. Scand.*, **195**, 155 (1990)
22. *Молекулярно-пучковая эпитаксия и гетероструктуры*. Мир, Москва, 1989
23. Pat. 4058430 US
24. M.Ahonen, M.Pessa. *Thin Solid Films*, **65**, 301 (1980)
25. M.Pessa, O.Jylhä, M.A.Herman. *J.Crystal Growth*, **67**, 255 (1984)
26. Ю.В.Плото, Е.С.Смол, И.В.Бабич. *Кинетика и катализ*, **32**, 775 (1991)
27. В.А.Дзисько. *Основные методы приготовления катализаторов*. Наука, Новосибирск, 1983
28. Г.В.Лисичкин, Г.В.Кудрявцев, А.А.Сердан и др. *Модифицированные кремнеземы*. Химия, Москва, 1986
29. Ф.Хартли. *Закрепленные комплексы в катализе*. Мир, Москва, 1989
30. Ю.И.Ермаков, В.А.Захаров, Б.Н.Кузнецов. *Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе*. Наука, Новосибирск, 1980
31. Р.Айлер. *Химия кремнезема*. Мир, Москва, 1982
32. H.Kautsky, H.Wessley. *Z. Naturforsch.*, **9B**, 569 (1954)
33. Pat. 3634286 US
34. М.Ф.Смирнова, А.П.Душина, В.Б.Алесковский. В кн. *Ионный обмен и иониты*. Наука, Ленинград, 1970. С.130
35. A.M.D.Bollond, A.M.Posner, J.Qvirik. *Austral. J. Sol. Res.*, **15**, 279 (1977)
36. K.Fajans. *Radio Elements and Isotopes*, **4**, 34 (1939)
37. И.Б.Амфлет. *Неорганические иониты*. Мир, Москва, 1966
38. *Ионный обмен и сорбция из растворов*. Изд-во АН БССР, Минск, 1963
39. Р.Гриссбах. *Теория и практика ионного обмена*. Иностран. лит., Москва, 1963
40. Ю.В.Егоров. *Статистика сорбции микроэлементов оксигидратами*. Наука, Москва, 1975
41. К.М.Салдадзе, В.Д.Копылова-Валова. *Комплексные иониты*. Химия, Ленинград, 1980
42. Ю.А.Кокотов, П.П.Золотарев, Г.Э.Елькин. *Теоретические основы ионного обмена*. Химия, Ленинград, 1986
43. В.С.Солдатов, В.А.Бычкова. *Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах*. Наука и техника, Москва, 1988
44. Ф.А.Белинская, Е.Д.Макаров. В кн. *Ионометрия и ионный обмен. Вып.1*. ЛГУ, Ленинград, 1976. С.21
45. Ф.А.Белинская. В кн. *Ионометрия и ионный обмен. Вып.б*. ЛГУ, Ленинград, 1988. С.76
46. Е.С.Бойчинова. В кн. *Ионометрия и ионный обмен. Вып.4*. ЛГУ, Ленинград, 1984. С.20
47. *Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии*. Атомиздат, Москва, 1977
48. А.С. 1386600 СССР. *Бюл. изобр.*, **13**, 114 (1988)
49. А.С. 1560627 СССР. *Бюл. изобр.*, **16**, 105 (1990)
50. Л.П.Богданов, В.П.Толстой, В.Б.Алесковский. *Защита металлов*, **3**, 470 (1990)
51. А.С. 1475980 СССР. *Бюл. изобр.*, **4**, 708 (1990)
52. Л.П.Богданова, В.П.Толстой. *Защита металлов*, **3**, 485 (1991)
53. Б.Ротрелл, И.Гудничек, А.Комарек. *Поверхностная обработка пластмасс*. Химия, Ленинград, 1972
54. Н.С.Головчанская, С.С.Кругликов. В кн. *Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. Т. 25*. ВИНТИ, Москва, 1987. С.28
55. И.И.Ставницер, А.П.Эйчис, Н.И.Клецко. *Металлизация пластмасс*. Москва, 1984
56. V.F.Nikolau. *Appl. Surf. Sci.*, **22/23**, 1061 (1985)
57. Pat. 4675207A US
58. V.F.Nikolau, J.C.Menfrd. *J. Cryst. Growth*, **42B**, 128 (1988)
59. V.F.Nikolau, M.Dupuy, M.Brunel. *J. Electrochem. Soc.*, **137** (9), 2915 (1990)
60. V.F.Nikolau, J.C.Menard. *J. Colloid. and Interface Sci.*, **148** (2), 551 (1992)
61. В.Н.Маслов, М.Б.Мурадов, В.В.Клечковская. В кн. *Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок*. Наука, Новосибирск, 1988. С.89
62. В.В.Клечковская, В.Н.Мурадов, М.Б.Маслов. *Кристаллография*, (1), 182 (1989)
63. А.М.Кутепов, В.Н.Маслов, В.С.Петров. *Докл. АН СССР*, **304**, 900 (1989)
64. В.Н.Воробьев, Ф.Н.Хасанов. В кн. *Адсорбция и адсорбенты. Вып. 10*. Наукова думка, Киев, 1982. С.44
65. К.А.Бурков, В.М.Сидяков, Л.А.Мюнд. В кн. *Проблемы современной химии координационных соединений*. ЛГУ, Ленинград, 1978. С.20
66. К.А.Бурков, В.М.Сидяков, Л.А.Мюнд. *Журн. прикл. химии*, **52**, 53 (1979)
67. В.А.Назаренко, В.П.Антонович, С.С.Невская. *Гидролиз ионов в растворах*. Наука, Москва, 1979
68. О.А.Демин, К.П.Тихомолова, Н.Г.Шарова. *Вестник ЛГУ*, **25**, 57 (1990)
69. B.W.Gregory, D.W.Suggs, J.L.Stickney. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1279 (1991)

**THE SYNTHESIS OF ULTRA-THIN SOLID FILMS BY THE IONIC LAYER DEPOSITION METHOD****V.P.Tolstoi***Institute of Chemistry of Sanct-Peterburg State University,**Universitetskii Prosp., 2, 198904 Sanct-Peterburg, Staryi Petergof, Russian Federation, fax +7 (812) 428-6649*

The basic conceptions of the ionic layer deposition method for synthesis thin layer structures with an adjustable thickness and composition of the films on the support surfaces are reviewed. The conditions of synthesis of the ultra-thin films of oxides, hydroxides, phosphates, chromates, sulphites, and tellurides on surfaces of the wide series of metals, semiconductors, and dielectrics are analysed. Advantages of the method, namely the possibility of the layers synthesis in an automatical mode, in soft conditions, at room temperature, and using simple equipment are noted. The problems preventing the expansion of the method are formulated and some their solutions are demonstrate.

Bibliography - 69 references.

*Received September 8, 1992*