

А. И. Герасимчук, Е. А. Мазуренко, В. В. Назаренко

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ МЕДИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ бис- β -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

На основании данных квантово-химических расчетов рассмотрен один из важных каналов реакции гетерогенного термического разложения координационных соединений металлов на примере осаждения из β -дикетонатов меди на железной и медной подложке. Сделан вывод о выгодности образования поверхностных комплексов как промежуточной стадии гетерогенного термического разложения. Проанализированы особенности термической фрагментации этих комплексов.

Проблемы получения покрытий из меди и медных оксидов в последнее время приобрели особую актуальность в связи с необходимостью получения проводящих материалов для электроники и высокочастотной техники. Уникальность свойств легированных медных оксидов и карбидов, а также особенности взаимодействия меди с кристаллической решеткой материала подложки вызвали необходимость изучения процессов, происходящих на границе газовой фазы и твердого тела. Особый интерес в связи с этим представляет изучение путей гетерогенного термического разложения комплексов меди в адсорбционном слое.

В работе [1], где исследовался механизм получения и роста тонких пленок меди на медной подложке, показано что осаждение меди из β -дикетонатных комплексов происходит ступенчато. Этот процесс исследовался от стадии низкотемпературной адсорбции до высокотемпературной десорбции остаточных продуктов термического разложения лигандных остатков в адсорбционном слое.

Экспериментальные исследования с помощью колебательной спектроскопии (спектры отражения и спектроскопия потерь энергии), а также масс-спектрометрии высокого разрешения, температурно-программируемой десорбции и интегральной десорбции однозначно показали, что в адсорбционном слое в начальных стадиях процесса, при низких концентрациях комплекса (даже при низких температурах (125 K)) наблюдается эффект "миграции лиганда", при которой адсорбированный бис- β -дикетонат меди "распадается" в адсорбционном слое на координированный к атому меди в решетке лиганд и моно-координированный радикал, связанный с решеткой атомом меди. Понятно, что спектроскопически оба эти случая неразличимы.

Фактически дальнейший процесс сводится к ступенчатой деструкции лиганда с удалением из адсорбционного слоя продуктов разложения. Наиболее прочным остатком оказывается углерод, удаление которого происходит при высоких температурах. С другой стороны, исследование процессов формирования защитных слоев из летучих β -дикетонатов меди методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) [2] показало, что профиль концентрации атомов меди при их осаждении имеет

сильно пологий характер, настолько, что на глубине 100-200 Å состав можно характеризовать как двухфазный сплав со взаимным проникновением атомов меди в решетку железа и наоборот. Близость металлических радиусов атомов меди и атомов железа [3] является благоприятным фактором для образования такого распределения продуктов осаждения, однако в рамках традиционной схемы процесса CVD, когда твердая фаза конечного продукта термического разложения конденсируется на подложке, нельзя объяснить это распределение, поскольку отсутствуют физические предпосылки для столь интенсивной диффузии.

Процессы, происходящие в адсорбционном слое при химическом осаждении, исследованы слабо, поскольку требуют использования сложных инструментальных методик. Теоретическое же рассмотрение также ограничено из-за слабой разработанности расчетных методов изучения взаимодействий на поверхности твердого тела. Результаты работы [1] могут быть предпосылкой для создания обобщающей теоретической модели гетерогенного термического разложения при химическом осаждении из газовой фазы.

Экспериментально доказанная дезинтеграция газофазной молекулы β -дикетоната меди непосредственно на поверхности медной подложки является новым и малоисследованным каналом реакций, происходящих при химическом осаждении. Принципиальным моментом для его исследования является степень общности такого пути гетерогенной реакции для всех процессов CVD.

Для ответа на этот вопрос нужно методами квантовой химии продемонстрировать энергетическую выгодность этого канала реакции для случая осаждения меди из β -дикетоната меди на медной подложке и затем оценить энергетический эффект аналогичного процесса на поверхности железа.

Методом ППДП/2 проведен квантовохимический расчет следующих основных модельных молекулярных систем: $\text{Cu}(\text{aa})_2$ -бис(2,4-пентандионат)меди, $\text{Cu}(\text{aa})^+$ -ион (2,4-пентандионат) меди, $\text{Fe}(\text{aa})^+$ -ион (2,4-пентандионат) железа, $\text{Cu}(\text{aa})$ - 2,4-пентандионат меди.

Вместе со вспомогательными расчетными фрагментами полученных результатов оказалось доста-

точно, чтобы решить поставленную задачу. Энергетические и зарядовые характеристики, полученные в результате расчетов, сведены в таблицы.

Т а б л и ц а 1

Расчетные энергетические и характеристики кратности связей фрагментов, участвующих в гетерогенном процессе осаждения меди на поверхности железа

Фрагмент	$E_{\text{полн}}$	$W_{\text{Me-O}}$	$W_{\text{C-O}}$	$W_{\text{C-C}}$
Cu(aa) ₂	5315.711	0.508	1.37	1.39
Cu(aa)*	3261.53	1.35	0.85	1.21
Cu(aa) ⁺	—	1.30	0.90	1.22
	3252.358			
Fe(aa) ⁺	—	1.12	0.98	1.22
	2611.655			

Т а б л и ц а 2

Оценка двухцентровых компонент связей фрагментов, участвующих в гетерогенном процессе осаждения меди на поверхности железа (эВ)

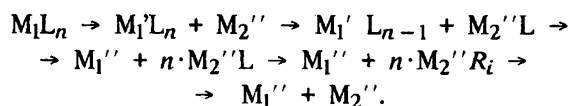
Фрагмент	$E_{\text{Me-O}}$	$E_{\text{C-O}}$	$E_{\text{C-C}}$
Cu(aa) ₂	2.51	17.96	7.13
Cu(aa)*	6.67	11.14	6.21
Cu(aa) ⁺	6.42	11.90	6.26
Fe(aa) ⁺	4.51	12.84	6.25

Исходные данные, параметризация, методика оценки величин кратностей и энергии связей произвелись точно так же, как и в предыдущих работах [4, 5].

Расчет показал, что при образовании в результате фрагментации устойчивого в газовой фазе координационного соединения состава ML_n иона или радикала ML_{n-1} , в нашем случае из Cu(aa)₂ фрагментов Cu(aa) и Cu(aa)⁺, происходит коренное изменение природы связи и перераспределение электронной плотности в гетероцикле. В случае исходной молекулы индекс кратности связи металл—кислород почти точно равняется 0,5, что соответствует значениям для координационной (донорно-акцепторной) связи. В ионном и радикальном фрагментах значение этого индекса больше единицы, что свидетельствует о том, что связь имеет значительный ионный характер. Об этом же свидетельствует и сравнение величин ионных вкладов в двухцентровые характеристики связей, полученных при расчете.

Значительная напряженность фрагментов в циклическом состоянии указывает на то, что несмотря на увеличение энергии разрыва связи (двухцентровой компоненты энергии связи), барьер дециклизации, или раскрытия цикла, становится существенно ниже [6]. На рис. 1 показана эта

ситуация для исследуемых систем. При изучении всей совокупности гетерогенных процессов термического разложения координационных соединений в приповерхностном адсорбционном слое подложки, конечно, нужно учитывать адсорбцию, однако при рассмотрении механизма гетерогенного термического распада величинной энергии адсорбционного взаимодействия можно пренебречь. Следует отличать состояния металла: (M) — в газофазном координационном соединении; адсорбированном (M') и поверхностном слое (M''), связанным с решеткой или имплантированным в нее. Процесс гетерогенного разложения координационных соединений можно записать следующим образом:



Индексы 1 и 2 относятся к осаждаемому металлу и металлу подложки. Они могут совпадать (например, осаждение меди на медь), могут отличаться, а при получении покрытий и пленок — сначала отличаться, а со временем, по мере наращивания материала, — совпадать. Процесс фрагментации с отрывом лиганда в адсорбционном слое может быть ионизационным или радикальным. Процессы релаксации приводят к превращению M' в M'' .

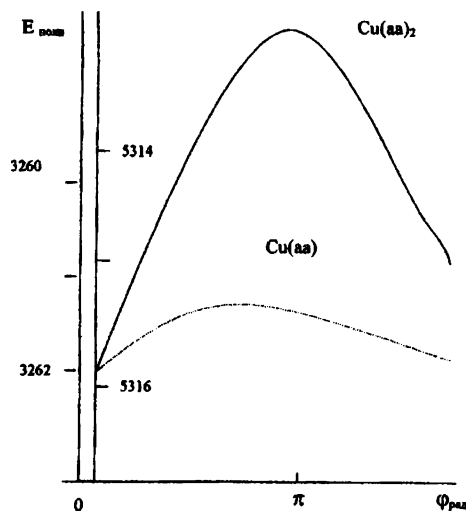
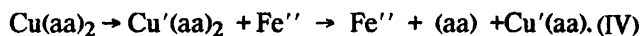
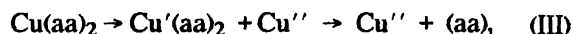
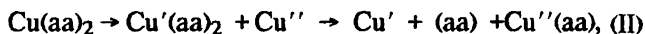
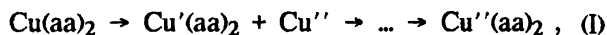


Рис. 1. Снижение барьера дециклизации на первом этапе фрагментации.

Для рассмотрения роли процессов релаксации важно оценить различия в энергетике процесса с участием электрически нейтральных и ионизированных участников и тем самым оценить барьер релаксации R_i — совокупность координированных остатков фрагментации лиганда L. Стадии процесса могут распараллеливаться, особенно, на конечных этапах. Начальные стадии также могут различаться в зависимости от состояния атома. В рассматрива-

емом нами случае можно выделить следующие четыре процесса:



Из расчетных величин полной энергии всех участвующих в данных процессах систем можно оценить энергетический эффект той или иной стадии ($E_{\text{конеч}} - E_{\text{нач}}$). Полученные величины приведены ниже (релаксационный барьер 5.65):

Процесс	I	II	III	IV
Энергетический эффект	-74.43	-62.26	-53.09	-44.81

Конечно, абсолютное значение полученных величин не может отвечать реальным значениям, поскольку не учитываются решеточные взаимодействия, однако трансферабельность орбитальной теории на зонную позволяет думать, что тенденции изменения величин и порядки величин должны сохраняться. Расчеты показывают исключительную энергетическую выгодность "сползания" лиганда из адсорбированного комплекса на атом подложки.

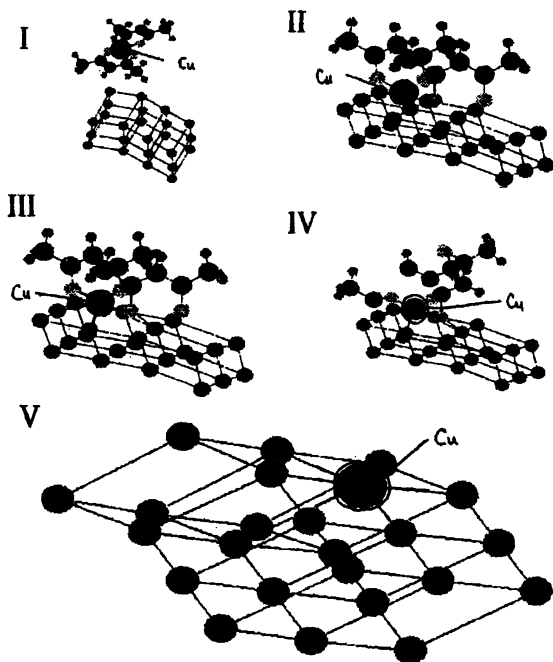


Рис. 2. Общая схема механизма процессов гетерогенного термического разложения.

Рассмотрение возможных путей фрагментации на основе данных, приведенных в табл. 2, показы-

вает, что будут отличаться и пути дальнейшей фрагментации. В случае попадания лиганда на атом железа более предпочтителен отрыв лиганда от металла, в случае меди возможен разрыв связи C—O и дальнейшая фрагментация по C—O остатка координированного к меди. Суммируя, можно наглядно изобразить процесс в виде, показанном на рис. 2.

Таким образом, доказано ранее экспериментально, а теперь и расчетным путем, что даже при низких температурах при адсорбции β -дикетонатов меди на железе и меди происходит образование поверхностных комплексов с координированным лигандом, где в качестве центрального атома выступает поверхностный атом меди или железа. Независимо от природы фрагментации и образования либо иона, либо радикала с одним лигандом, происходит их релаксация, и центральный атом полностью кооперируется с решеткой. Барьер такой релаксации на порядок меньше энергетического эффекта образования поверхностных комплексов. Важным спектом фрагментации остается дециклизация (раскрытие цикла), причем ее барьер для поверхностных комплексов уменьшается. Перераспределение электронной плотности при образовании поверхностных комплексов вносит коррективы в природу связи и энергетическую картину распределения по связям. Это существенно влияет на состав образующихся продуктов.

РЕЗЮМЕ. На підставі квантово-хімічних розрахунків розглянуто один з найважливіших каналів реакції гетерогенного термічного розкладу координаційних сполук металів на прикладі осадження одного з β -дикетонатів міді на залізного та мідного субстратах. Зроблено висновок про вигідність утворення поверхневих комплексів як проміжної стадії гетерогенного термічного розкладу. Проаналізовано особливості термічної фрагментації цих комплексів.

SUMMARY. One of the important channels of the heterogeneous thermal destruction reaction was considered by using as an example of copper β -diketonate deposition on iron and copper substrates. The consideration was carried out on the quantum-chemical computation basis. Conclusion about the surface complex formation advantage, as an intermediate stage of heterogeneous thermal destruction, was made. Characteristic features of the complexes thermal fragmentation were examined.

1. Girolami G. S., Jeffries P. M., Dubois L. H. // J. Amer. Chem. Soc. —1993. -115. -P. 1015—1024.
2. Nazarenko V. V., Zheleznova L. I., Medvedev A. M., Mazurenko Y. A. Research of formation protective layers process from volatile beta-diketonates of Cu by CVD-method.
3. Ball M. C., Norbury A. H. Physical Data for Inorganic Chemists. —London: Longman Group, 1974.
4. Герасимчук А. И., Волков С. В., Мазуренко Е. А., Маслов В. Г. // Теорет. и эксперим. химия. -1978. -15, № 2. -С. 220—226.
5. Герасимчук А. И., Мазуренко Е. А., Посильский О. А. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 1. -С. 3—6.
6. Мазуренко Е. А., Герасимчук А. И., Железнова Л. И., Волков С. В. // Координац. химия. -1987. -13, вып. 10. -С. 1313—1317.