

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3531>

### TSF-MOCVD – новый способ осаждения оксидных тонких пленок и слоистых гетероструктур из газовой фазы

А. Р. Кауль<sup>1</sup>, Р. Р. Нигаард<sup>1✉</sup>, В. Ю. Ратовский<sup>1</sup>, А. Л. Васильев<sup>2,3,4</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва 119991, Российская Федерация

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, 1, Москва 123182, Российская Федерация

<sup>3</sup>Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова российской академии наук, Ленинский пр-т, 59, Москва 119333, Российская Федерация

<sup>4</sup>Московский физико-технический институт, Институтский переулок, 9, Московская область, г. Долгопрудный, 141701, Российская Федерация

#### Аннотация

Предложен новый принцип подачи летучих прекурсоров в системы газофазного химического осаждения MOCVD, основанный на двухэтапном испарении органического раствора прекурсоров с пропитанной им хлопчатобумажной нити, проходящей последовательно через зоны испарения растворителя и прекурсоров. Технологические возможности TSF-MOCVD (Thread-Solution Feed MOCVD) продемонстрированы на примерах получения тонких эпитаксиальных пленок  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{h-LuFeO}_3$  и тонкопленочных гетероструктур  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{h-LuFeO}_3$ . Представлены результаты изучения полученных пленок методами рентгеновской дифракции, рентгеноспектрального микроанализа и просвечивающей микроскопии высокого и низкого разрешения. С помощью TSF-модуля можно тонко варьировать условия кристаллизации, получая покрытия нужной степени кристалличности, о чем говорят полученные зависимости интегральной ширины рефлекса  $\text{h-LuFeO}_3$  от скорости роста пленки. На основании данных ПЭМ и РФА сделан вывод об эпитаксиальном росте  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  поверх слоя  $\text{h-LuFeO}_3$ . Таким образом, используя TSF-MOCVD, можно гибко изменять состав слоистых гетероструктур и получать в непрерывном процессе осаждения высококристаллические эпитаксиальные пленки с четким интерфейсом.

**Ключевые слова:** thread-solution feed, TSF, MOCVD, эпитаксия, тонкие пленки, гетероструктуры

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-33-90289.

**Для цитирования:** Кауль А. Р., Нигаард Р. Р., Ратовский В. Ю., Васильев А. Л. TSF-MOCVD – новый способ осаждения оксидных тонких пленок и слоистых гетероструктур из газовой фазы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 396–405. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3531>

**For citation:** Kaul A. R., Nygaard R. R., Ratovskiy V. Yu., Vasiliev A. L. TSF-MOCVD – a novel technique for chemical vapor deposition of oxide thin films and layered heterostructures. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 396–405. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3531>

✉ Нигаард Рой Роевич, e-mail: [rnygaard@mail.ru](mailto:rnygaard@mail.ru)

© А. Р. Кауль, Р. Р. Нигаард, В. Ю. Ратовский, А. Л. Васильев, 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Тонкопленочные технологии лежат в основе развития многих научно-технических областей, а их непрерывное совершенствование порождает новые возможности создания современных материалов и тонкопленочных устройств с точно заданной архитектурой и физическими свойствами. Наряду с высоковакуумными физическими методами получения тонких пленок широко распространено химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [1–3]. Так, метод MOC-гидридной эпитаксии занял лидирующее положение в производстве планарных полупроводниковых структур  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^VI$  и твердых растворов на их основе [4], а осаждение из пара металл-органических прекурсоров (MOCVD) успешно применяется для получения оксидных покрытий широкой номенклатуры, а также при разработке функциональных материалов оксидной электроники [5]. Метод MOCVD начал интенсивно развиваться в конце 80-х годов прошлого столетия в связи с необходимостью получения тонких пленок ВТСП [6]. За прошедшие годы была продемонстрирована исключительная гибкость этого метода в отношении получения пленок самого разнообразного состава и назначения, а также возможность осаждения покрытий с высокой равномерностью и на больших площадях [7]. С помощью MOCVD могут быть получены как высококристаллические, эпитаксиальные функциональные слои и гетероструктуры с четкими интерфейсами толщиной порядка нескольких нанометров [8], так и поликристаллические покрытия с толщиной измеряемой десятками микрон [9].

При осаждении многокомпонентных пленок наряду с традиционным подходом, который заключается в испарении/сублимации прекурсора каждого компонента из индивидуального источника, нагреваемого до необходимой температуры [7], с успехом используется более удобный одно-источниковый подход (single source, one-source pot) [10, 11]. В этом случае смесь прекурсоров резко нагревается до температуры, обеспечивающей одновременный переход в пар всех прекурсоров, включая наименее летучий из них. Этот подход может быть реализован двумя путями, которые различаются агрегатным состоянием смеси прекурсоров: используется либо аэрозоль органического раствора смеси прекурсоров [10, 11], либо тесная механическая смесь твердых прекурсоров [12, 13]. Обе схемы имеют как преимущества, так и недостатки по отноше-

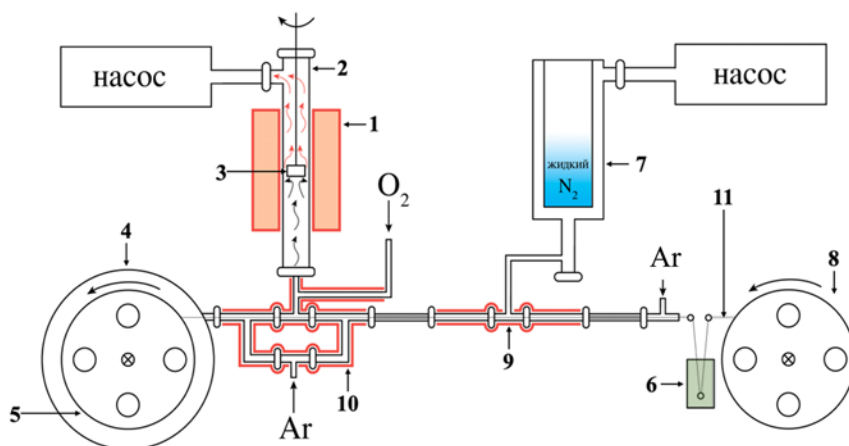
нию друг к другу. Например, жидкофазные системы MOCVD технически проще по сравнению с твердофазными, они обеспечивают непрерывную и более плавную подачу прекурсоров в реактор. Однако следует иметь в виду, что суммарная концентрация растворов прекурсоров обычно имеет порядок  $10^{-1} M$ , из чего следует, что пар в реакторе образован в основном используемым органическим растворителем. Пар растворителя, также как пар прекурсоров, подвергается пиролизу и окислению вблизи нагретой до высокой температуры подложки, что повышает концентрацию остаточного углерода в пленках, снижает и делает неопределенным парциальное давление кислорода в зоне осаждения [14]. Понятно, что этот метод мало применим для воспроизводимого получения пленок легко восстанавливаемых оксидов, оксидов, имеющих узкую область гомогенности по кислороду, и других пленок, функциональные свойства которых чувствительны к остаточному углероду.

MOCVD системы, в которых питание реактора осуществляется путем мгновенного испарения микропорций смеси твердых прекурсоров лишены этих принципиальных недостатков [12, 15], однако вместо них возникают проблемы равномерности поставки пара в реактор и ограниченности количества прекурсоров, загруженных в питатель установки для единичного эксперимента. К недостаткам такого подхода при реализации MOCVD процесса следует отнести также техническую усложненность установок, в особенности тех, которые спроектированы специально для получения тонкопленочных гетероструктур [16, 17].

В данной статье освещается новый принцип подачи жидких прекурсоров в системы химического осаждения из пара, сочетающий в себе достоинства известных жидкофазных и твердофазных систем питания и лишенный их недостатков [18]. Более того, он позволяет в течение одного непрерывного осаждения получать тонкопленочные структуры, состоящие из слоев разного химического состава, а также тонкие пленки с вертикальным градиентом состава.

## 2. Экспериментальная часть

Все образцы получены на установке для проведения стационарного процесса MOCVD с TSF-модулем подачи прекурсоров и вертикальным горячестеночным реактором. Схема установки TSF-MOCVD, в которой был применен новый принцип, приведена на рис. 1. При ее рабо-



**Рис. 1.** Схема MOCVD установки с TSF (thread-solution feed) модулем. 1 – печь реактора, 2 – кварцевый реактор, 3 – держатель подложки, 4 – вакуумный кожух принимаемой катушки, 5 – принимающая катушка, 6 – резервуар с раствором прекурсоров, 7 – азотная ловушка, 8 – подающая катушка, 9 – холодная зона TSF-модуля, 10 – горячая зона TSF-модуля, 11 – хлопчатобумажная нить

те осуществляются следующие стадии: хлопчатобумажная нить (11) проходит через раствор прекурсоров в легкокипящем растворителе (6), который испаряется в зоне отгонки растворителя (9). После отгонки растворителя нить, покрытая мелкими кристалликами прекурсоров, продолжает движение до высокотемпературной зоны (10), где происходит сублимация прекурсоров, а образовавшиеся пары переносятся в реактор (2) током нагретого аргона. Непосредственно на входе в обогреваемый кварцевый реактор в газовую смесь аргона с парами прекурсоров вводится кислород в заданной пропорции к аргону. В реакторной зоне происходит разложение паров прекурсоров в зоне подложки, что приводит к образованию тонкой оксидной пленки. На протяжении всего осаждения подложкодержатель (3) находится в постоянном вращении для более равномерного нагрева и более симметричного расположения подложек по отношению к газовому потоку, направленному по нормали к их поверхности.

В течение всего процесса осаждения резервуар с раствором прекурсоров находится вне вакуумной системы и доступен экспериментатору, поэтому, заменяя раствор, находящийся в резервуаре (6), или же постепенно добавляя в него дополнительные прекурсоры, можно по желанию изменять химический состав осаждаемых оксидных слоев. При этом открывается возможность контролировать структуру интерфейса, делая переход между фазами либо резким, либо более плавным в зависимости от поставленной задачи. Предложенная схема также по-

зволяет исключительно тонко варьировать скорость роста пленки, которая является важным условием кристаллизации. Изменять ее можно за счет изменения либо концентрации прекурсоров в растворе, либо скорости протяжки нити, либо абсорбционной емкости нити.

Описанная установка была применена для синтеза следующих объектов: а) эпитаксиальных тонких пленок  $\text{CeO}_2$  на R-сапфире; б) эпитаксиальных тонких пленок гексагональной модификации  $\text{LuFeO}_3$  (h- $\text{LuFeO}_3$ ) на поверхностях (111) и (100) монокристалла YSZ; в) тонкопленочных гетероструктур с архитектурой  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(100)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(100)$  и  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$ .

В качестве прекурсоров использовались металл-органические летучие комплексы  $\text{Ce}(\text{thd})_4$ ,  $\text{Lu}(\text{thd})_3$  и  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  (thd = 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат), растворенные в толуоле. Во всех случаях для сублимации прекурсоров в горячей секции TSF-модуля (10) устанавливали температуру 190 °С. Тонкие пленки  $\text{CeO}_2$  осаждали при температурах 850 и 900 °С в реакторе, общем давлении в реакторе 10 мбар и парциальном давлении кислорода в реакторе 2, 3, 4, 5, 6 и 8 мбар. Осаждения проводились на монокристаллический r-сапфир с ориентацией поверхности (10–12), которые перед осаждением подвергались отжигу при температуре 900 °С в течение 30 минут для очистки поверхности от остатков адсорбированных органических загрязнений.

Для получения однофазных тонких пленок h- $\text{LuFeO}_3$  необходимой стехиометрии мольное

отношение прекурсоров (Lu : Fe) в растворе толуола варьировали в пределах от 1 до 2. Было обнаружено, что оптимальное отношение Lu : Fe в растворе равно 2. Тонкие пленки h-LuFeO<sub>3</sub> получали при температуре реактора 900 °С, общем давлении в реакторе 10 мбар и парциальном давлении кислорода в реакторе 1 мбар. Осаждения проводили на монокристаллические подложки YSZ [ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)] с ориентацией поверхности роста (111) и (100). Перед осаждением эти подложки отжигали на воздухе при температуре 1100 °С в течение 24 часов, при этом устранялись дефекты структуры поверхностного слоя, нарушенного при полировке подложек производителем.

Осаждение слоев β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на буферные слои h-LuFeO<sub>3</sub> проводили при температуре в реакторе 900 °С, общем давлении в реакторе 10 мбар и парциальном давлении кислорода в реакторе 0.1 мбар.

Эпитаксиальный рост всех пленок и слоев подтверждался с помощью рентгеновской дифракции (2θ-θ сканирование) на дифрактометре Rigaku Miniflex с медным анодом (λKα = 1.54046 Å) мощностью 600 Вт и бета-фильтром. Катионный состав пленок h-LuFeO<sub>3</sub> определяли с помощью рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss Leo SUPRA 50 VP с системой PCMA (Oxford Instruments INCA Energy+).

Поперечные срезы тонкопленочных гетероструктур β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h-LuFeO<sub>3</sub>/YSZ подготавливали для просвечивающей электронной микроскопии с помощью фокусированного ионного пучка (ФИП) на растровом электронном микроскопе Helios Nanolab 660 (ThermoFisher Scientific, США), оснащенном микроманипулятором Omniprobe (Omniprobe, США). Вырезанные ламели исследовали на приборе Titan 80-300 TEM/STEM (FEI, США), оборудованном корректором сферической аберрации, при ускоряющем напряжении 300 кВ. Микроскоп оснащен Si (Li)-спектрометром EDX (EDAX, США), высокоугловым кольцевым темнопольным электронным детектором (HAADF) (Fischione, США) и Gatan Image Filter (GIF) (Gatan, США).

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Тонкие пленки CeO<sub>2</sub>

Эпитаксиальные тонкие пленки оксида церия CeO<sub>2</sub> являются весьма востребованным материалом, имеющим множественные применения, в частности, они используются в качестве буферного слоя при осаждении пленок ВТСП. На

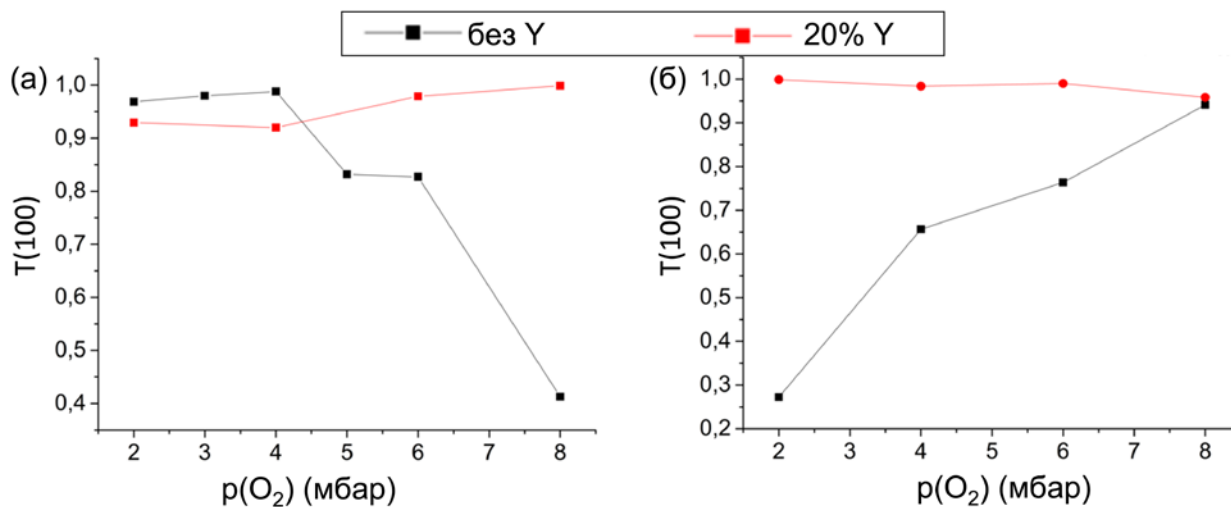
R-сапфире CeO<sub>2</sub> может расти в двух различных ориентациях: в одной из них вдоль перпендикуляра к плоскости подложки направлена кристаллографическая ось [100], в другой – ось [111]. Ориентация [100] является термодинамически более выгодной, поскольку R-плоскость сапфира имеет прямоугольный мотив, который способствует росту именно кубической грани CeO<sub>2</sub>. Рост в направлении [111] обусловлен кинетическими причинами: как известно, данное направление является направлением быстрого роста кристаллов со структурой флюорита. Нашей целью было добиться роста плёнок, в которых доля кристаллитов, ориентированных плоскостью (100) параллельно плоскости подложки, максимальна. Ключевым условием успеха в данном случае является быстрая поверхностная диффузия, которая способствует кристаллизации именно термодинамически выгодной ориентации (100). Для ускорения поверхностной диффузии были применены два пути: первый – повышение температуры осаждения, и второй – гетероэпитаксиальное легирование пленок CeO<sub>2</sub> оксидом иттрия. Во втором случае активация диффузии достигается за счет появления в растущей пленке кислородных вакансий.

В качестве количественной характеристики качества получаемых пленок использовался текстурный коэффициент (Т) ориентации (100), рассчитываемый по уравнению (1), который позволяет оценить ее удельный вес среди всех прочих ориентаций с учетом структурных данных:

$$T(100) = \frac{\frac{I_{\text{exp}}^{200}}{I_{\text{st}}^{200}} + \frac{I_{\text{exp}}^{400}}{I_{\text{st}}^{400}}}{\frac{I_{\text{exp}}^{200}}{I_{\text{st}}^{200}} + \frac{I_{\text{exp}}^{400}}{I_{\text{st}}^{400}} + \frac{I_{\text{exp}}^{111}}{I_{\text{st}}^{111}} + \frac{I_{\text{exp}}^{222}}{I_{\text{st}}^{222}}} \cdot \quad (1)$$

Для расчета использовались интенсивности рефлексов (100) и (111) у полученных пленок ( $I_{\text{exp}}^{hkl}$ ), определенные с помощью профильного анализа соответствующих рефлексов, а также их эталонные интенсивности, взятые из порошковой дифрактограммы, хранящейся в базе кристаллографических данных. Таким образом, чем ближе текстурный коэффициент к единице, тем больше в пленке зерен, ориентированных плоскостью (100) параллельно плоскости подложки, и тем совершеннее пленка.

Видно, что в отсутствие легирующего компонента характер зависимости текстурного коэффициента от парциального давления кислорода коренным образом зависит от температу-



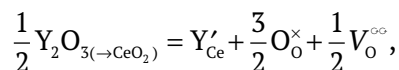
**Рис. 2.** Зависимость текстурного коэффициента ориентации (100) CeO<sub>2</sub> от p(O<sub>2</sub>) и содержания легирующего компонента (оксида иттрия) при температуре осаждения а) 850 °С и б) 900 °С

ры осаждения при 850 °С тенденция нисходящая (черная линия рис. 2а), в то время как при 900 °С (черная линия рис. 2б) она сменяется на восходящую.

Объяснение данного факта может быть в следующем: при 850 °С увеличение p(O<sub>2</sub>) увеличивает скорость осаждения при недостаточной поверхностной диффузии, что ведет к формированию большей доли зерен с ориентацией (111). Скорость поверхностной диффузии зависит от температуры экспоненциально и при температуре 900 °С становится уже достаточной для равновесной кристаллизации пленки из поступающего на поверхность вещества. Однако при этой температуре система приближается к pO<sub>2</sub>-Т условиям диссоциации CeO<sub>2</sub>, и для фазовой стабилизации этого оксида требуется увеличение pO<sub>2</sub>. Диссоциация происходит с образованием равновесной фазы Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> [19], которая кристаллизуется в ромбоэдрической пространственной группе R3c параметром элементарной ячейки a = 6.785(1) Å и углом α = 99.42(1) [20]. Возникновение зародышей второй фазы ограничивает эпитаксиальный рост основной фазы CeO<sub>2</sub> в равновесной ориентации (100), вследствие чего получает развитие ориентация (111) и другие поликристаллические ориентации. Препятствовать этому следует, повышая pO<sub>2</sub> в реакторе.

Как отмечалось выше, вторым способом активации поверхностной диффузии для облегчения достижения термодинамического равновесия является гетеровалентное легирование ок-

сида церия оксидом иттрия, которое приводит к образованию в пленках кислородных вакансий:



концентрация которых на много порядков выше, чем равновесная концентрация тепловых вакансий, что, в свою очередь, приводит к резкому увеличению поверхностной диффузии. Как следствие, зависимость текстурного коэффициента (красная линия на рис. 2а и 2б), как от парциального давления кислорода, так и от температуры исчезает, поскольку при любых условиях осаждения, реализованных в данном исследовании, система обладает достаточной диффузионной подвижностью, чтобы прийти к наиболее энергетически выгодному (термодинамически устойчивому) варианту роста пленки. Этот результат подтверждает выводы работы [21].

### 3.2. Тонкие пленки h-LuFeO<sub>3</sub>

Более сложными объектами, полученными с помощью предложенного способа питания, являлись тонкие пленки h-LuFeO<sub>3</sub>. Стоит отметить, что в условиях обычного твердофазного синтеза соединение LuFeO<sub>3</sub> кристаллизуется со структурой ромбически искаженного перовскита [22]. Образование гексагонального феррита LuFeO<sub>3</sub>, изоструктурного гексагональному манганиту LuMnO<sub>3</sub>, становится возможным благодаря эпитаксиальной стабилизации на структурно когерентной подложке [23]. Малая энергия границы раздела пленка – подлож-

ка приводит к уменьшению свободной энергии системы и стабилизации фаз, структурно когерентных подложке, нестабильных в автономном состоянии [24]. В данном исследовании в качестве таких подложек были использованы YSZ(111) и YSZ(100).

Для демонстрации возможности управления условиями кристаллизации с помощью новой системы питания была проведена серия осадений с варьированием скорости роста посредством изменения скорости протяжки нити. Результаты рентгеновской дифракции (рис. 3а и б) показывают, что во всех случаях пленки представляют собой h-LuFeO<sub>3</sub>.

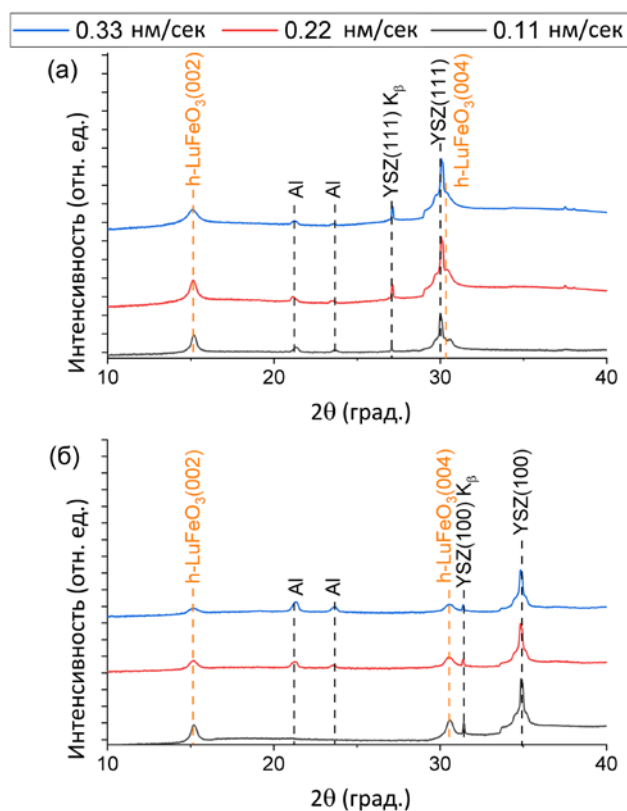
Как видно из динамики изменения интегральной ширины рефлекса (002) h-LuFeO<sub>3</sub> (рис. 4), кристалличность пленок уменьшается с увеличением скорости роста, что является вполне логичным наблюдением. В данном случае уменьшение кристалличности может быть связано не только с недостаточно активным потоком поверхностной диффузии, но и отклонением системы от необходимой стехиометрии Lu : Fe = 1 : 1, приводящим к образованию по-

бочных фаз, обогащенных железом и мешающим эпитаксиальному росту h-LuFeO<sub>3</sub>. Вероятно, отражения от них не видны на представленных дифрактограммах вследствие отсутствия у них выраженной ориентации роста.

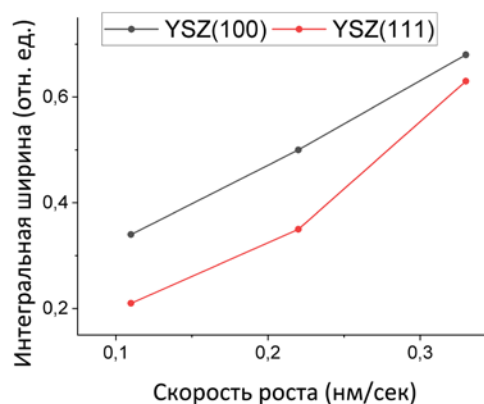
Интересной особенностью является то, что интегральная ширина рефлекса h-LuFeO<sub>3</sub>, сформировавшегося на поверхности YSZ(100) во всех случаях больше, чем у h-LuFeO<sub>3</sub> на поверхности YSZ(111). Причина этого может быть в том, что стабилизирующее действие, оказываемое поверхностью (100) на h-LuFeO<sub>3</sub>, ниже, чем таковое для поверхности (111) вследствие меньшего структурного соответствия поверхности YSZ (100) гексагональной кристаллической структуре формирующейся пленки (25).

### 3.3. Тонкопленочные гетероструктуры h-LuFeO<sub>3</sub> + β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

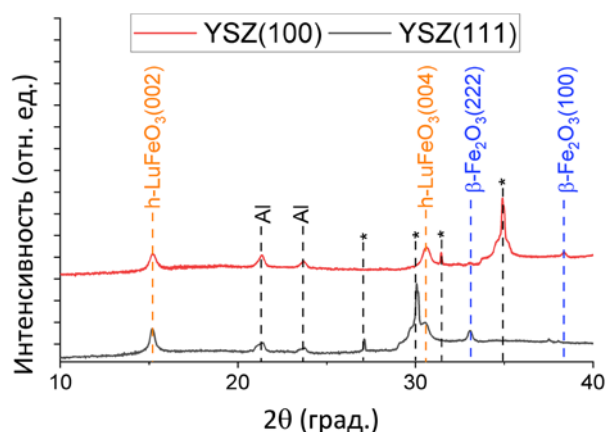
Возможность осаждения слоев различного химического состава была продемонстрирована на примере получения тонкопленочных гетероструктур h-LuFeO<sub>3</sub> с оксидом железа на монокристаллических подложках YSZ(111) и YSZ(100). Из дифрактограмм (рис. 5) видно, что растущий на поверхности h-LuFeO<sub>3</sub> слой оксида железа представляет собой необычную кубическую модификацию β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Стоит отметить, что данная фаза является неустойчивой в условиях синтеза: в литературе имеются сведения о ее переходе в α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уже при температуре 650 °С [26], в то время как в данной работе температура осаждения слоя оксида железа составляла 900 °С. Отсутствие других фаз кроме β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и присутствие только одного семейства рефлексов этой фазы, свидетельствует о сильной эпитаксиальной ста-



**Рис. 3.** Дифрактограммы пленок h-LuFeO<sub>3</sub>, осажденных при разных скоростях роста, на подложках (а) YSZ (111) и (б) YSZ (100)



**Рис. 4.** Зависимость интегральной ширины рефлекса h-LuFeO<sub>3</sub>(002) от скорости осаждения



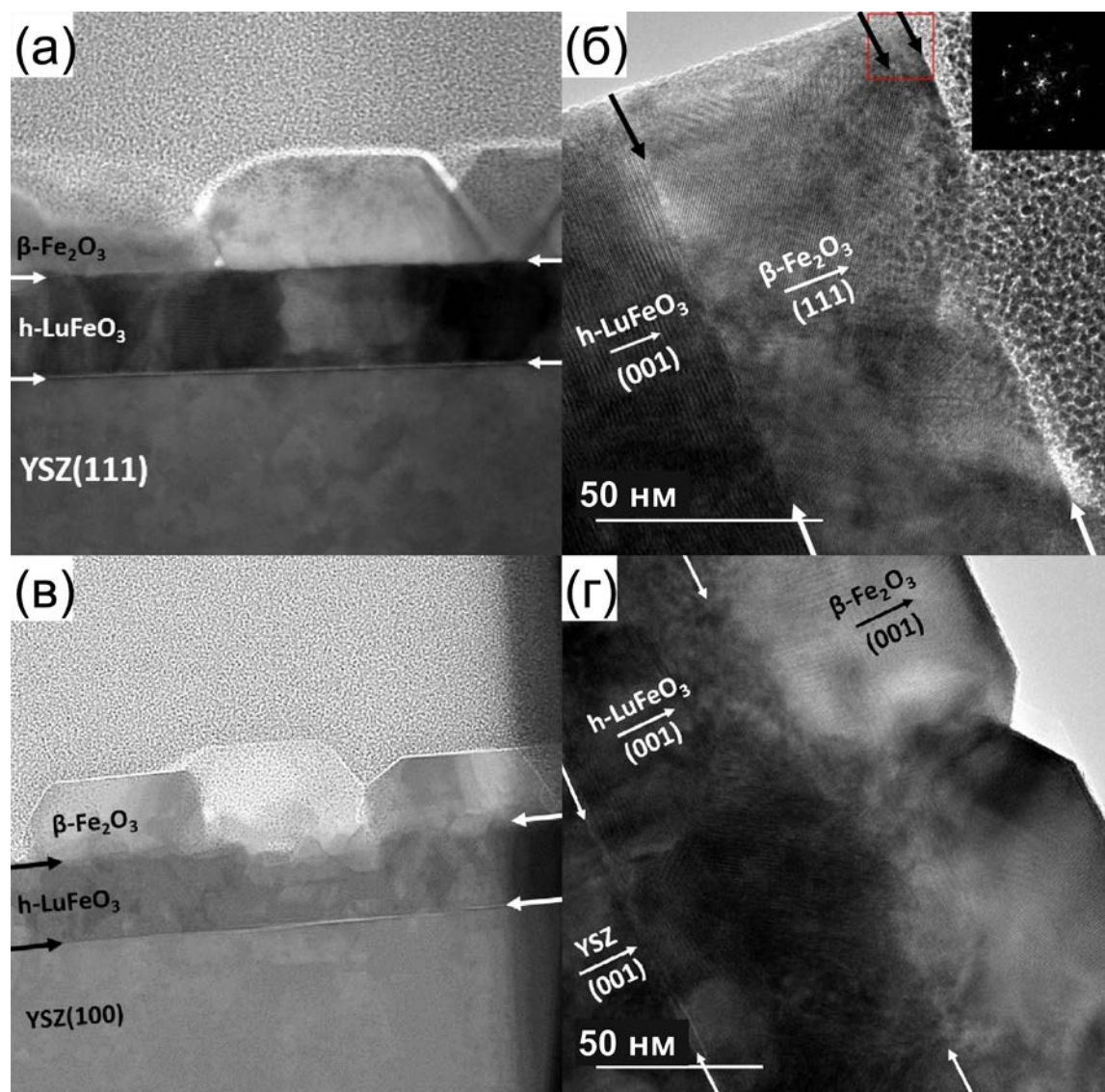
**Рис. 5.** Дифрактограммы тонкопленочных гетероструктур  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{h-LuFeO}_3$  на подложках YSZ(111) и YSZ(100). Символом \* отмечены рефлексы подложек

билизации  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  подслоем  $\text{h-LuFeO}_3$ . Отметим, что эпитаксиальная стабилизация меняет и равновесные отношения фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{LuFeO}_3$ , присущие этим фазам в автономном состоянии: хорошо известно, что в смесях порошков этой и ей подобных систем ( $\text{PЗЭ} = \text{Nd-Yb}$ ) оксиды  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{RFeO}_3$  реагируют друг с другом, образуя фазы граната [27]. Однако при эпитаксиальном контакте тонких пленок этих веществ химическая реакция подавляется. Аналогичные изменения фазовых отношений в результате эпитаксиальной стабилизации описаны и для других оксидных систем [24].

Также следует отметить разницу в ориентации эпитаксиально растущей пленки  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на поверхностях YSZ с разными индексами: в гетероструктуре, осажденной на подложке YSZ(111), ориентированный рост фазы  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  наблюдается в направлении [111], направленном перпендикулярно плоскости подложки, в то время как в гетероструктуре на подложке YSZ(100) – в направлении [100]. Результаты локальной электронной дифракции и просвечивающей микроскопии поперечного среза полученной гетероструктуры подтверждают фазовый состав и ориентацию слоев, которые были определены по результатам рентгеновской дифракции. На микрофотографиях поперечного сечения гетероструктур  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{h-LuFeO}_3$  можно заметить более однородную структуру и меньшую шероховатость слоя  $\text{h-LuFeO}_3$  в случае роста на подложке YSZ(111), чем на подложке YSZ(100) (рис. 6 а, в). Это наблюдение может быть объяснено описанной ранее вариантностью роста  $\text{h-LuFeO}_3$  на YSZ(100), в результате которой обра-

зуется более мелкозернистая структура пленки, раздробленной на наноразмерные домены вариантных двойников [25]. При ближайшем рассмотрении изображений гетероструктуры  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(100)$  также заметно, что фаза  $\text{h-LuFeO}_3$  не лежит равномерно вдоль одного направления, а ее плоскости (001) выстраиваются параллельно как плоскостям (001), так и плоскостям (111) подложки YSZ, причем последний способ роста  $\text{h-LuFeO}_3$  реализуется ближе к поверхности пленки (рис. 6г). Наличие сторонней ориентации  $\text{h-LuFeO}_3$  в гетероструктуре на YSZ(100) весьма интересно и может быть фактором, объясняющим различие в направлении роста фазы  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на разных подложках. Так, в гетероструктуре на YSZ(111) стабилизирующим  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  слоем является фаза  $\text{h-LuFeO}_3$ , растущая плоскостью (001) параллельно подложки, в то время как в гетероструктуре на подложке YSZ(100) стабилизирующим слоем является фаза  $\text{h-LuFeO}_3$ , растущая плоскостью (001) под углом  $54.7^\circ$  к подложке (угол между плоскостями (001) и (111) в кубической ячейке). В пользу такого обоснования роста фазы  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  также говорит тот факт, что угол между кристаллографическими направлениями роста  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в гетероструктурах на разных подложках ( $\langle 111 \rangle$  на YSZ(111) и  $\langle 100 \rangle$  на YSZ(100)) также составляет  $54.7^\circ$ .

При рассмотрении слоев  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в образцах на обеих подложках явно заметны крупные зерна с ярко выраженными границами раздела, что говорит об островковом росте по механизму Фольмера–Вебера. Стоит отметить рост слоя оксида железа толщиной порядка 5 нм на поверхности фазы  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в гетероструктуре на подложке YSZ(111) (рис. 6б). Согласно Фурье-спектру, этот нанослой может быть описан кубической сингонией с параметром решетки 8.4 Å, что может соответствовать фазе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с параметром решетки 8.396 нм (база данных ICDD PDF-2). Его возникновение в этой гетероструктуре и, напротив, его отсутствие в гетероструктуре на подложке YSZ(100) (рис. 6в, г) можно объяснить тем, что в первом случае превышена критическая толщина пленки  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , выше которой понижение энергии эпитаксиального контакта  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/\text{h-LuFeO}_3(001)$  оказывается не достаточным для стабилизации этой метастабильной модификации оксида железа. В то время в гетероструктуре на подложке YSZ(100)  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  растет в другой ориентации относительно  $\text{h-LuFeO}_3$ , что, очевидно, и приводит к увеличению значе-



**Рис. 6.** Результаты ПЭМ скоса гетероструктур (а, б)  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$  и (в, г)  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(100)$

ния критической толщины этого эпитаксиально стабилизированного слоя. Этот интересный аспект – ориентационную зависимость критической толщины пленки эпитаксиально стабилизированной фазы, мы намерены прояснить дальнейшими расчетами энергии интерфейсов по алгоритму, описанному нами в [25].

#### 4. Заключение

Таким образом, нами реализован новый вариант метода MOCVD с оригинальным способом поставки пара прекурсоров в реактор, названный нами TSD-MOCVD, который сочетает в себе достоинства жидкофазных и твердофазных одноисточниковых вариантов MOCVD. При том, что осаждение происходит при низком об-

щем давлении в реакторе, раствор прекурсоров в течение всего эксперимента доступен оператору, что позволяет изменять состав раствора и/или его концентрацию, производить его циклическую смену, а также добавлять в него новые компоненты. Новый метод был использован для осаждения пленок  $\text{CeO}_2$ , при этом показана возможность плавного изменения скорости осаждения, ее влияние, а также влияние гетероэпитаксиального допирования на текстуру пленок. На примерах  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$  и  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(100)$  показаны большие препаративные возможности предложенного метода для роста эпитаксиальных гетероструктур с четким интерфейсом. Впервые выявлена возможность эпитаксии метастабиль-



ного полиморфа  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности гексагонального феррита лютетия. Существование и той и другой фазы объясняется в рамках явления эпитаксиальной стабилизации. Подобные пленочные композиты будут исследованы в дальнейшем в отношении возможных мультиферроидных свойств.

### Заявленный вклад авторов

Кауль А. Р. – научное руководство, концепция исследования, написание текста. Нигаард Р. Р. и Ратовский В. Ю. – проведение экспериментов по газофазному осаждению тонких пленок и гетероструктур, обработка результатов рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, написание текста. Васильев А. Л. – проведение просвечивающей электронной микроскопии и обсуждение ее результатов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Blocher J. Coating by chemical vapor deposition (CVD). *SAE Technical Paper Series*. 1973;82: 1780–1786. <https://doi.org/10.4271/730543>
2. Pierson H. *Handbook of chemical vapor deposition*. 2nd ed. Noyes Publications; 1999. 506 p. <https://doi.org/10.1016/B978-081551432-9.50005-X>
3. Сыркин В. Г. *CVD-метод. Химическая парофазная мателлизация*. Наука; 2000. 495 p.
4. Акчурин Р.Х., Мармалюк А.А. *МОС-гидридная эпитаксия в технологии материалов фотоники и электроники*. Техносфера; 2018. 488 p.
5. Wright P. J., Crosbie M. J., Lane P. A., Williams D. J., Jones A. C., Leedham T. J., Davies H. O. Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) of oxides and ferroelectric materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2002;13(11): 671–678. <https://doi.org/10.1023/a:1020618411750>
6. Wahl G., Arndt J., Stadel O. Chemical vapor deposition of superconductor and oxide films. In: *Chemical physics of thin film deposition processes for micro- and nano-technologies*. Springer; 2002. p. 145–170. [https://doi.org/10.1007/978-94-010-0353-7\\_7](https://doi.org/10.1007/978-94-010-0353-7_7)
7. Choy K. L. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*. 2003;48(2): 57–170. [https://doi.org/10.1016/s0079-6425\(01\)00009-3](https://doi.org/10.1016/s0079-6425(01)00009-3)
8. Dubourdiou C., Rosina M., Audier M., Weiss F., Sénateur J. P., Dooryhee E., Hodeau J. L. Application of pulsed liquid-injection MOCVD to the growth of ultrathin epitaxial oxides for magnetic heterostructures. *Thin Solid Films*. 2001;400(1–2): 81–84. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(01\)01457-2](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(01)01457-2)
9. Samoilenkov S.V., Stefan M. A., Wahl G. MOCVD of thick YSZ coatings using acetylacetonates. *Surface and Coatings Technology*. 2005;192(1): 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.03.019>
10. Weiss F., Audier M., Bartaszyte A., Bellet D., Girardot C., Jimenez C.,... Ternon C. Multifunctional oxide nanostructures by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). *Pure and Applied Chemistry*. 2009;81(8): 1523–1534. <https://doi.org/10.1351/pac-con-08-08-10>
11. Sénateur J.-P., Dubourdiou C., Galindo V., Weiss F., Abrutis A. Application of pulsed injection MOCVD to the deposition of oxide single layers and superlattices. In: *Innovative processing of films and nanocrystalline powders*. 2002. p. 71–105 [https://doi.org/10.1142/9781860949623\\_0003](https://doi.org/10.1142/9781860949623_0003).
12. Kartavtseva M. S., Gorbenko O. Y., Kaul A. R., Akbashev A. R., Murzina T. V., Fusil S., Barthélémy A., Pailloux F.  $\text{BiFeO}_3$  thin films prepared by MOCVD. *Surface and Coatings Technology*. 2007;201(22–23): 9149–9153. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.099>
13. Bibes M., Gorbenko O., Martínez B., Kaul A., Fontcuberta J. Alkaline-doped manganese perovskite thin films grown by MOCVD. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000;211(1–3): 47–53. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(99\)00712-x](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(99)00712-x)
14. Decker W., Erokhin Y., Gorbenko O., Graboy I., Kaul A., Nurnberg A., Pulver M., Stolle R., Wahl G.. Low-pressure single aerosol source MOCVD of YBCO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 1993;195(C): 291–294. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90742-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90742-6)
15. Kaul A. R., Seleznev B. V. New principle of feeding for flash evaporation MOCVD devices. *Le Journal de Physique IV*. 1993;3(3): 375–378. <https://doi.org/10.1051/jp4:1993351>
16. Menushenkov A. P., Ivanov V. G., Chepikov V. N., Nygaard R., Soldatenko A., Rudnev I. A., ... Montese-guro V. Correlation of local structure peculiarities and critical current density of 2G MOCVD YBCO tapes with  $\text{BaZrO}_3$  nano-inclusions. *Superconductor Science and Technology*. 2017;30(4): 045003. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa599c>
17. Шукин А. Е., Кауль А. Р., Васильев А. Л., Руднев И. А. Синтез, структура и сверхпроводящие свойства тонкопленочных слоистых композитов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$  как компонентов ВТСП-лент второго поколения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 122–139. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3313>
18. Кауль А. Р., Селезнев Б. В., Шароваров Д. И., Нигаард Р. Р., Осипова Ю. А., Макаревич А. М., Са-

дыков И. И. Питатель для подачи летучих соединений в реакторы химического газофазного осаждения: *Патент № 2722914* РФ. Заявл. 03.12.2019. Опубл. 04.06.2020. Бюл. № 2019139340.

19. Niu G., Zoellner M. H., Schroeder T., Schaefer A., Jhang J. H., Zielasek V., ... Reichling M. Controlling the physics and chemistry of binary and ternary praseodymium and cerium oxide systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015;17(38): 24513–2540. <https://doi.org/10.1039/c5cp02283e>

20. Kummerle E. A., Heger G. The structures of  $\text{Ce}_2\text{O}_{3+8}$ ,  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ , and  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1999;147(2): 485–500. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8403>

21. Hayes W., Stoneham A. M. Defects and defect processes in nonmetallic solids. New York: John Wiley & Sons; 2004. 472 p.

22. Chowdhury U., Goswami S., Bhattacharya D., Rajput S. S., Mall A. K., Garg A., ... Bhattacharya D. Origin of ferroelectricity in orthorhombic  $\text{LuFeO}_3$ . *Physical Review B*. 2017;100(19): 1–5. <https://doi.org/10.1103/physrevb.100.195116>

23. Bossak A., Graboy I., Gorbenko O., Kaul A., Kartavtseva M., Svetchnikov V., Zandbergen H. W. XRD and HREM studies of epitaxially stabilized hexagonal orthoferrites  $\text{RFeO}_3$  (R = Eu-Lu). *Chemistry of Materials*. 2004;16(9): 1751–1755. <https://doi.org/10.1021/cm0353660>

24. Kaul A. R., Gorbenko O. Yu., Kamenev A. A. The role of heteroepitaxy in the development of new thin-film oxide-based functional materials. *Russian Chemical Reviews*. 2004;73(9): 861–880. <https://doi.org/10.1070/rc2004v073n09abeh000919>

25. Markelova M., Nygaard R., Tsybarenko D., Shurkina A., Abramov A., Amelichev V., ... Kaul A. Multiferroic h- $\text{LuFeO}_3$  thin films on (111) and (100) surfaces of YSZ substrates: An experimental and theoretical study. *ACS Applied Electronic Materials*. 2021;3(2): 1015–1022. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c01127>

26. Zboril R., Mashlan M., Krausova D., Pikal P. Cubic  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  as the product of the thermal decomposition of  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . *Hyperfine Interact.* 1999;120–121(1–8): 497–501. <https://doi.org/10.1023/a:1017018111071>

27. Manimuthu P., Manikandan M., Selvi M. M., Venkateswaran C. Multiferroic  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  for magneto-dielectric applications. *AIP Conference Proceedings*. 2012;1447(1): 1205–1206. <https://doi.org/10.1063/1.4710443>

### Информация об авторах

Кауль Андрей Рафаилович, д. х. н., профессор кафедры неорганической химии, Московский государственный университет имени И. М. Ломоносова, Москва, Российская Федерация; e-mail: arkaul@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3582-3467>.

Нугаард Рой Роевич, м. н. с. кафедры неорганической химии, Московский государственный университет имени И. М. Ломоносова, Москва, Российская Федерация; e-mail: rnygaard@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>.

Ратовский Вадим Юрьевич, студент факультета наук о материалах, Московский государственный университет имени И. М. Ломоносова, Москва, Российская Федерация; e-mail: vratovskiy@bk.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1657-110X>.

Васильев Александр Леонидович, к. ф.-м. н. доцент на факультете НБИКС, Московский физико-технический институт, Москва, Российская Федерация; e-mail: a.vasiliev56@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7884-4180>.

Поступила в редакцию 01.07.2021; одобрена после рецензирования 15.07.2021; принята к публикации 15.08.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.