

УДК 544.723.23:546.98

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

**В.В. Крисюк\*, А.Е. Тургамбаева, Г.И. Жаркова, П.А. Прозоров, И.К. Игуменов**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН  
просп. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск 630090, Россия*

*Исследована кинетика адсорбции/десорбции ряда летучих комплексов палладия(II) с  $\beta$ -дикетонами и их производными на поликристаллической поверхности нержавеющей стали. Состав газовой фазы, порядок десорбции, энергию активации десорбции и частотный фактор определяли, используя метод температурно-программируемой десорбции с масс-спектрометрической регистрацией газовой фазы. Установлено, что для всего ряда соединений в интервале температур 303–473 К характерна физическая адсорбция. На основании полученных данных произведен отбор наиболее перспективных прекурсоров для получения пленок металлического палладия методами послойного и УФ-стимулированного осаждения.*

### ВВЕДЕНИЕ

Летучие комплексы металлов с органическими лигандами находят широкое применение в качестве исходных соединений (прекурсоров) для получения пленок и покрытий осаждением из газовой фазы. Исследование химии поверхности представляет собой один из важных аспектов для успешной реализации этих методов, поскольку адсорбция молекул прекурсора на подложке является начальной стадией осаждения. В большинстве случаев скорость роста пленки отвечает механизму Лэнгмюра-Хиншелвуда [1], т.е. процесс адсорбции/десорбции молекулы предшествует любой поверхностной реакции с участием этой молекулы. Большая часть процессов осаждения происходит при относительно высоких температурах, т.е. при термической активации. Однако, при технологической необходимости низкотемпературных (<200°C) процессов, используется стимуляция осаждения, например, УФ-облучение, либо используется метод ALD (Atomic Layer Deposition). При таком получении пленок начальная стадия осаждения существенно зависит от особенностей взаимодействия молекул прекурсора с поверхностью.

Немногочисленные публикации по исследованию химии прекурсоров на поверхности могут быть разделены на: 1) исследование состояния адсорбированных частиц на поверхности методами ИК-спектроскопии с преобра-

зованием Фурье, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (XPS), дифракции медленных электронов (LEED) и др. [2]; 2) исследование кинетики методами температурно-программируемой десорбции и изотермической десорбции [3]; 3) теоретические расчеты превращений молекул на поверхности с привлечением теории функционала плотности (DFT) [4]. Результаты таких исследований позволяют выяснить механизм поверхностной реакции, источник примесей, определить лимитирующую стадию осаждения для моделирования скорости роста пленки. Комплексы металлов с органическими лигандами представляют довольно сложными объектами для исследования: тяжелые многоатомные молекулы различной геометрии (плоские, октаэдрические и т.д.) имеют несколько потенциальных центров адсорбции, таких как атом металла, донорные атомы лиганда, концевые заместители. В связи с этим нам представлялась важной задача исследования влияния вышеперечисленных факторов на кинетику адсорбции.

Целью данной работы являлось изучение кинетики адсорбции/десорбции ряда комплексов металлов с органическими лигандами. Для исследования был выбран метод температурно-программируемой десорбции (ТПД), который хорошо разработан в теоретическом и экспериментальном плане для исследования взаимодействия легких газов с поверхностью катализаторов [5]. Применительно к сложным многоатомным комплексам металлов с орга-

\* контактный автор [kvv@niic.nsc.ru](mailto:kvv@niic.nsc.ru)

ническими лигандами, являющимися CVD (Chemical Vapor Deposition) прекурсорами, имеется несколько работ по использованию ТПД в комбинации с другими методами (например, FTIR) для изучения поведения этих соединений на поверхности [6, 7]. При этом простая корреляция кривых ТПД всех частиц, выделяющихся в газовую фазу с поверхности, позволяет найти источник их образования и установить механизм поверхностной реакции. В тоже время значения кинетических параметров десорбции служит дополнением к общей картине поведения молекулы на поверхности.

В качестве объектов исследования были выбраны летучие  $\beta$ -дикетонатные производные палладия (II), являющиеся потенциальными прекурсорами для УФ-стимулированного осаждения пленок металлического палладия. Для выявления возможного влияния природы центрального атома на адсорбцию, наряду с исследованием ряда комплексов палладия (II), было проведено исследование нескольких комплексов меди (II), имеющих аналогичную структуру. На данном этапе решались следующие вопросы: 1) сохраняется ли молекула целой, пока остается на поверхности; 2) если происходит диссоциация, то каков состав продуктов; 3) как строение молекулы в ряду однотипных соединений влияет на время жизни молекулы на поверхности. Состав газовой фазы, энергию активации десорбции и частотный фактор определяли, используя метод ТПД с масс-спектрометрической регистрацией газовой фазы. Следует особо подчеркнуть, что наше исследование ориентировано на реальный технологический процесс получения пленок, поэтому подготовка поверхности проводилась аналогично типичным процедурам подготовки образцов в CVD экспериментах, когда поликристаллические подложки полируются, обезжириваются и отжигаются в вакууме.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были проведены на установке, сконструированной на базе времяпролетного масс-спектрометра МСХ-6 в качестве прибора, регистрирующего газовую фазу. Специально сконструированная система ввода образца состояла из испарителя, прогреваемого дозирующего клапана и реактора из нержавеющей стали с программируемым нагревом,

имеющим эффузионное отверстие непосредственно в ионный источник. Для регистрации сигнала использовался АЦП и программное обеспечение фирмы National Instruments Inc.

Навеска вещества (<5 мг) загружалась в испаритель. Весь рабочий объем откачивался при прогреве реактора до остаточного давления  $\sim 10^{-6}$  Па. Напыление вещества для ТПД экспериментов происходило в реакторе при 303 К, максимальная температура реактора – 473 К. Скорость линейного нагрева реактора,  $\beta = 5$  К/мин, одинакова для всех соединений. Скорость откачки в системе была довольно высокой  $V/S \sim 0,01$ .

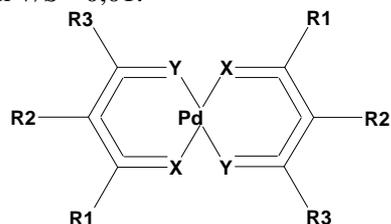


Рис. 1. Структура комплексов  $PdL_2$  (обозначения приведены в табл. 1)

Табл. 1. Исходные соединения  $PdL_2$

$PdL_2$	X	Y	R1	R2	R3
$Pd(acac)_2$	O	O	$CH_3$	H	$CH_3$
$Pd(ki)_2$	O	NH	$CH_3$	H	$CH_3$
$Pd(tfac)_2$	O	O	$CH_3$	H	$CF_3$
$Pd(ktfac)_2$	O	NH	$CH_3$	H	$CH_3$

Выбранные в качестве модельных соединений различные летучие комплексы палладия (II) (рис. 1, табл. 1) синтезированы нами и очищены сублимацией при пониженном давлении. Давление насыщенного пара большинства этих соединений было измерено методом потока [8], для некоторых из них – методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией газовой фазы. Данные по давлению насыщенного пара исследуемых комплексов использовались для подбора условий испарения с целью обеспечить близкие значения их молекулярных потоков.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ТПД для исследуемых соединений получали в широком диапазоне экспозиций. Учитывая, что количество активных центров и реальная площадь рабочей поверхности реактора изначально неизвестны, ТПД эксперименты проводили, начиная с больших степеней заполнения поверхности с пошаговым уменьшением

дозы в диапазоне  $\sim 2-0,01$  L. В результате удалось найти диапазон экспозиций, отвечающий монослойной адсорбции для всех соединений. Типичные кривые ТПД представлены на рис. 2. Для всех исследуемых соединений спектры ТПД представляют собой простые кривые с одним пиком без "хвостов" с резко спадающим задним фронтом. Основное различие наблюдалось в температуре максимума ( $T_m$ ). Для многослойной адсорбции характерно наличие единого переднего фронта кривых ТПД, при этом  $T_m$  постоянно увеличивается, а площадь пика линейно растет при увеличении экспозиции, что свидетельствует о процессе десорбции нулевого порядка или сублимации комплекса. Кривые ТПД для монослойной адсорбции, как правило, более симметричны вследствие поликристалличности поверхности, и положение пика не меняется в соответствующем диапазоне экспозиций, что свидетельствует о процессе десорбции первого порядка для всех исследованных соединений. Характерные кривые ТПД при монослойной адсорбции представлены на рис. 3.

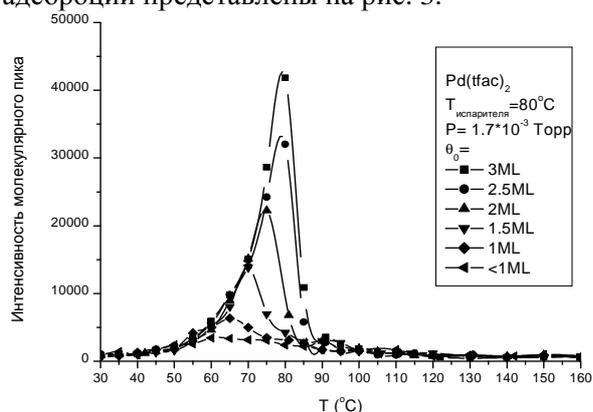


Рис. 2. Пример спектров ТПД в широком диапазоне концентраций

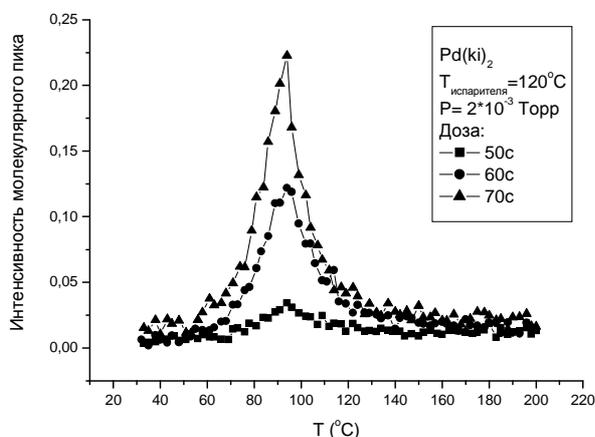


Рис. 3. Пример спектра ТПД в пределах монослоя

Кривые ТПД регистрировались не только для пика молекулярного иона комплекса металла, но и для пика протонированного лиганда HL, который является фрагментарным при ионизации электронным ударом, а также может быть продуктом диссоциативной адсорбции комплекса. Установлено, что ход ТПД кривой для HL и  $PdL_2$  совпадают. Это указывает, что HL является только фрагментарным пиком молекулярного иона исходного соединения, т.е. образования HL не происходит. Следовательно, можно говорить о простой физической адсорбции молекул на поверхности.

В расчетах кинетических параметров использовался крайовой метод Хабеншадена-Куперса [9] (ХК), минимизирующий зависимость энергии активации  $E_a$  и частотного фактора  $\nu$  от степени заполнения монослоя  $\theta$  в начале кривой ТПД. Для этого берутся 2–3 кривые ТПД с  $T_m = \text{const}$  при малых  $\theta_0$ , и результаты расчетов усредняются. Из линейного участка зависимости  $[\ln(\text{сигнал})] \propto (\ln \nu - E_a/RT) + n[\ln(\text{площадь под кривой})]$  по наклону прямой находят порядок десорбции. Так для всех исследованных комплексов был подтвержден порядок десорбции  $n$ , равный единице с точностью до сотой после запятой. Таким образом, данный способ расчетов вполне подходит и для подобного типа соединений. Далее для оценки  $E_a$  строится линейная зависимость  $\ln(I(T)/\theta^n) = \ln(\nu/\beta) - E_d/RT$  или в нашем случае  $\ln(\text{сигнал}/\text{площадь под кривой}) = \ln(B\nu/\beta) - E_a/RT$ , где  $B$  – некоторый коэффициент пропорциональности, связывающий площадь под кривой и  $\theta$ . Наличие этого коэффициента затрудняет точный расчет величины  $\nu$ , но дает возможность оценить ее порядок. Следует заметить, что линейная зависимость  $\ln(I(T)/\theta^n)$  от  $E_d/RT$  в нашем случае сохраняется в пределах первой трети диапазона температур под кривой ТПД, что больше доверительного интервала, предложенного в методе ХК; аналогичная ситуация, способствующая дальнейшему развитию этого метода, приведена в работе [10]. Поэтому в рамках задач, сформулированных выше, мы приводим среднее значение  $E_a$ , отвечающее процессу десорбции при постоянном  $\theta_0$ . Наиболее неопределенным параметром во всех известных методах обработки экспериментальных данных остается значение  $\nu$ . В нашем случае предэкспоненциальный множитель рассчитывался из

температуры максимума кривой ТПД  $\nu = E_a \beta / (RT_m^2) \exp(E_a / RT_m)$ . Результаты представлены в табл. 2. Теория дает значение  $\nu_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$  для легких атомов и молекул, однако несомненно, что данный параметр зависит от  $\theta$  и  $T$  [11]. Приведенные нами значения частотного фактора соответствуют температуре максимальной скорости десорбции, т.е. характеризуют процесс при  $\theta < \theta_0$ . Более того, при попытке оценить значение  $\nu$  из линеаризаций в методе ХК получаются величины того же порядка  $\sim 10^6 - 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Мы полагаем, что существенное отклонение порядка величины определенного нами параметра от "постулированного" не является следствием так называемого "компенсационного эффекта". Заметим также, что речь идет об адсорбции тяжелой многоатомной молекулы, для которой нельзя пренебрегать изменением поступательной и вращательной статистических сумм при сравнении адсорбированного и свободного состояния молекулы, а также всеми остальными особенностями поведения таких молекул на поверхности. С другой стороны, имеется сообщение [12], где показано, что  $\nu \approx 10^6 \text{ с}^{-1}$  для десорбции водорода с металлической поверхности при атмосферном давлении. Авторы объясняют это адсорбцией на дефектах, хотя здесь возникает целый ряд вопросов, рассмотрение которых выходит за рамки данной работы.

**Табл. 2.** Кинетические параметры десорбции для  $\text{PdL}_2$  (в приближении первого порядка реакции)

Комплекс	$E_a$ , кДж/моль	$\nu$ , $\text{с}^{-1}$
транс-Cu(tfac) <sub>2</sub>	53,1±5,1	$\sim 2,0 \cdot 10^6$
транс-Pd(tfac) <sub>2</sub>	53,7±4,5	$\sim 1,3 \cdot 10^6$
транс-Pd(ktfac) <sub>2</sub>	52,3±5,2	$\sim 1,7 \cdot 10^6$
Pd(acac) <sub>2</sub>	61,3±2,4	$\sim 5,3 \cdot 10^6$
транс-Pd(ki) <sub>2</sub>	66±8	$\sim 6,0 \cdot 10^6$

Полученные нами значения являются эффективными величинами, т.е. относятся к подложке в целом без отнесения к типу поверхности в отношении кристаллографической плоскости, типу атомов на поверхности и т.д. Зная кинетические параметры десорбции, можно оценить время жизни молекулы на поверхности:  $\tau_s = \nu^{-1} \exp(E_a / RT)$ . Поскольку предэкспоненциальный множитель для всех исследованных соединений имеет один порядок, то необходимо провести сравнение значений  $E_a$  при одной температуре. Из полученных данных

видно, что строение комплекса влияет на его адсорбцию, а именно структура наибольшей части комплекса, т.е. лиганда, определяет поведение молекулы на поверхности (табл. 1 и 2).

Сравнение комплексов палладия и меди показало, что для лигандов, имеющих фторированные заместители, кинетические параметры имеют довольно близкие значения, т.е. влияние специфических терминальных групп больше влияния природы координационного узла. Можно предположить, что взаимодействие терминальных групп молекул определяет взаимодействие молекул с поверхностью и между собой в монослое. Если сравнивать нефторированные комплексы с комплексами, содержащими более компактные метильные заместители, то различие в природе донорных атомов вокруг металла приводит к более заметным изменениям в кинетических параметрах десорбции для однотипных комплексов. Следовательно, фторсодержащие комплексы хуже адсорбируются на поверхности. Для алифатических комплексов палладия следует ожидать, что время жизни кетоиминатных комплексов будет больше, чем для дикетонатных. Таким образом, можно предположить, что среди исследованных соединений скорость роста при получении металлических пленок методом фотостимулированного CVD будет наибольшей при прочих равных условиях для  $\text{Pd}(\text{ki})_2$ .

## ВЫВОДЫ

Методом ТПД с масс-спектрометрическим способом регистрации сигнала изучена адсорбция ряда летучих комплексов палладия (II) на поликристаллической поверхности нержавеющей стали. Установлено, что в интервале температур 303–473 К для всего ряда соединений характерна физическая адсорбция. Определены кинетические параметры десорбции: порядок десорбции, энергия активации десорбции и частотный фактор. Показано влияние строения комплекса на кинетические параметры десорбции. На основании полученных данных произведен отбор наиболее перспективных прекурсоров для фотостимулированного осаждения пленок металлического палладия методом CVD.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-01021-а) и комиссии ЕС (проект MC-IF-39728 "ADALCO3").*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jasinski J.M., Meyerson B.S., Scott B.A.* Mechanistic studies of chemical vapor deposition // *Ann. Rev. Phys. Chem.* – 1987. – V. 38. – P. 109–140.
2. *Ma Q., Guo H., Gordon R.G., Zaera F.* Uptake of copper acetamidinate ALD precursors on nickel surfaces // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22, N 2. – P. 352–359.
3. *Cho Y.S., Cho S.I., Heo J.S. et al.* Thermal decomposition of  $Ti(O-iPr)_2(dpm)_2$  on Pt foil // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – V. 153, N 3. – P. C195–C201.
4. *Coyle J.P., Johnson P.A., DiLabio G.A. et al.* Three-step calcination synthesis of high-purity  $Li_8ZrO_6$  with  $CO_2$  absorption properties // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – 2844–2850.
5. *Falconer J.L., Schwarz J.A.* Temperature-programmed desorption and reaction: applications to supported catalysts // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 1983. – V. 25, N 2. – P. 141–227.
6. *Cirolami G.S., Jeffries P.M., Dubois L.H.* Mechanistic studies of copper thin-film growth from Cu(I) and Cu(II)  $\beta$ -diketonates // *JACS.* – 1993. – V. 115. – P. 1015–1024.
7. *Parameter J.E.* Copper CVD chemistry on a reactive substrate: bis(hexafluoroacetylacetonato)copper and hfacH on platinum (111) // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 11530–11541.
8. *Zharkova G.I., Sysoev S.V., Stabnikov P.A. et al.* Vapor pressure and crystal lattice energy of volatile palladium(II)  $\beta$ -iminoketonates // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2011. – V. 103. – P. 381–385.
9. *Habenschaden E., Koppers J.* Evaluation of flash desorption spectra // *Surf. Sci.* – 1984. – V. 138. – P. L147–L150.
10. *Miller J.B., Siddiqui H.R., Gates S.M. et al.* Extraction of kinetic parameters in temperature programmed desorption: A comparison of methods // *J. Chem. Phys.* – 1987. – V. 87, N 11. – P. 6725–6732.
11. *Чоркendorф И., Наймантсведрайт Х.* Современный катализ и химическая кинетика (Concepts of Modern Catalysis and Kinetics). – Москва: Интеллект, 2010. – 504 с.
12. *Johansson M., Lytken O., Chorkendorff I.* The sticking probability for  $H_2$  on some transition metals at a hydrogen pressure of 1 bar // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 128, N 3. – P. 034706–11.

Поступила 31.05.2011, принята 06.06.2011

Дослідження адсорбції летючих комплексів металів з органічними лігандами

**В.В. Крисюк, А.Є. Тургамбаєва, Г.І. Жаркова, П.А. Прозоров, І.К. Ігуменов**

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН  
просп. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск 630090, Россия, kvv@niic.nsc.ru*

*Досліджено кінетику адсорбції/десорбції ряду летючих комплексів паладію (II) з  $\beta$ -дикетонами та їхніми похідними на полікристалічній поверхні нержавіючої сталі. Склад газової фази, порядок десорбції, енергію активації десорбції і частотний фактор визначали, використовуючи метод температурно-програмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією газової фази. Встановлено, що для всього ряду сполук в інтервалі температур 303–473 К характерна фізична адсорбція. На підставі отриманих даних проведено відбір найбільш перспективних прекурсорів для отримання плівок металевого паладію методами пошарового і УФ-стимульованого осадження.*

**Study on Adsorption of Volatile Metal Complexes with Organic Ligands**

**V.V. Krisyuk, A.E. Turgambaeva, G.I. Zharkova, P.A. Prozorov, I.K. Igumenov**

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences  
3 Academician Lavrentiev Avenue, Novosibirsk 630090, Russia, kvv@niic.nsc.ru*

*We have studied the adsorption/desorption kinetics of a number of palladium(II) volatile complexes with  $\beta$ -diketones and their derivatives on polycrystalline stainless steel surface. The composition of gas phase, the order of desorption and relative activation energy, and the frequency factor have been found using TPD with mass spectrometric recording of the gas phase. Physical adsorption for the entire series of compounds has been found. The most promising precursors for UV-stimulated deposition of metallic palladium films have been selected basing on the data obtained.*