

на правах рукописи



НОВОЖИЛОВ МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ  
ПЛЕНОК НИКЕЛАТОВ И КОБАЛЬТИТОВ РЗЭ  
СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва, 2002

Работа выполнена на Факультете Наук о Материалах и кафедре неорганической химии Химического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук,  
профессор Кауль А.Р.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор Воронин Г.Ф  
(Химический факультет МГУ)

кандидат физико-математических наук,  
Муковский Я.М.  
(Московский Государственный Институт  
Стали и Сплавов)

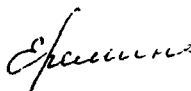
Ведущая организация: кафедра общей и неорганической химии  
Химического факультета  
Воронежского Государственного  
Университета

Защита состоится 25 октября 2002 г. в 16 часов 20 мин. на заседании Специализированного Совета Д 501.002.05 по химическим наукам при Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу 119899, Москва, Ленинские Горы, МГУ, Химический факультет, ауд. 337

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ

Автореферат разослан 25 сентября 2002 г.

Ученый секретарь Специализированного  
Совета, кандидат химических наук, ст. преп.



Еремина Е.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы В течение последних пятнадцати лет существенно вырос интерес к функциональным материалам на основе сложных оксидов. Это связано в значительной степени с открытием в середине 80-х годов явления высокотемпературной сверхпроводимости в сложных купратах. Благодаря работам по ВТСП возникло новое понимание химических и физических основ взаимосвязи структура-свойства в сложных оксидах. Среди оксидных функциональных материалов доминируют соединения с перовскитоподобной структурой. Эти вещества обладают огромным спектром электрофизических свойств: они могут быть как классическими диэлектриками и полупроводниками, так и обладать металлической или ионной проводимостью, могут быть диа-, пара-, ферро- и антиферромагнетиками, в них может проявляться взаимосвязь магнитных и электрических свойств (эффект колоссального магнитосопротивления), некоторые из них являются сверхпроводниками. Многообразием функциональных свойств объясняется возникновение отдельного направления в материаловедении – перовскитной микроэлектроники; работы в рамках этого направления посвящены созданию многокомпонентных микроэлектронных устройств – эпитаксиальных гетероструктур с индивидуальными слоями, которые состоят только из перовскитных тонкопленочных материалов.

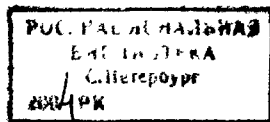
Одна из разновидностей функциональных материалов со структурой перовскита – это оксиды с металлической проводимостью (которые могут быть использованы в качестве электродных материалов) и соединения с переходом металл/изолятор (которые интересны для многих применений, например, для болометров – датчиков ИК излучения, оптических переключателей). Никелаты и кобальтиты РЗЭ, которым посвящена работа, относятся к данному классу материалов.

Получение многих оксидов в виде объемных фаз и порошков затруднено ввиду их нестабильности при высокой температуре синтеза. В частности, это верно для  $RNiO_3$  ( $R = Pr - Lu$ ) и  $RCoO_3$  ( $R = Tb - Lu$ ), которые, являясь соединениями переходных элементов в высоких степенях окисления, в керамическом виде могут быть получены только при давлении кислорода больше 100 бар. В тоже время практическое использование этих функциональных материалов в первую очередь видится в виде тонких пленок. При постановке настоящей работы предполагалось использовать явление эпитаксиальной стабилизации, которое позволяет эффективно решить проблему синтеза нестабильных соединений и одновременно получить материалы в необходимом состоянии – в виде тонких эпитаксиальных пленок.

Объектами исследования в данной работе были выбраны тонкие пленки в системах  $R-Ni-O$  ( $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho$ ) и  $R-Co-O$  ( $R = Gd, Tm, Lu$ ) на монокристаллических оксидных подложках. Пленки получали методом осаждения из паровой фазы (MOCVD).

Целью работы было детальное изучение процессов получения  $RNiO_3$  и  $RCoO_3$  в виде тонких эпитаксиальных пленок, а также изучение их свойств для превращения этих уже известных, но мало изученных соединений с интересными электрофизическими свойствами в реальные материалы электронной техники.

В соответствии с поставленной целью работы были сформулированы следующие задачи:



- развитие процесса MOCVD применительно к никелатам и кобальтитам РЗЭ;- выяснение возможности синтеза неустойчивых фаз с использованием эффекта эпитаксиальной стабилизации;
- выяснение роли структурных и термодинамических факторов, определяющих эпитаксиальную стабилизацию и связанные с ней возможности синтеза;
- исследование реальной структуры пленок и ее взаимосвязи с физическими свойствами;
- исследование возможности изменения свойств пленок путем легирования.

Все поставленные задачи являются актуальными проблемами химии твердого тела и материаловедения тонкопленочных функциональных материалов.

Научная новизна работы заключается в том, что пленки  $RNiO_3$  и  $RCoO_3$  были получены и систематически исследованы впервые. В рамках настоящей работы эффект эпитаксиальной стабилизации, проявления которого были замечены и ранее в форме образования неожиданных фаз в неоднородных равновесных ансамблях, был впервые целенаправленно использован для получения новых материалов. При этом были последовательно изучены факторы, определяющие силу эффекта.

Практическая ценность работы состоит в том, что впервые были получены и исследованы материалы (эпитаксиальные пленки  $RNiO_3$  и  $RCoO_3$ ) с перспективными для различных приложений электро-физическими свойствами. Также были систематически изучены различные аспекты эффекта эпитаксиальной стабилизации, который позволяет получать пленки соединений, неустойчивых в условиях обычного твердофазного синтеза.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на международных конференциях 7-th European Conference on Solid State Chemistry ECSSC'99 (Madrid, Spain, 1999), 10-th International Conference on High Temperature Materials Chemistry HTMC-X (Juelich, Germany, 2000), European Materials Research Society Meeting EMRS2000 (Strasbourg, France, 2000 – 3 доклада), Junior EuroMat2000 (Lausanne, Switzerland, 2000), International Conference "Thin film deposition of oxide multilayers. Industrial-scale processing" TFDOM-2000 (Vilnius, Lithuania, 2000 – 3 доклада), 6-th International Workshop "High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering" MSU-HTSC VI (Moscow-St.Petersburg, Russia, 2001), 13-th European Conference on Chemical Vapour Deposition EUROCD 13 (Athens, Greece, 2001), NATO advanced study institute "Chemical Physics of Thin Film Deposition Processes for Micro- and Nano-Technologies" (Kaunas, Lithuania, 2001), Всероссийская конференция "Химия поверхности и нанотехнология" (Хилово, Россия, 2002), а также на конференциях молодых ученых "Ломоносов" 2000, 2001, 2002 гг (МГУ, Москва)

Настоящая работа являлась частью исследований, выполнявшихся по проектам РФФИ (№ 98-03-32609а, 99-03-32590) и международным грантам Copernicus № ERBIC 15CT960735, INTAS IR-97-11954.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 статей и 13 тезисов докладов на конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста и содержит 80 рисунков и 17 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе обусловлена актуальность поставленной задачи, определены цели работы и указано, в чем заключается научная новизна работы.

Вторая глава представляет собой обзор литературы. В ней рассмотрены основные кристаллохимические закономерности, известные для фаз типа  $RM\text{O}_3$  ( $R = \text{PЗЭ}$ ,  $M = \text{Ni}$  и  $\text{Co}$ ). Рассматриваются литературные данные по синтезу и термическим свойствам этих соединений. Утверждается, что экспериментальные сложности синтеза неустойчивых никелатов и кобальтитов объясняют малую изученность этих соединений. В обзоре описаны известные аспекты нестехиометрии, термических, транспортных и магнитных свойств этих соединений. Отмечено, что получение и свойства тонких пленок описаны только для  $\text{LaNiO}_3$  и  $\text{NdNiO}_3$ , причем для последнего в момент выполнения данной работы. В обзоре приводятся теоретические аспекты и экспериментальные данные, связанные с получением тонких пленок нестабильных соединений за счет эффекта эпитаксиальной стабилизации.

По материалам обзора отмечается то, что пленки нестабильных никелатов и кобальтитов РЗЭ изучены крайне слабо (неизвестны закономерности получения пленок, особенности реальной структуры пленок, а также особенности электрофизических свойств этих материалов, связанные с тонкопленочным состоянием). Предполагается, что эпитаксиальные пленки этих неустойчивых соединений могут быть получены благодаря эффекту стабилизации на изоструктурной подложке.

В третьей главе работы описываются экспериментальные методы, использовавшиеся для получения и исследования изучаемых материалов.

### **Получение тонких пленок никелатов и кобальтитов**

Тонкие пленки были получены методом химического осаждения из паровой фазы (MOCVD). Существо метода сводится к тому, что компоненты получаемой пленки транспортируют в виде паров их летучих соединений к подложке, где происходит разложение паров и образование пленки требуемого состава. В качестве исходных летучих веществ были использованы диваловоилметанаты (2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионаты) РЗЭ и переходных металлов. Все исходные соединения были синтезированы в ходе работы. Были использованы две экспериментальные установки, различающиеся типом источника паров исходных веществ и типом реактора: с источником ленточного типа [1] и горячестеночным реактором (нагрев подложки осуществляли внешней печью), а также с источником порошкового типа [2] и "холодностеночным" реактором (подложка нагревается индуктивным способом). Осаждение проводили на следующие монокристаллические подложки:  $(001)\text{CaGdAlO}_4$ ,  $(001)\text{CaNdAlO}_4$ ,  $(001)\text{LaAlO}_3$ ,  $(001)\text{NdGaO}_3$ ,  $(001)\text{SrTiO}_3$ ,  $(001)\text{MgO}$ ,  $(001)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ , эпитаксиальную гетероструктуру  $(111)\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ . Основные условия осаждения пленок приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Условия осаждения пленок методом MOCVD.

Температура испарителя, °С	250
Температура осаждения, °С	680-900
Суммарный газовый поток, л/ч	30-60
Общее давление, мбар	13
Парциальное давление кислорода, мбар	6,5
Скорость осаждения, нм/мин	5-10
Толщина получаемых пленок, нм	50-600

### Физико-химические методы исследования пленок

Определение фазового состава, параметров элементарных ячеек и ориентации пленок производилось методом рентгеновской дифракции. Исследования проводили на дифрактометрах “Siemens D5000” (с вторичным монохроматором) и “Дрон-3М” с гониометрами в конфигурации Брэгга-Брентано. используя  $\text{CuK}\alpha$  излучение. Съемку в режиме  $\theta$ - $2\theta$  производили с шагом  $0.01^\circ$ – $0.05^\circ$ , в режиме  $\varphi$ -сканирования -  $0.05^\circ$ - $0.5^\circ$ , в режиме  $\omega$ -сканирования (кривые качания) –  $0.01^\circ$  Идентификацию фаз проводили с использованием базы дифрактометрических данных JCPDS.

2. Элементный анализ пленок проводили методом электрон-зондового рентгенолокального микроанализа на сканирующих электронных микроскопах CAMSCAN-4M, оборудованном системой EDAX, и Jeol 840A, оборудованном системой PGT IMIX, используя энергию электронного пучка 20 KeV и время накопления сигнала 60-180 сек. Анализ выполняли в трех точках на поверхности образца с площади 300 на 300 мкм, после чего полученные данные усредняли. Получаемый спектр обсчитывали на компьютере по процедуре ZAF-коррекции в предположении объемного образца Для анализа непроводящих пленок на них предварительно напыляли слой золота толщиной 20-40 нм (при ZAF коррекции золото включалось в расчет)

3. Морфологию поверхности пленок исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) Электронные микрофотографии снимали на микроскопах CAMSCAN-4M и Jeol 840A с увеличением до 15000. Изображения поверхности пленок методом АСМ получали при комнатной температуре на воздухе с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P4-SPM-M<sup>3</sup>DT (НТ-МДТ, Россия) и стандартных кантилверов из нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) (Park Scientific Instruments).

4. Колебательные спектры комбинационного рассеяния (КР) были получены в геометрии обратного рассеяния на спектрометре Jobin-Yvon T64000 с тройным монохроматором в вычитающей установке. Образец помещался под микроскоп Olympus BH2 с объективом 80x, поперечная локальность при этом составляла порядка 1.5 мкм. Спектры снимались с использованием газового аргонового лазера (линия 514.5 нм) в качестве источника первичного излучения. Спектры регистрировались при удельной мощности первичного лазерного излучения до  $150 \text{ кВт/см}^2$ , что отвечает выходной мощности лазера 300 мВт

5. Исследование пленок методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) было выполнено доцентом кафедры неорганической химии Химического ф-та МГУ И.Э. Грабоем на оборудовании Национального центра электронной микроскопии (г Дельфт, Нидерланды). Все наблюдения проводились на срезе перпендикулярном плоскости подложки. Образцы необходимой толщины (около 10 нм) готовили с использованием механической полировки и ионного утонения. Изображения были получены на микроскопе Philips CM30UT (с источником

электронов, работающим на эффекте холодной эмиссии, ускоряющее напряжение 300 КВ) Электронная дифракция проводилась при диаметре пучка в диапазоне 4 - 20 нм со временем экспозиции 0,1 – 5 с. Автор диссертации выполнял обработку полученных изображений и количественный анализ результатов, полученных данным методом. По микрофотографиям были определены в том числе толщины проанализированных пленок. Толщины всех остальных пленок рассчитывались относительно определенных методом ПЭМВР по ослаблению сигнала от подложки при анализе методом РСМА, полагая, что ослабление сигнала от элементов подложки в получаемом спектре пропорционально толщине пленки.

6. Измерение температурной зависимости сопротивления выполняли при помощи установки, созданной на базе цифрового мультиметра. Установка оборудована двумя ячейками для измерения сопротивления в интервале температур 77 - 373 К и для измерения сопротивления в интервале температур 293 – 1023 К. Измерения осуществляли по четырехконтактной схеме на постоянном токе. Для компенсации вклада термо-ЭДС на соединениях в цепи при малом значении измеряемого сопротивления, измерение автоматически производится при двух направлениях тока и полученные значения усредняются. Для измерения сопротивления пленочных образцов в них с помощью методики фотолитографии были сформированы мостики.

7. Исследование границы области термической стабильности пленок  $\text{LaNiO}_3$  проводили на модифицированной установке "Оксид", обеспечивающей контроль процессов поглощения или выделения газообразного кислорода различными неорганическими материалами. В проведенных экспериментах установку использовали для задания и контроля  $P_{\text{O}_2}$ -Т условий отжига пленок. Все эксперименты проводились при  $P_{\text{O}_2}=2.7 \cdot 10^{-6}$  бар (минимальное  $P_{\text{O}_2}$ , которое мог обеспечить кислородный насос). Методически исследование сводилось к измерению электрического сопротивления пленки, находящейся в реакторе, при ступенчатом повышении температуры и постоянном  $P_{\text{O}_2}$ . Сопротивление измеряли по двухконтактной схеме через 30 - 60 минут после задания нового значения температуры. Стационарным считали состояние, при котором сопротивление изменялось со скоростью не больше 0.02-0.05% в минуту.

В четвертой главе представлены результаты исследований и их обсуждение. Три основных аспекта работы обобщены ниже.

**Закономерности роста пленок в системах R-Ni-O и R-Co-O и обсуждение результатов в рамках модели эпитаксиальной стабилизации**

В настоящем разделе рассмотрена изученная нами взаимосвязь между материалом подложки, условиями нанесения, термодинамическими свойствами материала пленки (которые изменяются при варьировании РЗЭ в рядах  $\text{RNiO}_3$  и  $\text{RCoO}_3$ ) и толщиной слоя образующейся в пленке перовскитной фазы. Перовскитная фаза в пленках  $\text{RNiO}_3$  ( $R = \text{Pr, Gd}$ ) и  $\text{RCoO}_3$  ( $R = \text{Tm, Lu}$ ) была получена только при осаждении на подложки с перовскитоподобной структурой, которые обладают небольшим рассогласованием параметров элементарной ячейки с наносимой пленкой ( $\Delta = 0 - 6\%$ ):  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{CaGdAlO}_4$ . При осаждении в тех же самых условиях на подложку с большим рассогласованием параметров ячейки с пленкой (обычно осаждение проводили на две подложки одновременно, симметрично размещая их на подложкодержателе) мы наблюдали образование двухфазных пленок, состоящих из смеси простых оксидов РЗЭ и переходного элемента (Рис. 1.). В качестве таких неогерентных подложек были использованы  $\text{MgO}$  и  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ .

Необходимо отметить, что нарастающее искажение перовскитной кристаллической структуры никелатов и кобальтитов РЗЭ, развивающееся по мере уменьшения ионного радиуса  $R^{3+}$ , ведет к уменьшению термодинамической стабильности соединений в этих рядах. Уменьшение стабильности соединений проявляется в том, что равновесное давление диссоциации  $\text{RMO}_3$  систематически растет от  $R = \text{La}$  к  $R = \text{Lu}$ . Если твердофазный синтез  $\text{LaNiO}_3$  и  $\text{RCoO}_3$  ( $R = \text{La} - \text{Gd}$ ) при температурах 800 – 1000 °С возможен при  $P_{\text{O}_2} = 1$  бар, то менее стабильные соединения  $\text{RNiO}_3$  ( $R = \text{Pr} - \text{Lu}$ ) и  $\text{RCoO}_3$  ( $R = \text{Tb} - \text{Lu}$ ) образуются в керамическом виде только под повышенным давлением кислорода  $P_{\text{O}_2} > 100$  бар. За счет эффекта эпитаксиальной стабилизации образование фазы в виде эпитаксиальной пленки на монокристаллической подложке или ориентированного включения в монокристалле возможно в более широких пределах термодинамических условий ( $P$ ,  $T$ , состав), чем область равновесного существования фазы в объемном состоянии. Явление эпитаксиальной стабилизации имеет термодинамическую природу, что принципиально отличает его от явлений кинетической стабилизации, которая наблюдается в процессах закалки (когда метастабильное соединение сохраняется вследствие заторможенной кинетики перехода в равновесной состоянии) или при превышении скорости поступления реагентов из газовой фазы над скоростью их взаимодействия на подложке. Стабилизация фазы, находящейся в эпитаксиальном контакте, происходит вследствие того, что удельная поверхностная энергия когерентных границ раздела гораздо ниже, чем неориентированных границ (для эпитаксиальных границ  $\sigma < 200 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ , в то время как для границ в поликристалле  $\sigma = 800 - 2500 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ ) [3]. Поэтому  $\Delta_i G$  кристаллита, который растет в ориентированном виде на поверхности когерентной подложки или в виде эпитаксиального включения в монокристалле, будет более отрицательной величиной, чем для произвольно ориентированного кристаллита, являющегося частью поликристаллической пленки. Таким образом фазы в поликристаллическом и эпитаксиальном состоянии могут быть различными. В частности, равновесным поликристаллическим состоянием может являться смесь простых оксидов, а эпитаксиальным – сложный оксид (такая ситуация может реализоваться если в данных Р-Т-Х условиях сложный оксид в поликристаллическом состоянии нестабилен).

Нами экспериментально показано, что стабилизация неустойчивых фаз  $\text{RNiO}_3$  происходит только на изоструктурных (или когерентных) подложках, а на некогерентных подложках образуется фазовая композиция, равновесная согласно фазовой диаграмме, построенной для поликристаллического состояния вещества (Рис 1). В случае пленок  $\text{LaNiO}_3$  и  $\text{GdCoO}_3$  образование перовскитных фаз было зафиксировано как на когерентных, так и на некогерентных подложках, что объясняется устойчивостью этих соединений в условиях осаждения в поликристаллическом состоянии.

Как было показано, образование неустойчивых перовскитных фаз происходит только до определенной критической толщины пленки. При превышении критической толщины в верхнем слое пленки кристаллизуются фазовые композиции, которые должны образовываться согласно фазовым диаграммам для поликристаллического состояния вещества. Методом РФА было установлено, что пленки  $\text{PrNiO}_3/\text{LaAlO}_3$  толщиной 50 нм однофазны, в то время как увеличение толщины пленки до 400 нм ведет к кристаллизации смеси  $\text{PrO}_x + \text{NiO}$  в верхнем слое пленки, что проявляется в появлении рентгеновских рефлексов обоих простых оксидов. Аналогичные наблюдения были сделаны для пленок  $\text{LuCoO}_3/\text{SrTiO}_3$  толщиной 100 и 800 нм, соответственно. Рост пленки неустойчивого перовскита можно схематически проиллюстрировать Рис 2



Очевидно, что критическая толщина образования перовскита зависит от структурного соответствия материала подложки и пленки, а в случае идентичных структурных мотивов в плоскости эпитаксиального контакта - от рассогласования параметров ячеек материалов пленки и подложки. При росте пленки на подложке с большим рассогласованием эффект стабилизации ослабевает и толщина перовскитного слоя уменьшается. Установление точных значений критических толщин для определенных пар материалов пленки и подложки и определенных условий нанесения возможно по данным ПЭМВР. Однако наблюдения, сделанные нами на пленке  $\text{PrNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ , ставят под сомнение целесообразность указания точных значений, поскольку граница раздела фаз оказалась не плоской, а волнообразной. Т.е. перовскитная фаза исчезает при удалении фронта роста пленки от границы раздела с подложкой не скачкообразно, а постепенно

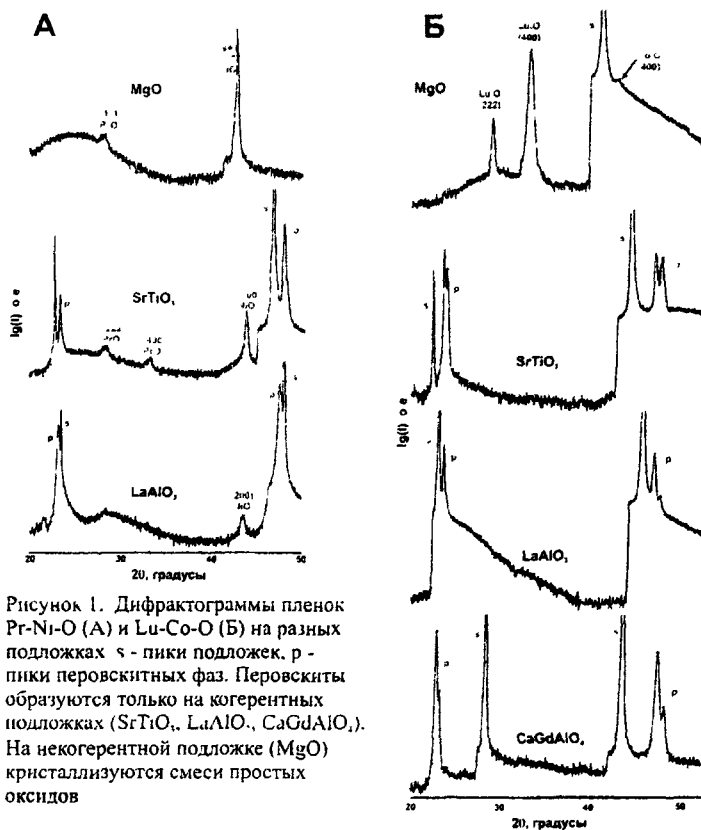


Рисунок 1. Дифрактограммы пленок  $\text{Pr-Ni-O}$  (А) и  $\text{Lu-Co-O}$  (Б) на разных подложках  $\gamma$  - пики подложек,  $\rho$  - пики перовскитных фаз. Перовскиты образуются только на когерентных подложках ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{CaGdAlO}_4$ ). На некогерентной подложке ( $\text{MgO}$ ) кристаллизуются смеси простых оксидов

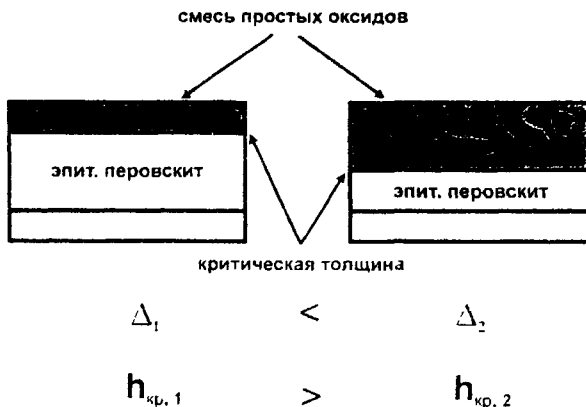


Рисунок 2. Иллюстрация образования пленки неустойчивого перовскита до некоторой критической толщины.

На примере пленок  $RNiO_3$  мы установили, что при переходе от соединения РЗЭ с большим радиусом к соединению РЗЭ с меньшим радиусом стабилизацию перовскитных фаз удается осуществить лишь минимизируя рассогласование параметров ячейки подложки и пленки. Так, если в пленках  $PrNiO_3$  и  $NdNiO_3$  заметное количество перовскитной фазы образуется при напылении на все подложки с перовскитоподобной структурой (даже на подложку  $SrTiO_3$  с рассогласованием параметров  $\Delta \sim 6\%$ ), то пленки  $SmNiO_3/SrTiO_3$  содержат только следы перовскитной фазы. При напылении менее стабильных  $EuNiO_3$  и  $GdNiO_3$  образование перовскитов наблюдается только на подложке с минимальным рассогласованием  $LaAlO_3$  ( $\Delta \sim 0,2\%$ ), а при переходе к  $HoNiO_3$  фаза не образуется даже на этой подложке. Описанная закономерность связана с уменьшением термодинамической стабильности фаз в ряду  $RNiO_3$ . При получении менее стабильных фаз необходимо использовать подложки, обеспечивающие большую энергию стабилизации, т.е. лучше согласующиеся по параметру ячейки с материалом пленки.

Другим фактором, влияние которого на эффект стабилизации было изучено на примере пленок  $LuCoO_3$ , является температура. Поскольку изменять  $P_{O_2}$  в широких пределах невозможно из-за методических ограничений процесса осаждения из паровой фазы, мы проводили осаждения при постоянном  $P_{O_2}$  и варьировали второй термодинамический параметр, который задается условиями эксперимента, - температуру. Как было показано, увеличение температуры осаждения приводит к уменьшению количества перовскитной фазы в пленках. На подложке  $SrTiO_3$  заметное количество  $LuCoO_3$  образуется при  $T \leq 800^\circ C$ , а осаждение при  $820^\circ C$  и  $850^\circ C$  приводит согласно РФА к образованию только следов перовскитной фазы. На подложке  $CaGdAlO_4$ , которая обладает меньшим рассогласованием параметров с пленкой\* и, следовательно, большим стабилизирующим эффектом, образование  $LuCoO_3$  наблюдается при более высокой температуре:  $T \leq 820^\circ C$ . Осаждение при более высокой температуре  $T = 850^\circ C$ , как и в случае пленок на  $SrTiO_3$ , ведет к образованию лишь следовых количеств перовскитной фазы. Итак, повышение температуры, которое способствует диссоциации кислорода из всех оксидов, приводит к уменьшению количества неустойчивой перовскитной фазы (т.е. к уменьшению критической

толщины пленки) Необходимо заметить, что постепенный характер исчезновения перовскитной фазы в пленках по мере увеличения температуры осаждения позволяет сделать важный вывод. Это говорит об изменении термодинамических свойств перовскитной фазы по толщине слоя, в котором она образуется. Действительно, если бы термодинамические свойства перовскита были бы неизменны по толщине, то критическая толщина не должна была бы зависеть от температуры, а температурная граница образования фазы должна была бы быть резкой. (Для обычного состояния оксида всегда есть граничные  $P_{O_2}$ - $T$  условия его существования, при уменьшении  $P_{O_2}$  или увеличении температуры соединение должно полностью продиссоциировать). Полученные же данные говорят о том, что энергия стабилизации уменьшается при удалении от границы раздела пленка/подложка, что означает градиент термодинамических свойств по толщине пленки.

Обобщение полученных данных по зависимости критической толщины от температуры и радиуса  $R^{3+}$  дает Рис 3. Если при данных параметрах толщина пленки лежит ниже построенной поверхности, то пленка состоит только из эпитаксиально стабилизированной фазы. Поверхности схематически построены в соответствии с моделью, изложенной в [4].

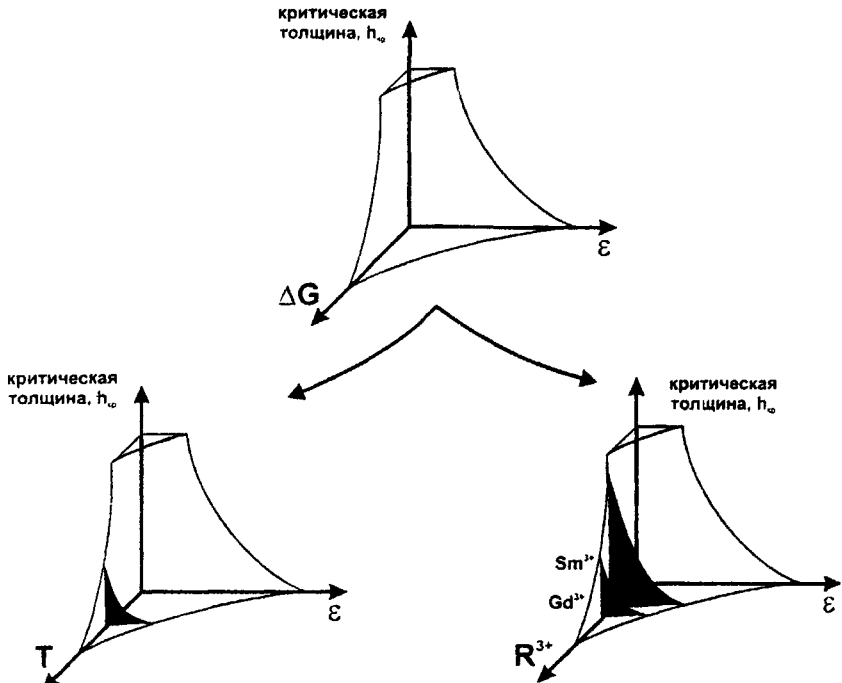


Рисунок 3 Зависимость критической толщины от  $\epsilon$  (рассогласования параметров элементарных ячеек пленки и подложки) и температуры (А) или радиуса  $R^{3+}$  (Б).

Согласно модели, построенной для полиморфного превращения между двумя фазами. критическая толщина определяется выражением:

$$h_{кр} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{(\Delta g_2 - \Delta g_1) + \frac{\mu}{1-\nu} \varepsilon^2} \quad (1)$$

где  $\sigma$  - удельная поверхностная энергия,  $\Delta g$  - изменение удельной объемной энергии Гиббса образования фаз, индекс 1 относится к более стабильной некогерентной фазе, а индекс 2 - к менее стабильной когерентной,  $\mu$  и  $\nu$  - модуль сдвига и коэффициент Пуассона для когерентной фазы,  $\varepsilon$  - рассогласование параметров ячеек подложки и когерентной фазы. Как следует из формулы (1), зависимость  $h_{кр}$  от энергии стабилизации гиперболическая, а от рассогласования параметров ячеек - типа  $1/\varepsilon^2$

### Особенности реальной структуры пленок $RNiO_3$ и $RCoO_3$

Поскольку кристаллическая структура всех изучаемых соединений отличается от идеальной кубической, то в пленках формируется доменная (вариантная) структура. Согласно литературным данным кристаллическая структура  $LaNiO_3$  является ромбоэдрической. Несмотря на это, при изучении пленок никелата лантана методами РФА и электронной дифракции не было зафиксировано проявлений искаженности структуры, что по-видимому связано с малой степенью искажения. Тем не менее при детальном анализе фотографий пленки  $LaNiO_3/SrTiO_3$ , полученных методом ПЭМБР, было установлено, что пленка состоит из ромбоэдрических доменов. Домены представляют собой узкие колонны с поперечным сечением 5 - 8 нм, и отличаются друг от друга направлением объемной диагонали ромбоэдрической ячейки. Отличие кристаллической структуры пленок  $LaNiO_3$  от идеально кубической было также подтверждено методом КР-спектроскопии.

Кристаллическая структура  $RNiO_3$  ( $R = Pr - Lu$ ) и  $RCoO_3$  ( $Gd - Lu$ ) относится к типу  $GdFeO_3$  (группа  $R\bar{3}m$ ) [5] и имеет орторомбическое искажение. Соотношение между элементарной орторомбической и примитивной перовскитной ячейками показано на Рис. 4А. Длинная ось орторомбической ячейки может быть ориентирована перпендикулярно поверхности подложки, либо лежать в плоскости подложки, поэтому могут образовываться два принципиально разных вида доменов: типа (001) и типа (110).

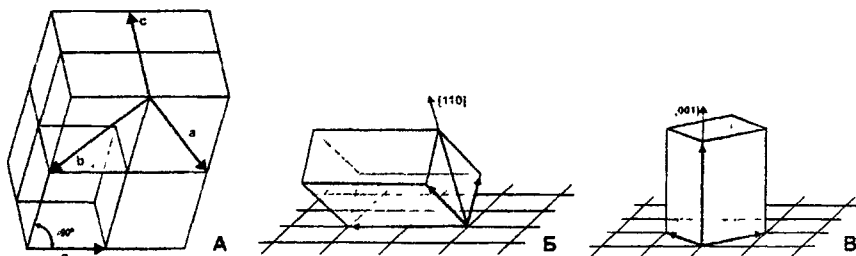
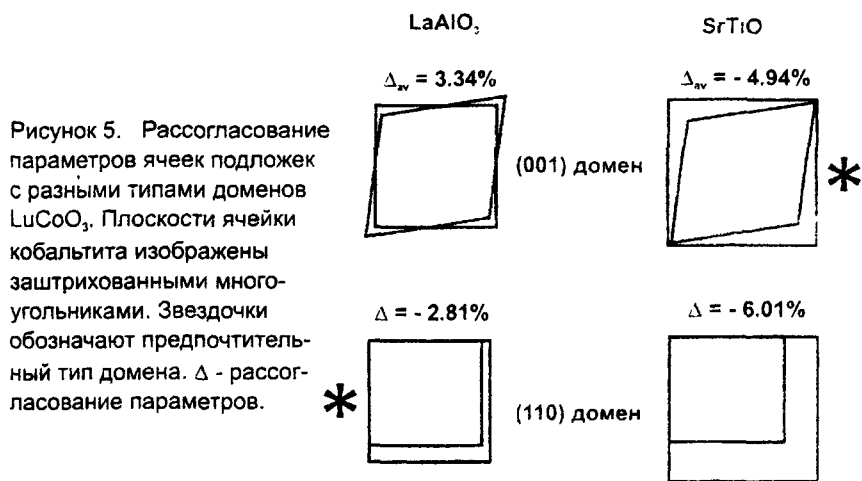


Рисунок 4. А - соотношение между базовой кубической и орторомбической ячейками; Б - ориентация орторомбической ячейки в доменах типа (110); В - ориентация орторомбической ячейки в доменах типа (001)

В доменах типа (001) длинный параметр орторомбической ячейки расположен перпендикулярно к плоскости подложки, а в доменах типа (110) ось  $c$ , лежит в плоскости подложки. Для каждого из таких доменов существуют две различные ориентации в плоскости подложки, поскольку все три параметра в орторомбической структуре различны. Эти различные ориентации доменов в плоскости подложки неразличимы при  $\theta$ -2 $\theta$ -сканировании, однако могут быть обнаружены при ф-сканировании образца.

Мы установили, что в пленках орторомбических никелатов РЗЭ на использованных подложках наблюдается образование только доменов типа (110), в то время как пленки кобальтитов на некоторых подложках содержат также и домены типа (001). Образование доменов двух типов в пленках кобальтитов проявляется в расщеплении рентгеновских рефлексов семейства (001) кубического перовскита (Рис. 1. Б) Ниже приведены результаты анализа доменной структуры пленок  $\text{LuCoO}_3$ . Согласно полученным экспериментальным данным количественное соотношение орторомбических доменов в них находится в сильной зависимости от типа подложки: на Рис 1 Б можно видеть, что в случае пленок с толщиной 100 нм на  $\text{SrTiO}_3$  интенсивности рефлексов от разных доменов примерно одинаковы, а на подложках из  $\text{CaGdAlO}_4$  и  $\text{LaAlO}_3$  доминирует домен (110). Для объяснения зависимости доменной структуры от состава пленки и типа подложки был проведен анализ рассогласования параметров элементарных ячеек на границе раздела. Результаты расчетов, которые иллюстрирует Рис 5, подтверждают, что  $\text{LaAlO}_3$  благоприятствует формированию (110)-домена В случае домена (001) отрицательное рассогласование одного из параметров существенно больше, а второго имеет положительную величину, что означает сжатие эпитаксиальных кристаллитов пленки под действием разницы кристаллохимических параметров пленки и подложки. Меньшие значения модуля упругости для процесса растяжения по сравнению с процессом сжатия позволяет утверждать, что сжатие происходит с большими энергетическими затратами, что делает образование домена (001) менее вероятным. Для роста пленки на подложке  $\text{SrTiO}_3$  предпочтительным является домен (001), так как среднее рассогласование по обоим параметрам  $(8.38+1.49)/2 = 4.94$  меньше, чем рассогласование в случае домена (110) С помощью закальных экспериментов было установлено, что в пленках  $\text{LuCoO}_3$  домены предпочтительной ориентации формируются в процессе кристаллизации пленок, а домены второго, энергетически менее выгодного типа, образуется при охлаждении, по-видимому, вследствие перехода мартенситного типа при релаксации термо-упругих напряжений Сравнение дифрактограмм пленок  $\text{LuCoO}_3$ , полученных при разной температуре, а также пленок различной толщины позволяет утверждать, что доменная структура пленок существенно зависит также и от этих параметров, влияющих на распределение и величину механических напряжений, под действием которых происходит двойникование.



Согласно изложенным представлениям в пленках никелатов, псевдокубический параметр которых заметно больше, чем у кобальтитов, образование доменов типа (001) маловероятно из-за большого положительного рассогласования параметров для данного типа доменов со всеми использованными подложками.

Интересной особенностью пленок  $RNiO_3$  ( $R = La, Pr, Nd$ ) является их напряженное состояние. Вследствие разницы параметров элементарных ячеек и коэффициентов термического расширения, на границе раздела с подложкой пленка находится под действием двумерных эпитаксиальными напряжений. Под действием них происходит деформация элементарной ячейки материала пленки. Модель эластического поведения пленок, согласно которой пленки находятся в поле механических напряжений, действующих в плоскости границы раздела пленка/подложка, была предложена для манганитов с перовскитоподобной структурой в [6]. Нами экспериментально было обнаружено, что эпитаксиальные пленки  $RNiO_3$  одного состава, нанесенные на разные подложки имеют различный аксиальный параметр элементарной ячейки, определяемый по пикам семейства плоскостей (001) на  $\theta$ -2 $\theta$  дифрактограмме (Рис. 6 А). Растягивающие напряжения возникают в том случае, когда параметр ячейки подложки превышает параметр ячейки пленки (пленка  $LaNiO_3$  на подложке  $SrTiO_3$ ), при этом происходит растяжение ячейки материала пленки в плоскости подложки и сжатие в перпендикулярном направлении (поскольку объем элементарной ячейки практически не изменяется). В случае подложки с меньшим параметром (пленки  $LaNiO_3$  на подложке  $LaAlO_3$ ) возникают сжимающие напряжения в плоскости подложки и растягивающие в перпендикулярном направлении (Рис. 6 Б). Параметры элементарных ячеек пленок  $RNiO_3$ , определенные по пикам семейства плоскостей (001) на  $\theta$ -2 $\theta$  дифрактогра приведены в Таблице 2. В случае пленок кобальтитов РЗЭ различия аксиальных параметров ячеек на разных подложках зафиксировано не было. По-видимому, двойникование, происходящее при формировании доменной структуры этих пленок, обеспечивает эффективный механизм релаксации эпитаксиальных напряжений.

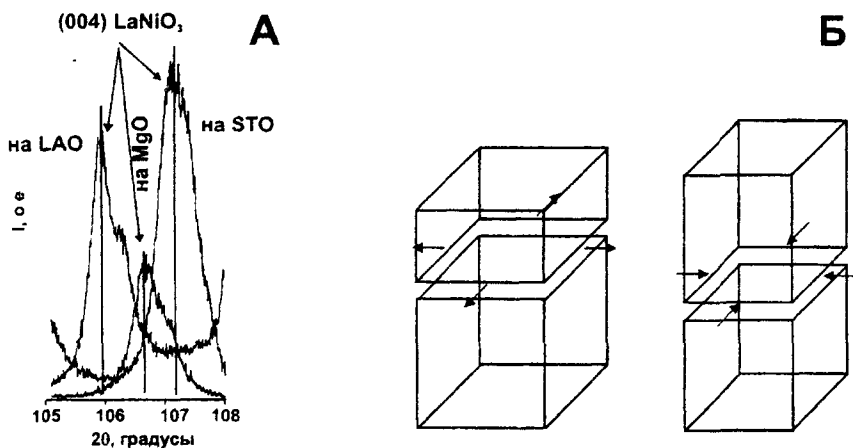


Рисунок 6 А - Дифрактограммы пленок  $\text{LaNiO}_3$  на подложках  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{SrTiO}_3$  на участке рефлекса (004), Б - схема тетрагонального искажения в пленок перовскитной структуры под действием эпитаксиальных напряжений на границе пленка-подложка.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек пленок  $\text{RNiO}_3$ .

	$\text{LaAlO}_3$	$\text{SrTiO}_3$
$\text{LaNiO}_3$	3.8620(3) Å	3.8215(7) Å
$\text{PrNiO}_3$	3.829(5) Å	3.799(7) Å
$\text{NdNiO}_3$	3.812(2) Å	3.799(1) Å

### Транспортные свойства пленок $\text{RNiO}_3$ и $\text{RCoO}_3$

Температурные зависимости удельного сопротивления пленок  $\text{RNiO}_3$  и  $\text{RCoO}_3$  приведены на Рис 7. Было установлено, что свойства пленок систематически изменяются в рядах этих соединений. Эта закономерность, установленная ранее для этих материалов в объемном состоянии, объясняется изменением валентного угла  $\text{M-O-M}$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  и  $\text{Co}$ ) при изменении ионного радиуса  $\text{R}^{3+}$ . Уменьшение валентного угла создает препятствие для двойного электронного обмена: интеграл перекрытия  $2d$ -орбиталей кислорода с  $3d$ -орбиталями переходного элемента пропорционален косинусу валентного угла. Общей тенденцией является уменьшение проводимости соединений при уменьшении ионного радиуса  $\text{R}^{3+}$ . Пленки  $\text{RNiO}_3$  демонстрируют резкий переход металл/изолятор при изменении температуры. Согласно литературным данным в случае никелатов (также как и в случае манганитов РЗЭ со структурой перовскита) при переходе металлической фазы в изолирующую среднее значение межатомных расстояний  $\text{Ni-O}$  скачкообразно увеличивается, а среднее значение валентных углов уменьшается [7, 8]. Эти структурные изменения отвечают тому, что в изолирующем состоянии перекрытие  $d$ -орбиталей переходного металла с орбиталями кислорода становится меньше.

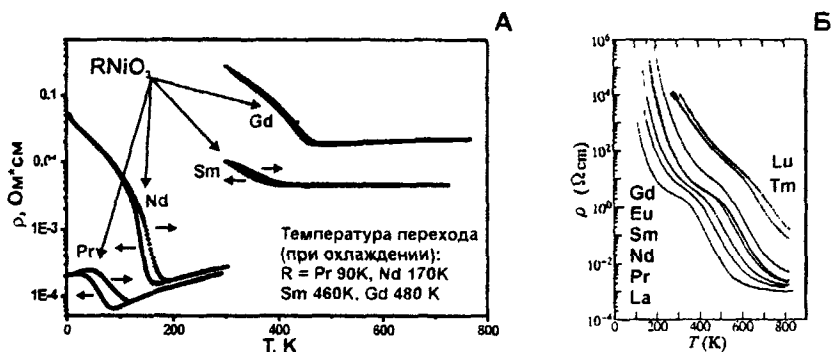


Рисунок 7 Транспортные свойства пленок  $\text{RNiO}_3$  (А) и  $\text{RCoO}_3$  (Б, для  $R = \text{La} - \text{Gd}$  приведены литературные данные, полученные на монокристаллах).

При некотором критическом значении валентного угла происходит локализация электронов и переход в изолирующее состояние. Температурный гистерезис сопротивления пленок объясняется характером фазового перехода (переход первого рода). Гистерезис становится более узким при увеличении температуры перехода, т.е. при переходе к соединениям с меньшим радиусом РЗЭ, что связано с увеличением скорости взаимопревращения изолирующей и металлической фаз.

Основной особенностью на температурной зависимости сопротивления пленок  $\text{RCoO}_3$  является характерный излом (Рис. 7 Б) Температура, при которой происходит перегиб, систематически увеличивается по мере уменьшения ионного радиуса РЗЭ. Физика электропереноса в данном классе соединений осложняется не только искажением элементарной ячейки, но и переходом кобальта из низкоспинового состояния  $t_{2g}^6$  в высокоспиновое  $t_{2g}^4 e_g^2$  или в состояние с промежуточным спином  $t_{2g}^5 e_g^1$ , происходящим в широком интервале температур. Именно этим переходом авторы [9] объясняют наличие двух резко различных по энергии активации участков температурной зависимости сопротивления. Данные о транспортных свойствах  $\text{TmCoO}_3$  и  $\text{LuCoO}_3$  в литературе отсутствуют. Мы показали, что температурные зависимости сопротивления этих соединений, измеренные в диссертационной работе на тонких пленках, соответствуют известным ранее данным для  $\text{RCoO}_3$  (Рис. 7 Б). Частичное гетероэвалентное замещение резко понижает сопротивление и энергию активации проводимости  $\text{Lu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  по сравнению с нелегированным  $\text{LuCoO}_3$ . Детальный анализ температурных зависимостей сопротивления пленок  $\text{RNiO}_3$  позволил установить, что свойства пленок заметно отличаются от свойств керамических образцов того же состава. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок  $\text{PrNiO}_3$  и  $\text{NdNiO}_3$  толщиной 100 нм на подложке из  $\text{LaAlO}_3$  приведены на Рис. 8. Как следует из этих зависимостей температуры перехода составляют 87 К (на охлаждение), 120 К (на нагрев) для  $\text{PrNiO}_3$  и 169 К (на охлаждение), 188 К (на нагрев) для  $\text{NdNiO}_3$ . Температуры перехода  $T_m$  пленочных образцов заметно ниже, чем температуры для соответствующих фаз в керамическом состоянии (135 К и 200 К, соответственно, по данным [10]). Вид зависимости сопротивления пленок и керамики от температуры в низкотемпературной области также заметно отличается: в пленках  $\text{PrNiO}_3$  присутствует второй переход. Однако мы



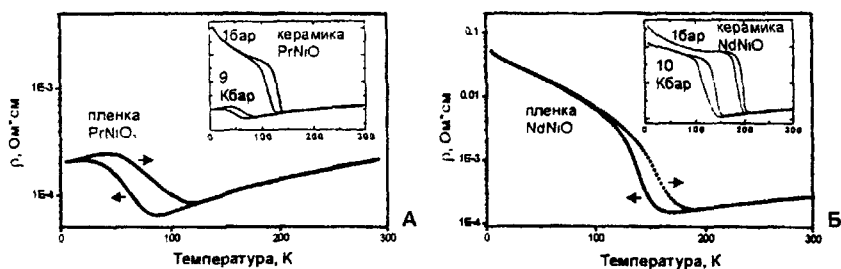


Рисунок 8 Температурные зависимости удельного сопротивления пленок  $\text{PrNiO}_3$  (А)  $\text{NdNiO}_3$  (Б) на  $\text{LaAlO}_3$ . На врезках приведены литературные данные для керамических образцов при атмосферном давлении и под внешним давлением (всестороннее сжатие).

обнаружили, что зависимости  $R(T)$  для пленочных образцов аналогичны таковым для керамических образцов, находящихся под внешним барическим давлением. В частности,  $T_{M-1}$  для пленочных образцов  $\text{RNiO}_3$  (Pr, Nd) совпадают с  $T_{M-1}$  керамических образцов под давлением 9000 бар. За понижение температур переходов, по-видимому, несут ответственность эпитаксиальные напряжения в пленке, возникшие из-за рассогласования параметров элементарных ячеек между пленкой и подложкой. Было установлено, что действием эпитаксиальных напряжений объясняется также отличие свойств пленок на разных подложках (например, температуры перехода в пленках  $\text{NdNiO}_3/\text{LaAlO}_3$  и  $\text{NdNiO}_3/\text{NdGaO}_3$  заметно различаются). По данным РФА и резистометрии в результате высокотемпературного отжига происходит частичная релаксация эпитаксиальных напряжений, которая проявляется в сближении параметров элементарных ячеек и температур перехода в пленках на разных подложках.

## ВЫВОДЫ

1. Методом осаждения из паров  $\beta$ -дикетонатов (MOCVD) впервые получены эпитаксиальные пленки термодинамически неустойчивых перовскитов  $RNiO_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) и  $RCoO_3$  ( $R = Tm, Lu$ ).

2 Показано, что образование перовскитов в пленках происходит благодаря эффекту эпитаксиальной стабилизации на структурно когерентных подложках, расширяющему Р-Т-Х область устойчивого существования фаз. Эффект эпитаксиальной стабилизации был впервые целенаправленно применен для синтеза новых функциональных материалов

3 Методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что образование перовскитной фазы в пленках происходит до некоторой критической толщины, уменьшающейся как с ростом величины рассогласования параметров ячеек между пленкой и подложкой, так и с увеличением нестабильности соответствующей объемной фазы в условиях роста пленок.

4 Показано, что в пленках никелатов РЗЭ после получения сохраняются эпитаксиальные напряжения. В отличие от них пленки кобальтитов релаксированы и состоят из доменов, преимущественная ориентация которых при росте пленки задается параметрическим соответствием с подложкой. Более сложная доменная структура, состоящая из доменов различных типов, формируется под воздействием термо-упругих напряжений, возникающих при охлаждении.

5. Продемонстрировано влияние эпитаксиальных напряжений и кислородной стехиометрии пленок  $RNiO_3$  на их электрические свойства, в том числе на температуру перехода металл/изолятор и энергию активации полупроводниковой проводимости

6. Температурные зависимости электропроводности пленок  $RCoO_3$  ( $R=Tm, Lu$ ) следуют известным закономерностям для керамических образцов кобальтитов РЗЭ начала ряда. Частичное гетеровалентное замещение резко понижает сопротивление и энергию активации проводимости  $Lu_{1-x}Ca_xCoO_3$  по сравнению с нелегированным  $LuCoO_3$ .

### Основное содержание диссертации изложено в работах:

- 1 Novojilov M.A., Gorbenko O.Yu., Graboy I.E., Kaul A.R., Zandbergen H.W., Babushkina N.A., Belova L.M. Perovskite rare earth nickelates in the thin film epitaxial state.- Appl Phys. Lett., 2000, v. 76, p. 2041 – 2043
2. Kaul A.R., Gorbenko O.Yu., Graboy I.E., Samoylenkov S.V., Novojilov M.A., Bosak A.A., Zandbergen H.W., Wahl G. Unusual phases and unusual phase equilibria in epitaxial thin oxide films - Schriften des Forschungszentrum Juelich, Reihe Energietechnik/Energy Technology, 2000, v 15,1, p. 669 – 674
3. Kaul A.R., Gorbenko O.Yu., Graboy I.E., Novojilov M.A., Bosak A.A., Samoylenkov S.V. Epitaxial phase stabilisation phenomena in thin oxide film growth.- Proceedings of International Conference "Thin film deposition of oxide multilayers. Industrial-scale processing", TFDOM-2000, Vilnius, Lithuania, 2000, p. 23 - 27
- 4 Amelichev V.A., Novojilov M.A., Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Guettler B. Non-destructive characterisation of epitaxial perovskite layers by Raman Spectrometry - Proceedings of International Conference "Thin film deposition of oxide multilayers Industrial-scale processing". TFDOM-2000, Vilnius, Lithuania, 2000, p 91 - 94

5. Gorbenko O Yu., Graboy I.E., Novozhilov M.A., Kaul A.R., Wahl G., Svetchnikov V.L. Perovskite heterostructures grown by MOCVD.- J de Physique IV France, 2001, v. 11, Pr3, p. 247 - 254.
6. Novojilov M.A., Gorbenko O Yu., Nikulin I.V., Graboy I.E., Kaul A.R., Babushkina N.A., Belova L.M. Epitaxial perovskite rare earth nickelates and their heterostructures with CMR manganites.- International Journal of Inorganic Materials, 2001, v. 3, p. 1165 - 1168.
7. Kaul A.R., Gorbenko O Yu., Graboy I.E., Samoilenkov S.V., Novojilov M.A., Bosak A.A., Zandbergen H.W., Wahl G. Epitaxial phase stabilization in thin films of complex oxides.- International Journal of Inorganic Materials, 2001, v. 3, p. 1177 - 1180.
8. Gorbenko O.Yu., Novojilov M.A., Graboy I.E., Amelichev V.A., Bosak A.A., Nikulin I.V., Kaul A.R., Guettler B., Wahl G., Babushkina N.A., Belova L.M., Zandbergen H.W. Lattice strain in the epitaxial thin films of perovskites.- International Journal of Inorganic Materials, 2001, v. 3, p. 1303 - 1305
9. Кауль А.Р., Горбенко О Ю., Грабой И.Э., Новожилов М.А., Босак А.А., Каменев А.А. Эпитаксиальная стабилизация фаз в тонких пленках сложных оксидов - Сборник трудов конференции "Химия поверхности и нанотехнология". Хилово. Россия. 2002 (в печати).

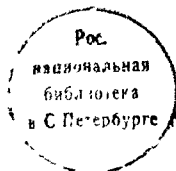
#### Цитируемая литература

- 1 Kaul A.R., Seleznev B.V. New principle of feeding for flash evaporation MOCVD devices.- J. de Physique. 1993, v. 3, p. C375 - C378.
- 2 Chuprakov I.S., Kaul A.R. Preparation of SnO<sub>2</sub> thin films by flash evaporation MOCVD technique.- J of CVD, 1993, v. 2, p. 123-134.
- 3 Sutton A.P., Balluffi R.W. Interfaces in Crystalline Materials - Oxford, England: Calendron Press, 1995
- 4 Kaul A.R., Gorbenko O Yu., Graboy I.E., Samoilenkov S.V. Epitaxial stabilization of oxide phases in thin films. в кн. Crystal growth and epitaxy in thin solid films: control of epitaxy, Editors: A. Perrin, M. Guillox-Viry, Kerala, India. Research Singpost, 2002 (в печати).
- 5 Gelle, S. Crystal structure of gadolinium orthoferrite, GdFeO<sub>3</sub> - J Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 1236 - 1239.
- 6 Gorbenko O Yu., Bosak A.A., Kaul A.R., Babushkina N.A., Belova L.M. Colossal magnetoresistive thin films of (La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>)<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> prepared by aerosol MOCVD - Chemical aspects of electronic ceramics processing, MRS Proceedings, 1998, v. 495, p. 333
- 7 Radaelli P.G., Iannone G., Marezio M., Hwang H.Y., Cheong S.-W., Jorgensen J.D., Argyriou D.N., 1997. Phys. Rev. B, v. 56, p. 8265.
- 8 Medarde M.L. Structural, magnetic and electronic properties of RNiO<sub>3</sub> perovskites (R = rare earth).- J. Phys.: Condens. Matter, 1997, v. 9, p. 1679 - 1707.
- 9 Yamaguchi S., Okimoto Y., Tokura Y., Phys. Rev. B, 1996, v. 54, №16, p. R11 22-R11 25
- 10 Lacorre P., Torraine J.B., Pannetier J., Nazzari A.L., Wang P.W., Huang T.C. Synthesis, crystal structure, and properties of metallic PrNiO<sub>3</sub>: comparison with metallic NdNiO<sub>3</sub> and semiconducting SmNiO<sub>3</sub> - J Sol. St. Chem., 1991, v. 91, p. 225 - 237.

РНБ Русский фонд

2004-4

9683



07 ОКТ 2002

Подписано в печать 24.09 2002 года. Заказ № 110.

Формат 60x90/16. Усл. печ. л. 1,5 . Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе в отделе оперативной печати и информации  
Химического факультета МГУ.