

А.І.Герасимчук, Л.І.Железна, О.О.Роговцов, О.К.Трунова

МОЛЕКУЛЯРНЕ ПРОЕКТУВАННЯ ПРОЦЕСІВ ОСАДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУР КОБАЛЬТУ НА ПОВЕРХНЮ КАРБОНОВИХ МІКРО- І НАНООБ'ЄКТІВ

Проведено теоретичний аналіз взаємодії продуктів фрагментації комплексного прекурсорю $\text{Co}(\text{AA})_2\text{G}_2$ з наноструктурами карбону (нанотубулярних і алмазоподібних), які утворюються при хімічному осадженні з газової фази даної сполуки. Сформульовані умови формування продукту розкладу β -дикетонатного комплексу кобальту на цих поверхнях. Для експерименту обрані зразки покриттів на синтетичному алмазі і на вуглецевих нанотрубках. Методами скануючої електронної мікроскопії і електронної мікроскопії високої роздільної здатності досліджено металооксидні структури кобальту і показано, що хімічний склад і морфологія одержаних структур відповідають запропонованій теоретичній моделі.

ВСТУП. Нанорозмірні покриття надають матеріалам і виробам нові властивості, які здатні знайти їм нові області застосування у всіх галузях діяльності. Пошук шляхів одержання наноструктур на поверхні нано- і мікромасштабних об'єктів великою мірою є спорідненим. Важливим завданням є вироблення уніфікованого шляху проектування синтезу і прогнозованого отримання необхідних наноматеріалів.

Практикою поставлене завдання металізації порошку синтетичного алмазу (розмір частинок 50 мкм) металічним кобальтом, інтеркаляції на вуглецеві нанотрубки кобальту. Частилки алмазного порошку з нанесеним на них покриттям можуть бути використані для виготовлення абразивного інструменту і композиційних матеріалів [1–4].

Для отримання таких наноконкомпозитів перспективним є метод низькотемпературного піролізу при застосуванні летких координаційних сполук на основі різнолігандних комплексів завдяки відносній легкості видалення продуктів розкладання цих сполук. Метод піролізу сольових композицій комплексів різних металів дозволяє одержувати порошкові і керамічні складні оксидні матеріали, а також плівкові і товстошарові функціональні покриття на різних носіях [5].

Інтерес, який проявляється до легкості і термостабільності комплексів металів з різними β -дикетонами (dik), обумовлений можливістю їх використання для осадження продуктів розкладу з газової фази, зонної очистки металохелатів і багатьма іншими питаннями. Гідрати β -дикетон-

натів двовалентних перехідних металів мають низьку леткість [6], що можна пояснити утворенням нелетких гідроксо- або оксосполук при температурах, потрібних для сублімації комплексів. Відомо, що пентандіонат-2,4 кобальту є малолетким тетрамером або кристалогідратом, що втрачає воду при 100 °С, при температурі 200 °С починає руйнуватися, відщеплюючи молекули ліганду [7]. Для ацетилацетонатів $3d$ -металів характерне приєднання нейтральних донорних лігандів (Q), що приводить до утворення різнолігандних комплексів складу $\text{M}(\text{dik})_2\text{Q}_n$ ($n=1, 2$).

Синтезовано та досліджено велику кількість різнолігандних комплексів β -дикетонатів $3d$ -металів з органічними лігандами [8, 9]. Як правило, в таких комплексах значно зростає леткість, оскільки в них виключається гідроліз та олігомеризація. Різнолігандні β -дикетонатні $3d$ -комплекси можна одержати взаємодією несольватованих моносполук з додатковими лігандами (Q), або реакцією заміщення — при взаємодії Q з гідратованими β -дикетонатами металів (донорна здатність Q має бути вищою, ніж у води). Спираючись на дослідження, проведені науковцями ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАНУ [9], зроблено висновок, що для отримання металічного кобальту слід використовувати адукт ацетилацетонату кобальту з гідразинном. Гідразин, входячи до складу комплексу, перешкоджає формуванню олігомера та сприяє утворенню легкої і термостійкої сполуки. При термічному розкладі комплексу виділяється металічний кобальт, оскільки при термодеструкції комплексу гідразин, що

відщеплюється, створює відновлювальну атмосферу в реакторі.




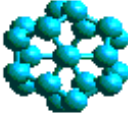
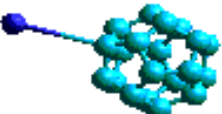
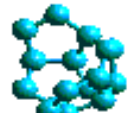
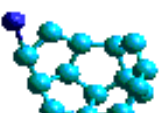
Мета нашої роботи: провести квантово-хімічні оцінки взаємодії прекурсору ($\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2$) з поверхнею карбону та експериментальні дослідження по отриманню наноструктур кобальту на поверхні карбонових нанотрубок і алмазного порошку, порівняти результати розрахунків з даними експерименту.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтезовано легкий адукт ацетилацетонату кобальту з гідразиним ($\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2$) за методикою [9] (температура сублимації — 165, відщеплення гідрозину — 230, розкладу — $>270^\circ\text{C}$).

Ефективність взаємодії прекурсору $\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2$ з поверхнею карбону (алмазоподібної та нанотубулярної) оцінили методом РМЗ, провівши квантово-хімічні розрахунки молекул основного ліганду (ацетилацетону АА), гідрозину, прекурсору $\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2$, модельних карбонових структур та продуктів їх взаємодії. Ефективність каналів реакції з алмазною ґраткою визначали, розраховуючи молекули замкнутої фулеренової алмазоподібної структури C_{20} та зв'язок з цією молекулою атома кобальту. Для оцінки взаємодії кобальту з крайовими атомами нанотубулярних структур створено модельну структуру C_{16} та розраховано зв'язок з цією структурою атома кобальту (таблиця).

У координаційному вузлі $\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2$ міцність зв'язку кобальту складає 502.72 ккал/моль, тобто в середньому на один координаційний зв'язок припадає 83.79 ккал/моль. При підведенні енергії до комплексу $\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2$ близько 100 ккал/моль починається деструкція координаційного вузла і всього прекурсору з виділенням металічного кобальту. З отриманих результатів, враховуючи енергію зв'язку $E_{\text{Co}-\text{C}_{16}}$ і $E_{\text{Co}-\text{C}_{20}}$ для вуглецевих нанотрубок, можна зробити висновок, що при осадженні на нанотубулярних структурах основна частина продукту буде формуватися на початкових стадіях фрагментації молекули прекурсору і концентруватися на відкритих кінцях нанотрубок (енергія зв'язку $E_{\text{Co}-\text{C}_{16}}=184.04$, що на порядок вище $E_{\text{Co}-\text{C}_{20}}=18.74$ ккал/моль). При осадженні на поверхню алмазоподібних структур осад утворюватиметься на стадії повної фрагментації молекули прекурсору, яка знаходиться на поверхні.

Розрахунок енергії прекурсора та його взаємодії з карбовими структурами

Молекула	Структура	$E_{\text{повн}}^*$, ккал/моль
Ацетилацетон (АА)		-29678.56
Гідрозин		-8833.02
Co		-18017.83
$\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2$		-95543.72
C_{20}		-54036.18
CoC_{20}^{**}		-72072.76
C_{16}		-43065.39
CoC_{16}^{***}		-61267.53

* $E_{\text{повн}}$ — повна енергія; ** енергія зв'язку складає 18.74, *** 184.04 ккал/моль.

Формування наноструктур плазмохімічним методом і методом спреї-піролізу. Для газофазного формування наноструктур (НС) в якості прекурсорів використовували адукт ацетилацетонату кобальту з гідрозиним. Саме у цього прекурсора температура сублимації не перевищує 170°C і при високому тиску насиченої пари одним з варіантів розкладу сполуки є фрагменти металічного кобальту і газоподібні фрагменти ліганду.

Тонкі плівки осадів НС одержували як плазмохімічним методом, так і спреї-піролізом на ус-

тановках, розроблених в ІЗНХ НАНУ [10–12].

В установці Плазма 600-ТМ плазмовий низькотемпературний розряд потужністю 0.2–0.7 кВт і частотою 13.5 МГц збуджується ємнісним способом при тиску в робочій камері 40–266 Па (0.3–2 Торр). В якості газу-носія застосовували азот, а реакційного газу при синтезі оксидних плівок — аргон. Вихідний реагент вміщувався в кварцеву ампулу випаровувача з калібруванням отвором. Використання ампул з різним діаметром вихідного отвору (від 0.2 до 1.2 мм), а також управління швидкістю потоку газу-носія і температурою випаровування дозволило контролювати надходження вихідного реагенту в зону осадження.

Для виключення осадження порошку реагенту проводився розігрів до температури, що перевищує температуру його випаровування на всій ділянці: від випаровувача до зони плазмового розряду. Підкладки нагрівали за допомогою резистивного нагрівача. Температуру вимірювали термопарою з точністю до 1 °С. Нагрівач і термопара були захищені від впливу плазми екраном з алюмінієвої фольги. НС оксидів металів осаджувалися на порошок синтетичного алмазу (розмір часток 50 мкм). За концентрацією реагентів слідували по величині тиску в робочій камері. Оскільки її розміри досить великі (довжина — 300, діаметр — 200 мм), для досягнення задовільної швидкості росту покриття виникла необхідність збільшення концентрації прекурсору в безпосередній близькості від підкладок. З цією метою подачу реагентів у зону осадження здійснювали по кварцевій трубці, довжина якої визначалася залежно від технологічних умов нанесення НС і становила 120–170 мм. У процесі проходження по кварцевій трубці реагенти перебували під впливом плазмового розряду, що сприяло їх переведенню в реакційноздатний збуджений стан.

При отриманні НС на порошок синтетичного алмазу (розмір часток 50 мкм) методом спреї-піролізу дослідження проводили на установці на основі ультразвукового нібулайзера Альбедро. Робоча частота випромінювача — 15 кГц, потужність п'єзоелемента — 40 Вт. У реакторі мікрокраплі диспергованого розчину $\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2$ потоком

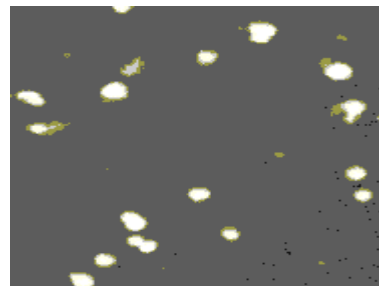


Рис. 1. SEM-зображення покриття на порошок синтетичного алмазу (масштабна мітка 500 нм).

очищеного від пилу повітря переносяться на зразок алмазної крихти з температурою 290–300 °С, де відбуваються процеси випаровування розчинника, термічного розкладу прекурсору та формування і росту НС. Час експозиції напылення складав 20 хв. На рис. 1 наведено SEM-зображення структур покриття. Воно складається з окремих точкових утворень наближено сферичної форми з розміром близько 100 нм.

Аналіз EDX складу осаду НС на обраній ділянці зразка (рис. 2) різноманітний і, в основно-

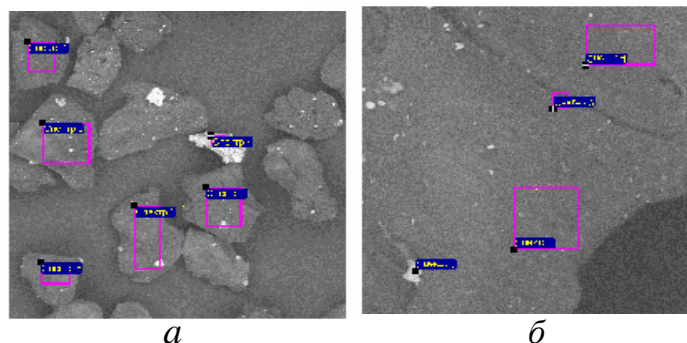


Рис. 2. Аналіз EDX складу осаду утворених НС на обраній ділянці зразка.

Спектр а	C	N	O	Na	S	K	Co
Ділянка 1	97.20		1.05	0.06		0.15	1.54
2	97.36		1.39	0.05		0.16	1.05
3	98.45		0.96			0.16	0.43
4	34.31	3.69	5.84	0.85	1.29	3.39	50.63
5	97.31		1.17			0.10	1.41
6	98.30		0.97			0.19	0.54

Спектр б	C	N	O	Na	Si	S	K	Co
Ділянка 1	55.68	8.24	12.12	0.48	0.18	1.79	4.64	16.87
2	93.92		2.47	0.28			0.26	3.07
3	99.63		0.28				0.08	0.00
4	99.21		0.20				0.03	

му, відповідає нестехіометричному оксиду кобальта, хоча аналіз більш великого агломерату вказує на утворення металевого кобальту з окисленою поверхнею.

Формування НС методом просочення зразка розчином прекурсор з подальшим відпалом. Останнім часом все більш суворими є вимоги до одержуваних наноструктурованих і багатошарових матеріалів, властивості яких визначаються їх морфологічними характеристиками і хімічним складом. Для досягнення необхідних властивостей треба забезпечити однорідність у розподілі розмірів часток. Зміна геометричних розмірів сформованих кластерів покриття в одному шарі не повинна перевищувати 20 % від середнього значення. Не знижуючи значення CVD-методу для синтезу наноструктур, відзначимо, що виконання всіх цих вимог у рамках цього методу ускладнено. В процесі CVD найважливішою характеристикою є легкість, однак є велика кількість координаційних сполук, тиск пари яких низький в інтервалі температур 200–500 °С, а їх термічний розклад відбувається при порівняно низьких температурах (300–800 °С). Для таких координаційних сполук необхідне нанесення конденсованої фази на підкладку безпосередньо з подальшим реакційним випарюванням та видаленням летких продуктів розкладу і осадженням на підкладці наноструктурованих продуктів. Просте нанесення реагенту передбачає подальший прогрів підкладки з метою видалення фракції розчинника і можливе осадження гомогенної твердофазної фракції прекурсор на підкладці.

Проведено дослідження синтезу структур кобальту на алмазному порошку (ГОСТ 9206-80) методом просочування зразка розчином прекурсор з подальшим відпалом. Одержані зразки плівок вивчені за допомогою рентгенівської енерго-дисперсійної спектроскопії (EDX), яка дозволила безпосередньо оцінити елементний склад і структуру метало-оксидного шару. На рис. 3,а наведено SEM-зображення структур покриття. Масив покриття складається із сукупності довільно зрощених між собою кристалів, які росли на загальну основу. Частинки, розмір яких становить 80–100 нм, хаотично розташовані на підкладці, мають вигляд кристалічних щіток. Аналіз EDX складу осаду утворених НС на обраній

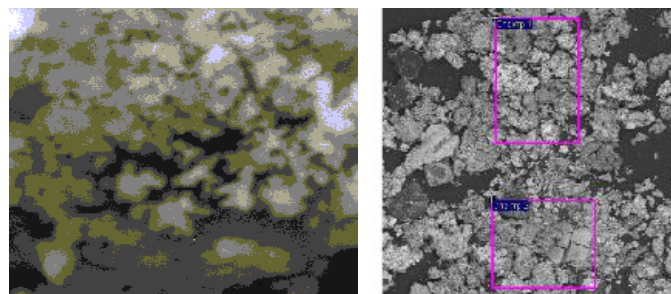


Рис. 3. SEM-зображення структур покриття (а) та аналіз EDX його складу на обраній ділянці зразка (б).

Спектри відхилення	С	О	К	Со
Ділянка 1	21.41	10.90	8.40	48.72
2	25.49	13.30	13.05	39.28
Відхилення середнє	23.45	12.10	10.73	44.00
стандартне	2.88	1.70	3.29	6.67
максимальне	25.49	13.30	13.05	48.72
мінімальне	21.41	10.90	8.40	39.28

ділянці зразка (рис. 3,б) вказує на те, що в основній масі (не враховуючи домішки) покриття складається з нестехіометричного оксиду кобальту (знижений вміст кисню).

Виконано дослідження синтезу металевих та оксидних структур кобальту на вуглецевих нанотрубках методами спреї-піролізу і просочування зразка розчином прекурсор з подальшим відпалом. В якості прекурсор використаний β-дикетонатний комплекс кобальту з гідразином. За допомогою електронної скануючої мікроско-

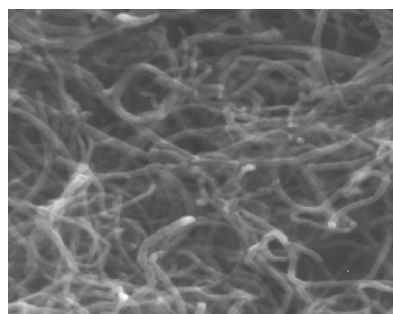


Рис. 4. SEM-зображення осаду утворених НС на вуглецевих нанотрубках та аналіз EDX його складу (масштабна мітка 200 нм).

Спектр	$V_{\text{стат}}$	С	О	Si	S	Cl	Fe	Co	Zn
Ділянка 1	Так	50.83	18.87		0.18		6.49	22.41	1.23
2	”	80.06	8.36	0.08	0.14	0.06	1.18	9.47	0.63

пії вивчено морфологію отриманих структур (рис. 4). За результатами аналізу, структури є утвореннями сферичної форми з середнім розміром 20 нм, які мають торцеве розміщення на вуглецевих нанотрубках.

Енергодисперсійним методом (EDAX) визначено елементний склад одержаних сполук. Аналіз EDX складу осаду наноструктур на вуглецевих нанотрубках вказує на утворення частинок, що складаються, як і при плакуванні алмазного порошку, з нестехіометричного оксиду кобальту (занижений вміст кисню). Оскільки в дослідах були використані не очищені від каталізатора вуглецеві нанотрубки, в елементному аналізі покриття присутні значні кількості заліза та цинку.

ВИСНОВКИ. При порівнянні результатів експерименту по отриманню наноструктурованих осадів на поверхні вуглецевих нанотрубок з результатами квантово-хімічних розрахунків взаємодії прекурсора з поверхнею карбону спостерігаємо їх узгодження: утворення осаду йде на торцях вуглецевих трубок, де енергія зв'язку кобальту з вуглецевим фрагментом CoC_{16} на порядок вище, ніж зв'язок кобальту з вуглецем у фулереновій структурі CoC_{20} . Квантово-хімічне моделювання дослідження можливих каналів взаємодії продуктів фрагментації комплексного прекурсору $\text{Co}(\text{AA})_2\text{G}_2$ з наноструктурами карбону знайшло своє підтвердження в практичній реалізації.

РЕЗЮМЕ. Проведен теоретический анализ взаимодействия продуктов фрагментации комплексного прекурсора $\text{Co}(\text{AA})_2\text{G}_2$ с наноструктурами углерода (нанотрубчатые и алмазоподобными), которые образуются при химическом осаждении из газовой фазы данного соединения. Сформулированы условия формирования продукта разложения β -дикетонатного комплекса кобальта на этих поверхностях. Получены образцы покрытий на синтетическом алмазе и на углеродных нанотрубках. Исследования методами сканирующей электронной микроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения металлооксидных структур кобальта показывают, что химический состав и морфология полученных структур соответствуют предложенной теоретической модели.

SUMMARY. The theoretical analysis of interaction of $\text{Co}(\text{AA})_2\text{G}_2$ precursor fragmentation products which appear at the chemical vapor deposition with the nanotubular and diamond-like carbon structures were carried out. Laid down condition formation of cobalt as a product of destruction of the complex precursor on these surfaces. For an experiment select standards of coverages are on a synthetic diamond (size of particles of 50 mkm) and on carbon nanotubes, got by the plazmochemical methods, the sprepyrolysis and by the method of impregnation of standard by solution of precursor with the subsequent annealing. Research by scanning electronic microscopy and electronic microscopy of high resolution methods threw structures of oxide of cobalt shows that chemical composition and morphology of the got structures answer the offered theoretical model.

ЛІТЕРАТУРА

1. Железнова Л.И., Роговцов А.А., Герасимчук А.И. // II Международ. конф. "Прикладная физико-неорганическая химия". -Севастополь, 23–26.09.2013. -С. 154.
2. Dong A., Ren N., Tang Y. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2003. -**125**. -P. 4976–4977.
3. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. // Неорган. материалы. -2005. -**41**, № 10. -С. 1159–1175.
4. Shan Y.Y., Gao L. // Chem. Lett. -2004. -**33**, № 2. -P. 1560–1561.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. -М. ФИЗМАТЛИТ, 2005.
6. Мошьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов металлов. -М.: Мир, 1967.
7. Гуревич М.З., Сас Т.М., Лебедева Н.Е. и др. // Журн. неорган. химии. -1972. -**17**, № 4. -С. 1073–1077.
8. Батыр Д.Г., Балан В.Т., Марченко Г.Н. // Изв АН Молд. ССР. Сер. биол. и хим. наук. -1973. -**1073**, № 1. -С. 61–72.
9. Бублик Ж.Н., Волков С.В., Мазуренко Е.А. // Журн. неорган. химии. -1984. -**29**, № 1. -С. 132–137.
10. Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А. и др. // Наноструктурное материаловедение. -2010. -№ 4. -С. 24–38.
11. Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Шубрт Я., Мурафа Н. // IV Международ. науч. конф. НАНСИС. -Киев, 19–22 ноября 2013 г.
12. Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А., Роговцов А.А. // Тези доп. ХУІІІ Укр. конф. з неорган. хімії за участю закордонних вчених. -Харків, 27.06–1.07 2011 р.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 13.08.2014