

УДК 546.289+54-386:66.092.088

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОТРУБОК ГЕРМАНИЯ РЕ МОСVD-МЕТОДОМ

Дорошенко М.Н., Герасимчук А.И. *, Мазуренко Е.А.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
Национальной академии наук Украины
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

Квантовохимические расчеты координационного соединения Ge(IV) с Nhfa методом PM3 показали что единственным устойчивым соединением является комплекс, отвечающий составу Ge(hfa)₂(OH)₂.

Синтезированы пористые подложки на основе анодного оксида алюминия (d пор ~70–100 нм) с последующим нанесением нанокластеров Au (d ~5–10 нм). Показано, что использование темплатов Al/Al₂O₃/Au ускоряет образование нанотрубок германия за счет адсорбции-десорбции атомов германия поверхностью нанокластеров Au (VLS-механизм). Проведен РЕ МОСVD-синтез (120 °С) нанотрубок германия различного диаметра (~70–180 нм) и формы (однородные и изогнутые) с использованием легколетучего прекурсора Ge(hfa)₂(OH)₂.

ВВЕДЕНИЕ

Германий, как и кремний, традиционно являются базовыми материалами для современной микроэлектроники. Известно, что при переходе от микро- к наноразмерам изменяются основные свойства полупроводников (электрические, оптические, магнитные и др.), что, в свою очередь, определяет возможности создания на их основе новых функциональных материалов. Германиевые наноструктуры (ГНС) могут быть использованы как компоненты нанозлектроники (наноразмерные лазеры, светоизлучающие устройства), адсорбенты, катализаторы и т. п. [1, 2].

Для многих ГНС только начата разработка методов их синтеза и исследования свойств. Так, для нанотрубок германия (ГНТ) известны лишь работы по теоретическому моделированию гипотетических структур. Расчет моделей однослойных нанотрубок германия показал, что они обладают полупроводниковыми и фотолюминесцентными свойствами [3]. Кроме того, известна только одна работа, посвященная синтезу ГНТ методом высокотемпературной насыщенной газофазной адсорбции (1100 °С) [4].

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) является малоэнергетическим методом, позволяющим получать наноструктуры

различной морфологии, свойств и состава с высокой степенью чистоты [5–7]. Использование низкотемпературной плазмы при CVD-синтезе наноструктур способствует каталитическому разложению паров прекурсора и снижает энергию активации, необходимую для роста нанотрубок [8].

Для РЕ МОСVD-синтеза (plasma enhanced metal organic chemical vapor deposition) ГНТ необходимо использование прекурсоров с низкими значениями температур сублимации и разложения. Перспективными в этом отношении являются комплексы металлов с ацетилацетоном (Наа) и гексафторацетилацетоном (Nhfa), так как они способны переходить в газовую фазу при низких температурах (~120–150 °С) с последующим разложением и образованием твердой фазы в виде металла или его оксидов. Сведения о синтезе соединений германия(IV) с Nhfa практически отсутствуют. В работе [9] было установлено, что комплекс Ge(IV) с Nhfa имеет низкие температуры сублимации (90–110 °С) и разложения (≥140 °С) и отвечает требованиям, предъявляемым к прекурсорам CVD-синтеза ГНТ.

Формирование нанотрубок зависит от структуры подложки и наночастичек катализатора (КНЧ). Использование подложек с гладкой поверхностью для синтеза ГНТ неэффективно,

*контактный автор gerasimc@bigmir.net

поскольку последние применяются для «самоорганизованного» синтеза нанотрубок элементов с sp^2 -гибридизированными атомами (например, для углеродных нанотрубок). В работе [10] показано, что методом PE MOCVD на гладких подложках на основе полированных пластин из монокристаллического кремния в паре с КНЧ Au образуются только наночастицы и нанодиски Ge диаметром ~ 30 – 250 нм.

Пористые подложки и наночастицы катализаторов на основе металлов или их оксидов выполняют роль темплатов, задающих структуру будущей нанотрубки. Кроме того, наночастицы катализаторов облегчают задачу формирования тубулярных структур, снижая энергию активации, необходимую для их роста, и способствуют каталитическому разложению паров прекурсора на их поверхности. Использование мезопористых матриц на основе пирогенного кремнезема в качестве материала субстрата для PE MOCVD-синтеза ГНТ приводит к формированию только наночастиц Ge, что может быть объяснено затруднением формирования нанотрубок на неоднородной поверхности подобных матриц [11].

Настоящая работа посвящена:

- разработке методики низкотемпературного PE MO CVD-синтеза германиевых нанотрубок при разложении легколетучего прекурсора $\text{Ge}(\text{hfa})_2(\text{OH})_2$ на каталитически активной поверхности темплата на основе анодного оксида алюминия с нанесенными КНЧ Au;

- исследованию морфологии поверхности темплатов и нанотрубок Ge;

- установлению корреляций между особенностями каталитически активной поверхности и свойствами синтезированных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения нанотрубок германия были синтезованы пористые субстраты на основе анодного оксида алюминия (ПАОА) с дальнейшим наращиванием на их поверхности КНЧ Au. Выбор анодированного оксида алюминия, как материала подложки для синтеза ГНТ, объясняется наличием в матрице параллельных плотноупакованных пор, которые позволяют синтезировать нанотрубулены заданного диаметра (до 250 нм) и длины (до $5 \cdot 10^5$ нм), «принуждая» атомы германия формировать цилиндрическую поверхность. Кроме того, известны работы, посвященные синтезу

«родственных» германию нанотрубок кремния с использованием субстратов Al/Al₂O₃ [12]. Каталитические наночастицы Au характеризуются развитой поверхностью и эффективным сродством к материалу будущей нанотубулярной структуры и облегчают формирование тубулярных структур, снижая энергию активации, необходимую для их роста. Нанокластеры Au часто используются для каталитического синтеза многих неорганических нанотрубок [12–14].

Для получения ПАОА использован электрохимический метод анодного оксидирования алюминия. С целью формирования улучшенного поверхностного слоя металла пластинки алюминия предварительно подвергали электрополированию в гальванической ванне в электролите состава: H₃PO₄ (40 масс. %), H₂SO₄ (25 масс. %), Cr₂O₃ (5 масс. %) и H₂O (25 масс. %) при 60–80 °C и напряжении 12 В в течение 5 мин. Далее, пластинки алюминия (анод) и графитовый электрод (катод) погружали в предварительно приготовленный электролит (водный раствор H₂C₂O₄·2H₂O 0.2–0.4 М, pH \approx 1) и проводили процесс анодного оксидирования алюминия в течение 0.5–16 ч при 20–25 °C и напряжении 31±1 В. Полученный пористый Al₂O₃ отделяли от алюминиевой пластинки изменением полярности электродов в течение 3–5 мин.

Слой Au катализатора был нанесен на поверхность ПАОА термическим испарением в вакууме. Рассчитанное количество золота (99.95 %) помещали в вольфрамовый испаритель, расположенный в вакуумной камере, и создавали разрежение $1 \cdot 10^{-5}$ Па. Через испаритель пропускали электрический ток и нагревали его до температуры 300 °C. При этом происходила сублимация Au с последующей конденсацией его паров на поверхности субстрата ПАОА. Время процесса составило 15 мин.

Для высокочастотного rf (radio frequency) PE MOCVD-синтеза ГНТ использовали установку «Плазма-600Т» (частота возбуждения плазменного разряда 13.56 МГц, мощность 600 Вт), модернизированную для нужд CVD. Темплат Al/Al₂O₃/Au помещали на поверхность нагревателя, расположенного в вакуумной камере, а порошок прекурсора Ge(OH)₂(hfa)₂ – в испаритель. Далее осуществляли нагрев прекурсора до температуры сублимации (90 °C), а в камере создавали разрежение

($1 \cdot 10^3$ Па) и подавали газ-носитель Ar (скорость потока $50 \text{ см}^3/\text{мин}$). Пары прекурсора с током Ar попадали в камеру, в которой осуществлялся подъем температуры нагревателя до значения температуры синтеза ($120 \text{ }^\circ\text{C}$) и производилось зажигание плазменного разряда с помощью ВЧ генератора подачей переменного напряжения на конденсаторные обкладки. При достижении парами комплекса реакционной зоны происходило его разложение на поверхности темплата Al/Al₂O₃/Au с формированием твердого тела ГНТ. Время синтеза составило 10 мин.

Поверхность образцов Al/Al₂O₃/Au с выращенными ГНТ была проанализирована методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) (JEOL JSM 6700F, разрешение 2 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) (рентгенофлуоресцентный спектрометр Shimadzu EDX-720/800HS/900H).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения геометрической структуры комплекса Ge(IV) с Nhfa проведены квантовохимические расчеты его молекулы методом PM3, которые показали, что единственным устойчивым соединением является комплекс, отвечающий составу Ge(hfa)₂(OH)₂ с геометрической структурой, приведенной на рис. 1.

Подобное строение комплекса подтверждено результатами спектроскопических исследований (ЭСП, ЯМР, ИК-спектроскопии) [9].

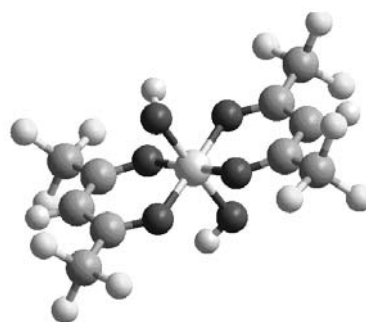


Рис. 1. Оптимизированная геометрическая структура Ge(hfa)₂(OH)₂. Энергии граничных орбиталей (эВ): E_{ВЗМО} = -10.65, E_{НСМО} = -1.86

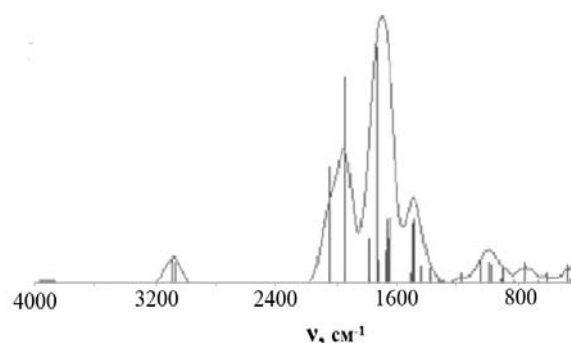


Рис. 2. Расчётная форма ИК-спектра Ge(OH)₂(hfa)₂

Группа расчётных мод $600\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ отвечает колебаниям связи Ge–O. Огибающая, приведенная на рис. 2, имеет в этой области два пика, вероятно обусловленных различной природой связи германия с атомом кислорода лиганда и группой OH. Полосы в интервале $900\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ ответственны за колебания C–O и C–C.

Таблица. Заряды на атомах, длины и порядки связей в молекуле Ge(hfa)₂(OH)₂

| Атом | Ge | O _(OH) | H _(OH) | O _(OGe) | C _(OC) | C _(CF) | F | C _(CH) |
|------------------|----------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------|-------------------|
| заряды на атомах | 1.015 | -0.480 | 0.210 | 0.262 | 0.335 | 0.332 | -0.126 | -0.475 |
| связь | Ge–O _(OH) | O–H | Ge–O | O–C | C–C _F | C–F | C–C | C–H |
| длины связей, Å | 1.805 | 0.943 | 1.909 | 1.260 | 1.577 | 1.350 | 1.390 | 1.090 |
| порядки связей | 0.86 | 0.93 | 0.46 | 1.51 | 0.88 | 0.96 | 1.31 | 0.94 |

Анализ результатов, приведенных в таблице, показывает, что рассматриваемая молекула представляет собой координационное соединение, в котором лиганды hfa связаны с Ge обычной координационной связью (порядок связи 0.46). Длины и порядки связей в лиганде имеют величины, характерные для hfa в комплексах с другими металлами [15]. Что

касается группы атомов Ge(OH)₂, то порядок связи Ge–O_(OH) (0.86) выше, чем у классической (0.5) и приближается к порядку связи C–C_F лиганда с акцепторными заместителями. Анализируя величины зарядов на группе OH, можно сделать вывод, что эта гидроксильная группа играет роль донорного экстралиганда с заметной ионной составляющей связи.

Проведено электронно-микроскопическое и энергодисперсионное рентгеноструктурное исследование темплатов Al/Al₂O₃/Au. EDX-методом определен элементный состав образцов. На рентгенограмме (рис. 3 а) отмечено присутствие Al, O и Au, соответствующее стехиометрической формуле Al/Al₂O₃/Au. SEM-анализом образца Al/Al₂O₃/Au установлено, что темплат имеет диаметр пор ~70–100 нм (рис. 3 б). Отмечено равномерное, однородное формирование пор по всей поверхности ПАОА.

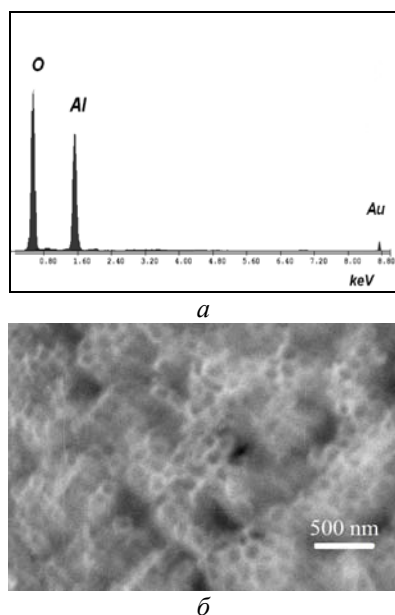


Рис. 3. EDX-диаграмма (а) и SEM-микрофотография (б) фрагмента образца темплата Al/Al₂O₃/Au. Диаметр пор ~70–100 нм

Процесс роста нанотрубок германия на каталитически активной поверхности темплата Al/Al₂O₃/Au может быть описан с помощью так называемого VLS (vapor-liquid-solid) или ПЖК (пар-жидкость-кристалл)-механизма,

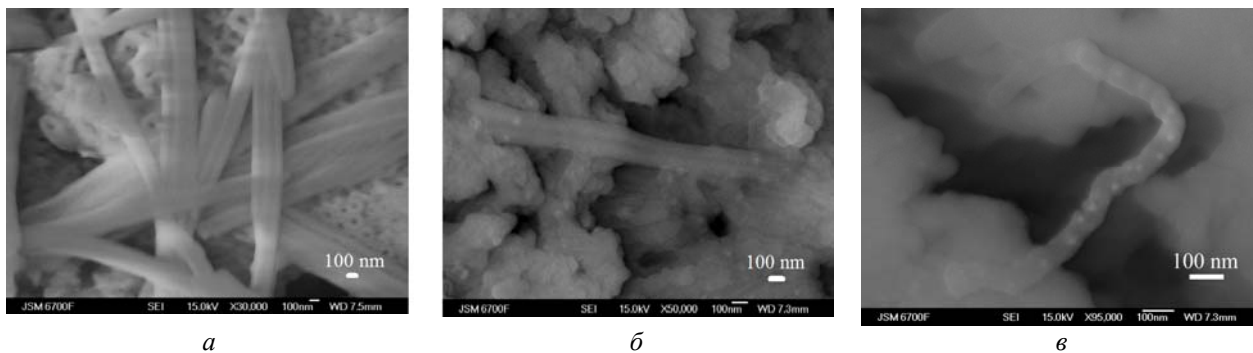


Рис. 5. SEM микрофотографии фрагментов поверхности темплата Al/Al₂O₃/Au с выращенными ГНТ. Диаметр трубок 180 нм (а, б) и 70 нм (в), длина ~10³–3.5·10³ нм

предложенного Вагнером и Эллисом в 1964 году [16] (рис. 4).

При попадании в реакционную камеру паров прекурсора на поверхность наночастицы Au происходит их каталитическое разложение. Образовавшиеся атомы Ge адсорбируются на поверхности нанокластера Au (стадия I). Далее происходит диффузия атомов Ge через нанокластер и его осаждение на задней части КНЧ с формированием твердого тела нанотрубки (стадии II и III). При этом каталитическая наночастица выполняет роль шаблона и задает диаметр нанотрубки.

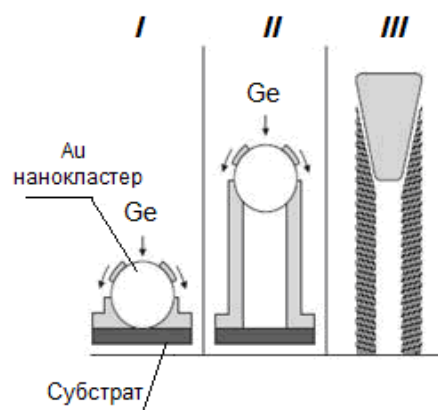


Рис. 4. Модель роста нанотрубки германия, VLS – механизм

SEM-анализ образца Al/Al₂O₃/Au с нанесенным на него прекурсором показал, что при температуре 120 °С на поверхности темплата Al/Al₂O₃/Au образуются ГНТ с внешним диаметром ~70–180 нм и длиной ~10³–3.5·10³ нм. Установлено, что германиевые трубки имеют как однородную (рис. 5 а, б), так и изогнутую формы (рис. 5 в).

EDX-методом определен элементный состав фрагмента образца темплата Al/Al₂O₃/Au с выращенными ГНТ (рис. 6): C (2.53 атом. %), O (35.41 атом. %), Al (18.31 атом. %), Ge (38.72 атом. %), Au (5.03 атом. %). Показано, что синтезированные трубки состоят из элементного германия (78.5 %) с примесью оксидной фазы GeO₂ (21.5 %).

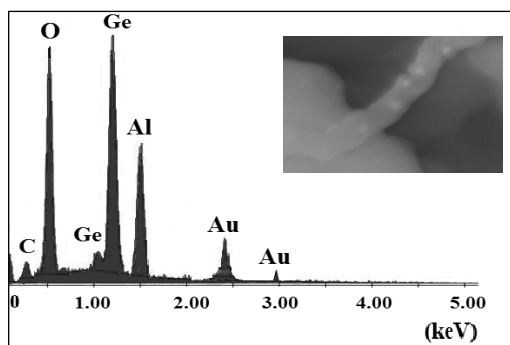


Рис. 6. EDX-диаграмма фрагмента образца Al/Al₂O₃/Au с выращенными ГНТ

На поверхности образца также отмечено незначительное присутствие углерода. Возможно, это аморфная фаза, образованная разложением органических фрагментов прекурсора.

ВЫВОДЫ

Показано, что применение rf PE MOCVD-метода с использованием низкотемпературной плазмы, легколетучего прекурсора Ge(OH)₂(hfa)₂ и темплата на основе анодного оксида алюминия (диаметр пор ~70–100 нм) с нанесенными каталитическими наночастицами Au (диаметр ~5–10 нм) позволяет синтезировать ГНТ при температуре 120 °С. При этом образуются нанотрубки различной морфологии – однородные и изогнутые с внешним диаметром ~70–180 нм и длиной ~10³–3.5·10³ нм. Данные EDX-анализа ГНТ подтвердили наличие в выращенных наноструктурах элементного германия ~78.5 %.

Плазма способствует каталитическому разложению паров прекурсора Ge(hfa)₂(OH)₂ и снижает энергию активации, необходимую для роста ГНТ, что в свою очередь приводит к существенному снижению температуры их синтеза (120 °С) по сравнению с традиционным CVD-методом при использовании прекурсоров GeH₄ или Ge₂H₆ (275–600 °С) [17]. Полученные результаты могут быть основой для оптимизации условий синтеза ГНТ диаметром 1–10 нм как возможных компонентов оптоэлектроники.

Каталітичний вплив поверхні на формування нанотрубок германію PE MOCVD-методом

Дорошенко М.М., Герасимчук А.І., Мазуренко Є.А.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
Національної академії наук України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна, gerasimc@bigmir.net

Квантовохімічні розрахунки координаційної сполуки Ge(IV) з Hhfa методом РМЗ показали, що єдиною стійкою сполукою є комплекс, що відповідає складу Ge(hfa)₂(OH)₂.

Синтезовано пористі підкладки на основі анодного оксиду алюмінію (d пор ~70–100 нм) з подальшим нанесенням нанокластерів Au (d ~5–10 нм). Показано, що використання темплатів Al/Al₂O₃/Au прискорює утворення нанотрубок германію за рахунок адсорбції-десорбції атомів германію поверхнею нанокластерів Au (VLS-механізм). Проведено PE MOCVD-синтез (120 °С) нанотрубок германію різного діаметра (~70–180 нм) і форми (однорідні і вигнуті) з використанням легкого прекурсора Ge(hfa)₂(OH)₂.

Catalytic effect of surface on PE MOCVD-synthesis of germanium nanotubes

Doroshenko M.N., Gerasimchuk A.I., Mazurenko E.A.

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
32/34 Akademician Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine, gerasimc@bigmir.net

Quantum chemical calculations of the coordination compound of Ge(IV) with Hhfa by PM3 have been carried out. The only stable compound has been found to be a complex with composition $Ge(hfa)_2(OH)_2$.

Porous substrates based on anodic alumina (pore $d \sim 70\text{--}150$ nm) were synthesized with following deposition of Au nanoclusters ($d \sim 5\text{--}10$ nm) on their surface. It has been shown that using of templates based on Al/Al₂O₃/Au promotes the formation of germanium nanotubes due to the adsorption-desorption of germanium atoms by surface of Au nanoclusters (VLS-mechanism). PE MOCVD-synthesis (120 °C) of germanium nanotubes of different diameters ($\sim 70\text{--}180$ nm) and shape (homogeneous and curved) using a volatile complex $Ge(hfa)_2(OH)_2$ was carried out.

Keywords: germanium nanotubes, volatile precursor, catalytically active surface, CVD-synthesis, low-temperature plasma

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang D., Dai H. Low-temperature synthesis of single-crystal germanium nanowires by chemical vapor deposition // *Angew. Chem.* – 2002. – V. 41, N 19. – P. 4783–4786.
2. Tutuc E., Guha S., Chu J. O. Morphology of germanium nanowires grown in presence of B₂H₆ // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88, N 11. – P. 043113–043116.
3. Seifert G., Köhler Th., Hajnal Z. et al. Tubular structures of germanium // *Solid State Commun.* – 2001. – V. 119, N 12. – P. 653–657.
4. Mei Y.F., Siu G.G., Li Z.M. et al. Polycrystalline tubular nanostructures of germanium // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V. 285, N 1. – P. 59–65.
5. Cassel A., Delzeit L., Nguyen C. et al. Carbon nanotubes by CVD and applications // *J. Phys. IV.* – 2001. – V. 11, (PR3). – P. 401–409.
6. Ivanov V., Nagy J. B., Lambin P. The study of carbon nanotubules produced by catalytic method // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 223, N 8. – P. 329–335.
7. Ivanov V., Fonseca A., Nagy J. B. Catalytic production and purification of nanotubules having fullerene-scale diameters // *Carbon.* – 1995. – V. 33, N 7. – P. 1727–1738.
8. Nalwa H. S. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology – Valencia, California : American Scientific Publishers, 2003. – 425 p.
9. Дорошенко М.Н., Железнова Л.И., Трачевский В.В. и др. Синтез и свойства дигидрокси-бис-1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионата германия(IV) – прекурсора наноструктур // *Укр. хим. журн.* – 2012. – Т. 78, № 12. – С. 79–82.
10. Дорошенко М.Н., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А. RF PE MOCVD-синтез и морфологические характеристики германиевых наночастиц // *Укр. хим. журн.* – 2012. – Т. 78, № 8. – С. 75–78.
11. Дорошенко М. Н., Набока О. В., Мазуренко Е.А. Синтез каталитически активных подложек для получения наноструктур германия(IV) // *Укр. хим. журн.* – 2011. – Т. 77, № 8. – С. 94–99.
12. Sha J., Niu J., Ma X. et al. Silicon nanotubes // *Adv. Mater.* – 2002. – V. 14, N 17. – P. 1219–1221.
13. Perepichka D.F., Rosei F. Silicon Nanotubes // *Small.* – 2006. – V. 2, N 1. – P. 22–25.
14. Mu Ch., Yu Y., Liao W. et al. Controlling growth and field emission properties of silicon nanotube arrays by multistep template replication and chemical vapour deposition // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87, N 1. – P. 1–3.

15. Фурсова Е. Ю., Кузнецова О. В., Романенко Г.В. и др. Гетероспиновые комплексы многоядерных соединений Ni(II), содержащих гексафторацетилацетонатный и пивалатный лиганды, с нитроксилами // Известия РАН. Сер. хим. – 2010. – № 2. – С. 330–335.
16. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal grown // Appl. Phys. Lett. – 1964. – V. 4, N 5. – P. 89–90.
17. Greytak A.B., Lauhon L.J., Gudiksen M. S. et al. Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84, N 21. – P. 4176–4178.

Поступила 19.06.2013, принята 13.09.2013