

- 2009. -№ 6. -С. 83—87.
10. Тулюпа Ф.М., Панченко І.С. Аналітична хімія: Навчальний посібник. -Дніпропетровськ: Вид-во УДХТУ, 2002.
  11. Миронов И.В. // Журн. неорган. химии. -1988. -33. -№ 6. -С. 1455—1459.
  12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия. -1989.
  13. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. - Киев: Наук. думка, 1980.
  14. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. - Киев: Наук. думка, 1977.
  15. Попель А.А. Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. -М.: Химия, 1978.
  16. Ваиман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. -М.: Наука, 1979.
  17. Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. -Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1986.
  18. Кармангужина Л.К., Маров И.Н., Евтикова Г.А., Факеев А.А. // Журн. неорган. химии. -1983. -28, № 10. -С. 2538—2541.
  19. Волков С.В., Засуха В.А. Квантовая химия координационных конденсированных систем. -Киев: Наук. думка, 1985.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск  
Институт металлофизики НАН Украины  
им. Г.В. Курдюмова, Киев  
Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 25.02.2011

УДК 542.973: 542.92: 546.289

**М.Н. Дорошенко, О.В. Набока, Е.А. Мазуренко, В.М. Огенко**

### **СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР ГЕРМАНИЯ (IV)**

Изложены перспективы применения наноматериалов на основе германия в нанoeлектронике. Определены свойства германиевых наноструктур (ГНС) согласно теоретическим расчетам. С учетом затрудненности образования ГНС на открытой поверхности для синтеза наногермания предложен темплатный *rf* PE MOCVD-метод — высокочастотное металлоорганическое, активированное плазмой химическое осаждение из газовой фазы с использованием каталитически активных подложек и легколетучих прекурсоров — координационных соединений германия ( $\beta$ -дикетонатов). Приведен синтез нанопористых матриц кремнезема и оксида алюминия, с наращиванием на их поверхности каталитически активных наночастиц комбинации оксидов кобальта (II) и (III), а также золота методом термического испарения в вакууме (ТИВ). Представлены первые попытки получения ГНС методом *rf* PE MOCVD.

**ВВЕДЕНИЕ.** Развитие современных технологий требует разработки новых функциональных материалов. В последнее время синтезировано большое число неорганических наноматериалов — нанотрубки, нанопроволоки, наножгуты, наноленты, наноремни, наногвозди, нанопрутики и т.п. Известны работы по синтезу наноструктур как соединений [1—5], так и простых элементов [6—10].

Наименее исследованной, но многообещающей и перспективной является проблема получения наноразмерных материалов на основе элементов IV группы — кремния и германия. Современ-

ный научно-технический прогресс несомненно определяется развитием электроники. Известно, что германий входит в состав полупроводниковых материалов, применяемых в микроэлектронике. Последние достижения науки показывают, что в отличие от традиционной микроэлектроники, потенциальные возможности которой в ближайшее десятилетие, по-видимому, будут исчерпаны, дальнейшее развитие электроники возможно только на базе принципиально новых физических и технологических идей.

При переходе от микроразмерности к разме-

© М.Н. Дорошенко, О.В. Набока, Е.А. Мазуренко, В.М. Огенко, 2011

рам элементов порядка десятков или единиц нанометров возникает качественно новая ситуация, состоящая в том, что квантовые эффекты (туннелирование, размерное квантование, интерференционные эффекты) оказывают определяющее влияние на физические процессы в наноструктурах. Синтезированные материалы на основе наногермания с наличием таких свойств смогут найти свое применение в оптоэлектронике. Также на основе ГНС могут быть созданы наноразмерные лазеры и светоизлучающие устройства с возможностью перестройки длины волны.

Если в случае наноструктур углерода (также элемента IV группы) накоплен достаточный экспериментальный материал по синтезу, то для наноструктур германия выполнено очень мало работ. На сегодняшний день известна только одна работа по синтезу германиевых нанотрубок (ГНТ) [11] и несколько работ по синтезу германиевых нанопроволок (ГНП) и других наноструктур [12—15].

В противовес распространенному представлению, что нанотрубки элементного германия трудно стабилизировать, вследствие преобладания  $sp^3$ -гибридизации, они могут быть получены при условии должного завершения оборванных связей открытых концов трубок. Это предположение было подтверждено в работах по моделированию ГНТ. Немецкие исследователи во главе с Сейфертом в 2001 году синтезировали полигермин  $(GeH)_n$  [16]. А затем, используя метод DFT (density functional theory — теория функционала электронной плотности), показали, что нанотрубки GeH стабильны, энергетически жизнеспособны (ширина запрещенной зоны 1.32—1.34 эВ) и могут обладать высокими фотолюминесцентными (ИК-спектр) и полупроводниковыми свойствами [17]. На рис. 1 приведена структура моделей однослойных герминовых нанотрубок: типа “зигзаг” (а) и “кресло” (б) с соответственными индексами хиральности (8.0 и 8.8). Показаны виды сбоку (справа) и торцы (слева).

Таким образом, представляется интересным синтезировать ГНС. Возможны два пути получения наногермания. Следует проводить либо самоорганизованный синтез, завершая оборванные связи атомов германия водородом, либо применять темплатный метод, используя каталитически активные подложки (КАП). Отличительной особенностью КАП является тот факт, что они “принуждают”  $sp^3$ -гибридизованные атомы Ge формировать тубулярную структуру внутри наноразмерных пор.

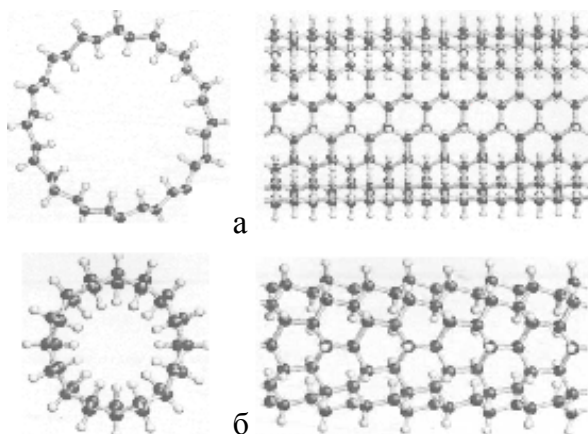


Рис. 1. Структура моделей однослойных герминовых нанотрубок типа “зигзаг” (а) и “кресло” (б), где 8.0 и 8.8 — соответственные индексы хиральности .

Нами был выбран второй путь. Для реализации такого подхода предложен CVD-метод — химическое осаждение из газовой фазы, а точнее его разновидность — *rf* PE MOCVD-метод — высокочастотное металлоорганическое активированное плазмой химическое осаждение из газовой фазы. Основное характерное отличие данного процесса от обычного CVD — наличие низкотемпературной плазмы пониженного давления ( $1\text{—}10^3$  Па), которая играет решающую роль в уменьшении активационного барьера, необходимого для роста НС. Энергия активации роста температуры такого процесса  $-0.76$  эВ (у обычного CVD —  $1.21$  эВ).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Для роста наноструктур CVD-методом требуется источник основного элемента (газообразный или легколетучий прекурсор), подложка (пластина или нанопористая мембрана), наночастички катализатора и тепло.

Известными соединениями германия, которые могут выступать в роли прекурсора, являются герман и его гомологи, галогениды германия, а также легколетучие координационные соединения германия ( $\beta$ -дикетонаты). Главными недостатками германа являются его токсичность и неустойчивость, а галогенидов Ge — более высокая температура сублимации, чем у  $\beta$ -дикетонатов.

Поэтому нами были выбраны и синтезированы  $\beta$ -дикетонаты германия — ацетилацетонат германия и гексафторацетилацетонат германия (IV) Ge (ГФА)<sub>4</sub>. При нагревании ( $\sim 120\text{—}150$  °С) они переходят без разрушения в газовую фазу, а при дальнейшем повышении температуры ( $>200$  °С)

разлагаются с образованием химически активных ион-радикалов, дальнейший термолиз которых приводит к образованию твердой фазы наноструктуры германия или его соединения. Для синтеза  $\text{Ge}$  ( $\text{ГФА}$ )<sub>4</sub> оксид германия смешивали с  $\beta$ -дикетоном (ацетилацетоном, трифторацетилацетоном, гексафторацетилацетоном) в среде ацетонитрила. Смесь нагревали 5 ч с обратным холодильником при температуре 65 °С. В результате был получен летучий комплекс германия с гексафторацетилацетоном.

Другой важный фактор для синтеза ГНС — правильный подбор подложки и катализатора роста. С учетом затрудненности образования ГНС на открытой поверхности для успешного результата наиболее оптимальным вариантом является выбор нанопористых подложек. Предпочтение было отдано кремнезему и оксиду алюминия как наиболее распространенным материалам подложек для получения наноструктур [18—22]. Гексагональные плотноупакованные поры заранее задают профиль материала, “принуждая” атомы германия формировать цилиндрическую поверхность, и определяют размеры наноструктур (трубок, проволок и т.п.) до 250 нм диаметра и 500 мкм длины. Управление временем осаждения позволяет регулировать образование нанотрубок либо нанопроволок.

Для синтеза НТ наиболее часто используют катализаторы на основе  $3d$ -металлов и оксидов подгруппы Fe: Ni, Co, Fe [23—26] и золота [27, 28]. Нами были выбраны катализаторы на основе комбинации оксидов кобальта (II) и (III), а также Au.

Рост кристаллического германия на золотом катализаторе происходит в соответствии с “газо-жидко-твердофазным” механизмом (vapour-liquid-solid -VLS), предложенным Вангнером еще в 1964 году [29]. В одном случае основа наноканала матрицы оксида алюминия (НКОА) полностью заблокирована золотой пленкой (рис. 2, а, большая вероятность образования нанопроволоки); в другом — она остается открытой, и, таким образом, напыляемые атомы золотого катализатора присоединяются только к стенкам НКОА (рис. 2, б, большая вероятность образования нанотрубки). Реальные условия могут или соответствовать одному из этих случаев или быть промежуточными. Структура трубки формируется вследствие ограничения канала. VLS-реакция происходит только в местах, где присоединены золотые кластеры, приводя таким образом к образованию кристаллического германия. Аморфная фаза формируется на участках, где золо-

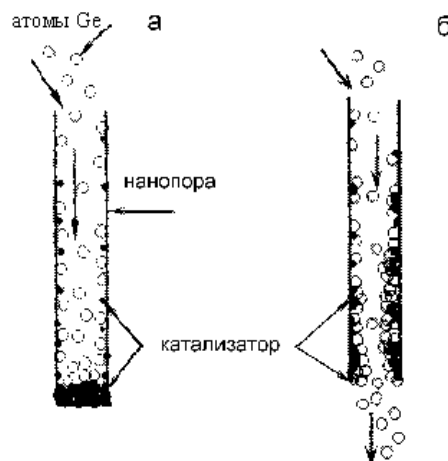


Рис. 2. Модель роста наноструктуры в каталитически активной поре подложки (VLS): закрытая (а) и открытая (б) поры.

тые атомы отсутствуют. Напыленный золотой слой на стенках каналов НКОА не является необходимым для формирования ГНТ, но он облегчает формирование кристаллических нанотубулярных структур при более низких температурах через VLS-механизм.

Для получения нанопористых мембран оксида алюминия применяли процесс анодного оксидирования алюминия (стандартный потенциал алюминия  $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1.66 \text{ В}$ ) — хорошо изученный процесс, используемый для образования на поверхности материалов из алюминия защитных, изоляционных и других оксидных пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В результате были синтезированы матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с диаметром пор 100—120 нм, после чего образцы передавались для структурных исследований. Диаметр пор матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  устанавливали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). На СЭМ-снимке зафиксированы поры диаметром 70—100 нм (рис. 3, а).

На заключительной стадии было осуществлено наращивание каталитически активных нанокластеров золота размером от 5 до 10 нм на поверхности матриц оксида алюминия. Процесс проводили методом термического испарения в вакууме (ТИВ) при температуре 300 °С.

Для получения кремнеземных матриц использовали высокодисперсные кремнеземы и стеклянные микросферы, которые смешивали с органическими растворителями до образования гелей. Полученные гели сушили (естественно) при температуре 21 °С. В результате образовывались ксерогели

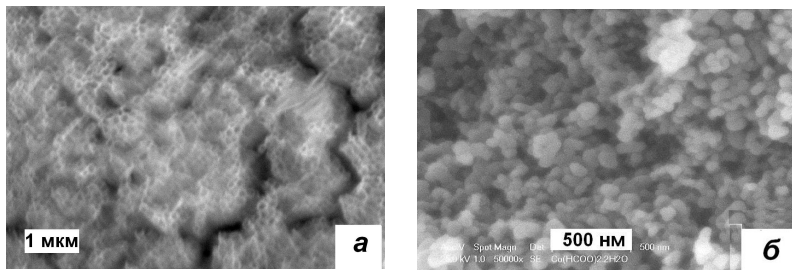


Рис. 3. СЭМ-снимки нанопористых матриц: оксида алюминия (диаметр пор 70—100 нм) (а) и кремнезема с наращенными наночастицами  $\text{Co}_3\text{O}_4$  диаметром 50—100 нм (б).

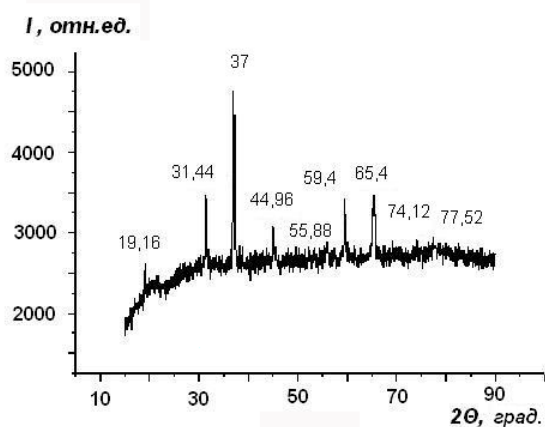


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов разложения формиата кобальта на кремнеземистой поверхности.

— пористые материалы с системой открытых пор. Затем готовили 0.1 М раствор формиата кобальта  $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и осуществляли в нем пропитку кремнеземных матриц в течение 1—2 сут. Высушенные пропитанные матрицы передавали для синтеза катализатора.

На следующей стадии проводили наращивание на кремнеземистых матрицах каталитически активных наночастиц оксидов кобальта (II) и (III). Для этого в кварцевую камеру на резистивно-нагреваемую подложку помещали предварительно подготовленную нанопористую матрицу кремнезема. Затем в вакуумной камере создавали разряжение (200—250 Па) и подавали инертный газ-носитель Ar со скоростью 300 мл/мин для удаления воздуха. Далее осуществлялся нагрев подложки до температуры разложения формиата кобальта (200 °C). В результате этого на поверхности подложки происходило формирование каталитически активных наночастиц комбинации оксидов кобальта (II) и (III) ( $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ ). Общее время процесса синтеза составило 10 мин. Затем образцы пе-

редавали для изучения их структурных и физико-химических свойств.

Исследование фазового состава продуктов разложения формиата кобальта на кремнеземистой поверхности проводили рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-3М с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -источника излучения. На рентгенограмме (рис. 4) выраженными являются дифракционные максимумы, характерные для комбинации оксидов кобальта (II) и (III) ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ).

С помощью EDX-метода был определен атомарный состав матрицы. Из диаграммы следует образование именно  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 5, а).

Диаметр наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , образованных на поверхности нанопористой матрицы кремнезема, определяли методом электронной микроскопии, применяя сканирующий электронный микроскоп.

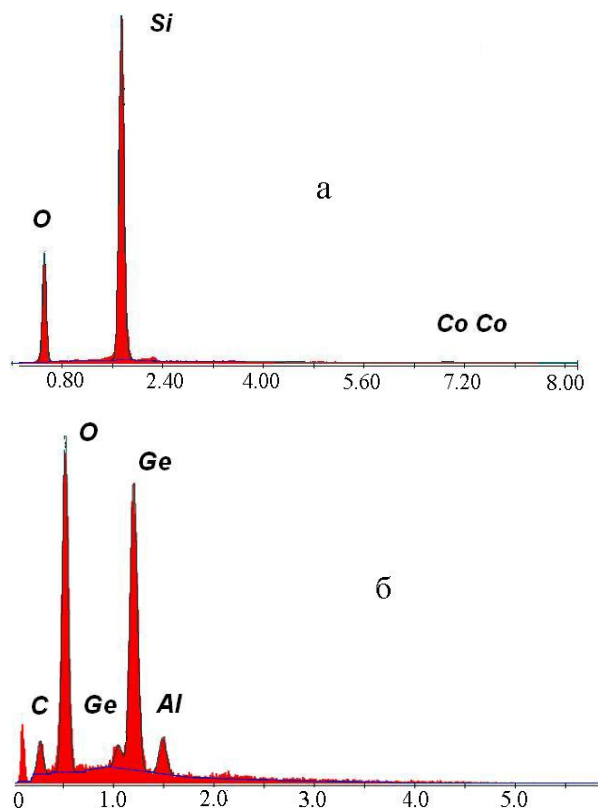


Рис. 5. Диаграммы элементного состава (EDX-метод) кремнеземистой нанопористой матрицы с наночастицами  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (а), нанопористой матрицы оксида алюминия с микрочастицами Ge (б).

На СЭМ-снимке зафиксированы наночастицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  диаметром 50—100 нм (рис. 3, б).

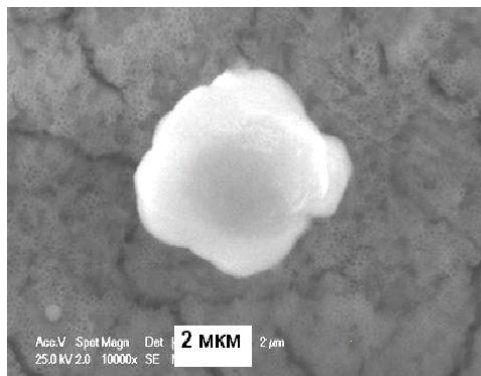


Рис. 6. СЭМ-снимки германиевых микрочастиц диаметром 4 мкм на подложке из нанопористого оксида алюминия.

На завершающей стадии проводили синтез германиевых структур методом *rf* PE MOCVD. Для синтеза использовали лабораторную установку Плазма-600Т (13.56 МГц, мощность 600 Вт). В кварцевую камеру на резистивно-нагреваемую подложку помещали нанопористую мембрану оксида алюминия с предварительно нанесенным слоем катализатора золота. Затем создавали вакуум ( $1\text{--}10^3$  Па) и подавали газ-носитель Ag для удаления воздуха. Далее осуществляли нагрев подложки до температуры роста ГНС (200 °С). С током Ag в реакционную камеру попадал предварительно нагретый до температуры сублимации (120 °С) органо-металлический прекурсор — гексафторацетилацетонат германия (IV)  $\text{Ge}(\text{ГФА})_4$ . После этого осуществлялось зажигание низкотемпературного ВЧ плазменного разряда. При температуре 200 °С происходило разложение газа-прекурсора с последующим осаждением на поверхности нанопористой матрицы твердой фазы германия. Процесс синтеза длился 15 мин, после чего образцы передавали на исследование структурных и физико-химических свойств.

С помощью EDX-метода был определен атомарный состав продуктов разложения гексафторацетилацетоната германия (IV). Диаграмма показала образование Ge (рис. 5, б). Диаметр частиц Ge был определен с помощью сканирующего электронного микроскопа. На СЭМ-снимке видна микрочастица диаметром 4 мкм (рис. 6).

Достигнутые результаты дают хорошие перспективы для дальнейшего успешного синтеза ГНС

и имеют важное значение для развития химии германия в наноразмерном масштабе.

**РЕЗЮМЕ.** Викладено перспективи застосування наноматеріалів на основі германію в нанoeлектроніці. Визначено властивості германієвих наноструктур (ГНС) згідно з теоретичними розрахунками. З урахуванням складності утворення ГНС на відкритій поверхні для синтезу наногерманію запропоновано темплатний *rf* PE MOCVD-метод — височастотне металоорганічне, активоване плазмою хімічне осадження із газової фази з використанням каталітично активних підкладок і легколетких прекурсорів — координаційних сполук германію ( $\beta$ -дикетонатів). Наведено синтез нанопористих матриць кремнезему і оксиду алюмінію, із нарощуванням на їх поверхні каталітично активних наночасток комбінації оксидів кобальту (II) і (III), а також золота методом термічного випаровування у вакуумі (ТВВ). Представлено перші спроби отримання ГНС методом *rf* PE MOCVD.

**SUMMARY.** Presented the prospects of nanomaterials based on germanium in nanoelectronics. Illustrates the properties of germanium nanostructures (GeNTs) according to theoretical calculations. Given the difficulty of formation GeNTs on the open surface, for the synthesis of nanogermanium proposed template *rf* PE MOCVD-method — high-frequency plasma activated organometallic chemical vapor deposition using a catalytically active substrates and volatile precursors — the coordination compounds of germanium ( $\beta$ -diketonates). Shown the synthesis of nanoporous silica and aluminum oxide matrices, with the increasing on the surface of catalytically active nanoparticles of a combination of cobalt oxides (II) and (III), and Au by thermal evaporation in vacuum (TEV). Presented the first attempts to synthesis of GeNTs by *rf* PE MOCVD.

1. Lee Y.B. // Appl.Phys. Lett. -2003. -**85**. -P. 999—1001.
2. Jang J. // Adv. Mater. -2004. -**16**. -P. 799—802.
3. Jiang Z.Y., Xie Z.X., Zhang X.H. et al. // Chem. Phys. Lett. -2003. -**378**. -P. 313—317.
4. Wang X.D., Gao P.X., Li J. et al. // Adv. Mater. -2002. -**14**. -P. 1732—1735.
5. Saito Y., Maida M. // J. Phys. Chem. A. -1999. -**103**. -P. 129—132.
6. Steinhart M., Wendorff J.H., Greiner A. et al. // Science. -2002. -**296**. -P. 1997—2002.
7. Bao H.C., Xu Z., Hong H.M. et al. // Scr. Mater. -2004. -**50**. -P. 19—23.
8. Wang D., Yu D., Peng Y. et al. // Nanotechnology. -2003. -**14**. -P. 748—751.
9. Mo M.S., Zeng J.H., Liu X.M. et al. // Adv. Mater. -2002. -**14**. -P. 1658—1661.
10. Liu X.Y., Zeng J.H., Zhang S.Y. et al. // Chem. Phys. Lett. -2003. -**374**. -P. 348—351.
11. Mei Y.F., Siu G.G., Li Z.M. et al. // J. Cryst. Growth.

- 2005. -285. -P. 59—65.
12. Heath J.R., Le Goues F.K. // Chem. Phys. Lett. -1993. -208. -P. 263—267.
  13. Greytak A.B., Lauhon L.J., Gudixsen M.S. et al. // Appl. Phys. Lett. -2004. -84. -P. 4176—4182.
  14. Dailey J.W., Taraci J., Clement T. et al. // J. Appl. Phys. -2004. -96. -P. 7556—7563.
  15. Kamins T.I., Li X., Williams R.S. // Nano Lett. -2004. -4. -P. 503—507.
  16. Seifert G., Kuyler Th., Hajnal Z. et al. // Solid State Commun. -2001. -119. -P. 653—657.
  17. Frauenheim Th. // Nanotubes and nanowires. -SPIE Annual Meeting, 2003.
  18. Ziegler K.J., Harrington P.A., Ryan K.M. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. -2003. -15. -P. 8303—8309.
  19. Hernadi K., Fonseca A., Nagy J.B. et al. // Carbon. -1996. -34. -P. 1249—1253.
  20. Li W.Z., Xie S.S., Qian L.X. et al. // Science. -1996. -274. -P. 1701—1706.
  21. Hornyak G.L., Schneider J.J., Czap N. et al. // Abstr. 4th Int. Conf. on Nanostructure Materials NANO'98. -Stockholm, 1998. -P. 84
  22. Nielsch K., Castaco F. J., Matthias S. et al. // Adv. Engineer. Mater. -2005. -7. -P. 217—224.
  23. Fan S.S., Chapline M.G., Franklin N.R. et al. // Science. -1999. -283. -P. 512—517.
  24. Chhowalla R.M., Teo K.B.K., Ducati C. et al. // J. Appl. Phys. -2001. -90. -P. 5308—5312.
  25. Bower C., Zhou O., Zhu W. et al. // Appl. Phys. Lett. -2000. -77. -P. 2767—2773.
  26. Sohn J.I., Lee S., Kim H. // Ibid. -2001. -78. -P. 901—907.
  27. Jose-Yacamán M., Miki-Yoshida M., Rendon L. et al. // Ibid. -1993. -62. -P. 657—659.
  28. Sha J., Niu J., Ma X. et al. // Adv. Mater. -2002. -14. -P. 1219—1225.
  29. Wangner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. -1964. -4. -P. 89—95.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 25.01.2011

УДК 544.77.33; 544.778.3; 665.37

**В.І. Біленька, Г.С. Поп**

## **СТРУКТУРА ТА КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОСФАТИДОВМІСНИХ ОЛІЙНИХ КОМПОЗИЦІЙ**

Досліджено склад та колоїдно-хімічні властивості (поверхневий натяг, адсорбція, солюбілізація, реологія) фузу, гідрофузу та кофосу, які утворюються як побічні продукти у процесі очищення олій. Проаналізовано колоїдну структуру фосфоолієвмісних композицій у взаємозв'язку з особливостями їх поведінки у середовищах різної полярності. Розвинено уявлення про двошарову міцелярну структуру ПАР у розведених водних та вуглеводневих середовищах. Зважаючи на високу солюбілізаційну й адсорбційну здатність природних ПАР у складі олієвмісних продуктів на їх основі одержано низку зворотних емульсійних систем, які характеризуються, порівняно з очищеними фосфатидами, високою структурованістю та стійкістю у часі.

Останнім часом через пошук виробництва біодизелю (метилові чи етилові естери кислот олій) і зростання обсягів виробництва фосфатидів як побічних продуктів актуальним є їх використання для технічних потреб, зокрема, як екологічно безпечних реагентів комплексної дії для нафтогазовидобувної промисловості [1] — диспергаторів-стабілізаторів інвертних систем, інгібіторів корозії, адгезивів і гідрофобізаторів. Спроби безпосереднього використання амонійно-фосфатидних солей у вигляді прямих емульсій “олія у воді” (о/в) як технологічних систем для глушіння свердловин не дали бажаних результатів через за-

купорку порового простору водним фільтратом і набряканням нафтонасичених порід колектора [2]. З метою усунення цих недоліків у даній роботі акцент зроблено на створенні емульсійних систем зворотного типу. Доцільність застосування фосфатидів у цих композиціях беззаперечна як з міркувань кваліфікованого використання побічних продуктів очищення олій [3], так і з боку захисту навколишнього природного середовища, оскільки на стадії утилізації відпрацьованих систем на вуглеводневій основі рослинні фосфатиди, завдяки аутооксидатії і відщепленню жирних кислот, легко розщеплюються мікроорганізмами.

© В.І. Біленька, Г.С. Поп, 2011