

ФУЛЛЕРЕНЫ, НАНОТРУБКИ И ОДНОМЕРНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ

УДК541.49+544.72

**А.И. Герасимчук¹, Л.И. Железнова¹, Е.А. Мазуренко¹,
Н. Мурафа², Я. Шубрт²**

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
г. Киев, проспект Академика Палладина, 32/34, Украина, 03680

²Институт неорганической химии Чешской академии наук
Institute of Inorganic Chemistry of the of the ASCR, v.v.i.
Husinec-Rež 1001, 250 68 Rež, Czech Republic

МОРФОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУР ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Ключевые слова: химическое осаждение из газовой фазы, β -дикетонаты, электронная микроскопия, наноструктура, морфология

Проведен теоретический анализ влияния микрокинетических факторов на морфологию наноструктур, образуемых при химическом осаждении из газовой фазы координационных соединений металлов. Сформулированы условия фрактального, разветвленного или кристаллического роста и формирования 0D-, 1D-, 2D-, 3D-объектов. Для эксперимента выбраны образцы покрытий на кремниевых подложках, полученные плазмохимическим осаждением и спрей-пиролизом различных координационных прекурсоров. Исследование методами сканирующей электронной микроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения показывает, что химический состав и морфология отдельных частей регулярных nanoостровных структур различны и отвечают предлагаемой теоретической модели.

Введение

Использование газофазных и плазмохимических методов наряду с другими методами нанесения покрытий и модифицирования поверхности (методом ионного легирования, имплантации, вакуум-плазменными, диффузионными и др.) значительно расширяет возможности создания принципиально новых материалов и покрытий. Потребность получения 0D-, 1D-, 2D-, 3D-наноструктур (НС) ме-

© А.И. ГЕРАСИМЧУК,
Л.И. ЖЕЛЕЗНОВА,
Е.А. МАЗУРЕНКО,
Н. МУРАФА, Я. ШУБРТ, 2010

тодом химического осаждения из газовой фазы (CVD) диктует необходимость изучения микрокинетических условий осаждения в адсорбционном слое, моделирования молекулярно-динамических процессов фрагментации координационных прекурсоров, взаимодействий и материальных потоков в зоне реакции и зависимости этих процессов и характеристик от физических условий используемого метода CVD.

Молекулярно-динамическая теория нанореактора CVD и зависимость морфологии наноструктур от тепловых эффектов осаждения

Процессы формирования НС характеризуются малой стохастичностью. Рассмотрим процесс деструкции прекурсора и осаждения продуктов реакции на подложке. Нанореактор – это локальный приповерхностный объем, в котором протекают процессы сорбции–десорбции, активации, фрагментации и эпитаксиального роста или других форм самоорганизации НС. Он представляет собой открытую систему, в которой в результате воздействия внешних полей и излучений происходят снижение энтропии и образование упорядоченных атомно-молекулярных объектов. Размер и форма этих объектов определяются механизмами фрагментации молекул прекурсора и взаимодействия осаждаемых атомных групп.

На макрокинетическом уровне было установлено, что морфология осадков CVD-процессов зависит от температурного режима осаждения [1]. Различаются кинетические области с высокой, средней и низкой энергией активации, характеризующиеся соответственно высокой, средней и низкой упорядоченностью образуемой молекулярной структуры. Это позволяет предположить изокинетическую зависимость $\Delta H^\# \approx \kappa \Delta S^\#$, где $\Delta H^\#$, $\Delta S^\#$ – энтальпийный и энтропийный эффекты при осаждении, где κ – изокинетический размерный коэффициент. При наличии локального потенциала, связывающего на микрокинетическом уровне атомно-молекулярные фрагменты с поверхностью подложки или между собой, энтропийный эффект отрицательный и, следовательно, $\Delta S^\# < 0$, т. е. происходит

образование упорядоченных структур. Из всех стадий механизма осаждения при CVD к формированию наноструктур приводит стадия образования атомно-молекулярных «строительных блоков» в нанореакторе в результате фрагментации молекулы прекурсора. Взаимодействие этих фрагментов с растущей наноструктурой и образование решетки определяет их морфологию. Эта составляющая термодинамического потенциала обозначается индексом #.

Уменьшить локальный энтальпийный эффект может также наложение полей, вносящих анизотропию в область нанореактора, что автоматически приводит к образованию упорядоченных НС. Однако главным фактором влияния внешних наложенных полей является уменьшение порога активации процессов развала молекул наиболее распространенных прекурсоров CVD. В этом основная причина того, что для получения тонких пленок и синтеза наноструктур (нанотрубок, квантовых точек, нанопорошков и др.) использовались модифицированные методы CVD, дополненные или активированные внешними полями и излучениями (PACVD – Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition, LACVD – Laser-Assisted Chemical Vapor Deposition и др.), упорядоченными потоками (молекулярными и ионными пучками, спрей-пиролизом) или разложением упорядоченных кристаллических структур прекурсоров [2–4].

Давно установлено, что любой CVD-процесс проходит стадии зародышеобразования, начального роста, увеличения зерен, перекрывания зерен и заканчивается образованием сплошной структуры [5]. Этот процесс осаждения является чисто гомогенным, и толщина слоя осаждаемого вещества определяется параметрами массопереноса и временем экспозиции.

Формирование НС происходит на стадии первоначального роста и до слияния зерен. Если процесс ведется на подложке, то форма НС зависит от соотношения гомогенной и гетерогенной составляющих роста осадка.

Чисто гомогенным является процесс CVD в объеме, когда образуемые НС представляют собой сфероидные нанопорошки [6].

Сложнее идет образование на подложке НС в форме сферического купола, нитей, усов, фракталов, 2D-, 3D-объектов и т. д. Для выяснения природы такой самоорганизации необходим анализ основных каналов взаимодействия в нанореакторе.

Локальные термодинамические и микрокинетические параметры осаждения НС могут быть оценены на основании молекулярно-динамической модели с параметром Гиббса Γ_i , описывающей приток вещества i в систему, которая содержит элемент поверхности раздела фаз Ω_i и объем которой ограничен слоем толщиной δ над этим элементом поверхности:

$$\Gamma_i = \frac{\Delta n_i}{\Omega_i} \cdot \frac{\delta}{\delta} = \Delta c_i \cdot \delta \quad (1)$$

Тогда произведение $(\Omega_i \cdot \delta)$ равно объему приповерхностного слоя (нанореактора), Δc_i имеет физический смысл разности концентраций в объеме и реакционном слое. Проблема определения величины δ для каждого гетерогенного наномасштабного процесса и для каждого вещества, участвующего в CVD, существенна при проектировании процесса, т. е. целенаправленном подборе внешних условий, включающих температуру, давление, потоки, концентрации, природу и интенсивность приложенных внешних полей. Этот параметр необходим для дизайна материалов, полученных методом CVD.

Средняя величина δ по области Ω может быть оценена из соотношения [7]:

$$\delta_a = \frac{h \cdot \sqrt{N}}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot \Delta G_a}} \quad (2)$$

где ΔG^\ddagger – величина приращения свободной энергии при образовании кристаллической НС на поверхности Ω . Эта величина учитывает все физико-химические взаимодействия, происходящие в нанореакторе, влияние внешних полей, соотношение энтропийных и энтальпийных факторов. Оценка размеров δ [8] показывает, что порядки их величин сравнимы с радиусами адсорбционного взаимодействия и размерами координационных прекурсоров. Приблизительная

оценка размера нанореактора возможна исходя из механизма фрагментации молекулы прекурсора, группы атомов, формирующих осадок, и свободной энергии кристаллизации осадка. Все эти сведения можно получить либо из соответствующих справочных данных, либо из модельных расчетов в приближениях «минимального кластера».

Простейший анализ с позиций молекулярной динамики и стереометрических соображений показывает, что соотношение размера прекурсора или его реактивного фрагмента, участвующего в образовании НС, и размера нанореактора является решающим для морфологии наноструктур.

Например, при осаждении на подложке или порошкообразовании в объеме наноконденсация происходит вокруг «зародышей» – островных структур, описываемых уравнением Кельвина:

$$\ln S = 4 \gamma M / \rho RT d^*, \quad (3)$$

где M – молекулярный вес осаждаемого вещества, ρ – плотность, R – универсальная газовая постоянная, γ – поверхностное натяжение осаждаемой фазы, T – температура, d^* – эффективный диаметр прекурсора или реактивного его фрагмента, участвующего в образовании НС, S – теоретическая величина «насыщения пара» (в газообразной модели поверхностной и объемной химической конденсации [9]). Тогда в рамках этой модели становится очевидным, что при $d > \delta$ будет происходить фрактальная конденсация и образуемая НС может представлять собой ансамбль фракталов. При $d \approx \delta$ вероятно образование дендритных и мозаичных структур, а при $d < \delta$ в объеме происходит овулярное осаждение сферических нанопорошков, тогда как при осаждении на поверхности субстрата – образование полусферических зернистых структур.

Так, в нанопорах и микрокапиллярах сечением σ при соотношении $\delta < \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi}}$ происходит образование одностенных нанотрубок, при соотношении $\delta \approx \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi}}$ – образование многостенных

нанотрубок и при соотношении $\delta > \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi}}$ – образование нанопроволок.

Если для случаев осаждения в объеме и нанопорах морфология НС однозначно зависит от размера нанореактора, то для более распространенного случая осаждения на подложках необходим учет параметров гомогенной составляющей (осаждение на уже сформированный осадок) и гетерогенной составляющей (взаимодействие группы атомов, образующих осадок, с материалом подложки вне области Ω_i).

На микрокинетическом уровне, безусловно, можно предположить наличие изокинетического соотношения $\Delta h \approx \kappa \Delta s$, где h и s – локальные парциальные составляющие энтальпии и энтропии соответственно. Тогда $\Delta s \approx \Delta h/\kappa$ и выражение для приращения локальной парциальной свободной энергии будет записано в виде $\Delta g \approx \Delta h(\kappa - T)/\kappa$. Парциализация Δg в окрестности зерна зародыша дает три составляющих:

- гетерогенную Δg_{fs} – взаимодействие формирующего фрагмента с поверхностью подложки;
- гомогенную Δg_{ff} – взаимодействие формирующего фрагмента с поверхностью формируемого материала;
- граничную Δg_{fb} – взаимодействие формирующего фрагмента с группой граничных атомов массива формируемого материала.

Морфология формируемых осадков в окрестности зерна зародыша зависит от соотношения этих трех величин. При $\Delta g_{fs} \approx \Delta g_{ff} \approx \Delta g_{fb}$ следует ожидать формирования равномерной 2D-изотропной пленки, толщина которой зависит от времени осаждения. Эта ситуация может иметь место в реальной системе только в ограниченной окрестности основания зародыша Ω , где существует приближенная изотропия. В действительности такая ситуация встречается редко, поскольку подложка, как правило, представляет собой кристаллическое вещество с присущей ему анизотропией. Если в одном направлении $\Delta g_{fs} < \Delta g_{ff} \approx \Delta g_{fb}$, то по этой линии будет происходить формирование 1D-НС (так называемая линейная или 1D-эпитаксия). При наличии двух неколлинеарных направлений, в

которых выполняется это соотношение, образуются НС с 2D-эпитаксией.

При $\Delta g_{fs} \geq \Delta g_{ff} \approx \Delta g_{fb}$ происходит послойное наращивание массива осадка с расширением области Ω и образованием в конечном итоге куполообразной 3D-НС.

Особым является случай $\Delta g_{ff} > \Delta g_{fb}$, когда структурообразующие фрагменты прикрепляются преимущественно к концевым атомам зародыша. Если $\Delta g_{fs} < \Delta g_{fb}$, то образуется монокристаллический слой, покрывающий поверхность субстрата. Когда же $\Delta g_{fs} > \Delta g_{fb}$ и размер основания области Ω значительно больше размера d^* в формуле (3), происходит формирование одностенных тубулярных (цилиндрических) 1D-НС. Если размер основания области Ω соизмерим с d^* , происходит формирование сферической (фуллереноподобной) 3D-НС. Размер основания зародыша определяется природой и формой дислокации, на которой происходит зародышеобразование.

Те же процессы при $\Delta g_{ff} \leq \Delta g_{fb}$ ведут к образованию многостенных, а в предельном случае – сплошных цилиндрических 1D-НС (нанопроволоки) или при $d_{\Omega} \approx d^*$ – сплошных шаровидных либо овулярных НС. Эти 0D-НС могут служить квантовыми точками.

В физически модифицированных вариантах CVD (PACVD, LACVD и др.) можно, регулируя температурные и другие условия в области подложки (давление, частоту, градиент напряженности поля, амплитуду колебаний и т. д.), создать условия для формирования однородных НС, одинаковых по форме и размеру.

В отличие от этих вариантов, спрей-пиролиз, который также относят к модификациям CVD, не обеспечивает однородности доставки прекурсора на поверхность подложки. Распыленные частицы раствора прекурсора имеют микрометрический размер и при осаждении на подложке покрывают сразу несколько центров зародышеобразования, причем различной природы (примесной, дислокационной и др.). При упаривании растворителя на подложке образуется неравномерный слой прекурсора, который под действием температуры переходит в газо-

вую фазу и тут же разлагается. Полученный в результате этого осадок представляет собой агрегат, состоящий из НС разнообразной морфологии, которые образованы в промежуточных нанореакторах, строящихся как на подложках, так и на гомогенном субстрате. Возможно также образование НС на «чистых» областях подложки, не затронутых распыленным раствором. В этом случае образуемые НС не должны ничем отличаться от наноструктур, сформированных в классических или модифицированных вариантах CVD.

Таким образом, нанореактор – это открытая динамическая микрокинетическая область толщиной δ , базирующаяся на субстрате поверхностью Σ который представляет собой прикрепленный к подложке зародыш или массив гомогенной кристаллизации структурообразующих фрагментов. Соотношение размера нанореактора и диаметра прекурсора определяет морфологию НС при осаждении в объеме и на капиллярных и пористых подложках.

Морфология НС, образуемых при осаждении на плоской подложке, зависит от соотношения тепловых эффектов гетерогенной, гомогенной и граничной составляющих нанокристаллизации в области нанореактора.

Осадок при спрей-пиролизе может представлять собой набор агрегатов, составленных из НС разной формы, и обычных фоновых наноструктур, полученных классическим CVD.

Экспериментальная часть

Для газофазного формирования НС в качестве прекурсоров использовали ацетилацетонаты (пентандионаты-2,4) церия, стронция, индия, цинка, железа и марганца. Их подбор основывался на результатах дериватографических и масс-спектрометрических исследований, которые показали, что, во-первых, температура испарения и сублимации реагентов не превышает 170 °С, во-вторых, исходные реагенты характеризуются сравнительно высоким давлением насыщенных паров и, в-третьих, одним из вариантов фрагментационного распада данных соединений являются фрагменты типа М–О, что

способствует прохождению синтеза оксидных пленок в процессе плазмохимического осаждения. Синтез прекурсоров проводили по отработанной методике [10]. Как было показано ранее нашими исследованиями [11], наиболее летучим β -дикетонатом марганца, который можно использовать при синтезе оксидных пленок из газопаровой фазы, является аддукт гексафторацетилацетоната марганца с диметилформамидом. Синтез данного аддукта проводили следующим образом: ацетат марганца растворяли в диметилформамиде, приливали раствор гексафторацетилацетона в бензоле, добавляли раствор ацетата натрия. Смесь встряхивали в течение двух часов. Бензольный раствор отслаивали и выделяли полученный комплекс марганца. Сухой комплекс сублимировали.

Тонкие пленки осадков НС оксидов металлов получали как плазмохимическим способом, так и методом спрей-пиролиза на установках, разработанных в Институте общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАНУ.

В установке «Плазма 600-ТМ» плазменный низкотемпературный разряд мощностью 0,2–0,7 кВт и частотой 13,5 МГц возбуждали емкостным способом при давлении в рабочей камере 40–266 Па (0,3–2 Торр). В качестве газа-носителя использовали азот, в качестве реакционного газа при синтезе оксидных пленок – аргон. Исходный реагент помещали в кварцевую ампулу испарителя с калиброванным отверстием. Использование ампул с различным диаметром выходного отверстия (от 0,2 до 1,2 мм), а также управление скоростью потока газа-носителя и температурой испарения позволили контролировать поступление исходного реагента в зону осаждения.

Для исключения осаждения порошка реагента производили разогрев до температуры, превышающей температуру его испарения, на всем участке от испарителя до зоны плазменного разряда. Для нагрева подложек использовали резистивный нагреватель. Температуру нагрева контролировали с помощью термопары с точностью до 1 °С. Нагреватель и термопара были защищены от воздействия плазмы экраном из алюминиевой фольги. Наноструктуры

оксидов металлов осаждались на кремний. Перед началом процесса осаждения подложки подвергали плазмохимической очистке при $W_p = 700$ Вт и давлении 0,3 Торр в атмосфере аргона. Концентрацию реагентов контролировали по величине давления в рабочей камере. Так как ее размеры довольно значительны (длина 300 мм, диаметр 200 мм), то для достижения удовлетворительной скорости роста возникла необходимость повысить концентрацию реагентов в непосредственной близости от подложек. С этой целью подачу реагентов в зону осаждения осуществляли по кварцевой трубке, длина которой определялась технологическими условиями нанесения НС и составляла 120–170 мм. В процессе прохождения по кварцевой трубке реагенты находились под воздействием плазменного разряда, что способствовало их переводу в реакционноспособное возбужденное состояние. Толщину пленок (0,1–0,3 мкм) определяли с помощью интерферометра МИИ-4.

Установка для получения НС на подложках методом спрей-пиролиза была сконструирована нами. Диспергирование водно-спиртового раствора прекурсора проводили с помощью серийного ультразвукового диспергатора УЗДН-А: рабочая частота генератора и излучателя – $22 \pm 1,65$ кГц, максимальная выходная электрическая мощность блока питания на эквиваленте нагрузки – не более 130 Вт, двойная амплитуда колебания рабочего торца излучателя с конической насадкой на воздухе – не менее 20 мкм.

Камера диспергатора состоит из чашки с жидким раствором и колпака с двумя отводами – входящим и выходящим, на которые надеваются силиконовые трубки. В чашку наливают водно-спиртовой раствор комплекса такого состава: 90–80% воды, 10–20% спирта (метанола, этанола, пропанола) и 0,1–0,3 моль комплекса. Через входящую трубку подается воздух. Нижняя часть камеры (чашка) подвергается воздействию ультразвука. Дисперсная фаза раствора комплекса скапливается в объеме под колпаком. Воздушный поток через выходящую трубку подает диспергированный раствор в реактор, капли попадают на подложку (темпера-

тура подложки 250–350 °С), и там происходят процессы упаривания растворителей, термического разложения прекурсоров и формирования и роста НС.

Полученные образцы пленок были исследованы с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDX), позволившей непосредственно оценить элементный состав и структуру оксидного слоя. Использовали комбинированный прибор «SEM Philips XL 30 CP», находящийся в Институте неорганической химии Чешской академии наук. В этом приборе сканирующий электронный микроскоп связан с детекторами SE, BSE, «Робинсон» и EDX. Микроскоп может работать в режиме слабого вакуума. Прибор дает информацию о размере частиц, их внешнем виде и химическом составе. С помощью этого комбинированного прибора можно в области, выбранной в интерактивном режиме, построить на основе интегрирования вкладов от *K*- и *L*-переходов распределение соответствующих элементов в выделенной области. Режим сканирования в данной области позволяет однозначно судить об элементном составе тех либо иных НС, наблюдаемых в выделенном окне.

Детально строение наиболее характерных НС исследовали просвечивающим электронным микроскопом высокого разрешения HRTEM (максимум 0,17 нм) и 300-киловольтным аналитическим электронным микроскопом JEOL-3010, оборудованным электронной пушкой высокой яркости, который установлен в Институте неорганической химии Чешской академии наук.

Результаты и их обсуждение

Исследование методами электронной микроскопии морфологии нанобъектов, полученных PACVD на кремниевой подложке

На рис. 1 приведены результаты элементного анализа покрытия, полученного из газовой фазы ацетилацетоната цинка на избранном участке образца, и изображение наблюдаемых структур. Из полученных снимков мы выбрали те, которые наиболее характерны и полностью

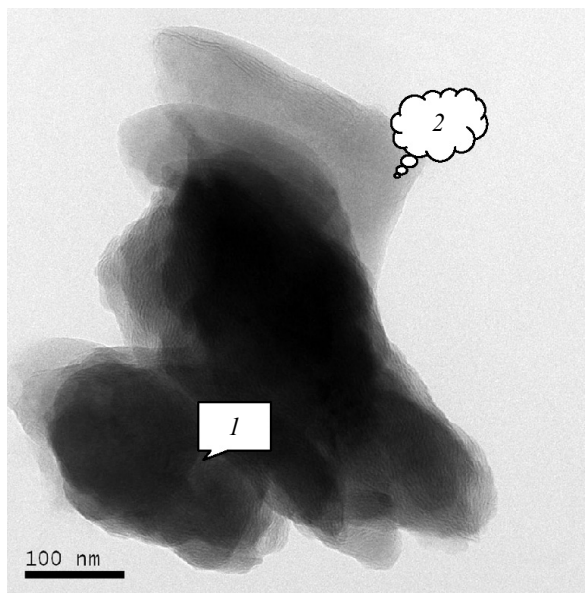
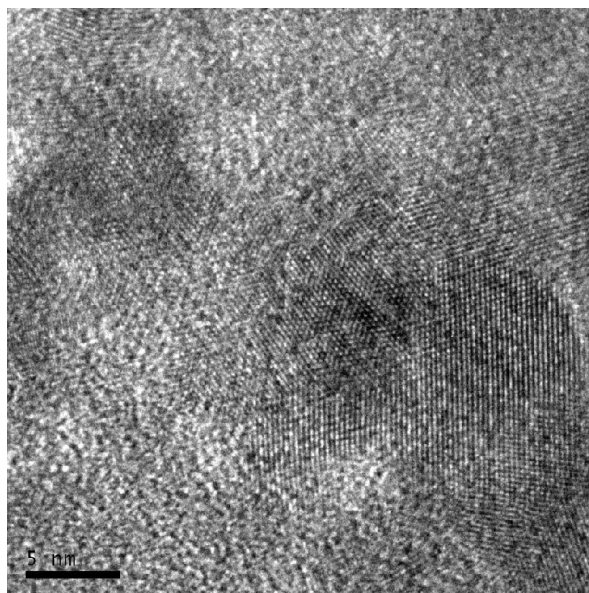
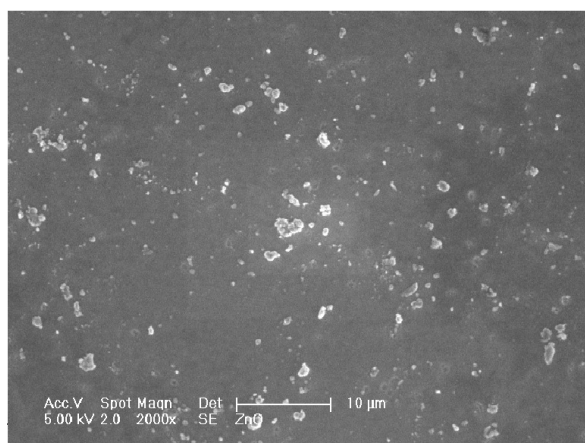
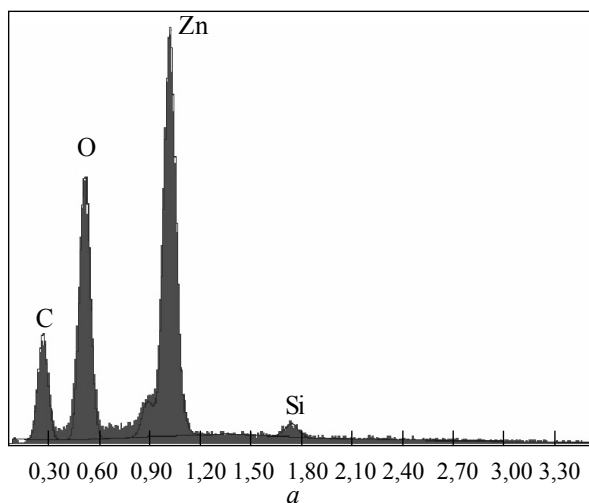


Рис. 1. EDX-элементный анализ покрытия, полученного из газовой фазы ацетилацетоната цинка (*a*); SEM-изображение структур покрытия (*б*), HRTEM-изображение поверхности подложки с однородным по толщине наноразмерным покрытием (*в*), HRTEM-изображение островного наноагрегата (*г*), состоящего из кристаллических структур оксида цинка (*1*) и фрактально – из аморфных структур оксикарбида цинка (*2*)

отображают морфологию НС, осаждаемых в этом процессе (температура подложки 450 °С).

EDX-элементный анализ свидетельствует, что на выбранном участке образца кремниевая подложка полностью покрыта пленкой осаждаемого материала (рис. 1*a*). Между тем SEM-изоб-

ражение (рис. 1*б*) показывает наличие рассредоточенных по поверхности подложки островных НС различного размера. HRTEM-изображение 2D-эпитаксиальной НС приведено на рис. 1*в*. Из рис. 1*г* видно, что наноагрегат, образованный на подложке, сформирован в различных

кинетических условиях. В наноагрегате явно наблюдается наличие кристаллических структур, включенных в оболочку фрактально-аморфных структур.

При получении НС из газовой фазы с использованием нескольких прекурсоров с близкими физико-химическими характеристиками (летучестью и термической устойчивостью) может существенно измениться морфология покрытий

по сравнению с покрытиями, получаемыми осаждением из отдельных прекурсоров. На рис. 2 приведены результаты изучения такой морфологии для образцов, полученных плазмохимическим соосаждением на кремниевой подложке из смеси ацетилацетоната цинка и железа.

Анализ EDX-состава осадка образуемых НС позволяет прийти к выводу, что имеет место нанокристаллизация сложного оксида $ZnFe_2O_4$.

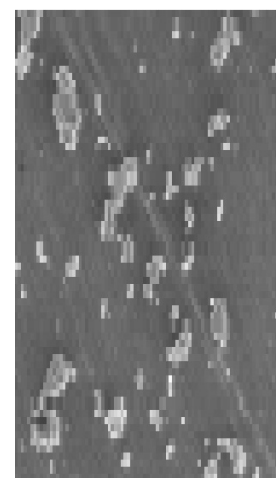
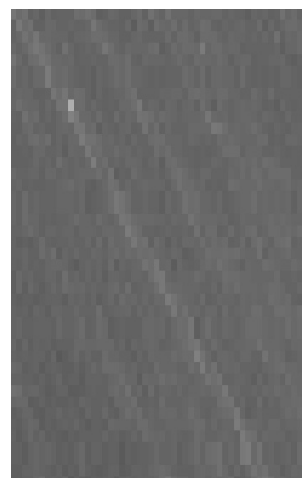
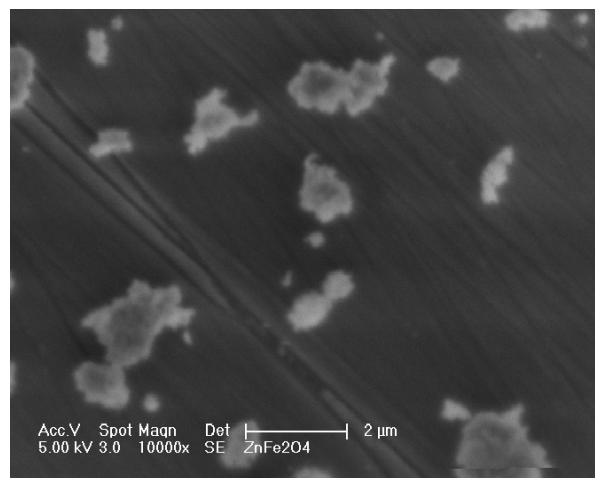
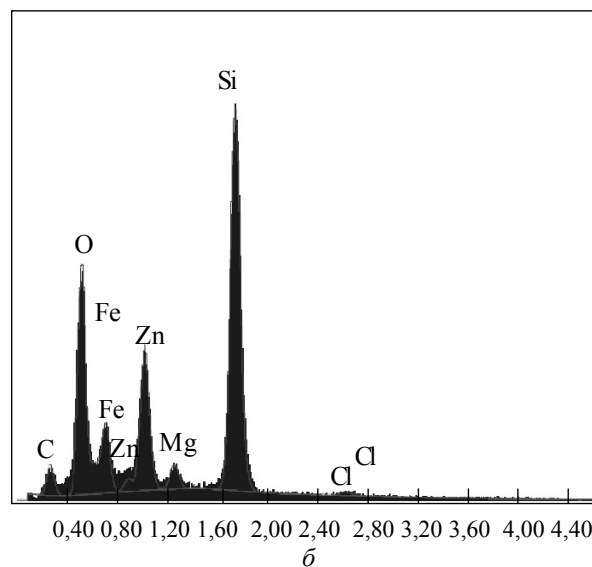
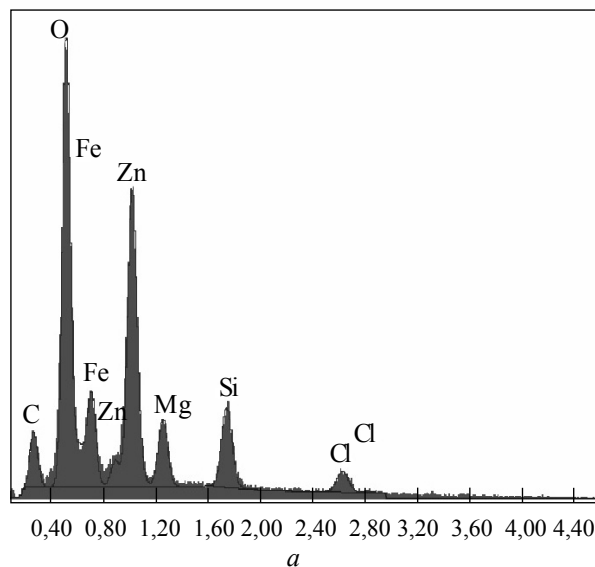


Рис. 2. EDX-элементный анализ осадка PACVD из смеси $Fe(aa)_3$ и $Zn(aa)_2$ на кремниевой подложке с высокой концентрацией осадочных НС (а) и EDX-элементный анализ образца с низкой концентрацией осадочных НС (б); SEM-изображение НС на кремниевой подложке (в), SEM-изображение подложки без НС (з), распределение и форма НС (д)

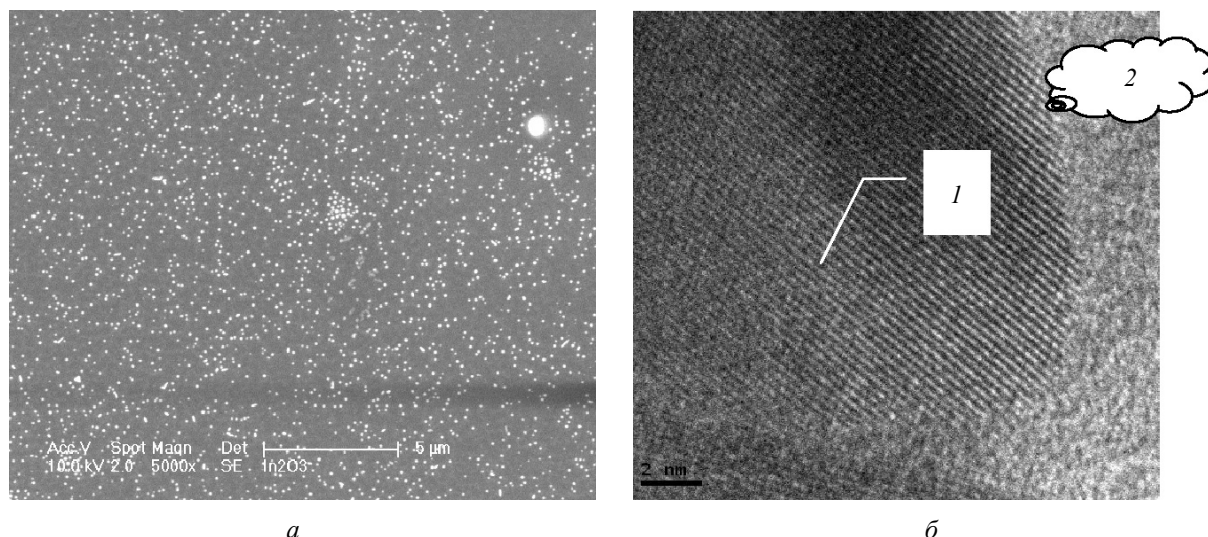


Рис. 3. SEM-изображение покрытия, полученного методом PACVD из ацетилацетоната индия на кремнии оксидом индия при малом разрешении (*a*) и HRTEM-изображение при высоком разрешении (*б*): 1 – кристаллическая фаза, 2 – аморфная фаза

Фрактальная углеродсодержащая фаза малосущественна и локализуется вокруг наноагрегатов.

Осаждение и соосаждение оксидов из газовой фазы β -дикетонатных прекурсоров исследовались нами на примере синтеза $\text{HC In}_2\text{O}_3$ и NiIn_2O_4 [12].

Были изучены образцы, полученные методом PACVD из ацетилацетоната индия на крем-

ниевой подложке. EDX-анализ распределения элементного состава в области подложки показывает, что осадок имеет явно выраженную наноостровную структуру, поскольку К-пик кремния наиболее интенсивен и составляет около трети суммарной энергетической дисперсии во всей области, выделенной для наблюдения. Соотношение интенсивностей, отвечающих содер-

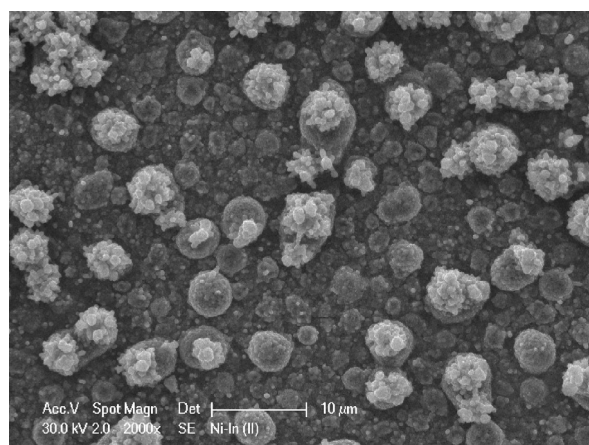


Рис. 4. SEM-изображение покрытия, полученного совместным осаждением β -дикетонатов индия и никеля

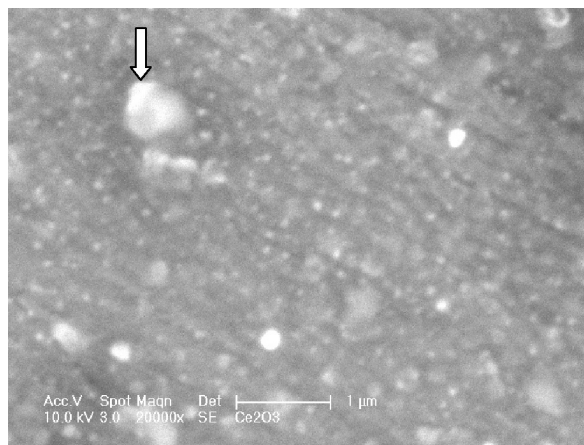


Рис. 5. SEM-изображение покрытия, полученного методом PACVD из ацетилацетоната церия, содержащего наноструктуры оксида церия

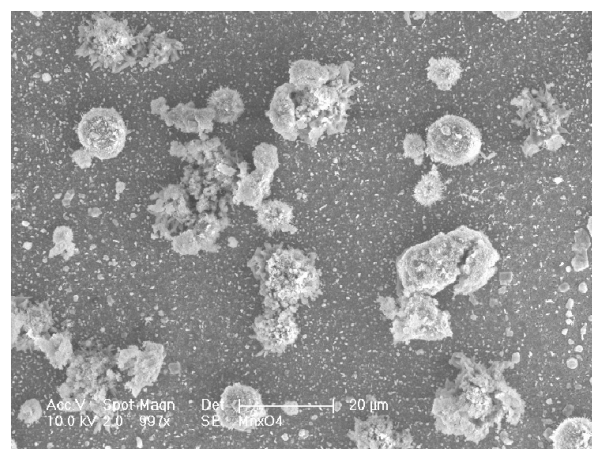
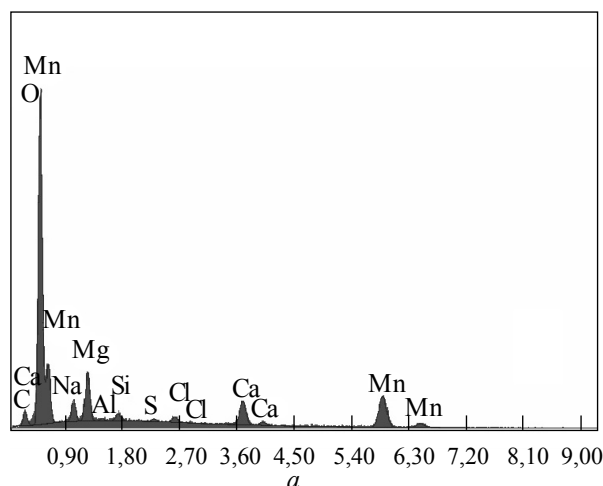
жанию индия и кислорода, приблизительно соответствует стехиометрическому в кристалле In_2O_3 . На рис. 3 приведены типичные изображения образцов при малом и большом разрешении.

Анализ распределения частиц по размеру (рис. 3а) показывает, что наиболее часто встречаются сферические частицы диаметром 75 нм. Кроме них, на SEM-изображении просматриваются частицы несимметричной формы (рис. 3а). Эти частицы представляют собой агрегаты НС кристаллической морфологии, полученные в результате соединения в одну кристаллическую структуру двух или нескольких сфероидов, а на

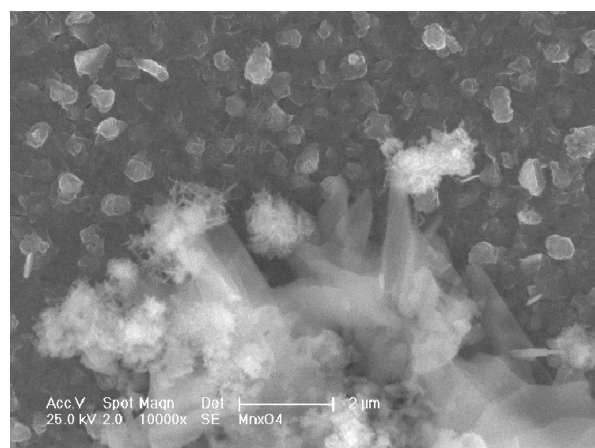
границе кристаллической фазы образуется фрактально-аморфная НС состава $\text{In}_k\text{C}_l\text{O}_m$. На рис. 3б приведено HRTEM-изображение границы кристаллической и фрактальной фаз.

Нами были рассмотрены покрытия, полученные совместным осаждением β -дикетонатов индия и никеля [12]. Эта пара прекурсоров существенно отличается физико-химическими характеристиками. На рис. 4 приведено изображение участка такого образца. В данном исследовании нас интересуют особенности морфологии образуемых НС.

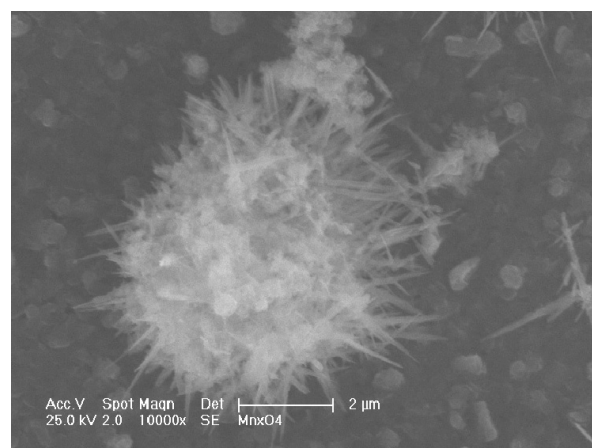
Маппинг области, показанной на рис. 4, свидетельствует, что в результате осаждения обра-



б



в



г

Рис. 6. EDX-элементный анализ образца, полученного спрей-пиролизом из водно-спиртового раствора аддукта гексафторацетилацетоната марганца с диметилформамидом (а), и SEM-изображения структур покрытия (б-г)

зуется система хаотически сросшихся нанокристаллов с размером порядка 500 нм и, соответственно, с размером полостей от 100 до 1000 нм, в которых располагаются наночастицы оксида индия сфероидной формы размером около 90 нм.

Таким образом, совместное осаждения оксидов индия и никеля не приводит к образованию каких-либо интероксидных кристаллитов, а образование массива NiO и сфероидных частиц In_2O_3 происходит независимо друг от друга.

Массив In_2O_3 состоит из одинаковых сфероидных частиц, хаотически расположенных на

подложке. Массив же NiO может рассматриваться как хаотически сращенные кубические нанокристаллы.

При PACVD ацетилацетоната церия наблюдается концентрация продуктов осаждения в виде отдельных сфероидов Ce_2O_3 на сравнительно большом расстоянии друг от друга. На рис. 5 показан участок подложки с наноструктурами оксида церия. Очевидно, тут имеет место ситуация, когда $\Delta g_{fs} \geq \Delta g_{ff} \approx \Delta g_{fb}$ и в результате предпочтительности гомогенного роста НС наблюдается рост отдельных 3D-структур.

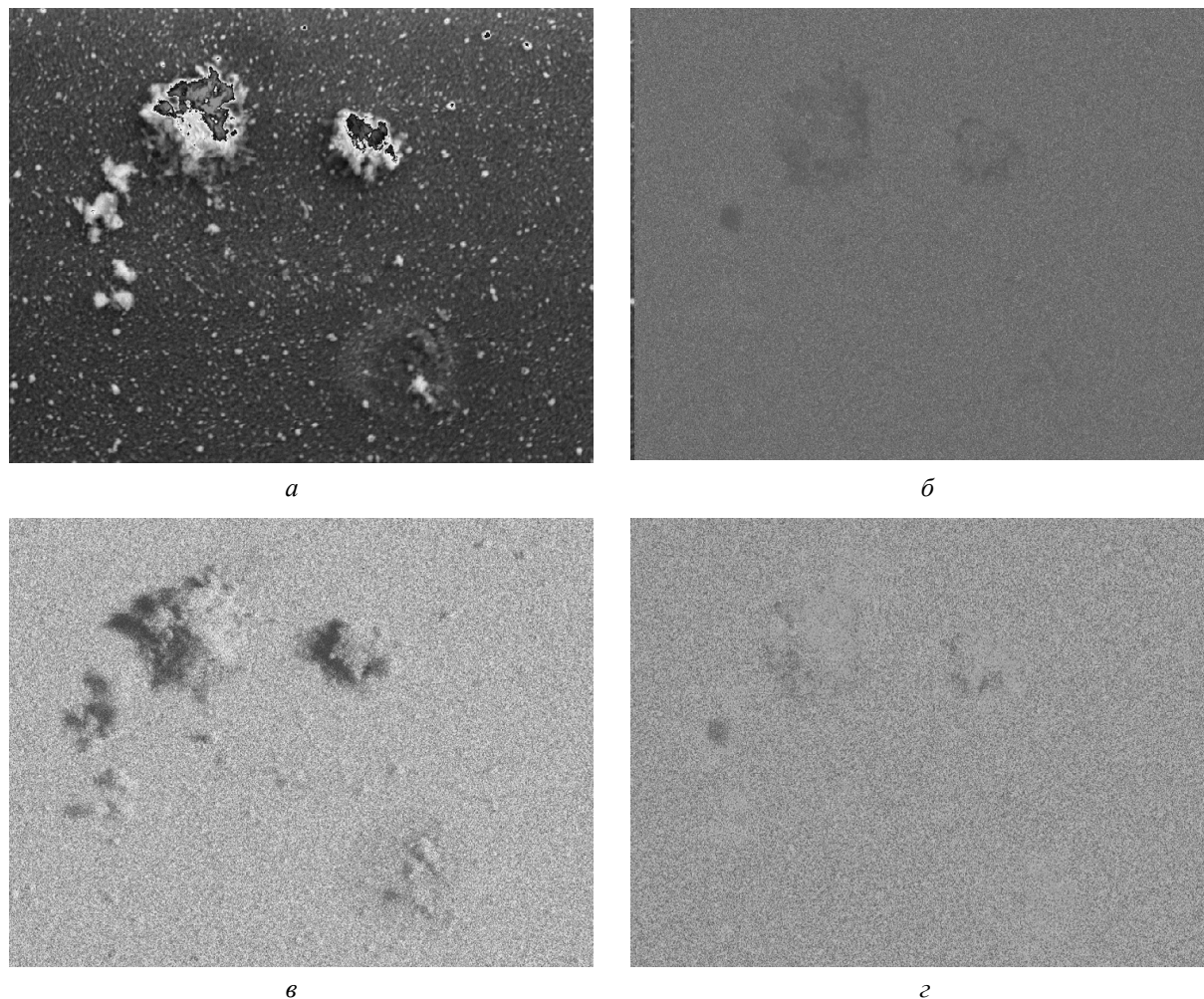


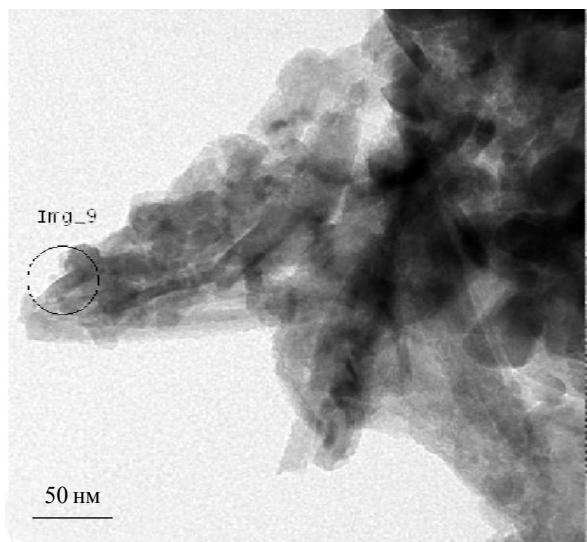
Рис. 7. Маппинг спрей-пиролизного покрытия из комплекса марганца на кварцевой подложке с НС: SEM (а); EDX – Mn (б); EDX – O (в); EDX – Mn+C (г)

Морфологические особенности роста нанобъектов при нанесении на кремниевую подложку оксидов металлов методом спрей-пиролиза

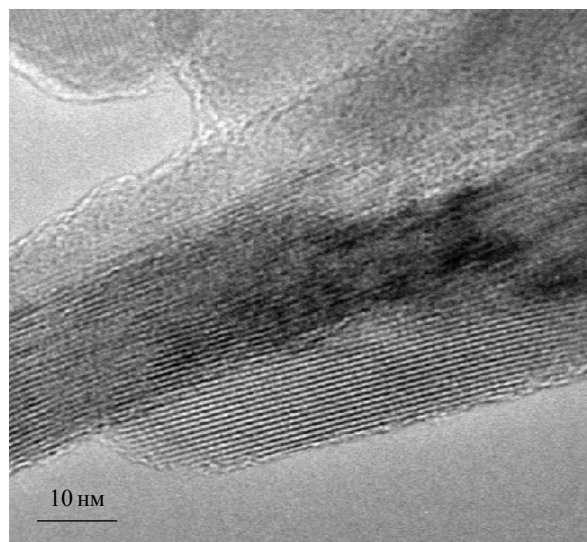
Особенности материальных потоков при спрей-пиролизе не могут не отразиться на морфологии образуемых НС. На рис. 6 приведены

результаты EDX-анализа и SEM-изображения НС, полученных спрей-пиролизом из водно-спиртового раствора аддукта гексафторацетилацетоната марганца с диметилформамидом.

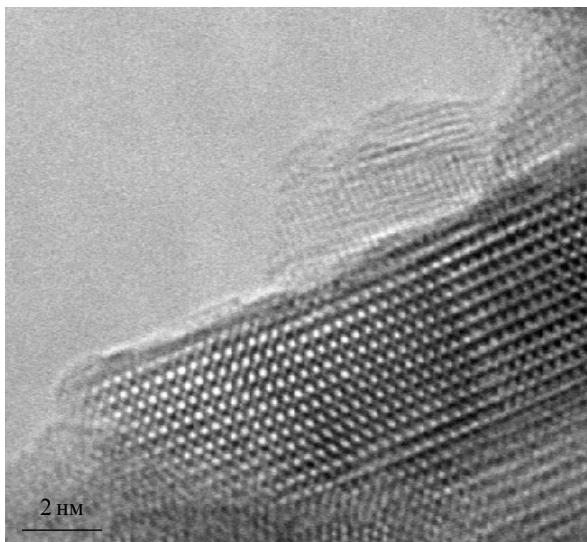
EDX-элементный анализ указывает на то, что в основной массе (не учитывая примеси) покрытие состоит из оксидов марганца различного стехиометрического соотношения x/y в



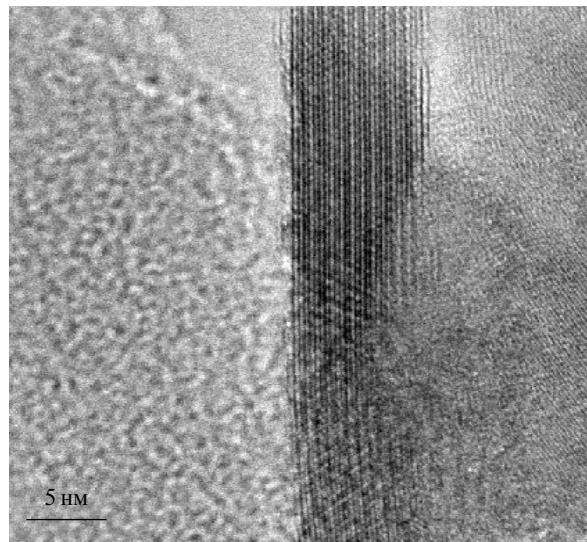
1



2



3



4

Рис. 8. ТЕМ-изображения кристаллических наноструктур оксида марганца на образцах спрей-пиролизных покрытий (1–3) и пограничной области между кристаллической НС и аморфной оксикарбидной фазой (4)

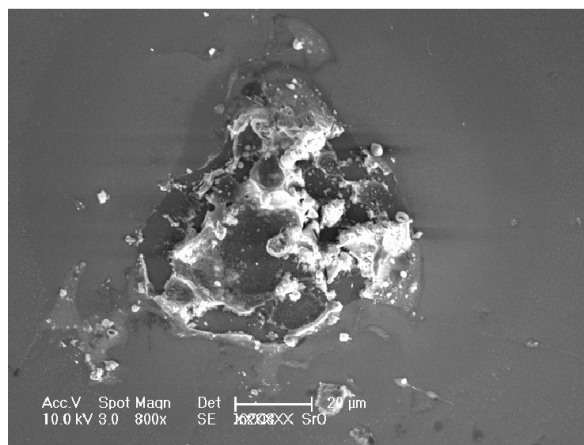
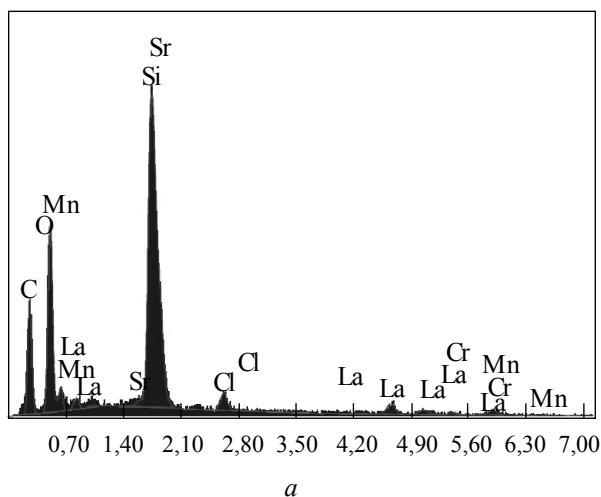


Рис. 9. EDX-элементный анализ образца, полученного спрей-пиролизом из смеси водно-спиртового раствора аддукта гексафторацетилацетоната марганца с диметилформамидом и ацетилацетоната стронция (а), и SEM-изображение структур покрытия (б)

Mn_xO_y : 0,3675 для полей подложки, полностью закрывающей поверхность осадком (минимальный пик кремния), 0,5355 для наиболее размерных нанонагрегатов и 0,3829 для участков поверхности, наименее затененных осадком (максимальный пик кремния). Устойчивые формы оксидов марганца имеют следующие стехиометрические соотношения x/y : $MnO - 1$; $Mn_2O_3 - 0,6667$; $Mn_3O_4 - 0,75$; $MnO_2 - 0,5$; $Mn_2O_7 - 0,2857$; $MnO_3 - 0,3333$; $MnO_4 - 0,25$. Осаждение кристаллов карбоната марганца маловероятно, так как на всех графиках EDX-элементного анализа пик углерода минимальный. Возможно, углерод присутствует во фрактальной фазе, однако она занимает малую часть объема НС.

Условно брутто-формулу НС, осаждаемых равномерно на поверхности подложки, можно записать как $MnO_{2,76}$, в наноостровных агрегатах – $MnO_{1,87}$ и междуостровных областях – $MnO_{2,67}$. Это значит, что кристаллическая структура наночастиц, осаждаемых на подложке и островных нанонагрегатах, существенно различается. Уже на SEM-изображениях (рис. 6в) видны массивы кристаллических НС: сфероидных MnO_3 , распределенных по поверхности подложки, и разнонаправленных продолговатых нанокристаллов MnO_2 , которые сплетены в единый комок островной НС. Обращает

на себя внимание большое число конических «усов» длиной ≈ 1500 нм с основанием ≈ 100 нм (см. рис. 6з).

Более полную информацию о морфологии покрытия дает карта распределения элементов в выбранной области подложки. На рис. 7 приведены SEM-скан-изображение (маппинг) выбранного участка подложки и EDX-скан-отклик марганца, кислорода и марганца с углеродом на этом же участке.

Маппинг подтверждает предположение о том, что НС оксидов марганца покрывают всю поверхность подложки, распределение $Mn+C$ (рис. 7з) показывает наличие аморфно-фрактальной фазы в межкристалльном пространстве и на границах НС. На рис. 8 более детально показана структура продолговатых кристаллических образований и границы кристаллической и аморфной фазы, исследованная методом ТЕМ.

При соосаждении НС, полученных спрей-пиролизом из смеси водно-спиртовых растворов аддукта гексафторацетилацетоната марганца с диметилформамидом и ацетилацетоната стронция, формирование НС происходит, подобно случаю PACVD In–Ni, независимо. Наряду с осаждением НС оксидов марганца формируются наноструктуры карбоната стронция (рис. 9).

Выводы

При химическом осаждении из газовой фазы в различных модификациях CVD координационных соединений металлов морфология формируемых наноструктур определяется механизмом и кинетикой образования осадка (упорядоченной твердой фазы) в нанореакторе – области размером порядка нескольких микрометров от поверхности подложки, которая является открытой диссипативной системой, где в переносе вещества и энергии участвуют летучие продукты распада координационных соединений прекурсоров.

Размер нанореактора δ зависит от $\Delta G^\#$ – величины приращения свободной энергии при образовании кристаллической НС. Его величина и соотношение с размером структурообразующего элемента d при химическом осаждении из газовой фазы координационных соединений металлов являются факторами, определяющими морфологию образуемых НС. При $d > \delta$ происходит фрактальная конденсация и образуемая НС представляет собой ансамбль фракталов. При $d \approx \delta$ вероятно образование дендритных и мозаичных структур, а при $d < \delta$ в объеме происходит овулярное осаждение сферических нанопорошков, тогда как при осаждении на поверхности субстрата – образование полусферических зернистых структур.

Одним из распространенных способов формирования НС является осаждение на стенках капилляров и микропор (матричное CVD). Критерием, определяющим морфологию получаемых НС, является соотношение размера нанореактора и радиуса полости. Так, при сечении σ микро-

полости и $\delta < \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi}}$ допустимо образование одно-

стенных нанотрубок, при $\delta \approx \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi}}$ – многостенных

нанотрубок и при $\delta > \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi}}$ – нанопроволок.

Образование 0D-, 1D-, 2D-, 3D-наноструктур при $d < \delta$ зависит от соотношения энергий взаимодействия структурообразующих фрагментов прекурсора с атомами подложки, сформированной структуры и пограничными атомами.

Результаты сканирующей электронной микроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения подтверждают теоретический анализ. Кроме того, исследования показали, что морфология наноструктур, образуемых при осаждении из прекурсоров, отличающихся по физико-химическим свойствам, формируется независимо для каждого из компонентов, в то время как при осаждении из прекурсоров с близкими свойствами формируются смешанные наноструктуры.

Механизм образования наноструктур не зависит от способа осаждения (PACVD или спрей-пиролиз). От модификации CVD зависит только интенсивность осаждения, т. е. концентрация nanoостровных образований на единицу площади подложки.

Проведено теоретичний аналіз впливу мікрокінетичних факторів на морфологію наноструктур, утворених при хімічному осадженні з газової фази координаційних сполук металів. Сформульовано умови фрактального, розгалуженого або кристалічного зростання та формування 0D-, 1D-, 2D-, 3D-об'єктів. Для експерименту обрано зразки покриттів на кремнієвих підкладках, одержуваних плазмохімічним осадженням і спрей-піролізом різних координаційних прекурсорів. Дослідження методами сканувальної електронної мікроскопії та електронної мікроскопії високої роздільної здатності свідчить, що хімічний склад і морфологія окремих частин регулярних nanoострівних структур різні й відповідають запропонованій теоретичній моделі.

Ключові слова: осадження з газової фази, β -дикетонати, електронна мікроскопія, наноструктура, морфологія

The theoretical analysis of the impact of micro-kinetic factors which influencing the nanostructure morphology formed by chemical vapor deposition from coordination compounds of metals are made. Conditions are formulated fractal branched or crystal growth and formation of 0D, 1D, 2D, 3D objects. For the experiment, selected samples of coatings on silicon substrates obtained by plasma CVD, and we spray-pyrolysis of various coordination precursors. Investigation by scanning electron microscopy and high resolution electron microscopy shows that the chemical composition and morphology of different parts formed as a result of regular nano-island structures are different and correspond to the proposed theoretical model.

Key words: CVD, β -diketonates, sedimentation, electron microscopy, nanostructure, morphology

1. *Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А.* Влияние температурного режима на формирование структуры покрытий, получаемых методом CVD из β -дикетонатов металлов // Укр. хим. журнал. – 1991. – 57, № 11. – С. 1123–1125.
2. *Gerasimchuk A.I., Mazurenko Y.A., Zheleznova L.I.* Metal Chelates as Precursors in CVD-Processes: Criterion of Volatility and Thermostability // 12EuroCVD Conference, 1999, Barcelona, Spain, p. 12.
3. *Synthesis* of highly dispersed powders of metals and their oxides / A.I. Gerasimchuk, S.V. Volkov, Y.A. Mazurenko, V.P. Ovsianikov // Proceeding of the Second Asian CVD conference, 2001, Gyongju, Korea, A12.
4. *Герасимчук А.И.* Координаційні сполуки металів як прекурсори наномасштабних процесів хімічного осадження з газової фази // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2005. – 3, № 3. – С. 825–833.
5. Осаждение из газовой фазы / Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли и Дж. Блочера. – М.: Атомиздат, 1970. – 471 с.
6. *Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А.* Механизм и кинетика образования высокодисперсных порошков металлов и их оксидов в процессах CVD // Укр. хим. журнал. – 1999. – 65, № 6. – С. 83–88.
7. *Gerasimchuk A.I., Mazurenko Y.A., Tabenskaia T.V.* Dependence of thermodynamic and kinetic parameters of CVD-processes from using chelates structure / Proceedings of Chemical Vapor Deposition XVI and EuroCVD 14, Volume 2003-08, April 2003, Paris, France, p. 694–697 [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/2034.pdf>.
8. *Gerasimchuk A.I., Mazurenko Y.A.* Mechanism and kinetics of high-dispersed metals and oxides powders formation by use volatile metal chelates // Electrochem. Soc. Proc. – 1997. – 97-25. – P. 216–223.
9. *Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А.* Механизм и кинетика образования высокодисперсных порошков металлов и их оксидов в процессах CVD // Укр. хим. журнал. – 1999. – 65, № 6. – С. 83–88.
10. *Fernelius W.C., Bryant B.E.* Preparation of Metal Derivatives of 1,3-Diketones // Inorg. Syn. – 1957. – 5. – P. 105–113.
11. *Мазуренко Е.А.* Синтез, строение, свойства легколетучих β -дикетонатов металлов и газо-, гетерофазные процессы с их участием: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01. – К., 1987. – 208 с.
12. *Формирование* наноструктур оксид никеля – оксид индия методом CVD / Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А. и др. // Укр. хим. журнал. – 2010. – 76, № 6. – С. 73–77.