

*Е. И. Исаева\**, *В. В. Горбунова*, *Т. Б. Бойцова*

### ФОТОИНИЦИИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА КВАРЦЕ

*Исследована возможность фотоинициированного осаждения кобальтсодержащих слоев на кварце. Изучена кинетика процесса образования частиц кобальта в зависимости от концентрации цитрат-ионов. Показано, что применение тетра-н-бутоксид титана(IV) способствует осаждению кобальтсодержащей пленки на поверхности кварцевого стекла.*

**Ключевые слова:** кобальт, кобальтовые покрытия, наноструктуры, наноразмерные плёнки, фотохимия.

*E. Isaeva, V. Gorbunova, T. Boitsova*

### PHOTOINITIATED DEPOSITION OF COBALT FILMS ON QUARTZ

*A possibility of photochemical deposition of thin cobalt films on quartz was investigated. The kinetics of colloidal cobalt particles formation was studied in dependence of citric-ion concentration. It is shown that the use of titanium tetrabutoxide promotes the deposition of thin cobalt film on the surface of quartz.*

**Ключевые слова:** cobalt, cobalt films, nanostructures, nanophased films, photochemistry.

Изучение кобальтсодержащих наноструктур, а также островковых пленок на их основе, расположенных на диэлектрических подложках, представляют научный и прикладной интерес. Материалы на основе наноразмерных структур кобальта могут использоваться в электронике [15], при записи информации, так как обладают уникальными магнитными свойствами [10; 14; 17], в медицине — для направленного переноса лекарств и генов [11], в катализе, что определяет актуальность разработок методов синтеза кобальтсодержащих материалов и изучения их свойств.

---

\* Победитель конкурса поддержки публикационной активности молодых исследователей (проект 3.1.2, ПСР РГПУ им. А. И. Герцена).

---

Способы получения металлических наноструктур широко представлены в литературе. Наиболее распространенными являются: термическое разложение металлсодержащих соединений в матрицах различной природы [13; 16; 8], физические методы [6], химическое, радиационно-химическое и фотохимическое восстановление ионов переходных металлов [1; 3; 4] и биохимический синтез [2].

При термическом синтезе прекурсорами наночастиц кобальта служат карбонилы кобальта и соли карбоновых кислот. Химический метод получения наноструктур кобальта основан на восстановлении соединений кобальта (II) дисперсиями щелочных металлов, комплексными гидридами, чаще всего —  $\text{NaBH}_4$ , гипофосфитом натрия, гидразином, гидроксиламином.  $\gamma$ -Облучение деаэрированных растворов  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ , содержащих  $\text{HCOONa}$ , приводит к восстановлению ионов металла с образованием частиц металла с широким распределением по размерам от 6 и до 30 нм [9]. Внесение добавки стабилизатора (полиэтиленмин, поливиниловый спирт, полиакрилат или поливинилсульфат) обеспечивает устойчивость коллоидных растворов кобальта. При этом формируются сферические частицы с узким распределением по размерам и со средним диаметром 2–4 нм, которые пространственно отделены друг от друга.

Основным недостатком большинства методов является загрязнение побочными продуктами и примесями образующихся металлических наночастиц. Химический способ получения металлических наночастиц широко распространён в практике, однако он не позволяет контролировать размеры образующихся наночастиц, особенно на начальных стадиях процесса, а также загрязняет образцы продуктами окисления. Радиационно-химические и физические методы достаточно дороги и используются для получения частиц в деаэрированных растворах. Преимуществами фотохимического метода являются: возможность детального изучения стадийности процесса, простота оборудования, проведение эксперимента без дополнительного деаэрирования. Сочетание химического и фотохимического восстановления ионов до металлических форм позволяет не только контролировать скорость протекания процесса, но и способствует уменьшению степени загрязнения образцов.

Цель работы — апробация фотохимического метода для получения кобальтсодержащих плёнок на поверхности кварца.

В качестве фоточувствительных систем для получения частиц кобальта использовали состав, применяемый для осаждения кобальта из водных растворов кобальтирования [7], содержащий, моль/л:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — 0,10;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 0,93;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  — 0,10–0,30;  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  — 0,05 (рН = 9). Особенностью процесса формирования частиц кобальта является зависимость скорости образования частиц от характера среды исследуемого раствора. Серия предварительных экспериментов позволила установить экстремальную зависимость скорости кобальтирования от рН раствора. Необходимое значение рН достигалось путем введения аммиака. Показано, что при рН менее 7 не происходит фотовосстановления ионов кобальта, увеличение значений рН до 10 ускоряет процесс фотоиницированного осаждения кобальтсодержащих слоев, однако при высоких концентрациях аммиака образуются устойчивые аммиачные комплексы кобальта (II), вследствие чего процесс замедляется. Установлено, что оптимальным значением при синтезе структур кобальта является рН = 9. В качестве твердых носителей для получения пленок использовали кварцевые кюветы и стекла, которые после предварительного обезжиривания в растворе хромовой смеси кипятили в концентрированном растворе перекиси водорода в течение 10 минут, промывали и сушили. Поверхность стекол модифицировали 2%-ным раствором тетра-н-бутоксид

---

титана(IV)  $Ti(OC_4H_9)_4$  (ТБТ) в пропанол-2 путем нанесения 1–2 мкл раствора на кварцевое стекло площадью  $5\text{ см}^2$ , после чего образцы сушили и подвергали УФ-облучению монохроматическим светом с  $\lambda_{\text{возб}}$  254 нм. Затем образцы помещались в водные растворы кобальтирования и подвергались облучению нефилтрованным светом. Фотоосаждение частиц кобальта без модификатора проводили в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 мм, путем облучения нефилтрованным светом лампы ДРШ-1000 при температуре не более  $30^\circ\text{C}$ .

Формирование частиц кобальта изучали спектрофотометрически (СФ-2000) по росту поглощения в диапазоне 500–600 нм, а также с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40. Сканирующая электронная микроскопия проводилась при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе зонда 47 пА. Для исключения накопления отрицательного заряда на поверхности образца его покрывали слоем золота толщиной 5 нм с помощью установки SC7620 Mini Sputter Coater. Состав образцов определяли с помощью рентгено-структурного спектрального микроанализа сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40, оснащенного энергодисперсионным рентгеноспектральным детектором.

Облучение раствора, содержащего ионы кобальта (II), в течение 210 минут при соотношении концентраций ионов кобальта(II): цитрат-ионов = 1 : 2 нефилтрованным светом через стенку кюветы, находящуюся в контакте с раствором, приводит к образованию частиц кобальта в объеме фотолита. Цвет раствора в зависимости от времени фотолитиза меняется от фиолетового до светло-серого. После 120 минут облучения происходит формирование частиц как в объеме фотолита, так и на стенке кюветы. Образование коллоида в присутствии ионов кобальта подтверждается ростом поглощения во всем диапазоне длин волн спектра поглощения. При облучении свыше 210 минут наблюдается укрупнение наночастиц кобальта и их седиментация, вследствие чего значения оптической плотности падают.

Соотношение концентраций ионов кобальта(II) и цитрат-ионов в фотолите существенно влияет на скорость и характер образования частиц кобальта. Уменьшение концентрации цитрат-ионов при постоянных значениях концентрации ионов кобальта (соотношение 1 : 1) не приводит к образованию частиц кобальта даже при облучении в течение 4 часов. Вероятно, это связано с недостаточным количеством стабилизирующих частиц цитрат-ионов, проявляющих одновременно и восстановительную функцию, а также с быстрым окислением формирующихся частиц кобальта. При соотношении концентраций ионов кобальта(II): цитрат-ионов = 1 : 3 происходит формирование кобальтсодержащих частиц уже через 60 минут облучения как в объеме фотолита, так и на лобовой стенке кюветы. Следует отметить, что увеличение концентрации цитрат-ионов сопровождается формированием частиц кобальта преимущественно в объеме фотолита.

Образование частиц происходит после индукционного периода, продолжительность которого зависит от состава фотолита и составляет 60–120 минут (рис. 1).

При этом одновременно могут протекать конкурирующие процессы образования и реокисления промежуточных форм, обладающих высокими восстановительными свойствами, кислородом или ионами кобальта (II).

Применение модификатора поверхности стекол ТБТ позволило получать преимущественно металлические слои кобальта на поверхности стекол и полностью исключить образование частиц кобальта в объеме фотолита.

При облучении раствора кобальтирования (с соотношением концентраций ионов кобальта(II): цитрат-ионов = 1 : 3) через кварцевое стекло с нанесенным слоем ТБТ в течение 60 минут образуется кобальтсодержащая пленка серого цвета, характеризующаяся хорошим

сцеплением с поверхностью кварца. Высокая адгезия к поверхности обусловлена фотоиницированным взаимодействием тетра-*n*-бутоксид титана(IV) с силанольными группами стекла, что способствует закреплению ионов металла на поверхности путем образования связи  $Me-O-Ti$ . Титансодержащее покрытие выступает в качестве основы для формирования на нем металлических слоев и фотосенсибилизатора в процессе их образования [5].

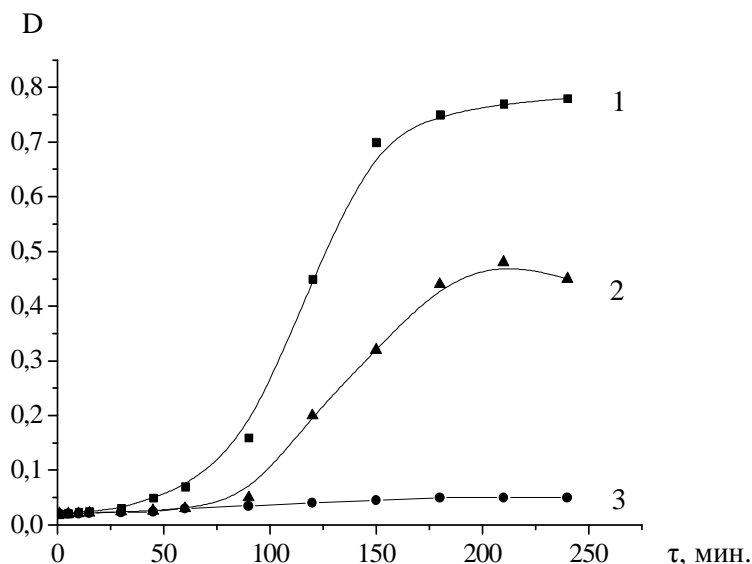


Рис. 1. Кинетика формирования частиц кобальта в процессе фотолиза раствора химического кобальтирования при соотношениях концентраций ионов кобальта (II) и цитрат-ионов: 1 — 1 : 3, 2 — 1 : 2, 3 — 1 : 1

Результаты сканирующей электронной микроскопии (рис. 2, а) свидетельствуют о формировании однородного по структуре сплошного покрытия с толщиной, не превышающей 100 нм. Увеличение количества ТБТ (до 2 мкл на 5 см<sup>2</sup>) приводит к незначительному растрескиванию кобальтсодержащего покрытия (рис. 2, б).

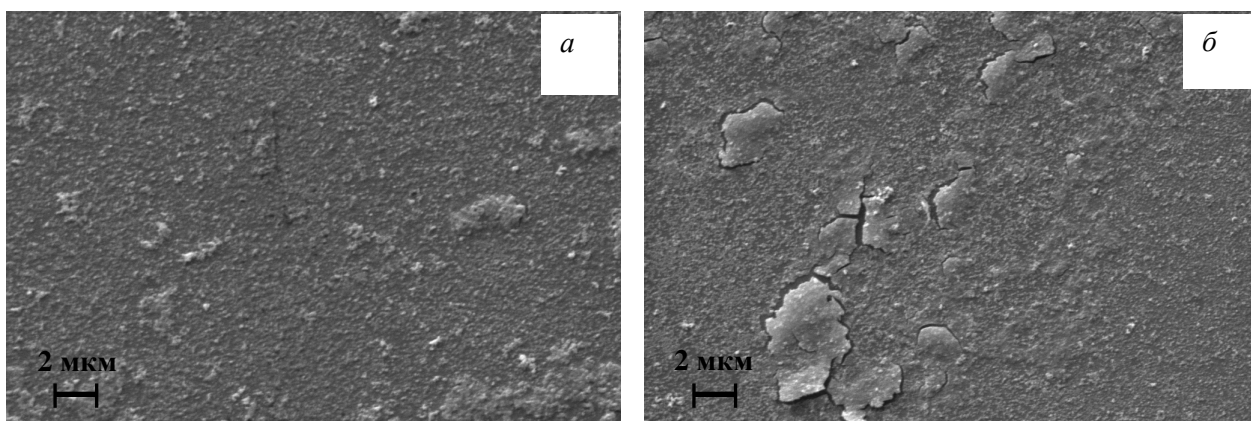


Рис. 2. Микрофотографии кобальтсодержащих пленок, полученных при облучении в течение 60 минут раствора кобальтирования через кварцевое стекло, модифицированное ТБТ. Содержание ТБТ: а — 1 мкл 2% раствора; б — 2 мкл 2% раствора на 5 см<sup>2</sup> кварцевого стекла

По данным энергодисперсионного анализа в образце присутствуют линии  $L_{\alpha}$  кобальта при 0,68 и 0,78 кэВ,  $L_{\beta}$  титана при 0,41 и 0,47 кэВ,  $K_{\alpha}$  кислорода и кремния при 0,53 и 1,74 соответственно, а также линии  $M_{\alpha}$  золота при 1,66 кВ. На основе значений атомных концентраций элементов (см. табл.) и с использованием допущения, что кислород входит в состав  $TiO_2$  модификатора и  $SiO_2$  подложки, можно предположить доминирование металлической фазы кобальта (97%). При этом, 3% атомов кобальта связаны в оксиды различного состава.

**Данные энергодисперсионного анализа кобальтсодержащей пленки,  
полученной при облучении в течение 60 минут раствора кобальтирования  
через кварцевое стекло, модифицированное ТБТ**

Элемент	Энергия пиков, кэВ	Интенсивность, усл. ед.	Весовой, %	Атомный, %
O $K_{\alpha}$	0,53	2,6498	20,40	54,89
Si $K_{\alpha}$	1,74	1,5683	14,26	21,85
Ti $L_{\beta}$	0,41; 0,47	0,7528	6,10	5,48
Co $L_{\alpha}$	0,68; 0,78	0,8474	9,44	6,89
Au $M_{\alpha}$	1,66	0,7334	49,80	10,88

Таким образом, разработана методика металлизации кварцевого стекла кобальтом, обеспечивающая получение сплошных равномерных по толщине покрытий кобальта размером, не превышающим 100 нм. Выявлены оптимальные условия для синтеза устойчивых нанофазных покрытий кобальта и изучена кинетика фотоиницированного образования частиц кобальта.

Выражаем признательность доценту кафедры теоретической физики и астрономии В. П. Пронину и аспиранту кафедры физической электроники РГПУ им. А. И. Герцена А. Г. Канарейкину за помощь в проведении исследований образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин С. П., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юрков Г. Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574.
2. Егорова Е. М., Ревина А. А., Ростовщикова Т. Н., Киселева О. И. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 332–338.
3. Еришов Б. Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Российский хим. журнал. 2001. Т. 65. № 3. С. 20–30.
4. Логинов А. В., Горбунова В. В., Бойцова Т. Б. Методы получения металлических коллоидов // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 189–201.
5. Рослов И. И., Горбунова В. В., Бойцова Т. Б. Фотохимический метод осаждения серебра на модифицированную полибутоксититаном поверхность кварца // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 4. С. 547–552.
6. Солодовник В. Д. Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980. 85 с.
7. Шалкаускас М, Ваишялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. 144 с.
8. Gräf C. P., Birringer R., Michels A. Synthesis and magnetic properties of cobalt nanocubes // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 401–405.
9. Khomutov G. B. Two-dimensional synthesis of anisotropic nanoparticles // Colloids and Surfaces A. 2002. V. 202 (2–3). P. 243–267.

10. *Leslie-Pelecky D. L., Rieke R. D.* Magnetic Properties of Nanostructured Materials // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 1770–1783.
11. *Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K., Dobson J.* Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // *J. Phys. D.* 2003. V. 36. P. 167–181.
12. *Park Jong-Il, Jun Young-wook, Choi Jin-sil, Cheon Jinwoo.* Highly Crystalline Anisotropic Super-Structures via Magnetic Field Induced Nanoparticle Assembly // *Chem. Commun.* 2007. V. 47. P. 5001–5003.
13. *Perez-Dieste V., Castellini O. M., Crain J. N., Eriksson M. A., Kirakosian A., Lin J.-L., McChesney J. L., Himpfel F. J., Black C. T., Murray C. B.* Thermal decomposition of surfactant coatings on Co and Ni nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. P. 5053–5055.
14. *Petit C., Legrand J., Russier V., Pileni M. P.* Three dimensional arrays of cobalt nanocrystals: Fabrication and magnetic properties // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. N 3. P. 1502–1508.
15. *Schmid G.* Nanoparticles: From Theory to Application. New York, Wiley Interscience. 2004. 443 p.
16. *Shao H., Huang Y., Lee H. S., Suh Y. J., Kim C. O.* Cobalt nanoparticles synthesis from  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  by thermal decomposition // *JMMM.* 2006. V. 304. P. 28–30.
17. *Srajer G., Lewis L. H., Bader S. P., Epstein A. J., Fadley C. S. et al.* Advances in nanomagnetism via X-ray techniques // *JMMM.* 2006. V. 307. P. 1–31.

## REFERENCES

1. Gubin S. P., Koksharov Ju. A., Homutov G. B., Jurkov G. Ju. Magnitnye nanochastitsy: metody poluchenija, stroenie i svojstva // *Uspehi himii*, 2005. T. 74. № 6. S. 539–574.
2. Egorova E. M., Revina A. A., Rostovshchikova T. N., Kiseleva O. I. Bakteritsidnye i kataliticheskie svojstva stabil'nyh metallicheskih nanochastits v obratnyh mitsellah // *Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Himija.* 2001. T. 42. № 5. S. 332–338.
3. Ershov B. G. Nanochastitsy metallov v vodnyh rastvorah: elektronnye, opticheskie i kataliticheskie svojstva // *Ros. him. zh.* 2001. T. 65. № 3. S. 20–30.
4. Loginov A. V., Gorbunova V. V., Bojsova T. B. Metody poluchenija metallicheskih kolloidov // *ZHOH.* 1997. T. 67. Vyp. 2. S. 189–201.
5. Roslov I. I., Gorbunova V. V., Bojsova T. B. Fotohimicheskij metod osazhdenija srebra na modifitsirovannuju polibutoksitanom poverhnost' kvartsa // *ZhOH.* 2009. T. 79. Vyp. 4. S. 547–552.
6. Colodovnik V. D. Mikrokapsulirovanie. M.: Himija, 1980. 85 s.
7. Shalkauskas M., Vashkjalis A. Himicheskaja metallizatsija plastmass. L.: Himija, 1985. 144 s.
8. *Gräf C. P., Birringer R., Michels A.* Synthesis and magnetic properties of cobalt nanocubes // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 401–405.
9. *Khomutov G. B.* Two-dimensional synthesis of anisotropic nanoparticles // *Colloids and Surfaces A.* 2002. V. 202 (2–3). P. 243–267.
10. *Leslie-Pelecky D. L., Rieke R. D.* Magnetic Properties of Nanostructured Materials // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 1770–1783.
11. *Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K., Dobson J.* Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // *J. Phys. D.* 2003. V. 36. P. 167–181.
12. *Park Jong-Il, Jun Young-wook, Choi Jin-sil, Cheon Jinwoo.* Highly Crystalline Anisotropic Super-Structures via Magnetic Field Induced Nanoparticle Assembly // *Chem. Commun.* 2007. V. 47. P. 5001–5003.
13. *Perez-Dieste V., Castellini O. M., Crain J. N., Eriksson M. A., Kirakosian A., Lin J.-L., McChesney J. L., Himpfel F. J., Black C. T., Murray C. B.* Thermal decomposition of surfactant coatings on Co and Ni nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. P. 5053–5055.
14. *Petit C., Legrand J., Russier V., Pileni M. P.* Three dimensional arrays of cobalt nanocrystals: Fabrication and magnetic properties // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. N 3. P. 1502–1508.
15. *Schmid G.* Nanoparticles: From Theory to Application. New York, Wiley Interscience. 2004. 443 p.
16. *Shao H., Huang Y., Lee H. S., Suh Y. J., Kim C. O.* Cobalt nanoparticles synthesis from  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  by thermal decomposition // *JMMM.* 2006. V. 304. P. 28–30.
17. *Srajer G., Lewis L. H., Bader S. P., Epstein A. J., Fadley C. S. et al.* Advances in nanomagnetism via X-ray techniques // *JMMM.* 2006. V. 307. P. 1–31.