

УДК 543.427.2:544.076.32

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НАНОПОКРЫТИЙ ИЗ КОБАЛЬТА НА ПОРИСТОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

© 2023 г. Р. Г. Валеев^{а, *}, А. С. Алалыкин^а, А. Н. Бельтюков^а, В. В. Кривенцов^б

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, 426008 Россия

^бИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: rishatvaleev@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 27.03.2023 г.

Представлены результаты исследований морфологии и локальной атомной структуры покрытий кобальта, осажденных методом магнетронного напыления на наноструктурированные поверхности пористого оксида алюминия с различной морфологией, заданной напряжением анодирования в растворах серной (25 В) и шавелевой (40 и 120 В) кислот. Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии показано, что покрытия имеют морфологические особенности, представляющие собой гексагонально-расположенные наночастицы, сформированные на границах между порами. С увеличением размеров нанопор на поверхности подложек происходит изменение размеров и формы морфологических особенностей нанесенных покрытий. По данным спектроскопии тонкой структуры рентгеновского поглощения и спектроскопии тонкой структуры ближней области края рентгеновского поглощения, происходят изменения локальной атомной структуры кобальта, в частности, кобальт у образца покрытия, осажденного на поверхность пористого оксида алюминия, полученного при анодировании при напряжении (25 В) в серной кислоте, окислен сильнее, что связано с большей химической активностью из-за меньших размеров, составляющих покрытие наночастиц. Полученные результаты позволят в дальнейшем производить направленное изменение формирования структурно-чувствительных свойств, таких как химическая и электрохимическая активность, магнитная чувствительность, получаемых покрытий.

Ключевые слова: кобальт, пористый оксид алюминия, покрытие, растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, спектроскопия структуры рентгеновского поглощения, спектроскопия тонкой структуры ближней области края рентгеновского поглощения.

DOI: 10.31857/S1028096023110225, **EDN:** EPEEАН

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы целенаправленного получения покрытий с заданными структурой и морфологией для различных приложений являются приоритетными в области физикохимии новых функциональных материалов. Пленки на основе кобальта начали изучать в 70-х гг. XX века как основу для создания высокоэрцитивных материалов для магнитной записи [1], кобальтовые фольги изучают как перспективные материалы для окисления метана [2], восстановления метана из монооксида углерода (СО) [3], конверсии CO₂ [4]. Кобальтсодержащие катоды используют в литий-ионных батареях и аккумуляторах [5], хотя в последние годы разрабатывают альтернативные материалы с низким содержанием кобальта из-за сложности его извлечения при переработке и токсичности [6].

Применение новых подходов к получению наноструктурных материалов, например, использование подложек пористого оксида алюминия,

позволяет получать широкий спектр различных композитных материалов с уникальными морфологическими характеристиками [7], в том числе, покрытия материала с порами [8]. Ранее нами получены покрытия на основе железа и никеля, которые показали улучшенные свойства в качестве материалов катодов в реакциях конверсии водорода [9, 10]. Для покрытий никеля было показано, что локальная атомная и электронная структура, изученные методом анализа тонкой структуры рентгеновских поглощения (XAFS), имеют существенные различия у покрытий, полученных на оксиде алюминия с разными характеристиками пористой структуры (разными диаметрами и расстояниями между центрами пор, толщиной стенки между порами).

Таким образом, целью настоящей работы являлась разработка методики получения покрытий из кобальта на пористом оксиде алюминия с различной пористой структурой и изучение их морфологии, локальной атомной и электронной

структуры. Решение поставленных задач поможет в установлении задела для дальнейших исследований магнитных и электрохимических характеристик созданного покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек для напыления покрытий из кобальта с наноструктурированной поверхностью использовали пленки пористого анодного оксида алюминия, синтезированные при напряжении 25 В в 0.3 М растворе серной (H_2SO_4) кислоты; при напряжении 40 и 120 В в 0.3 М растворе щавелевой ($C_2H_2O_4$) кислоты [11], маркированные как ААО-25, ААО-40 и ААО-120 соответственно. Анодирование предварительно отполированных пластин алюминия размером 25×25 мм проводили в электрохимической ячейке прижимного типа, в качестве источника напряжения использовали блок питания АКПП 1134-300-5. Синтез проводили в холодильной камере при температуре электролита $5^\circ C$ что позволило получить поверхность оксида алюминия с гексагонально-упорядоченными порами среднего диаметра 42 ± 5 и 61 ± 5 нм на расстоянии между центрами пор 62 ± 5 и 93 ± 5 нм, соответственно, для образцов, полученных при напряжении 25 и 40 В. Анодирование при напряжении 120 В проводили в режиме “жесткого анодирования” (“hard anodization”) при температуре электролита $-2...-3^\circ C$. В отличие от синтеза при низком напряжении, в данном случае пористый оксид имеет худшее упорядочение пор и большой разброс по диаметрам пор и расстояний между их центрами, что связано с различной кинетикой окисления в 0.3 М растворе $C_2H_2O_4$ при низких и высоких напряжениях [12]. В качестве образца сравнения использовали пленку из кобальта, осажденную на гладкую подложку поликристаллического оксида алюминия (поликора), широко используемого в микроэлектронике. Толщина покрытия, измеренная методом атомно-силовой микроскопии по сформированной на гладком покрытии ступеньке, составила 32.4 ± 1.5 нм.

Осаждение кобальта проводили методом магнетронного напыления с использованием модернизированного вакуумного универсального поста ВУП-5. Вакуумную камеру установки откачивали до предельного вакуума не хуже 10^{-6} мбар, плазменный разряд зажигали при парциальном давлении аргона 5×10^{-3} мбар, поддерживали катодный ток 100 мА при напряжении около 300 В. В качестве испаряемого материала использовали мишень кобальта 99.9% (ООО “Гирмет”). Подложки закрепляли на расстоянии 100 мм от магнетрона. Для лучшей адгезии покрытий и удаления адсорбированных углеродных загрязнений, подложки перед напылением отжигали при температуре $250^\circ C$ в течение 2 ч, напыление проводили также на нагретые подложки.

Исследование химического состояния кобальта проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на рентгено-электронном спектрометре Specs. Возбуждение электронной эмиссии проводили с использованием AlK_{α} излучения ($E = 1486.6$ эВ). Травление поверхности для удаления естественного оксида проводили ионами аргона с энергией 4 кэВ и током ионного пучка 100 мА.

Исследования морфологии поверхности полученных покрытий проводили на растровом электронном микроскопе FEI Inspect S50 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изучение рельефа в наномасштабе проводили методом атомно-силовой микроскопии с использованием программно-аппаратного комплекса на базе атомно-силового микроскопа NT-MDT Integra Solaris в полу-контактном режиме съемки.

Исследования методами спектроскопии рентгеновского поглощения проводили на станции EXAFS-спектроскопии Сибирского центра синхротронного излучения в режиме выхода флуоресценции. Для монохроматизации излучения использовался кристалл Si(111). Протяженная (дальняя) тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) и ближняя (околокраевая, околопороговая) тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (XANES) были получены на K -крае поглощения Co ($E_K = 7709$ эВ). Обработку и моделирование (процедуру подгонки) спектров выполняли с помощью пакета программ Viper [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После напыления для подтверждения металлического состояния кобальта покрытие на образце сравнения было исследовано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 1). Видно, что на поверхности пленки кобальта имеется естественный окисленный слой, представленный наличием линии Co^{2+} с $E_{св} = 787.9$ эВ, который удаляется уже через одну минуту травления, одновременно с этим наблюдается существенное увеличение интенсивности линии Co^0 с $E_{св} = 784.7$ эВ.

На рис. 2 представлены полученные с помощью растровой электронной микроскопии изображения образцов покрытий из кобальта, осажденных на поверхность пленок анодного пористого оксида алюминия ААО-25, ААО-40 и ААО-120. Морфология покрытий в целом определяется морфологией подложек, однако поры частично запываются, что видно по уменьшению диаметров пор. Но растровая электронная микроскопия не позволяет передать трехмерную картину морфологических различий покрытий, которые более явно видны на изображениях, полученных методом атомно-силовой микроскопии (рис. 3).

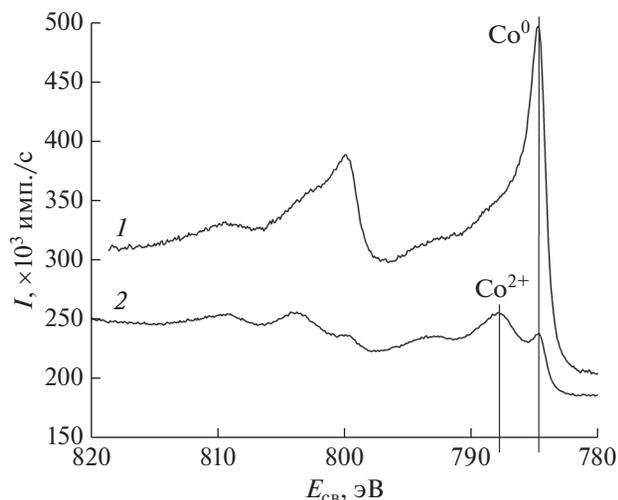


Рис. 1. Спектр тестового образца – пленки Co, осажденной на подложку поликора, полученный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии до (2) и после (1) ионного травления.

На полученных с помощью растровой электронной микроскопии изображениях покрытия выглядят более гладкими, тогда как на изображениях, полученных с использованием атомно-силовой микроскопии, выявляются более тонкие особенности морфологии. В случае покрытий на подложках ААО-25 и ААО-40, обнаружены гексагонально упорядоченные кластеры, конденсированные на границах между порами. У образца покрытия, осажденного на подложку ААО-120, расстояния между порами существенно больше, пространство между порами занимает большую площадь и имеет гладкую поверхность. Указанные обстоятельства оказывают большое влияние на локальную атомную и электронную структуру покрытий, исследованных методами EXAFS и XANES соответственно (рис. 4).

Количественная информация о локальной атомной структуре вещества может быть получе-

на путем обратного Фурье-преобразования EXAFS-спектров с одновременным подбором параметров функции радиального распределения атомов (координационные числа, межатомные расстояния, величина тепловой дисперсии положения атомов), наиболее оптимально описывающих экспериментальную кривую, как это реализовано программном пакете Viper. На рис. 4 представлены фурье-образы (фурье-трансформанты) спектров EXAFS (а) и XANES спектры (б) покрытий из кобальта, осажденных на поверхность пористого оксида алюминия в сравнении с реперным образцом пленки Co на гладком оксиде алюминия (4).

Анализ фурье-трансформант спектров, полученных из экспериментальных EXAFS данных, с литературными данными [14–17] показал их однотипность с модельными и экспериментальными фурье-трансформантами для металлического кобальта. Интенсивность первого пика, соответствующего связи Co–Co, наименьшая для образца покрытия, полученного осаждением на пористый оксид алюминия, синтезированный при напряжении 25 В.

На XANES спектре наблюдается максимальная амплитуда “белой линии” (кривая 1 на рис. 4, переход $1s-4p$ отмечен *). Поскольку амплитуда “белой линии” очень чувствительна к наличию окисленных неметаллических фаз [17, 18], в данном образце их вклад максимален, т.е. кобальт находится в наиболее окисленном состоянии. Это закономерно, так как химическая активность металлических наночастиц сильно увеличивается с уменьшением их размера [18, 19]. Также наблюдается хорошая корреляция EXAFS и XANES данных с размерами пор в пористом оксиде алюминия: с увеличением напряжения анодирования, и, как следствие, диаметра пор, интенсивность первого максимума фурье-трансформант спектров возрастает, а интенсивность “белой линии” XANES уменьшается и спектры покрытий на пористом оксиде алюминия, полученных при

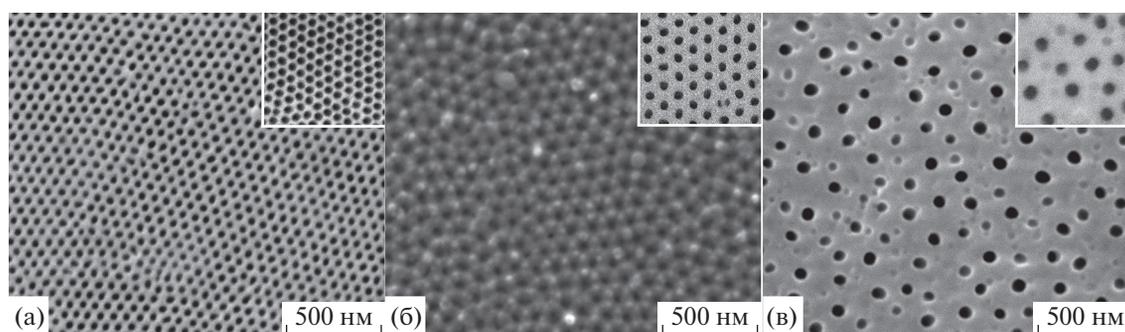


Рис. 2. Изображения покрытий Co, осажденных на поверхность пористого оксида алюминия, синтезированного при напряжениях 25 (а), 40 (б) и 120 В (в), полученные с помощью растровой электронной микроскопии. Во врезках представлены изображения исходных поверхностей пористого оксида алюминия до напыления.

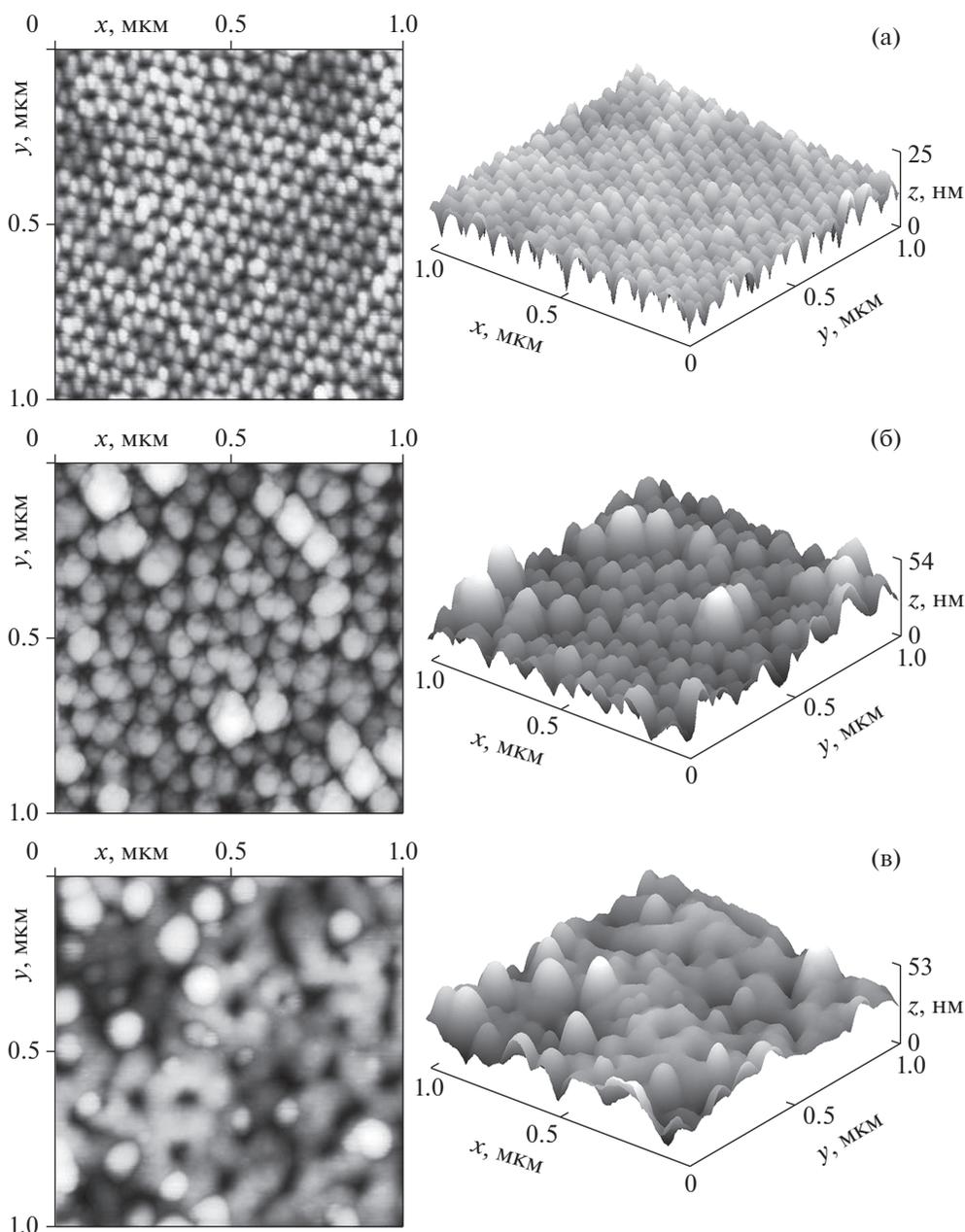


Рис. 3. Изображения покрытий Co, осажденных на поверхность пористого оксида алюминия, синтезированного при напряжениях 25 (а), 40 (б) и 120 В (в), полученные методом атомно-силовой микроскопии.

40 и 120 В, становятся более похожими на спектр реперного образца.

Проведенная подгонка полностью подтверждает все выше сказанное, структурные данные (R – межатомные расстояния, Å; N – координационные числа), полученные из EXAFS спектров, представлены в табл. 1.

Действительно, анализ структурных данных показывает, что наименьшее значение координационного числа для расстояний Co–Co, (отличное от N для образца сравнения, рассчитанного с

использованием литературных данных, коды в базе ICSD 44989 (Co⁰-fcc), 41 507 (Co⁰-hcp) [20]) выявлено для образца с подложкой ААО-25. Также моделирование (процедура подгонки) допускает наличие вклада от расстояний Co–O (коды в базе ICSD 17013, 28 505 (CoO), 28 158 (Co₃O₄), 27 504 (CoCo₂O₄)) [20] с низким координационным числом не более единицы. Для покрытий кобальта, осажденных на подложки ААО-40 и ААО-120, нет вклада от расстояний Co–O, а соответствующие

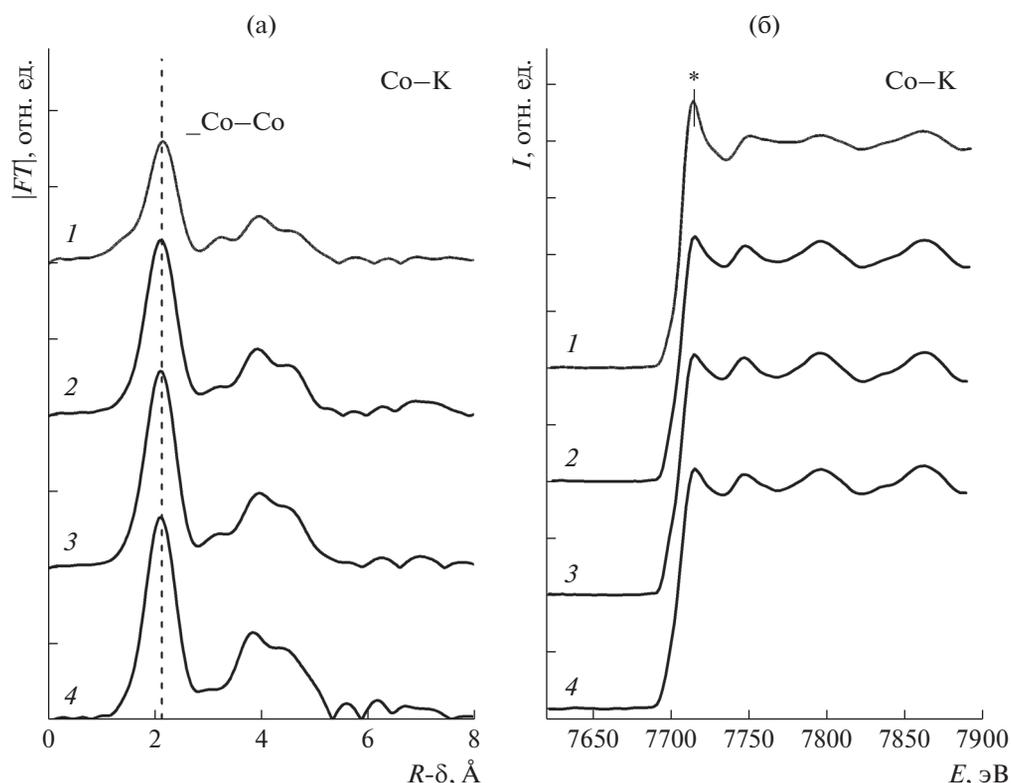


Рис. 4. Фурье-трансформанты спектров EXAFS (а) и XANES (б) покрытий из кобальта, осажденных на поверхность пористого оксида алюминия, синтезированного при напряжениях 25 (1), 40 (2) и 120 В (3) в сравнении с реперным образцом пленки Co на гладком оксиде алюминия (4).

Таблица 1. Структурные EXAFS-данные: R – меж-атомные расстояния; N – координационные числа

	Напряжение анодирования						Образец сравнения	
	25 В		40 В		120 В			
	$R, \text{Å}$	N	$R, \text{Å}$	N	$R, \text{Å}$	N	$R, \text{Å}$	N
Co–O	~1.9–2.1	~1.0	–	–	–	–	–	–
Co–Co	2.49	7.8	2.49	10.2	2.49	11.4	2.49	11.8

координационные числа для расстояний Co–Co близки к таковым для образца сравнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Предложена методика формирования нанопокровов из кобальта на поверхности пористого оксида алюминия с различной морфологией, заданной напряжением анодирования алюминия. Структура оксида алюминия определяет морфологию полученных покрытий, осаждаемый материал частично запыляет поры, формируя на границах между ними гексагонально расположенные наночастицы, размеры которых определяются как толщиной границы между порами, так и их диаметрами. Установлено, что кобальт конденсиру-

ется преимущественно как металлический Co^0 . Вследствие более высокой химической активности, нанопокровы из кобальта на поверхности пористого оксида алюминия, полученного анодированием алюминия при напряжении 25 В, окислены сильнее, чем другие образцы, имеющие больший размер частиц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Постановка задачи исследований и основные результаты соответствуют теме государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 121030100002-0. Исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии выполнено с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

В.В. Кривенцов выражает благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

Синхротронные исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Сибирский центр синхротронного излучения” на базе VEPP-4-VEPP-2000 в ИЯФ СО РАН.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части развития метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Конфликт интересов: авторы подтверждают, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lazzari J., Melnick I., Randet D.* // IEEE Trans. Magnetics. 1967. V. 3. Iss. 3. P. 205. <https://www.doi.org/10.1109/TMAG.1967.1066051>
2. *Zhang X., Lee C.S.-M., Mingos D.M.P., Hayward D.O.* // Appl. Catalysis A: General. 2003. V. 248. Iss. 1–2. P. 129. [https://www.doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00154-6](https://www.doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00154-6)
3. *Rytter E., Aaserud C., Hilmen A.-M., Bergene E., Holmen A.* // Catalysts. 2022. V. 12. № 1. P. 65. <https://www.doi.org/10.3390/catal12010065>
4. *Jimenez J.D., Wen C., Royko M.M., Kropf A.J., Segre C., Lauterbach J.* // Chem. Cat. Chem. 2020. V. 12. Iss. 3. P. 846. <https://www.doi.org/10.1002/cctc.201901676>
5. *Ahmed S., Nelson P.A., Gallagher K.G., Susarla N., Dees D.W.* // J. Power Sources. 2017. V. 342. P. 733. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.069>
6. *Zhao H., Lam W.-Y.A., Sheng L., Wang L., Bai P., Yang Y., Ren D., Xu H., He X.* // Adv. Energy Mater. 2022. V. 12. Iss. 16. P. 2103894. <https://www.doi.org/10.1002/aenm.202103894>
7. *Liu S., Tian J., Zhang W.* // Nanotechnology. 2021. V. 32. № 22. P. 222001. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6528/abe25f>
8. *Valeev R.G., Beltiukov A.N., Alalykin A.S., Kriventsov V.V.* // AIP Conference Proc. 2020. V. 2299. P. 080001. <https://www.doi.org/10.1063/5.0030668>
9. *Valeev P.G., Alalykin A.C.* // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 7–8. С. 58.
10. *Valeev P.G., Staikova V.B., Alalykin A.C.* // Журн. технической физики. 2020. Т. 90. Вып. 3. С. 494. <https://www.doi.org/10.21883/JTF.2020.03.48938.301-19>
11. *Masuda H., Fukuda K.* // Science. 1995. V. 268. Iss. 5216. P. 1466. <https://www.doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
12. *Santos A., Formentin P., Pallares J., Ferre-Borrull J., Marsal L.F.* // J. Electroanal. Chem. 2011. V. 655. Iss. 1. P. 73. <https://www.doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.02.005>
13. *Klementev K.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2000. V. 448. Iss. 1–2. P. 299. [https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(99\)00710-X](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00710-X)
14. *Barbier A., Tuel A., Arçon I., Kodre A., Antonin M.G.* // J. Catalysis. 2001. V. 200. P. 106. <https://www.doi.org/10.1006/jcat.2001.3204>
15. *Dorovskikh S.I., Hairullin R.R., Sysoev S.V., Kriventsov V.V., Panin A.V., Shubin Y.V., Morozova N.B., Gelfond N.V., Korenev S.V.* // Surf. Engineer. 2016. V. 32. Iss. 1. P. 8. <https://www.doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000424>
16. *Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 5. P. 1692. <https://www.doi.org/10.1021/cr050972v>
17. *Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Kriventsov V.V., Popova A.N., Tolochko B.P., Bogomyakov A.S., Dodonov V.G., Karpushkina Y.V.* // Bull. RAS: Phys. 2013. V. 77. № 2. P. 142. <https://www.doi.org/10.3103/S106287381302041X>
18. *Moodley D.J.* // On the deactivation of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts, Doctoral thesis, Schuit Institute of Catalysis, Laboratory of Inorganic Chemistry and Catalysis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Netherlands, 2008.
19. *Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова Л.О.* // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314. № 3. С. 35.
20. ICSD Database (2023) FIZ Karlsruhe GmbH, Germany. <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>

Synthesis and Structure of the Nanosized Cobalt Coatings on Porous Aluminum Oxide

R. G. Valeev¹, *, A. S. Alalykin¹, A. N. Beltiukov¹, and V. V. Kriventsov²

¹Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the RAS, Izhevsk, 426008 Russia

²Boreskov's Catalysis Institute of Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: rishatvaleev@mail.ru

The results of studies of the morphology and chemical structure of cobalt coatings deposited by magnetron sputtering on nanostructured surfaces of porous alumina with different morphologies are presented. The morphology of porous alumina was specified by the anodization voltage in solutions of sulfuric (25 V) and oxalic (40 and 120 V) acids. Using scanning electron and atomic force microscopy, it has been shown that the coatings have morphological features, which are hexagonally arranged nanoparticles formed at the boundaries between pores. With an increase in the size of nanopores on the surface of the substrates, the size and shape of the morphological features of the deposited coatings change. According to X-ray absorption fine structure spectroscopy and fine structure spectroscopy of the near region of the X-ray absorption edge, there are changes in the local atomic structure of cobalt, in particular, cobalt in a coating sample deposited on the surface of porous alumina obtained by anodizing at a voltage of 25 V in sulfuric acid, oxidized more strongly, which is associated with greater chemical activity due to the smaller sizes of the nanoparticles that make up the coating. The results obtained will allow in the future to make a directed change in the formation of structure-sensitive properties, such as chemical and electrochemical activity, magnetic sensitivity, of the resulting coatings.

Keywords: cobalt, porous alumina, coating, electron microscopy, EXAFS, XANES.