

УДК 541.49

Получение углеводных фаз при деструкции гетероядерных Pt - Pd карбонильных кластеров

Герасимова Наталия Сергеевна sng-2009@mail.ru
Илюхина Ирина Владиславовна ilykhinaira8@mail.ru
Илюхин Данила Владиславович iluhind098@gmail.com

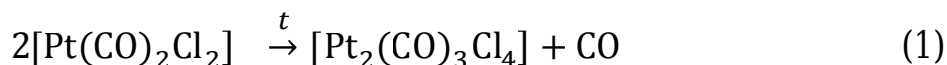
КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга, Россия

Рассмотрено разложение соединений общего состава $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_x$, проходящее самопроизвольно и в результате которого при $t \geq 120^\circ\text{C}$ образуются аллотропные модификаций углерода: графит, алмаз, фуллерены и углеродные нанотрубки. Особое внимание уделено полученным алмазным зернам, размером до 1 мм, а также полученным нитевидными кристаллам алмаза длиной до 2 см и диаметром до 30 мкм. Изложены результаты исследования свойств алмаза как полупроводника. Показана возможность каталитического синтеза алмазов. Представлены основные физические свойства алмазов, легированных бором. Описаны перспективы применения алмаза в микроэлектронике.

Ключевые слова: углеродные фазы, алмаз, распад, полупроводник, ширина запрещенной зоны

Алмаз как полупроводник обладает наивысшей теплопроводностью. Устройства на его основе могут работать при значительно более высоких напряжениях и токах, эффективно рассеивая тепло без снижения электрической производительности, что делает этот материал весьма перспективным для производства изделий электронной техники. Высокая твердость и стойкость к агрессивным средам, идеальная кристаллическая структура, высокая теплопроводность и специфические электрофизические параметры являются предпосылками для широкого использования этого материала практически во всех отраслях [1, 2].

Известно, что дихлорodikарбонилплатины разлагается с образованием тетрахлоротрикарбонилдиплатины и оксида углерода (II). Реакция (1) протекает при нагревании до температуры не более 210°C .



На воздухе процесс (1) сопровождается большим выделением тепла. Это происходит в результате окисления CO до CO_2 . В результате термического разложения были обнаружены аллотропные фазы углерода, которые могли образоваться при разложении молекул CO, согласно хорошо известной реакции:



Реакция (2) давно известна и хорошо изучена. Молекулы CO в газовой фазе при $t < 400^\circ\text{C}$ с точки зрения термодинамики неустойчивые и должны

практически отсутствовать. Рассчитав энергию Гиббса для реакции (2), получим $-120,2$ кДж, если это получится графит и $-117,3$ кДж, если алмаз. С точки зрения кинетики протекание реакции (2) затруднено, из-за большой энергии химической связи С-О, но в присутствии катализаторов, например d-металлов VIII группы реакция распада СО протекает, и получаем аллотропные модификации углерода, в частности алмаз.

Проделав рентгеноспектральный анализ, было обнаружено, что часть молекул СО имеет длинные углерод-кислород связи, что способствует их разложению по реакции (2).

Известно, что металлы-катализаторы обладают способностью образовывать карбонильные соединения. В монографии [3] показано, что в процессе синтеза алмазов в качестве промежуточного продукта существенную роль играет моноксид углерода, как продукт, содержащий углерод. Такова же, по-видимому, роль молекул СО при образовании алмазов в земных недрах.

В обзорной статье [4] рассматривается каталитический синтез алмазов из различных углеродсодержащих веществ, в том числе из СО, проходящий при нормальных и пониженных давлениях. Исследования полученных образцов углеродных фаз с помощью спектров катодолюминесценции, комбинационного рассеяния, рентгенофазового анализа, а также ряда физико-химических испытаний доказали, что были получены алмазы. Изменяя состав углеродных соединений и моделируя условия их разложения, можно добиться увеличения выхода той или иной фазы аллотропной модификации углерода.

Полученные алмазы были бесцветные, оранжевые, черные. Зерна были различного размера (от десятков нм до 1 мм) (рис. 1), а также были получены нитевидные кристаллы различной длины (от десятков мкм до 2 см) (рис. 2) [5]. Нитевидные кристаллы обладают уникальными свойствами: совершенным строением, способностью сохранять упругость при высоких температурах, а самое главное — высокой прочностью.

Алмаз известен как самый твердый и прозрачный материал. Уникальные характеристики алмаза определяют его области применения. Известно, что при легировании алмаза бором, мышьяком, фосфором и другими элементами, он становится полупроводником [6].

Алмаз — широкозонный полупроводник, ширина запрещенной зоны равна $5,47$ эВ (это делает этот материал уникальным с точки зрения частотных характеристик), высокая подвижность носителей (2000 и 1500 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ для электронов и дырок соответственно), также имеет высокое электрическое пробивное напряжение при комнатной температуре. Напряженность поля лавинного пробоя $E > 10^9$ В/м, дрейфовая скорость электронов $v > 2 \cdot 10^5$ м/с, теплопроводность алмаза около 2200 Вт/(м·К), прочность алмаза равна $2,0$ МПа·м^{1/2}. Все это предполагает применение алмаза в мощных радарных системах и датчиках альфа-частиц, ультрафиолетового и рентгеновского излучения и протонов, но, несмотря на его положительные свойства, широкое внедрение алмаза в электронную технику замедляется из-за высокой стоимости производства.



Рис. 1. Полученный алмаз

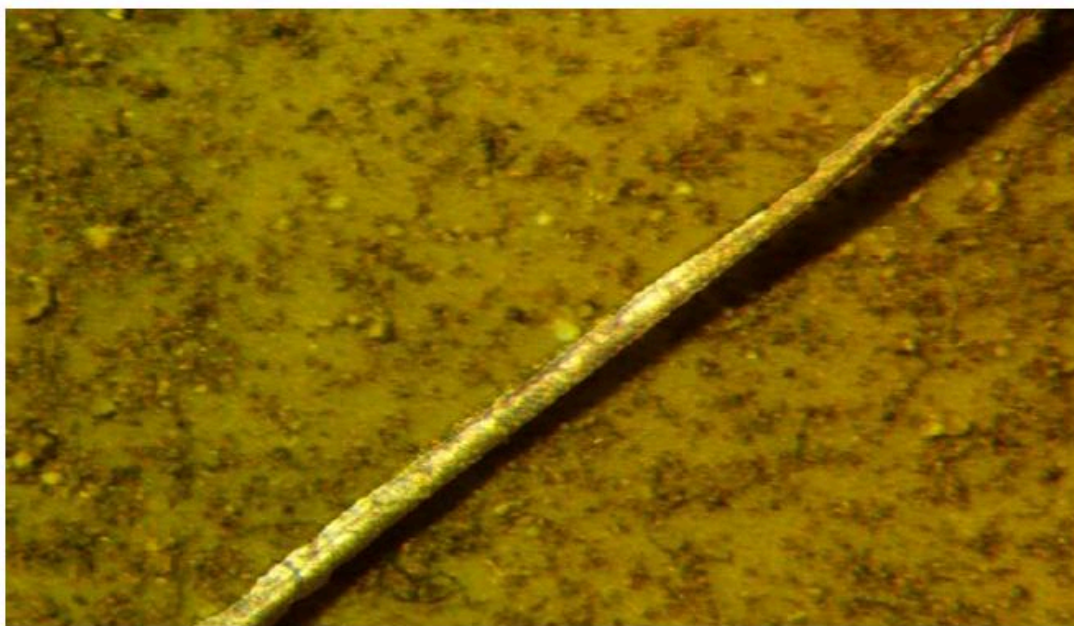


Рис. 2. Полученный нитеобразный алмаз

Алмаз обладает таким набором свойств, которые совершенно недоступны для традиционных полупроводников. Если брать физические свойства алмаза, то самым ценным будет его высокая теплопроводность. Алмаз может сам себе быть радиатором, а это дорогого стоит. Алмазный чип выдержит такой поток плотности мощности, который выведет из строя любой другой чип. Подобное качество крайне востребовано в зарядках электромобилей, мощность которых неуклонно растет, в возобновляемой энергетике, в космосе, авиации и много где еще.

Изменяя молекулярную структуру металла, легируя металл, можно менять ширину запрещенной зоны. При уменьшении ширины запрещенной зоны до нуля, можно добиться высокой проводимости, но при этом лучше не нарушить кристаллическую решетку алмаза, чтобы он сохранил свои полезные качества. Добавление примесей также способствует усложнению конструкции, увеличивает вероятность возникновения дефектов. В результате, добавляя те или иные примеси, можно сделать алмаз полупроводником с прямым или непрямым переходом.

Например, алмазы, легированные бором, проводят электричество и становятся сверхпроводниками. По сравнению с углеродом, у бора на один электрон меньше, что позволяет ему принимать электроны, т. е. бор имеет электронную «дыру» в материале, которая увеличивает способность проводить ток. Из-за своих уникальных свойств, таких как химическая инертность и биологическая совместимость — алмаз, легированный бором, потенциально может применяться в тех областях, где другие материалы не могут быть использованы, например для медицинской визуализации, высокочувствительных биочипов или молекулярных датчиков.

Таким образом, моделируя процесс получения алмаза из дихлородикарбонилплатины и легируя его бором, можно сделать алмаз полупроводником с прямым или непрямым переходом. Способность управлять электропроводностью материала в реальном времени позволяет использовать алмаз в многокомпонентных материалах вместо нескольких веществ одновременно возможно, это поможет ученым в разработке квантовых микрочипов.

Литература

- [1] Федосеев И.В., Герасимова Н.С., Логинова А.Ю. Синтез и некоторые свойства гетероядерных карбонильных кластеров платины и палладия. *Журнал неорганической химии*, 2010, т. 55, № 2, с. 191–194.
- [2] Fumagally A., Martinengo S., Chini P. Hydroformylation of propene under mild conditions using Rh4(CO)12. *J. Chem. Comm.*, 1978, no. 5, pp. 195–198.
- [3] Дигонский В.В., Дигонский С.В. *Закономерности образования алмаза*. Санкт-Петербург, Недра, 1992, 223 с.
- [4] Руденко А.П., Кунакова И.И., Скворцова В.А. Химический синтез алмаза. Аспекты общей теории. *Успехи химии*, 1993, т. 62, № 2, с. 99–117.
- [5] Федосеев И.В. *Способ синтеза алмазов*. Патент № 2093462 РФ, 1997, бюл. № 22, 3 с.
- [6] Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Эпитаксиальный синтез алмаза в метастабильной области. *Успехи химии*, 1970, № 9, с. 1661–1671.

Obtaining carbohydrate phases during the destruction of heteronuclear Pt - Pd carbonyl clusters

Gerasimova N.S.

sng-2009@mail.ru

Ilyukhina I.V.

ilykhinaira8@mail.ru

Ilyukhin D.V.

iluhind098@gmail.com

BMSTU (KB), Kaluga, Russia

The decomposition compounds of the general composition $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_x$, which occurs spontaneously and results in the formation of allotropic carbon modifications at $t \geq 120^\circ\text{C}$: graphite, diamond, fullerenes, and carbon nanotubes. Special attention is paid to the obtained diamond grains up to 1 mm in size, as well as to the obtained filamentous diamond crystals up to 2 cm long and up to 30 microns in diameter. The results of studying the properties of diamond as a semiconductor are presented. The possibility of catalytic synthesis of diamonds is shown. The basic physical properties of boron-doped diamonds are presented. The prospects of diamond application in microelectronics are described.

Keywords: carbon phases, diamond, decay, semiconductor, band gap