

Streszczenie rozprawy doktorskiej

ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE DLA TWORZENIA NANOSTRUKTUR METODĄ DEPOZYCJI
Z FAZY GAZOWEJ INDUKOWANEJ ZOGNISKOWANĄ WIĄZKĄ ELEKTRONÓW

Depozycja indukowana zogniskowaną wiązką elektronów (FEBID) odgrywa fundamentalną rolę w procesie tworzenia nanostruktur 2D i 3D z rozdzielczością poniżej 50 nm. Technikę tę stosuje się w mikroskopie elektronowym, a do kontroli wiązki elektronów i czasu naświetlania wykorzystuje się systemy litograficzne. Dzięki tej metodzie możliwe jest uzyskanie metalicznych nanostruktur 2D i 3D o określonych kształtach w prostym, jednoetapowym procesie.

Dysertacja została poświęcona wykorzystaniu kompleksów karboksylanowych w metodzie FEBID, częściowo znanych wcześniej z procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), a także syntezie nowych kompleksów srebra(I), miedzi(I) i miedzi(II) z ligandami N,N- i N,O-donorowymi. Zbadano wpływ centrum koordynacji (Cu, Ag) oraz użytych O,O-, N,N- i N,O-donorowych ligandów na lotność kompleksów oraz ich dekompozycję pod wpływem elektronów nisko- i wysokoenergetycznych, a także zaproponowano mechanizmy rozkładu termicznego oraz pod wpływem elektronów.

W części teoretycznej omówiono właściwości fizykochemiczne miedzi i srebra oraz ich związki koordynacyjne. Opisano również nanomateriały na bazie tych metali, a także sposoby ich otrzymywania metodami osadzania z fazy gazowej, takimi jak: CVD, ALD (osadzanie warstw atomowych) i FEBID. Następnie omówiono lotne kompleksy miedzi i srebra z ligandami N- i O-donorowymi. Na końcu uwagę poświęcono prekursorom stosowanym w metodzie FEBID, kryteriom ich wyboru, mechanizmom ich rozkładu pod wpływem wiązki elektronów oraz zastosowaniom nanostruktur otrzymanych tą techniką.

W części doświadczalnej przeprowadzono osadzanie metodą FEBID stosując karboksylany srebra(I) i miedzi(II), o perfluorowanych łańcuchach węglowych lub z dużą zawadą przestrzenną, jako prekursorzy. Najwyższa zawartość srebra wynosiła 76% at. i osiągnięto ją z wykorzystaniem prekursora $[Ag_2(\mu-O_2CC_2F_5)_2]_n$. Badania wykazały, że na kształt oraz skład materiału mają wpływ zarówno użyte ligandy, jak i centrum koordynacyjne. W przypadku związków o perfluorowanych łańcuchach węglowych wykazują tendencję do

tworzenia depozytów 3D, natomiast dla kompleksu $[\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2]_n$ uzyskane struktury były płaskie.

Analiza rentgenostrukturalna monokryształów potwierdziła, że w reakcji karboksylanów srebra(I), $[\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR}_f)_2]_n$ z *tert*-butyloaminą, powstają związki jonowe $[\text{Ag}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2]_x(\text{R}_f\text{CO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$ ($\text{R}_f = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $n = 1\text{--}6$), w których dwie cząsteczki aminy są skoordynowane liniowo do srebra(I) $[\text{Ag}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2]^+$, a karboksylan znajduje się poza sferą koordynacyjną. Natomiast w reakcji perfluorowanej amidyny z Cu_2O w środowisku acetonitrylu powstaje nowy ligand imidoiloamidynian i tworzą się związki, $[\text{Cu}(\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{NC}(\text{R}_f)\text{NH})_2]$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$).

W oparciu o analizę widm oscylacyjnych wspomaganą obliczeniami DFT oraz wyniki spektrometrii mas z jonizacją wiązką elektronów potwierdzono powstawanie heteroleptycznych kompleksów $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\mu\text{-O}_2\text{CR}_f)_4)]$ ($\text{R}_f = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $n = 1\text{--}4$) w reakcji $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR}_f)_4]$ z $\text{C}_2\text{F}_5\text{CNHNNH}_2$. Deprotonację ligandów $\text{R}_f\text{CNHNNH}_2$, R_fCONH_2 uzyskano stosując węglan srebra(I) oraz tlenki metali, w wyniku czego otrzymano dimery z mostkowo związanym amidynianem lub amidanem: $[\text{Ag}_2(\mu\text{-(NH)}_2\text{CR}_f)_2]$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-(NH)}_2\text{CR}_f)_2]$, $[\text{Ag}_2(\mu\text{-(NH)OCR}_f)_2]$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$).

Analiza termiczna (ciśnienie atmosferyczne), eksperymenty sublimacji ($p = 10^{-2}$ mbar) oraz zmiennotemperaturowa spektroskopia w podczerwieni ($p = 10^{-1}$ mbar), wykazały, że kompleksy typu $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4)]$ oraz $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4)]$, $[\text{M}_2(\mu\text{-(NH)}_2\text{CR}_f)_2]$, gdzie $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$, $\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$ oraz $[\text{Cu}(\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{NC}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{NH})_2]$ mogą stanowić źródło lotnych nośników metalu w fazie gazowej. Potwierdzono to poprzez uzyskanie depozytów metodą CVD.

Wszystkie badane związki oddziałują z elektronami niskoenergetycznymi (70 eV) w fazie gazowej, co może być obiecujące z punktu widzenia procesu FEBID. Najbardziej wrażliwymi związkami na niskoenergetyczne elektrony są $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4)]$ oraz $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4)]$. Kompleks $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4)]$ jest również najbardziej czuły na wiązkę elektronów wysokoenergetycznych (200 keV, 20 keV). Wiązanie Cu-O jest bardziej podatne na wysokoenergetyczne elektrony niż Cu-N.

Z przeprowadzonych badań wynika, że spośród badanych związków prekursorem o najniższej temperaturze odparowania i najwyższej czułości na elektrony jest heteroleptyczny kompleks $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4)]$.

Kateryna Medejcka

Abstract

Focused electron beam induced deposition (FEBID) plays a fundamental role in forming 2D and 3D nanostructures with a resolution below 50 nm. This technique is used in the electron microscope and lithographic systems to control the electron beam and exposure time. This method allows obtaining 2D and 3D metallic nanostructures with specific shapes in a simple one-step process.

The dissertation was focused on the use of carboxylate complexes in FEBID method, which are partly known for the process of the chemical vapour deposition (CVD) and the synthesis of new complexes of silver(I), copper(I), and copper(II) with N,N- and N,O-donor ligands. The effects of the coordination centre (Cu, Ag) and the used O,O-, N,N-, and N,O-donor ligands on the volatility of the complexes and their decomposition under low- and high-energy electrons were studied, and the mechanisms of thermal and electron-induced decomposition were proposed.

The theoretical part discusses the physicochemical properties of copper and silver and their coordination compounds. Nanomaterials based on these metals and methods of their fabrication by gas-phase deposition methods such as CVD, ALD (atomic layer deposition) and FEBID were also described. Next, volatile complexes of copper and silver with N- and O-donor ligands are presented. Finally, attention was paid to the precursors used in the FEBID method, the criteria for their selection, the mechanisms of their decomposition under the influence of the electron beam and the applications of nanostructures obtained by this technique.

In the experimental part, FEBID deposition was carried out using silver(I) and copper(II) carboxylates, with perfluorinated or bulky carbon chains, as precursors. The highest silver content (76 at.%) was achieved using $[\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2]_n$. The study showed that the shape and composition of the material are affected by both the ligands used and the coordination centre. Compounds with perfluorinated carbon chains tend to form 3D deposits, whereas the fabricated structures were flat for the complex $[\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2]_n$.

A single-crystal X-ray diffraction study of the monocrystals confirmed that in the reaction of silver(I) carboxylates, $[\text{Ag}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR}_f)_2]_n$ with tert-butylamine, the ionic compounds $[\text{Ag}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2]_x(\text{R}_f\text{CO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$ ($\text{R}_f = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $n = 1\text{--}6$) are formed. Two amine molecules are coordinated linearly to silver(I) $[\text{Ag}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2]^+$, and the carboxylate is situated outside the coordination sphere. On the other hand, in the reaction of perfluorinated amidine with Cu_2O

in acetonitrile, a new ligand imidoylamidinate is produced and the $[\text{Cu}(\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{NC}(\text{R}_f)\text{NH})_2]$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$) compounds are formed.

Based on the analysis of vibrational spectra supported by DFT calculations and electron impact mass spectrometry results, the formation of the heteroleptic $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\mu\text{-O}_2\text{CR}_f)_4)]$ ($\text{R}_f = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}, n = 1\text{--}4$) complexes in the reaction of $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR}_f)_4]$ with $\text{C}_2\text{F}_5\text{CNHNH}_2$ was confirmed. Deprotonation of R_fCNHNH_2 and R_fCONH_2 ligands were obtained using silver (I) carbonate and metal oxides, resulting in dimers with bridging amidinate or amidate: $[\text{Ag}_2(\mu\text{--}(\text{NH})_2\text{CR}_f)_2]$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{--}(\text{NH})_2\text{CR}_f)_2]$, $[\text{Ag}_2(\mu\text{--}((\text{NH})\text{OCR}_f)_2)]$.

Thermal analysis (atmospheric pressure), sublimation experiments ($p = 10^{-2}$ mbar), and variable-temperature infrared spectroscopy ($p = 10^{-1}$ mbar), showed that complexes: $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4)]$, $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4)]$, $[\text{M}_2(\mu\text{--}(\text{NH})_2\text{CR}_f)_2]$, where $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$, $\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$, and $[\text{Cu}(\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{NC}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{NH})_2]$ can be a source of volatile metal carriers in the gas phase. This fact confirmed by obtaining deposits using the CVD method.

All studied compounds interact with low-energy (70 eV) electrons in the gas phase, which may be promising for the FEBID method. $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4)]$ and $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4)]$ are the most sensitive compounds to low energy electrons. The $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4)]$ complex is also the most sensitive to high-energy electron beams (200 keV, 20 keV). The Cu-O bond is more sensitive to high-energy electrons than Cu-N.

The study demonstrates that the heteroleptic complex $[\text{Cu}_2((\text{NH}=\text{NH}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4)]$ is the precursor with the lowest evaporation temperature and highest electron sensitivity among the studied compounds.

2.06.2022

Kateryna Medzińska