

УДК 546.73:115.546.74:541.6:536.6

**НОВЫЕ β -ДИКЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II)
С 1,3-ДИАМИНОПРОПАНОМ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ****С.И. Доровских, Д.А. Пирязев, О.А. Плюснина, Л.Н. Зеленина, Н.Б. Морозова***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: reter16@yandex.ru

Статья поступила 8 августа 2014 г.

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определены структуры β -дикетонатных хелатов кобальта(II) с 1,3-диаминопропаном (pda): Co(pda)(hfac)_2 и Co(pda)(tmhd)_2 (hfac — 1,1,1,5,5,5-гексафторо-пентан-2,4-дионато(-), tmhd — 2,2,6,6-тетраметил-гептан-3,5-дионато(-)) при температуре 100 и 293 К соответственно. Кристаллографические данные Co(pda)(hfac)_2 ($\text{C}_{13}\text{F}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{Co}$): $a = 8,427(3)$, $b = 10,625(3)$, $c = 11,369(3)$ Å, $\alpha = 111,751(7)$, $\beta = 97,968(7)$, $\gamma = 93,070(7)^\circ$, пр. гр. $P\bar{1}$, $V = 930,2(5)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,954$ г/см³, $R = 0,0241$; Co(pda)(tmhd)_2 ($\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{Co}$): $a = 9,459(1)$, $b = 11,856(1)$, $c = 14,186(1)$ Å, $\alpha = 71,607(2)$, $\beta = 71,314(2)$, $\gamma = 88,179(2)^\circ$, пр. гр. $P\bar{1}$, $V = 1425,7(2)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,137$ г/см³, $R = 0,0265$. В обоих случаях между молекулами реализуются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Термодинамические величины процессов плавления были определены методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Проведены эксперименты по осаждению кобальтсодержащих пленок из газовой фазы с использованием Co(pda)(hfac)_2 в качестве предшественника.

Ключевые слова: аддукты кобальта(II), β -дикетонат, рентгеноструктурный анализ, ДСК, МОСVD, Со-содержащие пленки.

Магнитооптические пленочные материалы на основе кобальта широко используются как постоянные магниты в гистерезисных двигателях, узлах радиоаппаратуры и механических удерживающих устройств, в качестве носителей памяти и накопителей информации [1].

В настоящее время многокомпонентные пленочные структуры получают различными способами: осаждением сублимированных металлов в высоком вакууме [2], катодным распылением мишени [3], выращиванием из раствора-расплава [4], магнетронным напылением [5]. Одним из перспективных методов получения покрытий является метод химического осаждения из газовой фазы (МОСVD), в рамках которого возможно получение как однокомпонентных, так и бинарных (либо многокомпонентных) пленок в одном технологическом цикле [6], с различной морфологией поверхности и структурой слоев. Отличительной особенностью МОСVD является эффективное управление толщиной пленок, а также их фазовым и элементным составом в процессе роста путем варьирования исходных соединений предшественников и условий осаждения. Выбор летучего предшественника играет ключевую роль в процессах МОСVD, так как основные характеристики осаждаемых покрытий зависят от свойств исходного предшественника, главным образом от его состава, строения и термического поведения [6].

Перспективным классом предшественников кобальта(II) являются аддукты β -дикетонатов кобальта с различными нейтральными лигандами [7—13]. Достоинствами соединений данного класса являются: простота их синтеза, устойчивость при хранении, высокая по сравнению с β -дикетонатами кобальта(II) летучесть. Известно лишь небольшое количество работ, посвящен-

ных получению, исследованию физико-химических свойств и использованию аддуктов кобальта(II) в качестве предшественников MOCVD для осаждения кобальтсодержащих пленок. Наиболее широкое применение в MOCVD получили комплексы $\text{Co}(\text{tmeda})(\beta\text{-дикетонато})_2$ (tmeda — N,N,N',N'-тетраметил-1,2-диаминоэтан) [7—10], тогда как информация об использовании аддуктов кобальта(II) с первичными и вторичными диаминами в литературе отсутствует.

Цель работы заключалась в получении и кристаллографическом исследовании β -дикетонатных аддуктов кобальта с 1,3-диаминопропаном, а также в изучении термических свойств комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая процедура синтеза. Исходные реагенты — β -дикетонаты кобальта(II) (CoL_2) получали по реакции взаимодействия натриевых солей соответствующих β -дикетонатов (0,020 моль) с хлоридом кобальта(II) (0,011 моль) в водно-спиртовом растворе (30 мл/20 мл). Вещества $\text{Co}(\text{hfac})_2$ и $\text{Co}(\text{tmhd})_2$ выделяли и очищали методом вакуумной сублимации при $P = 5 \cdot 10^{-2}$ Торр и $T = 170\text{—}240$ °С.

Синтез аддуктов β -дикетонатов кобальта(II) с 1,3-диаминопропаном проводили согласно схеме реакции (1):



К водно-спиртовым растворам соответствующих β -дикетонатов кобальта(II) (0,009 моль) добавляли полутократный избыток 1,3-диаминопропана (0,014 моль). Проведение реакции сопровождается изменением цвета раствора с розового на красно-коричневый в случае $\text{Co}(\text{tmhd})_2$. В обоих случаях наблюдали выпадение осадков. Полученные растворы с осадками перемешивали в течение 1 ч, после чего осадки отфильтровывали и высушивали в вакууме. Маточные растворы экстрагировали дихлорметаном 3·20 мл, собирали органические фракции и выпаривали их в токе азота.

Комплекс $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$ представляет собой кристаллическое вещество (не плавится до 150 °С) оранжевого цвета. Хелат хорошо растворим в обычных полярных органических растворителях (этилацетат, ацетон), нерастворим в неполярных (бензол, гексан). По данным элементного анализа вычислено для $\text{C}_{13}\text{F}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{Co}$: С 28,8, Н 2,0, N 5,4, F 41,7; найдено: С 28,9, Н 2,0, N 5,2, F 41,7. ИК (ν , см^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{O}+\text{C}=\text{C})$ 1654,2(с), 1588,2(с), 1508,0(ср), $\nu(\text{NH}_2)_{\text{ac}}$ 3351,7(ср), $\nu(\text{NH}_2)_{\text{c}}$ 3300,9(ср), $\nu(\text{C}-\text{F})$ 1412,7(ср).

Комплекс $\text{Co}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$ представляет собой кристаллическое вещество ($T_{\text{пл}} = 156\text{—}158$ °С) красно-коричневого цвета. Хелат разрушается в полярных растворителях, что сопровождается появлением малинового окраса раствора. По данным элементного анализа вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{N}_2\text{Co}$: С, 60,1, Н, 9,6, N, 5,6; найдено: С, 60,2, Н, 9,5, N, 5,5. ИК (ν , см^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}(\text{C}=\text{N}), \text{C}=\text{O}+\text{C}=\text{C})$ 1586,0(с), 1506,2(ср), $\nu(\text{NH}_2)_{\text{ac}}$ 3308,9(ср), $\nu(\text{NH}_2)_{\text{c}}$ 3281,7(ср), $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ 1390,2(ср), 1361,7(с).

Идентификация веществ. Элементный С, Н, N, F анализ образцов был выполнен на приборе марки CARLO-ERBA-11008 в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова. ИК спектры поглощения исследуемых образцов снимали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 375—4000 см^{-1} . Образцы готовили прессованием в виде таблеток с KBr. Отнесение полос ИК спектров проводили путем сравнения с литературными данными [14].

Монокристаллы $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$, пригодные для РСА, были выращены из метанольного раствора. Монокристаллы $\text{Co}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$ были выращены методом зонной сублимации при $P = 5 \cdot 10^{-2}$ Торр и $T = 80\text{—}90$ °С. РСА комплексов кобальта(II) проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 100 К для $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$ и 293 К для $\text{Co}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$ с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0,71073$ Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фрей-

Кристаллографические данные и условия эксперимента для Co(pda)(hfac)_2 и Co(pda)(tmhd)_2

Соединение	Co(pda)(hfac)_2	Co(pda)(tmhd)_2
Брутто-формула	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4\text{Co}$
Молекулярный вес	547,18	503,62
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Параметры ячейки: $a, b, c, \text{Å}$; $\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	8,427(3), 10,625(3), 11,369(3); 111,751(7), 97,968(7), 93,070(7)	9,459(1), 11,856(1), 14,186(1); 71,607(2), 71,314(2), 88,179(2)
$V, \text{Å}^3; Z$	930,2(5); 2	1425,73(17); 2
Плотность (расчетная), г/см^3	1,954	1,173
Коэффициент поглощения, мм^{-1}	1,065	0,631
$F(000)$	542,0	550,0
Размер кристалла, мм	0,43×0,13×0,13	0,31×0,30×0,26
Область θ , град.	3,92—61,44	3,64—56,74
Диапазон h, k, l	$-11 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 15,$ $-16 \leq l \leq 16$	$-12 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 15,$ $-18 \leq l \leq 18$
Число измер. / независ. рефлексов	10849 / 5695 [$R(\text{int}) = 0,0124$]	14683 / 7050 [$R(\text{int}) = 0,0128$]
Полнота сбора данных (%) по $\theta = 25,0^\circ$	97,9	99,9
Макс. и мин. пропускание	0,6978 и 0,7457	0,6551 и 0,7461
Число рефлексов / огр. / параметров	5695 / 0 / 298	7050 / 0 / 331
S -фактор по F^2	1,059	1,025
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0241, wR_2 = 0,0641$	$R_1 = 0,0265, wR_2 = 0,0651$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0,0265, wR_2 = 0,0655$	$R_1 = 0,0323, wR_2 = 0,06835$
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, e/Å^3	0,60 и $-0,34$	0,27 и $-0,41$

мов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [15]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных упорядоченных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [16], детали экспериментов и уточнения приведены в табл. 1. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. *трет*-Бутильная группа в одном из лигандов Co(pda)(tmhd)_2 разупорядочена по двум позициям, что обусловлено вращением метильных группировок относительно связей С—С, поэтому тепловые параметры разупорядоченных атомов уточнены в анизотропном приближении. Кратности занятости положений *трет*-бутильной группы составляют 55 и 45 % соответственно. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, были депонированы в CCDC под номерами 942920 и 942919 на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Термический анализ проводили на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 Iris, выпускаемом с прилагаемым пакетом программ Proteus analysis. Масса навески составляла 10 мг. Эксперимент проводили в атмосфере гелия (30,0 мл/мин, открытый тигель Al_2O_3 , 5 и 10 град./мин). Калориметрические измерения проведены в сканирующем калориметре Setaram DSC III при скоростях нагрева 1—2 град./мин. Исследуемые соединения (10—20 мг) при проведении опытов находились в вакуумированных стеклянных ампулах. Предельная погрешность определения тепловых эффектов составляла 1,5 %, что было оценено из калибровочных опытов по эталонным веществам (In, Sn).

МОСVD эксперименты по осаждению кобальтсодержащих пленок из Co(pda)(hfac)_2 на подложки Si(100) проводили в реакторе вертикального типа, схема которого описана в [17], при атмосферном давлении, используя H_2 (скорость подачи 4 л/ч) в качестве газа-реагента и Ag

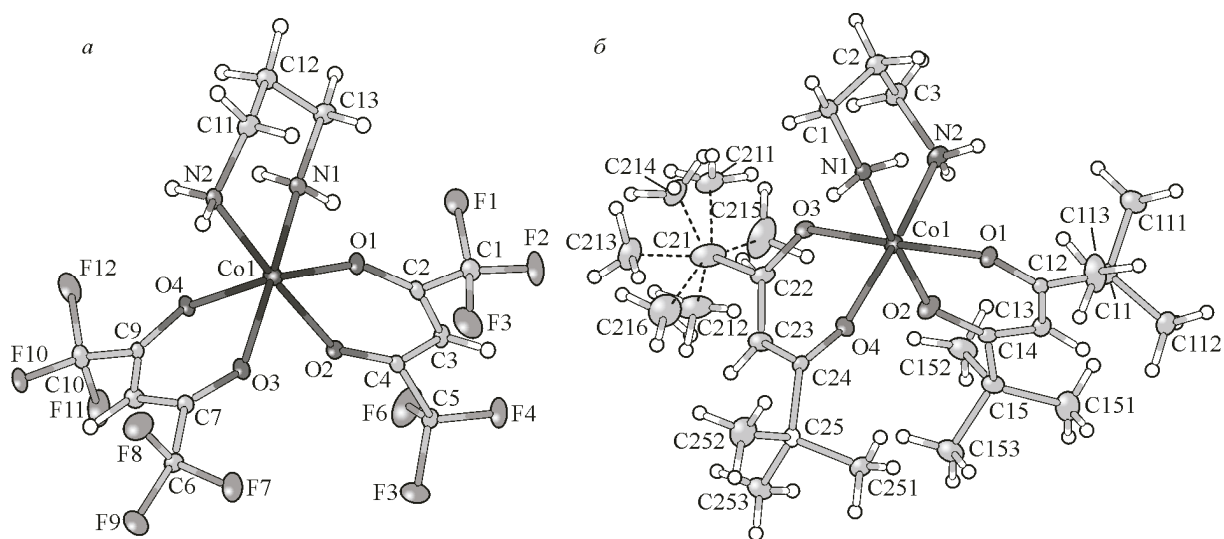


Рис. 1. Строение молекул в эллипсоидах Co(pda)(hfac)_2 (а) и Co(pda)(tmhd)_2 (б)

(скорость подачи 1 л/ч) в качестве газа-носителя при фиксированной температуре испарителя ($T_{\text{исп}}$) 80 °С, варьируя температуру осаждения ($T_{\text{осажд}}$) 270—330 °С, а время экспериментов составляло 2 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) пленок проводили на дифрактометре ДРОН-РМ4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор) в области $2\theta = 25$ —65°. Обработку результатов эксперимента проводили с помощью пакета программ PowderCell 2.4 и WINFIT 1.2.1. Элементный состав, морфологию поверхности и размер зерен в пленках исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6700F, соединенном с анализатором EX-2300BU (ЭДСА).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые аддукты кобальта(II) обладают молекулярной структурой. Координационное окружение кобальта представляет собой искаженный октаэдр, состоящий из четырех атомов кислорода от двух hfac/tmhd и двух атомов азота от pda (рис. 1). Атомы кобальта координируют указанные бидентатные лиганды, образуя 6-членные металлоциклы. Металлоциклы являются искаженными, углы перегиба по линиям O(1)O(2) и O(3)O(4) составляют 4,10, 10,91 / 2,54, 26,43° для Co(pda)(hfac)_2 / Co(pda)(tmhd)_2 соответственно.

Длины связей Co—O и Co—N лежат в интервалах 2,0494(1)—2,108(1) и 2,138(1)—2,182(1) Å соответственно, величины хелатных углов близки к 90°, их отклонение не превышает 4°. Рассчитаны углы отклонения от идеального октаэдра, которые составляют 6 и 7° для Co(pda)(hfac)_2 и Co(pda)(tmhd)_2 соответственно. Следует отметить, что расстояния $\langle\text{Co—N}\rangle$ в исследуемых соединениях удлинены по сравнению с $\langle\text{Co—O}\rangle$, что является характерным для многих аддуктов β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с диаминами [8, 9, 17] (табл. 2).

Тип терминальных заместителей в β-дикетонатных лигандах оказывает влияние на величины длин связей. Хелатные расстояния Co—O в Co(pda)(hfac)_2 удлинены на 0,03 Å, а расстояния Co—N укорочены относительно аналогичных в Co(pda)(tmhd)_2 . Наблюдается укорочение связей C—O со стороны CF_3 -групп: их длины лежат в интервалах 1,2479(13)—1,2577(13) Å, тогда как длины связей C—O со стороны $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -групп составляют 1,2592(14)—1,2746(13) Å.

При анализе межмолекулярных контактов обнаружено, что в структурах обоих аддуктов кобальта(II) молекулы образуют пары за счет межмолекулярных водородных взаимодействий (рис. 2). В структурах Co(pda)(hfac)_2 и Co(pda)(tmhd)_2 наблюдаются два независимых водородных контакта N—H...O с расстояниями 3,190—3,248 и 3,042—3,127 Å соответственно. Сравнение полученных структурных данных с литературными показало, что тип упаковки сохраняется

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей и валентные углы в исследуемых соединениях

Длина связи	<i>d</i>	Длина связи	<i>d</i>	Угол	ω
Co(pda)(hfac)₂					
Co1—O1	2,0929(9)	Co1—N2	2,1419(10)	O1—Co1—O2	87,43(4)
Co1—O2	2,1076(8)	C2—O1	1,2550(13)	O3—Co1—O4	86,52(3)
Co1—O3	2,0814(9)	C4—O2	1,2497(13)	N1—Co1—N2	89,22(4)
Co1—O4	2,0960(9)	C7—O3	1,2479(13)		
Co1—N1	2,1111(10)	C9—O4	1,2577(13)		
Co(pda)(tmhd)₂					
Co1—O1	2,0725(9)	Co1—N2	2,1824(12)	O1—Co1—O2	87,59(3)
Co1—O2	2,0560(9)	C12—O1	1,2741(14)	O3—Co1—O4	86,74(4)
Co1—O3	2,0494(9)	C14—O2	1,2589(15)	N1—Co1—N2	87,83(4)
Co1—O4	2,0728(9)	C22—O3	1,2634(16)		
Co1—N1	2,1379(10)	C24—O4	1,2716(15)		

при замене нейтрального лиганда с первичного диамина на аминокспирт [7], но изменяется на островной при замене первичного диамина на третичный [8].

Термическое поведение аддуктов кобальта(II) в интервале температур 25—400 °С исследовано методом термогравиметрии (рис. 3). Установлено, что оба комплекса в условиях проведения термогравиметрического эксперимента переходят в газовую фазу без разложения (99,1 % для Co(pda)(hfac)₂, 97,0 % для Co(pda)(tmhd)₂). Температуры 50%-й потери массы составляют 186 °С для Co(pda)(hfac)₂ и 223 °С для Co(pda)(tmhd)₂, что свидетельствует о бóльшей летучести Co(pda)(hfac)₂. Температуры 50%-й потери массы для аналогичных комплексов никеля составляют (187 °С для Ni(pda)(hfac)₂ и 223 °С для Ni(pda)(tmhd)₂) [17], что свидетельствует о незначительном влиянии природы металла на летучесть указанных аддуктов. Сравнение с литературными данными показало, что замена первичного диамина на третичный приводит к повышению летучести аддукта кобальта(II) (температура 50%-й потери массы составляет

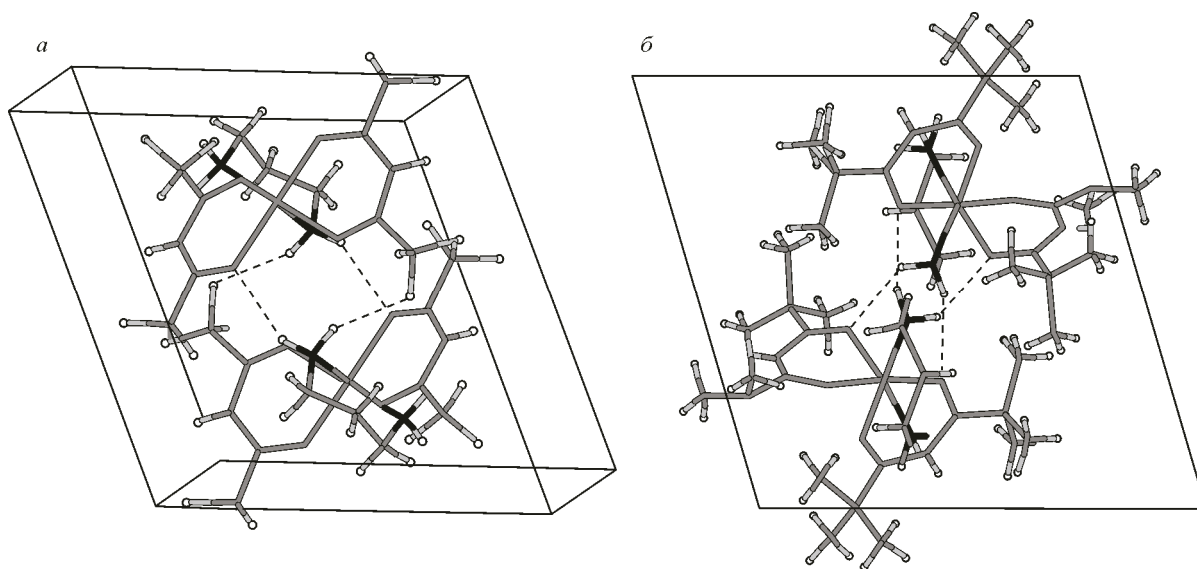


Рис. 2. Схема водородных взаимодействий в кристаллах исследуемых соединений Co(pda)(hfac)₂ (а) и Co(pda)(tmhd)₂ (б)

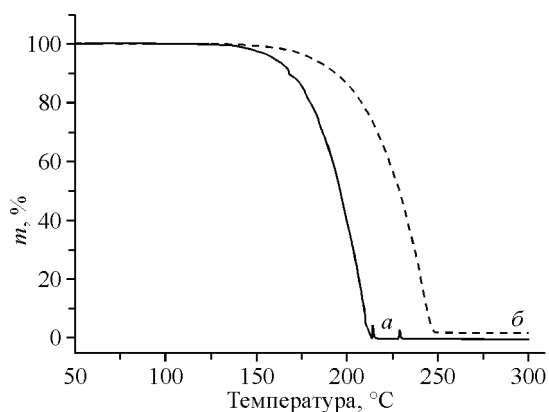


Рис. 3. Кривые потери массы для комплексов $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$ и $\text{Co}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$ при скорости нагрева 10 град./мин

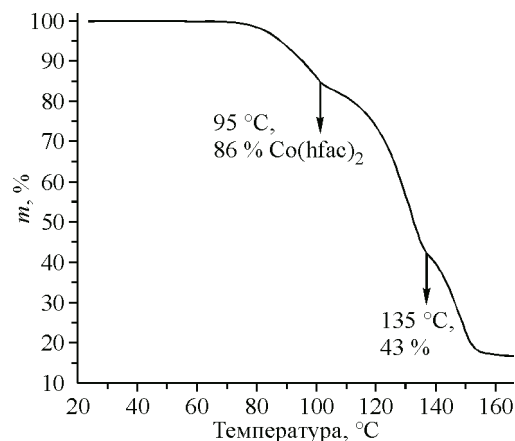


Рис. 4. Кривая потери массы для комплекса $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$ при скорости нагрева 5 град./мин

175 °С для $\text{Co}(\text{tmada})(\text{hfac})_2$ [8]), что, по-видимому, обусловлено отсутствием в структуре соединения межмолекулярных водородных связей. Замена диаминового лиганда на глиоксим приводит к образованию олигомеров, летучесть которых сравнительно ниже [10].

Анализ ТГ кривых, полученных для аддуктов $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$ и $\text{Co}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$ при уменьшении скорости нагрева с 10 до 5 град./мин, показал, что в исследуемом интервале температур (90—180 °С) $\text{Co}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$ устойчив, тогда как потеря массы для $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$ на первой ступени при 95 °С составляет 14 %, что соответствует отщеплению нейтрального лиганда, образовавшийся при этом $\text{Co}(\text{hfac})_2$ олигомеризуется [18] и переходит в газовую фазу с частичным разложением (потеря массы при 180 °С составляет 14 %) (рис. 4).

Методом ДСК для двух комплексов кобальта(II) определены термодинамические параметры процессов плавления ($\Delta_{\text{пл}}H$, $\Delta_{\text{пл}}S^\circ$), которые составили $27,5 \pm 0,5$ кДж/моль, $65,1 \pm 0,7$ Дж/(моль · К) для $\text{Co}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$ и $30,4 \pm 0,5$ кДж/моль, $68,5 \pm 0,7$ Дж/(моль · К) для $\text{Co}(\text{hfac})_2$. Согласно данным ДСК температуры плавления соединений составляют $149,0 \pm 0,5$ °С для $\text{Co}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$ и $170,8 \pm 0,5$ °С для $\text{Co}(\text{hfac})_2$, что согласуется с температурой, полученной для $\text{Co}(\text{hfac})_2$ в работе [19] (171 °С). В исследуемых температурных интервалах $T_{\text{комн}} - T_{\text{пл}}$ соединения не претерпевают других фазовых переходов.

На основании полученных структурных характеристик и данных термического поведения комплексов можно сделать вывод о том, что $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$ является перспективным предшественником, обладающим высокой летучестью. На основании данных ТГ, ДСК оценены параметры МOCVD экспериментов.

По данным РФА (рис. 5, а) кобальтсодержащие пленки, полученные в интервалах температур 270—300 °С, не содержат оксидных фаз. В зависимости от температуры осаждения кобальт в пленках присутствует виде фазы ГПУ-Со ($2\theta = 41,7, 44,6, 47,6^\circ$) ($T_{\text{осажд}} = 270$ °С) или ГЦК-Со ($2\theta = 44,3, 51,7^\circ$) ($T_{\text{осажд}} = 300$ °С). Следует отметить, что фазовый переход от метастабильной ГПУ-Со к фазе ГЦК-Со в порошках наблюдается при высоких температурах — порядка 400 °С. Образец, полученный при температуре 300 °С, обладает ярко выраженной текстурой вдоль направления (111). Дальнейшее повышение температуры осаждения приводит к появлению в пленках фазы СоО ($2\theta = 36,7, 43,6^\circ$).

По данным ЭДСА обнаружено, что содержание кобальта в свежесажженных образцах варьируется от 60—70 ат.%, а содержание кислорода 15—20 ат.%. Мы предполагаем, что кислород в пленках присутствует в поверхностно-оксидном, оксидном или адсорбированном состоянии, а углерод — в виде аморфных углеродсодержащих фаз. Фтор в полученных образцах не обнаружен в пределах погрешности метода.

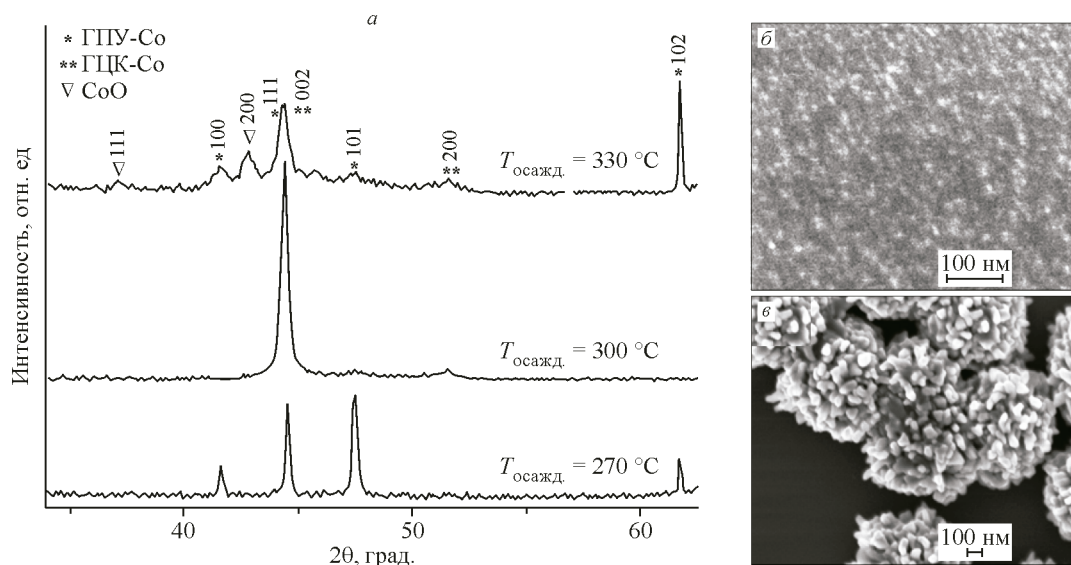


Рис. 5. РФА кобальтсодержащих пленок (а) и СЭМ изображения морфологии поверхности пленок полученных из Co(pda)(hfac)_2 при $T_{\text{осажд}}$ 300 (б) и 330 °C (в)

По данным СЭМ обнаружено, что повышение температуры осаждения сопровождается существенным изменением морфологии пленок. Образец, полученный при $T_{\text{осажд}} = 300$ °C, состоит из мелких кристаллитов, размер которых не превышает 10 нм (см. рис. 5, б), тогда как дальнейшее повышение температуры до 330 °C приводит к потере сплошности образца и образованию крупных агломератов, размер которых составляет порядка 1 мкм (см. рис. 5, в).

Таким образом, нами впервые получены аддукты кобальта(II) и представлены результаты по осаждению кобальтсодержащих пленок из Co(pda)(hfac)_2 . Ранее аддукты кобальта(II) с нейтральными лигандами применяли в MOCVD лишь для осаждения оксидных покрытий [7—11], используя кислород. Нами в восстановительной атмосфере получены кобальтсодержащие пленки, не содержащие оксидных фаз в пределах погрешности метода РФА.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Ю.В. Шубину и к.х.н. Е.А. Максимовскому.

Пленки были нанесены на лабораторной MOCVD-установке, модернизированной для работы в проточном варианте, в атмосферном и пониженном давлении при финансовой поддержке Минобрнауки России "Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0081".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. López-Urías F. // J. J. Magn. Magn. Mater. – 1997. – **165**. – P. 262 – 265; Chen Ch. // J. Appl. Phys. – 1999. – **86**. – P. 2161 – 2165; Klepper K. // J. Cryst. Growth. – 2007. – **307**. – P. 457 – 461; Zhang Jin. // Mater. Lett. – 2011. – **64**. – P. 2944 – 2951; Eliseev A.A. // Funct. Mater. / ed. Yu. Tret'yakov. – M.: Physmalit. – 2010. – Chap. 3.3. – P. 133.
2. Maruyama T. // Jpn. J. Appl. Phys. Part 2. – 1997. – **36**. – L. 705 – 709.
3. Fu B.X., Wang H. // J. Magn. Magn. Mater. – 1998. – **187**. – P. 47 – 51.
4. Alameda J.M., Carmona F., Salas F.H., Alvarez Prado L.M., Morales R., Perez G.T. // J. Magn. Magn. Mater. – 1996. – **154**. – P. 249 – 252.
5. Weißenborn M., Rainer A., Pütter S., Oepen H.P. // J. Magn. Magn. Mater. – 2005. – **292**. – P. 345 – 351.
6. Hichman L.M. Vapour Deposition Precursors, Chemical, Process and Applications / ed. Anthony C. Jones. – L.: Royal Society of Chemistry, 2009, Chap. 2, P. 147; Hichman L.M. Chemical Vapour Deposition: Precursors, Principles and Applications / ed. Anthony C. Jones. – L.: Academic Press, 1993. – Chap. 1-3. – P. 214.
7. Pasko S., Abrutis A., Hubert-Pfalzgraf L.G., Kubilius V. // J. Cryst. Growth. – 2004. – **262**. – P. 653 – 657.

8. *Bandoli G., Barreca D., Gasparotto A., Maccato C., Seraglia R., Tondello Eu., Devi A., Fischer R.A., Winter M.A.* // *Inorg. Chem.* – 2009. – **48**. – P. 82 – 89.
9. *Pasko S., Hubert-Pfalzgraf L.G., Abrutis A., Vaissermann J.* // *Polyhedron.* – 2004. – **23**. – P. 735 – 741.
10. *Gulino A., Fragala I.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – **358**. – P. 4466 – 4472.
11. *Tanase S., Bouwman E., Reedijk J., Driessen W.L., Ferbinteanu M., Huber M., Mills A.M., Spek A.L.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – P. 1963 – 1969.
12. *Ludwig W., Doring M., Fischer R., Friedrich A., Seidel W., Uhlig E., Walther D.* // *J. Therm. Anal.* – 1992. – **38**. – P. 239 – 245.
13. *Стебляно А.Ю., Григорьев А.Н., Мартыненко Л.И.* // *Журн. неорганической химии.* – 1997. – **42**. – С. 215 – 219.
14. *Кендалл Д.Н.* Прикладная инфракрасная спектроскопия / под ред. Ю.А. Пентина. – М.: Мир, 1970.
15. *Bruker AXS Inc.* (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA.
16. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
17. *Dorovskikh S.I., Bykova E.A., Kuratieva N.V., Zelenina L.N., Shubin Yu.V., Morozova N.B., Igumenov I.K.* // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – **698**. – P. 22 – 27.
18. *Гуревич М.З., Сас Т.М., Зеленцов В.В., Стенин Б.Д., Мазенова Н.Е.* // *Журн. неорганической химии.* – 1975. – **20**, № 2. – С. 452 – 458.
19. *Gulino A., Fiorito G., Fragala I.* // *J. Mater. Chem.* – 2003. – **13**. – P. 861 – 865.