

Композиционный состав каталитических покрытий, формируемых на стеклоуглероде ионно-ассистируемым осаждением платины и серебра из плазмы импульсного дугового разряда

В.В.Поплавский, Т.С.Мищенко

Белорусский государственный технологический университет
220050 Беларусь, Минск,
e-mail: vasily.poplav@tut.by

Композиционный состав каталитических покрытий, сформированных на стеклоуглероде ионно-ассистируемым осаждением (IBAD) платины и серебра из плазмы импульсного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процесс осаждения используются ионы осаждаемого металла, исследован методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, резерфордского обратного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Введение

Целью данной работы является исследование состава каталитических покрытий, сформированных на стеклоуглероде СУ-2000 путем ионно-ассистируемого осаждения платины и серебра в режиме IBAD. Ионно-лучевое формирование покрытий обеспечивает, в сравнении с традиционными способами их нанесения, возможность введения в приповерхностный слой материала-подложки контролируемых количеств любой легирующей примеси на атомном уровне в неравновесных условиях. Вследствие возможности превышения предела растворимости легирующих примесей предполагается образование систем, недостижимых в равновесных условиях и обладающих новыми полезными свойствами. Переходные металлы, в т. ч. платина и серебро в силу размерного несоответствия атомов являются нерастворимыми примесями в углеродной матрице и в твердом состоянии не взаимодействуют с углеродом [1].

Методика эксперимента

Формирование покрытий осуществлено методом ионно-ассистируемого осаждения (режим IBAD) платины, а также последовательно платины и серебра на подложки стеклоуглерода СУ-2000. Отличительной особенностью предложенного метода осаждения является использование в качестве ассистирующих ионов осаждаемого металла, в то время как в обычном варианте, в т. ч. в применении к формированию каталитических слоев, осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с подложкой осуществляется из независимых источников и в качестве ассистирующих ионов применяются ионы инертного газа [2–5]. К числу преимуществ предложенного метода следует отнести: возможность формирования прочно связанного с подложкой каталитического слоя достаточной толщины при незначительном расходе вводимой легирующей примеси, что особенно важно при осаждении благородных металлов; отсутствие в составе покрытия инертного газа, при наличии которого возможно разрушение модифицированного слоя вследствие образования блистеров. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются в экспериментальной установке соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Частота следования импульсов разряда составляла 50 Гц; ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 20 кВ; среднее значение плотности ионного тока составляло 4–5 мкА/см²; в рабочей камере поддерживался вакуум 10⁻² Па.

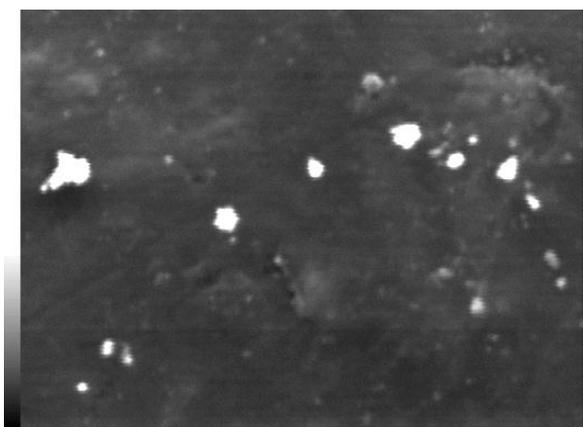
Экспериментальное исследование состава формируемых покрытий проведено методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа

(РСМА), резерфордовского обратного рассеяния (РОР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). Исследование состава и структуры покрытий методом РСМА совместно с микроскопическим анализом осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610LV. Энергия электронов, сканирующих по поверхности исследуемого материала и возбуждающих характеристическое рентгеновское излучение атомов, входящих в состав анализируемого слоя, составляла 20 кэВ. Исследование покрытий методом РОР осуществлялось путем измерения спектров рассеяния ионов ${}^4\text{He}$, ускоренных до энергии $E_0 = 1,5$ МэВ с применением ускорителя AN-2500. Спектры РОР снимались при нормальном падении пучка анализирующих частиц на поверхность образца; угол рассеяния ионов ${}^4\text{He}$ составлял 170° . Энергетическое разрешение спектрометра с поверхностно-барьерным кремниевым детектором составляет 18 кэВ. Исследование покрытий методом РФС проводилось на электронном спектрометре ЭС-2401. Эмиссия фотоэлектронов возбуждается характеристическим AlK_α - или MgK_α -излучением с энергией фотонов $h\nu = 1486,6$ эВ или 1253,6 эВ соответственно. Разрешающая способность спектрометра составляет 1,0 эВ; погрешность в измерении энергии связи – 0,2 эВ. В камере анализатора поддерживается вакуум $\sim 10^{-8}$ Па. С целью анализа, наряду с элементным составом, особенностей распределения атомов в формируемых покрытиях по глубине применялось послойное ионно-лучевое травление анализируемой поверхности пучком ионов Ar^+ с энергией 400–600 эВ при плотности ионного тока $\sim 2\text{--}10$ мкА/см². Анализ элементного состава проводился по обзорным спектрам, снятым в интервале энергий связи 10–1000 эВ, а особенностей электронной структуры атомов, входящих в состав формируемых покрытий, по соответствующим участкам фотоэлектронных спектров, при обработке которых производилось сглаживание спектральных линий, вычитание фона и разложение спектральных пиков на компоненты по методу Гаусса.

Результаты и обсуждение

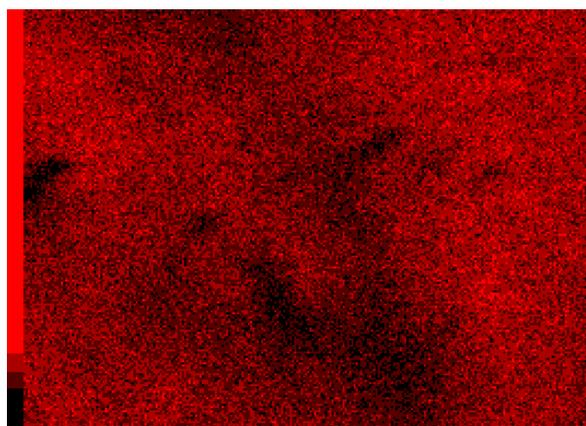
Электронно-микроскопические исследования показывают, что структура формируемых покрытий практически повторяет структуру подложки (см. рис. 1, *a*). Исследование покрытий методом РСМА обнаруживает в их составе осажденные металлы (платину, серебро), а также кислород. Наличие кислорода в составе покрытия обусловлено его осаждением из остаточной атмосферы рабочей камеры. Анализ распределения углерода (рис. 1, *c*), серебра (рис. 1, *b*) и платины (рис. 1, *d*) по поверхности участка покрытия показывает, что атомы элементов, входящих в состав покрытия, распределены по поверхности практически равномерно. На поверхности имеются включения серебра размером порядка нескольких микрометров (рис. 1, *b*) что обусловлено осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника.

На рис. 2 приведены спектры РОР ионов ${}^4\text{He}$ с начальной энергией $E_0 = 1,5$ МэВ от покрытий, сформированных ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/GC) и последовательно платины и серебра ($\text{Pt}, \text{Ag}/\text{GC}$) на стеклоуглерод. Сравнение спектров показывает, что при осаждении серебра на предварительно сформированное покрытие Pt/GC имеет место радиационное распыление, приводящее к уменьшению содержания платины. Платина, входящая в состав предварительно сформированного слоя, оказывается на большем расстоянии от поверхности. В то же время все компоненты покрытия (осажденные металлы, а также кислород и атомы углеродной подложки) подвергаются интенсивному перемешиванию ускоренными ионами в процессе ионно-ассистируемого осаждения.



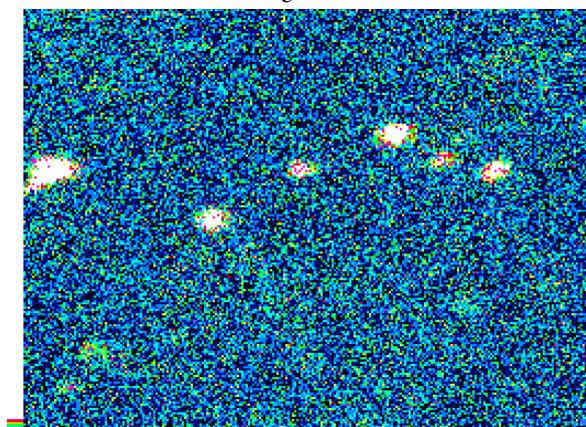
10µm SEI

a



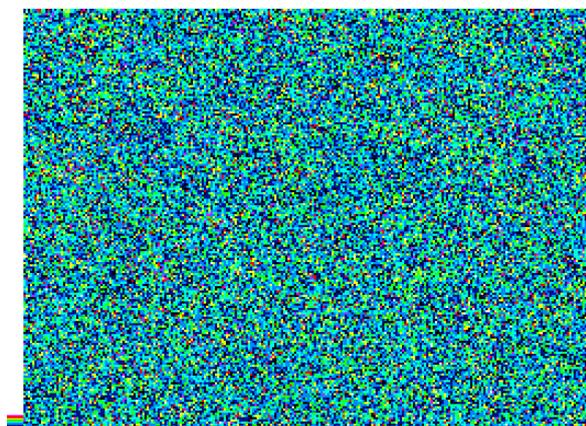
10µm C

c



10µm Ag

b



10µm Pt

d

Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок участка покрытия, сформированного осаждением платины и серебра на стеклоуглерод (a) и распределение серебра (b), углерода (c) и платины (d) по поверхности покрытия

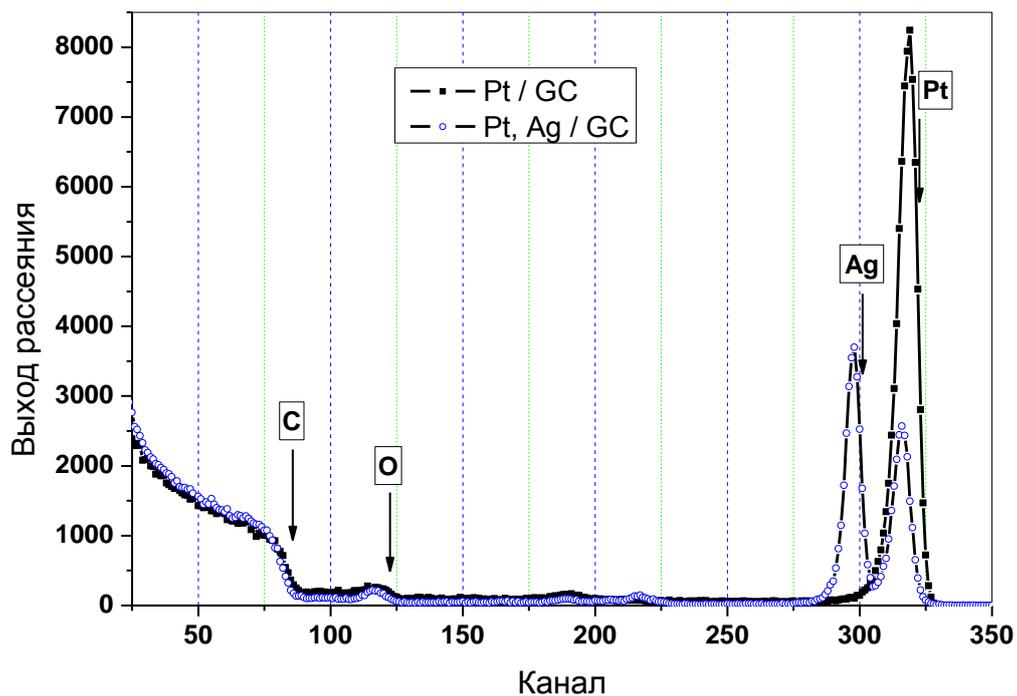


Рис. 2. Спектры РОР от покрытий, сформированных ионно-ассистированным осаждением платины (Pt/GC) и последовательно платины и серебра (Pt,Ag/GC) на стеклоуглерод. $E_0 = 1,5$ МэВ

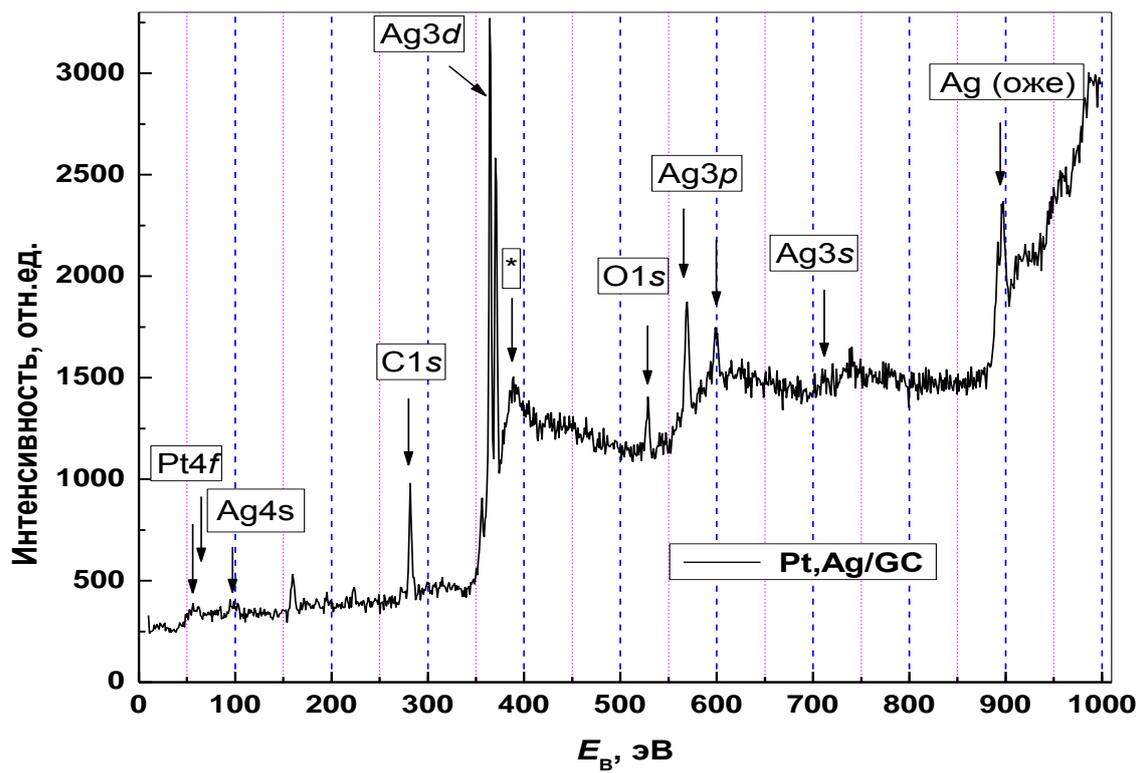


Рис. 3. Фотоэлектронный спектр покрытия, сформированного на стеклоуглероде (GC) последовательным ионно-ассистированным осаждением платины и серебра

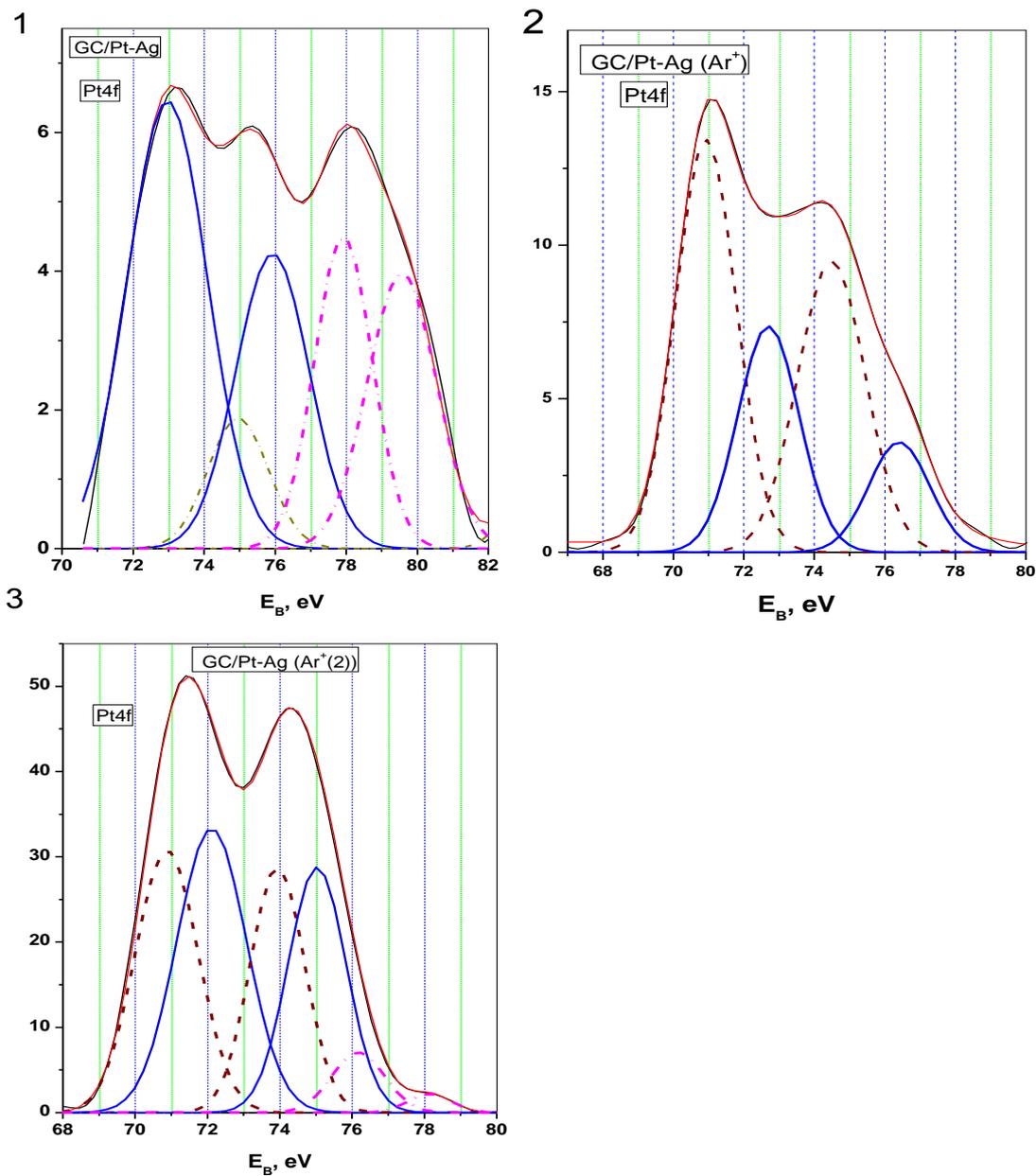


Рис. 4. Спектры эмиссии фотоэлектронов из $4f$ -состояний атомов платины, входящих в состав покрытий, сформированных на стеклоглереде (GC) последовательным ионно-ассистированным осаждением: платины и серебра, полученные: 1 – до ионного травления анализируемой поверхности; 2, 3 – после травления ионами Ar^+ ($i = 10$ мкА; $t_2 = 10$ мин; ; $t_3 = 20$ мин)

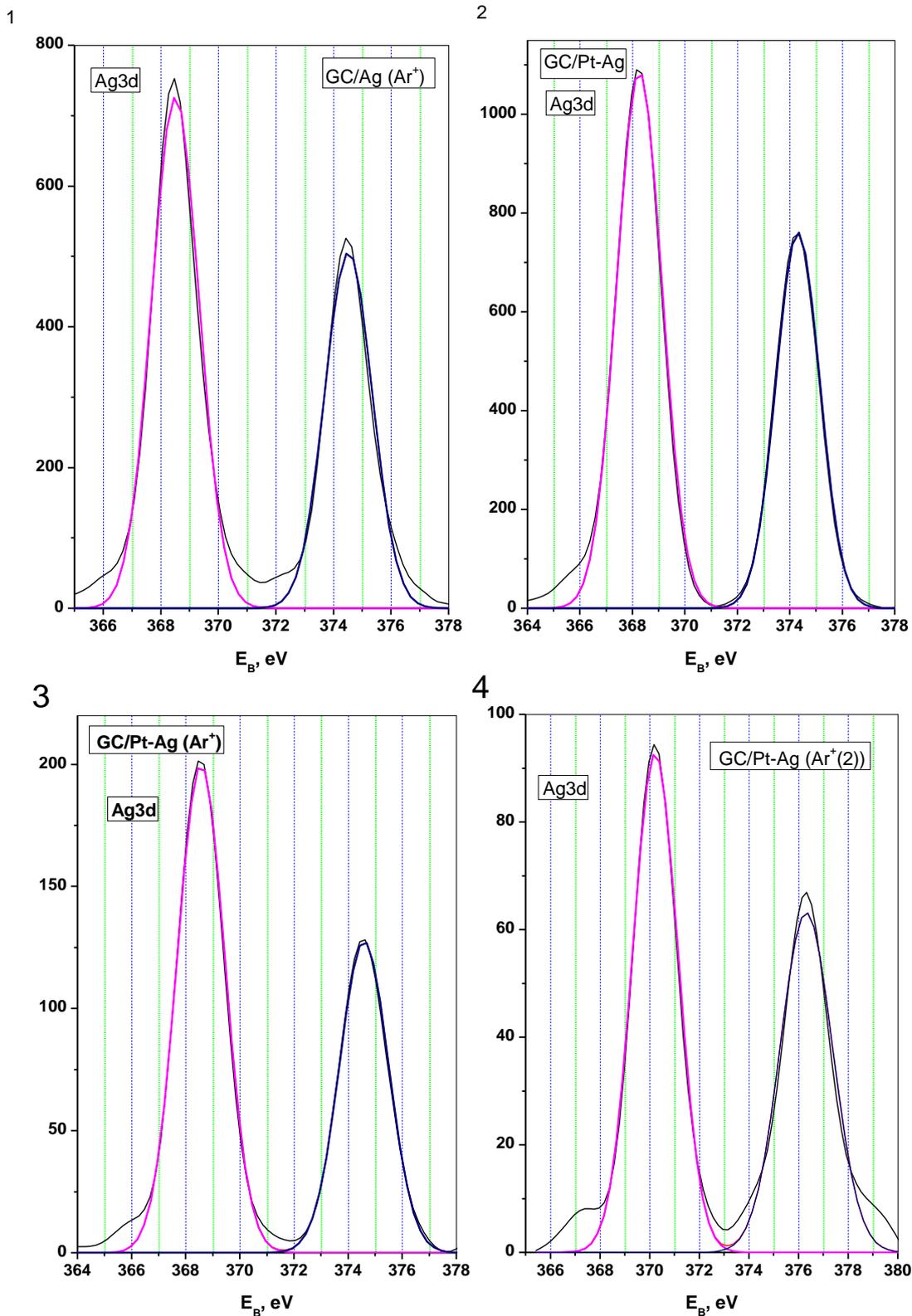


Рис. 5. Спектры эмиссии фотоэлектронов из $3d$ -состояний атомов серебра, входящих в состав покрытий, сформированных на стеклоглереде (GC) ионно-ассистированным осаждением: 1 – серебра; 2, 3, 4 – платины и серебра, полученные: 2 – до ионного травления анализируемой поверхности; 1, 3, 4 – после травления ионами Ar^+ ($i = 10$ мкА; $t_1 = t_3 = 10$ мин; $t_4 = 20$ мин)

Анализ элементного состава формируемых покрытий методом РФС подтверждает информацию, полученную спектроскопией РОР. На обзорных фотоэлектронных спектрах покрытия (рис. 3), обнаруживаются спектральные линии, соответствующие углероду (энергия связи $C1s_{1/2}$ -электронов $E_B = 284,6$ эВ) и кислороду (энергия связи $O1s_{1/2}$ -электронов $E_B = 532$ эВ), а также второму из осаждаемых в режиме ИВАД металлов (серебру). Эмиссия фотоэлектронов из атомов металла, осаждаемого первым, (платины) обнаруживается часто лишь после травления анализируемой поверхности пучком ионов Ar^+ .

При исследовании с применением РФС особенностей электронной структуры поверхности покрытий установлено, что между атомами элементов, входящих в состав покрытий, имеет место электронное, в т. ч. и химическое взаимодействие. Так, атомы каталитических металлов, а также углерода и кислорода в анализируемом методом РФС слое находятся в нескольких валентных состояниях. Причем количественное соотношение между атомами в различных валентных состояниях изменяется по мере травления анализируемой поверхности ионами аргона, т. е. с глубиной.

На рис. 4, 5 представлены наиболее характерные фотоэлектронные линии атомов платины и серебра в составе покрытия, сформированного на стеклоуглероде последовательным осаждением платины и серебра. Поскольку первым из осаждаемых металлов является платина, то интенсивность спектральных линий, соответствующих эмиссии электронов из $4f$ -состояний атомов платины, намного меньше интенсивности линий, соответствующих $Ag3d$ -состояниям, что обусловлено гораздо меньшим содержанием платины в анализируемом слое по сравнению с содержанием серебра.

На поверхности исследуемого покрытия платина находится в двух валентных состояниях с более низкой и более высокой степенями окисления, что подтверждается наличием двух спектральных дублетов $4f$ -состояний и их положительным энергетическим сдвигом (рис. 4, спектр 1). По мере травления покрытия пучком ионов аргона, т. е. с увеличением глубины залегания анализируемого слоя, (рис. 4, спектры 2, 3) увеличивается общее количество платины, уменьшается число атомов платины в высоко окисленном состоянии, и появляются атомы с еще меньшей степенью окисления. Причем, соотношение между количеством атомов каталитического металла в различных валентных состояниях изменяется с глубиной залегания анализируемого слоя (ср. спектры 2 и 3, рис. 4).

Результаты исследования электронной структуры атомов серебра в составе того же покрытия представлены на рис. 5. По мере травления поверхности ионами аргона относительное содержание серебра уменьшается, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности спектральных линий. Из полученных фотоэлектронных спектров следует, что основное число атомов серебра в покрытии находится в одном валентном состоянии; причем этому состоянию соответствуют те же значения энергии связи, что и атомам серебра в покрытии, полученном осаждением только серебра (ср. спектры 2 и 3 со спектром 1, рис. 5). На наибольшей исследованной глубине (рис. 5, спектр 4) энергия связи $3d$ -состояний атомов серебра несколько увеличивается, что может быть обусловлено взаимодействием атомов с углеродной матрицей.

Заключение

Исследован состав покрытий, формируемых на стеклоуглероде ионно-ассистируемым осаждением платины и серебра из плазмы импульсного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процесс осаждения используются ионы осаждаемого металла. В состав покрытий входят осаждаемые металлы (платина, серебро), материал углеродной подложки, а также кислород, атомы которых распределены по поверхности практически равномерно; кроме того, из дугового разряда источника осаждаются капли металла диаметром порядка нескольких микрометров. Между атомами элементов, входящих в состав покрытий, имеют место интенсивное перемешивание и электронное, в т. ч. и химическое взаимодействие.

Полученные данные об элементном составе покрытий, формируемых ионно-ассистируемым осаждением в предложенном режиме, и об особенностях электронной структуры атомов, входящих в состав покрытий, свидетельствуют о сложности процессов взаимодействия в исследуемых системах, что может быть обусловлено нерастворимостью в углеродной матрице вводимых примесей и неравновесностью процесса ионно-лучевой обработки.

Работа выполнена в рамках Государственной программы прикладных научных исследований Республики Беларусь «Водород».

Список литературы

- [1] *Корнилов И.И., Матвеева Н.М., Прякина Л.И., Полякова Р.С.* Металлохимические свойства элементов периодической системы. М.: Наука, 1966. 350 с.
- [2] *Hirvonen J. K.* // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2004. Vol. 792. P. R12.5.1–R.12.5.11.
- [3] *Gulla A. F., Saha M. S., Allen R. J., Mukerjee S.* // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. Vol. 8. P. A504–A508.
- [4] *Saha M. S., Gulla A. F., Allen R. J., Mukerjee S.* // *Electrochim. Acta.* 2006. Vol. 51, P. 4680–4692.
- [5] *Cho S. A., Cho E. A., Oh I.-H., Kim H.-J., Ha H. Y., Hong S.-A., Ju J. B.* // *J. Power Sourc.* 2006. Vol. 155. P. 286–290.