

УДК 537.531:535.3

©1993

EXAFS-ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА МЕТАЛЛОКЛАСТЕРОВ Pt, ПОЛУЧЕННЫХ СОВМЕСТНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПЛАТИНЫ И УГЛЕРОДА НА ПОДЛОЖКУ В ВАКУУМЕ

Ф.М.Овсянников, А.Т.Шуваев, Т.А.Любезнова, В.А.Алешин, С.О.Губина

Методом EXAFS-спектроскопии установлено, что совместное осаждение платины и углерода на подложку в вакууме позволяет получать металлокластеры платины с варьируемым размером от одного атома до частиц металлической Pt диаметром 19 Å. Для мооядерного соединения платины установлены тип атомов ближайшего окружения платины, их координационное число и длина химической связи. Исследована взаимосвязь размера получаемых частиц с количеством платины в осаждаемом на подложку слое и с материалом подложки.

В последнее время все большее число исследований электронной структуры и атомного строения посвящено нанокompозитным материалам. Они представляют собой конгломерат мельчайших частиц твердого тела в стабилизирующей их поверхности среде. Нарастающий интерес к этим объектам обусловлен, с одной стороны, их необычными физико-химическими свойствами. С другой стороны, эти материалы представляют собой и чисто теоретический интерес для физики твердого тела как объекты, стоящие по своему строению между веществами со структурой без дальнего порядка и кристаллическими твердыми телами и в связи с этим позволяющие наблюдать постепенное нарастание твердотельных свойств. Синтез нанокompозитных материалов сам по себе представляет сложную задачу. В настоящее время известен ряд методик, использующихся для этих целей, например катодное напыление, химическое восстановление окислов и карбониллов до металлов в стабилизирующей среде и т.п. [1,2]. В данной работе нами применен метод совместного осаждения платины и углерода на подложку при испарении в вакууме.

Ультрадисперсные частицы, синтезированные в данной работе, представляют собой объекты без дальнего порядка. Они являются рентгеноаморфными, что не позволяет установить их атомное строение традиционными методами рентгеновской дифракционной спектроскопии. Поэтому был использован EXAFS-метод, позволяющий определять структуру ближнего порядка ионизированных при поглощении рентгеновского излучения атомов с заданным порядковым номером Z даже в тех случаях, когда дальний порядок в расположении атомов в веществе отсутствует.

Целью настоящей работы стало исследование методом EXAFS-спектроскопии зависимости атомной структуры кластеров платины, ста-

Зависимость диаметра d получаемых металлокластеров Pt, определяемого по рассчитанным значениям N_{eff}/N_{bulk} , от процентного содержания платины и материала подложки

№ п/п	Образец	Материал подложки	Содержание Pt, масс.%	$\Delta\mu_{Pt}$	N_{eff}/N_{bulk}	$d, \text{Å}$ $\pm 30\%$
1	Pt1	Лавсан	0.01	0.09	Связь Pt-Pt не образуется	
2	Pt2	Al	0.4	0.8	0.44	10
3	Pt3	Al	0.15	0.6	0.61	14
4	Pt4	Mo	0.3	0.75	0.71	17
5	Pt5	C	0.19	0.65	0.75	19

билизованных в углеродной матрице, и их размеров от условий синтеза.

Синтез объектов исследования проводился с помощью стандартного устройства для термического испарения углерода, смонтированного на базе вакуумного универсального поста (ВУП-4), путем послойного совместного напыления углерода и платины на подложки из ряда материалов (лавсан, Al, Mo, C). В углубление одного из углеродных стержней для spectroграфических исследований перед испарением вносилось фиксируемое количество металлической платины. Изменяя это количество, а также расположение углубления относительно зазора между электродами, удалось регулировать степень кластеризации Pt в получаемых образцах от мооядерного соединения до металлокластеров Pt со средним диаметром частиц около 19 Å. Содержание Pt в образце (табл. 1) определялось по соотношению скачка линейного коэффициента поглощения $\Delta\mu_{Pt}$, соответствующего L_{III} -краю Pt, и полного линейного коэффициента поглощения рентгеновского излучения образцом, выбиравшегося равным 1. Термическое испарение Pt и C осуществлялось в вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. при токе электрической дуги до 100 А и напряжении 11 В.

Для определения атомного строения синтезированных образцов исследовалась дальняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (EXAFS) L_{III} -края Pt. Эти спектры получены на лабораторном спектрометре [3] с энергетическим разрешением не хуже 6 эВ в исследуемой области спектра. В каждой точке спектра набиралось не менее 10^6 импульсов, что соответствует относительной статистической ошибке не более 0.1%.

Подробное описание физических основ получения структурной информации методом EXAFS, который в последнее время получил широкое распространение, излишне. Однако краткое объяснение некоторых особенностей обработки EXAFS-данных необходимо для обоснования полученных в работе выводов.

При поглощении рентгеновского фотона атом выбрасывает фотоэлектрон, который испытывает дифракцию на атомах окружения. Дифракция рентгеновского фотоэлектрона проявляется в виде малых осцилляций зависимости коэффициента поглощения от энергии. Эти осцилляции составляют от нескольких десятых долей процента до 10–15% от величины

скачка коэффициента поглощения $\Delta\mu$, соответствующего исследуемому краю поглощения. Выделенные и нормированные на величину $\Delta\mu$ осцилляции не зависят от параметров поглотителя (толщины поглотителя, процентного содержания исследуемого типа атомов в веществе и т.п.), являются характеристикой ближайшего окружения атомов с заданным Z и являются функцией от $k - \chi(k)$, где k — волновой вектор фотоэлектрона, возникающего при ионизации атома.

В одноэлектронном приближении, в приближении однократного рассеяния фотоэлектрона и гармонических тепловых колебаний атомов для неполяризованного рентгеновского излучения $\chi(k)$ представляет собой сумму гармонических осцилляций в k -пространстве с частотами τ_i , амплитуда которых имеет сложный вид зависимости от ряда структурных параметров, но пропорциональна N_i , где N_i — количество атомов одного атомного номера Z , расположенных на расстоянии R_i от ионизированного, или координационное число i -й координационной сферы. Исходя из гармонического вида $\chi(k)$, для извлечения структурной информации (R_i, N_i) из EXAFS-спектров предложен метод Фурье-анализа [4], наиболее распространенный в настоящее время. Модуль комплексной функции, получаемой в результате Фурье-анализа, принято называть модулем Фурье-трансформанты (МФТ), который имеет ряд отличий от парной радиальной функции распределения атомов (ПРФРА). Задачей EXAFS-спектроскопии является получение параметров ПРФРА по МФТ, которые в свою очередь позволяют идентифицировать структуру ближайшего окружения ионизируемых атомов.

Положения пиков МФТ τ_i не совпадают с положениями максимумов ПРФРА R_i и связаны между собой соотношением $R_i = \tau_i + \alpha_i$, где α_i — поправка, появляющаяся в связи с тем, что фотоэлектронная волна испытывает сдвиги фаз на атомных потенциалах при рассеянии; α_i может быть рассчитана теоретически [5] либо оценена с помощью модельных соединений с известной структурой.

Кроме того, в МФТ можно разделить пики и соответствующие им координационные сферы по Z атомов их составляющих, анализируя поведение относительных амплитуд пиков МФТ при изменении интервалов интегрирования. Известно [5], что амплитуды отражения фотоэлектронов назад и соответственно пиков МФТ зависят от Z атомов-отражателей составляющих анализируемую координационную сферу. Значительная интегральная доля функции отражения фотоэлектрона атомами с малым Z лежит в области малых k . Поэтому, сдвигая интервал интегрирования при проведении Фурье-анализа в сторону меньших k , можно выделить пики МФТ, соответствующие координационные сферы с малым Z , и наоборот. Точность такого разделения координационной сферы по атомным номерам составляет $\Delta Z = 3 \div 5$.

Точность определения структурных параметров непосредственно из МФТ невысока ($\sim 1\%$ для R_i и $20\text{--}100\%$ для N_i) и может быть значительно повышена при использовании метода нелинейной подгонки. Он заключается в минимизации функционала нормированного расхождения квадратов экспериментальной и рассчитанной $\chi(k)$ путем варьирования значений структурных параметров, использованных при расчете $\chi(k)$. Полученные значения функционала, служащие критерием погрешности получаемых структурных данных, называются далее невязкой.

Полученные значения структурных величин имеют зависимость от ряда макропараметров исследуемого образца и, в частности, от размеров частиц вещества, образующих поглотитель. С уменьшением размеров частиц (кластеров) исследуемого образца возрастает доля поверхностных атомов (дисперсность), у которых существенно уменьшено число ближайших соседей по сравнению с атомами, расположенными во внутренней области частиц. Таким образом, среднее по всем атомам, образующим кластер, или эффективное координационное число N_{eff} уменьшается и тем существеннее, чем меньше размер частицы и соответственно выше дисперсность. В работе [6] показано, что для размеров частиц порядка 10 \AA и более тип решетки остается таким же, как и у массивного образца. Как будет показано ниже, этот факт легко идентифицируется экспериментально при сравнении общего вида МФТ исследуемого (состоящего из кластеров) и массивного образца. Моделируя кластер заданного размера и рассчитывая N_i для каждого атома кластера, а затем усредняя координационное число, можно получить для i -й координационной сферы зависимость N_{eff} от d , где d — диаметр кластеров. При моделировании использовалась сферическая форма кластеров, наиболее адекватная термодинамически и принятая в [7]. В расчетах удобнее использовать нормированное эффективное координационное число N_{eff}/N_{bulk} , где N_{bulk} — координационное число в массивном металле. Такая функция для первой координационной сферы гранцентрированной кубической решетки платины рассчитана нами и представлена на рис. 1.

Точность определения размеров частиц вещества по вышеописанной методике определяется погрешностью определения N_{eff} . Оценка диаметра кластеров по рассчитанным методом нелинейной подгонки значениям N_{eff} осложняется показанной в литературе зависимостью параметров, влияющих на амплитуду пиков МФТ, от размеров частиц [8–10]. Однако методом нелинейной подгонки этих параметров удалось компенсировать усложнение зависимости N_{eff} от d , и результирующая погрешность при определении размеров частиц составляет около 30% [11], причем наиболее вероятно получение заниженных значений размеров частиц по EXAFS-данным.

Математическая обработка EXAFS-спектров Pt в данной работе выполнена традиционными методами Фурье-анализа [5], нелинейная подгонка структурных параметров проведена по методу сопряженных направлений Пауэлла [12]. Размеры Pt-кластеров оценены по рассчитанной нами зависимости нормированного N_{eff} от d (рис. 1).

МФТ исследованных соединений представлены на рис. 2. Из этого рисунка видно, что МФТ соединения Pt1 с малым содержанием Pt (табл. 1) существенно отличается от общего вида МФТ остальных соединений. МФТ этого соединения имеет единственный, значительно превышающий уровень шума пик, максимум которого имеет абсциссу $r_i \simeq 1.6 \text{ \AA}$. С учетом фазовой поправки α_i , которая, по литературным данным, не превышает 0.5 \AA , расстояние до координационной сферы, соответствующей этому пику МФТ, не может быть более 2.1 \AA . Исходя из суммы ковалентных радиусов, такое короткое расстояние от атомов Pt до атомов ближайшей координационной сферы может реализоваться только для координационных сфер, состоящих из атомов с малыми Z . Это предположе-

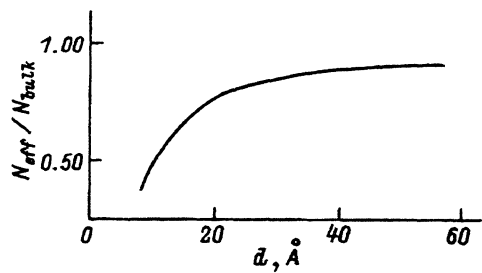


Рис. 1. Рассчитанная зависимость нормированного эффективного координационного числа N_{eff}/N_{bulk} от диаметра кластеров d для первой координационной сферы гранцентрированной кубической решетки.

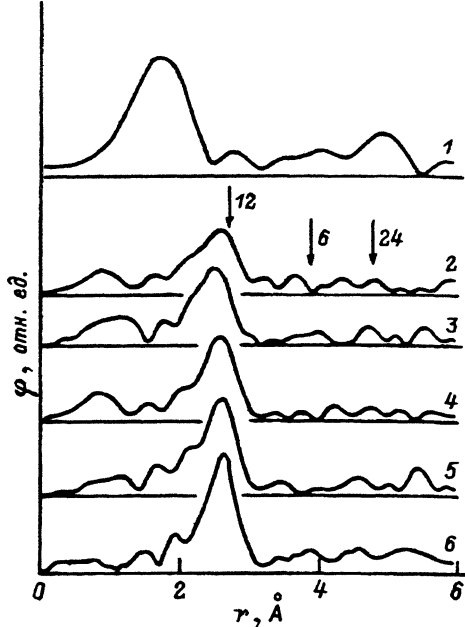


Рис. 2. МФТ EXAFS-спектров L_{III} -края Pt в соединениях Pt1-Pt5. Нумерация графиков соответствует нумерации соединений в табл. 1. Стрелками указаны положения пиков ПФРА R_i объемной металлической Pt. Цифры у стрелок отражают соответствующие координационные числа.

ние подтверждается применением процедуры разделения пиков МФТ по атомным номерам, описанной выше. Проведение нелинейной подгонки $\chi(k)$, выделенного путем обратного Фурье-анализа пика МФТ, показывает, что наилучшие результаты, т.е. меньшие значения функции невязки, получаются в предположении $Z = 6$ (углерод) для атомов данной координационной сферы. Установлено также, что в этом соединении длина связи Pt-C равна 2.0 \AA и координационное число по углероду равно 6. Применение процедуры разделения координационных сфер (пиков МФТ) по атомным номерам для выделения связи Pt-Pt дает отрицательный результат. Это означает, что в соединении Pt1 ближайшее окружение не содержит атомов платины.

МФТ остальных синтезированных нами платиноуглеродных соединений Pt2-Pt5 отличается от вышеописанного МФТ соединения Pt1. Очевидно, что такое отличие в строении обусловлено значительной разницей в содержании Pt в этих соединениях. В ряду Pt2-Pt5 в МФТ происходит постепенное нарастание амплитуды имеющего сложную структуру доминирующего пика МФТ с $r \approx 2.6 \text{ \AA}$. Для идентификации атомного строения соединений Pt2-Pt5 на рис. 2 приведен МФТ металлической Pt, взятый из работы [5]. Сравнение этих графиков показывает идентичность общего вида МФТ синтезированных нами соединений и металлической платины. Прежде всего в исследуемых соединениях Pt2-Pt5 идентифицируется связь Pt-Pt, причем наблюдается несколько координационных

Параметры МФТ (r_1 , φ_1 — абсцисса и амплитуда первого пика), полученные из эксперимента, и параметры ПРФРА (R_1 , N_{eff}), рассчитанные методом нелинейной подгонки, с соответствующими значениями функции невязки

Образец	r_1 , Å	φ_1	R_1 , Å	N_{eff}	Невязка
Pt2	2.57	0.07	2.73	5.33	0.016
Pt3	2.50	0.085	2.66	7.36	0.034
Pt4	2.56	0.091	2.72	8.54	0.038
Pt5	2.59	0.106	2.74	9.01	0.042

сфер платины. Положения пиков МФТ этих образцов (рис. 2) соответствуют массивной металлической Pt. При этом уменьшение абсолютных значений амплитуд последовательно расположенных пиков МФТ сопровождается более резким падением этих амплитуд с ростом расстояния до координационных сфер по сравнению с МФТ металлической платины. Такие особенности поведения общего вида МФТ являются характерным признаком формирования мелкодисперсных кластеров.

В [13] показана возможность определения размеров частиц исследуемого образца по EXAFS-спектрам. В рамках данной работы реализована основанная на идеях работы [13] методика определения размеров металлокластеров Pt. Определив методом нелинейной односферной подгонки N_{eff} (табл. 2) для исследуемого образца и пользуясь рассчитанной для первой координационной сферы зависимостью N_{eff} от размера частиц (рис. 1), нетрудно установить средние размеры частиц в образце, из которого изготовлен поглотитель. Точность определения N_{eff} наглядно иллюстрируется экспериментальной и рассчитанной в результате подгонки $\chi(k)$ (рис. 3) и может быть оценена по значениям функции невязки (табл. 2). Следует отметить, что в связи со сложной зависимостью от d амплитуд пиков МФТ точность определения размера кластеров по этой методике составляет 30%. Результаты расчетов размеров кластеров сведены в табл. 2.

Анализ данных этой таблицы приводит к заключению, что в рамках примерно одинакового (порядка нескольких десятых процента) содержания Pt в образцах (Pt2–Pt4) размеры частиц практически не зависят от материала подложки. Очевидно, можно предположить, что, как и в со-

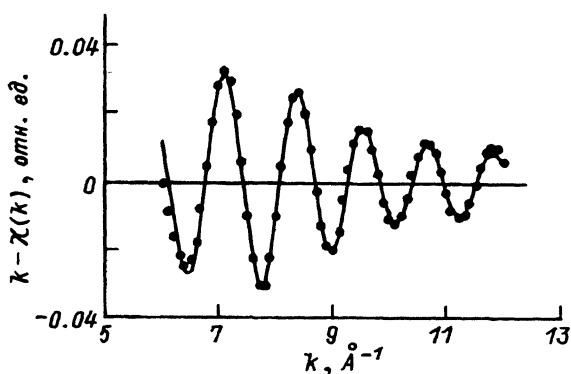


Рис. 3. Экспериментальная, выделенная в результате обратного Фурье-анализа доминирующего пика МФТ соединения Pt3 (сплошная линия), и теоретическая, рассчитанная в результате нелинейной подгонки структурных параметров (точки), зависимости нормированного EXAFS-сигнала от k .

единении Pt1, поверхностные атомы кластеров связаны с атомами углерода. Это предположение подтверждается повышенной амплитудой пика МФТ с $r \approx 1.6 \text{ \AA}$ (рис. 2) относительно этого пика в МФТ металлической платины. Следовательно, можно утверждать, что частицы Pt стабилизированы с поверхности атомами углерода. Однако количественная оценка параметров связи Pt-C в соединениях Pt2-Pt5 затруднена выделением пика МФТ, соответствующего этой координационной сфере, на фоне доминирующего пика МФТ, соответствующего связи Pt-Pt.

Дальнейшее увеличение содержания платины в осаждаемом на подложку платиноуглеродном потоке при сохранении его однородности реализовать не удалось.

Итак, можно утверждать следующее.

1) Метод совместного осаждения платины и углерода на подложку в вакууме позволяет получать кластерные соединения с варьируемым размером платинового остова от моноатомного до частиц со средним размером 19 \AA .

2) Малое содержание платины в осаждаемом пучке (порядка сотых долей весового процента) приводит к образованию соединения, в котором связь Pt-Pt отсутствует. Ближайшее окружение атома платины в этом соединении представляет собой координационная сфера углерода с координационным числом, равным 6, и длиной связи Pt-C, равной 2 \AA .

3) На размеры получаемых металлокластеров Pt в рамках примерно одинакового процентного содержания Pt в осаждаемом пучке материал подложки заметного влияния не оказывает.

Авторы выражают благодарность В. Л. Крайзману за плодотворное участие в обсуждении результатов данной работы.

Список литературы

- [1] Bukle E.R., Tsakirooulos P., Pointon K.C. // International metals Reviews. 1986. V. 31. N 6. P. 258-288.
- [2] Hayashi C. // J. Vac. Sci. Technol. 1987. V. A5. N 4. P. 1375-1384.
- [3] Шуваев А.Т., Хельмер Б.Ю., Любезнова Т.А. // Приборы и техника эксперимента. 1988. № 3. С. 234.
- [4] Sayers D.E., Stern E.A., Lytle F.W. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 27. P. 1204-1229.
- [5] Кочубей Д.И., Баранов Ю.А., Замараев К.И. и др. // Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел. EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с.
- [6] Петров Ю. // Материалы I Всесоюз. конф. «Физико-химия ультрадисперсных частиц». М.: Наука, 1987. С. 21-28.
- [7] Сидорин Ю.Ю. // Деп. ВИНТИ № 3647-B90. 1990. 70 с.
- [8] Zhao J., Montano P.A. // Phys. Rev. 1989. V. 40. N 5. P. 3401-3405.
- [9] Mobilio S., Burattini E., Balerna A. et al. // Proc. of an Intern. Conf. «EXAFS and near edge structure III». Springer-Verlag, 1984. P. 222-223.
- [10] Hansen L.B., Stoltze P., Norskov J.K. et al. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. N 26. P. 3155-3158.
- [11] Шуваев А.Т., Хельмер Б.Ю., Овсянников Ф.М. и др. // Хим. физ. 1991. Т. 10. № 1. С. 99-104.
- [12] Powell M.J.D. // Computer J. 1964. V. 7. P. 155-162.
- [13] Denley D., Raymond R., Tang S. // J. Catal. 1984. V. 87. P. 414-418.

Научно-исследовательский институт физики
Ростовского-на-Дону
государственного университета

Поступило в Редакцию
14 июля 1993 г.