

Нанокластеры платины, инкапсулированные в аморфный углерод

© Т.К. Звонарева, А.А. Ситникова, Г.С. Фролова, В.И. Иванов-Омский[¶]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 13 августа 2007 г. Принята к печати 21 августа 2007 г.)

Приводятся результаты исследования пленок нанокompозита на основе Pt и аморфного углерода (a -C), в том числе и гидрогенизированного (a -C:H). Синтез нанокompозита осуществлялся путем инкапсуляции нанокластеров Pt в пленки аморфного углерода методом магнетронного сораспыления графитовой и платиновой мишеней на постоянном токе. Содержание платины в пленках определялось методами обратного резерфордского рассеяния и мгновенных ядерных реакций. Морфология пленок нанокompозитов и отдельных кластеров Pt исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения. Показано, что нанокластеры с размерами ~ 3 нм представляют собой кристаллы с хорошо сформировавшейся низкодефектной кристаллической структурой, их форма в плоскости достаточно хорошо аппроксимируется эллипсом. Для набора из 100 наиболее различных кластеров построены функции распределения по эксцентриситету и по среднему размеру. Введение в состав плазмы водорода ведет к уменьшению среднего размера нанокластеров Pt при сохраняющемся соотношении концентрации углерода и платины в нанокompозите.

PACS: 61.43.Dq, 61.46.Nk, 61.46.Bc, 81.15.Cd

1. Введение

Инкапсуляция нанокластеров металла в пленки полупроводникового аморфного углерода при плазменном сораспылении графита и металла неоднократно описывалась в литературе [1]. В последнее время эта процедура приобрела широкое применение для создания нанокompозитов на основе платины и аморфного углерода. Именно использование платины в качестве основы каталитического конвертера для выхлопной системы бензинового двигателя, катализатора топливного элемента и т.п. поставило в повестку дня поиск путей снижения требуемого для максимальной эффективности процесса количества платины и таким образом стимулировало разработку методов синтеза наноразмерных катализаторов. Наряду со снижением количества стандартного, но дорогостоящего платинового катализатора при этом достигается увеличение каталитической активности на единицу веса платины в меру увеличения отношения поверхности к объему, поскольку при гетерогенном катализе активна только небольшая окрестность поверхности [2]. Современная технология позволяет для этих целей обратиться к нанокompозитам на основе наноразмерных кластеров платины, инкапсулированных химическими и физическими методами в различные среды [1]. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования пленок нанокompозита на основе Pt и аморфного углерода (a -C), а также гидрогенизированного аморфного углерода (a -C:H).

2. Выращивание пленок нанокompозита

Синтез нанокompозита осуществлялся путем инкапсуляции нанокластеров Pt в пленки аморфного углерода

методом магнетронного сораспыления на постоянном токе графитовой и платиновой мишеней. Осаждение пленок в случае аморфного углерода (a -C(Pt)) производилось в аргоновой, а в случае гидрогенизированного аморфного углерода (a -C:H(Pt)) в аргон-водородной (80% Ar + 20% H₂) плазме. Концентрация вводимой платины контролировалась изменением соотношения площадей платиновой и графитовой мишеней. В распылительной камере предварительно создавался вакуум (остаточное давление 10^{-6} Торр). Осаждение пленок производилось в потоке аргона при давлении 10^{-2} Торр и плотности ионного тока 0.1 А/см². Температура разогрева подложек в процессе осаждения не превышала $+80^\circ\text{C}$. Все пленки выращивались при отрицательном смещении на подложке ~ 25 В или менее. Скорость роста пленки зависела от концентрации вводимой платины и в наших экспериментах составляла ~ 4 нм/мин. Содержание платины в пленках характеризовалось атомным соотношением платины и углерода [Pt]/[C], определявшимся методами обратного резерфордского рассеяния и мгновенных ядерных реакций с использованием аппаратуры аналитического комплекса для исследования элементного состава на базе электростатического ускорителя (Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН), подобно тому, как это делалось и в работе [3]. Измерения проводились на образцах a -C(Pt) и a -C:H(Pt), в которых атомная доля металла относительно углерода соответствовала [Pt]/[C] ≈ 0.4 .

Морфология пленок нанокompозитов и отдельных кластеров исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEM 2100-F (200 кВ) и просвечивающего электронного микроскопа Philips 400 (100 кВ). Прямое наблюдение кристаллических плоскостей в отдельных нанокластерах сопровождалось идентификацией кристаллографических параметров с помощью анализа картины микроэлектрон-

[¶] E-mail: ivanov.ivom@mail.ioffe.ru

ной дифракции. Подготовка образцов для исследования поперечных сечений осуществлялась по стандартной методике с применением ионного травления на конечном этапе.

3. Структура пленок

На рис. 1 представлено изображение поперечного сечения двух пленок различной толщины нанокompозита на основе $a\text{-C}$ и Pt при различном увеличении. При меньшем увеличении в толстой (0.38 мкм) пленке достаточно хорошо наблюдаются вертикальные структуры, которые в более тонкой пленке при большем увеличении на изображении превращаются в вертикальную структуру углеродной матрицы и пор (темные участки), и кластеров металла (светлые участки). Таким образом, видно, что слой является не плотным, а напоминает по виду пористую пленку с вертикальными фигурами роста, характерными для пленок, выращенных магнетронным сораспылением металла и графита. Одним из следствий такой структуры оказывается анизотропия электропроводности пленки нанокompозита [4]. Описанная структура нанокompозита может оказаться полезной для доступа реагентов к металлическим нанокластерам в случае использования нанокompозита в качестве катализатора. Углеродная компонента матрицы может быть удалена отжигом в вакууме, вытравлена в кислотах или может служить в качестве проводника электронов, если нанокompозит используется как катализатор в топливном элементе. Предварительные испытания пленок $a\text{-C(Pt)}$

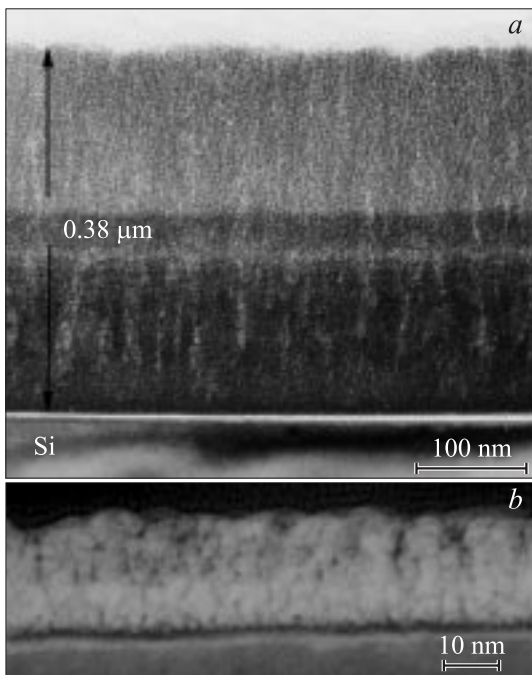


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения пленки нанокompозита $a\text{-C(Pt)}$: a — толстый слой, позитивное изображение; b — тонкий слой вблизи интерфейса, негативное изображение.

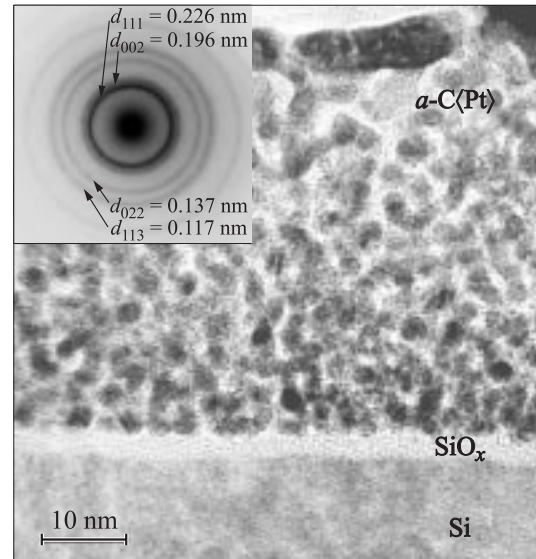


Рис. 2. Увеличенное изображение поперечного среза пленки нанокompозита $a\text{-C(Pt)}$ с $[\text{Pt}]/[\text{C}] \approx 0.4$. На вставке — картина электронной дифракции.

на полимерной основе в этом направлении дали весьма обнадеживающие результаты [5].

Осаждение нанокompозитов проводилось на монокристаллические подложки Si(001), покрытые слоем окисла толщиной 10 нм, который хорошо просматривается на рис. 2, где представлено увеличенное изображение структуры осажденного слоя нанокompозита $a\text{-C(Pt)}$. Скорость осаждения в данном случае составляла 4 нм/мин при составе нанокompозита $[\text{Pt}]/[\text{C}] = 0.43$. Здесь же видно, что кластеры выглядят скорее как продолговатые, чем круглые образования.

4. Форма и размеры нанокластеров Pt

Обычно принято считать, что изучение электронно-микроскопических изображений дает только проекции кластеров на подложку, а площади проекции недостаточно, чтобы судить о реальных размерах кластеров из-за возможного совмещения проекций от кластеров из различных слоев. Однако наблюдение кристаллической структуры кластеров в значительной мере снимает это ограничение. Достаточно хорошо различимая картина кристаллических плоскостей внутри кластеров убеждает в том, что наблюдаемая эллипсоидальная форма кластеров не связана с наложением пространственно разделенных объектов. Более того, высокое разрешение позволяет контролировать ориентацию кристаллографических плоскостей кластера относительно интерфейса и судить об их монолитности. Как можно заключить по достаточно хорошо различимой внутренней структуре индивидуальных кластеров, за небольшим исключением их морфология не может являться результатом слияния или реорганизации нескольких первоначальных частиц,

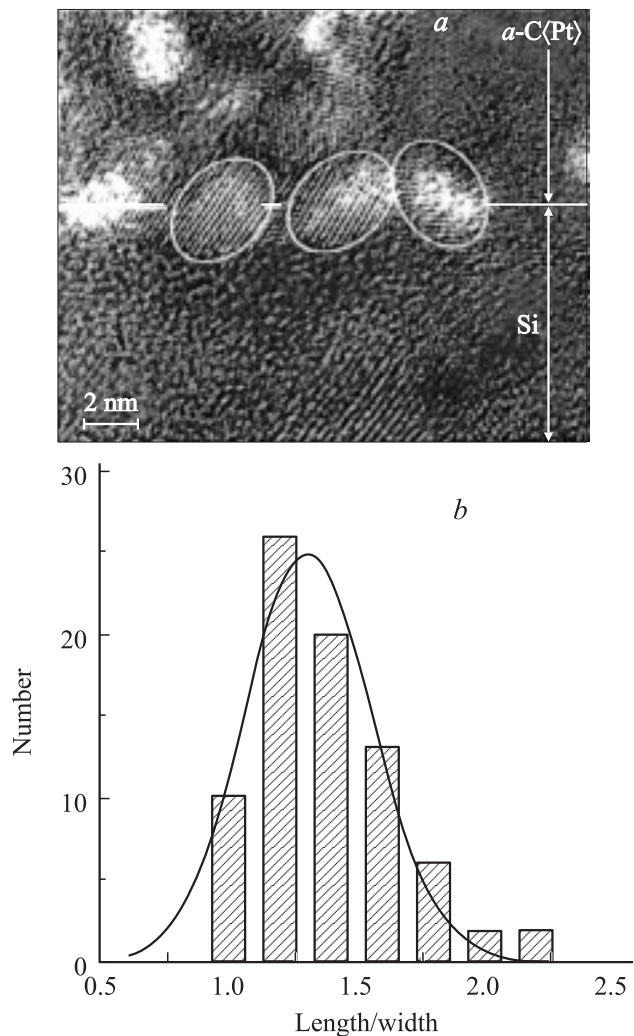


Рис. 3. *a* — увеличенный фрагмент рис. 2 вблизи интерфейса и эллипсоиды, описывающие наиболее легко различимые кластеры Pt. *b* — гистограмма отношений осей эллипсов для 100 наиболее легко различимых кластеров Pt и аппроксимирующая ее гауссова функция распределения. $[Pt]/[C] \approx 0.4$.

а свидетельствует, скорее всего, о послойном механизме их роста за счет добавления к зародышу отдельных атомов или малых их объединений. Об этом же говорит их довольно компактная структура. На рис. 3, *a* с большим увеличением представлен фрагмент рис. 1 вблизи границы $a\text{-C(Pt)}/\text{Si}$, на котором со стороны подложки просматриваются плоскости Si (111) с межплоскостными расстояниями 0.312 нм, а в нанокластерах Pt видны кристаллические плоскости (111) с межплоскостными расстояниями 0.225 нм. Во всех исследованных случаях не наблюдалось корреляции в ориентации кристаллических плоскостей кластеров Pt и подложки Si (100), что, скорее всего, связано с наличием окисной пленки на границе. Для удобства оценки размеров нанокластеров Pt их форма аппроксимирована эллипсоидами. Видно, что в объеме кластеров целостность плоскостей не нарушается дефектами, что, с одной стороны, свидетельствует о достаточно хорошо сформировавшейся кристаллической

структуре кластеров, а с другой — о том, что их формирование происходит в квазиравновесных условиях. Далее будут представлены дополнительные аргументы для этого заключения.

Не приходится сомневаться, что овальная форма лишь довольно условное приближение реальной формы нанокластеров, с помощью которой может объективно характеризоваться лишь их вытянутость через эксцентриситет соответствующих воображаемых эллипсов. На рис. 4 показано, как с помощью эллипсоида можно приблизительно описать фрагмент реальной кристаллической структуры Pt в виде усеченного октаэдра, характерного для нанокластеров Pt [6]. Размеры выбранного фрагмента ~ 2 нм. Гистограмма отношений продольной и поперечной осей эллипсов, встречающихся в выборке из 100 наиболее легко различимых кластеров, показана на рис. 3. Видно, что она неплохо описывается гауссианом с максимумом при 1.31 ± 0.03

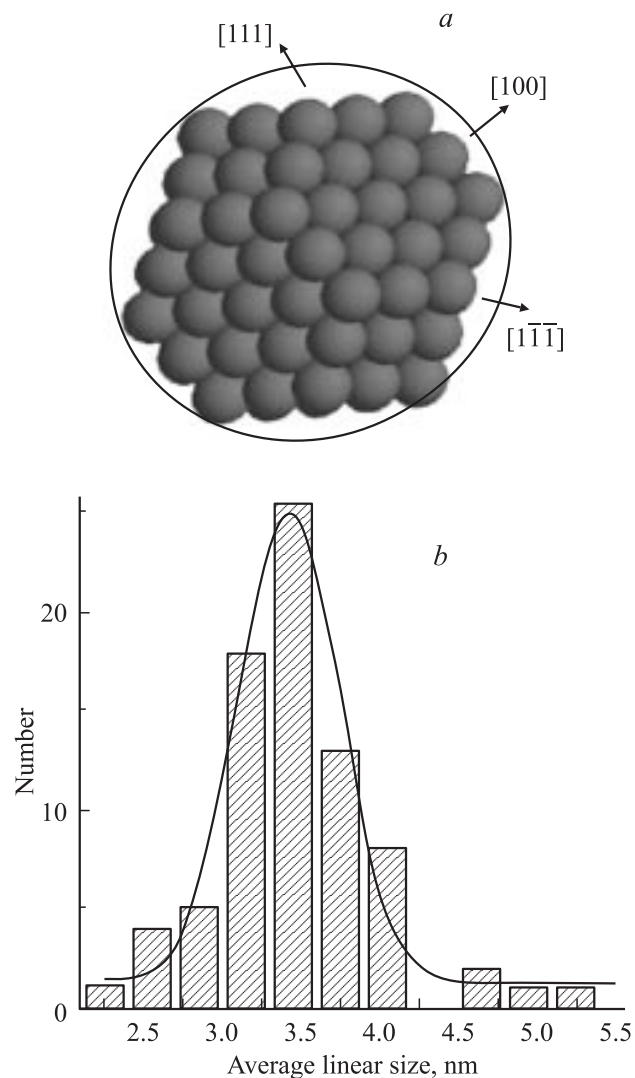


Рис. 4. *a* — эллипсоид, описывающий усеченный октаэдр из атомов Pt из работы [4]. *b* — гистограмма средних размеров для 100 наиболее легко различимых кластеров Pt и аппроксимирующая ее гауссова функция распределения. $[Pt]/[C] \approx 0.4$.

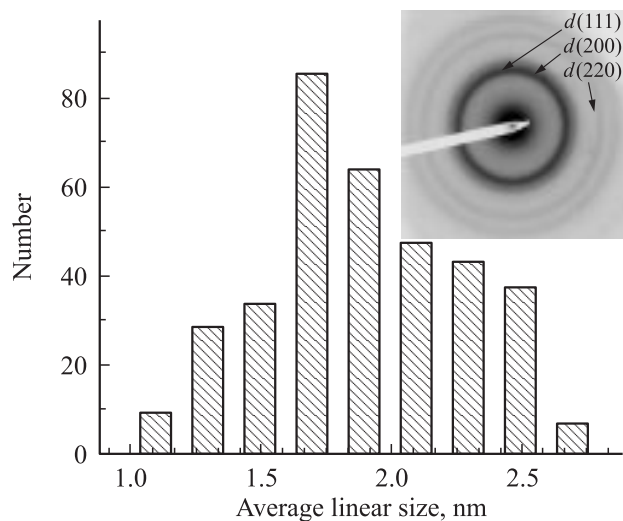


Рис. 5. Гистограмма средних размеров для 100 наиболее легко различимых кластеров Pt нанокompозита $a\text{-C}:\text{H}(\text{Pt})$ с $[\text{Pt}]/[\text{C}] \approx 0.4$. На вставке — картина электронной дифракции.

и дисперсией 0.5. Нетрудно убедиться, что наиболее часто встречаются эллипсы с эксцентриситетом e , оцениваемым как $e^2 = 1 - b^2/a^2 = 0.7$, где a и b — соответственно большая и малая оси эллипсов. Близкие к круглым образования встречаются лишь в 10% случаев. Среднее геометрическое размеров („диаметр“ $d = \sqrt{ab}$) нанокластеров Pt иллюстрирует гистограмма на рис. 4. Соответствующее распределение по размерам достаточно хорошо описывается гауссианом с максимумом при 3.4 нм и дисперсией 0.6 нм, из чего для оценки величины среднего диаметра имеем $d = (3.4 \pm 0.3)$ нм. Эта оценка, в свою очередь, позволяет вычислить, что в среднем кластер Pt в нанокompозите $a\text{-C}(\text{Pt})$ содержит 650 ± 50 атомов. Несферическая форма нанокластеров происходит, скорее всего, из-за взаимодействия Pt с углеродной матрицей в момент их образования. Сам факт, что распределение нанокластеров по размерам описывается гауссовым законом, является дополнительным аргументом в пользу высказанного выше заключения о близости их условий формирования к равновесным.

Введение в состав плазмы водорода ведет к уменьшению среднего размера нанокластеров Pt при сохраняющемся соотношении $[\text{Pt}]/[\text{C}]$. В этом можно убедиться, сравнивая гистограмму распределения нанокластеров Pt по размерам в нанокompозите $a\text{-C}:\text{H}(\text{Pt})$ (рис. 5) и в его безводородном аналоге $a\text{-C}(\text{Pt})$ (рис. 4). Видно, что в случае $a\text{-C}:\text{H}(\text{Pt})$ наиболее часто встречаются кластеры размером ~ 1.7 нм, что соответствует ~ 300 атомам Pt на кластер. Картины локальной электронной дифракции в случаях обоих нанокompозитов (см. вставки к рис. 2 и рис. 5) содержат достаточно размытые из-за малых размеров кластеров кольца, соответствующие межплоскостным расстояниям: 0.225, 0.197 и 0.137 нм. Им можно поставить в соответствие табличные значения для объемной платины: $d(111) = 0.226$ нм, $d(200) = 0.196$ нм и $d(220) = 0.138$ нм, т.е. наблюдаемые в обоих случаях

кольца принадлежат именно платине. Асимметричная функция распределения кластеров по размерам в случае $a\text{-C}:\text{H}(\text{Pt})$ в отличие от нанокompозита $a\text{-C}(\text{Pt})$ свидетельствует о том, что в водородсодержащей плазме формирование нанокластеров Pt происходит в менее равновесных условиях, во всяком случае водород оказывает заметное влияние на механизм их формирования. Результат этого влияния состоит в ограничении размеров кластеров Pt, и оно может иметь по крайней мере две причины: изменение скорости формирования нанокластеров из-за адсорбции на их поверхности водорода и различие поверхностной энергии матрицы в случае пленок $a\text{-C}$ и $a\text{-C}:\text{H}$. Хотя точное разделение вкладов этих механизмов в настоящее исследование не представляется возможным, отметим, что оба они должны действовать в одну сторону.

5. Заключение

Магнетронное сораспыление графита и платины на постоянном токе в аргоновой плазме позволяет сформировать пленки аморфного углерода с встроенными в него нанокластерами платины, размеры которых могут контролироваться содержанием водорода в плазме. Показано, что нанокластеры с размером ~ 3 нм представляют собой кристаллы с хорошо сформированной низкодефектной кристаллической структурой. Предварительные испытания нанокompозитов на основе платины и аморфного углерода в качестве катализаторов для топливного элемента дали обнадеживающие результаты [5].

Работа выполнена при поддержке Президиума Российской академии наук в рамках программы „Влияние атомно-кристаллической структуры на свойства конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] V.I. Ivanov-Omskii. *Proc. Int. School of Advanced Material Science and Technology* (Jesi-Ancona, Italy), ed. by D.G. Teer (Franco Rusticelli, Timisoara: Sudara, 2000) p. 125.
- [2] B.C. Gates, L. Guzzi, H. Knozinger. *Metal Clusters in Catalysis* (Elsevier, Amsterdam, 1986).
- [3] Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, Г.С. Фролова, В.М. Лебедев, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **36** (6), 734 (2002).
- [4] Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, А.В. Нащекин, Л.В. Шаронова. *ФТП*, **34** (1), 96 (2000).
- [5] А.А. Нечитайлов, Е.В. Астрова, Д.Н. Горячев, Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, А.Д. Ременюк, И.Ю. Спурин, О.М. Сресели, В.А. Толмачев. *Письма ЖТФ*, **33** (13), 9 (2007).
- [6] L. Favre, V. Dupuis, E. Bernstein, P. Melinon, A. Perez, S. Stanesco, T. Epicier, J.-P. Simon, D. Babonneau, J.-M. Tonnerre, J.-L. Hodeau. *Phys. Rev. B*, **74**, 014 439 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

Pt nanoclusters encapsulated in amorphous carbon

*T.K. Zvonareva, A.A. Sitnikova, G.S. Frolova,
V.I. Ivanov-Omskii*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Composites of Pt nanoclusters encapsulated in amorphous carbon films were produced by DC magnetron co-sputtering of graphite and platinum targets in argon–hydrogen plasma. The morphology of the nanocomposite and Pt clusters was investigated by high-resolution electron microscopy and selected area electron diffraction. The Rutherford backscattering of protons and the method of nuclear reactions were used to determine the relative atomic content of Pt and carbon in the films. It was shown that Pt nanoclusters with average size ~ 3 nm with fairly perfect crystal structure may be prepared by this method, their shapes are approximated well enough with elliptical contours. Distribution functions of average size and eccentricity for a sampling from 100 clusters are given. Influence of hydrogen content in plasma on the average size of Pt nanocluster is revealed.