

УДК 541.13

НЕПРЯМАЯ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ

Г. А. Цирлина, О. А. Петрий

(кафедра электрохимии; e-mail: tsir@elch.chem.msu.ru)

Предложен самосогласованный подход к анализу кулонометрических и микроскопических данных для дисперсных материалов и тонких пленок из металлов группы платины, обеспечивающий количественную характеристику геометрических параметров наноструктуры. Намечены перспективы распространения этого подхода на другие объекты.

Ключевой проблемой фундаментальных исследований иммобилизованных металлических наночастиц, в первую очередь несплошных тонких пленок и катализаторов, является надежное количественное определение размеров и поверхностных концентраций частиц. Эти геометрические параметры, безусловно, не дают исчерпывающей характеристики наноструктур, но являются необходимыми для получения такой характеристики. Они, в частности, очень важны для выявления природы электронного туннелирования в устройствах нанoeлектроники, структурных (в том числе размерных) эффектов в катализе и электрокатализе, а также для разработки технологий направленного получения различных функциональных материалов [1, 2].

Возможность прямой и однозначной характеристики наноструктур при помощи зондовых методов *in situ* [3] на сегодняшний день вызывает много сомнений. Безусловное преимущество этих методов перед электронно-микроскопическими заключается в том, что они являются неразрушающими. Однако при реальных радиусах кривизны зондов ≥ 1 нм (а в большинстве случаев ≥ 10 нм) искажения изображений наноразмерных объектов могут привести не только к ошибкам в количественном определении параметров наноструктур, но и к качественно неверным заключениям о характере размерных распределений и форме частиц (подробнее см. в [4]). Дополнительные осложнения связаны с взаимодействием зонд-частица: если оно сравнимо по энергии с взаимодействием частица-подложка или сильнее, в ходе сканирования неизбежны трансформации наноструктур (фактически метод становится разрушающим).

На наш взгляд, наибольшей достоверности при характеристике наночастиц и их ансамблей можно достичь на основе комплексного использования электронно-микроскопических, зондовых и некоторых независимых непрямых методов. Задачей последних является получение неких «реперных точек», по которым можно поверять микроскопические данные. Ниже представлен пример возможного подхода к такому комбинированному исследованию, основанный на привлечении кулонометрии. Выбор в качестве иллюстрации систем на основе нанесенной платины определяется существованием детально разработанных методик определения истинной поверхности платины по затратам заряда на десорбцию различных адатомов [5, 6]. Предлагаемый подход представляет

собой развитие традиционной методики оценки среднего размера частиц по массе диспергированного металла и величине удельной поверхности.

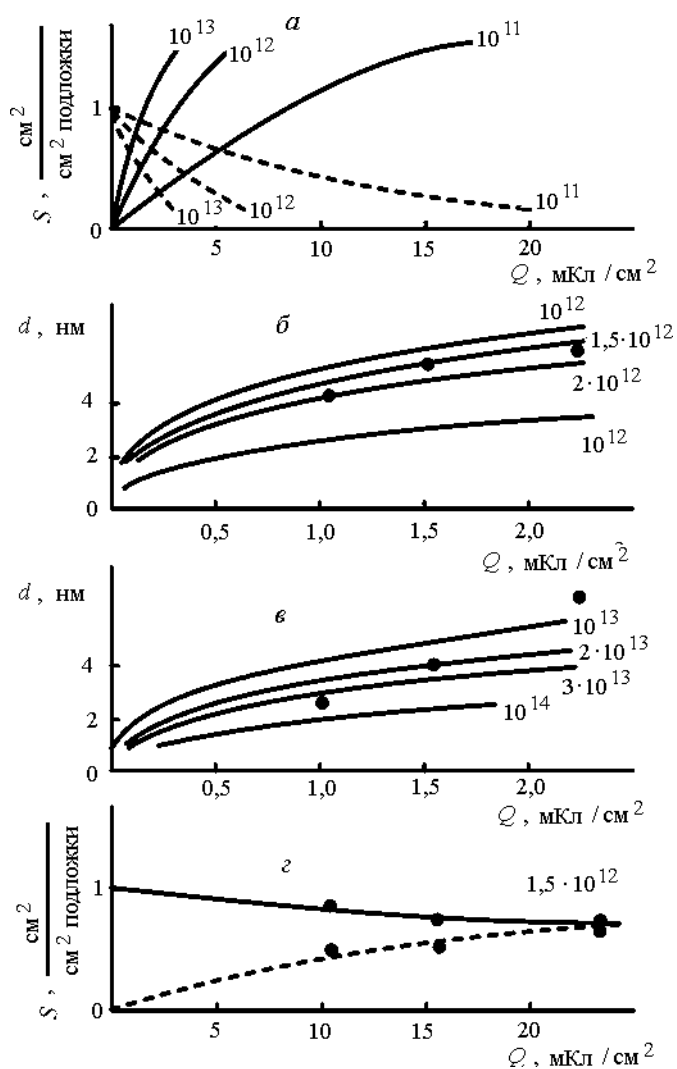
Наиболее простыми для рассмотрения являются монодисперсные осадки металла на однородных подложках иной природы в условиях субмонослойных заполнений равномерно расположенными вдоль поверхности частицами. При этом исключается агрегация (срастание частиц и/или взаимное частичное экранирование поверхности). В [7, 8] приведены примеры методик электроосаждения реальных материалов, в первом приближении удовлетворяющих этим условиям. Монодисперсность достигается за счет мгновенного характера нуклеации или использования двухимпульсных режимов с медленным доращиванием первоначально сформированных зародышей. Аналогичные режимы можно реализовать и для лучевого напыления дисперсных металлов. Ниже рассмотрены данные [9] для платины, нанесенной на стеклоуглерод именно по такой технологии (в [9] выполнялось систематическое исследование образцов методом электронной микроскопии высокого разрешения). Для удобства последующего сопоставления с данными по более распространенным электроосажденным материалам количество нанесенной платины выражали через величину эффективных затрат заряда на осаждение (Q), рассчитанную по закону Фарадея на основании приведенных в [9] величин доз напыленной платины, число эффективно переносимых электронов предполагалось равным 4 (это означает, что полученные значения Q можно непосредственно сопоставлять с зарядами осаждения из стандартных хлоридных растворов Pt(IV)).

Рассмотрим приращения поверхности и объема наносимой платины в условиях мгновенной нуклеации и роста только первого слоя зародышей в рамках простой модели полусфер. Обозначим число активных центров зарождения на единичной поверхности подложки, через N , зависящий от Q диаметр частиц – через $d(Q)$, истинную поверхность платины – через $S(Q)$. Очевидно

$$Q = N \frac{\pi d^3}{2}; \quad S = N \pi d^2,$$

где $k = 4F\rho/M$, F – число Фарадея, ρ – плотность, M – молекулярная масса, что позволяет легко получить зависимости $d(Q)$ и $S(Q)$.

Предельное значение поверхности платины при срастании составит $\sim \pi/2$. На рисунке, a даны модельные



Зависимости истинной поверхности S (отнесенной к видимой поверхности подложки) (а, г) и диаметра частиц (б, в) от эффективных затрат заряда на осаждение. Пунктир на рисунке (а, г) отвечает свободной поверхности подложки. Величины N (cm^{-2}) для каждой кривой обозначены на рисунках. Точки относятся к обсуждаемым в тексте экспериментальным данным

кривые для разных значений N , отвечающие приведенным в [9] интервалам S и Q . Пунктиром даны зависимости свободной поверхности стеклоглерида от Q (они в принципе тоже могут быть определены экспериментально). Видно, что изменение N на порядок приводит к существенному смещению модельных кривых. Полагая ошибку кулонометрии для электродов обычного размера не более 5%, можно прогнозировать точность оценки N $\pm 50\%$. По микроскопическим данным более высокая точность вряд ли может быть достигнута*.

Анализ данных [9], по крайней мере для состаренных осадков и малых заполнений ($Q < 3$ мкКл/см²), дает возможность легко подобрать значение N , позволяющее согласовать эффективные заряды и размеры частиц

(рисунок, б). Оно составляет $\sim(1,5-2) \cdot 10^{12}$, тогда как значение N , найденное по микроскопическому изображению в [9], составляет $\sim 8 \cdot 10^{11}$. Таким образом, достигаются удовлетворительное согласие с независимыми данными микроскопии высокого разрешения и ожидаемая для монодисперсного осадка зависимость d от Q .

Подставляя найденные из таких построений возможные значения N в формулу для расчета свободной поверхности и анализируя соотношение зарядов в водородной и двойнослойной областях для разных электродов по графическим данным [9], приходим к следующему выводу: если принять во внимание значимое расширение двойнослойной области платины в результате спилловер-подобного сопряжения процессов на платине и стеклоглерида [10], удовлетворительное согласие при $N = 1,5 \cdot 10^{12}$ достигается как для величины S , так и для свободной поверхности подложки (рисунок, г). Следовательно, удалось получить согласованные зависимости четырех независимо определяемых из эксперимента величин от Q в рамках единой модели и тем самым подтвердить, что электрохимические отклики в данном случае обеспечивают микроскопическую информацию.

Данные [9] для свежесоздаваемых образцов (рисунок, в) значительно хуже соответствуют используемой упрощенной модели и формально отвечают на порядок более высоким N . Это может быть связано по крайней мере с тремя причинами: нестабильностью состояния поверхности подложки в свежесоздаваемых образцах [10], с трансформациями нестабилизированных осадков в ходе подготовки микроскопических опытов, а также с наличием в осадках нестабильных малых частиц, которые при поляризации в растворе электролита диффундируют вдоль поверхности и коалесцируют. Отметим, что ситуация, представленная на рисунке, в, не может быть отнесена к прогрессирующей нуклеации – в этом случае с ростом Q формально наблюдалось бы не уменьшение, а увеличение N .

При аналогичной обработке экспериментальных данных для электроосажденной на стеклоглерида платины [11] согласие опытных и расчетных величин N и d достигается при не слишком высоких пропущенных зарядах, небольшие отклонения могут быть связаны с переоценкой выхода по току. Но при $Q > 30$ мкКл/см² видимой поверхности (около 40 эффективных монослоев) отклонения очень велики, причем не могут быть объяснены ни неточностью определения выхода по току, ни прогрессирующим характером нуклеации. На наш взгляд, такие отклонения (формальное снижение N с ростом Q) можно объяснить только проявлениями вторичной нуклеации кристаллов Pt на поверхности разрастающихся первичных зародышей.

Вторичному зарождению при малой степени срастания соответствует линейная зависимость S от Q , наклон которой, определяемый размером частиц, не чувствителен к N . Этой ситуации отвечают данные [12] в области больших зарядов осаждения, причем размеры частиц

* Даже при корректной статистической обработке больших массивов микроскопических данных ошибка в определении N может составлять сотни %, а при недостаточно высоком разрешении или анализе единичных изображений трудно рассчитывать даже на надежное установление порядка величины N .

неплохо согласуются с электронно-микроскопическими. Фактически вторичная нуклеация обеспечивает рост фрагментов платинированной платины на стеклоуглероде.

Область малых заполнений по данным [12] в принципе описывается моделью первичной нуклеации, если предположить отклонения формы от полусферической. Отвечающие согласию N близки к концентрации крупных агломератов на электронно-микроскопическом снимке [12], но ниже концентрации заметных на снимке единичных, отдельно расположенных кристаллитов. Таким образом, наиболее вероятно, что на микроскопических изображениях в [12] визуализированы именно сrostки.

Если срастание выражено сильно, то рост блочных частиц становится аналогичным росту первичных зародышей, но имеет дискретный характер (приращения объема осадка обеспечиваются блоками частиц со средним размером, по достижении которого рост прекращается из-за зарождения следующего слоя). В этом случае не обязательно ограничение $S \leq \pi/2$ (или аналогичное ограничение для частиц иной формы), поскольку некоторый вклад в поверхность может давать собственный рельеф каждого сrostка. Именно такой вид имеют S - Q -зависимости [10] для осадков, надежно охарактеризованных тремя независимыми микроскопическими методами.

Принципиальное отличие анализа зависимостей $d(Q)$ и $S(Q)$ от обычного расчета среднего размера частиц из величин S заключается в том, что производится проверка справедливости модели равных сфер и сохраняется возможность модифицирования этой модели.

Наиболее сложный случай для анализа в рамках обсуждаемого подхода представляет прогрессирующая нуклеация при высоком числе активных центров (например, при осаждении металлов группы платины на платину или золото). В этом случае необходимо в качестве дополнительного параметра ввести ширину размерного распределения и моделировать зависимости $d(Q)$ и $S(Q)$ численно, например, на основе соотношений, предложенных в [13]. По аналогии с описанным выше подходом могут быть разви-

ты электрохимические методы характеристики наноразмерных систем совершенно иной природы. В качестве электрохимического отклика, определяемого величиной истинной поверхности, может выступать, например, предельный диффузионный ток при наличии в растворе редокс-систем с высокими токами обмена на наноразмерном металле, если ток обмена того же процесса на подложке существенно ниже. Этот подход перспективен, в частности, для таких практически важных систем, как металлы, диспергированные на кремнии, а также для характеристики осадков металлов на химически модифицированных электродах [14].

При получении наноструктур локальными методами в конфигурации зондовых микроскопов [8,15] предложенный подход необходимо модифицировать. Действительно, в этом случае количество осажденного металла не определяется зарядом, пропущенным через зонд или подложку, но может быть найдено в контрольных опытах по анодному растворению осадка.

Информативным дополнением к электрохимической характеристике электроосажденных наноструктур могут стать нестационарные отклики тока в ходе формирования осадков. Теория таких откликов (хроноамперограмм) активно развивается в последнее время [16]. В частности, благодаря многочисленным уточнениям ранних упрощенных моделей нуклеации-роста с диффузионным контролем удалось существенно повысить точность расчета величин N и мгновенных радиусов из откликов тока при потенциостатическом осаждении. Аналогичные расчеты стали возможны и на основе данных вольтамперометрии при формировании наноразмерных фаз в особых условиях недонасыщения [17]. Электрохимический мониторинг не имеет ограничений по размерам растущих частиц и не нарушает условий нуклеации-роста. В этом состоит его важное преимущество перед микроскопическим мониторингом *in situ* методом туннельной микроскопии, имеющим значение в основном при стационарном росте достаточно крупных фрагментов осадков [18].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 99-02-16163а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дыхне А.М., Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Рос. хим. журн. 1994. **38**. С. 24.
2. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Усп. хим. 2001. **70**. С. 330.
3. Данилов А.И. // Усп. хим. 1995. **64**. С. 818.
4. Васильев С.Ю., Пронькин С.Н., Цирлина Г.А., Петрий О.А. // Электрохимия. 2001. **37**. С. 523.
5. Trasatti S., Petrii O.A. // J. Electroanal. Chem. 1992. **327**. P. 353.
6. Гладышева Т.Д., Подловченко Б.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 3.
7. Liu H., Penner R. // J. Phys. Chem. 2000. **104**. P. 9131.
8. Li W., Hsiao G.S., Harris D. // J. Phys. Chem. 1996. **100**. P.10103.
9. Takasu Y., Fujii Y., Yasuda K. et al. // Electrochim. Acta. 1989. **34**. P. 453.
10. Шерстюк О.В., Пронькин С.Н., Чувилин А.Л., Саланов А.Н., Цирлина Г.А., Савинова Е.Р., Петрий О.А. // Электрохимия. 2000. **36**. С. 836.
11. Shimazu K., Weisshaar D., Kuwana T. // J. Electroanal. Chem. 1987. **223**. P. 223.
12. Lin-Cai J., Pletcher D. // J. Electroanal. Chem. 1983. **149**. P. 237.
13. Петрий О.А., Пронькин С.Н., Спиридонов Ф.М., Цирлина Г.А., Хрущева М.Л. // Электрохимия. 1999. **35**. С. 12.
14. Schneeweiss M.A., Hagenstrom H., Espandius M.J., Kolb D.M. // Appl. Phys. A. 1999. **69**. P. 537.
15. Ziegler J.C., Engelmann G.E., Kolb D.M. // Z. phys. Chem. 1999. **208**. S. 151.
16. Tsakova V.Ts., Milchev A.A. // Bulg. Chem. Commun. 1996/97. **29**. P. 444.
17. Staikov G., Lorenz W.J. // Z. phys. Chem. 1999. **208**. S. 179.
18. Alkire R., Verhoff M. // Electrochim. Acta. 1998. **43**. P. 2733.