

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.23'25:621.3.036.61

СТРУКТУРА ПЛАТИНОВЫХ ПОКРЫТИЙ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**Н.В. Гельфонд¹, В.В. Крисюк¹, С.И. Доровских¹, Д.Б. Кальный^{1,2},
Е.А. Максимовский¹, Ю.В. Шубин^{1,2}, С.В. Трубин¹, Н.Б. Морозова¹**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: reter16@yandex.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 18 июня 2015 г.

С доработки — 16 июля 2015 г.

Методом химического осаждения из газовой фазы (МОСVD) с использованием бис(ацетилацетоната) платины(II) ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) впервые получены платиновые покрытия на электрических полюсах катодов и анодов электрокардиостимуляторов. Процессы осаждения проводили при пониженном давлении в присутствии кислорода. Фазовый и элементный состав, структуру и морфологию покрытий исследовали методами рентгеновской дифракции, рентгенофотозлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии. Платиновые покрытия со столбчатой структурой получены в интервале температур 280—340 °С. Повышение температуры осаждения приводит к изменению строения покрытий и уменьшению их толщины. Методом цикловольтамперометрии оценены значения удельной емкости платиновых покрытий на катодах и анодах, максимальные величины которых составили 426 и 1160 мКл/см² соответственно.

DOI: 10.15372/JSC20150634

Ключевые слова: платиновые покрытия, МОСVD, бис(ацетилацетонат) платины(II), катоды и аноды электрокардиостимуляторов.

Платина и сплавы на ее основе, сочетающие в себе электрическую проводимость, коррозионную устойчивость, высокую механическую прочность, являются уникальными электродными материалами и находят широкое применение в различных областях [1, 2]. Также платина характеризуется высокой биологической совместимостью, что делает ее одним из востребованных материалов при создании медицинских устройств (электрокардиостимуляторов (ЭКС), стентов и т.д.) [3—5].

Клинические испытания показали, что улучшение функциональных свойств катодов и анодов ЭКС может быть достигнуто путем повышения их емкости посредством увеличения площади поверхности [6]. Емкость может быть увеличена на несколько порядков по сравнению с чистой поверхностью металла, например при замене объемного изделия из платины на более доступные и дешевые материалы с нанесенным платиновым покрытием [7].

В литературе для получения платиновых покрытий применяются методы физического осаждения из газовой фазы [3], магнетронного распыления [8], электроосаждения [9] и т.д. Ввиду ряда ограничений данных методов (высокие температуры проведения процессов и невозможность равномерного нанесения покрытий на электроды со сложной геометрической формой, низкая адгезия) в настоящей работе использован метод МОСVD (метод химического

осаждения из газовой фазы) [10]. Целью работы является исследование влияния температуры осаждения на структуру и удельную емкость платиновых покрытий.

Экспериментальная часть. Для осаждения платиновых покрытий использован бис(ацетил-ацетонат) платины(II) ($\text{Pt}(\text{acac})_2$). Синтез $\text{Pt}(\text{acac})_2$ проводили согласно методике [11]. Элементный анализ $\text{Pt}(\text{acac})_2$ выполнен на приборе CARLO-ERBA-11008 (мас. %): для $\text{PtC}_{10}\text{O}_4\text{H}_{14}$ вычислено С 30,53, Н 3,56; найдено С 32,24, Н 3,78.

Эксперименты по осаждению покрытий проводили на МOCVD установке проточного типа в вертикальном реакторе с холодными стенками. Платиновые покрытия на катодах и анодах, а также на пластинах из кремния получены в интервале температур осаждения ($T_{\text{осажд}}$) 280—340 °С, при температуре испарителя ($T_{\text{исп}}$) 147 °С, давлении в реакторе 10 Торр, скоростях подачи газа-носителя (аргон) и газа-реагента (кислород) 2,5 и 4 л/ч соответственно.

Рентгенодифрактометрическое исследование проведено с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) в области углов $2\theta = 25\text{—}75^\circ$. Обработку результатов эксперимента и определение фазового состава покрытий проводили с помощью пакета программ PowderCell 2.4 и WINFIT 1.2.1. При расчете размеров кристаллитов (область когерентного рассеяния — ОКР) введены поправки на вклад в уширение рефлексов неплоской геометрии образцов.

Элементный состав, структуру, толщину и морфологию поверхности образцов исследовали на приборах JSM-6700F, соединенном с анализатором EX-2300BU, и Hitachi-TM 3000.

Исследование химического состава поверхности образцов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия) с использованием излучения AlK_α (1486,74 эВ). Мощность источника составила 200 Вт, диаметр рентгеновского пучка ~1 мм. Калибровку спектров выполняли относительно значений энергии связи $\text{Pt}4f_{7/2}$ (71,2 эВ) [12]. Оценочная скорость травления поверхности образцов ионами аргона составила 1—3 Å/мин.

Циклические вольтамперограммы регистрировали с использованием потенциостата Р-8 (Элинс, Россия). Цикловольтамперные (ЦВА) измерения проводили по стандартной методике [13]. Оценку емкости накопления заряда (CSC) образцов платиновых покрытий, осажденных на катоды и аноды, проводили по методике [14]. Удельную емкость вычисляли путем нормирования значений емкости на геометрическую площадь катода (0,063 см²) и анода (0,390 см²).

Результаты и их обсуждение. Температура испарителя выбрана таким образом, чтобы избежать разложения $\text{Pt}(\text{acac})_2$ в конденсированной фазе и обеспечить парциальное давление паров ~0,3 Торр ($\ln P(\text{атм.}) = 23,40 - 14136/T(\text{К})$ [15]). Добавление кислорода, как правило, приводит к получению покрытий с пониженным содержанием примесей [16—18] в сравнении с процессами, проводимыми в вакууме и в атмосфере водорода, поэтому кислород был использован в качестве газа-реагента.

Результаты рентгенодифрактометрического исследования образцов платиновых покрытий представлены на рис. 1. Фазовый состав покрытий, полученных на различных подложках (Si(100), катоды и аноды) в едином МOCVD эксперименте, идентичен. По данным РД основной фазой, присутствующей в образцах, является ГЦК-Pt ($2\theta = 39,8(111), 46,2(200), 67,1(200)$). Повышение температуры до 340 °С приводит к появлению на дифрактограммах (см. рис. 1, а, в) рефлексов, относящихся к материалам подложек, а также проявлению текстуры в направлении [1 0 0], о чем свидетельствуют практически равные значения I_{111} и I_{200} , в отличие от соотношения $I_{111}/I_{200} = 2$ для хаотично ориентированного порошка платины. Размер кристаллитов ОКР практически не изменяется с ростом температуры и составляет ~100 нм для покрытий, осажденных на катоды и аноды, и ~75 нм — для образцов, осажденных на Si(100).

На рис. 2, а приведены обзорные РФЭ спектры образцов, полученных в интервале температур 280—340 °С на Si(100). В спектрах наряду с линиями Pt наблюдаются линии C1s и O1s. Кислород на поверхности присутствует в виде адсорбированной воды (533,9—534,2 эВ) [19]. Положение и форма линий $\text{Pt}4f_{7/2}$ и $\text{Pt}4f_{5/2}$ (71,2 и 74,2 эВ) соответствуют преимущественно металлической платине (см. рис. 2, б).

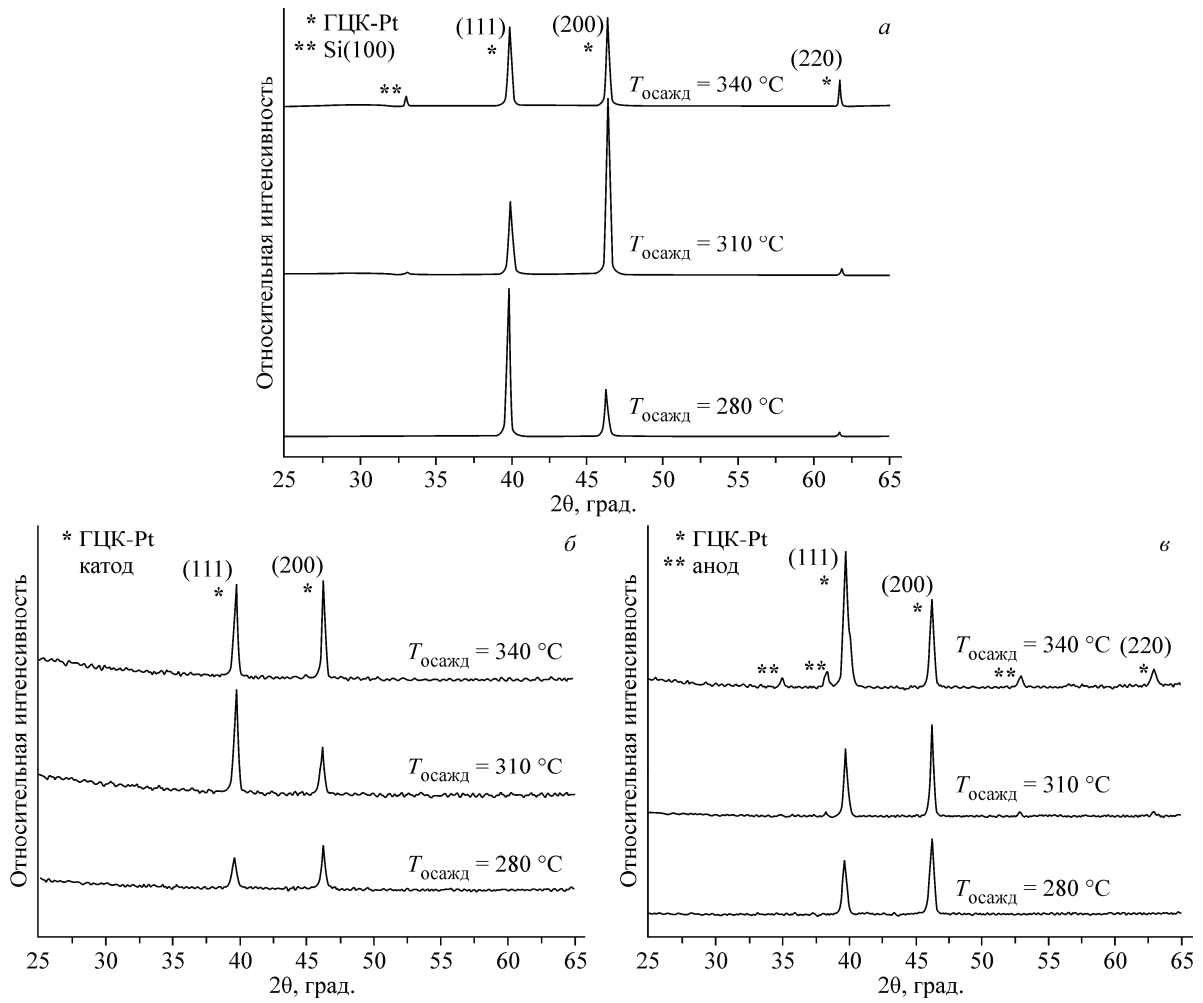


Рис. 1. Дифрактограммы образцов платиновых покрытий, осажденных при различных температурах на подложках Si(100) (а), катодах (б) и анодах (в)

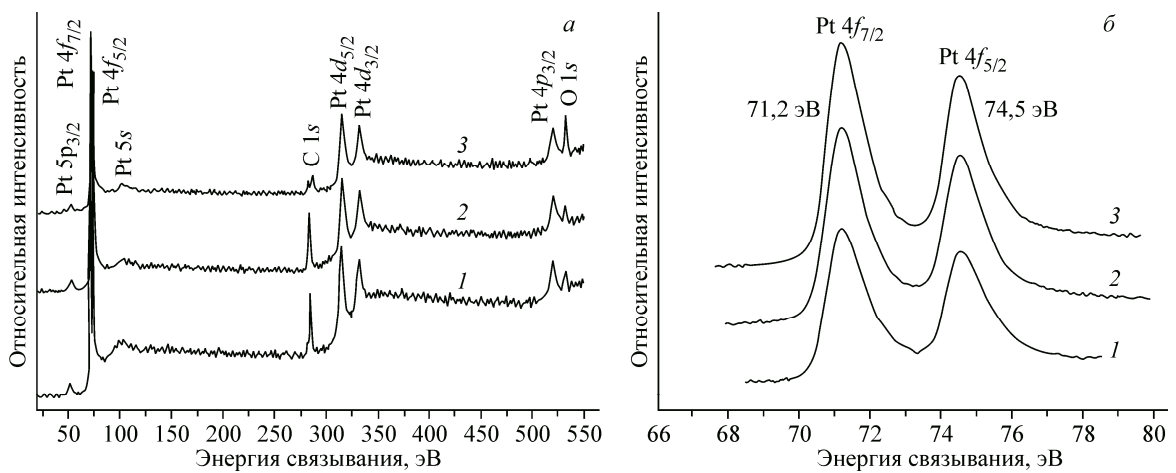


Рис. 2. Обзорные РФЭ спектры (а) и спектры Pt4f (б) для образцов платиновых покрытий, полученных при 340 °C (1), 310 °C (2) и 280 °C (3)

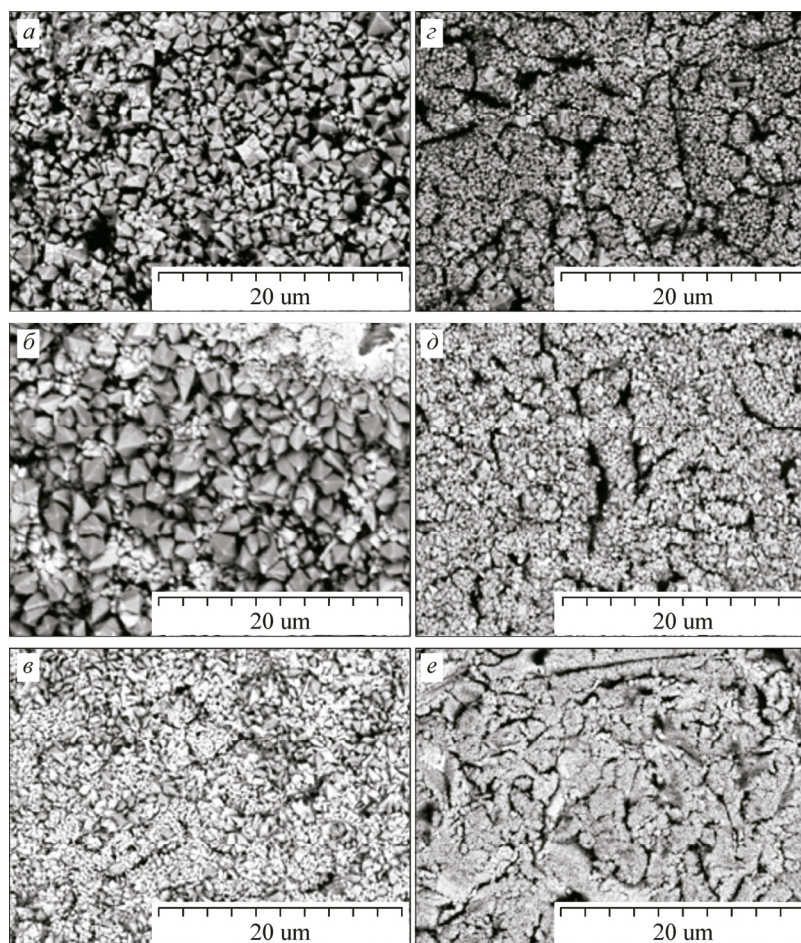


Рис. 3. СЭМ изображение поверхности образцов платиновых покрытий, осажденных при различных температурах: на катодах 280 °C (а), 310 °C (б), 340 °C (в) и анодах 280 °C (г), 310 °C (д), 340 °C (е)

Поверхность покрытий, осажденных на катодах (рис. 3, а–в), анодах (см. рис. 3, г–е) и Si(100) (рис. 4, а–в), сформирована из агломератов, имеющих форму пирамид. Средний размер агломератов уменьшается при повышении температуры осаждения. По данным энергодисперсионной спектроскопии повышение температуры с 280 до 340 °C приводит к увеличению содержания в образцах углерода с 8 до 51 ат.%. Таким образом, изменение морфологии образцов, вероятно, связано с присутствием в покрытиях примесей углеродсодержащих продуктов, которые могут сегрегировать на межкристаллических границах, препятствуя образованию крупных агломератов платины. Ранее подобный эффект описан на примере Re покрытий [20] и покрытий, содержащих металлы платиновой группы [21].

Исследование поперечного сечения образцов, осажденных на Si(100), показало, что во всем интервале температур формируются покрытия со столбчатой структурой (см. рис. 4, г–е). Повышение температуры с 280 до 340 °C приводит к уменьшению толщины покрытий примерно в 2 раза с 770 до 430 нм соответственно. Уменьшение толщины платиновых покрытий с ростом температуры может быть связано с протеканием процесса распада паров $Pt(acac)_2$ в объеме реактора.

Методом ЦВА оценены значения удельной емкости, которые лежат в интервалах 48,7—426 и 113—1160 мКл/см² для образцов, полученных на катодах и анодах соответственно. Результаты электрохимического исследования показали, что наиболее высокими значениями CSC

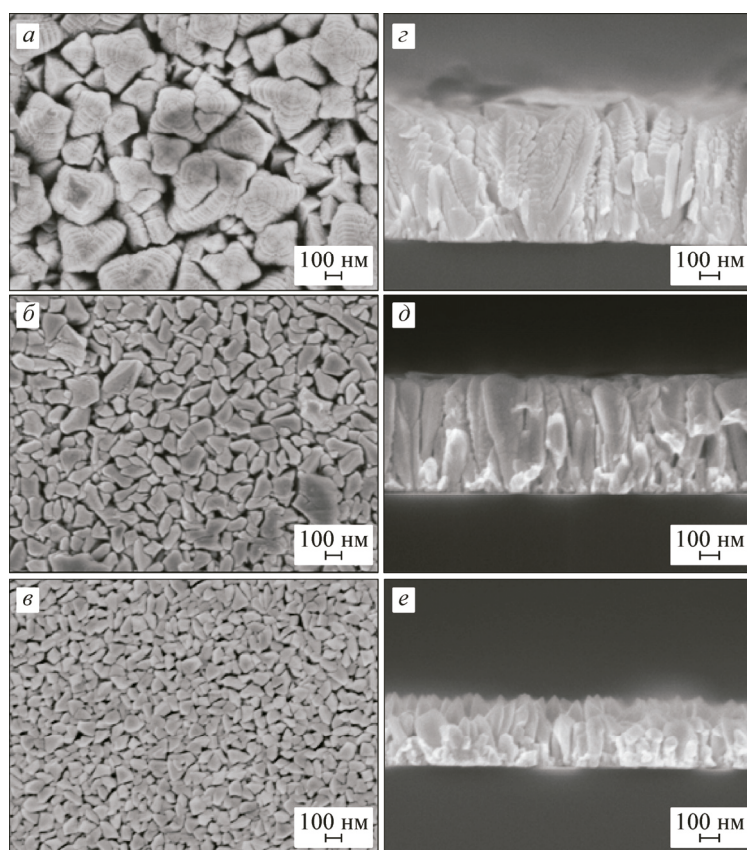


Рис. 4. СЭМ изображение поверхности и поперечного сечения образцов платиновых покрытий, осажденных на Si(100) при различных температурах: 280 °C (а, з), 310 °C (б, д) и 340 °C (в, е)

(426 и 1160 мКл/см²) обладают покрытия, полученные при 280 °C. Повышение температуры с 280 до 340 °C приводит к скачкообразному уменьшению значений CSC, что связано с изменением строения платиновых покрытий и уменьшением их толщины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России "Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Battiston G.A., Gerbasi R., Rodriguez A., Daniele S., Barreca D., Tondello E. in: Proc. EuroCVD 15, Bochum, Germany, 2005 (Electrochemical Soc., 2005), Part 1. – P. 715 – 720.
2. Cowley A. // Platinum Metals Rev. – 2011. – 55, N 2. – P. 98 – 101.
3. Пат. Ru 2308985, Appl. № 2004101403/14. Игольчатый электрод / М. Денк, А. Браке, Д.Х.В. Гренимеер, М. Дели, Ё. Рихтер, Х. Захинбас, Ю. Шпедер, К. Гоншорек – Pub. 27.10.2007, бюл. № 30.
4. Green R.A., Toor H., Doods C., Lovell N.H. // Sensors and Mater. – 2012. – 24, N 4. – P. 165 – 180.
5. Sensors Applications P.A. Oberg, T. Togawa, F.A. Spelman / Sensors in Medicine and Health Care. – Wiley-VCH, 2004. – P. 407.
6. Bolz A., Frohlich R., Schmidt K., Schaldach M. // J. Mater. Sci.: materials in medicine. – 1995. – 6. – P. 84 – 91.
7. Мюсиг А., Хойзер Т., Хасанов И.Ш., Шальхад М. // Progr. Biomed. Res. – 2000. – С. 7 – 19.
8. Седельников Н.Г., Орлов А.М., Фатюшин А.М. и др. // Тез. докл. XVII Междунар. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. – М., 2001.
9. Rao C.R.K., Trivedi D.C. // Coord. Chem. Rev. – 2005. – 249, I. 5-6. – P. 613 – 631.
10. Hichman L.M. Vapour Deposition Precursors, Chemical, Process and Applications / Anthony C. Jones. – L.: Royal Society of Chemistry. – 2009. – Chap. 2. – P. 147.

11. Пат. US 7442820, Appl. № 12/020,092. Process for the preparation of platinum acetylacetonato complexes / S. Voss, D. Zeng, S. Jeffery, K. King – Pub. 28.10.2008.
12. Gelfond N.V., Morozova N.B., Igumenov I.K., Nizard H., Fietzek H., Gimeno-Fabra L., Redjaimia A. // Abstract of the 2nd International Symposium on Point Defect and Nonstoichiometry (ISPN). – Kaohsiung, Taiwan, October 4–6, 2005.
13. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И., Сафонов В.А., Стенина Е.В., Федорович Н.В. Практикум по электрохимии / Б.Б. Дамаскин. – М.: Высш. шк., 1991.
14. Rodriguez J.M.D., Melian J.A.H., Pena J.P. // J. Chem. Ed. – 2000. – **63**, N 9. – P. 1195 – 1197.
15. Morozova N.B., Zharkova G.I., Semyannikov P.P., Sysyoev S.V., Igumenov I.K., Fedotova N.E., Gelfond N.V. // J. Phys. IV. – 2001. – **3**. – P. 609 – 616.
16. Kwak B.S., First P.N., Erbil A., Wilkens B.J. et al. // J. Appl. Phys. – 1992. – **72**. – P. 3735 – 3741.
17. Barison S., Fabrizio M., Carta G., Rossetto G., Zanella P., Barreca D., Tondello E. // Thin Solid Films. – 2002. – **405**. – P. 81 – 86.
18. Thurier C., Doppelt P. // Coord. Chem. Rev. – 2008. – **155**. – P. 155 – 169.
19. Алксеева Е.А., Пинаков Д.В., Оглезнева И.М., Чехова Г.Н., Мазалов Л.Н., Шубин Ю.В. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 5. – P. 940 – 947.
20. Гельфонд Н.В., Морозова Н.Б., Филатов Е.С., Громилов С.А., Игуменов И.К. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – P. 1179 – 1186.
21. Igumenov I.K., Gelfond N.V., Morozova N.B., Nizard H. // Chem. Vap. Deposit. – 2007. – **13**, № 6. – P. 633 – 637.