

Зависимость атомной структуры и рельефа поверхности платиновых фольг от режимов их отжига и прокатки

© В.Е. Корсуков, А.В. Анкудинов, А.Л. Буйнов, М.С. Варкентин, С.А. Князев,
М.М. Корсукова, Б.А. Обидов, И.И. Пронин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vjacheslav.korsukov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 октября 2009 г.)

Изучалось воздействие режимов холодной прокатки, полировки и температурного отжига на атомную структуру и геометрию поверхности платиновых фольг. Для анализа морфологии поверхности использовались методы дифракции медленных электронов, атомной силовой и сканирующей туннельной микроскопии. Химический состав поверхности оценивался методом электронной Оже-спектроскопии. Показано, что, варьируя условия приготовления образцов, можно получать поверхности различной степени совершенства: от атомно-гладких до гофрированных, фрактальных, дифракционно-разупорядоченных.

1. Введение

Механическое и температурное воздействие на атомную структуру и рельеф поверхности металлов используют для исследования механизмов деформации и разрушения металлов, а также для модификации их механических свойств [1–10]. В последнее время наметился интерес к подобным исследованиям в связи с другими проблемами, например катализа [11,12] и создания наносенсоров — газоанализаторов [13–15], адгезионных свойств [16,17] и эмиссионных свойств [18].

В частности, для создания материалов, перспективных для изготовления наносенсоров, выращивают монослойные островковые структуры окислов Ti, V, Se. В качестве подложек используются атомно-чистые и атомно-гладкие поверхности дорогостоящих монокристаллов Pt [13–15].

Ранее нами было показано, что при холодной прокатке и отжиге платиновых фольг можно получить совершенные участки поверхности, картины дифракции медленных электронов (ДМЭ) от которых приближаются к картинам ДМЭ от монокристаллов [4]. В работе [6] исследовалось поведение монослойных графитовых островков на поверхности Pt-фольг под воздействием одноосного растяжения. Было установлено, что при перестройке структуры поверхности платиновой фольги изменяются размеры и ориентация графитовых островков. В принципе это может послужить основой альтернативного метода получения ультратонких пленок металлических окислов с использованием в качестве подложки платиновой фольги (вместо дорогостоящих монокристаллов).

В работах [16,17] изучалась температурная и механическая стабильность цепных полимерных молекул и фуллеренов, помещенных на металлические и полимерные подложки. Показано, что их стабильность зависит от структуры поверхности подложек.

Целью настоящей работы является попытка изучения влияния условий холодной прокатки, полировки и режи-

ма температурного отжига на получение поверхностей Pt-фольг различной степени совершенства.

2. Методика

Платиновый пруток диаметром 1 mm (чистота 99.99 wt.%) прокатывали на роликовых вальцах до получения фольг толщиной от 50 до 10 μm . Варьировали степень обжатия от 10 до 50 и направление прокатки (вдоль и поперек прутка). В качестве образцов использовались полоски полученной таким образом платиновой фольги размерами 30×4×(0.02–0.06) mm. После этого поверхности фольг подвергались механической и электрохимической полировке. На завершающем этапе рекристаллизация образцов фольг и очистка их поверхностей производились в сверхвысоковакуумных (СВВ) установках для анализа химического состава, рельефа и атомной структуры поверхности путем чередования циклов прогрева образцов в атмосфере кислорода при парциальном давлении $\text{O}_2 \sim 10^{-4}$ Pa и температуре 750–1100 K и отжига в сверхвысоком вакууме при температуре 800–1900 K. При проведении этих процедур осуществлялся мониторинг поверхности фольг методами ДМЭ и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС).

3. Экспериментальные результаты

3.1. Картины ДМЭ. На рис. 1 показаны картины ДМЭ от поверхности рекристаллизованных фольг на различных стадиях очистки и рекристаллизации в СВВ при энергии первичных электронов 225 eV. Видно, что по мере увеличения числа циклов отжига в СВВ и кислороде дифракционная картина изменяется. На рис. 1, а показана дифракционная картина, полученная от поверхности фольги после пяти циклов отжига при температуре 1170 в СВВ и 900 K в кислороде. Из рисунка видно, что картина ДМЭ соответствует структуре Pt(111) [4,19–21], однако рефлексы довольно широкие,

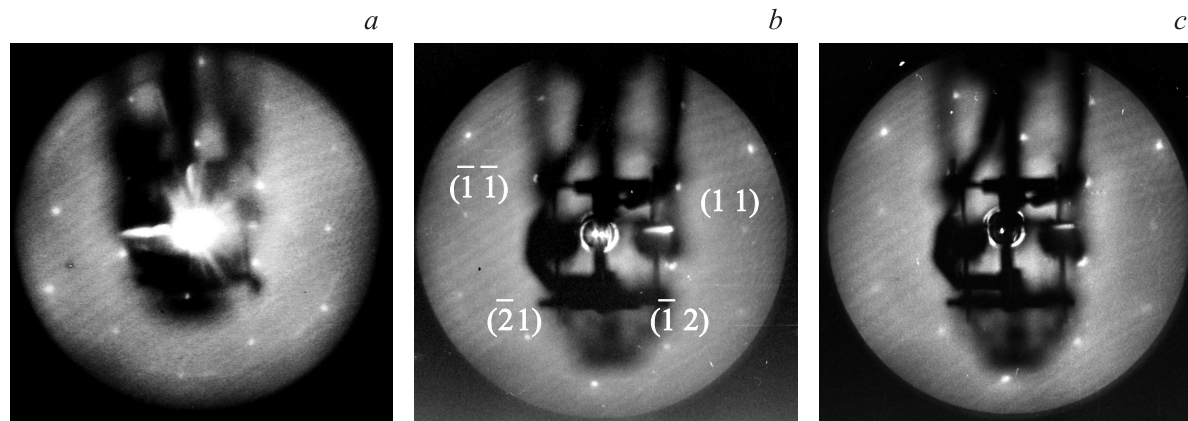


Рис. 1. Картины ДМЭ в процессе рекристаллизации платиновой фольги при энергии первичных электронов 225 eV. *a* — пять циклов отжига при температуре 1170 К в СВВ и ≈ 900 К в кислороде; *b* — десять циклов отжига при температуре 1770 К в СВВ и ≈ 1000 К в кислороде; *c* — двенадцать циклов отжига при температуре 1870 К в СВВ и ≈ 1000 К в кислороде.

что свидетельствует о несовершенной атомной структуре поверхности фольги. Кроме того, на картине дифракции видны дугообразные рефлексы, свидетельствующие о присутствии на поверхности платины пленки сегрегированного углерода. Средняя величина разориентации решетки графита составляет $\sim \pm 15^\circ$ относительно направления $[112]$ поверхности Pt(111). По существу, это латеральная разориентация решетки графита относительно решетки платины. Анализ интенсивностей и формы Оже-линий углерода и платины подтверждает, что поверхностный слой содержит значительное количество атомов углерода в форме графита. Если это монослойная пленка сегрегированного графита, то она занимает около 50% площади поверхности подложки. Причем, как следует из данных ДМЭ, двумерная решетка графита в разных островках может иметь разную азимутальную ориентацию относительно решетки Pt.

На рис. 1, *b* приведена картина ДМЭ, полученная от поверхности образца после десяти циклов отжига при температуре 1770 К в СВВ и 1000 К в кислороде. Видно, что дугообразные рефлексы исчезли, а рефлексы платины стали практически точечными. Что касается углерода на поверхности фольги Pt, то по данным ЭОС он отсутствует (с точностью метода 1–2%). Подобная картина соответствует чистой и совершенной монокристаллической поверхности Pt(111)– 1×1 . Однако для того чтобы судить о монокристалличности поверхности всего образца фольги, необходимо привлечь зондовые методы, такие как сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомная силовая микроскопия (АСМ).

На рис. 1, *c* приведена картина ДМЭ, полученная от поверхности образца после двенадцати циклов отжига при температуре 1870 К в СВВ и 1000 К в кислороде. Видно, что дугообразных рефлексов нет, как и на рис. 1, *b*, а рефлексы Pt вновь стали более широкими, размытыми (рис. 1, *a*). Это свидетельствует о том, что решетка поверхности платины стала менее совершенной.

3.2. Рельефы поверхности, полученные методом АСМ. На рис. 2, *a, c* показаны АСМ-изображения поверхности рекристаллизованной фольги в различных масштабах. На рис. 2, *b, d* — соответствующие профили поверхности. Эти рисунки соответствуют образцу платины, от которого была получена картина ДМЭ, представленная на рис. 1, *c*. В дальнейшем будем называть его образцом № 1. Из рис. 2, *a, b* видно, что поверхность фольги образована отдельными кристаллитами, латеральные размеры которых порядка $100 \mu\text{m}$, а высота вертикального рельефа не превышает $0.5 \mu\text{m}$. Это свидетельствует о том, что поверхность фольги в данном масштабе состоит из очень пологих холмов, в дальнейшем будем ее называть условно-плоской.

В методе ДМЭ длина когерентности составляет величину порядка 100 \AA , это много меньше латеральных размеров кристаллитов. Поэтому выполнено одно из условий получения картины ДМЭ. Толщина фольги $20 \mu\text{m}$, это означает, что фольгу образуют плоские кристаллиты. Первичный пучок электронов имеет диаметр около 1 mm, т.е. он покрывает сразу несколько кристаллитов. Поскольку картина дифракции такая же, как для монокристалла, это означает, что ориентация решетки примерно одинакова для всех кристаллитов. Возможная разориентация, оцениваемая из размера рефлексов в направлении, перпендикулярном радиальному, составляет величину около 1° . Именно это обстоятельство позволяет получать совершенные (с большой интенсивностью) картины ДМЭ.

На рис. 2, *c* показан участок поверхности фольги, обведенный квадратом на рис. 2, *a*. Для участка $400 \times 400 \text{ nm}$ (рис. 2, *c*) вертикальное отклонение составляет несколько \AA . Это иллюстрирует рис. 2, *d*, где показан профиль рельефа этого участка поверхности по линии *C–D*, с наибольшим отклонением по высоте. По нашему мнению, вертикальное отклонение 5 \AA от плоскости связано с островком адсорбированных атомов, который образовался в процессе переноса образца из СВВ уста-

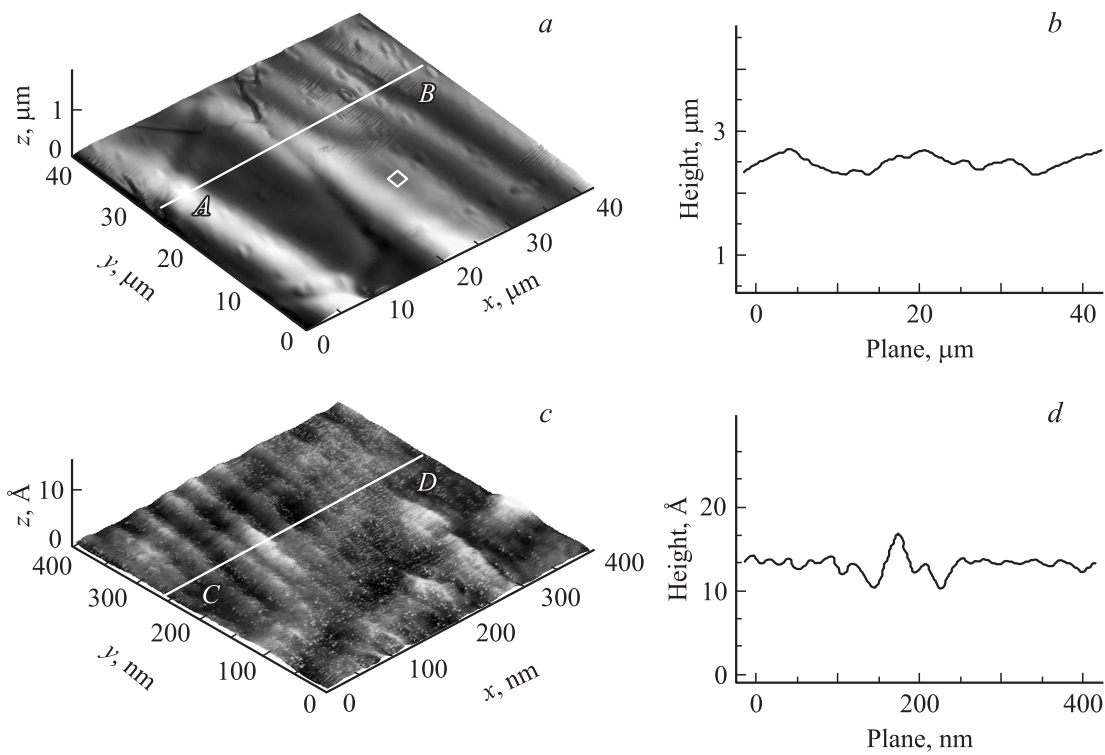


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности фольги Pt(111) в различных масштабах (a, c) и профили рельефа поверхности по линии A–B (b) и по линии C–D (d).

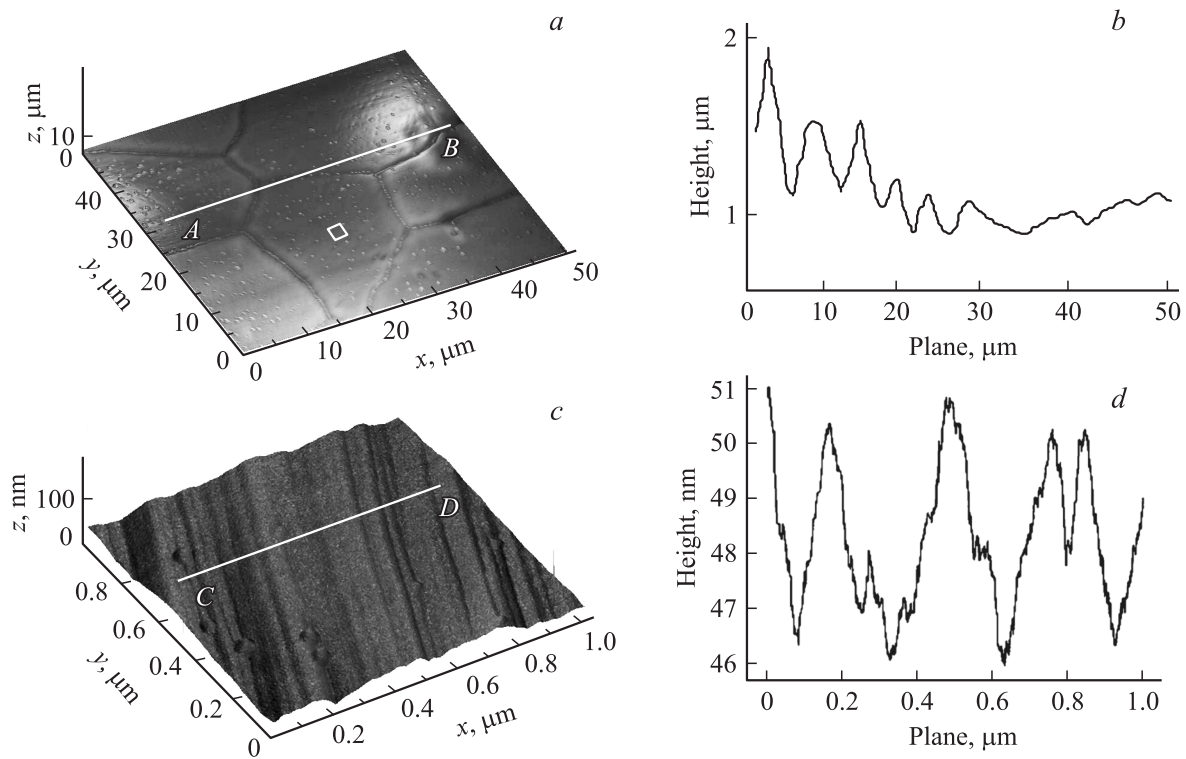


Рис. 3. АСМ-изображение гофрированной поверхности фольги Pt(111) в различных масштабах (a, c) и профили рельефа поверхности по линии A–B (b) и по линии C–D (d).

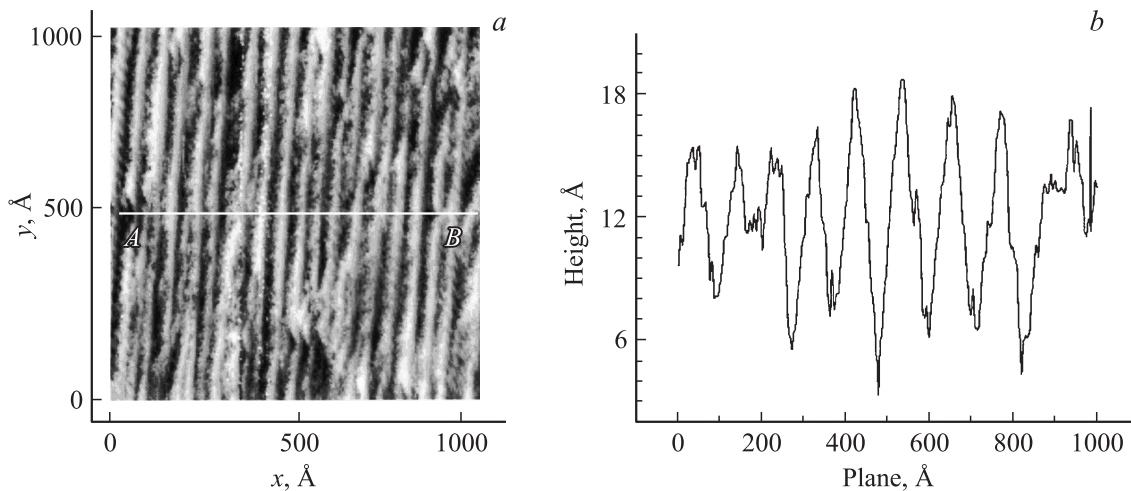


Рис. 4. СТМ-изображение поверхности гофрированного участка рекристаллизованного образца Pt(111) (*a*) и профиль этого участка по линии *A–B* (*b*).

новки ДМЭ–ЭОС в установку для измерения рельефа поверхности методом АСМ. На рис. 2, *c* все-таки видна некоторая ребристость рельефа, но поскольку отклонения по высоте не превосходят 1 \AA , мы считаем этот участок поверхности атомно-гладким. Анализ топограмм участков поверхности, подобных участку, изображенному на рис. 2, *c*, показал, что атомно-гладкие участки составляют более 50% общей площади поверхности.

Помимо атомно-гладких поверхностей нам удалось получить также образец фольги платины с гофрированной поверхностью (образец № 2). На рис. 3, *a–d* приведены АСМ-изображения и профили рельефа таких поверхностей. Поверхности принадлежат образцам, которые отличаются от образца № 1 режимами механической полировки и температурного отжига.

На рис. 3, *a* показана топограмма участка поверхности $50 \times 50 \mu\text{m}$. Видно, что поверхность гофрирована, вертикальные размеры гофров примерно $0.5\text{--}1 \mu\text{m}$, а расстояние между ними составляет примерно $5 \mu\text{m}$. Это особенно хорошо видно из рис. 3, *b*, на котором показан профиль рельефа, измеренный по линии *A–B*. Отметим, что на крупные гофры в ряде случаев накладываются более мелкие, а углы при вершине гофров примерно одинаковые ($\sim 160^\circ$).

На рис. 3, *c* представлена топограмма участка поверхности $1 \times 1 \mu\text{m}$. Этот участок поверхности составляет часть участка, показанного на рис. 3, *a*. Видно, что и этот участок поверхности также гофрированный, с размерами гофров по вертикали $2\text{--}5 \text{ nm}$ и расстояниями между ними $0.1\text{--}0.3 \mu\text{m}$. Это наглядно иллюстрирует рис. 3, *d*, на котором показан профиль рельефа, измеренный по линии *C–D* (рис. 3, *c*). Отметим, что и в этом случае на крупные гофры накладываются более мелкие, углы при вершине гофров примерно одинаковые и составляют уже отмеченную выше величину $\sim 160^\circ$. Анализ топограмм различных участков поверхности образца № 2 показал,

что гофрированные участки поверхности составляют более 50% общей площади поверхности образца.

3.3. Рельефы поверхности, полученные методом СТМ. Результаты СТМ-измерений образца № 1 показаны на рис. 4, *a, b*. Помимо атомно-гладких участков поверхности нам удалось зафиксировать и для образца № 1 участок поверхности с гофрированным рельефом. На рис. 4, *a, b* приведены СТМ-изображения и профиль рельефа такого участка по линии *A–B*. Из рис. 4, *a* видно, что поверхность участка состоит из эквидистантных гофров. Расстояние между гофрами равно примерно 130 \AA . Профиль рельефа поверхности этого участка по линии *A–B* (рис. 4, *b*) показывает, что вертикальные размеры гофров варьируются в пределах $5\text{--}10 \text{ \AA}$. Величина угла при вершине гофра $\sim 160^\circ$, что совпадает с углами при вершинах гофров на поверхностях второго образца, измеренными методом АСМ (рис. 3).

4. Обсуждение результатов

Атомная структура поверхностей образца № 1 близка к структуре поверхности монокристалла Pt(111) 1×1 . Такие образцы фольг, по нашему мнению, могут быть использованы в дальнейшем как подложки для выращивания монослойных наноразмерных островковых структур окислов металлов, перспективных для изготовления наносенсоров — газоанализаторов [13–15].

Топограммы образцов с гофрированными поверхностями статистически подобны на микро- и наноуровнях. У них одинаковое соотношение между вертикальными и горизонтальными размерами гофров, а также углы при вершинах гофров. Подобный рельеф обладает фрактальными свойствами [5, 22, 23]. Фрактальные поверхности по сравнению с евклидовыми имеют большую площадь, что может быть использовано в гетерокатализе. Наличие

наноразмерных гофров на поверхности может дополнительно ускорять определенные реакции и тем самым улучшать каталитические свойства [12].

Фольги с гофрированной поверхностью также могут быть перспективны для укладки на их поверхности полимерных макромолекул, в том числе фрагментов ДНК и РНК, что может быть актуально при создании биосенсорных устройств.

Фольги с гофрированными поверхностями могут быть также использованы и для укладки нанотрубок, что может представлять интерес для эмиссионной электроники [18].

Таким образом, путем варьирования режимов прокатки, полировки, очистки и отжига Pt-фольг в сверхвысоком вакууме нам удалось получить образцы с поверхностями различной степени совершенства: преимущественно атомно-гладкими и преимущественно гофрированными. На наш взгляд, подобные материалы могут быть использованы в гетерокатализе, наноэлектронике и в других областях.

Список литературы

- [1] L.E. Levine, R. Thomson. *Mater. Sci. Eng. A* **400–401**, 202 (2005).
- [2] D.E. Kramer, M.F. Savage, L.E. Levine. *Acta Mater.* **53**, 4655 (2005).
- [3] M. Zaiser, F. Madani, V. Koutsos, E.C. Aifantis. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 195 507 (2004).
- [4] С.А. Князев, В.Е. Корсуков. *ФТТ* **47**, 876 (2005).
- [5] В.Л. Гиляров, В.Е. Корсуков, П.Н. Бутенко, В.Н. Светлов. *ФТТ* **46**, 1806 (2004).
- [6] С.А. Князев, В.Е. Корсуков, М.М. Корсукова, И.И. Пронин, К. Schierbaum. *ЖТФ* **77**, 140 (2007).
- [7] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **49**, 1392 (2007).
- [8] M. Cai, L.E. Levine, S.C. Langford, J.T. Dickinson. *Mater. Sci. Eng. A* **400–401**, 476 (2005).
- [9] В.И. Бетехтин, П.Н. Бутенко, В.Л. Гиляров, А.Г. Кадомцев, В.Е. Корсуков, М.М. Корсукова, Б.А. Обидов. *ФТТ* **50**, 1800 (2008).
- [10] И.Н. Севостьянова, С.Н. Кульков. *ЖТФ* **73**, 2, 81 (2003).
- [11] Y. Uesugi-Saitow, M. Yata. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 256 104-1 (2002).
- [12] S. Vajda, M.J. Pellin, J.P. Greeley, Ch.L. Marshall, L.A. Curtiss, G.A. Ballentine, J.W. Elam, S. Catillon-Mucherie, P.C. Redfern, F. Mahmood, P. Zapol. *Nature Mater.* **8**, 213 (2009).
- [13] F. Sedona, G.A. Rizzi, S. Agnoli, F.X. Llabres, I. Xamena, A. Papageorgiou, D. Osterman, M. Sambì, P. Finetti, K. Schierbaum, G. Granozzi. *Phys. Chem. B* **109**, 24 411 (2005).
- [14] S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer. *Progr. Surf. Sci.* **73**, 117 (2003).
- [15] U. Berner, K.-D. Schierbaum. *Phys. Rev. B* **65**, 235 404-1 (2002).
- [16] О.Ф. Поздняков, А.О. Поздняков, В.Р. Регель. *ФТТ* **47**, 924 (2005).
- [17] O.F. Pozdnyakov, A.O. Pozdnyakov, B. Schmaltz, C. Mathis. *Polymer* **47**, 1028 (2006).
- [18] E.O. Popov, A.A. Pashkevich, A.O. Pozdnyakov, O.F. Pozdnyakov. *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**, 745 (2008).
- [19] J.W. May. *Surf. Sci.* **17**, 267 (1969).
- [20] H. Ueta, M. Saida, Ch. Nakai, Y. Yamada, M. Sasaki, S. Yamamoto. *Surf. Sci.* **560**, 183 (2004).
- [21] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. *Введение в физику поверхности*. Наука, М. (2006). 490 с.
- [22] B.B. Mandelbrot. *Int. J. Fracture* **138**, 13 (2006).
- [23] A. Arneodo, E. Bacry, J.F. Muzy. *Physica A* **213**, 232 (1995).