

Оптимизация конфигурации мишени установки магнетронного напыления для синтеза тонкопленочного Pt/C композита для электродов электрохимических сенсоров

Е.А. Медведева, *А.М. Баранов
Смоленск, ФГУП «СПО «Аналитприбор», ул. Бабушкина, д.3
e-mail: elenamedvedeva78@mail.ru
*МАИ (НИУ), Москва. Волоколамское шоссе, д. 4
e-mail: baranov_64@mail.ru

Приведены результаты оптимизации конфигурации мишени установки магнетронного напыления для формирования тонких пленок Pt/C на фторопластовой подложке для дальнейшего использования данных пленок в качестве электродов в электрохимических сенсорах.

Optimization of the configuration of the target magnetron sputtering installation for the synthesis of thin-film Pt/C composite for electrodes of electrochemical sensors. E.A. Medvedeva, A.M. Baranov. The optimization of target magnetron sputtering installation is described. This installation is used for the formation of thin films of Pt/C on a PTFE substrate for further application of these films as electrodes in electrochemical sensors.

Измерение концентрации токсичных газов актуально в технологии производства материалов и приборов электронной техники. Наибольшему риску воздействия подвергаются работники предприятий по очистке сточных вод, шахтеры, металлурги, работники химических предприятий и др.

В связи с этим, идет постоянная разработка полноценных, недорогих, портативных датчиков, появилась потребность в новых типах химических датчиков с повышенной чувствительностью и селективностью. Из многообразия химических газовых сенсоров, таких как электрохимические, опико-абсорбционные, термокаталитические, фотоионизационные, полупроводниковые, достаточной точностью и селективностью обладают только электрохимические сенсоры.

Электрохимические сенсоры (ЭХС) (рис.1) – это специальные устройства, в которых аналитический сигнал обеспечивается протеканием электрохимического процесса [1].

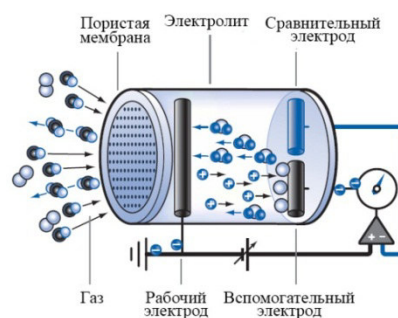


Рис. 1. Общая схема электрохимического сенсора.

Ток, вырабатываемый при электрохимической реакции детектируемого токсичного газа на катализаторе рабочего электрода, согласно закону Фарадея, прямо пропорционален концентрации газа. Поэтому концентрация этого газа может быть определена измерением величины тока.

В электрохимическом сенсоре определяемый компонент реагирует с чувствительным слоем непосредственно на рабочем электроде. Поэтому рабочий электрод должен одновременно выполнять несколько функций, обеспечивающих работу ЭХС: иметь

способность пропускать газ, играть роль катализатора, обладать высокой электропроводностью и не допускать вытекания жидкого электролита.

Рассмотрим вкратце процессы происходящие на рабочем электроде ЭХС. Газ проникает внутрь сенсора через газопроницаемую мембрану. На границе металлического электрода с раствором имеют место два связанных между собой явления: 1 - адсорбция, т.е. изменение концентрации компонентов раствора вблизи поверхности электрода; 2 – пространственное разделение зарядов, формирующее двойной электрический слой и создающее в нем электрическую разность потенциалов. Реакция взаимодействия газа с адсорбированным кислородом происходит на трехфазной границе раздела электролит-газ – катализатор. В результате прохождения электрохимической реакции в ячейке начинает протекать ток. Сила тока в ячейке будет пропорциональна его концентрации.

Несмотря на развитие различных подходов к технологии изготовления электродов, основными материалами по-прежнему остаются электроды на основе благородных металлов. Чаще всего - платина и золото. Выбор данных материалов основан на таких свойствах как, коррозионная стойкость и стабильность при поляризации. Платина, кроме того, является самым эффективным катализатором для сероводорода и угарного газа.

Недавно была разработана технология магнетронного нанесения тонкопленочных нанокompозитных катализаторов на основе платины и аморфного углерода (графита) для создания рабочих электродов ЭХС, которая обеспечивает улучшение воспроизводимости параметров электродов [2,3]. Добавление аморфного углерода в матрицу электродного композита, как высоко инертного материала с хорошей стабильностью во многих кислотах, растворителях и электролитах и обладающего высокой электрической проводимостью, обеспечивает развитие поверхности катализатора и пористости каталитического слоя, увеличивает способность к восстановлению кислорода и т.д. Отметим, что платина и графит не принимают участия в окислительно-восстановительном процессе, а являются лишь носителями атомарного кислорода.

Для нанесения нанокompозитных катализаторов на подложки помимо плазменного напыления, широко используются такие методы как трафаретная печать, химическое осаждение, микролитография и др. Эти методы нанесения катализатора не всегда подходят для массового производства, из-за высоких затрат на производство и стоимости каталитического агента-платины (т.к. толщина нанокompозитного слоя составляет десятки микрометров). Кроме того при использовании данных методов основной проблемой является чистота катализатора. В то же время, вакуумные методы нанесения нанокompозитных катализаторов позволяют уменьшить толщину каталитического слоя, что позволяет уменьшить расход платины до уровня меньше, чем $1,0 \text{ мг/см}^2$ и обеспечить высокую чистоту слоев благодаря отсутствию в камере распыления посторонних примесей.

Преимуществом магнетронного распыления с точки зрения свойств нанокompозитных каталитических слоев является: возможность получать тонкопленочные покрытия из двух и более материалов в любых соотношениях, регулировать толщину напыляемого слоя, а значит, и его проводимость. Свойства материалов на основе аморфного углерода могут сильно изменяться в зависимости от соотношения между концентрацией sp-, sp²- и sp³- состояний атомов углерода [4]. Поэтому для получения графитоподобных слоев углерода методом магнетронного получения необходимо использовать графитовую мишень.

Тонкие пленки Pt/C композита получали на установке «Элато 600-Р» («Изовак») снабженной DC магнетроном и системой вращения подложкодержателя. Осаждение пленок производилось в атмосфере аргона при давлении $\sim 10^{-1}$ Па. Режим распыления: $U = 500\text{В}$, $I = 200\text{мА}$, $t = 20$ мин.

Интенсивность эрозии в зоне бомбардировки мишени ионами рабочего газа не равномерна – наибольший размер зоны наблюдается в месте увеличения удельного потока мощности. Как правило, зона эрозии мишени – канавка – образуется между полюсами магнитов.

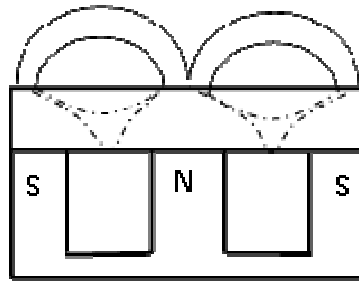


Рис. 2. Схематическое изображение конфигурации магнитного поля (сплошные линии) и формы эрозионной канавки (пунктирные линии) в сбалансированном магнетроне.

С целью оптимизации расхода дорогостоящей платины, в качестве мишени было решено применить составную платино-графитовую мишень, состоящую из графитовой проводящей подложки и нескольких полос платины расположенных непосредственно в центре зоны эрозии (рис.3). Центр и размер зоны эрозии определяли экспериментально, распыляя графитовую мишень в течение нескольких суток.

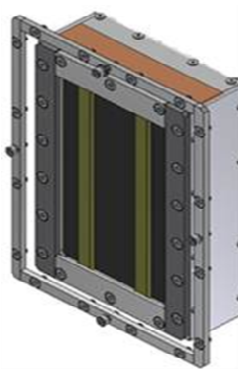


Рис. 3. Магнетрон, с установленной платино-графитовой мишенью.

Изменяя соотношение площадей Pt/C можно управлять концентрацией платины в составе композита. Так при соотношении площадей $S_1/S_2 = 1,4$ процентное соотношение веса платины в композите составляет 90%, а при соотношении $S_1/S_2 = 2,7$ – 70%.

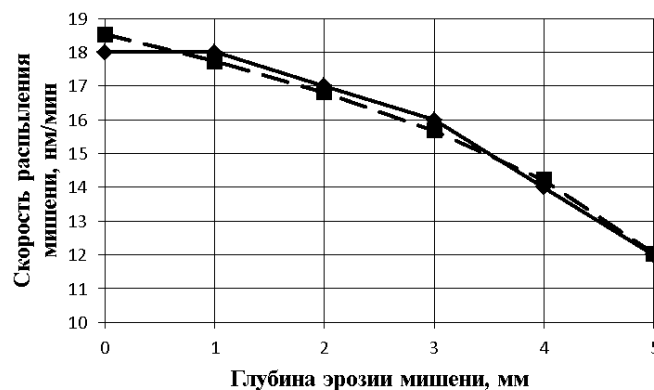


Рис. 4. Зависимость скорости распыления композитной мишени в зависимости от глубины её эрозии: сплошная линия – экспериментальные данные, пунктирная линия – расчетные.

На рис.4 приведена зависимость скорости распыления композитной мишени в зависимости от глубины её эрозии.

Исходя из полученной зависимости, можно заключить, что глубина эрозии мишени до 1 мм никак не сказывается на скорости распыления, однако последующее увеличение глубины

приводит к резкому снижению скорости распыления. Для автоматического управления процессом распыления была выведена зависимость скорости распыления мишени в зависимости от глубины эрозии мишени.

Рациональным решением для определения непосредственных взаимосвязей являлось построение регрессионных зависимостей скорости напыления от эрозии мишени на основании экспериментов и использование полученных уравнений регрессии в качестве необходимых математических моделей.

Величина эрозии мишени контролировалась в диапазоне от 0 до 5мм с шагом 1 мм. На каждом этапе эксперимента фактические значения эрозии и соответствующие им значения скорости распыления фиксировались троекратно.

Экспериментальные данные подверглись дальнейшей статистической обработке. Согласно данным эксперимента было получено уравнение регрессии, отражающее зависимость скорости распыления от толщины платиновой полосы, поскольку оценка данного параметра наиболее точна. Кроме того коэффициент распыления платины в 7-8 раз превышает коэффициент распыления углерода, в связи с чем логично оценивать именно уменьшение толщины платиновой полосы.

Результаты представлены на рисунке (пунктирная линия).

Уравнение регрессии:

$$v = 12.031 \cdot d^{0.241}$$

Таким образом, для каждой толщины полосы платины можно рассчитать свое время распыления в зависимости от требований к толщине пленки и внести изменения в технологический процесс.

На основании полученных результатов было сделано заключение, что толщина платиновой полосы должно быть не более 5 мм, так как при изменении глубины мишени при распылении на большую величину приводит к уменьшению скорости роста пленок на 35% по отношению к первоначальному значению. Поскольку данный параметр напрямую связан с толщиной получаемого пленки, пропорционально указанному значению возрастает и время распыления, что приводит к увеличению производственных расходов в связи с увеличением времени работы установки.

В результате исследования была проведена оптимизация формы платиновых вставок на составной мишени. Была выбрана мишень представляющая собой комбинацию платиновых полос(Пл-99,93) размерами 4x10x157 размещенных на графитовой плоской мишени МПГ-7 размером 157x95x6.

Литература

1. Ю. Г. Власов, Ю. Е. Ермоленко, А. В. Легин, А. М. Рудницкая, В. В. Колодников. Химические сенсоры и их системы. Журнал аналитической химии, 2010, том 65, № 9, с. 900–919
2. E. Medvedeva, A. Baranov, A. Somov, Design and investigation of thin film nanocomposite electrodes for electrochemical sensors. Sensors and Actuators B: Chemical. 236 (2016) 858–864.
3. Е.А.Медведева. Магнетронное напыление электродов электрохимических газовых датчиков. Датчики и системы, №10 (2014) 50-53.
4. V. V. Sleptsov, A. A. Kuzin, G. F. Ivanovsky, V. M. Elinson, S. S. Gerasimovich, P. E. Kondrashov, A. M. Baranov, Optical properties and phase composition of α -C: H films, J. Non-Crystalline Solids. 136 (1991) 53-59.