

Регулирование структурного состояния WSe_x/C нанопокровов, формируемых методом импульсного лазерного осаждения

**С. Н. Григорьев, В. Ю. Фоминский, В. Н. Неволин,
Р. И. Романов, М. А. Волосова**

Сформулированы требования к новому типу наноматериалов на основе дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), перспективных для создания относительно дешевых и эффективных катализаторов электрохимических процессов восстановления водорода. Исследована возможность реализации ряда важных требований к структуре этих материалов на примере тонкопленочных покрытий, содержащих диселенид вольфрама и углерод. Покрытия WSe_x/C получены методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО), которое проводили в инертном и реактивном (CH₄) газе в стандартной конфигурации и с применением противокапельного экрана. В ряде случаев на подложку подавали постоянное низковольтное или импульсное высоковольтное смещение, которое инициировало ионную бомбардировку покрытий. Установлены факторы, оказывающие важное влияние на химический состав, морфологию и топографию поверхности покрытий. Определены режимы формирования развитой поверхности, содержащей высокую плотность краевых состояний WSe₂ фазы, что является необходимым условием реализации высокой каталитической активности и производительности ДПМ-содержащих нанокатализаторов. Углеродная фаза с преобладанием sp² состояний необходима для обеспечения эффективного токопрохождения в объеме сформированных слоев.

Ключевые слова: дихалькогениды переходных металлов, нанокатализаторы, импульсное лазерное осаждение, электрохимия, восстановление водорода.

Введение

Поиск и разработка новых относительно дешевых материалов, не содержащих дорогостоящих металлов платиновой группы и при этом проявляющих высокую каталитическую активность в электрохимических реакциях восстановления водорода, — одна из наиболее актуальных проблем водородной энергетики. В последнее время начинают развиваться исследования по синтезу наноструктурированных материалов на основе дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), которые обладают необходимым потенциалом и перспективой для решения этой проблемы [1]. Среди ДПМ материалов наибольший интерес представляют дисульфиды и диселениды молибдена и вольфрама. Интерес к этим материалам как альтернативе катализаторов на основе благородных металлов ранее практически отсут-

ствовал, так как объемные образцы этих материалов не проявляли заметной каталитической активности в реакции восстановления водорода. Однако современные исследования показали, что при определенной структурной организации на поверхности ДПМ материалов можно реализовать высокую плотность каталитически активных состояний для инициирования процессов выделения водорода [2–4]. ДПМ материалы обладают оригинальной слоистой структурой, в которой каждый слой состоит из сэндвича, содержащего один “лист” атомов металла и двух “листов” атомов халькогена. В кристаллической решетке эти слои (базисные плоскости) удалены друг от друга на относительно большое расстояние и удерживаются слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Согласно современным представлениям каталитически активными оказываются “краевые” состояния, образующиеся при разрезании ламинарной

упаковки перпендикулярно ориентации базисных плоскостей. Согласно расчетам на краевых состояниях наиболее каталитически активными могут быть атомы металла, в окружении которых отсутствуют атомы халькогена [5].

Для получения достаточно эффективных ДПМ-содержащих каталитических материалов необходимо формировать структуру, в которой краевые состояния на поверхности существенно преобладают над локальными участками из базисных плоскостей. Это условие может достигаться как за счет повышения плотности активных состояний, так и за счет увеличения площади поверхности, то есть развитого рельефа или специальной морфологии. При этом необходимо учитывать, что эффективность каталитических процессов зависит и от скорости транспорта заряда к месту реакции. ДПМ материалы обладают полупроводниковым типом проводимости, а их сопротивление зависит от структуры и химического состава. Наилучшее токопрохождение реализуется вдоль базисных плоскостей и ухудшается на дефектах и границах зерен. Повышение концентрации атомов халькогена выше стехиометрической ($x > 2$) также способствует уменьшению сопротивления [6]. Ускорение токопрохождения также может достигаться за счет формирования композитного материала, содержащего ДПМ фазу и углерод с достаточно высокой концентрацией sp^2 связей в углеродной матрице [7]. Углеродная матрица полезна также с точки зрения повышения прочностных характеристик ДПМ-содержащего катализатора [8].

Особенности структурообразования тонкопленочных ДПМ-содержащих материалов при использовании метода ИЛО в стандартной конфигурации исследованы ранее применительно к решению проблемы формирования антифрикционных покрытий (например, [9, 10]). По основным характеристикам (тип текстуры, топография поверхности, химическое состояние ДПМ фазы и углеродной матрицы) качественные антифрикционные покрытия принципиально не удовлетворяют требованиям, предъявляемых к ДПМ-содержащим катализаторам. Поэтому для получения материалов на основе WSe_2 и углерода, перспективных для формирования электрокатализаторов восстановления водорода, проведена модернизация метода ИЛО, обеспечивающая осаждение атомарным потоком из лазерного факела с варьируемыми характеристиками, а также ассистирование ИЛО процесса плазмохимическим осаждением и ионной бомбардировкой.

Цель работы — исследование возможностей варьирования структурного состояния и химического состава тонкопленочных слоев на основе диселенида

вольфрама и углерода с учетом требований к электрокатализаторам восстановления водорода на основе ДПМ материалов.

Методика эксперимента

Принципиальная схема экспериментальной установки, использованной для получения WSe_x/C пленок, представлена на рис. 1. Лазерное облучение WSe_2 мишени проводили импульсами наносекундной длительности с длиной волны 1,06 мкм с энергией 30 мДж. Плотность энергии облучения мишени составляла ~ 8 Дж/см². Лазерно-иницированный факел направляли на подложку, установленную на расстоянии 5 см от мишени. Камеру для осаждения откачивали до давления не выше 10^{-4} Па. В ряде случаев между мишенью и подложкой устанавливали противокапельный экран. Для увеличения скорости осаждения WSe_x пленки в теневой области за экраном в камеру напускали буферный (инертный) газ — аргон. Давление аргона варьировали в интервале 2–10 Па, температуру подложки — в интервале от комнатной до 200 °С. Газ усиливал эффект рассеяния атомов W и Se в теневую область. Потенциал подложки изменяли от 0 до –200 В.

Для получения композитных пленок, содержащих WSe_x и углерод, в камеру для осаждения напускали

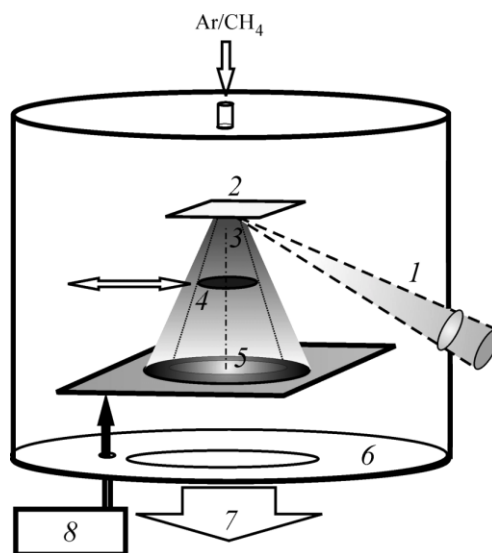


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для получения WSe_x пленок: 1 — лазерный луч; 2 — мишень из диселенида вольфрама; 3 — лазерный факел; 4 — противокапельный экран; 5 — теневая область на подложке для осаждения; 6 — вакуумная камера; 7 — система вакуумной откачки; 8 — источник питания.

смесь газов аргона и метана. Давление смеси варьировали в диапазоне 2,5 – 10 Па. Активирование метана достигалось подключением импульсного высоковольтного напряжения частотой 10^4 Гц и амплитудой до 3 кВ.

Пленки осаждали на подложки из полированного кремния и кристаллов NaCl. Химический состав пленок определяли методом спектроскопии резерфордского обратного рассеяния ионов гелия. Структуру пленок, осажженных на кристаллы соли, исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микродифракции (МД). Для этого пленки высаживали в воде на металлические сетки и переносили в микроскоп. Пленки на кремниевых подложках исследовали методами сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также спектроскопией комбинационного рассеяния света (КРС). Длина волны лазерного излучения составляла 473 нм. Диаметр анализирующего лазерного пучка не превышал 200 нм.

Для анализа интенсивности ионной бомбардировки пленок при ИЛО использовали традиционную зондовую методику. Ионный зонд устанавливали вместо подложки, и с его помощью проводили измерение ионных импульсов, возникающих при импульсном лазерном облучении WSe_2 мишени. Смещение на зонде составляло –40 В. Ионный сигнал регистрировали запоминающим осциллографом, который запускался от блока управления лазером.

Результаты и их обсуждение

ИЛО в стандартной конфигурации

ИЛО в стандартной конфигурации в вакуумных условиях сопровождалось достаточно эффективной бомбардировкой растущего WSe_x слоя ионами лазерной плазмы (рис. 2). Согласно результатам исследования энергетических характеристик ионного потока максимальная энергия ионов в вакууме могла достигать 500 эВ. В нейтральной компоненте лазерной плазмы также присутствуют частицы с достаточно высокой энергией [11]. В результате такой бомбардировки эффективно протекал процесс селективного распыления селена ($x < 2$), а величина соотношения смещение/атом (смещ./ат.) заметно превышала единицу. Дозу бомбардировки и энергетическое распределение ионов при таком способе осаждения можно варьировать путем использования буферного газа заданного давления (рис. 2). В результате торможения осаждаемого потока буферным газом селективное распыление селена прекращалось, а химический

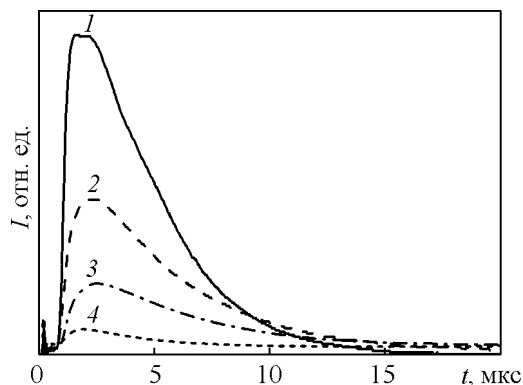


Рис. 2. Ионные импульсы лазерной плазмы при импульсном лазерном осаждении в вакууме (1) и в аргоне при давлении, Па: 2 – 2, 3 – 5, 4 – 10.

состав пленок при давлении аргона 5 – 7 Па приближался к стехиометрическому ($x = 2$).

Структурные ПЭМ/МД исследования пленок WSe_x показали, что естественная бомбардировка высокоэнергетичными частицами при ИЛО в вакууме способна инициировать рост слоистой структуры, в которой базисные плоскости ориентированы перпендикулярно поверхности подложки. Бомбардировка относительно слабо разрушает зародыши той фазы, в которой базисные плоскости ориентированы перпендикулярно поверхности подложки. Большая часть ионов может относительно легко проникать (каналировать) между базисными плоскостями, удаленными на достаточно большое расстояние друг от друга. На рис. 3а приведены ПЭМ/МД изображения пленки $WSe_{1,3}$ толщиной ~20 нм. На картине микродифракции наряду с серией диффузно уширенных отражений явно выделяются относительно узкие рефлексы от базисных плоскостей (межплоскостное расстояние 0,65 нм). ПЭМ изображение состояло из чередующихся темных и светлых нитевидных фрагментов, которые характеризовались определенной упорядоченностью в областях размером до 2 нм. Расстояние между нитевидными фрагментами составляло 0,6 – 0,7 нм, что совпадало с межплоскостными расстояниями (002) в гексагональной решетке фазы $2H-WSe_2$.

ПЭМ/МД исследования WSe_2 пленок толщиной ~20 нм, полученных методом ИЛО в буферном газе (рис. 3б), показали, что понижение эффективности бомбардировки высокоэнергетическими частицами обуславливало изменение типа текстуры пленок. Дифракционные отражения от базисных плоскостей становились слабо выраженными и диффузно уширенными, а контраст ПЭМ изображения состоял в основном из мелких светлых и темных точек. Известно [12], что при определенных условиях ионной

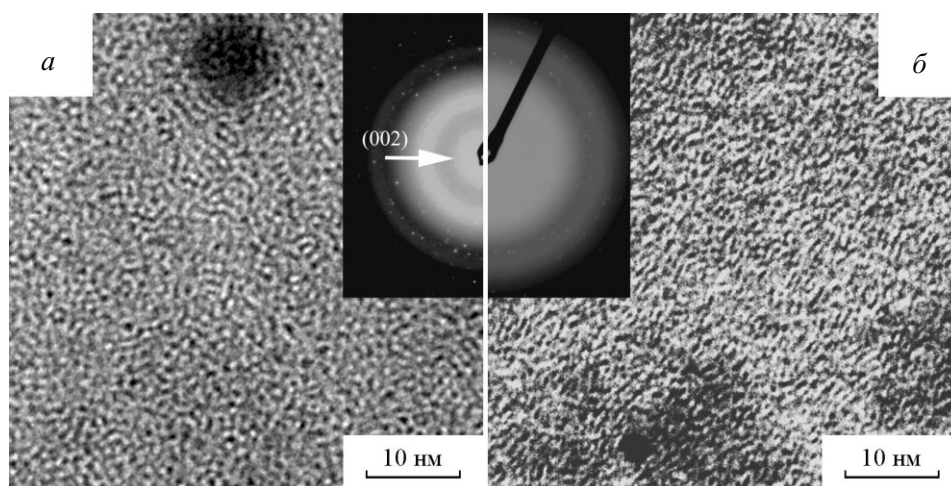


Рис. 3. ПЭМ изображения высокого разрешения и МД картины тонких WSe_x пленок, полученных методом ИЛО в вакууме (а) и в аргоне при давлении 5 Па (б).

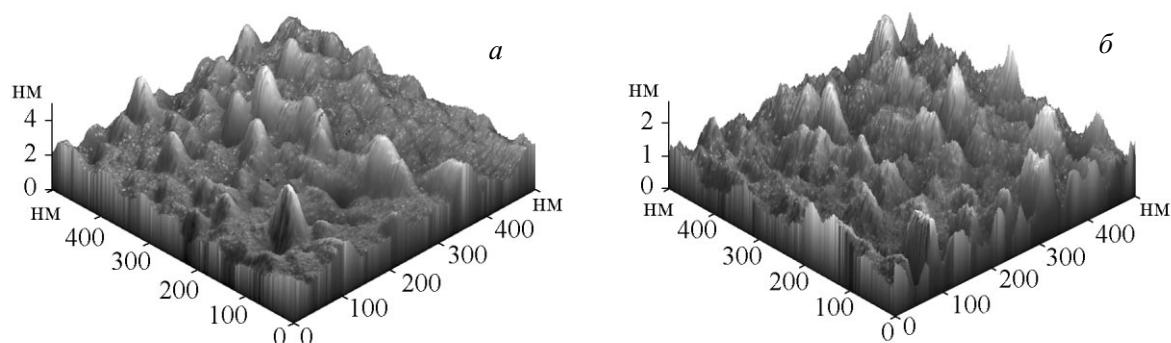


Рис. 4. АСМ изображения поверхности тонких WSe_x пленок, полученных методом ИЛО в вакууме (а) и в аргоне при давлении 5 Па (б).

бомбардировки, вызывающей примерно 1 смещ./ат., реализуются условия для эффективного роста ДПМ покрытий с базисной ориентацией, при которой атомные плоскости (002) упаковываются параллельно поверхности подложки. Слабая бомбардировка необходима для активирования поверхности базисной плоскости, которая при качественной (бездефектной) упаковке атомов инертна по своей природе. Условия оптимальной бомбардировки могут быть реализованы и при ИЛО в буферном газе при определенном давлении [13].

Различия в условиях роста тонких WSe_x пленок, получаемых методом ИЛО в вакууме и в буферном газе, обуславливали изменение топографии поверхности. Пленки, полученные ИЛО в вакууме, обладали более развитой нано-шероховатостью поверхности, чем пленки, полученные в буферном газе (рис. 4а, б). При осаждении в буферном газе мог доминировать послойный рост пленок, так что базисные плоскости располагались параллельно поверхности подложки.

В условиях доминирующего послойного роста пленок в буферном газе шероховатость поверхности оказывается естественным образом меньше, чем в случае хаотического роста нанофрагментов, в которых базисные плоскости ориентированы перпендикулярно поверхности подложки, при ИЛО в вакууме.

Следует отметить, что точечные рефлексы на картинах микродифракции на рис.3 соответствовали отражениям от кристаллических включений β -W. Эти включения возникли в результате осаждения частиц, образующихся при лазерном облучении синтезированной мишени WSe_2 [8]. При увеличении толщины пленки частицы субмикронных и нанометровых размеров могут оказывать существенное влияние на структурообразование WSe_x . В [14, 15] установлено, что при ИЛО ДПМ пленок сферические частицы β -W покрываются слоистой ДПМ оболочкой таким образом, что базисные плоскости формируют фуллереноподобную конфигурацию. Краевые состояния в таких пленках реализовать практически невозможно.

Поэтому в рамках поставленной задачи следовало решить проблему по предотвращению осаждения капель и сферических металлических частиц из лазерно-инициированного факела.

ИЛО с применением противокапельного экрана в инертном газе

В теневой области (за экраном) относительно крупные частицы, образующиеся в результате лазерной абляции мишени, не обнаружены. Однако на формирование химического состава и морфологии WSe_x пленок начинали оказывать влияние новые факторы, которые отсутствовали при ИЛО в стандартной конфигурации. В теневую область преимущественно рассеивались более легкие атомы селена, чем вольфрама. Поэтому на подложке, поддерживаемой при комнатной температуре, значение x могло достигать 3 – 5. Излишки селена могут быть удалены из пленки инициированием десорбции Se за счет нагрева подложки. Варьирование температуры в диапазоне 100 – 200 °C позволяло получать пленки, в которых значение x изменялось в интервале 2 – 1,2. Возможен иной способ регулирования химического состава WSe_x пленок в теневой области, который предполагает селективное распыление селена ионной бомбардировкой. Приложение постоянного смещения вызывало снижение концентрации селена примерно до 70 ат.%, а импульсное высоковольтное смещение оказывало более существенное влияние на химический состав, уменьшая концентрацию селена практически до 50 ат.%. При этом скорость роста пленок в целом снижалась из-за распыления всех компонентов пленки (Se и W).

Важным фактором в процессе получения WSe_x пленок методом ИЛО с экраном оказывается изменение энергетического распределения и угловых диаграмм осаждаемых атомов [16]. В теневой области создаются условия для формирования сложной морфологии WSe_x пленок, а варьирование температуры и условий ионного облучения позволяют не только эффективно регулировать химический состав пленок, но и существенно изменять топографию их поверхности. Единственным фактором, выглаживающим в некоторой степени поверхность пленок, оказалась температура подложки. На рис. 5а,б проведен сравнительный анализ топографии поверхности WSe_x пленок толщиной до 60 нм, полученных методом ИЛО с экраном в инертном газе при комнатной и повышенной температуре подложки. Видно, что термостимулированная десорбция селена обуславливала уменьшение поверхностной плотности относительно крупных частиц (выступов,

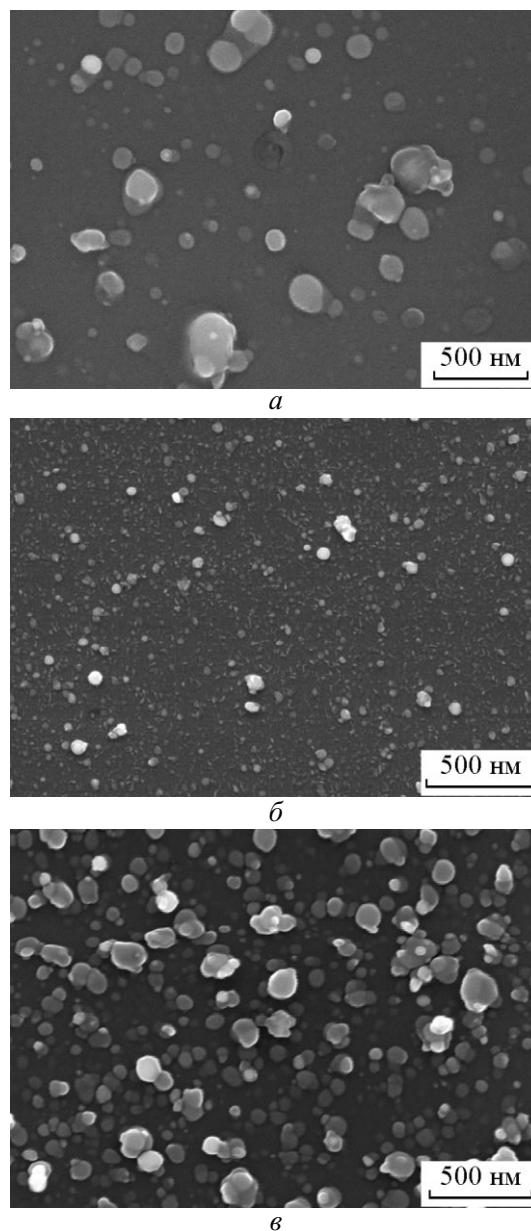


Рис. 5. СЭМ изображение поверхности WSe_x пленок, полученных в тени противокапельного экрана при давлении 2 Па при комнатной температуре подложки (а), при 200 °C (б) и при подключении смещения – 200 В (в).

холмов) с латеральным размером ~100 – 250 нм. Однако на поверхности появляются признаки nanoигольчатых образований, характерных для кристаллических WSe_x пленок. Приложение постоянного смещения к подложке при ИЛО с экраном в инертном газе инициировало рост частиц размером ~50 – 100 нм, поэтому поверхностная плотность этих частиц заметно возросла (рис. 5в). АСМ исследования показали, что среднеквадратичная шерохо-

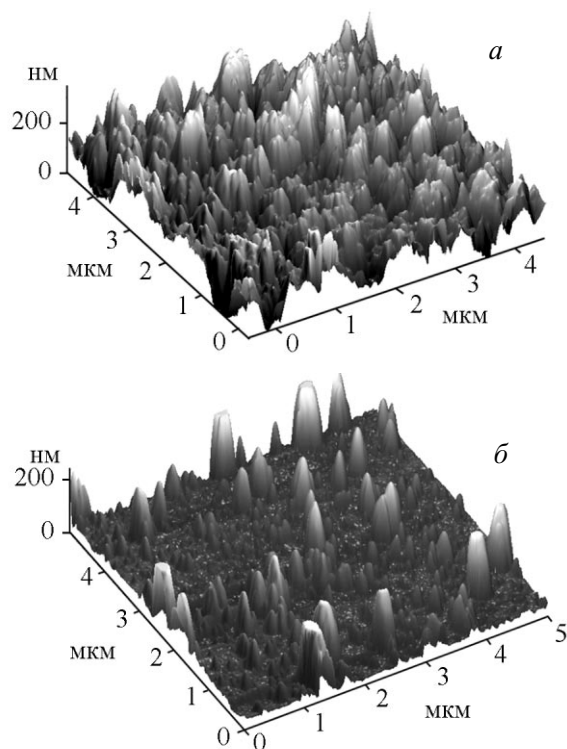


Рис. 6. АСМ изображение поверхности относительно толстых WSe_x пленок, полученных в тени экрана без смещения (а) и в условиях импульсного высоковольтного смещения (б).

ватость поверхности пленок толщиной 60 нм, полученных методом ИЛО в тени экрана составляла $S_q = 18,9$ нм, а постоянное смещение вызывало увеличение шероховатости до $S_q = 29,3$ нм.

Для получения наиболее развитого рельефа WSe_x пленок следовало увеличивать толщину этих пленок до ~ 500 нм. На рис. 6а, б представлены АСМ изображения поверхности таких толстых пленок, полученных в тени экрана без смещения и в условиях импульсного высоковольтного смещения. Осаждение без смещения позволяло получить наиболее шероховатую поверхность ($S_q = 56$ нм), на которой перепад высот от минимума к максимуму достигал 350 нм. Бомбардировка обеспечивала формирование относительно гладкой базовой поверхности пленки, на которой вырастали частицы пирамидальной формы и высотой 100 – 250 нм. В отличие от пленок, полученных в тени экрана без смещения, поверхностная плотность крупных частиц (выступов) была относительно небольшой, поэтому величина шероховатости не превышала $S_q = 39,6$ нм.

На рис. 7 приведено изображение поверхности WSe_x пленки толщиной ~ 60 нм, полученное методом КРС сканирования. При этом регистрировали

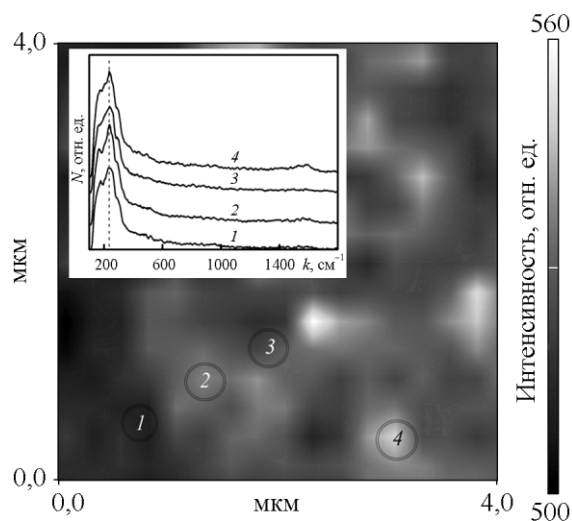


Рис. 7. КРС карта поверхности WSe_x пленки, изображенной на рис. 5а. Указаны области, в которых проведено измерение КРС спектров, представленных на вставке.

интенсивность рассеянного излучения в интервале волновых чисел $100 - 1000 \text{ см}^{-1}$. АСМ изображение этой пленки приведено на рис. 5а. Видно, что наблюдается определенное сходство КРС карты и АСМ изображения. Это сходство заключалось в наличии на относительно ровном контрасте пленки более светлых фрагментов размером ~ 200 нм, что согласно КРС спектроскопии могло быть обусловлено неоднородностью фазового состава пленки. Анализ КРС спектров в различных точках поверхности пленки показал (вставка к рис. 7), что принципиальные различия в параметрах КРС спектров от WSe_x фазы, измеренных в различных точках, отсутствовали. На всех спектрах доминировала сильно уширенная полоса в диапазоне волновых чисел $130 - 400 \text{ см}^{-1}$. На этой полосе выделялись две составляющие вблизи ~ 170 и $\sim 250 \text{ см}^{-1}$. В пределах этой полосы возможно наложение отражений от сильно разупорядоченных WSe_2 и Se фаз. Для совершенной 2H- WSe_2 фазы характерны пики на 176 и $250,6 \text{ см}^{-1}$ [16]. Аморфный селен дает отражение вблизи 250 и 300 см^{-1} , а кристаллический селен — вблизи 233 см^{-1} [17].

Можно отметить, что на КРС спектрах от светлых участков заметнее выделялся пик на $\sim 235 \text{ см}^{-1}$, который мог соответствовать селену в кристаллическом состоянии. Различия в интенсивности рассеянного света, могли быть обусловлены также морфологией пленки, когда совершенные условия фокусировки зондирующего пучка реализуются на выступах (холмах) рельефа. Субмикронные выступы также быстрее нагреваются зондирующим лазерным пучком, что может обуславливать частичную

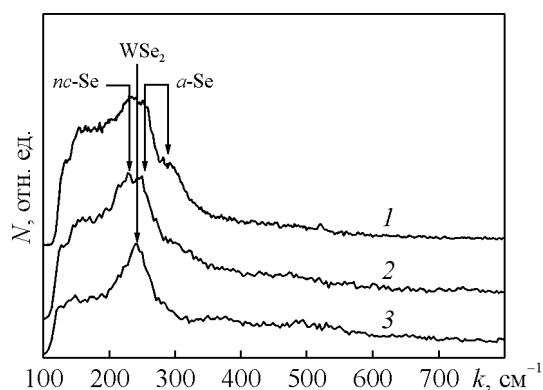


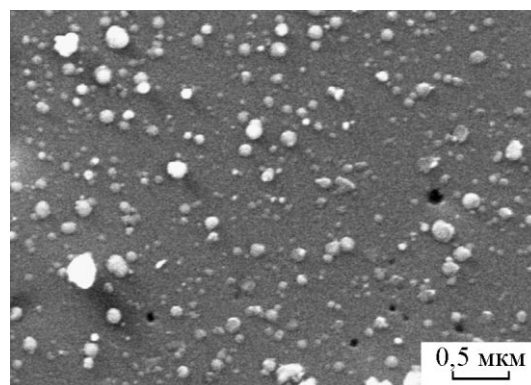
Рис. 8. Характерные КРС спектры WSe_x пленок, полученных при комнатной температуре при постоянном низковольтном смещении (1), при высоковольтном импульсном смещении (2) и при 200 °C (3).

кристаллизацию этих локальных участков пленки [18]. Дополнительный вклад в интенсивность рассеянного от выступов пучка возникал в результате эффективного взаимодействия света с углеродной фазой (полоса 1300–1700 cm^{-1}), которая образовывалась в процессе роста выступов в результате взаимодействия с остаточным газом.

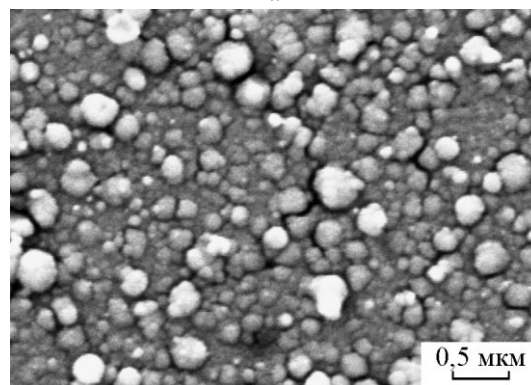
Применение дополнительной бомбардировки для снижения концентрации селена в WSe_x пленках, получаемых в тени экрана, не вызывало существенных изменений параметров КРС спектров этих пленок (рис. 8), в которых преобладала аморфная упаковка атомов Se и W. Повышение температуры осаждения не только понижало концентрацию селена, но и вызывало кристаллизацию пленок с образованием не совершенной по структуре $2H-WSe_2$ фазы. На КРС спектрах (рис. 8) возникала относительно узкая линия с волновым числом $\sim 242\text{ см}^{-1}$, а линии от нанокристаллического (nc-Se) и аморфного (a-Se) селена явно не присутствовали.

ИЛО с применением противокапельного экрана в реактивном газе

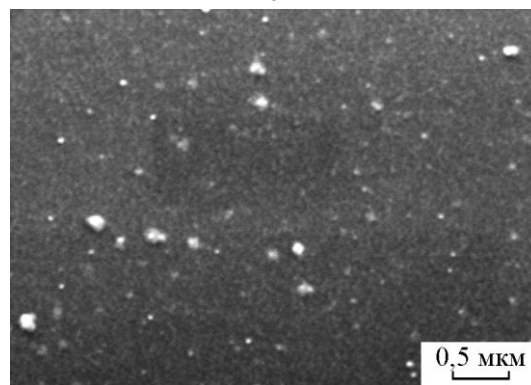
ИЛО с применением противокапельного экрана в реактивном газе позволяло регулировать концентрацию углеродной фазы в WSe_x/C пленках за счет варьирования соотношения метана и аргона. Применение импульсного смещения позволяло управлять соотношением Se/W в пленках, однако бомбардировка заметно выравнивала поверхность и вызывала распыление W и Se из пленки. Давление смеси газов оказывало влияние на морфологию пленки, и при достаточно высоком давлении формировались пленки с развитой поверхностью. Наиболее эффективно неровности поверхности формировались при



a



б



в

Рис. 9. СЭМ изображения поверхности WSe_x/C пленок, полученных методом ИЛО с экраном в смеси $CH_4 + Ag$ при давлении 2,5 (а) и 10 Па (б). Пленка (в) получена в такой же смеси при давлении 10 Па с приложением импульсного смещения.

ИЛО в 20% смеси метана и Ag при давлении 10 Па без применения разряда. В полученной пленке соотношение Se/W равнялось 3,9, а концентрация углерода составила 37 ат.%. При использовании импульсного смещения в аналогичных по составу и давлению газовой среды условиях соотношение Se/W уменьшилось до 2, а концентрация углерода повысилась до 67 ат.%. Отмеченные особенности формирования

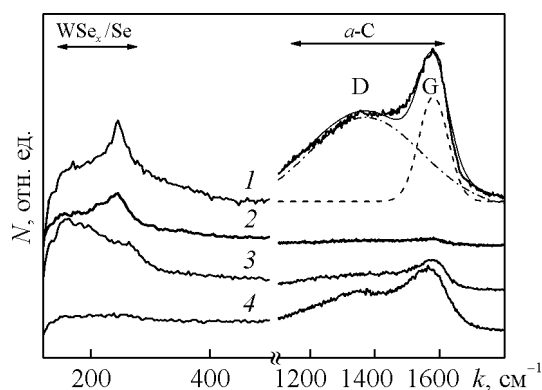


Рис. 10. КРС спектры WSe_x/C пленок, полученных методом ИЛО с экраном в смеси $CH_4 + Ar$ при давлении, Па: 1 — 10, 2 — 2,5, 3 — 5, 4 — 10, с импульсным смещением.

WSe_x/C пленок в реактивной среде иллюстрирует рис. 9.

КРС исследования показали (рис. 10), что при ИЛО с экраном в WSe_x/C пленках происходило эффективное разделение компонентов на такие фазы как WSe_x и аморфный углерод ($a-C$). В спектре диселенидной фазы выделялась интенсивная линия на 250 см^{-1} и менее интенсивная линия на 170 см^{-1} . Выше отмечалось, что КРС спектры чистого селена лежат в области резонансного рассеяния диселенида вольфрама, поэтому нельзя полностью исключить выделение Se фазы в композитных WSe_x/C пленках. Дополнительная бомбардировка WSe_x/C пленок, получаемых при импульсном смещении на подложке, вызывала сильные изменения упаковки атомов в WSe_x фазе, которые проявились в ее аморфизации. При этом состояние $a-C$ фазы практически не зависело от условий осаждения. Для анализа этой фазы использовали традиционный подход, при котором в КРС спектре аморфного углерода выделяются две линии. Линии G и D соответствуют колебаниям атомов углерода в кластерах из ароматических колец, при этом интенсивность D линии зависит от дефектности упаковки атомов в таких кластерах. Разложение КРС спектров углеродной фазы на G и D линии показало, что G линия расположена на 1580 см^{-1} , а D линия — на 1372 см^{-1} . Отношение интенсивностей этих линий I_D/I_G составляло 3,4. Использование критерия [19] позволило предположить, что концентрация sp^2 состояний во всех композитных пленках приближалось к 100%.

Таким образом, формируемая углеродная матрица в тонкопленочных композитных WSe_x/C покрытиях обладала высокой концентрацией графитовых связей, что обуславливало ее низкое сопротивление токопрохождению. Этот факт подтверждался

специальными дополнительными исследованиями электрофизических свойств композитных WSe_x/C пленок. Проведенные исследования не позволяют сделать конкретные выводы относительно особенностей атомной упаковки нановключений WSe_x в поверхностном слое полученных композитных покрытий. Однако анализ результатов исследования очень тонких WSe_x слоев, формируемых методом ИЛО в вакууме, и более толстых слоев, получаемых методом ИЛО с экраном, позволяют предложить поэтапный процесс формирования каталитически активных покрытий с функционально-градиентной структурой. Первый этап включает нанесение на подложку (электрод) тонкого подслоя с высоким содержанием углеродной фазы. Использование ионной бомбардировки, инициированной импульсным высоковольтным смещением, способствует формированию качественного сцепления и низкого сопротивления этого подслоя. Следующий этап, включающий ИЛО с экраном, позволяет сформировать покрытие с развитой поверхностью. На последнем этапе проводится ИЛО в вакууме для формирования на развитой поверхности высокой плотности краевых состояний $2H-WSe_2$ фазы.

Выводы

Метод ИЛО в стандартной конфигурации в вакууме позволяет формировать тонкопленочные WSe_x слои, в которых базисные плоскости ламинарной $2H-WSe_2$ структуры ориентированы перпендикулярно поверхности. Такой механизм роста обусловлен интенсивной бомбардировкой осаждаемого слоя ионами лазерной плазмы. Краевые состояния на поверхности WSe_x пленок способны обеспечить эффективный процесс восстановления водорода при электрохимических реакциях. Использование буферного газа позволяет изменить механизм роста и формировать пленки, в которых базисные плоскости ориентированы параллельно поверхности. Такой режим осаждения может оказаться полезным при формировании покрытий, содержащих на развитой поверхности конусообразные элементы (выпуклости). Боковая поверхность этих элементов будет также обладать повышенной каталитической активностью из-за выхода на поверхность краевых состояний.

Метод ИЛО с применением экрана позволяет исключить осаждение капельной фракции и других частиц, образующихся при лазерном облучении WSe_2 мишени. При этом в теневой области за экраном могут создаваться покрытия с развитой поверхностью. Химический состав покрытия и

топография поверхности зависит от давления газа, температуры подложки и эффективности дополнительной ионной бомбардировки, которая возникает при подключении смещения к подложке. Использование смеси инертного и реактивного газа (метана) обеспечивает формирование нанокompозитного покрытия, содержащего WSe_x фазу и аморфный углерод с высокой концентрацией sp^2 связей. Формирование развитой поверхности обеспечивает повышенную производительность катализаторов на основе ДПМ-материалов, а углеродная фаза способствует снижению сопротивления токопрохождению в композитных слоях, что также необходимо для эффективного протекания электрохимических процессов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке НИЯУ МИФИ со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания на НИР.

Литература

- Morales-Guio C.G., Stern L.-A., Hu X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution, *Chem. Soc. Rev.*, 2014 (DOI: 10.1039/C3CS60468C).
- Jaramillo T.F., Jørgensen K. P., Bonde J., Nielsen J. H., Horch S., Chorkendorff I. Identification of active edge sites for electrochemical H_2 evolution from MoS_2 nanocatalysts. *Science*, 2007, v. 317, p. 100 – 102.
- Lee L.T.L., He J., Wang B., Ma Y., Wong K.Y., Li Q., Xiao X., Chen T. Few-layer $MoSe_2$ possessing high catalytic activity towards iodide/tri-iodide redox shuttles. *Scientific Reports*, 2014, v. 4:4063, p. 1 – 7 (DOI: 10.1038/srep04063).
- Karunadasa H.I., Montalvo E., Sun Y., Majda M., Long J.R., Chang C.J. A molecular MoS_2 edge site mimic for catalytic hydrogen generation. *Science*, 2012, v. 335, p. 698 – 702.
- Le D., Rawal T.B., Rahman T.S. Single-layer MoS_2 with sulfur vacancies: structure and catalytic application. *J. Phys. Chem. C*, 2014, v. 118, p. 5346 – 5351.
- Klein A., Dolatzoglou P., Lux-Steiner M., Bucher E. Influence of material synthesis and doping on the transport properties of WSe_2 single crystals grown by selenium transport. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1997, v. 46, p. 175 – 186.
- Vrubel H., Moehl T., Gratzel M., Hu X. Revealing and accelerating slow electron transport in amorphous molybdenum sulphide particles for hydrogen evolution reaction. *Chem. Commun.*, 2013, v. 49, p. 8985 – 8987.
- Fominski V.Yu., Grigoriev S.N., Celis J.P., Romanov R.I., Oshurko V.B. Structure and mechanical properties of $W-Se-C$ /diamond-like carbon and $W-Se$ /diamond-like carbon bi-layer coatings prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2012, v. 520, p. 6467 – 6483.
- Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Смирнов А.Л., Мацнев Н.П. Структурообразование и трибологические свойства покрытий $MoSe_x$, формируемых импульсным лазерным осаждением. *Перспективные материалы*, 2004, № 6, с. 70 – 77.
- Fominski V.Yu., Grigor'ev S.N., Romanov R.I., Nevolin V.N. Effect of the pulsed laser deposition conditions on the tribological properties of thin-film nanostructured coatings based on molybdenum diselenide and carbon. *Technical Physics*, 2012, v. 57, p. 516 – 523.
- Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Gnedovets A.G., Romanov R.I. Experimental and numerical study of the chemical composition of WSe_x thin films obtained by pulsed laser deposition in vacuum and in a buffer gas atmosphere. *Applied Surface Science*, 2012, v. 258, p. 7000 – 7007.
- Seitzman L.E., Bolster R.N., Singer I.L. Effect of temperature and ion-to-atom ratio on the orientation of $ABAD MoS_2$ coatings. *Thin Solid Films*, 1995, v. 260, p. 143 – 147.
- Fominski V.Yu., Romanov R.I., Gusarov A.V., Celis J.-P. Pulsed laser deposition of antifriction thin-film $MoSe_x$ coatings at the different vacuum conditions. *Surface and Coatings Technology*, 2007, v. 201, p. 7813 – 7821.
- Sen R., Govindaraj A., Suenaga K., Suzuki S., Kataura H., Iijima S., Achiba Y. Encapsulated and hollow closed-cage structures of WS_2 and MoS_2 prepared by laser ablation at 450 – 1050 °C. *Chem. Phys. Lett.* 2001, v. 340, p. 242 – 248.
- Fominski V.Yu., Grigoriev S.N., Gnedovets A.G., Romanov R.I. On the mechanism of encapsulated particle formation during pulsed laser deposition of WSe_x thin-film coatings. *Technical Physics Letters*, 2013, v. 39, p. 312 – 315.
- Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Romanov R.I., Gnedovets A.G., Volosova M.A. Shadow masked pulsed laser deposition of WSe_x films: Experiment and modeling. *Applied Surface Science*, 2013, v. 282, p. 607 – 614.
- Pan S.W., Chen S.Y., Li C., Huang W., Lai H.K. Formation and optical properties of nanocrystalline selenium on Si substrate. *Thin Solid Films*, 2011, v. 519, p. 6102 – 6105.
- Quintana M., Haro-Poniatowski E., Morales J., Batina N. Synthesis of selenium nanoparticles by pulsed laser ablation. *Applied Surface Science*, 2002, v. 195, p. 175 – 186.
- Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2004, v. 362, p. 2477 – 2512.

References

- Morales-Guio C.G., Stern L.-A., Hu X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chem. Soc. Rev.*, 2014 (DOI: 10.1039/C3CS60468C).
- Jaramillo T.F., Jørgensen K.P., Bonde J., Nielsen J.H., Horch S., Chorkendorff I. Identification of active edge sites for electrochemical H_2 evolution from MoS_2 nanocatalysts. *Science*, 2007, vol. 317, pp. 100 – 102.
- Lee L.T.L., He J., Wang B., Ma Y., Wong K.Y., Li Q., Xiao X., Chen T. Few-layer $MoSe_2$ possessing high catalytic activity

- towards iodide/tri-iodide redox shuttles. Scientific Reports, 2014, vol. 4:4063, pp. 1 – 7 (DOI: 10.1038/srep04063).
4. Karunadasa H. I., Montalvo E., Sun Y., Majda M., Long J. R., Chang C. J. A molecular MoS₂ edge site mimic for catalytic hydrogen generation. Science, 2012, vol. 335, pp. 698 – 702.
 5. Le D., Rawal T.B., Rahman T.S. Single-layer MoS₂ with sulfur vacancies: structure and catalytic application. J. Phys. Chem. C, 2014, vol. 118, pp.5346 – 5351.
 6. Klein A., Dolatzoglou P., Lux-Steiner M., Bucher E. Influence of material synthesis and doping on the transport properties of WSe₂ single crystals grown by selenium transport. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1997, vol. 46, pp. 175 – 186.
 7. Vrubel H., Moehl T., Gratzel M., Hu X. Revealing and accelerating slow electron transport in amorphous molybdenum sulphide particles for hydrogen evolution reaction. Chem. Commun., 2013, vol. 49, pp. 8985 – 8987.
 8. Fominski V.Yu., Grigoriev S.N., Celis J.P., Romanov R.I., Oshurko V.B. Structure and mechanical properties of W – Se – C/diamond-like carbon and W – Se/diamond-like carbon bi-layer coatings prepared by pulsed laser deposition. Thin Solid Films, 2012, vol. 520, pp. 6467 – 6483.
 9. Nevolin V.N., Fominski V.Yu., Romanov R.I., Smirnov A.L., Matsnev N.P. Strukturoobrazovaniye i tribologicheskiye svoystva pokryty MoSe_x, formiruyemykh impulsnym lazernym osazhdeniyem [Structure formation and tribological properties of MoSe_x coatings, formed by pulsed laser deposition]. Perspektivnye materialy — Advanced materials, 2004, no. 6, pp. 70 – 77.
 10. Fominski V.Yu., Grigor'ev S.N., Romanov R.I., Nevolin V.N. Effect of the pulsed laser deposition conditions on the tribological properties of thin-film nanostructured coatings based on molybdenum diselenide and carbon. Technical Physics, 2012, vol. 57, pp. 516 – 523.
 11. Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Gnedovets A.G., Romanov R.I. Experimental and numerical study of the chemical composition of WSe_x thin films obtained by pulsed laser deposition in vacuum and in a buffer gas atmosphere. Applied Surface Science, 2012, vol. 258, pp.7000 – 7007.
 12. Seitzman L.E., Bolster R.N., Singer I.L. Effect of temperature and ion-to-atom ratio on the orientation of ABAD MoS₂ coatings. Thin Solid Films, 1995, vol. 260, pp. 143 – 147.
 13. Fominski V.Yu., Romanov R.I., Gusarov A.V., Celis J.-P. Pulsed laser deposition of antifriction thin-film MoSe_x coatings at the different vacuum conditions. Surface and Coatings Technology, 2007, vol. 201, pp.7813 – 7821.
 14. Sen R., Govindaraj A., Suenaga K., Suzuki S., Kataura H., Iijima S., Achiba Y. Encapsulated and hollow closed-cage structures of WS₂ and MoS₂ prepared by laser ablation at 450 – 1050 °C. Chem. Phys. Lett., 2001, vol. 340, pp. 242 – 248.
 15. Fominski V.Yu., Grigoriev S.N., Gnedovets A.G., Romanov R.I. On the mechanism of encapsulated particle formation during pulsed laser deposition of WSe_x thin-film coatings. Technical Physics Letters, 2013, vol. 39, pp. 312 – 315.
 16. Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Romanov R.I., Gnedovets A.G., Volosova M.A. Shadow masked pulsed laser deposition of WSe_x films: Experiment and modeling. Applied Surface Science, 2013, vol. 282, pp. 607 – 614.
 17. Pan S.W., Chen S.Y., Li C., Huang W., Lai H.K. Formation and optical properties of nanocrystalline selenium on Si substrate. Thin Solid Films, 2011, vol. 519, pp. 6102 – 6105.
 18. Quintana M., Haro-Poniatowski E., Morales J., Batina N. Synthesis of selenium nanoparticles by pulsed laser ablation. Applied Surface Science, 2002, vol. 195, pp. 175 – 186.
 19. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 2004, vol. 362, pp. 2477 – 2512.

Статья поступила в редакцию 2.06.2014 г.

Григорьев Сергей Николаевич – Московский государственный технологический университет “Станкин” (г. Москва), доктор технических наук, профессор, ректор, заведующий кафедрой, специалист в области разработки и создания высокотехнологических процессов нанесения покрытий различного функционального назначения. E-mail: sgrigor@stankin.ru.

Фоминский Вячеслав Юрьевич — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, специалист в области физики тонких пленок, наноструктур и пучковых технологий модифицирования поверхности. E-mail: vyfominskij@terphi.ru (адрес для переписки).

Неволин Владимир Николаевич — Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской Академии наук (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора, специалист в области физики тонких пленок и наноструктур. E-mail: nevolin@sci.lebedev.ru.

Романов Роман Иванович — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (г. Москва), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Специалист в области импульсного лазерного осаждения тонкопленочных структур различного функционального назначения. E-mail: limpo2003@mail.ru.

Волосова Марина Александровна — Московский государственный технологический университет “Станкин” (г. Москва), кандидат технических наук, проректор по научной работе, специалист в области разработки высокоэффективных методов получения и всестороннего исследования многофункциональных покрытий. E-mail: mvolosova@stankin.ru.

Control of WSe_x/C nanocoatings structure formed by pulsed laser deposition

S. N. Grigoriev, V. Yu. Fominski, V. N. Nevolin, R. I. Romanov, M. A. Volosova

Requirements were formulated for a new type of nanomaterials based on transition metal dichalcogenides (TMD), which are promising to create relatively cheap and effective catalysts for electrochemical hydrogen evolution reaction. The possibility of realization of some important requirements for the structure of these materials was investigated using thin-film coatings containing tungsten diselenide and carbon as an example. WSe_x/C coatings were prepared by pulsed laser deposition, which was conducted in an inert and reactive (CH₄) gas in the standard configuration and using antydropet screen. In some cases, low-voltage DC or pulsed high-voltage bias were applied to the substrate and initiated ion bombardment of the coatings. Factors that have an important influence on the chemical composition, morphology and surface topography of the coatings were found. Regimes of formation of a rough coating surface having high density of WSe₂ edges were determined. These factors are essential for the realization of high catalytic activity and performance of TMD-containing nanocatalysts. Carbon phase with high concentration of sp² bonds needs for effective current transport in the formed layers.

Keywords: transition metal dichalcogenides, nanocatalysts, pulse laser deposition, electrochemistry, hydrogen evolution reaction

Grigoriev Sergey — Moscow State University of Technology “STANKIN” (Moscow), DrSci (Eng), professor, rector; head of department. E-mail: sgrigor@stankin.ru

Fominski Vyacheslav — National Research Nuclear University “MEPhI” (Moscow), DrSci (Eng), professor, chief researcher. E-mail: vyfominskij@mephi.ru

Nevolin Vladimir — Lebedev Physical Institute of RAS (Moscow), DrSci (Phys.Math.), professor, deputy director. E-mail: nevolin@sci.lebedev.ru.

Romanov Roman — National Research Nuclear University “MEPhI” (Moscow), PhD, researcher. E-mail: limpo2003@mail.ru.

Volosova Marina — Moscow State University of Technology “STANKIN” (Moscow), PhD, vice-rector. E-mail: mvolosova@stankin.ru.