

Синтез с использованием кластерных пучков наноструктурного иттрия и исследование оптических и электрических свойств иттриевых гидридных форм

© А.Л. Степанов^{*,**}, U. Kreibig^{***}, A. Reinholdt^{***}, И.А. Файзрахманов^{**}

* Лазерный центр Ганновера,
Ганновер, Германия

** Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
Казань, Россия

*** Институт физики 1, Технический университет Аахена,
Аахен, Германия

E-mail: a.stepanov@izh.de, anstep@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 1 октября 2008 г.
В окончательной редакции 4 декабря 2008 г.)

Проведено исследование, направленное на формирование и изучение новых типов наносистем, основанных на металлических наночастицах иттрия, которые сложно получить традиционными методами вследствие высокой температуры плавления и экстремально высокой способности данного металла к окислению. Для этих целей использована оригинальная высоковакуумная установка по формированию пучков металлических наночастиц методом лазерной абляции. В результате были синтезированы наночастицы иттрия и исследована их химическая реакция при комнатной температуре с водородом. Установлено, что при низких давлениях ($\sim 10^{-3}$ Па) водорода формируются частицы дигидрида YH_2 , который обладает металлическими свойствами. Увеличение давления водорода до ~ 100 Па ведет к трансформации металлических наночастиц YH_2 в диэлектрические YH_{3-x} ($x < 1$). Обнаружено, что последняя реакция, соответствующая фазовому переходу металл/диэлектрик, является обратимой по отношению к давлению водородной атмосферы.

Работа частично поддержана программой ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ и проектом РФФИ (№ 04-02-97505-р_офи).

PACS: 61.46.Bc, 61.46.Df, 64.70.Nd, 78.67.-n, 73.63.-b

1. Введение

В настоящее время наноструктурные материалы, к которым, в частности, относятся металлические наночастицы (МН) или кластеры, стали объектом интенсивных исследований фундаментального и прикладного характера. Занимая промежуточное положение между молекулярной формой и „объемными“ материалами, МН проявляют новые свойства, возникающие либо как следствие небольшого числа атомов в частице („размерный эффект“), либо в результате сильного влияния поверхностной границы раздела МН и окружающей ее среды („поверхностный эффект“) [1]. Представляемая работа посвящена формированию нового наноструктурного материала, основанного на наночастицах переходного металла иттрия (Y), и изучению поверхностных эффектов в таких системах. Заметно, что МН Y сложно синтезировать традиционными физическими методами, такими как распыление в вакууме, зольгель-синтез, ионная имплантация и другие, вследствие высокой температуры плавления (1522°C) и кипения (2927°C) данного металла, а также экстремально высокой способности к окислению [2]. Кроме того, как было показано в работах [3–5], объемные образцы металлического Y проявляют высокую активность и по отношению к водороду. Указанные физико-химические

особенности данного металла стимулировали исследования по синтезу наноразмерных частиц Y и влияния гидрирования наночастиц на их оптические и электрические свойства.

2. Методика эксперимента

Для синтеза наночастиц тугоплавких металлов, обладающих высокой химической реакционной способностью, например, к окислению (т.е. потенциально обладающих эффективными сенсорными свойствами), таких, например, как Y, была сконструирована высоковакуумная кластерно-лучевая установка LUCAS (Laser-based Universal Cluster Ablation Source). Блок-схема данной установки приведена на рис. 1. Установка может быть использована для получения пучков кластеров атомов различных металлов. В настоящем эксперименте с целью формирования наночастиц Y был использован импульсный Nd:YAG-лазер (LUMONICS JK 702H), работающий на длине волны $1.064\ \mu\text{m}$. Кластерные пучки частиц Y были получены лазерной абляцией объемного химически чистого металла Y в камере источника установки I в атмосфере аргона при давлениях $6 \cdot 10^4$ и $1.2 \cdot 10^5$ Па. Генерируемая лазерными импульсами плазма, возникающая над поверхностью мишени Y, охлаждалась атомами инертного газа, впускаемого в

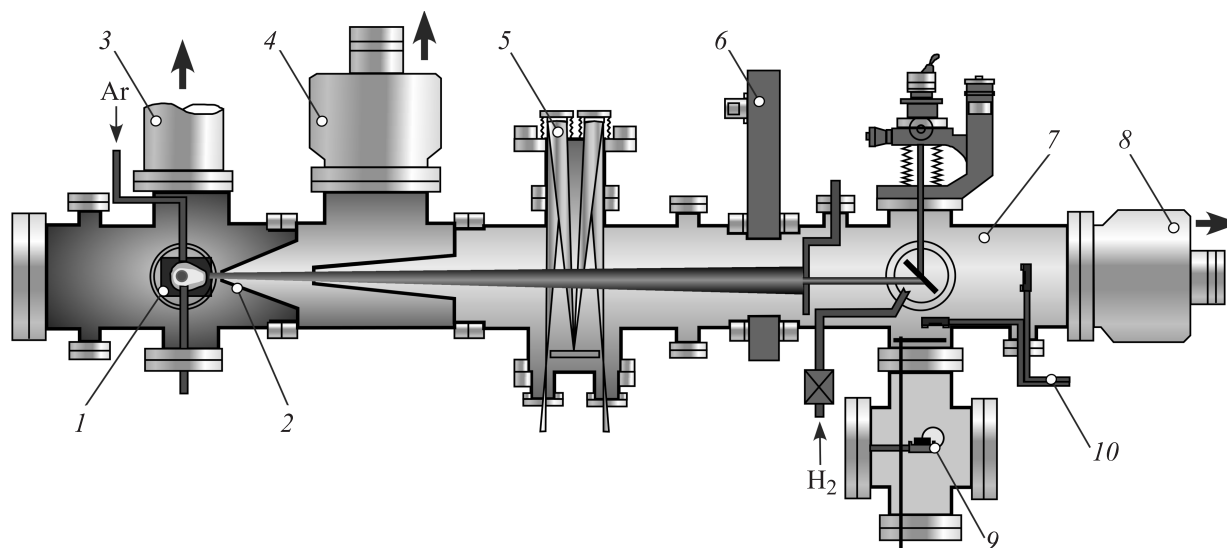


Рис. 1. Принципиальная схема установки по синтезу пучков кластеров и МН. 1 — камера источника, 2 — сопло, 3 — форвакуумный насос (220 l/s), 4, 8 — турбомолекулярные насосы (1000 l/s), 5 — оптическая система зеркал, 6 — вакуумный затвор, 7 — камера осаждения, 9 — электронная пушка, 10 — кварцевые детекторы.

камеру под высоким давлением. Формируемая газовая смесь Ag-частицы Y выбрасывалась затем через сопло 2 диаметром 1.2 mm за счет разницы давлений, создаваемых вакуумными насосами 3, 4 и 8 между камерой источника и камерой осаждения. Давление в камере осаждения составляло $\sim 10^{-4}$ – 10^{-5} Pa. Достигнутая разница в давлениях позволяет формировать стабильный пучок кластеров (наночастиц) Y за счет адиабатического расширения газовой смеси. Лазерная абляция проводилась 500 эквивалентными импульсами с плотностью энергии ~ 4.7 J/cm² и длительностью 1 ms при частоте 80 Hz. Пучок синтезированных МН направлялся в камеру осаждения 7 на кварцевые подложки или тонкие углеродные пленки, предназначенные для электронно-микроскопического анализа. Электронно-микроскопические наблюдения проводились на просвечивающем микроскопе Philips EM 400T.

После осаждения образцы с наночастицами Y выдерживались в течение от 30 min до нескольких часов в атмосфере H₂ при комнатной температуре и различных давлениях газа в интервале от $5 \cdot 10^{-4}$ до 500 Pa. Для обеспечения химической реакции между атомами водорода и наночастицами Y *in situ* в вакуумной камере осаждения МН покрывались тонкой пленкой палладия толщиной ~ 0.3 nm методом электронного распыления с помощью пушки 9. Палладий служит для образования в его слое раствора водорода, что способствует внедрению водорода в иттриевые частицы. Контроль фазового состава наночастиц осуществлялся путем измерения спектров оптической экстинкции *in situ* при помощи однолучевой оптоволоконной установки на базе спектрометра MSC (Zeiss) в области от 250 до 1000 nm. Измерение электрического сопротивления образца, содержащего гидрированные нано-

частицы Y, проводилось *in situ* по стандартной методике четырехконтактным методом с использованием измерителя Keithley 236, позволяющего измерять токи от fA до nA. Напряжение между контактами было равно 1 V. Расстояние между золотыми контактами составляло 4.5 mm.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Синтез наночастиц иттрия. На рис. 2 приведены электронные микрофотографии наночастиц Y в двух масштабах и соответствующие гистограммы распределения частиц по размерам, полученные при различных давлениях газа Ar. Из рисунка видно, что наночастицы являются практически сферическими. Здесь же представлены данные о среднем диаметре МН d и среднеквадратичном отклонении σ от d . Обнаружено, что при более высоком давлении газа Ar ($1.2 \cdot 10^5$ Pa) формируются более крупные МН с более узкой функцией распределения по размерам. Средний размер наночастиц Y, синтезированных при давлении $6 \cdot 10^4$ Pa, составляет 25 nm, а при давлении $1.2 \cdot 10^5$ Pa — 30 nm. Наблюдаемая зависимость размера частиц Y от давления газа находится в согласии с ранее изученными процессами формирования полупроводниковых частиц [6] и наночастиц серебра и меди [7] методами лазерной абляции. Однако в нашем случае значение σ , полученное при $1.2 \cdot 10^5$ Pa, оказывается существенно меньше по сравнению с данными работ [6,7]. Интересной особенностью, которая не наблюдалась в прежних экспериментах и обнаружена при формировании наночастиц Y, является наличие оболочки на поверхности

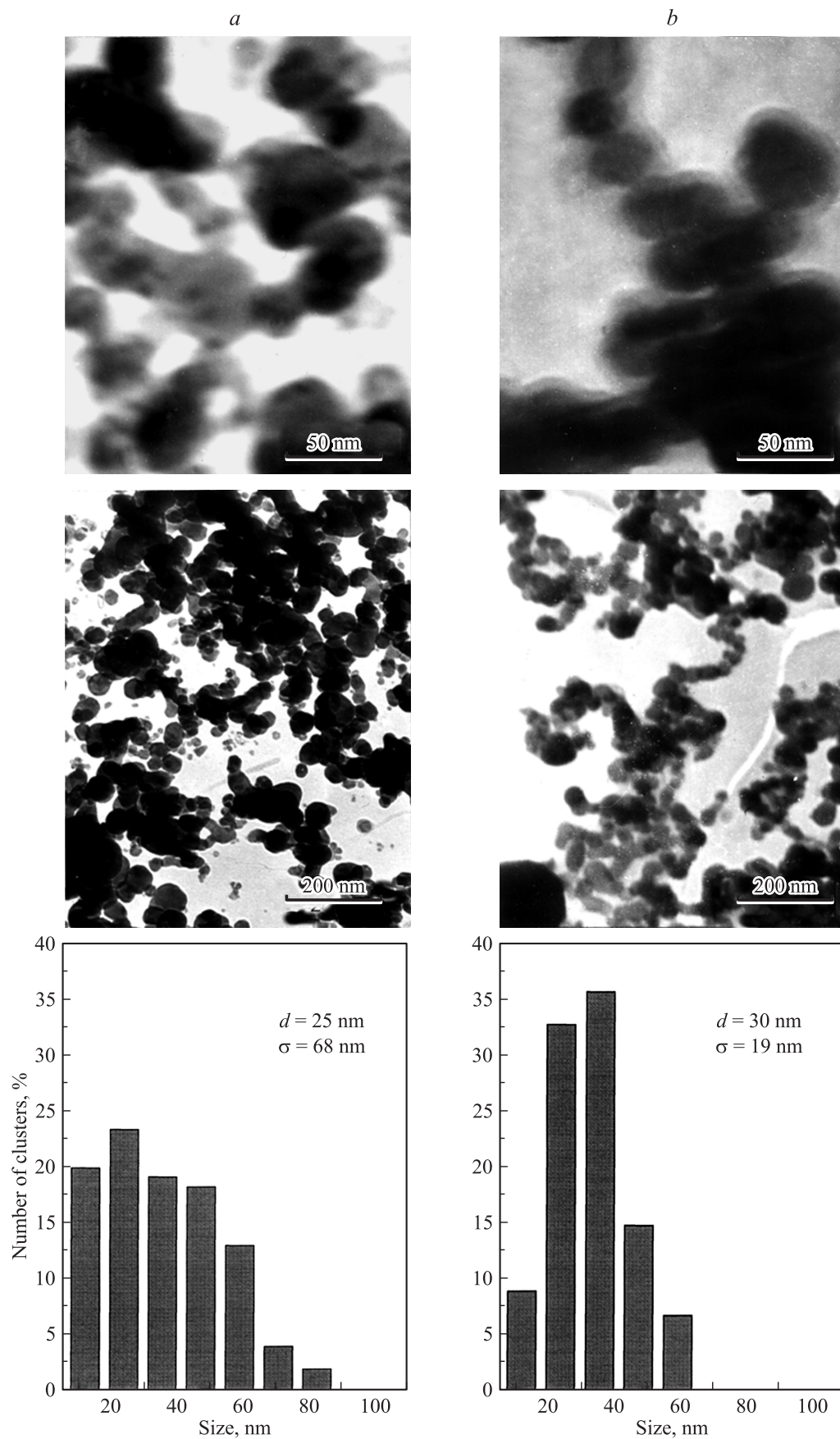


Рис. 2. Электронные микрофотографии и гистограммы распределения по размерам наночастиц Y, синтезированных при давлениях $Ar \cdot 10^4$ (a) и $1.2 \cdot 10^5$ Pa (b).

МН (рис. 2, b). Установлено, что такая оболочка появляется на МН при давлении газа Ar выше $6 \cdot 10^4$ Pa и ее толщина увеличивается с ростом давления. Электронные микрофотографии разного масштаба наночастиц Y с оболочкой, полученные на микроскопе в режиме высокого разрешения, приведены на рис. 3. Видно, что толщина оболочки может достигать $\sim 4-6$ nm. Следует также отметить, что, поскольку непосредственно между контактирующими частицами Y оболочки нет, можно заключить, что она образовалась через некоторое время после того, как МН частицы были сформированы.

Поскольку оболочка появляется у наночастиц Y, синтезируемых при высоком давлении рабочего газа, можно предположить, что МН подвержены поверхностному окислению из-за наличия остаточного кислорода в Ar. В этом случае можно ожидать формирования диэлектрической фазы Y_2O_3 , которая, как известно, легко образуется на поверхности металла Y, находящегося на воздухе [2]. С целью проверки данного предполо-

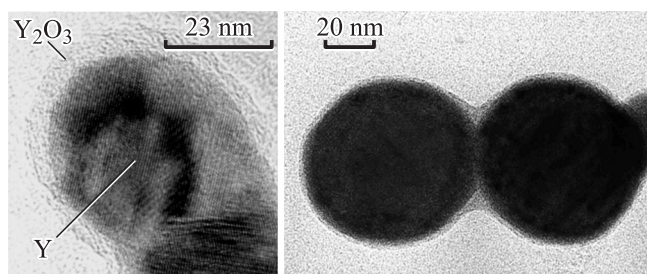


Рис. 3. Электронные микрофотографии с различным масштабом наночастиц Y с оболочкой, полученные в режиме высокого разрешения.

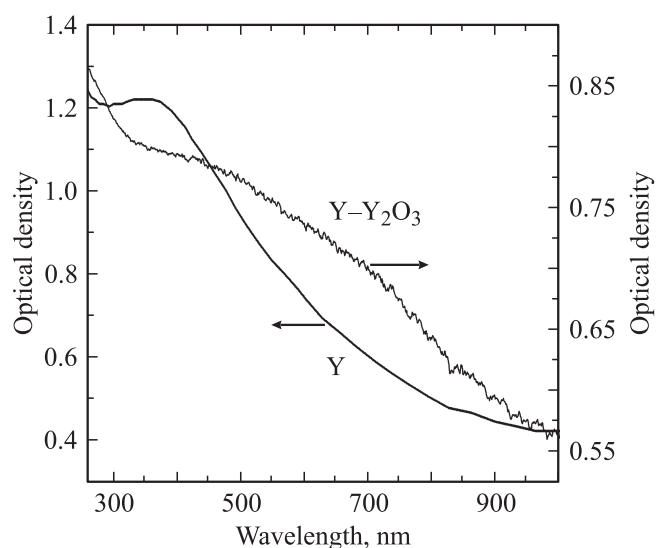


Рис. 4. Экспериментальные спектры оптической плотности наночастиц Y без оболочки с оболочкой, синтезированных при давлениях Ar $6 \cdot 10^4$ и $1.2 \cdot 10^5$ Pa соответственно.

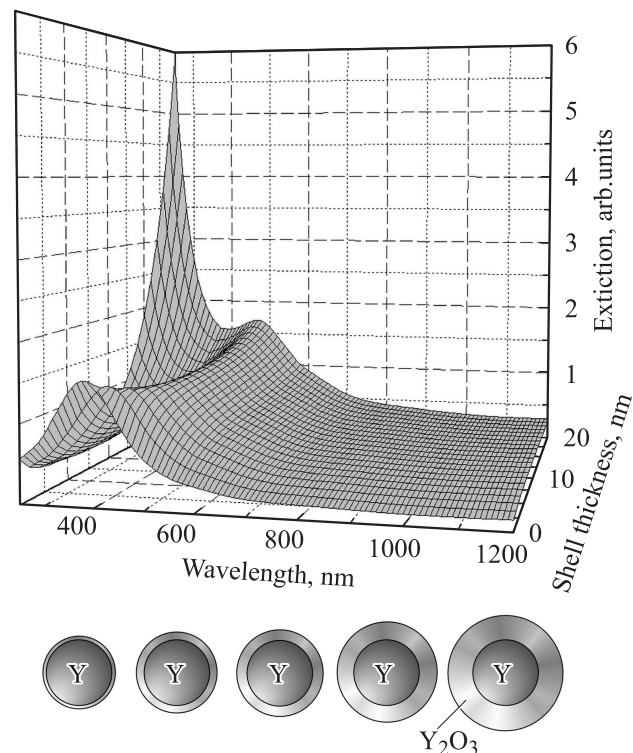


Рис. 5. Расчетные спектры оптической экстинкции наночастиц Y с оболочкой Y_2O_3 в зависимости от толщины оболочки.

жения были проведены измерения поглощения (оптической плотности) *in situ* наночастиц Y без оболочки и с оболочкой, полученных соответственно при низком и высоком давлениях Ar. Экспериментальные спектры оптической плотности наночастиц приведены на рис. 4. Спектр поглощения наночастиц Y характеризуется хорошо известной полосой с максимумом в области ~ 380 nm, обусловленным поверхностным плазменным резонансом в МН [1,8]. В отличие от наночастиц Y спектр поглощения частиц с оболочкой обладает значительно более широкой полосой, охватывающей почти весь видимый диапазон, максимум которой смещен в длинноволновую область примерно до 650 nm. Более того, в данном спектре наблюдается усиление поглощения в ультрафиолетовой области спектра ниже 300 nm.

Для объяснения экспериментальных результатов было проведено моделирование спектров экстинкции частиц сложного состава ядро Y-оболочка Y_2O_3 на основе электромагнитной теории Ми [9]. При этом использовалась методика, описанная в работе [10]. В расчетах толщины Y_2O_3 оболочки изменялась от 0 до 20 nm, тогда как размер ядра оставался постоянным (30 nm). Значения диэлектрических констант Y и Y_2O_3 , необходимых для моделирования, были взяты из работы [11]. Полученные расчетные спектры приведены на рис. 5. Как видно из рисунка, наличие оболочки из Y_2O_3 на поверхности наночастиц Y ведет к смещению максимума экстинкции

в красную область спектра синфазно с возрастанием поглощения в ультрафиолетовой области. Несмотря лишь на качественное согласие экспериментальных и моделируемых спектров, что может быть обусловлено сложностями учета при расчете разброса частиц по размерам и непостоянства толщины оболочек у них, тем не менее можно отметить две совпадающие спектральные особенности: длинноволновое смещение максимума поглощения и увеличение интенсивности поглощения в ультрафиолетовой области при наличии оксидной оболочки. Данное обстоятельство с большой степенью уверенности позволяет полагать, что наблюдаемая на микрофотографиях поверхностная оболочка частиц Y (рис. 2 и 3) связана с окислением МН.

3.2. Формирование гидрированных наночастиц иттрия. Поскольку, как было показано в предыдущем разделе, наночастицы Y склонны к окислению, для экспериментов с водородом были выбраны образцы, полученные при низком давлении аргона ($6 \cdot 10^4$ Pa). Средний размер наночастиц этих образцов практически не изменялся при химической реакции Y с водородом.

Ранее в экспериментах по гидрированию поверхности „объемных“ толстых пленок Y методом рентгеноструктурного анализа были определены типы кристаллических структур, соответствующие иттриевой и вновь образующимся гидрированным иттриевым фазам [12]. Для этих же пленок гидрированного Y были определены диэлектрические константы [12], которые были использованы в работе [13] для расчетов по теории Ми оптических спектров экстинкции наночастиц различного фазового состава Y и YH_{3-x} (от $x < 1$ до $x \ll 1$). Поэтому можно воспользоваться имеющимися расчетными спектрами для определения фазового состава сформированных в настоящей работе гидрированных наночастиц.

Для гидрирования наночастиц иттрия образцы покрывались тонкой сплошной пленкой палладия, в котором образуется раствор водорода. При этом было установлено, что наличие тонкой сплошной пленки Pd не вносит заметных изменений в оригинальные оптические спектры наночастиц иттрия. Выдержка наночастиц Y под давлением в атмосфере водорода приводит к существенному изменению их спектров оптической экстинкции (рис. 6). Содержание Y при низком давлении газа H_2 ($\sim 10^{-3}$ Pa) приводит к образованию частиц новой фазы дигирида иттрия (YH_2) с fcc-решеткой за счет заполнения атомами водорода междоузельных позиций fcc в hcp-кристаллической решетке Y [12]. Исключительно в случае малых частиц (рис. 6, давление H_2 $5 \cdot 10^{-4}$ Pa) в соответствии с ранними расчетами [13] фаза YH_2 характеризуется двумя разнесенными по спектру полосами оптического Ми-резонанса (400 и 960 nm), заметно более узкими, чем в наночастицах Y. Частицы YH_2 также имеют металлические свойства и обладают устойчивой стабильной структурой. Поскольку при понижении давления H_2 (полной откачке водорода из камеры) оптический спектр наночастиц YH_2 не

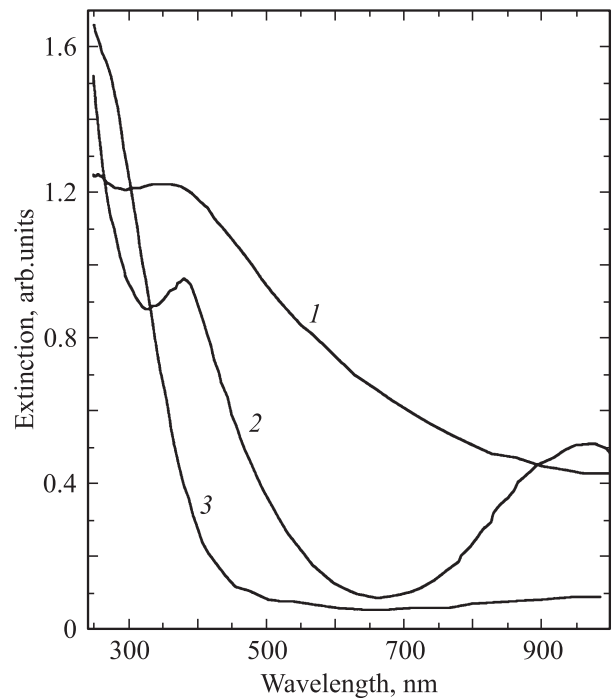


Рис. 6. Экспериментальные спектры оптической экстинкции, измеренные *in situ* для наночастиц Y (1), YH_2 (2) и YH_3 (3).

изменяется, можно предположить, что фазовый состав наночастиц YH_2 сохраняется. Как и для „объемных“ материалов [12], в случае наночастиц химическая реакция $Y \leftrightarrow YH_2$ является необратимой. Оптическое отражение от осажденных частиц YH_2 характеризуется металлическим блеском, как и для наночастиц Y.

На рис. 7 представлена серия измеренных *in situ* спектров экстинкции образцов, находящихся в газовой среде H_2 , в зависимости от давления водорода. Спектр для НЧ Y на данном рисунке не показан. Как видно из рис. 6 и 7, последовательное повышение давления водорода приводит к монотонному изменению оптических спектров, заключающемуся в плавном уменьшении интенсивности селективных полос экстинкции до полного их исчезновения. По аналогии с исследованием „объемных“ пленок Y [12] следует, что повышение давления H_2 (в настоящем эксперименте до уровня ~ 100 Pa) приводит к изменению фазового состава с формированием наночастиц тригирида иттрия YH_{3-x} (от $x < 1$ до $x \ll 1$), возникающих за счет внедрения атомов водорода в hcp-междоузельные позиции кристаллической решетки YH_2 . При этом металлический блеск образца с наночастицами $YH_{\sim 3}$ исчезает. Кривая 3 на рис. 6 и кривая на рис. 7, соответствующая давлению H_2 900 Pa, характеризуют наночастицы $YH_{\sim 3}$, которые имеют hcp-структуру. Такие частицы проявляют типичный для малых диэлектрических частиц спектр оптической плотности [1] — отсутствие селективных полос поглощения в видимом спектре и монотонное возрастание интенсивности в ультрафиолете. Химическая реакция

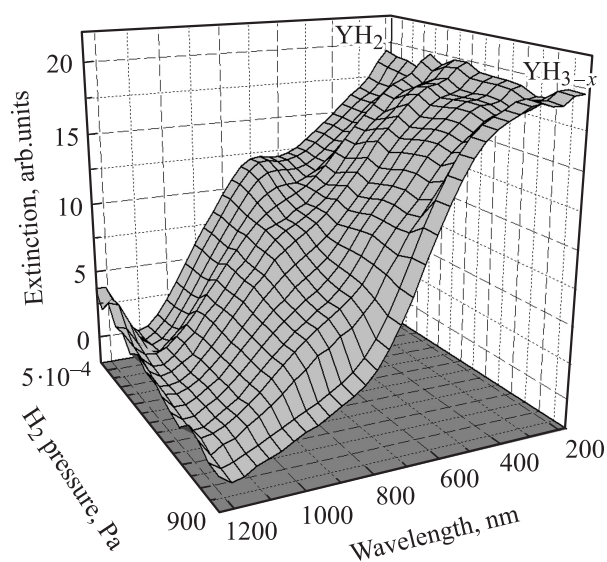


Рис. 7. Экспериментальные спектры оптической экстинкции, измеренные *in situ* и показывающие реакцию $\text{YH}_2 \leftrightarrow \text{YH}_{3-x}$ в зависимости от давления водорода.

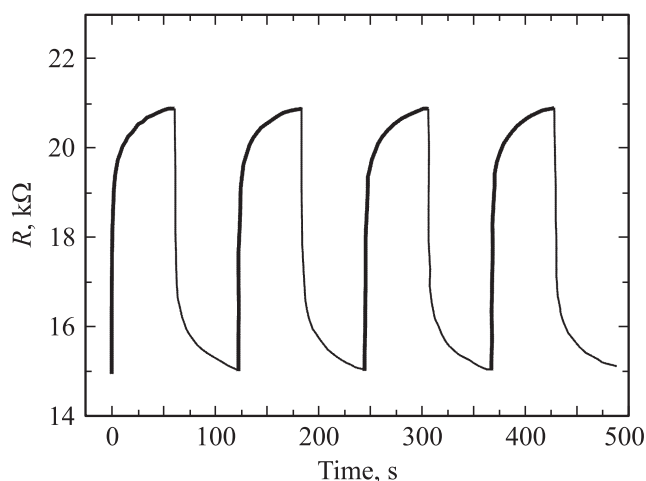


Рис. 8. Сопротивление R образца с наночастицами гидрированного Y в зависимости от давления водорода. Жирные кривые отражают изменение R , происходящее при повышении давления водорода до 900 Па, тонкие кривые соответствуют процессу откачки H_2 до 10^{-5} Па.

$\text{YH}_2 \leftrightarrow \text{YH}_3$ оказывается обратимой при комнатной температуре по отношению к давлению газа H_2 . Данный эффект проявлялся как обратимое изменение оптических спектров при последовательном многократном (не менее 10 раз) увеличении и понижении давления водорода в камере осаждения установки, что также подтверждается обратимым изменением электрической проводимости. В качестве примера на рис. 8 показаны возрастание сопротивления образца с МН при повышении давления водорода и обратимое восстановление

сопротивления образца при дегазировании камеры осаждения.

Данный эффект изменения фазового состава гидрированных наночастиц Y представляется перспективным с точки зрения создания оптических или электрических газовых водородных сенсоров и датчиков, поскольку наблюдаемый фазовый переход сопровождается как существенным изменением оптического спектра (от поглощающего в видимом диапазоне до прозрачного), так и изменением проводимости образца. Композиционные материалы, сформированные на базе таких наночастиц, обладают очевидными преимуществами по сравнению, например, с толстыми хрупкими пленками Y [12]. Это заключается, во-первых, в более высокой развитой поверхности малых частиц, что увеличивает эффективность взаимодействия с водородом, а во-вторых, наночастицы в меньшей степени подвержены механическому напряжению и разрушению, возникающим по той причине, что переход $\text{YH}_2 \leftrightarrow \text{YH}_3$ сопровождается изменением постоянной кристаллической решетки до 10%.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе синтезированы наночастицы Y , YH_2 и YH_{3-x} ($x < 1$). Установлено, что при низких давлениях водорода формируются частицы дигрида YH_2 , который обладает металлическими свойствами. Увеличение давления водорода ведет к трансформации металлических наночастиц YH_2 в диэлектрические YH_{3-x} ($x < 1$). С использованием оптических и электрических измерений продемонстрирована обратимость химической реакции $\text{YH}_2 \leftrightarrow \text{YH}_3$ в формируемых наночастицах в зависимости от давления H_2 , соответствующая фазовому переходу металл/диэлектрик.

А.Л. Степанов выражает признательность Немецкому научному фонду им. Александра Гумбольдта и Австрийскому научному фонду по программе им. Лизы Майтнер за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] U. Kreibig, M. Vollmer. Optical properties of metal clusters. Springer-Verlag, Berlin (1995). 375 p.
- [2] M. Gurvitch, L. Manchanda, J.M. Gibson. Appl. Phys. Lett. **51**, 919 (1987).
- [3] H.E. Flotow, D.W. Osborne, K. Otto, B.M. Abraham. J. Chem. Phys. **38**, 2620 (1963).
- [4] L.N. Yannopoulos, R.K. Edwards, P.G. Wahlbeck. J. Phys. Chem. **69**, 2510 (1965).
- [5] J.N. Nulberts, R. Griessen, J.H. Rector, R.J. Wijngaarden, J.P. Dekker, D.G. de Groot, N.J. Koeman. Nature **380**, 231 (1996).

- [6] W. Marine, L. Patrone, B. Luk'yanchuk, M. Sentis. *Appl. Surf. Sci.* **154–155**, 345 (2000).
- [7] Z. Pászti, Z.E. Horváth, G. Pető, A. Karacs, L. Guzzi. *Appl. Surf. Sci.* **109–110**, 67 (1997).
- [8] M. Gartz, M. Quinten. *Appl. Phys. B* **73**, 327 (2001).
- [9] G. Mie. *Ann. Phys. (Leipzig)* **25**, 377 (1908).
- [10] A.L. Stepanov, In: *Metal-polymer nanocomposites* / Eds L. Nikolais, G. Carotenuto. John Wiley & Sons Publ., Danvers (2004). P. 241.
- [11] E.D. Palik. *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, London (1997). 412 p.
- [12] J.N. Huiberts, J.H. Rector, R.J. Wijngaarden, S. Jetten, D. de Groot, B. Dam, N.J. Koeman, R. Griessen, B. Hjörvarsson, S. Olafsson, Y.S. Cho. *J. Alloy Comp.* **239**, 158 (1996).
- [13] G. Bour, A. Reinholdt, A. Stepanov, C. Keutgen, U. Kreibig. *Eur. Phys. J. D* **16**, 219 (2001).