

03;06.1;07

## Формирование гидрированных наночастиц иттрия

© А.Л. Степанов, Г. Боур (G. Bour), А. Рейнхолдт (A. Reinholdt),  
У. Крейбиг (U. Kreibig)

Институт физики 1, Технический Университет Аахена,  
52056 Аахен, Германия  
Казанский физико-технический институт РАН, Сибирский тракт 10/7,  
420029 Казань, Россия  
E-mail: stepanov@physik.rwth-aachen.de

В окончательной редакции 11 февраля 2002 г.

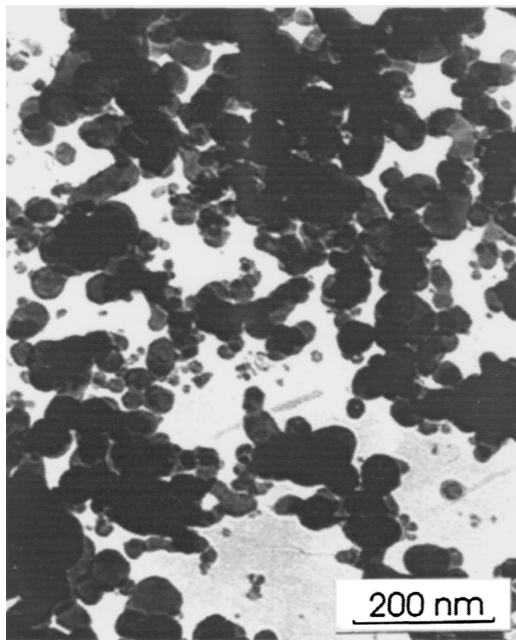
Исследуются наночастицы Y и  $YN_{3-x}$  (от  $x < 1$  до  $x \ll 1$ ), а также химическая реакция  $YN_2 \rightleftharpoons YN_3$  этих частиц с водородом. Синтез наночастиц Y осуществлялся методом лазерной абляции в газовой среде аргона. Средний размер наночастиц составляет  $\sim 25$  nm. Осажденные на кварцевые подложки частицы Y выдерживались в атмосфере  $H_2$  при комнатной температуре и различных давлениях газа. Контроль фазового состава наночастиц осуществлялся измерением спектров оптической плотности in-situ. Обнаружено, что на начальном этапе, т.е. при низких давлениях газа  $H_2$ , формируются стабильные металлические наночастицы дигирида  $YN_2$ . При увеличении давления водорода частицы  $YN_2$  трансформируются в диэлектрические наночастицы  $YN_{3-x}$ . Обнаружено, что реакция  $YN_2 \rightleftharpoons YN_3$ , соответствующая фазовому переходу металл/диэлектрик в наночастицах, является обратимой по отношению к давлению газа  $H_2$ .

Наночастицы или кластеры, занимая промежуточное положение между молекулярной формой и объемными материалами, представляют интерес во многих областях фундаментальных и прикладных исследований. При этом актуальными являются такие, например, проблемы, как изменяются физико-химические свойства материала, когда число атомов в частице увеличивается, и/или каково влияние поверхностной границы раздела наночастицы и окружающей ее среды [1]. Настоящее исследование направлено на получение и изучение новых типов наносистем, основанных на металлических наночастицах Y, которые нетривиально синтезировать традиционными методами, такими как распыление в вакууме, ионная имплантация и другие, вследствие высокой температуры

плавления ( $150^{\circ}\text{C}$ ) и экстремальной способности данного металла к окислению. Особый интерес вызывает металл Y вследствие его высокой химической активности по отношению к  $\text{H}_2$ , что ранее наблюдалось на объемных образцах, например в [2,3]. Уникальные особенности данного металла стимулировали задачу по синтезу и изучению свойств гидрированных наночастиц Y.

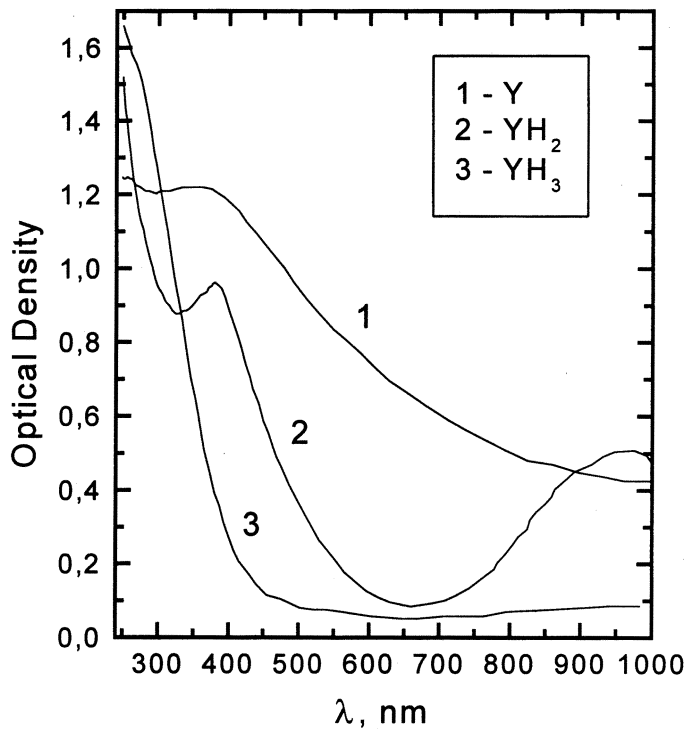
Для получения наночастиц Y была использована высоковакуумная установка LUCAS [4], предназначенная для формирования пучков кластеров или наночастиц, модернизированная и укомплектованная импульсным Nd:YAG лазером LUMONICS JK 702H, работающим в ИК-диапазоне на длине волны  $1.064\text{ nm}$ . Наночастицы были сформированы при лазерной абляции объемного химически чистого образца Y в камере источника установки в атмосфере Ar при давлении  $0.6\text{ bar}$ . Лазерное облучение проводилось 500 эквивалентными импульсами с энергией  $\sim 4.7\text{ J/cm}^2$  длительностью  $1\text{ ms}$  при частоте  $80\text{ Hz}$ . Пучок синтезированных наночастиц Y направлялся и осаждался на кварцевые подложки или тонкие углеродные пленки, предназначенные для электронно-микроскопического анализа, проводимого на микроскопе Philips EM 400T. После осаждения частицы Y выдерживались в течение 30 минут или нескольких часов в атмосфере  $\text{H}_2$  при комнатной температуре и различных давлениях газа от  $3 \cdot 10^{-6}$  до  $5\text{ mbar}$ . Для обеспечения химической реакции между атомами водорода и наночастицами Y in-situ в вакуумной камере осаждения электронным распылением частицы покрывались тонкой Pd пленкой толщиной  $\sim 0.3\text{ nm}$ , служащей катализатором для получения атомарного  $\text{H}_1$  из наполняемой камеры  $\text{H}_2$ . Контроль фазового состава наночастиц осуществлялся измерением спектров оптической плотности in-situ, как наиболее оперативным и неразрушающим методом [4], при помощи однолучевой оптоволоконной установки на базе спектрометра MSC 400 (Zeiss) в области от  $250$  до  $1000\text{ nm}$  при комнатной температуре. Измерение сопротивления образца, состоящего из гидрированных наночастиц Y, осуществлялось in-situ по стандартной методике четырехточечным методом при расстоянии между золотыми контактами  $4.5\text{ mm}$ , с использованием измерителя Keithley 236, позволяющего манипулировать током от  $\text{fA}$  до  $\text{nA}$  при напряжении  $1\text{ V}$ .

На рис. 1 приведены электронные микрофотографии наночастиц Y. Средний размер сферических частиц составляет  $\sim 25\text{ nm}$ . Как было установлено в эксперименте, химическая реакция наночастиц Y с



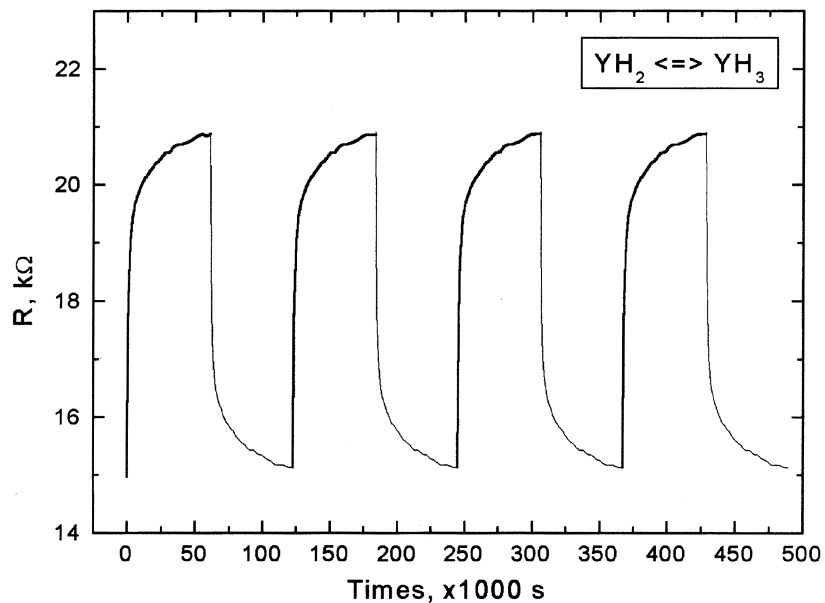
**Рис. 1.** Электронные микрофотографии синтезированных наночастиц Y.

водородом не приводит к заметному изменению размеров наночастиц. Измеренные спектры оптической плотности образцов до и после выдерживания наночастиц Y в газовой среде  $H_2$  представлены на рис. 2. Присутствие тонкой пленки Pd не вносит изменений в оригинальные оптические спектры наночастиц. Ранее в экспериментах по гидрированию водородом поверхности объемных толстых пленок Y методом рентгеновского анализа были определены типы кристаллических структур, соответствующие иттриевой и новообразующимся гидрированным иттриевым фазам [5]. Для этих же пленок гидрированного Y были определены диэлектрические константы, которые совместно с оптическими константами для Y, полученными из [6], были использованы нами в предыдущей работе для вычислений оптических спектров экстинкции Ми резонансов [7], соответствующих наночастицам различного фазового состава Y и  $YH_{3-x}$  (от  $x < 1$  до  $x \ll 1$ ) [4].



**Рис. 2.** Экспериментальные спектры оптической плотности, измеренные in-situ для наночастиц Y,  $YH_2$  и  $YH_3$ .

Исходя из имеющихся расчетных зависимостей, широкую селективную полосу с максимумом 370 nm (рис. 2, кривая 1), наблюдаемую в настоящем эксперименте, следует соотнести с наночастицами Y. Как это известно из [5], выдерживание Y при низком давлении газа  $H_2$  ( $\sim 10^{-5}$  mbar) приводит к образованию частиц нового фазового состава за счет заполнения атомами водорода, после диффузии сквозь Pd пленку, межузельных позиций fcc в hcp решетки Y. При этом формируется кристаллическая решетка fcc дигидрида иттрия ( $YH_2$ ). Исключительно в случае малых частиц, как это видно на рис. 2 (кривая 2) и в соответствии с ранними расчетами [4], фаза  $YH_2$  характеризуется



**Рис. 3.** Измерение сопротивления образца с наночастицами Y при изменении давления водорода (толстые кривые отражают изменения, происходящие при повышении давления водорода до 10 mbar, тогда как узкие кривые соответствуют процессу последовательной откачки до  $10^{-6}$  mbar).

двумя разнесенными по спектру полосами оптического резонанса (380 и 965 nm), заметно более узкими, чем в частицах Y. Наночастицы  $YH_2$  также являются металлическими и обладают устойчивой стабильной структурой. Так, при понижении давления  $H_2$  оптический спектр (кривая 2) не изменяется, т.е. не происходит преобразования фазового состава частиц. Как и для объемных материалов, химическая реакция  $Y \rightleftharpoons YH_2$  является необратимой. Оптическое отражение от осажденных частиц  $YH_2$  характеризуется металлическим блеском.

Как это следует из исследований объемных пленок Y [5], повышение давления  $H_2$  (в нашем случае до уровня  $\sim 1$  mbar) приводит к изменению фазового состава с формированием наночастиц дигидрида иттрия, характеризующихся кристаллической структурой  $YH_{3-x}$  (от  $x < 1$

до  $x \ll 1$ ), возникающей за счет расположения атомов водорода в  $hcr$  межузельных позициях решетки  $YN_2$ . При этом нами наблюдалось пропадание металлического блеска в оптическом отражении образца. Кривая 3 на рис. 2 соответствует наночастицам  $YN_{\sim 3}$ , характеризующимся структурой  $hcr$ , которые проявляют типичный спектр оптической плотности малых диэлектрических частиц [7], т.е. отсутствие селективных полос в видимом спектре и монотонное возрастание интенсивности в ультрафиолете.

Обнаружено, что особенностью данной химической реакции  $YN_2 \Leftrightarrow YN_3$ , соответствующей фазовому переходу металл/диэлектрик в наночастицах, является то, что она оказывается обратимой при комнатной температуре по отношению к давлению газа  $H_2$ . Данный эффект наблюдался при обратимом изменении оптических спектров между кривыми 2 и 3 на рис. 2 при последовательном многократном увеличении и понижении давления водорода в камере осаждения установки. Эффект обратимости фазового состава и перехода металл/диэлектрик для гидрированных иттриевых частиц при многократной смене давления водорода также подтверждается по изменению электрической проводимости. Как пример, на рис. 3 показаны возрастание сопротивления пленки, состоящей из наночастиц  $Y$  при повышении давления водорода и восстановление сопротивления образца при дегазировании камеры осаждения.

Таким образом, в настоящей работе реализован синтез наночастиц  $Y$ , а также при помощи оптических спектров экспериментально определено влияние давления  $H_2$  на фазовый состав гидрированных частиц иттрия. Установлена обратимость химической реакции  $YN_2 \Leftrightarrow YN_3$  в формируемых наночастицах. Данный эффект представляется перспективным с точки зрения прикладного моделирования и создания оптических газовых или/и электрических водородных датчиков, поскольку наблюдаемый обратимый фазовый переход сопровождается преобразованием оптического спектра от поглощающего в видимом диапазоне до прозрачного и изменением проводимости образца. Композиционные материалы, сформированные на базе наночастиц, обладают преимуществами по сравнению, например, с толстыми хрупкими пленками  $Y$  [5], заключающимися, во-первых, в более высоко развитой поверхности частиц, что увеличивает эффективность взаимодействия с водородом, а во-вторых, наночастицы в меньшей степени подвержены механическому напряжению и разрушению, поскольку  $YN_2 \Leftrightarrow YN_3$  переход сопровождается изменением постоянной кристаллической решетки до 14%.

В заключение хотелось бы поблагодарить научный фонд имени Александра Гумбольдта (Германия) за финансовую поддержку А.Л. Степанова, Европейское сообщество (TMR CLUPOS) за помощь для G. Bour, а также РФФИ № 99-02-17767 и 00-15-96615.

## Список литературы

- [1] *Stepanov A.L., Hole D.E.* // Recent research development in applied physics / Ed. Pandalai. Kerala: Transworld Research Network, 2001.
- [2] *Gurvitch M., Manchanda L., Gibson J.M.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. P. 185–188.
- [3] *Huiberts J.N., Griessen R., Rector J.H., Wijngaarden K.J., Dekker J.P., De Groot D.G., Koeman N.J.* // Lett. Nat. 1996. V. 380. P. 21–23.
- [4] *Bour G., Reinholdt A., Stepanov A.L., Keutgen C., Kreibig U.* // EPJ B. 2001. V. 16. P. 219–223.
- [5] *Huiberts J.N., Rector J.H., Wijngaarden R.J., Jetten S., Dekker J.P., De Groot D., Dam. B., Koeman N.J., Griessen R., Hjorvarsson B., Olafsson S., Cho Y.S.* // J. Alloys and Compounds. 1996. V. 239. P. 158–171.
- [6] *Gartz M., Quinten M.* // Appl. Phys. B. 2001. V. 73. P. 327–332.
- [7] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995.