

УДК 538.97;539.216.2;539.23
PACS number(s): 68.55.-a

НАНОКАТАЛІЗАТОРИ НА ОСНОВІ ПАЛАДІЮ (Pd) ТА НІОБІЮ (Nb): ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ

О. Яновський, С. Томілін

*Запорізький національний університет, кафедра фізики напівпровідників
вул. Жуковського, 66, 69600 Запоріжжя, Україна
e-mail : yanovsky@zsu.zp.ua, tomilin_znu@mail.ru*

Одержані нанокаталізатори є системою наночастинок металу на неметалевій поверхні. Нанесення металу на поверхню здійснювалось методом термічного напилення у вакуумі. Для отримання острівкової структури плівки було використано тонку заслінку, розташовану під кутом до підкладки. Хімічний склад отриманої плівки досліджувався за допомогою Оже-електронного аналізу. Для очищення та активації нанокаталізаторів виконували обробку поверхні водневою плазмою.

Ключові слова: нанокаталізатори, острівкова структура, термічне розпилення, тонка заслінка, Оже-аналіз.

Останнім часом у науці та техніці важливе місце посідає поняття нанотехнологій. Воно охоплює всі природничі науки (фізика, хімія, математика, медицина та ін.), а окрім того потребує їх тісної координації.

Зокрема, виробництво та використання нанокаталізаторів можливе лише на перетині фізики та хімії. Їхня перевага перед “класичними” каталізаторами полягає у низьких витратах матеріалу через те, що питома поверхня, а отже й активність нанокаталізаторів перевищує “класичні” на декілька порядків. Окрім того, наноструктурний рельєф поверхні забезпечує ефективний відбір тепла, підвищуючи швидкість протікання екзотермічних реакцій.

Як матеріал для створення нанокаталізаторів ми використали метали ніобій (Nb) та паладій (Pd), які останнім часом широко використовують у нафтопереробній та машинобудівній галузях промисловості в якості альтернативи більш дорожчій платини (Pt), а також у виробництві газоаналізаторів та газодетекторів [1, 2], у медицині для синтезу вітамінів тощо. Для очищення, відновлення та активації поверхні готового нанокаталізатора було оброблено водневу плазму. Результати цієї технологічної операції цікаві ще й через те, що паладій (Pd) є “прозорим” для атомів водню [3].

Реалізували поставлене завдання в три етапи:

1. Розробка технології виготовлення нанокаталізаторів на основі паладію (Pd) та ніобію (Nb).
2. Обробка поверхні отриманих нанокаталізаторів водневою плазмою.
3. Дослідження фізичних та хімічних властивостей отриманих структур.

Виготовлення нанокаталізаторів здійснювалось шляхом формування на напівпровідниковій поверхні системи металічних наночастинок (тривимірних острівців) методом термічного наплення у вакуумі.

Наплення здійснювалося на установці ВУП-5м із конусо-подібних бритвалів з вольфрамового (W) дроту. Залишковий тиск газів у камері становив $(8 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ Торр ($1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм.рт.ст.}$).

Тиск у камері вимірювався за допомогою термопарного ПМТ-2 та іонізаційного ПМІ манометричних перетворювачів. Температура металу, що розплюювався, була близькою до температури плавлення (1600°C – для Pd і 2600°C – для Nb), що відповідає тиску насиченої пари порядку 10^{-3} Торр для обох металів [4].

В якості підкладки були використані кремнієві поліровані пластини товщиною 400 ± 20 мкм (тип кремнію КДБ-80). Перед напленням пластини були витримані в розчині плавикової кислоти (HF) для зняття окисного шару. Прогрівання підкладки здійснювалось безконтактним методом з використанням печі з вольфрамового дроту. Значення температури підкладки змінювалось в межах від 150 до 300°C . За результатами дослідів було визначено, що за температури $250\text{--}300^\circ\text{C}$ острівки, які утворюються під час росту плівки, є дуже нестабільними. В такому разі плівка виявлялась дуже однорідною і тривимірна острівкова структура не простежувалась.

Формування системи наночастинок на поверхні відбувалось шляхом використання тонкої заслінки, розташованої під кутом α до підкладки. Заслінку встановлювали на шляху розплююваного металу між підкладкою та випаровувачем (рис. 1). Кут нахилу заслінки α змінювався в межах $5\text{--}20^\circ$. В ході дослідів емпірично було визначено, що оптимальними є кути $15\text{--}20^\circ$.

Метал наплювали на підкладку перпендикулярно до площини поверхні. З певною імовірністю атоми металу залітали під заслінку під різними кутами до нормалі (чим більший кут, тим менша вірогідність). Отже було отримано “зріз”: на відкритій площині – суцільна однорідна плівка, далі (під заслінкою) товщина плівки зменшувалася, поступово втрачаючи однорідність та переходячи спочатку в три-, а потім двовимірну острівкову структуру.

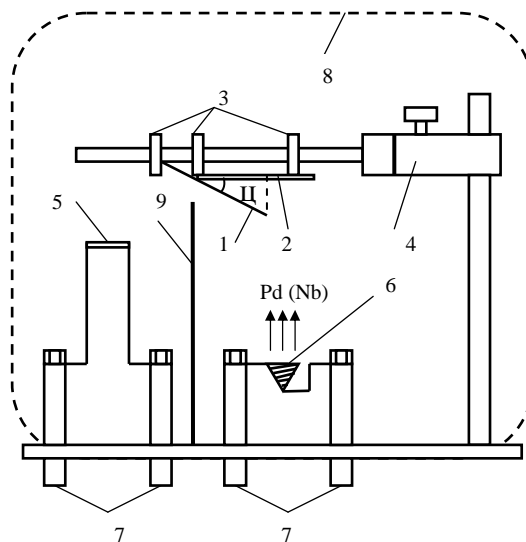


Рис. 1. Схема обладнання вакуумної камери ВУП-5м для отримання нанокаталізаторів: 1 – тонка заслінка, 2 – напівпровідникова підкладка, 3 – тримачі, 4 – предметний столик, 5 – піч безконтактного нагрівання, 6 – конусоподібний спіральний бритваль, 7 – контакти печі та бритваля, 8 – ємність камери, 9 – екран

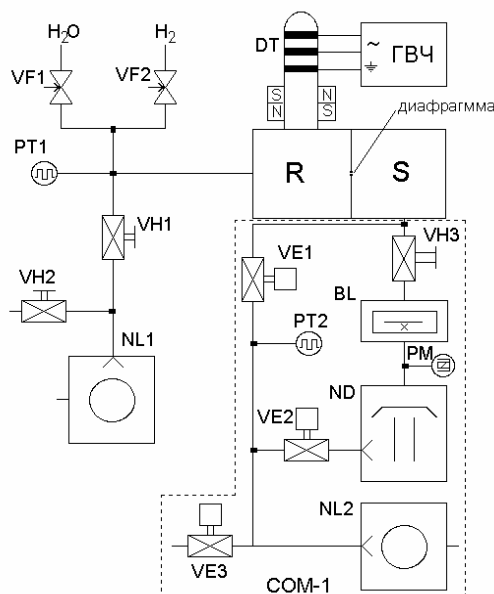


Рис. 2. Схема пристрою для обробки водневою плазмою

Для відпрацювання технології наплення ніобію (Nb) та паладію (Pd) було використано дешевший титан (Ti), який за значенням температури плавлення та тиску насиченої пари при цій температурі близький до Pd ($T_{\text{пл.}} = 1700^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{н.п.}} \approx 10^{-3}$ торр) [4].

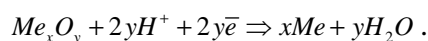
Дослідження хімічного складу плівки проводили за допомогою електронної Оже-спектроскопії (AES). За часом іонного травлення було визначено, що товщина плівок змінюється в межах 20–100 нм.

На межі розподілу метал-підкладка було виявлено наявність перехідного шару товщиною 5–10 нм, який ідентифіковано як силіцид металу [8].

У складі плівки, окрім атомів основного металу, було виявлено наявність спектральних піків кисню (O), вуглецю (C) та слабкі піки вольфраму (W) (аналіз суцільної ділянки плівки). Травлення виявило поверхневе розташування O та C.

Припущення щодо наявності тривимірної острівкової структури на поверхні, яка під час наплення знаходилась під заслінкою, було підтверджено дослідженнями зразків на растровому електронному мікроскопі.

З метою очищення, активації та відновлення поверхні нанокаталізаторів, була здійснена обробка зразків водневою плазмою (H^+). Реакція відновлення окису металу відбувається згідно з рівнянням:



Реалізація цього етапу була здійснена за допомогою пристрою для отримання атомарного водню, який зібрано на основі монопольного маспектрометра MX7304A (рис. 2).

Отже, методом термічного наплення у вакуумі ми отримали зразки нанокаталізаторів на основі паладію (Pd) та ніобію (Nb), які є системою металічних наночастинок на поверхні кремнію. Зразки призначені для лабораторних досліджень їх хімічних властивостей.

1. *Емелин Е. В.* Механизм чувствительности МДП-сенсоров и возможности их использования в качестве чувствительных элементов газоанализаторов : автореф. дис. на соиск. уч. степени канд. физ.-мат. наук : спец. 01.04.07 “Физика конденсированного состояния” / Емелин Евгений Валерьевич. – М., 2008. – 31 с.
2. Сенсоры аммиака на основе диодов Pd-p-Si / В. И. Балюба, В. Ю. Грицьк, Т. А. Давыдова, В. М. Калыгина [и др.] // Физ. и техн. полупроводников. – 2005. – Т. 39, № 2. – С. 285–288.
3. *Делендик К. И.* Методы формирования тонкоплёночных палладиевых мембран на носителях для получения чистого водорода / К. И. Делендик, О. Л. Войтик, И. Л. Григоришин // Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – Т. 39, №. 7. – С. 34–37.
4. Технология тонких плёнок: справочник в 2 т. / под. ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – М. : Советское радио, 1977. – Т. 1. – 2005. – 768 с.
5. *Sushkova N. M.* Formation of 3D islands of metal oxides on silicon covered by native oxide film by multi-step ion sputtering of Ti, Nb and V / N. M. Sushkova, A. G. Akimov. // Vacuum. – 2000. – Vol. 56, N. 4. – P. 287–291.
6. Defect studies of hydrogen-loaded thin Nb films / J. Byheka, I. Prochabzka, G. Brauerb, W. Anwandb [at al.] // Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 252, N 9. – P. 3237–3244.
7. *Trofimov V. I.* X-ray photoelectron spectroscopy study of the initial growth of transition metal nanoscale films on (100) Si substrates / V. I. Trofimov, I. Vladimir, Natalya M. Sushkova, Jong-II Kimc // Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515, N. 16. – P. 6586–6589.
8. *Ануфриев Л. П.* Технология получения плёнок силицида палладия для мощных диодов Шоттки / Л. П. Ануфриев, В. В. Баранов, Я. А. Соловьёв, М. В. Тарасиков // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2005. – № 4. – С. 55–56.

NANOCATALYSTS ON THE BASIC OF A PALLADIUM (Pd) AND NIOBIUM (Nb): MANUFACTURING TECHNOLOGY AND PROPERTIES

A. Yanovskyi, S. Tomilin

*Zaporizhzhya National University, Semiconductor Physics Department
Zhukovsky Str., 66, UA–69600 Zaporizhzhya, Ukraine
e-mail: yanovsky@zsu.zp.ua, tomilin_znu@mail.ru*

The obtained nanocatalysts is the system of metallic nanoparticles on a nonmetal surface. The metal deposition was carried out by thermal sputtering in vacuum. In order to obtain an island film structure thin cutoff plate was used. The chemical composition was studied by AES. Hydrogen plasma treatment of nanocatalysts for cleaning and activation was carried out.

Key words: nanocatalysts, island film structure, thermal sputtering, thin cutoff plate, AES.

**НАНОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ (Pd) И НИОБИЯ (Nb):
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА****А. Яновский, С. Томилин**

*Запорожский национальный университет, кафедра физики полупроводников
ул. Жуковского, 66, 69600 Запорожье, Украина
e-mail: yanovsky@zsu.zp.ua, tomilin_znu@mail.ru*

Полученные нанокатализаторы представляют собой систему наночастиц металлов на неметаллической поверхности. Нанесение металла на поверхность осуществлялось методом термического напыления в вакууме. Для получения островковой структуры плёнки была использована тонкая заслонка, расположенная под углом к подложке. Химический состав полученной плёнки исследовался при помощи Оже-электронного анализа. Для очистки и активации нанокатализаторов производилась обработка поверхности водородной плазмой.

Ключевые слова: нанокатализаторы, островковая структура, тонкая заслонка, термическое распыление, Оже-анализ.

Стаття надійшла до редколегії 29.05.2009

Прийнята до друку 07.06.2010