

В.Г. ЛИТОВЧЕНКО, Т.І. ГОРБАНЮК, В.С. СОЛНЦЕВ

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: lvq@isp.kiev.ua)**МЕХАНІЗМ АДСОРБНО-КАТАЛІТИЧНОЇ
АКТИВНОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНОЇ ПОВЕРХНІ
КРЕМНІЮ, ЛЕГОВАНОЇ КЛАСТЕРАМИ
ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ТА ЇХ ОКСИДАМИ**УДК 62.405.8, 535.34,
621.315.592

Проведено теоретичний аналіз механізмів адсорбно-каталітичної активації композитів, виготовлених на основі поруватого кремнію з інкорпорованими наночастинками перехідних металів (Pd, W, Cu) та їх оксидів. Встановлено вплив адсорбованих атомів акцепторних елементів (O, S, F, Cl) на каталітичну активність перехідних металів при формуванні поверхневих нанокластерів оксидів перехідних металів. Механізм підвищення каталітичної активності перехідних металів з повністю заповненою *d*-зоною, імовірно, може полягати в зміні заповнення електронами *d*-станів (появі *d*-дірок над рівнем Фермі) при утворенні поверхневих нанокластерів оксидів перехідних металів. Представлено результати експериментальних досліджень адсорбно-електричного ефекту методом високо-частотних вольт-фарадних характеристик газочутливих структур з бар'єрами Шотткі, які характеризують дані процеси. Проведено аналіз експериментальних ізотерм адсорбції водню та сірководню на поверхні наноструктурованих композитів кремнію з нанокластерами міді, вольфраму, паладію та їх оксидів в порах. Було виявлено підвищену адсорбційну чутливість даних композитів до різних газів (H₂, H₂S, H₂O) в порівнянні зі звичайним поруватим шаром кремнію. Встановлено, що при низьких тисках газу (≥ 25 ррт) та/або при малих часах взаємодії адсорбат-підкладка реалізується механізм фізичної адсорбції, а при більш високих тисках та довшотривалих процесах – хемосорбції. Цей висновок узгоджується з даними, отриманими з розрахунків теплоти адсорбції по експериментальним ізотермам, які дають значення 0,3–0,5 еВ.

Ключові слова: наноструктурований кремній, наночастинки, перехідні метали та їх оксидів, адсорбційна чутливість, сірководень, газовий сенсор.

1. Вступ

Найбільш активними центрами каталізу є певні типи перехідних металів (ПМ) та деякі їх сполуки, з незаповненою *d*-зоною [1–6]. Важливою особливістю каталізаторів на основі ПМ є та, що для металів домінуючою є роль індивідуальних центрів, активних для каталізу [2], в той час, як у напівпро-

відниках більший вплив на каталітичну активність має колективна система електронів [1, 2].

Актуальним, в зв'язку з цим, є питання, наскільки визначальними для каталізу є індивідуальні властивості нанокластерів перехідних металів в комплексних сполуках, а також питання про можливість “активації” до каталізу ПМ з повністю заповненою *d*-оболонкою.

Таким чином, окреслюється низка положень, які необхідно розглянути як домінуючі в дії адсорбно-

© В.Г. ЛИТОВЧЕНКО, Т.І. ГОРБАНЮК,
В.С. СОЛНЦЕВ, 2017

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2017. Т. 62, № 7

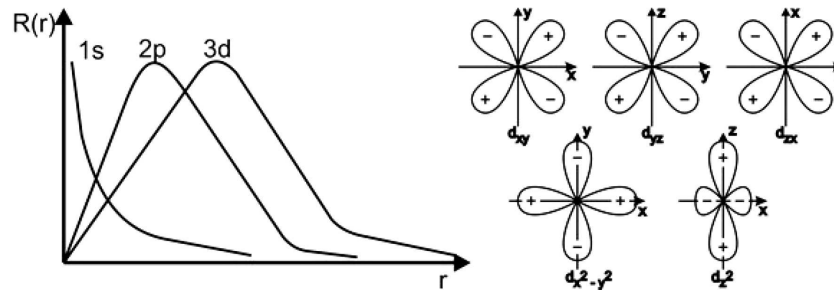


Рис. 1. Схематичне зображення кутового розподілу (d_{xy} , d_{yx} , d_{zx} , d_{xz} , d_{yz} , d_{zy}) і радіального розподілу $R(r)$ атомних хвильових функцій перехідного металу

каталітичних процесів на перехідних металах, а саме:

1. Врахування принципової ролі в каталітичних реакціях незаповнених d -орбіталей, врахування зміни заповненості d -оболонки та їх координаційної насиченості, а також стану спінової спареності електронів.

2. Врахування впливу “кристалічного поля” і поля, сформованого додатковим компонентом кластера (адсорбованими атомами/молекулами).

3. Встановлення ролі, яку відіграють атоми кисню (O) та атоми інших акцепторних елементів (S, F, Cl), на зміну заповнення d -орбіталей в перехідних металах при створенні поверхневих кластерів оксидів перехідних металів (MeO_x), і, отже, на підвищення їх каталітичної активності.

Нижче приводимо аналіз того, як перелічені фактори впливають на адсорбо-каталітичну активність поверхневих нанокластерів перехідних металів та їх оксидів, введених в пори поверхневого шару поруватої матриці кремнію.

2. Теоретичний аналіз механізмів адсорбо-каталітичної активації комплексних сполук перехідних металів

Зовнішніми заповненими електронними станами атомів перехідних металів є d -рівні. Специфічні властивості кутового та радіального розподілу хвильових функцій d -орбіталей, які відрізняють їх від s - та p -орбіталей, визначають особливі фізичні та хімічні властивості атомів перехідного металу як в об’ємі кристала, так і на його поверхні. Головною причиною каталітичної активності d -орбіталей перехідних металів є їх видовжена просторова структура (в 1,5–2 рази в порів-

нянні з s - та p -орбіталами) (рис. 1), [2, 6–8], В ПМ d -орбіталі є зовнішніми валентними заповненими рівнями, активними в донорних “зв’язуючих” реакціях. Якщо d -орбіталі незаповнені, то вони є активними в акцепторних реакціях, які послаблюють зв’язок між атомами в адсорбованих молекулах і зумовлюють їх декомпозицію, тобто сприяють розриву зв’язків в адсорбованих молекулах та появі нових активних радикалів.

Важливим також є врахування впливу внутрішнього кристалічного поля на заповнення d -орбіталей [9–11], яке посилюється у випадку більш асиметричної геометричної молекулярної структури кластера (рис. 2). Якісно останнє можна оцінити, розрахувавши складову полярного зв’язку атомів ПМ з атомом адсорбованої домішки. Користуючись феноменологічним підходом, що ґрунтується на підході Полінга, можна розрахувати різницю електронегативностей $\Delta X_{AB} = X_A - X_B$ атомів кластера АВ. Ступінь іонності α_p по Полінгу визначається по значеннях іонності хімічних елементів за загальним співвідношенням [12–15]:

$$\alpha_p^2 = i, \quad i = [1 - \exp(-\Delta X_{AB}/2)]^2 \approx \Delta X_{AB}^2/4, \quad (1)$$

$$(i^{1/2}) \approx 1/2(X_A - X_B) \text{ при } \Delta X_{AB} < 1. \quad (2)$$

Різниця $\Delta X_{AB} = (X_A - X_B)$, пропорційна різниці енергій іонізації атомів: $\Delta X_{AB} \sim (\epsilon_A - \epsilon_B)$ [6–8]. Нормуючи цю величину на міжатомну відстань, можна оцінити силу полярного зв’язку, що за певних умов забезпечує іонізацію комплексу АВ, сприяючи розпаду молекул A_1A_2 на підкладці В:

$$F = \Delta X_{AB}/(r_A + r_B).$$

Інший метод розрахунку енергії іонного та валентного зв’язку комплексу АВ є використання

значень енергій термів (орбіталей) ε_A , ε_B , ε_C та енергій гібридизованих орбіталей (ε_A^h та ε_B^h) [6, 16–18] атомів, що формують хімічні зв'язки:

$$+\varepsilon_B^h = \frac{1}{2}(\varepsilon_{9d}^+ \varepsilon_{pe} + \varepsilon_d), \quad (3)$$

$$\varepsilon_i = \eta(\varepsilon_A^h - \varepsilon_B^h)/2, \quad \eta \sim 1, 2 \quad \varepsilon_V = \eta(\varepsilon_A^h + \varepsilon_B^h)/2, \quad (4)$$

$$\alpha_p = \varepsilon_i / (\varepsilon_v^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2}, \quad (5)$$

де α_p – ступінь іонності зв'язку.

Як видно з табл. 1, ступені іонності a_p , вираховані обома методами, для різних ПМ виявились близькими (<0,6–0,8).

Найбільша зміна каталітичної активності ПМ відбувається при електронних переходах зі зміною заповнення d -електронних оболонок, зокрема, при переході d -електрона на оболонку домішкового адсорбованого атома акцептора. Тобто, коли число d -електронів зменшується від максимальної кількості ($N_d^{\max} = 10$) і стає рівним дев'яти чи менше. Такий комплекс стає каталітично активним через неповністю заповнену d -оболонку ПМ. Атом ПМ з повністю заповненою d -оболонкою (при $N_d = 10$) стає нейтральним, подібним до атомів 8-ї групи періодичної системи елементів Менделєєва. Наприклад, для IV групи це атоми Cu, Zn, Ga, Ge, та ін. (табл. 1).

Класичний приклад впливу кристалічного поля на набуття каталітичної d -активності демонструє паладій (Pd), який в ізольованому атомному стані є каталітично неактивним, оскільки має повністю заповнену d -орбіталь (максимальна кількість електронів на d -орбіталі $N_d = 10$). Але внаслідок впливу внутрішнього кристалічного поля та близькості по енергії d - та s -рівнів атома Pd відбувається перехід одного d -електрона паладію на більш високий (але близький по енергії) s -рівень (рис. 3), внаслідок чого d -орбіталь паладію стає частково незаповненою ($N_d = 9$).

Подібний ефект дії внутрішнього кристалічного поля можна використати і для впливу на каталітичні властивості інших елементів: при зменшенні заповненості d -оболонки до конфігурації $N_d = 9$ або $N_d = 8$ відбувається підвищення каталітичної активності ПМ. Пасивація адсорбційно-каталітичних властивостей елементів виникає при доповненні електронами d -оболонки до максимально можливої $N_d = 10$, але цей процес вже протікає по іншому механізму.

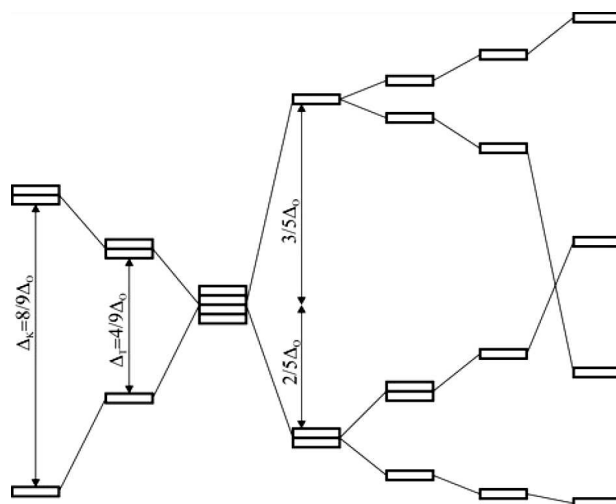


Рис. 2. Розщеплення d -рівня в полях різної симетрії [2]. Зліва направо: куб; тетраедр; сфера; октаедр; октаедр або квадратна піраміда; тетрогональна слабо спотворена структура; квадрат

Таблиця 1. Параметри атомних термів ε_s , ε_p , ε_d та ступінь іонності деяких перехідних металів

N_m періоду	ПМ(d)	$A(a)$ електронна конфігурація	ε_s	ε_p	ε_d	α_π
III	Cu $3d^4 4s^2$	(0 $2S^2 2p^4$)	-29,1	7,0 (14,1)	1,8	14
	Mn $3d^5 4s^2$					
	Fe $3d^6 4s^2$	(F $2S^2 2p^5$)	-36	-17		15,3
	Co $3d^7 4s^2$	(S $3S^2 3p^4$)	-21	-10,3		16,5
		(Cl $3S^3 p^5$)	-24,6	-12,3		78
	Ni $3d^8 4s^2$		8,4	3,4		19
	Cu $3d^{10} 4s^1$		7	1,8		20
	Zn $3d^{10} 4s^2$		8,4	3,4		0,65
	Ga $3d^{10} 4p^1$		11,4	4,9		0,6
	Ge $3d^{10} 4p^2$		14,4	6,4		0,55
	Sc $3d^1 4s^2$					9,3
Ti $3d^2 4s^2$					11	
V $3d^3 4s^2$					12,5	
V	Pd $4d^{10} s$				17,7	
	Ag $4d^{10} 6s^1$				19,2	
Y1	W $5d^4 6s^2$				11	
VI	Pt $5d^9 s^1$				16,5	
	Au $5d^{10} 6s^1$		18	6,5	2,3	

Каталітична активність комплексів змінюється по мірі заповнення d -орбіталей завдяки зняттю виродження і розщепленню d -рівнів під дією кристалічного поля, істотно різного по величині для рі-

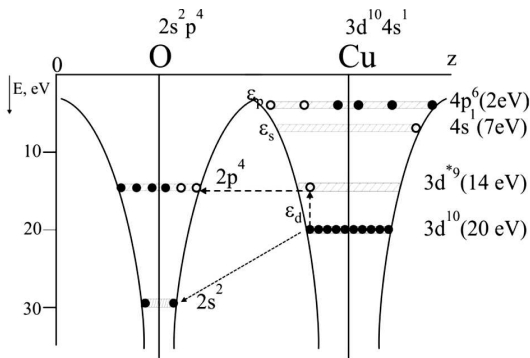


Рис. 3. Електронна діаграма кластера Cu–O

зних конфігурацій кристалічної комірки кластера. Наприклад, на рис. 2 наведено дані, які вказують на можливість як збільшення енергій розщеплення виродженої d -орбіталі ізольованого атома ПМ, так і її зменшення [2, 19, 20]. Видно, що для кубічної симетрії більш мілкими стають d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} (симетричні орбіти), тоді як d_{z^2} , d_{x^2} , d_{y^2} є асиметричними, отже і більш глибокими, тобто більш стабільними.

Найбільш сильне розщеплення (причому зворотне до того, що спостерігається в “сферичному” комплексі) забезпечують структури з більш асиметричною конфігурацією комплексу та з низькою симетрією (піраміда, плоска конфігурація), причому зворотне до того, що спостерігається в “сферичному” комплексі. Крім того, при цьому змінюється енергія орбіталей завдяки ефекту спареності спінів.

Актуальним є дослідження “нейтральних”, некаталітичних ПМ, а саме елементів III, IV, V груп з неповним заповненням d -орбіталей, що розташовані ліворуч в ряду періодичної системи відносно центральних елементів (з $N_d = 10$) при поступовому заповненні d -орбіталей електронами. Як уже зазначалось, реакційна здатність ПМ визначається як глибиною залягання d -орбіталей, симетрією, так і їх спіною насиченістю. Як підкреслюється в [2–4], реакційна здатність ПМ немонотонно змінюється при послідовному заповненні d -оболонки. Це зумовлено з одного боку тим, що d -електрони намагаються стати більш стабільними, а з іншого, намагаються спарюватись. В сильному кристалічному полі спінова компонента впливу зменшується, тобто визначальним є вплив кристалічного поля. Для кожного ПМ існує свій тип

домішок, який забезпечує високу реакційну здатність. Для оцінок каталітичної активності ПМ в [2] наводяться значення величин енергії зсуву d -рівнів завдяки впливу кристалічного поля E_{cr} в розглянутих кластерах: для 2-х валентних ПМ $^{2+}$: $E_{cr} \sim (1-2)$ eV; 3-х валентних ПМ $^{3+}$: 2–3 eV, для 4-х валентних ПМ $^{4+}$ (Pt $^{4+}$) $\sim (4-5)$ eV, тобто передбачаються досить значні величини E_{cr} . Іони з симетричною конфігурацією d -орбіталей стають хімічно неактивними, тобто подібними до “благородних газів”.

В зв’язку з тим, що ПМ часто кристалізується в кластери з пониженою симетрією (згідно з ефектом Яна–Телера [1–5], як, наприклад, Pd, Cu, Zn), то іони Cu $^{2+}$, Pd $^{5+}$ в октаедричній конфігурації вже не мають повністю заповненої оболонки, тобто мають електронну конфігурацію d -оболонки з кількістю електронів $N_d < 10$. Зв’язок d^9 витягується по осі Z , отже він стає менш екранованим, і тому його реакційна здатність сильно зростає. Таким чином, коли іон d^{10} (що має сферичну симетрію) є реакційно пасивним, то d^{10-n} має в d -оболонці “вакансію”, яка формує його хімічну активність.

Подібні зміни електронної конфігурації ПМ відбуваються також у комплексах з активними домішками акцепторного типу (як O, S, Cl, F Br, In, та ін.). Наприклад, для тетрагональної структури Cu (Cl $_2$, Br $_2$, J $_2$) формуються іони з конфігурацією d^9 зі структурою з двома довгими ($\sim 0,3$ нм) реакційно активним (d_{z^2}) та чотирма короткими ($\sim 0,23$ нм) $d_{x^2-y^2}$ орбіталями. Це приводить до того, що виродження знімається, d рівні розщеплюються, структура додатково стабілізується в кристалічному полі [2].

Структури з 2-ма довгими та 4-ма короткими зв’язками, згідно з [2–5], аналогічні d^9 , зустрічаються для високоспінових комплексів іонів зі слабо заповненими d -орбіталями d^4 (Cr $^{2+}$ Mn $^{7+}$), d^7 (Co $^{2+}$ N $^{3+}$) оболонками.

Теоретичний метод молекулярних орбіталей, додатково до теорії кристалічного поля, дає можливість для розрахунку параметрів кластерів на основі енергій термів атомних складових кластера та врахування симетрії молекулярної структури, виходячи з даних по атомних радіусах [6–11]. Вирахувавши енергії міжатомного зв’язку (валентного ε_v , металічного ε_m та полярного ε_i), можна розрахувати енергії хімічного зв’язку, а також ва-

жливі зонні параметри в кристалічній матриці та в кластерах, використовуючи принцип гібридизації хімічних зв'язків.

Для оцінки хімічної активності нанокластерів розраховується внесок полярної та валентної компонент хімічного зв'язку (ε_i , ε_v). Саме вони визначають можливість зміни електронної конфігурації. Використовуючи відомі дані для атомних електронних термів, ε_s , ε_p , ε_d та задаючи геометричні структурні конфігурації атомних компонент нанокластера, створеного завдяки міжорбітальним переходам, можна розрахувати енергію хімічного зв'язку (табл. 1).

На рис. 3 наведено енергетичну модель, яка ілюструє зміну заповнення електронами різних орбіталей в кластерах з участю акцепторної домішки кисню в CuO та Cu_2O . Для цих сполук різниця енергій рівнів кисню ($E = -14$ eV) та міді ($E = 20$ eV) в 6 eV не дозволяє перехід d -електронів міді на p -рівень кисню. В цьому випадку для формування каталітично активного кластера кристалічне поле має забезпечити зсув d -рівня на 6 eV (при забороні переходу d -електрона з більш мілких $4s$ -рівнів (-7 eV) атомів міді), тобто передбачається формування іона міді з конфігурацією орбіталей d^9 та d^8 . Такі структури іона міді з незаповненими d -оболонками вже стають хімічно активними.

Існує два види ПМ: 1) ПМ з повністю заповненими d -орбітальми, які знаходяться праворуч від центру Періодичної системи елементів, які описуються в термінах локалізованих електронних станів, наприклад, мідь та її оксиди; 2) ПМ, що знаходяться ліворуч в періодичній системі елементів з неповністю заповненими d -орбітальми (d^3 – d^7), формують d -зону, яка може бути розрахована методом ЛКМО з урахуванням гібридизації d -орбіталей з s - та p -оболонками, [2, 20–22]. Необхідно підкреслити, що подібні ПМ мають порівнянні енергії d -орбіталей з s - та p -орбітальми, що важливо для електронних переходів $d \leftrightarrow s, p$.

3. Експериментальна частина

3.1. Виготовлення зразків та методи дослідження

Досліджувалися газочутливі зразки метал-діелектрик-напівпровідник, виготовлених на основі нанопористого кремнію, легованого каталітично

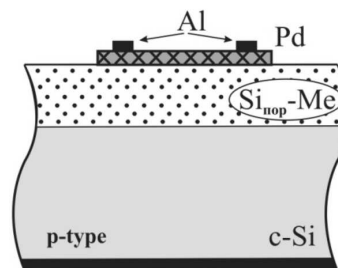


Рис. 4. Схематичне зображення газочутливої структури з шаром поруватого кремнію та вбудованими кластерами каталітично активного металу

активними наночастинками Pd, Cu та композитами Cu-Pd і WO_3 -Pd (рис. 4). Для створення наноструктурованого каталітично активного композита був використаний шар поруватого кремнію з вбудованими в пори та осадженими на поверхню кластерами металів. Шари поруватого кремнію формували методом електрохімічного травлення монокристалічних пластин кремнію (c -Si), легованих бором ($N_A = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) з орієнтацією (100) при густині струму $j = 5$ – 30 мА/см^2 в розчині плавикової кислоти HF (48%) та етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в співвідношенні 4:1. З метою стабілізації електрофізичних параметрів дані структури піддавалися термічній обробці при температурі 550°C в атмосфері штучного повітря N_2 (20%)– O_2 (80%) протягом 1 години (чистота N_2 і $\text{Ar} \sim 99,987\%$). В результаті цієї обробки відбувалося часткове окислення поверхні поруватого кремнію. Для створення наноструктурованого каталітично активного композита був використаний шар поруватого кремнію з вбудованими в пори та осадженими на поверхню кластерами металів. Композитні плівки Cu-Pd і WO_3/Pd на поверхні окисленого нанопоруватого кремнію формувалися за допомогою методу магнетронного розпилення. Для формування композитів послідовно осаджувалися плівки паладію (~ 50 нм), міді (~ 5 нм) та вольфраму (~ 5 нм). Також були зроблені структури з заповненням пор нанокластерами міді з водних розчинів $0,5\text{M Cu}_2\text{SO}_4$ методом електролізу. Дослідження ізотерм адсорбції було проведено в діапазоні концентрацій газу 5–1000 ppm ($1 \cdot 10^{-3}$ – 1 мм рт. ст.) водню та 3–100 ppm ($3 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) сірководню в атмосфері повітря або азоту при кімнатній температурі за допомогою методу височастотних вольт-фарадних характери-

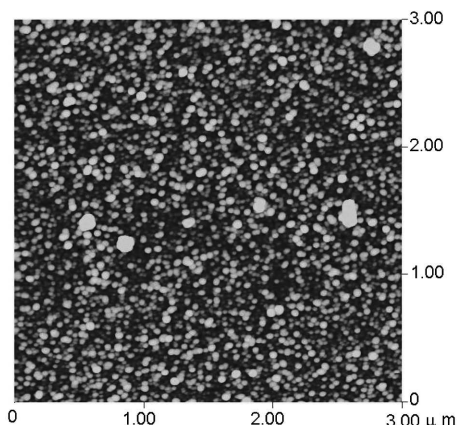


Рис. 5. АСМ-зображення поверхні поруватого Si з каталітичною плівкою Pd (аналіз шорсткості поверхні Pd-porSi)

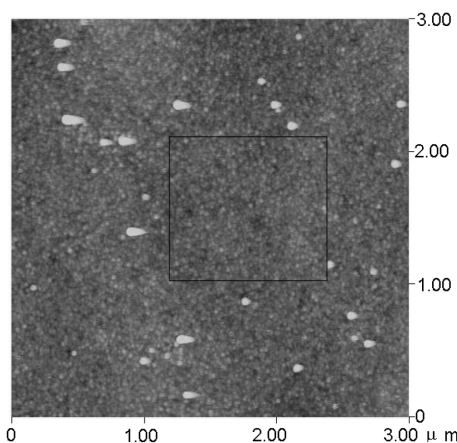


Рис. 6. АСМ-зображення поверхні поруватого Si з каталітичною плівкою Cu-Pd (аналіз шорсткості поверхні Cu-Pd-porSi)

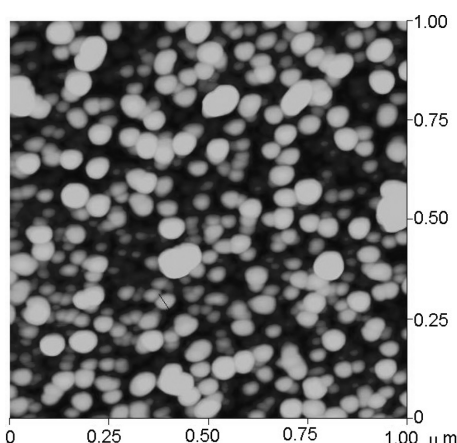


Рис. 7. АСМ-зображення поверхні поруватого Si з каталітичною композитною плівкою WO₃-Pd

стик (ВЧ ВФХ). Вимірювався зсув ємності на рівні плоских зон (C_{FB}) під дією адсорбованих молекул водню (H_2) або сірководню (H_2S), який згідно з виразом для ізотерми адсорбції $PV = N_a k T$ був пропорційним концентрації адсорбованих молекул. Товщини шарів нанопоруватого кремнію, паладію та міді визначалися за допомогою профілометра (Dektak 3030 Auto II). Морфологію поверхні композитів на основі поруватої кремнієвої матриці та наночастинок Cu, Pd та WO₃ досліджували за допомогою атомної силової (АСМ) та скануючої електронної (СЕМ) мікроскопії.

3.2. Дослідження морфології поверхні методом АСМ та СЕМ

Результати АСМ-досліджень морфології поверхні Pd, Cu-Pd та WO₃-Pd композитів показані на рис. 5-7, відповідно. Оскільки плівки композитів формувалися на поверхні поруватого Si, який має складний рельєф, то вони формувалися наноструктурованими і несучільними. Середній розмір наночастинок Cu становить 60 ± 20 нм (рис. 6), а середній розмір наночастинок WO₃ – 50 ± 30 нм (рис. 7). Невеликий розкид розмірів для наночастинок Cu та WO₃ може бути пов'язаний з тим, що нанопоруватий кремній має середній розмір пор 2-8 нм, тобто його поверхня має однорідну шорсткість (R_a). Проведений аналіз шорсткості поверхні плівки Pd (товщина ~ 50 нм), сформованої на поверхні поруватого Si, показав, що її шорсткість дорівнює $\sim 5,7$ нм (рис. 5). Але після нанесення Cu (товщина ~ 10 нм) на поверхню наноструктурованої плівки Pd, поверхня композитної плівки Cu-Pd стає більш рівною, її шорсткість зменшується більш ніж на порядок в порівнянні з плівкою Pd і становить $R_a \sim 0,4$ нм (рис. 6).

3.3. Дослідження електроадсорбції на зразках з пористою поверхнею

Коли високодисперсне тверде тіло поміщають в закритий простір з газом, воно активно починає адсорбувати газ. Адсорбція виникає під дією силового поля біля поверхні твердого тіла (адсорбенту), яке притягує молекули газу (адсорбату). Створювані твердим тілом сили притягання можуть бути в основному двох типів: фізичні і хімічні. Вони зумовлюють або фізичну (ван-дер-ваальсову) адсорбцію, або відповідно хемосорбцію. Сили, які зумовлюють фізичну адсорбцію, завжди включа-

ють дисперсійні сили, які за своєю природою є силами притягання і короткодійчі сили відштовхування [1, 2, 11–14]. Крім того, до адсорбційних сил слід віднести сили, зумовлені постійними дипольними моментами адсорбованих молекул [19, 21, 22]. При хемосорбції відбувається перехід електронів між твердим тілом і адсорбованими молекулами, в результаті чого утворюється хімічна сполука, в тонкому шарі атомів або молекул на поверхні твердого тіла. В процесі хемосорбції беруть участь валентні, іонні та інші зв'язуючі механізми з достатньо високою енергією зв'язку ($>1-2$ еВ). Для того, щоб відрізнити фізичну адсорбцію від хемосорбції, запропонований цілий ряд експериментальних критеріїв. Найбільш відомим критерієм вважається величина теплоти адсорбції, яка є значно вищою при хемосорбції, ніж при фізичній адсорбції ($\leq 0,1-0,2$ еВ).

Дані дослідження ізотерм адсорбції сірководню, водню та води було проведено при кімнатній температурі на газочувливих структурах з каталітично активними поверхневими плівками композитів, виготовлених на основі нанопористих кремнієвих матриць з вбудованими в пори кластерами паладію, оксиду вольфраму міді та їх оксидів, отриманих шляхом магнетронного розпилення. Концентрація сірководню змінювалася в діапазоні 3–150 ppm в азоті або в повітрі, що моделювало роботу сенсора в реальних умовах. Типові результати наведені на рис. 8–10.

Аналіз ізотерм проводиться на основі теорії Фрейндліха, яка дає різний початковий нахил та ступінь залежності $n_a(p)$ для звичайного молекулярного ($m = 1$) і декомпозиційного процесу ($m = 0,5$) та гомогенної поверхні:

$$n_a/N_{\max} = p^m / (1 + p/p^*)^m, \quad (6)$$

де n_a – кількість адсорбованих молекул на адсорбційних центрах, N_{\max} – загальна кількість адсорбційних центрів різного типу, p – тиск газу у вимірювальній камері, $p^* = B/Ae^{\varepsilon_a/kT}$ – характеристичний тиск, при якому величина адсорбції дорівнює половині від максимально можливої (де ε_a – тепло адсорбції, $B = 1/\tau_0 = VC_aN$ – імовірність випаровування молекул при підвищенні температури, $A = (V/4kT) \times C_a$, C_a – переріз захоплення молекули адсорбційним центром [3, 4], m – емпіричний параметр.

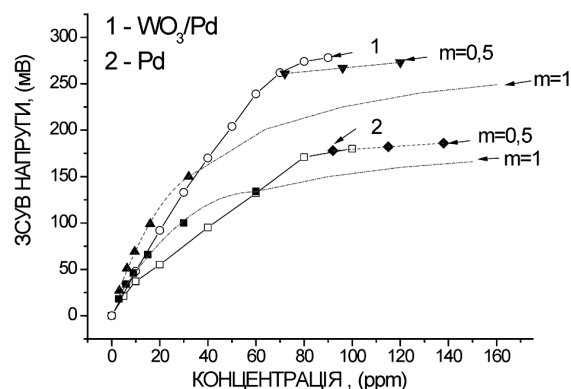


Рис. 8. Залежність сигналу МДН-структури з шаром поруватого кремнію та наноструктурованою плівкою композита WO_3 -Pd (1); Pd (2) від концентрації в повітрі

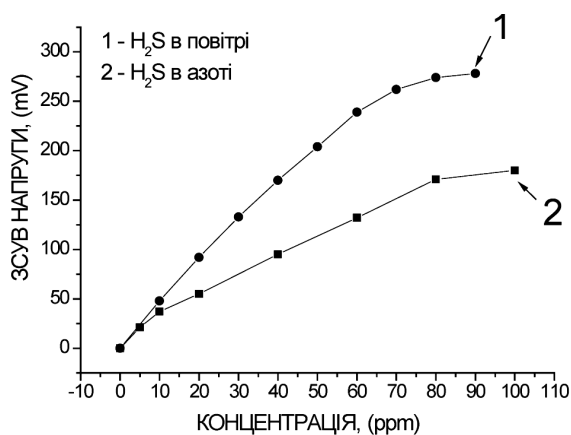


Рис. 9. Залежність сигналу відгуку газочувливої структури з шаром поруватого кремнію та наноструктурованою плівкою паладію в залежності від концентрації сірководню в повітрі (1); в азоті (2)

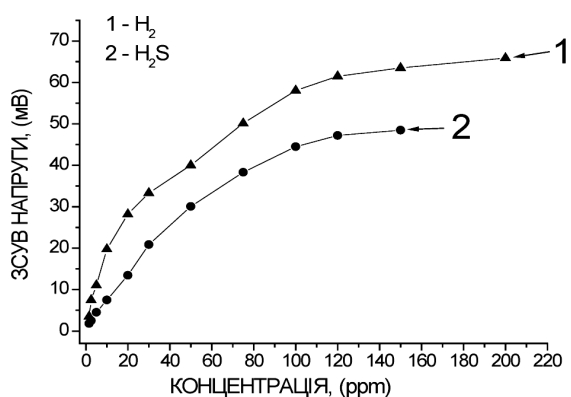


Рис. 10. Залежність сигналу відгуку газочувливої структури з шаром поруватого кремнію та наноструктурованою плівкою Pd під дією водню (1) та сірководню (2) в залежності від концентрації

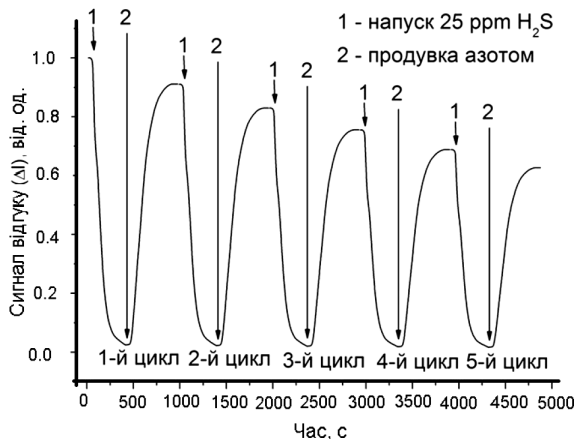


Рис. 11. Часова залежність сигналу відгуку газочутливої структури з шаром поруватого кремнію та наноструктурованою плівкою Pd під дією сірководню з концентрацією 25 ppm в повітрі

Таблиця 2. Значення енергії адсорбції для H_2S , H_2 в сумішах з N_2 , повітрям та H_2O

N/N	Структура	Газ	ϵ_a , eV
1	Cu/Pd/порSi	H_2S/N_2	0,530
2	Cu/Pd/порSi	H_2S /повітря	0,528
3	WO_3 /Pd/порSi	H_2S/N_2	0,589
4	WO_3 /Pd/порSi	H_2S /повітря	0,582
5	Cu(ел.)/порSi	H_2S /повітря/ H_2O (1 МШ)	0,561
6	Cu(ел.)/порSi	H_2S /повітря/ H_2O (2 МШ)	0,509
7	Cu/Pd/порSi	H_2S/N_2	0,532
8	Pd/порSi	H_2S/N_2	0,538
9	Cu(ел.)/порSi	H_2S/N_2	0,548
10	Cu/Pd/порSi (відпал: $150^\circ C$, $25\%O_2-75\%N_2$, 60 хв.)	H_2/N_2	0,375

На рис. 9 показані ізотерми адсорбції сірководню, розчиненого в повітрі для газочутливих структур з різними типами чутливих електродів – (1) з WO_3 -Pd-порSi та (2) з Pd-порSi. Апроксимація даної ізотерми за рівнянням Фрейндліха (6) при різних значеннях m ($m = 1$ або $m = 0,5$) продемонструвало добре узгодження в області відносно високих тисків при $m = 0,5$, та в області низьких тисків при $m = 1$. Це свідчить про те, що в області високих тисків H_2S ($p > 80$ ppm) відбувається декомпозиція молекули сірководню, в області низьких тисків ($p < 25$ ppm) сірководень адсорбується

в молекулярному вигляді. Чутливість структур до H_2S в повітрі з композитами WO_3 -Pd-порSi вища, ніж з Pd-порSi. Зсув напруги на рівні U_{FB} для концентрації 30 ppm H_2S в повітрі для (1) чутливого шару WO_3 -Pd-порSi становить 220 мВ, що більше ніж для (2) Pd-порSi – (≤ 180 мВ). Причиною цього є те, що при адсорбції молекули H_2S на поверхні кластера оксиду WO_3 відбувається декомпозиція молекули, що і приводить к підвищенню H_2S чутливості. При довгому часі взаємодії H_2S з чутливим електродом на поверхні чутливого електрода з'являється шар сірки. Крім того, чутливість даних сенсорних структур до сірководню в повітрі була більшою в порівнянні з чутливістю до сірководню в азоті при кімнатній температурі. Так, зсув напруги плоских зон під дією адсорбованого сірководню на рівні 30 ppm для H_2S в повітрі дорівнював ~ 150 мВ, в той час для H_2S в азоті ~ 100 мВ (рис. 10). В рамках описаної вище теоретичної концепції [2, 3] підвищеної адсорбто-каталітичної активності композитів з перехідними металами було показано, що адсорбовані молекули донорних та/або акцепторних газів (O_2 , Cl_2 , F), а також оксидні сполуки на поверхні каталітичних композитів можуть сприяти декомпозиції адсорбованих молекул і різкому підвищенню їх хімічної активності в результаті зняття вирождення d -орбіти та розщеплення на дві зони e_g (два рівня $d_{x^2-y^2}$ та d_{z^2} з вищою енергією) та t_{2g} (три рівня d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} з більш низькою енергією) під дією кристалічного поля. Цим можна пояснити підвищену чутливість даних структур до адсорбції H_2S в атмосфері повітря (суміш O_2 , N_2 , H_2O та ін.) у порівнянні з чутливістю в інертному газі (N_2).

Було проведено також цикл робіт по дослідженню ізотерм адсорбції сірководню і водню в повітрі на структурах з каталітично активними електродами Pd-порSi при кімнатній температурі (рис. 11). Структури з плівками Pd-порSi виявились більш чутливими до водню в порівнянні з чутливістю до сірководню. Механізм підвищеної чутливості до H_2 на Pd-порSi композитах полягає в полегшеній дисоціативній адсорбції молекул H_2 на поверхні Pd кластерів, швидкої дифузії атомів водню на межу поділу Pd/SiO₂ та їх поляризації під дією поля контактної різниці потенціалів Pd-Si. Додаткове поле диполів приводить до зменшення роботи виходу Pd та зсуву C-V кривої вздовж осі напруги пропорційно до концентрації H_2 в по-

вітрі. При адсорбції H_2S на поверхні Pd кластерів рівень дисоціації молекул менший в порівнянні з H_2 , що і може пояснювати вищу чутливість структур до адсорбції H_2 [23–25].

Дослідження кінетики адсорбтоелектричного ефекту для H_2S вказує на значну відтворюваність ефекту в межах 20% та майже повне відновлення в діапазоні декількох циклів (рис. 8). При великій кількості циклів та при високому тиску спостерігається поява на поверхні тонкого шару сірки. Для його усунення та відновлення чутливості структури використовувались термічні обробки при поміркованих температурах протягом 30 хвилин в атмосфері водню. Ці результати свідчать про те, що при малих часах реалізується механізм фізичної адсорбції, а при великих та довготривалих – хімічної адсорбції. Цей висновок узгоджується з даними, отриманими з розрахунків з ізотерм адсорбції, які дають значення $\sim 0,3\text{--}0,5$ еВ, що характерно для фізичної адсорбції з поміркованою енергією зв'язку, табл. 2.

4. Висновки

Отримані результати дозволяють зробити такі висновки. Наноструктуровані каталізатори нового типу на основі нанокластерів перехідних металів (W, Pd, Cu) та їх оксидів, які досліджувалися в даній роботі, мають підвищену активність до адсорбції і до каталітичного розкладання молекул H_2S , H_2 та H_2O . Важливим фактором для цього є наявність незаповнених d -орбіталей та нанорозмірна структура перехідних металів, що сприяє підвищенню каталітичної активності композитів ПМ при взаємодії з акцепторними атомами кисню.

Робота була виконана в рамках проектів Академії наук НАН України № 23-2017 (комплексна науково-технічна програма НАН України “Сенсорні прилади для медико-екологічних та промислово-технологічних потреб: метрологічне забезпечення та дослідна експлуатація”, керівник програми академік НАН України Г.В. Єльська), № III-5-16 “Фотоелектричні та структурні характеристики легованих нанорозмірних напівпровідникових матеріалів” та № III-10-15 “Розробка методів одержання та метрологічного забезпечення складних напівпровідників та приладових структур”.

1. Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронная теория катализа на полупроводниках* (Физматиз., 1960).
2. V.F. Kiselev, O.V. Krilov. *Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides* (Springer, 1989).
3. В.Г. Литовченко. Адсорбто-електрические эффекты в слоистых системах диэлектрик–полупроводник. *Журнал Физ. Хим.* № 52, 3063 (1978).
4. *Advanced Sensor and Detection Materials*, edited by A. Tiwari, M.M. Demir (Wiley, 2014).
5. G. Bozzolo, J.E. Garces, R.D. Noebe, P. Abel, H.O. Mosca. Atomistic modeling of surface and bulk properties of Cu, Pd and the Cu–Pd system. *Progress in Surface Science* **73**, 79 (2003).
6. У.А. Харрисон. *Теория твердого тела* (Мир, 1972).
7. J.C. Bertolini, P. Miegge, P. Hermann, J.L. Rousset, B. Tardy. On the reactivity of 2D Pd surface alloys obtained by surface segregation on deposition technique. *Surf. Sci.* **331**, № 333, 651 (1995).
8. J. Greeley, J.K. Norskov. A general scheme for the estimation of oxygen binding energies on binary transition metal surface alloys. *Surf. Sci.* **592**, 104 (2005).
9. N. Lopez, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J.K. Norskov. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. *J. Catalysis* **223**, 232 (2004).
10. A. Nilsson, L.G.M. Petersson, B. Hammer, T. Bligaard, C.H. Christensen, J.K. Norskov. The electronic structure effect in heterogeneous catalysis. *Catalysis Lett.* **3–4**, 111 (2005).
11. В.Г. Литовченко, Т.І. Горбанюк, О.О. Єфремов, А.А. Євтух, Ю.Г. Птушинський, В.А. Іщук, О.В. Каша. Каталітичні властивості надтонких шарів паладію та його сплавів. *УФЖ* **48**, № 6, 565 (2003).
12. V.G. Litovchenko, V.S. Solntsev. Sensing effects in the nanostructured systems V.G. Litovchenko. *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Electron. Transport in Nanosystems XXII*, 373 (2008).
13. V.G. Litovchenko, T.I. Gorbanyuk, V.S. Solntsev. New adsorption active nanoclusters for ecological monitoring. *Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security – NATO for Peace and Security. Series B: Physics and Biophysics, Springer*, 297 (2012).
14. J. Kukkola, J. Moklin, N. Halonen *et al.* Gas sensors based on anodic tungsten oxide. *Sens. Act. B* **153** (2), 293 (2011).
15. A.K. Nayak, R. Ghosh, S. Santra, P.K. Guha, D. Pradhan. Hierarchical nanostructured $\text{WO}_3\text{--SnO}_2$ for selective sensing of volatile organic compounds. *Nanoscale* **7** (29), 12460 (2015).
16. *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*, edited by J.A. Rodriguez, M. Fernández-García. (Wiley, 2007).
17. V.G. Litovchenko, T.I. Gorbanyuk, V.S. Solntsev, A.A. Evtuh. Mechanism of hydrogen, oxygen and humidity sen-

- sing by Cu/Pd-porous silicon-silicon structures. *Appl. Surf. Sci.* **234**, 262 (2004).
18. V.G. Litovchenko, T.I. Gorbanyuk, A.A. Efremov, A.A. Evtukh, D. Schipanski. Investigation of MIS gas sensitive structures with Pd and Pd/Cu metal layers. *Sensors and Actuators A* **74**, 233 (1999).
 19. R.S. Niranjana, V.A. Chaudhary, I.S. Mulla, K. Vijayamohan. A novel sulfide room sensor based on copper nanocluster functionalized tin oxide thin films. *Sensors and Actuators B* **85**, 26 (2002).
 20. A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. Norskov. Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals. *J. Molecular Catalysis A. Chem.* **115**, 421 (1997).
 21. A.I. Manilov, V.A. Skryshevsky. Hydrogen in porous silicon – A review. *Mater. Sci. Eng. B* **178**, 942 (2013).
 22. T.I. Gorbanyuk, A.A. Evtukh, V.G. Litovchenko, V.S. Solntsev. Porous silicon microstructure and composition characterization depending on the formation conditions. *Thin Solid Films* **495**, 134 (2006).
 23. O.L. Syshchik, V.A. Skryshevsky, O.O. Soldatkin, A.P. Soldatkin. Enzyme biosensor systems based on porous silicon photoluminescence for detection of glucose, urea and heavy metals. *Biosensors and Bioelectronics* **66**, 89 (2015).
 24. A.I. Manilov, S.A. Alekseev, V.A. Skryshevsky, S.V. Litvinenko, G.V. Kuznetsov, V. Lysenko. Influence of palladium particles impregnation on hydrogen behavior in mesoporous silicon. *J. Alloys and Compounds* **492**, 466 (2010).
 25. M.S. Shivaraman. Detection of H₂S with Pd-gate MOS field-effect transistors. *J. Appl. Phys.* **47**, No.8 3591 (1976).

Одержано 24.06.16

V.G. Lytovchenko, T.I. Gorbanyuk, V.S. Solntsev

MECHANISM OF ADSORPTION-CATALYTIC ACTIVITY AT THE NANOSTRUCTURED SURFACE OF SILICON DOPED WITH CLUSTERS OF TRANSITION METALS AND THEIR OXIDES

S u m m a r y

Mechanisms of adsorption-catalytic activation of composites fabricated on the basis of porous silicon with incorporated nanoparticles of transition metals (Pd, W, Cu) and their oxides have been analyzed theoretically. The influence of adsorbed atoms of acceptor elements (O, S, F, Cl) on the catalytic activity of transition metals during the formation of surface nanoclusters of transition metal oxides is revealed. The enhancement of the catalytic activity of transition metals with the completely filled *d*-band may consist in a change of the filling of *d*-states with electrons (the appearance of holes above the Fermi level) at the formation of surface nanoclusters of transition metal oxides. The results of experimental researches of the adsorption-electric effect in gas-sensitive structures with Schottky barriers obtained within the method of high-frequency volt-farad characteristics are presented. The experimental adsorption isotherms of hydrogen and hydrogen sulfide on the surface of nanostructured silicon composites with copper, tungsten, palladium, and their oxides in the pores are analyzed. An increased adsorption sensitivity of those composites to various gases (H₂, H₂S, H₂O) in comparison with an ordinary porous silicon layer is found. It is established that the mechanism of physical adsorption is realized at low gas pressures (≤ 25 ppm) and/or short times of the adsorbate-substrate interaction, and the chemisorption mechanism at higher pressures and in the course of long-term processes. This conclusion agrees with the theoretical data calculated for the adsorption heat from experimental isotherms