

05;10

## Синтез, строение наночастиц металл/полупроводник Ag/Si, полученных методом испарения-конденсации

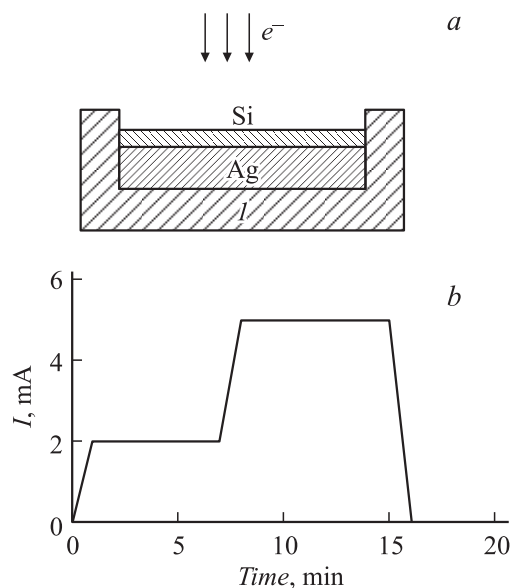
© А.В. Номоев, С.П. Бардаханов

Бурятский государственный университет, Улан-Удэ  
Институт теоретической и прикладной механики СО РАН  
им. С.А. Христиановича  
E-mail: nomoevav@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 сентября 2011 г.

Высокопроизводительным методом испарения веществ релятивистским пучком электронов впервые синтезированы композитные наноструктуры металл/полупроводник: композитные наночастицы Ag/Si, наночастицы ядро-оболочка Ag@Si. Ядро Ag является кристаллическим, а оболочка состоит из аморфного кремния. Выявлено, что для получения таких частиц необходимо учитывать давление насыщенных паров испаряемых веществ. Проведены исследования зависимости размеров частиц от расхода аргона и мощности пучка электронов. Установлено, что основным процессом образования наночастиц Ag@Si является коагуляция, формирование оболочки уменьшает размер частиц.

Сплав системы серебро–кремний (Ag–Si) представляет интерес с точки зрения фундаментальной науки и технологических приложений как модель эвтектической системы. Использование серебра (Ag) в микроэлектронике обусловлено его высокой проводимостью и высокой устойчивостью к образованию силицидов [1]. Большая фоточувствительность Ag, огромный плазмонный резонанс в видимой области спектра обуславливает его расширяющееся применение в оптоэлектронике. Происходит усиление более чем на порядок интенсивности люминесценции центров свечения  $Pt^{3+}$ , La и других веществ [2,3] при добавлении к ним композитных наночастиц Ag/Si. Усиление обусловлено возникновением поверхностного плазмонного резонанса композитных Ag/Si наноструктур. При использовании наночастиц серебра в качестве биосенсоров возникает единственная, но очень серьезная проблема: наночастицы с поверхности выделяют токсичные для клеток ионы серебра [4]. Однако оболочка из диоксида кремния не влияет на



**Рис. 1.** *a* — схема расположения твердых веществ Ag и Si в графитовом тигле после наплавления электронным пучком, *l* — графитовый тигель; *b* — зависимость тока пучка электронов от времени.

световые свойства биосенсоров на основе наночастиц серебра, если частицы покрыты ею герметично [4], кроме того, оболочка наночастиц уменьшает их размеры и агломерацию. Поэтому в последнее время синтез, изучение свойств композитных Ag/Si наноструктур, в том числе оболочечных наночастиц, привлекает большое число исследователей.

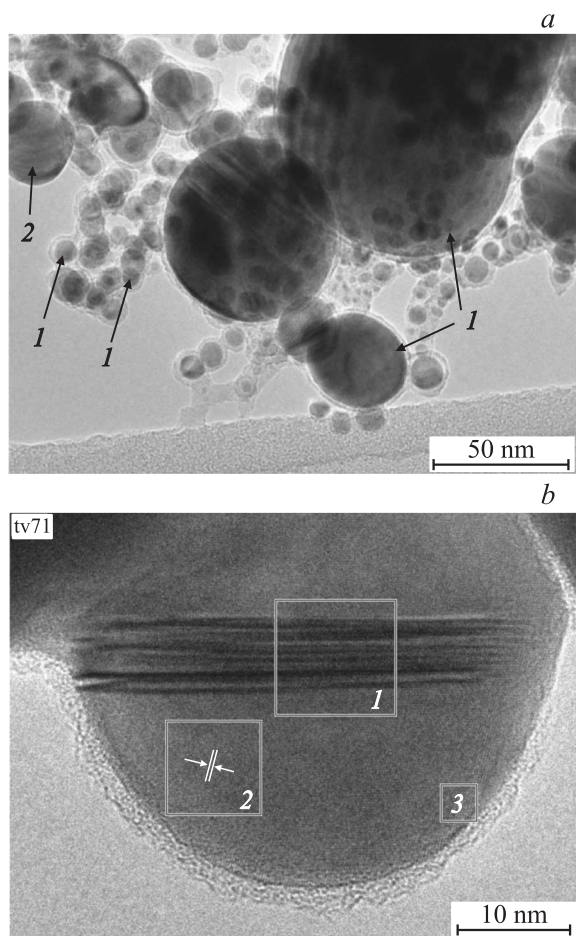
Композитные порошки Ag/Si получались с использованием электронного ускорителя прямого действия ЭЛВ-6. Схема установки и принцип работы описаны в [5]. Энергия облучающих электронов — 1.4 MeV, ток в пучке варьировался от 3 до 10 mA, максимальная плотность мощности электронного пучка  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>. Ускоритель оборудован системой выпуска пучка в атмосферу. В работе использовалась следующая методика получения частиц ядро-оболочка (Ag@Si). Давление насыщенных паров кремния выше, чем давление серебра, при всех температурах, поэтому в графитовом тигле сверху находился кремний, а снизу серебро (рис. 1, *a*). В первоначальных экспериментах, когда

не учитывалась эта разница в давлении насыщенных паров, а кусочки двух веществ механически перемешивались, синтез частиц ядро-оболочка Ag@Si не наблюдался, в порошке присутствовали гомогенные частицы Ag и Si. Предварительно слиток чистого серебра расплавлялся электронным пучком в графитовом тигле. После прекращения действия электронного пучка серебро остывало, принимая форму тигля, и затвердевало. Сверху серебра помещались кусочки чистого монокристаллического кремния. Массовое соотношение Si к Ag составляло 1:10. Кусочки монокристаллического кремния расплавлялись электронным пучком. После прекращения действия электронного пучка кремний с находящимся под ним серебром отвердевали. Затем два вещества Ag и Si нагревались электронным пучком до температуры плавления, в результате получалась композитная жидкость. В соответствии с фазовой диаграммой Ag и Si [6] при температурах выше 848°C Ag и Si смешивались в жидкой фазе, образуя однородный расплав. Далее ток пучка повышался до значения, при котором происходило интенсивное испарение смешанной композитной жидкости. График зависимости тока пучка электронов от времени приведен на рис. 1, *b*. Аргон в качестве транспортного газа использовался для передачи смешанных паров в холодную зону, где происходила его конденсация. Смешанные пары пропускались через расширительную камеру, проходили через отверстие в этой камере. Далее эти пары, проходя через специальный матерчатый фильтр, осаждались на нем. Сбор образца композитного нанопорошка Ag/Si происходил на этом фильтре. В отличие от других способов получения данный метод является высокопроизводительным: по грубым оценкам производительность может достигать 5–10 kg нанопорошка в час. Характеризация полученных наночастиц проведена методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), микроскопии с высокой разрешающей способностью (HRTEM), электронной микродифракции (SAED), энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным анализом (EDX). Перечисленные методики были реализованы на микроскопе JEM 2010 (JEOL, Япония, ускоряющее напряжение 200 kV, разрешение 0.14 nm), оборудованном энергодисперсионным (EDX) спектрометром (разрешение по энергии 130 eV, пространственное разрешение 1 mm). Для проведения измерений на микроскопе нанопорошки Ag/Si, разведенные в этаноле, подвергались диспергированию ультразвуком с последующим осаждением образца на углеродную пленку, зафиксированную на медной сетке. Сплав Ag–Si имеет положительную энталь-

пию смешения в жидком состоянии, не образует каких-либо твердых растворов в обычных условиях. Так как диаграмма состояния Ag–Si простого эвтектического типа, ниже температуры 848°C не происходит образование каких-либо соединений между серебром и кремнием. Максимальная растворимость Ag в Si —  $4 \cdot 10^{-4}$  at. % (at.) при температуре 1350°C. Методом измерения удельного электросопротивления было установлено, что растворимость Si в Ag при температурах менее 700°C составляет очень малую величину — 0.002 wt. % [6]. Поэтому можно было ожидать, что в синтезированном порошке Si будет отделен от Ag. Действительно, на фильтре, где происходил сбор нанопорошка, собирались композитные наночастицы Ag/Si трех видов: частицы ядро-оболочка Ag@Si, отдельные сферические частицы серебра и кремния и частично покрытые Si частицы Ag (рис. 2, *a*).

На изображении HRTEM Ag@Si (рис. 2, *b*), выделенной для SAED области 2, расположенной внутри ядра частицы, отмечено межплоскостное расстояние  $d = 0.236$  nm, очевидно, соответствующее атомной плоскости (111) Ag. HRTEM, SAED выделенной области 3 (рис. 2, *b*), граничащей с оболочкой кремния, показывают наличие межплоскостных расстояний  $d = 0.234$  nm, также, очевидно, соответствующих атомной плоскости (111) Ag.

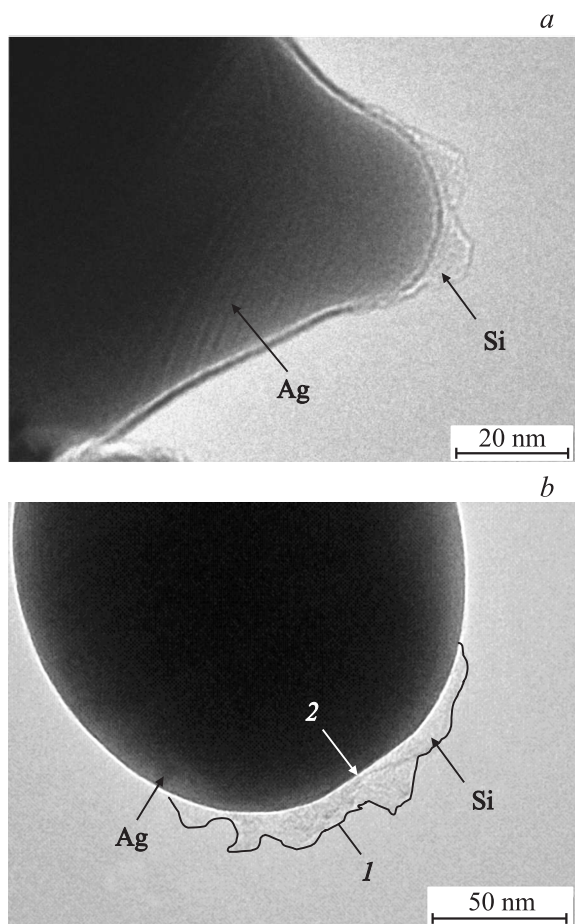
Из результатов анализа SAED приповерхностной области ядер частиц Ag@Si следует, что ядро большинства частиц Ag@Si порошка Ag/Si является монокристаллическим с межатомным расстоянием 0.29 nm, что соответствует атомной плоскости (200) Ag. Значит, поверхностный слой серебряного ядра под оболочкой не содержит каких-либо композитных соединений серебра и кремния. HRTEM, SAED выделенной области 1 некоторых частиц Ag@SiO<sub>2</sub> (рис. 2, *b*) указывают, что имеются частицы Ag с дефектной структурой — множественными двойниками, характерными для металлических наночастиц. Изображение TEM (рис. 2, *a*) и спектры EDX показывают, что частицы Ag@Si наноразмерны, обладают близкой к сферической формой, с ядрами Ag и тонкой аморфной оболочкой Si. Большая часть частиц Ag@Si имеет размеры меньше 10 nm. Малое количество частиц обладает размерами до 70 nm. По сравнению с ранее полученными частицами Cu@SiO<sub>2</sub> [7] доля наночастиц ядро-оболочка Ag@Si в порошке ниже. Распределение частиц по размерам близко к логнормальному, что свидетельствует о преобладании коагуляции в процессе их образования. Проведено исследование зависимости размера частиц от расхода аргона. С уве-



**Рис. 2.** *a* — TEM-изображения Ag@Si: 1 — частицы Ag@Si, 2 — Ag; *b* — HRTEM Ag@Si: 1–3 — выделенные области для SAED.

личением расхода средний размер частиц уменьшается. Уменьшение размеров наночастиц обусловлено сокращением времени нахождения частиц в высокотемпературной зоне, где происходит рост частиц. Также с увеличением расхода аргона происходит уменьшение доли частиц

ядро-оболочка Ag@Si в порошке. По сравнению с наночастицами Ag, полученными нами в близких условиях, частицы Ag@Si имеют меньшие размеры. Частицы Ag имеют максимальный размер 265 nm, Ag@Si — 70 nm. Следовательно, создание оболочки из кремния ограничивает рост частиц серебра. Причина этого, очевидно, в том, что температура испарения серебра значительно ниже температуры испарения Si, поэтому оболочка Si отвердевает раньше, тем самым препятствуя коагуляции частиц серебра. Проведено исследование зависимости размера частиц от мощности пучка. Так как энергия электронов постоянна, регулировка тока пучка электронов означает прямо пропорциональную регулировку мощности. Установлено, что с ростом тока пучка электронов средний размер частиц увеличивается. Увеличение размера объясняется проявлением жидко-капельного механизма образования наночастиц. В этом случае жидкое композитное вещество Ag–Si под облучением электронным пучком полностью не испаряется, создающийся пар подхватывает жидкие капельки веществ, тем самым образуя зародыши наночастиц больших размеров. Как было упомянуто ранее, в композитном порошке Ag/Si кроме оболочечных наночастиц нами обнаружены наночастицы Ag, частично покрытые Si. Наночастицы в процессе конденсации имеют тенденцию создаваться на остриях, углублениях рельефа. Работа образования зародыша (энергия нуклеации) в порах, на острых выступах меньше, чем на плоской поверхности [8]. Такой процесс термодинамически выгоден и происходит вследствие уменьшения свободной энергии. Свободная энергия образования зародыша меньше в углублении, на остром выступе, так как происходит уменьшение его объема в сравнении с шаром при одном и том же радиусе. Отношение объема сферического сегмента к объему сферы того же радиуса установлено Фолмером и равно  $f(\alpha) = (1 - \cos \alpha)^2(2 + \cos \alpha)/4$ , где  $\alpha$  — контактный угол с поверхностью, образуемый жидкой фазой. Общий анализ формы зародышей, образующихся на таких формах, провел Bankoff [9], в общем подтверждающий уменьшение работы образования зародыша на выступах и углублениях по сравнению с гомогенной нуклеацией. В данной работе обнаружено образование композитных наночастиц Ag/Si на остром кремниевом выступе и углублении. На рис. 3, *a* приведены композитные образования Ag/Si, сформированные на остром выступе Ag, на рис. 3, *b* — на углублении между двумя частицами серебра. Как уже отмечалось, в монолитном состоянии в твердой фазе образование композитных соединений Ag/Si



**Рис. 3.** Образование композитной наночастицы Ag/Si на остром выступе (*a*) и впадине в частице серебра (*b*). Изображение (*a*) незначительно дефокусировано для улучшения видимости границ частиц. 1 — обведенный контур Si, 2 — место впадины Ag.

не происходит. Однако уменьшение свободной энергии образования зародыша вследствие наличия выступов и углублений с наноразмерами создает условия для создания композитной наноструктуры Ag/Si.

Таким образом, методом испарения двух веществ Ag и Si релятивистским пучком электронов с последующей конденсацией паров в потоке инертного газа аргона впервые синтезированы металл/полупроводниковые наноструктуры Ag/Si, включающие в себя Ag@Si, наноструктуры, образованные на остриях, поверхностях серебра. Разработан процесс получения таких частиц, учитывающий разницу давлений насыщенных паров испаряемых веществ. Частицы ядро-оболочка Ag@Si обладают близкой к сферической формой. Ядро этих частиц состоит из серебра, причем на его поверхности отсутствуют соединения серебра с кремнием.

## Список литературы

- [1] *Hao Chen*. Structure and phase transformation of nanocrystalline and amorphous alloy thin films. / Dissertation. DAI-67/11. P. 6668. May 2007. University of Illinois at Urbana-Champaign. Publication N 324814.
- [2] *Georgios A. Sotiriou, Ann M. Hir, Pierre-Yves Lozach, Alexandra Teleki, Frank Krumeich, Sotiris E. Pratsinis*. // Chem. Mater. 2011. V. 23 (7). P. 1985–1992.
- [3] *Shujuan Zhuo, Mingwang Shao, Liang Cheng, Ronghui Que, Shujuan Zhuo, Dorthy Duo Duo Ma, Shuit-Tong Lee*. 2010. V. 96. I. 10. P. 103108.
- [4] *Shu-Juan Zhuo, Ming-Wang Shao, Liang Cheng, Rong-Hui Que, Dorth Duo Duo Ma, SHuit-Tong Lee*. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. I. 3. P. 034305–4.
- [5] *Номоев А.В., Бардаханов С.П.* Патент № 2412784 (13) С2 RU (11) „Способ получения композитных медьсодержащих нанопорошков“ от 03.02.2009.
- [6] *Диаграммы* состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2000.
- [7] *Темуужин J., Bardkhanov S., Nomoev A., Minijigma A., Dugersuren G*. // Bull. Mater. Sci. 2009. V. 32. N 5. P. 1–5.
- [8] *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 442 с.
- [9] *Bankoff S.J.* // Trans. ASME. 1957. V. 79. P. 735.