

03,12,19

Влияние температуры на размер частиц и рекристаллизацию нанопорошков сульфида серебра

© С.И. Садовников, А.И. Гусев[†]

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

[†] E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 5 декабря 2017 г.)

В окончательной редакции 6 февраля 2018 г.)

Изучена рекристаллизация и определена область термической стабильности размера наночастиц сульфида серебра Ag_2S . Нанопорошки Ag_2S с размером частиц 45–50 нм получены химическим осаждением из водных растворов. Для изучения термической стабильности размера наночастиц Ag_2S нанокристаллические порошки отжигали в вакууме 0.01 Па при нагреве от комнатной температуры до 493 К и в аргоне при 623 К. Отжиг вплоть до температуры 453 К приводит к незначительному росту наночастиц и отжигу микронапряжений, что позволяет считать этот диапазон температур областью термической стабильности наносостояния сульфида серебра. Диапазон температур от 450 до 900 К, в котором размер частиц увеличивается в 3–6 раз, соответствует температуре собирательной рекристаллизации нанопорошка сульфида серебра.

DOI: 10.21883/FTT.2018.07.46113.341

1. Введение

Несмотря на активное изучение наноструктурированных полупроводниковых сульфидов, в литературе почти нет сведений об изменении размера их частиц (зерен) с температурой и рекристаллизации. Можно упомянуть лишь работу [1] по рекристаллизации пленок сульфида кадмия, в которой изменение размера зерен не обсуждалось, и работу [2] по рекристаллизации в нанопленках сульфида свинца,

Спецификой крупнокристаллического сульфида серебра является то, что при нагреве на воздухе он не окисляется до оксида и сульфата металла, как другие сульфиды, а разлагается с выделением металлического серебра и серы, окисляющейся до газообразного оксида SO_2 . Это характерно и для наноструктурированного сульфида серебра.

Основой современной электронной техники являются полупроводники на основе кремния и германия. Максимальная рабочая температура германиевых приборов не превышает 323–330 К, для кремниевых приборов она возрастает до 400–430 К. Кремний лучше сохраняет стабильность работы при высоких температурах, однако повышение производительности интегральных схем, достигаемое путем наращивания рабочей тактовой частоты и увеличения количества транзисторов, при дальнейшем использовании кремния Si и других распространенных полупроводников становится все более сложной и дорогостоящей задачей. Дело в том, что по мере повышения тактовой частоты тепловыделение транзисторов усиливается по экспоненте. Поэтому важной задачей является определение областей термической стабильности полупроводниковых соединений и материалов, потенциально пригодных для работы при повышенной температуре. Одним из таких материалов является наноструктурированный сульфид серебра [3–5].

Потенциальное применение наноструктурированного сульфида серебра наиболее перспективно в микро- и нанoeлектронике, где в энергонезависимых устройствах памяти и резистивных переключателях используются гетеронаноструктуры $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$. Их действие основано на восстановлении катионов Ag^+ сульфида серебра до атомов металлического серебра Ag, превращении акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ в аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и возникновении проводящего канала из серебра Ag и аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ [6–8]. Гибридные гетеронаноструктуры $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ обнаруживают повышенную эффективность в фотокатализе [9].

Стабильная работа микроэлектронных устройств и фотокатализаторов, элементом которых служит наноструктурированный сульфид серебра, непосредственно зависит от термической стабильности размеров наночастиц Ag_2S . Однако в литературе сведения о термической стабильности наночастиц Ag_2S практически отсутствуют.

В настоящей работе обсуждается влияние температуры на размер частиц нанокристаллических порошков сульфида серебра и их рекристаллизацию. Благодаря высокоразвитой поверхности нанопорошки при хранении на воздухе адсорбируют кислород и атмосферную влагу, вследствие чего их нагрев даже в защитной атмосфере или вакууме помимо роста наночастиц может сопровождаться частичной диссоциацией, окислением серы и изменением фазового состава нанопорошка.

2. Образцы и экспериментальные методы

Нанокристаллический порошок сульфида серебра со средним размером частиц 45–55 нм получали гидро-

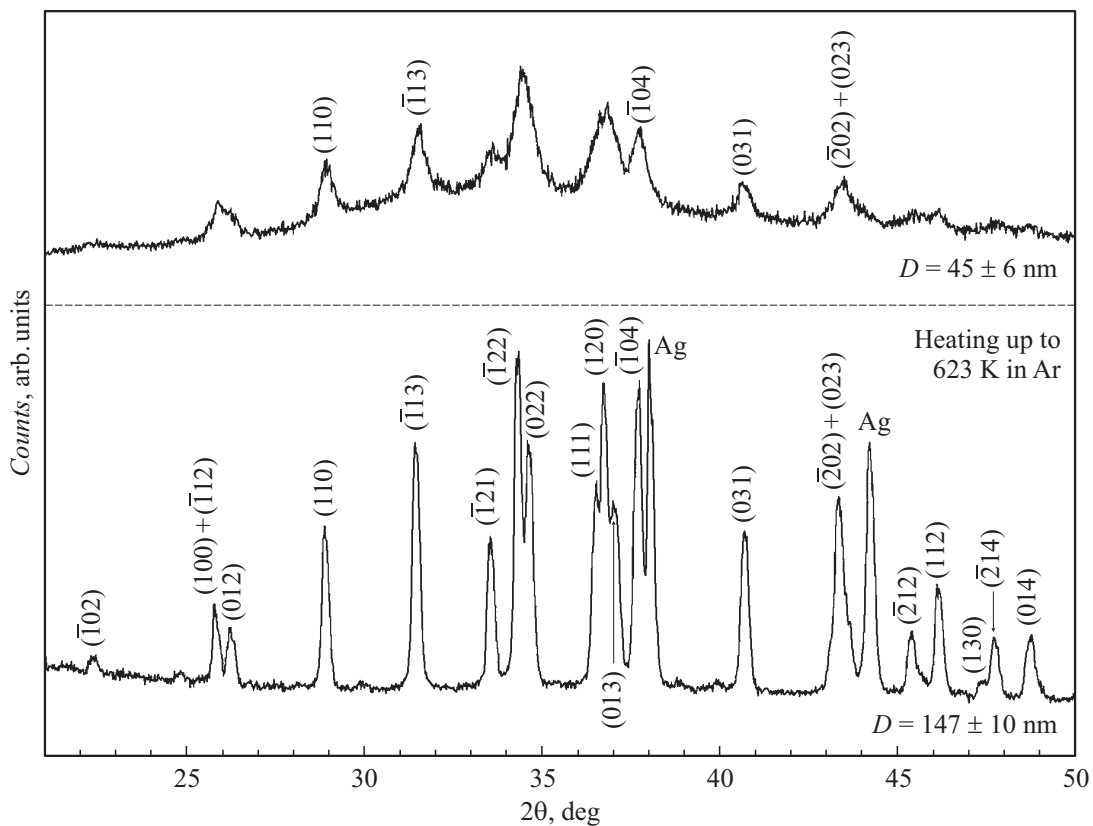


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированного нанопорошка сульфида серебра с размером D наночастиц ~ 45 nm и того же порошка после нагрева от комнатной температуры до 623 K в аргоне со скоростью нагрева $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

химическим осаждением из растворов нитрата серебра AgNO_3 , сульфида натрия Na_2S и цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ по ранее описанной методике [4].

Кристаллическую структуру синтезированного и отожженных нанопорошков Ag_2S исследовали на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 и STADI-P (STOE) в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 20\text{--}95^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем экспозиции 10 s в каждой точке. Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [10].

In situ исследование влияния отжига на размер наночастиц порошка сульфида серебра в области существования моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ проводили методом высокотемпературной рентгеновской дифракции на дифрактометре X'Pert PRO MPD (Panalytical) с печью Anton Paar HTK-1200 Oven.

Дополнительно нанокристаллический порошок сульфида серебра отжигали в вакууме 0.013 Pa при температурах 393, 423, 453 и 493 K в течение 2 h с нагревом до T_{ann} со скоростью не более $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, а также в аргоне при нагреве до 623 K в течение 2 h со скоростью $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Средний размер D частиц (более точно — средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР)) в тон-

кодисперсных порошках сульфида серебра оценивали методом рентгеновской дифракции по уширению $\beta(2\theta)$ дифракционных отражений, используя зависимость приведенного уширения отражений $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta] / \lambda$ от вектора рассеяния $s = (2 \sin \theta) / \lambda$ [9–11]. Дифракционные отражения описывали функцией псевдо-Фойгта.

Микроструктуру и размер частиц Ag_2S изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL-JSM LA 6390.

Нанокристаллический порошок сульфида серебра изучали также методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) в атмосфере аргона Ag под давлением $1.01 \cdot 10^5$ Pa при нагреве от 300 до ~ 773 K.

3. Влияние отжига на размер наночастиц Ag_2S

Нагрев нанопорошков сульфида серебра со скоростью $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ и более в вакууме 0.013 Pa (10^{-4} mm Hg) или в атмосфере аргона или гелия при давлении $1.01 \cdot 10^5$ Pa до температуры ≥ 623 K сопровождался появлением металлического серебра. На рис. 1 как пример показано изменение рентгенограмм нанопорошка Ag_2S после нагрева в атмосфере аргона до 623 K со скоростью

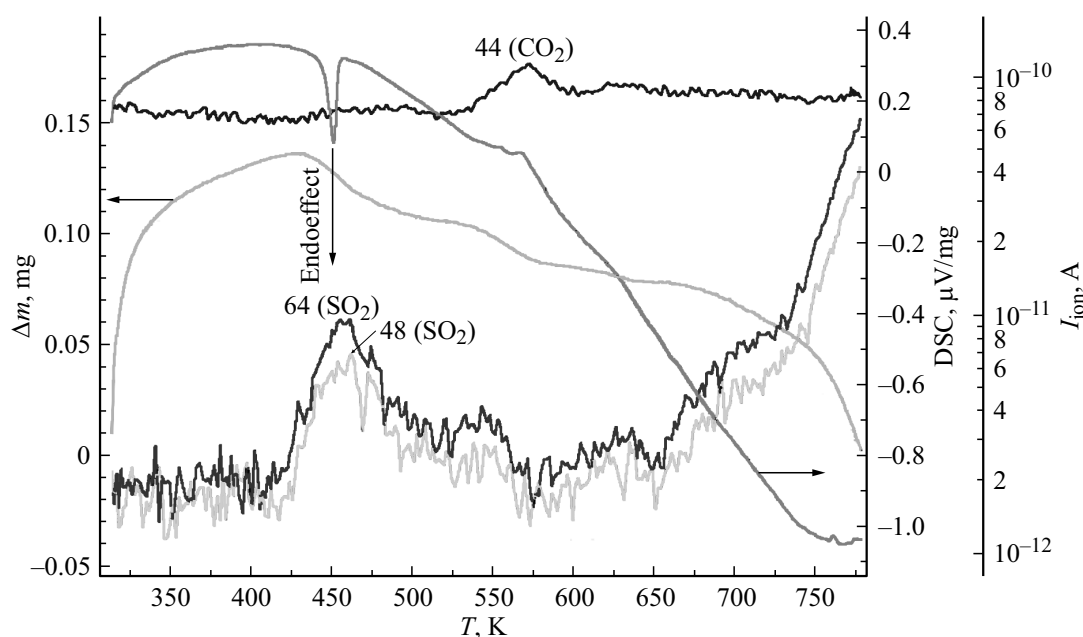


Рис. 2. Потеря массы при нагреве нанопорошка сульфида серебра в атмосфере синтетического воздуха и анализ выделяющихся газов. Максимумы, наблюдаемые на температурных зависимостях ионного тока при 430–510 К и 570 К, соответствуют выделению SO_2 и CO_2 .

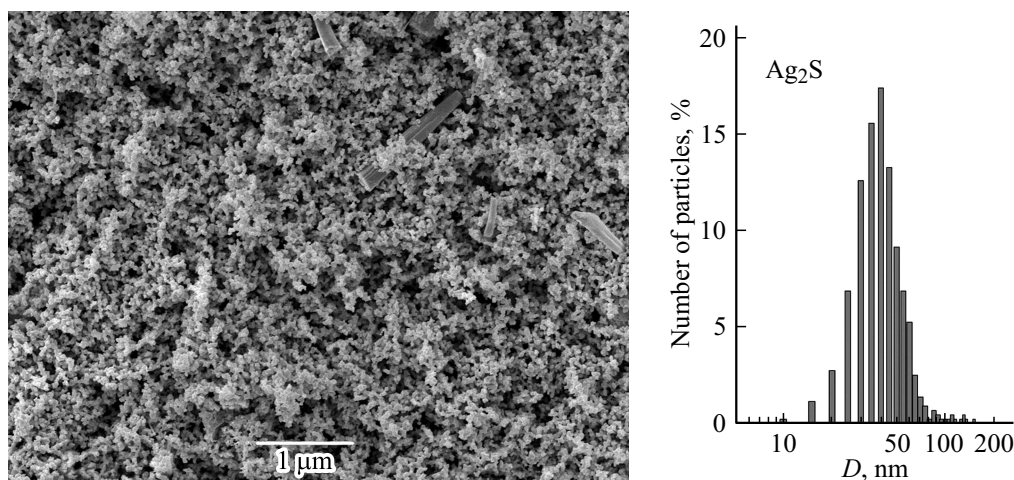


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение исходного нанопорошка Ag_2S и распределение его наночастиц по размеру D .

$10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Согласно дифракционным данным оба порошка Ag_2S в качестве основной фазы содержат моноклинный (пр. гр. $P2_1/c$) акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (рис. 1). Оценки среднего размера D областей когерентного рассеяния нанопорошков были сделаны по уширению не перекрывающихся дифракционных отражений (110), (−113), (−104) и (031). В результате нагрева размер частиц порошка увеличился от ~ 45 до $\sim 147 \text{ nm}$, в порошке появилось около 3.5 wt.% металлического серебра.

Причиной выделения металлического серебра при быстром нагреве нанопорошка сульфида серебра может быть окисление части серы в сульфиде кислородом и влагой, адсорбированными поверхностью нанопорош-

ка, удаление серы в виде газообразных оксидов и, вследствие этого, высвобождение некоторого количества серебра.

Дифференциальная сканирующая калориметрия нанопорошка Ag_2S , совмещенная с термогравиметрическим измерением, обнаружила, что при нагреве нанопорошка до $\sim 800 \text{ K}$ наблюдается потеря массы $\sim 1.0\text{--}1.5\%$ (рис. 2). Для выяснения причин потери массы был проведен специальный эксперимент по нагреву нанопорошка сульфида серебра в атмосфере синтетического воздуха с определением потери массы и параллельным анализом выделяющихся газов на масс-спектрометре, связанном с термоанализатором STA 449 С.

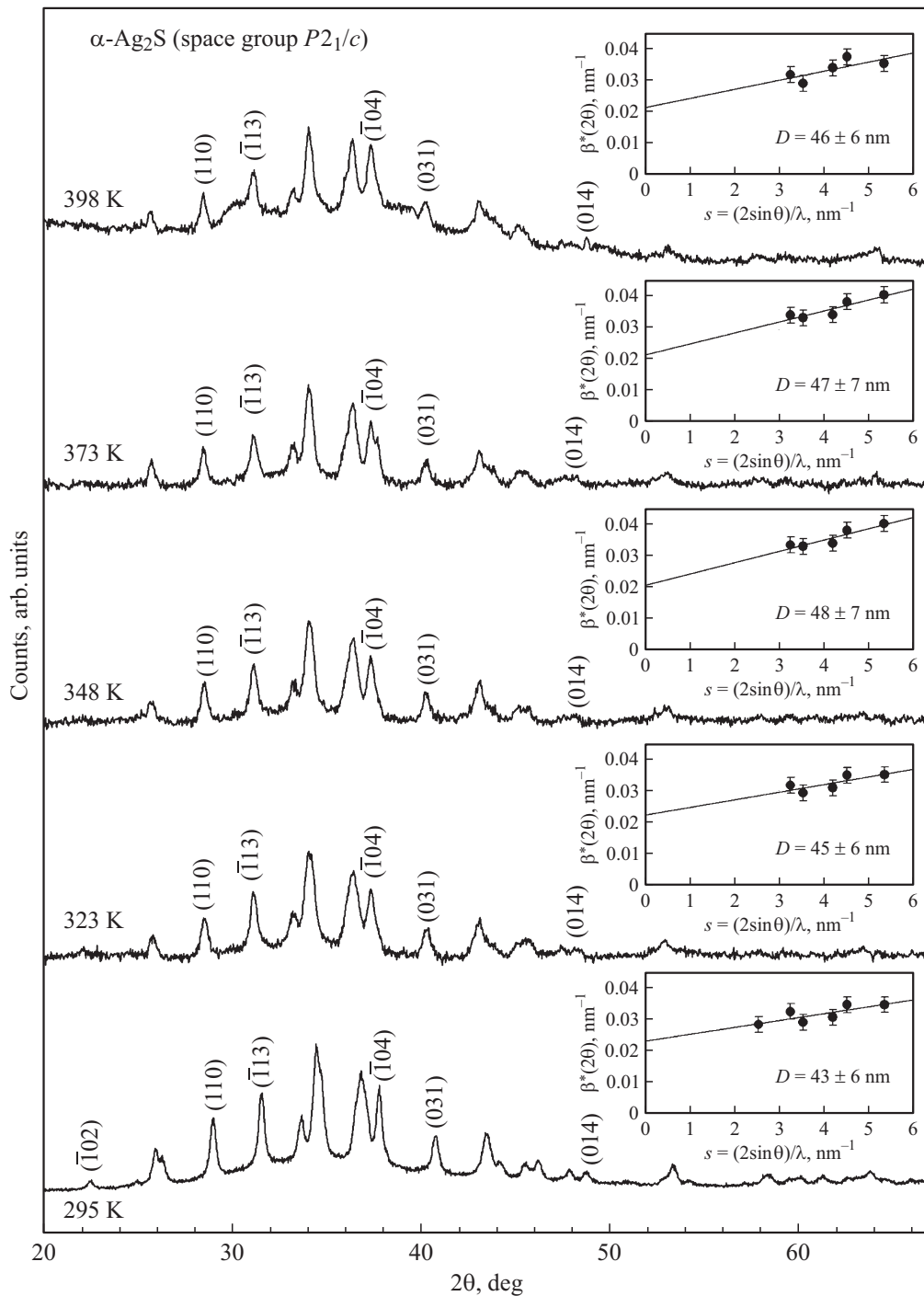


Рис. 4. Рентгенограммы нанокристаллического акантита α -Ag₂S при нагреве от 300 до 398 К. На вставках показаны оценки среднего размера областей когерентного рассеяния по уширению неперекрывающихся дифракционных отражений.

Измерения показали, что на температурных зависимостях ионного тока I_{ion} для массовых чисел 64 и 48, соответствующих SO₂ [12], в области температур 430–510 К видны отчетливые максимумы (рис. 2). Можно полагать, что наблюдаемая в этой же температурной области убыль массы $\sim 0.3\%$ связана с выделением серы и образованием SO₂. Активное выделение SO₂ происходит также при температуре выше 670 К. Максимум при тем-

пературе ~ 570 К имеется на температурной зависимости ионного тока для массового числа 44, соответствующего CO₂ [12]. Выделение CO₂ является следствием окисления углерода. Источниками серы в синтезированных порошках сульфида серебра являются собственно сульфид серебра и примесь исходного реагента Na₂S, а источником углерода служит примесь другого исходного реагента — цитрата натрия Na₃C₆H₅O₇. Водные

растворы сульфида и цитрата натрия адсорбируются поверхностью нанопорошков Ag_2S при их осаждении, и малые количества влаги и этих примесей сохраняются в синтезированных порошках сульфида серебра даже после промывания.

Для того, чтобы избежать при температурных измерениях потери части серы вследствие ее окисления адсорбированными примесями влаги и кислорода и обусловленного этим выделения металлического серебра, нанопорошки сульфида серебра предварительно отжигали в вакууме 0.013 Pa (10^{-4} mm Hg). Медленный нагрев в вакууме до температуры отжига 393 K проводили в течение 2 h со скоростью $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, затем нанопорошки 2 часа отжигали при температуре 393 K в вакууме. По данным дифференциального термического анализа при нагреве отожженных нанопорошков сульфида серебра потери массы нет.

Последующее влияние температуры отжига на размер наночастиц изучали на отожженных нанопорошках сульфида серебра.

На рис. 3 показано SEM-изображение исходного нанокристаллического порошка Ag_2S и размерное распределение наночастиц в этом порошке. Средний размер наночастиц составляет $\sim 45 \text{ nm}$.

Рентгенограммы нанокристаллического сульфида серебра, зарегистрированные при температурах 295 , 323 , 348 , 373 и 398 K (рис. 4), содержат одинаковый набор уширенных дифракционных отражений, соответствующих нестехиометрическому моноклинному (пр. гр. $P2_1/c$) акантиту $\alpha\text{-Ag}_{1.93-1.98}\text{S}$ [4]. Средний размер D областей когерентного рассеяния в исходном нанопорошке равен $43 \pm 6 \text{ nm}$ и согласуется с размером наночастиц по данным сканирующей электронной микроскопии. Последовательный нагрев нанопорошка до 398 K в пределах ошибок измерений не привел к сколько-нибудь заметному сужению дифракционных отражений, т.е. не сопровождался увеличением размера наночастиц, хотя разрешение дифракционных отражений в области $2\theta < 28^\circ$ ослабло. Согласно сделанным оценкам, средний размер ОКР в нанопорошке акантита при температуре 398 K составляет $46 \pm 6 \text{ nm}$.

Дополнительно нанопорошок сульфида серебра отожгли в вакууме 0.013 Pa при 393 , 423 , 453 и 493 K в течение 2 h с нагревом до T_{ann} со скоростью не более $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ и в аргоне при 623 K в течение 2 h с нагревом со скоростью $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Рентгенограммы нанопорошка сульфида серебра, отожженного при 393 , 423 , 453 и 493 K (рис. 5), содержат уширенные дифракционные отражения, соответствующие нестехиометрическому моноклинному (пр. гр. $P2_1/c$) акантиту $\alpha\text{-Ag}_{1.95-1.98}\text{S}$.

С учетом ошибок оценки размера D , двухчасовой отжиг при температуре до 423 K не привел к росту размера. Слабый рост размера ОКР наблюдается только для нанопорошков, отожженных при 453 и 493 K (рис. 5). Величина микронапряжений, составляющая в исходном нанопорошке около 0.1% , в результате отжига

уменьшилась до $\sim 0.03-0.05\%$. В нанопорошке, отожженном в аргоне при 623 K в течение 2 h , размер D частиц составил $147 \pm 10 \text{ nm}$. Размер D частиц в образце, спрессованном из нанопорошка сульфида серебра и отожженном при 930 K , составил $260 \pm 10 \text{ nm}$.

Изменение размера наночастиц Ag_2S в зависимости от температуры вакуумного отжига показано на рис. 6. В области $T_{\text{ann}} < 440 \text{ K}$ размер наночастиц с увеличением T_{ann} с учетом ошибок измерений почти не меняется, поэтому интервал температур $273-443 \text{ K}$ можно рассматривать как область термической стабильности размера наночастиц Ag_2S . Это означает, что электронные устройства на основе наноструктурированного сульфида серебра могут стабильно работать в этом интервале температур. Наблюдаемый рост наночастиц происходит при $T_{\text{ann}} > 455 \text{ K}$, хотя даже в диапазоне температур $460-930 \text{ K}$ частицы сульфида серебра сохраняют наноразмерный масштаб и не достигают микрометрового размера. Диапазон температур $460-930 \text{ K}$, в котором размер частиц начинает заметно расти и увеличивается в $3-6$ раз, соответствует области собирательной рекристаллизации нанопорошка сульфида серебра. Заметим, что переход от области термической стабильности размера наночастиц Ag_2S к области собирательной рекристаллизации происходит при температуре, близкой к температуре фазового превращения „акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ —аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ “, равной $\sim 450 \text{ K}$ [13].

Изменение среднего размера частиц (зерен) при собирательной рекристаллизации в наноматериалах связано с ее продолжительностью t общим соотношением $D^n - D_0^n \sim t$, где $n = 1-4$ [14]. Рост зерен (собирательная рекристаллизация) происходит в результате химической диффузии, когда отсутствует градиент концентраций, но имеется отличный от нуля градиент химического потенциала. Разность химического потенциала между частицами разного размера обусловлена вкладом поверхностной энергии в общую энергию частицы. Относительная величина этого вклада тем больше, чем меньше размер частицы, поэтому при прочих равных условиях мелкие частицы обладают избыточной энергией по сравнению с крупными. Отсюда ясно, что термодинамической причиной самопроизвольного роста частиц в поликристаллическом веществе является понижение общей энергии системы в этом процессе. Согласно [15], если рост частиц обусловлен только понижением общей поверхностной энергии системы вследствие диффузии, то изменение размера частицы D в процессе рекристаллизации описывается выражением

$$D^2 - D_0^2 = kt, \quad (1)$$

где D_0 — начальный размер частицы (зерна), t — продолжительность отжига, k — коэффициент, экспоненциально зависящий от температуры.

Однако рекристаллизация является более сложным процессом, чем диффузия, и не сводится к последней. Характеристикой собирательной рекристаллизации является энергия активации Q . В литературе нет сведений

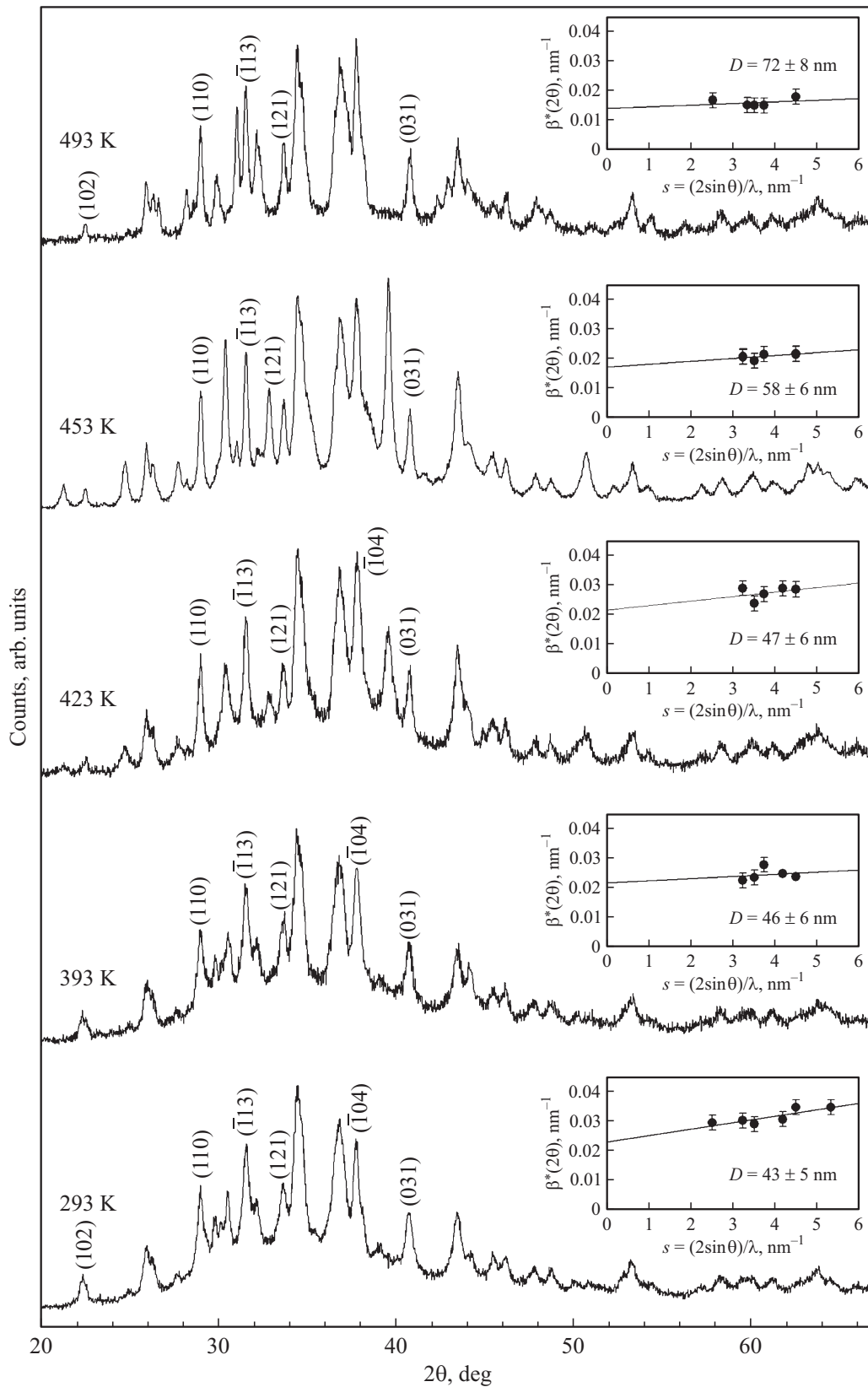


Рис. 5. Рентгенограммы нанопорошка сульфида серебра α -Ag₂S, отожженного в вакууме при 393, 423, 453 и 493 К. Указаны индексы не перекрывающихся дифракционных отражений, по которым оценивали величину уширения. Оценки среднего размера D по уширению этих отражений показаны на вставках.

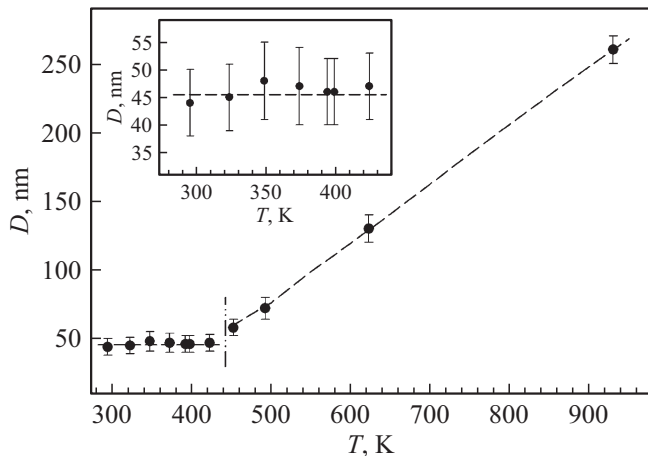


Рис. 6. Влияние температуры отжига на размер D наночастиц порошка Ag_2S . Вертикальным штрих-пунктиром отмечена верхняя граница области термической стабильности размера наночастиц сульфида серебра. На вставке область термической стабильности показана в увеличенном масштабе.

об энергии активации собирательной рекристаллизации в сульфидах, особенно в нанокристаллических. В работе [16] на примере диоксида урана и в работе [17] на примере нитрида алюминия, борида титана и других наноструктурированных веществ и материалов было показано, что изменение размера зерна D в процессе собирательной рекристаллизации описывается выражением

$$D^3 - D_0^3 = k_0 t \exp(-Q/RT), \quad (2)$$

где k_0 — нормирующий коэффициент. При одинаковой продолжительности t отжига выражение (2) можно записать как

$$D^3 - D_0^3 = k_{t=\text{const}} \exp(-Q/RT). \quad (3)$$

Из (3) следует, что при прочих равных условиях размер частицы будет тем меньше, чем больше энергия активации.

Данные по зависимости размера D наночастиц сульфида серебра от температуры отжига, представленные на рис. 6, в первом приближении можно описать функцией (3). В соответствии с экспериментальными данными величина D_0 была принята равной 45 нм. Количественная минимизация зависимости $D(T)$ функцией (3) с учетом $D_0 = 45$ нм показала, что для наноструктурированного сульфида серебра в области температур 450–900 К энергия активации Q собирательной рекристаллизации равна $\sim 33.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\sim 0.35 \text{ eV}$ на формульную единицу Ag_2S или $\sim 0.12 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$).

Нужно отметить, что термическая стабильность размера наночастиц Ag_2S меньше, чем наночастиц сульфида свинца PbS [2]. Для сульфида серебра Ag_2S рост наночастиц начинается при температуре ~ 460 К, тогда как наночастицы сульфида свинца PbS начинают расти при температуре ~ 700 К. По-видимому, меньшая область

термической стабильности размера наночастиц Ag_2S обусловлена меньшей температурой плавления сульфида серебра (T_{melt} для крупнозернистых Ag_2S и PbS равна 1115 и 1391 К соответственно). Другой причиной меньшей термической стабильности наночастиц Ag_2S может быть наличие в сульфиде серебра фазового превращения при ~ 450 К; в сульфиде свинца полиморфных фазовых превращений нет.

4. Заключение

Изучение влияния температуры вакуумного отжига на размер частиц нанопорошков сульфида серебра показало, что увеличение температуры вплоть до ~ 450 К приводит к незначительному росту наночастиц и отжигу микронапряжений, что позволяет считать этот диапазон температур областью термической стабильности нанокристаллического порошка сульфида серебра. Благодаря термической стабильности размера наночастиц электронные устройства на основе наноструктурированного сульфида серебра могут стабильно работать в этом интервале температур. Диапазон температур от 450 до 900 К, где размер частиц увеличивается в 3–6 раз, соответствует температуре собирательной рекристаллизации нанопорошка сульфида серебра.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00025) в ИХТТ УрО РАН.

Список литературы

- [1] W. Kahle, H. Berger. Phys. Status Solidi A **2**, 4, 717 (1970).
- [2] С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель. Неорг. материалы **47**, 8, 929 (2011).
- [3] S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, A.I. Gusev. Russ. Chem. Rev. **87**, 4, 303 (2018).
- [4] S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, A.I. Gusev. Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties. Springer Int. Publ. AG, Cham-Heidelberg (2018). 331 p.
- [5] C. Cui, X. Li, J. Liu, Y. Hou, Y. Zhao, G. Zhong. Nanoscale Res. Lett. **10**, 431 (2015).
- [6] J. Yang, J.Y. Ying. Angew. Chem. Int. Ed. **50**, 20, 4637 (2011).
- [7] Z. Xu, Y. Bando, W. Wang, X. Bai, D. Golberg. ACS Nano. **4**, 5, 2515 (2010).
- [8] D. Wang, L. Liu, Y. Kim, X. Huang, D. Pantel, D. Hesse, M. Alexe. Appl Phys Lett. **98**, 24, 243109 (2011).
- [9] M. Basu, R. Nazir, C. Mahala, P. Fageria, S. Chaudhary, S. Gangopadhyay, S. Pande. Langmuir **33**, 13, 3178 (2017).
- [10] X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical B. V. © Koninklijke Philips Electronics N. V.

- [11] A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Nanocrystalline Materials*. Cambridge Int. Science Publ. Cambridge (2004). 351 pp.
- [12] NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds Linstrom P.J., Mallard W.G. (2005).
- [13] С.И. Садовников, А.И. Гусев. *ФТТ* **59**, 9, 1863 (2017).
- [14] Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов / Под ред. С.В. Калюжного. Физматлит, М. (2010). 527 с.
- [15] А.К. Федотов. *Физическое материаловедение. Фазовые превращения в металлах и сплавах*. Выш. шк., Минск (2012). 446 с.
- [16] F.A. Nichols. *J. Appl. Phys.* **37**, 4599 (1966).
- [17] *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology* / Eds M.-I. Baraton, I.V. Uvarova. Dordrecht: Kluwer (2001). 317 pp.

Редактор Т.Н. Василевская