

Рост нитевидных нанокристаллов металлического Ag на пленках AgI

© В.А. Полищук,^{1,2} В.В. Томаев,^{1,2} А.В. Баранов¹

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: vpvova@rambler.ru

² Санкт-Петербургский государственный университет, 198504 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: tvaza@mail.ru

³ Санкт-Петербургский национальный минерально-сырьевой университет „Горный“, 199106 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 10 декабря 2013 г.)

Описан рост нитевидных нанокристаллов (ННК) серебра на поверхности пленки из AgI, полученной методом лазерной абляции. Исследование проводилось на растровом электронном микроскопе Zeiss Merlin. Методом рентгеноспектрального микроанализа исследован химический состав ННК. Оценена скорость роста ННК. Рассмотрены возможные механизмы роста ННК серебра под действием электронного пучка.

Введение

Известно [1–5], что стабильность физико-химических и структурных свойств галогенидов серебра (AgBr, AgCl, AgI) теряется под влиянием внешних энергетических воздействий (температурное, электромагнитное, механическое и т.п.) на материал.

Нестабильность затрудняет получение надежных результатов о свойствах этих материалов. Однако некоторая нестабильность свойств галогенидов серебра оказалась весьма полезной. Например, открытие фотографии было обязано именно наличию необычных светочувствительных свойств в материалах на основе галогенидов серебра [6–10]. Обнаружение, исследование и применение твердых электролитов с суперионной проводимостью по ионам серебра Ag^+ в галогенидах серебра при комнатных температурах также было связано с заметным влиянием механических, температурных и других видов энергетического воздействия [11–19] на эти материалы.

В настоящей работе описан процесс формирования в поликристаллической пленке AgI нитевидных нанокристаллов (ННК) серебра под действием электронного пучка и предложено объяснение полученных результатов. Нитевидными нанокристаллами (ННК) принято считать объекты, у которых длина L на несколько порядков превосходит их поперечный размер d .

Интерес к механизмам роста и обнаружению новых свойств ННК обусловлен, прежде всего интересами их применения. Возможности и перспективы применения ННК прекрасно показаны в работе [20]. Теоретические [21,22] и экспериментальные работы [23–28] по исследованию ННК были проведены на широком круге объектов.

В работе [29] был описан эксперимент по фотостимулированному росту ННК в суперионных кристаллах типа AgI при облучении их светом азотного и He–Cd-лазеров. Авторы подчеркивают, что формируются нити солевого состава, и металлических нитей не на-

блюдается. Авторы наблюдали возникновение нитевидных кристаллов AgI черного цвета, связывая их окраску с сильным нарушением стехиометрического состава в сторону повышения содержания серебра. Однако подтверждения этому методу рентгеновского микроанализа не проводилось. Ранее с использованием других технологических подходов одним из авторов были получены нитевидные кристаллы на основе диоксида олова [30] и двухфазного композита $(1-x)In_2O_3 \cdot xSeO_2$ [31].

Экспериментальная часть

Для проведения исследований в качестве исходного материала был использован мелкокристаллический порошок AgI, полученный по обменной реакции водных растворов $AgNO_3$ и KI. В дальнейшем порошок AgI прессовался в таблетки, которые были использованы в качестве мишени для напыления пленок AgI методом лазерной абляции.

Экспериментальная установка для получения тонкопленочных структур методом лазерной абляции сконструирована на базе импульсного XeCl-эксимерного лазера с длиной волны излучения 308 nm, длительностью импульса 20 ns, энергией импульса 10–40 mJ. Пленка напылялась на подложку из покровного стекла. Толщина напыленной пленки зависела от числа лазерных импульсов. Морфология поверхности пленки AgI показана на рис. 1. Толщина пленки ~ 500 nm. Пленка представляет собой совокупность гранул неправильной формы со средним размером порядка 200–300 nm и более контрастные мелкие кластеры ~ 20 nm, предположительно крупинки серебра.

Исследования осуществлялись с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа Zeiss Merlin. Ускоряющее напряжение и ток зонда подбирались таким, чтобы рост ННК протекал за время нескольких минут. Оценивался размер и морфология поверхности

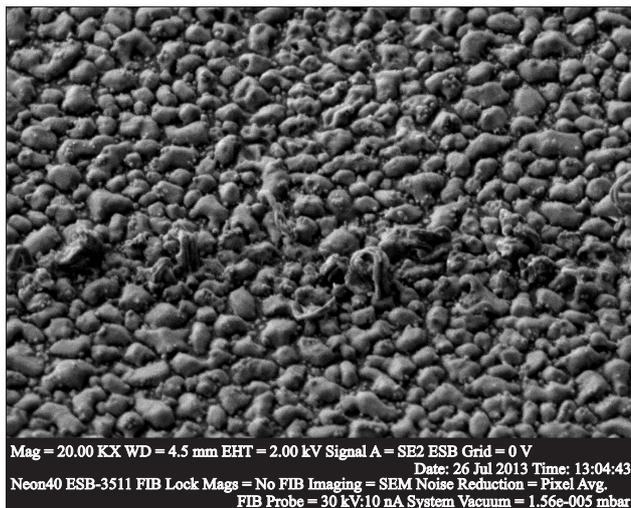
200 μm *

Рис. 1. Морфология поверхности пленки AgI.

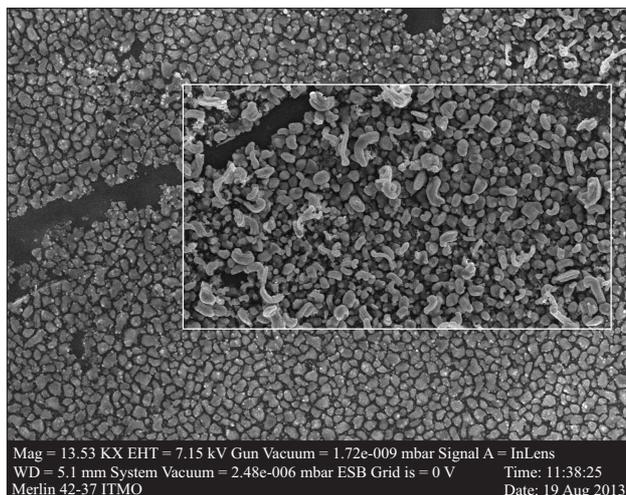
2 μm

Рис. 2. Начало формирования ННК.

отдельных кристаллитов как в исходных пленках иодида серебра, так и модифицированных под действием потока электронов. Методом рентгеновского микроанализа была проведена количественная оценка состава ННК.

Рост ННК в пределах поля изображения микроскопа начинался практически сразу и в сильной степени зависел от величины ускоряющего напряжения и тока электронного луча. На рис. 2 представлено начало формирования ННК.

Центрами формирования и роста ННК становились более мелкие кристаллиты (предположительно Ag), которые можно видеть на рис. 3.

Скорость роста ННК весьма велика и составила порядка 10 nm/s (при ускоряющем напряжении 7.15 kV и токе луча 26 pA).

Наблюдалось образование двух типов ННК:

а) в основном наблюдались структуры, похожие на ленты сильно переплетенные и закрученные. Однажды начавшийся рост ННК продолжался в течение десятков min. Направление роста не было ориентировано в пространстве. Максимальная длина ННК за время эксперимента достигала 5–6 μm поперечный размер 50–200 nm (рис. 3);

б) структуры, похожие на „кораллы“, — такие структуры начинали рост из фиксированной точки на поверхности пленки, сохраняя ориентацию в пространстве (рис. 4).

Химический состав ННК оценивался методом рентгеновского микроанализа. На рис. 5–7 представлены результаты измерения элементного состава исходного образца пленки AgI и нитевидных кристаллов.

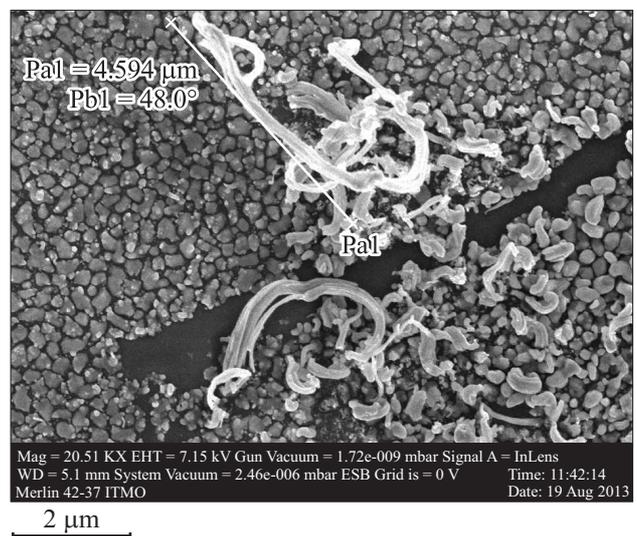


Рис. 3. Развитие ННК (на гранулах видны мелкие кластеры, которые становятся центрами роста ННК).

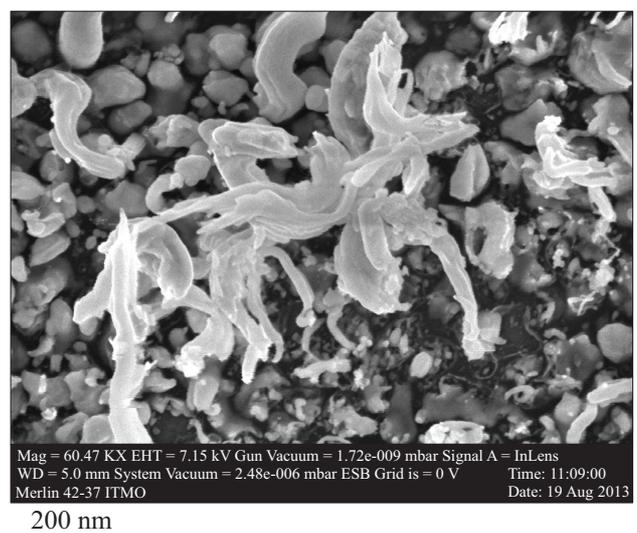


Рис. 4. ННК в виде „коралла“.

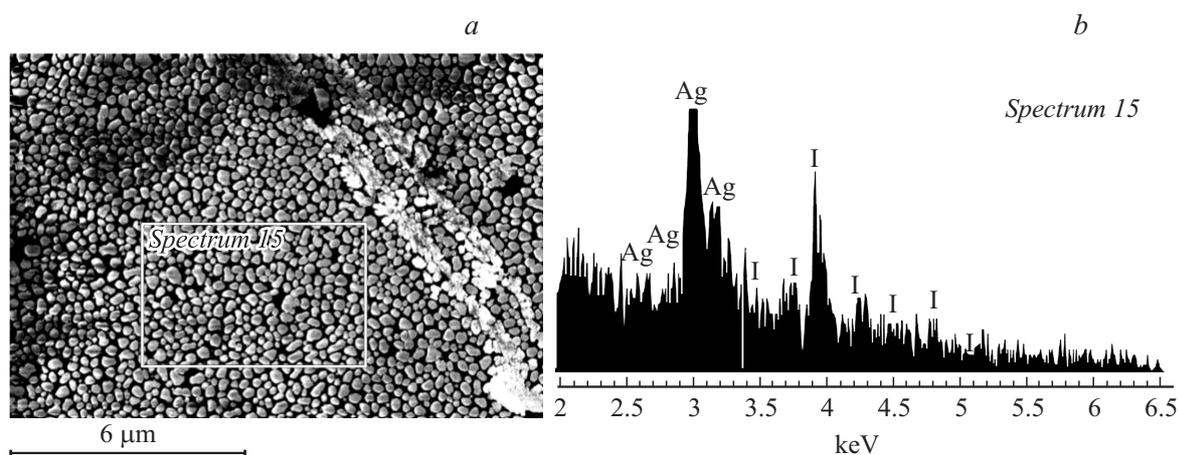


Рис. 5. Морфология поверхности пленки AgI (a) и спектр микроанализа выделенной области (b).

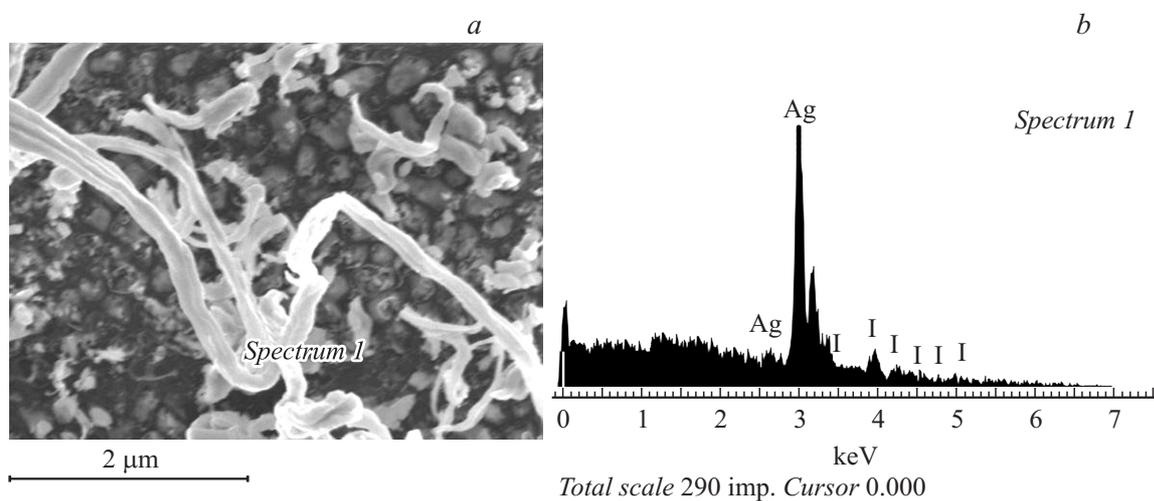


Рис. 6. Морфология ННК (a) и спектр микроанализа в точке (b).

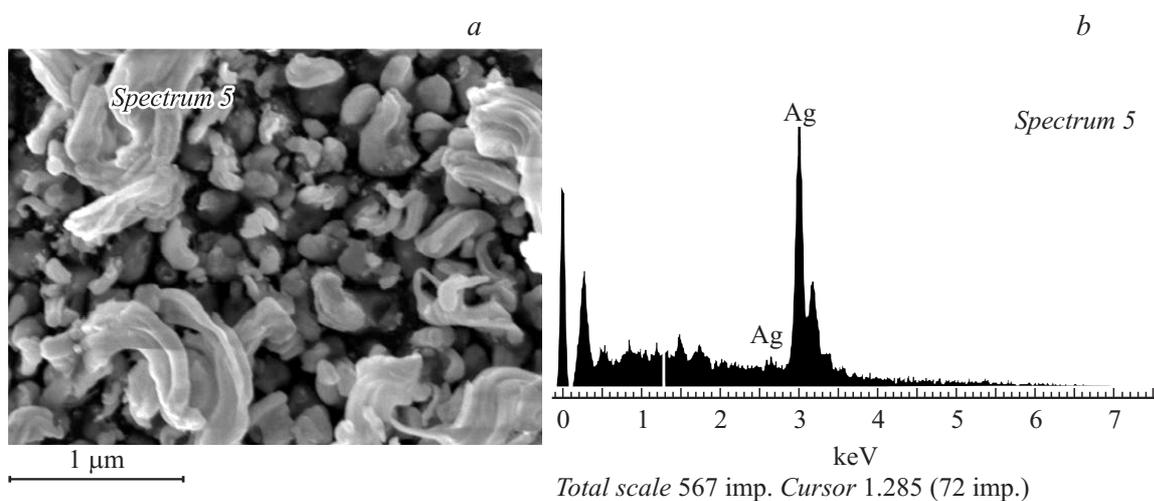


Рис. 7. Морфология ННК в виде кораллов (a) и спектр микроанализа в точке (b). Содержание Ag — 100 at.%.

Рентгеноспектральный микроанализ в пределах выделенной площади на образце (рис. 5) показал, что состав пленки AgI соответствует стехиометрии этого соединения (содержание Ag — 51.71 at.%, I — 48.29 at.%).

В ННК происходит существенное нарушение стехиометрии в сторону избытка серебра. Так, на рис. 6 представлен результат рентгеноспектрального микроанализа в режиме стационарного пучка (точечный режим сканирующего электронного микроскопа). Для ННК такого вида микроанализ дает содержание Ag — 80.74 at.%, I — 19.26 at.%.

Для ННК в виде кораллов микроанализ дает наличие только серебра (рис. 7), поэтому можно говорить об образовании металлических нитевидных кристаллов из серебра.

Интенсивному разрастанию кластеров в размерах способствует многократное повторение актов последовательного захвата центрами образованных светом и находящихся вблизи междоузельных ионов серебра подвижных электронов. Там же за счет диффузии положительных дырок вблизи поверхности галогенида серебра оказываются атомы галоида. Но так как дырки обладают значительно меньшей подвижностью по сравнению с электронами, то к этому моменту серебряные кластеры на фоне атомов галоида достигают заметных размеров.

Обсуждение

Об образовании кристаллической фазы серебра в приповерхностной области кристаллов галогенидов серебра под действием света известно давно [6–10]. Под действием излучения в кристаллах галогенидов серебра происходит разложение на галоид и серебро.

В основе этого процесса лежит фотоэлектрический акт, приводящий к превращению ионов галоида в галоид, а ионов серебра в нейтральное серебро.

При этом переход фотоэлектрона от иона галоида к иону серебра может происходить как через зону проводимости, так и через образование экситонов, которые диссоциируют на поверхности кристаллов, фонах, нарушениях структуры, точечных дефектах и примесях [32]. Сравнительно быстро из-за меньших размеров и, следовательно, большей подвижности по сравнению с атомом галогена образуются малые кластеры серебра.

Интенсивному разрастанию кластеров способствует многократное повторение актов последовательного захвата центрами образованных светом и находящихся вблизи междоузельных ионов серебра подвижных электронов. Там же за счет диффузии положительных дырок вблизи поверхности галогенида серебра оказываются атомы галоида. Но так как дырки обладают значительно меньшей подвижностью по сравнению с электронами, то к этому моменту серебряные кластеры на фоне атомов галоида достигают заметных размеров. К аналогичному результату должно приводить действие ионизирующих частиц [8].

Прохождение заряженной частицы (электрона) через кристаллы галогенидов серебра приводит к ионизации и образованию свободных электронов проводимости. Как при действии света, так и действии заряженных частиц происходит образование ничтожно малых частиц металлического серебра.

Области роста ННК на поверхности пленки AgI связаны с длительным воздействием пучка электронов. Кроме того, электронный луч также является поставщиком дополнительных электронов к поверхности, где они захватываются положительно заряженными ионами серебра, образуя нейтральный атом серебра. Наиболее интенсивно этот процесс должен происходить на кластерах серебра вследствие более высокой проводимости электронов в металле. Соответственно на поверхности галогенида серебра из-за его меньшей проводимости вероятность захвата электрона ионом серебра должна быть меньше.

Кроме того, сфокусированный электронный луч является не только средством получения изображения поверхности, но и источником теплового воздействия на образец [33]. Для рассматриваемой модели важно знать тепловое воздействие электронного луча в толще образца. Мы можем считать, что тепловой источник имеет точечный характер и его „включение“ в объеме происходит мгновенно.

Объемная плотность мощности теплового источника может быть оценена моделированием методом Монте-Карло с помощью математического пакета CASINO [34]. Программа позволяет моделировать электронные траектории в образце с известной плотностью для заданного размера „пятна“, создаваемого электронным пучком на поверхности при заданном ускоряющем напряжении.

Графическое изображение такого моделирования представлено на рис. 8. Этот результат симуляции соответ-

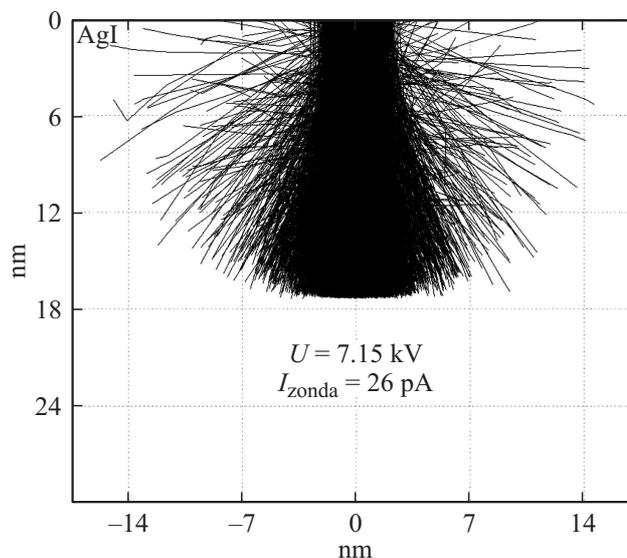


Рис. 8. Симуляция электронных траекторий в образце AgI (число симулированных электронов 10^4).

ствует экспериментальному режиму наблюдения образования ННК на поверхности пленки AgI в растровом электронном микроскопе Zeiss Merlin.

Как видно из рис. 8, область взаимодействия электронного пучка с образцом не ограничивается его диаметром, а должна быть увеличена по крайней мере в 3 раза. Глубина проникновения электронов достигает примерно 17 nm. Проникновение электронов внутрь образца по мере потери первоначальной энергии приводит к нагреву и увеличению подвижности ионов серебра.

Оценим температурный градиент температуры в образце ΔT с помощью выражения из работы [35]:

$$\Delta T = 4.8 \frac{E_0 i}{k d}, \quad (1)$$

где E_0 — энергия падающего электрона (keV), i — ток зонда (μA), k — теплопроводность образца ($\text{W cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), d — диаметр пучка (μm). Для наших условий $E_0 = 7.15 \text{ keV}$, $i = 236 \text{ pA}$, $k = 0.00271 \text{ kal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} (\text{°C})^{-1}$, $d = 2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$, ΔT составит примерно 74.6°C , что примерно в 2 раза ниже температуры фазового перехода $\beta\text{-AgI}$ в $\alpha\text{-AgI}$.

Перемещение электронов по кристаллу будет остановлено какой-нибудь ловушкой. Такими ловушками могут быть ионы серебра. Нейтрализация иона серебра идет по реакции $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$. Это, вероятно, приводит к образованию дефектов по Френкелю [36] (вакансия и межузельные атомы серебра). С другой стороны, поверхности кристаллов пленки сильно заряжены падающими электронами пучка. Это приводит к возрастанию скорости доставки к поверхности положительно заряженных ионов серебра и интенсивному росту нитевидных кристаллов.

Проводя аналогию с моделью роста ННК, представленной в работе [37], механизм образования нитевидных кристаллов Ag на поверхности AgI можно представить в виде ряда последовательных этапов:

1. Методом лазерной абляции происходит одновременное формирование гранулированной пленки AgI со средним размером гранул порядка 200–300 nm и более мелких кристаллов-катализаторов порядка 20 nm крупнее серебра.

2. Электронный пучок в вакууме, взаимодействуя с поверхностью пленки AgI, содержащей частицы-катализаторы Ag, частично проникает в приповерхностную область иодида серебра и способствует образованию междоузельных ионов серебра Ag^+ , а другая часть способствует зарядке поверхности гранулированной пленки AgI, так и частиц-катализаторов Ag. При этом зарядке металла из-за более высокой электропроводности должно осуществляться более эффективно.

3. На границе раздела Ag/AgI происходит нейтрализация движущихся навстречу ионов серебра и электронов по реакции $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$, что в конечном счете приводит к формированию вертикальных одномерных нитевидных нанокристаллов серебра.

Заключение

Таким образом, на поверхности поликристаллической пленки иодида серебра под действием электронного пучка формируются ННК двух типов: 1) с избыточным содержанием серебра и 2) ННК, состоящие только из серебра.

Механизм образования ННК Ag на поверхности поликристаллической пленки AgI нельзя объяснить только с помощью классического механизма пар–жидкость–кристалл. Требуется учитывать особенности взаимодействия электронного пучка с материалом пленки и образования дефектов в галогенидах серебра.

Работа была частично поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (проект № 14.B25.31.0002) Российского фонда фундаментальных исследований (проекты: № 14-03-00651, 14-03-00714, 14-03-00822).

Список литературы

- [1] *Burley G.* // Am. Mineral. 1963. Vol. 48. N 6. P. 1266–1276.
- [2] *Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2009. Vol. 78. N 11. P. 1013–1029.
- [3] *Chernov S.F.* // Opt. Spectros. 1985. Vol. 59. N 3. P. 563–566.
- [4] *Укиев Е.А., Букун Н.Г.* Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 175 с.
- [5] *Wakamura K.* // Sol. Stat. Ionics. 2009. Vol. 180. N 26–27. P. 1343–1349.
- [6] *Gurney R.W., Mott N.F.* // Proc. Roy. Soc. (A). 1938. Vol. 164. N 917. P. 151–167.
- [7] *Babcock T.A., Fergusson P.M., James T.H.* // Phot. Sci. Eng. 1975. Vol. 19. N 1. P. 49–54.
- [8] *Карпужанская А.Л.* // УФН. 1954. Т. 50, № 3, С. 341–376.
- [9] *Mitchell J.W.* // Rep. Prog. Phys. 1957. Vol. 20. N 1. P. 433–515. (Митчелл Дж.У. // УФН. 1959. Т. 67. № 2. С. 293–337; УФН. 1959. Т. 67. № 3. С. 505–541).
- [10] *Митчелл Э.* Фотография: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 420 с.
- [11] *Uvanov N.F., Vanek P., Savinov M., Zelezny V., Studnicka V., Petzelt J.* // Stat. Ionics. 2000. Vol. 127. N 3–4. P. 253–267.
- [12] *Liang C.C.* // J. Electrochem. Soc. 1973. Vol. 120. P. 1289–1298.
- [13] *Maier J.* Sol. Stat. Ionics. 2002. Vol. 154–155. P. 291–301.
- [14] *Maier J.* Sol. Stat. Ionics. 2002. Vol. 148. P. 367–374.
- [15] *Sata N., Jin-Phillipp N.Y., Eberl K., Maier J.* // Sol. Stat. Ionics. 2002. Vol. 154–155. P. 497–502.
- [16] *Tver'yanovich Yu.S., Bal'makov M.D., Tomaev V.V., Borisov E.N., Volobueva O.* // Glass Phys. Chem. 2008. Vol. 34. N 2. P. 150–154.
- [17] *Tomaev V.V., Tver'yanovich Yu.S., Bal'makov M.D., Zvereva I.A., Missyul' A.B.* // Glass Phys. Chem. 2010. Vol. 36. N 4. P. 455–462.
- [18] *Tomaev V.V., Tver'yanovich Yu.S., Bal'makov M.D.* // Crystallogr. Rep. 2012. Vol. 57. N 7. P. 948–954.
- [19] *Tomaev V.V., Tver'yanovich Yu.S., Bal'makov M.D.* // Glass Phys. Chem. 2012. Vol. 38. N 1. P. 155–161.
- [20] *Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М.* // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 12. С. 1585–1628.

- [21] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Cirlin G.E.* // *Tech. Phys. Lett.* 2004. Vol. 30. N 8. P. 682–689.
- [22] *Sibirev N.V., Nazarenko M.V., Cirlin G.E., Samsonenko Yu.B., Dubrovskii V.G.* // *Semiconductors.* 2010. Vol. 44. N 1. P. 112–115.
- [23] *Lubov M.N., Kulikov D.V., Trushin Yu.V.* // *Tech. Phys.* 2010. V. 55. N 1. P. 85–91.
- [24] *Xu L., Dong B., Wang Y., Bai X., Liu Q., Song H.* // *Sens. Actuat. B-Chem.* 2010. Vol. 147. P. 531–538.
- [25] *Lim S.K., Hwang S., Chang D., Kim S.* // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2010. Vol. 149. P. 28–33.
- [26] *Budak S., Miao G.X.* // *J. Cryst. Growth.* 2006. Vol. 291. P. 405–411.
- [27] *Zhang Y., Yu K., Li G., Peng D., Zhang Q., Xu F., Bai W., Ouyang S., Zhu Z.* // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. N 25. P. 3109–3112.
- [28] *Lettieri S., Bismuto A., Maddalena P., Nanobelts* // *J. Non Cryst. Solids.* 2006. Vol. 352. P. 1457–1460.
- [29] *Акопян И.Х., Лабзовская М.Э., Новиков Б.В., Цаган-Манджиева Д.А.* // *ЖТФ.* 2012. Т. 82. Вып. 2. С. 63–67.
- [30] *Мошников В.А., Томаев В.В.* // *Изв. СПбГЭТУ „ЛЭТИ“.* 2003. № 1. С. 10–15.
- [31] *Томаев В.В., Petrov Yu.V.* // *Glass Phys. Chem.* 2012. Vol. 38. N 3. P. 339–346.
- [32] *Барцевский Б.У.* // *УФН.* 2001. Т. 171. № 4. С. 415–433.
- [33] *Практическая растровая электронная микроскопия* / Под ред. Дж. И. Гоулдстейна и Х. Яковица. М.: Мир, 1978. 650 с.
- [34] *Drouin D., Couture A., Joly D., Tastet X., Aimez V., Gauvin R.* // *Scanning.* 2007. Vol. 29. P. 92–101.
- [35] *Рид С.Дж.Б.* *Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии.* М.: Техносфера, 2008. 232 с.
- [36] *Мотт Н., Герни Р.* *Электронные процессы в ионных кристаллах* М.: ИЛ, 1950. 304 с.
- [37] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // *Appl. Phys. Lett.* 1964. Vol. 4. N 5. P. 89–90.