

Время жизни позитронов в наноструктурированном нестехиометрическом сульфиде серебра $\text{Ag}_{2-\delta}\text{S}$

А. А. Ремпель^{1*}, С. И. Садовников¹⁾, Г. Клинзер^{# 2)}, В. Шпренгель^{# 2)}

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

[#]Institute of Materials Physics, Graz University of Technology, 8010 Graz, Austria

Поступила в редакцию 22 ноября 2017 г.

Измерено время жизни позитронов в образцах наноструктурированного нестехиометрического сульфида серебра $\text{Ag}_{2-\delta}\text{S}$ с разным от 44 до 230 нм средним размером наночастиц. Установлено, что спектры времени жизни наночастиц $\text{Ag}_{2-\delta}\text{S}$ содержат две компоненты, соответствующие захвату и аннигиляции позитронов в дефектах двух типов – структурных вакансиях металлической подрешетки и вакансионных кластерах на поверхности границ раздела наночастиц (интерфейсах). Длинная поверхностная компонента зависит от размера частиц сульфида серебра и свидетельствует о различии в их дефектной структуре.

DOI: 10.7868/S0370274X18010022

Электронно-позитронная аннигиляция – один из наиболее современных методов изучения вакансий в твердом теле [1–3]. С ее помощью можно определять очень малое их количество – от 10^{-6} до 10^{-3} вакансий на атом. Одним из трех основных методов электронно-позитронной аннигиляции является измерение времени жизни τ позитронов.

Полупроводниковые сульфиды обычно рассматриваются как стехиометрические соединения, не содержащие структурных вакансий. Исследования последнего десятилетия показали, что в наноструктурированных полупроводниковых сульфидах в очень малой концентрации присутствуют структурные вакансии, приводящие к появлению своеобразной нестехиометрии [4]. В частности, наличие структурных вакансий в нанокристаллических сульфидах PbS и CdS было обнаружено при их изучении методами времени жизни позитронов и доплеровского уширения линий аннигиляционных γ -квантов [5–7].

В настоящей работе метод времени жизни позитронов впервые применен для изучения дефектов в нанокристаллическом сульфиде серебра Ag_2S , который рассматривается как перспективный материал микро- и оптоэлектроники и биосенсорики [8].

Полупроводниковая моноклинная фаза сульфида серебра – акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ – традиционно счи-

тается стехиометрической. Однако тщательное изучение кристаллической структуры нанокристаллического акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и фазового превращения “моноклинный акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ – кубический аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ ” в работах [9–11] показало, что уменьшение размера частиц сульфида серебра до нанометрового масштаба приводит к появлению нестехиометрии, т.е. степень заполнения узлов металлической подрешетки атомами серебра становится меньше единицы. В частности, установлено, что наночастицы сульфида серебра размером менее 50 нм являются нестехиометрическими, имеют приблизительный состав $\text{Ag}_{1.93}\text{S}$ и содержат вакантные узлы в металлической подрешетке. Небольшое (на 1–3 ат.%) отклонение состава наноструктурированного сульфида серебра от стехиометрии сохраняется при увеличении размера наночастиц до 150–200 нм.

Нанокристаллические порошки сульфида серебра с разным средним размером частиц получали методом химического осаждения из водных растворов нитрата серебра AgNO_3 , сульфида натрия Na_2S и цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \equiv \text{Na}_3\text{Cit}$, описанным в работах [4, 12]. Состав реакционных смесей, из которых были осаждены нанопорошки с разным средним размером частиц, приведен в табл. 1.

Кристаллическую структуру синтезированных нанопорошков исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 и STADI-P (STOE) в $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении в интервале углов $2\theta = 20\text{--}95^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем

¹⁾e-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

²⁾G. Klinser, W. Sprengel.

Таблица 1. Состав реакционных смесей, площадь удельной поверхности S_{sp} , средний размер D частиц и время жизни τ позитронов в образцах Ag_2S (компоненты τ_1 и τ_2 и их интенсивности I_1 и I_2 в спектрах времени жизни позитронов)

| № | Концентрация реагентов в реакционных смесях (моль · л ⁻¹) | | | S_{sp} (м ² · г ⁻¹) | D (нм) | | Компоненты τ_1 и τ_2 и их интенсивности I_1 и I_2 | | | |
|----|---|-------------------|---------------------|---|----------|----------|--|-----------|---------------|-----------|
| | AgNO ₃ | Na ₂ S | Na ₃ Cit | | БЭТ | рентген | τ_1 (пс) | I_1 (%) | τ_2 (пс) | I_2 (%) |
| 1 | 50 | 50 | 100 | 5.08 ± 0.12 | 163 ± 10 | 87 ± 9 | – | – | – | – |
| *2 | – | – | – | 3.60 ± 0.12 | 230 ± 10 | 175 ± 10 | 219 ± 5 | 69 ± 6 | 330 ± 12 | 31 ± 6 |
| 3 | 50 | 25 | 25 | 18.78 ± 0.08 | 44 ± 5 | 43 ± 6 | 212 ± 4 | 58 ± 4 | 327 ± 4 | 42 ± 4 |
| 4 | 50 | 25 | 100 | 15.50 ± 0.06 | 53 ± 5 | 49 ± 8 | 224 ± 4 | 69 ± 4 | 349 ± 9 | 31 ± 4 |

*Вакуумный отжиг образца 1 при температуре 670 К в течение 4 ч.

сканирования 10 с в точке. Определение параметров кристаллической решетки, окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра, количественную и качественную оценку фазового состава проводили с помощью программных пакетов X'Pert Plus и Match! Version 1.10.

Элементный химический состав нанопорошков изучали методом энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (EDX) на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с анализатором JED 2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer и методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 EXPLORER (Bruker), оснащенный рентгеновской трубкой с Rh-катодом.

Площадь удельной поверхности S_{sp} синтезированных нанопорошков сульфида серебра находили по изотермам низкотемпературной адсорбции паров молекулярного азота при температуре 77 К. Перед проведением измерений порошки отжигали в вакууме при температуре 373 К в течение 1 ч. Измерения проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с помощью анализатора удельной поверхности Gemini VII 2390t Surface Area Analyzer. Средний размер D неагломерированных наночастиц оценивали по площади удельной поверхности S_{sp} как $D = 6/\rho S_{sp}$ ($\rho = 7.25 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ – плотность сульфида серебра). Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) в синтезированных нанопорошках сульфида серебра определяли также по уширению рентгеновских дифракционных отражений, используя зависимость приведенного уширения отражений $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta]/\lambda$ от вектора рассеяния $s = (2 \sin \theta)/\lambda$ [4, 13, 14]. Уширение $\beta(2\theta)$ находили по результатам количественного сравнения экспериментальной ширины FWHM_{exp} каждого дифракционного отражения с инструментальной функцией углового разрешения $\text{FWHM}_R(2\theta) = (u \text{tg}^2 \theta + v \text{tg} \theta + w)^{1/2}$ дифрактометра. Инструментальная функция разрешения была определена с помощью специального

дифракционного эксперимента на стандартном образце кубического гексаборида лантана LaB₆ (NIST Standard Reference Powder 660a).

Время жизни позитронов в образцах сульфида серебра с разным средним размером наночастиц измеряли в Институте физики материалов Технического университета г.Грац (Австрия) с помощью $\gamma\gamma$ -спектрометра быстро-быстрых совпадений с использованием как источника позитронов радиоактивной соли ²²NaCl, нанесенной на алюминиевую фольгу толщиной 5 мкм. Для измерений спектров аннигиляции позитронов готовили источник с активностью 1–2 МБк, который помещали между двумя таблетками сульфида серебра.

Изотоп ²²Na эмиттирует позитроны с $E_{\text{max}} = 0.54 \text{ МэВ}$. Согласно [15], коэффициент абсорбции позитрона в твердом теле равен

$$\alpha = \frac{(16 \pm 1)\rho}{E_{\text{max}}^{1.43}} (\text{см}^{-1}). \quad (1)$$

Подставляя в (1) максимальную энергию позитрона E_{max} и плотность $\rho = 7.25 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ исследуемого сульфида серебра, можно найти коэффициент абсорбции α и обратную ему величину $x = \alpha^{-1}$ – глубину проникновения позитрона в сульфид серебра.

Информационная глубина (толщина слоя, с которой позитрон собирает информацию) определяется как длина пути, на котором интенсивность пучка позитронов ослабляется в e^6 раз, т.е. практически до нуля, и равна $6\alpha^{-1}$. Информационная глубина определяет минимальную толщину, которую должен иметь образец, изучаемый методом аннигиляции позитронов. Из формулы (1) следует, что для сульфида серебра Ag_2S при использовании изотопа ²²Na информационная глубина $6\alpha^{-1}$ равна приблизительно 0.20–0.25 мм. С учетом оцененной информационной глубины для измерений времени жизни использовали образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной около 1.5 мм, спрессованные из порошков сульфида серебра под давлением 20 МПа.

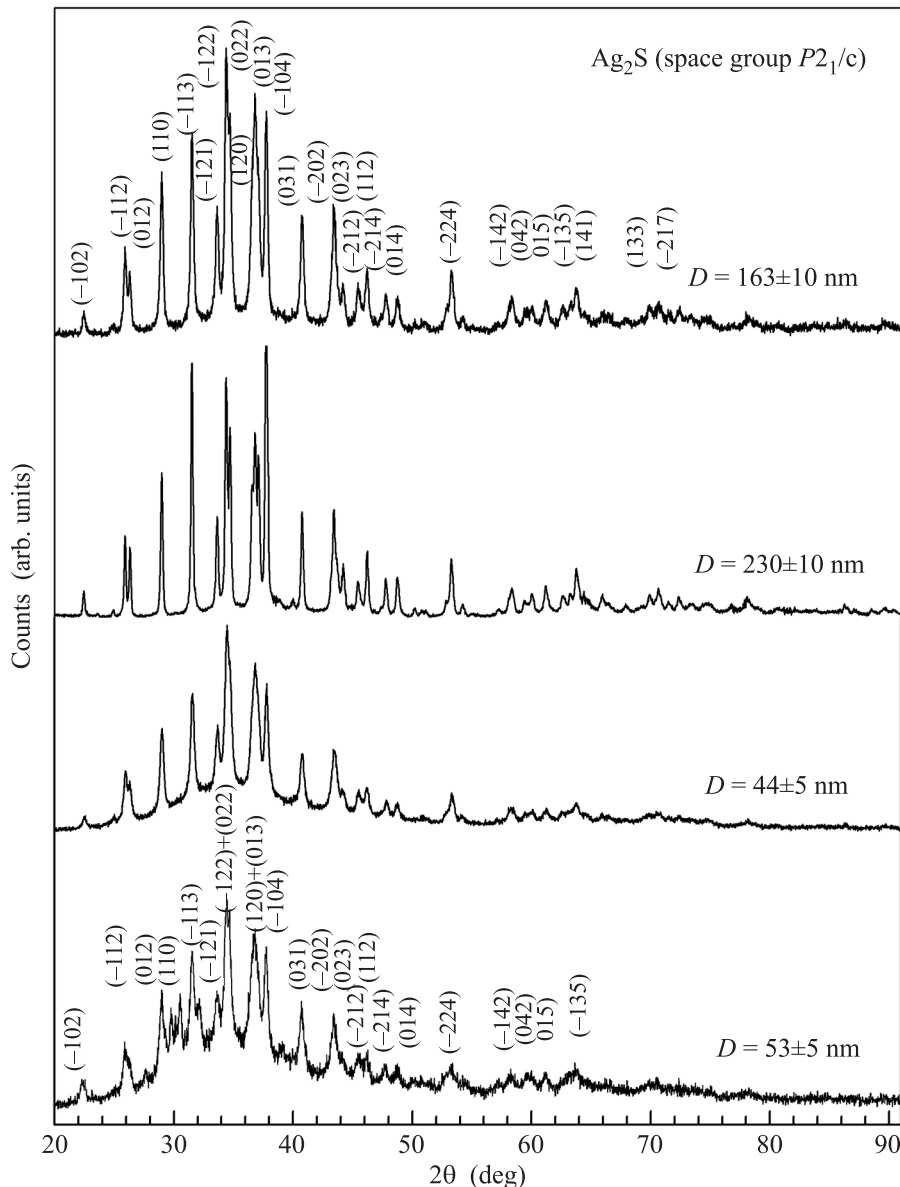


Рис. 1. Рентгенограммы образцов наноструктурированного сульфида серебра, на которых измерено время жизни позитронов. Все образцы однофазны и содержат только моноклинный (пр. гр. $P2_1/c$) сульфид серебра со структурой акантита. Средний размер частиц D определен методом БЭТ

Накопление спектров времени жизни позитронов проводилось до интегральной интенсивности около $2 \cdot 10^6$ совпадений. Цена одного канала составляла 12.2 пс. Численная обработка спектров осуществлялась путем многокомпонентного анализа с помощью программного пакета PALSfit, Version 2.80 [16].

Временное разрешение спектрометра определяли на высокочистом эталоне Si. Измеренное время жизни позитронов в монокристалле Si равно 219 пс. Полная ширина на половине высоты (FWHM) функции разрешения спектрометра при исследовании сульфида серебра составила 230 пс.

Время жизни позитронов измеряли на образцах сульфида серебра, спрессованных из порошков со средним размером частиц 163 ± 10 , 44 ± 5 и 53 ± 5 нм. Размер частиц в этих порошках определен по величине удельной поверхности S_{sp} , измеренной методом БЭТ и равной 5.08 , 18.78 и $15.50 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. Образец, полученный из наиболее крупного порошка Ag_2S , дополнительно отжигали в вакууме при температуре 670 К в течение 4 ч для того, чтобы увеличить размер частиц за счет термической рекристаллизации. В результате отжига средний размер частиц вырос до 230 ± 10 нм. Рентгенограммы

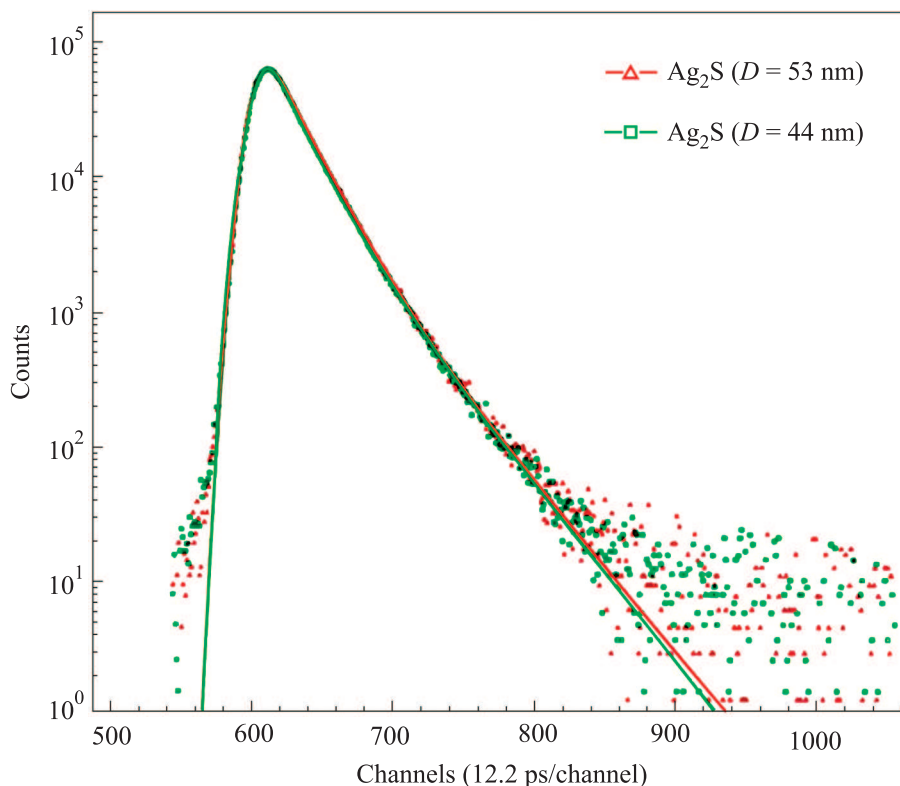


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры времени жизни позитронов для образцов сульфида серебра со средним размером наночастиц 44 и 53 нм

изученных образцов сульфида серебра показаны на рис. 1.

Дифракционные отражения наиболее мелких нанопорошков сильно уширены и перекрываются, тогда как дифракционные отражения порошков с частицами 160 нм и более хорошо разрешены и по ширине практически совпадают с функцией разрешения рентгеновского дифрактометра.

Количественный анализ рентгенограмм и сравнение с данными [9] показали, что наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует нанокристаллическому нестехиометрическому моноклинному (пр. гр. $P2_1/c$) акантиту $\alpha\text{-Ag}_{1.93-1.97}\text{S}$. Средний размер ОКР, оцененный по уширению перекрывающихся дифракционных отражений (-102) , (110) , (-113) , (-104) , (031) и (014) , равен 87 ± 9 , 175 ± 10 , 43 ± 6 и 49 ± 8 нм соответственно. Размер ОКР наиболее мелких нанопорошков хорошо согласуется с размером D наночастиц, определенным методом БЭТ, тогда как для двух более крупных порошков размер ОКР (87 и 175 нм) явно занижен по сравнению с размером D частиц – 163 и 230 нм (см. табл. 1). Это обусловлено тем, что отдельные частицы (зерна) могут состоять из нескольких кристалли-

тов, являющихся в рентгеновском эксперименте областями когерентного рассеяния.

Аппроксимация спектров времени жизни позитронов в сульфиде серебра с учетом функции разрешения спектрометра показала, что все измеренные спектры сульфида серебра являются двухкомпонентными (см. табл. 1). В качестве примера на рис. 2 показаны спектры, измеренные на образцах нанокристаллического сульфида серебра с близким средним размером частиц, 44 ± 5 и 53 ± 5 нм. Анализ показал, что в спектре частиц с размером около 44 нм присутствуют две компоненты с временами жизни позитронов $\tau_1 = 212 \pm 4$ и $\tau_2 = 327 \pm 4$ пс и интенсивностями 58 ± 4 и 42 ± 4 % соответственно. С учетом интенсивностей компонент среднее время жизни $\tau_{\text{mean}} = 260$ пс. В спектре второго нанокристаллического образца сульфида серебра с размером частиц около 53 нм тоже присутствуют короткая и длинная компоненты с временами жизни $\tau_1 = 224 \pm 4$ и $\tau_2 = 349 \pm 9$ пс и интенсивностями 69 ± 4 и 31 ± 4 %. Среднее время жизни позитронов $\tau_{\text{mean}} = 263$ пс, т.е. практически совпадает с таковым для первого образца сульфида серебра.

Исследования сульфида серебра и уточнение его структуры в крупно- и нанокристаллическом состо-

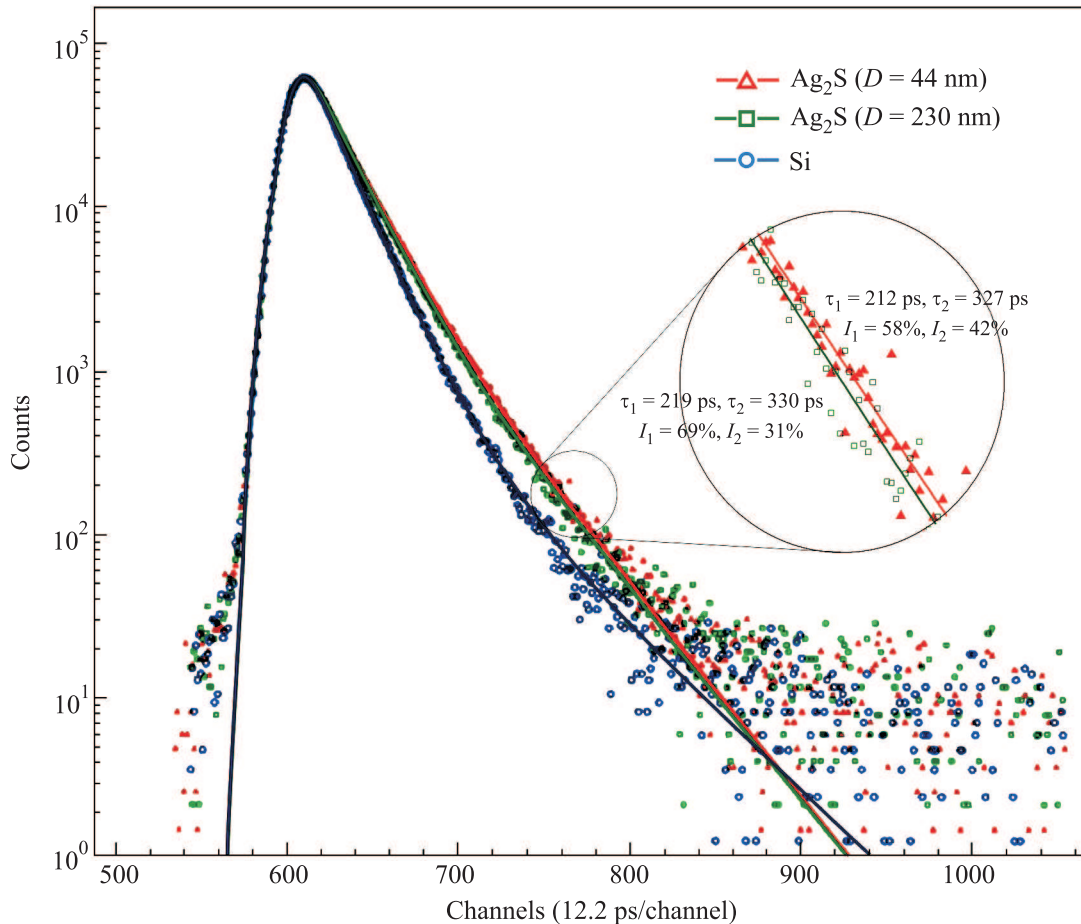


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры времени жизни позитронов для образцов наноструктурированного сульфида серебра со средним размером наночастиц 44 и 230 нм. Для сравнения показан спектр времени жизни позитронов для монокристаллического кремния Si

нениях показали, что уменьшение размера частиц до нанометрового масштаба приводит к появлению нестехиометрии [9], обусловленной наличием вакантных узлов в металлической подрешетке.

С учетом нестехиометрии наноструктурированного сульфида серебра наличие двух компонент позволяет предположить, что захват позитронов и их аннигиляция происходят на дефектах двух типов – в вакансиях металлической подрешетки сульфида серебра и в вакансионных кластерах, образующихся на стыках отдельных зерен (частиц), т. е. на границах раздела (интерфейсах).

По-видимому, разница в размерах наночастиц 44 и 53 нм недостаточна для заметного различия электронной плотности, локализованной в структурных вакансиях этих образцов, с одной стороны, и для значимого различия площадей границ раздела, с другой стороны. Кроме того, нанопорошки сульфида серебра не являются монодисперсными, что также нивелирует тонкие детали их наноструктуры. В результате

измеренные времена жизни позитронов в этих наноструктурированных образцах достаточно близки.

В связи с этим время жизни позитронов было измерено на образце сульфида серебра с более крупными частицами размером около 230 нм.

На рис. 3 показаны спектры, измеренные на образцах сульфида серебра с размером частиц 44 нм и 230 нм. Для сравнения на этом же рисунке изображен спектр времени жизни позитронов в монокристаллическом кремнии Si, который используется как эталон. Спектр кремния содержит одну компоненту с временем жизни 219 пс и заметно отличается от спектров образцов сульфида серебра.

Спектр отожженного сульфида серебра с размером частиц ~ 230 нм содержит две компоненты $\tau_1 = 235 \pm 4$ и $\tau_2 = 457 \pm 5$ пс с интенсивностями 86 ± 4 и 14 ± 4 % соответственно. Среднее время жизни $\tau_{\text{mean}} = 266$ пс. Время жизни для коротких компонент обоих спектров достаточно близко по значению (235 и 212 пс), но длинные компоненты (457 и

327 пс) отличаются значительно больше. Такое различие становится понятным, если длинная компонента спектров обусловлена захватом и аннигиляцией позитронов в дефектах границ раздела. Площадь границ раздела наночастиц (зерен) в образце с более мелкими наночастицами значительно больше, что делает захват позитронов на границах раздела более вероятным. Укороченное время жизни позитронов для меньших наночастиц говорит о более мелких вакансионных кластерах на их поверхности, чем у крупных частиц.

В целом измерения времени жизни позитронов в наноструктурированном сульфиде серебра обнаружили наличие в спектрах двух компонент, происхождение которых обусловлено аннигиляцией позитронов в вакансиях серебряной подрешетки сульфида и в вакансионных кластерах на границах раздела наночастиц – интерфейсах. Захват позитронов вакансиями металлической подрешетки наноструктурированного сульфида серебра вполне вероятен, так как ранее проведенные структурные исследования обнаружили небольшое (на 2–3 ат.%) отклонение состава наноструктурированного сульфида от стехиометрии.

Ранее две компоненты в спектрах времени жизни позитронов были обнаружены при изучении наноструктурированных сульфидов кадмия и свинца [5–7]. Использование данных по времени жизни позитронов и доплеровскому уширению линий гамма-квантов позволило авторам [6] установить, что в сульфидах свинца PbS и кадмия CdS короткие компоненты спектров времени жизни соответствуют аннигиляции позитронов в вакансиях металлических подрешеток этих сульфидов, тогда как длинные компоненты отражают аннигиляцию в вакансионных кластерах на стыках нескольких частиц, т.е. в дефектах границ раздела. Полученные результаты по времени жизни позитронов в наноструктурированном сульфиде серебра согласуются с аналогичными данными для сульфидов свинца и кадмия и подтверждают существование структурных вакансий в металли-

ческой подрешетке наноструктурированного сульфида Ag_2S .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 14-23-00025) через ИХТТ УрО РАН.

1. R. Krause-Rehberg, and H.S. Leipner, *Positron Annihilation in Solids. Defect Studies*, Springer, Berlin (1999).
2. А. А. Ремпель, УФН **166**, 33 (1996).
3. В. И. Графутин, Е. П. Прокопьев, УФН **172**, 67 (2002).
4. S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, and A.I. Gusev, *Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties*, Springer Intern. Publ AG, Cham – Heidelberg (2018).
5. W. Sprengel, A. A. Rempel, F. Baier, K. Sato, and H.-E. Schaefer, *Mater. Scie. Forum* **445–446**, 31 (2004).
6. А. А. Ремпель, А. А. Валеева, Н. С. Кожевникова, Письма в ЖЭТФ **92**, 167 (2010).
7. А. А. Ремпель, А. А. Валеева, К. Sato, and N.S. Kozhevnikova, *J. Physics: Conf. Ser.* **443**, 012013 (2013).
8. S.I. Sadovnikov and A.I. Gusev, *J. Mater. Chem. A* **5**, 17676 (2017).
9. S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, and A. A. Rempel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 12466 (2015).
10. S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, and A. A. Rempel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 20495 (2015).
11. С. И. Садовников, А. В. Чукин, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, ФТТ **58**, 32 (2016).
12. S.I. Sadovnikov and A.I. Gusev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4944 (2016).
13. G.K. Williamson and W.H. Hall, *Act. Metal.* **1**, 22 (1953).
14. А. И. Гусев, А. С. Курлов, *Металлофиз. новейш. техн.* **30**, 679 (2008).
15. R. M. Nieminen and M. J. Manninen, In: *Positron in Solids*, ed. by P. Hautojärvi, Springer, Berlin (1979).
16. P. Kirkegaard, M. Eldrup, O.E. Mogensen, and N. J. Pedersen, *Comp. Phys. Commun.* **23**, 307 (1981).