

PACS numbers: 62.23.Pq, 65.80.-g, 66.30.hd, 66.30.Qa, 72.60.+g, 72.80.Tm, 73.40.Qv

Електрофізичні та теплофізичні властивості наносистеми із структурою «ядро–оболонка» AgI/SiO₂

I. М. Мудрак, Л. П. Сторожук, С. М. Махно, П. П. Горбик

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

Досліджено електрофізичні та теплофізичні властивості наноконкомпозитів AgI/SiO₂ зі структурою «ядро–оболонка» (розмір ядра AgI \cong 40 нм) в діапазоні температур 300–450 К залежно від товщини оболонки діоксиду кремнію (5–15 нм). Встановлено залежність між температурою фазового $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу йодиду срібла із діелектричного до суперйонного стану і товщиною оболонки SiO₂. З'ясовано, що електропровідність наносистеми AgI/SiO₂ на порядок величини вища, ніж йодиду срібла у β -фазі, і характеризується оберненою залежністю від товщини оболонки SiO₂.

Electrophysical and thermophysical properties of the 'core-shell' AgI/SiO₂ nanocomposites (with AgI core of \cong 40 nm) are studied within the temperature range 300–450 K, depending on silica shell thickness (5–15 nm). Relationship between the silica shell thickness and the $\beta \rightarrow \alpha$ (dielectric–superionic) phase-transition temperature of silver iodide is found. As shown, the electrical conductivity of AgI/SiO₂ nanosystem is higher by one order of magnitude than β -AgI and increases with the decrease of silica shell thickness.

Исследованы электрофизические и теплофизические свойства наноконкомпозитов AgI/SiO₂ со структурой «ядро–оболочка» (размер ядра AgI \cong 40 нм) в диапазоне температур 300–450 К в зависимости от толщины оболочки диоксида кремния (5–15 нм). Установлена зависимость между температурой фазового $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода йодида серебра из диелектрического в суперйонное состояние и толщиной оболочки SiO₂. Обнаружено, что электропроводность наносистемы AgI/SiO₂ на порядок величины выше, чем йодида серебра в β -фазе, и характеризуется обратной зависимостью от толщины оболочки SiO₂.

Ключові слова: йодид срібла, наночастинки, діоксид кремнію, фазовий перехід, електропровідність.

(Отримано 19 червня 2012 р.)

1. ВСТУП

Йодид срібла — унікальний представник класу суперіонних провідників, який, завдяки фазовому переходу із діелектричного в суперіонний стан [1] та від'ємному коефіцієнту лінійного розширу [2], представляє особливий інтерес для дослідників. З часу відкриття аномально високої провідності в α -фазі та висунення гіпотези про існування розупорядкованої підґратниці Ag^+ [3] на прикладі йодиду срібла здійснюється модельне вивчення та теоретичні розрахунки механізму суперіонної провідності твердих тіл [4, 5]. Інтенсивні дослідження AgI сприяли значному прогресу в області йонної провідності твердого тіла та впровадженню в техніку таких важливих пристроїв як йонні батареї [6, 7], газові сенсори [8, 9], паливні елементи [10, 11], суперконденсатори [12] тощо.

В останні роки значні успіхи спостерігаються в галузі нанотехнологій. Як відомо, зменшення розміру частинок твердих тіл може суттєво вплинути на їх фізичні та хемічні властивості. Подібні явища одержали назву розмірних ефектів. Найбільш детально такі ефекти вивчено для металів та напівпровідників, в той час як для суперіонних провідників — не так ґрунтовно. Саме тому актуальним постає завдання дослідження структури та властивостей йодиду срібла в нанорозмірній формі. Декілька підходів було розроблено для синтезу нанорозмірних систем, що містять наночастинки йодиду срібла, а також досліджено зміну їх фізико-хемічних властивостей залежно від розміру частинок та умов одержання [13–17].

Перспективними матеріалами для дослідження як з наукової так і прикладної точок зору є наносистеми із структурою «ядро–оболонка» [18–20]. Змінюючи тип та параметри оболонки, можна цілеспрямовано керувати властивостями таких систем [19]. Оболонка також може забезпечувати захист ядра наносистеми від впливу зовнішнього середовища [20].

У роботі [21] нами розглянуто особливості процесу формування оболонки діоксиду кремнію навколо наночастинок AgI і встановлено оптимальні фізико-хемічні умови одержання наносистеми із структурою «ядро–оболонка» AgI/SiO_2 з можливістю технологічно керувати товщиною оболонки SiO_2 .

Метою даної роботи є дослідження теплофізичних та електрофізичних властивостей нанорозмірної композиційної системи із структурою «ядро–оболонка» AgI/SiO_2 залежно від товщини оболонки SiO_2 .

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Наноккомпозити AgI/SiO_2 зі структурою «ядро–оболонка» одержували шляхом формування навколо колоїдних частинок AgI із середнім

розміром 40 нм оболонки SiO₂ [21]. Поверхню наночастинок AgI попередньо функціоналізували γ -амінопропілтриетоксисиланом. Як прекурсор SiO₂ використовували тетраетоксисилан (ТЕОС), змінюючи концентрацію якого виготовлено зразки з товщиною оболонки 5, 10 і 15 нм. Осадження наночастинок з розчину здійснювали центрифугуванням. Якість осадження контролювали за допомогою спектрофотометра СФ-16. У спектрах оптичного вбирання зливних вод в області 330 і 420 нм не спостерігалось характерних екситонних піків AgI [14].

Фазовий склад одержаних наноконкомпозитів досліджували, використовуючи дифрактометр ДРОН-4-07 з геометрією зйомки за Бреґгом–Брентано у випромінненні CuK α -ліній аноди з ніклевим фільтром у відбитих променях. Електропровідність (σ) визначали за допомогою вимірювача імітансу Е7-14 в діапазоні частот 0,1–10 кГц. Особливості фазових перетворень досліджували методом диференціальної сканівної калориметрії (ДСК) з використанням термічного аналізатора STA 449 F1 Jupiter. Зразки для дослідження виготовлялись з вихідних порошоків наноконкомпозитів AgI/SiO₂ шляхом пресування їх у диски діаметром 3 мм та висотою 1 мм. Порошки наноконкомпозитів перед вимірюванням прогрівались до 200°C.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Результати рентгеноструктурної аналізи виявили наявність в одержаних зразках системи AgI/SiO₂ аморфної фази діоксиду кремнію та кубічної модифікації йодиду срібла. На рисунку 1 представлено дифрактограму наноконкомпозита AgI/SiO₂, на котрій, окрім дифракційних рефлексів від кристалічної ґратниці AgI, спостерігається

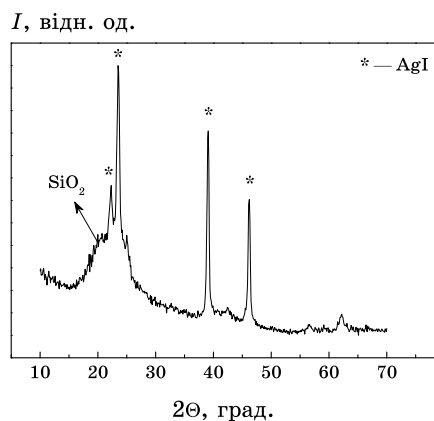


Рис. 1. Рентгенограма зразка наносистеми AgI/SiO₂ з товщиною оболонки SiO₂ у 5 нм.

також дифузне гало, зумовлене некогерентним розсіянням Рентгенових променів від аморфної оболонки SiO_2 . Можливо також, що деяка кількість йодиду срібла теж перебуває в аморфному стані та додає свій внесок у дифузне розсіяння.

Результати диференційної сканівної калориметрії (ДСК) зразків системи AgI/SiO_2 в діапазоні температур 350–470 К представлено на рис. 2.

Для всіх наноконкомпозитів AgI/SiO_2 на графіках ДСК спостерігається ендотермічний ефект, який пов'язаний з фазовим переходом йодиду срібла з діелектричної (β) до суперіонної (α) фази. У порівнянні з мікрокристалічним йодидом срібла ($T_c = 420$ К), одержаним за нормальних умов згідно з методикою [22], температура відповідного фазового переходу суттєво знижується — на 15–17 К. Слід також відмітити, що в зразках з більшою товщиною оболонки SiO_2 максимум те-

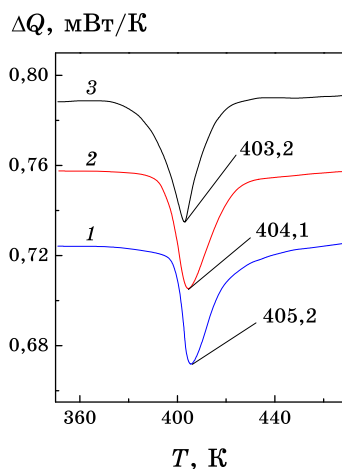


Рис. 2. Термограми ДСК зразків наносистеми AgI/SiO_2 ; товщина оболонки SiO_2 : 1 — 5 нм, 2 — 10 нм, 3 — 15 нм.

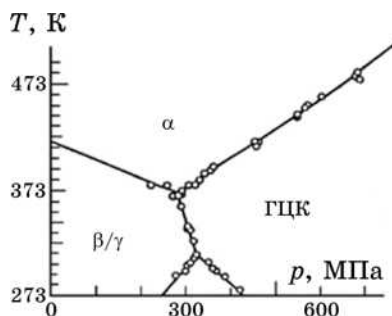


Рис. 3. Фазова діаграма йодиду срібла [29].

плогового ефекту зсувається в бік нижчих температур.

Як відомо, температура фазового $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу в AgI (T_c) обернено пропорційно залежить від тиску (рис. 3) [23]. Відповідно при збільшенні товщини оболонки SiO₂ з 5 до 15 нм, ймовірно, за рахунок її теплового розширення, відбувається посилення тиску на наночастинки AgI і, як результат, температура $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу знижується. Однак, як видно з рис. 4, збільшення товщини оболонки діоксиду кремнію спричиняє лише незначне зниження T_c , тоді як рівноважна температура фазового $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу безпосередньо для самих наночастинок AgI може знаходитись в околі значення $T = 407$ К. Тому для пояснення одержаного результату слід взяти до уваги одне з фундаментальних явищ, пов'язане з малими частинками, а саме — існування Ляпласового тиску. Феноменологічно Ляпласів тиск визначається кривиною поверхні твердого тіла і виникає завдяки існуванню поверхневого натягу. Величина капілярного тиску визначається співвідношенням:

$$P_L = \sigma_c \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (1)$$

де r_1 і r_2 — головні радіуси кривини, для яких визначено не тільки величину, але і знак (додатній для опуклої і від'ємний для увігнутої поверхні) [24]. Для квазисферичних частинок $P_L = 2\sigma_c/r$. Таким чином, малі частинки виявляються стисненими досить великим Ляпласовим тиском, котрий при $r = 10^{-8}$ м (10 нм) і $\sigma_c = 1,5\text{--}2$ кДж/м² становить 150–200 МПа [25]. У нашому випадку частинки AgI ма-

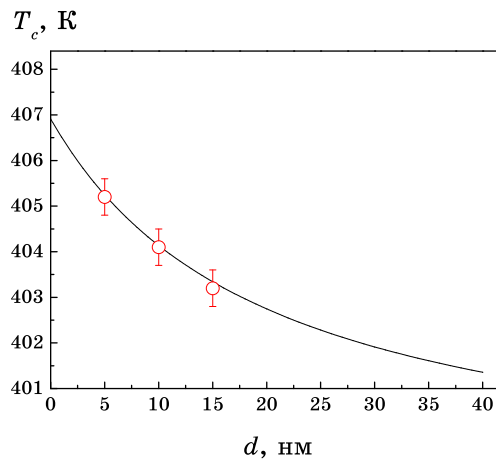


Рис. 4. Залежність температури фазового $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу в наночастинках AgI (T_c) від товщини оболонки SiO₂ (d): \circ — експериментальні точки, «—» — теоретична крива згідно з рівнянням (4).

ють квазисферичну форму з середнім розміром 40 нм [21], а згідно з фазовою діаграмою [23] пониження T_c на 13 К відповідає дії тиску у 80 МПа, що цілком узгоджується з вищевикладеними міркуваннями. Оболонка діоксиду кремнію товщиною d , згідно з рівнянням (1), має зовнішній додатний радіус та внутрішній від'ємний i , таким чином, створює додатковий тиск на наночастинки AgI величиною:

$$P'_L = \frac{\sigma'_c}{r} \left(\frac{d}{r+d} \right). \quad (2)$$

Відповідно до збільшення товщини оболонки величина додаткового тиску також збільшується. Функціональну залежність $T_c = f(P)$, згідно з рис. 3, можна виразити наступним рівнянням:

$$T_c = 420 - 0,17P, \quad (3)$$

де P — тиск, виражений в МПа. Підставляючи в рівняння (3) замість T_c експериментальні значення, а замість P рівняння (1) та (2), взявши $r = 20$ нм [21], можна встановити розрахункову залежність між товщиною оболонки SiO_2 і температурою фазового $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу в AgI:

$$T_c = 420 - 0,17 \left(77 + 49 \frac{d}{20+d} \right), \quad (4)$$

де d — товщина оболонки SiO_2 в нанометрах. Таким чином, варіюю-

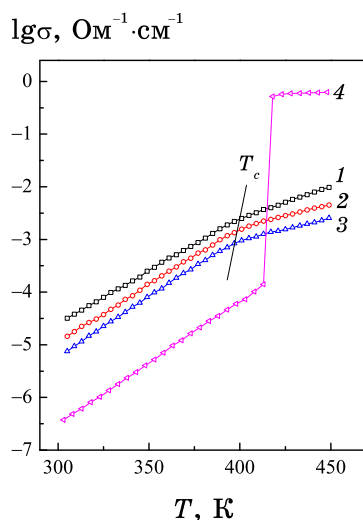


Рис. 5. Температурна залежність $\lg \sigma$ на частоті 1 кГц для зразків наносистеми AgI/ SiO_2 з товщиною оболонки SiO_2 : 1 — 5 нм, 2 — 10 нм, 3 — 15 нм, а також мікрокристалічного AgI (4).

чи товщину оболонки SiO₂, можна цілеспрямовано керувати параметрами фазового перетворення йодиду срібла з діелектричного в суперйонний стан у складі наноконкомпозитів AgI/SiO₂ із структурою «ядро–оболонка».

За результатами дослідження електрофізичних властивостей встановлено, що для всіх зразків системи AgI/SiO₂ характерне плавне зростання електропровідності при збільшенні температури (рис. 5). На відміну від мікрокристалічного йодиду срібла для наноконкомпозитів AgI/SiO₂ не спостерігається стрибок електропровідності на декілька порядків величини, пов'язаний з фазовим переходом з діелектричної в суперйонну фазу, натомість, на графіку залежності lgσ від T має місце зміна кута нахилу кривої. Точка зламу знаходиться в околі значення T = 400 К і збігається з початком ендотермічного ефекту, зафіксованого методом ДСК, котрий відповідає β → α-фазовому переходу в AgI (рис. 2).

Слід відмітити, що електропровідність зразків системи AgI/SiO₂ характеризується оберненою залежністю від товщини оболонки SiO₂, чим менша оболонка, тим, відповідно, вища електропровідність наноконкомпозита (табл.).

Енергію активації міграції йонних дефектів (H_a) для низькотемпературної ділянки електропровідності (T < 400 К) зразків системи AgI/SiO₂ визначено згідно з Арреніусовим співвідношенням:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{H_a}{k_B T}\right); \quad (5)$$

вона складає ≅ 0,48 еВ. Такий порядок величини відповідає об'ємній провідності йодиду срібла у β-фазі (0,51 еВ). Однак, для високотемпературної ділянки (T > 400 К) H_a має значення 0,4–0,29 еВ, що значно більше енергії активації міграції йонів Ag⁺ у суперйонній α-фазі йодиду срібла — 0,11 еВ. Це, в свою чергу, може свідчити про те, що йони срібла не беруть участі в процесі переносу електричного заряду в системі Ag/SiO₂.

Відсутність різкого зростання електропровідності в наноконкомпозитах AgI/SiO₂ при переході в α-фазу може свідчити про відсутність суцільного кластера з частинок йодиду срібла, який має місце для йонопровідних композиційних систем. Це підтверджує наявність навколо наночастинок AgI суцільної оболонки з діоксиду кремнію,

ТАБЛИЦЯ. Електропровідність зразків системи AgI/SiO₂ з різною товщиною оболонки (5, 10 і 15 нм) та мікрокристалічного AgI.

	AgI/SiO ₂ (5 нм)	AgI/SiO ₂ (10 нм)	AgI/SiO ₂ (15 нм)	AgI
σ ₃₀₀ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	3,23·10 ⁻⁵	1,48·10 ⁻⁵	0,76·10 ⁻⁵	1,63·10 ⁻⁷
σ ₄₅₀ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	0,97·10 ⁻²	0,45·10 ⁻²	0,26·10 ⁻²	0,61

яка й перешкоджає дрейфу рухливих йонів Ag^+ під дією зовнішнього електричного поля в α -фазі. В свою чергу, на порядок вища електропровідність зразків системи AgI/SiO_2 за кімнатної температури, можливо, спричинена додатковим внеском провідності суцільної системи з оболонки SiO_2 .

Як відомо, чистий діоксид кремнію є хорошим діелектриком, $\sigma = 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, однак залежно від умов одержання, структури, наявності різних поверхневих груп, його електропровідність може змінюватись у достатньо широкому діапазоні [26]. Аморфний SiO_2 має досить «відкриту» структуру, навіть у термічно вирощених оксидах існують канали, крізь які такі катіони, як Na^+ і K^+ , можуть успішно мігрувати. Зокрема, в МОН-транзисторах (метал-оксид-напівпровідник) під дією електричного поля такі катіони можуть рухатись у межах оксидного шару закривки і спричинювати зсув напруги спрацьовування транзистора. Однак, найбільш вагомий внесок у зростання електропровідності діоксиду кремнію може здійснювати протонна провідність. Як показали теоретичні розрахунки [27], навіть за незначної кількості молекул води в системі може реалізовуватись механізм переносу протонів. У роботах [28, 29] було експериментально показано, що введення SiO_2 в протонопровідні системи як покриття чи наночастинок покращує їх електропровідність. Таким чином, завдяки реалізації механізму переносу протонів у суцільній системі з оболонки SiO_2 , електропровідність системи AgI/SiO_2 за кімнатної температури на порядок величини вища, ніж йодиду срібла в β -фазі. Із зменшенням товщини оболонки SiO_2 питома площа поверхні системи збільшується, і тому концентрація зв'язаних з поверхнею носіїв заряду зростає, що, в свою чергу, адекватно відображається на електропровідності відповідних зразків системи AgI/SiO_2 .

4. ВИСНОВКИ

У нанорозмірній композиційній системі із структурою «ядро-оболонка» AgI/SiO_2 виявлено ефект зниження температури фазового $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу в йодиді срібла, величина якого залежить від товщини оболонки діоксиду кремнію. Суцільна оболонка з діоксиду кремнію навколо наночастинок AgI блокує дрейф рухливих йонів Ag^+ під дією електричного поля, в результаті чого при переході в суперіонну α -фазу для нанокompatитів AgI/SiO_2 не спостерігається стрибкоподібне збільшення електропровідності майже на 4 порядки величини. Однак, за рахунок реалізації механізму переносу протонів у суцільній системі з оболонки SiO_2 електропровідність нанокompatитів на порядок величини вища, ніж мікрористалічного йодиду срібла в β -фазі. Також встановлено, що електропровідність системи AgI/SiO_2 зростає із зменшенням товщини оболонки діоксиду кремнію за ра-

хунок збільшення зв'язаних з поверхнею носіїв заряду.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Гуревич, Ю. И. Харкац, *Суперионные проводники* (Москва: Наука: 1992).
2. С. И. Новикова, *Тепловое расширение твердых тел* (Москва: Наука: 1974).
3. C. Tubandt and E. Lorenz, *Z. Phys. Chem.*, **87**: 513 (1914).
4. R. A. Montani, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**: 1211 (1992).
5. A. K. Ivanov-Schitz, B. J. Mazniker, and E. S. Povolotskaya, *Solid State Ionics*, **159**: 63 (2003).
6. M. Tatsumisago, M. Wakihara et al., *Solid State Ionics for Batteries* (Tokyo: Springer: 2005).
7. R. M. Dell, *Solid State Ionics*, **134**: 139 (2000).
8. A. Dubbe, *Sen. Act. B: Chemical*, **88**: 138 (2003).
9. F. H. Garzaon, R. Mukudan, R. Lujan, and E. L. Brosha, *Solid State Ionics*, **175**: 487 (2004).
10. J. W. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, *Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance* (Boca Raton: CRC Press: 2008).
11. *Modeling Solid Oxide Fuel Cells: Methods, Procedures and Techniques* (Eds. R. Bove and S. Ubertini) (Springer Science+Business Media, B.V.: 2008).
12. Л. И. Деспотули, А. В. Андреева, П. П. Мальцев, *Нано- и микросистемная техника*, **2**: 2 (2005).
13. Y. Kobayashi, K. Misawa et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **251**: 197 (2004).
14. H. Vogelsang, O Husberg, and W. Osten, *J. Lumin.*, **86**, No. 2: 87 (2000).
15. Y. Wang, L. Huang, H. He, and M. Li, *Physica B*, **325**: 357 (2003).
16. Y.-G. Guo, J.-S. Lee, and J. Maier, *Solid State Ionics*, **177**: 2467 (2006).
17. R. Makiura, T. Yonemura et al., *Nature Materials*, **8**: 476 (2009).
18. E. Mine, A. Yamada, Y. Kobayashi, M. Konno, and L. M. Liz-Marzan, *J. Colloid Interface Sci.*, **264**: 385 (2003).
19. F. Caruso, *Advanced Materials*, **3**, No. 1: 11 (2001).
20. M. Ohmori and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **160**: 288 (1993).
21. І. М. Мудрак, Л. П. Сторожук, П. П. Горбик, Г. М. Гуня, М. І. Даниленко, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **16**: 219 (2009).
22. Г. Брауер, *Руководство по неорганическому синтезу* (Москва: Наука: 1985).
23. B. E. Mellander, J. E. Bowling, and B. Varanovski, *Phys. Scripta*, **22**: 541 (1980).
24. В. В. Скороход, І. В. Уварова, А. В. Рагуля, *Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах* (Київ: Академперіодика: 2001).
25. И. Д. Морозов, Л. И. Трусов, В. Н. Лаповок, *Физические явления в ультрадисперсных средах* (Москва: Энергоатомиздат: 1984).
26. Ю. С. Дзязько, Л. А. Белякова, Д. Ю. Ляшенко, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **2**, № 3: 242 (2011).
27. C. Cao, Y. He et al., *J. Chem. Phys.*, **126**: 211101 (2007).
28. H. Suzuki, D. Miyano, T. Okamoto, and T. Fujinami, *Abstracts of Third Inter. Symp. on Proton Conducting Membrane Fuel Cells (20–25 October, 2002, Salt Lake City)*.
29. Z. Miao, H. Yu et al., *Electrochem. Commun.*, **11**: 787 (2009).