溅射法制备 Ag/Ag_2O 超微粒子的分析

李 建 刘存业 梁一平 任洪湘 邓昭镜 刘昌信

(西南师范大学物理系,重庆 630715)

(1993 年 12 月 2 日收到)

用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、透射电子显微镜和差示扫描量热法对溅射法制备的 Ag 超微粒子的晶体学结构、表面组成、微粒形态和热力学性质进行了分析. 结果表明,所制备的微粒为内部为 Ag、表面为 Ag_2O 的两相微粒,以及单一的 Ag_2O 微粒. 粒径在 10nm 以上的微粒没有确定的外形,粒径在 10nm 以下的微粒为球形. 微粒有不同于块体金属 Ag 的异常热效应. 到 40 天时,沉积在碳膜上的 Ag,Ag_2O 两相微粒有一部份还原形成了单一的金属 Ag 超微粒子.

PACC: 8115C; 6110; 6116D; 7960

1 引 言

超微粒子由于粒径小、表面活性大而极易氧化. 对超微粒子的结晶物相、形态及其表面层的研究已有不少文献报道[1-3]. Uchikoshi 等人研究了低氧处理的 Ag 超细粉末在加热过程中的形态变化和释放气体的特性[4]. 本文采用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、透射电子显微镜(TEM)和电子衍射综合分析了氩气环境下溅射法制备的 Ag 超微粒子的结构、粒径及其形态. 用差示扫描量热 (DSC) 法对所制备的超微粒子和块体金属 Ag 进行了对比热分析. 用 TEM 和电子衍射对具有 Ag 和 Ag_2O 两相结构的微粒在自然环境下的稳定性进行了分析. 结果表明,本文条件下所制备的微粒有两种结构: 一种为内部为 Ag、外层为 Ag_2O 的两相微粒;另一种为单一的 Ag_2O 微粒. 粒径较大的微粒没有确定的外形,较小的微粒为球形. Ag/Ag_2O 超微粒体系有不同于块体金属 Ag 的热效应产生. 在自然环境下,一部份两相微粒中的 Ag_2O 成份被还原,形成了最初没有的金属 Ag 超微粒子. 这与金属超微粒子易氧化的一般特性不同. 此结果表明,Ag/Ag_2O 超微粒子中的 Ag_2O 成份较易还原,可通过一定的方法得到金属 Ag 超微粒子.

2 实 验 方 法

溅射制备法的核心装置由阳极、阴极 (Ag 靶)和收集板构成,如图 1 所示. 整个装置置于真空室内. 阴极 Ag 靶的纯度为 99.9% (A. R.). 制备过程为将真空室抽至 10^{-5} Torr 左右后封入氩气至 100Torr,然后在电极之间加上 1kV 电压,氩气电离产生氩离子

表 1　TEM 取样收集角 β 值

编　号	1	2	3	4	5	6
β/deg	85	70	60	50	45	40

轰击 Ag 靶阴极，在收集板上可得到生成的超微粒子。电极之间的溅射角 $\alpha = 60°$。

XRD,XPS 和 DSC 分析样品经由收集平板上收集得到。TEM 取样根据文献[5]中的直接收集方法，将载有碳膜的铜网用双面胶粘附在对应不同收集角 β 方向的收集板上，以收集不同大小的微粒进行形态观察和电子衍射分析。各收集角 β 值如表 1 所示。

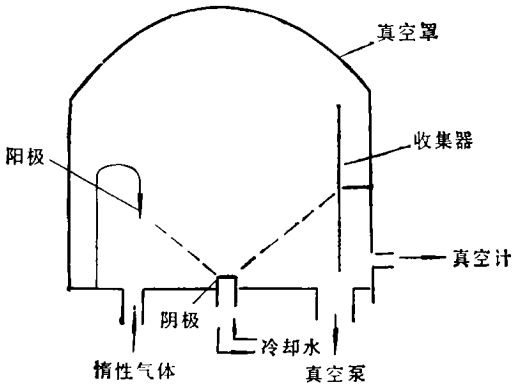

图 1　溅射装置示意图

3　实验结果

3.1　结构、粒径与形态

图 2 为所制备微粒的 XRD 谱。从谱上可看出，衍射谱线宽化，非晶背底很强，其形状为典型的超微粒子衍射谱[6]。谱图上的衍射峰虽少，但对应的 d 值不能用任何单一的含 Ag 物相完全标定，经过反复尝试分析，确定为 Ag 与 Ag_2O 的两相混合。d 值分析列于表 2。其中 Ag(111) 面 ($d = 0.236$nm) 与 Ag_2O(200) 面($d = 0.237$nm) 的衍射重合，Ag(220) 面 ($d = 0.145$nm) 与 Ag_2O(311) 面 ($d = 0.143$nm) 的衍射重合。

表 2　衍射分析数据

数据类别		d/nm
XRD		0.273,0.236,0.204,0.167,0.145
电子衍射	1	0.269,0.237,0.191,0.162,0.143,0.132,0.114,0.106,0.103,0.093,0.089
	2	0.270,0.234,0.191,0.165,0.141,0.134,0.114,0.107,0.104,0.094,0.089
	3	0.265,0.221,0.189,0.159,0.138,0.130,0.111,0.103,0.100,0.091,0.086
	4	0.276,0.237　0.167,0.144,0.135　0.106,0.104
	5	0.261,0.224　0.159,0.136,0.129　0.106,0.099
	6	0.262,0.223　0.161　0.105
标准值	Ag_2O	0.273,0.237　0.167,0.143,0.137　0.109,0.106
	I/I_0	100,35　18,14,6　4,2
	Ag	0.236,0.204　0.145　0.123,0.118　0.094,0.091
	I/I_0	100,40　25　26,12　15,12

用 XPS 仪对微粒表面元素的原子价态进行了分析，得到了 Ag3d 的 XPS 如图 3 所

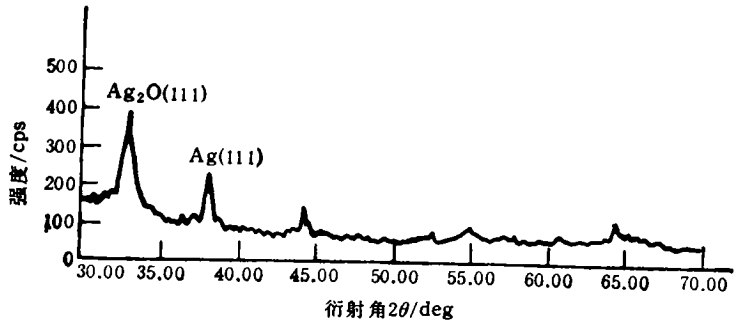

图 2 XRD 谱

示. 从谱图上分析所得到的 $Ag3d_{5/2}$ 结合能(E_B)、半高宽和标准[7]金属 Ag 的 $3d_{5/2}$ 结合能、半高宽，Ag_2O 的 $Ag3d_{5/2}$ 结合能各数据列于表 3. Ag_2O 的 $Ag3d_{5/2}$ 半高宽未查到资料.

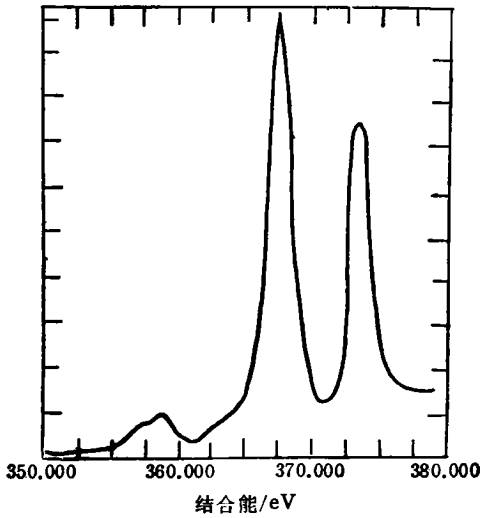

图 3 XPS 图

从实验值与标准值的对比可看出，实验测得的 $Ag3d_{5/2}$ 结合能与 Ag_2O 的标准值更接近，半高宽也与金属 Ag 有差别，因此可判断微粒的表面主要为 Ag_2O. 同时注意到，标准金属 Ag 与 Ag_2O 中的 Ag^+的 $3d_{5/2}$ 结合能只相差 0.5eV，与实验值也仅相差 0.7eV，而实验的 $Ag3d_{5/2}$ 半高宽值为 1.90eV，远大于这些差值，也大于金属 Ag 的半高宽 1.77eV，因此，不能排除存在金属 Ag 成份的可能性.

用 TEM 对不同角度上所形成的微粒进行了形态观察和电子衍射分析. 样品制备当天的电子显微照片和电子衍射花样如图 4(见图版 I)所示. 图 4 中的编号对应表 1 中的编号.

表 3 $Ag3d_{5/2}$ 结合能和半高宽/eV

数据类别		结合能	半高宽
实 验		367.6	1.90
标准	Ag	368.3	1.77
	Ag_2O	367.8	—

从图 4 可看出，随着收集角 β 的不同，微粒的大小与形态也有所不同. 1 号与 2 号样品除有较小的球形微粒外，还有外形不一的大微粒. 大微粒形状有球形、不规则的椭球形、三角形等，普遍显示出李晶、微粒团聚等内部结构[8]. 3,4,5,6 号样品均呈球形，基本上无内部结构. 经统计分析[9]得到各样品的平均粒径 x_s 与表示粒径分布的方差 σ_s，各值

表 4　不同收集角样品的平均粒径与方差

编号	1	2	3	4	5	6
x_s/nm	10.0	12.1	9.8	4.6	3.4	2.6
σ_s	9.01	8.32	7.05	2.47	1.88	0.70

列于表 4 中.

通过选区电子衍射可见,图 4 中的 1,2 号样品呈明锐的衍射环. 从 3 号样品起,随着粒径的减小,相应衍射环逐渐变宽. 6 号样品呈现非晶态的漫散射,只有较少的衍射环可勉强识别. 经过指标化分析得知,1,2,3 号样品为 Ag 和 Ag_2O 两相混合,4,5,6 号样品只有 Ag_2O. 电子衍射分析 d 值见表 2.

3.2　微粒的稳定性

图 5 为 10—260℃ 温度范围内所测的 DSC 分析曲线. 为了进行比较, 图 5 中一并列出块体 (圆片状) 金属 Ag 的测试结果. 从图 5 上可看出, 在相同的测试温度范围内, 块体金属 Ag 的 DSC 分析曲线上仅表现出基线的偏移而无峰的出现,而 Ag/Ag_2O 超微粒子样品从 100℃ 开始出现明显的吸热峰和放热峰, 这表明 Ag/Ag_2O 超微粒子体系有物理或化学变化产生.

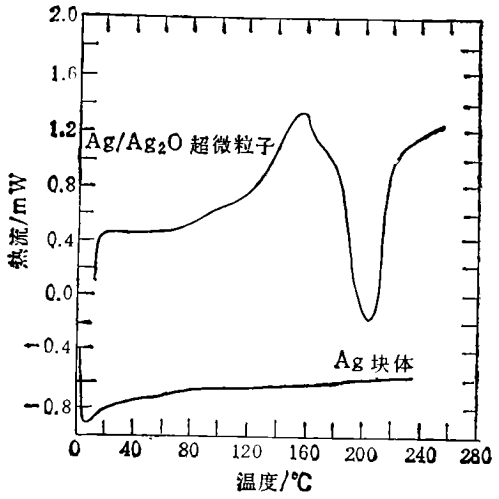

图 5　DSC 分析曲线

对 3 号样品每隔一段时间进行电子显微镜分析. 每次电子显微镜观察结束后,将样品取出放置于培养皿中. 在 21 天前, 微粒的形态逐渐变为不太规则的球形, 粒径略有变大. 晶体学结构仍为 Ag 和 Ag_2O 两相. 40 天时, 出现如图 6(a) (见图版 II)的环形分布. 通过高倍观察,发现环内为粒径较小、分散均匀、形态基本上为球形的微粒,如图 6(b)(见图版 II)所

表 5　3 号样品 40 天时的电子衍射分析数据

数据类别		d/nm
环　内		0.241,0.205　0.148　0.126,0.119　0.094,0.089,0.084
环　外		0.264,0.227,0.188,0.161,0.137,0.132,0.112,0.103,0.101,0.093,0.088
标准值	Ag	0.236,0.204　0.145　0.123,0.118　0.094,0.091,0.083
	Ag_2O	0.273,0.237　0.167,0.143,0.137　0.109,0.106

示．环外为较大的不规则形态的微粒，如图 6(c)(见图版 II)所示．通过电子衍射分析发现，环内微粒的实测 d 值与 Ag 的标准 d 值符合得很好，可确定环内为单质的金属 Ag 超微粒子．而环外微粒的实测 d 值与制备当天所测得的实测 d 值一致，可确定仍为 Ag 和 Ag_2O 两相微粒．分析数据见表 5．

4 讨　论

从电子显微图象与粒径分析可知，1，2 号样品中大微粒的粒径范围基本上一致，而 1 号样品中小微粒所占比例大于 2 号样品，因此，1 号样品的平均粒径小于 2 号样品，但粒径分布却比 2 号样品宽．3，4，5，6 号样品的平均粒径及粒径分布依次减小．

XRD 分析揭示在本条件下制备的微粒是典型的呈较强背底的超微粒子，存在 Ag 与 Ag_2O 两相结构．XPS 的分析表明，微粒基本上为 Ag_2O 表面，但不能排除 Ag 的存在．由电子显微图象和电子衍射的进一步对应分析可知，大微粒为 Ag 与 Ag_2O 的两相结构，而小微粒为单一的 Ag_2O 结构．这个对应分析的结果说明，所形成的超微粒最初为单质的 Ag 微粒，由于超微粒易氧化的特性，发生由表及里的氧化，于是大微粒形成为外部为 Ag_2O 层，内部存在 Ag 的两相结构微粒．小微粒由于粒径小，氧化作用贯穿整个微粒，形成了单一的 Ag_2O 微粒．从 3 号样品为 Ag 与 Ag_2O 两相结构，平均粒径为 9.8 nm，以及 4 号样品为 Ag_2O 单一结构，平均粒径为 4.6nm 的结果可大致估计两相结构微粒中的 Ag_2O 线度在 2.3—4.9nm 之间．由此可排除表面 Ag 存在的可能性，即没有金属 Ag 微粒的存在．

通过 XRD，XPS，TEM 和电子衍射的以上综合分析，可确定所制备的微粒为内部为 Ag，表层为 Ag_2O 的较大微粒和单一 Ag_2O 的较小微粒．

DSC 分析结果表明，所制备的 Ag/Ag_2O 超微粒子较之块体金属易于发生物理或化学变化．从对平均粒径为 9.8nm 的 Ag/Ag_2O 超微粒子(3 号样品)进行的自然状态下稳定性的电子显微分析可进一步知道，微粒中的 Ag_2O 成份较易还原，从而形成金属 Ag 超微粒子．Ag_2O 的还原一般有下面几种方式：

$$Ag_2O \xrightarrow{300℃} Ag + O_2$$

$$Ag_2O + CO \xrightarrow{300℃} Ag + CO_2$$

$$Ag_2O + H_2O_2 \xrightarrow{常温} Ag + H_2O + O_2$$

根据还原微粒出现的富集现象，金属 Ag 微粒的形成可能主要与大气中的 H_2O_2 有关．其作用机制大致如下：

大气中的 H_2O_2 是很微量的，其体积百分比为 10^{-8}—10^{-6}[10]，因而在自然条件下 Ag_2O 还原过程较慢．在 40 天时仅有部份微粒的 Ag_2O 组分被还原成为单一的金属 Ag 超微粒子．金属 Ag 和碳膜都是良导体，相互间可产生较强的键合作用．Ag_2O 与碳膜之间的相互作用是较弱的范德瓦耳斯键，所以具有 Ag_2O 表层的微粒较金属 Ag 微粒容易在碳膜上迁移．在 H_2O_2 和 H_2O 的扩展作用下，Ag_2O 表层的微粒从吸附 H_2O_2 的中心区向四周扩散开去，形成了金属 Ag 微粒富集的环形区域分布，并且环内 Ag 微粒较之环

外 Ag/Ag_2O 微粒的粒径小。

Uchikoshi 等人的研究指出，室温下氧化处理的 Ag 超微粒出现聚集生长[4]。我们的分析表明，室温下 Ag/Ag_2O 微粒在粒径变大的同时，还有 Ag_2O 还原为 Ag 的反应在自然条件下产生。结合 TEM 和电子衍射的分析结果可进一步推断，Ag/Ag_2O 超微粒子的异常热效应可能与微粒中的 Ag_2O 还原以及微粒的聚集生长有关。在超微粒状态下的 Ag_2O 层更容易还原。

还原形成的金属 Ag 超微粒子能较稳定地存在，这一点尚未见报道，其机理很可能也与微粒和碳膜之间的相互作用有关。另外，通过更长时期的 TEM 观察和电子衍射分析发现，环外 Ag/Ag_2O 微粒的 Ag_2O 成分并没有在自然环境下还原变成金属 Ag 微粒。详细结果将另文讨论。

5 结　论

1. 本条件下制备的微粒为 Ag/Ag_2O 体系，在不同的粒径范围具有不同的结构。这表明在同一制备方法中，微粒结构可能会因粒径的差异而有所不同，因此在分析时需用多种手段综合详细地研究。

2. 最初制备所得到的微粒中，粒径在 4.6nm 以上的微粒为内部存在 Ag，表层为 Ag_2O 的两相微粒，4.6nm 以下的微粒为 Ag_2O 微粒。如同从各种物理制备方法得到的超微粒一样，未直接形成无氧化表层的单一金属超微粒子。

3. Ag/Ag_2O超微粒子有不同于块体金属 Ag 的热力学性质，易于发生物理或化学变化。在自然条件下，具有 Ag_2O 成份的微粒可还原变成单一的金属 Ag 微粒而仍保持超微粒线度。这说明可通过后期处理方法得到金属 Ag 超微粒，从而扩大其应用领域。

[1] S. Gangopadhy *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 5888.
[2] A. Gheorghiu *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **71**(1992), 4118.
[3] 孙秀魁等，物理学报，**41**(1992)，1842.
[4] T. Uchikoshi *et al.*, *J.Jpn. Inst. Met.*, **6**(1989), 614.
[5] M.A. Listvan, *Surf. Sci.*, **173**(1989), 614.
[6] 王广厚、韩民，物理学进展，**10**(1990)，258.
[7] JEOL. Hand Book of Auger Electron Spectroscopy, Tokyo Japan (1982), p. 13.
[8] 李建等，电子显微学报，**12**(1993)，415.
[9] T. Aller. Particle Size Measurement. London: Chem and Hallted, 3rd. (1981), p. 130.
[10] S.E. Manahan著，黄志桂、解怀宁编译，环境化学原理，西南师范大学出版社(1989)，第204页.

ANALYSIS ON Ag/Ag_2O ULTRAFINE PARTICLE PREPARED BY SPUTTERING

LI JIAN LIU CUN-YE LIANG YI-PING REN HONG-XIANG DENG ZHAO-JING LIU CHANG-XIN

(Department of Physics, Southwest China Teachers University, Chongqing 630715)

(Received 2 December 1993)

ABSTRACT

The crystal phase, surface composition, particle shape and thermodynamic character of Ag ultrafine particle (UFP), which were prepared by sputtering in Ar gas, have been analysed by means of X-ray diffraction, X-ray photo-electron spectrum, transmission electron microscope (TEM) and differential scanning calorimeter. The results show that the particles with size larger than 4.6nm are composed of Ag-nucleus and Ag_2O-surface-layer, the particles with size less than 4.6nm consisted of Ag_2O only, the shape of particles with size less than 10nm are spherical and that with size larger than 10nm are non-definte when the particle were as-prepared. It is shown by DSC that there are different thermal effect between UFP and solid Ag. Also, it is shown by TEM that a few particles which had two phase of Ag and Ag_2O and deposited on the carbon film have been reduced to metal Ag UFP after 40 days.

PACC: 8115C; 6110; 6116D; 7960