

镧与真空沉积银纳米粒子的金属间化合物*

许北雪 吴锦雷† 侯士敏 张西尧 刘惟敏 薛增泉 吴全德

(北京大学电子学系, 北京 100871)

(2001 年 8 月 27 日收到 2001 年 12 月 19 日收到修改稿)

根据 Hume-Rothery 规则, 分析了银与镧两元素之间形成金属间化合物的倾向性, 并根据真空蒸发沉积的条件, 分析了在真空蒸发沉积情况下镧与银之间形成金属间化合物的可能性. 用 X 射线光电子能谱化学位移方法对真空蒸发沉积的银、镧薄膜进行了分析, 结果表明在真空沉积条件下镧与银之间的确形成了金属间化合物.

关键词: 金属间化合物, 镧, 银, 纳米粒子

PACC: 8160, 8115, 8280

1. 引 言

元素周期表中的元素有很多是金属, 实际应用的金属材料却往往并不是这些纯金属, 而大多是合金^[1-3], 因为合金通常具有更好的性能. 因此人们一直都在为寻找性能优异的合金材料而不懈努力. 人们发现, 在许多工业材料中添加适量稀土元素能起到改善性能、发展新材料的作用, 这在实践中已相当成功^[4-7]. 稀土元素的有益作用通常总是与其活泼的化学特性联系在一起的. 通过与其他元素相互作用而形成各种合金或化合物的过程, 对基体材料的性能进行改进. 比如, 在 Ti-44Al 合金中加入 0.15% 的稀土钆, 钆通过与钛和铝之间的合金化, 可使合金室温延展性大大提高^[8]; 在钢中加入稀土, 稀土与硫等杂质化合形成可除钢渣, 可起净化钢质, 改善性能的作用^[4, 5]. 近期的研究表明^[9], 在金属纳米粒子/介质复合光电薄膜 Ag-BaO 体系中掺入稀土能起细化银纳米粒子和提高光电发射性能的作用, 并认为是稀土和银之间的相互作用对银纳米粒子产生了影响, 但具体机理尚不十分清楚. 如果能判明稀土与银之间在薄膜制备过程中相互作用形成了合金, 则对稀土在 Ag-BaO 薄膜体系中的作用机理的解释将大有益处, 并可能为稀土应用于金属纳米粒子/介质复合光电薄膜体系的理论工作提供新思路. 本文对此进行了研究.

2. 可能性分析

合金是由两种或两种以上的金属元素, 或金属元素与非金属元素组成的具有金属性质的物质. 合金有两种相或聚集状态, 一种是各组元之间的比例关系可以改变的固溶体, 一种是各组成元素的原子百分比可以用化学式表示的中间相, 即金属间化合物, 但这种化学式一般不符合化学价规律. 这是因为中间相原子间的结合方式一般不是单纯的离子键和共价键, 而是金属键和它们的混合^[10].

合金在形成过程中是成为固溶体还是金属间化合物, 根据 Hume-Rothery 规则^[11, 12], 与三个因素有关, 即原子尺寸因素、化学亲和力因素和电子浓度因素. 如果合金倾向于形成稳定金属间化合物, 就会限制溶质在初级固溶体中的溶解度, 所形成金属间化合物的倾向性越大, 固溶度极限也越小. 反之固溶度越小, 即标志着形成金属间化合物的倾向性越大.

对于原子尺寸因素, 原子半径不同的两种金属形成固溶体时, 晶格要发生畸变, 两种原子的尺寸相差越大, 则对形成固溶体越不利. Hume-Rothery 规则指出, 如果两种金属原子半径差超过 15%, 则很难形成固溶体. 以 r_a 和 r_b 分别表示溶剂和溶质两种原子的半径, 则形成金属间化合物的原子尺寸因素可表示为

$$\delta = \frac{|r_b - r_a|}{r_a} > 0.15. \quad (1)$$

* 国家自然科学基金(批准号 60071017)及北京市自然科学基金(批准号 2992019)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jlwu@pku.edu.cn

化学亲和力因素由两种元素的电负性的大小来标志. 如果组成合金的两种元素的电负性相差较大, 则它们倾向于形成稳定的金属间化合物, 两种元素的电负性相差越大, 所形成的金属间化合物越稳定, 固溶度极限也越小. Darken 和 Gurry 提出了一个估计各种金属互溶度大小的方法^[13], 他们以原子半径为横坐标, 电负性为纵坐标作出各金属的代表点, 以溶剂金属的代表点为中心作椭圆, 在横轴上的相对原子半径差为 $\pm 15\%$, 在纵轴上的电负性差为 ± 0.4 , 在椭圆内的金属作溶质时, 可有一定的固溶度, 而那些位于椭圆外的金属则不能固溶到该溶剂金属中. Waber 等人收集比较了 1455 个合金系统的固溶度实验数据, 证实其中 75% 的系统与 Darken-Gurry 预言的结果一致, 特别是对稀土金属非常成功^[14]. 因此形成稳定金属间化合物的电负性判据可表示为

$$\Delta\chi = |\chi_b - \chi_a| \geq 0.4. \quad (2)$$

如果原子尺寸因素和化学亲和力因素都对固溶有利, 亦即两者的数值都很小, 那么固溶限度将主要取决于电子浓度因素. 电子浓度定义为价电子数与原子数的比值, 即

$$n = (1-x)Z_a + xZ_b, \quad (3)$$

式中 x 为合金中组元 B 的原子百分数, Z_a, Z_b 分别为两组元的原子价.

就银与镧二元体系而言, 镧与银原子半径分别为 0.1877 和 0.1444nm^[15], 由(1)式, 有

$$\delta = \frac{|0.1877\text{nm} - 0.1444\text{nm}|}{0.1444\text{nm}} = 0.3 > 0.15,$$

即镧与银原子半径相差 30%, 满足形成金属间化合物的原子尺寸因素判据. 镧与银电负性分别为 1.1 和 1.93^[15], 由(2)式, 有

$$\Delta\chi = |1.93 - 1.1| = 0.83 > 0.4,$$

即银与镧二元体系也满足形成稳定金属间化合物的电负性判据. 因此稀土镧与银之间形成金属间化合物的倾向性很大. 实际上, 早在 20 世纪 60 年代人们就已经确认了银、镧金属间化合物的存在, 并对其组成和结构进行了研究^[16], 可能是因为没有找到银与镧金属间化合物的合适用途而没有引起广泛注意. 已有的研究表明^[17], 银与镧金属间化合物有 AgLa, Ag₂La, Ag₅₁La₁₄, Ag₅La 等 4 种形式. 银与镧二元体系的相图见图 1.

金属间化合物通常是在高温熔炉中以一定的平衡条件形成的. 足够的高温 and 充分的溶合是基本条

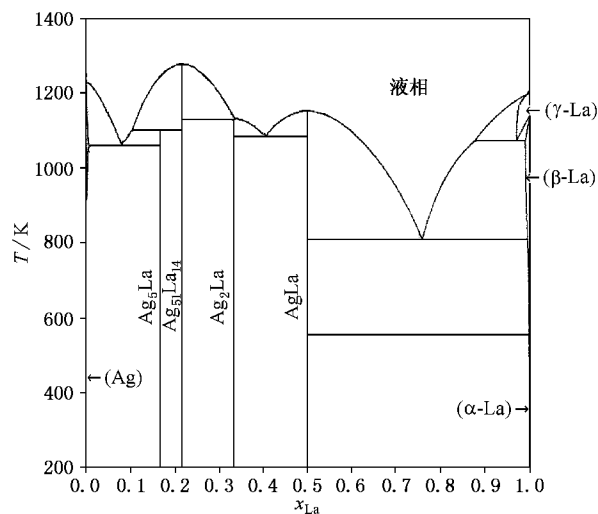


图 1 银与镧二元体系的相图

件. 在真空沉积条件下能否形成金属间化合物并非显而易见. 对此可作如下分析: 在真空蒸发时, 金属源材料被加热到熔融状态而气化逸出, 这与高温熔炉中的高温熔融状态相似. 另据文献报道^[18], 用质量分析仪和光谱分析法的研究表明, 在真空蒸发时金属几乎都是以单原子的形态逸出的. 这些原子在真空中是经过绝热飞行过程入射到沉积基底的, 因此必然保持着逸出时的过热状态. 而作为单原子或原子团在基底表面徙动、碰撞、结合时, 由于是在原子和原子团尺寸的熔合, 其溶合的充分程度也是不言而喻的, 且以单原子或大比表面积的原子团形式与其他原子或原子团碰撞结合, 其化学活性比块体要大得多. 所以在真空蒸发沉积条件下形成金属间化合物的基本条件是具有的.

3. X 射线光电子能谱实验与分析

人们知道, 在原子中的内层电子受原子核库仑引力和核外其他电子斥力作用, 任何核外电荷分布的变化都会影响对内层电子的屏蔽作用, 当外层电子密度减小时, 屏蔽作用减弱, 内层电子的结合能增大, 反之结合能减小. 当原子周围化学环境发生变化时, 原子核外电荷分布将发生变化, 内层电子的结合能也相应变化, 这就是化学位移现象. 在 X 射线光电子能谱图上将可以看到内层电子结合能的谱峰位移. 如果在真空沉积条件下银与稀土镧之间形成了金属间化合物, 银原子周围化学环境将与银单质时不同, 因此在 X 射线光电子能谱图上应可以看到内

层电子结合能的谱峰变化. 为验证稀土镧与银之间的相互作用, 将镧和银真空蒸积在 ITO 导电玻璃基底上做了 X 射线光电子能谱分析.

样品在由机械泵、分子泵为预抽, 溅射离子泵为主泵的无油金属真空系统中制备, 工作真空度为 2×10^{-5} Pa. 为便于分析稀土对银纳米粒子的影响, 样品采用对照形式, 即同时制备两个银纳米粒子样品, 在保证银纳米粒子蒸发沉积条件一样的情况下, 通过挡片遮挡使其中一个样品预先蒸发沉积一些稀土镧. 稀土镧与银的体积比约为 1:3. 蒸发沉积银和镧的沉积速率约为 0.2nm/s, 形成的银纳米粒子的粒度在 20—30nm, 银与镧合金粒子的平均粒度为 10nm. 样品制成后送 X 射线光电子能谱分析仪进行分析 (仪器型号: VG-LAB 5).

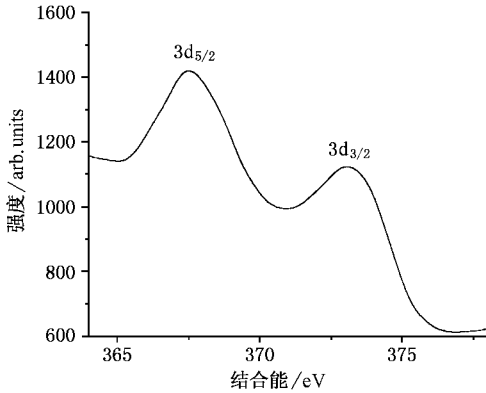


图 2 纯银样品的 3 d 轨道结合能峰

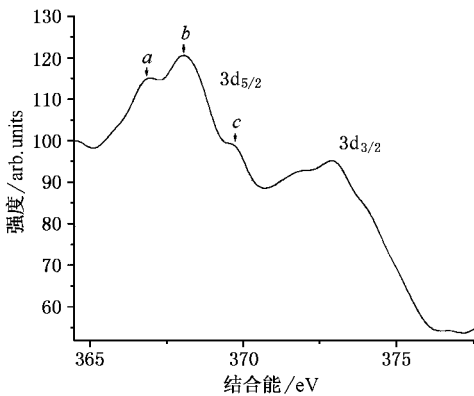


图 3 含稀土镧的银 3 d 轨道结合能峰

图 2 是经过 Origin 软件平滑处理的纯银样品的 3d 轨道结合能峰, 考虑仪器误差并用污染 Cls 结合能 284.8eV 进行校正, 银 $3d_{5/2}$ 峰为 368.2eV, $3d_{3/2}$ 峰为 374.1eV, 与手册^[19]中的标准值一致. 图 3 是经过

Origin 软件平滑处理的, 预蒸积了稀土镧的银 3d 轨道结合能峰. 可以看到, 原来的每个单峰各分裂为三个子峰, 考虑仪器误差并用污染 Cls 结合能 284.8eV 进行校正后, 其中 $3d_{5/2}$ 峰分裂为 a -367.6eV, b -368.7eV 和 c -369.9eV 三个峰. 这三个峰均与纯银 $3d_{5/2}$ 峰值不同, 主峰 b -368.7eV 比标准银峰高 0.5eV, 与此峰值相近的标准峰基本上是银的各种合金峰, 比如 $Al_{40}Ag_{60}$ -368.8eV, $Al_{95}Ag_5$ -369.0 eV, $Mg_{30}Ag_{70}$ -368.7eV, $Mg_{97}Ag_3$ -368.8eV, Ag_2Yb -368.8eV, 其中 Ag_2Yb 为稀土镧与银的金属间化合物, 然而标准数据中没有银与镧金属间化合物的数据, 但由金属间化合物的相似性和稀土的相似性, 指认 368.7eV 峰为银与镧金属间化合物峰是合理的. c -369.9eV 峰可能是携上 (shake-up) 卫星峰, 因为银在形成银与镧金属间化合物时有可能失去 3d 轨道电子而成为开壳层系统, 也可能是由原子簇芯层位移 (CCS 效应形成的, 因为在我们的样品制备过程中, 有粒度不到 1nm 的原子簇存在. a -367.6eV 峰与 Ag_2O -367.8eV 和 AgO -367.4eV 相近, 如上文所述, 金属间化合物的结合方式一般不是单纯的离子键和共价键, 而是金属键和它们的混合. 因此 a -367.6eV 峰可能是银与镧金属间化合物中的离子键或共价键成分形成的, 而 b -368.7eV 峰是由银与镧金属间化合物中的金属键成分形成的. X 射线光电子能谱分析结果表明, 在真空沉积条件下稀土镧与银之间的确形成了金属间化合物, 其具体的形式, 根据我们样品的银与镧比例及银与镧二元体系的相图 (图 1), 可能是 Ag_2La 或 $Ag_{51}La_{14}$, 或它们的混合.

以费米能级为基准的内层能级的结合能 BE'_f 可表示为^[20]

$$BE'_f = h\nu - KE - \phi, \quad (4)$$

式中 $h\nu$ 为光子能量, KE 为光电子动能, ϕ 为谱仪的功函数. 当原子在不同的 (金属的) 环境中时, 应该再加上电子的化学势, 即内层能级的结合能 BE_f 可表示为

$$BE_f = BE'_f - \mu. \quad (5)$$

当金属形成合金时, 内层能级结合能的变化用费米能级为基准来测量, 可表示为^[21]

$$\Delta BE_f = -\Delta\mu + \Delta E + eV + f(\Delta q) + f(\Delta V), \quad (6)$$

式中 $-\Delta\mu$ 为形成合金时化学势的变化, ΔE 为形成合金时弛豫能量的变化, eV 为合金中周围原子电荷引起的终态空穴的电势的变化, $f(\Delta q)$ 为电荷迁移

项 $f(\Delta V)$ 为原子体积变化的函数. 遗憾的是, 对(6)式中的大多数项目前都还不能确定. 其中 $-\Delta\mu$ 为解释合金中化学位移的主要来源. 对于简单的金属, μ 的计算已有进展^[22], Watson 等人曾为计算 Au-Sn 合金的 $\Delta\mu$ 作了尝试^[21]. 然而直到现在, 对过渡金属仍然没有一个可靠的处理. 因而目前我们还不能准确无误地解释过渡金属合金的 X 射线光电子能谱化学位移. 银与镧合金作为一种比较新又研究得很少的合金则更是如此, 所以我们只能从银的 3d 轨道结合能变化定性地确认银与镧金属间化合物的存在. 更进一步的解释, 还有待研究.

4. 结 论

根据 Hume-Rothery 规则, 分析了银与镧两元素间形成金属间化合物的倾向性, 并根据真空蒸发沉积的条件, 分析了在真空蒸发沉积情况下稀土镧与银之间形成金属间化合物的可能性. 用 X 射线光电子能谱化学位移方法对真空蒸发沉积的银镧薄膜进行了分析. 结果表明在真空蒸发沉积条件下稀土镧与银之间的确形成了金属间化合物. 其具体的形式, 可能是 Ag_2La 或 $Ag_{51}La_{14}$, 或它们的混合.

- [1] Feng D 1998 *Physical Metallurgy* (Beijing Science Press) (in Chinese) [冯 端 1998 金属物理学(北京 科学出版社)]
- [2] Wang Y S *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1329 (in Chinese) [王引书等 2001 物理学报 **50** 1329]
- [3] Guo G H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 313 (in Chinese) [郭光华等 2001 物理学报 **50** 313]
- [4] The Materials Information Society 1990 *Metals Handbook* (U S A : Materials Information Society)
- [5] Xiao J M *et al* 1992 *Theoretical and Applied Researches on Rare-Earth in China* (Beijing : Advance Education Press) (in Chinese) [肖纪美等 1992 中国稀土理论与应用研究(北京 : 高等教育出版社)]
- [6] Liu F Z *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 532 (in Chinese) [刘丰珍等 2001 物理学报 **50** 532]
- [7] Tang X F *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2007 (in Chinese) [汤学峰等 2000 物理学报 **49** 2007]
- [8] Xia K *et al* 1999 *Scripta Materialia* **41** 67
- [9] Xu B X *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 977 (in Chinese) [许北雪等 2001 物理学报 **50** 977]
- [10] Zhou R S 1992 *Physical Metallurgy* (Beijing : Advance Education Press) (in Chinese) [周如松 1992 金属物理(北京 高等教育出版社)]
- [11] Haasen P 1978 *Physical Metallurgy* (London : Cambridge University Press)
- [12] Hume-Rothery W *et al* 1954 *The Structure of Metals and Alloys* (New York : Institute of Metals)
- [13] Darken L S 1953 *Physical Chemistry of Metals* (New York : McGraw-Hill)
- [14] Wagner C 1952 *Thermodynamics of Alloys* (New York : Addison-Wesley)
- [15] Lide D 2000 *Handbook of Chemistry and Physics* (New York : CRC Press)
- [16] McMasters O D *et al* 1970 *Acta Cryst.* B **26** 1224
- [17] Li Z *et al* 2000 *J. Allo. Comp.* **299** 195
- [18] Jin Y C *et al* 1988 *Thin Films* (Beijing : Electronic Industry Press) (in Chinese) [金原聚等 1988 薄膜(北京 : 电子工业出版社)]
- [19] Perkin-Elmer Corporation 1988 *PHI5300 Instrument Manual* (U S A : Perkin-Elmer Corporation)
- [20] Briggs D 1977 *Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* (London : Heyden & Son Ltd.)
- [21] Cornford A B 1972 *Diss. Abstr. Int.* **33** 2541
- [22] Gleiter R *et al* 1972 *Helv. Chim. Acta* **55** 255

Intermetallic combination of lanthanum and silver nanoparticles prepared by vacuum deposition^{*}

Xu Bei-Xue Wu Jin-Lei[†] Hou Shi-Min Zhang Xi-Yao Liu Wei-Min Xue Zeng-Quan Wu Quan-De

(*Department of Electronics , Peking University , Beijing 100871 , China*)

(Received 27 August 2001 ; revised manuscript received 19 December 2001)

Abstract

The tendency of intermetallic combination between silver and lanthanum is analyzed based on the Hume-Rothery rule , and the possibility of forming intermetallic compounds between silver and lanthanum in vacuum deposition is analyzed according to the condition of vacuum deposition. The X-ray photoelectron spectroscopy method is used to analyze the thin films of silver and lanthanum formed by vacuum deposition. The results confirm the existence of intermetallic compounds between silver and lanthanum.

Keywords : intermetallic compounds , lanthanum , silver , nanoparticles

PACC : 8160 , 8115 , 8280

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60071017) , and the Natural Science Foundation of Beijing , China (Grant No. 2992019) .

[†] Author to whom correspondence should be addressed. E-mail : jlwu@pku.edu.cn