

# 氧化亚银( $\text{Ag}_2\text{O}$ )超细微粒结构演化分析

刘存业 李 建 梁一平

(西南师范大学物理系, 重庆 630715)

(1996 年 2 月 6 日收到; 1996 年 3 月 27 日收到修改稿)

对真空溅射法制备的氧化亚银( $\text{Ag}_2\text{O}$ )超细微粒的晶体结构及其自发演化规律进行研究. 利用透射电子显微镜、广角 X 射线衍射仪和 X 射线光电子谱仪观测了微粒的形貌、结构、尺寸及其分布, 以谱分形性、热力学势及微粒尺寸效应分析了  $\text{Ag}_2\text{O}$  超细微粒的演化过程, 揭示了微粒所固有的自还原-离解的演变特征, 还原生成的银原子具有再结晶核化并生长成超细微粒的可能性.

PACC: 4460; 6110; 6146; 8115G

## 1 引 言

超细微粒(*ultrafine particle*, UFP)属于微观与宏观之间的介观物质<sup>[1-3]</sup>. UFP 似具有双重特性: 既有类似于原子簇的易变性、不稳定性; 又有类似块体物质且表现奇特的宏观化学和物理性质<sup>[4-6]</sup>. 这些特性既决定于微粒的线度, 也决定于微粒的体结构、表面或界面结构. 我们利用氩气作为溅射气体, 在真空条件下化学沉积生成氧化亚银( $\text{Ag}_2\text{O}$ )UFP, 利用透射电子显微镜(TEM)、广角 X 射线衍射仪(WAXD)和 X 射线光电子谱仪(XPS)对  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 在自然条件下的结构演化过程作了观测和分析, 研究了微粒的非晶化离解的物理化学变化、结构分形演化以及临界尺寸效应. 并且得到了  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 结构演化的副产物——结晶态银超细微粒(Ag CUFP). 作者曾对 Ag CUFP 的生长特性作过研究<sup>[3]</sup>.

## 2 实 验

### 2.1 $\text{Ag}_2\text{O}$ 超细微粒的制备

利用真空溅射气相沉积生长方法在非晶态二氧化硅衬底上制备了  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 样品. 所使用的溅射设备如图 1 所示, 主要由真空腔、高压阳极、溅射靶极及附属装置等部分组成. 适当尺寸的银板材料(纯度为 99.99%)安装于靶极上, 样品衬底置于靶极四周. 在开始溅射之前先抽真空至 0.5 Pa, 然后充入氩气(Ar 纯度为 99.9%). 在溅射期间, 真空腔内氩气压强保持在 10 Pa, 溅射电压为 1.5 kV. 以  $\text{Ar}^+$  作为溅射粒子轰击 Ag 靶, 产生的  $\text{Ag}^+$  与真空腔内残存的  $\text{O}^{2-}$  化合生成  $\text{Ag}_2\text{O}$  分子, 在衬底上沉积、吸附、结晶化生长, 得到结晶态的氧化亚银超细微粒.

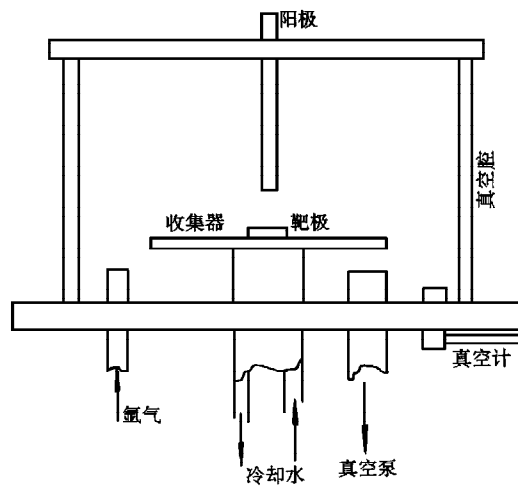
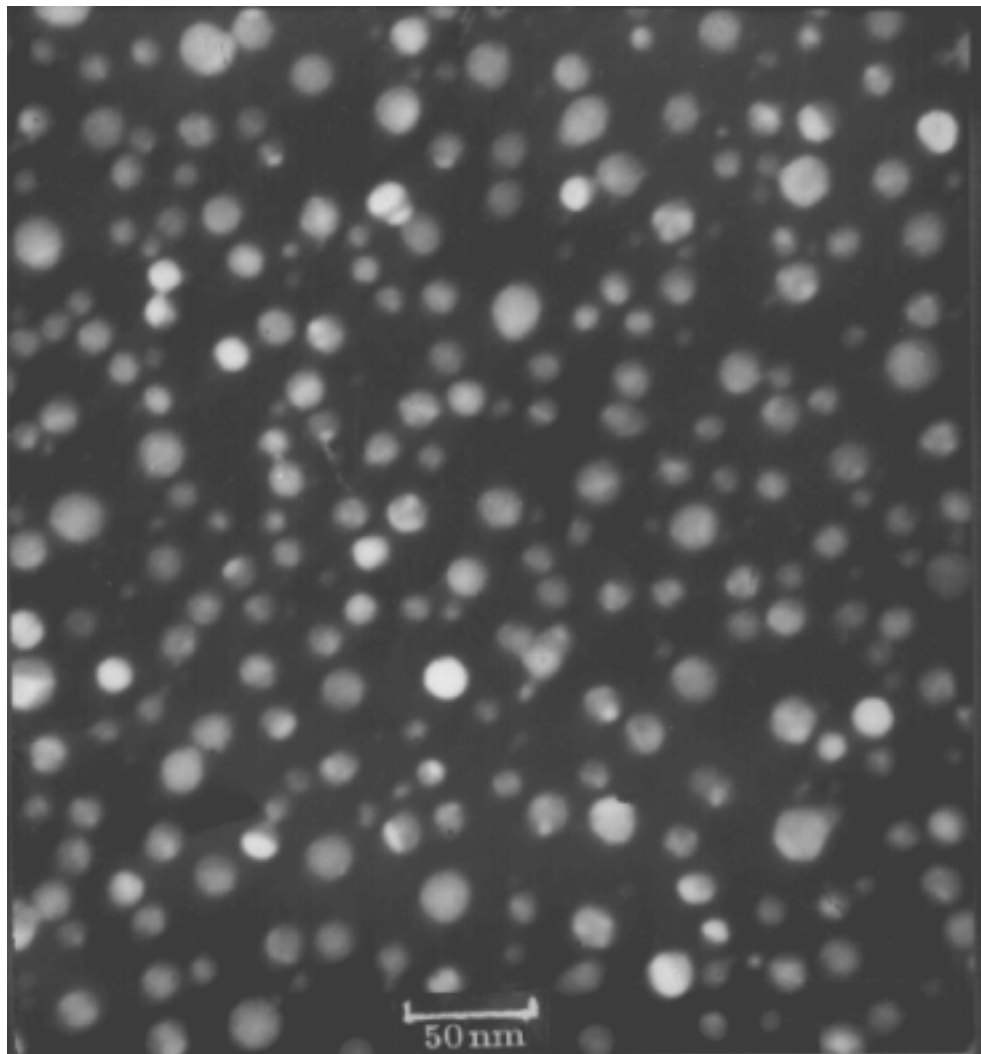


图1 真空溅射设备结构示意图

## 2.2 TEM 观测

利用透射电子显微镜对溅射生成后第 0.15d 的  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFPs 进行观测, 所拍摄照片如图 2 所示. 电子显微镜的工作电压为 100 kV, TEM 照片放大率为 20 万倍. 为观测、研究  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 的演化时间效应, 对于确定的样品进行了连续跟踪观察、测试, 取得了有关微粒形态、结构演变的信息.



### 2.3 WAXD 测试

利用广角 X 射线衍射仪对  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP(0.1d) 样品进行测试, WAXD 图谱如图 3 所示. 采用  $\text{Cu K}\alpha$  辐射, 配有石墨弯晶单晶器. X 射线管工作电压为 40 kV, 工作电流 40 mA.

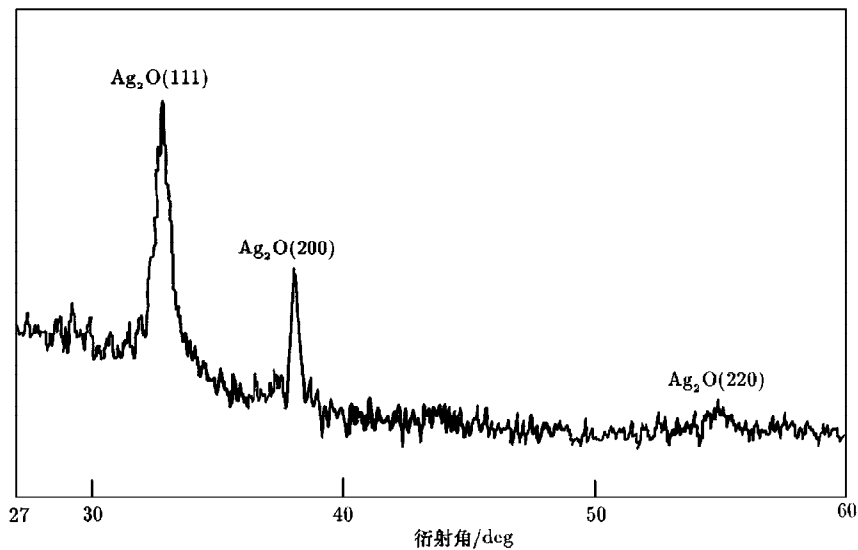


图 3  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 广角 X 射线衍射谱(0.1d)

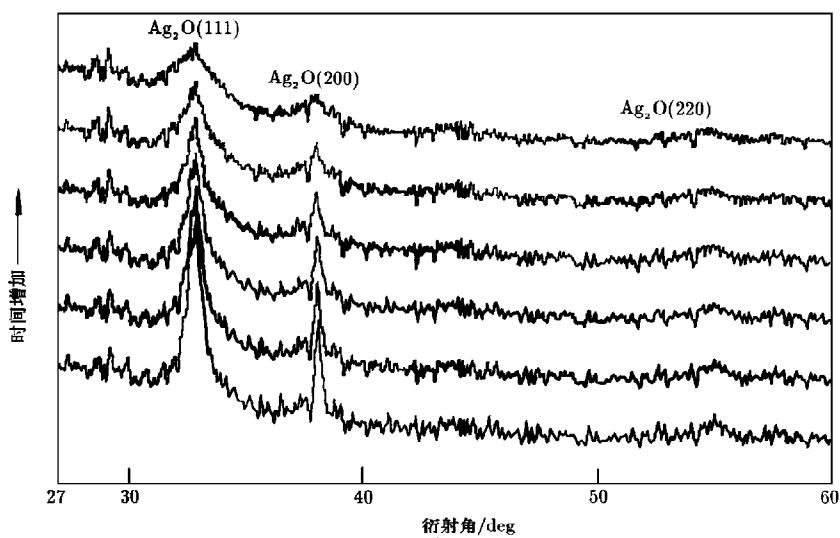


图 4  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 在六个不同演变时间 WAXD 谱

为分析  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 的粒度、结构以及物相成分随时间的演变,在与上述相同测试条件下,对所测样品作了连续跟踪测试, WAXD 图谱如图 4 所示.

#### 2.4 XPS 测试

利用 VG Scientific 制造的 ESCALAB MK II 表面结构分析仪测定了  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 的 XPS 图谱,如图 5 所示.最大计数速率为 142 kcps,扫描步距为 0.5 eV,分析器能量 50 eV.

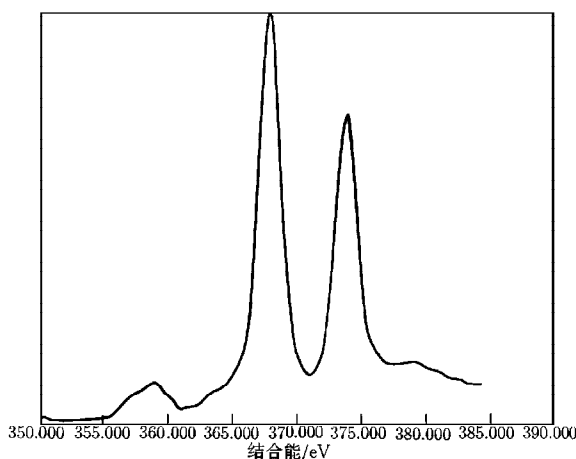


图 5  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 的 X 射线光电子谱

### 3 结果与讨论

#### 3.1 TEM 分析

根据电子显微镜观测和所拍照片(图 2)分析表明,我们所制备的  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 呈球形,中心粒径  $d_{50} \approx 13.02 \text{ nm}$ . 图 2 为  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 溅射生成后第 0.15d 的 TEM 像. 此外还跟踪观测、拍摄了第 3.0d 和 8.0d 的 TEM 像(本文未示出),分别对观测、拍摄的 1777 个  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 的 TEM 数据进行统计分析,得到三次测量的  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFPs 粒度分布如图 6 所示. 图 6 的横坐标为粒径尺寸,并以对数表示;纵坐标为各种粒径尺寸的微粒数量所占比例,以百分比表示. 图 6(a), (b), (c) 分别表示  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 溅射生成后第 0.15d, 3.0d, 8.0d 的粒度分布,对应的平均粒径尺寸依次为 11.56 nm, 8.54 nm, 7.07 nm. 对三个不同时间的粒度分布进行计算机模拟分析,图 6(a)所示的分布可视为两种子分布  $A_1$  和  $A_2$ ; 图 6(b)所示的分布可视为两种子分布  $B_1$  和  $B_2$ ; 图 6(c)可视为一种分布 C. 由于分布  $A_1$  到  $B_1$ , 峰面积增大;由  $A_2$  到  $B_2$ , 峰面积减小. 从  $A_2$  到  $B_2$ , 再到 C, 峰位向左移动,对应的粒径尺寸减小. 从图 6(a)到(c),由双分布逐渐转变为单分布;演化速度从 0.15d 到 3.0d 比较快,从 3.0d 到 8.0d 逐渐慢下来,似乎呈幂次规律形式变化. 这在下面的分析中将进一步被证实.

#### 3.2 XRD 分析

图 4 表示  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 在溅射生成后几个不同时间( $t=0.14, 0.4, 1.2, 6.0, 19, 23\text{d}$ )用广角衍射仪测量的图谱.  $\text{Ag}_2\text{O}$  的(111), (200)和(220)三种晶面的衍射峰形由尖锐逐渐钝化. 由此三强峰的峰位、峰强度和峰形状及其变化趋势可以看出,  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 的结晶化程

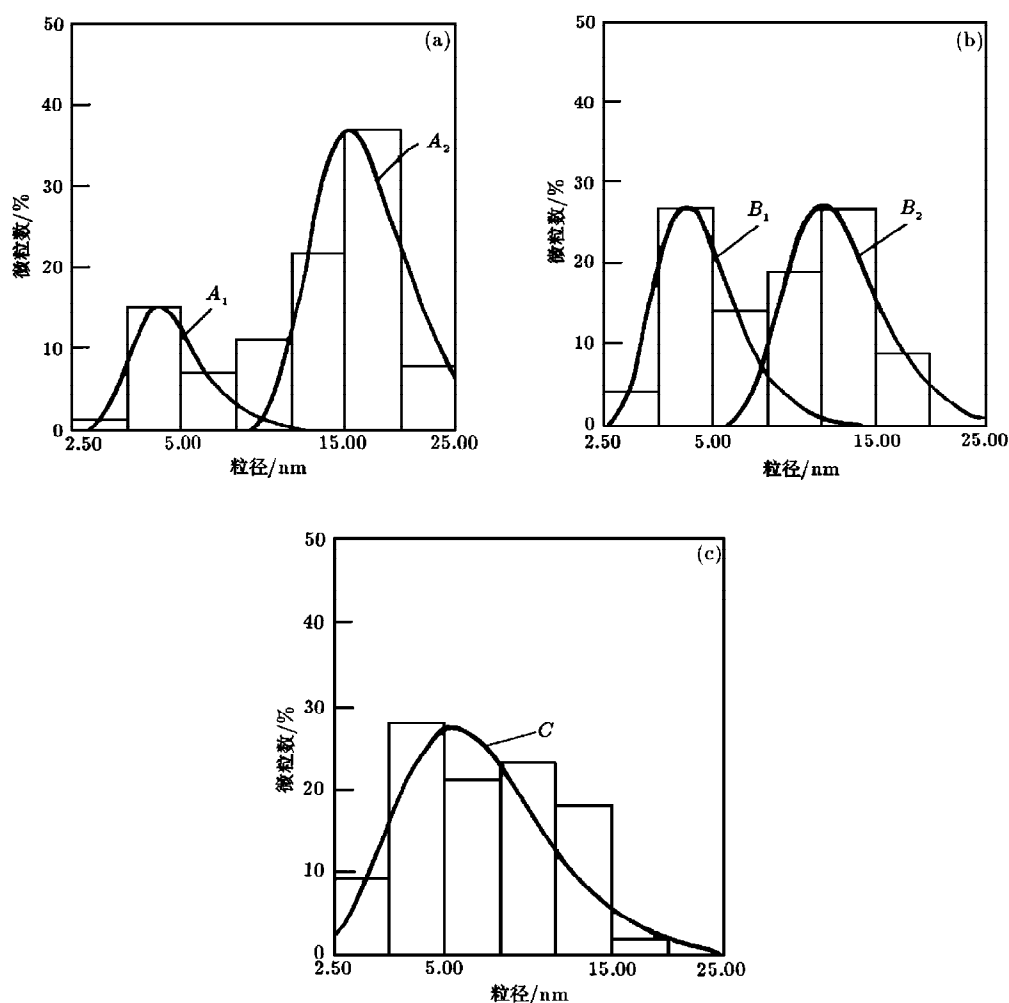


图6  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFPs 在三个不同时间的粒度分布 (a)为 0.15d, (b)为 3.0d, (c)为 8.0d

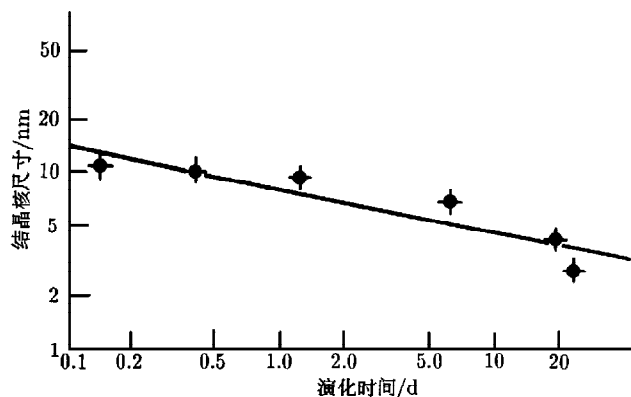
度逐渐减弱,非晶化成分逐渐增加,结晶核尺寸逐渐减小.对结晶核 $[111]$ 方向的尺寸用 Scherrer 方法估算结果示于图 7,图 7 中斜线是最小二乘法拟合的结果.图 7 采用双对数坐标. $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 的粒径尺寸(在 $[111]$ 方向的结晶尺寸)随时间变化关系根据拟合结果可表示为

$$L_{[111]} = (t - t_0)^{-\alpha}, \quad (1)$$

式中  $\alpha \approx 0.19 \pm 0.08$ . (1)式表明  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 的非晶演化或离解符合时间的幂指数规律,并且和局域结构演化的标度理论相适宜.

### 3.3 结构分形研究

结晶态超细微粒  $\text{Ag}_2\text{O}$  由结晶核和非晶壳层两部分构成.从  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 演化开始后第 0.14 d 至 23.0 d,微粒尺寸( $L_{[111]}$ )从 12.01 nm 减小到 3.03 nm.微粒表面层(以 3 个

图7 Ag<sub>2</sub>O UFP 结晶核尺寸与演化时间的关系

原子层估算)原子数从占总原子数的 32.8% 增加到 86.7%, 微粒的非晶成分也随之增大。

Ag<sub>2</sub>O UFPs 的衍射谱是微粒的原子组态在倒易空间的像, 又是一种两维分形体. 它的分形维数描述了散射强度、方向随散射角度变化的速率和频度, 与微粒的原子空间分布状态有关. 按照 Mandelbrort 方法<sup>[7-9]</sup>, 对六个不同演化时间的 Ag<sub>2</sub>O UFPs 衍射谱进行分形维计算, 改变覆盖格子的线度  $\lambda$ , 测量谱线所占有的格子数  $N(\lambda)$ , 谱线长度  $l(\lambda)$  与  $\lambda$  的关系以双对数表示为一条直线

$$l(\lambda) = C\lambda^{1-D}, \quad (2)$$

式中  $C$  为常数,  $D$  为分形维数. 不同演化时间的  $D$  值及其变化趋势示于图 8.

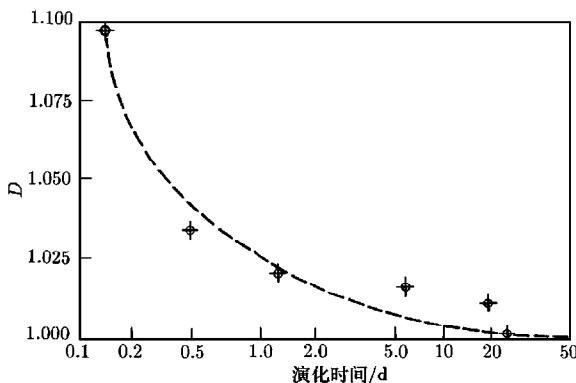
从图 8 可以看出,  $D$  值随着演化时间的增长而以负指数规律下降, 最后渐趋于 1.000. 表明了原子在空间分布的位置有序性由强变弱, 最后演变为完全随机分布状态, 它揭示了 Ag<sub>2</sub>O UFP 由晶态结构向非晶结构演化的趋势.

### 3.4 微粒稳定性分析

Ag<sub>2</sub>O UFP 可以看作由结晶固相(C)和包括表面吸附原子在内的“非晶”相(N)组成的两相原子凝聚

系统. 这一 N/C 系统处于亚稳态, 它的稳定性取决于两相的化学势  $\mu$ , 相变的驱动力来自两相化学势之差  $\Delta\mu$ . 系统热力学势的变化  $\delta\phi$  决定于  $\Delta\mu$ 、系统的扰动势和表面(界面)能. 半径为  $R$  的球形 UFP 系统热力学势的变化量可以表示为

$$\delta\phi = -\frac{4\pi R^3 \Delta\mu}{3\Omega} + 4\alpha\pi R^2, \quad (3)$$

图8 结晶超微粒 Ag<sub>2</sub>O 演化时间与谱分形维的关系

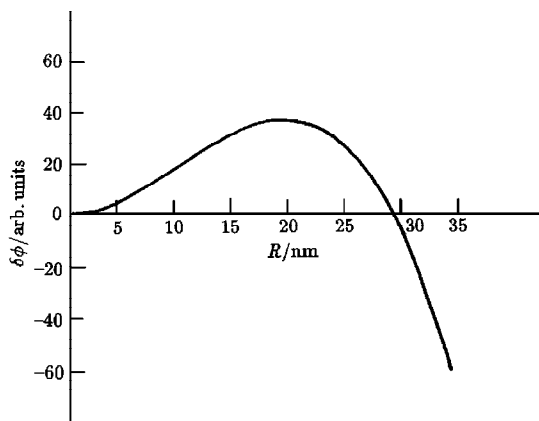


图9  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 的  $\delta\phi$ - $R$  曲线

超微粒  $\text{Ag}_2\text{O}$  的 N/C 两相系统, 热力学势的增量  $\delta\phi$  与微粒半径  $R$  的关系可以用图 9 的曲线表示. 在常温常压下, 以 SI 单位估算了  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 的  $R$  临界值. 利用导数求  $\delta\phi$  极值的方法确定了微粒的临界半径  $R_c \approx 21.0 \text{ nm}$ . 这与实验结果是一致的. 溅射制备的  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 的粒径数据 ( $14.1 \text{ nm}$ ) 正是小于临界半径, 因而朝着非晶化、离解的方向演变.

促使  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 非晶化离解的另一因素是结晶  $\text{Ag}_2\text{O}$  核表面层原子密度与粒子周围吸附层中离子 ( $\text{Ag}^+$  和  $\text{O}^{2-}$ ) 密度相对变化.  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 从溅射腔中取出后, 吸附相的离子蒸汽压迅速下降到饱和值以下, 由  $\text{N} \rightarrow \text{C}$  的原子 (或离子) 流量从大于  $\text{C} \rightarrow \text{N}$  的原子 (或离子) 流量到小于后者,  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 由生长变为蒸发或升华, 引起微粒的非晶化离解演变.

### 3.5 XPS 分析

超微粒样品的 XPS 如图 5 所示, 图谱中低能侧的峰位表明微粒表面原子结合能为  $367.6 \text{ eV}$ . 这一数值与 Ag 的结合能 ( $\text{Ag } 3d_{5/2}$  的电子结合能为  $368.6 \text{ eV}$ ) 和  $\text{Ag}_2\text{O}$  的结合能 ( $\text{Ag}_2\text{O}$  结合能为  $367.7 \text{ eV}$ ) 相比较<sup>[10]</sup>, 图 5 所示的应是  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 的 XPS. 我们知道, XPS 谱仪的试样分析深度为  $0.5\text{--}2 \text{ nm}$ , 而 X 射线衍射分析 (非掠入射法) 试样深度为数微米. 根据 XRD 和 XPS 两种谱分析的结果, 进一步证实了  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 是由结晶态核和非晶态表面吸附层两相构成的层壳结构.

## 4 结 论

对结晶态  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 的制备和在常温常压下自发演化过程的观测分析, 可归纳如下几点.

1) 在初级低真空条件下 ( $0.1\text{--}1.0 \text{ Pa}$ ) 充以氩气作为溅射气体 ( $10 \text{ Pa}$  左右), 以金属银为靶材料, 用直流溅射方式可以制备出结晶态  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP, 确立一种制备金属氧化物晶体超微粒的方法.

2) 结晶态  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 是一种两相 (N/C) 的层壳结构, C 相是晶化的  $\text{Ag}_2\text{O}$ , N 相是非

式中  $\Omega$  为原子在晶格中占据的体积,  $\alpha$  为单位表面自由能.  $\delta\phi$  由两项组成, 当  $R$  值较大时, 第一项起决定作用,  $\delta\phi$  主要受粒子形态扰动势的影响; 当  $R$  值较小时, 第二项占优势,  $\delta\phi$  主要受表面层结构的影响. 当  $R = R_c$  ( $R_c$  是微粒的临界半径) 时, 微粒处于临界状态.

根据经验公式<sup>[9]</sup>,  $\alpha\Omega^{2/3} \approx (0.3\text{--}0.5)\Delta H$ ,  $\Delta H/kT \approx 20$ ,  $(T_c - T_0)/T_0 \approx 0.2\text{--}0.5$ . 式中  $\Delta H$  为升华热,  $k$  为玻耳兹曼常数,  $T$  为绝对温度,  $T_0$  为熔点,  $T_c$  为亚稳态临界温度. 对于超

晶化或“汽化”的  $\text{Ag}_2\text{O}$  及  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ 。

3)  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 是处于不稳定结构状态, 决定其稳定性的主要因素之一是微粒的临界尺寸效应。超细微粒  $\text{Ag}_2\text{O}$  的结晶核临界尺寸约为  $21.0 \text{ nm}$ 。结晶态  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 的线度若大于这一数值将趋于晶化生长, 若小于这一数值将趋于非晶化离解。

4)  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 非晶化离解伴随着银原子的产生与再结晶过程。银原子的有序凝聚或重构导致了  $\text{Ag}$  UFP 的结晶化生长(这也许是生成银超细微粒的一种途径)。在观测  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFP 演化的同时观测和分析了  $\text{Ag}$  UFP 的生长过程, 这已另文发表<sup>[3]</sup>。

- [1] 都有为, 物理学进展, **13**(1993), 255.
- [2] 王广厚, 物理学进展, **13**(1993), 267.
- [3] Liu Cun-ye and Deng Zhao-jing, *Chinese Phys. Lett.*, **9**(1992), 653.
- [4] X. Zhu, R. Bringer, U. Herr and H. Gleiter, *Phys. Rev.*, **B35**(1985), 9085.
- [5] J. Rupp and R. Bringer, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 7888.
- [6] C. V. Thompson, *Ann. Rev. Matter. Sci.*, **20**(1990), 245.
- [7] 汪子丹、龚昌德, 物理学进展, **10**(1993), 1.
- [8] G. A. Edger, *Measure, Topology and Fractal Geometry* (Springer, New York, 1990), p. 1.
- [9] A. A. Chernov, *Modern Crystallography III*(Springer, New York, 1984), p. 39.
- [10] T. Uchikoshi, Y. Sakka and E. Ozawa, *J. Japan Inst. Metals*, **53**(1989), 614.

## STRUCTURE-EVOLUTION ANALYSIS OF ULTRAFINE PARTICLE OF SILVER OXIDE ( $\text{Ag}_2\text{O}$ )

LIU CUN-YE LI JIAN LIANG YI-PING

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

(Received 6 February 1996; revised manuscript received 27 March 1996)

### ABSTRACT

We investigate the crystal structure and the spontaneous evolution of the silver oxide ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) ultrafine particles(UFP) produced by the vacuum-sputtering method. By using transmission electron microscopy and wide angle X-ray diffractometer and X-ray photoelectron spectrometer, the morphology and nanostructure and size distribution of UFP were measured and analysed. The process of the spontaneous evolution of UFPs was discussed by the spectrum fractal and thermodynamic potential and size-dependence of particles. It was suspected that the self-reduction decrystallization and decompose of crystal  $\text{Ag}_2\text{O}$  UFPs might be intrinsic property of the ultrafine structure when the size of aggregate was less than the critical value. Furthermore, The reduced silver atoms have secondary recrystallization effect.

PACC: 4460; 6110; 6146; 8115G