

## 硅酸盐玻璃中银纳米颗粒的原子状态\*

杨修春<sup>1</sup> DUBIEL M<sup>2</sup> HOFMEISTER H<sup>3</sup> 周国治<sup>4</sup>

1. 同济大学材料科学与工程学院 上海 200092
2. Martin-Luther University of Halle-Wittenberg, Department of Physics, D-06108 Halle, Germany
3. Max Planck Institute of Microstructure Physics, Weinberg 2, D-06120 Halle, Germany
4. 北京科技大学物理化学系 北京 100083

**摘要** 在硅酸盐玻璃中原位合成了平均颗粒尺寸为 2.8 nm、4.0 nm 和 7.0 nm 的银纳米颗粒。使用银 K-边 X-射线吸收精细结构谱 (XAFS) 研究了纳米银颗粒的尺寸和玻璃基质对银原子状态和纳米银颗粒热膨胀系数的影响。结果表明,随着纳米银颗粒尺寸的减小,银原子的静态无序度增大,非和谐振动加剧。根据非和谐爱因斯坦模型和热力学微扰理论,计算了银纳米颗粒的线性膨胀系数。结果表明,纳米银颗粒越小,热膨胀系数越大。

**关键词** 材料科学基础学科,银纳米颗粒,静态无序,爱因斯坦温度,非和谐振动,线性膨胀系数

**分类号** TB303, TB383

**文章编号** 1005-3093(2006)06-0626-00

## Atomic states of Ag nanoparticles in silicate glass

YANG Xiuchun<sup>1\*\*</sup> DUBIEL M<sup>2</sup> HOFMEISTER H<sup>3</sup> ZHOU Guozhi

*1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092*

*2. Department of Physics, Martin Luther University at Halle-Wittenberg, D-06108 Halle, Germany*

*3. Max Planck Institute of Microstructure Physics, Weinberg 2, D-06120 Halle, Germany*

*4. Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083*

\* Supported by Special Funds of Nanotechnology No.0452nm075 and Key Project for Basic Research No.05JC14058, Science and Technology Committee of Shanghai Municipal Government.

Manuscript received October 11, 2005; in revised form April 23, 2006.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(021)65901283, E-mail: yangxc@mail.tongji.edu.cn

**ABSTRACT** Ag nanoparticles (mean size is 2.8 nm, 4.0 nm or 7.0 nm) were in-situ synthesized in commercial soda-lime silicate glasses. The effects of particle size and glass matrix on vibration properties of Ag atoms in Ag nanoparticles were investigated by Ag K-edge X-ray absorption fine structure spectra (XAFS). The results show that static order of Ag atoms increases, and anharmonic vibration of Ag atoms becomes stronger when Ag particle size decreases. Based on anharmonic Einstein model and thermodynamic perturbation theory, thermal expansion coefficients of Ag nanoparticles were calculated. The results show that the smaller the particle size, the larger the thermal expansion coefficient is.

**KEY WORDS** foundational discipline in materials science, silver nanoparticle, static order, Einstein temperature, anharmonic vibration, thermal expansion coefficient

随着颗粒尺寸的减小、比表面积的增加和表面原子数的增多,纳米颗粒出现小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应,使纳米材料具有不同于块体材料的独特性质。例如,熔点降低、开始烧结温度比微米粉体显著降低、材料强度提高、出现超塑性、催化活性提高和吸收峰蓝移等<sup>[1,2]</sup>。对于纳米材料中纳米晶表面

或界面原子的状态,存在着不同的观点。Gleiter等<sup>[3,4]</sup>提出,纳米晶表面原子呈类似气体状无序,但是Siegel等<sup>[5,6]</sup>认为纳米晶表面原子与非纳米晶表面原子基本相似。在这些研究中,一般采用高分辨透射电子显微镜和扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS)研究晶界的结构。由于高分辨透射电子显微镜分析对样品厚度有严格的要求,通常采用离子减薄装置长时间对样品进行减薄。纳米晶表面原子具有较高的表面能,在电子束作用下界面状态易于发生变化。因此高分辨透射电子显微镜给出的界面信息并不完全可信。扩展X射线吸收精细结构谱分析不用破坏样品(属

\* 上海市科委纳米技术专项基金 0452nm075 和上海市基础研究重点 05JC14058 资助项目。

2005 年 10 月 11 日收到初稿; 2006 年 4 月 23 日收到修改稿。

本文联系人: 杨修春

表 1 银纳米颗粒复合硅酸盐玻璃的制备条件

Table 1 Preparation conditions of Ag nanoparticles doped silicate glasses

Sample	Particle size/nm	Ion exchange			Thermal treatments	
		AgNO <sub>3</sub> content /%	Temperature /°C	Time period /h	Temperature /°C	Time period /h
Ag1	7.0	0.05	330	382	380 600	432 97
Ag2	4.0	0.05	330	429	380 480	810 384
Ag3	2.8	0.05	330	426	410	459

于无损检测), 但是对样品的均匀性和表面平滑度有较高的要求. 在数据分析过程中, 配位数通常有 20% 的误差. 因此只根据配位数的变化分析纳米晶界面的结构也不可信. 本文作者所在的课题组用离子交换和热处理方法在钠钙硅酸盐玻璃中掺入平均颗粒尺寸为 1.5~7.0 nm 的银纳米颗粒<sup>[7~9]</sup>. 本文在不同温度下测量了含有不同银纳米颗粒的玻璃样品的扩展 X 射线吸收精细结构谱, 研究颗粒尺寸对界面原子有序状态和热膨胀系数的影响.

## 1 实验方法

实验用原料有 AgNO<sub>3</sub>(纯度高于 99.8%), NaNO<sub>3</sub>(分析纯, 纯度大于 99.0%) 和钠钙硅酸盐玻璃. 钠钙硅酸盐玻璃的组成(质量分数)为: 71.87SiO<sub>2</sub>-13.3Na<sub>2</sub>O-8.69CaO-4.15MgO-0.59Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.31K<sub>2</sub>O-0.01BaO-0.079TiO<sub>2</sub>-0.148SO<sub>3</sub>-0.865Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 将商用钠钙硅酸盐平板玻璃切割成、减薄和抛光, 制成面积为 20 mm×20 mm 厚度为 0.12~0.16 mm 的样品. 将 AgNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub> 混合料(AgNO<sub>3</sub> 质量分数为 0.05%) 放入 DBZ-12 型电阻炉中在 330 °C 进行熔融, 然后将玻璃样品浸入该熔液中进行离子交换, 离子交换时间可控. 取出样品后, 将其在空气中进行热处理, 工艺参数列于表 1.

将银纳米颗粒复合硅酸盐玻璃样品研磨和抛光后, 进行离子减薄, 在 JEM 1010 透射电子显微镜下观测银纳米颗粒的尺寸和形状, JEM 4010 高分辨电镜观测单个颗粒的晶格结构.

Ag K 边 X 射线吸收精细结构谱(XAFS) 收集于德国汉堡同步辐射中心 X1 实验站, 采用透射模式, 测量温度范围为 12~298 K. 在不同测量温度下, 样品 Ag1、Ag2 和 Ag3 的 Ag K 边 EXAFS 谱参见参考文献[10] 用 UWXAFS 3.0 程序包分析 Ag K 边 X 射线吸收精细结构谱<sup>[11]</sup>. 利用理论 EXAFS 方程计算 Ag 的理论相函数和振幅函数, 并用它们来拟合实验得到的 EXAFS 共振谱  $\chi(k)$  和对应的傅利叶变换谱

(Fourier transform-FT). 具体公式<sup>[12]</sup> 为

$$\langle\chi(k)\rangle = \frac{NF(k, kR)e^{-2R/\lambda}}{kR^2} \exp[-2C_2k^2 + \frac{2}{3}C_4k^2 - \dots] \sin[2kR + \phi(k) - \frac{4}{3}C_3k^3 + \dots] \quad (1)$$

其中 N 为某一层原子数目,  $k$  为入射波波数,  $F(k, kR)$  为某一层原子背散射振幅,  $2kR$  代表发射波被某一层原子背散射回到起始点时的相漂移,  $\phi(k)$  为中心原子的附加相漂移,  $\lambda$  为光电子的平均自由程,  $C_2 = \langle(r-R)^2\rangle$  为相邻原子间距离的平方相对位移, 又称 Debye-Waller 因子  $\sigma^2$ ,  $C_3 = \langle(r-R)^3\rangle$  为相邻原子间距离的立方相对位移, 描述原子的非和谐振动导致的键长非对称性分布.  $C_4 = \langle(r-R)^4\rangle - 3C_2^2$ , 其中  $r$  为同一配位层中的任意原子到中心原子之间的距离,  $R$  为同一配位层中的所有原子到中心原子之间的平均距离,  $R = \langle r \rangle$ . 当  $n \geq 4$  时,  $C_n = 0$  ( $n$  为正整数).

EXAFS 函数  $\chi(k)$  经  $k^2$  加权后, 采用 Hanning 窗口函数对配位层进行匹配. 波数  $k$  匹配范围为 0.2~1.6 nm<sup>-1</sup>, 原子间距离  $R$  匹配范围为 0.1~0.4 nm.  $\sigma^2$  的误差约为  $1 \times 10^{-5} \text{nm}^2$ ,  $C_3$  的误差约为  $2 \times 10^{-8} \text{nm}^3$ .

## 2 结果与讨论

包裹在玻璃中的银纳米颗粒基本为球形单晶, 纳米颗粒与玻璃基质的界面清晰, 与传统多晶材料的晶界没有明显的区别(图 1).

图 2 给出了由不同温度下的 X 射线吸收精细结构谱得到的各个样品中 Ag-Ag 最近邻配位层的 Debye-Waller 因子  $\sigma^2$ .

图 2 表明, 随着硅酸盐玻璃中纳米银颗粒尺寸的减小, Ag-Ag 最近邻配位层的 Debye-Waller 因子增大, 即无序度增大. 无序度可分成两部分: 热无序  $\sigma_d^2$  和静态无序  $\sigma_s^2$ , 即:

$$\sigma^2 = \langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle = \sigma_s^2 + \sigma_d^2 \quad (2)$$

其中热无序也叫动力学无序, 其表达式<sup>[13]</sup>为

$$\sigma_d^2 = \frac{\hbar^2}{2m_r k_B \Theta_E} \frac{(1+z)}{(1-z)} \quad (3)$$

$$z = \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right) \quad (4)$$

其中  $\hbar$  为 Planck 常数,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $m_r$  为 Ag-Ag 对的约化质量,  $\Theta_E$  为 Einstein 温度. 根据式 (2)-(4), 可以计算出爱因斯坦温度和静态无序度 (表 2). 为了比较, 表 2 也给出了银箔的有关数据.

由表 2 可见, 银箔的 Ag-Ag 最近邻配位数为 12, 拟合分析得到的爱因斯坦温度为 165 K, 与文献<sup>[14]</sup>

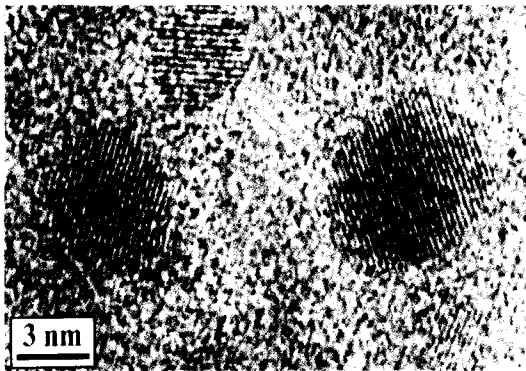


图 1 (样品 Ag2) 包裹在玻璃中的银纳米颗粒高分辨电镜照片

Fig.1 HRTEM image of Ag nanoparticles embedded in a glass matrix(sample Ag2)

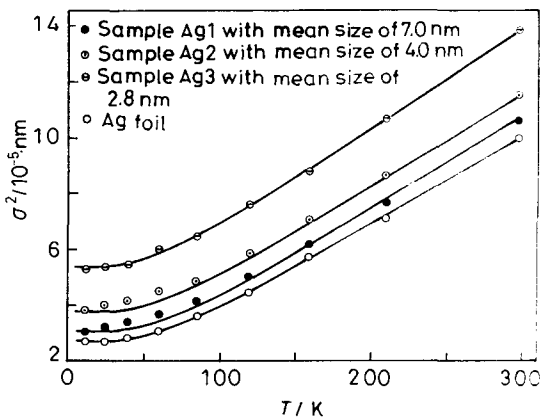


图 2 测量温度对 Ag-Ag 最近邻配位层 Debye-Waller 因子的影响

Fig.2 Temperature dependence of Debye-Waller factor of Ag-Ag nearest neighbor coordination by analyzing Ag K-edge X-ray absorption fine structure of different samples using UWXAFS package

的结果一致. 随着硅酸盐玻璃中纳米银颗粒尺寸的减小, Ag-Ag 最近邻配位数显著降低, 其原因是: 随着颗粒尺寸降低, 配位数降低; 孤立银原子和小银原子团簇 ( $Ag_2^+$ ) 的存在, 它们的 Ag-Ag 配位数为 0 和 1. 当颗粒尺寸大于 4 nm 时, 随着颗粒尺寸的减小, 爱因斯坦温度缓慢降低, 当颗粒尺寸小于 4 nm 时, 爱因斯坦温度有较大的降低. 以前的 EXAFS 研究结果<sup>[15]</sup>表明, 1.3 nm 孤立银纳米颗粒的爱因斯坦温度为 114 K. 银箔的静态无序度为 0, 表明其晶格结构完整. 随着颗粒尺寸的减小, 静态无序度增大, 这是由于表面银原子处于晶格结构的边界, 有序晶格结构在此终结, 即表面银原子偏离理想的晶格结构, 形成静态无序. 颗粒的尺寸越小, 表面银原子的体积分数越大, 静态无序度越高.

由图 3 可见, 随着颗粒尺寸的减小,  $c_3$  的数值增

表 2 利用 UWXAFS 程序包分析不同样品的 Ag K 边 X 射线精细结构谱所得到的 Ag-Ag 最近邻配位层的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of Ag-Ag nearest neighbor coordination by analyzing Ag K-edge X-ray absorption fine structure of different samples using UWXAFS package

Sample	Particle size /nm	$N_{Ag-Ag}$	$\Theta_E$ /K	$c_s^2 / \mu m^2$
Ag foil	—	12	165	0
Ag1	7.0	3.8	163	0.00003
Ag2	4.0	2.5	162	0.0001
Ag3	2.8	2.0	155	0.00025

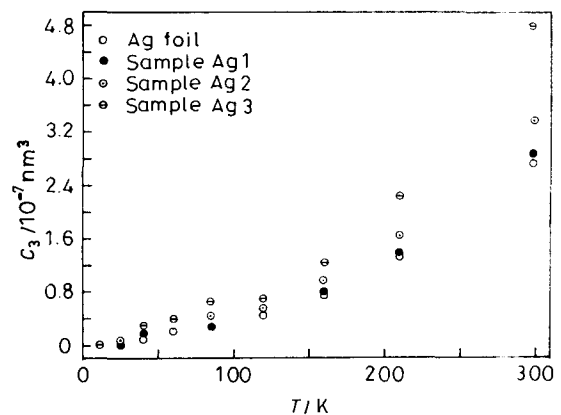


图 3 不同温度下不同样品的 Ag-Ag 最近邻配位层的  $c_3$  值

Fig.3 Temperature dependence of  $c_3$  for the Ag-Ag nearest neighbour coordination in different samples

大, 即纳米颗粒中的银原子非和谐振动增强, 这是由于随着颗粒尺寸降低, 颗粒比表面积增大, 表面原子数增多. 纳米颗粒表面的原子处于周期晶格结构的边界, 具有比颗粒内部原子大的非和谐振动. 随着测量温度的升高, 银原子非和谐振动增强.

基于非和谐爱因斯坦模型 (anharmonic Einstein model) 和热力学微扰理论 (thermodynamic perturbation theory), 材料的线性膨胀系数  $\alpha$  可用下式<sup>[16]</sup>计算:

$$\alpha = \frac{c_3}{rT\sigma^2} \frac{3z(1+z)\ln(1/z)}{(1-z)(1+10z+z^2)} \quad (5)$$

其中  $c_3 = \langle (r - \langle r \rangle)^3 \rangle$ , 描述由于原子非和谐振动导致 Ag-Ag 最近邻原子间距离分布不对称;  $r$  为 Ag-Ag 最近邻原子间距离. 在不同的测量温度下, 不同样品的  $r$  值参见参考文献 [10].  $z$  值可根据式 (4) 计算. 根据式 5 可计算出银箔和银纳米颗粒在 12~298 K 温度范围内的热膨胀系数 (图 4).

图 4 表明, 计算出的银箔的室温线性热膨胀系数为  $1.72 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ , 接近于实验值<sup>[17]</sup>  $1.89 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ , 表明该计算方法可靠. 尺寸为 7.0 nm, 4.0 nm 和 2.8 nm 的银纳米颗粒的室温热膨胀系数分别为  $1.72 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ ,  $2.0 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$  和  $2.7 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ , 随着颗粒尺寸降低, Ag 纳米颗粒的线性热膨胀系数增大. 当 Ag 纳米颗粒尺寸为 7 nm (银原子的体积分数为 21%) 时, 银纳米颗粒的线性热膨胀系数与银箔的线性热膨胀系数基本一致. 热膨胀主要由晶格非和谐振动引起. 非和谐振动越剧烈, 热膨胀系数越大. 纳米颗粒表面的原子处于周期晶格结构的边界, 具有比颗粒内部原子大的非和谐振动. 随着颗粒尺寸降低, 表面原子所占的分数增大, 当银原子的体积分数超过一

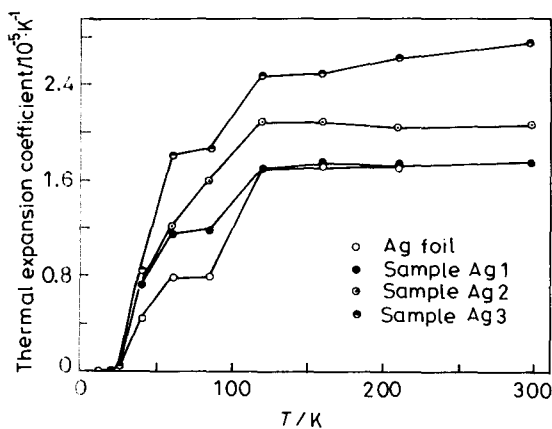


图 4 根据 XAFS 分析结果计算得到的银箔和银纳米颗粒的热膨胀系数

Fig.4 Temperature dependence of calculated thermal expansion coefficients of Ag foil and Ag nanoparticles based on XAFS analyses

定值 (21%) 时, 表面原子对性能的影响变得越来越重要, 表现出所谓的小尺寸效应. 一般只有当纳米晶尺寸小于 5 nm 时, 才表现出不同于传统多晶材料的结构和物理性能. 同时, 还必须考虑纳米晶的制备条件和结构环境. 例如, 对于 1.3 nm 孤立银纳米颗粒, 它的热膨胀系数为  $1.04 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ <sup>[15]</sup>, 远大于包裹在玻璃中的银纳米颗粒的热膨胀系数. 其原因是, 当纳米颗粒被完全包裹在玻璃基质中时, 玻璃基质与纳米颗粒通过界面存在较强的相互作用, 影响纳米颗粒的性能. 当纳米颗粒沉积在  $\text{SiO}_2$  基体上时, 纳米颗粒与基体的相互作用较弱, 可以忽略玻璃集体对纳米颗粒物理性能的影响.

### 3 结 论

当玻璃中的 Ag 纳米颗粒尺寸低于临界尺寸 (一般为 5 nm) 时, 随着颗粒尺寸降低, 颗粒的静态无序度增大, 爱因斯坦特征温度降低, 非和谐振动加剧, 热膨胀系数增大. 玻璃基质的存在降低了银纳米颗粒表面银原子的非和谐振动, 使包裹在玻璃基体中的银纳米颗粒的爱因斯坦温度和热膨胀系数低于孤立银纳米颗粒的爱因斯坦温度和热膨胀系数.

### 参 考 文 献

- 1 A.S.Edelstein, R.C.Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, First edition (Bristol, USA, Institute of Physics Publishing, 1998) p.1
- 2 H.S.Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, First edition (San Diego, USA, Academic press, 2000) p.81
- 3 R.Birringer, *Mater. Sci. Eng. A*, **117**, 33(1989)
- 4 T.Haubold, R.Birringer, B.Lengeler, H.Gleiter, *Phys. Lett. A*, **135**, 461(1989)
- 5 R.W.Siegel, G.J.Thomas, *Ultramicroscopy*, **40**, 376(1992)
- 6 E.A.Stern, R.W.Siegel, M.Newville, P.G.Sanders, D.Haskel, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3874(1995)
- 7 X.C.Yang, M.Dubiel, S.Brunsch, H.Hofmeister, *J. Non-Cryst. Solids*, **328**, 123(2003)
- 8 C.Mohr, M.Dubiel, H.Hofmeister, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, 525(2001)
- 9 YANG Xiuchun, DU Tianlun, HOFMEISTER H., DUBIEL M., HUANG Wenhai, *Chinese Journal of The Ceramic Society*, **33**, 1371(2005)  
(杨修春, 杜天伦, HOFMEISTER H., DUBIEL M., 黄文海, *硅酸盐学报*, **33**, 1371(2005))
- 10 YANG Xiuchun, DUBIEL M., HOFMEISTER H., HUANG Wenhai, *Chinese Journal of The Ceramic Society*, **34**, 127(2006)  
(杨修春, DUBIEL M., HOFMEISTER H., 黄文海, *硅酸盐学报*, **34**, 127(2006))

- 11 YANG Xiuchun, LIU Weixue, DUBIEL M., EHRT D., XU Zheng, Chinese Journal of Functional Materials, **36**, 1146(2005)  
(杨修春, 刘维学, DUBIEL M., EHRT D., 徐 政, 功能材料, **36**, 1146(2005))
- 12 Y.Iwasawa, *X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces*, First edition (Singapore, World Scientific, 1996) p.17
- 13 S.I.Zabinsky, J.J.Rehr, A.L.Ankudinov, Phys. Rev. B, **52**, 2995(1995)
- 14 L.Troeger, T.Yokoyama, D.Arvanitis, Phys. Rev. B, **49**, 888(1994)
- 15 T.Yokoyama, S.Kimoto, T.Ohta, Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L851(1989)
- 16 A.I.Frenkel, J.J.Rehr, Phys. Rev. B, **48**, 585(1993)
- 17 G.W.C.Kaye, T.H.Laby, *Tables of Physical and Chemical Constants*, 16th edition (NY, Longman, 1995) p.72