

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

多羟基化合物法制备五次孪晶银纳米线的生长机理

付小锋¹ 邹化民^{1,2,3,*} 周利^{1,3} 周张凯^{1,3} 喻学峰^{1,3} 郝中华^{1,3}¹ 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072; ² 武汉大学电子显微镜中心, 武汉 430072;³ 武汉大学声光材料与器件教育部重点实验室, 武汉 430072)

摘要: 运用多羟基化合物方法, 在添加表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP) K_{30} 的溶液中合成了多次孪晶银纳米颗粒和纳米线. 运用透射电子显微术(TEM)和光吸收谱, 对不同的摩尔比 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)$ 和不同的搅拌条件下制备的纳米线进行了对比研究. 结果表明, 这种方法的制备过程中不仅存在由五个{111}面包裹成的锥形生长, 而且还同时存在垂直于生长方向的{110}层状生长, 并且两者之间还存在着竞争; 另外对纳米线的弯折处进行的高分辨电子显微学研究表明, 纳米线制备过程中遭受的塑性变形在纳米线中产生了大量的层错和位错; 纳米线折断产生的新鲜断口容易成为新的晶粒形核位置.

关键词: 生长机理; 银纳米线; 多羟基化合物法; 五次孪晶

中图分类号: O645.5; O647.2

Growth Mechanism of Penta-twinned Ag Nanowires Synthesized by Polyol Process

FU Xiao-Feng¹ ZOU Hua-Min^{1,2,3,*} ZHOU Li^{1,3} ZHOU Zhang-Kai^{1,3}
YU Xue-Feng^{1,3} HAO Zhong-Hua^{1,3}¹Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China; ²Center for Electron Microscopy, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China; ³Key Laboratory of Acoustic and Photonic Materials and Devices of the Ministry of Education, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China)

Abstract: Multi-twinned silver nanoparticles and nanowires were synthesized by polyol process in the presence of surfactant poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) K_{30} . In order to study the growth mechanism, silver nanowires were synthesized under various conditions by changing $n(\text{PVP})/n(\text{AgNO}_3)$ and the state of agitation. A comparative study of these nanowires was performed by means of transmission electron microscopy (TEM) and optical absorption spectra. The results showed that there coexisted two different growth modes, and hence the competition between them. According to one mode, the as-synthesized nanowires grew along {111} faces, by which the pentagonal pyramid-shaped tip was enclosed, as the active facets. By another mode, the nanowires grew layer by layer along {110} face, which was perpendicular to the wire axis [110], as the active facet. There were many stacking faults and dislocations in the nanowires deformed plastically during the preparation of the nanowires. The fresh fracture surfaces of the nanowires were the favorable positions where the nucleation and growth of newly formed crystals might take place.

Key Words: Growth mechanism; Silver nanowires; Polyol process; Penta-twinning

最近一些年, 纳米材料由于具有一些相对块体材料而言更加独特的电学、光学、化学性质而备受关注^[1,2]. 金、银纳米材料的非线性增强效应及其在超快

开关和生物等方面也都有着广泛的应用^[3-6]. 在众多的一维纳米材料中, 银纳米线和纳米带由于具有更加优良的导电性和导热性, 以及在不同环境下的高

Received: December 26, 2007; Revised: January 29, 2008; Published on Web: March 24, 2008.

* Corresponding author. Email: hmzou@whu.edu.cn; Tel: +8627-68752481-8435.

国家自然科学基金(50171048)资助项目

稳定性而得到广泛的应用. 另外, 银在催化、声学、成像等方面的功能更增强了银纳米线和纳米带的潜在应用前景.

目前, 合成一维结构纳米金属的方法主要有两种, 模板法和液相法. 模板法主要是利用氧化铝纳米孔洞^[7]、离子径迹模板^[8]、碳纳米管^[9]、DNA^[10]、有机纳米管阵列^[11]等材料的孔洞, 在其中生长金属纳米线或者纳米棒. 最近出现了很多通过液相法合成金属纳米线的方法, 例如, Murphy 等人^[12,13]提出了一种添加溴化烷基甲基铵(ATAB)和氯化十六烷基吡啶活性剂的, 有种子的合成金纳米棒的方法; 以及在酸性溶液中不添加活性剂和种子的条件下合成银纳米线的方法^[14]. Sun 等人^[15-18]在添加聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的情况下, 加种子和不加种子两种条件下都合成了产量高, 长径比大的银纳米线. 合成的银纳米线都是以{111}晶面为孪晶面的五次孪晶, 纳米线长轴方向为<110>, 五个侧面为{100}面^[19-21].

目前, 对于五次孪晶纳米线的生长机理还没有一致的认识^[22,23]. 一种观点认为生长液中的有机分子的选择性吸附阻止了金属原子增加到这些特定的晶面上, 从而限制了纳米线沿这些晶面(如 Ag 的{100}面)的法线生长. 一般认为五次孪晶 Ag 纳米线沿{111}面生长, 结果使纳米线的长轴沿<110>方向^[17]. 也有实验表明 Ag 纳米线沿着与其长轴<110>方向垂直的{110}面生长^[20]. 第二种观点认为高浓度的表面活性剂形成微胞(micells), 这种微胞成为金属晶体生长的准硬模板^[13]. 第三种观点认为面心立方金属中的孪晶面的存在和取向导致了纳米颗粒和纳米线的各向异性生长^[23].

为了进一步研究五次孪晶 Ag 纳米线的生长机理, 本文运用 Sun 提出的多羟基还原法^[15], 在添加 PVP 的溶液中合成了银纳米线; 运用透射电子显微技术和光吸收谱对不同的摩尔比 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)$ 和不同的搅拌条件下制备的纳米线进行了对比研究; 同时对制备过程中产生的纳米线的塑性变形和缺陷进行了研究.

1 实验部分

1.1 样品制备

实验采用 99.8% 的 AgNO_3 , 99.8% 的乙二醇和 PVP K_{30} .

首先, 配制 2.5 mL 浓度为 $0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 乙二醇溶液, 和 2.5 mL 浓度为 $0.27 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PVP

乙二醇溶液, 再将两者混和, 此时摩尔比 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=3:1$. 然后, 将 5 mL 乙二醇在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 1.5 h, 去除里面微量的水. 最后, 将第一步配制的 AgNO_3 和 PVP 混和溶液在 6 min 内逐滴均匀加入已加热的乙二醇溶液中, 并保持溶液温度一直恒定在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$, 加热 60 min. 以上实验的加热都是在配备有冷凝回流的油浴装置中进行.

为了测试 PVP 浓度以及搅拌对银纳米线生长机理的影响, 我们还改变了第一步配制的混和溶液, 采用 3 mL 浓度为 $0.085 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 乙二醇和 3 mL 浓度为 $0.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PVP 乙二醇溶液, 使得 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=1.5:1$. 另外, 从滴加混和溶液开始, 在有磁力搅拌和无搅拌条件下做了与上相同的实验. 样品的取样分别从滴入混和溶液开始的 6、12、15、60 min 进行.

1.2 样品的观察

首先将取样的溶液样品在离心机中分离出纳米线, 然后在丙酮中超声分散后滴到微栅上, 在大气中干燥后, 在透射电子显微镜 JEOL JEM-2010 (HT) 和 JEOL JEM-2010FEF(UHR) 中进行形貌观察、选区电子衍射和高分辨透射电子显微学(HRTEM)分析, 透射电子显微镜的加速电压均为 200 kV. 用 Varian Cary500 双光束测谱仪在室温下对溶液样品进行光吸收谱测量, 光谱范围从 350–1200 nm.

2 结果与讨论

2.1 五次孪晶纳米线的观察

图 1 是 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=3:1$ 并有磁力搅拌下合成的纳米线的 TEM 图像. 图 1(d) 中的左右两图是对同一根银纳米线沿长轴旋转 18° 前后的形貌像. 从图中可以看出在有表面活性剂 PVP 存在的条件下, 用多羟基化合物法合成的银纳米线很直, 粗细均匀, 并有针尖型的头部. 与图 1(d) 中沿长轴旋转 18° 前后对应的纳米线的选区电子衍射图分别示于图 1(a) 和 1(b). 这些衍射花样均可用面心立方点阵进行标定, 说明制备出的银纳米线具有面心立方的晶体结构. 而且, 图 1(a) 和 1(b) 所示的每幅衍射花样并不仅仅对应于一套面心立方结构的衍射花样, 它们都各自包含了两套不同带轴的面心立方结构的衍射花样. 图 1(a) 由 $[001]$ 和 $[\bar{1}12]$ 两个带轴衍射花样叠加而成, 图 1(b) 由 $[1\bar{1}0]$ 和 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 两个带轴衍射花样叠加而成. 按照面心立方晶体旋转五次孪晶纳米线结构模型^[19-21], 纳米线的长轴沿着 $[110]$ 方向, 横截面见图 1(c), 是

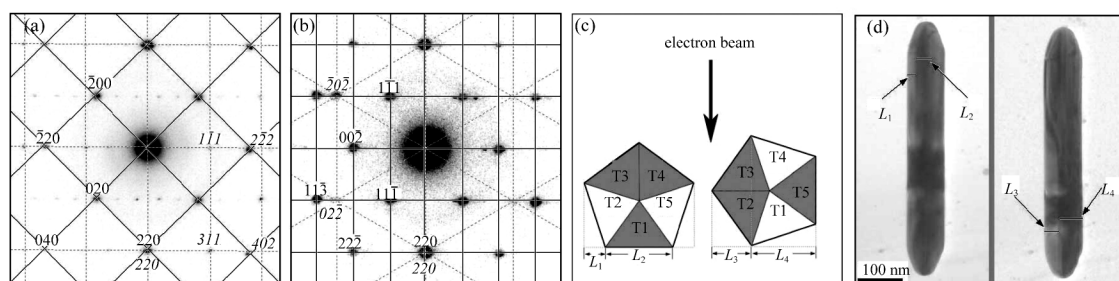


图1 纳米线的TEM结构分析

Fig.1 TEM analysis of nanowires

(a) and (b) electron diffraction patterns in which the spots with upright indexes belong to one zone axis pattern, while the spots with italic indexes to another pattern; (c) the model showing the transverse section of the penta-twinned nanowire, in which the shadow parts denote the subunits which make contribution to the diffraction patterns; (d) TEM images of the nanowire before and after rotating 18° from its long axis.

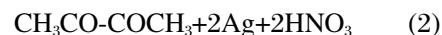
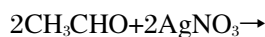
等边五角形.五角形的边代表纳米线的五个 $\{100\}$ 侧面,五角形的中心到顶点的连线代表五个 $\{111\}$ 孪晶面,将纳米线分成五个独立的子晶体 T1、T2、T3、T4 和 T5,互相之间由 $\{111\}$ 孪晶面联系.当电子束方向沿着图 1(c)中的左图所示方向入射到纳米线上时,电子束的方向正好沿着子晶体 T1 的 $[001]$ 方向,以及 T3(T4)的 $[\bar{1}12]$ ($[1\bar{1}2]$)方向,因此出现了图 1(a)中 $[001]$ 带轴与 $[\bar{1}12]$ 带轴两套电子衍射图的叠加.绕着长轴方向旋转约 18° 后,如图 1(c)右图所示,入射电子束平行于子晶体 T5 的 $[1\bar{1}0]$ 方向,以及子晶体 T2 (T3)的 $[1\bar{1}\bar{1}]$ ($[\bar{1}1\bar{1}]$)方向.与此对应地,图 1(b)由 $[1\bar{1}0]$ 和 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 两个带轴的衍射图叠加而成.这说明合成的银纳米线具有五次孪晶结构^[19-21].另外,由于银纳米线的多次孪晶结构,也增加了产生二次衍射的几率.图 1(a)中的一些原来不满足 Bragg 反射的位置上出现了较弱的斑点(如图 1(a)中不在两套格子结点处的弱斑点),就是由二次衍射产生的.

对图 1(d)所示纳米线的形貌像的分析也可证实上述理论模型的正确性.由于在投影方向纳米线不同部位的厚度不同引起明暗程度的不同,可以观察到沿着纳米线的长轴方向的亮暗区域的厚度分界线.测量亮暗区域的宽度,左图 L_1, L_2 分别为 15.65 和 49.76 nm, $L_1/L_2=0.32$,右图的 L_3, L_4 分别为 33.41 和 51.18 nm, $L_3/L_4=0.65$.从图 1(c)的理论计算得到 $L_1/L_2=\cos 72^\circ=0.31$, $L_3/L_4=\cos 54^\circ/\cos 18^\circ=0.62$.实验值与理论值符合得相当好.实验值和理论值的微小误差可能来源于实际的纳米线并不是正五角形引起的.这也进一步说明本实验制备的 Ag 纳米线具有 5 次孪晶结构.

2.2 纳米线的生长机理

纳米颗粒和纳米线的银原子来源于以下的化学

反应:



在 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=3:1$ 加搅拌的实验条件下,进行了分时段取样的 TEM 观察和光吸收谱测试.图 2(a)、(b)、(c)和(d)分别对应反应时间为 6、12、15 和 60 min 的 TEM 照片.在 6 min 时, PVP 和 AgNO_3 的混和溶液刚好完全加入到乙二醇溶液中,此时,溶液中的 Ag^+ 被乙二醇部分还原成纳米颗粒,如图 2(a)所示,除了纳米颗粒没有纳米线或者纳米棒产生.图 2(a)中的银纳米颗粒分两种.一种是图 2(a)右下角的尺寸小于 5 nm 的小颗粒,来源于均匀形核;另外一种是该图左上角尺寸约 20 nm 的颗粒,来源于非均匀形核.这后一种以被还原出的自身的纳米团簇或者小纳米颗粒作为生长核心的非均匀形核称为自作种非均匀形核.通过 Ostwald 熟化过程^[24],溶液中的小于 5 nm 的银纳米颗粒会逐渐溶解到溶液中,并长到大颗粒或者纳米线上.反应时间为 12 min 的图 2(b)中还有一些这样的小颗粒,到 15 min 的图 2(c)中只能看到很少一些,再到 60 min 时(图 2(d))已经完全看不到了,说明这些小颗粒已经完全溶解了.图 2(b)中的插入图是单个纳米颗粒的放大图,可以看出其五边形轮廓.从 15 到 60 min,纳米线的直径从 36 nm 增加到 80 nm,而长度却由约 0.6 μm 剧增到约 8 μm ,说明纳米线生长过程中主要沿着纵向生长.另外从图 2(c)和 2(d)中的插入的头部放大图可以看出,这两个时刻纳米线的头部形状并未变化,如图所示的面夹角值 54° 与 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 的面夹角理论值符合得很好,说明纳米线的头部为 $\{111\}$ 面包裹而成.因此可以认为纳米线的生长是从五次孪晶颗

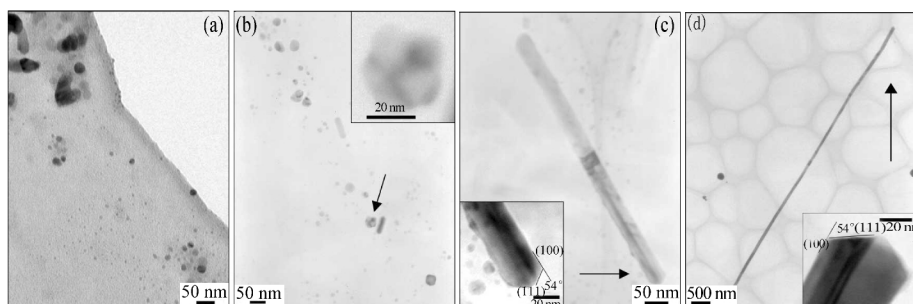


图2 在不同时间段取得的样品的 TEM 像

Fig.2 TEM images for samples taken at various times

t/min: (a) 6, (b) 12, (c) 15, (d) 60. The insets in (b–d) are the magnified images of the nanoparticles and the tips of nanowires indicated by arrow respectively.

粒开始, 保持呈五次对称的由{111}面围成的锥形头部形状不变, 沿着<100>方向快速生长. 这一生长过程和 Sun 等^[17]文中提到的完全一致: 为了使表面能最小, 当颗粒尺寸达到临界值时, 往往形成具有五次对称的多次孪晶颗粒; 这种由{111}面包裹形成的十面体颗粒的锥形头部的孪晶界面处存在点阵畸变, 很容易吸引溶液中还原出来的银原子在这里结晶并逐渐向周围扩展, 从而沿着五次轴方向生长成纳米棒; 继而又由于 PVP 对纳米棒不同表面的选择性吸附, 即 PVP 对{100}面强吸附, 对{111}面弱吸附, 使得棒的五个侧面{100}受到 PVP 的强烈吸附包裹而钝化, 难于吸引银原子在该面上生长, 从而导致纳米棒不能横向长粗, 同时在弱吸附 PVP 的两端的各五个{111}面处, 银原子反而能被吸附而快速生长成为长的纳米线.

图3所示的吸收光谱也证实了从纳米颗粒到线的生长过程. 为了分辨不同时间段吸收谱峰位的相对移动, 将所有410 nm附近的峰强度进行了归一化处理, 410 nm左右对应于纳米颗粒的等离子共振吸收峰位. 从图中可以看出, 从6、12到15 min, 纳

米颗粒的峰位由413 nm红移到431和462 nm, 说明纳米颗粒逐渐长大. 60 min时轻微蓝移到446 nm, 这是由于长纳米线的横向等离子共振峰(380 nm左右)叠加引起的^[18]. 同时在6和12 min时, 在600至1200 nm波段, 吸收明显下降, 而15和60 min时, 吸收虽然下降, 但是相对前面两个时段已经有了很大的增强, 其原因是由于生成的纳米线或者纳米棒的纵向等离子共振吸收的缘故. 虽然在12 min时候已经有纳米棒生成, 然而由于棒短, 并且产量低, 使得在大于600 nm的长波段没有出现吸收增强. 由12到15 min的3 min时间里长波段的吸收明显增强, 说明在这3 min里面纳米棒生长速度最快. 所以溶液只要生成了小短棒, 沿着棒的长轴生长成纳米线的速度是很快的.

为进一步研究纳米线生长机理, 改变合成纳米线的工艺, 即采用不同的摩尔比 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)$ 和搅拌条件, 研究其对纳米线生长的影响. 图4给出了不同实验条件下合成的三种典型的头部形状的纳米线的 TEM 照片. 图4(a)中的纳米线头部 A, 如其插图中的放大图所示, 测量得到的形成锥形头

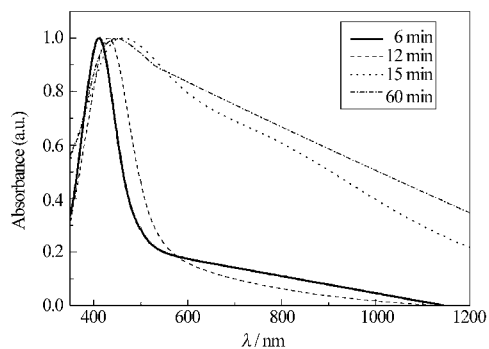


图3 不同取样时间溶液样品的光吸收谱

Fig.3 Optical absorption spectra for samples obtained at various times after reaction

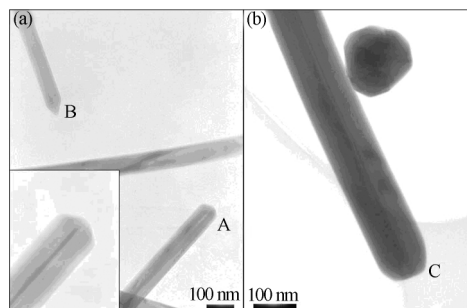


图4 三种不同头部形状纳米线的 TEM 图

Fig.4 TEM images of nanowires with three kinds of tips

(a) two kinds of sharp tips; (b) flat tip. The inset in (a) is the magnified image of the tip of nanowire A.

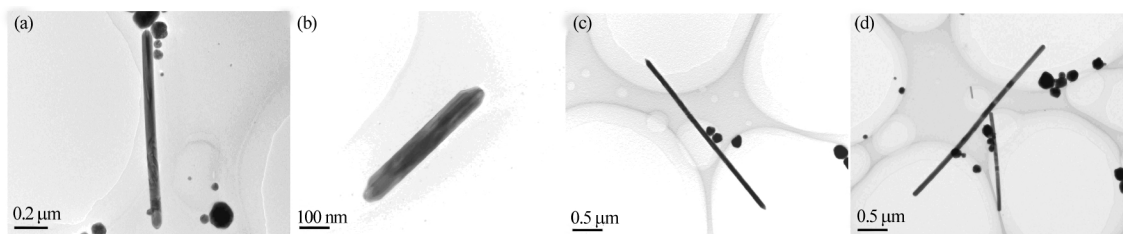


图5 不同的摩尔比 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)$ 和有无搅拌条件下的纳米线(棒)的 TEM 观察

Fig.5 TEM observations for samples obtained with different ratios of $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)$ and agitation conditions

(a) $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=3:1$, without agitation; (b) $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=3:1$, with agitation; (c) $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=1.5:1$, without agitation; (d) $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=1.5:1$, with agitation

部的面与纳米线的侧面间夹角为 54° , 与 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 的面夹角理论值相符. 而头部形状 B 更尖, 不满足 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 面夹角关系, 其可能的原因是纳米线的 $\{111\}$ 面过度生长引起的. 与此类似的 Au 纳米棒的过度生长已有报道^[25]. 与图 4(a)不同的是, 图 4(b)给出的纳米线头部 C 是平头形状, 结合图 1 所示的电子衍射花样, 垂直于纳米线生长方向的是 $\{110\}$ 面. 因此不同的纳米线头部形状反应了不同的生长机理: 尖形头部是由 $\{111\}$ 面包裹而成的锥形生长或者过度生长而成, 而平头的则是 $\{110\}$ 层状生长形成的.

图 5 为不同实验条件下合成的纳米线的 TEM 照片. 合成时间都是 60 min. $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=3:1$ 时, 未加搅拌和加搅拌条件下合成的纳米线的 TEM 照片分别示于图 5(a)和图 5(b); $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=1.5:1$ 时, 未加搅拌和加搅拌条件下合成的纳米线的 TEM 照片分别示于图 5(c)和图 5(d). 通过对每种实验条件下合成的 20–40 根纳米线头部形状的 TEM 照片的观察与统计, 在图 5(a–d)对应的实验条件下, 尖形头部纳米线所占的百分比分别为 76%、54%、94%和 69%.

关于摩尔比 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)$ 的影响, 从纳米线头部形状的统计结果看, 无搅拌条件下尖形头部纳米线分别为 76% ($n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=3:1$) 和 94% ($n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=1.5:1$), 有搅拌条件下尖形头部纳米线分别为 54% ($n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=3:1$) 和 69% ($n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=1.5:1$), 说明 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)$ 比较小有利于 $\{111\}$ 面围成的锥形头部形状不变的生长模式. 从图 5(a)和(c)对比可以看出, 相同的搅拌条件下, 摩尔比 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)$ 越小, 纳米线越容易长长, 并且从放大的头部形状可知, 头部也越尖. 这是由于虽然 PVP 对纳米线头部的五个 $\{111\}$ 面弱吸附, 但仍存在一定的吸附能力. 当降低了 $n(\text{PVP}):$

$n(\text{AgNO}_3)$ 的值以后, PVP 对头部包裹相对更弱. 使得纳米线头部的 $\{111\}$ 孪晶高能区域, 即为了弥合相邻子晶体间 1.48° 的间隙而产生的弹性应变区, 更容易吸引溶液中的银原子^[17], 从而加快了纳米线的生长速度, 使得纳米线更长.

关于搅拌对纳米线生长的影响: 从纳米线头部形状的统计结果看, 当 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=3:1$ 时, 无搅拌和有搅拌条件下得到的尖形头部纳米线分别为 76%和 54%, 当 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)=1.5:1$ 时, 无搅拌和有搅拌条件下得到的尖形头部纳米线分别为 94%和 69%, 说明搅拌不利于 $\{111\}$ 面围成的锥形头部形状不变的生长模式. 从图 5(a)和(b), 以及(c)和(d)中的纳米线的形状的对比可以看出, 加搅拌后生成的纳米线的长度更短, 头部更平. 如图 5(b)中的纳米线的头部接近平面, 从图 1(a)、(b)电子衍射图的标定可知此头部平面是 $\{110\}$ 面. 一般认为对于面心立方晶体, 密排面 $\{111\}$ 的表面能最小, 一个 Ag^+ 离子从溶液转移到 $\{111\}$ 面上释放的能量最多, 因而最稳定. 在 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 晶面中, $\{110\}$ 的表面能最大, 稳定性最低^[20,22]. 磁力搅拌使纳米线尖端附近液体的流动加剧, 破坏了纳米线沿最稳定的 $\{111\}$ 面长大的过程, 而改为沿稳定性较差的 $\{110\}$ 面生长, 从而出现图 5(b)中的平头形状的纳米线. 而图 1(d)中的梯形头部, 则是由五个 $\{111\}$ 面包裹成的锥形生长和垂直于生长方向的 $\{110\}$ 面层状生长相互竞争引起的. 因此, 综合以上两种因素, 当摩尔比 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)$ 的比值低, 不加搅拌时, 最容易生长出如图 5(c)所示的长而尖的纳米线.

2.3 纳米线折点的分析

在银纳米线的 TEM 观察中, 发现很多长的纳米线发生了弯折, 见图 6. 在文献[20]中也观察到了类似的纳米线弯折, 他们的结论是由于纳米线生长方向的变化产生的, 或者是短的纳米棒连成长的纳

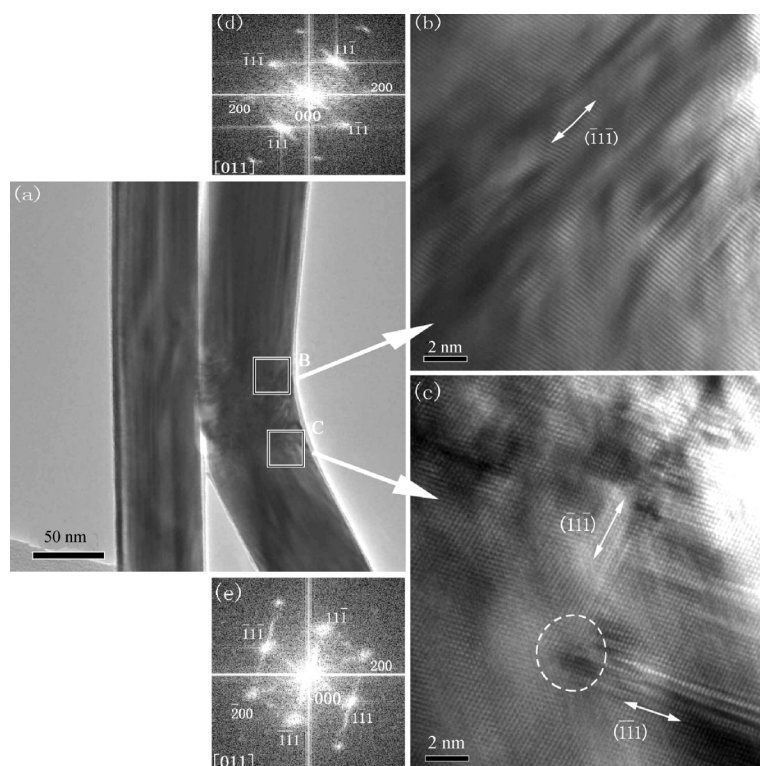


图6 弯折纳米线的 TEM 像和傅立叶变换谱

Fig.6 TEM images and FFT spectra of a bent nanowire

(a) low magnification TEM image; (b) HRTEM image of region B in (a); (c) HRTEM image of region C in (a); (d) FFT spectrum of HRTEM image (b); (e) FFT spectrum of HRTEM image (c)

米线的连接点. 从图 6(a)低倍的纳米线 TEM 照片可以看出, 在纳米线弯折点的附近存在很明显的黑白交替的衬度, 这种衍射衬度是由于缺陷引起的. 图 6 (b)和 6(c)所示的高分辨电子显微像分别对应于图 6 (a)中 B 和 C 所指的方形区域. 图 6(d)和 6(e)分别为图 6(b)和图 6(c)的傅立叶变换谱. 从图 6(e)可以看出, 沿着 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]^*$ 和 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]^*$ 倒易矢量方向有明锐的衍射条纹, 这些条纹是由层错产生的. 在图 6(c)所示的高分辨电子显微图像中可看到双箭头表示的 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 层错面. 这两个层错的领先的部分位错在虚线圆圈所示位置相遇, 形成梯杆位错. 梯杆位错和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 及 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上的层错一起组成 Lomer-Cottrell 位错锁(Lomer-Cottrell barrier). 类似的, 在图 6(d)所示的傅立叶变换谱中则只看到了沿着 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]^*$ 方向的条纹, 结合图 6(b)所示的高分辨电子显微像, 表明在其中存在着大量的如双箭头所示的 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面的层错. 以上的结果说明在纳米线的弯折处存在大量的层错和位错, 这些缺陷是纳米线在制备过程中受外力作用下发生塑性形变产生的.

图 7 是另一个银纳米线折点区域的 TEM 照片.

图 7(b)对应于图 7(a)中心区域的高分辨电子显微像, 对 A、B、C、D 区域的高分辨电子显微像进行傅立叶变换可知它们的取向(垂直于纸面的方向)分别是 $[\bar{1}\bar{1}4]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}1]$. 从 A、D 区域取向的不

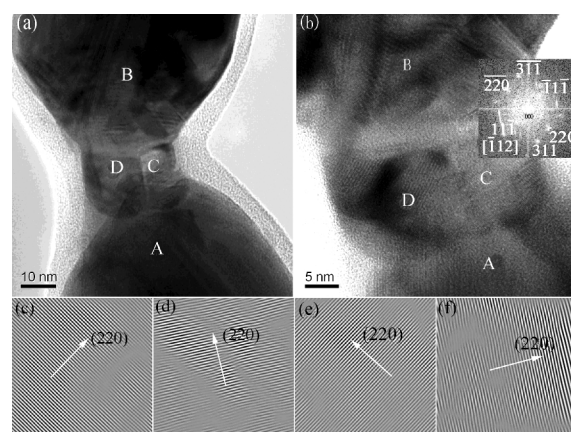


图7 弯折纳米线的 TEM 像和傅立叶过滤像

Fig.7 TEM images and FFT filtered images of a bent nanowire

(a) low magnification TEM image; (b) HRTEM image of the bending region, where the insert shows the FFT spectrum of the area C; (c-f) FFT filtered images of the areas A, B, C, D, respectively

同的晶向指数可以说明折断的纳米线不仅仅在纸面内发生了转动,而且在其他方向也发生了扭曲.图7(b)中的插图是C区的傅立叶变换谱,用过滤器选择($\bar{2}20$)和(220)衍射斑点进行反傅立叶变换可以得到显示面分布的傅立叶过滤像(Fourier filtered image),如图7(e)所示,其中的晶面条纹是面条纹.用同样的方法可以得到A、B、D区域的晶面的傅立叶过滤像(c)、(d)、(f).从箭头对应的面法线方向可以看出,这四个区域的取向均不相同.A、B对应于原为一根的纳米线断开的两段的头部,而C、D则是新生长出的银纳米晶粒.因此在纳米线受外力弯折的过程中,不仅有图6所示的缺陷产生,而且常常会有附着在纳米线断口处的新颗粒产生.其原因可能是经大变形的塑性变形而断裂的断口处,原子严重偏离平衡位置而处于高能态^[20],新的晶核在此处形成有利于总体自由能的降低.

3 结论

通过多羟基化合物方法在添加表面活性剂PVP的溶液中合成了多次孪晶银纳米颗粒和五次孪晶纳米线.

(1) TEM的形貌像和衍射花样证明合成的纳米线或者纳米棒具有五次孪晶结构.

(2) 通过对不同的摩尔比 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)$,以及在有搅拌和无搅拌条件下制备的纳米线的TEM和光吸收谱研究,提出了这种制备过程中不仅存在由五个{111}晶面包裹成的锥形生长,而且有与之竞争着的垂直于生长方向的{110}晶面层状生长.在低摩尔比 $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3)$ 和无搅拌时更容易合成出长而尖的纳米线,在高摩尔比和加有搅拌的条件下长出的纳米线短并且头部很平.

(3) 对弯曲的纳米线的观察发现,弯曲形变过程中纳米线内产生了大量的层错和位错;新的Ag晶体容易在纳米线折断产生的新鲜断口处形核长大.

References

- Favier, F.; Walter, E. C.; Zach, M. P.; Benter, T.; Penner, R. M. *Science*, **2001**, *293*: 2227
- Cui, Y.; Wei, Q. Q.; Park, H. K.; Lieber, C. M. *Science*, **2001**, *293*: 1289
- Han, J. B.; Chen, D. J.; Ding, S.; Zhou, H. J.; Han, Y. B.; Xiong, G. G.; Wang, Q. Q. *J. Appl. Phys.*, **2006**, *99*: 023526
- Wang, Q. Q.; Han, J. B.; Gong, H. M.; Chen, D. J.; Zhao, X. J.; Feng, J. Y.; Ren, J. J. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*: 2405
- Wang, Q. Q.; Han, J. B.; Guo, D. L.; Xiao, S.; Han, Y. B.; Gong, H. M.; Zou, X. W. *Nano Lett.*, **2007**, *7*(3): 723
- Ding, S.; Wang, X.; Chen, D. J.; Wang, Q. Q. *Optics Express*, **2006**, *14*(4): 1541
- Zhang, S. H.; Xie, Z. X.; Jiang, Z. Y.; Xu, X.; Xiang, J.; Huang, R. B.; Zheng, L. S. *Chem. Comm.*, **2004**: 1106
- Yao, H. J.; Liu, J.; Duan, J. L.; Hou, M. D.; Sun, Y. M.; Mo, D.; Chen, Y. F.; Xue, Z. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*(4): 489 [姚会军, 刘杰, 段敬来, 侯明东, 孙友梅, 莫丹, 陈艳峰, 薛智浩. 物理化学学报, **2007**, *23*(4): 489]
- Zhang, Y.; Dai, H. J. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *77*(19): 3015
- Braun, E.; Eichen, Y.; Sivan, U.; Ben-Yoseph, G. *Nature*, **1998**, *391*: 775
- Hong, B. H.; Bae, S. C.; Lee, C. W.; Jeong, S.; Kim, K. S. *Science*, **2001**, *294*: 348
- Busbee, B. D.; Obare, S. O.; Murphy, C. J. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*(5): 414
- Gao, J. X.; Bender, C. M.; Murphy, C. J. *Langmuir*, **2003**, *19*: 9065
- Caswell, K. K.; Bender, C. M.; Murphy, C. J. *Nano Lett.*, **2003**, *3*(5): 667
- Sun, Y. G.; Xia, Y. N. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*(11): 833
- Sun, Y. G.; Yin, Y. D.; Mayers, B. T.; Herricks, T.; Xia, Y. N. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*: 4736
- Sun, Y. G.; Mayers, B.; Herricks, T.; Xia, Y. N. *Nano Lett.*, **2003**, *3*(7): 955
- Sun, Y. G.; Gates, B.; Mayers, B.; Xia, Y. N. *Nano Lett.*, **2002**, *2*(2): 165
- Lisiecki, I.; Filankembo, A.; Sack-Kongehl, H.; Weiss, K.; Pileni, M. P.; Urban, J. *Phys. Rev. B*, **2000**, *61*(7): 4968
- Zhang, S. H.; Jiang, Z. Y.; Xie, Z. X.; Xu, X.; Huang, R. B.; Zheng, L. S. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*: 9416
- Johnson, C. J.; Dujardin, E.; Davis, S. A.; Murphy, C. J.; Mann, S. *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*: 1765
- Elechiguerra, J. L.; Reyes-Gasga, J.; Yacaman, M. J. *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*: 3906
- Lofton, C.; Sigmund, W. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*: 1197
- Roosen, A. R.; Cater, W. C. *Physica A*, **1998**, *261*: 232
- Song, J. H.; Kim, F.; Kim, D.; Yang, P. D. *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*: 910
- Leach, A. M.; McDowell, M.; Gall, K. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*: 43