

## 硅表面纳米银团簇的氧助迁移行为

焦 健<sup>1</sup>, 潘明虎<sup>2</sup>, 薛其坤<sup>2</sup>, 包信和<sup>1</sup>

(1 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023;

2 中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

**摘要:** 采用原位扫描隧道显微镜研究了 Si(111)-7 ×7 表面蒸镀纳米银团簇的迁移行为以及氧气氛的促进作用. 在覆盖度较低的情况下, 蒸镀的银原子在 Si(111)-7 ×7 表面形成具有规整三角形结构单元的有序银团簇, 它们主要占据在 Si(111)-7 ×7 表面有位错的半单胞内. 在氧的存在下, 形成的结构单元在硅表面发生迁移, 并逐渐团聚成无明显结构特征的大粒子. 原位观察结果表明, 在连续扫描过程中, 团聚后的大粒子在氧覆盖的硅表面也会发生迁移, 最后稳定在硅表面原子氧吸附位周围. 进一步的观察发现, 硅表面银团簇的存在对随后氧的吸附状态具有明显的影响. 这些结果为解释纳米银团簇在 SiO<sub>2</sub> 表面具有独特的催化性能提供了依据.

**关键词:** 扫描隧道显微镜, 二氧化硅, 银团簇, 迁移, 吸附氧

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

## Oxygen-Induced Migration of Ag Nano-clusters on Si(111)-7 ×7 Surface

JIAO Jian<sup>1</sup>, PAN Minghu<sup>2</sup>, XUE Qikun<sup>2</sup>, BAO Xinhe<sup>1\*</sup>

(1 State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2 State Key Laboratory of Surface Physics, Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** The oxygen-induced migration of Ag clusters on Si(111)-7 ×7 surface was observed by *in-situ* STM. All experiments were carried out in UHV system. The Si(111)-7 ×7 surface was obtained by directly heating to 1200 °C for several times. At the beginning of Ag clusters growth on the Si(111)-7 ×7 surface, Ag clusters formed the uniform and well-ordered arrays on the surface. The monomers, dimers and clusters of Ag were observed. After exposure to oxygen, some Ag clusters vanished and conglomerated into bigger clusters. As known, there are two kinds of adsorbed oxygen species on the Si surface, ad-ins and ins-ins. The Ag clusters appear to move easily on the surface until being trapped by adsorbed atomic oxygen and pinned around the adsorbed oxygen. It was confirmed that the migration of Ag clusters is caused by oxygen decoration. The statistical results show that the Ag clusters diffuse much easily on partly oxidized Si(111)-7 ×7 surface than on Si(111)-7 ×7 surface. It was also found that the strong interaction between Ag cluster and adsorbed oxygen species causes a distinct change of the property of adsorbed oxygen, *i. e.* a change of surface ins-ins oxygen into ad-ins oxygen species, reflecting the role of substrate at room temperature.

**Key words:** scanning tunneling microscope, silica, silver cluster, migration, adsorbed oxygen

银是一种被广泛应用的部分氧化催化剂, 氧气与银表面的相互作用是相关催化反应中涉及到的一个重要步骤. 迄今为止, 人们已对银催化氧化涉及

到的诸如银催化剂的结构效应、银粒子的尺寸效应以及氧吸附性能等进行了广泛深入的研究, 获得了一些非常有意义的结果<sup>[1,2]</sup>. 研究表明, 催化

收稿日期: 2002-10-10. 第一作者: 焦 健, 男, 1976 年生, 硕士研究生.

联系人: 包信和. Tel: (0411)4686637; Fax: (0411)4694447; Email: xhbao@dicp.ac.cn.

的催化性能不仅与活性组分银的状态有关,而且与载体的特性有关.在一氧化碳选择氧化反应中, $\text{SiO}_2$ 被证实是银催化剂的最好的载体,且其催化性能明显受到对 $\text{SiO}_2$ 载体预处理方法的影响<sup>[3]</sup>.本实验从模型催化剂入手,通过研究银粒子在模型硅表面的沉积、迁移,以及银与硅表面的相互作用,考察 $\text{SiO}_2$ 负载的纳米银催化剂的稳定性及其对涉氧反应的催化性能.

## 1 实验部分

实验在Omicron多功能超高真空系统中进行,真空系统的基压为3 nPa.系统装配有高温扫描隧道显微镜(Omicron VT型SPM)、俄歇电子能谱、低能电子衍射和金属蒸镀源.STM的针尖由电化学腐蚀钨丝的方法制成.依据已有的报道,银原子在 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面生长的初期可以自组装成为粒子大小均一的银团簇,规整的 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面很容易吸附氧;银团簇与硅表面吸附氧之间的相互作用可以部分反映出银团簇与 $\text{SiO}_2$ 载体之间的相互作用.本实验选取 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面作为模型催化剂的基底,采用电阻直接加热方法将切割好的 $\text{Si}(111)$ 面(1.5~3.09 cm,掺杂p型半导体)样品反复闪脱到约1 200 K,直到能获得完美的 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面.采用加热装有银颗粒的钨篮以实现金属银粒子的控制沉积,加热电压2.1 V,电流14.0 A.根据蒸镀时间和束流控制金属银在表面的覆盖度.为了避免扫描过程中隧穿电子对实验的影响,实验所用的扫描电压均不大于2.0 V.

## 2 结果与讨论

### 2.1 银原子簇在 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面的生长

室温下,银在 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面的生长遵循Stranski-Krastanov(S-K)模式<sup>[4]</sup>.扫描隧道电子显微研究发现,在银覆盖度较低(约0.01单层)的情况下,银原子在 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面形成表现形貌为三角形的结构单元,这些结构单元主要(>90%)占据在有位错的半单胞内;增加银的覆盖度时,三角形结构单元在表面发生迁移,逐渐形成没有明显结构特征、具有较高扫描隧道电子发射(亮度较高)的大簇团;继续增加银的覆盖度,这些团簇互相连接起来,最终在表面形成浸润层.一些研究结果证实,在Ag/Si体系中,这种占据在半单胞中的三角形结构单元与Pb在 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面的行为有很强的类

似性<sup>[5]</sup>.在这些三角形结构单元中都只包含一个金属原子.在一定的温度下,这个金属原子在半单胞内的不同原子位上不停地跳跃,在一定的STM探测速度下,得到的结果表现上表现为连续的三角形结构.

### 2.2 吸附氧对纳米银团簇迁移行为的影响

STM研究结果表明,纳米银团簇在氧气气氛中会发生Ostwald团聚<sup>[3]</sup>.图1(a)和(b)进一步表明,硅表面被少量Ag覆盖(0.01单层)后,暴露在氧气气氛中会导致硅表面三角形的银结构单元迅速减少,同时伴随有较大的银团簇形成.随着扫描时间的延长,在硅表面不断出现新的银团簇.原位STM扫描观察到这些团簇具有较高的表面迁移性能.随着扫描的进行,它们大多都在表面发生迁移,最终都稳定在硅表面具有明显的暗点或亮点的特殊位置周围.仔细比较连续扫描的图像不难发现,扫描区域内原为亮点的位置A(图1(b)中放大部分),与团簇偶合后转变成暗点A(图1(c)中放大部分);并且,在负偏压下得到的扫描图像与采用正偏压没有明显的区别(图1(d)中插图).

在扫描过程中,扫描区域内大量新团簇的出现有两种可能的解释:一种可能是吸附氧增强了银原子在硅表面迁移的能力,使分散的金属银粒子聚集形成较大的银团簇;另一种可能是钨针尖表面被氧化形成氧化物,在扫描过程中脱落.为了排除后一种可能,我们在相同的条件下进行了空白对比实验.先将针尖在硅表面某一位置处理干净(迅速改变扫描电压,重复几次直至可以获得稳定的图像),脱除可能的氧化物后,再将针尖移到任意的新鲜表面,连续扫描后,仍然能观测到相同的表面团簇;同时,在相同条件下连续扫描吸附氧气后的硅表面,并没有产生任何表面团簇.这些结果表明,在我们选定的实验条件下,针尖在氧暴露过程中是稳定的,硅表面结构单元的变化和新团簇的形成主要来自银原子的迁移和聚集.

为了进一步确证是吸附氧导致和强化银原子在硅表面的迁移效应,排除在扫描过程中可能存在的针尖诱导因素<sup>[6]</sup>,我们对Ag团簇在洁净Si表面的迁移情况进行了对比观察.将样品在127 K退火5 min,得到与上述新出现团簇大小类似的团簇;在相同的条件下连续扫描20 min,结果如图2所示.在整个扫描过程中,除偶尔会有一两个新团簇出现以外,得到的图像基本保持不变.与暴露在氧气后银

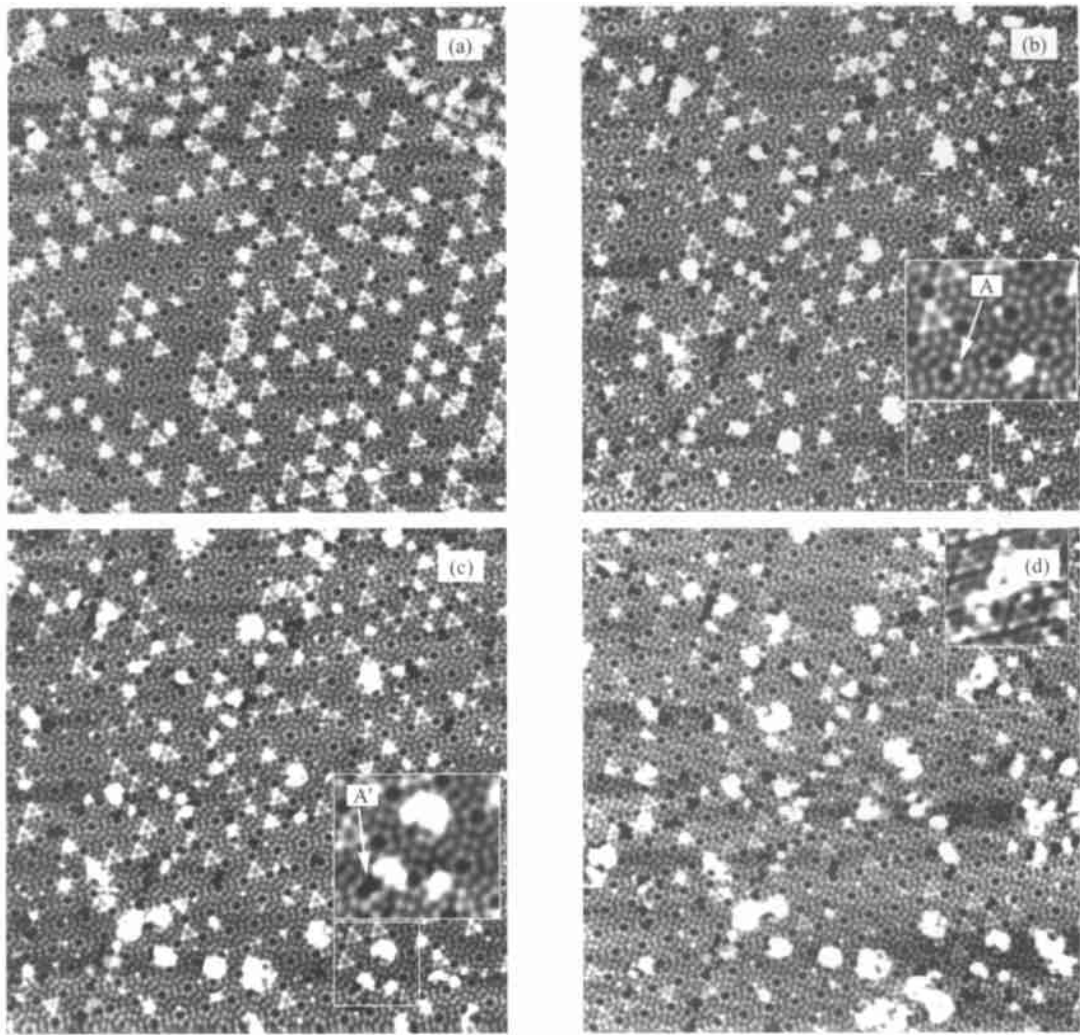


图 1 Si(111)-7 × 7 表面上的银团簇在暴露氧气气氛前后的 STM 图像 (50 nm × 50 nm)

Fig 1 Scanning tunneling microscope (STM) images of Ag clusters on Si(111)-7 × 7 surface

(a) Before exposure to oxygen; (b), (c), (d) After exposure to oxygen (500 nPa, 15 s), scanning continually (2.0 V, 20 pA)

(The drawing ((b), (c), (d)) is enlarged to the insert drawing, and the insert drawing (d)

is obtained under the negative voltage (- 2.0 V, 20 pA)

团簇的迁移行为相比较,这种银团簇的迁移行为可明确归结为 Si(111)-7 × 7 表面吸附氧的强化作用.

众所周知,限制金属原子在硅表面迁移的主要原因是表面存在的扩散能量势垒, Si(111)-7 × 7 表面的两个半单胞之间的能垒约为  $0.75 \text{ eV}^{[7]}$ . 暴露在氧气后,部分硅表面被氧化,形成类似于  $\text{SiO}_2$  中 Si-O 键的结构, ad-ins 和 ins-ins (如图 3 所示). 其中, ad-ins 吸附氧在 STM 图像中表现为暗点,而 ins-ins 吸附氧表现为亮点<sup>[8]</sup>. 对银团簇分布进行统计,以  $N_U$  和  $N_F$  分别表示占据在无位错半单胞和有位错半单胞的银团簇数目,即清洁表面的  $N_U/N_F = 0.4$ ; 暴露在 0.15 ML 氧后,团簇分布发生了显著变化,  $N_U/N_F = 0.6$ . 这一事实说明,氧吸附降低了

银在硅表面的扩散能垒,特别是两个半单胞之间的扩散能垒,使银团簇在表面的迁移成为可能. 在吸附氧的位置,几乎很难分辨银团簇是处于有位错半单胞位置还是无位错半单胞位置.

实验结果表明,不仅硅表面吸附的氧对银团簇的结构和迁移行为有明显的影 响,而且银团簇的存在也改变了氧的吸附状态 (见图 1 (b) 和 (c) 中插图). 在实验条件下,表面银团簇将 ins-ins 吸附态氧转变为 ad-ins 吸附态氧. Martel 等<sup>[9]</sup> 也观测到类似的现象,但他们的解释是氧的 ins 吸附态到分子吸附态的转变,而且这种转变只有在硅表面未解离的分子吸附态的氧的参与下才能进行. 然而,最近的理论和实验都证明,氧的分子吸附并不存在<sup>[8]</sup>. 因

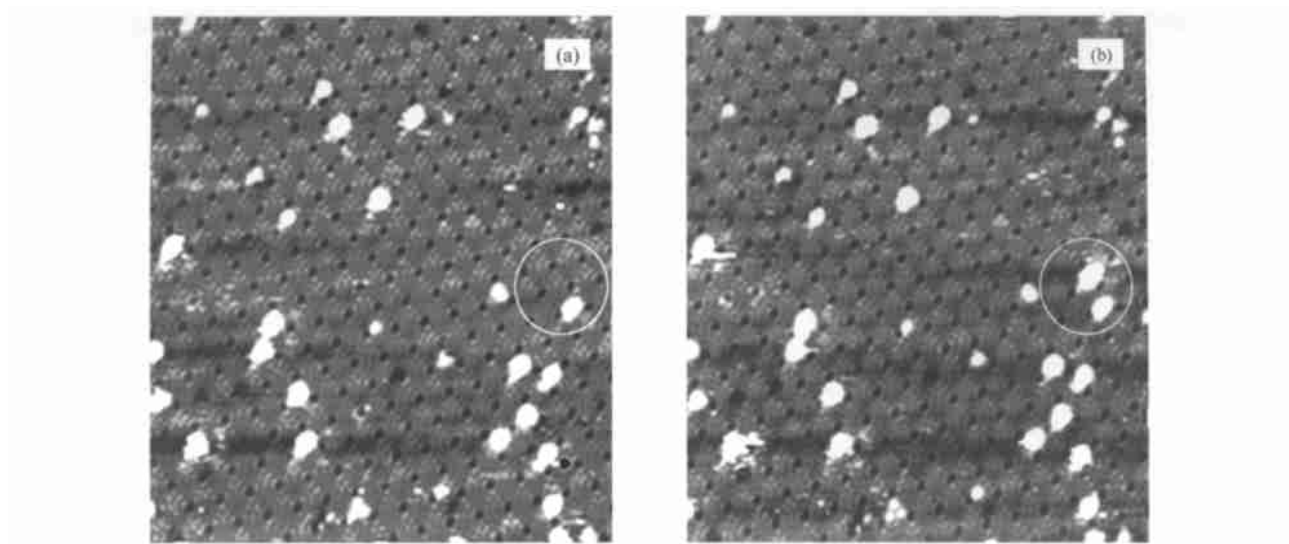


图 2 对 127 °C 下退火的银团簇连续扫描 20 min 的 STM 图像 (45 nm × 40 nm)

Fig 2 STM images of Ag clusters on Si(111)-7 × 7 surface (2.0 V, 20 pA)

(a) Annealed at 127 °C for 5 min, (b) Scanning continually for 20 min

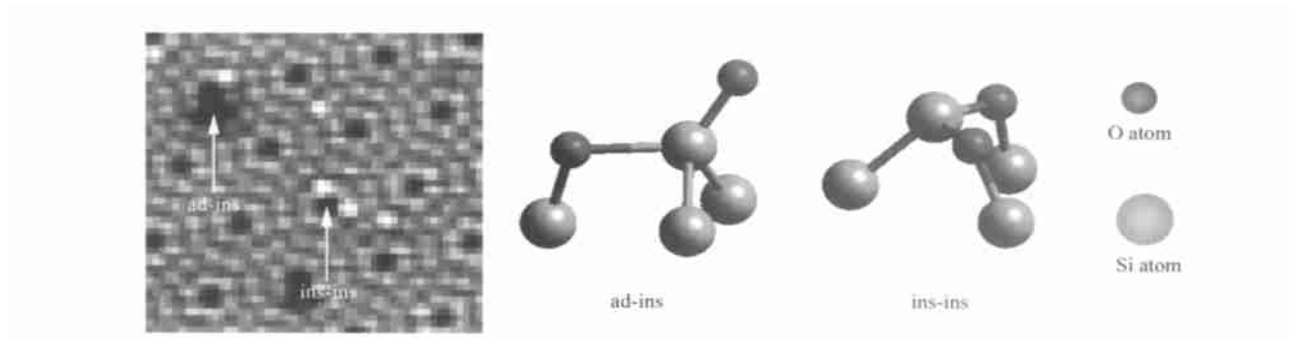


图 3 Si(111)-7 × 7 表面吸附氧物种的 STM 图像及结构 (12 nm × 12 nm)

Fig 3 STM image and structure of oxygen species adsorbed on Si(111)-7 × 7 surface

此,可以认为,在银团簇作用下 STM 图像中由亮点到暗点的转变,是 ins-ins 结构中的一个 ins 键断开而形成 ad 键. 本文发现的纳米金属银与硅表面吸附氧的相互作用,为从理论上解释纳米银粒子在 SiO<sub>2</sub> 表面的锚结行为和催化特性提供了帮助.

### 参 考 文 献

- Bukhtiyarov V I, Carley A F, Dollard L A, Roberts M W. *Surf Sci*, 1997, **381**(2/3): L605
- Lai X, Clair T P St, Valden M, Goodman D W. *Prog Surf Sci*, 1998, **59**(1-4): 25
- 曲振平, 程谟杰, 石川, 包信和. 催化学报 (Qu Zh P, Cheng M J, Shi Ch, Bao X H. *Chin J Catal*), 2002, **23**(5): 460
- Sobotik P, Ost 'adal I, Myslivecek J, Jarolimek T, Lavicky F. *Surf Sci*, 2001, **482-485**: 797
- Jarolimek T, Myslivecek J, Sobotik P, Ost 'adal I. *Surf Sci*, 2001, **482-485**: 386
- Radojkovic P, Schwartzkopff M, Gabriel T, Hartmann E. *Appl Phys A*, 1998, **66**: S701
- Sobotik P, Ost 'adal I, Myslivecek J, Jarolimek T. *Surf Sci*, 2000, **454-456**: 847
- Lee S-H, Kang M-H. *Phys Rev Lett*, 1999, **82**(5): 968
- Martel R, Avouris Ph, Lyo F W. *Science*, 1996, **272**(5260): 385

(Ed WGZh)