文章编号: 1000-5862(2012)02-0111-05

利用脉冲激光沉积技术制备镍纳米颗粒及其生长过程中的应变场模拟

袁彩雷, 张求龙, 江子雄

(江西师范大学物理与通信电子学院, 江西 南昌 330022)

摘要: 利用脉冲激光沉积技术和快速退火成功地制备了镶嵌在非晶 Al_2O_3 薄膜中的 Ni 纳米颗粒, 用高分辨率透射电子显微镜观察到镶嵌在非晶 Al_2O_3 薄膜中的 Ni 纳米颗粒, 用有限元算法系统地模拟了 Ni 纳米颗粒生长过程中的应变场分布. 研究发现: 在 Ni 纳米颗粒的生长过程中, 纳米颗粒受到母体 Al_2O_3 材料的非均匀的偏应变的作用, 而且随着 Ni 纳米颗粒的长大, 纳米颗粒受到母体 Al_2O_3 材料的非均匀偏应变也逐渐增加. 这种非均匀偏应变对于纳米颗粒的晶格结构和形貌有较大的影响, 可以通过调节 Ni 纳米颗粒生长过程中的应变场来实现对 Ni 纳米颗粒界面态的调控, 从而进一步优化 Ni 纳米颗粒的物理性能.

关键词: Ni 纳米颗粒; 应变场; 脉冲激光沉积
中图分类号: O 484.1　　文献标志码: A

0 引言

随着纳米颗粒尺寸的减小, 颗粒的表面积体积比急剧增大, 表面原子占粒子总原子数比例增大, 因此表面态对纳米颗粒性能的影响非常显著[1-3]. 目前, 纳米材料的应用前景引起了科学工作者的高度关注, 已成为新世纪材料科学研究的热点, 并给传统材料产业带来了跨越式发展的重大机遇和挑战[4]. 近 10 年来, 由于磁性纳米颗粒具有非常广阔的应用前景, 对于纳米颗粒材料磁特性的研究已经引起了理论和实验学者的广泛关注[5-7]. 由于磁性纳米颗粒具有尺寸小、表面效应显著, 使其表现出许多不同于常规固体材料的新特性[8]. 金属纳米材料, 如具有铁磁性的金属 Fe、Co、Ni 等, 在磁流体、磁存储媒介、催化作用以及生物医学等科学领域有重要的应用, 因而受到广泛的研究, 特别是 Ni 纳米颗粒, 在磁传感器、信息存储、生物分子分离等领域有着极其重要的应用[9-14]. 目前制备 Ni 纳米颗粒的方法有以下几种物理和化学方法: 高温分解法、阴极真空喷镀法、化学还原法、声化学沉积法等[15-21]. 近几年, 各种尺寸和形状的纳米颗粒的结构的制备及其特性的研究受到了科学工作者广泛的关注, 其中, 成功地制备各种尺寸和形状的纳米颗粒是一重大挑战[22]. 最近, 人们发现镶嵌在介电材料中的纳米颗粒, 在纳米颗粒的生长过程中总是不可避免地伴随着应变场的产生[23-25], 这种应变场会对纳米颗粒的微观结构和形貌产生重要的影响, 进而影响纳米颗粒的物理和化学性能, 如光电磁学性能、催化性能等[26]. 研究工作还发现, 不同尺寸的纳米颗粒在其生长过程中, 受到应变场的分布有很大的不同, 这种应变场的不同对于纳米颗粒的微观结构和形貌都有较大的影响[27]. 但是到目前为止, 对磁性 Ni 纳米颗粒在其生长过程中的应变场分布还缺乏比较系统的研究. 因此, 成功制备镶嵌在介电母体材料中的 Ni 纳米颗粒, 并系统地认识 Ni 纳米颗粒在其生长过程中的应变场分布, 对于磁性 Ni 纳米材料的应用前景有非常重要的意义.

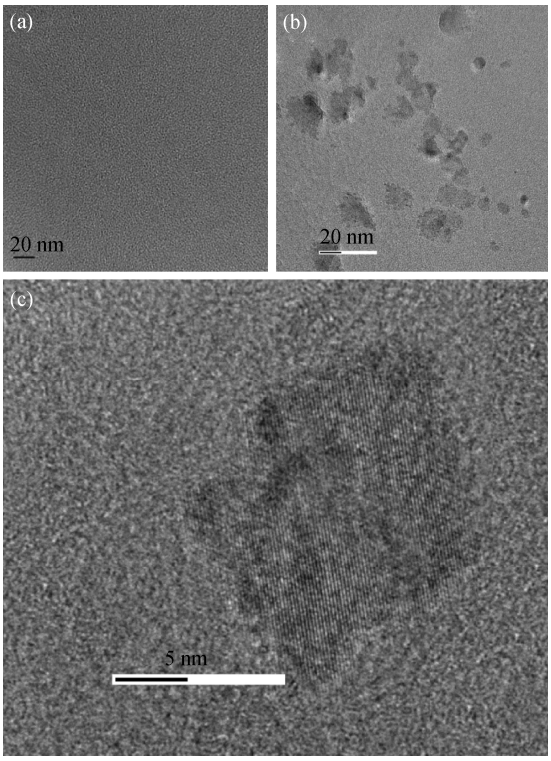
1 实验

利用脉冲激光沉积技术和快速退火制备镶嵌在非晶母体 Al_2O_3 中的磁性Ni纳米颗粒. 在制备过程中,

收稿日期: 2011-12-30
基金项目: 国家自然科学基金(11164008, 11004087)和江西省自然科学基金(2009GQW0007)资助项目.
作者简介: 袁彩雷(1975-), 男, 新疆昌吉人, 教授, 主要从事纳米晶和核壳结构纳米晶的制备及其电学、光学和磁学特性的研究.

准分子脉冲激光的波长为248 nm, 频率为5 Hz. 靶是由一个直径为25 mm的圆形的高纯度(质量分数为99.9%)的Al_2O_3靶材和一块长3 mm的方形Ni靶材组成, 保持Al_2O_3靶材和Ni靶材始终是物理性的粘结, 而非化学性的粘结. 在沉积过程中, 利用一束准分子脉冲激光烧蚀固体靶, Al_2O_3和Ni组成的靶材缓慢地围绕中心轴旋转, 激光光束交替地烧蚀靶材的2种材料. P型(*100*)硅衬底先用SC1(NH_4OH∶H_2O_2∶H_2O=1∶1∶5)和SC2(HCl∶H_2O_2∶H_2O=1∶1∶5)清洁, 然后浸入质量分数为1%的HF溶液以去除表面氧化层. 在整个沉积的过程中真空室的真空度为7×10^8 Torr, 同时保持硅衬底的温度为室温. 沉积下来的样品在氮气中600 ℃快速退火120 s. 使用2010JEOL高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察这些样品的微观结构.

图 1(a)为经脉冲激光沉积技术生长样品的高分辨率透射电子显微镜图像, 显然图中没有任何纳米颗粒, 这是因为 Ni 都以单个的原子散布在 Al_2O_3 薄膜母体中, 也就是说 Ni 原子在低温下并没有成核. 然后将这些样品在 600 ℃快速退火 120 s. 图 1(b)为经过 600 ℃快速退火样品的高分辨透射电子显微镜图像. 由图1(b)可以看出, 在Al_2O_3薄膜中, 有许多Ni纳米颗粒, 大部分颗粒都是成核的单晶纳米颗粒. 图1(c)为单个的Ni纳米颗粒. 从图1可以发现, 经过在氮气中600 ℃快速退火后形成了镶嵌在Al_2O_3薄膜中的立方形状的单晶的Ni纳米颗粒. 这是因为, 随着温度的升高, Ni原子形成核的几率也提高, 纳米粒子的密度也会变大; 只要表面能足够, 会形成一些Ni核, 而在其周围的Ni原子会通过表面扩散依附到已形成的Ni核上, 团聚成一个更大的Ni纳米颗粒[28].



(a) 经脉冲激光沉积技术生长样品的高分辨电镜图像, (b) 经过600 ℃快速退火样品的高分辨电镜图像, (c) 单个的立方形状的单晶的 Ni 纳米颗粒.

图 1 样品的显微镜图像

2 模拟与计算

Ni纳米颗粒镶嵌在母体材料中产生应变的模型基于以下假设: 一个方形的各向同性的线弹性的纳米晶置于一个无限大各向同性的线弹性的母体材料中, 其中纳米晶是镶嵌在母体材料中的. 假设纳米晶被放在母体材料的一个非常小的空腔中, 由于周围母体材料的原子不能迅速移动以适应纳米晶在生长过程中的体积变化, 因而导致了纳米晶受到了周围母体材料的压缩应变. 用有限元算法(ANSYS软件)系统地模拟了镶嵌在Al_2O_3母体中的Ni纳米颗粒生长过程中的应变场强度的分布[29-31]. 在模拟中, Ni和Al_2O_3的杨氏模量分别为207、360 GPa, 泊松比分别为0.291、0.24. 假定Ni纳米晶的热膨胀系数为1%, 但事实上, 由于纳米晶生长导致初始应变可能远比1%的热膨胀系数大. 在有限元计算中, 假设方形的Ni纳米晶的位置在Al_2O_3母体的中心, Ni纳米晶和Al_2O_3母体的交界处是镶嵌的, 考虑Al_2O_3母体是无限大的和边界固定的.

图 2 是尺寸为 5、10、15 nm 的 Ni 纳米颗粒镶嵌在 Al_2O_3 薄膜中的 *X*-*Y* 剖面的应力场分布图, 图 3 是尺寸为 5、10、15 nm 的 Ni 纳米晶的 *X*-*Y* 剖面的应变强度图, 图 4 是 5、10、15 nm 的 Ni 纳米晶在 *Y*=0 上沿 X 方向上的应变强度曲线. 显然 Ni 纳米颗粒受到周围 Al_2O_3 母体材料的压缩应变. 随着 Ni 纳米颗粒的长大, 它所受的周围母体材料的压缩应变强度增强. 对于大尺寸的 Ni 纳米颗粒, 其表面原子所受的母体材料的压缩应变比中心原子受到的压缩应变更强. 5 nm 的 Ni 纳米颗粒的中心原子受到的应变和表面原子受到的应变几乎相同, 中心原子受到的应变和表面原子受到的应变强度均约为 0.1. 这是因为尺寸较小的 Ni 纳米颗粒具有更大的表面积体积比, 纳米颗粒的表面原子数占纳米颗粒总原子数

的比例很大，Ni 纳米颗粒受到母体材料的压缩应变被分散到占纳米颗粒总原子数比例很大的表面连续原子上，因此，纳米颗粒受到的应变场分布比较均匀．然而当 Ni 纳米颗粒生长到 10 和 15 nm 时，Ni 纳米颗粒表面原子受到的应变明显强于中心原子受到的应变．另外在 Ni 纳米颗粒的棱角处原子受到的应变更大．当 Ni 纳米颗粒的尺寸为 10 nm 时，纳米颗粒表面原子受到的应变强度为 0.229，中心原子受到的应变强度为 0.198，棱角处原子受到的应变强度为 0.283，中心原子受到的应变比表面原子受到的应变减少了 13.5%．当 Ni 纳米颗粒的尺寸为 15 nm 时，纳米颗粒表面原子受到的应变强度为 0.375，中心原子受到的应变强度为 0.320，棱角处原子受到的应变强度为 0.469，中心原子受到的应变比表面原子受到的应变减少了 14.9%．对于尺寸较大的 Ni 纳米颗粒，表面积体积比比较小，纳米颗粒的表面原子数占纳米颗粒总原子数的比例较少，Ni 纳米颗粒应变被分散在占纳米颗粒总原子数比例较少的表面连续原子上，因而导致 Ni 纳米颗粒表面原子受到的应变比中心原子受到的应变强．因此，在 Ni 纳米颗粒的生长过程中，纳米颗粒受到母体 Al_2O_3 材料的非均匀的偏应变的作用，而且随着 Ni 纳米颗粒的长大，纳米颗

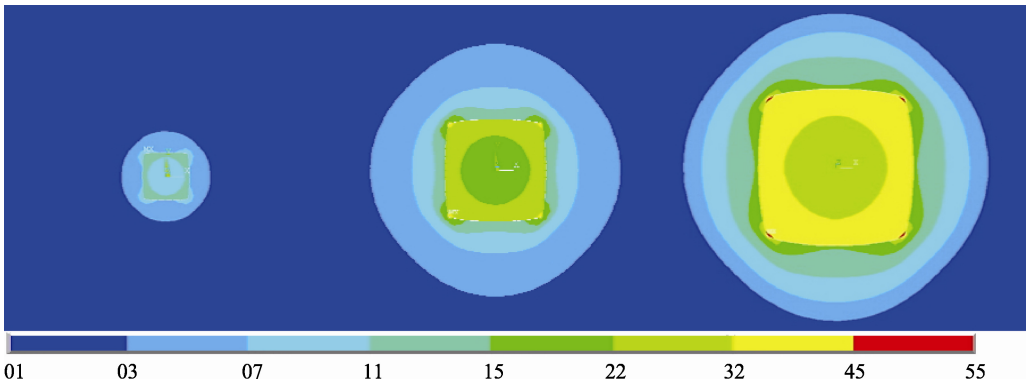


图 2　直径为 5、10、15 nm 的 Ni 纳米晶的 *X*-*Y* 剖面的应变场分布

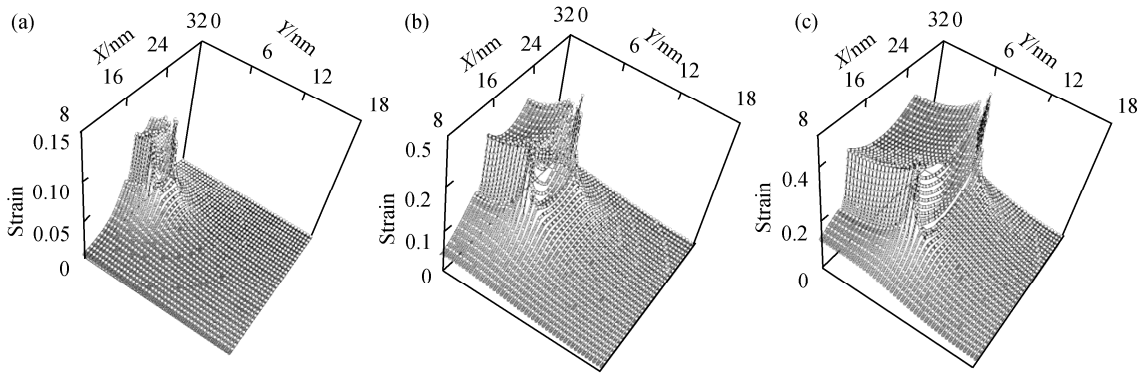


图 3　分别为 5 nm(a)、10 nm(b)、15 nm(c)Ni 纳米晶的 *X*-*Y* 剖面的应变强度图

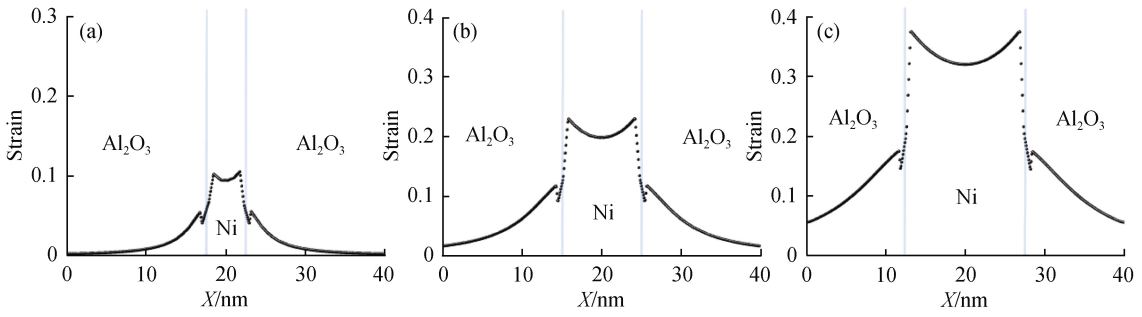


图 4　分别为 5、10、15 nm Ni 纳米晶在 *Y*=0 上沿 *X* 方向上的应变强度曲线图

粒受到母体 Al_2O_3 材料的非均匀偏应变也逐渐增加. 这种存在的非均匀偏应变对于纳米颗粒的晶格结构和形貌有较大的影响, 从而极大地影响其物理性能[32].

3 结论

用脉冲激光沉积和快速退火技术成功制备了镶嵌在 Al_2O_3 薄膜上的 Ni 纳米颗粒. 用高分辨透射电子显微镜观察发现这些 Ni 纳米晶具有面心立方的晶格结构. 用有限元算法研究 Ni 纳米晶在生长过程中的应变场分布, 发现在 Ni 纳米颗粒的生长过程中, 纳米颗粒受到母体 Al_2O_3 材料的非均匀的偏应变的作用, 而且随着 Ni 纳米颗粒的长大, 纳米颗粒受到母体 Al_2O_3 材料的非均匀偏应变也逐渐增加. 这种存在的非均匀偏应变对于纳米颗粒的晶格结构和形貌有较大的影响. 因此, 系统地研究磁性 Ni 纳米材料的应变场分布, 对有效地调控其物理化学性能有着非常重大的意义.

4 参考文献

[1] Fujii M, Inoue Y, Hayashi S, et al. Hopping conduction in SiO_2 films containing C, Si, and Ge clusters [J]. Appl Phys Lett, 1996, 68: 3749-3751.

[2] Franzo G, Irrera A, Moreira E C, et al. Electroluminescence of silicon nanocrystals in MOS structures [J]. Appl Phys A Mater Sci Process, 2002, 74: 1-5.

[3] Yuan Cailei, Cai H, Lee P S, et al. Tuning photoluminescence of Ge/GeO_2 core/shell nanoparticles by strain [J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 19863-19866.

[4] Van T Hoof, Hou M. Structural and thermodynamic properties of Ag-Co nanoclusters [J]. Phys Rev B, 2005, 72: 115434.

[5] Raksha Sharma, Komilla Suri, Tandon R P, et al. Magnetic relaxation studies in organic-inorganic nanoclusters [J]. J Appl Phys, 2006, 99: 24311.

[6] Chepulskii R V, Butler W H. Temperature and particle-size dependence of the equilibrium order parameter of FePt alloys [J]. Phys Rev B, 2005, 72: 134205.

[7] Volokitin Y, Sinzig J, DeJongh L J, et al. Quantum-size effects in the thermodynamic properties of metallic nanoparticles [J]. Nature, 1996, 384: 621-623.

[8] Pileni M P. Magnetic fluids: Fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals [J]. Adv Funct Mater, 2001, 11: 323-336.

[9] Diandra L, Leslie-Pelecky, Reuben D. Magnetic properties of nanostructured materials [J]. Chem Mater, 1996, 8: 1770-1783.

[10] Skomski R. Nanomagnetics [J]. J Phys Condens Matter, 2003, 15: R841.

[11] Wellner A, Paillard V, Bonafos C, et al. Stress measurements of germanium nanocrystals embedded in silicon oxide [J]. J Appl Phys, 2003, 94: 5639-5642.

[12] Chew H G, Zheng F, Choi W K, et al. Influence of reductant and germanium concentration on the growth and stress development of germanium nanocrystals in silicon oxide matrix [J]. Nanotechnology, 2007, 18: 65302.

[13] Che S L, Takada K, Takashima K, et al. Preparation of dense spherical Ni particles and hollow NiO particles by spray pyrolysis [J]. J Mater Sci, 1999, 34: 1313-1318.

[14] Thompson G B, Banerjee R, Zhang X D, et al. Chemical ordering and texture in Ni–25 at% Al thin films [J]. Acta Mater, 2002, 50: 643-651.

[15] Wu Szuhan, Chen Donghwang. Synthesis and Stabilization of Ni Nanoparticles in a Pure Aqueous CTAB Solution [J]. Chem Lett, 2004, 33: 406.

[16] Margeat O, Amiens C, Chaudret B, et al. Chemical control of structural and magnetic properties of cobalt nanoparticles [J]. Hem Mater, 2005, 17: 107-111.

[17] Green M, O'Brien P. A novel metalorganic route to nanocrystallites of zinc phosphide [J]. Chem Mater, 2001, 13: 4500-4505.

[18] Hou Yanglong, Gao Song. Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties [J]. J Mater Chem, 2003, 13: 1510-1512.

[19] Ramesh S, Koltypin Y, Prozorov R, et al. Sono-chemical deposition and characterization of nanophasic amorphous nickel on silica microspheres [J]. Chem Mater, 1997, 9: 546-551.

[20] Choi W K, Ng V, Ng S P, et al. Raman characterization of germanium nanocrystals in amorphous silicon oxide films synthesized by rapid thermal annealing [J]. J Appl Phys, 1999, 86: 1398-1403.

[21] Wellner A, Paillard V, Bonafos C, et al. Stress measurements of germanium nanocrystals embedded in silicon oxide [J]. J Appl Phys, 2003, 94: 5639-5642.

[22] Chew H G, Zheng F, Choi W K, et al. Influence of reductant and germanium concentration on the growth and stress development of germanium nanocrystals in silicon oxide matrix [J]. Nanotech-

nology, 2007, 18: 65302.

[23] Yuan Cailei, Cai H, Lee P S, et al. Tuning Photoluminescence of Ge/GeO_2 Core/Shell Nanoparticles by Strain [J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 19863-19866.

[24] Yuan Cailei, Liu Qing, Xu Bo. Strain-induced structural phase transition of Si nanoparticles [J]. J Phys Chem C, 2011, 115, 16374-16377.

[25] Yuan Cailei, Lee P S, Ye S L. Formation, photoluminescence and charge storage characteristics of Au nanocrystals embedded in amorphous Al_2O_3 matrix [J]. Europhys Lett, 2007, 80: 67003.

[26] Benabbas T, Androussi Y, Lefebvre A. A finite-element study of strain fields in vertically aligned InAs islands in GaAs [J]. J Appl Phys, 1999, 86: 1945.

[27] Pei Q X, Lu C, Wang Y Y. Effect of elastic anisotropy on the elastic fields and vertical alignment of quantum dots [J]. J Appl Phys, 2003, 93: 1487-1492.

[28] Shin H, Lee W, Yoo Y H. Comparison of strain fields in truncated and un-truncated quantum dots in stacked InAs/GaAs nanostructures with varying stacking periods [J]. J Phys Condens Matter, 2003, 15: 3689.

[29] Yuan Cailei, Xu Bo, Lei W. Strain-induced direct band gap $LaAlO_3$ nanocrystals [J]. Materials Letters, 2012, 68: 392-394.

Formation and Strain Distribution of Ni Nanoparticles Fabricated by Pulsed Laser Deposition

YUAN Cai-lei, ZHANG Qiu-long, JIANG Zi-xiong

(College of Physics & Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: Ni nanoparticles embedded in the amorphous Al_2O_3 matrix were fabricated by using pulsed laser deposition and rapid thermal annealing. The results from high-resolution transmission electron microscope also revealed that the complete isolation of Ni nanoparticles embedded in amorphous Al_2O_3 matrix. The growth strain of Ni nanoparticle embedded in the Al_2O_3 matrix was investigated. Finite element calculations clearly indicate that the Ni nanoparticle incurs a net deviatoric strain. With the growth of Ni nanoparticle, the larger Ni nanoparticles incur stronger net deviatoric strain, which will have much influence on the structure and morphology of Ni nanoparticles. Strain engineering is an effective tool for tailoring the properties of Ni nanoparticles.

Key words: Ni nanoparticles; strain; pulsed laser depositon

(责任编辑: 冉小晓)