

Preparation of Ag/SiO_x Nano-composite by ICP assisted Magnetron Sputtering Method

Hui-qin ZHU, Yan LIAO, Zhengduo WANG, Qiang CHEN

Laboratory of Plasma Physics and Materials, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China

Abstract: The fabrication of Ag/SiO_x nanocomposite by ICP assisted magnetron sputtering method from the Ag nanoparticle wrapped up by SiO_x where hexamethyldisiloxane (HMDSO) used as reaction monomer and argon as diluted gas for the deposition of SiO_x, and Ag nano-particles were sputtered from the 99.99% Ag target. From Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) it is found that there is a obvious Si-O-Si absorption peak at around 1100cm⁻¹; The ultraviolet visible spectroscopy (UV-Visible) results shows that absorption peak of nano-Ag is at about 420nm wavelength. It indicates from the XRD spectrum that the (111) preferentially oriented Ag nanoparticles are formed in nanocomposite. At the same time, the morphologies of the nanocomposite were scanned by atomic force micrograph (AFM) and scanning electron microscope (SEM), the results shows the uniform distribution of nano-Ag particles in the nanocomposite. TEM images demonstrate an Ag crystal lattice structure in the status.

Key words: ICP assisted magnetron sputtering; Ag/SiO_x nanocomposite; analysis

电感耦合 (ICP) 源辅助磁控溅射等离子体制备 Ag/SiO_x 纳米复合物

朱惠钦, 廖艳, 王正铎, 陈强

北京印刷学院印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京 102600

【摘要】 本文采用电感耦合 (ICP) 源辅助磁控溅射等离子体, 以六甲基二硅氧烷 (HMDSO) 为单体、氩气为放电气体, 沉积氧化硅; 同时以纯度为 99.99% 的银作为溅射靶材, 制备 Ag 纳米颗粒, 通过氧化硅对 Ag 纳米颗粒的包裹, 制备 Ag/SiO_x 纳米复合物。采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析表明, 纳米复合物薄膜在 1100cm⁻¹ 左右存在明显的 Si-O-Si 吸收峰; 紫外-可见光谱 (UV-vis) 结果可以得出, 在 420nm 波长处存在纳米银的紫外吸收峰; 从 XRD 谱图的分析表明所制得的银颗粒主要以 (111) 取向。扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 对薄膜的表面形貌进行分析结果说明制备的纳米复合薄膜中颗粒的排列规整致密, 纳米银颗粒均匀的分布在复合薄膜内。透射电镜 (TEM) 的测量结果表明, Ag 纳米颗粒为晶格结构。

【关键词】 电感耦合 (ICP) 源辅助磁控溅射; Ag/SiO_x 纳米复合物; 分析

纳米银作为金属纳米颗粒因其粒子尺寸小 (1-100nm)、比表面积大、表面能和表面张力随粒径的下降急剧增大而具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应及宏观量子隧道效应等[1-4],使其在催化、信息存储及非线性光学等领域展示了广阔的应用前景。虽然制备金属纳米颗粒的方法有很多[5],但是由于纳米尺寸的金属颗粒具有较高的表面能,容易发生聚集。研究者采用不同方法,例如溅射、化学气相沉积、电沉积、浸镀工

艺和溶胶-凝胶法[6-9],在介孔材料沉积金属纳米颗粒,以保持其稳定性而不团聚,得到纳米复合颗粒。通过将金属纳米颗粒包裹的方法,既保持了金属纳米颗粒的稳定性,又获得了单颗粒所具有的性质。

本实验中采用电感耦合辅助磁控溅射等离子体技术,利用其高速、低温沉积薄膜的特点,可以制备各类纳米薄膜,特别是金属(Cu、Ag和Al)纳米薄膜。对于采用磁控溅射技术制备纳米复合物薄膜,本实验室已开

展了研究工作,所制备的 Ag/PEO 纳米复合物表现较好的灭菌性能^[10-11]。因此,本实验采用电感耦合辅助磁控溅射技术制备 Ag/SiO_x 的纳米复合薄膜,同时讨论纳米银颗粒在放电参数发生变化时薄膜中纳米银颗粒的尺寸变化,并对纳米复合物的结构和影响的因素进行初步研究。

1 实验

实验采用自行改装的直流磁控溅射装置制备 Ag/SiO_x 纳米复合物,实验装置图如图 1 所示。以 Ar

作为靶材的溅射气体,在直流电源的激发溅射 Ag(纯度为 99.99%)的阴极靶材,而沉积氧化硅的单体采用挥发性的六甲基二硅氧烷(HMDSO)。单体通过真空室的负压引入,在直流磁控溅射的余辉等离子体中裂解、离化和气相反应。而同时溅射产生的 Ag 粒子在扩散的过程中和生成的氧化硅颗粒结合,在基材表面沉积 Ag/SiO_x 纳米复合物。结合 Ag 靶的溅射速率和纳米复合物中纳米银的含量,实验中采用 7 W 左右的溅射功率。

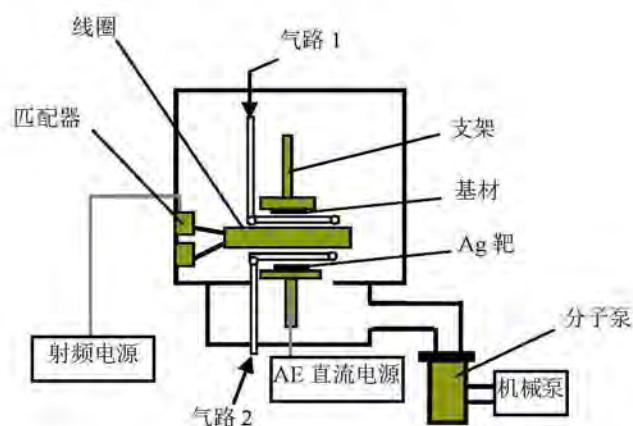


图 1 实验装置原理图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

实验中使用的基片为载玻片、石英片、单晶硅及 KBr 片。在放入真空室之前,载玻片、石英片和单晶硅片经过乙醇、去离子水和丙酮的 15 分钟超声波清洗(KBr 片除外),然后放入烘箱中烘干。纳米复合物的红外光谱测量所使用的仪器为日本岛津公司生产的 FTIR-8400 型傅里叶变换红外光谱仪;薄膜的紫外-可见光透射光谱测量采用日立(HITACHI)U-3010/3310 型紫外-可见光谱仪;表面形貌 AFM 的测量采用本原生产的 CSPM4000 扫描探针显微镜;沉积薄膜厚度测量采用 Veeco 公司的 Dektak 150 Surface Profiler。

2 结果与讨论

2.1 ICP 源输入功率对薄膜结构的影响

在以下实验条件下,Ar 流量为 20sccm,工作气压为 0.5Pa,单体(六甲基二硅氧烷)与 Ar 分压比为 1:1 时,改变 ICP 源输入功率,范围为 10W-30W,对沉积的薄膜进行傅里叶红外光谱,紫外-可见光透射光谱,沉积速率等方面的测试,研究 ICP 源输入功率变化对薄膜结构的影响。

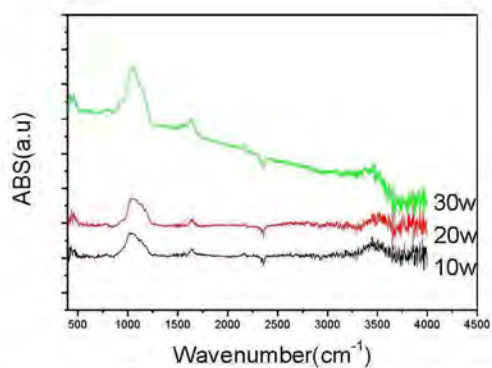


图2 不同 ICP 源功率下沉积薄膜的 FTIR 光谱图

Fig.2 the FTIR spectrum of the deposition films under different ICP powers

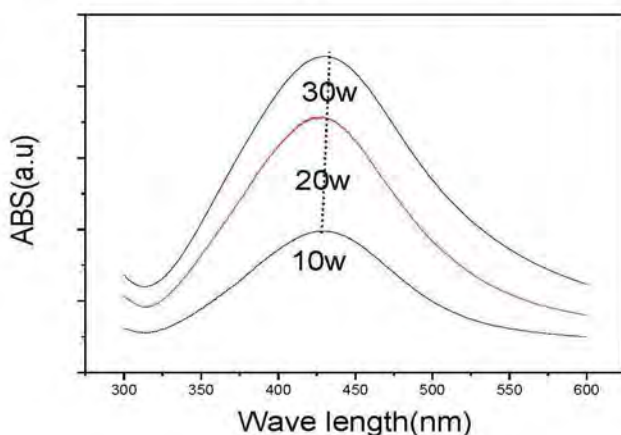
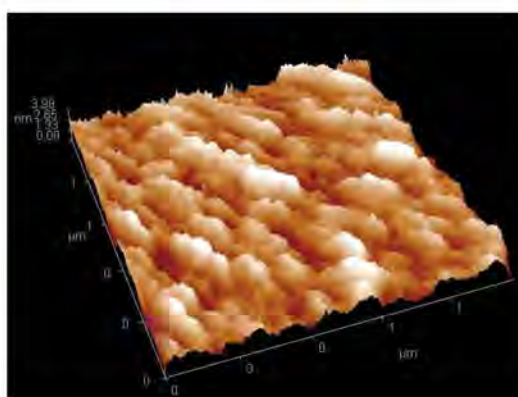
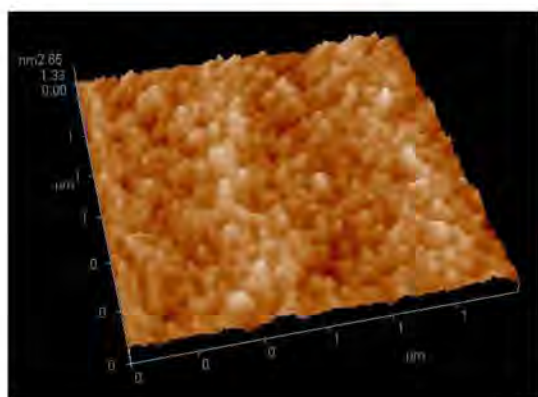


图3 不同 ICP 源功率下沉积薄膜的 UV-Vis 谱图

Fig.3 the UV-Vis spectrum of the deposition films under different ICP powers

图2 所示为不同 ICP 源输入功率下沉积薄膜的 FTIR 谱图。从图中可以看出，随着 ICP 源输入功率的增加，薄膜中 1040cm⁻¹ 附近 Si-O-Si 的吸收峰不断增强，表明薄膜中 Si-O-Si 的含量不断增加。薄膜在 300~800nm 下的紫外可见光光谱图(UV-vis spectrum)见图 3，在 400nm

左右处的吸收峰是 Ag 处于原子状态的吸收峰，随着 ICP 源功率的增加，Ag 的吸收峰会出现红移现象，而这种现象的出现可能是颗粒的尺寸发生变化或者 Ag 的氧化^[12]，这也表明所制备的薄膜中银颗粒的尺寸及数量都有所增加。



a ICP 源输入功率为 20W

b ICP 源输入功率为 30W

图 4 不同 ICP 源输入功率时薄膜 AFM 形貌图(a-ICP 功率为 20W, b-ICP 功率为 30W)

图 4 为不同 ICP 源输入功率时薄膜的 AFM 形貌图,其中图 a 的表面粗糙度为 0.537nm,图 b 的表面粗糙度为 0.184nm。从两者的 AFM 图的比较可以发现,在较小的功率下粒子分布的致密程度,没有较大的功率条件制备的薄膜好。随着 ICP 输入功率的增加,等离子体密度和能量都会增加,薄膜的沉积速率加快,基片表面的粒子表面迁移能力较大,薄膜更加均匀。大功率条件下粒子在基体上的排列比较规则,而且沉积生长的粒子大小比较均一,说明了较大的功率有利于薄膜的均一化生长。

图 5 为 ICP 源输入功率对薄膜沉积速率的影响,从图中我们可以看出随着功率的增加,薄膜的沉积速率迅速增加。随着 ICP 源输入功率的增大,单体在真空室内的离解率增加,薄膜的沉积速率相应增加。分析认为,Ar 的电离率较高,增加 ICP 源输入功率,反应室内高能粒子 Ar⁺显著增多,单体被碰撞后的电离率也随之升高,有利于薄膜的聚合和沉积;同时 ICP 源输入功率的增加也会直接增大对 Ag 靶的溅射率,因而薄膜的沉积速率增加。

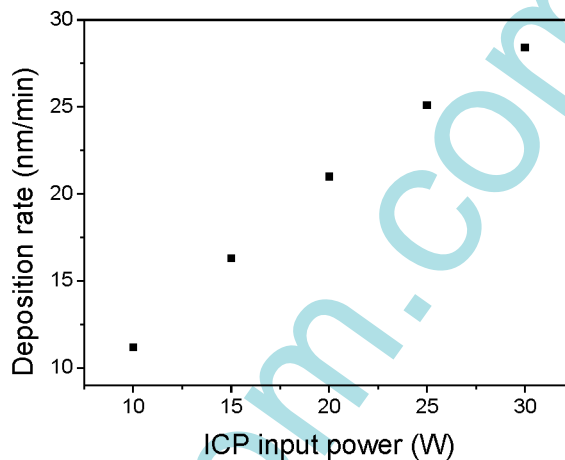


图 5 不同 ICP 源输入功率的薄膜沉积速率

2.2 沉积时间对薄膜沉积的影响

紫外可见光区有吸收带,这是由于等离子共振激发或者带间跃迁形成的。由于银在可见光区有着很强的吸收,并且其吸收与粒子大小、形状和团聚状态有关。图 6 为制备的纳米银粒子的紫外-可见光谱,从图中可发现,纳米银的吸收峰在 420nm 左右的一段狭窄的波段内,因此

认为该方法制备的纳米银粒度均匀,纯度较高。在薄膜沉积的过程中,随着时间的增大反应室中的反应粒子增加。从图 6 的 UV-visible 光谱中可以看出,随着沉积时间的增加,银粒子的共振吸收峰强度不断加强,表明 Ag 沉积薄膜的含量在不断增加。

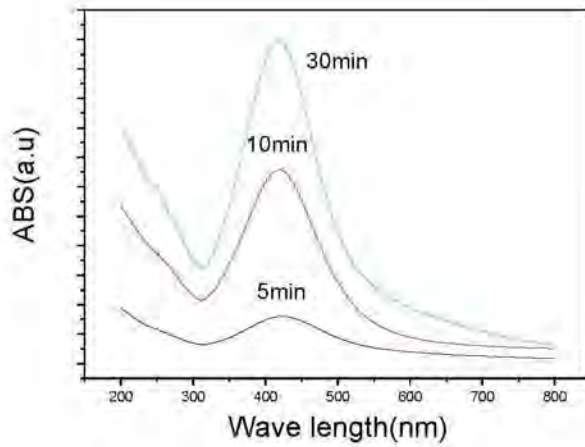


图6 Ag/SiO_x 纳米复合薄膜的紫外光谱图

图7为沉积时间为Ag/SiO_x的纳米复合薄膜的XRD图谱,从图中可以看到XRD图谱分别在38.2°、44.4°、64.6°、77.6°处出现四个明显的衍射峰^[13],通过检索标准图库,并与Ag的标准图谱进行比较和分析,分别对

应立方晶系银(JCPDS cards4 -0783)的(111)、(200)、(220)、(311)晶面,说明制得了立方晶系的纳米银,并且银颗粒主要以(111)取向存在于薄膜中。

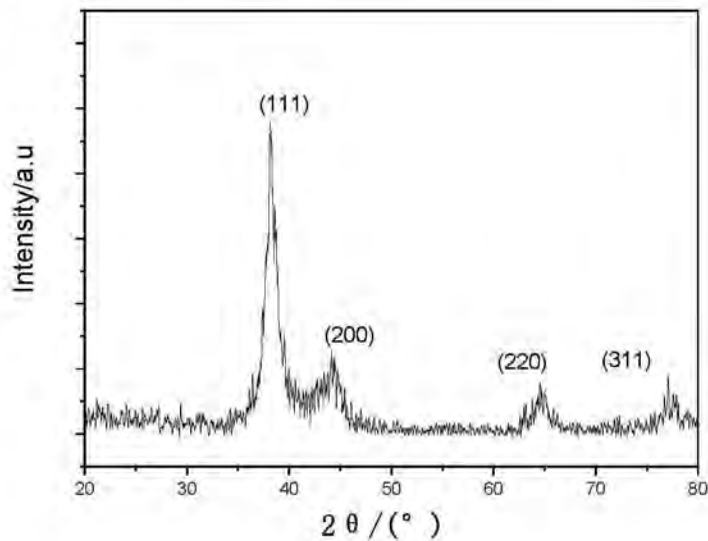


图7 Ag/SiO_x 的纳米复合薄膜的XRD图谱

使用场发射高分辨透射电镜(FE-HRTEM)对薄膜表面进行观察,以确定复合薄膜中Ag颗粒的存在状态,结果如图8所示,从图中可以清楚地看出薄膜中有Ag颗粒的晶格结构,且Ag颗粒分散在氧化硅中,分析认

为由于氧化硅与Ag颗粒在基片表面的共同沉积,使得复合薄膜中形成了氧化硅的孔状结构对纳米Ag颗粒的包覆。这在一定程度上限制了Ag颗粒在薄膜中的扩散及聚集,因而能够得到尺寸小于10nm的金属银颗粒。

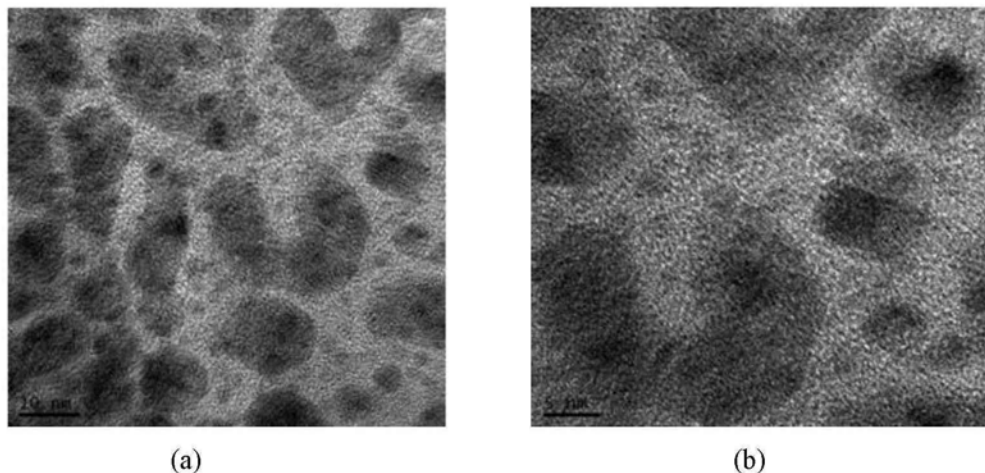


图8 Ag/SiO_x 的纳米复合薄膜的 TEM 图

3 结论

本文采用电感耦合辅助磁控溅射等离子体成功制备了 Ag/SiO_x 纳米复合薄膜。通过实验发现,变化不同的工艺参数制得所需的薄膜,并对薄膜的成份进行分析。研究发现 ICP 输入功率和沉积时间等工艺参数,对 Ag/SiO_x 纳米复合薄膜的沉积影响较大,随着 ICP 源功率的增加,沉积厚度相应增加,薄膜更致密,沉积速率也随之增加;沉积时间越长,纳米银颗粒的含量越多,而且所制备的纳米复合薄膜中纳米银具有晶格结构,并且纳米银颗粒尺寸小于 10nm。

References (参考文献)

- [1] T. Izuyama, D. K. Kim and R. Kubo. Band Theoretical Interpretation of Neutron Diffraction Phenomena in Ferromagnetic Metals [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1963, 18: 1025-1042.
- [2] W. P. Halperin. Quantum size effects in metal particles [J]. Reviews of Modern Physics, 1986, 58: 533-606.
- [3] 王永康,王立. 纳米材料科学与技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2002: 7-8.
- [4] 顾宁,付德刚,张海黔. 纳米技术与应用[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2002: 16-18.
- [5] 殷焕顺,艾仕云,等. 纳米银的制备方法及其应用[J]. 材料研究与应用, 2008,2(1): 6-10.
- [6] Ersin Kayahan, Nazan Ceylan and Kadir Esmer. Ag-metallization effects on optical and electrical properties of porous silicon [J]. Applied Surface Science, 2008, 255: 2808-2812
- [7] Y.W. Lu, X.W. Du, J. Sun and X. Han. Influence of surface Si-Ag bonds on photoluminescence of porous silicon [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100: 063512.
- [8] F.A. Harraz, T. Sakka and Y.H. Ogata. Effect of chloride ions on immersion plating of copper onto porous silicon from a methanol solution [J]. Electrochim. Acta, 2002, 47: 1249-1257.
- [9] Z.A. Ansari, K. Hong and C. Lee. Structural and electrical properties of porous silicon with rf-sputtered Cu films [J]. Material Science and Engineering, 2002, B 90 : 103-109.
- [10] 周美丽,陈强.磁控溅射合成 Ag/类 PEO 纳米功能性薄膜的研究[J]. 包装工程, 2008, 29(12): 11-13.
- [11] 岳蕾,周美丽,陈强,等. 磁控溅射制备 Ag/PEO-like 生物功能材料及其性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 28(2): 112-115.
- [12] Suchitra Sen, S. Mahanty, et al. Investigation on sol-gel synthesized Ag-doped TiO₂ cermet thin films [J]. Thin Solid Films, 2005, 474: 245-248.
- [13] 李梅,赵景琨,韩莉,等. 微波法制备纳米银晶及射线衍射分析[J]. 实验室研究与探索, 2006, 25(1).