

溅射-气体-聚集共沉积法制备 金属/金属(介质)复合团簇镶嵌薄膜

王浩

(五邑大学数学物理系, 广东江门 529020)

(收稿日期 1996-12-17)

SGA CO-DEPOSITION OF METAL/METAL (INSULATOR) CLUSTER EMBEDDED FILM

Wang Hao

(Department of Mathematics and Physics Wuyi University
Jiangmen, Guangdong 529020)

Abstract: A novel method as Sputter Gas Aggregation (SGA) co-deposition for metal/metal (insulator) cluster embedded film preparation was produced in this paper, and series of Fe/Ag and Cu/CaF₂ cluster embeded films were prepared on farmvar foil by this method. TEM analysis showed that Fe(Cu) clusters are well encapsulated in Ag(CaF₂) coatings and in multi crystal form in the deposited samples. More detailed analysis showed that compared with that of bulk materials, the lattice constant of Fe clusters was shrinking and that of Cu cluster was expanding in different degree. A simple mode wsa proposed to explain this phenomina.

Keywords: SGA co-deposition, Embedded film, Microstructure.

摘要: 提出了溅射-气体-聚集共沉积制备金属/金属(介质)复合团簇镶嵌薄膜的新方法, 并利用该方法成功地在方华膜衬底上制备了系列 Fe/Ag 及 CaF₂ 复合团簇镶嵌薄膜样品。透射电镜分析结果表明, 样品中 Fe(Cu) 团簇都较好地镶嵌于 Ag(CaF₂) 基质中, 其结构为两种材料的多晶共存形态。进一步分析发现, 与块材相比, Fe/Ag 样品中 Fe 团簇晶格常数呈现出不同程度的收缩, 而 Cu/CaF₂ 样品中 Cu 团簇晶格常数则呈现出不同程度的膨胀。运用附加压力的模型对该现象进行了解释。

关键词: 溅射-气体-聚集共沉积、镶嵌薄膜、结构。

分类号: TB79、TB43、TN305.92。

复合团簇镶嵌薄膜兼有纳米团簇及复合材料的双重特性, 因而日益引起了人们的极大兴趣。由于镶嵌在基质中的原子团簇晶格结构发生了变化, 从而引起了团簇本身的电子及能带结构的改变。正是这些变化使得团簇镶嵌薄膜在磁、光、电等物理化学性能上表现出许多新奇的特性。磁性复合团簇镶嵌薄膜和光学复合团簇镶嵌薄膜就是其中具有代表性的两类。磁性复合团簇镶嵌薄膜是指一种铁磁材料(如 Fe、Co、Ni)的团簇镶嵌于一种非磁性基质(金属、半导体或介质)中而形成的复合体。它往往表现出维度效应、超顺磁性^[1]及巨磁电阻(GMR)效应等特性^[2,3]。这些特性在高密度磁记录以及 GMR 磁头等领域有着广阔的应用前景^[4]。而光学复合团簇镶嵌薄膜是指一种金属(半导体)团簇镶嵌于一种介质(半导体)基质中光学性质有显著

改变的复合物。根据 Mie 理论^[5],金属小颗粒的光吸收系数依赖于团簇尺寸大小、复合介质的复介电常数和入射光的频率。因此,团簇镶嵌膜的光学性质,如半导体团簇镶嵌薄膜所表现出的强非线性效应、吸收边的移动等^[6,7],以及埋在介质中的金属颗粒的有效 Kerr 非线性系数和吸收系数不同程度的增加^[8]。在光子、光学器件方面有着极其重要的潜在的应用价值。如相位变换反射镜、双稳装置、非线性波导以及反应时间在皮秒或亚皮秒级的快速光电反应材料等。迄今为止,人们对团簇镶嵌薄膜微观结构的认识还很肤浅,有关这方面比较系统的研究报道也很少。文^[9]利用蒸发、气体、聚集法制备了 Fe/Cu 复合团簇镶嵌薄膜并对其结构进行了研究。N·Tanak 等观察到了 CdSe 团簇在嵌埋状态下晶格的收缩现象。与块材相比,其收缩率为 3%^[8]。Hauser 观察到了 Al-Al₂O₃ 复合系统中 Al 团簇的晶格常数膨胀了 3.5%^[5],Abraham 也报道了 Ni-SiO₂ 系统中 Ni 团簇晶格常数增加了 10%^[10]。

1 实验装置

图 1 为 SGA 共沉积法实验装置结构示意图。它主要由溅射室、液氮冷凝腔及沉积室三部分组成。分别以 Fe 和 Cu 的块材为溅射靶。在溅射电压为 400 V 左右,溅射电流为 1~2 A,工作气体(氩气)压力为 20~40 Pa 的条件下,利用直流磁控溅射靶原子溅射出来,并在气体的载带下,经一级栅孔而进入液氮冷凝区。在气体的碰撞及液氮冷凝双重作用下,

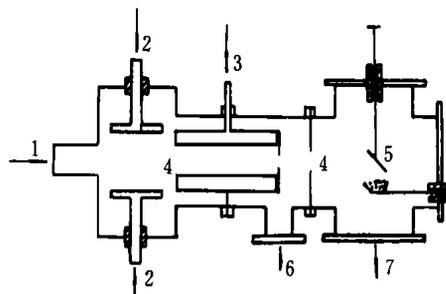


图 1 SGA 共沉积实验装置结构示意图

1—气体入口; 2—水冷电极; 3—液氮冷凝腔; 4—栅孔; 5—样品架; 6—扩散泵; 7—分子泵; 8—蒸发源

Fe(Cu) 团簇将在这一区域形成,而大部分的单原子则在这一区域被抽走。所形成的 Fe(Cu) 团簇继续经过两级栅孔,以团簇束的形式沉积到位于沉积室的衬底上。与此同时,从位于沉积室内的蒸发源所蒸发出来的 Ag(CaF₂) 原子也同时沉积在衬底上,从而在衬底上获得 Fe/Ag 和 Cu/CaF₂ 复合团簇镶嵌薄膜样品。沉积时,液氮冷凝区气压控制在 3 Pa 左右,沉积室气压则控制在 0.1 Pa 左右,沉积速率为 0.1 nm/s 左右。该方法的优势在于结合了磁控溅射和热蒸发的长处,它能获得几乎所有金属的团簇,镶嵌基质既可为金属、半导体也可为介质。团簇大小可通过溅射气压来控制,同时样品组分也可得到有效控制。

2 实验结果与讨论

图 2 为沉积于方华膜衬底上一组 Fe/Ag 样品的透射式电子显微镜(TEM)明场像及其对应的电子衍射花样照片。

从图 2(左图)的明场像中可以看出,平均直径为 8 nm 左右的 Fe 团簇(图中深色圆颗粒)被 Ag 原子所分隔。Fe 团簇在 Ag 基质中呈弥散状分布,没有发生强烈的自聚集现象。对图 2(右图)的电子衍射花样指标化后

图 2 Fe-Ag TEM/ED 照片(左图为 TEM 明场显微像;右图为 TEM 电子衍射(ED)花样)

发现, fcc 结构的 Ag(111) 晶面衍射环亮度最强。其次还有 Ag(220) 晶面的衍射环, Ag(222) 晶面衍射环较弱。bcc 结构的 Fe(110) 晶面衍射环也清晰可见, 而 Fe(200)、(112) 晶面衍射环分别与 Ag(220)、(222) 晶面衍射环相重合, 样品中没有发现任何其它物质的衍射环存在。表明样品中 Fe 团簇与 Ag 原子形成了一定的相分离。Ag 原子在 Fe 团簇表面形成了一层保护膜, 而将 Fe 团簇包裹起来, 避免了 Fe 团簇的表面氧化与自聚集。进一步根据衍射环的直径可计算出相应材料的晶格常数值。结果表明, 与块材晶格常数相比, Ag 膜晶格常数基本上没有变化, 而 Fe 团簇各晶面晶格常数都发生了不同程度的收缩。(112) 晶面晶格常数收缩率达到了 3.7%, (200) 和 (110) 晶面晶格常数收缩率分别为 1.3% 和 0.8%。

图 3 为沉积在方华膜上的一组 Cu/CaF₂ 样品明场显微像和电子衍射照片。

图 3 明场照片显示 Cu 团簇尺寸为 20 nm 左右。其形状不象图 2 中 Fe 团簇一样为球形, 而是呈界面向内凹的三角形。衍射模式表明, Cu 团簇和 CaF₂ 都为多晶结构。第 1、2、4 环分别对应 CaF₂ 的 (111)、(200)、(220) 晶面, 第 3、5 环对应 Cu 的 (111)、(200) 晶面。晶格常数的计算表明, 与块材相比, CaF₂ 晶格常数保持不变。而 Cu 团簇晶格常数此时却发生了膨胀, 其平均膨胀量达到了 16.3%。

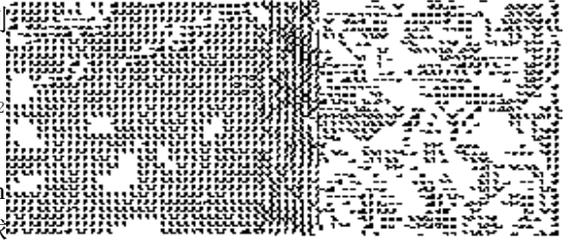


图 3 Cu/CaF₂ 样品的 TEM/ED 照片
(图左为 TEM 照片; 图右为 ED 照片)

导致以上现象的原因, 是因为团簇本身具有大的表面原子与体积比, 再加上团簇表面被 Ag(CaF₂) 原子包埋, 使表面原子进一步富集, 结果产生了一个附加的压力。附加压力的产生可通过如下模型来描述。表面原子受到三部分力的作用, 即 Ag(CaF₂) 介质的外部压力 P_1 、Fe(Cu) 团簇内部原子的压力 P_0 和表面原子间横向作用产生的附加压力 P_2 。其中, 对于平面, $P_2 = 0$; 对于凹形表面, P_2 向外; 凸形表面, P_2 向内。附加压力与表面曲率的关系为

$$P_2 = \gamma (1/\rho + 1/\rho) \quad (1)$$

式中, ρ 、 ρ 分别为两个特征曲面的曲率半径; γ 为与团簇及其周围的介质有关的系数。固体表面的形状取决于团簇和周围介质的浸润度。当界面为凸面时, 附加压力向内压缩, 晶格常数一般表现为收缩; 当界面为凹面时, 附加压力向外拉伸, 晶格常数表现为膨胀。从图 2 和图 3 可以看出, Fe 团簇为球形, 界面为凸面。而 Cu 团簇为三角形, 界面为凹面。因此, Fe 团簇的晶格常数表现为收缩, 而 Cu 团簇的晶格常数表现为膨胀。由式(1)可知, 晶格收缩量、膨胀量与团簇的尺寸大小有关。团簇尺寸越小, 曲率半径越小, 附加压力越大, 晶格收缩量、膨胀量越大。而团簇尺寸越大, 附加压力越小, 收缩量、膨胀量越小。

本课题系中国博士后科学基金赞助项目, 样品测量在北京大学完成。

参 考 文 献

- 1 Klabumde K J, Zhang D, Glavee G N et al. Encapsulated nanoparticles of iron metal, Chem Mater, 1994, 6: 784
- 2 Baibich M N, Broto J M, Fert A et al. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic

- superlattices·Phys· Rev· Lett·, 1988, 61:2472
- 3 Chien C L, Xiao J O, Jiang J S· Giant magnetoresistance in granular ferromagnetic systems·J· Appl· Phys·, 1993, 73:5309
 - 4 王浩·高密度磁记录材料-纳米磁性团簇研究进展·材料导报, 1996(10):127
 - 5 Hauser J J· Electronic structure of Al cluster in nanostructural Al-Al₂O₃ systems· Phys· Rev·, 1970, B3:1611
 - 6 Wang Y· Suna A· Mahler W et al· Nonlinear optical properties of nanometer semiconductor particles· J· Chem· Phys·, 1987, 87:7315
 - 7 Rubia A· Serra L· Optical properties of semiconductor granular films· Phys· Rev·, 1993, B48:222
 - 8 Tanak N· Microstructure of CdSe embedded clusters· Z· Phys·, 1993, D26:225
 - 9 王浩·Fe-Cu 包埋团簇的制备及其微观结构的研究·功能材料, 1996, 27(5):449
 - 10 Abrahams M S· Buiocchi C J· Rayl M et al· Microstructural properties of Ni clusters in SiO₂ host matrix· J· Appl· Phys·, 1973, 43:2573

作者简介: 王浩,男,1967年10月出生。1994年6月毕业于华中理工大学,获工学博士学位。1996年6月于北京大学技术物理系完成博士后研究,获物理学博士后证书。现为五邑大学数学物理系副教授,广东省物理学会理事。主要从事薄膜及纳米材料的制备、结构及其磁学与光学特性的研究。负责或参加完成多项国家科研项目。在国内外表论文40余篇。

新颖制冷机

最近,一种新颖的制冷机在美国加州帕斯特拉喷气推进实验室通过了鉴定。这种制冷机采用独特的制冷方法,它既用不着电力,几乎也没有什么机械设备,就能制出约-240℃的低温。而驱动这种制冷机工作的动力是太阳能和低温余热。

过台装置的关键是五镍化镧(LaNi₅)粉末,这种粉末能在室温下吸附大量的氢气。这些已吸附氢气的五镍化镧氢化物,在三个系列的压缩机的中,被加热到104℃,并分离出已吸附的氢气。此氢气(在高压下)通过热交换系统之后,就不断膨胀,同时在这过程中冷却并部分液化。由此得到的液氢就能被用来作为低温设备的制冷剂。在制冷过程中,液氢又吸热气化,再返回到另一个压缩机中,在那里又重新被五镍化镧似吸附,为新的循环作好准备。

(张肇富摘编自C&EN, 1997-01-05)