

不同能量的高电荷态 Ar^{12+} 离子辐照 对 Au 纳米颗粒尺寸的影响*

徐忠锋^{1)†} 刘丽莉¹⁾ 赵永涛²⁾ 陈亮¹⁾ 朱键¹⁾ 王瑜玉²⁾ 肖国青²⁾

1) 西安交通大学应用物理系, 非平衡物质结构及量子调控教育部重点实验室, 西安 710049)

2) 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

(2008 年 10 月 25 日收到, 2009 年 2 月 25 日收到修改稿)

报道了在兰州重离子加速器国家实验室电子回旋共振离子源原子物理实验平台上, 在室温(293.15 K)条件下, 用固定剂量($4.3 \times 10^{11} / \text{cm}^2$)的高电荷态 $^{40}\text{Ar}^{12+}$ 离子, 辐照沉积在厚度为 300 nm 的金膜表面上、平均直径约为 35.3 nm 的 Au 纳米颗粒, 使其大小发生改变的实验结果. 实验中, 通过改变入射离子的引出电压, 选择不同的能量, 利用原子力显微镜 (AFM) 对辐照前后颗粒的形态和大小进行表征, 系统地研究了辐照后 Au 纳米颗粒的平均直径 R 与入射离子能量 E 的变化关系. 同时利用碰撞混合模型、熟化 (OR) 和反熟化 (IOR) 模型对实验结果进行了详尽地定性讨论. 实验和理论均表明, 存在临界能量 E^* , 当 $E < E^*$ 时, R 随 E 的增大而增大, 而当 $E > E^*$ 时, R 随 E 的增大而减小.

关键词: 纳米颗粒, 高电荷态离子, 离子辐照, 临界能量

PACC: 3450D, 8116D, 3640J

1. 引 言

纳米颗粒因其有别于分子和块体结构的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特性, 在化学、电子、冶金、宇航、生物和医学等领域具有广阔的技术应用前景, 近年来引起了人们的广泛关注. 而纳米颗粒的这些物理特性取决于单个纳米颗粒的大小、形状、晶体结构和表面性质, 且与纳米颗粒中包含有限的原子数量和相当大的表面原子比 (SBR) 有关. 目前, 对于很多材料, 虽然在小尺寸范围内合成球状体的纳米颗粒的研究已经取得了较好的进展^[1-4], 而人们对非球状体纳米颗粒的合成、探究和认识仍然面临很大的挑战^[5,6]. 近年来, 离子辐照成为一种有效地控制纳米颗粒形貌, 引起其形变的方法^[7-11]. 实验中的炮弹离子主要用质子, 或单电荷态离子. 靶材料主要为绝缘体或半导体. 轰击使球体颗粒变为扁椭球体^[9,10]. 如 Penminkhof 等^[10] 用 MeV 量级能量的重离子轰击绝缘体包裹金属核的颗粒, 使原来的球体颗粒变成扁椭球体. 但值得一

提的是, van Dillen 等^[11] 用能量高达 30 MeV 的单电荷态 Se 离子轰击直径为 15 nm 的金纳米颗粒, 没有探测到颗粒的形变.

高电荷态离子 (HCI) 因其本身携带有非常高的势能, 在与固体表面作用时, 库仑势场的作用很强, 炮弹离子可以在 fs 时间尺度和 nm 空间尺度沉积几十甚至上百 keV 的势能, 使得作用区域形成瞬间等离子体, 能流密度可高达 10^{14} W/cm^2 . 而等离子体的电子阻止本领要远大于普通状态下物质的电子阻止本领, 因此高电荷态离子在固体中的能量损失要远大于单电荷态离子的能量损失^[12]. 相对于单电荷态离子轰击而言, 高电荷态离子更容易导致颗粒发生形变. 正是基于此, 用高电荷态离子轰击纳米颗粒引起其形变受到人们的关注^[13,14], 但受实验条件限制研究进展缓慢. 如 Snoeks 等^[14] 用能量为 1 MeV, 辐照剂量为 $3 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ 的 Xe^{4+} 离子轰击 Si 纳米颗粒, 使其形状由球体变为椭球体. 但目前还没有关于金纳米颗粒因轰击造成形变的报道.

我们课题组近年来借助于兰州重离子加速器国家实验室的原子物理实验平台, 从事低速高电荷态

* 国家自然科学基金(批准号: 10805063, 10405025)资助的课题.

† E-mail: zhfxu@mail.xjtu.edu.cn

离子与表面相互作用的研究^[15-18]. 本文工作旨在探索用高电荷态离子轰击控制贵金属纳米颗粒尺寸的可行性. 实验中, 我们成功地利用辐照剂量为 $4.3 \times 10^{11} / \text{cm}^2$, 能量范围在 146.64—290.64 keV 的低速高电荷态 $^{40}\text{Ar}^{12+}$ 离子辐照, 改变了沉积在厚度为 300 nm 金膜表面、平均直径约为 35.3 nm 的 Au 纳米颗粒的大小, 发现金纳米颗粒的直径随入射离子能量的增加先增大后减小, 存在临界能量 E^* , 使得金纳米颗粒的直径变化最大.

2. 实验装置与实验结果

对于探究离子束辐照后的金纳米颗粒的变化情况而言, 对辐照参数和纳米颗粒的原始特性的控制十分重要. 实验中所用的 Au 纳米颗粒通过电化学方法^[19]制备, 然后用高速离心机对金胶体溶液进行离心, 再用孔径为 40 nm 的滤纸进行抽滤, 提纯后的胶体金纳米颗粒的透射电镜(TEM)图样如图 1 所示. 显然, 经过提纯后的金纳米颗粒轮廓更加清晰, 样品中的杂质含量降低, 颗粒无杂质包裹.

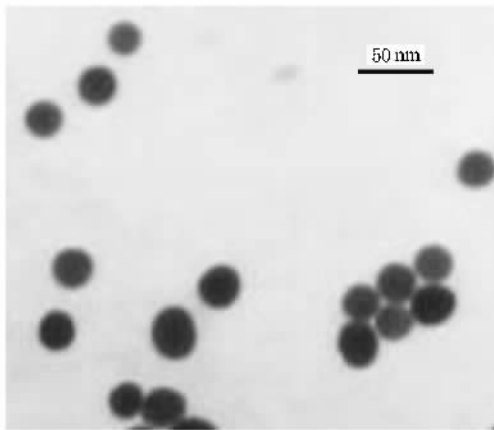


图 1 室温下的 Au 纳米颗粒的 TEM 图

以厚度为 2 mm 的载玻片为衬板, 采用真空镀膜机在其上均匀蒸镀 300 nm 厚度的金膜(金的纯度为 99.99%) 对金膜基底做表面净化处理后, 用原子力显微镜(AFM)观测选取表面平整度较好的基底. 然后迅速将提纯好的 Au 纳米颗粒均匀沉积在事先经过表面净化处理的、厚度约为 300 nm 的洁净厚金膜(100)上, 使 Au 纳米颗粒形成单层排列, 从而形成面积最大的纳米颗粒膜. 在室温(293.15 K)条件下, 制备好的样品用能量变化范围在 146.64—290.64 keV

的高电荷态 Ar^{12+} 离子束辐照.

实验中采用的 Ar^{12+} 离子束是由兰州重离子加速器国家实验室 14.5 GHz 电子回旋共振离子源(ECRIS)在所需电压下提供的. 束流经过聚束器聚束, 利用 90° 偏转分析磁铁将所需束流引入到原子物理实验平台. 经过四极透镜和光阑聚焦准直后, 进入由内部具有电磁屏蔽功能的超高真空靶室, 离子束沿垂直方向与样品表面相互作用. 辐照实验示意图如图 2 所示.

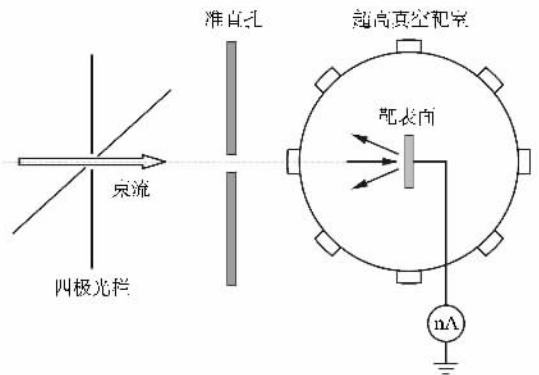


图 2 高电荷态离子与靶表面作用实验示意图

本实验中, 在室温条件下, Ar^{12+} 离子束的辐照剂量固定为 $4.3 \times 10^{14} / \text{cm}^2$, 流强在 nA 量级, 能量范围在 146.64—290.64 keV. 靶室内的真空度保持在 10^{-10} mbar 的数量级. 通过静电检测, 束斑面积为 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$, 略大于样品面积 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$. 辐照前后, 金纳米颗粒直径通过 AFM 来表征. 图 3 是 AFM 测量的样品受轰击前后的图样. 实验中未见纳米颗粒形状有较明显的变化, 其仍为球形. 从图 3 中可以看出, 在辐照过程中, 纳米颗粒密度变化不大, 可认为基本上保持不变.

为了统计辐照前后金纳米颗粒的直径, 在统计学误差范围内, 我们用软件随机地抽取了 300 个金纳米颗粒, 通过统计做出了相应的金纳米颗粒的平均尺寸分布图, 如图 4 所示. 纳米颗粒的平均直径由高斯拟合的峰值给出.

图 4 显示, 辐照前纳米颗粒的平均直径约为 35.3 nm. 辐照后纳米颗粒的大小发生了变化, 且平均直径随入射离子能量的增大先由初始值增大到最大值 95.3 nm, 然后减小, 最小值约为 13.2 nm. 这表明低速高电荷态离子束轰击金纳米颗粒可控制其尺寸, 且存在临界能量使得金纳米颗粒尺寸变化最大.

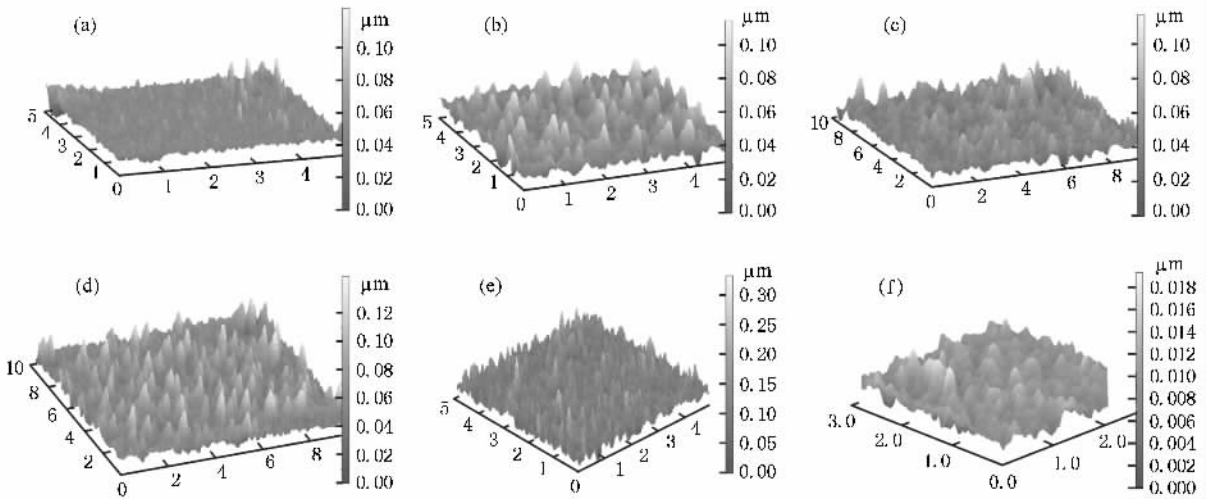


图 3 辐照前和室温下不同能量的 Ar¹²⁺ 离子束辐照后金纳米颗粒的 AFM 图 (a)辐照前 (b)E = 146.64 keV (c) E = 182.64 keV , (d) E = 218.64 keV ,(e) E = 254.64 keV ,(f) E = 290.64 keV

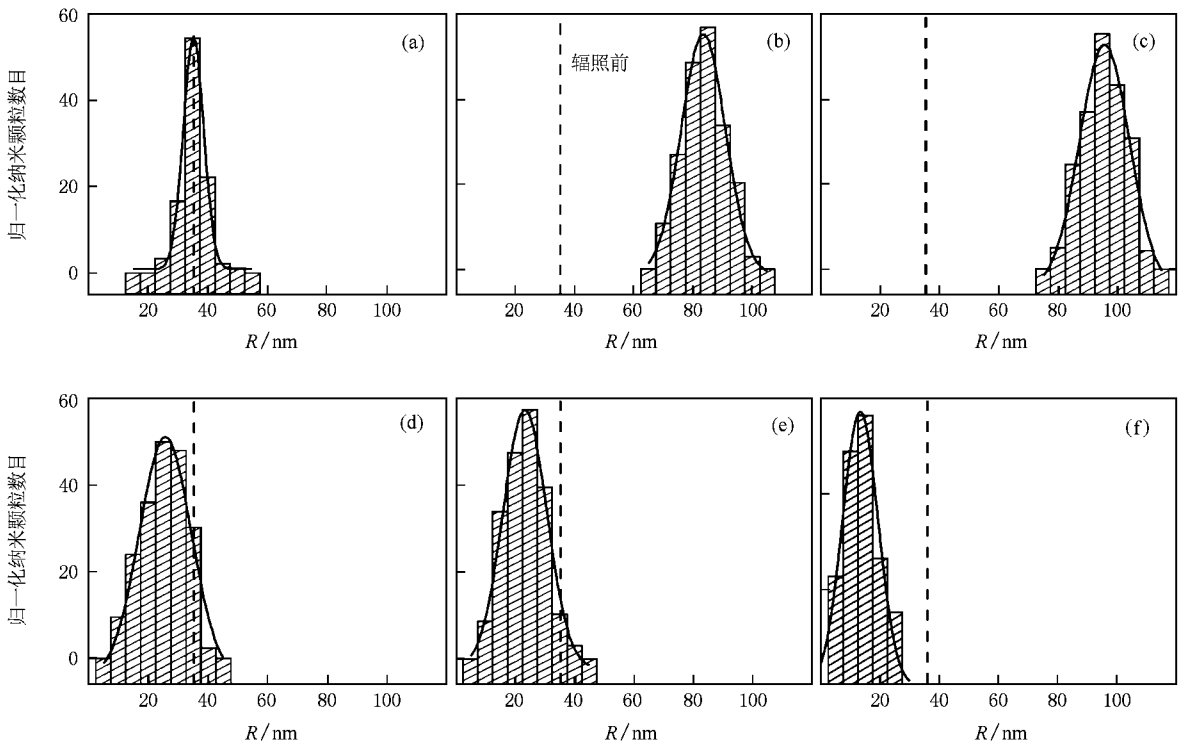


图 4 辐照前和室温下不同能量的 Ar¹²⁺ 离子束辐照后金纳米颗粒直径的分布图 (a)辐照前 (b) E = 146.64 keV (c) E = 182.64 keV (d) E = 218.64 keV (e) E = 254.64 keV (f) E = 290.64 keV

3. 实验结果分析与讨论

上述实验现象我们可由 Ostwald 熟化理论^[20]和碰撞混合理论^[21-22]来解释。

分析处理稳态下纳米颗粒在离子照射下的行为

的切入点是毛细管长度 l_c ,其在不同的边界条件 (温度、离子辐照剂量等)下可正可负 ,从而导致纳米颗粒具有不同的增长行为^[20] .当 $l_c > 0$ 时 ,系统经历正向 Ostwald 熟化过程 ,纳米颗粒的平均直径 R 较辐照前增大 ;反之 ,当 $l_c < 0$ 时 ,系统经历反向 Ostwald 熟化过程 , R 较辐照前减小 .

我们知道,无离子照射时,单个纳米颗粒形态的变化可以由连续性方程解出,即著名的 Gibbs-Thompson 关系^[20-23] 其中毛细管长度 $l_c = 2\gamma\Omega/R_B T$. 这里 γ 为载体-沉淀颗粒分界面的界面能, Ω 为颗粒的平均原子(或摩尔)体积, R_B 为通用气体常量, 值为 $8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$, T 为系统的绝对温度. 纳米颗粒受离子束照射时, 熟化过程发生在远离平衡态条件下, 受渐近行为的限制. 考虑到由 Gibbs-Thomson 关系给出的边界条件和质量守恒条件, 在稳态情况下, 单个纳米颗粒周围的浓度由扩散过程给出, 熟化过程遵守同 Gibbs-Thomson 关系相似的规律, 但是参数因受离子束照射作用要进行修正^[7]. 修正后的毛细管长度为

$$l_c' = \frac{l_c - 5\lambda\Delta/4}{1 + \Delta}, \quad (1)$$

其中 $\Delta = Q\Phi\lambda^2/DC_e$, Φ 为离子辐照剂量, Q (nm^{-1}) 为平均混合率 ($Q\Phi$) 即为损伤率, λ (nm) 为原子平均离位距离, D 为原子表面扩散系数, C_e 为无限大半径的颗粒与平衡状态下载体平面分界面的溶质浓度.

研究离子束辐照时稳态下的纳米颗粒的行为, 还需要同时考虑 Au 纳米颗粒与金基底之间的碰撞混合过程^[21-22]. 因为沉积在金基底上的 Au 纳米颗粒膜的厚度约为 35.3 nm , 小于能量为 146.64 keV (所有入射离子束能量中的最小值) 的 Ar^{12+} 离子束在金中的投影射程 (通过 TRIM2003 模拟计算, 约为 42.6 nm). 所以, Ar^{12+} 离子束具有足够大的能量穿透 Au 纳米颗粒层, 与 Au 纳米颗粒和金膜的界面发生相互作用. 这一过程使部分 Au 纳米颗粒与金基底发生混合, 致使新的 Au 纳米颗粒的产生. 所以, 在辐照过程中, 虽然溅射作用导致纳米颗粒中的 Au 原子有所损失, 但纳米颗粒的密度基本保持不变, 如图 3 中的 AFM 图所示.

由 Sigmund 和 Gras-Marti 的弹道级联碰撞模型^[24], 入射离子束与层叠碰撞的随机过程中, 有效扩散率 D_{cas} 可表示为

$$D_{\text{cas}}(\mathbf{r})t = \frac{\Gamma}{6} \xi \frac{F_D(\mathbf{r})R_d^2}{NE_d} \Phi, \quad (2)$$

式中, t 为纳米颗粒变化的时间, F_D 为靶材中点 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ 处单位长度上沉积的总能量, z 轴为离子入射方向. Γ 等于 0.608 , 是无量纲系数, N 为平均原子数密度, E_d 为原子最小移位能, $R_d \sim 1 \text{ nm}$ 是形成稳定的 Frankel 对的最小间距. ξ 为与质量有关的动

力学因子, 其由 $\xi = [4M_1M_2/(M_1 + M_2)]^{1/2}$ 给出, M_1, M_2 分别为 Ar 离子和 Au 原子的质量.

由方程 (1) 和 (2) 可知, 离子与表面纳米颗粒作用时, 存在临界沉积能量 F_D^* (即当毛细管长度 $l_c' > 0$ 时), 使得纳米颗粒变形最大.

另一方面, 靶的表面形态的连续性理论认为, 离子束轰击固体表面时, 它所具有的能量损失很大, 并且产生沉积能量的高斯密度如下^[25-26]:

$$F_D(\mathbf{r}) = N_s E \exp\left[-\left(\frac{x^2 + y^2}{2\beta^2} + \frac{z^2 + \bar{a}^2}{2\alpha^2}\right)\right], \quad (3)$$

其中 $N_s = [(2\pi)^{3/2} \alpha \beta^2]^{-1}$, \bar{a} 为离子束平均穿透距离, E 为每个入射离子具有的能量, 描述能量扩散的参量 α 和 β 值与 \bar{a} 具有相同的数量级. 方程 (3) 把入射离子束所携带的能量和其沉积到靶材上的能量联系起来.

很明显, 辐照离子束存在一个临界能量

$$E^* = \frac{F_D^*}{N_s} \exp\left[\frac{x^2 + y^2}{2\beta^2} + \frac{z^2 + \bar{a}^2}{2\alpha^2}\right], \quad (4)$$

使得辐照后纳米颗粒的平均直径最大.

图 5 所示为根据图 4 做出的轰击后 Au 纳米颗粒直径与入射离子能量的变化, 其清楚地反映了轰击后 Au 纳米颗粒大小随入射离子能量的变化趋势. 由图 5 可知, 存在临界能量 E^* 使得金纳米颗粒尺寸的修正达到最大, 这一临界能量界于 $182.64\text{--}218.64 \text{ keV}$ 之间.

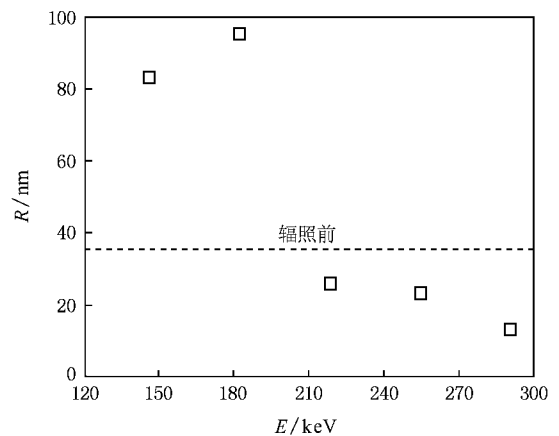


图 5 轰击后 Au 纳米颗粒直径随 Ar^{12+} 离子能量的变化关系

由图 5 知, 当 $E < E^*$ 时, $l_c' > 0$, 系统经历正向 Ostwald 熟化过程, 纳米颗粒的平均直径 R 因为熟化过程而大于辐照前的平均直径, 且其随辐照离子束能量 E 的增加而增大. E 趋近于 E^* 时, 纳米颗粒的平

均直径 R 趋于最大值(由图 5 知,实验中其值至少为 95.3 nm)。当 $E > E^*$ 时 $\mu_c^l < 0$, 系统经历反向 Ostwald 熟化过程, 纳米颗粒的平均直径 R 小于辐照前的平均直径, 且随辐照离子束能量 E 的增加而减小。

4. 结 论

在室温条件下, 用剂量固定、能量在 146.64—290.64 keV 范围之间的高电荷态 Ar^{12+} 离子束垂直入射, 辐照沉积在厚度为 300 nm 的金膜表面上, 平均直径约为 35.3 nm 的 Au 纳米颗粒, 通过利用 AFM 对辐照前后颗粒的形态和大小进行表征, 发现辐照后, 纳米颗粒形状未见有较明显的变化, 其仍为球

形, 但颗粒大小发生了改变, 且与入射离子能量有关, 图 5 给出了纳米颗粒直径随辐照离子束能量的变化趋势图。利用 Ostwald 熟化、反熟化理论和 Au 纳米颗粒与金基底的碰撞混合理论对实验结果进行分析表明: 存在临界能量 E^* , 当 $E < E^*$ 时, Au 纳米颗粒系统经历正向 Ostwald 熟化过程, 其平均直径 R 随 E 的增大而增大; 而当 $E > E^*$ 时, 系统经历反向 Ostwald 熟化过程, R 随 E 的增大而减小。我们实验结果给出的临界能量 E^* 介于 182.64—218.64 keV 之间。

我们的研究表明, 高电荷态离子束辐照作为改变金纳米颗粒的形态的方法是可行的, 其为贵金属纳米级别材料的形变提供了一种更为有效的方法。

- [1] Gago R, Vazquez L, Cuerno R, Varela M, Ballesteros C, Albella J M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3316
- [2] Lee D U, Lee M S, Kim J H, Kim E K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 2728
- [3] Forker M, Presa P, Hoffbauer W, Schlabach S, Bruns M, Szabó V 2008 *Phys. Rev. B* **77** 054108
- [4] Okumu J, Dahmen C, Sprafke A N, Luysberg M, von Plessen G, Wuttig M 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 094305
- [5] Parker S C, Campbell C T 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035430
- [6] Yu Y Y, Chang S S, Lee C L, Wang C R C 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 6661
- [7] Heinig K H, Muller T, Schmidt B, Strobel M, Moller W 2003 *Appl. Phys. A* **77** 17
- [8] Mishra Y K, Avashi D K, Kulriya P K, Singh F, Kabiraj D, Tripathi A, Pivin J C, Bayer I S, Biswas A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 073110
- [9] van Dillen T, van der Giessen E, Onck P R, Polman A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 132103
- [10] Penninkhof J J, van Dillen T, Roorda S, Graf C, van Blaaderen A, Vredenberg A M, Polman A 2006 *Nucl. Instr. Meth. B* **242** 523
- [11] van Dillen T, van Blaaderen A, Polman A 2004 *Material Today* **7** 40
- [12] Hoffmann D H, Weyrich K, Wahl H, Gardes D, Bimbot R, Fleurier C 1999 *Phys. Rev. A* **42** 2313
- [13] Sing F, Avasthi D K, Angelov O, Berthet P, Pivin J C 2006 *Nucl. Instr. Meth. B* **245** 214
- [14] Snoeks E, van Blaaderen A, van Dillen T, van Kats C M, Velikov K, Brongersma M L, Polman A 2001 *Nucl. Instr. Meth. B* **178** 62
- [15] Zhao Y T, Xiao G Q, Xu Z F, Qayyum A, Wang Y Y, Zhang X A, Li F L, Zhan W L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5734 (in Chinese) [赵永涛、肖国青、徐忠锋、Qayyum A、王瑜玉、张小安、李福利、詹文龙 2007 物理学报 **56** 5734]
- [16] Zhao Y T, Xiao G Q, Zhang X A, Yang Z H, Zhan W L, Chen X M, Li F L 2006 *Nucl. Instr. Meth. B* **245** 72
- [17] Wang Y Y, Zhao Y T, Qayyum A, Xiao G Q 2007 *Nucl. Instr. Meth. B* **265** 474
- [18] Wang Y Y, Zhao Y T, Xiao G Q, Fang Y, Zhang X A, Wang T S, Wang S W, Peng H B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 673 (in Chinese) [王瑜玉、赵永涛、肖国青、房燕、张小安、王铁山、王释伟、彭海波 2006 物理学报 **55** 673]
- [19] Zhu J, Zhu K, Chen L 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 150
- [20] Baldan A 2002 *J. Mater. Sci.* **37** 2171
- [21] Ma E, Kim S J, Nicolet M A 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 2449
- [22] Nastasi M, Mayer J W 2007 *Radiation Effects in Solids* (New York: Springer-Verlag) p387
- [23] Lifshitz I M, Slyozov V V 1961 *J. Phys. Chem. Solids* **19** 35
- [24] Sigmund P, Gras-Marti A 1981 *Nucl. Instr. Meth.* **1** 182
- [25] Feix M, Hartmann A K, Kree R, Cuerno R 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125407
- [26] Bradly R M, James M E 1988 *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** 2390

Highly charged ion beam-induced size modification of Au nanoparticles^{*}

Xu Zhong-Feng^{1,2,†} Liu Li-Li¹⁾ Zhao Yong-Tao²⁾ Chen Liang¹⁾ Zhu Jian¹⁾ Wang Yu-Yu²⁾ Xiao Guo-Qing²⁾

¹ *Key Laboratory of Non-equilibrium Condensed Matter and Quantum Engineering of Ministry of Education, Department of Applied Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

² *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*

(Received 25 October 2008 ; revised manuscript received 25 February 2009)

Abstract

Size modification of Au nanoparticles (NPs), deposited on the Au-thick film surface , induced by highly charged ions (HCI) $^{40}\text{Ar}^{12+}$ with fixed low dose (4.3×10^{11} ions/cm²) but various energies (ranged from 146.64 keV to 290.64 keV) at room temperature (293.15 K), was investigated by atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy (TEM). The selected $^{40}\text{Ar}^{12+}$ beams were provided by electron cyclotron resonance source (ECRIS) of the National Laboratory of the Heavy Ion Research Facility in Lanzhou (HIRFL). The morphological changes of NPs were interpreted by collisional mixing model , Ostwald ripening (OR) model and inverse Ostwald ripening (IOR) model of spherical NPs on a substrate . Theoretical and experimental studies both prove that there exist the critical energy E^* , for low ion energy ($E < E^*$), the mean diameter R of NPs increases with the increasing energy of incident ions E , while for higher projectile energy ($E > E^*$), it decreases with increasing energy .

Keywords : nanoparticles , highly charged ion , ion irradiation , critical energy

PACC : 3450D , 8116D , 3640J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10805063 , 10405025).

[†] E-mail : zhfxu@mail.xjtu.edu.cn