

电阻热蒸发镀膜与电子束蒸发镀膜对纳米球刻蚀方法制备二维银纳米阵列结构的影响*

罗银燕 朱贤方†

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

(2010年8月16日收到; 2011年2月25日收到修改稿)

在使用纳米球刻蚀法制备二维银纳米点阵的过程中, 使用不同的镀膜方法在同样的模板上得到了不同形貌的银纳米阵列结构. 使用电阻热蒸发镀膜方法获得了六角排列的银纳米三角形阵列结构, 使用电子束蒸发镀膜方法则获得了六角排列的银纳米环阵列结构. 研究表明, 沉积纳米粒子的粒径、表面纳米曲率效应和热能是形成不同结构形貌的纳米阵列结构的关键因素.

关键词: 银纳米阵列, 电阻热蒸发, 电子束蒸发, 纳米球刻蚀

PACS: 61.46.Df, 81.15.-z, 81.16.Nd

1. 引言

纳米金属粒子具有特殊的光学性质^[1-4], 其在生物和化学传感器^[5-7]、表面增强光谱技术^[8,9]等方面有着广阔的应用前景. 因此, 近年来人们在纳米结构的制备方面进行了大量的实验. 目前制备有序纳米阵列结构的方法常见的有电子束光刻^[10-12]和纳米球刻蚀^[13-16]方法. 相比较而言, 电子束光刻制备的纳米阵列结构形状规则、缺陷少, 但是对设备要求较高、成本昂贵, 且不能大面积制备; 而纳米球刻蚀由于成本低廉, 且可以获得较大面积的纳米有序阵列结构而被广泛采用.

在通过纳米球刻蚀获得银纳米阵列结构的过程中, 本文选用电阻热蒸发镀膜和电子束蒸发镀膜两种蒸发镀膜方法来进行比较. 实验发现: 不同的蒸发镀膜方法得到的二维银纳米阵列结构具有不同的形貌. 电阻热蒸发方法获得了六角排列的三角形阵列结构, 而电子束蒸发方法获得了六角形排列的纳米环阵列结构. 我们对相应结构的形貌进行了观测、表征和分析, 并对不同纳米阵列结构形成的机制进行了探讨.

2. 实验

2.1. 基片处理

在自组装过程中, 获得的聚苯乙烯纳米球六角密排结构主要是通过毛细作用力, 使纳米球在基片上自由地扩散进而达到最低自由能的结构. 因此, 为了得到面积相对较大的单层结构, 必须保证基底表面平整、洁净且化学特性相同. 所以, 对基片的清洗至关重要. 为了去除基片表面上的杂质离子, 我们采用了如下的清洗过程: 首先, 将玻片依次在甲苯、丙酮、乙醇三种溶剂中分别超声清洗 10 min, 然后用大量去离子水清洗干净, 并用氮气吹干, 以去除玻片表面的有机物. 接着, 将玻片在浓硫酸和双氧水(浓度为 30%)的混合液(体积比为 3:1)中煮 1 h, 温度为 80 °C, 然后用去离子水冲洗干净, 用以清除玻片表面的金属杂质. 最后, 为了使玻片表面化学特性相同, 我们将玻片在去离子水、双氧水和氨水(浓度为 28%)的混合液(体积比为 5:1:1)中煮 10 min, 然后用大量去离子水冲洗干净, 并将清洗后的玻片保存在去离子水中(不超过三天), 使用时用

* 科学技术部国际科技合作计划(批准号:2008DFA51230)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB936603)和国家自然科学基金(批准号:60776007, 11074207)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhux@xmu.edu.cn

氮气吹干.

2.2. 纳米球刻蚀

利用滴涂的方法在玻璃基片上制备出单层密排的聚苯乙烯纳米球模板. 首先将清洗好的玻片以一定的角度 (3° — 5°) 倾斜放置, 并将预先稀释好的聚苯乙烯纳米球胶体 (直径为 (340 ± 10) nm, 质量比为 1%, 实验室自制) 滴在玻片上, 然后将玻片在恒温 (35°C) 恒湿 (相对湿度为 46%) 的环境中晾干. 所形成的单层六角密排的区域在玻片上大部分呈长条形分布, 最大密排面积可达 $400\ \mu\text{m} \times 800\ \mu\text{m}$. 在制好的聚苯乙烯纳米球模板上分别利用电阻热蒸发 (银粒纯度为 99.99%, 真空度为 5.0×10^{-4} Pa, 沉积速率为 $2.5\ \text{nm/s}$) 方法和电子束蒸发 (银粒纯度为 99.99%, 真空度为 5.0×10^{-4} Pa, 沉积速率为 $0.27\ \text{nm/s}$) 方法沉积一层厚度约为 100 nm 的银膜. 最后将沉积有银膜的聚苯乙烯纳米球玻璃衬底在乙醇溶液中超声清洗 1 min, 移除聚苯乙烯纳米球, 得到规则排列的银纳米点阵结构.

3. 结果及讨论

图 1 为利用两种不同沉积方法沉积银膜后的聚苯乙烯纳米球的扫描电子显微镜 (SEM) 图像. 从图 1(a) 可以看出: 电阻热蒸发所得到的沉积粒子的粒径较为均匀, 半径约为 10 nm, 聚苯乙烯纳米球表面的银层较为平整. 聚苯乙烯纳米球之间的三角形空隙虽被沉积粒子填充, 但未被完全充满, 空隙仍然清晰可见. 聚苯乙烯纳米球表面无明显的变化, 并与其周围的银纳米粒子共同形成界面能最小的正六边形结构. 而从图 1(b) 可以看出: 电子束蒸发得到的沉积粒子的粒径明显大于电阻热蒸发方法得到的沉积粒子的粒径, 其半径为 20—25 nm. 聚苯乙烯纳米球表面的银层较为粗糙, 沉积粒子间相互熔合在一起. 聚苯乙烯纳米球表面出现一定程度的形变, 并与沉积粒子有所熔合. 此外, 聚苯乙烯纳米球之间的三角形空隙在沉积银层后没有缩小, 与未沉积前相比略有增大, 而聚苯乙烯纳米球半径比未沉积银层前则略有减少.

从上述实验现象可知, 利用电阻热蒸发方法与电子束蒸发方法在单层排列的聚苯乙烯纳米球基片上得到的银层存在着明显的结构差异. 主要原因可能是不同的沉积方法得到的沉积粒子粒径的不

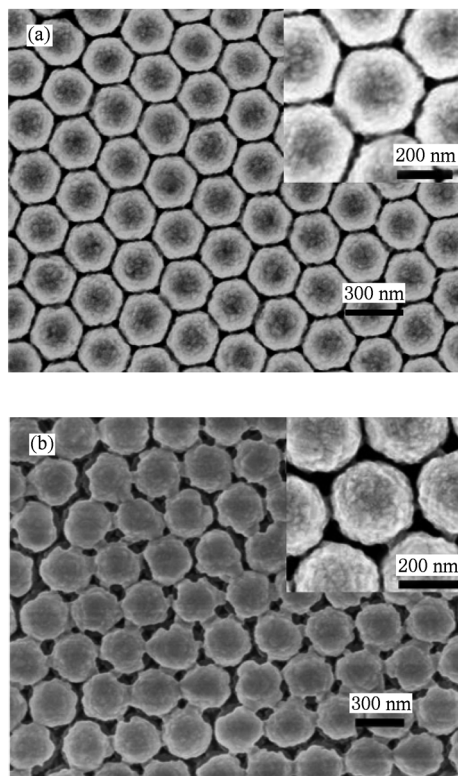


图 1 利用两种不同方法沉积银膜后形成不同形貌的单层密排聚苯乙烯纳米球阵列. 内插图均为沉积银层后的聚苯乙烯纳米球照片. (a) 电阻热蒸发沉积方法, (b) 电子束蒸发沉积方法

同与其热容量的差异. 在沉积过程中, 由于电阻热蒸发方法形成的沉积粒子粒径较小, 单个粒子热容量也较小, 但沉积粒子密度较大, 因此聚苯乙烯纳米球表面的银层能量分布较为均匀, 最终形成的银层较为平整. 同时, 由于沉积粒子的粒径小, 纳米曲率大, 表面能较高, 在成膜过程中易诱导金属原子扩散, 快速达到平衡, 与聚苯乙烯纳米球一起形成界面能最小的正六边形结构, 如图 1(a) 所示. 而在电子束沉积过程中, 由于沉积粒子的粒径较大, 密度小, 单个粒子热容量很高, 使聚苯乙烯纳米球表面熔化变形. 同时, 由于沉积粒子密度小, 导致其传递给聚苯乙烯纳米球表面的热能分布不平衡, 进而在聚苯乙烯纳米球表面形成如图 1(b) 所示较粗糙的银层. 而聚苯乙烯纳米球间的三角形空隙则由聚苯乙烯纳米球与沉积粒子局部熔合收缩, 致使三角形空隙略显增大.

图 2 是移除聚苯乙烯纳米球后获得的二维银纳米阵列结构图像. 图 2(a) 和 (c) 是利用电阻热蒸发方法获得的三角形银纳米阵列结构. 由图 2(a) 和 (c) 可以看到, 银纳米粒子在玻片上呈规则的三角

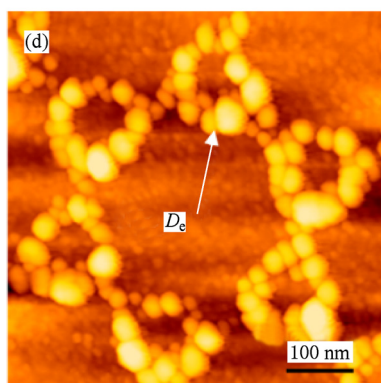
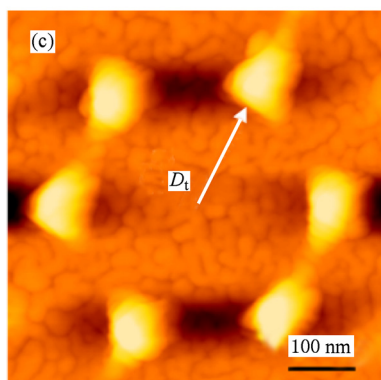
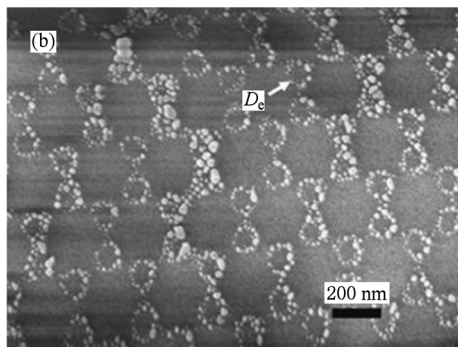
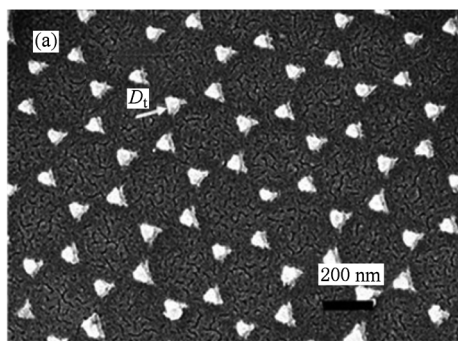


图2 银纳米阵列结构 (a)利用电阻热蒸发方法得到的六角排列的三角形银纳米阵列结构的SEM图像,(b)利用电子束蒸发方法得到的六角排列的银纳米环阵列结构的SEM图像,(c)三角形银纳米阵列结构的原子力显微镜图像,(d)银纳米环阵列结构的原子力显微镜图像

形,且三角形表面平整,无明显的颗粒,并在整体上呈六角形点阵排列.图3(a)为六角形排列的三角形银纳米阵列结构示意图, D_t 为三角形银纳米粒子组成的六角阵列单元结构内的无银区域的特征尺寸,从图2(a)测得 $D_t \approx 130$ nm.图2(b)和(d)是应用电子束蒸发方法获得的银纳米环阵列结构,图中的银纳米粒子在玻片上形成环状的纳米结构,每一个纳米环均由半径约为20 nm的多个银纳米粒子构成,纳米环在整体上呈六角点阵排列.图3(b)为六角形排列的银纳米环阵列结构示意图, D_e 为银纳米环组成的六角阵列单元结构内的无银区域的特征尺寸,由图2(b)测得 $D_e \approx 105$ nm.

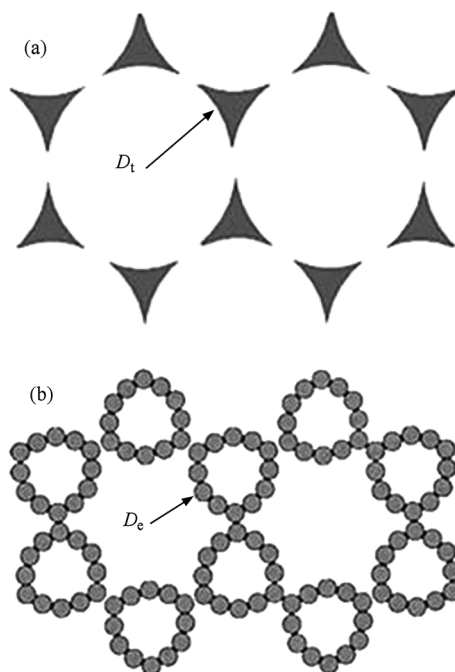


图3 银纳米阵列结构示意图 (a)利用电阻热蒸发方法得到的三角形银纳米阵列结构,(b)利用电子束蒸发方法得到的银纳米环阵列结构

图2中不同的银纳米阵列结构可以分别由图4和图5来进行解释.假定与聚苯乙烯纳米球间的三角形空隙相切的圆的半径(即在膜沉积过程中可以通过聚苯乙烯纳米球间的三角形空隙的最大沉积粒子的半径)为 r_1 ,聚苯乙烯纳米球半径为 R .从图4可知,当沉积粒子的半径小于 r_1 时可以进入聚苯乙烯纳米球之间的三角形空隙. r_1 与聚苯乙烯纳米球半径 R 应满足

$$r_1 = (2\sqrt{3}/3 - 1)R. \quad (1)$$

此处聚苯乙烯纳米球半径 $R = 170$ nm.利用(1)式计算可得, $r_1 = 26$ nm.电阻热蒸发方法得到的沉积粒

子半径较小(约为 10 nm),远小于 r_1 (26 nm),很容易通过聚苯乙烯纳米球间的空隙到达基底. 电子束蒸发方法得到的沉积粒子半径虽然较大(20—25 nm),但仍小于 r_1 (26 nm),可以通过聚苯乙烯纳米球间的空隙到达基底. 而沉积粒子在通过聚苯乙烯纳米球间的空隙到达基底后,由于具有较高的温度和正曲率成为“热”纳米球,而聚苯乙烯纳米球与基底的空隙则由于具有较低的室温和负曲率成为“冷”纳米阱,在温度和纳米曲率效应^[17, 18]的影响下,高低温度和正负曲率相互吸引,作为“热”的沉积粒子向作为“冷”的聚苯乙烯纳米球与基底的空隙运动,如图 5 所示.

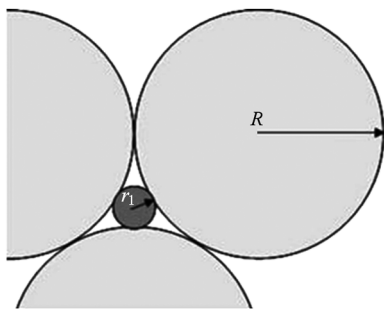


图 4 聚苯乙烯纳米球间隙结构示意图

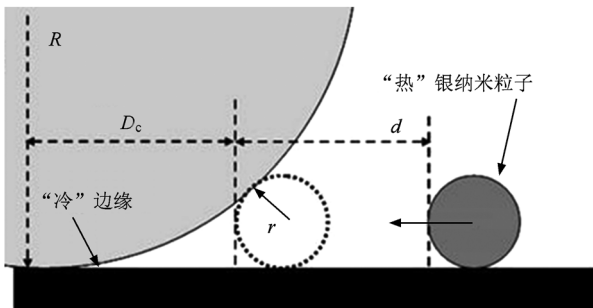


图 5 沉积粒子运动示意图

由图 5 可知,在沉积过程中,假定沉积粒子半径为 r ,沉积粒子移动到与聚苯乙烯纳米球接触时距离为 d ,沉积粒子可以到达的最远距离为 D_c (即到达聚苯乙烯纳米球边缘处),则 d 满足

$$\begin{aligned} d &= R + r_1 - r - D_c \\ &= R + (2\sqrt{3}/3 - 1)R - r - (\sqrt{4Rr} - r) \\ &= 2\sqrt{3}R/3 - \sqrt{4Rr}. \end{aligned} \quad (2)$$

在电阻热蒸发沉积过程中, $r \approx 10$ nm. 由(2)式推算可知, $d \approx 113.8$ nm. 而我们在实验中测得的沉积粒子移动距离 $(R + r_1 - r - D_1)$ 为 56 nm, 明显小

于所推测的距离. 这说明沉积粒子在未与聚苯乙烯纳米球接触前已停止运动. 发生这种现象可能的主要原因如下: 在电阻热蒸发沉积过程中, 由于沉积速率较快(2.5 nm/s), 沉积粒子的密度较大, 同一时间内有大量的粒子到达基底, 且由于粒子粒径较小, 表面能较高, 粒子不稳定, 同时由于粒子表面温度较高, 粒子间碰撞后容易熔合在一起. 这使得单个沉积粒子自由运动的时间较短, 在未运动到与聚苯乙烯纳米球相接触前就已与其他粒子熔合在一起, 进而被迫停止在基底表面, 这大大减小了沉积粒子在基底上的运动距离. 因此, 沉积粒子实际的运动位移小于理论计算值. 在移去聚苯乙烯纳米球后, 形成了如图 2(a)、图 3(a) 所示较为完整的三角形六角点阵.

在电子束热蒸发沉积过程中, r 为 20—25 nm. 同理, 利用(2)式可求出 d 为 65.9—73.7 nm. 而我们实验测得的沉积粒子实际移动距离 $(R + r_1 - r - D_c)$ 为 66—71 nm, 与推测得出的理论值(65.9—73.7 nm)基本一致. 这主要可能是由于在沉积过程中, 电子束蒸发方法沉积粒子密度较小, 沉积速率较慢(0.27 nm/s). 因此, 同一时间内落到基底上的沉积粒子数量较少, 粒子间不易发生相互接触和融合, 有充分的时间运动, 进而可以到达如图 5 所示最远的与聚苯乙烯纳米球相接触位置. 同时, 由于沉积粒子半径较大(20—25 nm), 所以沉积厚度约为 100 nm 银层的沉积粒子数量有限, 聚苯乙烯纳米球间的空隙中心处的沉积粒子几乎都能运动到与聚苯乙烯纳米球相接触的位置, 这样中心位置由于无沉积粒子, 进而形成空的无银区, 最终在聚苯乙烯纳米球下方形成如图 2(b) 及图 3(b) 所示的环状结构.

4. 结 论

本文使用纳米球刻蚀的方法, 利用聚苯乙烯纳米球作为模板, 分别采用电阻热蒸发和电子束蒸发两种不同的镀膜方法, 在玻璃基片上制备出了两种截然不同的银纳米阵列结构. 电阻热蒸发方法得到了六角排列的三角形银纳米阵列结构, 而电子束蒸发方法得到了六角排列的银纳米粒子环阵列结构. 形成不同银阵列结构的主要原因可能是因为电阻热蒸发过程中得到的沉积粒子粒径较小, 沉积速率较快, 到达基底后容易发生碰撞熔合, 使得单个沉

积粒子自由运动距离较短,进而形成了三角形银纳米阵列结构.而在电子束蒸发过程中得到的沉积粒子粒径较大,沉积速率较慢,到达基底后不易发生碰撞,单个沉积粒子自由运动距离较长,最终形成

了银纳米环阵列结构.

感谢黄胜利博士和黄尧博士就本文工作进行的讨论和提出修改意见.

- [1] Ayad M M, Prastomo N, Matsuda A, Stejskal J 2010 *Synth. Met.* **160** 42
- [2] Zhu S L, Du C L, Fu Y Q 2009 *Opt. Mater.* **31** 769
- [3] Wang G, Duan M Y, Cui Y P, Zhang Y, Liu M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 144 (in Chinese) [王 刚、端木云、崔一平、张 宇、刘 宓 2005 物理学报 **54** 144]
- [4] Zhu B H, Wang F F, Zhang K, Ma G H, Gu Y Z, Guo L J, Qian S X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3058 (in Chinese) [朱宝华、王芳芳、张 琨、马国宏、顾玉宗、郭立俊、钱士雄 2008 物理学报 **57** 3085]
- [5] Endo T, Yamamura S, Kerman K, Tamiya E 2008 *Anal. Chim. Acta* **614** 182
- [6] Bai Y, Yang H, Yang W W, Y C, Sun C Q 2007 *Sensor Actuat. B* **124** 179
- [7] Yonzon C R, Stuart D A, Zhang X Y, McFarland A D, Haynes C L, Van Duyne R P 2005 *Talanta* **67** 438
- [8] Sanci R, Volkan M 2009 *Sensor Actuat. B* **139** 150
- [9] Zhu X, Yang H F, Wang N, Zhang R, Song W, Sun Y P, Duan G P, Ding W, Zhang Z G 2010 *J. Colloid Interf. Sci.* **342** 571
- [10] DeRose G A, Zhu L, Poon J K S, Yariv A, Scherer A 2008 *Microelectron. Eng.* **85** 758
- [11] Barbillon G, Bijeon J L, Plain J, Lamy de la Chapelle M, Adam P M, Royer P 2007 *Surf. Sci.* **601** 5057
- [12] Stodolka J, Nau D, Frommberger M, Zanke C, Giessen H, Quandt E 2005 *Microelectron. Eng.* **78** 442
- [13] Sun P, Xu L, Zhao W M, Li W, Xu J, Ma Z Y, Wu L C, Huang X F, Chen K J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1951 (in Chinese) [孙 萍、徐 岭、赵伟明、李 卫、徐 骏、马忠元、吴良才、黄信凡、陈坤基 2008 物理学报 **57** 1951]
- [14] Wang K, Yang G, Long H, Li Y H, Dai N L, Lu P X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3862 (in Chinese) [王 凯、杨 光、龙华、李玉华、戴能利、陆培祥 2008 物理学报 **57** 3862]
- [15] Canpean V, Astilean S, Petrisor T Jr, Gabor M, Ciascai I 2009 *Mater. Lett.* **63** 1834
- [16] Li W, Zhao W M, Sun P 2009 *Physica E* **41** 1600
- [17] Zhu X F, Wang Z G 2006 *Int. J. Nanotechnol.* **3** 492
- [18] Zhu X F 2003 *J. Phys. : Condens. Matter* **15** 253

Effects of thermal evaporation and electron beam evaporation on two-dimensional patterned Ag nanostructure during nanosphere lithography^{*}

Luo Yin-Yan Zhu Xian-Fang[†]

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 16 August 2010; revised manuscript received 25 February 2011)

Abstract

In the process of fabricating two-dimensional Ag nano-arrays via nanosphere lithography, different deposition methods present different lattice point shapes of Ag nanostructure. Nano-triangles are produced by thermal evaporation whereas nano-rings are obtained by electron beam evaporation although they are both of hexagonal lattice. It is indicated that the sizes, the surface nanocurvature, the thermal and the kinetic energies of the particles deposited are key factors controlling the formation of the shape of Ag lattice point.

Keywords: Ag nano-arrays, thermal evaporation, electron beam evaporation, nanosphere lithography

PACS: 61.46.Df, 81.15.-z, 81.16.Nd

^{*} Project supported by the International Science and Technology Cooperation Program of Ministry of Science and Technology, China (Grant No. 2008DFA51230), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB936603) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60776007, 11074207).

[†] Corresponding author. E-mail: zhux@xmu.edu.cn