

原子层沉积方法制备核-壳型纳米材料研究*

李勇¹⁾²⁾ 李惠琪¹⁾ 夏洋²⁾ 刘邦武^{2)†}

1)(山东科技大学,材料科学与工程学院,青岛 266590)

2)(中国科学院微电子器件与集成技术重点实验室,北京 100029)

(2013年5月9日收到;2013年5月28日收到修改稿)

采用原子层沉积方法在碳黑纳米颗粒表面分别沉积 Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 和 Pt , 成功制备出核-壳型纳米材料. 通过高分辨率透射电子显微镜、X 射线光电子能谱仪、能谱仪对材料的表面形貌、晶体结构、薄膜成分进行了表征和分析. 结果表明, 原子层沉积方法是制备核壳型纳米材料的理想方法. 此外, 还分析了采用原子层沉积方法沉积不同材料, 所生长的薄膜材料有单晶、多晶、非晶等多种存在形式的形成原因.

关键词: 原子层沉积, 核-壳型纳米材料, 碳黑纳米颗粒

PACS: 81.15.Aa, 81.10.Bk, 81.10.Aj

DOI: 10.7498/aps.62.198102

1 引言

目前核-壳型纳米复合材料成为材料科学前沿的重要研究领域之一, 其结构设计与可控构筑已成为研究者广泛关注的焦点. 核-壳型纳米复合材料是指以一个尺寸在微米至纳米级的球形颗粒为核, 在其表面包覆数层均匀纳米薄膜而形成的一种复合多相结构^[1]. 其核与壳之间通过物理或化学作用相互连接, 因其独特的结构而呈现出诸多新奇的物理、化学特性, 作为一种新型功能材料有着广阔的应用前景. 通过对核-壳结构、尺寸的剪裁, 可调控它们的磁学、光学、力学、热学、电学、催化等性质, 因而具有诸多不同于单组分胶体粒子的性质^[2,3]. 近年来, 设计、合成单分散、可控核壳型纳米复合粒子已成为众多杂化材料、纳米材料等领域研究的热点. 制备核-壳型纳米复合材料的主要方法包括: 溶胶-凝胶法、乳液聚合法、干燥浴法、界面聚合法、凝聚相分离法、激光辅助合成法、气相合成法 (CVD, ALD) 等.

相比传统制备核-壳型纳米材料方法, ALD 技术在制备核-壳纳米材料中具有沉积温度低、薄膜厚度精确可控、卓越的保形性及薄膜均匀性等优

点, 已经成为材料表面改性以及制备复杂结构纳米材料的关键技术^[4]. 首先, ALD 沉积温度一般在室温—400 °C 之间, 较低的沉积温度既为沉积非晶材料提供了可能, 又扩大了基底材料的选择范围, Yang 等^[6] 用 ALD 技术以丁腈橡胶为基底生长了 TiO_2 光催化薄膜. 其次, 由于 ALD 技术内在的自限制性, 前驱体在生长层表面单层化学吸附和表面反应, 通过控制 ALD 生长周期可在原子级上精确控制所生长薄膜的厚度. 最后, ALD 技术卓越的保形性及薄膜均匀性是用于制备核-壳纳米材料的关键, 可保证所制备的薄膜厚度均匀而不改变基底材料的原有形貌. 本文采用 ALD 技术在碳黑纳米颗粒表面沉积了 Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 和 Pt , 成功制备多种核-壳型纳米材料, 并研究了沉积温度对生长速率的影响, 分析薄膜物相及成分, 对不同形态薄膜的生长机理进行了分析.

2 实验

2.1 试样制备

实验所用碳黑纳米颗粒为酒精灯乙醇不完全燃烧或受热分解的产物. 酒精灯烧制碳黑纳米

* 国家自然科学基金 (批准号: 61106060)、中国科学院知识创新工程重大项目 (批准号: Y2YF028001) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2012AA052401) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liubangwu@ime.ac.cn

颗粒过程, 首先点燃酒精灯, 待火焰稳定后, 采用 26 mm × 76 mm × 2 nm 医用载玻片水平放置于酒精灯上部的夹具上, 用酒精灯外焰烧烤 3 min, 然后取下载玻片置于空气中冷却至室温即得到碳黑纳米颗粒.

随后将吸附碳黑纳米颗粒的载玻片放入原子层沉积系统 (科民电子 PEALD-100A, 原理如图 1 所示) 的真空腔室中, 采用不同的工艺条件分别沉

积 Al₂O₃, ZnO, TiO₂ 和 Pt 等薄膜, 工艺条件如表 1 所示. 以 ALD 生长 Al₂O₃ 薄膜为例说明, 采用三甲基铝 (TMA, 99.7%) 与去离子 H₂O 分别作为 Al 源与 O 源 (均保持在室温), 以高纯 Ar(99.99%) 作为载气, 载气流量设定 100 sccm 以使腔体内的真空度保持在 0.2 Torr, 生长温度区间 150—300 °C, 每个 ALD 循环依次为 0.03 s 的 TMA 脉冲, 25 s 的吹扫时间, 0.02 s 的 H₂O 脉冲, 30 s 的吹扫时间.

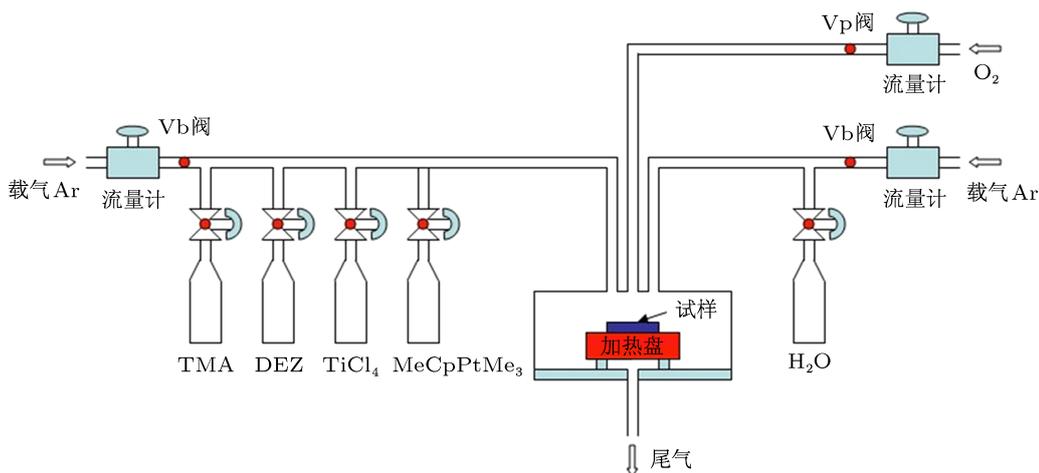


图 1 PEALD100A 设备系统概念图

表 1 ALD 生长薄膜工艺条件

薄膜	金属源	氧化/还原剂	载气流量/sccm	工艺压力/torr	生长温度/°C	时间序列/s
Al ₂ O ₃	TMA	H ₂ O	100	0.2	70—250	0.03-25-0.02-30
ZnO	DEZ	H ₂ O	100	0.2	70—250	0.05-25-0.02-30
TiO ₂	TiCl ₄	H ₂ O	50	0.1	200—350	0.5-30-0.03-30
Pt*	Pt(CpMe)Me ₃	O ₂	40	0.09	300	1-35-1-20

*—Pt 金属源 Pt(CpMe)Me₃ 在室温下饱和蒸汽压较低, 需加热至 80 °C, 沉积 Pt 以 O₂ 为还原剂, O₂ 气流量为 100 sccm.

2.2 样品测试

利用 Tecnai G20(FEI Corporation of Holland) 型透射电镜表征薄膜的微观形貌及晶体结构; 通过 Nova NanoSEM 450(FEI Corporation of Holland) 扫描电镜对试样进行微区能谱成分分析; 采用 Thermo Scientific 公司的 ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪分析薄膜元素成分与相对含量.

3 结果与分析

3.1 非晶 Al₂O₃ 薄膜

通过测量计算 TEM 图像中氧化铝薄膜平均厚度, 计算方法为: 随机选取 3 个纳米颗粒, 在每

个颗粒表面如图 3(b) 中 A, B, C 的位置测量膜度, 取 9 个点膜厚的平均值为氧化铝薄膜平均厚度, 得到薄膜生长速率与沉积温度的关系 (图 2), 在 50—200 °C 温度区间内, TMA 与 H₂O 在基体表面的吸附效率主要由生长层上的 -OH 键活性决定, 50 °C 时 -OH 键活性较低, TMA 与 H₂O 在薄膜表面吸附效率相对较低, 薄膜生长速率为 1.087 Å/cycle, 当温度升高, 生长层表面 -OH 键活性提高, TMA 与 H₂O 在薄膜表面的吸附效率提高, 其生长速率升高, 在 200 °C 左右达到饱和吸附, 薄膜生长速率为 1.496 Å/cycle. 当温度提高到 200—250 °C 区间, 薄膜的生长速率随温度的提高而降低, 这是由于温度升高导致 TMA 和 H₂O 的自由能升高而从薄膜表面脱附引起.

图 3(a) 和 (b) 为 150 °C 时碳黑纳米颗粒表面

生长 50 周期 Al_2O_3 薄膜的透射电镜形貌图. 由图可知, Al_2O_3 薄膜在碳黑纳米颗粒表面完全覆盖, 薄膜厚度均匀, 表面平整光滑, 完全继承了碳黑颗粒的表面形貌, 证明使用 ALD 方式在碳黑颗粒上生长 Al_2O_3 薄膜具有良好的保形性. 图 3(c) 为透射电镜 X 射线衍射花样图, X 射线衍射花样是由较宽的晕和弥散的环组成, 没有表征结晶态特征的任何斑点和条纹, 看不到晶粒间界、晶格缺陷等形成的衍衬反差, 表明生长的 Al_2O_3 薄膜为非晶态. 非晶态材料结构长程无序, 短程有序, 原子排列从总体上是无规则的, 但由于原子间的相互关联作用, 使其在几个原子直径的小区域内仍具有短程序. 氧化铝常温下具有稳定结构晶格结构的为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其在 (001) 方向的投影为多个共边六边形拼接, 如图 4(a), 空间上一个 Al^{3+} 与 3 个共平面的 O^{2-} 对称相连形成四面体结构; ALD 沉积 Al_2O_3 的理想结构应如图 4(b) 所示, 但吸附在生长层表面的 TMA 活性官能团 $-\text{CH}_3$ 与其空间周围多个 $-\text{OH}$ 均存在结合的

可能性, 这可能会破坏理想晶体原子排列的规则网络, 形成不仅有六原子环, 还有如图 4(c) 中的四原子环、五原子环、七原子环等构成的无规网络, 这种无规网络基本保留了晶体的短程序, 但相邻原子间的键长和键角有所改变, 这样即沉积出了的非晶氧化铝薄膜. 此外, XPS 结果反应薄膜中 O/Al 原子

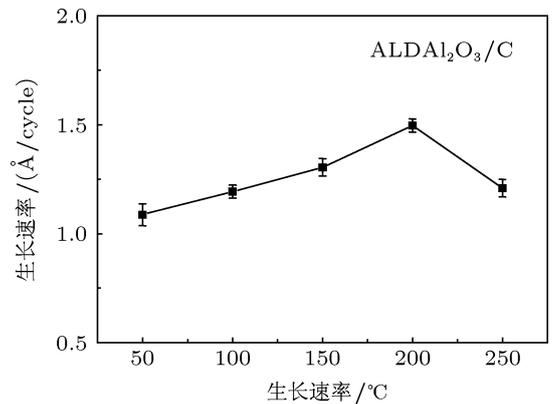


图 2 碳黑纳米颗粒上 Al_2O_3 薄膜生长速率与沉积温度的关系

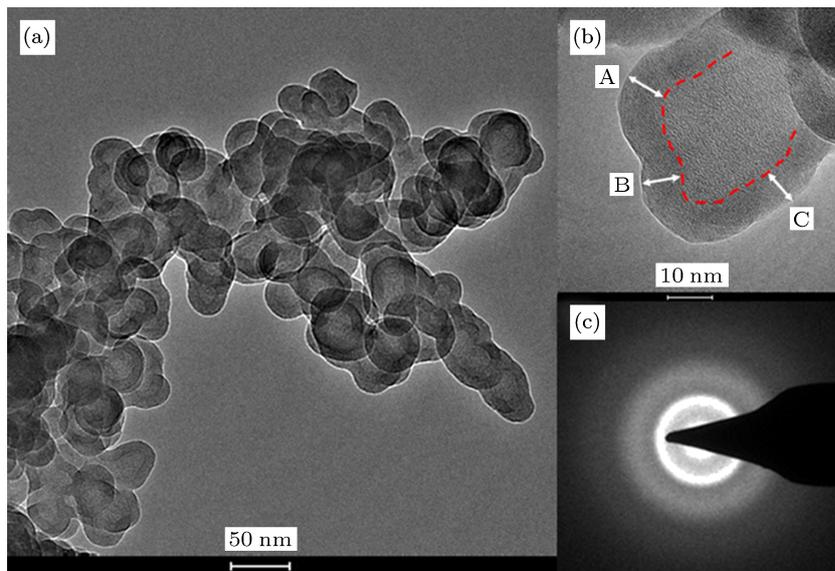


图 3 (a) 150 °C 碳黑纳米颗粒表面沉积 50 周期 Al_2O_3 薄膜的低倍透射电镜形貌图; (b) 高倍透射电镜形貌图及薄膜厚度测定位置标定; (c) X 射线衍射花样

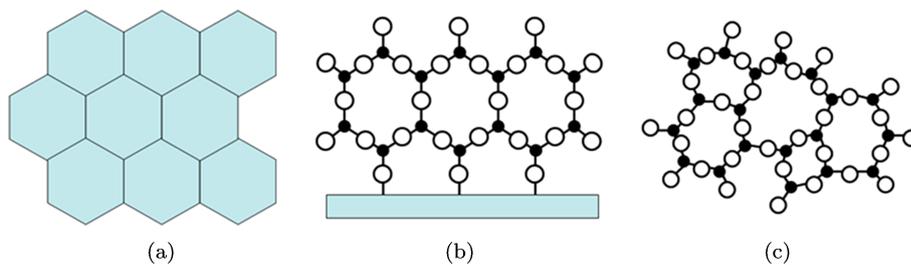


图 4 (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001) 方向投影图; (b) ALD 沉积 Al_2O_3 的理想结构; (c) 非晶氧化铝结构示意图

比 1.3641 略小于 1.5, 形成的氧空位也会对氧化铝薄膜形态有一定影响. 在热力学观点上, 非晶氧化铝是能量的亚稳态, 应具有自发发热和结晶的内在条件, 而 ALD 技术沉积温度较低, 以致其结晶动力学条件不足, 阻碍了转化的进行, 当温度升高时, 必然有向低能量转化的趋势, 出现晶化, Zhang 等^[10]研究在 1150°C 对 ALD 生长非晶氧化铝快速退火可转化为 α -Al₂O₃. 非晶氧化铝具有电阻率大、机械强度高、耐腐蚀等特性, 其在高 k 材料、贵金属 Pt 电极保护等领域有广泛的应用前景.

3.2 多晶 ZnO 和多晶 TiO₂ 薄膜

图 4 为碳黑纳米颗粒上 ZnO 和 TiO₂ 薄膜生长速率与沉积温度的关系. ZnO 生长速率与沉积温度的关系可分为三个阶段, 70—130 °C 之间随温度的升高, 生长层表面 -OH 键活性增强, DEZ 和 H₂O 的吸附效率提高, 薄膜的生长速率由 1.147 Å/cycle 增加至 3.948 Å/cycle; 130—170 °C 之间生长速率随温度升高变化较小, 在此温度区间内 DEZ 和 H₂O 的吸附效率接近饱和吸附, 薄膜生长速率在之间变化较小; 温度高于 170 °C 时, 薄膜生长速率随温度升高而明显降低, 这是由于 DEZ 的热分解造成的, 温度高于 200 °C 可在 ALD 腔室内壁可发现肉眼可辨黑色生成物. TiO₂ 薄膜的生长速率随温度升高而缓慢下降, 由 200 °C 的 0.469 Å/cycle 降至 350 °C 时的 0.243 Å/cycle.

在纳米颗粒表面沉积 ZnO 和 TiO₂ 薄膜, 可增加其比表面积, 在光催化材料、染料敏化太阳能电池、固态氧化物燃料电池等领域有着广泛的应用前景. 图 6(a) 为碳黑纳米颗粒上 100°C 沉积 30 个周期 ZnO 薄膜的透射电镜形貌图, 由图可看出, 薄

膜在碳黑纳米颗粒表面完全覆盖, 薄膜厚度均匀, 但表面较粗糙. 图 6(b) 为 ZnO 薄膜高倍透射电镜图片, 可观察到薄膜由许多粒径 10 nm 的晶粒组成, 相邻晶粒生长过程中受晶界阻碍而导致了薄膜表面粗糙, 从图可观测到明显的晶格条纹, 图中标明晶格条纹间距为 0.262 nm, 0.249 nm, 分别对应于六方纤锌矿结构 ZnO(002) 和 (101) 面的条纹间距, 晶粒生长无固定取向. 六方纤锌矿结构为氧化锌室温稳定相, 其为 AB 共价键晶体, Zn 原子作六方密堆积, O 原子填充在 Zn 原子构成的四面体空隙中, 重复-AB-结构构成 Zn-O 负离子配位四面体, 在 c 轴方向上 Zn-O 四面体之间以顶角相连. 六方纤锌矿氧化锌的-AB-原子堆垛方式为对应的沉积温度下能量最低、最稳定的晶体结构, 并且这种堆垛结构也与 ALD 技术的逐层交替生长相符合, 故所生长薄膜均为晶态. 另外, ALD 技术生长氧化锌薄膜在最初的 2—3 个周期为形核期, 在碳黑纳米颗粒表面形成弥散分布的形核中心进而生长为相应的晶体结构, 故所形成的薄膜为多晶态.

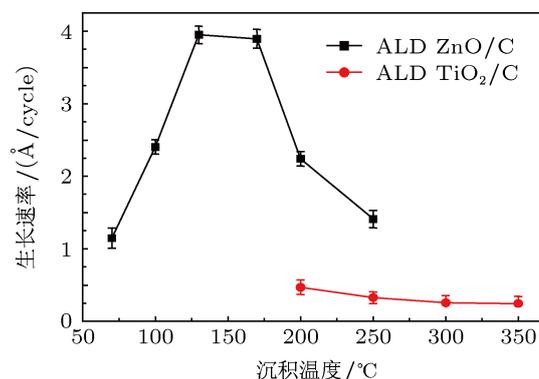


图 5 (a) 碳黑纳米颗粒上 ZnO 和 TiO₂ 薄膜生长速率与沉积温度的关系

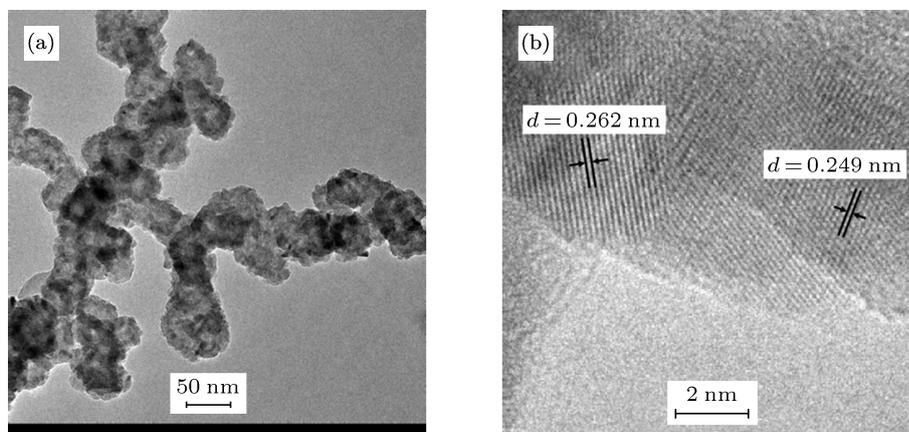


图 6 (a) 100° 碳黑颗粒上沉积 30 周期 ZnO 薄膜低倍 TEM 形貌图; (b) 高倍 TEM 晶格条纹图

图 7(a) 为碳黑纳米颗粒表面上 250 ° 沉积 100 周期 TiO₂ 薄膜的透射电镜形貌图, 由图可看出, 和 ZnO 类似, 薄膜在碳黑纳米颗粒表面完全覆盖, 但表面较粗糙, 通过高倍透射电镜可知 (图 7(b)), TiO₂ 薄膜由许多晶粒组成, 从图中可以看到 TiO₂ 晶体的清晰晶格条纹, 条纹间距 $d = 0.349 \text{ nm}$, 与锐钛矿型二氧化钛典型特征 ((101) 面晶格宽度 $d = 0.352 \text{ nm}$) 相符合. 锐钛矿结构为氧化钛室温稳定相, 其由 TiO₆ 八面体共边或共顶点组成, 同层八面体通过共顶点的方式连接成网, 八面体层之间通过共边的方式而构成三维结构, 每经 4 个八面体层 (-ABCD-), 相同的结构就会重复 1 次. 锐钛矿氧化钛的 (-ABCD-) 晶体结构堆垛方式, 与原子层沉积技术的逐层交替生长相符合, 故所生长薄膜均为晶态, 另外, ALD 技术生长氧化钛薄膜在最初的 15 个周期左右为形核期, 在碳黑纳米颗粒表面形成弥散分布的形核中心进而生长为相应的晶体结构, 故所形成的薄膜为多晶态.

3.3 单晶 Pt 纳米颗粒

根据文献调研 [11,12] 及其前期试验, 运用 ALD 在 Si(100) 上沉积 5—10 nm 厚的 Al₂O₃, 随后在制备好的基底上沉积 70 个循环周期的 Pt, 通过 SEM 观察表面形貌如图 9(a) 所示, Pt 薄膜由粒径为 5 nm

左右纳米颗粒弥散分布组成. 对于 ALD 技术来说, 沉积出颗粒状物质在大多说领域来说都是一种缺陷, 但在催化领域, 颗粒状物质可以增加比表面积, 提高材料的催化性能, 另外, 利用 ALD 技术的自限制性可控制颗粒的大小. 利用此特点, Feng 等 [9] 提出连续 ALD 沉积制备“理想催化剂”的构想, 其示意图如图 8 所示.

在碳黑纳米颗粒表面沉积 30cycleAl₂O₃+40cyclePt+10cycleAl₂O₃ 复合薄膜, 其微观形貌如图 9(b) 所示, Pt 为粒径 2 nm 左右的颗粒弥散分布在氧化铝包裹的碳黑颗粒表面, 高倍透射电镜下可观测到 Pt 颗粒明显晶格条纹, 条纹间距 0.227 nm 对应于 Pt 的 (111) 面. 图 9(c) 为有无 Pt 薄膜沉积试样的能谱对比分析, 可发现明显的 Pt 峰. 利用 ALD 沉积金属单质时, 选用不同的基体和沉积条件, 可以改变沉积层表面形貌, 金属原子间结合能大于金属原子与基体间的结合能, 则金属原子聚集成颗粒, 反之则形成均匀薄膜, 如图 10 所示. ALD 技术在氧化铝薄膜上生长的 Pt 薄膜为弥散纳米颗粒, 即 Pt-Pt 结合能大于 Pt-Al₂O₃ 间结合能致使 Pt 原子聚集而形成. 利用 ALD 技术在纳米颗粒表面沉积 Pt 纳米颗粒, 除在催化领域有广泛应用价值, 在固态氧化物燃料电池、质子交换薄膜燃料电池等领域均具有广阔的应用前景 [14].

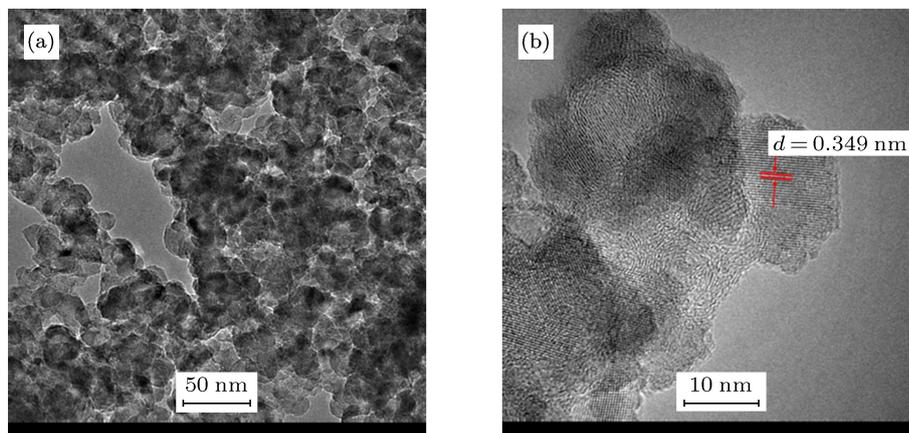


图 7 (a) 250 ° 沉积 100 周期 TiO₂ 薄膜低倍 TEM 图片; (b) 高倍 TEM 晶格条纹图

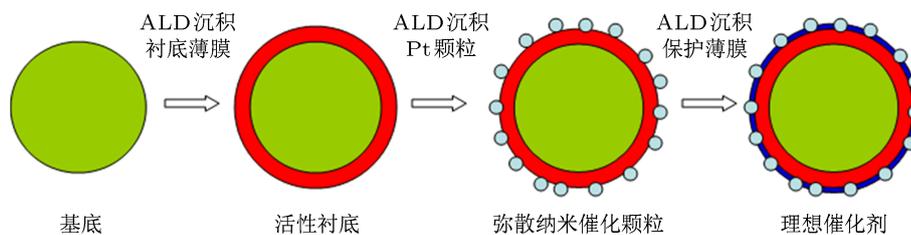


图 8 连续 ALD 沉积制备理想催化剂构想示意图

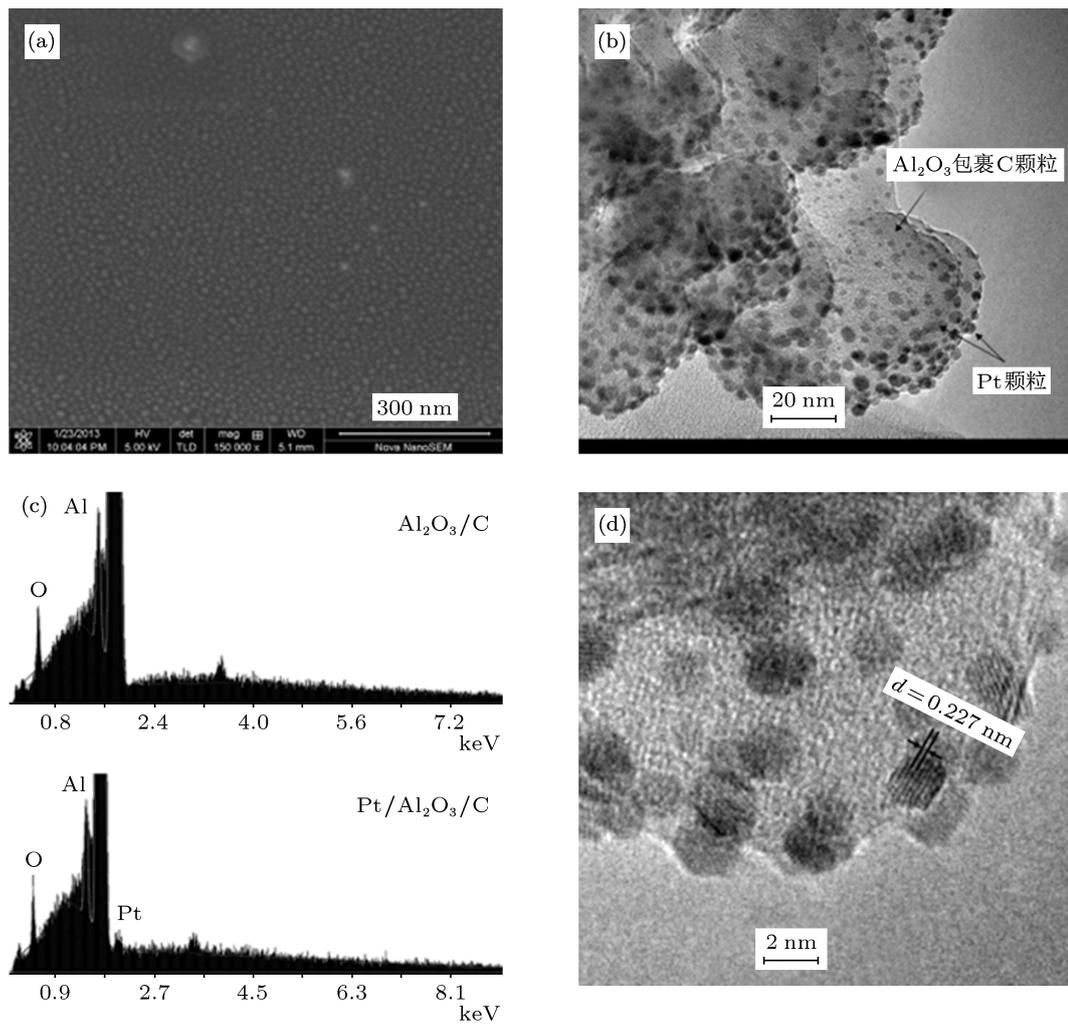


图9 (a) p型(100)单晶硅表面沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Pt}$ 薄膜 SEM 图片; (b) 碳黑纳米颗粒表面 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Pt}$ 薄膜 TEM 图片; (c) Pt 沉积前后能谱对比; (d) 高倍 TEM 图单晶 Pt 晶格条纹

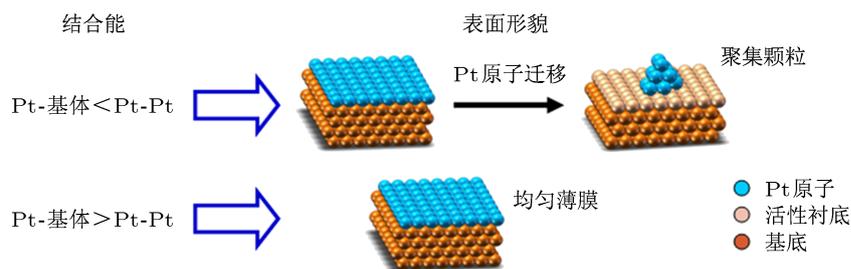


图10 原子间结合能与沉积层表面形态的关系

4 结论

利用 ALD 技术在碳黑纳米颗粒表面沉积 Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 和 Pt, 成功制备出核-壳型纳米材料, 沉积温度对薄膜生长速率有较大影响, 所生长材料可在碳黑纳米颗粒表面实现均匀覆盖, 且薄膜厚度精确可控, 充分证明 ALD 技术是制备核-壳

型纳米材料的理想方法. 由于不同沉积材料晶体结构、沉积温度、原子间结合力的不同, 所生长薄膜材料有多种存在形式: 单晶、多晶、非晶等. ALD 沉积 Al_2O_3 过程中, 吸附在生长层表面的 TMA 活性官能团- CH_3 与其空间周围多个- OH 均存在结合的可能性, 破坏理想晶体原子排列的规则网络, 形成非晶 Al_2O_3 ; ZnO 和 TiO_2 晶体结构自身的堆积方

式与 ALD 技术的逐层交替生长相符合, 结合 ALD 技术存在的形核延迟而形成弥散分布的形核中心, 故形成的氧化锌和氧化钛薄膜为多晶态; ALD 技术沉积的 Pt 金属呈粒径均匀的单晶颗粒状, 这是由于 Pt-Pt 结合能大于 Pt-Al₂O₃ 间结合能致使 Pt 原子聚

集而形成.

感谢微电子所万军博士、仇洪波硕士、冯嘉恒硕士以及杨忙硕士的讨论, 河北工业大学吴艳艳硕士图形制作方面的帮助.

- [1] Averitt R D, Sarkar D, Halas N J 1997 *J. Phys. Rev. Lett.* **78** 4217
- [2] Oldenberg S J, Averitt R D, Westcott S L, Halas N 1998 *Chem. Phys. Lett.* **288** 243
- [3] Pham T, Jackson J B, Halas N J 2002 *Langmuir* **18** 4915
- [4] Im H, Wittenberg N J, Lindquist N C 2012 *J. Mater. Res.* **27** 663
- [5] Kosuda K M 2010 *Ph. D. Dissertation* (Evanston: Northwestern University) (in America)
- [6] Yang J H, Han Y S, Choy J H 2006 *Thin Solid Films* **495** 266
- [7] Grigoras K, Zavodchikova M Y, Nasibulin A G, Kauppinen E I, Ermolov V, Franssila S 2011 *J. Nanosci. Nanotechnol* **11** 1
- [8] Nam T, Kim J M, Kim M K, Kim H 2011 *Journal of the Korean Physical Society* **59** 452
- [9] Feng H, Elam J W, Libera J A, Setthapun W, Stair P C 2010 *Chem. Mater.* **22** 3133
- [10] Zhang L, Jiang H C, Liu C 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 3707
- [11] Baumann T F, Biener J, Wang Y M, Kucheyev S O, Nelson E J 2006 *Chem. Mater.* **18** 6106
- [12] Jiang X R, Huang H, Prinz F B, Bent S F 2008 *Chem. Mater.* **20** 3897
- [13] Fang Q, Hodson C, Xu C 2012 *Physics Procedia* **32** 551
- [14] Elam J W, Dasgupta N P, Prinz F B 2011 *MRS Bull* **36** 899
- [15] Krajewski T A, Luka G, Wachnicki L, Zakrzewski A J 2011 *Semicond. Sci. Technol.* **26** 085013

Study on atomic layer deposition preparation of core-shell structured nanometer materials*

Li Yong¹⁾²⁾ Li Hui-Qi¹⁾ Xia Yang²⁾ Liu Bang-Wu^{2)†}

1) (Shandong University of Science and Technology, Shandong 266590, China)

2) (Key Laboratory of Microelectronics Devices and Integrated Technology, Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

(Received 9 May 2013; revised manuscript received 28 May 2013)

Abstract

Monocrystal Pt nanoparticles, amorphous Al₂O₃ thin film, polycrystalline ZnO and TiO₂ thin films were fabricated on black carbon nanoparticles by means of atomic layer deposition (ALD). Using high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray photoelectron spectrometer (XPS), energy dispersive spectroscopy (EDS), We have characterized and analyzed the surface morphology, crystal structure and composition of the nanoparticles and thin films. Results indicate that the ALD method is an ideal method to prepare core-shell structured nanometer materials. In addition, the reasons why the formation of ALD films with different crystal morphologies, such as monocrystal, amorphous, polycrystalline, were discussed.

Keywords: atomic layer deposition, core-shell structured nanometer materials, black carbon nanoparticles

PACS: 81.15.Aa, 81.10.Bk, 81.10.Aj

DOI: 10.7498/aps.62.198102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61106060), the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. Y2YF028001), and the National High-tech R&D Program of China (Grant No. 2012AA052401).

† Corresponding author. E-mail: liubangwu@ime.ac.cn