

doi: 10. 3788/gzxb20144306. 0616004

金属纳米颗粒在 Lu_2O_3 薄膜中的应变场分析

刘晓山^{1,2}, 袁彩雷¹, 刘桂强¹, 付国兰¹, 骆兴芳¹

(1 江西师范大学 物理与通信电子学院, 南昌 330022)

(2 江西省光电子与通信重点实验室, 南昌 330022)

摘要: 利用有限元分析法对镶嵌在 Lu_2O_3 薄膜中的 Au、Cu、Pt、Co 金属纳米颗粒的应变场分布进行分析. 分析表明: 金属纳米颗粒在生长过程中受 Lu_2O_3 薄膜的压缩应力作用, 从而在纳米颗粒内部和表面产生相应应变, 应变分布与金属纳米颗粒的杨氏模量和泊松比有关. 杨氏模量大的金属纳米颗粒表面应变和内部应变差异较大; 而杨氏模量小的金属纳米颗粒内外应变差相对较小. 随着金属纳米颗粒在基体材料内部不断生长, 其受到的偏应变也逐渐增大. 金属纳米颗粒生长过程中的这种偏应变的存在和变化将极大地影响其内部晶格结构和表面形貌, 进而影响金属纳米颗粒的性能.

关键词: 纳米颗粒; 薄膜; 有限元方法; 压缩应力; 应变

中图分类号: O469; O484

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)06-0616004-5

Strain Distribution of Metal Nanoparticles Embedded in Lu_2O_3 Film

LIU Xiao-shan^{1,2}, YUAN Cai-lei¹, LIU Gui-qiang¹, FU Guo-lan¹, LUO Xing-fang¹

(1 College of Physics and Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

(2 Key Laboratory of Optoelectronic and Telecommunication of Jiangxi, Nanchang 330022, China)

Abstract: The strain distributions of Au, Cu, Pt and Co nanoparticles embedded in Lu_2O_3 matrix were investigated by the finite-element calculations. The simulation results indicated that all of metal nanoparticles incur compressive stress by the Lu_2O_3 matrix, which thus result in the corresponding strain in the center and at the surface of nanoparticles. The strain distributions are closely related to the Young's modulus and poisson's ratio of metal nanoparticles and matrix. For the metal nanoparticle with bigger Young's modulus, the difference between the strain in the center and that at the surface of the nanoparticles is larger. While, for the metal nanoparticle with smaller Young's modulus, the difference between the strain at the surface and that in the center of the nanoparticles is smaller. Meanwhile, with the growth of metal nanoparticles, the deviator strain also increase. This net deviatoric strain distribution may also have a significant influence on the morphology and microstructure of metal nanoparticles, and thus the physical properties of metal nanoparticles.

Key words: Nanoparticles; Thin films; Finite-element method; Compressive stress; Strain

OCIS Codes: 160.4236; 160.3900; 240.0310; 300.6250

0 引言

当材料至少在一个维度上的特征尺寸减小到纳米量级时, 其表面积将急剧增长. 因缺失了近邻配位原子, 表面原子之间的间距和相互作用都与体内原子大

不相同, 特征尺寸越小, 对表面敏感的原子所占比重越大. 在这种情况下, 表面能和表面应力成为决定材料热力学特性、微结构和机械性能的关键性因素^[1]. 由于纳米颗粒中缺陷很少, 强度较高, 拥有大量更容易迁移的表面原子, 且表面原子近邻配位不全, 活性大, 表面能

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 11164008, 11004087)、江西省教育厅科技项目(No. GJJ13210)、江西省光电子与通信重点实验室开放基金(No. 2011101)和江西师范大学博士启动基金(No. 4029)资助

第一作者: 刘晓山(1978-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为纳米材料和纳米器件. Email: xsliu@163.com

导师(通讯作者): 袁彩雷(1976-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为凝聚态物理. Email: clyuan@jxnu.edu.cn

收稿日期: 2013-09-30; **录用日期:** 2014-03-03

<http://www.photon.ac.cn>

高和体内原子在热力学和动力学方面存在着较大差别.因此,外加应力可以有效地改变纳米颗粒原子之间、分子之间的距离,从而改变原子之间和分子之间的相互作用.调节带隙宽度,获得常态下完全不同的新现象,对于纳米颗粒的微观结构及其物理化学性能起着至关重要的作用^[2-5].

金属纳米颗粒具有不同于常规块体材料独特的光、电、磁等特性^[6-7],其在催化、光子学、光电子学、信息存储和磁流体等领域具有非常重要的作用^[8-10].近年来,研究者采用多种方法制备了金、银、铜、钯、铂等金属纳米晶体和合金纳米材料,并对其性能进行了研究^[11-14].将金属纳米颗粒埋藏在介电薄膜材料中形成纳米复合材料可应用于各种纳米器件制作^[15-16].研究发现,埋藏在介电薄膜中的纳米颗粒在生长过程中势必受到母体材料对它施加的应力作用,在纳米颗粒的内部和表面形成相应的应变,从而改变纳米颗粒的晶格结构和表面形貌^[17-19].因此,系统地研究金属纳米颗粒在生长过程中的应变场分布对于探索金属纳米颗粒生长机理、调控金属纳米颗粒的物性结构以及探索金属纳米颗粒在纳米器件中的应用具有很大的作用.

本文利用有限元方法对金、铜、钯、铂等金属纳米颗粒在 Lu_2O_3 薄膜材料中生长时受到的应变场进行分析.定性分析了不同金属纳米颗粒受到应变的差异以及金属纳米颗粒在生长过程中应变场的变化规律,解释了金、铜、钯、铂金属纳米颗粒在薄膜材料中存在不同应变场的原因.

1 金属纳米颗粒在 Lu_2O_3 薄膜中的应变场

根据金属纳米颗粒生长成核的基本原理建立仿真模型.图1给出了利用脉冲激光沉积和快速退火技术

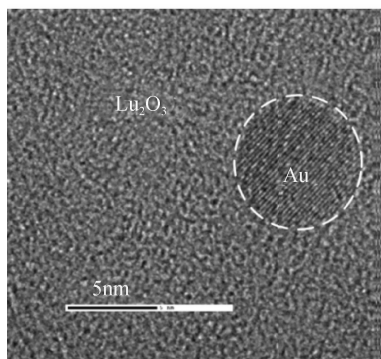


图1 镶嵌在非晶 Lu_2O_3 薄膜中 Au 纳米晶体的高分辨率电子显微镜图像

Fig. 1 Planar HRTEM image of single Au nanoparticle embedded in an amorphous Lu_2O_3 matrix

制备的埋藏在 Lu_2O_3 薄膜中 Au 纳米颗粒的高分辨透射电子显微镜(High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)图像, Au 纳米颗粒呈单晶状态,尺寸约为 5 nm,而母体材料 Lu_2O_3 薄膜是非晶状态.

假设纳米颗粒被放在薄膜的一个有限大的空腔中,由于周围薄膜材料的原子不能迅速适应纳米颗粒在生长过程中的体积变化,导致纳米颗粒受到周围薄膜材料的压缩应力^[20].实验模型中,用一个球形的各向同性线弹性模块表示金属纳米颗粒,用一个无限大的各向同性线弹性的模块表示非晶薄膜.表1列出了实验所用到的 Au、Cu、Pt、Co 和 Lu_2O_3 的杨氏模量和泊松比.

表1 各种材料的杨氏模量和泊松比

Samples	Young's modulus/GPa	Poisson's ratio	Ref.
Au	78.5	0.42	[21]
Cu	129.8	0.343	[21]
Pt	170	0.39	[21]
Co	211	0.32	[21]
Lu_2O_3	200	0.30	[22]

图2是半径为 5 nm 的 Au、Cu、Pt、Co 纳米颗粒埋藏在 Lu_2O_3 薄膜中的 X-Y 剖面的应变场分布云图.为了更为直观地观察应变场的分布情况,图3给出了 Au、Cu、Pt、Co 纳米颗粒 X-Y 剖面的应变强度.

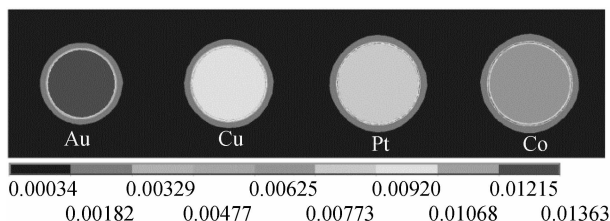


图2 Au、Cu、Pt、Co 纳米颗粒埋藏在 Lu_2O_3 薄膜中的 X-Y 剖面的应变场分布

Fig. 2 X-Y plane strain distribution of Au、Cu、Pt and Co nanoparticles embedded in Lu_2O_3 matrix

图2和图3表明 Au、Cu、Pt、Co 纳米颗粒在 Lu_2O_3 薄膜中存在比较明显的应变场.其中 Au、Cu 纳米颗粒内部存在较大的应变,而在 Pt、Co 金属纳米颗粒的表面却存在比内部更为强烈的应变.图4为经过金属纳米颗粒中心的应变强度曲线.从图2~图4可以看出杨氏模量越大的金属纳米颗粒在 Lu_2O_3 薄膜中受到的内部应变越小,表面应变越大,内外应变差异越大.

由于 Au、Cu、Pt、Co 和 Lu_2O_3 的杨氏模量、泊松比的不同,在高温退火过程中,金属纳米颗粒因不断生长而膨胀, Lu_2O_3 薄膜材料会产生阻止其膨胀的压缩应

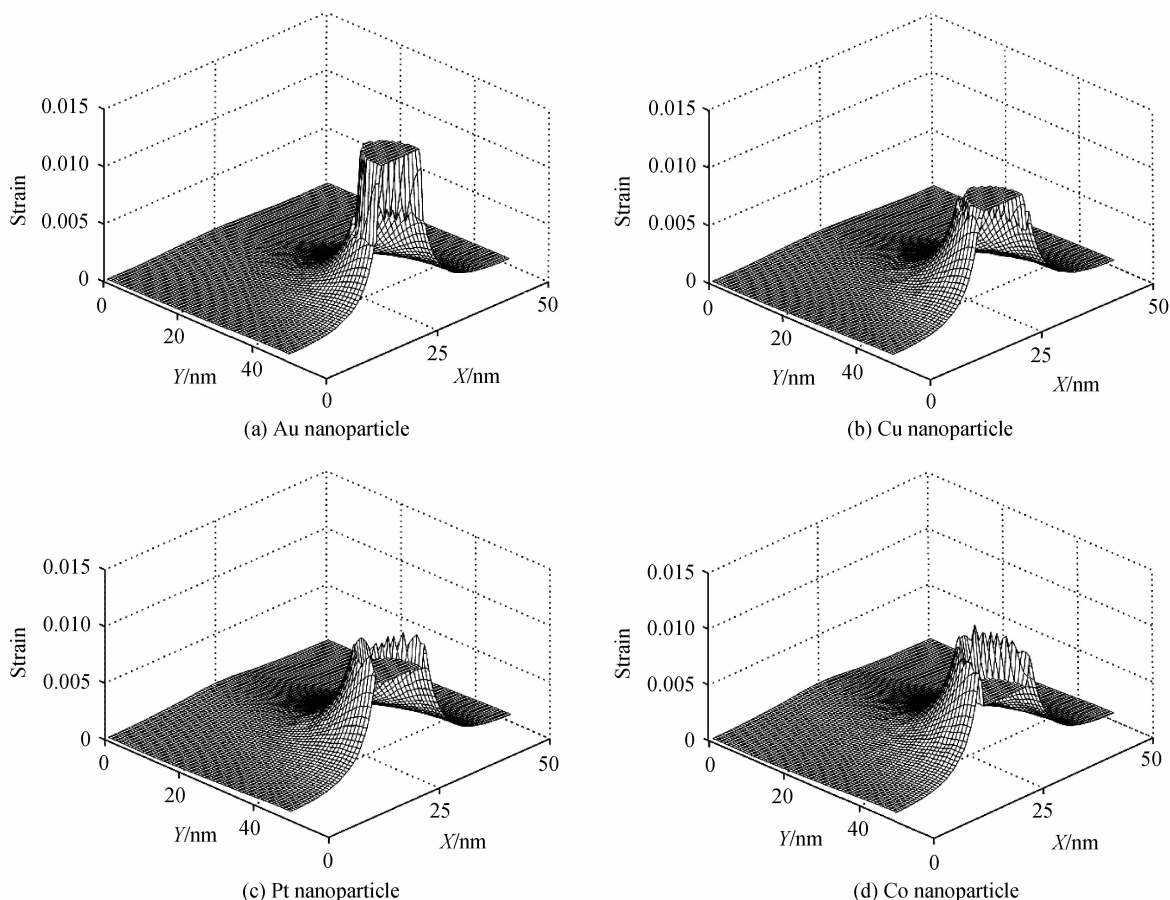


图 3 埋嵌在 Lu_2O_3 薄膜中 Au,Cu,Pt,Co 纳米颗粒 X-Y 剖面的应变强度

Fig. 3 X-Y plane strain profile of Au,Cu,Pt and Co nanoparticles embedded in Lu_2O_3 matrix

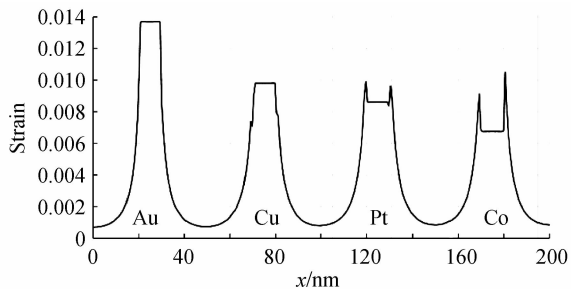


图 4 经过 Au,Cu,Pt,Co 纳米颗粒中心的应变强度曲线
Fig. 4 Strain profile of Cu,Au,Ag and Pt nanoparticles cross the center of nanoparticles

力,纳米颗粒因为这种应力的作用而产生应变.对于杨氏模量较大的 Pt,Co 金属纳米颗粒,虽然 Lu_2O_3 薄膜对其有应力作用,但内部的应变比较小, Lu_2O_3 薄膜对 Pt,Co 金属纳米颗粒的应力效果主要集中在纳米颗粒的表面,在金属纳米颗粒表面存在着比较强烈的应变;对于杨氏模量明显比 Lu_2O_3 薄膜材料要小的 Au,Cu 纳米颗粒, Lu_2O_3 薄膜材料对其整体的挤压作用强,由应力产生的应变大部分传导到了 Au,Cu 纳米颗粒的内部,纳米颗粒的表面应变和内部应变强度差减弱. Lu_2O_3 薄膜中金属纳米颗粒的这种内部和表面应变的差异,影响着纳米颗粒内部晶格结构和表面缺陷的形成,从而影响金属纳米颗粒的光、电、磁学性能.

2 金属纳米颗粒在生长过程中的应变场

为了进一步了解金属纳米颗粒在生长过程中应变场的变化,对 Au 和 Co 纳米颗粒在生长过程中的应变场进行了实验.随着金属纳米颗粒逐渐生长,尺寸逐渐变大,其杨氏模量也会逐渐减小,最后趋于一个定值^[23-26].但金属纳米颗粒的杨氏模量随着尺寸变化的趋势是相同的,不会改变应变场的变化规律(数值大小除外).因此,实验中 Au 和 Co 纳米颗粒的杨氏模量数值使用一个定值,如表 1.图 5 为半径为 2.5 nm、5 nm 和 7.5 nm 的 Au 纳米颗粒在 Lu_2O_3 薄膜中的 X-Y 剖面的应变场分布云图.图 6 为半径为 2.5 nm、5 nm 和

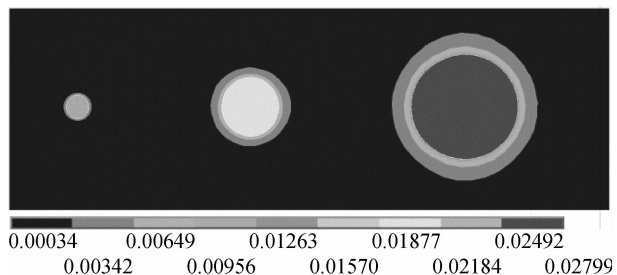


图 5 Au 纳米颗粒在 Lu_2O_3 薄膜中的 X-Y 剖面的应变场分布

Fig. 5 X-Y plane strain distribution of Au nanoparticles

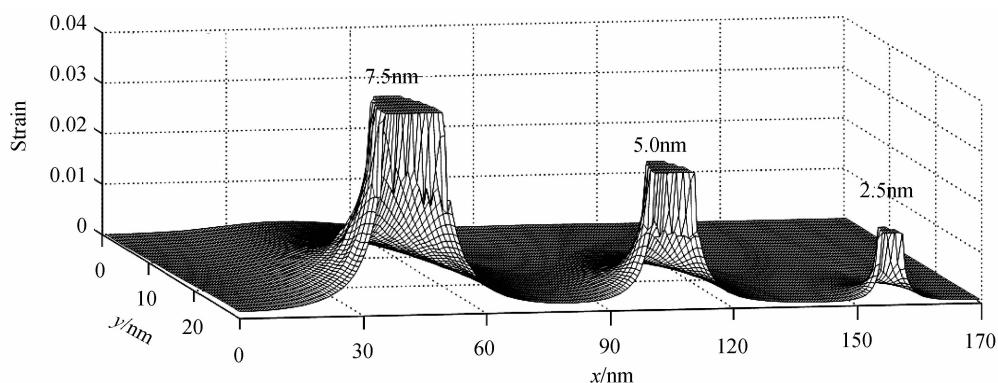


图6 Au纳米颗粒在 Lu_2O_3 薄膜中的X-Y剖面的应变场强度
Fig. 6 X-Y plane strain profile of Au nanoparticles

7.5 nm的Au纳米颗粒在 Lu_2O_3 薄膜中的X-Y剖面的应变场强度图。

从图5、图6可以看出,随着Au纳米颗粒在 Lu_2O_3 薄膜中不断生长,纳米颗粒的粒径逐渐增大,纳米颗粒在薄膜中受到的挤压越强,其内部和表面的应变逐渐增强.图7为三种尺度下Au和Co纳米颗粒中心的应变强度曲线.相对于Au纳米颗粒来说,Co纳米颗粒内部应变增加缓慢,但表面应变强度增强显著,纳米颗粒内外受到的应变偏差也越来越明显.金属纳米颗粒在

Lu_2O_3 薄膜生长过程中存在偏应变的作用,这种偏应变总体上随着纳米颗粒的不断生长而不断增强.Au的杨氏模量比 Lu_2O_3 的杨氏模量要小,在生长过程中应变主要集中在Au纳米颗粒内部,对Au纳米颗粒的内部晶格结构产生较大影响.Co的杨氏模量较大,生长过程中的应变大部分都转移到了表面,使得内部应变场变化较小.这种强烈的偏应变作用,会影响纳米颗粒表面缺陷的形成和表面缺陷的数量.

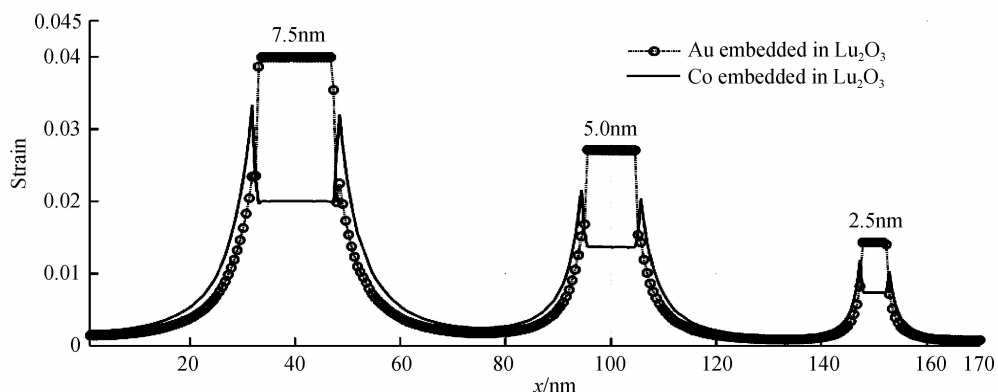


图7 Au和Co纳米颗粒中心的应变强度曲线
Fig. 7 Strain profile of Au and Co nanoparticles

3 结论

采用有限元分析方法对金属纳米颗粒在薄膜中生长时的应变场进行了分析.镶嵌于 Lu_2O_3 薄膜中的Au、Cu、Pt、Co金属纳米颗粒在生长过程中都会受到母体材料对其施加的应力作用,从而在金属纳米颗粒的内部和表面产生一定的应变.由于杨氏模量和泊松比的不同,金属纳米颗粒在薄膜材料中的应变场分布也不同.正是由于这些应变的存在,在金属纳米颗粒生长过程中影响着纳米颗粒内部的晶格结构、表面形态和表面缺陷,从而带来金属纳米颗粒奇异而优越的电、光、磁性能.在制备金属纳米颗粒过程中,适当地调节应变场的分布能够得到特定晶格结构和表面缺陷的纳米颗粒.系统地研究金属纳米颗粒生长过程中的应变

场分布对于金属纳米颗粒的制备和应用具有非常重要的意义.

参考文献

- [1] IBACH H. The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures[J]. *Surface Science Reports*, 1997, **29**(5): 195-263.
- [2] ROBERTS M M, KLEIN L J, SAVAGE D E, *et al.* Elastically relaxed free-standing strained-silicon nanomembranes[J]. *Nature Materials*, 2006, **5**(5): 388-393.
- [3] JOHNSON C L, SNOECK E, EZCURDIA M, *et al.* Effects of elastic anisotropy on strain distributions in decahedral gold nanoparticles[J]. *Nature Materials*, 2007, **7**(2): 120-124.
- [4] SHAN Z, ADESSO G, CABOT A, *et al.* Ultrahigh stress and strain in hierarchically structured hollow nanoparticles [J]. *Nature Materials*, 2008, **7**(18): 947-952.
- [5] SMITH A M, MOHS A M, NIE S. Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanoparticles by lattice strain [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, **4**(1): 56-63.

- [6] TSENG J Y, CHEN Y T, HSU C H, *et al.* Effect of annealing time on structure, composition and electrical characteristics of self-assembled Pt nanoparticles in metal-oxide-semiconductor memory structures[J]. *Ecs Journal of Solid State Science and Technology*, 2012, **1**(3): 47-51.
- [7] BRUS L. Noble metal nanoparticles: Plasmon electron transfer photochemistry and single-molecule Raman spectroscopy[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, **41**(12): 1742-1749.
- [8] TSENG J Y, CHENG C W, WANG S Y, *et al.* Memory characteristics of Pt nanoparticles self-assembled from reduction of an embedded PtOx ultrathin film in metal-oxide-semiconductor structures[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **85**(13): 2595-2597.
- [9] YANG X C, HOU J W, LIU Y, *et al.* OPAA template-directed synthesis and optical properties of metal nanoparticles [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, **8**(1): 1-8.
- [10] SUN Chen, LI Chuan-hao, SHI Rui-ying, *et al.* A study of influences of metal nanoparticles on absorbing efficiency of organic solar Cells[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(11): 1335-1341.
孙晨, 李传皓, 石瑞英, 等. 金属纳米颗粒对有机太阳能电池光吸收效率影响的研究[J]. *光子学报*, 2012, **41**(11): 1335-1341.
- [11] DURAISWAMY S, KHAN S A. Droplet-based microfluidic synthesis of anisotropic metal nanoparticles [J]. *Small*, 2009, **5**(24): 2828-2834.
- [12] JIANG H, ZHAO T, LI C Z, *et al.* Functional mesoporous carbon nanotubes and their integration in situ with metal nanoparticles for enhanced electrochemical performances[J]. *Chemical Communications*, 2011, **47**(30): 8590-8592.
- [13] ZHANG J W, ZHANG L, JIA Y Y, *et al.* Synthesis of spatially uniform metal alloys nanoparticles via a diffusion controlled growth strategy: The case of Au-Pd alloy trisoctahedral nanoparticles with tunable composition [J]. *Nano Research*, 2012, **5**(9): 618-629.
- [14] JARVI T T, NORDLUND K. Sputtering of freestanding metal nanoparticles[J]. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B*, 2012, **272**(1): 66-69.
- [15] LIU Y L, WALKER A R H. Facile One-pot synthesis of metal-semiconductor hybrid nanoparticles via chemical transformation: The case of Cu-CuxSheterodimers and hetero-oligomers[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(10): 4264-4271.
- [16] LIANG Y Y, SCHWAB M G, ZHI L J, *et al.* Direct access to metal or metal oxide nanoparticles integrated with one-dimensional nanoporous carbons for electrochemical energy storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(42): 15030-15037.
- [17] CHEW H, ZHENG F, CHOI W, *et al.* Influence of reductant and germanium concentration on the growth and stress development of germanium nanoparticles in silicon oxide matrix[J]. *Nanotechnology*, 2007, **18**(6): 065302-065306.
- [18] WU R S, LUO X F, YUAN C L, *et al.* Dielectric matrix imposed stress-strain effect on photoluminescence of Genanoparticles[J]. *Solid State Communications*, 2009, **149**(15-16): 598-601.
- [19] YUAN C L, LEE P S. Enhanced charge storage capability of Ge/GeO₂ core/shell nanostructure [J]. *Nanotechnology*, 2008, **19**(35): 355206p1- 355206p5.
- [20] YUAN C L, LEI W. Photoluminescence of Al₂O₃ nanoparticles induced by compressive stress[J]. *Physica E*, 2010, **42**(5): 1687-1690.
- [21] BRANDES E A, BROOK G B. Smithells metals reference book [M]. Butterworth-Heinemann, London, UK, 7th edition, 1992.
- [22] YUAN C L, YE S L, XU B, *et al.* Strain induced tetragonal SrTiO₃ nanoparticles at room temperature [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **101**(7): 071909p1-071909p4.
- [23] STREITZ F H, CAMMARATA R C, SIERADZKI K. Surface stress effects on elastic properties. I. Thin metal films [J]. *Physical Review B*, 1994, **49**(15): 10699-10706.
- [24] LIANG L H, LI J C, JIANG Q. Size-dependent elastic modulus of Cu and Au thin films [J]. *Solid State Communications*, 2002, **121**(8): 453-455.
- [25] LIANG L H, SHEN C M, CHEN X P, *et al.* The size-dependent phonon frequency of semiconductor nanoparticles [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, **16**(3): 267-272.
- [26] LIANG L H, MA H S, WEI Y G. Size-dependent elastic modulus and vibration frequency of nanoparticles[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2011, (1): 670857.