一种新的磁控溅射在二氧化钛纳米颗粒表面负载纳米金的方法

张一翔，马含，沈志刚

（北京航空航天大学，北京 100191）

摘 要：目的 将通常不适用于颗粒基底的磁控溅射方法应用于纳米颗粒基底，以探索简单、快速、无污染的纳米颗粒表面负载金属新方法。**方法** 采用往复摆动样品台和变频振动发生器，将二氧化钛纳米颗粒充分分散，用磁控溅射方法在其表面负载了金属金纳米点，并初步研究了不同溅射功率对实验结果的影响。借助扫描电子显微镜（SEM）、透射电子显微镜（TEM）与 X 射线光电子能谱分析（XPS）对所制备的纳米复合颗粒进行了形貌、结构和成分表征。**结果** 使用磁控溅射方法，在平均粒径为 21 nm 的二氧化钛颗粒表面成功负载了粒径约 1~10 nm 的金属金纳米点，其分布均匀，与基底产生了紧密结合。**结论** 磁控溅射方法可以应用于纳米颗粒表面负载金属。

关键词：金纳米颗粒；二氧化钛纳米颗粒；磁控溅射；分散性；负载金属；纳米复合材料

中图分类号：TG174.442 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2017)09-0160-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.025

A Novel Approach to Fabricate TiO_2 Nanoparticles Loaded with Au Nanodots by Magnetron Sputtering Method

ZHANG Yi-xiang, MA Han, SHEN Zhi-gang

(Beihang University, Beijing 100191, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a new, simple, fast and pollution-free approach to load nanoparticles with metal nanodots by applying magnetron sputtering method which is conventionally unsuitable for particle substrate to nanoparticle substrate. TiO_2 nanoparticles were fully dispersed with reciprocating sample stage and variable frequency vibration generator. Au metal nanodots were loaded on the surface by magnetron sputtering method. Effects of different sputtering power on experimental results were primarily studied. Surface morphology, structure and composition of the nano composite particles were characterized by using scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Uniformly distributed Au metal nanodots with particle size of 1~10 nm were successfully loaded on the surface of TiO_2 nanoparticles with average particle size of 21 nm by magnetron sputtering method. The nanodots exhibited close bonding to the substrate. Magnetron sputtering method can be utilized to load nanoparticles with metal nanodots.

KEY WORDS: Au nanodot; TiO_2 nanoparticles; magnetron sputtering; dispersibility; metal loading; nanocomposites

收稿日期：2017-03-01；修订日期：2017-04-06

Received：2017-03-01；**Revised**：2017-04-06

作者简介：张一翔（1987—），男，博士研究生，主要研究方向为纳米材料与技术。

Biography：ZHANG Yi-xiang(1987—), Male, Doctor graduate, Reseach focus: nanomaterials and technology.

通讯作者：沈志刚（1958—），男，博士，教授，主要研究方向为纳米颗粒制备与应用。

Corresponding author：SHEN Zhi-gang (1958—), Male, Doctor, Professor, Reseach focus: preparation and application of nanoparticles.

二氧化钛纳米颗粒（TDNP，Titanium Dioxide Nanoparticles）负载金纳米点（AuND，Au Metal Nanodots）作为一种纳米复合材料，具有多种独特的理化性质，在新能源、环境保护等领域都是研究热点[1-2]。以往制备这种结构的纳米复合物的方法有浸渍法、溶胶凝胶法、沉积沉淀法和光沉积法等[3]，这些方法均为液相方法，并需要复杂繁琐的前处理和后处理程序，产生的多种废物废液容易污染环境[4]，而且此类化学方法在控制沉积物的尺寸和形貌方面也有较大的困难[5]。相比这些方法，磁控溅射方法不需要液体环境，不需要制备前驱体等环节，金属直接以单质形式从靶材溅射沉积到纳米基底表面，整个负载过程在真空室内一次完成，简单、快速、环保[6-7]。

磁控溅射技术已被广泛应用于块体表面镀膜[8]，但将其应用于纳米颗粒基底具有很大难度，所以目前还没有相关的研究成果。由于磁控溅射沉积具有方向性，靶面金属从靶面溅射出来后向待沉积的基底表面运动，只能沉积到其朝向靶面的表面，背向靶面或者被遮挡的表面则无法沉积，造成严重的不均匀负载。而颗粒基底受到其固有形状的限制，始终存在背对靶面的表面，而且颗粒团聚之后还会相互遮挡，进一步加剧了沉积的不均匀性。因此，只有将颗粒充分分散，使每个颗粒的各个表面都能等概率地暴露在溅射环境中，才能得到均匀分布的金属沉积。由于纳米颗粒比表面积大，吸附性强，难以分散[9]，所以要将磁控溅射方法应用于纳米颗粒表面负载金属，就必须使用特定手段将其在溅射环境中充分分散。

本文使用一种磁控溅射在 TDNP 表面负载 AuND 的方法，通过采用摇摆样品台配合变频振动，将 TDNP 在磁控溅射环境下充分分散，成功在 TDNP 表面负载了 AuND，制备了二氧化钛-金复合纳米颗粒。通过 SEM、TEM 和 XPS 对负载 AuND 的 TDNP 进行了表征和分析，并初步探索了不同溅射功率对复合纳米材料形貌的影响。

1　实验

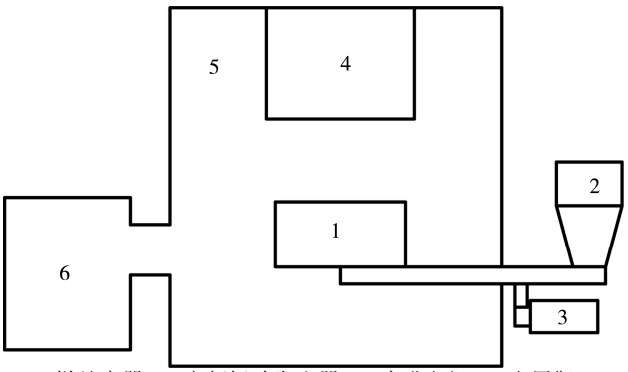
1.1　材料

二氧化钛纳米颗粒基底材料采用赢创德固赛（Evonik-Degussa）公司的 P25 气相法纳米二氧化钛，其平均粒径为 21 nm，比表面积约 50 m^2/g，实验前，使用真空干燥箱在 80 ℃下干燥 4 h，每次试验称取 100 mg。金溅射靶为ϕ100×1 mm 的圆盘，背部绑定了 3 mm 的铜背板，纯度为 99.99%。

文中之所以选择单一尺寸和分布的 P25 纳米二氧化钛是由于其已广泛商业化使用，在市场上占统治地位，性质与性能稳定，同时被国内外很多有关纳米颗粒表面负载金属的研究论文作为基底颗粒，其作为负载金属基底被普遍认可，有利于开展磁控溅射纳米颗粒负载金属方法的前期研究。而且颗粒的粒度分布也极大地影响颗粒的分散性，同时发现粒度分布较窄的颗粒相比同一粒径数量级下的粒度分布较宽的颗粒更易于分散，容易获得均匀的均属沉积。粒度分布宽的颗粒在实验过程中很容易板结团聚，沉积出现严重的不均匀现象。为了贴近实际应用，也为了获得更均匀的金属负载，选择平均粒径为 21 nm 的 P25 作为基底颗粒。

1.2　磁控溅射方法制备负载 AuND 的 TDNP

使用如图 1 所示的纳米颗粒磁控溅射负载金属装置，对 TDNP 进行磁控溅射负载贵金属实验。将 100 mg 纳米二氧化钛（Degussa P25）置于样品容器内，由真空泵将真空室内压强抽至 8×10^{-4} Pa，向真空室内以 10 mL/min 的流量充入高纯 Ar，使真空室内压强维持在 6×10^{-1} Pa。Au 靶面位于样品容器正上方，直流溅射功率分别为 25、50、75 W。在靶面起辉的同时，由步进电机带动样品容器作往复摆动，使纳米二氧化钛在容器内来回翻滚运动，变频振动发生器带动样品容器产生共振，振动频率在 10~30 kHz 之间循环变动，溅射时间为 120 s。



1 样品容器；2 变频振动发生器；3 步进电机；4 金属靶；5 真空室；6 真空泵

图 1　纳米颗粒磁控溅射负载金属实验设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of the apparatus for loading nanoparticles with metal by magnetron sputtering method

1.3　纳米颗粒复合材料的表征

采用日本电子公司的 JEOL-2100 型扫描电子显微镜（SEM）和 JEM-2100F 型透射电子显微镜（TEM）观察纳米颗粒的表面形貌，以验证金属纳米点负载效果。采用布鲁克公司的 D8-advance 型 X 射线衍射仪（XRD）分析颗粒的晶态结构，并用赛默飞公司的 ESCALAB-250 型 X 射线光电子能谱分析仪（XPS）对复合物内元素的化合价态进行表征，以研究纳米二氧化钛颗粒基底与负载的金属纳米点之间的结合情况。

2　结果及分析

2.1　磁控溅射方法负载 AuND 的 TDNP 的表征

图 2 是负载 AuND 前后的 TDNP 照片。负载 AuND 使 TDNP 发生了明显的颜色变化，在未负载 AuND 时，TDNP 为白色，在负载 AuND 后，TDNP 呈紫色。这是由于 TDNP 表面的 AuND 之间的等离子体耦合发生改变，吸收峰红移，呈现出与单分散纳米金颗粒不同的紫色[10]。

图 3 是负载 AuND 前后的 TDNP 扫描电镜照片，可见负载 AuND 前后，TDNP 在该尺度下的形貌没有明显改变，说明负载实验过程没有产生明显的颗粒团聚。

图 4 是负载 AuND 的 TDNP 的 TEM 照片，可见在较低的溅射功率下，TDNP 表面均匀沉积了粒径较小（约 1~2 nm）的 AuND，同时出现了少量粒径较大（约 5~10 nm）的 AuND。随着溅射功率的增大，小粒径 AuND 消失，只能观察到大粒径 AuND，其数量随着溅射功率的进一步增加而增加。功率若继续增加，则由于溅射沉积太快导致颗粒来不及分散，出现了图 5 所示的颗粒团聚现象，导致负载不均匀，故本实验最大溅射功率取至 75 W。

进一步观察，可以清晰看到 AuND 的(111)晶面和 TDNP 的锐钛矿(101)晶面（图 6）。粒径为 1~2 nm 的 AuND 可见单一方向的晶面，而尺寸稍大的 AuND 则可见一个以上方向的晶面，粒径在 5 nm 以上的颗粒则可见多个方向的晶面。通过统计 TEM 同一视野

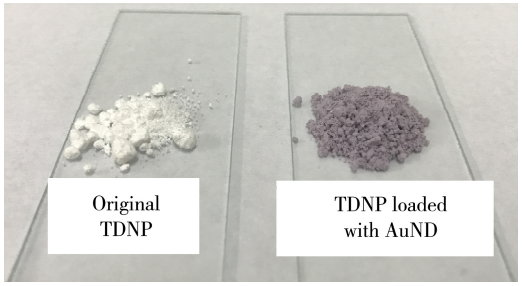
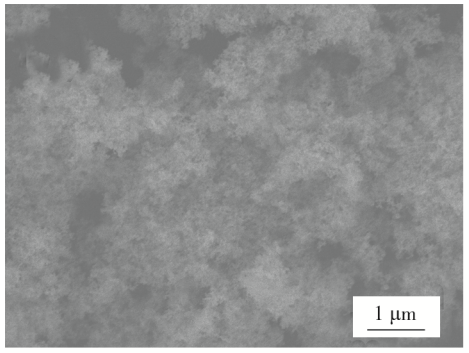
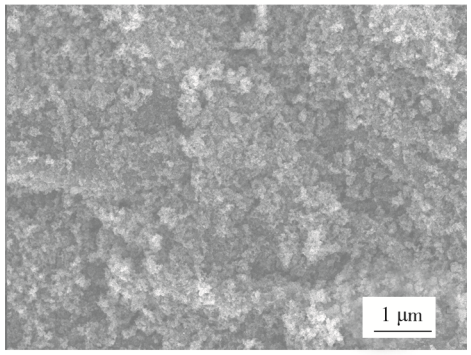


图 2　原始 TDNP 和负载 AuND 的 TDNP 的照片
Fig.2 Photo of the original TDNP and TDNP loaded with AuND

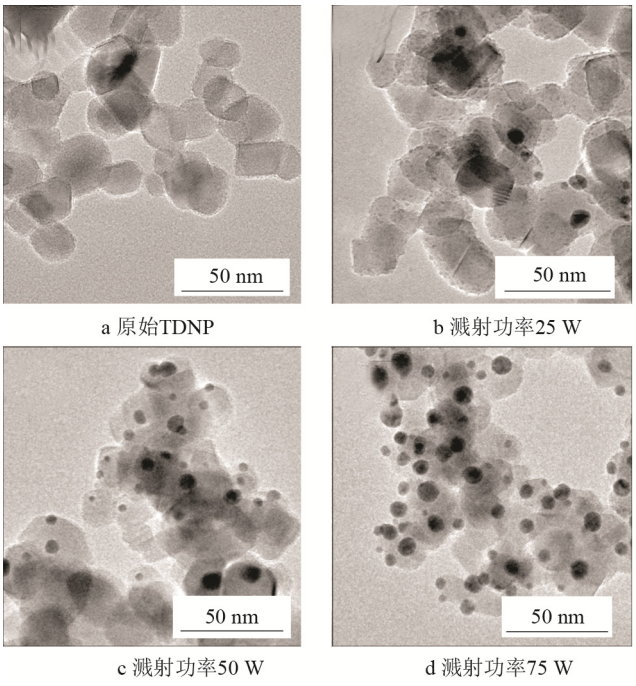


a 原始TDNP



b 负载AuND的TDNP

图 3　原始 TDNP 和负载 AuND 的 TDNP 的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of the original TDNP (a) and TDNP loaded with AuND (b)



a 原始TDNP　b 溅射功率25 W

c 溅射功率50 W　d 溅射功率75 W

图 4　磁控溅射方法负载 AuND 的 TDNP 的 TEM 照片
Fig.4 TEM images of TDNP loaded with AuND: a) Original TDNP; b) TDNP after deposition with the sputtering power of 25 W; c) TDNP after deposition with the sputtering power of 50 W; d) TDNP after deposition with the sputtering power of 75 W

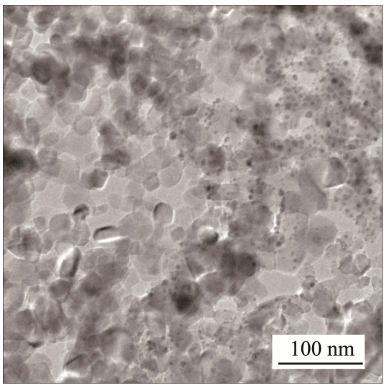
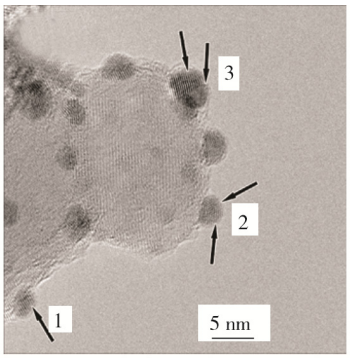
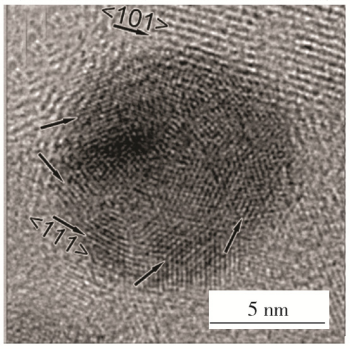


图 5　负载不均匀现象
Fig.5 Uniformity of loading ascribed to high sputtering power



a 小粒径AuND只有单一方向的晶面（箭头1处）



b 5 nm以上粒径的AuND多个方向的晶面

图 6 AuND 内晶面方向不同的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of AuND showing crystal lattices: a) Lattices in small AuND lined in one direction(arrow), b) Lattices in AuND with the diameter over 5 nm lined in different directions

面积下的 AuND 的粒度分布，得到 AuND 粒径随功率变化的规律如图 7 所示。由图 7 可见，AuND 的粒径随溅射功率的增加逐渐增大，在较高功率下，小粒径 AuND 减少，大粒径 AuND 增多。这是由于在本实验条件下，磁控溅射金属沉积符合岛状生长模式，金属原子或原子团自靶面溅射出之后，在基底表面分散沉积，形成多个小的 Au 原子团簇，在溅射功率低时，单位时间沉积到 TDNP 基底上的 Au 原子团簇数量少，TDNP 基底受到的离子轰击强度较小，使其温度较低，Au 原子团簇的移动能力降低，表现为 AuND 的粒径小。随着溅射功率的提高，单位时间内沉积到 TDNP 基底的 Au 原子团簇数量增加，且由于离子轰击使 TDNP 基底的温度升高，Au 原子团簇附着于 TDNP 基底上后仍具有相当的能量，使其能够在基底表面自由迁移，汇聚成较大的 AuND。溅射功率越高，Au 原子团簇越密集，其迁移性也更强，产生了多个晶粒组成的大尺寸 AuND[11]。

通过 XRD 分析了 TDNP 负载前后的晶格结构变化，如图 8 所示。由于金含量低，在占绝对优势的基底二氧化钛的峰中没有辨识出金的特征峰。P25 是由锐钛矿（Anatase）和金红石（Rutile）两种晶型组成的（锐钛矿:金红石约 3:1），所以图中同时出现了锐钛矿和金红石的特征峰。通过比较负载前后二氧化钛的特征峰，发现负载金不会改变二氧化钛基底的晶格结构。

采用 XPS 分析了 AuND 与基底 TDNP 的结合情况，结果如图 9 所示。由图 9 可见，样品中出现了

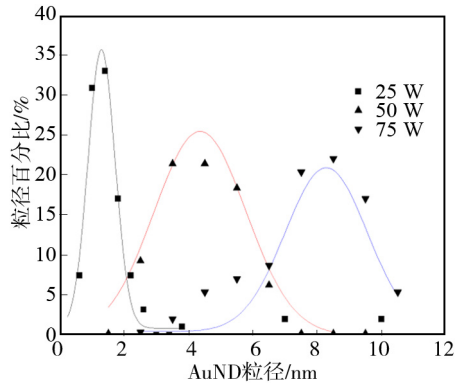


图 7　AuND 在不同溅射功率下的粒度分布

Fig.7 Size distribution of AuND with different sputtering power

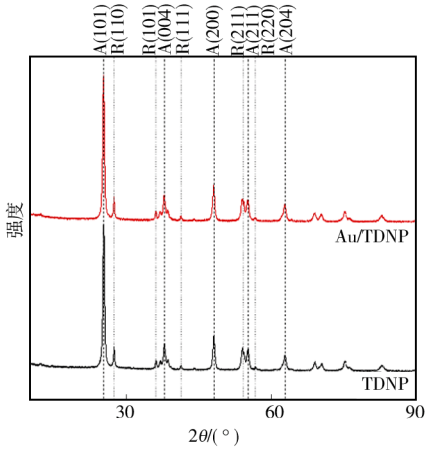
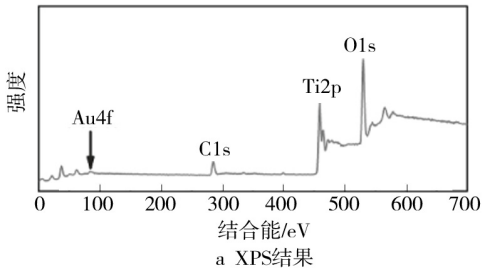
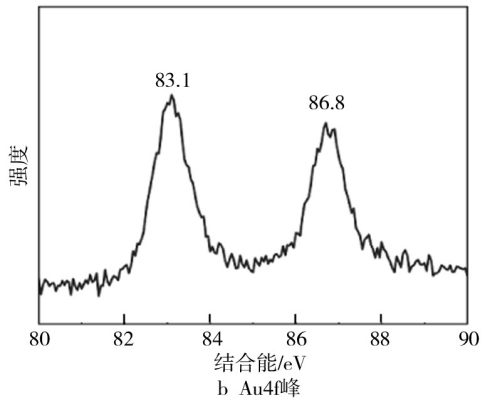


图 8　负载 AuND 前后的 TDNP 的 XRD 分析

Fig.8 XRD analysis of TDNP before and after deposition



a XPS结果



b Au4f峰

图 9　负载了 AuND 的 TDNP 的 XPS 结果以及 Au4f 峰

Fig.9 XPS results of TDNP loaded with AuND (a) and the Au4f peak (b)

Au 的特征峰。Au4f$_{7/2}$ 峰的位置出现在 83.1 eV 处，相比块体单质 Au 的 Au4f$_{7/2}$ 峰位置发生了负偏移。结合能的降低表明二氧化钛基底与 Au 之间出现了电荷转移，这意味着 AuND 与 TDNP 基底产生了紧密的连接[12]。

2.2　磁控溅射方法在 TDNP 表面负载 AuND 的机理分析

磁控溅射方法通常被用于在块体表面镀附金属膜，金属膜的生长遵循以下几种生长模式：岛状生长模式（Volmer-Weber mode）、层状生长模式（Frank-van der Merwe mode）和先岛状生长再层状生长的复合生长模式（Stranski-Krastanov mode）。在本实验中，金的沉积模式为岛状生长模式，这是由于磁控溅射的沉积物质金和二氧化钛基底的浸润性较差所致。金原子和原子团自金靶材溅射出来后，在 TDNP 表面分散成核，形成一个个孤立的纳米点，此时增大溅射功率，就会使 AuND 的沉积量增多，基底温度升高，AuND 迁移性增强，形成较大尺寸的 AuND，继续增大功率则会得到更大尺寸的 AuND（图 10）。只要使用适当的溅射时间和溅射功率，控制金纳米点核心的生长，就可以达到在 TDNP 表面得到 AuND 的目的。

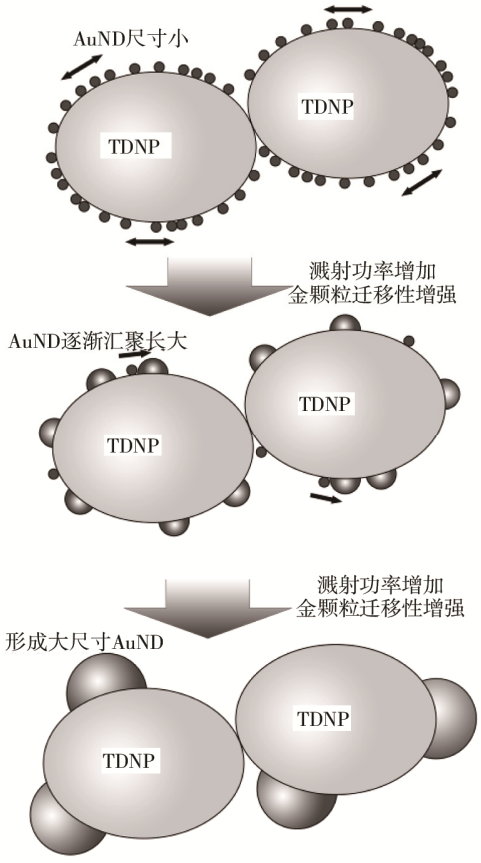


图 10　磁控溅射方法在 TDNP 表面负载 AuND 的生长示意图
Fig.10 Schematic diagram of the growth of AuND on surface of TDNP by magnetron sputtering method

纳米颗粒具有很强的表面能，如果不采取适当的分散措施，在溅射环境中，纳米颗粒容易发生团聚并粘附于容器内壁上，导致只有最外侧的颗粒表面能够得到金属负载。之前的研究发现[13]，通过施加固定频率的超声振动发生器使容器产生振动，能够有效防止微米级颗粒粘附在器壁内，使其可以在溅射环境中充分分散。但是纳米颗粒不同于微米级颗粒，纳米颗粒的团聚体即使从容器内壁脱离，也不能像微米级颗粒团聚体一样自行崩解分散，而会在运动过程继续团聚，形成尺寸越来越大的团聚体，造成严重的不均匀负载。为解决这一问题，将固定频率振动改为变频振动，实验发现这有效分散了纳米颗粒。目前推测其可能的机理是：不同尺寸的纳米颗粒团聚体的固有频率不同，固定频率的振动不能分散不同尺寸的团聚体，变频振动的频率在一定范围内不停变动，可以将不同尺寸的团聚体逐渐打散，抑制团聚体的生成。在溅射环境下经过一定时间的分散，就可以在纳米颗粒表面获得均匀的金属沉积。

磁控溅射纳米颗粒表面负载金实验的条件对实验结果的影响比较复杂。实验从本质上讲是两部分同时进行：磁控溅射沉积和纳米二氧化钛颗粒的分散，这两部分相互影响，出现一定耦合作用。改变磁控溅射的实验条件，会同时改变纳米二氧化钛颗粒的分散情况。

氩气压强是重要的溅射参数，但改变氩气压强会显著影响二氧化钛纳米颗粒的分散性。在氩气压强低于 0.6 Pa 时，颗粒的分散性迅速下降，出现振动无法解决的团聚，初步认为这与颗粒表面吸附的气体减少致使其粘附性增强有关。氩气压强高于 1 Pa 时，部分纳米二氧化钛颗粒在振动和稀薄气体的作用下开始脱离样品台，撞击靶面造成靶面打火，情况严重时甚至会出现大部分二氧化钛颗粒飘洒至真空室其他部分的情况，但在处理微米级颗粒基底时没有遇到类似情况，这说明纳米级基底颗粒在低压气体环境中更容易飘散。所以在这个较窄的压强范围内选择 0.6 Pa 作为实验压强，在尽量增强颗粒分散性的基础上减少颗粒散落。

溅射时间直接影响沉积金属的量，同时也会极大地影响颗粒的分散性。溅射沉积很容易使纳米颗粒基底粘结在一起，导致严重的颗粒团聚。事实上，想要得到均匀的金属负载，总是希望溅射时间越长越好，这样才有充足的时间使每个颗粒都有机会暴露在溅射环境中。但为了避免颗粒粘结，又希望溅射时间越短越好，在颗粒还未来得及粘结时就完成负载。在现有的实验条件下，120 s 是一个比较适当的溅射时间，在负载均匀性和避免颗粒团聚之间维持了一定平衡。

由于磁控溅射主要用于块体材料表面，在用于颗粒基底，尤其是纳米颗粒基底的研究很少，作为一种

崭新的纳米复合颗粒制备方法，关于溅射和颗粒分散之间的交叉影响和相互耦合有很多复杂的未知问题，需要进一步的研究。

3　结论

1）施加了变频振动的摇摆式样品台可以有效地将纳米二氧化钛颗粒分散，以便使用磁控溅射方法在其表面负载金纳米点。

2）经过初步试验发现，磁控溅射方法得到的金纳米点粒径随溅射功率变化而变化。溅射功率为 25 W 时，粒径为 1~2 nm；溅射功率为 50 W 时，粒径为 2~5 nm；溅射功率为 75 W 时，粒径为 5~10 nm 左右。

3）粒径较大的金纳米点是由粒径较小的金纳米点组成，这是由于较高的溅射功率使金纳米点具有更强的迁移能力。

4）由于磁控溅射方法具有很强的通用性，本实验为使用磁控溅射方法在其他纳米颗粒基底表面负载金属提供了可能性，同时也需要进一步的相关研究探索颗粒分散和磁控溅射之间的复杂影响，有待未来在多种颗粒表面负载其他金属，以得到更多的高性能纳米颗粒材料。

参考文献：

[1] ANSARI S A, KHAN M M, ANSARI M O, et al. Gold Nanoparticles Sensitized Wide and Narrow Band Gap TiO_2 for Visible Light Applications: A Comparative Study[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(6): 4708-4715.

[2] VLADIMIR N, UWE B. Modelling and Investigation of the Mechanical and Electrical Characteristics of the Silicon 3D-boss Microprobe for Force and Deflection Measurements[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2006, 16(7): 1116.

[3] 金燕利，张欢，曲彦平，等. 化学镀法制备纳米 Ni-Al_2O_3 复合粉体的研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 29.
JIN Yan-li, ZHANG Huan, QU Yan-ping, et al. Preparation of Ni-Al_2O_3 Nano-composite Powders by Electroless Plating[J]. Surface Technology, 2006, 35(6): 29.

[4] 段志伟，张振忠，陆春华，等. 化学镀法制备 Cu 包覆纳米 Al_2O_3 粉体[J]. 表面技术, 2006, 35(3): 11-13.
DUAN Zhi-wei, ZHANG Zhen-zhong, LU Chun-hua, et al. Preparation of Cu-Al_2O_3 Composite Powder by Electroless Copper Plating[J]. Surface Technology, 2006, 35(3): 11-13.

[5] CUSHING B L, KOLESNICHENKO V L, O'CONNOR C J. Recent Advances in the Liquid-phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(9): 3893-3946.

[6] 江强，武晓南，周细应，等. 柔性基底上直流磁控溅射沉积金属铝膜的研究[J]. 表面技术，2013，42(1): 67-70.
JIANG Qiang, WU Xiao-nan, ZHOU Xi-ying, et al. Research on Al Thin Films Deposited on the Flexible Base Materials[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 67-70.

[7] 余东海，王成勇，成晓玲，等. 磁控溅射镀膜技术的发展[J]. 真空, 2009, 46(2): 19-25.
YU Dong-hai, WANG Cheng-yong, CHENG Xiao- ling, et al. Recent Development of Magnetron Sputtering Processes[J]. Vacuum, 2009, 46(2): 19-25.

[8] 李海凤，牛玉超，苏超，等. 工艺参数对直流磁控溅射膜沉积的影响[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 67-70.
LI Hai-feng, NIU Yu-chao, SU Chao, et al. Effect of Process Parameters on the Deposition of DC Magnetron Sputtered Films[J]. Surface Technology, 2009, 38(5): 67-70.

[9] 袁文俊，周勇敏. 纳米颗粒团聚的原因及解决措施[J]. 材料导报, 2008, 22(S3): 59-61.
YUAN Wen-jun, ZHOU Yong-min. Reasons for Aggregation of Nanoparticles and Solutions[J]. Materials Review, 2008, 22(S3): 59-61.

[10] 陈雯雯，郭永明，郑问枢，等. 金纳米颗粒可视化传感器在生物分子分析中的研究进展[J]. 分析化学, 2014, 42(3): 307-314.
CHEN Wen-wen, GUO Yong-ming, ZHENG Wen-shu, et al. Recent Progress of Colorimetric Assays Based on Gold Nanoparticles for Biomolecules[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(3): 307-314.

[11] AKITA T, LU P, ICHIKAWA S, et al. Analytical TEM Study on the Dispersion of Au Nanoparticles in Au/TiO_2 Catalyst Prepared under Various Temperatures[J]. Surface and Interface Analysis, 2001, 31(2): 73-78.

[12] TSUKAMOTO D, SHIRAISHI Y, SUGANO Y, et al. Gold Nanoparticles Located at the Interface of Anatase/Rutile TiO_2 Particles as Active Plasmonic Photocatalysts for Aerobic Oxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(14): 6309- 6315.

[13] 俞晓正，徐政，沈志刚. 在空心微珠表面磁控溅射镀金属薄膜的研究[J]. 真空科学与技术学报，2006, 26(3): 247-250.
YU Xiao-zheng, XU Zheng, SHEN Zhi-gang. Plating Metals on Cenosphere Particles by Magnetron Sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2006, 26(3): 247-250.