

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

多元磁性奈米級合金微粒的製作與物性研究(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2112-M-029-004-

執行期間：93年08月01日至94年10月31日

執行單位：東海大學物理學系

計畫主持人：王昌仁

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 6 月 8 日

(計畫名稱)

多元磁性奈米級合金微粒的製作與物性研究(2/3)

計畫類別： 個別型計畫                      整合型計畫  
計畫編號：NSC 93 - 2112 - M - 029 - 004 -  
執行期間： 93 年 07 月 01 日至 94 年 10 月 31 日

計畫主持人：王 昌 仁  
共同主持人：  
計畫參與人員： 黃豐欽、莊偉德、黃睿霖

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告    完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：  
赴國外出差或研習心得報告一份  
赴大陸地區出差或研習心得報告一份  
出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份  
國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、  
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢  
涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：東海大學物理學系

中 華 民 國            94 年    06 月    8        日

## (一).中文摘要

傳統上以物理方法製作奈米微粒與薄膜主要乃利用熱蒸鍍或濺鍍(sputtering)的方法.本研究嘗試使用脈衝雷射沈積(PLD)技術製作合金的奈米微粒與薄膜.經由濕式製程我們成功的獲得 Al 與 Pd 的奈米微粒.其粒徑均小於 10nm.我們也藉由真空製程製作 CeAl<sub>4</sub> 及 CePd<sub>3</sub> 的奈米微粒.在目前的條件下僅能成長出薄膜樣品.我們將對 PLD 過程下奈米級樣品的形成條件進行討論.

## (二).報告內容

### 1.前言

由於傳統熱蒸鍍或濺鍍方法是目前製作薄膜與奈米微粒的主要製程之一，但其生成物受限於許多蒸鍍的條件而不易得到良好的樣品，其最大的缺點在於蒸鍍後樣品與靶材的成份差異大，因此對於合金的微粒或薄膜而言尋找一個可靠的物理製程是迫切需要的。脈衝式雷射因為可以在極短的時間輸出極大的能量並精確地控制能量輸出的條件，而將樣品汽化，相對於其他方法，在生成物的成分上可以得到良好的控制。因此我們選擇此方式作為奈米微粒製程的蒸發源。本實驗將以固定的雷射光波長來製作奈米合金樣品，並作初步的探討。

目前使用於蒸鍍的雷射裡分為連續雷射(CW)及脈衝雷射(pulsed laser)。而脈衝雷射又有準分子雷射(Excimer laser)、Nd:YAG Laser 等。準分子雷射其輸出的波段落在紫外光的範圍，其光子能量的強度，可以直接打斷分子鍵進而將物質剝離出來，對於氧化物或氮化物的製作是很適合的。而 Nd:YAG laser 的波段則可由紅外光變化到紫外光的範圍，因其脈衝的週期很短(3-6 ns)，故瞬間產生的功率相當大(~MW)通常可將物質直接汽化。當雷射適當聚焦在靶材表面時將形成電漿束(電子，離子，中性原子)並以極大的速度往垂直靶材平面運動。靶材表面通常不管其成分如何立即被汽化，此時可以通入惰性氣體使其與之碰撞，使其電漿束中的粒子在到達基板時失去其大部分動能，進而沈積在基板上。因為此過程非常迅速，預估沉積物可以保持原有的成分，若我們適當控制製作的參數，如氣體之種類、壓力、雷射光的密度，靶材與基板的距離等等。我們便能控制其形成奈米微粒、顆粒型薄膜或平整的奈米薄膜。

### 2.實驗過程與結果

本實驗使用由國科會支持自行組裝之脈衝式雷射蒸鍍系統(圖一)，真空腔可達 10<sup>-7</sup>Torr 之真空度，使用的雷射資料如下：

Nd:YAG Laser NL303HT---

pulse duration : 3~6ns

wavelengths (nm)	輸出能量(mJ)/pulse
1064nm	800 mJ
532nm	360 mJ

蒸鍍所得的樣品使用 Panalytical 公司之 MRD X 光繞射儀進行測量,並鑑定其成份與結構. 樣品的 TEM 相片則利用東華大學貴儀中心之 TEM 獲得.

1. 濕式製程：將母材 (Pd 或 Al) 置於純水之中,以 1064nm 之紅外光雷射對母材進行剝離,形成的微粒直接分散在水中,其結果見圖(二,三)。圖二為 Pd 之微粒, Pd 塊材熔點約 1500K。但仍很容易地在水中形成半徑約 3 10 nm 之微粒。微粒呈球型,顯示其形成乃由雷射瞬間熔化 Pd 後, Pd 再次凝結為圓球。圖三為 Al 之微粒,其半徑約為 4 8nm 與 Pd 微粒不同的是其部份微粒直接成長成四方形之鋁單晶,其顆粒間似乎較易形成念珠狀,其原因可能來自 Al 較低之熔點(660K)。在相同的雷射功率下有較高的剝離率,使的 Al 微粒未及分散因而黏粘成為念珠狀。
2. 真空製程：本製程在一真空腔中進行,在進行實驗前先以乾式幫浦抽氣至  $10^{-2}$  Torr 後通入 Ar 氣 (3N),之後再抽氣至  $10^{-7}$  Torr。此時再灌進 He 氣(6N),並將壓力維持在壓力 0.5 Torr。入射的雷射光波長則是使用 532 nm 綠光,並使用聚焦鏡增大單隻胃面積能量密度達到約  $36\text{J}/\text{cm}^2$ , 樣品與基板的距約為 2.5cm。而基板的材質為玻璃。

本製程使用二種合金以測試系統的可行性。結果如下:

樣品一：CeAl<sub>4</sub>

在前述的條件下可製作出薄膜樣品,經由 X 光繞射分析發現只有 Al 的繞射峰,如圖四,表示在蒸鍍過程中 Ce 和 Al 明顯的分離。特別地是我們發現其薄膜的生長具有明顯的方向性。使得 (1 1 1) 面的繞射峰特別明顯

樣品二：CePd<sub>3</sub>

沉積在基板的物質呈現黑色,其型態介於微粒與薄膜之間,其 X-ray 繞射結果見圖五顯示出 CePd<sub>3</sub> 為樣品 的主要成分。

### 3.分析與討論：

由濕式製程可知,在此製程中樣品均先經過熔化(蒸發)的過程,很接近傳統的熱蒸鍍方式。所以需要考量樣品中各成分的原子量、蒸氣壓、沸點等因素。在氣相中,通常原子的擴散速度接近時較容易再重新凝固時回復原本的成分。對於 CeAl<sub>4</sub>, Al 的原子量為 26.98;沸點為 2450 度而 Ce 的原子量為 140.12;沸點為 3468 度,原子重量與蒸汽壓的差異使二種原子明顯的分離,因此只有運動速度較快的 Al 到達基板並形成薄膜。至於 CePd<sub>3</sub>,因 Ce 的原子量為 140.12;沸點為 3468 度而 Pd 的原子量為 106.4;沸點為 3980K,重量與沸點相差不大,因此其組成在蒸發—凝固的過程未明顯分離。

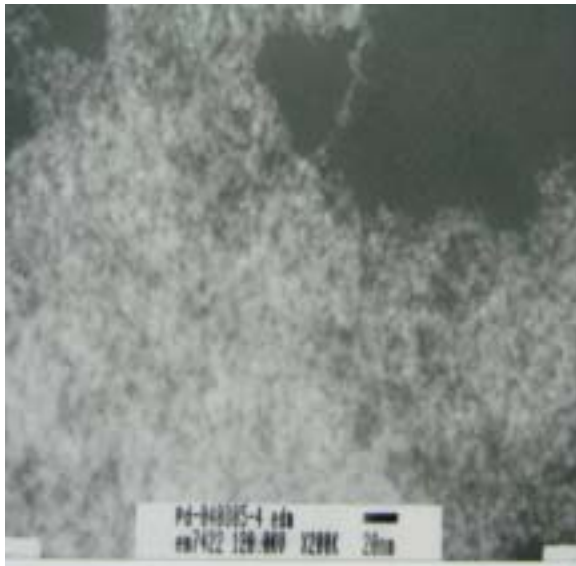
### 4.自評

本實驗經由國科會與學校的經費支援以成功建立起雷射蒸鍍奈米級樣品的能力。雖然所獲的的樣品尚未達到理想,但與傳統的熱蒸鍍系統已有相當程度之改善。相信藉由後續實驗條件的嘗試與修正。可很快達成製作多元奈米級合金的總計畫目標.唯目前因為取得奈

米粒徑鑑定儀器(如 HRTEM)的時數不易。因而使得成果無法迅速確定與修正，為日後需積極改進之處。而在順利獲致良好樣品後下個目標將致力於樣品磁性行的量測與分析。



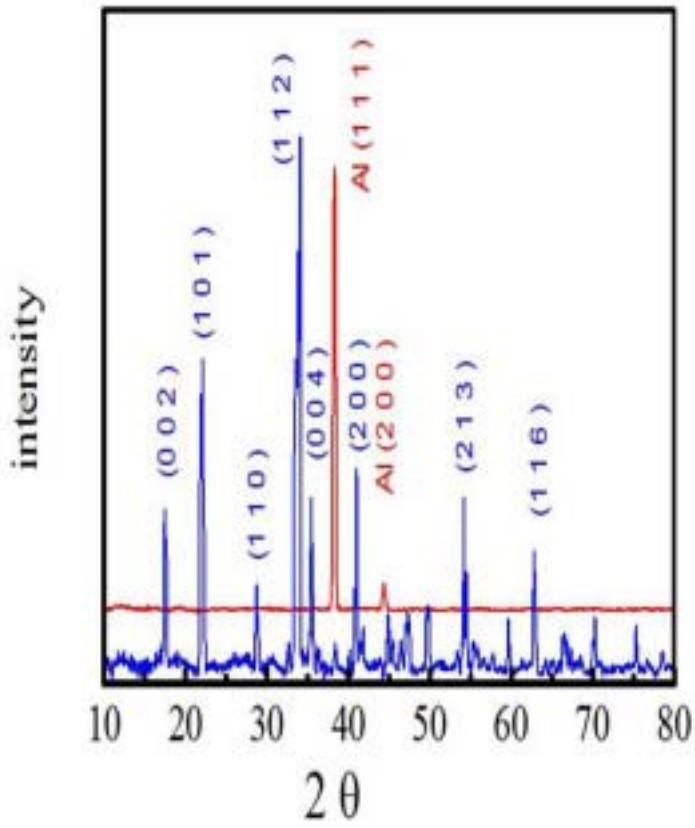
圖一.本實驗室自行設計之奈米雷射製程真空腔



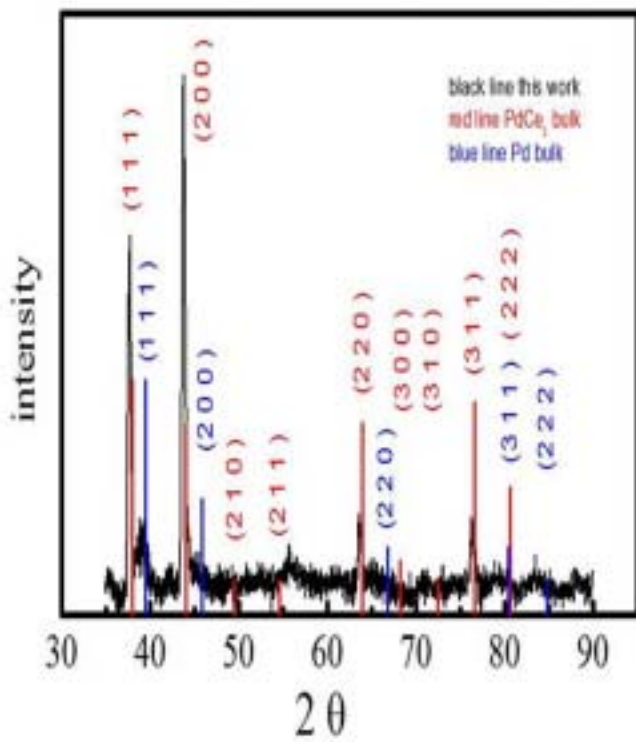
圖二.由雷射濕式製程所獲的之 Pd 奈米微粒。其粒徑介於 3-10 nm 之間。



圖三.由雷射濕式製程所獲的之 Al 奈米微粒。其半徑約為 4-8nm。其部份微粒直接成長成四方形之鋁單晶，其顆粒似乎較易形成念珠狀，其原因可能來自 Al 較低之熔點(660K)。



圖四. 為蒸鍍後樣品與靶材粉末的比較，我們可以看到 Al 明顯的沉積在基板上。具有明顯的方向性。



圖五. 為 CePd<sub>3</sub> 蒸鍍後結果，圖中列出標準 CePd<sub>3</sub> 及 Pd 的繞射峰值作為比較。