

氧化铁纳米薄膜自组装制备与原子力显微镜表征

谢志勇, 彭 峰, 王红娟, 余 皓

(华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640)

摘要: 单晶硅表面上自组装单层有机分子巯基硅烷单层膜, 将这层巯基原位氧化成为磺酸基, 在氢氧化铁溶胶形成过程中同时放入带有磺酸基层的硅基底进行薄膜组装, 由于溶胶颗粒极小、分布均匀, 可以得到表面粗糙度仅为 0.164 nm、颗粒小于 10 nm 的均匀的氧化铁薄膜, 并采用原子力显微镜 (AFM) 进行了表面形貌的表征。

关键词: 自组装膜; 金属氧化物; 原子力显微镜; 溶胶

中图分类号: TB34; O64

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0248-03

Self-assembling preparation of iron oxide thin films and its characterization by atomic force microscopy

XIE Zhi-yong, PENG Feng, WANG Hong-juan, YU Hao

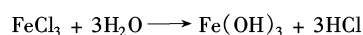
(School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Two-dimensional self-assembled monoayers (MPTS-SAM) of silane was prepared on the substrates of monocrystalline silicon with 3-mercaptopropyl trimethoxysilane, and the terminal —SH groups in the film was in-situ oxidized to —SO₃H groups to endow the film with good chemisorption ability. The substrates with —SO₃H groups were used to grow iron hydroxide super-thin films by self-assembling method during the forming process of iron hydroxide sols. Since the particles of iron hydroxid are very small and uniform in the fresh sols, iron oxide super-thin films are synthesized with particle diameter of about 10 nm and surface roughness of 0.164 nm. The iron oxide thin films formed were characterized with atomic force microscopy.

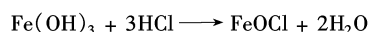
Key words: self-assembling; metal oxide; AFM; sol

自组装膜 (SAMs) 是近年来发展起来的一种新型超薄膜^[1], 是通过固液界面间的化学吸附在衬底表面形成化学键合的、取向紧密排列的二维有序单层膜, 包括头基、烷基链和末端基团 3 部分: 成膜分子的头基与基底表面以共价键 (如 Si—O、Au—S 键等) 结合; 烷基链之间靠范德华力作用使活性分子在固体表面有序且紧密地排列; 末端基团能使 SAMs 具有特殊的物理、化学性质和功能^[2-3]。利用自组装膜的末端基团可以具有各种特殊物理化学性质和功能的特性, 许多研究者利用自组装技术制备了多种超薄膜^[4-7]。但是由于超细均匀且带电荷的纳米颗粒难于规模化获得, 所以目前所制作的自组装膜要么工艺复杂^[8], 条件苛刻, 难以工业化; 要么膜层太厚且粗糙, 不能满足应用要求。笔者针对这种情况, 提出了一种简易的制作超薄金属氧化膜的方法。

以制作氧化铁薄膜为例, 氯化铁生长氢氧化铁溶胶的生长过程为^[9]:



溶液中部分 Fe(OH)₃ 与 HCl 作用生成氯化铁酰:



Fe(OH)₃ 的聚集体 [Fe(OH)₃]_m 称为胶核, 胶核表面选择吸附与其组成相似的 FeO⁺ 离子而带正电荷, 如果自组装膜的末端基团的荷电性为负, 溶胶的荷电性为正, 则自组装膜可以吸附溶胶胶粒而在基底表面形成一层溶胶颗粒形成的薄膜。

利用上述原理, 在国内外研究比较多的单晶硅基底硅烷化组装磺酸基膜工艺的基础上^[10-12], 笔者提出了在溶胶生长过程中组装超细纳米颗粒薄膜的方法: 先在硅基底上组装上一层尾基团为巯基的

收稿日期: 2005-12-07

基金项目: 广东省自然科学基金 (031420); 广州市科技计划项目 (2003Z3-D2071)

作者简介: 谢志勇 (1974-), 男, 硕士生; 彭峰 (1968-), 男, 博士, 教授, 主要从事纳米材料与催化研究, 通讯联系人, 020-88375816, cefpeng@scut.edu.cn。

自组装膜,再将尾基团巯基氧化为在水溶液中可生成负电荷端的磺酸基。将该基片放入新鲜氯化铁溶液中,调节 pH 值使其生成 ζ 电荷为正的氢氧化铁溶胶,只要有溶胶微颗粒一生成,硅基底上的磺酸基就立刻对其产生吸附,这样硅基底上的溶胶颗粒薄膜将是由溶液中刚产生的极为微小的氢氧化铁溶胶颗粒组成。将得到的组装膜高温煅烧就得到氧化铁的纳米颗粒薄膜。这种方法可以使组成薄膜的颗粒极小化。

1 实验部分

1.1 材料

单晶硅片,丹麦科技大学;3-巯基-三甲氧基硅烷、氯化铁、三水合乙酸钠、浓硫酸、双氧水、过氧乙酸,均为分析纯。

1.2 磺酸基自组装膜的制备

将 $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ 的单晶硅片用丙酮、高纯水依次超声清洗 10 min,再用 95% 的浓硫酸混合 30% 的双氧水(体积比 3:1) 90°C 处理 30 min,冷却后取出用超纯水清洗,在氮气流中干燥后备用。在氮气气氛中配备 $250\ \mu\text{mol/L}$ 的 3-巯基-三甲氧基硅烷的庚烷无水溶液,将处理好的硅片在氮气气氛的保护下移入配好的 3-巯基-三甲氧基硅烷的庚烷无水溶液中反应 4 h 后取出,庚烷中超声清洗 20 s,高纯水清洗,在氮气流中干燥。将干燥好的样品放入 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 过氧乙酸和 30% (质量分数) 双氧水(体积比 5:1) 溶液中氧化 1 h,将巯基氧化为磺酸基,冷却后取出用氯仿、丙酮、超纯水依次冲洗,在氮气流中干燥后备用。

1.3 氧化铁纳米颗粒薄膜的制备

采用 2 种方法组装氧化铁纳米颗粒薄膜。

(1) 采用文献常用方法,先在室温下制备的稳定后的氢氧化铁溶胶再进行组装:将新鲜配制的 $0.6\ \text{mol/L}$ 氯化铁溶液 1 mL 强烈搅拌下缓慢加入 50 mL 纯水中,再在强烈搅拌下缓慢加入 0.5 mL 乙酸钠溶液,得到氢氧化铁溶胶,待溶胶稳定 1 天后,将表面组装磺酸基后的硅片放入新鲜制备的氢氧化铁溶胶中,4 h 后取出,用超纯水冲洗, 500°C 退火 30 min。

(2) 笔者提出的在溶胶产生过程中直接组装的方法:将表面组装磺酸基后的硅片放入 50 mL 超纯水中,搅拌加入 $0.6\ \text{mol/L}$ 氯化铁溶液 1 mL 及 $1\ \text{mol/L}$ 乙酸钠溶液 0.25 mL,静置,反应 4 h 后取出,用超纯水冲洗,常温下干燥后, 500°C 退火 30 min。

1.4 溶胶及薄膜的表征

采用英国 Malvern 仪器有限公司 ZS NanoS 型纳米粒度仪测试溶胶的粒度分布;组装的氧化铁薄膜由于膜和基底的导电性能太差,利用扫描电子显微镜难于观察,镀导电膜会把大部分表面特征掩盖,而应用原子力显微镜(AFM)对薄膜的研究却有很大的优势^[13],本实验中采用本原纳米仪器有限公司 CSPM2003 型扫描探针显微镜(SPM)来表征。

2 结果与讨论

2.1 溶胶胶粒的粒径分析

新鲜配置 $0.01\ \text{mol/L}$ 氯化铁水溶液 50 mL,在室温下加入 $0.01\ \text{mol/L}$ 乙酸钠水溶液 25 mL,生成氢氧化铁溶胶,分别在不同时间用马尔文粒度仪测其溶胶颗粒直径分布。结果显示水解制备的新鲜溶胶(配置到测量时间为 15 min) 平均粒径约为 2.7 nm,分布比较均匀,水解 0.5 h 后测得溶胶平均粒径约为 3.8 nm,水解 1 天和 1 周后测得的溶胶粒径基本稳定在 5.6 nm 左右,分布范围变宽。氯化铁在室温下的水解产生的溶胶颗粒有一个缓慢变大的过程,并可以在一段时间后达到基本稳定的状态。如果能够利用溶胶的这种生长过程,在溶胶颗粒在极小的范围时进行薄膜组装,就有可能得到致密的纳米薄膜。

2.2 氧化铁薄膜的原子力显微镜分析

利用原子力显微镜(AFM)对用生长好的稳定溶胶组装的氧化铁薄膜进行测试(见图 1),经过粒度统计分析平均粒径为 26 nm,按照稳定的溶胶粒径平均为 5.6 nm 分析,组装成膜以后由于经过 500°C 的热转化处理(使氢氧化铁胶团转化氧化铁颗粒),颗粒有部分团聚与长大,薄膜中纳米氧化铁颗粒粒径为溶胶粒径的 4.5 倍。图 2 是在溶胶生长过程中同时组装形成氧化铁薄膜的 AFM 结果,经过粒度统计分析,平均粒径为 9.5 nm。按照新鲜溶胶粒径平均为 2.7 nm 分析,组装成膜以后由于经过 500°C 的热转化处理,颗粒也有部分团聚与长大,薄膜中纳米氧化铁颗粒粒径为溶胶粒径的 3.5 倍。可见在溶胶生长过程中(新鲜溶胶)组装的氧化铁薄膜的厚度是用生长好的稳定溶胶组装的氧化铁薄膜厚度的 $1/3$ 。

新鲜生成的溶胶粒径分布在 $1.5 \sim 6\ \text{nm}$,在薄膜形成过程中,可以有许多的微小颗粒溶胶填充到空隙中,当整个基底都铺满溶胶颗粒后,基底基团与液体中溶胶不再有相互吸引,于是薄膜不再增厚,形成致密的、表面粗糙度极小的薄膜,表面平均粗糙度仅为

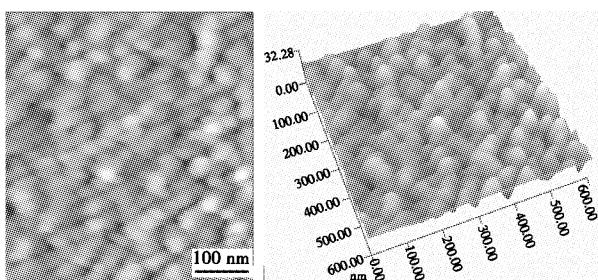


图 1 用生长好的稳定溶胶组装的氧化铁薄膜的 AFM 图

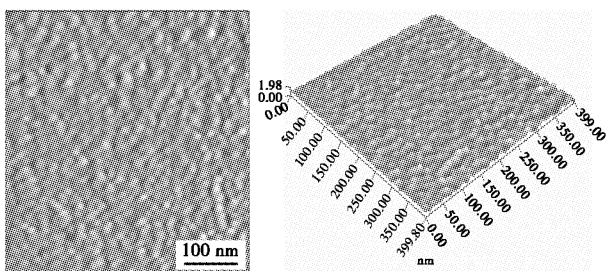


图 2 在溶胶生长过程中组装的氧化铁薄膜的 AFM 图

0.164 nm。而生长好的稳定溶胶的粒径最小为 4.2 nm,许多空隙将无法填充,难以形成致密的薄膜,表面粗糙度为 3.1 nm,为前者的 20 倍。说明在溶胶生长过程中同时组装薄膜,由于颗粒极小、分布均匀,可以得到表面粗糙度仅为 0.164 nm 的致密薄膜,其厚度小于 10 nm。

参考文献

[1] Collina R J, Sukenik C N. Sulfonate-functionalized, siloxane-anchored,

self-assembled monolayers[J]. Langmuir, 1995, 11(6): 2322 - 2324.
 [2] Frank S. Structure and growth of self-assembling monolayers [J]. Progress in Surface Science 2000 65(5): 151 - 257.
 [3] Tillman N, Ulman A, Elman J F. Oxidation of a sulfide group in a self-assembled monolayer[J]. Langmuir, 1989, 5(4): 1020 - 1226.
 [4] Fabrizio C, Dino F, Alberto F. Magnetite nanoparticles anchored to crystalline silicon surfaces[J]. Chem Mater, 2005, 17(12): 3311.
 [5] Rudolf C H, Lars P H J, Stefanie W. Deposition of composite titania/vanadia thin films by chemical bath deposition[J]. Chem Mater, 2004, 16(22): 4199.
 [6] Rozlosnik N, Gerstenberg M C, Larsen N B. Effect of solvents and concentration on the formation of a self-assembled monolayer of octadecylsiloxane on silicon(001)[J]. Langmuir, 2003, 19(4): 1182.
 [7] Bourlino A B, Simopoulos A, Petridis D. Synthesis of capped ultrafine γ -Fe₂O₃ particles from iron(III) hydroxide caprylate, a novel starting material for readily attainable organosols [J]. Chem Mater, 2002, 14(2): 899.
 [8] Christopher L J, Lara A E, Jennah K K. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology[J]. Chem Rev, 2005, 105(4): 1103.
 [9] 慕慧, 李光道, 王中秋. 基础化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
 [10] Natarajan B, Chaim N S. Monolayer transformation by nucleophilic substitution: applications to the creation of new monolayer assemblies[J]. Langmuir, 1990, 6(11): 1621.
 [11] Dan H, Zhong D X. TiO₂ thin films formation on industrial glass through self-assembly processing[J]. Thin Solid Films, 1997, 305: 110.
 [12] Fu X C, Zuo Y P, Zhi G X. The sol-gel preparation and AFM study of spinel CoFe₂O₄ thin film[J]. Thin Solid Films, 1999, 339: 109.
 [13] Wang Y L, Zhang K Y. Study of the growth morphology of TiO₂ thin films by AFM and TEM[J]. Surf Coat Tech, 2001, 140: 155. ■

威海化工机械有限公司

主要产品: 高压磁力反应釜、换热器、塔器, 钛材、镍材、锆材、哈氏合金等有色金属化工设备
 电话: 0631 - 5759249 5757049
 传真: 0631 - 5757767
<http://www.chemdevice.com>

江苏牡丹离心机制造有限公司

主要产品: 各类离心机
 电话: 0512 - 58660823 013806225939
 传真: 0512 - 58662145
<http://www.mudacentrifuge.com>