

利用 LB 技术采用循环压缩方法在不同基底表面制备 FePt 纳米粒子单层膜

徐 斌, 王 英, 张亚非

(微米/纳米加工技术国家重点实验室, 薄膜与微细技术教育部重点实验室,
上海交通大学微纳米科学技术研究院, 上海 200030)

摘要 利用 LB (Langmuir-Blodgett) 技术, 采用循环压缩的方法在不同基底表面上制备 FePt 纳米粒子单层膜, 采用 TEM 和 AFM 等技术手段对其表面形貌进行表征. 研究表明, 采用循环压缩的方法可以大大提高单层膜的均匀性和致密性, 并且在不同的基底表面其成膜性能具有较大的差异.

关键词 LB 技术; FePt 纳米粒子; 基底

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)07-1317-04

纳米材料由于其特有的优异性能, 在许多领域中均具广阔的应用前景, 因而如何有效地操纵和组装纳米材料, 是纳米科技的关键问题之一. 采用 LB (Langmuir-Blodgett) 膜技术组装的纳米材料具有均匀性好、稳定性好以及高度有序性等优点, 所以该技术逐渐发展成为组装纳米材料的重要方法之一^[1]. 目前, 人们利用 LB 技术已经成功地实现了对包括纳米粒子^[2,3]、纳米线(棒)^[4]以及碳纳米管^[5]等多种纳米材料的组装.

FePt 纳米粒子(直径约为 4 nm 左右)具有良好的化学稳定性和较高的矫顽力, 是高密度磁记录材料的研究热点之一, 均匀有序排布的 FePt 纳米粒子薄膜有利于提高磁记录介质的记录密度. Guo 等^[6]用 LB 方法在硅片和二甲基硅氧烷聚合物等基底上制备了 Fe₂O₃ 纳米粒子薄膜, 然后采用光刻等微电子工艺将薄膜图形化, 这种 LB 膜可直接应用于器件中; 我们已成功地制备了 Au 纳米粒子^[7]、FePt 纳米粒子^[8,9]以及碳纳米管^[10]等材料的 LB 薄膜, 并且研究了在不同的膜压、不同的滑障压缩速度以及不同的提拉速度等条件下对纳米粒子成膜质量的影响. 研究表明, 通过对膜压以及滑障压缩速度等参数的调整, 可以有效地提高纳米粒子在基底表面的成膜质量, 但是仍然存在较多的缺陷.

本文对原有的 LB 工艺进行了改进, 采用循环压缩的方法研究了在不同固体基底上组装 FePt 纳米粒子单层膜的成膜差异, 并采用透射电子显微镜 (TEM) 和原子力显微镜 (AFM) 对单层膜的表面形貌进行了表征. 研究表明, 不同的固态基底或对基底表面进行不同的表面处理, 都会对 FePt 纳米粒子的成膜质量产生显著的影响, 此外采用循环压缩的方法可以得到更加有序和紧密的单层膜.

1 实验部分

FePt 纳米粒子采用化学液相法^[11]制备, 粒度测试结果表明, 其粒径约为 4 nm, 体积分布在 95% 以上.

基片处理: 将单面剥光氧化硅片分割成适当的大小, 对表面进行 5 步预处理: (1) 依次在甲苯、丙酮和超纯水中超声清洗 2 min; (2) 在 Piranha 溶液[浓 H₂SO₄ (质量分数为 98%) / H₂O₂ (质量分数为 30%) 体积比为 4:1] 中在 80 °C 时处理 10 min, 然后用大量的超纯水清洗; (3) 在 NH₃ · H₂O / H₂O₂ /

收稿日期: 2007-11-13.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2006CB300406)、国家自然科学基金(批准号: 50272039)、上海市科委交叉领域创新团队专项课题(批准号: 03DZ14025)、上海市自然科学基金(批准号: 06ZR14047)和上海交通大学微纳米科学技术研究院青年创新基金资助.

联系人简介: 王 英, 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米材料、纳米加工技术以及纳米电子学等研究.

E-mail: wangying@sjtu.edu.cn

H₂O(体积比 1:1:6)溶液中在 80 °C 下处理 15 min 后,用纯水清洗;(4)在 HF(质量分数为 49%)/NH₄F(质量分数为 40%)(体积比 1:7)溶液中腐蚀 90 s,其中超声腐蚀 60 s,然后纯水清洗;(5)在 HCl/H₂O₂/H₂O(体积比 1:1:6)的溶液中在 85 °C 下处理 10 min 后,超纯水清洗.最后用高纯氮气吹干,这样处理的硅片为亲水性硅片;将亲水性硅片在 HF 酸溶液中超声处理 60 s,制成疏水性硅片.

FePt 纳米粒子单层膜的制备在 KSV 5000 拉膜系统上进行.在室温下,将制得的 FePt 纳米粒子溶于正己烷中,配制成质量浓度为 0.5 mg/mL 的 FePt 纳米粒子正己烷溶液,以超纯水为亚相,用微量注射器将一定量的 FePt 纳米粒子正己烷溶液铺展在水面上,静止 1 h 后,以 10 mm/min 的速度压缩.当表面压达到 25 mN/m 时,滑障以相同的速度向反方向回复,然后再次压缩-回复,这样循环 8 到 10 次.最后当表面压再次达到 25 mN/m 时,开始提拉单层膜,提升速度为 1 mm/min,疏水硅片挂 X 型膜,亲水硅片挂 Z 型膜.

FePt 纳米粒子单层膜的表面形貌采用 TEM(JEM-2010/INCA OXFORD)和 AFM(AJ-IIIa)表征.

2 结果与讨论

2.1 FePt 纳米粒子单层膜表面压力-表面积曲线

在 LB 实验过程中表面压力(π)与表面积(A)的关系曲线如图 1(A).在拉膜前期,粒子间距较大,膜尚不紧密,故表面压力值较小.随着滑障的压缩,粒子间的距离逐渐减小,粒子占据的面积进一步减小,表面压力急剧上升,此时粒子以最紧密的方式相互紧密地排列在一起,在水面上形成了致密的单层膜.然后若继续压缩,单层膜就会发生重叠或翻转崩溃.由图 1(A)可知,FePt 纳米粒子崩溃压约为 40 mN/m,最紧密排列时的表面压力约为 22 ~ 30 mN/m,所以当在此膜压下提拉膜时有较好的稳定性和均匀性.当膜压为 25 mN 时单层膜的 TEM 照片如图 1(B)所示,此时,FePt 纳米粒子呈有序的六方紧密堆积结构.

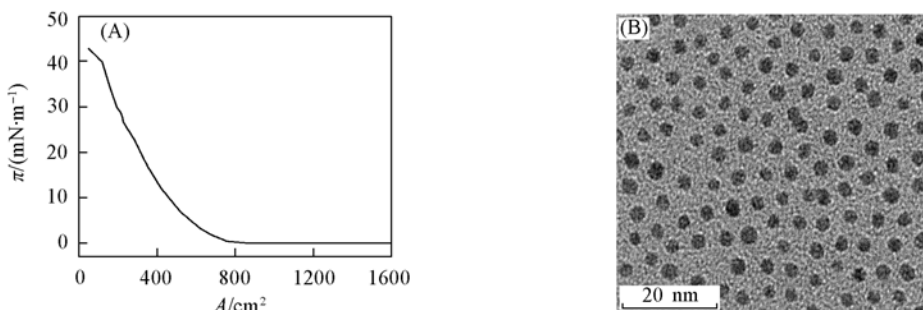


Fig. 1 π - A isotherm of FePt nanoparticles on water surface (A) and the TEM image of FePt nanoparticle monolayer at 25 mN/m surface pressure (B)

2.2 FePt 纳米粒子单层膜循环压缩 π - A 曲线

图 2 是 FePt 纳米粒子单层膜循环压缩 3 次的 π - A 曲线.由图 2 可以看出,第 1 次压缩-回复曲线出现比较明显的滞后现象,以后几次滞后现象基本消失,这是因为第一次滑障的压缩还没有形成稳定的膜,当解压缩后时,膜层迅速崩溃,膜压急剧下降.由图 2 还可发现,当循环压缩多次时, π - A 曲线明显左移,这说明循环压缩可以消除膜中的一些缺陷,使单层膜更加致密. FePt 纳米粒子在液面形成稳定致密的单层膜时,在压缩和回复时,能够迅速地回复到原来的状态,基本不存在滞后,表现为 π - A 曲线可逆.

由没有经过循环压缩以及采用循环压缩的

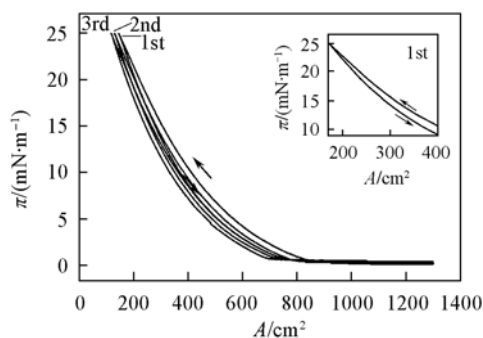


Fig. 2 Isothermal curves of three cycling procedures, compression-reaction-compression to reach a targeted 25 mN/m pressure prior to the film transfer. Inset is the isothermal curve of the first cycling procedure.

FePt 纳米粒子单层膜表面形貌[图 3(A) 和(B)]的对比发现, 没有经过循环压缩的单层膜表面有较多的缺陷, 而经过循环压缩的则较少. 实验中循环压缩 8 次或 10 次的单层膜, 此时压缩-回复曲线并无明显的滞后现象发生, 这样转移到基底上便会形成稳定、均匀和致密的单层膜.

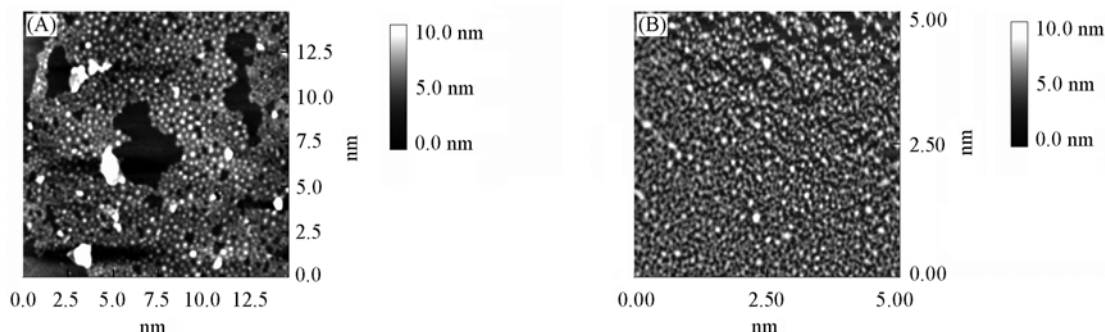


Fig. 3 AFM images of FePt monolayer without cycling procedure(A) and after cycling procedure(B)

2.3 FePt 纳米粒子单层膜在不同基底上的 AFM 表征

为了对比在不同的基底表面上 FePt 纳米粒子成膜的优劣, 利用原子力显微镜对不同基底上制备的单层膜进行了表征(图 4). 图 4(A) 为云母表面, 图 4(B) 为亲水硅片, 图 3(B) 为疏水硅片. 从图 4(A) 和(B) 及图 3(B) 中可看出, 单层膜是由分布于薄膜表面的球形纳米粒子组成的, 粒子尺寸一致, 但在不同的基底表面上, 形貌却有很大的区别. 在云母表面[图 4(A)]只有很少的纳米粒子, 粒子间距较大, 没有形成单层膜; 在亲水硅片上[图 4(B)]FePt 纳米粒子在小范围内通过自组装形成无序的 FePt 纳米线, FePt 纳米粒子在硅片表面大范围内呈网状排列; 而在疏水硅片表面[图 3(B)]纳米粒子的排列致密、规则, 并且形成了有序的单层膜, 缺陷较少.

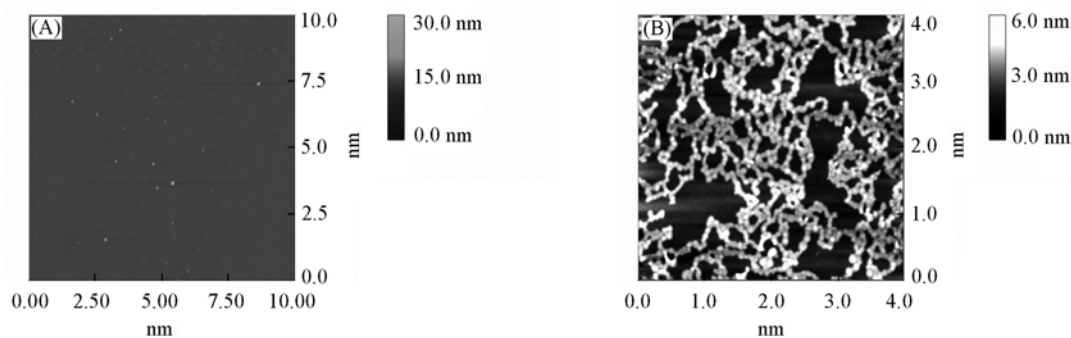


Fig. 4 AFM images of FePt monolayer on different substrates

(A) Mica; (B) hydrophilic.

从图 4 的 AFM 图可以看出, FePt 纳米粒子在基片表面上的排布情况与基底表面有着直接的关系, 其排列密度按照云母片 < 亲水硅片 < 疏水硅片的顺序发生变化, 不同基底表面单层膜表面形貌差别如此大的原因可能是云母表面存在大量的 Si—O 键, 亲水硅片表面是 Si—OH, 所以这两种基底表面带负电荷, 但是, 亲水硅片表面由于比云母表面多一个氢原子, 因此表面所带负电荷相应减少. 疏水硅片表面存在着疏水的 Si—H 键, 而制备的 FePt 纳米粒子表面包裹着油酸和油胺, 表面为疏水的烷基所包裹, 因此粒子与基片间较强的疏水相互作用可以导致较多的 FePt 纳米粒子在疏水硅片表面的吸附, 从而获得致密度较高的 FePt 纳米粒子单层膜. 显然, 随着基底表面负电荷的减少, 以及疏水性的增强, FePt 纳米粒子单层膜朝着致密、有序的方向发展.

3 结 论

利用化学液相法制备了单分散、粒径单一性好的 FePt 纳米粒子, 然后利用 LB 技术, 采用多次循环压缩的方法在不同基底表面制备了 FePt 纳米粒子单层膜. 在原先研究的基础上进一步改进工艺技术, 取得了较好的结果. 研究表明, 采用压缩-回复-压缩的循环压缩法制备的单层膜与没有经过多次压缩的单层膜相比, 具有更高的均匀性和致密性; 并且发现在不同的基底表面成膜优劣具有比较大

的差异,云母和亲水硅片较差,而疏水硅片表面成膜质量最佳,这对今后采用LB技术制备高密度纳米材料薄膜具有重要的意义.

参 考 文 献

- [1] GAO Shu-Yan(高书燕), WANG Jun(王俊), PENG Chun-Yun(彭春耘), *et al.*. Chinese J. Appl. Chem. (应用化学)[J], 2005, **22**(7): 696—701
- [2] Huang S. J., Tsutsui G., Sakaue H., *et al.*. American Vacuum Society[J], 2001, **19**(1): 1071—1075
- [3] Sastry M., Rao M., Ganesh K. N.. Account of Chemical Research[J], 2002, **35**: 847—855
- [4] Kim F., Kwan S., Akana J., *et al.*. Journal of American Chemical Society[J], 2001, **123**: 4360—4361
- [5] Guo Y. Z., Minami N., Kazaoui S., *et al.*. Physica B[J], 2002, **323**: 235—236
- [6] Guo Qi-Jie, Teng Xiao-Wei, Rahman S.. Journal of American Chemical Society[J], 2003, **125**: 630—631
- [7] WANG Ying(王英), QU Peng(曲鹏), ZHANG Ya-Fei(张亚非), *et al.*. Electronic Components & Materials(电子元件与材料)[J], 2006, **25**(2): 1001—1008
- [8] WANG Ying(王英), ZHANG Xiao-Yan(张效岩), CAI Bing-Chu(蔡炳初), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(12): 2212—2214
- [9] Wang Ying, Ding Bao-Jun, Li Hua, *et al.*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2007, **308**: 108—115
- [10] Li Jin-Yong, Zhang Ya-Fei. Physica E[J], 2006, **33**(1): 235—239
- [11] Sun S., Murray C. B., Weller D., *et al.*. Science[J], 2000, **287**: 1989—1993

Preparation of Langmuir-Blodgett Monolayer Film of FePt Nanoparticles on Different Substrates Using Cycling Compression Method

XU Bin, WANG Ying*, ZHANG Ya-Fei

(National Key Laboratory of Nano/Micro Fabrication Technology, Key Laboratory for Thin Film and Microfabrication of Ministry of Education, Institute of Micro and Nano Science and Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract Recently, a lot of methods were devised to prepare an ordered arrangement of nanomaterials, such as self-organization, electrophoretic deposition, and Langmuir-Blodgett (LB), *etc.* The LB technique was proven a powerful and simple method to prepare the high-density nanoparticle monolayer and multilayer film with controllable layer numbers and thickness. In this article, we introduced an improved LB method to fabricate the FePt nanoparticle monolayer film. The LB monolayer of FePt nanoparticles was fabricated on different substrates using a cycling compression method. The monolayers have a smooth surface and a high-density structure on hydrophobic surface as shown by the TEM and AFM image. The results show that the uniformity and stability of the monolayer can largely improve by this method, and the surface morphology of monolayers was varied between the substrates.

Keywords LB technique; FePt nanoparticle; Substrate

(Ed.: S, I)