

钴纳米粒子自组装有序阵列与磁性*

杨海涛¹⁾ 申承民¹⁾ 杜世萱¹⁾ 苏轶坤¹⁾

王岩国²⁾ 汪裕萍³⁾ 高鸿钧^{1)†}

¹⁾ 中国科学院物理研究所纳米物理与器件实验室, 北京 100080)

²⁾ 中国科学院物理研究所电子显微镜实验室, 北京 100080)

³⁾ 北京大学电子显微镜实验室, 北京 100871)

(2003 年 1 月 24 日收到, 2003 年 4 月 11 日收到修改稿)

采用高温液相分解法制备出平均粒径不同的单分散的钴纳米粒子, 用自组装的方法得到二维和三维的钴纳米粒子有序阵列, 用透射电子显微镜研究了粒径、温度、有机溶剂以及浓度对钴纳米粒子的自组装的影响. 用超导量子干涉仪研究了钴纳米粒子的超顺磁性. 这些研究结果为深入研究磁性纳米粒子的物性和在纳米器件中的应用奠定了良好的基础.

关键词: 钴纳米粒子, 自组装, 超顺磁性

PACC: 6146, 8115L, 7500

1. 引言

纳米尺度的金属材料不同于块体材料和单个原子或分子, 由于量子尺寸效应而具有新的电学、光学、磁学和化学性能, 进而通过“自下而上”的构建模式, 可以制备出光学、电子、磁学器件^[1-9]. 如果合成粒径分布较窄的胶体金属纳米粒子, 并将其自组装成二维(2D)和三维(3D)的纳米粒子的有序阵列, 对纳米器件的构筑具有重要的意义, 因此胶体金属纳米粒子非常适合在这一领域的应用^[10]. 虽然目前对金属纳米粒子有序阵列的自组装有很多的研究工作在进行, 但将其自组装为 2D 和 3D 有序阵列的实验方法多数仍然是经验性的, 缺乏理论的指导. 对自组装过程所作的一些研究表明, 有序阵列的形成是诸如分子的极性、范德瓦耳斯力、包裹在粒子表面的有机分子的空间位阻作用、磁性纳米粒子间的耦合作用以及粒子和基底间的相互作用等共同作用的结果^[11, 12]. 在用自组装方法排列纳米粒子时, 由于上述几种力的相互作用, 溶剂挥发后纳米粒子就能“自发地”进行有序排列. 通常, 如果粒子的粒径足够小(10

nm 左右), 粒径分布足够窄(一般粒子直径的标准偏差小于 10%), 这种“自发”行为就会发生^[13].

我们用高温液相分解钴的有机前驱体的方法, 成功制备出不同平均粒径的钴纳米粒子, 其粒径分布的标准偏差 σ 一般在 10% 左右. 通过粒子选择性沉淀, 粒径分布的标准偏差可以降低到 $\sigma = 5%$ 左右. 通过自组装的方法, 用透射电子显微镜(TEM)作为表征手段研究了钴纳米粒子的粒径分布、温度和有机溶剂以及浓度对钴纳米粒子自组装的影响, 同时, 用超导量子干涉仪(SQUID)分别研究了钴纳米粒子的临界转变温度和 10 K 时的磁滞回线, 以为今后纳米粒子的自组装及其磁性研究工作提供一些有益的参考.

2. 实 验

本实验所使用的 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (97%), $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$ (99%) 和 C_7H_{16} (99%+) 均从 ACROS 公司购得.

在一圆底烧瓶中, 将摩尔比为 1:1 的 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ 和 $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$ 加到 40 ml 的 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$ 中, 通 N_2 保护, 升

* 国家自然科学基金(批准号: 90206028, 90101025)资助的课题.

† 通讯联系人. Fax: +86-10-62556598, E-mail: hjgao@aphy.iphy.ac.cn

温至 200 °C 左右. 在另外的容器中, 将一定量的 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 溶解在 5 ml 的 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$ 中, 待其完全溶解后用注射器快速注入到圆底烧瓶中并剧烈搅拌, 溶液变为黑色, 并有白烟产生, 反应 30 min 后冷却到室温. 然后向得到的黑色溶液中加入乙醇, 离心沉淀得到黑色的钴纳米粒子. 将离心得到的钴纳米粒子重新溶于 C_7H_{16} 中, 缓慢滴加乙醇, 有絮状沉淀产生, 离心沉淀, 分离上清液和沉淀. 所得到的沉淀为粒径比较大的钴纳米粒子, 粒径较小的钴纳米粒子留在上清液中. 反复重复这一过程, 即选择性沉淀, 就可将钴纳米粒子的粒径分布的标准偏差控制在 $\sigma \leq 5\%$ 左右.

将一定量的钴纳米粒子溶解在庚烷中, 以庚烷作为参比, 用 UV-1601PC 型紫外-可见光谱仪(其中狭缝宽度为 2.0 nm, 样品间距为 1.0 nm)测试样品的紫外吸收. 将制备的钴纳米粒子溶于长链烷烃溶剂中(如庚烷), 用微量取样器取数滴钴纳米粒子的溶胶滴在覆盖有一层碳膜的透射电子显微镜铜网上, 待有机溶剂挥发后, 用 EM-200CX 型电子显微镜(加速电压为 120 kV)和 Philips CM200FEG 型电子显微镜(加速电压为 200 kV)观察钴纳米粒子自组装结构形貌图. 将一定量的钴纳米粒子自组装在高温定向热解石墨(HOPG)基底上, 用 MPMS-5 型 SQUID 测定其磁性.

3. 结果及讨论

3.1. 钴纳米粒子的自组装

将未经过选择性沉淀得到的低浓度的钴纳米粒子溶胶滴到覆盖有一层碳膜的铜网上, 在室温(22 °C)下缓慢(6 h)蒸发掉有机溶剂, 得到如图 1 所示的 TEM 像. 图 1 中的白圈内为大粒径钴纳米粒子阵列, 白色箭头所指为小粒径钴纳米粒子阵列. 发现钴纳米粒子局部以六方堆积的方式在 2D 方向排列, 没有形成大面积有序阵列, 而且粒径较大和粒径较小的钴纳米粒子的聚集有一定的选择性. 可以看出, 尺寸相近的纳米粒子趋于聚集在一起, 形成不同的堆积区域. IBM 的 Murray、孙守恒等也发现了类似的现象^[14, 15]. 当不同粒径的球形纳米粒子在形成阵列时, 可能形成类似于 AB_x ($x \geq 1$) 金属间相的形式; 也可能是粒径较大的和粒径较小的纳米粒子“相分离”, 形成各自的堆积区域, 还有一种情况就是不同

粒径的纳米粒子任意混合堆积, 形成大粒径和小粒径的纳米粒子的合金. 形成何种堆积结构与纳米粒子的粒径比率有关, 如将 82% 粒径为 3.75 nm 和 18% 粒径为 5.7 nm 的 CdSe 纳米粒子进行自组装, 结果这两种粒径的 CdSe 纳米粒子是各自组装在一起的^[14]. 本实验中, 因未经选择性沉淀的钴纳米粒子其粒径分布是连续的, 所以在自组装时没有出现非常明显的各自组装在一起的现象. 而由于较大粒径和较小粒径的纳米粒子的粒径比大于 2.4, 因此这两种粒径相差较大的钴纳米粒子分别聚集排列, 形成局域有序的阵列.

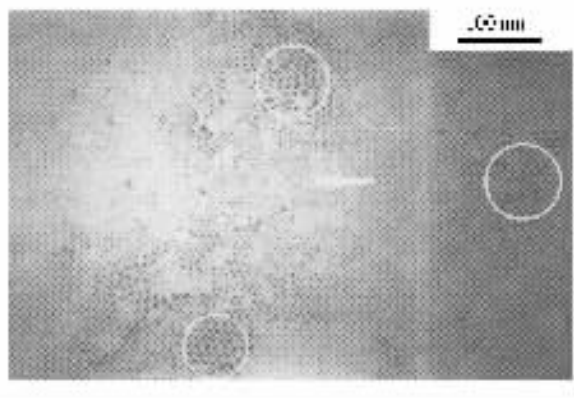


图 1 未经选择性沉淀处理的钴纳米粒子的自组装 TEM 照片
大粒径和小粒径的纳米粒子在自组装时出现的“相分离”现象, 白圈内为较大粒径钴纳米粒子的聚集区域, 白色箭头所指为较小粒径钴纳米粒子的聚集区域

钴纳米粒子经过选择性沉淀后, 其粒径分布很窄($\sigma < 5\%$), 这从它的紫外可见光吸收光谱上也能得到一定的体现. 图 2 是表面包覆有 $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$ 和 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ 平均粒径为 7 nm 钴纳米粒子的紫外吸收谱图. 从图 2 可以看出, 未经选择性沉淀的钴纳米粒子溶胶的最大吸收峰明显地不对称, 并具有较宽的吸收特性. 而经过选择性沉淀的钴纳米粒子溶胶的最大吸收峰较窄, 峰形非常对称. 这说明溶胶中钴纳米粒子的粒径分布范围较窄, 所制得的溶胶相基本为粒径均一的单颗粒分散相^[16, 17]. 将经过选择性沉淀得到的钴纳米粒子溶胶滴加一滴到铜网上, 在室温(22 °C)下缓慢蒸发掉有机溶剂, 发现有小面积的二维有序阵列的形成. 这时, 由于滴加的溶胶浓度和用量都较小, 仍然未形成大面积的二维有序阵列, 表明溶剂和温度对有序阵列的形成有着较大的影响.

一般而言, 纳米粒子溶胶的挥发速度越慢, 纳米粒子就有足够的时间找到自己的平衡位置, 越容易得到大面积的二维有序阵列. 因此, 控制有机溶剂的

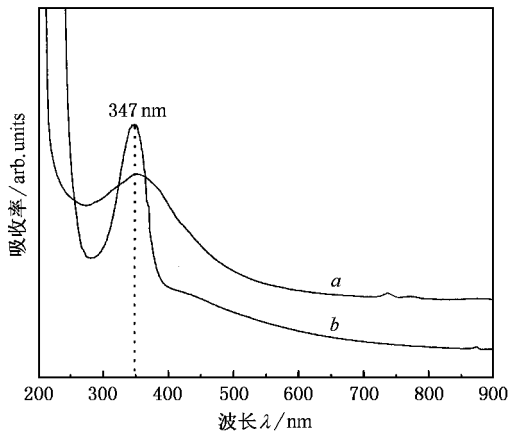


图 2 有机分子修饰的钴纳米粒子溶胶(平均粒径为 7 nm)的紫外-可见吸收光谱图. 曲线 *a* 为未经选择性沉淀窄化, 显示明显的不对称和宽的吸收特性; 曲线 *b* 经选择性沉淀窄化后, 在 347 nm 处的最大吸收峰比较窄, 峰形非常对称.

挥发速度是自组装过程中关键的环节^[18]. 不同的有机溶剂在同一温度下, 其挥发的速度是不一样的, 这就为我们有效控制纳米粒子的自组装提供了可能. 但不同的有机溶剂对于纳米粒子的自组装却存在如何确定最佳温度的问题, 并不是温度越低越好. 温度太低, 纳米粒子没有足够的能量移动到平衡位置, 同样不能形成二维有序阵列. 钴纳米粒子溶于 C_7H_{16} 中, 滴在覆盖有一层碳膜的铜网上, 在 10 °C 以下缓慢挥发 12 h, 在 TEM 下观察发现铜网上仍有 C_7H_{16} 残液, 由于表面张力的作用, 形成大量椭圆形的黑斑. 若延长挥发时间, 黑斑周围的液体挥发后也会使部分钴纳米粒子自组装, 但由于钴纳米粒子得不到足够的能量移动到平衡位置, 因此得不到大面积的有序阵列. 典型的 TEM 像如图 3(a) 所示, 钴纳米粒子溶于 C_7H_{16} 中在 5 °C 下缓慢挥发 24 h, 其中心的椭圆黑斑是没有挥发完的钴纳米粒子溶胶, 而外围的钴纳米粒子堆积形成同心的椭圆结构. 这是由于温度过低时, 钴纳米粒子在溶液中的扩散速度远远小于溶剂挥发的速度, 在液滴边缘的溶剂挥发后, 只有液滴边缘的钴纳米粒子由于粒子浓度增大而从溶液中析出, 进而进行自组装. 内部的钴纳米粒子没有足够的动能扩散到边缘, 析出的钴纳米粒子溶胶受液-固(基底)界面的表面张力作用在局部形成六方堆积的结构, 结果形成环状的堆积结构. 在更高的温度, 如在 40 °C 下缓慢(6 h)挥发钴纳米粒子溶胶, 由于溶剂的挥发速度过快, 纳米粒子向平衡位置的扩散被终止, 结果得到的是无序的堆积结构(见图 3

(b)). 而在 20 °C 下较缓慢(6 h)挥发时, 钴纳米粒子有足够的时间向平衡位置移动和弛豫, 因此, 较容易得到面积较大的二维有序阵列, 如图 3(c) 所示.

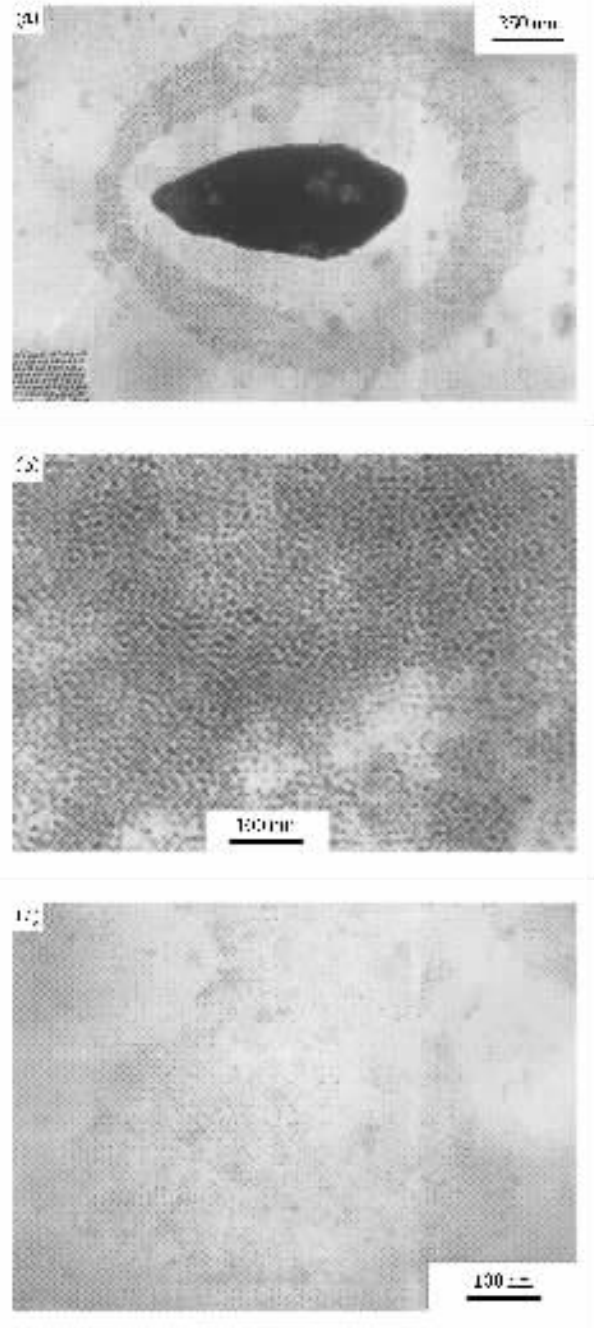


图 3 钴纳米粒子溶于庚烷中在不同温度下自组装的 TEM 图. (a) 在 5 °C 下缓慢挥发 24 h, 观察到残液的存在; (b) 在 40 °C 下缓慢挥发 6 h, 得到的是无序的堆积结构; (c) 在 20 °C 下缓慢挥发 6 h, 得到大面积的有序阵列.

使用不同溶剂时, 例如将钴纳米粒子溶于 90% 辛烷 + 10% 庚烷有机溶剂中, 在 40 °C 下缓慢挥发 6 h, 同样得到了面积较大的更加有序的二维有序阵列(见图 4(a)). 这是由于这两种有机溶剂的沸点较

高,因而所需要的最佳挥发温度也相应提高.升高温度后,提高了钴纳米粒子的能量使其在溶液中的扩

散速度变大,更容易运动到平衡位置,从而自组装成大面积的有序阵列.

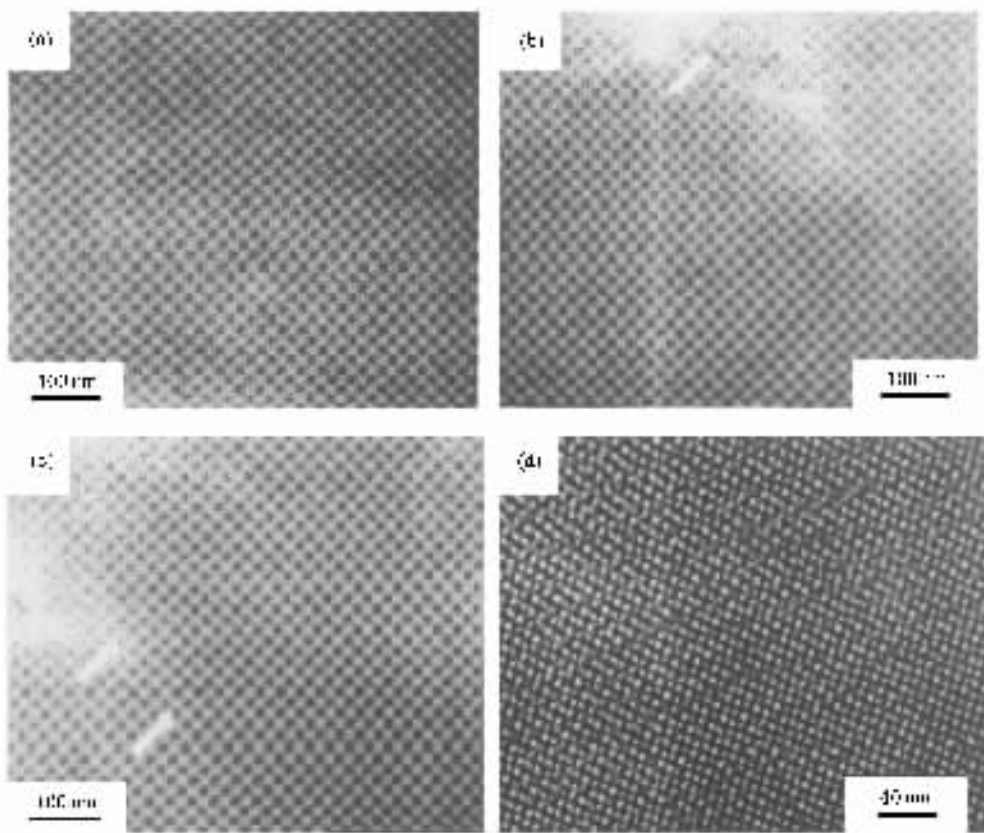


图4 钴纳米粒子溶于90%辛烷+10%庚烷中的TEM图 (a)浓度约10 mg/ml时,在40℃下缓慢挥发6h (b)和(c)浓度约12 mg/ml,分别得到双层的和三层的自组装有序阵列,白色箭头所指为不同层间的边界 (d)浓度接近于20 mg/ml时,在40℃下缓慢挥发6h得到的多层自组装有序阵列,钴纳米粒子之间的距离为2 nm

通过调节钴纳米粒子溶胶的浓度可以得到不同堆积层数的自组装阵列.浓度很小时(远低于10 mg/ml),在液滴覆盖的区域,粒子之间的相对距离较远,相互作用力很小,这时粒子作布朗运动.当溶剂挥发完毕,粒子的运动才停止,最终在基底上成点状分布.逐渐增大浓度(约10 mg/ml),就会形成单层的二维有序阵列(图4(a)).这时由于粒子间的距离较近,在溶剂还没有挥发完毕之前,纳米粒子由于相互间的作用就已经不能做大范围的运动,而只是在平衡位置上做微小的热振动,就会形成大面积的二维有序阵列.继续增大浓度(约12 mg/ml)均匀悬浮在液滴中的钴纳米粒子会因为溶剂的挥发而由溶液中析出沉积到基底上以减小溶液的浓度.随着溶剂的逐渐蒸发,如果在溶液中有足够多的钴纳米粒子,那么第二层就会沉积到第一层上,可得到双层或三层

的有序阵列(见图4(b)、图4(c)).在TEM照片中,随着堆积层数的增加,亮度会逐渐变暗,通过层与层之间明显的边界可以判断出钴纳米粒子自组装有序阵列的层数.当浓度很大时(接近于20 mg/ml),就得到多层的钴纳米粒子有序阵列(见图4(d)),即所谓的纳米超晶格结构.在图4(d)中,钴纳米粒子的平均粒径为5.6 nm,粒子之间的间距为2.0 nm.从结构的角分析,大量的实验观察到钴纳米粒子的有序阵列常是大面积的单层结构以及多层有序阵列存在对比明显的边界,表明近似于球状的钴纳米粒子的多层有序阵列是逐层“外延”生长的.同时,诸如孪生和堆积缺陷等面缺陷也经常出现在钴纳米粒子的有序阵列中观察到,进而表明每一单层是逐个粒子、逐行生长的.对多层钴纳米粒子有序阵列的形成机理及堆积缺陷的研究将需作进一步的研究.

3.2. 钴纳米粒子的磁性

超高密度信息存储技术的发展,要求磁存储介质的颗粒尺寸越来越小^[19],如果铁磁性纳米粒子的粒径小于一定值(一般小于 20 nm)时,由于其热能 $k_B T$ 大到足以克服各向异能 KV ,从而使粒子的易磁

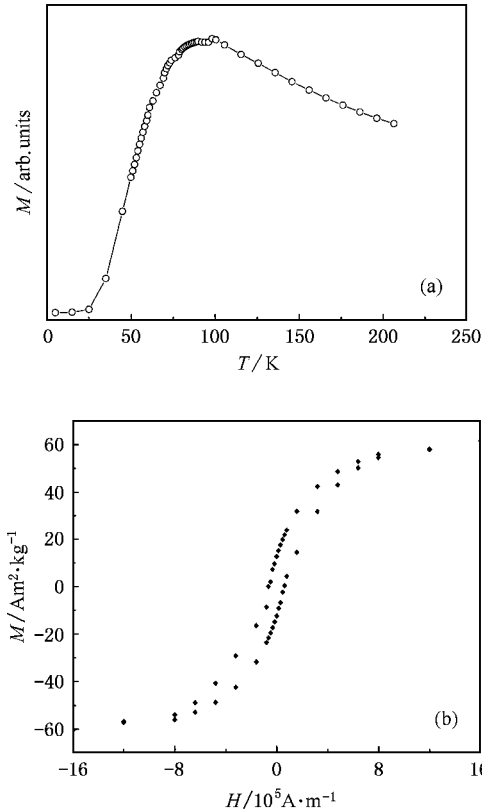


图5 钴纳米粒子的闭锁温度和磁滞回线 (a)用 ZFC 测试方法测定的钴纳米粒子的闭锁温度 (b)在 10 K 下测得的自组装在 HOPG 基底上的钴纳米粒子有序阵列的磁滞回线

化方向作无规律的变化,结果导致超顺磁的出现^[20].其极化方向在室温下作无序振动而无法再作为磁存储介质使用.

本文按照 ZFC 测试方法用 SQUID 对平均粒径为 7 nm 的钴纳米粒子的闭锁温度 T_b 作了测试(见图 5(a)),发现在 92 K 时钴纳米粒子由铁磁性向超顺磁转变,其中闭锁温度的宽化可能是由于在紧密堆积的粒子间存在静磁耦合作用.闭锁温度粗略满足公式

$$T_b = KV/30k_B,$$

其中 K 为各向异性常数, k_B 为 Boltzmann 常数, V 为粒子的平均体积.根据已知的闭锁温度和粒径,钴纳米粒子的各向异性常数是 $2.1 \times 10^5 \text{ J/m}^3$,比块体面心立方钴的值($2.7 \times 10^5 \text{ J/m}^3$)要小.在闭锁温度以下,10 K 时的钴纳米粒子的磁滞回线具有明显的铁磁性特征(见图 5(b)),但其矫顽力 H_c 为 63200 A/m,剩磁 M_r 为 $12.6 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 均小于块体钴的相关值.因此,如何进一步提高钴纳米粒子的闭锁温度,使其磁滞回线的形状更趋向于方形是今后研究的一个重点.

4. 结 论

通过高温液相法成功地制备出单分散的钴纳米粒子.研究了粒径、温度和有机溶剂以及浓度对钴纳米粒子自组装的影响.这为今后研究纳米粒子的磁性及其在自旋电子学器件中的应用奠定一定的基础.

[1] Zhang Z, Patel P C, Kothari R K *et al* 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 1176
 [2] Peng X, Wickham J, Alivisatos A P 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 5343
 [3] Valden M, Lai X, Goodman D W 1998 *Science* **281** 1647
 [4] Link S, El-Sayed M A 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 8410
 [5] Andres R P, Bein T, Dorogi M *et al* 1996 *Science* **272** 1323
 [6] Davidovic D, Tinkham M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3959
 [7] Suslick K S, Fang M, Hyeon T 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 11960
 [8] Colvin V, Schlamp M, Alivisatos A P *et al* 1994 *Nature* **370** 354
 [9] Aihara N, Torigoe K, Esumi K 1998 *Langmuir* **14** 4945

[10] Wang Z L 2001 *Aust. J. Chem.* **54** 153
 [11] Murray C B, Sun S H, Gaschler W *et al* 2001 *IBM J. Res. & Dev.* **45** 47
 [12] Wang Z L 1998 *Adv. Mater.* **10** 13
 [13] Korgel B A, Fullam S, Connolly S *et al* 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 839
 [14] Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G 2000 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** 545
 [15] Zeng H, Li J, Sun S H *et al* 2002 *Nature* **420** 395
 [16] Creighton J A, Eadon D G 1991 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** 3881
 [17] He S T, Yao J N, Gao H J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 765 (in

- Chinese] 何声太、姚建年、高鸿钧等 2001 物理学报 **50** 765] (in Chinese) [时东霞、宋延林、高鸿钧等 2001 物理学报 **50**]
- [18] Sun S H , Murray C B 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 4325 361]
- [19] Shi D X , Song Y L , Gao H J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 361 [20] Leslie-Pelecky D L , Rieke R D 1996 *Chem. Mater.* **8** 1770

Ordered arrays and magnetic properties of cobalt nanoparticles^{*}

Yang Hai-Tao¹⁾ Shen Cheng-Min¹⁾ Du Shi-Xuan¹⁾

Su Yi-Kun¹⁾ Wang Yan-Guo²⁾ Wang Yu-Ping³⁾ Gao Hong-Jun^{1)†}

¹⁾*Nanoscale Physics & Device Laboratory , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)*

²⁾*Beijing Laboratory of Electron Microscopy , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)*

³⁾*Laboratory of Electron Microscopy , Peking University , Beijing 100871 , China)*

(Received 24 January 2003 ; revised manuscript received 11 April 2003)

Abstract

Monodisperse cobalt nanoparticles are produced by high-temperature thermal decomposition method. The influence of the size of nanoparticles , evaporation temperature , organic solvent , and concentration on the formation of the cobalt nanoparticles array is studied by transmission electron microscopy and ultraviolet absorption. Preliminary results of the cobalt nanoparticles magnetic properties are presented. These results lay a good foundation for the further study of the physical properties and the application in nanoscale devices of magnetic nanoparticles.

Keywords : Co nanoparticle , self-assembly , superparamagnetic properties

PACC : 6146 , 8115L , 7500

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90206028 and 90101025).

[†] Corresponding author. E-mail: hkgao@aphy.iphy.ac.cn