

磁性钴纳米晶的二维自组装^{*}

申承民¹⁾ 苏轶坤¹⁾ 杨海涛¹⁾ 杨天中¹⁾ 汪裕萍²⁾ 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⁾北京大学电子显微境实验室,北京 100871)

(2002 年 7 月 30 日收到,2002 年 8 月 23 日收到修改稿)

在两种表面活性剂存在下,采用高温醇还原,合成出单分散、平均颗粒尺寸为 $14 \pm 1.9\text{nm}$,直径标准偏差小($\sim 1.8\%$)的磁性金属 Co 纳米晶.利用 x 射线衍射、紫外吸收光谱、x 射线光电子能谱及透射电子显微镜对其结构和表面价态进行了分析.并将磁性金属 Co 纳米晶自组织形成有序的二维(2D)六方紧密堆积结构.

关键词:Co 纳米晶,单分散,自组装

PACC:7550,8200

1. 引言

过渡金属纳米粒子因其尺度(1—100nm)处于原子簇和宏观物体的交界区域,因而产生的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧穿效应,将导致奇特电性、磁性、光学性质和结构性质,从而使其在催化、发光材料、磁性材料、半导体材料及纳米器件等领域得到了广泛的应用^[1-7].尤其磁性金属纳米粒子在超高密度信息存储、单电子器件、磁密封以及催化领域的广泛应用价值,引起许多科学家的兴趣^[8-10].许多化学和物理的方法已用于制备金属纳米颗粒,如溅射、金属蒸发、球磨、电沉积、溶液金属盐还原、有机金属前驱体热分解等^[11-15].通过以上方法已成功的制备出单分散的 Au,Ag,Pt 和 Pd 等金属纳米粒子.由于磁性纳米粒子之间的范德华力和磁偶极之间的相互作用,使得粒子具有较高的电子亲和势和表面张力,因此,制备的磁性纳米粒子非常容易团聚和氧化,而单分散、粒度分布窄(标准偏差小于 8%)磁性纳米颗粒的制备是非常困难的.我们采用高温液相醇还原法,利用两种表面活性剂包裹金属表面(强键合和弱键合),合成出具有 hcp 相的单分散磁性纳米晶 Co,进而将它们组织成为高度有序的 2D 结构.并通过各种表征手段对其结构、形貌、价态和光学性质进行了研究.

2. 实 验

2.1. 试剂

$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (四水醋酸钴),油酸(olice acid),三辛基膦(trioctylphosphine),苯醚、1,2-十二烷二醇(1,2-didecaldiol)均购自 ACROS 公司.

2.2. 纳米 Co 粒子的制备

将 5mmol 的 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 5mmol 的油酸加入到含有 40ml 二苯醚的反应器中.在氮气保护下,加热到 200℃,这时溶液中由于水分被蒸发出去,紫色的四水醋酸钴转变为深色的“蓝钴”.反应温度达到 200℃时,约 3.0mmol 三辛基膦被加入到溶液中.然后将反应的温度提高到 240℃.

在另一个烧杯中,将一定量的 1,2-十二烷二醇溶解在 10ml 二苯醚中,加热到 80℃.然后将溶液用注射器射入热的反应容器(240℃)中.几分钟后,溶液的颜色从蓝色转变为黑色,反应溶液在 240℃保持 10min,直到还原剂完全消耗.冷却到室温后,生成的黑色磁性沉淀.将一定量的无水乙醇加入到溶液中,沉降后,离心,用丙酮洗沉淀两次,用惰性气体烘干,干燥气氛下保存.

2.3. 样品表征

纳米晶的结构通过 Rigaku D/MAX 2400 x 射线

^{*} 国家自然科学基金重大项目(批准号 90101025)和国家杰出青年科学基金(批准号 80125103)资助的课题.

[†] 通信联系人 E-mail: hjgao@aphy.iphy.ac.cn

衍射仪(用 $\text{Cu-K}\alpha$ 作为辐射靶, $\lambda = 0.15418\text{nm}$)进行分析;纳米晶的形貌和尺寸大小采用 JEOL 200CX 透射电子显微镜(TEM)分析;金属 Co 纳米晶表面价态的分析采用 ESCA LAB5 x 射线电子能谱(XPS);光学性质在 Cary E1 Uv-vis spectrum 仪上进行,波长在 230—700nm.

3. 结果与讨论

3.1. 钴纳米粒子的合成与性质

单分散纳米晶样品制备要求先形成单个、暂态的小晶核,随后通过缓慢成长为一定尺寸大小的粒子.这可以通过将过量还原试剂快速加入到热的含有表面活性剂配位的金属离子溶液的反应容器中完成.控制溶液的温度是为了让还原试剂完全分解,在溶液中,通过纳米晶的成核的释放形成超分散的核素,当这些晶核形成的浓度下降到成核的临界浓度以下时,仅仅在现有核子的基础上粒子逐渐长大.

通过系统调整反应条件,如时间、温度和化学试剂、表面活性剂的浓度等,常常可以控制纳米晶的尺寸.一般,纳米粒子的尺寸随着反应时间的增加和反应温度的升高而增大.同样,通过调控参加反应的表面活性剂的浓度来达到控制纳米晶尺寸是湿法化学合成纳米粒子的一个很好的方法.因为高性能的稳定试剂可以保证在最开始反应时,形成小的核子,因此可以制备小尺寸的纳米晶.在纳米晶成长过程中,溶液中的表面活性剂可逆地吸附在纳米晶的表面,提供一个动态的有机壳(capping layer),在溶液中稳定纳米晶和调节它们的生长.表面活性剂与纳米晶表面形成紧密的键或大分子提供较大的立体空间障碍以减缓大的纳米晶形成的速度,导致生成小尺寸的纳米晶.如,具有大体积的三辛基膦比三丁基膦更能提供大的空间位阻,可以阻止纳米晶的成长,从而得到较小尺寸的颗粒.为了达到人为的控制纳米晶的尺寸,一个有效的办法是使用一对表面活性剂与纳米晶表面键合,即与金属粒子强键合的表面活性剂来阻碍纳米晶的长大,而与金属粒子弱结合的表面活性剂则允许纳米晶快速生长.本文采用一对羧酸(强的键合)和烷基膦(弱的键合)表面活性剂调节颗粒生长速度,制备出单分散、尺寸约为 14nm 磁性 Co 纳米晶.

3.2. XRD 分析

图 1 是通过高温液相醇还原法得到的由表面活

性剂包裹的磁性 Co 纳米晶的 x 射线衍射图. XRD 图中的衍射角 $2\theta = 41.5, 44.3, 47.2, 62.9, 75.9$ 和 84° 分别对应于 hcp(六方堆积)相 Co 的 $[100]$ $[002]$, $[101]$ $[102]$ $[110]$ 和 $[103]$ 晶面.在 x 射线衍射图中没有发现钴的氧化物和硼化物的存在,表明合成得到了具有 hcp 相磁性金属钴纳米晶.

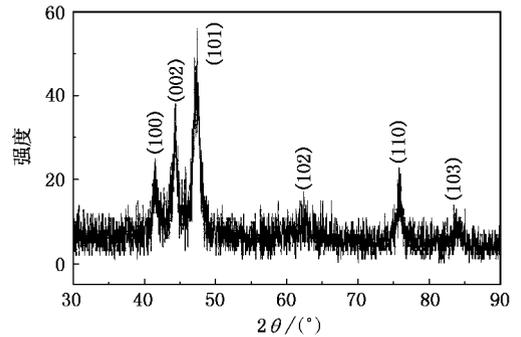


图 1 表面活性剂包裹的金属 Co 纳米晶的 XRD 图

3.3. XPS 分析

为了进一步了解金属 Co 纳米晶表面价态的情况,应用 x 射线光电子能谱分析了样品.在进行 XPS 分析之前,先用 Ar 离子轰击表面 3min,将样品表面的有机包裹层轰击掉.图 2 是 Co 纳米晶的 XPS 全谱

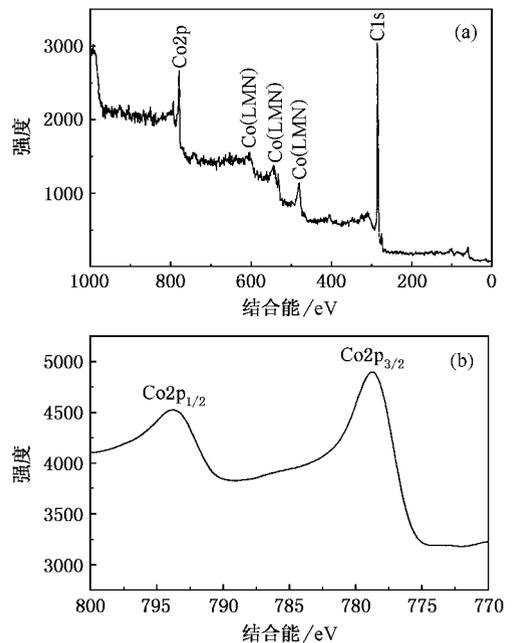


图 2 表面活性剂包裹的金属 Co 纳米晶的 XPS 图 (a)全谱 (b)Co 的 2p 区域的 XPS 图

和 Co 的 2p 谱图.从图 2(a)中发现,除了 Co2p 峰、Co 的俄歇峰以及 C1s 峰外,没有元素 O 和 B 峰的出

现表明得到的纳米晶没有被氧化和形成钴的化合物.图 2(b)中,在 778.44eV 和 793.8eV 结合能处分别有一峰,对应于 Co 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$.与金属 Co 的标准谱图 778.2eV ($2p_{3/2}$)和 793eV ($2p_{1/2}$)相比是一致的,证明 Co 纳米晶是以零价态存在的.该结果与 XRD 分析是一致的.

3.4. Uv-vis 光谱分析

紫外光谱的测试是将 0.5mg 的样品溶于庚烷中,用庚烷调节溶液的浓度,同时以庚烷作为参比溶液.图 3 是含有 Co^{2+} 的溶液在加入还原剂前后的

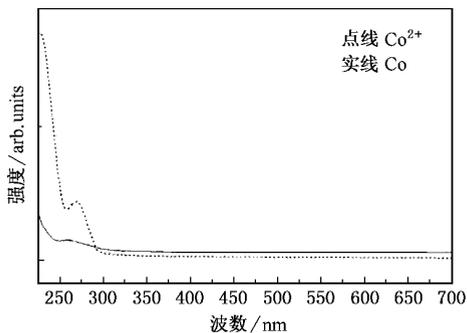


图 3 表面活性剂包裹的金属 Co 纳米晶的 Uv-vis 图

Uv-vis 光谱图.从图 3 可以看出,在没有还原剂存在的情况下, Co^{2+} 离子在 270nm 处有一强的吸收峰.加入还原剂后,该峰消失,在 261nm 处出现一弱的等离子共振吸收峰,表明有机试剂包裹的单分散的金属 Co 纳米晶形成.同时,实验观察,溶液的颜色由深蓝变成了黑色.在金属 Co 纳米晶的紫外光谱中(图中实线),紫外吸收峰的背景吸收随吸收波长的减小而缓慢升高的趋势,这可能是由于金属纳米钴胶中悬浮的钴纳米晶的 Mie 散射引起的^[16].

3.5. TEM 分析

将一定浓度的 Co 纳米晶的庚烷溶液滴到喷有碳膜的铜网上进行 TEM 观察.图 4 是 1,2-十二二醇还原得到的有机物包裹的 Co 纳米晶的 TEM 图像.图中显示合成的磁性金属 Co 纳米晶的形状为近似球形,为六角密堆积方式在二维方向有序排列.Co 纳米晶的平均直径为 14.2 ± 1.9 nm,纳米晶直径的标准偏差为 1.8%,粒径的分布窄.图 4(b)是将其放大的 TEM 图像,每个纳米晶彼此之间的距离是相等的,表明制备得到了单分散、颗粒尺寸分布均匀的磁性金属 Co 纳米颗粒.图中出现了一些黑色的纳米粒子是由于粒子的取向不同导致衍射增强造成的.

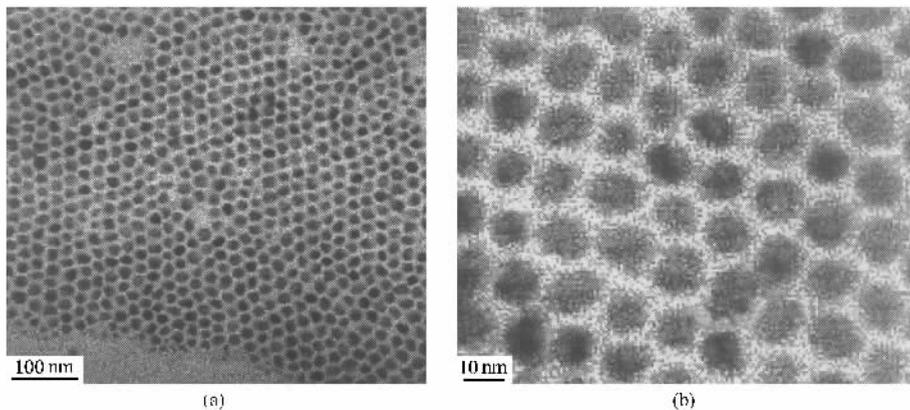


图 4 表面活性剂包裹的金属 Co 纳米晶二维有序排列 TEM 图 (a)大面积 (b)局域放大

4. 结 论

在两种表面活性剂存在下,我们采用高温醇还原法(240℃)合成出单分散、平均颗粒尺寸为 14 ± 1.9 nm、直径标准偏差小($\sim 1.8\%$)的磁性金属 Co 纳

米晶.利用 x 射线衍射、紫外吸收光谱和 x 射线光电子能谱对其结构和表面价态进行了分析.同时,将一定浓度的磁性金属 Co 纳米晶溶解在庚烷中,滴在由碳膜覆盖的铜网上,自组织为有序的二维六方紧密堆积的单分散膜.有序结构的形成与磁性金属 Co 纳米晶的尺寸、大小、形状及表面活性剂有很大关系.

- [1] Bar-Sadleh E ,Goldstein Y ,Zhang C *et al* 1994 *Phys. Rev. B* **50** 8961
- [2] Andres R P ,Bein T ,Dorogi M *et al* 1996 *Science* **272** 1323
- [3] Black C T ,Murray C B ,Sandstrom R L and Sun S H 2000 *Science* **290** 1131
- [4] He S T ,Yao J N ,Wang Y P ,Jiang P ,Shi D X ,Xie S S ,Pang S J and Gao H J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 765 (in Chinese) [何声太、姚建年、汪裕萍、江 鹏、时东霞、解思深、庞世瑾、高鸿钧 2001 物理学报 **50** 765]
- [5] Korgel B A and Fuzmaurice D 1998 *Adv. Mater.* **10** 661
- [6] Amiens C de Caro D ,Chaudret B *et al* 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 11638
- [7] Shi D X ,Su Y L ,Zhang H X ,Xie S S ,Pang S J ,2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 361 (in Chinese) [时东霞、宋延林、张昊旭、解思深、庞世瑾、高鸿钧 2001 物理学报 **50** 361]
- [8] Graf H ,Vancea J and Hoffmann H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1264
- [9] Shima T ,Moriguchi T ,Mitani S and Takanashi K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 288
- [10] Murray C B ,Sun S H ,Gaschler W ,Doyle H ,Betley T and Kagan C R 2000 *IBM. J. RES. & DEV.* **45** 47
- [11] Christodoulides J A ,Zhang Y ,Hadjipanayis G C and Fountzoulas C 2000 *IEEE. Trans. Magn.* **36** 2333
- [12] Kirkpatrick E M ,Majetich S A ,Mchenry M E ,1996 *IEEE. Trans. Magn.* **32** 4502
- [13] Azzaroni O ,Schilardi P L and Salvarezza R C 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1061
- [14] Chen J P ,Sorensen C M and Klabunde K 1995 *J. Phys. Rev. B* **51** 11527
- [15] Dinega P D and Bawendi M G 1999 *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** 1788
- [16] Chen S W ,Huang K and Stearns J A 2000 *Chem. Mater.* **12** 540

Self-assembled two-dimensional structure of magnetic cobalt nanocrystals *

Shen Cheng-Min¹⁾ Su Yi-Kun¹⁾ Yang Hai-Tao¹⁾ Yang Tian-Zhong¹⁾ Wang Yu-Ping²⁾ Gao Hong-Jun^{1)†}

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

²⁾(*Laboratory of Electron Microscopy ,Peking University ,Beijing 100871 ,China*)

(Received 30 July 2002 ; revised manuscript received 23 August 2002)

Abstract

Synthesis of monodisperse Cobalt nanocrystals by high temperature diol reduction methods in the presence oleic acid and tri-ocetylphosphine stabilizers were reported. The mean size of the Co nanocrystals is about 14 ± 1.9 nm and a standard deviation of the diameter is less than 2%. The structure and the surface valency state of the Co nanocrystals were measured by XRD ,Uv-vis , XPS and TEM. The monodisperse Cobalt nanocrystals can be assembled to form a two-dimensional hexagonal close-packed structure.

Keywords : cobalt nanocrytals , mono-disperse , self-assembly

PACC : 7550 , 8200

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No.90101025)and the Science Foundation for Outstanding Young Scientists of China(Grant No.60125103).

†Corresponding author :E-mail hjgao@aphy. iphy. ac. cn