

大面积 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米线及纳米带阵列的制备研究*

海 阔 唐东升[†] 袁华军 彭跃华 罗志华 刘红霞 陈亚琦 余 芳 羊 亿

(低维量子结构与调控教育部重点实验室, 湖南师范大学物理与信息科学学院, 长沙 410081)

(2008 年 3 月 19 日收到, 2008 年 8 月 15 日收到修改稿)

以铁箔为原材料和基片, 通过控制热氧化过程中的宏观实验条件(载气流量及其组分、压强、温度分布和反应时间等)实现了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一维纳米结构的可控生长, 获得了大面积(10 mm × 10 mm)单分散性好、沿[110]方向生长的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米带或纳米线阵列. 对不同宏观实验条件下所制备的样品进行形貌和晶格结构表征和分析, 认为热氧化过程中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一维纳米结构的生长遵循类似气-固机制的顶端生长模式, 生长点铁原子和氧原子比是控制 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一维纳米结构生长的关键因素.

关键词: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 一维纳米结构, 热氧化法

PACC: 6146, 6865, 7550P

1. 引 言

利用被传统微电子学忽略的电子自旋研发新一代电子器件, 利用自旋流代替电流传递信息, 将具有低能耗、快速和高密度集成等优势. 因此, 近年来具有自旋极化的磁性纳米材料, 尤其是一维磁性纳米材料迅速成为新的研究热点^[1]. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是一种室温环境极为稳定的拥有中等带隙($E_g = 2.1$ eV)的 n 型半导体, 同时具有磁性, 无毒, 而且环境友好. 在磁性存储器、光敏、气敏传感器、生物医疗等方面有十分广阔的前景^[2-4]. 同时, 有可能是实现纳米电子学与纳米自旋电子学相结合的完美载体. 目前, 国内外科研工作者已经成功制备出了 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 纳米线、纳米带、纳米棒等一维结构, 并对其性质进行了深入的研究. 纳米材料的物理性质十分依赖于其所具有的微结构, 如何在生长中对一维纳米结构进行精确控制, 获得具有特定尺度、单分散性好的一维磁性纳米结构就成了大家普遍关心的问题. 对于一维磁性纳米结构的排列和自组装, 国内外也进行了广泛而深入的研究工作, 如模板法^[5-7]、催化生长法^[8-9]、Langmuir-Blodgett 膜、流体排列法^[10]、电镀^[11]、气固(vapor-solid)或液固(liquid-solid)直接生长方法^[12-14]等等, 其中最为理想的是气-固或液-固

直接生长法, 不需要制作模板也不需要非常高的温度, 能够直接制备大面积一维纳米结构阵列. 但对其生长机理的认识依然存在争议, 同时所制备的一维纳米结构多数具有多分散性.

本文以铁箔作为原材料, 采用热氧化法制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一维纳米结构, 通过控制反应气流大小、气压、温度等宏观实验条件, 制备出大面积、单分散性好、沿[110]方向生长的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米带或纳米线阵列. 并采用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy)、X 射线衍射仪(X-ray diffraction)、激光拉曼光谱仪等技术手段对不同实验条件下制备的氧化铁纳米结构的形貌和晶格结构进行表征, 认为热氧化过程中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一维纳米结构的生长遵循类似气-固机制的顶端生长模式, 生长点铁原子和氧原子比是控制 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一维纳米结构生长的关键因素.

2. 实 验

2.1. 实验装置

样品制备装置主要由气路控制系统、水平管式高温炉及真空系统组成. 如文献[15, 16]的报道, 气路控制系统主要是通过质量流量计(七星华创 D07-7B 型)精确控制气体流量和组分(控制精度为 0.1

* 国家自然科学基金重大研究计划(批准号: 90606010)、湖南省杰出青年科学基金(批准号: 08JJ1001)和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-07-0278)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: dstang@hunnu.edu.cn

SCCM, standard cubic centimeter per minute). 水平管式高温炉可进行三段独立控温(每段约为 200 mm, 控制精度达 $\pm 0.5^\circ\text{C}$), 能精确控制热氧化区的温度和温度分布. 真空系统由真空泵、针阀和压力表等部分组成. 通过调节针阀来控制真空泵抽气速度, 可实现对热氧化区中气压的精确控制. 热氧化是在长为 1200 mm, 直径为 70 mm 的石英管中进行(管式炉长为 1000 mm, 直径为 80 mm).

2.2. 样品制备

采用纯度为 99.9% 的铁箔(10 mm \times 10 mm \times 2 mm)为原材料和基片. 经过丙酮、乙醇超声清洗、烘干后, 放入水平管式炉中第三加热区. 在启动机械泵的同时, 通入 50 SCCM 的 Ar(99%)气流, 以清除石英管内的空气. 启动高温炉, 以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温. 当温度达到设定温度(800°C)时, 关闭 Ar 气流, 关闭机械泵, 同时以 2 SCCM 的流量通入氧气(99%). 当石英管内气压升高到设定压强(0.02 MPa)时, 再启动机械泵, 同时调整针阀控制抽气速度, 使管内气压保持稳定. 在设定生长条件下保持设定时间后, 关闭氧气, 停止加热, 同时通入 20

SCCM 的 Ar 气流, 并调整针阀使石英管内气压仍然保持不变, 让系统自然冷却直到常温. 取出铁箔, 表面上均匀覆盖的、呈绛红色的薄膜状物质即为所制备的样品.

2.3. 表征及测试

用扫描电子显微镜(型号: JEOL-6360Lv)表征在不同实验条件下所获得样品的形貌及微结构; 用丹东奥龙 Y2000 型 X 射线衍射仪($\text{Cu } K_{\alpha 1}$, $\lambda = 0.15405$ nm)和 Renishaw 激光拉曼光谱仪(632.8 nm)表征样品的物相和晶格结构.

3. 结果及讨论

3.1. 不同生长条件下的样品形貌

3.1.1. 生长时间对样品形貌的影响

图 1 给出了在氧气流量为 2 SCCM, 气体压强为 0.02 MPa, 温度为 800°C 的条件下, 经过不同生长时间后在铁箔表面上所获得样品的 SEM 照片. 图 1(a)显示, 当热氧化时间为 120 min 时, 铁箔表面形成

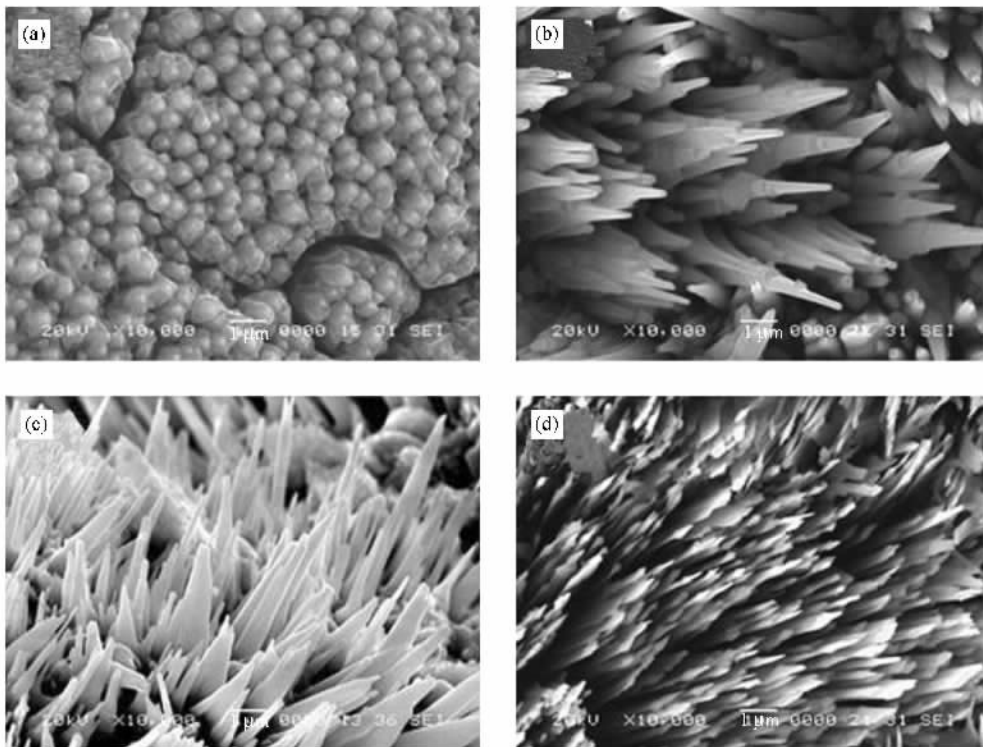


图 1 铁箔表面在气流为 2 SCCM, 气压为 0.02 MPa, 温度为 800°C , 生长时间分别为 120 min(a), 240 min(b), 300 min(c) 和 480 min(d) 时样品的 SEM 照片(放大倍数: $\times 10000$, 标尺长度: $1 \mu\text{m}$)

了一层直径为 500 nm 左右的颗粒膜;增加氧化时间,颗粒膜中各颗粒开始垂直表面取向生长,形成圆锥形石笋状结构的阵列,如图 1(b) (热氧化时间为 240 min)和(c) (热氧化时间为 300 min)所示;继续增加生长时间,圆锥状结构的顶端开始扁平化,形成厚约为几十个纳米、宽约为几百个纳米、长约为几个微米到几十个微米,单分散性好的大面积、高密度纳米带阵列,如图 1(d)所示(热氧化时间为 480 min)。

3.1.2. 氧气压对样品形貌的影响

如图 2 所示,当氧气流为 2 SCCM,热氧化温

度为 800℃,生长时间为 480 min 时,铁箔表面氧化层薄膜的微结构还敏感依赖于生长区内氧气的压强。当压强为 0.01 MPa 时,样品为长度约为十几微米、宽度约为 1 μm 、厚约为 100 nm 的纳米带阵列(图 2(a));当氧气压强增加时,氧化铁纳米带的宽度随之变窄,如图 2(b) (压强为 0.02 MPa,宽度约为 300 nm)和图 2(c) (压强为 0.03 MPa,宽度约为 200 nm)所示;当压强为 0.04 MPa 时,样品为直径约为 100 nm 的氧化铁纳米线阵列(图 2(d))。

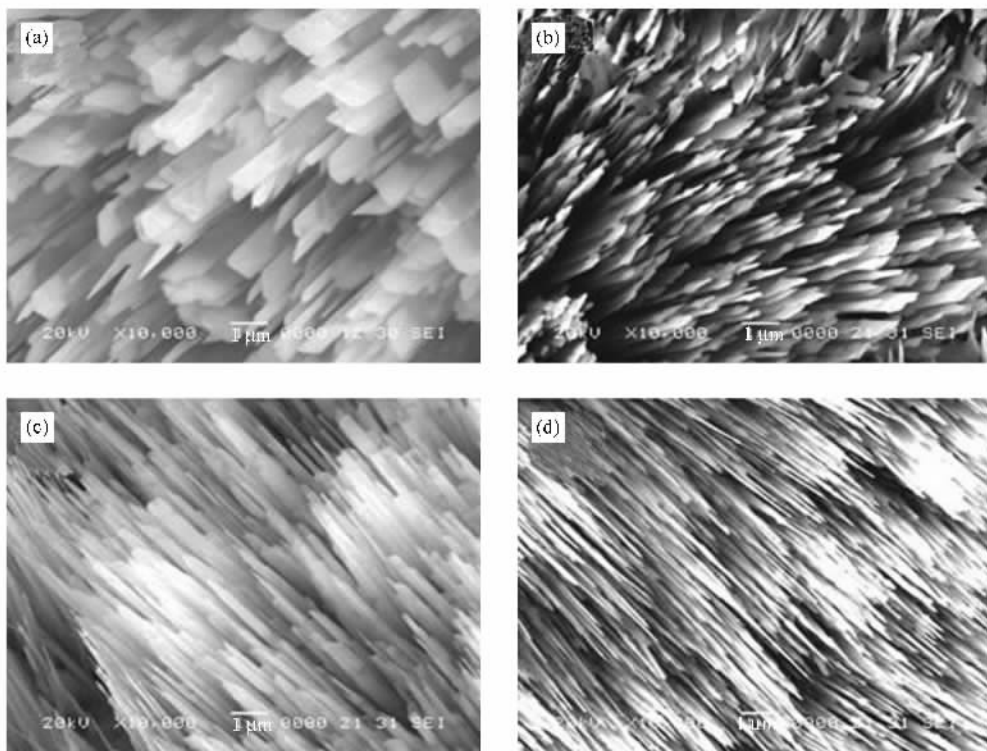


图 2 铁箔表面在氧气流为 2 SCCM,温度为 800℃,生长时间为 480 min,石英管内压强分别为 0.01 MPa(a)、0.02 MPa(b)、0.03 MPa(c)和 0.04 MPa(d)时样品的 SEM 照片(放大倍数: $\times 10000$,标尺长度: 1 μm)

3.1.3. 温度对样品形貌的影响

如图 3 所示,在氧气流量为 2 SCCM,石英管内气压为 0.02 MPa,生长时间为 480 min 时,改变生长温度,氧化层的形貌随之迥异。600℃时,氧化层为厚度约为 100 nm,宽度约为几个 1—2 个 μm 纳米片的自组装结构(图 3(a));700℃时,样品表面出现线度较大的片状结构(厚度约为 100 nm),而在片状结构之间氧化铁为带状结构(图 3(b));800℃时,氧化层为宽约 300 nm 的纳米带阵列(图 3(c));900℃时(图 3(d)),纳米带变宽,阵列底部相连形成片状

结构。

3.2. 晶体结构表征

3.2.1. X 射线衍射

如图 4 所示,不同实验条件下所制备样品的 X 射线衍射谱(XRD)分别对应于图 1(a)(c)(d)和图 2(a)(c)(d)所示样品,主要由 2θ 位于 36.60°和 76.44°附近的两个衍射峰构成。这两个峰与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (110)和(220)的衍射峰符合很好,说明所制备的样品主要是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一维纳米结构阵列。图中对应图 2

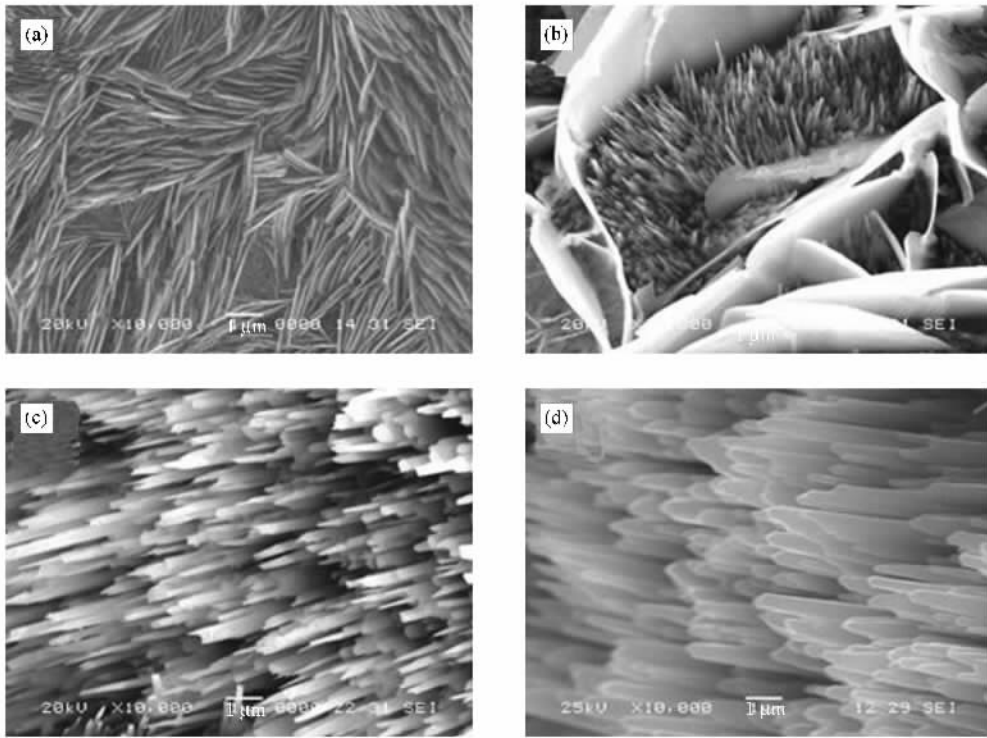


图3 铁箔表面在气流为 2 SCCM, 气压为 0.02 MPa, 生长时间为 8 h, 生长温度为 600°C (a), 700°C (b), 800°C (c), 900°C (d) 时样品的 SEM 照片 (放大倍数 : $\times 10000$, 标尺长度 : $1 \mu\text{m}$)

(d) 图 1(a) 曲线的峰位较其他曲线相应的峰位有明显的偏移, 但峰间角度差 $(\theta_{(220)} - \theta_{(110)})$ 与其他曲线基本相同, 因此可以认为这个偏移是 XRD 的零偏移. 考虑到 (220) 衍射峰其实就是 (110) 晶面的二次衍射峰, 因此 $2d_{(110)}\sin(\theta_{(110)}) = \lambda$; $2d_{(110)}\sin(\theta_{(220)}) = 2\lambda$. 由此可以计算 X 射线衍射峰的零偏移量 $\Delta = 0.96^\circ$, 从而可以获得 (110) 晶面面间距 d 和晶格常数 a , 有

$$\begin{aligned} d_{(110)} &= \frac{\lambda}{2\sin\left(\theta_{(110)} - \frac{1}{2}\Delta\right)} \\ &= \frac{0.15405}{2\sin\left(\frac{1}{2}(36.60^\circ - 0.96^\circ)\right)} \\ &= \frac{2 \times 0.15405}{2\sin\left(\frac{1}{2}(76.44^\circ - 0.96^\circ)\right)} \\ &= 0.25169 \text{ nm}, \\ a = 2d_{(110)} &= 2 \times 0.25169 \\ &= 0.50339 \text{ nm}. \end{aligned}$$

晶格常数与理论值符合很好 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $a = 0.50353 \text{ nm}$, $c = 1.37495 \text{ nm}$), 说明图 4 中 XRD 谱线的衍射峰对应无明显晶格畸变的 (110) 晶面, 而且衍射峰很

窄, 说明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一维纳米结构可能是结晶性好的单晶体. 所有样品的 X 射线衍射谱有且仅有 (110) 和 (220) 面的衍射峰, 说明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 阵列主要是沿 [110] 方向择优生长.

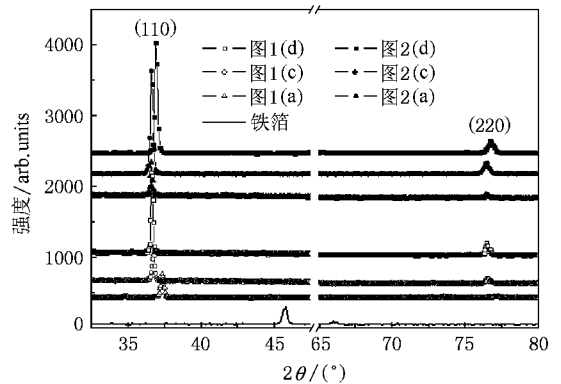


图4 不同条件下制备的氧化铁纳米结构的 X 射线衍射谱. 曲线由下而上分别对应于铁箔, 图 1(a)(c)(d), 图 2(a)(c), (d) 样品

3.2.2. 拉曼散射

图 5 给出了不同横向线度的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一维纳米结构阵列的拉曼谱 (对应图 2 所示样品), 基本上与

α - Fe_2O_3 体材料的拉曼谱相一致,分别对应两个 A_{1g} (225 和 498 cm^{-1}) 和 5 个 E_g (247, 293, 299, 412 和 613 cm^{-1}) 拉曼活性模. 这也说明了所获得的相是很纯的 α - Fe_2O_3 一维纳米结构阵列.

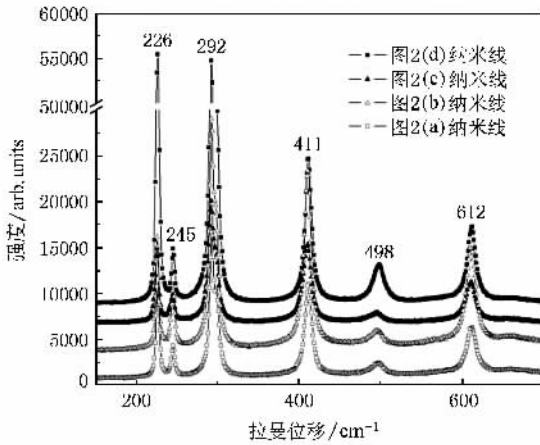


图 5 不同氧气压条件下制备的氧化铁一维纳米结构阵列的拉曼散射谱线. 曲线由下而上分别对应于图 2(a)(b)(c)和(d)样品

3.3. 讨 论

从氧化时间对氧化层形貌和微结构的影响(图 1 和图 4),可以获得热氧化法中 α - Fe_2O_3 一维纳米结构生长过程中的一些基本特征. 开始发生氧化时,铁箔表面首先形成一层颗粒膜(图 1(a)),由 X 射线衍射谱可知,颗粒膜是沿 $[110]$ 方向垂直于基片生长的 α - Fe_2O_3 ,且 (110) 面间距为 0.252 nm . 随着氧化时间延长,颗粒膜上的颗粒开始择优生长,形成圆锥形的石笋状结构,如图 1(b)(c)所示,且顶端多有球型纳米颗粒存在. 继续延长生长时间,则形成顶端扁平、排列紧密的 α - Fe_2O_3 纳米带阵列,如图 2(d)所示.

当增加生长区内的氧气压强时,生长点处的氧原子浓度将明显增加,氧和铁原子的相对含量发生变化,由基片扩散到生长点铁原子迅速被氧化,因而一维纳米结构的生长加快、横向尺度变小. 由图 2 可知, α - Fe_2O_3 纳米带由宽变窄,带宽由 $1\text{ }\mu\text{m}$ (氧气 0.01 MPa 时)减少到 300 nm (氧气 0.02 MPa 时), 200 nm (氧气 0.04 MPa 时),直至 100 nm (0.04 MPa 时)左

右的纳米线.

当升高生长区内的温度时,将明显加速铁原子的扩散速度和氧化铁纳米结构的晶格弛豫和重构速度. 由图 3 可见,当温度较低时(600°C) α - Fe_2O_3 主要以纳米片的形式存在,而很少发现有 α - Fe_2O_3 纳米带或纳米线存在. 尤其可以从其图 3(b)可以获知,大块的 α - Fe_2O_3 纳米片主要是铁原子在具有较高扩散速度的晶界或缺陷处生长,而在其间铁原子在扩散相对较慢的完整晶格处, α - Fe_2O_3 纳米带生长也相对较慢. 当温度在 800°C 以上时,所有位置的铁原子都能获得足够的能量进行扩散以供氧化铁生长,所以整个基片上均匀覆盖致密的、单分散性好的纳米带或纳米线阵列.

因此,我们认为氧化过程中 α - Fe_2O_3 一维纳米结构倾向遵循类似气-固生长机制的顶端生长模式:随着生长时间的延长,氧化铁一维纳米结构垂直于基片生长,铁原子从铁基片扩散到纳米线或纳米带顶端生长点的速度变得缓慢,因而生长变慢,纳米线直径变小,获得如图 1(b)(c)所示的圆锥状一维纳米结构;当升高生长区内的氧气压强时,生长点内从基片扩散过来的铁原子能以更快的速度被氧化,从而导致生长加速,横向线度也随之减少;当升高生长区内的温度时,能加速铁原子的扩散速度,从而加速氧化铁一维纳米结构的生长,获得大面积、单分散性好的致密的纳米线或纳米带阵列.

4. 结 论

以 99.9% 的铁箔为原材料,在热氧化法中通过控制加热时间、温度和气压,实现了 Fe_2O_3 一维纳米结构的控制生长,成功获得了 Fe_2O_3 各种不同直径的纳米线、纳米带结构. 利用扫描电子显微镜对样品形貌和微结构进行表征. 利用 X 射线衍射仪和拉曼谱仪对样品的物相和晶格结构进行表征. 我们认为通过调节铁箔附近的氧气密度,即调节铁和氧的相对含量可以实现对 Fe_2O_3 一维纳米结构生长的精确控制; Fe_2O_3 一维纳米结构生长过程中生长机理的选择也可能与生长点附近的氧含量有密切关系.

- [1] Wolf S A , Awschalom D D , Buhrman R A , Daughton J M , Molnár V S , Roukes M L , Chtchelkanova A Y , Treger D M , 2001 *Science* **294** 488
- [2] Whitney T M , Jiang J S , Searson P C , Chien C L 1993 *Science* **261** 1316
- [3] Sun L , Searson P C , Chien C L 2000 *Phys. Rev. B* **61** R6463
- [4] Sellmyer D J , Zheng M , Skomski R 2001 *J. Phys. : Condens. Matter* **13** R433
- [5] Fan R , Wu Y Y , Li D Y , Yue M , Majumdar A , Yang P D 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 5254
- [6] Limmer S J , Cao G Z 2003 *Adv. Mater.* **15** 427
- [7] Melosh N A , Boukai A , Diana F , Gerardot B , Badolato A , Petroff P M , Heath J R 2003 *Science* **300** 112
- [8] Ren Z F , Huang Z P , Xu J W , Wang J H , Bush P , Siegal M P , Provencio P N 1998 *Science* **282** 1105
- [9] Wang X D , Summers C J , Wang Z L 2004 *Nano Lett.* **4** 423
- [10] Yang P D 2003 *Nature* **425** 243
- [11] Li D , Wang Y L , Xia Y N 2003 *Nano Lett.* **3** 1167
- [12] Wen X G , Wang S H , Ding Y , Wang Z L , Yang S H 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 215
- [13] Chueh Y L , Lai M W , Liang J Q , Chou L J , Wang Z L 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 2243
- [14] Kar S , Chaudhuri S 2005 *Mater. Lett.* **59** 289
- [15] Zeng C L , Tang D S , Liu X H , Hai K , Yang Y , Yuan H J , Xie S S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6531
- [16] Liu X H , Tang D S , Zeng C L , Hai K , Xie S S 2007 *Acta Phys. Chim. Sin.* **23** 361

Synthesis of large-area , vertically aligned α -Fe₂O₃ nanowire and nanobelt arrays^{*}

Hai Kuo Tang Dong-Sheng[†] Yuan Hua-Jun Peng Yue-Hua Luo Zhi-Hua
Liu Hong-Xia Chen Ya-Qi Yu Fang Yang Yi

(Key Laboratory of Low-dimensional Quantum Structures and Quantum Control of Ministry of Education ,
College of Physics and Information Science , Hunan Normal University , Changsha 410081 , China)

(Received 19 March 2008 ; revised manuscript received 15 August 2008)

Abstract

Large-area (10 mm × 10 mm) , vertically aligned α -Fe₂O₃ one-dimensional nanostructure (nanobelts and nanowires with controllable diameters) arrays are successfully synthesized by thermally oxidizing iron foil directly , which grow in the [110] direction of the hexagonal crystal . The morphology and microstructure of the synthesized arrays depend strongly on the growth conditions such as the oxygen pressure , temperature and reaction time . We found that the growth of α -Fe₂O₃ one-dimensional nanostructures follows a top-growth mechanism , in which the ratio of iron and oxygen atoms near the point of growth plays a key role .

Keywords : α -Fe₂O₃ , one-dimensional nanostructure , thermal oxidation

PACC : 6146 , 6865 , 7550P

^{*} Project supported by the Major Research Plan of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90606010) , the Natural Science Foundation of Hunan Province , China (Grant No. 08JJ1001) and the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-07-0278) .

[†] Corresponding author. E-mail : dstang@hunnu.edu.cn