

# 一种自支撑金纳米薄膜的制备、结构和氮吸附特性\*

富笑男<sup>1)2)</sup> 李新建<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> 郑州大学物理工程学院, 材料物理教育部重点实验室( 郑州大学), 郑州 450052)

<sup>2)</sup> 河南工业大学数理系, 郑州 450052)

(2005 年 1 月 21 日收到, 2005 年 3 月 22 日收到修改稿)

以一种新的硅微米/纳米结构复合体系——硅纳米孔柱阵列作为还原性衬底, 采用浸渍技术制备出一种自支撑的金纳米薄膜, 并对其表面形貌和结构进行了表征. 实验表明, 金纳米薄膜的制备过程是一个自终止过程. 当硅纳米孔柱阵列被耗尽后, 浸渍溶液中  $\text{Au}^{3+}$  的还原反应将自行终止. 同时, 所形成的金纳米薄膜自动与衬底脱离并成为一种自支撑薄膜. 薄膜的形成机理被归因于硅纳米孔柱阵列所具有的高的表面活性和还原性. 用能量弥散 x 射线谱对薄膜表面化学成分分析的结果表明, 如此制备的金纳米薄膜具有很强的氮吸附和氮储存能力. 这一特性有可能在气体传感器、空气分离和氮纯化以及氮化合物的膜合成器等技术领域得到应用.

关键词: 自支撑金纳米薄膜, 硅纳米孔柱阵列, 浸渍技术

PACC: 6146, 8115L, 6890

## 1. 引 言

金的体材料具有良好的化学稳定性和导电性, 因而是一些高性能电子器件电极或导电衬底的首选材料<sup>[1,2]</sup>. 具有纳米结构的金表现出不同于体材料的特性, 近年来在催化、传感、场发射等领域引起广泛关注<sup>[3-8]</sup>. 金纳米薄膜通常采用蒸镀或磁控溅射等沉积技术进行制备, 薄膜与衬底间一般具有良好的结合, 相关物性也得到了比较深入的研究<sup>[4,9-11]</sup>. 但对于如何制备自支撑的金纳米薄膜并研究其物性, 尚未见到报道. 我们在文献 [12] 中通过水热技术制备了一种新的硅微米/纳米结构复合体系——硅纳米孔柱阵列( silicon nanoporous pillar array, Si-NPA ), 并对其表面形貌和结构特性进行了表征, 阐明了 Si-NPA 所具有的三重结构层次, 即微米尺度上规则排列的硅柱阵列、硅柱表面的纳米孔以及组成孔壁的硅纳米晶粒. 本文以 Si-NPA 作为衬底, 利用其表面活性和还原性, 可以通过浸渍技术制备出一种自支撑的金纳米薄膜. 对所制备的金纳米薄膜的表面形

貌和结构进行了表征, 并发现它具有很强的氮吸附和氮储存能力, 有可能在气体传感器、空气分离和氮纯化以及氮化合物薄膜催化合成等方面得到应用.

## 2. 实 验

在本实验中作为还原性衬底的 Si-NPA, 其制备方法在文献 [12] 中已经作了详细描述. 将新鲜制备的、外观呈漆黑色的 Si-NPA 样品放入 0.01mol/l 的  $\text{AuCl}_3$  溶液中进行浸渍. 期间可以观察到, 样品的表面颜色由黑色逐渐变为褐色, 最后变为金黄色, 并伴有气体产生. 反应停止后, 一种金黄色的薄膜从衬底上自行整体分离. 小心将这种薄膜转移到清洁的硅片上, 室温下自然晾干. 薄膜的化学组成分别用能量弥散 x 射线谱和 Rigaku D/Max-3B x 射线衍射仪 (XRD) 测定, 其表面形貌和微结构用 FEOL JSM-5610LV 扫描电子显微镜 (SEM) 获得. 薄膜中金纳米颗粒的平均粒径利用 XRD 实验数据并通过 Scherrer 公式计算得到.

\* 国家自然科学基金( 批准号: 19904011 ), 河南省自然科学基金( 批准号: 411011800 ) 和河南省青年骨干教师基金资助的课题.

† E-mail: lixj@zzu.edu.cn

### 3. 结果和讨论

为表征所制备薄膜的化学组成,首先对其进行 XRD 衍射实验,结果如图 1 所示.可以看出,这里只出现了晶体金的(111)(200)和(220)衍射峰,说明薄膜中不存在其他单质或化合物的结晶相.利用 XRD 实验数据并根据 Scherrer 公式,计算出薄膜中金颗粒的平均粒径约为 34 nm.因此,这是一种自支撑的金纳米薄膜.

我们用 SEM 研究了这种自支撑的金纳米薄膜上、下表面的形貌,结果如图 2 所示.在图 2(a)所给出的金纳米薄膜上表面的形貌图上,可以明显观察到形貌相对平坦和具有菜花状结构的两种典型区域特征.图 2(b)和(c)是对上述两种特征区域的放大图.从图 2(b)知道,在形貌相对平坦的区域所观察

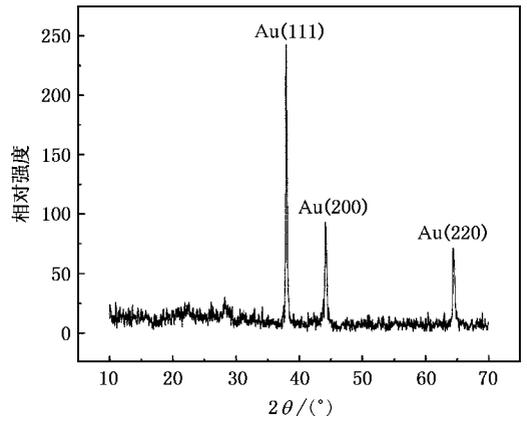


图 1 用浸渍技术制备的自支撑的金纳米薄膜的 XRD 衍射花样

到的金颗粒尺寸比较均匀,颗粒彼此之间分离程度较高;而在具有菜花状结构的区域(图 2(c)),金颗粒则比较紧密地聚集在一起.需要注意的是,这里所

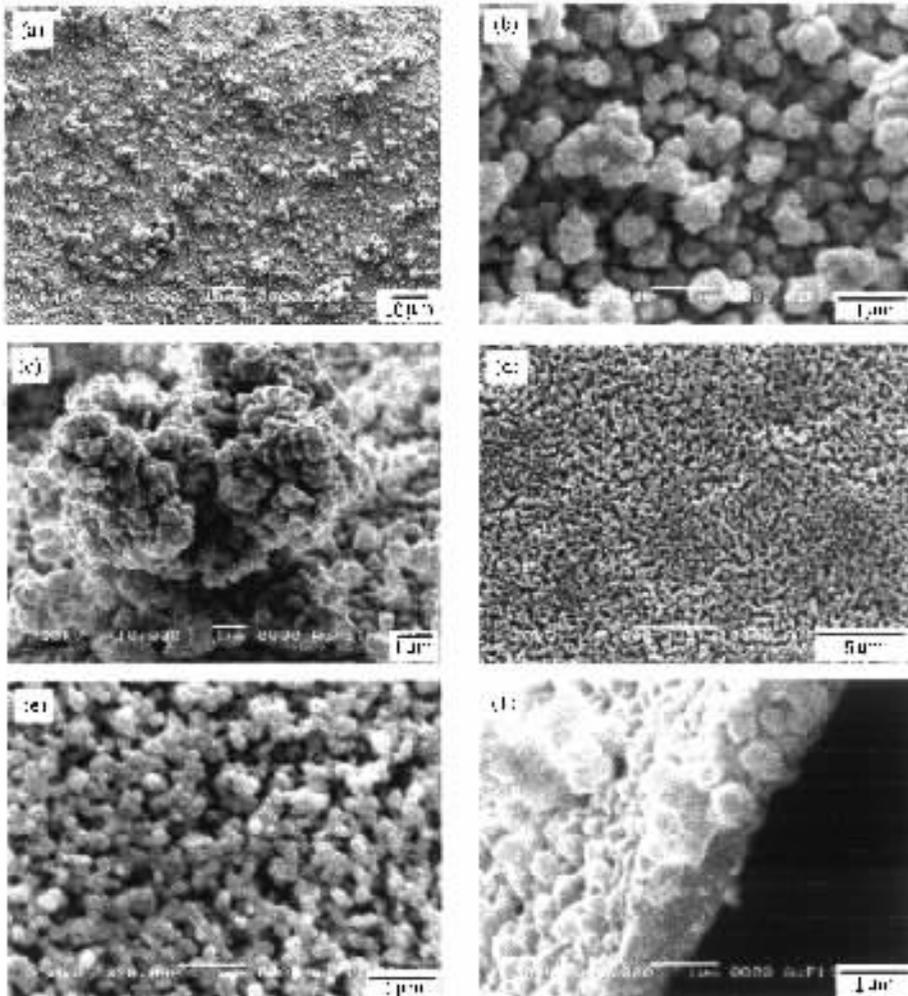


图 2 自支撑金纳米薄膜的 SEM 相貌 (a)(b)(c)为薄膜的上表面形貌俯视图 (d)(e)为薄膜下表面形貌俯视图 (f)为薄膜侧面图

观察到的金颗粒单体粒径大致为 100—300 nm,而前面通过 XRD 实验数据和 Scherrer 公式计算出的金颗粒的平均粒径只有 34 nm.这是因为 XRD 实验数据给出的是在纳米材料领域通常所称的一次颗粒(primary particles)的平均粒径,而 SEM 所观察到的则是二次颗粒(secondary particles),后者是前者的团聚体(agglomeration).在纳米材料的生长过程中,由一次颗粒团聚成为二次颗粒并以二次颗粒的形式存在是一种普遍的现象,相关的实验结果和理论模型已经被普遍接受<sup>[13]</sup>.图 2(d)和(e)为金纳米薄膜下表面的 SEM 形貌.相对薄膜的上表面,下表面整体上比较平坦、均匀,金颗粒彼此之间分离性好而且大小也更为均匀,基本为 150 nm.考虑到作为还原性衬底的 Si-NPA 的原始形貌<sup>[12]</sup>和金薄膜的制备过程,我们认为造成金薄膜上、下表面形貌差异的主要原因可能来自于对 Si-NPA 最初表面形貌特征遗传,而更全面解释则需要对金纳米薄膜的生长动力学进行深入的理论分析和计算模拟才能得到,此项工作尚在进行中.金纳米薄膜的典型厚度通过对薄膜进行 SEM 侧面分析给出(图 2(f)),上表面形貌相对平坦区域和具有菜花状结构区域的厚度分别为 0.7 μm 和 2.0 μm,这一薄膜厚度的起伏与 Si-NPA 中硅纳米孔柱的高度基本一致<sup>[12]</sup>.

通过对样品制备过程的实验观察发现,金纳米薄膜的生长是一个自停止过程.为探索金纳米薄膜的形成机理以及 Si-NPA 衬底在薄膜形成过程中的变化及所起的作用,我们对金纳米薄膜完全分离后衬底的表面形貌和化学组成分别用 SEM、能量弥散 x 射线谱和 XRD 进行了测试.为了更好地揭示出浸渍前后衬底的表面形貌变化,在图 3(a)中给出了 Si-NPA 的原始表面形貌,其更为详细的形貌和结构分析已经在文献[12]中给出;图 3(b)是金纳米薄膜自行分离后衬底的 SEM 表面形貌.通过对比可以明显

看出,在金纳米薄膜分离后的衬底表面上,图 3(a)给出的 Si-NPA 规则阵列结构完全消失.虽然此时的衬底表面比最初用于制备 Si-NPA 的单晶硅片略显粗糙,但即使在更高的 SEM 放大倍数下也观察不到其上有更细微的结构存在.这一结果表明,在通过浸渍技术形成金的自支撑薄膜的过程中 Si-NPA 被耗尽了.同时,对残余衬底所作的 XRD 实验表明,衍射谱上只出现 Si(111)衍射峰,与原始硅片的 XRD 衍射结果一致,而能量弥散 x 射线谱分析测试结果也显示出残余衬底上只存在 Si 元素而没有发现金元素.综合上述实验结果可以推断, Si-NPA 在自支撑的金纳米薄膜的形成过程中具有双重作用:一是作为衬底,即对浸渍沉积的金纳米薄膜起物理支撑作用;二是作为还原剂,将 AuCl<sub>3</sub> 溶液中的 Au<sup>3+</sup> 还原为 Au.溶液中 +3 价的 Au<sup>3+</sup> 离子转变为自支撑薄膜中 0 价的 Au 原子,显然发生了氧化-还原反应.考虑所有参与反应的物质特性,有可能作为还原剂的只有 Si-NPA.相关研究表明<sup>[15-17]</sup>,传统多孔硅中的硅纳米晶粒具有还原性,而且利用这种还原性,人们已经实现了 Au, Ag, Pt 等多种金属在多孔硅衬底上的浸渍沉积.我们的前期研究揭示出<sup>[12]</sup>, Si-NPA 中组成规则阵列的硅柱表面呈现纳米多孔结构且纳米孔孔壁由硅纳米晶粒组成,与传统多孔硅纳米尺度的基本结构特征相同<sup>[14]</sup>.因此,利用浸渍技术通过 Si-NPA 制备自支撑的金纳米薄膜时,其生成机理与在多孔硅上沉积金属纳米薄膜应该相似.这样,当 Si-NPA 层耗尽即其中作为还原剂的硅纳米晶粒耗尽时, Au<sup>3+</sup> 的化学还原反应也自动停止,薄膜生长自行结束.

前面的 XRD 实验结果已经证明,自支撑的金纳米薄膜中没有其他单质或化合物的结晶相.为进一步探明这种薄膜中是否存在其他非晶体相的化学组分,我们在样品表面随机选取了 5 个位置进行能量

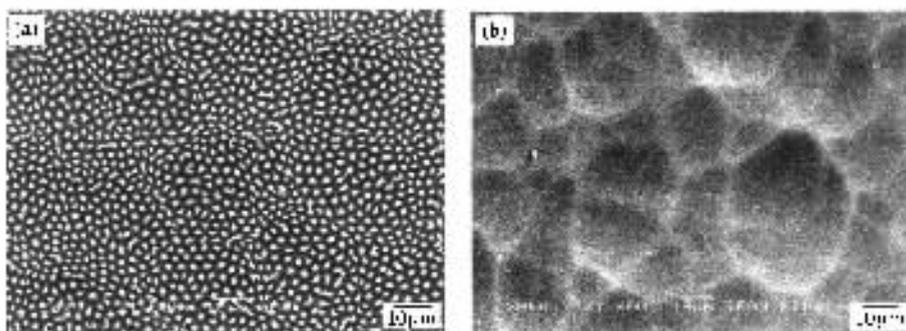


图 3 (a) Si-NPA 的原始表面形貌 (b) 金纳米薄膜自行分离后衬底的表面形貌

弥散  $x$  射线谱分析,各个位置所探测到的不同元素的原子数之比如表 1 所示.实验结果表明,在薄膜的任何位置上,能量弥散  $x$  射线谱都只探测到了金、氮两种元素原子的存在.从表中所给出的各个位置处两种原子的比例看,5 个位置的氮原子比例最高达到 58.95%,最低也有 37.25%.虽然能量弥散  $x$  射线谱给出的元素原子比例并不具有严格的定量意义,但上述结果至少定性表明薄膜上有大量的氮原子存在.需要注意的是,在图 1 给出的金纳米薄膜的 XRD 实验数据中,并没有观察到氮金化合物的存在.薄膜中存在如此大量的氮原子却在 XRD 测试中没有体现出任何相关的衍射峰,据此基本可以推断氮不是以氮金化合物而很可能是以吸附原子的形式存在的.在自支撑的金纳米薄膜的整个制备过程中,金薄膜直接暴露于富氮环境中的环节是样品在空气中的自然晾干和保存.因此,可以确定在金纳米薄膜中探测到的氮成分是来自于空气中的氮气.基于以上对氮元素的分析,基本可以确定氮是以吸附原子的形式存在于金纳米薄膜上的.这一结果表明,如此制备的自支撑的金纳米薄膜具有很强的氮吸附和氮储存能力.另外值得注意的是,在空气的成分组成中,除了氮气以外,还含有丰富的氧气,而且氧气的活性要远高于氮气.但是,我们通过能量弥散  $x$  射线谱并没

有探测到金纳米薄膜中含有氧,这说明金纳米薄膜对氮气的吸附具有很强的选择性.自支撑的金纳米薄膜的这一特性未来有可能在薄膜催化、气体传感、空气分离、氮纯化以及氮化合物薄膜催化合成等方面得到应用.

表 1 自支撑金纳米颗粒膜上所选 5 个区域的元素原子组分

位置	N	Au	合计
1	37.25	62.75	100.00
2	58.95	41.05	100.00
3	40.95	59.05	100.00
4	53.50	46.50	100.00
5	41.95	58.05	100.00

## 4. 结 论

以一种用新的硅微米/纳米结构复合体系 Si-NPA 作为还原剂和机械支撑衬底,通过浸渍技术制备出一种自支撑的金纳米薄膜.这种自支撑的金纳米薄膜的形成机理被归因于 Si-NPA 较高的表面活性和较强的化学还原性.研究还发现,这种自支撑的金纳米薄膜具有很强的氮吸附和氮储存能力,因而有可能在氮相关的工业工艺过程中得到应用.

- [ 1 ] Ran G Z , Qin W C , Ma Z C *et al* 2001 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **173** 299
- [ 2 ] Voevedin A A , Hu J J , Jones J G *et al* 2001 *Thin Solid Films* **401** 187
- [ 3 ] Son D , Jeong J and Kwon D 2003 *Thin Solid Films* **437** 182
- [ 4 ] Pető G , Molnár G L , Pászti Z *et al* 2002 *Mater. Sci. Eng. C* **19** 95
- [ 5 ] Park J , Choi H H , Siebein K *et al* 2003 *J. Crystal Growth* **258** 342
- [ 6 ] Galdikas A , Kačiulis S , Mattogno G *et al* 1998 *Sens. Actuators B* **48** 376
- [ 7 ] Qin G G , Bai G F , Li A P *et al* 1999 *Thin Solid Films* **338** 131
- [ 8 ] Park K H , Kim J , Ha J S *et al* 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 1357
- [ 9 ] Gao T , Fan J C , Meng G W *et al* 2001 *Thin Solid Films* **401** 102
- [ 10 ] Luo J Y , Liu K S , Lee J S *et al* 1998 *Diamond and Relat. Mater.* **7** 704
- [ 11 ] Tang W , Xu K , Wang P *et al* 2003 *Microelectronic Engineering* **66** 445
- [ 12 ] Xu H J , Fu X N , Sun X R *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2352 ( in Chinese ) [ 许海军、富笑男、孙新瑞等 2005 物理学报 **54** 2352 ]
- [ 13 ] Armelao L , Granozzi G , Tondello E *et al* 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **193** 435
- [ 14 ] Bisi O , Ossicini S , Pavesi L 2000 *Surf. Sci. Rep.* **38** 1
- [ 15 ] Yaman Z , Alaql A , Therrien J *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3483
- [ 16 ] Coulthard I and Sham T K 1998 *Solid State Commun.* **105** 751
- [ 17 ] Dhar S and Chakraborti S 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1392

# Preparation , structural characterization and nitrogen adsorption properties of a self-supported nanostructured gold film <sup>\*</sup>

Fu Xiao-Nan<sup>1)2)</sup> Li Xin-Jian<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> College of Physics and Engineering , Zhengzhou University , Key Laboratory of Material Physics ( Zhengzhou University ) ,  
Ministry of Education , Zhengzhou 450052 ,China )

<sup>2)</sup> Department of Mathematics and Physics , Henan University of Technology , Zhengzhou 450052 ,China )

( Received 21 January 2005 ; revised manuscript received 22 March 2005 )

## Abstract

Employing silicon nanoporous pillar array ( Si-NPA ) , a novel silicon micron/nanometer complex systems as reducing substrate , a self-supported , nanostructured gold film was prepared by immersion technique. The microstructure and surface morphology of the film were characterized. Our experiments disclosed that the preparation of the film is a self-stop process. With the exhaustion of Si-NPA , the chemical reducing reaction related with the Au<sup>3+</sup> ions occurring in the immersing solution would stop automatically , and the deposited nanostructured gold film would disengage from the substrate to form a self-supported thin film. The formation mechanism of the film is due to the high surface reactivity and strong chemical reducibility of Si-NPA. The elemental composition analysis by energy dispersive x-ray spectroscopy showed that the prepared gold film exhibits strong capability in nitrogen adsorption and storage , which may find potential applications in the technical fields of gas sensors , air separation , nitrogen purification and membrane synthesis of various nitrides.

**Keywords :** self-supported nanostructured gold film , silicon nanoporous pillar array , immersion technique

**PACC :** 6146 , 8115L , 6890

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No.19904011 ) , the Natural Science Foundation of Henan province ( Grant No.411011800 ) and the Foundation for Excellent Young Teacher of Henan Province.

<sup>†</sup>E-mail :lixj@zhu.edu.cn