

电位控制 ZnO/表面活性剂复合多层膜 在固/液界面上的自组装

景怀宇, 李明, 麦振洪

(中国科学院物理研究所凝聚态物理国家实验室, 北京 100080)

摘要 通过控制固/液界面电极电位的方式, 控制表面活性剂和金属离子在电极表面的自组装, 制备出了高度取向的 ZnO/表面活性剂复合多层膜. 对无机层形态和结构进行了分析, 并采用 X 射线反射率和 X 射线漫散射研究了电极电位控制下 ZnO/表面活性剂复合多层膜在固/液界面的自组装生长. 结果表明, 在一定电位下, 只有当表面活性剂浓度低于其饱和吸附浓度时, 采用阶跃电位沉积方式才能明显改变复合薄膜的周期厚度; 恒电位沉积方式控制电极电位时, 随着沉积电位的提高, 多层膜层状结构由一组层状相变为多层层状相, 同时层状结构的取向变差. 实验研究结果验证了电化学自组装过程是由金属离子的还原速度和表面活性剂的吸附速度二者共同控制完成的.

关键词 电化学自组装; ZnO/表面活性剂复合多层膜; 电极电位; X 射线

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)09-1711-05

有机/无机复合多层膜的独特物理化学性质和潜在的应用价值, 激发了人们极大的研究兴趣^[1~3]. 人们对半导体材料已经进行了大量的研究, 其中由于 ZnO 具有优良的光、电性质, 因而在发光、气敏传感器、太阳能电池及光催化等领域引起研究者的广泛关注^[4~6]. 然而, 由于高度取向的复合多层膜制备困难, 对 ZnO 材料的研究大多数集中在量子点和纳米粒子等低维体系, 而对于这种 ZnO/表面活性剂复合多层膜的研究却很少. 有机/无机复合多层膜一般采用蒸发诱导自组装^[7,8]、LB 膜还原法^[9]和静电逐层组装方法^[10,11]制备. 电化学自组装方法^[12]是近几年建立起来的. 以前已采用电化学自组装方法制备了有机/无机复合薄膜^[12~14], 但薄膜的质量有待提高, 薄膜的取向性也较差^[12]. 我们在原有的基础上发展了电化学自组装技术, 在单晶硅衬底上制备出了高度取向的 ZnO/表面活性剂复合多层膜^[14], 很好地改变了薄膜的质量和衬底的取向性. 电化学自组装膜的生长过程由金属离子的还原速度和表面活性剂分子的聚集速度控制, 二者交替进行生成了复合多层膜^[15]. 电化学自组装是采用控制电极电位的方式来控制表面活性剂分子和金属离子在固/液界面上的组装, 因此, 对电位控制自组装机理的研究也显得十分重要. 本文重点研究在电极电位控制下表面活性剂分子和金属离子在固/液界面上组装成层状结构的机理.

1 实验部分

1.1 样品制备

Zn(NO₃)₂·6H₂O 和阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)均为分析纯, 用 Milli-Q 纯水系统制造实验所用超纯水, 以电阻率约为 18.2 MΩ·cm、P 型(100)取向、阻抗约为 10 Ω·cm 的重掺单晶硅用为工作电极(阴极), 抛光的 Pt 片为阳极, 电接触通过硅片背面涂覆导电银胶实现.

硅片在使用前首先经乙醇和丙酮超声清洗, 然后分别在 V(H₂O):V(H₂O₂):V(H₂SO₄) = 5:1:1 和 V(H₂O):V(H₂O₂):V(NH₃·H₂O) = 5:1:1 溶液中煮沸 15 min, 其中每次煮沸后都要经超纯水清洗干净

收稿日期: 2005-11-09.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 10325419, 10274096)资助.

联系人简介: 李明(1967 年出生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事软物质基质中的分子组装、薄膜生长动力学、固液界面有机多层膜结构和热力学性质研究. E-mail: mingli@aphy.iphy.ac.cn

再放入新溶液中. 最后将洗好的硅片放入稀释的体积分数为 50% 的 HF 溶液中刻蚀 1 min, 去除硅片表面的本征氧化层后, 再用超纯水冲洗. 电化学实验在 CHI-660 电化学工作站上完成, 采用三电极体系. 参比电极为饱和甘汞电极, 复合薄膜由包含有 0.02 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和不同质量分数的表面活性剂 SDS 的电解液中电化学沉积得到. 分别采用阶跃电位沉积方式和恒电位沉积方式控制固/液界面电极电位. 在组装过程中, 电解液温度在恒温水浴中保持在 60 °C. ZnO 通过硝酸浴中还原硝酸根离子获得^[16,17], 具体的反应方程式为 $\text{Zn}^{2+} + \text{NO}_3^- + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{ZnO} + \text{NO}_2^-$.

1.2 样品的表征

采用 Cu $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.154\ 058\ \text{nm}$), 前狭缝为 0.1 mm, 后狭缝为 0.2 mm, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 实验在室温下完成. 摇摆曲线测量时将 2θ 角保持在固定位置, 对 θ 值进行扫描.

薄膜的表面形态由日立 S-4200 扫描电子显微镜 (SEM) 获得, 用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析薄膜中无机层的成分, 在 PHI-5300/ESCA 表面分析仪上进行实验. 实验中采用 Al 靶 $K\alpha$ 作为 X 射线激发光源, 其光子能量为 1 486.6 eV, 实验出射角为 90°, 以 C_{1s} 峰作为标准, 其结合能为 285.0 eV.

薄膜的晶体结构采用 X 射线掠入射衍射研究, 实验中将入射 X 射线与样品表面之间的夹角固定在 1° 进行探测器扫描.

2 结果与讨论

2.1 复合薄膜无机层结构分析

图 1 是电化学自组装原理示意图, 用质量分数为 0.05% 的 SDS 溶液, 于 -0.9 V 恒电位下沉积制备 ZnO /表面活性剂复合薄膜, 采用 X 射线光电子能谱对薄膜进行了化学成分分析, 结果表明, 薄膜主要由 C, O, S 和 Zn 元素组成, 各元素的摩尔分数分别为 53.74%, 26.73%, 2.51% 和 17.02%. 按照 SDS 分子式 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$) 中 S 原子和 O 原子的原子个数比, 除去有机层中所含氧原子, 余下的氧原子与锌原子的原子个数比约为 1:1. 其中 Zn 原子的 $2p_{3/2}$ 电子结合能为 1 021.8 eV, 俄歇参数为 2 009.5 eV^[18], 表明复合薄膜中无机层成分为 ZnO .

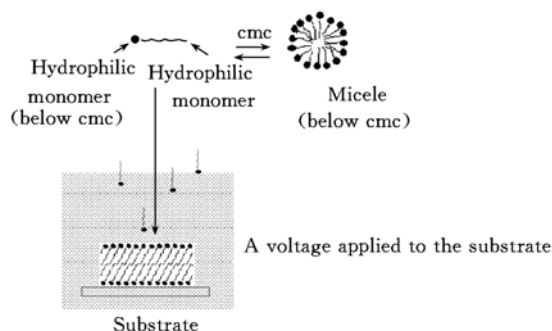


Fig. 1 Schematic diagram of the electrochemical self-assembly process

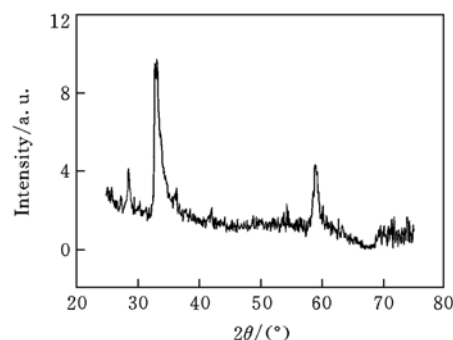


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the ZnO -surfactant hybrid multilayer

复合薄膜中无机层的晶体结构通过 X 射线衍射进行证实. 图 2 是 ZnO /表面活性剂复合薄膜的 X 射线衍射谱, 由衍射谱中可以看到几个明显的衍射峰. 将这些峰的晶面间距分别与六角 ZnO ^[19] 和片状 ZnO ^[20] 的晶面间距进行了对比, 证明在电化学自组装过程中, 形成了薄片状岩盐结构的 ZnO .

2.2 阶跃电位沉积方式控制表面电极电位

采用阶跃电沉积方式控制电极表面电位. 由于恒定电位为 -0.9 V, 表面活性剂溶液质量分数为 0.05% 时已经在固/液界面达到饱和吸附^[15]. 因此, 选择表面活性剂的质量分数为 0.05% 和低于 0.05% 的两组样品进行实验, 首先恒定循环周期内的电极电位, 改变循环周期内薄膜生长时间, 增加表面活性剂在固/液界面的吸附时间, 这将延长表面活性剂分子在较低电位下的吸附时间, 从而在电极表面进行更充分吸附后, 再进行金属离子的还原生长. 图 3(A) 为表面活性剂的质量分数为 0.05% 时, 采用阶跃电位沉积方式与恒电位沉积方式制备多层膜的 X 射线反射率曲线. 图 3(B) 是实验中阶跃电位参数设置, 其中谱线按生长条件进行命名, 例如, -0.9 V/20 s ~ 0 V/20 s 分别对应: 生长电

位/生长时间 ~ 吸附电位/吸附时间. 实验结果表明, 在表面活性剂质量分数为 0.05% 时, 延长表面活性剂的吸附时间并不能明显改变复合薄膜的膜厚周期 $[(2.98 \pm 0.02) \text{ nm}]$. 表明在此浓度下, 表面活性剂分子在电极表面已经达到饱和和吸附, 沉积方式的改变不再能改变表面活性剂烷基链的堆积方式.

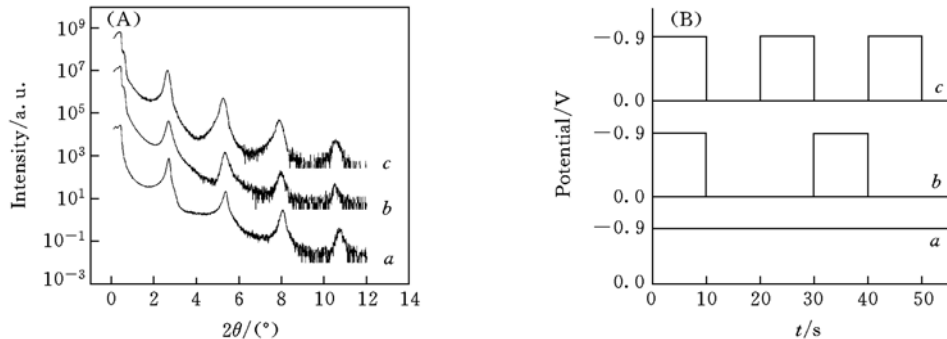


Fig. 3 X-ray reflectivity curves of the hybrid multilayers fabricated with 0.05% SDS(A) and the parameters used in the multi-potential step deposition mode(B)

(A) a. Potentiostatic deposition mode; b and c. multi-potential step deposition mode. (B) a. Potentiostatic deposition at -0.9 V ; b. $-0.9 \text{ V}/10 \text{ s} \rightarrow 0 \text{ V}/20 \text{ s}$; c. $-0.9 \text{ V}/10 \text{ s} \rightarrow 0 \text{ V}/10 \text{ s}$.

图 4(A) 是表面活性剂质量分数为 0.01% 时, 阶跃电位沉积方式与恒电位沉积方式多层膜的 X 射线反射率曲线. 图 4(B) 是实验中阶跃电位参数设置. 由图 4(A) 可以看出, 采用阶跃沉积方式, 在低于一定电位下表面活性剂的饱和吸附浓度时, 改变吸附时间可以明显地改变膜厚周期. 多层膜的周期由恒电位沉积方式的 $(2.98 \pm 0.02) \text{ nm}$ 增加到 $(3.45 \pm 0.02) \text{ nm}$. 根据文献[21,22]中的方法, 对图 4(A) 中的反射率曲线进行了理论拟合[图 4(A)]. 结果表明, 采用阶跃电位沉积后复合多层膜中有机层厚度由 2.2 nm 增加至 2.65 nm, 无机层厚度基本未变, 多层膜界面粗糙度明显增加. 实验发现, 改变薄膜的生长时间和表面活性剂分子的吸附时间对膜厚周期的影响并无明显变化. 此结果是由于自组装是一个很快的过程, 很难准确控制形成一个周期结构所需的薄膜自组装生长时间和表面活性剂分子吸附时间. 阶跃沉积方式在薄膜生长前期会出现较大的过电位, 当设置沉积电压为 0 V 时, 真正加在电极两端的电压可能为反相电压, 因此会造成表面活性剂分子的部分脱附. 在吸附脱附的过程中, 表面活性剂有个结构松弛的过程, 此时表面活性剂的倾角可能发生明显变化, 使有机层厚度发生变化. 这一结论从实验角度验证了电化学自组装薄膜的结构由金属离子还原速度和表面活性剂吸附速度共同控制.

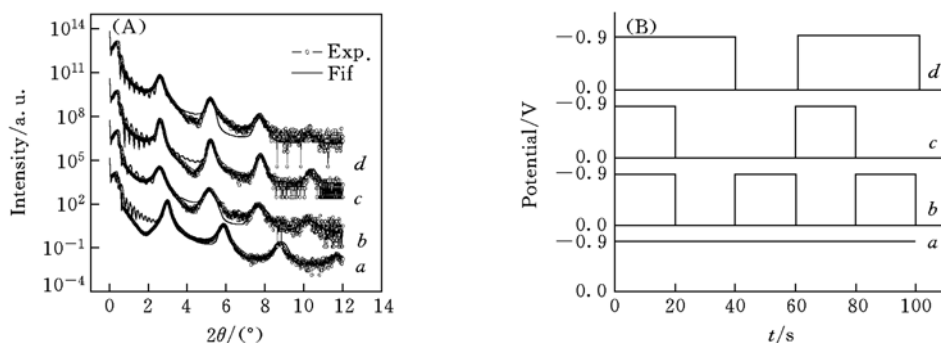


Fig. 4 X-ray reflectivity curves of the hybrid multilayers fabricated with 0.01% SDS(A) and the parameter used in the step deposition(B)

(A) a. Potentiostatic deposition mode; b, c and d. multi-potential steps deposition mode. (B) a. Potentiostatic deposition at -0.9 V ; b. $-0.9 \text{ V}/20 \text{ s} \rightarrow 0 \text{ V}/20 \text{ s}$; c. $-0.9 \text{ V}/20 \text{ s} \rightarrow 0 \text{ V}/40 \text{ s}$; d. $-0.9 \text{ V}/40 \text{ s} \rightarrow 0 \text{ V}/20 \text{ s}$.

2.3 恒电位沉积控制电极电位

采用恒电位方式改变固/液界面电极电位控制自组装生长过程. 由不同沉积电位复合薄膜的 X 射线反射率曲线(图 5) 可看到存在明显的、周期性排列的层状结构布拉格衍射峰, 多层膜的周期可以通过反射率曲线中布拉格峰位计算得到. 在较低沉积电位(-0.9 V) 下, 能生成均一结构的复合薄膜. 当

沉积电位增加时,复合薄膜的周期厚度略有降低.从反射率曲线可计算出,沉积电位从 -0.9 V 提高到 -1.2 V 时,多层膜的周期从 3.3 nm 降低到 3.2 nm (图 5 谱线 *a* 和 *b*).当沉积电位高到一定程度时,膜中逐渐出现两种周期不同的层状结构相.并且周期较小的一组层状相的衍射峰峰位右移,衍射强度逐渐增大(图 5 谱线 *b*),从第二个衍射峰的不对称可看出,此时周期较小的层状相由于衍射强度较低,基本隐藏于另一组周期较大的层状相中;随着沉积电位的进一步增加,两组层状结构中周期较小的一组层状相衍射峰峰位右移,膜周期厚度减小.而周期较大的一组层状相的周期基本不变,且衍射强度略有降低.膜周期厚度降低的原因是,在较高沉积电位下,表面活性剂分子的吸附速度和金属粒子的生长速度都相对较高,表面活性剂双分子层的烷基链与膜面之间的倾角发生改变,形成两种不同倾角的层状结构,其中周期较小的一组层状结构的膜厚周期不断减小.有研究报道认为,在 SDS 水溶液中,改变电极电位将影响 SDS 在电极上吸附形成的双分子层的厚度,SDS 双分子层的厚度随电极电位的提高而减小^[23].因此可以认为其中周期较小的层状结构可能是由于生长速度太快,反应不均匀,使得表面活性剂双分子层间的金属离子来不及在层间生长而在层外被还原,形成单纯表面活性剂层/金属离子层状结构.随着沉积电位的提高,吸附速度加快,有机双分子层的堆垛密度提高,同时烷基链倾角变小,使得有机双分子层厚度降低,层状结构周期减小.当金属离子在表面活性剂双分子层间还原时,可能由于无机层的影响,沉积电位对其周期结构影响较小.通过薄膜表面形貌可以反映沉积电位的高低对多层膜自组装过程的影响.由不同沉积电位复合薄膜的扫描电镜表面形貌图(图 6)可看出,低电位沉积薄膜表面质量较平整均匀,而沉积电位较高时,膜表面明显变得粗糙.

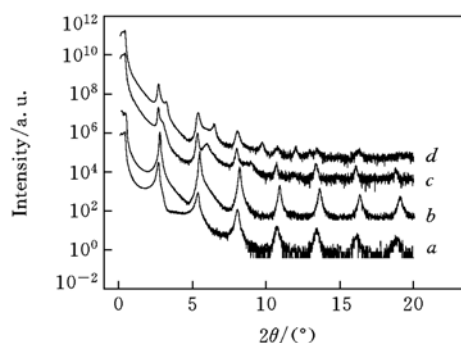


Fig. 5 X-ray reflectivity curves of the hybrid multi-layers fabricated with 0.05% (mass fraction) SDS at different deposition potentials
a. -0.9 V ; b. -1.2 V ; c. -1.5 V ; d. -1.75 V .

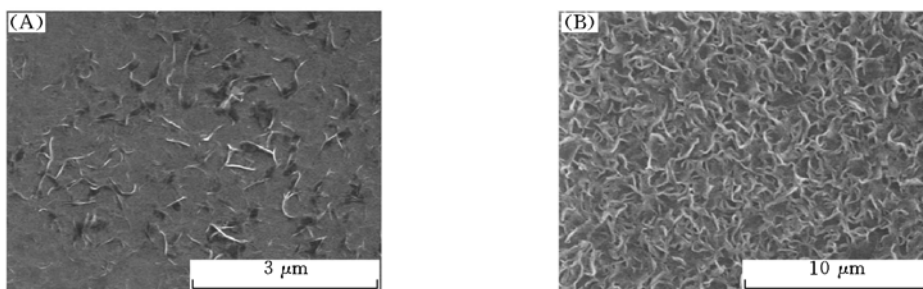


Fig. 6 SEM images of the hybrid films fabricated at the deposition potentials of -0.9 V (A) and -1.75 V (B)

沉积电位对自组装过程的影响也可通过薄膜的漫散射曲线反映出来.图 7 是不同电位沉积复合薄膜在 X 射线反射率曲线第二个峰位处的摇摆曲线.从图 7 可看出,每条摇摆曲线都由一个尖锐的镜面反射峰和一个宽的漫散射峰组成.镜面反射峰相对漫散射峰的强度和漫散射峰的宽度反映了膜平行衬底层状结构的好坏,从图 7 谱线 *a*~*c* 可以看出,在较低沉积电位(-0.9 V)时,薄膜漫散射曲线具有较强的布拉格镜面反射峰,表明此时膜具有很好的平行衬底的层状结构.随着沉积电位的提高,镜面反射布拉格峰强度降低,同时漫散射峰变宽,表明多层膜横向关联长度降低,平行衬底的取向变差.

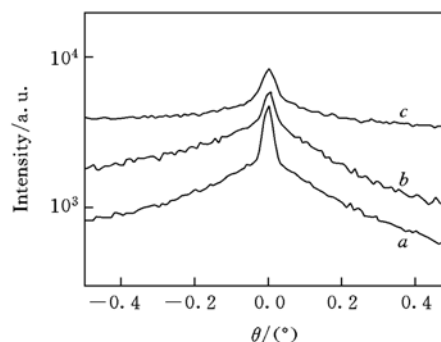


Fig. 7 Rocking scans around the second Bragg peak of the films deposited at different potentials

The curves are shift for clarity.

a. -0.9 V ; b. -1.2 V ; c. -1.75 V .

以上结果表明, 只有在较低电极电位的条件下才能控制表面活性剂和金属离子在电极表面均匀组装. 沉积电位过高, 膜生长不均匀, 在组装过程中表面活性剂形成层装结构, 不利于取向复合多层膜生长.

参 考 文 献

- [1] Mitzi D. B. . Chem. Mater. [J], 2001, **13**: 3283—3298
- [2] Decher G. , Schlenoff J. B. . Multilayer Thin Films; Sequential Assembly of Nanocomposite Materials[M], Weinheim: Wiley-VCH, 2003
- [3] Zhang J. , Wang Z. L. , Liu J. *et al.* . Self-assembled Nanostructures[M], NewYork: Kluwer Academic, 2003
- [4] Mahamuni S. , Bendre B. S. , Leppert V. J. *et al.* . Nanostruct. Mater. [J], 1996, **7**: 659—666
- [5] Kim K. K. , Koguchi N. , Ok Y. W. *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J], 2004, **84**: 3810—3812
- [6] Yang P. D. , Yan H. Q. , Mao S. *et al.* . Adv. Funct. Mater. [J], 2002, **12**: 323—331
- [7] Lu Y. F. , Ganguli R. , Drewien C. A. *et al.* . Nature[J], 1997, **389**: 364—368
- [8] Brinker C. J. , Lu Y. F. , Sellinger A. *et al.* . Adv. Mater. [J], 1999, **11**: 579—585
- [9] Khomutov G. B. , Bykov I. V. , Gainutdinov R. V. *et al.* . Coll. Surf. A[J], 2002, **198**: 559—567
- [10] Ferreira M. , Huguenin F. , Zucolotto V. *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 2003, **107**: 8351—8354
- [11] LI Xiu-Hong(李秀红), TAN Zhi-Min(谭志敏), HUANG Lan(黄 兰) *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2004, **25**(7): 1314—1317
- [12] Choi K. S. , Lichtenegger H. C. , Stucky G. D. *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 12402—12403
- [13] Choi K. S. , McFarland E. W. , Stucky G. D. . Adv. Mater. [J], 2003, **15**: 2018—2021
- [14] Baeck S. H. , Choi K. S. , Jaramillo T. F. *et al.* . Adv. Mater. [J], 2003, **15**: 1269—1272
- [15] Jing H. Y. , Li X. L. , Lu Y. *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**: 2881—2884
- [16] Izaki M. , Omi T. . J. Electrochem. Soc. [J], 1996, **143**: L53—L55
- [17] Yoshida T. , Tochimoto M. , Schlettwein D. *et al.* . Chem. Mater. [J], 1999, **11**: 2657—2667
- [18] Moulder J. F. , Stickle W. F. , Sobol P. E. *et al.* . Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy[M], Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer, 1992
- [19] Louër D. , Auffrédic J. P. , Langford J. I. *et al.* . J. Appl. Cryst. [J], 1983, **16**: 183—191
- [20] Rykl D. , Bauer J. . Krist. Tech. [J], 1968, **3**: 375—384
- [21] Nitz V. , Tolan M. , Schlomka J. P. *et al.* . Phys. Rev. B[J], 1996, **54**: 5038—5050
- [22] Tolan M. . Ed. : Hohler G. , X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films, Springer Tracts in Modern Physics[M], Karlsruhe: Springer Verlag, 1999, Vol. 148
- [23] Burgess I. , Zamlynny V. , Szymanski G. *et al.* . Langmuir[J], 2001, **17**: 3355—3367

Potential Controlled Self-assembly of ZnO-surfactant Hybrid Multilayers on Solid-liquid Interface

JING Huai-Yu, LI Ming*, MAI Zhen-Hong

(National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract We synthesized highly oriented zinc oxide-surfactant multilayers on silicon substrates from $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ solutions containing extremely low concentration of sodium dodecyl sulfate. The structure of the multilayers was investigated by X-ray photoelectron spectrum, X-ray technologies and scan electron microscopy. Two methods were used to control the electrode potential. The results show that in the multi-potential step deposition mode one can change the period of the lamellar structure only when the concentration of the surfactant is below the saturated concentration at the corresponding potential. In the potentiostatic deposition mode, the films exhibit well-defined and homogeneous lamellar structure only at low potential. All the results indicate that the assembly of the surfactant molecules and metal ions on the solid-liquid interface is determined by the electrode potential, which controls the relative speed of the reduction of the zinc ions and the aggregation of the surfactant.

Keywords Electrochemical self-assembly; ZnO-surfactant hybrid multilayer; Electrode potential; X-ray

(Ed. : V, I)