

Tl₂O₃ / 聚-N-乙烯基吡唑复合纳米线的研究*

刘俊福 杨孔章

(山东大学胶体与界面化学研究所, 济南 250100)

陆祖宏 丁德胜 吴海明

(东南大学国家教委分子与生物分子电子学开放实验室, 南京 210096)

关键词: 纳米线, Tl₂O₃, 聚-N-乙烯基吡唑 (EPVK), LB 膜

微型化是纳米科技发展的关键驱动力之一, 然而使用现行的光刻技术生产大规模集成电路器件的技术已经接近极限尺寸 (~ 0.8 μm). 1982 年 STM 的研制成功使得在纳米尺寸上进行操作成为可能^[1-3]. 同时, LB 技术正在应用于纳米粒子薄膜的制备中^[4]. 进一步利用 Langmuir 单层膜诱导控制纳米粒子的定向排列进而制作出复合纳米线这一具有重要理论价值及广阔应用前景的课题目前尚无人猎及. 本文探索了 Tl₂O₃ / EPVK 复合纳米线的制作.

1 实验部分

π -A 曲线的测定及 LB 膜的沉积在英国 NIMA 公司生产的全自动 LB 系统 2000 槽上进行, 使用 EPVK 与花生酸 (AA) 的混合溶液铺展成膜, 铺展溶剂为 CHCl₃ / DMF (V:V=9:1), EPVK 浓度为 0.03-0.27g·L⁻¹, EPVK 的电化学制备同前文所述^[5]. 沉积 LB 膜时 $\pi=25(\pm 0.5)\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, 挂膜速率为 10 mm·min⁻¹, 相邻两层间隔为 10min. 使用去离子二次蒸馏水配制 Tl₂O₃ 胶体溶液亚相, 其制备为: Tl₂O₃ 与 50% 的 H₂SO₄ 反应至溶液完全透明无色, 用 KOH 溶液调至所需 pH 值. 原子力显微镜 (AFM) 形貌观察实验在美国数字公司 Nanoscope III AFM 系统上于室温和大气环境下进行, 使用 200 μm 长、力弹性常数为 0.12 N·m⁻¹ 的 Si₃N₄ 微悬臂, 所有图象在恒力模式下获得, 成象力控制在 10⁻⁸N 数量级, 沉积 LB 膜的基底为新鲜解理的云母片. TEM 图象在日本电子公司 JEM-100CX II 型透射电子显微镜上得到 (100 kV), 基片为 230 目的覆盖 Formvar 膜的 Cu 网. 小角度 X-射线衍射实验在日本理学 D / Max-γA 型 X-射线衍射仪上进行.

2 Tl₂O₃ / EPVK 复合纳米线有序阵列单层膜

2.1 EPVK-AA 单层膜的 π -A 曲线特性

1996-05-24 收到初稿, 1996-08-02 收到修改稿. 联系人: 杨孔章. * 国家自然科学基金和国家基础性研究重大项目资助课题

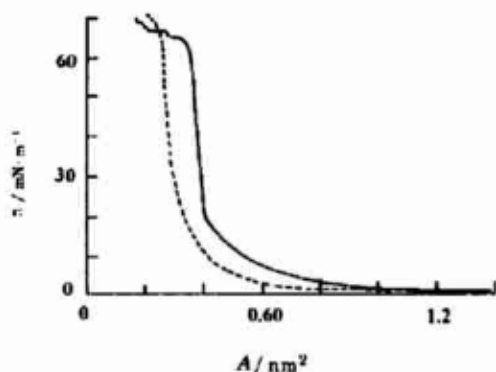


图 1 EPVK-AA 混合单层膜的 π - A 曲线

Fig.1 π - A curves of the EPVK-AA mixed monolayers

(- - -) water subphase, (—) Ti_2O_3 colloidal subphase ($2.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=12$);

Molar ratio (EPVK:AA): 1:1

Compressing speed: $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$

图 1 给出 EPVK-AA 单层膜的 π - A 曲线. 由图可见, 在 Ti_2O_3 胶体溶液亚相 ($\text{pH}=12$) 上 EPVK-AA 单层膜具有一固态成膜区, 其崩溃压大于 $60 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. 单层膜在压至 $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 后保持 5 分钟, 面积仅减少 0.2%, 表明在 Ti_2O_3 胶体溶液亚相上混合单层膜具有较高的稳定性. EPVK-AA 单层膜的 π - A 曲线固态区外推至 $\pi=0$ 得到的 EPVK 单体单元极限面积 $A_0=0.20 \text{ nm}^2$. 该值比纯水亚相上的极限面积 0.16 nm^2 大 0.04 nm^2 , 与单体单元的 CPK (Corey-Pauling-Kultun 精确分子模型) 长方体最小面面积 0.18 nm^2 相当 [6]. $\text{pH}=1.5$ 时, 溶液开始呈金黄色, 表明 Ti_2O_3 纳米粒子开始形成. 本实验中 $\text{pH}=12$, OH^- 离子浓度比 $\text{pH}=1.5$ 时增大了 10^{10} 倍, 估计此时 Ti_2O_3 纳米粒子吸附 OH^- 离子荷负电, 而 EPVK 为聚

阳离子聚合物, 荷负电的 Ti_2O_3 胶粒与 EPVK 的聚阳离子链之间存在的静电互吸作用使得 EPVK 趋于单层分散.

2.2 EPVK-AA LB 单层膜形貌的 AFM 表征

图 2 给出不同摩尔比的 EPVK-AA 单层膜形貌的 AFM 图象. 由图可见, EPVK-AA 膜中存在着相分离, 而且暗区面积随 EPVK 含量的增加而增大, 故认为暗区为 EPVK 相, 而亮区为 AA 相. 随 EPVK 含量的增加, 相分离由 EPVK 相分布在 AA 相中转变为 AA 相分布在 EPVK 相中. 分相现象表明, EPVK 的内聚力较强, EPVK 链紧密排列形成二维聚集相.

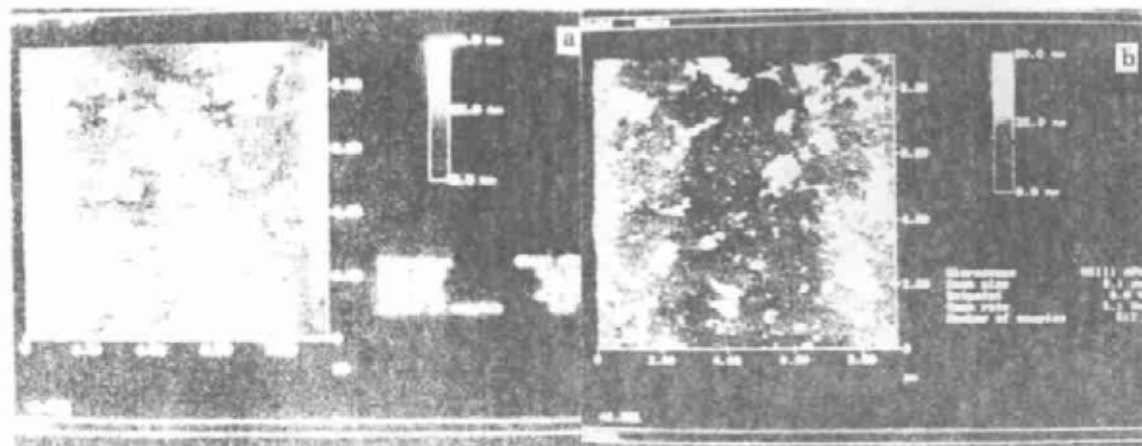


图 2 EPVK-AA LB 单层膜的 AFM 形貌

Fig.2 AFM morphologies of the EPVK-AA LB monolayers

Substrate: mica; Molar ratio(EPVK:AA): 1:5 (a), 5:1 (b), $\pi = 25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$

2.3 Tl_2O_3 / EPVK 复合纳米线有序阵列

在 $\pi=25\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 时, 将 EPVK-AA (摩尔比为 1:1) 单层膜转移到覆有 Formvar 膜的 Cu 网上进行 TEM 观察, 结果示于图 3a、b. 由图可见, 形成了有序纳米线阵列. 因为 EPVK 由 C、H、N 元素组成, 三者的原子序数较小, 产生的反差应很小, 而 Tl 元素较重, 应产生较大的反差. 上述结果表明, Tl_2O_3 纳米粒子沿 EPVK 链定向吸附形成 Tl_2O_3 / EPVK 复合纳米线有序阵列. Tl_2O_3 / EPVK 复合纳米线间距为 2.7nm, 宽度为 3.2nm, 该宽度为 STM 制作的 Ta-Ir 纳米线宽度的十三分之一^[1], AFM 制作的 Si 纳米线宽度的三分之一^[3]. EPVK-AA 单层膜中的 EPVK 链在分子尺度上实现了对 Tl_2O_3 纳米粒子吸附及定向排列的诱导, 从而使得 Tl_2O_3 / EPVK 复合纳米线的宽度接近分子级尺寸. TEM 观察到的纳米线有序阵列是以大量畴的形式存在. 使用浓度为 $0.30\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的纯 EPVK 的 DMF 溶液铺展, 在 $\pi=3\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 的条件下, Cu 网挂膜进行 TEM 观察, 也发现了纳米线, 结果示于图 3c, 纳米线宽度与图 3a、b 中的相同. 这表明, Tl_2O_3 / EPVK 复合有序纳米线阵列形成于 EPVK 相中. 当 $\text{pH}=9$ 时, 仍可观察到纳米线阵列, 但 $\text{pH}=5$, 亚相呈弱酸性时, 得不到纳米线阵列. 估计此时 Tl_2O_3 胶粒由于吸附 H^+ 荷正电, 与 EPVK 链之间产生静电排斥, 故得不到 Tl_2O_3 / EPVK 复合纳米线. pH 较高呈碱性时, Tl_2O_3 胶粒荷负电, 与 EPVK 聚阳离子链产生静电互吸作用, 沿 EPVK 链旁定向排列, 形成复合纳米线阵列.

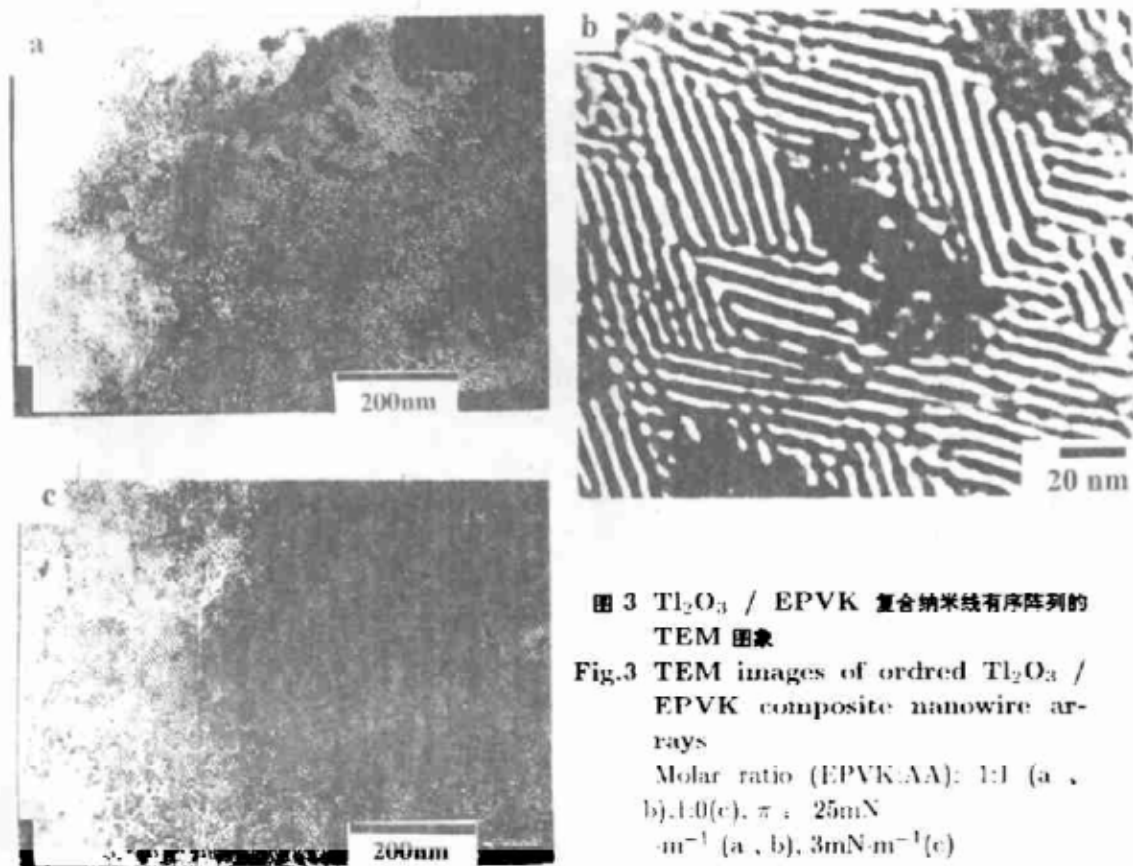


图 3 Tl_2O_3 / EPVK 复合纳米线有序阵列的 TEM 图像

Fig.3 TEM images of ordered Tl_2O_3 / EPVK composite nanowire arrays

Molar ratio (EPVK:AA): 1:1 (a, b), 1:0(c), π : $25\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (a, b), $3\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (c)

3 Tl_2O_3 / EPVK 复合纳米线有序阵列 LB 多层膜

3.1 Tl_2O_3 / EPVK 复合纳米线有序阵列 LB 多层膜的制备及小角度 XRD 表征

在 $pH=12$ 的 Tl_2O_3 胶体溶液亚相 (Tl_2O_3 浓度为 $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 上铺展 EPVK-AA 混合膜, 使用疏水光学玻璃基片制备 Tl_2O_3 / EPVK 复合纳米线 LB 多层膜. 所有偶数层的转移比约为 1.1, 而奇数层的转移比除第一层为 1.1 外均处在 0 至 0.2 之间. 对 Tl_2O_3 / EPVK 复合纳米线有序阵列 LB 多层膜进行小角度 XRD 分析的结果示于图 4. 图中出现了一至五级衍射峰, 根据 Bragg 公式计算得到双层间距 $d=5.54 \text{ nm}$, 与纯 Y 型 AA LB 膜的双层间距吻合. 早期对高 pH 亚相上长链脂肪酸盐单层膜转移特性的研究曾观察到转型^[7,8], 而且小角度 XRD 分析得到的层间距与纯 Y 型 LB 膜的相同. 据此推测, Tl_2O_3 / EPVK-AA LB 膜沉积过程中

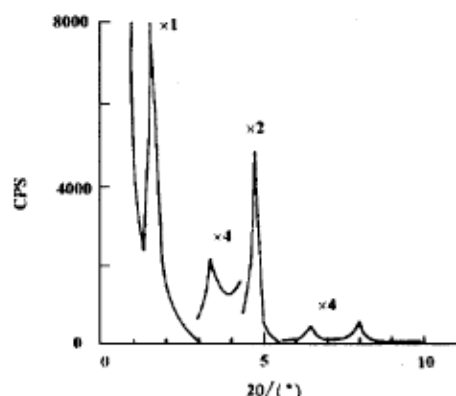


图 4 Tl_2O_3 / EPVK 复合纳米线有序阵列 LB 膜的小角度 XRD 曲线

Fig.4 Small angle XRD curves of LB films of ordered Tl_2O_3 / EPVK composite nanowire arrays

Substrate: hydrophobic glass plate

Molar ratio(EPVK:AA): 1:1;

$\pi=25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$

AA 相的 AA 分子反转重排, 羧基伸向外表面形成 Y 型膜. 这也是 Tl_2O_3 / EPVK-AA LB 膜以 Z 型方式沉积的原因.

4 小结

使用 EPVK-AA 及纯 EPVK 在碱性 Tl_2O_3 胶体溶液亚相上铺展成膜, 制得 Tl_2O_3 / EPVK 复合纳米线有序阵列, 复合纳米线宽度为 3.2 nm, 间距为 2.7 nm. Tl_2O_3 / EPVK-AA 单层 LB 膜中存在着相分离, 复合纳米线有序阵列形成于 EPVK 相. 制得 Tl_2O_3 / EPVK 复合纳米线有序阵列 LB 多层膜. 本文的研究对于无机半导体 / 有机功能性聚合物复合线的制备具有重要意义.

参 考 文 献

- 1 Kramer N, Birk H, Jorritsma J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66: 1325
- 2 Rubel S, Trochet M, Ehrichs E E, et al. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1994, 12: 1894
- 3 Snow E S, Juan W H, Pang S W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66: 1729
- 4 Fendler J H, Meldrum F C. *Adv. Mater.*, 1995, 7: 607
- 5 Liu J F, Wang S X, Yang K Z. *Chin. J. Mol. Sci.*, 1994, 10: 182
- 6 Miyashita T, Yatsue T. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 2448
- 7 Blodgett K B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57: 1007
- 8 Honig E P, Hengst J H T, Den Engelsen D. *J. Colloid Interface Sci.*, 1973, 45: 92

Studies on Ordered Composite Nanowire Arrays of Tl_2O_3 / Poly-*N*-vinylcarbazole

Liu Junfu Yang Kongzhang

(*Institute of Colloid and Interface Chemistry, Shandong University, Jinan 250100*)

Lu Zuhong Ding Desheng Wu Haiming

(*National Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics, Southeast University, Nanjing 210096*)

Abstract Stable monolayers of electropolymerized poly-*N*-vinylcarbazole (EPVK) and arachidic acid(AA) are obtained on a subphase of alkaline Tl_2O_3 colloidal solutions. As revealed by the atomic force microscope, there is phase separation in the mixed LB monolayers. Transmission electron microscopic observations reveal that ordered arrays of composite Tl_2O_3 / EPVK nanowires are formed in the mixed monolayers. Formation of the composite nanowire arrays is attributed to the ordered adsorption of Tl_2O_3 colloidal particles along the polycationic EPVK chains. The composite nanowire array is 3.2 nm wide with a spacing of 2.7 nm. The composite nanowire arrays can also be formed when pure EPVK is used. Composite LB multilayers of Tl_2O_3 / EPVK nanowire arrays are prepared. The bilayer spacing is 5.54 nm. The present study is of importance to the fabrication of inorganic semiconductor/functional polymer composite nanowires.

Keywords: Nanowire, Thallic oxide, Poly-*N*-vinylcarbazole, LB film