

Synthesizing NiFe₂O₄ Nanoparticles by Self-Assembly Diblock Polymer PS-b-P4VP

Chuan Shu, Rujun Tang*, Hao Yang*

College of Physics, Optoelectronics and Energy of Soochow University, Suzhou

Email: shuchuan1115@gmail.com, tangrj@suda.edu.cn, yanghao@suda.edu.cn

Received: Feb. 5th, 2014; revised: Mar. 4th, 2014; accepted: Mar. 15th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Quasi hexagonally ordered NiFe₂O₄ nanoparticle array is synthesized by self-assembly diblock polymer (PS-b-P4VP) on silicon substrate in this paper. X-ray Photoelectron Spectroscopy confirms the element of NiFe₂O₄ nanoparticles. AFM and SEM images show that nanoparticles have tens of nanometer scales (height is about 10 nm, diameter is about 33 nm) and a high areal density (130 Gb per inch²). Magnetism measurements by PPMS imply soft ferromagnetism of NiFe₂O₄ nanoparticles from 50 K to 300 K. So the magnetic nanoparticle array has the potential application value in microwave device.

Keywords

PS-b-P4VP, Self-Assembly, Template, Magnetic Nanoparticles, NiFe₂O₄

嵌段共聚物PS-b-P4VP自组装法合成有序NiFe₂O₄纳米颗粒

舒 川, 汤如俊*, 杨 浩*

苏州大学物理与光电·能源学部, 苏州

Email: shuchuan1115@gmail.com, tangrj@suda.edu.cn, yanghao@suda.edu.cn

收稿日期: 2014年2月5日; 修回日期: 2014年3月4日; 录用日期: 2014年3月15日

*通讯作者。

摘要

本文利用嵌段共聚物 poly(styrene-*b*-4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) 自组装方法,在硅片上合成了准六角有序的镍铁氧(NiFe₂O₄)纳米颗粒阵列。X-ray光电子能谱证实了纳米颗粒具有NiFe₂O₄元素成份;原子力显微镜和扫描电子显微镜的图像显示NiFe₂O₄纳米颗粒具有10 nm的高度、33 nm的粒径和130 Gb/inch²的超高面密度;磁性质测试结果表明NiFe₂O₄纳米颗粒从低温(50 K)到室温范围都具有软磁特性。因此我们获得的这种磁性纳米颗粒阵列在微波电子器件领域具有潜在的应用价值。

关键词

PS-*b*-P4VP, 自组装, 模板, 磁性纳米颗粒, NiFe₂O₄

1. 引言

相比于传统的块材, 纳米材料具有极小的尺寸和巨大的比表面积, 因此它们可以展现出许多独特的力、热、光、电磁[1] [2]、催化[3]等性质, 并且在微电子、能源、化工等许多领域都有着广泛的应用。到目前为止, 人们已经发展了许多方法来制备纳米材料, 如图像曝光, 化学溶液合成, 物理、化学气相沉积, 胶体粒子, 嵌段共聚物自组装[4]-[6]等方法。但是, 这些方法自身总有一些的缺点与不足: 图形曝光设备过于昂贵, 而且用于曝光的电子或者光子的波衍射会影响图案的精准与最小尺寸限; 化学溶液法和气相沉积法一般很难获得大小均匀的纳米颗粒; 更重要的是这些合成方案的过程都较为复杂繁琐。在众多合成方法中, 嵌段共聚物可以自组装形成有序的模式, 如球形、柱形、片晶等。这些有序的结构就可用作生长纳米材料的模板或者纳米反应器, 而且这种方法相对而言更加地简单快捷和经济廉价。这些年, 嵌段共聚物自组装吸引了许多科研工作者的关注, 早在 2007 年 Soojin Park 等人就在 *macromolecules* 上发表论文, 他们系统的研究了如何获得大面积截面与取向有序的 PS-*b*-P4VP 薄膜, 他们认为聚合物链的体积比、选择性溶剂相对体积分数、蒸汽退火都会对 PS-*b*-P4VP 薄膜的形貌产生影响[7]。然后他们利用这种有序的结构作为纳米合成的模板, 生长了 Au、Ag 等金属纳米颗粒[8]。之后又有很多文献报道了利用 PS-*b*-P4VP 自组织的有序结构作为模板, 原位合成各种金属或者金属氧化物纳米颗粒。这些纳米结构在铁电存储器、催化剂方面有着不错的应用。2010 年 Youngsuk Kim 等人在 *Nano Letters* 上报道了使用 PS-*b*-P4VP 原位合成了铁电性的 PbTiO₃ 纳米颗粒[9]; 2011 年 Dong Ok Shin 等人在 *Adv. Funct. Mater* 上介绍了利用 PS-*b*-P4VP 有序结构合成 Fe₂O₃ 纳米颗粒, 并利用 Fe₂O₃ 纳米结构的催化属性生长碳纳米管[3]。但是到目前为止, PS-*b*-P4VP 还没有被用来制备更为复杂的磁性氧化物。尖晶石结构铁氧体 NiFe₂O₄ 由于有限空间里的电荷、轨道和自旋相互作用将拥有许多独特的物理化学性质, 而且这些物理特性能够被材料尺寸所调制。因此, NiFe₂O₄ 有多方面的应用, 如巨磁电阻、高密度存储、催化剂等。本文将介绍使用嵌段共聚物 PS-*b*-P4VP 来合成 NiFe₂O₄ 纳米颗粒, 我们将详细的介绍 NiFe₂O₄ 纳米颗粒的表面结构、元素谱和铁磁性质。

2. 实验方法

实验中, poly(styrene-*b*-4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP)-聚(苯乙烯-*b*-4 乙烯基吡啶)被用作纳米合成的反应器, 其中数均分子量为 $M^{PS} = 47 \text{ Kg/mol}$, $M^{P4VP} = 25 \text{ Kg/mol}$, 多分散性指数为 1.13, PS-*b*-P4VP 从 Polymer Source, Inc 购买; 铁的前驱体为乙酰丙酮铁 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, 镍的前驱体为乙酰丙酮镍 $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, 都是

98%的纯度；PS-b-P4VP 的溶剂为甲苯(C₇H₈)，纯度为 AR。

实验细节如下：首先将嵌段共聚物 PS-b-P4VP 溶进甲苯溶液中，并保温 2 小时以上，再冷却到室温下得到澄清的 0.5% 质量比的聚合物溶液[7]。然后，按 N_{Ni}:N_{Fe}:N_{P4VP} = 1:2:4 的摩尔比称量乙酰丙酮铁与乙酰丙酮镍，并将前驱体粉末溶进聚合物溶液，搅拌 24 小时保证络合反应充分进行。溶液配好后，将溶液旋涂到 001 取向的硅基片上，转速 4000 rpm，时间 60 s，得到 PS-b-P4VP 薄膜并放进真空干燥箱中保存。最后，将带有前驱体的薄膜放进高温管式炉中，在空气气氛下 600°C 退火 6 小时，分解有机掉部分，原位形成 NiFe₂O₄ 纳米颗粒。其中 PS-b-P4VP 的结构式如图 1(a)所示，前驱体与 PS-b-P4VP 络合反应如图 1(b)所示。

PS-b-P4VP 薄膜与 NiFe₂O₄ 纳米颗粒的表面形貌主要是用原子力显微镜(AFM，型号 MFP-3D-BIO，Asylum Research)表征的，工作模式为轻敲模式。对 NiFe₂O₄ 纳米颗粒表面形貌更进一步表征，我们使用了扫描电子显微镜(SEM，型号 SU8010，Hitachi)。纳米颗粒的元素信息是由 X-ray 光电子能谱(XPS，型号 Axis Ultra D1d XPS，Shimadzu Corporation)表征的。纳米颗粒的铁磁性质由振动样品磁强计(VSM，型号 PPMS9，Quantum Design)表征。

3. 结果与分析

双嵌段共聚物 PS-b-P4VP 由均聚物 PS(聚苯乙烯)和均聚物 P4VP(聚 4 乙烯基吡啶)由共价键连接而成，溶剂甲苯对 PS 的溶解性较好，对 P4VP 的溶解性较差。因此，PS-b-P4VP 溶于甲苯时会形成球状的胶束结构(PS 为球壳，P4VP 为球核)[7]。当这种胶束溶液被旋涂到 Si 基片上时，胶束会自组织形成准六角排列的图案。这种结构可以被用作生长纳米颗粒的模板。图 2(a)是与金属前驱体络合后的 PS-b-P4VP 薄膜的 AFM 图像。图 2(b)是关于图 2(a)的粒径统计曲线。可以发现：球形胶束的粒径为单分散性的，平均值为 64.3 nm，相邻纳米颗粒的间距约为 75 nm，而且这些胶束以准六角的方式排列在 Si 片上。因此，PS-b-P4VP 薄膜是生长纳米颗粒的良好模板。

然后将络合有金属前驱体的 PS-b-P4VP 薄膜放进管式炉中，进行高温退火，温度为 600°C，退火时间 6 小时，退火气氛为空气。在这样的温度下，有机部分会被分解掉，无机的金属部分会被留下，并在原位生成金属氧化物纳米颗粒。在一些文献中报道了利用反应离子刻蚀的方法剥离有机物，生长金属或金属氧化物纳米颗粒[10] [11]。但是，反应离子刻蚀的设备很昂贵，工艺过程又过于复杂。本文使用高温热分解的方法代替反应离子刻蚀，不仅降低了成本，同时简化了实验步骤。这是本实验工作的一大优势。

本文使用原子力显微镜分析了 NiFe₂O₄ 纳米颗粒的表面形貌，结果如图 3 所示。图 3(a)是 5 × 5 μm 尺寸的 AFM 高度图。图 3(b)是 2 × 2 μm 尺寸的 AFM 高度图。图 3(c)是高度图的截面曲线。图 3(d)是 AFM 形貌的粒径统计。从图中可以看出：纳米颗粒的高度约为 10 nm，粒径平均值为 56.5 nm，平均颗粒间距约为 75 nm。和退火前的 AFM 形貌作对比，退火后的纳米颗粒基本保持了六角有序的特征。

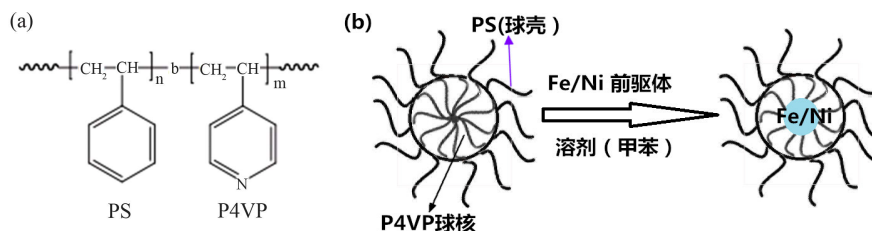


Figure 1. (a) Structure image of poly(styrene-b-4-vinylpyridine) (PS-b-P4VP); (b) Schematic representation of PS-b-P4VP bonding with metal precursor

图 1. (a) PS-b-P4VP 的结构式图片，(b) PS-b-P4VP 与金属前驱体络合反应的示意图

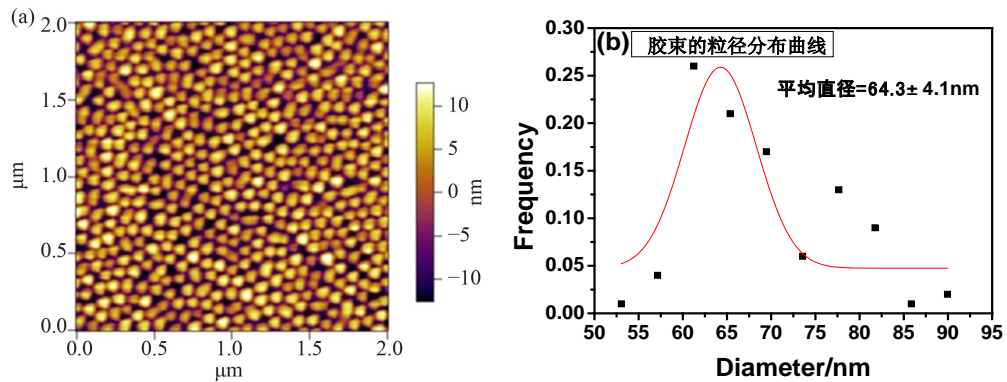


Figure 2. (a) AFM height images of spin coated PS-b-P4VP micelles array bonding with metal precursor; (b) PS-b-P4VP micelles diameter distribution curve
图 2. (a) PS-b-P4VP 与金属前驱体络合后的 AFM 图片, (b) PS-b-P4VP 胶束的粒径统计图

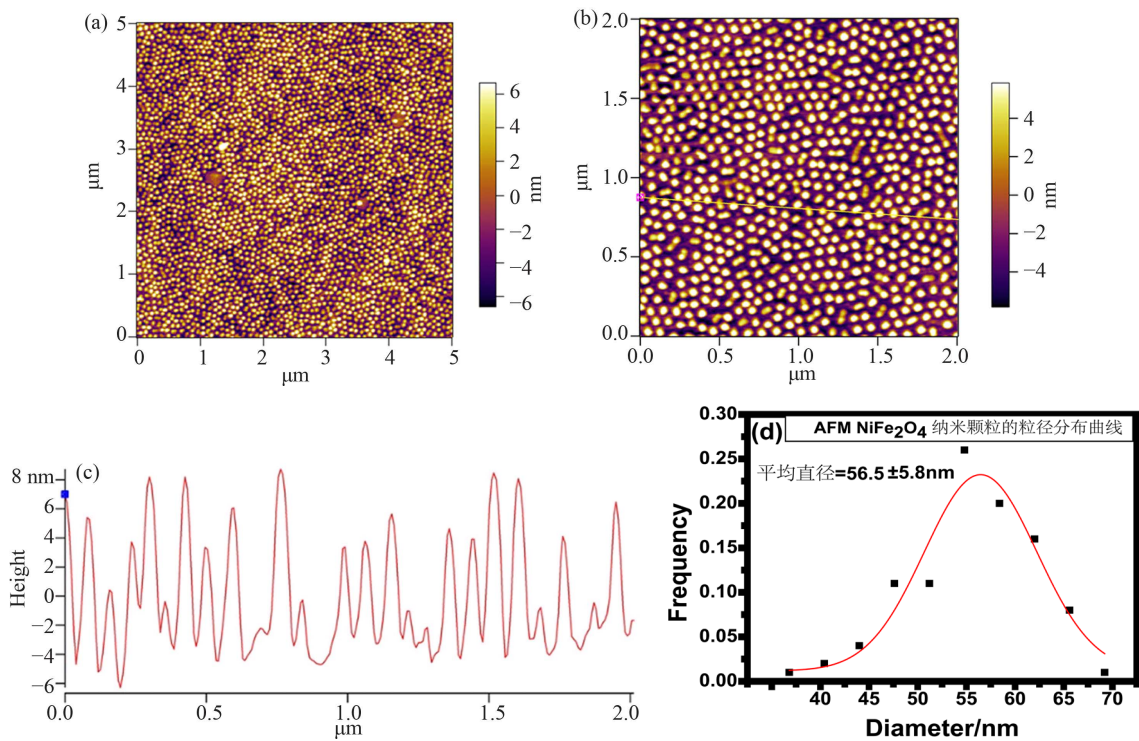


Figure 3. (a) AFM height topography image of NiFe₂O₄ nanoparticles array (5 × 5 μm); (b) AFM height topography image of NiFe₂O₄ nanoparticles array (2 × 2 μm); (c) AFM height profile along the line; (d) NiFe₂O₄ nanoparticles diameter distribution curve
图 3. (a) NiFe₂O₄ 纳米颗粒的 AFM 形貌图, 尺寸 5*5 μm; (b) NiFe₂O₄ 纳米颗粒的 AFM 形貌图, 尺寸 2 × 2 μm; (c) AFM 形貌图的截面曲线; (d) NiFe₂O₄ 纳米颗粒的粒径统计图

为了更进一步的观察表面形貌, 这里使用了扫描电子显微镜 SEM, 结果如图 4 所示。图 4(a)是 20 K 下的 NiFe₂O₄ 纳米颗粒 SEM 形貌, 图 4(b)是 100 K 下的纳米颗粒 SEM 形貌, 图 4(c)是 200 K 下的纳米颗粒 SEM 形貌, 图 4(d)是相应的粒径统计曲线。SEM 的结果分析显示: 颗粒大小为 33.5 nm(AFM 测试中由于针尖效应, 颗粒大小数值偏大), 平均颗粒间距为 75 nm, 这些数据基本与 AFM 的分析结果接近。总体来说, AFM 与 SEM 的图像都显示 NiFe₂O₄ 纳米颗粒以准六角的方式, 离散的分布在 Si 衬底上, 而且有着较高的面密度(130 Gb/inch²)。

关于 NiFe₂O₄ 纳米颗粒的 X-ray 光电子能谱测试, 结果如图 5 所示, 它给出了纳米颗粒的元素组成。图 5(a)是三价铁(Fe³⁺)的特征曲线, 图中两个较高的峰 711.4 eV 和 725.2 eV 分别对应三价铁(Fe³⁺)2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 的特征峰[12] [13]。图 5(b)是二价镍(Ni²⁺)的特征曲线, 图中两个较高的峰 854.9 eV 和 873.3 eV 分别对应二价铁(Ni²⁺)2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 的特征峰[14]。在较高位置的峰则是相应的摇摆卫星峰。由于在元素配比过程中 Ni 和 Fe 的摩尔比为 1:2, 因此可以推断合成的纳米颗粒可能是 NiFe₂O₄。后面的磁性结果可以进一步证明此推断。

本文使用 VSM 对 NiFe₂O₄ 纳米颗粒阵列进行了磁性测试, 在测试过程中, 外加的磁场范围是-20,000 Oe 到 20,000 Oe, 并且对不同温度下的磁性做了对比, 测试温度分别是 300 K、200 K、100 K、50 K。测

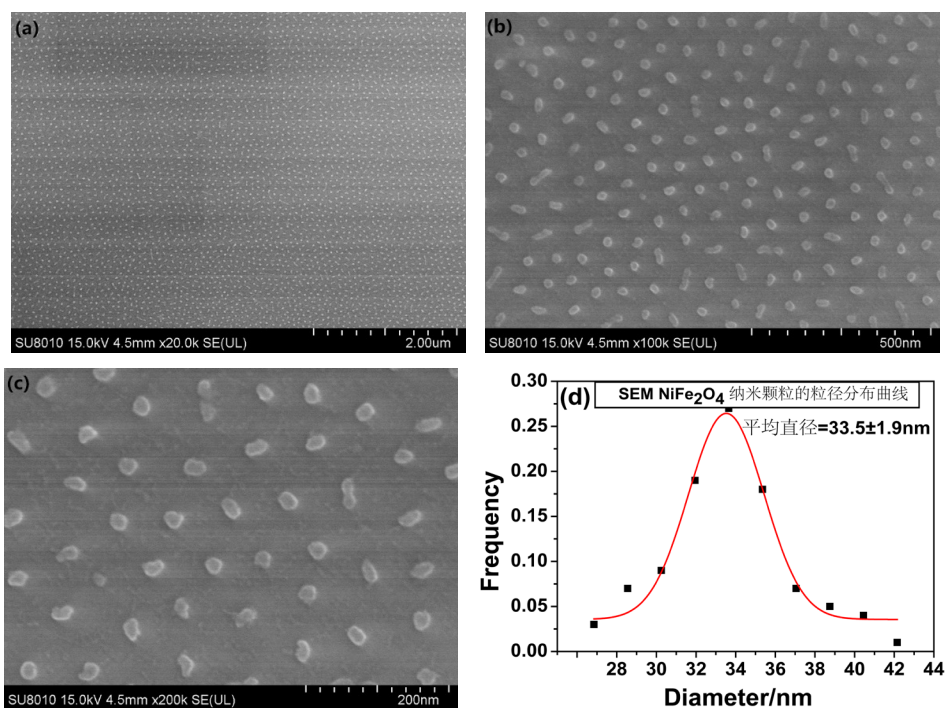


Figure 4. SEM images of NiFe₂O₄ nanoparticles array on silicon substrate with different amplification factor: (a) 20 K; (b) 100 K; (c) 200 K; (d) NiFe₂O₄ nanoparticles diameter distribution curve

图 4. 不同放大倍数的 NiFe₂O₄ 纳米颗粒的 SEM 形貌图: (a)20 K; (b)100 K; (c)200 K; (d) NiFe₂O₄ 纳米颗粒的粒径统计图

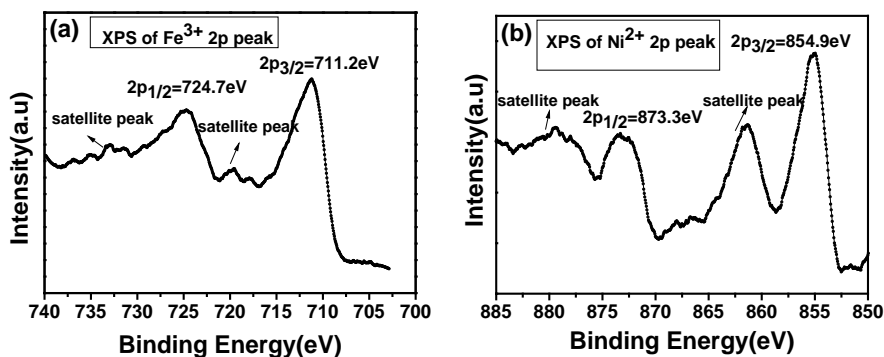


Figure 5. XPS curve of NiFe₂O₄ nanoparticles: (a) XPS curve of Fe³⁺; (b) XPS curve of Ni²⁺

图 5. NiFe₂O₄ 纳米颗粒的 XPS 曲线: (a) Fe³⁺ 的 XPS 曲线, (b) Ni²⁺ 的 XPS 曲线

试结果如图 6 所示：图 6 是 NiFe₂O₄ 纳米颗粒阵列的磁滞回线(图 a 是 -20,000 Oe 到 20,000 Oe 范围内的 M-H 曲线(见插图)，图 b 是 -1000 Oe 到 1000 Oe 范围内的放大图)。从图 6(a)可以得出 NiFe₂O₄ 纳米颗粒阵列的饱和磁化强度约为 225 emu/cm³。进一步的计算可得到一个分子内的波尔磁子约为 1.76 U_B，这和理论值 2 U_B 比较接近，在可接受的误差范围内，而且这个数值和许多文献的报到的非常接近[15] [16]。因此磁矩的计算可进一步证明：实验中得到的 Ni、Fe 氧化物确实是 NiFe₂O₄。从图 6(b)可以看出纳米颗粒的剩余磁化强度和矫顽场都随着温度的降低而增大。室温时的剩余磁化强度和矫顽场分别约为 25 emu/cm³ 和 100 Oe。低温时的剩余磁化强度和矫顽场增加到 50 emu/cm³ 和 300 Oe 左右。这应该这是由于低温增强磁有序性所致[15]。综上所述，10 nm 高、33.5 nm 直径的 NiFe₂O₄ 纳米颗粒从 50 K 到 300 K 温度范围内都保持了不错的软磁特性。因此，这种离散的铁磁性纳米颗粒阵列，在阵列在微波器件中具有潜在的应用价值。

4. 总结

本文中，我们首先研究了嵌段共聚物 PS-b-P4VP 在甲苯溶液中的自组装特性，并获得了准六角有序的 PS-b-P4VP 球形胶束模板。其次，利用原位合成的方法，将金属前驱体络合到 PS-b-P4VP 胶束上，再将溶液旋涂到硅基片上得到 PS-b-P4VP 薄膜。最后，对 PS-b-P4VP 薄膜进行高温退火，得到 NiFe₂O₄ 纳米颗粒。我们对纳米颗粒的进行了多方面的测试：AFM 与 SEM 图像显示了 NiFe₂O₄ 纳米颗粒在 Si 片上离散的，准六角分布规律；XPS 曲线给出了纳米颗粒的元素组成，并证实了纳米颗粒为 NiFe₂O₄；最后由 VSM 测试得到的磁滞回线不仅证明了 NiFe₂O₄ 纳米颗粒的铁磁性，而且进一步确认了纳米颗粒的成分。总体来说，我们使用嵌段共聚物自组织的方法合成了 NiFe₂O₄ 纳米颗粒阵列。该过程具有工艺简单、经济廉价等优点，在微波电子器件领域具有潜在的应用价值。

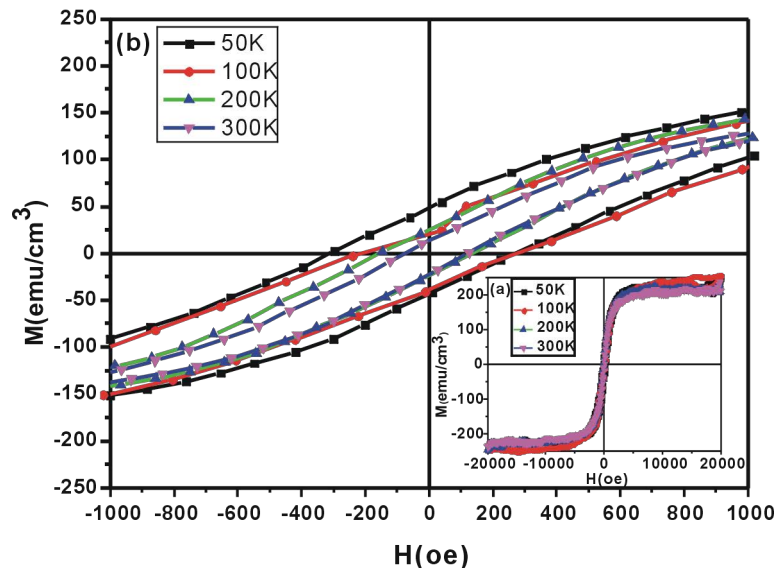


Figure 6. M-H curves of NiFe₂O₄ nanoparticles array at different temperature (50 K, 100 K, 200 K, 300 K): (a) M-H curves with field from -20,000 Oe to 20,000 Oe as shown as an inset of fig 6(b), (b) local amplifying picture with field from -1000 Oe to 1000 Oe

图 6. NiFe₂O₄ 纳米颗粒在不同温度下的磁滞回线(50 K, 100 K, 200 K, 300 K): (a) 磁场范围为 -20,000 Oe 到 20,000 Oe 的磁滞回线(见插图)，(b) 磁场范围为 -1000 Oe 到 1000 Oe 的磁滞回线

致 谢

本论文感谢国家自然科学基金项目(11004145, 11274237, 51228201, 51202153); 教育部基金(20123201120028)项目; 江苏省自然科学基金面上项目(SBK201021263)资助的课题。

参考文献 (References)

- [1] Wei, L.L., Pooi, S.L., Anup, L., Yeng, M.L., Tupei, C., Sam, Z., Ananth, D. and Subodh, G.M. (2008) Non-volatile organic memory applications enabled by in situ synthesis of gold nanoparticles in a self-assembled block copolymer. *Advanced Materials*, **20**, 2325-2331.
- [2] Jih, J.W., Ya, L.L., Hsuen, H.C. and Daniel, K.P.W. (2006) Growth and magnetic properties of oriented α -Fe₂O₃ nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B Letters*, **110**, 18108-18111.
- [3] Dong, O.S., Duck, H.L., Hyoun, S.M., Seong, J.J., Ju, Y.K., Jeong, H.M., Heesook, C., Soojin, P. and Sang, O.K. (2011) Sub-nanometer level size tuning of a monodisperse nanoparticle array via block copolymer lithography. *Advanced Functional Materials*, **21**, 250-254.
- [4] Thomas, S., Hannah, L., Marzia, M., Miriam, V.F.M., Lorena, R.P. and Giuseppe, B. (2008) Block copolymer nanostructures. *Nanotoday*, **3**, 3-4.
- [5] Rachel, A.S. (2005) Patterning with block copolymer thin films. *Materials Science and Engineering*, **48**, 191-226.
- [6] Lixin, S., Yeng, M.L., Chris, B. and Puat, W.T. (2007) One-step synthesis of titania nanoparticles from PS-P4VP diblock copolymer solution. *Nanotechnology*, **18**, Article ID: 135605.
- [7] Soojin, P., Jia, Y.W., Bokyung, K., Wei, C. and Thomas, P.R. (2007) Solvent-induced transition from micelles in solution to cylindrical microdomains in diblock copolymer thin films. *Macromolecules*, **40**, 9059-9063.
- [8] Peter, A.M., Soojin, P., Sibel, E.Y., Dong, H.L., Ozgur, Y., Mark, T.T., Thomas, P.R. and Marc, A. (2009) Block-copolymer-based plasmonic nanostructures. *ASCNANO*, **3**, 3987-3992.
- [9] Youngsuk, K., Hee, H., Yunseok, K., Woo, L., Marin, A., Sunggi, B. and Jin, K.K. (2010) Ultrahigh density array of epitaxial ferroelectric nanoislands on conducting substrates. *Nano Letters*, **10**, 2141-2146.
- [10] Linda, Y.L.W., Leng, B., He, W., Bisht, A. and Wong, C.C. (2013) Metal-polymer nanocomposite films with ordered vertically-aligned metal cylinders for optical application. *International Nanoelectronics Conference*, **5**, 393-396.
- [11] Yunxia, H., Dian, C., Soojin, P., Todd, E. and Thomas, P.R. (2010) Guided assemblies of ferritin nanocages: Highly ordered arrays of monodisperse nanoscopic elements. *Advanced Materials*, **22**, 2583-2587.
- [12] Jerome, L., Geoffrey, I.N.W., John, K., James, B.M. and David, R.G.M. (2011) Nucleation and growth of Fe nanoparticles in SiO₂: A TEM, XPS, and Fe L-edge XANES investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 20978-20985.
- [13] Hosik, P., Perla, A., Marc, A.D., Ashok, M., Heechul, C. and Nosang, V.M. (2008) Electrodeposition of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, **139**, 208-212.
- [14] Pilar, P., Valentin, N., Khalid, N., Munetaka, O., Mohammed, A.L. and Raquel, D. (2012) XPS study of silver, nickel and bimetallic silver-nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth. *Applied Surface Science*, **258**, 8807-8813.
- [15] Duque, J.G.S., Souza, E.A., Meneses, C.T. and Kubot, L. (2007) Magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles produced by a new chemical method. *Physica B*, **398**, 287-290.
- [16] Vladimir, S., Ingo, B., Armin, F., Paul, H., Frank, K., Dirk, M., Fred, J.L., Stewart, J.C. and Klaus, D.B. (2007) Nanocrystalline nickel ferrite, NiFe₂O₄: Mechanosynthesis, nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement, and magnetic behavior. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 5026-5033.