

两步电沉积法制备单晶 Au 纳米线阵列

向娟¹, 田景华¹, 倪子绵², 黄陟峰¹, 刘波¹, 田中群^{*1}(厦门大学化学系¹, 厦门大学分析测试中心², 福建 厦门 361005)

摘要: 以多孔阳极氧化铝为模板, 采用两步交流电脉冲沉积法制备具有单晶结构的有序金纳米线阵列. 实验表明: 在氧化铝模板中由交流电沉积制备的金属纳米线, 其成核电压直接影响模板内纳米线的填充率, 而生长电压则控制纳米线的结构和形貌均一性. 在最佳沉积条件下得到的金纳米线阵列, 其填充率高达 95%, 且具有单晶结构.

关键词: 氧化铝模板; 交流电沉积; 成核电压; 生长电压; 金纳米线阵列

中图分类号: O 646

文献标识码: A

纳米科技领域中, 金属纳米线由于其在超大集成电路、光导纤维、微电子学、光致发光、微电极束^[1]、单电子器件^[2]、化学传感器、催化^[3]等领域的潜在应用前景而日益受到研究者的重视. 近几年来, 用化学和物理方法制备和组装各种高度有序的纳米线阵列已经成为学术界的研究热点之一. 其中, 阳极氧化铝模板法因具有制备成本低、工艺简单、孔洞分布均匀、密度大、尺寸分布狭窄、孔径参数容易调控等优点而备受关注. 到目前为止, 以多孔氧化铝为模板, 采用直流或交流电沉积方法已制备出多种具有多晶或单晶结构的金属及半导体纳米线, 如 Au^[4]、Ag^[5]、Pb^[6]、Si^[7]等. 但是, 简单的模板电沉积方法很难得到高填充率的纳米线阵列, 且其形貌均一性和晶体结构一致性均较差, 这将给纳米线阵列的应用带来困难. 例如, 欲以纳米线阵列作为新型的 SERS 活性基底, 则要求该纳米线阵列应当具有较高的填充率和高度的有序性以及结构确定的单晶纳米线阵列, 才能便于研究. 对此, 研究者们曾经采用了多种复杂的电势调制手段, 诸如脉冲电沉积^[8]、高频调制电沉积^[9]等等. 本文以多孔氧化铝为模板, 采用简单的两步交流电沉积法制备具有单晶结构和高填充率的金纳米线阵列, 初步探讨了交流沉积电压对纳米线形貌、晶体结构及其填充率的影响.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

WYJ-45A 型晶体管稳压电源(天津市无线电元件三厂), HS-4 精密恒温浴槽(成都仪器厂), 220V, 50 Hz 交流电源(厦门整流器厂), LabRam 型共焦显微拉曼系统(法国 Dilor 公

收稿日期: 2003-09-24

* 通讯联系人, Tel: (86-592) 2181906, E-mail: zqtian@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(20021002), 973 项目(2001CB610506)资助

转载

司), LEO1530 场发射扫描电子显微镜(德国 LEO 公司), JEM-100CXII 型透射电子显微镜(日本电子株式会社). 所用化学试剂均为分析纯, 溶液用三次蒸馏水配制.

1.2 多孔氧化铝模板的制备

纯度为 99.99% 的金属铝, 经除油、去氧化层、电化学抛光等预处理^[10], 然后在 40V 的直流电压下, 于 0.3 mol/L $H_2C_2O_4$ 溶液中氧化 1 h, 对电极为 Pt 片, 氧化温度 20 . 以下试验所用的氧化铝模板均是在此条件下制得的.

1.3 金纳米线在多孔氧化铝中的沉积和表征

电化学沉积采用双电极体系, 工作电极为氧化铝模板, 对电极为尺寸与工作电极等大的 Pt 片. 电沉积液为 10.0 mmol/L $HAuCl_4 + 0.1$ mol/L H_2SO_4 . 交流电频率为 50Hz. 采用两步交流电脉冲沉积法沉积金纳米线. 实验在室温下进行, 步骤如下: 先对工作电极施加一个较大的交流电脉冲(成核电压), 使纳米孔道底部形成金核, 然后, 将电压有效值降低(生长电压)以利纳米线持续生长.

模板的溶解采用 1.25 mol/L NaOH 溶液, 经离心分离得到离散的金纳米线, 用 TEM 进行表征. 将模板的正面用指甲油封住, 浸泡在饱和的 $HgCl_2$ 溶液中, 通过汞齐化作用使铝层与阻挡层和多孔层剥离, 然后用 5% H_3PO_4 溶解模板背面至纳米线露出模板, 再由 SEM 表征.

2 结果与讨论

图 1 是在不同成核电压下沉积制备的 Au 纳米线于氧化铝模板底部截面的 SEM 图. 从图中可明显看出, 较高的成核电压有利于提高纳米线的填充率. 这是因为高电压脉冲在增加成核数量的同时降低了成核尺寸, 从而提高了金核在纳米孔道内的填充率. 实验表明, 控制成核电压为 20 V 可以使模板内纳米线的填充率达到 95% 以上.

图 2 是在不同生长电位下沉积制备的 Au 纳米线的 TEM 图, 图中的插图为单根金纳米线

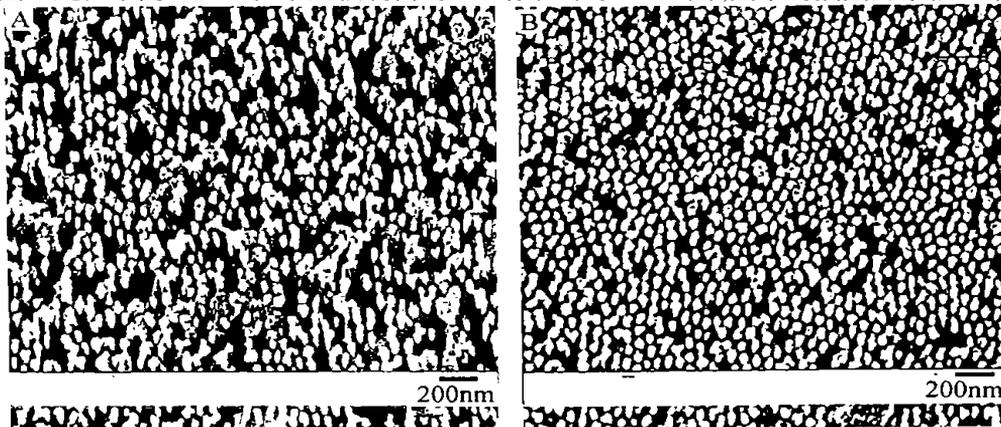


图 1 不同成核电压下 Au 纳米线在模板底部截面的 SEM 图

Fig. 1 SEM bottom view of AAO template with Au nanowires at the different initial high voltages

E_2 (growth voltage) 10 V; t_2 (deposition time on growth voltage), 1 h; t_1 (deposition time on initial high voltage), 30 s, E_1 (initial high voltages): A) 15 V, B) 20 V

的电子衍射花纹.从图 2 即可看出,生长电压直接影响着金纳米线形貌的均一性和晶体结构.当生长电压为 6V 时,可制得长度约 $1\mu\text{m}$ 的 Au 纳米线,但同时存在大量的 Au 纳米粒子和短棒,均一性较差(图 2A),电子衍射结果显示纳米线全是多晶结构.若提高生长电压至 9V,则电沉积过程中模板表面将有极少量小气泡冒出,制得的纳米线大部分是长度小于 $1.5\mu\text{m}$,其均一性明显提高(图 2B),电子衍射结果也显示出该纳米线具有一定程度的单晶结构.如进一步将生长电压提高至 11V,则沉积过程中模板表面有大量气泡冒出,此时制得的纳米线的长度分布明显变宽,均一性降低(图 2C),其晶体结构也再次呈现出多晶结构.作者认为,在不同的生长电压下导致纳米线长度和均一性的这种差别主要乃是模板孔道内析氢程度之不同而引起的.原因即在氧化铝模板的孔洞是纳米级,而孔深是微米级,在这样细而长的通道内,物质传输是十分困难的.沉积过程中,电解质在具有纳米级半径的模板孔道中的扩散补充是控制纳米线长度的重要因素.通过控制生长电压,使得在纳米线生长同时伴随一定程度的析氢,氢气自孔洞内析出的同时也可以促进孔道内外的物质交换,从而实现纳米微孔内快速的物质传输.当然,如果生长电压过高,孔道内过于猛烈的析氢必然会破坏沉积过程的连续性,阻碍纳米线的生长.实验表明,适合金纳米线持续沉积的最佳生长电压为 10V.

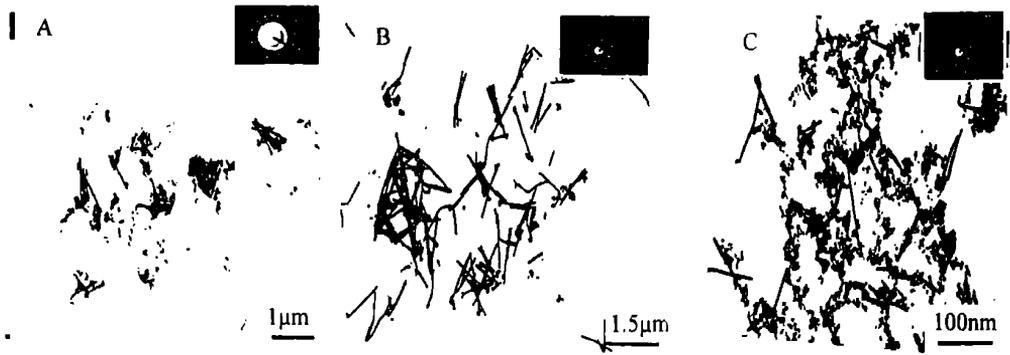


图 2 不同生长电位下 Au 纳米线的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of Au nanowires at different growth potentials $E_1 = 20\text{ V}$, $t_1 = 30\text{ s}$, $t_2 = 1\text{ h}$,

E_2 : A) 6V, B) 9V, C) 11V

图 3 为在上述实验确定的最佳沉积条件下制备得到的 Au 纳米线的 SEM 和 TEM 图.从 SEM 图中可以看到,金纳米线在模板中达到 95% 以上的高填充率;TEM 图表明,金纳米线具有很好的形貌均一性;其电子衍射结果更是显示出金纳米线具有完整的(111)单晶结构.因此,采用简单的两步交流电脉冲沉积法,可以制备出单晶结构、形貌均一并且高产率的 Au 纳米线.

3 结 论

本文以多孔阳极氧化铝为模板,采用两步交流电脉冲沉积制备具有单晶结构的有序金纳米线阵列.初步研究了氧化铝模板中交流电沉积制备金属纳米线的机理,发现成核电压直接影响模板内纳米线的填充率,而生长电压控制纳米线的结构和形貌均一性.确定了本文所用模板

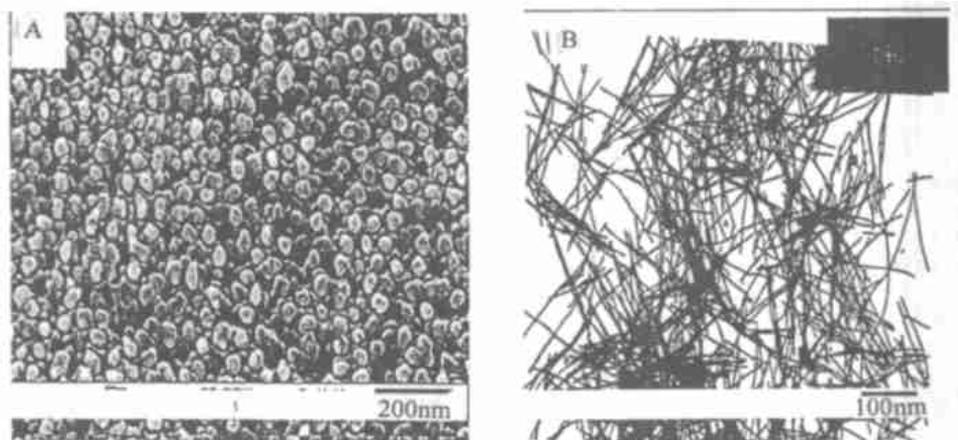


图 3 最佳沉积条件下制备的 Au 纳米线的 SEM 和 TEM 图

Fig. 2 SEM bottom view and TEM image of Au nanowires at the optimum potentials

A) SEM bottom view, B) TEM image, the inset is the SAED of a single Au nanowire

$E_1 = 20 \text{ V}$, $t_1 = 30 \text{ s}$, $E_2 = 10 \text{ V}$, $t_2 = 1 \text{ h}$

的最佳沉积条件是成核电压 20 V, 生长电压 10 V. 还应指出, 对于在不同条件下制备的模板和沉积不同的金属或半导体, 其最佳的成核电压和生长电压必然有所不同.

Template Synthesis of Highly Ordered Monocrystalline Metal Nanowire Arrays by a Two-step AC Electrodeposition

XIANG Juan¹, TIAN Jing-hua¹, NI Zi-mian²,
HUANG Zhi-feng¹, LIU Bo¹, TIAN Zhong-qun^{*1}
(*Department of Chemistry*¹, *Center for Analysis and Test*²,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The monocrystalline metal nanowire arrays were prepared by using a two-step AC electrodeposition in porous anodic aluminum oxide (AAO) template. The growth mechanism of nanowires was discussed. As a result, it has been found that the second voltage pulse has a considerable effect on the pore-filling ratio, the uniformity and the crystal structure, whereas the initial voltage pulse affects only the pore-filling ratio. Using the two-step AC electrodeposition, a highly ordered monocrystalline metal nanowire arrays with a pore-filling ratio above 95% can be easily obtained.

Key words : Porous anodic aluminum oxide template , AC electrodeposition , Nanowire array , Pore-filling ratio , Crystal structure

References :

- [1] Vinod P Menon , Charles R Martin. Fabrication and Evaluation of Nanoelectrode Ensembles[J]. Anal. Chem. ,1995 , 67 : 1 920 ~ 1 928.
- [2] Routkevitch D , Tager A A , Haruyama J et al. Nonlithographic nano-wire arrays: fabrication , physics , and device applications[J]. IEEE Transations on Electron Devices. ,1996 , 43(10) : 1 646 ~ 1 658.
- [3] Heller A , Aspnes D E , Porter J D. Transparent metals preparation and characterization of light-transmitting platinum films[J]. Phys. Chem. ,1985 , 89 :4 444 ~ 4 452.
- [4] Wang Z , Su Y K , Li H L. AFM study of gold nanowire array electrodeposited within anodic aluminum oxide template[J]. Applied Physics A-Materials Science & Processing ,2002 , 74 (4) : 563 ~ 565.
- [5] Sauer G , Brehm G , Schneider S. Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays[J]. J. Appl. Phys. , 2002 , 91(5) : 3 243 ~ 3 247.
- [6] Pang Y T , Meng G W , Zhang L D .et al. Arrays of ordered Pb nanowires with different diameters in different areas embedded in one piece of anodic alumina membrane[J]. J. Phys. :Condens. Mater. , 2002 , 14 (45) : 11 729 ~ 11 736.
- [7] Li M K , Lu M , Wang C W , et al. Preparation of well-aligned carbon nanotubes/ silicon nanowires core-sheath composite structure arrays in porous anodic aluminum oxide templates. Science in China Series B-Chemistry . 2002 ,45 :435 ~ 444.
- [8] Nielsch K , Muller F , Li A P , et al. Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition[J]. Adv. Mater. , 2002 , 12 : 582 ~ 586.
- [9] Yin A J , Li J , Jiang W , et al. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition [J]. Appl. Phys. Lett. , 79 , (2001) 1 039 ~ 1 041.
- [10] Xu Y F (徐云峰). Ordered metal nanowire arrays fabricated by AAO template method and its study as SERS active substrate[D]. Xiamen: Xiamen University, 2002.