

Preparation and Characterization of Cu Ordered Nanowire Arrays

Yu-hua Wang¹, Zhen-xing Song²

¹College of materials science and engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Hebei, Shijiazhuang, 050043, China

²Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China
wyh529@yahoo.com.cn

Abstract: Ordered Cu nanowires arrays were fabricated into the nanochannels of AAO templates using a direct-current method. The nanowires were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive spectra (EDS), transmission electron microscopy (TEM). The TEM images show that: Cu nanowires are uniform and smooth, and the diameter of the Cu nanowire is about 80 nm, which correspond to the pore sizes of the templates used. The SEM images show that the Cu nanowires are abundant and well-ordered in large-area, and up to 5 μm in length. The data of X-ray diffraction indicate that the Cu nanowire have face-centered-cubic (fcc) structure.

Keywords: anodic alumina template; Cu; nanowire arrays

Cu 纳米线阵列的制备与表征

王育华¹, 宋振兴²

¹石家庄铁道大学 材料科学与工程学院 高分子材料与化学系, 河北 石家庄 050043

²天津大学 化工学院 应用化学系, 天津 300072

wyh529@yahoo.com.cn

摘 要: 以多孔阳极氧化铝 (AAO) 为模板, 利用电沉积方法在氧化铝模板的孔道内中沉积了金属Cu, 得到了纳米线阵列。用x射线衍射光谱 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱 (EDS)、透射电子显微镜 (TEM) 等检测手段对纳米线进行了测试。结果表明: Cu纳米线阵列排列整齐, Cu纳米线单体表面光滑平整, 直径约为80 nm, 长度可达5 μm ; 纳米线具有Cu的面心立方 (fcc) 结构。

关键词: 氧化铝模板; Cu; 纳米线阵列

1 引言

纳米线是材料科学中的热门之一, 受到人们普遍的关注。纳米线由于其组成物质及制备工艺的不同, 而具有不同的磁性能、光电性能、催化性能。铜纳米线具有良好的导电性能, 主要在微电子领域中充当互连导线和传感器, 而随着芯片技术的发展, 对铜纳米线的需求将越来越大, 对铜纳米线的研究也会进行地更加深入。铜纳米线的制备方法主要有聚合法、化学气相沉积法、激光沉积法、蒸发冷凝法、电沉积法等。其中电沉积方法因具有简便、可大规模制备等特点而成为制备金属纳米线的最有效方法^[1-3]。利用电沉积方法制备铜纳米线一般需要模板, 目前应用的模板主要

有多孔氧化铝、分子筛、聚合物模板、金属模板、液晶模板等^[4-5]。在众多的模板中, 多孔氧化铝是最常用的制备有序纳米结构的模板^[6-7]。其最大优点是孔径、孔道长度可以通过改变形成氧化铝过程中的电压、溶液浓度、溶液组成和时间等各种电化学参数来加以调整, 非常适宜大规模制备。综上所述, 以氧化铝为模板直流电沉积铜纳米线的研究对纳米线的工业化生产及应用具有重要指导意义。然而, 目前国内对电沉积铜纳米线研究得还很少, 亟待进一步深入研究。

本文以贯通氧化铝作为模板, 利用直流电沉积方法, 通过将铜离子在模板的纳米孔道内还原, 成功制得了铜纳米线阵列, 并用XRD、SEM、EDS、TEM等

检测手段对其形貌、组成、结构进行测试。

2 实验

2.1 铜纳米线的制备

制备模板使用经典的二次氧化法制取AAO^[8]：首先，将已退火后的铝(99.99%)片用丙酮和酒精除脂，并用蒸馏水洗后，放入 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸溶液中进行第一次阳极氧化，电压为40V，时间3h。然后，在硫酸和重铬酸钾的混合液中浸泡6小时，以去除第一步阳极氧化产生的有序性相对较差的氧化铝层。第二次阳极氧化采用与第一步相同的工艺条件，氧化时间为6小时。两步阳极氧化后，可制得具有高度有序孔洞结构的氧化铝模板。最后，在5%的草酸溶液除去氧化铝模板的阻挡层，得到了贯通的有序模板。在制得的贯通AAO模板背面溅射金层，用环氧树脂封闭制成AAO电极。

采用上海辰华公司CHI660B电化学工作站控制沉积电位以得到纳米线阵列，研究电极为制备好的AAO电极，辅助电极为钉钛网，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。AAO电极在 $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ ， $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 的溶液中以 $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 进行电沉积，沉积前进行超声处理使得溶液完全进入孔内。

2.2 铜纳米线的表征

利用扫描电子显微镜(SEM, TESCAN 5130SB)对多层纳米线阵列的形貌进行观察并用OXFORD公司ISIS300型射线能谱仪对样品成分进行分析。采用透射电子显微镜(TEM, JEOL1000)对单根多层纳米线结构进行表征。X射线衍射(XRD, RigakuD/max2500v/pc)用来表征样品结构。

3 结果与讨论

3.1 AAO模板的表征

图1与图2分别为所得多孔阳极氧化铝模板正面和剖面的扫描电子显微镜照片。由图1可知，多孔阳极氧化铝模板上的蜂窝状纳米孔大小一致、排列有序，孔

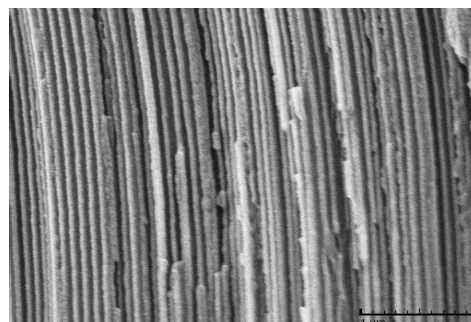
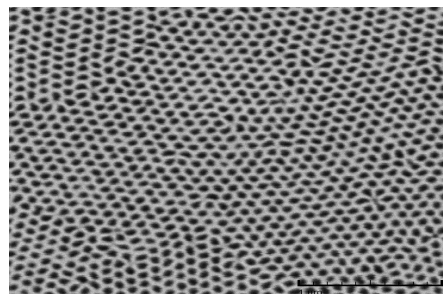


Figure 1. SEM image of AAO

Figure 2. Image of AAO cross-section

图1 AAO正面的SEM照片

图2 AAO剖面的SEM照片

径约为80 nm，孔间距约为100 nm。由图2可知，模板上的纳米孔的孔壁光滑，孔道间不存在交叉。

3.2 电沉积铜的阴极极化曲线

图3是电沉积铜的阴极极化曲线。由图可知，阴极过程的扫描范围从0.2V(vs.SCE)到-0.05V(vs.SCE)，当电位从0.2V扫描到-0.02V时电流随电位的负向移动缓慢增加，而当电位达到-0.02V时电流开始急剧上升。以上现象说明铜离子在0.2V到-0.05V的电位范围内发生还原反应，而当电位负于-0.05V时析氢将伴随着铜离子的沉积而产生。

阴极还原过程同所有的电极过程一样，阴极过电位是电沉积过程进行的动力，但由于后续步骤出现相变的电结晶过程，在一定的阴极过电位下，只有达到使新生成的晶核能够稳定存在的临界尺寸时，电结晶过程才能稳定进行，如果达不到这种临界尺寸，新生

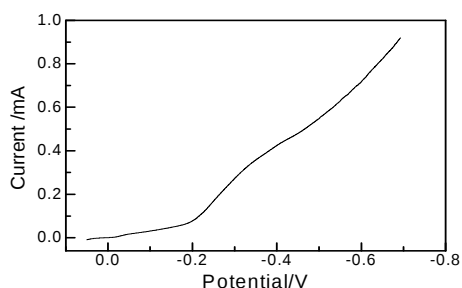


Figure 3 Cathode polarization curve of Cu

图3 电沉积铜的阴极极化曲线

成的晶核随即重新溶解，所以阴极过电位对金属析出和金属电结晶有重要影响，沉积电位的选择是电沉积的决定因素。电沉积铜纳米线也是阴极还原过程，不同的是需要一个具有贯穿孔洞的模板，而且在使用之前需要对模板进行导电处理，然后将模板放入镀液中进行电沉积。由于模板易碎，电沉积时的过电位不应太大，否则会因为析氢而破坏模板而不能沉积出纳米线。综上所述，选择沉积电位既要使金属尽可能快的沉积出来又要使析出的氢气不足以破坏模板，所以本论文选择0V(vs. SCE)为沉积电位进行电沉积，沉积时间为1小时。

3.3 SEM分析

将孔道内已经电沉积了Cu的AAO电极用 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液溶去模板，于是原本由AAO支撑的Cu纳米线失去束缚，从而以单分散状态直立于模板背面溅射的金层之上，其扫描电子显微镜照片见图4。由图可知，Cu纳米线阵列整齐、长度一致、分布均匀。

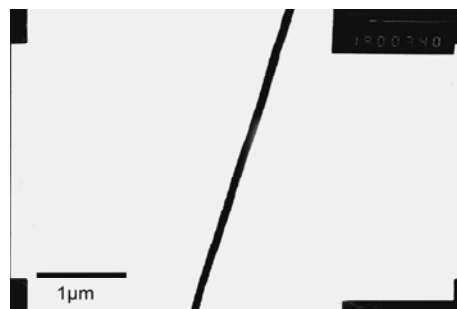
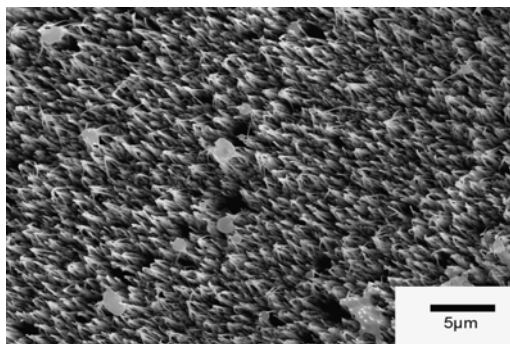


Figure 4. SEM image of Cu nanowire arrays

Figure 5. TEM image of Cu nanowire arrays

图4 Cu纳米线阵列的SEM照片

图5 Cu纳米线阵列的TEM照片

3.4 TEM分析

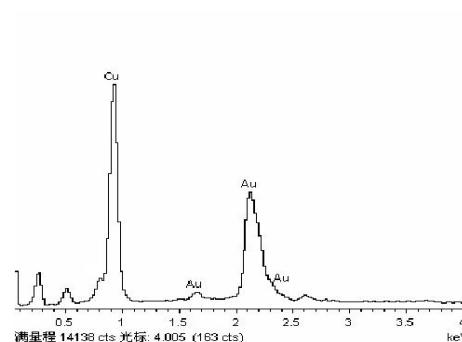
经过NaOH溶液溶解掉氧化铝后的纳米线阵列，在超声条件下分散在无水乙醇中，其透射电子显微镜照片见图5所示。由图可知，铜纳米线直径均一，约为80nm，其数值与模板孔径相对应；纳米线的表面光滑，线体笔直，长度在5 μm以上。

3.5 EDX分析

为考察纳米线的成分，利用能谱仪对样品进行测试，结果见图6。图6中Cu的特征峰很明显，同时伴有Au的特征峰，说明纳米线是由Cu组成的，而少量的Au是由于电沉积前在AAO底层喷金所引起的。

3.6 XRD分析

图7为Cu单金属纳米线阵列的X射线衍射图谱，由图所知，在 2θ 分别为 50.94° ， 59.23° ， 88.66° 处出现Cu的特征衍射峰，应用布拉格方程计算出晶面间距 d ，并



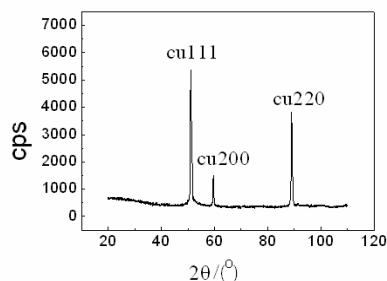


Figure 6. Energy dispersive spectra of nanowire arrays

Figure 7. XRD pattern of Cu nanowire arrays

图6 纳米线阵列的能谱分析图

图7 Cu纳米线阵列的XRD图谱

与标准卡片对比可知衍射峰分别对应 $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ 晶面, 晶型为面心立方 (fcc) 结构。

4 结论

以多孔氧化铝为模板, 利用直流电沉积方法制备了Cu纳米线阵列。SEM和TEM表明Cu纳米线整齐、长度一致、分布均匀。纳米线表面光滑, 直径约为80 nm, 长度可达5 μm 以上。XRD表明合Cu成的纳米线具有面心立方晶体结构。研究表明以多孔氧化铝为模板, 利

用直流电沉积制备Cu纳米线是一种简捷、有效、利于大规模制备的方法。

References (参考文献)

- [1] K.Nielsch, R.B.Wehrspohn, J.Barthel, J. Kirschner, U.Gosele, S.F Fischer and H. Kronmüller. Hexagonally Ordered 100 nm Period Nickel Nanowire Arrays [J]. Applied Physical Letter, 2001, 79(9): 1360-1362.
- [2] Shihui Ge, Xiao Ma, Chao Li and Wei Li. Fabrication of Electrodeposited Co Nanowire Arrays with Perpendicular Anisotropy [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 226(2): 1867-1869.
- [3] G.Sauer, G.Brehm, S.Schneider, K.Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Choi, H.Hofmeister and U.Gosele. Highly Ordered Monocrystalline Silver Nanowire Arrays [J]. Applied Physics, 2002, 91(5): 3243-3247.
- [4] Y.Peng, T.Shen, B.Ashworth, X.G. Zhao, C.A.Faunce and Y.W.Liu. Magneto-optical Characteristics of Magnetic Nanowire Arrays in Anodic Aluminum Oxide Templates [J]. Applied Physical Letter, 2003, 82(2): 362-364.
- [5] Guini Shao, Xingtang Zhan, Bing Liu, Yabin Huang and Zuliang du. Synthesis of One-dimension Nanosized Gold Materials by Sol-gel Template Method [J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26(1): 44-46.
- [6] Qiang Wu, Zheng Hu, Xizhang Wang, Yong Yang and Yi Chen. Porous Alumina Template in Preparation of One-dimensional Novel Nanomaterials [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2002, 18(7): 647-653.
- [7] Yuan Cao, Changyuan Tao, Jun Du and Binghui Zhang. Progress of Studies on Nanometer Array Prepared by Using Template Method [J]. Chemical Research and Application, 2006, 18(1): 1-4.
- [8] H.Masuda, K.Fukuda. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina [J]. Science, 1995, 268(5216): 1466-1468.
王育华E-mail: wyh529@yahoo.com.cn