

# 云母模板中 Cu 纳米线的制备及其光学性质研究\*

莫 丹<sup>1)†</sup> 刘 杰<sup>1)</sup> 段敬来<sup>1)‡</sup> 姚会军<sup>1)‡</sup> 侯明东<sup>1)</sup>  
孙友梅<sup>1)</sup> 陈艳峰<sup>1)‡</sup> 薛智浩<sup>1)‡</sup> 张 苓<sup>1)</sup>

1) 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2008 年 3 月 15 日收到, 2008 年 9 月 23 日收到修改稿)

利用快重离子辐照的单晶白云母片产生潜径迹, 蚀刻得到直径在 30—180 nm 纳米孔道. 孔道形状依赖于蚀刻时间, 蚀刻时间短得到圆柱形孔道, 蚀刻时间长得到菱柱形孔道. 从而在云母模板孔道中电化学沉积得到不同直径和形状的 Cu 纳米线. 通过紫外可见光谱分析, 发现铜纳米线的尺寸和形状影响其光学性质. 直径小于 60 nm 的近似为圆柱状 Cu 纳米线有一个明显的表面等离子体共振峰和一个微弱的次峰. 随着直径增加, 菱柱状的 Cu 纳米线主峰有明显的红移, 次峰逐渐增强. 同时利用扫描电子显微镜、X 射线衍射对 Cu 纳米线的形貌和晶体结构特征进行了表征.

关键词: Cu 纳米线, 电化学沉积, 光学性质, 云母模板

PACC: 6146, 7840K

## 1. 引 言

金属纳米颗粒内部自由电子按其固有频率作协同振荡, 电子运动可与一定波长的光作用发生共振, 从而出现金属颗粒的表面等离子体共振现象. 人们发现金属颗粒的表面等离子体共振除了与金属颗粒的尺寸大小有关, 很大程度还与颗粒的大小、形状以及周围介质的介电性质等有关<sup>[1]</sup>. 其中形状的对称性对纳米金属颗粒表面等离子体共振性质的影响最为明显. 理论预测的结果表明金属颗粒形状的对称性越高, 其表面等离子体共振产生的光谱就越简单. 例如直径 20—50 nm 的球形银纳米颗粒只有一个共振峰, 立方颗粒有两个共振峰, 而三角形的纳米颗粒至少有三个共振峰<sup>[2]</sup>. 在纳米颗粒的光学性质得到了广泛的研究后, 人们逐渐开始关注金属纳米线的光学性质<sup>[3—5]</sup>, 它在非线性光学、表面增强拉曼散射、等离子体共振等方面有着重要的应用价值<sup>[6—8]</sup>.

模板法是制备纳米线比较常见的方法, 主要的模板有氧化铝模板<sup>[9]</sup>、多孔硅模板<sup>[10]</sup>和聚合物模板<sup>[11]</sup>等. 除了上述模板外, 还有一种不为常见的模

板——云母模板. Price 等<sup>[12]</sup>早在 1962 年就发现高能带电离子轰击云母可以产生潜径迹, 将潜径迹在强酸中蚀刻从而得到纳米孔道. Possin<sup>[13]</sup>根据这个发现, 利用白云母中的天然放射元素<sup>238</sup>U 自发裂变产生的高能重离子碎片所形成的径迹, 经过化学蚀刻在径迹蚀刻孔道中电化学沉积得到 Sn 和 Zn 纳米线. 文献<sup>[14, 15]</sup>利用<sup>252</sup>Cf 采用同样的方法得到了 Au 和 Ni 纳米线. 但由于天然放射性元素自发裂变提供碎片的能量低, 形成径迹的长度有限, 且点源使得离子在材料中的入射方向不平行, 因而云母模板制备纳米线没有得到进一步的推广. 近年来, 重离子加速器技术日臻成熟, 加速离子的能量不断提高 (可达 GeV 的量级). 用重离子辐照云母可以产生长度达几百微米的离子径迹, 同时通过选用具有不同电子能损的入射离子辐照云母, 蚀刻后可以得到具有不同形状的纳米孔道<sup>[16—18]</sup>. 比如用不同电子能损的离子辐照白云母片可以得到圆形、菱形、六边形的孔道<sup>[16]</sup>. 用重离子辐照金云母可以产生三角形和六边形的孔道, 同时可以调整能损在整个射程上的分布, 得到三角形和六边形多层孔道<sup>[18]</sup>. 这为制备形状各异的纳米线提供了一条新的途径. 无色透明

\* 国家自然科学基金(批准号: 10775161, 10375079, 10575125)和中国科学院“西部之光”人才培养计划资助的课题.

† E-mail: mmodan@impcas.ac.cn

的白云母片还是纳米线光学性质测量的理想模板.

本工作利用高能重离子辐照蚀刻人工白云母片结合电化学沉积方法在云母模板中沉积 Cu 纳米线,并对其形貌结构和光学性质进行分析.

### 2. 实 验

以 25  $\mu\text{m}$  厚的白云母片为母板(白云母的化学式为  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ )利用德国重离子研究中心的直线加速器提供的每核子能量为 11.1 MeV 的  $^{238}\text{U}$  离子进行辐照,剂量为  $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . 每核子能量为 11.1 MeV 的  $^{238}\text{U}$  离子其初始总能量为 2.6 GeV,电子能损是 30 keV/nm,穿过三层总厚度 75  $\mu\text{m}$  云母片后, U 离子的总能量变为 1.0 GeV,电子能损是 34 keV/nm. 在整个辐照路径上电子能损在辐照路径变化不大. 这就保证整个离子径迹上产生均匀损伤效应,蚀刻后得到粗细均匀的纳米孔道. 用 40% 氢氟酸溶液在室温下进行蚀刻,时间选择在 1—30 min,得到孔径在 30—1000 nm 范围的模板. 电化沉积开始前将模板一侧溅射厚度约为 100 nm 的金层作为阴极,以铂电极作为阳极. 电解液为 0.2 mol/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 0.1 mol/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , pH 为 5. 在室温条件下进行电化学沉积,沉积电压为 -0.6 V,时间为 20—30 min. 电化学沉积结束后用去离子水清洗模板并晾干. 用 X 射线衍射(XRD)对嵌入模板中的 Cu 纳米线结构特征进行表征,XRD 仪的型号为 X'pert PRO, Cu 靶,  $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ . 用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察模板断面的 Cu 纳米线形貌. 最后用紫外可见光谱分析嵌入云母模板中 Cu 纳米线的光学性质.

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. Cu 纳米线的制备

图 1 给出云母模板中电化学沉积菱形 Cu 纳米线的过程示意图. 云母片经过高能重离子辐照后,在辐照的路径上形成潜径迹. 在 40% 氢氟酸溶液中蚀刻,短蚀刻时间(小于 2 min)得到小孔径的圆柱形孔道,继续蚀刻得到大孔径的菱柱形孔道. 利用蚀刻好的云母模板,电化学沉积得到菱柱形的纳米线. 同样可以利用短时间蚀刻得到的圆柱形孔道的云母模板制备圆柱形的 Cu 纳米线. 图 2 给出了用 40%

的氢氟酸蚀刻云母过程中孔径随蚀刻时间的变化关系. 从图 2 可以看出,孔径与蚀刻时间基本上呈线性关系,因而可以通过蚀刻时间来控制云母模板中孔径的大小.

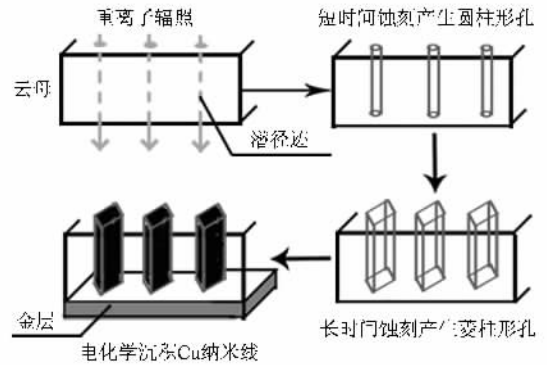


图 1 云母模板中电化学沉积菱形 Cu 纳米线过程示意图

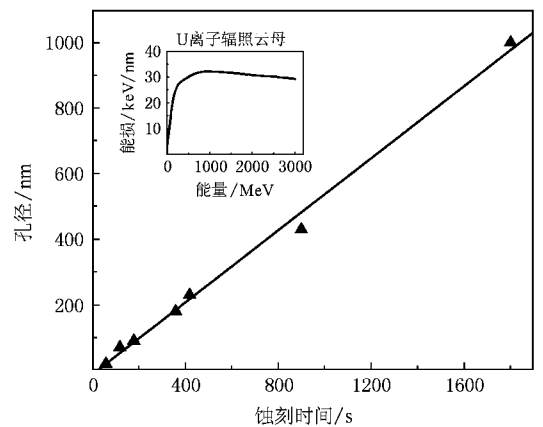


图 2 蚀刻过程中孔径随时间的变化关系

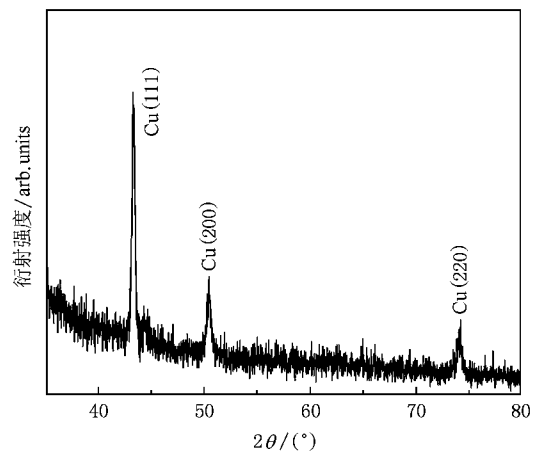
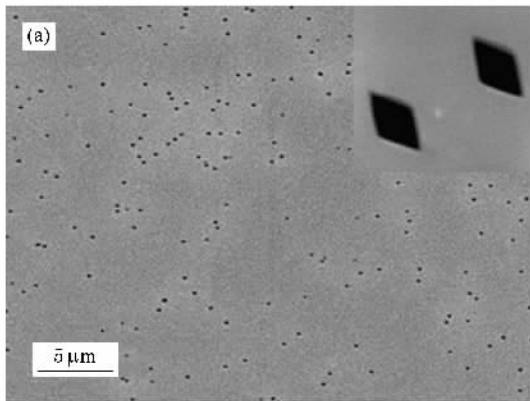


图 3 嵌入云母模板中的 Cu 纳米线阵列的 XRD 谱

### 3.2. 结构及成分表征

图 3 为嵌入云母模板中 Cu 纳米线的 XRD 谱. 使用平行光探测器, 单晶的白云母没有明显的衍射峰. 这是由于当入射 X 射线偏离单晶云母片一小角度, 衍射仪转动时, 云母是单晶, 不满足 Bragg 衍射条件, 因而观察不到衍射线, 而 Cu 是多晶, 为随机分布, 可以观察到 Cu 的衍射线. 从图 3 观察到三个衍射峰是典型的 Cu 的衍射峰, 表明所制备的 Cu 纳米线为面心立方 (fcc) 结构. 对嵌有 Cu 纳米线的模板做能量散射谱 (EDS) 分析, 其中 K, Al, Si, O, Cu 的原子分数分别为 4.38%, 12.19%, 12.99%, 63.45%, 6.99%, 其中除了 Cu 以外, 其他元素为白



云母的成分.

### 3.3. 形貌观察

图 4 (a) 为白云母片辐照后蚀刻 7 min 的 SEM 照片, 由此可以看出孔分布情况. 从图 4 (a) 的内插图高倍 SEM 照片可以看出孔径形状为菱形. 图 4 (b) 为利用蚀刻 3 min 的云母模板电化学沉积 Cu 纳米线后的 SEM 照片. 纳米线在模板孔洞中生长, 随着沉积时间的延长就会生长出模板表面, 形成类似“帽子”形貌的颗粒, 如图 4 (b) 所示. 整个模板的厚度为 25 μm, 表面生长有许多 Cu 帽子. 图 4 (b) 的内插图是铜帽子的高倍 SEM 照片. 从图 4 (b) 的内插图还可以观察到云母模板断面的纳米孔洞的形貌.

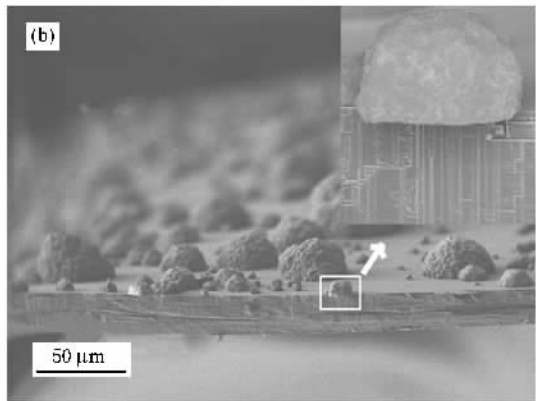


图 4 蚀刻后的云母模板和长出模板的 Cu 纳米线的 SEM 照片 (a) 云母模板蚀刻产生菱形孔径的 SEM 照片 (b) Cu 纳米线生长出模板表面形成 Cu 帽子的 SEM 照片

图 5 为嵌有不同直径 Cu 纳米线的云母模板断面的 SEM 照片. 图 5 (a)–(d) 的模板的蚀刻时间分别为 2, 3, 6 和 15 min, 对应的模板中纳米线的直径分别为 60, 100, 200 和 450 nm. 文中菱形孔径的直径是指菱形的等效直径<sup>[15]</sup>, 是与菱形等面积圆的直径. 图 5 Cu 纳米线的直径标度如下: 当孔形状近似为菱形时, 近似取菱形短轴长标度, 当孔径近似为圆形时取直径标度. Cu 纳米线的尺寸分别在图 5 (a)–(d) 中标注, 其中图 5 (b) 的内插图为对应选区的高倍 SEM 照片. 从图 5 (a) 可以看出, 蚀刻 2 min 的模板得到的 Cu 纳米线为圆柱形, 随着蚀刻时间增加, 云母模板中的孔状由圆形向菱形转变. 图 5 (d) 为蚀刻 15 min 的模板, 可以看到所得 Cu 纳米线为菱柱形. 这种形状改变是由于白云母的结构特征和重离子的辐照在云母中的电子能损二者结合造成的. 高能重离子辐照云母后所带来的损伤, 破坏了辐照路径上云母的晶体结构. 通过化学蚀刻, 在接

近损伤的区域蚀刻最初得到圆形的孔洞. 但是随着蚀刻过程的进一步深入 (孔径变大), 蚀刻区域进入未损伤的区域, 云母本身的晶体结构就显现出来. 由于在云母的长轴和短轴方向上蚀刻速率的不同, 造成了孔径的形状由圆形变为椭圆形, 最后变为菱形<sup>[16]</sup>.

### 3.4. 吸收光谱

图 6 给出了嵌有不同直径的 Cu 纳米线的紫外可见吸收光谱, 从中可以观察不同直径和形状的 Cu 纳米线横向表面等离子体共振峰. 图 6 曲线 a 对应的是没有生长 Cu 纳米线的云母模板的吸收光谱, 可以看出云母模板在紫外可见光波长范围内没有吸收峰. 图 6 曲线 b–f 对应的 Cu 纳米线直径分别为 30, 60, 100, 130 和 200 nm. 随着 Cu 纳米线直径的增大, 纳米线的形状由圆柱形向菱柱形转变. 实验中发现小直径近似为圆柱形的铜纳米线有一个明显

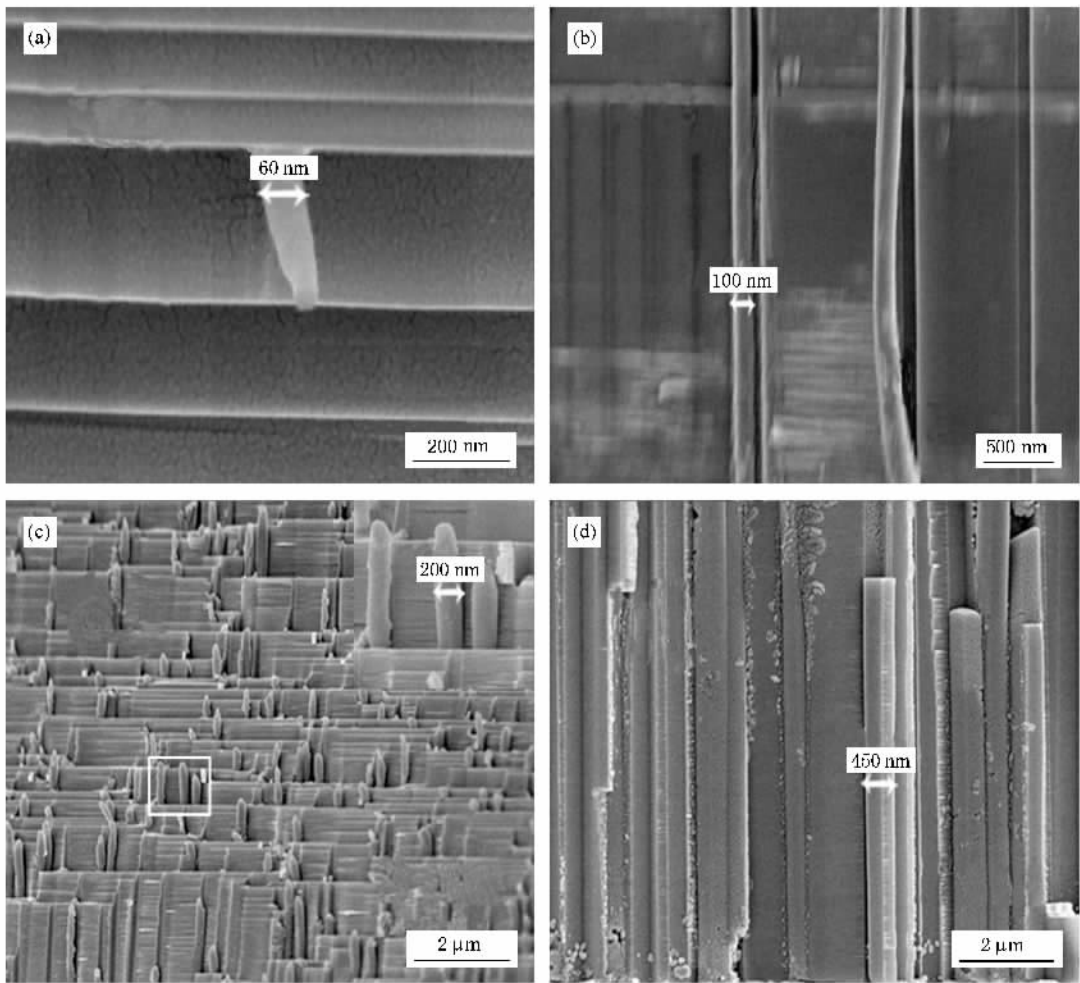


图5 嵌有不同直径 Cu 纳米线的云母模板断面的 SEM 照片 (a)–(d) Cu 纳米线的直径分别为 60, 100, 200 和 450 nm, 线的形状由圆柱形向菱柱形转变

的主峰和一个很微弱的次峰。随着直径的增大, 主峰发生红移, 次峰逐渐增强。Zong 等<sup>[9]</sup>用氧化铝模板制备的直径为 30 nm 的 Cu 纳米线, 观察到了在 570 nm 左右有一个表面等离子体共振峰。Duan 等<sup>[19]</sup>采用重离子辐照蚀刻的聚合物模板, 得到不同直径的圆柱形纳米线, 发现小直径的 Cu 纳米线有一个表面等离子体共振峰, 大直径的 Cu 纳米线有两个明显的表面等离子体共振峰。Wiley 等<sup>[20]</sup>利用离散偶极近似 (discrete dipole approximation) 的方法对立方形 Ag 纳米颗粒的光谱进行了计算, 得到两个表面等离子体共振峰。而菱柱形 Cu 纳米线的光谱实验还未见报道。

离散偶极近似可以对金属表面等离子共振所产生的光谱进行计算<sup>[21]</sup>。该近似首先将粒子视为  $N$  个立方单元构成的集合体, 并将每个立方单元均视为点偶极子来处理。利用该方法得到的消光系数的

计算公式为

$$C_{\text{ext}} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{i=1}^N \text{Im}(E_{\text{loc},i}^* P_j), \quad (1)$$

其中  $C_{\text{ext}}$  为消光系数, 包括吸收与散射两部分;  $E_0$  为入射光场的振幅;  $k$  为波数;  $E_{\text{loc}}$  为包括入射电场及其他偶极在该处形成的偶极场;  $P_j$  为任意一点偶极子与局域场的相互作用。

从 (1) 式可以看出, 消光系数由表面极化形成的  $P_j$  决定, 而  $P_j$  在很大程度上与粒子的有效半径、形状、介电常数等有关。对于截面为圆形的纳米线, 外加电场使得圆形的表面电荷分离从而形成电偶极子。电荷分布在圆形的上下两个表面产生回复力偶, 使得电子振动并与一定的光波频率匹配产生共振。由于圆形的对称性,  $P_j$  只沿着径向方生改变。由于圆形的 Cu 纳米线的对称性, 在不同方向上产生的共振模式是一样的, 所以只有一个共振峰出现。

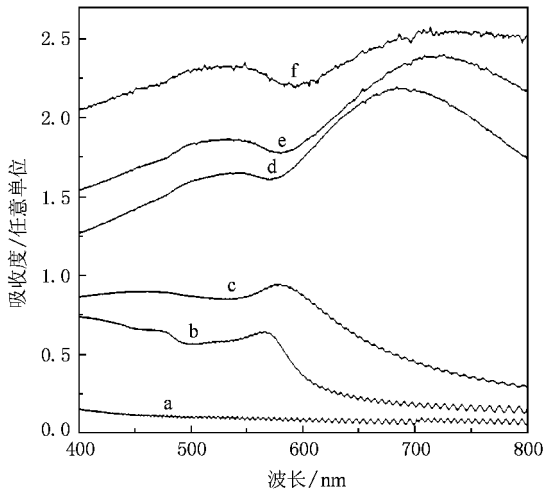


图 6 不同直径和形状的 Cu 纳米线的吸收光谱. 曲线 a 对应的是没有生长 Cu 纳米线的云母模板的吸收光谱, 曲线 b—f 对应的 Cu 纳米线的直径分别为 30, 60, 100, 130 和 200 nm. 随着 Cu 纳米线直径的增大, Cu 纳米线的形状由圆柱形向菱柱形转变.

且圆形的直径越小, 共振的频率越大. 在吸收光谱上, 圆形 Cu 纳米线会随着直径的减小产生红移. 图 6 曲线 b 与 c 对应的 Cu 纳米线的截面形状近似为圆形, 对应的共振吸收峰分别位于 570 和 580 nm 处.

对于截面为菱形的纳米线, 由于电荷容易集聚

在菱形的 4 个尖角处, 易在菱形的长轴和短轴上方向形成电偶极子. 其消光系数可以写为

$$C_{\text{ext}} = k \sum \text{Im}[\alpha_T(1 - \cos^2\theta + \alpha_L \cos^2\theta)], \quad (2)$$

其中  $\alpha_T, \alpha_L$  分别为在长轴和短轴上的消光系数. 因为截面为菱形的纳米线具有两种偶极共振方式, 所以可以在吸收光谱上找到两个共振吸收峰. 以图 6 中的曲线 d 为例, 短轴方向的共振峰位于 530 nm 附近, 长轴方向的共振峰位于 680 nm 附近.

## 4. 结 论

利用重离子辐照云母片, 经过蚀刻得到不同孔道形状的模板. 采用电化学沉积方法得到了不同直径的 Cu 纳米线, 且纳米线的形状随着直径增大由圆柱形向菱柱形转变. 嵌入模板中的纳米线长度可达 25  $\mu\text{m}$ , 直径在 30—180 nm (长径比可达 800). 小直径的 Cu 纳米线有一个明显的表面等离子体共振峰和一个微弱的次峰. 随着直径的增大和形状的改变, 主峰发生红移, 次峰逐渐增强. 纳米线直径的增大和形状的变化引起了 Cu 纳米线光学性质的改变. 云母模板法为制备形状不同且具有高长径比的纳米线提供了一个新的途径.

- [ 1 ] Liz-Marzán L M 2006 *Langmuir*. **22** 32
- [ 2 ] Kottmann J P, Martin O J F, Smith D R, Schultz S 2001 *Phys. Rev. B* **64** 235402
- [ 3 ] Wang Y H, Mou J M, Cai W L, Xu Y Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1751 (in Chinese) [ 王银海、牟季美、蔡维理、许彦旗 2001 物理学报 **50** 1751 ]
- [ 4 ] Zhang J X, Zhang L D, Ye C H, Chang M, Yan Y G, Lu Q F 2004 *Chem. Phys. Lett.* **400** 158
- [ 5 ] Yuan S J, Zhou S M, Lu M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 891 (in Chinese) [ 袁淑娟、周仕明、鹿 牧 2006 物理学报 **55** 891 ]
- [ 6 ] Kitahara T, Sugawara A, Sano H, Mizutani G 2003 *Appl. Surf. Sci.* **219** 271
- [ 7 ] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 9463
- [ 8 ] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W 2003 *Nature* **424** 824
- [ 9 ] Zong R L, Zhou J, Li B, Fu M, Shi S K, Li L T 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 094710
- [ 10 ] Gu J L, Shi J L, Xiong L M, Chen H R, Li L, Ruan M L 2004 *Solid State Sci.* **6** 747
- [ 11 ] Liu J, Duan J L, Toimil-Molares M E, Karim S, Cornelius T W, Dobrev D, Yao H J, Sun Y M, Hou M D, Mo D, Wang Z G, Neumann R 2006 *Nanotech.* **17** 1922
- [ 12 ] Price P B, Walker R M 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 3407
- [ 13 ] Possin G E 1970 *Rev. Sci. Instrum.* **41** 772
- [ 14 ] Williams W D, Giordano N 1984 *Rev. Sci. Instrum.* **55** 410
- [ 15 ] Sun L, Searson P C, Chien C L 2000 *Phys. Rev. B* **61** 6463
- [ 16 ] Bernaola O A, Saint Martin G 2005 *Radiat. Meas.* **40** 55
- [ 17 ] Lang M, Glasmacher U A, Moine B, Neumann R, Wagner G A 2004 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **218** 466
- [ 18 ] Hashemi-Nezhad S R 2005 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **234** 533
- [ 19 ] Duan J L, Liu J, Yao H J, Mo D, Hou M D, Sun Y M, Chen Y F, Zhang L 2008 *Mater. Sci. Eng. B* **147** 57
- [ 20 ] Wiley B J, Im S H, Li Z Y, McLellan J, Siekkinen A, Xia Y N 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 15666
- [ 21 ] Draine B T, Flatau P J 1994 *J. Opt. Soc. Am. A* **11** 1491



# Preparation and optical properties of Cu nanowire in mica template<sup>\*</sup>

Mo Dan<sup>1,2)†</sup> Liu Jie<sup>1)</sup> Duan Jing-Lai<sup>1,2)</sup> Yao Hui-Jun<sup>1,2)</sup> Hou Ming-Dong<sup>1)</sup> Sun You-Mei<sup>1)</sup>  
Chen Yan-Feng<sup>1,2)</sup> Xue Zhi-Hao<sup>1,2)</sup> Zhang Ling<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*

<sup>2)</sup> *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

( Received 15 March 2008 ; revised manuscript received 23 September 2008 )

## Abstract

Nanopores with diameters between 30 nm and 180 nm have been fabricated by inducing latent track with fast heavy ions and etching process in 25  $\mu\text{m}$  thick, single-crystal muscovite mica. For short etching time, the nanopores are columns with circular cross section. For long etching time the cross section of nanopores becomes rhombic. Thus the shape of nanopores depends on the etching time. Cu nanowires have been fabricated with controlled dimensions by electrodeposition into the nanopores. The ultraviolet-visible light absorption spectra of Cu nanowires embedded in mica templates show that the circular Cu nanowires with diameter smaller than 60 nm exhibit one intense resonance peak and one smaller peak. With increasing diameter of the nanowires, the intense peak is red-shifted while the smaller peak strengthens gradually. The diameter and shape can tune the optical properties of Cu nanowires. The morphology and crystallinity of the Cu nanowires were studied by means of scanning electron microscopy and X-ray diffraction.

**Keywords** : Cu nanowire, electrodeposition, optical property, mica template

**PACC** : 6146, 7840K

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10775161, 10375079, 10575125 ) and the " West Light " Talents Cultivation Program of Chinese Academy of Sciences.

<sup>†</sup> E-mail : modan@impcas.ac.cn