

文章编号: 1007-4627(2006)04-0055-04

## 离子径迹模板法制备纳米线\*

姚会军<sup>1,2</sup>, 刘 杰<sup>1</sup>, 侯明东<sup>1</sup>, 孙友梅<sup>1</sup>, 段敬来<sup>1,2</sup>, 莫 丹<sup>1,2</sup>

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘 要:** 重离子辐照的高分子有机膜, 经过适当的处理, 可以作为模板制备金属和可溶性盐纳米线, 此方法称为离子径迹模板法。介绍了用电化学沉积方法和过饱和溶液法制备金属纳米线和可溶性盐纳米线的基本原理和制备实例, 同时还展望了离子径迹模板法制备纳米线的一些可能的应用。

**关键词:** 离子径迹模板; 电化学沉积; 纳米线; 过饱和溶液

**中图分类号:** TL99; O488 **文献标识码:** A

### 1 引言

目前制备与研究纳米材料已成为国际上的一个热点课题, 对于 21 世纪的信息、能源、环境、生物等领域将产生极其广泛和重要的影响<sup>[1]</sup>。作为纳米材料的成员之一, 纳米线因其优异的光学、电学及力学等特性而引起了广泛的关注, 利用物理和化学方法组装纳米线是纳米材料研究的重要领域<sup>[2]</sup>。

离子径迹模板法已成为近年来兴起的新的纳米线制备方法。高分子有机薄膜在经过高能重离子辐照后, 在薄膜中沿入射离子路径会产生直径从几 nm 到几十 nm 的柱状损伤区域, 这些损伤区域被称作离子的潜径迹(latent track)。把带有潜径迹的薄膜放在蚀刻液中进行蚀刻, 通过选取不同的蚀刻条件, 会在薄膜内形成直径从十几 nm 到几  $\mu\text{m}$  的微孔阵列, 这种带有微孔阵列的薄膜被称为核孔膜<sup>[3,4]</sup>。以核孔膜为模板(离子径迹模板), 通过物理和化学方法, 可以把金属、无机盐和半导体等材料填充到其中, 从而形成平行排列的纳米线阵列, 然后用溶液将模板溶解掉, 完成纳米线制备过程。

离子径迹模板与其它模板相比, 具有制备模板方法简单、灵活多变等优点。通过改变离子辐照参数可以控制所制备纳米线阵列的密度和排列方式; 还可以通过选择不同厚度的有机膜和不同的蚀刻条件, 来获得不同长径比的核孔。但是重离子径迹模

板也有其自身的缺点。例如, 有机膜不能承受高温, 膜厚度受到离子射程的限制。

### 2 核孔膜的制备

高分子有机薄膜, 如聚酯(PET)或聚碳酸酯(PC)膜, 经重离子辐照后, 会沿着离子路径周围柱状区域内形成特殊的、不可逆的化学和结构变化的潜径迹。如果入射重离子在材料中单位路程上的能损超过某一阈值<sup>[5]</sup>, 把带有潜径迹的高分子有机膜置于蚀刻液中蚀刻, 则可获得微孔。因此, 欲在有机膜中得到均匀的蚀刻孔径, 需要选择合适能量和原子序数的重离子对其进行辐照。

在蚀刻前对有机膜进行预处理——紫外光敏化, 既能提高径迹蚀刻速率, 还可以提高有机膜内核孔的长径比<sup>[4]</sup>。在蚀刻过程中, 核孔膜内孔的直径不仅跟蚀刻时间有关, 还跟蚀刻液的种类、浓度和温度有关。在蚀刻过程中, 对蚀刻液的搅拌也很重要, 可以减少由于蚀刻液浓度梯度造成的孔径大小分布不均匀性。为使蚀刻出的孔壁光滑, 经常在蚀刻液中加入少量甲醇作为光滑剂<sup>[3]</sup>。

### 3 纳米线的制备

#### 3.1 金属纳米线的制备

图 1 给出了在离子径迹模板中用电化学沉积法

收稿日期: 2005-07-20; 修改日期: 2005-09-21

\* 基金项目: 中国科学院西部之光人才培养计划资助项目; 国家自然科学基金资助项目(10375079, 10575125)

作者简介: 姚会军(1980-), 男(汉族), 河北石家庄人, 在读博士研究生, 从事粒子物理与原子核物理应用研究;

E-mail: Yaohuijun@impcas.ac.cn

制备金属纳米线的过程：a 为已蚀刻的核孔膜；b 为在有机膜的一侧溅射或蒸镀厚度约 100 nm 的金层作为电化学沉积过程的阴极；c 表示在金层上电镀厚度约为 20 μm 的铜层作为纳米线的衬底；d 表示线的生长过程；当完成沉积并将模板溶解掉后，纳米线则留在铜衬底上 (e)；如果纳米线在孔道内沉积满后仍继续沉积，会在膜表面形成帽子状的与纳米线相连的晶体 (f)。

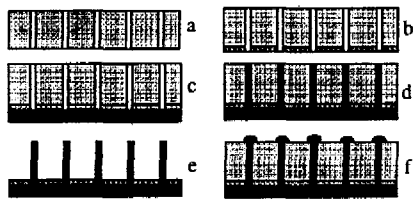


图 1 电化学沉积法制备金属纳米线过程  
详细说明见正文。

在电化学沉积过程中，如果所用的沉积电压为定值，则在纳米线生长的不同阶段，沉积电流会有所不同，可以通过监测电流的变化来判断生长的不同阶段<sup>[6]</sup>。纳米线制备完成后，可用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD) 和选区电子衍射 (SAED) 等手段来观察形貌和分析晶体结构。

图 2 给出了 Toimil-Molares 等<sup>[7]</sup>所制备的铜单晶和多晶纳米线。电化学沉积过程中，形成单晶或者是多晶结构与温度和电压有很大关系：在较高温度和较小电流密度条件下容易制备出单晶纳米线，

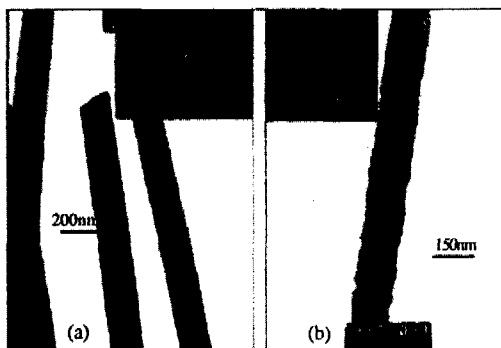


图 2 TEM 照片和选区电子衍射图给出 Cu 单晶 (a) 和多晶 (b) 纳米线

而在较低温度和较大电流密度的条件下容易制备出多晶纳米线。另外，在电化学沉积过程中，生长单晶或多晶纳米线还跟电解液种类的选择、电解液的

浓度、pH 值等有关。

纳米线在核孔内里沉积完成后，如果继续进行电化学沉积，将在膜的表面形成与线相连的帽子状晶体。可以从帽子的形状和结构来初步判定纳米线的晶体结构，如图 3(a) 所示，规则“帽子”与单晶纳米线相关联，而图 3(b) 所示球形的“帽子”与多晶纳米线有关。要准确给出纳米线的晶体类型还需要进一步用电子衍射图形来判断。德国 Dobrev 等用此方法制备出了 Fe 和 Au 的单晶和多晶微米线阵列<sup>[8, 9]</sup>。

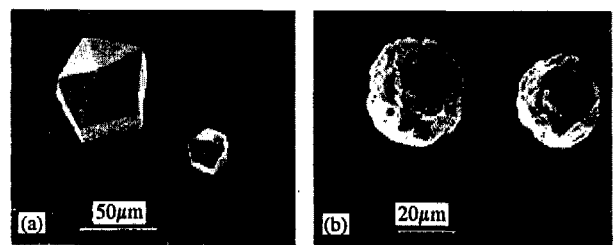


图 3 SEM 照片显示了单晶 Cu(a) 和多晶 Cu(b) 的帽子

中国科学院近代物理研究所刘杰研究员所带领的研究组也开展了这方面的工作。图 4 为该研究组制备出的银纳米线及其规则的“帽子”。

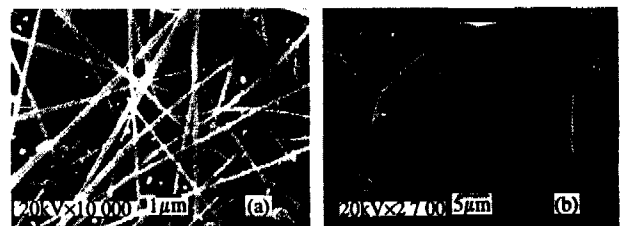


图 4 Ag 纳米线及其帽子的 SEM 照片

在电化学沉积过程中，根据不同金属其沉积电位不同，可以选用双电极或多电极，加以周期脉冲电压，可制备出双层或多层纳米线，还可对纳米线进行掺杂。瑞典 Valizadeh 等用脉冲电压法制备出了 Ag/Co 多层纳米线<sup>[10]</sup>。图 5 给出了直径 120 nm 的 Ag/Co 多层纳米线的 TEM 照片。

在电化学沉积过程中，可以根据法拉第定律计算出所制备金属纳米线的长度  $L$ ：

$$L = \frac{m}{DS\pi r^2 \rho}, \quad (1)$$

式中， $m$  表示沉积的金属纳米线的质量， $D$  为有机膜离子径迹模板中核孔的密度， $S$  为离子径迹模板的有效面积， $r$  为孔的半径， $\rho$  为沉积金属的质量密

度。金属纳米线质量  $m$  可由下式得到：

$$m = \frac{MQ}{nF}, \quad (2)$$

$$Q = \int Idt, \quad (3)$$

其中,  $M$  为所沉积金属的摩尔质量,  $Q$  为沉积过程中转移的电量,  $I$  为沉积电流,  $t$  为沉积时间,  $n$  为沉积单个金属离子所转移的电荷数,  $F=9.65 \times 10^4$  C/mol, 为法拉第常数。由式(1), (2)和(3)可得金属纳米线长度  $L$  为

$$L = \frac{MQ}{DS\pi r^2 \rho nF}. \quad (4)$$

在实际的纳米线制备过程中, 线阵列密度小于孔的密度, 其比值  $\chi$  被称为沉积效率。为了提高纳米线的产出率, 可以采取以下措施来提高  $\chi$  值: (1)在电解液里加入浸润剂, 尽量使每个孔都能发生电化学沉积; (2)生长纳米线以前, 把模板放入电解液中用超声波处理, 排出孔中的气泡, 尽量使每个孔里都充满电解液; (3)在沉积过程中, 把沉积装置放在超声环境中, 使沉积过程中电化学反应生成的气泡能及时排出。



图 5 Ag/Co 多层纳米线的 TEM 照片

### 3.2 可溶性盐纳米线的制备

用模板法制备可溶性盐的微米或者纳米线, 可利用蒸发过饱和溶液法使其在模板中结晶而形成。

Dobrev 等用蒸发法制备出了尺寸在微米量级的 KI 单晶阵列<sup>[11]</sup>, 如图 6 所示。首先把已蚀刻的聚碳酸酯模板置于含有饱和 KI 溶液的培养皿中, 让模板浮在溶液表面。饱和 KI 溶液通过孔道渗透到模板上表面, 随着溶液的蒸发, KI 从模板上表面开始结晶。15 h 后, 把模板取出, 孔道内充满 KI 晶体。用有机溶剂把模板溶解掉, 可得到 KI 晶体阵

列。

制备可溶性盐阵列方法还有蒸发法和降温法, 其优点是生长方法简单易行、成本低廉; 缺点是生长周期长。另外, 降温法中温度波动不易控制, 蒸发法中溶剂蒸发量不易控制。

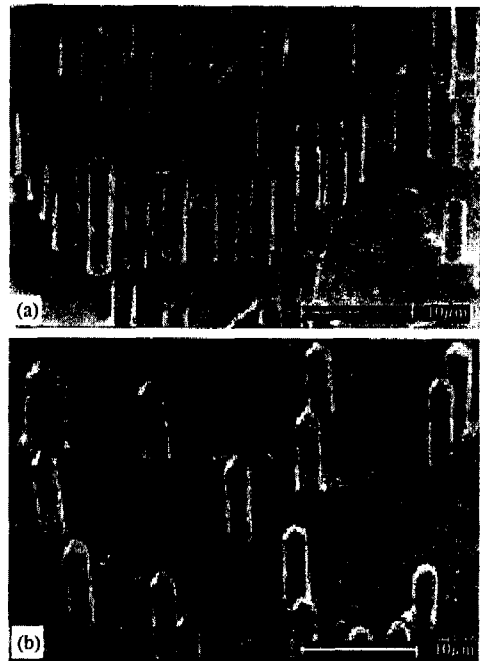


图 6 KI 单晶阵列 SEM 照片  
(a)沿<100>取向, (b)沿<110>取向。

## 4 前景展望

用离子径迹模板法制备金属和可溶性盐纳米线的工作虽然开展不久, 但已取得大量研究成果, 用此方法已经制备出了多种金属纳米线, 除 Au, Ag 和 Cu 外, 还有 Ni<sup>[12]</sup> 和 Co<sup>[13]</sup> 等。一些金属和无机盐当其尺寸达到纳米量级时会表现出新的物理和化学特性, 如光谱学效应、热稳定性、电导率随温度变化等。了解并掌握这些特性, 有助于更好地设计和加工制造纳米器件。

通过控制重离子加速器提供的束流可以在有机膜上制备单孔径迹模板, 进而制备出单根纳米线以更好地研究其物理化学特性。

通过在重离子径迹模板中填充半导体材料已经制备出了纳米晶体管开关<sup>[14, 15]</sup>, 此加工工艺正趋于成熟, 有望在近几年投入市场。

如果重离子径迹模板孔阵列的排布可控, 形成规则的图案, 则生成的纳米线阵列有望应用于电子线路和探测器。例如, 在规则排列的孔阵列里生

长 CsI 和 NaI 等晶体, 将来可应用于微米/纳米探测器, 可大大提高探测器的空间分辨率, 如用于医学的 MicroPET 则可更精确地确定肿瘤位置及形

状; 根据不同材料的反光、吸光特性不同, 还可以制成具有特定光学性质的纳米光栅。

### 参 考 文 献:

- [1] 川合知二. 纳米技术的应用. 上海: 文汇出版社, 2004, 145—417.
- [2] 张立德. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001, 27—48.
- [3] 朱润生. 固体核径迹探测器的原理和应用. 北京: 科学出版社, 1987, 115—182.
- [4] 彭良强, 王世成, 巨新等. 高能物理与核物理, 2001, **25**(4): 359.
- [5] Trautmann C. Nucl Instr and Meth, 1995, **B105**: 81.
- [6] Dobrev D, Vetter J, Angert N. Nucl Instr and Meth, 1999, **B149**: 207.
- [7] Toimil Molares M E, Brötz J, Buschmann V, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2001, **B185**: 192.
- [8] Dobrev D, Vetter J, Angert N, *et al.* Appl Phys, 2001, **A72**: 729.
- [9] Dobrev D, Vetter J, Angert N, *et al.* Electrochimica Acta, 2000, **45**: 3 117.
- [10] Valizadeh S, George J M, Leisner P, *et al.* Thin Solid Films, 2002, **402**: 262.
- [11] Dobrev D, Vetter J, Neumann R. Nucl Instr and Meth, 1998, **B146**: 513.
- [12] Schönenberger C, Fokkink L G J. J Phys Chem, 1997, **B101**: 5 497.
- [13] Valizadeh S, George J M, Leisner P, *et al.* Electrochimica Acta, 2001, **47**: 865.
- [14] Jie Chen, Könenkamp R. Appl Phys Lett, 2003, **82**(26): 4 782.
- [15] Jie Chen, Klaumünzer S, Lux-Steiner M C. Appl Phys Lett, 2004, **85**(8): 1 401.

## Nanowire Preparation in Ion-track Templates\*

YAO Hui-jun<sup>1,2</sup>, LIU Jie<sup>1</sup>, HOU Ming-dong<sup>1</sup>, SUN You-mei<sup>1</sup>, DUAN Jing-lai<sup>1,2</sup>, MO Dan<sup>1,2</sup>

(1 Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** The polymer foils irradiated by heavy ions can be used as templates to prepare metallic nanowires and some inorganic salt nanowires. It is called “ion-track template method”. Compared to other templates, such as AAO template and porous silicon, etched ion-track template is more convenient and flexible. The density of the pores can be easily controlled by changing the ion fluences and the diameter of the pores can be altered through changing the etching condition. The pores of the etched ion-track template are well aligned. We present some examples of preparing metallic nanowires and inorganic salt wires by electrochemical deposition and by supersaturation solution method, respectively. We also introduce some applications of nanowires prepared with ion-track template method.

**Key words:** ion-track template; electrochemical deposition; nanowire; supersaturation

\* Foundation item: Western Light Talent Foundation of Chinese Academy of Sciences; National Natural Science Foundation of China (10375079, 10575125)