

Cu 纳米线的高温原位加热 XRD 研究

蔡泉^{1,3} 张俊喜² 陈兴^{1,3} 陈中军¹ 王维^{1,3} 默广^{1,3} 张坤浩^{1,3}
胡天斗^{1,3} 吴忠华^{1,3} 张立德²

1 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

2 (中国科学院固体物理研究所 合肥 230031)

3 (中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 采用电化学沉积方法,在孔径约 50 nm 的阳极氧化铝模板中生长 Cu 纳米线,经过高温原位加热 XRD 实验,证实了其热膨胀系数约 $2.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,稍大于块体 Cu,与文献中 Cu 纳米线近似为零的热膨胀系数有明显的区别。对这一现象进行了简要的讨论后得出结论认为:基于模板生长的 Cu 纳米线,其晶格完整程度是决定热膨胀的重要因素。

关键词 Cu 纳米线,高温原位加热, XRD, 热膨胀。

中图分类号 O722

由于具有独特的光、电学性质, Cu (铜) 纳米线近年来受到广泛关注,在红外偏振元件^[1,2]、纳米可变阻抗电极^[3]、形状记忆元件^[4]等领域展现出一定的应用潜力。在各种制备 Cu 纳米线的方法中,以多孔氧化铝薄膜为模板的电化学沉积法因具有可控性好、操作简单等优点,成为 Cu 纳米线的首选制备方案^[5-9]。

然而,关于 Cu 纳米线在高温下行为的研究报导很少。纳米材料比表面积大,具有熔点低于块体材料和易于氧化等特性,这使纳米材料难以应用于某些领域。研究纳米材料的高温特性及其与结构的关系,应是纳米材料研究的重要方向。

本文通过原位加热 X 射线衍射法,得到了电化学沉积法制备的直径为 50 nm 的 Cu 纳米线的热膨胀系数,并与文献报道的结果进行了对比和讨论。

1 实验

多孔氧化铝模板的材料为纯度 99.999% 的铝片,经退火、清洁、电化学抛光后,在 0.3 mol/L 草酸溶液中阳极氧化,电压为 40 V,温度 15 °C。氧化 4 h 后剥除氧化膜,再以相同条件氧化 10 h,形成规则排列的纳米孔。除去背面铝基底及阻挡层后,蒸镀一层 Au 膜,置于 100 g/L CuSO₄ 以及 30 g/L 硼酸的混合溶液中进行电化学沉积(0.8 V, DC)。沉积样品经清洗抛光后分割两半,一半用于

SEM(Scanning Electron Microscopy)表征,一半用于原位加热 XRD(X-Ray Diffraction)实验。

样品的 SEM 照片见图 1,其中图 1(a)样品为直接在模板表面喷金,可见氧化铝模板孔径在 50 nm 左右,间距在 90 nm 左右,且排布规则。图 1(b)样品已用 NaOH 溶液溶解掉表面层,可以看到部分露出的 Cu 纳米线自发地聚集成簇。

Cu 纳米线样品的原位加热 XRD 实验在北京同步辐射实验室的衍射与小角散射站进行, X 光波长由 Si(111)双晶单色器固定在 0.154 nm,数据由成像板粉末衍射系统采集^[10],用电离室记录入射光强度。样品的加热温度由室温至 673 K,由温控装置保持温度上下波动不超过 1 K,每升温 100 K 后保温 0.5 h,使样品各部分充分热平衡,再进行采谱。加热炉中为氦气气氛以防止样品在高温下发生氧化。

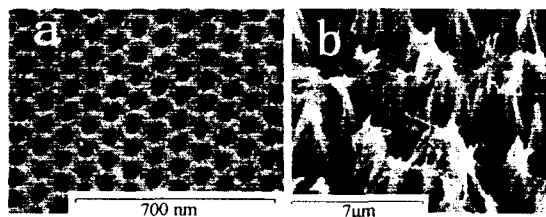


图 1 Cu 纳米线的扫描电镜照片。(a) 直接观察到的模板表面, (b) 已溶去部分模板, 露出的纳米线

Fig.1 SEM image of Cu nanowires in the alumina membrane (a) and partly out of the pores (b)

国家自然科学基金(10374087)资助

第一作者: 蔡泉, 男, 1980 年出生, 2002 年毕业于北京理工大学应用物理系, 现为该校博士研究生

通信作者: 吴忠华

收稿日期: 2006-09-30, 修回日期: 2006-03-26

1.1 数据分析

不同温度下 Cu 纳米线的 XRD 谱见图 2, 各谱已扣除散射背底及杂质峰, 并已用入射光强作归一化处理。可以看到其峰位和峰高基本符合块体 Cu (ICSD #53247) 的标准衍射谱, 在整个加热过程中保持面心立方结构完好, 无氧化迹象。用谢勒公式计算 Cu 纳米线常温谱的(111)峰, 得知其有效晶粒尺寸为 50 nm, 与纳米线直径基本符合。随着温度增高, 衍射峰有强度降低且宽化的趋势, 此现象缘于高温而致的热无序。

由衍射峰峰位可得到不同温度下的纳米 Cu 线的晶格常数 (图 3)。通过线性拟合, 得到 Cu 纳米线的热膨胀系数为 $2.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 且在 [111], [200], [220] 三个晶向近似相等。图 3 还显示了文献 [11] 的 Cu 纳米线和 Cu 块体材料在不同温度下的晶格常数, 可以看到其热膨胀系数稍大于块体 Cu (ICSD #53247) 的 $2.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。

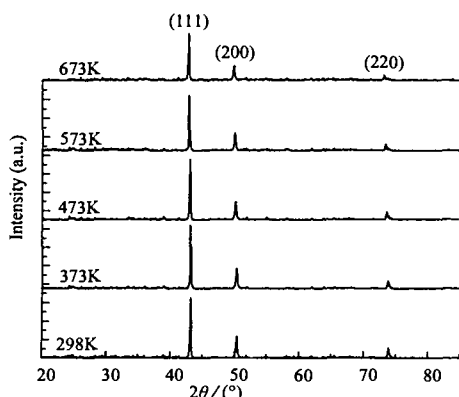


图 2 不同温度下 Cu 纳米线的衍射谱
Fig.2 XRD patterns of Cu nanowires at different temperatures

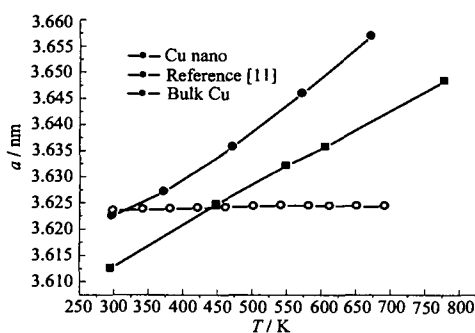


图 3 Cu 纳米线晶格常数与块体 Cu 和文献 [11] 中的纳米 Cu 晶格常数的比较

Fig.3 Comparison of Cu lattice parameters between nanowires (this work and Ref [11]) and the bulk at different temperatures

2 结果与讨论

由于受到较大的表面压力和无序度等影响, 许多纳米材料都具有明显不同于块体材料的特性, 其中也包括了热膨胀性质。如 4 nm 左右的 Au 颗粒在低温下会出现负热膨胀系数^[12], 而不同直径的 Bi 纳米线则分别具有不同热膨胀系数, 或为正或为负^[13]。其现象纷繁复杂, 至今未有充分的理论解释。

文献 [11] 通过 XRD 实验分析了直径 40 nm 左右的 Cu 纳米线由室温至 700 K 的晶面间距变化, 发现其热膨胀系数较块体 Cu 小一个数量级以上, 几乎近似为零, 并把这一现象解释为电化学沉积过程中晶格内留有的较多原子空位受热后转移到纳米线相对较大的表面上, 造成了晶格的“零膨胀”。在我们的实验当中, 同样用电化学沉积方法制备的 Cu 纳米线, 具有相近的直径, 并且在常温下的晶格常数也基本相同 (大于块体 Cu), 其热膨胀系数甚至大于块体 Cu。

对比 Cu 纳米线与标准块体 Cu 的衍射谱, 可发现本实验制备的 Cu 纳米线的 (111) 衍射峰强度最大, [200] 峰次之, [220] 峰更次之, 三者强度的比例关系与块体 Cu 的粉末衍射结果基本符合。文献 [11] 报道的 Cu 纳米线衍射谱中, [220] 峰最高, [111] 与 [200] 峰强度极低, 不合比例。这表明我们制备的 Cu 纳米线的晶格排列方向是杂乱的, 类似于多晶结构, 因此与块体粉末衍射的结果相似, 而文献 [11] 的 Cu 纳米线晶格排列具有一定的方向性, 会在一定程度上显现出单晶样品的特性。纳米线结构与形态的不同与沉积模式、电解液浓度等均有很大关系, 文献 [11] 采用高浓度电解液和恒定电流模式沉积, 更利于单晶纳米线的形成。

根据以上分析我们推测: 文献 [11] 中的 Cu 纳米线热膨胀系数近似为零, 可能与纳米线中的晶粒完整程度有很大关系。由于氧化铝的热膨胀系数远远低于块体 Cu, 受到孔壁限制的 Cu 纳米线就有可能在垂直于孔壁的方向上出现零膨胀的情况。文献 [11] 中的 Cu 纳米线是相对较为完整的单晶纳米线, 其 [220] 晶向沿纳米线轴向, 即 [220] 晶面是垂直于孔壁的, 这就使得热膨胀受限成为可能; 反之我们所制备的 Cu 纳米线, 虽然直径近似, 但是其内部由多晶组成, 晶粒间的间隙可以释放因热膨胀产生的应力。在多晶纳米线内, 氧化铝模板孔壁的限制作用不很显著, 单个晶粒仍可沿各方向膨胀。多晶 Cu 纳米线的晶格膨胀系数略大于块体 Cu 说明: 在 Cu 纳米颗粒中对原子的束缚要略小于块体 Cu, 但总体平均热膨胀效果仍近似于块体材料。

3 结论

多孔氧化铝模板中的 Cu 纳米线热膨胀系数与其晶粒的完整程度有关。完整度较高的晶粒,特别是单晶纳米线受到孔壁的约束,热膨胀系数降低。而由多晶组成的纳米线,晶粒间隙有利于释放热膨胀带来的应力,使其热膨胀系数仍近似于块体甚至稍有增加。

参考文献

- Zhang Junxi, Zhang Lide, Ye Changhui, *et al.* Chem Phys Lett, 2004, **400**: 158—162
- Pang Y T, Meng G W, Zhang Y, *et al.* Appl Phys A, 2003, **76**: 533—536
- Toimil Molares M E, Höhberger E M, Neumann R, *et al.* Appl Phys Lett, 2003, **82**(13): 2139—2141
- Liang Wuwei, Zhou Min, Ke Fujiu. Nano Lett, 2005, **5**(10): 2039—2043
- Riveros G, Gómez H, Cortes A, *et al.* Appl Phys A, 2005, **81**: 17—24
- Konishi Y, Motoyama M, Matsushima H. J Electroanal Chem, 2003, **559**: 149—153
- Huang G S, Xie Y, Wu X L, *et al.* J Cryst Growth, 2006, **289**: 295—298
- Gao T, Meng G W, Zhang J, *et al.* Appl Phys A, 2001, **73**: 251—254
- 迟广俊, 姚素薇, 范君, 等. 材料科学与工艺, 2003, **11**(3): 233—239
- CHI Guangjun, YAO Suwei, FAN Jun, *et al.* Mater Sci Tech-LOND, 2003, **11**(3): 233—239
- 陈中军, 吴忠华, 孙民华, 等. 高能物理与核物理, 2005, **29**(3): 321—324
- CHEN Zhongjun, WU Zhonghua, SUN Minhua, *et al.* High Energy Phys Nucl Phys, 2005, **29**(3): 321—324
- Wang Yin Hai, Yang Jingjing, Ye Changhui, *et al.* Nanotechnology, 2004, **15**: 1437—1440
- Li W H, Wu S Y, Yang C C, *et al.* Phys Rev Lett, 2002, **89**(13): 135504
- Li L, Zhang Y, Yang Y W, Huang X H, *et al.* Appl Phys Lett, 2005, **87**: 031912

Study on Cu nanowires by using in-situ high-temperature XRD

CAI Quan^{1,3} ZHANG Junxi² CHEN Xing^{1,3} CHEN Zhongjun¹ WANG Wei^{1,3} MO Guang^{1,3}
ZHANG Kunhao^{1,3} HU Tiandou^{1,3} WU Zhonghua^{1,3} ZHANG Lide²

1(Institute of High Energy Physics, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

2(Institute of Solid State Physics, the Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

3(Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Cu nanowires with diameter of about 50 nm were electrochemically deposited in anodic alumina membrane. An in-situ high-temperature XRD technique was used to measure the crystalline structures. The results demonstrate that these Cu nanowires have a thermal expansion coefficient of about $2.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, which is a little larger than the bulk's one. These polycrystalline Cu nanowires are completely different from the zero-expansion Cu nanowires reported in previous reference. It is concluded that the thermal expansion coefficient is dependent on the crystalline perfection in nanowires.

Key words Cu nanowire, High temperature, In-situ heating, XRD, Thermal expansion

CLC O722