

## 摘 要

氧化铝模板由于其纳米孔洞的可控制性、热稳定性和便宜易得等优点在有序纳米线、纳米管等一维材料的制备和纳米器件的研制领域有着广泛的应用，而介孔复合体系则兼有纳米颗粒和介孔固体的性质，在低维材料的制备和改性方面也有着重要的应用。本文用多孔氧化铝模板电化学沉积 SnSb 纳米线阵列，用化学沉积的方法制备 Ni-P 纳米线阵列并对其磁学性质做了一定的探讨。下面简要的介绍一下本论文工作的主要内容和结果。

### 1) 氧化铝有序孔洞阵列模板的制备与光学特性

制备了氧化铝有序孔洞阵列模板，对有序孔洞阵列体系形成的原因进行了初步的探索，研究了氧化铝模板的光吸收特性和光致发光特性。氧化铝模板在可见光范围内是透明的，这对研究在孔洞中组装其它的纳米材料的光吸收特性提供了方便。光致发光测试显示模板在 400—600 nm 范围内有一个发光带，该发光带来源于氧化铝模板中的单离子氧空位。

### 2) Sn-Sb 合金纳米线阵列的合成

Sn-Sb 合金作为手机锂离子电池的一种负极材料，有着广泛的应用。Sb 的标准电极电位是 1.31 V，Sn 的标准电极电位 1.26 V。根据能斯特方程，通过调节溶液的 pH 值和溶液的浓度，合成了具有六方相 Sn-Sb 合金的纳米线。本文中更多的讨论了配位剂对制备材料的影响。

### 3) Ni-P 纳米线阵列的化学沉积合成和磁性质

在通孔的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  模板的一面蒸金，一方面可以作为催化剂，另一方面可以作为衬底，利用化学的方法在其上面沉积 Ni-P 纳米线。利用 XRD、SEM、TEM 和 EDX 等方法对纳米线的结构、形貌、成份等进行了分析。研究沉积条件对纳米线的影响，对制备更优良，更致密的纳米线的实验工艺进行了探索。同时，对纳米线的磁学性质做了初步的测试，并做了相应的解释。

## Abstract

Because of the virtue of controllability, thermal stability and accessibility, the AAM (anodic alumina membrane) have been extensively used in the fields of synthesis of one-dimensional nanostructure such as nanotubes, nanowires and fabrication of nanodevices. However, the mesoporous assemblies possess the properties both the nanoparticles and the mesoporous solids which have potential applications in fabrication and optimization of low-dimension materials. In this thesis, we have synthesized the SnSb nanowire arrays embedded in the AAM by electrochemical deposition. In addition, we have synthesized the Ni-P nanowire arrays embedded in the AAM by chemical deposition and studied their magnetic properties. The main conclusion can be summarized as follows:

### 1) Preparation of AAM template and their optical proferties

Highly ordered hexagonal closed-packed alumina membranes with different pore diameters are fabricated at a stable temperature. The optical absorption spectrum of the AAM shows that the AAM is transparent in the visible light range. Photoluminescence measurement shows a blue PL band occurs in wavelength range of 400~600 nm. This blue band originates from singly ionized oxygen vacancies in the AAM.

### 2) Preparation of SnSb nanowire arrays embedded in AAM

Single crystalline SnSb nanowire arrays have been successfully fabricated using electrochemical deposition into the nanochannels of the porous anodic aluminum oxide (AAO) template. X-ray diffraction (XRD) pattern shows that the deposited material is hexagonal SnSb. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) results indicate that the SnSb nanowires are highly ordered with a filling rate approaching to 100%. The as-prepared nanowires are smooth and uniform with a diameter and an aspect ratio of about 40-50 nm and 1000, respectively, as visualized by transmission electron microscopy (TEM). The mechanism for the co-deposition

of Sn and Sb is preliminarily discussed.

### **3) Preparation of SnSb nanowire arrays embedded in AAM**

Ni-P alloy nanowire arrays with an average diameter of 80 nm and a length up to 10  $\mu\text{m}$  were grown in an AAM using a chemical deposition method. The structure and the magnetic properties of Ni-P alloy nanowire arrays were analyzed by an X-ray diffractometer and a vibrating sample magnetometer. The morphology of the Ni-P alloy nanowire arrays were observed on a scanning electron microscope and a transmission electron microscope.

## 第一章 绪 论

**摘要** 本章简单介绍了纳米材料和纳米结构的基本特点、发展历史以及当前纳米材料研究的几个热点领域；介绍了纳米线的制备方法和利用氧化铝模板制备纳米材料的方法；简述了模板合成材料的目的和意义。

### 第一节 引 言

随着人类文明，社会生产力的发展，人们总是不断认知，获得新物质，新材料。一直到了 20 世纪 80 年代中期，人们开始注意到当材料尺寸介于纳米范围时，传统材料将出现很多奇异的崭新的物理性质，以相干量子输运现象为主的介观物理应运而生，随之而兴起的纳米科技更是迅速发展，成为 21 世纪新科技革命的主导。纳米科技是研究由尺寸在 0.1~100 nm 之间的物质组成的体系的运动规律和相互作用，以及可能在实际应用中的技术问题的科学技术。它的基本内涵是在纳米尺寸 ( $10^{-9}\sim 10^{-7}$  m) 范围内认识和改造自然，通过直接操作和安排原子、分子创造新的物质<sup>[1]</sup>。对纳米科技的发展研究已经引起世界各国的重视，如今作为纳米科技中最富活力、研究内涵最丰富的分支——纳米材料学，由于其独特的科学框架、丰富的科学内涵、奇异的物理和化学性能及广泛的应用前景，已引起人们的广泛关注，并成为材料学、原子物理、凝聚态物理、胶体化学、配位化学、化学反应动力学及表面、界面化学等领域的研究热点。正如美国著名的物理学家 Feynman 所预言的那样：“我不怀疑，如果我们对物体微小规模的排列加以某种控制的话，我们就能使物体得到大量可能的物性。”<sup>[2]</sup> 纳米科技主要包括七个部分：(1) 纳米体系物理学；(2) 纳米化学；(3) 纳米材料学；(4) 纳米生物学；(5) 纳米电子学；(6) 纳米加工学；(7) 纳米力学。其中，纳米材料学作为材料科学新崛起的一个分支，因在理论上的重要意义和应用上的巨大潜力，成为科学研究的前沿和热点。

## 第二节 纳米材料的基本特性

广义的讲，纳米材料是指三维空间尺寸中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。纳米材料按空间维数可以分为三类：（1）零维，又称量子点，指在空间三维尺度均在纳米尺寸范围，如纳米尺度的颗粒、原子团簇、人造超原子、纳米尺寸的孔洞等；（2）一维，又称量子线，指在空间有两个维度处于纳米尺度范围，如纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带等；（3）二维，又称量子阱，指在三维空间中有一维在纳米尺度，如超薄膜、多层膜、超晶格等。该定义中的空间维数是指未被约束的自由度<sup>1</sup>。纳米材料根据其聚集状态，大致可以分为纳米粉末（零维）、纳米纤维（一维）、纳米薄膜（二维）、纳米块体（三维）、纳米复合材料、纳米结构等六类。依照现代固体物理学的观点，纳米材料又可以分为这样两个层次：一是纳米微粒构成的三维体相固体，二是由零维纳米颗粒（量子点）、一维纳米结构（纳米线、棒、带、管）、二维纳米薄膜（量子阱）组成的低维材料体系。

纳米材料由于界面原子所占比例很大，因此纳米材料具有一些不同于常规材料的物理效应，如量子尺寸效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应、表面与界面效应、量子限域效应、介电限域效应等。这些物理效应使得纳米材料在光、电、磁、力学、敏感及催化等方面有许多应用。

### （1）量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到某一值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级，能隙变宽现象均称为量子尺寸效应。根据 Kubo 理论<sup>[1]</sup>，相邻电子能级间距和颗粒直径存在如下关系：

$$\delta = \frac{4E_f}{3N} \propto V^{-1} \propto \frac{1}{d^3}; \quad E_f = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

对于纳米微粒，所包含原子数有限，N 值很小，这就导致  $\delta$  有一定的值，即能级间距发生分裂。而当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时，就必须要考虑量子尺寸效应，从而导致纳米微粒的光、电、磁、声、热、催化等特性与宏观特性存在显著的不同。譬如，在 1 K 时，当粒径

小于 14 nm 的时候, Ag 纳米微粒变为非金属绝缘体。

## (2) 小尺寸效应

当纳米微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特性尺寸相当或更小时, 晶体周期性的边界条件将被破坏, 非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度变小, 导致声、光、电、磁、热、力学等特性呈现新的小尺寸效应。例如, 光吸收显著增加, 并产生吸收峰的等离子共振频移; 磁有序态向磁无序态、超导相向正常相的转变; 声子谱发生改变; 熔点下降等。

## (3) 表面与界面效应

纳米微粒尺寸小, 表面能高, 位于表面的原子占相当大的比例。由于表面原子数增多, 原子配位不足及高的表面能, 使这些表面原子具有较高的活性, 极不稳定, 很容易与其他原子结合。例如金属的纳米粒子在空气中会燃烧, 无机的纳米粒子暴露在空气中会吸附气体, 并与气体进行反应。从机理上考虑, 表面原子的活性不但引起纳米粒子表面原子输运和构型的变化, 同时也引起表面电子自旋构像和电子能谱的变化。

## (4) 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来, 人们发现一些宏观量, 例如微颗粒的磁化强度, 量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应, 称为宏观的量子隧道效应。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实用都有着重要意义。它限定了磁带、磁盘进行信息储存的时间极限。量子尺寸效应、量子隧道效应将会是未来微电子器件的基础, 或者它确立了现代微电子器件进一步微型化的极限。

## (5) 介电限域效应

介电限域是纳米微粒分散在异质介质中由于界面引起的体系介电增强的现象, 这种介电增强主要来源于微粒表面和内部局域强的增强。当介质的折射率与微粒的折射率相差很大时, 便会产生折射率边界, 这就导致微粒表面和内部的场强比入射场强明显增加, 这种局域强的增强称为介电限域。

一般来说, 过渡族金属氧化物和半导体微粒都可能产生介电限域效应。纳米微粒的介电限域对光吸收、光化学、光学非线性等都会有重要的影响。



### (6) 库仑堵塞和量子隧穿

当体系的尺度进入纳米级时,体系是电荷“量子化”的,即充电和放电是不连续的,充入一个电子所需的能量(库仑堵塞能) $E_0=e^2/2C$ ,电子不能集体传输,而是一个一个的单电子传输,通常把小体系的这种单电子输运行为称作库仑堵塞效应。如果两个量子点通过一个“结”连接起来,一个量子点上的单个电子穿过能垒到另一个量子点上的行为称作量子隧穿。利用库仑堵塞和量子隧穿效应可以设计下一代的纳米结构器件,如单电子晶体管和量子开关等。

## 第三节 纳米材料的制备技术

我国科学家在纳米材料和纳米管制备研究方面,取得了具有重要影响的结果,引起了国际科学界的很大关注。范守善先生等首次利用碳纳米管成功的制备出 GaN 一维纳米棒,并提出了碳纳米管限制反应的概念,该项成果成为 1997 年 Science 杂志评出的十大科学突破之一。解思深先生等利用化学气相法制备纯净碳纳米管技术,合成了大面积定向碳纳米管阵列,该项工作发表在 1996 年的 Science 上;他们还利用改进后的基底,成功的控制了碳纳米管的生长的模式,大批量的制备出长度为 2~3 mm 的超长定向碳纳米管,该项工作发表于 1998 年的 Nature 上。张立德先生等利用溶胶-凝胶与碳热还原相结合的方法及纳米液滴外延等新技术,首次合成了准一维纳米丝和纳米电缆,在国际上受到高度重视。钱逸泰先生等利用  $\gamma$ -射线辐射法或水热法及两者的结合,成功的制备出各种纳米粉;用溶剂热合成技术首次在 300℃ 左右制备出 30 nm GaN,此外,他们还利用溶剂热法制 InP 及 CrN、Co<sub>2</sub>P、Ni<sub>2</sub>P、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 等纳米相化合物;用催化热分解法从 CCl<sub>4</sub> 制得了纳米金刚石,该项成果发表于 1998 年 Science 上,成为人们推崇的“稻草变黄金”的范例。纳米粉末(零维)、纳米纤维(一维)、纳米薄膜(二维)、纳米块体(三维)、纳米复合材料、纳米结构等六类纳米材料的制备方法上有的完全不同,有的相同,有的原理上相同,但技术上有显著的差异,不同的制备技术制备相同的材料,材料性能亦有较大的差别。

### 1.3.1 一维纳米材料的制备方法

对于一维纳米材料的制备总体上可分为物理法、化学法,表 1-1 列出了近年了比较常用的方法:

表 1-1 一维纳米材料的制备

制备方法		制备材料	纳米线		备注	文献
			直径 /nm	长度 / $\mu\text{m}$		
物	激光 烧 蚀 法	Si	3~34	$10^2$	用脉冲的 KrF 准分子激光器作光源, 用 $5\mu\text{m}$ 的 Si 粉压制成	[3,4]
		Si	10	$>1$	Si 靶, $1200^\circ\text{C}$ 制备 Si 纳米线, Fe 团簇催化, 具体过程文中将详细介绍	[5]
		Si	3~15	$>1$	Au 团簇催化, 具体过程文中将详细介绍	[6]
		Ge	3~9	$>1$	Fe 团簇催化, 具体过程文中将详细介绍	[6]
		GaAs	15	$>1$	Au 团簇催化, 具体过程文中将详细介绍	[6]
		$\text{SiO}_2$	~15	$10^2$	制得的 $\text{SiO}_2$ 纳米线为非晶态, 且有强蓝光发射现象	[7]
方	激光沉淀法	Si	15	$10\sim 10^2$	具有产量大、纯度高、直径均匀等优点, 具体过程文中将详细介绍	[8,9]
	激光冷凝法	Si	$>3$	$<2$	用 Si(111) 面做基底, 遵循 VLS 机制	[10]
Co/Si		$<10$		在钝化的 Si(100) 面上沉积 Co 蒸汽来制备	[11]	
法	电弧放电法	Cu, Ge, Ni			在氢气氛围中, 用石墨/金属作阳极电弧放电可得到金属纳米线包裹在碳纳米管中的胶囊状复合体	[12,13]



制备方法		制备材料	纳米线		备注	文献
			直径/nm	长度/ $\mu\text{m}$		
化 学 方 法	化学气相沉积	$\beta$ -SiC	~10	1	Fe 纳米微粒催化, 遵循 VSL 机制	[14]
		GaAs	10		通过有机金属化学气相沉积于 V 形槽中, 在 $\text{SiO}_2$ 平板基底上选择	[15,16]
	溶液反应法	PbSe	15~25	<5	室温下, 以乙二醇作溶剂, 加入 $\text{PbCl}_2, \text{Se}, \text{KBH}_4$ 在密封的烧瓶里反应 4h 即可	[17]
	电化学法	$\beta$ -Sn	<100	<2	Ar 气下, 把石墨电极浸入 LiCl 和 $\text{SnCl}_2$ 的熔体中, 得到 $\beta$ -Sn 纳米线	[18,19]
		Sn, Bi, Pb	<100	<2	600 °C Ar 气下把石墨电极浸入 LiCl 和其他混合熔体中, 得到纳米线	[20,21]
		Ni, NiO, Co	<100	6	制得的 $\text{SiO}_2$ 纳米线为非晶态, 且有强蓝光发射现象	[22]
	聚合法	聚乙炔	200~500	1~10	用纳米 Cu, Ni, Fe 粒子催化乙炔聚合可得到弹性导电纳米纤维	[23,24]
	碳纳米管模板法	Li	10~30	<2	用电化学方法可控制 Li 进入或撤出碳纳米管	[25,26]
	氧化铝模板法	Au	26		在氧化铝模板中电化学沉积 Au	[27]
		CdS	~10	~1	利用电化学技术	[28-31]
CuCo		10	60	利用电化学技术	[32]	
聚合物膜模板法	Ni, Co, Cu, Au, 聚吡咯	10, 30, 50, 80, 200	6	在氢气氛中, 用石墨/金属作阳极电弧放电可得到金属纳米线包裹在碳纳米管中的胶囊状复合体	[33,34]	
	Pb	70~400	20		[35]	
	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	3.2		聚合物和花生酸的单层膜做模板	[36]	
生命分子模板法	Ag	~100	12	用 DNA 做模板, 自组装 Ag 纳米线	[37]	
	Ni, Co	50	1	用外径为 25nm 的蛋白质丝状体做模板, 先在其外面吸附 Pd 或 Pt 催化剂, 沉积 Ni, Co 纳米线	[38]	

有的时候,往往是几种方法相结合。日本日立公司报道了用金属有机化合物气相外延法与晶体的气-液-固(VLS)生长法相结合,生长了 GaAs<sup>[39,40]</sup>和 InAs<sup>[40-43]</sup>纳米线,其中 InAs 纳米线生长工艺的实质部分可简要的用图 1-1 表示。

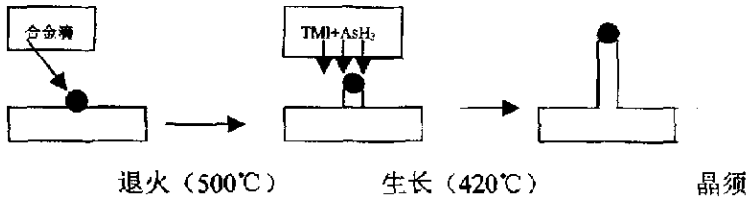


图 1-1 在 Au 催化作用下 InAs 纳米线按 VLS 机理生长示意图

Au 在 InAs 纳米线的生长过程中具有催化作用,并使 InAs 纳米线按 VLS 机理生长。其详细过程可表示为,当单层 Au 原子沉积在 InAs 衬底表面以后,Au 原子就在 InAs (111) 的表面形成团簇,在 AsH<sub>3</sub> 气氛中于 500°C 退火时,Au 与 InAs 衬底中的 In 形成 Au/In 合金(其共晶温度为 450°C)液滴。当在具有 TMI(三甲基镱和 AsH<sub>3</sub> 气氛的系统中加热到 420°C 时,Au/In 合金液滴吸收周围气氛中的 In 和 As,沉积出的 InAs 继续生长,则形成细而长的 InAs 纳米线。

### 1.3.2 氧化铝模板法制备一维纳米材料

近十几年来由于纳米材料研究的热潮,阳极氧化铝的孔洞被广泛地用来作为模板制备纳米材料。人们利用氧化铝膜中的孔洞作为微反应器来制备各种纳米材料,金属纳米线、半导体纳米线、纳米管等。特别是利用氧化铝模板的有序孔洞阵列来制备准一维纳米线的阵列体系的研究受到普遍的关注。

模板合成法制备纳米结构材料具有以下特点:(1) 所用的膜容易制备、合成方法简单;(2) 能合成直径很小的管状或纤维材料;(3) 由于模板孔径大小一致,取向一致,能制备出同样具有直径或孔径相同、单分散的纳米结构材料;(4) 制备的材料容易从模板中分离出来;(5) 模板法不仅能合成纳米管和纳米线,而且能合成纳米阵列体系。

利用氧化铝模板来制备一维纳米结构的材料,归纳起来有以下几种方法:

### (1) 溶胶-凝胶法

1997年,美国科罗拉多大学 Martin<sup>[44]</sup>等通过溶胶-凝胶法在氧化铝孔洞中制备了 TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub> 和 ZnO 纳米线阵列体系。其主要的过程如下: 首先将一定孔径的模板浸没在溶胶中, 一段时间后, 溶胶进入模板的孔洞, 热处理后, 就可以在模板孔洞内形成不同材料的纳米线或者纳米管。图 1-2 为利用溶胶-凝胶法在氧化铝模板中制备纳米管的一般过程:

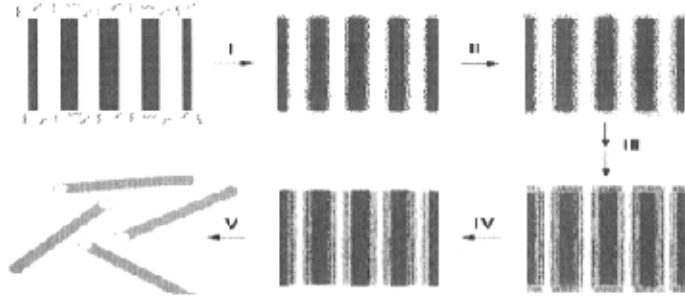


图 1-2 溶胶-凝胶法在氧化铝模板中制备纳米管示意图

### (2) 电化学沉积法

加拿大多伦多大学 Dmiri Routkevitch 等<sup>[45]</sup>利用电化学沉积, 在包含有 Cd<sup>2+</sup> 和 S 的二甲亚砜 (DMSO) 中制备了 CdS 纳米线阵列体系。CdS 纳米线可以长到 1 微米, 直径小到 9 nm, 并发现纳米线是六方结构, c 轴方向平行于孔的方向。2000 年, 北京大学 D. Xu 等<sup>[46]</sup>采用直流电化学沉积制备了直径仅 8 nm 的单晶 CdS 纳米线阵列体系。在此基础上, 他们还研究了该阵列体系的光致发光现象。尤其是在制备金属以及合金时, 如 Fe<sup>[47]</sup>、Co<sup>[48]</sup>、Ni<sup>[49]</sup>、Bi<sup>[50]</sup> 电化学沉积的方法就显的更为重要了。

### (3) 高温气相反应法

1999 年中国科学院固体所 G. S. Cheng 等<sup>[58-59]</sup>采用高温气相反应法成功地合成了 GaN 纳米线阵列体系, 并在此基础上研究了该阵列体系的光致发光特性。其做法是: 在管式炉中部放置一刚玉坩埚, 其中放置摩尔比为 4: 1 的金属 Ga 细块与 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末, 在其上面平放一个多孔 Mo 网, 在 Mo 网上放置通孔的氧化铝阵列模板。在 NH<sub>3</sub> 气氛中加热使炉温保持 900℃, 反应 2 h 后, 停止加热, 待温度降至室温, 就可以从氧化铝模板表面收集到丝状的单晶纳米 GaN 丝。其制备如图 1-3 所示:

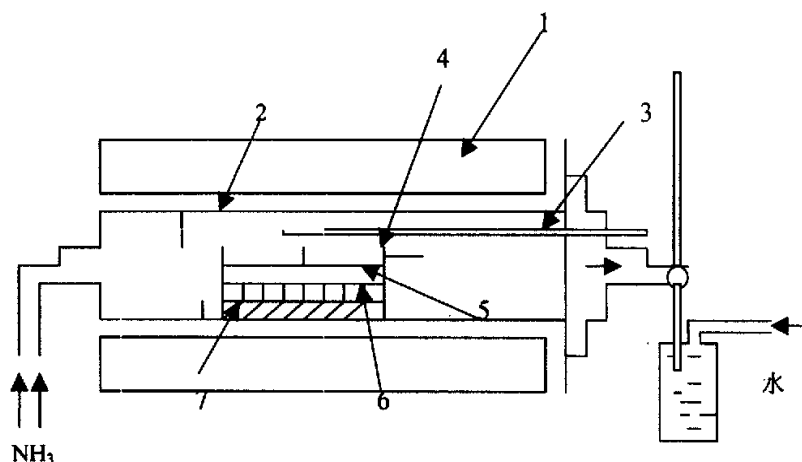


图 1-3 高温气相反应合成 GaN 纳米丝装置示意图

1 炉子 2 石英管 3 热电偶 4 氧化铝坩埚 5 氧化铝模板 6 Mo 网 7 Ga-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### (4) 无电化学沉积

这种方法一般要在有敏化剂、催化剂或还原剂存在条件下使用，借助它们的帮助才能把金属组装到模板孔洞内制备金属纳米线、纳米管阵列体系<sup>[51]</sup>。主要过程是将模板浸入含有敏化剂的溶液中，孔壁上的胺(NH<sub>2</sub>)、羰基与羟基敏化剂复合，然后将敏化后的模板放入含有 Ag<sup>+</sup>的溶液中，使孔壁表面被不连续分布的纳米 Ag 粒子覆盖，再放入含有还原剂的金属电镀液中，在孔内就形成了金属管，管壁厚度可通过浸泡时间来控制。但 S. S. Wong 等人曾在一个 U 型管中，室温下无需敏化剂、催化剂或还原剂，通过简单的沉淀反应，即在氧化铝模板中制备出了 BaWO<sub>4</sub> 和 BaCrO<sub>4</sub> 纳米棒阵列<sup>[52]</sup>。这种方法只能调节纳米管的内径尺寸，而不能调节纳米管的长度。

#### (5) 化学聚合<sup>[53-56]</sup>

该种合成方法是通过化学或电化学法使模板孔洞中的单体聚合成高聚物的管或丝的方法。化学法的过程如下：将制备好的模板浸入所要求的单体和聚合反应剂（引发剂）的混合溶液中，在一定温度或紫外光照射下，进入模板内的溶液。经聚合反应形成聚合物的管或丝的阵列体系。电化学法是在模板的一面涂上金属作为阳极，通电使模板孔洞内的单体聚合形成管或丝的阵列。至于形成管还是形成丝，要取决于聚合时间的长短，聚合时间短形成纳米管，随着聚合时间的增加，管壁的厚度不断增加，最后形成丝。

## (6) 电泳沉积

Guozhong Cao 小组采用电泳沉积法在聚酯模板中和氧化铝模板中分别组装出了氧化钛、氧化硅以及多元氧化物  $\text{BiTiO}_3$ 、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  的纳米线阵列, Youqi Tang 小组采用电泳沉积法在氧化铝模板中组装了氧化钛纳米线阵列, 张立德小组在氧化铝模板中组装了氧化铁纳米线阵列。大致步骤如下: 将模板的一面镀上一层金属作为电极的一端, 选择被组装物质的溶胶作为电泳液, 在一定电场力的作用下进行电泳沉积, 再经过热处理, 即能得到所需物质的纳米线阵列。

从以上的方法可以看出, 氧化铝模板法是一种非常简单的合成纳米结构阵列体系的方法, 它既可以合成阵列结构, 又可以通过腐蚀移去模板, 获得纳米丝或管(包括单组分的和复合纳米材料的丝和管), 材料可以为金属、高分子、碳、半导体以及氧化物等等。

## 第四节 一维纳米结构的性质和应用

由于尺寸和维度效应, 如量子尺寸效应, 小尺寸效应, 表面和界面效应, 宏观量子隧道效应, 量子限域效应和纳米复合体系的介电效应等, 一维纳米结构和块体材料相比展现了一些独特电、光、磁和热性质。

### 1.4.1 热稳定性

一维纳米结构的热稳定性对其在纳电子、光子器件中的应用非常的重要。一般认为, 材料尺寸到了纳米级, 其熔点就会急剧下降。El-Sayed<sup>[57]</sup>等用分光镜研究了胶体溶液中分散的 Au 纳米棒的光热特性。他们发现毫微微秒的激光脉冲能够让纳米线融化变成球形颗粒, 而纳秒的脉冲能够使其裂成碎片融化成更小的颗粒。同时他们发现熔化一个长径比为 4.1 的纳米线需要的能量约 60 fJ。

Yang<sup>[58-59]</sup>小组在高温下 TEM 观测了被碳管包覆的 Ge 纳米线的融化和重结晶现象。他们发现一方面 Ge 的熔点显著降低(熔点和直径成反比), 另一方面, Ge 纳米线在融化—重结晶的过程中有类似磁滞回线的融化—结晶回线。在此基础上, 他们成功的实现了纳米线的切割、相连和焊接。Wang、Lee<sup>[60-61]</sup>等人在制备 Si 纳米线的过程中发现可以通过变化温度实现对 Si 纳米结构的形貌和结晶性的控制,

这是利用热稳定性实现纳米结构控制和设计的重要进步。

纳米结构熔点的显著降低可以在许多方面得到应用。首先，可以在相对块体退火温度而言很低的温度下得到无缺陷纳米线，实现较低的温度下的纳米线区域晶化提纯；其次，可以在很低的温度下对纳米线进行切割、连接和焊接，这对一维纳米结构在功能器件上的集成具有重要意义；最后，纳米线的尺寸进一步降低，其稳定性将会环境更加敏感，可在敏感元件上得到应用。

#### 1.4.2 力学性质

纳米结构力学行为的研究对实现材料原子级的操作和修改非常的重要。一般认为一维单晶纳米结构会比其对应的块体材料具有更大的强度，因为其单位长度的缺陷较少。几年前，Liber<sup>[62]</sup>小组首先开展了单根 SiC 纳米棒的力学性质的研究，其杨氏模量约为 610—660 GPa，与理论估计的[111]方向的 SiC 纳米棒的值很吻合。这些研究表明这类材料可以广泛应用于陶瓷、金属、聚合物衬底的强度改性。Wang<sup>[63]</sup>小组基于共振原理测量了单个纳米管的力学性质，他们将碳管一端固定在 TEM 的样品架，另一端黏附一个纳米颗粒，通过共振频率的测量计算出了这个碳管的杨氏模量。事实上，这种方法也可以用于其他无机纳米线的力学参数的测量，人们对这一领域的研究仍在不断的深入<sup>[64]</sup>。

#### 1.4.3 电子输运性质

人们对一维纳米结构的研究目的在于能够将其应用在纳电子、光子器件上，通过“bottom-up”的自组装工艺来实现基本功能器件的研制。目前，微电子中最基本的元件为场效应晶体管、p-n 结、双极结型晶体管、隧道二极管，而上面提到的“bottom-up”能够突破传统的“top-down”的工艺极限。所以，对这些结构中电子输运性质研究的重要性不容置疑。研究结果表明有些金属纳米线当直径减少到某个尺寸时会发生金属到半导体的转变(如 Bi<sup>[65]</sup>纳米线在 52 nm)。作为量子限域的结果，这些现象是由于体系中扩展的导带和价带向相反方向移动带隙变大。此外，GaN<sup>[66]</sup>纳米线和 Si<sup>[67]</sup>纳米线在直径分别为 17.6 nm 和 15 nm 时向绝缘体转变。

纳米结构电学应用的另一个研究的热点是研制不同构型的纳米结构功能器件的。目前已取得了重要进展，Mallouk<sup>[68]</sup>等制备了含二极管结的纳米棒阵列；Liber 小组将纳米线组装成十字形 p-n 结和电性可控的结阵列，产量高到 95%。将纳米

线作为导电通道和栅电极可以构筑纳米级场效应晶体管阵列。此外，他们还构筑了基本的与、或、非逻辑结构并实现了基本的运算。这种“bottom-up”工艺为纳米级器件提供了可能，控制纳米线的尺寸在 100 nm 以下或者更小，这就可以在一个芯片上集成更多的元件。

#### 1.4.4 声子输运性质

不像电子输运性质，一维纳米结构的声子输运性质的研究直到最近才有一些报道<sup>[69]</sup>。当一维纳米结构的尺寸降到声子平均自由程的范围，热导将会因边界散射而下降。热导率的下降对热电制冷和功率再生是有益的，但是有碍于其在电子学、光子学中的应用。Dresselhaus 等从理论上预言精确控制纳米线的直径、成份和载流子浓度可以改善其热电性能。当然，这些还要通过对不同体系的热导率、赛贝克系数、载流子迁移率和电导率的测量来证实。在热电领域，人们已成功的合成了 Bi、BiSb 合金、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ <sup>[70-71]</sup>和 Si/SiGe 异质结等纳米结构。

#### 1.4.5 光学性质

当纳米线达到临界尺寸，尺寸效应将会对其的能量水平产生重要的影响。如 Si 纳米线<sup>[72]</sup>和间接带隙块体 Si 相比有明显的蓝移现象，且有明显的带边荧光现象，且不同生长方向的 Si 纳米线会具有不同的光学特征。这些可能主要起源于量子限域效应和表面态的作用。最近研究发现 InP 纳米线的发光沿其轴线有很强的偏振<sup>[73]</sup>，荧光强度具有明显的各向异性的特性，这是由纳米线和周围环境介电常数的巨大差异引起的。这种纳米线构筑为构筑偏振敏感光探测器提供了可能。最近，研究发现半导体纳米棒可以用于提高太阳能电池的可加工性和效率<sup>[74]</sup>，且在光压应用领域纳米线比量子点更为适合。

#### 1.4.6 半导体纳米线中的激光

端面平整的纳米线可以作为一个谐振腔而产生连续的发光。这方面的研究主要集中在 ZnO<sup>[75]</sup>纳米棒上，ZnO 带隙 3.37 eV，激子能量为 60 meV，远大于 ZnSe (22 meV)和 GaN (25 meV)，在室温下有更好的热稳定性。

对 ZnO 纳米棒激光行为的研究为微型激光器的研究指明了方向。这种不需要切割和腐蚀的单晶、端面平整的纳米线可以作为有效的谐振腔，而这种结构也可以在别的半导体纳米线中实现。最近，Yang<sup>[76]</sup>小组在 GaN 纳米线也观察到了激光效应。在单根纳米线中构造 p-n 结，就可以来研究从单根纳米线中电致激发紫外和



蓝光的可能性。由于材料成份选择的多样性，这些纳米线可以作为理想的微型光源。

#### 1.4.7 光电导与光开关

在所有的纳米级器件中，开关元件在存储、逻辑等领域有非常重要的应用。通过控制栅电势，可以实现纳米级或分子级的开关，纳米管晶体管就是一个很好的例子。最近的研究表明控制纳米线的光电导可以实现敏感的电子开关。Yang<sup>[77]</sup>小组发现 ZnO 纳米线对紫外光非常敏感，这种光致的绝缘体—金属的转变可以使纳米线在“开”、“关”之间切换。对 ZnO 纳米线光电导的研究使人们有理由相信其绝缘态的“关”和导通态的“开”可以应用在光电开关器件上。纳米线可以快速的在“开”“关”之间转换，且通过合适的掺杂控制纳米线的成份可以将纳米线的响应时间降至微秒级。这些研究表明灵敏光导纳米线可以作为紫外光探测器应用在如微分析等领域，也可以应用在光致快速开关器件上。

#### 1.4.8 传感应用

高比表面积的一维纳米结构由于电性质对其的表面环境、吸附物的敏感性<sup>[78, 79]</sup>可以应用在分子探测、医药、环境和安全检测等领域。这方面的工作已有不少报道。如 Liber<sup>[80]</sup>小组对半导体纳米线表面进行修正将其用作高灵敏度、实时的 PH 和生物探测传感器，和 Yang<sup>[81]</sup>小组用 SnO<sub>2</sub> 单晶纳米线、带研制的 NO<sub>2</sub> 探测器。

### 第五节 选题的背景、研究内容及意义

#### 1.5.1 选题背景

氧化铝模板具有易于制备，工艺简单，价格便宜等优点。近年来，利用氧化铝有序孔洞阵列体系制备纳米材料已经引起了世界科学家的广泛关注，特别是用它来合成准一维纳米材料。准一维纳米材料有序阵列体系在扫描探针、场发射、传感器等方面有潜在地应用价值。经过几年的探索，人们已经能够利用溶胶—凝胶法、电化学沉积、无电沉积、高温气相合成和化学聚合等方法在氧化铝模板孔洞里合成了不同种类的准一维纳米材料，如金属、合金、氧化物和高聚物等。

### 1.5.2 研究内容

本工作旨在采用阳极氧化的方法首先制备出多孔氧化铝模板，采用溶胶-凝胶的方法、化学沉积的方法和电化学沉积的方法在氧化铝模板孔洞里制备准一维纳米线，本文的主要内容：

- (1) 利用二次阳极氧化的方法，制备多孔氧化铝模板
- (2) 利用溶胶-凝胶的方法在氧化铝模板孔洞里，制备出二氧化锆纳米线，并研究其发光特性
- (3) 通过化学沉积的方法在氧化铝模板孔洞中沉积 Ni-P 纳米线，并研究其磁学性质。
- (4) 利用直流电沉积的方法，在氧化铝模板中沉积 SnSb 纳米线，并对共沉积机理做了初步的探讨。

### 1.5.3 研究意义

近年来，准一维纳米材料及其有序阵列体系由于其新颖的物理化学性质以及在许多领域展示出的潜在重要应用前景已成为当今纳米材料的前沿和热点。然而，目前制备大面积、高度有序的纳米线阵列体系仍具有一定的挑战性，且其组装方法需要进一步拓宽。由于氧化铝模板具有孔洞排列高度有序，孔径大小可调等优点，利用氧化铝模板结合其他的合成方法来制备高度有序的纳米线阵列，无疑是最可取的方法之一。

## 参 考 文 献:

- [1] 张立德, 牟季美; 纳米材料和纳米结构
- [2] R. P. Feynman; *Engineering and Science*, Feb,22 (1960)
- [3] Tang Y H ,Zhang Y F, Lee C S *et al. Mater. Res. Soc Symp. Proc.*, 1998, 526, 73
- [4] Zhang Y F, Tang Y H ,Wang N *et al. Mater Res Soc Symp Proc.*, 1999, 507, 993
- [5] Morlaes A M, Lieber C M. *Semiconductor nanowires Science.*, 1998, 279, 208
- [6] Hu Jiangtao, Odom Teri Wang, Lieber Charles M. *Acc Chem Res.* 1999, 32(5), 435
- [7] Yu D P, Hang Q L, Ding Y *et al. Appl Phys Lett.* 1998, 73(21), 3076
- [8] 冯孙齐, 俞大鹏, 张红洲等. 中国科学 (A 辑) . 1999, 29(10), 921
- [9] 周光文, 张泽, 俞大鹏. 中国科学 (A 辑) 1999, 29(1), 85
- [10] Ozahki N, Ohno Y, Takeda S. *Appl Phys Lett.* 1998, 73(25), 3700
- [11] Palasantzas G, Dge B, De Nijs J, Geerligs L J. *J Appl Phys* 1999, 85(3), 1907
- [12] Setlure A A. Lauerhaas J M, Dai J Y, Chang R P H. *Spring Ser Mater Sci* . 1998, 33:43, 50
- [13] Pascard H. NATO ASI Ser.[C]. Ser E. 1997, 341, 99
- [14] Meng Guo-Wen, Zhang Li-De, Qin Yong *et al.*, *China Phys Lett.* 1998, 15, 689
- [15] Zhang Ming, Zhao J H, Wu Zh *et al. J Mater Sci Lett* . 1998.17(24), 2109
- [16] Martiner Z, Reinhardt F, Gustsfsson A *et al. Appl Phys Lett* . 1998, 72(6), 701
- [17] Wang Wenz Hong, Geng Yan , Qian Yi Tai *et al. Adv Mater.* 1998, 10(17), 1479
- [18] Hsu W K, Terrones M, Hare J P *et al. Mol Nanostruct. Proc Int Wintersch Electron Prop Novel Mater.* 1997(Pub.1998), 381
- [19] Hsu W K, Terrones M, Terrones H *et al. Chem Phys Lett.* 1998, 284(3,4), 177
- [20] Grobert N, Hare J P, Hsu W K *et al. AIP Conf Proc.* 1998, 442, 29
- [21] Hsu W K, Terrones M, Terrones H *et al. Electron Microsc. Proc Int Conger.14<sup>th</sup>* 1998, 3, 71

- [22] Redmond G, Gilbert S, Doudin B, Ansermet J P. *Mater Res Soc Symp Proc.* 1997, 451, 367
- [23] 张志琨, 崔作林, 陈克正等. 科学通报. 1995, 40(20), 1852
- [24] 王彦妮, 张志琨, 崔作林. 催化学报. 1995, 16(4), 304
- [25] Gauties S, Frackowiak E, Bonnamy S, Beguin F. *Proc Electrochem Soc.* 1998, 98, 1291
- [26] Wu G T, Wang C S, Zhang X B *et al.* *J Electrochem Soc.* 1999, 146(5), 1696
- [27] Shingubara Shoso, Okino Osamu, Sayama Yasuyuki *et al.* *Jpn J Appl Phys. Part 1.* 1997, 36(12B), 7791
- [28] Hutchison J L, Routkevitch D, Albu-Yaron A *et al.* *Inst Phys Conf Ser.* 1997, 157:389
- [29] Avrushky Ivan, Routkevitch D, Moskovits M, Xu Jimmy. *Proc Electrochem Soc* 1997, 97~11, 402
- [30] Routkevitch D, Chan Jimmy, Xu J M, Moskovits M. *Proc Electrochem Soc* 1997, 97~7, 350
- [31] Xu Yajie, Xu Dongsheng, Chen Dapeng *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica.* 1999, 15, 577
- [32] Dneprovskaya T, Dneprovskii V, Zhukov E. *Proc Electrochem Soc.* 1997, 97~11, 351
- [33] Schonberger C, Van Der Zande B M I, Fokkink L G J *et al.* *J Phys Chem B.* 1997, 101(28), 5497
- [34] Schonberger C, Van Der Zande B M I, Fokkink L G J. *Mater Res Soc Symp Proc.* 1997, 451, 359
- [35] Dubois S, Michel A, Eymery J P *et al.* *J Mater Res.* 1999, 14(3), 665
- [36] Liu J F, Yang K Z, Lu Z H. *J Am Chem Soc.* 1997, 119(45), 11061
- [37] Eichen Y, Brown B, Sivan U, Ben-Yoseph G.. *Acta Polym.* 1998, 49(10~11), 663
- [38] Mertig M, Kirsch R, Pompe W. *Appl Phys A :Mater Sci Process.* 1998, A 66, S723
- [39] Hiruma K, Katsuyama T, Ogawa K *et al.* *Appl Phys Lett.* 1991, 59, 431
- [40] Hiruma K, Yazawa M, Katsuyama T *et al.* *J Appl Phys.* 1995, 77, 447

- [41] Yazawa M, Koguchi M, Hiruma K. *Appl Phys Lett*. 1991, 58, 1080
- [42] Yazawa M, Koguchi M, Muto A *et al.* *Appl Phys Lett*. 1992, 61, 205
- [43] Yazawa M, Koguchi M, Muto A *et al.* *Adv Mater*. 1993, 5, 577
- [44] B.B.Lakshmi,P.K.Dorhont *et al.*, *Chem.Mater.*, 1997, 9, 857
- [45] D.Routkevitch,t.Bigioni *et al.*,*J.Phys.Chem.*, 1996, 100, 1403
- [46] D.Xu,Y.Xu,D.Chen, *et al.*, *Adv.Mater.*, 2000, 12, 520
- [47] S. G. Yang, H. Zhu, D. L. Yu, Z. Q. Jin, S. L. Tong, Y. W. Du, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, 97, 222.
- [48] P. Aranda, J. M. Garcia, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2002, 249, 214.
- [49] S. Kato, H. Kitazawa, G. Kido, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, 272, 1666.
- [50] C. G. Jin, G. W. Jiang, W. F. Liu, W. L. Cai, L. Z. Yao, Z. Yao, X. G. Li, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 1743. <sup>1</sup> S. G. Yang, H. Zhu, D. L. Yu, Z. Q. Jin, S. L. Tong, Y. W. Du, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, 97, 222.
- [51] a) C. R. Martin, *Science*. 1994, 266, 1961; b) L. T. Qu, G. Q. Shi, X. F. Wu, B. Fan, *Adv. Mater.*, 2004, 16, 1200; c) S. H. Zhang, Z. X. Xie, Z. Y. Jiang, X. Xu, J. Xiang, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Chem. Commun.*, 2004, 7, 1106; d) X.Y. Yuan, G. S. Wu, T. Xie, B. Y. Geng, Y. Lin, G.W. Meng, L. D. Zhang, *Solid State Sciences*. 2004, 6, 735.
- [52] Y. B. Mao, S. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 15245.
- [53] Parthasarathy R V, Martin C R. *Nature*, 1994, 289, 1627
- [55] Parthasarathy R V, Phani K L N, Martin C R. *Adv Mater*. 1995, 7, 896
- [56] Parthasarathy R V, Martin C R. *Chem Mater*. 1994, 6, 1627
- [57] S.Link, El-Sayed, *Phys. Rev*. 2000, 61, 6086.
- [58] Y.Wu, P.Yang, *Adv. Mater*. 2001, 13, 520.
- [59] Y.Y. Wu, P.D. Yang, *Appl. Phys. Lett*. 2000, 77, 43.
- [60] Z.W.Pan, Z.L.Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 2507.
- [61] H.Y. Peng, S.T. Lee, *Adv. Mater*. 2001, 13, 317.
- [62] E.W. Wong, C.M. Liber, *Science*, 1997, 277, 1971.
- [63] P. Poncharal, Z.L. Wang, *Science*, 1999, 283, 1513.
- [64] P.E. Marszalek, J.M.Fernandez, *PNAS* 2000, 97, 6282.

- [65] Z. Zhang, J.Y. Ying, *Phys. Rev. B*, 2000, 61, 4850.
- [66] Y. Cui, C.M. Liber, *Science*, 2001, 291, 851.
- [67] S.W. Chung, J.R. Heath, *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76, 2068.
- [68] N.I. Kovtyukhova, T.E. Mallouk, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 8762.
- [69] S.G. Volz, G. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 2056.
- [70] R. Venkatasubramanian, F. Sivola, *Nature*, 2001, 413, 597.
- [71] C.M. Vining, *Nature*, 2001, 413, 577.
- [72] X. Lu, B.A. Korgel, *Nano Lett.* 2003, 3, 93.
- [73] J.F. Wang, C.M. Liber, *Science*, 2001, 293, 1455.
- [74] W.U. Huynh, A.P. Alivisatos, *Science*, 2002, 295, 2425.
- [75] M. Huang, P.D. Yang, *Science*, 2001, 292, 1897.
- [76] Justin C. Johnson, Peidong Yang, *Nature Mater.* 2002, 1, 106.
- [77] H. Kind, P.D. Yang, *Adv. Mater.* 2002, 14, 158.
- [78] C.Z. Li, N.J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76, 1333.
- [79] E.C. Walter, R.M. Penner, *Anal. Chem.* 2002, 74, 1546.
- [80] Y. Cui, C.M. Liber, *Science*, 2001, 293, 1289.
- [81] M. Law, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 2



## 第二章 氧化铝模板的制备及光学性质

**摘要** 本章采用了二次阳极氧化的方法在草酸溶液中制备了多孔氧化铝模板,简单分析了多孔氧化铝孔洞的形成机理;并测试了多孔氧化铝模板的光致发光和紫外-可见光的光吸收特性。

### 第一节 引言

在四十多年前,人们发现当金属铝在酸溶液中阳极氧化时,在铝表面会生成氧化铝的孔洞阵列,后来人们把这一现象用于铝材防腐和装饰方面。到90年代以后,人们才把多孔氧化铝的纳米孔洞作为模板应用到制备纳米材料。由于多孔氧化铝的孔径分布窄,孔洞之间互相平行、取向一致,孔密度高,制备工艺简单,特别适合用来制备准一维纳米阵列体系。最早研究以多孔氧化铝为模板制备纳米材料的是美国科罗拉多大学的Charles R. Martin小组<sup>[1]</sup>和日本京都大学的H. Masuda小组<sup>[2]</sup>。Martin小组制备出了5-200 nm的氧化铝模板,孔密度高达 $10^{11}$ 个/cm<sup>2</sup>,他们还在氧化铝模板中制备出金属纳米线<sup>[3-4]</sup>、金属纳米管<sup>[5]</sup>、半导体纳米线<sup>[6]</sup>、聚合物纳米结构材料<sup>[7]</sup>和碳纳米管<sup>[8]</sup>等。与此同时,H. Masuda小组在1995年,采用二次阳极氧化法,制备了有序性极高的氧化铝单面和双面模板<sup>[9]</sup>;近几年,他们又采用SiC压膜方法制备了完美的六角形和三角形的氧化铝模板<sup>[10]</sup>;他们还利用氧化铝模板的二次复型方法制备了其他半导体材料<sup>[11]</sup>和金属<sup>[12]</sup>的多孔阵列体系。最近,利用氧化铝模板的有序孔洞阵列体系制备纳米结构材料普遍受到关注,特别是多孔氧化铝中制备碳纳米管的有序阵列体系<sup>[13-14]</sup>。

但是,对氧化铝模板自身的物理特性研究较少,对氧化铝模板的形成机理到目前为止没有统一的解释。本文采用阳极氧化的方法制备了氧化铝有序孔洞阵列体系,研究了多孔氧化铝模板本身的光学特性。



## 第二节 氧化铝模板制备和表征

氧化铝模板可以在草酸、磷酸、硫酸溶液中制得<sup>[15]</sup>，我们采用的是在草酸溶液中来制备氧化铝模板<sup>[16]</sup>。

### 2.2.1 氧化铝模板的制备

在制备氧化铝模板时，所使用铝的纯度，表面的光泽度及晶粒的大小都对后来所制备的模板的质量有很大的影响。将厚度为0.2mm、纯度为99.999%的高纯铝片裁剪成适当大小的圆形薄片，放在乙醇中超声，以除去表面的有机物质。然后在 $10^{-3}$ Pa的真空条件下，500℃退火4小时，或者在 $N_2$ 保护下400℃退火3 h，以去除铝片中残余的机械应力。如果铝片表面起伏较大（表面平均粗糙度在3  $\mu\text{m}$ 扫描长度上起伏大于100nm），则需要对铝片进行电化学抛光，抛光液为无水乙醇和高氯酸的混合液（体积比 $C_2H_5OH:HClO_4=9:1$  或者3:1）。抛光时电流密度约为300  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ，时间为30-50 s，如此反复几次即可<sup>[17]</sup>。抛光后的铝片表面平均粗糙度在3  $\mu\text{m}$ 扫描长度上起伏只有3 nm<sup>[18]</sup>。

我们所采用的是二次阳极氧化的方法。首先，将处理好的铝片在0.3 M浓度的草酸溶液中进行第一次阳极氧化，电解槽的温度保持在0℃，所使用的电压为40 V，氧化的时间为10 h，所使用的电解槽如图2-1所示：

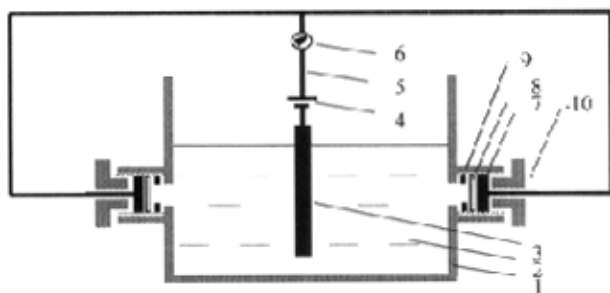


图2-1 阳极氧化法制备氧化铝模板的装置示意图

- 1.电解槽；
- 2.电解液；
- 3.石墨电极或不锈钢电极；
- 4.稳压电源；
- 5.导线；
- 6.电流计；
- 7.铜电极；
- 8.铝片；
- 9.橡胶垫圈；
- 10.带有内螺纹的接口

第一次阳极氧化完后,取出的铝片放入0.6 M的 $H_3PO_3$ 和0.15 M的 $H_2CrO_4$ 混合溶液中在60℃下放置10 h,以除去表面不规则的氧化铝层。二次阳极氧化也是在0℃的0.3 M  $H_2C_2O_4$ 中进行,氧化时间20 h(根据实际需要和铝片厚度,可以适当调节)。第二次阳极氧化完后,用1 M  $CuCl_2$ +0.1 M  $HCl$ 混合溶液去除背面未被氧化的金属铝层,其除铝装置是我们实验室自行设计的,如图2-2所示:

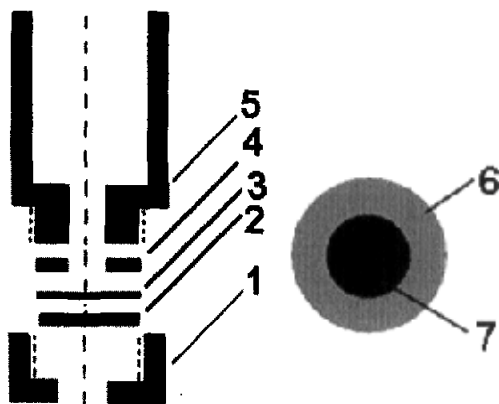


图 2-2 去除氧化铝模板背面铝层的装置示意图;

右侧是利用本装置处理去除背面铝层后的纳米氧化铝模板图

1 底座; 2 垫片; 3 氧化铝模板; 4 垫圈; 5 中空柱体;

6 周围铝环; 7 中心模板

为了除去模板背面的阻碍层,将模板背面漂浮在30℃的0.5M  $H_3PO_4$ 溶液表面70-80 min(可以根据不同的温度来调节,来调节时间的)。如果接着将模板继续漂浮, $H_3PO_4$ 溶液就会进入模板的孔洞,这样可以进行扩孔,根据扩孔时间的长短,得到不同大小孔径(一般为40-120 nm)。扩孔后的模板反复用蒸馏水冲洗、浸泡以除去表面或者孔洞中的残留的 $AlPO_4$ 和 $H_3PO_4$ 。

采用二次腐蚀法<sup>[19]</sup>合成氧化铝有序阵列模板的示意图,如下图所示:(a)一次腐蚀后,铝片表面有着大量缺陷,孔径分布不均匀,孔径分布较宽;(b)经过磷酸及铬酸混酸处理后,铝表面均匀分布凹凸纹理;(c)处理铝片进行二次腐蚀;(d)随着二次腐蚀时间增长,孔和孔分布更加均匀,孔径分布极窄,形成孔分布高度规则有序的模板;(e)在有序孔的一面覆盖一层有机保护膜,以使在后期去除根部铝层时,免受饱和 $CuCl_2$ 溶液的腐蚀;(f)去除根部铝后的氧化铝膜;(g)去除根部

的致密阻挡层后的氧化铝膜，有序孔两端通直；(h)有机保护膜在丙酮溶液溶解后，最后所剩的即是孔高度规则高度有序双通阵列模板。

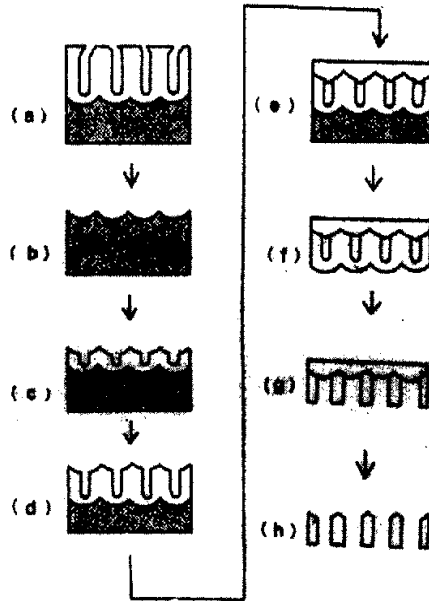


图 2-3 二次腐蚀法合成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有序阵列模板示意图

### 2.2.2 氧化铝模板的表征

制备过程中，可以选择稀硫酸或稀磷酸溶液作为电解液，可得到不同孔径的模板。与其他几种模板如有机分子、表面活性剂和高分子模板相比，氧化铝模板具有在较高温度下的稳定性、可控制性和便宜等优点。通过调节阳极氧化参数，可以控制模板的孔径、孔间距、模板的厚度等以满足后续工作的要求。图2-4是氧化铝模板的结构示意图，可以看出，铝片经阳极氧化后大约为三部分：最上面一层是多孔层，在多孔层的底部是氧化铝致密层，接着是没有氧化的金属铝。

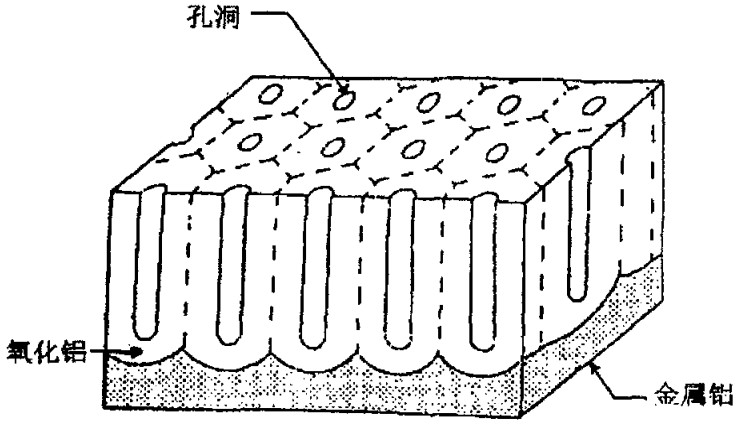


图2-4  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 模板结构示意图

氧化铝模板表面具有很好的平整度，孔洞六角密排，以 $0^\circ\text{C}$ 、 $0.3\text{ M/L C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ 电镀液制备的模板为例，来说明一下模板的基本形貌。图2-5(a)为模板表面扫描电镜(SEM)照片，我们可以看到孔径在 $80\text{ nm}$ 左右，孔径分布均一，孔间距在 $120\text{ nm}$ 左右，有明显的六角密排的形貌。图2-5(b)模板断面的SEM照片，可以清楚的看到各个纳米孔洞彼此平行，垂直于模板表面，没有交叉，孔径之间保存恒定的距离。

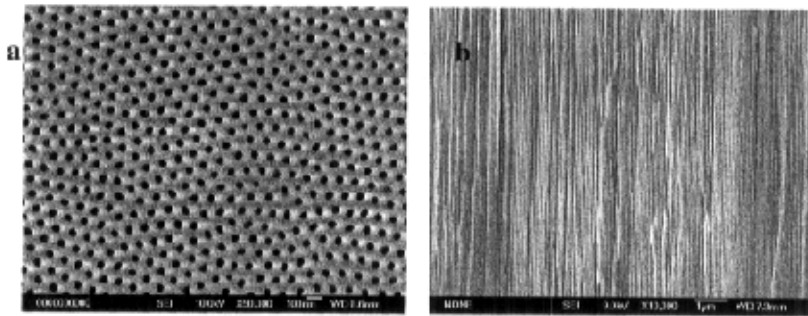


图 2-5 阳极氧化制备的多孔氧化铝模板的表面和断面 SEM 照片

### 2.2.3 氧化铝模板有序孔阵列的形成机理

氧化铝多孔膜的生成机制已经提出了很多模型<sup>[20-23]</sup>，但是到目前为止还没有统一的可以被广泛接受的解释。一般认为，阳极氧化首先在铝的表面生成一层致密的非晶氧化铝阻挡层，当阻挡层达到一定的厚度时电解液在阻挡层的表面溶解出最初的孔核，孔核的形成改变了电场的分布，电场集中在孔底部区域。这样孔底部阻挡层在酸性溶液中的溶解速度和阻挡层/金属铝界面处氧化铝的生长速率增大经过一定的阳极氧化时间后形成多孔结构。在多孔氧化铝的形成过程中，由于体积膨胀，内部存在一定的应力，这种应力的作用导致孔洞自组织地按照六角密排的方式使体系能量最低，结构最稳定。

为了分析孔洞的形成，我们测量了一次阳极氧化过程中的电流随时间变化的关系（见图2-6）。

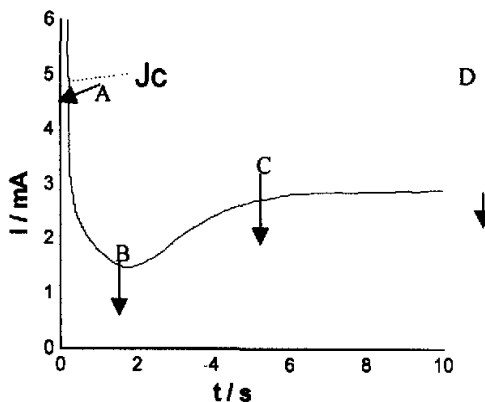


图2-6 阳极氧化过程中电流随时间变化关系

从电流时间关系曲线可以看出，大致可以分为三个阶段：在第一阶段电流随时间迅速下降，这段时间是很短暂的，在我们的试验条件下（0.3 M 草酸，温度 0 °C，阳极电压为 40 V，铝片面积为 2 cm<sup>2</sup>），电流大约从几十个毫安下降到几个毫安。当在铝片和电解液之间加上电压时，由于回路中的电阻较小，这时电流很大，同时铝片的表面开始形成氧化铝膜，这样就增加了回路的电阻，电流开始迅速下降，随着氧化铝膜厚度的增加，电流越来越小，在 B 电电流达到最小值。这时生成的氧化铝膜是致密的没有孔洞，随着阳极氧化的进行，开始在氧化铝膜的表面随机地出现最初的孔型。由于孔型的出现，改变了电场在氧化铝膜上的分布，电

场集中在孔洞的底部，增大了孔洞内的局部电流，这种局部电流的增加，可能使孔洞底部局部温度升高，而使孔洞的溶解速度加快，从而形成孔洞。对于特定的浓度和温度的电解液阳极氧化过程，总存在一个特定的临界电流密度  $J_0$ <sup>[24]</sup>，当回路的电流密度大于  $J_0$  时，生成的氧化铝膜是完全致密的，相应的电流效率较高，当回路的电流密度小于临界电流密度时，生成的氧化铝膜为多孔的，相应的电流效率较低。在孔洞底部的氧化铝被溶解的同时，在铝片上生成新的氧化铝膜，在 C 点这种溶解和生成达到一个平衡。在 C 点以后是孔洞的稳定生长的动态平衡过程。整个过程中发生阳极反应  $\text{Al}(\text{S}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$  和  $3/2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 3\text{H}^+(\text{aq}) + 3/2\text{O}^{2-}$ ，然后部分  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{O}^{2-}$  结合生成氧化铝： $2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{热量}$ ，部分  $\text{Al}^{3+}$  直接进入溶液中；与此同时阴极发生反应  $3\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow 3/2\text{H}_2$ 。值得注意的是，在整个阳极氧化过程中，时刻伴随着一个副反应的发生，即  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ ，生成的  $\text{O}_2$  气泡附着在阳极附近，所以在阳极氧化过程中，要经常用小钩状物品将阳极处聚集的氧气泡挑出，否则将会部分阻碍铝片的阳极氧化过程。第二次氧化电流—时间关系曲线与第一次基本相同，只不过刚开始时，电流最大幅度比第一次的小，这是由于一次氧化过的铝片表面规则，划痕、杂质和缺陷都比原始铝片少的多，从而造成电流最大值相应减少，但稳定后的电流跟一次氧化时无明显差别。

所生成的阳极氧化铝膜孔洞的深度是与阳极氧化的时间的长短成正比的，时间越长，孔洞越深。孔洞的直径是与电压有关的，在一定的范围内，孔径与电压成正比。孔洞的有序性被认为是一个自组织生长的过程。在氧化的过程中，铝氧化为氧化铝，由于氧的加入使氧化铝的体积比铝增大，因此，铝在氧化的过程中体积不断的膨胀，导致孔洞之间产生内应力，这种内应力的作用导致孔洞自组织按照六角密排方式分布，这种分布可以使体系的能量最低，结构最稳定。由于形成有序结构是内应力的自组织过程，所以一次氧化后生成的多孔氧化铝的孔洞的有序性从表面上看来不是很好。在试验中为了得到有序性好的多孔结构，常常采用二次腐蚀的方法，即第一次腐蚀得到多孔氧化铝在混酸中浸泡，除去有序性不好的氧化铝层，留下好的凹痕，第二次在此基础上进一步生长有序的孔洞结构。另外，阳极电压和铝片的真空退火对有序性都有一定的影响。

随着研究的深入，人们对模板本身的认识得到了加深。Masuda<sup>[25]</sup>小组在高纯铝片上挤压形成六角密排有序的凹痕（在某些格点位置有空缺），在阳极氧化中发现了其具有自补偿效应，在空缺格点位置也形成了孔洞（孔洞小于正常的格点位

置)。随后的 5%磷酸处理可以提高孔洞的均一性,但是铝片上空缺陷点越多,氧化后孔洞的有序性、均一性越差。Ralf B. Wehrspohn<sup>[26]</sup>小组则认为氧化铝多孔膜的形成过程存在一个 10%孔隙率的规律,与电解液无关,主要是因为 Al 氧化为  $Al_2O_3$  是有 1.2 的体积膨胀(表 2-1),这是氧化机制应力模型的有力证据。

表 2-1 几种不同工艺制备的氧化铝模板的相关参数 ( $P \approx 10\%$ )

电解液	孔间距 $D_{int}$	孔壁厚度 $D_{inner}$	孔径 $D_p$	孔占有率 $P$
$H_2SO_4$ 50V 0.3M	66.3 nm	7.2 nm	24nm	12%
$(COOH)_2$ 40V 0.3M	105 nm	9.1 nm	31nm	8%
$H_3PO_4$ 195V 0.1M	501 nm	54 nm	158.4nm	9%

对氧化铝模板工艺的研究使人们发现了其他形貌的氧化铝纳米结构。Fan<sup>[27]</sup>小组将二次氧化后的模板退火处理后,在 NaOH 溶液中腐蚀形成了氧化铝纳米柱,纳米柱的直径和间距和氧化电压的大小有直接的关系。Xiao<sup>[28]</sup>等人在 NaOH 腐蚀氧化铝模板时制备大量的氧化铝纳米线和纳米管,对模板合成纳米线、管的表征给予了有益的帮助。Duan Feng<sup>[29]</sup>等人利用阳极氧化工艺直接在 Si 片上的铝膜和 Al 片上制备了氧化铝纳米管和 Y 型纳米管,发现半导体衬底对纳米管阵列和氧化铝膜的分层有重要的作用。从最近的研究可以看出,无论是模板本身还是相关的低维纳米结构在低维功能器件的研制和应用方面都起到了不可替代的作用。

#### 2.2.4 氧化铝模板的光学性质

多孔氧化铝的光吸收谱是在 Shimadzu UV-240 光谱仪上进行的,波长范围为 200—800 nm。光致发光测试是在 H-850 荧光光谱仪上测得, Xe 灯为光源,激发波长为 360 nm,滤波片为 390 nm。



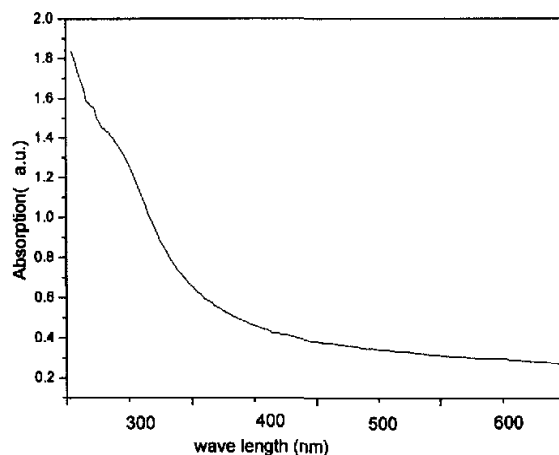


图2-7 多孔氧化铝的紫外-可见光吸收光谱

从图2-7中我们可以看出，多孔氧化铝的吸收谱在整个可见光区是透明的，在300 nm处有一个吸收峰，该吸收峰是由于在进行阳极氧化结束后在氧化铝的孔洞里留下了草酸根离子产生的<sup>[30]</sup>，在一定温度下进行热处理，该吸收峰完全消失。吸收边大约在4 eV，对应多孔氧化铝的带隙。同氧化铝的带隙相比较我们发现，多孔氧化铝的带隙小于块体氧化铝的带隙。由于在阳极氧化过程中，氧化铝的体积会发生膨胀，不可避免地存在内应力，这将导致多孔氧化铝的带隙变窄<sup>[31]</sup>。

由于多孔氧化铝膜本身在可见光范围是透明的，这非常有利于研究半导体、金属/多孔氧化铝组装体系的光吸收特性，在研究自组装体的光吸收特性时，可以不考虑氧化铝本身对光吸收的影响，而只考虑组装的纳米材料以及组装材料与孔洞之间的相互作用的影响。

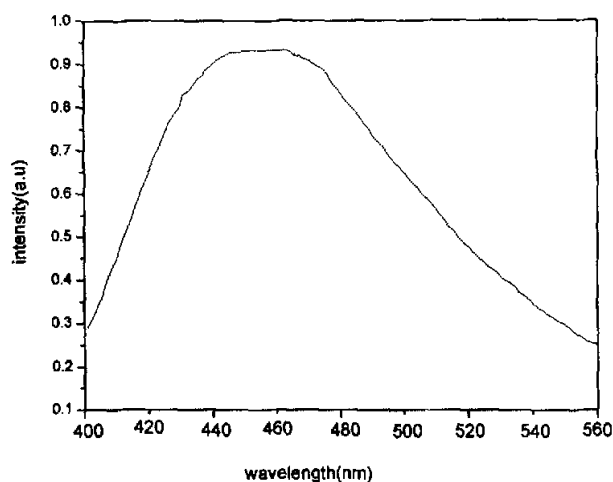


图2-8 多孔氧化铝光致发光特性曲线

图2-8为多孔氧化铝的光致发光曲线，从图中我们可以看出，多孔氧化铝有一个蓝光发射带在400—600 nm之间，发光峰在470 nm。固体的发光一般可以分为分立发光中心和复合发光中心。分立发光中心又可分成三种类型：第一种，发光中心基本孤立，晶格对他们只有次要的作用，三价稀土离子发光就属于这种情况；第二种，晶格使激发剂离子的能级结构有很大的变化，但是运用晶体场理论基本可以判断各个谱线和谱带的起源；第三种，晶格对离子的影响很大，以致需要把他们的振动和激发剂离子的电子跃迁放在一起考虑，这种情况比较复杂只能得到半定量或者经验的结果。复合发光可以直接由带间电子和空穴的复合，也可以通过发光中心产生。复合发光中心通常可由晶体自身的缺陷、掺入的杂质和杂质的聚合形成。按照电子跃迁的方式，我们可以把复合发光分为以下几类：带间复合、边缘发射、激子复合、通过杂质中心的复合、通过施主—受主对的复合以及通过电子陷阱的复合。事实上，同一种材料可以同时有几类复合发光。多孔氧化铝的带隙较宽，发光不可能来源于带间复合和边缘发射等，它是一种通过杂质中心的复合发光。Y.Du等<sup>[32]</sup>认为该发光带是由于单离子氧空位所引起的。氧化铝的发光是由于铝在氧化过程中孔洞中由于缺氧而形成单离子氧空位发光中心导致发光。发光的强度与单离子氧空位的多少有关，氧空位越多则发光越强。

### 第三节 本章小结

我们采用二次阳极氧化的方法，在0.3 M的草酸溶液中，在40 V，0-5 °C下制备了高度有序的氧化铝双通模板，为下一步电化学沉积纳米线有序阵列提供了可靠的保证，同时较为详细地介绍了二次阳极氧化方法制备氧化铝模板有序阵列的工艺、影响模板有序性及孔径大小的因素以及有序孔阵列形成的机理。并对多孔氧化铝模板的光学特性进行了研究。

## 参 考 文 献:

- [1] C. R. Martin, *Science*, 1994, 266, 1961
- [2] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, 1995, 268, 1466
- [3] a) C. A. Foss, G. L. Hornyak, J. A. Stockert, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.*, 1992, 6, 7497; b) C. A. Foss, M. J. Tierney, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 9001.
- [4] a) G. L. Hornyak, C. J. Patrissi, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 1548;  
b) C. A. Foss, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 2963.
- [5] C. J. Brumlik, V. P. Menon *et al.*, *J. Mater. Res.*, 1994, 9, 1174.
- [6] B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout *et al.*, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 857.
- [7] a) C. R. Martin, R. V. Parthasarathy, *Adv. Mater.*, 1995, 7, 487;  
b) R. V. Parthasarathy, C. R. Martin, *Nature*, 1995, 369, 298;  
c) V. P. Menon, J. Lei *et al.*, *Cham. Mater.*, 1996, 8, 2382.
- [8] G. L. Che, B. B. Lakshmi *et al.*, *Nature*, 1998, 393, 346.
- [9] P. Hoyer and H. Masuda, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, 15, 1228.
- [10] a) H. Masuda, M. Yotsuya, M. Asano, K. Nishio, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78, 826;  
b) T. Yanagishita, K. Nishio, M. Nakao, A. Fujishima, H. Masuda, *Chem. Lett.*, 2002, 10, 976; c) T. Yanagishita, M. Sasaki, K. Nishio, H. Masuda, *Adv. Mater.*, 2004, 16, 429.
- [11] P. Hoyer and H. Masuda, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, 15, 1228.
- [12] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*. 1995, 268, 1466
- [13] X. Y. Zhang, L. D. Zhang, *et al. J. Crystal Growth*, 2001, 223, 306.
- [14] J. Li, C. Papadopoulos *et al. Appl. Phys Lett.* 1995, 75, 367
- [15] A. P. Li, F. Muller *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1998, 84, 6023.
- [16] H. Masuda, M. Stach, *Jpn. J. Appl.*, 1996, 35, 1126.
- [17] 雷勇, 中国科学院固体物理研究所, *博士学位论文*, 合肥, 2001.
- [18] A. P. Li, F. Muller *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1998, 84, 6023.
- [19] Y. Du, W. L. Cai, C. M. Mo, J. Chen, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74, 2951
- [20] G. E. Thompson, G. C. Wood, *Nature*, 1981, 290, 230

- 
- [21] V. P. Parkhutik, V. I. Shetshulsky, *J. Phys. D: Appy. Phys.*, 1992, 25, 1258
- [22] H. Masuda, F. Hasegwa *et al.* *J. Electronchem. Soc.*, 1997, 144, 127
- [23] O. Jessemalu, F. Muller, *et al.*, *Appy. Phys. Lett.*, 1998, 72, 1173
- [24] Y. Kanamorj, K. Hane, *et al.*, *Appy. Phys. Lett.*, 2001, 78, 142
- [25] H. Masuda, M. Yotsuya, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78, 826.
- [26] K. Nilsch, R. B. Wehrspohn, *Nano Lett.*, 2002, 2, 676.
- [27] Zhihao Yuan, shoushan Fan, *Adv. Mater.*, 2002, 14, 303.
- [28] Z. L. Xiao, Catherine Y. Han, *Nano Lett.*, 2002, 2, 1293.
- [29] Lin Pu, Duan Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 1490.
- [30] Y. Li, G. H. Li, *et al.* *J. Phys: Condens .Matter*, 2001, 13, 2691
- [31] J. K. Vassiliou, V. Mehrotra, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1993, 73, 5109
- [32] Y. Du, W. L. Cai *et al.*, *Appy. Phys. Lett.*, 1999, 74, 2951

### 第三章 SnSb 和 Ni-P 纳米线阵列的制备与表征

**摘要:** 利用二次阳极氧化的氧化铝膜为模板,用直流电化学沉积的方法成功地合成了 SnSb 和 Ni-P 纳米线阵列。用 X 射线衍射(XRD)和选区电子衍射(SAED)对所制备的样品的结构进行了分析。用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和透射电子显微镜(TEM)对所制备样品的形貌进行了表征,并对共沉积的机理作了初步的讨论。

#### 第一节 电化学沉积 SnSb 纳米线

在多孔氧化铝模板中组装纳米材料的方法很多,有溶胶-凝胶法<sup>[1-2]</sup>、直流电沉积法<sup>[3-4]</sup>、交流电沉积法<sup>[5-8]</sup>、无电电镀法<sup>[9]</sup>和化学气相沉积法<sup>[10-12]</sup>等,其中比较简单的是直流电沉积的方法。利用直流电沉积的方法,可以制备出许多不同种类的单金属和合金。由于合金中的金属活度比单金属小,所以比单金属容易沉积。但制备组分含量固定的合金所要求的条件非常苛刻,需要满足一定的条件:

- (1) 组成合金镀层的各单金属都能从各自的盐溶液中电镀出来。
- (2) 形成合金镀层的各单金属在沉积的过程中电极电位必须接近,才能使他们共同放电而镀出合金镀层,如果相差很大,电极电位较高的金属将优先镀出,甚至完全排斥电极电位较低的金属析出,这样就不可能形成合金镀层。

金属 Sn 作为锂电池的负极材料主要的问题在于电池工作时,电池的负极体积变化高达 300%,缩短了电池的循环寿命<sup>[13]</sup>。要解决这个问题可以使用金属间化合物代替纯金属,如 SnSb、SnAg、CuSn、FeSn 等。这类化合物由于本身含有金属键,因而有效地控制了锂与其合金化时体积的变化,即起到导电的“缓冲器”的作用。另外 Sb、Ag 等这类金属有着与 Sn 不同的反应电位,也可以起到缓冲作用,较好的解决了电池的循环寿命问题。用纳米结构的 SnSb 做锂离子电池的负极材料,许多人进行了不同方向的研究。SnSb 的纳米颗粒很容易团聚,在充放电的过程中,不利于锂离子的进出<sup>[14-15]</sup>,Li Hongshi 等人通过在 MCMB(微碳球)上沉积纳米的 SnSb,使得 SnSb 颗粒不相互接触,这样就减少了团聚<sup>[16]</sup>。目前,利用纳米

线 SnSb 做负极材料的研究还不多,主要原因在于如何制备出高质量 SnSb 的纳米线。本工作采用了简单的直流电化学沉积的方法,在氧化铝模板孔洞里制备出了高度有序,均匀的 SnSb 纳米线阵列。

### 3.1.1 SnSb 单晶纳米线有序阵列的制备

将制备好的模板(孔径 50 nm,厚度 50  $\mu\text{m}$ )的背面真空溅射上一层金膜作为电极。在配电镀液时首先将 18 g/L 氯化铟, 70 g/L 柠檬酸和 50 g/L 柠檬酸钠溶解于水中,不断搅拌至氯化铟完全溶解,再把 30 g/L 氯化锡溶解于上述溶液中。在电镀之前,将溅射金膜的氧化铝模板置于电镀液中超声 2 min,以排除孔洞里的空气,然后抽真空 20 min,向模板孔洞里灌注电镀液。在电镀时,用石墨作为正极,电流密度为 2  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,电镀的时间为 1.5 h。电镀完成后,取出模板,用三氧化二铝粉轻轻擦除背面的 Au 膜。用蒸馏水反复清洗充满 SnSb 纳米线的模板表面,烘干。

### 3.1.2 SnSb 单晶纳米线有序阵列的表征

制备好的样品分别用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对样品进行表征。在进行 XRD 分析时,把装有 SnSb 纳米线的氧化铝模板一起检测,所测试的是擦除金膜的一面。在进行 TEM 观测之前,首先应将氧化铝模板用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液溶解掉,并用无水乙醇反复冲洗,直到没有残留的 NaOH 为止。为了进行 FE-SEM 观察 SnSb 纳米线阵列的形貌,用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液对样品擦除 Au 膜一面分别腐蚀 5 min,和 15 min,然后将残留的 NaOH 用蒸馏水清洗掉。

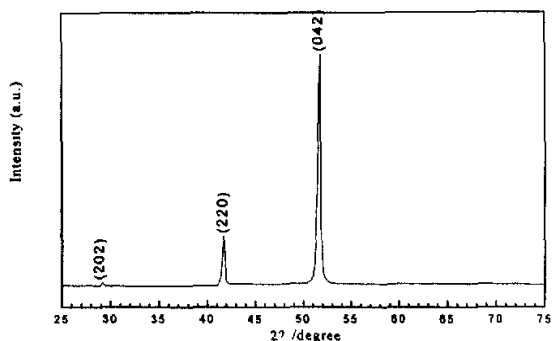


图 3-1 SnSb 纳米线阵列的 X 射线衍射

SnSb 纳米线的 XRD 图如图 3-1 所示，其衍射峰为 (202)、(220) 和 (042)，其晶格常数为  $a=0.8641$  nm,  $c=1.0642$  nm, 与所报导的数据 (JPCD 01-0830)  $a=0.8629$  nm,  $c=1.065$  nm 非常接近。可以证明所制得的样品为六方相的 SnSb, 同时, 从图中可以看出没有其它的杂质峰, 说明所制备的样品是纯净的 SnSb。

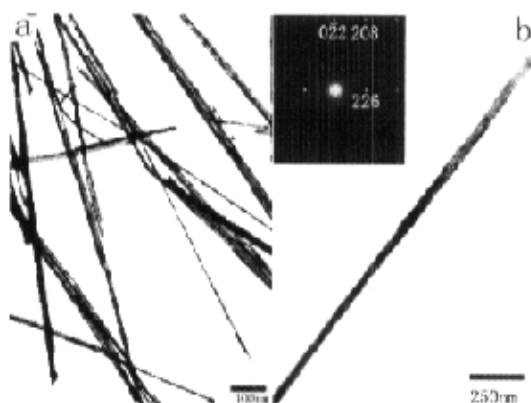


图 3-2 SnSb 纳米线的透射电镜图 (a) 和选区电子衍射图 (b)

图 3-2 为 SnSb 纳米线的 TEM 和选区电子衍射的实验结果。从图 3-2 (a) 可以看出所制备的纳米线的粗细、长短比较均匀, 其表面比较光滑、干净。图 3-2 (b) 所示的是单根 SnSb 纳米线的 TEM 照片和 SAED (选区电子衍射) 图, 所制备的纳米线的直径约为 50 nm, 与所使用氧化铝模板的孔洞直径一致。这表明, 可以通过控制实验条件来控制模板孔径的大小, 进而来控制所制备材料纳米线的直径。其 SAED 图经指标化后, 也可以证明了所制备的 SnSb 纳米线为六方相, 和 XRD 的结果相符合。



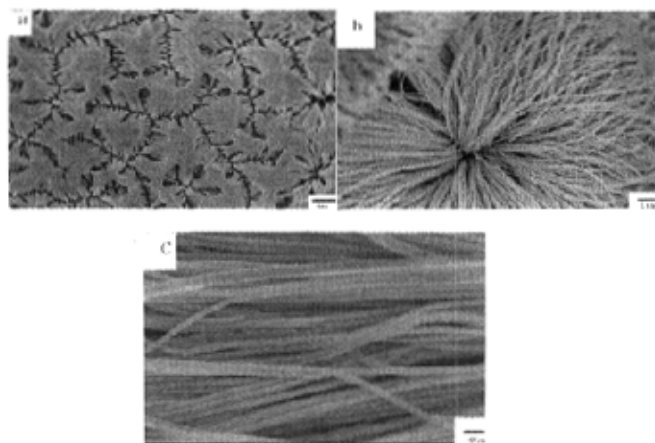


图 3-3 SnSb 纳米线阵列的场发射扫描电镜图

(a) 腐蚀 5 分钟

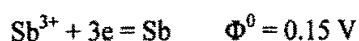
(b) 腐蚀 15 分钟

(c) 纵截面图

图 3-3 为样品的 FE-SEM 照片，图 3-3 (a) 是经过 5 min 腐蚀后的照片，图 3-3 (b) 是经过 15 min 腐蚀后的照片，图 3-3 (c) 为所制备纳米线的纵截面图，可以看出通过改变不同的腐蚀时间，可很好控制暴露于模板外面 SnSb 纳米线的长度。

### 3.1.3 Sn 和 Sb 的共沉积的机制分析

电化学沉积的过程就是溶液中的阳离子在电场的作用下，靠向负极，从负极得到电子而被还原的过程，即：



其中  $\Phi^0$  为标准电极电位。可以看出， $\text{Sb}^{3+}$  的标准电极电位较大，需要较低的能量就可以在阴极上析出。为了实现 Sn 和 Sb 的共沉积，应该使二者的电极电位  $\Phi$

尽可能的接近或者相等，根据奈斯特方程：

$$\Phi = \Phi^0 + RT/nF \ln[c(\text{氧化型})/c(\text{还原型})]$$

其中, R 为气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数, n 为每析出一个原子所需要的电子数, c 为溶液中物质的浓度。可以看出, 通过调节溶液中各物质浓度可以改变金属的电极电位。但由上式计算表明, 金属离子浓度变化 10~100 倍, 其电极电位仅能移动 29~58 mV。为了更有效地降低  $\text{Sb}^{3+}$  的电极电位, 本试验采取了加入配位剂柠檬酸和柠檬酸钠的方法。在加入氯化锡之前, 由于加入了配位剂, 就使得  $\text{Sb}^{3+}$  在镀液中形成稳定的配离子, 金属  $\text{Sb}^{3+}$  的有效浓度大大降低, 金属  $\text{Sb}^{3+}$  放电的可能性减小, 而主要是配离子在阴极上放电。因为配离子在阴极析出 Sb 需要较大的能量, 其电极电位自然向负方向移动, 实现 Sn 和 Sb 两种金属离子的电极电位相近或相等, 达到共沉积的目的。

#### 3.1.4 合金共沉积的影响因素

两种金属离子在阴极上共沉积时, 总是存在着一定的相互作用。同时, 由于电极材料的性质、电极表面状态的变化、零电荷电势和双电层结构的变化, 都能引起双电层中金属离子浓度的变化。

##### (1) 电极材料性质的影响:

金属共沉积形成合金多属于固溶体, 金属离子从还原到进入晶格作有规则的排列, 要放出部分能量, 于是能量聚集在阴极表面, 使局部能量升高, 它能改变电极的表面状态, 使电势升高, 导致电势较负的金属向电势较正的方向变化, 即发生了极化减小的作用, 结果使得电势较负得金属变得容易析出。这叫作形成合金的去极化作用。另外, 由于电极表面是不均匀的, 它是由活性区和钝化区所组成的, 对于不同的金属电极来说, 在各部位上进行的化学反应的速度有很大的差别。

##### (2) 双电层结构的影响:

当金属共沉积形成合金时, 由于双电层中离子浓度和双电层结构的变化, 离

子的还原的速度也将发生变化。电极反应的速度主要取决于反应物离子在双电层中的浓度，而与溶液中离子浓度的大小关系不大。在单金属电镀时，溶液主体和双电层中的放电金属离子的类型是同一种离子，而在合金电镀中，由于存在多种金属离子，双电层中原来单一的金属离子会被另一种金属离子所部分取代，故影响了双电层中金属离子的浓度分布。一般认为，二元合金中两种金属离子在双电层中的浓度分布，不仅与它们在溶液内部的浓度有关，而且还和离子的大小、所带电荷的多少、离子迁移的速度、离子在溶液中的状态以及表面活性物质的吸附等因素有关。

### (3) 金属离子在溶液中的状态的影响：

当金属离子共沉积时，由于另一种离子的存在，会使某种放电离子在溶液中所处的状态发生变化，也可能形成新的离子组合形式。例如，可能形成多核离子或者缔合离子，因而使金属离子的还原速度受到影响。

根据对单金属离子沉积时离子还原速度的研究，不能断定离子共同沉积的速度，因为在离子共同放电时，影响的因素很多，而且是错综复杂的。为了掌握金属共沉积时所发生的一系列电化学变化，必须研究合金共沉积时的动力学问题。目前，最广泛的研究方法是测定阴极极化曲线，它能比较集中地反映各种合金的沉积规律。

## 第二节 化学沉积 Ni - P 纳米线及磁学性质研究

最近，对低维磁性纳米材料的研究越来越引起人们的关注，如纳米管<sup>[17]</sup>、纳米线<sup>[18]</sup>、纳米复合结构<sup>[19]</sup>和薄膜材料<sup>[20]</sup>等，这些材料均具有基础研究和应用研究价值。其中，磁性金属纳米线阵列因其具有优异的磁存储特性引起了科学界和商业界的注意，其存储密度远大于传统的商业硬盘，且超过传统存储介质的热稳定极限。事实上，人们对 Fe、Co、Ni<sup>[21-22]</sup> 纳米线和铁磁性合金纳米线 (Co-Ni, Fe-Co, Ni-Co<sup>[23-24]</sup>) 已进行了细致的研究。另外，关于异质的铁磁-非磁性合金 (Fe-Ag, Co-Ag, Co-Cu) 纳米线<sup>[25]</sup>的磁性及磁性和温度的关系也有一些研究报道。

要使这些低维磁性材料在器件、存储等领域得到实际应用，体系的一些最基本的磁性质必须得到充分研究。

在一维磁性纳米结构的研究中，磁各向异性、磁相互作用、磁翻转机制等问题是研究的热点，集中体现在对模板合成的铁磁性纳米线阵列的形貌各向异性、磁晶各向异性、退磁场、纳米线间相互作用和磁翻转机制等问题的研究当中。电化学合成的纳米线长径比较大，具有明显的形貌各向异性，磁化曲线具有非共轴特征，易磁化方向对纳米线的尺寸有明显的依赖关系。J. Rivas<sup>[25]</sup>实验发现当 Co 单根纳米线的体积和间距满足  $\frac{V}{d^3} < 0.21$  时，阵列体系易磁化轴平行于纳米线；反之，垂直于纳米线。G. J. Strijkers<sup>[26]</sup>等对 FCC-HCP 混相结构的 Co 纳米线研究发现随长度的增加，易磁化轴由平行转为垂直纳米线，是由退磁场和线间相互作用共同决定的。理论计算也有类似的结果<sup>[27]</sup>。在不同温度下<sup>[28]</sup>，纳米线中存在的热膨胀、应力和表面氧化对纳米线的各向异性同样有着重要的影响。Fe、Co、Ni 或者相关的合金纳米线所属的晶体相结构主要是立方和六方<sup>[29]</sup>，其磁晶各向异性能分别为： $E_k^c = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2$ （ $K_1$ 、 $K_2$  分别是立方晶系的磁晶各向异性常数）、 $E_k^h = K_{\mu 1}\sin^2\theta + K_{\mu 2}\sin^4\theta$ （ $K_{\mu 1}$ 、 $K_{\mu 2}$  分别是磁晶各向异性常数， $\theta$  是自发磁化强度和[0001]方向之间的夹角）。常温下  $E_k$  较小被忽略，但是在低温下将是影响纳米线磁性的主要因素。将纳米线看成无限长圆柱体，其退磁场能为  $F_d = -\frac{1}{2}\mu_0NM_s^2$ ，垂直纳米线方向退磁因子  $N$  为 1/2，但平行方向  $N$  几乎为 0，因而在实际研究当中常被忽略。对纳米线间的磁相互作用的研究主要集中在纳米线间距和模板的孔隙率上，借助铁磁共振，L. Piraux 小组<sup>[30]</sup>发现模板孔隙率的变化对线间双极作用影响巨大，进而可以引起易磁化轴方向的改变。理论和实验研究均表明<sup>[31]</sup>，纳米线之间的相互作用会使磁致回线变得扁平，易磁化方向由平行纳米线方向向垂直方向转变。铁磁性纳米线的磁翻转是一个局域化过程<sup>[32-33]</sup>，翻转机制主要有两种判断方法<sup>[34]</sup>：外场如何实现静磁翻转；动态磁化过程中，热激活 Barkhausen 跃变台阶<sup>[35]</sup>对磁致回线的影响。理论上，无限长圆柱体有两种基本的磁翻转机制<sup>[36]</sup>：直径  $D_p > \sqrt{\pi}\lambda_w$  时（ $\lambda_w$  是畴壁宽度），遵循弯曲模式 (curling mode)； $D_p < \sqrt{\pi}\lambda_w$  时，遵循一致翻转模式 (uniform rotation)。直径较小的

纳米线常被看作一条球形链，其直径接近单畴尺寸（由于存在相互作用纳米线中球形颗粒的单畴临界尺寸远大于孤立颗粒的单畴尺寸<sup>[37]</sup>），矫顽力大大增加，其翻转机制主要有：一致翻转（uniform rotation, 链中颗粒有很强的相互作用）、对称扇型（symmetric fanning, 颗粒间相互作用弱）和非对称扇型（non-symmetric fanning, 颗粒间无相互作用），实际在实验中发现，纳米线的磁翻转过程中往往几个机制同时起作用<sup>[38]</sup>。对于合金纳米线阵列，其相结构、组份和翻转机制的关系是一个更为复杂的问题，虽然已经有了一些研究报道<sup>[39-41]</sup>，但是还有更多的研究工作需要做。

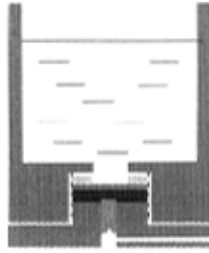
### 3.2.1 Ni-P 纳米线的制备

实验中我们采用了化学沉积的方法，在氧化铝模板中沉积 Ni-P 纳米线阵列，其流程图如图 3-4



图 3-4 化学沉积 Ni-P 纳米线的流程图

将制备好的模板（孔径 80 nm, 厚度 50  $\mu\text{m}$ ）的背面真空溅射上一层金膜，此金膜一是作为衬底，另一方面起到催化剂的作用。本实验中化学镀液中包含 25 g/L  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 20 g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 5 g/L  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 5 g/L  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 。其配制的方法如下：首先把柠檬酸钠和醋酸钠放入 65 $^\circ\text{C}$ 左右的水中溶解。在另一容器中用热蒸馏水把硫酸镍溶解，在不断搅拌的情况下把第二种溶液注入第一种溶液中，所得的混合液过滤入烧杯。在化学沉积之前，把预先准备好并已经过滤的次亚磷酸钠加入烧杯内，搅拌均匀后加蒸馏水至所需体积，最后用 10% 稀硫酸或氢氧化钠溶液调至 pH 值为 5。化学沉积的装置示意图如下图所示：



将没有溅射金的一面接触溶液，将上述装置放入  $80^{\circ}\text{C}$  的烘箱恒温 3 h。化学沉积完成后，取出模板，用三氧化二铝粉轻轻擦除背面的 Au 膜。用蒸馏水反复清洗充满 Ni-P 纳米线的模板表面，烘干。然后，在  $500^{\circ}\text{C}$  退火 12 h。

### 3.2.2 Ni-P 纳米线的表征

制备好的样品分别用 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 对样品进行表征。在进行 XRD 时，把装有 Ni-P 纳米线的氧化铝模板一起检测，所测试的是擦除金膜的一面。在进行 TEM 观测之前，首先应将氧化铝模板用  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液溶解掉，并用无水乙醇反复冲洗，直到没有残留的 NaOH 为止。为了进行 FE-SEM 观察 Ni-P 纳米线阵列的形貌，用  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液对样品擦除 Au 膜一面分别腐蚀 5 min, 和 15 min, 然后将残留的 NaOH 用蒸馏水清洗掉。

用这种方法沉积刚出来的产物为无定型的，呈非晶型薄片结构。并且 P 的含量随着工艺的不同，也不尽相同。退火处理后，样品的 XRD 如图 3-5 所示：

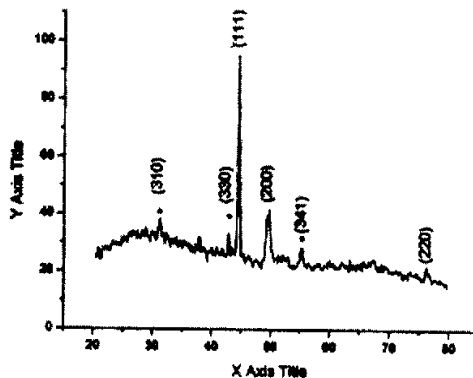


图 3-5 样品的 X 射线的衍射图

其 X 射线的衍射峰分别为 Ni 的(111)、(200)、(220), 可以看出属于面心立方结构; 以及  $\text{Ni}_3\text{P}$  的(310)、(330)、(341), 为四方结构,  $\text{Ni}_3\text{P}$  是在退火的过程中 P 与 Ni 的反应生成物。在没有退火前, P 聚集在 Ni 的周围, 下图为没有退火前的 XPS 图:

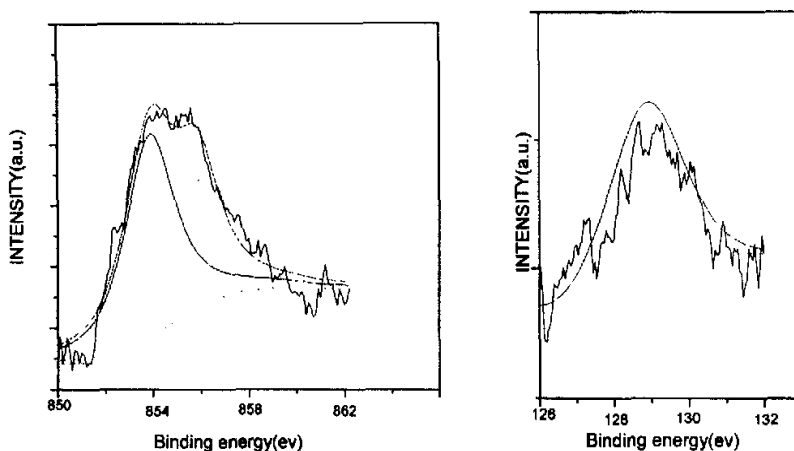


图 3.6 Ni-P 纳米线的 XPS

上图中左侧为 Ni2p 的峰, 较高的代表金属 Ni, 其结合能为 830ev, 较低的代表 Ni-O 中的 Ni, 其结合能约为 856.5ev; 右侧为 P2p 的 XPS 峰, 结合能为 129.2ev。可见只有在较高的温度下, 才可能有  $\text{Ni}_3\text{P}$  生成。另外, 退火是在通有氢气的情况下进行的, 所以最后的生成物中, 没有 Ni 的氧化物。

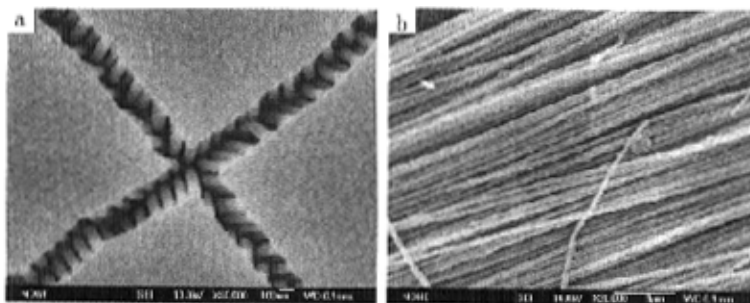


图 3-7 纳米线阵列的场发射扫描电镜

(a) 腐蚀 5 分钟 (b) 腐蚀 15 分钟后的纵截面图

从图 3-7 (a) 中我们可以看出, 所制备的纳米线的直径约为 80 nm, 与所使用模板的孔径一致, 说明填充的比较饱满, 其填充率近为 100%; 从图 3-7 (b) 可以看出所得到的纳米线表面比较光滑, 粗细比较均匀。

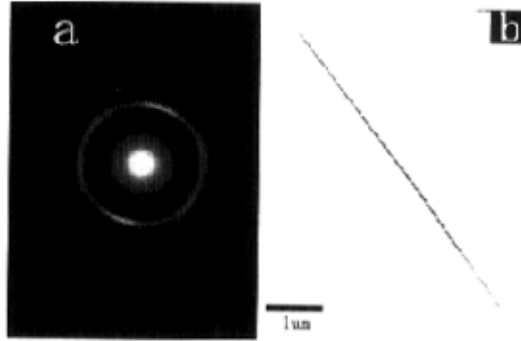


图 3-9 Ni-P 纳米线的 TEM 照片和 SAED

图 3-9 (a) 为纳米线的选区电子衍射, 可以看到所制备的样品为多晶。图 3-9 (b) 表明纳米线的直径约为 80 nm, 其长度为 10  $\mu\text{m}$ , 其长径比约为 125。

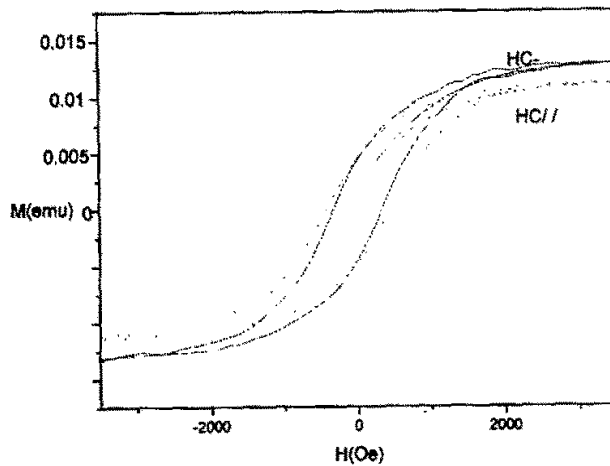


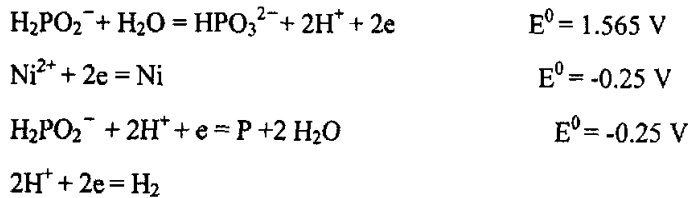
图 3-10 Ni-P 纳米线的磁滞回线

图 3-10 是在室温下测得的 Ni-P 纳米线的磁滞回线。 $H_{//}$ 代表外加磁场与纳米线阵列平行,  $H_{\perp}$ 代表外加磁场与纳米线阵列垂直。可以看出垂直方向的饱和磁化和磁化



强度和剩余磁化强度的值都大于平行方向的饱和磁化强度和剩余磁化强度。垂直和平行方向矫顽力分别为 166 Oe 和 215 Oe。事实上, 矫顽力和饱和磁化强度以及剩余磁化强度的大小与纳米线的长径比和纳米线中所含 P 的多少有很大的关系。可以看出, 易磁化的方向为平行于纳米线的方向, 说明有明显的各向异性。对于各向异性的来源, 一般认为包括磁晶各向异性和形状各向异性, 用选区电子衍射可以判断所制备的样品为多晶, 故磁晶各向异性不大可能。我们认为, 我们所制备纳米线的长径比达到 125, 正是这种高长径比的形貌特性导致了纳米线阵列的磁各向异性。

对于以次磷酸钠为还原剂的镍-磷共沉积机理, 提出了不同的看法, 主要有原子氢析出机理、电子还原机理、正负氢离子机理和 Cavalloceih-Salvage 机理。文献中大多数引用电子还原机理; 1959 年 W. Machu 提出了电子还原机理, 其反应过程为



上式可解释为: 在酸性溶液中次磷酸根与水反应贡献出电子, 产生的电子再使  $\text{Ni}^{2+}$  还原成金属。在上述过程中电子也同时使少许的 P 和  $\text{H}_2$  得到还原。

### 3.2.3 在碱性溶液中沉积 Co 的初步研究

实验中仍然以次磷酸钠作为还原剂, 其溶液的组成包括 30 g/L 氯化钴, 20 g/L 次磷酸钠, 85 g/L 柠檬酸钠, 50 g/L 氯化铵, 由氢氧化钠将溶液的 pH 值调到 9.5。将模板未蒸金面与溶液接触, 放在 92℃ 的烘箱里 2 h。时间较短主要是因为氧化铝模板在碱性溶液中更容易溶解。取出模板, 冲洗干净, 烘干。把表面的金膜用三氧化二铝粉擦除干净, 做了 XRD 和 FE-SEM, 如 3-9 图所示:

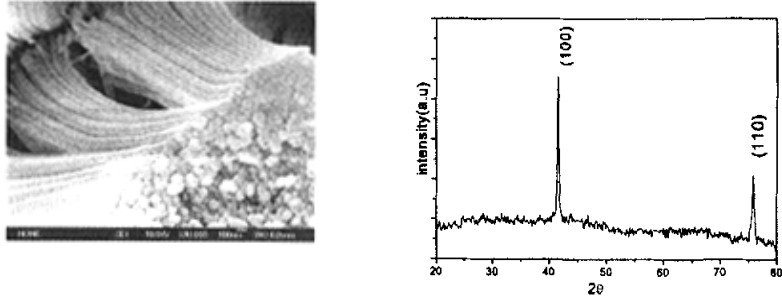


图 3-9 Co 纳米线阵列的 FE-SEM 和 XRD 图

从上图可以看出，我们利用化学沉积的方法，在碱性溶液中，通过控制反应的条件，同样能够在氧化铝模板中沉积出 Co 的纳米线的。图中未发现 P 的峰，由



可知，在碱性溶液中，不利于 P 生成。另外，氧化铝模板在碱性溶液中对温度非常敏感，所以从制备方面来说，难度更大一些，还需要进一步工作。

### 3.2.4 化学沉积和电沉积的区别

化学沉积不同于电沉积，它不需要外电源，是一种利用镀液中的还原剂来还原金属离子的过程。置换镀则是在强离子化金属溶解时依靠游离电子还原溶液中金属离子的过程。化学镀反应的最大的特点就是在同一表面上进行着两个过程，以化学镀镍为例，这两个过程为：还原剂的氧化和镍离子的还原，在以次磷酸钠为还原剂的镀液中，镍离子的还原过程中同时伴有磷的析出、氢气的析出。这两个过程的共存带来了热力学上的不稳定因素，为了防止金属在镀液中立即析出，需要在镀液中添加适当的稳定剂，让稳定剂优先吸附在杂质微粒上，防止镀液的自然分解。为了防止孔隙，需要加入表面活性剂以促进吸附氢复合成氢气而析出。在热力学上，化学沉积和电沉积是否可以进行，可以通过标准电极电位来做初步的判断。化学镀与电镀相比最大的优点是镀层厚度均匀，孔隙率低。化学镀过程是一种自催化的化学反应过程，镀层的厚度与经过的时间成一定的关系，因此没有镀厚的限制，也不存在电镀过程中由于电流分布不均匀而引起的镀层厚度差异的问题。

### 第三节 本章小节

利用电化学沉积模板法成功地制备出 SnSb 和 Ni - P 纳米线阵列, 通过 FE-SEM, XRD, TEM 和 SAED 等表征了 SnSb 和 Ni-P 纳米线阵列的形貌和结构。并简单的讨论了 SnSb 和 Ni-P 纳米线的生长机理, 并对 Ni-P 纳米线的磁学性质作了初步

## 参考文献:

- [1] B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout et al. *Chem. Mater.*, 1997, 9, 857
- [2] G. Shi, C. M. Mo et al., *Solid State Comm.*, 2000, 115, 253
- [3] Y. Li, G. W. Meng, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76, 2011
- [4] S. Yang, H. Zhu, et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, 222, 97
- [5] D. Almawlawi, N. Coombs, et al., *J. Appl. Phys.*, 1991, 70, 4421
- [6] A. Andersson, O. Hunderi, et al, *J. Appl. Phys.*, 1980, 51, 754
- [7] H. R. Khan, Kpetrikouski, et al, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, 215-216, 526
- [8] Y. Peng, H. L. Zhang., et al, *J. Appl. Phys.*, 2000, 87, 7405
- [9] M. Nishizawa, V. P. Menon, et al., *Science*, 1995, 268, 700
- [10] G. S. Cheng, L. D. Zhang, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, 2455
- [11] G. L. Che, B. B. Lakshmi, et al., *Nature*, 1998, 393, 346
- [12] K. B. Shelimov, M. Moskovits, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 250
- [13] Niu Chengfei(牛承飞) 硕士学位论文 哈尔滨工业大学 2001
- [14] Li H, Shi X H, Lu W, et al. . *J. Electrochem. Soc.*, 2001
- [15] Li H, Huang X J, Chen L Q, et al. . *Solid State Ionics*, 2000, 181, 135
- [16] Li hong Shi, Li Hong, Wang Zhao xiang, et al., *J. Mater. Chem.*, 2001, 11,
- [17] Bao, J. H. *Adv. Mat.*, 2001, 21, 1631.
- [18] Fert, A.; Piraux, L.; *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, 200, 338.
- [19] Bao, J. H.; Tie, C. Y.; Xu, Z. *Adv. Mater.*, 2002, 14, 44.
- [20] Azzaroni, O. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80, 1061.
- [21] Almawlani, D.; Coombs, N. *J. Appl. Phys.*, 1990, 70, 4421.
- [22] Kazadi Mukenga, A.; J. Rivas. *J. Appl. Phys.*, 2001, 89, 3393.
- [23] Kawai, S.; Ishiguro, I.. *J. electrochem. Soc.*, 1976, 123, 1047.
- [24] Khan, H. R.; Petrikowski, K. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, 215-216, 526.
- [25] A.Kazadi Mukenga Bantu, J. Rivas, *J. Appl. Phys.* 2001, 89, 3393.
- [26] G.J. Strijikers, J.H.J.Dalderrop, *J. Appl. Phys.* 1999, 86, 5141.
- [27] J.M.Garcia, A.Asenjo, *J. Appl. Phys.* 1999, 85, 5480.
- [28] J. Jorritsma, J.A. Mydosh, *J. Appl. Phys.* 1998, 84, 901.

- [29] 钟文定著, 铁磁学, 科学出版社.
- [30] A. Encinas-Oropesa, L. Piraux, *Phys. Rev. B* 2001, 63, 104415.
- [31] Riccardo Hertel, *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 5752.
- [32] R. Skomski, H. Zeng, *J. Sellmyer*, 2000, 62, 3900.
- [33] DJ Sellmyer, M Zheng, *J. Phys.: Condens. Mater.* 2001, 13, 433.
- [34] H. Zeng, D.J. Sellmyer, *Phys. Rev. B* 2002, 65, 134426.
- [35] A. Hernando, *Phys. Rev. B* 1996, 54, 9903.
- [36] D. Gandjean, L.J. de Jongh, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2002, 249, 241.
- [37] J.I. Martin, J. Nogues, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72, 255.
- [38] Zhu Hao, Du Youwei, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, 234, 454.
- [39] G.C. Han, B.Y. Zong, Y.H. Wu, *IEEE Transactions on Magnetics*, 2002, 38, 2562.
- [40] Jian-Bo Wang, De-Sheng Xue, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001, 34, 3442.
- [41] Qingfeng Zhan, Desheng Xue, *Phys. Rev. B* 2002, 66, 134436.

## 致 谢

本论文的研究工作是在导师姚连增教授和蔡维理教授的精心指导和亲切关怀下完成的。姚老师渊博的学识、严谨求实的学风和平易近人的品德令我终生难忘。在硕士学习期间，姚老师给我提供了良好的科研条件，对科研工作给予有力的支持和鼓励。蔡老师思维敏捷，学术思想活跃，科研思路清晰，对实验工作给予了极大的帮助，使我获益匪浅。两位老师是我科研道路上的启蒙老师，他们的指导和培养将会使我受益终生，在此表示我最崇高的敬意和由衷的感谢！

在实验工作中，本人得到了课题组贾冲博士、刘伟丰博士、张朝、陶锋、王志俊、林青、贺琪、陈池来、候永生、陈东波、张蓓和于昊的大力帮助和鼎力支持，在此表示感谢！和他们在一起我度过了快乐的硕士时光，课题组里洋溢的浓浓亲情和自由开放的学术氛围将会是我一生中最重要的记忆。

感谢科大结构测试中心电镜室的张庶元、刘先明、李凡庆和周贵恩等老师，他们在样品分析测试方面所给予的帮助对我的论文起到了无可替代的作用。

最后感谢我的父母、爱人和所有关心我的朋友，我所走过的每一步都离不开他们的支持、理解和帮助。谢谢你们！

刘广强

2005.5.14