

文章编号: 1007-4627(2019)01-0091-05

## 单根 Cu 纳米线的制备与原位电学性质

徐国恒<sup>1,2</sup>, 段敬来<sup>2</sup>, 王文丹<sup>1,†</sup>, 刘杰<sup>4,†</sup>

(1. 西南交通大学物理科学与技术学院, 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031;  
2. 中国科学院近代物理研究所材料研究中心, 兰州 733000)

**摘要:** 金属纳米线是未来纳米电子器件中的重要组成部分, 因此研究单根金属纳米线的电学性质具有重要的意义。相对于单根纳米线电学性质的移位测量, 原位测量精确度更高, 结果更可靠。目前, 国际上用于原位电学性质测量的单根纳米线的最小直径为 80 nm, 更小直径的纳米线很难在纳米孔道中生长, 其电化学生长动力学过程还不清楚, 电阻率数据缺失。本文在单个蚀刻离子径迹孔道中利用电化学沉积技术成功生长了单根 Cu 纳米线, 其直径仅为 64 nm, 为目前同方法最细。在此基础上, 首次测量了该纳米线的电输运性质并获得了其电阻率数值。研究结果表明, 利用电导法可以监测模板中单个孔道的形成和扩孔的动力学过程以及最终的孔径大小。电化学沉积时, 沉积电流与沉积时间曲线清晰地揭示了纳米线的沉积动力学过程。I-V 曲线研究显示 Cu 纳米线具有典型的金属特性。其电阻率为 3.46  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , 约是 Cu 块体材料电阻率的两倍。电阻率增大可能与电子在晶界和表面处的散射有关。

**关键词:** 单根 Cu 纳米线; 重离子径迹模板; 蚀刻; 电化学沉积; I-V 曲线

**中图分类号:** O571.53 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.36.01.091

### 1 引言

由于在未来纳米科学技术领域的重要应用, 一维纳米材料已成为当今国际上最活跃的研究领域之一<sup>[1]</sup>。作为纳米电子器件的连接导线, 金属纳米线对发展纳米电子器件有潜在的应用价值。基于此考虑, 其电学性质吸引了研究者们浓厚的兴趣。其中, 拥有良好的电导率和热导率的 Cu 纳米线更是引起了广泛的关注。

自 20 世纪 90 年代以来, 已发展了多种制备 Cu 金属纳米线的技术, 包括模板辅助合成<sup>[2-6]</sup>、化学气相沉积<sup>[7]</sup>、真空气相沉积<sup>[8]</sup>和水热合成等<sup>[9]</sup>。其中, 重离子径迹模板结合电化学沉积是最常用且灵活的方法<sup>[3]</sup>。利用此方法不但可以制备金属纳米线, 还可以制备半导体纳米线以及导电聚合物纳米线等。值得一提的是, 这种方法在制备金属纳米线方面有其独特的优势<sup>[3]</sup>, 主要表现在以下几个方面: (1) 通过重离子辐照剂量, 模板中孔道的密度有一个很宽的范围(单个至  $10^9$  孔道/ $\text{cm}^2$ ); (2) 通过选择离子径迹的蚀刻条件, 可以获得多种不同形状的孔道如圆柱形、锥形以及其他形状; (3) 孔道的长度和直径易于控制, 最小直径可达 10 nm, 最大长度

可达 100  $\mu\text{m}$  以上, 纳米线的长径比可达 10000 以上; (4) 通过控制电化学沉积条件可以很好地控制纳米线的微结构。

金属纳米线的一个重要应用是作为纳米电子器件间的连接导线。因此, 除纳米线的制备研究之外, 有多种技术被发展用来测量和研究金属纳米线的电学性质。这些技术包括: 光刻技术<sup>[10]</sup>、聚焦离子束技术<sup>[11]</sup>、原子力显微镜电导测量<sup>[12]</sup>、原子力显微镜操纵<sup>[13]</sup>、测量电极间原位制备纳米线<sup>[14]</sup>以及利用单离子径迹技术制备单根纳米线和电导测量<sup>[4]</sup>等。其中, 利用单离子径迹技术不仅可以制备出尺寸可控的单根纳米线, 而且可以对其电学性质进行测量。在测量的过程中, 纳米线依然包裹在重离子径迹模板中。因此, 此技术非常适合易氧化金属(例如 Cu)的电学性质测量研究。目前, 利用单个离子径迹技术原位生长的纳米线最小直径约为 80 nm<sup>[4]</sup>, 更细直径的纳米线还没有相关报道。

本文首先对单个重离子辐照过的聚碳酸酯(PC)薄膜进行化学蚀刻获得单孔重离子径迹模板, 再结合电化学沉积技术在模板中合成单根 Cu 纳米线。然后, 系统研究了单个离子径迹的蚀刻动力学过程、单根纳米线的电化学沉积动力学过程以及电学性质。

收稿日期: 2019-01-20; 修改日期: 2019-02-20

基金项目: 中国科学院前沿科学重点研究计划项目(QYZDB-SSW-SLH010); 国家自然科学基金资助项目(11675233, 51402245)

作者简介: 徐国恒(1990-), 男, 甘肃武威人, 硕士研究生, 从事金属纳米结构的制备及性质表征研究;

E-mail: guohengxu@my.swjtu.edu.cn

† 通信作者: 王文丹, E-mail: wendanwang@yahoo.com; 刘杰, E-mail: j.liu@impcas.ac.cn.

## 2 实验细节

模板的重离子辐照是在德国重离子研究中心 (GSI) 的直线加速器 UNILAC 上进行的。离子辐照装置示意图如图 1 所示。利用能量为 11.4 MeV/u 的单个重离子 (Au, U, Pb 等) 对厚度为 30  $\mu\text{m}$  的 PC 薄膜 (Makrofol N, Bayer) 进行辐照。在辐照的过程中, 在薄膜的前面放置一块孔径为 100  $\mu\text{m}$  的光阑。通过对离子束流进行散焦处理使每秒钟约有一个离子入射到薄膜上。放置在样品后端的离子探测器一旦探测到一个离子辐照到样品上, 系统在 15 ms 之内切断束流。单个重离子辐照以后, 在 PC 膜中形成了单个离子径迹。制备单根 Cu 纳米线的实验步骤如图 2 所示。

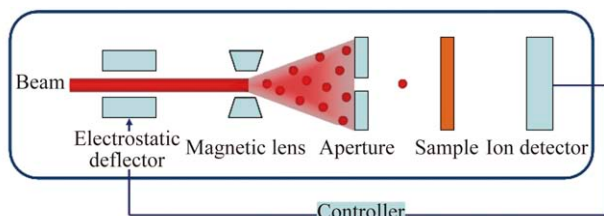


图 1 (在线彩图) 单个离子辐照装置示意图

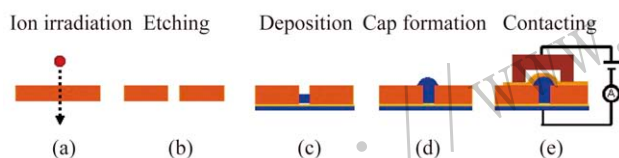


图 2 (在线彩图) 实验步骤示意图

为了得到纳米孔道, 需对重离子径迹进行化学蚀刻, 如图 2(b)。蚀刻时, 将离子辐照过的 PC 膜夹放在蚀刻装置中并将其加热到 50  $^{\circ}\text{C}$  恒温, 蚀刻装置见文献[14]。为了获得圆柱状孔道, 蚀刻前将 PC 膜的两个表面分别在紫外光下照射 2 h 以增加径迹蚀刻速率与体蚀刻速率的比值[14]。此后, 将已经加热到 50  $^{\circ}\text{C}$  的 2 mol/L NaOH 倒入蚀刻装置中进行蚀刻。蚀刻时, 通过电导法监测孔道的形成和扩大过程[14-15]。蚀刻完成后, 用去离子水清洗 PC 模板多次以清洗模板和孔道中残余的蚀刻液, 然后进行冷却。当冷却到常温时, 将 1 mol/L KCl 溶液倒入到蚀刻装置中并再次利用电导法测量孔道直径。测量完孔径后, 用去离子水冲洗模板与蚀刻装置多次以去除残余的 KCl, 取出模板并凉干。

采用电化学沉积的方法制备单根 Cu 纳米线, 如图 2(c)。首先, 在模板的一侧溅射一层厚度约为 50 nm 的 Au 层作为电化学沉积过程中的阴极。接着用电化学沉积的方法在这层 Au 层上沉积厚度约为 50  $\mu\text{m}$  的 Cu

层以加固阴极。沉积时, 阳极采用的是 2 mm  $\times$  2 mm 的 Cu 柱, 电解液的成分为 75 g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 30 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。沉积电压为 400 mV, 沉积温度为 50  $^{\circ}\text{C}$ , 沉积电流随沉积时间的变化曲线通过电脑控制的皮安计 (6485, Keithley) 记录。为了在电测量时有更好的接触, 通过让纳米线“过生长”使纳米线在模板的表面形成“帽子”, 见图 2(d)。完成单根纳米线的电化学沉积以后, 将带有 Cu 单根纳米线的模板从沉积装置里面取出并清洗若干次并干燥。

利用伏安法对单根 Cu 纳米线进行电学性质测量, 如图 2(e)。测量前, 在纳米线“帽子”一侧的模板表面溅射一层厚度约为 300 nm Au 层作为一测量电极, 阴极基底 (Au 层与 Cu 层) 作为另外一个测量电极。

## 3 结果与讨论

### 3.1 单孔重离子径迹模板的制备

单个重离子辐照 PC 模板后, 利用化学蚀刻将离子径迹转换成纳米孔道。采用的蚀刻液为 2 mol/L NaOH 溶液, 蚀刻温度为 50  $^{\circ}\text{C}$ 。蚀刻时, 用电导法监测孔道的形成和扩大过程, 监测电压为 400 mV, 电极为两根 Au 棒。图 3(a) 为蚀刻电流随蚀刻时间的变化曲线。从图中可以看出, 当蚀刻到 230 s 时, 电流突然上升, 对应于通孔的形成。通过模板厚度除以导通时间可以得出沿径迹方向的径迹蚀刻速率 130 nm/s。纳米孔道的直径可以通过电导公式  $d_{\text{eff}} = \left(\frac{4l}{\pi k U} I\right)^{1/2}$  算出[16]。其中:  $l$  为模板厚度;  $U$  为监测电压;  $I$  为通过孔道的电流;  $k$  为蚀刻液电导率。对于 50  $^{\circ}\text{C}$  的 2 mol/L NaOH, 其电导率为 44 S/m。图 3(b) 为蚀刻过程中孔道直径随蚀刻时间的变化曲线。相应地, 对图 3(b) 进行微分计算可以计算出径向蚀刻速率随蚀刻时间的变化曲线, 如图 3(b) 插图所示。由图 3(b) 内可以看出, 当完成样品蚀刻即蚀刻到 1020 s 时, 孔道的直径约为 53 nm。然而, 由于在蚀刻的过程中产生的蚀刻碎片会降低孔道中蚀刻液电导率, 因此计算出的孔道直径会偏小于其实际尺寸。为了更准确地测量孔道直径, 用 1 mol/L KCl 对孔道进行再次测量。在测量前, 用去离子水对样品和蚀刻槽进行多次清洗以去除残余的 NaOH 溶液, 并冷却到室温 (20  $^{\circ}\text{C}$ )。在用 1 mol/L KCl 测量孔径时, 施加在样品两侧的电电压为 2 V。为了避免极化效应引起的误差, 两个 Ag/AgCl 电极作为测量电极。根据上述电导公式并代入 1 mol/L KCl 的电导率 10 S/m, 由测得的电流 2.13 nA 可以推算出孔道的直径约为 64 nm。

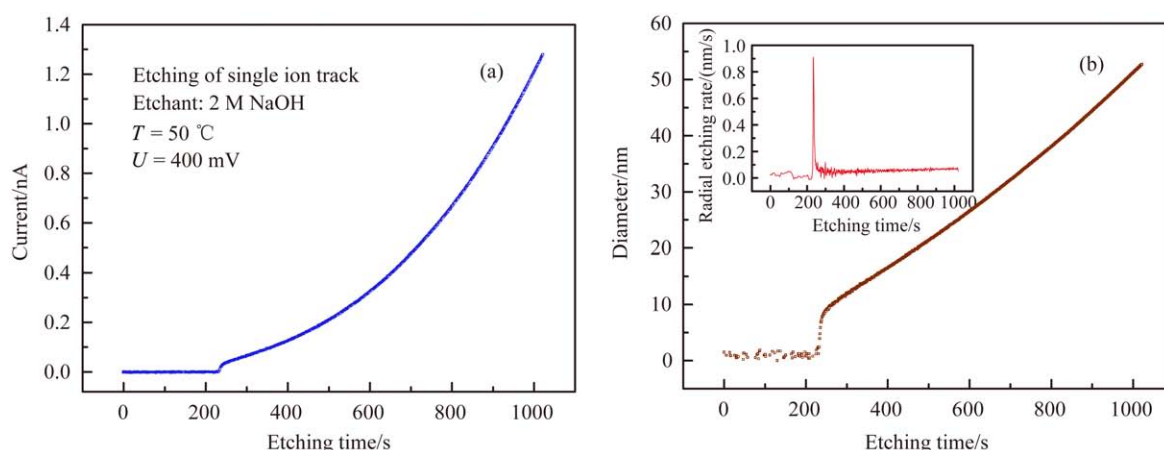


图 3 (在线彩图) 化学蚀刻过程中蚀刻电流 (a) 与孔径 (b) 随蚀刻时间变化曲线  
图 (b) 中的内插图为径向蚀刻速率随蚀刻时间的变化关系

### 3.2 电化学沉积动力学分析

以前的工作表明, 重离子径迹模板法结合电化学沉积技术合成金属纳米线具有许多独特优势<sup>[3]</sup>。本工作中, 电化学沉积技术被用来在单孔离子径迹模板中合成单根 Cu 纳米线。在电化学沉积过程中, 利用沉积电流随沉积时间的变化曲线 ( $I-t$  曲线) 来监测纳米线的生长动力学过程, 如图 4 所示。可以看出, 整个沉积过程分成三个阶段。首先, 当在两电极间施加 400 mV 的电压形成回路时, 电流突然增加到 0.61 nA, 这对应于电双层的充电过程。紧接着, 阴极附近的 Cu 离子发生电化学沉积反应, 使得孔道电解液中 Cu 离子的浓度形成一个梯度, 使得 Cu 离子不断向阴极扩散, 形成扩散层。在此过程中, 电流从 0.61 nA 快速下降到 5 pA, 如图中阶段 (I) 所示。自阶段 (I) 之后, 纳米线持续地在孔道中生长, 直到达到模板的另一表面。在此过程中, 经过 210 s 的沉积, 电流从 5 pA 非常缓慢地增加到 50 pA 左右, 对应于单根纳米线在孔道中的生长过程, 如阶段 (II) 所示。当沉积的纳米线的长度等于模板的厚度时, 纳米线抵达模板的表面并形成半球状“帽子”。“帽子”与电解液充分接触, 导致电流从 50 pA 急剧地增加到 2 nA, 如阶段 (III) 所示。实际上, 在进行阵列纳米线的电化学沉积时, 沉积电流随沉积时间的变化曲线类似于上述的单根纳米线的电化学沉积各个生长阶段。Toimil 等<sup>[5]</sup>报道了在 PC 重离子径迹模板中阵列纳米线的生长动力学过程<sup>[5]</sup>。通过对比可以发现, 单根纳米线的电化学沉积过程有较大不同, 即阵列纳米线“帽子”会发生交叠。首先, 阵列纳米线的阶段 (II) 过程中, 电流不但没有上升反而下降。其次, 阵列纳米线沉积过程中的阶段 (III) 的起点和终点相对比较模糊。这两点差异主要是由于沉积过程中沉积效率和纳米线的数量决定

的。在阵列纳米线的沉积过程中, 不断地有孔道被产生的气体堵塞, 使部分纳米线停止生长, 从而导致在阶段 (II) 中沉积电流下降。再者, 由于存在成核概率, 纳米线的生长并不是起始于同一时刻, 最终纳米线抵达模板表面的时间存在差异, 使得阶段 (III) 中沉积电流的上升时间较长, 界限模糊。可以看出, 阵列纳米线的沉积电流随沉积时间的变化曲线并不能反映单根纳米线的沉积动力学过程, 而是对多根纳米线沉积电流的统计平均结果。然而, 在单根纳米线的沉积过程中不存在上述的情况。因此, 沉积电流曲线真实地反映了单根纳米线的电化学沉积动力学过程。

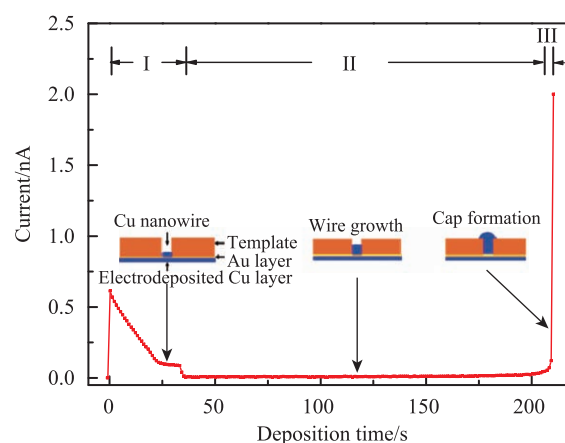


图 4 (在线彩图) 单根 Cu 纳米线电化学沉积过程中沉积电流随沉积时间变化曲线 ( $I-t$  曲线)

### 3.3 $I-V$ 曲线分析

光刻技术是测量金属纳米线电学性质最常用的方法之一。Toimil 等<sup>[6]</sup>采用光刻方法研究了 Cu 纳米线的电学性质。他们发现, Cu 纳米线的  $I-V$  曲线展现出金属行为, 其电阻率为  $17.1 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ , 是块体 Cu 材料电阻率的 10 倍。放置 12 h 后, Cu 纳米线由金属性质转变

成半导体性质,可以归因于金属性的Cu被氧化成半导体Cu<sub>2</sub>O。因此,在光刻技术制备和测量样品的过程中会引起易氧化金属的氧化行为。本文完成单根Cu纳米线的电化学合成后,立即在纳米线“帽子”一侧溅射一层厚度约为300 nm的Au层。在进行单根Cu纳米线的I-V曲线测量时,溅射的Au层和阴极基底(Au和Cu层)分别作为两个测量电极,如图2(e)所示。这种测量方法的优点之一是电接触面积较大,接触电阻比较小。图5为直径为64 nm的Cu纳米线的I-V曲线。可以看出,其I-V曲线为线性,说明该尺寸下Cu纳米线依然具有很好的金属特征。根据公式 $R = \frac{U}{I}$ 可以得出长度为30 μm、直径为64 nm的单根Cu纳米线的电阻为325 Ω。根据公式 $\rho = R \frac{\pi d^2}{4l}$ 可以算出纳米线的电阻率为3.46 μΩ·cm。其中: $R$ 为纳米线的电阻; $d$ 为纳米线的直径; $l$ 为纳米线的长度(等于模板的厚度)。和块体Cu材料的电阻率值1.725 μΩ·cm相比,测得的直径为64 nm的纳米线的电阻率是块体材料电阻率的2倍。电阻率的增大可能是由于导电电子在晶界和纳米线表面处的散射引起的。

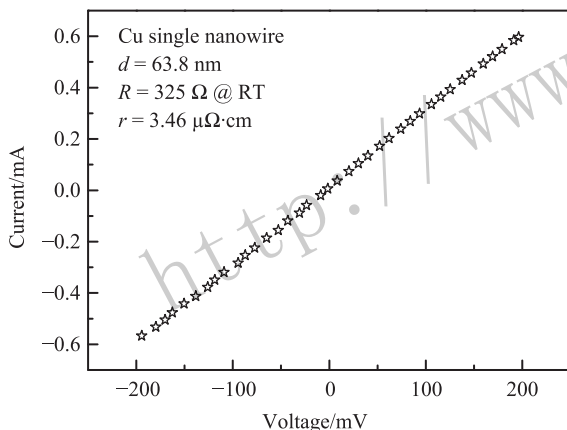


图 5 单根Cu纳米线的I-V曲线

## 4 结论

利用单离子辐照和电化学离子径迹蚀刻技术制备出了单孔重离子径迹模板,运用电化学沉积技术制备

出了直径为64 nm的Cu单根纳米线,该直径为同方法最细。在电化学沉积过程中,沉积电流随沉积时间的变化曲线准确地反映了单根纳米线的沉积动力学过程。I-V曲线表明,单根Cu纳米线展现出典型的金属特征,其电阻率为3.46 μΩ·cm,是块体Cu材料的2倍。电阻率的增大可能是由于导电电子在晶界和纳米线表面处的散射引起的。

## 参考文献:

- [1] XIA Y, YANG P, SUN Y, *et al.* *Advanced Materials*, 2003, **15**(5): 353.
- [2] ZHANG J, ZHANG L, YE C, *et al.* *Chemical Physics Letter*, 2004, **400**(1-3): 158.
- [3] LIU J, DUAN J L, TOIMIL-MOLARES M E, *et al.* *Nanotechnology*, 2006, **17**(8): 1922.
- [4] TOIMIL-MOLARES M E. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2012, **3**: 860.
- [5] TOIMIL-MOLARES M E, BROZT J, BUSCHMANN V, *et al.* *Nucl Instr and Meth B*, 2001, **185**(1-4): 192.
- [6] TOIMIL-MOLARES M E, HOHBERGER E M, SCHEA-FLEIN C, *et al.* *Applied Physics Letter*, 2003, **82**(13): 2139.
- [7] CHOI H, PARK S H. *Journal of American Chemical Society*, 2004, **126**(20): 6248.
- [8] LIU Z, BANDO Y. *Advanced Materials*, 2003, **15**(4): 303.
- [9] LIU Z, YANG Y, LIANG J, *et al.* *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(46): 12658.
- [10] HUANG Y, DUAN X, WEI Q, *et al.* *Science*, 2001, **291**(5504): 630.
- [11] VALIZADEH S, ABID M, HERNANDEZ-RAMIREZ F, *et al.* *Nanotechnology*, 2006, **17**(4): 1134.
- [12] CAO H, WANG L, QIU Y, *et al.* *Nanotechnology*, 2006, **17**(6): 1736.
- [13] OON C H, THONG J T L. *Nanotechnology*, 2004, **15**(5): 687.
- [14] DUAN J L, LIU J, ZHU Z Y, *et al.* *Nuclear Techniques*, 2005, **28**(9): 684. (in Chinese)  
(段敬来, 刘杰, 朱智勇, 等. *核技术*, 2005, **28**(9): 684.)
- [15] ZHU Z Y, DUAN J L, MAEKAWA Y, *et al.* *Radiation Measurements*, 2004, **38**(3): 255.
- [16] CHTANKO N, TOIMIL-MOLARES M E, CORENLIUS T, *et al.* *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(28): 9950.

# Preparation of Single Cu Nanowire and *in-situ* Study of Its Electrical Properties

XU Guoheng<sup>1,2</sup>, DUAN Jinglai<sup>2</sup>, WANG Wendan<sup>1,†</sup>, LIU Jie<sup>2,†</sup>

(1. School of Physical Science and Technology, Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education of China, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;

2. Materials Research Center, Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Metal nanowires, as one of the most crucial components of nanoelectronic devices in the future, have attracted enormous attention. Therefore, it is of great significance to investigate the electrical properties of single metal nanowires. Herein, the single Cu nanowire with diameter of 64 nm was successfully prepared by using single-ion track template method combined with electrochemical deposition approach, and its *I-V* curve was measured. Such a diameter represents the thinnest one as comparing the reported ones obtained by the same method. The results illustrated that the process of formation and growth, as well as the final diameter of single nanochannel in template can be monitored and measured by conductance method. During the electrochemical deposition, the dynamic evolution of the deposition of nanowire can be clearly reflected through the deposition current and deposition time. At the same time, *I-V* measurements reveal that the Cu nanowire has typical metallic characteristic. For the first time, the resistivity of such a thin nanowire is obtained and its resistivity is 3.46  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  which is around twice that of Cu bulk materials. The increase of resistivity is believed coming from finite size effects and may be related to the electrons scattering at the grain boundaries and surfaces.

**Key words:** single Cu nanowire; heavy ion-track template; etching; electrochemical deposition; *I-V* curve

---

**Received date:** 20 Jan. 2019; **Revised date:** 20 Feb. 2019

**Foundation item:** Key Research Program of Frontier Sciences, CAS (QYZDB-SSW-SLH010); National Natural Science Foundation of China (11675233, 51402245)

† **Corresponding author:** WANG Wendan, E-mail: [wendanwang@yahoo.com](mailto:wendanwang@yahoo.com); LIU Jie, E-mail: [j.liu@impcas.ac.cn](mailto:j.liu@impcas.ac.cn).