

文章编号: 0253-2239(2005)01-77-6

Ni、Co/AAO 纳米有序阵列复合结构光吸收特性的比较研究*

李 燕¹ 孙小伟¹ 王 建¹ 徐 洮² 刘维民² 力虎林³ 王成伟¹

1 西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070
2 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000
3 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000

摘要: 在多孔阳极氧化铝(AAO)模板中分别沉积金属镍(Ni)、钴(Co),制备了 Ni/AAO 和 Co/AAO 纳米有序阵列复合结构,对其光吸收特性进行了比较研究。实验结果表明,相同结构参量的模板中,Ni、Co 纳米粒子的表现形状随沉积时间的变化规律基本一致,但 Co/AAO 及 Ni/AAO 复合结构的光吸收特性却有较大差异。Ni/AAO 复合结构表现出间接带隙半导体的光学特征,而 Co/AAO 复合结构具有直接带隙半导体的光学特征。同时,随金属沉积量的增加,Ni/AAO 吸收边的红移量仅约为 13 nm,而 Co/AAO 复合结构的吸收边红移量却超过了 80 nm。用 Maxwell-Garnett(M-G)理论分析了导致二者光吸收特性存在较大差异的主要原因。

关键词: 材料; 纳米有序阵列; 光吸收特性; 吸收边

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

Comparison Between the Optical Properties of Ni/AAO and Co/AAO Nano-Array Composite

Li Yan¹ Sun Xiaowei¹ Wang Jian¹ Xu Tao² Liu WeiMin²
Li Hulin³ Wang Chengwei¹

1 College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070
2 State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000
3 Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000

Abstract: Ordered Ni/AAO and Co/AAO nano-array composite structure are prepared via electrodeposition of the metal within the process of anodically-grown porous anodic aluminum oxide (AAO) membranes. The optical properties of the two composite are studied. The results show that the difference between the Ni/AAO and Co/AAO are very large. Although the micrograph of the Ni nano-particles and the Co nano-particles are nearly the same, as the metal composition increases, the absorption band-edge of the Ni/AAO composite is small red-shifted (13 nm). However, the absorption band-edge of the Co/AAO composite is strongly red-shifted (80 nm). Meanwhile, the Ni/AAO and Co/AAO composite exhibit the optical features of the semiconductor with indirect and direct band gap respectively.

Key words: materials; nano-array composite; optical absorption properties; absorption band

1 引 言

近年来,纳米介孔复合体系新颖的光学特性受到了人们的广泛关注^[1~4]。该体系按照纳米粒子埋

植形式的不同,分为无序体系和有序体系。虽然二者均可通过纳米粒子在体系中的组份比来调节其反射率、透射率及吸收边等光学性质,但在有序体系

* 甘肃省自然科学基金(ZS021-A25-029-C)和西北师范大学二期科技创新工程项目(KJCXGC-214)资助课题。

作者简介: 李 燕(1979~),河南省长葛市人,理学硕士,主要从事纳米材料与低维结构的研究工作。

E-mail: cwwang@nwnu.edu.cn.

收稿日期:2003-12-29; 收到修改稿日期:2004-04-13

中,易于通过调节纳米粒子的长径比(或纵横比)来实现体系中纳米粒子组份比的控制。以宽带隙的多孔阳极氧化铝(AAO)为模板,已成功制备了大面积高度取向的金属/阳极氧化铝纳米有序阵列自组装复合结构,并研究了金属纳米粒子的形状和组份比对其光吸收特性、反射特性及表面等离子共振吸收特性等的调制作用^[5~9]。进而还发现,在相同结构参量的模板中复合不同的金属纳米粒子,可使复合体系的光学特性表现出较大差异。

对相同工艺条件下制备的 Ni/AAO 及 Co/AAO 纳米有序阵列复合结构光学特性的实验研究表明:虽然 Co 和 Ni 均为同族的铁磁性材料,且在模板中的表现形状基本一致,但其复合体系的光学特性差异较大,甚至具有不同的半导体光学特征。

2 实 验

将经预处理的高纯铝箔(99.99%, 25 mm × 20 mm × 0.3 mm)放入 $V(\text{HClO}_4):V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=1:4$ 的混合溶液进行电化学抛光后,在一定浓度的硫酸(1.2 mol/L H_2SO_4 , 0 °C)溶液中进行二次阳极氧化,得到符合要求的阳极氧化铝模板。其表面及断面的形貌结构如图 1 所示。可以看到,模板上的微孔呈近乎精确的六方点阵周期性结构,孔径分布均匀[图 1(a)],模板内的微孔取向一致、互不连通、彼此平行且垂直于膜面[图 1(b)]。采用不同的工艺条件,可以得到平均孔径 10~200 nm,孔密度 $10^{11}\sim 10^8\text{ cm}^{-2}$,厚度约 30~60 μm 等不同结构参量的系列多孔阳极氧化铝模板。

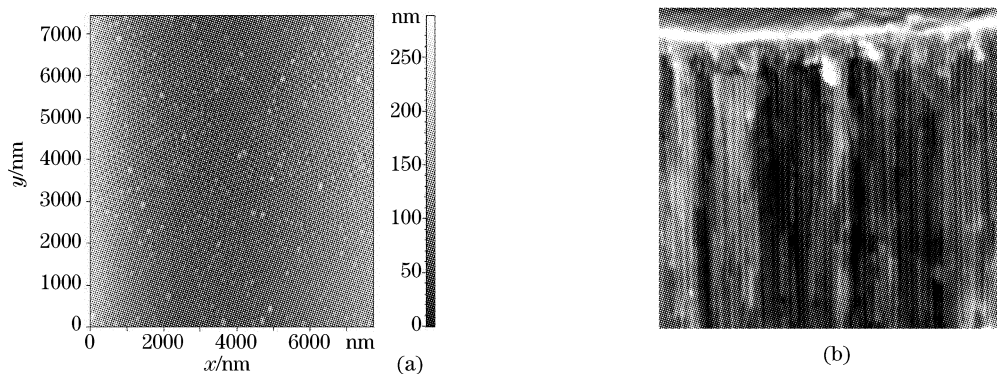


图 1 AAO 模板的典型形貌照片。(a) AAO 表面的 AFM 形貌, (b) AAO 截面的 SEM 形貌

Fig. 1 Typical micrograph of AAO membrane. (a) AFM micrograph of the surface view of AAO, (b) SEM micrograph of the cross-section view of AAO

采用本实验室设计的交流电化学沉积装置,将阳极氧化铝模板置入金属盐溶液进行交流电化学沉积,成功地将贵金属(Au、Ag、Cu、Pt)及铁磁性材料(Fe、Co、Ni)等植入阳极氧化铝模板,制备了系列金属/阳极氧化铝纳米有序阵列复合结构。在相同结

构参量的阳极氧化铝模板中沉积金属纳米粒子时,金属的沉积量主要取决于沉积时间。图 2 给出了典型的 Au 纳米粒子形貌随沉积时间变化的 TEM 照片^[10]。可见,随着沉积时间的延长,金属纳米粒子逐渐由球形长成线状,彼此之间相互分立,且表现形

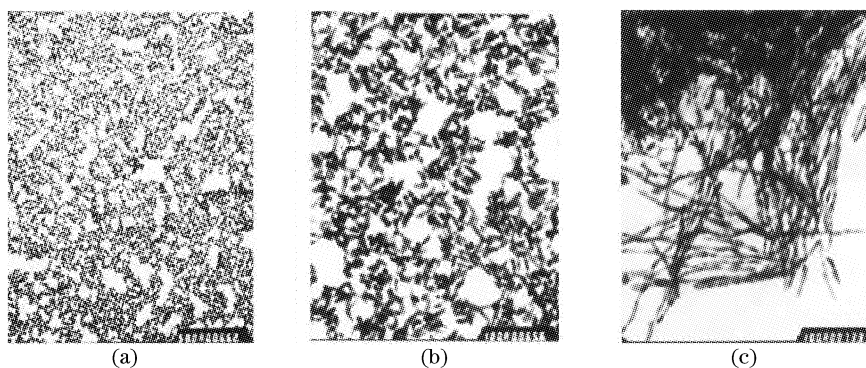


图 2 Ag 纳米粒子形貌随沉积时间变化的 TEM 照片。(a)长径比为 1,(b)长径比为 3,(c)长径比为 500

Fig. 2 TEM image of Au nano-particles liberated from their AAO membrane by dissolution of the oxide.

(a) Aspect ratio is 1, (b) aspect ratio is 3, (c) aspect ratio is 500

状与模板的柱形微孔相一致。由此可知,在相同的工艺条件下,不同复合结构中金属纳米粒子的表现形状应基本一致。然而,沉积时间对金属沉积量的调节是有条件的。图 3 所示为金属纳米线长径比(长度/直径, l/d)随沉积时间的变化曲线,当采用相同结构参数的模板时,在起始阶段,沉积量随沉积时间近似为线性增加,而后逐渐趋于饱和。这是由于采用交流电沉积,当沉积量接近孔口时,沉积周期中的氧化与还原过程达到平衡,净沉积量不再增加所致。

采用孔径 47 nm、孔密度 $2.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 的模板,分别在硫酸镍 (NiSO_4 , 120 g/l) 和硫酸钴 (CoSO_4 , 120 g/l) 溶液中沉积相同的时间,制备了系列 Ni/AAO 及 Co/AAO 纳米有序阵列复合结构(辅助电极选用石墨,电解液的 pH 值均为 2.0~3.0,工作电压 15 V,工作频率 600 Hz)。用 UV/VIS/NIR

(Lambda-900) 光谱仪分别测试了阳极氧化铝空模板、Ni/AAO 和 Co/AAO 纳米有序阵列复合结构的光透射及光吸收特性。实验流程如图 4 所示。

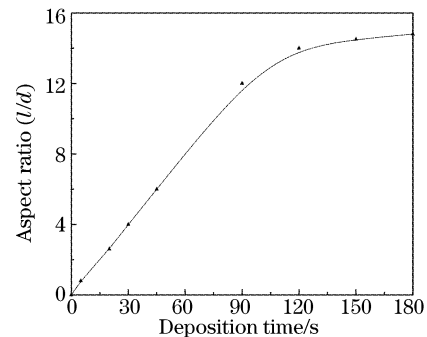


图 3 纳米粒子长径比(l/d)随沉积时间的变化曲线

Fig. 3 The aspect ratio (l/d) variation curve with the deposition time

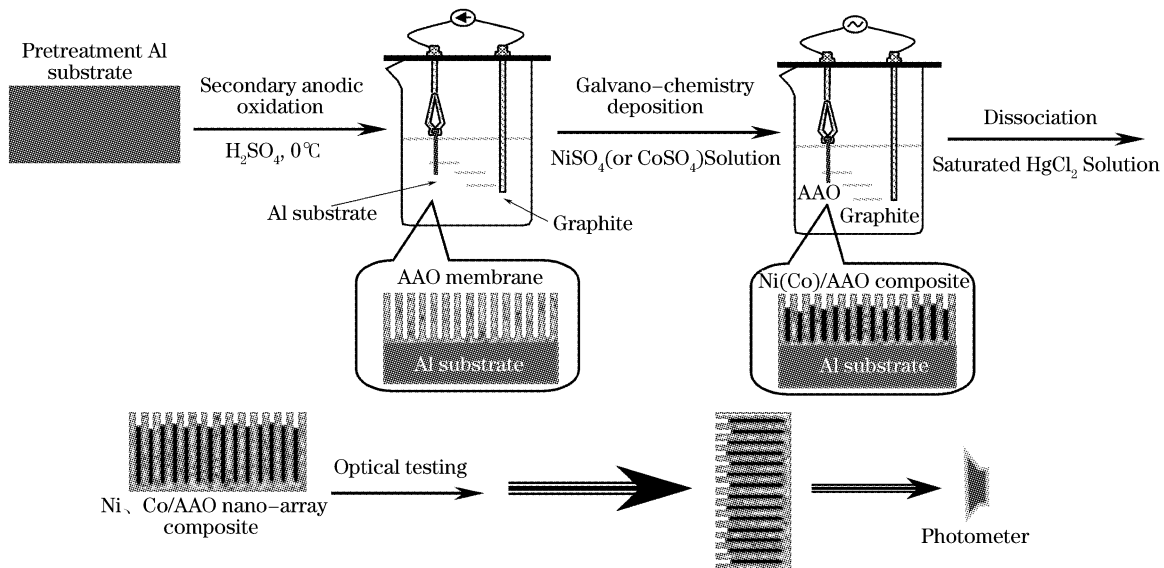


图 4 Ni, Co/AAO 阵列复合结构的制备流程图

Fig. 4 Flow chart of preparation for Ni, Co/AAO nano-array composite

3 结果与讨论

图 5 是所选阳极氧化铝空模板的光吸收谱。阳极氧化铝的吸收边位于 314 nm,且在近紫外至近红外(340~2700 nm)范围内的吸光度平均约为 0.166。这意味着,在此波段上多孔阳极氧化铝薄膜非常适合作纳米有序阵列光学复合结构的主载体材料。从图谱上叠加的干涉条纹可知,阳极氧化铝模板厚度均匀,且上下两个表面均非常平整。

图 6 给出的是在相同结构参数的阳极氧化铝模板中分别沉积金属 Ni、Co 后,阳极氧化铝空模板、Ni/AAO 及 Co/AAO 纳米有序阵列复合结构的透射光

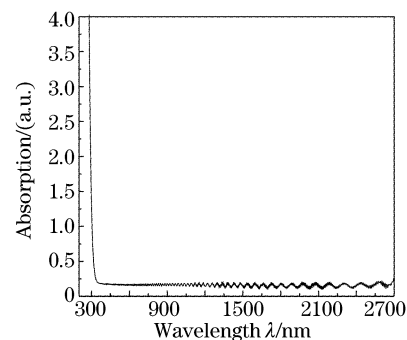


图 5 AAO 模板的光吸收谱

Fig. 5 Absorption spectra of AAO membrane 谱。三者 在 1000~2500 nm 的近红外波段范围内均具有高且基本恒定的透射率,且其随沉积时间的逐渐

延长而依次稍有降低。谱图上迭加的均匀干涉条纹说明各 Ni/AAO(或 Co/AAO)复合结构的光学有效厚度基本恒定,且沉积金属后表面仍很平整。从透射

光谱上看(如图6所示),Ni/AAO和Co/AAO阵列复合结构的光学特性主要区别于近紫外至可见光波段,这也源于二者不同的半导体光学特性。

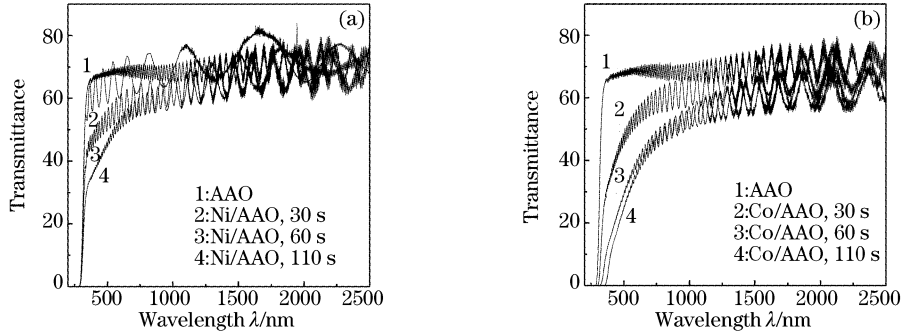


图6 Ni/AAO及Co/AAO阵列复合结构的透射光谱。(a) Ni/AAO复合结构的透射光谱,
(b) Co/AAO复合结构的透射光谱

Fig. 6 Transmission spectrum of Ni/AAO and Co/AAO nano-array composite. (a) Transmission spectrum of Ni/AAO, (b) transmission spectrum of Co/AAO

图7给出了各样品在紫外-可见波段(250~600 nm)上的吸收谱,这是按照吸收定律从图6中透射谱相应的波段上直接逐点计算得到的。如图7所示,当沉积时间为30 s,60 s,110 s时,Ni/AAO复合结构的光吸收边分别位于318 nm,323 nm和327 nm,而Co/AAO复合结构的光吸收边则分别位于334 nm,

361 nm和397 nm。随着沉积时间的延长,相对于空模板,Ni/AAO的吸收边稍有红移,其频移量仅约为13 nm,而Co/AAO复合结构的吸收边却可在整个近紫外范围内大幅度红移,其最大频移量超过80 nm。由此可见,在模板中沉积相同时间的Ni和Co,所形成的复合结构体系对吸收边的调制幅度有较大差异。

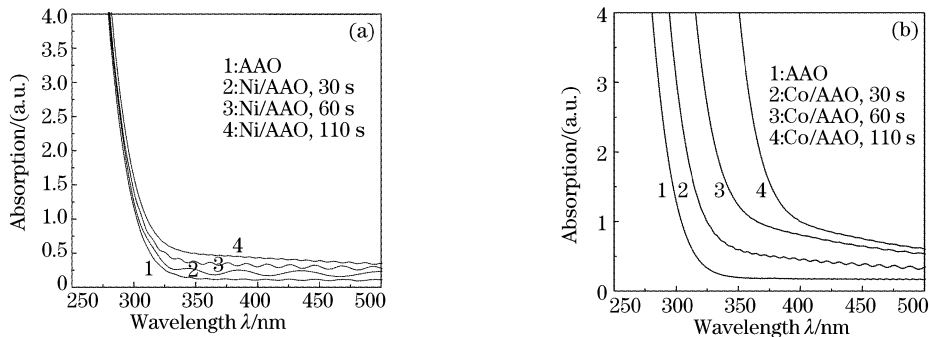


图7 Ni/AAO及Co/AAO阵列复合结构的光吸收谱。(a) Ni/AAO复合结构的光吸收谱,
(b) Co/AAO复合结构的光吸收谱

Fig. 7 Absorption spectrum of Ni/AAO and Co/AAO nano-array composite. (a) Absorption spectrum of Ni/AAO, (b) absorption spectrum of Co/AAO

虽然图7中所示的各Ni、Co/AAO复合结构的光吸收谱上均仅呈现吸收边,而没有通常的金属粒子表面等离子共振吸收峰。但是可以发现两种结构样品的吸收边的形状却不尽相同,即它们的吸收系数所依赖的能量关系^[11]似不同(如图8所示)。Ni/AAO复合结构吸收带边区域的光吸收规律满足间接带隙半导体的光吸收边表达式 $ah\nu = A(h\nu - E_g)^2$,其中 a 为吸光度, $h\nu$ 是入射光能量, A 和 E_g 为常量。图8(a)给出了对不同沉积量Ni/AAO复合结

构的 $(ah\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 拟合曲线[数据取自图7(a)]。可以看出,二者有很好的线性关系,这表明Ni/AAO复合结构似具有间接带隙半导体的光学特征。而Co/AAO复合结构吸收带边区域的光吸收规律可用直接带隙半导体的光吸收边表达式, $ah\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$,很好地拟合,结果如图8(b)所示[数据取自图7(b)]。它们是一组斜率近乎相同的直线,可见,Co/AAO纳米有序阵列复合结构似具有直接带隙半导体的光学特征。

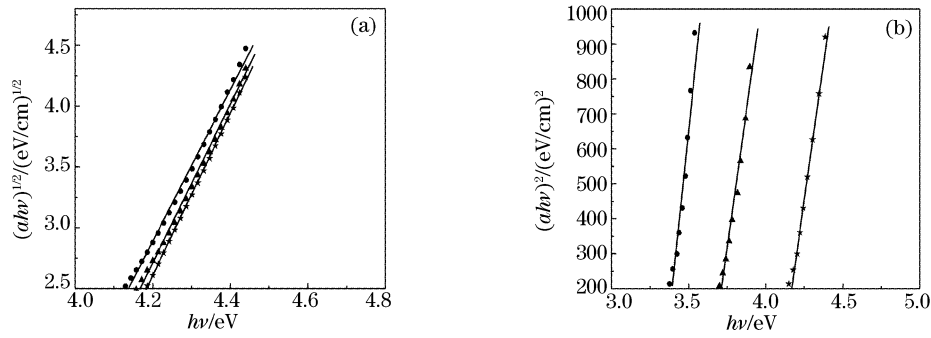


图 8 Ni/AAO 及 Co/AAO 阵列复合结构光吸收带边所满足的光吸收规律。(a) Ni/AAO 复合结构的 $(ah\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 拟合曲线, (b) Co/AAO 复合结构的 $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ 拟合曲线

Fig. 8 Optical absorption law on the absorption-band edge of Ni/AAO and Co/AAO nano-array composite. (a) Simulated curves by $(ah\nu)^{-1/2} \sim h\nu$ for Ni/AAO, (b) simulated curves by $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ for Co/AAO

由于 Ni/AAO 及 Co/AAO 复合体系特殊的阵列结构,以及在光测试过程中,入射光电场分量与纳米线取向相垂直,这近乎为 Maxwell-Garnett(M-G) 有效介质理论^[12]的理想化模型。因此, Ni/AAO 及 Co/AAO 复合结构的光吸收问题可用 M-G 理论进行讨论。由 M-G 理论给出的金属/介质有序阵列复合结构的吸收系数 a 为^[13]

$$a = \frac{18\pi f_m \epsilon_0'^{3/2} \epsilon_m''}{(\epsilon_m' + k_m \epsilon_0')^2 + \epsilon_m''^2} \frac{1}{\lambda} = \frac{A}{\lambda}, \quad (1)$$

令 $A = \frac{18\pi f_m \epsilon_0'^{3/2} \epsilon_m''}{(\epsilon_m' + k_m \epsilon_0')^2 + \epsilon_m''^2}$, 式中 ϵ_m' , ϵ_m'' , 分别是金属组份复介电函数的实部和虚部; ϵ_0' 为介质载体复介电函数的实部; f_m 是金属组份的体积比; λ 为入射光波长; k_m 是金属组份的消光系数,它与模板中金属纳米线(棒)的形状及相对于入射电场的取向有关,在此结构中可由纳米线长度 l 和直径 d 近似表达为

$$k_m \approx 1 + d/l, \quad (2)$$

且其随纳米线长径比 (l/d) 的变化曲线由图 9 所示。

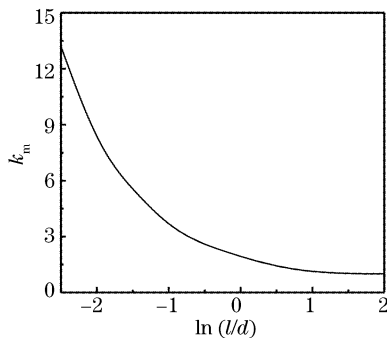


图 9 消光系数 (k_m) 随长径比 (l/d) 的变化曲线

Fig. 9 The extinction coefficient (k_m) variation curve with the aspect ratio (l/d)

由(1)式不难看出,引起 A 变化的主要因素有 f_m 、 k_m 、 ϵ_m' 及 ϵ_m'' 。首先,当复合体系中的金属组份确定后,复合体系的吸收边位置主要由组份比 f_m 和消光系数 k_m 来确定,随着沉积时间的延长, f_m 逐渐增加,而 k_m 随之减小,二者的变化均导致 A 的增大,从而引起吸收边红移,这与实验结果相一致;其次,对于结构参量相同的模板,若不同体系中的金属组份比 f_m 相同,则由纳米粒子长径比确定的消光系数 k_m 基本相同。此时,影响 A 变化的主要因素是金属组份的介电常量 ϵ_m 。因此,使用相同工艺条件制备的不同复合体系其吸收边必然有不同的频移幅度。另外,由上述讨论可知,虽然 Ni 和 Co 为同族的铁磁性材料,化学性质相似,但将它们植入阳极氧化铝模板后, Ni/AAO 和 Co/AAO 有序复合结构有可能分别表现出间接带隙和直接带隙半导体的光学特征,并具有不同的带隙和能带结构。因此,我们认为,不同的光吸收过程也是导致金属/阳极氧化铝复合体系吸收边频移幅度存在较大差异的原因。

4 结 论

对采用电化学沉积工艺制备的 Ni/AAO 及 Co/AAO 纳米有序阵列复合结构的光学特性进行了实验比较研究。结果表明,在相同的工艺条件下,模板中 Ni、Co 纳米粒子的表现形状基本相同,形成的 Ni/AAO 及 Co/AAO 纳米有序阵列复合结构在近红外波段均具有高且基本恒定的透射率,但其光吸收特性却存在较大差异。随沉积时间的延长, Ni/AAO 复合结构的吸收边稍有红移(约 13 nm),而 Co/AAO 复合结构的吸收边红移量超过了 80 nm,并且, Ni/AAO 和 Co/AAO 复合体系分别表现出间接带隙半导体及直接带隙半导体的光学特

征。用 M-G 理论较好地定性解释了上述实验规律。

参 考 文 献

- 1 Qian W, Yan H, Wang J J *et al.*. Observation of coherent phonons in silver nanoparticles embedded in BaO thin films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(13): 1806~1808
- 2 Niu F, Cantor B, Dobson P J. Microstructure and optical properties of Si-Ag nanocomposite films prepared by co-sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **320**(2): 184~191
- 3 Tanahashi I, Manabe Y, Tohda T *et al.*. Optical nonlinearities of Au/SiO₂ composite thin films prepared by a sputtering method[J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(3): 1244~1249
- 4 Ge Shihui, Li Chao, Ma Xiao. The influence of magnetic field on the crystal growth of electrodeposited Co nanowires [J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, **50**(1): 149~151 (in Chinese)
葛世慧, 黎超, 马晓等. 外加磁场对 Co 纳米线生长过程的影响[J]. *物理学报*, 2001, **50**(1): 149~152
- 5 Wang Chengwei, Peng Yong, Pan Shanlin. Mossbauer spectrum studies of magnetic anisotropy of α -Fe nanowire arrays in alumina template[J]. *Acta Physica Sinica* 1999, **48**(11): 2146~2149 (in Chinese)
王成伟, 彭勇, 潘善林. α -Fe 纳米线阵列膜磁各向异性的穆斯堡尔谱研究[J]. *物理学报*, 1999, **49**(11): 2146~2150
- 6 Li Mengke, Wang Chengwei, Li Hulin. Synthesis of ordered Si nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates[J]. *Chin. Sci. Bulletin*, 2001, **40**(14): 1172~1175 (in Chinese)
李梦珂, 王成伟, 力虎林. 用模板法制备取向 Si 纳米线阵列[J]. *科学通报*, 2001, **46**(14): 1171~1176
- 7 Wang Chengwei, Li Mengke, Li Hulin. Well-aligned carbon nanotube array membrane and its field emission properties [J]. *Science in China (Series A)*, 2000, **44**(2): 234~239 (in Chinese)
王成伟, 李梦珂, 力虎林. 模板法合成碳纳米管有序阵列膜的场电子发射特性[J]. *中国科学*, 2000, **30**(11): 1019~1024
- 8 Wang Chengwei, Li Mengke, Li Hulin. Well-aligned carbon nanotube array membrane synthesized in porous alumina template by chemical vapor deposition [J]. *Chin. Sci. Bulletin*, 2000, **45**(15): 1373~1376 (in Chinese)
王成伟, 李梦珂, 潘善林等. 用多孔氧化铝模板制备高度取向碳纳米管阵列膜的研究[J]. *科学通报*, 2000, **45**(15): 493~496
- 9 Li Yan, Wang Chengwei, Tian Jun *et al.*. Optical properties of ordered Co/AAO nano-array composite structure [J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(5): 1594~1598 (in Chinese)
李燕, 王成伟, 田军等. 钴/氧化铝纳米有序阵列复合结构的光学特性研究[J]. *物理学报*, 2004, **53**(5): 1594~1598
- 10 Pan S L, Zeng D D, Zhang H L. Preparation of ordered array of nanoscopic gold rods by template method and its optical properties[J]. *Appl. Phys. (A)*, 2000, **70**(6): 637~640
- 11 Bude R H. *Electronic Properties of Crystalline Solids* [M]. New York: Academic. Press, Inc., 1974. 401~445
- 12 Colby A, Foss J, Michael J *et al.*. Template synthesis of infrared-transparent metal microcylinders: comparison of optical properties with the predictions of effective medium theory[J]. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(22): 9001~9007
- 13 Halperin W P, Quantum size effects in metal particles[J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1986, **58**(3): 533~606