

高质量规则多孔氧化铝模板的制备*

马春兰

(苏州科技学院应用物理系, 苏州 215009)

(2003 年 8 月 4 日收到, 2003 年 9 月 24 日收到修改稿)

在合适的条件下利用阳极氧化高纯铝片, 可以获得多孔结构的氧化铝, 其孔径大小和排列方式都很均匀. 由于孔的深度不受限制, 因此可以制备出孔深很大的多孔氧化铝. 这种多孔结构可以用作制备纳米材料的模板. 利用 0.3mol/L 的草酸溶液在 40V 的直流电压下, 采用二步氧化法获得了高质量的氧化铝多孔模板, 其典型孔径值为 40—70nm, 孔间距约 110nm, 深度可达毫米量级. 分析了溶液温度对结果的影响, 比较了单步法和两步法获得的样品的多孔结构, 认为低温下的二步氧化法可以获得很好的多孔氧化铝模板.

关键词: 纳米材料, 多孔氧化铝, 二步氧化法

PACC: 6480G, 6146

1. 引 言

阳极氧化的氧化铝在形成过程中, 由于氧化物生成时的自组织效应^[1], 可以形成密集的六角边形排布的多孔结构, 孔的典型尺寸为几十纳米. 这种孔的取向垂直于氧化铝的表面, 可以深达数毫米. 选择适当的制备工艺, 可以获得很规则分布的多孔结构. 这种奇特的性质使得多孔氧化铝在纳米器件的制备方面引起了许多研究者的注意. 例如对可用于高密度磁存储的磁性网络结构的研究^[2], 对由于量子限制效应引起的多孔结构或其中填充物的电学和光学性质变化的研究^[3]. 特别地, 作为一种具有良好周期性的多孔材料, 由于孔洞和氧化铝的折射率不一样, 多孔氧化铝上的折射率是被二维周期性调制的, 当孔洞中所填材料的折射率或介电常数与氧化铝的反差较大时, 可形成光子晶体^[4,5]. 因此, 研究多孔氧化铝模板的制备和性质具有特别的重要性, 它既包括基础研究的需要, 例如低维体系的特性研究^[6], 也包括极具价值的应用开发研究, 例如可作为高密度记录介质的磁纳米线陈列材料^[2], 或者用于化工生产的催化剂的载体, 等等.

本工作主要集中在多孔氧化铝的孔的密度和规则程度的工艺相关性上, 以期作为纳米线的模板和二维光子晶体. 比较了不同工艺条件下的实验结果,

获得了优化的实验参数.

2. 实验过程及结果

多孔氧化铝的形成过程本质上是一个自组织的过程^[7]. 电场增强的氧化物的溶解和氧化物的生长之间可以达到一种平衡, 然后规则的多孔结构将会形成^[7]. 在我们的实验中, 电解液选用浓度为 0.3mol/L 的草酸的去离子水溶液, 铝片纯度为 99.99%. 实验前, 将铝片剪成 1cm × 2cm 的矩形. 然后在 N₂ 气氛下 500℃ 热处理 3h. 这一步的作用是使冷轧时铝片中产生的应力、晶粒破缺等缺陷充分消除, 使晶粒得以长大, 结晶性能得到提高. 这一步是必须的, 否则无法形成较大范围内规则的孔洞. 因为孔洞的分布是应力平衡的结果, 预先存在的应力必然会破坏后来的平衡, 使得多孔结构无序化.

再将退火后的铝片在丙酮中超声清洗 15min 以除去油脂. 取出晾干后用浓度为 1mol/L 的氢氧化钠水溶液超声清洗 15min 以去除表面的氧化层.

在阳极氧化前, 利用体积比为 1:3 的高氯酸 (一份) 的乙醇 (三份) 溶液对铝片电化学抛光 40s. 铝片做阳极, 恒流 1.5A. 抛光后的铝片具有镜面的效果, 铝片的表面已经很光滑. 这一步的目的是消除铝片在生产过程中留下的表面划痕等, 这些划痕会使以后的氧化生长的规则性受到破坏.

* 苏州科技学院青年教师基金资助的课题.

阳极氧化过程采用所谓的两步法^[7]进行,第一步和第二步阳极氧化的溶液以及直流电压都一样,都是 0.3mol/L 的草酸溶液和 +40V(加在铝片上)。阳极氧化槽中包括两个钛板做的阴极,以获得比较均匀的电流分布。为了防止在液面处由于剧烈反应造成铝片断落,在该部位预先涂上指甲油以防止该处的电化学反应。

第一步氧化时间为 10h。在刚加电压 +40V 时,由于铝片表面没有氧化层,因此电流很大,这一过程大约持续 30s,然后电流迅速变小直到稳定,表明氧化层正在形成。稳定后的电流值约为 7mA,阴极、阳极间隔约 3cm,实验时保持温度为 20℃(室温)。稳定后的电流值除了跟铝片大小有关,还跟溶液温度有关。当溶液温度降到 5℃时,稳定后的电流值只有 1mA 左右。

第一步氧化结束后取出铝片,用去离子水冲洗干净,在(质量比)浓度为 6%的磷酸和 1.5%的铬酸混合液中浸泡(12h, 20℃),以去除第一步生成的氧化层。然后在草酸溶液中加入 +40V 电压,时间可以从 1 到十几小时甚至更长,取决于需要的孔的深度。在我们的实验条件下,氧化铝的生长速率约为 6 μ m/h。

作为对比,我们利用单步氧化法制备了一块氧化铝多孔薄膜样品。溶液浓度为 0.3mol/L,温度为 20℃,氧化 10h。图 1 给出了电化学抛光后单步氧化法制备的多孔氧化铝的场发射扫描电子显微镜(FESEM)照片。在测试前,样品镀了大约 5nm 厚的金。从照片中可以看到孔大小不一,位置也无序。这些无序(孔的大小和位置)对于制备纳米尺寸的器件或材料都是不利的。图 2 给出了利用两步氧化法得到的多孔氧化铝的表面 SEM 照片。很明显,无论孔径均匀性还是排列的规则性都有了很大提高:孔径约 70nm,孔之间间隔约为 110nm。

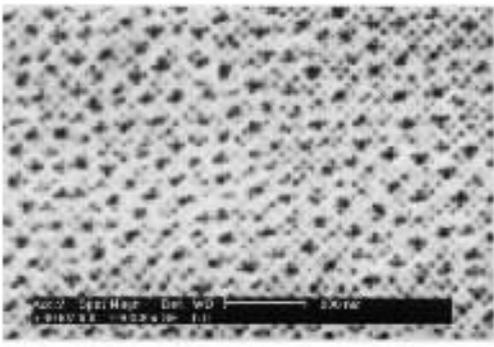


图 1 溶液温度为 20℃时一次阳极氧化得到的多孔氧化铝的表面 SEM 照片

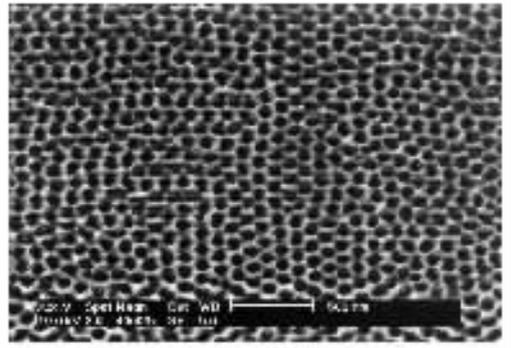


图 2 溶液温度为 20℃时二次阳极氧化得到的多孔氧化铝的表面 SEM 照片

另一组实验采用了相同的二步氧化法的参数,只是溶液温度由 20℃降到了 5℃左右,实验结果由图 3 给出,图 3(a)为大视场的图像(b)为局部细节。可以明显看到,降低了溶液温度后阳极氧化得到的氧化铝无论在孔的尺寸还是在排列分布上,都达到了很高的水平,从图 3(a)可以看到多畴的结构,每一个畴里的孔的大小和排布是极有序的。典型的畴的尺寸为 2 μ m \times 2 μ m。在(b)中可以看到生长的孔呈六角形规则地排列,孔的尺寸很均匀,为 40nm 左右,孔之间间隔约为 110nm。由截面的 SEM 图发现,这些孔洞贯穿样品,可以深达数毫米,各条孔洞之间保持着严格的平行,取向垂直于铝片表面。

图 4 给出了一个截面的 SEM 照片,可以看到各条空洞之间间隔均匀,排列整齐。这种结构可用作高质量模板的制备诸如纳米线的材料和器件。

3. 讨 论

由上面的制备结果可以看出:由两步氧化生成的氧化铝孔的有序度要比单步法好很多。原因是氧化铝孔洞的形成在抛光过的铝表面是随机的,最后的多孔结构是各种尺寸孔洞之间竞争的结果。因此,要用一步法获得规则整齐的多孔结构比较困难。但是,虽然一步法制备的多孔结构表面比较凌乱,其向下延伸的部分却要规则些。特别地,如果把已生成的氧化铝去掉,会发现留下的铝表面有很多比较规则的凹坑^[7-10]。二步氧化法就是利用第一步氧化在铝表面形成的图形作为进一步反应的种子。这些凹下去的坑在第二次阳极氧化时将被优先氧化,最后生成的多孔结构也大致与第一次阳极氧化时留下的凹痕排列相一致。由于第一次氧化后留下的凹痕已经

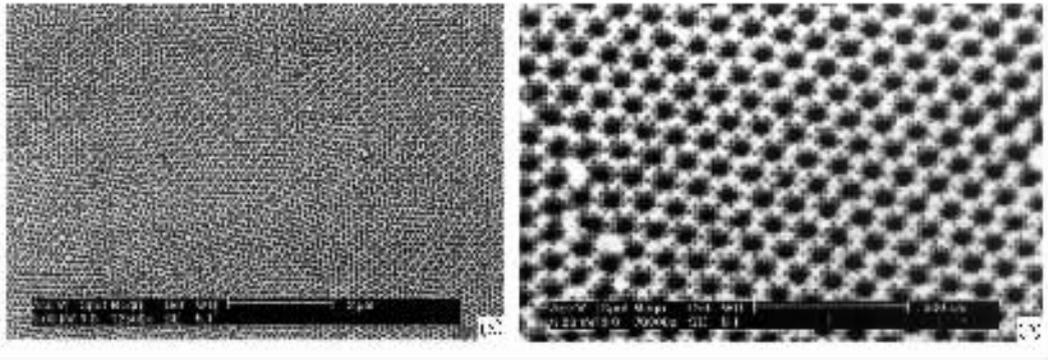


图 3 溶液温度为 5℃ 时阳极氧化的多孔氧化铝表面的 SEM 照片

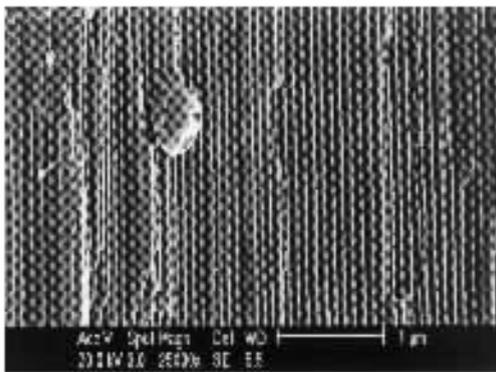


图 4 溶液温度为 5℃ 时阳极氧化的多孔氧化铝截面的 SEM 照片

比较规则,第二次氧化生成的多孔结构也便更加规则.

同时,实验也表明,阳极氧化时的电解液的温度也是很重要的.比较图 2 与图 3 可以发现,20℃ 生长的样品的孔之间距离与 5℃ 生长的样品的孔间距基本相同,都是 110nm 左右,但 20℃ 生长的孔径值(约 70nm)要比 5℃ 时生长的孔径值(约 40nm)大得多.其根本原因是温度升高使得氧化铝的溶解速度变大,而铝被氧化的速度则与温度依赖关系相对要弱,因此,化学平衡将向溶解方向移动,于是所得的孔径要大得多.

另外,实验中发现,孔洞在垂直方向的延伸是不

受其他限制的,只跟加电压的时间线性相关,加上空洞之间的平行排列,多孔氧化铝可用来作制备纳米线的模板,这种纳米线可以长达几毫米,因此很有实用价值.

由于氧化铝的折射率比较低(约 1.7),作为光子晶体的话,形成光子禁带所需要的氧化铝单畴的单边尺寸至少要包含 50 个周期.但是这种多畴的结构可以作为模板,以形成其他具有高折射率反差的多孔材料.例如可以将硅(折射率约 3.5)填到多孔氧化铝模板中形成新的结构.对这种具有高折射率反差的单畴,只要包含 6—8 个周期就可以形成显著的光子禁带^[5,11].虽然多畴结构使得最终的光子晶体是多晶的从而限制了其应用范围,但与光刻方法相比,我们的方法具有无法比拟的优越性:工艺简单,实验费用很低.

4. 结 论

利用草酸溶液中铝片的阳极氧化工艺,成功制备出了高质量的孔洞有序的多孔氧化铝模板.实验发现,利用二步氧化法可以显著改善孔洞尺寸和分布的均匀性.电解液的温度不能高,在 20℃ 下制成的多孔氧化铝的孔洞已经比较无序.由于良好的周期性和垂直方向的孔洞长度不受限制的性质,实验制得的氧化铝可以用于纳米线一类材料的制备.

- [1] Li A P, Müller F, Birner A, Nielsch K and Gösele U 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 6023
- [2] Whitney T M, Jiang J S, Searns P C and Chien C L 1993 *Science* **261** 1116
- [3] Zheng M, Zhang L, Zhang X, Zhang J and Li G 2001 *Chem. Phys. Lett.* **334** 298

Lett. **534** 298

- [4] Yablouvido E 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2059
- [5] Xiao S S, Shen L F and He S L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2858 [in Chinese] 肖三水、沈林放、何赛灵 2002 物理学报 **51** 2858
- [6] Masuda H and Kenji F 1995 *Science* **268** 1466

- [7] Thompson G E 1997 *Thin Solid Films* **297** 192 L127
- [8] Jessensky O , Müller F and Gösele U 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1173 [10] Crouse D and Lo Y H 1999 *APL* **76** 49
- [9] Masuda H , Hasegwa F and On S 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** [11] Liu N H and Fu J W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1418 (in Chinese)
- [刘念华、傅继武 2002 物理学报 **52** 1418]

The fabrication of high-quality periodic porous alumina templates^{*}

Ma Chun-Lan

(*Department of Applied Physics , University of Science and Technology of Suzhou , Suzhou 215009 ,China*)

(Received 4 August 2003 ; revised manuscript received 24 September 2003)

Abstract

Porous alumina films can be achieved by anodizing an ultra pure aluminum sheet in proper conditions . Both the distribution and the size of the pores are regular . The depths of the pores are uniquely limited by the anodization time thus very deep pores can be obtained , in the order of mm . Such a porous structure can be employed to serve as the templates for nano-sized materials . The Oxalic acid of 0.3mol/L was used in our experiments with the applied DC voltage 40 V . The two-step method was involved to fabricate the templates . The resultant templates exhibit regular porous section . The pore size is ~ 40—70 nm and the pore-pore spacing is ~ 110 nm . The depth is ~ 0.4 mm . The dependence of the template quality on the solution (oxalic acid) temperature was analyzed and the comparison between the single-step and two-step anodization was made . The results indicate that low solution temperature and two-step method are necessary .

Keywords : nano-material , porous alumina , two-step anodization

PACC : 6480G , 6146

^{*} Project supported by the Youth Teacher Foundation of USTC.