

多孔氧化铝膜上自组织生长 Sn 纳米点阵列的研究*

黄丽清[†] 潘华强 王 军 童慧敏 朱 可 任冠旭 王永昌

(西安交通大学理学院, 光信息科学与技术系, 西安 710049)

(2006 年 11 月 16 日收到, 2007 年 3 月 13 日收到修改稿)

以多孔阳极氧化铝膜(porous anodic alumina, PAA)为基片, 采用真空电子束蒸发的方法在多孔氧化铝膜上制备了高度有序度的 Sn 纳米点阵列. 锡纳米点阵的 XRD 与块体锡的完全相同. 扫描电镜(SEM)测试结果表明, 所制备的金属 Sn 纳米点阵与阳极氧化铝膜的多孔阵列具有完全相同的有序结构. 阵列中每个 Sn 纳米粒子的形状为球形的, 其直径接近于 PAA 膜的孔直径. 对 Sn 纳米点阵形成过程和形成机理进行了讨论.

关键词: 多孔阳极氧化铝, 金属纳米点阵, 电子束蒸发

PACC: 8116D, 8115G, 6140M

1. 引 言

近年来, 制备高度有序纳米结构体系已成为纳米材料研究领域关注的一个热点. 常用的纳米结构制备方法有聚焦离子束和电子束曝光法^[1,2]、自组织生长法^[3]、模板法^[4-7]及其他方法等. 第一种方法成本高, 产率低. 第二种方法产率低, 且无法调控纳米结构的几何特征^[8]. 模板法具有适应面广, 易于调控纳米阵列几何尺寸等特点. 本文采用电子束蒸发的方法, 在阳极氧化铝膜上自组织生长出了 Sn 有序纳米点阵列. 该方法成本低, 产率高, 便于调控纳米结构的几何特征, 且工艺简单.

2. 实 验

本文采用电子束蒸发的方法在多孔氧化铝膜上形成了有序性很好的锡纳米点阵列. 实验所用锡靶材的纯度为 99.99% (北京, 蒙泰), 多孔氧化铝膜是自制的. 电子束蒸发镀膜机及场发射扫描电镜的型号分别是 EP700 (沈阳中科院仪器发展有限公司) 和 JSM-6700K (JEOL), X 射线衍射仪的型号是 RIGAKU D/MAX-2400.

2.1. 多孔阳极氧化铝膜的制备

通孔的多孔氧化铝膜是采用两步阳极氧化法在

草酸溶液中制备的^[9,10]. 其制备过程主要包括阳极氧化前的预处理(清洗、退火和电化学抛光)两步阳极氧化和后续处理(去除未被氧化的铝基片、去除阻挡层并使孔得到相应的扩大)三个过程, 详细制备过程见文献[9].

2.2. 高度有序 Sn 纳米点阵列的制备

采用电子束蒸发的方法在多孔阳极氧化铝膜上获得金属 Sn 纳米点阵列. 将清洗、烘干后的多孔阳极氧化铝膜用双面胶粘贴在载玻片上作为镀膜用基片. 高纯度锡靶材放在氧化铝坩锅中. 进行电子束蒸发时, 基片架与蒸发源的距离为 28 cm, 基片温度为 100 °C, 真空室的真空度为 3×10^{-3} Pa 左右. 锡膜厚采用晶振测厚进行监测. 蒸发前首先用适当束流的电子束对锡靶材进行轰击, 以清洁其表面并使其温度有所上升. 然后利用镀膜机中的 FCM-II 型膜厚控制仪自动控制锡薄膜的蒸发过程, 自动蒸发时的束流值约为 80 mA. 蒸发结束后, 使真空室自然冷却至室温.

3. 结果与讨论

3.1. 实验结果

图 1 是草酸溶液中采用两步阳极氧化法所制备

* 国家自然科学基金(批准号: 60277003)、西安交通大学在职博士基金(批准号: 90.071263)及西安市工业攻关项目(批准号: GG06056)资助的课题.

[†] E-mail: lqhuang@mail.xjtu.edu.cn

的 PAA 膜的 AFM 及 SEM 照片.从 SEM 图中可以看出 PAA 膜是由蜂窝结构的氧化铝单元紧密堆积而成的,具有很高有序性,纳米孔的直径约 70nm. AFM 图表明,氧化铝膜的表面并非平整,在六角单元的每个角都有一个突起,相应地在相邻 2 个突起间存在一凹陷,此凹陷沿 6 边形边长方向较小,而沿垂直于边长的方向较大,形成了分布于纳米孔边沿的纳米浅坑,如 AFM 图中亮度渐变的三角形所示,每一个

纳米孔边沿有 6 个这样的纳米浅坑.

图 2、图 3 是蒸镀锡膜厚度为 40 nm 时所得到的锡纳米点阵列的 SEM 图和 XRD 图.从图 2 中可以看出,锡纳米点阵列具有与氧化铝膜纳米孔阵列完全相同的有序结构,相邻锡纳米粒子彼此是分离的,其大小与氧化铝膜的孔径接近,形状是球形的. XRD 表明,有序锡纳米阵列与块体锡具有完全相同的结构.

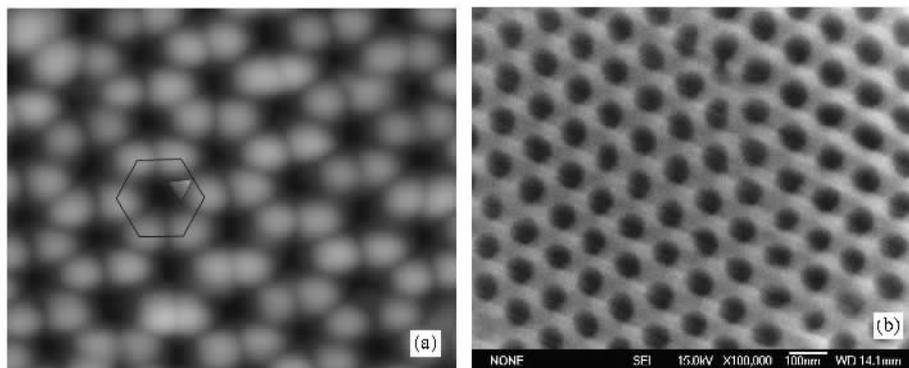


图 1 草酸中制备的氧化铝膜的 AFM (a) 及 SEM (b) 图

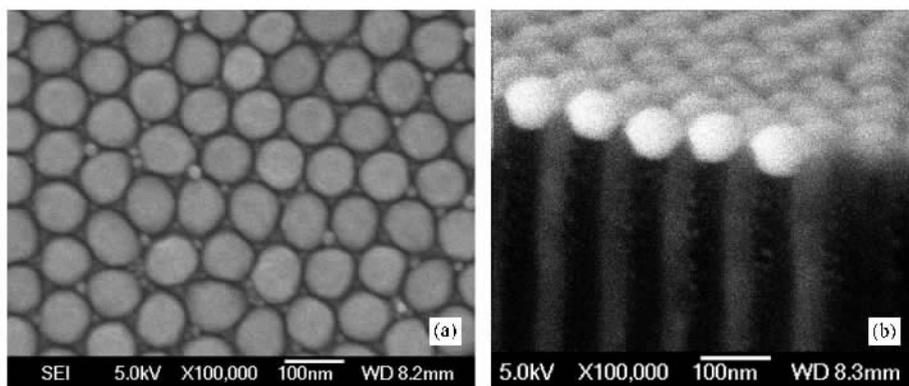


图 2 蒸镀厚度为 40 nm 的 Sn 纳米点阵列 SEM 图 (a) 为俯视图 (b) 为截面图

3.2. 有序锡纳米阵列形成过程和形成机理的讨论

图 4、图 5 是在多孔氧化铝膜上蒸镀不同厚度的 Sn 薄膜时所形成的 Sn 纳米点阵列的 SEM 照片和锡粒子尺寸分布统计图.当锡膜厚度较薄时(10 nm),锡纳米粒子的尺寸分布比较随机,其峰值尺寸在 20 nm(如图 5(a)所示).由图 4(a)可知,此时较小的锡纳米颗粒首先在氧化铝膜孔的边缘处形成,每个纳米孔的边缘有 6 个锡纳米粒子(如图 4(a)的插

图所示).随着锡膜厚度的增大(20 nm),锡纳米粒子的尺寸分布仍具有较大的随机性,其峰值尺寸增大至 32 nm(如图 5(b)所示),形状接近类椭球形(如图 4(b)所示).当膜厚增大到一定值(30 nm)时,锡纳米颗粒的尺寸分布随机性减小,峰值尺寸为 55 nm(如图 5(c)所示),形状接近球形(如图 4(c)所示).而当膜厚度达到某一特定的值(40 nm)时便形成了有序性很好的球状锡纳米阵列(如图 4(d)所示),其尺寸分布的随机性大大减小,峰值尺寸为 66 nm(如图 5

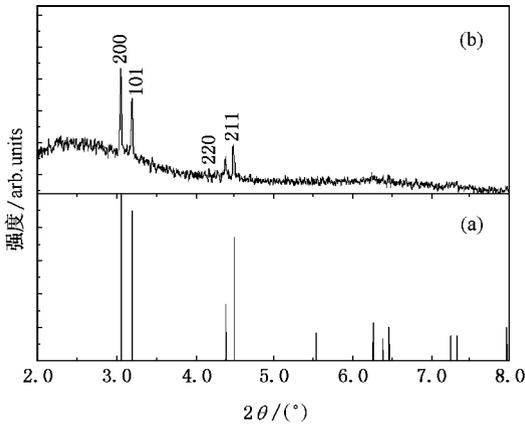


图3 锡膜厚度为 40 nm 时所形成的 Sn 纳米点阵的 XRD 图。图 (a) 为块体锡的标准 XRD 衍射图

(d) 所示), 与氧化铝膜的孔径接近。

有序锡纳米阵列的截面图表明, 锡与氧化铝膜是不浸润。然而上述锡纳米阵列的形成过程则表明

这种不浸润性并非绝对的。比较氧化铝膜的 AFM 图及最初所形成的锡纳米阵列的 SEM 图(图 4(a)) 可推知, 较小的锡纳米粒子首先是在氧化铝纳米孔边缘的纳米浅坑处生长的, 每个孔的边缘有 6 个浅坑, 因而有 6 个锡纳米粒子沿着孔的边缘形成。材料表面的浸润性不仅与材料自身的物理化学性质有关, 而且还与其表面结构有关。最近有文献报道了液体薄层浸润带有纳米小坑(深度为 20 nm)的表面比浸润同样材料的平板表面要快得多的现象^[11], 尽管目前还没有理论能解释这种纳米尺度的‘浸润’行为。本文认为, 正是由于氧化铝膜孔边缘纳米浅坑浸润性质的变化致使锡纳米粒子首先在此处形成, 此后随着锡膜厚度的增大, 这些粒子逐渐长大, 当其尺寸达到它们彼此相连时, 相邻的两个锡纳米颗粒自聚成较大的类椭圆形颗粒并向着孔的中心扩张, 每个孔中有三个类椭圆形纳米颗粒(如图 4(b)插图所示), 最后椭圆形锡纳米颗粒通自聚过程而形成完全覆盖于氧化铝纳米孔上的球状纳米粒子。

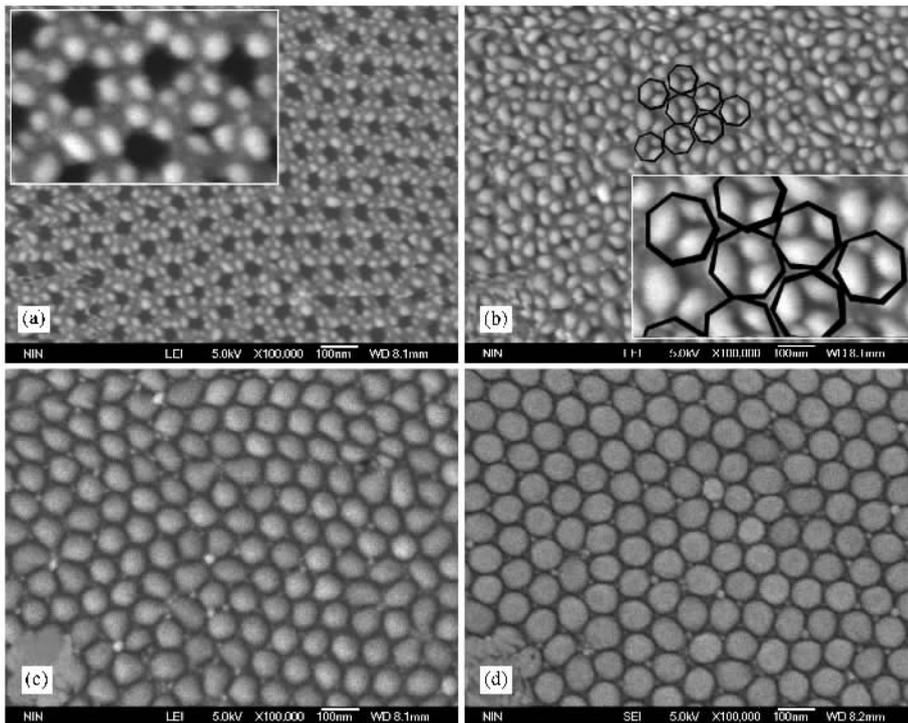


图4 不同厚度 Sn 膜所形成的 Sn 纳米点阵 SEM 照片 (a)(b)(c) 和 (d) 的锡膜厚度分别为 10 nm, 20 nm, 30 nm, 40 nm。(a)(b) 中的插图为局部放大图

4. 结 论

采用电子束蒸发的方法, 通过适当控制锡的蒸

发速率和蒸发厚度, 可在阳极氧化纳米孔氧化铝膜上形成有序性很好的锡纳米点阵。所形成的锡纳米点阵列具有同氧化铝膜纳米孔阵列完全相同的有序结构, 锡纳米粒子是球形的, 其直径与氧化铝膜的

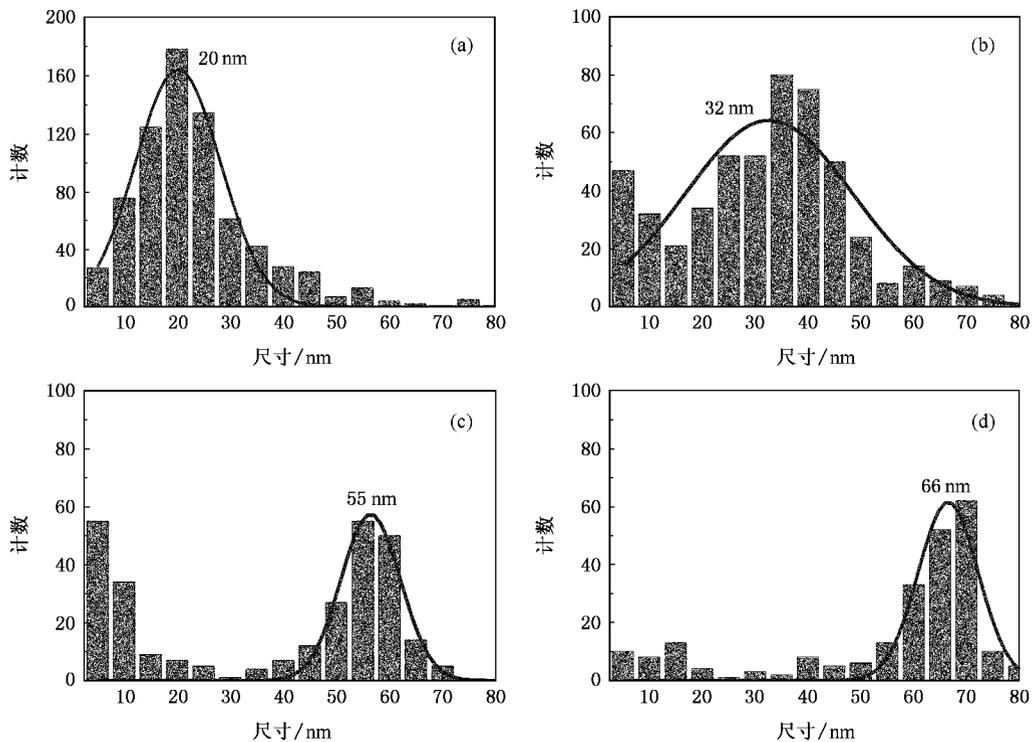


图5 不同厚度 Sn 膜所形成的 Sn 纳米点阵的尺寸分布统计图 (a)(b)(c)和(d)的锡膜厚度分别为 10 nm, 20 nm, 30 nm, 40 nm

纳米孔直径接近. 通过观测不同厚度的锡纳米膜的 SEM 照片发现, 锡纳米粒子首先在氧化铝膜孔的边缘形成, 随着膜厚的增大, 起初较小的锡纳米颗粒朝着孔中心的方向逐渐长大, 并通过自聚过程最终形成有序性很好的锡纳米点阵列. 本文的工作将为制

备其他有序纳米阵列材料, 特别是氧化锡有序纳米阵列奠定了很好的基础, 而氧化锡纳米材料在气体传感器、电极材料、催化剂和太阳能电池等领域有着十分广阔的应用前景.

- [1] Masuda H, Yamada H, Satoh M 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2770
- [2] Liu S P, Zhou F, Jin A Z, Yang H F, Ma Y J, Li H, Gu C Z, Lv L, Jiang B, Zheng Q S, Wang S, Peng L M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4251 (in Chinese) [刘首鹏、周峰、金爱子、杨海方、马拥军、李辉、顾长志、吕力、姜博、郑泉水、王胜、彭练矛 2005 物理学报 **54** 4251]
- [3] Andres R P, Bielefeld J D, Henderson J I, Janes D B, Kolagunta V R, Kubiak C P, Mahoney W J, Osifchin R J 1996 *Science* **273** 1690
- [4] Martin C R 1994 *Science* **266** 1961
- [5] Zhang L D, Meng G W, Phillipp F 2001 *Chinese Physics* **10** S117
- [6] Gao Q L, Goodman D W 2001 *Chinese Physics* **10** 80
- [7] Zhao X F, Fang Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3785 (in Chinese) [赵信峰、方 言 2006 物理学报 **55** 3785]
- [8] Budiman R A, Ruda H E 2000 *J. Appl. Lett.* **88** 4586
- [9] Huang L Q, Zhao J W, Wang Y C, Liu K, Sun Y H 2003 *Journal of Xi 'an Jiaotong University* **37** 1094 (in Chinese) [黄丽清、赵军武、王永昌、刘 锴、孙颖慧 2003 西安交通大学学报 **37** 1094]
- [10] Huang L Q 2003 *Dissertation* (Xi 'an Jiaotong University) (in Chinese) [黄丽清 2003 博士学位论文 (西安交通大学)]
- [11] Gang O, Alvine K J, Fukuto M, Pershan P S, Black C T, Ocko B M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 217801

Spontaneous formation of ordered Sn nanodot array on porous anodic alumina membrane^{*}

Huang Li-Qing[†] Pan Hua-Qiang Wang Jun Tong Hui-Min Zhu Ke Ren Guan-Xu Wang Yong-Chang

(Department of Optical Info Science and Technology , Science College , Xi 'an Jiaotong University , Xi 'an 710049 , China)

(Received 16 November 2006 ; revised manuscript received 13 March 2007)

Abstract

Highly ordered metal Sn nanodot arrays were prepared by vacuum electron beam evaporation using porous anodic alumina (PAA) membrane as the substrate. They were characterized by means of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). SEM images indicated that the Sn nanodot arrays are highly ordered and coincident with the contours of porous anodic alumina. The shape of Sn nanodot is spherical and the diameter approximates the pore diameter of the PAA membrane. XRD showed that crystallographic structures of Sn nanodot arrays are the same as the bulk Sn. The forming process and mechanism of the Sn nanodot array was discussed.

Keywords : PAA , metal nanodot array , electron beam evaporation

PACC : 8116D , 8115G , 6140M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60277003), In-service Doctoral Foundation of Xi 'an Jiaotong University (Grant No. N090.071263) and The Industry Key Technologies R&D project of Xi 'an Municipality (Grant No. GG06056).

[†] E-mail : lqhuang@mail.xjtu.edu.cn