

Research on the Formation of Self-Assembly Cubic Grid on the AAO Template Surface

Ying Zhen¹, Hai Wang², Hong-wei Jiang³

Department of physics, CNU, Beijing, China Email:¹zhenzhenaini2005@yahoo.com.cn.²wanghai@mail.cnu.edu.cn

Abstract: Anodic aluminum oxide (AAO) membranes were prepared by first and second step oxidation respectively in oxalic acid. Ordered nanohole array with uniform size were obtained in a large area after the second step oxidation. Surface structures were investigated by atomic force microscope (AFM) and scanning electron microscope (SEM). Orderly cubic grid was found on the one step oxidized layer and the reason was analyed.

Keywords: AAO; cubic grid; self-organized mechanism; semi-stable state

阳极氧化铝模板表面自组装四方网格的形成研究

甄营¹,王海²,姜宏伟³

首都师范大学物理系,北京,中国,100048 Email:¹zhenzhenaini2005@yahoo.com.cn,²wanghai@mail.cnu.edu.cn

摘 要:以草酸为电解液,分别用一次氧化和二次氧化制备了阳极氧化铝模板,二次氧化得到了大范 围的大小均一,排列有序的纳米孔阵列。用原子力显微镜(AFM)和扫描电镜(SEM)观测了形成的模 板。对一次氧化形成的氧化膜观察发现在大范围三角排列孔洞中存在有序四方格子分布的孔洞,结合 自组织孔洞的形成机理,分析了四方孔洞形成的原因。

关键词:氧化铝模板;四方网格;自组织机制;亚稳态

1. 引言

多孔阳极氧化铝模板纳米孔阵列孔洞规则,可用来 制备有序的纳米材料,如量子点^[1]、纳米线^[2]、纳米管^[3] 等,制备的纳米材料在光学、电学、磁学等方面都有非 常广泛的应用前景。

在 Keller^[4]等人提出的孔洞模型中,认为多孔层由 中心有星形孔的六边形膜胞组成,膜胞按密排六方排 列。Wood^[5]等人对 Keller 的模型进行了修正,认为膜胞 中心的孔为圆形,被广泛接受。Jessenkey^[6]等人认为在 氧化过程中由于氧化铝的膨胀产生的相邻微孔之间的 排斥力是自组装形成三角格子分布的主要原因。理论上 二维平面中自组装形成的排列形式应该是能量最小,结 构最稳定的三角格子分布。从实验中也证实了三角格子 分布的存在。

然而在我们的实验中却发现有序四方格子分布孔 洞的存在,本文结合 AAO 模板的形成机理探讨了四方

基金项目:国家自然科学基金(10904097);北京市教委科技基金资 助项目(KM201010028004) 孔洞的形成原因。

2. 实验

将厚度为 0.1mm, 纯度为 99.999%的高纯铝片裁成 16mm×16mm 的基片, 在丙酮中超声清洗 20min, 去除 表面的油污, 然后用去离子水冲洗干净。在 JDKL-150 型高真空退火炉中, 600℃退火 3h, 随炉冷却。随后在 高氯酸和无水乙醇的混合溶液(体积比为 1:4)中, 在 6℃, 10V 电压下, 抛光 3min, 以去除铝片表面的划痕。

在 0.3M 草酸中进行一次氧化,氧化环境温度为 10 ℃,恒定电压 40V,氧化时间为 6h。室温下,用 H₃PO₄(6wt%)和 H₂CrO₄(1.8wt%)的混合溶液浸泡一次氧 化后的铝片 12h,以去除一次氧化层,然后进行二次氧 化,二次氧化条件与一次氧化相同,氧化时间为 15min。

用原子力显微镜(AFM)和扫描电子显微镜 (SEM)观察 AAO 膜的表面形貌。

3. 结果与讨论

The 7th National Conference on Functional Materials and Applications



3.1 实验结果

图 1 为一次氧化后的 AFM 照片,从图中可看出相 邻孔的排列并不是三角格子排列,而是成网格结构,从 放大图 (b) 中能清晰看到 AAO 膜表面呈棋盘结构,形 成的纵横条纹交叠处为四方结构,如图中红色边框标注 的格点所示。

比较图 1(a)和图 2(a),600°C退火 3h 后进行一次氧化,四方格子结构消失。这表明网格结构的形成与铝片表层的机械应力有一定的关系,图 2(b)中二次氧化孔呈规则的三角格子结构,从图中标注的红色方框看出,此时一个孔胞的最近邻是六个孔,且这六个孔成六角分布,中间孔中心和其最近邻六个孔的任意相邻两个成三角格子分布,这在二维平面内是最密堆能量最小的分布。这说明在一次氧化孔的底部四方格子已经消失,因此我们认为四方格子不是出现在孔形成的稳定阶段,而是出现在氧化的最初阶段。

3.2 纳米孔的自组织过程

在氧化的初始阶段,在铝片表面形成一层致密的氧 化铝膜,由于氧化铝膜的膨胀系数比铝的大,造成氧化 铝层的变形,表面出现裂纹缺陷。在电场和溶液的共同 作用下,在氧化铝膜的表面缺陷处溶解比周围快,形成 最初的孔,此时孔是随机形成的,结构无序。

随着孔的纵向生长,在电场作用下,溶液中的阴离



Figure 1. AFM of AAO film anodized for the first step.(b) is the enlarged view of (a).

图 1. 未退火一次氧化的 AFM 图。(b)为(a)的放大图



Figure 2. SEM micrographs of anodic aluminum oxide film:(a)one step oxidation of annealed aluminum(b) two step oxidation of unannealed aluminum.

图 2. (a)为铝片退火后一次氧化的 SEM 图 (b)为铝片未退火二次氧 化的 SEM 图

子(主要是 HC₂O₄)在纳米孔的底部聚集⁽⁷⁾,由于孔的 尺寸不均匀,各个孔的底部的阴离子数目有差异,相邻 孔的阴离子之间存在着相互排斥的横向电场力(如图 3 所示)。由于相邻孔之间孔壁厚度不同,且阴离子数目 也不一样,对某个孔底部阴离子团而言,其受到的横向 电场力不均匀。在纵向电场的作用下,使得相邻孔距离 大的地方孔壁溶解的快,最终草酸根离子在各个方向上 受力均衡,孔大小一致。

由于氧化铝膜表面的溶解以及横向电场力的作用



Figure 3. Self assembly process of a arrange of nanopore 图 3. 一列纳米孔的自组装过程^[7] 很小,因此需要长时间的氧化才能达到有序,这在很多 研究中已经提到^[8]。在二维平面上各个方向的自组装过 程都是等效的,最终形成的孔应该是三角格子排列形 式。

从自组装的过程中分析,四方格子在孔的稳定生长 阶段是不可能出现的,其可能出现在图 3(a)的阶段。

3.3 四方网格的形成分析

氧化的初始阶段,孔的形成是随机的,随着氧化的 进行,形成的孔在不断进行调整,在调整的过程中要受 到铝片表层应力的影响。根据实验事实,我们推测在铝 片表层应力的影响下,导致在随机形成孔洞的最初阶段 产生亚稳态的四方孔洞结构。应力影响范围有一定的尺 度,随着孔的生长,孔的尺寸大于应力影响的范围,此 时应力在孔生长中就不再居于主导地位了,而此时,如 上所述的外电场和横向电场作用居于主导地位,在这两 种力的作用下,孔横向纵向稳定生长,孔洞呈三角格子 分布。

在 AAO 的制备工艺中,1997 年,H.Masuda 等人 提出在氧化前进行有序压痕诱导生成特定形状的氧化 铝模板^[9,10],该方法采用有适当尺寸并带有特定形状 (如:三角形、正方形)有序突起的 SiC 模具在铝片上 压制出有序凹痕,然后氧化,得到特定形状纳米孔的 AAO。然而此方法对模具的机械性能要求很高,制备费 用高昂,得到的 AAO 的孔径也较大。实验中的四方孔 洞若能在一定条件下大面积有序生成将克服压痕法的 这些缺点。

4. 结论

我们研究了阳极氧化 AAO 模板的表面形貌,发现 在氧化的初始阶段形成一种亚稳态四方网格。随着氧化 的进行,孔洞分布向三角格子结构演化。我们推测由于 铝片在加工过程中造成的内应力较大,使得孔在最初形 成时受到 Al 片表层应力的抑制,从而在氧化未达稳定 状态时,出现四方网格。这种四方网格是一种亚稳态的 过渡结构,很容易向三角结构演化。

5 致 谢

感谢国家自然科学基金和北京市教委科技基金资 助项目的支持。

References (参考文献)

- [1] N.Kouklin, et al. [J]. J Appl Phys. 2009, 105: 07D506.
- [2] A.J.Yin, J.Li, et al.[J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(7): 1039-1041.
- [3] N.Kouklin.[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87: 203105.
- [4] F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson. [J]. J. Electrochem. Soc, 1953, 100: 411.
- [5] Sullivan J P, Wood G C. [J]. Proc Roy Soc Lond A, 1970,3 17: 511-543.
- [6] Jessensky O, Miller F.[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(10): 1173-1175.
- [7] Suwei Yao, Yaxi Kong, et al. [J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(1):113-116.
 - 姚素薇, 孔亚西,等. [J]. 功能材料, 2006, 37(1):113-116.
- [8] Masuda H, Fukuda K. [J]. Science, 1995, 268: 1466-1468.
- [9] Masuda H,Yamada H,Satoh M,et al. [J]. Appl Phys Lett,1997, 71: 2770-2772.
- [10] Masuda H, Yotsuya M, Asano M, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2003, 78(6): 826-828.