

阳极氧化电压对多孔氧化铝膜生长过程的影响

姜海波, 李春忠, 赵尹, 胡彦杰

(超细材料制备与应用教育部重点实验室, 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要:以草酸溶液为电解质, 采用两步电化学阳极氧化法制备了氧化铝有序多孔膜, 研究了阳极氧化电压对多孔膜生长过程及形貌的影响. 结果表明, 电流密度、生长速率及孔径、孔间距随电压的升高而增大, 而膨胀因子与电压呈线性关系. 氧化铝膜的孔隙率保持在12%左右, 与电压基本无关.

关键词:多孔氧化铝膜; 氧化电压; 膨胀因子; 生长速率; 孔洞形貌

中图分类号: TN304.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)02-0409-05

1 前言

以定向刻蚀薄膜或多孔阳极氧化铝为模板, 可以制备高密度纳米线阵列, 在低维光学、电学、磁学材料和电子器件等领域有着广泛的用途^[1-5]. 纳米线阵列的结构及性能在很大程度上取决于氧化铝模板的结构, 因此氧化铝模板的有序生长和结构控制已成为研究者关注的热点. 1995年, Masuda等^[6]首次发现两步法可以实现孔洞的有序生长, Masuda等^[7]研究了表面状态对孔洞有序性的影响, Shingubara等^[8]认为孔径和孔间距随电压增大而近似线性增加. Keller等^[9]研究指出, 孔径和孔间距与电压存在简单的正比关系, 比例常数分别为1.29和2.5 nm/V, 与电解质溶液的浓度无关; 而Jamgins等^[10]认为孔径和孔间距不但与电压有关, 而且还是电解质浓度的函数. 尽管许多研究者对多孔氧化铝膜的形貌与制备工艺进行了较为详细的研究, 但这些研究结果并不能很好地统一, 特别是对于膨胀因子、多孔膜生长速率及其与阳极氧化电压之间的对应关系, 目前的研究很少, 但这些研究对于控制氧化铝膜的结构十分重要.

本工作以草酸溶液为电解质, 在不同的电压下制备了高度有序的多孔氧化铝膜, 讨论了电压与电流密度和膨胀因子的关系. 把膨胀因子引入生长速率公式中, 从实验和理论两方面探讨了电压(电流密度)与多孔膜生长速率的关系, 并分析了阳极氧化电压对多孔膜形貌(孔径、孔间距、孔隙率)的影响.

2 实验

2.1 氧化铝多孔膜制备方法

将高纯金属铝箔(99.99%)裁成40 mm×20 mm×0.1 mm的基片, 在500℃的高纯氮气中退火3 h消除内

应力, 完成晶格调整, 减少晶格缺陷. 将退火后的铝箔在高氯酸和乙醇的混合溶液(1:4)中进行电化学抛光, 抛光电压为25 V, 温度为10℃.

将抛光后的铝箔放置于(15±0.1)℃、浓度为0.3 mol/L的草酸溶液中, 阳极氧化电压控制在30~50 V. 铝箔氧化3 h后, 用蒸馏水反复冲洗, 吹干, 然后放置于60℃的铬酸(1.8%)和磷酸(6%)的混合溶液中腐蚀3 h, 蒸馏水冲洗、氮气吹干后进行第2次阳极氧化, 条件与第1次完全相同. 将第2次阳极氧化后得到的铝箔用蒸馏水反复冲洗, 然后经氮气吹干, 利用扫描电子显微镜观察氧化铝膜中孔洞形貌和排布. 为了避免杂质的引入, 在实验过程中选择同种高纯铝箔作为电极, 厚度为0.6 mm.

2.2 测试和表征方法

用扫描电子显微镜(SEM, 日本电子JEOL公司JSM-6360LV)观察多孔氧化铝膜中孔洞形貌和排布; 利用计算机对多孔氧化铝的扫描电镜照片进行处理, 测量每张照片上约250~300个孔洞直径 d_p (nm)的大小, 并统

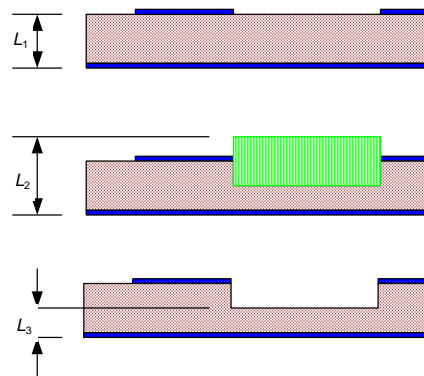


图1 膨胀因子测量示意图

Fig.1 Schematic diagram of measurement for volume expansion factor

收稿日期: 2006-03-23, 修回日期: 2006-07-05

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目(编号: 20236020); 上海市基础研究重大基金资助项目(编号: 04DZ14002); 上海市重点实验室专项基金资助项目(编号: 04DZ05622; 05DZ22302); 上海市纳米科技基金资助项目(编号: 0452nm046)

作者简介: 姜海波(1972-), 男, 山东省潍坊市人, 博士研究生, 低维纳米材料合成及结构控制专业, E-mail: jianghaibo@ecust.edu.cn; 李春忠, 通讯联系人, E-mail: czli@ecust.edu.cn.

计孔径分布. 测量多个孔中心之间的距离, 取平均值作为孔间距 $d_c(\text{nm})$.

膨胀因子的测量过程如图1所示. 高纯铝箔经电化学抛光后, 测定其厚度为 $L_1(\mu\text{m})$, 阳极氧化结束后, 测得铝箔厚度为 $L_2(\mu\text{m})$, 溶掉多孔膜得到铝箔厚度为 $L_3(\mu\text{m})$, 膨胀因子可以表示为

$$\xi = (L_2 - L_3) / (L_1 - L_3). \quad (1)$$

3 结果与讨论

3.1 氧化铝多孔膜的生长过程

在氧化铝膜制备过程中, 记录电流随时间的变化, 如图2所示. 由图可以看出, 随着电压的升高, 电流密度也增大. 在不同的电压下, 电流的变化趋势基本相同. 这与氧化铝膜形成过程中的三个阶段相对应:

(1) 致密膜的形成. 此阶段时间很短, 一般小于 10 s, 但电流密度快速下降, 在该阶段主要形成致密的均匀膜. 阳极氧化初期, 反应体系电阻很小, 电流密度很大, 这时金属铝的氧化速率非常快. 在单位时间内, 大量铝原子失去电子, 变成 Al^{3+} , 一部分 Al^{3+} 与溶液中的含氧离子反应生成氧化铝, 另外一部分扩散到氧化铝膜与电解质溶液的界面, 在界面附近形成大量的 Al^{3+} , 与溶液中 OH^- 反应生成水合铝离子, 然后通过去质子化后形成团聚体. 这种团聚体带负电, 极易沉积到阳极铝片上, 形成固态膜. 随着膜厚的增加, 整个系统电阻迅速增加, 使电流密度快速降低, 导致金属铝表面氧化速率快速降低, 也使扩散到界面的 Al^{3+} 快速降低, 沉积作用也迅速减弱, 直至为零.

(2) 孔洞的形成. 此阶段电流密度缓慢上升, 在致密膜的基础上形成孔洞, 这大约需要几分钟. 当电流密度降低到某一临界值时, 在氧化铝膜与溶液的界面, 铝离子不能形成新的膜物质. 沉积形成膜的表面高低不平, 存在着许多凹坑, 在凹坑的底部电场强度非常高^[11], 在电解质溶液的侵蚀下溶解形成孔洞. 孔洞出现后, 参与导电的离子不需要通过厚厚的整个氧化铝膜, 只是通过一个约几十纳米的阻挡层, 这时体系电阻降低, 电流逐渐升高. 当孔洞的发展基本稳定时, 电流密度也随之稳定在某一个值.

(3) 孔洞的稳定生长. 此过程中电流密度保持不变, 一般为几小时. 氧化铝的溶解速率与氧化铝生成的速率相等, 阻挡层的厚度不变, 体系电阻基本恒定, 这时电流密度为常数, 阳极氧化进入稳态阶段.

在高电场条件下, 半导体中不是电子导电, 而是离子通过空间交换作用导电, 电流密度与电压的关系遵循公式^[12]:

$$i = A \exp(BU/d), \quad (2)$$

其中, i 为电流密度 (mA/cm^2), A , B 是由材料物性决定的常数, 仅与温度有关, U 为氧化电压 (V), d 为阻挡层厚度 (nm). 尽管电压升高, 阻挡层的厚度也随着增大, 但电场强度 ($E=U/d$) 还是呈现增大的趋势, 所以随着电压升高, 电流密度增大.

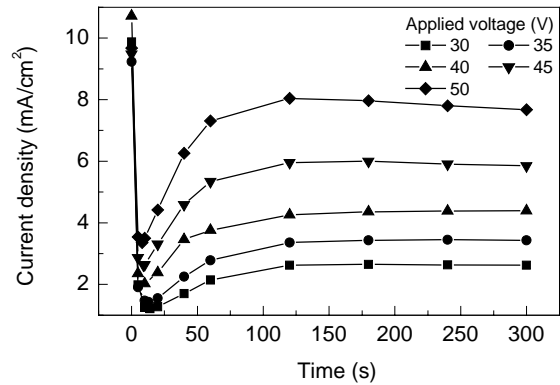


图2 不同电压下电流密度与时间的关系

Fig.2 Dependence of current density on time at different applied voltages

3.2 膨胀因子与电压的关系

图3给出了膨胀因子与阳极氧化电压的关系. 随着阳极氧化电压的升高, 膨胀因子线性增加, 这主要与 Al^{3+} 在阻挡层中的扩散迁移有关. 除起始阶段外, 阳极氧化是一个稳态过程, 一方面氧化铝阻挡层不断溶解形成多孔层, 另一方面金属铝界面处氧化铝阻挡层不断形成, 这两个过程同时发生. 氧化铝阻挡层的溶解, 即多孔层的形成是由于电解质/氧化铝界面处 Al^{3+} 被释放到溶液中. 同时在氧化铝/金属铝界面处, 金属铝得到电子, 氧化成 Al^{3+} , 一部分 Al^{3+} 在氧化铝膜内强电场的作用下扩散到电解质与阻挡层的界面, 直接进入电解质

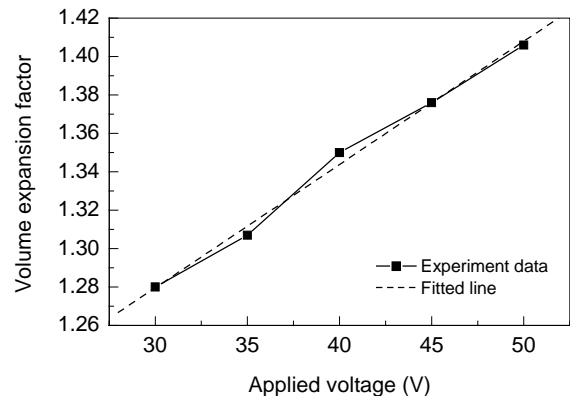


图3 电压与膨胀因子的关系

Fig.3 Relationship between volume expansion factor and applied voltage

溶液中, 另外一部分 Al^{3+} 与扩散通过阻挡层的含氧离子反应生成氧化铝, 又因为氧化铝中铝原子的密度是金属铝中铝原子的 0.53 倍^[13], 所以多孔氧化铝膜制备过程中会产生体积膨胀, 体积膨胀因子的大小与生成氧化铝的这部分铝的量成正比。

随着氧化电压的增加, 电流密度增加, 导致了在相同的时间内, 更多的金属铝氧化成 Al^{3+} , 而 Al^{3+} 在氧化铝阻挡层内扩散迁移的速率相对变小, 所以有相对多的 Al^{3+} 在氧化铝和金属铝的界面处转换为氧化铝, 导致了膨胀因子变大。当阳极氧化电压由 30 V 逐步升高(间隔 5 V)到 50 V 时, 膨胀因子分别为 1.28, 1.307, 1.35, 1.376, 1.406(图 3)。

3.3 生长速率与电压的关系

本研究中, 膜的生长速率定义为单位时间内多孔膜生长的厚度, 即

$$R=(L_2-L_3)/t, \quad (3)$$

其中 R 为生长速率($\mu\text{m}/\text{min}$), t 为阳极氧化时间(min)。

从图 2 也可以看出, 除氧化反应的起始阶段外, 氧化铝膜的生长都处在一个稳态过程, 表现在电流密度保持为常数。在阻挡层与金属铝的界面, 金属铝得到电子转变为 Al^{3+} , 此转化过程效率约为 90%^[14], 即每通过 3 mol 电子, 就有 0.9 mol 的金属铝转变为铝离子。考虑膨胀因子后得到电流密度与生成速率的关系为

$$R=0.9iM\xi\eta/(3F\rho), \quad (4)$$

其中, M 为铝的摩尔质量(26.98 g/mol), η 为电流效率(90%), F 为法拉第常数(96485), ρ 为铝的密度($2.702\text{ g}/\text{cm}^3$)。把各常数带入式(4)中, 计算得到的多孔膜生长速率与电压的关系如图 4 所示。随着阳极氧化电压的升高, 电流密度增加, 金属铝的氧化速率加快, 多孔膜生长速率也随之增加。从图可以看出, 特别是在高电压的情况下, 实测值与计算值吻合得比较好。

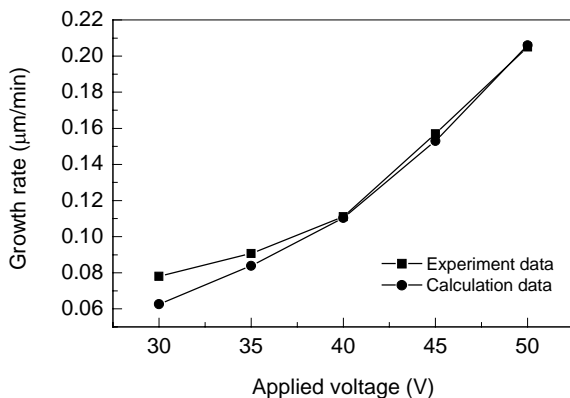


图 4 多孔膜生长速率与电压的关系
Fig.4 Dependence of porous aluminum oxide membrane growth rate on applied potential

3.4 多孔膜形态与结构

图 5 给出了多孔氧化铝孔间距(平均值)和孔径(平均值)与电压的关系。由图可以看出, 孔径和孔间距与电压基本呈线性关系, 当电压由 30 V 升高到 50 V 时, 孔径由 29 nm 近似线性增加到 44 nm, 而孔间距由 75 nm 近似线性增加到 123 nm。这一结果与 Parkhutik 等^[15]及 Thamida 等^[16]的研究结果相似。

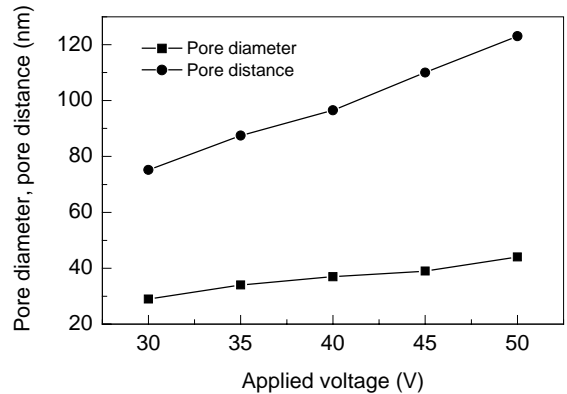


图 5 孔径和孔间距与电压的关系
Fig.5 Dependences of pore diameter and pore distance on applied potential

图 6 给出了不同电压下多孔氧化铝膜表面形态的扫描电镜照片及孔径分布。从照片可以看出, 在不同阳极氧化电压下, 孔洞基本上都呈圆形。阳极氧化过程中, 在阻挡层/金属铝界面, 金属铝被氧化成氧化铝, 体积增大, 产生排斥力, 导致了膨胀因子的产生。膨胀因子的大小与体积增大的程度(排斥力的大小)有关。在孔洞的生长过程中, 每个孔洞的底部都受到周围孔洞施加的排斥力作用, 同时又对周围的每一个孔洞施加排斥力作用, 这些排斥力互相作用的结果使孔洞由最初的随机排布转化为在一定的范围内形成规则的六角密排结构, 此为自组织过程。当氧化电压为 30 V 时, 电流密度低, 膨胀因子小(1.28), 排斥力较小, 自组织过程比较弱, 所以孔洞基本上为随机排布, 如图 6(a)所示。当电压增加到 35~50 V 时, 膨胀因子增加到 1.307~1.406, 排斥力增大, 自组织过程比较强, 孔洞在一定的范围内实现了六角密排结构, 如图 6(b)~6(e)所示。

孔隙率 ε 可由下式计算^[13]:

$$\varepsilon = (2\pi/\sqrt{3}) [d_p / (2d_c)]^2. \quad (4)$$

孔隙率与电压的关系如表 1 所示。在实验范围内, 孔隙率平均为 12%, 基本与电压无关。Kornelius 等^[13]以硫酸、草酸和磷酸为电解质溶液制备了孔隙率为 8%~12% 的氧化铝膜, 认为只要工艺条件满足孔隙率为 10% 的规则, 就可以得到孔洞高度有序排列的氧化铝膜。

由图6照片看出,除了30 V(孔隙率为13%)时制备的多孔膜外,其余的均在一定的区域内形成了六角密排高度有序的结构,该结果表明即使满足孔隙率为10%的规

则,也不一定能够得到高度有序的六角密排结构,高度有序的结构与很多因素有关,例如电解质溶液的浓度、阳极氧化电压、氧化时间等^[8]。

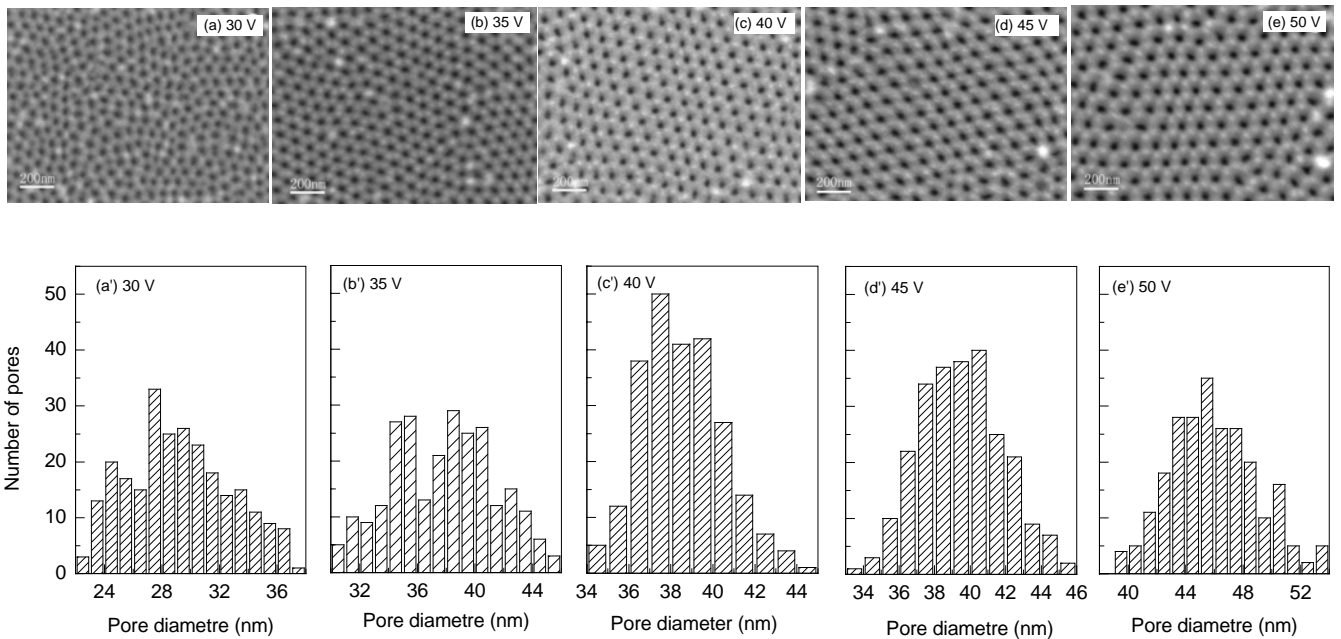


图6 不同电压下多孔膜的扫描电镜照片和孔径分布

Fig.6 SEM images and distributions of pore diameters of porous aluminum oxide membrane at different applied voltages

表1 电压与孔径、孔间距及孔隙率的关系

Table 1 Summary of dependence of pore diameter, pore distance and porosity on applied voltage

Applied voltage (V)	Pore diameter (nm)	Pore distance (nm)	Porosity (%)
30	29	75.2	13
35	36	87.5	13
40	37	96.5	13
45	39	110	11
50	44	123	11

4 结论

(1) 以草酸溶液为电解质,采用两步电化学阳极氧化法制备氧化铝多孔膜,控制电压为30, 35, 40, 45, 50 V,分别得到孔径为29, 34, 37, 39, 44 nm的多孔膜.孔径和孔间距随着电压的增大而增加,孔隙率平均约为12%,与电压基本无关.

(2) 电流密度与氧化铝阻挡层内的电场强度有关,多孔膜的生长速率与电流密度和膨胀因子有关,此二者都随着电压的升高而增大.

(3) 阳极氧化电压升高,在阻挡层与金属铝的界面上有更多的铝离子转化成氧化铝,所以膨胀因子随电压升高而增大.

参考文献:

- [1] Whitney T M, Jiang J S, Searson P C, et al. Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowire [J]. *Science*, 1993, 261: 1316–1319.
- [2] Tonucci R J, Justus B L, Campillo A J, et al. Nanochannel Array Glass [J]. *Science*, 1992, 258: 783–785.
- [3] 王刚, 阎康平, 周用, 等. 阳极氧化铝模板法制备纳米电子材料 [J]. *电子元件与材料*, 2002, 21(5): 27–30.
- [4] Preston C K, Moskovits M. Optical Characterization of Anodic Aluminum Oxide Films Containing Electrochemically Deposited Metal Particles: 1. Gold in Phosphoric Acid Anodic Aluminum Oxide Films [J]. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97: 8495–8503.
- [5] 李发伸, 任立元, 牛紫平, 等. α -铁纳米线阵列的磁距分布 [J]. *中国科学(B辑)*, 2002, 32(5): 420–424.
- [6] Masuda H, Fukuda K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina [J]. *Science*, 1995, 268: 1466–1468.
- [7] Masuda H, Asoh H, Watanabe M. Square and Triangular Nanohole Array Architectures in Anodic Alumina [J]. *Adv. Mater.*, 2001, 13: 189–192.
- [8] Shingubara S, Okino O, Sayama Y. Ordered Two-dimensional Nanowire Array Formation Using Self-organized Nanoholes of Anodically Oxidized Aluminum [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, 36: 7791–7795.
- [9] Keller F, Hurnter M S, Robinson D L. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminium [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1953, 100: 411–419.

- [10] Jamginas A, Bigeliene D, Mikulskas I. Growth Peculiarities of Aluminum Anodic Oxide at High Voltage in Diluted Phosphoric Acid [J]. *J. Cryst. Growth*, 2001, 233: 591–598.
- [11] 徐源, Thompson G E, Wood G C. 多孔型阳极氧化膜孔洞形成过程研究 [J]. *中国腐蚀和防护学报*, 1989, (9): 1–10.
- [12] Thompson G E, Wood G C. Porous Anodic Film Formation on Aluminium [J]. *Nature*, 1981, 290: 230–233.
- [13] Kornelius Nielsch, Jinsum Choi, Kathrin Schwirn. Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule [J]. *Nano Lett.*, 2002, 2: 677–680.
- [14] Vrublevsky I, Parkoun V, Sokol V. The Study of the Volume Expansion of Aluminum during Porous Oxide Formation at Galvanostatic Regime [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 222: 215–225.
- [15] Parkhutik V P, Shershulsky V I. Theoretical Modeling of Porous Oxide Growth on Aluminium [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1992, 25: 1258–1263.
- [16] Thamida S K, Chang H C. Nanoscale Pore Formation Dynamics during Aluminum Anodization [J]. *Chaos*, 2002, 12: 240–251.

Effects of Applied Potential on the Growth Process of Porous Aluminum Oxide Membrane

JIANG Hai-bo, LI Chun-zhong, ZHAO Yin, HU Yan-jie

(*Key Lab Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

Abstract: Two-step electrochemical anodizing approach was introduced to prepare the porous aluminum oxide (AAO) membrane in oxalic acid solution. The dependence of morphology and growth process of AAO membrane on applied voltage was studied. It is found that current density, growth rate, pore diameters and pore distances of AAO membrane increase with the anodizing voltage increasing and the volume expansion factor varies linearly with the anodizing voltage. The porosity keeps a constant of 12%, which is independent of the applied voltage.

Key words: porous aluminum oxide membrane; anodizing voltage; volume expansion factor; growth rate; pore morphology