

# 铝的多孔阳极氧化自组织过程结晶度依赖特性\*

吴俊辉\*\* 邹建平 濮林 朱青 鲍希茂

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

**摘要:** 电子束蒸发在硅衬底上的多晶铝膜多孔型阳极氧化得到的多孔列阵排布与体材料单晶铝氧化结果比较, 有序度存在很大差异, 导致这种差异的原因, 除了氧化时间、应用电压、电解液等电化学参数外, 新引入的结晶度将作为一重要因数影响自组织过程。结晶度的影响主要反映在晶粒间界区域相比于晶粒内部存在的铝原子浓度和阳极氧化反应速度涨落, 这种涨落将通过干扰孔底电场的分布, 对自组织过程产生微扰, 由于微扰具有实时和随机性质, 将使铝膜阳极氧化不再象体材料铝那样, 可以通过单一延长时间来最终改善孔排布的有序度。

**关键词:** 铝; 多孔阳极氧化; 自组织过程; 结晶度

**中图分类号:** O646.542 **文献标识码:** A

## 1 引言

众所周知, 根据所使用的电解液对生成的氧化铝的溶解能力大小, 一般将铝的阳极氧化分为两种类型, 阻挡型和多孔型。其中多孔型通常选择具有中等溶解能力的酸作为电解液, 如: 硫酸、磷酸、草酸等。氧化的结果得到包含阻挡层和多孔层的二重膜。近年来, 随着利用多孔阳极氧化铝作为模板, 结合电化学或物理气相沉积等技术, 制备其他类型的纳米结构材料和功能器件成为新的研究热点<sup>[1-4]</sup>, 人们渴望得到长程有序排列的多孔氧化铝膜, 而阳极氧化铝多孔结构的发展强烈取决于伴随阳极氧化进程发生的自组织过程<sup>[5, 6]</sup>, 因此探索对具体自组织过程影响的可能因素, 将具有十分重要的意义。本研究论文通过对电子束蒸发在硅衬底上的多晶铝膜进行多孔型阳极氧化得到的多孔列阵排布有序度分析, 并与文献中相同电化学条件下体材单晶铝多孔阳极氧化结果比较, 得出铝的结晶度直接影响多孔型阳极氧化自组织过程的结论, 文中对结晶度影响自组织过程的微观作用机制给出了初步讨论。

## 2 实验

采用电子束蒸发技术在P型(100)0.5Ωcm的硅衬底上沉积一层厚约400nm的高纯多晶铝膜。蒸发条件如下: 电子枪电流为0.5A, 电压为10kV, 真空度2.5μPa, 衬底温度150℃, 生长速率1.5nm/s。电子束蒸发制备的铝膜具有很好的表面质量, 原子力显微镜检测粗糙度小于25nm, 因此就简化了阳极氧化前对基片的预处理程序, 如机械抛光、电化学抛光等。阳极氧化

\* 国家自然科学基金和国家攀登计划资助项目(批准号: 59832100)

\*\* 通讯联系人

收稿日期: 1999-05-10; 修回日期: 1999-09-03.

选取直流恒压方式, 电压值 40 V, 电解液为质量百分数 15%  $H_2SO_4$ , Pt 片充当阴极, 实验中为了减轻焦耳热对自组织过程的扰动, 以及由电解液的温度过高导致的反应速率过快对自组织过程的不利影响, 电解液的温度通过恒温装置被恒定在  $0^\circ C$ , 控制阳极氧化时间约 10 min 使铝膜过度氧化从衬底上剥离, 从而得到氧化铝的自支撑膜。样品膜经去离子水反复淋洗后, 用铜网捞起, 然后在  $N_2$  气中吹干, 直接用于 TEM 平面形貌观察。TEM 观察在 JEM-200CX 型透射电子显微镜上进行, 而阳极氧化前铝膜的晶体结构由 X 射线衍射 (XRD) 测定, X 射线测试在 D/max- $\gamma A$  型 X 射线衍射仪上进行,  $CuK\alpha$  辐射作为 X 射线源。

### 3 结果与讨论

采用电子束蒸发技术制得的铝膜, 由于是岛状结构生长起来, 通常得到的是多晶膜。当衬底温度小于  $0.3 T_m$  ( $T_m$  为铝的熔点温度,  $660^\circ C$ ) 时, 晶粒呈柱状。XRD 分析结果显示, 见图 1, 铝膜的晶粒生长具有 (111) 择优取向, 这与面心立方结构的铝 (111) 具有最低的表面自由能一致, 另外还含有极少量的 (002) 成分。

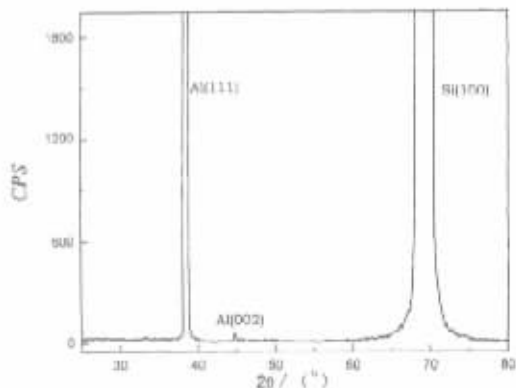


图 1 (100)Si 衬底上电子束蒸发 Al 膜的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD spectrum of the aluminum film on (100) oriented silicon substrate evaporated by electron beam

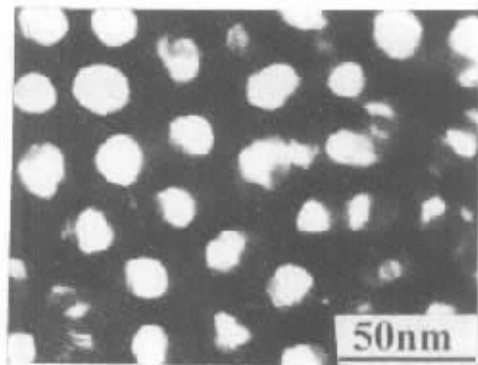


图 2 多孔阳极氧化铝膜的平面 TEM 照片

Fig. 2 Plan view TEM image of the anodic porous alumina films

图 2 所示是多孔氧化铝样品膜的 TEM 平面照片, 从图中可以看出, 孔分布于整个样品膜, 孔径尺寸和孔间距均在纳米量级, 约 17, 50 nm, 长程范围内孔呈无规分布, 而在短程范围内, 孔的排列可局地地呈六角对称排列。与体材铝经长时间多孔阳极氧化结果比较, 孔排列的有序度存在很大差异。Masuda 等曾报道对体材铝进行 160 h 阳极氧化最终可得到几个微米范围内理想有序六角排布<sup>[9]</sup>。但是, 铝膜与体材铝多孔阳极氧化所表现出的这种孔排列有序度差异, 并不能简单地归结为阳极氧化时间长短单一因素所致, 因为其他的, 诸如电解液的种类、浓度、温度, 以及应用电压的大小都可能对自组织过程造成影响, 从而影响到最终孔排列的有序程度。

过去的研究发现, 不同的电解液, 得到的孔有序度也不同。并且, 对应于不同的电解液直流恒压条件下阳极氧化, 总存在着一适合孔有序排布的最佳应用电压, 例如, 实验发现对草酸最佳电压值是 40 V<sup>[7]</sup>。这似乎反映出要得到高有序度的孔排列, 电场强度与电解液溶解能力之间必须满足万方数据配关系, 而多孔氧化铝的溶解通常是指电场支持下的溶解, 纯化学溶解可

忽略不计,则电场强度与电场支持下的溶解能力之间的匹配关系又应该是自洽的。那么,考虑到铝膜与体材铝的结构差异就决定了它们的阳极氧化产物在电解液中展现出的溶解能力也不同,因此原来体材铝遵从的溶解能力与电压的匹配关系也将随之改变,鉴于此,本文实验中所使用的电解液、电压等一系列电化学参数显然未被优化。图2多孔氧化铝膜的“晶胞”、孔径等几何结构参数不再严格遵从体铝的 $2.5^{[8]}$ 、 $1.0\text{ nm/V}^{[9]}$ 关系,间接支持了我们的上述推论。因此,本文实验中未被优化的电化学参数将作为得到图2孔较低有序度的部分原因。

然而,以上诸如电解液、电压、氧化时间等参数,并没有完全概括对图2中孔的长程无序排布的解释,因为多孔阳极氧化铝自组织过程的内在驱动力是氧化导致的体积膨胀引起的孔之间的相互斥力<sup>[6]</sup>,本文进行的实验中阳极氧化的对象是新的晶相结构的多晶铝膜,而非体材料单晶态铝,相应地,引入了新的对自组织过程产生影响的因数,这一点,在以往采用无破坏性椭圆光学手段对多孔氧化铝生长过程研究中并未被考虑到<sup>[10]</sup>。由于多晶铝膜包含晶粒和晶粒间界区域,晶界区域的晶格畸变大,位错密度高,原子平均能量也高与晶粒内部,结果造成晶界区域的铝原子浓度和阳极氧化反应速度相应地均存在涨落。如此一来,在纵向孔的生长方向,对于孔底部阻挡层与铝扇形界面区的生长前沿,各个孔将不再可视为等价。铝原子浓度和反应速度涨落将通过干扰孔底电场的分布,对自组织过程产生一附加微扰。并且,在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 基片温度下得到的铝膜,柱状晶粒除了晶向存在差异,含(111)、(002),以及尺寸存在一定的分布外,形状通常也不是理想的圆柱形,而可能是圆锥形或抛物线圆柱形,从而导致这种微扰具有实时和随机性质。如此一来,对于铝膜的多孔型阳极氧化,自组织过程变得相当复杂,即使当其他电化学参数被优化固定后,也不可能象阳极氧化体材铝那样,可以通过单一延长时间来最终改善孔排布的有序度。但是,如果改变铝膜的结晶度,一方面尽可能地缩小原子浓度和反应速度涨落产生的影响,另一方面避免增加铝膜表面粗糙度,则可使孔排布的有序度提高。

以上有关铝的结晶度对多孔型阳极氧化自组织过程的影响特性的讨论,将对硅衬底上制备高有序度的纳米多孔氧化铝模板具有十分重要的意义。而有关铝的结晶度作用于自组织过程的直接实验证据和动力学微观机制理论分析,将在继续的研究中给出。

### 参 考 文 献

- [1] Granqvist C G, Andersson A, Hunderi O, Kirihara M. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **35**: 268
- [2] Saito M, Kirihara M, Taniguchi T, Miyagi M. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**: 607
- [3] Pontifex G H, Zhang P, et al. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 9989
- [4] Masuda H, Satoh M. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 1996, **35**: L126
- [5] Masuda H, Fukuda K. *Science*, 1995, 268: 1466
- [6] Jessensky O, Muller F, Gosele U. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 1173
- [7] Hideki Masuda, Haruki Yamada, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**: 2770
- [8] O'Sullivan J P, Wood G C. *Pro. R. Soc. London*, 1970, **A317**: 511
- [9] Hunter M S, Fowle P E. *J. Electrochem. Soc.*, 1954, **101**: 481
- [10] Dell'Occipiano P J. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, **123**: 1487

# Crystallinity Dependence of Self-organized Process During Porous Anodization of Aluminum\*

Wu Junhui\*\* Zou Jianping Pu Lin Zhu Qing Bao Ximao

*(National Laboratory of Solid State Microstructures and Department  
of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)*

**Abstract** Porous-type anodization is carried out on thin aluminum film deposited on silicon substrate by electron beam evaporation technique. TEM examination of the obtained alumina film shows a much more less ordered pore arrangement compared with those produced from bulk aluminum under long anodization period condition. This discrepancy in pore ordering degree can be caused by many factors such as anodization period, applied electrolyte and voltage. Furthermore, a newly introduced crystallinity should also be carefully taken into account. Due to the polycrystalline structure of the thin Al film rather different from that nearly single crystalline of bulk Al, the interfacial region of its Al grains, which induces some extent of fluctuation in atomic density and relative anodizing rate along the direction of the pore development in comparison with grains themselves, will give an effect to the self-organized process during anodization by disturbing the electric field distribution at the pore bottom.

**Key words** Aluminum, Porous anodization, Self-organized process, Crystallinity

\* Project supported by the National Science Foundation of China and Climbing Program (No. 59832100).

\* To whom correspondence should be addressed.