DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2019.02.003

电解抛光后铝箔表面粗糙度对 阳极氧化铝模板孔间距的影响

姜永军,许刚茜,王亚兰

(内蒙古科技大学机械工程学院,内蒙古包头014010)

摘 要:利用不同粗糙度的高纯铝箔在 0.3 M 草酸中制备阳极氧化铝模板,采用有限元数值分析方法建立二维模型,研究粗糙度对氧化电场的影响。研究表明,随粗糙度由 5 nm 增大到 50 nm,模板孔间距从 80 nm 减小至 70 nm;铝箔表面的显微不平造成了反向电场。粗糙度增大使反向电场增强,膜内的平均电场被削弱,从而使模板孔间距减小。

关键词:AAO模板;粗糙度;孔间距;电场

中图分类号: TB383

文章编号:1000-8365(2019)02-147-04

Interpore Distance Dependence of Anodic Aluminium Oxide Films on High–Purity Aluminium Sheet Surface Roughness Controlled By Electropolishing

JIANG Yongjun, XU Gangqian, WANG Yalan

(School of Mechanical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Anodic alumina template was prepared by using high-purity aluminum foil with different roughness in 0.3 M oxalic acid, and two-dimensional model was established by finite element numerical analysis method to study the influence of roughness on oxidation electric field. The results show that as the roughness increases from 5 nm to 50 nm, the spacing of template holes decreases from 80 nm to 70 nm. Microirregularities on the surface of aluminum foil cause a reverse electric field. The increase of roughness enhances the reverse electric field and weakens the average electric field in the membrane, thus reducing the spacing of template holes.

Key words: AAO membranes; surface roughness; interpore distances; electric field

文献标识码:A

近年来各种纳米阵列成为研究的热点。纳米阵 列结构由于单个纳米单元所具有的表面效应、小尺 寸效应、量子效应、宏观量子隧道效应的集合作用 而显示出很多独特特性(比如高能量转换率、高电 容量、高矫顽力/剩磁比等)^[1-3],在太阳能转换、超级 电容、锂电池、生物化学传感检测等领域有着巨大 的应用前景^[1-4]。阳极氧化铝(AAO)模板具有绝缘性 好、耐高温、成本低、孔洞分布均匀有序并且大小可 控等优点^[6],成为制备纳米结构器件^[5]和纳米功能材 料^[78]等纳米阵列结构的主要方法。

纳米阵列结构的性能与其纳米单元的间距密 切相关。研究表明,减小孔间距可导致 Co 纳米阵列

收稿日期:2018-10-24

AAO 模板的制备.电话:15847697405, E-mail:Jxxjyj@imust.cn 的孔洞形状的各向异性减弱、薄膜本身磁晶的各向 异性增强,以及矫顽力和剩磁比提高等^[9]。采用 AAO 模板制备银纳米阵列时,AAO 模板的孔间距直接决 定银纳米点之间距离和形成的电磁场的强弱,间距 越小导致表面增强拉曼散射的效果越强^[10]。因此,严 格控制 AAO 模板的孔间距成为保证纳米阵列结构 性能的重要基础。

研究表明^[11-18],影响 AAO 模板孔间距的因素有 氧化电压、电解液种类、电解液浓度、温度和氧化方 式等。目前,关于铝箔表面粗糙度对 AAO 模板的影 响的研究相对较少。2007 年 Yu^[19]等的研究表明,随 着 Al 基底的表面粗糙度增加,AAO 模板的孔径逐 渐降低。

作者曾考察了电化学抛光工艺条件与铝箔表面 粗糙度的关系,能够通过抛光控制表面粗糙度^[20,21]。 本文采用两步法阳极氧化法制备 AAO 模板,采用 原子力显微镜对其进行表征,研究抛光样品表面粗 糙度与 AAO 模板孔间距的关系;建立二维模型,采 用 ANSYS 有限元分析软件讨论不同纳米级别的结

基金项目:国家自然科学基金(50845065,51562031),内蒙古自 治区自然科学基金(2014MS05162015MS)资助项目 作者简介:姜永军(1960-),辽宁岫岩人,教授,硕士.研究方向:

构形貌对电场分布的影响,进而分析不同粗糙度造 成模板孔间距变化的作用机理。

AAO 模板制备 1

将纯度为 99.999%、尺寸为 50 mm×30 mm× 0.3 mm 的高纯铝箔在 500 ℃下退火 2 h,去除机械 应力,然后在丙酮和乙醇浴中洗涤15min。干燥后, 将铝片放置到1 mol/L 的氢氧化钠溶液中在 20~25 ℃下碱洗 5 min.然后用去离子水清洗。采用 体积比为 4:1 的无水乙醇与高氯酸组成的抛光液分 别在 10 V 和 15 V 下进行抛光 2、3、4 min。由于抛 光时间超过4min时,铝箔易发生烧蚀现象,因而抛 光过程分为两次进行,温度控制在5°左右,通过控 制抛光时间和抛光电压,得到了几组粗糙度在 5~50 nm 的铝片试样。以 0.3 mol/L 草酸溶液为电解 液,在40V直流恒压下,采用两步阳极氧化法制备 了一系列 AAO 模板。采用原子力显微镜分别选择 3 个 3 µm×3 µm 扫描区域,对阳极氧化膜的纳米孔形 貌进行表征并进行图像分析;每个区域检测3个孔 间距,即通过9个孔间距决定 AAO 模板的平均孔 间距。

不同粗糙度的铝箔在相同氧化时间(6h)下制 备的 AAO 模板的表面形貌如图 1。图 1 的左边为 AAO 模板的原子力显微镜照片,右边为从图中选取 一段区域进行标识,其两条虚线的距离为 AAO 模 板中相离两个孔洞的距离。在抛光过程中因铝箔被 高氯酸氧化因而产生了纳米结构形貌。从图1中可 以看出,制备的 AAO 模板都有清晰地有序纳米孔 阵列,部分含有干扰纳米孔形成的凸起点。图 1(a)是 在表面粗糙度 R。为 5 nm 左右的铝基底上制备的 AAO模板,平均孔间距约为80 nm。图1(b)是采用 表面粗糙度为15 nm 左右的铝基底制备出的 AAO 模板,平均孔间距为78 nm,相对于表面粗糙度为 5 nm 时减小了 2.5%, 图 1(c) 是当铝基底的表面粗 糙度为 25 nm 时制备的 AAO 模板,其平均孔间距 减少到 73 nm。图 1(d)为采用表面粗糙度约 50 nm 的铝基底时制备的 AAO 模板, 孔间距进一步缩小 至 70 nm。

根据图1的实验结果可得到孔间距与粗糙度 的关系,如图2所示。随着高纯铝表面粗糙度从 5 nm 增大到 50 nm, AAO 的孔间距从 80 nm 减小 到 70 nm。Yu^[22]等指出随着 Al 基底的表面粗糙度从 3 nm 增大到 30 nm, AAO 模板的孔径逐渐由 90 nm 降低到 60 nm。但随着粗糙度过大时,影响孔 间距的因素将发生改变,孔间距不会无限减小。

FEM 分析 2

作者曾采用 ANSYS 软件分析了 AAO 模板中 初始凹坑的深浅、孔道的间距对电场分布的影响[23]。 下面采用 ANSYS 软件分析铝箔表面粗糙度对电场 分布的影响,以探讨表面粗糙度影响 AAO 孔间距 的机理。由于铝和电解质均是导体,在氧化铝的两端 产生压降,因此电场基本上分布在氧化铝膜上,因此 将模型简化为一层氧化膜模型。在长 80 nm、高 50 nm(阻挡层的厚度^[22])的氧化铝模型上分别用 高 5、10、15 nm 的带过渡圆弧的三角形模拟不同 粗糙度下的凸起。采用 ANSYS 有限元法计算纳 米结构形貌中电场分布情况,通过计算结果,分析 不同粗糙度对电场分布的影响。建模时分析参考 框设置为 Eletric,保证电场分析单元能够显示;定 义单元类型为 Electrostatic, 选择静电场"2D Quad 121",确定为二维模型;在定义材料窗口中介电常 数(PERX)的 Constant 中输入氧化铝的相对介电常 数 10^[24];将电压以线载荷的形式加在代表上表面和 下表面的线上,分别为40V和0V。计算结果如图3 所示。

粗糙度和电场强度的量化关系见表1。由图3 和表1可以看出,在模板凸起处电场最小,凸起连接 形成的凹坑处电场最大,即铝表面的显微不平产生 了反向电场。且随着粗糙度由 5 nm 增大至 15 nm, 最大场强由 1.375 V/nm 左右增大至 2.921 V/nm 左 右,而最小场强变小。这表明反向电场随着粗糙度的 增加而增强。

表1 粗糙度与电场强度关系 Tab.1 Relationship between roughness and electric field intomatte

intensity			
粗糙度 /nm	5	10	15
最大场强 /V·nm ⁻¹	1.375	2.192	2.921
最小场强 / V·nm ⁻¹	0.034	0.008	0.003
膜内场强值 / V·nm ⁻¹	0.779	0.736	0.652

电场与电压的关系可以用下式表示: E=U/d

(1)

式中,U为所施加的电压值,d为AAO模板的孔间 距(即图3中两个凸起之间的距离)。由式(1)可得出 理论上氧化膜内的平均电场为 0.8 V/nm。反向电场 的增强削弱了整体的电场,这点可从表1中的膜内 场强值均小于 0.8 V/nm, 且从 0.779 V/nm 减少至 0.652 V/nm 得到印证。即铝表面的显微不平引起电 场分布不均、从而造成了反向电场。随着粗糙度增 大,反向电场增强,膜内平均电场下降,导致了 AAO 模板孔间距的减小。可见,影响 AAO 模板孔间距的









主要因素是电压,即氧化膜内的电场平均强度。

以上结果表明,可以通过控制铝片表面的粗糙 度在一定的范围内微调 AAO 模板的孔间距,从而 制备出高精度孔间距的纳米阵列;由于孔间距对电 场分布敏感,因而要制备高度均匀的 AAO 模板,就 需要保证电场均匀,而控制铝箔表面粗糙度是控制 均匀电场的措施之一。

3 结论

(1)在 AAO 模板制备过程中,铝箔表面粗糙度 的变化会使 AAO 模板的孔间距发生变化;在一定 范围内,粗糙度的增大导致孔间距减小。



图 3 不同粗糙度下的电场分布 Fig.3 Distribution of electric field under different roughness

(2) 铝箔表面粗糙度越大,反向电场的场强越大,阻挡层中的平均场强越小,导致 AAO 模板的孔间距减小。

参考文献:

- [1] 霍洪媛. 纳米材料[M]. 北京:中国水利水电出版社, 2010.
- [2] 张耀君. 纳米材料基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2015.
- [3] 涓娲瀛,陈敬中,刘剑洪,等.纳米材料科学导论[M].北京:高等 教育出版社,2010.
- [4] Jagadeesh S. Moodera, Lisa R. Kinder. Ferromagnetic-insulator-ferromagnetic tunneling: Spin-dependent tunneling and large magnetoresistance in trilayer junctions (invited)[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 79(8):4724-4729.
- [5] Feng X J, Zhu K, Frank A J, et al. Rapid charge transport in dye-sensitized solar cells made from vertically aligned single-crystal rutile TiO₂ nanowires [J]. Angewandte Chemie, 2012, 51(11): 2727-2730.
- [6] Zhou Z J, Fan J Q, Wang X, et al. Effect of highly ordered single-crystalline TiO₂ nanowire length on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(11):4349-4353.
- [7] Dillon A C. Carbon nanotubes for photo conversion and electrical energy storage. [J]. Chemical Reviews, 2010, 110 (11): 6856-72.
- [8] Song M K, Cheng S, Chen H, et al. Correction to anomalous pseudocapacitive behavior of a nanostructured, mixed-valent manganese oxide film for electrical energy storage [J]. Nano Letters, 2012, 12(7):3483.
- [9] Han Q, Zai J, Xiao Y, et al. Direct growth of SnO₂ nanorods on graphene as high capacity anode materials for lithium ion batteries [J]. Rsc Advances, 2013, 3(43):20573-20578.
- [10] Xu L, Yang Q, Liu X, et al. One-dimensional copper oxide nanotube arrays: biosensors for glucose detection [J]. Rsc Advances, 2013, 4(3):1449-1455
- [11] Patermarakis G, Kapiris G. Processes, parameters and mechanisms controlling the normal and abnormal growth of porous anodic alumina films [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17 (4):1133-1158.
- [12] Wang X, Han G R. Fabrication and characterization of anodic alu-

minum oxide template [J]. Microelectronic Engineering, 2003, 66 (1):166-170.

- [13] Masuda H, Hasegwa F, Ono S. Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution [J]. Cheminform, 1997, 28(40):L127-L130.
- [14] Luo Z, Yan F, Zhou X, et al. Synthesis of highly ordered iron/cobalt nanowire arrays in AAO templates and their structural properties [J]. Materials Chemistry & Physics, 2008, 107 (1):91-95.
- [15] Ishikawa Y, Matsumoto Y. Electrodeposition of TiO₂ photocatalyst into nano-pores of hard alumite [J]. Electrochimica Acta, 2002, 46 (18):2819-2824.
- [16] 祁洪飞,刘大博,郝维昌,等. Co有序大孔阵列的制备及孔间距 对磁性的影响 [J]. 稀有金属材料与工程,2012,41 (10): 1824-1827.
- [17] 陈刚. 微流控芯片通道内表面增强拉曼散射(SERS)基底的制备 与应用[D]. 吉林市:吉林大学,2015.
- [18] Zhao Y, Chen M, Zhang Y, et al. A facile approach to formation of through-hole porous anodic aluminum oxide film [J]. Materials Letters, 2005, 59(1):40-43.
- [19] Yu C U, Hu C C, Bai A, et al. Pore-size dependence of AAO films on surface roughness of Al-1050 sheets controlled by electropolishing coupled with fractional factorial design [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(16):7259-7265.
- [20] 刘学杰,刘金会,任元,等.多孔阳极氧化铝膜形成过程中电场 分布的有限元分析[J].材料保护,2014,47(5):19-21.
- [21] Benfedda B, Hamadou L, Benbrahim N, et al. Electrochemical impedance investigation of anodic alumina barrier layer [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159 (8): C372-C381.
- [22] 徐源, G. E. Thompson, G. C. Wood. 多孔型铝阳极氧化 膜孔洞形成过程的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(1):1-10.
- [23] 刘学杰,杨金玉,姜永军,等. AAO 模板制备过程中电化学抛光 工艺的研究[J]. 热加工工艺,2016,45(16):137-140.
- [24] Kwon N, Kim K H, Heo J, et al. Fabrication of ordered anodic aluminum oxide with matrix arrays of pores using nanoimprint [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films, 2009, 27(27):803-807.