

文章编号: 1004-0609(2005)S2-0184-05

化学法制备 Al_2O_3 纳米线^①

陈亮¹, 郑瑞廷¹, 程国安¹, 吴晓玲¹, 马辉², 赵勇^{1,3}, 梁昌林¹, 刘华平¹

(1. 北京师范大学材料科学与工程系 射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875;

2. 北京师范大学分析测试中心, 北京 100875; 3. 南昌大学物理系, 南昌 330047)

摘要: 在两步氧化法制备 Al_2O_3 多孔薄膜的基础上, 通过酸对氧化膜的腐蚀获得了 Al_2O_3 纳米纤维。采用 SEM 和 XRD 等分析手段, 对氧化铝纳米线的结构和形态进行观察, 研究腐蚀时间对薄膜及纤维形貌的影响。结果表明: 该纳米线是直径为 20~30 nm 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纤维, 纤维的长度与制备工艺有关。还结合模板在溶解过程中的实验现象, 对 Al_2O_3 纳米线的形成机理进行初步探讨。

关键词: Al_2O_3 ; 纳米线; 阳极氧化

中图分类号: TQ 174.75; TQ 343

文献标识码: A

Preparation of alumina nanowires by chemical method

CHEN Liang¹, ZHENG Rui-ting¹, CHENG Guo-an¹,

WU Xiao-ling¹, MA Hui², ZHAO Yong³, LIANG Chang-lin¹, LIU Hua-ping¹

(1. Key Laboratory of Radiation Beam Technology and Materials Modification of

Ministry of Education, Department of Materials Science and Engineering,

Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

3. Department of Physics, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: Alumina nanowires were prepared on the basis of porous anodized aluminum films, alumina nanowires were obtained by dunking the porous anodized aluminum films in acid solution for different time at temperature of 40 °C. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction were employed to characterize the morphology and structure of alumina nanowire. It is found that the alumina nanowires are $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase with diameter of 20 - 30 nm. The length of nanowires is dependent on the synthesis process. In addition, the formation mechanism of the nanowires was discussed combined with the experimental phenomena observed in template dissolving.

Key words: alumina; nanowires; anode oxidation

氧化铝纤维是高性能无机纤维的一种, 具有长纤、短纤、晶须等形式。氧化铝纤维的突出优点是高强度、高模量、超常的耐热性和耐高温氧化性。与碳纤维和金属纤维相比, 可以在更高温度下保持很好的抗拉强度; 其表面活性好, 易于与金属、陶瓷基体复合; 同时还具有热导率小、热膨胀系数低、

抗热震性好等优点^[1-5]。此外, 与其它高性能无机纤维如碳化硅纤维相比, 氧化铝纤维原料的成本要低, 且生产工艺简单, 具有较高的性价比。纳米结构氧化铝陶瓷纤维是近几年才有报道的^[6]。该纤维具有良好的耐高温、耐磨性和抗氧化性能, 同时还具有热导率低、热膨胀系数小、抗热震性能好以及

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10275005); 北京市优秀人才计划、北京市科技院萌芽计划以及北京师范大学分析测试基金资助项目

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 陈亮(1980-), 男, 硕士研究生

通讯作者: 郑瑞廷, 博士, 副研究员; 电话: 010-62205403; E-mail: rtzheng@bnu.edu.cn

高模量、高塑性、高韧性、高强度、高电绝缘性和高介电常数等突出优点^[7-9],适合于增强陶瓷、金属及塑性复合材料。它们的比表面积高达 $300\sim 600\text{ m}^2/\text{g}$,用作化学吸附剂效果良好。氧化铝纤维的用途还包括:陶瓷薄膜,清除微量核废物泄露物的过滤材料,去除水中有机污染物,电绝缘体,隔热材料及陶瓷助烧剂^[10]。此外,与其它高性能无机纤维相比,纳米结构氧化铝陶瓷纤维原料成本较低,且生产工艺简单,具有较高性价比^[11]和很大的商业价值。

目前,国内外关于纤维状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉体的制备和表征方面的内容报道较少。曹凯等^[12]采用溶胶-凝胶法制备了纳米氧化铝纤维。以乳酸和硝酸铝为原料,同时加入其他有机酸络合剂,溶于水得到混合均匀的溶液,经水解和聚合反应得到均匀的溶胶,溶胶经浓缩达到一定粘度后进行纺丝,凝胶素丝经干燥后得到前驱体凝胶纤维,最后经热处理即得到直径 200 nm 左右的氧化铝纤维。该方法对工艺的要求较高,合理控制纺丝凝胶的粘度、拉丝速度、干燥温度以及热处理工艺是获得均匀、致密的纳米结构氧化铝陶瓷纤维的关键。受工艺所限,该技术获得的纤维直径难以达到 100 nm 以下。张立岩等^[13]等采用 $\text{NaAlO}_2\text{-CO}_2$ 法并结合旋转填料床制备纳米粉体的技术制备氧化铝的前驱体(拟薄水铝石),并将其在一定温度下煅烧适当时间,得到分布均匀的纳米纤维状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。该工作为纤维状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉体的大量制备探索了一条经济、可行的新途径,但是其产物为纤维网状,难于分散,给后期的应用带来了一定的困难。Zhou 等^[14]采用铝粉、铁粉、碳化硅粉并按一定比例混合,喷撒在块体金属钨上,然后在高真空条件下生成氧化铝纳米线。该法的设备条件要求较高,产物可控性差,且产率较低。

本文作者在采用二次铝阳极氧化法制备多孔铝阳极氧化铝(AAO)膜的基础上获得 Al_2O_3 纳米线。纳米线的长度与模板厚度一致,直径为 $20\sim 30\text{ nm}$ 。纳米线的形貌由 SEM 和 TEM 表征。该法制备简单,容易实现,纳米线直径可控,且一次可生成大量(与孔同数量级)的 Al_2O_3 纳米线。此外,还结合多孔铝阳极氧化膜在溶解过程中的实验现象,对 Al_2O_3 纳米线的形成机理进行了初步分析。

1 实验

采用纯度为 99.99% 的高纯铝片,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下

退火 3 h ,以去除内部应力。然后将其放入丙酮溶液中利用超声波清洗 10 min ,并用 $V(\text{H}_3\text{PO}_4):V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{HNO}_3)=4:5:1$ 的混合溶液在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温化学抛光后,采用二次阳极氧化法,室温下在 0.3 mol/L 草酸体系中将铝片进行氧化。第一步氧化时间为 30 min ,然后将铝片放入 6% H_3PO_4 和 1.8% H_2CrO_4 混合溶液中,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温浸泡 30 min 以去除阻挡层,之后取出用去离子水清洗干净并进行第二步氧化,氧化时间 3 h ,在样品表面可获得孔洞均匀的 AAO 模板。将此模板在酸性溶液中溶解 $0\sim 40\text{ min}$,就可以在样品表面获得直径 $20\sim 30\text{ nm}$ 的 Al_2O_3 纳米纤维。

氧化铝纳米线和多孔铝阳极氧化膜用 HITACHI S-4300 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)进行观测, Al_2O_3 纳米纤维用 PANalytical X'Pert 型 X 射线衍射仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 通过 AAO 膜制备氧化铝纳米线

用阳极氧化方法制作多孔铝薄膜,因具有孔径可控、孔密度高、孔阵列高度有序、制备简单、成本低廉等优点,而成为一种倍受关注的纳米技术。图1所示为二次阳极氧化法制备的氧化铝薄膜的

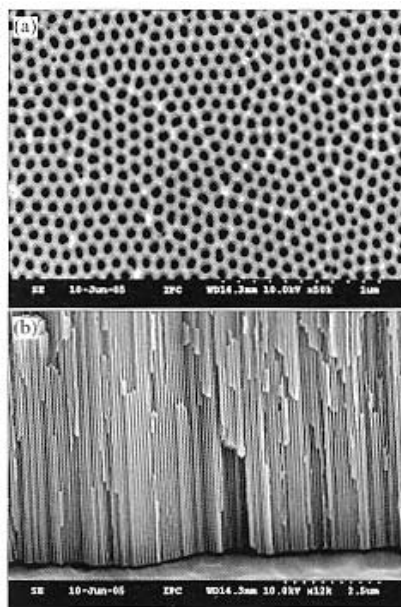


图 1 多孔氧化铝膜的表面和断面 SEM 图

Fig. 1 Microstructures of porous films of alumina. (a)—Tip of porous films; (b)—Section of porous films

SEM 照片。从图中可以看出，微孔阵列有序，孔径分布均匀，为 60~70 nm。图 1(b)所示为氧化膜断面的 SEM 照片。可见，该膜层为一种贯通的、孔道笔直、没有交叉的多孔结构。

将多孔氧化铝薄膜浸入酸性溶液中溶解不同的时间，可以发现试样表面发生了有趣的变化。图 2 所示为不同酸腐蚀时间下，多孔阳极氧化铝膜表面形貌的 SEM 图像。图 2(a)是经酸腐蚀 10 min 后的 AAO 膜，此时的氧化铝薄膜还保持着多孔形态；随着腐蚀时间的增加，多孔铝阳极氧化膜的表面孔洞逐渐消失。当酸腐蚀时间为 20 min 时，AAO 膜表面多孔结构消失，取而代之的是簇状的纳米纤维，如图 2(b)所示，能谱分析表明该纤维的成分为 Al₂O₃。当腐蚀时间增加到 30 min 的时候，簇状纳米 Al₂O₃ 纤维呈现倒伏状，如图 2(c)所示。而当腐蚀时间继续增加到 40 min 时，可以看到膜层表面形貌并无多大改变(图 2(d))。可见酸腐蚀时间超过 30 min 后对这种纳米 Al₂O₃ 纤维薄膜的表面形态影响较小。

2.2 氧化铝纳米线的形成机制

氧化铝纳米线的形成机制可以通过图 3 所示的

Al₂O₃ 纳米线的形成过程看出。图 3(a)是通过两步阳极氧化在铝表面形成均匀多孔膜的 SEM 像。未经酸腐蚀时，孔壁很厚(50 nm 左右)，甚至要大于孔洞直径(30~40 nm)。在酸中腐蚀 10 min 后，可以发现：孔径增加到 70~80 nm，孔壁大大变薄，仅有 10~20 nm，而且有很大一部分孔壁开始破裂，如图 3(b)所示。这种现象的产生是由于氧化铝具有双重的化学性质，即在酸性溶液中呈碱性，而在碱性溶液中呈酸性。AAO 薄膜在酸溶液中会发生溶解反应。随着腐蚀的继续进行，就可将多孔氧化铝膜壁腐蚀穿，而 3 个孔所围成的孔壁部分，就会形成一根直径均一的 Al₂O₃ 纳米线，如图 3(c)所示。这种腐蚀是自上而下进行的，所以在这种多孔结构被腐蚀通以前，由于残余多孔氧化膜的支撑，纳米线呈现图 2(b)所示的簇状形态，纳米线的长度随着腐蚀时间的增加而增加。随着腐蚀时间的进一步延长，氧化膜的孔壁都被腐蚀通，纳米线呈现倒伏状态，如图 2(c)、(d)所示。此外，由于腐蚀时间过长，许多纳米线被溶解断，形成了大量的纳米断纤维，如图 3(d)所示。由于阳极氧化铝膜的孔密度的数量级约为 10⁹ 个/cm²，因此，通过酸腐蚀 AAO 膜可形成数量众多的(与孔同数量级)Al₂O₃ 纳米线。

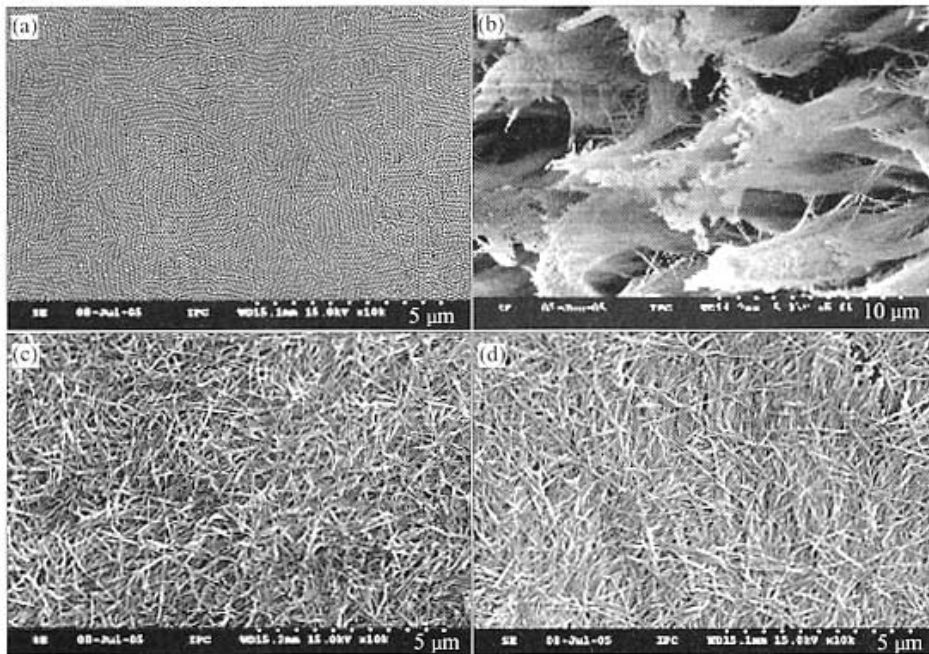


图 2 多孔阳极氧化铝膜表面形貌随酸腐蚀时间的变化

Fig. 2 Surface morphologies of porous films of alumina corroded for different time in acid solution

(a)—10 min; (b)—20 min; (c)—30 min; (d)—40 min

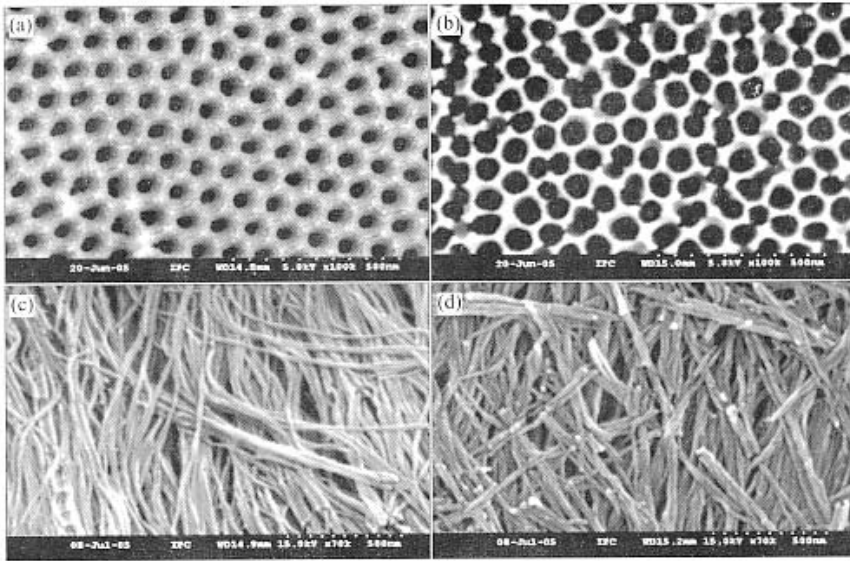


图 3 Al_2O_3 纳米线的形成过程

Fig. 3 Forming process of Al_2O_3 nanowires

(a)—AAO film formed during two step anodizing; (b)—AAO films structures during corrosion 10 min;
(c)— Al_2O_3 nanowires structures formed during corrosion 20 min; (d)— Al_2O_3 nanowires structures during corrosion 30 min

2.3 氧化铝纳米线的结构表征

采用 JEM-2010 场发射透射电镜对所获得的 Al_2O_3 纳米线的结构进行了显微分析。图 4 所示为在透射电镜下的纳米线形貌及其电子衍射图像。从图 4 可以看出, 该材料为长纤维型结构, 纤维直径比较均匀, 为 20~30 nm, 某些纳米线上还残留有孔壁溶蚀后的残余痕迹。为确定这种纳米线的晶体结构, 选择了位于微栅孔中央的部分纳米线进行了

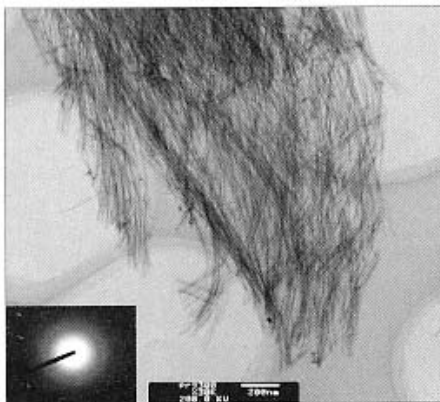


图 4 Al_2O_3 纳米线的场发射透射电镜像及选区电子衍射图

Fig. 4 FETEM image and SAED pattern of Al_2O_3 nanowires

选区电子衍射分析。电子衍射图像为宽化的德拜环, 不存在衍射斑及明锐的反射环。这种宽化的条纹是由无序排列的非晶散射产生的, 说明这种 Al_2O_3 纳米纤维为无序的非晶结构。

3 结论

将在草酸体系中用两步氧化法制备的多孔铝阳极氧化膜在酸中进行不同时间的腐蚀, 获得了不同形态的 Al_2O_3 纳米线, 并对其生长机制和具体结构进行了分析。

- 1) 腐蚀时间对纳米线的形成至关重要, 只有当腐蚀时间大于 10 min 时, 才可形成直径均一的 Al_2O_3 纳米线。
- 2) 多孔氧化铝薄膜在腐蚀过程中, 孔壁逐渐变薄, 当孔壁被蚀通时, 3 个孔之间的孔壁部分就会形成一根纳米线。
- 3) 该方法制得的 Al_2O_3 纳米线为无序的长纤维型非晶结构。

REFERENCES

[1] 张长瑞, 郝元恺. 陶瓷基复合材料—原理、工艺、性能与设计[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2001.

- ZHANG Chang-ruì, HAO Yuan-kai. Ceramic-based Composites—Principle, Process, Performance and Design [M]. Changsha: National University of Defense Technology Press, 2001.
- [2] Kamino Y, Hirata Y, Kamata S. Preparation and mechanical properties of long alumina fiber/alumina matrix composites [J]. Materials Letters, 1996, 28: 161 - 164.
- [3] Xu Z R, Chawla K K, Wolfenden A, et al. Stiffness loss and density decrease due to thermal cycling in a alumina fiber/magnesium alloy composite [J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 203: 75 - 80.
- [4] Fernando J A, Chung D D L. Thermomechanical properties of alumina fiber membrane [J]. Ceramics International, 2005, 31: 453 - 460.
- [5] ZHANG Wen-long, GU Ming-yuan, CHEN Jia-yi, et al. Tensile and fatigue response of alumina-fiber-reinforced aluminum matrix composite [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 341: 9 - 17.
- [6] Wang Z, Zhao Q, Zhang Y, et al. Microstructure characterization of Al_2O_3 nanowires with networked rectangular nanostructure [J]. Eur Phys J D, 2005, 34: 303 - 305.
- [7] 景茂祥, 沈湘黔. 氧化铝纤维的研究现状与发展趋势 [J]. 矿冶工程, 2004, 24(2): 69 - 71.
JING Mao-xiang, SHEN Xiang-qian. Research work on alumina fibre-present state and development trend [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2004, 24(2): 69 - 71.
- [8] 陈立富, 严勇军, 高桂英. 氧化铝纤维先驱体的化学合成 [J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(3): 339 - 343.
CHEN Li-fu, YAN Yong-jun, GAO Gui-ying. Chemical synthesis of aluminium oxide precursor fiber [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1997, 25(3): 339 - 343.
- [9] Venkatesh R, Roy Ramanan S. Effect of organic additives on the properties of sol-gel spun alumina fibres [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20: 2543 - 2549.
- [10] 柴俊兰. 纳米氧化铝纤维 [J]. 耐火材料, 2001, 3: 169.
CHAI Jun-lan. Nanostructural alumina fiber [J]. Fire Resisting Materials, 2001, 3: 169.
- [11] 王德刚, 仲蕾兰, 顾利霞. 氧化铝纤维制备及应用 [J]. 化工新型材料, 2004, 30(4): 17 - 19.
WANG De-gang, ZHONG Lei-lan, GU Li-xia. Development situation of high performance inorganic fibers [J]. New Chemical Materials, 2004, 30(4): 17 - 19.
- [12] 曹凯, 沈湘黔, 王涛平, 等. 溶胶凝胶法制备纳米结构氧化铝陶瓷纤维 [J]. 矿冶工程, 2004, 24(5): 76 - 79.
CAO Kai, SHEN Xiang-qian, WANG Tao-ping, et al. Preparation of nanostructural alumina fiber by sol-gel techniques [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2004, 24(5): 76 - 79.
- [13] 张立岩, 张鹏远, 陈建峰. 纳米纤维状 $\gamma-Al_2O_3$ 粉体的制备与表征 [J]. 石油化工, 2004, 33(3): 240 - 243.
ZHANG Li-yan, ZHANG Peng-yuan, CHEN Jian-feng. Preparation and characterization of nano-fibrous $\gamma-Al_2O_3$ [J]. Petrochemical Technology, 2004, 33(3): 240 - 243.
- [14] Zhou J, Deng S Z, Chen J, et al. Synthesis of crystalline alumina nanowires and nanotrees [J]. Chem Phys Lett, 2002, 365: 505 - 508.

(编辑 袁赛前)

化学法制备Al₂O₃纳米线

作者: [陈亮](#), [郑瑞廷](#), [程国安](#), [吴晓玲](#), [马辉](#), [赵勇](#), [梁昌林](#), [刘华平](#)

作者单位: [陈亮, 郑瑞廷, 程国安, 吴晓玲, 梁昌林, 刘华平 \(北京师范大学, 材料科学与工程系, 射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京, 100875\)](#), [马辉 \(北京师范大学分析测试中心, 北京, 100875\)](#), [赵勇 \(北京师范大学, 材料科学与工程系, 射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京, 100875; 南昌大学, 物理系, 南昌, 330047\)](#)

相似文献(10条)

1. 学位论文 [徐丽萍](#) 基于氧化铝模板法制备形状可控的金属纳米线 2006

纳米材料器件化通常要求其制备过程具有可控性, 其中形状控制是纳米材料可控制备研究的一个重要方面, 这也是当前纳米科技领域的一个前沿和热点研究课题。本工作旨在探索一种基于多孔氧化铝模板法来可控制备不同形状一维纳米材料的方法, 选择不同孔结构的多孔氧化铝膜作为模板, 通过电化学方法可以获得包括Y形、双束状、多级枝状以及具有梯度直径变化和周期性树芽状等多种形状的金属纳米线, 初步实现了一维纳米材料的形状可控。

1) 以 $1/\sqrt{\text{平方根}2}$ 的倍数逐级降低阳极氧化电压可以获得多种复杂孔结构的多孔氧化铝模板, 通过电化学沉积方法可以在这些模板的孔里分别形成包括Y形、双束状及多级枝状的金属纳米线。枝状金属纳米线的干和枝均为单晶结构, 其直径大小分别依赖于初始电压和逐级降低后的电压。这些枝状的一维纳米结构既可以作为未来纳电子器件的功能组件, 又可用做连接组件, 具有诱人的发展前景。

2) 以硫酸和草酸为电解液, 在适当的起始电压下, 以 $1.5\text{V}/\text{min}$ 匀速升高或降低电压, 可制备出具有梯度孔径的多孔氧化铝模板。通过电化学沉积方法可以在这些模板的孔里形成具有一维梯度直径变化的金属纳米线。在硫酸电解液中可以制备出孔径梯度在 $12\sim 31\text{nm}$ 之间变化的多孔氧化铝模板, 相应的金属纳米线的直径也在 $12\sim 31\text{nm}$ 范围内梯度变化; 在草酸中阳极氧化所形成的氧化铝模板的孔径梯度变化范围为 $11\sim 55\text{nm}$, 所制备的金属纳米线也有相应的梯度直径变化。这些梯度直径变化的金属纳米线均具有单晶结构, 可能拥有一些奇异的二维梯度性能, 因而有可能是一种新型梯度功能材料。

3) 通过控制阳极氧化电压在 $39\text{V}\sim 41\text{V}$ 之间周期性的变化, 可制备出周期性树芽状L结构的氧化铝模板, 在这种孔结构的模板里通过用电化学沉积法可以获得具有周期性树芽状的金属纳米线, 树芽状纳米线的主干和周期性出现的“芽孢”都是单晶结构, 这种周期性一维纳米结构有可能呈现一些新颖的周期性电、磁性能, 孕育着十分丰富的科学内涵。

2. 期刊论文 [侯峰](#), [阴育新](#), [谭欣](#), [赵林](#), [HOU Feng](#), [YIN Yu-xin](#), [TAN Xin](#), [ZHAO Lin](#) 阳极氧化TiO₂纳米线生长研究 - [材料工程](#)2010, ""(3)

采用NH₄F-乙二醇-H₂O溶液体系的电化学阳极氧化法, 在金属钛基板上形成厚度为 $0.9\sim 36\mu\text{m}$ 的TiO₂纳米管阵列。研究了阳极氧化电压、氧化时间及电解液的组成对TiO₂纳米管阵列结构的影响。结果表明, 当醇水体积比为39:1时, 60V电压下氧化2h, TiO₂纳米管顶部的氧化层在缺陷处发生二次击穿溶解, 产生自组装的孔核, 场助溶解驱动力使纳米管顶部在孔核处沿管轴向垂直劈裂, 形成直径20nm、长度可达几微米的TiO₂纳米线。

3. 学位论文 [朱静](#) 铝阳极氧化多孔膜的制备、表征及应用研究 2005

近年来研究制备具有纳米孔结构的氧化铝多孔膜越来越受到人们的关注。这种具有纳米孔结构的三氧化二铝膜具有特殊的性能而被广泛地用于各个领域: 超微过滤和催化反应器, 电解质的质子交换膜, 微电子及电容器件, 制备纳米材料的模板。本论文采用阳极氧化法制备氧化铝多孔膜并对阳极氧化条件对氧化铝膜形成过程及结构的影响及氧化铝膜的性能及应用进行了研究。

1. 具有纳米孔阵列结构的三氧化二铝多孔膜的制备过程的研究。分别在不含添加剂的草酸体系和含有添加剂的草酸体系, 进行恒压直流阳极氧化。采用电化学联机测试系统对氧化膜形成过程进行记录, 研究添加剂对氧化铝多孔膜形成过程的影响。并在硫酸和磷酸体系中进行试验, 验证上述规律研究证明, 加入添加剂降低氧化膜的生长速度和纳米孔阻挡层的形成速度。

分别对两种体系生成的氧化膜进行XRD分析, 分析结果表明, 两种体系中生成的氧化铝多孔膜均为馒头峰, 证明加入添加剂对氧化铝多孔膜的晶态结构没有影响; 对两种体系生成的氧化铝薄膜进行扫描电镜SEM分析, 结果表明: 加入添加剂的体系生成的氧化铝多孔膜的纳米孔孔径较小, 孔隙率较高, 孔形规整程度较好; 对两种体系生成的氧化铝多孔膜进行红外吸收IR分析, 结果表明: 两种体系中生成的氧化铝多孔膜的成分不相同, 含有添加剂的体系生成的氧化膜阻挡层中有添加剂的官能团存在有利于提高氧化膜的性能。

2. 研究氧化铝多孔膜的机械性能。采用弯曲断裂法测试冷态和退火态铝基材生成的氧化膜的断裂韧性; 含添加剂和不含添加剂两种体系生成的氧化膜的断裂韧性。研究表明, 退火态铝基材生成的氧化膜的断裂韧性优于冷态铝; 含添加剂体系生成的氧化膜的断裂韧性优于不含添加剂体系。

3. 氧化铝多孔膜在温差材料中的应用。研究了沉积电位、氧化铝膜厚度、孔径等对温差材料电沉积过程的影响; 采用透射电镜TEM对沉积的温差电纳米线进行分析, 采用本课题组自行研制的温差电测试系统对纳米线阵列的温差电性能及电阻进行测试。

4. 期刊论文 [焦正](#), [吴明红](#), [施利毅](#), [李珍](#), [王艳丽](#) AFM电化学阳极氧化制备二氧化钛纳米线 - [无机化学学报](#) 2004, 20(11)

当材料的微观尺度进入纳米量级后, 由于量子效应, 材料常常会显现出特殊的性能。因此近年来制备量子点、量子线, 以及具有量子效应的量子器件受到深入的研究。一些新的纳米尺度加工技术如原子力显微镜(AFM) 微细加工技术受到研究者的重视。

5. 期刊论文 [徐洲](#), [濮林](#), [林子夏](#), [李兴华](#), [潘力佳](#), [施毅](#), [XU Zhou](#), [Pu Lin](#), [Lin Zixia](#), [Li Xinghua](#), [Pan Lijia](#), [Shi Yi](#) 阳极氧化法制备氧化铝纳米线 - [微纳电子技术](#)2010, 47(6)

将Al片在较高的电压下进行阳极氧化, 制备了氧化铝纳米线, 其形成机制主要是多孔氧化铝膜生长的同时, 其微结构单元阵列在薄膜应力作用下沿薄弱处破裂, 从而生成了氧化铝纳米线。扫描电镜和透射电镜观测表明, 所得产物结构外形基本一致, 呈凹柱面正三棱柱形, 表面直径约 $30\sim 300\text{nm}$, 长度为几微米至数十微米。采用BET法对产物的比表面积进行测量, 实验值为 $5.8\times 104\text{m}^2/\text{kg}$, 接近于理论计算值 $6.2\times 104\text{m}^2/\text{kg}$ 。实验表明, 这种氧化铝一维纳米结构材料对超小Ag和CdS纳米颗粒具有较强的吸附能力, 对很难用传统的过滤和离心沉淀法去除的超小纳米颗粒(直径小于 10nm) 也能做到有效吸附, 有望成为超微吸附与过滤材料。

6. 期刊论文 [杨卉](#), [王庆康](#), [YANG Hui](#), [WANG Qing-kang](#) Al₂O₃纳米线薄膜的制备及其生成机理研究 - [电镀与精饰](#) 2007, 29(5)

研究了一种简单新颖的制备Al₂O₃纳米线薄膜的电化学方法。以阳极氧化法在高纯铝片表面制备多孔阳极氧化铝的工艺为基础, 在草酸电解液中通过一次阳极氧化过程, 将阳极氧化铝孔壁溶解形成Al₂O₃纳米线, 均匀覆盖在阳极氧化铝有序孔道的上方, 得到一种特殊结构的纳米线薄膜。使用扫描电镜、高分辨透射电镜和X-射线能谱仪对纳米线的形貌、结构及成分进行了表征分析, 并结合扫描电镜对不同反应时间长度的产物形貌来观察纳米线的生成过程, 探讨了Al₂O₃纳米线薄膜的生成机理。

7. 学位论文 [迟广俊](#) 一维纳米结构材料的电化学制备、表征及其性能研究 2002

该论文以一维纳米线、纳米孔阵的电化学制备、表征及其性能为研究目的, 通过电化学研究手段和现代物理测试技术对电化学组装金属纳米线阵列的影响因素、沉积机理及有关性能进行了研究, 并首次以铝阳极氧化膜(AAO)为模板, 在其纳米孔内组装了Cu/Co多层纳米线。采用铝阳极氧化电沉积法, 在AAO模板的纳米孔内沉积银、铜纳米线(阵列), 并对交流电沉积中实验参数主盐浓度、沉积电压、时间、pH值、温度、阳极氧化电压对纳米线生长速度的

影响进行了考察;通过透射电子显微镜对AAO孔内电沉积金属银、铜的形貌进行了表征。银纳米线阵列基底的表面增强拉曼散射谱图中出现了 1001cm^{-1} 和 1034cm^{-1} 的两个可分别归属为吡啶的全对称呼吸振动和三角形呼吸振动谱峰;而纯银镀层的拉曼谱图中却没有吡啶特征峰的出现,说明银纳米线阵列可以作为表面增强拉曼散射的活性基底,具有一定的拉曼表面增强效果。以(AAO)为模板,采用交流电沉积法成功制备了Fe纳米线,通过X射线衍射、选区电子衍射等现代物理测试手段,证实Fe纳米线具有单晶结构;磁滞回线表明Fe纳米线阵列的易磁化轴垂直于AAO表面,具有明显的垂直磁各向异性。分别采用单槽法和双槽法制备了Cu/Co多层纳米线。研究表明:通过双槽法交流电沉积可以制备Cu/Co多层纳米线,而单槽法双脉冲电沉积难以制备出长径比较大的多层纳米线。通过两步阳极过程,在单槽体系中制备了高度有序的纳米孔阵列AAO模板,原子力显微镜和扫描电子显微镜照片表明,所制备的氧化铝模板,微孔排列整齐,呈规则的阵列结构。

8. 学位论文 [尹友 Ti基纳米结构的扫描隧道谱和室温单电子晶体管的研究](#) 2003

本博士学位论文从以下5个方面开展了创新性研究,并取得了很好的成果。

提出并实现了两种新型Ti基室温单电子晶体管结构:Ti纳米线单电子晶体管和TiOx纳米线单电子晶体管。

首次利用STM阳极氧化技术形成的不同性质的TiOx材料构成了TiOx纳米线器件,用浅度氧化TiOx材料作为有源区,用深度氧化TiOx材料作为隔离区,它比单一使用自上而下纳米加工技术实现相同的结构要简便和廉价得多。

首次提出了用STS原位静态与动态技术研究STM阳极氧化形成的TiOx纳米结构,详细观察和研究了从金属Ti到半导体甚至再到绝缘体TiOx转变的扫描隧道谱。

采用随机纳米点阵结构研究了湿度和偏置电压对形成纳米结构尺度大小的影响。

使用合理的理论模型和计算机模拟程序验证了加工后的两种Ti基器件所表现出的单电子效应。

根据摩尔定律,集成电路的器件特征尺寸在2010年左右将减小到50nm。器件进一步的缩小必然会引发诸多问题。因此利用各种工艺技术来研制纳米电子器件,探索进入纳米尺度的器件物理效应是非常必要的。单电子器件是纳米电子器件的一个重要分支,具有集成度高、能耗低和灵敏度高等优点,可以用来组成模拟和数字电路。128Mb室温单电子存储器的研制成功使单电子学的实际运用不再是梦想,单电子集成电路有望成为将来实用集成电路之一。

尽管我国早就开展了单电子学的理论和实验研究,由于受到实验设备和纳米加工技术水平的制约,进展缓慢。单电子晶体管是实现各种单电子器件和单电子集成电路的基础,也是验证单电子效应的基本结构。而要将单电子晶体管应用于工程上,就必须研制室温单电子晶体管。本文的研究是在本研究室先前制成室温工作原型单电子晶体管的基础上,提出并实现了两种优化的、新型的Ti基室温单电子晶体管结构:Ti纳米线单电子晶体管和TiOx纳米线单电子晶体管。

迄今为止,未发现国内外有人对扫描探针阳极氧化材料的电学性质从谱学上进行过原位研究,为此本文的另一主要目的是利用扫描隧道显微镜

(STM)对STM阳极氧化材料进行扫描隧道谱(STS)研究并直接确定其电学性质。在此基础上,采用STM阳极氧化技术在厚度仅为3nm的超薄Ti膜上开展了Ti基室温单电子晶体管的深入研究工作。具体研究工作主要分为两大部分:

第一部分主要围绕工艺和材料的电学性质方面展开。

首先研究了环境相对湿度和偏置电压对STM阳极氧化形成的纳米结构尺度的影响。分别在环境相对湿度为 $\sim 30\%$ 和 $\sim 43\%$ 的条件下,在不同偏置电压下形成的随机纳米点阵结构表明,湿度越大或者偏置电压越高,组成纳米随机点阵的压状结构线条度越大,高度越大。通过这种研究知道如何调整外部条件和设置不同的加工参数得到需要的图形分辨率。

其次,利用STS首次在原位静态和动态研究了STM阳极氧化材料的电学性质。固定针尖使它不能在平面内有任何移动,并给样品加宽度为5s的电压脉冲。在3.5V到5V的4个电压脉冲下针尖诱导材料的STS测量表明,这些材料分别展现出了金属、N型半导体甚至绝缘体的电学行为。利用较高的偏置扫描电压设置,动态研究了针尖诱导形成的材料性质。结果表明,随氧化时间的延长,材料的性质经过了一个从金属到N型半导体甚至绝缘体的电学行为变化历程。在较低电压下或经历较短时间的阳极氧化形成了浅度氧化TiOx材料,而在高电压下或经历长时间的阳极氧化则形成了深度氧化的、绝缘的TiOx材料,这是本文器件加工的材料性质方面的依据。

然后利用光刻后的超薄Ti膜窄带研究了电流感生氧化技术。在窄带两端加幅值逐渐增大的锯齿波观察到因氧化造成的电流—电压关系从线性到非线性的突然变化过程。在Ti窄带两端加一高于氧化阈值电压的偏压,电流随氧化的进行而迅速减小,该氧化工艺具有自限性。

第二部分主要涉及两种新型Ti基室温单电子晶体管的工艺、性能和物理机制等内容。

根据STM阳极氧化工艺和材料性质的研究,加工了两种类型的Ti基室温单电子晶体管:Ti纳米线单电子晶体管和TiOx纳米线单电子晶体管。给样品加一高偏置电压并控制针尖的移动,利用阳极氧化形成深度氧化的、绝缘的TiOx线界定了一条 $\sim 30\text{nm}$ 宽、 $\sim 450\text{nm}$ 长的Ti纳米线,加工了Ti纳米线单电子晶体管。Ti纳米线的两端分别接源极和漏极,栅极通过一条深度氧化的TiOx线电容耦合到Ti纳米线上。室温下测试的电学性能展现了库仑阻塞和库仑振荡(周期为 $\sim 0.8\text{V}$)等单电子现象。利用不同偏压下阳极氧化形成的结构尺度大小不同和性能差异加工的TiOx纳米线单电子晶体管,结构中的一块由浅度氧化的平行交叠TiOx纳米线构成的区域($\sim 100\text{nm} \times 450\text{nm}$)作为有源区。室温下测试的电学性能也展现出了库仑阻塞和库仑振荡(周期为 $\sim 0.7\text{V}$)等单电子现象。

然后利用基于单电子正统理论编写的程序进行了器件的电学性能模拟并验证了加工的器件应为单电子器件。通过截面分析发现,Ti纳米线单电子晶体管结构中的Ti纳米线并非“完美”的金属导线,而在其中间隔分布了许多小块的氧化钛。将这些小块氧化钛薄膜作为隧道结,其间分布的未被氧化的小块Ti膜作为岛区。由于工艺原因,这些隧道结的电容和电导不可能是大小一致的,栅一岛电容的大小也必然互不相同,由此提出了不等参数隧道结模型来描述该器件。利用这一模型模拟栅压为零时的源漏电流—电压关系和源漏电压为0.8V时的源漏电流—栅压关系同相应的实验测量结果基本一致,这表明用单电子理论完全可以解释所加工的器件性能,器件应为单电子器件。对TiOx纳米线器件,据有源区的物理性质,提出了用不等定域化长度定域态均布模型来模拟器件的电学性能,所得到的结果与实测曲线有相似的特征和相同的电流量级,同样证实了器件应为单电子器件。利用三隧道结模型,对器件电学性能所表现出的库仑振荡准周期行为给了一个理论上的解释。

9. 期刊论文 [刘建刚,范新会,严文,于灵敏,刘春霞,王鑫,LIU Jian-gang,FAN Xin-hui,YAN Wen,YU Ling-min,LIU](#)

[Chun-xia,Wang Xin 阳极氧化工艺对氧化铝模板孔径的影响 -西安工业学院学报2005, 25\(6\)](#)

为了能制备出有序的纳米线阵列,采用一次阳极氧化的方法,制备出了孔径在12.8~43.5nm之间的多孔有序的氧化铝模板。通过改变氧化液浓度、氧化电压、氧化温度等条件,可对氧化铝模板的孔径大小进行控制,对各阳极氧化工艺参数对模板孔径的影响机理也进行了分析讨论。结果表明,在较低的氧化液浓度,氧化电压和氧化温度条件下,氧化铝膜的孔径较小;而在高的氧化液浓度,氧化电压和氧化温度条件下,氧化铝膜的孔径较大。

10. 学位论文 [李金编 铝基磁性Fe纳米线阵列吸波材料的制备与性能](#) 2005

纳米材料是雷达吸波材料的发展方向。本研究对铝基板作阳极氧化并电沉积磁性铁纳米线,率先制备了铝基磁性铁纳米线阵列吸波材料。该材料解决了涂覆型吸波材料中导电磁性纤维间缠绕导电和与基体结合不牢的问题,同时比结构型吸波材料制备和应用简单,吸波性能优异,有重大应用前景。

在不同阳极氧化、电沉积和表面处理工艺条件下制备铝基磁性纳米线阵列吸波材料,通过光学相机、X-Ray衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(SEM)研究制备条件对铁纳米线阵列组织结构的影响规律;采用弓形法测定材料的微波吸收性能,研究反射率随材料制备工艺的变化规律。

阳极氧化后的阶梯降压可减薄阳极氧化过程中形成的致密氧化物层,实现后续纳米线的电沉积。阳极氧化后沉积的铝基板均无微波吸收作用,磁性Fe纳米线阵列是微波吸收剂。硫酸阳极氧化温度越低,氧化膜越厚,纳米线密度越低,孔径越小;相同条件下沉积铁纳米线后,阳极氧化起始温度为 -1°C 的试样比 13°C 的试样吸波性能好。铝基板硫酸阳极氧化所得氧化膜的厚度较草酸阳极氧化膜大、孔隙率高、且孔径较小,电沉积的纳米线长度比较大,材料吸波性能较草酸阳极氧化—电沉积的好。脉冲电源使电沉积更加均匀,并细化铁纳米线,有利于提高微波吸收性能。延长电沉积时间可增加铁纳米线的沉积量,提高材料的吸波性能;沉积时间过长,电沉积的金属铁填满孔隙而在表面相互连通,材料的吸波性能降低。喷砂处理的铝基板阳极氧化—电沉积后,可形成垂直于曲面但取向各异的铁纳米线,使铝基板铁纳米线阵列吸波材料的吸波性能显著提高。

