

# Preparation of Ag Nano-Array by Magnetron Sputtering Technique

Xiaofang Zhou

Department of Electronic Information and Physics, Changzhi College, Changzhi

Email: xfzhou7259@163.com

Received: Jul. 18th, 2011; revised: Aug. 20th, 2011; accepted: Aug. 27th, 2011.

**Abstract:** Ag nano-arrays have been successfully prepared by magnetron sputtering on/in anodic aluminum oxide (AAO) template. These nano-arrays have order rule and uniform diameter of approximate 100 nm, closely resemble those of AAO. The micrographs and composition of Ag nano-arrays are studied by Atomic Force Microscope (AFM) and Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (EDX). The growth mechanism of Ag nano-arrays has been discussed according to the AFM images. The AFM, as well as EDX results clearly indicated that, by the aid of AAO template, metal quantum dots and nanowire arrays can be grown by the magnetron sputtering technique. This method of combining with AAO template broadened the application of the nano-array materials, and provided the possibility of commercial manufacture of silver nano-array.

**Keywords:** AAO Template; Magnetron Sputtering; Ag Nano-Array

## 磁控溅射法制备的 Ag 纳米阵列研究

周小芳

长治学院电子信息与物理系, 长治

Email: xfzhou7259@163.com

收稿日期: 2011 年 7 月 18 日; 修回日期: 2011 年 8 月 20 日; 录用日期: 2011 年 8 月 27 日

**摘要:** 本文采用两步阳极氧化法得到了尺寸均匀, 排列规则的多孔阳极氧化铝(AAO), 以 AAO 模板为掩膜, 利用磁控溅射技术, 在 AAO 模板上成功制备了线状 Ag 纳米阵列, AFM 及 EDX 分析表明, Ag 纳米线的直径与 AAO 的孔径相当, 粗细均匀, 约 100 nm。根据选区 AFM 结果, 我们讨论了 AAO 模板孔洞内 Ag 纳米线的生长机理。实验表明, 借助 AAO 模板, 通过磁控溅射的方法可以很方便的制备类似的量子点及金属纳米阵列材料。这种结合 AAO 模板方法的技术, 扩展了纳米阵列材料的应用范围, 为生产银纳米阵列材料提供了可行的制备工艺。

**关键词:** AAO 模板; 磁控溅射; 纳米银阵列

### 1. 引言

高度取向的纳米阵列是以纳米颗粒、纳米线、纳米管为基本单元, 采用物理和化学等方法在二维或三维空间构筑的纳米体系<sup>[1,2]</sup>。高度取向的纳米阵列结构除具有一般纳米材料的性质外, 它的量子效应突出, 具有比无序的纳米材料更加优异的性能<sup>[3-6]</sup>。纳米阵列

结构很容易通过电、磁、光等外场实现对其性能的控制, 从而使其成为设计纳米超微型器件的基础。此外, 这种周期结构的阵列材料也是很好的光子晶体, 可用于对光的调控。目前, 有序纳米结构材料已经在垂直磁记录、微电极束、光电元件、润滑、传感器、化学电源、多相催化等许多领域开始得到应用。

磁控溅射技术制备薄膜以其膜层均匀、成分可控、

工艺稳定性好、膜与衬底结合力强等多种优点在工业上得到广泛应用。但目前用于制备纳米线相关的报道我们还未曾查到。模板法是近几年来人们合成纳米结构材料的一种常用的方法。目前人们已经利用阳极氧化铝(AAO)模板合成了金属纳米材料、半导体纳米材料、导电聚合物纳米材料以及纳米碳管等<sup>[7-13]</sup>。

本文中,我们采用磁控溅射在 AAO 模板上成功地溅射银,得到了线状银纳米阵列,并对其作了 AFM 和 EDX 分析。实验表明,借助 AAO 模板,通过磁控溅射的方法可以很方便的制备类似的量子点及金属纳米阵列材料。这种结合 AAO 模板方法的技术,扩展了磁控溅射的应用范围,为工业化大规模生产银纳米阵列材料提供了更便利的条件。

## 2. 实验

### 2.1. AAO 模板的制备

AAO 模板是用阳极氧化金属铝片的方式制备的<sup>[7-9]</sup>,本实验用的 AAO 模板是采用两步阳极氧化法制备的,以草酸为电解液,高纯铝片为阳极,铂片为阴极,AAO 模板的孔径可以通过调节氧化电压等工艺参数进行调节,我们选用的氧化电压为 50 V,获得的 AAO 模板孔径约为 100 nm,我们用原子力显微镜对其正反面的表面形貌进行了表征,如图 1。

### 2.2. 磁控溅射

我们使用的磁控溅射系统是沈阳科学仪器公司生产的。溅射靶为 99.99% 的纯银,直流溅射功率为 500 W,衬底选用二步法制备的 AAO 模板和抛光铝片,

铝的纯度为 99.999%。我们研究了溅射气体、气压、基底温度以及溅射时间等参数对成膜的影响,摸索 Ag 纳米线阵列的制备条件。溅射气体为 99.9% 的氩气,溅射室本底真空为  $2 \times 10^{-4}$  Pa,靶基距 70 mm,溅射时间设为 300 s,基片温度为 500°C,保温 2 小时,冷却至室温取出。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. AAO 模板的制备

AAO 模板上纳米孔的几何形状决定着纳米银阵列的单元结构特征,即纳米 Ag 线的形状、直径和长短,因此控制 AAO 模板的孔径、形状和厚度显得非常关键。

图 1 给出了用两步阳极氧化法(Two-step anodization)阳极氧化制备的 AAO 模板的正反面的 AFM 照片,其中图 1(a)为正面照片,孔阵排列规则、均匀;图 1(b)为反面照片,孔阵排列规则,基本均匀,有两处星形缺陷,我们推测大致有两方面因素所致,一方面是由于铝片本身的缺陷造成的,另一方面可能是去铝过程中,置换沉积的铜颗粒对反面的孔阵结构造成了机械损伤。从图中,可以很清楚看出我们制备的 AAO 模板的孔洞基本上呈圆形,而孔边界呈现蜂窝状规则六边形的结构,其孔径约为 100 nm。此外,除了图 1(b)中有两处星形缺陷外,模板正反面的结构基本一致,因此,可以认为这种孔洞上下贯通,并且彼此之间竖直平行排列,特别适于制备线阵列及光子晶体材料。

对于在氧化铝膜上自组装生成规则孔道结构的原

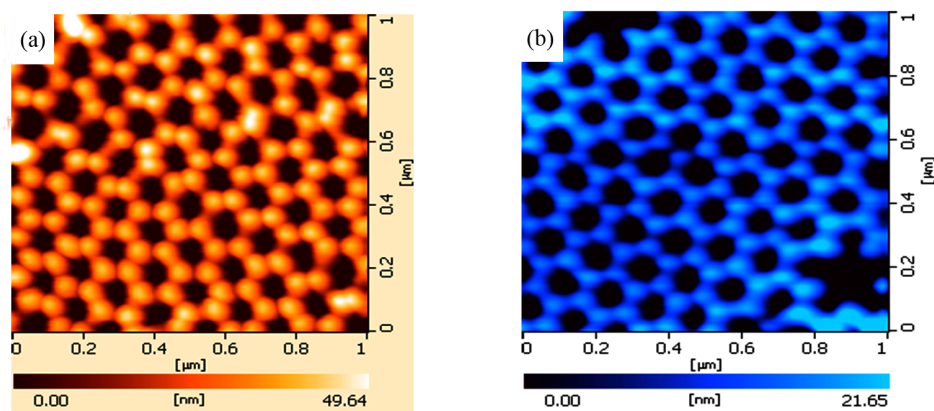


Figure 1. AFM images of two sides of porous anodic aluminum oxide by two steps ((a) face; (b) back)

图 1. 两步法制备的 AAO 模板正反面的 AFM 形貌: (a) 正面; (b) 反面

因, 目前尚无完全一致的说法。根据 Parkhutik V. P 等人<sup>[14]</sup>在实验中观察到的电流变化情况而提出的稳态孔生长机理(steady state pore growth mechanism), 一般认为孔的形成分为四步: 1) 通电后, 在 Al 表面形成一层阻碍氧化层(barrier oxide layer), 厚度由电压决定(1.4 nm/V); 2) 在氧化膜的某些地方, 氧化铝溶解, 形成通道(path), 使得氧离子等得以迁移通过阻碍层与金属反应, 即孔的成核; 3) 电解过程中某些通道在竞争中形成孔道并变大变深; 4) 稳定态孔结构形成。孔的生长过程其实是氧化物在金属表面生成和在溶液界面溶解的结果。氧化物溶解的过程受到孔内电场的促进和溶液中氢离子的诱导作用。实际上, 在氧化铝膜中发生了三个反应过程: (A) 氧化物在 H 辅助电场促进作用下溶解。(B) O 离子迁移到氧化膜的内层, Al 离子向外迁移。(C) O 离子与 Al 离子发生位置交换, 生成新的氧化层或氧化层溶解到电解液中。这三个反应都是动态的、自组织的过程, 因此, 从控制自组织过

程的角度, 制备出需要的各种孔径、形状及规则排列还有不少工作要做。

### 3.2. AAO 模板上溅射 Ag 纳米阵列

图 2 为溅射上 Ag 的 AAO 模板正面 AFM 照片及其 EDX 分析图。从 AFM 照片中可以看出模板上横躺着排列规则有序、尺寸均一的纳米线, Ag 纳米线的直径与 AAO 模板的孔径大体相当, 这表明纳米 Ag 线是穿过孔洞长出, 在 AAO 模板表面是定向生长的, 其排列也是规则的。从图 3(AAO 模板背面 AFM 图)也可以看出 Ag 线穿过孔洞生长。

图 2(b)是溅射有 Ag 未去除氧化铝的 EDX 成分分析。结果表明质量较重的元素除了 AAO 模板中的 Al 之外, 只有 Ag 元素, 未发现其他杂质元素。

利用 AFM 对有 Ag 纳米线的 AAO 模板反面进行表征, 结果如图 3 所示, 可以看到竖直的阵列冒出, 图 3(b)的三维立体图表现得尤为明显。AAO 模板的反

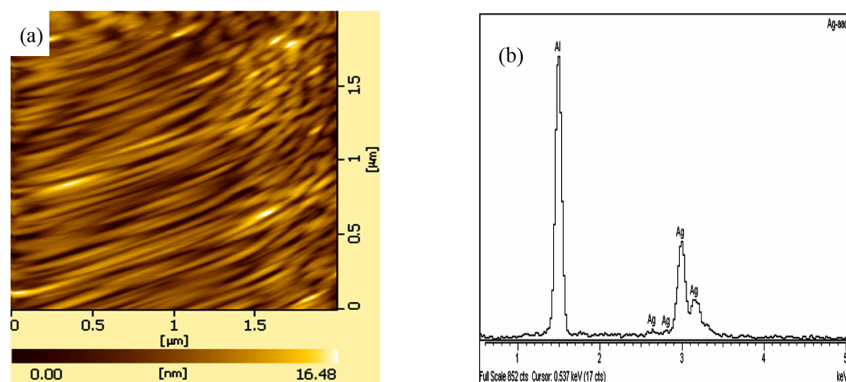


Figure 2. AFM and EDX images of Silver nano-wires on porous anodic aluminum oxide template  
图 2. AAO 模板上溅射 Ag 纳米线的 AFM 照片及其 EDX 分析

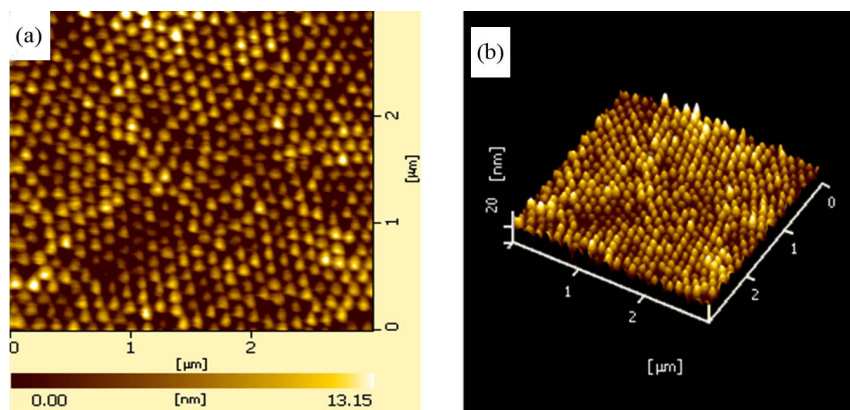


Figure 3. AFM image of silver nano-wires on back-side of porous anodic aluminum oxide template  
图 3. 溅射 Ag 的 AAO 板反面的 AFM 照片



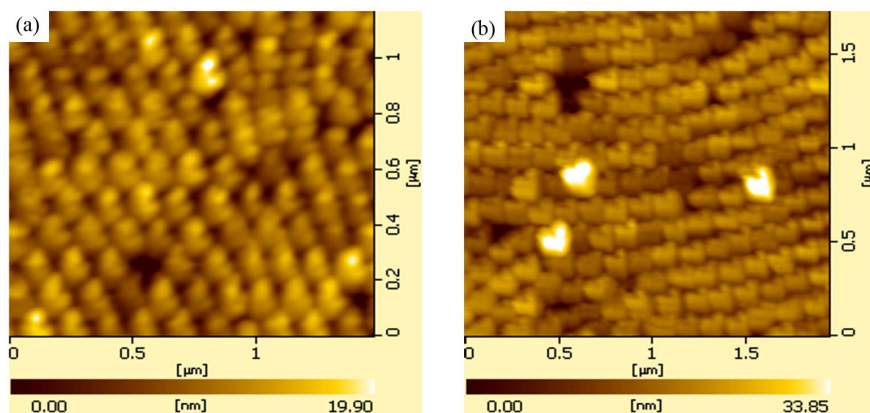


Figure 4. AFM images of quantum dots on silver film  
图 4. Ag 膜的量子点阵列 AFM 照片

面则仅露出高为数十纳米的头，排列规则。需要说明的是，此 AAO 模板经过磷酸腐蚀扩孔处理过，为双通孔。因此，我们看到的冒出的阵列体系不是阻挡层，而是沉积的 Ag。根据实验结果，关于纳米线的生长过程，我们可以做这样的猜测：溅射出来的 Ag 在 AAO 模板中沿孔壁优先生长，逐渐填满整个孔道，然后向两边伸出，随着时间的延长慢慢生长出纳米线。在 AAO 模板孔内，这些银纳米线组成规则阵列。由于 AAO 模板固定在基片上，模板反面的生长受到抑制，随着溅射时间的延长，正面 Ag 纳米线从 AAO 模板正面露出，并开始弯曲，甚至倒伏。从文献中来看，尚未提及纳米线在表面横向生长的情况，根据我们的实验条件，推测可能有两方面的原因：一方面，溅射时间相对较长，在 Ag 纳米线生长到一定程度后，它会自主选择能量最低的条件进一步生长，躺着生长可能是比较省力的一种方式；另一方面，金属 Ag 与 AAO 模板间的浸润性不好。基于这些原因，Ag 纳米点阵列长出模板孔洞后能够长成 Ag 纳米线。

我们将溅射时间延长，得到较厚的 Ag 膜，并将 Ag 膜与 AAO 模板剥离，再用 AFM 进行表征，我们发现，Ag 膜并非从模板孔内连根拔起，而是沿着界面剥离。如图 4 所示，图 4(a)和图 4(b)分别是被剥离的两个面的 AFM 照片，其中图 4(a)是靠近 Ag 膜的一面，与 Ag 膜粘在一起；而图 4(b)是靠近 AAO 模板的一面，与 AAO 模板粘在一起。从图中可以看到粗细几乎相同的量子点平行地均匀排布于 Ag 膜上。这些量子点都严格按照 AAO 模板规则排列，其尺寸与 AAO 模板的孔径相当。从图中还可以看到一些凹进去

的孔洞，这可能是由于 AAO 模板表面有一些凸起来的杂质、缺陷或其它颗粒引起的。图 4(b)中的颗粒看上去呈心形排列，这是由于从倾斜角度上看，一个小颗粒站在两个颗粒上面的原因造成的。

图 4 的结果进一步表明，Ag 颗粒在 AAO 模板孔洞里是一串一串地有序排列着，完全复制了 AAO 模板的规则孔洞的有序性。用磁控溅射方法在 AAO 模板上制备这些阵列纳米线和量子点，尚未见有文献报导，这为拓展磁控溅射纳米材料制备上的应用打开了新的局面。制备出的阵列纳米线和量子点在未来的纳米微型器件研究中将有重要的应用。表面呈现纳米尖端形貌，在场发射、尖端放电、表面增强光谱衬底等方面有潜在的应用价值。

一般认为，用磁控溅射方法直接生长纳米线是有一定困难的。一些实验条件控制是生长纳米线的重要因素，其中氧化铝膜表面孔洞的有序度在形成纳米线的过程中发挥了重要作用。根据实验结果，我们不妨推测：一部分 Ag 沉积在孔洞内，Ag 纳米颗粒先沿孔洞生长，从位能最低处逐步向外生长，到 AAO 模板表面时，又从原来的规则孔洞中露出 Ag 纳米颗粒，这些突起的颗粒为后来的纳米线的定向生长提供了核心。此外，另一部分 Ag 将直接沉积在模板表面上，这些 Ag 也可能成为晶核，但不是 Ag 纳米线的晶核。实际上，根据所谓的“凹陷处优先成核成长”机制，对于孔洞占表面面积绝对优势的模板表面，沉积在模板表面的 Ag 原子将倾向于迁移到邻近的孔洞中孔壁上沉积生长，这可能也是横躺 Ag 纳米线出现的重要因素。

## 4. 结论

我们采用磁控溅射方法, 利用 AAO 模板作为掩膜, 在 AAO 模板上成功溅射了 Ag 纳米线, 并对 Ag 纳米线 AAO 模板孔内的生长机理进行了讨论。AFM 表明, Ag 纳米线的直径与 AAO 模板一致, 约为 100 nm。借助 AAO 模板, 不仅可以制备金属纳米线, 还可以复制金属纳米阵列, 得到量子点材料。实验结果表明, 磁控溅射技术, 在制备金属纳米线及其阵列材料方面具有不可忽略的优势。结合 AAO 模板制备纳米材料的方法, 扩展了磁控溅射在纳米材料制备中的应用, 为纳米线和量子点材料的应用研究奠定了基础。

## 参考文献 (References)

- [1] J. X. Y. Kong, Y. Ding, Z. L. Wang, et al. Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts. *Science*, 2004, 303: 1348.
- [2] X. Y. Kong, Z. L. Wang. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts. *Nano Letters*, 2003, 3(12): 1625.
- [3] 谢耕, 温建忠, 汪国平等. 聚合物表面银纳米颗粒的大面积均匀沉积及其应用[J]. *物理学报*, 2005, 54(1): 242.
- [4] 黄运华, 张跃, 白雪冬等. ZnO 双晶纳米梳[J]. *物理学报*, 2006, 55(3): 1491.
- [5] IIDA. T. Takuya, H. Ishihara. Optical manipulation of nano materials under quantum mechanical resonance conditions. *IEICE-Transactions on Electronics*, 2005, E88-C(9): 1809.
- [6] P. Baglioni, R. Giorgi. Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage. *Soft Matter*, 2006, 2(4): 293.
- [7] 汪长征, 杨瑞明, 杨智等. 阳极氧化铝模板的制备研究[J]. *云南冶金*, 2005, 34(1): 43-45.
- [8] 陈大鹏, 杨瑞明, 张鹏翔等. 用 AAO 模板及脉冲激光溅射制备量子点阵[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2004, 26(2): 134-138.
- [9] H. Yan, H. S. Choe, S. W. Nam, et al. Programmable nanowire circuits for nanoprocessors. *Nature*, 2011, 470: 240-244.
- [10] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, et al. Polycrystalline nanopore arrays with hexagonal ordering on aluminum. *Advanced Materials*, 1999, 17(4): 1248.
- [11] O. Jessensky, F. Müller and U. Gösele. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(10): 1173.
- [12] U. Khan, I. O'Connor, Y. K. Gun'ko, et al. The preparation of hybrid films of carbon nanotubes and nano-graphite/graphene with excellent mechanical and electrical properties. *Carbon*, 2010, 48 (10): 2825-2830.
- [13] Y. Lei, R. Zhao, Y. Zhan, et al. Generation of multiwalled carbon nanotubes from iron—Phthalocyanine polymer and their novel dielectric properties. *Chemical Physics Letters*, 2010, 496(1-3): 139-142.
- [14] V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1992, 25(8): 1258-1264.