

基于模板合成法的纳米金柱阵列制备

韩国强^{1,2}, 陈玉琴¹

(1. 福州大学 机械工程及自动化学院, 福建 福州 350108; 2. 中国科学院 福建物质结构研究所, 福建 福州 350002)

摘要:基于模板合成法,在多孔氧化铝(PAA)模板上用磁控溅射沉积金薄膜,制备出高度有序的纳米金柱阵列结构。采用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对所加工的金柱阵列结构进行表征。所加工的纳米结构为柱状金纳米阵列,金柱直径约为 $\varnothing 60$ nm,金柱尖端直径约 $\varnothing 20$ nm,高度为300~600 nm,相邻金柱平均间距约为100 nm。纳米金柱阵列结构与多孔氧化铝模板(PAA)貌一致,阵列分布规则,柱体大小均匀。

关键词:多孔氧化铝模板;磁控溅射;纳米金柱阵列;扫描电子显微镜;原子力显微镜

中图分类号: TB92

文献标识码: A

Fabrication of Gold Nanorod Arrays Based on Template Synthesis Method

HAN Guoqiang^{1,2}, CHEN Yuqin¹

(1. School of Mechanical Engineering and Automatic, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Based on the template synthesis method, the highly ordered gold nanorod array structure has been fabricated by being deposited the gold films on the porous anodic alumina (PAA) template by using magnetron sputtering. The fabricated gold nanorod array structure was characterized by using the scanning electron microscopy (SEM) and the atomic force microscopy (AFM). The results showed that the prepared gold films are composed of arrays of sharp rod-shaped (60 nm at diameter, 20 nm at apex, 300~600 nm at length, 100 nm at pitch) gold nanostructures. These highly ordered structures are in agreement with the pores' of PAA template.

Key words: porous anodic alumina template; magnetron sputtering; gold nanorod array; SEM; AFM

0 引言

纳米技术是21世纪重要的科技领域之一,不管是在基础研究中,还是在各种工业和科技的应用中,人们对它的制造都表现出了巨大的兴趣^[1-4]。金纳米结构材料因其能呈现出许多奇异的光、电、磁特性,在光电子学、化学传感、生物传感及生物催化等领域具有潜在的应用前景,使得对这种材料的制备方法的探究备受关注。

纳米金膜结构可采用电子束光刻(EBL)、扫描探针显微镜光刻(SPL)、模板合成、自组装和选择性刻蚀等工艺进行加工。在上述方法中,多孔氧化铝(PAA)模板合成法加工纳米结构是较常用的方法^[5],该方法可加工纳米金属材料、半导体器件、金属氧化物、碳纳米管及聚合物。根据不同的要求,金纳米结构可制造成多种不同的几何结构,像毛孔状、线形、棒形、管状、环状和颗粒状等。多孔氧化铝模

板是高度有序的纳米孔阵列结构,是金沉积形成金膜的支架,通过改变刻蚀条件,孔径从几十纳米到几微米可调^[6-7]。目前,化学和电化学沉积是多孔氧化铝模板上沉积金薄膜的主要方法^[8],利用这类方法制备纳米金柱阵列模板,制得的模板质量虽然很高,但是整个制备过程所需时间较长,工艺较复杂,不利于大规模生产,使这一项技术得不到更广泛的应用。因此,我们提出了基于磁控溅射的薄膜沉积技术,即在多孔氧化铝薄膜上磁控溅射金靶加工金薄膜,此方法简单易行,可控性较强,是一个低成本、可靠、灵活的过程,无需使用昂贵的光刻图形或纳米操作工具,制得的纳米金柱阵列规则,孔径大小均匀,适合大规模生产。

1 实验

实验采用磁控溅射装置在多孔氧化铝模板上沉积金薄膜,以制得纳米金柱阵列,制备原理如图1所

收稿日期:2011-11-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51205063);福建省教育厅基金资助项目(JA11031);福州大学人才基金资助项目(XRC-1023)

作者简介:韩国强(1979-),男,黑龙江绥化市人,讲师,博士,主要从事纳米加工与测试的研究。E-mail: guoqhan@163.com

示。多孔氧化铝模板采用去离子水清洗 5 min,并用氮气吹干。采用磁控离子溅射台(E14, DENTON, USA)在多孔氧化铝模板上磁控溅射金靶沉积金薄膜,沉积环境在超真空环境下进行,基片温度控制在 80 ℃,蒸发速率为 1 nm/s,沉积 16 min,最终在多孔氧化铝模板上形成金膜,厚约 1 μm 。用胶水将具有金柱阵列的金膜固定在载玻片上,胶水采用环氧树脂(E-44)和二乙烯三胺按质量比 10C : 25 进行混合制成,并将粘结好的金膜和玻璃放到加热炉中加热到 100 ℃,对粘结剂进行固化,并空冷至室温。将固定在玻璃上的金膜放在 2 mol/L 的氢氧化钠溶液中浸泡 32 h 以上去除氧化铝模板,纳米金柱阵列最终形成。

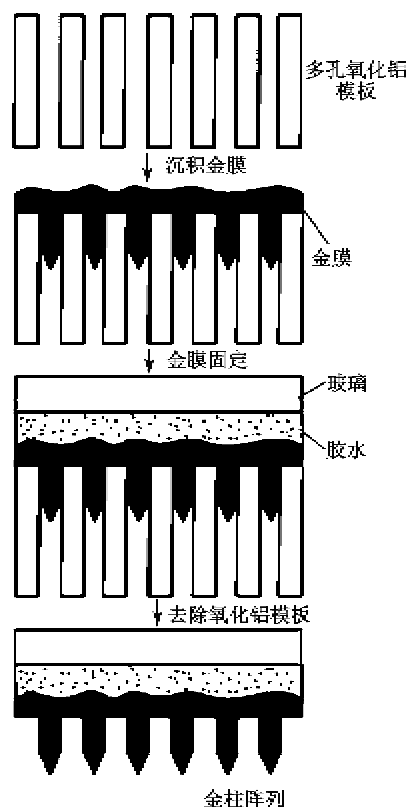


图1 纳米金柱阵列加工原理

2 结果与讨论

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM6700, JEOL, Japan)对纯氧化铝模板进行表征,图2为放大 10 万倍的多孔氧化铝模板 SEM 图像。测得多孔氧化铝孔径大小均匀,平均为 $\varnothing 60 \text{ nm}$ 。采用原子力显微镜(AFM, P47, NT-MDT, Russia)对多孔氧化铝模板进行表征,AFM 扫描使用普通 Si_3N_4 探针(CSG11, NT-MDT, Russia),扫描模式为接触模

式,扫描范围为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$,扫描频率为 1.2 Hz。图3为多孔氧化铝模板的 AFM 三维图,测得多孔氧化铝模板的表面粗糙度为 30.26 nm。表征结果表明,实验加工得到的多孔氧化铝薄膜在可用范围之内。

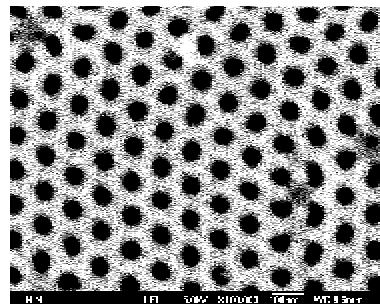


图2 多孔氧化铝模板 SEM 图像

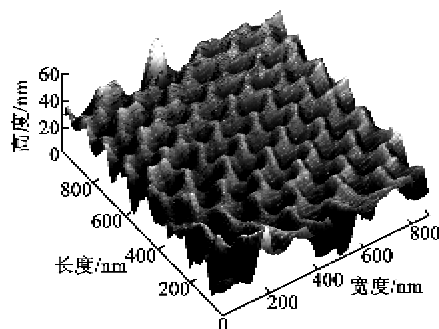


图3 多孔氧化铝模板 AFM 图像

采用 SEM 对模板法加工的金柱阵列进行表征。图4为金柱阵列 SEM 图像。图4(a)为纳米金柱阵列自顶向下(top-down)SEM 图像,放大倍数为 10 万倍;图4(b)为局部截断后的自顶向下(top-down)SEM 图像,放大倍数为 5 万倍。由于金柱直径大小由氧化铝模板孔径大小决定,由图可见纳米金柱直径和多孔氧化铝模板孔径一致。在磁控溅射过程中基片需要进行旋转,磁控溅射的溅射角度约为 45° ,和孔深方向有一定角度,并不平行,导致加工所得纳米金柱末端尖角尺度各不相同。

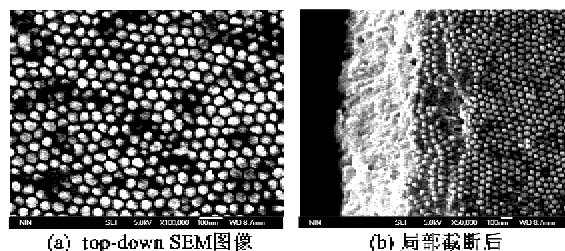


图4 纳米金柱阵列 SEM 图像

采用 AFM(NANOSCOPE III, VEECO, USA)对纳米金柱阵列进行表征,所用的探针为普通 Si_3N_4 探针(TR400PSA, OLYMPUS, Japan),扫

描模式为轻敲模式,扫描范围为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$,扫描频率为 $1.2\ \text{Hz}$ 。图5为金柱阵列的AFM三维图。由图可见,金柱直径约 $\varnothing 60\ \text{nm}$,金柱间距约 $100\ \text{nm}$,金柱末端尖锐,末端直径约为 $\varnothing 20\ \text{nm}$,金柱阵列结构的形貌是由氧化铝模板和磁控溅射工艺决定。图6为金柱阵列表面的一条轮廓曲线。结合图5、6可知,金柱阵列有一定的有序性,金柱阵列样板的表面粗糙度为 $162.1\ \text{nm}$,金柱高度为 $300 \sim 600\ \text{nm}$ 。沉积到孔内的金粒子的冷凝限制了金膜进一步的沉积,使制备得到的纳米金柱阵列的长度只有几百纳米;同时纳米金柱还具有高低不平的现象,这是因为多孔氧化铝模板本身平面度不高,或加工后的金膜不平整,还与模板法加工的纳米金柱阵列形成机制有关,如改变薄膜蒸发速率和多孔氧化铝基底温度等参数,会获得不同尺度的纳米金柱阵列。

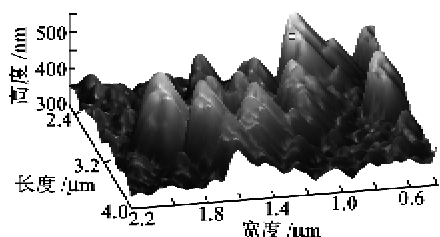


图5 纳米金柱阵列 AFM 图像

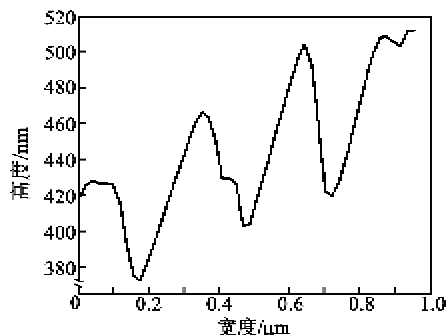


图6 样品表面 AFM 扫描轮廓线

3 结束语

采用磁控溅射装置在多孔氧化铝模板上沉积金薄膜,去除多孔氧化铝模板可制得均匀一致的纳米

金柱阵列。所加工的金柱阵列的高度、间距及直径主要由多孔氧化铝模板的结构决定,金柱阵列结构均匀有序。该制备方法简单易行,成本低,为其在光电和信息领域的应用提供有利条件;同时可将金柱阵列直接存储在模板上,便于纳米金柱阵列样板的处理与运输。

参考文献:

- [1] CORTI C W, HOLLIDAY R J, THOMPSON D T. Developing new industrial applications for gold; Gold nanotechnology[J]. Gold Bulletin, 2002, 35(4): 111-117.
- [2] ABDELSALAM M E, BARTLETT P N, BAUMBERG J J, et al. Preparation of arrays of isolated spherical cavities by self-assembly of polystyrene spheres on self-assembled pre-patterned macroporous films[J]. Advanced Materials, 2004, 16(1): 90-93.
- [3] LI Z S, Kan C X, CAI W P. Tunable optical properties of nanostructured-gold/macroporous-silica assembly [J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(9): 1392-1394.
- [4] MATSUMOTO F, ISHIKAWA M, NISHIO K, et al. Optical properties of long-range-ordered, high-density gold nanodot arrays prepared using anodic porous alumina[J]. Chemistry Letters, 2005, 34(4): 508-509.
- [5] MARTIN C R. Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures [J]. Acc Chem Res, 1995, 28(2): 61-68.
- [6] SHINGUBARA S. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2003, 5(1/2): 17-30.
- [7] NIELSCH K, CHOI J, SCHWIRN K, et al. Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule [J]. Nano Letters, 2002, 2(7): 677-680.
- [8] LOSIC D, SHAPTER J G, MITCHELL J G, et al. Fabrication of gold nanorod arrays by templating from porous alumina[J]. Nanotechnology, 2005, 16(10): 2275-2281.