

文章编号: 1001-3806(2006)04-0415-03

多孔氧化铝模板的制备及性质研究

曹小龙¹, 车永莉², 王伟³, 李清山^{4*}, 吴福全³

(1. 曲阜师范大学 计算机科学学院, 日照 276826 2. 曲阜师范大学 信息技术与传播学院, 日照 276826 3. 曲阜师范大学 激光研究所, 曲阜 273165 4. 曲阜师范大学 物理工程学院, 曲阜 273165)

摘要: 多孔氧化铝由于具有规则的纳米多孔结构, 是制备各种纳米材料的良好模板, 因此, 研究多孔氧化铝的制备和物理性质具有重要的意义。采用阳极氧化方法制备了多孔氧化铝有序孔洞阵列, 通过场发射扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 观测了样品的表面、截面的形貌和晶态结构, 分析了样品的透射光谱性质。结果表明, 制备的多孔氧化铝模板的孔洞分布有序, 孔径大小均匀, 严格垂直底面; 模板具有非晶态结构, 在可见光和红外波长范围内具有较高的透射性能。

关键词: 光学器件; 多孔氧化铝; 阳极氧化; 模板; 透射率

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

The fabrication and transmissivity of porous alumina templates

CAO Xiao-long¹, CHE Yong-li², WANG Wei³, LI Qing-shan^{4*}, WU Fu-quan³

(1. College of Computer Science, Qufu Normal University, Rizhao 276826, China 2. College of Information Technology and Transmission, Qufu Normal University, Rizhao 276826, China 3. Institute of Laser Research, Qufu Normal University, Qufu 273165, China 4. College of Physics, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

Abstract Due to the regular porous nanostructure, porous alumina is always used as templates to prepare the kind of nanomaterials. Therefore, it is very important to investigate the preparation and physical property of porous alumina. Porous alumina was fabricated by anodization in oxalic acid solution. The microstructures, crystalline state and transmissivity of porous alumina were investigated. By scanning electron microscopy (SEM) observation, distribution of pores was found to be ordered and pores were precisely vertical to their substratum. X-ray diffraction (XRD) demonstrated that the samples were non-crystalline structure. In the visible and infrared wavelength range, porous alumina have excellent transmissivity.

Key words optical devices, porous alumina, anodic oxidation, template, transmissivity

引 言

纳米模板作为合成纳米体系新材料的中间载体或最终载体, 已经引起了材料界的极大关注。通常可用作模板的材料有多孔氧化铝、多孔硅和某些聚合物等。在纳米结构材料与器件的研究中, 多孔型阳极氧化铝模板由于其具有成本低、耐高温、绝缘性好、孔洞分布均匀有序而且大小可控等特点, 在纳米结构合成方面具有广阔的应用前景^[1]。多孔氧化铝在形成过程中, 由于氧化物生成时的自组织效应^[2], 可以形成密集的、六角边形排布的多孔结构, 孔洞严格方向垂直于基底, 而密度可以达到 10^{10} 个 / $\text{cm}^2 \sim 10^{12}$ 个 / cm^2 , 孔径在 $5\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 的范围内可自由调节。选择适当的制备工艺 (调节电解液、氧化电压、氧化时间等), 可以获得不同需求的、规则分布的多孔结构^[3,4]。这种奇特的

性质使得多孔氧化铝模板在纳米材料器件的制备方面引起许多研究者的注意。目前, 人们已经以多孔氧化铝为模板合成了各种有机发光器件、纳米线、纳米管和纳米阵列等复合体系^[5-9]。

特别是 20 世纪 90 年代以来, 介质周期结构中的电磁波行为引起人们广泛的研究。介质周期性结构, 即所谓的光子晶体, 存在光子禁带区域, 在该区域内任何电磁波的传播都将被光子晶体禁止。光子晶体具有许多重要的应用前景, 如新型激光器、新型波导和高度集成化的密集波分复用器、光限制器件等^[10,11]。而多孔氧化铝模板是一种具有良好周期性的多孔材料, 由于孔洞和氧化铝本身的折射率不一致, 它的折射率可以被二维周期性调制。因此, 当该模板孔洞中所填材料的折射率或介电常数与模板本身的差异较大时, 可以形成光子晶体^[12,13]。所以说, 研究多孔氧化铝模板的制备和性质具有特别的重要性, 既包括基础研究的需要, 也包括极具价值的开发应用研究。

1 多孔氧化铝模板的制备

采用纯度为 99.99% 的单晶铝片, 在超声波洗涤

作者简介: 曹小龙 (1977-), 男, 硕士研究生, 助教, 现从事半导体发光器件的研制。

* 通讯联系人。E-mail: qsl@mail.qfnu.edu.cn

收稿日期: 2005-06-06 收到修改稿日期: 2005-06-22

器中用丙酮和无水乙醇先后清洗,去除表面的油脂,然后在高氯酸和无水乙醇的混合溶液(体积比为 1:4)中进行电化学抛光(电压为 18V),最后在自制的氧化单池中进行阳极氧化,铝片作为阳极,铂片(99.9%, 5cm × 5cm)作为阴极。实验所用电压由 DH 1772-4型直流稳压稳流电源提供,采取稳流恒压方式,氧化过程中保持 0℃环境中进行。阳极氧化结束后,样品用去离子水反复淋洗,以便清除掉吸附在膜表面和小孔内部的电解液,增强其化学稳定性,然后自然晾干。为比较不同厚度模板的透射性能,当选用 15% 硫酸为电解液时,氧化时间分别选取 20min, 50min, 100min 不等,应用的氧化电压是 20V。为比较孔洞的尺寸和有序度,又分别在 0.3mol/L 草酸和 0.3mol/L 磷酸水溶液中按同样的方法制备了多孔氧化铝模板。在草酸溶液中应用的氧化电压是 40V,氧化时间为 30min,在磷酸溶液中应用的是 90V 和 120V,氧化时间也都为 30min。可利用溴和甲醇混合溶液通过浸泡一定的时间将多孔氧化铝层从铝基底上完整剥离,得到自支持的多孔氧化铝模板。然后将其漂浮到在 5% 磷酸水溶液中,经过漂浮溶解底部不同的时间来调节其厚度,并同时腐蚀掉模板底部的阻挡层,成为通孔的样品。漂浮调节后,经测量得到样品的厚度约 10μm, 50μm, 100μm。场发射扫描电镜 SEM 表征时,样品未进行剥离处理。在进行 X 射线衍射和透射光谱表征前,首先进行了多孔氧化铝和铝基底的剥离,并用 5% 的磷酸水溶液进行通孔和调节模板厚度的处理。

2 实验结果与讨论

2.1 多孔氧化铝膜表面和侧面的 SEM 图像

采用日本电子株式会社生产的 JSM-6700F 型场发射扫描电镜对多孔氧化铝模板的表面和侧面进行表征,测量前先喷 Pt 2min。图 1 和图 2 是不同氧化电压下制备的该模板的表面 SEM 图像,从两图中可以看出,模板的小孔分布比较规则,图 1 所示的样品孔径约

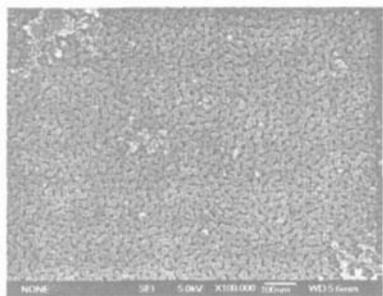


Fig 1 SEM photograph of the surface section of porous alumina template prepared in 15% H_2SO_4 and applied anodic potential of 20V

为 20nm, 孔间距约为 80nm。图 2 所示的样品孔径约 100nm, 孔间距约 200nm。图 3 所示的是样品的截面 SEM 图像,从图中可以明显看出铝基底、多孔氧化铝

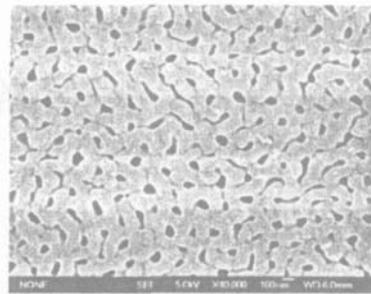


Fig 2 SEM photograph of the surface section of porous alumina template prepared in 0.3mol/L H_3PO_4 and applied anodic potential of 120V

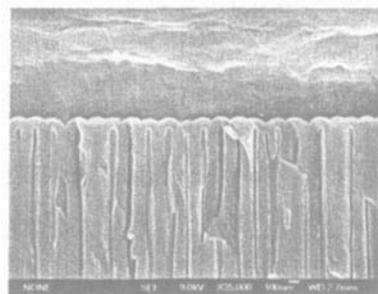


Fig 3 SEM photograph of the cross section and the cross section of porous alumina template prepared in 0.3mol/L $C_2H_2O_4$ and applied anodic potential of 40V

底部半圆形的阻挡层和规则的孔洞。各孔洞都严格垂直于铝基底,孔与孔之间相互平行,无交叉现象,孔径约为 50nm,孔间距约为 120nm。从以上 3 图可以看出,模板的孔径和氧化电压有重要关系,阳极氧化电压越大,制备出的模板孔径也越大。选取不同的电解液,应用不同的氧化电压来调节孔径和孔间距,可以制备不同尺寸的多孔氧化铝网络结构。而模板的厚度主要依赖于氧化时间,氧化时间越长,厚度越大。这种孔洞分布有序的纳米结构,便于制备良好的光子晶体。

2.2 纳米硅薄膜的 X 射线衍射谱

为了表征多孔氧化铝模板的晶态结构,对样品进行了 X 射线衍射(XRD)实验。为不影响实验结果真实性,首先将多孔氧化铝模板从铝基底上剥离下来,然后去除模板底部的阻挡层,制成通孔的样品。清洗并干燥后置入转靶 X 射线衍射仪(MAC MPXPHF, Cu $K\alpha$ radiation)中进行测量。

得到多孔氧化铝模板的 X 射线衍射谱非常相似,几乎没有差别。图 4 是硫酸溶液中制备样品 X 射线衍射谱,可以看出该衍射图形基本上是一个凸起的、比

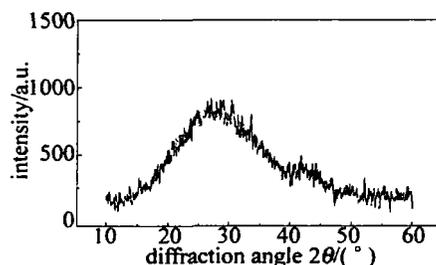


Fig 4 XRD pattern of porous alumina template

较圆滑的圆包, 没有观测到明显的表示晶态的衍射峰, 这说明多孔氧化铝模板是非晶结构。

2.3 多孔氧化铝的透射光谱测试研究

在以下多孔氧化铝模板的透射光谱测试中, 选择冷杉胶作为胶合剂。首先选择两块厚度一定 (均为 2.5mm), 内外两表面均经过光学抛光且严格平行的 BaF₂ 晶体, 然后将厚度不同、硫酸水溶液中制备的样品分别用冷杉胶固定在中间 (一次固定一片铝膜), 凝固后即可进行测试。

多孔氧化铝模板不同波长范围的透射光谱在岛津 UV-3101PC 型分光光度计上 (波长范围介于 200nm~2500nm) 和岛津红外分光光度计 IR-460 (波长范围介于 2500nm~18000nm 之间) 上进行测量, 测试结果如图 5a 图 5b 所示。图中曲线 1, 2, 3 是在硫酸水溶液中制备的厚度分别为 10 μ m, 50 μ m, 100 μ m 的样品的透射光谱曲线。

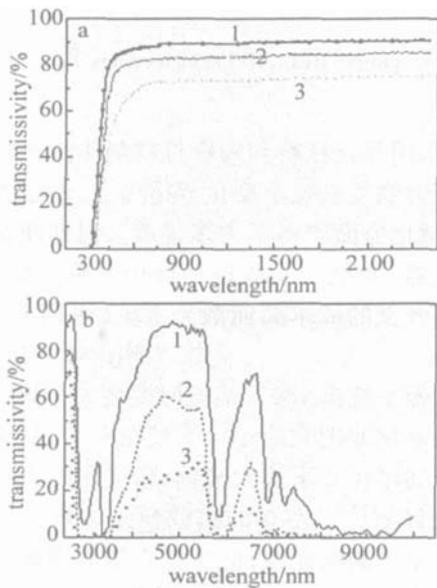


Fig 5 Transmittivity photograph of porous alumina templates in different thickness prepared in 15% H₂SO₄

由图 5 中的 3 条曲线可以看出, 多孔氧化铝模板在可见及红外范围内具有比较高的透射率。对于厚度一定的该模板, 虽然由于胶合剂的原因, 使得其不能在整个波段上都具有较高的透射比, 但却能在几段波长范围内有较好的透射。在整个所测波段范围内, 对于厚度一定的多孔氧化铝, 透射光谱的变化趋势为: 当波长介于 300nm~500nm 之间时, 透射光谱的增长速率变化较为剧烈; 当波长在 500nm~2700nm 范围内, 透射光谱的变化极为缓慢, 保持一个较高的透射率。在波长介于 2700nm~3700nm 范围内, 透射率变化比较剧烈, 从 3700nm~5500nm 范围内, 又保持一个很高的透射率。同时, 当模板厚度改变时, 各透射光谱曲线的变化趋势是一致的; 对于在所测范围内的任一波长, 随着多孔氧化铝模板厚度的增大, 透射率都是逐渐降低

的, 但还是有比较高的透射率。多孔氧化铝模板的这种高透射率, 对于用来制备光学纳米材料来说是一个非常重要的前提条件。

3 结 论

利用阳极氧化方法液制备了多孔氧化铝模板, SEM 表征表明, 样品的孔洞分布比较有序, 且严格与底部垂直, 孔洞之间相互平行。通过在不同酸溶液中调节氧化电压和氧化时间可以制备不同孔径和厚度的多孔氧化铝模板。X 衍射实验表明, 多孔氧化铝模板是非晶结构。在可见光区和红外光区, 随着模板厚度的增大, 其透射性能有逐渐下降的趋势, 但还是具有比较高的透射率, 这表明多孔氧化铝是制备各种发光纳米材料的良好模板。

在样品的制备和测量过程中, 得到曲阜师范大学科研启动资金资助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] ZHANG L, MENG C, PHILLIP F. Preparation of nanowires and microarrays [J]. Chinese Physics, 2001, 10 (suppl): 117.
- [2] LI A, P. MULLER F, BIRNER A *et al* Hexagonal pore arrays with a 50~420nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina [J]. Appl Phys, 1998, 84 (11): 6023~6026.
- [3] FURNEAUX R C, RUGBY W R, DAVIDSON A P. The formation of controlled porosity membranes from anodically oxidized aluminum [J]. Nature, 1989, 337 (6203): 147~149.
- [4] DU Y, CAI W L, MO C M *et al* Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays [J]. A P L, 1999, 74 (20): 2951~2953.
- [5] DONG Y F, LI Q Sh. Photoluminescent spectra of 8-hydroxyquinoline aluminum embedded in porous alumina [J]. Acta Physica Sinica, 2002, 51 (7): 1645~1648 (in Chinese).
- [6] SU I Y C, CUI B Z, GUARDIAN R *et al* Growth of carbon nanotubes and nanofibres in porous anodic alumina film [J]. Carbon, 2002, 40 (7): 1011~1016.
- [7] SANDER M S, PRIETO A L, GRONSKY R *et al* Fabrication of high-density, high aspect ratio, large-area bismuth telluride nanowire arrays by electrodeposition into porous anodic alumina templates [J]. Advanced Materials, 2002, 14 (9): 665~667.
- [8] SAUER G, BREHM G, SCHNEIDER S *et al* Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays [J]. JAP, 2002, 91 (5): 3243~3247.
- [9] MASUDA H, YASUI K, NISHIO K. Fabrication of ordered arrays of multiple nanodots using anodic porous alumina as an evaporation mask [J]. Advanced Materials, 2000, 12 (14): 1031~1033.
- [10] FANG Y T, SHEN T G, LING H. Photowave propagation in one dimension random photonic crystal [J]. Laser Technology, 2004, 28 (2): 153~155 (in Chinese).
- [11] LIU T. The application of organic materials in optical limiting [J]. Laser Technology, 2000, 24 (1): 20~23 (in Chinese).
- [12] YABLONOVICH E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. Phys Rev Lett, 1987, 58 (20): 2059~2062.
- [13] XIAO S S, SHEN L F, HE S L. Large complete band gap at low and high frequencies in a two dimensional anisotropic photonic crystal [J]. Acta Physica Sinica, 2002, 51 (12): 2858~2864 (in Chinese).