

文章编号: 1001-3806(2008)02-0116-03

## 阳极氧化铝膜的偏振光谱特性研究

郑萌萌<sup>1,2</sup>, 吴福全<sup>1\*</sup>, 刘在国<sup>2</sup>, 张立春<sup>2</sup>, 李清山<sup>2</sup>, 田建祥<sup>2</sup>

(1. 曲阜师范大学 激光研究所, 曲阜 273165; 2. 曲阜师范大学 物理工程学院, 曲阜 273165)

**摘要:** 为了测试阳极氧化铝膜的偏振光谱特性, 在硫酸溶液中, 采用二次阳极氧化的方法获得了孔洞分布均匀、有序的纳米多孔阳极氧化铝膜, 对其形貌和结构、透射和偏振光谱特性进行了理论分析和实验验证。研究结果表明, 在温度较低和阳极氧化电流密度比较大的条件下制备阳极氧化铝, 铝未被完全氧化, 孔与孔之间含有剩余的铝柱, 这些铝柱构成各向异性纳米金属列阵。X 射线衍射图谱显示, 多孔阳极氧化铝膜具有氧化铝的非晶态结构; 透射光谱和偏振光谱显示, 在可见光及近红外光区多孔阳极氧化铝具有很好的透射比和一定的偏光特性。研究结果对含金属纳米线的多孔铝复合结构的偏振器件的制作具有参考价值。

**关键词:** 薄膜; 多孔阳极氧化铝膜; 偏振器; 透射比; 消光比

中图分类号: O484.4<sup>+</sup>; O646 文献标识码: A

### Optical polarization property of porous anodic alumina template

ZHENG Meng-meng<sup>1,2</sup>, WU Fu-quan<sup>1</sup>, LIU Zai-guo<sup>2</sup>, ZHANG Li-chun<sup>2</sup>, LI Qing-shan<sup>2</sup>, TIAN Jian-xiang<sup>2</sup>

(1. Institute of Laser Research, Qufu Normal University, Qufu 273165, China; 2. College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

**Abstract** In order to study the optical polarization property of porous anodic alumina template, the homogeneous and ordered porous anodic alumina (PAA) template was prepared by twice anodic oxidation in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. The morphological, structural and optical polarization property of the obtained PAA was characterized and analyzed. It is revealed that the PAA is anodized at low room temperature with a large current density. The aluminum is only partially oxidized and there is residual aluminum located between pores which formed nanoarray. The result of X-ray diffraction shows that the PAA is anodic alumina amorphous state, and the transmission and polarization spectrum have indicated that PAA has better transmittance and some extinction ratio in the visible region and the near infrared region. The obtained results is favor of fabricating micropolarizers with anodic alumina film with implanted nanohole metallic arrays.

**Key words** thin films; porous anodic alumina; polarizer; transmittance; extinction ratio

### 引 言

1953年, KELLER等人首先报道了用电化学方法制备氧化铝孔洞模板<sup>[1]</sup>, 之后, 随着纳米科技的诞生, 阳极氧化铝膜的研究取得突飞猛进的发展<sup>[2-3]</sup>。多孔阳极氧化铝 (porous anodic alumina PAA) 模板具有许多优良的特性, 譬如, 模板中的微孔分布高度有序, 呈近乎精确的六方密排周期性结构, 柱形孔道彼此平行, 且孔的密度 ( $10^8 \text{ cm}^{-2} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ )、直径 (10nm ~ 200nm) 和长度 (500nm ~ 100 $\mu\text{m}$ ) 均可控。此外, 它还具有良好的热稳定性、化学稳定性和高的热导率。可见, PAA 模板是组装纳米有序复合结构非常理想的主

载体材料。因此近几年, 关于 PAA 模板的制备工艺及其纳米复合结构的物性研究倍受青睐<sup>[4-8]</sup>, 单就纳米复合结构的光学性质研究方面, 人们采用 PAA 薄膜作为模板, 设计制备了多种不同的纳米阵列结构光学体系。然而, 关于 PAA 多孔模板本身光学性质的研究尤其是偏光特性, 文献报道不多。

在阳极氧化过程中, 当通过的电流密度很大时, 铝不能被完全氧化, 孔与孔之间存在剩余铝柱<sup>[9-10]</sup>。这样在氧化铝膜上就含有垂直于铝膜表面的金属铝柱, 同电镀得到的金属柱一样, 对光也具有起偏功能。尽管这种起偏性能不能使氧化铝膜直接作起偏器使用, 但为了了解金属柱对膜板起偏功能的影响, 对多孔铝的偏振特性随波长的变化关系进行了具体的测试分析, 这对于进一步研究多孔铝镶嵌金属的偏振特性, 以制备偏振元件是很有实际意义的。作者采用硫酸溶液和二次阳极氧化法制备的多孔阳极氧化铝模板, 使用 JSM-6700型扫描电子显微镜、X 射线衍射仪对实验样

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目 (Y2006A06)

作者简介: 郑萌萌 (1979-), 女, 助教, 硕士研究生, 主要从事偏光技术及光谱分析方面的工作。

\* 通讯联系人。E-mail: fqwu@mail.qfnu.edu.cn

收稿日期: 2007-01-31; 收到修改稿日期: 2007-04-25

品的形貌及相结构进行了表征分析,并对多孔阳极氧化铝模板的透射光谱和偏振光谱特性进行了测试研究与探讨。

## 1 样品制备

高纯铝(质量分数为 0.9999)经丙酮、乙醇超声清洗后,室温下在高氯酸和乙醇的混合溶液中进行抛光,然后在稀硫酸溶液中进行一次阳极氧化(20 min)。氧化完毕后,在磷酸和铬酸的混合溶液中除掉第 1 步氧化产生的无序氧化铝层。用去离子水反复淋洗后,再次进行阳极氧化,条件与第 1 次氧化相同,氧化时间为 2 h。实验采用的电解槽是由曲阜师范大学物理电子学专业自行设计的一种电解槽,实验所用电压是由 DH 1722-4 型直流稳压电源提供。

阳极氧化结束后,将氧化铝膜置于液溴和甲醇的混合液中浸泡,腐蚀掉未氧化的铝片,然后再用去离子水反复淋洗,以清除吸附在膜表面和内部的电解液,从而增强膜的化学稳定性。至此,就得到了无色透明的阳极氧化铝膜。

阳极氧化实验一般是在室温下进行,当通过的电流很大时,由于电场产生的焦耳热很强,铝膜表面有相当一部分的铝溶解,因而很难得到比较厚而且比较均匀的氧化铝膜。如果能让阳极氧化在比较低的温度下进行,容易得到较厚的膜,而且由于化学反应过程比较缓慢,这时剩余的铝柱会较多,我们可以得到偏振性能较好的氧化铝膜。

## 2 样品结构及成分分析

### 2.1 样品的扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)图像

在样品表面喷一层导电金箔,用 JSM-6700 型扫描电子显微镜得到的阳极氧化铝模板的 SEM 图像如图 1 所示,由图 1 可以看出,孔与孔相间排列,由于没有

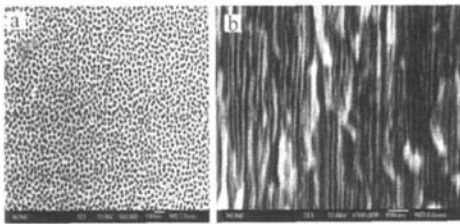


Fig 1 Surface SEM image of PAA

进行扩孔,孔洞并不是完整的圆形,而是椭圆形或非圆形,晶胞也不呈规则的六边形,孔径约为 25 nm。孔的轴与其表面垂直,孔与孔之间相互平行,孔通道之间无交叉现象。这一点较其它模板具有明显的优越性,可以用来制备高度有序的纳米丝或纳米管阵列。

### 2.2 样品的 X 射线衍射(X-ray diffractometer, XRD)图谱

用北京大学青鸟电子集团生产的 BDX3200 型 X 射线多晶衍射仪测量了样品的 X 射线衍射图谱,如图 2 所示,由图 2 可知,在  $2\theta = 20^\circ \sim 40^\circ$  范围内,铝多孔氧化铝膜 X 射线衍射图谱存在一个面包峰,这主要来

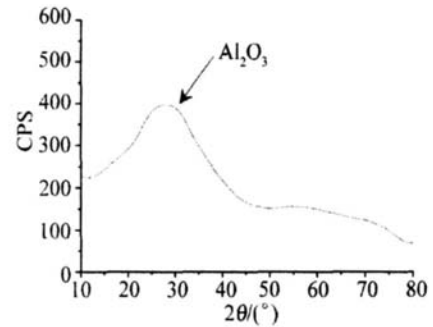


Fig 2 XRD of PAA

自于带结晶水的非晶态  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,说明硫酸体系形成的铝多孔氧化铝膜是非晶态结构。

### 3 样品的透射光谱和偏振光谱测试与分析

在测试过程中,主要采用岛津 UV-3101PC 分光光度计对样品的透射光谱和偏振特性进行测试。

#### 3.1 多孔氧化铝膜的透射光谱

测得样品在可见及近红外光区的光透射曲线如图 3 所示,可以看出样品有较好的透射特性:样品在可见

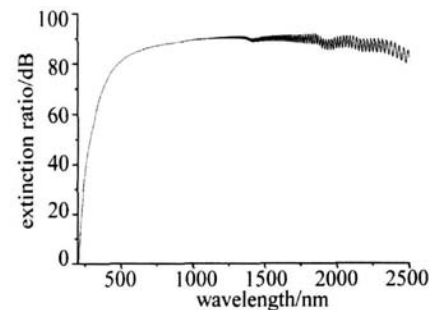


Fig 3 The transmitted spectrum of PAA

及近红外波段的透射率都在 80% 以上,且在可见及近红外波段透射比基本持平;样品的透射曲线出现了干涉振荡现象,这在长波长方向尤为明显。

对于实验过程中透射比曲线出现的干涉振荡现象<sup>[11]</sup>,作者认为应由光正入射到吸收物质的爱里方程解释<sup>[12]</sup>,即:

$$T = \frac{(1-r)^2}{(e^{\alpha d/2} - e^{-\alpha d/2})r + 4r \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)} \quad (1)$$

式中,  $r$  为样品表面的反射比,  $r = \frac{(1-n_c)^2 + k_c^2}{(1+n_c)^2 + k_c^2}$ ,  $\alpha$  为吸收系数,  $\alpha = 4\pi k_c / \lambda$ ;  $\delta$  为相邻两光束的位相差,  $\delta = 4\pi n_c d / \lambda$ ,  $\lambda$  为波长,  $d$  为样品厚度,  $k_c$  为波矢,  $n_c$  为入

射光在样品中的折射率。

由(1)式可以看出,由于  $n_s, k_s, \alpha$  均为波长的函数,所以透射光强将做正弦振荡,而且正弦振荡的最大与最小值也随波长的变化而变化,这与图 3 中的实验曲线相吻合。

### 3 2 多孔氧化铝膜的偏振特性

在阳极氧化过程中,孔与孔之间存在剩余铝柱,形成了类似线栅的结构,故对入射光具有起偏功能<sup>[13]</sup>。

为了测试方便,利用溴代萘(折射率  $n = 1.66$ )将多孔氧化铝膜( $n = 1.6$ 左右)固定在两块 LaK2 玻璃(折射率  $n = 1.67$ )棱镜之间,如图 4 所示。玻璃棱镜

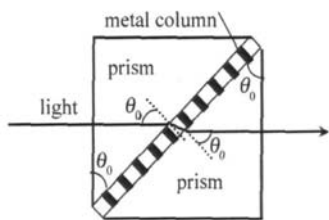


Fig 4 Structure of a polarizer by use of PAA

的入射端面面积为  $15\text{mm} \times 15\text{mm}$ ,入射光通过的两个截面以及两个斜面都进行了严格的光学抛光处理。 $\theta_0 = 45^\circ$ ,可以尽量减少玻璃和氧化铝膜界面之间的光学损耗。测试过程中,在 UV-3101 分光光度计的双光路中都加入了同一类型的起偏镜,且使其偏振方向一致,如图 5 所示,目的是为了为了使双光路中的出射光变为

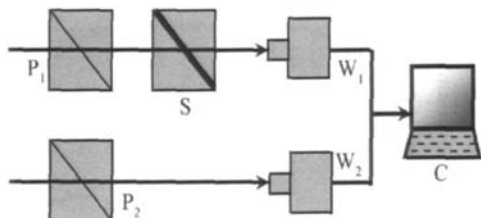


Fig 5 The testing beam path,  $P_1, P_2$ —Glan-Tybr prism; S—the testing sample;  $W_1, W_2$ —photodetector C—computer

同一方向的线偏振光,以消除光探测器的偏振效应引起的测量误差。在此基础上进行基线扫描以及零点扫描。然后,把已做好的测试样品放入测试光路,这里需要注意的是:根据线栅起偏原理,放入样品时,要求样品放置方向首先如图 4 所示,这时进入样品的光为  $p$  分量,然后即可进行连续波长的透射光谱扫描,用  $I_p$  表示其光强。扫描结束之后,将测试样品翻转  $90^\circ$ ,这时进入样品的光为  $s$  分量,再次进行透射光谱的扫描,用  $I_s$  表示其光强。最后,将两次透射光谱的扫描结果代入消光比计算公式:

$$\xi = 10 \times \lg \left( \frac{I_s}{I_p} \right) \quad (2)$$

由此得到的多孔氧化铝膜的消光比曲线如图 6 所示,由测试结果可以看出:由硫酸阳极氧化制备的 PAA

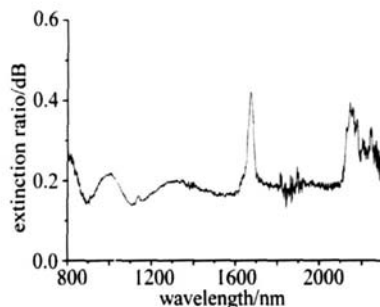


Fig 6 The extinction ratio spectrum of PAA

膜,虽然在可见和近红外波段表现出的偏振性能较弱,但却说明 PAA 膜确实具有偏振特性。作者认为造成阳极氧化铝膜的消光比不高的原因,在于氧化过程中,多孔结构的不规则,孔轴之间不是严格平行且垂直于膜表面,而且孔隙率也不均匀,这使孔与孔之间的铝柱之间的平行度降低,从而降低了消光比。

### 4 结 论

采用二次阳极氧化的方法获得了孔径大约为  $25\text{nm}$ ,孔洞分布有序,孔与孔之间相互平行,孔通道之间无交叉的非晶态结构的阳极氧化铝模板;多孔阳极氧化铝模板的透射光谱表明,在整个可见光区和近红外光区 PAA 具有较高的透射比,且保持稳定,均在 80% 以上;多孔阳极氧化铝膜在可见及近红外光区有一定的偏振特性,说明 PAA 膜中剩余的铝柱构成了线栅结构,但是由于剩余的铝柱较少,且孔与孔之间的平行度较差,因此消光比较低。

### 参 考 文 献

[ 1 ] KELLER F, HUNTER M S, ROBINSON D L. Structural features of oxide coating on aluminum [ J ]. Journal of the Electrochemical Society 1953 100(9): 411-419

[ 2 ] LI C H. Anodic oxidation and its application for function allegation of aluminum materials [ J ]. Surface Technology, 1997, 26( 2 ): 5-7 ( in Chinese ).

[ 3 ] ZHANG L D, MU J M. Nanostructure and nanomaterial [ M ]. Beijing Science Press 2000: 1-13 ( in Chinese ).

[ 4 ] SAUER G, BREHM G, SCHNEIDER S *et al* Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays [ J ]. J A P, 2002 91( 5 ): 3243-3247

[ 5 ] MENON L, PATHBANDLA S, BHARGAVA K, *et al* Ignition studies of Al/F<sub>2</sub>O energetic nanocomposites [ J ]. A P L, 2004 84( 23 ): 4735-4737

[ 6 ] CHEN P L, CHENG T K, TSAIT G, *et al* Self organized titanium oxide nanodot arrays by electrochemical [ J ]. A P L, 2003 82( 17 ): 2796-2798

[ 7 ] WU X F, LING Y M. Progress of quasi one-dimension nanomaterials synthesized by laser ablation [ J ]. Laser Technology, 2005, 29( 6 ): 4-7 ( in Chinese ).

[ 8 ] CHEN S Y, LIU C S, CAI Q K, *et al* Study on the preparation of Fe-based nanocrystalline soft magnetic materials [ J ]. Laser Technology 2005 29( 1 ): 94-97( in Chinese ).

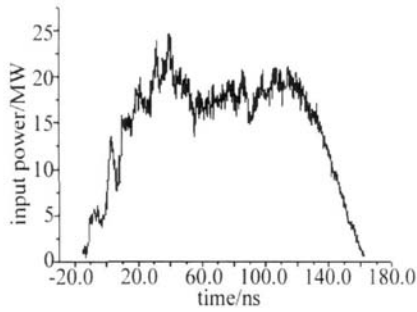


Fig 5 Dependence of input power on time in mixture  $V(\text{SF}_6):V(\text{C}_2\text{H}_6) = 10:1$ ,  $p = 5\text{kPa}$ ,  $U = 28\text{kV}$ ,  $C = 6\text{nF}$

变化情况,可以看到在大部分时间内注入功率均大于 15MW,注入到放电等离子体中能量约为 2.2J 而电容的初始储能为 2.35 J,能量从储能电容到放电等离子体的转化效率高达 90%。

### 3 讨论与结论

为什么具有粗糙阴极表面的非均匀电场中可以形成体放电?粗糙表面的凸点和  $\text{SF}_6$  的强电负性可以解释原因。当高压脉冲施加在电极对时,阴极表面的凸点上有更强的电场,因此这些电产生明亮的等离子体,同时由于  $\text{SF}_6$  的强电负性能限制电子雪崩的迅速发展。首先发生放电的阴极亮点对相邻的凸点产生预电离的作用,大量同样的过程在极短的时间发生。根据汤生理论,由于  $\text{SF}_6$  的强电负性对电子雪崩所起的限制作用,每一个亮点随后形成一条向阳极扩散的通道,这些扩散的通道相互重叠形成了空间均匀的体放电,避免了弧光的形成。

实验结果表明:(1)在没有预电离的条件下,采用具有粗糙阴极表面的非均匀电场,在  $\text{SF}_6$  混合气中获得均匀的体放电,注入能量密度高达 200J/L;(2)针-盘电极实验表明,在非链式脉冲 HF/DF 激光介质中单

通道放电表现为扩散均匀的辉光放电,板-板电极的体放电从粗糙阴极开始,阴极表面产生许多明亮的圆形亮点,每一个亮点随后形成一条向阳极扩散的通道,这些扩散的通道相互重叠形成了空间均匀的体放电;(3)能量注入到放电等离子体发生在具有恒定电压的准静态阶段,放电区击穿后的准静态电压  $U_q$  只随  $\text{SF}_6$  的气压而改变,呈正比关系。 $\text{C}_2\text{H}_6$  的气压的改变对  $U_q$  没有影响。

初步实验结果表明,由于不受预电离条件的限制,采用这种新型引发技术可以实现高能、高重复频率的脉冲 HF/DF 激光输出。

### 参 考 文 献

- [1] DEUTSCH T F. Molecular laser action in hydrogen and deuterium halides [J]. *Appl Phys Lett*, 1967, 10(8): 234-236
- [2] KE CH J, WAN CH Y, ZHOU JW, *et al*. High peak power pulsed HF laser [J]. *Laser Technology*, 2004, 28(5): 480-483 (in Chinese).
- [3] KALSKY Y, WAHMAN K, KAMINS S, *et al*. Plasma cathode preionized atmospheric pressure HF chemical laser [J]. *Opt Commun*, 1997, 137: 59-63.
- [4] BAKSHI E H, PANCHENKO A N, TARASENKO V F. Discharge lasers pumped by generators with inductive energy storage [J]. *IEEE JQE*, 1999, QE 35(3): 261-266
- [5] AKSENOV Y N, BORISOV V P, BURTSEV V V. A 400W repetitively pulsed DF laser [J]. *Quantum Electron*, 2001, 31(4): 290-292.
- [6] BRUNET H, MABBU M, VOIGNIER F. High energy-high average power pulsed HF/DF chemical laser [J]. *Proc SPIE*, 1995, 2502: 388-392.
- [7] APOLLONOV V V, FIRSOV K N, KAZANTESEV S Y. Scaling up of nonchain HF(DF) laser initiated by self-sustained volume discharge [J]. *Proc SPIE*, 2000, 3886: 370-381.
- [8] TARASENKO V F, ALEKSEEV S D, GUBANOV V P, *et al*. Volume nanosecond high pressure discharge formed in a nonuniform electric field [J]. *Proc SPIE*, 2005, 5777: 531-534.
- [9] OSIPOV V V. Self-sustained volume discharge [J]. *Physics Uspekhi*, 2000, 43(2): 221-240.
- [10] OKANO M, TANIGUCHI T, SAITO M. Residual aluminum and its dichroism in anodized alumina thin films [J]. *Opt Lett*, 1990, 15(5): 253-254.
- [11] SAITO M, SHIGA Y, MIYAGI M. Unoxidized aluminum particles in anodic alumina films [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(7): 1907-1911.
- [12] SHEN B X, WAN G W, ZHAN H B. Multiwavelength interferometry for nanometer scale spacing [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2005, 13(1): 103-108 (in Chinese).
- [13] ZHANG D W, LI G H, SONG L K, *et al*. Study on the polarization interference spectrum of mica quarter-wave plates [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, 22(2): 195-197 (in Chinese).
- [14] LI G, SUN L C, YU Z H B, *et al*. Polarization effects in optical thin films [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2003, 11(6): 647-651 (in Chinese).

(上接第 118 页)