

文章编号: 1000-7032(2009)02-0257-04

# 制备条件对含铜阳极氧化铝复合薄膜偏振特性的影响

董艳锋<sup>1</sup>, 李清山<sup>2</sup>, 田海峰<sup>1</sup>, 吴福全<sup>3</sup>

(1. 曲阜师范大学 物理工程学院, 山东 曲阜 273165; 2. 鲁东大学 物理与电子工程学院, 山东 烟台 264025;

3. 曲阜师范大学 激光研究所, 山东 曲阜 273165)

**摘要:** 利用多孔阳极氧化铝(PAA)的纳米列阵结构,将金属铜电镀到氧化铝的孔中,得到含有金属铜纳米列阵阳极氧化铝(Cu/PAA)膜。实验中发现,Cu/PAA膜的偏振特性与电镀条件有关。在一定的范围内,随着电镀时间和电流密度的增加,消光比增大。电镀溶液的温度也是影响Cu/PAA膜消光比的一个很重要的因素,在电镀溶液温度相对较高的情况下,电流密度相对较小时也可以获得相对较高的消光比。通过优化电镀条件可获得高效率的Cu/PAA膜微偏振器。这种电化学方法制备的微偏振器,制备工艺简单,尺寸可控,便于实现产业化,有广泛的应用前景。

**关键词:** 多孔阳极氧化铝; 电镀; 微偏振器; 消光比

**中图分类号:** O436.3; O484.41

**PACS:** 78.66.Bz; 78.66.-w

**PACC:** 7865

**文献标识码:** A

## 1 引言

近年来,纳米的概念已渗入到力学、药理学、生物学、物理学、化学、电子学、机械学、材料科学等领域。多孔阳极氧化铝(PAA)作为一种典型的纳米材料,由于其生长具有典型的自组织性,纳米列阵均匀,孔径大小一致,排列规则<sup>[1]</sup>,长期以来备受人们的关注<sup>[2-9]</sup>。人们将它作为模板或宿主,将特定性能的纳米颗粒、纳米线、纳米团簇等功能团利用物理或化学方法组装到有序的孔中,获得非常均匀的纳米结构材料。通过调整孔与孔之间的距离来调整功能团基元的结构及性能,这对于进一步理解纳米材料的性质从而提高其技术应用非常重要。采用传统的电子束刻蚀技术很难做到这一点,而且产量低、设备昂贵<sup>[10]</sup>。

本文采用阳极氧化方法制备了PAA,并向其孔中电镀金属铜,得到Cu/PAA膜。作者曾有过关于Cu/PAA膜偏振特性方面的报道<sup>[11]</sup>,并提出它是一种新型微偏振器。本文研究了Cu/PAA复合薄膜的偏振特性和制备条件的关系。

## 2 Cu/PAA膜的制备

样品制备工序共需五个步骤:

1) 抛光和阳极氧化:采用纯度为99.999%的高纯铝片,先用丙酮清洗,去除表面油脂,然后用 $V(\text{HClO}_4):V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=1:5$ 的溶液进行电化学抛光,然后进行阳极氧化。

2) 扩大孔的直径:将阳极氧化铝样品放入硫酸溶液中浸泡一段时间,目的是扩大孔的尺寸,使后面的电镀实验更容易进行。

3) 电镀:用硫酸铜溶液在孔的底部电镀铜柱。以铜片作正极,电镀液为硫酸铜溶液。

4) 热水封孔:将电镀后的样品放入沸水煮30 min进行封孔处理,这样可使得孔中的铜柱被封闭起来,不致被后面的腐蚀过程腐蚀掉。

5) 剥离:为了将多孔膜层从铝基底上剥离下来,可将样品放入液溴和甲醇( $\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ )<sup>[12]</sup>的混合液中浸泡10 h,铝基底被腐蚀掉,只剩下透明的多孔膜层。将多孔膜从溶液中小心地取出,用去离子水反复淋洗。至此,我们就得到Cu/PAA膜。

## 3 测量方法

测量时,我们将一块10 mm × 10 mm × 10 mm立方玻璃块(材料为LaK<sub>2</sub>,折射率为 $n_c = 1.74$ )切割成两块,角度为45°。用冷杉树脂胶(折射率

收稿日期: 2008-10-22; 修订日期: 2008-11-17

基金项目: 曲阜师范大学科研基金(XJ0703)资助项目

作者简介: 董艳锋(1976-),女,山东枣庄人,主要从事光学材料的研究。

E-mail: thf@qfnu.edu.cn, Tel: (0537)4456095 转 410

为  $n = 1.53$ ) 将氧化铝膜加在两块玻璃块之间, 将入射光通过的玻璃的两个截面及两个楔面进行抛光处理, 如图 1 所示。

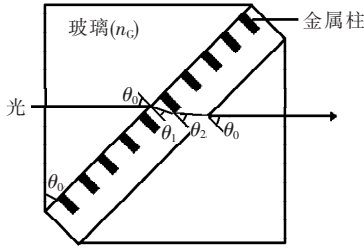


图 1 Cu/PAA 膜偏振性能测试示意图

Fig. 1 Schematic diagram of measurement of polarization properties of Cu/PAA films

Cu/PAA 膜的消光比用图 2 所示的光路进行测量。光源为波长为 633 nm 的 He-Ne 激光器。因为所用激光器的光源不是严格的偏振光, 我们先用起偏器起偏, 然后用 1/4 波片将光变为圆偏振光, 经透镜聚焦后入射到样品上, 然后用检偏器检偏, 最后用功率计接收, 测得光强的最大值  $I_{\max}$

与最小值  $I_{\min}$ , 则样品的消光比为  $\xi = 10 \log \frac{I_{\max}}{I_{\min}}$ 。

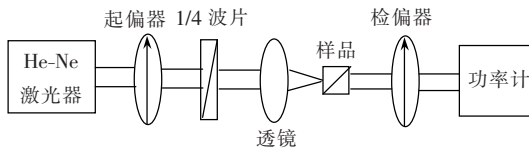


图 2 Cu/PAA 膜的消光比测量光路图

Fig. 2 Optical path used for the extinction measurement of Cu/PAA films

## 4 结果与讨论

### 4.1 Cu/PAA 复合薄膜的吸收光谱

Cu/PAA 复合薄膜的吸收光谱如图 3 所示。由

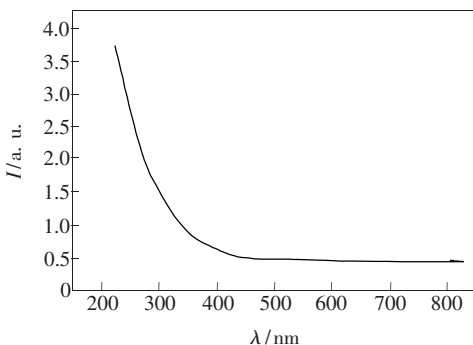


图 3 Cu/PAA 复合薄膜的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectrum of Cu/PAA films

图可以看出, 光吸收谱仅呈现一个吸收带边, 可以用波长大于 500 nm 的光来测量复合膜的消光比。由此可以看出, 我们选用波长为 633 nm 的 He-Ne 激光器作为光源是合适的。

### 4.2 Cu/PAA 复合薄膜的偏振特性

Cu/PAA 复合薄膜表现出偏振特性的机理是: 当光波通过该薄膜时, 薄膜对垂直于金属柱的光振动吸收很少, 而对平行于金属柱方向的光振动则有较强的吸收。因为在氧化铝膜中, 金属柱相互平行, 形成一条条导电的长链, 入射光波的电场沿长链方向的分量驱动电子做功, 因而该分量被强烈地吸收, 而垂直金属柱方向的分量几乎不对电子做功, 能够不被吸收而通过<sup>[13]</sup>。因此通过薄膜的透射光就成为偏振光。不同电镀条件下制备的 Cu/PAA 复合薄膜的消光比如表 1 所示。

表 1 不同电镀条件制备的 Cu/PAA 复合薄膜样品的消光比

Table 1 The extinction ratio of Cu/PAA films prepared at different electroplating conditions

电镀条件			
电流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	温度 (°C)	时间 (min)	消光比 (dB)
15	40	20	$\xi = 17.1$
15	40	30	$\xi = 18.5$
29	40	30	$\xi = 23.1$
19	11	20	$\xi = 15.4$

从表 1 中的前两行可以看出, 在电镀电流密度与溶液温度相同的条件下, 随着电镀时间的增加, 消光比增加。这是因为在其它条件相同的情况下, 在一定的范围内, 电镀时间越长, 电镀得到的金属柱越多, 平行于金属柱方向的电场分量吸收的越多, 所以偏振光的 P 分量的衰减明显增强, 而 V 分量的插入损失随金属柱的增多衰减较少, 导致消光比增大。另外, 从表中第二、第三行可以看出, 在其它条件相同的情况下, 电镀电流密度增大时消光比增加, 这是因为影响电镀的最主要的因素是电流密度<sup>[14]</sup>, 在一定的范围内, 适当增加电流密度有利于纳米晶的形成, 可以加速阳极金属铜的溶解, 电镀到多孔铝中的金属铜增加, 所以消光比会增大。但是表中第一行和第四行显示, 电镀时间同为 20 min 的情况下, 溶液温度为 11 °C、电流密度为 19 mA/cm<sup>2</sup> 所得样品的消光比

为 15.4 dB;而溶液温度为 40 ℃,电镀电流密度为 15 mA/cm<sup>2</sup> 时所得样品的消光比为 17.1 dB。由此可以看出,虽然在一定范围内增加电流密度可以提高样品的消光比,但是当溶液温度升高时,在电镀电流密度较小的情况下也可以获得相对较高的消光比。这是因为随着电镀溶液温度的升高,沉积速率有一定程度的增加,沉积物晶粒的生长速率也有不同程度的增加<sup>[14]</sup>,在相同的时间内电镀进去的金属柱增多,消光比增大,因此电镀溶液的温度也是影响消光比的一个很重要的因素。由以上我们可以得出,可以通过优化电镀条件,得到消光比较大的 Cu/PAA 复合薄膜。

## 5 结 论

在 PAA 膜的纳米多孔列阵结构中,用电镀方法向孔中填入金属铜,得到 Cu/PAA 复合薄膜。实验结果表明,Cu/PAA 复合薄膜的偏振特性与电镀条件有关:在一定的范围内,随着电镀时间和电流密度的增加,消光比增加;另外,电镀溶液温度是影响消光比的一个很重要的因素,随着温度的升高,消光比增大,因此可以选择合适的电镀条件,制备出偏振性能较高的微偏振器。这种电化学方法制备的微偏振器,工艺简单,尺寸可控,便于实现产业化,在光电集成领域有广泛的应用前景。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Keller F, Hunter M S, Robinson D L. Structural features of oxide coatings on aluminum [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1953, **100**(9):411-419.
- [ 2 ] Masuda H, Nisillo K, Baba N. Fabrication of porous TiO<sub>2</sub> film using two-step replication of microstructure of anodic alumina [J]. *Jpn. J. Appl. Phys. Part2*, 1992, **31**(12B):L1775-L1777.
- [ 3 ] Saito M, Kirihara M, Taniguchi T, et al. Micropolarizer made of the anodized alumina film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(7):607-609.
- [ 4 ] Ai Hanhua, Wan Miao, Ren Lu, et al. Optical characteristic research of ZnS nanowire arrays prepared by porous anodic aluminum oxide template [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2005, **26**(5):631-634 (in Chinese).
- [ 5 ] Saito M, Shibasaki M, Nakamura S, et al. Optical wave-guides fabricated in anodic alumina films [J]. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(10):710-712.
- [ 6 ] Strijkers G J, Dalderop J H J, Broeksteeg M A A, et al. Structure and magnetization of arrays of electrodeposited Co wires in anodic alumina [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**(9):5141-5145.
- [ 7 ] Yang Shaoguang, Zhu Hao, Yu Dongliang, et al. Preparation and magnetic property of Fe nanowire array [J]. *J. Mag. Mater.*, 2000, **222**(1-2):97-100.
- [ 8 ] Shi Mingji, Li Qingshan, Zhang Ning, et al. Structural and optical properties of ZnO films deposited on porous anodic alumina substrates by pulsed laser deposition [J]. *Chin J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(6):981-986 (in Chinese).
- [ 9 ] Li Hongliang, Zhai Jiang, Wan Yong, et al. Preparation of the oxidized porous silicon with stable surface composition and intense photoluminescence [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):879-884 (in Chinese).
- [ 10 ] Masuda H, Saton M. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask [J]. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 1996, **35**(1B):L26-L29.
- [ 11 ] Dong Yanfeng, Li Qingshan, Wu Fuquan, et al. Polarization properties of anodic alumina with copper metallic columnas [J]. *J. Optoelectronics · Laser* (光电子·激光), 2002, **13**(11):1113-1115 (in Chinese).
- [ 12 ] Nakamura S, Saito M, Huang Lifeng, et al. Infrared optical constants of anodic alumina films with micropore arrays [J]. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 1992, **31**(11):3589-3593.
- [ 13 ] Baba K, Shiraishi K, Obi K, et al. Optical properties of very thin metal films for laminated polarizers [J]. *Appl. Opt.*, 1988, **27**(12):2554-2560.
- [ 14 ] Jia Mengqiu, Yang Wensheng. *Applied Electrochemistry* [M]. Beijing: High Education Press, 2004, 239-240 (in Chinese).

## Effect of Preparation Conditions on Polarization Properties of Cu/PAA Films

DONG Yan-feng<sup>1</sup>, LI Qing-shan<sup>2</sup>, TIAN Hai-feng<sup>1</sup>, WU Fu-quan<sup>3</sup>

(1. *College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China;*

2. *School of Physics and Electronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China;*

3. *Laser Research Institute, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)*

**Abstract:** In recent years, there has been increasing interest in the fabrication of the ordered fine structure using the naturally occurring self-ordered structures because of their potential utilization in the development of micromechanical, electronic and optoelectronic devices. The porous anodic alumina (PAA) formed by electrochemical oxidation has a fine structure with a nanohole array, and the radius of the pores can be controlled in the range of 1.5 to 500 nm by changing the preparation conditions. The PAA has recently attracted increasing attention as a host by introducing a guest.

In this paper, Cu was implanted into the pores of PAA by means of electroplating, and the Cu/PAA film was obtained. With such metallic array, the alumina films exhibit optical polarization properties. The experiment results indicated that the polarization properties of Cu/PAA film depend on electroplating conditions. To a certain extent, with the increase of electroplating time and current density, the extinction ratio of Cu/PAA film can be improved; the temperature of electroplating solution is an important factor to influence on the extinction ratio, because a higher extinction ratio can be obtained at a smaller density and a higher temperature. So, a micro-polarizer can be achieved by optimizing electroplating conditions. With the simple technique, the controlled size and the convenience for industrialization, the Cu/PAA film prepared by electrochemical oxidation has extensive prospects in optical telecommunication.

**Key words:** porous anodic alumina; electroplating; micropolarizer; extinction ratio

**CLC number:** O436.3; O484.41

**PACS:** 78.66. Bz; 78.66. -w

**PACC:** 7865

**Document Code:** A