

玻璃基底上制备多孔氧化铝薄膜的研究

赵立新¹ 薛亦渝^{1,2} 郭培涛² 彭桦¹ 李展望¹

(¹ 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070; ² 武汉理工大学汽车工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要 采用电子束蒸发和阳极氧化法,在 B207 光学玻璃基底上制备出了孔径大小可调、孔隙率可调的多孔氧化铝光学薄膜。用扫描电子显微镜(SEM)和分光光度计分别表征了薄膜的形貌和透射率。结果表明,电子束蒸发的铝膜表面质量比电抛光的铝箔表面质量差;与一次氧化法相比,二次氧化法可以显著提高膜的表面质量;与硫酸和草酸电解液相比,在磷酸电解液中制备的多孔氧化铝薄膜具有较大的孔径,更高的孔隙率;退火有利于多孔氧化铝薄膜透射率的提高。

关键词 薄膜; 多孔氧化铝薄膜; 阳极氧化; 透射率

中图分类号 TN304

OCIS 310.6860 160.4236 120.7000

文献标识码 A

Study on Fabrication of Porous Alumina Film on Glass

Zhao Lixin¹ Xue Yiyu^{1,2} Guo Peitao² Peng Hua¹ Li Zhanwang¹

(¹ School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)
(² School of Automobile Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract Porous alumina optical film with controllable pore diameter, porosity and highly ordered pore arrangement is fabricated on B207 optical glass by electron-beam evaporation and anodic oxidation. The surface morphology and transmittance of the film are examined by scanning electron microscope (SEM) and the spectrophotometer, respectively. The results indicate that the surface quality of electron-beam-evaporated aluminum film is much worse than that of electrochemically polished Al foil. A two-step anodization can improve the surface quality compared with the one-step anodization. Compared with sulfuric acid and oxalic acid solutions, porous anodic alumina film prepared by electrochemically anodizing in phosphoric acid solutions has larger pore diameter and higher porosity. The transmittance of porous anodic alumina film increases after annealing.

Key words thin films; porous anodic alumina film; anodic oxidation; transmittance

1 引言

由于多孔光学薄膜在抗激光损伤能力上表现优异^[1,2],具有疏松结构的多孔光学薄膜成为一种具有巨大发展潜力的高激光损伤阈值薄膜。近年来,研究者们采用溶胶-凝胶工艺制备出具有很强的抗激光损伤阈值薄膜^[3,4]。但是,溶胶-凝胶法制备的薄膜厚度均匀性不好;同时,该方法对环境和人体健康的损害很大。而采用阳极氧化法制备的多孔氧化铝(PAA)膜工艺简单,并且 PAA 膜具有独特的纳米结构、结构尺寸可调性和良好的耐热性、电绝缘性、化学稳定性和在可见、大部分红外光区透明,成为制备有序纳米结构材料的首选模板之一^[5~7]。然而,尽管 PAA 膜被广泛用作制备纳米结构材料的模板,但是传统 PAA 膜是一层生长在柔软铝基体上的脆性陶瓷膜,限制了其在器件中的应用^[8]。因此,把 PAA 膜制做在光学玻璃基体上,对于研究多孔薄膜抗激光损伤的机理具有重要意义。

本文采用电子束蒸发的方法在 B207 光学玻璃上蒸镀高纯铝,采用阳极氧化^[9,10]的方法在不同电解液体系中探究制备玻璃基 PAA 薄膜的工艺。

收稿日期: 2010-08-20; **收到修改稿日期:** 2010-10-25

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2010-IV-056)资助课题。

作者简介: 赵立新(1985—),男,硕士研究生,主要从事光学薄膜及激光损伤方面的研究。

E-mail: zhaolixin00263618@126.com

导师简介: 薛亦渝(1946—),女,教授,主要从事薄膜材料及汽车新材料方面的研究。E-mail: lionel626@163.com

2 实验方法

2.1 玻璃基底高纯铝膜的蒸镀

实验采用电子束蒸发法在 B207 玻璃基板上蒸镀铝膜。蒸镀所用的设备为 ZZS700-6/G 型箱真空镀膜机。膜料为纯度为 99.999% (北京有色金属与稀土应用研究所) 的铝箔。将清洗干净的玻璃片固定在蒸发源的上方。蒸镀前膜料在石墨坩埚内充分预熔成熔融状。电子束蒸发沉积铝膜的工艺为: 本底真空为 3×10^{-3} Pa; 工作真空为 3.6×10^{-3} Pa; 基片温度为 25 °C; 源基距为 18 cm; 阻蒸束流为 380 mA; 沉积时间为 60 s。

2.2 玻璃基底 PAA 膜的制备

选用纯度为 99.999% 的铝片为阴极, 蒸镀的铝膜为阳极, 采取阳极氧化的方法在不同电解液体系中制备 PAA 膜。实验参数: 第一组, 退火后的纯铝箔在体积比为 1:8 的高氯酸和乙醇混合液中抛光, 随后在 20 V 氧化电压下, 浓度为 0.2 mol/L 草酸 (0 °C) 中进行一次阳极氧化, 蒸镀的铝膜在浓度为 0.3 mol/L (0 °C) 草酸中, 20 V 电压下也进行一次阳极氧化; 第二组蒸镀的铝膜在浓度为 0.3 mol/L (0 °C) 草酸中, 20 V 电压下分别进行一次阳极氧化和二次阳极氧化; 第三组, 蒸镀的铝膜分别在 20 V, 浓度为 0.3 mol/L 硫酸中, 30 V, 浓度为 0.3 mol/L 草酸中和和 80 V, 浓度为 0.3 mol/L, 90 V, 浓度为 1 mol/L 磷酸中进行二次氧化。随后用场发射电子扫描显微镜 (FE-SEM) 和分光光度计对多孔膜的形貌和透射率进行表征。

3 实验结果和讨论

3.1 表面质量对 PAA 膜形貌的影响

从宏观上来看, 抛过光的铝箔和电子束蒸镀的铝膜都是光亮的镜面, 但从微观上来看有巨大差别, 如图 1(a) 和 (c)。图 1(a) 抛光后的铝箔表面高度平整、洁净, 缺陷较少; 图 1(c) 电子束蒸发的铝膜则是由大量的晶粒团簇堆积而成, 表面粗糙度较大, 缺陷较多。图 1(a) 和 (c) 的对比表明电子束蒸发的铝膜表面质量较抛光后的铝箔差。经过一次氧化后, 在铝箔表面得到孔径和孔分布较均匀的膜, 且膜表面无明显残留的颗粒, 如图 1(b); 铝膜表面得到大量不均匀分布的孔, 且膜表面残留较多蒸镀的铝大颗粒, 表面质量较差, 如图 1(d)。图 1(d) 表明铝膜表面的质量会影响阳极氧化后多孔膜表面的孔径大小和孔的分布, 表面粗糙度低, 这样才能尽可能消除膜生成过程中的体积膨胀和应力分布的不均匀性, 以利于生成较大面积的有序较好的 PAA 膜。

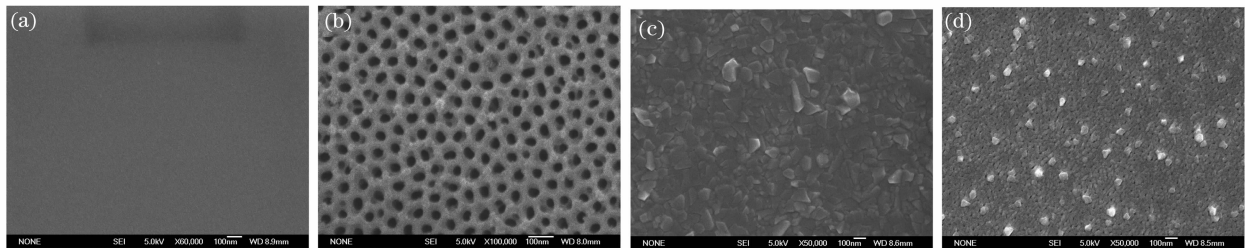


图 1 (a) 抛光后的铝箔表面形貌, (b) 一次氧化后铝箔表面形貌 (0.2 mol/L 草酸, 20 V, 0 °C), (c) 电子束蒸发的铝膜表面形貌, (d) 一次氧化后铝膜表面形貌 (0.3 mol/L 草酸, 20 V, 0 °C)

Fig 1 (a) Surface morphology of aluminum foil after polishing, (b) surface morphology of aluminum foil after the first anodization (0.2 mol/L oxalic acid, 20 V, 0 °C), (c) surface morphology of electron-beam-evaporated aluminum film, (d) surface morphology of aluminum film after the first anodization (0.3 mol/L oxalic acid, 20 V, 0 °C)

3.2 一次氧化和二次氧化对 PAA 膜形貌的影响

二步阳极氧化法是在传统的一步阳极氧化法基础上发展起来的。对铝膜进行第一次阳极氧化处理后, 会形成有序性较差的 PAA 膜, 结果如图 2(a), 膜上孔分布较为随机, 而且孔径分布较宽。然后将其放在温度为 60 °C, 质量分数 6% 磷酸和 1.8% 铬酸的混合液中浸泡适当时间, 除去第一次氧化后形成的多孔层, 同时能够在铝膜表面留下了分布较为有序的凹坑。在与第一次阳极氧化完全相同的电解条件下, 对这种表面具有有序凹坑的铝膜进行第二次阳极氧化处理, 则在铝膜表面即可形成有序较好的 PAA 膜, 如图 2(b), 膜上孔径大小和孔的分布都较均匀。根据 Thomphson 提出的 PAA 膜的生长机理, 可知道外加电场的分布对于 PAA 膜的孔形成是至关重要的^[11]。在电场助溶理论作用下, 具有较高外加表面场强的凹坑处, 膜的溶解

速度快,因而优先成孔。若膜表面质量较差,铝膜凸凹不均匀则会形成分布不均匀的孔洞;若在表面有周期性分布的凹坑,导致电场在这些周期性凹陷处集中,溶解就会优先在这些凹坑上进行,进而成为有序孔的前驱,经过长时间的氧化,形成周期性排列的孔洞结构。因此,对制备玻璃基 PAA 膜来说,采用二次氧化法可以显著改善 PAA 膜的质量。

3.3 不同电解液和电压对 PAA 膜形貌的影响

图 3 显示了利用两步氧化法分别在硫酸、草酸和磷酸电解液中制备的 PAA 膜的扫描电子显微镜 (SEM) 图像,不同电解液体系中制备的 PAA 膜上都分布着大量的孔。其中,在浓度为 0.3 mol/L 硫酸电解液中,20 V 的电压下制备的膜孔径约为 20.3 nm,孔间距约为 53.6 nm,孔密度约为 1.3×10^{11} 个/cm²;在浓度为 0.3 mol/L 草酸电解液中,30 V 的电压下制备的膜孔径约为 37.5 nm,孔间距约为 72.5 nm,孔密度约为 1.96×10^{10} 个/cm²;在浓度为 0.3 mol/L 磷酸电解液中,80 V 的电压下制备的膜孔径约为 138.46 nm,孔间距约为 200.6 nm,孔密度约为 2.89×10^9 个/cm²。孔径和孔间距随电压的增大而增大,但孔密度随电压的增大而减小。从图 3(d) 可以看出,孔间距与电压有关但与电解液种类关系不大,孔间距 D 与阳极氧化电压 E 之间大致满足关系式: $D = 2.5E$ 。由孔间距可推算孔隙率为 $P = \frac{2\sqrt{3}\pi}{3} \left(\frac{r}{D}\right)^2$, r 为孔半径,在以上给定的条件下由此计算的硫酸、草酸、磷酸中制备的多孔模板孔隙率分别为 13.01%, 24.27%, 43.21%,由此可见通过适当的工艺调整可以在玻璃基底上制备出具备特定孔隙率的多孔 PAA 膜。

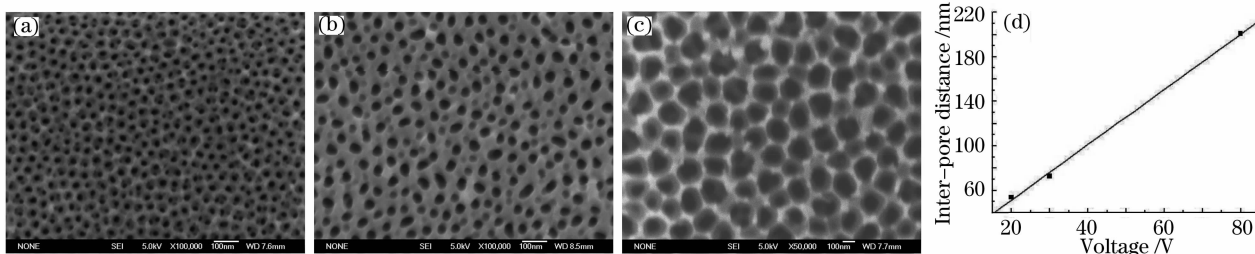


图 3 不同电解液中制备的 PAA 膜。(a) 20 V, 0 °C, 0.3 mol/L 硫酸, (b) 30 V, 0 °C, 0.3 mol/L 草酸, (c) 80 V, 0 °C, 0.3 mol/L 磷酸, (d) 孔间距与电压关系

Fig. 3 PAA film fabricated in different electrolytes. (a) 20 V, 0 °C, 0.3 mol/L sulphuric acid, (b) 30 V, 0 °C, 0.3 mol/L oxalic acid, (c) 80 V, 0 °C, 0.3 mol/L phosphoric acid, (d) relationship between inter-pore spacing and voltage

3.4 热处理对 PAA 膜透射率的影响

在磷酸电解液中采用较大电压制备的多孔膜具有较高的孔隙率,选用浓度为 1 mol/L 磷酸作电解液,90 V 电压为氧化电压制备多孔膜,表面形貌如图 4(a),铝膜表面呈网状结构,孔分布在整個膜面,但出现连孔的现象,可能因为磷酸对孔壁的腐蚀导致。测其透射率如图 4(b),从透射率曲线来看,二次氧化后玻璃基 PAA 膜的透射率(C 曲线)在 400~1000 nm 范围内是 40%~60%,表明试样在可见和近红外光区透明,另外,实验发现试样变透明也可以作为氧化反应完全的标志。试样在马弗炉中 520 °C 退火后,在 400~1000 nm 波长

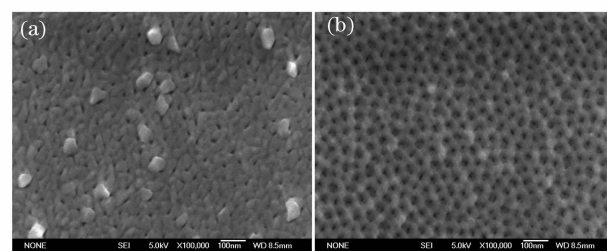


图 2 (a)一次阳极氧化, (b)二次阳极氧化(0.3 mol/L 草酸, 20 V, 0 °C)

Fig. 2 (a) Surface morphology of aluminum film after the first anodization, (b) surface morphology of aluminum film after the second anodization (0.3 mol/L oxalic acid, 20 V, 0 °C)

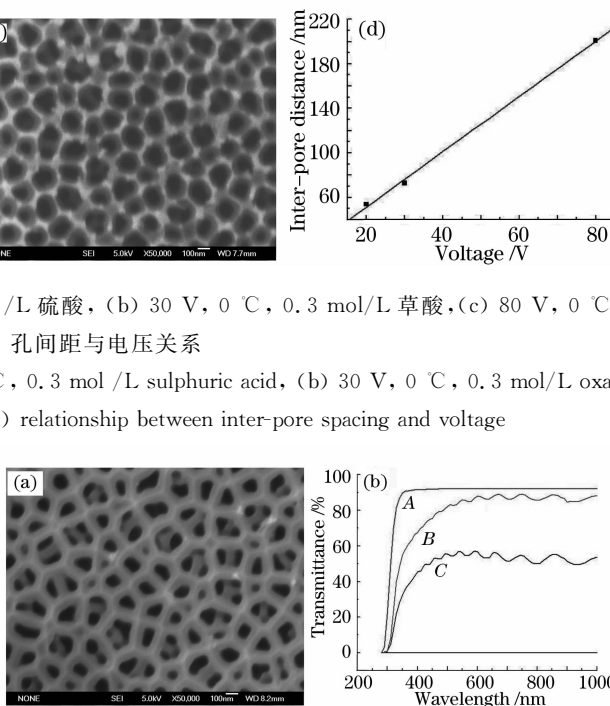


图 4 (a) 90 V, 0 °C, 1 mol/L 磷酸制备的 PAA 膜, (b) 试样透射率

Fig. 4 (a) PAA film fabricated in phosphoric acid (90 V, 0 °C, 1 mol/L), (b) transmittance

范围内试样的透射率(*B*曲线)提高了30%左右,透射率的提高可能是因为残留在膜中的铝的氧化和膜中残余一部分酸根离子^[12]的分解,减少了对光的吸收。但试样的透射率低于B207玻璃的透射率(*A*曲线),可能是因为膜中孔的散射和部分未分解的酸根离子的吸收。退火前后透射光谱都具有明显的干涉现象,从叠加的均匀干涉条纹可知磷酸中制备的玻璃基PAA膜表面较平整,厚度较均匀。

4 结 论

针对传统PAA膜铝基底机械性能较差的缺点,展开了对在玻璃基底上制备PAA膜的工艺研究。通过分析铝膜表面质量、氧化次数、电解液类型和氧化电压对玻璃基PAA膜结构的影响和热处理对玻璃基PAA膜的透射率的影响,发现电子束蒸发的铝膜表面质量较差,需要采用二次氧化的工艺来提高PAA膜的质量;采用磷酸作为电解液,高氧化电压的工艺可以制备出大孔径、高的孔隙率的膜;520℃左右的退火温度,可以显著提高膜的透射率。但制备的玻璃基PAA膜的质量与铝基PAA膜相比还有待提高,因此在工艺上还需进一步的探索。

参 考 文 献

- 1 Xia Zhilin, Deng Degang, Fan Zhengxiu *et al.*. Development in laser induced extrinsic damage mechanism of dielectric films [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2006, **23**(8): 2179~2182
- 2 Xia Zhilin, Shao Jianda, Fan Zhengxiu *et al.*. Mechanism of short pulse laser induced damage in dielectric films[J]. *Chinese J. Materials Research*, 2006, **20**(6): 581~586
夏志林,邵建达,范正修等. 在短脉冲激光作用下薄膜的损伤机制[J]. *材料研究学报*, 2006, **20**(6): 581~586
- 3 Yang Fan, Shen Jun, Wu Guangming *et al.*. Laser damage of sol-gel thin film[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, **15**(5): 439~443
扬帆,沈军,吴广明等. 溶胶-凝胶光学薄膜的激光损伤研究[J]. *强激光与离子束*, 2003, **15**(5): 439~443
- 4 Liang Liping, Zhang Lei, Sheng Yonggang *et al.*. Studies on the laser-induced damage resistance of sol-gel derived ZrO₂-TiO₂ composite high refractive index films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(6): 3596~3601
梁丽萍,张磊,盛永刚等. 溶胶-凝胶 ZrO₂-TiO₂ 高折射率光学膜层的抗激光损伤性能研究[J]. *物理学报*, 2007, **56**(6): 3596~3601
- 5 Chu Songzhu, Kenji Wada, Satoru Inoue *et al.*. Fabrication and characteristics of ordered Ni nanostructures on glass by anodization and direct current electrodeposition[J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(11): 4595~4602
- 6 A. Belwalkar, E. Grasing, W. van Geertruyden *et al.*. Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes[J]. *J. Membrane Science*, 2008, **319**(1-2): 192~198
- 7 Zhang Jilin, Hong Guangyan. The nanomaterials synthesized by using AAO template[J]. *Chinese J. Applied Chemistry*, 2004, **21**(1): 6~11
张吉林,洪广言. 利用 AAO 模板合成纳米材料[J]. *应用化学*, 2004, **21**(1): 6~11
- 8 Oded Rabin, Paul R. Herz, Yu-Ming Lin *et al.*. Formation of thick porous anodic alumina films and nanowire arrays on silicon wafers and glass[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**(8): 631~638
- 9 Su Shuihsiang, Li Chishing, Zhang Fangbin *et al.*. Characterization of anodic aluminum oxide pores fabricated on aluminum templates[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2008, **44**(4-5): 514~519
- 10 M. Ghorbani, F. Nasirpour, A. Irajizad *et al.*. On the growth sequence of highly ordered nanoporous anodic aluminum oxide[J]. *Materials and Design*, 2006, **27**(10): 983~988
- 11 Wang Ping, Wei Xiaowei. Research on mechanism of film forming of porosity anodic oxide[J]. *Surface Technology*, 2004, **34**(6): 28~30
王平,魏晓伟. 多孔型阳极氧化膜的形成机理[J]. *表面技术*, 2004, **34**(6): 28~30
- 12 G. Patermarakis, K. Moussoutzanis. Electrochemical kinetic study on the growth of porous anodic oxide films on aluminum [J]. *Electrochimica Acta*, 1995, **40**(6): 699~708