

文章编号: 0253-2239(2004)02-247-4

含纳米金属阵列阳极氧化铝膜的偏振特性*

董艳锋¹ 李清山¹ 吴福全² 张冬青² 王菲菲¹

(¹ 曲阜师范大学物理系, 曲阜 273165
² 曲阜师范大学激光研究所, 曲阜 273165)

摘要: 利用阳极氧化铝的纳米多孔阵列结构特性, 将金属 Cu 电镀到氧化铝的孔中, 得到含有金属纳米阵列的氧化铝膜。实验发现, 这种氧化铝膜确实象金属线栅偏振器一样表现出偏振特性, 是一种新型微偏振器件。它在波长大于 500 nm 时吸收很小, 在波长为 1.5 μm 时有高达 67.1% 的透射率和 25.6 dB 的消光比。该氧化铝膜的偏振特性与阳极氧化和电镀条件有关。随着电流密度的增大, 金属柱增多, 光学损失增大, 透射率降低, 而偏振度增大。但是当电流密度增加到某一数值时, 偏振度降低。通过优化制备条件, 可得到高效率的氧化铝微偏振器。这种微偏振器制作简单, 体积小, 在光电通信领域有着非常广泛的应用前景。

关键词: 薄膜光学; 阳极氧化铝膜; 微偏振器; 电镀; 金属阵列

中图分类号: O484.41 文献标识码: A

Polarization Properties of Anodic Alumina Film with Implanted Nanohole Metallic Arrays

Dong Yanfeng¹ Li Qingshan¹ Wu Fuquan² Zhang Dongqing² Wang Feifei¹

(¹ Department of Physics, Qufu Normal University, Qufu 273165
² Laser Research Institute of Qufu Normal University, Qufu 273165)

(Received 20 June 2002; revised 19 March 2003)

Abstract: Anodic alumina formed by electrochemical oxidation has a fine structure with a nanohole array. Cu is implanted into the pores of anodic alumina by means of electroplating. With such metallic array, the alumina film exhibits polarization properties like a wire grid polarizer. At the wavelength of 1.5 μm , the film embedded manifests higher transmissivity and better extinction ratio. The dependence of the polarization properties on anodization and electroplating conditions is also studied. To a certain extent, the extinction is enhancing with the increase of anodic oxidation voltage. With the electroplating current density growing, the polarization property is also increasing because of the growth of metallic columns, but the trend is stopped when the current density is too high to make the Joule heat exhale as quickly as possible and result in the irregularity of the columns. The simple microprocessing techniques, the low cost and the small bulk make the film embedded Cu extensive prospects in optical telecommunication.

Key words: film optics; anodic alumina film; micropolarizer; electroplating; metallic array

1 引 言

近年来,随着光通信应用领域的不断扩大,有关光纤方面的研究不断深入^[1~3],光电通信的发展迫

切需要一些体积小、重量轻且效率高的微偏振元件,传统的偏振器由于体积大、效率低^[4~6]已远远不能满足这些要求。在对阳极氧化铝膜的研究中,人们发现它具有非常均匀的纳米多孔阵列结构^[7](如图 1 所示),用电镀方法可向孔中填入金属柱,形成金属纳米阵列。考虑到金属铜很好的导电性,我们将其注入到氧化铝的孔中,得到含金属铜纳米阵列氧

* 山东省自然科学基金(Y98A10013)资助课题。

E-mail: thf@qfnu.edu.cn

收稿日期: 2002-06-20; 收到修改稿日期: 2003-03-19

化铝,如图 2 所示。期望这种氧化铝膜象金属线栅偏振器一样,表现出偏振性质^[8]。

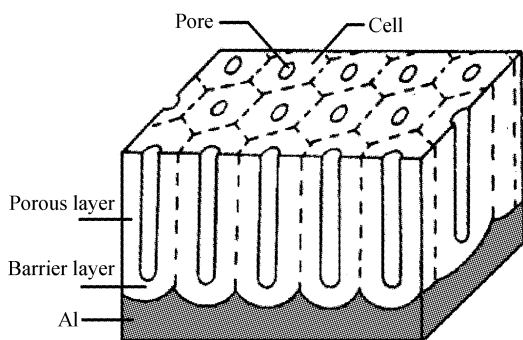


Fig. 1 Schematic drawing of the idealized structure of porous alumina

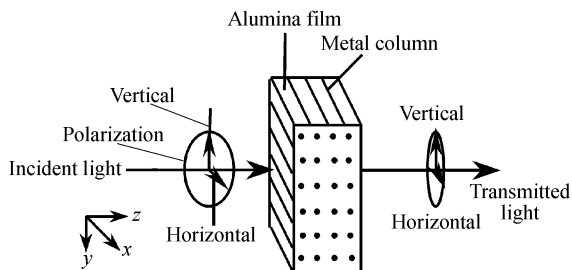


Fig. 2 Micropolarizer made of alumina film with metallic columns

本文用阳极氧化方法制备了阳极氧化铝,并向孔中镀入金属铜,实验表明,含铜纳米阵列氧化铝膜确实像线栅偏振器一样表现出偏振性质,这种氧化铝膜对波长为 $1.5 \mu\text{m}$ 的光有较高的透射率和较大的消光比。

2 含铜阳极氧化铝膜的制备

样品制备工序共需五个步骤:

1) 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,然后用高氯酸:乙醇(体积比为 1:5)的溶液进行电化学抛光,时间为 5 min,电压 18 V,最后进行阳极氧化,电解液采用质量比 20% 的 H_2SO_4 溶液。

2) 扩大孔的直径:阳极氧化后再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^[8]。

3) 电镀:用硫酸铜溶液在孔的底部电镀铜柱。以铜片做正极,电镀液为硫酸铜溶液。铜柱的高度可通过改变电镀时间和电流密度来改变。

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^[9],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($\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$)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,就得到含铜氧化铝膜,可用于测量它的偏振性质了。

3 测量方法

为了减少插入损失,光在样品中通过的路径要尽量短,最好不要超过 $10 \mu\text{m}$ ^[10],这需要复杂的激光切割技术和抛光工艺,为了使测量更加简单方便,让光从氧化铝膜表面斜入射,如图 3 所示。对于斜入射波来说,只有 p 分量含有平行于金属柱的电场分量,因此,p 分量的透射光损失要比 s 分量透射损失大,这样透过样品的光变为部分偏振光。这也是含金属柱的氧化铝膜有偏振性能的原因所在。

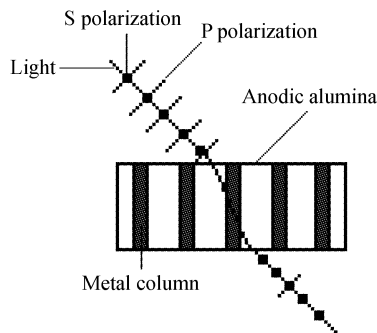


Fig. 3 Schematic diagram of oblique incidence impinges on alumina film with metallic columns

测量时,将一块 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 立方玻璃块(材料为 LaK_2 ,折射率为 $n_G = 1.74$)切成两块,角度为 45° 。用冷杉树脂胶(折射率 n 为 1.53)将氧化铝膜夹在两块玻璃块之间,将入射光通过的玻璃的两个截面及两个楔型面进行抛光处理,如图 4 所示。

激光器出来的光基本为偏振光,准直性也很好,为了减少光路中能量的衰减,我们没有用透镜聚焦,在四分之一波片前也没用起偏器,样品出来的光直接用检偏器检偏,转动检偏器,找到光强的最大值和最小值,根据公式 $\xi = 10 \lg(\text{最大值}/\text{最小值})$ 计算出含铜纳米阵列氧化铝膜的消光比。值得注意的是,为了使入射到样品上的光为圆偏振光,需要让光源出射光的透振方向与四分之一波片的光轴成 45° 夹角。具体的测量光路图如图 5 所示。

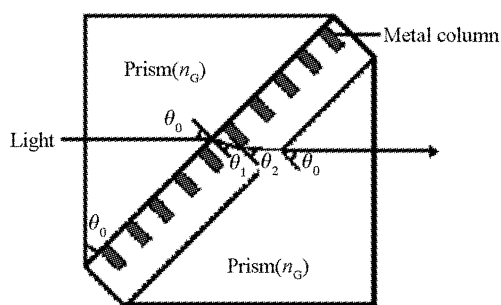


Fig. 4 Schematic diagram of measurement of polarization properties of alumina film

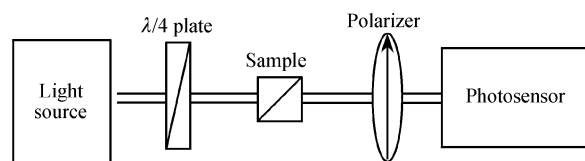


Fig. 5 Optical path used for the evaluation of the optical loss

4 结果与讨论

图 6 为多孔铝膜扫描电镜 (SEM) 像, 可以看出, 孔洞分布有序, 孔径约为 20 nm。

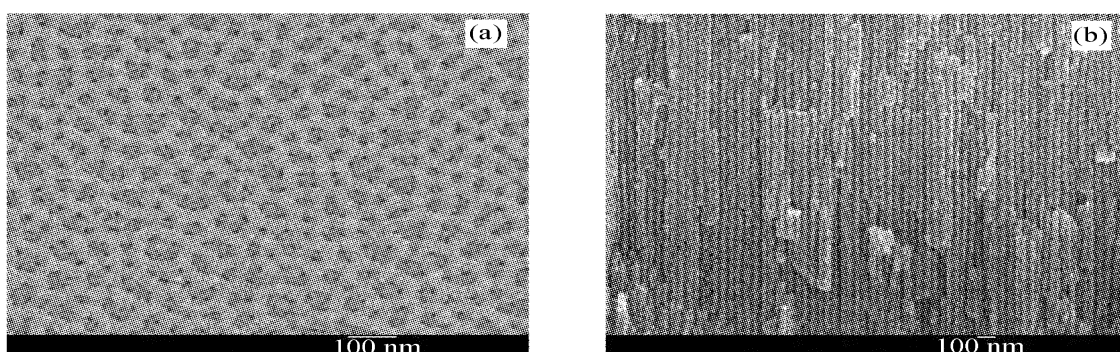


Fig. 6 SEM micrograph of surface view (a) and cross-sectional view (b) of anodic porous alumina

4.1 含金属铜纳米阵列氧化铝膜的吸收光谱

含金属铜纳米阵列氧化铝的吸收光谱示于图 7。由图 7 可以看出, 光吸收谱仅呈现一个吸收边带, 可以用波长大于 500 nm 的光测复合膜的透射率及消光比。

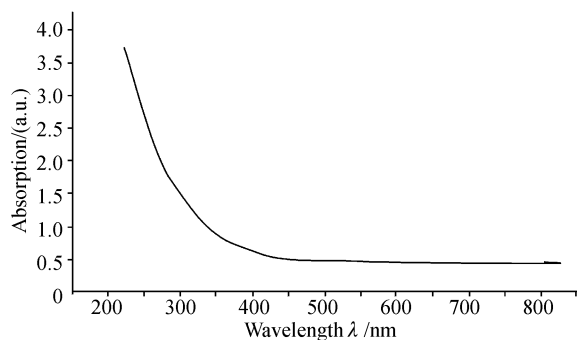


Fig. 7 Absorption spectrum of Cu/Al₂O₃

4.2 含铜纳米阵列氧化铝的偏振特性

实用的偏振器件, 不仅要消光比大, 而且透射率也要好。为了检测样品在不同波长下的性能, 我们首先在温度为 7 °C、浓度为 20% 的 H₂SO₄ 溶液中、氧化电压分别为 16 V 和 18 V、氧化时间为 30 min 的条件下制备了多孔铝样品, 然后分别将其在电流 I=90 mA、温度为 40 °C 的 CuSO₄ 溶液中进行电镀, 制备出了直径为 2 cm 的含铜纳米阵列氧化铝样

品, 最后分别测量了两类样品在不同波长下的透射率和消光比, 分别示于表 1 和表 2。

Table 1 Transmittance of Cu/Al₂O₃ at different wavelength

Transmittance / % Wavelength λ	Sample	
	Anodized at 16 V	Anodized at 18 V
632.8 nm	59.3	40.8
650.0 nm	54.1	35.1
1.5 μm	61.7	63.8

Table 2 The extinction ratio of Cu/Al₂O₃ at different wavelength

Extinction ratio / dB Wavelength λ	Sample	
	Anodized at 16 V	Anodized at 18 V
632.8 nm	20.9	22.8
650.0 nm	21.2	23.1
1.5 μm	22.8	25.6

由表 1、表 2 数据可以看出, 对于所选用的三种波长, 在波长为 1.5 μm 时, 样品不仅透射率最大, 超过 60%, 此时的消光比也最大, 超过 25 dB。后面样品的测量, 我们用波长为 1.5 μm 进行。

另外, 表 2 数据还表明, 仅阳极氧化电压不同的样品, 在相同波长时, 氧化电压为 18 V 的样品比

16 V的样品消光比大。这是因为在一定的范围内,氧化铝的孔径与氧化电压成正比^[7],电压越大,孔径越大,在相同的电镀条件下,电镀进去的金属柱越多,平行于金属柱方向的电场分量吸收的越多,故消光比大。

表3和表4分别给出了在温度为7℃、20%的H₂SO₄溶液中、氧化电压为18 V、氧化时间为30 min的条件下制备出的直径为2 cm的多孔铝样品,在波长为1.5 μm时随电镀电流密度不同的透射率和消光比。

Table 3 Transmittance of Cu/Al₂O₃ with different current density

Current <i>I</i> /mA	80	90	100	110
Transmittance /%	67.1	63.8	42.5	32.1

Table 4 The extinction ratio of Cu/Al₂O₃ with different current density

Current <i>I</i> /mA	80	90	100	110
Extinction ratio /dB	24.8	25.6	23.4	21.5

表3中数据显示,随着电流密度的增大,金属柱增多,光学损失增大^[11,12],透射率减小。电流从80 mA增加到110 mA时,透射率由67.1%下降到32.1%。

由表4可以看出,随着电流密度的增加,消光比先增加,然后再降低。这可能因为:在相同的条件下,电流密度增大,电镀进去的金属柱增多。随着电流密度的增加,加在样品两端的电压不断升高,当电流密度增大到某一数值时,焦耳热会使氧化铝的孔发生变形^[13,14],这样镀进去的金属Cu粒子不再是规则的平行的金属柱,所以消光比降低。

实验中测得的消光比还比较小,造成消光比小的原因可能有两方面的因素:一是金属铝本身的缺陷造成的。缺陷的存在导致多孔氧化铝膜的晶胞不是理想的六角密排结构。多孔结构的不规则造成孔有一定的扭曲,孔轴向不完全相互平行且垂直于膜表面,而且孔隙率也不均匀^[8],这使得镀进去的金属柱不相互平行,存在扭曲现象,密度分布也不均匀。另一方面是测量带来的。在样品膜表面存在菲涅耳反射损失,玻璃块带来散射损失等;测量仪器本身的精度和灵敏度也会给测量带来影响。制备高度有序、排列规则的氧化铝膜,优化电镀条件,使得电镀进去的金属阵列高度有序,密度分布也均匀,可以制备出高效率的偏振器。

结论 利用阳极氧化铝膜独特的结构特性,用电镀

方法向孔中填入金属,形成金属纳米阵列,提出用它作为一种新型微偏振器。实验中发现,含铜纳米阵列氧化铝在波长为1.5 μm时有较高的透射率和较大的消光比,而且它的偏振特性与阳极氧化和电镀条件有关。随着电流密度的增大,金属柱增多,光学损失增大,透射率降低,而偏振度增大。但是当电流密度增加到某一数值时,孔中的焦耳热不能及时散发出去,将导致金属柱的有序度被破坏,所以偏振度降低。含铜氧化铝膜微偏振器制作简单,体积小,效率高,在光电通信领域有着非常广泛的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Pei Li, Jian Shuisheng, Ning Tigang *et al.*. PMD Measurement and compensation of optical fiber grating. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2002, **22**(4):462~464 (in Chinese)
- 2 Liu Songhao, Du Weichong, Tan Huayao *et al.*. Dispersion compensation by chirped optical fiber grating in optical fiber communication system. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2000, **20**(1):24~26 (in Chinese)
- 3 Li Ranshan. The concept and theory of polarization dispersion compensation. *Modern Wiretransmission* (现代有线传输), 1999, (2):22~26 (in Chinese)
- 4 Bird G R, Shurcliff W A. The wire grid as a nearinfrared polarizer. *J. Opt. Soc. Am.*, 1960, **50**:886~891
- 5 Stookey S D, Araujo R J. Selective polarization of light due to absorption by small elongated silver particles in glass. *Appl. Opt.*, 1968, **7**:777~779
- 6 Kawakami S. Light propagation along periodic metaldielectric layers. *Appl. Opt.*, 1983, **22**(16):2426~2428
- 7 O'Sullivan J P, Wood G. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. *Proc. Roy. Soc. Lond. (A)*, 1970, **317**:511~543
- 8 Saito M, Kirihara M, Taniguchi T *et al.*. Micropolarizer made of the anodized alumina film. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(7):607~609
- 9 Kousawa A H. *Modern Electrochemistry* (现代电化学). Wu Jixun, Lu Yanping Transl., Beijing: Chemical Industry Press, 1995. 181~182 (in Chinese)
- 10 Takano K, Saito M, Miyagi M. Cube polarizers by the use of metal particles in anodic alumina films. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(16):3507~3512
- 11 Saito M, Miyagi M. Micropolarizer using anodized alumina with implanted metallic columns; theoretical analysis. *Appl. Opt.*, 1989, **28**(15):3529~3533
- 12 Saito M, Miyagi M. Anisotropic optical loss and birefringence of anodized alumina film. *J. Opt. Soc. Am. (A)*, 1989, **6**(12):1895~1900
- 13 Li Jiazhi. *Chemical Principles of Semiconductor* (半导体化学原理). Beijing: Science Press, 1980. 356~358 (in Chinese)
- 14 Huang L F, Saito M, Miyagi M *et al.*. Graded-index profile of anodic alumina films that is induced by conical proes. *App. Opt.*, 1993, **32**(12):2039~2033