

文章编号: 0253-2239(2009)01-0277-04

铜钴合金纳米有序阵列的光学特性

郑萌萌¹ 吴福全² 刘在国¹ 张立春¹ 李清山¹ 田建祥¹

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

摘要 用电化学法制备了高度有序的多孔阳极氧化铝模板, 选用 CoSO_4 和 CuSO_4 的混合溶液为电解液, 用交流电沉积法在多孔阳极氧化铝的柱形微孔内制备铜钴合金纳米线有序阵列。分别用扫描电镜 (SEM), X 射线衍射仪 (XRD) 对多孔氧化铝模板和纳米线阵列的微观形貌和结构进行分析。结果显示, 制备的合金纳米线表面光滑、均匀, 纳米线中的晶粒在长过程中有 (111) 晶面的择优取向。用 UV3101 分光光度计测试了铜钴合金多孔铝复合结构的透射光谱及偏振光谱表明, 合金纳米复合结构在可见及近红外波段具有良好的透射比和消光比; 铜钴合金纳米复合结构的确能够改善单一金属的特性, 比如在近红外光区, 其消光比 (30 dB) 优于铜纳米复合结构 (17 dB)。

关键词 薄膜光学; 多孔阳极氧化铝; 电化学沉积; 纳米线阵列; 透射比; 消光比

中图分类号 O646; O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092901.0277

Optical Properties of Cu-Co Alloy Nanowire Arrays in Porous Alumina Template

Zheng Mengmeng¹ Wu Fuquan² Liu Zaiguo¹ Zhang Lichun¹

Li Qingshan¹ Tian Jianxiang¹

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

Abstract Highly ordered porous anodic aluminum oxide (PAA) membranes were prepared by electrochemical method. By alternating current electrodeposition, Cu-Co alloy nanowire arrays were fabricated in the micro column-shaped holes of porous alumina template in a mixed electrolyte of CuSO_4 and CoSO_4 . The morphology and microstructures of PAA and nanowire arrays were characterized by XRD and SEM. The results show that the surface of Cu-Co nanowire arrays is uniform and regular with a preferred crystal face (111) during growing. And the transmission and polarization spectrum indicate that the sample has good transmittance and extinction ratio. Cu-Co alloy can change some characteristics of the simple metal, and for example, CuCo/PAA has better extinction ratio (30 dB) in near infrared waveband than Cu/ Al_2O_3 (17 dB).

Key words film optics; porous anodic alumina; electrochemical deposition; nanowire array; transmittance; extinction ratio

1 引 言

铝在适当的酸性电解液中进行阳极氧化, 可以得到具有特殊结构的多孔型阳极氧化铝膜。以其为模板可以制备的纳米材料主要有纳米线、纳米管及纳米微粒, 这在光、电、磁等方面具有广泛的发展前景^[1~3]。以氧化铝为模板具有以下优点: 1) 孔径均一, 排列有序, 孔密度高, 孔与孔之间独立, 能制备出高质量有序的一维纳米孔阵列; 2) 纳米孔阵列的

尺寸可灵活控制。通过选择适当的阳极氧化参数, 可以调节多孔氧化铝薄膜的孔径和膜厚, 制备出不同尺寸的纳米线阵列; 3) 制备工艺简单, 对环境和设备条件要求不高, 可大大减少环境污染, 降低成本。同时阳极氧化铝薄膜具有较好的热稳定性和化学稳定性, 在纳米结构材料的制备过程中有广泛的应用。在多孔氧化铝膜的柱形孔中注入金属, 可以制备出类似于金属线栅结构的偏振器^[4,5], 在近红

收稿日期: 2008-05-08; 收到修改稿日期: 2008-07-10

基金项目: 山东省自然科学基金(Y2006A06)资助课题。

作者简介: 郑萌萌(1979—), 女, 讲师, 硕士研究生, 主要从事偏光技术及光谱分析方面的工作。E-mail: qfzhmm@163.com

导师简介: 吴福全(1952—), 男, 教授, 主要从事偏光检测与器件以及薄膜光学等方面的研究。

E-mail: fqwu@mail.qfnu.edu.cn

外波段可获得较好的透射率和消光比,并具有体积小、重量轻、具有较好的化学稳定性等优点,在光电集成领域有着广泛的应用前景^[6-9]。

随着科学技术的发展,单一金属的性能已经满足不了各种新的要求,通过电镀合金的方法^[10-15]来改善镀层的性能,这对于解决耐蚀性、耐磨性、导磁性、导电性、抗高温性等问题有很大作用。例如 Sn-Pb 合金有着比单金属 Sn 和 Pb 更低的熔点,Fe-Co 合金是磁性相当强铁磁材料,Cu-Ni 合金、Bi-Te 合金等都是优良的热电材料,很多 II-VI 族和 III-V 族元素组成的合金都是优良的半导体材料。此外,还可以用某些适宜的合金镀层代替单金属镀层,减少稀有金属的消耗量。两种或两种以上金属离子在阴极上共同沉积形成细致均匀镀层的过程称为合金电镀。结合电化沉积的方法,在氧化铝膜板中制备化合物的研究已经有很多,在前人工作的基础上制作了 Co,Cu/PAA 复合结构,采用 UV3101 分光光度计测量含铜氧化铝膜在可见光区和近红外光区的透射光谱和偏振光谱,并与单一金属阳极氧化铝复合结构的特性进行比较,为制作实用的偏振器件提供相关的实验和理论依据。

2 样品制备

2.1 阳极氧化铝膜(PAA)的制备

取纯度为 99.99% 的铝片,先对其进行脱脂和电化学抛光;然后置于质量分数为 15% 的 H_2SO_4 溶液电解液中进行阳极氧化。高纯铝(99.99%)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一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,条件与第一次氧化相同,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 DH1722-4 型直流稳压电源提供,实验方法是二次氧化法。

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。

2.2 铜钴合金纳米线的制备

为了更容易的电镀金属柱,需要对所制备的阳极氧化铝膜进行扩孔处理。其方法是,氧化完成后,将电压撤掉,使样品在电解液中再浸泡一段时间即

可。然后把氧化铝膜用去离子水反复冲洗,放入混合电解液,电解液组成为 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (120 g/L), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (40g/L) $C_2H_2O_4$ (30 g/L), H_2SO_4 (5 ml/L) 的混合溶液,pH 值 2.0~2.5。交流电源工作电压为 20 V,工作频率为 200 Hz,电镀时间 30 min。反应结束后,把样品放入去离子水中煮沸 20 min,在膜表面会形成一层水封膜;再将样品置于液溴和甲醇的混合液中浸泡,除掉铝基底,最后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,得到了含钴铜合金的阳极氧化铝膜。

3 样品结构及成份分析

3.1 样品的 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(SEM)观察的阳极氧化铝模板 SEM 照片如图 1 所示。由图 1(a)可以看出,阳极氧化铝膜的孔洞分布均匀,孔径约为 25 nm,孔心距约为 45 nm;由图 1(b)可以看出,孔轴与其表面垂直,孔与孔之间相互平行,孔通道之间无交叉现象,具有良好的线栅结构,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线或纳米管阵列。

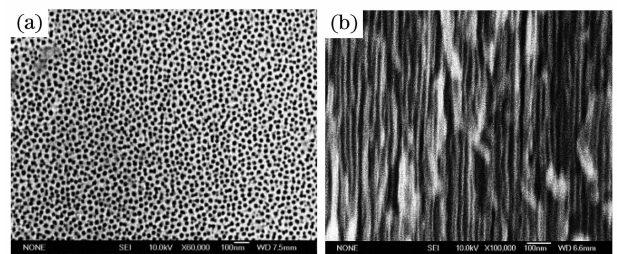


图 1 PAA 的 SEM 表面(a),截面(b)图像

Fig. 1 SEM images of surface (a) and cross section of PAA

3.2 样品的 XRD 检测

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样品的 X 射线衍射图谱(XRD)如图 2 所示。可以看出 2θ 在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 间存在明显的波包,这是非晶态 Al_2O_3 的特征谱线, 2θ 在 44.66° 时存在 Co(111)晶面的衍射峰。 2θ 为 43.13° 时明显存在一个衍射峰位,经与 JCPDS 卡比较确认该峰为 Cu(111)晶面的衍射峰。这说明阳极氧化铝膜中的确有铜和钴生成,且所形成的纳米线具有一定的结晶取向。 2θ 为 65.22° 时对应 Al(220)晶面衍射峰。这是由于阳极氧化铝膜很薄、易碎,没有将膜从铝基底上取下,而是将膜和铝基底一块进行 X 射线测试,所以在样品的 X 射线图谱中出现了 Al 的晶面衍射。

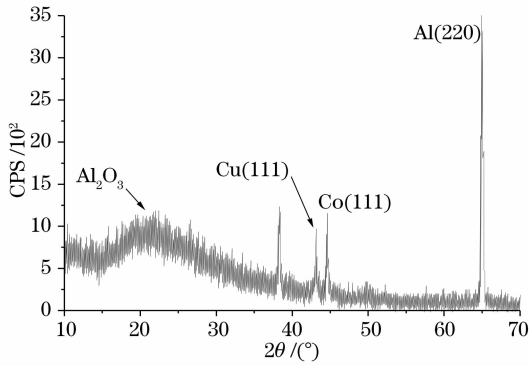


图2 钴铜阳极氧化铝膜的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD spectrum of Co, Cu/PAA

4 样品的光学特性分析

4.1 测试样品的制备与测试

样品的透射光谱和偏振光谱测试是在岛津 UV-3101PC 型分光光度计上进行的。选择的测试范围为 400~2500 nm。为防止所制备的合金纳米复合结构破碎,利用溴代萘(折射率为 $n=1.65$)作为胶合剂将样品固定在两块直角玻璃棱镜之间,其结构角为 45° ,测试样品如图 3 所示。玻璃棱镜入射光通过的两个端面以及两个斜面都进行了严格的光学抛光。棱镜是由 LaK₂ 玻璃制作的,其折射率为 $n_G=1.67$ 。在数值上与阳极氧化铝膜的折射率 $n_1=1.6$ 相近,这样可以尽量减少玻璃和氧化铝膜界面之间的光学损耗。

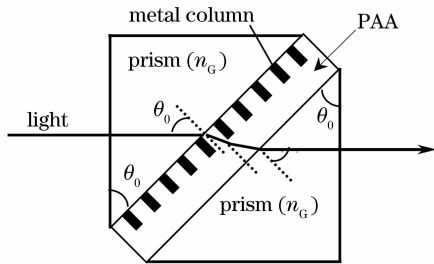


图3 含金属阳极氧化铝膜微偏振器的结构示意图
Fig. 3 Schematic diagram of polarization measurement of the PAA

在测试样品的偏振光谱时,在分光光度计的双光路中均加入了同一类型的起偏镜,且使其透振方向一致,如图 4 所示。采用双光路同向起偏的方法可很好的消除分光光度计中探测器的偏振效应对测试结果的影响。通过以入射光方向为轴将测试样品旋转 90° 的方法,就可分别得到的 p 分量和 s 分量透射光谱曲线。将 p 分量和 s 分量透射光谱的扫描结果代入消光比计算公式

$$\xi = 10 \times \lg(T_s/T_p), \quad (1)$$

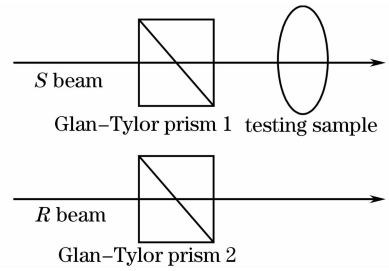


图4 双光路测试示意图

Fig. 4 Testing system double of beam path

由此可得到含铜阳极氧化铝膜的消光比,上式中 T_s 和 T_p 别表示 s 分量和 p 分量的透射比。

4.2 光学特性分析对比

为比较合金与单一金属复合结构的光学特性,给出了 Cu/PAA, Co/PAA 和 Cu, Co/PAA 复合结构的透射光谱曲线和偏振光谱曲线分别如图 5 所示。

由样品的透射光谱曲线图 5(a)可以看出,1) 三种样品中, Cu/PAA 的透射比最高, Co/PAA 次之, Cu, Co/PAA 的透射比最小,且 Cu, Co/PAA 复合结构在可见光区几乎不透光,但在近红外光区,透射比随波长的增加而增大,这说明 Cu, Co/PAA 只适用于近红外光区。

2) 在可见和近红外光区,三种样品的透射比均随波长的增加而增大,到 2000 nm 时,透射比有接近的趋势;且在长波长波段样品的透射曲线出现了干涉振荡现象^[15]。

对于实验过程中透射比曲线出现的干涉振荡现象,认为应由光入射到吸收物质的爱里方程解释,即

$$T = \frac{(1-r)^2}{[\exp(\alpha d/2) - \exp(-\alpha d/2)r] + 4r \sin^2(\delta/2)}, \quad (2)$$

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

由(2)式可以看出,由于 n_c, k_c, α 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 5(a)中的实验曲线相吻合。

由样品的消光比曲线图 5(b)可以看出:

1) Co/PAA 的偏振特性最好,在近红外光区达到了 35 dB, Cu, Co/PAA 的偏振特性次之,但也达到了 30 dB,而 Cu/PAA 的偏振特性最差,只有 17 dB 左右;

2) 在可见光区,三种样品的消光比都不高,且起伏性较大;而在近红外光区,三者的消光比都有所增

加,且在 1000~2500 nm 之间消光比起伏不大,这说明三者均适用于制作在近红外光区使用的偏振器。

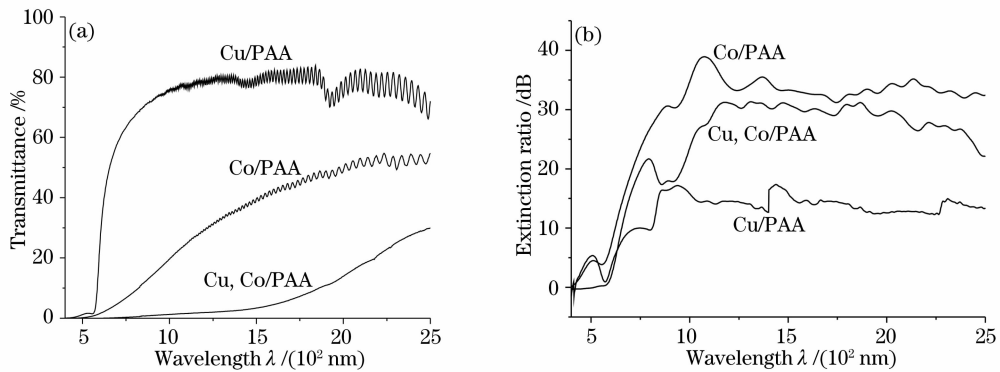


图 5 合金及金属的透射(a),偏振(b)光谱曲线

Fig. 5 Transmission (a), polarization (b) spectra of different samples

5 结 论

用阳极氧化的方法制备规则有序的多孔铝薄膜,采用交流电沉积的方法,改变镀液的成分和控制电镀电压,制备了含铜钴合金的阳极氧化铝膜复合结构。采用 JSM-6700 型扫描电镜和 BDX3200 型 X 射线多晶衍射仪检测了其 SEM 图像和 XRD 图谱,用岛津 UV-3101PC 型分光光度计测量了样品的透射光谱和偏振光谱。

SEM 图像和 XRD 图谱显示,的确能在阳极氧化铝膜板中生成合金,且具备一定的结晶取向;

通过对合金及单一金属的透射光谱和消光图谱的分析,发现所制备的合金的确能改善单一金属的某种特性,比如,Cu,Co/PAA 在近红外光区的透射比要远小于 Cu/PAA,但是其消光比要远大于 Cu/PAA 的消光比,这为开发新材料做了有益探索。

另外由于样品制备过程中会受到各种因素的影响,比如氧化电压、电解质配比浓度等等,因此必须进一步优化制备条件,提高样品的透射比和消光比,改善样品的光学特性,这也提供了新的研究课题。

参 考 文 献

- G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider *et al.*. Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(5): 3243~3247
- L. Menon, S. Patibandla, K. Bhargava Ram *et al.*. Ignition studies of Al/FeO energetic nanocomposites [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(23): 4735~4737
- Po-Lin Chen, Cheng-Tzu Kuo, Tzeng-Guang Tsai *et al.*. Self-organized titanium oxide nanodot arrays by electrochemical [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(17): 2796~2798
- Kuniyoshi Takano, Mitsunori Saito, Mitsunobu Miyagi. Cube polarizers by the use of metal particles in anodic alumina films [J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(16): 3507~3512

- Pang Y T, Meng G W, Zhang Y. Copper nanowire arrays for infrared polarizer [J]. *Appl. Phys. A*, 2003, **76**(4): 533~536
- Arun Anand, Vani K. Chhaniwal, C. S. Narayanmurthy. Hairiness measurement of textile yarns using crossed polarizers [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2005, **76**(7): 076104-1~076104-3
- Kazutaka Baba, Kazuo Shiraishi, Kazuya Obi *et al.*. Optical properties of very thin metal films for laminated polarizers [J]. *Appl. Opt.*, 1988, **27**(12): 2554~2560
- Guo Junpeng, David Brady. Fabrication of thin-film micropolarizer arrays for viseral imaging polarimetry [J]. *Appl. Opt.*, 2000, **39**(10): 1486~1492
- Chen Benyong, Mu Ruizhen, Zhou Yanjiang *et al.*. Nonlinear error analysis of laser synthetic-wavelength nonameasurement interferometer [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(2): 240~244
- 陈本永,穆瑞珍,周砚江等. 激光合成波长纳米测量干涉仪的非线性误差分析 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(2): 240~244
- Qing Donghuan, Peng Yong, Wang Chengwei. Preparation and magnetic research of Co-Ni alloy nanowires array [J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, **50**(1): 144~148
- 覃东欢,彭勇,王成伟. Co, Ni 合金纳米线有序阵列的制备与磁性研究 [J]. *物理学报*, 2001, **50**(1): 144~148
- Guo Yun, Qing Donghuan, Li Hulin. Preparation and magnetic property of Fe_{0.3}Co_{0.7} nanowire arrays [J]. *J. Lanzhou University (Natural Sciences)*, 2005, **41**(4): 56~59
- 郭云,覃东欢,力虎林. Fe_{0.3}Co_{0.7} 纳米有序阵列的制备及磁性特性 [J]. *兰州大学学报*, 2005, **41**(4): 56~59
- Wang Chengwei, LuGuocai, Li Yan *et al.*. Optical properties of Cu/AAO nano-array composite structure [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(4): 581~584
- 王成伟,吕国才,李燕等. Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构的光学特性研究 [J]. *光学学报*, 2006, **26**(4): 581~584
- Zhang Weiguo, Li Weixiang, Zhang Lu *et al.*. Electrodeposition of ordered arrays of multilayered Cu/Ni nanowires by dual bath technique [J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2006, **22**(8): 977~980
- 张卫国,李伟祥,张璐等. 双槽法电沉积 Cu/Ni 多层纳米线有序阵列 [J]. *物理化学学报*, 2006, **22**(8): 977~980
- Li Yan, Sun Xiaowei, Wang Jian *et al.*. Comparison between theoptical properties of Ni/AAO and Co/AAO nano-array composite [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(1): 77~82
- 李燕,孙小伟,王建等. Ni, Co/AAO 纳米有序阵列复合结构光吸收特性的比较研究 [J]. *光学学报*, 2005, **25**(1): 77~82
- Wang Jiaxian, Guo Hengqun, Li Liwei *et al.*. Passive mode-locking in Nd: YAG laser using nanocrystalline silicon embedded in SiN_x film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(11): 1498~1511
- 王加贤,郭亨群,李立卫等. 纳米 Si 镶嵌 SiN_x 薄膜实现 Nd: YAG 激光器被动锁模 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(11): 1498~1511