

多孔氧化铝膜的制备及其光学性质

李 莎¹, 叶永红¹, 王志兵¹, 石彦茂², 蔡称心²

(1. 南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏省光电技术重点实验室, 江苏 南京 210097)

(2. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 提出了一种制备具有周期结构金属薄膜的新方法——阳极氧化法制备多孔氧化铝膜. 以草酸为电解液, 制备出了几种表面孔径不同的多孔氧化铝膜, 并在其表面镀银制得样品. 用场发射扫描电镜观察多孔氧化铝膜的表面形貌, 并采用光谱仪测定了样品的透射光谱. 研究发现, 由于表面等离子激元波 (surface plasmon polaritons, SPPs) 的作用, 在可见光波段观察到了透过率异常增强现象.

[关键词] 周期结构金属薄膜, 多孔氧化铝膜, 表面等离子激元波, 透过率增强

[中图分类号] O614.3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2007)04-0050-03

The Fabrication and Optical Property of Porous Alumina

Li Sha¹, Ye Yonghong¹, Wang Zhibing¹, Shi Yanmao², Cai Chenxin²

(1. School of Physical Science and Technology, Nanjing Normal University, Jiangsu Key Lab on Opto-Electronic Technology, Nanjing 210097, China)

(2. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: Anodic alumina membranes as a new method of fabricating periodically perforated metal films is reported. Porous alumina substrates were prepared in oxalic acid electrolyte with different interpore distance, and silver films were deposited on these substrates as the samples. Field emission scanning electron microscope (FESEM) was used to observe the surface morphology, and optical spectroscopy was used to measure the transmission spectrum of samples. Due to the involvement of surface plasmon polaritons, the enhanced transmission in the visible regions was observed.

Key words: periodically perforated metal film, porous alumina, surface plasmon polaritons, enhanced transmission

0 引言

周期结构金属薄膜具有透过率异常增强的现象^[1-4]. 在某些情况下, 这种薄膜的峰值透过率可达百分之几甚至几十, 高于根据传统小孔理论计算的预测值数个量级. 人们普遍认为这是金属薄膜表面激发出的表面等离子激元波 (surface plasmon polaritons, SPPs) 引起了透过率异常增强的缘故. 由于这种周期结构金属薄膜在卫星通讯、高密度磁光数据存储、生物探测和集成光路的微型化等方面有着广泛的应用前景, 近年来愈来愈引起人们的重视. 如果器件透过率增强响应在可见光区域, 则该周期结构薄膜的结构周期为几百纳米. 人们通常用离子束刻蚀技术来制备这类周期结构薄膜, 这种制备方法成本高, 工序较复杂, 而且制备的样品有效面积非常有限. 我们提出了一种制备具有周期结构薄膜的新方法, 即阳极氧化法制备多孔氧化铝膜. 多孔氧化铝薄膜是一种自组装的纳米结构材料^[5], 具有较高的周期性, 制备的工艺非常简单, 成本低, 可控性也非常好, 并且我们在制备的样品中观察到了透过率异常增强现象.

1 实验

样品的制备分为两步: 第一步, 氧化铝模板的制备. 我们采用纯度为 99.999% 的铝片 (北京有色金属

收稿日期: 2007-06-05. 修回日期: 2007-09-19.

基金项目: 国家自然科学基金 (90401024) 资助项目.

作者简介: 李 莎 (1982—), 女, 硕士研究生, 主要从事光电功能材料的学习与研究. E-mail: sha_lee@163.com

通讯联系人: 叶永红 (1968—), 教授, 主要从事光电功能材料的教学与研究. E-mail: yeyonghong@njnu.edu.cn

研究院),长 6 cm,宽 3 cm,厚度为 0.5 mm. 铝片经高温退火、丙酮清洗后再被放入浓度为 3 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 5 min,去除其表面的氧化膜. 用蒸馏水反复冲洗铝片后,立即将其放入高氯酸和无水乙醇混合液中以 7 V 电压抛光 4 min,使铝片表面达到类似镜面的效果. 我们选择 0.4 mol/L 的草酸作为电解液,把铝片作为阳极,碳棒作阴极,分别在 26 V、30 V、37 V 电压下进行第一次阳极氧化,氧化时间为 4~6 h. 第一步氧化将在铝片表面溶解出最初的、随机分布的孔. 第一次氧化完成后,我们取出铝片,用蒸馏水反复冲洗,再放入磷酸和铬酸的混合液中溶解 2~4 h,目的是去除第一步氧化所形成的氧化膜. 第二次氧化与第一次氧化的条件完全相同,氧化时间增加到 12~20 h. 第二次氧化将生成规则的多孔氧化铝膜. 当氧化结束后,用阶梯式的降压法将多孔氧化铝膜剥离下来. 这种方法可以有效减小阻挡层的厚度,当电压降至 0 V 时,开始加反向电压至 -18 V,随着反应电流的逐步增加可将反向电压逐渐降至 -10 V,维持 15~20 min 后我们将铝片取出再用蒸馏水冲洗后即可将膜剥离下来. 第二步:镀银. 将剥离下来的部分薄膜用热蒸发的方法在其表面镀银,这样我们就能得到具有周期结构的金属薄膜. 三个样品表面银膜的厚度均为 50 nm. 我们将三种不同电压条件 (26 V、30 V、37 V) 下制备的样品分别称作样品 A、B、C. 我们用 Leo1550 场发射扫描电镜来观察样品表面的形貌,用 UV3600 光谱仪来测试其透射特性.

2 结果与讨论

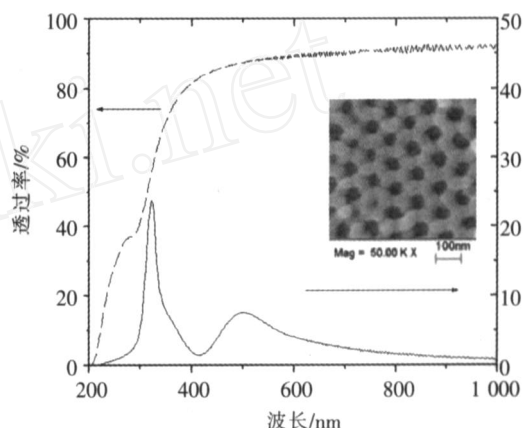
图 1 中实线是对应样品 B 的透射率曲线. 我们发现在波长为 500 nm 处有一个增强透射峰,透射率为 8% 左右,而相同厚度连续银膜在 500 nm 波长处的透射率几乎为零,表明我们的样品在可见光波段具有透射率增强现象. 除此之外,波长在 320 nm 处的透射峰对应于银的体材的等离子体共振 (plasma resonance). 图 1 中虚线是没有镀银的样品 B 模板的透射率曲线. 该图表明,多孔氧化铝膜本身在可见光波段有很好的透射特性. 在波长 200 nm 以下时,几乎没有透射率;在波长 200 nm 处透射率开始增加至 38%;而当波长为 300 nm 时,透射率又急剧增加至 80% 以上,然后进入相对稳定的范围. 透射率随波长的红移呈增加趋势.

图 1 右边的图是样品 B 模板的表面形貌,可以清楚的看到,氧化铝膜表面小孔的分布具有较高的周期性,且呈六边形蜂窝状排列. A、B、C 三种样品的孔间距分别为 80 nm、100 nm、120 nm,即氧化铝膜表面孔径随氧化电压的增大而增大. 我们采用的二次氧化法是 Masuda H^[6] 首先提出来的,在阳极氧化的开始阶段,孔洞位置的分布是随机的,有序化程度也不高,随着氧化时间的增长,其有序程度逐渐增加,如果利用除膜溶液洗掉这层氧化膜,就会在铝基体表面留下有序排列的凹痕. 若在此基础上进行第二次阳极氧化,孔洞就会在凹痕的基础上继续拓深,形成有序性更高且分布均匀的多孔结构.

图 2 是样品 A、B、C 的透射率曲线. 可以看到,三种不同电压下制备的样品的透射带的中心位置都不相同. 我们发现随着电压由低到高的变化,样品 A、B、C 透射带的中心位置分别为 480 nm、500 nm、520 nm,说明了这种增强透射峰是受样品表面孔间距大小影响的. 三种样品的银的本征等离子体共振峰的波长位置均为 320 nm. 三种样品的透射率分别为 25%、23% 和 18%. 这是由于制备电压越高,薄膜就越厚,导致样品的透射率降低.

Ebbesen 等人在研究周期性金属微结构时发现,当平行光照射具有亚波长微孔阵列结构的金属薄膜时,在特定波长位置存在异常的增强透射峰^[1]. 而对于这种现象的研究表明, SPPs 在其中起到了相当重要的作用^[7,8]. 在平滑表面传播的 SPPs 的色散关系表达式可以写成^[7]:

$$k_{sp}^2 = \left(\frac{m}{c} \right)^2 \frac{m-d}{m+d}, \quad (1)$$



虚线是氧化铝薄膜本身的透射率曲线,
实线是样品 B 的透射率曲线

图 1 氧化铝薄膜表面形貌及透射率曲线

Fig.1 The transmission spectrum of sample B (solid curve) and the porous alumina substrate (dotted curve).
The inset is the SEM image of the sample

其中 ϵ_m 、 ϵ_d 分别是界面处金属和介质材料的介电常数, θ 为入射光角频率. 对于具有周期性结构的金属薄膜, 激发 SPPs 与入射光耦合的条件是:

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} n_e (\sin \theta) u_{xy} = \pm G_{mn}, \tag{2}$$

式中 θ 是入射角, u_{xy} 是入射光方向的单位矢量, n_e 为金属表面介质层的介电常数, 对于 p 偏振光而言, $u_p = 1$; 对于 s 偏振光, $u_p = 0$, G_{mn} 是金属表面的倒格矢, m 和 n 是两个整数. 由于是平行光正入射, $\theta = 0$, 故根据 (1)、(2) 式我们得到:

$$k_{spp} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}. \tag{3}$$

样品表面结构是六边形结构, $|G_{mn}| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{m^2 + n^2 + mn}$, 其中 a 为样品表面的孔间距, 对于样品

B, $a = 100 \text{ nm}$. 又 $\epsilon_m = -8.2344 + 0.287i$, $\epsilon_d = 1$ 或 1.54^2 , 将各参数代入 (3) 式计算得 $k_{spp} = 92.4 \text{ nm}^{-1}$ 或 158.0 nm^{-1} .

可以看到, 峰值位置的理论计算值与实验得到的结果并不吻合. 我们认为这主要有三个原因, 一是因为任何器件都有其本身固有的饱和效应, 当我们将器件的尺寸做小时, 它的透过率并不会无限制的随之发生改变; 二是, 这种具有周期性起伏弯曲面的金属薄膜体系与以往的平面型金属薄膜相比, 其几何特征更加复杂, 所以与一定角度入射的入射光的耦合模式也更加复杂; 第三, 这也可能是由金属微孔的几何形状对增强透射效应的影响所引起的^[9-11]. 对于透射峰位置的标定, 我们希望通过建立一定的理论模型并结合相关的计算方法在今后的工作中得到解决.

3 结论

综上所述, 我们的研究表明, 多孔氧化铝膜本身在可见光波段具有很高的透过率, 在其表面镀金属材料后又显现出独特的增强透射效应, 并且制备的工艺非常简单, 成本低, 可控性也非常好, 为制备具有周期结构的金属薄膜提供了一种新方法.

[参考文献]

[1] Ebbesen TW, Lezec H J, Ghaemi H F, et al. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays[J]. Nature, 1998, 391: 667 - 669.

[2] Ye Y H, Zhang J Y. Middle-infrared transmission enhancement through periodically perforated metal films[J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(16): 2 977-2 979.

[3] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen TW. Surface plasmon subwavelength opt [J]. Nature, 2003, 424: 824-830.

[4] Ye Y H, Zhang J Y. Enhanced light transmission through cascaded metal films perforated with periodic hole arrays[J]. Opt Lett, 2005, 30(12): 1 521-1 523.

[5] Keller F, Hunter M S, Robinson D L. Structural features of oxide coatings on aluminium[J]. J Electrochem Soc, 1953, 100(9): 411-416.

[6] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina[J]. Science, 1995, 268(9): 1 466-1 468.

[7] Raether H. Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings[M]. Berlin: Springer, 1988.

[8] Kretschmann E, Raether Radiative H. Decay of non-radiative surface plasmons excited by light[J]. Z Naturforsch, 1968, 23A: 2 135-2 136.

[9] van der Molen K L, Segerink F B, van Hulst N F, et al. Influence of hole size on the extraordinary transmission through sub-wavelength hole arrays[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(19): 4 316-4 318.

[10] Fan W, Zhang S, Minhas B K, et al. Enhanced infrared transmission through subwavelength coaxial metallic arrays[J]. Phys Rev Lett, 2005, 94, 033902-1-033902-4.

[11] Matteo J A, Fromm D P, Yue Y, et al. Spectral analysis of strongly enhanced visible light transmission through single C-shaped nanoapertures[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(4): 648-650.

[责任编辑: 顾晓天]

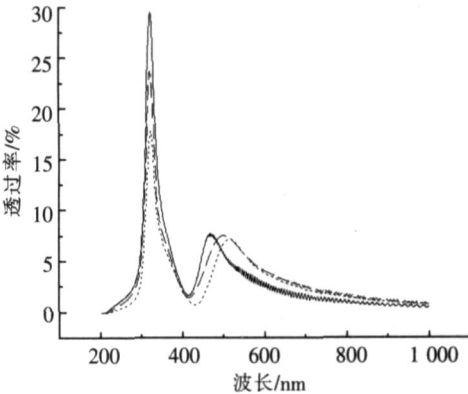


图 2 样品的透过率曲线
Fig.2 The transmission spectrum of the samples