

文章编号: 1006-3471(2007)01-0086-05

# Cu/PAA 复合膜的偏振特性

张立春<sup>1\*</sup>, 李清山<sup>1,2</sup>, 郑萌萌<sup>1,3</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, 山东 烟台 264025;

3. 曲阜师范大学激光研究所, 山东 曲阜 273165)

**摘要:** 应用扩孔和增大阳极氧化电压的方法制备了不同孔径的多孔铝模板, 并以交流电沉积法在该模板沉积铜纳米线. 测量了铜/多孔铝复合膜的透射光谱和偏振光谱. 实验表明, 扩孔和增加阳极氧化电压都使样品的透射率下降, 但扩孔不能提高它的偏振性能, 提高模板氧化电压则可以提高样品的消光比, 且消光比随纳米线直径的增加而增加.

**关键词:** 多孔铝(PAA); 微偏振器; 扩孔; 消光比

**中图分类号:** O 646; O 436

**文献标识码:** A

偏振器件是光电工程必不可少的元件, 在光隔离器、光调制器、光电转换开关等元器件中有着广泛的应用. 随着光电产业的飞速发展, 传统的各种偏振器件(如尼科尔棱镜、格兰—汤普森棱镜、二向色型偏振片以及金属线栅偏振器)由于体积大、效率低、造价高等缺点, 大大限制了它在光电集成领域中的应用. 现今, 偏振器件的微型化和高性价比已成为研究开发的必然趋势.

目前, 微偏振器件的制备工艺多采用物理溅射、分子束外延或者电子束刻蚀等, 但这些技术设备昂贵、操作复杂、工艺条件要求高, 不适合批量生产<sup>[1-2]</sup>. 1989年, M. Saito等利用多孔铝模板制备了镍纳米线有序阵列, 发现这种复合结构材料在近红外光区具有较好的偏振性能, 从而为微偏振器件的研究开辟了一条新途径<sup>[3]</sup>. 电化学方法制备纳米材料是近年来人们研究的热点<sup>[4]</sup>, 可利用自组织生长多孔阳极氧化铝模板来制备具有良好线栅结构的金属纳米线阵列. 这些金属纳米线分布均匀、相互平行、直径随模板孔径可调, 在近红外光区表现出较高的透射率和消光比<sup>[5-6]</sup>. 由这种含金属多孔铝膜构成的微偏振器件体积小、制作简单、具有较高的性价比, 在光电通信领域有着较好的应用前

景.

本文应用扩孔和改变阳极氧化电压的方法制备了不同孔径的多孔铝模板, 并借助交流电沉积法在多孔铝模板中沉积铜纳米线有序阵列. 测量了不同模板样品在近红外光区的透射光谱和偏振性能, 分析了这种复合结构材料的消光比随模板孔径增加而增大的原因.

## 1 实验

### 1.1 多孔铝(PAA)模板的制备

高纯铝箔(99.99%, 20 mm × 20 mm × 0.17 mm)经丙酮、乙醇超声清洗后, 室温下置于高氯酸-乙醇混合溶液(V/V = 1:4)抛光(抛光电压为18 V, 时间15 min). 然后, 在15%(by mass)稀硫酸溶液中阳极氧化(阳极电压由直流稳压源提供, 输出电压10~24 V, 时间20 min). 氧化完毕后, 用6%(by mass)磷酸和1.8%(by mass)铬酸的混合溶液除掉第一步氧化产生的无序氧化铝层(温度为60℃, 时间30 min). 之后, 经去离子水反复淋洗, 再次阳极氧化, 氧化条件同上, 氧化时间2 h.

### 1.2 模板孔径的改变

扩孔是在二次阳极氧化结束后, 关闭电源, 将

硫酸溶液更换为 6% (by mass) 磷酸溶液, 浸泡时间分别是 10 min、20 min. 模板孔径与阳极氧化电压成正比关系, 改变阳极氧化电压, 可以得到不同孔径的多孔铝模板. 本实验氧化电压分别选择 16 V、18 V、20 V.

### 1.3 Cu/PAA 纳米有序阵列的制备

使用自制电解槽于室温下进行交流电沉积, 电解液为  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (120 g/L)、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (30 g/L)、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5 mL/L) 的混合溶液, pH 值 2.0 ~ 2.5. 辅助电极为高纯铂片, 交流电源由 XFD-7 型低频信号发生器提供, 工作电压为 5 V, 工作频率为 200 Hz, 电镀时间 2 h.

### 1.4 样品处理

电镀结束后, 把样品放在沸水中煮 20 min, 以使模板孔口封闭, 电沉积的铜纳米线不致暴露在空气中被氧化. 将样品置于液溴和甲醇混合液 (体积比 1: 2) 中浸泡 10 h, 除去未氧化的铝基底, 取出后洗净、吹干, 即得含铜纳米线的多孔铝膜.

## 2 样品的测试方法与偏振原理

用 JSM-6700 型扫描电镜观察多孔铝模板和铜纳米线的表面形貌, 样品的透射光谱及偏振光谱用岛津 UV-3101PC 型分光光度计测量.

先测量样品的透射光谱, 再测量样品的偏振性能. 偏振特性测量装置如图 1 所示. 以溴代萘 (折射率为 1.65) 作胶合剂将样品粘在两块玻璃棱镜之间, 该棱镜是由一块 10 mm × 10 mm × 10 mm 的立方  $\text{LaK}_2$  玻璃 (折射率为 1.67) 对角切割而成, 入射光通过的两个截面及两个斜面都严格抛光. 选择溴代萘与  $\text{LaK}_2$  玻璃的原因是二者的折射率与多孔

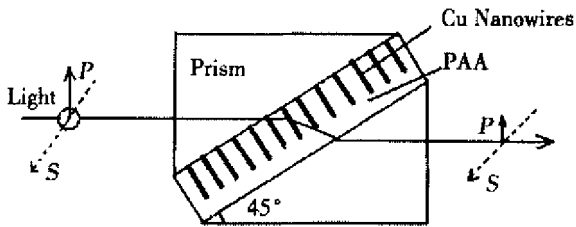


图 1 Cu/PAA 微偏振测量示意图  
Fig. 1 Schematic diagram for measurement of the Cu/PAA micropolarizer

铝膜 (折射率为 1.6) 相近, 这样可以减少入射光的损耗. 测量时, 光垂直于棱镜面入射, 并以 45° 角斜入射至样品.

对于斜入射至样品表面的光, 只有 P 分量含有平行于金属纳米线的电场分量. 由于金属的高传导性, 此电场分量驱动自由电子沿纳米线方向运动, 并同时和晶格原子碰撞, 其间将 P 分量能量以吸收的方式传给金属纳米线, 另外的部分入射光则在 Cu/PAA 界面上发生强烈反射, 这样的吸收和反射导致了 P 分量在透过样品时损耗较大. 相反, 电子在 S 分量方向的运动因金属纳米线直径较小而受到限制, 在这一尺度上, 铜纳米线对光只产生瑞利散射, 故 S 分量透过样品的损耗较小. 从而使透射光发生偏振变为偏振光, 这就是含金属纳米线偏振器件的起偏原理.

## 3 实验结果

图 2 为 SEM 下观察的 PAA 模板 (a) 与 Cu 纳米线 (b) 的表面形貌照片. 该 PAA 模板是在 20 V 氧化电压下制备的, 孔分布均匀, 直径约 25 nm. 而

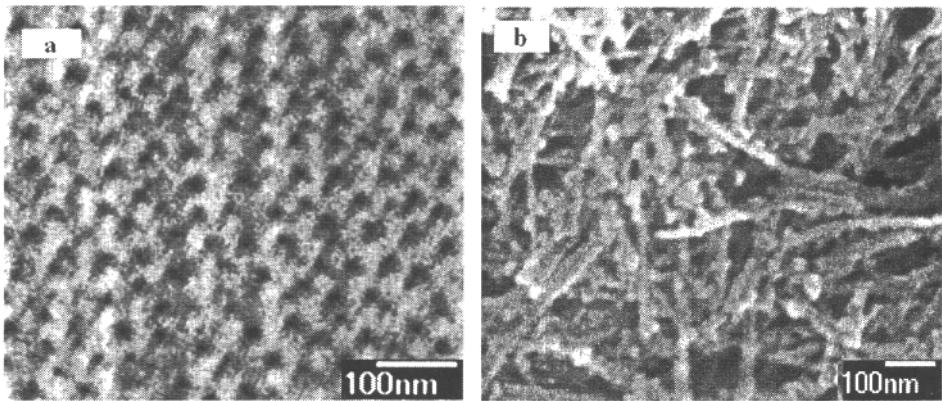


图 2 PAA 模板 (a) 和 Cu 纳米线 (b) 的 SEM 表面形貌照片  
Fig. 2 Surface SEM image of the Porous Anodic Alumina (a) and Cu nanowires (b)

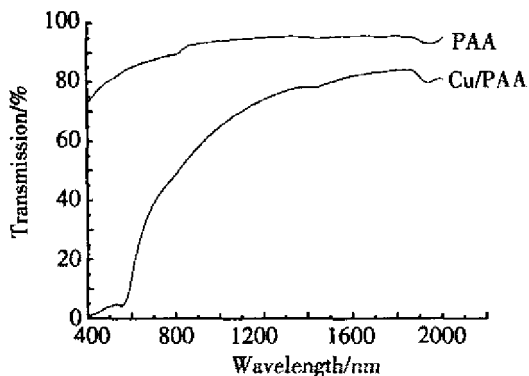


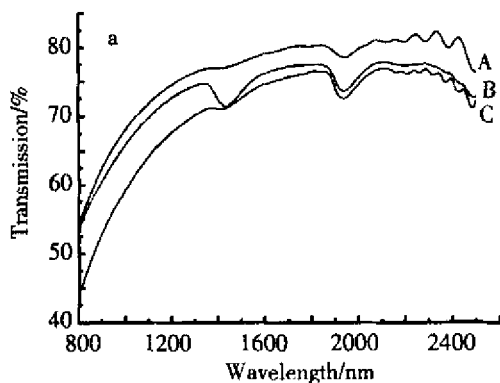
图3 PAA 模板与 Cu/PAA 样品的透射光谱图

Fig. 3 Transmission spectrum of the PAA and Cu/PAA

Cu 纳米线则是由交流电沉积法制成 Cu/PAA 复合结构,再用 1 mol/L NaOH 溶液腐蚀掉其多孔铝层得到的。可以看出,该 Cu 纳米线因失去多孔铝支撑而倒伏,但结构均匀,直径在 20~25 nm 之间,与 PAA 模板的孔径基本一致。相对于直流电镀来说,交流电沉积制作多孔铝模板不需要经过通孔以及蒸镀电极等等处理,操作比较简单。

图 3 示出 PAA 模板与 Cu/PAA 膜的透射光谱。如图可见, PAA 模板在可见及近红外光区有较高的透射率,达到了 90%。模板镀铜之后,样品的透射率明显下降,在近红外光区仅 70% 左右。另外,还在 530 nm 附近出现了铜吸收峰。

PAA 模板扩孔是一化学腐蚀过程。实验表明,其扩孔速率约为 110 nm/h<sup>[7]</sup>。提高阳极氧化电压, PAA 模板的孔径也可均匀增加,且在同一种电解质溶液中制备的 PAA 模板其孔隙率大致相同<sup>[8-10]</sup>。本文以如下扩孔条件制备 PAA 模板,并利用交流电镀的方法得到了 Cu/PAA 纳米复合体系。



样品 A: 氧化电压 16 V (其它实验条件如前所述,下同); 样品 B: 氧化电压 16 V, 扩孔 10 min; 样品 C: 氧化电压 16 V, 扩孔 20 min; 样品 D: 氧化电压 18 V; 样品 E: 氧化电压 20 V。

图 4a 给出样品 A、B、C 的透射光谱。如图所示,扩孔后的样品透射率降低,扩孔时间越长,样品透射率越低。图 4b 是样品 A、D、E 的透射光谱,其透射率随模板氧化电压的增加而降低。这是因为,模板的孔径乃随扩孔时间的延长或氧化电压而增加,沉积在 Cu/PAA 膜中的铜含量也因此而增多,导致样品对光的吸收增加,即透射率下降。

本文应用岛津 UV-3101PC 型分光光度计测量样品在平行于金属纳米线方向( $P$ 分量)和垂直于金属纳米线方向( $S$ 分量)的透射光谱,并由计算公式  $\xi = 10 \times \log \frac{T_s}{T_p}$  得出该样品的消光比。此处,  $T_s$ 、 $T_p$  分别表示  $S$  分量和  $P$  分量的透射率。

图 5 分别示出,上述 A、B、C、D、E 各样品的透射光谱,由图 5a 可见,样品 A 在近红外光区的消光比为 14~20 dB,但扩孔后 Cu/PAA 复合膜的消光比并没有明显提高,这与 K. Takano 等的实验结果是一致的<sup>[5]</sup>。因为扩孔是一化学腐蚀过程,是自上而下进行的,多孔铝孔径较小而孔道较长,孔的上表面腐蚀较快,这将导致扩孔后孔径上下不再均匀,破坏了金属纳米线规则的线栅结构,所以复合膜的消光比没有提高。或言之,借助扩孔的方法并不能提高该样品的偏振性能。

图 5b 示明,在近红外光区,含铜纳米线多孔铝膜的消光比在 12~22 dB,且样品的消光比随模板

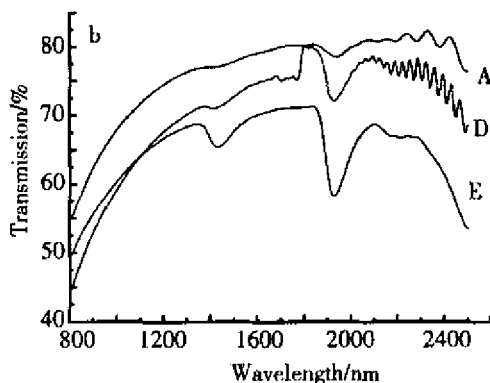


图4 模板扩孔时间(a)和氧化电压(b)对 Cu/PAA 透射光谱的影响

Fig. 4 Influences of the pore widening time (a) and oxidation voltage (b) on the transmission spectrum of Cu/PAA

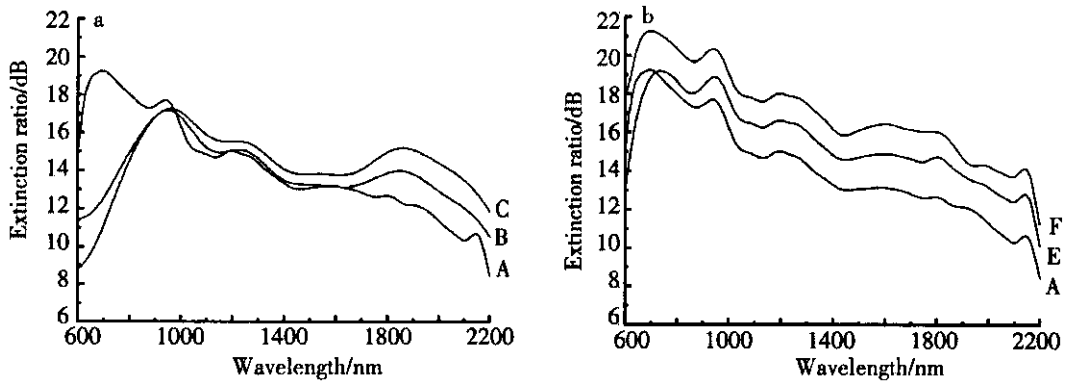


图 5 模板扩孔时间( a )和氧化电压( b )对 Cu/PAA 偏振光谱的影响

Fig. 5 Influences of the pore widening time ( a ) and oxidation voltage ( b ) on the polarization spectrum of Cu/PAA

氧化电压的增加有明显的提高. 这是由于模板孔径与氧化电压成正比, 对由同一种电解质溶液制备的多孔铝模板, 阳极氧化电压增大, 模板孔径也均匀的增加, 且能够保持纳米线良好的线栅结构而孔隙率不变. 随着模板孔径增大, 复合膜中金属铜的含量增加, 样品  $P$  分量损耗就越多. 而如上述  $S$  分量的损耗比起  $P$  分量来说相对较少, 故样品的消光比乃随纳米线直径的增大而提高.

## 4 结 论

由交流电沉积法于多孔铝模板制成的 Cu/PAA 复合膜在近红外光区表现出了较好的偏振性能. 改变模板制备时的氧化电压可以提高该复合膜的偏振性能. 模板的孔径越大, 样品的透射率降低, 但消光比越高, 借助扩孔的方法也可增大模板的孔径但却破坏了它良好的线栅结构, 不能改善其偏振性能. 该复合膜在近红外光区可作为微偏振器, 它制作简单、造价低、效率高, 在光电集成领域有着广泛的应用前景.

## 参考文献( References ) :

[ 1 ] Guo Junpeng , David Brady. Fabrication of thin-film micropolarizer arrays for viserbal imaging polarimetry[ J ]. Appl Opt , 2000 , 39 : 1486-1492.  
[ 2 ] Kazutaka Baba , Kazuo Shiraishi , Kazuya Obi , et al. Optical properties of very thin metal films for laminated polarizers[ J ]. Appl Opt , 1988 , 27 : 2554-2560.

[ 3 ] Saito M , Kirihara M , Taniguchi T , et al. Micropolarizer made of the anodized alumina film[ J ]. Appl Phys Lett. , 1989 , 55 : 607-609.  
[ 4 ] LIU Peng ( 刘鹏 ) , TONG Ye-xiang ( 童叶翔 ) , YANG Qi-qin ( 杨绮琴 ). Electrochemical preparation and application of nanomaterials[ J ]. Electrochemistry( in Chinese ) , 2006 , 12 : 119-124.  
[ 5 ] Kuniyoshi Takano , Mitsunori Saito , Mitsunobu Miyagi , et al. Cube polarizers by the use of metal particles in anodic alumina films[ J ]. Appl Opt , 1994 , 33 : 3507-3512.  
[ 6 ] Pang Y T , Meng G W , Zhang Y. Copper nanowire arrays for infrared polarizer [ J ]. Appl Phys A , 2003 , 76 : 533-536.  
[ 7 ] Jinsub Choi , Yun Luo , Wehrspohn Ralf B , et al. Perfect two-dimensional porous alumina photonic crystals with duplex oxide layers [ J ]. J Appl Phys , 2003 , 94 : 4757-4762.  
[ 8 ] O' Sullivan J P , Wood G C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum [ J ]. Proc R Soc London A , 1970 , 317 : 511-543.  
[ 9 ] Jessensky O , Muller F , Gosele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina[ J ]. Appl Phys Lett , 1998 , 72 : 1173-1175.  
[ 10 ] Hideki Masuda , Kenji Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina[ J ]. Science , 1995 , 268 : 1466-1468.

## Polarization Properties of the Cu/PAA Composite Films

ZHANG Li-chun<sup>1\*</sup>, LI Qing-shan<sup>1,2</sup>,

ZHENG Meng-meng<sup>1,3</sup>, WU Fu-quan<sup>3</sup>

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

*2. Ludong University, Yantai 264025 Shandong, China,*

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

**Abstract** Porous alumina templates with different apertures were fabricated by the pore widening and increase of the anodic oxidation voltage, and then Cu nanowires were synthesized in porous alumina templates by alternating electro-deposition method. The transmission spectrum and polarization spectrum of Cu/PAA composite films were measured. Experiment have indicated that both the pore widening and increase the anodic oxidation voltage can make the transmittance drop, but the pore widening cannot enhance the polarization performance of the micropolarizer. The extinction ratio can be improved with increase of the template oxidation voltage or the Cu nanowires' diameter.

**Key words** : porous anodic alumina ; micropolarizer ; pore widening ; extinction ratio

田 万万数据  
WANFANG DATA