

多孔氧化铝膜色彩特性研究进展

胡海宁

上海电力学院数理学院,上海 200090

摘要 介绍了利用阳极氧化法制备的氧化铝膜板(AAM)的色彩特性。利用阳极氧化法制备的AAM,其色彩分布于整个可见光区,不同的色彩主要来源于光的干涉现象。AAM的这种特性可广泛应用于染色、彩色显示、装饰装潢、防伪、纺织工业等。人工制备AAM彩色膜板得到研究人员的广泛关注,其制备方法包括:AAM多层膜结构、金属覆盖AAM结构、碳纳米管复合AAM结构、沉积纳米线的AAM结构等。从周期性氧化电压法制备周期性多层结构AAM光子晶体开始,按照改善AAM色彩饱和度方法的不同分为5个部分,综述了近年来对AAM色彩特性的研究进展。

关键词 阳极氧化铝膜板;光学特性;光子晶体;纳米线;碳纳米管

中图分类号 O469

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.09.011

A Review of Studies of Optical Properties of Color Tunable Anodic Alumina Membrane

HU Haining

School of Mathematics and Physics, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China

Abstract The studies of the structural colors of the anodic alumina membrane (AAM) fabricated by electrochemical oxidation of Al are reviewed in this paper. The color tuning of the AAM is predominantly due to the interference enhancement of the nanostructure and the colors obtained cover the whole light range and can be precisely tuned. These properties are of technological importance for applications in the fields of painting, color display, decoration, anti-counterfeiting and textiles. Recently, a considerable attention is paid to the construction of man-made systems with interference colors, such as multilayer structures, metal-coated or carbon-coated thin anodic alumina templates, anodic alumina membranes embedded with metal. The relationship between the brilliant colors and the microstructures is obtained for each man-made system.

Keywords anodic alumina membrane; optical properties; photonic crystal; nanowires; carbon nanotubes

有关阳极氧化铝膜板(anodic alumina membrane, AAM)的研究工作可以追溯到1953年美国Keller等的研究^[1], Keller等首次利用阳极氧化的方法制备了多孔AAM,但由于工艺所限得到的AAM有序度很低。为得到高度有序的AAM, Masuda等提出采用二次阳极氧化来制备AAM^[2,3]以及采用纳米压印制备AAM的方法^[4]。AAM的孔径处于纳米量级,因此可以应用于制备纳米线^[5-8], 纳米管^[9-12]等纳米材料。1969年, Diggle等^[13]发现不同厚度的AAM会呈现出不同的颜色,这种色彩的变化来源于光的干涉现象。光的干涉现象广泛存在于自然界,如鸟类和昆虫的翅膀由于光的干涉而显示出鲜艳

的色彩,其颜色还会随着折射角度的不同而改变。人工制备的色彩微结构在工业领域如彩色显示技术、装饰装潢、防伪、纺织工业等有广泛应用,有关彩色AAM光学特性的研究引起了人们的兴趣。

1987年, Yablonovitch^[14]和 John^[15]分别提出光子禁带(photonic band gap, PBG)的概念,光子禁带即对特定波长或波段的光子具有禁阻作用^[14,15]。光子晶体(photonic crystals, PCs)即光子禁带材料,是一类在光学尺度上,具有周期性介电结构的人工设计制造的晶体,是由不同折射率的介质周期性排列而成的人工微结构。1989年, Yablonovitch等^[16,17]在实

收稿日期:2013-08-27;修回日期:2013-12-10

基金项目:上海市教育委员会科研(创新)项目(10ZZ117)

作者简介:胡海宁,副教授,研究方向为纳米材料,电子邮箱:haininghu@163.com

引用格式:胡海宁. 多孔氧化铝膜色彩特性研究进展[J]. 科技导报, 2014, 32(9): 71-78.

验上证实了三维光子能带结构的存在。随后人们开始尝试制造各种具有光子禁带的光子晶体,如二维光子晶体^[18]、三维光子晶体^[16,19]等,以实现人类自由操纵光的愿望。近几年研究人员利用周期性改变阳极氧化电压的方法,制备了具有层状周期性结构的AAM^[20-24],得到了光子禁带一级布拉格衍射从700~1200 nm范围连续可调的光子晶体^[21],这种光子晶体在可见光区呈现出非常艳丽的色彩。研究人员也开始关注并改善简单周期结构AAM色彩饱和度低的问题^[25-27],通过在AAM孔中生长碳纳米管^[28,29]、AAM表面镀膜^[30,31]、AAM孔中生长纳米线^[32,33]等方法改进单层AAM的光学特性。

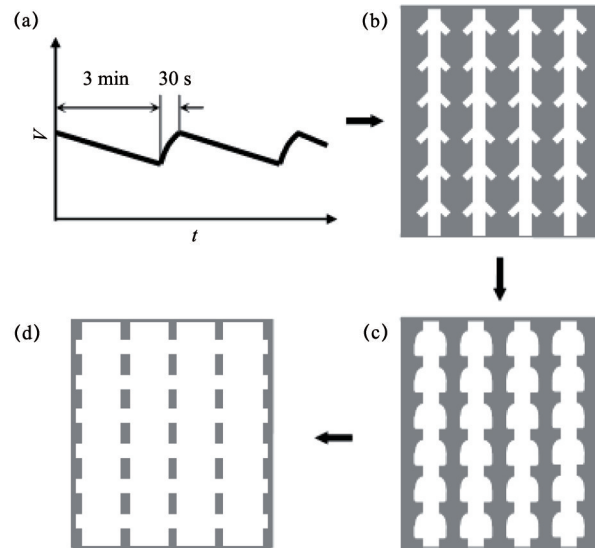
本文从周期性氧化电压法制备周期性多层结构AAM光子晶体开始,按照改善AAM色彩饱和度方法的不同分为5个部分,综述近年来对AAM色彩特性的研究进展。

1 周期性氧化电压法制备周期性多层结构AAM光子晶体

由于光子晶体研究的深入开展,人们从光子晶体的多层有序结构受到启发^[16,19],在保持其他条件不变的情况下,通过改变阳极氧化电压就可以得到不同孔径的AAM,利用这一特性采用周期性改变氧化电压的方法,就得到了具有周期性层状结构的AAM^[34,35]。

Wang等^[20]采用制备Y型纳米孔的方法,制备了由AAM直孔及枝状孔双层结构周期排列层层堆垛而成的纳米孔体系。样品制备方法如下:在0.3 mol/L的草酸溶液中,氧化温度取15℃,阳极氧化电压随时间呈周期性变化,如图1(a)所示。在3 min时间内阳极电压从53 V线性下降至23 V,随后在30 s的时间内以正弦波形式从23 V升至53 V。周期性重复上述电压,得到具有树枝状有序分支结构的纳米孔。电压的变化及制备过程的示意如图1所示。随后将制备的纳米孔放入质量分数为5%的磷酸溶液中进行化学刻蚀,随着刻蚀时间的增加,纳米孔的结构将按照图1(c)、(d)所示变化。枝

状结构的孔径将随着化学刻蚀时间的延长而增大,随着刻蚀时间的进一步增加,枝状结构的孔进一步增大直到相互连接起来形成三维孔状结构。



注: (a)为周期性阳极氧化电压,(b)为具有直孔及枝状孔叠加的周期结构,(c)为有序孔洞结构,(d)为三维有序孔洞。

图1 AAM制备光子晶体示意

Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis process for a photonic crystal made of AAM

对于制备态AAM经过不同时间刻蚀后AAM截面的形貌图如图2所示。其中图2(a)为制备态样品,树枝状结构明显可见,相邻纳米孔间距为100 nm,在经过15 min刻蚀后的图2(b)出现了竹节状结构,相邻纳米孔间距仍为100 nm。随着刻蚀时间的增加,孔洞直径变大,氧化铝部分变薄,但孔间距不变。图2(d)可见孔洞变得比较平整,孔与孔之间相互连接起来。

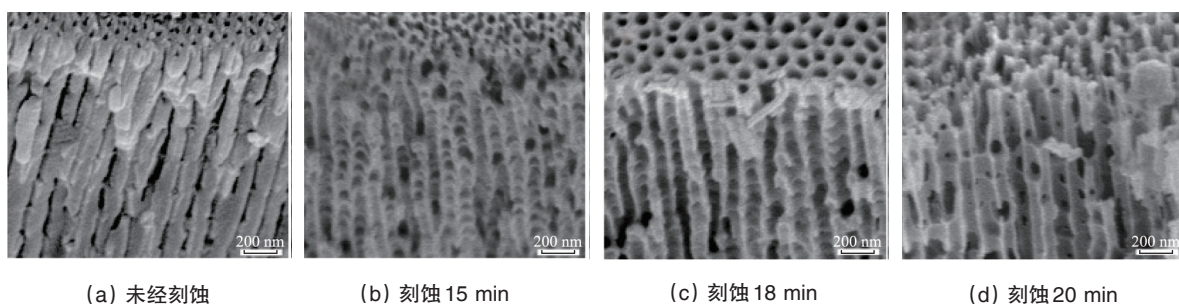


图2 多孔AAM横截面的SEM形貌

Fig. 2 The cross-sectional SEM images of AAM

在这种周期性结构的AAM中出现了很强的光子禁带,利用分光光度计测定样品的透射光谱可以确定其在可见光区域的光子禁带。从图3(a)给出的透射光谱可见,利用上述方法得到的4个AAM样品a,b,c和d的光子禁带分别位于700,

525,500以及475 nm处。图3(a)中b、c分别为经过15 min和18 min的刻蚀后样品的透射光谱,这两个样品在波长为525 nm及500 nm的光子禁带的衍射峰接近0,说明在这种结构的AAM中存在很强的光子禁带。透射光的光子禁带处于

反射光波长的最大值,反射光将呈现出这一波长所对应的颜色。由于475~700 nm波长位于可见光区,因此利用这种方法可以得到色彩艳丽的AAM(图3(b))。

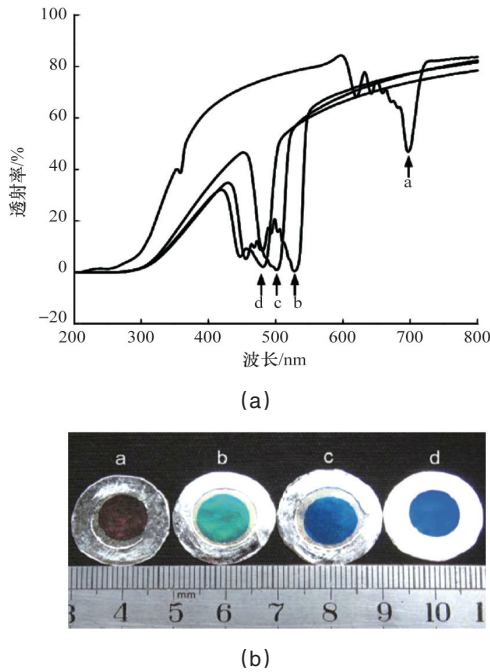


图3 AAM的透射光谱(a)和照片(b)

Fig. 3 Optical transmission spectra (a) and optical photograph (b) of AAM

Zheng等^[21]在后续的研究发现,精确控制氧化电压可以使光子禁带的一级布拉格衍射从700~1200 nm范围内连续可调。其中氧化电压的变化如图4所示,阳极电压最高为 $V_H=53$ V,最低为 $V_L=23$ V,与文献[20]相同。 t_a 仍以正弦方式从23 V升至53 V,不同的是 t_b 时间内保持53 V电压不变, t_c 时间内阳极电压从最大值降至最大值的70%, t_d 时间内阳极电压继续降低到最低值。生长的AAM模板由主干直孔层(第一层)和树枝状支孔层(第二层)交替堆垛而成,其中第一层主孔层结构生长阶段为 t_a-t_c ,改变 t_b 的时间可以改变第一层的长度,第二层长度与 t_d 时间相关,控制 t_d 时间则可保持第二层长度不变,这两层共同构成一个生长周期 T 。通过改变 t_b 可以改变其周期结构,从而可以实现光子禁带的大范围连续可调。

Zheng等^[22]发现通过改变AAM氧化时的温度同样可以改变光子禁带的波长。将氧化温度依次降低,随着制备温度降低,主孔结构变细,树枝状分支变小,温度为6℃时,树枝状分支几乎消失。将温度从7℃逐步升至14℃,得到了从紫色到红色分布于整个可见光区的光子晶体。

Hu等^[23,24]也利用周期性改变电压的方法对这种周期型结构进行了研究,得到了类似的结果。但需指出的是:以上结

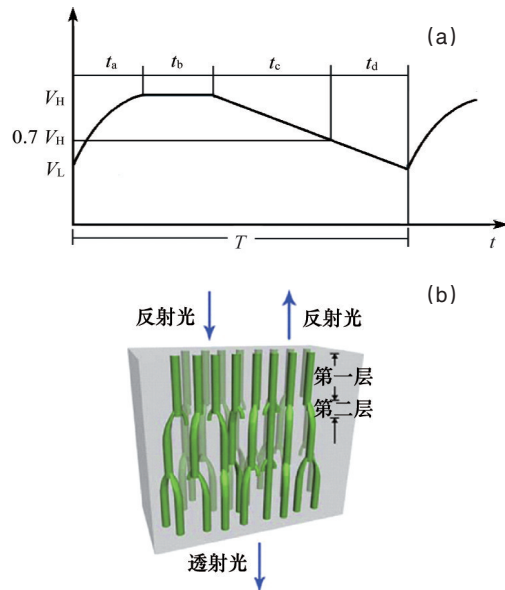


图4 氧化电压波形(a)及三维AAM(b)示意

Fig. 4 Illustration of the voltage wave(a) and the scheme of a 3D AAM (b)

构要想呈现出鲜艳的色彩均需要将AAM背后剩余的Al膜去除掉。此外,Liu等^[36]利用脉冲电流法制备了高度有序的AAM,通过调节电流脉冲的周期性来改变AAM的颜色,不需去除背后的Al膜便可得到色彩艳丽的AAM。Peng等^[37]同样通过氧化过程中周期性控制电流的方法,得到了半高宽仅为18 nm的光子禁带。这些研究均为AAM在光子晶体领域的应用提供了很好的研究基础。多层膜结构的光子晶体展现出了良好的光学特性,在制备滤光片、垂直腔表面发射激光器、反射光调制器件等方面具有广泛的应用价值,但是多层膜结构的光子晶体结构相对复杂,不利于在其他工业领域如装饰装潢、防伪等应用上的推广。下面给出几种简单结构的彩色AAM的制备方法。

2 准有序阳极氧化电压和扩孔处理制备AAM光子晶体

1969年,Diggle等^[13]发现单层AAM会呈现出不同的颜色。但由于单层AAM背后的剩余Al对可见光的反射,会导致色彩饱和度非常低,因此单层AAM的颜色往往被人们所忽略。最近Xu等^[25,26]利用在磷酸中制备的AAM粗糙度较高这一特点,提高了单层AAM的色彩饱和度;通过去除AAM后的Al膜也可以提高AAM的色彩饱和度。去除Al膜前后,光在AAM薄膜中的干涉现象略有不同。

根据有效介质的Maxwell-Garnett理论,AAM纳米孔的有效介电常数 ε_{eff} 满足

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{AAM}}}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_{\text{AAM}}} = f \frac{\varepsilon_{\text{air}} - \varepsilon_{\text{AAM}}}{\varepsilon_{\text{air}} + 2\varepsilon_{\text{AAM}}} \quad (1)$$

式中, ε_{eff} 为有效介电常数, ε_{air} 为空气的介电常数, ε_{AAM} 为氧

化铝的介电常数, f 为 AAM 的孔隙率, $f = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D}{D_{int}} \right)^2$, 其中 D 为纳米孔直径, D_{int} 为 AAM 的孔间距。有效介电常数与折射率 n 之间满足

$$\varepsilon_{\text{eff}} = n^2 \quad (2)$$

因此可以根据 AAM 的孔隙率推算出其折射率 n 。

无论有无 Al 膜, 光在 AAM 中的干涉均遵从布拉格定律。当背后有 Al 膜时 AAM 上下表面的干涉遵从

$$2nd \cos \theta = m\lambda \quad (3)$$

式中, n 为 AAM 的折射率, d 为薄膜厚度, θ 为光在薄膜内的折射角, m 为干涉级次, λ 为光波波长。

当去除 AAM 背后的 Al 膜后, 光在上下两个界面处的反射发生了改变, 当光由空气向 AAM 内反射时, 在界面将会有半个波长的相位改变。因此去除 Al 膜后薄膜中的干涉遵从

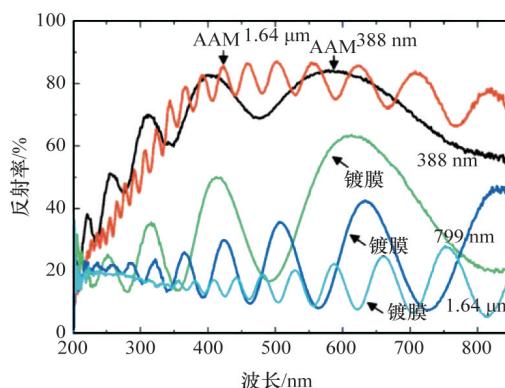
$$2nd \cos \theta = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda \quad (4)$$

基于上述理论可以发现, AAM 孔洞的直径直接影响 AAM 的折射率 n 。Xu 等^[27]进一步研究利用磷酸进行化学刻蚀对 AAM 颜色的影响, 即通过改变孔洞的直径来改变折射率, 进而改变其光学特性的方法。这种单一手段对 AAM 的光学性能的改善非常有限, 常作为辅助手段使用^[20,23,24,29]。

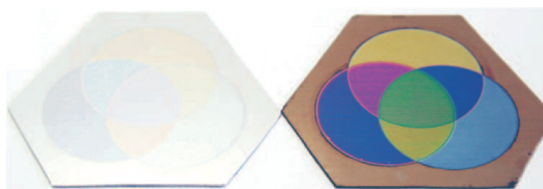
3 在 AAM 孔中生长碳纳米管制备复合结构光子晶体

Wang 等^[28]采用在 AAM 内利用化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 生长碳纳米管 (CNTs) 的方法来改变 AAM 的颜色及其饱和度。当利用 CVD 法在 AAM 上沉积 CNTs 时, 除在 AAM 孔洞内生长 CNTs 形成 CNTs-AAM 结构外, 部分 C 会在表面形成 C 膜。CNTs 的沉积使得 AAM 的干涉增强, 反射率大大降低, 色彩的饱和度增加, 如图 5 所示。图 5(a) 给出了 AAM 沉积 CNTs 前后的紫外-可见光区的反射光谱, 可以看出 AAM 的反射率在沉积 CNTs 之后急剧下降。图 5(b) 通过照片直观地给出了色彩饱和度在沉积 CNTs 前后的改变, 3 个圆圈分别对应于不同的 AAM 氧化时间 (32, 57 和 82 s), 相应地 3 个圆重叠的部分对应最长氧化时间 32+57+82=171 s。

为揭示 AAM 内 CNTs 的作用, Wang 等^[28]利用氧等离子对 CNTs-AAM 的 CNTs 逐渐刻蚀, 观察其中 CNTs 的作用。图 6 给出了利用氧化时间为 10 min 的 AAM 制备的 CNTs-AAM, 经过不同时间 (20~160 s) 氧等离子刻蚀后的紫外-可见光区的反射光谱。实验发现当刻蚀时间在 20 s 以下时对反射率没有影响, 随着刻蚀时间从 40 s 增加到 60 s, 薄膜的反射率迅速增加, 进一步增加刻蚀时间将导致色彩饱和度下降。为研究刻蚀时间对 CNTs-AAM 的影响, 将经过不同时间刻蚀的 CNTs-AAM 样品中的 CNTs 溶出后利用 TEM 进行观察发现: 当刻蚀时间为 20 s 时, CNTs-AAM 中的 CNTs 长度并未发生改变, 只有表面的 C 膜被刻蚀; 当刻蚀时间增至 40 s, CNTs 长



(a) AAM 及 CNTs-AAM 的反射光谱



(b) AAM (左图) 及 AAM-CNTs (右图) 的照片

图 5 AAM 及 CNTs-AAM 的反射光谱及照片

Fig. 5 Reflectance spectra of the AAM and the CNTs-AAM

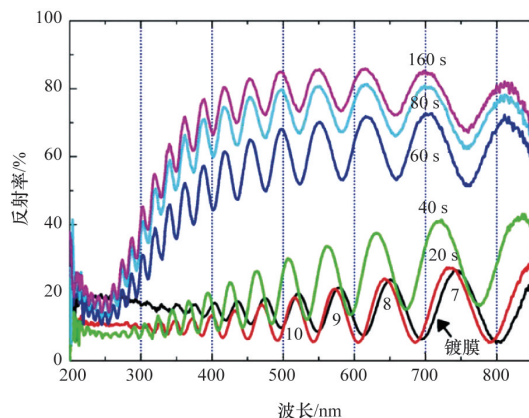


图 6 氧等离子刻蚀前后 CNTs-AAM 的反射光谱

Fig. 6 UV-vis diffuse reflectance spectra of the CNTs-AAM with the oxygen plasma treatment.

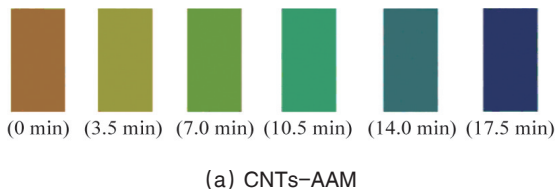
度由未刻蚀时长度为 (1570 ± 45) nm 减为 (1100 ± 260) nm; 经 60 s 刻蚀后长度减为 (840 ± 70) nm。这一结果表明内部的 CNTs 对色彩的饱和度其起很大的主导作用, 而表面的 C 膜对色彩饱和度则影响不大。

Zhao 等^[29]对 CNTs-AAM 系统做了进一步研究。由于 CNTs-AAM 具有疏水性, 如果能够改变其疏水性为亲水性, 则可将其用于制备水传感器。具体方法为: 在沉积 CNTs 之前先利用化学方法对 AAM 进行刻蚀, 使 AAM 变薄, 同时孔径增大。经过化学刻蚀后, CNTs-AAM 中的 CNTs 的直径可以从 35 nm 增加到 90 nm。

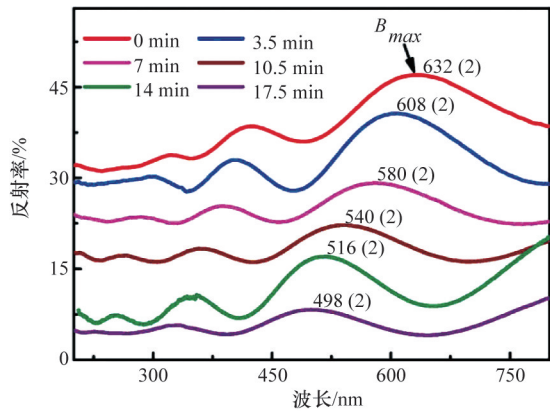
实验中 AAM 的化学刻蚀时间取 0~17.5 min, 时间间隔为

3.5 min, 经过化学刻蚀后制备的CNTs-AAM的波长的二级干涉极大值 B_{max} 从632 nm变化到498 nm, 如图7所示。利用磷酸刻蚀得到AAM孔径随时间的变化为 $r=(17.5+1.5t)$ nm, 即随着刻蚀时间的增加, 孔径每分钟增加3 nm。AAM薄膜厚度为330 nm(包括AAM的厚度280 nm及势垒层厚度50 nm), 相应AAM薄膜的厚度变化为 $d=(330-1.5t)$ nm, 即每分钟减小1.5 nm。即波长随刻蚀时间的变化遵循: $(632-498)/17.5 \approx 7.7$ nm, 以大约7.7 nm/min的速度减小。这一速度远小于通过AAM厚度对波长控制的速度, 因此利用刻蚀时间长短来控制波长变化更为便利。

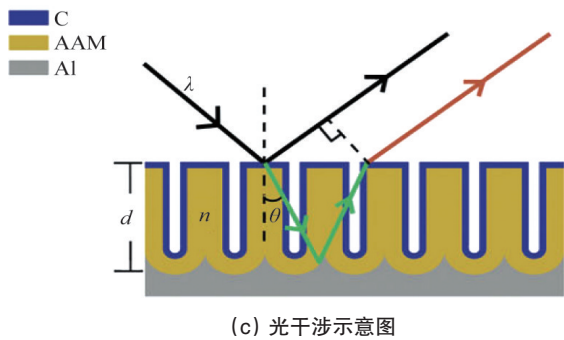
在CNTs-AAM系统中, AAM膜面上的C膜厚度可忽略不



(a) CNTs-AAM



(b) 样品的紫外-可见光区反射光谱



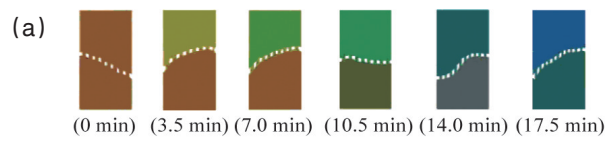
(c) 光干涉示意图

图7 CNTs-AAM的照片及反射光谱

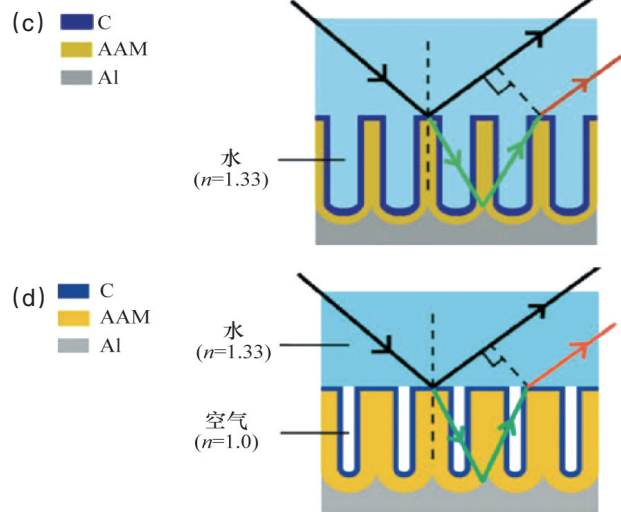
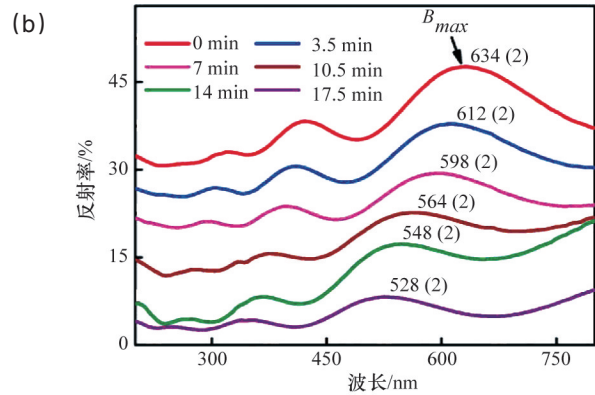
Fig. 7 Photographs and UV-vis diffuse reflectance spectra of CNTs-AAM

计。于是AAM的厚度即为CNTs-AAM的厚度, 且二者的厚度均随着刻蚀时间的增加而减小。Zhao等^[29]利用等离子进行轰击, 通过离子清洗使得孔径较大的CNTs-AAM由疏水变为亲水。图8给出了在经过等离子清洗后的CNTs-AAM上滴水前后测量的颜色的变化以及紫外-可见光区的反射光谱。

对小孔径AAM, 例如制备态的35 nm孔径的AAM, 由于孔径太小等离子很难进入孔内, 等离子清洗效果很差, 水无法进入CNTs-AAM内部, 因此在表面滴水对折射率几乎没有影响, 仍表现为疏水状态。当AAM经过7 min刻蚀后, 孔径增加为56 nm, 在CNTs-AAM内部注入水将会增加CNTs-AAM的折射率(空气的折射率为1, 水的折射率为1.33, CNTs-AAM内部充水后薄膜的折射率 n 增大, 此时光的干涉仍遵从布拉格定律: $2nd \cos \theta = m\lambda$, 因此对应于同一级次的 m , λ 增大), 因此在表面滴水后干涉波长的最大值将增大。如图8(b)所示, 滴上水后薄膜的紫外-可见光区反射光谱波长二级干涉极大值 B_{max} 将随着刻蚀时间的增加而向长波方向移动。



(a) (0 min) (3.5 min) (7.0 min) (10.5 min) (14.0 min) (17.5 min)



注: (a) 为等离子清洗后, AAM表面滴水前(上方)后(下方)的照片; (b) 为图8(a)中样品滴水后的紫外-可见光区的反射光谱; 图8(c)和图8(d)分别为滴水后CNTs-AAM中注入水(c)和未注入水(d)的光干涉示意

图8 CNTs-AAM反射光谱及光干涉示意

Fig. 8 Reflectance spectra and optical interference of CNTs-AAM

4 在AAM表面镀金属薄膜以改善AAM光子晶体的色彩饱和度

Wang等^[30]研究了在AAM上表面镀一层金属膜,使得光在AAM中产生多次反射从而形成有效干涉,增加色彩的饱和度。利用该方法将多种金属薄膜如Cr、Fe、Ti、Ni、Ag等溅射到AAM表面均可产生有效干涉,但干涉效果最好的是Cr膜,同时利用金属膜厚度的变化也可以实现对色彩的调制。

利用二次阳极氧化法制备AAM^[23],在AAM表面利用直流磁控溅射镀一层厚度为6.5 nm的Cr膜。当AAM表面镀上Cr膜后,其反射光谱的峰谷值之差由22.85%升至76.56%,如图9所示。与制备态的AAM几乎是无色的不同,镀Cr后Cr+AAM显示出非常鲜艳的色彩。当仅有AAM时,绝大部分光线穿过AAM照射到Al层上,在AAM-Al界面被反射,形成无效干涉。当AAM上镀上一层Cr膜后,从空气-Cr膜界面及AAM-Al界面反射的光线强度在同一量级,产生很强的干涉现象,于是Cr+AAM显示出非常鲜艳的色彩。

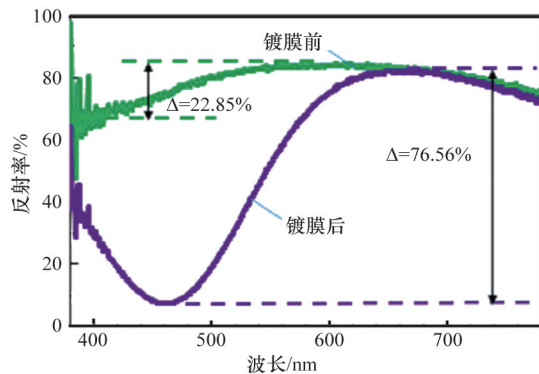


图9 AAM镀Cr膜前后的反射光谱

Fig. 9 Reflective spectra of AAM before and after sputtering Cr

在Cr+AAM所形成的系统中光的干涉可用下式计算:

$$2n_1d_1 + 2n_2d_2 + 2n_3d_3 + 2n_4d_4 = m\lambda \quad (5)$$

式中, Cr层、Cr+AAM层、AAM层以及AAM势垒层的折射率用 n_i 表示,厚度用 d_i 表示,其中 i 分别为1、2、3、4; m 为干涉级数, λ 为光波波长。定义AAM多孔层厚度 d 为AAM厚度, $d = d_2 + d_3$ 。式(5)变为

$$2n_3d + (2n_1d_1 + 2n_2d_2 - 2n_3d_2 + 2n_4d_4) = m\lambda \quad (6)$$

由式(2)可知: $n_3 = \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}$,代入式(6)可得

$$2\sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}d + (2n_1d_1 + 2n_2d_2 - 2\sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}d_2 + 2n_4d_4) = m\lambda \quad (7)$$

由式(7)可知,在保持其他条件不变的情况下,仅通过精确控制AAM的厚度 d 即可精确控制薄膜的颜色(即波长 λ)。式(7)为普适公式,适用于AAM上沉积任何金属薄膜。

Wang等^[30]制备了厚度由210~490 nm,厚度间隔为20 nm的15个AAM样品,对所有AAM均镀上一层厚6.5 nm的Cr膜,得到了包括黄、橙、红、紫、蓝以及绿色等一系列色彩艳丽

的Cr+AAM样品。对所有15个样品的反射光谱进行测量后,得到一个经验公式

$$d = 0.58m\lambda - 134.69 + \delta \quad (8)$$

式中, $d = d_2 + d_3$ (AAM层及势垒层的厚度), λ 为反射光波波长, δ 为与干涉级次有关的常数。对应于一级干涉 $m = 1$ 时 $\delta = 8.54$,对应于二级干涉 $m = 2$ 时 $\delta = -8.54$ 。利用这一经验公式可以简单的计算出AAM厚度与薄膜颜色变化之间的关系,但该公式仅适用于上文中给定的Cr/AAM/Al系统。

Wang等^[31]研究了不同材料的金属膜对色彩的影响。在一系列AAM上分别镀了同样为7 nm厚的Ag膜和Cr膜,随着AAM厚度的改变二者均产生了颜色的变化,但是对于同样厚度的AAM,由于Ag和Cr两种材料本身的折射率不同,镀Ag和Cr膜得到的颜色也不相同。

5 在AAM的孔中生长金属纳米线制备复合结构光子晶体

在AAM内沉积纳米线并对其光学特性进行的研究,大多集中在贵金属如Au、Ag、Pt及其多层膜纳米线上^[38-43]。贵金属纳米线里大量的自由传导电子对外界光波入射的响应,会发生表面等离子体振荡(surface plasmon resonance, SPR)效应,从而产生强烈的共振吸收峰,其纵向和横向等离子共振吸收具有不同的特性。对贵金属纳米线的大部分研究都集中在其表面等离子共振上,仅有少数文献提到了由此产生的色彩变化,如Yasui等^[42]在AAM中沉积Au、Ag以及Au/Ag多层膜纳米线。除了对样品的横向等离子共振做了详细研究之外,还发现随着沉积时间的增加,AAM中沉积Au纳米线时,会呈现出从浅红到深红的变化,而沉积Ag纳米线时则呈现浅黄到深黄的变化。当沉积Au/Ag多层膜纳米线时,则随着沉积参数(包括Au在多层膜中所占比例,以及Au/Ag多层膜的周期数 n)的变化显示出更加丰富的色彩变化,研究认为可通过Au/Ag多层膜沉积时参数的变化来调制色彩变化。

Chen等^[32]利用交流电化学沉积方法在AAM中沉积了Ni纳米线,通过改变Ni纳米线的长度及AAM的厚度来改变其颜色。另一方面,由于纳米线的沉积减弱了背后Al膜对光的反射,从而也增加了样品的色彩饱和度。实验中所用AAM是在10%的硫酸溶液中采用恒电流的方法制备的,电流取20~100 A/m²,氧化时间为5 min,温度为18℃。氧化过程中观测到电压的变化为4~9 V,研究后发现这一电压的改变对孔径没有太大影响。随后利用交流电沉积的方法在AAM中沉积Ni纳米线,得到了多晶面心立方结构的Ni纳米线。

在这一结构中,光的干涉来源于空气和AAM界面的反射,以及Ni+AAM和AAM界面的反射之间所产生的干涉,如图10所示。通过在不同孔径及厚度的AAM中生长的纳米线,得到了一系列从蓝色到橙色再到黄色的彩色Ni+AAM样品。

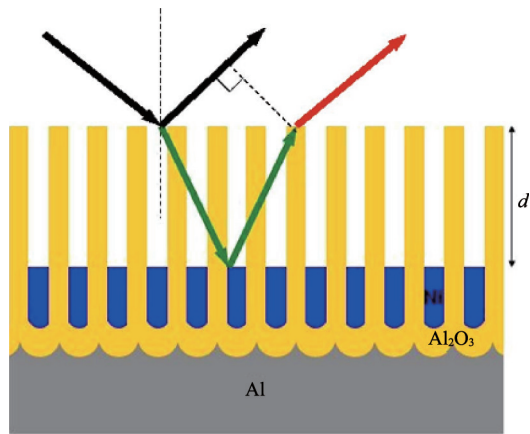


图10 光在AAM和纳米线界面发生干涉的示意

Fig. 10 Schematic diagram of the interference among reflected lights

AAM光子晶体中如果想要观察到鲜艳的颜色,通常需要去除背后的Al膜,否则呈现出的色彩饱和度很低,几乎看不出颜色。Hu等^[28]利用在具有光子晶体结构的AAM中沉积Ag纳米线的方法,降低了AAM背后的Al膜对色彩饱和度的影响,在不需去除背后Al膜的情况下得到了色彩鲜艳的光子晶体。其颜色的改变,仍是依靠光子晶体中不同结构层的厚度改变产生的,纳米线的沉积只是改变了其色彩饱和度。这些简单结构的AAM光子晶体通过简单的制备方法就可得到性能改善,大幅提高了色彩的饱和度。这些简单的制备手段对AAM的结构色在表面装饰装潢、绘画、防伪以及纺织工业等的应用提供了良好的研究基础。

6 结论

从光子晶体的制备出发,对近年来有关彩色AAM的制备方法及其得到的结果做了回顾和总结。首先对周期性改变氧化电压的方法,制备具有周期性多层结构的AAM进行了回顾,通过精确控制周期性的氧化电压或氧化电流,可以得到波长范围位于700~1200 nm之间的光子禁带。这种多层膜结构的光子晶体展现出了良好的光学特性,常用于滤光片,垂直腔表面发射激光器,反射光调制器件等的制备,但其结构相对复杂,在其他工业领域如装饰装潢、防伪等领域这种复杂结构不利于其应用的推广。随后对简单结构的彩色AAM的制备方法进行了分类讨论。从最简单的利用不同的阳极氧化电压和扩孔处理改善AAM的特性出发,分别讨论了AAM复合碳纳米管结构光子晶体,AAM表面镀金属薄膜,以及AAM孔内生长金属纳米线等方法改善其光学特性,包括提高色彩饱和度,制备位于整个可见光区的AAM复合薄膜。其中通过阳极氧化电压和扩孔处理改善AAM特性的方法,虽然对AAM光学性能的改善不大,但常作为其他几种方法的辅助手段使用。AAM复合碳纳米管结构光子晶体结构和AAM表面镀金属薄膜结构两种制备手段方法简单,却具有良好的光学特性和鲜艳的色彩,在装饰装潢领域有广泛的应用价值。

此外经过改性的AAM复合碳纳米管结构光子晶体可具有亲水性,这一特性可用于制备液体传感器。而其中AAM孔内生生长金属纳米线结构可与多层膜光子晶体结构复合,可以在不去除背后Al膜的情况下得到色彩艳丽饱和度高的光子晶体。对各种提高其色彩光学性能手段的总结可知,可以根据实际需要不同制备方法复合使用,以便于得到所需性能的材料,也为进一步提高AAM的光学性能提供了参考依据。

参考文献 (References)

- [1] Keller F, Hunter M S, Robinson D L. Structural features of oxide coatings on aluminum[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1953, 100(9): 411-419.
- [2] Masuda H, Nishio K, Baba N. Preparation of microporous metal membranes by two-step replication of the microstructure of anodic alumina[J]. Thin Solid Films, 1993, 223(1): 1-3.
- [3] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina[J]. Science, 1995, 268(5216): 1466-1468.
- [4] Masuda H, Yamada H, Satoh M, et al. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina[J]. Applied Physics Letters, 1997, 71(19): 2770-2772.
- [5] Whitney T M, Jiang J S, Searson P C, et al. Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires[J]. Science, 1993, 261(5126): 1316-1319.
- [6] Martin C R. Nanomaterials—a membrane-based synthetic approach[J]. Science, 1994, 266(96): 1961-1966.
- [7] Fert A, Piroux L. Magnetic nanowires[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 200(1-3): 338-358.
- [8] Liu C H, Zapfen J A, Yao Y, et al. High-density, ordered ultraviolet light-emitting ZnO nanowire arrays[J]. Advanced Materials, 2003, 15(10): 838-841.
- [9] Kyotani T, Tsai L, Tomita A. Formation of ultrafine carbon tubes by using an anodic aluminum oxide film as a template[J]. Chemistry of Materials, 1995, 7(8): 1427.
- [10] Wang X H, Akahane T, Orikasa H, et al. Brilliant and tunable color of carbon-coated thin anodic aluminum oxide films[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(1): 011908.
- [11] Che G, Lakshmi B B, Fisher E R, et al. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production[J]. Nature, 1998, 393(6683): 346-349.
- [12] Li J, Papadopoulos C, Xu J. Nanoelectronics: Growing Y-junction carbon nanotubes[J]. Nature, 1999, 402(6759): 253-254.
- [13] Diggle J W, Downie T C, Goulding C W. Anodic oxide films on aluminum[J]. Chemical Reviews, 1969, 69(3): 365-405.
- [14] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. Physical Review Letters, 1987, 58(20): 2059 - 2062.
- [15] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. Physical Review Letters, 1987, 58(23): 2486-2489.
- [16] Yablonovitch E, Gmitter T J. Photonic band structure: the face-centered-cubic case[J]. Physical Review Letters, 1989, 63(18): 1950-1953.
- [17] Yablonovitch E, Gmitter T J, Leung K M. Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms[J].

- Physical Review Letters, 1991, 67(17): 2295 - 2298.
- [18] Birks T A, Knight J C, Russell P S J. Endlessly single-mode photonic crystal fiber[J]. Optics Letters, 1997, 22(13): 961-963.
- [19] Campbell M, Sharp D N, Harrison M T, et al. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography[J]. Nature, 2000, 404(6773): 53-56
- [20] Wang B, Fei G T, Wang M, et al. Preparation of photonic crystals made of air pores in anodic alumina[J]. Nanotechnology, 2007, 18(36): 71-74.
- [21] Zheng W J, Fei G T, Wang B, et al. Distributed Bragg reflector made of anodic alumina membrane[J]. Materials Letters, 2009, 63(8): 706-708.
- [22] Zheng W J, Fei G T, Wang B, et al. Modulation of transmission spectra of anodized alumina membrane distributed Bragg reflector by controlling anodization temperature[J]. Nanoscale research letters, 2009, 4(7): 665 - 667.
- [23] Hu X, Ling Z Y, Chen S S, et al. Influence of light scattering on transmission spectra of photonic crystals of anodized alumina[J]. Chinese Physics Letter, 2008, 25(9): 3284.
- [24] Hu X, Ling Z Y, He X H, et al. Controlling transmission spectra of photonic crystals under electrochemical oxidization of aluminum[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(5): C176-C179.
- [25] Xu Q, Sun H Y, Yang Y H, et al. Optical properties and color generation mechanism of porous anodic alumina films[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(5): 1826-1830.
- [26] Xu Q, Yang Y H, Gu J J, et al. Influence of Al substrate on the optical properties of porous anodic alumina films[J]. Materials Letters, 2012, 74: 137 - 139
- [27] Xu Q, Yang Y H, Liu L H, et al. Synthesis and optical properties of iridescent porous anodic alumina thin films[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2011, 159(1): C25-C28.
- [28] Wang X H, Akahane T, Orikasa H, et al. Brilliant and tunable color of carbon-coated thin anodic aluminum oxide films[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(1): 011908.
- [29] Zhao X L, Meng G W, Xu Q L, et al. Color fine-tuning of CNTS@AAO composite thin films via isotropically etching porous AAO before cnt growth and color modification by water infusion[J]. Advanced Materials, 2010, 22(24): 2637-2641.
- [30] Wang X Q, Zhang D X, Zhang H J, et al. Tuning color by pore depth of metal-coated porous alumina[J]. Nanotechnology, 2011, 22(30): 305-306.
- [31] Wang X Q, Zhang H J, Zhang D X, et al. Color tuning by local sputtering metal nanolayer on microstructured porous alumina[J]. Microscopy Research and Technique, 2012, 75(5): 698-701.
- [32] Chen H M, Hsin C F, Liu R S, et al. Controlling optical properties of aluminum oxide using electrochemical deposition[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154(6): K11-K14.
- [33] Hu X, Pu Y J, Ling Z Y, et al. Coloring of aluminum using photonic crystals of porous alumina with electrodeposited Ag[J]. Optical Materials, 2009, 32(2): 382 - 386.
- [34] Li J, Papadopoulos C, Xu J. Nanoelectronics: Growing Y-junction carbon nanotubes[J]. Nature, 1999, 402(6759): 253-254.
- [35] Wang B, Fei G T, Wu B, et al. Preparation of three-dimensional netlike mesoporous alumina membrane[J]. Chemistry Letters, 2006, 35(12): 1336-1337.
- [36] Liu Y S, Chang Y, Ling Z Y, et al. Structural coloring of aluminum[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(12): 1336-1339.
- [37] Peng Y, Fei G T, Shang G L, et al. Fabrication of one-dimensional alumina photonic crystals with a narrow band gap and their application to high-sensitivity sensors[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(8): 1659-1664.
- [38] Zong R L, Zhou J, Li Q, et al. Synthesis and optical properties of silver nanowire arrays embedded in anodic alumina membrane[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(43): 16713-16716.
- [39] Gao T R, Chen Z Y, Peng Y, et al. Fabrication and optical properties of platinum nanowire arrays on anodic aluminium oxide templates[J]. Chinese Physics, 2002, 11(12): 1307.
- [40] Ji N, Ruan W, Wang C, et al. Fabrication of silver decorated anodic aluminum oxide substrate and its optical properties on surface-enhanced Raman scattering and thin film interference[J]. Langmuir, 2009, 25(19): 11869-11873.
- [41] Ye Y H, Huang Y J, Lu W T, et al. Tuning the optical properties of metamaterials based on gold nanowire arrays embedded in alumina[J]. Optical Materials, 2011, 33(11): 1667-1670.
- [42] Yasui A, Iwasaki M, Kawahara T, et al. Color properties of gold-silver alternate nanowires electrochemically grown in the pores of aluminum anodic oxidation film[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 293(2): 443-448.
- [43] Evans P R, Hendren W R, Atkinson R, et al. Optical transmission measurements of silver, silver-gold alloy and silver-gold segmented nanorods in thin film alumina[J]. Nanotechnology, 2008, 19(46): 465708.

(编辑 田恬)

《科技导报》“研究论文”栏目征稿

“研究论文”栏目专门发表自然科学、工程技术领域具有创新性的研究论文,要求学术价值显著、实验数据完整、具有原始性和创造性,同时应重点突出、文字精炼、引证及数据准确、图表清晰,并附中、英文摘要以及作者姓名、所在单位、通信地址、关键词等信息。在线投稿:www.kjdb.org。