

# 基于多孔氧化铝和单原子沉积技术的 颜色调控方法研究\*

王旭龙琦 张冬仙<sup>†</sup> 章海军

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

(2010年7月22日收到; 2010年8月25日收到修改稿)

本文通过建立多孔氧化铝 (porous alumina, PA) 的物理模型及理论分析, 提出与发展了一种基于 PA 和单原子沉积 (atomic layer deposition, ALD) 技术的颜色调控新方法. 以实验制备的 PA 样品为原型, 对孔径相同、孔中心距相同但孔深不同的一系列 PA 模板进行了颜色调控的仿真, 揭示了调控色随孔深变化的规律; 通过控制在草酸溶液中的阳极氧化时间, 实验制备出平均孔径 40 nm、平均孔中心距 100 nm、孔深分别为 296 nm 和 373 nm 的两个 PA 样品; 之后采用 ALD 技术在它们表面均沉积一层膜厚为 16.8 nm 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜; 在白光照射下, 可观察到这两个经 ALD 沉积后的 PA 样品呈现出不同的颜色. 实验中得到的实际调控色, 与理论仿真结果相符合, 从而证明了这一颜色调控方法的可行性.

**关键词:** 多孔氧化铝, 颜色调控, 单原子沉积

**PACS:** 81.40.Tv, 78.20.-e, 42.25.Bs

## 1. 引言

随着多孔氧化铝 (porous alumina, PA) 在材料学、微机械、微光学及微纳米技术等领域得到广泛应用, 有关 PA 的制备工艺和其所呈现的物理及光学特性逐渐成为国内外研究热点. Hideki Masuda 等人<sup>[1,2]</sup>和 Choi 等人<sup>[3]</sup>曾分别提出不同的制备规则多孔阵列的多孔氧化铝模板的有效方法. 近年来, Wang 和 Zheng 等人分别通过控制制备 PA 过程中电极的温度<sup>[4]</sup>、在酸溶液中的氧化时间<sup>[5]</sup>和电极电压<sup>[6]</sup>, 制备出不同结构不同尺寸的 PA, 实现其不同的光学特性; Wang 等人利用蝴蝶翅膀表面天然的二维有序阵列结构作为模板, 制备了中空的氧化铝复本, 并通过精确控制复本中氧化铝覆盖层的厚度获得了不同的光学特性<sup>[7]</sup>; 此外, Chen 等人利用 PA 作为模板, 在孔中加工 Ni 纳米线<sup>[8]</sup>, 也发现了样品呈现出奇特的光学性质. 我国在 PA 研究工作方面也有所进展<sup>[9-11]</sup>.

上述研究工作可以认为是通过微纳米结构实

现颜色调控的成功例证. 不过, 虽然这些工作针对 PA 所呈现出的光学特性进行了一定的理论分析, 但尚不能很完整地解释这些特殊的现象, 理论分析往往也并不能和实验结果完全符合. 为此, 本文通过多孔氧化铝物理模型的建立和理论分析, 提出与发展了一种基于 PA 和单原子沉积 (atomic layer deposition, ALD) 技术的颜色调控新方法.

## 2. 原理

### 2.1. 物理模型

图 1 所示为 PA 模板的光学特性的物理模型.  $\text{Air-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$  两个界面分别为孔顶和孔底所在的反射面. 根据布拉格反射理论, 如果入射光分别在这两个界面上发生反射, 两束反射光将会迭加形成光加强, 从而呈现出一定的颜色. 但实际上, 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在可见光范围内几乎是透明的,  $\text{Air-Al}_2\text{O}_3$  界面上反射的光极少, 大部分光的反射仅发生在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$  界面, 因此, 未经后续处理的原始 PA

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51077117) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: zhangdx@zju.edu.cn

©2011 中国物理学会 Chinese Physical Society

<http://wulixb.iphy.ac.cn>

模板,大多是灰色的,即并不呈现不同的颜色.

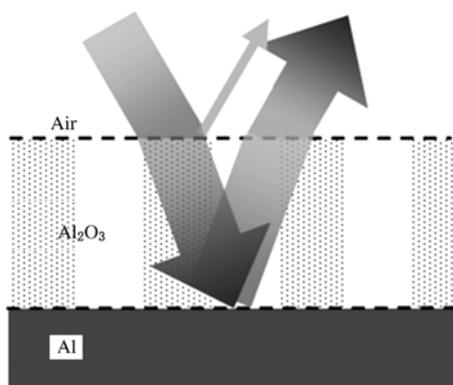


图1 PA模板光学特性的物理模型

为了增大 Air-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面的反射率,可以采用 ALD 技术在 PA 模板上沉积纳米级厚度的膜层. 经 ALD 处理后的 PA 模板的物理模型如图 2 所示. 由于在孔顶和孔底两个新界面上反射的光强可比拟, 两束反射光将会因干涉作用而在某些波段产生光加强,其布拉格反射条件为

$$2nd\cos\theta = m\lambda. \quad (1)$$

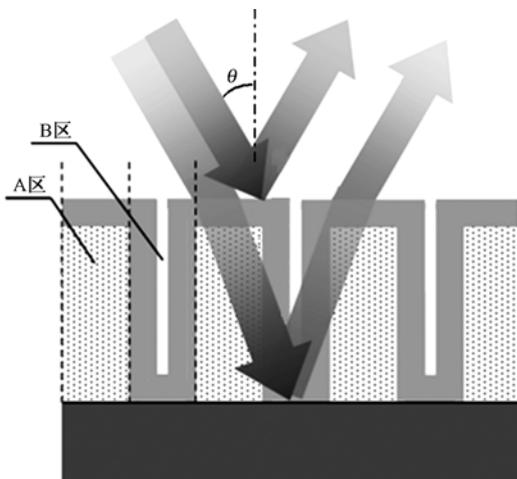


图2 单原子沉积后的 PA 模板光学特性的物理模型

当 PA 的孔深  $d$  (即 PA 的膜厚) 不同时,发生光加强的波长  $\lambda$  也不相同,从而呈现出不同的颜色. 因此,基于具有不同孔深的 PA 模板和 ALD 技术,可以简洁而有效地实现颜色调控.

## 2.2. 理论分析

光学介质的介电常数和折射率之间有以下关系:

$$\varepsilon = n^2. \quad (2)$$

根据 Maxwell-Garnett 理论<sup>[12]</sup>,可以将多孔结构看作一层均匀介质,并用其有效介电常数表征物理特性. 对图 2 所示的物理模型,我们可通过以下公式计算出有效介电常数:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_{\text{mert}} \frac{\varepsilon_{\text{hole}} + \varepsilon_{\text{mert}} + 2f(\varepsilon_{\text{hole}} - \varepsilon_{\text{mert}})}{\varepsilon_{\text{hole}} + \varepsilon_{\text{mert}} - f(\varepsilon_{\text{hole}} - \varepsilon_{\text{mert}})}, \quad (3)$$

式中,  $\varepsilon_{\text{eff}}$  为有效介电常数,  $\varepsilon_{\text{hole}}$ ,  $\varepsilon_{\text{mert}}$  分别表示孔内和孔周围材料的介电常数,可由(2)式及其折射率  $n_{\text{hole}}$ ,  $n_{\text{mert}}$  计算得到,而  $n_{\text{hole}}$ ,  $n_{\text{mert}}$  分别对应图 2 中 B 区和 A 区折射率.  $f$  为空气填充系数,这里等于孔隙率<sup>[13]</sup>,可表示为

$$f = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left( \frac{D}{D_{\text{int}}} \right)^2, \quad (4)$$

其中,  $D$  为 PA 纳米孔的孔径,  $D_{\text{int}}$  为相邻 PA 纳米孔的中心距,他们的具体数值可以通过扫描电子显微镜 (SEM) 测量获得,参见图 3. 根据(4)式,可以计算出孔隙率  $f$  为 0.145,再将  $f$ ,  $n_{\text{mert}}$  和  $n_{\text{hole}}$  结合(2)式代入(3)式,即可计算出  $\varepsilon_{\text{eff}}$ ,进而由(2)式得到  $n_{\text{eff}}$  的值.

计算中,考虑到 ALD 膜层厚度相对较薄,所以 A 区的折射率可近似为  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  (可见光范围内  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 1.7$ ), 即有  $n_{\text{mert}} \approx 1.7$ ; 我们用软件 TFCALC. v3. 5. 6-Lz0 对 B 区的折射率进行了模拟,即对现在孔中的多层膜 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的等效折射率进行了模拟,计算出  $n_{\text{hole}} \approx 2.9$ . 由于  $n_{\text{hole}}$  与孔深无关,不同孔深的  $n_{\text{eff}}$  实际上可以看作是常数,由(2)式,(3)式和(4)式计算出  $n_{\text{eff}} \approx 1.8843$ ,即 ALD 处理之后的 PA 模板整体的等效折射率为 1.8843.

在图 2 中,空气、多孔结构和铝在可见光范围折射率的大小存在  $n_{\text{Air}} < n_{\text{Al}} < n_{\text{eff}}$  的关系,其中在样品上表面发生反射的反射光存在半波损失,其矢量形式可写成

$$\mathbf{E} = a\exp(kx + \phi + \pi). \quad (5)$$

而下表面的反射光的矢量形式可写成

$$\mathbf{E}' = a\exp(kx + \phi + \frac{2nd\cos\theta}{\lambda} \cdot 2\pi). \quad (6)$$

考虑到光加强的必要条件是两束光相位一致,由(5)和(6)式即可得到

$$\left( \phi + \frac{2nd\cos\theta}{\lambda} \cdot 2\pi \right) - (\phi + \pi) = 2m\pi. \quad (7)$$

进而可以得到

$$2nd\cos\theta = (2m + 1) \frac{\lambda}{2}. \quad (8)$$

在垂直入射的情况下,即  $\cos\theta = 1$ , 考虑半波损失后的布拉格反射条件可表示为

$$2nd = (2m + 1) \frac{\lambda}{2}. \quad (9)$$

另外,由于 PA 孔深为波长或亚波长量级,并且考虑到可见光光谱范围的限制,所以  $m$  的值是有所制约并且可以确定的. 这样,对于特定的孔深  $d$ , 就可以计算出所对应的  $\lambda$ , 从而分析出样品所呈现的颜色; 同样,当需要制备某种颜色的样品时,也可以利用该颜色对应的光波长  $\lambda$  计算出所需的孔深  $d$ , 进而通过在 PA 制备过程中控制制备条件获得所需的孔深,实现对颜色的调控.

### 3. 仿真及实验

#### 3.1. 仿真

利用上述方法,我们对孔径均为 40 nm、孔中心距均为 100 nm, 但具有不同孔深的一系列 PA 模板进行了仿真和理论计算,结果如表 1 所示.

表 1 中  $\lambda$  的值表示产生光加强的波长,即对样品仿真所得的反射峰值所对应的波段的中心波长;“调控色”栏表示这些反射峰值在色品图中所对应的颜色,即理论上肉眼看见的样品颜色.

表 1 ALD 处理后的 PA 模板的光学特性理论计算结果

	$d/\text{nm}$	$n_{\text{eff}}$	$(2m+1)/2$	$\lambda/\text{nm}$	调控色
1	300	1.8843	2.5	452.2	紫色
2	370	1.8843	2.5	557.8	黄色
3	440	1.8843	2.5	663.3	红色
			3.5	473.8	蓝色

从表 1 的仿真结果可知,随着 PA 模板的孔深不断加深,样品产生光加强的波段有向长波长漂移的趋势,如表 1 中样品 1, 2 和样品 3 当  $(2m+1)/2 = 2.5$  时所对应的  $\lambda$  值;另一方面,当孔深达到一定值时,光加强的波段会出现从长波段到短波段的跳变(与样品孔深间隔有关),如样品 3 中当  $(2m+1)/2 = 3.5$  时所对应的  $\lambda$  值. 但在发生跳变之前,样品颜色的漂移趋势是保持一致的. 值得一提的是,孔深越深,  $m$  和  $\lambda$  出现的组合就越多,发生光加强的波段就越多,样品呈现出的颜色也就越复杂,如 3 号样品的反射峰值有两个,所看到的颜色实际是两种颜色的叠加. 根据这样的规律,可以预测,随着孔深进一步加深,光加强的波段会

具有重复性和多样性. 这也就说明,如果要得到调控色单一的样品,必须保证  $m$  和  $\lambda$  的组合唯一;如果要制备一系列单色性良好的调控色,针对同一等效折射率,样品间的孔深间隔是存在最优值的.

#### 3.2. 实验

在 PA 模板的制备过程中,纯度为 99.999% 的铝箔在丙酮和乙醇中脱脂后,以 500 °C 的高温在真空环境 ( $2 \times 10^{-5}$  torr) ( $1 \text{ torr} = 1.33322 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ) 退火大约 5 h 以去除机械应力,之后在  $\text{HClO}_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  为 1:3 的抛光液中进行电化学抛光. 在阳极氧化的过程中,以 0.3 mol/L 的草酸为电解液,控制电极电压稳定输出在 40 V,并在整个过程中保持温度为 3 °C. 这样氧化一定时间后,将样品放入  $\text{CrO}_3$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的溶液中,控制温度和时间以去除成孔不规则的第一层,进而再次重复阳极氧化的过程. 这时,通过精确控制阳极氧化的时间就可以制备出不同孔深的 PA 模板.

利用这种方法,我们制备了一系列不同孔深的 PA 模板,由于 PA 样品的孔径和孔中心间距与孔深无关,它们的表面形貌并无大的差别,为简洁起见,图 3 给出了其中一个 PA 模板的 SEM 图,记为 PA1.

从图 3 可以明显看出有序规整的 PA 多孔结构,并且孔径和孔中心距的均匀性与一致性良好. 由图中标尺可以测量出样品的平均孔径和平均孔中心距分别约为 40 nm 和 100 nm.

利用 ALD 技术,我们在 PA 模板上沉积了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米层,厚度为 16.8 nm,以增强图 1 中 Air-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面的反射率. 图 4 为 ALD 处理后的样品的 SEM 图. 从图中可以看出,原先 PA 模板的表面被纳米层所覆盖,并且由于该纳米层同样覆盖到 PA 孔中的孔壁和孔底(参见图 2),因此 ALD 之后的样品的孔径有一定程度的减小,但结构依然有序规整,孔径和孔中心距的均匀性与一致性依然保持良好.

图 5 为两个经 ALD 处理后的 PA 模板在白光垂直照射下拍摄的实物照片,PA1 和 PA2 两个实物样品是与表 1 中的仿真样品 1 和 2 分别对应的,它们的孔深分别为 296 nm, 373 nm, 虽然实际孔深与仿真所取的理论值稍有偏差,但偏差值在允许的范围之内.

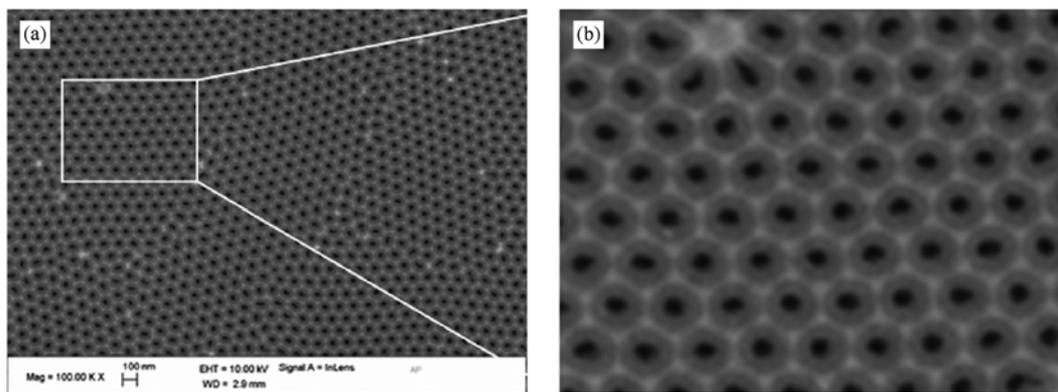


图3 多孔氧化铝 SEM 图(平均孔径为 40 nm,平均孔中心距为 100 nm,(b)为(a)的局部放大图)

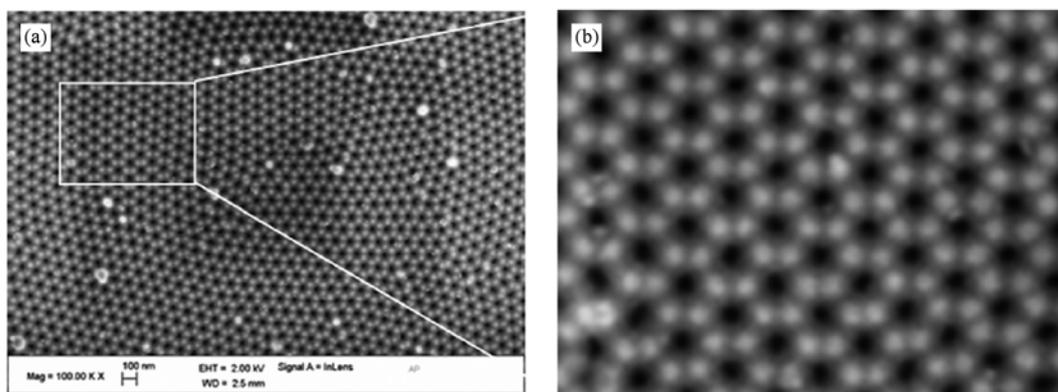


图4 在多孔氧化铝表面单原子沉积 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层后的 SEM 图((b)为(a)的局部放大图)

图 5 中,样品呈现出不同的颜色,并且都具有较相似的特性. 利用(9)式可以计算出它们的实际反射光谱的波峰分别位于 446.2 nm 和 562.3 nm,这与仿真结果(表 1“λ”列)也是相互对应的. 需要指出,由于实物样品的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al 界面的光反射量仍然偏大,反射光谱中存在一定的白光成分,因此实际

观察到的颜色与表 1 中的调控色之间稍有偏差,但两者仍然是基本符合的,从而验证了通过控制 PA 孔深并经 ALD 处理实现颜色调控这一方法的可行性.

从表 1 和图 5 还可以发现,随着 PA 模板孔深的增大,实验样品的颜色向长波段方向漂移,这种漂移趋势实际上与样品间的孔深间隔有关. 本文实验选取的孔深间隔约为 70 nm,若选取其他孔深间隔,反方向的漂移也可能会出现. 这与仿真得到的颜色调控趋势也是一致的.

由仿真结果还可知,随着 PA 孔深的继续增加,样品的反射光谱中将会出现多个波峰,导致多种颜色混合在一起,从而得不到单一的调控色,因此,如果要得到良好的单色性,所制备的 PA 样品孔深必须限制在一定范围内. 另一方面,本文制备的 PA1 和 PA2 样品的孔深间隔约为 70 nm,这一间隔可使调控色从紫色跳变到黄色,跨度已相当大. 由此可知,如果要获得一系列单色性较好的调控色(如光

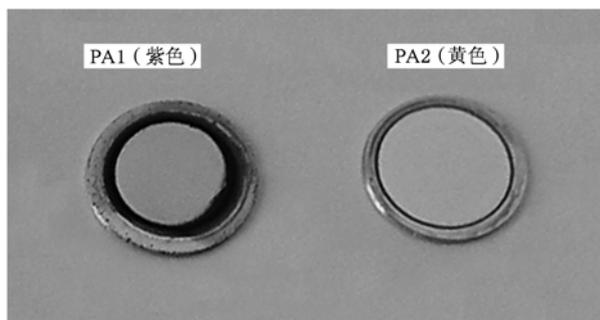


图5 ALD 后的 PA 样品在白光垂直照射下拍摄的实物照片, PA1 和 PA2 孔深分别为 296nm 和 373nm,颜色为紫色和黄色,它们分别对应表 1 中的样品 1 和样品 2

谱色),所制备的 PA 样品系列的孔深间隔应在十几到几十纳米之间.

#### 4. 结 论

本文通过模型建立和理论分析,提出并发展了一种基于 PA 模板和 ALD 技术的颜色调控新方法.对于制备具有一定颜色的样品,可以先利用该颜色所对应的波长计算出需要制备的孔深值,进而通过精确控制在草酸中的阳极氧化时间制备出所需孔深的 PA 模板,最后结合 ALD 技术在模板表面沉积总厚度为 16.8 nm 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米层,从而实现颜色

的调控.本文采用 70 nm 的孔深间隔,制备了两个 PA 模板作为一组的系列样品,在后续研究中,我们将采用较小的孔深间隔,并根据实验结果对其值的选择进一步优化,制备出数量更多的单色性良好的系列样品.这些样品均呈现出与阳光下不同颜色的蝴蝶翅膀相似的特性,可以像人造蝴蝶翅膀一样实现颜色调控.这一技术方法在物理学、光学、仿生学等领域具有重要的实用价值,也可望在材料学、微机械、微光学及微纳米技术等领域获得广泛应用.

感谢德国乌尔姆大学的武震宇博士在本文所涉及的样品制备和测试方面提供的帮助.

- 
- [1] Hideki Masuda, Kenji Fukuda 1995 *Science* **268** 1466
  - [2] Hideki Masuda, Haruki Yamada, Masahiro Satoh, Hidetaka Asoh 1997 *Applied Physics Letter* **71** 2770
  - [3] Choi J, Schilling J, Nielsch K, Hillebrand R, Reiche M, Wehrspohn R B, Gosele U 2002 *Materials Research Society* **722** 15.2.1
  - [4] Zheng W J, Fei G T, Wang B, Zhang L D 2009 *Nanoscale Research Letters* **4** 665
  - [5] Wang B, Fei G T, Wang M, Kong M G, Zhang L D 2007 *Nanotechnology* **18** 365601
  - [6] Zheng W J, Fei G T, Wang B, Jin Z, Zhang L D 2009 *Materials Letters* **63** 706
  - [7] Huang J Y, Wang X D, Wang Z L 2006 *Nano letters* **6** 2325
  - [8] Chen H M, Hsin C F, Liu R S, Hu S F, Huang C Y 2006 *Journal of The Electrochemical Society* **154** 11
  - [9] Ma C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1952 (in Chinese) [马春兰 2004 物理学报 **53** 1952]
  - [10] Wang C W, Wang J, Li Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 439 (in Chinese) [王成伟、王建、李燕等 2005 物理学报 **54** 439]
  - [11] Li Q, Wang K G, Dang W J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5851 (in Chinese) [李强、王凯歌、党维军 2010 物理学报 **59** 5851]
  - [12] Hornyak G L, Patrissi C J, Oberhauser E B, Martin C R, Valmalette J C, Lemaire L, Dutta J, Hofmann H 1997 *Nanostructured Materials* **9** 571
  - [13] Zhang D X, Zhang H J, He Y L 2006 *Microscopy Research & Technique* **69** 267

## A method of color modulation based on porous alumina and atomic layer deposition \*

Wang Xu-Long-Qi Zhang Dong-Xian<sup>†</sup> Zhang Hai-Jun

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 22 July 2010; revised manuscript received 25 August 2010)

### Abstract

By modeling and analyzing porous alumina (PA), a method to modulate the colors of PA templates is proposed, which is based on the preparation of PA templates and the atomic layer deposition (ALD) technique. Referring to the experimentally prepared PA samples, theoretical simulations are carried out for a series of PA templates with the same hole-diameter and hole-interval, but with different hole-depths. The relationship between the modulated colors and the hole-depths are thus disclosed. By controlling the time of anodization in oxalic acid solution, two PA samples with different hole-depths (296 nm and 373 nm) were prepared, both with an average hole-diameter of 40 nm and an average hole-interval of 100 nm, respectively. ALD processing is then applied to deposit a layer of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film with total thickness of 16.8 nm on these samples. It was experimentally observed that the processed PA samples show different colors which change with hole-depths. The experimental results are in good agreement with the theoretical simulations, which proves the feasibility of color modulation with this method.

**Keywords:** porous alumina, color modulation, atomic layer deposition

**PACS:** 81.40.Tv, 78.20.-e, 42.25.Bs

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51077117).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhangdx@zju.edu.cn