

虹彩环形结构色氧化铝薄膜的制备与研究

杨淑敏 韩伟 顾建军 李海涛 邕云开

Preparation and study of anodic alumina thin films with rainbow rings

Yang Shu-Min Han Wei Gu Jian-Jun Li Hai-Tao Qi Yun-Kai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 076102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.076102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

水热法合成纳米花状二硫化钼及其微观结构表征

Synthesis and characterization of flower-like MoS₂ microspheres by hydrothermal method

物理学报.2015, 64(1): 016102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016102>

低聚壳聚糖几何结构和物理化学属性的理论研究

Theoretical study on geometry and physical and chemical properties of oligochitosan

物理学报.2014, 63(7): 076102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.076102>

丝素氨基酸寡肽链生长过程中的尺寸效应

Size effect of silk fibroin peptide chains in the growth process

物理学报.2013, 62(23): 236101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.236101>

B/N 掺杂对于石墨烯纳米片电子输运的影响

The electronic transport properties affected by B/N doping in graphene-based molecular devices

物理学报.2013, 62(18): 186102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.186102>

甘氨酸色氨酸寡肽链的红外光谱的密度泛函研究

DFT research on the IR spectrum of glycine tryptophan oligopeptides chain

物理学报.2013, 62(15): 156103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.156103>

虹彩环形结构色氧化铝薄膜的制备与研究*

杨淑敏 韩伟 顾建军 李海涛 岂云开†

(河北民族师范学院物理系, 承德 067000)

(2014年7月28日收到; 2014年11月5日收到修改稿)

在草酸电解液中, 利用一次电化学氧化法成功的制备了孔洞深度和孔径由薄膜中心向外呈对称性递减的新型氧化铝薄膜, 且氧化铝薄膜呈现出虹彩环形结构色. 通过控制氧化电压和氧化时间可以调控虹彩环的疏密程度. 对草酸电解液中具有虹彩环形结构色氧化铝薄膜形成机理的理论分析表明, 在阳极电化学反应过程中, 阴极碳棒的作用效果类似点电极, 理论分析的结果与本文的实验现象相符合.

关键词: 阳极氧化铝薄膜, 多孔材料, 结构色, 电化学氧化

PACS: 61.46.-w, 41.20.-q, 42.25.Hz

DOI: 10.7498/aps.64.076102

1 引言

结构色普遍存在自然界中, 比如鸟类羽毛^[1,2]及昆虫翅膀^[3,4]等, 因为结构色有永不褪色等优点, 所以具有结构色人造系统的构建引起人们广泛关注, 比如多层结构^[5]、表面有序的多孔结构^[6,7]以及孔洞被金属填充的超薄阳极氧化铝薄膜(AAO)^[8]等结构色. Diggle等^[9]报道有铝基支撑的超薄AAO薄膜在可见光范围内显示明亮的颜色, 但是其颜色饱和度很低. 为了获得饱和度高的颜色, Wang和Zhao等^[10,11]通过在有铝基支撑的超薄AAO薄膜上沉积碳实现了高饱和度结构色, 并且Zhao在碳管@AAO复合薄膜颜色的调控研究方面取得了重要进展, 实现了对碳管@AAO复合薄膜颜色的精细调控^[11]. 2011年, Sun小组采用多次氧化法制备了具有多彩结构的AAO复合薄膜^[12-15].

以上研究的共同点是一次制备工艺只能得到单一色彩结构色, 要想得到多种不同色彩的结构色, 需要多次氧化过程, 制备工艺繁琐, 成本较高. 我们在草酸电解液中对电化学氧化铝片的实验条

件进行了长时间的摸索, 发现在特定的实验条件下, 通过一次电化学氧化过程可以制备出具有虹彩环形结构色的AAO薄膜. 该薄膜孔洞深度和孔径由薄膜中心向外呈对称性递减, 控制氧化电压和氧化时间可以调控虹彩环的疏密程度. 该方法简化了实验流程, 降低了实验成本, 将有助于对带有微孔的氧化铝薄膜在防伪、绘画、检测、装饰等方面的应用.

2 实验方法

实验采用自组装的电解槽, 在恒定温度下进行. 电解液为0.3 mol/L草酸溶液, 采用电化学阳极氧化法来制备AAO薄膜. 高纯铝片(99.999%, 厚度为0.25 mm)在退火炉内400 °C下真空退火2 h, 然后在高氯酸和无水乙醇(体积比1:4)的混合溶液中电抛光5 min. 将抛光好的铝片用丙酮及去离子水清洗干净晾干, 随后进行预氧化, 氧化时间4 h, 恒温为5 °C. 随后用磷酸和铬酸的混合液(体积比1:1) 20 °C下浸泡8 h, 去掉氧化层, 之后对铝片进行电化学氧化, 氧化电压与预氧化电压对应一致, 通过控制氧化电压和氧化时间来制备具有虹彩

* 河北省自然科学基金(批准号: A2012101001)、河北省科技支撑计划项目(批准号: 132176278)、河北省承德市财政扶持项目(批准号: CZ2012007, CZ2013002)、河北省教育厅自然科学基金(批准号: QN20132013, QN2014340)和河北民族师范学院基金(批准号: 201301)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qiyunkai@126.com

环形结构色的 AAO 薄膜。

用数码相机 (佳能 EOS600D) 对薄膜的结构色进行表征 (拍摄角度与膜面法线方向约成 33°), 利用扫描电子显微镜 (S-4800) 对 AAO 薄膜的微结构进行了表征, 并利用紫外可见分光光度计 (日立 U-3010) 对样品可见反射光谱进行了测试。

3 结果和讨论

3.1 单一结构色

图 1 所示为氧化电压 45 V, 氧化时间分别为 80 s, 90 s, 100 s, 110 s 和 120 s 的 AAO 薄膜数码照片。从图 1 可以看到, 薄膜均显示了单一的结构色, 并且随氧化时间的增加, 薄膜结构色由紫色渐变到红色, 这和以往的有关报道 [12-15] 是一致的。通常认为, 单一结构色形成的原因是由于在阳极氧化过程中, 铝片表面各处的电流密度大小近似相同, 阳极电流线近似为均匀电流线, 其示意图如图 2(a) 所示。在相同氧化时间内, 铝片上各处形成的 AAO 薄膜的厚度也几乎相同, 在自然光照射下, 薄膜发生等倾干涉, 呈现出单一颜色, 这种解释是否合理呢? 我们将在环形结构色部分进行讨论。

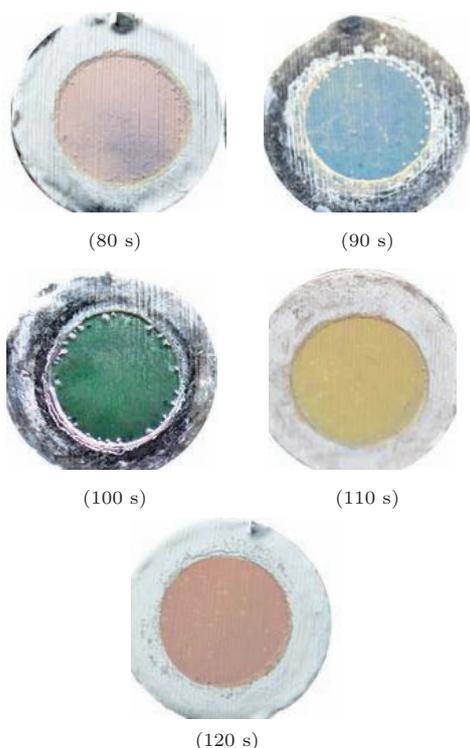


图 1 (网刊彩色) 氧化电压 45 V, 氧化时间分别为 80 s, 90 s, 100 s, 110 s, 120 s 薄膜样品的数码照片

为了进一步研究 AAO 薄膜的微观结构与结构色的关系, 我们对相同氧化时间条件下所制备的

AAO 薄膜的不同区域做了电镜表征, 发现中心与边缘部分的孔径和膜厚差异不大 (几个纳米), 所以只给出了其中一个样品中心区域的电镜照片。图 3 所示为氧化电压为 45 V, 氧化时间为 100 s 条件下制备的 AAO 薄膜的表面及截面 SEM 图。从图 3(a) 可以看到, AAO 薄膜表面为有序的六角密排结构, 孔半径约为 16 nm, 孔间距约为 116 nm。根据

$$f = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left[\frac{R}{D_{\text{int}}} \right]^2, \quad (1)$$

其中 D_{int} 为孔间距, R 为孔半径, 计算得到薄膜的孔隙率 f 为 0.07。把已知量代入 Maxwell-Garnett [16]:

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = f \frac{\epsilon_{\text{air}} - \epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\epsilon_{\text{air}} + 2\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}}, \quad (2)$$

ϵ_{eff} 为 AAO 薄膜的有效介电常数, $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 与 ϵ_{air} 分别表示氧化铝及空气的介电常数, f 为 AAO 薄膜的孔隙率, 介电常数和折射率之间的关系为

$$\epsilon_{\text{eff}} = n^2. \quad (3)$$

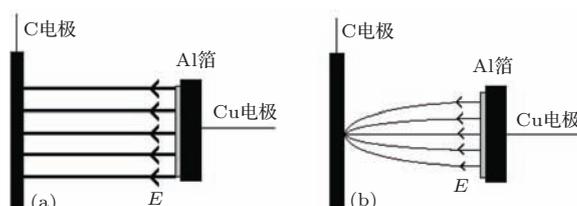


图 2 电化学氧化电流线示意图 (a) 氧化电压小于 45 V; (b) 氧化电压大于 45 V

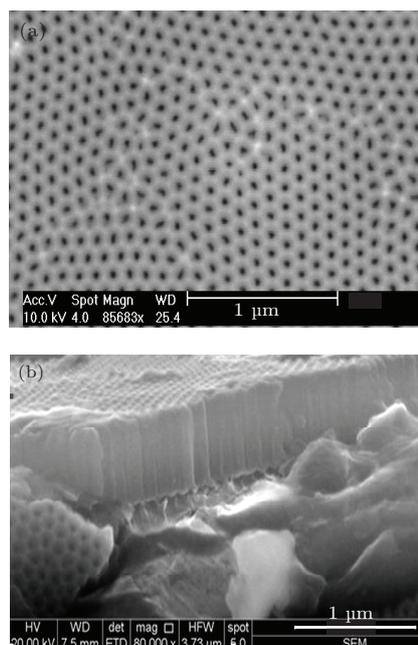


图 3 氧化电压 45 V, 氧化时间为 100 s 氧化铝薄膜的电镜照片 (a) 表面; (b) 截面

表1 氧化电压 45 V, 氧化时间分别为 80 s, 90 s, 100 s, 110 s 和 120 s 薄膜样品测量和计算数据

氧化时间/s	80	90	100	110	120
薄膜厚度/nm	363	409	454	499	545
干涉波长/nm	436	491	546	600	655
干涉级次	2	2	2	2	2
对应的颜色	紫	青蓝	绿	橙黄	红

通过计算得到 AAO 薄膜的平均有效折射率约为 1.60, 由图 3 (b) 截面图可以得到 AAO 薄膜的厚度约为 454 nm. 根据薄膜等倾干涉公式:

$$2nd \cos \theta = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda \text{ (考虑半波损失)}, \quad (4)$$

其中, n 为薄膜的折射率, d 为薄膜厚度, θ 为折射角, m 为干涉级次, λ 为反射光干涉波长, 计算得到反射光干涉波长为 546 nm, 对应可见光中的绿色, 与实验观察到的现象一致. 我们对其他样品也

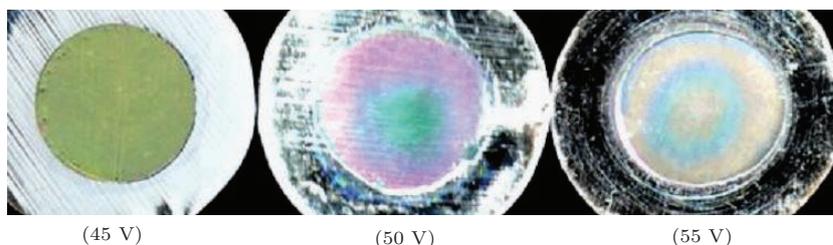


图4 (网刊彩色) 氧化电压分别为 45 V, 50 V, 55 V, 氧化时间均为 60 s 的薄膜数码照片

根据上面的实验现象, 我们做了如下的推测: 在电化学反应过程中, 阴极碳棒的电化学反应电流线是类点电极辐射状电流线, 如图 2 (b) 所示. 电流密度从铝片中心沿半径向外逐渐减小, 导致同一铝片上的 AAO 薄膜厚度从中心沿半径向外逐渐变薄. 但同一色环上的电流密度近似相等, 因而同一色环的厚度和结构也近似相同, 在自然光照射下发生等厚干涉, 进而导致不同厚度的圆环呈现出不同的虹彩环形结构色.

为了验证上面的推测, 我们用碳点电极代替碳棒, 氧化电压 60 V, 氧化时间为 60 s, 实验步骤同上, 得到的 AAO 薄膜数码照片如图 5 (a) 所示. 从照片中可以看到, 薄膜呈现出虹彩环形结构色, 其特点与图 4 中 55 V 所示样品相似. 我们知道, 对于碳点电极, 其电流线可以描述为如图 5 (b) 所示, 电流密度沿径向呈扇形分布, AAO 薄膜厚度从中心沿半径向外逐渐变薄, 导致不同厚度的圆环呈现出不同的虹彩环形结构色. 从图 5 (a) 中还可以看到, 虹彩环的中心不在铝片的中心, 其原因可能是在实

做了如上的计算, 得到相应的数据如表 1 所示. 从表 1 可以看到, 随着氧化时间的增加, 薄膜厚度增加, 发生干涉的反射光波长增加, 根据薄膜等倾干涉公式计算得到的波长所对应的颜色和观察到薄膜样品的颜色是相符合的.

3.2 虹彩环形结构色

氧化电压分别为 45 V, 50 V, 55 V, 氧化时间均为 60 s 时制备的薄膜样品的数码照片如图 4 所示. 从图中可以看到, 当氧化电压为 45 V 时, 薄膜显示单一颜色. 有趣的是, 当氧化电压大于 45 V 时, 薄膜不仅显示环形结构色, 而且环的疏密程度随氧化电压增加而变的密集. 显然, 数码照片显示的结果用图 2 (a) 所示的氧化机理无法解释, 那究竟是什么原因导致薄膜呈现出环形结构色呢? 下面我们从理论上进行分析.

验过程中, 碳点电极到铝片表面的垂线没有通过铝片中心导致的.

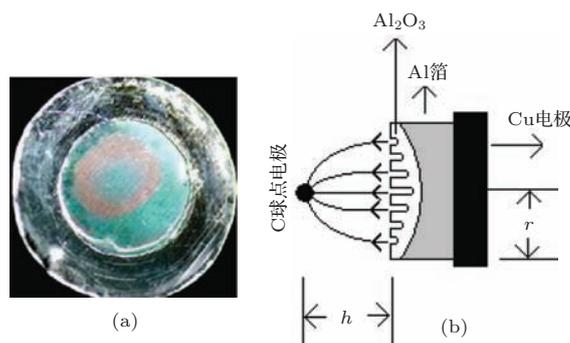


图5 (网刊彩色) (a) 碳点电极, 氧化电压 60 V, 氧化时间为 60 s 氧化铝薄膜数码照片; (b) 碳点电极电流线示意图

既然碳棒的作用类似点电极, 那为什么在较低电压下得到的薄膜却呈现出单一结构色呢? 这是由于当氧化电压较低的时候, 氧化反应较慢, 氧化时间较短, 薄膜径向电流密度梯度较小, 导致整个 AAO 薄膜厚度梯度变小, 径向厚度在某一颜色波长覆盖范围内, 所以导致呈现出单一颜色, 对应

图1和图4中45 V所示样品. 当氧化电压较大时, 薄膜径向电流密度梯度变大, AAO薄膜径向厚度差超过了某一颜色波长的覆盖范围, 导致薄膜由于等厚干涉形成环形虹彩结构色, 对应图4中50 V的样品. 随着电压的进一步增大, 薄膜径向厚度差也增大, 宏观上表现为色环变得密集, 对应图4中55 V的样品. 这里需要注意的是, 本实验中阴极与阳极之间的距离为6 cm, 当保持氧化电压一定, 距离增大时, 氧化电流线趋近于平行, 薄膜径向厚度差变小, 出现环形结构色将变得困难. 同样, 当距离一定, 减小氧化电压, 也很难出现环形结构色. 结合上述结果, 我们认为电化学反应过程中阴极碳棒和点电极的作用效果是相似的.

下面我们从理论上进一步探讨点电极下AAO薄膜的形成机理. 点电极下AAO薄膜形成过程中电流线如图5(b)所示, 铝或氧化铝表面始终是等势面, 阻挡层两侧的电压各处均相等(U_1), 氧化铝表面和点电极间的电压为 U_2 . 根据电磁场理论和高场导电理论, 阳极氧化铝表面各处的电流密度公式可以写为^[17]

$$J = K \cdot \frac{hU_2}{(r^2 + h^2)^{3/2}} = Ae^{B\frac{U_1}{d}} + J_{R,J}, \quad (5)$$

其中 K 为和温度相关的常数, r 为阳极氧化铝表面

某处到圆心的距离, 即半径(本实验 $r < 0.6$ cm), h 为阴极碳棒(或碳球)到阳极的距离(本实验约6 cm), $Ae^{B\frac{U_1}{d}}$ 为成膜电流密度, $J_{R,J}$ 为溶解电流密度. 由电流密度公式可知, 阳极各处的电流密度大小和 r 有关, 相同的 r 具有相同大小的电流密度. 在 $r = 0$ 处, J 最大, 形成的AAO薄膜厚度最大, 孔洞最深, 孔径最大, 并且随着半径增加, J 逐渐变小, 薄膜厚度逐渐变薄. 氧化电压越大, 沿半径方向电流密度梯度越大, 薄膜厚度梯度也越大, 进而由于等厚干涉形成的色环变得密集, 这与图4的实验现象相符合.

图6给出了氧化电压为60 V, 氧化时间分别为20 s, 30 s, 40 s条件下制备的氧化铝薄膜的数码照片. 从图中可以看出, 在相同氧化电压下, 随着氧化时间的增长, 色环数量增多, 变得密集. 这是由于随着氧化时间的增长, 薄膜各处厚度增加, 但是从薄膜中心沿半径向外厚度增长速率不同, 中心处的电流密度最大, 其厚度增长速率也最大, 距离圆心越远, 厚度增长速率越小, 导致薄膜沿半径方向的厚度梯度随时间增大. 在薄膜厚度和厚度梯度都随氧化时间增加的情况下, 薄膜同一干涉级别, 同一颜色的彩环向外扩张, 彩环变得细密.

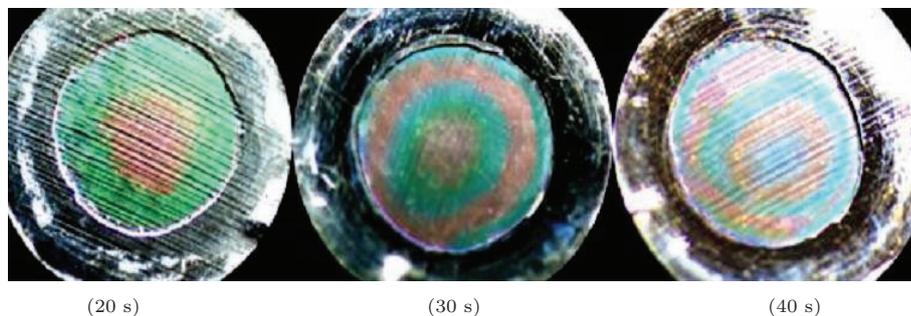


图6 (网刊彩色) 氧化电压60 V, 氧化时间分别为20 s, 30 s, 40 s薄膜样品的数码照片

为了进一步研究薄膜环形结构色与其微观结构的关系, 我们对图6所示氧化时间为40 s的薄膜样品进行了SEM表征. 为了更好的说明薄膜上每一色环与其微观结构的对应关系, 在图7(g)所示的数码照片上从薄膜中心开始沿半径向外依次标记为A, B, C, D, E, F, 分别对应图7(a)—(f)的SEM截面图和图8(a)—(f)的SEM表面图. 从图7和图8中可以看出, 氧化铝薄膜的孔洞为有序的六角密排结构, 形成的孔洞平行排列. 我们对薄膜上不同色环区域的孔半径、薄膜厚度、孔隙率、有效折射率、反射光波长等参量进行了测量和计算,

数据如表2所示. 从表2中可以看到, 薄膜的厚度、孔洞平均孔半径、孔隙率和折射率从中心开始沿半径向外依次减小, 这和上述理论分析是一致的. 在可见光范围内, 通过计算得到不同区域的反射光干涉波长所对应的颜色与实验观察到的结果相符合, 这说明我们关于阳极电化学氧化机理的理论分析是正确的, 即自然光入射在厚度、平均孔半径和孔洞深度从中心开始沿半径向外依次递减的氧化铝薄膜上, 由薄膜上下表面反射的光束发生等厚干涉, 产生一组同心的彩虹环.

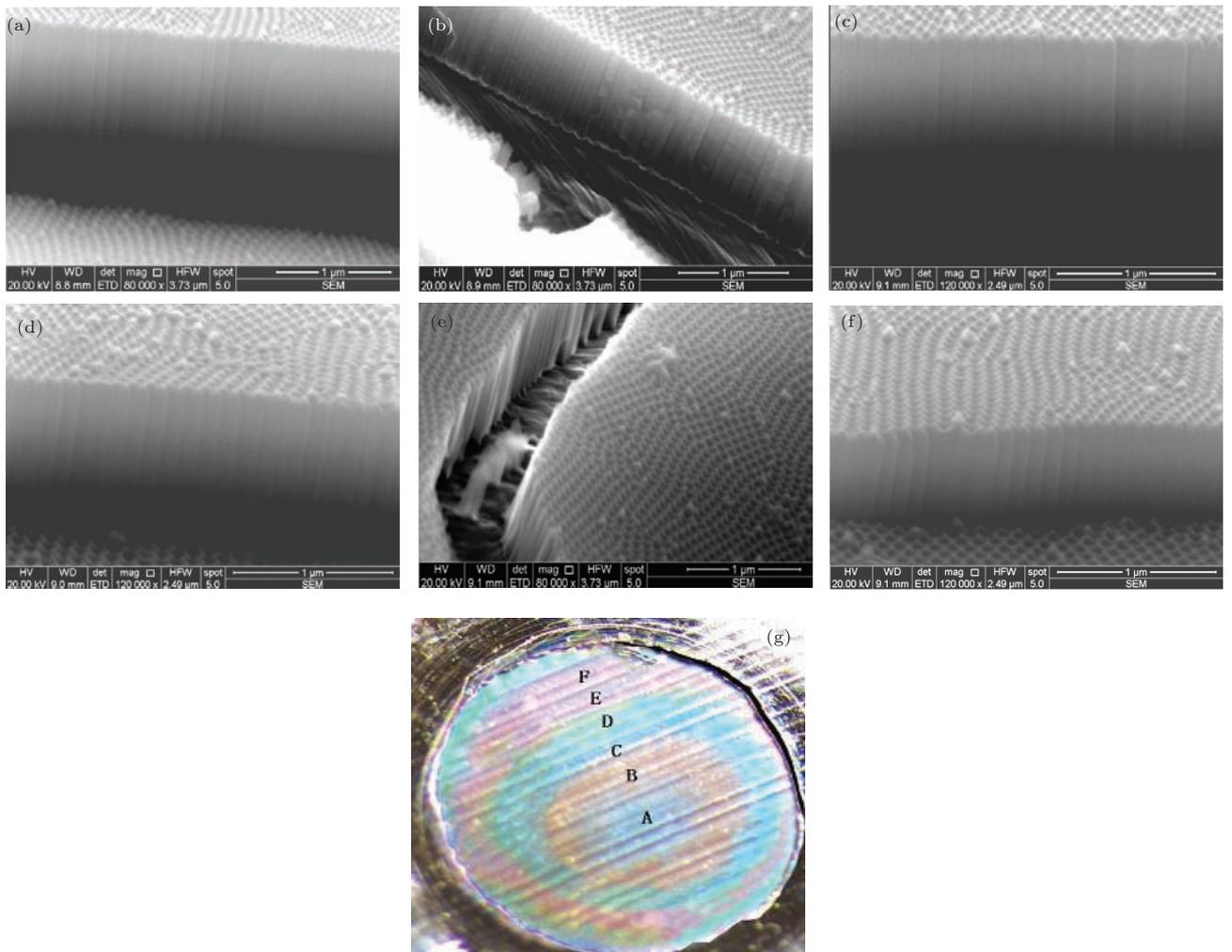


图7 (网刊彩色) 氧化电压 60 V, 氧化时间 40 s 薄膜样品的电镜截面图 (a)–(f) 对应 (g) 中 A–F

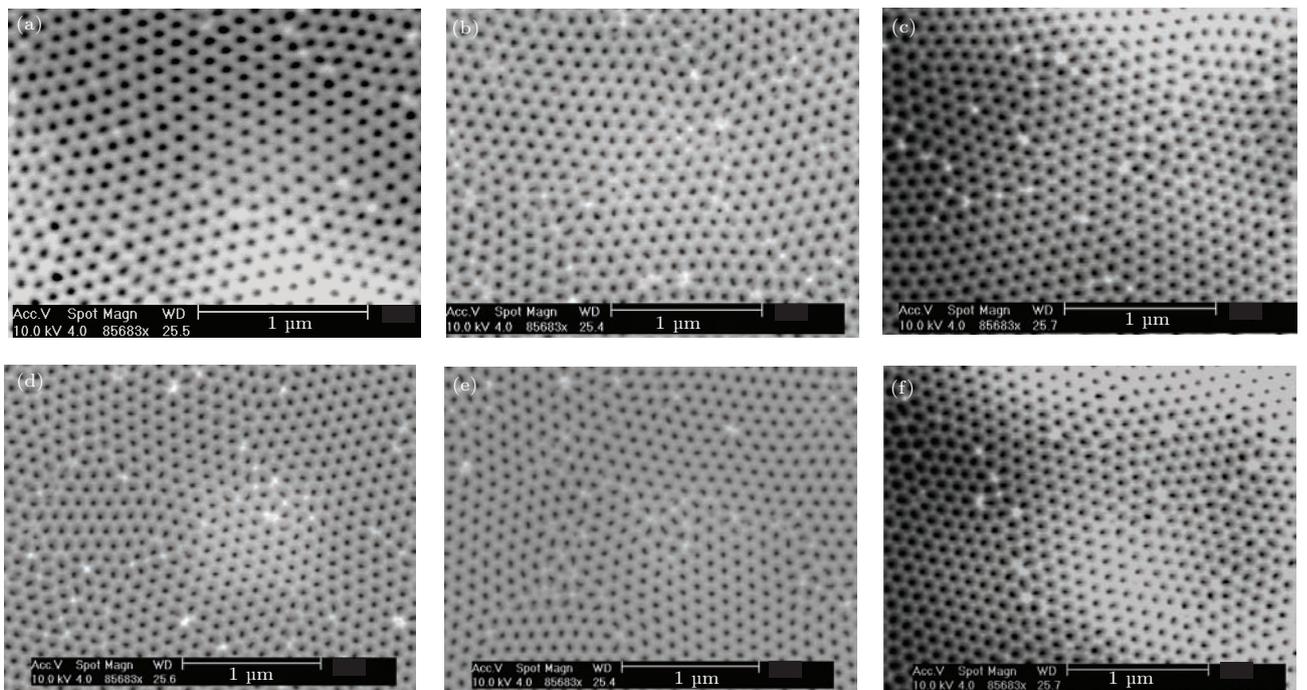


图8 氧化电压 60 V, 氧化时间 40 s 薄膜样品的电镜表面图 (a)–(f) 对应图7(g) 中标识 A–F

表2 氧化电压为60 V, 氧化时间为40 s 氧化铝薄膜不同区域的测量和计算数据

区域	A	B	C	D	E	F
孔半径/nm	23	19	15	13	12	10
孔隙率	0.16	0.12	0.073	0.055	0.043	0.036
折射率	1.54	1.57	1.60	1.61	1.61	1.62
薄膜厚度/nm	776	738	668	623	563	514
干涉级次	4	3	3	3	2	2
干涉波长/nm	497	621	574	539	682	628
对应的颜色	绿	红	绿	绿	红	红

此外,我们对图6所示氧化时间为40 s的薄膜样品进行了光谱测试,其结果如图9所示.从图中可以看到,在可见光范围内,反射峰496 nm属绿光范围,670 nm属红光范围,与实验观察的结果符合,并且与薄膜干涉公式计算的结果非常接近.

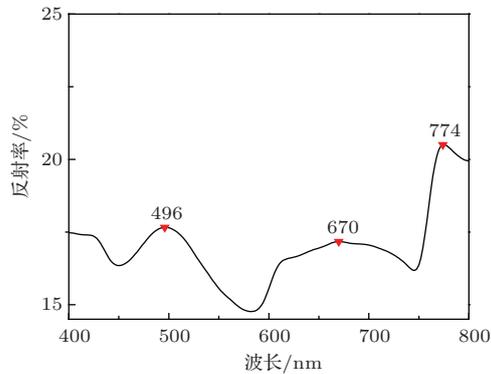


图9 氧化电压60 V, 氧化时间40 s 薄膜样品的反射光谱

4 结 论

本文通过一次制备过程制备出了孔洞深度和孔径由中心向外呈对称性递减的新型氧化铝薄膜,且薄膜具有虹彩环形结构色.通过控制氧化电压和氧化时间可以对虹彩环疏密程度进行控制.对在草

酸电解液中点电极下氧化铝薄膜的形成机理进行了理论分析,理论分析结果与实验现象相符合.该研究探索了同一片铝片上具有多种微观结构的氧化铝薄膜的制备方法,不仅有助于深入研究此类薄膜的光学性质,而且对于利用此类薄膜的限域作用一次性制备纵横比各异的一维纳米材料具有重要意义.

参考文献

- [1] Kolle M, Pedro M S, Maik R J S 2010 *Nature. Nanotech.* **5** 511
- [2] Noh H, Liew S F, Saranathan V 2010 *Adv. Mater.* **22** 2871
- [3] Rassart M, Simonis P, Bay A 2009 *Phys. Rev. E* **80** 031910
- [4] Parker A R, Welch V L, Driver D 2003 *Nature* **426** 786
- [5] van Philips R W, Bleikolm A F 1996 *Appl. Opt.* **35** 5529
- [6] Liu X Y, Zhu S M, Zhang D 2010 *Mater. Lett.* **64** 2745
- [7] Guo D Z, Hou S M, Xue Z Q 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 385
- [8] Chen H M, Hsin C F, Liu R S 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** K11
- [9] Diggle J W, Downie T C, Goulding C W 1969 *Chen. Rev.* **69** 365
- [10] Wang X H, Akahane T, Orikasa H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 011908
- [11] Zhao X L, Meng G W, Xu Q L 2010 *Adv. Mater.* **22** 2637
- [12] Xu Q, Yang Y H, Liu L H 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** C25
- [13] Xu Q, Yang Y H, Gu J J 2012 *Mater Lett.* **74** 137
- [14] Xu Q, Sun H Y, Yang Y H 2011 *Appl. Surf. Sci.* **258** 1826
- [15] Zhang J J, Li Z Y, Zhang H M 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087805
- [16] Maxwell G J 1906 *Philos Trans R Soc.* **205** 237
- [17] Thompson G E, Wood G C 1983 *Treatise on Materials and Technology* (Vol. 23) (New York: Academic Press) pp269-271

Preparation and study of anodic alumina thin films with rainbow rings^{*}

Yang Shu-Min Han Wei Gu Jian-Jun Li Hai-Tao Qi Yun-Kai[†]

(Department of Physics, Hebei Normal University for Nationalities, Chengde 067000, China)

(Received 28 July 2014; revised manuscript received 5 November 2014)

Abstract

Porous anodic alumina thin films with rainbow rings were fabricated in oxalic acid electrolyte by one-step electrochemical oxidation of Al sheet. The hole depth and aperture diminish symmetrically outward from the center of the films. The relationship between the density of rainbow rings to the oxidation voltage and the time in oxalic acid solution are discussed. Theoretical study on the formation mechanism of porous anodic alumina thin films with rainbow rings indicates that the effect of carbon rod is similar to carbon dot electrode in the process of anode electrochemical reaction. Result of the theoretical study is consistent with the experimental phenomenology.

Keywords: anodic aluminum oxide films, porous material, structural color, electrochemical oxidization

PACS: 61.46.-w, 41.20.-q, 42.25.Hz

DOI: [10.7498/aps.64.076102](https://doi.org/10.7498/aps.64.076102)

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2012101001), the Science and Technology support project of Hebei Province, China (Grant No. 132176278), the Foundation of Chengde (Grant Nos. CZ2012007, CZ2013002), the Scientific Research Project of Higher Schools of Hebei Province, China (Grant Nos. QN20132013, QN2014340), and the Hebei Normal University for Nationalities(Grant No. 201301).

[†] Corresponding author. E-mail: qiyunkai@126.com