

多能场复合电沉积对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co复合薄膜物性影响研究

邕云开 杨淑敏 李欣 徐芹 顾建军

Effects of multi-energy field electrodeposition on properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co composite films

Qi Yun-Kai Yang Shu-Min Li Xin Xu Qin Gu Jian-Jun

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 71, 017801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211313

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211313>

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

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

# 多能场复合电沉积对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ 复合薄膜物性影响研究\*

岂云开<sup>1)</sup> 杨淑敏<sup>1)</sup> 李欣<sup>1)</sup> 徐芹<sup>2)</sup> 顾建军<sup>1)†</sup>

1) (河北民族师范学院物理与电子工程学院, 承德 067000)

2) (河北工业大学理学院, 天津 300401)

(2021年7月15日收到; 2021年9月19日收到修改稿)

采用多能场复合微细电沉积加工技术, 制备了微观结构渐变的多彩结构色磁性  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜. 在沉积电场和与之垂直的偏转电场作用下, 复合薄膜的微观结构、光学特性和磁性沿偏转电场方向呈现渐变特征. 通过建立微观结构等效模型, 理论分析了复合薄膜微观结构变化机理. 通过软件仿真定量分析了沿偏转电场方向 Co 离子沉积电流密度分布规律, 仿真结果与理论研究和实验结果相吻合. 研究发现, 采用多能场复合的微细电沉积加工技术可以从微观角度调控复合薄膜微区结构, 实现对薄膜微区磁学和光学特性的精细调控.

**关键词:** 氧化铝复合薄膜, 多能复合场, 结构色**PACS:** 78.55.Mb, 78.67.-n, 75.75.-c, 81.15.Pq**DOI:** 10.7498/aps.71.20211313

## 1 引言

电化学沉积技术是根据电化学原理, 利用外加电场对金属阳离子的驱动, 使得阳离子在阴极上获得电子发生还原反应, 沉积出特定结构的加工方法. 微细电沉积加工技术由于更多的涉及材料微米级尺度结构和性能精细调控的问题, 且具有无切削应力、无热影响区、精度高、成本低等优点, 广泛的应用于多功能复合材料的设计<sup>[1-8]</sup>.

多孔氧化铝薄膜在生物医学、光学传感器、太阳能电池、防伪、颜料、催化等方面具有广阔的应用前景, 受到众多科研小组的关注<sup>[9-18]</sup>. 近年来, 人们通过微细电化学沉积技术在氧化铝薄膜的纳米孔洞中沉积金属纳米线来调控其结构和物性. 在纳米尺度上, 可以观察到由于量子限制而引起的电子态构型的变化, 比如电子能带的局域化和分裂

等奇异的电子效应, Kapoor 等<sup>[19]</sup>、Sistani 等<sup>[20]</sup>和 Fang 等<sup>[21]</sup>在一维金属纳米线中还发现了半金属-半导体跃迁和弹道输运等现象. 此外, 由于多孔氧化铝薄膜具有较高的比表面积, 会表现出显著的表面传导或表面效应(纳米线的拓扑绝缘体行为). 以多孔氧化铝为模板制备氧化铝-金属纳米线复合材料不仅可以精细控制纳米线的密度、长度和直径, 同时还增强了氧化铝模板的力学性能和稳定性. 因此, 利用多孔氧化铝作为模板研究纳米尺度氧化铝基复合材料的光学、磁性和电性能的变化, 为氧化铝基复合材料在众多领域的应用提供了一个很好的平台.

在前期以多孔氧化铝为模板电沉积金属 Co 纳米线研究过程中发现<sup>[22]</sup>, 通过改变电极形状和相对位置, 可以在氧化铝薄膜表面产生非均匀沉积电场, 导致沉积电流密度呈现非均匀分布, 得到微观结构和物性渐变的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  纳米线复合薄膜.

\* 河北省自然科学基金(批准号: A2012101001, A2019202190)和河北省高层次人才资助项目(批准号: A2016002040)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [jjungu@126.com](mailto:jjungu@126.com)

研究表明,采用非均匀沉积电场对  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  纳米线复合薄膜从纳米尺度上进行结构和物性精细调控,并对电沉积过程中沉积电流非均匀分布规律进行分析,将有助于多孔氧化铝-金属纳米线复合材料在生物医药、催化、存储等方面的应用。

本文以多孔阳极氧化铝作为模板,采用多能场复合的电化学沉积加工技术,在沉积电场的基础上,通过引入外加偏转电场建立非均匀复合场,在多孔氧化铝薄膜表面和纳米孔洞中沉积密度随位置连续变化的磁性金属粒子  $\text{Co}$ ,实现对同一薄膜不同微区磁、光学性能的精细调控,得到渐变结构色和磁性的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜.通过理论计算和软件仿真得到偏转电场下  $\text{Co}$  粒子沉积电流密度分布规律,分析偏转电场对复合薄膜微观结构、磁光特性的调控机理。

## 2 实验过程

高纯铝箔 (99.999%) 在退火炉内  $400\text{ }^\circ\text{C}$  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和去离子水清洗干净晾干.配置 6 wt% 的磷酸溶液作为电解液,以铝箔为阳极,碳棒为阴极,保持电极间距为 10 cm,在室温  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,氧化电压为 20 V,氧化时间为 11—14 min 条件下进行电化学阳极氧化,得到多孔氧化铝薄膜。

自行设计多能场复合电沉积实验装置结构示意图见图 1.将多孔氧化铝薄膜作为模板放置于电解槽中,碳棒为对电极,保持电极间距为 10 cm.配置  $0.12\text{ mol/L}$  的  $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $0.39\text{ mol/L}$  硼酸作为电解液,交流沉积电压有效值为 11—13 V

(50 Hz),沉积时间为 30—60 s.在电解槽侧壁用环氧树脂胶粘贴两片平行的碳片作为偏转电场的电极,使偏转电场垂直于电沉积电场,偏转电场强度为  $100\text{—}140\text{ V/m}$ ,制备系列  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜.为便于说明,本文规定薄膜径向为偏转电场正电位指向负电位方向。

用数码相机 (Canon EOS600 D) 对  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜的结构色进行表征,利用扫描电子显微镜 (scanning Electron Microscope, SEM, Hitachi S-4800, HV 20 kV) 和 X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD,  $\text{Cu-K}_\alpha$ ) 分别对复合薄膜微区形貌和晶体结构进行表征,利用紫外可见分光光度计 (Hitachi U-3010) 对样品可见反射光谱进行测试,磁性采用美国物理测量系统 (physical property measurement system, PPMS-6) 进行测量。

## 3 实验结果和讨论

在氧化电压 20 V,氧化时间为 11 min 条件下制备的氧化铝薄膜在自然光垂直时的数码照片如图 2(a) 所示.以该氧化铝薄膜为模板,选取沉积电压为 12 V,偏转电场为  $120\text{ V/m}$ ,沉积时间 60 s,制备  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜,其数码照片如图 2(b) 所示.从图 2(b) 中的数码照片可以看出,与饱和度较低的纯蓝色结构色氧化铝薄膜相比,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜呈现了高饱和度渐变结构色,结构色沿薄膜径向 (A 到 C) 依次为红紫色区域,红紫色向橙色过渡区域,橙红色区域.对于带有铝基的氧化铝薄膜,由于铝基对可见光反射率高达 95%,导致纯氧化铝薄膜结构色饱和度很低,当在氧化铝纳米孔洞或表面沉积  $\text{Co}$  粒子后,使得复合薄膜折射率增加,

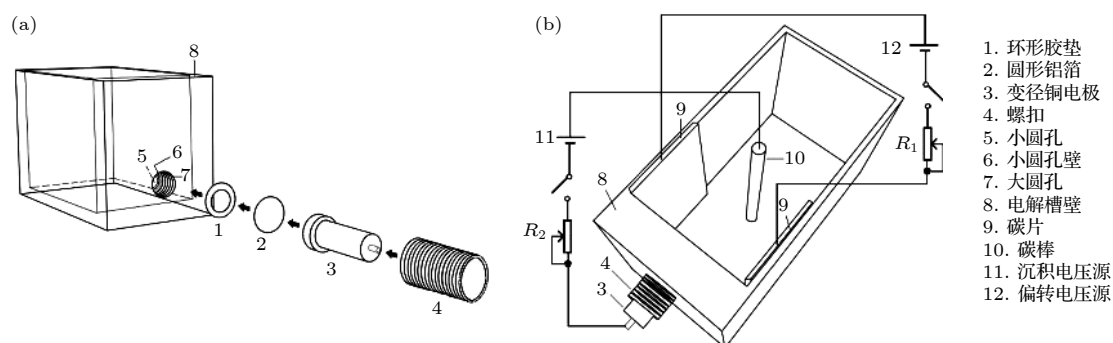


图 1 多能场复合电沉积装置示意图 (a) 结构示意图; (b) 电沉积示意图

Fig. 1. Schematic diagram of electrodeposition device with multienergy composite field. (a) Structure schematic diagram; (b) electrodeposition diagram.

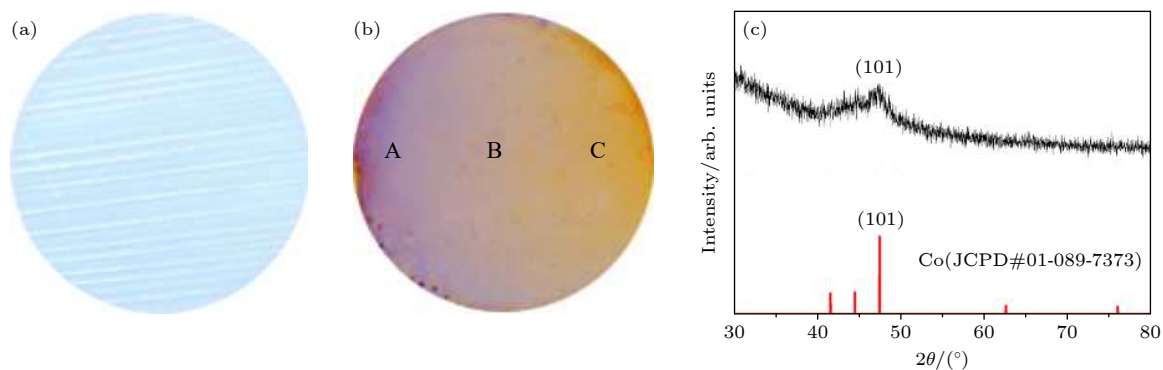


图 2 氧化铝薄膜和  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜数码照片及 XRD 图谱 (a) 氧化电压 20 V, 氧化时间 11 min 条件下制备的氧化铝薄膜数码照片; (b) 沉积电压 12 V, 沉积时间 60 s, 偏转电场 120 V/m 条件下制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜数码照片; (c) 图 2(b) 所示薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2. Digital photos of alumina film and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  composite film and XRD diffraction pattern: (a) Digital photo of alumina film oxidized with a voltage of 20 V for 11 min; (b) digital photo of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  composite film deposited with a voltage of 12 V for 60 s and deflection field of 120 V/m; (c) XRD diffraction pattern of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  composite film shown in Fig. 2(b).

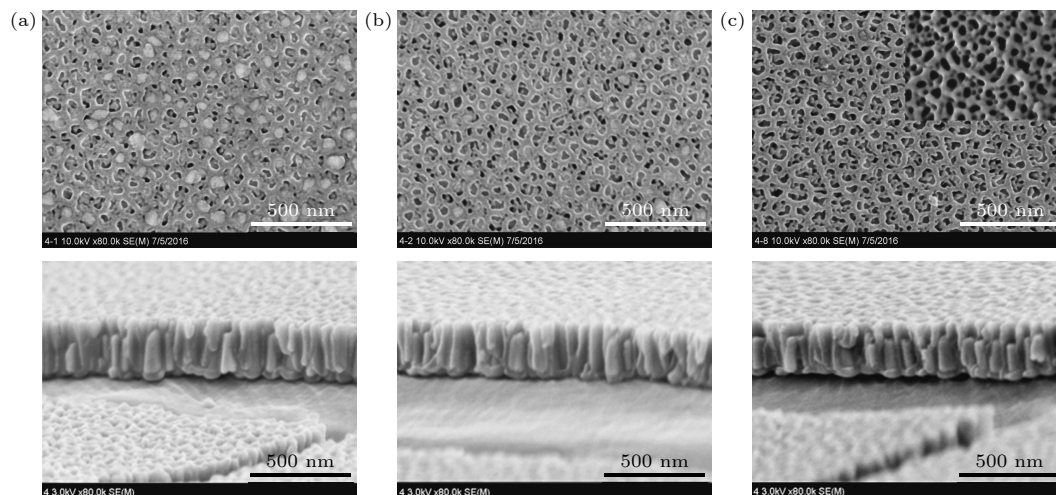


图 3  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜 SEM 表面和截面照片 (a)–(c) 分别对应图 2(b) 所示薄膜 A 到 C 的位置.

Fig. 3. SEM surface and cross-sectional images of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  composite film: (a)–(c) corresponding to positions A to C in Fig. 2(b).

同时减弱了铝和氧化铝界面的反射光强, 提高了薄膜结构色的饱和度.

图 2(b) 所示复合薄膜的 XRD 图谱见图 2(c). 与标准卡片库 JCPDS 01-089-7373 比对, 观察到 hcp 相的 Co 衍射峰, 看到 Co 在 (101) 方向上择优生长. 这说明在氧化铝薄膜上成功的沉积了金属 Co.

氧化铝及其复合薄膜出现结构色是源于薄膜上下表面的反射光发生干涉所致. 复合薄膜呈现渐变结构色主要是薄膜沿径向微观结构发生了变化. 为了进一步研究复合场作用下金属 Co 粒子的分布规律, 分析偏转电场下沉积电流分布对氧化铝薄膜微观结构的影响, 解明复合薄膜结构色渐变的原因, 我们采用扫描电子显微镜对图 2(b) 所示样品

的不同区域微观形貌进行表征.

如图 3 给出了图 2(b) 所示样品不同位置的 SEM 表面和截面照片, 其中图 3(a)、图 3(b) 和图 3(c) 照片分别对应图 2(b) 中 A, B 和 C 区域. 图 (c) 插图氧化铝模板照片. 从图 3 照片中可以看到, 在氧化铝薄膜的表面和纳米孔洞中都发现了金属 Co. 沿薄膜径向, 即从 A 到 C 方向, 氧化铝薄膜纳米孔洞中 Co 纳米线密度逐渐增加, 薄膜表面 Co 层厚度逐渐变薄. A 区域孔洞表面大部分被 Co 粒子填充, 几乎形成了连续的 Co 层薄膜, 而纳米孔洞中沉积的 Co 纳米线密度较小, B 区域表面部分孔洞被 Co 粒子填充, 在 C 区域薄膜表面 Co 粒子很少, 在纳米孔洞中观察到的 Co 纳米线密度最大.

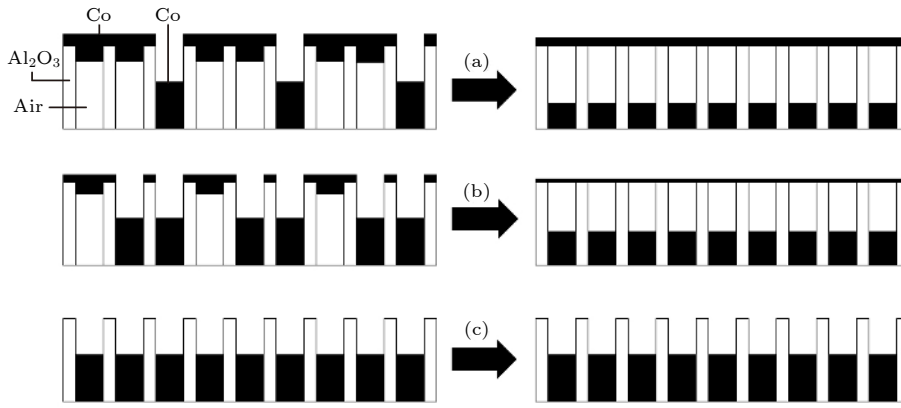


图 4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co 复合薄膜的结构模型 (a)—(c) 分别对应图 2(b) 所示薄膜的 A 到 C 的位置

Fig. 4. The structural models of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co composite film: (a)–(c) corresponding to positions A to C in Fig. 2(b).

电镜照片显示复合薄膜微观结构沿径向呈现不规则变化, 为研究薄膜结构色产生机理和变化规律, 我们建立了复合薄膜微区结构模型, 考虑到氧化铝薄膜纳米孔洞的直径和孔间距远远小于可见光波长, 为了便于计算, 利用电镜表征参数和孔隙率, 将结构模型简化为等效结构模型, 如图 4 所示, 其中图 4(a)、图 4(b) 和图 4(c) 分别对应图 2(b) 所示薄膜 A, B 和 C 区域, 根据 Maxwell-Garnett 原理和多层薄膜干涉公式:

$$2n_A d_A \cos \theta_A + 2n_B d_B \cos \theta_B + 2n_C d_C \cos \theta_C = (m + 1/2)\lambda, \quad (1)$$

其中  $n_A$ ,  $n_B$  和  $n_C$ ,  $d_A$ ,  $d_B$  和  $d_C$ ,  $\cos \theta_A$ ,  $\cos \theta_B$  和  $\cos \theta_C$  分别代表等效结构模型中 Co 层、空气-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层和 Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的折射率、厚度和折射角;  $m$  为干涉级次;  $\lambda$  为反射光干涉波长. 根据等效结构模型理论计算所得复合薄膜参数如表 1 所列. 从表 1 中可以看到, 复合薄膜 A, B 和 C 区域的反射光干涉波长分别为 392 nm, 632 nm 和 629 nm, 对应可见光颜色与样品呈现的结构色非常接近, 这说明在氧化铝薄膜纳米孔洞的直径和孔间距远远小于可见光波长条件下, 利用结构等效模型分析多层膜干涉是合理的.

此外, 我们对图 2(b) 所示样品进行了光谱测试, 其结果如图 5 所示. 从图 5 中可以看到, 在可见光范围内, 反射峰 365 nm 属紫光范围, 580 nm 属黄光范围, 与实验样品观察的颜色略有偏差. 由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co 复合薄膜微观结构、介质厚度和折射率沿径向呈现连续的梯度变化, 反射光干涉波长为相近微区域不同波长光的叠加, 叠加光的光程差沿

表 1 图 2(b) 所示薄膜不同区域参数表

Table 1. The parameters of different regions shown in Fig. 2(b).

区域	A	B	C
氧化铝模板厚度/nm	290	290	290
氧化铝-Co复合薄膜厚度/nm	305	295	290
Co层厚度/nm	15	5	0
Co纳米线密度/(%)	30	60	100
孔洞底部Co纳米线长度/nm	160	160	160
孔洞顶部Co纳米线长度/nm	25	15	0
Co层等效厚度/nm	14	5	0
Co纳米线长度/nm	66	102	160
未填充纳米孔洞长度/nm	225	188	130
干涉级数	2	1	1
反射波长/nm	392	632	629
对应颜色	红紫色	橙黄色	橙红色
平均折射率	$n(\text{air-Al}_2\text{O}_3)=1.55$ $n(\text{Co})=2.09$ $n(\text{Co-Al}_2\text{O}_3)=1.69$		

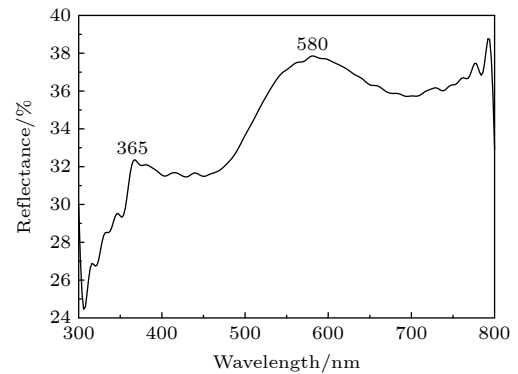


图 5 图 2(b) 所示 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co 复合薄膜反射光谱

Fig. 5. The reflection spectrum of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co composite film shown in Fig.2 (b).

径向逐渐变化, 导致薄膜结构色逐渐变化. 所以, 从宏观上观察到的结构色与光谱略有差异.

利用氧化铝薄膜的纳米孔洞制备金属纳米线, 传统方法是去除氧化铝阻挡层, 使氧化铝纳米孔洞上下通透, 通过磁控溅射或蒸镀工艺在薄膜一侧沉积一层金属电极, 采用直流电沉积工艺完成金属纳米线的制备. 在本文中, 采用交流电沉积工艺, 利用多孔氧化铝薄膜的单相导电性<sup>[23]</sup>, 在薄膜表面和孔洞中沉积 Co 粒子. 由于薄膜孔洞底部阻挡层较薄, 单相导电性能较好, 有利于 Co 粒子的沉积, 由于偏转电场的作用, 纳米线密度沿径向逐渐增加. 对于氧化铝薄膜表面, 单向导电性较差, 不利于 Co 粒子的沉积, 因此沉积 Co 粒子的量较少.

在沉积过程中, 在 A, B 和 C 区域沿着平行于纳米孔洞方向的沉积电场分布是相同的, 每一个纳米孔洞都是一个导电支路, 因此不同区域孔洞底部形成的纳米线长度基本相同. 由于偏转电场与沉积电场垂直, 使 Co 离子浓度沿径向逐渐增大, 在相同沉积电场的作用下, C 区域薄膜纳米孔洞中形成的纳米线数量较多, 纳米线密度较大, A 区域 Co 纳米线密度较小. 根据金属离子在阴极表面沉积的法拉第定律:

$$J = 96500hx\rho/(Mt). \quad (2)$$

根据表 1 等效结构模型参数和孔隙率计算得到 Co 的折合厚度  $h$ ,  $x$  为 Co 元素的原子价为 2,  $\rho$  为 Co 元素的密度,  $M$  是 Co 元素的相对原子量,  $t$  是沉积时间 60 s. 根据 (2) 式计算图 2(b) 所示薄膜 A, B 和 C 区域的沉积电流密度变化曲线如图 6 所示, 横坐标是沿径向向薄膜直径长度, 本实验中氧化铝薄膜直径约为 14 mm. 从曲线中可以看到, 沉积电流密度由 A 区的  $0.018 \text{ A/m}^2$  逐渐增大到 C 区的  $0.029 \text{ A/m}^2$ .

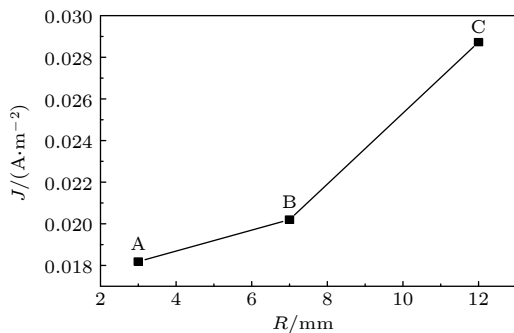


图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co 复合薄膜沿径向电流密度分布曲线

Fig. 6. The curve of deposition current density along the radial of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co composite film shown in Fig.2 (b).

为了定量研究 Co 粒子在复合电场作用下的沉积规律, 利用 Comsol 软件对复合场作用下的 Co 粒子进行了追踪仿真. 将多孔氧化铝薄膜沿径向划分 10 份, 如图 7(a) 所示. 在仿真溶液中均匀释放 10000 个粒子, 在  $20 \mu\text{s}$  末对氧化铝薄膜各区域粒子数进行统计, 划分区域面积和各区域粒子数见表 2. 为了便于定量分析, 对  $20 \mu\text{s}$  末各区域粒子数进行归一化处理, 得到单位面积沉积率随位置变化曲线, 如图 7(b) 所示, 从曲线中可以看到, 沿薄膜径向 Co 粒子沉积率逐渐增大.

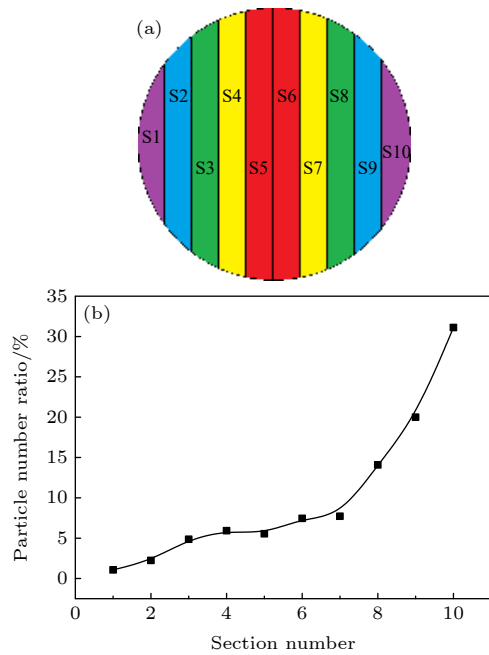


图 7  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co 复合薄膜区域划分示意图和单位面积沉积率曲线 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co 复合薄膜沿径向不同区域划分示意图; (b) 不同划分区域单位面积沉积率曲线

Fig. 7. Partition diagram and curve of per unit area deposition rate of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co composite film: (a) Diagram of different regions along the radial direction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co composite film shown in Fig.2 (b); (b) the curve of deposition rate per unit area via divided regions.

表 2 复合薄膜区域划分面积和 20 us 末各区域粒子数统计表

Table 2. Partition areas of the film and particle statistics at the end of  $20 \mu\text{s}$ .

区域	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
面积/ $\text{mm}^2$	6.3	11.1	13.5	14.8	15.5	15.5	14.8	13.5	11.1	6.3
粒子数/个	3	11	29	39	38	53	49	84	98	87

Co 粒子在氧化铝表面液层仿真分布如图 8 所示, 右侧的色度条表示相应颜色粒子在沉积电场方向的沉积坐标, 即粒子相对初始位置的偏转距离,

其单位为 mm. 从图中可以看出, 由于偏转电场的影响, Co 离子从左到右沿径向密度和偏转距离逐渐增大, 导致 Co 离子沿径向动能逐渐增大, C 区域的粒子有足够的能量进入氧化铝纳米孔洞底部形成较大密度的 Co 纳米线, 而在 A 区域粒子偏转距离较小, 能量较低, 所以大量的 Co 粒子沉积在了氧化铝的表面.

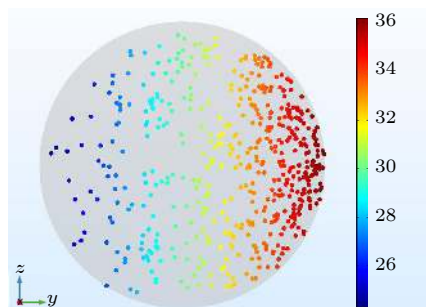


图 8 图 2(b) 所示  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜表面 Co 离子分布仿真图

Fig. 8. Diagram of Co ion distribution on  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  composite film surface shown in Fig.2 (b).

由于粒子追踪仿真中粒子数量、复合场作用时间等条件选择的局限性, 导致仿真 Co 粒子沉积率与图 6 所示沉积电流密度在数值上存在差异, 但二者沿薄膜径向变化规律是相同的.

图 9 为图 2(b) 所示复合薄膜不同区域室温下的磁化曲线, 外加磁场垂直于薄膜表面, 其中曲线 a, b 和 c 分别对应 A, B 和 C 区域. 从 9 中可以看出, 复合薄膜 A, B 和 C 区域均呈现出铁磁性, 且

磁性沿径向逐渐增加, 饱和磁化强度分别为 119, 147 和 160  $\text{kA/m}$ , 这说明通过外加偏转电场可以调控薄膜微区磁性大小.

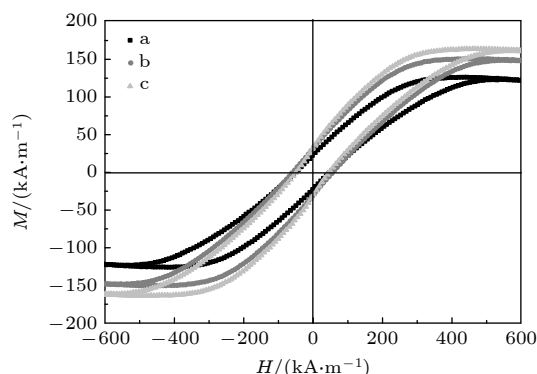


图 9 室温下  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜磁化曲线 a—c 对应图 2(b) 所示薄膜 A 到 C 位置

Fig. 9. Hysteresis loops of different positions on  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  composite film at room temperature. Curves a—c correspond to positions A to C in Fig. 2(b).

为了研究复合薄膜高饱和度渐变结构色随电沉积时间的变化规律, 以氧化电压为 20 V、氧化时间为 14 min 制备的多孔氧化铝薄膜作为模板, 电解液为 0.12 mol/L 的  $\text{CoSO}_4$  溶液, 沉积电压为 12 V, 电沉积时间分别为 30, 40, 50, 和 60 s, 同时施加大小为 120 V/m 的偏转电场, 进行交流电沉积, 得到  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜数码照片如图 10(a) 所示. 从图 10(a) 照片中可以看出, 在偏转电场作用下, 复合薄膜均呈现了高饱和和渐变结构色. 随着

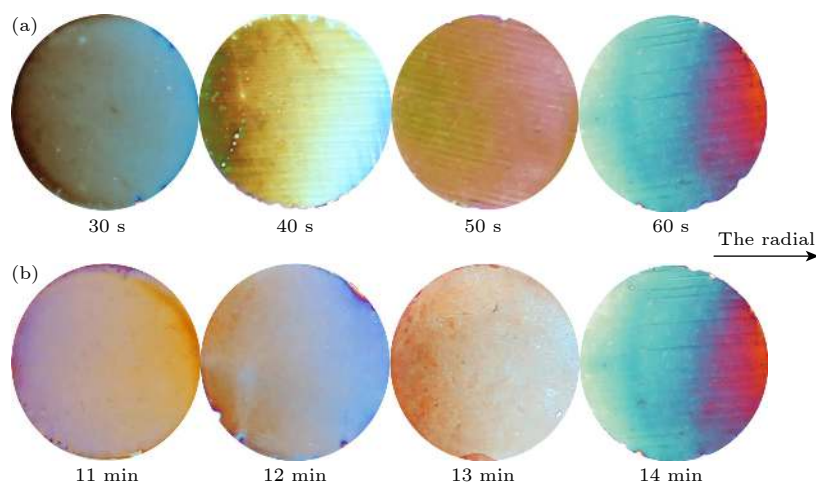


图 10  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜数码照片 (a) 氧化电压 20 V 氧化时间 14 min, 沉积电压 12 V, 偏转电场 120 V/m, 沉积时间分别为 30, 40, 50, 60 s; (b) 氧化电压 20 V 氧化时间分别为 12, 13, 14 和 15 min, 沉积电压 12 V, 沉积时间为 60 s, 偏转电场 120 V/m

Fig. 10. Digital photos of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  composite films: (a) The films were oxidized with a voltage of 20 V for 14 min. Then they were deposited with a voltage of 12 V for 30, 40, 50, 60 s and deflection field of 120 V/m; (b) the films were oxidized with a voltage of 20 V for 12, 13, 14 and 15 min. Then they were deposited with a voltage of 12 V for 60 s and deflection field of 120 V/m.

沉积时间的增加,沿径向 Co 纳米线密度逐渐增大,导致薄膜相邻区域上下表面反射光光程差梯度增大,当薄膜相邻区域光程差变化超过某一波长覆盖范围时,由于发生干涉导致薄膜呈现渐变结构色,而且沿径向结构色条纹数量逐渐增多,变得密集.我们在所示样品中均观察到了不同颜色的过渡区域,这也证实复合薄膜微观结构是逐渐变化的.

选择氧化电压为 20 V,氧化时间分别为 11, 12, 13 和 14 min 制备的多孔氧化铝薄膜作为模板,在 0.12 mol/L 的  $\text{CoSO}_4$  电解液中交流电沉积,电沉积电压为 12 V,时间为 60 s,偏转电场为 120 V/m,得到的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜数码照片如图 10(b) 所示.随着氧化时间的增加,氧化铝纳米孔洞的长度也相应增加,在相同沉积条件下,Co 粒子沿薄膜径向分布规律相同,但氧化铝薄膜未填充的纳米孔洞长度随氧化时间增加而变长,不同薄膜相同区域的微观结构不同,导致薄膜上下表面反射光光程差不同,呈现不同结构色.

选择电沉积电压分别为 11, 12 和 13 V,沉积时间 60 s,进行偏转电场 120 V/m 辅助下交流电沉积,得到  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜数码照片如图 11(a) 所示.从图中可以看出,随沉积电压的增加,薄膜结构色条纹数目减少并接近单一颜色.当沉积电压较小时,Co 离子运动受偏转电场作用较大,Co 纳米线密度沿径向分布梯度较大,导致薄膜相邻区域上下表面反射光光程差梯度增大.当薄膜相邻区域光程差变化超过某一波长覆盖范围时,由于发生干涉导致薄膜呈现多条彩色条纹.当沉积电压增大时,沉积电场对 Co 离子运动作用增强,受偏转电场影响较小,沿薄膜径向 Co 纳米线密度梯度变化较小,光程差在某一波长覆盖范围内的区域增大,显示的结构色条纹数量减少.

选择电沉积电压为 12 V,时间为 60 s,改变偏转电场大小分别为 100, 120 和 140 V/m,制备  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜数码照片如图 11(b) 所示.从图 11(b) 中可以看出,随偏转电场增大,薄膜结构色由接近单一的紫色逐渐向多彩结构色过渡,当偏转电场达到 140 V/m 时,结构色沿径向依次为蓝色、紫色、黄色和红色.当偏转电场较小时,Co 离子受沉积电场作用较大,同一薄膜不同区域 Co 纳米线密度分布差别较小,薄膜微观结构沿径向变化较小,结构色趋近于单一颜色.随偏转电场增大,Co 纳米线密度沿径向分布梯度增加,导致薄膜相邻区域上下表

面反射光光程差梯度增大,当光程差变化超过某一波长覆盖范围时,由于发生干涉而呈现多条彩色条纹.

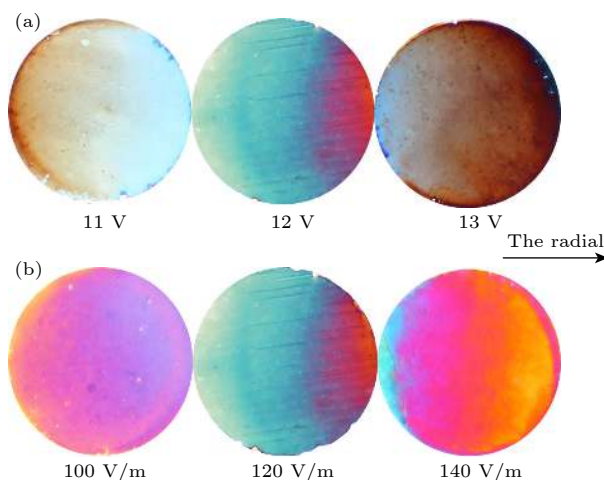


图 11  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜数码照片 (a) 氧化电压 20 V 氧化时间 14 min, 沉积电压为 11, 12, 13 V, 沉积时间为 60 s, 偏转电场 120 V/m; (b) 氧化电压 20 V 氧化时间为 14 min, 沉积电压 12 V, 沉积时间为 60 s, 偏转电场分别为 100, 120 和 140 V/m

Fig. 11. Digital photos of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  composite films: (a) The films were oxidized with a voltage of 20 V for 14 min. Then they were deposited with voltage 11, 12, 13 V for 60 s and deflection field of 120 V/m; (b) the films were oxidized with a voltage of 20 V for 14 min. Then they were deposited with a voltage 12 V for 60 s and deflection field of 100, 120 and 140 V/m.

## 4 结 论

利用多能场复合的微细电沉积加工技术,制备了微观结构渐变的多彩结构色磁性  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  复合薄膜.通过微观结构等效模型,理论分析了复合薄膜微观结构变化机理,软件仿真定量分析了沿偏转电场方向 Co 离子沉积电流密度分布规律.研究发现,采用多能场复合的微细电沉积加工技术可以从微观角度调控复合薄膜微区结构,改变偏转电场、沉积电压、氧化和沉积时间,能够实现对氧化铝复合薄膜微区磁学和光学特性的精细调控.这种具有高饱和渐变结构色和磁性复合薄膜在生物医学、催化、传感器以及信息存储等领域具有广阔的应用前景和巨大的潜在经济效益.

## 参考文献

- [1] Domagalski J T, Xifre-Perez E, Tabrizi M A, Ferre-Borrull J, Marsal L F 2021 *J. Colloid Interface Sci.* **584** 15
- [2] Cheng Z Q, Shi H Q, Yu P, Liu Z M 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 197302 (in Chinese) [程自强, 石海泉, 余萍, 刘志敏 2018 物理

- 学报 67 197302]
- [3] Zhang K X, Yao C B, Wen X, Li Q H, Sun W J 2018 *RSC Adv.* **46** 8
- [4] Nie M, Sun H, Gao Z D, Li Q, Xue Z H, Luo J, Liao J M 2020 *Electrochem. Commun.* **115** 106719
- [5] Gu J J, Yang S M, Dong M Y, Qi Y K 2017 *J. Alloys Compd.* **728** 25
- [6] Yang S M, Han W, Li H T, Qi Y K, Gu J J 2015 *J. Electrochem. Soc.* **162** E123
- [7] Liang L L, Zhao Y, Feng C 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 065201 (in Chinese) [梁玲玲, 赵艳, 冯超 2020 物理学报 **69** 065201]
- [8] Yue Y, Coburn K, Reed B, Liang H 2018 *J. Appl. Electrochem.* **48** 3
- [9] Ali H O 2017 *Int. J. Surf. Eng. Coat.* **95** 6
- [10] Mahmoud A T, Josep F B, Lluís F M 2020 *Microchim. Acta* **187** 230
- [11] Sergey E, Kushnir, Kirill S, Napolskii 2018 *Mater. Des.* **144** 15
- [12] Pankaj K, Josep F B, Lluís F M 2020 *Adv. Mater. Interfaces* **7** 22
- [13] Kirill S N, Alexey A N, Sergey E K 2020 *Opt. Mater.* **109** 110317
- [14] Mahmoud A T, Josep F B, Lluís F M 2020 *Sci. Rep.* **10** 2356
- [15] Mo R J, He L, Yan X M, Su T T, Zhou C X, Wang Z, Hong P Z 2018 *Electrochem. Commun.* **95** 9
- [16] Liudmyla R, Kateryna K, Volodymyr O, Menglei C 2021 *Ukr. Chem. Journ.* **86** 5
- [17] Li X C, Zhang T C, Gao P C 2018 *Langmuir* **34** 49
- [18] Liu S X, Tian J L, Zhang W 2021 *Nanotechnology* **32** 222001
- [19] Kapoor S, Ahmad H, Julien C M, Islam S S 2020 *Appl. Surf. Sci.* **512** 145654
- [20] Sistani M, Staudinger P, Greil J, Holzbauer M, Detz H, Bertagnolli E, Lugstein A 2017 *Nano Lett.* **17** 8
- [21] Fang J, Chen S, Vandenberghe W G, Fischetti M V 2017 *IEEE Trans. Electron Devices* **64** 2758
- [22] Yang S M, Han W, Gu J J, Li H T, Qi Y K 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 076102 (in Chinese) [杨淑敏, 韩伟, 顾建军, 李海涛, 岂云开 2015 物理学报 **64** 076102]
- [23] Ruiz-Clavijo A, Caballero-Calero O, Martín-González M 2021 *Nanoscale* **13** 4

# Effects of multi-energy field electrodeposition on properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co composite films<sup>\*</sup>

Qi Yun-Kai<sup>1)</sup> Yang Shu-Min<sup>1)</sup> Li Xin<sup>1)</sup> Xu Qin<sup>2)</sup> Gu Jian-Jun<sup>1)†</sup>

1) (*College of Physics and Electronic Engineering, Hebei Normal University for Nationalities, Chengde 067000, China*)

2) (*School of science, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China*)

( Received 15 July 2021; revised manuscript received 19 September 2021 )

## Abstract

The multi-energy composite field micro-electrodeposition processing technology is used to prepare colorful structural coloration magnetic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co composite films each with a gradual microstructure. Under the action of the deposition electric field and the deflection electric field perpendicular to it, the microstructure, optical properties and magnetic properties of the composite films show gradual characteristics along the direction of the deflection electric field. By establishing an equivalent model of the microstructure, the mechanism of the microstructure change of the composite film is theoretically analyzed. Through software simulation, the distribution of Co ion deposition current density along the direction of the deflection electric field is quantitatively analyzed. The simulation results are consistent with the theoretical and experimental results. Through this study, we find that the micro-electrodeposition processing technology with using multi-energy field composite can control the micro-domain structure of the composite film from a microscopic point of view, and achieve the fine control of the magnetic and optical properties of the film micro-domain.

**Keywords:** alumina composite films, multi-energy composite field, structural coloration

**PACS:** 78.55.Mb, 78.67.-n, 75.75.-c, 81.15.Pq

**DOI:** [10.7498/aps.71.20211313](https://doi.org/10.7498/aps.71.20211313)

---

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. A2012101001, A2019202190) and the High-level Talents Funded Projects of Hebei Province, China (Grant No. A2016002040).

† Corresponding author. E-mail: [jjungu@126.com](mailto:jjungu@126.com)