中国科学: 物理学 力学 天文学 2011 年 第 41 卷 第 9 期: 1052 ~ 1057
SCIENTIA SINICA Phys, Mech & Astron www.scichina.com phys.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

纳米材料与器件

# 用于快速、无损检测阳极氧化铝阻挡层厚度的光谱方法

贾玉莹, 罗彬, 邱腾飞, 郝龙, 宋琪, 智林杰*

国家纳米科学中心, 北京 100190
* 联系人, E-mail: zhilj@nanoctr.cn

收稿日期: 2011-04-15; 接受日期: 2011-06-13; 网络出版日期: 2011-07-27
国家自然科学基金(批准号: 20973044)、国家科学技术部基金(编号: 2009AA03Z328, 2009DPA41220)和中国科学院基金(编号: KJCX2-YW-H21)项目资助

**摘要** 报道一种用于快速、无损检测阳极氧化铝(Anodic Aluminum Oxide, AAO)阻挡层的光谱方法. 通过两步阳极氧化法制备了孔径均一, 孔道相互平行的纳米孔氧化铝薄膜; 用紫外-可见-近红外(UV-VIS-NIR)光谱仪研究了不同阻挡层厚度的样品的透射光谱; 结果表明, 在可见-近红外光范围内, 有阻挡层的纳米孔氧化铝薄膜的透射光谱出现振荡波, 而且其波峰(谷)的数目与 AAO 的阻挡层厚度成线性关系, 其线性相关系数为 0.99979. 这一发现为快速无损检测 AAO 阻挡层厚度提供了一种简单而高效的方法.

**关键词** 阳极氧化铝, 阻挡层厚度, 紫外-可见-近红外光谱

**PACS:** 82.80.Dx, 84.40.Az

自 1995 年, Masuda 等人[1]发明了两步阳极氧化法制备高度有序的蜂窝状纳米孔氧化铝薄膜以来, 以阳极氧化铝为模板, 人们已通过多种途径合成出了一系列的纳米材料和纳米阵列复合体系, 并探讨了这些材料在磁记录、电子学、光电器件、传感器等方面的应用[2~4]. 然而由于氧化铝不导电, 因此在纳米孔中经电沉积制备纳米线之前要先用酸液除去多孔氧化铝薄膜的阻挡层, 再溅射一层金属薄膜作为电极进行电沉积[5]. 由于酸液腐蚀去除阻挡层的过程受很多因素影响, 这就使得阻挡层的去除程度很难控制[6]. 通常检测阻挡层厚度的方法均是采用扫描电镜观察法[7], 但是这种方法不仅要用到价格昂贵的扫描电子显微镜, 而且操作步骤复杂; 更重要的是这种检测手段要求将制备的 AAO 膜打碎后观察, 这样就会破坏样品, 因此目前迫切需要寻找一种简便的检测纳米孔氧化铝薄膜的阻挡层厚度的方法. 紫外-可见-近红外(UV-VIS-NIR)光谱检测技术以其样品制备简单、检测对象广泛、可实现非破坏性检测、检测速度快等优势被应用于很多领域[8,9]. Wang 等人[10]采用透射极值包络法研究了 AAO 的光学常数, 并且在利用光谱方法检测 AAO 的薄膜厚度方面进行了有益的探索. 本文利用紫外-可见-近红外光谱检测技术对纳米孔氧化铝薄膜中氧化铝阻挡层的厚度与其透射光谱之间的关系进行了研究, 并首次发现 AAO 中阻挡层厚度与其透射光谱的振荡波数目成比例关系, 从而实现了光谱方法对 AAO 中阻挡层厚度的快速无损分析.

引用格式: 贾玉莹, 罗彬, 邱腾飞, 等. 用于快速、无损检测阳极氧化铝阻挡层厚度的光谱方法. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2011, 41: 1052–1057
Jia Y Y, Luo B, Qiu T F, et al. A method for rapid and nondestructive determination of the barrier layer thickness of anodic aluminum oxide (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2011, 41: 1052–1057, doi: 10.1360/132011-494

## 1　实验方法

本实验采用二次阳极氧化法制备纳米孔氧化铝薄膜, 将 99.999%高纯铝(厚度为 0.25 mm, 购于北京蒙泰有研)切割成直径为 2.5 cm 的圆片, 在丙酮中超声清洗 15 min, 随后在 550°C 退火 4 h. 以磷酸、硝酸以及硫酸的混合液(体积比为 7∶1∶2)为化学抛光液, 在 120°C 下抛光 1 min, 然后以铝为阳极, 石墨电极为阴极, 以 0.3 mol $L^{-1}$ 草酸为电解液, 40 V 电压下阳极氧化 4 h. 随后, 用 5%的磷酸和 1.8%的铬酸的混合液去除一次阳极氧化层, 在与一次氧化相同条件下进行二次阳极氧化. 用氯化铜溶液去除铝层后将 AAO 浸入 5%的磷酸溶液中以减薄阻挡层. 用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi S4800)表征了 AAO 薄膜的形貌结构以及阻挡层厚度, 用 UV-VIS-NIR (Lambda_950)光谱仪测试了不同阻挡层厚度的 AAO 薄膜样品的光透射特性.

## 2　结果与讨论

由两步阳极氧化法制备的纳米孔氧化铝薄膜主要由三部分组成, 即如图 1 所示的氧化铝的多孔层、致密的氧化铝阻挡层和铝层. 除去铝层之后, 纳米孔底部的阻挡层即裸露在外. 为了研究透射光谱与阻挡层厚度之间的关系, 我们通过控制阻挡层在 5%磷酸中的浸泡时间来获得不同阻挡层厚度的 AAO, 表 1 中列出了样品的编号以及在 5%的磷酸中浸泡的时间.

FESEM 是观察研究 AAO 孔结构和阻挡层结构的有力工具. 图 2 为样品 AAO-0 正面、背面及断面




**图 1　纳米孔氧化铝薄膜结构示意图**

**Figure 1**　Schematic diagram of Nanoporous Alumina Film.

**表 1　不同 AAO 在 5%的磷酸中浸泡的时间**

**Table 1**　The reaction time of AAOs in 5% phosphate acid solution

| 样品编号 | 浸泡时间(min) |
|---|---|
| AAO-0 | 0 |
| AAO-15 | 15 |
| AAO-30 | 30 |
| AAO-45 | 45 |
| AAO-60 | 60 |
| AAO-75 | 75 |

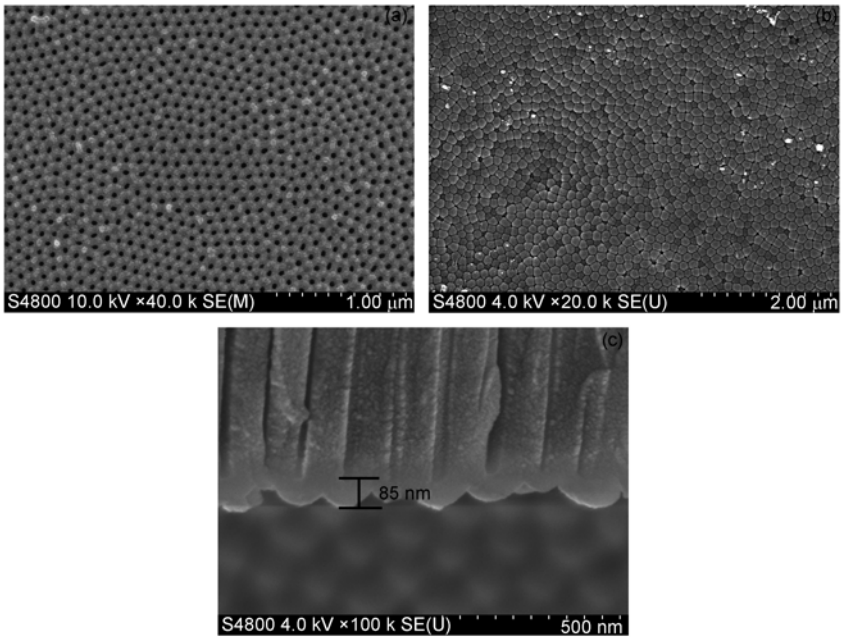



**图 2　AAO-0 薄膜正面(a)和背面(b)及断面(c)的 FESEM 照片**

**Figure 2**　FESEM images of AAO-0, front (a) and back (b), cross-section(c).

的 FESEM 照片, 从图 2(a)中可以看出 AAO-0 的正面纳米孔分布均匀, 且近乎呈六方点阵周期性结构. 图 2(b)显示, AAO-0 的背面覆盖有阻挡层. 图 2(c)显示了 AAO-0 横截面的结构, 可以看出其中的纳米孔道取向一致, 互不连通, 彼此平行且垂直于膜面; 每一条孔道的底部均覆盖有较厚的阻挡层, 未经磷酸浸泡的阻挡层厚度大约为 85 nm.

经磷酸浸泡之后, AAO 薄膜的阻挡层厚度会逐渐减薄. 图 3 为 AAO-0 样品在磷酸中浸泡不同时间后样品的截面的 FESEM 图, 从图中可以看出随着浸泡时间的延长, AAO 的阻挡层厚度逐渐减小, 直到浸泡时间为 75 min 时, 阻挡层全部消失.

实验发现, 在纳米孔道长度一致的情况下, AAO 膜中阻挡层的存在对膜的透光率有影响. 图 4(a)为具有不同阻挡层厚度的 AAO 膜样品的 UV-VIS-NIR 透射光谱图, 从图4(a)中可以看出, 随着浸泡时间的延长, 样品中阻挡层的厚度变薄, 导致其在可见光和近红外光区域的透光性变好. 更重要的是, 在有阻挡层存在的情况下, AAO 膜的透射光谱出现振荡波; 而且振荡波的强度和波数与阻挡层的厚度有密切关系. 对大量实验数据进行分析总结后发现, 这种振荡波的强度随阻挡层的变薄而逐渐减弱, 当阻挡层完全消失(AAO-75)时, 震荡波也随之消失; 与此同时, 振荡波的波峰(谷)数与阻挡层的厚度之间存在着良好的线性关系. 对系列样品的透射光谱的振荡波峰(谷)的数量与阻挡层的厚度做线性回归分析, 结果如图 4(b)所示, 拟合后的曲线的 $R$ 值为 0.99979.

为进一步验证这一线性关系的可靠性, 我们取

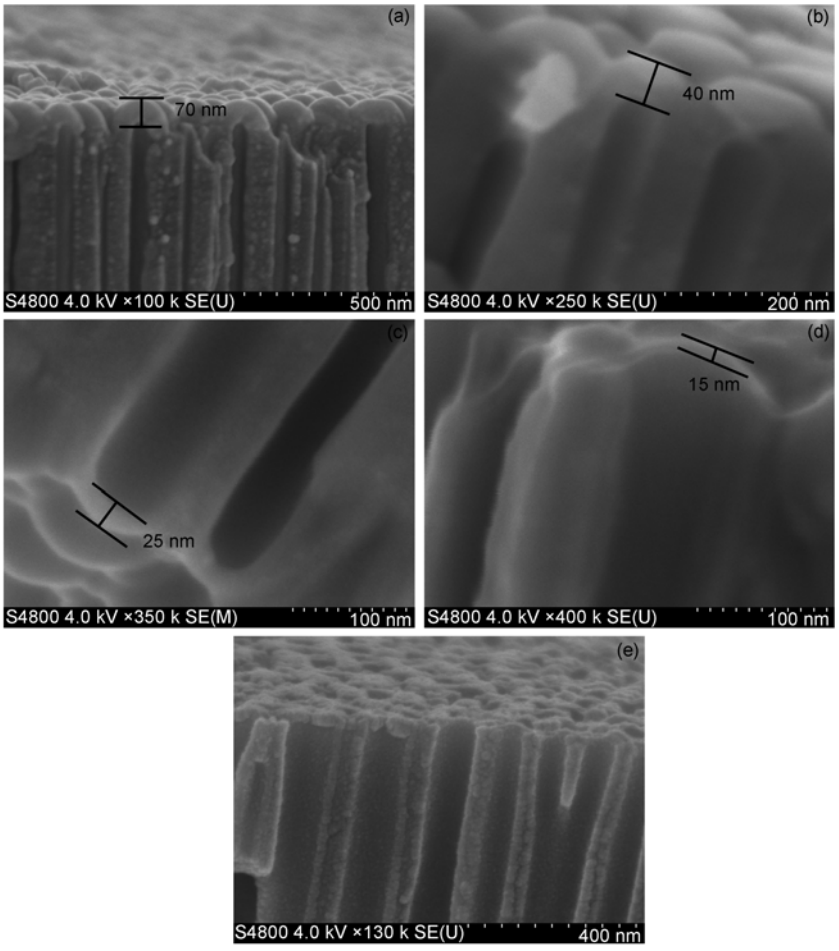



**图 3　不同样品阻挡层厚度的 FESEM 图**

(a) AAO-15; (b) AAO-30; (c) AAO-45; (d) AAO-60; (e) AAO-75

**Figure 3**　FESEM images of samples with different barrier layer thickness. (a) AAO-15, (b) AAO-30, (c) AAO-45, (d) AAO-60, (e) AAO-75.

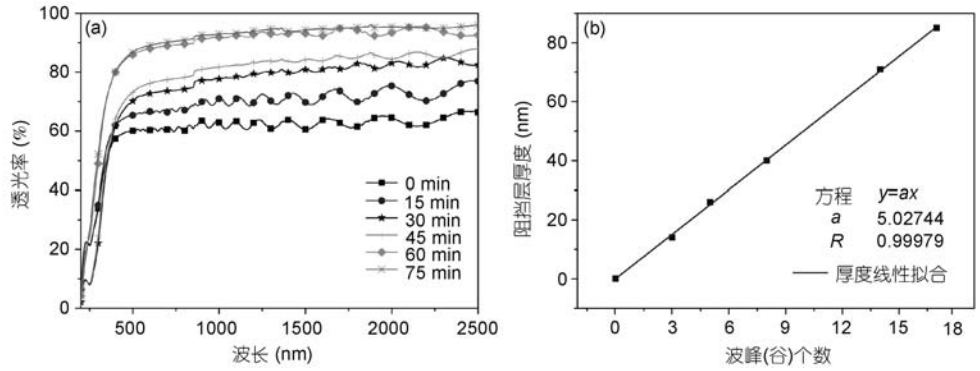



**图 4　不同浸泡时间样品的 UV-VIS-NIR 透射光谱图(a)及阻挡层厚度与波峰(谷)个数之间的关系(b)**

**Figure 4**　UV-VIS-NIR transmission spectra of samples with different immersing time (a), the relationship between the number of wave crests and the thickness of barrier layer (b).

与上述系列样品同样条件下制备的 AAO 膜, 将其阻挡层在 5%磷酸溶液中浸泡 8 min(AAO-8). UV-VIS-NIR 分析发现, AAO-8 样品的透射光谱中出现的振荡波峰(谷)的数目为 9(图 5(b)), 按照图 4(b)中线性关系计算, 其阻挡层厚度应该为 45 nm; 图 5(a)为 AAO-8 的 FESEM 图, 从图中可以看出, 其阻挡层厚度约为 48 nm, 与计算结果基本吻合. 这一结果说明, 对于同样条件下制备的 AAO 膜, 上述线性关系具有普适性.

对于在不同条件下制备的 AAO 膜, 其纳米孔道的结构不同. 通过改变二次氧化的时间可以制备纳米孔道长度不同的 AAO 膜. 图 6(a)和(b)分别为样品 AAO-y-5(二次氧化时间 5 min)和 AAO-y-10(二次氧化时间 10 min)的 FESEM 横截面图, 从图中可以看出二次氧化为 5 min 时, AAO 膜的总厚度大约为 3.2 μm; 二次氧化时间为 10 min 时, 膜总厚度约为 6.3 μm. 但由于氧化电位相同, 两个样品的阻挡层厚度一致. 图 6(c)列出 AAO-y-5 和 AAO-y-10 的透射光谱图, 从图中可以看出, 两个样品的透光率有明显差别, 较厚的 AAO-y-10 膜的透光率较差; 另外, 两个样品产生的震荡波的强度也有差别, 较厚的样品其振荡波的强度较弱. 但非常有意思的是两个样品的振荡波的波峰(谷)的数目完全相同. 这说明振荡波的波峰(谷)的数目只与阻挡层的厚度有关, 而与 AAO 膜的厚度无关. 这进一步验证了上述关系的可靠性.

## 3　结论

通过对一系列具有不同阻挡层厚度及不同孔道长度的纳米孔 AAO 薄膜的 UV-VIS-NIR 透射光谱的研究发现, AAO 阻挡层的存在导致其透射光谱出现振荡波, 而且阻挡层的厚度与其透射光谱中出现的振荡波的波峰(谷)数之间存在着良好的线性关系, 线

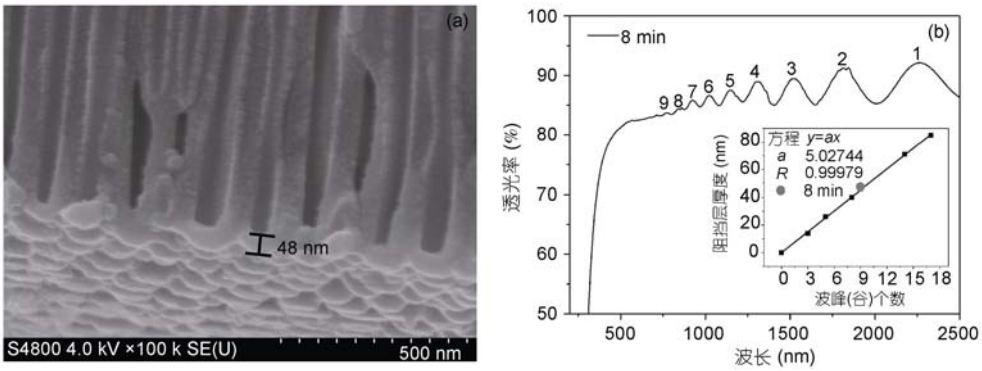



**图 5　AAO-8 的 FESEM 图(a)和透射光谱图(b)**

**Figure 5**　FESEM image (a) and the transmission spectrum (b) of AAO-8.

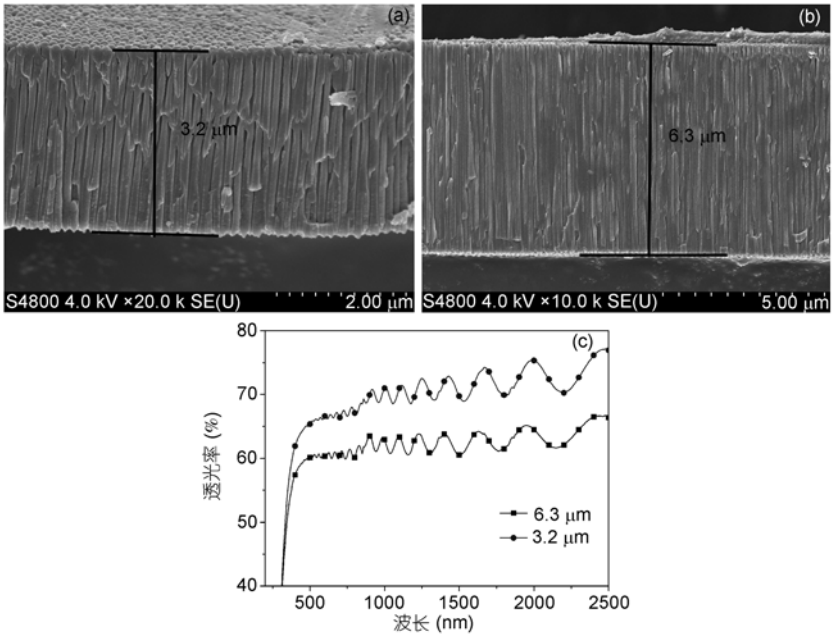



**图 6　AAO-5(a)和 AAO-10(b)的 FESEM 横截面图以及透射光谱图(c)**

**Figure 6**　FESEM images of AAO-5 (a) and AAO-10 (b), transmission spectra (c).

性拟合后的 $R$ 值达到了 0.99979. 利用这种线性关系, 人们可以通过 AAO 膜的 UV-VIS-IR 透射光谱来估算膜中阻挡层的厚度, 从而在大规模生产纳米孔氧化铝薄膜过程中对其进行方便、快捷、无损地检测.

## 参考文献


1　Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a 2-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. Science, 1995, 268(5216): 1466–1468

2　Banerjee P, Perez I, Henn-Lecordier L, et al. Nanotubular metal-insulator-metal capacitor arrays for energy storage. Nat Nanotechnol, 2009, 4(5): 292–296

3　Wang M L, Meng G W, Huang Q, et al. FITC-modified PPy nanotubes embedded in nanoporous AAO membrane can detect trace PCB20 via fluorescence ratiometric measurement. Chem Commun, 2011, 47(13): 3808–3810

4　Oh S L, Kim Y R, Malkinski L, et al. Magnetic properties of nickel nanostructures grown in AAO membrane. J Magn Magn Mater, 2007, 310(2): E827–E829

5　Miao Z, Xu D S, Ouyang J H, et al. Electrochemically induced sol-gel preparation of single-crystalline $TiO_2$ nanowires. Nano Lett, 2002, 2(7): 717–720

6　Brevnov D A, Rao G V R, Lopez G P, et al. Dynamics and temperature dependence of etching processes of porous and barrier aluminum oxide layers. Electrochim Acta, 2004, 49(15): 2487–2494

7　Lillo M, Losic D. Pore opening detection for controlled dissolution of barrier oxide layer and fabrication of nanoporous alumina with through-hole morphology. J Membr Sci, 2009, 327(1-2): 11–17

8　Cozzolino D, Smyth H E, Lattey K A, et al. Relationship between sensory analysis and near infrared spectroscopy in Australian Riesling and Chardonnay wines. Anal Chim Acta, 2005, 539(1-2): 341–348

9　Cozzolino D, Kwiatkowski M J, Parker M, et al. Prediction of phenolic compounds in red wine fermentations by visible and near infrared spectroscopy. Anal Chim Acta, 2004, 513(1): 73–80

10　Wang J, Wang C W, Li Y, et al. Optical constants of anodic aluminum oxide films formed in oxalic acid solution. Thin Solid Films, 2008, 516(21): 7689–7694

# A method for rapid and nondestructive determination of the barrier layer thickness of anodic aluminum oxide

JIA YuYing, LUO Bin, QIU TengFei, HAO Long, SONG Qi & ZHI LinJie*

*National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China*

A novel method was established for the rapid and nondestructive determination of the barrier layer thickness of anodic aluminum oxide (AAO) films based on their optical transmission spectra. Nanoporous AAO films with highly ordered pores have been prepared by a two-step anodization approach. Series UV-VIS-NIR transmission spectra of AAO with different barrier layer thickness have been studied. Oscillatory waves were observed at visible–near infrared region in the spectrum of AAO with the existence of barrier layer. Furthermore, a linear relationship between the number of wave crests and the thickness of barrier layer was established, for which the correlation coefficient is 0.99979. This relationship affords a simple and efficient method for rapid and nondestructive detection of the barrier layer thickness of AAO films.

**anodic aluminum oxide (AAO), barrier layer thickness, UV-VIS-NIR spectrum**

**PACS:** 82.80.Dx, 84.40.Az

**doi:** 10.1360/132011-494