

文章编号: 1000-7032(2010)05-0671-05

硫酸根离子对草酸-硫酸混合酸中制备的多孔阳极氧化铝光致发光特性的影响

李守义^{1,2}, 马保宏¹, 李 燕²

(1 河西学院 物理科学与电子技术系, 甘肃 张掖 734000; 2 西北师范大学 物理与电子工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 采用电化学阳极氧化法, 分别在草酸、硫酸及两者不同浓度比的混合酸中制备了 AAO 薄膜样品, 并分别观察了在 250~296 nm 光激发下的光致发光 (PL) 特性。结果表明: 草酸和混合酸中制备的 AAO 薄膜, 在 250~550 nm 范围内的光致发光与不同存在或分布形式的草酸杂质形成的发光中心相关。硫酸根离子对混合酸中制备的 AAO 薄膜的 PL 特性有很大影响, 随硫酸根离子浓度的增加发光峰位逐渐蓝移。分析了出现上述实验现象的原因。

关键词: 薄膜光学; 多孔阳极氧化铝; 光致发光; 蓝移; 能量转移

中图分类号: O484.4; O482.31

PACS 78.55.Hx

PACC: 7855H

文献标识码: A

1 引 言

多孔阳极氧化铝 (AAO), 由于独特的近乎精确的六方密排周期性柱形孔道结构, 人们以其为模板构筑纳米阵列复合结构, 并研究其新颖的光学特性^[1~5]。特别是, 自发现 AAO 模板自身的蓝光发射特性^[6]以来, 基于 AAO 模板纳米阵列复合结构 PL 特性的研究一直备受关注。近年来, 许多研究小组从制备 AAO 的条件 (如电解液种类、浓度、阳极电压、氧化时间和退火温度等) 和不同激发波长入手, 较为系统地研究了 AAO 薄膜的 PL 特性^[6~13], 但对其 PL 特性的解释不尽相同。就草酸中制备的 AAO 薄膜在 470 nm 处的 PL, Yamamoto 等^[6]和 Gao 等^[9]认为该发光源于草酸根离子形成的发光集团; 而 Du 等^[10]认为源于 F⁺ 中心 (氧空位俘获一个电子)。Huang 等^[11]采用高斯分解法得到 405、455 nm 两个发光带, 并认为这两个发光带分别源于 F⁺ 中心和 F 中心 (氧空位俘获 2 个电子)。最近, Gao 等^[13]报道了在草酸-硫酸混合酸中制备的 AAO 薄膜存在一个峰值位于 350 nm 的 PL 带, 并认为该发光源于草酸杂质相关的发光中心, 但并未涉及硫酸根离子对其 PL 的影响。本文主要研究了硫酸根离子对草酸 /

硫酸的混合酸中制备的 AAO 薄膜的 PL 特性的影响, 发现 AAO 薄膜的发光峰位随硫酸根离子浓度的增加大幅蓝移, 这些发现对进一步研究 AAO 薄膜的发光机理及以 AAO 模板为主载体的纳米复合结构的设计、制备和光电子学特性的研究都有重要的意义。

2 实 验

2.1 AAO 薄膜的制备

将机械抛光的高纯铝箔 (99.99%, 25 mm × 20 mm × 0.13 mm) 经丙酮超声脱脂, 在室温下放入 HClO₄ 和 C₂H₅OH 的混合液 [V(HClO₄): V(C₂H₅OH) = 1:4] 中进行电抛光 (电流 200~296 mA, 时间 3~5 min)。然后在草酸 (0.3 mol/L)、不同浓度比的草酸-硫酸的混合酸 [3:1 (0.3 mol/L; 0.1 mol/L), 1:1 (0.3 mol/L; 0.3 mol/L), 1:2 (0.3 mol/L; 0.6 mol/L), 1:3 (0.3 mol/L; 0.9 mol/L), 1:4 (0.3 mol/L; 1.2 mol/L)] 及硫酸 (0.3 mol/L) 中进行阳极氧化, 氧化后的样品用去离子水冲洗, 氮气吹干, 得到符合要求的不同结构参量的 7 个 AAO 薄膜样品, 分别标记为 a~g。混合酸的配置方法是把 0.3 mol/L 草酸和不同浓度的硫酸等体积混合; 所有样品的氧化工艺条件

收稿日期: 2009-09-10 修订日期: 2009-09-24

作者简介: 李守义 (1966-), 男, 甘肃会宁人, 主要从事低维结构与纳米材料的研究。

E-mail: llls@sohu.com

(25 V, 3 h, 0 °C)均完全相同。

2.2 结构与物性的表征

用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5600LV) 表征了 AAO 薄膜的表面形貌和断面形貌结构; 用 Hitachi Model F-4500 FL Spectrophotometer 测试了样品的 PL 特性。

3 结果与讨论

图 1 是一组在草酸 硫酸的混合酸中制备的 AAO 薄膜典型形貌照片。通过 SEM 对 AAO 薄膜形貌结构观察, 可清晰地看到薄膜表面 [图 1 (a)] 微孔呈近乎六方密排的纳米有序阵列结构, 且孔径分布均匀, 经统计计算得到其平均孔径为 50 nm, 孔密度为 $6.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$; 通过 SEM 对 AAO 薄膜截面的观察 [图 1 (b)], 结果表明薄膜内形成的微孔取向一致, 互不连通, 彼此平行且垂直于膜面。

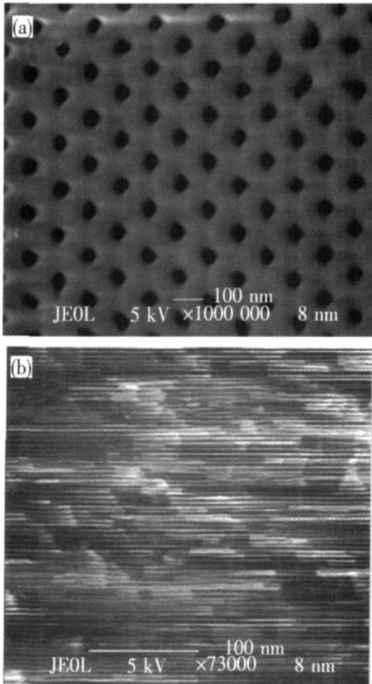


图 1 AAO 薄膜表面 (a) 和截面 (b) 的典型 SEM 形貌照片
Fig. 1 Typical SEM images of AAO membrane surface (a) and cross section (b)

图 2 中谱线 1~3 分别是 AAO 薄膜样品 a、c 及 g 的 PL 谱。可见, 在 250 nm 波长激发下, 样品 g 不发光; 样品 a 有较强的 PL; 而样品 c 在 350 nm 处也有较强的 PL, 这和文献 [13] 的实验结果完全一致。显然, AAO 薄膜的 PL 与草酸根离子密切

相关, 有趣的是谱线 2 和谱线 1 相比较, 其强度急剧增强, 峰值大幅度蓝移, 说明硫酸根离子可能对 AAO 薄膜的发光产生影响。

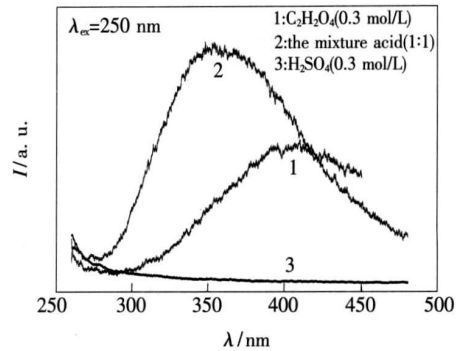


图 2 AAO 薄膜的 PL 谱

Fig. 2 PL spectra of AAO membranes

图 3 和图 4 中谱线 1~6 分别是同一个系列 AAO 薄膜样品 a~f 分别在 250/296 nm 波长激发下的 PL 谱。由图 3 和图 4 看出, 随硫酸浓度的增加, 谱线 1~6 逐渐蓝移, 但蓝移量逐渐减小, 当草酸/硫酸的浓度比为 1:4 时, 谱线几乎不再蓝移。不同的是, 用 250 nm 波长激发样品 a~f 在 250~480 nm 范围内有较强的 PL, 其强度逐渐增

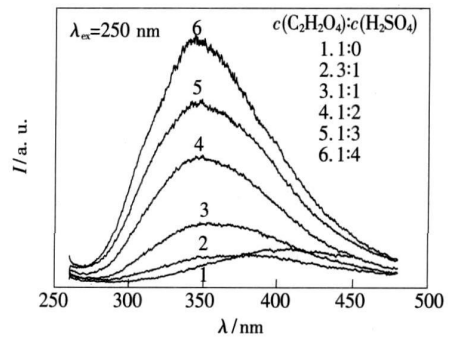


图 3 AAO 薄膜的 PL 谱

Fig. 3 PL spectra of AAO membranes

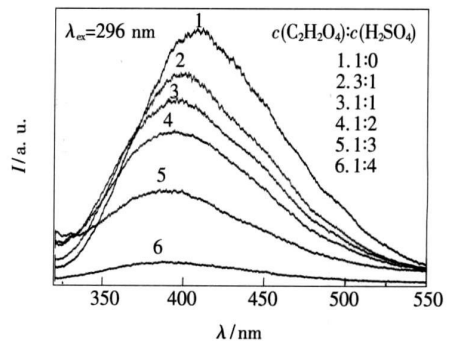


图 4 AAO 薄膜的 PL 谱

Fig. 4 PL spectra of AAO membranes

强, 峰位从 410 nm 逐渐蓝移到 345 nm; 若用 296 nm 波长激发, 样品 a~f 在 325~550 nm 范围内有较弱的 PL (相对于图 3), 其强度逐渐减弱, 同时峰位从 410 nm 逐渐蓝移到 385 nm; 而样品 a 用这两个激发波长分别激发时, PL 强度不同而峰位相同 (410 nm) [图 3 和图 4 谱线 1]。可见, 硫酸根离子对 AAO 薄膜的 PL 特性产生较大的影响。

基于上述实验结果, 为进一步确定硫酸根离子对混合酸中制备的 AAO 薄膜 PL 特性的影响, 在图 5 中又给出了 AAO 薄膜样品 a~g 的激发光谱, 监测波长为 370 nm。由图可见, 除谱线 7 外, 所有激发谱均有两个相同的激发带, 激发峰位分别为 250 296 nm, 表明硫酸中制备的 AAO 薄膜无激发中心, 而在草酸和混合酸中制备的 AAO 薄膜分别都有两个相同的激发中心且与草酸根离子相关。只不过在混合酸中制备的 AAO 薄膜的激发谱随硫酸浓度的增加, 在 250 nm 处的激发峰逐渐增强, 而 296 nm 处的激发峰逐渐减弱, 当混合酸中草酸/硫酸的浓度比为 1:4 时, 在 296 nm 处的激发峰完全消失, 这一结果进一步印证了硫酸根离子的浓度对薄膜内激发中心产生较大的影响。

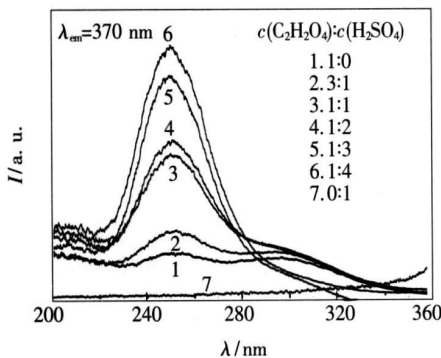


图 5 AAO 薄膜的激发谱

Fig 5 PL excitation spectra of AAO membranes

目前, 对 AAO 薄膜 PL 机理的解释不尽相同, 主要有两种观点: (1) 氧离子缺陷态 (F 或 F^+)^[10-12]; (2) 草酸杂质^[6,8,13]形成的发光中心。综合实验结果, 我们认为 AAO 薄膜的 PL 与不同存在或分布形式的草酸杂质形成的发光中心密切相关^[13], 薄膜内不同存在或分布形式的草酸杂质形成了两个激发中心, 每一种草酸杂质的存在或分布对应着一个稳定的能级, 草酸的浓度只会影响进入薄膜内草酸杂质数量的多少, 不会影响草酸杂质的分布或者存在形式, 但进入薄膜内硫酸根离子的浓度将会影响草酸

杂质的存在或分布形式, 进而影响与草酸杂质相关的发光中心的能级结构。因此, 随着硫酸根离子浓度的增加使草酸杂质形成的发光中心的能级展宽, 导致混合酸中制备的 AAO 薄膜的 PL 峰位逐渐蓝移; 而随混合酸进入到薄膜内的草酸杂质和硫酸根离子呈相对均匀的体相分布, 当混合酸浓度比达 1:4 时, 与草酸杂质相关的发光中心周围可分布的硫酸根离子浓度达到最大, 对草酸杂质形成的发光中心的影响也达到最大, 发光峰位不再蓝移。对 AAO 薄膜 PL 强度随硫酸浓度的变化, 我们认为主要取决于两个方面: 一方面, 混合酸中硫酸根离子的浓度不同, 导致不同激发中心浓度的变化; 另一方面, 进入到 AAO 薄膜的硫酸根离子和草酸杂质形成的发光中心之间可能存在着能量的非辐射转移^[14]。因此, 随着硫酸浓度的增加, 250 nm 的激发中心浓度增大, 同时通过硫酸根离子非辐射能量的传递使更多的 250 nm 激发中心获得能量发生辐射, 从而使 PL 强度逐渐增强; 而 296 nm 的激发中心浓度逐渐减小, 同样通过非辐射能量的传递使更多的 296 nm 激发中心获得能量发生辐射跃迁, 然而硫酸浓度的增加同时导致 296 nm 激发中心浓度的急剧减小, 最终导致 PL 强度的逐渐减弱。

4 结 论

用电化学阳极氧化工艺, 分别在草酸、硫酸及不同浓度比的草酸/硫酸混合酸中制备了系列 AAO 薄膜样品, 并分别考察了在 250 296 nm 波长激发下的 PL 特性。结果表明: 在硫酸中制备的 AAO 薄膜不发光; 在草酸和混合酸中制备的 AAO 薄膜, 在 250~550 nm 范围内有着较强的 PL, 它源于薄膜内不同存在或分布形式的草酸杂质形成的发光中心; 在草酸中制备的 AAO 薄膜, 若分别用 250 296 nm 的波长激发, 只有峰位在 410 nm 处的强度不同的 PL, 而在混合酸中制备的 AAO 薄膜, 若用 250 nm 的波长激发, 其 PL 强度随硫酸浓度的增加而逐渐增强, 峰位从 410 nm 蓝移到 345 nm, 而用 296 nm 的波长激发, 其 PL 强度随硫酸浓度的增加而逐渐减弱, 峰位从 410 nm 蓝移到 385 nm, AAO 薄膜的 PL 源于不同存在或分布形式的草酸杂质, 硫酸根离子对 AAO 薄膜的 PL 产生较大的影响。激发谱表明: 在草酸和混合酸中制备的 AAO 薄膜有两个相同的激发中心, 硫酸中制备的 AAO 薄膜无激发中心。

参 考 文 献:

- [1] Yin A J, Li J, Jin W, *et al*. Fabrication of highly orderly metallic nanowire by electrodeposition [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, **79**(7): 1039-1041.
- [2] Xu Weihua, Takashi Kyotani, Bhabendra K, *et al*. Synthesis of aligned carbon nanotubes with double coaxial structure of nitrogen-doped and undoped multiwall [J]. *Adv Mater.*, 2003, **15**(3): 1087-1090.
- [3] Lee Jinkyu, Koh Wonkyu, Chae W eon S k, *et al*. Novel synthesis of organic nanowires and their optical properties [J]. *Chem. Commun.*, 2002, **2**: 138-139.
- [4] Song Yin, Xie Erqing, Wang Zhiguang, *et al*. Effects of annealing on the photoluminescence of 230M eV Pb ion irradiation sapphire [J]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2008, **29**(1): 19-22 (in Chinese).
- [5] Li Shouyi, Wang Chengwei, Li Yan, *et al*. The photoluminescence and absorption properties of Co/AAO nanorod array composite structure [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2008, **28**(3): 517-521 (in Chinese).
- [6] Yanamoto Y, Baba N, Tajima S. Cobrred materials and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore array [J]. *Nature*, 1981, **289**(5821): 572-574.
- [7] Li Shouyi, Wang Chengwei, Li Yan, *et al*. The photoluminescence properties of AAO membrane prepared in oxalic acid [J]. *J. Northwest Normal University* (Natural Science) (西北师范大学学报, 自然科学版), 2006, **42**(5): 47-51 (in Chinese).
- [8] Wang Chengwei, Lü Guocai, Li Yan, *et al*. Optical properties of Cu/AAO nanorod array composite structure [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2006, **20**(4): 581-584 (in Chinese).
- [9] Gao Tao, Meng Guowen, Zhang Lide. Blue luminescence in porous anodic alumina films: the role of the oxalic impurities [J]. *J. Phys: Condens Matter*, 2003, **15**(12): 2071-2079.
- [10] Du Y, Cai W L, Mo C M, *et al*. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore array [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, **74**(20): 2951-2953.
- [11] Huang G S, Wu X L, Mei Y F, *et al*. Strong blue emission from anodic alumina membranes with ordered nanopore array [J]. *J. Appl Phys*, 2003, **93**(1): 582-585.
- [12] Wu J H, Wu X L, Tang N, *et al*. Strong ultraviolet and violet photoluminescence from Si-based anodic porous alumina films [J]. *Appl Phys A*, 2001, **72**(6): 735-737.
- [13] Gao Tao, Meng Guowen, Zhang Lide. Origin of the blue luminescence on porous alumina forms formed in oxalic acid solutions [J]. *Chin Phys Lett*, 2003, **20**(5): 713-716.
- [14] Andrew P, Bames W L. Energy transfer across a metal film mediated by surface plasmon polaritons [J]. *Science*, 2004, **306**(5698): 1002-1005.

The Effects of Sulfuric Ions on Photoluminescence of Porous Anodic Aluminum Oxide Membranes Prepared in Solution of Sulfuric and Oxalic Acid

LI Shou-yi^{1,2}, MA Bao-hong¹, LI Yan²

(1. Department of Physical Science and Electronic Technical, Hexi University, Zhangye 734000, China;

2. College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract Anodic aluminum oxide (AAO) samples have been prepared by using electrochemical anodizing technique in oxalic acid, sulfuric acid and oxalic/sulfuric mixture acid with different concentrations, respectively, of which photoluminescence (PL) properties are studied under an excitation of 250 and 296 nm, respectively. The measurement shows that the AAO film samples prepared in oxalic acid and the mixture electrolyte, respectively, have the PL bands in the wavelength range of 250~550 nm. The sulfuric ions have a

strong effect on the PL bands and with increasing sulfuric ions content, the PL peak positions of the AAO film samples have a gradually blueshift, which is from 410 nm to 345 nm and 410 nm to 385 nm with excitation of 250 nm and 296 nm, respectively. However, the PL intensities of the AAO film samples increase with increasing sulfuric acid content under the excitation of 250 nm and decrease under the excitation of 296 nm. The PL of AAO films would originate from the centers transformed from the oxalic impurities with different existing or distributing forms in AAO films. The reasons for the experimental phenomena are discussed.

Key words optical films; porous anodic aluminum oxide; photoluminescence; blueshift; energy transfer

CLC number O484.4; O482.31

PACS 78.55.Hx

PACC 7855H

Document code A

Received date: 2009-09-10

第六届国际氧化锌及相关材料研讨会纪要

国际氧化锌及相关材料研讨会是国际上氧化锌学术界定期召开的一个系列会议, 每两年举行一次。该研讨会旨在针对氧化锌研究领域中的问题、发展动态、未来走向等问题进行广泛而深入的交流, 以此推动氧化锌及相关材料的研究与发展。之前已经在美国、日本、德国等国家成功举办过五届, 有力地推动了国际上氧化锌的研究。该会议近年来的影响力不断增强, 已成为国际上氧化锌学术界最重要的专门会议。由于国内各兄弟单位的大力支持, 2008年我们成功获得了“第六届国际氧化锌及相关材料研讨会”的举办权。这是该系列会议第一次来到中国, 不仅说明我国在氧化锌方面的研究水平得到了国际认可, 也体现了我国氧化锌研究领域日益增强的国际影响力。

第六届国际氧化锌及相关材料研讨会由中国物理学会发光分会主办, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国科学院激发态物理重点实验室共同承办。该研讨会已于 2010年 8月 5日到 7日在长春成功举办。本次研讨会由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所申德振研究员和美国密歇根大学 Xiaoqing Pan教授担任主席, 中科院长春光机所单崇新研究员担任组织委员会主席。会议得到了国家自然科学基金委、中国科学院国际合作局、美国真空学会等组织的大力支持, 本次研讨会还被列入了全球庆祝激光诞生 50周年庆祝活动的一部分。

此次研讨会共收到论文摘要 258篇, 吸引了来自中国大陆、美国、德国、英国、法国、日本、韩国、新加坡等 16个国家和地区的 300余名学术界和企业界的代表参与, 其中境外注册代表 111名, 摘要数量和参会人数均创历届氧化锌研讨会的新高。本次研讨会深入报道了当前氧化锌研究的热点问题, 范围涵盖单晶晶体和薄膜的制备、光学电学特性、杂质调控、透明导电薄膜、薄膜晶体管、发光二极管、激光二极管、以及纳米结构等几乎所有氧化锌研究的热点领域。

经过三天的交流讨论, 第六届国际氧化锌及相关材料研讨会顺利闭幕。本次研讨会有效推动了氧化锌材料的发展, 增强了国内外研究人员之间的交流与合作。与会代表对本次研讨会的学术水平和组织工作给予了高度评价。本次研讨会的成功举办, 展示了我国我所在氧化锌研究领域的研究水平和实力, 提高了我国相关领域在国际上的地位和影响力。