

文章编号: 1000-7032(2015)02-0152-05

乙醇对纳米多孔氧化铝薄膜光致发光特性的影响

邓保霞, 李国栋, 张雅晶, 王 倩*

(新疆大学 物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 采用二次阳极氧化法,用乙醇与草酸的混合溶液制备纳米多孔氧化铝薄膜。扫描电子显微镜结果显示,乙醇与草酸混合溶液中制备的氧化铝薄膜形貌更规整,有序度更高。光致发光测试结果表明,该混合电解液制备的薄膜的光致发光强度有明显的提高,且随乙醇浓度的增加,发光强度逐渐增大。结合红外反射光谱及X光电子能谱对上述实验现象进行了分析,为多孔氧化铝薄膜掺杂和改善其发光特性提供了新的思路。

关键词: 纳米多孔氧化铝薄膜; 乙醇; 光致发光

中图分类号: O484.4; O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20153602.0152

Effect of Ethanol on Photoluminescence of Nanoporous Alumina Films

DENG Bao-xia, LI Guo-dong, ZHANG Ya-jing, WANG Qian*

(School of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

* Corresponding Author, E-mail: wq@xju.edu.cn

Abstract: The nanoporous alumina films were prepared by two-step anodic oxidation in ethanol-oxalic acid mixture. The scanning electron microscope (SEM) measurements reveal that the synthesized films have highly ordered pore arrangements. The photoluminescence (PL) measurements show that the PL intensity of the film has been significantly improved comparing with the films prepared in the oxalic acid, and the PL intensity increases with the ethanol concentration. The reasons for the above experimental phenomena were discussed combining the infrared reflectance spectroscopy with X-ray photoelectron spectroscopy. This work will provide a new idea for doping in the nanoporous alumina film and improving its luminescence property.

Key words: nanoporous alumina films; ethanol; photoluminescence

1 引 言

纳米多孔氧化铝薄膜因其特殊的结构而具有优异的发光特性和良好的辐射剂量响应,成为重要的发光材料和辐射剂量材料,在纳米复合材料、航天、医学^[1-4]等领域得到了广泛的应用。很多研究均表明氧化铝中掺杂碳可以改善这种有序纳米多孔氧化铝的特性^[5-8],例如 Yang 等^[5]研究了

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ 晶体中碳的作用,并且证明其中的碳是一种掺杂剂,可以增加缺陷中心,从而使该材料具有更好的发光特性。与传统的氧化铝单晶的制备方法相比^[5,9],采用阳极氧化法制备有序阵列的纳米多孔氧化铝薄膜的制备工艺更简单,成本更低,有比较明显的优势^[10-11]。采用不同电解液用阳极氧化法制备纳米多孔氧化铝薄膜也是探索改善氧化铝薄膜特性的方法之一。研究发现,以

收稿日期: 2014-10-19; 修订日期: 2014-12-02

基金项目: 国家自然科学基金(11065009)资助项目

草酸为电解液制备的纳米多孔氧化铝薄膜的各种性质比在其他电解液中制备的样品的性质要好^[12],因为草酸中本身含有较多的碳,所以在草酸中采用阳极氧化法制备纳米多孔氧化铝薄膜已成为制备纳米多孔氧化铝薄膜的主要方法。De Barros 等^[6]研究了用阳极氧化法在草酸中制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜中碳含量对该材料剂量响应的的影响。在氧化铝薄膜形成过程中,草酸中的羧基进入其中,在后期热处理过程中羧基分解,从而大大提高了氧化铝薄膜的热释光剂量响应。Zaraska 等^[13]研究了醇类对磷酸中制备的氧化铝薄膜形貌的影响,发现醇类的加入使氧化铝薄膜有序度更高。但他们没有研究醇类对氧化铝薄膜发光特性的影响,而光致发光特性的研究是认识这种材料的重要方法之一,对该材料的应用非常重要。

本文采用二次阳极氧化方法来制备纳米多孔氧化铝薄膜,在草酸电解液中加入不同量的乙醇,通过对不同电解液中制备的多孔氧化铝薄膜形貌、光致发光谱及其他表征手段的比较,分析乙醇对氧化铝薄膜光致发光机理的影响。加入乙醇的原因是在氧化铝薄膜电解氧化形成过程中掺入碳。该方法具有操作简单、便于控制变量的优点。

2 实 验

采用上木科技有限公司的高纯抛光铝箔(99.999%),在空气中 500 °C 退火 4 h,再进行清洗、抛光等预处理。在温度为 4 °C 的恒温箱中,分别以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸和乙醇与草酸的混合溶液为电解液,铝为阳极,碳棒为阴极,进行第一次阳极氧化,氧化时间为 4 h,电压为 80 V。将氧化完成后的样品放入质量比为 $m(\text{H}_3\text{PO}_4):m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 14:3$ 的酸溶液中 60 °C 恒温浸泡 3 h,然后用去离子水清洗干净,进行第二次阳极氧化,条件与第一次完全相同,时间为 6 h。最后将样品分别放入 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸和草酸与乙醇的混合液中扩孔 3 h,即得到以铝为基底、表层为纳米多孔氧化铝薄膜的样品。

采用由合肥科晶生产的 KSL-1100X-S 微型箱式炉对样品进行退火处理。采用由德国 LEO 公司生产的型号为 LEO1430VP 的扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观察样品的表面形貌。使用型号为 Fluorolog-3-21-TC-SPC 的荧光光谱仪(光源为 450 W 连续氙灯)在室温

下对样品进行光致发光测试。使用型号为 AMI-CUS 的 X 光电子能谱仪对样品进行光电子能谱测试。

3 结果与讨论

图 1(a)是以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液为电解液制备的纳米多孔氧化铝薄膜的形貌图,孔径大小为 176.7 nm;图 1(b)是以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇和草酸的混合溶液($V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:3$)为电解液制备的多孔氧化铝薄膜的形貌图,孔径大小为 134.1 nm。显然,以乙醇与草酸混合的电解液制备的氧化铝薄膜孔径更小,更加有序规整。这是由于乙醇具有冷却效果,可以降低氧化环境的温度,减小了氧化铝薄膜的形成速率,为氧化铝薄膜上微孔的重新排列延长了时间^[13]。

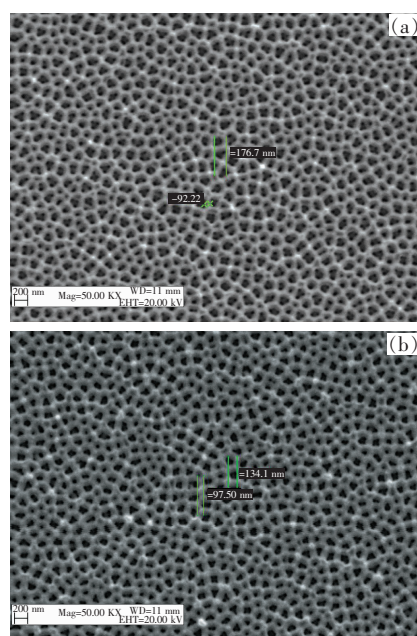


图 1 草酸中制备的氧化铝薄膜(a)和乙醇与草酸的混合溶液($V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:3$)中制备的氧化铝薄膜(b)的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of the nanoporous alumina films prepared in oxalic acid (a) and ethanol-oxalic acid mixture($V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:3$) (b)

图 2 为分别在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇与草酸混合溶液($V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:3$)中制备的样品在不同退火温度处理后的光致发光谱(激发波长为 355 nm),退火处理温度依次为未退火(图中用 0 °C 表示)和 400, 500, 600 °C。退火所用样品大小一致,均在空气环境中进行。

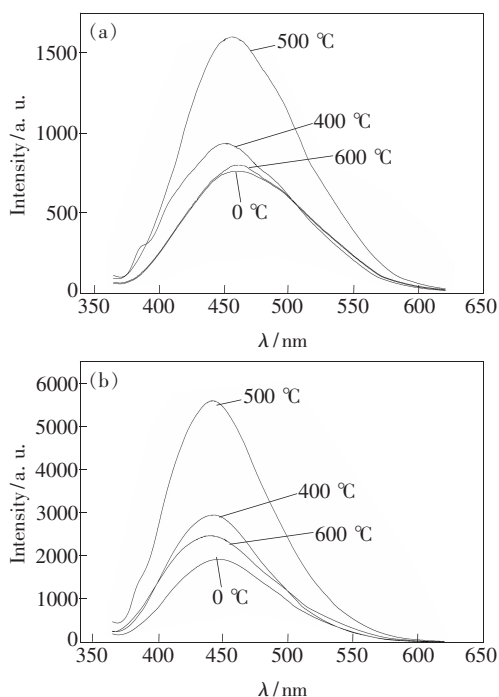


图 2 草酸中制备的样品 (a) 和乙醇与草酸混合溶液 ($V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:3$) 中制备的样品 (b) 在不同温度退火后的 PL 光谱

Fig. 2 Photoluminescence spectra of the alumina films prepared in oxalic acid (a) and ethanol-oxalic acid mixture ($V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:3$) (b) annealed at different temperature

从图 2 可以看出,随着退火温度的升高,在不同的电解液中制备的氧化铝薄膜的发光强度先增大后减小,在 500 °C 时达到最大。发光峰中心在 450 nm 左右,并且随着退火温度的升高而逐渐蓝移,这与 Vrublevsky^[1] 和 Sun^[14] 等的实验结果一致。退火处理能够消除在铝基底上形成氧化铝时所引入的体膨胀应力,与退火处理前相比使能带间隔变宽,存在于能带间隙中的发光中心相对位置发生变化,从而使发光峰蓝移。同时,进入氧化铝薄膜的草酸杂质和乙醇中的官能团随温度的升高而分解,分解产物也会参与发光^[15],使发光峰红移。而能带间隙变宽产生的蓝移作用比草酸杂质和乙醇中官能团分解产物产生的红移作用大,所以发光峰整体表现出蓝移。图 2(b) 中的发光峰蓝移没有图 2(a) 明显,这是因为电解液中加了乙醇,所以红移作用更强,更大程度地抵消了蓝移作用。在相同的退火温度下,图 2(b) 中的发光峰强度远大于图 2(a)。未退火时,图 2(b) 中的发光峰强度是图 2(a) 的 2.4 倍;而当退火温度为 500 °C 时,图 2(b) 中的发光峰强度是图 2(a) 的 3.5

倍。这个结果说明乙醇的加入可以增强氧化铝薄膜的发光。这一结论与 Li 等^[16] 的研究结果不同,他们认为乙醇的加入对氧化铝薄膜的光致发光强度没有影响。

图 3 为不同电解液中制备的氧化铝薄膜经 500 °C 退火处理后的红外反射光谱。由反射谱形状及强度变化来判断,波数为 1 000 cm^{-1} 附近出现的峰为 Al—O—Al 键存在的结果;根据 Xu 等^[17] 的判断,在 1 400 ~ 1 700 cm^{-1} 范围内出现反射峰均是由于样品中存在—C=O—。这个官能团的存在有两个来源:一是草酸电解液中草酸根的分解,二是电解液中的碳原子替代原来的铝原子形成氧空位缺陷结构。从图中可以看出,曲线 b 中的该反射峰强度明显大于曲线 a,说明含碳量较高的乙醇使该官能团数量大幅增加。波数为 2 400 cm^{-1} 处的反射峰表示样品中含有少量的 CO_2 气体分子,而波数为 3 000 ~ 3 700 cm^{-1} 处出现的反射峰表示样品中含有 H_2O 分子和—OH。由曲线 a、b 比较发现,电解液中加了乙醇后该处的反射峰强度增大,说明这两种官能团增多,而乙醇中本身就含有一个羟基。

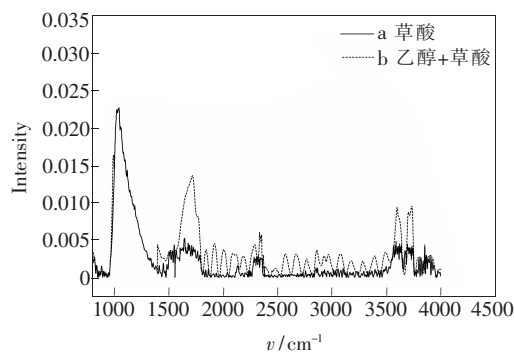


图 3 草酸中制备的样品和乙醇与草酸混合溶液中制备的样品的红外反射谱

Fig. 3 Infrared reflectance spectra of alumina films prepared in oxalic acid and ethanol-oxalic acid mixture

铝的阳极氧化过程大致可分为阻挡层的形成、阻挡层溶解和多孔层稳定生成 3 个阶段。一方面乙醇的加入使阻挡层的溶解速度加快,主要是加速了 Al^{3+} 的溶解,为更多的碳原子替代 Al^{3+} 提供了更多的机会;另一方面乙醇本身含碳量较高,包含一个甲基和一个亚甲基,在氧化过程中有更多的碳可以进入氧化铝薄膜中,这就使氧化铝薄膜中总的含碳量明显增加,形成了更多的氧空位,从而大大提高了纳米多孔氧化铝薄膜的光致发光峰强度。

我们用加入不同量乙醇的乙醇与草酸的混合

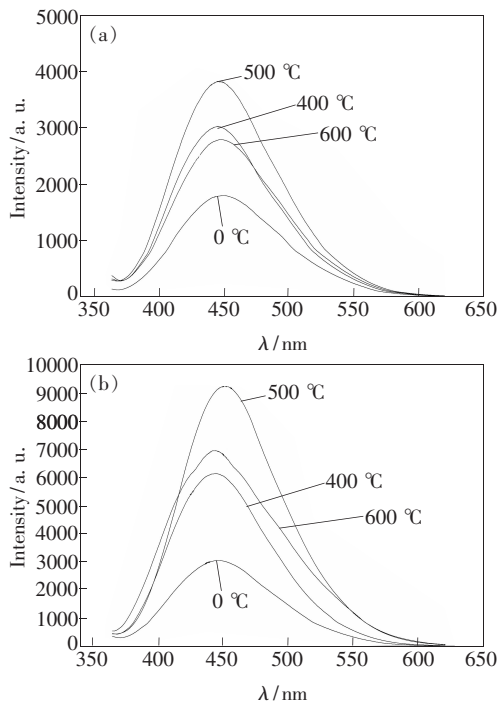


图4 不同乙醇浓度的乙醇与草酸的混合溶液制备的氧化铝薄膜的PL光谱。(a) $V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:4$; (b) $V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:2$ 。

Fig. 4 Photoluminescence spectra of the alumina films prepared in ethanol-oxalic acid mixture. (a) $V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:4$. (b) $V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:2$.

溶液制备了不同的氧化铝薄膜样品,通过比较这些样品的光致发光谱来进一步说明乙醇浓度对氧化铝薄膜光致发光的影响。图4是在乙醇与水的体积分别为1:4和1:2的乙醇草酸混合溶液中制备的样品的PL曲线。从图中可看出,加入不同量的乙醇,对发光峰位及其随退火温度的变化规律并没有影响,只对发光强度有比较明显的影响。从图4可以看出, $V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:2$ 的样品在各退火温度下的发光强度均大于 $V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:4$ 的样品。再结合图2中的结果,可以得出草酸溶液中的乙醇浓度会影响氧化铝薄膜的光致发光强度,且乙醇浓度越高则发光越强的结论。

从图2和图4可以发现,在不同浓度乙醇的混合溶液中制备的样品均在退火温度为500 °C时发光最强,且发光强度随乙醇浓度的增加而明显增大。我们认为在制备氧化铝薄膜过程中,乙醇增加了纳米多孔氧化铝薄膜中的氧空位缺陷,并且在后期高温退火处理过程中有更多的发光中心形成^[6],使氧化铝薄膜发光中心数目总体增多,增强了纳米多孔氧化铝薄膜的光致发光性能。这一点也与 De Bar-

ros^[6]等的研究结论相符。

图5为不同乙醇浓度的乙醇与草酸的混合溶液制备的纳米多孔氧化铝薄膜在500 °C退火后的XPS图。图中C 1s均在285 eV处,但图5(b)中碳原子的相对电子流强度明显强于图5(a),说明该样品中的碳含量更大,其原因是制备样品的电解液中的乙醇浓度更高。

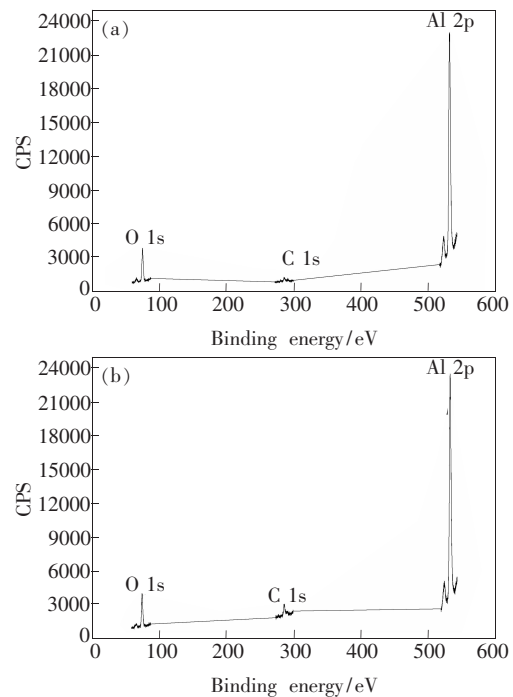


图5 500 °C退火处理的不同乙醇浓度的乙醇与草酸的混合溶液制备的氧化铝薄膜的XPS图。(a) $V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:4$; (b) $V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:2$ 。

Fig. 5 X-ray photoelectron spectroscopy of the alumina films annealed at 500 °C. (a) $V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:4$. (b) $V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:2$.

4 结 论

采用二次阳极氧化法以无水乙醇与草酸混合溶液为电解液制备纳米多孔氧化铝薄膜,在纳米多孔氧化铝薄膜形成过程中掺杂碳。通过对样品进行高温退火处理并借助相应的表征手段,比较了在不同电解液中形成的纳米多孔氧化铝薄膜的光致发光曲线,研究了乙醇对氧化铝薄膜光致发光特性的影响。实验结果表明:乙醇的加入使氧化铝薄膜形貌更规整,提高了薄膜的有序度;乙醇使氧化铝薄膜的光致发光更强,但并不改变其发光中心,发光中心均在450 nm处,500 °C退火处

理的样品发光最强;随着电解液中乙醇浓度的增加,氧化铝薄膜的光致发光逐渐增强。乙醇在电解氧化过程中参与形成了氧化铝薄膜,乙醇中的

碳原子替代了薄膜中的铝原子,形成更多的氧空位缺陷。在后期退火处理过程中,有更多的发光中心形成,从而使薄膜的光致发光增强。

参 考 文 献:

- [1] Vrublevska I, Chernyakova K, Ispas A, *et al.* Photoluminescence properties of heat-treated porous alumina films formed in oxalic acid [J]. *J. Lumin.*, 2011, 131(5):938-942.
- [2] 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.
- [3] Yukihiro E G, Milliken E D, Oliveira L C, *et al.* Systematic development of new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials [J]. *J. Lumin.*, 2013, 133(1):203-210.
- [4] Cao L F, Bian F L, Wang Y X, *et al.* TiO₂ micro-structure and photocurrent characteristics based on AAO template [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(1):79-83 (in Chinese).
- [5] Yang X B, Li H J, Bi Q Y, *et al.* Influence of carbon on the thermoluminescence and optically stimulated luminescence of α -Al₂O₃:C crystals [J]. *Appl. Phys.*, 2008, 104(12):123112-1-6.
- [6] De Barros V S M, Khoury H J, Azevedo W M, *et al.* Characterization of nanoporous Al₂O₃:C for thermoluminescent radiation dosimetry [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 2007, 580:180-182.
- [7] De Azevedo W M, De Oliveira G B, Da Silva J E F, *et al.* Highly sensitive thermoluminescent carbon doped nanoporous aluminium oxide detectors [J]. *Radiat. Prot. Dosim.*, 2006, 119(1-4):201-205.
- [8] Damkjaer S M S, Andersen C E, Aznar M C. Improved real-time dosimetry using the radioluminescence signal from Al₂O₃:C [J]. *Radiat. Meas.*, 2008, 43:893-897.
- [9] Yong L C, Wagiran H, Ismail A K. Thermoluminescence performance of carbon-doped aluminium oxide for dose measurement by various preparation methods [J]. *J. Teknol.*, 2013, 62(3):109-113.
- [10] Stojadinovic S, Nedic Z, Belca I, *et al.* The effect of annealing on the photoluminescent and optical properties of porous anodic alumina films formed in sulfamic acid [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, 256(3):763-767.
- [11] Stojadinovic S, Vasilic R, Petkovic M, *et al.* Luminescence properties of oxide films formed by anodization of aluminum in 12-tungstophosphoric acid [J]. *Electrochim. Acta*, 2010, 55:3857-3863.
- [12] Li S Y, Ma B H, Li Y. The effects of sulfuric ions on photoluminescence of porous anodic aluminum oxide membranes prepared in solution of sulfuric and oxalic acid [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):671-675 (in Chinese).
- [13] Zaraska L, Sulka G D, Jaskula M. The effect of n-alcohols on porous anodic alumina formed by self-organized two-step anodizing of aluminum in phosphoric acid. [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2010, 204:1729-1737.
- [14] Sun X Y, Au F Q, Li Z M, *et al.* Photoluminescence properties of anodic alumina membranes with ordered nanopore arrays [J]. *J. Lumin.*, 2006, 121(3):588-594.
- [15] Han Y Y, Cao L, Xu F Q, *et al.* Quantitative investigation in the influence of oxalic impurities on photoluminescence properties of porous AAOs [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, 129:1247-1251.
- [16] Li Y B, Zheng M J. High-speed growth and photoluminescence of porous anodic alumina films with controllable interpore distances over a large range [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(7):073109-1-3.
- [17] Xu W L, Zheng M J, Wu S, *et al.* Effects of high-temperature annealing on structural and optical properties of highly ordered porous alumina membranes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(19):4364-4366.



邓保霞(1989 -),女,甘肃白银人,硕士研究生,2012年于河西学院获得学士学位,主要从事薄膜发光材料方面的研究。
E-mail: dengbaoxiaasnow@126.com



王倩(1965 -),女,湖北孝感人,教授,1993年于南开大学获得硕士学位,主要从事薄膜发光材料方面的研究。
E-mail: wq@xju.edu.cn