

文章编号: 1000-7032(2016)01-0022-06

乙醇对纳米多孔氧化铝薄膜热释光的影响

窦巧娅, 王倩*, 邓保霞, 吴丽, 吉旭

(新疆大学 物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 以乙醇-草酸混合溶液为电解液,用二次阳极氧化法制备纳米多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜。在制备过程中,碳的掺杂浓度可控。实验结果表明,随着碳浓度的增加,热释光强度逐渐增大;随着退火温度的升高,320 °C 左右的主热释光峰的强度先升高后降低。在退火温度为 500 °C 时,主热释光峰的强度达到最大。纯草酸溶液制备的 Al_2O_3 薄膜的热释光剂量响应曲线在 10 ~ 50 Gy 是线性的,在 50 ~ 100 Gy 呈超线性;而乙醇-草酸混合溶液制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜在 10 ~ 100 Gy 基本呈线性。

关键词: 二次阳极氧化法; 乙醇; $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜; 热释光

中图分类号: O484.4; O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20163701.0022

Effect of Ethanol on Thermoluminescence of Nanoporous Alumina Films

DOU Qiao-ya, WANG Qian*, DENG Bao-xia, WU Li, JI Xu

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

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

Abstract: The carbon-doped nanoporous alumina films were prepared by two-step anodic oxidation in ethanol-oxalic acid mixture. This kind of doping method can effectively control the doping concentration of carbon. The thermoluminescence (TL) measurements show that the TL intensity of the films prepared in ethanol-oxalic acid mixture has been significantly improved comparing with the film prepared in oxalic acid, and the TL intensity increases with the carbon concentration. The TL intensity at 320 °C first increases then decreases with the elevated annealing temperature and reaches a maximum value at 500 °C. The films prepared in oxalic acid show a linear dose response in the dose range of 10 – 50 Gy and a superlinear dose response in the range of 50 – 100 Gy, while the films prepared in ethanol-oxalic acid mixture show a linear dose response in the range of 10 – 100 Gy.

Key words: two-step anodization; ethanol; carbon-doped nanoporous alumina films; thermoluminescence

1 引 言

热释光(TL)是指半导体或绝缘体吸收了电离辐射能之后的热致发光,如今已被广泛应用于辐照剂量学、固体中的缺陷分析等领域。材料的热释光特性最早被用于辐射剂量的测量。最初研究的是 LiF 材料,其热释光灵敏度高,但是热释

光性能不稳定^[1-2]。

Al_2O_3 也是最早被研究的热释光材料之一。1957年,Rieke等^[3]研究了未掺杂 Al_2O_3 的热释光性能,但是发现其强度远低于热释光探测器(TLD)-100的灵敏度,所以未掺杂 Al_2O_3 在过去并没有被用于制造剂量计^[4]。但相对于其他热释光材料, Al_2O_3 拥有自身的优势,如价格便宜、

易于生产等,因此研究人员并没有放弃对其热释光性能的研究。此后,研究人员又大量开发了掺杂 Al_2O_3 的热释光材料,包括 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Si}$ 、 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}$ 、 $\text{Y}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 、 Ni 等^[5-6],但是这些材料在热释光方面同样存在很多不足(发射波长长、衰退快、热释光峰温度高等),不能在热释光剂量学上应用。直到20世纪90年代,Akselrod 等^[7-8]采用提拉法生长了一种阴离子缺陷的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 单晶热释光材料,才使 Al_2O_3 在超高灵敏度的剂量测定法的应用成为可能,特别是在短程曝光的个人、环境和极限剂量测定等方面。研究表明, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 单晶的热释光灵敏度是 LiF TLD-100 的 40 ~ 60 倍,有一个单一的热释光峰,峰位在 463 K,热释光线性剂量响应范围为 $10^{-7} \sim 10$ Gy,TL 衰减小于 5%/a,在低剂量下有很好的重复使用性能。然而,完善的晶体生长技术需要一个复杂的实验室设备、高温处理过程以及高还原性气氛等条件,在普通的实验室设备下不容易实现。近年来,人们开始关注 Al_2O_3 薄膜的热释光特性。2006年,De Azevedo 等^[9]在室温下,以草酸为电解液,用阳极氧化法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜,发现在 5 ~ 500 mGy 的 X 射线辐照剂量内, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的热释光响应曲线为线性,且热释光灵敏度随着薄膜厚度的增加而增大。De Azevedo 认为这是由于碳含量的增加而导致的。2007年,De Barros 等^[10]以同样方法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜,研究了草酸浓度对 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜热释光的影响。在辐射源为 ^{60}Co 的 γ 射线照射下,在 0.45 ~ 4.5 Gy 的剂量范围内,不同浓度草酸制备的薄膜的剂量响应都是线性的。他们认为在氧化铝薄膜的形成过程中,草酸中的羧基进入其中,在后期热处理过程中羧基分解,增加了氧化铝薄膜中的碳含量,进而大大提高了 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的热释光剂量响应。他们的研究都是以单纯的草酸为电解液制备 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜,不足之处是掺碳量较小而且不能有效控制掺碳浓度。

本文采用环保、操作简便、价格便宜的二次阳极氧化法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜,所制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜具有表面积大、掺杂浓度高等^[9,11-12] 优点。在制备过程中,通过改变混合电解液中乙醇的浓度来控制 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜中的碳含量,研究了不同退火温度以及不同乙醇浓度对 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜热释光性能的影响。

2 实 验

采用二次阳极氧化法制备高度有序的纳米多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜,主要有以下 5 个步骤:(1)预处理:将纯度为 99.99% 的铝片 (10 mm × 15 mm) 在 500 °C 下退火 4 h。待铝片冷却后,进行清洗、电解抛光等预处理。(2)第一次阳极氧化:铝为阳极,碳棒为阴极,分别以浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸和乙醇-草酸混合溶液为电解液,在 4 °C 的恒温环境中阳极氧化 4 h,氧化电压为 60 V。(3)去除氧化层:将第一次阳极氧化后的样品放在温度为 60 °C 的酸溶液 ($V(\text{H}_3\text{PO}_4):V(\text{CrO}_3) = 14:3$) 中浸泡 3 h。(4)第二次阳极氧化:与第一次阳极氧化条件完全一致,氧化时间为 6 h。(5)扩孔:将样品分别放入 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸和乙醇-草酸混合溶液中浸泡 3 h。最后得到以铝为基底,表层为纳米多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的样品。

薄膜的退火用合肥科晶生产的微型箱式炉(型号为 KSL-1100X-S)来处理。薄膜表面的微观形貌用德国 LEO 公司生产的扫描电子显微镜 (LEO1430VP SEM) 来观察。碳元素的含量采用岛津国际贸易有限公司生产的 X-光电子能谱 (AMICUS XPS) 来分析。热释光用 Risø TL/OSL-15-B/C 型热释光仪测量,辐照源为仪器自带的 ^{90}Sr β 射线,辐射剂量率约为 0.1 Gy/s 。样品在每次辐照之前,先 500 °C 退火 1 min 以排空残留的剂量,辐射剂量为 50 Gy。

3 结果与讨论

图 1 是采用二次阳极氧化法制备的纳米多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的形貌图,其孔呈规则六角形且分布有序。通过控制电解液浓度、氧化时间与电压等参数,研究人员已经制备出厚度在 100 ~ 200 nm、孔径在 25 ~ 300 nm 的纳米多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜^[13-14]。图 1(a)是在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液中制备的纳米多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜,图 1(b)是在乙醇-草酸混合溶液 ($V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:3$) 中制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜。对比(a)、(b)发现,以乙醇-草酸混合溶液制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的有序度高且孔径均匀。这是因为在电解液中存在乙醇,与水相比,乙醇作为溶剂蒸发温度低,有效地降低了孔底部的温度,使得在阳极氧化过程中,孔的有序度及均匀性逐渐提高^[15]。

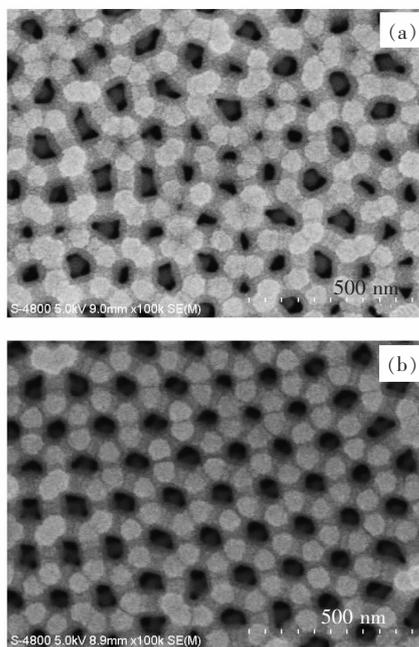


图 1 草酸中制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜 (a) 与乙醇-草酸混合溶液 ($V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:3$) 中制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜 (b) 的 SEM 图

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

图 2 为乙醇-草酸混合溶液 ($V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:3$) 制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜在空气中不同温度退火后的热释光曲线,退火温度分别为 400, 500, 600 $^{\circ}\text{C}$ 。

由图 2 可以看出,退火温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 的样品在 100 $^{\circ}\text{C}$ 和 320 $^{\circ}\text{C}$ 左右有两个比较明显的

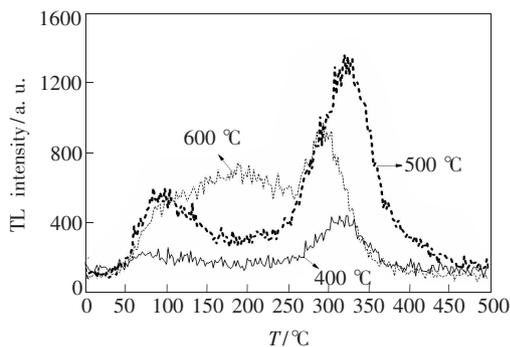
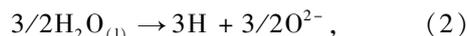


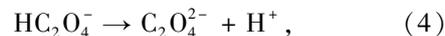
图 2 乙醇与草酸混合溶液 ($V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:3$) 制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜在不同温度退火后的热释光曲线

Fig. 2 Thermoluminescence glow curves of the nanoporous alumina films prepared in ethanol-oxalic acid mixture ($V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:3$) annealed at different temperature

热释光峰;退火温度升高到 600 $^{\circ}\text{C}$ 后,在 190 $^{\circ}\text{C}$ 左右也出现了明显的发光峰。随着退火温度的升高,320 $^{\circ}\text{C}$ 左右的主发光峰的强度先升高后降低,在退火温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最大。从图 2 还可以看出,样品的低温发光峰温基本相同,都处在 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右;高温发光峰温随着退火温度的升高,向低温方向偏移。这是由于退火能够消除在铝基底上形成 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 时引入的体膨胀应力,随着退火温度的升高,能带间隔变宽,存在于能带间隔中的发光中心的相对位置发生变化,使得热释光峰的峰温向低温方向偏移。在退火温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,190 $^{\circ}\text{C}$ 的热释光峰与文献 [16] 中报道的纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶的热释光峰吻合。 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 晶体在 190 $^{\circ}\text{C}$ 处的发光峰是由于受热激发的导带电子与 F^+ 色心复合生成 F 色心, F 色心的激发态 ^3P 跃迁到基态 ^1S 所引起的 [16-17]。但相对于其他两个退火温度,190 $^{\circ}\text{C}$ 左右的发光峰较弱,而处在 320 $^{\circ}\text{C}$ 左右处的主发光峰却很强。根据对纳米多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜光致发光 [18-19] 的研究推测,320 $^{\circ}\text{C}$ 处的发光峰强度随退火温度的变化可能与阳极氧化过程有关,金属铝在阳极氧化时所涉及的电化学反应如下:



同时溶液中还存在其他的副反应,如草酸的分解:



由于阳极氧化过程是缺氧的,草酸根离子可以部分取代反应 (3) 中的氧离子。同时,加入乙醇可以降低电解液中的载流子的数量,使电解速率减慢,有效地减少氧化过程中产生的大量热量,使得草酸根离子更多地取代反应 (3) 中的氧离子,从而进入所形成的氧化铝薄膜中,并在电场作用下形成发光中心。而该发光中心在退火温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 时分解最彻底,故在此退火温度下热释光强度最大。若退火温度继续升高,由于 F^+ 的湮灭速率比其形成速率快,导致热释光发光减弱。由此可见,不同的退火温度对掺杂后的纳米多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的热释光有很大的影响。

图 3 为在草酸溶液 (M) 和乙醇-草酸混合溶液 ($V(\text{ethanol}):V(\text{water}) = 1:3$) (N) 中制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的热释光曲线,退火温度均为 500 $^{\circ}\text{C}$ 。

从图 3 可以看出,在退火温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 时,样

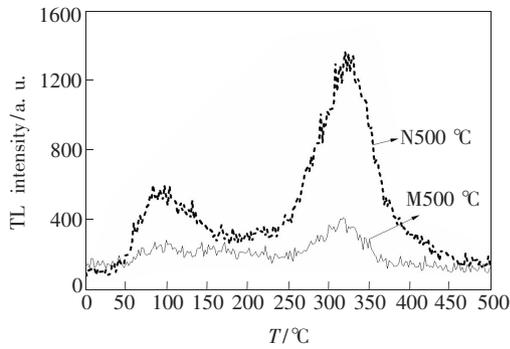


图3 草酸溶液(M)和乙醇-草酸混合溶液($V(\text{ethanol}):V(\text{water})=1:3$)(N)制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的热释光曲线,退火温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$,辐照剂量均为 50 Gy 。

Fig.3 Thermoluminescence glow curves of the nanoporous alumina films prepared in oxalic (M) and ethanol-oxalic acid mixture ($V(\text{ethanol}):V(\text{water})=1:3$)(N) annealed at $500\text{ }^\circ\text{C}$ and irradiated with 50 Gy beta dose

品M与样品N均在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 处有明显的热释光峰,而样品N的热释光比样品M明显增强。引起热释光增强的原因^[18-20]可能是:在制备过程中乙醇降低了电解液中载流子的数量,使电解速率减慢,放热量减少,从而使 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜中的发光中心数目增加。纳米多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜中的发光中心在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的退火温度下分解最彻底,从而使热释光强度达到最大。

图4为草酸溶液(a)和乙醇与水的体积比为 $1:8$ (b), $1:5$ (c), $1:3$ (d)的乙醇-草酸混合溶液中

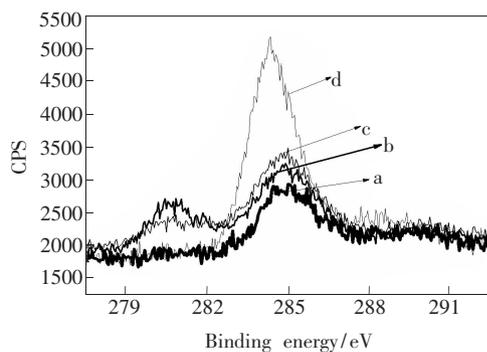


图4 草酸溶液(a)和乙醇与水体积比为 $1:8$ (b), $1:5$ (c), $1:3$ (d)的乙醇-草酸混合溶液中制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜中C含量的XPS图,退火温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。

Fig.4 X-ray photoelectron spectroscopy of the nanoporous alumina films prepared in oxalic (a) and ethanol-oxalic acid mixture ($V(\text{ethanol}):V(\text{water})=1:8$ (b), $1:5$ (c), $1:3$ (d)) annealed at $500\text{ }^\circ\text{C}$

制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜中C含量的XPS图,退火温度均为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。在江小雪^[20]的研究中已经证实,在草酸中制备的氧化铝薄膜中的杂质C元素以 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 形式存在,取代了其中一部分氧空位,含氧酸根离子($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)取代氧空位的百分含量是 16% 。同时,为了避免样品在空气中被污染而影响碳含量,在测试前先对样品进行了刻蚀,刻蚀后测得样品的深度约为 $3\sim 5\text{ nm}$ 。从图中可以看出,随着乙醇-草酸混合溶液中乙醇浓度的增加,氧化铝薄膜中的碳含量逐渐增大,这也进一步证明乙醇对 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜热释光有明显的影响。

图5为不同乙醇浓度制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的热释光(TL)曲线。曲线a、b、c、d分别是乙醇与草酸体积比为 $0,1:8,1:5,1:3$ 样品的TL曲线,退火温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。

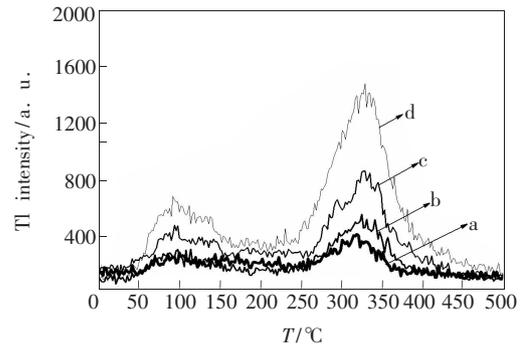


图5 乙醇与水体积比为 0 (a), $1:8$ (b), $1:5$ (c), $1:3$ (d)的乙醇-草酸混合溶液制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的TL曲线,退火温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$,辐照剂量均为 50 Gy 。

Fig.5 Thermoluminescence glow curves of the nanoporous alumina films prepared in oxalic (a) and ethanol-oxalic acid mixture ($V(\text{ethanol}):V(\text{water})=1:8$ (b), $1:5$ (c), $1:3$ (d)) annealed at $500\text{ }^\circ\text{C}$ and irradiated with 50 Gy beta dose

从图中可以看出,在这4个浓度下,样品均在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 附近有热释光峰。这与De Azevedo等^[9]研究的热释光峰($50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右和 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 左右)相比, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的峰温向高温区偏移了近 $50\text{ }^\circ\text{C}$;与De Barros等^[10]报道的以纯草酸为电解液的热释光峰($110\text{ }^\circ\text{C}$ 左右和 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 左右)相比, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的热释光峰基本吻合,但是在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 未出现峰而是在 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现了一个很强的峰。从图5还可以看出,随着乙醇浓度的增加,峰位在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的热释光强度逐渐增大且发光峰的宽度也逐渐变大。这可能是因为乙醇

促进了纳米多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的形成,增加了纳米多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜中的碳含量,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理过程中样品的氧空位缺陷增加,为 C 原子取代 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜中的 Al^{3+} 提供了更多的机会;同时,乙醇自身含碳量较高,包含一个甲基和亚甲基,在阳极氧化过程中,有更多的 C 进入纳米多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜,能明显地增加膜中的碳含量,形成更多的氧空位,从而使热释光峰强度增大。

对样品在各辐照剂量下 ($1\sim 100\text{ Gy}$) 相应的热释光曲线在 $200\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 所对应部分的面积进

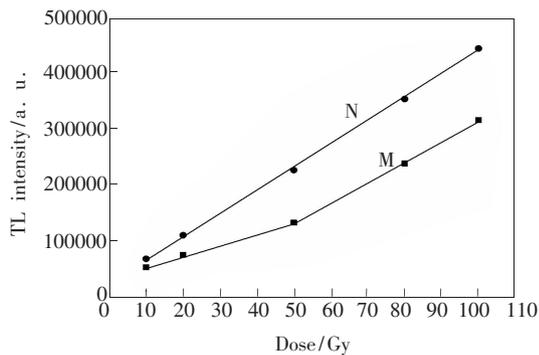


图 6 草酸溶液 (M) 和乙醇-草酸混合溶液 ($V(\text{ethanol}):V(\text{water})=1:3$) (N) 制备的氧化铝薄膜的 TL 剂量响应曲线

Fig. 6 Dose-response of the nanporous alumina films prepared in oxalic (M) and ethanol-oxalic acid mixture ($V(\text{ethanol}):V(\text{water})=1:3$) (N)

行曲线积分,得到热释光剂量响应曲线。图 6 是实验测得的在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的纳米多孔 Al_2O_3 薄膜的热释光剂量响应曲线,剂量范围为 $1\sim 100\text{ Gy}$ 。

从图 6 可以看出,随着辐照剂量的增加,在乙醇-草酸混合溶液中制备的纳米多孔 Al_2O_3 薄膜的热释光剂量响应曲线在 $10\sim 100\text{ Gy}$ 剂量范围内基本呈线性关系;而在纯草酸溶液中制备的纳米多孔 Al_2O_3 薄膜热释光剂量响应曲线在 $10\sim 50\text{ Gy}$ 呈现良好的线性关系,但在 $50\sim 100\text{ Gy}$ 却是超线性的。

4 结 论

采用二次阳极氧化法,用乙醇-草酸混合溶液为电解液制备了纳米多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜。实验结果表明:随着退火温度的升高, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的热释光强度先增大后减小,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大。与在纯草酸溶液中制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜相比,在乙醇-草酸混合溶液中制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的热释光略有增强,且随着乙醇浓度的增加,薄膜热释光强度逐渐增大。在乙醇-草酸混合溶液中制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的热释光剂量响应曲线在 $10\sim 100\text{ Gy}$ 范围内基本呈线性关系;而在纯草酸溶液中制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的热释光剂量响应曲线在 $10\sim 50\text{ Gy}$ 范围内呈现良好的线性关系,但在 $50\sim 100\text{ Gy}$ 范围却是超线性的。

参 考 文 献:

- [1] MCKEEVER S W S. *Thermoluminescence of Solids* [M]. Beijing: Atomic Press, 1993:1-139.
- [2] WANG S S. Progress and present status of thermoluminescence dosimeter [J]. *Nucl. Electron. Detect. Technol.*, 1999, 19(2):130-139.
- [3] RIEKE J K, DANIELS F. Thermoluminescence studies of aluminum oxide [J]. *Phys. Chem.*, 1957, 61(5):629-633.
- [4] AKSELROD M S, KORTOV V S. Thermoluminescence and exoemission properties of new high-sensitivity TLD $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ crystals [J]. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1990, 33(1-4):123-126.
- [5] AZORIN J, ESPARZA A, FALCONY C, et al. Preparation and thermoluminescence properties of aluminum oxide doped with europium [J]. *Radiat. Prot. Dosim.*, 2002, 100(1-4):277-279.
- [6] DE BARROS V S M, DE AZEVEDOW M. Combustion synthesis: a suitable method to prepare Al_2O_3 doped materials for thermoluminescent dosimetry [J]. *Radiat. Meas.*, 2008, 43(2-6):345-348.
- [7] AKSELROD M S, KORTOV V S, KRAVETSKY D J, et al. Highly sensitive thermoluminescent anion defective $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ single crystals detector [J]. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1990, 32(1):15-29.
- [8] AKSELROD M S, KORTOV V S, GORELEVA E A. Preparation and properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ radiat [J]. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1993, 47(1-4):159-164.
- [9] DE AZEVEDOL W M, DE OLIVEIRA I G B, DA SILVA J E F, et al. Highly sensitive thermoluminescent carbon doped nanporous alumin oxide detectors [J]. *Radiat. Prot. Dosim.*, 2006, 119(1-4):201-205.

- [10] DE BARROS V S M, KHOURY H J, AZEVEDO W M, *et al.*. Characterization of nanoporous $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ for thermoluminescent radiation dosimetry [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, 2007, 580(1):180-182.
- [11] SULKA G D, STEPNIOWSKI W. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures [J]. *Electrochim. Acta*, 2009, 54(14):3683-3691.
- [12] SULKA G D, BRZÓZKA A, ZARASKA L. Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays [J]. *Electrochim. Acta*, 2010, 55(14):4638-4376.
- [13] ZAGHDOUD W, DAMMAK T, EIHOUCHEH H, *et al.*. Synthesis, optical and structural properties of quantum-wells crystals grown into porous alumina [J]. *Superlatt. Microstruct.*, 2014, 71(32):117-123.
- [14] ZARASKA L, SULKA G D, JASKULA M, *et al.*. Anodic alumina membranes with defined pore diameters and thicknesses obtained by adjusting the anodizing duration and pore opening/widening time [J]. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, 15(11-12):2427-2436.
- [15] ZARASKA L, SULKA G D, JASKULA M, *et al.*. 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.
- [16] ZHANG C X, TANG Q, LIN L B, *et al.*. Thermoluminescence glow curves and optical stimulated luminescence of undoped $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystals [J]. *Radiat. Prot. Dosim.*, 2006, 119(1-4):402-407.
- [17] 杨新波, 李红军, 徐军, 等. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 晶体的热释光和光释光特性 [J]. *物理学报*, 2008, 57(12):7900-7905.
YANG X B, LI H J, XU J, *et al.*. Thermoluminescence and optical stimulated luminescence characteristics of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ crystal [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2008, 57(12):7900-7905. (in Chinese)
- [18] GAO T, MENG G Z, ZHANG L D. Ultraviolet luminescence of porous alumina membranes [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2003, 48(6):551-553.
- [19] SUN X X, HUANG P, LIANG J, *et al.*. Fast fabrication of porous anodic oxide aluminum template by hard anodization [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2008, 24(9):1546-1550.
- [20] 江小雪. 多孔氧化铝模板的制备及其光致发光性能 [D]. 天津: 天津大学, 2006.
JIANG X X. *Fabrication and Photoluminescence Properties of Porous Anodic Alumina Templates* [D]. Tianjing: Tianjing University, 2006. (in Chinese)



窦巧娅(1989-),女,甘肃白银人,硕士研究生,2013年于天水师范学院获得学士学位,主要从事薄膜发光材料方面的研究。
E-mail: 1403346959@qq.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