

多孔氧化铝薄膜的紫外光致发光

郜涛 孟国文* 张立德

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031, *联系人, E-mail: gwmeng@mail.issp.ac.cn)

摘要 采用电化学阳极氧化技术在草酸和硫酸的混合溶液中制备了多孔氧化铝薄膜. 对其光致发光性能研究发现, 该薄膜具有一个位于 350 nm 的紫外波段的发光峰. 分析表明, 该发光现象起源于氧化铝薄膜中与草酸根离子相关的发光中心.

关键词 多孔氧化铝薄膜 光致发光

铝在酸性溶液中进行电化学阳极氧化, 可以得到多孔型阳极氧化铝薄膜 (Porous Anodic Alumina, PAA)^[1]. 根据阳极氧化条件的不同^[2], 这种多孔薄膜的孔直径可控制在几到几百纳米之间, 其长度 (或薄膜厚度) 取决于阳极氧化时间, 孔密度可高达 $10^{10} \sim 10^{12}$ 个/ cm^2 . 选择合适的阳极氧化参数, 可使这些纳米级微孔高度有序排列. 这种结构特点使得 PAA 薄膜在模板法合成纳米结构等方面得到了广泛的应用^[3,4], 通过在 PAA 薄膜有序排列的纳米孔阵列中沉积不同的物质, 人们已经成功地合成了一系列金属、半导体、高分子等材料的有序纳米结构^[4].

与 PAA 薄膜应用密切相关的另一个重要的研究内容是 PAA 薄膜自身的物理特性, 但目前相关的报道很少; 尤其是在 PAA 薄膜光致发光 (Photoluminescence, PL) 性能的研究结果上, 还存在较大的分歧^[5-7]. Yamamoto 等^[5]研究了草酸溶液中阳极氧化得到的 PAA 薄膜的 PL 性能, 发现了一个峰值位于 470 nm 左右的 PL 发射. 他们认为, 阳极氧化过程中, 溶液中的草酸根离子进入氧化铝薄膜, 并在电场作用下分解, 形成了发光基团, 导致 470 nm 左右的荧光发射. 而 Du 等人^[6]对草酸溶液中得到的 PAA 薄膜的研究则认为, 该 PL 发射起源于 PAA 薄膜中的单离子氧空位, 即 F^+ 心. 到目前为止, 这两种有争议的观点都缺乏进一步的实验佐证. 另外, 吴俊辉等人^[7]对硅衬底上 PAA 薄膜的荧光发射研究表明, 在硫酸溶液中阳极氧化得到的 PAA 薄膜具有 312 nm, 367 nm 和 449 nm 的发光峰. 这种硅衬底上 PAA 薄膜的荧光发射与文献[6]报道的结果有显著差异, 但也归因于 PAA 薄膜中的氧空位^[7]. 显然, PAA 薄膜的光致发光机制有待于进一步的研究. 本文针对这一问题, 结合具体实验研究了草酸和硫酸混合溶液中制备的 PAA 薄膜的紫外荧光发射, 并由此对 PAA 薄膜的 PL 机制

进行了进一步的探讨.

本文所用 PAA 薄膜采用两步阳极氧化法制备^[2], 电解液为 0.3 mol/L 草酸和 0.3 mol/L 硫酸混合溶液 (体积比为 1 : 1), 电压为 25 V 直流电, 电解液温度控制在 10℃. 氧化结束后采用饱和 SnCl_4 溶液去除 PAA 薄膜背面剩余的金属铝. 经过去离子水反复清洗去除 PAA 薄膜表面和孔内的电解液, 在 80℃ 下干燥 5 h 后备用. 同时, 按照文献[6]报道的方法, 分别在 0.3 mol/L 草酸溶液和 0.3 mol/L 硫酸溶液中制备了参比样品.

关于 PAA 薄膜的制备和结构表征, 目前已有许多报道^[1,2,8], 典型的 PAA 薄膜微结构如图 1 所示. 本文所制备的 PAA 薄膜采用原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM)、扫描电子显微镜 (Scanning

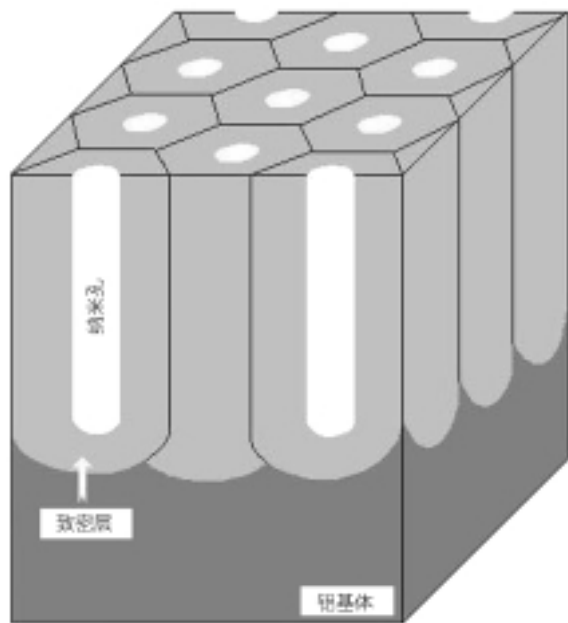
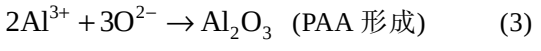
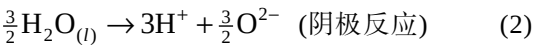
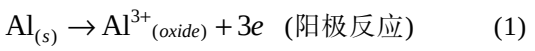


图 1 多孔阳极氧化铝(PAA)薄膜结构示意图

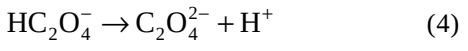
Electron Microscope, SEM)、透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 和 X 射线衍射 (X-ray Powder Diffraction, XRD) 等手段进行了表征, 结果表明: 在 0.3 mol/L 草酸溶液、0.3 mol/L 硫酸溶液、以及混合酸溶液中制备的 PAA 薄膜均为非晶结构. 草酸溶液中制备的 PAA 薄膜的孔径约为 45 nm, 硫酸以及混合酸溶液中制备的 PAA 薄膜的孔径相同, 约为 20 nm.

图 2 所示为混合酸溶液中制备的 PAA 薄膜的室温光致发光发射 (PL) 和激发 (PLE) 谱, 实验在 HITACHI 850 型荧光光谱仪上进行. 同时, 也考察了草酸和硫酸溶液中所制备的参比样品的光致发光性能. 在 250 nm 的光激发条件下, 观测到了草酸溶液中制备的 PAA 薄膜位于 470 nm 左右的蓝绿发光带^[5,6], 而硫酸溶液中所制备的 PAA 薄膜没有明显的荧光现象, 这可能与该荧光强度很弱有关^[6]. 在混合酸中所制备的 PAA 薄膜出现一个峰值位于 350 nm 的紫外荧光发射. 本文所观察到的位于 350 nm 的紫外发射在发光峰位、谱线形状上与先前的报道明显不同^[6,7], 表明这一荧光发射可能起源于一种新的发光中心. 结合 PAA 薄膜的制备条件和过程, 我们认为, 草酸和硫酸混合溶液中制备的 PAA 薄膜的紫外荧光发射, 可能与 PAA 薄膜内掺杂的草酸根离子有关.

这一推论基于以下的考虑. 首先, 金属铝在阳极氧化条件下形成 PAA 薄膜的过程涉及以下几个电化学反应^[1,8]:



其中, 反应(3)形成的氧化铝发生局部溶解, 产生 PAA 薄膜^[8]. 同时, 溶液中也存在其他的副反应, 例如, 草酸的分解:



草酸根离子可以部分取代反应(3)中的氧离子, 从而进入 PAA 薄膜^[1,8]. 草酸根离子在 PAA 薄膜中有不同的分布和存在形态, 对 PAA 薄膜的 PL 性能产生不同影响^[5].

其次, 关于 PAA 薄膜中的氧空位的形成和存在形式, 目前还没有直接的实验证据. Du 等人^[6]发现 PAA 薄膜有一个电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)信号, 认为来源于 PAA 薄膜中的单离子氧空位. 但是, 这一推论缺乏进一步的实验证据, 例如, 不能排除 EPR 信号起源于 PAA 薄膜中其他杂质的可能性^[5]. 另外, PAA 薄膜是在含氧酸溶液中制备的, 大量的含氧物质如 H_2O , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{OH})$ 、酸根离子等将进入所形成的 PAA 薄膜^[1,8], 欠氧型的缺陷——氧空位——如何在富氧环境中出现也是一个值得讨论的问题.

另外, 在本文实验条件下, 硫酸溶液中所制备的 PAA 薄膜没有明显的荧光发射, 混合酸溶液中所制备的 PAA 薄膜的 350 nm 紫外发光仅在加入草酸溶液

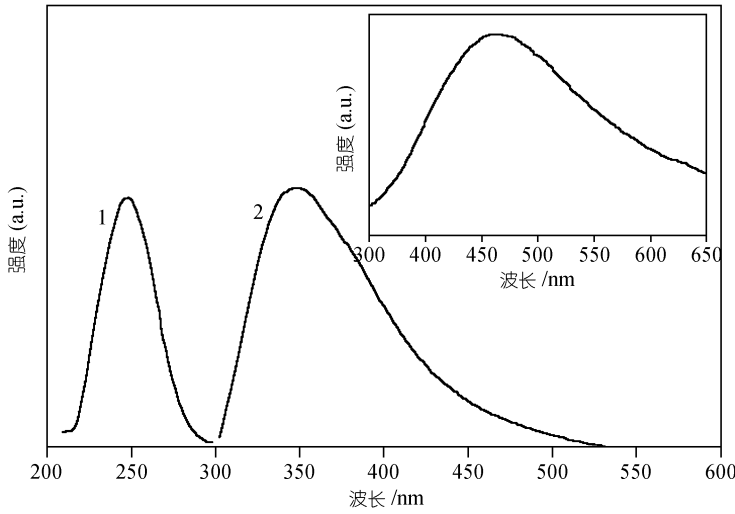


图 2 混合酸溶液中制备的 PAA 薄膜的光致发光激发谱 1 和发射谱 2
1 示监测波长为 350 nm; 2 示激发波长为 250 nm, 滤波片 290 nm; 右上角图中草酸溶液 PAA 薄膜的光致发光发射谱, 激发波长 250 nm, 滤波片 290 nm

后出现. 显然, 所观察到的荧光现象与进入 PAA 薄膜内部的草酸杂质之间存在必然的联系^[5], 从而可以排除氧空位作为 350 nm 的发射带发光中心的可能, 因为氧空位的形成和草酸根离子的存在与否没有必然联系. 另外, Yamamoto 等人^[9]也报道了在磺基水杨酸 (sulfosalicylic acid, SSA) 和硫酸的混合溶液中制备的 PAA 薄膜具有一个位于 380 nm 的发射带, 该发光起源于和 SSA 离子有关的发光中心. 综上所述, 一个非常合理的结论是: 在阳极氧化过程中, 溶液中的草酸根离子进入所形成的氧化铝, 并在电场作用下分解, 形成发光中心^[5], 导致了混合酸溶液中制备的 PAA 薄膜的 350 nm 紫外荧光发射的产生.

光吸收实验进一步证明了这一推论. 本文中 PAA 薄膜样品的光吸收性能采用 Cary 5E UV-Vis-NIR 型分光光度计测量, 结果如图 3 所示. 可以看出, 硫酸溶液中制备的 PAA 薄膜在 250 ~ 360 nm 之间没有明显的吸收. 而混合酸溶液中制备的 PAA 薄膜有一个位于 250 nm 左右的吸收带, 同时, 在其 PL 激发谱上存在相应的 250 nm 的激发中心 (如图 2 所示). 另外, 在草酸溶液中制备的 PAA 薄膜也有位于 250 nm 处的吸收峰. 结合本文 PAA 薄膜的制备过程, 我们认为, 250 nm 的吸收带起源于 PAA 薄膜中与草酸根离子相关的发光中心, 这一发光中心导

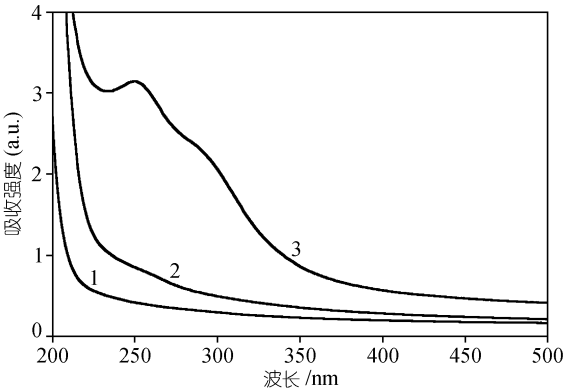


图 3 PAA 薄膜的光吸收谱

1 ~ 3 分别表示硫酸溶液中、混合酸溶液和草酸溶液中制备的 PAA 薄膜

致了混合酸溶液中制备的 PAA 薄膜在 350 nm 处的紫外发射.

综上所述, 本文研究了草酸和硫酸混合溶液中制备的 PAA 薄膜的紫外光致发光性能, 从实验上证明了 PAA 薄膜中存在与草酸根离子相关的发光中心, 这一结果进一步支持了 Yamamoto 等人^[5]的观点. 但需要指出的是, 本文所得到的实验结果不排除草酸溶液制备的 PAA 薄膜中其他发光中心形成和存在的可能性^[6,7]. 可能正是由于其他发光中心的存在, 才使得在草酸溶液和混合酸溶液中制备的 PAA 薄膜具有不同的光致发光性能. 关于这一问题还需要进一步的研究工作来澄清.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 19974055)和国家重点基础研究发展规划(批准号: 19994506)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Diggle J W, Downie T C, Goulding C W. Anodic oxide films on aluminum. *Chem Rev*, 1969, 69: 365 ~ 405
- 2 Li A P, Müller F, Birner A, et al. Hexagonal pore arrays with a 50 ~ 420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *J Appl Phys*, 1998, 84(11): 6023 ~ 6026
- 3 Martin C R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach. *Science*, 1994, 266: 1961 ~ 1966
- 4 Huczko A. Template-based synthesis of nanomaterials. *Appl Phys A*, 2000, 70: 365 ~ 376
- 5 Yamamoto Y, Baba N, Tajima S. Coloured materials and photoluminescence centres in anodic films on aluminum. *Nature*, 1981, 289: 572 ~ 574
- 6 Du Y, Cai W L, Mo C M, et al. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 2951 ~ 2953
- 7 吴俊辉, 邹建平, 朱青, 等. 硅衬底阳极氧化铝膜的荧光发射研究. *发光学报*, 2000, 21: 53 ~ 56
- 8 Li F, Zhang L, Metager R M. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide. *Chem Mater*, 1998, 10: 2470 ~ 2480
- 9 Yamamoto Y, Takahashi R, Baba N. Photoluminescence of anodic films formed on aluminum in a solution of sulfosalicylic acid-sulfuric acid system. *J Metal Finish Soc*, 1982, 33: 212 ~ 218

(2002-10-25 收稿)