

文章编号: 0253-2239(2006)04-0581-4

# Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构的光学特性研究\*

王成伟<sup>1,2</sup> 吕国才<sup>1</sup> 李 燕<sup>1</sup> 王 建<sup>1</sup> 财满 镇明<sup>3</sup>

{ 1 西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070  
2 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000  
3 名古屋大学工学部结晶材料科学系, 日本, 名古屋 464-8603 }

**摘要:** 用电化学方法制备了 Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构, 实验研究了该结构的光吸收与光致发光特性。结果表明, 植入阳极氧化铝模板中 Cu 纳米粒子对结构的光吸收和光致发光影响非常敏感。即随着 Cu 沉积量的增加, 致使该复合结构的吸收边大幅度红移, 从近紫外至近红外其最大频移量可超过 500 nm; 同时还伴随使阳极氧化铝模板的光致发光峰位稍有蓝移、强度逐渐削弱直至猝灭的过程。分析了 Cu 纳米粒子使 Cu/AAO 复合结构出现上述现象的原因。

**关键词:** 光学材料; 阳极氧化铝; 纳米有序阵列; 光致发光; 猝灭

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

## Optical Properties of Cu/AAO Nano-Array Composite Structure

Wang Chengwei<sup>1,2</sup> Lü Guocai<sup>1</sup> Li Yan<sup>1</sup> Wang Jian<sup>1</sup> Shigeaki Zaima<sup>3</sup>

{ 1 College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070  
2 State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000  
3 Department of Crystalline Materials Science, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan }

**Abstract:** Cu/AAO nano-ordered arrays structure are prepared by using electrochemical technique, of which the photo absorption and photoluminescence (PL) properties are studied. The results show that the photo absorption and photoluminescence are very sensitive to the Cu nano-particles migrated into the AAO template, as the deposition of Cu increases, the absorption band shows redshift, and the largest shift from the nearultra violet to the infrared exceeds 500 nm. Meanwhile, the photoluminescence peak presents slight blueshift, of which the intensity falls and quenches gradually. The above phenomena caused by the Cu nano-particles in the Cu/AAO composite are analyzed.

**Key words:** material; anodic aluminum oxide (AAO); nano-ordered array; photoluminescence; quenching

## 1 引 言

近年来, 人们尝试使用具有纳米级六方密排柱形孔道结构的阳极氧化铝薄膜 (AAO) 作为起始模板, 在气相或液相条件下, 合成多种诸如金属、半导体和碳纳米管等不同系列的纳米有序阵列复合结构, 并研究其新颖的光学特性<sup>[1~7]</sup>。这种由自组织形成的具有六方对称性的纳米级孔阵列, 可在给定的空间范围内形成最致密的排列形式, 而这种均匀有序的密排特性正是在辐射感应以及光发射应用方面所期望的。

自人们发现阳极氧化铝模板自身的蓝光发射<sup>[8]</sup>特性以来, 尽管对其发光机理的研究尚无定论, 但基于阳极氧化铝模板的多种纳米阵列复合结构的光致发光 (PL) 特性的研究一直是备受关注的热点。在考察不同酸溶液 (硫酸、草酸和磷酸) 中, 不同基底 (铝基和硅基) 上制备的阳极氧化铝薄膜的光致发光特性<sup>[9~12]</sup>的基础上, 人们以阳极氧化铝模板为载体通过气相或液相方法将一系列有机荧光材料<sup>[13~15]</sup> (如八羟基喹林铝、钌染料、桑色素、聚乙烯吡唑等)、半导体以及金属氧化物材料<sup>[16~19]</sup> (如硫化镉、氧化

\* 甘肃省自然科学基金 (ZS021-A25-029-C) 和西北师范大学二期科技创新工程项目 (KJ CXGC-214) 资助课题。

作者简介: 王成伟 (1956~), 男, 甘肃山丹人, 教授, 博士, 主要从事低维结构与纳米材料的研究工作。

E-mail: cwwang@nwnu.edu.cn

收稿日期: 2005-04-04; 收到修改稿日期: 2005-08-01

硅、氧化锌等)植入阳极氧化铝模板的纳米孔中,形成多系列的复合发光结构,并研究它们的发光增强、猝灭、频移以及能量转换和传递过程。

本文用电化学方法制备了 Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构,并实验研究了 Cu/AAO 阵列复合结构的光吸收特性与光致发光特性。

## 2 实 验

将经过预处理的高纯铝箔(99.99%, 25 mm × 20 mm × 0.3 mm)放入  $V(\text{HClO}_4):V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=1:4$  的混合溶液中进行电化学抛光后,在 1.2 mol/L 的硫酸溶液中进行阳极氧化,氧化电压为 15 V,氧化时间为 4 h,温度为 0 °C。然后在室温下  $\text{CuSO}_4$  溶液中进行交流电化学沉积,氧化电压 10 V(有效值),频率 200 Hz。模板中 Cu 纳米粒子的沉积量(或长径比)由沉积时间来控制。实验使用的样品的金属 Cu 的沉积时间分别为 10 s、20 s、35 s、60 s、70 s、120 s、180 s、270 s<sup>[5,7]</sup>。

样品阳极氧化铝模板和 Cu/AAO 复合结构的形貌结构用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600LV)进行了表征。用 UV/VIS/NIR(Lambda-900)光谱仪测试了该序列样品的光吸收特性,用 RF-5301 分光光度计测试了它们的光致发光特性。

## 3 结果与讨论

图 1 给出了一组阳极氧化铝模板及 Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构形貌结构的扫描电子显微镜照片。从图 1(a)和图 1(b)中可以看到模板上的微孔接近乎精确的六方点阵排列,孔径分布均匀(约 50 nm)、取向一致、互不连通、彼此平行且垂直于膜面;从图 1(c)可以看出 Cu/AAO 复合结构为两层结构,植入结构内的 Cu 纳米粒子均匀地分布在模板的底部。由于受模板孔道的约束,Cu 纳米粒子的直径和孔径相同,其长度受沉积时间控制,在模板内彼此分立、平行排列。

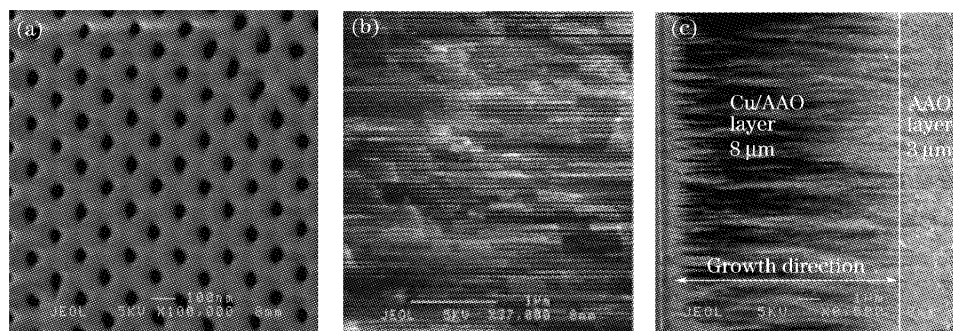


图 1 阳极氧化铝模板及 Cu/AAO 复合结构的扫描电子显微镜形貌照片。(a) 阳极氧化铝的表面, (b) 阳极氧化铝的断面, (c) Cu/AAO 复合结构的断面

Fig. 1 The SEM micrograph of the AAO templates and Cu/AAO composite structure. (a) Surface of AAO, (b) section of AAO, (c) section of Cu/AAO composite structure

图 2 给出了在硫酸溶液中制备的阳极氧化铝模板的光致发光发射谱和激发谱的实验结果。可以看

到,在硫酸中制备的阳极氧化铝模板同样在 350~550 nm 范围内有明显的光致发光带,发光峰位为

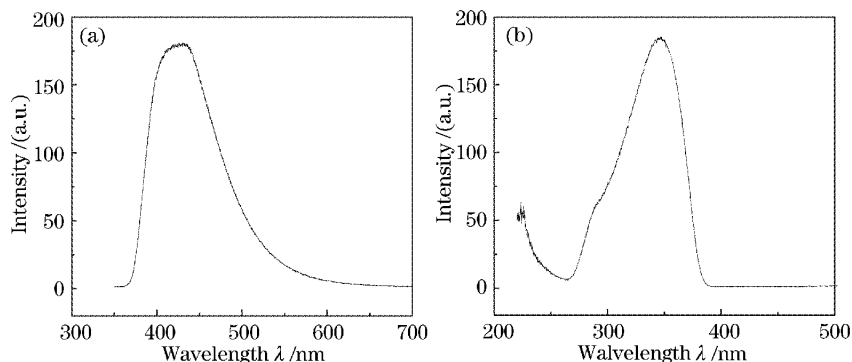


图 2 阳极氧化铝模板的光致发射谱(a)和激发谱(b)

Fig. 2 The photoluminescence (a) and excitation spectra (b) of AAO template

420 nm。这与文献[9,10]述及的未见明显光致发光波带的结果似有不同。结果表明,在硫酸和草酸两种不同溶液中制备的样品均存在蓝光发射,二者的主要区别仅在于前者的发光强度相对较弱而后者较强。由图 2(b)可见,阳极氧化铝模板其激发谱的形状与文献[9]在草酸溶液中制备的样品相类似,都存在两个峰,峰位分别位于 345 nm 和 289 nm。

考察了 Cu 纳米粒子在该复合结构中对光发射所起的作用,其发射谱如图 3(a)中的谱线 1~6 所示。其中,谱线 1 为阳极氧化铝模板的发射谱,谱线

2~6 对应的是 Cu 的沉积时间分别为 10 s、60 s、120 s、180 s 和 270 s 的 Cu/AAO 复合结构的光发射谱。激发波长均为 340 nm。由图 3(a)可见,随着 Cu 沉积时间的延长,复合结构的发光峰位稍有蓝移,峰宽逐渐变窄,发光强度依次逐渐减弱。当样品中 Cu 的沉积时间为 180 s 时,发光强度几乎完全猝灭;另外,从该图还可看出 Cu/AAO 纳米复合结构光发射谱峰附近出现了一个平台,并且随着 Cu 沉积时间的延长,该平台略有展宽。

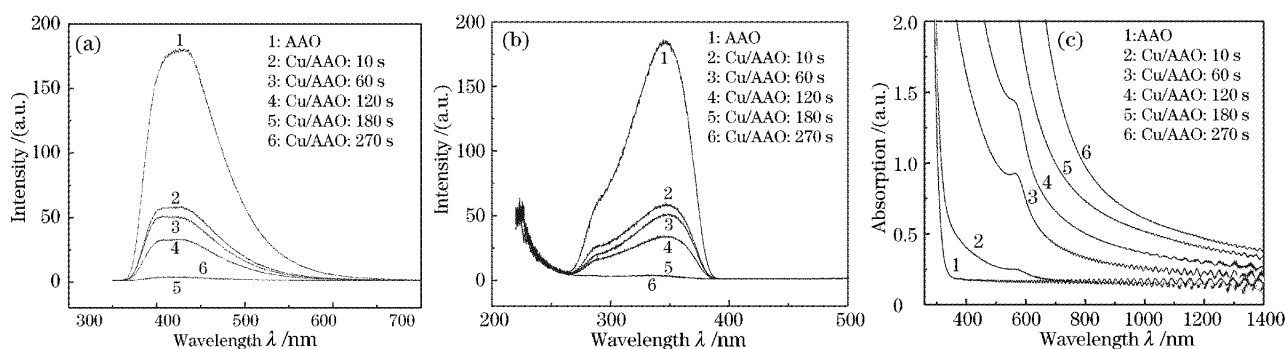


图 3 Cu/AAO 复合结构的光致发光发射谱(a),光致发光激发谱(b),光吸收谱(c)

Fig. 3 The photoluminescence spectra (a), excitation spectra (b), absorption spectra (c) of Cu/AAO composites

图 3(b)给出的是与图 3(a)相对应的关于 Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构的光致发光激发谱。不难看出,该结构的激发谱表现出了与其发射谱相类似的规律。这说明在该复合结构中,Cu 纳米粒子和阳极氧化铝模板之间发生了非辐射能量传递与转换,致使其发光强度大大降低。我们认为产生猝灭的原因主要是金属纳米粒子对光吸收和非辐射能量传递所引起的。

从该序列样品对应的吸收光谱[见图 3(c)],易见,随着 Cu 沉积量的增加,Cu/AAO 复合结构样品的吸收边大幅度红移,从近紫外至近红外,其最大频移量甚至可超过 500 nm。由此可知,阳极氧化铝模板的发射谱峰位(420 nm 左右)和激发谱峰位(345 nm 左右)都正好位于 Cu/AAO 复合结构吸收边随 Cu 沉积量增加依次红移的覆盖范围之内。据此可知,在 Cu/AAO 纳米阵列复合体系中,Cu 纳米粒子在很宽波段范围的吸收和体系组元间非辐射能量传递是导致复合结构发光衰减和猝灭的主要原因。

另外,对于随 Cu 沉积量增加 Cu/AAO 复合结构发光峰位稍有蓝移的实验现象,其机理目前尚不清楚,有待进一步研究,我们的初步解释是,根据

阳极氧化铝模板的光发射产生于氧化铝粒子中氧空位( $F^+$ 与 $F^{2+}$ 中心)缺陷的模型<sup>[8,9,11]</sup>,当这些发光中心的能级间距增加或减小时,便会引起阳极氧化铝模板发光峰位的蓝移或红移。由于阳极氧化铝多孔薄膜在氧化的过程中体积会膨胀<sup>[20]</sup>,这将导致在铝基上的氧化铝薄膜内产生较大的内应力,使 $Al_2O_3$ 的能隙变窄<sup>[21]</sup>。而 $F^+$ 与 $F^{2+}$ 中心的能级正好又都位于 $Al_2O_3$ 的能隙内,这就致使 $F^+$ 中心的能级间距也减小。将 Cu 纳米粒子植入阳极氧化铝模板的微孔后,由于 Cu 纳米粒子与阳极氧化铝模板的相互作用,会使阳极氧化铝模板内的内应力部分释放而减小,则其发光中心能隙随之相对变宽,进而引起 Cu/AAO 复合结构发光峰位的稍许蓝移,并且随着沉积量的增加,蓝移效果会更加明显。

## 4 结 论

用电化学方法制备了 Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构。实验研究了阳极氧化铝模板及 Cu/AAO 复合结构的光吸收特性与光致发光特性。结果表明:在硫酸溶液中制备的阳极氧化铝模板同样在 350~550 nm 范围内也有一个较强的光致发光峰(420 nm 处);植入阳极氧化铝模板中的 Cu 纳米粒子对复合结

构的光吸收和光致发光的影响非常敏感。随着 Cu 纳米粒子沉积量的增加,该复合结构的吸收边大幅度红移,从近紫外移至近红外,其最大频移量可超过 500 nm。且 Cu 纳米粒子的植入使阳极氧化铝模板的光致发光产生削弱和猝灭过程,即随沉积量的增加,阳极氧化铝模板的光致发光峰位稍有蓝移、发光强度逐渐减弱,峰位附近出现平台,直至完全猝灭。分析认为,沉积在阳极氧化铝模板中的 Cu 纳米粒子对光的吸收和其它非辐射能量传递作用导致 Cu/AAO 阵列复合结构的发光强度逐渐减弱甚至猝灭;Cu 纳米粒子与阳极氧化铝模板的相互作用致使阳极氧化铝模板内的内应力减小,从而引起了复合结构发光峰位少许蓝移的现象。

### 参 考 文 献

- 1 A. J. Yin, J. Li, W. Jian *et al.*. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(7): 1039~1041
- 2 Weihua Xu, Takashi Kyotani, Bhabendra K. Pradhan *et al.*. Synthesis of aligned carbon nanotubes with double coaxial structure of nitrogen-doped and undoped multiwalls[J]. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(3): 1087~1090
- 3 Shihui Ge, XiaoMa, Chao Li *et al.*. Fabrication of electrodeposited Co nanowire arrays with perpendicular anisotropy[J]. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, **226~230**: 1867~1869
- 4 Jinkyu Lee, Weon-kyu Koh, Weon-Sik Chae *et al.*. Novel synthesis of organic nanowires and their optical properties [J]. *Chem. Commun.*, 2002, **2**: 138~139
- 5 Li Yan, Wang Chengwei, Tian Jun *et al.*. Optical properties of ordered Co/AAO nano-array composite structure[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(5): 1594~1598 (in Chinese)  
李 燕, 王成伟, 田 军等. 钴/氧化铝纳米有序阵列复合结构的  
光学特性研究[J]. *物理学报*, 2004, **53**(5): 1594~1598
- 6 Wang Chengwei, Wang Jian, Li Yan *et al.*. Determination of the optical constants of porous anodic aluminum oxide films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(1): 429~433 (in Chinese)  
王成伟, 王 建, 李 燕等. 多孔阳极氧化铝薄膜光学常数的确  
定[J]. *物理学报*, 2005, **54**(1): 429~433
- 7 Li Yan, Sun Xiaowei, Wang Jian *et al.*. Comparison between the optical properties of Ni/AAO and Co/AAO nano-array composite[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(1): 77~82 (in Chinese)  
李 燕, 孙小伟, 王 建等. Ni,Co/AAO 纳米有序阵列复合结构  
光吸收特性的比较研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(1): 77~82
- 8 Y. Yamamoto, N. Baba, S. Tajima *et al.*. Coloured materials and photoluminescence centres in anodic film on aluminium[J]. *Nature*, 1981, **289**(5821): 572~574
- 9 Y. Du, W. L. Cai, C. M. Mo *et al.*. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(20): 2951~2953
- 10 Tao Gao, Guowen Meng, Lide Zhang. Blue luminescence in porous anodic alumina films; the role of the oxalic impurities[J]. *J. Physics: Condensed Matter*, 2003, **15**(12): 2071~2079
- 11 G. S. Huang, X. L. Wu, Y. F. Mei *et al.*. Strong blue emission from anodic alumina membranes with ordered nanopore array[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(1): 582~585
- 12 J. H. Wu, X. L. Wu, N. Tang *et al.*. Strong ultraviolet and violet photoluminescence from Si-based anodic porous alumina films[J]. *Appl. Phys. A*, 2001, **72**(6): 735~737
- 13 Xu Chunxiang, Xue Qinghua, Ba Long *et al.*. Spectral behavior of 8-hydroxyquinoline aluminum in nanometer-sized holes of porous alumina[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, **46**(12): 984~986 (in Chinese)  
徐春祥, 薛清华, 巴 龙等. 八羟基喹林铝在多孔氧化铝纳米孔中的  
光致发光[J]. *科学通报*, 2001, **46**(12): 984~986
- 14 Y. L. Shi, J. Wang, H. L. Li. Photoluminescence effect of Ru dye on alumina membranes with ordered pore arrays[J]. *Appl. Phys. A*, 2002, **75**(3): 423~426
- 15 Rungping Jia, Yan Shen, Haiqing Luo *et al.*. Photoluminescence properties of morin and lysozyme molecules absorbed on anodic porous alumina membrane[J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2004, **233**(1~4): 343~351
- 16 G. Shi, C. M. Mo, W. L. Cai *et al.*. Photoluminescence of ZnO nanoparticles in alumina membrane with ordered pores arrays[J]. *Solid State Communications*, 2000, **115**(6): 253~256
- 17 J. Hohlbein, U. Rehn, R. B. Wehrspohn. In-situ optical characterisation of porous alumina[J]. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 2004, **201**(4): 803~807
- 18 I. S. Molchan, N. V. Gaponenko, R. Kudrawiec *et al.*. Luminescence from sol-gel-derived europium-doped films confined in mesoporous anodic alumina[J]. *J. Electrochemical Society*, 2004, **151**(1): H16~H20
- 19 Martin Steinhart, Sven Zimmermann, Petra Göring *et al.*. Liquid crystalline nanowires in porous alumina: Geometric confinement versus influence of pore walls[J]. *Nano Lett.*, 2005, **5**(3): 429~434
- 20 O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(10): 1173~1175
- 21 John K. Vassiliou, Vivek Mehrotra, Michael W. Russell *et al.*. Magnetic and optical properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals[J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(10): 5109~5116