

多孔氧化铝膜的荧光研究*

惠战强¹ 侯榆青² 任兆玉^{1,**} 曹国雄³ 任宽芳⁴ 白晋波⁵

(1 西北大学光子学与光子技术研究所, 西安 710069)

(2 西北大学电子科学系, 西安 710069)

(3 空军工程大学, 西安 710077)

(4 鲁昂大学, 法国科学研究中心 6614 联合研究所, 鲁昂, 法国)

(5 法国中央工程师学校材料力学实验室, 巴黎, 法国)

摘要 采用电化学方法在草酸溶液中制备铝基多孔阳极氧化铝膜, 用原子力显微镜观察其形貌, 得到平均孔径为 38 nm 的有序排列. 用 F-4500 型荧光分光光度计测量其三维荧光谱, 与未经氧化的铝片作对比, 发现前者的激发谱在 280 nm~340 nm 有一个较宽的谱带, 并且在 253.8 nm 附近有一个肩峰, 发射谱有一个以 417.4 nm 为峰值的较宽谱带, 而后者却无任何明显的发射峰和激发峰. 再分别用波长为 248 nm 的准分子激光器和波长 355 nm 的三倍频 YAG 激光器激发, 得到明亮的蓝光光谱, 在同样条件下激发未经阳极氧化的高纯铝片, 将二者的光致发光谱进行对比处理. 实验认为, 这种发光机理可能是来源于薄膜中与氧空位有关的缺陷态, 而且, 在成膜过程中伴随着草酸根离子的介入, 导致多孔阳极氧化铝膜中亦有与草酸根离子相关的发光中心, 同时, 量子限域效应也使氧化铝薄膜的光学性质发生了变化.

关键词 多孔阳极氧化铝膜; 光致发光; 氧空位

中图分类号 TN203 **文献标识码** A

0 引言

多孔阳极氧化铝膜是铝在酸性电解液中经阳极氧化而得到的一种独特的多孔结构, 其制作原理与多孔硅颇为相似^[1], 其孔成纳米级排列, 且高度有序. 多孔阳极氧化铝膜自上而下由多孔层和阻挡层叠加而成, 多孔层为六角密排的氧化铝晶胞结构, 每个晶胞中央包含一个星形圆柱孔, 孔垂直于铝衬底表面, 孔径和孔深大小可由电解液类型, 电解时的温度, 所加电压及氧化时间等参数决定^[2], 成孔机理被认为是自组织作用, 此层厚且疏松, 而阻挡层紧靠基底薄而致密. 在传统工业中, 氧化铝膜常被作为半导体器件钝化膜等, 广泛应用于科学研究和生产实践. 最近几年, 人们普遍利用多孔阳极氧化铝为模板, 制备各种有序纳米结构, 如纳米磁性材料^[3], 超微束状电极材料^[4], 纳米光学材料^[5], 以及用作定向生长碳纳米管阵列的模板材料, 从而避免了需要将碳纳米管超声处理后移植到基板上, 而后才能进行场发射性能研究的弊端^[6,7]. 相对而言, 对多孔氧化铝膜自身的物理性能尤其是荧光现象的研究却比较少.

在多孔阳极氧化铝膜光致发光性能的研究上, 到目前为止存在一些分歧, Yamamoto^[8] 等研究了

以草酸作电解液得到的多孔阳极氧化铝薄膜的光致发光性能, 发现发射谱的峰值出现在 470 nm 左右, 他认为是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发光基团, 而 Du^[9] 等认为发射谱峰值起源于薄膜中的氧空位, 吴俊辉^[10] 等人研究硅衬底薄膜的多孔阳极氧化铝荧光谱, 他们所用电解液为硫酸, 得到了 312 nm, 367 nm 和 449 nm 三个发射峰, 浩涛^[8] 等研究了分别以硫酸, 草酸, 以及二者混合酸作为电解液得到的光致发光谱, 他发现草酸溶液中得到的多孔阳极氧化铝薄膜有位于 470 nm 左右的发光带, 而硫酸溶液中得到的薄膜没有明显的荧光现象, 且混合酸制备的薄膜出现一个紫外发射峰, 他肯定了多孔阳极氧化铝薄膜中存在着与草酸根离子有关的发光中心. 本文对在草酸电解液中制备的多孔阳极氧化铝薄膜的光致发光性能进行研究. 目的是探究其发光机理, 探索其作为蓝色超薄发光器件在未来光电子技术中的应用.

1 多孔氧化铝膜的制备

将高纯铝片(99.99%) 在丙酮和无水乙醇溶液中先后超声清洗 30 min, 以充分去除表面污渍, 用高纯水冲洗后置于 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡约 5 min 以除去表面的氧化层, 后再用高纯水冲洗掉残留的 NaOH 溶液. 再用体积比为 1:5 的高氯酸和乙醇的混合溶液对铝片进行电化学抛光处理, 抛光电流为 1 mA/cm², 时间约 10 min. 将抛光

* 春晖计划中法科技项目(教师外留(2002)317号)与陕西省重点实验室项目资助(04JS09)

** Tel: 029-88302661 Email: rzy@nwu.edu.cn

收稿日期: 2004-11-12

好的铝片用高纯水清洗干净后进行阳极氧化. 氧化分两次进行, 第一次氧化 1 h, 第二次氧化 6 h, 氧化电压为 30 V, 整个氧化过程中对电解液进行冰水浴, 降低电解过程的温度, 以减少热扰动对阳极氧化自组织成孔过程的冲击, 以保证多孔阳极氧化铝膜的成膜质量. 在第一次氧化结束后用除膜液(磷酸和铬酸的混合液)对铝片进行 1 h 除膜, 除膜在 60℃ 的水浴锅中进行. 除膜结束后进行第二次阳极氧化, 氧化时的工艺参数与第一次相同. 将两次氧化结束后得到多孔氧化铝薄膜. 用 Nanol Scopy III 原子力显微镜观察形貌, 观察照片见图 1.

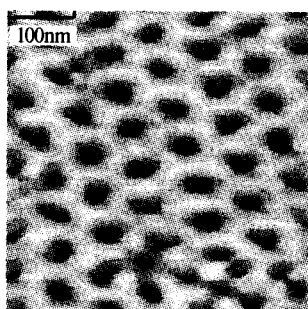


图 1 铝基多孔氧化铝膜的原子力显微镜照片
Fig. 1 AFM image of porous anodic aluminum oxide based aluminum

2 实验结果和讨论

2.1 形貌分析

用 Nanol Scopy III 型原子力显微镜拍摄的形貌照片(图 1)可以看到, 实验所得到的多孔阳极氧化铝都具有均匀分布的纳米级孔状结构, 平均孔径为 38 nm, 孔呈六角密排结构, 且分布高度有序, 氧化铝膜的生长过程满足电场支持下的溶解模型, 即在阳极氧化的初始阶段, Al_2O_3 的生长速率大于电解液的溶解速率, 首先生成阻挡层, 使得电流急剧下降, 此时 Al_2O_3 表面凹凸不平, 含有很多缺陷. 由于场致溶解和化学溶解共同作用, 凹处向深处发展, 使电流逐渐回升, 最终氧化膜的生长和溶解达到平衡, 电流保持稳定.

2.2 光谱分析

用 F-4500 型荧光分光光度计分别对铝基多孔氧化铝膜和未经氧化的铝膜做三维荧光谱及其对应的激发谱和发射谱, 得到结果如图 2.

图 2(a)右上图为选定发射波长 410 nm, 得到铝基多孔氧化铝膜的激发谱, 波长范围是从 250 nm 到 400 nm, 图 2(a)右下图为选定激发波长 310 nm, 得到铝基多孔氧化铝膜的发射谱, 范围是从 350 nm 到 600 nm. 可以看出, 在激发谱上, 在 280 nm~340 nm 有一个较宽的谱带, 并且在 253.8 nm 附近有一个

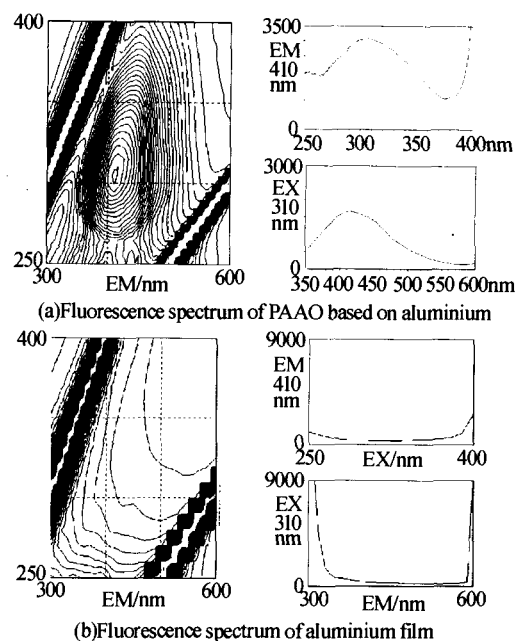


图 2 铝和铝基多孔氧化铝膜的三维荧光谱
Fig. 2 Fluorescence spectrum of aluminum and porous anodic aluminum oxide based on aluminum

肩峰, 它们均来自于 Al_2O_3 的能带间吸收. 而 400 nm 左右的峰值可能是由于光谱仪狭缝开的太大造成的误差, 与所测试样品无关. 在发射谱中, 峰值在 417.4 nm 有一个较宽的发射带, 表明在这一波段存在发光中心. 而图 2(b)中, 没有明显的激发峰和发射峰.

根据三维荧光谱及其激发谱和发射谱所得结果, 用 310 nm 的光源激发, 可以实现共振激发, 得到较强的发射谱, 但由于条件所限, 结合现有激光光源, 先用波长为 248 nm 的准分子激光器激发铝基多孔氧化铝膜和未经氧化的高纯铝膜, 用大洋公司的光纤光谱仪测得其光致发光谱如图 3, 从图中可以看到前者有明亮的蓝光, 而后者看不到蓝光.

图 3(a), (b)二者均在 404 nm 有一个较强的峰, 所不同的是, 前者在 450 nm~550 nm 有一个明显的次高峰, 而后者却是一个连续呈下降趋势的谱带, 结合铝基多孔氧化铝的实际情况, 由于氧化铝膜较薄, 孔深只有不足 100 nm, 故可理解为当 248 nm 的紫外光激发铝基多孔氧化铝膜时, 所发出的光由两部分组成, 一个是由多孔铝膜引起的, 表现在 450 nm~500 nm 的谱带, 它有三个峰值 462 nm, 480 nm 和 494 nm, 峰值较弱可能是因为氧化铝膜太薄. 紫外光入射进孔以后, 部分被多孔氧化铝膜吸收, 但仍有部分到达孔底端, 从而被铝基底吸收, 发生电子跃迁, 其光谱突出表现为 407 nm 的峰值. 对铝基多孔阳极氧化铝膜进行高斯拟和如图 3(a), 发光光谱是铝和氧化铝中复合的结果.

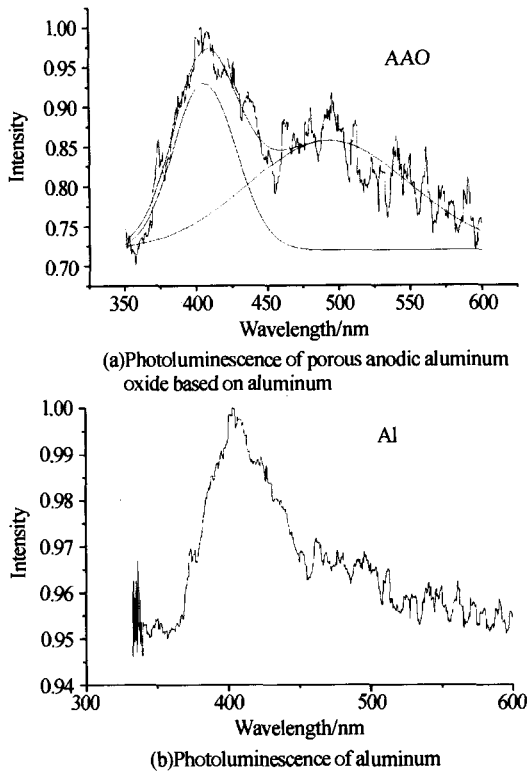


图3 铝和铝基多孔氧化铝的光致发光(248nm)
Fig. 3 PL of aluminum and porous anodic aluminum oxide based on aluminum (248nm)

再用 YAG 激光和频后波长为 355 nm 的紫外激光激发铝基多孔氧化铝膜和未经氧化的高纯铝膜,分别用光纤光谱仪测得其光致发光谱,前者有明亮的蓝光,而后者看不到蓝光. 其结果与用 248 nm 的准分子激光激发无太大差异. 根据分析,可给出多孔氧化铝膜的能级图,如图 4.

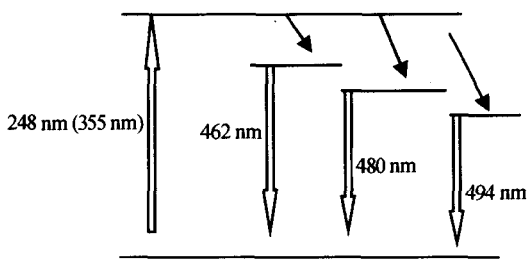


图4 氧化铝膜光致发光过程的能级图
Fig. 4 The energy level scheme for PL of porous anodic aluminum oxide

外来激光(包括 248 nm 或 355 nm)的激发使电子从基态跃迁到激发态,其中,前者的激发效率大于后者,这一点从图 2(a)显而易见,并且可以看出,306.8 nm 的激发效率最高,跃迁到激发态的电子在各个激发态能级间弛豫,最后弛豫至下能级,以光辐射的形式释放能量. 产生的辐射跃迁主要来自于氧空位和草酸电解液对成膜过程的影响,至少存在三个发光中心,对应波长如能级图所示. 徐春祥^[11]指出,当 Al_2O_3 的生长与溶解达到平衡阶段,多孔层

稳定生长时, Al^{3+} 提供主要电流,使得 Al 与 O 比例失调,产生过多氧空位,这些氧空位可形成一些发光中心. 不能排除,由于多孔氧化铝膜是一种二维纳米膜状材料,量子限域效应开始发生作用,金属纳米晶粒的能级间距 d 为^[12]

$$d=4E_F/3N$$

该式说明:能级发生分裂时,能级的平均间距与组成物体的微粒的自由电子总数成反比,式中, E_F 为费米势能, N 为微粒中的原子数. 宏观物体中,自由电子总数趋于无穷大,能级间距接近零,吸收光谱表现为一连续光谱带,而纳米晶粒所含自由电子总数较少,能级间距有一恒定值,使得吸收光谱向短波方向移动. 二维氧化铝薄膜中的电子被限制在势阱中,使得载流子跃迁几率增加. 另外,研究发现^[13],采用不同的电解液,制备的多孔氧化铝膜的色泽存在差异,大体如下:用草酸制备的成黄色和棕色,硫酸和磷酸制备的几乎无色,铬酸制备的为灰色和灰绿色. 这就说明电解液密切参与成膜过程,其成分进入氧化铝多孔层且不能用一般方法除掉,这些进入氧化铝层的物质无疑影响了多孔氧化铝膜局部的缺陷态,造成荧光光谱的频移和强弱的变化.

3 结论

采用二次阳极氧化的方法,在草酸溶液中制备了多孔阳极氧化铝膜,用 F-4500 型荧光分光光度计测量其三维荧光谱,分别用 248 nm 的准分子激光器和 355 nm 三倍频的 YAG 激光器激发,测量其光致发光谱,发现样品发出明亮的蓝光,并与未经氧化的铝膜进行对比,对其发光机理进行了分析,构建了 Al_2O_3 的能级结构图,认为样品的发光主要源于两点,其一是与氧化铝中 Al 与 O 比例失调而产生的氧空位有关,其二是草酸电解液中的草酸根离子进入氧化铝膜,形成发光中心,造成光谱频移和强度的变化,同时,量子限域效应使得纳米氧化铝薄膜的光学性质发生了变化.

参考文献

- 1 贾振红. 多孔硅通道型光波导的制备及传输损耗的测量. 光子学报, 2003, 32(3): 311~313
Jia Z H. *Acta Photonica Sinica*, 2003, 32(3): 311~313
- 2 Masuda H, Yamada H, Satoh M, *et al.* Highly ordered nanochannel architecture in anodic alumina. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(19): 2770~2772
- 3 Almawlawi D, Coombs N, Moskovits M. Magnetic properties of Fe deposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size. *J Appl Phys*, 1991, 70(8): 4421~4425
- 4 Dmitri Routkevitch, Tager A A. Nonlithographic nano-

- wire arrays: fabrication, physics, and device application. *IEEE Trans Electron Devices*, 1996, **43**(10):1646~1658
- 5 Cheng G S, Zhang L D. Synthesis of orderly nanostructure of crystalline GaN nanoparticles on anodic porous alumina membrane. *Nanostruct Mater*, 1999, **11**(3):421~426
- 6 Ja K M, Young L T, Hyong C L, *et al.* Groth of carbon nanotubes with anodic aluminum oxide formed on the catalytic metal-coated Si substrate. *Diamond and Related Materials*, 2003, **12**(5):870~873
- 7 田进寿, 李冀, 王俊锋, 等. 碳纳米管场发射特性研究. *光子学报*, 2003, **32**(12):1442~1445
Tian J S, Li J, Wang J F, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(12):1442~1445
- 8 部涛, 孟国文, 张立德, 等. 多孔氧化铝薄膜的紫外光致发光. *科学通报*, 2003, **48**(6):551~553
Gao T, Meng G W, Zhang L D, *et al.* *Science in China Ser A*, 2003, **48**(6):551~553
- 9 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**(20):2951~2953
- 10 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**(1):53~56
Wu J H, Zou J P, Zhu Q, *et al.* *Chese Journal of Luminescence*, 2000, **21**(1):53~56
- 11 徐春祥, 薛清华, 唐洁影, 等. 多孔氧化铝蓝色发光的光谱分析. *功能材料*, 2002, **33**(4):432~434
Xun C X, Xue Q H, Tang J Y, *et al.* *Functional Material*, 2002, **33**(4):432~434
- 12 Kubo R. Electronic properties of metallic fine particles. *J of the Phys Soc of Japan*, 1962, **17**(5):975~986
- 13 杨扬, 陈慧兰, 鲍希茂. 硅基多孔氧化铝膜的整体发光及其化学修饰. *化学学报*, 2003, **61**(3):320~324
Yang Y, Chen H L, Bao X M. *Acta Chemica Sinica*, 2003, **61**(3):320~324

Photoluminescence Investigation of Porous Anodic Alumina Films

Hui Zhanqiang¹, Hou Yuqing², Ren Zhaoyu^{1, **}, Cao Guoxiong³, Ren Kuanfang⁴, Bai Jinbo⁵

¹ Laboratory of Photonics and Photo Technique, Northwest University, Xi'an 710069

² Department of Electronics, Northwest University, Xi'an 710069

³ Air Force Engineering University, Xi'an 710077

⁴ UMR 6614/CORIA, CNRS-University & INSA de Pouen 76801 Saint Etienne du Rouvray, France

⁵ LMSSMAT, CNRS UMR 8579, Ecole Centrale Paris, 92295 Chatenay Malabry, France

Received date: 2004-11-12

Abstract Porous anodic aluminum oxide films with nanometer porosity have been fabricated by electrochemical method in the aqueous solution of oxalic acid. Regular porosity in about 38 nanometer size was observed using atomic force microscopy. Excitation and Emission spectrum were obtained by using F-4500 fluorometer. Compared with aluminum of not oxidize, the former has a broad peak band at about 280 nm~340 nm and a second peak at 253.8 nm in excitation spectrum, including a broad peak band at 417.4 nm in emission spectrum, while the latter without any obvious peak in either excitation or emission spectrum. Blue emission was obtained when sample was excited using 248 nm and 355 nm laser. The photoluminescence was attributed to the local structure caused by unbalance of Al and O as well as involvement of electrolyte during oxidization process, at the same time, quantum localization effect affected its optical properties.

Keywords Porous anodic alumina oxide film; Photoluminescence; Oxygen vacant state

Hui Zhanqiang was born in 1978 in Shaanxi Province, China. He graduated from Physics Department of Northwest University in 2002. Now he is working towards the M. S. degree in Institute of Photonics and Photo-Technology of Northwest University. His research interests include photoelectronic technology and nanoelectronics.

