

多孔氧化铝薄膜的制备和光学特性研究*

闫金良

(烟台师范学院物理系, 山东烟台 264025)

摘 要 采用阳极氧化法制备了二维有序纳米孔氧化铝膜. 研究了工艺参数对多孔薄膜有序性、孔径、膜厚度等的影响, 测量了多孔氧化铝有序膜的光透过、光吸收和光发射等光学特性. 结果表明, 在波长 360 nm 附近多孔氧化铝有序膜的光透过谱线和光吸收谱线发生突变, 波长大于 360 nm 时, 光透过增强; 波长小于 360 nm 时, 光吸收增强. 多孔氧化铝有序膜的光致发光强度和峰位与激发光波长有关, 光致发光谱范围在 340~600 nm.

关键词 多孔氧化铝; 光致发光; 光学透过率; 光学吸收率

中图分类号 O614.3; TN304.52

文献标识码 A

0 引言

多孔氧化铝有序膜是具有均匀而规则的纳米孔道阵列的材料, 现在越来越多地被应用于研究开发多种新型功能材料, 在构造纳米结构材料方面作为模板也日益引起材料界科研人员的兴趣^[1~3]. 徐春祥等人探讨了八羟基喹啉铝在多孔氧化铝纳米孔中的光致发光, 分析这种纳米孔结构对有机分子发光的影响^[4]. Tao Gao 等人在氧化铝纳米孔中生长纳米 ZnO 颗粒, 发现纳米 ZnO 颗粒的光致发光增强效应^[5]. 利用多孔氧化铝有序膜的纳米孔, 人们可获得多种纳米尺寸的光电子材料及器件. 这类器件将在光电子领域如光学微腔、平板显示及量子器件等方面有所应用. 现有报道集中于多孔氧化铝有序膜的制备工艺及相关的成孔机理研究^[6,7], 而关于其自身的物理特性未见报道. 本文研究多孔氧化铝薄膜的制备工艺, 探讨氧化铝纳米孔结构薄膜的光学特性. 多孔氧化铝薄膜本身性能影响其合成的新材料特性, 研究多孔氧化铝薄膜的光学特性对于研究用多孔氧化铝模板合成新的光学材料和器件的性能意义重大.

1 实验

1.1 样品制备

将厚度 0.2 mm, 纯度 4 N 的铝样剪裁成面积 3.14 cm² 圆片, 采用下列步骤进行处理: 置于丙酮、酒精、去离子水中清洗脱脂; 将样品在 2 × 10⁻³ Pa 真空、500℃ 温度退火 2 h, 真空自然冷却; 采用磷酸、硫酸和水混合液 (2 : 2 : 1) 进行化学抛光, 抛光后用去离子水清洗和烘干; 在电解槽中进行阳极氧

化, 纯铝片为阳极, 铅板为阴极. 电解液用不同浓度的硫酸, 改变氧化电压、电解液温度等条件, 进行实验. 首次氧化产生的氧化膜用除膜溶液 (H₃PO₄-H₂CrO₄ 混酸) 处理, 二次氧化所用的条件除时间外, 其它条件与首次氧化完全相同. 用扩孔溶液 H₃PO₄ 通过控制扩孔时间来调整孔径. 氧化膜的剥离在饱和 HgCl₂ 中进行, 获得微孔膜.

1.2 测量

用 JSM-5610V 高低真空扫描电镜分析多孔氧化铝薄膜的表面微观形貌和结构, 用 TU-1901 紫外可见分光光度计测量多孔氧化铝薄膜的光吸收和光透过, 用 WFY-28 型荧光光谱仪测量多孔氧化铝薄膜的光致发光谱.

2 实验结果和讨论

2.1 制备工艺和结构的关系

用正交试验方案确定阳极氧化工艺参数的搭配, 不同制备工艺对氧化铝多孔膜的膜厚、表面孔径和有序度的影响结果见表 1, 有序度的评测是根据孔排列有序性的相对状况进行的. 从表 1 数据可以看出, 在温度 5℃、15℃ 和 25℃ 情况下, 氧化铝多孔膜的膜厚分别随电压增加而加厚, 表面孔径分别随

表 1 阳极氧化参数对多孔膜结构的影响

试验	电压 /V	温度 /℃	浓度 /M	膜厚 /μm	表面孔径 /nm	有序度 评测
1	15	5	0.5	5	28	差
2	15	15	1	10	35	差
3	15	25	1.5	25	29	好
4	20	5	1	15	20	较好
5	20	15	1.5	30	32	差
6	20	25	0.5	55	20	好
7	25	5	1.5	65	17	较好
8	25	15	0.5	80	26	较好
9	25	25	1	85	18	较差

* 山东省教育厅科技项目 (项目号: J04B01) 资助

Tel: 0535-6693365 Email: yanjinliang9@tom.com

收稿日期: 2004-08-03

电压增加而减小;在低温 5℃ 和 15℃ 情况下,电压的升高有利于孔排列有序性的提高. 在电压 15V、20V 和 25V 条件下,氧化铝多孔膜的膜厚分别随温度增加而加厚,在温度 15℃ 的孔径大于温度 5℃ 和 25℃ 的孔径;在高电压 20V 和 25V、温度 5℃ 条件下,膜孔有序性较好.

氧化电压的大小对制备多孔氧化铝膜有很大的影响. 由于电压升高,膜层中的静电场增强,导致孔底部的电致压应力增大和电场助溶能力变强,加速了硫酸对孔底的腐蚀溶解,使孔洞更加向纵深方向发展,孔洞变深,最终使多孔层变厚. 电压的升高,孔的行核率增加,导致表面孔径减小;电压的升高有利于孔排布有序度的提高,但有序性最好的并不出现在电压 25V,说明温度、浓度对孔排列的有序性也有影响. 而温度升高,离子活性增强,迁移能力增强,从而使固/液界面和固/固界面处成膜速度加快,因而在一定时间内,所成的膜也较厚. 温度升高有类似与电压的作用,有使表面孔径减小的趋势,但同时加速了硫酸对氧化铝的溶解,又有使表面孔径增加的趋势,而温度的最终的影响取决于二者的强弱,从而也就不难理解温度对表面孔径影响的升降关系了. 在电压较低时,温度升高孔排列的有序性增加;在电压较高时,温度升高使膜孔内反应剧烈,造成局部温度过高,孔排列无序. 浓度升高,加速了硫酸对氧化铝的溶解,有使膜厚变小、孔洞变大的趋势,而浓度减小有利于孔排列的有序性. 氧化时间增长,多孔氧化铝膜增厚,孔径变大,孔排列的规律性有所改善.

图 1 为二次氧化和扩孔所得孔径约 45 nm 的多孔氧化铝薄膜样品的 SEM 图像,氧化电压 25 V,硫酸溶液浓度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,温度 $6 \pm 0.5^\circ\text{C}$. 可以看到膜孔为六方形孔洞,孔径大小一致,膜孔分布均匀有序.

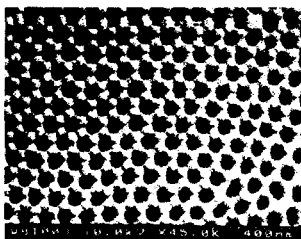


图 1 多孔氧化铝膜的扫描电子显微镜照片

Fig. 1 SEM photograph of the porous alumina membrane

2.2 多孔氧化铝膜的光吸收和光透射

多孔氧化铝膜的光学性质非常好,具有很好的透射和吸收特性. 孔径约 45 nm 的多孔氧化铝薄膜样品的光吸收和光透射曲线分别如图 2 和图 3. 从图 2 可以看出,在可见光部分多孔氧化铝膜具有很

好的透射特性. 在波长 360 nm 以下时,透射率较低,约为 26%;在波长 360 nm 处突变,透射率急剧增加,透射率约为 40%;然后进入相对稳定的范围,透射率随波长红移呈增加趋势. 从图 3 可以看出,在波长 360 nm 以下时,多孔氧化铝膜的光学吸收率高于 53%;在波长 360 nm 处,多孔氧化铝膜的光学吸收率发生突变,吸收率急剧降低为约 37%,然后进入相对稳定范围,吸收率随波长红移呈下降趋势. 可以看出多孔氧化铝膜的透射曲线和吸收曲线的变化趋势基本上是相反的.

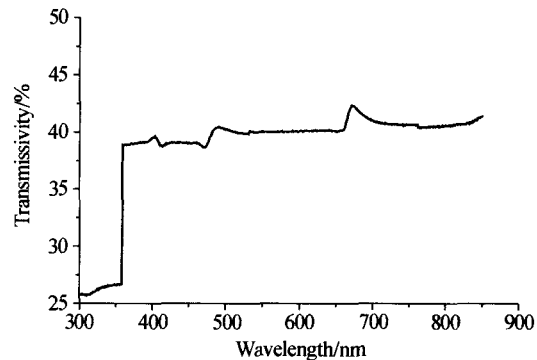


图 2 多孔氧化铝膜的光学透射率随波长变化

Fig. 2 Optical transmissivity of the porous alumina film versus wavelength

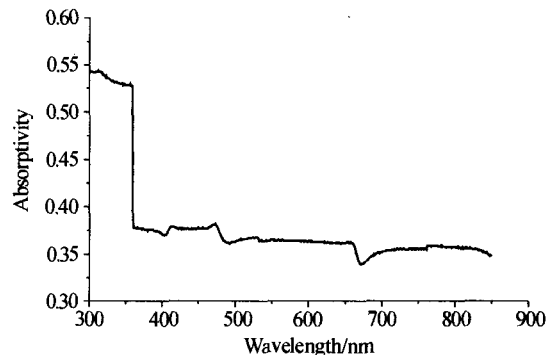


图 3 多孔氧化铝膜的光学吸收率随波长变化

Fig. 3 Optical absorptivity of the porous alumina film versus wavelength

2.3 多孔氧化铝膜的发光特性

图 4 给出了在硫酸电解液中制备的孔径约 45 nm 多孔氧化铝膜的光致发光谱. 从图中可以看到,多孔氧化铝膜的发光谱为 340~600 nm 的宽带,发光谱的强度和峰值位置随着激发波长变化. 360 nm 激发波长激发的发射谱的峰值位置在 460 nm,其峰值强度是 280 nm 激发波长激发的发射谱峰值强度的 3.5 倍. 通过曲线拟合发现所有谱线均可分解成两个高斯分布曲线的叠加,其中主峰峰值位置在 460 nm,肩峰峰值位置随激发波长的增加而增加;激发波长 280 nm 对应的肩峰峰位在 365 nm,激发波长 300 nm 对应的肩峰峰位在 380 nm,激发波长 320 nm 对应的肩峰峰位在 400 nm,激发波长 340 nm

对应的肩峰峰位在 410 nm, 激发波长 360 nm 对应的肩峰峰位在 440 nm, 激发波长 380 nm 对应的肩峰峰位在 470 nm. 随着激发波长的增加, 主峰和肩峰的相对强度会发生改变, 叠加成不同形状的发光谱.

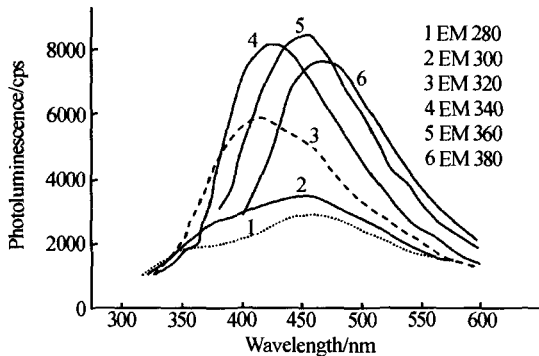


图4 多孔氧化铝膜的光致发光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectra of the porous alumina film

从图1可以看出, 多孔层的膜胞以六角形紧密堆积排列, 每个膜胞中心都有一个纳米级的微孔, 膜胞由孔、阴离子杂质氧化铝和氧化铝三层组成. 在阳极氧化过程中, 各种离子穿越氧化铝密膜层导电成为电荷迁移的主要形式. 氧离子穿过密膜层后, 在已形成的氧化铝膜中就会留下许多氧空位, 当一个氧空位被单电子占据以后, 一个 F^+ 心就形成了. 460 nm 峰值位置的荧光发射源自氧化铝层中的氧空位(F^+ 心). 在阳极氧化过程中, 膜层内总会自溶液中带进电解质的阴离子等一些其它物质, 这些物质作为多孔氧化铝的组分参与其成膜过程. 如果这些进入氧化铝层的物质没有发生自身的激发并复合的过程, 那么它们至少影响了氧化铝层缺陷态的局部结构, 或是在其能隙中产生许多附加能隙, 从而产生了随激发波长峰值位置变化的新的发光中心, 阴离子杂质氧化铝层中的这种新的发光中心是肩峰的荧光发射源.

3 结论

采用二次阳极氧化法在硫酸电解液中制备了二维有序纳米孔氧化铝薄膜, 多孔氧化铝薄膜无色,

比较柔软、均匀、透明有光泽. 膜孔为六方形孔洞, 孔径大小一致, 膜孔分布均匀有序. 在波长 360 nm 附近多孔氧化铝有序膜的光透过率和光吸收率发生突变, 波长大于 360 nm 时, 光透过增强; 波长小于 360 nm 时, 光吸收增强. 多孔氧化铝有序膜的光致发光强度和峰值与激发光波长有关, 光致发光谱范围在 340~600 nm.

参考文献

- Masuda H, Yasui K, Nishio. Fabrication of ordered arrays of multiple nanodots using anodic porous alumina as an evaporation mask. *Advanced Materials*, 2000, **12** (14): 1031~1033
- Lee J S, Gu G H, Kim H, *et al.* Growth of carbon nanotubes on anodic aluminum oxide templates. Fabrication of a tube-in-tube and linearly joined tube. *Chemical Materials*, 2001, **13**(7): 2387~2390
- Wang Z, Li H L. Highly ordered zinc oxide nanotubules synthesized within the anodic aluminum oxide template. *Applied Physics A*, 2002, **74**(2): 201~204
- 徐春祥, 薛清华, 巴龙, 等. 八羟基喹啉铝在多孔氧化铝纳米孔中的光致发光. *科学通报*, 2001, **46**(12): 984~987
Xu C X, Xue Q H, Ba L, *et al.* *Chinese Science Bulletin*, 2001, **46**(12): 984~987
- Gao Tao, Meng Guowen, Tian Yongtao, *et al.* Photoluminescence of ZnO nanoparticles loaded into porous anodic alumina hosts. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14**(47): 12651~12656
- Li A P, Muller F, Birner A, *et al.* Hexagonal pore arrays with a 50~420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of Applied Physics*, 1998, **84**(11): 6023~6026
- 刘仲阳, 张大忠, 孙官清. 二维有序纳米孔铝膜的研制. *四川大学学报(自然科学版)*, 2001, **8**(3): 374~377
Liu Z Y, Zhang D Z, Sun G Q. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)*, 2001, **38**(3): 374~377

Preparation and Optical Properties of Porous Anodic Alumina Film

Yan Jinliang

Department of Physics, Yantai Normal University, Yantai, Shandong 264025

Received date: 2004-08-03

Abstract Nanostructural porous alumina films with two dimension ordered arrangements are prepared by the anodic oxidation. Influence of the conditions for the formation of the pores on the porous structure with ordered nanopore arrays, the diameter of the pores and the thickness of the films are discussed. An investigation is made on the optical transmittance, optical absorption and photoluminescence of the porous anodic alumina film. It is found that the transmittance spectra and absorption spectra of porous anodic alumina film abruptly curve at wavelength of 360 nm, the optical transmittance increases at wavelength more than 360 nm, the optical absorption increases at wavelength less than 360 nm. The photoluminescence intensity and peak position of the porous anodic alumina film depend strongly on the excitation wavelength, there is a wide blue photoluminescence band in the wavelength range of 340~600 nm.

Keywords Porous alumina; Photoluminescence; Optical transmissivity; Optical absorptivity

Yan Jinliang was born in 1965, graduated from Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics with Master's Degree in 1993. Now he is professor, Yantai Normal University. His research includes thin film science, image tube, and photocathode.

