

掺 Cr^{3+} 发光氧化铝纳米模板的制备和光谱表征

闵康丽, 陆建隆

(南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以硫酸为电解液通过阳极氧化法制备了多孔氧化铝模板, 再通过向模板中掺杂铬离子制成了具有发光性能的纳米模板. 扫描电子显微镜 (SEM) 研究表明样品具有纳米孔洞结构, X-射线衍射表明样品具有 Al_2O_3 物相, 微区发光光谱研究表明材料在 693 nm 附近具有强烈的发光现象.

[关键词] 氧化铝, 光致发光, 纳米孔

[中图分类号] O434.13 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009)02-0051-04

Fabrication and Luminescent Studies on Anodic Alumina Oxide Template

Min Kangli, Lu Jianlong

(School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract Porous anodic alumina oxide template was prepared by anodizing of Al in sulfuric acid electrolyte, and Cr^{3+} doping was realized by annealing the template at 1000 °C after dipping in $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ solution. The SEM image shows that the sample has nanostructure. X-ray diffraction patterns of the sample demonstrates very good crystallinity of Al_2O_3 . The photoluminescence spectrum shows the fascinating luminescence of the sample at about 693 nm.

Key words anodic alumina oxide; photoluminescence; nanopore

纳米材料是指处于 1~100 nm 尺度范围内的超微颗粒及其致密的聚集体, 以及由纳米微粒所构成的材料. 纳米材料是一种典型的介观系统, 包括纳米管、纳米线、纳米颗粒、纳米薄膜^[1]等. 一维纳米材料不仅可以做为纳米器件的连接导线, 还可以做为制备纳米器件的元件. 因此, 一维纳米材料的研究制备和应用^[2]成为当前研究的热点之一. 模板法^[3]是合成纳米线和纳米管等一维纳米材料的一项有效技术, 具有良好的可控制性^[4]. 模板法是用纳米级孔洞的几何限制作用, 结合电化学、汽相沉淀等技术使物质原子或离子沉淀在模板的孔中, 形成所需要的纳米线、纳米管等纳米结构. 目前经常使用的模板有多种: 多孔氧化铝模板^[5,6]、二氧化硅模板、高聚合物模板等等. 其中又以多孔氧化铝模板的应用最普遍, 它具备很多优点, 如成本低廉, 具有良好的热稳定性和化学稳定性等. 由于多孔氧化铝模板的良好实用性, 对多孔氧化铝模板本身的研究也比较深入. 人们不仅研究了它的生长条件、形成机理, 还对多孔氧化铝模板本身的改性^[7]问题进行了研究. 虽然小孔氧化铝模板是使用最多的模板, 但是到目前为止, 关于硫酸生长的小孔氧化铝模板掺杂发光方面的研究尚未见报道. 本文报道了利用硫酸生长小孔氧化铝模板, 发现掺进铬离子的模板经过 1000 °C 退火后产生很强的发光现象, 光致发光谱的峰值在 693 nm 附近, 与红宝石的 R-线相对应, 而且本文还研究了掺进铬离子的氧化铝模板的结晶状态, 得出光致发光谱强度与晶体结构之间有一定的关系, 离子注入和高温退火处理在一定程度上影响着样品的发光性能^[8,9]. 这一研究结果对于改进发光设备的发展有一定的帮助.

1 样品制备

常见的能生成多孔氧化铝膜的电解液有磷酸、硫酸、草酸或者他们的混合液. 不同电解液的条件下制

收稿日期: 2008-05-15

通讯联系人: 陆建隆, 教授, 研究方向: 理论物理. E-mail: ljianlong@njnu.edu.cn

备的模板孔径与孔间距是不同的, 模板的孔径大小大致是硫酸 < 草酸 < 磷酸. 氧化铝模板的制备方法通常采用阳极氧化法. 根据对孔洞有序性的要求又分一步阳极氧化法和二步阳极氧化法, 二步氧化法是日本人 Masuda H 首先提出来的. 在阳极氧化的开始阶段, 孔洞位置的分布是随机的, 有序化程度也不高, 随着氧化时间的增长, 其有序化程度逐渐增加, 如果利用除膜溶液洗掉这层氧化膜, 就会在铝基体表面留下有序排列的凹痕. 若在此基础上进行第二次阳极氧化, 孔洞就会在凹痕的基础上继续拓深, 形成有序性更高且分布均匀的多孔结构. 阳极氧化法制备多孔氧化铝模板的反应过程可以表述为:



在电解铝的开始阶段, 铝表面迅速被氧化成氧化铝膜. 在氧化层与铝基体之间产生一阻挡层. 随着电解时间的增加, 阻挡层逐渐加厚, 电阻随之增大, 电流迅速减小, 此时电压大部分加在阻挡层, 导致阻挡层某些位置电流密度升高, 因而溶解形成孔洞, 氧化铝膜多孔层不断增厚, 最后趋于不变, 就分为上层为多孔氧化铝膜而下层是没有孔洞的非均质的氧化铝阻挡层. 氧化膜结构对阳极电压很敏感: 电压低时, 孔数增多, 孔壁变薄; 电压高时, 孔数变少. 随着电压升高, 氧化膜的孔径都有所增加. 氧化电压对多孔氧化铝膜的影响还表现在对氧化膜生长速度的控制上. 提高氧化电压, 会加速氧化膜的生长速度. 但阳极氧化的电压也并非越高越好, 氧化电压应保持在一定区间内, 因为当氧化电压过高时, 电解电流就会急剧增加, 铝片很快就会因为腐蚀穿通而使反应终止. 孔的深浅主要依赖阳极氧化时间: 在一定时间范围内, 反应时间越长膜越厚, 孔也越深. 随时间的增长, 膜增厚会达到极限.

我们在实验中采用硫酸电解液, 本实验的研究对孔洞有序性的要求不是很高, 我们采用一步阳极氧化法. 首先, 对铝片进行预处理, 把高纯度铝片浸没于乙醇中数分钟去除铝表面的油脂, 并用蒸馏水冲洗. 以 550~600 退火 5~10 h, 然后对铝片进行阳极氧化处理, 将铝片置于 0.4 mol/L 的硫酸电解液中, 温度保持在 0℃, 电压从 0V 开始缓慢地上升到 26V, 进行电解. 不多久铝片上冒出微弱的气泡, 一段时间后连续且稳定地冒气泡, 表明铝片正在慢慢地被氧化. 阳极氧化 8 h 后, 生成得到多孔氧化铝膜. 为了进一步研究, 需要除去剩余的铝基体. 我们在铝片表面滴 CuCl_2 溶液, 铝跟 CuCl_2 溶液发生置换反应. 用刮片器及时除去铝表面生成的 Cu, 经过一段时间的反应铝基体全部被除去, 得到有阻挡层和多孔层组成的无色透明状的氧化铝模板. 去除剩余的金属铝后, 需要对模板进行扩孔处理. 用 0.3 mol/L 磷酸溶液水浴加热至 30℃ 浸泡 30 min, 取出后晾干备用. 这时模板的孔径大约 20 nm. 然后将氧化铝模板放于 20wt% 的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中浸泡大约 30 min, 然后将模板取出, 用滤纸小心地擦去附在模板表面的液体, 把孔中还含有 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的模板放置在空气中风干. 此时的模板透明中带些墨绿色, 这是由于纳米孔洞内存有的 Ce_2O_3 所致. 把上述准备好的一些样品, 小心地放在两块耐火砖中间, 然后慢慢地放进炉子里以 1000℃ 高温煅烧 10 h. 煅烧后的样品呈现桃红色, 这预示着样品已经发生了相的改变.

2 结果与讨论

2.1 样品的 SEM 俯视图

用扫描电子显微镜 (JSM 5610LV) 对经过退火处理的样品进行表面形貌的观察, 并且测量出纳米孔的大小. 在用 SEM 进行观察前, 先对氧化铝进行喷金处理. 图 1 显示了样品的 SEM 俯视图. 可以看出经过 1000℃ 退火之后的样品呈现出比较好的纳米孔阵列的形貌. 样品表面小孔的分布具有一定的周期性, 且基本呈均匀有序化的六角紧密排列, 纳米孔洞的直径大约是 50 nm, 孔间距大约是 70 nm. 经过退火处理后的样品仍然保持了纳米模板的形貌, 这也预示着上述的样品仍然可以作为模板使用. 本实验我们采用的是一步阳极氧化法, 如果再进行 2 步氧化, 模板的孔洞分布的有序性和孔径大小的均一性将有很大的提高.

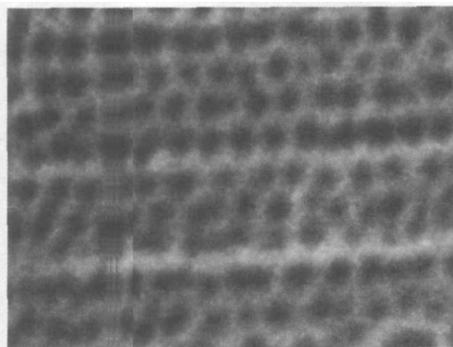


图 1 样品的 SEM 俯视图

Fig.1 The SEM of samle, top view

2.2 样品的 X 射线衍射谱

利用 X-射线衍射仪 (CuK 辐射) 得到光强与衍射角的关系, 与标准衍射花样比较进而分析出样品的结晶状态和晶相. X 射线衍射仪的工作原理为: 当一束单色 X 射线入射到晶体时, 由于晶体是由原子规则排列成的晶胞组成, 这些规则排列的原子间距离与入射 X 射线波长有相同数量级, 故由不同原子散射的 X 射线相互干涉, 在某些特殊方向上产生强 X 射线衍射. 衍射线在空间分布的方位和强度, 与晶体结构密切相关. 这就是 X 射线衍射的基本原理. 衍射线空间方位与晶体结构的关系可用布拉格方程表示. $2d \sin \theta = n\lambda$ 式中 d 为晶面间距, n 为反射级数, θ 为掠射角, λ 为 X 射线的波长. 布拉格方程是 X 射线衍射分析的根本依据.

图 2 是样品的 X 射线衍射谱. 与已知物质的衍射图谱相对照可以发现退火后的样品与标准的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中标号为 10-0173 的图谱基本对应, 是相氧化铝. 我们知道, 没有退火的氧化铝模板是非晶态的. 经过高温退火处理, 非晶态氧化铝转变为晶态氧化铝, 同时仍然保持了纳米孔洞结构. 晶化过程中随着煅烧温度的升高, 氧化铝由非晶态首先晶化成相, 然后再转变为相, 达到一个相当稳定的结构.

2.3 样品的光致发光 (PL) 谱

利用激发波长为 488 nm 的共焦激光微区拉曼光谱仪, 在室温下对退火处理的样品进行光致发光 (PL) 谱测试, 测出光致发光谱强度与激发波长的关系图像. 激发光源为波长 488 nm, 输出功率 25 mW 的氩离子激光. 测试时先用硅片对光谱仪聚焦, 然后将激光打到样品上, 散射以后使用 50X 光学物镜进行背散射信号收集, 积分时间是 1 s 收集信号经过计算机处理就可以得到 PL 光谱, PL 谱的测量范围是 500 nm ~ 900 nm.

图 3 显示的是样品在室温下测得的光致发光 (PL) 谱. 由图 4 中 PL 谱在 693 nm 附近的放大, 可知发光峰位于 692.227 nm 和 693.679 nm, 峰值很高, 表明样品具有非常强的发光性能; 而且 2 个 PL 峰的半高宽只有 0.5 nm, 表现出很好的发光单色性. 位于 692.227 nm 和 693.679 nm 的 2 个峰恰好是红宝石的 R-线, 对应于 Cr³⁺ 离子的第一激发态 2E 到基态 4A_2 能级间的电子跃迁^[10]. 这 2 条红宝石的 R-线是由于第一激发态 2E 因自旋耦合分裂成 2 个态, 2 个态上的电子分别跃迁到基态 4A_2 而产生的. 这样的一个 PL 谱线预示了 Cr³⁺ 离子已经掺入到氧化铝模板中, 并且此时的模板已经晶化成相. 硫酸溶液中所制备的空模板没有明显的发光现象, 并且室温条件下, 离子注入对发光峰的影响不大. 高温退火处理首先使非晶态 AAO 模板转变成晶态, 其次使得组成晶体的原子热振动加剧, 有一部分原子则会脱离格点位置跑到间隙处, 在格点处留下空格点这样的缺陷. 由于点缺陷的存在极大地增强了其发光强度. 所以向 AAO 模

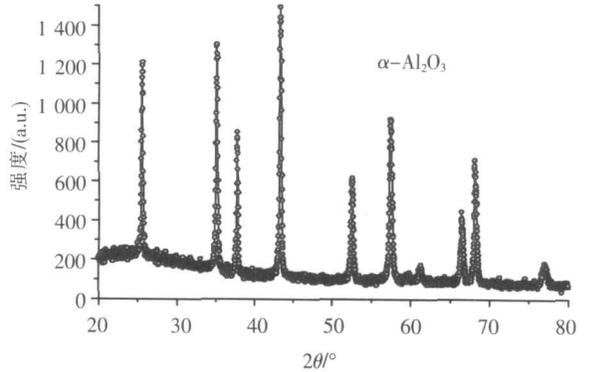


图 2 样品退火后的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD patterns of sample calcined at 1 000 °C

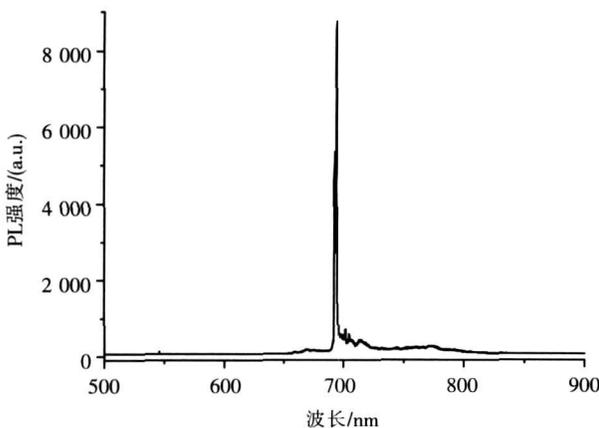


图 3 样品在 1 000 °C 退火后的 PL 谱

Fig.3 The PL spectrum of sample calcined at 1 000 °C

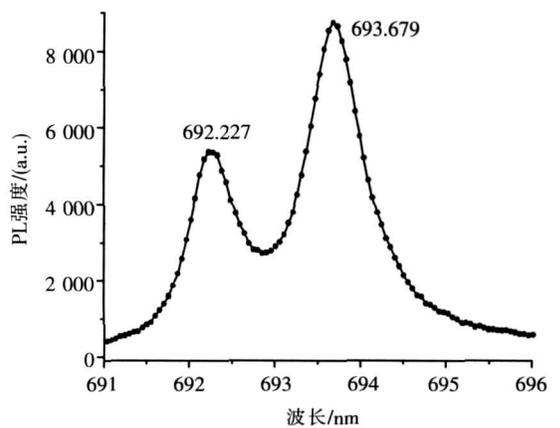


图 4 693 nm 附近的放大 PL 谱

Fig.4 The enlargement of PL spectrum near 693 nm

板注入离子再经过高温的退火处理, 样品的发光性能大大增强.

我们通过阳极氧化的方法制备了孔径在 50 nm 左右的氧化铝模板. 实验发现经过 1 000 °C 退火处理后氧化铝模板仍保持很好的纳米孔结构. X 射线衍射揭示了氧化铝模板退火后结晶成 α -相氧化铝. 由于 Cr^{3+} 离子掺杂, 在 488 nm 激光激发下结晶的氧化铝模板具有很强的发光现象, 而且发光峰宽非常窄, 只有 0.5 nm, 说明发光的单色性很好. 这种氧化铝模板既具有模板的特性, 还具有很强的发光特性, 在制备复合纳米材料方面有良好的应用前景.

致谢: 本文的实验工作得到南京大学黄红波博士的大力支持.

[参考文献]

- [1] Xiao Z L, Han C Y, Weip U, et al. Fabrication of alumina nanotubes and nanowires by etching porous membranes [J]. *Nano Letters*, 2002, 2(11): 1293-1297.
- [2] Du Y, Cai W L, Mo C M, et al. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays [J]. *Applied Physics Letter*, 1999, 74(20): 2951-2953.
- [3] 魏任重, 李凤仪, 居艳. 模板法合成一维纳米材料的研究进展 [J]. *工业催化*, 2004, 2(5): 1-5.
- [4] Wang Q iang, Sun X un, Luo Shengjun, et al. Controllable synthesis of PbO nano/microstructures using a porous alumina template [J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7(12): 2665-2669.
- [5] 默广, 蔡泉, 王维, 等. 氧化铝模板制备条件的探索 [J]. *核技术*, 2007, 30(3): 171-173.
- [6] 杨文彬, 朱世富, 赵北君, 等. 纳米孔阵列氧化铝膜的制备和表征 [J]. *无机化学学报*, 2003, 19(4): 366-370.
- [7] 宋银, 张崇宏, 王志光, 等. 离子注入 辐照引起 Al_2O_3 单晶的改性 [J]. *原子核物理评论*, 2006, 23(2): 198-201.
- [8] 吴小超, 艾汉华, 黄新堂. 氧化铝模板的制备与光致发光性能研究 [J]. *华中师范大学学报: 自然科学版*, 2005, 39(3): 329-331.
- [9] Yu Zhongqing, Li Cun, Zhang Ning. Size dependence of the luminescence spectra of nanocrystal alumina [J]. *Journal of Luminescence*, 2002, 99: 29-34.
- [10] Lumb M D. *Luminescence Spectroscopy* [M]. London: Academic Press, 1978.

[责任编辑: 顾晓天]