

多孔氧化铝薄膜的光致发光起源: 三种缺陷中心

李国栋 王倩 邓保霞 张雅晶

Origin of nanopore alumina film photoluminescence: three kinds of defect centers

Li Guo-Dong Wang Qian Deng Bao-Xia Zhang Ya-Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **63**, 247802 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.247802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2014/V63/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锥形光纤激发盘腔光学模式互易性研究

Optical model reciprocity of disk resonator excited by tapered fiber

物理学报.2014, 63(22): 227802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227802>

基于表面等离子激元的超薄金属减色滤波器的研究

Ultrathin metallic subtractive color filters based on surface plasmon primitives

物理学报.2014, 63(20): 207801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207801>

周期结构薄膜在折射率色散下反射区特性研究

Properties of reflecting region of periodic-structured thin film with refractive index dispersion

物理学报.2014, 63(1): 017801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.017801>

溅射功率对金属锰膜光学性质的影响

Influence of sputtering power on the optical properties of metal manganese film

物理学报.2013, 62(24): 247803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247803>

钛宝石飞秒激光器用色散补偿 Gires-Tournois 镜的研究

A Gires-Tournois mirror for dispersion compensation in the Ti-sapphire laser system

物理学报.2011, 60(2): 027804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.027804>

多孔氧化铝薄膜的光致发光起源: 三种缺陷中心*

李国栋 王倩† 邓保霞 张雅晶

(新疆大学物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046)

(2014年7月24日收到; 2014年8月25日收到修改稿)

在草酸溶液中用二次阳极氧化法制备了纳米多孔氧化铝薄膜, 分析了制备过程中氧化铝薄膜中缺陷的形成机理. 场发射电子显微镜给出了薄膜的表面形貌和结构. X射线色散能谱和傅里叶红外透射光谱测试表明, 进入薄膜中的草酸杂质加热到 500 °C 未全部分解. 对多孔氧化铝薄膜的光致发光 PL 光谱做了高斯拟合, 结合测试结果和薄膜中的缺陷分析指出: 多孔氧化铝薄膜的发光由 F^+ , F 和草酸杂质相关缺陷引起, 对应发光中心分别在 402, 433, 475 nm 处, 并提出 F 中心起主导作用. 对不同草酸浓度中制备的多孔氧化铝薄膜的 PL 光谱讨论指出: 随草酸浓度增加, 三种发光中心的峰位不会发生变化, 但相对强度发生改变, F^+ 中心和 F 中心减少, 草酸杂质相关发光中心增加, PL 峰红移. 最后提出通过控制草酸浓度来控制多孔氧化铝薄膜中的草酸杂质. 此研究将对多孔氧化铝薄膜发光起源和机理有更深入的理解, 同时也为多孔氧化铝薄膜的制备提供一种全新的思路.

关键词: 多孔氧化铝薄膜, 光致发光中心, 缺陷机理, 杂质控制

PACS: 78.66.-w, 78.20.-e, 81.40.Tv

DOI: 10.7498/aps.63.247802

1 引言

阳极氧化铝的研究已有半个世纪^[1]. 在一定的阳极氧化条件下, 可以制备出规则均匀有序、六边形阵列的纳米孔状结构氧化铝薄膜^[2,3]. 正因为这种特殊的结构, 多孔阳极氧化铝吸引了很多研究者的兴趣. 这种纳米多孔有序的氧化铝, 可以作为模板制备各种纳米材料, 如纳米线、纳米点和碳纳米管、金属、半导体等^[4-7], 同时多孔氧化铝本身也可以作为光子晶体^[8]、湿度传感器、生物传感器、电致发光二极管^[9,10]、辐射发光剂量材料^[11,12], 还可以应用在太阳能电池上^[13,14]. 先前的研究主要集中在两个方面: 从材料制备本身而言, 主要研究通过控制合成媒介和后期处理来改变孔的大小和孔的均匀有序性, 以便更好地合成各种纳米材料, 现今已可以制备出几十到上千纳米孔径的氧化铝薄膜^[15,16]; 就多孔氧化铝薄膜的形成和性质而言, 主要研究阳极氧化过程中多孔氧化铝薄膜的形

成机理和多孔氧化铝薄膜的发光性质, 而目前光致发光性质和机理研究最广泛, 同时也仍然存在争议^[17-22].

用电化学法在草酸溶液中制备的多孔氧化铝薄膜, 光致发光出现很强的蓝光, 这已达成共识, 但对发光的起源至今还没有统一的解释. 早在 1981 年, Yamamoto 等^[23]就提出在草酸溶液中制备的多孔氧化铝薄膜发出的蓝光是由于阳极氧化过程中在强电场的作用下草酸杂质进入多孔氧化铝薄膜中, 进而转化成发光中心. Du 等^[17]和 Li 等^[24]通过对草酸溶液中制备的多孔氧化铝薄膜进行不同气氛的高温退火、电子顺磁共振 (EPR) 等表征手段推测发光中心为单电子氧空位, 即 F^+ 中心, 而进入薄膜中的草酸杂质在高温退火后发生分解. Xu 等^[15]认为多孔氧化铝薄膜的发光是 F^+ 中心和草酸杂质相关中心两者的共同作用. Huang 等^[25]借助于对多孔氧化铝薄膜发光的高斯拟合等手段, 推测出发光来自于在薄膜形成过程中产生的两种氧空位缺陷, 即 F^+ 中心和 F 中心. 对这几种主流观

* 国家自然科学基金 (批准号: 11065009) 和新疆研究生科研创新项目 (批准号: XJGRI2014014) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wq@xju.edu.cn

点分析总结可以看出, 多孔氧化铝薄膜的发光与制备过程中引入的缺陷密切相关, 即氧空位有关的缺陷 (F^+ 与 F) 和草酸杂质有关的缺陷, 但具体是某一种缺陷在起作用还是多种缺陷在共同起作用, 由于草酸离子的定性检测和氧空位的定量检测非常困难^[20], 以致多孔氧化铝薄膜光致发光的起源至今不明确. 先前的很多研究都是用高温退火^[13,15,17,18,22]等手段来研究多孔氧化铝薄膜的光致发光 (PL) 机理, 而从缺陷的形成机理角度研究 PL 的机理很少见^[21], 因此, 从缺陷的形成机理出发研究多孔氧化铝薄膜的 PL 机理显得尤为重要.

本文用二次阳极氧化法在草酸溶液中制备了多孔氧化铝薄膜, 分析了制备多孔氧化铝薄膜过程中缺陷产生的机理. 借助场发射电子显微镜给出了阳极氧化铝薄膜的表面形貌和结构, 并给出了不同草酸浓度中制备的多孔氧化铝薄膜的厚度. 测量了不同浓度草酸溶液中制备的多孔氧化铝薄膜、铝箔表面致密氧化铝和高温退火后多孔氧化铝薄膜的 PL 光谱, 通过三者 PL 光谱的对比及高斯拟合, 再结合多孔氧化铝薄膜 X 射线能谱和傅里叶红外透射光谱测试结果分析指出: 多孔氧化铝薄膜发光起源于三个发光中心, 分别为 F^+ , F 和草酸杂质相关的发光中心, 并提出 F 中心起主导作用, 且随着草酸浓度的增加, 草酸杂质相关的发光中心所占发光权重增加, 导致 PL 红移. 基于此结果我们分析推断, 可以通过控制草酸溶液的浓度来实现对多孔氧化铝薄膜中草酸杂质的控制.

2 实验

使用电化学二次阳极氧化法在草酸溶液中制备多孔氧化铝薄膜. 高纯度的铝箔 (99.999%, 厚度为 0.2 mm) 先在空气中 500 °C 退火 4 h, 接着在丙酮溶液中超声清洗 5 min, 再在氢氧化钠溶液 (5 wt%) 中除去铝箔表面的致密氧化层, 然后铝箔

在磷酸 (78 wt%)、硫酸 (11 wt%) 和硝酸 (11 wt%) 的混合溶液中进行化学抛光. 经过处理的铝箔于 40 V 直流恒压下在草酸溶液中进行第一次阳极氧化, 草酸溶液的浓度分别为 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 mol/L, 氧化在 5 °C 的恒温箱中进行 4 h. 第一次阳极氧化过的样品放入质量比为 14 : 3 的磷酸和铬酸混合溶液中 60 °C 恒温 3 h, 去除第一次氧化过程中形成的氧化铝薄膜; 接着将去除氧化铝薄膜的样品进行第二次阳极氧化, 氧化条件与第一次完全相同, 氧化时间为 10 h; 然后样品在 0.3 mol/L 的草酸溶液中扩孔 3 h. 最后, 所获得的样品均在空气中 500 °C 退火 6 h, 使得样品更加均匀稳定.

使用日本日立公司型号为 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 来观测样品的表面和截面形貌, 同时测量了多孔氧化铝薄膜的厚度. X 射线色散能谱 (EDS) 和傅里叶红外透射光谱 (FTIR) 用来分析多孔氧化铝薄膜的组成成分和所含草酸杂质的官能团, 分别为来自德国 LEO 公司的型号为 LEO1430VP 的扫描电镜自带 EDS 分析仪和 BRUKER 公司的型号为 Equinox55 的红外光谱仪. 样品的 PL 光谱通过型号为 Fluorolog-3-21-TC-SPC 的荧光光谱仪 (光源为 450 W 连续氙灯) 来测试. 为了更好地理解多孔氧化铝薄膜的发光机理, 对 PL 光谱进行了多峰高斯拟合.

实验中的所有溶液都用去离子水配制, 且每一相邻步骤间样品都用去离子水冲洗, 所有的实验测试都在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 表面形貌和结构

图 1 给出了在浓度为 0.5 mol/L 的草酸溶液中制备的多孔氧化铝薄膜的高分辨 FESEM 图像, 其中 (a) 为多孔氧化铝薄膜的表面形貌结构, (b) 为截面形貌.

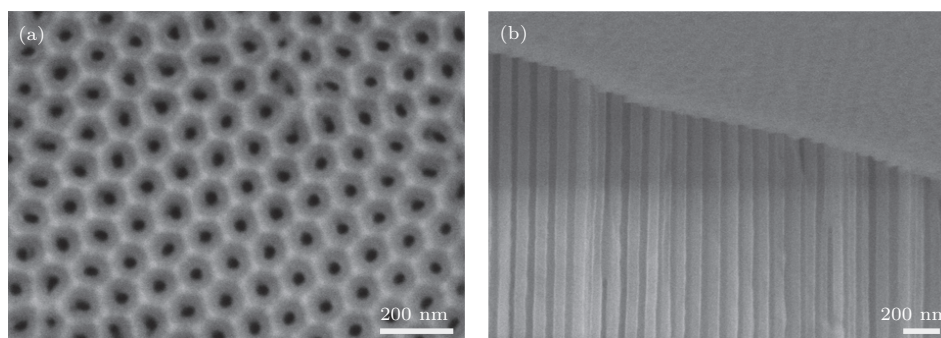


图 1 通过阳极氧化铝箔形成的多孔氧化铝薄膜的 FESEM 图像 (a) 表面形貌; (b) 截面形貌

从图 1 中可以看出, 多孔氧化铝薄膜出现非常规则、均匀有序的纳米多孔结构, 且孔被六边形图案紧密包围, 孔的大小约为 35 nm. 圆柱形的孔洞相互平行, 方向高度一致, 且与氧化铝薄膜表面垂直.

3.2 多孔氧化铝薄膜中缺陷的形成机理

要理解多孔氧化铝薄膜中缺陷的形成机理, 必须对多孔氧化铝薄膜阳极氧化的形成过程有一个更深入的认识. 我们知道, 多孔氧化铝薄膜形成过程是两个反向过程的平衡, 即氧化铝不断形成和溶解的过程, 在阳极氧化的最初阶段, 电解液中的 OH^- 不断向阳极铝箔移动并转化成 O^{2-} [19], O^{2-} 在强电场的作用下通过氧化铝阻挡层在铝和氧化铝的交界处不断形成新的氧化铝, 在此过程中, 会同时引入草酸杂质和氧空位. 在稳定阶段, 氧化铝的生成速率等于在酸中的溶解速率, 两者达到动态平衡, 氧化铝薄膜的厚度不会再增加. 来自电解液中 OH^- 转化成的 O^{2-} 在强电场下移动的同时, 由草酸分解 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 生成的草酸离子 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 也会在强电场作用下移动, 两者相互竞争, 导致 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 替换氧化铝中的 O^{2-} 形成草酸杂质 [19,20,25]. 以前 Yamamoto 等 [23] 就提出多孔氧化铝薄膜阳极氧化形成过程中有大量的草酸离子进入薄膜中, 形成发光中心. 多孔氧化铝薄膜 EDS 测量中碳元素的存在 (图 2 所示) 也证明有草酸进入了薄膜中, 而碳元素的存在会对薄膜性质有重要的影响. FTIR 测量结果如图 3 所示, 在 $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 范围出现两个吸收峰, 峰位分别在 1449 和 1558 cm^{-1} 处, 这是典型的羧酸离子和羧酸根中 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动特征峰 [15], 在 2339 cm^{-1} 处的吸收峰是 CO_2 的吸收峰, 这表明 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 6 h 进入薄膜中的草酸离子没有完全分解, 退火后以羧基存在, 与 Vrublevsky 等 [26] 的研究结果一致.

氧化铝薄膜在铝基底上形成的过程中, 电解液中的 OH^- 不断向阳极铝箔移动并转化成 O^{2-} , O^{2-} 在强电场的作用下通过氧化铝阻挡层在铝和氧化铝的交界处不断形成新的氧化铝, 在此过程中, 由于铝向氧化铝的转化过程中体积增大, 铝和氧化铝的交界处会产生很大的压力 [17], 同时, 氧化铝薄膜的形成过程是一个电化学过程, 会产生大量的热量, 在压力和热能共同作用下, 由空位机制多孔氧化铝薄膜中会出现大量的氧空位 [25]. 而一

般氧空位会转化成三种缺陷, F^{++} 中心——没有俘获电子的氧空位, F^+ 中心——单电子氧空位, F 中心——俘获双电子的氧空位, 但由于 F^{++} 中心很不稳定, 可以排除它的存在, 所以在多孔氧化铝薄膜中主要存在 F^+ 和 F 两种氧空位缺陷 [21,25,27]. 以前晶体氧化铝中氧空位缺陷研究表明 F^+ 中心可以转化成 F 中心: $\text{F}^+ + \text{e} \rightarrow \text{F}$, 这里的自由电子来自电解液中的阴离子 [25], 如 OH^- 和 O^{2-} , 只要有足够的自由电子, F^+ 会全部转化为 F 中心, 在不同的环境中, F^+ 和 F 浓度不同. 先前的很多研究 [18,21] 认为多孔氧化铝薄膜中存在大量的 F^+ 是主要的发光中心, 其出发点是通过 EPR 测量表明有 F^+ 的存在. 但 EPR 测试无法判断 F 是否存在, 因此, 笔者认为先前研究中忽略 F 的存在而认为薄膜发光中心主要是 F^+ 有欠缺之处.

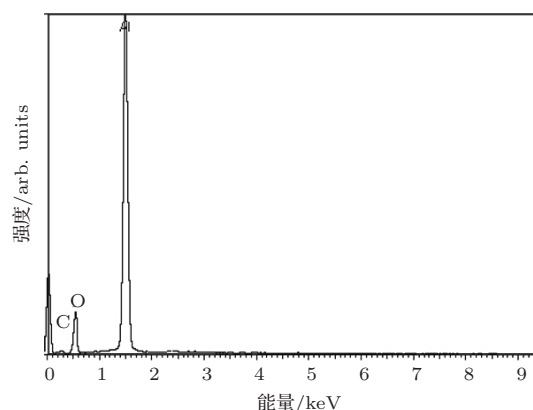


图 2 阳极氧化多孔氧化铝薄膜的 EDS 谱

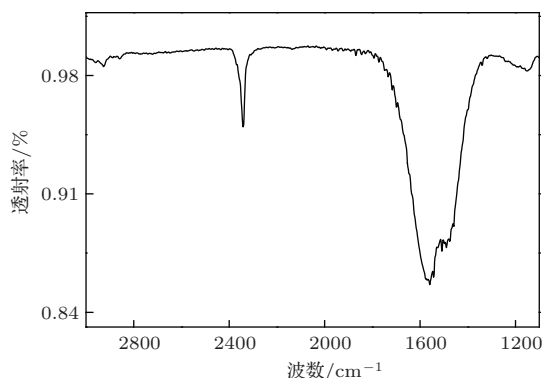


图 3 阳极氧化多孔氧化铝薄膜 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后的 FTIR 谱

通过对多孔阳极氧化铝薄膜中缺陷的形成机理分析指出, 薄膜中存在三种缺陷, 即 F^+ , F 和草酸杂质相关的缺陷, 在不同的环境中制备的多孔氧化铝薄膜, 三者所占的比例不同. 基于此, 我们认为多孔氧化铝薄膜的发光可能与这三种缺陷有关.

3.3 多孔氧化铝薄膜光致发光机理的研究

图4给出了在0.5 mol/L的草酸溶液中制备的多孔氧化铝薄膜经500 °C退火6 h后的PL光谱(激发波长 $\lambda = 330$ nm)和多峰高斯拟合,插图是铝箔表面致密氧化层的PL光谱.从图4中可以看出,多孔氧化铝薄膜的发光峰位在428 nm处,插图中可以看出铝箔表面致密氧化层有两个发光峰.晶体 Al_2O_3 的研究表明,晶体 Al_2O_3 中存在大量的 F^+ 和 F 缺陷, F^+ 中心PL发光峰位大约为413 nm (3.0 eV)^[19,22,28], F 中心的峰位约为430 nm (2.9 eV)^[27,29],这与测得的铝箔表面致密氧化层存在两个发光峰相一致.在多孔氧化铝薄膜缺陷的形成分析中指出,多孔氧化铝薄膜中也存在大量的 F^+ 和 F 缺陷,这样可以推测多孔氧化铝薄膜中也存在 F^+ 和 F 发光中心.结合薄膜缺陷形成机理和EDS(图2)、FTIR(图3)测量结果,可以确定有草酸离子进入了氧化铝薄膜中,可能形成与草酸杂质相关的发光中心,Yamamoto等^[23]认为进入薄膜的草酸离子形成发光中心的发光峰约为470 nm.基于以上分析,我们对PL光谱做三峰高斯拟合,如图4中虚线所示.可以看出拟合峰和发光峰高度一致,拟合峰位分别在402, 435和475 nm处,与前文中晶体氧化铝PL发光中心 F^+ , F 的峰位分别在413和430 nm相对比,可推断多孔氧化铝薄膜PL在402和435 nm峰分别由薄膜中的 F^+ 和 F 缺陷所引起,这也与Huang等^[25]研究结果相符合.晶体 Al_2O_3 和多孔氧化铝薄膜 F^+ 和 F 中心的PL发光峰位出现小的变化是由于二者的结构不同所导致,多孔氧化铝薄膜在500 °C退火6 h后仍是非晶^[15].至于475 nm处的发光峰,与铝箔致密氧化层的PL对比,我们确信是由草酸杂质相关的缺陷所引起,与Yamamoto等认为草酸杂质相关发光峰约在470 nm一致.图5给出了多孔氧化铝薄膜在1000 °C退火后的PL光谱,可以看出多孔氧化铝薄膜有三个发光峰,这说明高温退火造成氧化铝薄膜结构的变化,从而使发光峰相互分离(F 中心发光峰和草酸杂质相关发光峰分离不是很明显),反过来可以进一步证实多孔氧化铝薄膜中存在三个发光中心.

为了进一步探究多孔阳极氧化铝薄膜发光是由薄膜中的 F^+ , F 和草酸杂质相关缺陷引起,对不同浓度草酸中制备的多孔氧化铝薄膜的PL进

行了讨论.图6给出了在相同氧化时间下不同草酸浓度中制备的多孔氧化铝薄膜的厚度,图6(a)为0.3 mol/L的草酸溶液中制备的多孔氧化铝薄膜厚度FESEM实测图,图6(b)为(a)的局部放大图,图6(c)为薄膜厚度随草酸浓度的变化.图7给出了在不同浓度草酸中制备的多孔氧化铝薄膜的PL光谱.从图7中可以看出,随草酸浓度的增大,发光强度增强,0.5 mol/L发光强度达到最大,接着发光强度开始减弱,这是因为随着草酸浓度的增大,形成氧化薄膜的厚度不断增加,当浓度达到0.5 mol/L以后,草酸溶液酸性太强,形成的氧化铝薄膜在酸中部分溶解,薄膜厚度开始减小,发光减弱.同时随草酸浓度的增加发光峰位出现红移,峰位由0.1 mol/L的416 nm移动到0.7 mol/L的432 nm,这与发光中心所占发光权重有关,即不同的草酸浓度造成了多孔氧化铝薄膜中的 F^+ , F 和草酸杂质相关发光中心的相对强度发生了变化.

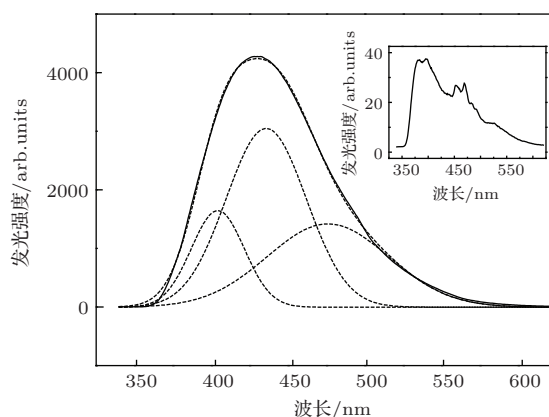


图4 在0.5 mol/L草酸溶液中形成的多孔氧化铝薄膜经500 °C退火后的PL光谱和光谱的三峰高斯拟合,插图为铝箔表面致密氧化层的PL光谱

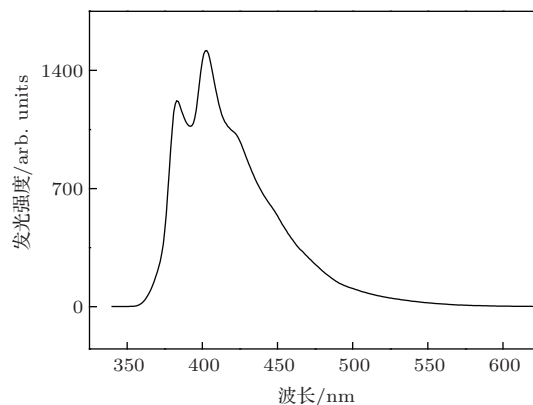


图5 在0.5 mol/L草酸溶液中制备的多孔氧化铝薄膜1000 °C退火后的PL光谱

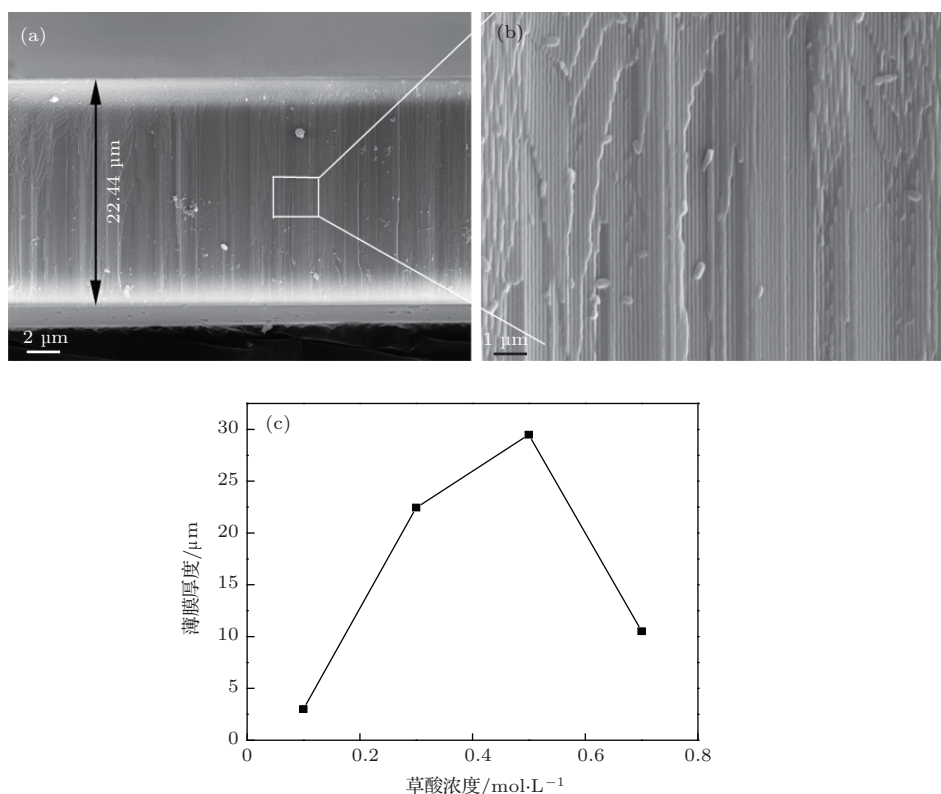


图6 (a) 0.3 mol/L 草酸溶液中制备的多孔氧化铝薄膜厚度 FESEM 实测图; (b) 为 (a) 的局部放大图; (c) 薄膜厚度随草酸浓度的变化

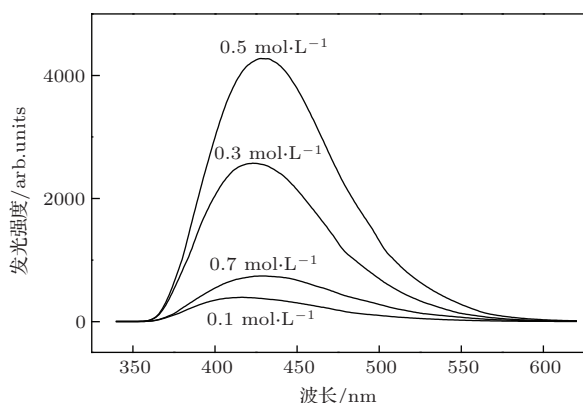


图7 不同浓度草酸溶液中制备的多孔氧化铝薄膜的 PL 光谱

对不同草酸浓度中制备的多孔氧化铝薄膜的 PL 光谱进行了高斯拟合, 并分析了 F^+ , F 和草酸杂质相关发光中心的发光权重. 图 8(a)—(d) 分别是 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 mol/L 草酸溶液中多孔氧化铝薄膜 PL 光谱 (激发波长 $\lambda = 330$ nm) 和高斯拟合, 图 9 是 F^+ , F 和草酸杂质相关发光中心发光 (C 表示) 权重随草酸浓度的变化. 从图 8 可以看出, 草酸浓度的变化不会引起 F^+ , F 和草酸杂质相关发光峰位的改变, F^+ , F 和草酸杂质相关发光中心对应的发光峰分别在 402, 433 和 475 nm 处 (不同样品发光峰位变化在 3 nm 内, 这是由于不同的局部环境如压力、结构等造成不同的能级分布), 且 F 中心对

发光起主导作用. 随着草酸浓度的增加, 草酸杂质相关发光中心发光权重增加, F^+ 和 F 发光中心发光权重在减弱, 且 F^+ 比 F 减弱得更快, 如图 9 所示. 在多孔氧化铝薄膜缺陷的形成过程中, 氧空位和进入氧化铝薄膜中的草酸杂质两者之间存在竞争机制, 草酸浓度的增加必然导致草酸杂质竞争增强, 有更多的草酸杂质进入多孔氧化铝薄膜中, 从而草酸杂质相关的发光中心增加, 发光权重增加. 与此同时, 氧空位缺陷减少, 由氧空位转化而来的 F^+ 和 F 发光中心减少, 发光权重也减少. 在前面缺陷形成机理中指出, F^+ 获得自由电子可以转化成 F , 这里的自由电子来自电解液中的阴离子, 即 OH^- , 草酸浓度越大, 电解液里的 OH^- 越少, F^+ 向 F 的转化能力减弱, 所以当草酸浓度增大时, F^+ 和 F 同时减少, 但 F^+ 减少越来越慢, F 减少的越快. 至此, 对多孔氧化铝薄膜 PL 的性质给出了很好的解释, 同时对多孔氧化铝薄膜光致发光由 F^+ , F 和草酸杂质相关缺陷引起有了更深入的理解.

图 9 中对草酸杂质相关发光中心权重随草酸浓度在 0.1—0.7 mol/L 范围内的变化做了线性拟合 (虚线所示), 可以看出具有很好的线性, 这表明草酸浓度在 0.1—0.7 mol/L 内越大, 进入多孔氧化铝薄膜中的草酸杂质越多, 而草酸杂质的进入, 尤

其碳元素的存在会对多孔氧化铝薄膜的性质起至关重要的作用^[30,31], 在多孔氧化铝薄膜的应用中非常重要. 基于此结果我们分析推断, 可以通过控

制草酸溶液的浓度来实现对多孔氧化铝薄膜中草酸杂质的控制, 这也为多孔氧化铝薄膜的应用(如作为辐射剂量材料的制备)提供了新的思路.

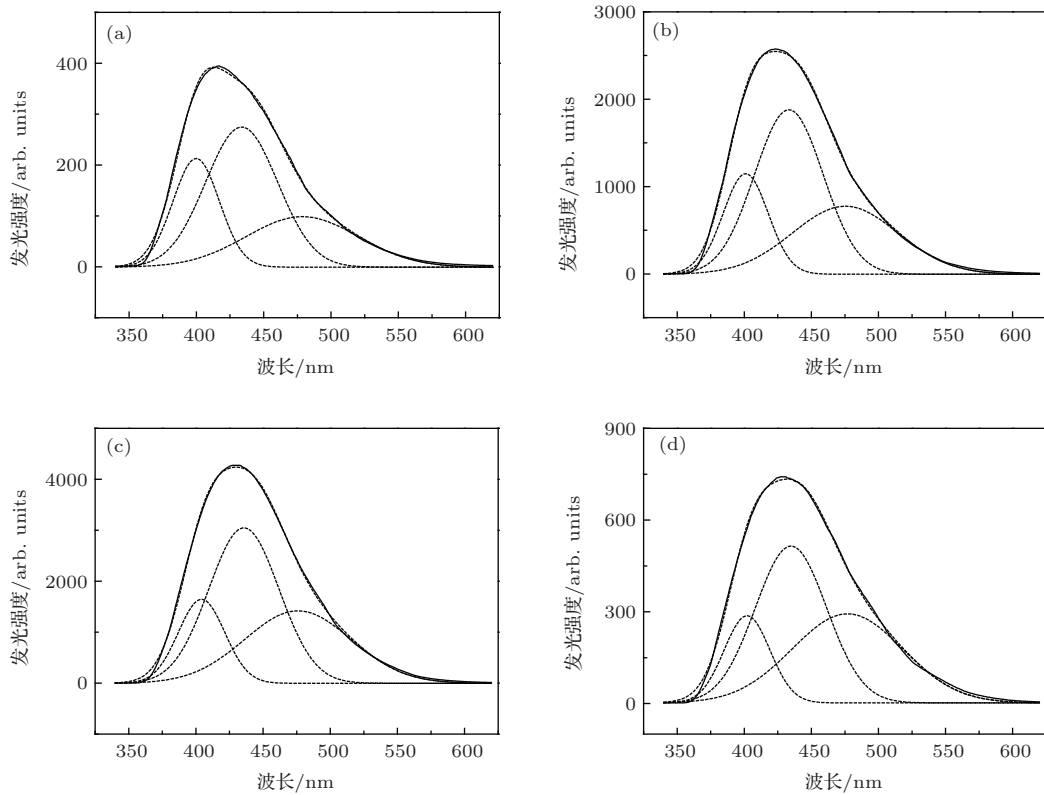


图8 不同浓度的草酸溶液中制备的多孔氧化铝薄膜的PL光谱和三峰高斯拟合(虚线) (a) 0.1 mol/L; (b) 0.3 mol/L; (c) 0.5 mol/L; (d) 0.7 mol/L

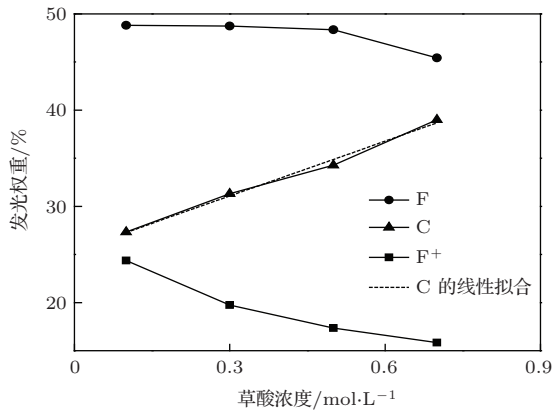


图9 F^+ 、 F 和草酸杂质相关发光中心发光权重随草酸浓度的变化

4 结 论

通过二次阳极氧化法制备了规则有序的纳米多孔氧化铝薄膜, 对薄膜的形成过程分析表明: 薄膜中存在三种缺陷, 分别是 F^+ , F 和草酸杂质相关缺陷. 结合多孔氧化铝薄膜、铝箔表面致密氧化

层和高温退火多孔氧化铝薄膜PL, 并借助FTIR, EDS, 高斯拟合分析, 指出多孔氧化铝薄膜的PL来自 F^+ 中心、 F 中心和草酸杂质相关的发光中心, 峰位分别在402, 433, 475 nm处, 并提出 F 中心起主导作用. 随着草酸浓度的增大, 多孔氧化铝薄膜PL强度先增加, 0.5 mol/L达到最大, 接着开始减弱, 三种发光中心峰位不会移动, 但发光权重发生变化, F^+ 中心和 F 中心减少, 草酸杂质相关发光中心权重增加, 引起PL峰红移. 最后提出可以通过控制草酸溶液的浓度来控制多孔氧化铝薄膜中的草酸杂质. 本文的研究将对多孔氧化铝薄膜光致发光的起源和机理有更深入的认识和理解, 同时也为多孔氧化铝薄膜的制备, 如作为辐射剂量材料的制备提供一种全新的思路.

感谢中国科学院新疆生态与地理研究所顾琦月老师在多孔氧化铝薄膜厚度测试方面给予的帮助.

参考文献

- [1] Keller F, Hunter M S, Robinson D L 1953 *J. Electrochem. Soc.* **100** 411
- [2] Masuda H, Fukuda K 1995 *Science* **268** 1466
- [3] Zhou W Y, Li Y B, Liu Z Q, Tang D S, Zou X P, Wang G 2001 *Chin. Phys. B* **10** 0218
- [4] Cao H Q, Xu Y, Hong J M, Liu H B, Yin G, Li B L, Tie C Y, Xu Z 2001 *Adv. Mater.* **13** 1393
- [5] Zhang J J, Li Z Y, Zhang H M, Hou X, Sun H Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087805
- [6] Pen D J, Mbindyo J K N, Carado A J, Mallouk T E, Keating C D, Razavi B, Mayer T S 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7458
- [7] Zhu X F, Han H, Song Y, Ma H T, Qi W X, Lu C, Xu C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 228202 (in Chinese) [朱绪飞, 韩华, 宋晔, 马宏图, 戚卫星, 路超, 徐辰 2012 物理学报 **61** 228202]
- [8] Li A P, Muller F, Briner A, Nielsch K, Gosele U 1999 *Adv. Mater.* **11** 483
- [9] Nahar R K, Khanna V K 1998 *Sens. Actuaors B* **46** 35
- [10] Kukhta A V, Gorokh G G, Kolesnik E E, Mitkovets A I, Taoubi M I, Koshin Y A 2002 *Surf. Sci.* **507-510** 593
- [11] Azevedo W M, Oliveira G B, Silva Jr E F, Khoury H J, Oliveira de Jesus E F 2006 *Radiat. Prot. Dosim.* **119** 201
- [12] Zhang B, Zhang H J, Yang Q H, Lu S Z 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1333 (in Chinese) [张斌, 张浩佳, 杨秋红, 陆神洲 2010 物理学报 **59** 1333]
- [13] Ghrib M, Ouertania R, Gaidia M 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 4995
- [14] Qin F F, Zhang H M, Wang C X, Guo C, Zhang J J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 198802 (in Chinese) [秦飞飞, 张海明, 王彩霞, 郭聪, 张晶晶 2014 物理学报 **63** 198802]
- [15] Xu W L, Zheng M J, Wu S, Shen W Z 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4364
- [16] Liu J, Liu S, Zhou H H, Xie C J, Huang Z Y, Fu C P, Kuang Y F 2014 *Thin Solid Films* **552** 75
- [17] Du Y, Cai W L, Mo C M, Chen J, Zhang L D, Zhu X G 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2951
- [18] Sun X Y, Xu F Q, Li Z M, Zhang W H 2006 *J. Lumin.* **121** 588
- [19] Huang G S, Wu X L, Mei Y F, Shao X F, Siu G G 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 582
- [20] Li Z J, Huang K L 2007 *J. Lumin.* **127** 435
- [21] Khan G G, Singh A K, Mandal K 2013 *J. Lumin.* **134** 772
- [22] Fang D, Li L C, Xu W L, Wang Y L, Jiang M, Guo X Q, Liu X 2014 *Sci. Engineer. B* **179** 71
- [23] Yamamoto Y, Baba N, Tajima S 1981 *Nature* **289** 572
- [24] Li Y, Li G H, Meng G W, Zhang L D, Phillipp F 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 2691
- [25] Huang G S, Wu X L, Yang L W, Shao X F, Siu G G, Chu P K 2005 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* **81** 1345
- [26] Vrublevsky I, Chernyakova K, Ispas A, Bund A, Gaponik N, Dubavik A 2011 *J. Lumin.* **131** 938
- [27] Rauf A, Mehmood M, Ahmed M, Hasan M, Aslam M 2010 *J. Lumin.* **130** 792
- [28] Chen W, Tang H G, Shi C S, Deng J, Shi J Y, Zhou Y X, Xia S D, Wang Y X, Yin S T 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 317
- [29] Draeger B G, Summers G P 1979 *Phys. Rev. B* **19** 1172
- [30] Fu G S, Wang X Z, Lu W B, Dai W L, Li X K, Yu W 2012 *Chin. Phys. B* **21** 107802
- [31] Yang X B, Li H J, Bi Q Y, Cheng Y, Tang Q, Xu J 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 123112

Origin of nanopore alumina film photoluminescence: three kinds of defect centers*

Li Guo-Dong Wang Qian[†] Deng Bao-Xia Zhang Ya-Jing

(School of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

(Received 24 July 2014; revised manuscript received 25 August 2014)

Abstract

Nanopore alumina films (PAF) are fabricated by two-step anodic oxidation of aluminum in oxalic acid. The field emission scanning electron microscope measurement reveals the surface microstructure of PAF, and the defect formation mechanism in PAF is analyzed. The energy dispersive X ray spectroscopy and the Fourier transform infrared spectroscopy results indicate that oxalic ions are incorporated into the PAF in the synthesis process and further heating up to 500 °C does not cause oxalic ions to completely decompose. The photoluminescence (PL) spectra of PAF can be divided into three bands by Gauss fitting method. The measurement results and the defects in PAF show that the PL originate from optical transitions of two kinds of different oxygen-deficient defect centers (F and F⁺) and oxalic impurities related defect center, PL centered at 402, 433 and 475 nm, respectively. We put forward for the first time that F centers play a leading role. The PL characteristics of the PAF prepared in oxalic acids with different concentrations suggest that three kinds of the luminescent center positions do not change with the increase of the oxalic acid concentration, but their relative intensities change with the increase of the oxalic acid concentration, i.e., F and F⁺ decrease, oxalic impurities related defects increase, and these will cause the PL peak position to be red-shifted. Finally, we put forward that the oxalic impurities in PAF can be changed by controlling the concentration of oxalic acid. The present experiments and results will be beneficial to the understanding of light-emitting mechanism in PAF, meanwhile, in this paper we propose a new train of thought for PAF preparation application.

Keywords: pore alumina film, luminescent center, defect mechanism, impurities control

PACS: 78.66.-w, 78.20.-e, 81.40.Tv

DOI: [10.7498/aps.63.247802](https://doi.org/10.7498/aps.63.247802)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11065009) and the Xinjiang Graduate Research Innovation Project, China (Grant No. XJGRI2014014).

[†] Corresponding author. E-mail: wq@xju.edu.cn