

А.К.Зейниденов¹, Ж.Ж.Оспанова¹, А.Р.Тенчурина², Н.А.Савельева²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Карагандинский государственный технический университет (E-mail: niazibraev@mail.ru)

Фотолюминесценция нанопористого оксида алюминия, полученного жестким методом анодирования

Исследованы спектральные закономерности фотолюминесценции нанопористых оксидов алюминия, синтезированных при различных напряжениях в растворе щавелевой кислоты. Из полученного РЭМ изображения на верхней стороне наблюдаются поры одинакового диаметра 50 нм и с расстоянием между порами около 250 нм. Обнаружено, что для оксидов, сформированных на алюминии высокой чистоты, спектры фотолюминесценции содержат широкую полосу положения максимума и интенсивность которой в большей степени определяется величиной напряжения при анодировании. Аппроксимация спектров фотолюминесценции Гауссовыми кривыми показала наличие трех полос, обусловленных образованием F -центров в различных зарядовых состояниях. Наличие кинетических кривых с отличающимися временами жизни фотолюминесценции также, видимо, обусловлено образованием различных центров свечения при анодировании.

Ключевые слова: анодирование, нанопористый оксид алюминия, фотолюминесценция, вакансии кислорода.

Актуальность работы

В настоящее время нанопористый оксид алюминия (НОА) представляет материал, широко используемый в нанотехнологии в качестве шаблонов для получения новых функциональных наноматериалов [1–8]. Кроме того, вследствие своих уникальных оптических свойств НОА является перспективной платформой для разработки оптических наноструктур [9–13].

Самоупорядочение нанопористой структуры происходит в процессе длительного анодного окисления алюминия [9]. Матрица оксида алюминия (Al_2O_3) состоит из гексагонально-расположенных нанометровых пор, геометрические характеристики которых (диаметр пор, расстояние между порами, глубина пор) могут широко варьироваться путем изменения условия анодирования. Таким образом, можно получать материалы с разными размерами периодических расположенных нанопор. Для получения оксидных пленок наиболее часто используются электролиты на основе серной, щавелевой и ортофосфорной кислот [14].

Для получения НОА используются два способа синтеза оксидных пленок. Анодирование в мягких условиях (Mild Anodization), включающее две стадии, протекает при малых значениях напряжения ($U = 40$ В для щавелевой кислоты и $U = 25$ В для серной) и характеризуется малой скоростью роста (порядка 2 мкм/ч) [15]. Жесткие условия анодирования (Hard Anodization) требуют больших напряжений (до 180 В в щавелевой кислоте и до 80 В в серной), что увеличивает скорость роста до 50 мкм/ч и позволяет получать большие межпоровые расстояния для аналогичного электролита по сравнению с первым способом [16].

Известно, что структура НОА характеризуется фотолюминесценцией в голубой области спектра, свойства которой в значительной степени зависят от состава электролита, используемого при анодировании [17]. Несмотря на большое количество работ, посвященных фотолюминесценции оксида алюминия, ряд ее особенностей до сих пор не имеет объяснения.

В данной работе представлены результаты исследования фотолюминесцентных свойств пленок нанопористого оксида алюминия, полученных при жестком анодировании в растворе щавелевой кислоты.

Подготовка образцов и методика эксперимента

В качестве исходного материала для синтеза НОА были использованы алюминиевые пластины (степень чистоты составляет 99,99%) толщиной 0,5 мм и размерами 3,5×3,5 см. Для увеличения размера кристаллитов алюминия, снятия микронапряжений в образце и последующего достижения лучшей упорядоченности получаемых пор подложки алюминия отжигали в муфельной печи на атмосфере в течение 10 ч при $T = 500$ °С. Для удаления поверхностных дефектов алюминия проводилась электрохимическая полировка в импульсном режиме в растворе CrO_3 и H_3PO_4 . После этого их поверхность промывали в дистиллированной воде и высушивали на воздухе.

Синтез НОА проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием источника постоянного тока MPS-7081. Вспомогательным электродом служила платиновая пластина, а рабочим электродом — отполированная алюминиевая пластина. Электролит был получен на основе воды двойной фильтрации и деионизации на водоочистителе «AquaMax 360 Basic». Удельное сопротивление воды составляло 18,2 МОм/см.

Спектры фотолюминесценции образцов измерялись при комнатной температуре на спектрофлуориметре SM-2203. Измерение кинетики затухания фотолюминесценции проводилось на установке время-коррелированного счета фотонов с пикосекундным возбуждением. Микроструктура пленок изучалась на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega.

Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности и поперечного скола образцов, полученная на растровом электронном микроскопе, показана на рисунке 1. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 7 кВ, рабочем расстоянии 7 мм, в высоком вакууме. Из полученного изображения на верхней стороне (рис. 1, а) наблюдаются поры одинакового диаметра 50 нм и с расстоянием между порами около 250 нм. На нижней стороне образца (рис. 1, б) показан барьерный слой с плотной гексагональной упаковкой пор. На поперечном сколе образца (рис. 1, в) видны параллельные прямые каналы, расположенные перпендикулярно поверхности.

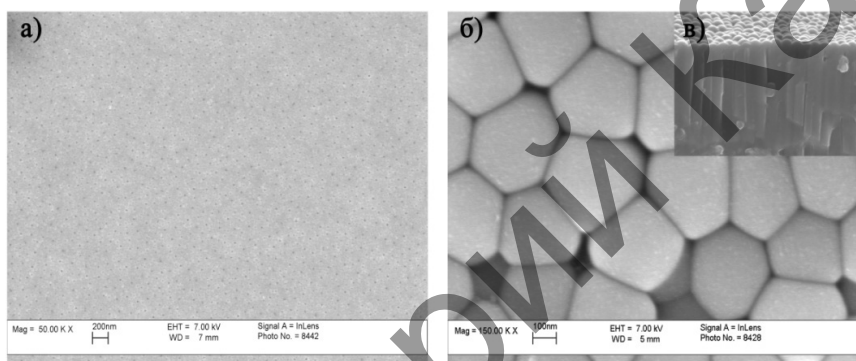


Рисунок 1. РЭМ изображения поверхности и поперечного скола нанопористого оксида алюминия, полученные в растворе щавелевой кислоты: а) верхняя сторона; б) нижняя сторона; в) поперечный скол без удаленного барьерного слоя

Для изучения влияния напряжения анодирования на фотолюминесценцию НОА была получена серия образцов одинаковой толщины (~ 50 мкм). Анодирование проводили в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжениях 90, 100, 110, 120, 130 и 140 В.

На рисунке 2 приведены спектры фотолюминесценции НОА, полученные при возбуждении на $\lambda = 305$ нм. Из рисунка видно, что спектры фотолюминесценции содержат широкую полосу в области 350–650 нм, что свидетельствует о наличии нескольких центров свечения.

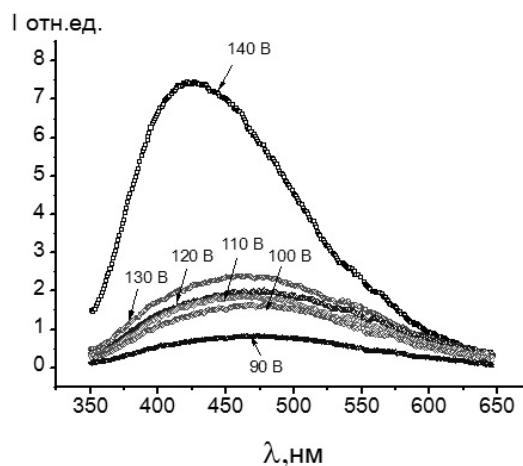


Рисунок 2. Спектры фотолюминесценции нанопористого оксида алюминия при разных напряжениях анодирования

Характеристики спектров фотолюминесценции приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики спектров фотолюминесценции нанопористого оксида алюминия

Напряжение анодирования U, В	Интегральная интенсивность полосы	$\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}}$, нм	Полуширина полосы, нм
140	1957,8	415,4	153,3
130	1275,5	448,4	249,6
120	1186,3	462,7	265,8
110	866,5	468,4	231,3
100	836,5	476,2	238,3
90	416,2	476	236,3

Полученные данные показывают, что при увеличении напряжения анодирования в интервале 90–140 В наблюдаются рост интенсивности фотолюминесценции и батохромный сдвиг максимума. Данные таблицы совпадают с данными работ [1, 16], согласно которым при изготовлении НОА в щавелевой кислоте увеличение напряжения анодирования приводит к уменьшению карбоксилатных примесей, которые рассеивают возбуждающее излучение и люминесценцию от кислородных вакансий.

На рисунке 3 приведены аппроксимации полученных спектров кривыми Гаусса. Аппроксимация показала наличие трех различных полос. Согласно работе [18] такое поведение спектра фотолюминесценции НОА обусловлено образованием дополнительных центров свечения, связанных с F-центрами в различных зарядовых состояниях: F — вакансия кислорода с двумя электронами; F⁺ — вакансия кислорода с одним электроном и F²⁺ — вакансия кислорода без электрона.

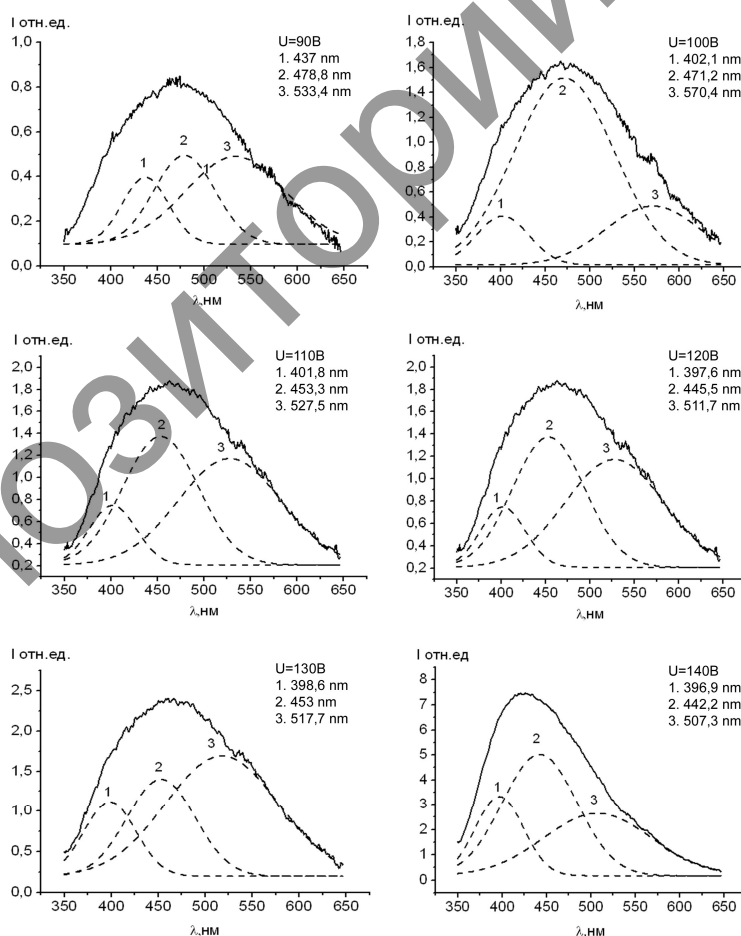
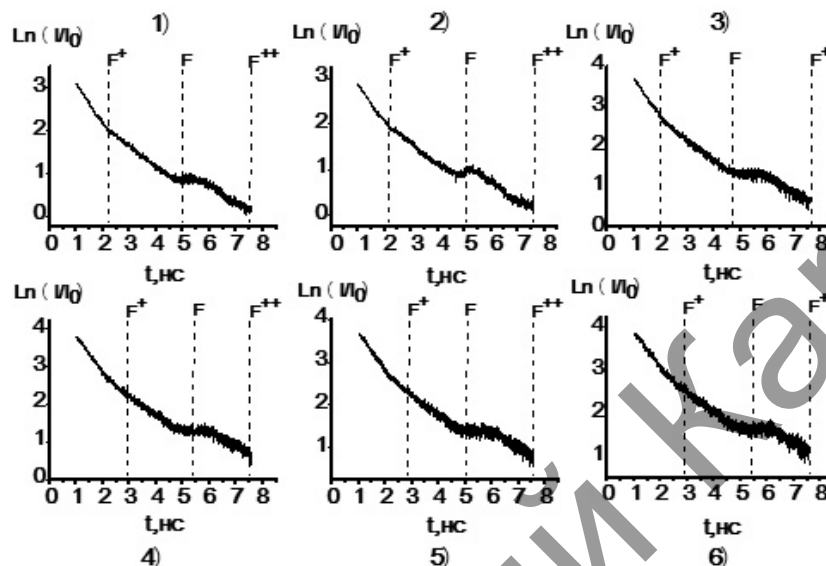


Рисунок 3. Спектры фотолюминесценции нанопористого оксида алюминия (сплошные линии) при разных напряжениях анодирования и их аппроксимация Гауссовыми кривыми (прерывистые линии). Погрешность аппроксимации составляет 2–6 %

На рисунке 4 приведены кривые затухания интенсивности фотолюминесценции НОА. Логарифмические кривые носят нелинейный характер на всей временной области. В то же время полученные кривые с некоторым приближением можно описать тремя прямолинейными отрезками. Время жизни, полученное на разных участках, приведено в таблице 2. Наличие кинетических кривых с отличающимися временами жизни фотолюминесценции также, видимо, обусловлено образованием различных центров свечения при анодировании.



1 — 140 В; 2 — 130 В; 3 — 120 В; 4 — 110 В; 5 — 100 В; 6 — 90 В

Рисунок 4. Кинетики затухания флуоресценции нанопористого оксида алюминия

Таблица 2

Параметры кинетики затухания фотолюминесценции нанопористого оксида алюминия $\lambda_{\text{воз}} = 488 \text{ нм}$

Напряжение анодирования U, В	Время жизни возбужденного состояния, $\tau_{\text{фл. нс.}}$		
	$\tau_1 \text{ нс.}$	$\tau_2 \text{ нс.}$	$\tau_3 \text{ нс.}$
140	0,47	0,90	1,25
130	0,50	1,0	1,20
120	0,45	0,90	1,12
110	0,45	0,90	1,14
100	0,50	0,99	1,22
90	0,55	1,11	1,24

Ранее некоторыми авторами [8] была изучена фотолюминесценция НОА, полученная в различных электролитах. Было показано, что интенсивность фотолюминесценции пленок оксида алюминия, полученных в щавелевой кислоте, значительно выше, чем у образцов, анодированных в серной или фосфорной кислотах. Происхождение полос испускания НОА, полученных в щавелевой кислоте, объясняется двумя моделями. Полоса испускания связана с возникновением ионизованных кислородных вакансий (F^+ и F^{++} -центрами) в результате повышенного потребления OH^- в процессе анодирования и от примесей, встроенных в матрицу НОА [14, 19, 20].

Заключение

Таким образом, результаты изучения фотолюминесценции нанопористого оксида алюминия, анодированного в щавелевой кислоте при разных напряжениях, демонстрируют рост интенсивности свечения вследствие уменьшения карбоксилатных примесей. Обработка спектров с использованием аппроксимации кривыми Гаусса дает три полосы свечения F -центров. Кривые кинетики затухания

фотолюминесценции носят нелинейный характер на всей временной области. В логарифмических координатах их можно описать комбинацией из трех прямолинейных отрезков с различными временами жизни, что указывает на образование дополнительных центров свечения при анодировании.

Список литературы

- 1 Wang Z., Brust M. Fabrication of nanostructure via self-assembly of nanowires within the AAO template // *Nanoscale Res Lett.* — 2007. — Vol. 2. — P. 34–39.
- 2 Santos A., Vojtkuvka L., Pallares J., Ferre-Borrull J., Marsal L. Cobalt and nickel nanopillars on aluminium substrates by direct current electrodeposition process // *Nanoscale Res Lett.* — 2009. — Vol. 4. — P. 1021–1028.
- 3 Liu S., Huang K. Straightforward fabrication of highly ordered TiO₂ nanowire arrays in AAM on aluminium substrate // *Sol Energ Mater Sol Cell.* — 2005. — Vol. 85. — P. 125–131.
- 4 Kim J., Park Y., Lee D., Lee H., Park J., Kim J., Cho K. Poly (3-hexylthiophene) nanorods with aligned chain orientation for organic photovoltaics // *Adv. Funct. Mater.* — 2010. Vol. 20. — P. 540–545.
- 5 Santos A., Formentín P., Pallarès J., Ferré-Borrull J., Marsal L.F. Fabrication and characterization of high-density arrays of p3HT nanopillars on ITO/glass substrates // *Sol Energ Mater Sol Cell.* — 2010. — Vol. 94. — P. 1247–1253.
- 6 Palacios R., Formentín P., Martínez-Ferrero E., Pallarès J., Marsal L. β -Phase morphology in ordered poly(9,9-dioctylfluorene) nanopillars by template wetting method // *Nanoscale Res Lett.* — 2011. — Vol. 6. — P. 35–39.
- 7 Palacios R., Formentín P., Martínez-Ferrero E., Ferré-Borrull J., Pallarès J., Marsal L. F8BT nanopillars from porous anodic alumina // *Phys Status Solidi A.* — 2011. — Vol. 208. — P. 1422–1425.
- 8 Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. акад. Ю.Д.Третьякова. — М.: Физматлит, 2010. — 452 с.
- 9 Trivinho-Strixino F., Guerreiro H., Gomes C., Pereira E., Guimaraes F. Active waveguide effects from porous anodic alumina: An optical sensor proposition // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — 97:2197011902–1–2197011902–3.
- 10 Lee J.C., An J.Y., Kim B.W. Application of anodized aluminium oxide as a biochip substrate for a Fabry-Perot interferometer. // *J.Chem Technol Biotechnol.* — 2007. — Vol. 82. — P. 1045–1052.
- 11 Liu X., Xu F., Li Z., Zhang W. Photoluminescence of poly(thiophene) nanowires confined in porous anodic alumina membrane // *Polymer.* — 2008. — Vol. 49. — P. 2197–2201.
- 12 Ye S., Hou Y., Zhu R., Gu S., Wang J., Zhang Z. Synthesis and photoluminescence enhancement of silver nanoparticles decorated porous anodic alumina // *J. Mater. Sci. Tech.* — 2011. — Vol. 27. — P. 165–169.
- 13 Zhang L.C., Ruan Y.F., Wang D.L., Qiu C.X. Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires arrays // *Cryst. Res. Tech.* — 2011. — Vol. 46. — P. 405–408.
- 14 Du Y., Cai W.L., Mo C.M., Chen J., Zhang L.D., Zhu X.G. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays // *Appl. Phys. Lett.* — 1999. — Vol. 74. — P. 2951–2953.
- 15 Nielsch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R.B., Gösele U. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule. // *Nano Lett.* — 2002. — Vol. 2. — P. 677–680.
- 16 Lee W., Ji.R., Gösele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization // *Nat. Mater.* — 2006. — Vol. 5. — P. 741–747.
- 17 Tajima S., Baba N., Shimizu K., Mizuki I. Effect of heat treatment of anodic oxide films on aluminium on their photoluminescent properties // *Electrocomponent Science and Technology.* — 1976. — Vol. 3. — P. 91–95.
- 18 Комаров Ф.Ф., Мудрый А.В., Власукова Л.А. и др. Интенсивная голубая люминесценция анодного оксида алюминия // *Оптика и спектроскопия.* — 2008. — Т. 104. — № 2. — С. 272–275.
- 19 Yamamoto Y., Baba N., Tajima S. Coloured materials and photoluminescence centres in anodic film on aluminium // *Nature.* — 1981. — Vol. 289. — P. 572–574.
- 20 Huang G.S., Wu X.L., Mei Y.F., Shao X.F., Siu G.G. Strong blue emission from anodic alumina membranes with ordered nanopore array // *J Appl Phys.* — 2003. — Vol. 93. — P. 582–585.

А.К.Зейниденов, Ж.Ж.Оспанова, А.Р.Тенчурина, Н.А.Савельева

Қатты әдіспен алынған нанокеуекті алюминий оксидінің фотолюминесценциясы

Әр түрлі кернеуде кымыздық қышқылында алынған нанокеуекті алюминий оксидінің фотолюминесценциясының спектрлік заңдылықтары зерттелді. РЭМ-тан алынған суреттің жоғарғы жағынан бірдей диаметрлі 50 нм болатын және олардың арақашықтығы 250 нм кеуек көрінді. Аса таза алюминийдің бетінде пайда болатын оксидтің фотолюминесценция спектрлері кең жолақты болып келеді, максимумы мен қарқындылығы көп жағдайда кернеу берумен анықталады. Фотолюминесценция спектрлерін Гаусс қисықтарымен аппроксимирленгенде қосымша сәуле шығару центрлері әр күйлі зарядтағы F-центрлермен шартталған үш түрлі жолақты көрсетті. Фотолюминесценцияның өмір сүру уақыты өзгерісінің кинетикалық қисықтарының көрінуі анодтау кезіндегі әр түрлі жарқырауық центрлердің пайда болуымен түсіндіріледі.

A.K.Zejnidenov, Zh.Zh.Ospanova, A.R.Tenchurina, N.A.Savel'yeva

Photoluminescence of nanoporous oxide aluminium obtained by hard anodizing

The spectral patterns of the photoluminescence of nanoporous aluminum oxide synthesized at different voltages in a solution of oxalic acid. From the obtained SEM image observed on the upper side of the same pore diameter of 50 nm and the distance between the pores of about 250 nm. It was found that the oxide formed on high-purity aluminum, photoluminescence spectra contain a broad band peak position and intensity of which is largely determined by the voltage. Processing of the photoluminescence spectra fitted by Gaussian curves showed three different bands due to the formation of additional emission centers associated with the F-centers in different charge states. The presence of the kinetic curves with different lifetimes of photoluminescence also, apparently, due to the formation of different luminescence centers by anodization.

References

- 1 Wang Z., Brust M. *Fabrication of nanostructure via self-assembly of nanowires within the AAO template* // *Nanoscale Res Lett*, 2007, vol. 2, p. 34–39.
- 2 Santos A., Vojkuvka L., Pallares J., Ferre-Borrull J., Marsal L. *Cobalt and nickel nanopillars on aluminium substrates by direct current electrodeposition process* // *Nanoscale Res Lett*, 2009, vol. 4, p. 1021–1028.
- 3 Liu S., Huang K. *Straightforward fabrication of highly ordered TiO₂ nanowire arrays in AAM on aluminium substrate* // *Sol Energ Mater Sol Cell*, 2005, vol. 85, p. 125–131.
- 4 Kim J., Park Y., Lee D., Lee H., Park J., Kim J., Cho K. *Poly (3-hexylthiophene) nanorods with aligned chain orientation for organic photovoltaics* // *Adv. Funct. Mater.*, 2010, vol. 20, p. 540–545.
- 5 Santos A., Formentín P., Pallarès J., Ferré-Borrull J., Marsal L.F. *Fabrication and characterization of high-density arrays of P3HT nanopillars on ITO/glass substrates* // *Sol Energ Mater Sol Cell*, 2010, vol. 94, p. 1247–1253.
- 6 Palacios R., Formentín P., Martínez-Ferrero E., Pallarès J., Marsal L. *β -Phase morphology in ordered poly (9,9-dioctylfluorene) nanopillars by template wetting method* // *Nanoscale Res Lett*, 2011, vol. 6, p. 35–39.
- 7 Palacios R., Formentín P., Martínez-Ferrero E., Ferré-Borrull J., Pallarès J., Marsal L. *F8BT nanopillars from porous anodic alumina* // *Phys Status Solidi A*, 2011, vol. 208, p. 1422–1425.
- 8 Eleseev A.A., Lukashin A.V. *Functional Nanomaterials*. Ed. Academician Y.B.Tret'ykov, Moscow: Fizmatlit, 2010, 452 p.
- 9 Trivinho-Strixino F., Guerreiro H., Gomes C., Pereira E., Guimaraes F. *Active waveguide effects from porous anodic alumina: An optical sensor proposition* // *Appl. Phys. Lett*, 2010, 97:2197011902–1–2197011902-3.
- 10 Lee J.C., An J.Y., Kim B.W. *Application of anodized aluminium oxide as a biochip substrate for a Fabry-Perot interferometer* // *J. Chem Technol Biotechnol*, 2007, vol. 82, p. 1045–1052.
- 11 Liu X., Xu F., Li Z., Zhang W. *Photoluminescence of poly (thiophene) nanowires confined in porous anodic alumina membrane* // *Polymer*, 2008, vol. 49, p. 2197–2201.
- 12 Ye S., Hou Y., Zhu R., Gu S., Wang J., Zhang Z. *Synthesis and photoluminescence enhancement of silver nanoparticles decorated porous anodic alumina* // *J. Mater Sci. Tech.*, 2011, vol. 27, p. 165–169.
- 13 Zhang L.C., Ruan Y.F., Wang D.L., Qiu C.X. *Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires arrays* // *Cryst. Res. Tech.*, 2011, vol. 46, p. 405–408.
- 14 Du Y., Cai W.L., Mo C.M., Chen J., Zhang L.D., Zhu X.G. *Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays* // *Appl. Phys. Lett*, 1999, vol. 74, p. 2951–2953.
- 15 Nielsch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R.B., Gösele U. *Self-ordering regimes of porous alumina: The 10 % porosity rule* // *Nano Lett*, 2002, vol. 2, p. 677–680.
- 16 Lee W., Ji R., Gösele U., Nielsch K. *Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization*. // *Nat. Mater*, 2006, vol. 5, p. 741–747.
- 17 Tajima S., Baba N., Shimizu K., Mizuki I. *Effect of heat treatment of anodic oxide films on aluminium on their photoluminescent properties* // *Electrocomponent Science and Technology*, 1976, vol. 3, p. 91–95.
- 18 Komarov F.F., Mudryi A.V., Vlasukova L.A. *The intense blue luminescence of anodic aluminum oxide* // *Optics and Spectroscopy*, 2008, vol. 104, No. 2, p. 272–275.
- 19 Yamamoto Y., Baba N., Tajima S. *Coloured materials and photoluminescence centres in anodic film on aluminium* // *Nature*, 1981, vol. 289, p. 572–574.
- 20 Huang G.S., Wu X.L., Mei Y.F., Shao X.F., Siu G.G. *Strong blue emission from anodic alumina membranes with ordered nanopore array* // *J. Appl Phys.*, 2003, vol. 93, p. 582–585.