

类蝴蝶翅膀纳米结构氧化锌的背向散射特性

王马华^{1,2} 朱汉清¹ 朱光平²

(¹淮阴工学院电子与电气工程学院, 江苏 淮安 223002)
(²东南大学先进光子学中心, 江苏 南京 210096)

摘要 基于气相传输法制备一种具有三层次结构的纳米网络状表面结构氧化锌样品。利用 X 射线衍射谱、电子能量散射谱和扫描电镜等对样品进行表征, 结果表明样品具有类蓝蝴蝶翅膀的微观结构。实验研究样品的背向散射特性, 观察到散射光强分布角偏性及该角偏性与光强的波长选择性; 应用时域有限差分法和严格耦合波法, 对样品背向散射特性进行仿真, 结果表明样品类蝴蝶翅膀的光子晶体结构, 是其特殊背向散射特性的原因。

关键词 光子晶体; 背向散射; 时域有限差分; 严格耦合波法

中图分类号 TN011; TN929.11 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0516002

Backward Scattering Characteristics of ZnO With Microstructure Similar to Morpho Butterfly Wing

Wang Mahua^{1,2} Zhu Hanqing¹ Zhu Guangping²

(¹Faculty of Electronic and Electrical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an, Jiangsu 223002, China)
(²Advanced Photonics Center, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China)

Abstract A bionic network nanostructure of zinc oxide (ZnO) similar to Morpho butterfly wing, was fabricated by a vapor transport method. Its morphology was characterized by X-ray diffraction, scanning electronic microscope and its backward scattering characteristics was investigated. The backward scattering patterns of the sample, giving the exhibition of wavelength-selected and angle-dependent characteristics, similar to the optical effect of morpho butterfly wing, were observed. The mechanism of this optical function was discussed based on finite difference time-domain and rigorous coupled-wave analysis method. The result showed that the sample's periodic surface results in the optical effect.

Key words photonic crystals; backward scattering; finite difference time-domain (FDTD) method; rigorous coupled-wave analysis (RCWA)

OCIS codes 160.5298; 050.5298; 350.4238

1 引 言

自 E. Yablonovitch 和 S. John 提出光子晶体概念以来, 对光子晶体的特性及其应用的研究在众多领域引起了人们的高度重视^[1~4], 自然界中存在的各种天然光子晶体, 更以其独特的魅力而获得关注。特别地, 产于南美亚马逊河流域的 Morpho 蝴蝶, 其翅面微观结构决定的背向散射结构色, 引致人们对

其机理与可能的应用进行深入而广泛的研究。Banerjee 等^[5]采用高精度非标准时域有限差分 (FDTD) 法研究了 Morpho 蝴蝶翅膀的光学特性, 指出其反射光的特性依赖于入射光波长、角度等。类似的表面结构, 将在电磁隐身方面有着重要的应用潜能。而 Vukusic 和 Potyrailo 等^[6]则指出 Morpho 蝴蝶翅膀闪烁蓝光机理与环境特性密切相关, 具有精

收稿日期: 2010-08-23; **收到修改稿日期**: 2011-01-03

基金项目: 国家自然科学基金(60977038)安徽省自然科学基金(11040606M10), 安徽省教育厅自然科学基金重点项目(KJ0140A306)和淮阴工学院重点项目基金(HGA0013)资助课题。

作者简介: 王马华(1966—), 男, 博士, 副教授, 主要从事光电子学、光通信与光传感等方面的研究。

E-mail: wmh0304@sina.com

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网(<http://www.opticsjournal.net>)

巧的气敏特性。这意味着类似结构材料具备替代复杂的传感器阵列,进行相应精巧灵敏测量之潜能。因此,仿蝴蝶翅膀及类似微观结构制备工艺的突破,将在相应理论与应用研究上开启新的方向。

作为纤锌矿结构材料典型代表, ZnO 以其合适的禁带宽度(常温下 3.37 eV)和较高激子束缚能(60 meV),展现了诸多重要的特性。目前,人们应用不同方法,制备了棒状、管状、带状、梳状和碟状等微纳结构样品,并对其发光特性和生化方面的传感特性进行了研究,显示了巨大的应用潜力。在诸多纳米结构制备方法中,气相传输法具有简单易行,在样品形貌、纯度和掺杂过程等方面,易于控制利用其自组织生长过程以获得相应的目标样品之特点^[7~12]。

本文应用气相传输法,通过蒸发皿产冷却池温度差、传输气压和冷却时间等参数的控制,制备出具有网络状表面 ZnO 微结构晶体;利用 X 射线衍射(XRD)谱和扫描电镜(SEM)等手段对其进行物相和形貌分析;利用不同波长光源激励样品表面,观察到具有波长选择性和角偏特性的背向散射特性;最后,基于 Rsoft 仿真软件中 diffractMOD,应用时域有限差分法(FDTD)和严格耦合波分析法(RCWA)法,通过仿真对上述特性的机理进行相应研究。

2 实 验

本文研究的样品由气相传输法制备而得:将盛有高纯度锌粉末氧化铝蒸发皿置于 750 °C 蒸发区;以(100)界面硅片作为衬底,将之置于反应炉中水平石英管的另一端,该区域温度控制在 450 °C;加热时间控制在 30 min;此后,取出衬底硅片,清晰可见离散可分离微小颗粒物;将之置于超净空间中自由冷却,即可获得目标样品。取出样品颗粒后,首先,用

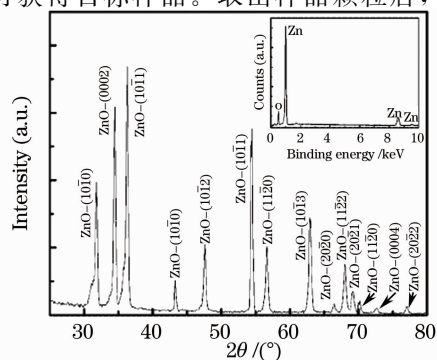


图 1 氧化锌样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern with an inserted EDX spectrum of the ZnO samples

Simens D5005 型 X 射线衍射仪 (Cu $K\alpha_1$, 40 kV)、JEOL JSM5910LV 型 SEM 和 JEM2010 型高分辨率传输电镜(HT-TEM)进行样品物相与形貌分析。结果分别如图 1~3 所示。

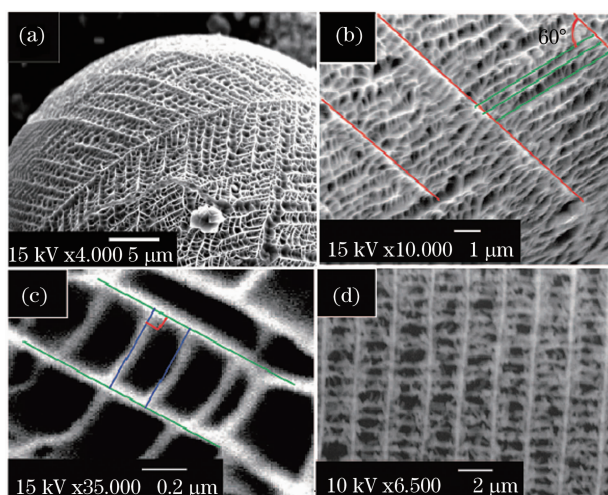


图 2 氧化锌样品的 SEM 图。(a)全貌图,(b)表面结构图,(c)表面结构局部放大图,(d)Morpho 翅膀微结构 SEM 图

Fig. 2 SEM images of ZnO sample. (a) full view, (b) medium magnification of the sample's surface structure, (c) high magnification of the sample's surface structure, (d) microstructure of a Morpho butterfly wing

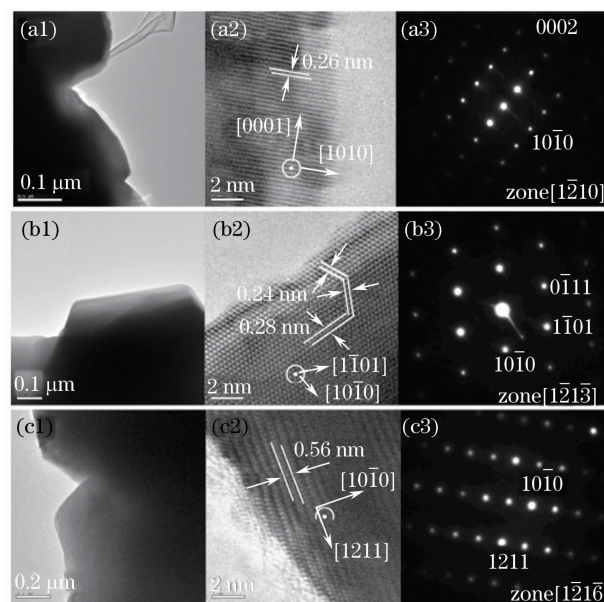


图 3 氧化锌样品表面结构 TEM 图(a1),(a2), (b1),(b2),(c1),(c2)和相应的 SAED 谱(a3)~(c3)

Fig. 3 TEM images (a1),(a2),(b1),(b2),(c1),(c2) of ZnO samples and the corresponding SAED patterns (a3)~(c3)

然后,用图4所示结构的测量装置,以中心波长473 nm 半导体激光器和中心波长543 nm 的 He-Ne 激光器输出光束,分别照射于样品表面;通过相应的控制装置,调整入射光束方向,使之沿样品表面法线方向入射;调整观察屏和光强记录仪角度,记录0~90°范围内背向散射光强的角分布。结果分别如图5,6所示。值得注意的是,反射光强角分布具有中心对称性,即在一侧观测到光强极值后,旋转光强记录仪到对称位置,可获得相似的光强分布。

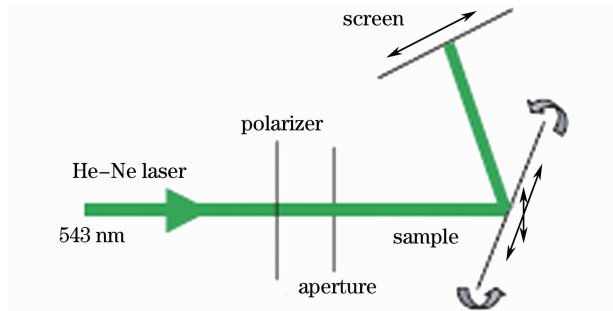


图4 样品表面背向散射特性测量装置示意图
Fig. 4 Schematic diagram of set up for optical backward scattering

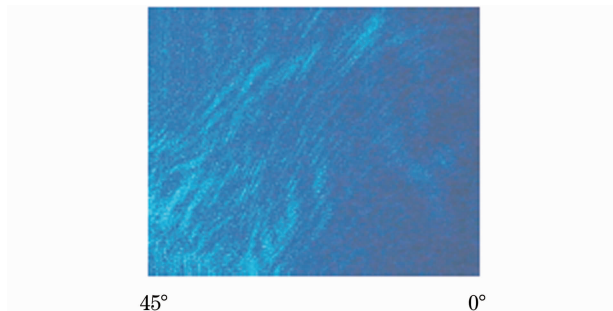


图5 波长473 nm光源作用下样品表面背向散射光分布
Fig. 5 Backward scattering pattern of the sample using a blue laser at 473 nm as light source

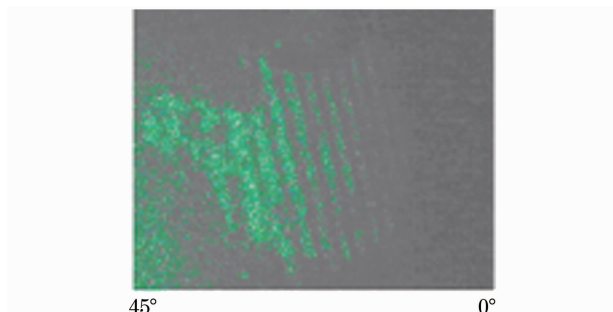


图6 波长543 nm光源作用下样品表面背向散射光强分布
Fig. 6 backward scattering pattern of the sample using a green laser at 543 nm as light source

3 结果与分析

3.1 物相与微观形貌分析

根据图1所标样品的XRD谱,位于31.8°, 34.23°和36.5°的衍射峰分别对应于晶格常数 $a = 3.250 \times 10^{-10}$ 和 $c = 5.207 \times 10^{-10}$ 的六角晶系氧化锌晶体的(10 $\bar{1}$ 0)、(0002)和(10 $\bar{1}$ 1)面;而43.4°, 54.5°和70.4°的衍射峰则与锌体材料的(10 $\bar{1}$ 0)、(0002)和(11 $\bar{2}$ 0)面对应。另由图1中能量色散X射线(EDX)谱,锌氧含量比近于1:1情形,考虑到进行XRD测量和EDX测量时分别采用的是15 kV和40 kV的加速电压,EDX反映样品的表面结构,而XRD在反映样品表面结构同时,还包含样品内部的物相信息。综合上述情况,可以推断样品系由氧化锌表面结构包裹着锌微粒。

图2是样品表面的SEM图谱。由图2(a),样品外观呈球状结构,直径约10 μm ;由图2(b)和(c),样品表面呈三个层次结构按一定规律混合组成的网络状结构:第一层次结构由图2(b)中红线标记,是网状结构的主干,以微米数量级间距相互平行地周期性排列;第二层次结构由图2(b)中的粗绿线标示,由第一层次结构中以60°左右夹角斜向平行生长出,以200 nm左右间距呈周期性平行排列;如图2(c)中细虚绿线所示,第三层次结构从第二层次结构相互平行等距生长出,空间周期亦为200 nm左右,第二层次结构近乎垂直。通过与图2(d)所示Morpho蝴蝶翅膀表面微结构的SEM图相比较,样品表面具有类蝴蝶翅膀的微观结构。

综合图3所示样品表面TEM图和SAED谱,样品表面由首先由沿与(0001)方向垂直方向平铺展开第一层次结构和分别沿(10 $\bar{1}$ 0)(1 $\bar{1}$ 01)(1 $\bar{2}$ 11)方向生长并相连接第二、三层次结构,形成的类Morpho翅膀表面结构的二维网络微纳结构。

3.2 背向散射特性分析

从图5,6可以观察到,背向散射光强具有一定角分布,峰值约在30°。相对于473 nm蓝光情形,图6所示543 nm绿光作用下的背向散射光强的角分布更为明显,绿光比蓝光具有显著的光强角分布。结合白光照明光学显微镜反射模式下观察到样品表面呈强绿弱蓝混合色。综合上述现象,样品表面结构对光的背向散射既有角度分布特性,又具有波长选择性。这种现象亦可称为材料的结构颜色,即表面微结构决定材料呈现的颜色。这与Morpho蝴蝶

表面结构颜色及其闪烁情形相似,即从不同角度可观察到不同的表面色。这样,当样品被置于不同环境中时,环境折射率变化应当对样品表面结构颜色产生相应影响,具有特定环境气体监测或警示作用。这将是利用该样品进一步研究方向。

为进一步分析上述现象形成机理,应用与文献[13,14]所述的相似方法,以图3所示结构和相应测量数据构成计算单元模型。根据入射光束的束腰半径,第二层次结构的周期数取30,第三层次结构周期数取15;材料折射率取可见光波段氧化锌材料值。因为只考虑背向散射情形,材料的吸收特性忽略不计;计及光子晶体的局域作用,背景折射率取1。应用Roft软件中RsoftCAD模块建立材料表面结构模型,基于FDTD和RCWA应用DiffractionMOD模块进行材料背向散射特性的仿真处理,计算样品表面结构反射率的波长选择性和反射光强的角分布情况。具体计算结果如图7,8所示。

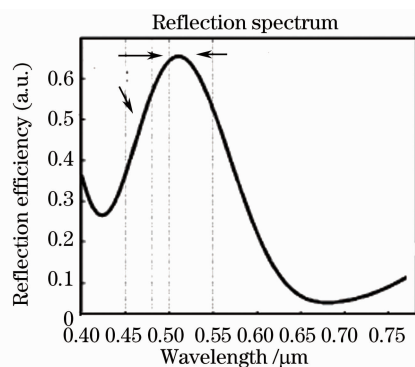


图7 样品表面光反射谱仿真计算结果
Fig. 7 Simulation result of reflection spectrum for the ZnO sample surface

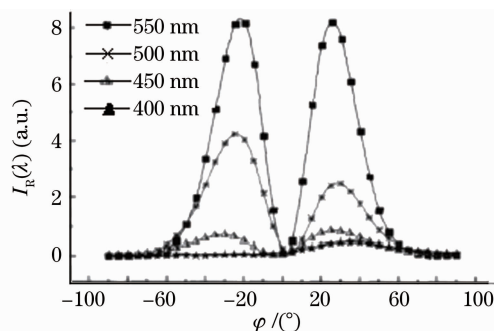


图8 样品表面光反射角分布仿真计算结果
Fig. 8 Simulation results of optical backward scattering angle dependence of sample surface

由图7,样品表面对蓝光与绿光具有较高的反射率,而对其他波段光的反射则较差。对于观察者而言,以自然光或宽带光源照射样品,就只能观察到特定颜色。从理论上讲,产生该现象的原因是周期

性微结构构成光子晶体,形成相应的光子禁带,对光的传输、反射产生波长选择性。由图8可知,垂直入射光在样品表面反射时,反射光强分布与反射率还具有角度依赖特性,且这种依赖性也具有波长选择性。对于本文样品结构,对于长波长入射光,其光强的角分布特性与反射率更为明显。结合图8,5和6,在垂直照射情形下,在 $30^\circ \sim 40^\circ$ 背向射角范围内反射光较强,反射角趋小时,背向散射光强明显趋弱;背向散射光角分布的半宽度随波长减小而增长,但反射率走低,且背向散射光强的角分布相对变得不明显。

从图8所示仿真结果还可以看出,550 nm光背向散射仿真结果具有对称性良好的角分布,500 nm波段对称性尚好,在短波段的角分布对称性有明显恶化。估计与仿真参数选择中对结构模型简化有关。具体原因尚待进一步分析。

4 结 论

通过气相传输法制备了一种表面具有网状结构氧化锌纳米颗粒,应用XRD、SEM和TEM等手段对其微结构进行表征、分析后发现,该样品具有类Morpho蝴蝶翅膀表面微结构的纳米结构;在分别应用473 nm和543 nm波长激光垂直照射该样品表面时,观察到背向散射光强的角分布,以及该角分布和背向散射光强的波长选择性;根据样品微结构,利用Rsoft软件进行建模与仿真计算,研究反射光特性的形成机理;结果表明,样品表面类Morpho翅膀的周期性微结构构成的不完全禁带光子晶体,是相关现象产生的原因。

参 考 文 献

- 1 E. Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(20): 2059~2062
- 2 John S.. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(23): 2486~2489
- 3 Fu Haiwei, Zhao Hui, Qiao Xueguang *et al.*. [Study on temperature response of photonic crystal microcavity[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(1): 237~240
傅海威, 赵 辉, 乔学光 等. 光子晶体微腔温度响应特性研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(1): 237~240
- 4 Guo Hao, Wu Ping, Yu Tiangao *et al.*. Design of large separating angle ultracompact multiway beam splitter based on photonic crystal ring resonators[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1501~1505
郭 浩, 吴 平, 于天高等. 光子晶体环形谐振腔大角度超微多路光分束器的设计[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1501~1505
- 5 Banerjee S., Cole J. B., Yatagai T.. Colour characterization of a Morpho butterfly wing-scale using a high accuracy nonstandard

- finite difference time-domain method[J]. *Micron*, 2007, **38**(2): 97~103
- 6 P. Vukusic, J. R. Sambles. Photonic structure in biology[J]. *Nature*, 2003, **424**(6950): 852~855
- 7 R. A. Potyrailo, H. Ghiradella, A. Vertiatchikh *et al.*. Morpho butterfly wing scales demonstrate highly selective vapour response[J]. *Nature Photonics*, 2007, **1**(2): 123~128
- 8 C. X. Xu, G. P. Zhu, J. Zhu *et al.*. Zinc oxide hexagram whiskers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **89**(9): 093103-1~3
- 9 J. Dai, C. X. Xu, K. Zheng *et al.*. Whispering gallery-mode lasing in ZnO microrods at room temperature[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(11): 2411101~2411103
- 10 J. Dai, C. X. Xu, P. Wu *et al.*. Exciton and electron-hole plasma lasing in ZnO dodecagonal whispering-gallery-mode microcavities at room temperature[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(7): 0111011~0111013
- 11 Wang Mahua, Zhu Guangping, Xu Chunxiang. Investigation on fabrication and photoluminescence property of an individual ZnO hexagonal microneedle [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2010, **31**(1): 105~108
- 王马华, 朱光平, 徐春祥. 单根六方截面氧化锌纳米针制备与发光特性[J]. *发光学报*, 2010, **31**(1): 105~108
- 12 Wang Mahua, Zhu Guangping, Xu Chunxiang. Photoluminescent properties in manganese-doped zinc oxide tetrapods [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(1): 25~28
- 王马华, 朱光平, 徐春祥. 锰掺杂纳米氧化锌的发光特性[J]. *光子学报*, 2010, **39**(1): 25~28
- 13 He Xiaoxiang, Li Hao. Angle-dependent EM scattering analysis of special photonic crystal and its application [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(1): 256~261
- 何小祥, 李浩. 特殊光子晶体电磁散射角偏特性及其应用[J]. *光学学报*, 2009, **29**(1): 256~261
- 14 Plattner L.. Optical properties of the scales of Morpho rhetenor butterflies: theoretical and experimental investigation of the back-scattering of light in the visible spectrum [J]. *J. R. Soc. Interface*, 2004, **1**(1): 49~59

2011年“纪念《光学学报》创刊30周年特刊” 征 稿 启 事

创刊于1981年的《光学学报》是中国光学学会主办的第一本期刊。30年来,在历任主编王大珩院士、王之江院士、王润文研究员、徐至展院士和现任主编曹健林研究员的领导下,《光学学报》取得了一系列的成绩。2010年影响因子达到2.0,在国内物理类科技期刊中排名第一,连续7年荣获“百种中国杰出学术期刊”,被世界重要检索系统EI,CA, AJ和INSPEC等收录。《光学学报》始终致力于为我国光学科技人员与国内外同行进行学术交流、开展学术讨论以跟踪学科前沿和发展我国光学事业服务。《光学学报》刊登的论文集中反映了中国光学科技的新概念、新成果和新进展,其内容主要包括光纤光学与光通信、激光光学、信息光学、光学测量、光谱学、薄膜光学、量子光学、非线性光学、光学器件和材料等。为了纪念《光学学报》创刊30周年,编辑部计划在2011年9月正刊上出版“纪念《光学学报》创刊30周年特刊”,现特向国内外广大专家征集研究快报、研究论文和综述,以期集中反映我国近年来在光学及其相关领域取得的重大成就。

征稿范围:

光学及其相关领域。

稿件类型:

- 1、简要报道课题组最新研究成果的研究快报;
- 2、具有较高的创新性的原创研究论文;
- 3、国内外知名专家亲自撰写的综述文章。

特刊稿件截稿日期:2011年7月10日

投稿方式以及格式:可通过中国光学期刊网网上投稿系统直接上传稿件(请在留言中标明“纪念《光学学报》创刊30周年特刊”投稿),详情请参见<http://www.opticsjournal.net>。本特刊投稿文体为中文,电子版请使用MS-word格式。有任何问题请咨询马沂编辑,E-mail: mayi@siom.ac.cn,电话:021-69918427-802。