

# 有序 ZnO 纳米阵列的制备及其光学特性

张 锐 朱亚彬 毕 玉 廖陆峰

(北京交通大学理学院, 北京 100044)

**摘要** 纳米球刻蚀技术和磁控溅射方法在普通玻璃衬底上制备有序氧化锌(ZnO)纳米阵列。利用扫描电子显微镜对样品表面形貌进行了观测,并对样品进行荧光(PL)光谱测试。结果表明,相比于普通 ZnO 薄膜,ZnO 纳米阵列的有序结构可以提高在紫外区域的发光性能,减少蓝绿光的发射缺陷。研究了不同 ZnO 纳米阵列粒径大小和不同 ZnO 纳米阵列的厚度对其光学性质的影响。溅射时间 30 min 的有序 ZnO 纳米阵列样品的质量和结晶状态较好,随着聚苯乙烯(PS)纳米球粒径的减小,样品吸收峰和荧光光谱均发生“蓝移”。

**关键词** 材料; ZnO 纳米阵列; 荧光; 吸收; 磁控溅射; 漂移法

**中图分类号** O482.31 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.0630003

## Fabrication and Its Optical Properties of Ordered ZnO Nanoparticle Arrays

Zhang Rui Zhu Yabin Bi Yu Liao Lufeng

(School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

**Abstract** Using nanosphere lithography and magnetron sputtering technique, ordered ZnO nanoparticle arrays are fabricated on normal glass substrates. The surface morphology under scanning electron microscope (SEM) is observed. The fluorescence (PL) spectra of samples is tested. The result shows that comparing with the ordinary ZnO thin film, the structure of ordered ZnO nanoparticle arrays improves the luminescent properties in the ultraviolet region and reduces the defects of blue-green light emission. The influences of different heights of ZnO nanoparticle arrays and different sizes of colloidal spheres masking on luminescence properties of ordered ZnO nanoparticle array samples are studied. The quality of ordered nanoparticle array samples are good at the condition of 30 min sputtering time. The absorption spectra and fluorescence spectra exhibit a blue shift as the size of polystyrene (PS) nanoparticle decreases.

**Key words** materials; ZnO nanoparticle array; photoluminescence; absorption; magnetron sputtering; drifting method

**OCIS codes** 300.1030; 160.4236; 170.6280

## 1 引 言

近年来,蓝紫外光等短波长光电器件在计算机和光通信中的重要应用引起了人们对宽禁带光电材料的浓厚兴趣。ZnO 作为宽禁带半导体的典型代表(室温下禁带宽度为 3.37 eV),具备极好的抗辐照性能、低外延生长温度、大尺寸衬底材料以及具有

非常优异的光电性能等优点,在可见、紫外光电器件领域被广泛研究。ZnO 的紫外发光峰主要由自由激子复合发光引起,比电子空穴等离子体具有更大的增益和更低的阈值,其激子结合能(60 meV)远高于室温热离化能(26 meV),也高于常见的半导体发光材料 ZnS(40 meV)和 GaN(25 meV),使其更易

**收稿日期**: 2013-12-05; **收到修改稿日期**: 2014-02-23

**基金项目**: 中央高校基本科研业务费专项基金(2009JBM098)

**作者简介**: 张 锐(1992—),男,本科,主要从事光电功能薄膜方面的研究。E-mail: 11272077@bjtu.edu.cn

**导师简介**: 朱亚彬(1971—),女,博士,副教授,主要从事光电功能薄膜材料的制备与物性方面的研究。

E-mail: ybzhu@bjtu.edu.cn(通信联系人)

在室温下实现高效率的激子发射,特别适合于发展基于激子效应的光电器件。与贵金属相比,金属氧化物更具化学惰性,可用于腐蚀性液体和高温环境中。利用其在光、电、磁等方面的优良特性<sup>[1-2]</sup>, ZnO 有望用于紫外(UV)发光二极管和低阈值激光器、UV 探测器和生物传感器、荧光体、非线性光学器件、抗辐照太空探测器等新型光电器件的研制等领域,具有相当高的研究价值。

高质量的 ZnO 外延薄膜是研制 ZnO 基光电器件的基础。ZnO 薄膜的生长温度较低,一般在 200 °C ~ 800 °C,这既有利于降低对设备的要求和能耗,也有利于抑制固相外扩散,减少生长过程中可能对薄膜产生的污染。而 ZnO 纳米材料的可控生长是实现其性能调控和实际应用的基础,因此 ZnO 纳米材料要进入工业应用领域,必须首先解决好它们的制备工艺问题。如何获得尺寸和形貌可控性好、性能稳定可靠、制备工艺简单的 ZnO 纳米材料仍是一个亟待解决的问题。

当半导体材料达到纳米量级时会表现出不同于传统块状材料的性质,由于材料表面原子的比例增加,表面能和活性增大,使得纳米材料在光、电、热、磁和力学等物理性质方面表现出显著的量子尺寸效应<sup>[3]</sup>、宏观量子隧道效应、表面效应<sup>[4]</sup>、小尺寸效应<sup>[5]</sup>等。ZnO 的六角纤锌矿结构沿极性面和非极性面的生长速率不同<sup>[6]</sup>,导致其更容易得到丰富的纳米结构。通过改变粒径,就可实现在较宽波段范围内紫外光的探测吸收。ZnO 低维结构具有优良的导热、抗氧化和耐高温性能,使得其具有很高的电流发射密度和稳定性,是有很大大应用前景的场发射阴极材料。

人们对于 ZnO 薄膜<sup>[7-10]</sup>和纳米 ZnO 颗粒<sup>[11-12]</sup>的研究比较广泛。2004 年, Kim 等<sup>[13]</sup>利用射频磁控溅射技术,通过调节实验参数,获得质量高、性能好的 ZnO 薄膜。2008 年,王凯等<sup>[14]</sup>主要讨论了采用纳米球刻蚀技术(NSL)制备有序金纳米颗粒及其相关光学性质的研究。然而关于有序结构的 ZnO 纳米阵列的相关性质研究却较少。

本文采用 NSL 方法和磁控溅射方法可制备大面积有序纳米 ZnO 颗粒阵列,具有操作简便、成本低、可控性好的优点,可以在很大程度上改善样品的结晶性和富锌状态<sup>[7]</sup>。先通过漂移法<sup>[15]</sup>制备掩膜板,再利用射频磁控溅射法在掩膜板上沉积 ZnO 薄膜,去掉掩膜后得到有序 ZnO 纳米阵列,测试其荧光(PL)特性和吸收特性。

## 2 实 验

实验所用聚苯乙烯(PS)胶体球溶液粒径分别为 117、350、500 nm 三种,实验前将胶体球溶液与等体积的无水乙醇混合均匀,将普通玻璃片分别放入 95%乙醇(体积分数)和去离子水中超声清洗 10 min<sup>[16]</sup>,再用去离子水冲洗后放入 10%的十二烷基硫酸钠(SDS)溶液中浸泡 24 h 以上,用来改变玻璃片的亲水性能,在实验中用作引流片和衬底。采用 NSL 技术中的漂移法制备纳米胶体球掩膜板。在 200 °C 用射频磁控溅射仪器的真空腔内沉积 ZnO 薄膜,溅射时间分为 15、30、45 min。实验中 Ar/O<sub>2</sub> 体积比为 1:1,所用 Zn 靶纯度为 99.9%,溅射气压为 1.0 Pa,溅射功率为 200 W。将所得样品放在四氢呋喃溶液中浸泡 4 h 后取出。

采用扫描电子显微镜(SEM)观测 PS 球掩膜板的表面形貌;用 X 射线能量色散光谱仪(EDX)分析样品所含元素的相对含量;用 HIMADZU 公司 uv-23101pc 吸收光谱仪测试样品的吸收特性;利用 Fluorolog-III 荧光光谱仪测试不同 PS 球粒径,不同溅射时间下的 PL 谱,比较实验结果。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品表面形貌

图 1(a)是 PS 球粒径为 500 nm 制得掩膜板去除 PS 球后 ZnO 纳米阵列的 SEM 图。三角形内白色部分即为 ZnO 纳米颗粒;圆形黑影是测试前为增加样品导电性而喷的碳(图中圆圈表示)。图中三角棱台状 ZnO 纳米阵列均匀有序,呈六角排列,具有很好的对称性。图 1(b)是该样品的能量色散 X 射线谱(EDX)分析样品中的元素相对含量。其中较多的 Si 主要是普通玻璃衬底中的 SiO<sub>2</sub>, Zn 是样品纳米颗粒阵列中所含的 ZnO,较少的 C 是测试前在样品表面喷的碳, Ca 是玻璃基片中含有的杂质。图 1(c)是 ZnO 纳米阵列的侧面 SEM 图,可以看出 ZnO 形状规则,进一步说明阵列质量较高。

### 3.2 光学性质的测试

#### 3.2.1 ZnO 纳米阵列的厚度对 PL 谱的影响

实验中 PS 球粒径为 350 nm,磁控溅射时间分别为 15、30、45 min,在普通玻璃衬底上制备的有序 ZnO 纳米阵列的 PL 谱曲线如图 2 所示。溅射时间的不同,表现为样品 ZnO 纳米颗粒阵列的厚度不同。

由图 2 可知,在 365 nm 左右出现一个强而窄的

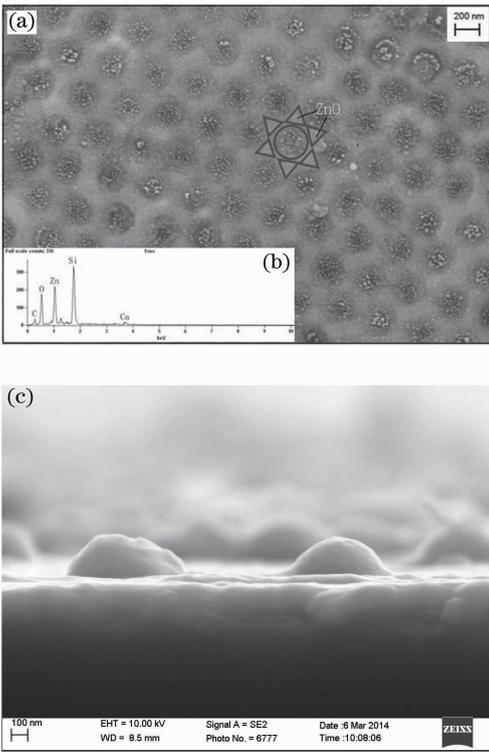


图 1 (a)样品的 SEM 图；(b)样品 EDX 能谱图；  
(c) ZnO 纳米阵列侧面 SEM 图

Fig.1 (a) SEM images of samples; (b) EDX spectroscopy of samples; (c) side view of SEM image of ZnO nanoparticle arrays

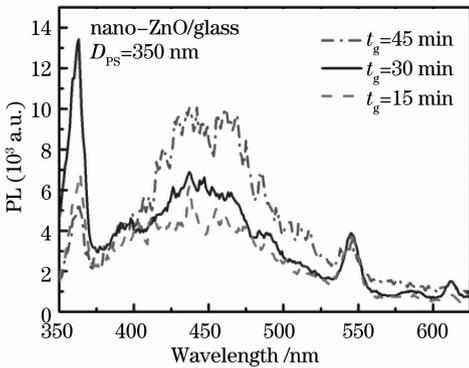


图 2 PS 球粒径为 350 nm 不同溅射时间的 ZnO 纳米颗粒/玻璃的 PL 谱

Fig.2 PL spectra of nano-ZnO/glass with different sputtering times ( $D_{PS} = 350 \text{ nm}$ )

紫外发射峰；450 nm 附近出现一个相对较弱而宽的蓝色发光带，并在宽阔的发光带上出现了叠加的精细结构；在 545 nm 附近出现一个小的绿色发射峰。这一结果与文献[17-18]中的结论一致。紫外光发射是由于激子发光引起的；蓝光发射与 ZnO 的缺陷如氧空位 ( $V_O$ )、锌空位 ( $V_{Zn}$ ) 和锌间隙 ( $Zn_i$ ) 等有关<sup>[9,19]</sup>，解释成因众说纷纭。有学者认为是氧空位

形成的浅施主能级上的电子跃迁到价带的结果<sup>[10]</sup>，还有解释是锌间隙造成的<sup>[20]</sup>。绿色发射峰的形成原因也受到很多争议，王卿璞等<sup>[21]</sup>认为是氧空位形成的深层施主能级上的电子跃迁到价带顶的结果，而 Janotti 等<sup>[22]</sup>计算出了各本征缺陷点的能及位置，绿色发射峰与计算结果中锌空位相差无几，说明与锌空位有紧密联系。Wind 等<sup>[23]</sup>在 CdS 纳米晶体中观察到纳米晶体间的多次吸收和发射，有序结构的 ZnO 纳米颗粒排列规则，认为光也会在不同 ZnO 颗粒上多次散射而出现叠加于宽阔带上的精细结构。可以看出，溅射时间为 30 min 的样品的紫外发射峰强度明显要比其他两种情况强很多，蓝绿发射峰强度相对较弱。而 ZnO 的结晶质量越高意味着紫外发光强度越高<sup>[24-25]</sup>，因此溅射 30 min 的有序 ZnO 纳米阵列的质量与结晶状态最好。

### 3.2.2 ZnO 纳米颗粒阵列粒径大小对其光学性质的影响

采用 PS 球粒径分别为 117、350、500 nm，溅射时间为 15 min 制得样品的 PL 谱曲线如图 3 所示，溅射时间为 30 min 制得样品的透过特性如图 4 所示。

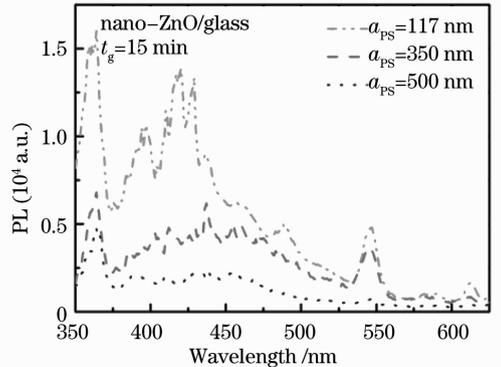


图 3 不同 PS 球粒径溅射时间为 15 min 的 ZnO 颗粒/玻璃的 PL 谱

Fig.3 PL spectra of nano-ZnO/glass with different sizes of PS microspheres (sputtering time  $t_g = 15 \text{ min}$ )

从图 3 可以看出，随着 PS 球粒径的减小，有序 ZnO 纳米阵列的紫外、蓝色以及绿色发光峰都发生了明显的蓝移。由于纳米点阵结构 ZnO 的量子尺寸效应和表面效应，使电子的平均自由程局限在晶胞尺度，与激发波长相近，进一步引起电子-空穴波函数的重叠，形成激子。纳米粒子的带边电子态能量可用 Brus 公式<sup>[26]</sup>来描述：

$$E(r) = E_g(r \rightarrow \infty) + \frac{h^2 \pi^2}{2\mu r^2} - 1.8 \frac{e^2}{\epsilon r} - 0.25 E_{Ry}, \quad (1)$$

式中  $E_g(r \rightarrow \infty)$  为材料带隙， $\mu$  为纳米晶体的约化质

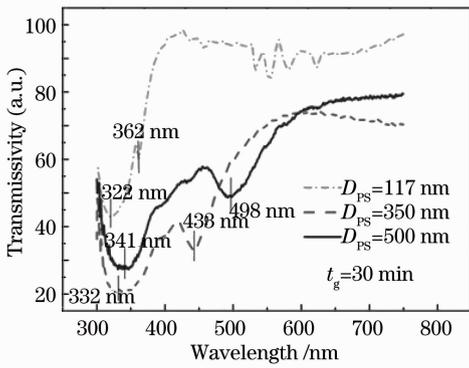


图4 不同PS球粒径溅射时间为30 min的透射率曲线  
Fig. 4 Transmissivity curves of PS microspheres with different sizes (sputtering time  $t_g = 30$  min)

量。公式的第二项为量子限域能,上式表明,随着PS球粒径的减小,量子限域能增加,有效带隙变宽,ZnO纳米的激子从基态到第一激发态之间的能量间距变大,跃迁的概率增加,使得激子发光增强,因此出现了峰的蓝移。

从图4中可以观察到ZnO的两个吸收峰,与文献[7]中普通ZnO薄膜的吸收光谱相比较,两个吸收峰分别为ZnO的本征吸收峰和由于其纳米结构形成的特征吸收峰(透过率极小值处即为吸收峰位置)。按照粒径减小顺序,相应的本征吸收峰位置分别为341、332、322 nm;纳米结构特征吸收峰位置分别为498、443、362 nm。由此可知,随着粒径的减小,吸收峰发生蓝移。可以理解为纳米结构大的表面效应,使得晶格常数减小,导致纳米阵列的本征振动频率增加,吸收峰蓝移。

### 3.2.3 ZnO纳米阵列和普通ZnO薄膜PL谱的对比

采用PS球粒径分别为117、350、500 nm,溅射

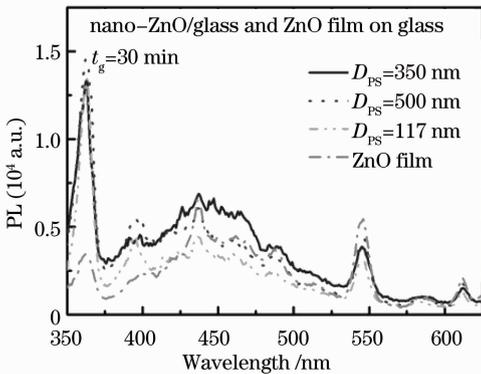


图5 不同PS球粒径溅射时间为30 min的ZnO纳米颗粒/玻璃和ZnO薄膜的PL谱

Fig. 5 PL spectra of nano-ZnO/glass with different sizes of PS microspheres and PL spectra of ZnO films (sputtering time  $t_g = 30$  min)

时间为30 min在普通玻璃衬底上制备的有序ZnO纳米阵列的PL谱曲线和普通玻璃上制备的普通ZnO薄膜的PL谱曲线如图5所示。

对比图中曲线可以看到,在紫外发光区域,有序ZnO纳米阵列的PL谱的紫外发射峰强度远远高于普通ZnO薄膜的紫外发射峰;在蓝绿光发光区域,普通ZnO薄膜的发射峰强度相对较大。说明在普通玻璃衬底上,ZnO纳米阵列的有序结构是提高其在紫外区域的发光性能的因素之一,并且相较之下,在蓝绿光发射的缺陷较少,ZnO纳米阵列样品的质量与结晶状态较好。

## 4 结 论

实验利用漂移法得到大面积的PS胶体球掩膜板,采用磁控溅射技术在普通玻璃上成功制备出三角状有序ZnO纳米阵列。采用SEM观测其表面形貌,用EDX定量分析样品中元素相对含量,表明制得的有序ZnO纳米阵列分布均匀,规则性好,并成功观测了样品在365 nm附近的强紫外发射峰。研究了PS球粒径大小和ZnO纳米阵列的厚度对PL谱的影响。实验结果表明,PS球粒径为350 nm,溅射时间为30 min所制得的有序ZnO纳米阵列的质量与结晶状态最好,大大提高了在紫外区域的发光性能。随着ZnO纳米阵列粒径的减小,相应吸收峰和PL谱均发生蓝移,此实验结果与Brus公式推算的结论一致。

## 参 考 文 献

- 1 Z Y Fan, D Dutta, C J Chien, *et al.*. Electrical and photoconductive properties of vertical ZnO nanowires in high density arrays [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(21): 213110.
- 2 A V Desai, M A Haque. Mechanical properties of ZnO nanowires [J]. *Sensors and Actuators A*, 2007, 134(1): 169–176.
- 3 Xi Chunyu, Li Guodong, Chen Jiesheng. Preparation and photoluminescence of ZnO/SAPO-34 composite [J]. *Chin J Inorg Chem*, 2004, 20(10): 1141–1144.  
奚春宇, 李国栋, 陈接胜. ZnO/SAPO-34 组装体的制备及发光性质研究[J]. *无机化学学报*, 2004, 20(10): 1141–1144.
- 4 Si Hang, He Haiyan, Pan Bicai. The surface effect on the p-type conductivity of Li-doped ZnO film [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(15): 434–440.  
司 杭, 何海燕, 潘必才. 表面效应对Li掺杂的ZnO薄膜材料p型电导的影响[J]. *物理学报*, 2012, 61(15): 434–440.
- 5 H K Ni, Q Zou, X Fu, *et al.*. Production of ZnO nanobelts and meso-scale study of mechanical properties [J]. *Chin Phys Lett*, 2010, 27(11): 159–161.
- 6 Qiao Qian. Surface Plasmon Enhanced Electroluminescence of ZnO-Based Devices [D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2012.  
乔 倩. 表面等离子体增强氧化锌基电致发光[D]. 长春: 中国

- 科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2012.
- 7 Mei Zengxia, Zhang Xiqing, Yi Lixin, *et al.*. Preparation and photoluminescent properties of ZnO thin film [J]. Chinese J Lumin, 2002, 23(4): 389–392.  
梅增霞, 张希清, 衣立新, 等. ZnO 薄膜的制备和发光特性的研究[J]. 发光学报, 2002, 23(4): 389–392.
  - 8 Liu Yongli, Liu Huan, Li Wei, *et al.*. Effect of substrate temperature on the growth and microstructure of ZnO film [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2013, 29(3): 631–638.  
刘永利, 刘欢, 李蔚, 等. 衬底温度对 ZnO 薄膜生长过程和微结构的影响[J]. 物理化学学报, 2013, 29(3): 631–638.
  - 9 Cheng Xiaoli, Xu Yingming, Cai Zhuang, *et al.*. Preparation and gas-sensing property of ZnO nano-films [J]. Chin J Inorg Chem, 2008, 24(1): 157–160.  
程晓丽, 徐英明, 蔡庄, 等. ZnO 纳米薄膜的制备及其气敏性质研究[J]. 无机化学学报, 2008, 24(1): 157–160.
  - 10 Wang Qingpu, Zhang Deheng, Xue Zhongying, *et al.*. Luminescence properties of ZnO films prepared by r. f. magnetron sputtering [J]. Chin J Lumin, 2003, 24(1): 67–73.  
王卿璞, 张德恒, 薛忠营, 等. 射频磁控溅射法制备 ZnO 薄膜的发光特性[J]. 发光学报, 2003, 24(1): 67–73.
  - 11 Fang He, Wang Shunli, Li Liqun, *et al.*. Synthesis and photoluminescence of ZnO and Zn/ZnO nanoparticles prepared by liquid-phase pulsed laser ablation [J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(9): 096102.  
方合, 王顺利, 李立群, 等. 液相激光烧蚀合成 ZnO 及 Zn/ZnO 纳米颗粒及其光致发光性能[J]. 物理学报, 2011, 60(9): 096102.
  - 12 Lu Xiaorong, Xu Guoyue, Wang Yan, *et al.*. Preparation and infrared emittance study of nanometer ZnO [J]. J Nanjing Univ Aeronautics & Astronautics, 2003, 35(5): 464–467.  
卢晓蓉, 徐国跃, 王岩, 等. 纳米 ZnO 的制备及红外发射率研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2003, 35(5): 464–467.
  - 13 I S Kim, S H Jeong, S S Kim, *et al.*. Magnetron sputtering growth and characterization of high quality single crystal ZnO thin films on sapphire substrates [J]. Semicond Sci Technol, 2004, 19(3): L29.
  - 14 Wang Kai, Yang Guang, Long Hua, *et al.*. Fabrication and optical properties of Au nanoparticle array [J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(6): 3863–3865.  
王凯, 杨光, 龙华, 等. 金纳米颗粒的有序制备及其光学特性[J]. 物理学报, 2008, 57(6): 3863–3865.
  - 15 Zhong Zhiyong, Liu Shuang, Zhao Wenduo, *et al.*. Nanosphere lithography technique [J]. J Funct Mater, 2005, 36(9): 1312–1315.  
钟智勇, 刘爽, 赵文多, 等. 纳米球刻蚀技术[J]. 功能材料, 2005, 36(9): 1312–1315.
  - 16 J Rybczynski, U Ebels, M Giersig. Large-scale, arrays of magnetic nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces A-physicochemical and engineering Aspects, 2003, 219(1-3): 1–6.
  - 17 Liu Binbin, Xiao Xiangheng, Wu Wei, *et al.*. Ag nanoparticles array and ordered nanoshells synthesized by nanosphere lithography [J]. J Wuhan University, 2011, 57(3): 205–209.  
刘斌斌, 肖湘衡, 吴伟, 等. 基于纳米球刻蚀的银纳米颗粒阵列和有序纳米壳层的制备[J]. 武汉大学学报, 2011, 57(3): 205–209.
  - 18 J C Hultheen, R P Van Duyne. Nanosphere lithography: a materials general fabrication process for periodic particle array surfaces [J]. J Vac Sci Technol A, 1995, 13(3): 1553–1558.
  - 19 F K Shan, B I Kim, G X Liu, *et al.*. Blueshift of near band edge emission in Mg doped ZnO thin films and aging [J]. J Appl Phys, 2004, 95(9): 4772–4776.
  - 20 Fang Zebo, Wang Yinyue, Xu Dayin, *et al.*. Blue luminescence center in ZnO films deposited on silicon substrates [J]. Opt Mater, 2004, 26(3): 239–242.
  - 21 Wang Qingpu, Zhang Deheng, Ma Honglei, *et al.*. Green photoluminescence emitted from ZnO films deposited by r. f. magnetron sputtering [J]. Chin J Lumin, 2004, 25(3): 291–294.  
王卿璞, 张德恒, 马洪磊, 等. 射频磁控溅射法制备 ZnO 薄膜的绿光发射[J]. 发光学报, 2004, 25(3): 291–294.
  - 22 A Janotti, C G Van de Walle. Native point defects in ZnO [J]. Phys Rev B: Condensed Matter, 2007, 76(16): 165202.
  - 23 O Wind, F Gindele, U Woggon. Excited state luminescence and fine structure in CdSe quantum dots [J]. J Lumin, 1997, 72: 300–301.
  - 24 Chen Wende, Wu Ping, Yan Jian, *et al.*. New method of synthesis aligned nano-ZnO and its photoluminescence property [J]. Journal of Functional Materials, 2007, 6(38): 882–884.  
陈文德, 吴萍, 鄢剑, 等. 阵列纳米 ZnO 的一种新颖的制备方法及其光致发光特性研究[J]. 功能材料, 2007, 6(38): 882–884.
  - 25 Liu Bao, Wu Youshi, Wu Lili, *et al.*. Preparation and characterization of single-crystal ZnO nanorods via a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted hydrothermal method [J]. Chin J Lumin, 2011, 32(5): 423–427.  
刘宝, 吴佑实, 吴莉莉, 等. 单晶 ZnO 纳米棒的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 辅助水热法制备与表征[J]. 发光学报, 2011, 32(5): 423–427.
  - 26 Liu Meng, Zhuang Jia, Chi Yanhua. Preparation and luminescence properties of ZnO quantum-dots capped with SiO<sub>2</sub> in dilute water-free solution [J]. Chinese J Inorganic Chemistry, 2006, 22(4): 651–655.  
刘猛, 庄稼, 迟燕华. 非水稀溶液中 SiO<sub>2</sub> 包覆 ZnO 量子点的制备及其发光特性研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(4): 651–655.

栏目编辑: 韩峰