

文章编号:1004-4213(2011)08-1257-4

# 网络状表面结构纳米氧化锌的发光特性

王马华<sup>1,2</sup>, 朱光平<sup>2</sup>

(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, 南京 210096)

**摘 要:**为研究表面形貌对微纳结构氧化锌晶体光学特性的影响,利用气相传输法制备了一种具有特殊表面结构的纳米氧化锌颗粒状样品.应用 X 射线衍射谱、电子能量散射谱和扫描电镜等对样品结构和形貌进行了分析,结果表明样品具有三种层次结构组成的网络状表面形貌;室温下以波长 355 nm 激光激发样品,观察到紫外峰明显被抑制的发光谱.基于样品表面周期性微结构,用时域有限差分法和严格耦合波分析法对样品发光谱特性及成因进行仿真研究.结果表明,发光谱中紫外峰的被削弱与材料能级结构无关,其形成机理缘于样品表面类蝴蝶翅膀表面微结构,类似于光子晶体表面结构颜色.

**关键词:**氧化锌;光致发光;光子晶体;严格耦合波分析法;结构颜色

**中图分类号:**O472.3; IN929.11

**文献标识码:**A

**doi:**10.3788/gzxb20114008.1257

## 0 引言

作为具有纤锌矿结构的自激活直接带隙半导体材料代表,氧化锌具有合适的室温下禁带宽度(3.37 eV)和较高的激子束缚能(60 meV),其纳米结构的发光特性及其在短波光电器件领域的应用已引起人们高度关注.目前,由于氧化锌优良的热稳定性和抗氧化性被应用于化学、生物等领域的高性能传感器,以提高测量灵敏度,实现器件的微型化、集成化和网络化<sup>[1-4]</sup>.

Vukusic 和 Potyrailo 等在研究 Morpho 蝴蝶翅膀蓝光机理及其环境情形影响基础上指出,表面微结构的周期性使之具有不完全禁带光子晶体的特质,表现出光反射特性的波长选择性,形成独特的结构颜色.由于其对环境变化的敏感性,从而具备替代复杂传感器阵列等潜能<sup>[5-7]</sup>.

在众多微纳结构氧化锌样品制备方法中,气相传输法具有所需设备简单,过程控制相对容易等特点.目前,通过生长条件控制,人们利用气相传输法已制备出棒状、管状、带状、梳状和碟状等微纳结构样品,并对其光电特性进行了研究<sup>[8-10]</sup>.本文利用气相传输法,通过温度、传输气压和冷却时间等参量的控制与选择,制备出具有二维网络状表面结构的样品,利用 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope,

SEM)等手段对其进行物相和形貌分析.用波长为 355 nm 激光激发样品,观察到光致发光(Photoluminescence, PL)谱中紫外波段光强严重受抑现象.基于样品的表面微结构,通过时域有限差分(Finite Difference Time-domain, FDTD)法和严格耦合波分析(Rigorous Coupled-Wave Analysis, RCWA)法对样品表面的电磁波反射特性进行仿真研究,结合仿真结果和不完全禁带光子晶体表面结构颜色及其波长选择性,分析了样品表面微结构对其 PL 谱的影响.

## 1 实验方法

样品采用气相传输法制备而成.试验装置为 SK-2-14 型管式炉,石英管内径为 50 mm.以高纯度锌粉末为原料,用氧化铝器皿盛放原料置于石英管中高温区,温度控制为 750 °C.选择单晶硅片为衬底,置于石英管低温区,温度控制为 450 °C;加热 30 min 后,取出硅片置于超净空间中自由冷却后,于衬底上可得颗粒状目标样品.

对于上述样品分别用 Simens D5005 型 XRD (Cu K $\alpha_1$ , 40 kV)、JEOL JSM5910LV 型 SEM 进行结构与形貌分析,用 YAG : Nd 激光器的三倍频光(波长 355 nm、脉冲宽度 6 ns、重复频率 10 Hz)激发样品并测量其 PL 谱.

**基金项目:**国家自然科学基金(No. 60725413, No. 60977038)和淮阴工学院校重点项目(No. HGA0013)资助

**第一作者:**王马华(1966—),副教授,博士,主要研究方向为光电子学、光通信和光传感. Email: wmh0304@sina.com

**收稿日期:**2010-08-24; **修回日期:**2010-12-14

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相与微观形貌

根据图 1 所示样品的 XRD 谱,  $31.8^\circ$ 、 $34.23^\circ$  和  $36.5^\circ$  的衍射峰分别对应于晶格常量为  $a=0.3250$  nm 和  $c=0.5207$  nm 的六角晶系氧化锌晶体的  $(10\bar{1}0)$ 、 $(0002)$  和  $(10\bar{1}1)$  面; 而  $43.4^\circ$ 、 $54.5^\circ$  和  $70.4^\circ$  的衍射峰则与锌体材料  $(106\bar{1}0)$ 、 $(0002)$  和  $(11\bar{2}0)$  面相对应. 由图 1 中插图所示的能量色散 X 射线 (Energy Dispersive X-ray, EDX) 谱可知, 样品表面锌氧含量比近于 1:1. 考虑到进行 XRD 和 EDX 测量时分别采用 40 kV 和 15 kV 的加速电压, EDX 谱反映样品表面结构系氧化锌晶体, 而 XRD 谱中则包含有样品颗粒内部的物相信息. 据此, 可以推断样品为氧化锌表面结构包裹着的锌微粒.

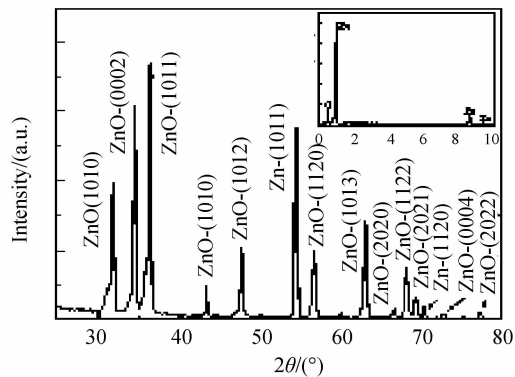


图 1 氧化锌样品的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD pattern with an inserted EDX spectrum of the ZnO samples

图 2 为样品表面结构的 SEM 照片. 图 2(a) 表

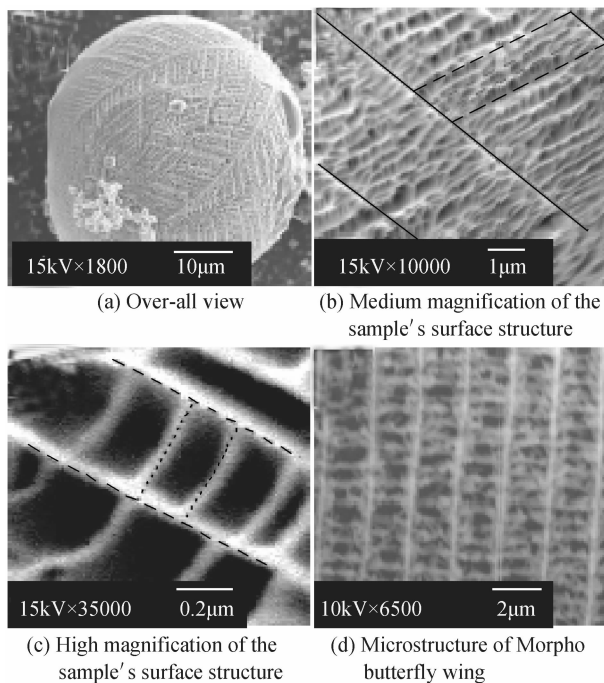


图 2 氧化锌样品的 SEM 图  
Fig. 2 SEM images of ZnO sample

明, 样品外观呈球状结构, 平均粒径约  $45 \mu\text{m}$ ; 由图 2(b) 和图 2(c) 可知, 样品表面呈多层次结构组成的网络状结构: 第一层次结构在图 2(b) 中以实线标出, 是网状结构的主干, 相互间以微米数量级的间距周期性平行排列. 第二层次结构在图 2(b) 和 (c) 中以虚线标示, 从作为第一层结构的主干上以  $60^\circ$  倾角斜向相互平行生长形成, 间距约 200 nm. 由于生长过程中相关参量微扰的影响, 在个别位置有间距为 400 nm 的缺陷. 第三层结构如图 2(c). 其与第二层结构间的空间排列关系, 类似于第二层结构与第一层结构间的关系, 由第二层次结构上垂直生长形成, 以 200 nm 左右间距周期性平行排列.

图 2(d) 为 Morpho 蝴蝶翅膀表面微结构的 SEM 照片. 对比 2(b) 和 2(d) 可见, 本文所涉样品具有类蝴蝶翅膀的表面微观结构.

### 2.2 发光特性分析

室温下以 355 nm 激光激发样品, 可以观察到图 3 所示的 PL 谱 (实曲线). 为便于对比分析, 图中给出了一维结构纳米氧化锌的 PL 谱 (虚线所示). 两种样品 PL 谱强度为非可比情况下测量得到, 该图仅反映两种情形下发光谱位置的差别.

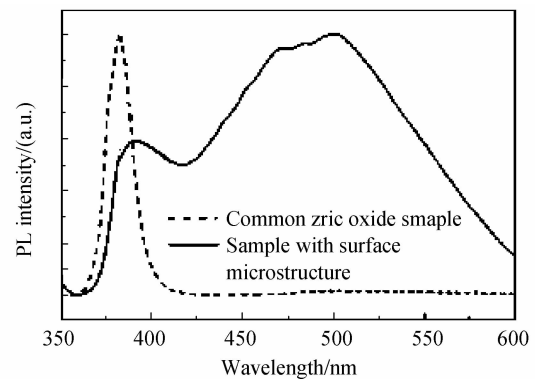


图 3 样品 PL 谱  
Fig. 3 PL spectra of samples

由图 3 可知, 普通一维纳米结构氧化锌 PL 谱包括两条带状光谱, 一是自由激子复合产生的强度较强、带宽较窄的紫光峰, 中心波长在 380 nm 左右; 另一是强度相对很弱、带宽较宽的绿光峰, 中心波长约 510 nm. 分别源于自由激子复合和空位缺陷形成的缺陷能级<sup>[2,8]</sup>. 与之对比, 本文所研究的样品 PL 谱有两点明显差异: 一是紫光峰红移, 二是紫光峰强度相对变弱.

一般而言, PL 谱决定于材料能级结构. 气相传输法制备的不同形貌无掺杂微纳结构氧化锌样品具有相似的晶体结构及由之决定的能级结构<sup>[2,8-12]</sup>. 根据物相分析结果, 样品晶体结构未见异常, PL 谱差异应当与样品的能级结构无关, 源于样品的二维网络状表面结构决定的结构颜色.

光子晶体中介质周期性结构形成光子能带,能够将频率或波长落于带隙的光子局域于光子晶体内部<sup>[11-12]</sup>.所以,当宽带光投射于该光子晶体时,只有特定波长被反射,其它波长光子将在光子晶体内部激发起相应的局域模或导模而留存于光子晶体中.此时,光子晶体将呈现出由反射光波长决定的结构颜色. Morpho 翅膀表面是典型的不完全禁带光子晶体,是自然界中生物体结构颜色的典型.

参照文献[13]所述的相似方法,对样品反射特性进行仿真研究.以图 2(c)所示的结构及相应的测量数据构成数值计算单元模型;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的对应值,背景折射率取 1;忽略材料吸收的影响.应用 RsoftCAD 模块建立材料表面结构模型,基于 RCWA,应用 DiffractMOD 模块进行背向散射特性仿真,计算样品表面反射的波长选择性.计算结果如图 4.

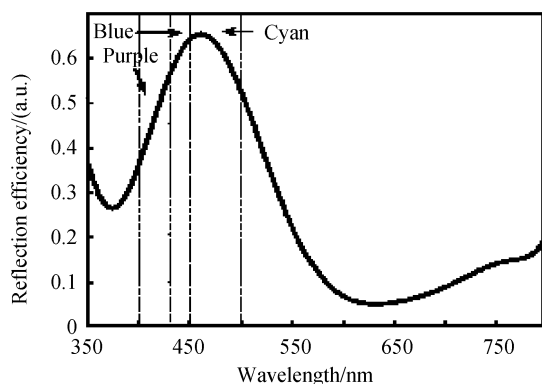


图 4 样品表面光反射谱仿真计算结果  
Fig. 4 Simulation result of reflection spectrum for ZnO sample

由图 4 可知样品表面对蓝光与绿光具有较高的反射率,使之具有类似于蝴蝶翅膀的结构颜色,而紫光波段反射相对较低,特别是 380 nm 处对应于反射谷.

考虑复杂表面结构生长过程中可能存在的锌、氧空位等陷态,由样品能级结构决定的“纯”PL 谱,应当具有图 3 中虚线所示类似结构,除强且窄的紫外峰外,具有相对较弱且宽的绿光峰.图 3 中实线所示的实际观测到的样品 PL 谱可视为图 4 所示的“反射谱”调制“样品”“纯”PL 谱的结果.即当紫外激励光作用于样品时,将产生正常情形下 380 nm 处紫光峰和由缺陷导致的绿光峰.由于表面结构形成的光子带隙作用,紫光将较多地被约束于样品内,反射谷位置造成紫外峰的“红移”假象,蓝、绿光逸出样品表面,从而形成实际观测到的 PL 谱.

为进一步验证分析结论,图 5 所示结构装置进行样品表面反射特性测量.测量结果如图 6.

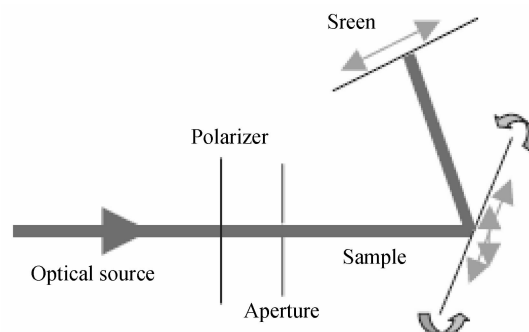


图 5 表面反射特性测试结构原理图  
Fig. 5 Schematic diagram of optical reflection

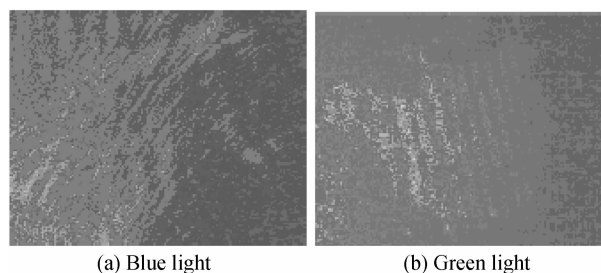


图 6 蓝光与绿光在样品表面的反射  
Fig. 6 Reflection pattern for blue and green light on surface of the sample

样品的光反射特性测量中,功率为 5mW 左右,光源中心波长分别为 632 nm、543 nm 和 473 nm 三种激光器作光源,通过相应光路处理,将光束直径约束在 1 mm 左右,照射于单颗粒样品上.按图 5 所示方向调整样品的空间取向,在显示屏位置通过数码相机拍摄反映反射光特性照片.图 6 分别为中心波长与蓝光和绿光对应的样品表面反射光图案.其余波段未获得清晰清晰可辨照片.此外,白光照明下,利用普通光学显微镜的反射模式观测样品,亦发现样品表面色呈蓝绿混合色.这表明,样品对于落在图 4 所示反射峰内的蓝光与绿光具有明显可观测的反射光.由图 6 还可以发现,蓝光与绿光的反射光强分布呈现规则的明暗相间分成.这可能与样品表面周期结构引起的光栅衍射有关.

### 3 结论

利用气相传输法制备了一种由三种层次结构组成的具有网络状表面结构的纳米氧化锌样品. SEM 结果分析表明样品具有典型的氧化锌晶格结构.在以 355 nm 紫外光激励样品进行其发光特性的研究中发现,其紫光峰强度受到明显抑制,且具有一定程度的红移,空位缺陷引致的蓝绿光峰相对较强,与正常情形下一维结构纳米氧化锌发光谱有着明显不同.

仿真表明,发光特性的变化缘于样品表面结构决定的结构颜色,与样品能级结构无关.最后,利用

样品表面对蓝光和绿光的反射光测量结果,进行了验证,结果表明实验现象与仿真结果有着较好的一致性。

**致谢** 感谢东南大学徐春祥教授课题组在样品提供与实验方面的大力支持。

#### 参考文献

- [1] SU Xue-qiong, WANG Li, CHEN Jiang-bo, *et al.* Properties of ZnO films with effect of substrate temperature by PLD[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(2): 296-300.  
苏学琼, 王丽, 陈江博, 等. 不同衬底温度下 PLD 法制备氧化锌薄膜的特性[J]. *光子学报*, 2010, **39**(2): 296-300.
- [2] WANG Ma-hua, ZHU Guang-ping, XU Chun-xiang. Photoluminescent properties in manganese-doped zinc oxide tetrapode. [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.
- [3] LI Ke-wei, YANG Jing-liang, SUN Xue-qing, *et al.* Preparation and photoluminescence of ZnO/PAA composites [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(10): 2014-2017.  
李科伟, 闫金良, 孙学卿, 等. ZnO/PAA 复合体系的制备与光致发光特性[J]. *光子学报*, 2008, **37**(10): 2014-2017.
- [4] YANG Xiao-dong, ZHANG Jing-wen, WANG Dong, *et al.* Annealing effect on ZnO thin films grown by laser-MBE[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(5): 996-1000.  
杨晓东, 张景文, 王东, 等. L-MBE 法生长 ZnO 薄膜的退火研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(5): 996-1000.
- [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] VUKUSIC P, SAMBLES J R. Photonic structure in biology [J]. *Nature*, 2003, **424**(6950): 852-855.
- [7] POTYRAILO R A, GHIRADELLA H, VERTIATCHIKH A, *et al.* Morpho butterfly wing scales demonstrate highly selective vapor response[J]. *Nature Photonics*, 2007, **1**(2): 123-128.
- [8] YUAN Yan-hong, HOU Xun, BAI Jin-tao. Photoluminescence properties, of ZnO nano-wires with ultraviolet light [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(3): 373-376.  
袁艳红, 侯洵, 白晋涛. 紫外光激发下氧化锌纳米线的发光特性研究[J]. *光子学报*, 2006, **35**(3): 373-376.
- [9] DAI Jun, XU C X, DING R, *et al.* Combined whispering gallery mode laser from hexagonal ZnO microcavities[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, **95**(12): 1911171-1911173.
- [10] DAI Jun, XU C X, ZHENG K, *et al.* Whispering gallery-mode lasing in ZnO microrods at room temperature[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, **95**(11): 2411101-2411103.
- [11] MAO Yu, TONG Yuan-wei. Effect of the change of surface structure of photonic crystals on intensity of transmitted light [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(9): 1562-1566.  
毛宇, 童元伟. 改变光子晶体表面结构对负折射透射光强的影响[J]. *光子学报*, 2010, **39**(9): 1562-1566.
- [12] YUAN Zong-heng, XING Ya-dan, ZHANG Wen-tao, *et al.* Blue light technology based generation by the interaction between shock wave and photonic crystals [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(10): 1790-1794.  
袁纵横, 邢雅丹, 张文涛, 等. 利用冲击波作用光子晶体产生蓝光的研究[J]. *光子学报*, 2010, **39**(10): 1790-1794.
- [13] 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): 46-59.

## Photoluminescent Properties in Zinc Oxide Samples with Network Surface Microstructure

WANG Ma-hua<sup>1,2</sup>, ZHU Guang-ping<sup>2</sup>

(1 Faculty of Electronic and Electrical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian, Jiangsu 223002, China)

(2 Advanced Photonics Center, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** In order to investigate influences of microstructural ZnO samples' superficial nanostructure on their photoluminescence characteristics, ZnO sample with 2-Dimension network surface nanostructure was fabricated based on vapor phase transport method using zinc powder as a source. Their superficial structure was examined by X-ray diffraction pattern. Scanning electron microscopy picture and photoluminescence spectra excited with 355 nm laser pulse at room temperature were measured. The measuring results show that the structures are composed of three ordered multi-aperture gratings and the special photoluminescent properties, similar to structural colours, resulted from the network surface, which works as photonic crystals here. The mechanism of this photoluminescent performance was discussed based on finite difference time-domain, rigorous coupled-wave analysis methods and the reasonable explanation was present. Finally, the theoretically analysis conclusion was verified by experiment results.

**Key words:** Zinc Oxide; Photoluminescence; Photonic crystal; Rigorous coupled-wave analysis; Structural colours