

摘要

随着半导体工艺技术的发展,人们正积极探索高效率半导体材料。基于 ZnO 材料诸多众所周知的优点,例如宽的直接带隙 (3.37eV)、大的激子束缚能 (60 meV), 这种半导体材料在最近的十年成为了世界性的研究热点之一。人们预测这种半导体材料在光电子学、传感器、透明电极、生物医学等领域具有广泛的潜在的用途,其中最引人注目的便是这种材料有望制成短波长的光发射器件和室温紫外激光器件。然而,到目前为之,这种材料仍然存在的一些缺点阻碍了它在应用研究方面的快速进展。比如,P型 ZnO 的制备,界面的欧姆接触,以及这种材料常存在的多种缺陷。解决这些问题对拓展 ZnO 材料使之实用化至关重要。特别需要指出的是,我们对 ZnO 材料一些基本问题的认识仍然没有统一,例如,尽管前人已经开展了大量的研究工作,但是这种半导体材料中相应的本征缺陷和光学性能究竟如何相关依然存在着诸多争论。因此,合成具有特定结构的 ZnO 纳米材料并研究其特定的性能是非常必要的工作。

在过去的十年中,三维 (3D) 有序纳米结构材料也引起了人们浓厚的研究热情,因为这种材料在分离、催化、传感器、生物科学和光电子学等方面有着潜在的应用价值。这种三维有序结构的纳米材料最重要的应用之一便是光子晶体。光子晶体是一类在光学尺度上具有周期性折射率的有序结构。与半导体晶格对电子波函数的调制相类似,光子晶体材料具有调制相应波长的电磁波的能力。当电磁波在光子晶体材料中传播时,由于存在布拉格散射而受到调制,从而使电磁波能量形成光子禁带结构。如果光子晶体内部的缺陷能够有效控制,原则上人们可以通过设计光子晶体,达到控制光子运动的目的。这为制造有效的瞄准仪和全光学的微芯片等光子学器件提供了研究基础。光子晶体也提供了一个有效的调制真空涨落的环境,这将会对填入光子晶体的发射体的光学行为产生奇妙的影响。

利用二氧化硅和聚苯乙烯 (PS) 胶体晶体作为模板来制造三维有序多孔结构是一种简便而有效的办法。在过去的几年里,借助于二氧化硅和聚苯乙烯胶体晶体模板,不同类型的有序复合纳米材料或者有序多孔材料被不断制造出来。虽然对于三维有序材料的制造和合成的研究已经被广泛探究,但是对于这些有序材料的光学性能的研究仍然是缺乏和不系统的。

另外,在人工制造的光子晶体结构中,不可避免将存在一些缺陷和不完美之处。这些有序结构中的无序因为散射效应可以对荧光谱产生很大影响。但前人的工作主要集中于研究有序结构的禁带效应对光学性能的影响,对光子晶体中存在的无序散射对荧光谱所造成的影响的研究则甚少。

本论文主要是以合成多功能、多用途和低成本的 ZnO 基的三维有序纳米结构材料为研究目标,以其诸多潜在应用为背景,从胶体晶体作模板法出发,研制了一系列 ZnO 基的三维有序纳米结构材料。鉴于三维有序材料及 ZnO 材料都是有希望的光电材料(这两个体系在短波长激光器的研制方面都有极大的应用价值),因此结合了这两方面优点的 ZnO 基的三维有序纳米结构复合材料在光电子学应用方面有着良好的前景。其实,这种材料还有其他多方面的应用前景。比如,有序多孔的 ZnO 薄膜本身就是一种很有潜力的传感器和半导体电极,因为它的表面积特别大,所以有利于提高界面的传输效率。本论文侧重于 ZnO 基的三维有序纳米结构复合材料的光学性能的研究,并进行了形貌、物相等较全面的表征。在这方面取得的主要工作进展和成果,主要如下:

1. 以胶体晶体模板法为基础,合成了一系列达到光学质量的 ZnO 基的三维有序纳米结构材料。
2. 研究了 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石和 ZnO 反蛋白石带边发光的激发功率依赖性。发现跟致密的 ZnO 相比,随着激发功率升高,ZnO 有序结构显示了更大的 PL 红移和宽化现象。我们将这些现象归因于有序结构中的强的激光加热效应。在此基础上,我们建立了一个简单的模型来定量分析试验结果。发现理论和事实吻合得很好。
3. 我们发现电沉积制得的 ZnO 共振 Raman 散射谱上的 577cm⁻¹ 振动模式强度同绿光发射强度之间有着很大的关联。经过老化处理或者激光辐照处理后,这两者的强度都明显降低了,并且同时伴随着紫外发光峰的红移。随着电沉积温度的提高,或者 N₂ 气氛中热处理温度的提高,这两者都随之降低。根据这些事实,我们认为这两者都同 ZnO 表面的氢氧化物相关。
4. 通过变温 PL 测量,我们研究了 ZnO 反蛋白石激子发光。发现跟致密的 ZnO 相比,ZnO 反蛋白石发光的强度和热活化能都明显提高。我们认为可能的原因是反蛋白石结构中的介电限域效应和无序散射增强效应。通过变功率

PL 测量,我们研究了 ZnO 反蛋白石激子发光。发现通过变功率 PL 获得的参数与变温 PL 获得的参数高度一致。这证实了我们提出的理论模型。

5. 在氙灯激发下,我们发现 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的荧光强度,热稳定性,时间稳定性与纯的 ZnO 纳米晶膜相比都有显著提高。虽然填入蛋白石的 ZnO 含量很少,但是其发射的荧光已经肉眼可见。我们将荧光增强归因于有序结构中不可避免的无序对入射光多重散射的结果。
6. 在 He-Cd 激光激发下,通过改变光子禁带位置和膜的厚度,我们研究了 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的光学行为。发现跟纯的 ZnO 纳米晶膜相比,ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的紫外可见强度比得到了提高。另外,我们发现禁带在 410nm 的 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的紫外光强度对膜厚很敏感,而禁带在 570nm 的 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的紫外光强度对膜厚不敏感。
7. 通过不同气氛不同温度热处理研究了 H₂O₂ 电沉积 ZnO 膜的发光行为。发现高温热处理后的绿带发光峰位比低温热处理的样品峰位波长更短。得出结论,高温处理后的绿光发光机制与低温热处理的不一样。

关键词: ZnO, 三维有序纳米结构, 光子晶体, 光致发光, 拉曼散射

ABSTRACT

Research on ZnO has generated great interests in recent years for its promising versatile applications in optoelectronics, transparent conducting materials, sensors and biomedical sciences, especially on short wavelength light-emitting, UV lasing, due to its wide direct gap of 3.37eV, large exciton binding energy of 60 meV at room temperature. However, one important problem should be overcome before ZnO could potentially make inroads into the world of optoelectronics devices: the growth of *p*-type-conductivity ZnO crystals. In spite of many decades of investigations, some of the basic properties of ZnO still remain unclear. For example, the nature of the residual *n*-type conductivity in undoped ZnO films, whether being due to impurities of some native defect or defects, is still under some degree of debate. Interpretations of PL and Raman spectra are still a subject of debates due to the complexity of ZnO microstructure. Therefore, the fabrication of ZnO nanostructures to investigate their RRS and PL spectra is very important.

There is an increasing interest in three-dimensional (3D) ordered nanostructures due to their growing applications in separations, sensors, catalysis and bioscience, especially in photonic crystals (PCs). Photonic crystals, characterized by a periodically refractive index varying on lengths of the order of the light wavelength, can result in a photonic band-gap that blocks certain frequencies of photons. With controllable defects, photonic crystals have the ability to control the flow of light, which has gained a huge interest for possible applications: such as efficient collimators and all-optical microchips. Photonic crystals also provide an environment that strongly modifies the vacuum fluctuations and has novel influences on optical behaviors of emitting species embedded in photonic crystals. The study of this effect requires efficient emission in the medium and a photonic band gap (PBG) that overlaps the emission spectrum. PC composite materials are currently attracting much attention for their possible applications, and the physics associated with the interaction between their framework and electromagnetic radiation

Template methods using colloidal crystals such as silica and polystyrene (PS)

provide a simple and effective route for fabricating 3D ordered materials. In the last few years, various types of ordered composite material and ordered porous material have been synthesized using SiO₂ opal and PS opal. Although the fabrication of 3D ordered materials has been widely explored, there is still dearth of the systematical investigation of optical properties of these materials.

Disorder is always present in artificial PC structures and causes considerable random scattering which strongly influences the optical spectra. However, current research is mainly focused on fabrication and optical characterization of stop-bands and there are only a few experimental reports concerning the effect of random scattering

The aim of this work is to prepare ZnO-based three-dimensional ordered nanostructures by template methods using colloidal crystals and to investigate the effects of the ordered nanostructures on optical performance in these systems. The combination of a PCs structure and efficient emission of ZnO promises potential applications in in optoelectronics. Our works are as follows:

1. We successfully synthesized ZnO-based three-dimensional ordered composite materials using SiO₂-opal template and polystyrene (PS)-opal template.
2. The UV PL peak of ZnO films with ordered nanostructures exhibit more significant red-shift and broadening than that of compact ZnO nanocrystal film with increasing excitation power, which is due to the stronger local heating effect in ordered ZnO nanostructures. A simple model based on laser heating effects is used to analyze UV PL of ZnO films, which agrees well with the experiment data. It was found that the electron-phonon coupling strengths determined by the ratio of second- to firstorder Raman scattering cross sections from the resonant Raman spectra agree with that determined by laser heating effects from PL spectra, which provides further evidence that our analyses are feasible.
3. We have investigated resonant Raman scattering (RRS) and photoluminescence of ZnO inverse opal prepared by electrodeposition. The intensities of both 577 cm⁻¹ Raman scattering and green emission get weaker

after aging or UV laser irradiation. The RRS and green emission intensities are highly correlated for different samples, regardless of the means of sample treatment. According to the deposition-temperature and annealing-temperature dependences, we propose that the origins of the two peaks are related to surface hydroxide.

4. We investigated the optical properties of 3D-ordered ZnO nanostructure using *temperature-dependent and power-dependent photoluminescence (PL) spectra*. Compared with compact ZnO film also prepared by electrodeposition, the 3D-ordered structure exhibits a marked increase of ultraviolet luminescence intensity and thermal activation energy. It was also proved that the PL red-shift with increasing excitation power and PL intensity-reduction at high excitation power is due to the laser heating effect in ZnO nanostructure. Furthermore, our results show that the optical properties of ZnO samples at high temperatures are very different from that at room temperature. At high temperature, ZnO samples exhibit larger thermal activation energies and lower exciton-LO-phonon coupling strengths.
5. A remarkably enhanced yellow-green photoluminescence (PL) was observed from ZnO nanocrystals infiltrated into SiO₂ opal photonic crystals. It was clearly visible to the naked eye under the excitation of an Xe lamp and had substantially improved thermal stability over pure ZnO nanocrystals. The PL spectrum shape of a ZnO-SiO₂ composite opal can be modified by annealing an SiO₂ opal or choosing an SiO₂ opal with different lattice parameters. The enhancement of PL intensity is interpreted based on the dependence of the PL intensity on the size of SiO₂ microspheres as well as the anisotropy of the photoluminescence excitation (PLE) spectra.
6. We systematically investigated the photoluminescence (PL) and transmittance characteristics of ZnO-SiO₂ opals with varied positions of the stop-band and film thicknesses. An improved ultraviolet (UV) luminescence was observed from ZnO-SiO₂ composites over pure ZnO nanocrystals under 325nm He-Cd

laser excitation at room temperature. The UV PL of ZnO nanocrystals in SiO₂ opals with stopbands center of 410nm is sensitive to the thickness of opal films, and the UV PL intensity increases with the film thickness increasing. The PL spectra of ZnO nanocrystals in SiO₂ opals with stop-bands center of 570nm show a suppression of the weak visible band. The experimental results are discussed based on the scattering and/or absorbance in opal crystals.

7. The photoluminescence (PL) properties of ZnO films fabricated by electrodeposition were investigated by using annealing treatment at various temperatures and in different atmospheres. The PL spectra are composed of a dominant UV emission and a weak green emission at room temperature. Our experimental reveals that the optimum annealing condition for UV emission exists at 400 8C in N₂ atmosphere. A correlation between the UV PL intensity and Raman scattering intensity is first observed below 500 8C both in N₂ and O₂ atmosphere under resonant excitation. We suggest the 575 cmK₁ Raman peak is strongly affected by a non-radiative center, and the intense UV emission of ZnO annealed at 400 8C in N₂ atmosphere is due to the reduction of this center. Two different green emission bands are observed, which show different dependences of the PL intensity on the annealing temperature.

Keywords: ZnO; Three-dimensional ordered nanostructures; Photonic crystals; Photoluminescence; Raman scattering

中国科学技术大学学位论文相关声明

本人声明所呈交的学位论文，是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

本人授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权，即：学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅，可以将学位论文编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

作者签名： 柳应岭
2007 年 4 月 20 日

致 谢

本论文是在杨碚芳教授的精心指导下完成的。

在攻读博士学位的这五年里，我逐渐养成了实事求是、严谨治学的科研作风，顺利完成了学习和科研任务，这些都是在杨碚芳导师的严格要求和谆谆教导下完成的。她诲人不倦，工作废寝忘食。本论文从选题到论文的完成无不凝聚着导师的指导和帮助，她渊博的知识，高瞻远瞩的指导，严谨求实的治学态度和耐心而富有启发性的讨论，使我受益匪浅，终身难忘。

感谢傅正平老师在理论，实践和论文写作等方面的指导和帮助。我在杨老师和傅老师的润物细无声的言传身教之中学会怎么样做人，怎么样做事。

此外，还要特别感谢严鸿伟博士的无私帮助，以及徐远东、刘凯鹏等等实验室全体同学的合作与支持。

感谢本校结构中心的许存义，左健老师在样品测试方面给予的协作和指导。

感谢我的父母！由衷感谢爱人李妍为我作出的种种付出和努力以及对我学业上的全力支持！

最后，向审稿和参加答辩的各位专家学者表示诚挚的感谢！

杨应岭

二〇〇七年三月于合肥

第一章 绪论

§1.1 氧化锌概述

1.1.1 前言

由于短波长发光在激光打印、发光二极管和高密度存储等方面的应用,短波长发光材料一直是人们研究的热点。作为短波长发光材料,III-V族半导体 GaN 材料已经实用化,但是其在空气中易被氧化。最近十年,具有压电和光电特性的氧化锌材料受到了国内外学术界的广泛关注,这可以从大量发表的与之相关的文献中看出。对 ZnO 材料的研究热情主要起因于这种材料优异的光电性能,例如宽的直接带隙(室温下 ZnO 的禁带宽度为 3.37eV),大的激子束缚能(约 60meV,比室温热离化能 25meV 大很多,这保证了 ZnO 中激发生成的激子不会在室温下电离。)。由于具有大束缚能的激子更易在室温下实现高效率的激光发射,另外 ZnO 具备化学稳定性和热稳定性高等优点,因此与 ZnSe (22meV), ZnS (40meV) 和 GaN (25meV)相比, ZnO 是一种更适合在室温或更高温度下应用的短波长发光材料^[1]。

ZnO 并不是最近才被发现的材料。关于 ZnO 物性表征的文献最早可以追溯到 1935 年。人们早期已经利用拉曼技术证实了 ZnO 材料的振动模式。对这种材料晶格常数,光学性能和折射率以及拉曼振动模式等物性的研究几十年前就已经广泛开展^[2-33]。早期的研究主要集中于 ZnO 粉末在涂料和陶瓷行业中的应用。一方面,是由于金属锌在地壳中含量高(约 0.01%)且化学性质活泼,容易得到其氧化物;另一方面,材料科学,制备和检测技术的发展水平有限,单晶,薄膜和纳米形态的 ZnO 还无法成为人们的研究对象。

随着量子力学,固体物理等学科的发展成熟,各种材料制备方法的出现和 X 射线衍射技术,电子显微技术和光电子谱技术等测试分析手段的发明和完善,自二十世纪六十年代开始,薄膜形态的材料以其特有的性质逐步成为材料科学研究的热点并得到广泛应用。薄膜形态的 ZnO 的研究开始与二十世纪七十年代初期,

研究主要集中在多晶 ZnO 薄膜的制备, 压电特性和透明导电特性等方面。到了二十世纪八十年代以后, 多晶 ZnO 薄膜的研究逐步进入了高潮, 关于多晶 ZnO 薄膜研究成果和论文大量出现。但是将 ZnO 作为光电子材料的研究一直受到冷落, 因为 ZnO 体单晶紫外受激发射随温度升高迅速猝灭。最近十年, 因为室温紫外激光得到证实, ZnO 迅速成为了短波长半导体激光器件材料研究领域的国际热点^[1]。这股热潮发端于 1997 年 ZnO 薄膜光泵浦条件下的室温紫外受激发射的报道^[34]。1997 年 5 月“Science”第 276 卷以“Will UV Lasers Beat the Blues?”为题对此作了专门报道, 称之为“a great work”。从此以后, 关于 ZnO 的文献在 Science, Physical Review Letters, Applied Physics Letters 等著名期刊上屡见不鲜^[35-40]。

1.1.2 ZnO 的基本性质

ZnO 是一种多功能的半导体材料, 在很多领域都有极为广泛的应用前景。ZnO 属于 II-VI 族的半导体, 绝大部分 II-VI 族的二元化合物半导体的晶体结构是闪锌矿或者纤锌矿结构, 在这些结构中阳离子被四个围成四面体的阴离子所环绕, 反之亦然。这种形成四面体的共价键是典型的 sp^3 杂化方式。不过, 在这些材料的共价键中实际上含有一定比例的离子键成分。所以 ZnO 的 Zn-O 键是既具有离子键的性质也具有共价键的性质^[1]。ZnO 材料可以三种晶体结构存在 (图 1-1): 纤锌矿结构, 闪锌矿结构和氯化钠结构。在通常的环境下, 纤锌矿结构的 ZnO 在热力学上是稳定的。如果以立方相的材料作为衬底, 则有可能生长出闪锌矿结构的 ZnO 材料。氯化钠结构的 ZnO 只能在高压下才能获得^[1]。

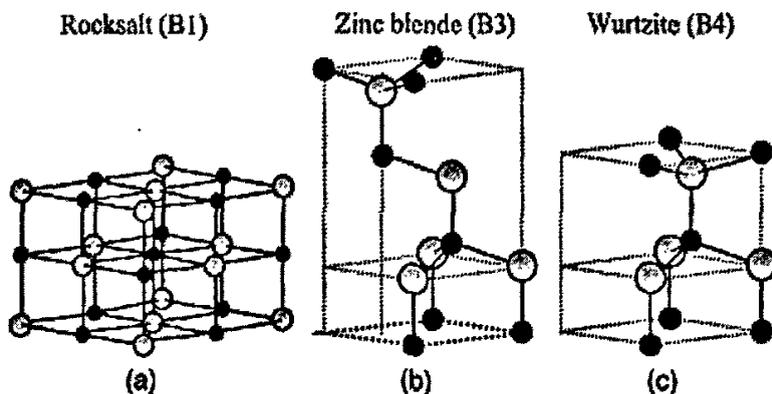


图1-1 ZnO不同相的晶体结构示意图^[1]。

Fig.1-1 Stick and ball representation of ZnO crystal structures: (a) cubic rocksalt (B1), (b) cubic zinc blende (B3), and (c) hexagonal wurtzite (B4). The shaded gray and black spheres denote Zn

and O atoms, respectively^[1].

因为六方纤锌矿结构的 ZnO 为稳定相，所以人们较多的关注这种结构。在纤锌矿结构中每个锌原子与四个氧原子按四面体排布，如图 1-2 所示^[1]。

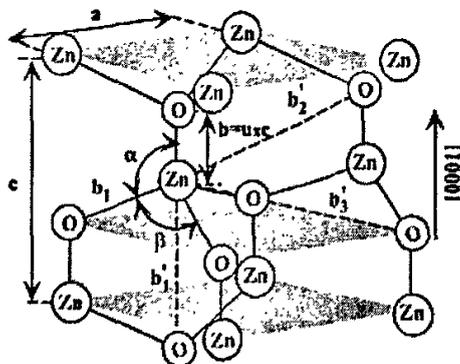


图1-2 纤锌矿ZnO晶体结构细致示意图。

Fig. 1-2 Schematic representation of a wurtzitic ZnO structure having lattice constants a in the basal plane and c in the basal direction; u parameter is expressed as the bond length or the nearest-neighbor distance b divided by c (0.375 in ideal crystal), and α and β (109.47° in ideal crystal) are the bond angles.

因为闪锌矿和纤锌矿结构都是四面体配位结构，所以四个最近邻和 12 个次近邻之间的间距都一致。在这两种结构之间的不同主要是堆垛顺序的不同。纤锌矿 ZnO 结构为六方晶系， $P6_3mc$ 空间群，每个锌原子周围有四个氧原子，构成 $Zn-O^{6-}$ 负离子配位四面体，在 c 轴方向 $Zn-O$ 四面体之间以顶角相连。四面体的一个面与 c -轴垂直，与之相对应的一个顶角指向负极方向。从 $[001]$ 方向看，ZnO 是由 Zn 面和 O 面密堆积形成，为 ABAB 方式排列（如图），这种排列导致 ZnO 为极性晶体， c 轴方向为极轴方向。沿着极轴 $[001]$ 方向的生长速度最快。闪锌矿结构的则是 (111) 平面为密堆积面，Zn 面和 O 面沿着 $[111]$ 方向进行堆垛，其堆垛顺序是 ABCABC。

六方纤锌矿型 ZnO 的 XRD 衍射谱如下图所示：

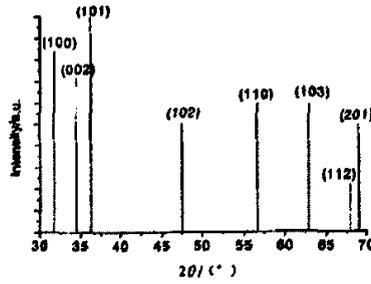


图1-3 纤锌矿型ZnO的XRD衍射谱。

ZnO 的物理及光电特性如下表所示:

晶格类型	纤锌矿
晶格常数	$a=3.2496, c=5.2065$
四面体离子半径比	1.99
介电常数	8.5
密度(g/cm^3)	5.676
熔点($^{\circ}\text{C}$)	2000(1800)
热导率 ($\text{w}/\text{cm}\cdot\text{K}$)	0.049 (473 K)
热膨胀系数 ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)	3.9
比热 ($4.186\text{kJ}/\text{kg}\cdot\text{K}$)	0.1187 (300 K)
溶解度 ($\text{g}/100\text{g}$ 水)	0.00016 (29°C)微溶于酸碱氯化铵
禁带宽度 (eV)	3.3 (300 K)
禁带宽度温度系数 (eV/K)	-9.5×10^{-4}
折射率(平均值)	2.2
光电响应峰值波长(μm)	0.400
迁移率 ($\text{cm}^2\cdot\text{V}/\text{s}$)	电子: 180
有效质量 (m_0)	电子: 0.32
电子亲和能 (eV)	3.0
导电类型	n

表 1-1 ZnO 的物理及光电特性。

理论计算出的不同晶相的 ZnO 的电子能带图见图 1-4^[41], 其中 B4 是纤锌矿结构, B1 是氯化钠结构。可见在价带顶以下和导带底以上都存在许多支价带和支导带。当激发光的能量大于激发阈值时, 除选择定则规定禁戒的, K 空间中几

乎所有的点都可发生价带到导带的垂直跃迁。其中满足范霍夫奇点要求的联合态密度临界点附近的态对跃迁的贡献最大，在能带图上，这意味着这样的点附近导带的色散曲线和价带的色散曲线相互平行。在纤锌矿结构材料中，它们的能带极值都在 Γ 点。上面三个价带在 Γ 点，由于自旋-轨道相互作用，它们彼此分开，但分开距离很小，往往可以忽略。极值附近的等能面公式为

$$E = A(K_x^2 + K_y^2) - BK_z^2 \pm C(K_x^2 + K_y^2)^{\frac{1}{2}}$$

其中Z方向平行c轴。因此导带极小和价带极大附近等能面都是以c轴为其主轴的椭球面^[1]。

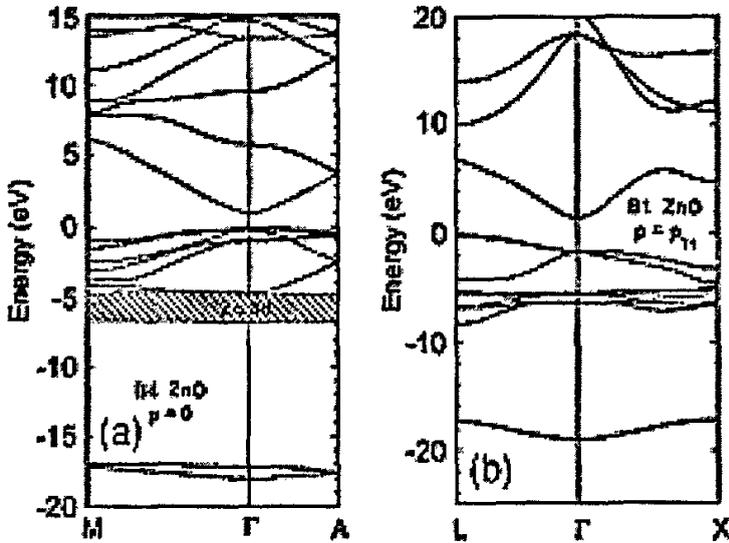


图 1-4 ZnO 的电子能带结构。

Fig.1-4 Band structures for ZnO: (a) B4 structure at $p=0$, (b) B1 structure at $p=p_{T1}$.

不同晶相的 ZnO 的电子态密度如下^[41]：

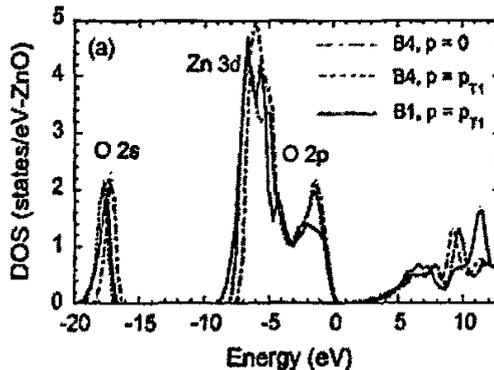


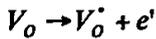
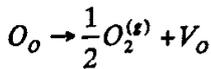
图 1-5 ZnO 的电子态密度。

Fig.1-5 Total density of states (DOS) for ZnO.

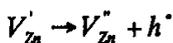
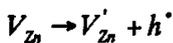
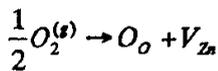
1.1.3 ZnO中的缺陷

化合物 ZnO 可以看作是由 Zn^{2+} 和 O^{2-} 套构而成, 其中的缺陷主要有氧空位 V_o , 锌空位 V_{zn} , 氧填隙 O_i , 锌填隙 Zn_i , 反位氧 O_{zn} 。这些缺陷可以在材料中起到施主或者受主的作用, 影响到材料的电学和光学性能。

一个氧空位 V_o 相当于在晶体 O 格点上拿走一个电中性的 O 原子, 于是 V_o 处留下两个电子。这两个电子与其周围带正电的 Zn^{2+} 作用, 正负电荷正好抵消, 所以 V_o 处依旧保持电中性。但是这两个电子很容易被激发成为导带的自由电子, 因而氧空位 V_o 起施主作用。当 V_o 给出两个电子以后, 本身便带正电荷, 形成正电中心。在还原性气氛中热处理 ZnO 时上述过程易于发生, 用方程式可以写成:



同理, 锌空位 V_{zn} 相当于从 Zn 格点处拿走一个电中性的 Zn 原子, 于是 V_{zn} 处留下两个空穴 (即两个正电荷)。空穴容易激发到价带成为自由空穴, 因而 V_{zn} 起受主作用。 V_{zn} 给出空穴后带负电, 形成负电中心。在氧化性气氛中热处理 ZnO 时上述过程容易发生, 用方程式可以写成:



锌添隙 Zn_i 或氧添隙 O_i 是由于晶格格点的 Zn 原子或 O 原子因为热振动而偏离格点位置形成的。这些填隙原子对 ZnO 的导电性能也有影响。由于 Zn_i 原子外层只有两个电子, 容易激发成为自由电子, 形成正电中心, 因而 Zn_i 起施主作用。

而 O_i 外层有六个电子，容易从价带获得两个电子构成满电子壳层，形成负电中心，所以 O_i 起受主作用。一般而言，填隙原子插入晶格格点之间才能形成，因此形成能较高，所以填隙原子的数量一般比空位少。离子半径越大，形成填隙原子的几率越小，而氧原子的半径大于锌原子的半径，所以形成氧填隙原子的几率要比形成锌填隙的几率小。不过因为缺陷的形成能还同 Zn 的化学势相关，所以不能一概而论。图 1-6 是在不同的 Zn 化学势下对 ZnO 缺陷生成能的计算结果^[42]。值得指出的是在纤锌矿 ZnO 中有两种可能的填隙位置，一种是四面体空位，另一种是八面体空位^[1]。从图中可以看出在两种情况下最容易形成的缺陷是空位缺陷。在富锌的条件下，氧空位(V_o)要比锌填隙(Zn_i)的形成能更低，因此与锌填隙相比，材料中也就有更多的氧空位。同理，在富氧的条件下锌空位(V_{zn})将会占主导地位。

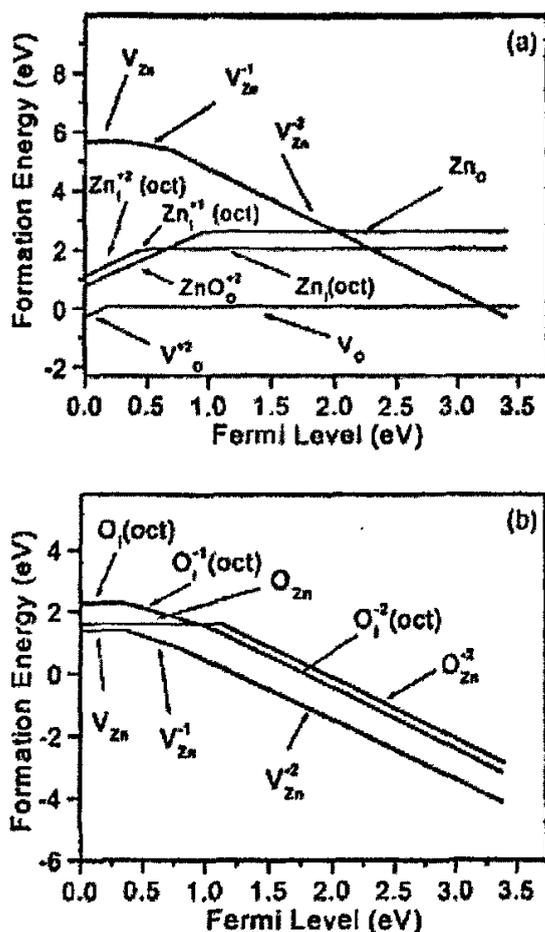


图 1-6 不同的 Zn 化学势下对 ZnO 缺陷生成能的计算结果。

Fig.1-6 Calculated defect formation energy for the main native point defects in ZnO as a function of the Fermi level. Only the lowest formation energy values are shown. The zero of the Fermi level is set to the top of the valence band. (a) Zinc-rich conditions and (b) oxygen-rich conditions.

对于一般的材料而言,如果材料中的正离子偏多,就会形成负离子空位或填隙正离子缺陷,半导体的导电性质以电子导电为主,属 N 型半导体。反之,如果材料中负离子的成分偏多,则形成填隙负离子或正离子空位,成为负电荷中心,使材料呈 P 型。研究普遍认为 ZnO 是 N 型半导体材料。一般人认为 N 型导电性来源于锌填隙和氧空位,因为实验中所得的 ZnO 单晶或薄膜总是容易欠缺氧,即 ZnO 晶体或薄膜中常常容易形成氧空位和锌填隙,不过对此并没有定论。由于 ZnO 中具有较强的自补偿机制,使得实现 P 型掺杂比较困难^[1]。

1.1.4 ZnO 的应用及前景

当前的制备技术可以在较低的温度下 (<700 度) 生长出高质量的 ZnO 体单晶和薄膜^[43-45]。几乎比 GaN 低一倍的生长温度很大程度上避免了 ZnO 因高温生长而导致的膜与衬底间的原子互扩散^[1]。在高的结晶质量和大的激子束缚能的保证下, ZnO 材料在室温或者更高的温度下可以产生高效的带边激子发射,这已经被多次试验所证实。除了优异的光电性能外, ZnO 的另外一些特性更加使它在宽禁带半导体材料中处于优势地位。例如^[1]: (1) 几个课题组已经证实了 ZnO 材料具有相当强的抗高能辐射的能力,这将非常有利于 ZnO 材料在空间科技中的应用^[46-48]。(2) ZnO 可以被湿化学方法刻蚀,只要用酸或者碱就可以很容易的将它刻蚀。这种可刻蚀性可以使 ZnO 材料很方便地制造成小尺寸器件。另外, ZnO 的晶格常数接近于 GaN,晶体结构也与 GaN 一致,因此高质量的 ZnO 可以为生长高质量的 GaN 薄膜提供外延衬底^[49-50]。

ZnO 材料在其他方面也有一些应用:作为透明薄膜晶体管的保护层,平板显示器和太阳能电池的透明电极。最近,在自旋电子学领域人们预测掺了一定量磁性原子的 ZnO 是一种有希望的稀磁半导体材料^[51, 52]。

以 ZnO 材料为基础制造的光电器件要走向实用化的就必须制造出具有 P 型传导的 ZnO 晶体。但是获得可靠的、可重复的 P 型传导的 ZnO 是相当困难的。因此这个主题成了 ZnO 研究领域最核心的部分^[1]。相当多的课题组将他们的目标定

为克服这个瓶颈。为了解决这些困难,更好的控制材料的性能,对 ZnO 材料的基本物理过程的清楚理解是必需的。但是这这些方面争论和含糊仍然存在,例如 ZnO 材料中残留的 N 型传导的起源问题, ZnO 材料的绿色发光峰起源问题等。对于这些问题至今连最基本的共识都没有达成^[1]。

目前关于 p 型 ZnO 的研究已经取得了重要进展,多个研究小组都宣布已经合成 p 型 ZnO。在 MOXtronics 公司,他们探索出了行之有效的 P 型掺杂工艺,从而为 ZnO 基器件提供了良好的空穴导电层,生长的 BeZnO 薄膜证明可用于制作高品质的异质结 ZnO 器件^[53]。MOXtronics 公司提供了独家的 ZnO 基紫外 LED 外量子效率的报告。如今,这些器件的输出效率达到 0.1%,相当于可见光时的 0.6lm/W。他们计划到 2007 年实现发光效率约 5%。如果 ZnO 基 LED 输出功率快速提高,这些器件的前景一片光明。它首先能用作白光光源并在诸如液晶背光领域替代荧光灯。同时, ZnO 基 LED 的发光波长覆盖紫外到可见光区域,使其可以瞄准一些独特的应用领域,而目前这些领域还没有任何单一材料可以胜任。例如,对开发高亮度、小尺寸的显示器与投影仪而言,可以集成在单个外延片上的红-绿-蓝三色光源将独具优势。基于 ZnO 材料的激光器发光波长覆盖可见光和紫外领域,可替代体积较大的管状激光源,从而进入彩色打印的新时代。

我国南京大学和中科院上海光学精密机械研究所共同承担的国家 863 计划课题“ZnO 基短波长激光器若干关键技术研究”取得重要突破^[54]。该课题组经过三年时间上千次的材料生长和工艺实验,在国际上首次研制成功 ZnO 基同质 PN 结发光器件(LED),在室温(29°C)下实现了蓝光、黄光发射。该成果突破了用于 ZnO 系材料生长的有机化学气相沉积(MOCVD)设备、ZnO 单晶制备、ZnO 薄膜材料生长和掺杂、欧姆接触等一系列材料器件技术难题,形成了 ZnO 单晶衬底技术、ZnO 金属 MOCVD 系统技术、ZnO 材料的 MOCVD 同质外延技术和 ZnO p 型掺杂原位控制及激活技术等多项具有自主知识产权技术,标志着我国已成功进入 ZnO 发光器件这一前沿战略高科技领域的国际领先行列。

因为 P 型传导的 ZnO 很难获得,因此也出现了另一些替代方案用来开发这种材料的多种优异性能^[1]。例如,将 N 型传导的 ZnO 薄膜沉积在具有 P 型传导的其他材料上,其中 ZnO 层充当活性层。在这个领域取得了一些进展,多种材料被尝试用来扮演 P 型传导的角色,如 Si、NiO、GaN、AlGaN、SiC、CuO 等。

其中 n-ZnO/p-AlGaIn 的异质结构中观察到了高强度的紫外荧光发射。这些结果预示了 ZnO 材料会在将来的光电器件应用中占有重要位置。

可以看到,随着这些技术的进一步发展,ZnO 半导体激光器将在实际应用中发挥特殊的作用。另外基于 ZnO、纳米 ZnO 的发光二极管也被不断地开发出来,同时,基于各种形态的纳米 ZnO 在不久的将来也可实现制造多种新型的功能器件,如:ZnO 纳米线发光二极管、场效应管,单电子晶体管,自旋光发射二极管,自旋场效应管,还有量子计算机以及各种新型气敏探测器,等等。

§1.2 光子晶体概述

1.2.1 前言

所谓光子晶体(Photonic Crystal,简称 PC)就是两种或者两种以上介质的周期性排列所组成的一种人造晶体。这个物理概念始于 1987 年,首先由美国贝尔通讯研究中心的 Yablonovitch^[55]和普林斯顿大学物理系的 John^[56]在研究抑制自发辐射和光子局域时分别独立地提出。1990 年,Ho K. M. 等人从理论上计算了一种三维金刚石结构光子晶体的色散关系,并由此预测三维金刚石结构中存在光子禁带^[57]。1991 年,Yablonovitch 在实验室中采用人工制造出了第一块被认为具有完全禁带的三维光子晶体。目前,光子晶体的理论研究相对比较完善了,制备研究也取得了长足的进展,从最初的毫米波段到微米、远红外、红外,甚至可见光波段。

对光子禁带概念的理解可以参考电子带隙。我们知道晶体内部的原子是周期性有序排列的,正是这种周期势场的存在,使得运动的电子受到周期势场的布拉格散射,导致电子的色散关系呈带状分布,从而形成能带结构,带与带之间可能存在带隙。电子波的能量如果落在带隙中,就无法继续传播。因此能带控制着载流子(半导体中的电子或者空穴)在半导体中的运动。类似的现象也存在于光子系统中。在光子系统中,也存在类似的周期性势场,它是由介电函数在空间的周期性变化所提供。当介电函数的变化幅度足够大且变化周期与光的波长相当时,介质对光波的布拉格散射也会产生带隙,相应于此带隙区域的那些频率的光的强度将会因为散射而指数性衰减,不能通过周期性介质,而是被全部反射出去。这种光带隙结构同样可以控制光在光子晶体中的运动。

根据介电常数周期性排列的方向,通常光子晶体可划分为一维(1D)、二维(2D)

和三维(3D)三种。介电常数在一个方向上呈周期性,而在其他两个方向上不变时,通常被称为一维光子晶体;介电常数在两个方向上呈周期性变化,而在另外一个方向不变时,被称为二维光子晶体;三维光子晶体在三个方向上都呈周期性变化。如图 1-7 所示。

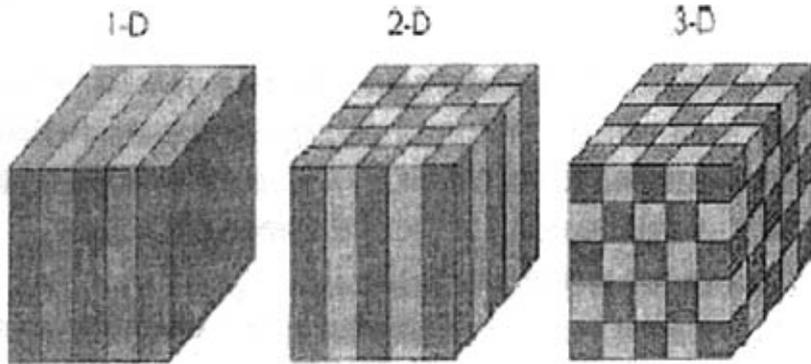


图1-7 不同维度的光子晶体示意图。

正如在半导体的应用中,掺杂占有着极其重要的地位一样。在光子晶体的应用中,缺陷的引入同样占有极其重要的地位。所谓缺陷是指在周期性变化的光子晶体中引入非周期性因素。引入缺陷的目的,一般是为了研究带隙内及带边上的透射行为,即所谓缺陷态的问题。光子晶体的应用,包括波导以及自发辐射的抑制等,全部是建立在光子晶体的这种对电磁辐射的反、透射特性的基础之上的。光子晶体领域的核心任务之一就是确定光子晶体的能带结构,或称色散关系。

由于光子带隙的存在,产生了许多崭新的物理性质,它为人们在三维空间限定、控制和操纵光子提供了一种方便有力的工具。例如不论光子的极化强度和传播方向如何,它都能阻止其传播,在特定频段将光子局限在限定区域,抑制激发色团的自发辐射,改变或调控激发辐射,用作无损波导器以指导光子沿特定方向传播^[59-61]。所有这些特性在光电子学中都十分重要,因为它将被利用来充分增强和改善光、电、量子器件的性能。采用二维光子晶体制作的光子晶体光纤具有高非线性、低损耗、完全单模性和独特的色散关系等特性为相关领域的研究提供了一个优越的平台。用三维光子晶体可以制作光子晶体波导、光子晶体偏振器、光子晶体全反射镜等。光子晶体的出现为理论研究和技术应用开辟了一片崭新的天地,它在光通讯、集成光路、微谐振腔、高效率发光二极管等方面都具有潜在

的应用。

对于三维光子晶体,当前研究工作的主要挑战来自材料科学。通过一层接一层的合成法,已得到许多三维结构的模型,这些模型可望在光学范围内产生完全光子禁带^[62,63]。但是,就目前的发展程度看,随着晶格常数在近红外或可见光范围内的过渡,利用传统的半导体平面工艺光刻技术制备真正意义上的三维光子晶体变得越来越困难。另一能得到三维光子晶体的方法是基于自组装体系。自组装方法的优点在于最终体系都有接近或达到热力学平衡体系,因而可最大限度地减少缺陷,各种各样的自组装方法已经建立并用来合成三维结构材料。其特征尺寸由分子级介观到宏观体系。用以合成三维光子晶体的自组装方法包括嵌段共聚物相分离^[64],单分散胶态球的晶格化^[65]以及模板导向合成法^[66-68]。

1.2.2 蛋白石和反蛋白石光子晶体

蛋白石是单分散二氧化硅(SiO_2)胶体微球自组装形成的有序材料,它的美丽光泽就是布拉格反射造成的。蛋白石也可以广义地指具有等径微球密堆积结构的材料。人工制作蛋白石一般用Stöber方法(即在醇类溶剂中以氨水为催化剂将正硅酸乙酯($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SiO}_4$, TEOS)水解)制备亚微米量级的单分散的二氧化硅溶胶小球,然后利用静电相互作用自组装成面心立方结构的胶体晶体。人工还可以制作聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)单分散微球,它们和二氧化硅微球各自组装成胶体晶体的制备工艺已经很成熟。利用单分散的微球自组装成的胶态晶体作为模板,可以合成一系列高度有序且孔径可调的三维多孔材料,也就是反蛋白石结构材料。

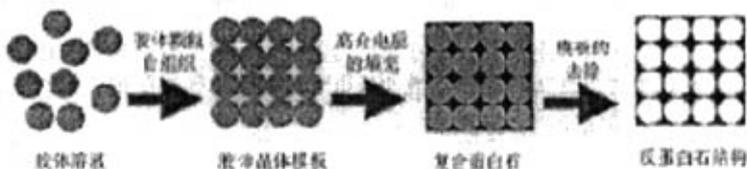


图1-8 胶体晶体模板法制备光子晶体示意图

反蛋白石是与蛋白石互补的结构,即空气球有序排列的结构。如图图1-8。用蛋白石作模板,空隙中填充一种材料,再将蛋白石的骨架去掉就是多孔的反蛋白石结构了。紧密排列的胶态晶体中,胶体球占大约74%的空间,26%为空气占

有, 通过向其中引入液态前驱体、溶胶凝胶前驱体、无机盐前驱体以及小孔径的纳米粒子, 随后经前体固化、除去模板后得到三维多孔材料, 孔与孔之间通过窗口相连。模板法的可靠性取决于范德华力作用、模板表面的润湿程度、填料的动力学参数以及前驱体在固化和除去模板过程中的收缩程度等。

1.2.3 光子晶体的应用及前景

独特的调节光子传播状态的功能, 使它具有非常广阔的应用前景, 随着世界范围光子晶体热的不断升温, 人们将开发利用出光子晶体的众多应用领域, 初步的可能简介如下。

1.2.3.1 光电元件中的应用

(1) 单模发光二极管^[69,70]

当光子晶体中的原子的自发辐射频率刚好落在光子能隙处, 由于电磁场与原子的耦合大大减弱, 原子的自发辐射将被抑制。相反, 如果在光子晶体中引入杂质, 光子禁带中就会出现单模的杂质态^[70]。

光波段, 传统的金属谐振腔的损耗相当大, 品质因子数值很小, 而光子晶体微腔的品质因数可以做得很高, 这是采用其它材料制作的谐振腔所无法达到的。人们通过在完美光子晶体中引入缺陷来形成微腔以实现光限制, 它是靠光子晶体的带隙结构来实现光的反射。在光子晶体中引入缺陷可以在光子带隙中出现缺陷态, 这种缺陷态具有很大的态密度和很高的品质因子。

半导体二极管发光中心的内部量子效率达到 90%, 但发出的光经过包围介质层反射, 只有 3%-30%的光耦合出去, 总发光效率很低。如果在发光二极管的发光中心放一块光子晶体, 使发光中心的自发辐射和光子带隙的频率重合, 然后在光子晶体中引入一缺陷态, 自发辐射将不能沿其它方向传播, 只能沿特定的通道传播, 这将大大减少能量损失, 发光效率可以达 90%以。因为微腔对应于单一的电磁模式, 放于光子晶体中的二极管所发出的光将进入此单一模式。因此能通过控制缺陷态而制造单模发光二极管。这种二极管出射的光将具有极好的单色性和方向性, 转换效率被大大提高。

(2) 低阈值激光发射器^[69-71]

半导体材料一般可以发射很宽范围内的光, 只有符合光子晶体缺陷模式要求的波长的光波可以在该材料中自由穿梭而被扩增。在这样的材料外层用反射性材

料制成“镜子”从而形成一个激光发射腔。被选择的光不断被连续反射从而频繁穿梭于光子晶体中间，故此强度不断被集中而增强。同时，其它波长的光被光子晶体内部吸收而无法继续增大。这意味着可以简单得到很窄波长范围内的激光发射器。而这个波长还可以通过使用特殊的几何学的光子晶体晶格来进行选择。用光子晶体制备的激光发射器其阈值很低。

(3) 光波导器件^[72,73]

在光子晶体中引入线缺陷，频率在光子带隙内的光将被限定在这一线缺陷内传播，这是一种新型的导电机制。传统的介电波导可以支持直线传播的光，但在拐角处会损失能量。理论计算表明，光子晶体波导可以改变这种情况。光子晶体波导不仅对直线路径而且对转角都有很高的效率，最近的实验证实了理论预言。

(4) 光子晶体超棱镜^[77-79]

常规的棱镜对波长相近的光几乎不能分开。但用光子晶体做成的超棱镜的分开光的能力比常规的要强 100 到 1000 倍，体积只有常规的百分之一大小。如对波长为 1.0 微米和 0.9 微米的两束光，常规的棱镜几乎不能将它们分开，但采用光子晶体超棱镜后可以将它们分开到 60 度。这对光通讯中的信息处理有重要的意义。

(5) 光子晶体偏振器^[80]

常规的偏振器只对很小的频率范围或某一入射角度范围有效，体积也比较大，不容易实现光学集成。用二维光子晶体来制作偏振器有传统的偏振器所没有的优点：可以在很大的频率范围工作，体积很小，很容易在 Si 片上集成或直接在 Si 基上制成。

1.2.3.2 微波领域中的应用

(1) 微波天线

微波天线在军事及民用方面都有很多可以发挥的领域。如卫星电视、雷达探测等等都要广泛利用。然而传统的微波天线制备方法是将天线直接制备在介质基底上，这样就导致大量的能量被天线基底所吸收，因而效率很低。例如，对一般用 GaAs（钙、砷）介质作基底的的天线反射器，98%的能量完全损耗在基底中，只有 2%的能量被发射出去，同时造成基底的发热。但是光子晶体的发

现给此领域带来了福音。对于频率位于光子带隙范围内的光波。光子晶体的表面是一个理想的反射镜面，用它来做小型平面微波天线的基底材料，因为此微波波段落在光子晶体的禁带中，因此基底不会吸收微波，这就实现了无损耗全反射，把能量全部发射到空中，大大提高天线的发射频率。第一个以光子晶体为基底的偶极平面微波天线 1993 年在美国研制成功。

(2) 手机的辐射防护

手机是一个小型的、但能量极强的电磁波发生器，其辐射出的电磁波对人体细胞具有极强的致畸作用。手机在使用过程中，这种电磁波始终围绕着人的头部。长期、高频率使用手机，会造成脑的支持细胞——胶质细胞 DNA 分子链的电离损害，导致 DNA 碱基分子链的断裂，引起细胞的癌变。利用光子晶体可以抑制某种频率的微波传播的原理，可以在手机的天线部位制造微波防护罩，从而避免对人体有害的微波辐射直接照射手机用户的头部。

1.2.3.3 网络方面的应用^[81]

光纤网络是目前速度最快的通讯方式，而光纤是由纤芯和包层两种光学性能不同的介质构成。内部的介质对光的折射率比环绕它的介质的折射率高。在两种介质的界面上，当光从折射率高的一侧射入折射率高的一侧时，只要入射角度大于一个临界值，就会发生反射现象，能量将不受损失。这一点是光纤传输数据的优势所在。然而传统光纤的缺点是不同波长的光穿过光纤纤芯的速度也不同。考虑长距传输时，在信号中就将出现时间延迟，所以信号就需要在不同的波长编码。这种现象叫做延迟——光纤纤芯越粗延迟越厉害，因为光将沿不同的路径或“模式”通过纤维。通过这样的纤维的一个光脉冲变宽，必将限制能精确接收的数据率。解决的方法还有一种就是采用单模光纤，即尽量减少光纤纤芯的直径，从而可以只允许一个模式的光路通过，从而避免上述问题。但同时成本将大大提高。除此以外，传统光纤的损耗也是需要考虑的问题。

而光子晶体制作的新型光纤在这些方面都有显著的优势。光子晶体带隙保证了能量的基本完全无损失，而且不会出现延迟等影响数据传输率的现象。研究人员用二维光子晶体成功制成新型光纤：由几百个传统的氧化硅棒和氧化硅毛细管依次绑在一起组成六角阵列，然后在 2000 度下烧结从而形成直径约 40 微米的蜂窝结构亚微米空气孔。为了导光，在光纤中人为引入额外空气孔，这种额外的空

气孔就是导光通道，与传统的光纤完全不同，在这里传播光是在空气孔中而非氧化硅中，可导波的范围很大，从而增加数据传输量^[81]。

除了对于光纤本身的改进以外，光纤通信必须要用到的发光二极管等光学元件也都可以用光子晶体来进行更大幅度的改进。

1.2.3.4 电子计算机中的应用^[82]

CPU 完成一条指令，大致可分为四个步骤：从内存中提取数据，翻译或者解释指令，按照指令对数据进行操作，把操作结果返回到内存中。这一系列的过程，被称为一个指令周期。CPU 的频率越高，指令周期就越短，CPU 单位时间内处理的指令就越多。要提高 CPU 速度，也就是缩短 CPU 完成指令的时间，这就必须要求更好的设计方法和制造技术，减少电信号在各个微电子元件的延迟时间。这就要求减小微电子元件体积，缩短它们之间的距离，提高集成规模。但是元件缩小到一定程度后就很难再有大的突破，而且，超大规模的集成电路，其电子元件的发热量将十分惊人，很有可能因为过热而产生电子漂移现象，导致系统不稳定甚至崩溃。

这也正是目前预测常规半导体技术只能支持 10G Hz 左右的运算速度的原因。然而光子晶体就可以避免这个问题。目前的电脑依靠半导体晶体来控制数百万的电子信号，而将来的电脑可以通过光子晶体来控制光子信号。这种电脑将比目前的电脑在速度上有本质的提升。目前人们是依靠电子来实现微电子技术革命，今后则将依靠光子来继续这场革命。具有捕获和控制光传播方式的光子晶体正是可以胜任这种工作的新材料。故此现在关于这方面的研究是一个很热门的领域。

§1.3 三维有序大孔复合材料概述

1.3.1 纳米复合材料

复合材料是由两种或两种以上物理和化学性质不同的物质组合而成的一种多相固体材料。在复合材料中，通常有一相为连续相，称为基体；另一相为分散相，称为增强材料。复合材料中各个组分虽然保持其相对独立性，但复合材料的性质却不是各个组分性能的简单加和，而是在保持各个组分材料的某些特点基础上，具有组分间协同作用所产生的综合性能。

纳米复合材料是指由特征维度尺寸为纳米数量级（1~100nm）的组元镶

嵌于不同的基体里形成的复合材料。可以是非晶质、半晶质、晶质或者兼而有之,而且可以是无机物、有机物或二者兼有。纳米复合材料与常规复合体系不同,不是有机相与无机相的简单混合,而是两相在纳米尺寸范围内复合而成。由于分散相与连续相之间界面面积非常大,界面间具有很强的相互作用,产生理想的粘接性能,使界面模糊。纳米复合材料不仅具有纳米材料的表面效应、量子尺寸效应等性质,而且具有体材料的刚性、尺寸稳定性和热稳定性,因此它具有传统复合材料和现代纳米材料两者的优越性。由于纳米复合材料种类繁多和其所具有的独特性能,所以为世界各国科研工作者所关注,并看好它的广泛应用前景,在诸多国家中又以日、美、德等国开展的研究比较深入和先进。概括起来纳米复合材料可分为三种类型:

0-0 复合,即不同成分、不同相或不同种类的纳米粒子复合而成的纳米固体,通常采用原位压块、相转变等方法实现,结构具有纳米非均匀性,也称为聚集型;

0-2 复合,即把纳米粒子分散到二维的薄膜材料中,它又可分为均匀弥散和非均匀弥散两类,称为纳米复合薄膜材料。有时,也把不同材质构成的多层膜如超晶格也称为纳米复合薄膜材料。

0-3 复合,即纳米粒子分散在常规三维固体中。另外,多孔固体亦可作为复合母体通过物理或化学方法将纳米粒子填充在孔中,形成多孔复合的纳米复合材料。

1.3.2 三维有序多孔复合材料

三维有序多孔材料是指孔尺寸单一、孔结构在三维空间有序排列的多孔材料。这种材料可合成的孔尺寸范围从几十纳米至微米。将具有特定功能的纳米粒子填入三维有序多孔材料即可制成三维有序大孔复合材料,所以这种材料属于0-3复合的纳米复合材料。这种材料是一个十分新颖的研究领域,近年来的发展十分迅速。迄今为止,三维有序大孔复合材料受到了包括化学、物理、材料、信息、工程等众多不同学科的同时关注,这与它的独特性质和广泛的应用前景密切相关。首先,由于这种材料结构的周期有序性,且孔尺寸刚好与光波长相当,因此具有特殊的光学和光子晶体性质,有望成为波导、低阈值激光器、光子开关、光子存储器、光子限幅器、光子频率变换器、单模发光二极管和传感器的构件;其

次,由于它的大孔尺寸和其开放的内表面,使它有可能成为大分子色谱分离、催化及生物活性材料的理想结构模式。此外某些多级孔的三维有序大孔复合材料还可能具有选择性吸附、分离和不同尺度分子的缓释载体的潜在功能。再次,考虑到多孔固体的表面效应、以及填入其中的功能纳米粒子的量子限域效应及小尺寸效应,集合了纳米材料本身和周期有序多孔结构两种特性的三维有序大孔复合材料,很可能发展出一类具有全新功能的材料。

1.3.3 三维有序多孔复合材料的特点

(1) 周期有序性

三维有序大孔复合材料是一种优良的光子晶体材料,可以展示出良好的光子带隙效应,具备光子晶体材料的各种特异性能。

(2) 大孔径和良好的通透性

微孔材料和中孔材料分别小于 2 nm 和 50 nm,虽然分别对小分子和大分子有选择性吸附、分离和催化等重要应用,但是孔径的限制容易造成孔的堵塞。而在面心立方排列的三维有序大孔复合材料中,每个空气球都与 12 个空气球相通,构成一个大孔通道网络。这无疑有利于反应物在孔道中的传递过程。较大的孔道将大大减小物质的扩散阻力,有利于如蛋白质等生物大分子传输。同时,由于大的空腔,作为载体,可以让生物酶等具有高催化活性的生物大分子固定在大孔材料内。例如,对于大分子催化来说,反应物料在催化剂内的扩散往往是控制因素,三维有序大孔复合材料在结构上提供了一个理想的扩散媒介。由于孔大而导致的比表面下降可通过细化大孔的孔壁结构来补偿。三维有序大孔复合材料这种良好的通透性,不易堵塞,可以提高工业化应用的效率。

(3) 材质的广泛性

微孔材料和中孔材料的制备方法对原料有特殊要求。微孔材料的材质主要集中在硅酸盐和磷酸盐,中孔材料除了上述材料以外,主要还有多孔碳和大分子聚合物。因为三维有序大孔材料可以借助胶体晶体模板法合成,所以可以根据功能的需要选择多种材质,这样多孔材料的应用范围大大拓宽。

(4) 易于功能集成

由于孔径在几百纳米,可以很方便的将具有各种功能的纳米粒子引入其中,因此大孔有序材料具有高效的组装能力。

(5) 孔壁的可控性

微孔和中孔材料的孔径较小,孔壁较薄,因而其强度较低,在外力作用下容易塌陷。大孔材料可以通过制备工艺来控制厚度,解决这一问题。

(6) 易于进行化学改性

相对与微孔和中孔材料,大孔材料的孔径较大,化学改性的空间较大,可以根据功能性需要对其孔壁进行多种化学改性。

(7) 孔形的多样形

微孔和中孔有序材料都是通过分子间的相互作用而得到的特殊有序结构,孔形比较单一。有序大孔材料的模板非常丰富,通过工艺控制可以得到多种类型的孔而满足不同孔形要求的应用。总之,从提高工业化应用的效率、功能性和力学性能等方面有序大孔材料有着更加广泛的应用潜力。

1.3.4 胶体晶体模板填充

三维有序大孔复合材料的制备和性能研究是具有挑战性的领域。迄今为止,胶体晶体模板法是最为普遍和最有效的制备三维有序大孔复合材料的方法。该方法简便、经济,所制得的大孔材料孔径分布窄、孔隙率高,途径多样,模板法合成三维有序大孔复合材料主要取决于以下两个因素:(1)模板的不同制备方法;(2)向模板的孔隙中填充物质的不同方式。

填充是制备三维有序复合物以及三维有序大孔结构材料的关键步骤。填入到胶体晶体模板空隙的通常都是纳米晶粒,所以最终所获得的反蛋白石结构,其骨架多为细小纳米晶粒的疏松聚集,折射率通常远小于块体材料的折射率。因此,如何在破坏有序结构的情况下,提高空隙填充率,降低样品收缩率,获得大尺寸样品是这类技术需要解决的关键问题。

主要的填充方法有以下几种:溶胶-凝胶法、纳米晶粒液相动力学法、共沉淀法、化学转化法、电化学沉积法、电泳填充法、化学气相沉积法。

溶胶-凝胶法主要用于制备金属氧化物的有序大孔结构材料^[83-85],将金属醇盐溶液渗入胶体晶体中,前驱体在胶粒表面原位水解形成相应金属氧化物的纳米晶粒,从而实现模板空隙的填充。纳米晶粒液相动力学填充则是将预先制备出的纳米晶粒分散于一定的溶剂中,因纳米晶粒的尺寸远小于模板空隙的尺寸,通过蒸发溶剂等方法将其引入模板的空隙中^[86]。化学转化法严格的说不是一种直接的填

充方法,它是在前驱物填充于模板空隙的基础上,利用化学反应将前驱物转化为所需的物质,从而实现高折射率物质的填充^[87]。这个方法的成功例子是制备锗的反蛋白石结构。由于它比硅具有更高的折射率,其反蛋白石结构也将存在更加显著的完全光子带隙特性。此外,化学转化技术也被应用于制备金属氧化物及碳酸盐甚至金属及合金的反蛋白石结构^[88,89], H.W.Yan 等在这一方面有详细的探讨。前面这几种方法的填充率都很低,最多达 50%,致使在后续去模板的过程中,样品收缩严重,周期结构破坏,自然也难以得到其光学性能。与前面两种方法不同,共沉淀法是将单分散胶体颗粒与纳米晶粒预先混合,在形成胶体晶体模板的同时纳米晶粒已经存在于模板的空隙中,因此可以获得高的空隙填充率,样品的收缩率通常只有 5%。然而,共沉淀法在胶体晶体模板的形成阶段,由于周围纳米晶粒的影响,模板的有序性受到一定的损失,样品通常是有序区域与无序区域的混合^[90-91]。电泳填充法^[92]是将胶体晶体模板生长于电极表面,以胶态纳米晶粒所构成的溶液为导电介质,在外加电场的作用下,带电胶粒向异性电极一侧移动,最终进入电极表面的模板空隙;由于电场对纳米晶粒的压紧作用,此法的空隙填充率较高,样品收缩率也小。然而如何避免电场对电极表面胶体晶体的影响从而制备出结构完整的大尺寸样品,是这一方法需要解决的关键问题。化学气相沉积法是一个填充胶体晶体模板的很有效的途径。A.A.Zakhidov 等人^[93]利用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)成功的将碳填充于模板中,制备出金刚石和石墨的反蛋白石结构,并对其显微结构进行了详细探讨。H.Miguez 等^[94]利用金属有机物化学气相沉积法将 InP 填充于蛋白石空隙中,从而制备了 InP-SiO₂ 蛋白石复合物,并着重研究了这一复合结构的 Bragg 衍射特性。Toronto 大学^[95]的研究小组进一步利用此技术,以乙硅烷为前驱体,成功的制备出硅的反蛋白石结构,反射谱显示其在 1.5 μm 处存在完全光子带隙,这对于电信通讯具有重要意义。不过与前面的那些填充方法相比,化学气相沉积法在成本、设备以及操作上的要求较高。

电化学沉积法是将胶体晶体模板生长于电极表面,通过电化学反应在模板空隙中生成所需填充的物质,由下至上填满。这一方法最初主要用于制备金属材料的多孔结构。现在这一方法也广泛应用于半导体材料的填充^[96]。与以上所列举的方法相比,电化学沉积是相对既容易操作又能获得高填充率的方法。因为这种方

法不同于传统的溶胶-凝胶法,它不是物质延空隙的壁局部填充,而是由下向上对模板空隙的一种体相填充,所以空隙填充率高,样品收缩率低。电化学沉积法制备三维有序大孔结构已经有很多例子。例如在透射谱上显示出具有光子禁带特征的 CdSe, CdS 反蛋白石结构。一般来说,II-VI 族半导体容易电沉积一些,III-V 族半导体的电沉积比较困难。对于 III-V 族半导体,关键是溶液中两种离子的相对浓度。GaAs 已经可以通过电沉积制备。InP, InAs, GaP 易失败的主要原因是酸性电解液容易溶掉衬底导电层,从而使得衬底导电性变差^[96]。

1.3.5 三维有序大孔复合材料研究现状

虽然这一领域在迅速发展,但同时也存在一些亟待解决的具体问题,具有代表性的是:(1)强度不高,面积不大,阻碍其进一步推广作为实用材料;(2)制备效率比较低;(3)模板颗粒成本较高。另外,三维有序大孔复合材料本身结构的缺陷以及可控性不理想等问题,仍是制约实现其潜在应用价值的因素。为了解决这些瓶颈问题,一方面,需要探索新的模板的合成方法。目前合成三维有序多孔材料所用的模板较为有限(主要为PS、SiO₂、PMMA胶体晶体模板),新模板若能较容易地去除,或具有特殊的功能表面都有可能对孔材料的表面和结构产生一定的积极影响。新的模板填充工艺的开发,也为进一步减小填充缺陷和去模板后的孔径的收缩率提供了可能;另一方面,在孔材料表面引入功能性基团,以赋予材料多种多样的功能特性,从而进一步拓展三维有序材料的使用领域。目前,这方面的研究还并不广泛,因此,孔材料表面的功能化也是三维有序大孔复合材料在将来面向应用的发展过程中的主要研究方向之一。此外,研究这种材料的结构与性能之间的关系,如:孔径、孔壁厚度对孔材料机械性能、光学性能的影响规律等,都为研究者们提供了广阔的研究空间。通过制备方法、合成过程工艺不断的开发、优化,必将出现性能优良的三维有序大孔复合材料,这些材料对于未来光学、催化、分离等领域相关技术的发展将产生巨大影响。

§1.4 本论文的研究内容和意义

1.4.1 研究目标和研究内容

本论文的研究目标是:

借助胶体晶体模板法制备 ZnO 基三维有序结构的纳米复合材料,然后以此材料为基础,研究有序结构对光致发光性能的影响,其中包括光子禁带的影响,

不可避免的无序的影响等。特别希望获得室温紫外光发光强度高且性能稳定的 ZnO 基三维有序结构的纳米复合材料。

研究内容:

- (1) 掌握 SiO_2 和聚苯乙烯单分散小球的制备方法, 明确单分散小球的的生长过程和生长机理, 能有效控制微球的均匀度和球径的尺寸。
- (2) 掌握将单分散小球自组装为有序模板的制备方法, 研究各种表面活性剂对有序模板表面亲水疏水性的影响。制得结构坚固, 表面亲水, 易于填充的胶体晶体模板。
- (3) 寻找在多孔的胶体晶体中有效填充 ZnO 纳米粒子的办法。要求填充后分布均匀, 不破坏原本的有序结构。进一步研究用不同方法引入纳米 ZnO 后, 粒子的尺寸及分布均匀性的变化。
- (4) 研究合成 ZnO 基的三维有序复合材料或者有序多孔的 ZnO 纳米材料中不同工艺参数, 如: ZnO 浓度, 凝胶过程中反应时间, 温度, 煅烧条件等因素对最终样品性能的影响, 找出制备高强度室温紫外光发射纳米 ZnO 基有序复合材料的最佳工艺条件。
- (5) 选择典型系列样品, 精确测定其发光带隙, 吸收率等基本参数, 及其光致发光和激发光谱, 并结合复合材料微结构的分析, 研究光子禁带、不可避免的无序等对光致发光性能的影响, 探讨工艺—结构—性能之间的关系和规律。

1.4.2 本研究工作的意义

II-VI 族半导体氧化锌材料因为诸多众所周知的优点, 成为了最近十年世界性的研究热点之一。人们预测这种半导体材料在光电子学、传感器、透明电极、生物医学等领域具有广泛的潜在的用途, 其中最引人注目的便是这种材料有望制成短波长的光发射器件和室温紫外激光器件。然而, 长期以来把 ZnO 应用于紫外光光电子器件(如紫外光激光器)并不成功。到目前为之, 这种材料仍然存在的一些缺点阻碍了它在应用研究方面的快速进展。比如, P 型 ZnO 的制备, 界面的欧姆接触, 以及这种材料常存在的多种缺陷。解决这些问题对拓展 ZnO 材料使之实用化至关重要。特别需要指出的是, 我们对 ZnO 材料一些基本问题的认识仍然没有统一, 例如, 尽管前人已经开展了大量的研究工作, 但是这种半导体材料中

相应的本征缺陷和光学性能究竟如何相关依然存在着诸多争论。因此, 研究 ZnO 纳米材料特定的性能仍然是非常必要的工作。另外为了使 ZnO 激光器小型化、实用化, 制备 ZnO 基的有序纳米材料并进一步提高材料的室温光致乃至电致紫外发光的强度, 是需要解决的课题。

在过去的十年中, 三维 (3D) 有序结构的纳米材料也引起了人们浓厚的研究热情, 因为这种材料在分离、催化、传感器、生物科学和光电子学等方面有着潜在的应用价值。这种三维有序结构的纳米材料最重要的应用之一便是光子晶体。光子晶体是一类在光学尺度上具有周期性折射率的有序结构。与半导体晶格对电子波函数的调制相类似, 光子晶体材料具有调制相应波长的电磁波的能力。当电磁波在光子晶体材料中传播时, 由于存在布拉格散射而受到调制, 从而使电磁波能量形成光子禁带结构。如果光子晶体内部的缺陷能够有效控制, 原则上人们可以通过设计光子晶体, 达到控制光子运动的目的。这为制造有效的瞄准仪和全光学的微芯片等光子学器件提供了研究基础。光子晶体也提供了一个有效的调制真空涨落的环境, 这将会对填入光子晶体的发射体的光学行为产生奇妙的影响。

另外在纳米材料中, 量子效应、表面效应以及小尺寸效应是一些起重要作用的因素, 它们对其发光效应有特别显著的影响。把具有巨大表面能的纳米半导体粒子埋入不同的基质中, 可以避免它的团聚, 并能控制纳米粒子的尺寸分布, 使其满足呈现量子限域效应的两个条件: 其一是晶粒尺寸足够小; 其二是晶粒周围的基质能提供足够高的势垒, 以及出现表面效应及界面耦合, 从而使发光增强。

利用二氧化硅和聚苯乙烯 (PS) 胶体晶体作为模板来制造三维有序多孔结构是一种简便而有效的办法。在过去的几年里, 借助于二氧化硅和聚苯乙烯胶体晶体模板, 不同类型的有序复合纳米材料或者有序多孔材料被不断制造出来。虽然对于三维有序材料的制造和合成的研究已经被广泛探究, 但是对于这些有序材料的光学性能的研究仍然是缺乏和不系统的。

值得指出得是, 在人工制造的光子晶体结构中, 不可避免将存在一些缺陷和不完美之处。这些有序结构中的无序因为散射效应可以对荧光谱产生很大影响。但前人的工作主要集中于研究有序结构的禁带效应对光学性能的影响, 对光子晶体中存在的无序散射对荧光谱所造成的影响的研究则甚少。

本论文主要是以合成多功能、多用途和低成本的 ZnO 基三维有序结构的纳米

复合材料为研究目标,以其诸多潜在应用为背景,从胶体晶体模板法出发,研制了一系列ZnO基的三维有序结构纳米复合材料。鉴于三维有序材料及ZnO材料都是有希望的光电材料(这两个体系在短波长激光器的研制方面都有极大的应用价值),因此结合了这两方面优点的ZnO基的三维有序结构纳米复合材料在光电子学应用方面有着良好的前景。其实,这种材料还有其他多方面的应用前景。比如,有序多孔的ZnO薄膜本身就是一种很有潜力的传感器和半导体电极,因为它的表面积特别大,所以有利于提高界面的传输效率。本论文侧重于ZnO基的三维有序结构的纳米复合材料的光学性能的研究,并进行了形貌、物相等较全面的表征。

本章小结

这一章主要对ZnO半导体、光子晶体及三维有序大孔复合材料进行了综述。从前面的讨论可知,ZnO半导体和三维有序结构材料具有极大的发展潜力,特别是在光电子方面。因此结合了这两方面优点的ZnO基的三维有序纳米复合材料在光电子学应用方面有着良好的应用前景。后面的各章,我们将针对当前ZnO半导体和三维有序结构发展所遇到的瓶颈以及我们实验室的条件,将研究的重点放在ZnO基的三维有序纳米复合材料的合成及其光学性能的研究上。

参考文献

- [1] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301.
- [2] C. W. Bunn, *Proc. Phys. Soc. London* **47** (1935) 835.
- [3] H. Braekken and C. Jore, *Det Norske Videnskabers Skrifter The Norwegian Science Scripts NR8* (1935) 1 in Norwegian
- [4] R. B. Heller, J. McGannon, and A. H. Weber, *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 1283.
- [5] T. B. Rymer and G. D. Archard, *Research London* **5** (1952) 292.
- [6] A. Cimino, M. Marezio, and A. Santoro, *Naturwiss.* **12** (1957) 348.
- [7] T. J. Gray, *J. Am. Ceram. Soc.* **37** (1954) 534.
- [8] G. P. Mohatny and L. V. Azaroff, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 1268.
- [9] A. A. Khan, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **A24** (1968) 403.
- [10] R. R. Reeber, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 5063.
- [11] D. C. Reynolds and T. C. Collins, *Phys. Rev.* **185** (1969) 1099.
- [12] D. G. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* **15** (1960) 86.
- [13] Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins, and D. C. Reynolds, *Phys. Rev.* **143** (1965) 512
- [14] R. J. Collins and D. A. Kleinman, *J. Phys. Chem. Solids* **11** (1959) 190.
- [15] R. L. Weiher, *Phys. Rev.* **152** (1966) 736.
- [16] W. S. Bear, *Phys. Rev.* **154** (1967) 785.
- [17] E. Mollwo, *Z. Angew. Phys.* **6** (1954) 257.
- [18] W. L. Bond, *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 1674.
- [19] W. Y. Liang and A. D. Yoffe, *Phys. Rev. Lett.* **20** (1968) 59.
- [20] A. R. Hutson, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 2287.
- [21] J. L. Freeouf, *Phys. Rev. B* **7** (1973) 3810.
- [22] O. F. Schürmer and D. Zwingel, *Solid State Commun.* **8** (1970) 1559.
- [23] J. J. Hopfield and D. G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **15** (1965) 22.
- [24] R. E. Stephens and I. H. Malitson, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **49** (1952) 249.
- [25] Y. S. Park and J. R. Schneider, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3049.
- [26] G. Heiland, E. Mollwo, and F. Stöckmann, *Solid State Phys.* **8** (1959) 191.

- [27] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, *Phys. Rev.* **142** (1966) 570.
- [28] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto, *Phys. Rev.* **181** (1969) 1351.
- [29] R. H. Callender, S. S. Sussman, M. Selders, and R. K. Chang, *Phys. Rev. B* **7** (1973) 3788.
- [30] J. M. Calleja and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 3753.
- [31] M. Tsuboi and A. Wada, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 2615.
- [32] S. P. S. Porto and R. S. Krishnan, *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 1009.
- [33] S. S. Mitra, O. Brafman, W. B. Daniels, and R. K. Crawford, *Phys. Rev.* **186** (1969) 942.
- [34] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, et al., *Solid State Commun.*, **103** (1997) 459.
- [35] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 1012.
- [36] S. F. J. Cox, E. A. Davis, S. P. Cottrell, P. J. C. King, J. S. Lord et al, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 2601.
- [37] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, et al, *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002) Art.No.045504.
- [38] N. H. Nickel, K. Fleischer, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**:Art. No.197402.
- [39] H. Cao, et al, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 3656-3658.
- [40] S. L. Cho et al, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 3656-3658.
- [41] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* **62**, (2000) 1660.
- [42] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 15019.
- [43] E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* **260**, (2004) 166.
- [44] Please visit the web site <http://www.cermetinc.com/products.htm>
- [45] J.-M. Ntep, S. S. Hassani, A. Lussion, A. Tromson-Carli, D. Ballutaud, G. Didier, and R. Triboulet, *J. Cryst. Growth* **207** (1999) 30.
- [46] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemski, R. L. Jones, and J. R. Sizelove, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 811.
- [47] A. Y. Polyakov et al., *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 2895.
- [48] S. O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, C. Evans, A. J. Nelson, and A. V. Hamza, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 094115.
- [49] X. Gu, M. A. Reshchikov, A. Teke, D. Johnstone, H. Morkoc, B. Nemeth, and J. Nause, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 2268.
- [50] F. Hamdani et al., *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 983.
- [51] S. J. Pearton et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) R209.

- [52] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, and T. Steiner, *Semicond. Sci. Technol.* **19** (2004) R59.
- [53] Henry White 和 Yungryel Ryu <http://optoelectronic.jobui.com/blog/71291.html>
- [54] Please visit the web site: <http://www.zckj.gov.cn/2006-chengguohuibian.htm>
- [55] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2059.
- [56] S. John, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 2486.
- [57] K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures. *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 3152.
- [58] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung, Photonic band structure: the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 2295.
- [59] S. John, *Phys. Today*, May (1991) 32.
- [60] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, *Nature*, **386** (1997) 143.
- [61] A. Scherer, T. Doll, E. Yablonovitch, H. O. Everitt, T. A. Higgins, A special issue in *J. Lightwave Technol.*, **17** (1997) 1928.
- [62] C. T. Han, K. M. Ho, C. M. Soukoulis, R. Biswas, M. Sigalas, *Europhys. Lett.*, **16** (1991) 563.
- [63] K. M. Ho, C. T. Han, C. M. Soukoulis, R. Biswas, M. Sigalas, *Solid State Commun.*, **89** (1994) 413.
- [64] Y. Fink, A. M. Urbas, M. G. Bawendi, J. D. Joannopoulos, E. L. Thomas, *J. lightwave Technol.*, **17** (1999) 1963.
- [65] A. D. Dinsmore, J. C. Crocker, A. G. Yodh, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **3** (1998) 5.
- [66] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science*, **281** (1998) 802.
- [67] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science*, **281** (1998) 538.
- [68] B. Subramanian, V. N. Manoharan, J. D. Thorne, D. J. Pine, *Adv. Mater.*, **11** (1999) 1261.
- [69] E. Yablonovitch, *J. Opt. Soc. Am. B*, **10** (1993) 283.
- [70] 怀素兰, 章俞之, 胡行为, *无机材料学报*, **16** (2000) 193.
- [71] H. Ahug, J. Vuakovic, *Optics Express*, **13** (2005) 8819.
- [72] A. Mekis, J. H. Chen, I. Kurland, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3787.
- [73] S. Y. Lin, E. Chow, V. Hietala, *Science*, **282** (1998) 274.
- [74] E. R. Brown, C. D. Parker, E. Yablonovitch, *J. Opt. Soc. Am. B*, **10** (1993) 404.
- [75] E. V. Schwob, et al. Compact wavelength monitoring by lateralcoupling in wedged photonic crystal multimode waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 1071.
- [76] S. Mahnkopf, M. Kamp, et al. Tunable distributed feedback laser with photonic crystal

- mirrors. *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2942.
- [79] G. Subramania et al. Tuning the microcavity resonant wavelength in a two-dimensional photonic crystal by modifying the cavity geometry. *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4491.
- [80] F. Miyamaru et al. Large polarization change in two-dimensional metallic photonic crystals in subterahertz region. *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2569.
- [81] F. Lu et al. Electrically tunable liquid-crystal photonic crystal fiber. *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 218.
- [82] Y. A. Vlasov et al. *Nature*, 438 (2005) 65.
- [83] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science*, 281 (1998) 538.
- [84] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science*, 281 (1998) 802.
- [85] M. E. Turner, T. J. Trentler, V. L. Colvin, *Adv. Mater.* 13 (2001) 180.
- [86] O. D. Velev, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler, *Nature*, 401 (1999) 548.
- [87] H. Míguez, F. Meseguer, C. Lopez, M. Holgado, G. Andreasen, A. Mifsud, V. Fornes, *Langmuir*, 16 (2000) 4405.
- [88] H. W. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, W. H. Smyrl, A. Stein, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1134.
- [89] H. W. Yan, C. F. Blanford, W. H. Smyrl, A. Stein, *Chem. Comm.* (2000) 1477.
- [90] G. Subramania, K. Constant, R. Biswas, M. M. Sigalas, K. M. Ho, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3933.
- [91] G. Subramania, K. Constant, R. Biswas, M. M. Sigalas, K. M. Ho, *Synthetic Metals*, 116 (2001) 445.
- [92] Z. Z. Gu, S. Hayami, S. Kubo, G. B. Meng, Y. Ginaga, D. A. Tryk, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 175.
- [93] A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. X. Cui, I. K. hayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science*, 282 (1998) 897.
- [94] H. Míguez, A. Blanco, F. Meseguer, C. Lopez, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 1563.
- [95] A. Blanco, E. Chomski, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. V. Driel, *Nature*, 405 (2000) 437.
- [96] Yi-Cheng Lee, Tsung-Jung Kuo, Chih-Jung Hsu, Ya-Wen Su, Chia-Chun Chen, *Langmuir* 18 (2002) 9942.

第二章 ZnO 基三维有序纳米结构材料 光学性能研究的理论基础

§2.1 发光的基本原理^[1]

一般地说,当固体从外界以某种形式(光、电及高能粒子)吸收能量,固体中的电子将从基态被激发到激发态,此时固体被激发。处于激发态的电子会自发地或受激地从激发态跃迁到基态,可能将吸收的能量以光的形式辐射出来,这一过程叫做辐射复合,即发光;当然体系也可能以非辐射的形式(如发热)将吸收的能量散发出来,这一过程叫做非辐射复合,非辐射性复合会对固体发光有害。

2.1.1 辐射性复合

(1) 带间复合发光

固体的能带结构分为直接带和间接带。因此,电子跃迁可能有直接带间的跃迁,也可能有间接带间的跃迁。直接跃迁不通过声子的复合,间接跃迁必须通过声子为媒介复合。在常温下,可以认为导带中的电子处于能量最小的状态 E_1 ,当电子与空穴复合时,落入价带,其能量状态为 E_2 。在此过程中,电子状态将发生能量和动量的变化。对于直接跃迁,初态与终态的动量相同,光子动量与电子的动量相比可以忽略,辐射光的频率表现为:

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h}$$

对于间接跃迁,初态与终态的动量不相同,必须借助晶格振动转移一部分能量,此时,该部分动量以声子形式表现出来。在此情况下,辐射光的频率为

$$\nu = \frac{E_1 - E_2 - K_\theta}{h}$$

式中, K_θ 代表声子的能量,即晶格振动的热能。可以看到,由于间接跃迁时部分能量被声子消耗,辐射光能量相应变小。

(2) 通过杂质能级的复合

对于掺入杂质的发光材料,由杂质形成的发光中心大致可以分为两类:一类是分立发光中心;一类是复合发光中心。分立的发光中心基本上是封闭的,杂质中心与基质晶格的耦合作用较弱。发光中心受激发时并未离化,激发和发射的过程在彼此独立的、个别的发光中心内部发光,呈单分子行为过程。这种发光中心主要包括有三价稀土离子构成的发光中心和由过渡金属元素构成的发光中心。复合发光中心是开放的,杂质中心与基质晶格的耦合作用较强,吸收在整个晶格中进行,依靠能量传递或碰撞激发,并将能量传递到发光中心。掺入到晶体中的杂质,可以形成浅能级,也可以形成深能级。在浅能级的情况下,施主或者受主能级的深度可以只有几个毫电子伏,跃迁的能量只是稍低于禁带宽度。这样,只有在低温下用复杂的光谱测量技术,才能把浅能级的跃迁和带间跃迁之间的差别区分开来。然而这样一个杂质能级的介入能够影响动量选择定则,直接改变跃迁几率。对于深能级,光子的能量比禁带的宽度小得多,发光波长远离吸收边,对于宽禁带的材料,这类复合发光常常可以获得可见光。

(3) 激子复合

在半导体晶体中,除了固定在晶格原子上的电子(满带电子)和能在晶体中自由运动的电子(导带电子)外,还可能存在一种处于激发态的电子。这种电子处于高能激发态,活动于原子的外轨道,与原子结合力较弱,易于脱离原子而转移到相邻的原子上去,从而形成电子一空穴对(激子)。这种电子一空穴对复合时也会以光的形式辐射能量。激子复合发光具有谱线锐,吸收强,效率高等特点,有利于产生激光。

2.1.2 非辐射性复合

非辐射复合主要是由于跃迁能量转换为低能声子而形成。这种复合主要有以下几种形式:

(1) 阶段地放出声子的复合

若在禁带中含有若干能量不同的杂质或缺陷能级,能级间能量差很小,则在复合过程中,导带电子可能会在这些能级间发生阶段性跃迁,通过一系列声子的产生实现复合过程。

(2) 俄歇过程

在电子与空穴的复合过程中,多余的能量未以光辐射形式出现,而是被导带

中的其它电子吸收。吸收能量的电子被激发到导带的高能状态,其后再逐渐放出声子,回到导带的下端。这种过程通常发生于存在晶格缺陷的晶体中。

(3) 表面复合

在晶体的表面,通常缺陷密度远高于晶体内部,因此在表面引起的各种非辐射性复合的几率也比内部高得多,因此荧光薄膜的发光效率和可靠性不仅与材料结构有关,也与表面状态有密切的关系。所以荧光层表面应力求平整、致密,以减少非辐射性复合,提高发光效率。

§2.2 激子的一些基本概念^[2]

固体吸收光以后,会偏离其基态,处于某种激发态,也就是说电子受激发从价带到导带,在价带上留下一个带正电的空穴。价带的空穴和导带的电子通常可以在整个晶体内自由运动。它们也有可能重新束缚在一起形成束缚的电子-空穴对,称之为激子。由于束缚,激子的能量低于自由电子的能量,所以激子吸收的能量低于带隙能。

激子是一种激发单元,也就是一种元激发态。当激发密度较低时,激子可以作为一种独立的粒子来处理,激子之间的相互作用可以忽略不计;而在高激发密度下,激子之间将发生相互作用,首先会形成激子分子,在强耦合条件下,激子可以进一步凝聚成电子-空穴液滴。激子的吸收和发光光谱与带到带之间跃迁的光谱不同,具有特征的结构。

激子是一个能量存储的系统,激子可以通过辐射的和无辐射的方式把存储的能量释放出来,激子释放能量的方式大致有以下几种:(1)运动着的激子通过电子和空穴的复合,辐射出光子和声子,并保持动量和能量的守恒。(2)通过声子散射、碰撞离化、缺陷散射和场离化等途径。激子离解成一对电子和空穴。(3)激子通过发射声子而损失掉能量。(4)激子把能量传递给杂质,而得到能量的杂质本身又可以通过辐射的或无辐射的或再转移给另一个杂质的途径损失能量。由此可知,激子是能量传递的媒介物。

正如任何其它电子状态一样,激子的状态也受到电场和磁场的微扰。外加电场(无论是内场还是外场)能使允许的激子状态分裂,结果产生光谱的位移,微扰的状况取决于激子能级的性质。若激子能级是简并的,则产生斯塔克(Stark)光谱位移,它是电场的函数。若不是简并的,则相应的分裂和电场无关。在磁场中,

情况更为复杂,可以观察到正常的和反常的塞曼(Zeeman)效应。利用激子光谱在电场和磁场中的变化,我们可以判断晶体内发生的跃迁过程的性质。

激子在晶体某一部分产生后,并不停留在该处,可以在晶体中传输激发能量,但是不传输电荷,对电导没有贡献。这种能在晶体内运动的激子称为自由激子。激子在运动过程中可以受到束缚,例如受施主、受主、施主受主对和等电子陷阱等杂质中心和晶体缺陷的束缚。受束缚的激子就不能再在晶体中自由运动,这种受到束缚的激子被称为束缚激子。

在理论极限上,可以区分两种不同类型的激子,即弗伦克尔(Frenkel)激子(或称紧束缚激子)和万尼尔(Wannier)激子(或称松束缚激子)^[3]。弗伦克尔激子情况下,电子和空穴形成一个偶极矩,束缚半径小,电子-空穴间距离和晶格常数相仿。这种激子的运动过程是作为一个单元整体地从一个原胞位置运动到另一个原胞位置,因而是十分困难的。弗伦克尔激子常出现在绝缘体和分子晶体中,它需要用紧束缚模型来描述,并伴随着强烈的电子-声子相互作用。万尼尔激子情况下,电子和空穴的相互作用很强,束缚半径大,电子和空穴相距大于晶格常数,电子沿束缚或非束缚的类氢轨道绕空穴转动。通常在半导体和半绝缘体中碰到的激子正是这种激子,它可以在晶体迁移和传输能量,并可用有效质量近似模型来描述。

对于弗伦克尔激子,如果每个原胞中只有一个原子,其激子能谱为^[3]:

$$E_K = E_n + 2I \cos Kga$$

$$K = \frac{2n\pi}{Na}$$

其中 E_n 表示自由原子激发能。 I 代表相互作用能,它表示激发从原子到近邻原子的传递速率。 $n = -N/2, -N/2+1, \dots, N/2$, 共有 N 个。可以看出,激子只能有 N 个简正模式。由于光子的波矢比激子的波矢小得多,一个光子只能激发起布里渊区中心附近的一个激子。如果每个原胞中有 n 个原子,将有 n 支激子吸收谱,所以将观察到激子谱线发生劈裂。

对于万尼尔激子,其激子能谱为^[3]:

$$E_{\alpha} = E_g - \frac{R^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

其中 m_e^* 、 m_h^* 分别是电子和空穴的有效质量， R^* 叫做激子等效里德伯常数。其中最后一项代表激子动能。对直接跃迁，激子的波矢 $K=0$ ，因而动能项可以忽略不计。显然，激子吸收谱为低于带隙的一系列类氢谱线，考虑到动能项，谱线会有所加宽。

激子结合能定义为

$$E_b = R^* = \frac{m^*}{m_0 \epsilon^2} 13.6(eV)$$

其中 m_0 为电子静止质量，电子-空穴有效质量的约化质量 m^* 为： $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ 。

激子代表了低激发密度下纯半导体中电子和空穴对的能量较低的一种元激发态，其携带的能量可以通过电子-空穴复合发光将能量释放出来。这样，对足够纯的半导体材料，低温下本征辐射复合的主要特征可以是激子复合导致的狭窄谱线发光光谱，其物理过程可表示如下：光激发载流子首先通过发射声子弛豫到带边缘，然后形成自由激子，它在晶体中运动并最终通过辐射复合给出特征性发光谱线。

在讨论半导体带间跃迁辐射复合发光时仅仅考虑激子效应还是不够的，还必须考虑激子和光子耦合导致的激子极化激元的效应。光子和激子的强耦合，晶体中激子和光子是以混和的杂化模式传播的。在立方晶体中，激子态分裂为纵激子和横激子，而横激子则与光子耦合形成上下两支激子极化激元。从激子极化激元观点看来，激子的激发对应于一个光子在晶体表层被吸收并转换成可在体内传播的极化激元模，而激子的辐射复合则对应于一个向表面传播的极化激元模变换成一个出射光子。而激子的辐射复合则对应于一个向表面传播的极化激元模变换成一个出射光子。激子极化激元辐射复合发光已在许多半导体中被观察到，可以解释实验观察到的发光谱带(线)的低能带尾。

声子参与的自由激子辐射复合发光光谱也已被研究过。和简单的带间辐射复合发光情况不同，由于自由激子有异于零的波矢 K ，辐射复合时它可以将这一波矢传递给晶格，因而复合的同时发射波矢等于 K 或其倍数的声子的自由激子辐射复合过程(声子参与激子复合)成为可能的了，这时在自由激子辐射复合发光谱线的低能方向可以观察到所谓声子伴线。为清楚地显示自由激子辐射复合发光光

谱的声子伴线,常采用共振荧光技术,即激发光能量和晶体中某一吸收跃迁共振,而且故意使用并非最佳的样品,即激子辐射复合寿命和其热化时间可相比拟的样品。

§2.3 氧化锌的光学性能

2.3.1 自由激子发射

纤锌矿结构的 ZnO 导带是建立在 s 态上的,而价带则是受到晶格电场和自旋轨道耦合的作用而分裂为三个能带的 p 态。因此本征的带边吸收和发射谱便有来自与这三个价带相关的电子跃迁决定。从导带到这三个价带的自由激子跃迁分别被命名为 A (或者叫做轻空穴跃迁), B (或者叫做重空穴跃迁), C (或者叫做晶体场劈裂带)。到目前为止,由晶格电场和自旋轨道耦合的作用而分裂的三个价带究竟如何排序仍然没有定论^[4]。根据光学跃迁的选择定则,当激发光的矢量 $E \perp c$ 轴时, A-,B-激子具有较大的谐振强度,而 C-激子在 $E \parallel c$ 轴时产生较大的谐振强度。由于激子都具有相近的能量和较大的无辐射阻尼常数,故一般很难区分这些激子峰,需要高的结晶质量和低温测量才能分辨这些激子峰。

已经出版的文献中,因为 ZnO 近带边的谱过于复杂,对于自旋-轨道相互作用能和激子束缚能的指认经常不一致。与 A-, B-, C-自由激子跃迁相关的特征峰,它们的激发态,激子-极化声子复合态,激子-LO-声子复合态有时候会被误认,这导致了文献报道结果上的不一致^[5-9]。

图 2-1 给出了 Teke 等人利用高质量 ZnO 单晶在 $E \perp c$ 的情况下测量出的低温 PL 谱^[10]。上角标表明是激子的第几激发态。从图中可以看出 A-和 B-激子以及它们的第一激发态的跃迁都可以观察到。在 ZnO 这样的极性材料中,横向激子将会同声子相耦合形成极化声子。从原理上来说这样的极化声子可以在任何情况下生成,但是只有在色散曲线上特定的点极化声子的寿命才足够长,这决定了所观察到的峰的位置。如图中所示, $FX_A^{n-1}(\Gamma_5)$ 激子线因为与声子耦合又分离出了两部分。其中能量较高的那个部分叫做纵向激子,它与 $FX_A^{n-1}(\Gamma_5)$ 的能量间隔为 3.6 meV (上极化声子支, UPB_A) 能量较低的那个部分叫做下极化声子支 (LPB_A), 它与 $FX_A^{n-1}(\Gamma_5)$ 的能量间隔为 2.9 meV。

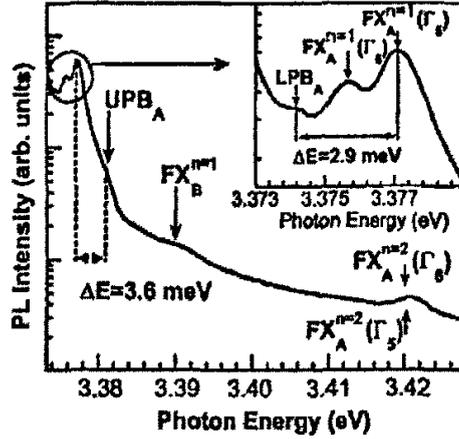


图 2-1 10K 低温下 ZnO 光致发光谱图的自由激子区域精细结构。

Fig.2-1 Free-excitonic fine-structure region of the 10-K PL spectrum for a forming-gas-annealed ZnO substrate.

表 2-1 是 Ozgur 等人对文献中报道的自由激子峰的峰位的总结^[4]。

TABLE X. Excitonic peak energies (eV) in ZnO single crystals.

	$FX_A^{n=1}(\Gamma_5)$	$FX_A^{n=1}(\Gamma_6)$	$FX_A^{n=2}(\Gamma_6)$	$FX_A^{n=2}(\Gamma_5)$	LPB _A	UPB _A	$FX_B^{n=1}$	$FX_A^{n=2}$	$FX_C^{n=1}$	$FX_C^{n=2}$
Teko <i>et al.</i> (Ref. 299)	3.3771	3.3757	3.4220	3.4206	3.3740	3.3810	3.3898			
Reynolds <i>et al.</i> (Ref. 291)	3.3773	3.3756	3.4221	3.4209			3.3895			
Reynolds <i>et al.</i> (Ref. 297)	3.3793	3.3775			3.3743	3.3829				
Hamby <i>et al.</i> (Ref. 308)	3.378				3.374		3.385			
Muth <i>et al.</i> (Ref. 304)	3.40						3.45		3.55	
	(295 K)						(295 K)		(295 K)	
	3.455						3.516		3.60	
	(77 K)						(77 K)		(77 K)	
Chichibu <i>et al.</i> (Ref. 300)			3.4231		3.3768	3.3783		3.4290		3.4679
Park <i>et al.</i> (Ref. 12)	3.3931		3.4243				3.4331		3.4696	
Thomas (Ref. 11)	3.3768						3.3828		3.4208	
Liang and Yaffe (Ref. 18)	3.3781		3.4282				3.3856	3.4324	3.4264	3.4722

表 2-1 ZnO 单晶自由激子峰的峰位试验结果总结。

2.3.2 束缚激子发射

束缚激子是非本征的跃迁，与杂质和缺陷相关，从而在带隙中导致了一系列分离的电子态的出现，并最终影响到 ZnO 材料的光吸收和发射过程。束缚激子的电子态与半导体原先的能带结构密切相关。从理论来说，激子可以束缚在中性或者带电的施主和受主上。对于高质量的 ZnO 晶体，因为常常不可避免的出现施主型的缺陷，所以浅能级的 DBE（束缚在施主上的激子复合发射）占支配性地位。如果制备的 ZnO 试样包含受主缺陷，则 ABE（束缚在受主上的激子复合发射）也可以在光谱上观察到。通常由束缚激子引起的发射峰非常窄锐。在 3.348

eV 到 3.374 eV 的区间, 已经有大量文献报道观察到束缚激子的谱线。但是目前对这些施主或者受主的化学起源以及束缚能的了解还比较含糊^[4]。

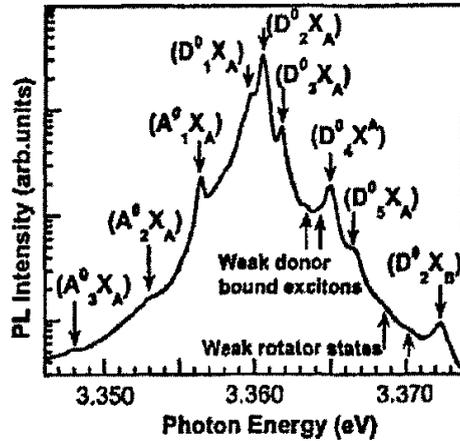


图 2-2 10K 低温下 ZnO 光致发光谱图的束缚激子区域精细结构。

Fig.2-2 Bound-excitonic region of the 10-K PL spectrum for a forming gas-annealed ZnO substrate.

下面的图 2-2 便给出了 Teke 等人低温下在 3.348 eV 到 3.374 eV 的区间测出的束缚激子的 PL 谱^[10]。支配性的峰是束缚在中性施主上的 A-激子峰, 其峰位分别位于 3.3598 eV ($D_1^0 X_A$), 3.3605 eV ($D_2^0 X_A$), 3.3618 eV ($D_3^0 X_A$), 3.3650 eV ($D_4^0 X_A$), 3.3664 eV ($D_5^0 X_A$)。从 DBE 峰与 $FX_A^{n-1}(\Gamma_5)$ 峰之间的间隔可以估计出 DBE 的束缚能在 10-20meV 之间。在中性 DBE 的高能边, 3.3664 eV 到 3.3724 eV 区间的一些跃迁被指认为基态中性施主束缚激子的激发态或者激发旋转态。在 PL 谱的低能部分, 位于 3.3564 eV ($A_1^0 X_A$), 3.3530 eV ($A_2^0 X_A$), 3.3481 eV ($A_3^0 X_A$) 的 ABE 也可以观察到。对于文献中报道过的束缚激子峰位, Ozgur 等人列表总结如下:

TABLE XI. Bound exciton peak energies (eV) in ZnO single crystals

	Neutral-acceptor-bound excitons		A excitons bound to neutral or ionized donors						Rotor states		B excitons bound to neutral donor	
Teke <i>et al.</i> (Ref. 299)	3.3481	3.3530	3.3564	3.3598	3.3605	3.3618	3.3634	3.3650	3.3664	3.3686	3.3702	3.3724
Reynolds <i>et al.</i> (Ref. 306)			3.3562	3.3594	3.3602	3.3610	3.3624	3.3652		3.3670	3.3702	
Alves <i>et al.</i> (Ref. 309)			3.358		3.361	3.362		3.364				
Thonke <i>et al.</i> (Ref. 293)			3.3566	3.3597	3.3606	3.3620	3.3628	3.364				
Boenare <i>et al.</i> (Ref. 294)				3.3592			3.3622	3.3653	3.3693	3.3693	3.3741	3.3707
							3.3632			3.3707	3.3754	3.3741
												3.3754
												3.3772

表 2-2 ZnO 单晶束缚激子峰的峰位试验结果总结。

2.3.3 随温度变化的 PL 谱及 LO 声子伴峰

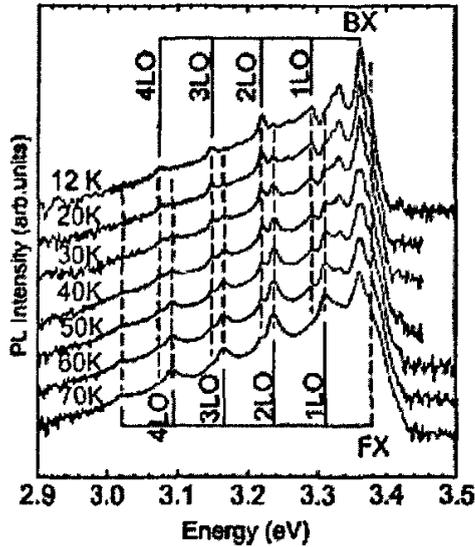


图 2-3 12K-70K 低温下 ZnO 的光致发光谱图。

Fig.2-3 PL spectra taken at temperatures from 12 to 70 K. The spectra are plotted in logarithm scale and vertically displaced for clarity. The dashed lines indicate the emission lines involving phonon replicas of the free excitons and bound excitons.

图 2-3 是用化学气相输运法制备的 ZnO 体单晶在不同温度下的光制发光谱^[11]。从图上可以看出有两个系列的发光峰，分别对应于自由激子和束缚激子，两者的强度对温度的依赖性正好相反。自由激子峰以及它的声子半峰的强度随着温度提高而提高，而束缚激子峰以及它的声子半峰的强度随着温度提高而降低。当温度高于 70K，与束缚激子相关的峰已经无法观察到了。因此在低温下发光谱是

束缚激子发光峰占主导，随着温度提高束缚激子发光峰强度减少，当温度高于 70K 时，发光谱是自由激子相关的发光峰占主导。发生这种现象的原因与自由激子和束缚激子基态热占有率的变化有关。当温度升高，束缚激子会因为热运动而离化，最终导致与束缚激子相关的发射峰强度减少^[11]。

从上面不同温度的 PL 谱上可以看到一系列的峰等距离的隔开。这些峰是自由激子和束缚激子的横向光学声子 (LO) 伴峰。这些峰的出现是因为光子和声子都参与了激子湮灭过程而形成的。对于这些伴峰，他们的位置可以用下面的表达式来表达：

$$E_m = E_0 - m\eta\omega_{LO} + \Delta E$$

其中 E_m 对应于谱峰的能量位置， E_0 是 $K=0$ 时的激子能量， m 是一个整数，

$\eta\omega_{LO} \sim 72meV$ 是 LO 声子能。 $\Delta E = \frac{\eta^2 K^2}{2M}$ 是自由激子在晶格中的动能，与温度

相关。

与图 2-3 相比，图 2-4 是在更高温度下的 PL 谱^[11]。在这些谱里面已经很难观察到束缚激子相关的峰。与自由激子相关的峰随着温度升高而宽化，并且变得不对称。当温度高于 130K 时， $E_{FX} - 1LO$ 的峰成为谱图上的最强峰。从这一系列随温度变化的 PL 谱上可以看出，室温下 ZnO 的带边发射由 $E_{FX} - 1LO$ 峰主导，其峰位与自由激子能量相差 $\eta\omega_{LO} - \Delta E$ 。室温下 $\Delta E \sim KT/2 = 12.5meV$ ，所以 $\eta\omega_{LO} - \Delta E \sim 60meV$ 。也就是说室温下紫外 PL 峰通常与自由激子能相差 60meV，这与实验结果一致。PL 峰变得不对称主要是归因于更高阶的声子半峰对低能边的贡献。

$K \sim 0$ 的自由激子发射在温度升高时居然没有 $E_{FX} - 1LO$ 或者 $E_{FX} - 2LO$ 声子伴峰强是一个有趣的现象，这是因为在极性材料里 LO 声子-激子耦合非常有效。ZnO 单晶 LO 声子-激子耦合常数是 GaN 的四倍。当温度升高时，自由激子的动能提高，热分配导致处于布里渊区中心的激子数目减少，从而导致了辐射复合效率的降低。与此同时，LO 声子参与的自由激子湮灭导致光子发射的过程变得更加有效了。

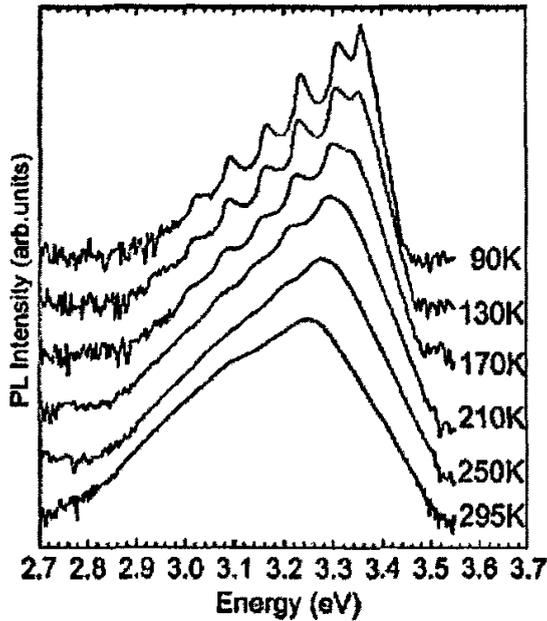


图 2-4 90K-295K 温度下 ZnO 的光致发光谱图。

Fig.2-4 The line shape change of PL spectrum of ZnO with temperature. The spectra are plotted in logarithm scale and vertically displaced for clarity. The distinctively sharp PL spectral features from phonon-replica emissions evolve into a featureless emission band with the 1LO emission at the maximum as temperature is raised.

对于 ZnO 自由激子发射峰位置对温度的依赖性，前人的工作证明它们之间存在着玻色-爱因斯坦型的关系^[12,13]：

$$E(T) = E(0) - 2a_B / [\exp(\Theta_B / T) - 1]$$

在方程中 $E(0)$ 是半导体在 0 K 时的跃迁能； a_B 表达了电声耦合相互作用的强度。

Θ_B 对应于样品的平均声子温度。

对于 ZnO 自由激子发射峰的宽度对温度的依赖性，前人的工作证明它们之间存在着下面的关系^[13]：

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + \Gamma_{\varphi} / [\exp(\Theta_{LO} / T) - 1]$$

其中的 $\Gamma(0)$ 表示与温度无关的那部分宽化效应，第二部分则是与激子-LO 声子

(Fröhlich) 相互作用相关的那部分宽化效应，这部分宽化效应与温度密切相关。

符号 Γ_{φ} 表达了激子-LO 声子相互作用的耦合强度。符号 Θ_{LO} 是 LO-声子温度。

ZnO自由激子发光的积分强度与温度的关系可以表示为下面的方程式^[14]:

$$O = O_0[1 + D \exp(-E_x/k_B T)]^{-1}$$

其中的 E_x 是活化能, O_0 和 D 都是与材料相关的常数。

2.3.4 室温下 PL 谱对激发光强度的依赖

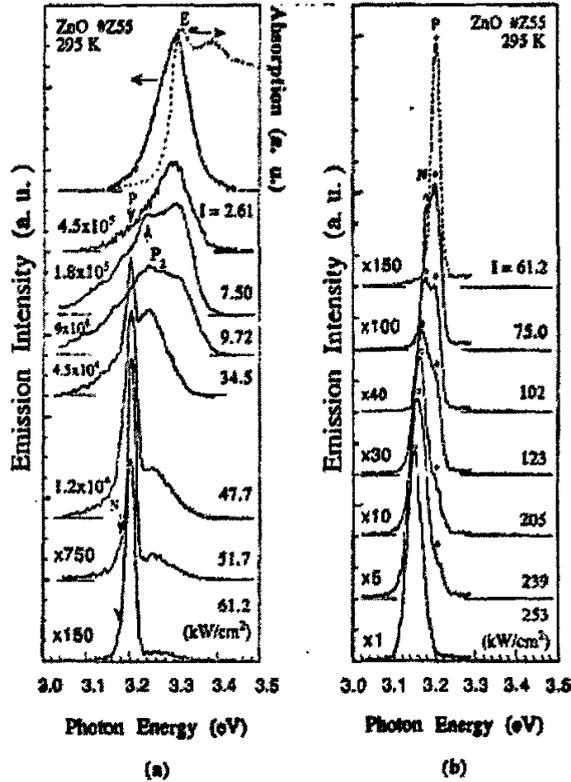


图 2-5 ZnO 在不同激发强度下的室温光致发光谱图。(a)图上端是作为参考的用 He-Cd 激光器激发样品的吸收谱和发光谱。

Fig.2-5 The RT emission spectra obtained at different excitation intensities. As a reference, the RT absorption and luminescence spectra excited using a c.w. He-Cd laser are shown in the top trace.

图 2-5 是 Tang 等人采用激光分子束外延制得的 ZnO 薄膜在室温下用不同强度光激发的 PL 谱^[15]。图的顶部用作参考的是吸收谱和 325nm He-Cd 激光器激发下的 PL 光谱。变功率 PL 谱的激发光源为三倍频 Nd:YAG 激光器(波长 355nm)。如图所以,在较低激发强度下发光为自由激子自发发射。随着激发强度增加,自由激子自发发射带展宽,一个比自由激子峰能量低 70meV 的 P2 带出现。自由激子峰的强度随着激发强度线性增加,而 P2 带随着激发强度二次方增加。这个发

射带是激子与激子碰撞产生的辐射复合。在这个激子散射过程中，一个激子从另一个激子获得能量激发到 $n = 2$ 的状态，而另一个激子发生辐射复合放出光子。当激发强度增加到 24 kW/cm^2 时，一个窄的 P 带发射出现在 P2 带的低能肩。P 带的峰位置不随激发光强度增加而移动，其强度的增加比激发强度的七次方还快。考虑到 P 带线宽窄，超线性的强度增长和宽的自发辐射的抑制，可以认为 P 带是受激发射。这个受激发射来源于激子碰撞辐射复合。在此过程中，一个激子散射到 $n = \infty$ 态。当激发强度增加到 50 kW/cm^2 时，P 带强度开始减小，在它的低能侧一个更窄的受激发射 N 带出现，该带随激发强度增加向低能边移动，这个红移是能隙重整化效应的特征。N 带被看作是电子-空穴等离子体中电子-空穴复合产生的。

§2.4 纳米材料中一些基本效应

纳米材料的概念问世以来，就备受研究者的青睐和关注，由于其结构的特殊性，优异的性能和广阔的应用前景，使其逐渐成为上世纪末本世纪初的研究热点。在纳米材料的发展初期，它指的是尺度在 $0.2 \sim 100 \text{ nm}$ 的纳米颗粒或由纳米颗粒组成的颗粒膜。现在，广义上的纳米材料指的是在三维空间中至少有一维处于纳米尺度的范围内或由它们作为基本单元构成的材料。从维数上讲，纳米材料的基本单元可以分为三类：(i)零维，指的是在三维尺度上均在纳米尺度，如纳米尺度的颗粒、原子团簇等；(ii)一维，指在三维尺度上有两维处在纳米尺度，如纳米丝、纳米棒、纳米管等；(iii)二维，指在三维尺度上有一维处在纳米尺度，如超薄膜、多层膜、超晶格等。随着纳米合成技术的发展和纳米材料研究范围的扩大，除了原有的纳米颗粒、纳米丝、纳米棒和纳米管，还涉及到微孔和介孔材料，有序纳米结构和纳米组装体系。所有这些材料具有三个共同的结构特点：纳米尺度结构单元，大量的界面或自由表面，以及各纳米单元之间存在着或强或弱的交互作用。由于纳米材料的尺寸小，可以与电子的德布罗意波长、超导相干波长及激子的波尔半径等参数相比拟，电子被局限在一个体积十分微小的纳米空间，电子的输运受到了限制，电子的平均自由程很短，电子的局域性和相干性增强。尺度的下降使纳米体系包含的原子数大大降低，宏观固定的准连续能带消失了，而表现为分离的能级，量子尺寸效应十分显著，这使得纳米体系的光、热、电、磁等物理性质和常规材料不同，出现许多新奇的特性。具体上可以概括为以

下几个方面:

2.4.1 小尺寸效应

当超细微粒的尺寸与光波的波长、传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏,其宏观特性将发生变化。例如,对于磁性材料,当颗粒尺寸小至成为单次畴临界尺寸时,具有较高的矫顽力;又如如固态晶体物质在体相材料时,其熔点是固定的,但是当尺寸降到纳米级时,便会有突变。另外还会导致光吸收显著增加,吸收峰的等离子共振频移、超导相向正常相的转变这些变化。

2.4.2 表面与界面效应

纳米微粒尺寸很小,位于表面的原子将占相当大的比例。由于其表面原子数的增多,表面原子配位将大大的不足同时表面能也将增大,这使表面的原子具有很高的活性而且极不稳定很容易与其他原子结合。表面原子的高活性不仅会引起纳米粒子表面原子的输运和构型的变化,同时也会引起表面电子的自旋构像和电子能谱的变化。

2.4.3 量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级,能隙变宽的现象均称为量子尺寸效应。根据久保等提出的相邻电子能级间距和颗粒直径的关系公式 $\delta = \frac{4E_F}{3N} \propto V^{-1}$ (N 为一个纳米颗粒的总导电电子数, V 为纳米颗粒的体积, E_F 为费米能级) 可知随着粒子体积的减小,相邻电子的能级间距越来越大。当能量间距可以与热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能相比拟时,就必须考虑到量子尺寸效应,这会导致纳米微粒的磁、光、声、热、电以及超导电性与对其体相材料所对应的宏观特性有显著的不同。

2.4.4 宏观量子隧道效应

微观粒子具有的贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观量如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量也具有隧道效应,一般把此类隧道效应称为宏观的量子隧道效应。宏观量子隧道效应的研究无论基础研究还是实际运用都有着非常重要的意义,例如它限定了磁带、磁盘进行信息储存的时间

极限。量子尺寸效应、隧道效应将会是未来微电子器件的基础，它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限。当微电子器件进一步细微化时，必须要考虑到上述的量子效应。

2.4.5 库伦堵塞与量子隧穿

当一个体系的尺度进入到纳米级的时候，体系的电荷是“量子化”的，即它的充放电过程都是不连续的。这样就是说在一个小体系的充放电过程中，电子不是集体传输，而是一个个单电子的传输，通常把这种单电子的输运行为称为库伦堵塞。如果两个量子点通过一个“结”连接起来，一个量子点上的单电子穿过能垒到达另一个量子点上的行为称为量子隧穿。利用库伦堵塞和量子隧穿效应可以设计下一代的纳米结构器件，如单电子晶体管 and 量子开关等。

2.4.6 介电限域效应

对于纳米材料的研究和开发同时也伴随着纳米材料与其它材料之间的复合应用。介电限域效应是纳米微粒分散在异质介质中由于界面引起的体系介电增强的现象。在讨论和分析光吸收，光化学，光学非线性等光学性能时，介电限域效应是一个很重要的影响因素，它往往对纳米颗粒的光吸收带边的红移产生作用。一个典型的对这个效应进行利用的器件是介电量子阱结构，在这个结构中量子阱被两层介电常数更小的阻碍层所包夹。实验测量发现在这样的结构中激子束缚能和激子振荡强度都得到了明显提高。理论计算表明介电限域效应所导致的介电量子阱结构中激子束缚能的增加为：

$$\Delta E_b \propto \frac{\epsilon_w - \epsilon_b}{\epsilon_w + \epsilon_b}$$

其中 ϵ_w 和 ϵ_b 分别为量子阱和阻碍层的介电常数。

§2.5 光子晶体的理论基础

2.5.1 理论推导^[16, 17]

在Schrodinger方程中：

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - U(r) \right] \psi(r) = -i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} \quad (1)$$

由Bloch理论易知，在周期性变化的介质，可以写成

$$\psi(r,t) = \psi(r) \exp\left[\frac{-iEt}{\hbar}\right]$$

将其带入 (1) 式, 有:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \exp\left[\frac{-iEt}{\hbar}\right] \nabla^2 \psi(r) - U(r) \psi(r) \exp\left[\frac{-iEt}{\hbar}\right] &= -i\hbar \psi(r) \cdot \left[\frac{-iE}{\hbar}\right] \exp\left[\frac{-iEt}{\hbar}\right] \\ \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) - U(r) \psi(r) &= -E \psi(r) \\ \Rightarrow \nabla^2 \psi(r) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] \psi(r) &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

其中, E 为电子的能量, $U(r)$ 为周期势垒, m 为电子的有效质量。

由量子力学的分析可知, E 只有在符合一定条件时方程才能有解。也就是 E 在某些范围取值时波函数才存在。这就是固体能级产生理论依据。

再对光子晶体进行分析: 光子晶体满足 Maxwell 方程组, 注意到由于介质(光子晶体)的特点: (a) 空间无自由电荷和电流(无光源), 所以, $\rho = 0$, $J = 0$; (b) 介质中的场很小, 以致可以忽略 E 的高次场; (c) 各向同性不均匀介质(但对某一区域为各向同性均匀介质), 因此 $D(r,t)$ 和 $E(r,t)$ 通过一个标量 $\epsilon(r)$ 来联系: $D(r,t) = \epsilon(r)E(r,t)$, [这里的 $\epsilon(r) = \bar{\epsilon} + \bar{\epsilon}(r)$, $\bar{\epsilon}$ 为平均相对介电常数, $\epsilon(r)$ 为光子晶体中周期变化的介电常数, $\bar{\epsilon}(r)$ 为 $\epsilon(r)$ 相对于 $\bar{\epsilon}$ 的改变量]; (d) 对非电磁材料, $\mu = 1$ 。

将 Maxwell 方程中的 $E(r,t)$ 和 $H(r,t)$ 时空分离, 可得

$$E(r,t) = E(r) \exp(-i\omega t)$$

$$H(r,t) = H(r) \exp(-i\omega t)$$

结合介质光子晶体的特点, Maxwell 方程可化为:

$$\nabla \cdot D(r) = 0$$

$$\nabla \cdot H(r) = 0$$

$$\nabla \times E(r) - \frac{i\omega}{c} H(r) = 0$$

$$\nabla \times H(r) + \frac{i\omega}{c} \varepsilon(r) E(r) = 0$$

将简化后的Maxwell方程的第三式带入第四式，消去 $H(r)$ ，则可得：

$$[-\nabla^2 - \varepsilon(r) \left[\frac{\omega}{c} \right]^2] E(r) + \nabla[\nabla \cdot E(r)] = 0 \quad (3)$$

此为光子晶体满足的主方程式。

现在对二维光子晶体进行讨论，分析二维光子晶体光子禁带的产生。设入射场为沿 x 方向传播的 s 极化的场：

$$E(r, t) = [0, 0, E_x(x, y)] \exp[-j(\omega t - kx)] \quad (4)$$

可将(3)式化为：

$$\nabla^2 E(r) + \varepsilon(r) \left[\frac{\omega}{c} \right]^2 E(r) = 0 \quad (5)$$

又因为 $\varepsilon(r) = \bar{\varepsilon} + \bar{\varepsilon}(r)$ 带入 (5) 式，则 (5) 式化为：

$$\nabla^2 E(r) + [\bar{\varepsilon} + \bar{\varepsilon}(r)] \left[\frac{\omega}{c} \right]^2 E(r) = 0 \quad (6)$$

又因为 $\varepsilon_1 < \bar{\varepsilon} < \varepsilon_2$ 。 ε_1 为空气介电常数， ε_2 为所选介质的介电常数)。所以 $\bar{\varepsilon}(r)$ 为一个正负区间内变化的值，由此，(6) 式还可变化为：

$$\nabla^2 E(r) + [\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}(r)] \left[\frac{\omega}{c} \right]^2 E(r) = 0 \quad (7)$$

将(7)式与(2)式比较，可以发现两式具有完全相同的形式。因此只有 $\bar{\varepsilon}$ ， $\bar{\varepsilon}(r)$ 满足一定条件时，才能在 ω 的一定范围内存在 $E(r)$ 的解，此时有光场在介质光子晶体中传播。对于无解的情况，即是光子禁带。

由于光子与电子之间存在着差别，因此，光子与电子的能带结构也存在着本质的区别，这主要表现在以下几个方面：

- (1) 电子的基本色散关系是抛物线状的，而光子是线性的。
- (2) 电子的自旋角动量是 $1/2$ ，其能带结构可使用标量波近似。光子的自旋是 1 ，而矢量波的特性在能带结构的形成中起主要作用。这导致光子晶体的带隙不但与光子的能量有关，而且，也与光子以怎样的方向穿

过介质有关。

- (3) 由于电子—电子的库仑排斥作用，电子的能带理论只是近似理论。而由于光子之间的相互作用可以忽略，因此，光子晶体的能带理论是精确的。

	电子晶体	光子晶体
传播粒子	自旋为1/2的费米子	自旋为1的玻色子
能带起源	势能周期性变化产生	折射率周期性变化产生
描述方程	薛定谔方程	麦克斯韦方程
周期性描述	格矢 R : $V(r) = V(r + R)$	格矢 R : $\epsilon(r) = \epsilon(r + R)$
作用算符	哈密顿算符格矢 H : 线性, 厄米 $(H = \frac{p^2}{2m} + V(r))$	Maxwell算符格矢 Θ : 线性, 厄米 $(\Theta = \nabla \times \frac{1}{\epsilon(r)} \nabla \times)$
自由空间中色散关系	$E = \eta^2 k^2 / 2m$	$E = \eta kc$
求解方法	标量法	矢量法
精度	近似描述	精确描述
与能带结构相关的因素	能量	能量、方向、光子偏振态
带隙的测量	测吸收边的位置	测透射系数凹谷位置
在传播带隙中	电子被禁止传播	特定频率光子禁止传播

表 2-3 光子能带与电子能带的联系与区别

对于光子晶体，从电磁波的传播方向考虑，我们需要区分两种不同的带隙：一种称为不完全带隙，相应于只在特定的方向上有带隙；另一种叫做完全带隙，相应于所有方向上都有带隙。这种带隙也称为绝对带隙。制造具有不完全带隙的光子晶体相对比较容易。

目前，借助计算机用于光子晶体具体计算的主要方法有：平面波法、传输矩阵法、时域有限差分法、N阶法等。图2-6是通过平面波法计算得到的二维六角结构光子晶体中光波的色散关系^[17]。

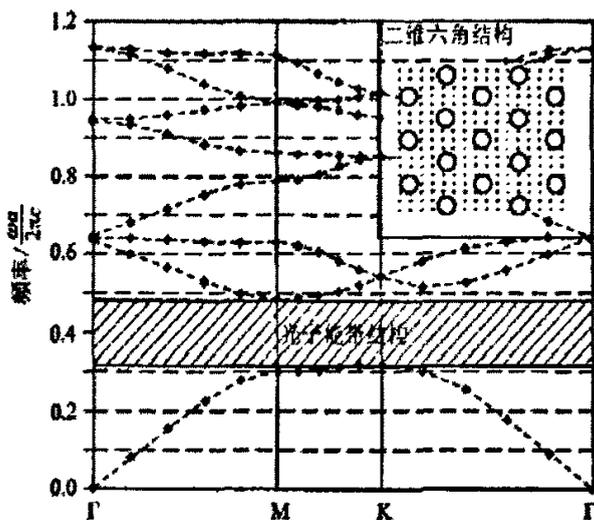


图2-6 二维六角光子晶体色散关系 (TE mode)

2.5.2 光子禁带影响因素的分析

上面分析了光子禁带产生的理论依据。观察(6)式，影响光子禁带产生的因素有介电常数 $\bar{\epsilon}(r)$ 和平均介电常数 $\bar{\epsilon}$ ； $\bar{\epsilon}(r)$ 受到两种介质的介电常数差的影响；而在实际的实验和制备中， $\bar{\epsilon}$ 与光子晶体的晶体结构和填充比有关。下面具体讨论介电常数，晶体结构和填充比对光子禁带的影响。

2.5.2.1 晶格结构对于光子禁带的影响^[18]

如图 2-7 所示，现在人工制作的二维光子晶体常有四边形、蜂窝形、六边形三种不同晶格结构。现有的实验和仿真表明，在介电常数保持不变的情况下，在统一的填充比和介电常数下，蜂窝排列的晶格结构相较于其它两种结构能够产生更宽的禁带结构。即相同情况下，蜂窝状的晶格结构更容易产生光子禁带，特别是当设计的光子晶体的介电常数比较小的时候，通常都选用蜂窝形的晶格结构。

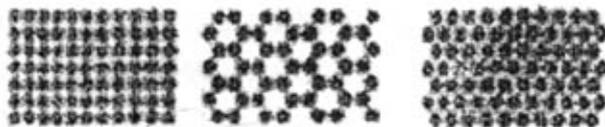


图 2-7 二维六角光子晶体的晶体结构

表给出了四边形、蜂窝形和六边形三种晶格结构产生光子禁带的常数^[16, 18]。由表可以发现，在同等材料近似尺寸的情况下，蜂窝结构晶格产生的禁带比远大于正方晶格和六边形晶格。其原因至今没有很好的解释，但是从其排列形状上可

以发现,六边形的排列结构与物质中分子的排列结构更相似,这也许提示了能够找到更好的产生光子禁带的晶格结构,可以寻找一种与半导体中原子排列相似的晶格结构。

晶格结构	r/a	禁带中心频率 a/r	禁带宽度 a/λ	最大完全禁带(%)
六边晶格	—	—	无完全禁带	—
蜂窝晶格	0.350	0.3411	0.3149~0.3673	15.37
正方晶格	0.370	0.4841	0.4707~0.4975	5.53

表 2-4 三种晶格类型完全光子禁带的最大带隙及对应结构参数对比。

2.5.2.2 介电常数比对光子禁带的影响^[19]

介电常数比也是影响光子禁带的重要因素。介电常数比必须要达到一个阈值才有可能产生光子禁带。目前已知的最小的能产生光子禁带的介电常数比为 1.7 左右(即折射率比为 3 左右),但并不是介电常数比达到 1.7 就一定能够产生光子禁带。另外,也不是说介电常数比足够大就一定会有光子禁带,有时候过大的介电常数比反而对产生光子禁带不利。某一固定的晶格结构中,只有在介电常数比保持在特定的变化边界以内时,介电常数比越大,产生光子禁带的可能性才会越大。

2.5.2.3 填充比对光子禁带的影响^[20]

对于人工制造的二维光子晶体而言,填充比是指光子晶体的打孔面积与元胞面积的比。研究表明,光子晶体所产生的光子禁带所在的波段与光子晶体的填充比具有直接的关系。现在已经实现的光子晶体实验显示,形成光子禁带的波长与光子晶体中的打孔尺寸处于同一数量级。

图 2-8 为固定三角晶格结构和固定折射率为 $n = 3.4$ 的光子晶体中,产生的光禁带与填充比之间的关系(注意:此图所示光子晶体介质柱系放于空气中)^[20]。由图可以看出,随着介质柱半径的增加,禁带出现频率总体呈下降趋势,这是因为随介质柱半径增加,对光子晶体的禁带模式而言,其平均介电常数增大,当 r 增加到足够大的时候,就可以忽略空气的存在,即只是折射率为 n 的平板,也就不是光子晶体了。当然,光子禁带带宽也不是总是在减小,对第一禁带观察,可以发现从介质柱半径 r 由 0.1 向 0.3 变化的过程中,第一禁带在 $r = 0.2$ 的时候带宽达到最大,其后开始减小;同时还可以发现,当 $r \geq 0.2$ 时,第二禁带带宽增大,当 $r \geq 0.3$ 时,第三禁带出现。因此可以得出规律,介质柱对光子禁带的影响与介电常数的影响具有相似性,增加介质柱的半径能够在一定程度上增加光子禁

带的带宽。但是这一增加也存在一个范围，当增加到一定程度后，光子禁带反而会减小，进一步增加介质柱半径后，光子禁带甚至会消失。

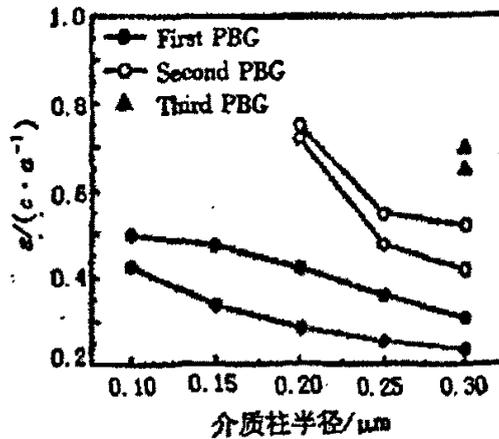


图 2-8 光子晶体填充比与光子禁带的关系

2.5.3 光子晶体的表征

光子晶体的表征主要用到三个参数：i) 禁带的位置，禁带的位置主要取决于晶格常数，对于由 PS 球或 SiO₂ 球构成的胶态晶体，禁带的位置取决于相邻两球之间的距离，对于反蛋白石来说，取决于相邻孔中心的距离；ii) 最大衰减率，以分贝为单元，它与光传播方向上胶态球或空气球的层数有关，也与构成光子晶体的两种不同介质的介电常数比有关；iii) 禁带宽度 Δ ，该参数主要与介电常数比及晶格点阵的堆积方式有关。在这三个参数中，禁带的位置相对重要，因为禁带的存在与否在一定程度上检验了晶格排列的有序性程度

结构的表征通常借助扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 等手段。此外，对于带隙处于可见光波段的光子晶体，不同的晶格取向散射不同颜色的光，从而形成衬度，利用光学显微镜可以表征这一结构特性。

光子晶体的光学特性在实验上通过测量晶体的透射谱、反射谱获得，可以反映能带结构、光子带隙位置和宽度。

参考文献

- [1] 沈学础,《半导体光学性质》,科学出版社.
- [2] 中国科学技术大学《固体发光》编写组.《固体发光》.
- [3] 方容川,《固体光谱学》,中国科学技术大学出版社.
- [4] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [5] D. G. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* 15, 86 (1960).
- [6] Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins, and D. C. Reynolds, *Phys. Rev.* 143 (1965) 512.
- [7] A. Mang, K. Reimann, and St. Rübenacke, *Solid State Commun.* 94 (1995) 251.
- [8] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W.C. Harsch, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 2340.
- [9] W. R. L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, and B.K. Meyer, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 075207.
- [10] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, and H. O. Everitt, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 195207.
- [11] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, H. B. Yuan, H. P. Xin, G. Cantwell, J. J. Song, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 191911.
- [12] L. Bergman, X. B. Chen, J. L. Morrison, J. Huso, A. P. Purdy, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) 675.
- [13] C. F. Li, H. Y. S. uang, L. Malikova, F. H. Pollak, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 9251.
- [14] D. S. Jiang, H. Jung, K. Ploog, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 1371.
- [15] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, et al., *Solid State Commun.*, 103 (1997) 459.
- [16] 曾辉, 杨亚培, 戴基智, 饶建珍, 陈俊, *光学仪器*, 28 (2006) 86.
- [17] 张蜡宝, 熊予莹, 费贤翔, 康凤, *大学物理*, 25 (2006) 49.
- [18] 张晓玉, 姚汉民, 杜春雷, 等. *光电子·激光*, 15 (2004) 835.
- [19] 宋俊峰, 付艳萍, 刘杨, 等. *半导体光电*, 2 (2000) 214.
- [20] Q. Chen, Y. Z. Huang, W. H. Guo, et al. *半导体学报*, 24 (2003) 1233.

第三章 ZnO 基三维有序纳米结构材料的制备基础

§3.1 单分散 SiO₂ 微球的制备和组装

3.1.1. 试验仪器

- (1) 真空蒸馏装置。
- (2) 恒温槽水浴装置。
- (3) 500ml 三颈瓶, 冷凝管, 接尾瓶 (50ml), 铁架台。
- (4) 电动搅拌装置, 聚酯氟乙烯密封垫圈, 聚酯氟乙烯搅拌杆。
- (5) 100ml 量筒, 10ml 量筒。10ml 移液管 (两支), 1ml 移液管 (或 5ml 移液管)。

3.1.2. 试验过程

- (1) 真空蒸馏正硅酸乙脂 (TEOS)。
- (2) 搭好装置后, 量取特定比例的乙醇, 氨水和去离子水放入反应瓶中搅拌。整个反应装置用水浴保持温度恒定。
- (3) 量取适量的蒸馏 TEOS 进行预热, 十分钟后用移液管将 TEOS 移入反应瓶中反应。反应进行后立即出现蓝色液体, 随后产生蓝白乳状液体, 2 小时后蓝色完全消失。反应结束后, 呈乳白色悬浊液。
- (4) 如果想制的粒径较大的单分散 SiO₂ 微球, 则可以向反应瓶中补充 TEOS 和水, 其量是初始 TEOS 的两倍, 并且 TEOS 于水的摩尔比保持 1: 2。
- (5) 8-10 小时后, 反应结束。
- (6) 用离心机将白色悬浊液中的 SiO₂ 微球甩下来, 沉淀在离心管底部的固体物呈彩色状。然后将离心管底部的固状物超声分散在 30-50% 的乙醇水溶液中。如是重复 3 次, 最后将洗过的 SiO₂ 微球分散在乙醇中保存。

3.1.3. 关于 SiO₂ 微球制备的一些知识^[1]

大量实验表明, 搅拌器的转速、反应器的形状、体积对最终 SiO_2 颗粒的粒径、形态及粒径分布的没有太大的影响。多次的实验结果支持 G.H.BOGUSH 等人的实验结论。现归纳如下:

- (1) 现象: 当水的浓度大于 2, 反应在数分钟内发动, 可观察到白色悬浊, 而在非常低的水浓度下, 几小时后才能在混合液中观察到不透明物 (粒子没有大道可以散射可见光时, 使不可能被看见到的)
- (2) 粒子尺寸标准偏差(%): 当粒子尺寸增大时, 偏差线性降低。偏差与反应初始浓度无关, 只依赖于粒子尺寸。当球径大于 200 nm 时, 百分偏差低于 5%可容易做到。
- (3) 晶种长大: 可发现随着晶种长大, 百分偏差减小。在晶种长大过程中, 粒子数保持不变, 当次数过多时 (8-10) 将导致杂分散。
- (4) 成核机理: 粒子长大, 而他们的分布更均一, 这暗示着成长机理为自均衡 (大粒子长的慢, 小粒子长得快)。粒子长大过程粒子的密度形态独立于粒子尺寸, 并且不受过程的影响。如果由于快速成核而导致粒子均一, 则分布增长必然是杂分散的, 因此成长机理不大可能为仓促成核。
- (5) 粒子尺寸规律: ①在下面的浓度区间内 (TEOS 的浓度处于 0.1-0.5M 之间, H_2O 的浓度处于 0.5-17M 之间, NH_3 的浓度处于 0.5-3M。), 球的平均尺寸符合下面的关系式: $D = A[\text{H}_2\text{O}]^2 \exp(-B[\text{H}_2\text{O}]^{0.5})$, 其中的两个参数

$$A = [\text{TEOS}]^{0.5} (82 - 151[\text{NH}_3] + 1200[\text{NH}_3]^2 - 366[\text{NH}_3]^3),$$

$$B = 1.05 + 0.523[\text{NH}_3] - 0.128[\text{NH}_3]^2. \text{ 试剂浓度的单位是 mol/l. 这个}$$

关系式的斜率角误差为 20%。当尺寸较小而且 TEOS 较高时, 此公式与实际情况偏离的较厉害。②所有结果表明随着水浓度的增加, 粒子尺寸曲线先升后降, 并趋于平缓。曲线尾点一般高于 200nm, 而起点可以很低。③粒子尺寸随着温度增大而减小。当温度较低时, 单分散性很难保持, 高温对任何浓度 TEOS 都可以得到窄分布的粒子尺寸

3.1.4. SiO_2 微球的自组装^[2]

将单分散的 SiO_2 球组装成有序结构可以用重力沉积法, 垂直沉降法, 旋涂法等。重力沉积法往往要耗时一个月, 也很耗料。旋涂法需要特殊的表面改性材料。我们主要采用垂直沉降法来制备 SiO_2 有序结构 (SiO_2 蛋白石或者胶体晶体)。因为这种方法沉积时间短, 便宜方便, 节省原料, 易于制成膜材料。步骤如下:

- (1) 将称量瓶, 玻璃衬底在铬酸洗液中浸泡一夜。
- (2) 量取上面所制得 SiO_2 醇液, 用无水乙醇稀释到所需浓度。
- (3) 将玻璃衬底垂直放入装有 SiO_2 液的称量瓶中。
- (4) 将上面的整个体系置于一个合适的温度和体积的烘箱内。让称量瓶中的乙醇液体挥发。在挥发的过程中液面下降, SiO_2 微球的自组装开始进行。
- (5) 放置几天后, 即得到一片以玻璃为衬底的 SiO_2 有序蛋白石薄膜。
- (6) 如果想得到厚度较大的 SiO_2 蛋白石薄膜, 可将制得的 SiO_2 蛋白石薄膜在空气中充分干燥后, 重新置于相同浓度 SiO_2 醇液中, 重复上面的沉积过程。

3.1.5. 关于 SiO_2 微球自组装的一些知识^[2]

胶体晶体的有序性主要依赖于 SiO_2 球的均一性, 而与组装过程关系不大。当球的多分散性超过 8% 时, 则很难组装成有序晶体了。在 P.Jiang 等人的文献中提出了一个公式, 此公式说明了在垂直沉降法自组装胶体晶体时膜厚与 SiO_2 球乙醇溶胶体积分数的关系。这个公式列出如下:

$$K = \beta La / [0.659d(1 - a)],$$

其中: K 为薄膜的层数。 L 为新月区高度, 约等于 360 微米。 β 为比例系数, 近似为 1。 a 为溶胶体积分数。

§3.2 单分散 PS 球的制备和组装

3.2.1. 试验仪器

- (1) 真空蒸馏装置。
- (2) 恒温槽水浴装置。
- (3) 500ml 四颈瓶, 蛇形冷凝管, 接尾瓶, 铁架台。
- (4) 电动搅拌装置, 聚酯氟乙烯密封垫圈, 聚酯氟乙烯搅拌杆。

- (5) 氮气瓶, 三通管, 乳胶管, 带塞子的玻璃管, 液封装置。
- (6) 100ml 量筒, 10ml 量筒。10ml 移液管, 天平, 勺子, 分液漏斗, 烧杯。

3.2.2. 试验过程

- (1) 去除苯乙烯中的阻聚剂。先称取 3 克 NaOH 溶于 300ml 蒸馏水中。然后量取 50ml 配好的洗涤液和 50ml 苯乙烯倒入分液漏斗中, 萃取苯乙烯中的阻聚剂。如是重复五次。再用 50ml 蒸馏水清洗 5 次。最后加入适量无水硫酸钠吸取苯乙烯中的水分。
- (2) 真空蒸馏苯乙烯。
- (3) 搭好装置后, 量取一定量的去离子水放入反应瓶中搅拌。整个反应装置用水浴保持温度恒定。然后开始通氮气进行气氛保护。
- (4) 量取特定量的苯乙烯放入反应瓶中。然后称取引发剂 $K_2S_2O_8$ 加入。反应开始进行。
- (5) 28 小时后, 反应结束。
- (6) 用离心机将白色悬浊液中的聚苯乙烯微球甩下来, 沉淀在离心管底部的固体物呈彩色状。然后将离心管底部的固状物超声分散在乙醇和水的混合溶液中。如是重复 3 次, 最后将洗过的聚苯乙烯微球分散在去离子水中保存。

3.2.3. 关于聚苯乙烯微球制备的一些知识^[2]

Goodali 等人提出了均相成核原理来解释苯乙烯单体在水相中聚合成微球的过程。他们认为引发剂引发反应的速度比链增长的速度要快, 从而导致大量具有表面活性的大分子自由基生成。这些大分子自由基可以在水相中形成低聚物胶束。起初这些胶束比较稳定, 当单体分子或链增长自由基扩散到胶束中进行反应时, 颗粒体积增大, 变得不稳定, 彼此发生聚集直到生成稳定粒子为止。

我们在聚苯乙烯微球的制备过程中发现最终结果对各种参数的变动非常敏感。搅拌速率, 反应温度, 离子强度, 引发剂浓度, 单体浓度等都会影响到最终聚苯乙烯微球的尺寸和分散性。某些偶然性的变故就会导致试验的失败。

在前人的工作基础上, Goodwin 提出了一个经验公式来描述无乳化剂聚合法制备的高分子微球尺寸 (D) 与聚合反应参数的关系。这个经验公式忽略了搅拌

速率和聚合温度对结果的影响。公式具体如下：

$$\lg D = a \lg [I] + b \lg [M] + c \lg [P] + f$$

其中 $[I]$ 是离子强度, $[M]$ 是单体浓度, $[P]$ 是引发剂的浓度。 a , b , c 分别为相应的系数。 f 为与聚合温度相关的常量。

从上面的公式中, 我们可以得到下面一些与聚苯乙烯微球制备相关的结论:

- (1) $\lg D$ 与 $\lg [I]$ 成线性关系。提高离子强度可以提高聚苯乙烯微球的直径。这个现象可以这样理解: 当离子强度增大的时候, 粒子间的静电排斥力也随之下降。从而使整个体系变得不稳定。为此粒子将彼此聚集形成更大尺寸的颗粒从而使整个体系变得稳定。
- (2) $\lg D$ 与 $\lg [M]$ 成线性关系。提高单体的浓度也有助于提高聚苯乙烯微球的直径。这个现象可以从下面两个方面来理解: 1) 单体浓度增加, 反应速率就会加快, 从而使体系中的聚合物含量增大。在无乳化剂乳液聚合条件下, 乳液体系主要依靠结合在大分子链末端且分布于粒子表面的电解质及引发剂残基 SO_4^{2-} 电荷而稳定。当体系中的聚合物含量增大时, 如果引发剂的浓度保持不变, 那么单位质量乳胶颗粒所能结合的电荷密度便下降。为了维持乳液体系的稳定, 颗粒只能通过增大尺寸从而降低比表面积同时增大表面电荷密度来使体系趋于稳定。2) 随着单体浓度的增加, 反应介质对初始生成的橡胶颗粒的溶解性增加, 从而使聚合物颗粒数变少, 最终的结果使粒径增大。
- (3) 从公式中看 $\lg D$ 与 $\lg [P]$ 成线性关系, 似乎引发剂浓度增加会使聚苯乙烯微球的直径也会增加, 但是前面的系数 c 并不是正数。引发剂 $K_2S_2O_8$ 在整个聚合反应中起着双重作用。一方面其浓度的增加也增大了离子强度, 从而有利于粒径的增大。但是这种作用居于次要地位。另一方面当引发剂浓度增加时, 结合于大分子链末端的 SO_4^{2-} 数量也随之增加, 从而使粒子的表面电荷密度增加, 以至于整个体系在微球小粒径时更趋于稳定。

3.2.4. 聚苯乙烯微球的自组装^[4]

将单分散的聚苯乙烯球组装成有序结构也有多种方法。例如重力沉积法，垂直沉降法，静电排斥法，物理限定组装法等。我们主要采用垂直沉降法来制备聚苯乙烯胶体晶体。因为这种方法沉积时间短，便宜方便，节省原料，易于制成膜材料。步骤如下：

- (1) 将称量瓶在铬酸洗液中浸泡一夜。将氧化铟锡导电玻璃（ITO 导电玻璃）依次用自来水，丙酮，乙醇，蒸馏水各超声清洗 15 分钟。然后垂直放入 1 摩尔/升的氢氧化钠溶液浸泡 24 小时，以增加导电玻璃的亲水性。取出导电玻璃后再用蒸馏水和去离子水分别冲洗多次。最后将导电玻璃斜靠在烧杯里面烘干
- (2) 量取上面所制得聚苯乙烯水溶胶液，用去离子水稀释到所需浓度。
- (3) 将导电玻璃衬底垂直放入装有聚苯乙烯微球溶胶液的称量瓶中。
- (4) 将上面的整个体系置于一个合适的温度，湿度和体积的烘箱内。让称量瓶中的水液体匀速挥发。在挥发的过程中液面下降，PS 微球的自组装开始进行。
- (5) 静置几天后，即得到一片以导电玻璃为衬底的聚苯乙烯有序蛋白石薄膜。

§3.3 ZnO 纳米晶的制备^[5]

3.3.1. 试验仪器

250ml 圆底烧瓶，枝形头，冷凝管，油浴装置，磁力搅拌器，量筒，勺子，滤纸，磁子，锥形瓶，冰箱，天平。

3.3.2. 试验试剂

无水乙醇（分析纯）， $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ （分析纯）， $LiOH \cdot H_2O$ ，正庚烷（化学纯）。

3.3.3. 试验过程

- (1) 先将磁子放入烧瓶内，搭好油浴装置，保证烧瓶处于竖直状态，约二分之一浸入油浴，烧瓶中心与搅拌器底部中央处于同一位置，打开搅拌器，观察磁子转动是否顺畅，然后量取 150ml 无水乙醇缓缓加入于圆底烧瓶中，油浴控温调整至 60 度，变压器调整至 100V，同时打开

油浴搅拌电动机，调整转速。最后将温度调整在 80 度

- (2) 用称量纸称取 3.2925 克 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，在磁力搅拌下小心倒入乙醇热液中，然后塞好塞子，稍后 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 将溶解，溶液澄清，油浴加热 3 小时。
- (3) 3 小时后将油浴停止，热液在室温下冷却后倒入锥形瓶，然后在室温下放置 2—3 个小时
- (4) 称取 0.8812 克 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 倒入上面的溶液中，超声片刻（时间不能长）或者磁力搅拌一会儿（注意不要接触温度高的东西，用凉的磁力搅拌器）。然后在室温下放 4 - 5 个小时。
- (5) 将溶液放在冰箱里，待一两天后，基本澄清时，进行清洗。
- (6) 用溶液体积两倍的正庚烷，使 ZnO 聚沉下来，然后倒掉上清液，用少量乙醇将 ZnO 再分散掉，如是重复 3 次。然后将 ZnO 分散在乙醇中，放入冰箱中长期保存。

如果得到的 ZnO 溶胶看起来无色透明，粉末 XRD 表征结果为纳米晶的平均大小是 3-4 nm 左右。如果样品制好后未立即清洗，ZnO 粒子将会慢慢长大，几个月后，溶液变蓝。此时依然可以重复聚沉—分散循环，最后得到的 ZnO 分散液澄清微蓝，XRD 表征结果为纳米晶的平均大小是 5 nm 左右。

3.3.4. 关于制备 ZnO 纳米晶的一些知识^[5]

首先，反应混合物中所含的水的浓度是一个非常重要的参数。一般 ZnO 溶胶中含水 ($\pm 0.2\text{Vol}\%$)，这些水起源于乙醇在空气中所吸收的水分和醋酸盐中所含的结晶水。还有一些水分来自于反应中 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的分解。实验证明当水分过多时，ZnO 会迅速生成并聚集成更大的团聚体，从而使实验失败。但是当水分过低时无法得到 ZnO，因此控制反应混合物中所含的水的浓度是非常重要的。

§3.4 电沉积制备 ZnO 纳米晶膜

3.4.1 实验仪器

- (1) 恒温槽水浴装置。
- (2) 恒电位仪，饱和甘汞电极 (SCE)。
- (3) 电动搅拌装置，电解槽。
- (4) 烧杯，玻璃棒，天平，勺子，量筒。

3.4.2 实验过程

恒电位仪使用恒电压模式来电化学沉积制备ZnO薄膜。饱和甘汞电极(SCE)作为参考电极, 锌片作为对电极(阳极)。掺铟的氧化锡导电玻璃(ITO导电玻璃用, 大小15mm×20mm)被用来做工作电极沉积氧化锌纳米晶薄膜。导电玻璃在使用前已经在丙酮中超声清洗了30分钟, 然后再用乙醇清洗。电解液是0.04M的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液, 溶剂是去离子水。有时候为了加快沉积速率和提高ZnO膜的质量, 可以向其中加入微量的双氧水。电沉积时的恒温状态通过恒温槽的水浴来保持。所有使用的化学试剂都是分析纯。

3.4.3 关于ZnO电沉积的一些知识^[6]

人们认为硝酸盐水浴电沉积ZnO的电化学方程式如下:



因此总的表达式为:



最近人们发现硝酸盐水浴电沉积ZnO的过程是由缓慢的电荷转移过程控制的。因为速率常数和和电荷转移系数相当小, 所以电沉积ZnO时需要比较大的过电势。而硝酸根离子的减少过程则需要通过锌离子的催化来完成。



具体过程的示意图3-3如下:

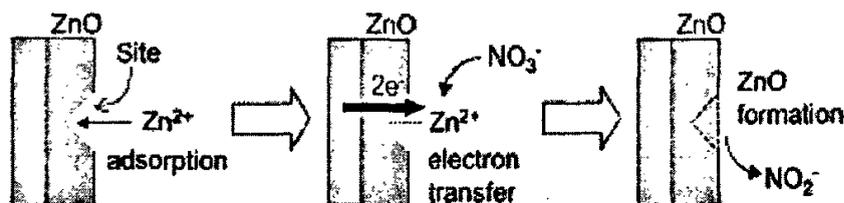


图 3-1 $Zn(NO_3)_2$ 溶液电沉积 ZnO 过程中 ZnO 吸附 Zn^{2+} , 催化 NO_3^- 反应进行的示意图。

当锌离子浓度不变时, 电流与硝酸根离子浓度的关系可以用下面的公式来描述:

$$I = nFC_{NO_3^-} - k^0 \exp\left[\frac{-\alpha nF(E - E^0)}{RT}\right]$$

其中的 n 是电子数目, 对于硝酸根离子是 2。 F 是法拉第常数 ($96485C/mol$), $C_{NO_3^-}$ 是硝酸根离子的浓度 (mol/cm^3)。 k^0 是标准速率常数 (cm/s^{-1})。 α 是迁移系数。 E 是电极电势, E^0 是电荷迁移反应时的标准电势。 R 是气体常数 ($8.3144J/Kmol$)。 T 是绝对温度。

当硝酸根离子浓度不变时, 电流与锌离子浓度之间的关系可以用下面的公式来描述:

$$I = nFC_{NO_3^-} - k_c \left[\frac{KC_{Zn^{2+}}}{1 + KC_{Zn^{2+}}} \right]$$

$$K = \frac{[Site \cdots Zn^{2+}]}{[Site][Zn^{2+}]}$$

其中的 k_c 表示在特定的过电势下当所有的位置都被催化离子覆盖时的速率常数。

参考文献

- [1] W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 26 (1968) 62.
- [2] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2132.;
- [3] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do,; A. Stein, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 795.
- [4] S. L. Kuai, X. F. Hu, A. Hache, V. V. Truong, *J. Cryst. Growth*, 267 (2004) 317.
- [5] L. Spanhel, M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2826
- [6] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, *Thin Solid Films* 451 –452 (2004) 166.

第四章 光子晶体效应对 ZnO 有序结构光学性能的影响

§4.1 研究背景

光子晶体是一类在光学尺度上具有周期性折射率的有序结构。与半导体晶格对电子波函数的调制相类似,光子晶体材料具有调制相应波长的电磁波的能力——当电磁波在光子晶体材料中传播时,由于存在布拉格散射而受到调制,从而使电磁波能量形成光子禁带结构。如果光子晶体内部的缺陷能够有效控制,原则上人们可以通过设计光子晶体,达到控制光子运动的目的。这为制造有效的瞄准仪和全光学的微芯片等光子学器件提供了研究基础。所以光子晶体的制造和应用引起了人们巨大的研究热情^[1]。值得指出的是,光子晶体也提供了一个有效的调制真空涨落的环境,这将会对填入光子晶体的发射体的光学行为产生奇妙的影响^[2]。例如,最近 Lodahl 等人证明填入 TiO₂ 反蛋白石的半导体纳米晶的光发射速率在特定的波长增快或者变慢^[3]。

产生光子晶体结构的简便方法是:用化学法制备的等径胶体球(典型的二氧化硅和聚苯乙烯胶体球)自组装形成蛋白石有序结构^[4]。将直接带隙的半导体纳米晶引入蛋白石便使整个结构获得了荧光性能^[5]。在 1998-2004 期间曾有大量的工作聚焦在研究这种光子晶体复合物的光学性能上面,人们研究的重点是填入其中的荧光活性成分的发射与空间有序骨架之间的相关作用^[4-6]。

我们都知道,因为具有大的激子束缚能和宽的直接禁带,半导体 ZnO 在短波长光电器件应用方面是一种有潜力的材料^[7]。从调控 ZnO 荧光行为的角度来看,将 ZnO 纳米晶填入光子晶体结构应该是一种有意义的尝试。

另外,在人工制造的光子晶体结构中,不可避免将存在一些缺陷和不完美之处。这些有序结构中的无序因为散射效应可以对荧光谱产生很大影响。但前人的工作主要集中于研究有序结构的禁带效应对光学性能的影响,对光子晶体中存在的无序散射对荧光谱所造成的影响的研究则甚少^[8]。

在这部分的工作中,我们将制备具有荧光能力的 ZnO 有序纳米结构。一方面

研究有序结构的光子禁带效应对光学性能的影响,另一方面也研究有序结构中不可避免存在的无序散射对光学性能的影响。

§4.2 氙灯激发下对 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石荧光谱的研究

4.2.1 实验部分

后面为了叙述的方便,我们将 ZnO 纳米晶填入刚制备的球径为 $D=205\text{ nm}$ 的蛋白石样品命名为 A1。类似的, B1 是 ZnO 纳米晶填入刚制备的球径为 $D=245\text{ nm}$ 的蛋白石样品, C1 是 ZnO 纳米晶填入刚制备的球径为 $D=295\text{ nm}$ 的蛋白石样品。C2 和 C3 是 ZnO 纳米晶分别填入 300°C 和 700°C 热处理过的蛋白石样品 ($D=295\text{ nm}$)。提拉在玻璃载波片上的纯 ZnO 纳米晶膜命名为 D1, 该膜的制备过程同 A1, B1 和 C1。一片特别厚的纯 ZnO 纳米晶膜 ($30\mu\text{m}$) 被命名为 D2。该膜是通过将 ZnO 纳米晶乙醇悬浮液不断滴加在玻璃载波片上晾干后制得的。

4.2.2 结果和讨论

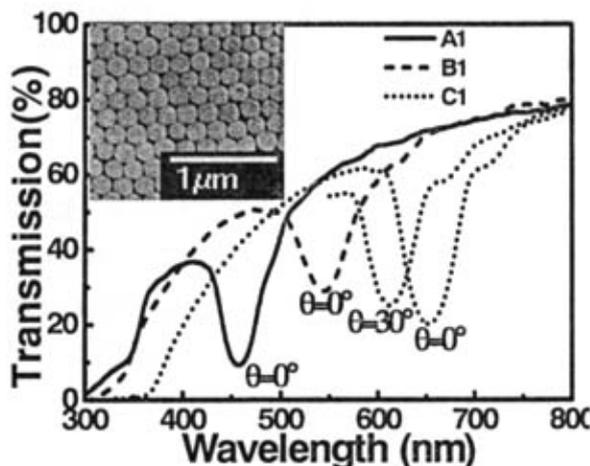


图4-1 不同入射角下不同球径试样的透射谱。插图是sample A1的SEM图像

Fig.4-1 The optical transmission of sample A1 ($D=205\text{ nm}$), B1 ($D=245\text{ nm}$) and C1 ($D=295\text{ nm}$) for different incidence angles (θ) with respect to the surface normal. The incidence angle is indicated in figure. The inset is the SEM image of sample A1.

图4-1分别给出了三种SiO₂球径的 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石结构的光学透射谱。这些透射谱的测量是在入射角 $\theta = 0^\circ$ 和 30° 时进行的。(入射角是垂直于样品表面

的法线方向与入射光的入射方向两者之间形成的夹角。)在不同角度测量光学透射谱时,保持光线的入射方向和信号的接收方向一致,只转动被测量的薄膜样品。所有样品的光学透射谱上都可以清楚地看到一个凹谷,这个凹谷起源于有序结构的布拉格反射效应(光子禁带)。当入射角保持在 $\theta = 0^\circ$ 时,随着 SiO_2 球径的增大,透射谱上的凹谷会逐渐移向更长波长。不过,当 SiO_2 球径保持一定时,随着入射角的增大,透射谱上的凹谷会逐渐移向更短波长。所有关于透射谱凹谷的实验数据都符合下面的布拉格方程:

$$\lambda = 1.632D\sqrt{\varepsilon_{\text{eff}} - \sin^2 \theta},$$

其中的 ε_{eff} 是有效介电常数(拟合值为1.85), D 是 SiO_2 的球径。与纯的 SiO_2 蛋白石相比,填入了微量ZnO纳米晶后的ZnO- SiO_2 复合蛋白石因为平均介电常数的升高,布拉格反射峰也会稍稍红移。例如,对于 $D=295\text{nm}$ 的 SiO_2 蛋白石,填入ZnO纳米晶前的布拉格反射峰峰位是650 nm,填入了ZnO纳米晶后的布拉格反射峰峰位则移到了655 nm。通过这种峰位红移,我们借助上面的布拉格方程可以估算出填入 SiO_2 蛋白石的ZnO纳米晶占整个体系的体积分数。我们的估算值为:1%。图4-1中的插图给出了ZnO纳米晶填入 SiO_2 蛋白石后的表面扫描电镜图像。从图中可以看到, SiO_2 单分散小球非常有序地排列在一起,形成对应于面心立方密堆积结构的(111)平面。透射谱和扫描电镜的结果证明用提拉法填入的ZnO纳米晶量很少,并且不会损坏 SiO_2 蛋白石的有序结构。借助于经验定律我们可以估计出这些有序结构的薄膜厚度大概在 $5\mu\text{m}$ 左右^[9]。ZnO纳米晶的平均尺寸可以利用X射线衍射花样的半高宽代入谢乐方程算出(图4-2)。计算值是5~6 nm。

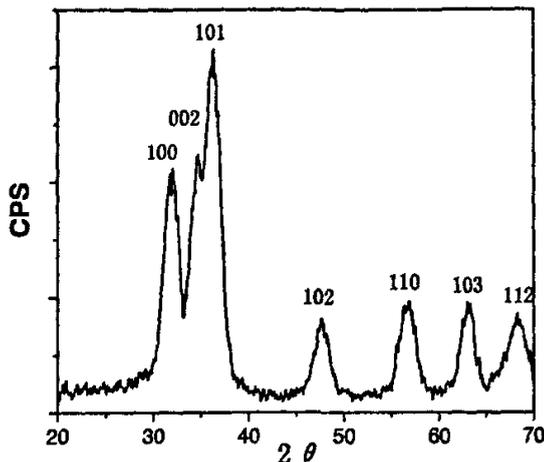


图4-2 ZnO纳米晶的XRD衍射谱

Fig.4-2 XRD spectra of ZnO nanocrystals.

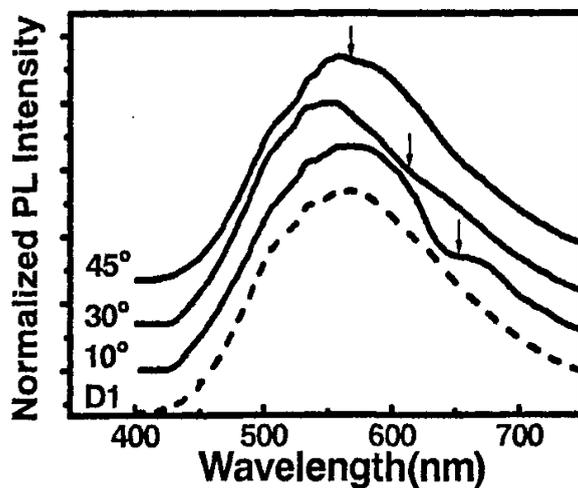


图4-3 不同接收角下sample C1归一化的的PL谱。

Fig.4-3 Normalized PL spectra of sample C1 ($D=295\text{nm}$, solid line) for different acceptance angles (θ) with respect to the surface normal of the sample. Arrows indicate the position of the center of stop-band. Dash line is Normalized PL spectra of sample D1 (pure ZnO film). Curves are offset vertically. The curves are normalized such that the magnitude of all peaks is unity.

所有样品的光致发光谱都是用波长为342 nm的激发光来测量的。纯 SiO_2 蛋白石和玻璃衬底的光致发光强度非常弱，几乎淹没于背景噪音，因此可以忽略。对于纯的ZnO纳米晶薄膜，可以在它的光致发光谱上发现一个宽的可见荧光峰，其峰位在565 nm（图4-3）。文献报道，ZnO纳米晶的可见发光对应于导带边浅能

级电子和深能级俘获的空穴之间的复合发射^[10]。光子晶体的有序结构对 ZnO-SiO₂复合蛋白石荧光谱的影响可以从图4-3中看出。与光学透射谱类似，荧光谱也是在多个接收角测量的。与纯ZnO纳米晶薄膜相比，ZnO-SiO₂复合蛋白石的荧光谱上有明显的凹谷。例如，对于接收角 $\theta = 10^\circ$ 的荧光谱 (sample C1)，凹谷的中心位置在波长650 nm。我们用竖直箭头在图4-3种标出了不同角度测得的荧光谱凹谷中心位置。与光学透射谱上的凹谷一样，荧光谱凹谷中心位置也符合布拉格方程，这说明荧光谱上的凹谷起源于有序结构的布拉格反射。

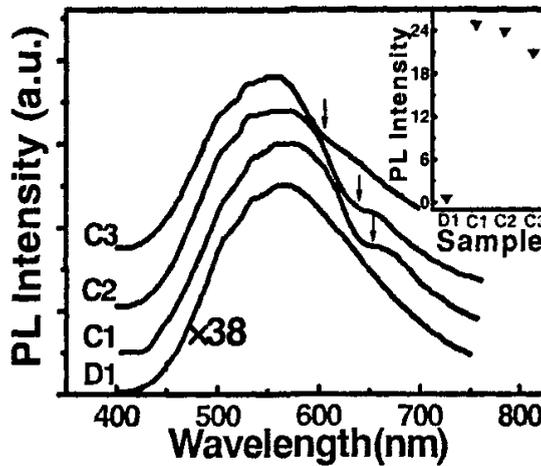


图4-4 ZnO纳米晶膜以及ZnO纳米晶填入经过不同处理方式的sample C1的PL谱。接收角为 10° 。插图是不同样品的PL积分强度。

Fig.4-4 PL spectrum of ZnO nanocrystals infiltrated into annealed SiO₂ opals, C1 (as-grow), C2 (300°C), C3 (700°C), and pure ZnO film (D1). Curves are offset vertically. The PL spectra were collected in direction corresponding to 10° . The inset shows the PL intensity of different samples.

前人的工作已经证明通过热处理可以调制SiO₂蛋白石的光学模式，也就是热处理可以使SiO₂蛋白石的光子禁带（布拉格发射峰）发生移动^[11]。这为我们提供了一个简单易行的途径去调制ZnO-SiO₂复合蛋白石的荧光谱谱形。图4-4便给出了ZnO纳米晶填入不同温度热处理的SiO₂蛋白石的光致发光谱。可以看到，这些谱图的形状不完全一致。当热处理温度升高时，黄绿发光峰上的凹谷会逐渐移向

更短波长。这是因为SiO₂蛋白石在热处理的过程中会不断收缩和丢失水分，根据布拉格方程，光子禁带的中心位置此时会蓝移^[11]。

热处理只能在较小的范围内调整光子禁带的位置。如果将ZnO纳米晶填入不同球径的SiO₂蛋白石，则可以在更大的范围内调整ZnO-SiO₂复合蛋白石的荧光光谱形。从图4-5中可以看出，与光学透射谱上的凹谷类似，荧光谱上的凹谷位置也会随着球径的增大而红移。图4-5的结果表明了通过控制球径可以调整ZnO-SiO₂复合蛋白石的荧光谱。

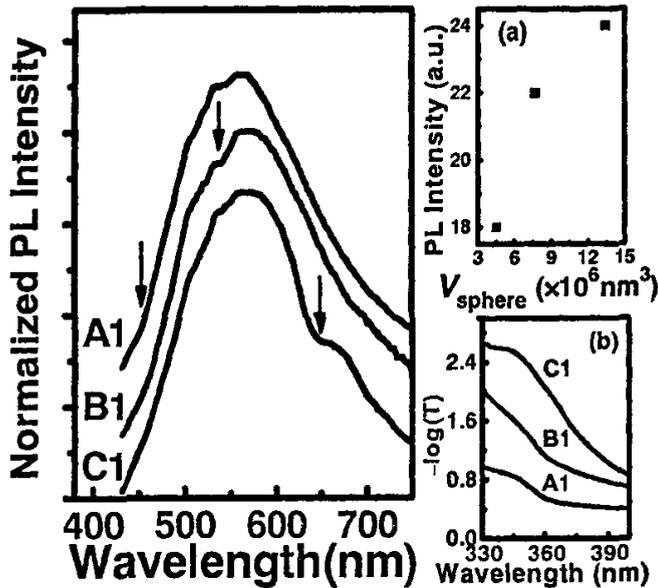


图4-5 不同球径样品归一化后的PL谱。接收角为10°。插图(a)是PL积分强度与微球体积大小的函数关系。插图(b)是不同样品的透射谱局部放大图。

Fig.4-5 Normalized PL spectrum of sample A1 (D=205nm), B1 (D=245nm), and C1 (D=295nm).

Curves are offset vertically. The curves are normalized such that the magnitude of all peaks is unity. The PL spectra were collected in direction corresponding to 10°.

Inset, a) PL intensity versus microsphere volume ($V_{sphere} = \frac{\pi D^3}{6}$) in ZnO-SiO₂ opal composites. b) The transmission

of sample A1, B1 and C1 at wavelength from 330 nm to 400nm for 0° incidence.

比较光学透射谱和光致发光谱可以发现，发光谱上的凹谷要比透射谱上的凹

谷弱很多。导致这种现象的原因可能有下面两个：

- (1) 测透射谱时，光束可以看成平面波穿过薄膜样品；测荧光谱时，光束则要看成球面波从样品内部发出。这两者的过程并不完全一样。对于透射谱，不同厚度的 SiO_2 层都会对测量结果施加影响。但是对于荧光谱则不同。它的光子禁带深度主要是有表面几层 SiO_2 层决定的，蛋白石体内的那些 SiO_2 层对结果的影响则很小。所以导致了发光谱上的凹谷要比透射谱上的凹谷弱很多^[12]。
- (2) 荧光谱上光子禁带比透射谱上的光子禁带对蛋白石结构中的无序更加敏感。这些无序会在禁带波长范围内导致一些缺陷模式的出现。缺陷模式会和发光体耦合，从而削弱了有序结构的光子禁带效应。这是另外一个可能导致发光谱上的凹谷要比透射谱上的凹谷弱的原因^[13]。

从图4-4中我们可以看出， ZnO-SiO_2 复合蛋白石的黄绿发光显著增强。与纯的 ZnO 纳米晶薄膜（sample D1）相比， ZnO-SiO_2 复合蛋白石的黄绿发光峰积分强度比前者高了一个数量级。为了确证该现象，我们特意制备了厚度达 $30\mu\text{m}$ 的纯 ZnO 纳米晶薄膜（sample D2）。虽然相同体积内，该样品中 ZnO 纳米晶的量是 ZnO-SiO_2 复合蛋白石（sample C1）中的一千倍，但是它的黄绿发光峰积分强度甚至没有达到 ZnO-SiO_2 复合蛋白石的四分之一。这个事实充分说明了 ZnO 纳米晶填入到 SiO_2 蛋白石孔隙中的确有利于黄绿发光显著增强。

需要指出的是，对于 ZnO-SiO_2 复合蛋白石而言，如果不考虑有序结构的光子禁带效应，它的黄绿发光峰的位置和峰形都与纯的 ZnO 纳米晶薄膜一致。另外考虑到纯 SiO_2 蛋白石和玻璃衬底的光致发光强度非常弱，我们可以认为 ZnO-SiO_2 复合蛋白石的黄绿发光峰与纯 ZnO 纳米晶薄膜一样，都是起源于 ZnO 纳米晶中的某种缺陷。为了理解为什么 ZnO-SiO_2 复合蛋白石的黄绿发光会显著增强，我们将考虑三种可能的影响因素：

- (1) ZnO 纳米晶与 SiO_2 蛋白石界面之间的耦合效应。
- (2) 样品对入射激发光的吸收效率。
- (3) 样品的荧光收集效率。

为了弄清楚界面耦合效应对 ZnO-SiO_2 复合蛋白石黄绿发光强度的影响，我们将 ZnO 纳米晶填入到热处理过的 SiO_2 蛋白石之中。根据文献报道，热处理会使得

SiO₂蛋白石表面的物理化学特征发生很大的改变,这种改变将会影响到ZnO纳米晶与SiO₂蛋白石界面之间的耦合效应^[11]。如果界面耦合效应对ZnO-SiO₂复合蛋白石的黄绿发光有较大影响,那么ZnO纳米晶填入到热处理过的SiO₂蛋白石的发光强度应该与ZnO纳米晶填入到未热处理过的SiO₂蛋白石的发光强度有较大不同。图4-4的插图表明sample C1, C2和C3的黄绿荧光积分强度之间没有什么显著的不同。也就是说SiO₂蛋白石热处理还是热处理对ZnO-SiO₂复合蛋白石的黄绿发光影响不大。所以,ZnO纳米晶与SiO₂蛋白石界面之间的耦合效应不可能是ZnO-SiO₂复合蛋白石黄绿发光显著增强的主要因素。X射线光电子能谱(XPS)的测量结果进一步证实了上面的结论。测量表明:ZnO-SiO₂复合蛋白石中Zn_{2p}的电子束缚能($E_{B,2p}$)只比纯ZnO纳米晶膜中的低0.1 eV;ZnO-SiO₂复合蛋白石中Zn_{L3M4,5M4,5}俄歇电子的动能($E_{K,LMM}$)与纯ZnO纳米晶膜中的一致。X射线光电子能谱测量结果显示ZnO纳米晶与SiO₂蛋白石界面之间的耦合效应很弱,因此不可能强烈地影响黄绿发光。

图4-5中的插图显示在ZnO-SiO₂复合蛋白石的荧光强度与SiO₂球径之间存在着关联。当SiO₂微球的直径变大的时候,ZnO-SiO₂复合蛋白石的荧光强度也随之变强。这个现象启示我们SiO₂蛋白石有序结构中存在的无序所导致的多重散射可能是引起ZnO-SiO₂复合蛋白石的黄绿发光显著增强的原因。因为入射激发光在SiO₂蛋白石结构中的多重散射可以使激发光子在逃出样品之前经历更长的光学路径,从而提高了样品对激发光的吸收效率,作为结果,ZnO-SiO₂复合蛋白石的荧光强度变强了。

在光子禁带波长范围之外,ZnO-SiO₂复合蛋白石对入射光的反射很弱,所以我们忽略ZnO-SiO₂复合蛋白石的反射效应。显然,当样品对入射光的散射增强时,那么样品厚度一定时透过样品的光强将会减弱。所以我们用 $-\log T$ 来表征样品对入射光的散射效应(这里的 T 是透射光强度)。从图4-5插图中的透射谱可以看到,当SiO₂微球的直径变大的时候,ZnO-SiO₂复合蛋白石对入射光的散射也会变强。

下面我们来定量理解ZnO-SiO₂复合蛋白石的荧光强度与SiO₂球径之间的关系。

文献中已经提出,主要是SiO₂蛋白石中不可避免存在的一些无序导致了入射光的散射^[14]。SiO₂蛋白石中的无序是由SiO₂球径分散度和SiO₂球悬浮液的蒸发速

率所决定的。当SiO₂球径的标准偏差接近时（根据SEM可得出 $\sigma = 5\%$ ），另外考虑到SiO₂蛋白石自组装是在相同的实验条件下，我们可以认为SiO₂蛋白石结构中的缺陷浓度是差不多的。也就是说对于这些样品而言，在相同的体积内缺陷数目与SiO₂微球数目之比是差不多的。因此，我们可以认为缺陷的数密度符合下面的关系式^[14]：

$$\rho \propto n = 0.74/V_{sphere} \propto \frac{1}{V_{sphere}},$$

这儿的 n 是SiO₂微球的数密度， V_{sphere} 是SiO₂微球的体积。显然，缺陷的体积大小应该同蛋白石中SiO₂微球的体积成正比，也就是

$$V_{defect} \propto V_{sphere}.$$

前人的试验工作已经证明蛋白石晶体周期结构中的一些涨落所导致的散射是瑞利散射^[14]。因此我们可以利用瑞利散射来估计某个缺陷对入射光的散射截面：

$$S_{sc} \propto V_{defect}^2 \propto V_{sphere}^2.$$

根据前面的推导，我们可以知道在相同SiO₂蛋白石体积内散射光的强度符合下面的关系：

$$I_{sc} \propto \rho \cdot S_{sc} \propto \frac{1}{V_{sphere}} \cdot V_{sphere}^2 \propto V_{sphere} \propto D^3.$$

这个关系式可以简化为：

$$I_{sc} = k^* I_0 D^3,$$

这儿的 k^* 是一个比例常数， I_0 是入射的激发光的初始强度。

入射的激发光将会被 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石反射，散射和吸收。其中只有被 ZnO 纳米晶吸收的入射光对黄绿荧光有贡献。一般情况下，光致发光的积分强度可以表达成下面的关系式：

$$O = K\Phi FI$$

这儿 O 是当样品被强度为 I 的入射光辐照时测得的荧光积分强度。 Φ 是荧光量子产率。 F 是被 ZnO 纳米晶吸收的入射光占初始入射光之比，是一个与样品相关的系数。 K 是一个比例常数。因为 ZnO 纳米晶在不同球径的 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石中所占体积分数几乎相等（ $\approx 1\%$ ），因此当忽略散射光贡献的时候，不同球

径的 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的黄绿荧光也不会有什么不同。可以表示成下面的关系式：

$$O_1 = K_1 \Phi F I_0$$

这里的 O_1 是忽略散射光贡献时的黄绿荧光积分强度。现在我们来考虑散射光的影响。散射光可以被看成一个新的激发光源，它也会激发出样品的黄绿荧光。因此由散射光作为光源激发的黄绿荧光积分强度可以表示为：

$$O_2 = K_2 \Phi F I_{sc} = K_2 \Phi F k' I_0 D^3。$$

根据上面的推导，ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的黄绿荧光总的积分强度可以近似表达为：

$$O_{total} \approx O_1 + O_2 = K_1 \Phi F I_0 + K_2 \Phi F k' I_0 D^3$$

从上面的表达式中可以看出，在黄绿荧光总的积分强度与 SiO₂ 球径之间存在着单调递增关系。当 SiO₂ 球径增大的时候，黄绿荧光的积分强度也会增大。这就解释了实验中观察到的现象。根据理论推导，黄绿荧光总的积分强度应该与 SiO₂ 微球的体积 ($V_{sphere} = \frac{\pi D^3}{6}$) 成线性关系。但是从图 4-5 中可以看出试验结果与理论有一些偏离。这种偏离可能是因为我们建立的模型过于简单而导致的。瑞利散射的关系式适用于 $D/\lambda \rightarrow 0$ 。当散射体尺寸越大的时候，实际的结果便越偏离瑞利散射的关系式，这时候散射光强对微粒直径会显示出更低次幂指数的依赖性 [15]。

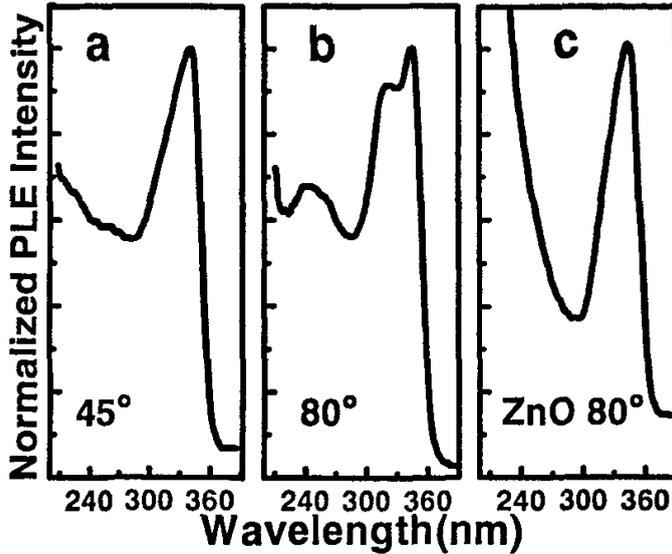


图4-6 ZnO-SiO₂复合蛋白石在不同入射角测得的光致发光激发谱

Fig.4-6 Normalized PLE spectra of sample A1 ($D=205\text{nm}$) which were measured by monitoring the yellow-green emission band. The curves are normalized such that the magnitude of all peaks is unity. These spectra were obtained as incidence angle was corresponding to 45° and 80° , with respect to the normal to the sample surface. The PLE spectra of sample D1 (pure ZnO film) for 80° is also shown.

图4-6给出了ZnO-SiO₂复合蛋白石在不同入射角测得的光致发光激发谱。这些激发谱针对黄绿荧光峰的峰顶处波长测得。可以看到当入射角不一样时，ZnO-SiO₂复合蛋白石的激发谱形状也不一样。对于纯ZnO纳米晶膜则没有观察到这种现象。我们知道，光致发光的内在过程与激发光的入射角并没有什么直接关系。而光的散射过程则与入射角度相关。因此，光致发光激发谱的各向异性应该是由ZnO-SiO₂复合蛋白石对激发光的散射而导致的。从另一个角度来说，激发谱的各向异性表明散射过程的确对光致发光最终的测量有一定影响。

另外一个可能导致ZnO-SiO₂复合蛋白石黄绿荧光增强的因素是荧光的收集效率。我们有理由认为，相对于纯ZnO纳米晶膜，ZnO-SiO₂复合蛋白石的荧光收集效率有一定的提高。因为最近有机光发射器件的研究已经证明了这一点^[16]。在他们的研究中，将紧密堆积的SiO₂球有序阵列与有机光发射器件结合在一起用来散射器件内部产生的电致发光。结果发现电致发光的收集效率得到了有效的提

高。他们的结果也证明了SiO₂球的有序阵列具有较高的散射效率。但是一般而言，因荧光收集效率提高而导致的光致发光增强幅度不会超过一个数量级。

因为激发波长已经远离了光子禁带区域，因此光致发光的增强与光子晶体的禁带效应没有直接的关联。一个补充的实验证实了这一点。我们将三种不同尺寸的SiO₂微球(205 nm, 245 nm, 和295 nm)混合在一起制成乙醇胶体悬浊液。然后用这种悬浊液滴在玻璃载波片上制成完全无序的SiO₂薄膜。然后将ZnO纳米晶填入这种无序的SiO₂薄膜之中。结果发现这个样品的黄绿荧光大大增强(至少一个数量级)。这个事实说明ZnO-SiO₂复合蛋白石黄绿荧光增强的因素主要对应于无序所导致的多重散射。

我们还发现ZnO-SiO₂复合蛋白石的黄绿荧光变得更加稳定。对纯ZnO纳米晶薄膜而言，经过150°C 热处理后可见光峰位将会明显红移(图4-7)。但是对ZnO-SiO₂复合蛋白石而言，经过150°C 热处理后黄绿荧光峰的峰位和峰形都没有明显变化。当纯ZnO纳米晶薄膜经过300°C 两小时热处理后可见光发射几乎完全消失。但是对ZnO-SiO₂复合蛋白石而言，经过300°C 两小时热处理后可见光发射依然存在，不过荧光强度还是减弱了。

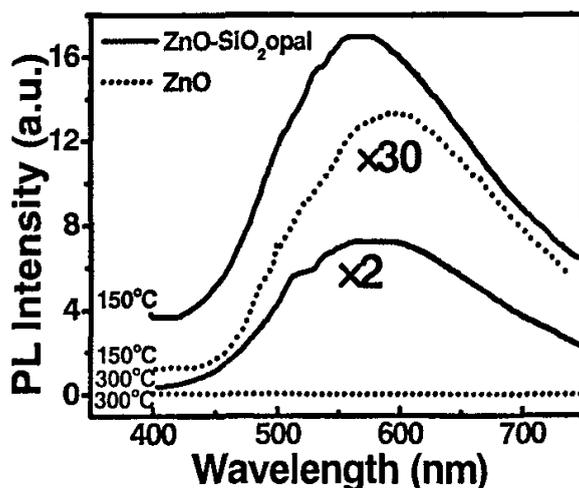


图4-7 不同温度热处理后的ZnO纳米晶膜和ZnO-SiO₂复合膜的PL谱

Fig.4-7 PL spectrum of ZnO-SiO₂ opal composite (solid line) and ZnO nanocrystalline (dot line) that have been annealed at 150°C and 300°C in air for 2h respectively. Curves are offset

vertically.

从上面的结果可以看出 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的黄绿发光比纯 ZnO 纳米晶膜具有更好的热稳定性。前人的工作已经表明 ZnO 纳米晶的荧光发射依赖于粒子尺寸和粒子中的氧空位浓度^[10, 17]。事实上, 几百纳米的 SiO₂ 微球是由更小的 SiO₂ 微粒组成的。这些微粒在 5 nm 左右, 因此这些微粒之间的孔隙尺寸与我们用溶胶凝胶法制得的 ZnO 纳米晶非常类似。可以想象, 当 ZnO 纳米晶填入 SiO₂ 蛋白石时, ZnO 纳米晶便与这些微小的孔隙相结合。这样的结果便是避免了 ZnO 纳米晶在热处理过程中粒子尺寸长大, 也就是避免了因粒子尺寸长大而导致的荧光峰位移动。从另一方面来说, 因为 ZnO 纳米晶与微小的孔隙相结合, 从而使得空气中的氧很难充分进入到 ZnO 纳米晶之中, 因为孔隙中常常是缺氧的环境。所以, 因为氧空位去除而导致的可见荧光消失也被避免了。总而言之, 将 ZnO 纳米晶填入 SiO₂ 蛋白石中有利于提高黄绿发光的热稳定性。

另外, ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的黄绿荧光时间稳定性也得到有效提高。但因为类似的结果已经在前人的工作中研究过, 此处就不再赘述。

§4.3 He-Cd 激光激发下对 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石荧光谱的研究

4.3.1 实验部分

有两种球径的 SiO₂ 蛋白石在本实验中使用, 他们的球径分别是 $D \sim 190\text{nm}$ 和 $D \sim 260\text{nm}$ 。后面为了叙述的方便, 我们将 $D \sim 190\text{nm}$ 称之为 A-opal, 将 $D \sim 260\text{nm}$ 称之为 B-opal。跟在名字后面的数字表明了用垂直沉降法在玻璃衬底上沉积 SiO₂ 蛋白石膜的次数。例如 A2 就是 $D \sim 190\text{nm}$ 的 SiO₂ 球乙醇悬浮液在衬底上沉积两次后的样品。ZnO-A2 是 ZnO 纳米晶填入 A2 之后的 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石。

4.3.2 结果和讨论

4.3.2.1 样品的结构和光谱表征

图 4-8a 是一张典型的 ZnO-B1 扫描电镜图片, 图片显示样品表面的 SiO₂ 微球呈六方有序排列。从文献可以知道, SiO₂ 单分散小球有序排列形成的表面对应于面心立方密堆积结构的 (111) 平面。我们可以知道它的晶格常数为 $a = \sqrt{2}D \sim 370\text{nm}$ 。图 4-8b 是一张典型的 ZnO-B1 侧面的扫描电镜图片。从图中可以看出, 紧密堆积的有序结构从样品的底部一直扩展到上表面。侧面扫描电镜图片充分证明了我们制得的样品是三维有序结构。另外, 我们从侧面扫描电镜图

片也可以知道, SiO₂ 蛋白石沉积一次形成的薄膜厚度大约是 4μm。少量的点缺陷和裂缝也可以在扫描电镜的图片中发现。可以看出 ZnO 纳米晶填的很少, 并且这些填入的纳米晶没有形成团聚现象。溶胶凝胶法获得的 ZnO 纳米晶的尺寸与前面结果一样, 也是在 5~6 nm 左右。

图 4-9 给出了用重复沉积法值得的不同厚度 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的光学透射谱。这些透射谱都是在入射角 $\theta = 0^\circ$ 的情况下测得的。与前面的结果一致, 当 ZnO 填入到纯 SiO₂ 蛋白石中时, 因为平均折射率的提高, 布拉格衍射峰的位置会移向更长的波长。根据光子禁带的红移, 利用布拉格方程, 我们获知这一批样品中填入的 ZnO 纳米晶占 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的体积分数是: 1%。扫描电镜的结果已经显示 SiO₂ 蛋白石沉积一次形成的薄膜厚度大约是 4μm。我们可以假定, 当每一次沉积 SiO₂ 蛋白石的条件完全一致时, 沉积的 SiO₂ 蛋白石薄膜厚度应该是差不多的。这样我们就可以推断, 沉积两次的厚度是 8μm 左右, 沉积三次的厚度是 12μm 左右, 如此类推。从不同厚度样品的透射谱我们可以发现, 当蛋白石薄膜厚度提高时, 布拉格衍射峰的宽度便会减小, 而布拉格衍射峰的深度却会增加。

图 4-9a 中的插图给出了当入射波长是 368 nm 时, 样品透射率的函数 $-\log T$ 与样品厚度的关系。可以看出它们之间是良好的线性关系, 这表明透射光的强度在 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石内随着厚度增加呈单指数衰减:

$$I(x) \sim I_0 e^{-x/l}$$

这儿的 I_0 是入射光的初始强度, I 是入射光在 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石内深度为 x 处的强度。 l 是波长为 368 nm 的透射光在 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石内的衰减长度。我们发现, 除了在光子禁带带边附近的波长范围之外, 其它波长的入射光都符合单指数衰减关系。类似的现象最近已经被 Solovyev 等人在 SiO₂ 蛋白石中观察到^[18]。

图 4-9b 中的插图则给出了对于禁带中心处的波长, 样品透射率的函数 $-\log T$ 与样品厚度依然保持着很好的线性关系。

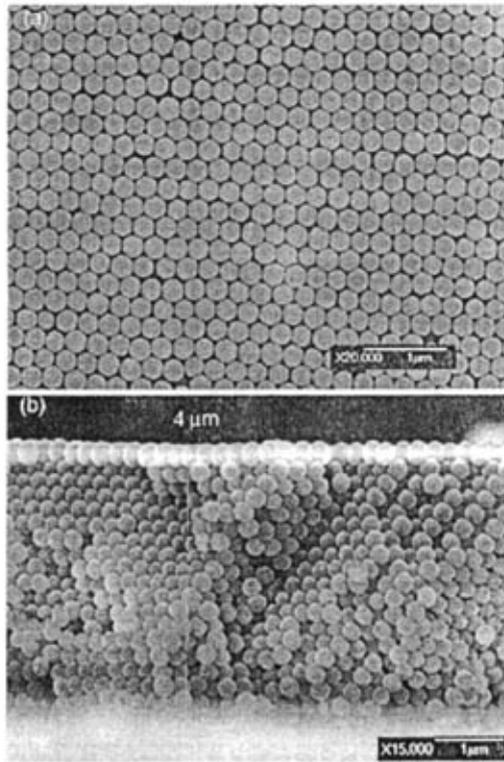


图4-8 ZnO-B1复合蛋白石的SEM图片。(a), 试样表面。(b)试样侧面。

Fig.4-8 SEM images of ZnO-B1 composite opal. (a), Sample surface. (b), Side view of the sample.

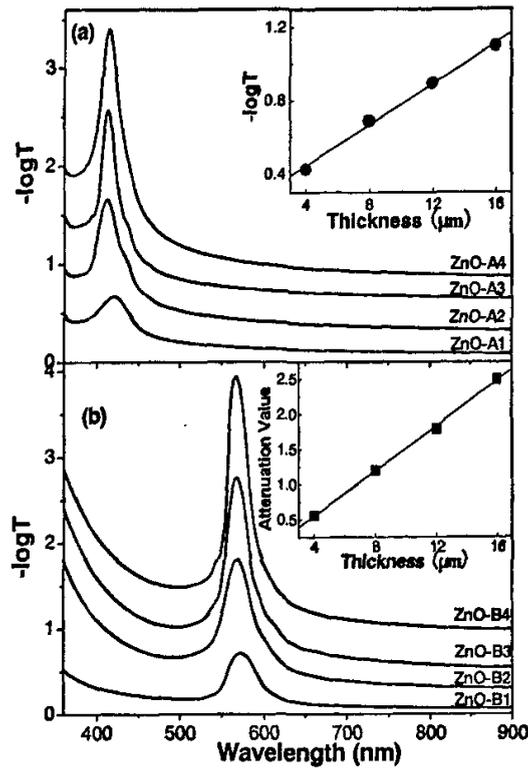


图4-9 ZnO-A 和 ZnO-B 蛋白石正常入射下的透射谱。插图(a)当入射波长是368 nm时，样品透射率的函数 $-\log T$ 与样品厚度的关系。插图(b) 禁带中心处样品透射率的函数 $-\log T$ 与样品厚度关系。

Fig.4-9 Transmission spectra of ZnO-A and ZnO-B opals taken at incidence normal to the (111) plane. Curves are offset vertically. Inset of (a): Logarithm of the transmission intensity at the wavelength of 368 nm as a function of the thickness of ZnO-A opal films. Inset of (b): Logarithm of the attenuation at the center wavelength of the stop-band as a function of the thickness of ZnO-B opal films.

4.3.2.2 He-Cd 激光激发下 ZnO 纳米晶的荧光谱

光致发光谱 (PL) 的测量是通过 LABRAM-HR 共焦激光微区拉曼光谱仪来完成。所用的激发光源为连续 He-Cd 激光器，激发波长为 325 nm，为了避免 ZnO 荧光发射因为强烈的光照而降级，激发功率始终低于 1 mW。发出的 PL 信号采用背反射方式接受 (图 4-10 中的插图)。与在氙灯激发下测量一样，纯 SiO_2 蛋白石和玻璃衬底的发光都很弱，可以忽略不计。在 He-Cd 激光激发下，纯 ZnO 纳米晶薄膜的发光谱上显示出两个发射带。其中一个峰位处于 368 nm，另外一个峰位则

处于535 nm。可以看到，ZnO纳米晶填入A系列蛋白石之后，两个荧光峰的形状和峰位都与纯ZnO纳米晶薄膜的一致。这说明ZnO-SiO₂复合蛋白石的荧光发射主要还是来源于其中的ZnO纳米晶。可以看到，那个紫外荧光峰的积分强度对激发功率显示出线性依赖性（图4-10中插图）。并且激发功率提高时，紫外荧光峰的峰位没有移动。根据前人的工作，上面的现象说明紫外荧光峰起源于ZnO纳米晶的激子辐射复合^[19]。另外一方面，绿色荧光峰的积分强度初期对激发功率显示出亚线性依赖性（图4-10中插图）；当激发功率高到一定程度时，绿色荧光峰的积分强度趋于饱和，不再随着激发功率的提高而提高。

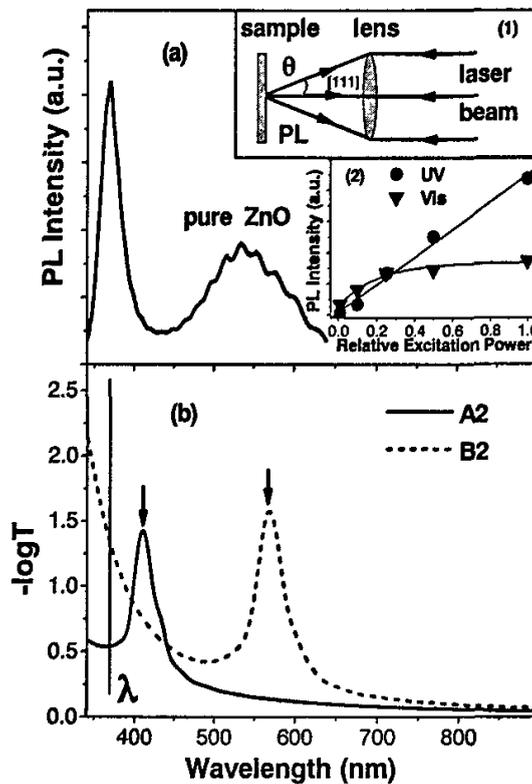


图4-10 (a) ZnO 纳米晶膜的PL谱。插图1是测量示意图。插图2是紫外和绿光发射带积分强度与激发功率之间的关系。(b) A2-opal ($D \sim 190\text{nm}$) 和B2-opal ($D \sim 260\text{nm}$) 的透射谱。

Fig.4-10 (a) PL spectrum of pure ZnO nanocrystals film. The inset (1) explains the PL measurement scheme and (2) is the PL intensities of UV emission and green emission from ZnO nanocrystals film versus excitation power respectively. (b) Transmission spectra of A2-opal

($D \sim 190\text{nm}$) and B2-opal ($D \sim 260\text{nm}$) in [111] direction. Arrows indicate the positions of the stop-bands. Line λ indicates the peak position of UV emission band.

4.3.2.3 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石荧光谱紫外部分的研究

两种球径的 SiO₂ 蛋白石被选用来研究光子晶体结构对 ZnO 纳米晶荧光谱的影响。其中 A 系列蛋白石[111]方向的光子禁带中心位于 410nm, 因此 ZnO 纳米晶的紫外荧光峰位于光子禁带的带边区域。B 系列蛋白石[111]方向的光子禁带中心位于 570nm, 正好与 ZnO 纳米晶的绿色荧光峰相交叠(图 4-10b)。

所有的光致发光测量都是在相同激发功率下进行的。对于不同球径不同厚度的 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石, 它们相互之间在化学环境(例如 ZnO 纳米粒子与 SiO₂ 骨架之间的界面相互作用)上并没有什么明显不同。因此, 如果他们的光致发光行为有什么不同的话, 应该归因于 SiO₂ 蛋白石结构上的不同, 例如光子禁带的位置, 蛋白石膜厚, 蛋白石晶体中存在的一些无序等等。

对于 ZnO-A 系列蛋白石, 从图 4-11a 可以看出, 随着蛋白石膜的厚度增加紫外荧光峰强度也跟着迅速递增。但是对于 ZnO-B 系列蛋白石, 从图 4-11b 中可以看出, 紫外荧光峰的强度随着蛋白石膜的厚度增加变化幅度不大。对于 ZnO-B1, ZnO-B2 和 ZnO-B3 这些样品, 它们的紫外强度没有明显的不同。为了理解 ZnO-A 系列蛋白石和 ZnO-B 系列蛋白石为何对厚度显示出不同的依赖性, 我们建立了一个简单的理论模型来评估它们的紫外荧光强度。这个模型以 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石中存在的无序对光的散射作用为基础。

在 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石内, 随着厚度增加, 透射光强度会指数衰减。因此, 在 x 厚度处射入的激发光强度 I 应为:

$$I(x) \sim I_0 e^{-x/l_1}$$

这儿的 I_0 是初始的入射光强度, l_1 是 325nm 激发光在 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石内的衰减长度。

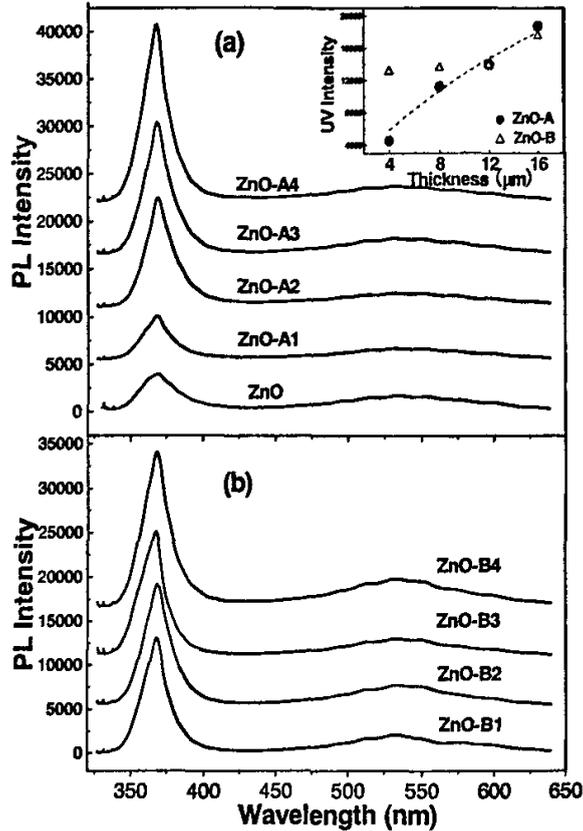


图4-11 不同厚度的ZnO-A 和 ZnO-B 的PL谱。插图1显示了368nm处荧光强度与厚度的关系。

Fig.4-11 PL spectra of ZnO-A and ZnO-B with different thicknesses. Curves are offset vertically. Inset, PL intensity at 368nm versus film thickness.

前文已经讲述，对于ZnO纳米晶的紫外发光带，它的荧光强度正比于激发光强度。因此深度 x 处的荧光强度可以表达为：

$$o(x) = K\Phi FI(x)$$

这儿的 Φ 是ZnO纳米晶的荧光量子产率。 K 是一个比例常数， F 是深度 x 处的ZnO纳米晶对入射光的吸收比例系数。

与入射的激发光一样，深度 x 处产生的荧光在穿出样品表面被仪器探测到之前也要经历一个指数衰减的过程。所以仪器测到的 x 处产生的荧光值为：

$$O(x) = o(x)e^{-x/l_2}$$

这儿的 l_2 是368 nm波长的光在ZnO-SiO₂复合蛋白石内的衰减长度。结合上面的

推理可得：

$$O(x) = K\Phi FI_0 e^{-x/l_1} e^{-x/l_2} = K\Phi FI_0 e^{-x/l}$$

其中 $1/l = 1/l_1 + 1/l_2$ 。我们假定 K ， Φ ， F ，和 l 这些参数都独立于深度 x ，这个假定应该是合理的。

那么 368 nm 波长的荧光总的强度则可以表达为：

$$O(x_0) = \int_0^{x_0} O(x) dx = \int_0^{x_0} K\Phi FI_0 e^{-x/l} dx = K\Phi FI_0 l (1 - e^{-x_0/l})$$

这儿的 x_0 是整个 ZnO-SiO₂ 复合蛋白膜的厚度。

这个方程给出了总的荧光强度与 ZnO-SiO₂ 复合蛋白膜的厚度之间的一个定量关系。我们下面的讨论便从这个关系式出发。

从图 4-10b 中可以看出，对于短波长部分的透射谱，当厚度相同时，ZnO-B 系列蛋白石的透射光强度要比 ZnO-A 系列蛋白石的弱。这说明 ZnO-B 系列蛋白石对入射光的散射效应要比 ZnO-A 系列蛋白石强，也就是说，ZnO-B 系列蛋白石的衰减长度 l 更短。

根据前面推导的方程，我们知道 368 nm 波长处 ZnO-A 系列蛋白石总的荧光强度应该为：

$$O(x_0) = K\Phi FI_0 l (1 - e^{-x_0/l})$$

基于这个方程的拟合曲线已经显示在图 4-11a 中的插图中。可以看到，当蛋白石膜厚度提高的时候，样品的光致发光强度就会增强。这个方程很好的解释了 ZnO-A 系列蛋白石荧光强度和厚度之间的关系。如果定性的来理解的话，那就是当 ZnO-A 系列蛋白石厚度提高后，入射的激发光就更容易逃逸了，受激发的 ZnO 纳米粒子也更多了，作为其自然的结果，那就是样品总的紫外荧光强度提高了。

与 ZnO-A 系列蛋白石相比，ZnO-B 系列蛋白石紫外荧光峰强度随着蛋白石膜的厚度增加变化幅度不大（图 4-11b）。这是因为 ZnO-B 系列蛋白石中的光散射效应比较强的缘故。因为 ZnO-B 系列蛋白石中光散射效应比较强，所以 x_0/l_B 的值会比较大。当 x_0/l_B 的值较大时，总的荧光强度的函数 $O_B(x_0) = K_B \Phi_B F_B I_{0B} l_B (1 - e^{-x_0/l_B})$ 会显示出饱和效应，作为结果，ZnO-B 系列蛋白石

紫外荧光峰的强度便不再是一个随着厚度变化而明显变化的函数。简单一点来理解的话，其实就是当光散射效应比较强的时候，入射激发光的穿透厚度就会比较短，以至于更深层的ZnO-SiO₂球阵列便很难对荧光发射过程作出贡献。自然，荧光强度便不再是一个对厚度敏感的函数了。

导致ZnO-B系列蛋白石中光散射效应较强的原因可能有下面两个：

- (1) 最近的理论和实验结果证实，光子晶体的有序结构会使得样品在短波长区域表现出相当高的有效折射率 (n_{eff}) [20]。这个区域是在波长 $D/\lambda > 0.7$ 的区域。这儿的 D 是微球的直径， λ 是光的波长。我们测量光致发光谱时用的激发波长和ZnO纳米晶的紫外荧光峰正好处于B系列蛋白石的高有效折射率区域，但不在A系列蛋白石的高有效折射率区域内。我们知道高的有效折射率意味着蛋白石骨架和光子有着更强的相互作用。作为结果，ZnO-B系列蛋白石中光散射效应比ZnO-A系列蛋白石更强。
- (2) 我们前面已经论述了，在蛋白石中缺陷的尺寸正比于微球的尺寸 $D_{defect} \propto D_{sphere}$ 。而这些缺陷正是蛋白石中起散射作用的主体。所以ZnO-B系列蛋白石中的散射体尺寸要比ZnO-A系列尺寸大。我们前面的讨论已经表明，当其它条件都固定时，散射体的尺寸越大，散射效应就会越强^[15]。

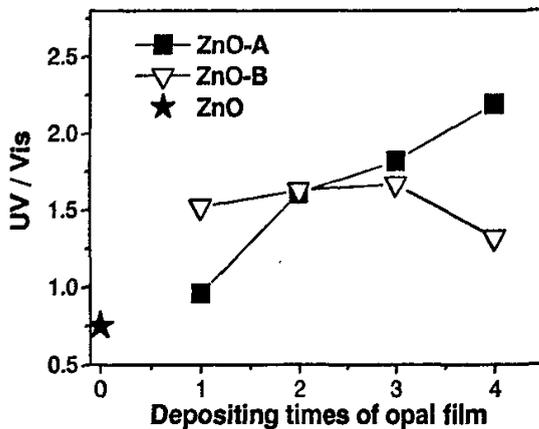


图4-12 不同样品紫外-可见积分强度比随蛋白石膜沉积次数的变化关系。

Fig.4-12 The integrated intensity ratios between UV emission band and green emission band (UV/Vis ratio).

图 4-12 给出了样品的紫外荧光峰积分强度和可见荧光峰积分强度之比。人们经常将这个紫外可见比用作表征 ZnO 样品发光性能的参数之一。与 ZnO-A1 相比, ZnO-B1 的紫外可见比更高。这可能是因为 ZnO-B1 中光散射作用更强。因为散射将会增加激发光的光学路径长度从而提高了样品对激发光的吸收效率。这等价于在吸收效率不变的情况下提高了入射激发光的激发功率。我们前面对 ZnO 纳米晶的发光研究已经证明, 提高入射激发光的激发功率有利于提高紫外可见比(图 4-10a 插图 2)。对 ZnO-A1 而言, 散射作用不强, 在膜厚比较薄的情况下不足以挡住所有的入射激发光, 因此相当一部分激发光从膜后面逃逸了, 导致对激发光的利用效率不高。

当蛋白石膜的厚度提高, ZnO-B 系列蛋白石因为对厚度不敏感, 所以它们的紫外可见比也就没有什么明显变化。但是 ZnO-A 系列蛋白石的紫外可见比却随着厚度提高明显提高了。这是因为蛋白石厚度提高有利于提高 ZnO-A 系列蛋白石对激发光的吸收效率, 因此有利于提高紫外可见比。值得注意的是, 当膜厚度足够大时(例如 ZnO-A3 和 ZnO-A4), ZnO-A 系列蛋白石的紫外可见比甚至超过了 ZnO-B 系列蛋白石。这是因为光子晶体的带边增强效应^[5]。ZnO 纳米晶的紫外发射峰正好处于 ZnO-A 系列蛋白石光子禁带的蓝边波长区域, 因此足够厚的 ZnO-A 系列蛋白石紫外荧光将得到增强。所以紫外可见比也提高了。最近 Emelchenko 等人就报到了利用 SiO₂ 蛋白石增强 ZnO 纳米晶紫外荧光的实验^[21]。

4.3.2.4 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石荧光谱可见部分的研究

图 4-13 给出了 ZnO-B1 和 ZnO-A1 的绿光部分的光致发光谱。这些发光谱已经归一化了, 从而使得两者绿光发射峰的积分强度保持一致。归一化的目的主要是为了方便研究光子禁带效应对发光谱的影响。与 ZnO-A1 的发光谱比较, ZnO-B1 的绿色荧光峰出现了明显的扭曲。对 ZnO-B1 而言, ZnO-A1 是很好的参考物, 因为后者的光子禁带处于绿光峰的高频端, 与绿光峰没有交叠。我们用 ZnO-B1 的发光谱除以作参考的 ZnO-A1 的发光谱, 所获得的谱我们称之为 ZnO-B1 的相对 PL 谱。在相对 PL 谱上, 光子禁带的影响会表现地更清楚。

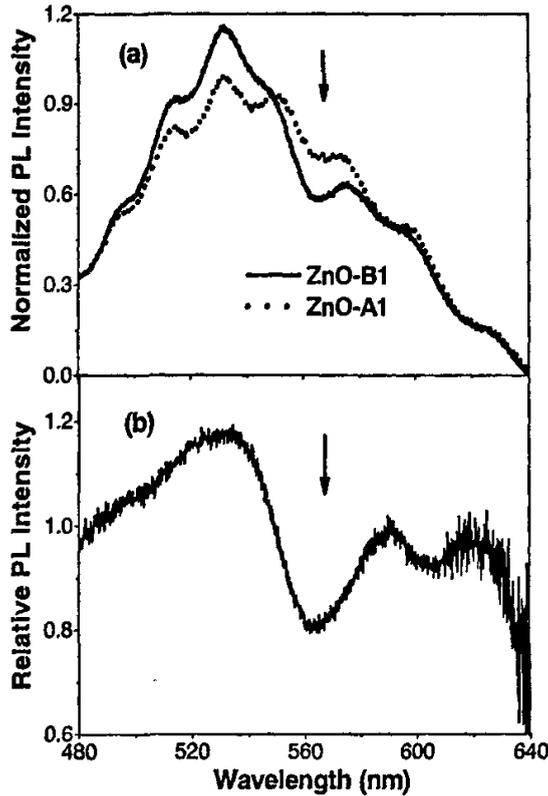


图4-13 (a) ZnO-B1以及作为参考的ZnO-A1 的PL谱绿光发射带部分。(b) ZnO-B1的相对PL谱。

Fig.4-13 (a) The green emission band of PL spectrum of ZnO-B1. ZnO-A1 acts as a reference. Both PL spectra are normalized so that the magnitude of both integrated intensities of green emission band is unity. (b) The relative PL spectrum of ZnO-B1. The relative PL spectrum derived from the PL spectrum of ZnO-B1 by dividing it by the PL spectrum of ZnO-A1. Arrows indicate the positions of the stop-bands.

将 ZnO-B1 的相对 PL 谱和透射谱进行比较后，可以发现相对 PL 谱的凹谷所处位置与透射谱的凹谷所处位置一致。因此相对 PL 谱的凹谷对应于光子禁带的影响，是 ZnO 纳米晶绿色荧光与光子禁带区域的低光子态密度相耦合的结果^[5]。不过，相对 PL 谱的凹谷要明显比透射谱的凹谷浅，关于这个现象的具体讨论可见前文。

从 ZnO-B1 的相对 PL 谱上也可以清晰地看到，当波长处于样品光子禁带蓝边区域时，发光会有增强现象，前人对这个现象的解释是带边区域的光学态密度

更高。当荧光体的荧光波长与带边波长匹配时，将有助于提高受激发原子的衰减速率，从而使得荧光强度增强。

本章小结

在这一章，我们主要研究了少量 ZnO 纳米晶填入 SiO₂ 胶体晶体后所形成的 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石结构的光学性能。因为材料的发光性能与激发光源密切相关，所以我们分别研究了氙灯激发和 He-Cd 激光激发的情况。在氙灯激发下，我们发现 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的荧光强度，热稳定性，时间稳定性与纯的 ZnO 纳米晶膜相比都有显著提高。虽然填入蛋白石的 ZnO 含量很少，但是其发射的荧光已经肉眼可见。我们将荧光增强归因于有序结构中不可避免的无序对入射光多重散射的结果。在 He-Cd 激光激发下，通过改变光子禁带位置和膜的厚度，我们研究了 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的光学行为。发现与纯的 ZnO 纳米晶膜相比，ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的紫外可见强度比得到了提高。另外，我们发现禁带在 410nm 的 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的紫外光强度对膜厚很敏感，而禁带在 570nm 的 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的紫外光强度对膜厚不敏感。

参考文献

- [1] J. F. Galisteo-Lopez, E. Palacios-Lidon, E. Castillo-Martinez, C. Lopez, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 115109.
- [2] A. F. Koenderink, L. Bechger, H. P. Schriemer, A. Lagendijk, W. L. Vos, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 143903.
- [3] P. Lodahl, A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. L. Vanmaekelbergh, W. L. Vos, *Nature* 430 (2004) 654.
- [4] S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15589.
- [5] S. G. Romanova, A. V. Fokin, R. M. De La Rue, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1821.
- [6] J. F. Galisteo-Lopez, F. Lopez-Tejeira, S. Rubio, C. Lopez, J. Sanchez-Dehesa, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4068.
- [7] R. F. Service, 1997 *Science* 276 895; Y. Z. Yoo, T. Sekiguchi, T. Chikyow, M. Kawasaki, T. Onuma, S. F. Chichibu, J. H. Song, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 502.
- [8] A. F. Koenderink and W. L. Vos, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 213902.
- [9] L. Spanhel, M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2826
- [10] A. Van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Lumin.* 90 (2000) 123; A. Van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1715
- [11] H. Míguez, F. Meseguer, C. López, Á. Blanco, J. S. Moya, J. Requena, A. Mifsud, and V. Fornés, *Adv. Mater.* 10 (1998) 481
- [12] M. Megens, J. E. G. J. Wijnhoven, A. Lagendijk, W. L. Vos, *J. Opt. Soc. Am. B* 16 (1999) 1403
- [13] S. G. Romanov, A. V. Fokin, R. M. De La Rue, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1821
- [14] V. G. Solovyev, S. G. Romanov, D. N. Chigrin, C. M. Sotomayor Torres, *Synthetic Met.* 139 (2003) 601
- [15] X. H. H. Wu, A. Yamilov, H. Noh, H. Cao, E. W. Seelig, R. P. H. Chang, *J. Opt. Soc. Am. B* 21 (2004) 159; F. J. García de Abajo, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 6089
- [16] T. Yamasaki, K. Sumioka, and T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1243
- [17] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 403; A. Van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Lumin.* 87-89 (2000) 454; A. Van Dijken, E. A. Meulenkaamp, A. Meijerink, *J. Lumin.* 92 (2001) 323
- [18] V.G. Solovyev, S.G. Romanov, D.N. Chigrin, C.M. Sotomayor Torres, *Synthetic Met.* 139 (2003) 601.
- [19] B. Guo, Z.R. Qiu, K.S. Wong, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2290.

- [20] H. Míguez, V. Kitaev, G.A. Ozin, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1239.
- [21] G. A. Emelchenko, A. N. Gruzintsev, V. V. Masalov, E. N. Samarov, A. V. Bazhenov, E. E. Yakimov, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 7 (2005) S213.

第五章 激光热效应对 ZnO 有序结构光致发光测量的影响

借助二氧化硅和聚苯乙烯蛋白石模板,我们利用电沉积法分别合成 ZnO/SiO₂ 复合蛋白石和 ZnO 有序多孔结构。随着激发功率的提高,与利用相同方法制备的致密 ZnO 纳米晶膜相比, ZnO 有序纳米结构的紫外发光峰显示出了更加显著的红移和宽化效应。我们认为这些效应起源于光致发光测量中的激光热效应。以此为基础,我们建立了一个简单的定量分析模型。此模型能很好的拟合试验数据,并且可以通过拟合获得一些重要的物性参数,例如电声耦合强度和荧光热活化能。共振拉曼散射谱给出了更多的证据表明以激光热效应为基础的分析是可行的。

§5.1 研究背景

人们对三维(3D)有序多孔结构保持着浓厚的研究热情,因为这种材料在分离,催化,传感器,生物科学和光电子学等方面有着潜在的应用价值^[1-11]。利用二氧化硅和聚苯乙烯(PS)胶体晶体作为模板来制造三维有序多孔结构是一种简便而有效的办法^[8-11]。在过去的几年里,借助于二氧化硅和聚苯乙烯胶体晶体模板,不同类型的有序复合纳米材料或者有序多孔材料被不断制造出来^[8, 9, 11]。虽然三维有序材料的制备和合成已经被广泛研究,但是对于这些有序材料的光学性能的研究仍然是缺乏和不系统的。

基于 ZnO 材料诸多众所周知的优点,例如宽的直接带隙(3.37eV),大的激子束缚能(60 meV),这种半导体材料在最近的十年成为了世界性的研究热点之一^[12]。近期,一些课题组研究了 ZnO-蛋白石复合有序材料的光学性能,发现这些材料在微电子学和光电子学应用方面有着好的前景^[13-17]。有序多孔的 ZnO 薄膜本身是一种很有潜力的传感器和半导体电极,因为它的表面积特别大,所以有利于提高界面的传输效率^[18]。Scharrer 等人用原子层沉积法获得了 ZnO 三维有序多孔结构^[19]。Sumida 等人则利用电化学沉积制得了 ZnO 三维有序多孔结构

[18]。相比较而言电沉积是一种更加简便和便宜的制备方法。我们在电解液中放入了乙醇以帮助电解液进入聚苯乙烯模板。用这种改进了的电沉积法制备的 ZnO 三维有序多孔结构展示了良好的光学性能,其透射谱显示了清晰的光子禁带效应[20]。

最近,对于宽禁带半导体粉末材料, Bergman 等人证明依赖于激发功率的带边发光峰红移现象对应于激光加热效应[21]。 Alim 等人则证明即便紫外激光的激发功率很低, ZnO 纳米晶的聚集体中仍然会有较强的激光加热效应,激光加热效应将引起共振拉曼谱上光学声子峰的红移[22-24]。尽管这些工作揭示了激光加热效应对宽禁带半导体的光致发光测量会有影响,但是对这些现象仍然缺少清楚了解。另外,前人工作中的研究对象往往都是粉末,这种材料通常是不均匀的,因此不利于定量研究。我们将我们的工作基础建立在均匀的 ZnO 有序材料上,这将有利于我们去深入研究 ZnO 材料在激发功率提升时出现的荧光峰红移和宽化现象。

§5.2 实验和仪器

均匀二氧化硅和聚苯乙烯单分散小球的制备方法如前所述[25]。然后利用垂直沉降法,将二氧化硅和聚苯乙烯的有序模板沉积在 ITO (氧化铟锡) 导电玻璃上[26]。氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃在使用前已经在丙酮中超声清洗了 30 分钟,然后再用乙醇漱洗,最后将这些导电玻璃浸泡在 1M 的氢氧化钠水溶液中一夜以保证衬底的亲水性。使用恒电压模式来电化学沉积制备 ZnO 有序结构薄膜。饱和甘汞电极 (SCE) 作为参考电极,锌片作为对电极 (阳极)。无模板的 ITO 导电玻璃用来沉积致密的氧化锌纳米晶薄膜。有二氧化硅胶体晶体的 ITO 导电玻璃用来沉积 ZnO-SiO₂ 有序纳米复合结构。有聚苯乙烯胶体晶体的 ITO 导电玻璃用来沉积 ZnO 有序多孔纳米结构。电解液是 0.04M 的 Zn(NO₃)₂。沉积致密的 ZnO 纳米晶薄膜和 ZnO-SiO₂ 有序纳米复合薄膜时,溶剂是单纯的去离子水。沉积 ZnO 有序多孔薄膜时,溶剂是去离子水和无水乙醇的混合物。因为聚苯乙烯模板憎水,使用去离子水和无水乙醇的混合物作为溶剂可以解决电解液与模板不浸润的问题。电沉积时,水浴温度保持在 62°C,电压维持在-0.96V。为了获得 ZnO 有序多孔薄膜,有聚苯乙烯的导电玻璃在电沉积之后,还要在管式炉空气气氛中 550°C 热处理半小时,这样可以除去聚苯乙烯模板。

下面, 为了叙述的方便, 我们将致密的 ZnO 纳米晶薄膜标记为样品 1。ZnO-SiO₂ 有序纳米复合薄膜和 ZnO 有序多孔纳米薄膜分别标记为样品 2 和样品 3。

样品的形貌使用 JSM-6700F 场发射扫描电镜 (FESEM) 来表征。样品的物相和晶粒度由转靶 X 射线衍射仪 (XRD) (Rigaku D/max ?A (?CuK α =1.54178 Å)) 测试。样品透射谱的测量通过 UV-2401 PC 分光光度计来完成。拉曼谱(Raman) 的测量和光致发光谱 (PL) 的测量都是通过 LABRAM-HR 共焦激光微区拉曼光谱仪来完成。所用的激发光源为连续 He-Cd 激光器, 激发波长为 325nm, 最大的激发功率在 1mW 左右。以上所有测试均在室温下完成。

§5.3 结果和讨论

5.3.1. 样品的结构表征

使用肉眼从样品的法线方向观察 SiO₂ 胶体晶体时, 可以看到均匀的蓝色反光。将附有 SiO₂ 胶体晶体模板的导电玻璃作为阴极, 在电解液中电沉积一段时间后, 发现薄膜变成了明亮的绿色。颜色的变化表明 ZnO 已经均匀的填充到 SiO₂ 胶体晶体模板的空隙里面。无论是 SiO₂ 胶体晶体模板, 还是已经填充了 ZnO 的 ZnO-SiO₂ 复合结构, 它们表面明亮的颜色都呈现出各向异性的特征, 也就是旋转样品, 样品表面的色彩会有明显变化。样品表面色彩与方向相关这个事实表明这些色彩与光子晶体的不完全禁带相关。在沉积 ZnO 后, 样品有一个明显的颜色变化。这个变化是起因于填充 ZnO 后整个样品的平均折射率的提高。这些与光子晶体相关的现象将主要放在第四章讨论。这里不再赘述。

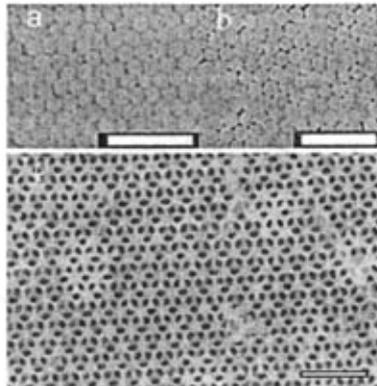


图5-1 场发射SEM图像(a) Air-SiO₂ 蛋白石膜。(b) ZnO-SiO₂蛋白石膜。(c) ZnO反蛋白石膜。图中的标尺是一微米。

Fig.5-1 FESEM images. (a), Air-SiO₂ opal films. (b), ZnO-SiO₂ opal film. (c), ZnO inverse opal film. Scale bars represent 1 micron.

图 5-1a 是一张典型的 SiO₂ 胶体晶体的场发射扫描电镜图片。从图中可以看到, SiO₂ 单分散小球非常有序地排列在一起。从文献可以知道, SiO₂ 单分散小球有序排列形成的表面对应于面心立方密堆积结构的 (111) 平面。图 5-1b 中的场发射扫描电镜图像对应于 ZnO 已经填充到 SiO₂ 胶体晶体孔隙中的样品。从图中可以发现 ZnO 纳米晶的存在, 因为与图 5-1a 相比, 图 5-1b 中有些区域 SiO₂ 微球之间的边界已经变得模糊。之所以只能在表面的某些区域发现 ZnO, 另一些区域却不能发现, 是因为 ZnO 电沉积时各个区域的生长速率并不是等同的。在有些区域, ZnO 生长速率更快一些, 因此 ZnO 长到了 SiO₂ 胶体晶体的表面; 在另一些区域, ZnO 生长速率要慢一些, 因此这些区域的 ZnO 还没有长到 SiO₂ 胶体晶体的表面, 它们还依旧停留在胶体晶体的孔隙之中。图 5-1c 是 ZnO 有序多孔结构的上表面场发射扫描电镜图像。从图中可以看到, 孔穴是有序地排列的。而且, 连通不同层之间的小洞也可以清楚地看到, 这个事实证明我们获得的孔洞结构是三维有序多孔结构。这张图片还表明, 在获得有序多孔结构的过程中, 燃烧去掉聚苯乙烯模板这一步骤并没有明显降低整个体系的有序程度。

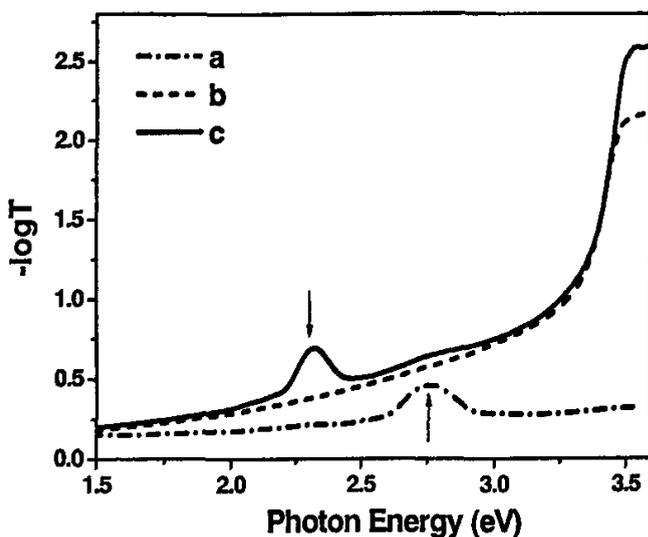


图5-2 光学透射谱。(a) Air-SiO₂ 蛋白石膜。(b) 致密的ZnO纳米晶膜。(c) ZnO-SiO₂蛋白石

膜。

Fig.5-2 Optical transmission spectra of (a) air-SiO₂ opal film, (b) compact ZnO nanocrystals film, and (c) ZnO-SiO₂ opal films.

图 5-2 给出了 SiO₂ 胶体晶体和 ZnO-SiO₂ 有序复合结构的光学透射谱。这些透射谱的测量都是在垂直于样品表面的法线方向进行。(a) 是 SiO₂ 胶体晶体的透射谱, 在它的透射谱中可以看到一个明显的峰, 峰位位于 2.76eV 左右。这个峰对应于不完全光子晶体的布拉格反射。这是从法线方向观察 SiO₂ 胶体晶体时可以看到蓝色反光的原因。(b) 是 ZnO-SiO₂ 有序复合结构的光学透射谱。在测量前, 样品上面已经用酒精棉擦掉了多余的 SiO₂ 层。可以看到, 与 SiO₂ 胶体晶体相比, ZnO-SiO₂ 有序复合结构的布拉格反射峰已经红移到更低的能量, 也就是 2.32eV。这是电沉积填充了 ZnO 纳米晶之后, 薄膜变成了明亮绿色的原因。通过布拉格反射峰的红移, 借助布拉格定律, 我们可以估算出 ZnO 在 SiO₂ 胶体晶体孔隙中的填充率为 95%左右。

与 SiO₂ 胶体晶体类似, 聚苯乙烯胶体晶体也显示出均匀的色彩, 不过是绿色。当向聚苯乙烯胶体晶体的孔隙填入了 ZnO 纳米晶之后, 样品也经历了颜色变化。然后样品放在管式炉中 550°C 燃烧除去聚苯乙烯模板。最后获得的 ZnO 有序多孔结构呈现出均匀的红色。

借助样品的 XRD 衍射图谱和谢乐公式, 我们可以估算 ZnO 纳米晶的平均粒径。对于致密的 ZnO 纳米晶薄膜和 ZnO-SiO₂ 有序复合薄膜, 其 ZnO 纳米晶平均粒径是 35nm 左右; 对于 ZnO 有序多孔薄膜, 其 ZnO 纳米晶平均粒径是 28nm 左右。

5.3.2. 与激光热效应相关的理论模型

图 5-3 给出了致密的 ZnO 纳米晶薄膜和 ZnO-SiO₂ 有序复合薄膜在不同的激发功率下的光致发光谱。从这些谱图中可以发现, 随着激发功率的提高, ZnO 紫外发光峰的峰位红移。另外, 随着激发功率的提高, ZnO 紫外发光峰的峰宽也表现出宽化的趋势。根据 Bergman 等人最近的工作, 我们知道, 随着激发功率的提高, 宽禁带半导体的带边发光峰红移和宽化起因于光致发光测量中的激光热效应^[21]。事实上, 我们测量发光时所用的激光光子能量是 3.815 eV, 这个能量大于 ZnO 的带宽: 3.3eV, 因此激光的能量可以被 ZnO 纳米晶强烈吸收。另外, 激光

照射样品的区域已经被聚焦成直径： $5\mu\text{m}$ 的小圆斑，因此照射到样品表面的激光功率密度是相当高的。考虑到所有这些因素，我们认为激光的局域加热效应是引起样品紫外发光峰红移和宽化的主要原因。为了定量地理解这个过程，我们建立了一个简单的理论模型去分析获得的实验数据。

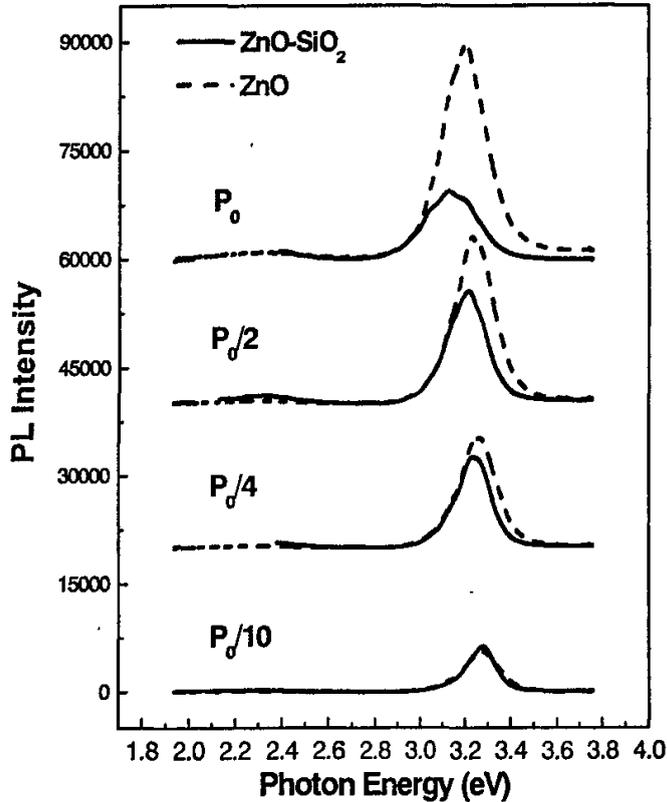


图5-3 致密的ZnO纳米晶薄膜和ZnO-SiO₂有序复合薄膜在不同的激发功率下的光致发光谱。

Fig.5-3 PL spectra of ZnO nanocrystals film and ZnO-SiO₂ composite opal at the different excitation powers.

当起激发作用的激光束聚焦到样品表面时，其中一部分光子能量将被 ZnO 纳米晶吸收。吸收了能量后，将引起辐射跃迁过程和非辐射跃迁过程。只有引起非辐射跃迁过程的那部分光学能量才会转化为热能。因此样品中的热功率密度 (P_h) 可以表达为：

$$P_h = K(1-\Phi)FP \quad (1)$$

其中 Φ 是样品上的激光辐照功率为 P 时总的荧光量子产率。 F 是被 ZnO 纳米晶

吸收的入射光能量与总的入射光能量的比例系数。 K 是与样品结构和性质相关的一个比例系数。

激光辐照在样品表面上,其中一部分能量被 ZnO 纳米晶吸收并转化为热能。这部分热能将会从加热区域向周围的环境中传递。当热流稳定的时候,在热功率密度(P_h)与加热区域温度(T)之间存在着一个普适的关系:

$$P_h \sim \lambda(T - T_0) \quad (2)$$

其中的 λ 是与样品相关的一个系数, $T_0 = 283\text{K}$ 是样品测量时的环境温度。

根据表达式 (1) 和 (2), 我们可以推导出下面的表达式:

$$K(1 - \Phi)FP \sim \lambda(T - T_0) \Rightarrow T \sim \mu P + T_0 \quad (3)$$

这儿的 $\mu = \frac{K(1 - \Phi)F}{\lambda}$ 是一个系数, 它反映了激光热效应对样品的影响。在相同的激光功率下, μ 越大, 表明样品体系的激光热效应也越大。

对于半导体带间跃迁能, 前人的工作证明它与温度之间存在着玻色-爱因斯坦型关系^[21, 27]:

$$E(T) = E(0) - 2a_B / [\exp(\Theta_B / T) - 1] \quad (4)$$

这个方程表达了因为电声相互作用而导致的半导体带宽随着温度变化而调整的定量关系。在方程 (4) 中, $E(0)$ 是半导体在 0 K 时的跃迁能; a_B 表达了电声耦合相互作用的强度。 Θ_B 对应于样品的平均声子温度。

前人的工作已经表明激光热效应可以对 ZnO 材料产生显著影响, 即便在一个相当低的激发功率下, 激光热效应也可以使辐照区域温度上升到几百摄氏度^[21-24]。我们知道, 温度越高, Θ_B / T 的值将会越低。因此, 我们可以对指数部分 $\exp(\Theta_B / T)$ 进行泰勒系列展开:

$$\exp(\Theta_B / T) \sim 1 + \frac{\Theta_B}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Theta_B}{T}\right)^2 + \text{L L} \dots \quad (5)$$

运用泰勒近似, 我们忽略掉表达式 (5) 中的高次项, 只保留零次项和一次项。经过这样的处理后, 我们可以从方程 (4) 获得下面的关系式:

$$E(T) \approx E(0) - \alpha T \quad (6)$$

其中的系数 $\alpha = 2a_B / \Theta_B$ 。

从我们上面推导的式子可以看出,在温度较高区域,随着温度提高,半导体的带间跃迁能单调减小。这个现象早前已经被 Bagnall 等人在 ZnO 外延层中观察到,他们测量的温度区域高于室温^[28]。

将方程式 (3) 代入方程式 (6), 我们就可以得到下面的表达式:

$$E(P) \approx E(0) - \alpha T_0 - \alpha \mu P \quad (7)$$

从这个表达式可以看出,在带间跃迁能($E(P)$)与激光的激发功率(P)之间存在着线性关系。

关于半导体带间跃迁的线宽,前人的工作证明它与温度之间存在着下面的关系^[27]:

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + \Gamma_{\varphi} / [\exp(\Theta_{LO} / T) - 1] \quad (8)$$

其中的 $\Gamma(0)$ 表示与温度无关的那部分宽化效应,比如,因样品的不纯,位错,表面散射效应和电-电相互作用而引起的宽化效应。第二部分则是与激子-LO 声子 (Fröhlich) 相互作用相关的那部分宽化效应,这部分宽化效应与温度密切相关。符号 Γ_{φ} 表达了激子-LO 声子相互作用的耦合强度。符号 Θ_{LO} 是 LO-声子温度。

将方程式 (3) 代入方程式 (8), 我们可以得到下面的表达式:

$$\Gamma(P) = \Gamma(0) + \Gamma_{\varphi} / [\exp(\Theta_{LO} / (\mu P + T_0)) - 1] \quad (9)$$

这个方程式描述了半导体带间跃迁的线宽与激发光功率之间的关系。利用拉曼谱我们可以得到: $\hbar\omega_{LO} \approx 71(\text{meV})$ 。另外, $\Theta_{LO} = \omega_{LO} \hbar / k_B$, 这儿的 k_B 是波尔兹曼常数, 因此 $\Theta_{LO} \approx 823\text{K}$ 。

在 ZnO 体材料和结晶较好的薄膜材料中,前人的工作证明了自由激子的自发辐射强度 O 和激发光强度 I 之前存在着线性关系^[29]。当辐照面积固定时,激发光功率 $P \propto I$ 。因此,对于 ZnO 体材料或者结晶较好的薄膜材料,存在下面的关系:

$$O \propto P \quad (10)$$

通过前人的文献, 我们知道, ZnO 激子发光的积分强度可以表示为下面的方程式 [30]:

$$O = O_0[1 + D \exp(-E_x/k_B T)]^{-1} \quad (11)$$

其中的 E_x 是活化能, O_0 和 D 都是与材料相关的常数。根据方程式 (10) 和方程式 (11), 再考虑到激光热效应的影响, 我们认为 ZnO 纳米结构的紫外荧光积分强度可以用下面的方程式来表达:

$$O = \xi_0 P [1 + D \exp(-E_x/k_B T)]^{-1} \quad (12)$$

这儿的 ξ_0 是一个比例系数。结合方程式 (3) 和方程式 (12), 我们获得了下面的方程式:

$$O(P) = \xi_0 P \{1 + D \exp[-E_x/k_B (\mu P + T_0)]\}^{-1} \quad (13)$$

方程式 (13) 描述了 ZnO 纳米结构的紫外荧光积分强度与激光激发功率之间的关系。

5.3.3. ZnO 纳米晶薄膜和 ZnO-SiO₂ 有序复合物的光致发光分析

从致密 ZnO 纳米晶膜和 ZnO-SiO₂ 有序复合物的光致发光谱图中我们可以发现, 样品的紫外发射相当强 (图 5-3)。这个近带边的发射峰与激子相关。与深能级缺陷相关的可见光发射也可以从光致发光谱图中看到, 但是相当弱, 只看到一个很低的宽峰起伏。致密 ZnO 纳米晶膜的紫外荧光的积分强度随着激发功率的提高单调上升。然而, 对于 ZnO-SiO₂ 有序复合物, 却有些反常。它的紫外荧光的积分强度在区域 0.1-0.5 P_0 内不断提高, 在 0.5 P_0 处达到最高点, 然后却在 1 P_0 处降低了。类似的现象也被 Bergman 等人观察到, 他们发现更高功率的激光激发反而使样品的发光强度降低了 [21]。他们认为是高功率的激光辐照损坏了样品而导致了上面所说的荧光反常行为。我们对他们的结论持保留态度。从方程式 (13) 出发, 我们认为这种现象的起源是激光热效应导致的荧光淬灭。我们还观察到, 与致密 ZnO 纳米晶膜相比, 随着激发功率的提高, ZnO-SiO₂ 有序复合物的紫外发光峰的峰位显示了更大的红移效应, 峰宽显示了更大的宽化效应。

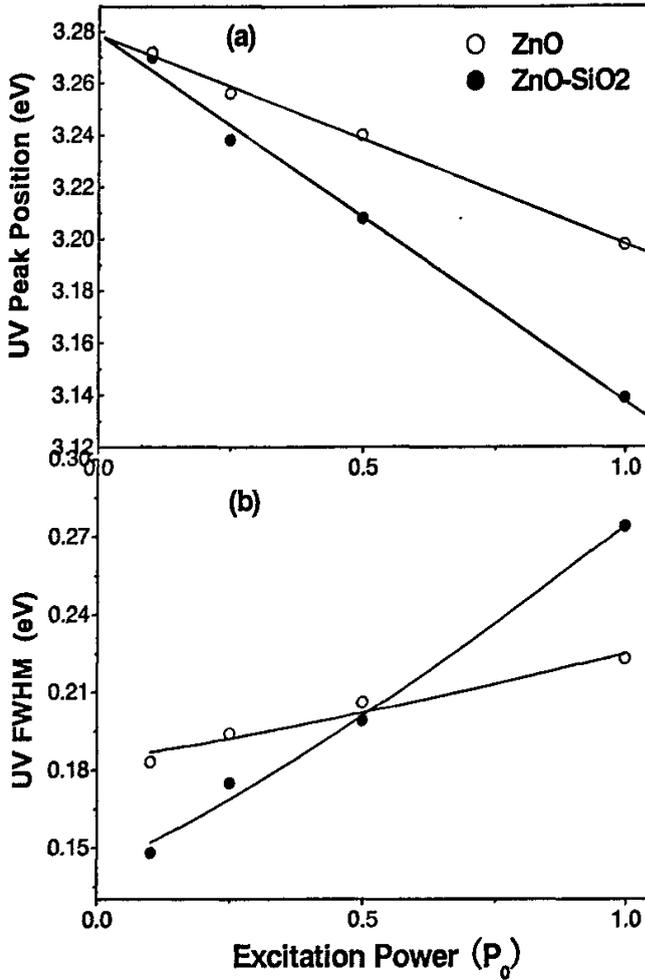


图 5-4 (a) 致密 ZnO 纳米晶膜和 ZnO-SiO₂ 有序复合物的紫外发光峰峰位随着激发功率的变化。(b) 致密 ZnO 纳米晶膜和 ZnO-SiO₂ 有序复合物的紫外发光峰的全高半宽(FWHM) 随着激发光功率的变化。

Fig.5-4 (a) The PL energies of ZnO nanocrystals film and ZnO-SiO₂ composite opal as a function of excitation power. (b) The UV FWHM of compact ZnO film and ZnO-SiO₂ composite opal as a function of excitation power. The fitting curve is shown as solid line.

图5-4a给出了致密ZnO纳米晶膜和ZnO-SiO₂有序复合物的紫外发光峰峰位随着激发功率变化而变化的细节。我们发现，利用方程式(7)可以很好地拟合紫外峰位与激发功率之间的关系。拟合线(实线)与图5-4a中的数据点吻合得很好。我们通过文献知道 $E(0) = 3.377\text{eV}$ [31]，将这个数值与我们拟合所获得的数值

相结合，我们可以得到下面的结果：

$$\alpha_1 \approx 3.46 \times 10^{-4} (eV/K), \quad \mu_1 P_0 \approx 2.31 \times 10^2 K,$$

$$\alpha_2 \approx 3.46 \times 10^{-4} (eV/K), \quad \mu_2 P_0 \approx 4.08 \times 10^2 K,$$

下标是为了指明数值所对应的样品。

图5-4b列出了致密ZnO纳米晶膜和ZnO-SiO₂有序复合物的紫外发光峰的全高半宽(FWHM) 随着激发光功率变化而变化的情形。我们发现，方程式(9)可以很好地预期紫外峰峰宽随着激发光功率变化的情况。拟合线与图5-4b中的数据点吻合得很好。通过拟合试验数据，我们可以获得下面这些参数值：

$$\Gamma_{\varphi 1} \approx 0.21(eV),$$

$$\Gamma_{\varphi 2} \approx 0.35(eV)。$$

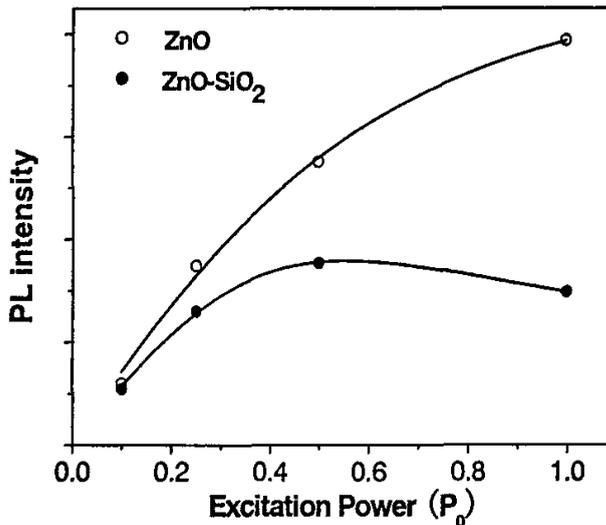


图5-5 致密 ZnO 纳米晶膜和 ZnO-SiO₂有序复合物的紫外荧光积分强度随着激发光功率的变化

Fig.5-5 The UV intensity of ZnO nanocrystals film and ZnO-SiO₂ composite opal as a function of excitation power. The fitting curve is shown as solid line.

致密ZnO纳米晶膜和ZnO-SiO₂有序复合物的紫外荧光积分强度随着激发光

功率变化而变化的情形被列在了图5-5中。与前面类似，我们发现，方程式 (13) 可以很好地阐释紫外荧光积分强度与激发光功率之间的关系。从方程式 (13) 而来的拟合线与图5-5中的数据点吻合得很好。借助于试验数据的拟合，我们可以获得下面这些参数数值：

$$E_1 \sim 0.12(\text{eV}),$$

$$E_2 \sim 0.20(\text{eV}).$$

5.3.4. ZnO 有序多孔结构的光致发光分析

为了进一步确认我们上面的分析方法，我们继续研究了ZnO有序多孔结构的紫外荧光。因为ZnO有序多孔结构的制备条件和形貌结构与致密ZnO纳米晶膜及ZnO-SiO₂有序复合物不同，所以，如果我们上面推导的方程式也适合ZnO有序多孔结构的话，那么就说明我们的分析方法对于ZnO纳米材料是可靠的。

图5-6给出了在不同的激光功率下的ZnO有序多孔材料的室温光致发光光谱。在ZnO有序多孔材料的发光谱中，依然是紫外发光占主导地位，而深能级缺陷发光几乎无法观察到。类似于上面的ZnO-SiO₂有序复合物样品，ZnO有序多孔材料的紫外发光峰随着激发光功率的提高也显示了明显的红移和宽化现象。

图5-7a显示了ZnO有序多孔材料紫外发光峰峰位与激发功率之间的关系。与前面两种样品类似，紫外发光峰峰位与激发功率之间存在着良好的线性关系。我们利用方程式 (7) 可以很好地拟合图5-7a中的数据。通过拟合可以获得下面的结果：

$$\alpha_3 \sim 4.49 \times 10^{-4}(\text{eV}/\text{K}), \quad \mu_3 P_0 \sim 3.85 \times 10^2 \text{K}.$$

图5-7b给出了ZnO有序多孔材料的紫外发光峰的全高半宽(FWHM) 随着激发光功率变化而变化的情形。我们发现，与前面两种样品类似，对于ZnO有序多孔材料，方程式 (9) 也可以很好地说明紫外峰峰宽与激发光功率之间的变化关系。通过拟合试验数据，我们可以获得下面这些参数数值：

$$\Gamma_{\varphi_3} \sim 0.28(\text{eV}).$$

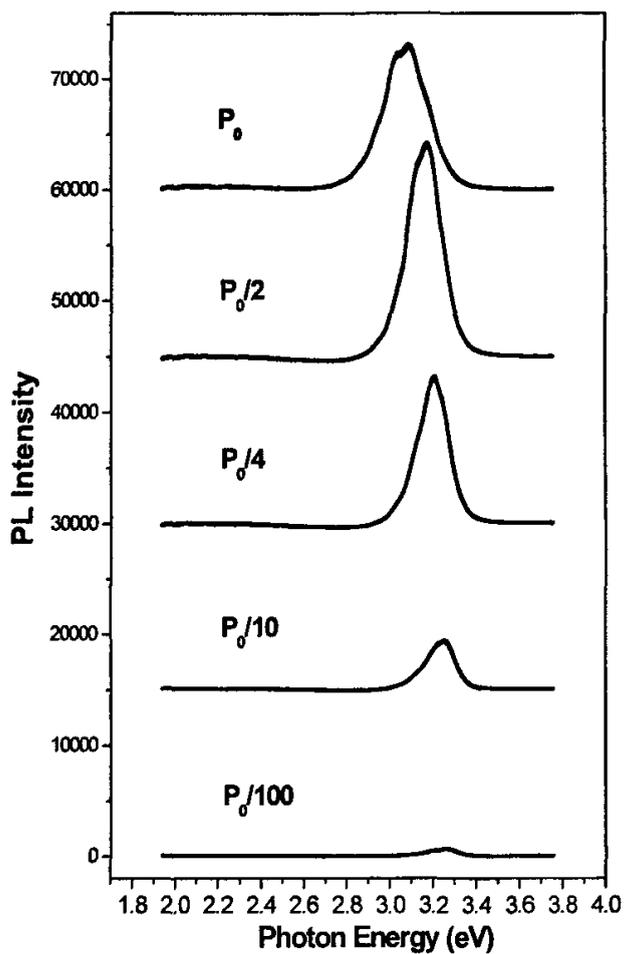


图 5-6 不同的激光功率下的 ZnO 有序多孔材料的室温光致发光谱。

Fig.5-6 PL spectra of ordered macroporous ZnO film at the different excitation powers.

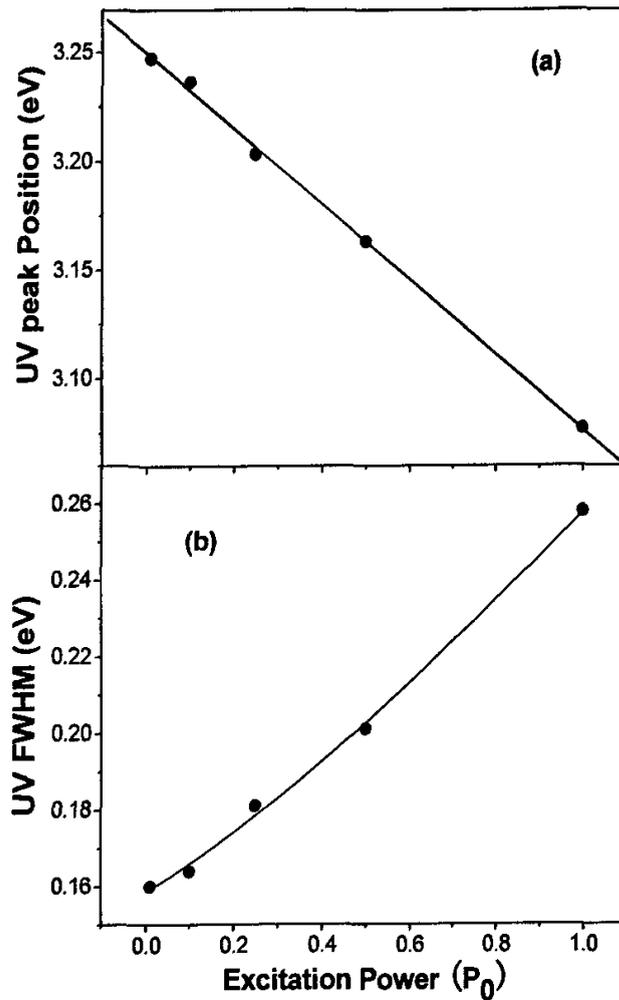


图 5-7 (a) ZnO 有序多孔材料紫外发光峰峰位与激发功率之间的关系。(b) ZnO 有序多孔材料的紫外发光峰的全高半宽(FWHM) 随激发光功率的变化。

Fig.5-7 (a) The PL energies of ordered macroporous ZnO as a function of excitation power. (b) The UV FWHM of ordered macroporous ZnO as a function of excitation power. The fitting curve is shown as solid line.

ZnO有序多孔材料的紫外荧光积分强度随着激发光功率变化而变化的情形在图5-8中给出。与前面类似，我们发现，方程式（13）也可以很好地阐释ZnO有序多孔材料的紫外荧光积分强度与激发光功率之间的关系。方程式（13）的拟合线与图5-8中的数据点吻合得很好。借助于试验数据的拟合，我们可以获得下面这些参数数值：

$$E_3 \approx 0.30(eV)。$$

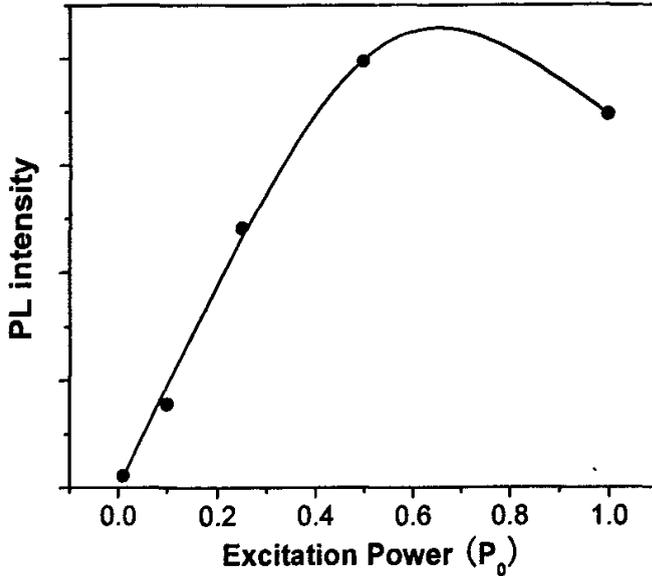


图 5-8 ZnO 有序多孔材料的紫外荧光积分强度随激发光功率的变化。

Fig.5-8 The UV intensity of ordered macroporous ZnO as a function of excitation power. The fitting curve is shown as solid line.

5.3.5. 对拟合结果进一步的讨论

从方程 (7) 可以看出, 在同样的激发功率下, μ 值越大, 将会导致更强烈的激光局域加热效应。从获得的拟合数据中可以发现, 与 ZnO 致密纳米晶膜相比 ($\mu_1 P_0 \approx 2.31 \times 10^2 K$), ZnO-SiO₂ 有序复合物和 ZnO 有序多孔材料中将会有更强烈的激光热效应 ($\mu_2 P_0 \approx 4.08 \times 10^2 K$ and $\mu_3 P_0 \approx 3.85 \times 10^2 K$)。更强烈的激光热效应将会引起紫外峰更大的红移和宽化, 并且导致紫外荧光强度随着激发功率提高增长得更慢。

为什么 ZnO 有序纳米结构中激光局域加热效应会更强? 我们认为可能是由于下面两个原因造成的:

- (1) 有序纳米材料的几何结构比较复杂, 内部弯曲缠绕, 这使得空气对流

境中去^[21]。

(2) ZnO有序多孔材料的孔中有大量的空气。ZnO-SiO₂有序复合物中有大量的SiO₂微球。考虑到空气和SiO₂都是热的不良导体，因此ZnO有序纳米结构的热传导能力要比ZnO致密纳米晶膜大为降低。

我们注意到，ZnO有序多孔材料的热传导能力应该比ZnO-SiO₂有序复合物低，因为空气的热传导能力要比SiO₂更差。但是ZnO有序多孔材料的激光热效应却比ZnO-SiO₂有序复合物要小。对这个现象的合理解释是：从方程 $\mu = \frac{K(1-\Phi)F}{\lambda}$ 可知，不光热传导能力会对激光加热效应有影响，材料的非辐射复合率也会影响到激光加热效应。因为在去除聚苯乙烯模板的过程中要进行550°C热处理，所以与ZnO-SiO₂有序复合物相比，ZnO有序多孔材料有更好的结晶质量和更强的紫外荧光发射。因此，尽管ZnO有序多孔材料的热传导能力更低，但是因为它的非辐射复合率也低，所以ZnO有序多孔材料的激光加热效应仍然比ZnO-SiO₂有序复合物要低。为了更好的理解这个事实，我们增加了一个补充试验。在补充试验中，我们用甲苯室温浸泡去除聚苯乙烯模板，从而避免了550°C热处理这个步骤。这样获得的ZnO有序多孔材料因为保存了非辐射复合中心所以有比较大的非辐射复合率。与我们设想的一致，这种方法获得的ZnO有序多孔材料($\mu P \approx 4.21 \times 10^2 K$)比ZnO-SiO₂有序复合物显示了更大的激光加热效应。

在相同的激光功率下，我们进一步测量了上面三个样品的拉曼谱。结果列在图5-9中。我们的测量范围内，样品的拉曼谱上占主导地位的是峰位在575 cm⁻¹的拉曼峰。相当多的科研工作者将ZnO样品的575 cm⁻¹归结于A₁或者E₁的LO声子振动模式^[22]。我们注意到，ZnO致密纳米晶膜和ZnO-SiO₂有序复合物的575 cm⁻¹拉曼峰的峰形不对称。对575 cm⁻¹的宽峰进行细致的分峰，我们发现它可以被分成峰位分别在575 cm⁻¹和550 cm⁻¹的两个拉曼峰。根据已有的文献，我们推测550 cm⁻¹的拉曼峰可能对应于ZnO纳米材料的界面声子模式^[32]，因为两者的峰位一致。

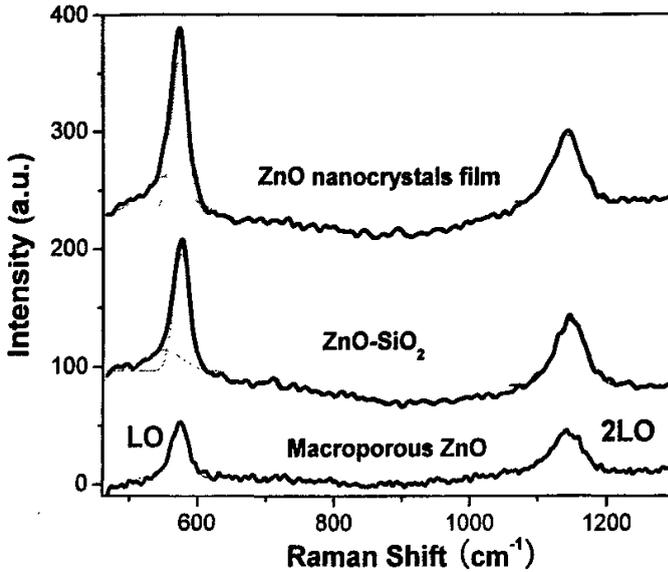


图 5-9 不同样品的拉曼谱。

Fig.5-9 Raman spectra of samples at the same excitation power. The black line is the experimental result, and the color lines are Lorentzian fit for Raman peaks.

从理论上来说, 激子-LO 声子耦合强度应该是可以直接从拉曼散射实验数据中获得, 因为 LO 声子振动模式的二阶散射截面和一阶散射截面之比 $I_{(2LO)}/I_{(LO)}$ 是一个对激子-LO 声子耦合强度非常敏感的物理量^[33]。将从拉曼试验中获得的二阶 LO 声子模式和一阶 LO 声子模式的积分强度分别带入表达式 $I_{(2LO)}/I_{(LO)}$ (这些数值已经在图 5-10 中列表), 我们就可以获得不同样品的激子-LO 声子耦合强度的信息。因为激子-LO 声子耦合强度与 $I_{(2LO)}/I_{(LO)}$ 成线性关系。在图 5-10 中列出了从拉曼试验中获得的 $I_{(2LO)}/I_{(LO)}$ 与从激光热效应中拟合获得的激子-LO 声子耦合强度 Γ_{ep} 的关系。可以看到, 当样品的激子-LO 声子耦合强度值提高时, 它们的拉曼散射强度比值也升高了。实验数据表明在激子-LO 声子耦合强度值和拉曼散射强度比值之间存在着线性关系。这样的结果与理论一致。上面的结果表明: 我们用激光热效应为基础的那一套分析方法与拉曼散射实验的分析方法是相洽的, 从另一个侧面也表明以激光热效应来分析 ZnO 纳米结构的紫外光发射是可行的方案。

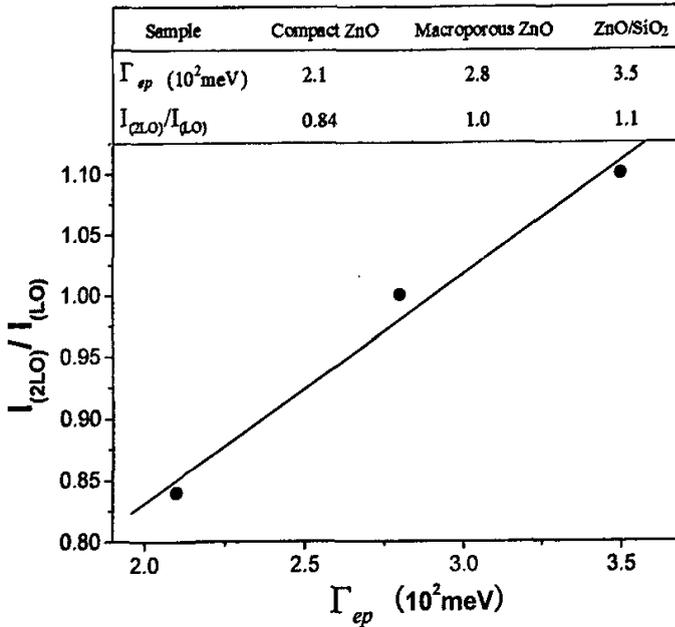


图 5-10 从拉曼试验中获得的 $I_{(2LO)}/I_{(LO)}$ 与从激光热效应中拟合获得的激子-LO 声子耦合强度 Γ_{ep} 的关系。

Fig.5-10 The values of $I_{(2LO)}/I_{(LO)}$ as a function of the exciton-LO-phonon coupling strength (Γ_{ep}) that are obtained by fitting the FWHM of the UV emission band.

从拟合中获得的常数 α 描绘了高温区 ZnO 紫外发射峰峰位对温度的依赖性。我们以激光热效应为基础分析光谱所得到的 α 值与前人用变温光致发光谱研究所得到的 α 值近似^[34-36]。但是，我们所获得的激子-LO 声子耦合强度值 (Γ_{ep}) 却比前人研究 ZnO 体单晶得到的激子-LO 声子耦合强度值明显小很多 (0.8761 eV)^[37]。这个现象可能跟我们样品中的 ZnO 纳米晶的尺寸有关。前人的工作已经证明了激子-LO 声子耦合强度值依赖于样品尺寸。例如，曾经在 ZnO 纳米线^[33]，纳米晶^[36]以及 ZnO/ZnMgO 的多量子阱^[38]中，都曾观察到样品的激子-LO 声子耦合强度值要比 ZnO 体单晶小很多。Wang 等人认为是下面的两个因素导致了 ZnO 纳米尺度材料的激子-LO 声子耦合强度减小^[33]：

(1) 因为纳米晶的尺寸很小，因此动量守恒定律在这个尺度有限的物体内部

不再严格成立。

(2) 量子限域效应会强烈地影响电子云的本征函数，从而引起激子有效半径和材料的介电系数都发生明显变化。

最后，再讨论一下热活化能的问题。我们知道，对于 ZnO 材料，从发光谱中拟合得到的热活化能通常接近于自由激子的束缚能。从我们的拟合结果中可以知道样品的热活化能分别是 $E_1 \approx 0.12(eV)$, $E_2 \approx 0.20(eV)$, 和 $E_3 \approx 0.30(eV)$ 。这些值都要比文献里面公认的 ZnO 体单晶的自由激子束缚能 (0.060 eV) 大很多。

ZnO 致密纳米晶膜的热活化能 ($E_1 \approx 0.12(eV)$) 与文献中用溶胶凝胶法在 Si(100)衬底上制备的纳米晶膜的活化能接近^[31]。根据该文献的解释，ZnO 纳米晶膜热活化能较大的原因可能是：ZnO 纳米晶的尺寸介于激子波尔半径和激子相干波长之间，因此激子束缚能会因为提高的激子振荡强度而提高^[28, 31]。

令人惊讶的是，对于 ZnO 有序多孔材料和 ZnO-SiO₂ 有序复合物，它们的热活化能特别的大，已经远远超过正常的预期。为什么 ZnO 有序多孔材料和 ZnO-SiO₂ 有序复合物的热活化能会如此之大？这个问题让我们感到困惑。不过，在最近的文献中，Chen 等人在 857K 下也依然能从 ZnO 纳米薄片观察到强烈的紫外荧光发射。他们认为高温下依然有强的紫外荧光发射是因为样品激子束缚能较高^[39]。我们怀疑 ZnO 有序多孔材料和 ZnO-SiO₂ 有序复合物的热活化如此之大可能只是一个表面现象。在高温下，辐射复合动力学相当复杂，因此热活化能成了一个表观参数，不再代表明确的激子束缚能。对于 ZnO 有序多孔材料和 ZnO-SiO₂ 有序复合物，当激光功率达到最高时，样品被辐照区域的温度将会相当高。因为 $T \approx \mu P + T_0$ ，所以激发功率 P_0 时辐照区域的温度是： $T_2 \approx 691K$ ， $T_3 \approx 618K$ 。在如此高的温度下，因热而导致的起伏 ($\square K_B T$) 已经可以与文献中公认的激子束缚能相当(0.060 eV)。所以热起伏将会导致相当一部分激子离化分解。作为激子离化分解的结果，样品中的自由载流子浓度将会大大提升。因此，与自由载流子相关的辐射复合就不能再像通常那样忽略掉了。类似的现象很早以前就已经在 GaAs/AlGaAs 量子阱中得到证实。研究者发现在 GaAs/AlGaAs 量子阱中^[40]，当温度较高时，整个体系里面自由激子和自由激子离化分解后得到的电

子空穴等共存，并且自由载流子与自由激子的数量之比会随着温度的提高而提高。所以，对于高温下的 ZnO 纳米材料，总的紫外荧光强度已经不等同于激子荧光强度。但是在我们的荧光分析中，仍然像通常的做法一样，将总的荧光强度假设成与激子荧光强度一样。这样的结果将可能导致得到一个较大的表观活化能。

到目前为止，对 ZnO 纳米材料高温下的荧光行为的研究还很少。因此，要想透彻了解 ZnO 纳米材料在高温下的辐射复合动力学具有相当大的难度。为了澄清上面这些现象的本质，还需要进一步的研究工作。

本章小结

在这一章讨论的工作中，我们借助 SiO₂ 和聚苯乙烯模板，通过电沉积法，成功地制备了 ZnO 有序多孔材料和 ZnO-SiO₂ 有序复合物。在变功率光致发光测量中，我们发现，随着激发功率提高，ZnO 有序多孔材料和 ZnO-SiO₂ 有序复合物的紫外荧光峰比 ZnO 致密纳米晶膜显示了更大的红移和宽化效应。我们认为这些效应的起源是有序纳米材料中比较强的局域激光加热效应。以激光加热效应为基础，我们建立了一个简单的理论模型，用来分析 ZnO 纳米材料的紫外荧光数据，结果发现理论和实验数据吻合得很好。我们进一步发现，通过拉曼二阶和一阶 LO 振动模式散射截面之比获得的激子-LO 声子耦合强度与激光热效应为基础分析光致发光谱所获得的激子-LO 声子耦合强度一致，这个结果进一步表明我们的分析方法是可行的。

参考文献

- [1] A. Stein, R. C. Schroden, Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 5 (2001) 553.
- [2] K. Lee, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 9534.
- [3] J. H. Holtz, S. A. Asher, *Nature*, 389 (1997) 829.
- [4] S. A. Asher, V. L. Alexeev, A. V. Goponenko, A. C. Sharma, I. K. Lednev, C. S. Wilcox, D. N. Finegold, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 3322.
- [5] A. C. Sharma, T. Jana, R. Kesavamoorthy, L. J. Shi, M. A. Virji, D. N. Finegold, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 2971.
- [6] S. Nishimura, N. Abrams, B. A. Lewis, L. I. Halaoui, T. E. Mallouk, K. D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 6306.
- [7] J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, S. A. Asher, *Science*, 274 (1996) 959.
- [8] C. Lopez, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 1679
- [9] P. Jiang, M. J. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 13778.
- [10] S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 15589.
- [11] Y. N. Xia, B. Gates, Y. D. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 693
- [12] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 3270
- [13] V. V. Ursaki, I. M. Tiginyanu, V. V. Zalamai, V. M. Masalov, E. N. Samarov, G. A. Emelchenko, F. Briones, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) 1001
- [14] A. Gruzintsev, V. Volkov, G. A. Emelchenko, I. A. Karpov, W. M. Maslov, G. M. Michailov, E. E. Yakimov, *Thin Solid Films*, 459 (2004) 111.
- [15] V. V. Ursaki, I. M. Tiginyanu, V. V. Zalamai, E. V. Rusu, G. A. Emelchenko, V. M. Masalov, E. N. Samarov, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 155204.
- [16] S. M. Abrarov, S. U. Yuldashev, S. B. Lee, T. W. Kang, *J. Lumin.*, 109 (2004) 25
- [17] Y. L. Yang, B. F. Yang, Z. P. u, H. W. Yan, Z. Wang, W. W. Dong, L. S. Xia, W. Q. Liu, J. Zuo, F. Q. Li, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) 47277
- [18] T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida, *Chem. Lett.* (2001) 38.
- [19] M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov, H. Cao, R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 151113.
- [20] H. W. Yan, Y. L. Yang, Z. P. Fu, B. F. Yang, L. S. Xia, S. Q. Fu, F. Q. Li, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 1122.

- [21] L. Bergman, X. B. Chen, J. L. Morrison, J. Huso, A. P. Purdy, *J. Appl. Phys.*, **96** (2004) 675.
- [22] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa, A. A. Balandin, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 124313.
- [23] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, A. A. Balandin, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 053103.
- [24] X. B. Chen, J. L. Morrison, J. Huso, L. Bergman, A. P. Purdy, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 024302.
- [25] W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26** (1968) 62. B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 795.
- [26] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 2132. S. L. Kuai, X. F. Hu, A. Hache, V. V. Truong, *J. Cryst. Growth*, **267** (2004) 317.
- [27] C. F. Li, Y. S. Huang, L. Malikova, F. H. Pollak, *Phys. Rev. B*, **55** (1997) 9251.
- [28] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen, T. Goto, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 1038.
- [29] B. Guo, Z. R. Qiu, K. S. Wong, *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 2290.
- [30] D. S. Jiang, H. Jung, K. Ploog, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 1371.
- [31] Y. Zhang, B. X. Lin, X. K. Sun, Z. X. Fu, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 131910.
- [32] V. A. Fonoberov, A. A. Balandin, *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 233205.
- [33] R. P. Wang, G. Xu, P. Jin, *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 113303.
- [34] T. B. Hur, G. S. Jeon, Y. H. Hwang, H. K. Kim, *J. Appl. Phys.*, **94** (2003) 5787.
- [35] C. J. Youn, T. S. Jeong, M. S. Han, J. H. Kim, *J. Cryst. Growth*, **261** (2004) 526.
- [36] X. T. Zhang, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, G. Z. Zhong, X. W. Fan, X. G. Kong, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **34** (2001) 3430.
- [37] T. Makino, C. H. Chia, N. T. Tuan, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 3549.
- [38] H. D. Sun, T. Makino, N. T. Tuan, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 2464.
- [39] S. J. Chen, Y. C. Liu, C. L. Shao, R. Mu, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan, *Adv. Mater.*, **17** (2005) 586.
- [40] M. Colocci, M. Curioli, A. Vinattieri, *J. Appl. Phys.*, **68** (1990) 2809.

第六章 ZnO 有序结构的共振拉曼散射谱研究

我们研究了电沉积法制备的ZnO反蛋白石的共振拉曼散射谱和光致发光谱。我们的结果表明：ZnO反蛋白石 577 cm^{-1} 的共振拉曼散射峰和绿色荧光峰的强度会随着放置时间变长而变弱。用紫外激光辐照也会使这两者的强度变弱。对不同的样品， 577 cm^{-1} 共振拉曼散射峰与绿色荧光峰之间的强度关联被观察到。它们之间关联表明它们的起源与同一种缺陷相关。根据电沉积温度和热处理温度对共振拉曼散射峰与绿色荧光峰强度的影响，我们猜测这两者与ZnO表面的氢氧根离子相关。

§6.1 研究背景

因为具有宽的直接带隙和大的激子束缚能，ZnO 半导体是紫外光发射器件和室温激光器件最理想的候选材料之一^[1]。当前，因为具备潜在的应用价值，ZnO 基的纳米结构在应用物理，应用化学，通讯设计等领域引起了广泛的注意^[1-4]。光致发光测量和拉曼散射测量是常用来表征 ZnO 纳米材料的两种无损测量手段^[2-8]。虽然前人的工作对 ZnO 纳米材料的光致发光谱和拉曼散射谱已经进行了长期和大量的研究，但是因为 ZnO 这种材料微结构的复杂性，对 ZnO 的光致发光谱和拉曼散射谱的解释仍然存在着很大的争议^[1, 5-10]。特别需要提出的是，到目前为之，很少有人去关注光致发光信号与拉曼散射信号之间的关联。事实上，ZnO 材料的某些拉曼模式和荧光带都与材料中的某种缺陷密切相关。因此，ZnO 纳米材料的光致发光信号可能与拉曼散射信号之间存在关联这种预测是具有一定的科学基础的。在这一部分的工作中，我们研究了 ZnO 三维有序大孔材料的光致发光谱和拉曼散射谱。我们特意关注了这两种谱图之间是否存在某种相关性。幸运的是，我们的确观察到 ZnO 纳米材料拉曼谱上 580 cm^{-1} 振动模式与荧光谱上绿色发光峰之间存在着强度关联。

我们使用 ZnO 三维有序大孔材料作为研究对象是因为这种材料具有下面这些优越性:

- (1) 三维有序大孔材料具有非常大的表面积, 因此可以与空气更充分的接触。这使得空气中的氧气与有序多孔结构中的 ZnO 纳米晶之间的反应变得更容易。因此在空气中放置时, ZnO 三维有序大孔材料比一般的 ZnO 材料更不稳定。这有利于我们研究 ZnO 拉曼模式和荧光信号的时间老化效应。
- (2) 三维有序大孔材料的孔径 (328 nm) 与我们拉曼和荧光测量使用的激发光波长(325 nm)非常接近。因此, 当用激光激发时, 这种大孔结构对激发光将有强的散射作用。对激发光的强散射作用会使得 ZnO 三维有序大孔材料的拉曼和荧光信号变得更强, 这将有利于我们研究拉曼谱和光致发光谱的细节。

我们之所以用 325 nm 的激发光波长来测量拉曼信号, 是因为这个波长的激发光光子能量高于 ZnO 的带隙能量。这样一方面保证了拉曼谱和光致发光谱的同时测量, 另一方面也保证了拉曼谱信号的强度, 因为这样测量到的拉曼信号是共振拉曼信号。

我们将利用三种处理手段来研究 ZnO 纳米材料拉曼谱和光致发光谱某些峰的起源: (1) 时间老化处理。(2) 退火处理。(3) 激光辐照处理。

§6.2 试验和仪器

均匀的聚苯乙烯 (PS) 单分散小球的制备方法如前所述。然后利用垂直沉降法, 将聚苯乙烯的有序模板自组装在氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃上。氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃在使用前已经在丙酮中超声清洗了 30 分钟, 然后再用乙醇清洗, 最后将这些导电玻璃浸泡在 1M 的氢氧化钠水溶液中一夜以保证衬底的亲水性。使用恒电压模式来电化学沉积制备 ZnO 有序多孔结构薄膜。饱和甘汞电极 (SCE) 作为参考电极, 锌片作为对电极 (阳极)。电解液是 0.04M 的 $Zn(NO_3)_2$, 溶剂是去离子水和无水乙醇的混合物。因为聚苯乙烯模板憎水, 使用去离子水和无水乙醇的混合物作为溶剂可以解决电解液与模板不浸润的问题。电沉积时, 水浴温度保持在 62°C, 电压维持在 -0.96V。为了获得 ZnO 有序多孔薄膜, 电沉积之后样品要在甲苯溶液中室温浸泡或者在管式炉中 550°C 热处理去除聚苯乙烯模板^[1]。我们也在

无模板的导电玻璃上用同样的条件电沉积了纯ZnO纳米晶膜^[12]。另外，我们还用溶胶凝胶法制备了纯的ZnO纳米晶膜。热处理过程是在管式炉中进行的，时间为一个小时。

样品的形貌使用JSM-6700F场发射扫描电镜（FESEM）来表征。样品的物相和晶粒度由转靶X射线衍射仪（XRD）（Rigaku D/max γ A (λ CuK α =1.54178 Å))测试。共振拉曼谱(Raman)的测量和光致发光谱(PL)的测量都是通过LABRAM-HR共焦激光微区拉曼光谱仪来完成。所用的激发光源为连续He-Cd激光器，激发波长为325nm，激光束聚焦在样品上的区域面积为20 μm^2 左右，激发功率保持在0.1 mW左右。以上所有测试均在室温下完成。激光辐照处理也是用上面的微区拉曼光谱仪来完成，辐照功率为1 mW，辐照时间为5分钟。

§6.3 结果和讨论

6.3.1 样品的结构表征

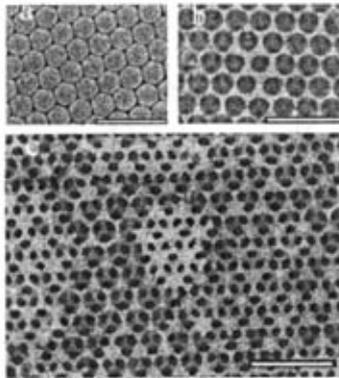


图6-1 场发射SEM图像(a) PS 蛋白石膜。(b) 和(c) ZnO反蛋白石膜。(b) 和(c)的模板分别通过甲苯浸泡和空气燃烧去除。图中的标尺是一微米。

Fig.6-1 FESEM images. (a), PS opal template. (b) and (c), ZnO inverse opals. The PS template of (b) is removed by dissolving in toluene and that of (c) is removed by burning. Scale bars represent 1 μm .

图 6-1a 是一张典型的聚苯乙烯胶体晶体的场发射扫描电镜图片。从图中可以看到，聚苯乙烯单分散小球非常有序地排列在一起，形成的表面对应于面心立方密堆积结构的(111)平面。聚苯乙烯小球的平均直径大约为 328 nm。图 6-1b

和图 6-1c 分别是用甲苯浸泡去除模板法和空气燃烧去除模板法获得的 ZnO 有序多孔结构的上表面场发射扫描电镜图像。从图中可以看到, 孔穴是非常有序地排列的。孔穴的平均直径大约也是 328 nm 左右。连通不同层之间的小洞也可以清楚地看到, 这个事实证明我们获得的孔洞结构是三维有序多孔结构。这张图片说明获得有序多孔结构的过程并没有明显降低整个体系的有序程度。场发射扫描电镜的结果表明了 ZnO 有序多孔结构精确地反转复制了原来聚苯乙烯胶体晶体的结构。

借助样品的 XRD 衍射图谱和谢乐公式, 我们可以估算 ZnO 纳米晶的平均粒径在 20~30 nm 的范围之内。

6.3.2 共振拉曼信号与绿荧光峰之间的强度关联

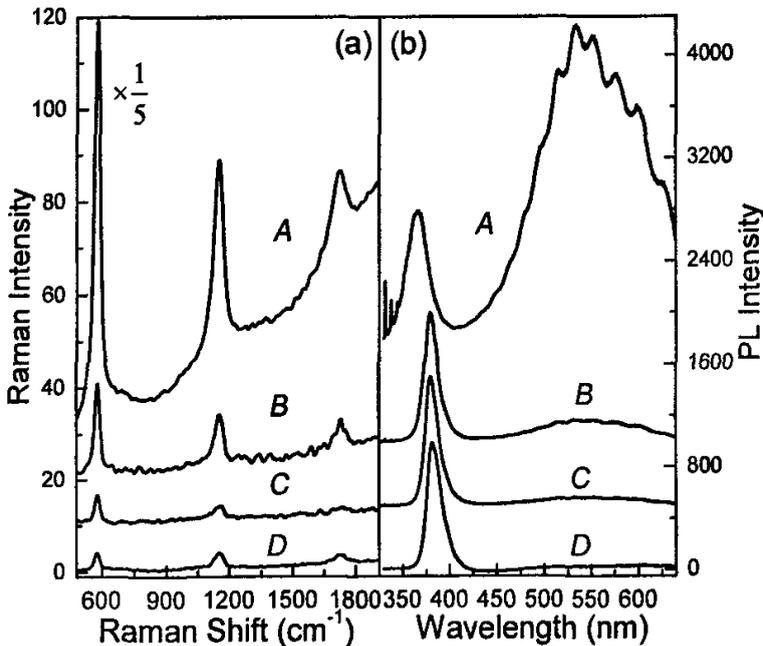


图6-2 ZnO反蛋白石在不同处理条件下的共振拉曼散射谱(RRS)和光致发光谱(PL)。A是刚制备的样品。B是经过时间老化处理的样品。C是激光辐照处理后的样品。D是500°C空气中煅烧去除模板制备的样品。

Fig.6-2 RRS and PL spectra of ZnO inverse opals under different treatment conditions. A is sample obtained by dissolving template in toluene at RT. D is sample obtained by burning template in air at 500°C. A and D are measured right away after the fabrication. B is sample A

after keeping six months in air at RT. C is sample B after Laser irradiation. (All RRS and PL spectra are normalized so that the top intensity of UV peak is unity, the same hereinafter.)

图 6-2 给出了 ZnO 纳米结构的共振拉曼散射谱。从这些谱上面可以看到强的多声子散射峰。共振拉曼散射谱上主要的几个峰分别位于 577 cm^{-1} 、 1150 cm^{-1} 、和 1725 cm^{-1} 。通常情况下，共振拉曼散射谱上处于支配性地位的振动模式位于 580 cm^{-1} 附近。绝大部分的研究者将 580 cm^{-1} 附近的振动模式的起因归之于 A_1 或者 E_1 对称性的 LO 声子模式^[1-4]。不过，也有一些研究者认为这个散射峰是同氧空位、锌填隙或者它们的复合体相关的缺陷诱导模式^[5-6]。最近，Kaschner 等人认为这个散射峰是与氮相关的局域振动模式^[7]，然而，Bundesmann 等人认为不是外来杂质而是本征缺陷引起了这个振动模式^[8]。更近的，Manjón 等人综述了各种掺杂的或者不掺杂的 ZnO 薄膜的拉曼散射谱，然后得出结论：那些反常的拉曼模式对应于沉寂模式^[10]。特别的，他们认为 580 cm^{-1} 附近的振动模式的起因归之于 $B_1(\text{high})$ 沉寂模式。

我们将注意力集中在初阶的振动模式的强度变化上。时间老化效应被观察到。与刚刚制备的样品 (Sample A) 相比，经过时间老化处理的样品 (Sample B) 的共振拉曼散射强度减少了将近 25 倍左右。一般情况下，LO 声子振动模式的强度与样品的结晶质量密切相关。但是在时间老化处理的过程中，样品的表面结晶质量不可能发生剧烈的变化。因此，我们认为样品 577 cm^{-1} 拉曼散射峰不可能对应于 LO 声子振动模式。这个拉曼散射峰应该跟样品的表面缺陷相关。因为在时间老化处理的过程中，只有 ZnO 表面的缺陷发生了明显的变化。激光辐照处理的结果进一步支持了 577 cm^{-1} 拉曼散射峰与样品表面缺陷相关的假设。激光辐照处理后的样品 (Sample C) 与刚制备的样品相比， 577 cm^{-1} 拉曼散射峰的强度显著减小。我们所使用的激光辐照功率相当低，辐照的时间也相当短，因此 ZnO 纳米晶的内部不大可能因为激光辐照处理而改变。更可能的情况是：激光辐照仅仅引起 ZnO 纳米晶的表面发生明显的改变。所以 577 cm^{-1} 拉曼散射峰应该是与 ZnO 的表面缺陷相关。煅烧移除 ZnO 有序多孔材料模板的过程也会强烈地影响共振拉曼散射谱。正如前面提到的，LO 声子振动模式的强度与样品的结晶质量密切相关，因此当样品在空气中煅烧提高结晶质量的时候，LO 声子振动模式的强度应该变强。然而当我们的样品在 500°C 空气中煅烧去除模板后 (Sample D)，

样品 577 cm^{-1} 拉曼散射峰的强度相比于用甲苯室温去除模板的样品 (Sample A) 不是变强而是变弱。综合上面这些试验结果和讨论, 我们可以得出初步的结论: 577 cm^{-1} 拉曼散射峰不是 LO 声子振动模式, 而是一个 ZnO 纳米结构表面缺陷导致的某种振动模式。通常情况下, 缺陷诱导的振动模式是被选择定律禁止的。但是对于纳米材料, 因为尺寸很小、表面占的比例很大、表面缺陷浓度很高这些因素使得平移周期性被破坏, 所以拉曼选择定律也不能严格成立了。在这种情况下, 一些被禁忌的声子模式也可以出现在拉曼散射谱上^[10]。

光致发光测量可以提供一些与材料内部缺陷相关的有价值的信息。在我们的 ZnO 有序多孔材料的光致发光谱图上, 主要显示了两个荧光峰 (图6-2b)。其中的一个荧光峰是紫外发射, 根据前面的知识可以知道这个峰是与激子相关的近带边发射。另外一个荧光峰几乎覆盖了整个可见光区域, 峰顶波长位于绿光区域 ($\sim 540\text{ nm}$)。这个可见荧光峰的起源与深能级的缺陷相关。对比图6-2中的拉曼共振谱和光致发光谱可以发现: 在各种处理过程中, 绿荧光峰的强度表现出与 577 cm^{-1} 拉曼峰强度相似的变化行为。时间老化效应, 激光辐照效应和热处理效应也可以在光致发光谱中观察到。当 577 cm^{-1} 拉曼峰强度变弱的时候, 绿荧光峰的强度也随之变弱, 反之亦然。存在于 577 cm^{-1} 拉曼峰和绿荧光峰之间的这种强度关联意味着它们可能与 ZnO 有序多孔材料的同一种表面缺陷相关。值得指出的是, 这种强度关联在其他方法制备的 ZnO 材料中也可以发现。例如对于溶胶凝胶法制备的 ZnO 纳米晶薄膜, 刚制备时既显示了强的 577 cm^{-1} 拉曼散射也显示了强的绿荧光峰发射, 但是在空气中经受热处理过程后, 绿发光峰消失了, 同时 577 cm^{-1} 拉曼散射峰也观察不到了 (图6-3)。

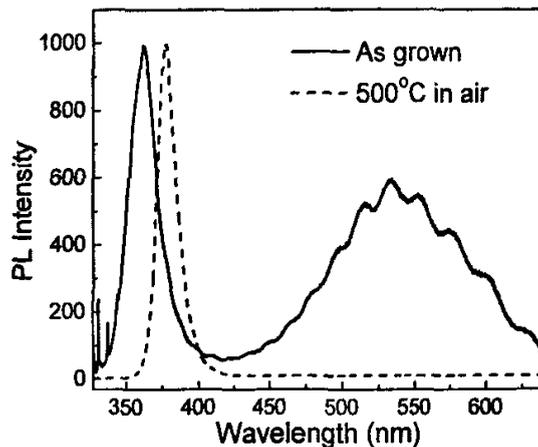


图6-3 溶胶凝胶法制备的ZnO纳米晶薄膜不同条件下的PL谱

Fig.6-3 PL spectra of as-grown and annealed ZnO films obtained by the sol-gel process.

对于 ZnO 绿荧光峰的发光机理, 研究者们已经进行了长期的争论, 至今还没有定论。其中最主流的说法是该发光峰起源于 ZnO 中的氧空位缺陷^[1]。最近, 有些研究者认为, ZnO 绿光起源可能同制备过程相关, 不同方法制备的 ZnO 试样, 其绿光起源可能不一样。对于通过化学溶液法制备的 ZnO 试样, 因为样品表面有许多缺陷中心, 因此绿光的发光过程可能要牵涉到多种缺陷。文献中有人提出了两步骤过程模型解释溶液法制备的 ZnO 绿光发光机理。第一步是 ZnO 表面的缺陷捕获激发光激发的空穴。然后表面的空穴隧穿到 ZnO 内部的深能级缺陷上(一般认为是单离子氧空位), 与电子复合发出绿色荧光^[13]。最近, Norberg 等人根据自己的实验结果提出 ZnO 表面的缺陷捕获中心就是氢氧根离子 (OH^-)。因为他们发现在绿光发光强度与 ZnO 表面的氢氧根离子浓度之间有着直接的关联^[14]。

根据上面的讨论, 我们猜测电沉积制备的 ZnO 样品 577 cm^{-1} 拉曼峰和绿荧光峰的起源可能都与 ZnO 表面的氢氧根离子相关。

我们注意到, 与刚制备的 ZnO 样品相比, 经过处理后的 ZnO 紫外荧光峰有一个明显的峰位红移。无论是经过时间老化处理还是经过热处理, 无论是电沉积制备的 ZnO 还是溶胶凝胶制备的 ZnO, 这个现象都能被观察到(图 6-2b, 图 6-3)。对于电沉积制备的 ZnO 有序多孔材料, 刚制备的样品紫外发光峰的峰位是 365 nm 。经过时间老化处理后, 紫外发光峰的峰位移到了 379 nm 。文献中报道的 ZnO 紫外峰的峰位室温下一般是 380 nm 左右。用量子尺寸效应来解释这种峰位的变化会非常牵强。因为我们制备的 ZnO 样品中的纳米晶尺寸很大(超过 20 nm), 这时量子尺寸效应已经不明显。另外, 激光辐照处理或者时间老化处理的过程中 ZnO 纳米晶尺寸不可能有剧烈变化, 而通过 XRD 衍射花样计算出的粒子尺寸数据也证实了这一点。因此, 我们需要另找原因来解释 ZnO 紫外荧光峰的峰位移动。通过阅读与 ZnO 电沉积相关的文献, 我们得知前面的研究已经证实了 ZnO 电沉积的过程实际上是一个 ZnO 的形成和沉积与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的形成和沉积相互竞争的过程^[15]。因此电沉积制备的 ZnO 薄膜时将不可避免有少量 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的存在。一些研究群体认为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的存在便是 ZnO 薄膜经过处理后紫外发光峰峰位移

动的原因^[16]。因为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的带隙要比 ZnO 更宽，所以 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO 形成的合金的带隙也要比 ZnO 更宽。因此，刚制备的 ZnO 样品经过一定的处理使得氢氧根离子去掉后，紫外峰位自然会回归到 ZnO 的通常的紫外峰位。这个观点可以很好的解释我们所有的实验结果。另外，在 577 cm^{-1} 拉曼散射和绿荧光峰的强度大幅度降低的同时伴随着 ZnO 紫外荧光峰的峰位红移，这个现象也更进一步的说明 577 cm^{-1} 拉曼散射和绿荧光峰的起源很可能与 ZnO 样品表面的氢氧根离子 (OH^-) 相关。

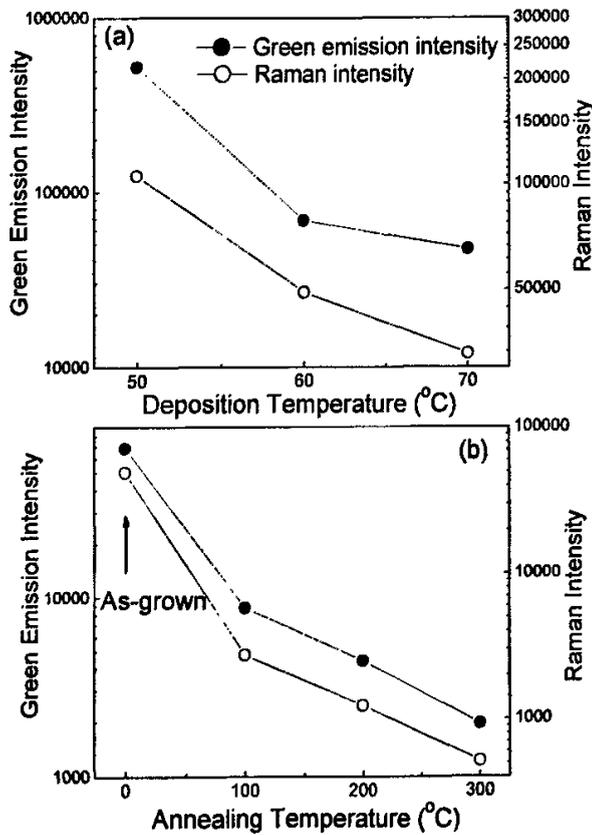


图6-4 577 cm^{-1} 拉曼散射和绿荧光峰的强度随着电沉积温度(a)和热处理温度(b)变化而变化的情况。

Fig.6-4 The integrated intensities of green emission band and 577 cm^{-1} Raman peak Vs. electrodeposition temperature (a) and annealing temperature (b), respectively.

为了更深地了解 577 cm^{-1} 拉曼散射和绿荧光峰的起源，我们又研究了这两者

的强度随着电沉积温度和热处理温度变化而变化的情况。事实上，这两者的强度对电沉积温度和热处理温度的依赖性进一步支持了它们的起源与 ZnO 样品表面的氢氧根离子 (OH^-) 相关的假设。

图 6-4a 给出了 577 cm^{-1} 拉曼散射和绿荧光峰的强度随着电沉积温度变化而变化的情况。前人的研究已经证实了电沉积温度将会强烈的影响 ZnO 的生成^[15]。当电沉积温度提高的时候，将有更有利于促进 ZnO 的生成和遏制 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的生成；而当电沉积温度降低的时候，情况则正好相反。因此，如果 577 cm^{-1} 拉曼散射峰与氢氧根离子 (OH^-) 相关，那么当电沉积温度提高的时候，它的强度应该减少。这个假设与我们实际的实验结果一致（图 6-4a）。当 577 cm^{-1} 拉曼散射峰强度随着电沉积温度升高而降低的时候，我们也观察到绿色荧光峰的强度也随之减少。因此 577 cm^{-1} 拉曼散射峰与绿色荧光峰之间的强度关联得到进一步的实验支持。

图 6-4b 给出了 577 cm^{-1} 拉曼散射和绿荧光峰的强度随着热处理温度变化而变化的情况。当 ZnO 样品在氮气氛中热处理时， 577 cm^{-1} 拉曼散射和绿荧光峰的强度都迅速降低。众所周知，热处理时 ZnO 纳米晶表面的氢氧根离子 (OH^-) 将会被逐步释放出来^[17]。另外，氮气气氛可以阻止氧空位的浓度在热处理的过程中迅速减小，这排除了氧空位浓度减小而导致 577 cm^{-1} 拉曼散射和绿荧光峰的强度减小的可能性。根据上面的分析，我们可以得出：ZnO 的热处理试验表明 577 cm^{-1} 拉曼散射和绿荧光峰的起源与 ZnO 样品表面的氢氧根离子 (OH^-) 相关。时间老化效应的解释可能是：吸附在 ZnO 表面的 OH^- 在能量上很不稳定^[18]，因此 ZnO 表面的 OH^- 在长期的放置中会逐渐被空气中的氧原子所代替。关于辐照效应的细节理解，现在还很不清楚，也许是紫外激光的辐照加速了吸附在 ZnO 表面的 OH^- 的脱离。

本章小结

总而言之，ZnO 有序多孔材料的共振拉曼谱和光致发光谱显示了时间老化效应，热处理效应和激光辐照效应。在这些效应中 577 cm^{-1} 拉曼散射和绿荧光峰之间的强度关联被观察到。根据对细节的分析，以及进一步研究这两者的强度随着

电沉积温度和热处理温度变化而变化的情况，我们得出结论： 577 cm^{-1} 拉曼散射和绿荧光峰的起源都与ZnO纳米材料的表面氢氧根离子（ OH^- ）相关。

参考文献

- [1] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [2] H. M. Cheng, H. C. Hsu, Y. K. Tseng, L. J. Lin, and W. F. Hsieh, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8749.
- [3] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, and A. A. Balandin, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 053103.
- [4] Y. J. Xing, Z. H. Xi, Z. Q. Xue, X. D. Zhang, J. H. Song, R. M. Wang, J. Xu, Y. Song, S. L. Zhang, and D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1689.
- [5] Z. Q. Chen, A. Kawasuso, Y. Xu, H. Naramoto, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, R. Suzuki, and T. Ohdaira, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 013528.
- [6] Z. Q. Chen, A. Kawasuso, Y. Xu, H. Naramoto, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, R. Suzuki, and T. Ohdaira, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 115213.
- [7] A. Kaschner, U. Haboek, M. Strassburg, M. Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, A. Zeuner, H. R. Alves, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* 80, (2002) 1909.
- [8] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1974.
- [9] D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djuricic, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, S. J. Xu, and W. K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1601.
- [10] F. J. Manjon, B. Mari, J. Serrano, and A. H. Romero, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 053516.
- [11] H. W. Yan, Y. L. Yang, Z. P. Fu, B. F. Yang, L. S. Xia, S. Q. Fu, and F. Q. Li, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1117.
- [12] L. Spanhel and M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2826.
- [13] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, *J. Lumin.* 87-89, (2000) 454.
- [14] N. S. Norberg and D. R. Gamelin, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 20810.
- [15] S. Peulon and D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 864.
- [16] T. Pauporte and D. Lincot, *Electrochimica Acta* 45, 3345 (2000); Q. T. Wang, G. Z. Wang, J. S. He, X.H. Han, B. Xu and J. G. Hou, *Thin Solid Films* 492 (2005) 61.
- [17] H. Zhou, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, B. K. Meyer, G. Kaczmarczyk, and A. Hoffmann, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 210.
- [18] X. J. Feng, L. Feng, M. H. Jin, J. Zhai, L. Jiang, and D. B. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 62.

第七章 电沉积法制备的 ZnO 薄膜绿光起源研究

这一部分主要通过改变热处理的温度和气氛研究了电沉积法制备的 ZnO 薄膜的光致发光性能。室温下的 ZnO 薄膜的光致发光谱主要有两部分组成：支配性的紫外带边发射和弱的绿光缺陷发射。我们的实验结果表明氮气氛 400 °C 对电沉积制备的 ZnO 薄膜是最优的热处理条件，此时的紫外带边发射达到最强。两种类型的绿光发射被观察到，它们的积分强度对热处理温度显示出了不同的依赖性。根据缺陷能级位置和热处理的结果，我们推断这两个绿色发光峰分别起源于填隙氧 (O_i) 和反位氧 (O_{Zn})。

§7.1 研究背景

因为宽的直接带隙 (3.37 eV)，大的激子束缚能 (60 meV)，以及氧化锌所具有多种潜在的应用价值，特别是有利于制成短波长的光发射器件和室温紫外激光器件，最近十年这种材料的研究吸引了广泛的关注^[1]。然而，到目前为之，这种材料仍然存在的一些缺点阻碍了它在应用研究方面的快速进展。特别需要指出的是这种材料常常存在多种缺陷。这些缺陷将会影响到氧化锌材料的电学和光学性能^[2]。尽管前人在这些方面已经开展了大量的研究工作，但是这种半导体材料中相应的本征缺陷和光学性能究竟如何相关依然存在着诸多争论^[3-4]。因此，对于氧化锌材料中存在的缺陷进行研究仍然是必要的工作。

材料中的缺陷通常与它的荧光峰有着密切关系。因此研究氧化锌材料的光致发光可以提供一些与缺陷相关的信息。氧化锌的光致发光谱通常由两部分组成：第一部分是与激子相关的紫外带边发射；第二部分是与深能级缺陷相关的可见光发射。尽管人们研究 ZnO 可见发光的起源已经很长时间了，但因为 ZnO 的微结构非常复杂，所以至今仍然没有满意的定论^[4-9]。

热处理是研究 ZnO 可见光发射起源的一条很好的路径^[2, 5, 7, 10, 11]。到目前为止，关于 ZnO 薄膜在较低温度退火后的光学性能研究还不够充分。我们这部分

的工作就是系统地研究热处理的温度和气氛对 ZnO 薄膜光学性能的影响。我们注意力主要集中在低温热处理区域。因为高温热处理 ZnO 薄膜的研究已经较多。

制备 ZnO 薄膜的技术有很多种，例如磁控溅射，喷雾热解，电子束蒸发，有机化学气相沉积，电沉积等。这些方法中电沉积具有一些独到的优势，因为它简便，便宜，快速。值得指出的是，关于热处理对电沉积法制备的 ZnO 薄膜荧光的影响的研究还很少。最近有人在文献中提到，ZnO 的本征缺陷与它的制备过程密切相关^[4]。因此对电沉积法制备的 ZnO 薄膜荧光的研究还是必要的。另外，在前人的研究中，往往将 ZnO 绿光发射归因于某种特定的缺陷^[2, 5, 7, 9, 10, 11]。我们这部分的工作将说明，可能不止一种缺陷对 ZnO 的绿光发射有所贡献。

§7.2 ZnO 薄膜的制备及表征

7.2.1 实验部分

使用恒电压模式来电化学沉积制备 ZnO 薄膜。饱和甘汞电极 (SCE) 作为参考电极，锌片作为对电极 (阳极)。掺锡的氧化锡导电玻璃 (ITO 导电玻璃用，大小 15mm×20mm) 被用来做工作电极沉积氧化锌纳米晶薄膜。示意图见图 7-1。导电玻璃在使用前已经在丙酮中超声清洗了 30 分钟，然后再用乙醇清洗。电解液是 0.04M 的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液，其中双氧水的浓度是 0.016M，溶剂是去离子水。电沉积时，恒温槽的水浴温度保持在 62°C。所有使用的化学试剂都是分析纯。

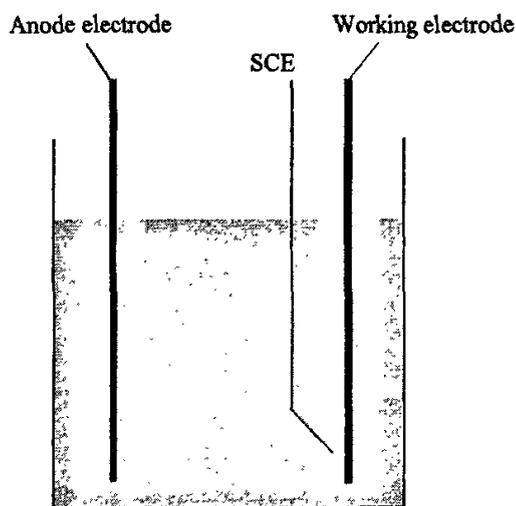


图7-1 电沉积装置示意图。

Fig.7-1 The schematic image of the electrodeposition apparatus.

其中在阴极电势 -0.96 V (vs SCE) 下电沉积的多片 ZnO 薄膜将进一步接受热

处理过程（从200到700 °C）。热处理气氛主要为氮气氛和氧气氛。热处理时样品被迅速推入已经升到目标温度的管式炉中，热处理一个小时后将样品再迅速取出，放在室温的空气中骤冷。样品的物相和晶粒度由转靶X射线衍射仪（XRD）（Rigaku D/max γ A (λ CuK α =1.54178 Å)）测试。样品透射谱的测量通过UV-2401 PC分光光度计来完成。光致发光谱（PL）的测量是通过LABRAM-HR共焦激光微区拉曼光谱仪来完成。所用的激发光源为连续He-Cd激光器，激发波长为325nm，最大的激发功率在1mW左右。光致发光信号的收集是采用背反射方式。以上所有测试均在室温下完成。

7.2.2 对ZnO薄膜的表征

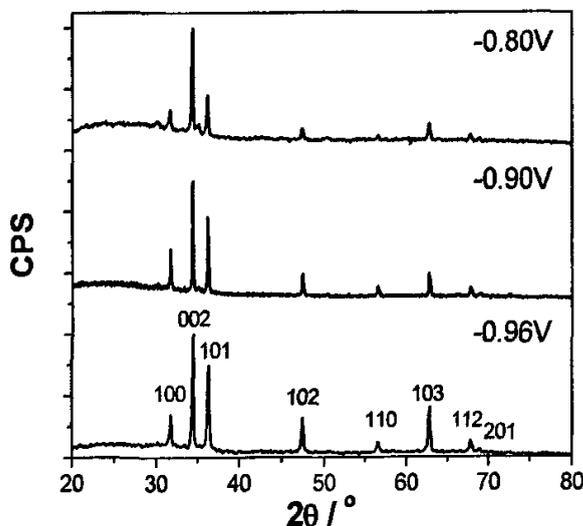


图7-2 不同电压下沉积ZnO的XRD衍射谱。

Fig.7-2 the x-ray diffraction patterns of ZnO films prepared at different cathodic potentials.

图7-2给出了-0.80V，-0.90V和-0.96V电压下阴极电沉积ZnO40分钟得到的X射线衍射花样。图7-1中的所有衍射峰都可以被指认为纤维锌矿结构ZnO的衍射峰（JCPDS 80-0075）。从X射线衍射花样我们可以看出，当电沉积电压变化的时候，ZnO薄膜的择优趋向也会随之变化。这个现象早已被Izaki等人研究过^[12]。他们认为ZnO薄膜的择优趋向随电压变化的原因是：当阴极电压越正的时候，整个电沉积体系就越接近热力学平衡状态。而热力学平衡状态更有利于ZnO薄膜（001）取向的生长。所以当电沉积电压更正的时候，ZnO薄膜也就更倾向于（001）择优趋向^[12]。

图7-3给出了不同电压下电沉积ZnO40分钟得到的薄膜的光学透射谱。从图7-2中我们可以发现,当电沉积电压减小,ZnO薄膜透射谱可见区的透射率也会随之减少;并且ZnO薄膜透射谱的吸收边也会变得更不可辨认。这些现象表明随着电沉积电压减小,ZnO薄膜表面对光的散射作用增强。根据文献,光散射增强往往是由于样品表面的粗糙度提高而导致的^[12]。因此我们使用-0.96V电压下电沉积的ZnO薄膜进行进一步的光致发光研究,因为这种电压下制备的ZnO薄膜表面比较平整。根据上面的X射线衍射花样,利用谢乐公式计算,我们可以知道-0.96V电沉积的ZnO薄膜中的纳米晶平均尺寸是40nm左右。

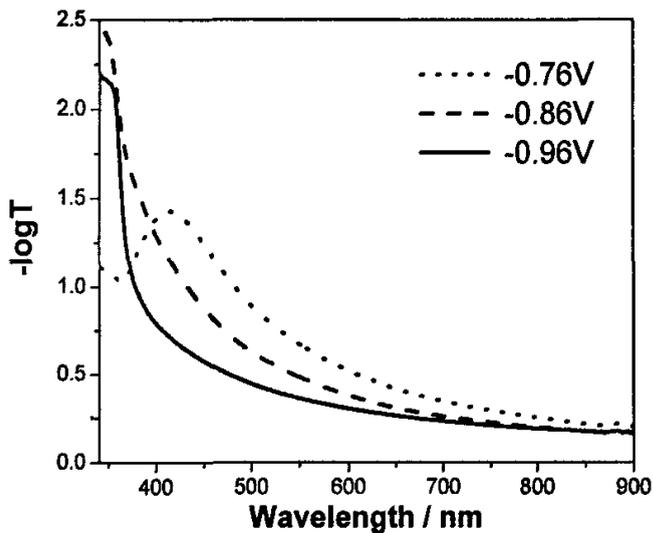


图7-3 不同电压下沉积ZnO的透射谱。

Fig.7-3 the transmittance spectra of ZnO films deposited at different cathodic potentials.

§7.3 ZnO薄膜的光致发光研究

图7-4给出了ZnO薄膜在室温下的光致发光谱。这些薄膜包括刚制备的样品,以及在N₂或者O₂气氛中经历不同温度热处理的样品。这些样品显示出一个共同特点:那就是所有的光致发光谱中,与激子相关的紫外荧光发射都比较强,与深能级缺陷相关的可见光发射都相当弱。

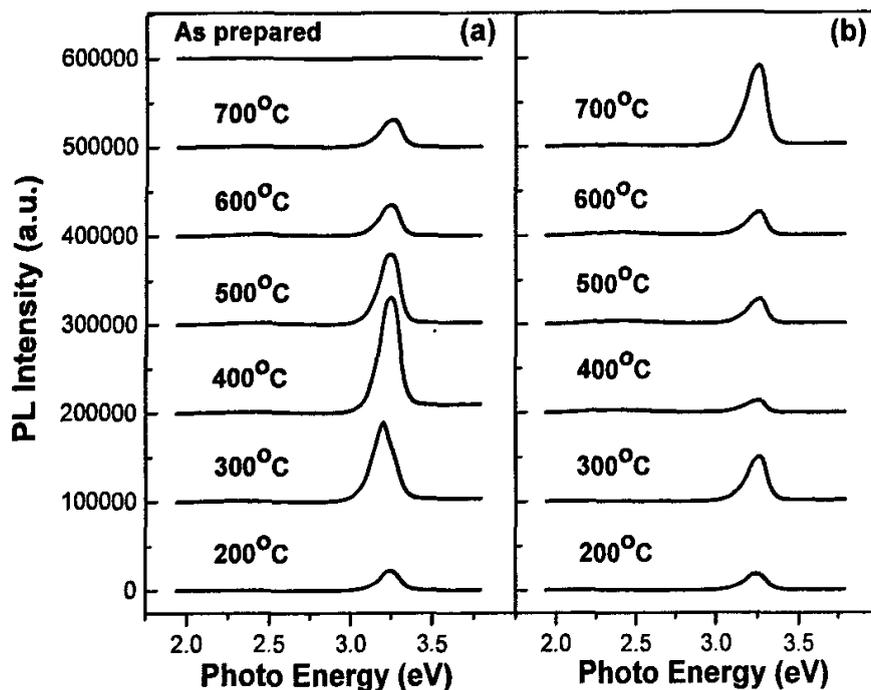


图7-4 室温下ZnO薄膜在不同气氛下热处理的光致发光谱。(a) N_2 气氛 (b) O_2 气氛。

Fig.7-4 The room-temperature PL spectra of the ZnO films as-prepared and annealed at different temperatures. (a) in N_2 atmosphere, (b) in O_2 atmosphere.

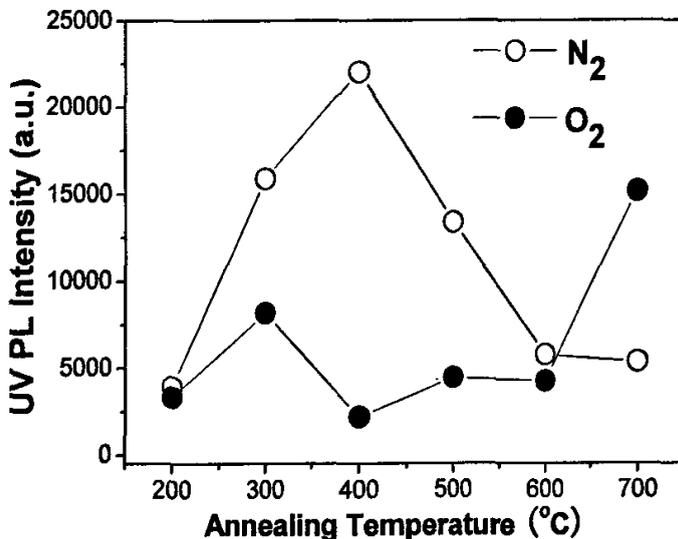


图7-5 不同气氛下ZnO薄膜的紫外发光积分强度与热处理温度之间的关系。

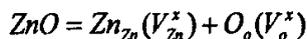
Fig.7-5 Annealing temperature dependence of the integrated intensity of the UV luminescence in N_2 and O_2 atmosphere.

图7-5给出了不同气氛下ZnO薄膜的紫外发光积分强度与热处理温度之间的关系。从这张图中可以看出, 热处理的温度和气氛会对ZnO薄膜的紫外积分强度产生很大影响。除了热处理温度700°C之外, 对于其他的热处理温度而言, 在氮气气氛中热处理ZnO薄膜所展示的紫外积分强度要比氧气气氛中热处理ZnO薄膜的更强。对于在氮气气氛中热处理的ZnO薄膜, 可以发现, 当热处理温度是400°C时紫外积分强度达到了最大值。对于在氧气气氛中热处理的ZnO薄膜, 它的热处理温度与紫外积分强度之间的关系比较复杂。

下面着重讨论电沉积制备的ZnO薄膜的可见发光。对于ZnO材料, 它在可见区的缺陷发光最常见的是绿光。关于ZnO绿光的起源, 目前仍然存在着较大的争议^[4, 13]。在早期的研究中, 有研究者认为外来的杂质Cu很可能是ZnO材料的绿光复合中心^[9]。但是后来的研究者发现, 热处理的气氛和温度对ZnO材料的绿光峰有很大影响, 这说明ZnO材料的绿光峰应该是起源于本征的缺陷中心, 而不是外来杂质^[2, 5, 7, 10, 11]。在ZnO绿光起源的研究中, Vanheusden等人的研究结果有很大影响^[6]。他们观察到ZnO绿色发光峰的强度与 $g \approx 1.96$ 电子顺磁共振峰的强度之间存在关联。他们将 $g \approx 1.96$ 电子顺磁共振峰归因于单离子氧空位, 因此他们认为ZnO绿色发光峰起源于氧空位缺陷。然而, Li等人认为将 $g \approx 1.96$ 电子顺磁共振峰归因于单离子氧空位的假设是有问题的^[4]。除了氧空位, 其它的缺陷也曾经被考虑作为ZnO绿色发光峰起源, 例如锌填隙^[8], 反位氧等^[5]。最近, 有些研究者认为, ZnO绿光起源可能同制备过程相关, 不同方法制备的ZnO试样, 其绿光起源可能不一样^[4]。我们下面的工作暗示, 即便制备过程一样, 如果经历了不同的热处理过程, ZnO绿光的起源也可能不一样。

首先考虑到, 对于我们的试样, 其制备过程没有Cu的引入, 因此绿光不可能与杂质Cu相关。

其次, 根据前人的工作, 我们知道ZnO样品中可能会发生如下的缺陷反应^[5]:



$$\frac{1}{2}\text{O}_2 + V_o^x = \text{O}_o^x, \quad [V_o^x] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/2},$$

$$\frac{1}{2}\text{O}_2 = V_{\text{Zn}}^x + \text{O}_o^x, \quad [V_{\text{Zn}}^x] \propto p_{\text{O}_2}^{1/2},$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}O_2 + Zn_i &= Zn_{Zn} + O_o, & [Zn_i] &\propto p_{O_2}^{-1/2}, \\ \frac{1}{2}O_2 &= O_i, & [O_i] &\propto p_{O_2}^{1/2}, \\ \frac{1}{2}O_2 + V_{Zn} &= O_{Zn}, & [O_{Zn}] &\propto p_{O_2}^{1/2}[V_{Zn}]. \end{aligned}$$

在这些方程式中, $[V_o^x]$, $[V_{Zn}^x]$, $[Zn_i]$, $[O_i]$, 以及 $[O_{Zn}]$ 分别表示没有离化的氧空位, 锌空位, 锌填隙, 氧填隙和反位氧的浓度。 p_{O_2} 表示氧气的分压。从上面这些方程式中, 我们可以推导出下面的结论: 锌空位 (V_{Zn}), 氧填隙 (O_i) 和反位氧 (O_{Zn}) 的浓度随着氧气的分压提高而提高; 但是氧空位 (V_o^x) 和锌填隙 (Zn_i) 的浓度随着氧气的分压提高而减少^[5]。

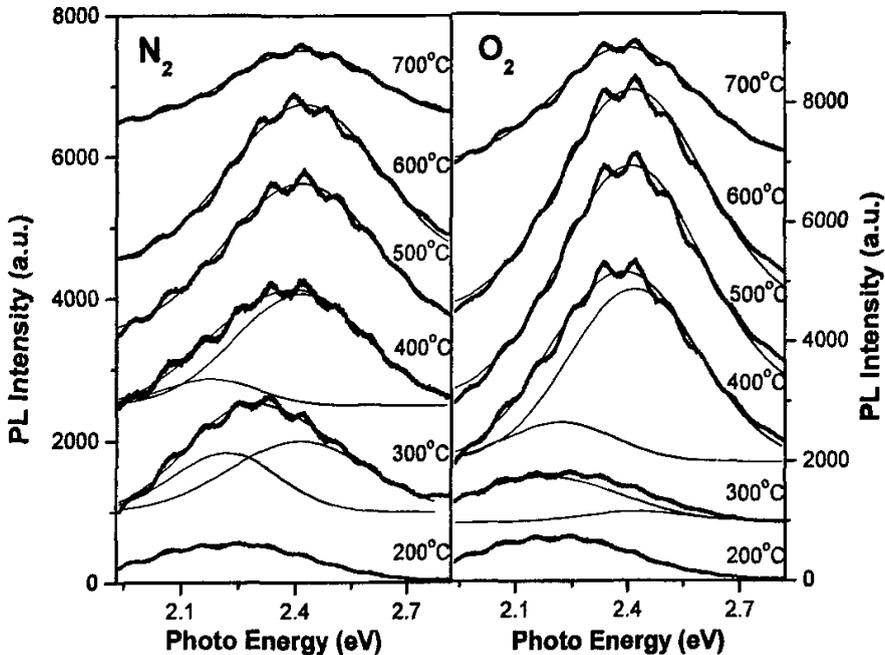


图7-6 不同温度不同气氛热处理的ZnO薄膜光制发光谱可见光区域的放大谱图。

Fig.7-6 The magnified PL spectra below 2.8 eV for ZnO films annealed at different temperatures in N_2 and O_2 atmosphere.

图 7-6a 和 7-6b 给出了不同温度不同气氛热处理的 ZnO 薄膜光制发光谱可见光区域的放大谱图。不论在 N_2 气氛还是 O_2 气氛中, 当 ZnO 薄膜在 200°C 热处理时, 绿光发光峰的峰位都在 2.2 eV 左右; 但是当 ZnO 薄膜经过 500°C 以上的

温度热处理时,绿光发光峰的峰位变成了 2.4 eV。当 ZnO 薄膜在 300°C 和 400°C 热处理时,绿光发光峰可以通过高斯分峰分成两个峰,其峰位分别与低温热处理 ZnO 的绿光峰位 (2.2 eV) 和高温热处理 ZnO 的绿光峰位 (2.4 eV) 一致。这些结果说明,ZnO 薄膜在不同温度热处理时发光行为不一样。下面,为了叙述方便,我们将峰位为 2.2 eV 的发光峰命名为 A 发光峰;将峰位为 2.4 eV 的发光峰命名为 B 发光峰。从图 7-5 中可以看出,随着热处理温度的提高,A 发光峰似乎逐渐被 B 发光峰取代。

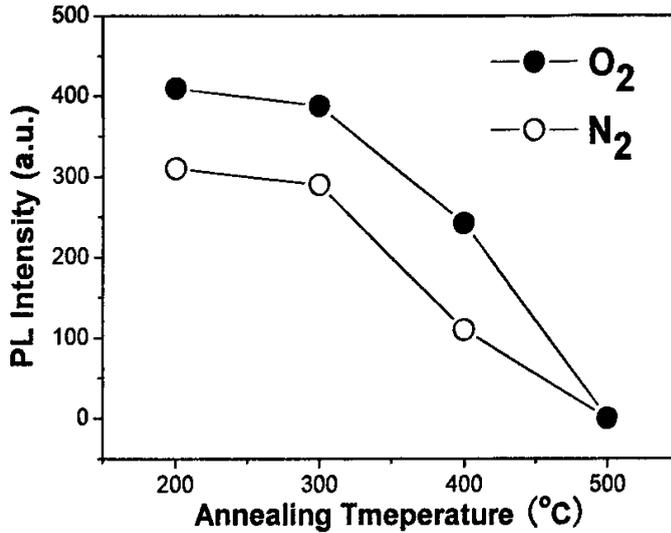


图7-7 不同气氛下A发光峰的积分强度随着热处理温度变化而变化的情况。

Fig.7-7 Annealing temperature dependence of the integrated intensity of the A emission band in N₂ and O₂ atmosphere.

图7-7给出了不同气氛下A发光峰的积分强度随着热处理温度变化而变化的情况。从图7-7中可以得出两个结论:

- (1), A发光峰的积分强度在O₂气氛中热处理要比在N₂气氛中热处理更高。
- (2), 无论是在O₂气氛中热处理还是在N₂气氛中热处理,A发光峰的积分强度与热处理温度之间存在着一个单调递减的关系。

A发光峰的积分强度在O₂气氛中热处理($p_{O_2} = 1atm$)要比在N₂气氛中热处理($p_{O_2} = 1atm$)更高,这个事实意味着与A发光峰相关的本征缺陷应该更容易在富氧的环境下保存。根据前面的推论,我们可以认为A发光峰可能与下面三类缺陷中的一类相关: 锌空位 (V_{Zn}), 氧填隙 (O_i) 或者反位氧 (O_{Zn})。

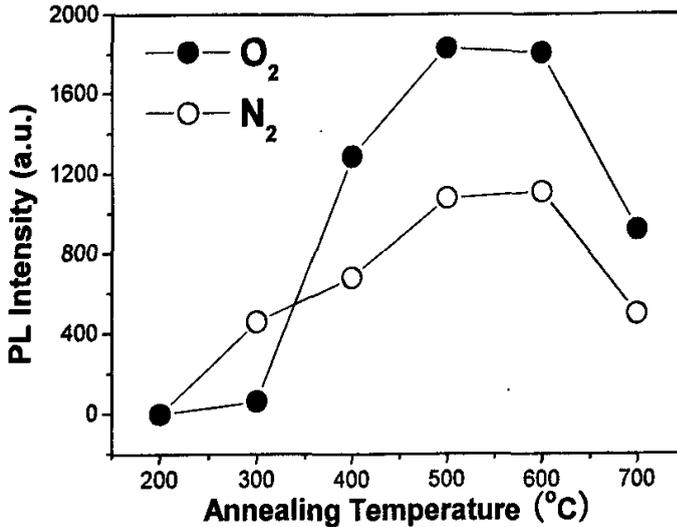


图7-8 不同气氛下B发光峰的积分强度随着热处理温度变化而变化的情况。

Fig.7-8 Annealing temperature dependence of the integrated intensity of the B emission band in N₂ and O₂ atmosphere.

图7-8给出了不同气氛下B发光峰的积分强度随着热处理温度变化而变化的情况。从图7-8中可以看出两个现象：

(1),无论是在O₂气氛中热处理还是在N₂气氛中热处理，B发光峰的积分强度在200-500°C温度区间随着温度升高而升高，然后在500-600°C温度区间达到一个平台，最后在600-700°C温度区间又随着温度提高而减少。

(2),当热处理温度高于400°C时，ZnO样品在O₂气氛中热处理后的B发光峰的积分强度要比在N₂气氛中热处理更强。

根据现象(2)，也就是B发光峰的积分强度在O₂气氛中热处理($p_{O_2} = 1atm$)要比在N₂气氛中热处理($p_{O_2} = 1atm$)更高，可以认为与B发光峰相关的本征缺陷应该更容易在富氧的环境下保存。根据前面推论，与A发光峰类似，我们认为B发光峰也可能与下面三类缺陷中的一类相关：锌空位(V_{Zn})，填隙氧(O_i)或者反位氧(O_{Zn})。

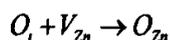
根据Sun等人的理论计算结果，我们猜测A发光峰可能起源于填隙氧(O_i)缺陷，而B发光峰可能起源于反位氧(O_{Zn})缺陷^[5, 14]。因为A发光峰的峰位值(大

约 2.2 eV)与填隙氧 (O_i) 缺陷距价带的能级差的计算值非常接近(2.28 eV); 而 B 发光峰的峰位值(大约 2.4 eV)与反位氧 (O_{zn}) 缺陷距价带的能级差的计算值非常接近(2.38 eV)。考虑到我们电沉积时的电解液富含双氧水, 是一个富氧的环境, 因此刚制备的 ZnO 薄膜中应该含有一定量的填隙氧 (O_i) 缺陷和反位氧 (O_{zn}) 缺陷, 因为这两种缺陷都容易在富氧的环境下形成。所以我们关于 A 发光峰和 B 发光峰起源的假设也是与制备条件相一致的。

A 发光峰的积分强度与热处理温度之间的关系为 A 发光峰起源于填隙氧 (O_i) 缺陷的假设提供了更多的证据。根据前人的工作, 我们知道当氧气分压一定时, 随着温度提高, 样品内的空位缺陷的浓度将会逐渐提高, 而填隙缺陷的浓度却会逐渐减少^[7]。我们假设 A 发光峰起源于填隙氧缺陷 (O_i), 按照这个假设当热处理温度提高时, A 发光峰的积分强度应该逐渐减小。这个假设与实际的事实相符。因为根据图 7-6 我们已经知道: 无论是在 O_2 气氛中热处理还是在 N_2 气氛中热处理, A 发光峰的积分强度与热处理温度之间存在着一个单调递减的关系。

根据文献报道, 当氧气分压一定时, 反位氧 (O_{zn}) 缺陷的浓度会随着热处理温度 t_0 的提高而提高^[15]。我们假设 B 发光峰起源于反位氧 (O_{zn}) 缺陷, 按照这个假设当热处理温度提高时, B 发光峰的积分强度应该逐渐提高。当热处理温度低于 500°C 时, 试验结果与这个假设一致。但是当热处理温度高于 500°C 时, B 发光峰的积分强度随着热处理温度提高而饱和, 随着热处理温度进一步提高又减弱。这让 B 发光峰的积分强度与热处理温度之间的关系变得复杂起来。

需要指出的是, 当热处理温度提高时, 下面的缺陷反应将变得容易发生^[2]:



因此反位氧 (O_{zn}) 缺陷浓度的提高将伴随着填隙氧 (O_i) 缺陷浓度的减少。如果假设 A 发光峰起源于填隙氧 (O_i) 缺陷, 而 B 发光峰起源于反位氧 (O_{zn}) 缺陷, 那么 B 发光峰积分强度随着热处理温度提高而提高的过程将伴随着 A 发光峰积分强度减少的过程。我们的实验结果证明事实的确如此: 当 ZnO 薄膜在 200°C 热处理时, 绿光发光峰以 A 发光峰为主; 当 ZnO 薄膜在 300°C 和 400°C 热处理时 A

发光峰与B发光峰共存；当热处理温度高于500°C时，A发光峰已经消失，只剩下B发光峰。

前人的工作已经表明，当热处理温度进一步升高的时候，样品中锌空位(V_{Zn})缺陷的浓度将会减少。例如Chen等人就观察到当热处理温度是600°C时，ZnO样品中几乎已经探测不到锌空位(V_{Zn})缺陷的存在^[2]。因为，锌空位(V_{Zn})缺陷的浓度减少将会引起反位氧(O_{Zn})缺陷浓度的减少。所以，锌空位(V_{Zn})缺陷的减少可能是导致热处理温度高于600°C时B发光峰积分强度减弱的原因。另外值得指出的一点是，当热处理温度高于600°C时，ITO导电玻璃会因为温度过高而导致扭曲变形。ITO导电玻璃的扭曲变形将会引起ZnO样品内部应力的改变，这也会影响到样品的光学性能。

本章小结

在氮气氛和氧气氛中，电沉积制备的ZnO薄膜分别在200°C到700°C之间的温度点进行了热处理。我们对ZnO光致发光强度与热处理气氛和温度之间的关系进行了系统研究。室温下的ZnO薄膜的光致发光谱主要有两部分组成：支配性的紫外带边发射和弱的绿光缺陷发射。两种不同类型的绿光发射被观察到，它们的积分强度对热处理温度显示出了不同的依赖性。因为它们所对应的缺陷具有不同的热稳定性，其中一种缺陷主要在热处理温度不高时发挥作用，而另一种缺陷却主要在热处理温度较高时发挥作用，在中间的过渡区域它们共同发挥作用。根据缺陷能级位置和它们与热处理温度和气氛的关系，我们推断这两个绿色发光峰分别起源于填隙氧(O_i)和反位氧(O_{Zn})。

参考文献

- [1] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3270.
- [2] Z. Q. Chen, S. Yamamoto, M. Maekawa, A. Kawasuso, X. L. Yuan and T. Sekiguchi, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 4807.
- [3] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 15019.
- [4] D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djurisic, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, S. J. Xu and W. K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1601.
- [5] B. X. Lin, Z. X. Fu and Y. B. Jia, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 943.
- [6] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant and J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 403.
- [7] X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu and H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2285.
- [8] M. Liu, A. H. Kitai and P. Mascher *J. Lumin.* 54 (1992) 35.
- [9] R. Dingle, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 579; N. Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, L. E. Halliburton and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 622.
- [10] Z. Q. Chen, A. Kawasuso, Y. Xu, H. Naramoto, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, R. Suzuki and T. Ohdaira, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 013528.
- [11] H. S. Kang, J. S. Kang, J. W. Kim and S. Y. Lee, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 1246.
- [12] M. Izaki and T. Omi, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2439.
- [13] N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, T. Ishigaki and K. Koumoto, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) H169.
- [14] Y. M. Sun, Ph.D. thesis, University of Science and Technology of China, July, 2000.
- [15] B. X. Lin, Z. X. Fu, Y. B. Jia and G. H. Liao, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) G110.

第八章 总结及展望

我们合成了 ZnO 基的三维有序纳米结构材料，主要研究了其光学性能，并进行了形貌、物相等方面的表征。本论文的工作成果主要如下：

1. 以胶体晶体模板法为基础，合成了一系列达到光学质量的 ZnO 基的三维有序纳米结构复合材料。
2. 研究了 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石和 ZnO 反蛋白石带边发光的激发功率依赖性。发现跟致密的 ZnO 相比，随着激发功率升高，ZnO 有序结构显示了更大的 PL 红移和宽化现象。我们将这些现象归因于有序结构中的强的激光加热效应。在此基础上，我们建立了一个简单的模型来定量分析试验结果。发现理论和事实吻合得很好。
3. 我们发现电沉积制得的 ZnO 的 577cm⁻¹ Raman 振动强度同绿光发射强度之间有着很大的关联。经过老化处理或者激光辐照处理后，这两者的强度都明显降低了，并且同时伴随着紫外发光峰的红移。随着电沉积温度的提高，或者 N₂ 气氛中热处理温度的提高，这两者都随之降低。根据这些事实，我们认为这两者都同 ZnO 表面的氢氧化物相关。
4. 通过变温 PL 测量，我们研究了 ZnO 反蛋白石激子发光。发现跟致密的 ZnO 相比，ZnO 反蛋白石发光的强度和热活化能都明显提高。我们认为可能的原因是反蛋白石结构中的介电限域效应和无序散射增强效应。通过变功率 PL 测量，我们研究了 ZnO 反蛋白石激子发光。发现通过变功率 PL 获得的参数与变温 PL 获得的参数高度一致。这证实了我们提出的理论模型。
5. 在氙灯激发下，我们发现 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的荧光强度，热稳定性，时间稳定性与纯的 ZnO 纳米晶膜相比都有显著提高。虽然填入蛋白石的 ZnO 含量很少，但是其发射的荧光已经肉眼可见。我们将荧光增强归因于有序结构中不可避免的无序对入射光多重散射的结果。
6. 在 He-Cd 激光激发下，通过改变光子禁带位置和膜的厚度，我们研究了 ZnO-SiO₂ 复合蛋白石的光学行为。发现跟纯的 ZnO 纳米晶膜相比，ZnO-SiO₂

复合蛋白石的紫外可见强度比得到了提高。另外，我们发现禁带在 410nm 的 ZnO-SiO_2 复合蛋白石的紫外光强度对膜厚很敏感，而禁带在 570nm 的 ZnO-SiO_2 复合蛋白石的紫外光强度对膜厚不敏感。

7. 在 ZnO 反蛋白石荧光谱中观察到了光子禁带效应。通过不同气氛不同温度热处理研究了 H_2O_2 电沉积 ZnO 膜的发光行为。发现高温热处理后的绿带发光峰位比低温热处理的样品峰位波长更短。得出结论，高温处理后的绿光发光机制与低温热处理的不一樣。

根据现有的实验基础及文献调研的结果，我的工作需要在以下几个方面进一步完善和深入。

1. 扩展表征手段。三维有序材料不仅在光致发光方面具有优势，同时也在分离、催化、传感器、生物科学等方面具有独特的优势。扩展表征手段将更有利于挖掘这种具有有序结构的材料的潜能。例如，研究三维有序大孔材料的光催化性能便是很重要的一个方向。
2. 提高样品制备手段。制备出成分和结构多样的有序复合材料。如，球壳型有序复合材料，异质结型有序复合材料等等。这需要我们发展出多种有效的填充胶体晶体模板的技术路线，在材料制备上是一个很大的挑战。
3. 优化基础。我们获得的单分散小球的表面亲水疏水性还不能控制，这给后面的填充步骤设置了障碍。我们将单分散小球组装为胶体晶体时耗时太长，耗料太多（绝大部分单分散小球都浪费了）。这些延长了整个实验周期，提高了实验成本。优化这些基础的实验手段，缩短时间，降低成本，这些都需要完善和提高的。

附录：发表论文目录

1. Correlation between 577 cm^{-1} Raman scattering and green emission in ZnO ordered nanostructures.

Yang YL, Yan HW, Fu ZP, Yang BF, Zuo J. *Applied Physics Letters* **88**,191909, (2006).

2. Photoluminescence investigation based on laser heating effect in ZnO-ordered nanostructures.

Yang YL, Yan HW, Fu ZP, Yang BF, Xia LS, Xu YD, Zuo J, Lu FQ *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 846, (2006).

3. Enhanced yellow-green photoluminescence from ZnO-SiO₂ composite opal.

Yang YL, Yang BF, Fu ZP, Yan HW, Wang Z, Dong WW, Xia LS, Liu WQ, Zuo J, Li FQ, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 7277, (2004).

4. Photoluminescence and Raman studies of electrochemically as-grown and annealed ZnO films.

Yang YL, Yan HW, Fu ZP, Yang BF, Xia LS, Xu,YD, Zuo J, Li FQ. *Solid State Communications*, **138**, 521, (2006).

5. Enhanced photoluminescence from three dimensional ZnO photonic crystals.

Yang YL, Yan HW, Fu ZP, Yang BF, Zuo J, Fu SQ. *Solid State Communications*, **139**, 218, (2006).

6. Photoluminescence from ZnO-SiO₂ opals with different sphere diameters and thicknesses.

Yang YL, Yan HW, Fu ZP, Yang BF, Xia LS, Wang Z, Zuo J, Yu SJ, FU SQ, Li FQ. *Journal of Luminescence*, **124**, 228, (2007).

7. Fabrication of 2D and 3D ordered porous ZnO films using 3D opal templates by electrodeposition.

Yan HW, **Yang YL**, Fu ZP, Yang BF, Xia LS, Fu SQ, Li FQ, *Electrochemistry Communications* **7**, 1117, (2005).

8. Fabrication of 2D ordered porous ZnO films using 3D opal templates by electrodeposition.

Yan HW, **Yang YL**, Fu ZP, Yang BF, Wang Z, *Chemistry Letter* **34**, 976, (2005).

9. Cathodic electrodeposition of ordered porous titania films by polystyrene colloidal crystal templating.

Yan HW, **Yang YL**, Fu ZP, Yang BF, Xia LS, Xu YD, Fu SQ, Li FQ, *Chemistry Letter* **35**, 864, (2006).

10. The Preparation and Photoluminescence of ZnO Nanorods Arrays.

Zhang HJ, **Yang YL**, Zou YM, Deng R, Chen Z, Tang HG, *Chinese Journal of Chemical Physics* In press.

11. High-yield solvothermal synthesis of single-crystalline tin oxide tetragonal prism nanorods

Xia LS, Yang BF, Fu ZP, **Yang YL**, Yan HW, Xu YD, Fu SQ, Li GP, *Materials Letters*. **61**, 1214, (2007).

12. Preparation and ultraviolet emission of ZnO-MgO nanocomposite by glycine-nitrate combustion process

Dong WW, Yang BF, Fu ZP, Zhen W, **Yang YL**, *Chinese Journal of Chemical Physics* **18**, 395, (2005).

13. UV-blue photoluminescence from ZrO₂ nanopowders prepared via glycine nitrate process

Wang Z, Yang B, Fu Z, Dong W, **Yang YL**, Liu W, *Applied Physics A-Materials Science & processing* **81**, 691, (2005).

14. Effect of MgO on the enhancement of ultraviolet photoluminescence in ZnO

Fu ZP, Dong WW, Yang BF, Wang Z, **Yang YL**, Yan HW, Zhang SY, Zuo J, Ma MS, Liu XM, *Solid State Communications* **138**, 179, (2006).