

氧化锌纳米点阵列体系的制备及发光性能

袁志好* 孙永昌 别利剑 王玉红 段月琴

(天津理工大学材料学院纳米材料与技术研究中心, 天津 300191)

关键词: 纳米掩膜 氧化锌纳米点阵列 多孔氧化铝模板 光致发光
分类号: O611.4 O482.3 O614.24

0 引言

低维纳米材料(如量子点、量子线)因具有量子尺寸效应和量子限域效应而呈现许多奇异的光、电、磁特性,它在量子点激光器、单电子处理器和高密度存储等领域具有广阔的应用前景^[1-4]。量子点和量子线是未来量子器件的构造单元,是构筑未来各种纳米器件的基础^[5]。然而,纳米器件的制备仍是目前一个具有挑战性的研究课题。

纳米材料器件化通常要求能控制所生长的材料的结构、维度、大小、位置和取向,要能在适当的基体上组装或集成所需要的结构和性能的纳米材料阵列体系。迄今,有关纳米材料的控制生长及其阵列体系的组装的研究已取得了较大的进展^[6-10]。如利用纳米光刻技术(电子束光刻、X光光刻等)与薄膜生长技术(如化学气相沉积、分子束外延、激光烧蚀等)相结合,可制备许多低维纳米材料有序阵列,然而这些技术路线通常都要求使用昂贵的仪器设备,同时也还有许多技术难点需要克服^[5]。

近年来迅速发展起来的一种基于有序多孔氧化铝来控制生长纳米材料及其阵列体系的模板合成方法引起了人们的广泛兴趣^[11-16],人们通过电沉积、溶胶-凝胶和气相催化生长等方法已成功地在多孔氧化铝模板里构筑包括金属、导电高分子、半导体及碳纳米管等多种材料的纳米管、线(棒)阵列体系,显示出了诱人的发展前景。人们的研究还发现,阳极氧化法制备的多孔氧化铝膜不仅可以用做合成纳米材料的模板,其高度有序平行排列的柱状孔结构还特别

适合做掩膜方法中的纳米掩模板^[17-19],将这种纳米孔结构的掩模板与通常的镀膜技术相结合,可以比较容易地在不同的基片上构筑多种金属材料的纳米点阵列体系,若进一步利用纳米点阵列体系作为制备其它纳米材料的前驱体,则可以按照预先设计的路线,通过一步或多步原位化学反应合成出目标物质的纳米点阵列体系,直至组装出所需纳米器件。

氧化锌是一种宽带隙化合物半导体,其纳米尺度的材料在蓝绿光发光二极管和激光器以及化学传感器、光催化和光电转换等领域具有重要的应用价值^[20-22]。在最近的工作中,我们基于这种模板纳米掩膜技术,成功地在硅衬底上制备了氧化锌纳米点阵列体系,本文将报道这方面的相关结果。

1 实验部分

我们采用了模板纳米掩膜和原位化学反应相结合的方法在硅衬底上构筑氧化锌纳米点阵列体系,制备过程的示意图如图1所示。作为掩模板的多孔氧化铝模板是通过阳极腐蚀法制备的:高纯铝片在40 V电压下和0.3 mol·L⁻¹草酸溶液中经过两步阳极氧化腐蚀后,可在其表面形成一定厚度的有序多孔氧化铝膜,多孔氧化铝膜再依次经过在饱和HgCl₂溶液中除去剩余的铝片和在和6wt% H₃PO₄和1.8wt% H₂CrO₄混合溶液中除去底部的氧化铝障碍层后,可得到通孔的多孔氧化铝膜,详细制备过程参见相关文献^[13,17,23]。应用这种通孔的氧化铝膜作为掩模板,通过电子束蒸发的方法可在硅片上获得金属

收稿日期:2004-03-10。收修改稿日期:2004-06-03。

天津市自然科学基金(No.023617311)和国家自然科学基金(No.20171027)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:zhyuan@tsinghua.edu.cn, zhyuan@mail11.tjut.edu.cn

第一作者:袁志好,男,41岁,教授,博士;研究方向:低维纳米材料的制备与性能。

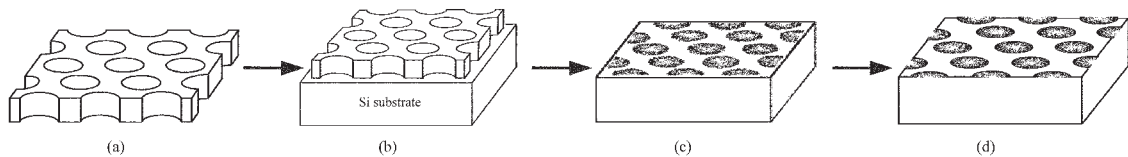


图 1 氧化锌纳米点阵列体系制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram for preparing of ZnO nanodot array

(a) anodic porous alumina as mask; (b) placement of the mask on Si substrate and evaporation of metal Zn through the mask; (c) removal of the mask and leaving the Zn nanodots on Si; (d) Zn nanodot array converted into ZnO nanodot one by chemical reaction.

锌纳米点阵列,蒸发条件:真空度 1×10^{-3} Pa,蒸发源为高纯锌粒(99.99%),硅片和蒸发源之间距离约为 24 cm,蒸发时间为 20 min。所形成的金属锌纳米点阵列经过进一步与水蒸气的化学反应($\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$)可得到氧化锌纳米点阵列体系,反应温度约 900 $^{\circ}\text{C}$,反应气体水蒸气通过氩气鼓泡产生,载带水蒸气的氩气流量为 30 sccm。

使用 JSM-6301F 场发射扫描电镜对在硅片上形成的金属锌和氧化锌纳米点阵列体系进行形貌观察,应用 D/MAX-2000PC 型 X-衍射仪对氧化锌纳米点阵列体系进行物相表征,氧化锌纳米点阵列的光致发光性质是在 F-850 型荧光分光光度计上测量的,激发波长为 325 nm。

2 结果与讨论

图 2a 和图 2b 分别是阳极腐蚀法制备的多孔氧化铝模板和模板纳米掩膜技术制备的金属锌纳米点阵列体系的扫描电镜照片。由图可见,阳极腐蚀法制备的氧化铝模板的孔呈高度有序的阵列分布,孔的大小一致,孔与孔之间相互独立,无相互交错现象,孔径约为 60 nm。应用其作为纳米掩模板所制备的金属锌纳米点基本保持了多孔氧化铝膜本身所具有的高度有序的阵列结构,纳米点的大小也与掩模板的孔径基本一致。

利用金属锌在高温下可以与水蒸气生成氧化锌的反应原理,通过原位化学反应将锌纳米点阵列转化为氧化锌纳米点阵列体系。由图 3 可见,所制备的氧化锌纳米点分布均匀,大小一致,具有高度有序的阵列结构。氧化锌纳米点的直径约 65 nm,比相应的金属锌纳米点略大。进一步研究表明,该法所制备的氧化锌纳米点大小强烈依赖于金属锌纳米点的大小,即与作为掩模板的多孔氧化铝膜的孔径大小密切相关。由于作为阳极腐蚀法制备的多孔氧化铝模

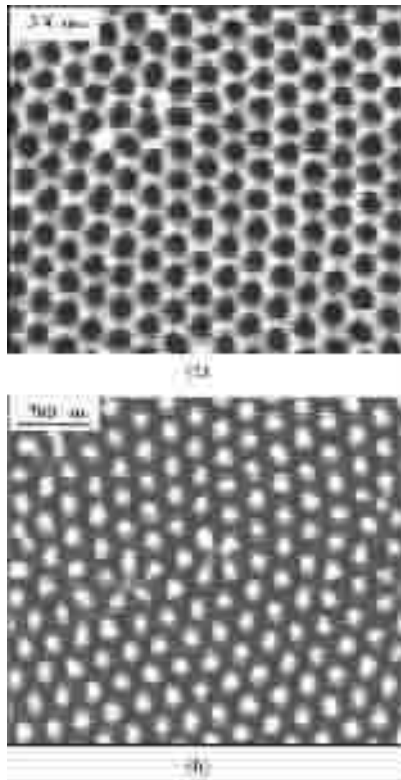


图 2 (a) 阳极腐蚀法制备的多孔氧化铝模板(40 V, $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$); (b) 模板纳米掩膜法制备的金属锌纳米点阵列

Fig.2 FE-SEM images: (a) anodic alumina membrane formed in $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ at 40 V, (b) the corresponding Zn nanodot array obtained by nano-masking

板,其孔径依据腐蚀电压和电解质溶液的不同可在 5~200 nm 范围内调整^[24-27],这意味着通过选择不同孔径的多孔氧化铝掩膜模板,有可能在硅片上获得具有宽范围可调尺寸的金属锌和氧化锌纳米点阵列体系。

图 4 给出了在硅片上形成的氧化锌纳米点阵列的 XRD 测量结果,衍射峰对应于氧化锌的纤维锌矿结构,衍射峰较窄,表明氧化锌纳米点晶化程度较

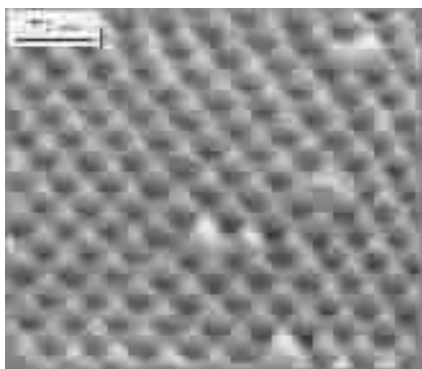


图3 在硅片上形成的高度有序的氧化锌纳米点阵列
Fig.3 FE-SEM image of highly ordered ZnO nanodot array on Si substrate

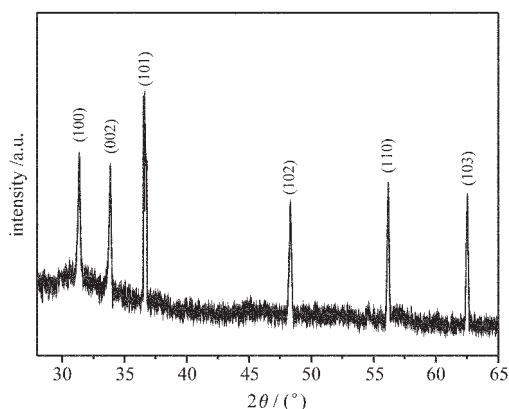


图4 在硅片上形成的氧化锌纳米点阵列的XRD图
Fig.4 X-ray diffraction pattern of highly ordered ZnO nanodot array on Si substrate

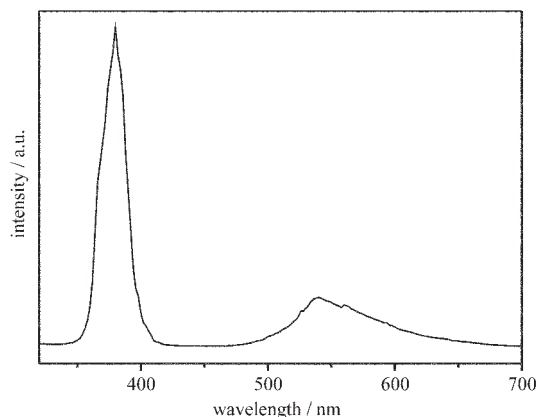


图5 氧化锌纳米点阵列体系的发光光谱

Fig.5 Photoluminescence spectrum of ZnO nanodot array

高。在硅片上形成的氧化锌纳米点阵列体系在室温下的光致发光光谱示于图5。发光光谱上出现了两个发光峰:在380 nm附近的发光带较强,它与ZnO的带隙能(~ 3.3 eV)大小相对应,应为氧化锌纳米半

导体材料的本征发射^[28];而在峰值约为530 nm的另外一个较宽的发光峰,被认为是光生空穴与 O_2^- 离子空位之间的复合产生的^[29,30],一般说来, O_2^- 离子空位越多,则其发光峰就越强,而样品在该处的发光强度相对较弱,也反过来说明了我们基于模板纳米掩膜方法所制备的氧化锌纳米点缺陷较少,晶体结构较完整,这与XRD结果相一致。

3 小 结

我们已初步发展了一种能有效集成和组装低维纳米材料阵列体系的方法,该方法基于有序多孔氧化铝模板的纳米掩膜技术所制备金属纳米点阵列前驱体,通过一步或多步原位化学反应转化来制造人们需要的纳米结构和纳米器件。应用该方法所制备的氧化锌纳米点具有高度有序的阵列结构,并有良好的紫外和蓝绿光发光性能,有望能在未来的量子点阵列激光器设计和制造方面得到重要应用。由于这种方法可以比较容易地在硅衬底上构筑多种低维纳米材料阵列体系,进一步的探索有可能发展出与现行半导体工艺相兼容的纳米组装技术,这方面的突破无疑将非常有助于推动微电子技术向纳电子技术的发展。

参 考 文 献

- [1] Routkevitch D., Tager A. A., Haruyama J., Almawlawi D., Moskovits M., Xu J. M. *IEEE Trans. Elec. Devices*, **1996**, *43*,1646.
- [2] Brann P. V., Osenar P., Stupp S. I. *Nature*, **1996**,*380*,325.
- [3] Calvert P. *Nature*, **1996**,*383*,300.
- [4] Duan X. F., Lieber C. B. *Adv. Mater.*, **2000**,*12*,298.
- [5] Alivisatos P. *Science*, **1996**,*271*,933.
- [6] Han W. Q., Fan S. S., Li Q. Q., Hu Y. D. *Science*, **1997**,*277*, 1287.
- [7] Lieber C. M. *Solid State Commun.*, **1998**,*107*,607.
- [8] Fan S. S., Chapline M. G., Franklin N. R., Tomber T. W., Cassel A. M., Dai H. J. *Science*, **1999**,*283*,512.
- [9] Ren Z. F., Huang Z. P., Xu J. W., Wang J. H., Bush P., Siegal M. R., Provencio P. N. *Science*, **1998**,*282*,1105.
- [10] Li W. Z., Xie S. S., Qian L. X., Chang B. H., Zou B. S., Zhou W. Y., Zhao R. A., Wang G. *Science*, **1996**,*274*,1701.
- [11] Routkevitch D., Bigioni T., Moskovits M., Xu J. M. *J. Phys. Chem.*, **1996**,*100*,14037.
- [12] Yang M. C., Landau U., Angus J. C. *J. Electroch Soc.*, **1992**, *139*,3480.

- [13]Yuan Z. H., Huang H., Dang H. Y., Fan S. S. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**78**,3127.
- [14]Li J., Haslett T. L., Moskovits M. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**, 1963.
- [15]Li J., Papadopoulos C., Xu J. M. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**,**75**, 367.
- [16]Yuan Z. H., Huang H., Liu L., Fan S. S. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**,**345**,39.
- [17]Masuda H., Sotoh M. *Jpn. J. Appl. Part 2*, **1996**,**35**,L126.
- [18]Ebihara K., Takahashi H., Nagayama M. *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **1983**,**34**,548.
- [19]Masuda H., Watanabe M., Yasui K., Tryk D., Rao T., Fujishima A. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**,444.
- [20]Riehl N., Ortman H. *J. Electrochem. Soc.*, **1956**,**60**,149.
- [21]Meulenkamp E. A. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**,5566.
- [22]Huang M. H., Mao S., Feick H., Yan H., Wu Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P. *Science*, **2001**,**292**,1897.
- [23]Martin C. R. *Science*, **1994**,**266**,1961.
- [24]O'Sullivan J. P., Wood G. C. *Proc. R. Soc. London A*, **1970**, **317**,511.
- [25]Keller F., Hunter M. S., Robinson D. L. *J. Electrochem. Soc.*, **1953**,**100**,411.
- [26]Yuan Z. H., Huang H., Fan S. S. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**,303.
- [27]Despic A. R. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1985**,**191**,417.
- [28]Li C. P., Wang N., Wong S. P., Lee C. S., Lee S. T. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**,218.
- [29]Vanheusden K., Warren W. L., Seager C. H., Tallant D. R., Voigt J. A., Gnade B. E. *J. Appl. Phys.*, **1996**,**79**,7983.
- [30]Huang M. H., Wu Y. Y., Feick H. N., Tran N., Weber E., Yang P. D. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**,113.

Preparation and Photoluminescence of ZnO Nanodot Array

YUAN Zhi-Hao* SUN Yong-Chang BIE Li-Jian WANG Yu-Hong DUAN Yue-Qing

(*Nanomaterials and Nanotechnology Research Center, School of Materials Science and Engineering
Tianjin University of Technology, Tianjin 300191*)

A novel nano-masking technique based on porous alumina membrane as mask was developed for preparing ZnO nanodots on Si substrate. The as-deposited nanodots with uniform size were in two-dimensional, regular array, whose regular structure and diameter were closely related to the mask used. Photoluminescence results show that the ZnO nanodot array have a strong UV light emission peak around 380 nm and a wide blue-green light emission peak at 460~610 nm at room temperature. The former corresponds to the near band edge emission of the wide band-gap ZnO and the latter could be attributed to the recombination of a photogenerated hole with singly ionized oxygen vacancy.

Keywords: nano-masking ZnO nanodot array porous alumina template photoluminescence