

# 电沉积时间对 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体形貌及光学特性的影响

闫刚印, 张欣, 黄鹏, 王垒, 戚芳, 冯博学\*

兰州大学物理科学与技术学院, 教育部磁学与磁性材料重点实验室, 兰州 730000

\* 联系人, E-mail: fengbx@lzu.edu.cn

2009-11-30 收稿, 2010-07-29 接受

国家自然科学基金(60576013, 60536010, J0630313)和甘肃省自然科学基金(096RJZA054)资助项目

**摘要** 采用垂直沉积法成功制备了 SiO<sub>2</sub> 光子晶体薄膜. 以 SiO<sub>2</sub> 光子晶体薄膜做模板, 采用电沉积和烧结处理在 ITO 基底上制备了 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体. 利用扫描电子显微镜观察了 SiO<sub>2</sub> 光子晶体模板及不同沉积时间所制备的 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体薄膜形貌. 研究发现, 当沉积时间较短时, ZnO 颗粒随机生长在 SiO<sub>2</sub> 微球表面. 随着沉积时间的延长, ZnO 颗粒均匀地生长在 SiO<sub>2</sub> 微球表面, 以至于 ZnO 颗粒完全掺入模板的间隙. 对所制备的光子晶体薄膜进行反射谱测量, 发现在膜法线方向上, 光子晶体薄膜有光子带隙的出现.

**关键词**

光子晶体  
电沉积  
光子带隙

1987年 John<sup>[1]</sup>与 Yablonovitch<sup>[2]</sup>提出用光子晶体控制光线传播和抑制自发辐射之后, 这种光子带隙材料的研究吸引了越来越多科学工作者的注意. 光子晶体是一种介电常数周期性调制的有序结构. 由于布拉格散射, 这种周期性排布结构具有光子禁带窗口也称为光子带隙. 采用自组装胶体微球来制备在光波范围内具有光子带隙的三维光子晶体有其无可比拟的优势<sup>[3]</sup>, 这种胶体晶体也称为蛋白石.

近来, 自组装制备具有蛋白石结构的光子晶体出现了很多种方法, 如垂直沉积法<sup>[4]</sup>、双基片垂直沉积法<sup>[5]</sup>、对流沉积法<sup>[6]</sup>、电泳沉积法<sup>[7]</sup>等. 尽管如此, 因为在自组装的过程中会生成许多种内生缺陷, 如面缺陷、线缺陷、点缺陷等, 三维蛋白石光子晶体的制备工艺仍存有技术性困难. 在自组装制备过程中, 胶体球的表面电荷对成功制备出高质量的光子晶体有很大影响, 一些科学工作者采用丁二酸对 SiO<sub>2</sub> 胶体球进行改性来提高其表面电荷密度并制备出了高质量的 SiO<sub>2</sub> 光子晶体<sup>[8]</sup>. 因垂直沉积方法十分简单, 得到的光子晶体质量高, 因而本文中, 我们采用垂直沉积法自组装制备 SiO<sub>2</sub> 光子晶体模板.

理论计算表明, 由于二氧化硅(折射率  $n=1.47$ )和聚合物蛋白石其折射率较小, 尽管在(111)方向上出现光子带隙, 但不具备完全光子带隙. 为了制备完全光子带隙光子晶体, 越来越多的科学工作者以蛋白石结构为模板掺杂不同的材料制备复合结构的光子晶体以及反相蛋白石光子晶体<sup>[9-11]</sup>. ZnO 是一种具有宽带隙电子结构的半导体材料, 它具有相对其他材料较高的折射率(2.1), 一些研究者利用不同的方法<sup>[12,13]</sup>制备出了不同的 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体结构.

本文采用电沉积法和烧结(500℃, 2h)处理法制备出 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体. 在电沉积过程中, 选择了不同的沉积时间来制备 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体.

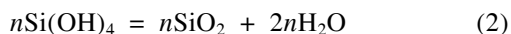
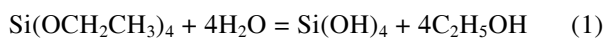
## 1 实验部分

(i) 实验所需原材料. 去离子水(分析纯); 无水乙醇(分析纯); 正硅酸乙酯(TEOS, 分析纯); 浓氨水(25%~28%, 质量分数); 二水醋酸锌(分析纯).

(ii) SiO<sub>2</sub> 胶体球的制备. 采用 Stöber 方法<sup>[14]</sup>制备 SiO<sub>2</sub> 胶体球, 首先将 3.0 mL 去离子水与 7.0 mL 浓氨水混合加入玻璃反应容器中, 再加入含 4.8 mL

**英文版见:** Yan G Y, Zhang X, Huang P, et al. Influence of deposition time on the morphology and optical properties of SiO<sub>2</sub>-ZnO composite photonic crystals. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-4125-0

TEOS 与 50 mL 无水乙醇的溶液, 在 30℃ 恒温水浴中磁力搅拌 12 h. 其化学反应过程包括水解与缩合两个过程, 以下是其反应方程式:



反应完毕后对所制备的 SiO<sub>2</sub> 胶体球反复离心洗涤, 超声分散 6 次以上以去除反应物残余.

(iii) SiO<sub>2</sub> 光子晶体模板的制备. 采用垂直沉积法制备 SiO<sub>2</sub> 光子晶体模板<sup>[4]</sup>, 制备过程如下: 依次用丙酮, 乙醇, 二次蒸馏水对 ITO 导电玻璃(25 mm×10 mm)进行清洗. 将 ITO 导电玻璃垂直放置入盛有 SiO<sub>2</sub> 胶体球悬浮液(溶剂为无水乙醇)的烧杯里. 将烧杯置入恒温的培养箱中, 设定温度为 30℃. 大约两天后, 乙醇溶剂完全挥发, 就制备出了 SiO<sub>2</sub> 光子晶体薄膜.

(iv) SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体薄膜的制备. 在本文中, 我们采用电沉积方法和烧结处理制备 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体. 电沉积装置采用标准三电极沉积槽, 以铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 工作电极是附有 SiO<sub>2</sub> 光子晶体薄膜的 ITO 导电玻璃, 电解液为 0.1 mol·L<sup>-1</sup> Zn(Ac)<sub>2</sub> 水溶液. 工作电压设定为 -1.0 V, 沉积时间分别为 5, 10, 20 min.

在空气气氛下将电沉积所得到的薄膜在 500℃ 下烧结处理 2 h 得到 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体薄膜.

## 2 结果与讨论

### 2.1 SiO<sub>2</sub> 光子晶体模板的形貌表征

图 1(a)是垂直沉积所制备的 SiO<sub>2</sub> 光子晶体模板的表面形貌. 从图中可以看到, 平均直径为 250 nm 的 SiO<sub>2</sub> 微球紧密堆积, 即在每一层中, 任 1 个 SiO<sub>2</sub> 微球都与其余的 6 个 SiO<sub>2</sub> 微球相接触. 尽管很难区分这种堆积结构为面心立方(fcc)结构还是六角密堆(hcp)结构, 但是理论计算表明 fcc 结构更稳定<sup>[15]</sup>. 在 fcc 堆积方式下, 每一层都与基底平行并沿着(111)轴层层堆积, 在这个组装过程中产生了一些内生缺陷如线缺陷与点缺陷. 图 1(b)是光子晶体模板的截面图, 图中显示所制备的 SiO<sub>2</sub> 光子晶体模板其厚度约 11 μm.

### 2.2 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体薄膜形貌

图 2(a), (b)是在沉积电压为 -1.0 V, 沉积时间为 5 min 所制备的 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体断面 SEM 图片, 因沉积时间较短, ZnO 颗粒随机黏附在 SiO<sub>2</sub> 微球表面, 而且 ZnO 颗粒并不相同.

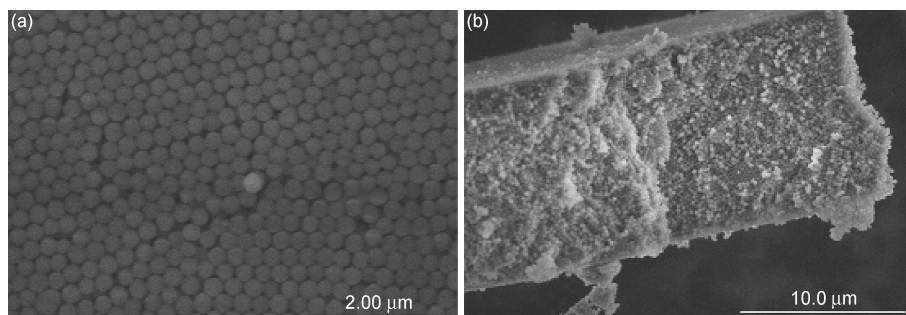


图 1 SiO<sub>2</sub> 光子晶体模板的 SEM 照片

(a) 表面形貌; (b) 截面形貌

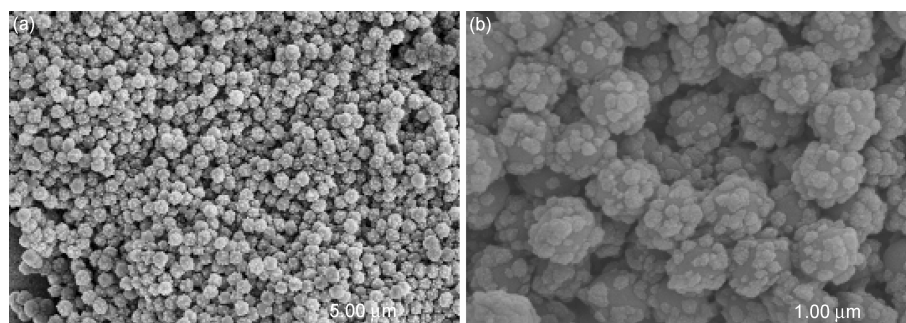


图 2 电沉积 5 min 所制备的 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体 SEM 图片

图 3(a), (b)是在沉积电压为-1.0 V, 沉积时间为 10 min 所制备的 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体表面形貌图. 从图中可知, 尽管存在一些线状的 ZnO 物质依附生长于 SiO<sub>2</sub> 微球缝隙当中, 大部分 ZnO 物质均匀地包覆在 SiO<sub>2</sub> 微球表面.

图 4(a)~(c)分别是在沉积电压为-1.0 V, 沉积时间为 20 min 所制备的 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体表面和截面形貌图. 从图中可知 SiO<sub>2</sub> 光子晶体模板的缝隙完全被 ZnO 物质填满.

根据上述观察结果, 可知在电沉积过程中, 由于 Zn 离子带正电荷, 当对工作电极加一负电压时, 电解液中的 Zn 离子向 SiO<sub>2</sub> 光子晶体模板移动, 从 ITO 导电玻璃发出的电子在 SiO<sub>2</sub> 光子晶体模板的缝隙中

运动并与 Zn 离子结合, 这样当电沉积时间很短时, Zn 颗粒就随机生长在 SiO<sub>2</sub> 微球表面. 随着沉积时间的增长, Zn 颗粒完全包覆 SiO<sub>2</sub> 微球, 最后完全填满 SiO<sub>2</sub> 光子晶体模板的缝隙. 对电沉积所制备的薄膜进行烧结处理就得到了 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体. 在电沉积过程中, 由于 Zn 离子远远小于 Zn 纳米颗粒, 所以 Zn 能够随机生长在所有的 SiO<sub>2</sub> 微球表面. 因而电沉积制备方法避免了电泳沉积制备复合光子晶体时出现的 SiO<sub>2</sub> 光子晶体表面纳米通道堵塞的现象<sup>[12]</sup>.

### 2.3 光学性能分析

蛋白石结构的光子晶体其带隙位置可根据 Bragg 定律计算:

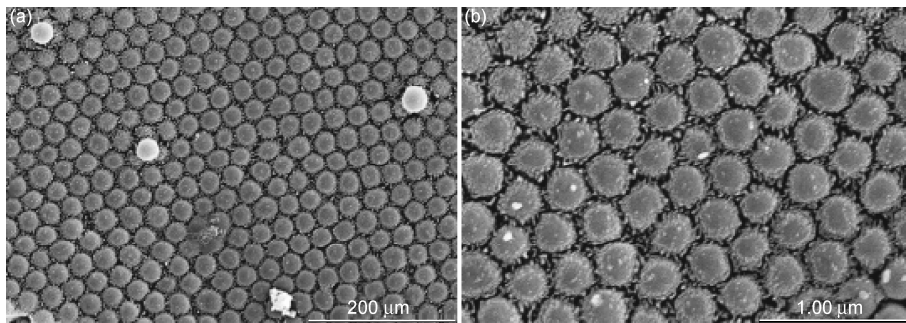


图 3 电沉积 10 min 所制备的 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体 SEM 图片

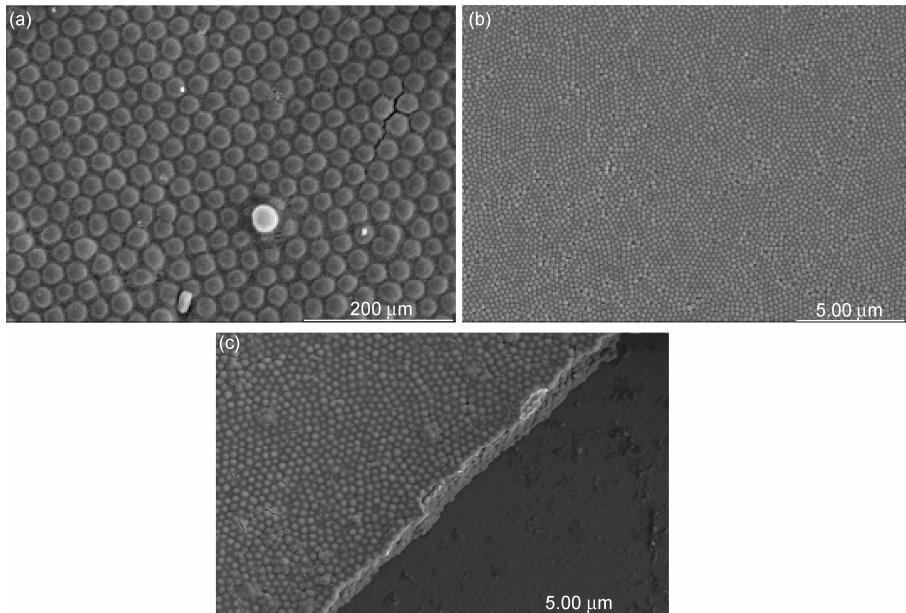


图 4 电沉积 20 min 所制备的 SiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光子晶体 SEM 图片

$$\lambda_{\max} = 2d_{111}\sqrt{n_{\text{avg}}^2 - \sin^2 \theta}, \quad (3)$$

$$n_{\text{avg}} = \sqrt{n_c^2 f + n_v^2 (1-f)}, \quad (4)$$

式中,  $d_{111}$  为(111)面的相邻晶面间距;  $n_{\text{avg}}$  是光子晶体结构的有效折射率,  $n_c$  为胶体微球的折射率,  $n_v$  为空隙或填充材料的折射率;  $f$  为填充系数(本实验中,  $f=74\%$ );  $\theta$  为入射光与样品表面法线夹角(本实验中,  $\theta$  为 0), 对于 FCC 结构, 晶面间距  $d_{111} = \sqrt{3}/3 D = 0.816D$ ,  $D$  为胶体微球直径.

图 5 是  $\text{SiO}_2$  光子晶体模板与不同沉积时间所制备的  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  复合光子晶体的反射光谱图. 定义  $\Delta\lambda$  为反射峰的半高宽,  $\lambda$  为光子带隙的位置. 通过比较光子晶体的反射峰峰高( $h(\%)$ )和反射峰的相对带宽( $\Delta\lambda/\lambda$ )来评定光子晶体光学性能的优劣: 光子晶体结构中的一些缺陷可以导致一个低的反射峰并产生反射峰的宽化效应<sup>[16,17]</sup>. 反射峰越高, 相对带宽值越小表明所制备的光子晶体薄膜质量优异,  $\text{ZnO}$  物质在  $\text{SiO}_2$  微球表面及  $\text{SiO}_2$  光子晶体模板缝隙中生长越均匀.

从表 1 中可得出如下结论: (1) 所有制备的光子晶体在薄膜的法线方向上都出现了光子带隙, (2) 其光子带隙的位置随着沉积时间的变化而变化.  $\text{SiO}_2$  光子晶体模板和 20 min 电沉积制备的  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  复合光子晶体其光子带隙位置的实验测定值与由 Bragg 定律得出的计算值相吻合. 较短时间沉积的  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  复合光子晶体, 其反射峰的峰高值较小, 而相对带宽值较大. 这是由于在很短沉积时间内, 随机附着在  $\text{SiO}_2$  微球表面的  $\text{ZnO}$  颗粒破坏了蛋白石光子晶体结构的有序性. 随着沉积时间的增加, 由于  $\text{ZnO}$  物质完全填满  $\text{SiO}_2$  光子晶体模板的缝隙, 提高了  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  复合光子晶体结构的有序性, 因而其反射峰的峰高增高, 相对带宽值变小. 上述光学性能的分析结果与前面 SEM 结果是一致的.

### 3 结论

综上所述, 我们采用电沉积法和烧结处理成功制备出了  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  复合光子晶体. 并研究了电沉积

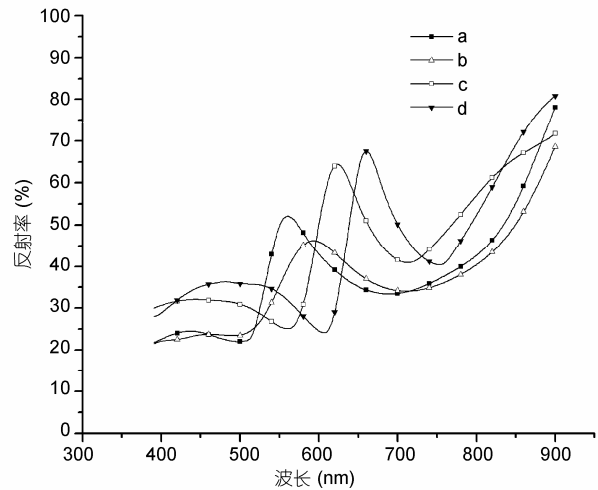


图 5  $\text{SiO}_2$  光子晶体模板与不同沉积时间所制备的  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  复合光子晶体的反射光谱

(a)  $\text{SiO}_2$  光子晶体模板; (b) 5 min 电沉积所制备  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  复合光子晶体; (c) 10 min 电沉积所制备  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  复合光子晶体; (d) 20 min 电沉积所制备  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  复合光子晶体

表 1  $\text{SiO}_2$  光子晶体模板及不同沉积时间所制备  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  复合光子晶体的光学性质表征<sup>a)</sup>

光学性质	$\lambda_c/\text{nm}$	$\lambda_m/\text{nm}$	$\Delta\lambda/\lambda$ (%)	$h$ (%)
$\text{SiO}_2$ 光子晶体模板	556	560	13.5	23.7
5 min 分钟电沉积所制备 $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ 薄膜	-	593	17.1	17.3
10 min 电沉积所制备 $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ 薄膜	-	624	11.1	21.1
20 min 电沉积所制备 $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ 薄膜	676	660	9.5	32.3

a)  $\lambda_c$ , 光子带隙理论计算位置;  $\lambda_m$ , 光子带隙实验值;  $\Delta\lambda/\lambda$ , 反射峰的相对带宽(实验值);  $h$ , 反射峰峰高

时间对  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  复合光子晶体的形貌及光学性能的影响. 研究发现, 当电沉积时间较短时,  $\text{ZnO}$  颗粒随机附着在  $\text{SiO}_2$  微球表面, 所制备的  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  复合光子晶体其光反射性能较差. 随着沉积时间的增长,  $\text{ZnO}$  物质完全包覆  $\text{SiO}_2$  微球进而填满  $\text{SiO}_2$  光子晶体模板缝隙, 所制备出的  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  复合光子晶体具有良好的光反射性能. 此外, 电沉积制备方法还避免了其他制备方法所出现的表面纳米通道堵塞现象.

### 参考文献

- 1 John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. Phys Rev Lett, 1987, 58: 2486—2489
- 2 Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. Phys Rev Lett, 1987, 58: 2059—2062
- 3 Van Blaaderen A, Ruel R, Wiltzius P. Template-directed colloidal crystallization. Nature, 1997, 385: 321—324

- 4 Jiang P, Bertone J F, Hwang K S, et al. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem Mater*, 1999, 11: 2132—2140
- 5 陈鑫, 孙志强, 陈志民, 等. 双基片垂直沉积法制备稳定的胶体晶体晶片. *科学通报*, 2005, 50: 321—326
- 6 Jiang P, Ostojic G N, Narat R, et al. The fabrication and bandgap engineering of photonic multilayers. *Adv Mater*, 2001, 13: 389—393
- 7 Holgado M, Garcia-Santamaria F, Blanco A, et al. Electrophoretic deposition to control artificial opal growth. *Langmuir*, 1999, 15: 4701—4704
- 8 方俊, 王秀峰, 王列松, 等. 丁二酸改性二氧化硅胶体球的制备及其胶体晶体的组装. *科学通报*, 2006, 51: 2842—2846
- 9 Teh L K, Yeo K H, Wong C C. Isotropic photonic pseudogap in electrodeposited ZnO inverse opal. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 051105—051107
- 10 Mine E, Hirose M, Kubo M, et al. Synthesis of submicron-sized titania-coated silica particles with a sol-gel method and their application to colloidal photonic crystals. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2006, 38: 91—95
- 11 Waterhouse G I N, Waterland M R. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization. *Polyhedron*, 2007, 26: 356—368
- 12 Chung Y W, Leu I C, Lee J H, et al. Filling behavior of ZnO nanoparticles into opal template via electrophoretic deposition and the fabrication of inverse opal. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 3677—3682
- 13 Abrarov S M, Yuldashev S U, Kim T W, et al. Effect of photonic band-gap on photoluminescence of ZnO deposited inside the green synthetic opal. *Opt Commun*, 2005, 250: 111—119
- 14 Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 26: 62—69
- 15 Woodcock L V. Entropy difference between the face centred cubic packed and hexagonal closed packed crystal structure. *Nature*, 1997, 385: 141—143
- 16 Piret F, Su B L. Effects of pH and ionic strength on the self-assembly of silica colloids to opaline photonic structures. *Chem Phys Lett*, 2008, 457: 376—380
- 17 Rengarajan R, Mittleman D. Effect of disorder on the optical properties of colloidal crystals. *Phys Rev E*, 2005, 71: 016615—016625