

纳米球刻蚀法制备的二维有序的 CdS 纳米阵列 及其光学性质的研究^{*}

孙 萍¹⁾ 徐 岭^{1)†} 赵伟明¹⁾ 李 卫¹⁾ 徐 骏¹⁾
马忠元¹⁾ 吴良才²⁾ 黄信凡¹⁾ 陈坤基¹⁾

1) 南京大学物理系, 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

2) 上海微系统和技术信息研究所, 上海 200050)

(2007 年 7 月 2 日收到, 2007 年 8 月 2 日收到修改稿)

采用纳米球刻蚀(nanosphere lithography)技术,以自组装的聚苯乙烯纳米小球(polystyrene, PS 小球)的单层膜为掩模,制备出二维有序的 CdS 纳米阵列.利用扫描电子显微镜(SEM)对样品结构进行了表征,用紫外—可见分光光度计对样品光学性质进行了分析.结果表明,制备的二维 CdS 纳米阵列是高度有序的,且与作为掩模的纳米小球的原始尺寸及排布结构一致,禁带宽度为 2.60 eV,相对于体材料的 2.42 eV,向短波长蓝移了 0.18 eV,表现出 CdS 材料在纳米结构点阵中的量子尺寸效应. CdS 纳米阵列在长波段透光性较好,短波段透光性几乎为零,表现出良好的光透选择性.

关键词:纳米球刻蚀,二维 CdS 纳米有序阵列

PACC:8116, 8116D, 8115, 7865

1. 引言

当半导体材料的尺寸达到纳米量级时,将具有许多奇特的物理性质,表现出既有别于相应体材料又不同于单个分子的性质.在众多半导体材料中,硫化镉(CdS)是一种典型的直接带隙半导体,具有优异的光电转换特性^[1]. CdS 纳米化以后,量子尺寸效应使 CdS 能级改变、能隙变宽,吸收和发射光谱向短波方面移动.表面效应将引起 CdS 纳米微粒表面原子输运和构型的变化,同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化,这对其光学、电学及非线性光学性质等具有重要的影响.但随着材料粒径的减小,表面能增加,颗粒也越容易团聚,掩盖了许多优良的性质.如果将尺寸相同的纳米颗粒按一定的方式规则地排列在二维平面上,形成有序的纳米颗粒二维阵列体系,则这类纳米材料的性质就可以很好地表现出来.

一般说来制备这种有序纳米颗粒二维阵列有两

种途径,即颗粒的自组织排列和刻蚀技术.前者只能形成小尺度的规则排列,且无法实现颗粒间隔、周期等参数的控制;而刻蚀法,原则上可以实现大尺度(宏观尺寸)的规则排列,并能控制颗粒间距,但现行的标准刻蚀法,如光刻蚀^[2],由于受衍射极限分辨率的限制,难以用于制造纳米结构.电子束^[2,3]、X 射线^[4]及 STM^[5]等刻蚀技术,设备复杂,成本昂贵,效率低,对于大面积制备纳米颗粒阵列体系还存在困难.近年来,国际上采用了一种新的刻蚀方法来制备二维有序阵列,即纳米球刻蚀法(又称为自然刻蚀法、二维胶体晶体刻蚀法),它是以纳米球形成的纳米有序阵列为掩模,在其上沉积所需的元素,去掉掩模后就可以得到排列有序的颗粒阵列.

本文报道了采用纳米球刻蚀法制备二维 CdS 纳米有序阵列的方法及其光学性质的研究.首先我们在衬底上自组装 PS 小球的单层膜,以此为掩模,用化学水浴法淀积 CdS 纳米晶薄膜,最后去除 PS(在有机溶剂中超声),即可得到高度有序的二维 CdS 纳米阵列;用 SEM 对样品结构进行了表征,用紫外—

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10574069, 60508009)和国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB935400 和 2007CB613401)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: xokxuling@gmail.com

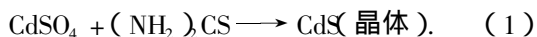
可见分光光度计对样品进行了光学性质的研究.

这种纳米球刻蚀法结合了自上而下(top-down)和自下而上(bottom-up)两种制备纳米结构的途径的优势,可以制备线度在 10—100 nm 的纳米结构,具有操作简单、成本低廉、制作面积大、重复性好等特点,并可通过调节纳米球的尺寸以及空间排布方式(如六角密堆或四方结构)来控制纳米结构的周期、间隔等参数,可应用于单光子发射器件^[6]和滤光器件等,并在一些具有特殊功能的纳米器件方面具有潜在的应用价值.

2. 实 验

首先是模板的合成,实验中,采用李卫等人^[7]报道的自组装法制备有序排列的 PS 纳米球的单层膜. PS 纳米球购自 Duke 公司,浓度为 10wt.%, 粒子尺寸 220 nm, 标准偏差小于 10%. 先将 PS 小球在液面上自组装成单层膜,再将膜转移到衬底上,让样品在空气中自然挥发干燥.为了使 PS 纳米球与衬底更好地黏合在一起,对干燥好的样品进行 80℃, 1 h 的退火处理.这样,在硅表面制备有序单层 PS 纳米球膜的整个过程就完成了.

接着,用化学浴法在长有 PS 单层膜的衬底上沉积 CdS 纳米晶薄膜.利用 Cd^{2+} 离子溶液和 S^{2-} 离子溶液混合,在一定条件下反应制备 CdS 纳米粒子.由于 CdS 在水中的溶度积很小(8×10^{-27}),其成核生长以后,就能够得到纳米量级的 CdS 晶粒.反应方程式为



所用药品皆为分析纯试剂,采用去离子水配制溶液,各成分的浓度为: CdSO_4 (硫酸镉) 0.222 mol/L, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (硫脲) 0.556 mol/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (硫酸铵) mol/L, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (氨水) 0.064 mol/L.

把各溶液在 40 mL 小烧杯中混合, pH 值保持在 9—10, 将长有 PS 单层膜的衬底正面向上放入溶液中并密闭,进行水浴加热,温度控制在 60℃, 1 h 后将烧杯取出静置 5 min 左右,再将样品取出,用去离子水冲净并晾干.为使 CdS 纳米晶薄膜与衬底附着更牢固,结构更致密,我们在温度为 100℃ 的条件下退火处理样品 1 h.

最后,把样品放在有机溶剂中超声,就可以很容易的去除 PS,并在衬底上留下通过纳米球间隙所沉积的纳米颗粒阵列,即二维 CdS 纳米阵列.

3. 实验结果和讨论

图 1 是在玻璃衬底表面制备的单层 PS 纳米球膜的 SEM 照片,左上角的插图是相应的傅里叶转换(FFT)衍射图像.从 SEM 图像中可以看到 PS 纳米球直径为 220 nm 左右,完全呈现单层排布,且排列成有序、致密的六方点阵,密度高、均匀性好.左上角清晰的傅里叶转换衍射斑点也表明 PS 小球排布呈现较完美的、无缺陷的六方点阵的有序结构.

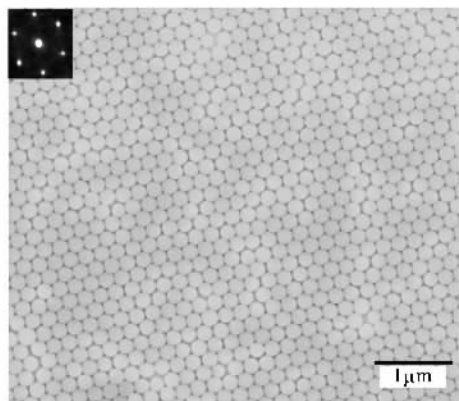


图 1 自组织排列的有序、致密的单层 PS 纳米球膜的 SEM 图像与相应的傅里叶转换图像

用紫外—可见分光光度计对玻璃衬底上的 PS 单层膜做了透射光谱的测量(见图 2),光线垂直入射.从图中可以看出,这种胶体晶体已初步形成了光子带隙,其带隙中心位于 575 nm 左右的可见光波段.但是,由于 PS 小球的排布只有一个单层,所以带隙的深度仅为 5% 左右.

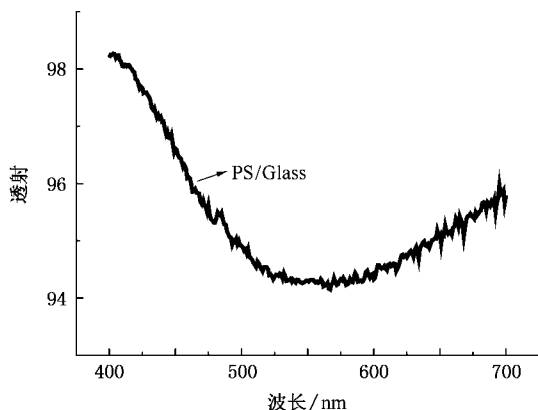


图 2 自组织排列的 PS 单层膜的紫外可见透射光谱图

我们用简单的理论模型对所制备的二维光子晶体的带隙中心波长进行了估算.类比普通晶体的 X

射线衍射,可以知道当入射光波满足布拉格条件时,

$$2nd\sin\theta = m\lambda, \tag{2}$$

在透射谱上将出现透射谷.这里取 $m = 1$, n 为介质的折射率,由于垂直入射, $\sin\theta = 1$. 光子晶体的 X 射线衍射考虑在介质中的修正和对有效折射率的计算,光子带隙中心波长公式最终可以写成

$$\lambda_{\text{理论}} = 2dn_{\text{有效}}, \tag{3}$$

其中, d 是微球的直径, $n_{\text{有效}}$ 是这个系统的有效折射率.由简单的光子晶体理论可知

$$n_{\text{有效}}^2 = n_{\text{球}}^2 \times f + n_{\text{空气}}^2 \times (1 - f), \tag{4}$$

$n_{\text{球}}$ 是纳米球的折射率,对于 PS 小球为 1.6. f 是纳米球在体系中的占空比,约为 55%.根据(4)式计算得二维光子晶体的有效折射率为 1.363,进而, $\lambda_{\text{理论}} = 600 \text{ nm}$.而测量值为 575 nm.从计算结果可以看出,理论值与测量值非常接近,证明我们制备的光子晶体排布有序,质量较好.

去除 PS 后,最终得到的二维 CdS 纳米阵列见图 3 的 SEM 图像.左上角的插图是相应的傅里叶转换(FFT)衍射图像.从图中可以看出,在单层有序的 PS 模板间隙淀积并保留下来的 CdS 纳米晶的排列仍然保持有序, CdS 纳米阵列的周期与原始的 PS 掩模的直径相一致,为 220 nm.左上角的 FFT 图像仍然呈现六角对称形状,进一步证实了 CdS 纳米阵列的有序性.但与图 1 原始 PS 小球模版的 FFT 相比,图像不够清晰,有一些非晶态的背景存在,这是由于制备的 CdS 纳米阵列中的缺陷引起的.

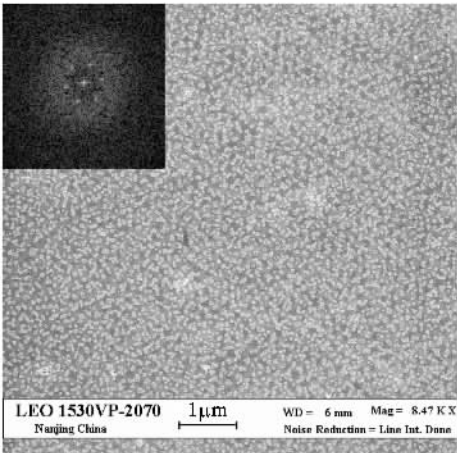


图3 去除 PS 之后的二维 CdS 纳米阵列的 SEM 图像与相应的傅里叶转换图像

影响 CdS 阵列质量的原因有许多.首先,作为掩模的 PS 小球的成膜性质,将影响 CdS 阵列的质量.

组装 PS 小球单层膜过程中,PS 纳米小球的单分散性、室内的温度、衬底的处理、用力大小、推进速度甚至周围环境都会影响成膜质量,图 4 是自组织结构较差的 PS 小球单层膜的 SEM 图像及相应的 FFT 图像,与图 1 相比,有许多缺陷存在,并且存在着重叠现象,显而易见,以这样的 PS 膜为掩模是制备不出质量较好的 CdS 阵列的;其次,化学水浴法制备的 CdS 纳米晶薄膜的质量,也将影响 CdS 阵列的质量.在化学水浴法制备纳米晶薄膜的过程中,pH 值,沉积时间,沉积温度,溶液的浓度配比,络合剂的种类,衬底的处理^[8],都对 CdS 成膜质量有一定的影响.

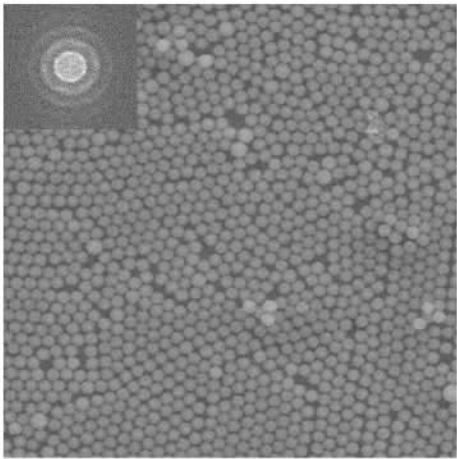


图4 缺陷较多的 PS 小球单层膜的 SEM 图像及相应的傅里叶转换图像

此外,PS 小球的不同尺寸将直接影响制备的 CdS 纳米阵列的周期点阵大小等参数进而会影响其光学性质.

图 5 给出了去除 PS 小球之后的二维 CdS 纳米阵列的紫外—可见光透射谱.从图中可以看出,二维 CdS 纳米阵列在 500 nm 波长以后的区域具有良好的透明性,最高透过率达 75%,在短波段透过率较低,接近于 0,表现出良好的光透选择性.我们可以粗略地把二维 CdS 纳米阵列的透射谱分成 3 个区:高透射区(550—700 nm)、中等吸收区(450—550 nm)和强吸收区(350—450 nm).高透射区表明纳米阵列在此光谱范围内是接近透明的,随着能量增大,阵列进入中等吸收区,这时薄膜具有一定的弱吸收能力,随着能量继续增大,薄膜进入强吸收区,薄膜吸收能力显著增强,我们可以看到大约在 470 nm 左右,透过率急剧下降,表明薄膜的禁带宽度在此附近.

可根据光谱曲线粗略估算出 CdS 纳米阵列的带隙宽度为 2.60 eV,稍大于体材料的带隙 2.42 eV.这

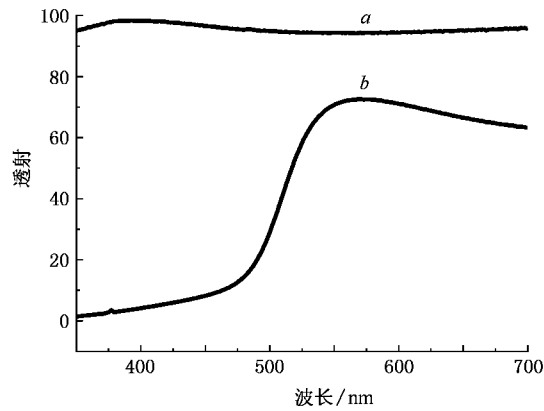


图5 二维 CdS 纳米有序阵列与 PS 小球单层膜的透射光谱图 (曲线 *a* 为单层 PS 小球单层膜透射光谱 ;曲线 *b* 为 CdS 纳米有序阵列)

是由于 CdS 纳米阵列是 CdS 纳米晶体在 PS 小球空隙中逐步生长、堆积、填充形成的 ,因此透射谱仍然表现出纳米晶体的量子尺寸效应的吸收带边向短波长方向的蓝移 .

由量子尺寸效应的理论可知 ,半导体纳米晶体粒径越小 ,带隙越宽 ,带隙蓝移越大 .纳米半导体带隙蓝移量与粒子半径的关系可用 Brus 公式^[9,10]定量描述 :

$$\Delta E = \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786 e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{\text{Ry}}$$

式中 ,*R* 为粒子半径 ,*m_e^{*}* 和 *m_h^{*}* 分别为电子和空穴的有效质量 , ϵ 为半导体介电常数 ;第一项为量子限域能(蓝移) ,第二项为电子空穴对库仑作用能(红移) ,第三项为有效里德伯能量 .一般情况下 ,后两项

较小 ,可以忽略 .对于 CdS ,参数值 $m_e^* = 0.20 m_0$, $m_h^* = 0.7 m_0$,*m₀* 为电子质量 .将光谱曲线所得的带隙值及相关参数代入 Brus 公式可以计算出粒子平均半径约为 6.4 nm .但由于 SEM 分辨率有限 ,其显示的是由 CdS 纳米粒子堆积而成的 50—80 nm 的聚积体 .

由 Brus 公式分析可知 ,粒子尺寸越小 ,能带越宽 ,带隙蓝移越大 .

4. 结 论

本文用纳米球刻蚀法制备了二维 CdS 纳米有序阵列 .掩模选用自组装的单层 PS 纳米球膜 ,CdS 纳米晶薄膜采用化学浴法定积 .利用扫描电子显微镜 (SEM)对样品结构进行了表征 ,用紫外—可见分光光度计对样品光学性质进行了分析 .结果表明 ,制备的二维 CdS 纳米阵列是高度有序的 ,且与作为掩模的纳米小球的原始尺寸及排布结构一致 ;禁带宽度为 2.60 eV ,相对于体材料的 2.42 eV ,向短波长蓝移了 0.18 eV ,表现出 CdS 纳米晶体在纳米点阵中的量子尺寸效应 ,由 Brus 公式分析知 ,半导体纳米粒子尺寸越小 ,吸收带边蓝移越大 .在以后的工作中 ,我们将进一步探索合适的化学水浴反应的条件 ,并对 PS 小球成膜质量加以改善 ,以得到纳米晶粒更小 ,更均匀、成膜质量更好、阵列排布更为致密有序的二维 CdS 纳米有序阵列 .此外 ,还将进一步研究其他尺寸的 PS 小球的单层膜的制备 ,从而得到不同周期点阵大小的 CdS 纳米阵列 .

[1] Xu L ,Xu J , Ma Z Y *et al* 2006 *Applied Physics Letters* **89** 033121
[2] Ito T ,Okazaki S 2000 *Nature* **406** 1027
[3] McCord M A 1997 *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 2125
[4] Silverman J P 1997 *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 2117
[5] Strosio J A ,Eigler D M 1991 *Science* **254** 1319
[6] Charles S ,David F ,Jelena V ,Glenn S. Solomon 2002 *Letters to Nature* **419** 594
[7] Li W ,Xu L ,Sun P ,Zhao W M ,Huang X F ,Xu J ,Chen K J 2007

Acta Phys. Sin. **56** 4242 (in Chinese) [李 卫、徐 岭、孙 萍、赵伟明、黄信凡、徐 骏、陈坤基 2007 物理学报 **56** 4242]
[8] Li B ,Feng L H ,Zheng J G *et al* 2003 *Chinese Journal of Semiconductors* **24** 8373
[9] Brus L E 1983 *J. Chem. Phys* **79** 5566
Brus L E 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 4403
[10] Kayanuma Y 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9797



Fabrication and optical properties of 2D ordered arrays of CdS nanocrystals by nanosphere lithography^{*}

Sun Ping¹⁾ Xu Ling^{1)†} Zhao Wei-Ming¹⁾ Li Wei¹⁾ Xu Jun¹⁾
Ma Zhong-Yuan¹⁾ Wu Liang-Cai²⁾ Huang Xin-Fan¹⁾ Chen Kun-Ji¹⁾

1 *State Key Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics ,
Nanjing University ,Nanjing 210093 ,China)*

2 *Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology ,Shanghai 200050 ,China)*

(Received 2 July 2007 ; revised manuscript received 2 August 2007)

Abstract

We realized the fabrication of 2D ordered arrays of CdS nanocrystals by nanosphere lithography by use of a monolayer of self-assembled polystyrene spheres 220 nm in diameter as a mask. We used scanning electron microscope (SEM) to characterize the structure of samples. The results indicate that the 2D arrays of CdS nanocrystals produced by nanosphere lithography have highly ordered structure which has the same period of the original PS mask. According to the transmission spectrum ,it is estimated that the forbidden band width of the CdS nanocrystals is around 2.60 eV ,which shows a size-dependence of the CdS nanocrystals. This structure has the promising application in the light filter and single-photon emitter.

Keywords : nanosphere lithography , 2D ordered arrays of CdS

PACC : 8116 , 8116D , 8115 , 7865

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10574069 , 60508009) and the National Basic Research Program of China (Nos. 2007CB935400 , 2007CB613401).

[†] Corresponding author. E-mail : okxuling@gmail.com