

Al纳米颗粒表面等离子激元对ZnO光致发光增强的研究

刘姿 张恒 吴昊 刘昌

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon

Liu Zi Zhang Heng Wu Hao Liu Chang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 107301 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190062

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

阿基米德螺旋微纳结构中的表面等离子激元聚焦

Focusing surface plasmon polaritons in archimedes' spiral nanostructure

物理学报. 2015, 64(19): 194201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.194201>

基于塔姆激元-表面等离子极化激元混合模式的单缝加凹槽纳米结构的增强透射

Enhanced optical transmission by exciting hybrid states of Tamm and surface plasmon polaritons in single slit with multi-pair groove nanostructure

物理学报. 2018, 67(10): 107104 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180117>

柱状磁光颗粒的局域表面等离子激元共振及尺寸效应

Localized surface plasmon resonance and the size effects of magneto-optic rods

物理学报. 2016, 65(11): 114202 <https://doi.org/10.7498/aps.65.114202>

十字结构银纳米线的表面等离子极化激元分束特性

Surface plasmon polaritons splitting properties of silver cross nanowires

物理学报. 2015, 64(9): 097303 <https://doi.org/10.7498/aps.64.097303>

后退火处理对铟锡氧化物表面等离子激元共振特性的影响

Effect of annealing treatment on characteristics of surface plasmon resonance for indium tin oxide

物理学报. 2018, 67(17): 177802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180435>

Al 纳米颗粒表面等离子激元对 ZnO 光致发光增强的研究*

刘姿 张恒 吴昊† 刘昌‡

(武汉大学物理科学与技术学院, 人工微结构教育部重点实验室, 核固体物理湖北省重点实验室, 武汉 430072)

(2019 年 1 月 13 日收到; 2019 年 3 月 13 日收到修改稿)

基于聚苯乙烯球自组合法, 在 P 型氮化镓 (P-GaN) 衬底上制备了有序致密的掩模板; 采用热蒸发法在该模板上沉积金属 Al 薄膜, 通过甲苯溶液去除聚苯乙烯球, 得到了金属 Al 纳米颗粒阵列; 采用原子层沉积法, 在 Al 纳米颗粒阵列表面依次沉积氧化铝 (Al_2O_3) 和氧化锌 (ZnO). 通过测试 Al 纳米颗粒阵列的消光谱以及 ZnO 薄膜的光致发光谱, 研究了 Al 纳米颗粒表面等离子激元与 ZnO 薄膜激子之间的耦合效应. 实验结果表明: 引入 Al 纳米颗粒后, 在约 380 nm 位置附近的 ZnO 近带边发光峰积分强度增强了 1.91 倍. 对 Al 纳米颗粒表面等离子激元增强 ZnO 光致发光的机理进行探讨.

关键词: 表面等离子激元, 原子层沉积, 自组装, 光致发光

PACS: 73.20.Mf, 72.80.Tm

DOI: 10.7498/aps.68.20190062

1 引言

ZnO 是宽带隙化合物半导体, 其禁带宽度为 3.37 eV, 室温下激子结合能高达 60 meV, 远高于室温热离化能 26 meV, 其近带边发射峰在 380 nm 附近, 因此成为紫外发光二极管(LED)、紫外激光器、紫外探测器的理想候选材料^[1-3]. 在制备 ZnO 过程中, 由于引入了晶格缺陷和杂质, ZnO 的光致发光(photoluminescence, PL)除了紫外波段的近带边发光外, 还有位于可见光波段的缺陷发光. 如何提高紫外发光效率, 减小缺陷杂质发光的干扰, 成为 ZnO 材料用于制造紫外激光器、LED 等器件迫切需要解决的问题.

随着微纳加工技术的进步, 利用金属表面等离子激元提高 LED 发光效率的研究得到快速发展. 目

前已有工作表明, 通过采用不同的贵金属 Ag, Au^[4,5] 等, 利用金属局域表面等离子体, 即金属表面自由电子在金属纳米颗粒与电介质之间界面处产生集体振荡, 能够增强 ZnO 近带边发射峰^[6-10]. 由于贵金属成本较高, 限制了其商业化应用, 同时对金属 Al 表面等离子激元与 ZnO 激子之间的相互作用的研究较少^[11,12], 故本文采用成本较低且含量丰富的金属 Al 代替贵金属 Ag, Au, 研究 Al 表面等离子激元对 ZnO 薄膜 PL 特性的影响.

利用金属表面等离子激元增强 ZnO 近带边发射峰, 最关键的是调控金属表面等离子激元共振频率与 ZnO 近带边发光峰相吻合. 金属表面等离子激元的共振频率与很多因素有关, 比如纳米颗粒的形状、大小以及周围电介质等, 大多数利用金属表面等离子激元提高 ZnO 发光效率的研究中, 制备金属纳米颗粒都是先蒸镀一层金属薄膜, 再通过热退火

* 国家重点研究与发展计划(批准号: 2017YFA0205802)、国家自然科学基金(批准号: 11574235, 11875212)和江苏省自然科学基金(批准号: BK20151250)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: h.wu@whu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: chang.liu@whu.edu.cn

方法自组装形成金属纳米颗粒, 该方法不能精确控制金属纳米颗粒的形状和大小, 进而不能精确调控金属表面等离子激元的共振频率^[8-10]. 其他制备金属纳米颗粒的方法是采用微加工, 该方法加工复杂、成本高昂, 难以制备大面积结构^[13]. 因此, 本文基于聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 球自组装法^[14-16], 在 P-GaN 衬底上制备 Al 纳米颗粒, 再采用原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 技术在 Al 纳米颗粒表面依次沉积 Al₂O₃ 和 ZnO 薄膜. PL 谱实验结果表明, 引入 Al 纳米颗粒后, ZnO 近带边发射峰得到增强.

2 实验设计

基于 PS 球自组装法, 在 P-GaN 衬底上制备有序致密的 PS 球掩模板, 具体方法如下^[16]: 通过载玻片, 将所配制的 PS 球溶液引流到去离子水表面并铺展开; 利用水表面张力分散 PS 球, 自组装形成大面积无序的单层膜; 再滴加浓度 2% 的十二烷基硫酸钠 (sodium dodecyl sulfate, SDS) 溶液, 形成高密度、大面积、有序排列的 PS 球单层膜; 待液面稳定后, 用镊子夹住 P-GaN 衬底, 从 PS 球单层膜区域将其缓慢提拉出水面, 静置晾干即可得到有序的 PS 球掩模板. PS 球的大小不同, 得到的金属颗粒大小也不同.

室温下采用热蒸发法在该模板上沉积 50 nm 金属 Al 薄膜, 沉积腔体背景压强为 4×10^{-4} Pa, 沉积速率为 0.02 Å/s. 通过甲苯溶液去除 PS 球, 形成有序的 Al 纳米颗粒阵列. 采用 ALD 技术在 Al 纳米颗粒表面依次沉积 15 nm Al₂O₃ 和 200 nm ZnO, 沉积温度为 125 °C. 由于金属的电子费米面能级比半导体的导带能级低, 同时比价带能级高, 电子将会从导带直接转移到金属费米能级, 并不能

发生有效的辐射跃迁, 最后以热振动的形式被耗尽能量, 这是 SPs 淬灭半导体发光的作用机制. 淬灭发光不能增强其光致发光, 插入 Al₂O₃ 缓冲层能避免发生淬灭^[17].

本实验室 ALD 机器型号为 Beneq 公司的 TSF 200. Al₂O₃ 所用的前驱体源是三甲基铝 (Trimethylaluminium, TMA) 和水 (H₂O), 生长速率为 0.1 nm/cycle. ZnO 所用的前驱体源是二乙基锌 (Diethylzinc, DEZn) 和 H₂O, 生长速率为 0.2 nm/cycle, 具体生长工艺参见本课题组之前工作^[18].

使用原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM, Shimadzu, SPM-9500J3) 来表征分析 ZnO 薄膜表面粗糙度, 使用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察自组装形成的 PS 球掩模板, 使用仪器 Varian Cary5000 型紫外-可见-红外双光束分光光度计测量样品的吸收谱, 以 325 nm He-Cd 激光器作激发源测量样品的 PL 谱.

3 结果与讨论

图 1(a) 为 PS 球阵列的 SEM 图; 图 1(b) 为 Al 纳米颗粒的 SEM 图. 由图 1(a) 和图 1(b) 可知, PS 球阵列为二维有序密排结构, 去除 PS 球后, 得到三角锥状有序的 Al 纳米颗粒阵列. 通过时域有限差分法 (finite difference time domain, FDTD) 模拟^[19], 采用 360 nm PS 球作为模板, 得到 Al 纳米颗粒阵列, 其三角形边长平均长度为 93 nm, 该 Al 纳米颗粒阵列的消光谱与 ZnO 的紫外发光 (UV) 峰相吻合, 有利于增强 ZnO 近带边发光. 因此, 本文采用的 PS 球粒径为 360 nm.

图 2 所示为生长 ZnO 薄膜后样品的 PL 谱. 其中, 实线代表有 Al 纳米颗粒, 虚线代表没有

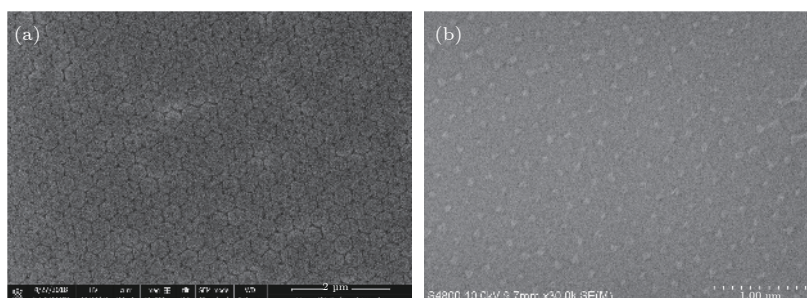


图 1 (a) PS 球阵列 SEM 图; (b) Al 纳米颗粒阵列 SEM 图

Fig. 1. (a) The SEM image of PS arrays; (b) the SEM image of Al nanoparticle arrays.

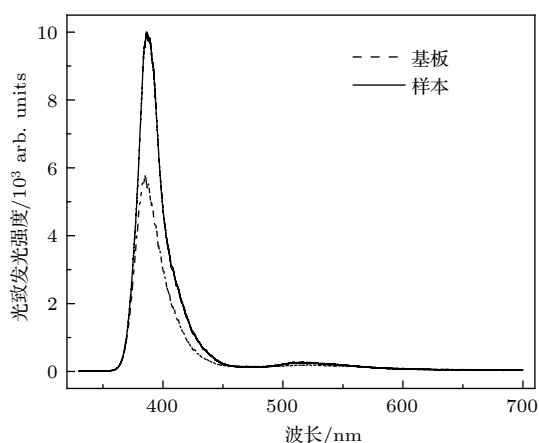


图 2 引入 Al 纳米颗粒前后 ZnO 的 PL 光谱

Fig. 2. Comparison of ZnO photoluminescence spectra with and without Al nanoparticles.

Al 纳米颗粒. 图中两个 PL 谱有一个很强的峰是位于 380 nm 附近窄的 UV 峰, 对应于 ZnO 激子的近带边发光; 另一个很弱的峰是位于 520 nm 附近宽的发射峰, 一般认为与 ZnO 晶体的缺陷有关, 如氧空位、锌间隙位等^[20]. 520 nm 附近宽的发射峰相对于 380 nm 左右窄的 UV 峰强度较弱, UV 峰的半高宽很小, 表明用 ALD 生长的 ZnO 薄膜缺陷很少、质量良好.

由 PL 谱结果可知, 相对于没有引入 Al 纳米颗粒的样品而言, 引入 Al 纳米颗粒后, 在 ZnO 的近带边发光 380 nm 附近处, PL 峰积分强度增强了 1.91 倍, 520 nm 附近处缺陷峰积分强度增强了 1.27 倍, 同时 380 nm 附近的 UV 峰发生了轻微红移.

为了验证 ZnO 带边发光峰的增强确实是由于 Al 纳米颗粒表面等离子体与 ZnO 的激子发生强烈的相互作用引起的, 我们在相同的实验条件下, 在透明的蓝宝石衬底上制备同样的 Al 纳米颗粒阵列, 测试其对应的吸收谱, 如图 3 所示.

由吸收谱的结果可知, Al 纳米颗粒的吸收谱在 380 nm 处有明显的共振峰, 归因于 Al 纳米颗粒表面等离子体的共振吸收. 这个位置刚好与 ZnO 的 UV 峰相吻合^[19]. ZnO 在 380 nm 附近的发射峰是由本身激子激发的, 其带边发光峰 PL 谱的增强是由 Al 纳米颗粒表面等离子体和 ZnO 自身激子相互作用引起的. Al 纳米颗粒表面存在大量的自由电子, 当入射光频率和 Al 纳米颗粒表面自由电子振荡的固有频率一致时, 光入射到金属纳米颗粒表面, 其表面自由电子被激发并产生共振, 这就是金属纳米颗粒的表面等离子体共振现象^[21].

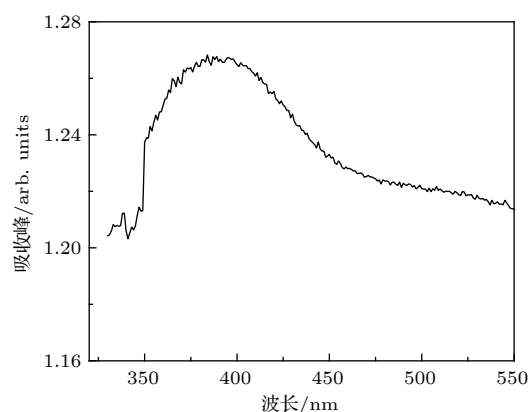


图 3 Al 纳米颗粒的吸收谱

Fig. 3. The absorption spectrum of Al nanoparticles.

表面等离子体共振会产生强烈的光吸收, 并且极大地增强 Al 纳米颗粒的表面局域电场, 使 ZnO 的 PL 得到增强, 具体表现在增加 ZnO 激子复合概率、增强其发光的泵浦率、提高 ZnO 的光吸收截面等^[22,23]. 与此同时, 当 ZnO 的激子被激发后, 如果该能量与 Al 纳米颗粒偶极子的振荡能量, 即表面等离子体共振频率接近时, 就可以激发 Al 纳米颗粒的表面等离子体振荡, 通过电磁相互作用, 其能量被转移到 Al 纳米颗粒上, 反过来, 后者又可以激发 ZnO 的 PL^[24], 这就可以解释为什么对 ZnO 带边发光 380 nm 附近处的 PL 峰增强倍数大, 而 520 nm 附近处缺陷发光 PL 峰增强倍数小, 因为 Al 纳米颗粒消光谱的共振峰刚好与 ZnO 带边发光峰相吻合. 另外, 如果金属纳米颗粒表面局域电场比较强, 还有可能使表面物质的能带结构发生改变, 当 ZnO 激子复合发光与 Al 纳米颗粒的表面等离子体相互作用时, 其 380 nm 附近的 UV 峰会发生轻微红移^[25-27].

为了进一步验证 ZnO 带边发光峰的增强确实是由于 Al 纳米颗粒表面等离子体与 ZnO 的激子发生强烈的相互作用引起的, 而不是由于引入 Al 纳米颗粒、从而提高 ZnO 薄膜表面粗糙度、进而提高光取出面积造成的, 本文通过 AFM 表征分析了 ZnO 薄膜的表面形貌, 如图 4(a) 和图 4(b) 所示. 图 4(a) 为没有引入 Al 纳米颗粒的 ZnO 薄膜表面形貌, 图 4(b) 为引入 Al 纳米颗粒的 ZnO 薄膜表面形貌.

由实验结果可知, 对于没有引入 Al 纳米颗粒的 ZnO 薄膜, 其均方根粗糙度计算值为 3.34 nm, 引入 Al 纳米颗粒的 ZnO 薄膜, 其均方根粗糙度计

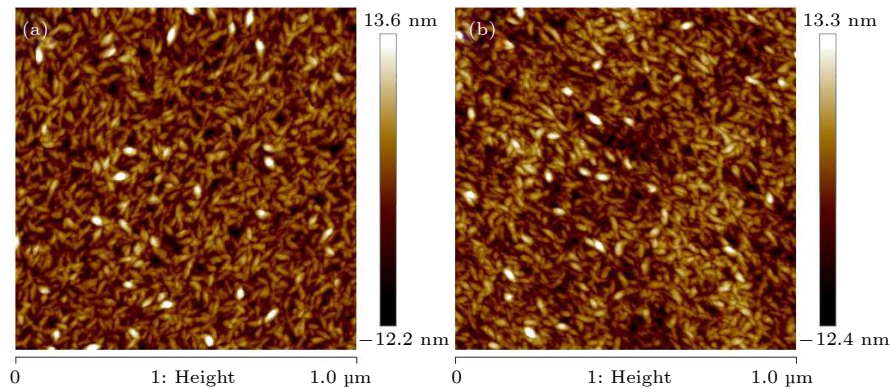


图 4 (a) 无 Al 纳米颗粒 ZnO 薄膜的 AFM 图; (b) 有 Al 纳米颗粒 ZnO 薄膜的 AFM 图

Fig. 4. The AFM image of ZnO without Al nanoparticles; (b) the AFM image of ZnO with Al nanoparticles.

算值为 3.47 nm, 引入 Al 纳米颗粒后, ZnO 薄膜表面粗糙度变化不明显, 对光取出面积影响不大, 这可以从反面证明 ZnO 薄膜带边发光峰 PL 谱的增强确实是由于 Al 纳米颗粒表面等离子体和 ZnO 自身激子之间的电磁相互作用引起的。

4 结 论

本文提供了一种采用金属纳米颗粒表面等离子体耦合增强 ZnO 薄膜 PL 发光强度的方法. 基于 PS 球自组合法制备了特征尺寸的 Al 纳米颗粒阵列, 使用 ALD 技术沉积 ZnO 薄膜. 实验中可以明显观察到 ZnO 薄膜与 Al 纳米颗粒表面等离子体耦合效应, 在 ZnO 近带边发光峰 380 nm 附近处, 其 PL 谱积分强度增强了 1.91 倍, 并产生了轻微的峰位红移. ZnO 的 PL 增强机理是由于 Al 纳米颗粒表面等离子体和 ZnO 自身激子之间的电磁相互作用引起的。

参考文献

- [1] You D T, Xu C X, Qin F F, Zhu Z, Manohari A G, Xu W, Zhao J, Liu W 2018 *Sci. Bull.* **63** 38
- [2] Lu Y J, Shi Z F, Shan C X, Shen D Z 2017 *Chin. Phys.* **26** 047703
- [3] Li J J, Gao Z Y, Xue X W, Li H M, Deng J, Cui B F, Zou D S 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 118104 (in Chinese) [李江江, 高志远, 薛晓玮, 李慧敏, 邓军, 崔碧峰, 邹德恕, 2016 物理学报 **65** 118104]
- [4] Ren Y D, Hao S J, Qiu Z Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 147302 (in Chinese) [任艳东, 郝淑娟, 邱忠阳 2013 物理学报 **62** 147302]
- [5] Qiu D J, Fan W Z, Weng S, Wu H Z, Wang J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087301 (in Chinese) [邱东江, 范文志, 翁圣, 吴惠楨, 王俊 2011 物理学报 **60** 087301]
- [6] Yang L, Liu W, Xu H, Ma J, Zhang C, Liu C, Wang Z, Liu Y 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 3288
- [7] Feng W, Jing A, Li J, Liang G 2016 *Optoe. Lett.* **12** 195
- [8] Zhang S G, Zhang X W, Yin Z G, Wang J X, Si F T, Gao H L, Dong J J, Liu X 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 013112
- [9] Liu W Z, Xu H Y, Zhang L X, Zhang C, Ma J G, Wang J N, Liu Y C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 142101
- [10] Zhang S G, Zhang X W, Yin Z G, Wang J X, Dong J J, Gao H L, Si F T, Sun S S, Tao Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 181116
- [11] Chan G H, Zhao J, Schatz G C, van Duyne R P 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 13958
- [12] Wu K W, Lu Y F, He H P, Huang J Y, Zhao B H, Ye Z Z 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 601
- [13] Lin Y 2013 Ph. D. Dissertation (Wuhan: Wuhan University) (in Chinese)
- [14] Kao C C, Su Y K, Lin C L, Chen J J 2010 *IEEE Photonic. Tech. L.* **22** 984
- [15] Liu K W, Tang Y D, Cong C X, Sun T C, Huan A C H, Shen Z X, Wang L, Jiang F Y, Sun X W, Sun H D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 151102
- [16] Liu B B, Xiao X H, Wu W, Ren F, Jiang C Z 2011 *J. Wuhan Univ.: Science Edition* **57** 205 (in Chinese) [刘斌斌, 肖湘衡, 吴伟, 任峰, 蒋昌忠 2011 武汉大学学报: 理学版 **57** 205]
- [17] Zheng C 2012 Ph. D. Dissertation (Nanjing: Nanjing University) (in Chinese)
- [18] [陈超 2015 Ph. D. Dissertation (Wuhan: Wuhan University) (in Chinese)]
- [19] Zhang H, Su X, Wu H, Liu C 2019 *J. Alloy. Compd.* **772** 460
- [20] Ma Y, Wang W L, Liao K J, Lü J W, Sun X L 2004 *J. Funct. Mater.* **35** 139 (in Chinese) [马勇, 王万录, 廖克俊, 吕建伟, 孙晓楠 2004 功能材料 **35** 139]
- [21] Zou S L, Janel N, Schatz G C 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 10871
- [22] Shen Y Z, Swiatkiewicz J, Lin T C, Markowicz P, Prasad P N 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 4040
- [23] Zhang J Y, Ye Y H, Wang X Y, Rochon P, Xiao M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 201306
- [24] Komarala V K, Rakovich Y P, Bradley A L, Byrne S J, Gun'ko Y K, Gaponik N, Eychmüller A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 253118
- [25] Gontijo I, Boroditsky M, Yablonovitch E, Keller S, Mishra U, DenBaars S 1999 *Phys. Rev. B* **60** 11564
- [26] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Yao T, Shen M Y, Goto T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1038
- [27] Zhang L, Jiang C Z, Ren F, Shi Y, Fu Q 2004 *J. Funct. Mater.* **35** 160 (in Chinese) [张丽, 蒋昌忠, 任峰, 石瑛, 付强 2004 功能材料 **35** 160]

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon^{*}

Liu Zi Zhang Heng Wu Hao[†] Liu Chang[‡]

(Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-structures of Ministry of Education, Hubei Nuclear Solid Physics Key Laboratory, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(Received 13 January 2019; revised manuscript received 13 March 2019)

Abstract

During the past few decades, surface plasmons (SPs) have become a research hotspot. The SPs are the collective oscillations of free electrons at the interface between metal and dielectric surrounding. Localized surface plasmon resonance (LSPR) for metal nanoparticles (NPs) has a wide application in the light emission enhancement by the selective photon absorption and by increasing local electromagnetic field. Nowadays, many achievements of SP-enhanced-emissions are applied to light emitting diodes. With the advantages of the direct wide band gap (3.37 eV) and large exciton binding energy (60 meV), zinc oxide (ZnO), which is considered as a potential material, has a wide range of applications, especially in ultraviolet (UV) optoelectronic devices. However, the low photoluminescence efficiency of ZnO limits the commercial applications of ZnO-devices. The relevant research shows that the selection of different metal NPs, such as platinum (Pt), aluminum (Al), argentum (Ag), aurum (Au), is one of the approaches to improving the UV emission from ZnO. In this study, two-dimensional arrays of Al NPs are used to improve the LSPR photoluminescence efficiency from ZnO grown by the atomic layer deposition (ALD). The two-dimensional arrays of Al NPs are fabricated on the surfaces of p-type Gallium nitride (GaN) substrates by colloid lithography. With the air-liquid interface self-assembly, the monolayer masks for colloid lithography are obtained on the substrates of p-type GaN. Then, after a 50-nm Al layer is deposited by thermal evaporation, the Al NPs' arrays are gained by being dipped into toluene and extra sonication to remove the masks. Finally, 15 nm Al₂O₃ and 200 nm ZnO films are deposited in sequence by ALD at a temperature of 125 °C. The extinction spectra of Al NPs' arrays are acquired by an ultraviolet-visible spectrophotometer. The results of the extinction spectra suggest that the radiative recombination rate is increased by the resonance coupling between the localized surface plasmons (LSP) of the Al NPs arrays and the excitons of the ZnO. A 1.91-fold enhancement of photoluminescence integral intensity in band-edge emission is measured because of the Al NP arrays coupled with ZnO. The result means that the LSP of the Al NPs' arrays can increase the UV-emission of the ZnO. Therefore, this cost-effective and facile approach can be used in high-performance optoelectronic devices.

Keywords: surface plasmon polaritons, atomic layer deposition, self-assembly, photoluminescence

PACS: 73.20.Mf, 72.80.Tm

DOI: 10.7498/aps.68.20190062

* Project supported by the National Key Research and Development Plan (MOST), China (Grant No. 2017YFA0205802), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574235, 11875212), and the Funding of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20151250).

[†] Corresponding author. E-mail: h.wu@whu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: chang.liu@whu.edu.cn