

研究论文

水热法制备 ZnO 二维周期有序孔结构薄膜

张荫民^{1,2} 蓝鼎¹ 王育人^{1,*} 王凤平²⁽¹⁾中国科学院力学研究所,北京 100080 ⁽²⁾北京科技大学,北京 100083

摘要 在由溶胶-凝胶法制备的纳米 ZnO 薄膜衬底上,以 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和六亚甲基四胺(HMT)等摩尔浓度配制成前驱体溶液,在单层聚苯乙烯(PS)微球模板辅助下,采用水热法制备了具有规则多孔结构的 ZnO 薄膜。探讨了 PS 微球作为模板对 ZnO 纳米棒生长的限制作用以及柠檬酸钠在水热制备方法中对晶体生长的影响。利用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)表征了水热反应后所得二维有序 ZnO 膜表面形貌和取向性,测量了 ZnO 薄膜的光致发光(PL)光谱并研究其相应机理。

关键词 ZnO 水热法 溶胶-凝胶 反蛋白石结构

Hydrothermal Synthesis of 2D Ordered Macroporous ZnO Films

Zhang Yinmin^{1,2} Lan Ding¹ Wang Yuren^{1,*} Wang Fengping²⁽¹⁾ Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080;⁽²⁾ University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Abstract The ZnO films with 2D ordered macroporous structure were successfully fabricated through hydrothermal crystal growth of ZnO on the ZnO substrate covered with a monolayer of polystyrene (PS) spheres as porous structure template. The precursor solution of ZnO hydrothermal crystal growth were prepared by equimolar solution of $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and hexamethylenetetramine (HMT). The confinement effect of the PS spheres template on the growth of ZnO nanorods and also the influence of sodium citrate on the ZnO crystal growth had been studied. The film surface morphology and the preferential growth of ZnO crystal were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. Also, the photoluminescence spectra of ZnO films had been measured, and the corresponding mechanism was discussed.

Key words ZnO, Hydrothermal crystal growth, Sol-gel, Inverse opal

氧化锌(ZnO)是一种重要的直接带隙半导体材料,室温下的禁带宽度为 3.37eV,激子束缚能高达 60meV。其激子束缚能比 ZnSe(22meV)和 GaN(25meV)都大,因此在室温条件下就能实现激子发射,产生近紫外短波光。利用这个性质,可以制造发光二极管^[1]、紫外激光器^[2]等光电子器件。同时,ZnO 还具有压电、光吸收与发射^[3,4]等光电特性,在传感器^[5]、太阳能电池^[6]、光子晶体^[7]等领域都有着十分广泛的应用前景,因而成为半导体材料研究领域的热点之一。ZnO 纳米棒、纳米线、纳米带和纳米管等低维材料,由于其量子尺寸效应产生的一系列新特性,更使得它倍受人们的关注。

低维 ZnO 阵列材料能够限制激子运动,使激子的跃迁强度增强,而且其六角柱状结构还可以成为天然的激光谐振腔,独特的光学、电学等性质使其在太阳能电池、压电材料等光电子器件方面都有着巨大的应用价值。采用光刻等微纳米加工技术,人们已经可以制备出二维 ZnO 阵列材料。然而,微纳米加工技术中的光刻蚀技术^[8-10]存在成本高、加工效率低以及对环境造成污染等问题。湿化学法则是一种

低成本、无污染的制备 ZnO 微结构的方法。

采用微球模板技术^[11,12]可以制备出规则有序的结构薄膜。目前,有关 ZnO 纳米棒(线)的高度有序阵列材料已有报道^[13,14],范红金^[15-17]、王中林^[18-20]分别用单层聚苯乙烯(PS)胶体晶体作为模板,采用气-液-固(VLS)方法成功制备了大面积有序排列的 ZnO 纳米棒。本文报道了利用微球模板技术制备用于 ZnO 晶体生长的模板,结合水热法^[21,22]成功地在 ZnO 多晶衬底材料上制备出了规则大孔薄膜材料。

在本实验研究中,利用 ZnO 衬底薄膜作为水热生长的籽晶,由于其有利于 ZnO 的成核生长,制备出取向性较好的 ZnO 纳米棒,而且在 PS 微球模板的辅助下,在受限空间内,得到了呈六角排布的 ZnO 纳米棒阵列。更为重要的是,在研究中利用了柠檬酸钠在水热法制备过程中对 ZnO 晶体生长的影响,在制备结构上实现了由纳米棒阵列到相对致密多孔膜的转变,得到了密实、取向性好的具有反蛋白石结构的多孔 ZnO 薄膜材料,为 ZnO 衬底上同质外延制备规则纳米结构提供了新方法。本研究工作在将来 ZnO 器件的发光效率提高、量子器件的实现等方面具有潜在的应用前景。

1 实验

首先,六亚甲基四胺(HMT)在水溶液中受热分解为甲醛(HCHO)和氨气(NH₃),NH₃逐渐溶于水形成氨水(NH₃·H₂O),由于NH₃·H₂O电离出部分OH⁻呈现弱碱性,Zn²⁺与OH⁻结合生成Zn(OH)₂,随后Zn(OH)₂脱水即得到ZnO。整个过程的化学反应如下:



将3.8cm×1.2cm的玻璃片放到铬酸洗液中浸泡24h后用去离子水反复洗涤数次,用氮气吹干以备用。ZnO溶胶-凝胶液的配制按照Meulenkamp^[23]的方法。实验中在玻璃片上提拉一层ZnO薄膜作为水热反应过程中ZnO生长的籽晶。设定提拉机的提拉速率为0.4cm/min,将从ZnO溶胶-凝胶液中提拉出的玻璃片放入马弗炉中在450℃下焙烧,使之晶化并去除有机物等杂质,经自然冷却后所得基片备用。单层PS微球模板的制备是将PS微球乳液(粒径为1μm,质量分数为5.5%)与乙醇溶液按体积比4:3超声混合均匀,然后用移液管吸取少量上述液体,逐滴滴加到盛有去离子水的烧杯中,由于水的表面张力会在水面上会形成一层PS微球薄膜,其彩光在光照下明显可见。此时将覆有ZnO衬底的玻璃片插入烧杯中,并缓慢地将浮在水面上的单层膜提起,自然晾干。进行水热反应前将覆有PS微球薄膜的基片在90℃热处理0.5h以增强PS微球与基底的结合。ZnO纳米微晶的水热制备是将等摩尔浓度0.1mol/L的Zn(NO₃)₂与HMT等体积混合成前躯体溶液,置于45mL玻璃瓶中,超声分散后放入高压釜,将待水热生长的基片竖直插入溶液中,密封高压釜,随后将其放入烘箱中恒温加热,到时间(按实验需要2h或24h)后取出基片并用去离子水反复冲洗,自然晾干。

2 结果与分析

通过PS微球模板技术和水热晶体生长方法的结合,成功地在多晶ZnO衬底上制备出了纳米棒阵列材料及规则多孔材料。由于由PS微球围成的生长空间(3个PS微球与衬底之间所围成区域)非常狭小,因此材料制备的关键点在于如何在如此狭小的空间内控制晶体生长的过程。这里面涉及对晶体生长成核过程的控制及生长中各晶面生长速度的控制,这些关键因素将决定最后制备出的材料的形貌及品质。在2.1部分,给出了所制备出的ZnO纳米棒阵列材料及规则多孔材料的实验结果。在2.2部分,讨论了材料制备过程中的关键影响因素及其作用机制。

2.1 PS微球模板辅助水热制备ZnO纳米棒阵列及规则多孔材料

按照实验部分所述方法配制15mL前躯体溶液,水热生长温度为90℃,时间为2h。图1(a)为覆有PS微球模板的ZnO衬底上水热生长出的纳米棒形貌的扫描电镜照片,由图可见,从PS微球间的缝隙中

有 ZnO 纳米棒生长出来。图 1(b) 给出了模板去除后的扫描电镜照片。由于模板对生长的限制作用,生长出来的 ZnO 纳米棒呈规则六角形排列,证明本方法可以用来在 ZnO 衬底上制备有序 ZnO 纳米棒阵列结构。图 1(b) 右上 SEM 照片给出了一个 PS 微球下方 ZnO 生长形貌的局部放大照片。可以看到,微球所覆盖区域下方仍然有细小的 ZnO 纳米棒生长出来,但未能够充分长大,且 ZnO 纳米棒所围成的区域明显带有球形轮廓。上述实验表明,PS 微球的存在限制了一部分 ZnO 纳米棒的生长,即 PS 微球正下方的 ZnO 纳米棒生长受限,从而使得 ZnO 棒所围成的区域呈规则的六角阵列分布。可见,运用 PS 微球模板法可以在空间上有效地控制 ZnO 微晶的生长形貌。然而只有 PS 微球模板的空间限制作用,还是无法完全控制 ZnO 在衬底上的晶体生长过程,尤其是无法得到连续、密实的规则多孔薄膜。

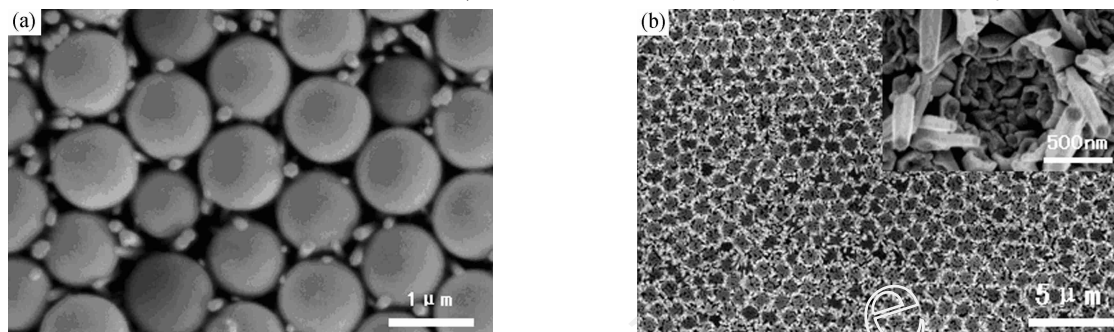


图 1 (a) PS 微球模板辅助水热生长 ZnO 纳米棒的扫描电镜照片(未除 PS 微球);(b) PS 微球模板辅助水热生长 ZnO 纳米棒扫描电镜照片(已除 PS 微球), 右上角小图为 ZnO 纳米棒的局部放大 SEM 照片

Fig. 1 (a) SEM image of ZnO nanorods with PS spheres assisted (PS spheres are not removed yet); (b) SEM image of ZnO nanorods with PS spheres assisted (PS spheres have been removed), the inset shows the corresponding enlarged local field

我们知道, ZnO 是一种极性晶体, c 轴为极性轴, 各晶面的生长速度为: $V_{\langle 0001 \rangle} > V_{\langle 01\bar{1}1 \rangle} > V_{\langle 01\bar{1}0 \rangle} > V_{\langle 01\bar{1}1 \rangle} > V_{\langle 000\bar{1} \rangle}$ ^[24]。ZnO 晶体的 (0001) 面显露 Zn^{2+} , 为正极面, (000 $\bar{1}$) 面显露 O^{2-} , 为负极面。注意到柠檬酸钠对 ZnO 晶体不同极性面上的生长速度的调制作用^[25-27], 从而达到对晶体生长形貌的进一步控制。因此, 结合 PS 微球模板的空间限制作用及柠檬酸钠对 ZnO 晶体各晶面的生长速度的调制作用, 成功地制备出了连续、密实的 ZnO 规则多孔结构。按照实验部分所述方法配制 30mL 前躯体溶液, 并加入 1.5mg 的柠檬酸钠, 水热生长温度为 60, 时间为 24h。去除微球后得到如图 2 所示的 ZnO 反蛋白石结构。由图可见, 所制备出的薄膜具有规则六角形多孔结构。柠檬酸钠对 ZnO 的生长影响十分明显, 无柠檬酸钠时, ZnO 纳米棒呈现单根柱状排列, 棒与棒之间相对疏松; 而添加柠檬酸钠后, ZnO 纳米棒间变得高度致密(图 2 左上角局部放大 SEM 照片), 去除微球后形成了具有反蛋白石结构的 ZnO 薄膜。柠檬酸钠的作用机理为: 加入柠檬酸钠后, 柠檬酸根离子会吸附在显露 Zn^{2+} 的 (0001) 正极面上, 使得 (0001) 面上的 Zn^{2+} 不能充分与溶液中的 OH 相互作用, 从而减缓了晶体在 $\langle 0001 \rangle$ 方向上的生长速度, 而其它生长方向并未受到此限制, 从而使 (0001) 晶面与其它晶面生长速度的差异减小。ZnO 微晶从衬底层开始生长, 当其接触到 PS 微球表面时, 由于受到 PS 微球的空间限制, 导致其生长受限, 即 PS 微球正下方区域的 ZnO 微晶不能充分长大; 同时, 由于衬底是多晶的, 添加柠檬酸钠后, $\langle 0001 \rangle$ 方向的生长优势受到一定限制, 其它方向生长相对明显, 造成不同晶粒间各个晶面间的生长有交叠, 表现为各晶粒间交错挤压生长, 除掉 PS 微球后形成了图 2 所示的排列紧密的反蛋白石结构的 ZnO 薄膜。由此可知, 柠檬酸钠的添加使得 ZnO 微晶在水热生长过程中表现出由纳米棒的阵列向相对密实的膜转变的趋势, 实现了水热生长过程中对 ZnO 形貌的控制。

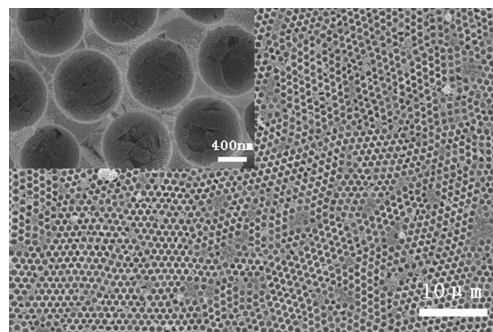


图 2 加入柠檬酸钠水热生长 ZnO 反蛋白石结构的扫描电镜照片, 左上角小图为 ZnO 反蛋白石结构的局部放大 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of ZnO inverse opal fabricated via hydrothermal method with the addition of sodium citrate, the inset shows the corresponding enlarged local field

图 3 给出了 ZnO 多晶衬底和经水热生长后 ZnO 薄膜的 XRD 谱线。由于 ZnO 多晶衬底很薄, ZnO 的衍射峰并不明显(图 3(a)), 基本被玻璃基底的非晶衍射峰所掩盖; 经过水热反应后, ZnO 薄膜厚度有所增加(约 500nm 左右), XRD 中出现了多个衍射峰(图 3(b)), 经与 ZnO 粉末衍射标准卡片(JCPDS Card No. : 36-1451)对照, 可以确认薄膜为多晶结构薄膜, 其晶体结构为六方纤锌矿结构。与通常的 ZnO 粉末衍射给出的 XRD 不同, 图 3(b)中(002)晶面衍射峰明显增强, 这从一个侧面表明制备的多孔结构薄膜中晶粒存在着沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向的择优取向。在多孔薄膜的水热生长过程中, 多晶 ZnO 衬底上晶粒成为晶体后续生长的籽晶。由于 ZnO 在 $\langle 0001 \rangle$ 方向的生长速度较快, 因此随着生长时间的加长, 长大的晶粒有成为细长的纳米棒趋势。事实上, 对于其 $\langle 0001 \rangle$ 方向与样品表面垂直的晶粒而言, 晶粒在 $\langle 0001 \rangle$ 方向上的生长不受其它晶粒限制, 晶粒将沿此方向迅速长大。而对于其它生长方向的晶粒而言, 随着晶粒的长大, 周围其它晶粒将对该晶粒的生长起到空间上的限制作用。虽然在制备过程中添加柠檬酸钠, 对晶粒在 $\langle 0001 \rangle$ 方向的生长起到一定限制作用, 但最终 $\langle 0001 \rangle$ 方向的生长还是有一定的优势, 因此导致(002)晶面的衍射峰较强。

为检验所制备的多孔材料的发光特性, 测量了水热反应制得的二维周期孔结构 ZnO 薄膜的光致发光光谱(图 4), 激发波长为 325nm (3.81eV)。光致发光光谱含有明显的 3 个发射峰, 其分别为中心波长位于 382nm (3.25eV) 的紫外发射峰、442nm (2.81eV) 的蓝光发射峰和 567.2nm (2.19eV) 左右的可见光发射峰。分析认为, 由于 ZnO 的激子束缚能高达 60meV, 远大于室温的热离化能 (26meV), 室温下可以观察到激子发光。实验中所观察到的 382nm (3.25eV) 附近的紫外带光子能量略小于室温下 ZnO 的禁带宽度 (3.37eV), 该峰应来源于导带中的电子和价带中的空穴所形成的激子复合, 即带边激子跃迁^[28, 29]。而 442nm 左右的蓝光发射峰可能来自于电子从导带向深受主能级(锌空位或氧填隙)跃迁或电子从浅施主能级(锌填隙或氧空位)向价带跃迁^[30~32], 目前尚无明确的统一观点, 有待进一步深入研究。至于可见区的发光峰则被更多地认为是由氧空位形成的深能级跃迁所造成的^[33, 34]。但该薄膜的蓝光发射及可见光发射强度并不十分大, 这在一定程度上说明所制得的薄膜缺陷较少, 具有良好的结晶质量。

2.2 ZnO 衬底及柠檬酸钠对水热生长 ZnO 微晶的影响

本实验制备多孔 ZnO 薄膜的过程涉及多种因素的共同作用, 包括多晶衬底的影响、模板的影响及柠檬酸钠的影响。为搞清楚各种影响因素的作用机理, 进行相关的对比实验是十分必要的。

在本文的研究工作中, 多晶 ZnO 衬底是作为进一步生长实验的籽晶使用的。为此通过如下的实验对多晶衬底的影响做了对比分析。将等摩尔浓度 0.1mol/L 的 $Zn(NO_3)_2$ 与 HMT 等体积混合成 15mL 的前驱体溶液, 然后分别放入无 ZnO 衬底和有 ZnO 衬底的基片, 在 90 °C 下进行水热实验, 经 2h 后取出基片, 将其洗涤并晾干。图 5 所示为两个样品的

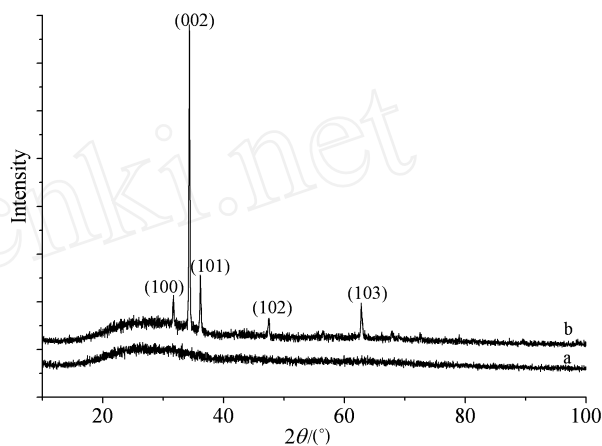


图 3 (a) 溶胶-凝胶法制得的 ZnO 薄膜的 XRD; (b) 水热反应后二维周期孔 ZnO 薄膜的 XRD

Fig. 3 (a) XRD pattern of ZnO films fabricated via sol-gel method; (b) XRD pattern of 2D periodically ordered macroporous ZnO films after hydrothermal reaction

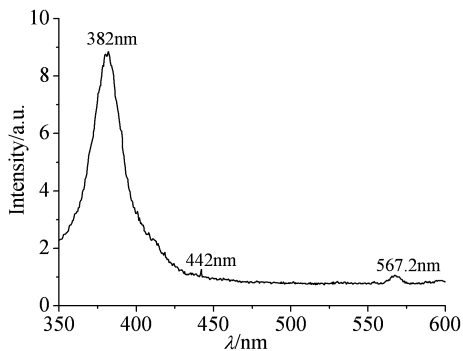


图 4 在 325nm 光激发下 ZnO 二维周期孔结构薄膜的光致发光光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectra of 2D ordered macroporous ZnO films with excitation wavelength 325nm

SEM形貌照片。由图5(a)可见,在无ZnO薄膜作籽晶的情况下,在基片上得不到定向排列的ZnO纳米棒,ZnO纳米棒只是无规则地散乱沉积在基片上,属于自由成核生长。由图5(b)可见,有ZnO衬底存在时,所得ZnO纳米棒呈现高密度分布并且有很好的取向性,棒为细长柱状,其端面有些为规则的六角形(图5(b)左上角局部放大SEM照片),棒的直径基本分布在200nm左右。利用ZnO衬底作为水热生长的籽晶,能够得到取向排列较好的ZnO纳米棒。利用PS微球模板虽然能够制备出规则多孔结构,但由于PS微球围成的空间非常狭小,受表面张力的影响,溶质扩散进入这一区域比较困难,因此使模板本身对溶质的扩散具有阻挡作用。籽晶的存在有利于这一狭小区域中的晶体生长。

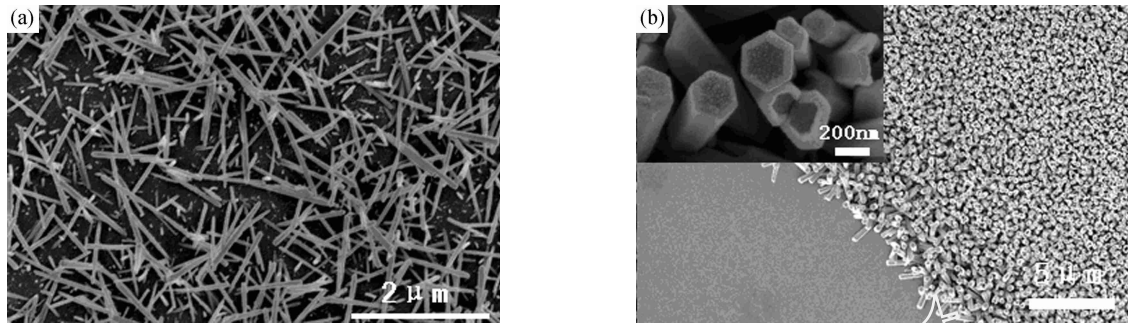


图5 (a) 无 ZnO 衬底基片水热生长 ZnO 纳米棒的扫描电镜照片; (b) ZnO 衬底上水热生长 ZnO 纳米棒的扫描电镜照片(ZnO 衬底边界区域),左上角小图为 ZnO 纳米棒的局部放大 SEM 照片

Fig. 5 (a) SEM image of ZnO nanorods fabricated via hydrothermal method without ZnO seeds layer;
(b) SEM image of ZnO nanorods fabricated via hydrothermal method with ZnO seeds layer (margin of the seeds layer), the inset shows the corresponding enlarged local field

为进一步从实验上分清柠檬酸钠对 ZnO 晶体生长形貌的影响,我们直接在未覆盖有 PS 微球模板的 ZnO 衬底上进行了 ZnO 的水热生长实验。将等摩尔浓度 0.1mol/L 的 Zn(NO₃)₂ 与 HMT 等体积混合成 30mL 的前驱体溶液,加入 1.5mg 柠檬酸钠,将覆有 ZnO 衬底的基片放入其中,在 60℃ 下进行 ZnO 水热生长实验,经 24h 后,基片表面形貌如 SEM 照片(图 6)所示。由图可见,加入柠檬酸钠后,实验所得是相对密实的 ZnO 薄膜,已不再是 ZnO 纳米棒的阵列。从图 6 左上角局部放大 SEM 照片可以清晰地看到,这是由一些小的纳米微晶相互挤压形成的 ZnO 多晶膜。这是因为,ZnO 衬底并非单晶,其取向各异,在加入柠檬酸钠后,<0001> 方向的生长优势不能明显展现,各个方向一起生长,造成了晶粒之间相互挤压成膜,生长面相互交叠,故而显现无规状态。由此可见,柠檬酸钠在 ZnO 水热生长过程的形貌控制中起到了相当重要的作用。

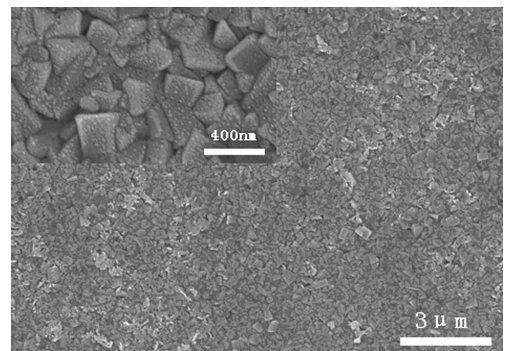


图6 添加柠檬酸钠后覆有 ZnO 衬底的基片上水热生长出的 ZnO 形貌扫描电镜照片,左上角小图为 ZnO 薄膜的局部放大 SEM 照片

Fig. 6 SEM image of ZnO films fabricated via hydrothermal method on ZnO seeds layer with the addition of sodium citrate, the inset shows the corresponding enlarged local field

3 结论

本文利用水热法成功制备出具有高度取向性的 ZnO 纳米棒,并以单层规则排列的 PS 微球作为模板,得到了具有六角结构的 ZnO 棒阵列。在此结果之上,利用有机盐在水热制备过程中对纳米晶生长的影响成功制得了具有反蛋白石结构的 ZnO 薄膜,即通过添加柠檬酸钠,实现了对 ZnO 水热生长的形貌控制,得到二维 ZnO 周期孔结构薄膜。SEM、XRD 及 PL 谱表明,该薄膜密实、取向性好,具有良好的结晶性能。本文利用 PS 微球模板辅助水热法制备出了 ZnO 微米结构,并对其形貌加以控制,这种简单、高效的湿化学方法将在微纳米加工领域有良好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] R Könenkamp, R C Wörd, C Schlegel. Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 6004 ~ 6006.
- [2] M H Huang, S Mao, H Feick et al. Science, 2001, 292: 1897 ~ 1899.
- [3] ZL Wang. J. Phys: Condens. Matter, 2004, 16: R829 ~ R858.
- [4] 黄焱球, 刘梅冬, 曾亦可等. 无机材料学报, 2001, 16: 391 ~ 397.
- [5] P M Martin, M S Good, J W Johnston et al. Thin Solid Films, 2000, 379: 253 ~ 258.
- [6] G Gordillo. Surf. Rev. Lett., 2002, 9: 1675 ~ 1680.
- [7] E W Seelig, B Tang, A Yamilov et al. Mater. Chem. Phys., 2003, 80: 257 ~ 263.
- [8] R F W Pease. J. Vac. Sci. Technol. B, 1992, 10: 278 ~ 285.
- [9] J P Silverman. J. Vac. Sci. Technol. B, 1997, 15: 2117 ~ 2124.
- [10] J Mēngailis, A A Mondelli, I L Berry III et al. J. Vac. Sci. Technol. B, 1998, 16: 927 ~ 957.
- [11] YLi, W Cai, G Duan et al. J. Colloid Interface Sci., 2005, 287: 634 ~ 639.
- [12] F Sun, W Cai, YLi et al. Adv. Mater., 2004, 16: 1116 ~ 1121.
- [13] X Wang, C J Summers, ZL Wang. Nano. Lett., 2004, 4: 423 ~ 426.
- [14] HJ Fan, B Fuhrmann, R Scholz et al. J. Cryst. Growth., 2006, 287: 34 ~ 38.
- [15] HJ Fan, W Lee, R Scholz et al. Nanotech., 2005, 16: 913 ~ 917.
- [16] HJ Fan, F Fleischer, W Lee et al. Superlattices Microstruct., 2004, 36: 95 ~ 105.
- [17] HJ Fan, F Bertram, A Dadgar et al. Nanotech., 2004, 15: 1401 ~ 1404.
- [18] X Wang, P Gao, J Li et al. Adv. Mater., 2002, 14: 1732 ~ 1735.
- [19] ZL Wang. Journal of Physics: Conference Series, 2006, 26: 1 ~ 6.
- [20] ZL Wang, J Song. Science, 2006, 312: 242 ~ 245.
- [21] H Zhang, D Yang, Y Ji, et al. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 3955 ~ 3958.
- [22] L Vayssieres, K Keis, S E Lindquist et al. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 3350 ~ 3352.
- [23] E A Meulenkaamp. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 5566 ~ 5572.
- [24] 李汶军, 施尔畏, 殷之文. 科学通报, 1999, 44: 2388 ~ 2392.
- [25] Z R Tian, J A Voigt, J Liu et al. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 12954 ~ 12955.
- [26] Z R Tian, J A Voigt, J Liu et al. Nat. Mater., 2003, 2: 821 ~ 826.
- [27] D Andeen, J H Kim, F F Lange et al. Adv. Funct. Mater., 2006, 16: 799 ~ 804.
- [28] Z K Tang, G KL Wong, P Yu et al. Appl. Phys. Lett., 1998, 72: 3270 ~ 3272.
- [29] S Cho, J Ma, Y Kim et al. Appl. Phys. Lett., 1999, 75: 2761 ~ 2763.
- [30] P S Xu, Y M Sun, C S Shi et al. Science in China(A), 2001, 44: 1174 ~ 1181.
- [31] Z X Fu, C X Guo, B X Lin et al. Chin. Phys. Lett., 1998, 15: 457 ~ 459.
- [32] 张德恒, 王卿璞, 薛忠营. 物理学报, 2003, 52: 1484 ~ 1487.
- [33] K Vanheusden, W L Warren, C H Seager et al. J. Appl. Phys., 1996, 79: 7983 ~ 7990.
- [34] H S Kang, J S Kang, J W Kim et al. J. Appl. Phys., 2004, 95: 1246 ~ 1250.

张荫民

1982 年 4 月生于河北唐山
2005 年毕业于河北大学本科
现系北京科技大学物理系硕士研究生
现从事胶体晶体及材料制备研究
E-mail: zhangyinmin2005@yahoo.com.cn



王育人

1966 年 5 月生于黑龙江哈尔滨
1993 年于北京科技大学获博士学位
现系中国科学院力学研究所研究员、博士生导师
从事胶体自组装及多孔材料研究
E-mail: wangyr@imech.ac.cn

