

文章编号: 0258-7025(2002)09-0837-04

三维光子能隙材料的微模法制备及其光学性质的测量

陈 杰¹, 刘丽英¹, 徐 雷¹, 侯占佳¹, 王文澄¹, 李富铭¹, 罗 骞², 赵东元²

(复旦大学¹ 三束材料改性国家重点实验室 光科学与工程系,² 化学系, 上海 200433)

提要 采用微模法制备了三维光子能隙(PBG, photonic band gap)材料,得到了以 TiO₂ 为骨架的条状光子能隙材料样品。其微观结构为 fcc 密堆积的直径 200 nm 左右的空气球,宏观结构为彼此相距 10 μm 的横截面为矩形的长条,矩形宽度为 10 μm,高度 600 nm。用光纤导入激光的方法对条状结构光子能隙材料的光学性质进行了测量,结合 SEM 的测量结果并与通常的静置重力堆积制备的光子能隙材料样品进行了比较,证实了这是一种方便、有效的制备具有图形的光子能隙材料的方法。

关键词 光子能隙材料,微模法,反蛋白石

中图分类号 TN 244, TN 247 **文献标识码** A

Fabrication of 3-dimensional Photonic Band Gap Materials by Micromolding Method and Optical Properties Measurement

CHEN Jie¹, LIU Li-ying¹, XU Lei¹, HOU Zhan-jia¹,

WANG Wen-cheng¹, LI Fu-ming¹, LUO Qian², ZHAO Dong-yuan²

(¹State Key Laboratory on Materials Modification by Laser,

Ion and Electron Beams, Department of Optical Science and Engineering,

²Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract A kind of 3-dimensional photonic band gap(PBG) material which is TiO₂ matrix in strips shape is fabricated by using micromolding method. The periodic ridge strips, 10 μm in spacing, are composed of fcc packed 200 nm-diameter air spheres, the cross-section of the strip is 10 μm wide and 600 nm in depth, which was observed by SEM measurement. Laser light was coupled into strips by optical fiber to characterize the optical properties of the PBG material. The observed optical band-gap structure is same as that of the PBG material obtained by conventional gravity-deposit-method. And so the above approach is a convenient, efficient way to fabricate PBG materials with patterns.

Key words PBG materials, micromolding, inverse opal

1 引 言

光子能隙(PBG)材料是一种人造材料,它的折射率(也即介电常数)在光学波长的尺度上具有严格周期性调制的特性^[1,2]。当其折射率在空间上满足特定的周期性分布(bcc 结构, fcc 结构等),并且形成周期性结构的两种材料折射率的比值足够大时,就

能形成完全的 PBG,一定频域内的光波在其内部无法传播。完整的 PBG 材料具有诸如自发辐射抑制、超棱镜色散等特性。在含有“杂质”(折射率调制的周期性被破坏的区域)的 PBG 材料中,光波由于只能处于局域态,呈现出异常的色散关系。具有特定空间分布的“杂质”会使光只能沿特定路径传播。在

收稿日期 2001-04-28;收到修改稿日期 2001-10-22

基金项目 国家攀登项目资助课题。

作者简介 陈杰(1975.10—)男,复旦大学三束材料改性国家重点实验室、复旦大学物理系硕士研究生,主要从事光子晶体的制备和研究。E-mail: lyliu@fudan.edu.cn

集成光学中,由于 PBG 材料可用于制造无阈值激光器、转弯半径极小的光路等,具有广泛的应用^[3]。

三维 PBG 材料的制备一直是此领域内研究的重点之一。因为理论指出,只有在三维 PBG 才是不受入射方向和入射光偏振态影响的真正完全的 PBG。和利用微机械在高介电常数的材料上钻孔,形成有序排列的孔道阵列^[4]等方法来制备微波波段三维 PBG 材料不同,由于所要求折射率的三维空间调制周期要小 3 个数量级以上,制备可见和近红外波段三维 PBG 材料难度很大。经过人们多年的努力,已有一些成功尝试:电子束 X 光刻蚀结合多晶硅淀积,制作多层互相垂直堆积的多晶硅棒阵列,嵌端聚合物在选择性溶液中自组织形成三维有序排列的微孔结构;光波长尺度上的三维全息光刻等^[5]。1998 年,有人提出利用单分散的胶体颗粒, fcc 密堆积后在颗粒间的孔隙中填充高折射率材料制作所谓“反蛋白石”结构(inverse-opal structure)的 PBG 材料^[6,7]。这种方法的优点在于经济简便、制备产额较大,因而受到广泛重视。

然而,通过重力沉淀法制备的密堆积型 PBG 材料,通常是块状体材料和薄膜材料,还不是具有特定图形、特定功能的实用器件。而和诸如 X 光光刻等图形制备工艺相比,软印刷^[8]具有成本低、操作简单等优点,已被用来制作从 100 nm 到 100 μm 间各种尺度的复杂图形。微模法^[9]是软印刷的一种,曾被用于制备低阈值的激光器及条状波导、光栅等器件。在本文中,我们考虑将微模法应用到 PBG 材料的制备当中。用微模法首先得到条状聚苯乙烯小球的密堆积结构,再将 TiO_2 渗入其中形成条状 PBG 材料,并对它的光学性质进行了研究。

2 实 验

条状 PBG 材料(样品 1)的制备流程可参考文献[10]中的附图。实验中使用的衬底是经过抛光的硅片。所用的聚二甲基硅氧烷(PDMS, polydimethylsiloxane)模版的横截面为彼此间距 10 μm 的深 600 nm,宽 10 μm 的矩形沟道阵列。实验中稍用力将 PDMS 模版压在衬底上,使其和衬底粘在一起。在模版的一端渗入直径为 210 nm 的单分散聚苯乙烯(PS, polystyrene)微粒球乳胶,PS 微粒球可凭毛细力填满 PDMS 模的沟道。待乳胶溶剂挥发完之后,在模版的同一端滴一滴 TiO_2 起始溶液,室温下,2 ml 正钛酸正丁酯(tetra-n-butyl orthotitanate)溶于 10

ml 乙醇,起始溶液可凭毛细力填满 PS 微粒球之间的空隙。待凝胶后,移去 PDMS 模,样品在真空干燥箱中干燥后,在 500 $^\circ\text{C}$ 条件下烘 5 h 以除去 PS 微粒球。

更通常的做法是采用重力沉积法制备薄膜 PBG 材料^[7]。为了和条状 PBG 材料相比较,按通常做法制备了薄膜 PBG 材料(样品 2)。其步骤为:在抛光的硅片上滴数滴含有直径为 210 nm 的 PS 微粒球乳胶。重力作用下的自沉积过程在 24 h 内完成。随后样品在空气中静置 24 h。待所形成的胶体晶体干燥后,置于 TiO_2 起始溶液(40 $^\circ\text{C}$ 条件下,0.95 g TiCl_4 溶于 5 g 乙醇,搅拌数小时)中数分钟后取出,聚集在胶体颗粒间的孔隙中的 TiO_2 起始溶液将与空气中的水反应,形成 TiO_2 网格。煅烧除去 PS 微粒球,方法同上。因为样品 2 所需的凝胶时间和样品 1 不同,所以 TiO_2 起始溶液的配方也有所不同。样品 2 的厚度约 10 μm 。

实验中,利用 Philips XL30 型扫描电子显微镜(SEM)获得了样品的 SEM 照片。使用日本岛津公司的 UV-3101PC 紫外-可见-近红外扫描光谱仪测量样品的透射光谱和反射光谱。

3 结果与讨论

样品 1 的 SEM 实验结果如图 1 所示,图中标识长度为 50 μm 。右上方的小图为局部放大之后的图像,其中标识长度为 1 μm 。可以看到应用微模法得到的是大量平行排列的条状材料。条状材料的尺度由 PDMS 模版上沟道的尺度决定,即截面为 600 nm \times 10 μm 的矩形。从放大的图像上可以估算 PS 微粒球留下的空洞的直径为 200 ± 10 nm,且空洞不超过 3 层。空洞的直径和作为模版的 PS 微粒球的直径在误差范围内是一致的。空洞在条状材料表面呈

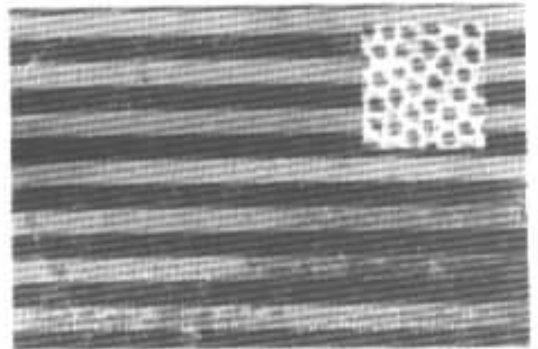


图 1 样品 1 的 SEM 结果图

Fig.1 SEM result of sample 1

6°对称,易知是 fcc 结构的(111)面^[11]。据此我们认为已经得到了 TiO₂ 背景中的 fcc 密堆积的直径为 200 nm 左右的空洞组成的“反蛋白石”结构材料。

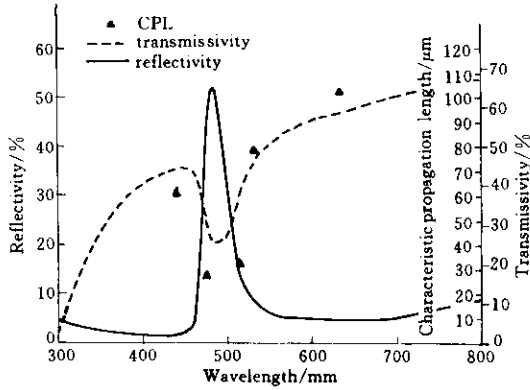


图 2 样品 2 的反射谱、透射谱与样品 1 的激光传输结果的比较

Fig.2 Reflection (solid line) and transmission (dash line) spectrum of sample 2 and laser propagation (triangle dots) result of sample 1

样品 2 的 SEM 测量结果和样品 1 类似,也为 fcc 结构的(111)表面。样品 2 的反射光谱和透射光谱的测量结果如图 2 所示。在 480 nm ± 20 nm 的波长范围内,出现了明显的透射率降低、反射率升高的现象。考虑到空洞的直径为 200 nm,填充材料为 TiO₂ (折射率取 2.7^[6]),fcc 密堆积的体积填充系数

f 为 74%(即空气占的体积比为 74%,TiO₂ 占的体积比为 26%)。利用文献[12]报道的公式,可以计算得到样品 2 的 PBG 中心波长。计算公式为

$$\lambda_{\max} = (2/3)^{1/2} D (n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta)^{1/2}$$

其中 D 为“空气球”直径, n_{eff} 为按填充系数 f 以及填充材料折射率按体积百分比计算平均值得到的有效折射率(在本文的情况下 n_{eff} 为 1.44), θ 为入射光和 fcc 表面(111)方向法线的夹角(在本文的情况下由于采用正入射,取为 0),计算得到的 λ_{\max} 为 471 nm,和实验比较吻合。据此我们认为实验中得到的样品 2 已经是由 TiO₂ 组成的“反蛋白石”结构的 PBG 材料。

对样品 1 进行反射光谱和透射光谱的测量却得不到好的结果。考虑到样品的厚度仅 600 nm,测量可能受到硅片本身在可见区吸收的影响,我们采用和制备样品 1 同样的方法,在石英基底上制备了样品并测量其反射和透射光谱,仍然没有得到明显的反射峰和透射峰。我们认为可能是因为样品过薄无法在厚度方向上形成明显的 PBG 结构,所以无法观察到清晰的透射峰或反射峰。

考虑到条状结构沿条形方向有较长的尺寸,利用类似于光纤-波导耦合的方法:利用光纤将不同波长的激光导入条状材料,通过 CCD 测量得到光强的传输情况随波长的变化,进而观察其光学性质。实验装置见图 3。

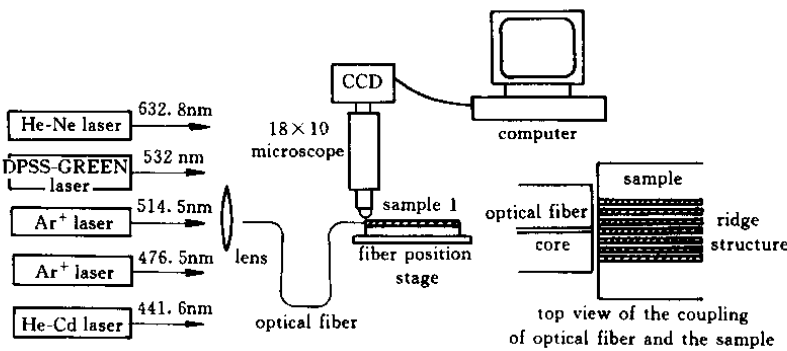


图 3 测量装置图

Fig.3 Measurement setup

选取 5 种波长(632.8 nm, 532 nm, 514.5 nm, 476.5 nm, 441.6 nm)的激光。由于没有形成光波导结构,导入光的大部分随着传输而形成散射。如果有 PBG 的存在,在 PBG 中心波长附近光的传输距离将显著减小甚至无法传输。测量得到的光强随传输长度的衰减情况见图 4。对数据进行 e 指数衰减的

拟合结果见图 5。定义 e 指数拟合的衰减系数的倒数为相应波长激光的特征传输长度,则特征传输长度和波长的对应关系见表 1。

将样品 1 的特征传输长度与波长的关系和样品 2 的透射、反射光谱放在一起比较(图 2),可以看到特征传输长度随波长的变化趋势与样品 2 的透射光

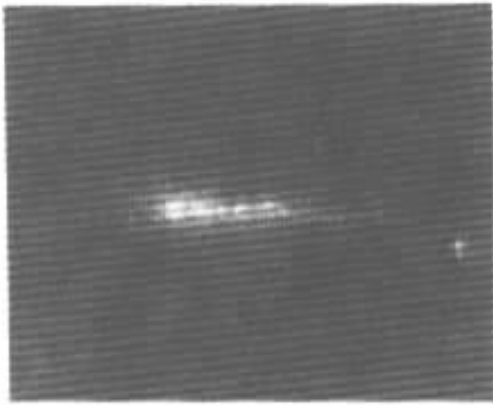


图 4 514.5 nm 激光在样品 1 中传输的 CCD 照片

Fig.4 CCD photo of propagation of 514.5 nm laser in sample 1

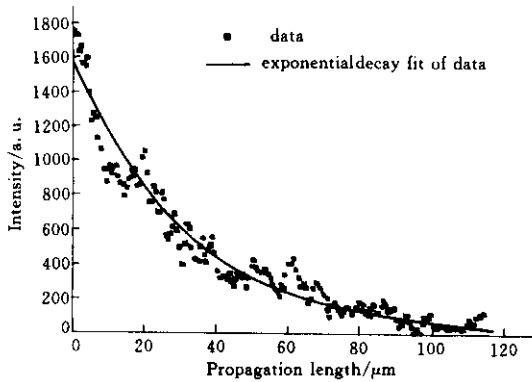


图 5 514.5 nm 激光在样品 1 中传输的衰减

Fig.5 Attenuation of 514.5 nm laser propagating in sample 1

谱是一致的。不论是从长波方向还是短波方向,随着入射激光的波长向 PBG 中心波长靠拢,光强的衰减迅速增加,这样也就意味着已形成的条状结构对不同波长激光的传输是具有选择性的。这个结果说明样品 1 与样品 2 同样都具有 PBG,从而从另一个角度证实了我们得到的确实是 PBG 材料。

之所以我们没有得到完全的 PBG(中心波长附近的激光在条状结构中几乎无法传播)是因为样品的制备条件还有待优化,在通常条件下制备的样品,不可避免地存在着大量的缺陷。缺陷的存在使材料的折射率周期性调制结构受到破坏,无法形成完全的 PBG^[13]。

需要指出的是,样品 1 实际上已经具有选通滤波器件的特性。条状材料已可以对通过其的不同波长的光进行选择。改变制备条件,即可实现对其他

波长的光实现控制的目的。

表 1 特征传输长度和入射激光波长的对应关系

Table 1 Relation of characteristic propagation lengths and wavelengths of incident lasers

Wavelengths of incident lasers/nm	Characteristic propagation lengths/ μm
632.8	102.7
532	78.4
514.5	32.1
476.5	27.2
441.6	60.7

参 考 文 献

- 1 E. Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58** (20) 2059 ~ 2062
- 2 S. John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58** (23) 2486 ~ 2489
- 3 V. Berger. From photonic band gaps to refractive index engineering [J]. *Opt. Mater.*, 1999, **11** (2-3) :131 ~ 142
- 4 E. Yablonovitch. Photonic band-gap structures [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1993, **10** (2) :283 ~ 295
- 5 D. Normile. Cages for light go from concept to reality [J]. *Science*, 1999, **286** (5444) :1500 ~ 1502
- 6 J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania [J]. *Science*, 1998, **281** (5378) :802 ~ 804
- 7 A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal *et al.*. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths [J]. *Science*, 1998, **282** (5390) :897 ~ 901
- 8 Y. N. Xia, G. M. Whitesides. Soft lithography [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37** (5) :551 ~ 575
- 9 H. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin. Mesoporous silica with micrometer-scale designs [J]. *Adv. Mater.*, 1997, **9** (10) :811 ~ 814
- 10 P. D. Yang, T. Deng, D. Y. Zhao *et al.*. Hierarchically ordered oxides [J]. *Science*, 1998, **282** (5397) :2244 ~ 2246
- 11 H. Míguez, A. Blanco, C. López *et al.*. Face centered cubic photonic bandgap materials based on opal-semiconductor composites [J]. *J. Lightwave Technol.*, 1999, **17** (11) :1975 ~ 1981
- 12 Y. N. Xia, B. Gates, S. H. Park. Fabrication of three-dimensional photonic crystals for use in the spectral region from ultraviolet to near-infrared [J]. *J. Lightwave Technol.*, 1999, **17** (11) :1956 ~ 1962
- 13 Z. Y. Li, Z. Q. Zhang. Photonic bandgaps in disordered inverse-opal photonic crystals [J]. *Adv. Mater.*, 2001, **13** (6) :433 ~ 436