

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0280-04

溶胶凝胶法合成光子晶体材料

黄远明¹ 邓 元² 周甫方¹ 翟保改³

(¹ 云南师范大学物理与电子信息学院, 云南 昆明 650092; ² 汕头大学化学系, 广东 汕头 515063)
³ 云南师范大学现代教育技术中心, 云南 昆明 650092)

摘要 用溶胶凝胶方法,在碱性催化剂的作用下,将正硅酸乙酯在乙醇与水的混合溶剂中水解,获得了光子晶体材料,即形状完美的二氧化硅球状颗粒。扫描电子显微镜和激光粒度仪分析表明,所合成的产物为大小约 0.7 μm 的二氧化硅球状颗粒,它们能够在玻璃衬底上自动排列成光子晶体。氦氖激光衍射实验表明,由二氧化硅球状颗粒制成的光子晶体能够对红光产生 11 级衍射。当一束白光经过二氧化硅光子晶体时,观测到了六重对称衍射花样,表明二氧化硅球状颗粒在光子晶体中是六角紧密堆积结构。

关键词 材料; 光子晶体; 溶胶凝胶; 衍射

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200835s2.0280

Photonic Crystals Prepared with Sol-Gel Technique

Huang Yuanming¹ Deng Yuan² Zhou Fufang¹ Zhai Baogai³

(¹ College of Physics & Electronic Information, Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650092, China)
² Department of Chemistry, Shantou University, Shantou, Guangdong 515063, China
³ Modern Educational Technology Center, Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650092, China)

Abstract Silicate particles are synthesized by hydrolysis of ethyl silicate in the mixed solvents of ethyl alcohol and water under the catalysis of ammonium water solution. Scanning electron microscopy and laser light scattering spectroscopy show that the synthesized silicate particles are in perfect spherical shape and are monodispersed in sizes with their diameters of about 0.7 μm . These silicate particles can assemble themselves into photonic crystals on glass substrates. The eleventh order of diffraction can be observed when a beam of helium-neon laser is perpendicularly incident on the thin films of the photonic crystals formed by the silicate particles. Six-fold symmetric diffraction patterns are recorded when a beam of white light passes through the photonic crystals, suggesting that hexagonal close packing structure can be formed in the photonic crystal by the silicate particles.

Key words materials; photonic crystals; sol-gel; diffraction

1 引 言

光子晶体是指具有光子带隙特性的人造周期性电介质结构。自 Yablonovitch 和 John 提出光子晶体的概念以来,光子晶体的研究受到人们广泛的关注^[1~6]。此后,全新的光子晶体结构不断出现,主要有蛋白石结构、反蛋白石结构、层状结构和矩形螺旋结构等。迄今为止,已有多种基于光子晶体的全新光子学器件被相继提出,包括无阈值的激光器,无损耗的反射镜和弯曲光路,高品质因子的光学微腔等。光子晶体的出现使信息处理技术的全光子化和光子技术的微型化与集成化成为可能,它可能在未来导致信息技术的一次革命。

本文以正硅酸乙酯为硅源,氨水为催化剂,通过水解缩聚形成溶胶凝胶,经过醇洗、离心和干燥制备出形状完美的二氧化硅球状颗粒。用扫描电子显微镜、激光粒度仪、光学显微镜、共聚焦显微镜对所合成的 SiO_2 颗粒进行表征,结果表明:所合成的产物为大小约 0.7 μm 的二氧化硅球状颗粒,它们能够在玻璃衬底上自动排列成光子晶体,并能对红光产生 11 级衍射。

2 实 验

本实验采用溶胶凝胶工艺。试剂为正硅酸乙酯、乙醇(95%)、氨水(25%)(购于广东光华化学厂有限

基金项目: 国家自然科学基金(10674091)资助课题。

作者简介: 黄远明(1966—),男,博士,教授,主要从事光电材料方面的研究。E-mail: dongshanisland@126.com

公司)。首先在四个干净的单口烧瓶中分别加入 18 ml 水、一定量的乙醇和浓氨水,置于 30 ℃ 的水浴恒温磁力搅拌器中,搅拌速度大约为 200 r/min。待溶液混合均匀后,再迅速加入正硅酸乙酯(20 ml)和乙醇的均匀混合液。加完后,用聚氯乙烯薄膜密封瓶口,反应 3 h。反应完毕后,产物经 3000 r/min 离心分离 5 次,每次离心时间为 5 min,离心产物重新超声分散保存于水中待用。所有反应试剂在反应前均预先加热到所需的反应温度 30 ℃。在这四个单口烧瓶中,所加入的乙醇分别为 70 ml、106 ml、125 ml、136 ml,而所加入的氨水相应地为 8 ml、16 ml、24 ml、32 ml,所合成的单分散 SiO₂ 微球的直径分别为 800 nm、820 nm、700 nm、720 nm。

SiO₂ 微球密堆积结构光子晶体的制备利用沉积法制备 SiO₂ 微球光子晶体。将清洗干净的玻璃片放在直径为 700 nm 的 SiO₂ 微球乙醇乳液中,静止放置,待乙醇完全蒸发后,在硅片上生成一层 SiO₂ 薄膜,即 SiO₂ 密堆积结构光子晶体。

3 结果与讨论

正硅酸乙酯的水解缩合反应分三步,第一步是正硅酸乙酯水解形成羟基化的产物和相应的醇,羟基化的产物也称硅酸。第二步是硅酸之间或硅酸与正硅酸乙酯之间发生缩合反应形成胶体状态混合物。第三步形成的低聚合物继续聚合形成硅三维网络结构,反应过程如图 1 所示。

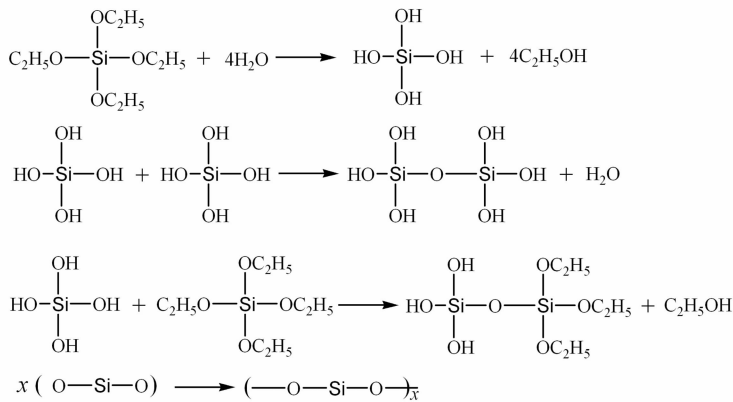


图 1 合成 SiO₂ 颗粒的反应过程

Fig. 1 Schematic illustration on the synthesis route of the silicate particles

图 2 是所合成的 SiO₂ 球状颗粒的扫描电子显微镜照片。扫描电子显微镜分析表明,所合成的单分散 SiO₂ 颗粒呈现出完美的球状结构。这些微球的直径在 700 nm 左右。

合成的 SiO₂ 球状颗粒是单分散的。依据所加入的乙醇量和氨水量的不同,所合成的单分散 SiO₂ 微球的直径分别为 800 nm、820 nm、700 nm、720 nm。所以,我们所合成的 SiO₂ 球状颗粒可以用来制造光子晶体。

为了使这些球状颗粒形成光子晶体,他们必须大小一样。用激光粒度仪测量了所合成的 SiO₂ 颗粒的大小分布。图 3 是在四种不同条件下所合成的 SiO₂ 球状颗粒的大小分布图。从图 3 可以看出,所

这些球状颗粒能够在玻璃衬底之间自组装成光子晶体。氦氖激光衍射实验表明,由这些球状颗粒自组装而成的光子晶体能够对 633 nm 红光进行有

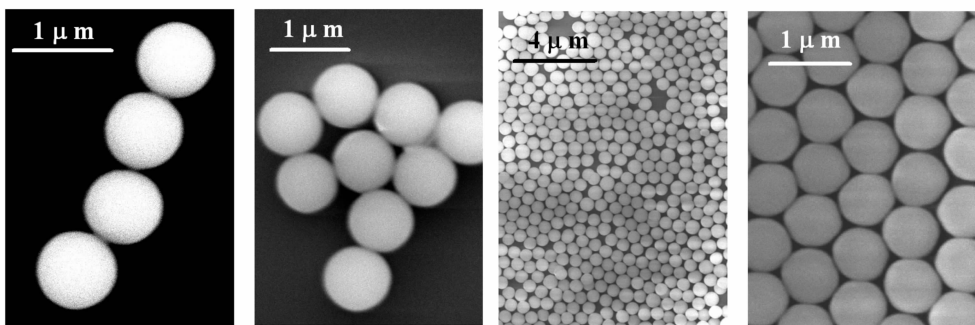


图 2 所合成的 SiO₂ 球状颗粒的扫描电子显微镜照片

Fig. 2 SEM micrographs of the synthesized silicate particles

效的衍射。图 4 显示出 SiO_2 颗粒自组装成的光子晶体和光栅对 633 nm 红光的衍射花样照片。从图 4(a)所显示出的衍射花样可以看出,这些球状颗粒能够在玻璃衬底之间自组装成光子晶体。从图 4(b)~图 4(d)所显示出的衍射花样可以看出这些球状颗粒能够在玻璃衬底之间自组装成光栅,而且光栅的衍射级数可以达到 11。

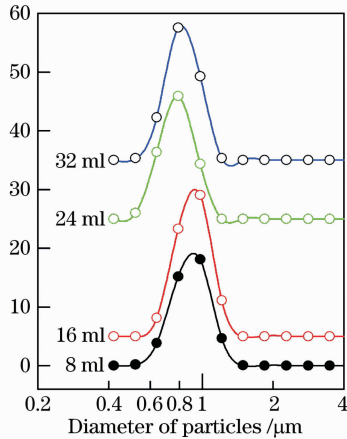


图 3 在四种不同条件下合成的 SiO_2 颗粒的大小分布
Fig. 3 Particle size distribution of the synthesized silicate particles synthesized under four different conditions

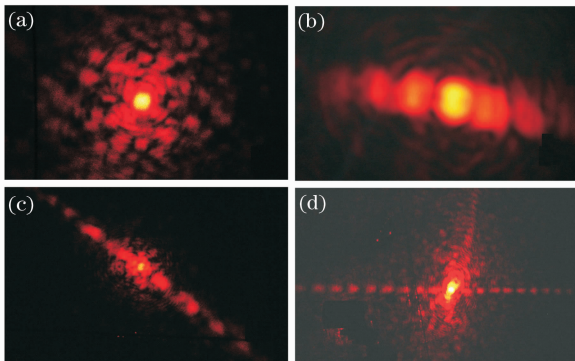


图 4 SiO_2 颗粒自组装成的光子晶体和光栅对 633 nm 红光的衍射花样照片

Fig. 4 Typical photographs of the diffraction patterns of the self-assembled photonic crystals and optical gratings formed by the silicate spheres. The wavelength of the incident light was 633 nm

虽然这些球状颗粒能够在玻璃衬底之间自组装成光子晶体,但是从图 4(a)中可以看出,所形成的光子晶体是有缺陷的。通过改善光子晶体的形成条件,我们制成了缺陷较少、比较完美的光子晶体。图 5(a)显示由 SiO_2 颗粒自组装成的光子晶体的显微镜照片。由此可以看出,所制成的光子晶体缺陷较少。图 5(a)的左上角显示出光子晶体对一束白光的衍射花样。根据对称的衍射花样可知,二氧化

硅球状颗粒在光子晶体中是六角紧密堆积结构。在上述光子晶体中渗入液晶后,用共聚焦显微镜对渗入液晶后的光子晶体进行分析。图 5(b)显示出渗入液晶后的光子晶体的共聚焦显微镜照片。从图片中可以看出, SiO_2 颗粒能够自组装成比较完美的光子晶体;同时我们也观察到了少量缺陷的存在。根据文献中所报道,这少量的缺陷有助于制造无阈值的激光器和高品质因子的光学微腔等全新的光子学器件。

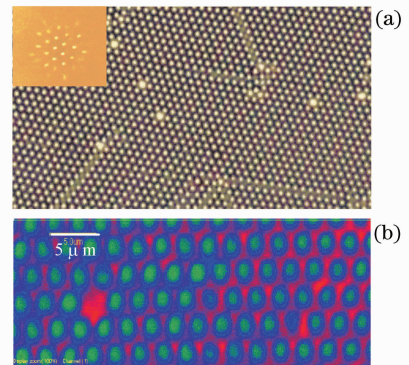


图 5 SiO_2 颗粒自组装成的光子晶体的显微镜照片(a)及其对白光的衍射花样(左上角);在上述光子晶体中渗入液晶后的共聚焦显微镜照片(b)

Fig. 5 Microscopic photograph of the self-assembled photonic crystal by the synthesized silicate spheres (a) and its white-light diffraction pattern (upper left corner). The confocal microscopic photograph of a liquid crystal infiltrated photonic crystal (b)

4 结 论

用溶胶凝胶方法,在碱性催化剂的作用下,将正硅酸乙脂在乙醇与水的混合溶剂中水解,获得了光子晶体材料,即形状完美的二氧化硅球状颗粒。扫描电子显微镜和激光粒度仪分析表明,所合成的产物为大小约 $0.7 \mu\text{m}$ 的二氧化硅球状颗粒,它们能够在玻璃衬底上自动排列成光子晶体。氦氛激光衍射实验表明,由二氧化硅球状颗粒制成的光子晶体能够对红光产生 11 级衍射。

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 W. Stober, A. Fink. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. *J. Colloid Interface Sci.*,

- 1968, **26**: 62~68
- 4 Chen Libai, Guo Zhenning, Lin Jieben. Study on application of one-dimensional photonic crystal microcavity to luminescence of silicon-based material [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1793~1797
陈丽白, 郭震宁, 林介本. 一维光子晶体微腔在硅基材料发光中的应用研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(9): 1793~1797
- 5 Tian Guoxun, Wu Yonggang, Wang Zhanshan *et al.*. Design and modification of double channel of one-dimensional photonic crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(5): 661~664
田国勋, 吴永刚, 王占山等. 一维光子晶体的双通道位置设计及调整[J]. *光学学报*, 2005, **25**(5): 661~664
- 6 Li Yiyu, Gu Peifu, Wang Baoqing *et al.*. Filling-factor graded wavelike two-dimensional photonic crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(1): 169~173
厉以宇, 顾培夫, 王保清等. 填充率渐变型波状结构二维光子晶体[J]. *光学学报*, 2008, **28**(1): 169~173