

文章编号: 0253-2239(2005)08-1117-4

# 聚甲基丙烯酸甲酯光子晶体的生长和结构分析\*

陈福义 介万奇

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘要:** 金属/半导体基光子晶体有重大的国防应用价值,其生长技术的核心是设计合适的方法将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球组装成光子晶体。在目前垂直沉积法的基础上,通过控制甲基丙烯酸甲酯(MMA)和偶氮引发剂的反应,使用等温蒸发工艺开发了光子晶体的可控垂直沉积(CVD)技术。实验合成了高度单分散的PMMA微球,并将PMMA微球组装成了光子晶体;对试样进行扫描电镜研究发现,晶体内部排列有序度很高,表面层很完美平整,在 $3\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 的有序区内仅有两个点缺陷;使用直径分别为294 nm和345 nm的PMMA微球,沉积出具有规则的周期性密堆积结构的光子晶体,试样的完美有序区范围在 $20\mu\text{m}$ 以上。实验发现,在可控垂直沉积法的晶体生长过程中,光子晶体的生长方式为连续生长,生长界面为粗造界面。

**关键词:** 光电子学;光子晶体;可垂直沉积;聚甲基丙烯酸甲酯

中图分类号: TN204 文献标识码: A

## Growth and Microstructure Analysis of PMMA Photonic Crystal

Chen Fuyi Jie Wanqi

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Department of Materials Science,  
Northwestern Polytechnical University, Xian 710072)

**Abstract:** Metal/semiconductor photonic crystals (PCs) will be applied in important national defense technology, the research focus of its growth is to how to assemble the PMMA microsphere into colloidal crystal. Based on the well-established vertical deposition method and isothermal evaporation processing, a controllable vertical deposition (CVD) method was developed to prepare the photonic crystal in the study. The highly monodisperse PMMA colloid particles with size of 294 nm and 345 nm were synthesized from the MMA and azo-initiator and assembled into photonic crystals by the technology; it was shown from the SEM observation of the sample that the bulk structure of the crystal has a high periodical array, the perfect order zone is above  $20\mu\text{m}$ ; the surface structure of the crystal is completely flat and has only two defects in the  $3\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$  order zone. It was concluded from the growth interface analysis that during the process of controllable vertical deposition, the crystals grow by continuous growth mechanism and the growing crystals have rough interface.

**Key words:** optoelectronics; photonic crystals; controllable vertical deposition; polymethylmethacrylate

## 1 引 言

光子晶体具有光子禁带(PBG)结构<sup>[1]</sup>和奇异的色散性质<sup>[2]</sup>,它为光纤通信技术带来了全新的应用<sup>[3]</sup>。以金属/半导体为基体生长出的光子晶体是光发射和光控制一体化的新一代光学材料,可以控制军事目标的电磁特征,其开发具有重大的科技和国防安全意义<sup>[4~6]</sup>。金属/半导体光子晶体生长技

术的核心是设计合适的方法将化合物胶体球或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)乳胶球组装成光子晶体。

Norris等<sup>[7]</sup>最早设计了以粒子重力沉淀和悬浮液顶部干燥为工艺措施的自组织方法的原型。Nagayama等<sup>[8]</sup>首先提出了对流组制备胶体晶体单层膜的方法,研究了微米尺度的胶体球在水平玻璃基体上的二维晶化动力学机理。Jiang等<sup>[9]</sup>首次

\* 国家自然科学基金(2004CG04006)和西北工业大学青年创新基金(2004M016203)资助课题。

作者简介: 陈福义(1966~),男,山西榆次人,副教授,博士,主要从事量子点发光材料、光子禁带材料、晶体生长和凝固理论的研究。E-mail: fuyichen@yahoo.com

收稿日期: 2004-09-21; 收到修改稿日期: 2004-11-29

使用对流组装和  $\text{SiO}_2$  胶体醇溶液在垂直基体上生长了胶体晶体多层膜, 经 Norris 等<sup>[7]</sup> 改进后, 发展成为目前极有潜力的光子晶体生长方法——垂直沉积法(VD)。还有许多研究者使用胶体晶体模板反蛋白石结构光子晶体。

目前 II-VI 化合物光子晶体的垂直沉积生长技术的研究仍处于早期的发展阶段, 距离作为一个工业化的技术并最终实现器件应用的目标还有相当大的差距, 其中一个主要问题是在目前垂直沉积晶体生长工艺中, 缺乏对溶剂蒸发速度的有效控制。晶体生长过程一般要求精细地控制影响晶体生长速度和质量的所有主要因素。本论文在 Norris 垂直沉积法基础上, 将自组织的晶体生长过程变成了一个人工控制的晶体生长过程, 并利用 PMMA 微球生长了高质量的光子晶体<sup>[7]</sup>。

## 2 实 验

### 2.1 单分散 PMMA 微球的合成

聚甲基丙烯酸甲酯微球是由甲基丙烯酸甲酯 MMA(西安试剂厂)和偶氮引发剂 AAPH(Alfa 进口分装)在去离子水中链式反应合成的。实验时, 将 1.5 L 四口圆底烧瓶放到程控水浴锅中, 将搅拌器、氮气管、冷凝管和温度计分别接入烧瓶的孔内, 用量杯量 533 ml 的去离子水和 100 ml 的 MMA 加入烧瓶中, 在搅拌、通氮气和冷凝装置的作用下, 将混合溶液加热到 80 °C, 关掉氮气开关, 加入 0.5 g 偶氮引发剂到烧瓶中, 保温 1.5 h, 使合成反应充分进行, 将得到的乳白色悬浮液冷却到室温, 用玻璃丝网过滤和离心分离后, 分散在乙醇溶液中备用。

### 2.2 光子晶体的生长

本文在 Jiang<sup>[10]</sup> 和 Norris<sup>[7]</sup> 的垂直沉积生长装置上, 使用溶剂的等温蒸发来控制生长室内的乙醇蒸气浓度, 以实现乙醇蒸发速度的精确控制, 开发了新的 II-VI 族化合物光子晶体生长技术——可控垂直沉积法(Controllable vertical deposition, CVD)。实验时, 将玻璃基体和烧杯经酸泡、去离子水洗和高纯氮吹干后, 倒入 PMMA 微球的乙醇溶液, 在每分钟 150 转的搅拌速度下, 控制液面附近温度为 70 °C, 沉积和干燥时间为 5 天。同时, 使用重力沉积法和垂直沉积法在室温下分别制备了 PMMA 光子晶体。可控垂直沉积法得到的样品没

有裂纹, 重力沉积法得到的样品表面有明显裂纹。用刀片将光子晶体从基体上剥下折断, 使用 Amary SEM 扫描电镜观察了表面和断口的结晶完整性。

使用 UV-3100PC 型紫外-可见光-近红外联合光谱仪测量了样品的透过率曲线, 如图 1 所示, 可以看出在近红外区域样品的透过率存在着明显的周期性扰动, 改变取向和试样位置都得到类似的模式。光子晶体透射率曲线模式可能三个起源: 布拉格衍射峰, 米氏(Mie)散射峰和回音壁(Whispering-gallery-mode)波导模式, 本实验为周期性排列微球回音壁共振模的波导传播导致了 PMMA 光子晶体在非光子禁带区域产生了透过率的周期性扰动<sup>[11]</sup>。

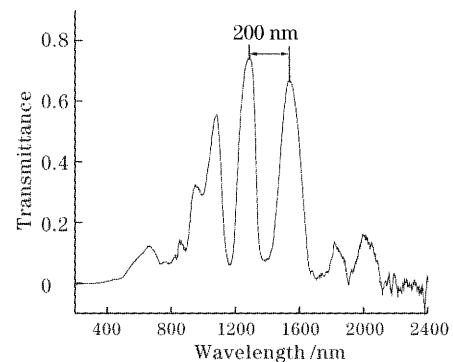


图 1 PMMA 光子晶体的透过率曲线

Fig. 1 Transmittance spectrum of a typical PMMA photonic crystal

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 不同沉积方法得到的光子晶体微观结构

首先使用扫描电镜分析了重力沉积和垂直沉积的 PMMA 光子晶体试样, 结果如图 2 所示。图 2(a) 为重力沉积法得到的试样, 可以看出有些球状颗粒的堆积和局部的层状结构, 图 2(b) 为垂直沉积法得到的试样, 可以测量出 PMMA 微球直径为 345 nm, 尺寸分布极其均匀, 但试样是随机排列的无序结构。

图 3(a) 为可控垂直沉积法得到的试样, 断口的微观结构与 Jiang 等<sup>[10]</sup> 报道的光子晶体的微观结构相同, 是具有蛋白石结构的光子晶体。图 3(b) 对此试样的表面结构, 可见表面层很完美平整, 在  $3 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  的有序区内仅有两个点缺陷。比较不同沉积方法得到的光子晶体微观结构, 可以认为, 本文提出的可控垂直沉积法是制备高质量的光子晶体的成功方法。

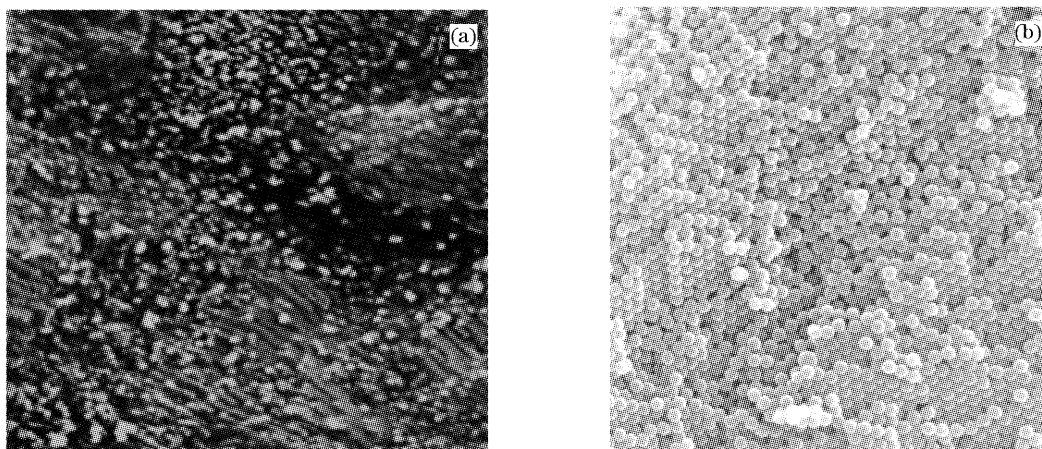


图 2 自然沉积(a)和垂直沉积(b)制备的 PMMA 光子晶体的微观结构

Fig. 2 Crystalline microstructure of PMMA photonic crystal prepared by gravity deposition (a) and vertical deposition (b)

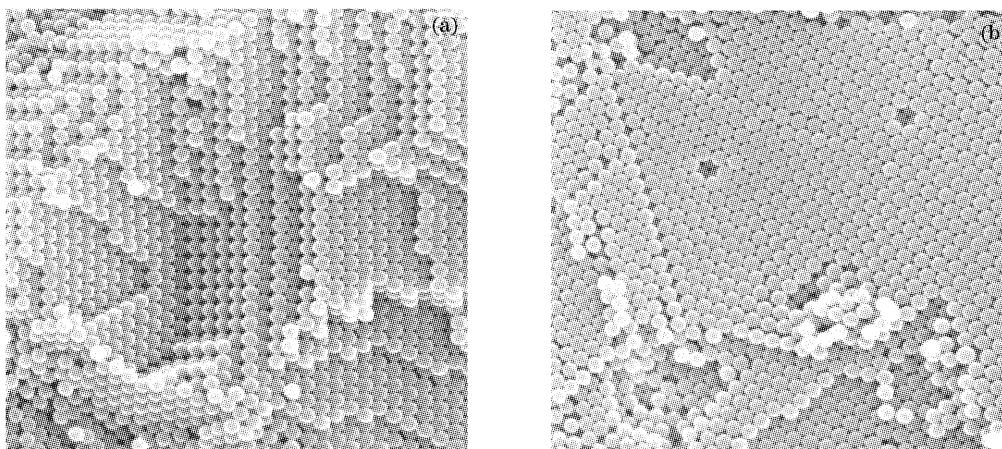


图 3 可控垂直沉积(CVD)制备的 PMMA 光子晶体的结晶微观结构。(a)为试样结晶断面,(b)为试样表面结构

Fig. 3 Crystalline microstructure of PMMA photonic crystal prepared by controllable vertical deposition, (a) is the fracture of the sample, (b) is the surface of the sample

### 3.2 不同微球尺寸的光子晶体

使用可控垂直沉积法可以生长不同微球尺寸的光子晶体,图 4 分别为由直径 345 nm 和 294 nm 的

PMMA 微球制得的光子晶体微观结构。图中可以看出,使用不同尺寸的微球都可以沉积出非常规则的周期性密堆积结构,试样的完美有序区范围在

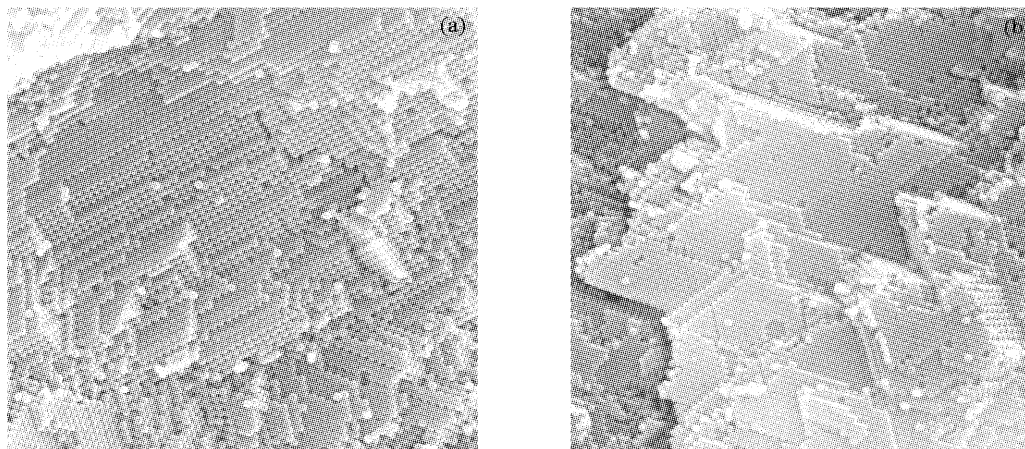


图 4 不同微球尺寸的光子晶体微观结构。(a)微球直径为 345 nm,(b)微球直径为 294 nm

Fig. 4 Microstructure of photonic crystal prepared by different size of colloid particles. (a) 345 nm, (b) 294 nm

20  $\mu\text{m}$  以上。

### 3.3 生长界面

图 5 为不同尺度下扫描电镜观察得到的光子晶体断口的微观结构和宏观结构,其宏观结构与普通

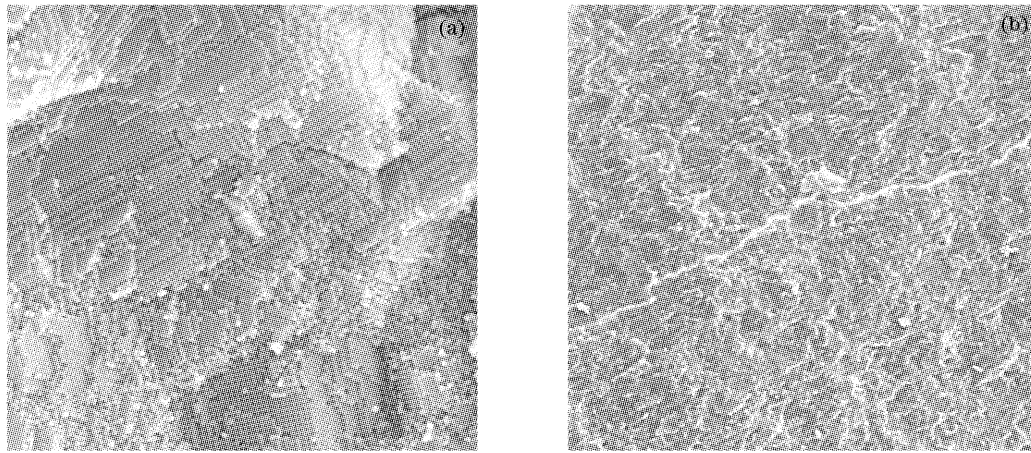


图 5 光子晶体微观结构(a)和宏观结构(b)

Fig. 5 Microstructure (a) and macrostructure (b) of photonic crystal

## 4 结 论

成功地制备出了 PMMA 光子晶体,得到的主要结论为

1) 通过控制 MMA 和偶氮引发剂的反应合成了高度单分散的 PMMA 微球,开发了光子晶体的可控垂直沉积技术,将 PMMA 微球组装成了光子晶体;

2) 试样的扫描电镜研究发现,晶体内部排列有序度很高,表面层很完美平整,在  $3\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  的有序区内仅有两个点缺陷;使用直径分别为 294 nm 和 345 nm 的 PMMA 微球,沉积出具有规则的周期性密堆积结构的光子晶体,试样的完美有序区范围在 20  $\mu\text{m}$  以上;

3) 生长界面的研究可以发现,在可控垂直沉积法的晶体生长过程中,光子晶体的生长方式为连续生长,生长界面为粗糙界面。

### 参 考 文 献

- Zhu Zhihong, Ye Weimin, Yuan Xiaodong *et al.*. Study of transmission characteristics of 2D photonic crystal by the finite difference time domain method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(5): 522~525 (in Chinese)  
朱志宏,叶卫民,袁晓东等. 用时域有限差分法研究二维光子晶体传输特性[J]. *光学学报*, 2003, **23**(5): 522~525
- Song Junfeng, Wang Haisong, Zhang Jiang *et al.*. Study of dispersion in photonic crystal fiber using mode symmetry[J].

玻璃一样,为光滑的非小平面相的特征,在微观结构上,原子(PMMA 微球)排列为多层的,呈现粗糙界面的生长特征。

- Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(7): 800~803 (in Chinese)  
宋俊峰,王海嵩,张健等. 利用模式的对称性研究光子晶体光纤的色散[J]. *光学学报*, 2003, **23**(7): 800~803
- Li Yanfeng, Hu Minglie, Wang Qingyue. Calculation and design of photonic crystal fibers with zero dispersion wavelength at 800 nm[J]. *Chin. J. Lasers*, 2003, **30**(5): 427~430 (in Chinese)  
栗岩峰,胡明列,王清月. 800 nm 处为零色散的光子晶体光纤的计算与设计[J]. *中国激光*, 2003, **30**(5): 427~430
- Eric W. Seelig, Betty Tang, Alexey Yamilov *et al.*. Self-assembled 3D photonic crystals from ZnO colloidal spheres[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **80**(1): 257~263
- Andrey Rogach, Andrei Susha, Frank Caruso *et al.*. Nano- and microengineering: three-dimensional colloidal photonic crystals prepared from submicrometer-sized polystyrene latex spheres pre-coated with luminescent polyelectrolyte/nanocrystal shells[J]. *Adv. Mater.*, 2000, **12**(5): 333~337
- Krassimir P. Velikov, Teun van Dillen, Albert Polman *et al.*. Photonic crystals of shape-anisotropic colloidal particles[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(5): 838~891
- David J. Norris, Yurri A. Vlasov. Chemical approaches to three-dimensional semiconductor photonic crystals[J]. *Adv. Mater.*, 2001, **13**(6): 371~376
- Kuniaki Nagayama, Iranor Ivan B. Method for two-dimensional assembly formation of fine particules from a liquid dispersion[P]. US5540951, 1996
- P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang *et al.*. Single-crystal colloidal multilayer of controlled thickness[J]. *Chem. Mater.*, 1999, **11**(8): 2132~2140
- Peng Jiang, Jane F. Bertone, Vicki L. Colvin. A lost-wax approach to monodisperse colloids and their crystals[J]. *Sciences*, 2001, **219**(5503): 453~457
- Hiromitsu Furukawa, Koji Tenjimbayashi. Light propagation in periodic microcavities[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(2): 192~194