

文章编号: 0253-2239(2009)10-2905-04

# FCC 结构胶体光子晶体的制备及其带隙特性测量

闫海涛<sup>1,2</sup> 王 鸣<sup>1</sup> 葛益娴<sup>1</sup> 喻 平<sup>1</sup> 刘 青<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏省光电技术重点实验室, 江苏 南京 210097)

<sup>2</sup> 河南科技大学理学院, 河南 洛阳 471003

**摘要** 基于对光纤传输特性和胶体光子晶体制备方法的研究, 提出了用外加电场控制的方法制备光子带隙位于通讯波段的 FCC 结构的胶体光子晶体, 并用光纤系统测试胶体光子晶体的带隙特性。采用 RSOF 模拟了胶体光子晶体的带隙, 分析了带隙位于通讯波段时所需的胶体微球的基本参量(微球折射率和直径)。采用自组装的方法, 用步进电机控制玻璃基片向上的拉升速率, 速率为  $5 \mu\text{m/s}$ , 同时外加一电场。用扫描电镜观测胶体晶体的表面形貌, 并设计了单模光纤系统测量胶体光子晶体的带隙特性。测试的透射谱线表明胶体光子晶体的带隙中心波长为  $1552 \text{ nm}$ 。测试结果和模拟结果具有很好的一致性, 误差只有  $2 \text{ nm}$ 。

**关键词** 材料; 胶体光子晶体; 带隙; 电场; 光纤

**中图分类号** O734 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092910.2905

## Fabrication of FCC Structure Colloidal Photonic Crystals and Characteration of Band-Gap Measured

Yan Haitao<sup>1,2</sup> Wang Ming<sup>1</sup> Ge Yixian<sup>1</sup> Yu Ping<sup>1</sup> Liu Qing<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Jiangsu Key Lab on Opto-Electronic Technology, School of Physical Science and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing, Jiangsu 210097, China  
<sup>2</sup> College of Science, Henan University of Science & Technology, Luoyang, Henan 471003, China)

**Abstract** Based on the transmission characteration of optical fiber and the methods of fabrication colloidal photonic crystals, electric field-controlled method is used to fabricate colloidal photonic crystals with the photonic band-gap (PBG) in communications wavelength. RSOF is used to simulate PBG characteration of colloidal photonic crystals and the parameters of colloidal microsphere are obtained. By the self-assembled method, the stepping motor is used to control the glass substrate, with the rate of  $5 \mu\text{m/s}$ . At the same time an electric field is applied in the process of the colloidal crystals growth. The scanning electron microscopy is used to observe the surface of colloidal photonic crystals. An optical fiber system is designed to test PBG center wavelength of colloidal photonic crystals. Transmission spectrum shows the PBG of this colloidal crystals at  $1552 \text{ nm}$ . The agreement is very good between the experimental results and the simulation results, with the error of only  $2 \text{ nm}$ .

**Key words** materials; colloidal photonic crystals; band-gap; electric field; optical fiber

## 1 引 言

自从贝尔通信研究所 Eli Yablonovitch<sup>[1]</sup> 和美国普林斯顿大学 Sajeev John<sup>[2]</sup> 在 1987 年提出光子晶体的概念以来, 光子晶体一直是一个非常活跃的

研究领域。如光子晶体有源器件的制作<sup>[3]</sup>, 光子晶体的带隙理论的研究以及基于光子晶体带隙理论制备的光子晶体光纤等<sup>[4~6]</sup>。现在有许多方法已被用于制备具有能带结构的光子晶体, 如选择性刻

**收稿日期**: 2008-11-30; **收到修改稿日期**: 2009-01-04

**基金项目**: 江苏省科技支撑计划项目(BE2008138)资助课题。

**作者简介**: 闫海涛(1978—), 博士研究生, 主要从事光电子技术与激光应用等方面的研究。

E-mail: yanhaitaoyht@163.com

**导师简介**: 王 鸣(1950—), 教授, 博士生导师, 主要从事光电技术和微纳技术等方面的研究。

E-mail: wangming@njnu.edu.cn

蚀<sup>[7]</sup>,自组装聚合物<sup>[8~11]</sup>等。其中,胶体光子晶体就是基于研究光子晶体的制备而形成的新的研究热点。胶体光子晶体是指亚微米级的单分散胶体微球在合适的条件下自发形成三维有序周期结构。其制备过程所需费用较低且容易操作,因此胶体微球的自组装被认为是近红外、光学以及更短波段三维光子晶体的最有效、最有前途的制备方法。胶体光子晶体不具有完全带隙,但它不仅可以用于制作滤光器和光开关、高密度磁性数据存储器件、化学和生物传感器,而且为利用模板技术制备具有完全带隙的有序孔结构提供理想模板<sup>[12,13]</sup>等。

在胶体光子晶体的制备方法中,有垂直沉积法<sup>[13]</sup>,自然沉降法,模板法等。但是这些方法对于直径为 400 nm 以下的胶体颗粒的组装有比较好的效果,但是在大于 400 nm 的胶体粒子组装中,会产生很多缺陷和杂乱的阵列。本文选取直径为 700 nm 的 PMMA 胶体微球。在胶体晶体制备过程中,采用外加电场和拉伸方法相结合在玻璃基片上制备了带隙位于光通讯波段的胶体晶体,用拉伸速度控制胶体微球的结晶厚度,外加电场控制淀积速度。得到了较好的效果。与一般的带隙波长测量方法不同,用单模光纤直接测量胶体晶体的光子带隙。测量结果表明,PMMA 胶体晶体的光子带隙的中心波长为 1552 nm。与理论计算和软件模拟具有很好的一致性。

## 2 理论分析

### 2.1 理论计算确定 PMMA 胶体微粒直径

类似晶体学的 X 射线衍射现象,光在光子晶体中也存在布拉格衍射效应。在光子晶体禁带频率范围内的光不能通过晶体,而是被弹性散射形成衍射图。它的产生是由于相干散射波的干涉,并遵守布拉格-伍尔夫条件

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

其中  $d$  为晶格间距, $n$  为衍射级次。图 1 为布拉格衍射示意图。

但是在光子晶体中,折射率不再为 1,折射率为平均折射率是由介质和填充孔介质(或空气)的材料占有比例计算得来的,所以用修正的布拉格公式来估算所需 PMMA 胶体微粒的直径,考虑到光子晶体的反射光和入射光的入射角,修正的布拉格公式为

$$\lambda_{\max} = \frac{2d_{hkl}}{m} \sqrt{n_{\text{avg}}^2 - \sin^2\theta}, \quad (2)$$

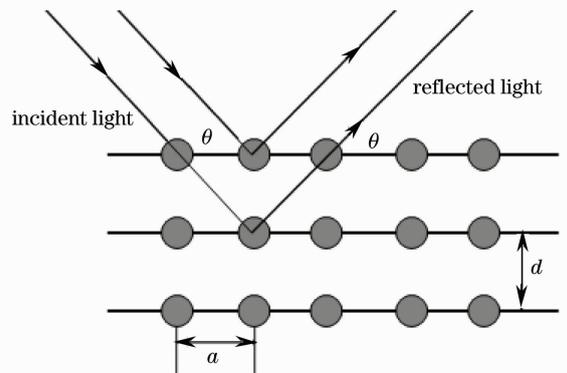


图 1 布拉格衍射示意图

Fig.1 Sketch of Bragg diffraction

$\lambda_{\max}$  为反射光最弱的波长(也就是带隙中心波长的位置), $d_{hkl}$  为  $hkl$  晶面的间距, $m$  为布拉格衍射条纹的级次, $n_{\text{avg}}$  为光子晶体的平均折射率, $\theta$  为入射光线与表面的法线间的夹角。PMMA 胶体光子晶体放置在空气中, $n_{\text{avg}} = n_{\text{PMMA}}f_{\text{PMMA}} + n_{\text{air}}f_{\text{air}}$ ,其中  $n_{\text{PMMA}} = 1.492$ , $n_{\text{air}} = 1.000$ , $f_{\text{PMMA}}$  和  $f_{\text{air}}$  是 PMMA 胶体微球和空气在胶体晶体的占有比例[在面心立方(FCC)结构中一般取 74% 和 26%],在布拉格衍射第一级次和 FCC 结构的 [111] 晶面的情况下, $d_{hkl} = 0.8165 D$ , $D$  为 (111) 晶面上相邻的 PMMA 微球的平均中心距离。因此,(2)式可以简化为

$$\lambda_{\max} = 1.633D \sqrt{n_{\text{avg}}^2 - \sin^2\theta}, \quad (3)$$

对于 FCC 结构排列的微球, $D$  可以近似的取为 PMMA 微球的直径。如果使  $\lambda_{\max}$  处于 1510 ~ 1590 nm 之间,将  $\lambda_{\max}$  代入(3)式,可以得到  $D$  的范围是 678 ~ 713 nm,因此我们选取了直径 695 nm 的 PMMA 微球, $D = 695$  nm 时, $\lambda_{\max}$  为 1548 nm。

### 2.2 理论模拟

用 RSOFIT 软件模拟该理论。如图 2 所示,图中横坐标表示布里渊区的高对称点,纵坐标表示电磁波的约化频率。从图中能带结构可以看到,由于 PMMA 与空气的介电常数对比小,以及 FCC 结构的高对称性,导致在 X 点和 W 点能量出现简并的现象,使得 FCC 结构的光子晶体没有完全带隙存在。而在 L 点的能带结构表明,约化频率为 0.62 ~ 0.67 之间存在一个方向带隙,即在晶体中沿 [111] 方向传播的该频率的电磁波被禁止传播。从图中可以看出,中心约化频率  $a/\lambda = 0.634$ ,其中  $a$  为光子晶体的周期,入射光设为 TE 模,入射角为零度。所以中心波长  $\lambda$  满足  $a/\lambda = 0.634$ ,对于 FCC 结构, $a$  与微球直径  $D$  的关系满足: $a = 1.414D$ ,PMMA 微球  $D = 695$  nm,可以得到  $\lambda = 1550.0$  nm。这与理论

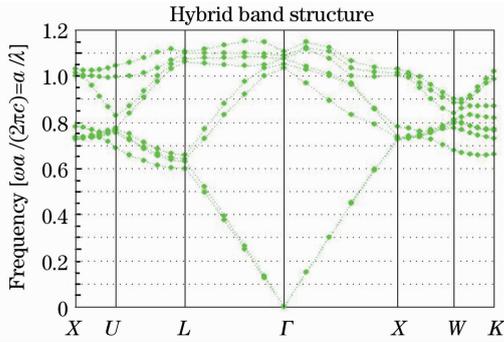


图 2 RSOFT 模拟计算 FCC 结构的胶体光子晶体的带隙

Fig.2 PBG of the FCC structure colloidal photonic crystal simulated with by RSOFT

计算的结果只有很小的误差。

### 3 胶体光子晶体的制备

#### 3.1 实验准备

用水/乙醇(1:4体积比)配备含 5 % 的单分散的 695 nm 的 PMMA 胶体微粒,直径的相对标准偏差小于 2 %。在容器中超声波振动约 1 h,形成一个乳白色的胶体悬浮。玻璃用超声波,0.1 mol / L 的盐酸溶液,乙醇和去离子水,反复清洗。

#### 3.2 实验装置和制备

实验装置如图 3 所示,将清洗过的玻璃基片插入盛有 PMMA 胶体溶液的玻璃瓶中,玻璃瓶置于一恒温水浴加热容器中,玻璃基片顶端连接在步进电机上,步进电机的提升速度为  $V=5 \mu\text{m/s}$ 。拉升的速度和胶体光子晶体的厚度成相反关系,从而可由步进电机的拉升速度来控制胶体光子晶体的厚度。由于制备胶体光子晶体所用的胶体颗粒直径偏大,重力作用就会比较明显,导致胶体粒子沉积速度过快,从而导致制备的胶体光子晶体的结构杂乱。所以,再将整个胶体晶体自组装装置再放置于一个

外加电场中,电压为 100 V/m。利用静电力来平衡重力,减缓沉积速度。恒温 50 °C 蒸发溶液,两个小时后,在约 3 cm 长的玻璃基片上生长有胶体晶体,室温静置 2 d 待测。

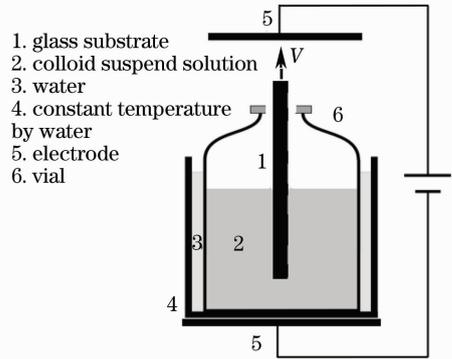


图 3 实验装置

Fig.3 Experimental setup

### 4 实验结果和讨论

#### 4.1 胶体晶体形貌观测和讨论

静置后的胶体晶体,在白光下观察,可以明显的看到,基片上的胶体晶体的颜色如彩虹一样。用 JSM-5610 场发射扫描电子显微镜(SEM)观测玻璃管内部的胶体晶体的形貌。图 4 为扫描电镜照片,如图 4(a),胶体晶体具有少量的缺陷和龟裂[图 4(a)中的 A 和 B],有序的排列为面心立方(FCC)结构。图 4(b)是在更高放大倍数下观测到的扫描电镜照片,能更好的显示胶体晶体的结构。图 4(c)是玻璃管剖开位置的胶体晶体边缘位置,胶体晶体的层数为 7 层,是良好的阵列排列。

由于在实验中,我们用拉伸速度控制结晶层数,用电场力平衡重力,减缓胶体颗粒淀积速率,延长了胶体颗粒的结晶过程,克服了大直径颗粒微球沉积过快的缺点,制备了质量较高的胶体晶体。

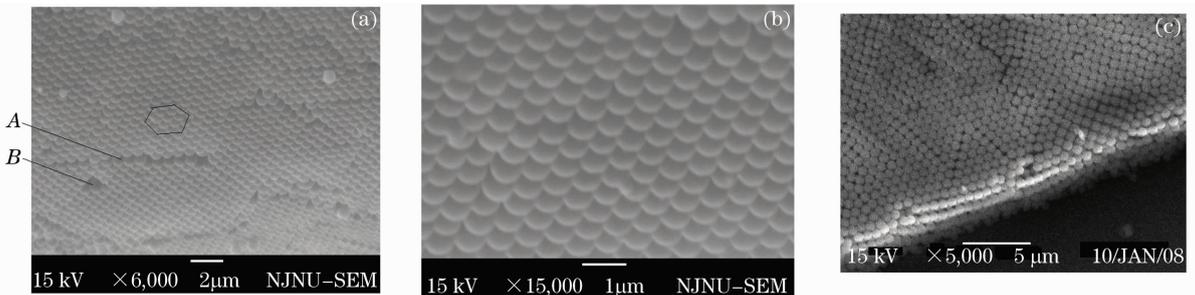


图 4 扫描电镜照片(a)大表面胶体晶体,(b)有序排列,(c)胶体晶体边缘位置

Fig.4 SEM images of (a) big suerficial colloidal crystal; (b) the array in order; and (c) the edge position of colloidal cryatal

## 4.2 胶体光子晶体带隙的测量和讨论

通常胶体光子晶体采用 UV-Vis(荧光光谱仪)测量其光学特性,以确定禁带波长。因此设计了光纤测量的方法,采用传感分析仪(MOI公司的SI720,光源波长范围是1510~1590 nm)进行胶体光子晶体禁带波长的测量。对接好的光纤与胶体光子晶体连接到传感分析仪的光信号输出与输入的两端。入射光垂直入射 FCC结构的[111]晶面,就是平行于玻璃基片的晶面。光纤跳线端面分别处于玻璃基片的对称位置。光纤出射光经过胶体光子晶体,再透过玻璃基片,输入到连在传感分析仪另一光纤。

图5为得到光纤的透射光谱。光谱在1510~1590 nm波段,具有一明显的光子带隙,中心波长约为1552 nm,与理论计算误差为2 nm,具有良好的一致性。引起误差的原因有两个方面:1)模拟和理论计算认为光子晶体为良好的FCC结构,我们实际制备的胶体光子晶体还存在缺陷以及其它晶体结构(点阵排列);2)因为胶体光子晶体很小,而且入射光由光纤传输,所以光纤入射光在垂直FCC结构的[111]晶面上有偏差。

胶体光子晶体的透射光谱表明了该方法制备较大颗粒的胶体光子晶体和用光纤测量微小面积的胶体晶体具有的可行性。

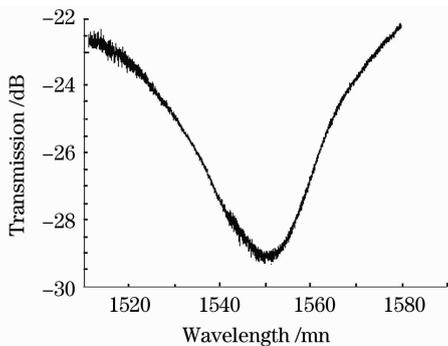


图5 胶体晶体透射光谱

Fig. 5 Transmission spectrum of colloidal crystal

## 5 结 论

通过理论分析和软件模拟分析了光子带隙位于通讯波段时所需的胶体微球的基本参量(微球折射率和直径),理论计算得到了PMMA胶体微球颗粒的直径分别为695 nm时制备的FCC结构的胶体晶体的光子带隙位置为1550 nm。用步进电机控制基

片拉伸的方法和外加电场方法相结合,制备质量较高的胶体晶体。用扫描电镜观测胶体晶体的表面形貌,并设计了单模光纤系统测量胶体晶体的光子带隙特性,测试的透射谱线表明胶体光子晶体的带隙的中心波长位于1552 nm。测试结果和模拟结果具有很好的一致性,误差只有2 nm。表明了该种制备方法和测试方法的可行性,为胶体晶体应用到光通讯中做了初步的研究。

## 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 O. Painter, R. K. Lee, A. Scherer *et al.*. Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser [ J ]. *Science*, 1999, **284**: 1819~1821
- 4 Zhang Hu, Yang Bojun, Wang Qiuguo. Design of core-cladding interface of hollow-core photonic-bandgap fibers [ J ]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(3): 544~548  
张 虎, 杨伯君, 王秋国. 空芯光子带隙光纤芯-包层界面的设计 [ J ]. *光学学报*, 2008, **28**(3): 544~548
- 5 Zhang Xiaojuan, Zhao Jianlin, Cui Li. Analysis of mode properties of photonic crystal fiber with high birefringence [ J ]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(7): 1380~1383  
张晓娟, 赵建林, 崔 莉. 一种高双折射光子晶体光纤的模式特性分析 [ J ]. *光学学报*, 2008, **28**(7): 1380~1383
- 6 Wu Ming, Liu Hairong, Huang Dexiu. Dispersion property in highly nonlinear photonic crystal fiber [ J ]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(3): 539~542  
吴 铭, 刘海荣, 黄德修. 高非线性光子晶体光纤色散特性的研究 [ J ]. *光学学报*, 2008, **28**(3): 539~542
- 7 R. C. Furneaux, W. R. Rigby, A. P. Davidson. The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium [ J ]. *Nature*, 1989, **337**: 147~149
- 8 P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, P. R. Birkin *et al.*. Highly ordered macroporous gold and platinum films formed by electrochemical deposition through templates assembled from sub-micron diameter monodisperse polystyrene spheres [ J ]. *Chem. Mater*, 2002, **14**(5): 2199~2208
- 9 Q. B. Meng, C. H. Fu, Y. Einaga *et al.*. Assembly of highly ordered three-dimensional porous structure with nanocrystalline TiO<sub>2</sub> semiconductors [ J ]. *Chem. Mater*, 2002, **14**(1): 83~88
- 10 J. Jensen, P. Hoiby, G. Emiljanov *et al.*. Selective detection of antibodies in microstructured polymer optical fibers [ J ]. *Opt. Express*, 2005, **13**: 5883~5889
- 11 A. D'Orazio, M. Desario, C. I. Giasi *et al.*. Design of planar optic sensors for hydrocarbon detection [ J ]. *Optical and Quantum Electronics*, 2004, **36**: 507~526
- 12 Y. A. Vlasov, X. Bo, J. C. Sturman *et al.*. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals [ J ]. *Nature*, 2001, **414**: 289~293
- 13 Geoffrey I. N. Waterhouse, Mark R. Waterland. Opal and inverse opal photonic crystals: fabrication and characterization [ J ]. *Polyhedron*, 2006, **26**(2): 356~368