

文章编号: 0253-2239(2009)07-1991-05

面缺陷对三维胶体晶体光学性质的影响

万 勇¹ 夏临华¹ 赵修松² 王利魁² 李洪亮¹

¹青岛大学重点实验室培育基地多功能材料所, 山东 青岛 266071

²Department of Chemical & Biomolecular Engineering, National University of Singapore, Singapore 117576

摘要 利用化学自组装方法和旋涂技术, 成功地将二氧化硅(SiO₂)微球体植入聚苯乙烯微球组成的蛋白石中, 获得了嵌有面缺陷的三维胶体晶体。经 SiO₂ 渗透后, 煅烧除去聚苯乙烯微球, 获得了反相结构的光子晶体。胶体球粒直径增大时, 无论晶体中有无缺陷态的存在, 蛋白石及其反相结构透射谱中峰的位置发生红移, 反之则产生蓝移。在胶体球粒直径一定时, 对于降低折射率的缺陷, 其透射谱峰中缺陷态的位置发生红移; 对于增加折射率的缺陷, 其透射谱峰中缺陷态的位置发生蓝移。透射谱还与缺陷层的厚度等因素有关。

关键词 光子晶体; 红外光; 自组装; 面缺陷

中图分类号 TN202; TN203 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092907.1991

Effect of Planar Defects on Optical Properties in Three-Dimensional Colloid Crystals

Wan Yong¹ Xia Linhua¹ Zhao Xiusong² Wang Likui² Li Hongliang¹

¹Institute of Multifunctional Materials, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China

²Department of Chemical & Biomolecular Engineering, National University of Singapore, Singapore 117576

Abstract A single layer of silica beads was embedded into polystyrene by combining a self-assembly method with spin-coating technique, a photonic colloid structure with a planar defect was got in the research. After the infiltration of silica and removal of polystyrene and calcination, an inversed structure with planar defect was obtained. The optical transmission spectra both in the opal and inverse opal structures indicates that the position of the defect state has red shift when the diameter of beads becomes larger whenever there is a defect layer or not, otherwise the smaller diameter has blue shift. But when there is a defect layer and the diameter of beads is changeless, the position of the defect states has blue shift in a reduced-index defect, and the position of the defect states has red shift in an increased-index defect. The transmission spectra structures can also be adjusted by other factors, such as the thickness of defect.

Key words photonic crystals; infrared wave; self-assembly; planar defects

1 引 言

光子晶体(Photonic crystals, PC)是介电常数周期性变化而形成能量禁带, 禁止特殊波长电磁波在其中传播的材料^[1~4]。像半导体掺杂具有的重要意义一样, 在光子晶体中引入点缺陷、线缺陷或面缺陷, 对其在通讯、光子集成回路等方面的潜在应用具有重要意义^[4~9]。

随着电磁波的频率增高, 制作带有缺陷的光子晶体会遇到一些技术方面的困难^[10~12]。胶体球的自组装(Self-assembly)被认为是制作三维光子晶体

的一种简单而又便宜的方法^[13~15]。在过去的几年中, 许多研究小组利用自组装方法制造了不同结构、不同材料组分的三维光子晶体^[16,17]。分步自组合法可以根据研究需要, 在聚苯乙烯(Polystyrene, PS)胶体晶体内部产生各种缺陷。具体方法大致如下: 将多层的 PS 胶体薄层连续地沉淀在衬底上, 形成光子晶体同质结构。利用相似的方法, 将二氧化硅(SiO₂)胶体晶体薄层生长在 PS 薄层之上, 这样就引入了面缺陷层(如果是线缺陷或点缺陷还要做刻蚀处理, 在薄层表面建立线或点缺陷的形状), 继

收稿日期: 2008-10-16; 收到修改稿日期: 2008-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(50602028)和山东省自然科学基金(2007ZRB019F2, Y2008A09)资助课题。

作者简介: 万 勇(1965—), 男, 硕士, 副教授, 主要从事光子晶体和电磁场理论等方面的研究。

E-mail: wanyong@qdu.edu.cn

续在 SiO_2 薄层上沉淀多层相同的 PS 胶体晶体薄层, SiO_2 缺陷层就被夹在 PS 胶性晶体中间, 成为一种内置的缺陷。这一方法可以使均匀球粒很好的有序排列, 为构造具有完全禁带的光子晶体的理想模板提供可能。

本文主要通过采用自组装方法, 研究面缺陷对光子晶体光学性质的影响。

2 实验过程和结果

本研究中首先采用自组装的方法, 在底部沉积 PS 多层结构, 如图 1(a) 所示; 之后采用旋涂的方法, 在其表面覆盖单层的 SiO_2 球粒, 如图 1(b) 所示; 然后, 继续通过自组装的方法生长 PS 多层, 这样 SiO_2 颗粒层就嵌入在 PS 多层中, 形成嵌有面缺陷的蛋白石 (Opal), 如图 1(c) 所示。进而利用 SiO_2 溶胶对蛋白石进行渗透, 如图 1(d) 所示; 最后通过煅烧除去 PS 微粒, 获得反相的 SiO_2 结构, SiO_2 颗粒层变成了固态缺陷层嵌入在反相结构中, 形成带有面缺陷的反相蛋白石 (Inversed opal), 如图 1(e) 所示。

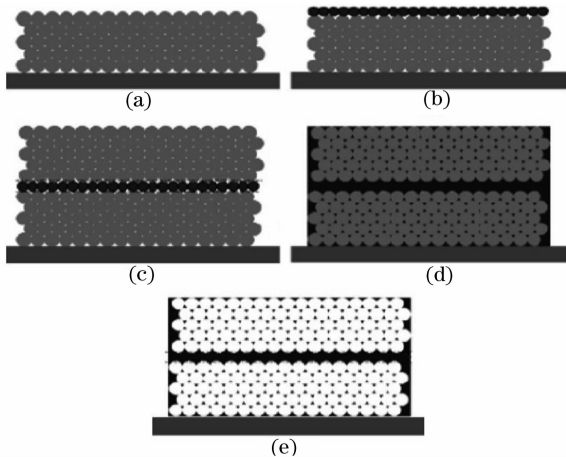


图 1 在蛋白石和反相蛋白石中嵌入面缺陷的过程示意图
Fig. 1 Scheme showing the steps of fabricating a planar defect embedded in an opal and an inverse opal

第一步, 是 PS 球粒的合成和第一个多层的制备。为满足不同波段光透射特性的研究要求, 采用无乳化剂聚合的方法, 合成了直径为 380 nm, 560 nm 和 655 nm 的 PS 微球 (多分性 < 3%)。将获得的 PS 微球水洗 4 次, 分别获得 4%, 8% 和 9% 的悬浮液。玻璃衬底先用清洗液洗涤, 然后用去离子水冲洗, 并在氮气流中将其晾干。将干燥的衬底水平放置, 将 40 μL 的 PS 胶性悬浮液倒在衬底上, 并仔细的均摊在衬底上 (温度 20 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 28%)。大约 1.5 h 后, 在衬底上会形成一层胶性晶体薄膜。

第二步, 用旋涂法形成作为面缺陷的 SiO_2 薄层。

用 Stöber 方法^[18] 合成直径为 225 nm 和 585 nm 的 SiO_2 球, 用水洗涤 3 次, 并在乙醇 (99.95%) 中再次分散, 分别形成体积比为 4% 和 5.6% 的悬浮液。以第一步中制备的 PS 薄层为基底, 在旋涂器上分别以 1000 frame/min 和 1200 frame/min 旋涂, 制得直径为 225 nm 和 585 nm SiO_2 微球的单层膜缺陷层。之后, 将样品在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 3 min。

第三步, 继续生长第二层 PS 多层。将另一 PS 胶体悬浮液仔细的均摊在第二步获得的样品上, 大约 1.5 h 后, 形成新的胶性晶体薄膜。这样, SiO_2 缺陷层就像三明治一样, 被夹在其中。

第四步, 用 SiO_2 对样品渗透。用四己基硅酸盐、乙醇、盐酸 (体积比为 1:10:1) 制备出氧化硅溶液, 搅拌 4 h。将夹有 SiO_2 单层缺陷的 PS 三维胶体晶体水平放置, 将溶液倒在上面, 将其完全湿润, 然后将样品放在室温下 12 h 晾干。将这一渗透过程重复三次, 使蛋白石的空隙完全被 SiO_2 渗透填充。

第五步, 样品在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 6 h, 以除去 PS 球粒。

图 2 显示的是一蛋白石及其反结构的 FESEM 图片。这种蛋白石包含有 20 层直径为 560 nm 的 PS

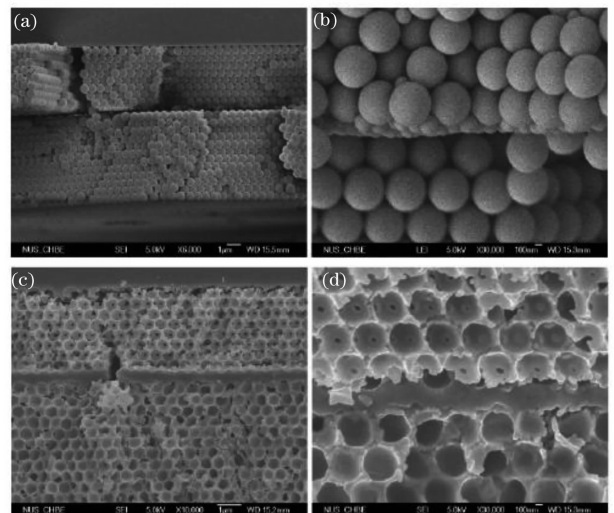


图 2 存在面缺陷的蛋白石及其反相结构的 SEM 照片。
(a), (b) 嵌入单层 225 nm SiO_2 微球的 20 层 560 nm PS 微球胶体晶体的低倍和高倍 SEM 图; (c), (d) 反相蛋白石样品的低、高放大倍数 SEM 图

Fig. 2 SEM images of an opal with a planar defect and its inverted structure. (a), (b) 20 layers of 560 nm PS spheres embedded with a 225 nm silica bead monolayer at low and high magnifications, respectively; (c), (d) the inverted opal sample at low and high magnifications, respectively

球粒,其中嵌有直径为 225 nm 的 SiO_2 微球单层。由于 SiO_2 层的均匀性,第二层 PS 球粒的质量跟生长在平面玻璃衬底上的一样好。在渗透过程, SiO_2 球粒和渗透过来的 SiO_2 连接在一起。除去 PS 颗粒后, SiO_2 球在蛋白石的反相结构中作为缺陷保留了下来。图 2(a),图 2(b)是其中嵌入直径为 225 nm SiO_2 微球单层的 20 层直径为 560 nm 的 PS 球粒不同放大倍数下的分辨图。图 2(c),图 2(d)显示的是不同放大倍数下反相样品的微结构图,从图中可以观察到形成了同质的 SiO_2 层。

3 材料的光学性质

从光学意义上讲,有两种缺陷:

1)降低折射率的缺陷:在缺陷层中,用低折射率的材料代替高折射率的材料。在蛋白石构中, SiO_2 的折射率(1.45)比周围 PS 球(1.59)的低,而且它的球粒大小也比 PS 球粒小, SiO_2 层就作为减少折射率的缺陷。

2)增加折射率的缺陷:在缺陷层中,用高折射率的材料代替低折射率的材料。在反相蛋白石结构中,PS 球被空气代替,缺陷层的 SiO_2 变为较高折射率的材料,这样 SiO_2 层变为增加折射率的缺陷。

降低折射率的缺陷,相当于半导体材料中的受体,使得出现了源于价带的接受模式;而使折射率增加的缺陷,相当于半导体材料中的施体,诱导了源于导带的施出模式。由于在蛋白石样品和其反相结构中 SiO_2 层的存在,介质介电常数的周期性被破坏。破坏层相当于一个二维的面缺陷,将固定的缺陷态引入到能带中。在蛋白石样品和其反相结构中的缺陷态的位置,不仅与本身的结构有关,还与相邻的介质层有关,因为它们构成了不同的缺陷态。

首先分析单一材料存在时的缺陷态。以直径为 D 的 PS 多层为例,由于胶体晶体为面心立方结构,PS 的空间占有率为 0.74,空气空间占有率为 0.26,取 PS 的折射率为 1.59,空气的折射率为 1,则晶体的平均折射率为: $n_a = (1.59^2 \times 0.74 + 1^2 \times 0.26)^{1/2} = 1.348$ 。根据布拉格(Bragg)公式: $\lambda = 2d\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta}$,由于垂直入射, $\theta=0$,而面间距 $d = (2/3)^{1/2} D$, D 为 PS 球粒的直径,可以得出

$$\lambda = 2.384D, \quad (1)$$

不同粒径微球组成的胶体晶体的 Bragg 峰位置,如 $D_1 = 380 \text{ nm}$, $\lambda_1 = 906 \text{ nm}$; $D_2 = 560 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 1335 \text{ nm}$; $D_3 = 655 \text{ nm}$, $\lambda_3 = 1561 \text{ nm}$ 。

可见,PS 球体直径增大时,其 Bragg 衍射峰的波长增大,发生红移,反之则产生蓝移。图 3 给出了光垂直入射 20 层 PS 微球(a 380 nm, b 560 nm, c 655 nm)内嵌有 225 nm SiO_2 球粒单层的蛋白石的光透射光谱曲线,首先可以看到,随着 PS 球粒半径的增大,Bragg 衍射峰的波长逐渐增大,其位置明显发生了红移。

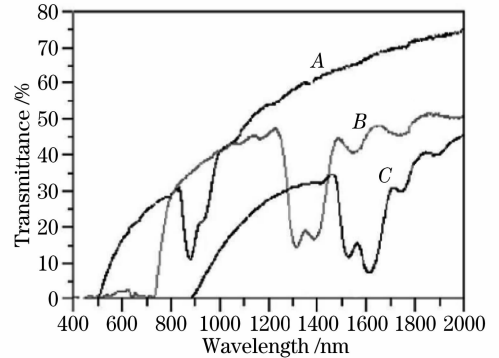


图 3 在 20 层 PS 球粒(A 380 nm, B 560 nm, C 655 nm)内嵌有 225 nm 二氧化硅球粒单层的蛋白石的光透射光谱(透过模式)

Fig. 3 Optical transmittance spectra of opals consisting of a 225 nm silica bead layer sandwiched by 20 layers of A 380 nm, B 560 nm, and C 655 nm PS particles

本研究中,更关注的是有缺陷层存在时,同一直径 PS 球粒的 Bragg 衍射峰中缺陷态的位置与其相同直径、单一 PS 球粒层(无缺陷层)存在时的比较。由图 3 可明显看出,由于面缺陷的引入而在透射谱线中出现了缺陷态。曲线 A PS 球粒直径为 380 nm, Bragg 衍射峰中缺陷态的位置大约在 925 nm,而相同直径、单一 PS 球粒层时, Bragg 衍射峰的理论位置在 905 nm;曲线 B PS 球粒直径为 560 nm, Bragg 衍射峰中缺陷态的位置大约在 1360 nm,而相同直径、单一 PS 球粒层时, Bragg 衍射峰的理论位置在 1335 nm;曲线 C PS 球粒直径为 655 nm, Bragg 衍射峰中缺陷出现的位置大约在 1620 nm,而相同直径、单一 PS 球粒层时,缺陷态的理论位置在 1561 nm。上述实验都属于减少折射率的缺陷, Bragg 衍射峰中缺陷态的位置都明显发生了红移,移到止带低波长的边缘。其主要原因是 SiO_2 球粒层的引入,使其平均折射率变小了。

对于单一的反相结构, SiO_2 的空间占有率为 0.26,空气空间占有率为 0.74,取 SiO_2 的折射率为 1.45,空气的折射率为 1,则晶体的平均折射率为: $n_a = (1.45^2 \times 0.26 + 1^2 \times 0.74)^{1/2} = 1.1343$,设 D_i

为 SiO_2 球粒的直径,可以得出

$$\lambda_i = 1.852D_i, \quad (2)$$

不同直径对应的 Bragg 衍射峰位置

$$D_{i1} = 380 \text{ nm}, \lambda_{i1} = 704 \text{ nm};$$

$$D_{i2} = 560 \text{ nm}, \lambda_{i2} = 1037 \text{ nm}.$$

可见,对于反相结构, SiO_2 球粒直径增大时,Bragg 衍射峰也是发生红移,反之则产生蓝移。

图 4 为反相蛋白石结构的透射光谱,曲线 A 20 层 380 nm PS 球粒,嵌有一层 225 nm SiO_2 球粒,Bragg 衍射峰中缺陷态的位置大约在 630 nm,而相同直径、单一 PS 球粒层时,衍射峰的理论位置在 704 nm;曲线 B 20 层 560 nm PS 球粒,嵌有一层 225 nm SiO_2 球粒,衍射峰中缺陷态的位置大约在 980 nm,而相同直径、单一 PS 球粒层时,衍射峰的理论位置在 1037 nm;曲线 C 24 层 560 nm PS 球粒,嵌有一层 585 nm SiO_2 球粒,衍射峰中缺陷态的位置大约在 1030 nm,而相同直径、单一 PS 球粒层时,衍射峰的理论位置在 1037 nm。三种情况都属于增加折射率的缺陷,可以看出,缺陷态的位置都发生了蓝移。曲线 C 中蛋白石的光谱结构变化最小,主要是折射率变化最小的原因。

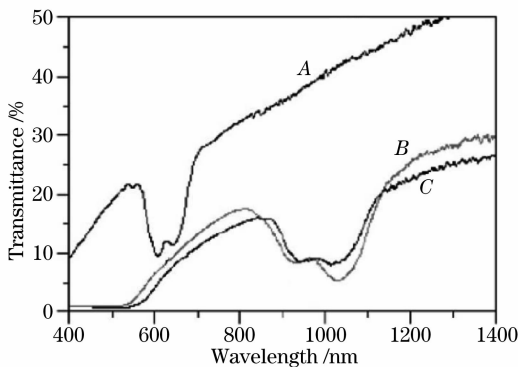


图 4 反相蛋白石结构的光传输谱线。A 20 层 380 nm PS 球粒,嵌有一层 225 nm SiO_2 球粒。B 20 层 560 nm PS 球粒,嵌有一层 225 nm SiO_2 球粒。C 24 层 560 nm PS 球粒,嵌有一层 585 nm SiO_2 球粒

Fig. 4 Optical transmittance spectra of inverse opals. A 20 layers of 380 nm PS spheres embedded with a layer of 225 nm silica beads, B 20 layers of 560 nm PS spheres embedded with a layer of 225 nm silica beads, and C 24 layers of 560 nm PS spheres embedded with a layer of 585 nm silica beads

4 结 论

本文展现了一种用 PS 和 SiO_2 微球制备嵌有面缺陷的蛋白石及反相蛋白石的方法,研究了不同

PS 球粒下缺陷对晶体光学性质的影响。发现胶体晶体微球直径增大时,无论是 有无缺陷态存在,Bragg 衍射峰均发生红移,反之则产生蓝移。降低折射率的缺陷,其 Bragg 衍射峰中缺陷态的位置发生红移;增加折射率的缺陷,其 Bragg 衍射峰中缺陷态的位置发生蓝移。另外,Bragg 衍射峰位置不仅与构成球粒的半径有关,还与嵌入 SiO_2 球粒层数、PS 球粒层数有关,它们对光的传输系数也有影响。采用相同的方法也可以用来研究点缺陷和线缺陷的光学性质^[19,20]。虽然受到烧结等一些因素的影响,自组装方法仍是一种经济而简便的产生光子晶体面缺陷的很好方法。

参 考 文 献

- 1 Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(20): 2059~2062
- 2 John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(23): 2486~2489
- 3 Liu Qineng. Effect of impurity absorption on one-dimensional photonic crystal defect mode[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(6): 777~780
刘启能. 杂质吸收对一维光子晶体缺陷模的影响[J]. *中国激光*, 2007, **34**(6): 777~780
- 4 K. Busch, S. John. Photonic band gap formation in certain self-organizing systems[J]. *Phys. Rev. E*, 1998, **58**(3): 3896~3908
- 5 Jin Yi, Huang Zhengyi, Chen Xianfeng *et al.*. Study on polarization properties of the photonic crystal defect mode[J]. *Laser Technology*, 2007, **31**(3): 277~280
金 钰,黄正逸,陈宪锋等. 光子晶体缺陷模的偏振特性研究[J]. *激光技术*, 2007, **31**(3): 277~280
- 6 E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, R. D. Meade *et al.*. Donor and acceptor modes in photonic band structure [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**(24): 3380~3383
- 7 Zhao Yuxia, Kurt Wostyn, Gaetan de Schaetzen *et al.*. The fabrication of photonic band gap materials with a two-dimensional defect[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(21): 3764~3766
- 8 W. Lee, S. A. Pruzinsky, P. V. Braun. Multi-photon polymerization of waveguide structures within three-dimensional photonic crystals[J]. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(4): 271~274
- 9 Y. Jun, C. A. Leatherdale, D. J. Norris. Tailoring air defects in self-assembled photonic bandgap crystals[J]. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(15): 1908~1911
- 10 S. E. Shim, Y. J. Cha, J. M. Byun *et al.*. Size control of polystyrene beads by multistage seeded emulsion polymerization [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **71**(13): 2259~2269
- 11 N. Tétreault, H. MiGuez, S. M. Yang *et al.*. Refractive index patterns in silicon inverted colloidal photonic crystals[J]. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(20): 1167~1172
- 12 Yan Qingfeng, Zhou Zuocheng, Zhao X. S. Introduction of three-dimensional extrinsic defects into colloidal photonic crystals [J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(12): 3069~3071
- 13 E. Vekris, V. Kitaev, G. von Freymann *et al.*. Buried linear extrinsic defects in colloidal photonic crystals[J]. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(10): 1269~1272
- 14 Yan Qingfeng, Zhou Zuocheng, Zhao X. S. *et al.*. Line defects embedded in three-dimensional photonic crystals [J]. *Adv.*

- Mater.*, 2005, **17**(15): 1917~1920
- 15 E. Palacios-Lidón, J. F. Galisteo-López, B. H. Juárez *et al.*. Engineered planar defects embedded in opals[J]. *Adv. Mater.*, 2004, **16**(4): 341~345
- 16 N. Tétreault, A. Mihi, H. Míguez *et al.*. Dielectric planar defects in colloidal photonic crystal films [J]. *Adv. Mater.*, 2004, **16**(4): 346~349
- 17 Dong Hongrong, Gao Jianxun, Kong Xianghua *et al.*. Characteristic of high-organized PS/BPS photonic crystals [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(10): 580~581
- 18 Yan Qingfeng, Chen Ao, S. J. Chua *et al.*. Incorporation of point defects into self-assembled three-dimensional colloidal crystals[J]. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(4): 2849~2853
- 19 Wostyn K., Zhao Y., Schaetzen G. *et al.*. Insertion of a two-dimensional cavity into a self-assembled colloidal crystal [J]. *Langmuir*, 2003, **19**(10): 4465~4468
- 20 Chen Zheng, Wang Tao. Study on the polarization properties of the defect mode of one-dimensional photonic Crystal [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(12): 2243~2247
- 陈 征,王 涛. 一维光子晶体缺陷模的偏振特性研究[J]. *光子学报*, 2007, **36**(12): 2243~2247