

文章编号: 0253-2239(2010)12-3592-05

二氧化硅光子晶体异质结构的制备与性质研究

严鸿维 张 林 朱方华 李 波 尹 强

(中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘要 利用垂直沉积技术制备了高质量的二氧化硅蛋白石结构和光子晶体异质结构,采用扫描电镜和光学透射谱进行了样品的结构表征。对同一样品不同区域的扫描电镜照片进行快速傅里叶变换分析,证实了胶体晶体的长程有序排列。通过对具有不同晶格常数的二氧化硅蛋白石结构的光学透射谱进行研究,提出光学透射谱中透射背景向短波长区域平滑的下降可能来自于结构缺陷散射的影响。与相应的蛋白石结构相比,光子晶体异质结构的光子禁带明显展宽,禁带深度也相对变浅,推测其来自于膜厚的影响。异质结构中各个光子禁带位置与蛋白石结构相比,并没有发生明显的移动。通过谱图对比研究,分析了光子禁带的叠加效应。

关键词 光子晶体;光学制造;异质结构;垂直沉积;透射谱;蛋白石

中图分类号 O484.4⁺1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103012.3592

Fabrication and Properties of Silica Photonic Crystal Heterostructures

Yan Hongwei Zhang Lin Zhu Fanghua Li Bo Yin Qiang

(Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China)

Abstract Silica opal structures and photonic crystal heterostructures are fabricated by vertical deposition technique. The structures of samples are characterized by scanning electron microscopy and optical transmission spectra. The long-range order of the silica opals is confirmed by fast Fourier transform analysis of scanning electron microscopy image at different region of the same sample. The smooth decline of background in the transmission spectra of different silica opals is attributed to the contribution of scattering from the structural defects. The photonic stop band of photonic crystal heterostructures exhibits obvious broadening and flattening in contrast to the corresponding silica opals, where the effect of film thickness is considered. The positions of photonic stop band show consistency between photonic crystal heterostructures and corresponding silica opal structures. The overlap of photonic stop band in heterostructures is discussed in detail.

Key words photonic crystal; optical fabrication; heterostructures; vertical deposition; transmission spectra; opal

1 引 言

光子晶体是指介电常数(或折射率)的空间排列呈周期性变化的一类物质^[1,2],具有广阔的应用前景,如用于单模发光二极管、低阈值激光发射器、光波导、超棱镜、偏振器、高性能反射镜和微波天线等^[3~12]。光子晶体异质结构是实现光子晶体应用的一个重要途径,具有很多优良特性,可用于低损耗光子晶体波导、高效分插滤波器以及获得超高共振品质因数等^[13]。

目前有不少研究工作利用胶体微球的自组装机

术来制备三维胶体光子晶体^[14,15]及其异质结构。Colvin等^[16,17]利用垂直沉积方法制得了由不同尺寸颗粒所堆积而成的异质结构和超晶格结构。Wong等^[18]通过等温加热蒸发诱导自组装得到高质量的胶体晶体异质结构。Li等^[19]利用两步垂直沉积手段得到形状、尺寸可控的微米级光子晶体异质结构。Nair等^[20]利用水平方向的蒸发诱导自组装获得了异质结构,研究了其界面性质。最近,Wang等^[21]还利用两步旋涂方法获得了由两种不同尺寸的二氧化硅胶体微球所构成的异质结构。

收稿日期: 2010-02-04; 收到修改稿日期: 2010-04-15

基金项目: 中国工程物理研究院发展基金(2009A0302021)资助课题。

作者简介: 严鸿维(1979—),男,博士,主要从事胶体晶体和光电功能材料等方面的研究。E-mail: yanhw@ustc.edu

当前对于胶体光子晶体异质结构的研究主要集中于两种不同尺寸微球所构成的异质结构。而多种尺寸胶体微球的自组装以及多层结构对光学性质的影响,仍然是有待研究的问题。本文在前人研究基础上,利用垂直沉积法制备了二氧化硅蛋白石结构和多层光子晶体异质结构。二氧化硅光子晶体异质结构的光学透射谱展现出清晰的光子禁带。分析了散射对二氧化硅蛋白石结构透射谱中透射率曲线变化趋势的影响。通过对比研究,分析了异质结构中的光子禁带叠加效应。

2 实验部分

2.1 实验材料

正硅酸乙酯 (TEOS), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产, 使用前经减压蒸馏; 无水乙醇, 99.7%, 分析纯, 成都市联合化工试剂研究所生产; 氨水, 25%~28%, 分析纯, 成都市联合化工试剂研究所生产。

2.2 二氧化硅微球的合成与组装

实验中采用改进的 Stöber 方法, 典型步骤为: 在装有聚四氟乙烯搅拌杆的三颈瓶中加入一定比例的无水乙醇、氨水和去离子水, 开启搅拌电机, 水浴升温至 55 °C。取适量 TEOS 预热后用移液管移取一定体积缓慢加入反应器皿中, 反应 6 h 结束。合成粒径更大的胶体球, 只需在反应一定时间后补充 TEOS 和水, 其量是初始 TEOS 的两倍, 并且 TEOS 和水的摩尔比保持 1:2。实验中所合成的 4 种微球均采用同样

的初始反应物浓度, 即 TEOS 为 0.2 mol/L, NH_3 为 1.0 mol/L, H_2O 为 5.2 mol/L。胶体微球尺寸从小到大的反应温度依次为 55 °C, 50 °C, 45 °C 和 35 °C。每次反应 4 h 后补加 TEOS 和水, 继续反应 6 h 后结束。将所得 SiO_2 胶体溶液反复离心清洗 4 次, 然后将 SiO_2 胶体球分散在无水乙醇中保存。

将盖玻片分别于丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗 20 min, 然后置于混合溶液 (H_2SO_4 和 H_2O_2 的体积比为 3:1) 浸泡一夜。用去离子水冲洗盖玻片, 经氮气吹干后垂直浸入 SiO_2 胶体球溶液中, 在烘箱中于 25 °C 自然干燥。在制备异质结构时, 将沉积好的薄膜浸入另一种尺寸的 SiO_2 胶体球溶液中, 重复以上干燥过程。

2.3 表征仪器

样品形貌分析采用的是场发射扫描电镜 (FESEM) (Hitachi, S4800), 透射谱的表征采用的是紫外-可见-近红外分光光度计 (Perkin Elmer, Lambda 12)。

3 结果与讨论

3.1 二氧化硅蛋白石结构

垂直沉积法是目前组装三维胶体晶体最常用的一种方法, 此方法所制备的胶体晶体薄膜质量很高, 得到的单晶区域面积大, 适合于光学性质研究。图 1 显示了利用垂直沉积法得到的 SiO_2 胶体晶体模板的 FESEM 照片, 测量得知微球直径为 235 nm。

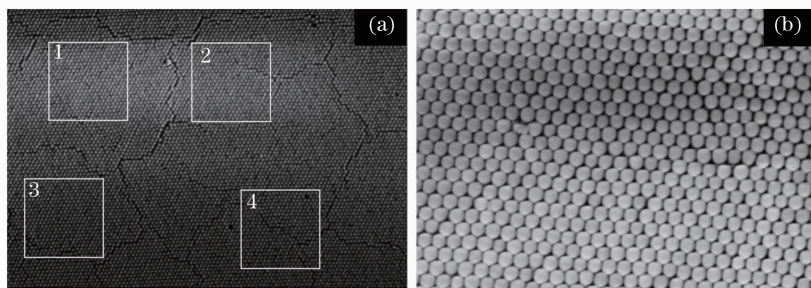


图 1 SiO_2 胶体晶体的 FESEM 照片。(a) 低放大倍数, (b) 高放大倍数

Fig. 1 FESEM image of SiO_2 colloidal crystal. (a) low magnification, (b) high magnification

垂直沉积法得到的胶体晶体薄膜一般不能避免裂纹的产生。在图 1(a) 中取 4 个被微裂纹隔开的不同区域 ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$), 进行快速傅里叶变换 (FFT) 得到如图 2 所示的结果。对比发现, 4 个区域的取向几乎完全一致, 可见裂纹并不影响胶体微球的长程有序排列, 同时也表明这些裂纹应该是在干燥过程中产生的^[22]。

薄膜的光学透射谱展现了清晰的光子禁带, 如图 3 所示, 其中禁带位置分别为 *a* 曲线 527 nm, *b* 曲线 586 nm, *c* 曲线 691 nm, *d* 曲线 938 nm, 虚线为拟合曲线。这是由于周期结构的布拉格衍射造成的, 禁带之外长波长和短波长方向清晰的法布里-珀罗条纹证实了蛋白石薄膜高度的光学质量。透射谱中向着短波长区域透射背景出现一个平滑的下降, 4

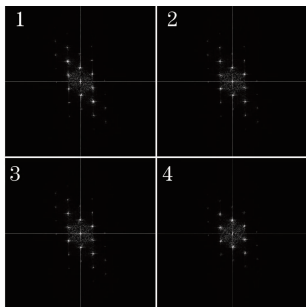


图2 图1(a)中4个区域相应的FFT图像

Fig. 2 FFT images of four corresponding regions in Fig. 1(a)

种样品均呈现出这种规律。大量实验事实表明,这一现象普遍存在于蛋白石和反蛋白石结构中,其产生原因一般归为散射的贡献^[23~26]。

对于禁带之外长波长区域,这种下降的趋势一般认为符合瑞利散射定律^[27,28]。由于二氧化硅微球和玻璃衬底在可见光区吸收很小,且与波长无依赖关系,因而可定义透射率 $T = 1 - R - S(\lambda)$, 其中 R 为反射率, S 为散射率 ($S \propto \lambda^{-q}$)。利用公式 $T = 1 - R - m\lambda^{-q}$ (m 为常数) 对图3中的曲线拟合(只针对禁带外长波长区域), 可得到各条曲线对应的幂指数 q 为 2.5, 2.8, 3.2 (分别对应于图3中曲线 a, b, c)。这表明透射谱中背景的下降并不适合用瑞利散射定律 ($S \propto \lambda^{-4}$) 来描述。Koenderink 等^[25] 结合漫散射和光子晶体内反射建立的理论模型指出, 透射谱中散射随频率的变化要比瑞利散射所预测的趋势变化更缓慢。Rengarajan 等^[26] 研究了散射与胶体颗粒多分散性的关系, 发现对于窄的颗粒尺寸分布, 禁带外长波长区域散射幂指数 $q < 4$ 。这也间接印证了我们所合成的胶体微球具有很高的单分散性, 在这种情形下散射源可能来自于点缺陷, 例如空位^[26]。

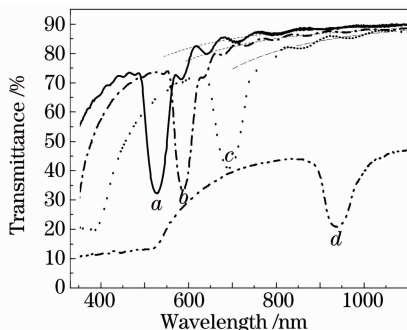


图3 4种不同的SiO₂胶体晶体的透射谱

Fig. 3 Transmission spectra of four different SiO₂ colloidal crystal

禁带外短波长区域透射率的下降影响比较复杂,一方面微球和玻璃衬底在短波长区域的吸收会

更加明显,另一方面,更大的散射体如干燥裂纹、线缺陷会产生显著的影响^[26]。

由布拉格定律和折射定律^[29]可知,透射谱中光子禁带满足如下关系:

$$\lambda = 2d \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta},$$

式中 λ 为光子禁带所在位置,即透射谱中的谷底位置, n 为介质的有效折射率, d 为衍射晶面间距, θ 为入射角。一般认为垂直沉积法得到的胶体晶体薄膜为面心立方密堆结构^[30,31],其平行于衬底的表面就是(111)面,因而 $d_{(111)} = a/\sqrt{3} = \sqrt{2}D/\sqrt{3}$ (a 为晶格常数, D 为胶体球的球径),且 $n^2 = n_{\text{ball}}^2 \times 0.74 + n_{\text{air}}^2 \times 0.26$, ($n_{\text{ball}} = 1.45$)。故对于光垂直入射 ($\theta = 0$) SiO₂ 胶体晶体,其一级衍射的布拉格公式可简化为 $\lambda = 2.2D$ 。

通过改变反应条件,得到了不同尺寸的 SiO₂ 胶体球,根据透射谱计算得出 4 种微球的直径分别为 240, 266, 314, 426 nm。

3.2 光子晶体质异质结构

图4为利用不同尺寸的微球组装而成的异质结构,其中(a)~(c)为3层结构(240-266-314 nm),依次在盖玻片上沉积 240, 266 和 314 nm 的微球。图4(d)为4层结构(240-266-314-426 nm)。图4(a)显示了3层之间清晰的界面,可以看出,上面两层微球仍然保持了密堆积结构。图4(b)更清楚的显示了 240~266 nm 两层球之间的界面情况,之前沉积的薄膜对后来的没有显示出明显的不利影响。从表面情况看[图4(c)],第3种球大范围内仍然保持了有序排列。图4(d)为4种微球依次沉积得到的异质结构,由于下面几层球之间粒径差异不大,另外断面也不够平整,因而看不出明显的界面。

3.3 光学性质

当不同尺寸的胶体微球逐层堆积时,由于存在不同的光子禁带,当这些禁带位置相互靠近时,会出现带隙的交叠,从而使禁带变宽,这可由图5中两层和3层异质结构看出。而当禁带位置相隔较远时,会显示出禁带的简单叠加[图5(c)],这与伍楷舜等^[32]的模拟计算研究一致。

当进行多次沉积时,底层的胶体晶体薄膜对后来沉积上的薄膜的影响是一个值得关注的问题。与相应的单一尺寸的蛋白石结构(图3)对比,异质结构中各个禁带位置没有明显移动,表明后来沉积上的薄膜仍然保持了紧密堆积结构,这和扫描电镜观察到的结果一致。另外,异质结构与原始模板相

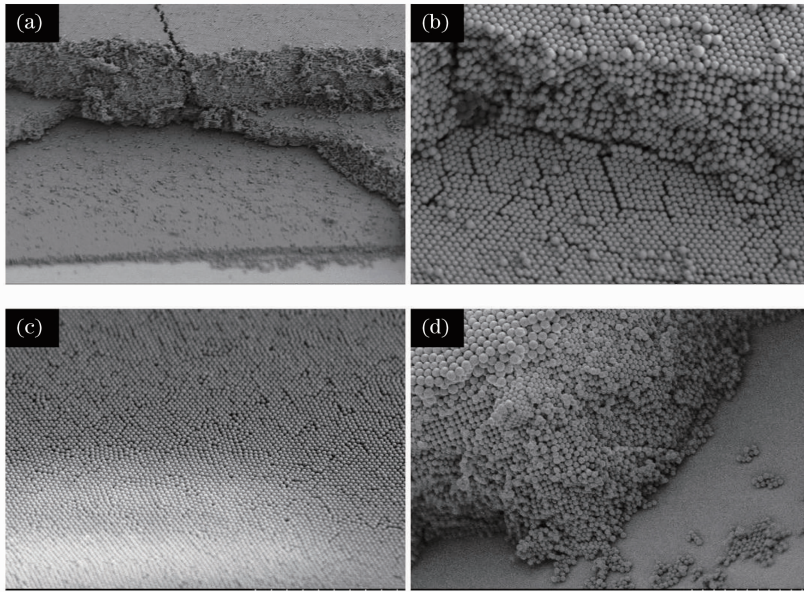


图 4 SiO₂ 光子晶体异质结构的 FESEM 照片。(a)3 层结构界面,(b)2 层之间的界面,(c)3 层结构上表面,(d)4 层结构
Fig.4 FESEM images of SiO₂ photonic crystal heterostructures. (a) interface of three layers, (b) interface of two layers, (c) top surface of three-layer structure, (d) four layers

对应的禁带位置呈现出变宽、变浅的趋势。这一方面可能和膜厚有关。根据 Bertone 等^[33]的研究结果,在达到某一个临界厚度之前,胶体晶体薄膜越薄,光子禁带半峰全宽越宽。对于二氧化硅蛋白石结构,理论临界值为 13 层。在前面所描述的 4 层光子晶体异质结构中,每一种尺寸的二氧化硅微球堆积层数都在十几层左右,尤其是最顶层尺寸为 426 nm 的二氧化硅微球堆积层数只有 7 层左右。由于每一个堆积层都比较薄,因而相对层数较多的单一尺寸二氧化硅蛋白石结构,禁带必然会出现展宽、变浅的趋势。另一方面,有序度的降低也会导致禁带宽化。由于在多步沉积过程中,后续的每一步沉积都可能引入新的缺陷,因而沉积步骤越多,结构有序度降低的程度就越高,从而导致禁带对光的削弱能力降低。

和二氧化硅蛋白石结构相似,异质结构的透射谱也呈现出透射背景向短波长区域平滑下降的趋势。利用公式 $T = 1 - R - m\lambda^{-q}$,对图 5 中的两层和 3 层结构禁带外长波长区域进行拟合(如虚线所示),得到幂指数 q 分别为 3.3 和 3.4。与蛋白石结构相比, q 值有所增加,但仍小于 4。根据 Rengarajan 等^[26]的研究,对于微球尺寸分布较宽(多分散系数大于 5%~6%)的胶体晶体,会出现 $q > 4$ 的情形。这表明异质结构中透射背景的下降和单一尺寸的蛋白石结构有相同的起源。

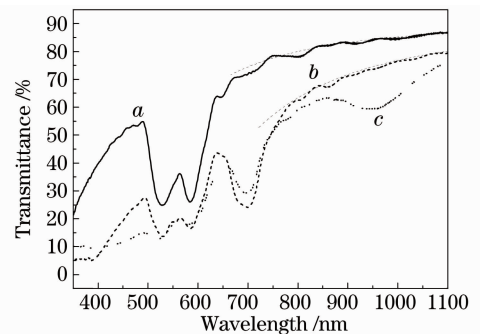


图 5 2 层(a),3 层(b),4 层(c)SiO₂ 光子晶体异质结构的透射谱

Fig.5 Transmission spectra of two-layer (a), three-layer (b), four-layer (c) SiO₂ photonic crystal heterostructures

4 结 论

利用垂直沉积法制备了二氧化硅蛋白石薄膜,快速傅里叶变换分析表明,胶体微球形成了高度有序的排列。在高度有序的二氧化硅蛋白石结构中,光学透射谱中透射率背景向短波长区域平滑的下降,可能源于晶体结构中点缺陷的散射。通过多次重复垂直沉积法,获得了二氧化硅光子晶体异质结构,对比发现异质结构中的光子禁带具有叠加效应。而且,异质结构光学透射谱中透射背景向短波长区域的下降,应该和蛋白石结构有相同的起源。

参 考 文 献

- 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 E. Yablonovitch. Photonic band-gap structures[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1993, **10**(2): 283~295
- 4 H. Altug, J. Vučković. Photonic crystal nanocavity array laser[J]. *Opt. Express*, 2005, **13**(22): 8819~8828
- 5 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
- 6 Hu Jie, Chen Heming. Loss characteristics of photonic crystal fiber as terahertz waveguide[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(4): 567~572
胡 婕, 陈鹤鸣. 光子晶体太赫兹波导的损耗特性[J]. *中国激光*, 2008, **35**(4): 567~572
- 7 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
- 8 S. Y. Lin, E. Chow, V. M. Hietala. Experimental demonstration of guiding and bending of electromagnetic waves in a photonic crystal[J]. *Science*, 1998, **282**(5387): 274~276
- 9 S. Y. Lin, V. M. Hietala, L. Wang *et al.*. Highly dispersive photonic band-gap prism [J]. *Opt. Lett.*, 1996, **21**(21): 1771~1773
- 10 F. Miyamaru, T. Kondo, T. Nagashima *et al.*. Large polarization change in two-dimensional metallic photonic crystals in subterahertz region[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(16): 2568~2570
- 11 J. N. Winn, Y. Fink, S. Fan *et al.*. Omnidirectional reflection from a one-dimensional photonic crystal[J]. *Opt. Lett.*, 1998, **23**(20): 1573~1575
- 12 E. R. Brown, O. B. McMahon. High zenithal directivity of a dipole antenna on a photonic crystal[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(9): 1300~1302
- 13 E. Istrate, E. H. Sargent. Photonic crystal heterostructures and interfaces[J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2006, **78**(2): 455~481
- 14 Liu Guiqiang, Liao Yubo, Liu Zhongmin. Fabrication and transmittance spectra of high quality three-dimensional photonic crystals[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(12): 2400~2403
刘桂强, 廖昱博, 刘忠民. 高质量三维光子晶体的制备及其透射谱研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(12): 2400~2403
- 15 Yan Haitao, Wang Ming, Ge Yixian *et al.*. Fabrication of fcc structure colloidal photonic crystals and characteratation of band-gap measured [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(10): 2905~2908
闫海涛, 王 鸣, 葛益娴 等. FCC 结构胶体光子晶体的制备及其带隙特性测量[J]. *光学学报*, 2009, **29**(10): 2905~2908
- 16 P. Jiang, G. N. Ostojic, R. Narat *et al.*. The fabrication and bandgap engineering of photonic multilayers[J]. *Adv. Mater.*, 2001, **13**(6): 389~393
- 17 R. Rengarajan, P. Jiang, D. C. Larrabee *et al.*. Colloidal photonic superlattices[J]. *Phys. Rev. B*, 2001, **64**(20): 205103
- 18 S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin. Colloidal crystal films: advances in universality and perfection[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(50): 15589~15598
- 19 J. Li, S. F. Luan, W. H. Huang *et al.*. Colloidal crystal heterostructures by a two-step vertical deposition method[J]. *Colloid. Surface, A*, 2007, **295**(1~3): 107~112
- 20 R. V. Nair, R. Vijayaa. Three-dimensionally ordered photonic crystal heterostructures with a double photonic stop band[J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(5): 056102
- 21 A. J. Wang, S. L. Cheng, P. Dong *et al.*. Fabrication of colloidal photonic crystals with heterostructure by spin-coating method[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2009, **26**(2): 024210
- 22 T. Maka, D. N. Chigrin, S. G. Romanov *et al.*. Three dimensional photonic crystals in the visible regime[J]. *Prog. Electromagn. Res.*, 2003, **41**: 307~335
- 23 Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, O. Z. Karimov *et al.*. Existence of a photonic pseudogap for visible light in synthetic opals[J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**(20): R13357~R13360
- 24 J. F. Galisteo-Lopez, C. Lopez. High-energy optical response of artificial opals[J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**(3): 035108
- 25 A. F. Koenderink, W. L. Vos. Optical properties of real photonic crystals: anomalous diffuse transmission[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2005, **22**(5): 1075~1084
- 26 R. Rengarajan, D. Mittleman, C. Rich *et al.*. Effect of disorder on the optical properties of colloidal crystals[J]. *Phys. Rev. E*, 2005, **71**(1): 016615
- 27 S. G. Romanov, H. M. Yates, M. E. Pemble *et al.*. Opal-based photonic crystal with double photonic bandgap structure [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000, **12**(37): 8221~8229
- 28 Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev. Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals[J]. *Phys. Rev. E*, 2000, **61**(5): 5784~5793
- 29 T. Yamasaki, T. Tsutsui. Spontaneous emission from fluorescent molecules embedded in photonic crystals consisting of polystyrene microspheres [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(16): 1957~1959
- 30 L. V. Woodcock. Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures[J]. *Nature*, 1997, **385**(6612): 141~143
- 31 Li Minghai, Ma Yi, Xu Ling *et al.*. Formation and structure of artificial opal based on the colloidal silica sphere[J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, **52**(5): 1302~1306
李明海, 马 懿, 徐 岭 等. 二氧化硅人工蛋白石晶体(opal)的制备及其结构性质的研究[J]. *物理学报*, 2003, **52**(5): 1302~1306
- 32 Wu Kaishun, Long Xingteng, Dong Jianwen *et al.*. Phase properties of photonic crystal heterostructure and its applications [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(10): 6381~6385
伍楷舜, 龙兴腾, 董建文 等. 光子晶体异质结的位相和应用[J]. *物理学报*, 2008, **57**(10): 6381~6385
- 33 J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang *et al.*. Thickness dependence of the optical properties of ordered silica-air and air-polymer photonic crystals[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**(2): 300~303