

# 介质球掺杂导致的无序效应对光子晶体 光学性能的影响

龚丽霞 刘桂强 黄 宽 陈元浩 唐发林 黎 磊

(江西师范大学物理与通信电子学院江西省光电子与通信重点实验室, 江西 南昌 330022)

**摘要** 采用自组合法制备了聚苯乙烯(PS)微球三维光子晶体结构,通过在 PS 微球悬浮液中掺入不同浓度的二氧化硅大球,实现了光子晶体结构从有序向无序过程的转变。通过对这些样品的透射、反射进行测量和分析,发现无序效应对光子晶体的光子响应特性具有极大的影响,随着无序程度的增加,高频波段的透射率急剧下降,低频波段的法布里-珀罗振荡消失,光子带隙蓝移且逐渐消失;而在掺杂浓度为 0.02%(质量分数)时,光子晶体带隙中心的最低透射率从 10%下降到 1%,且反射单峰随着探测角度的增大而分裂为双峰。这有助于基于介质球三维光子晶体沿  $\Gamma$ -L 方向透射消光,促进其在新型光学器件领域的应用发展。

**关键词** 光学制造;光子晶体;自组装;光子带隙;无序效应;法布里-珀罗振荡

中图分类号 O472+.3 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201232.0916005

## Influence of the Disorders Induced by the Doped Dielectric Spheres on the Optical Properties of Photonic Crystals

Gong Lixia Liu Guiqiang Huang Kuan Chen Yuanhao Tang Falin Li Lei

(Key Laboratory of Optoelectronic and Telecommunication of Jiangxi, Institute of Physics and  
Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang, Jiangxi 330022, China)

**Abstract** Three-dimensional photonic crystals (PCs) composed of polystyrene (PS) spheres are fabricated by the self-assembly method, and the transformation of the PC structures from ordered to disordered is carried out via mixing larger silica spheres in the suspension of PS spheres with different concentrations. By measuring and analyzing the transmission and reflection properties of these samples, the sharp declination of transmittance in the high frequency range, the disappearance of Fabry-Pérot oscillations in the low frequency region, the blue-shift and the gradual disappearance of the photonic band gaps of PCs with the degree of disorder increasing are observed. When the concentration of doped spheres is declined to 0.02%, the lowest transmittance at the center position of photonic band gap decreases from 10% to 1% and the single peak in the reflection spectrum is split into two peaks. These will contribute to the achievement of better transmission extinction of the three-dimensional PCs composed of dielectric spheres along the  $\Gamma$ -L direction as well as to promote their development in the field of new optical devices.

**Key words** optical fabrication; photonic crystal; self-assembly; photonic band gap; disorder effect; Fabry-Pérot oscillation

**OCIS codes** 050.2230; 120.5820; 160.4670; 220.0220; 290.5820

## 1 引 言

光子晶体是由折射率不同的介质材料周期排列而成的人工微结构<sup>[1~3]</sup>,能够利用其带隙效应和缺

陷效应,操纵和控制光的传输,在传感器<sup>[4]</sup>、循环器<sup>[5]</sup>和偏振器<sup>[6]</sup>等先进光学设备方面具有很好的应用前景。但由于光子晶体的光学特性取决于介电材

收稿日期: 2012-03-28; 收到修改稿日期: 2012-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(11004088)、江西省自然科学基金(2010GQW0025)、江西省科技攻关项目(20112BBE50033)和江西省教育厅科技项目(GJJ10099)资助课题。

作者简介: 龚丽霞(1986—),女,硕士研究生,主要从事光电技术及光子晶体等方面的研究。E-mail: liugq@jxnu.edu.cn

导师简介: 刘桂强(1977—),女,博士,副教授,主要从事光电技术及光子晶体等方面的研究。

E-mail: liougq@yahoo.com.cn(通信联系人)

料的周期调制,无序效应的出现会使得光子晶体的光学行为发生显著偏离,如带隙效应减弱、入射光的透射率降低等。

介质球三维光子晶体的制备简单、经济,但微球粒径的差异、制备过程中的堆叠层错、颗粒的随机分布以及不可控的缺陷等内在原因导致其质量难以达到实际应用的要求<sup>[7~9]</sup>。光子晶体特别是利用沉积法制备的光子晶体<sup>[1,2]</sup>,缺陷的存在不可避免也无法控制。因此,由微球制备的光子晶体,其光学特性实际上来源于有序和无序的共同作用。由于光子晶体的光学特性主要依赖于光子晶体单胞的周期性、对称性、介电常数比以及晶格大小等参数。因此,缺陷的存在对光子晶体的光学特性特别是对其光子带隙存在较大的影响。为了克服此影响,国内外许多研究集中在如何完善光子晶体的制备方法<sup>[8,9]</sup>、减少光子晶体中的缺陷数量以及掌握这些缺陷对光子晶体光子带隙的影响程度等方面,其目的是制备出结构完美的光子晶体。

然而,最近研究发现,在光子晶体中引入各种无序效应,会使其产生一些有别于完美光子晶体的特殊光学现象,如无序系统中多重散射(或弥散过程)会引起相干现象。虽然这些特殊光学现象大大拓展了光子晶体的应用范围,但是会抑制光的传输,导致扩散常数消失<sup>[10,11]</sup>。因此,人们开始从利用有序光子晶体控制光的行为<sup>[12~15]</sup>转向利用准晶<sup>[16]</sup>、可控随机材料<sup>[17]</sup>等来控制光的传输,如利用部分无序光子晶体中有序和无序间的弱相互作用来实现极强的陷光效应<sup>[18]</sup>以及利用无序效应减小光子晶体中的电磁态密度实现光的强局域现象<sup>[19]</sup>等。但目前国内外许多研究工作主要是利用沉积法对不同微球的混合浮液进行自组装,通过改变微球粒径比、浓度比等产生各种无序来减弱其带隙效应<sup>[20~24]</sup>,如增加镶嵌在聚苯乙烯(PS)大球中的小PS球浓度,可实现光子响应度的退化<sup>[22]</sup>。

本文通过自组装法制备了由PS微球组成的三维光子晶体结构,并人为地在光子晶体中引入不同浓度的大介质球,使之从有序结构逐渐向无序结构过渡,通过研究三维光子晶体结构变化过程中入射光的透射和反射的变化规律,深入分析了各种无序效应对光子晶体光学特性影响的物理机制。

## 2 实验方法

实验所使用的PS微球由Duke公司生产,直径为260 nm,质量分数为15%,标准偏差在3%内。

将含有PS微球的悬浮溶液每隔10 min低温处理20 min,连续处理3次,使之成为单分散的均匀胶体溶液,然后用去离子水稀释到0.25%(质量分数)。二氧化硅大球(Thermo Scientific公司生产)直径为860 nm,质量分数为1%。用水稀释成不同浓度(0.02%~0.2%)后,加入到事先准备好的PS微球悬浮液中,并使之分布均匀。基底为常见的显微镜载玻片,用浓硫酸浸泡5天后经无水乙醇和丙酮清洗干净,再放到去离子水中浸泡,最后用高纯氮气吹干。

采用类似于文献<sup>[7~9,25]</sup>中的自组装装置,如图1所示。实验时,将洁净的玻璃片与竖直方向成一小角放置在玻璃生长皿中,再将掺杂有二氧化硅大球的PS微球溶液平缓注入生长皿中。然后等温加热水槽中的水,使得生长皿中的溶剂稳定蒸发。这样,在恒温控压环境下,二氧化硅大球和PS小球就会在玻璃基底上沉积,形成具有各种无序效应的三维微纳米晶体结构。

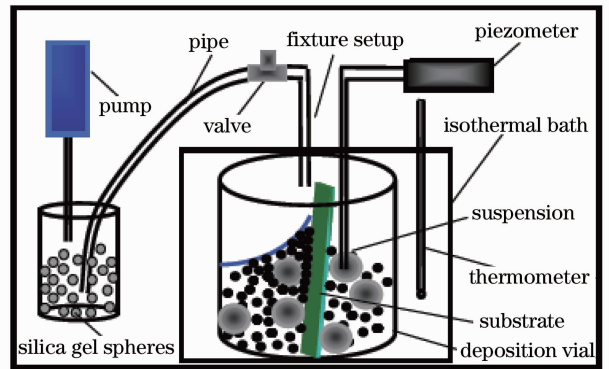


图1 自组装实验装置

Fig. 1 Self-assembly experimental setup

采用溴钨灯作为照射光源来测量各种无序效应对光子晶体透射、反射光谱特性的影响。光线经显微镜聚焦后,进入光栅光谱仪狭缝,并平行入射到光子晶体样品的(111)面上,出射信号由光电探测器接收。样品的微结构利用扫描电子显微镜(SEM)来观察。

## 3 实验结果与分析

曾利用平面波扩展法模拟了由直径为260 nm的PS微球组成的17层三维光子晶体的能带结构,得到该结构在 $\Gamma$ -L方向存在一个方向带隙,且带隙的中心波长在600 nm附近<sup>[7,8,26]</sup>。图2是利用光栅光谱仪测量得到的无掺杂光子晶体的透射光谱及相应的SEM图,从图2(a)可见,该样品的透射光谱在

595 nm 处有一个陡峭的波谷,与理论计算结果非常接近,而且在带隙的长波区域具有明显的法布里-珀

罗振荡<sup>[8]</sup>;图 2(b)的 SEM 图也显示,该光子晶体在大面积范围内具有很好的结构周期性。

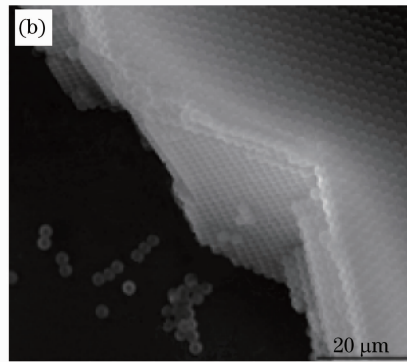
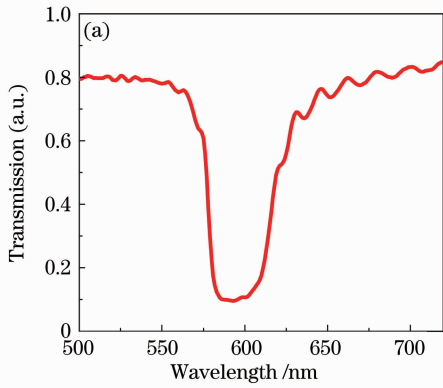


图 2 无掺杂聚苯乙烯微球三维光子晶体的(a)透射光谱和(b)SEM 图

Fig. 2 (a) Transmission spectrum and (b) SEM image of photonic crystals composed of polystyrene spheres without doping larger spheres

为了研究各种无序效应对光子晶体光学特性的影响,在 PS 小球悬浮液中加入了不同浓度的二氧化硅大球,通过不断增加大球的数量,从而使得光子晶体从有序结构逐渐向无序结构过渡。图 3 为掺杂有二氧化硅大球的结构 SEM 图。从图可见,当掺杂浓度较低(0.02%)时,光子晶体的微结构在大面积范围内仍呈现出很好的周期性,但随着掺杂浓度的增加,大球将对光子晶体周期结构产生较大的损伤,使得光子晶体的结构从有序逐渐变得无序。这是因为大球和小球之间存在一个较大的粒径比(860 nm/260 nm=3.3),低浓度掺杂时,由于大球数量相对小

球而言很少,大球的掺杂虽然会导致部分无序的产生,但光子晶体的整体结构不会因为大球导致的晶格不匹配而出现大的缺陷,因而光子晶体本身的周期结构能够得到基本保持。但随着大球掺杂浓度的增加,单位大球周边所围绕的小球数量急剧减少,此时,由大球掺杂导致的晶格不匹配就会促使光子晶体结构出现大的缺陷或裂缝,导致各种无序效应的产生,且无序程度会随着掺杂浓度的增加而加剧。因此,通过改变掺杂微球浓度的方式,可以使得光子晶体从有序结构向部分无序乃至完全无序结构转变。

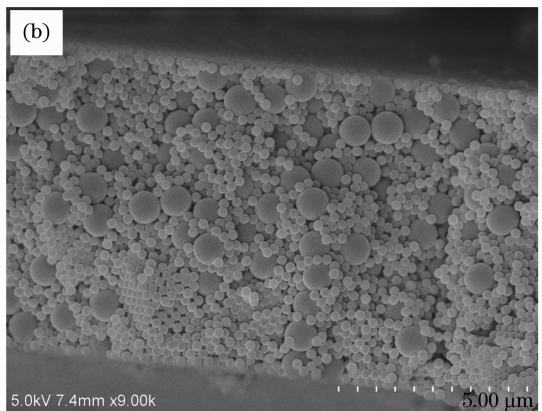
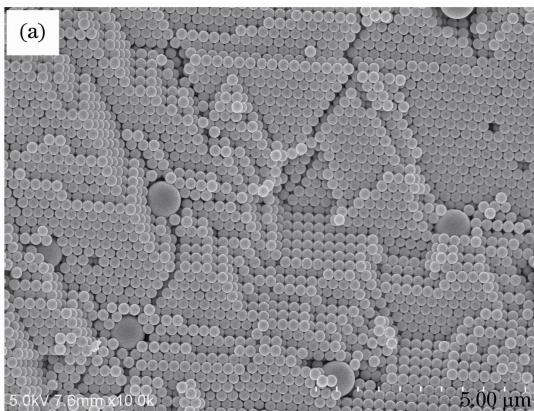


图 3 掺杂浓度为(a)0.02%和(b)0.2%的三维微纳米结构 SEM 图

Fig. 3 SEM images of three-dimensional nano-structure with doping concentrations of (a) 0.02% and (b) 0.2%

大球掺杂浓度的增加使得光子晶体的周期结构出现较大的损伤,呈现出部分无序乃至完全无序状态,并最终导致光子晶体的光子带隙效果减

弱<sup>[20~22]</sup>,同时大球对入射光的散射作用比小球强,多重散射出现的几率大<sup>[18,19]</sup>,从而会导致整个样品通光程度下降,透射率减弱,更多的光将通过杂乱的

散射在大角度范围里射出。为此,测量了具有各种无序效应光子晶体的透射光谱,如图 4 所示。很明显,当光子晶体中大球的掺杂浓度逐渐增加时,其透射光谱相对于无掺杂光子晶体而言,出现了一些新的光学现象,如透射光谱出现了明显的衰减现象、高频波段的透射率急剧下降、低频波段的法布里-珀罗振荡消失;同时,随着掺杂浓度的增加,光子带隙的中心位置出现蓝移现象,且带隙特性逐渐消失,类似的现象可参见文献[18]。特别是当大球浓度上升到 0.2% 时,整个光谱范围内的透射率趋近于零,带隙特性完全消失;当掺杂浓度只有 0.02% 时,光子晶体带隙中心的最低透射率从 10% 下降到 1%。这说明低浓度的掺杂不会对光子晶体的光学特性起到破坏性作用,而较高浓度的掺杂则会破坏光子晶体的光子响应度。这是由于掺杂的大球在样品的表面及中间都有分布,在大入射光斑作用下,大球对入射光的散射加剧,多重散射几率增大、相干增强<sup>[18,19]</sup>,导致透射光谱的全面衰减以及高频波段透射率急剧下降;又由于大球在光子晶体中会造成晶格不匹配,部分破坏或者完全破坏光子晶体的周期结构,因而导致光子晶体结构的透射、反射光谱低频波段的法布里-珀罗振荡消失乃至带隙作用完全消失等现象;同时,大球数量的增加导致光子晶体结构的有效折射率减小,从而引起光子带隙的中心位置出现明显的蓝移现象。而低浓度掺杂导致带隙中心位置透射消光现象的原因在于:1)光子晶体本身的带隙作用,导致带隙中心处的通光率较低;2)低浓度掺杂时,光子晶体结构呈现出特殊的结构特性,即具有部分无序的有序结构,这种结构存在最长的散射时间常

数<sup>[18,19]</sup>,故会显示出比无掺杂光子晶体更强的反射现象,此现象与 Dorado 等<sup>[27]</sup>的理论计算结果非常类似。

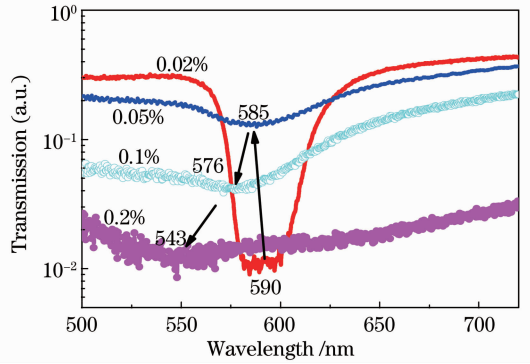


图 4 不同掺杂浓度时三维微纳米结构的透射光谱  
Fig. 4 Transmission spectra of three-dimensional nanostructures with different doping concentrations

为了进一步研究无序效应对光子晶体光学特性的影响机理,还通过改变入射角度和探测角度等方法测量了具有各种无序效应光子晶体结构的反射光谱,如图 5 所示。对不同掺杂浓度的光子晶体,在靠近零入射角度和零探测角度下测得的反射光谱与上述透射光谱情况一致。当掺杂浓度为 0.02% 时,在固定的入射角度(15°或 30°)下,通过不断改变探测角度来探测样品的反射光谱特性发现,与无掺杂光子晶体的反射特性相比,低浓度掺杂样品的反射光谱随着探测角度的增大出现了显著的变化,反射波峰的中心位置出现凹陷,单峰被撕裂为双峰[见图 5(b)];而且,在不同探测角度下探测到的光子行为都存在反

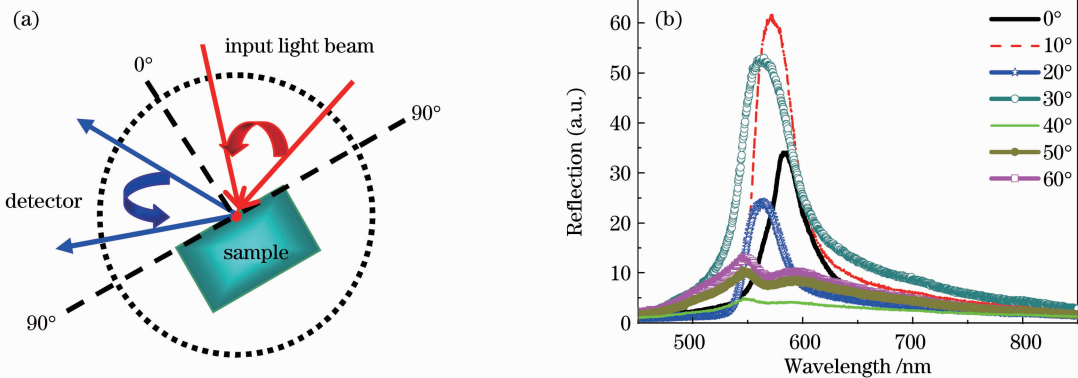


图 5 (a)不同入射角度和探测角度的反射光谱探测示意图;(b)入射角为 30°时,从 0°~60°内探测到的反射光谱  
Fig. 5 (a) Detection scheme of reflection spectra with different incident angles and detecting angles; (b) reflection spectra with detecting angle in the range of 10°~60° when the incident angle is 30°

射波峰,与光子晶体的特性非常类似,但不同角度探测到反射光谱的强弱变化很大,这说明,低浓度的掺杂对光子晶体的带隙特性影响不大,但在小范围内,掺杂的大球会打破周期结构的晶格匹配特性,在以大球为中心的小范围内会出现无序现象,这种在大范围有序结构中出现的小范围无序现象,在人工微纳材料结构中是一种新的结构现象。当光束在掺杂有少量大球的光子晶体中传播时,由于大球与入射光波的相互作用,导致光的散射出现了弥散效应<sup>[1~3]</sup>,这种弥散效应存在于所有角度,但由于光子晶体自身的带隙特性,使得这种弥散效应在某些角度表现得更为明显,从而出现了在偏离对称角度较大的情况下单峰被劈裂为双峰的现象。此外,也有可能是光子晶体有序结构中的部分无序效应使得这种特殊现象只有在偏离对称角度较大时才会发生。对于其他的掺杂浓度,并没有观察到上述现象,这是因为此时光子晶体的带隙特性已经不明显,取而代之的是无序系统的多重漫射<sup>[18,19]</sup>。

## 4 结 论

利用自组装法制备了由直径为 260 nm 的 PS 微球组成的三维光子晶体结构,通过在 PS 小球中掺入不同浓度的二氧化硅大球,实现了光子晶体结构从有序逐渐向无序结构的转变,得到了具有各种无序效应的光子晶体结构。通过对具有各种无序效应的光子晶体的光学特性进行测量和分析,得到了一些新奇的光学现象,如随着掺杂浓度的增加,样品的透射光谱全面衰减、高频波段的透射率急剧下降、低频波段的法布里-珀罗振荡消失、带隙中心位置出现蓝移以及光子晶体带隙特性逐渐消失等。而光子晶体自身的带隙作用以及具有无序效应的有序结构因存在最长的散射时间常数,会导致低浓度掺杂光子晶体带隙中心位置的透射消光现象;同时,有序结构中的部分无序还会使偏离对称角度较大情况下的反射单峰分裂为双峰等。这些新奇的光学现象有助于实现基于介质球三维光子晶体沿  $\Gamma$ -L 方向的完全消光行为,促进其在新型光学器件领域的应用发展。

## 参 考 文 献

- 1 Guo Wenhua, Wang Ming, Liu Qing *et al.*. Self-assembly of colloidal microspheres on the cylindrical substrate of optical fibers [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(10): 2869~2873
- 郭文华,王 鸣,刘 青等. 光纤圆柱曲面基底胶体微球的自组装[J]. *光学学报*, 2010, **30**(10): 2869~2873

- 2 Yan Hongwei, Zhang Lin, Zhu Fanghua *et al.*. Fabrication and properties of silica photonic crystal heterostructures [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3592~3596
- 严泓维,张 林,朱方华等. 二氧化硅光子晶体异质结构的制备与性质研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(12): 3592~3596
- 3 Yu Ping, Jiang Xiaoqing, Yang Jianyi *et al.*. Minimum mode spot size in a three-layer dielectric optical waveguide [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3530~3536
- 喻 平,江晓清,杨建义等. 三层介质平板光波导的最小光斑 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(12): 3530~3536
- 4 Li Yan, Fu Haiwei, Zhen Yankun *et al.*. Stress characteristic of photonic crystals sensor made by GaAs pillars in air with graphite lattice [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(11): 2829~2833
- 李 岩,傅海威,甄艳坤等. 砷化镓石墨点阵柱状光子晶体传感器的应用特性[J]. *中国激光*, 2010, **37**(11): 2829~2833
- 5 Q. Wang, Z. B. Ouyang, K. Y. Tao *et al.*. T-shaped optical circulator based on coupled magneto-optical rods and a side-coupled cavity in a square-lattice photonic crystal [J]. *Phys. Lett. A*, 2012, **376**(4): 646~649
- 6 D. Mao, Z. Ouyang, J. C. Wang *et al.*. A photonic-crystal polarizer integrated with the functions of narrow bandpass and narrower transmission-angle filtering [J]. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 2008, **90**(1): 127~131
- 7 G. Q. Liu, Y. B. Liao, Z. M. Liu *et al.*. Characteristic investigation of high quality three-dimensional photonic crystals fabricated by self-assembly: theory analysis, simulation and measurement [J]. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2008, **10**(11): 115202
- 8 Liu Guiqiang, Liao Yubo, Chen Yan *et al.*. Experiment fabrication and theory analysis of three-dimension high quality photonic crystals [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(7): 1707~1712
- 刘桂强,廖昱博,陈 艳等. 高质量三维光子晶体的实验制备及理论分析[J]. *光子学报*, 2009, **38**(7): 1707~1712
- 9 G. Q. Liu, Z. S. Wang, Y. H. Ji. Influence of growth parameters on the fabrication of high-quality colloidal crystals via a controlled evaporation self-assembly method [J]. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(18): 5083~5090
- 10 C. Conti, A. Fratalocchi. Dynamic light diffusion, three-dimensional Anderson localization and lasing in inverted opals [J]. *Nature Physics*, 2008, **4**(10): 794~798
- 11 A. F. Koenderink, W. L. Vos. Light exiting from real photonic band gap crystals is diffuse and strongly directional [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**(21): 213902
- 12 G. Q. Liu, Y. B. Liao, S. J. Ma *et al.*. Modification of spontaneous emission from quantum dots by the surface of a three-dimensional photonic crystal [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2010, **27**(10): 1942~1946
- 13 Liu Zhengqi, Feng Tianhua, Dai Qiaofeng *et al.*. Fabrication of high-quality three-dimensional photonic crystal heterostructures [J]. *Chinese Phys. B*, 2009, **18**(6): 2383~2388
- 14 Liu Zhengqi, Feng Tianhua, Dai Qiaofeng *et al.*. Modification of the spontaneous emission of quantum dots near the surface of a three-dimensional colloidal photonic crystal [J]. *Chinese Phys. B*, 2010, **19**(11): 114210
- 15 G. Q. Liu, Y. Chen, Z. Q. Ye. Engineering a light-emitting planar defect within three-dimensional photonic crystals [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2009, **10**(5): 055001
- 16 W. Man, M. Megens, P. J. Steinhardt *et al.*. Experimental measurement of the photonic properties of icosahedral quasicrystals [J]. *Nature*, 2005, **436**(7053): 993~996
- 17 P. D. García, R. Sapienza, Á. Blanco *et al.*. Photonic glass: a novel random material for light [J]. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(18): 2597~2602
- 18 C. Toninelli, E. Vekris, G. A. Ozin *et al.*. Exceptional

- reduction of the diffusion constant in partially disordered photonic crystals [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**(12): 123901
- 19 S. John, R. Rangarajan. Optimal structures for classical wave localization; an alternative to the Ioffe-Regel criterion[J]. *Phys. Rev. B*, 1988, **38**(14): 10101~10104
- 20 P. D. Kaplan, J. L. Rouke, D. J. Pine. Entropically driven surface phase separation in binary colloidal mixtures[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**(4): 582~585
- 21 A. B. Schofield. Binary hard-sphere crystals with the cesium chloride structure[J]. *Phys. Rev. E*, 2001, **64**(5): 051403
- 22 B. Gates, Y. Xia. Photonic band-gap properties of opaline lattices of spherical colloids doped with various concentrations of smaller colloids [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(21): 3178~3180
- 23 A. V. Lavrinenko, W. Wohlleben, R. J. Leyrer. Influence of imperfections on the photonic insulating and guiding properties of finite Si-inverted opal crystals[J]. *Opt. Express*, 2009, **17**(2): 747~760
- 24 E. Palacios-Lidón, B. H. Juárez, E. Castillo-Martinez *et al.*. Optical and morphological study of disorder in opals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(6): 063502
- 25 G. Q. Liu, Z. S. Wang, Y. B. Liao *et al.*. High-quality photonic crystal heterostructures fabricated by a modified self-assembly method[J]. *Appl. Opt.*, 2009, **48**(13): 2480~2484
- 26 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
- 27 L. A. Dorado, R. A. Depine. Modeling of disorder effects and optical extinction in three-dimensional photonic crystals [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(4): 045124

栏目编辑: 韩 峰