

胶体晶体的垂直沉积法制备及其光学特性表征

郭文华^{1,2} 王 鸣¹, 喻 平¹, 刘 青¹, 闫海涛¹

(1. 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)

(2. 常熟理工学院物理与电子工程学院, 江苏 常熟 215500)

[摘要] 通过控制溶剂蒸发温度和液体表面下降的速度, 用垂直沉积法快速地制备出完整的二氧化硅胶体光子晶体. 用扫描电子显微镜 (SEM) 确定了样品的面心立方结构, 并通过紫外-可见分光光度计测试透射光谱研究了其光子带隙特性, 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.

[关键词] 胶体光子晶体, 带隙, 垂直沉积法, SiO_2 微球

[中图分类号] O43 TB3 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009) 04-0052-03

Fabrication of Colloidal Photonic Crystal by Vertical Deposition Method and Optical Properties

Guo Wenhua^{1,2}, Wang Ming¹, Yu Ping¹, Liu Qing¹, Yan Haitao¹

(1. School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Jiangsu Key Lab on Opto-Electronic Technology, Nanjing 210097, China)

(2. School of Physics and Electronic Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

Abstract High-quality silica colloidal photonic crystals were fabricated quickly from aqueous colloidal solutions by a vertical deposition method at certain temperature and liquid surface dropping velocities. The structure of sample was shown to be face-centered-cubic (fcc) by scanning electron microscopy (SEM) and the optical properties of photonic band-gap are observed by measuring their transmission spectra at normal incidence using UV-near-IR spectrometer. The colloidal photonic crystals provide a relatively ideal template for the creation of three-dimensionally ordered porous structures with a full photonic band gap through templating technique.

Key words colloidal photonic crystals, band-gap, vertical deposition method, silica microspheres

光子晶体^[1,2]概念自提出以来, 由于其在抑制自发辐射、光子局域和直角光波导传输等方面有无可比拟的优势, 受到众多科学家的关注^[3,4]. 目前, 如何制备大面积有序高质量的三维光子晶体一直是研究的热点. 微波波段的光子晶体可以通过半导体精密加工方法制备, 也已经得到初步应用. 但是传统的微加工技术制备带隙在可见光区域的三维光子晶体还是具有相当的难度^[5]. 近年来, 胶体微球的自组装技术已成为制备可见光至近红外波段光子晶体的一条简便有效途径^[6], 也发展了一系列基于自组装的实验制备方法, 例如重力沉积法、垂直沉积法、薄膜过滤法、乳液聚合法和 LB 膜法等^[7]. 在这些方法中, 垂直沉积法由于其简单可行, 制备的晶体薄膜厚度可控而得到广泛的关注^[8]. 由于 2 种组成材料的介电常数对比度较低, 胶体光子晶体不具有完全带隙, 但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^[9].

自组装技术生长的胶体晶体在晶体内部会产生大量缺陷, 有干燥后易碎和在水等溶剂中容易再分散等缺点^[10]. 本文通过控制溶剂蒸发温度和液体表面下降的速度, 用垂直沉积法较快地制备出比较完整的二氧化硅胶体薄膜, 用扫描电子显微镜 (SEM) 确定了样品的面心立方结构, 并通过透射光谱研究了其光子带隙特性. 实验发现, 通过使用合适的溶剂, 控制蒸发速度, 胶体颗粒排列更有序, 为胶体晶体实际应用创造了条件.

收稿日期: 2008-12-18

基金项目: 江苏省科技支撑计划 (工业部分) (BE2008138) 资助项目.

通讯联系人: 王 鸣, 教授, 博士生导师, 研究方向: 光电子技术与激光应用. E-mail: wangming@njnu.edu.cn

1 实验

实验所用单分散胶体微球粒径为 320 nm, 相对标准偏差小于 5%. 将上述胶体微球, 用乙醇和去离子水分别配置成质量分数为 0.5% 的 SiO_2 胶体溶液, 超声分散. 实验所用基底为普通载玻片, 在稀硝酸中 (浓度为 3 mol/L) 浸泡 24 h 后, 分别用丙酮和无水乙醇超声清洗 20 min 左右, 用去离子水漂洗后, 红外灯下干燥.

将载玻片垂直浸入已放置平稳盛有 SiO_2 胶体溶液的小烧杯中, 整个装置置于干燥箱中. 在 65℃、70% 相对湿度下静置 2~3 d 避免噪声和振动的影响. 自组装过程在刚开始时样品呈乳白色, 长成的单晶如彩色玻璃一样透明且有随方向彩色反光. 在生长过程, 透明的晶体与未成晶体的乳白色区之间有明显的分界线, 此分界线随着溶液蒸发逐渐下移. 溶液完全蒸发后, 在载玻片表面即生长出一层 SiO_2 胶体晶体膜, 室温下置于干燥箱中干燥 12 h 以上.

用日本 JSM-5610 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的微观形貌, 用 VARIAN Cary-5000 紫外-可见光-近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR spectrophotometer) 测量样品的透射光谱.

2 结果与讨论

在白光照射下, 从不同角度观察样品, 整个薄膜呈现出均匀一致的颜色, 说明制备的 SiO_2 胶体晶体具有较好的有序性. 图 1a 是 SiO_2 小球在乙醇介质中沉积自组装得到的光子晶体的 SEM 图像, 样品的上表面呈现一种六角密排结构. 图 1b 是在相同条件下利用去离子水作沉降介质得到的晶体的表面形貌, 可以看出利用乙醇作为沉降介质制备出的光子晶体排列更有序, 缺陷更少. 自组装沉积法生长晶体, 其中存在诸如空穴、位错、空洞、晶面等缺陷, 但是可以通过控制生长条件减少缺陷的数量. Ye 等^[11] 通过控制溶剂的蒸发温度, 用垂直沉积法制备出较完整的胶体光子晶体. 他们发现, 在 55℃ 成核、微球传输、结晶三者保持平衡, 此时所生长的晶体只出现少量位错和空穴, 胶体光子晶体在面心立方相趋于平衡. 在此基础上, 我们改用 SiO_2 微球, 适当提高蒸发温度以阻止微球产生浓度梯度, 通过控制烧杯开口大小实现液体表面下降速度的控制, 得到比较理想的胶体晶体.

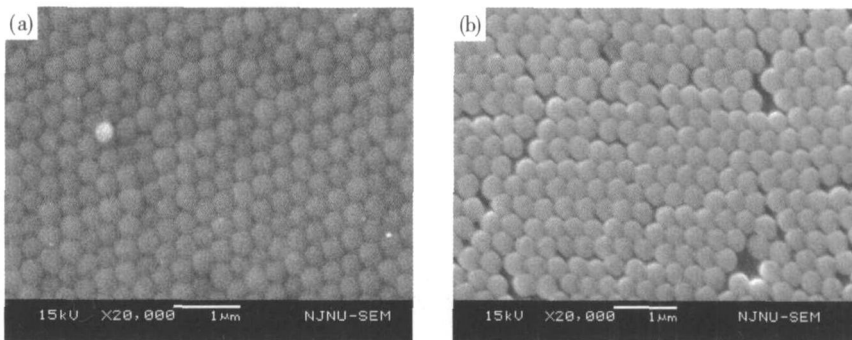


图 1 不同沉降介质下 SiO_2 胶体晶体的 SEM 图.(a) 酒精;(b) 去离子水

Fig.1 SEM images of silica colloidal photonic crystals in different solvents. (a) ethanol; (b) deionized water

从图 2 可以看出, 在同一个平面上, 粒径均一的微球紧密排列, 一个微球与其它 6 个微球相邻, 这种排列对应的是面心立方 (fcc) 结构的 (111) 面, 或密排六方 (hcp) 结构的 (001) 面^[12-13]. 为了确定其真实的组装方式, 观察样品的侧面形貌. 从图 2 截面处可以看出胶体晶的内部结构的有序性, 它对应于 fcc 结构的 (100) 晶面, 因而可初步确定胶体微球是以 fcc 结构紧密堆积的, 且其 (111) 晶面平行于基片.

用紫外-可见光-近红外分光光度计对样品进行了透射光谱测试. 图 3 是所制备的光子晶体的透射光谱图. 测试时入射光垂直于样品表面, 即从 (111) 面入射. 从图中可以看出该胶体晶体在 700 nm 的可见光波段有强烈的衰减峰, 带隙深度达到 50%, 宽度约为 90 nm, 证明样品在宏观尺度上排列的有序性, 也表明在 (111) 方向上存在着光子带隙. 面心立方结构的布拉格 (Bragg) 公式为^[14]

$$\lambda = 2d_{(111)} \sqrt{\epsilon_{\text{eff}} - \sin^2 \theta}, \quad (1)$$

式中 $d_{(111)}$ 为 (111)面的晶面间距, $d_{(111)} = \sqrt{\frac{2}{3}}D$, 其中 D 为二氧化硅微球的直径, 实验中 $D = 320\text{ nm}$; θ 为入射光与 (111)面法线方向的夹角, 实验中为 0° ; ϵ_{eff} 为样品的有效介电常数, 对于紧密堆积的 fcc结构的样品, 通常表示为: $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{silica}}f + \epsilon_{\text{air}}(1 - f)$, 其中: f 为 SiO_2 微球所占体积比, ϵ_{silica} 和 ϵ_{air} 为 SiO_2 和空气的介电常数. 把 $f = 74\%$, $\epsilon_{\text{silica}} = 2.1$ 和 $\epsilon_{\text{air}} = 1$ 代入公式, 可得带隙的中心波长为 704 nm , 与实验结果能够很好地吻合. 实验中带隙波长发生了少许蓝移, 一方面, 由于生长过程中点缺陷、位错等不可避免的存在, 不能形成大面积的严格意义上的 fcc密排有序结构, 即 f 达不到理论值的 74% ; 另一方面由于不能够完全保证入射光线与 (111)面的垂直关系而引起的角度误差. 当然, 在干燥过程中由于小球的收缩和裂痕的形成, 也会对此产生一定的影响.

图 3 中 abc 分别表示样品不同层数所对应的透射曲线. 比较这 3 支曲线显然可以得出, 随着光子晶体薄膜层数的增加, 反射比率显著增大, 透射比率相应减小. 主要是由于随着晶体层数的增加, 参与 Bragg 反射的粒子层数增多, 综合 Bragg 反射加强, 晶体整体的透射率下降, 带隙深度也同比减小, 但是中心带隙没有发生移动, 证明胶体晶体的面心立方结构决定了其中心带隙波长、层数变化对其没有影响.

3 结论

利用垂直沉积法将单分散的二氧化硅微球自组制备胶体光子晶体简单可行. 在 65°C 、 70% 相对湿度下制备出 SiO_2 胶体晶体. SEM 结果表明, 利用乙醇作为沉降介质得到的晶体缺陷少, 排列整齐, 能够在较大范围内保持 fcc 密排结构, 其 (111)晶面平行于基底表面. 透射光谱图表明, 所制备的光子晶体光子带隙位于红光波段, 对入射光的散射符合 Bragg 公式.

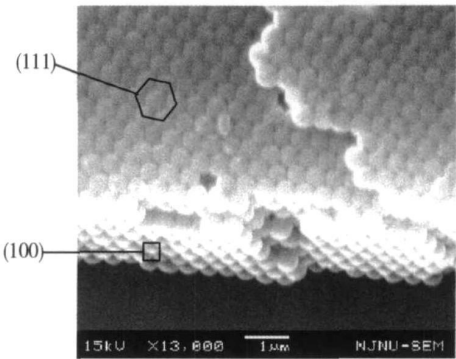


图 2 SiO_2 胶体晶体(111)和(100)面的 SEM 图
Fig.2 SEM images of the top surface (111) and the cross-section (110) of silica colloidal photonic crystal

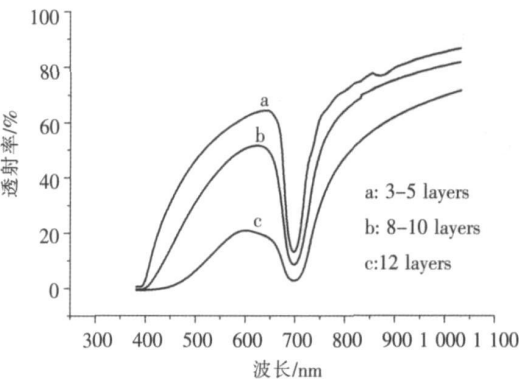


图 3 SiO_2 胶体晶体不同层数对应的透射光谱图
Fig.3 Normal incidence transmission spectra of three samples($d=320\text{ nm}$) with increasing film thickness

[参考文献]

[1] EliYablonovitch Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. Phys Rev Lett 1987, 58(20): 2459-2462

[2] Sajeev John Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. Phys Rev Lett 1987, 58(23): 2486-2489

[3] Joannopoulos J D, Villeneuve P R, Fan S Photonic crystals putting a new twist on light[J]. Nature 1997, 386: 143-149

[4] Painter O, Lee R K, Scherer A, et al Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser[J]. Science 1999, 284(5421): 1819-1821

[5] Campbell I M, Sharp D N, Harrison M T, et al Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography[J]. Nature 2000, 404: 53-56

[6] Reese C E, Guerrero C D, Weissman J M, et al Synthesis of highly charged mono-disperse polystyrene colloidal particles for the fabrication of photonic crystals[J]. J Colloid Interface Sci 2000, 232(1): 76-80

[7] Zhou Z, Zhao X S Flow-controlled vertical deposition method for the fabrication of photonic crystals[J]. Langmuir 2004, 20(4): 1524-1526

其中 $\omega_1 = 1.0$ $\omega_2 = \sqrt{2}$ $\varepsilon = 1/6$ $\eta = -2/3$

4 结果及讨论

表 1 及本文中的物理量均采用原子单位 (a.u.). 态 (1, 5) 对应零级哈密顿量 H_0 的能量 $E_0 = 9.2770$ 而对应于整个哈密顿量 $H(t) = H_0 + H_1$ 的准确能量值为 $E = 8.9444$, 绝热近似能量为 $E_a = 8.9420$ 这里, 我们应用两种启闭时间 $T = 20\,000$ 和 $T = 40\,000$ 计算. 图 2 中其他庞加莱截面对应的能量在绝热近似情况下计算的结果也列入表 1 中, 以与态 (1, 5) 的量子化结果进行对照. 观察以上结果, 我们认为绝热近似方法不失为计算不可分离耦合系统混沌态的一种好的计算方法; 当然对于不同的混沌态, 可以选择不同的合适的 $g(x)$, 在这里不再枚举. 表 1 中的最后一列是这样产生的: 我们在计算半经典能量时, 任意选取 9 条同在一个零级哈密顿量环面上的不同的初始轨迹 (即初始条件) 算出的能量的方均根误差. 从表 1 可以看出, 虽然在启闭时间变长时方均根误差 (ΔE_{ms}) 增大了, 然而总体上这个值还是非常小的; 只是在系统处于混沌海的情况下, 方均根误差 (ΔE_{ms}) 迅速变大. 即便如此我们仍然可以得出比较好的结果, 这应该是混沌系统特有的属性.

[参考文献]

[1] Einstein A. Zum quantensatz von Sommerfeld und Epstein [J]. Verh Dtsch Phys Ges 1917, 19: 82-92
[2] Brillouin L. Remarques sur la mécanique ondulatoire [J]. Phys Radium, 1926, 7(12): 353-368
[3] Keller J.B. Corrected Bohr-Sommerfeld quantum conditions for nonseparable systems [J]. Ann Phys, 1958, 4(2): 180-188
[4] Ehrenfest P. Kon Versägen Sources of Quantum Mechanics[M]. Amsterdam: Akad, 1916: 412-433.
[5] Grodzanov T.P., Slov'ev E.A. Semiclassical quantisation of the hydrogen atom in crossed electric and magnetic fields [J]. Phys B, 1982, 15(8): 1195-1204
[6] Skodje R.T., Borondo E., Reinhardt W.P. The semiclassical quantization of nonseparable systems using the method of adiabatic switching [J]. Chem Phys, 1985, 82(10): 4611-4632
[7] Noz D.W., Marcus R.A. Semiclassical calculation of bound state in a multidimensional system for nearly 1:1 degenerate systems [J]. Chem Phys, 1977, 67(2): 559-567

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 54 页)

[8] Jiang P., Bertone J.F., Hwang K.S. et al. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness[J]. Chem Mater, 1999, 11(8): 2132-2140
[9] Xia Y.N., Gates B., Yin Y.D., et al. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications[J]. Adv Mater, 2000, 12(10): 693-713.
[10] Velev O., Lenhoff D., Abraham M. Colloidal crystals as templates for porous materials[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Sci, 2000, 5: 56-63.
[11] Ye Y.H., LeBlance F., Hache A., et al. Self-assembling three-dimensional colloidal photonic crystal structure with high crystalline quality[J]. Appl Phys Lett, 2001, 78(1): 52-54.
[12] Woodcock L.V. Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures[J]. Nature London, 1997, 385: 141-143
[13] Bruce A.D., Wilding N.B., Ackland G.J. Free energy of crystalline solids: a lattice-switch Monte Carlo method[J]. Phys Rev Lett, 1997, 79(16): 3002-3005.
[14] Kopnov F., Smirnov V.L., Davidov D. Self-assembled colloidal photonic crystals[J]. Synthetic Met, 2003, 137: 993-995.

[责任编辑: 顾晓天]