



SiO₂ 三维光子晶体薄膜的制备与光学特性

李燕丽, 宋诗莹

(天津科技大学理学院, 天津 300457)

摘要: 利用胶体晶体法沉积 SiO₂ 三维光子晶体,利用扫描电子显微镜(SEM)和分光光度计研究该晶体的结构特性和光谱特征,考察颗粒浓度、反应温度对光子禁带的影响.结果表明:随着 SiO₂ 颗粒浓度增大,反射强度随之增大,当浓度为 1.92% 时,反射强度最大,进一步增加浓度反射强度降低,同时光子禁带宽度变窄,禁带位置蓝移;随着温度增加,反射强度增加,禁带位置蓝移.

关键词: 胶体晶体法; 光子晶体; 光子禁带

中图分类号: O431.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2011)01-0040-03

Preparation and Optical Properties of SiO₂ Three-Dimensional Photonic Crystal Thin-Film

LI Yan-li, SONG Shi-ying

(College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: SiO₂ three-dimensional photonic crystals were deposited through colloidal crystal method. The crystal structure properties and spectral characteristics were studied by scanning electron microscopy (SEM) and the spectrophotometer, respectively. The influences of different factors such as particle concentration, reaction temperature on the photonic band gap were investigated in detail. The results show that the reflection intensity increased with the increase of SiO₂ particle concentration until it reached maximum at the concentration of 1.92%. A further increase in SiO₂ concentration resulted a decrease in the reflection intensity, a narrower photonic band gap and blue shift in the photonic band gap position. When the temperature was raised, an increase of the reflection intensity and blue shift for the photonic band gap position were observed, respectively.

Keywords: colloidal crystal method; photonic crystals; photonic band gap

光子晶体^[1-2]是一种周期性的介电材料. 该材料折射率或介电常数呈现周期性分布,使得晶体材料内部出现光子带隙,也就是说处于该频率段内的光是被禁止传输的. 当光子晶体内出现缺陷时,缺陷态的不同还会影响带隙的变化,通过这种方式可以人为地控制光在晶体内的传输比,如著名的安德森局域现象.

胶体光子晶体材料的研究是近年来科学界的一个研究热点. 胶体光子晶体材料具有特殊的光传输性能并且在化学和生物传感器、光学器件、涂覆材料等许多领域内有着潜在的应用价值^[3-5]. 为了适应各

种粒径胶体光子晶体的需要,已经发展了各种物理和化学制备方法,而其中自组装法^[6-7]就是一种简单易行的用来制备紫外和可见光范围内胶体晶体的方法. 目前已制备了由二氧化硅、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等多种胶体粒子所组装的各种结构的胶体晶体.

本文利用溶胶-凝胶法制备粒径为 250 nm 的单分散 SiO₂ 微球,以该微球为组装材料,通过垂直沉积法制备 SiO₂ 三维光子晶体. 考察颗粒浓度、反应温度对光子晶体禁带的影响,并利用扫描电子显微镜

收稿日期: 2010-07-06; 修回日期: 2010-10-19

基金项目: 天津科技大学科学研究基金资助项目(20090221)

作者简介: 李燕丽(1974—),女,山西人,讲师, jiji_lyl@sina.com.

(SEM)表征光子晶体的微结构,紫外-可见分光光度计测量光子晶体的光学特性,所得的实验结果与理论计算基本吻合。

1 实验部分

1.1 二氧化硅颗粒制备

二氧化硅颗粒的制备参考 Stöber 法^[8],具体制备条件如下:将 240.0 mL 乙醇、10.0 mL 蒸馏水与 8.0 mL 氨水分别加入三口烧瓶内,通过搅拌使其混合均匀,维持温度在 27 °C,然后逐滴滴入 14.0 mL 正硅酸乙酯。待滴加完毕后继续搅拌 5 h,通过高速离心机离心(5 000 r/min),倾倒入清液,用无水乙醇清洗 5 次,所得单分散 SiO₂ 颗粒按一定质量比重新分散在无水乙醇介质中。

1.2 二氧化硅光子晶体薄膜的制备

将普通载玻片裁成大小为 19 mm×25 mm×1 mm 的小片,使用前放入质量分数 98%的浓硫酸与质量分数为 30%的双氧水混合液(二者体积比 2:1)中煮沸 10 min,浸泡 24 h 后,依次用蒸馏水、乙醇超声清洗 15~20 min,在烘箱中烘干备用。移取一定量的二氧化硅乳状液加入到称量瓶中,继续加入一定量的乙醇使总体积控制在 5.0 mL,然后超声分散 1 h,将处理好的载玻片垂直浸入称量瓶中,然后置于恒温箱中,待乙醇蒸发完毕,即可得到所需薄膜。

1.3 光子晶体薄膜结构及其光谱特性的确定

SiO₂ 晶体薄膜的反射光谱由日本岛津公司生产的 UV-2550PC 型紫外分光光度计测定,所用积分球为 BaSO₄;纳米粒子形貌及周期性有序结构由日本电子株式会社生产的 JSM-6380LV 型扫描电子显微镜进行直接观察。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂颗粒的表征

所制备的 SiO₂ 颗粒的扫描电镜图片见图 1。由图 1 可知,颗粒呈规则的球形,平均粒径为 250 nm,单分散性较好。对大于 200 个微球的统计结果表明,所制备微球的粒径标准平均偏差小于 5%。

图 2 是所制备的 SiO₂ 颗粒在乙醇介质中通过垂直沉降法制备的光子晶体的扫描电镜图片。由图 2 可以看出,样品在三维空间呈有序的最紧密排列结构,在同一个平面上,一个 SiO₂ 微球周围紧密排列了 6 个 SiO₂ 微球,这种六方排列有可能是面心立方

(fcc)结构的(111)面或者是密排六方(hcp)结构的(001)面^[9]。根据 Woodcock 等^[10]计算机模拟的研究结果,硬球堆积时 fcc 结构比 hcp 结构稳定,Gibbs 自由能前者比后者低 0.005 RTJ/mol。因而可以初步确定胶体微球是以 fcc 结构紧密堆积的,且其(111)晶面垂直于基底。从图 2 裂纹处也可以观察到光子晶体的内部结构同样为有序排列,它应当对应于 fcc 结构的(100)晶面,因此可以确定胶体微球确实是以 fcc 结构紧密堆积的。但是由于 SEM 制样条件不当或组装条件原因使得胶体晶体中有裂纹形成,有待于今后通过实验条件的优化予以消除。

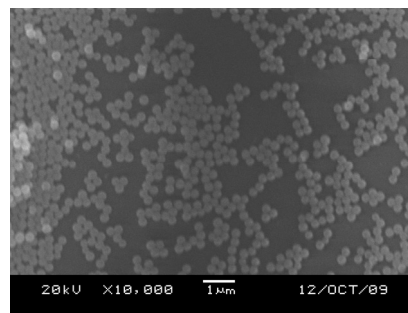


图 1 SiO₂颗粒 SEM 图

Fig.1 SEM image of the SiO₂ grains

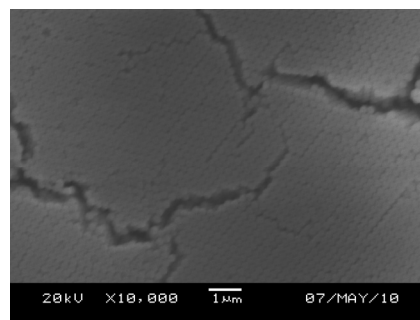


图 2 SiO₂光子晶体的 SEM 图

Fig.2 SEM image of the SiO₂ photonic crystal

2.2 SiO₂晶体薄膜的光学性质

光子晶体的典型光学性质是具有光子禁带,这是由于光子晶体的周期性结构会产生“布拉格衍射”,因而使一定频率的光在一定方向上的传播受到限制。一般通过检测透射光谱或反射光谱表征光子晶体的光子禁带,但二者又有区别。检测透射光谱时光束通过整个样品,而检测反射光谱时光束只是检测表面的第一层晶体平面。本实验测试了光子晶体薄膜的反射光谱,由图 3 可以看出光子晶体的光子禁带位于 572 nm 处。由于本研究中的胶态晶体为紧密堆积的 fcc 结构,单分散胶球球体积和整个密堆积结构的体积之比为 0.740 5, SiO₂ 的折射率约为 1.5^[11],空气

的折射率为 1.0,则胶体晶体的平均折射率应为 $n_a = (1.5^2 \times 0.74 + 1.0^2 \times 0.26)^{1/2} = 1.387$,根据 Bragge 方程 $\lambda = 2n_a \cdot d_{111} \sin\theta$,由于本研究中光垂直入射在胶体晶体的(111)晶面上($\theta = 90^\circ$),而从图 1 知 SiO_2 的粒径为 250 nm,因而 $\lambda = 2n_a \cdot d_{111} = 2n_a(2/3)^{1/2}D = 566 \text{ nm}$,即根据理论计算 SiO_2 胶体晶体的(111)面“衍射峰”应该位于 566 nm 处,而实验测得的反射峰位置在 572 nm,由此可见实验结果与理论值基本一致.

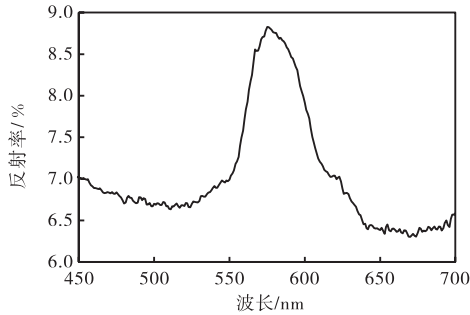


图 3 SiO_2 晶体薄膜的反射光谱
Fig.3 Reflection spectra of SiO_2 crystal films

2.3 SiO_2 浓度对光学性质的影响

利用二氧化硅颗粒浓度分别为 0.48%、0.96%、1.44%、1.92%、3.84%的不同样品,研究了所沉积二氧化硅三维光子晶体薄膜的光学反射特性,图 4 给出了二氧化硅光子晶体的反射系数随入射光波长的变化,从反射光谱的测量图中可以看出:随着二氧化硅颗粒浓度的逐渐增加,其反射系数并非一直线性增加,当浓度增加到一定值后,其反射系数出现了明显下降.当二氧化硅颗粒浓度为 3.84%时,其反射强度相比浓度为 1.92%时下降了 10%左右,光子禁带也随之变窄,同时禁带位置出现蓝移.

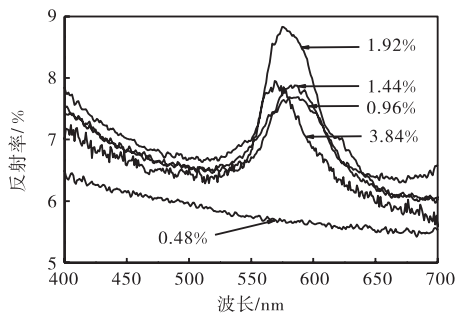


图 4 不同浓度二氧化硅颗粒组装晶体薄膜光学性质
Fig.4 Optical properties of crystal films with different concentration of silica particles

2.4 温度对光子晶体光学性质的影响

图 5 为在不同温度下所组装二氧化硅光子晶体薄膜的反射光谱性质.由图 5 可以看出,随着温度的升高,光子禁带位置出现蓝移并变宽增加,同时光子

晶体薄膜反射强度随之增加.这可能是由于温度对组装膜的致密性及组装膜表面光滑性的影响.这样可以通过改变温度的办法人为地调节光子禁带位置、强度及宽窄,从而为开发光子晶体器件提供实验依据和指导.

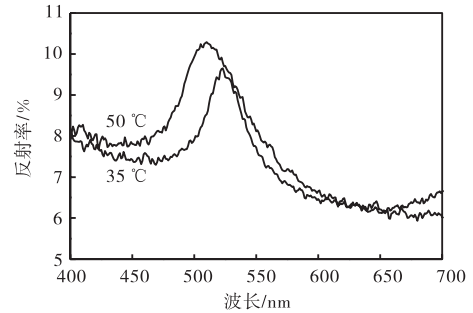


图 5 不同温度组装膜的光学性质
Fig.5 Optical properties of assembled film formed at different temperatures

3 结 语

本文利用溶胶-凝胶法制备了单分散 SiO_2 颗粒,用胶体晶体法沉积了可见光谱范围内的 SiO_2 三维光子晶体.分别利用扫描电子显微镜和分光光度计研究了该晶体的结构特性和光谱特征,考察了不同因素如颗粒浓度、反应温度对二氧化硅光子晶体薄膜光子禁带的作用及影响.结果表明, SiO_2 颗粒浓度及反应温度对光子禁带位置、宽度及强度均有明显的影响,控制适宜的温度和浓度可为开发所需相应光子晶体器件提供实验依据和指导.

参考文献:

- [1] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. Physical Review Letters,1987,58(20):2059-2062.
- [2] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. Physical Review Letters,1987,58(23):2486-2489.
- [3] Ueno K,Matsubara K,Watanabe M,et al. An electro-and thermochromic hydrogel as a full-color indicator[J]. Advanced Materials,2007,19(19):2807-2812.
- [4] Ge J, Hu Y,Yin Y. Highly tunable superparamagnetic colloidal photonic crystals[J]. Angewandte Chemie International Edition,2007,46(39):7428-7431.
- [5] Ozin G A,Arsenault A C. P-Ink and Elast-Ink from lab to market [J]. Materials Today,2008,11(7/8):44-51.

(下转第 63 页)