

物理学

SiO₂/ZnO 三维光子晶体的制备及光学性质

何龙君 徐园园 陈佳斌 马超群 陈鸿翔 刘彦平*

(台州学院物理与电子工程学院,台州 318000)

摘 要 采用垂直沉积法制备了三维 SiO₂ 光子晶体模板。以醋酸锌为前躯体,成功制备了 SiO₂/ZnO 三维复合光子晶体。扫描电子显微镜测试结果表明 SiO₂ 和 SiO₂/ZnO 光子晶体均为面心立方结构排列。光学测试表明 SiO₂ 和 SiO₂/ZnO 周期性阵列均在[111]方向出现了光子带隙。当具有较高折射率的 ZnO 材料包覆后, SiO₂/ZnO 光子晶体[111]方向光子带隙的中心波长发生红移,光子晶体基元材料的有效折射率有所增加。同时,光子晶体的光学性质与样品内部的缺陷态密度密切相关。

关键词 光子带隙 垂直沉积法 缺陷 有效折射率

中图法分类号 O436.2;

文献标志码 B

光子晶体是一种新型的光电功能材料,其折射率呈周期性变化。类似于电子在周期性势场中的运动,光子受到这种周期性介电空间的调制,特定频率的光子将被禁止传播。自从 1987 年 Yablonovitch^[1] 和 John^[2] 分别提出光子晶体的概念以来,由于光子晶体在光电子领域的潜在应用前景备受人们关注。

目前,制备三维光子晶体的方法主要有微机械加工法^[3]、刻蚀法^[4]和胶体自组装方法^[5]等。早期制备光子晶体的方法主要是微机械加工法,采用这种方法科学家成功制备出人类历史上第一个具有完全带隙的光子晶体。然而这种方法尽管可以制备微波波段的光子晶体,但难以得到近红外至可见光波段的完全带隙光子晶体。刻蚀方法所需要仪器昂贵,工艺复杂,不利于大规模生产。胶体晶体自组装方法由于其成本低廉、工艺简单且可大规模生产等优点,已经成为制备光学波段至近红外波段光子晶体的可行方法之一。人们利用胶体自组装方法已成功制备出了高质量的三维光子晶体,并对其光子带隙性质做了详细的研究^[6]。但是由于目

前所用的材料多为 SiO₂ 和聚合物,它们的折射率较低(1.4—1.6),很难实现光学波段和近红外波段的完全光子带隙。因此采用高折射率的材料作为光子晶体基元是实现完全带隙的前提条件。例如 Fe₂O₃^[7]、ZnO^[8]、ZnS/SiO₂^[9] 复合结构。在众多的材料当中,ZnO 由于具有较高的折射率(~2.2),且在气敏传感器^[10]、太阳能电池电极^[11]等光电子学领域的广泛应用,是制备光子晶体的首选材料之一。

本文利用垂直沉积方法自组装出高质量的三维 SiO₂ 光子晶体模板,以醋酸锌为 ZnO 的前躯体,实现了 SiO₂/ZnO 复合结构的制备。利用扫描电镜证实了 SiO₂ 模板和 SiO₂/ZnO 光子晶体均为面心立方排列,结合光学测量揭示了周期性结构与光子带隙之间的内在联系。

1 实验

1.1 样品制备

实验选用硼硅玻璃为衬底,在样品制备前,将清洗干净的衬底置于 0.1 mol/L 的铬酸溶液中浸泡 24 h,对衬底表面进行亲水改性处理。亚微米 SiO₂ 胶体球的制备采用传统的 Stöber 方法^[12]。实验中将粒径 220 nm 的 SiO₂ 胶体球分散在丙酮溶剂中形成悬浊液,然后将衬底垂直放置在 SiO₂ 胶体球的悬

2010年8月26日收到

浙江省大学生科技创新项目资助

第一作者简介:何龙君(1988—),男,本科生。

* 通讯作者简介:刘彦平,男,讲师,博士研究生,研究方向:半导体光电子材料。Email:liuyyp@tzc.edu.cn。

浊液中,并置于 35℃ 的密闭烘箱中。随着丙酮溶剂的蒸发,待悬浊液面脱离衬底,即可完成一次沉积。实验中所用到的光子晶体模板一般要重复沉积 2—3 次。将制备的 SiO₂ 光子晶体模板在空气中 500℃ 退火 1 h,以增加模板的机械强度。然后将模板浸润在 0.1 mol/L 的醋酸锌溶液中(2—3) h,温度保持在 40℃。最后取出模板在空气中(400—500)℃ 退火 1 h。实验中所用的 SiO₂/ZnO 光子晶体要重复浸润和退火过程 2—4 次。

1.2 性能测试

利用场发射扫描电镜来观测 SiO₂ 和 SiO₂/ZnO 的周期性排列及复合结构的形成。样品的光学性质用紫外-可见分光光度计来表征,测量的波长范围为(200—800) nm,测试模式:入射光垂直入射样品表面。

2 结果与讨论

2.1 显微结构分析

由图 1(a)可以看出,在同一层中, SiO₂ 光子晶体模板中的任意一个微球周围都有六个最近邻的微球与其相接触,说明在样品表面微球为有序的密堆积结构排列。样品的表面对应面心立方结构的(111)平面。由图 1(b)可以看出,样品的有序结构不仅存在于样品表面,而且在样品内部也遵从密堆积排列,这就证实了我们制备的样品在三维空间中都具有周期性的排列。同时可以看到在模板中存在少量的缺陷态,例如裂缝、空位、位错等,这些缺陷是胶体自组装过程中不可避免的。通常在垂直于胶体晶体生长方向的平面上容易出现缺陷态^[13],这在研究中也经常见到。

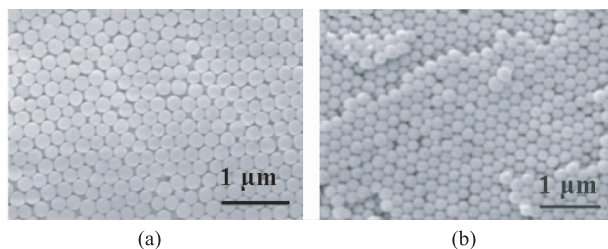


图 1 SiO₂ 光子晶体的表面(a)和边缘断层(b)的 SEM 图片

图 2 给出了 SiO₂/ZnO 光子晶体的扫描电镜图片。可以明显看出在 SiO₂ 球表面上沉积 ZnO 后, SiO₂/ZnO 球体的排列方式仍然为密堆积结构。同时球体的表面变得较为粗糙且粒径分布不均匀。为了进一步证实 SiO₂/ZnO 复合结构,我们利用扫描电镜附带的能量散射光谱仪(EDS)进行了成份分析,结果表明 Zn 元素的确存在于样品中。在实验中的退火条件下, Zn 元素很容易被氧化形成 ZnO。此外我们对 SiO₂ 和 SiO₂/ZnO 球体的粒径进行对比,发现 ZnO 沉积以后球体直径增大了约为 15 nm,这也进一步证实了我们成功地合成了 SiO₂/ZnO 光子晶体。实验中还发现,当 ZnO 的沉积次数达到 4 次或 4 次以上时, SiO₂ 表面的 ZnO 层出现脱落,见图 2(b)。因此要获得较高质量的 SiO₂/ZnO 光子晶体,实验中 ZnO 的沉积次数一般为 2—3 次。

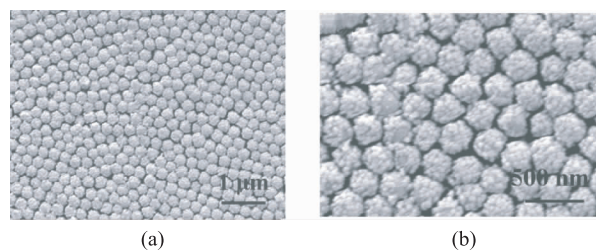


图 2 SiO₂/ZnO 光子晶体的表面 SEM 图片

(a) 沉积 3 次; (b) 沉积 4 次

2.1 光学性质分析

由图 3 可以看出, SiO₂ 与 SiO₂/ZnO 光子晶体均在[111]方向出现了光子带隙,分别位于 482 nm 和 554 nm 处。这是光子晶体(111)平面对光的布拉格反射结果。同时,两样品的光子带隙中心波长的透过率、通频带的透过率以及带隙的半高宽度具有明显的差异,这也用来表征光子带隙质量的三个主要参数。SiO₂ 光子晶体在通频带 800 nm 处的透过率约为 90%,带隙的半高宽度为 30 nm,中心波长处的透过率约为 19%。相比之下, SiO₂/ZnO 光子晶体显示出了较宽和较浅的光子带隙,在通频带 800 nm 处的透过率仅为 75%。这说明实验中制备的 SiO₂/ZnO 光子晶体质量明显劣于 SiO₂ 光子晶体,这与扫描电镜的观察结果相吻合。造成 SiO₂/ZnO 光子晶体光学性质衰退的主要原因是由于 ZnO 包覆以后,

SiO₂/ZnO 球体表面较为粗糙且粒径均匀性变差(见图2),破坏了原来的周期性结构,使得样品中的缺陷态增加,光子被局域在光子晶体中,导致了光学性质变差。

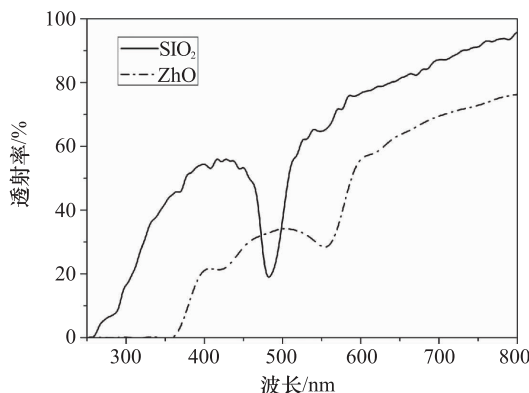


图3 SiO₂ 和 SiO₂/ZnO 三维光子晶体的透射谱

此外,我们利用布拉格公式计算了 SiO₂ 和 SiO₂/ZnO 光子晶体的有效折射率。布拉格公式表示如式(1)。

$$\lambda_c = 2n_{\text{eff}}d_{111}\sin\theta \quad (1)$$

式(1)中 λ_c 表示光子带隙的中心波长, n_{eff} 表示材料的有效折射率, d_{111} 是相邻(111)面的面间距(为0.816球体直径), θ 为入射光与样品表面的夹角($\theta=90^\circ$)。通过计算, SiO₂ 和 SiO₂/ZnO 光子晶体的有效折射率分别为 1.33 和 1.45。这说明采用较高折射率的 ZnO 材料包覆,可以提高光子晶体材料的有效折射率,这对光子晶体的实际应用至关重要。同时,我们将计算得到的有效折射率与 SiO₂ (1.33) 和 ZnO (2.1) 体材料的折射率做对比,发现 SiO₂ 和 SiO₂/ZnO 材料的有效折射率均小于其体材料的折射率。造成这种差别的主要原因是因为实验中制备的光子晶体存在一定数量的缺陷态,尤其是在 SiO₂/ZnO 光子晶体中,见图2。这种缺陷态的存在,破坏了光子晶体的周期性结构,使得光子晶体的带隙质量变差,导致材料的有效折射率减小,在聚苯乙烯光子晶体的研究中也出现过类似的结果^[14]。因此,如何有效控制自组装过程中缺陷态的形成仍然是今后工作的研究重点。

3 结论

利用垂直沉积法制备了高质量的三维 SiO₂ 光子晶体模板,采用浸渍法在 SiO₂ 表面包覆了约为 15 nm 的 ZnO 材料,成功制备出 SiO₂/ZnO 复合光子晶体。借助于扫描电子显微镜表征了光子晶体的周期性结构,证实 SiO₂/ZnO 光子晶体为密堆积结构排列。光学测量表明,光子晶体在[111]方向出现了光子带隙,ZnO 的包覆提高了光子晶体材料的有效折射率,而且光子晶体的光学性质与样品中的缺陷态密切相关。

参考文献

- 1 Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Physical Review Letters*, 1987; 58 (20): 2059—2062
- 2 John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Physical Review Letters*, 1987; 58(23): 2486—2489
- 3 Yablonovitch E, Gmitter T J. Photonic band structures: the case centered cubic case. *Physical Review Letters*, 1989; 63 (18): 1950—1953
- 4 Campbell M, Sharp D N, Harrison M T, et al. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature*, 2000; 404(6773): 53—56
- 5 谭春华,范广涵,许静,等. 人工欧泊填充 InP 后的形貌和反射谱特性. *光子学报*, 2005; 34(6): 905—908
- 6 Ye Y H, Leblanc F, Hache A, et al. Self-assembling three-dimensional colloidal photonic crystal structure with high crystalline quality. *Applied Physics Letters*, 2001; 78(1): 52—54
- 7 Xu X L, Friedman G, Humfeld K D, et al. Superparamagnetic photonic crystals. *Advanced Materials*, 2001; 13(22): 1681—1684
- 8 Seelig E W, Tang B, Yamilov A, et al. Self-assembled 3D photonic crystals from ZnO colloidal spheres. *Materials Chemistry and Physics*, 2003; 80(1): 257—263
- 9 Velikov K P, Moroz A, Blaaderen A V. Photonic crystals of core-shell colloidal particles. *Applied physics Letters*, 2002; 80 (1): 49—51
- 10 Zhang N, Yu K, Li Q, et al. Room-temperature high-sensitivity H₂S gas sensor based on dendritic ZnO nanostructures with macroscale in appearance. *Journal of Applied Physics*, 2008; 103(10): 104305—104310

(下转第 7885 页)

Study on Technology for Al_2O_3 Thin Films by DC Magnetron Reactive Sputtering

YANG He-mei, CHEN Yun-fu, XU Xiu-ying

(College of Engineering, Nanjing University of Agriculture, Nanjing 210031, P. R. China)

[Abstract] Al_2O_3 films were prepared by DC magnetron reactive sputtering technique on stainless steel substrate. The influence of the sputtering pressure, oxygen flux, and substrate temperature for the deposition rate and binding force between the substrate and Al_2O_3 films were studied. The results show that: with the increase of sputtering pressure, the deposition rate and the binding force initially increase and then decrease after reaching a maximum at 1.0 Pa; with oxygen flow increasing the deposition rate and the binding force decrease; the deposition rate and the binding force decrease slightly with the substrate temperature increasing. The interface between the film and substrate and the surface morphology of the film were observed by SEM. The results show that the film and substrate have a good combination. Besides, the surface particles possess uniform size and the organization of the film is dense.

[Key words] DC magnetron reactive sputtering Al_2O_3 thin films study on technology deposition rate

(上接第 7880 页)

- | | |
|---|--|
| 11 Chou T P, Zhang Q F, Fryxell G E, <i>et al.</i> Hierarchically structured ZnO film for dye-sensitized solar cells with enhanced energy conversion efficiency. <i>Advanced Materials</i> , 2007; 19(18):2588—2592 | 13 黄昌清,田维坚,孙 婷,等. 二氧化硅胶体球自组装光子晶体的研究. <i>光学技术</i> , 2007; 33(2):206—208 |
| 12 Stober W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. <i>Journal Colloid Interface Science</i> , 1968; 26(1):62—69 | 14 Vlasov Y A, Astratov V N, Baryshev A V, <i>et al.</i> Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals. <i>Physical Review E</i> , 2000; 61(5):5784—5793 |

Fabrication and Optical Properties of SiO_2/ZnO Three-dimensional Photonic Crystals

HE Long-jun, XU Yuan-yuan, CHEN Jia-bin, MA Chao-qun, CHEN Hong-xiang, LIU Yan-ping*

(College of Physics and Electronic Engineering, Taizhou University, Taizhou 318000, P. R. China)

[Abstract] Three-dimensional SiO_2 photonic crystals template was fabricated by vertical deposition method. SiO_2/ZnO three-dimensional composite photonic crystals were successfully synthesized using zinc acetate as a precursor material. Scanning electron microscopy (SEM) measurements show that SiO_2 and SiO_2/ZnO photonic crystals are arranged in a face-center-face (FCC) way. Optical measurement reveals that the periodic arrays exhibit a photonic band gap in the $[111]$ direction. The results show that the center wavelength of $[111]$ photonic band gap shows a red shift and the effective refractive index of photonic crystals can be increased when ZnO (higher refractive index) material coated. Moreover, the optical properties of photonic crystals strongly depend on the density of intrinsic defects in the samples.

[Key words] photonic band gap vertical deposition method defects effective refractive index