

光子晶体的制备方法与应用

艾桃桃

(陕西理工学院材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723003)

摘 要:简要列出了光子晶体的制备方法,应用研究方面介绍了光子晶体光纤和波导、激光器、高效发光二极管等。

关键词:光子晶体;光子带隙;制备技术

中图分类号:0799 **文献标识码:**A

Progress in the Fabrication and Application of Photonic Crystals

AI Tao-tao

(Department of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723003, China)

Abstract: In this article, the fabrication methods of photonic crystals are reviewed. In application, photonic crystal fibers and waveguide, high extraction efficiency diode, laser in photonic crystals are described.

Key words: photonic crystals; photonic band gap; fabrication technology

1 引 言

光子晶体(Photonic Crystal)是当前信息功能材料研究中的前沿课题。其概念是1987年由美国科学家Yablonovitch^[1]和John^[2]分别提出的,指的是在介电常数周期变化的三维介质中,某些频段的电磁波强度因破坏性干涉呈指数衰减,无法在介质中传播,从而存在电磁波能隙。产生该能隙的周期性介质材料就称为光子晶体或光子带隙结构(Photonic Band-gap Structure)。正如半导体电子禁带的发现推动了电子和信息产业的长足发展一样,光子晶体中光子禁带的发现也具有了巨大的应用潜力,人们可以通过设计和调节光子带隙达到控制光子运动的目的,因此近年来对光子晶体的研究引起了物理、化学、电子和光学等领域科学家的广泛兴趣。1999年国际科学委员会将光子晶体列为本年度世界十大焦点研究领域。

光子晶体的应用频率范围很广,从射频到微波、近红外和可见光频段,可以通过改变介质的介电常数(折射率)和调整晶格尺寸来满足这些不同频段要求。由于晶格尺寸对应于禁带的电磁波在材料中传播的波长,电磁波频率越高,需要的人造晶格的尺

寸越小,加工精度要求也就越精细,其难度相应越大。从射频段到可见光范围,在尺度概念上跨越了厘米到亚微米的宏观到介观的区间,加工方法也有很大变化。如随着加工尺寸的减小,使用的方法从机械钻孔,半导体蚀刻—层状堆叠,发展到胶体微球的自组装等方法。

鉴于此,本文简单归纳了近年来光子晶体的制作技术及应用。

2 光子晶体的制备技术

光子晶体是一种人造微结构,它的晶格尺寸与光波的波长相当,是晶体晶格尺寸的1000倍。光子晶体的制作具有相当大的难度,根据适用的波长范围,制作技术也不同。此外,还需要引入缺陷态,因此,制作过程往往需要采用多种技术才能完成。

2.1 精密加工法

Ames实验室证实了金刚石结构的光子晶体具有很大的带隙后^[3],Yablonovitch等人便采用活性离

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 50672056)资助。

作者简介:艾桃桃(1981-),男,讲师,硕士,研究方向为功能材料。E-mail:aitaotao0116@126.com

收稿日期:2008-01-07

子束以打孔法制造了第一块具有完全光子带隙 (photonic band gap, PBG) 的三维光子晶体。他们采用反应离子束刻蚀技术在一块高介电常数的底板表面以偏离法线 35.26° 的角度从 3 个方向钻孔, 各方向的夹角为 120° 。但是, 当孔钻得较深, 并彼此交叉时, 孔会产生位置偏离, 从而影响其周期性结构。Ho 等^[4]提出了木堆结构 (Woodpile Structure), 即用介电柱的多层堆积形成完全带隙的介电结构, 如图 1 所示。Özbay 等^[5]用铝棒堆积成 Woodpile 结构, 其缺点是工艺比较繁琐, 且结构的周期准确性难以保证。Özbay 等^[6]又发展了逐层叠加结构 (Layer-by-layer Structure), 即先制造出各向异性的二维 Si/SiO₂ 层状结构, 然后以 Woodpile 结构的周期结构形式进行逐层叠加, 即四层形成一个周期。通过层叠法和半导体工艺的结合, 使得设计出的光子晶体具有禁带宽、带隙可达到红外及近红外区的优点。

由于是以半导体工业成熟的技术为基础, 精密加工法是制备光子晶体最为稳定可靠的方法。然而其工艺复杂、造价昂贵, 并且受现有半导体技术水平的限制, 若要制备更小波长尺度的三维光子晶体、晶体掺杂以及缺陷引入等方面却存在着很大的挑战。

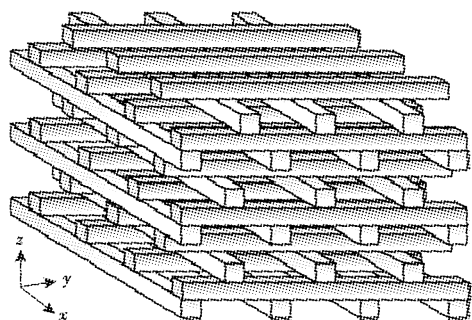


图1 三维光子晶体 Woodpile 结构示意图^[4]

2.2 胶体晶体法

早在 1968 年, Kriger 等人^[7]就发现了由乳液聚合得到的聚苯乙烯胶乳 (50 ~ 500nm) 在体积分数超过 35% 时出现蛋白石特有的颜色。蛋白石是一种具有不完全带隙的光子晶体 (如图 2 所示), 其独有的颜色是由可见光的布拉格衍射产生的。由于胶体晶体的晶格尺寸在亚微米级量级, 它可望成为制造近红外及可见光波段三维光子晶体的一条有效途径^[8-9]。

在溶液中, 胶体颗粒小球表面带有电荷, 在适当的电荷密度和颗粒浓度下, 通过静电力相互作用, 小球自组织生长成周期性结构, 形成胶体晶体^[10]。在毛细容器中, 利用胶粒与带电玻璃器壁的静电力相互作用^[11]。当胶体体积分数较高时, 胶体悬浮颗粒以面心立方 (FCC) 点阵堆积^[12]; 当体积分数较低

时, 倾向于体心立方 (BCC) 点阵堆积^[8], 晶体的密排面平行于器壁表面。

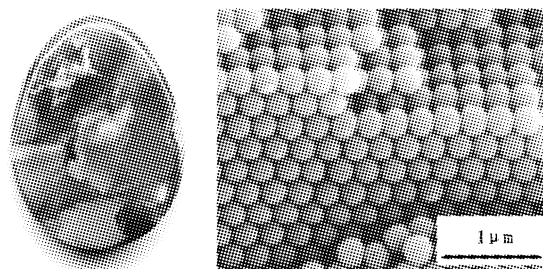


图2 蛋白石中的光子晶体结构

目前, 已经制备的胶体晶体多为聚苯乙烯乳胶体系和二氧化硅胶体颗粒体系。遗憾的是它们不具备高的介电比和合适的网络拓扑结构, 因而并不能产生完全光子带隙。为了提高介电比, 可以将胶体晶体小心脱水, 得到紧密堆积的蛋白石结构^[13-14], 有助于改善其光学特性。

2.3 反蛋白石结构法

反蛋白石结构是指低介电系数的小球 (通常为空气小球) 以面心立方密堆积结构分布于高介电系数的连续介质中, 这种结构将有望产生完全能隙。1997 年 Velev 等人^[15]首先用经阳离子表面活性剂 CTAB 浸泡过的聚苯乙烯颗粒形成的胶体晶体为模板, 合成了含三维有序排列的空气球的二氧化硅反蛋白石材料。主要采用模板法^[15-18], 具体操作为: 以颗粒小球所构成的紧密堆积结构为模板, 向小球间隙填充高介电常数的 Si, Ge, TiO₂ 等材料, 然后通过煅烧、化学腐蚀等方法将模板小球除去, 得到三维空间的周期结构。Vlasov 等人^[19]以 SiO₂ 胶体晶体为模板, 制得了硒化镉有序大孔量子点阵固体材料。Blanco 等人^[20]以 SiO₂ 胶体晶体为模板, 用化学气相沉积法向其空隙填入硅, 形成纯硅反蛋白石结构的光子晶体。

2.4 其他方法

(1) 飞秒激光干涉法

利用飞秒激光干涉法已实现了一维、二维和三维近红外波段的光子晶体制作^[21-22]。该方法利用衍射分束器将飞秒脉冲分为多束, 然后用两个透镜会聚叠加。搭建的实验装置可实现较高的调整精度, 以实现飞秒脉冲的瞬态叠加^[21]。采用二倍频的飞秒激光, 波长为 380nm, 脉宽 80fs, 重复频率 82MHz, 一次照射制作, 照射功率约 100μW, 时间 20s。使用的是 SU-8 胶等聚合物, 聚合物薄膜厚度可达 25μm。经激光照射后, 进行显影定影, 即可形成光子晶体结构。通过衍射分束器可将一束激光分为 9 束, 再选择不同角度的几束实现不同维度的光

子晶体曝光;选择两束可以实现一维光子晶体加工,选择四束可以实现二维光子晶体加工,而选择合适角度的六束激光并使之叠加干涉,可以实现三维光子晶体微加工,使加工精度更高^[21-22]。利用该方法,Campbell 等人^[23]制成了可在可见光和近红外光波段工作的三维光子晶体。

(2) 聚焦离子束

利用聚焦离子束及其工作平台可以灵活转动的特点,在多孔的硅上沿一定方向钻孔,形成 Yabnovitch 结构的三维光子晶体^[24]。也可在多层膜上刻蚀可在近红外波段工作的一维槽和多层膜垂直相交的二维光子晶体结构。国内已利用该方法制作了可见光和近红外波段二维光子晶体,并测试了其光学特性^[25]。实验表明,聚焦离子束可以加工出较高质量的二维光子晶体,加工的无源光子晶体光学特性较好。

3 光子晶体的应用

光子晶体被称为是 21 世纪的半导体,关键是它具有巨大的应用潜力。光子晶体具有光子带隙和光子局域的特征,使其在光电子器件和通信领域有着广泛而重要的应用。光子晶体的有序多孔性和光子带隙的可调节性,可以用于制作各种类型的传感器。光子晶体的结构颜色和莲花效应,可以用于制备装饰、仿生和自清洁器件。在此,主要介绍几种典型应用。

3.1 光子晶体波导

传统的介质波导在拐角处的能量损失很大,即便是采用很大曲率半径的拐角也仍旧难以避免。光子晶体波导^[26]可有效地克服该困难。在光子晶体中引入线缺陷后,如果线缺陷的频率落在光子带隙中,便会在其中引入一个“光通道”——光波导(如图 3 所示)。当线缺陷为直线时,光波导也是直的;当线缺陷成一定角度时,光波导也成一定的角度。利用该性能设计的光波导能极大地减少光纤传播中能量的损失^[27-28]。

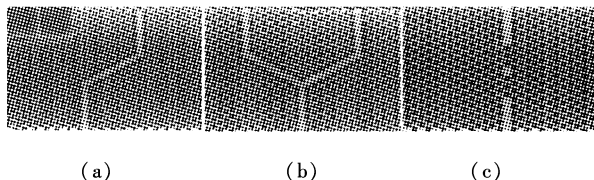


图 3 光子晶体光波导^[27]

3.2 高效发光二极管

利用光子晶体对自发辐射的控制作用,并且使受控制的自发辐射按照引导波导发光,则能得到高效的发光二极管^[29]。它克服了一般发光二极管被周围介质反射吸收而产生的能量损耗,光子晶体发光二极管是非线性的、非对称的、分布式 Bragg 反射

镜^[30]。日本 Panasonic 电器公司于 2003 年成功开发了发光效率为原来 1.5 倍的 GaN 蓝色发光二极管芯片。该产品是利用光子晶体的特性,通过在蓝色发光二极管芯片表面大量设置直径约 $1\mu\text{m}$ 、高约 $0.5\mu\text{m}$ 的圆柱状凹凸而实现的。

3.3 光子晶体光纤

光子晶体光纤(photonic crystal fiber, PCF)是一种二维的光子晶体,也是目前唯一商用化的二维光子晶体产品,其概念最早由 Russell 等人于 1992 年提出的^[31]。传统光纤光的传播是在中心的 SiO_2 芯中进行,不同波长的光会产生较大的色散,而且光纤的拐角也不能过大,否则会造成光的泄漏。1996 年, Knight 等人^[32]成功制作了全硅单模光子晶体光纤,如图 4(a)所示,它应用的原理类似于全反射。Suzuki^[33]证明它可以使传输光损失明显降低。随后, Cregan 等人^[34]用二维光子晶体成功制成新型光纤,与传统光纤完全不同,其光的传播是在空气孔中而非 SiO_2 芯中,如图 4(b)所示,可导波的范围很大,从而增加了数据传输量。另一方面,该光子晶体光纤传播的光为单一模式且无损耗,将用于超大功率传输。美国 MIT 的一个研究小组尝试用另外一种方法制备一种同轴的光纤,光在其中两个同心圆间的空气中传播。圆筒的布拉格反射使在较宽的波长带宽传输高能量的光成为可能,因此从根本上提高了光纤的容量。这些光纤可以有效地将光信号限制在其中心部分传播,而不会被吸收或散射,从而大大提高了光传输效率。

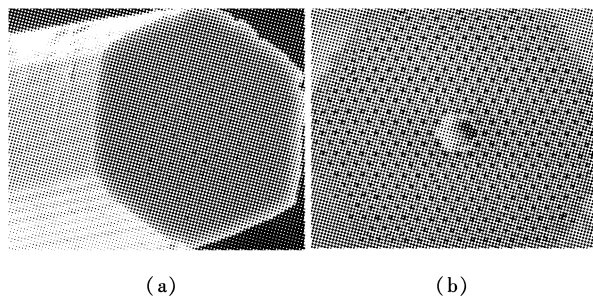


图 4 光子晶体光纤^[32,34]

3.4 光子晶体激光器

随着元器件不断微型化,半导体激光器由于体积的相对庞大,慢慢不能适应需要。同时,由于自发辐射的存在,激光射出的方向总会与自发辐射的方向成一定的角度,这样只有在驱动电流达到一定阈值时才能产生激光。但如果在激光器中引入一帶有缺陷的光子晶体,使缺陷态光波导与激光射出方向成同一角度,自发辐射的能量几乎全部用来发射激光,这将大大降低激光器的阈值。1999 年美国加州理工大学的 Scherer 领导的一个研究组通过光子晶

体结构制造了世界上最小的激光器^[35],其大小只有几百纳米,可以发射近红外光,可能在未来的光子线路中发挥作用。2000年,Zhou等制得了以电流驱动的光子晶体激光器^[36],虽然这种光子晶体激光器的阈值仍然达到300 μ A,但为以后的研究提供借鉴。

3.5 多功能传感器

Ozin等^[37]利用SiO₂模板技术制备出的SnO₂反蛋白石结构中,微球与微球之间的“颈”的大小与其对CO气体的响应性之间存在函数关系,因而可以用来制作监控CO的气体传感器。由于“颈”的连接程度是由起始时SiO₂蛋白石模板中的“颈”继承而来,这样,通过控制起始时SiO₂蛋白石模板烧结时的温度,就可以达到最终控制SnO₂蛋白石中微球之间的“颈”的连接程度的目的。另外,通过向蛋白石或反蛋白石中掺入Pt,Pd,Cu等金属材料所得到的有序多孔复合材料,可以对混合气体中的单一组分进行监控。

三维有序多孔水凝胶能够对外界的物理、化学刺激产生响应。Asher等^[38]得到丙烯酸胺和冠醚共聚物水凝胶胶体晶体复合物对重金属离子产生显著响应,类似的水凝胶还可以对机械挤压产生响应。Braun等^[39]得到HEMA-AA的共聚物有序多孔水凝胶可对pH和离子强度产生响应。Caruso等^[40]制备出了一种具有生物特异性识别能力的聚合物反蛋白石结构,此外,他们还制备出了一种掺杂酶的聚吡咯的反蛋白石结构,有望用于制备电位生物传感器。

3.6 光子晶体光开关

荷兰Utrecht大学的Mazurenko等人^[41-42]首次通过实验证实了三维光子晶体作为超快光开关使用的可能性。他们发现在适当能量强度(70 μ J/cm²)的脉冲激光作用下,蛋白石结构中Si材料受到光诱导而发生折射率的改变,可以导致光子带隙位置布拉格衍射的超快变化,在30fs的脉冲作用下其变化幅度高达1%。这种效应对于设计控制自发辐射的光开关是非常有意义的。

此外,光子晶体在微波天线^[43]、滤波器^[44]、超棱镜^[45]等方面都有应用。

4 结 论

光子晶体由于其巨大的潜在应用价值和对未来光时代的重要意义,吸引了众多科学家投身于研究与开发,可以预言光子晶体将掀起不亚于微电子革命的浪潮。回顾光子晶体的发展历程,虽然取得了丰硕的成果,在理论机理结构与制作方法、光子晶体器件等各个方面都得到了很大的发展,今后的研究主要应在四个方面展开:

(1)光子晶体分析理论的逐步完善,设计完全

带隙的光子晶体结构。

(2)可调光子晶体和非线性光子晶体的研究。

(3)探讨光子晶体带隙所产生的物理效应以及光与物质的交互作用。

(4)加强产业化研究,包括实用光子器件的研究、制备工艺的标准化等。

有理由相信,随着研究的不断深入和突破,光子时代的开启,光子晶体将极大地推动光子学和光子产业的蓬勃发展,人类社会将进入新的时代。

参考文献:

- [1] E Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. Phys. Rev. Lett., 1987, 58:2059-2062.
- [2] S John. Strong localization of photonics in certain disordered super lattices [J]. Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 2486-2489.
- [3] Ho K M, Chan C T, Soukoulis C M. Existence of a photonic gap in periodic dielectric structure [J]. Phys. Rev. Lett., 1990, 65:3152-3155.
- [4] K M Ho, C T Chan, C M Soukoulis, et al. Photonic band gaps in three dimensions: new layer-by-layer periodic structures [J]. Solid State Communications, 1994, 89: 413-415.
- [5] Özhay E, Abeyta A, Tuttle G, et al. Measurement of a three-dimensional photonic band gap in a crystal structure made of dielectric rods [J]. Phys. Rev. B, 1994, 50: 1945-1948.
- [6] Özbay E, Michel E, Tuttle G, et al. Micromachined millimeter wave photonic band-gap crystals [J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 64(16):2059-2061.
- [7] Kriger I M, O'Neill F M. Diffraction of light by arrays of colloidal spheres [J]. Chem. J. Am. Soc., 1968, 90: 3114-3120.
- [8] Pradhan R D, Bloodgood J A, Watson G H. Photonic band structure of bcc colloidal crystals[J]. Phys. Rev. B, 1997, 55(15):9503-9597.
- [9] Busch K, John S. Photonic band gap formation in certain self-organizing systems [J]. Phys. Rev. E, 1998, 58(3): 3896-3908.
- [10] Okubo T. Colloid single crystals of silica spheres in alcoholic organic solvents and their aqueous mixtures [J]. Langmuir, 1994, 10:3529-3535.
- [11] Mei D B, Liu H G, Cheng B Y, et al. Visible and near-infrared silice colloidal crystals and photonic gaps [J]. Phys. Rev. B, 1998, 58(1):35-38.
- [12] Tarhan I I, Watson G H. Photonic band structure of fcc colloidal crystals [J]. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 315-318.

- [13] Denkov N D, Velev O D, Kralchevskv P A, et al. Mechanism of Formation of 2-D crystals from latex particles on substrates[J]. *Langmuir*, 1992, 8: 3183-3190.
- [14] Fukuda K, Sun H, Matsuo S, et al. Self-organizing three-dimensional colloidal photonic crystal structure with augmented dielectric contrast[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, 37: 508-511.
- [15] Velev O D, Jede T A, Lobo R F, et al. Porous silica via colloid crystallization[J]. *Nature*, 1997, 389: 447-448.
- [16] Imhof A, Pine D J. Ordered macroporous materials by emulsion templating[J]. *Nature*, 1997, 389: 948-951.
- [17] Zakhidov A A, Baughman R H, Lqbal Z, et al. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths[J]. *Science*, 1998, 282: 897-901.
- [18] Wijnhoven J E G J, Vos W L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania[J]. *Science*, 1998, 281: 802-804.
- [19] Vlasov Y A, Yao N, Norris D J. Synthesis of photonic crystals for optical wavelengths from semiconductor quantum dots[J]. *Adv. Mater.*, 1999, 11: 165-169.
- [20] Blanco A, Chomski E, Grabtchak S, et al. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres[J]. *Nature*, 2000, 405: 437-439.
- [21] Kondo T, Matsuo S, Juodkazis S, et al. Femtosecond laser interference technique with diffractive beam splitter for fabrication of three-dimensional photonic crystals[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(6): 725-727.
- [22] Divliansky I B, Shishido A, Khoo I C, et al. Fabrication of two-dimensional photonic crystals using interference lithography and electrodeposition of CdSe[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(21): 3392-3394.
- [23] Campbell M, Sharp D N, Harrison M T, et al. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography[J]. *Nature*, 2000, 404(2): 53-56.
- [24] Wang K, Filloux P, Paraire N, et al. Two-dimensional photonic crystals by focused-ion-beam etching of multilayer membranes[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2003, 21(3): 966-969.
- [25] Han S Z, Tian J, Ren C, et al. A Y-branch photonic crystal slab waveguide with an ultrashort interport interval[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2005, 22(8): 1934-1936.
- [26] Sajeev J, Florescu M. Photonic bandgap materials; towards an all-optical micro-transistor[J]. *Journal of Optics*, 2001, A: 103-120.
- [27] A Mekis. High transmission through sharp bends in photonic crystal waveguides[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 3787-3798.
- [28] J S Foresi, P R Villeneuve, J Ferrera, et al. Photonic band gap microcavities in optical waveguides[J]. *Nature*, 1997, 390: 143-145.
- [29] Fan S, Pierre R V, Joannopoulos J D. High extraction efficiency of spontaneous emission from slabs of photonic crystals[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78: 3294-3297.
- [30] Tocci M D, Bloemer M J, Scalora M, et al. Thin-film nonlinear optical diode[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66: 2324-2326.
- [31] 邹丽娜, 郑咏梅, 施宏艳, 等. 光子晶体的研究新进展及应用[J]. *半导体光电*, 2006, 27(3): 231-235.
- [32] J C Knight, T A Birks, P S Pussell, et al. All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding[J]. *Opt. Lett.*, 1996, 21: 1547-1549.
- [33] K Suzuki. Optical properties of a low-loss polarization-maintaining photonic crystal fiber[J]. *Opt. Express.*, 2001, 9: 676-681.
- [34] R F Cregan, B J Mangan, J C Knight, et al. Single-mode photonic band gap guidance of light in air[J]. *Science*, 1999, 285: 1537-1539.
- [35] O Painter, R K Lee, A. Scherer, et al. Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser[J]. *Science*, 1999, 284: 1819-1821.
- [36] W D Zhou, J Sabarinathan, B Kochman, et al. Electrically injected single-defect photon bandgap surface emitting laser at room temperature[J]. *Electron. Lett.*, 2000, 36: 1541-1542.
- [37] R Scott, S M Yang, D E Ozin, et al. Engineered sensitivity of tin dioxide chemical sensors[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13: 225-231.
- [38] J H Holtz, S A Asher. Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials[J]. *Nature*, 1997, 389: 829-832.
- [39] Y J Lee, P N Braun. Tunable inverse opal hydrogel pH sensors[J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 563-566.
- [40] T Cassagneau, F Caruso. Inverse opals for optical affinity biosensing[J]. *Adv. Mater.*, 2002, 14: 1629-1633.
- [41] D A Mazurenko, A V Akimo, A B Pevtsov, et al. Ultrafast switching in Si-opals[J]. *Phys. E.*, 2003, 17: 410-413.
- [42] D A Mazurenko, R Kerst, J I Dikhuis, et al. Ultrafast optical switching in three-dimensional photonic crystal[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91: 213903-213907.
- [43] C R Simovski, S L He. Antennas based on modified metallic photonic bandgap structures consisting of capacitively loaded wires[J]. *Microw. Opt. Techn. Lett.*, 2001, 31: 214-227.
- [44] S Noda, A Chutinan, M Imada, et al. Trapping and emission of photons by a single defect in photonic bandgap structure[J]. *Nature*, 2000, 407: 608-610.
- [45] D Scymgeour, N Malkova, S Kim, et al. Electro-optic control of the superprism effect in photonic crystals[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82: 3176-3178.