

二氧化硅胶体光子晶体的光学特性研究

许海霞

(仲恺农业工程学院信息科学与技术学院, 广东 广州 510225)

摘要:采用垂直沉积法自组装 SiO₂ 胶体光子晶体, 并利用紫外-可见-近红外分光光度计对胶体晶体的光学特征进行了研究。结果发现, 二氧化硅胶体微球的浓度越大, 光子带隙深度增加, 透射率变小, 但光子带隙中心波长位置保持一致。此外, 当入射光以不同的角度入射到样品表面时, 其透射光谱具有新颖的光学特性, 其成因被探究。

关键词:胶体光子晶体; 透射谱; 光子带隙; 光学特性

中图分类号:0734 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2014.03.017

Optical property of silica colloidal photonic crystals

XU Hai-xia

(College of Information Science and technology, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

Abstract: The vertical deposition self-assembly method is adopted to prepare three dimensional silica colloidal photonic crystals. The optical property of silica colloidal photonic crystals is measured and analyzed by UV-visible-near-infrared spectrophotometer. The results show that the depth of photonic band gap increases and the transmittance reduces as concentration of colloidal silica microspheres increases, but the band gaps central wavelength is consistent with these concentrations. Furthermore, a unique optical property is found and the causes is analyzed when the incident light is along different angles at the top surface of silica colloidal photonic crystals.

Key words: colloidal photonic crystal; transmission spectrum; photonic band gap; optical property

1 引言

光子晶体是一种折射率呈周期性分布的新型光学材料。1987年, 由 Yablonovitch^[1] 和 John^[2] 分别独立地提出了光子晶体的概念。1991年, Yablonovitch^[3] 研究小组在实验室中制备出了第一个具有完全带隙的光子晶体结构。由于光子晶体在禁带效应^[4]、自发辐射抑制、光波导及光集成光路等方面的潜在优点, 光子晶体已经成为物理、化学、材料、光电子等众多领域的研究热点^[5]。

本文采用垂直沉积法自组装 SiO₂ 胶体光子晶体, 使用紫外-可见-近红外分光光度计对胶体晶体的光学特征进行表征, 研究了二氧化硅胶体微球的浓度对 SiO₂ 胶体光子晶体光谱特性的影响, 以及入射光的入射角度对 SiO₂ 胶体光子晶体光谱特性的影响, 发现当入射光以不同的角度入射到样品表

面时, 其光谱具有新颖的光学特性, 并探究了该光学特性的成因。

2 浓度对 SiO₂ 胶体光子晶体光学特性的影响

研究胶体光子晶体的光谱特性主要考虑光子带隙的中心波长, 它取决于晶格常数。其次, 光子带隙的禁带宽度 $\Delta\lambda$, 或光子带隙禁带宽度比 $\Delta\lambda/\lambda$ 是与介电常数比及晶格点阵的堆积方式有关的参数。光子带隙的中心波长可以根据布拉格方程^[6]来计算:

$$m\lambda = 2n_{eff}d_{hkl}\cos\theta \quad (1)$$

式中, m 为衍射级数; λ 为光子带隙的中心波长; d_{hkl} 为 (hkl) 密排面的面间距; n_{eff} 为胶体晶体的平均折射率; θ 为入射光与入射面法线的夹角。

基金项目: 校级教育教学改革研究项目 (No. G2120035) 资助。

作者简介: 许海霞 (1978 -), 女, 教师, 博士, 研究方向是光子晶体, 微纳结构材料的制备等。E-mail: haixia-xu@163.com

收稿日期: 2013-07-02; **修订日期:** 2013-08-22

即胶体光子晶体光子带隙的中心波长仅与胶体球的半径和晶体常数有关。由此就可以通过改变胶体微球的尺寸来调节带隙的位置,如果带隙的位置正好与某种频率的自发辐射相重叠时,便会出现对该辐射的抑制。

采用直径为 260 nm 的 SiO_2 微球,配置体积分数为 1%、2% 和 3% 等不同浓度的胶体微球溶液,在相同外界条件下利用垂直沉积法自组装 SiO_2 胶体光子晶体,制成 3 层、6 层和 9 层等不同厚度(层数)的胶体光子晶体。使用紫外-可见-近红外分光光度计测试不同厚度样品的透射光谱,测试时入射光垂直样品表面,即从(111)面入射,测试结果如图 1 所示。从图中可见,不同厚度胶体光子晶体的光子带隙都位于 580.0 nm 的可见光波段,但不同浓度的样品对应不同的厚度,它们所对应的透射率不同。浓度小、厚度薄的样品,它的透射率比较高;而浓度大、比较厚的样品,它的透射率就比较小。从图中可以清晰地看出,浓度分别为 1%、2% 和 3% 的样品,其透射率的值从 53.3%、32.4%、22.3% 依次降低。此外,由公式(1),得 260 nm 的 SiO_2 微球自组装 SiO_2 胶体光子晶体的带隙中心波长 $\lambda = 572.1$ nm。实验测量的带隙中心波长 580.0 nm 与理论值 572.1 nm 吻合得较好,验证了 SiO_2 胶体晶体的有序程度和它的密堆积结构。由于 SiO_2 微球的粒径偏差、自组装过程中的位置偏差以及晶体结构中存在的位错等缺陷均可以导致晶体的晶格常数偏差,影响带隙位置,因而本实验中带隙位置所对应的波长比理论值偏小约 7.9 nm 是可以理解的。

综上所述, SiO_2 胶体微球溶液的浓度影响胶体光子晶体的厚度透射率,而对胶体光子晶体光子带隙的位置没有影响。

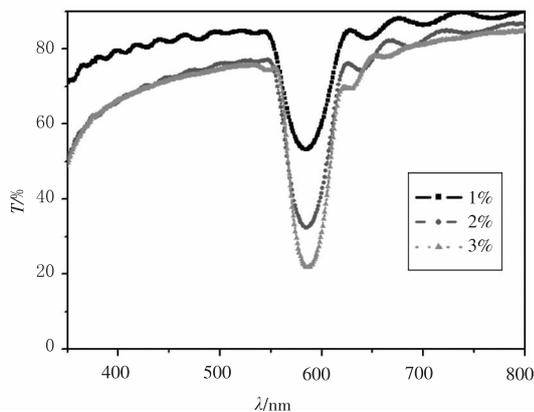


图 1 不同浓度下 SiO_2 胶体光子晶体的透射谱

Fig. 1 The transmission spectra of silica colloidal photonic crystals at different concentration

3 不同入射角度对 SiO_2 胶体光子晶体光学特性的影响

3.1 不同入射角度时 SiO_2 胶体光子晶体的新颖光学特性

采用直径为 248 nm 的 SiO_2 微球,用垂直沉积法自组装胶体光子晶体,用紫外-可见-近红外分光光度计采用不同角度的入射光入射到样品表面测量 SiO_2 胶体光子晶体的透射率光谱,如图 2 所示。图 2(a) 中的入射角度 θ 为入射光与入射面法线的夹角。从图 2(a) 可以看出,随着入射角度的增大, SiO_2 胶体光子晶体样品的带隙位置向短波方向移动,透射率增大。在入射角度为 $30^\circ \sim 45^\circ$ 时,在波长为 330 nm 附近,出现了第二个衰减峰。而在图 2(b) 中,入射角度为 $50^\circ \sim 65^\circ$ 时,每条透射谱线都存在三个衰减峰。最右边的第一衰减峰带隙位置随着入射角度的增大,向长波方向移动,透射率减小。另外的二个衰减峰带隙位置随着入射角度的增大,向短波方向移动,透射率减小。此外,在图 2 中,透射谱存在多于一个的衰减峰,这可能是由于入射光在样品表面的布拉格衍射引起的,关于它们的带隙位置发生偏移的解释,以及透射率变化的原因,还在进一步的探索中。

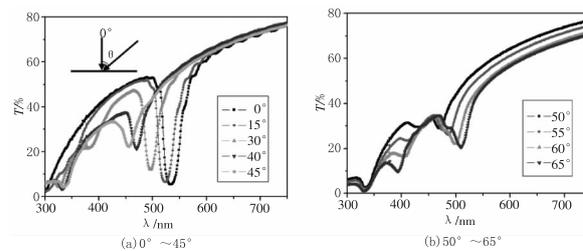


图 2 不同入射角度时 SiO_2 胶体光子晶体的透射谱

Fig. 2 The transmission spectra of silica colloidal photonic crystals

不同入射角度时, SiO_2 胶体光子晶体的第一衰减峰带隙位置和透射率值之间的对应关系如表 1 所示。根据表 1,给出 SiO_2 胶体光子晶体第一衰减峰带隙位置和入射角度的关系曲线,如图 3 所示。从图中可以看出,入射角度从 $0^\circ \sim 45^\circ$,其第一衰减峰带隙位置从 535.6 nm 到 453.5 nm,发生蓝移;入射角度为 45° 时,其第一衰减峰带隙位置为 453.5 nm,对应最短波长;入射角度从 $45^\circ \sim 65^\circ$ 时,其 SiO_2 胶体晶体的第一衰减峰带隙位置从 453.5 nm 到 510.2 nm,发生红移。在入射角度为 65° 时,所对应的第一衰减峰带隙位置 510.2 nm,仍然处于入射角度为 0° 时,所对应的衰减峰带隙位置 535.6 nm 的短波方向。

表1 不同入射角时 SiO₂ 胶体光子晶体的第一衰减峰带隙位置和透射率

Tab.1 The first attenuation peak position and the transmittances of silica colloidal photonic crystals at different incident angles

角度/(°)	0	15	30	40	45	50	55	60	65
波长/nm	535.6	523.4	495.5	470.4	453.5	469.5	486.1	498.9	510.2
透射率/%	6.2	7.1	12.7	21.8	22.8	28.6	26.4	22.6	20.8

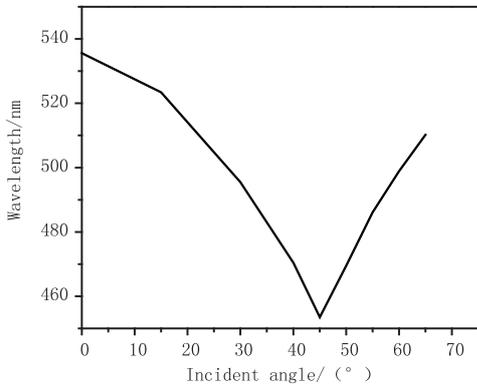


图3 SiO₂ 胶体晶体第一衰减峰带隙位置和入射角的关系

Fig.3 The relationship of the first attenuation peak position of silica colloidal photonic crystals with the incident angle

3.2 不同入射角度时 SiO₂ 胶体光子晶体新颖光学特性的成因探究

随入射角度的增大,透射曲线的带隙位置发生偏移的方向不同,分析该现象的原因,这可能与 SiO₂ 胶体光子晶体的不同晶面以及带隙结构有关。

图4是用平面波方法计算的 SiO₂ 胶体光子晶体的带隙结构,其中,图4(a)是 SiO₂ 胶体光子晶体的面心立方结构;图4(b)是面心立方结构的第一布里渊区,Γ为原点,ΓL为<111>晶向,ΓK为<110>晶向,ΓX为<100>晶向。用平面波方法计算时, SiO₂ 微球的直径为 248 nm,晶格常数 a 约为 351 nm, SiO₂ 的介电常数为 2.1025 (n = 1.45),空气的介电常数为 1.0, 占空比 f = 74%。图4(c)是 SiO₂ 胶体光子晶体的带隙结构图,横坐标表示布里渊区的高对称点,纵坐标表示电磁波的约化频率 f = ωa / 2πc (a 为晶格常数, c 表示真空中的光速, f 与波长之间的换算是 λ = a / f)。从图4(c)可知,由于 SiO₂ 与空气的介电常数对比小于 2.8, 以及面心立方结构的高对称性,导致 SiO₂ 胶体光子晶体没有全带隙存在。图5(a)是 SiO₂ 胶体光子晶体中“ΓL”带隙结构图,在 L 点,约化频率在 0.63 ~ 0.67, 即在波长 523.9 ~ 557.1 nm 之间存在一个方向带隙, SiO₂ 胶体光子晶体中沿 <111> 方向传播的该频率的电磁波被禁止传播。而当入射光垂直入射,即对应表1中 0°角时, SiO₂ 胶体光子晶体透射

谱的带隙中心波长位置为 535.6 nm, 处于 523.9 ~ 557.1 nm 之间的方向带隙中,理论和实验相吻合。

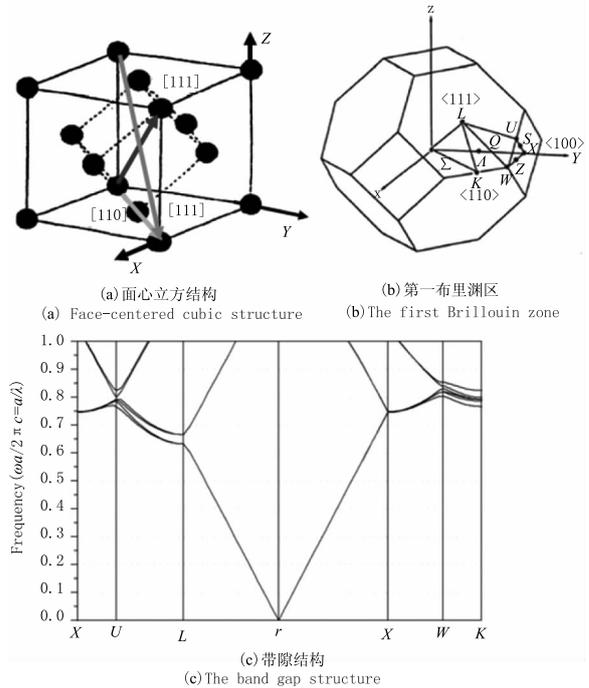


图4 SiO₂ 胶体光子晶体的带隙结构

Fig.4 The band gap structure of silica colloidal photonic crystals

当入射光的入射角度从 0° 逐渐增大时,根据式(1), cosθ 逐渐减小,则带隙中心峰值波长逐渐减小,故出现蓝移现象。

当入射角度增大到 θ = 45° 时,由 Snell 定律 $\frac{\sin\theta}{\sin\theta'} = \frac{n'}{n}$, 式中 θ 为入射光线和入射面法线的夹角; θ' 为折射光线和法线的夹角; n' 为 SiO₂ 胶体晶体的有效折射率, n 为空气介质的折射率, 则得 θ' 约为 32°, 即入射角度为 45° 时,在 SiO₂ 胶体光子晶体中的折射角约为 32°。

SiO₂ 胶体光子晶体的面心立方结构如图4(a)所示,与晶向 [111]、[110] 和 [111] 垂直的晶面分别是 (111)、(110) 和 (111)。晶面 (111) 有两种转动方向晶面 (111) → (110) → (111) 和晶面 (111) → (001) → (111)。根据几何运算,相邻的晶面 (111) 和 (110) 之间的夹角为 35.3°; 相邻的晶面 (111) 和

(001)之间的夹角为 54.7° 。上文计算入射角 $\theta = 45^\circ$ 时,其折射角为 32° ,与夹角 35.3° 近似,而与夹角 54.7° 相差甚远,故本文研究晶面 $(111) \rightarrow (110) \rightarrow (11\bar{1})$ 的转动方向,则可能在入射角度 $\theta = 45^\circ$ 时,其折射光线进入晶面 (110) 。

接下来,从 SiO_2 胶体光子晶体的带隙结构进行分析 and 验证。图 5(b) 是对应晶面 (110) 的 SiO_2 胶体光子晶体“ ΓK ”带隙结构,在 K 点,约化频率在很窄的 $0.785 \sim 0.792$,即在波长 $443.2 \sim 447.1 \text{ nm}$ 之间存在一个方向带隙, SiO_2 胶体晶体中沿 $\langle 110 \rangle$ 方向传播的该频率的电磁波被禁止传播。而在表 1 中,入射角度为 45° 时, SiO_2 胶体光子晶体第一带隙中心波长位置为 453.5 nm ,接近于 $443.2 \sim 447.1 \text{ nm}$ 之间的方向带隙。带隙位置的偏差可能由于 SiO_2 微球的粒径偏差、自组装过程中的位置偏差以及晶体结构中存在的位错等缺陷造成的。由此可知,在入射角度约 45° 时,其折射光线可能恰好进入晶面 (110) ,该入射角度是相邻的晶面 (111) 和 $(11\bar{1})$ 的拐点。

当入射光的入射角度如图 2(b) 所示再增大时,其折射光线离开晶面 (110) 而邻近晶面 $(11\bar{1})$,即返回 SiO_2 胶体光子晶体带隙结构的“ ΓL ”带隙,第一衰减峰带隙位置逐渐增大,故出现红移现象。

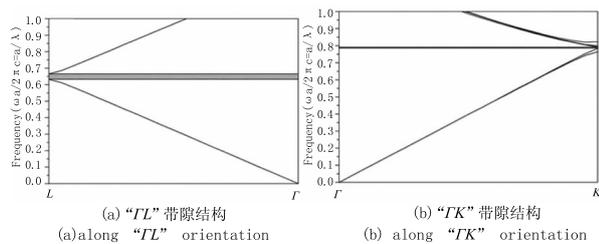


图 5 SiO_2 胶体光子晶体的带隙结构

Fig. 5 The band gap structure of silica colloidal photonic crystals

4 结论

用垂直沉积法自组装 SiO_2 胶体光子晶体,测试不同厚度样品的透射光谱,垂直入射时,光子晶体的光子带隙保持一致,浓度小厚度薄的样品,它的透射

率比较高,而浓度大比较厚的样品,它的透射率就比较小。

当入射光以不同的角度入射到样品表面时,其透射光谱具有新颖的光学特性。 $0^\circ \sim 45^\circ$ 时,随入射角度的增大, SiO_2 胶体光子晶体样品的带隙位置蓝移,透射率增大,这由布拉格方程可得;入射角为 45° 时,其折射光线恰好进入晶面 (110) ,该入射角度是相邻的晶面 (111) 和 $(11\bar{1})$ 的拐点; $50^\circ \sim 65^\circ$ 时,透射谱第一衰减峰随着入射角度的增大,样品的带隙位置红移,透射率降低,这是其折射光线离开晶面 (110) ,返回到 SiO_2 胶体光子晶体能带结构的“ ΓL ”带隙。

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] Yablonovitch, E. Gmitter, T. J., et al. Photonic band structure: the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms [J]. Physical Review Letters, 1991, 67(17): 2295 - 2299.
- [4] Sun H B, Matsuo S, Misawa H. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin [J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(6): 786 - 788.
- [5] Li Xintao, Sun Xiaohong. Study on the single transverse mode emission of photonic crystal microcavity lasers [J]. Laser & Infrared, 2012, 42(11): 1278 - 1281. (in Chinese)
- [6] 李新涛, 孙晓红. 单横模光子晶体微腔激光器的研究 [J]. 激光与红外, 2012, 42(11): 1278 - 1281.
- [6] Kopnov F, Lirtsman V, Davidov D. Self-assembled colloidal photonic crystals [J]. Synthetic Metals, 2003, 137: 993 - 995.