

文章编号: 1001- 2486(2005) 01- 0005- 03

自组装 SiO₂ 光子晶体线形阵列*

许 静, 谢 凯, 龙永福, 肖 加余

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 采用溶剂蒸发技术在硅槽内对自制的 SiO₂ 微球进行组装, 获得了具有显著光子带隙特征的 SiO₂ 光子晶体线形阵列, 与平坦表面生长的光子晶体相比, 微球在微槽内的自组装行为受到了明显的限制作用。

关键词: 自组装技术; 光子晶体; 线形阵列

中图分类号: TQ127 文献标识码: A

Self-assembly of Sub-micrometer Spheres into Linear Arrays of Silica Photonic Crystals

XU Jing, XIE Kai, LONG Yong-fu, XIAO Jiā-yu

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: By using directive evaporation, linear arrays of opals are formed inside the microchannels on the flat Si wafer. The results show that the samples have photonic band gaps in the visible region. Compared with flat substrates, the microchannels have confining effect on the growth of opals to some extent.

Key words: self-assembly; photonic crystals; linear arrays

光子晶体^[1,2]是一种介电常数周期性变化排布的新型材料,其最基本的特性就是存在类似于半导体中禁带的“光子频率带隙”(photonic band gap),在抑制自发辐射和光空间传播及调控等方面具有潜在的应用,引起了日益广泛的关注。光子晶体波导、光开关等器件的研究已成为光子晶体发展的重要趋势。

采用单分散胶体颗粒自组装形成 Opal 结构是构造可见光-近红外波段三维光子晶体的一种简单而经济的方法^[3,4]。但是,如果将 Opal 晶体集成以形成光子晶体微芯片,则光子晶体的组装技术必须与常规的微加工工艺相兼容,具体要求是在硅片等平坦衬底组装 Opal 晶体,并“剪裁”成一定的几何形状,形成光子晶体图形,在此基础上实现与其他组元的集成。因此,在平坦衬底和图案化的局部区域内组装光子晶体是研究的热点之一。

1 实验部分

硅片上微槽的制备过程如图 1 所示,先在硅片(100)上涂一层光刻胶,然后用线宽 10 μm、间隔 3 μm 的平行线形阵列的掩模覆盖后曝光,再进行化学腐蚀,通过调节腐蚀的时间可控制腐蚀的深度,最后去除光刻胶层即可在硅片上形成宽 10.8 μm、深 3 μm、间隔 2 μm 的平行微槽阵列。

采用 stober 法^[6]在乙醇-氨介质中水解正硅酸乙酯可制得粒径 200~ 600 nm 的 SiO₂ 单分散胶体微球。以乙醇为分散剂,将 SiO₂ 微球配制成悬浊液,然后将刻有微槽的硅片沿槽的长度方向垂直插入悬浊液中,约十几小时后,随着乙醇的挥发,悬浊液在硅

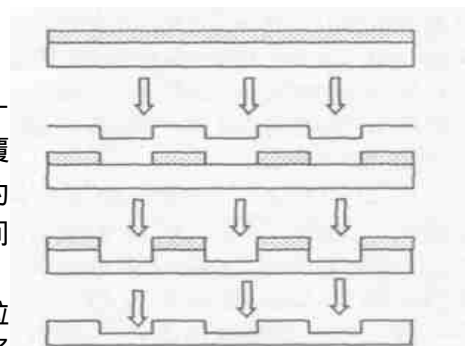


图 1 硅槽的制备过程示意图

Fig. 1 Graphical representation of microchannels formation on flat Si wafer

* 收稿日期: 2004- 09- 13

基金项目: 国家部委基金资助项目

作者简介: 许静(1971-), 女, 副教授, 硕士。

片上干燥成膜,薄膜呈现光亮的彩虹色,这是 SiO_2 微球组装形成的有序结构的 Bragg 衍射效应所致。为了与在平坦衬底上微球的自组装结果相比较,以及直接测试样品的光学性能,选取抛光(100)硅片和光学石英玻璃为衬底,在同样条件下对 SiO_2 微球进行组装。各样品相应的制备条件如表1所示。采用 KYKY2000 扫描电子显微镜观察 SiO_2 光子晶体样品的形貌,用 Lambda900 分光光度计测试样品的光学特征。

表1 光子晶体样品的制备条件

Tab.1 Preparation conditions of photonic crystals

样品编号	k_1	k_2	k_3	k_4
衬底类型	刻槽硅片	刻槽硅片	光学石英片	抛光硅片
微球粒径(nm)	230	230	230	230
悬浊液浓度(%)	1	2	1	1

2 结果与讨论

2.1 光子晶体线形阵列的显微形貌

图2(a)是刻槽硅片上自组装的230nm微球的光子晶体样品 k_1 的扫描电镜照片,图2(b)是图2(a)中相应区域放大的照片。从图中可见 SiO_2 胶体晶体仅在微槽内生长,而硅片上槽壁的表面几乎未发生任何胶体晶体的生长,连小球都很少附着在上面,从而形成了间隔 $2\mu\text{m}$ 左右的 SiO_2 光子晶体平行线形阵列。据报道,这种光子晶体阵列^[7]在光子晶体光栅或光子晶体波导等方面有潜在的应用前景。造成胶体晶体定域化生长的原因应与溶剂蒸发法的原理^[5](图3所示)有关。一般认为,溶剂蒸发法生长胶体晶体包括两个阶段:(1)核的形成:悬浊液弯月面中的微球受毛细管力作用,在固体衬底表面自发组装成六方密堆积结构,形成胶体晶体的核;(2)核的生长:成核区域溶剂的蒸发导致对流,使微球流向成核区域,晶核发生连续生长。如果衬底表面平坦且化学组成均匀,则在衬底表面上任意区域核的形成几率是相同的,因此胶体晶体的生长是连续的,可覆盖整个表面,在适宜条件下甚至可形成大面积单晶结构的胶体晶体;如果衬底表面有凸凹不同的图案,那么,弯月面的几何形状和尺寸均随表面起伏而变化,此时,核的形成几率不再相同,可能由于强烈的毛细管作用力驱动微球流向凹限的区域(如微槽),使微球在凹限区域(如微槽内)优先成核生长,从而形成定域化结晶^[7]现象。事实上,胶体晶体的生长是胶体作用力、微球之间的毛细管力以及微球和槽壁之间液体的表面张力等共同作用的结果,其过程非常复杂。

图2(b)显示了微槽内胶体晶体的结构, SiO_2 微球在槽内有序排列,呈规整的三角形排列方式,这表明样品鲜亮的色彩的确是微球有序排列的结果,三角形排列方式则可能对应于类面心立方结构的(111)面。同时,也观察到在微槽边缘,微球的堆积呈多种取向,与槽中部的胶体晶体的取向也不一致,这与文献报道的溶剂蒸发法可在平坦衬底上形成大面积单晶结构有序阵列的结果有所不同。为此,本文选用抛光硅片为衬底,在相同条件下进行了对比实验,样品 k_4 的电镜观察结果见图2(c),在抛光硅片上,微球堆积方式仍以三角形为主,与刻槽硅片上的排列方式相同,但在大面积范围内微球排列取向一致,基本呈单晶结构特征。显然,抛光硅片上微球排列的规整度远远超过了刻槽硅片。由于抛光硅片及刻槽硅片系同一批硅片,表面化学组成等性质基本一致,产生这种差别的原因可能是微槽在宽度方向的几何限制作用。与平坦的衬底表面不同,微球在槽内的组装必然要受到槽壁的空间限制,如果槽宽度恰好是球直径的整数

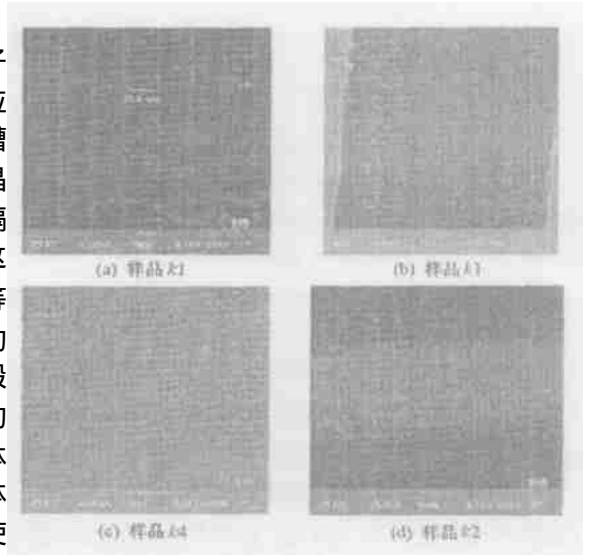


图2 光子晶体的扫描电镜照片
Fig.2 SEM images of resulted samples

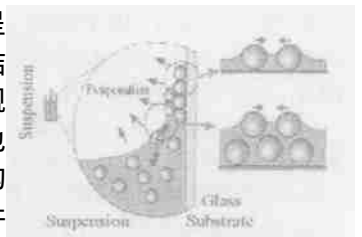


图3 溶剂蒸发法示意图
Fig.3 Graphical representation of directive evaporation method

倍, 则微球从槽底第一层起就有可能呈现取向一致的有序排列, 并得到单晶结构的胶体晶体; 否则, 微球的排列取向将很难保证一致。本实验中, 由于微球直径仅 230nm, 硅片加工技术有限, 微槽宽度的加工误差很难精确至 200nm 左右, 因此难以满足单晶生长的条件。另外, 同样由于加工技术的限制, 微槽的槽壁(见图 2(b))有些弯曲, 不是笔直的直线, 也可能会导致微球组装过程中局部受到挤压, 从而使排列取向发生变化, 甚至出现很小范围的不规整排列。通过上述实验结果的对比, 可以认为微槽对胶体晶体生长具有显著的限制作用。如果根据微球的粒径“量身定做”硅槽的宽度和深度, 并进一步提高加工的精密度, 相信能有效改善微槽内球排列的规整性。

样品 *k*₁ 是在微球浓度较低的情况下制备的, 胶体晶体较薄(不足 3μm), 微球尚未填满微槽。在保持其他实验条件相同的情况下, 增大了悬浊液中微球的浓度, 获得的样品 *k*₂ 的电镜照片见图 2(d), 其中部颜色较浅的长条是微槽之间的间隔, 其余颜色较深的部分是微槽, 可见随微球浓度增大, 胶体晶体的厚度增加, 胶体晶体不仅完全填满了微槽, 并“溢”出微槽, 在槽的间隔部分发生连续生长, 形成了覆盖整个硅片表面的平坦的 SiO₂ 光子晶体, 但光子晶体的厚度沿微槽宽度方向交替变化, 这种厚度的周期性变化可能对光子晶体的禁带产生特殊的影响。将 *k*₂ 与以抛光硅片为衬底时的样品 *k*₄ 相比, 微球排列的规整度较差, 在槽的边缘区域尤其明显。分析其原因如下: 晶体的生长是从槽的底部开始的, 槽壁的限制作用等导致微球排列产生一定程度的不规整, 在继续生长的过程中, 这种不规整度随堆积厚度增大而逐渐被“放大”, 因此, 最上层的胶体晶体虽然不再受微槽的限制作用, 在接近于平坦表面的条件下生长, 但由于受到底层晶体的影响, 仍表现出一定程度的不规整。总之, 在刻有图案的衬底上, 胶体晶体的生长都会不同程度地受到图案化区域的空间限制作用, 从而对其取向、规整性等产生影响。

2.2 光子晶体线形阵列的光学表征

由于硅片衬底本身在可见光区有吸收, 本实验未能直接测试硅片上三维光子晶体线形阵列的光学禁带特性, 在与 *k*₁ 同样的条件下以石英为衬底制备了 230nm 微球的光子晶体 *k*₃, 由于微球尺寸相同, 可以预测 *k*₃ 与 *k*₁ 的带隙位置相近。样品 *k*₃ 的透射光谱见图 4, 在 500nm 左右透射强度有明显的衰减, 衰减最大值处的波长为 530nm, 这间接证明了 *k*₁ 在 530nm 左右具有布拉格反射所产生的光学带隙, 同时也表明了硅槽内微球确实是有序排列的。

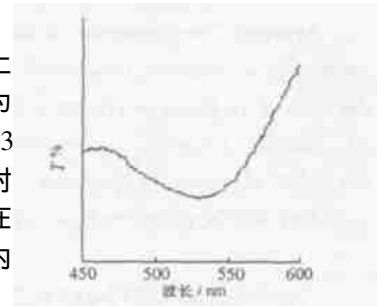


图 4 光子晶体 *k*₃ 的透射光谱图
Fig. 4 Transmission spectra of *k*₃

根据光子晶体理论, 虽然硅基光子晶体线形阵列 *k*₁ 与平坦光子晶体 *k*₃ 的带隙位置是相同的, 但在带隙主峰的宽度、峰数等方面有差别, 因为微槽内生长的光子晶体的几何尺寸是有限的, 光子晶体的有限尺寸必然对带隙主峰的宽度、峰数以及次峰的分离度等产生一定影响; 当厚度仅几至十几层时, 反射光谱图上还可观察到可见光区的指状峰, 而这些现象在尺寸相对“无限”的平坦光子晶体的光谱中是观察不到的。此外, 样品 *k*₂ 中光子晶体的厚度周期性变化, 可能也会产生一些特殊的光学效应。

3 结论

本实验利用溶剂的表面张力作用在硅片上刻蚀的微槽内对二氧化硅单分散胶体微球进行组装, 对其形貌和光学特性进行了表征, 结果表明二氧化硅单分散胶体微球在微槽内有序排列, 形成了硅基 SiO₂ 光子晶体线形阵列, 并具有显著的光子晶体效应; 与平坦表面生长的光子晶体相比, 微球在微槽内的自组装行为受到了明显的限制作用。

参考文献:

- [1] Yablonovitch E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-state Physics and Electronics[J]. Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 2059– 2062.
- [2] John S. Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices[J]. Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 2486– 2489.
- [3] Xia You-nan, Gates B, Yin Ya-dong, et al. Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications[J]. Advanced Materials, 2000, 12(10): 693– 716.
- [4] Busch K, John S. Photonic Band Gap Formation in Certain Self-organizing Systems[J]. Phys. Rev. E., 1998, 58: 3896– 3908.
- [5] Jiang P, Bertone J F, Hwang K S. Single-crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness[J]. Chem. Mater., 1999, 11: 2132– 2140.
- [6] Stobe W, Fink A. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range[J]. J. Colloid Interface Sci., 1968, 26: 62– 69.
- [7] Jiang P, Ostojic G N, et al. The Fabrication and Bandgap Engineering of Photonic Multilayers[J]. Advanced Materials, 2001, 13(6): 389– 393.