

处理温度对聚合物蛋白石基光子晶体禁带的影响

李 勃 周 济 胡 伟 李龙土 桂治轮

(清华大学材料系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084. E-mail: libodoctoroo@mails.tsinghua.edu.cn)

摘要 研究了聚苯乙烯微球自组装形成的蛋白石结构光子晶体在不同温度处理后的微观形貌与反射光谱. 实验结果发现随着处理温度的升高, 蛋白石结构中的聚苯乙烯微球向正十二面体转变, 反射光谱峰值向着短波长方向移动. 实测结果证明了填充率和有效折射率对禁带位置的影响, 并与理论模拟结果相符.

关键词 光子晶体 蛋白石 温度 自组装

光子晶体是目前信息功能材料研究中的前沿课题. 其概念是在 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性变化的三维介质中, 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 (photonic crystal) 或光子带隙结构 (photonic band-gap structure). 在对材料的测试中, 光子带隙结构的存在可以通过反射光谱中的反射峰或者透射光谱中的吸收峰反映出来. 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巨大的应用潜力, 可使人们控制光子运动的梦想得到实现, 因此近年来对光子晶体的研究进展引起了物理、化学、电子和光学等领域科学家的广泛兴趣. 就目前的研究成果来看, 光子晶体的应用领域可能包括零阈值激光器、高效率发光二极管、高 Q 值谐振腔、光开关和光波导等^[3].

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^[4], 半导体蚀刻-层状堆叠^[5], 发展到胶体微球的自组装^[6]等方法.

自组装的方法适合于制备蛋白石和反蛋白石结构光子晶体^[7]. 蛋白石是由亚微米球组装而成的具有面心立方结构的三有序介电结构. 其在自然界的

存在形式即我们所熟悉的猫眼宝石, 具有可变幻的色彩. 近年来科学家人工合成蛋白石结构, 并利用其作为模板来制备具有相反结构的“反蛋白石”材料. 该方法首先将粒径一致性很高的纳米微球均匀分布在液体中形成稳定的单分散体系悬浮液. 常用于分散体系中的微球由二氧化硅聚苯乙烯构成. 之后在控制温度和湿度的条件下, 将悬浮液注入样品池中, 利用池壁限制生长得到微球规则排列的样品; 或者将悬浮液滴到平滑的玻璃基板上, 通过自由沉积和表面张力作用组装成人造蛋白石结构. 这种方法得到的自组装样品一般具有面心立方结构, 垂直于生长表面的是最密排的 (111) 面. 排列均匀的球体阵列呈六角形分布.

在本实验中, 我们将直径 270 nm 的聚苯乙烯微球通过自由沉积和表面张力作用组装成人造蛋白石结构, 并研究了经过不同温度处理, 微球形状变化对反射光谱及反射谱对应的光子禁带的影响.

1 实验过程

将含有 10% 直径 270 nm 聚苯乙烯微球的悬浮液滴到经过精密抛光的石英基片上, 在 40℃ 和 80% 湿度环境的实验箱中放置 2~3 d, 小球通过重力沉积在石英基片表面, 液体部分缓慢蒸发, 得到小球有序排列的样品. 将样品分别置于干燥箱中, 在 70, 80, 90, 100 和 110℃ 保温 24 h, 得到不同温度处理后的样品.

利用 JSM-6301F 场发射扫描电子显微镜观察模板和不同温度处理以后样品的微观形貌, 用岛津 UV2100 紫外-可见光分光光度计测试样品的反射光谱.

2 实验结果与讨论

在实验中, 我们得到的聚苯乙烯微球自组装模板从正面观察强烈地反射红色光. 而在 110℃ 处理以

后的模板却变成透明,不再具有反光性质.这是因为实验中选用的材料为聚苯乙烯微球,其软化点在 80℃左右,而到 110℃已经开始熔化,从而破坏了小球与空气形成的周期性结构.

图 1 和 2 分别为 40℃自组装形成模板和 100℃处理后样品的扫描电子显微镜照片,在 40℃处理的样品聚苯乙烯小球形状没有发生改变,并且排列有序,平行于石英基片的是(111)密排面.在 80℃处理以后样品的形状已经发生改变,开始向原来空气间隙中扩展,而 100℃处理的样品中原来的圆球状已经变成了六角形面的多面体,并且密实的堆积在一起,空气占据的空隙已经很小了.当聚苯乙烯材料为球形时,理想情况下的聚苯乙烯和空气各占体积的 $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74\%$ 和 $1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 26\%$.而经过升温处理之后,聚苯乙烯占的体积比显著增加.

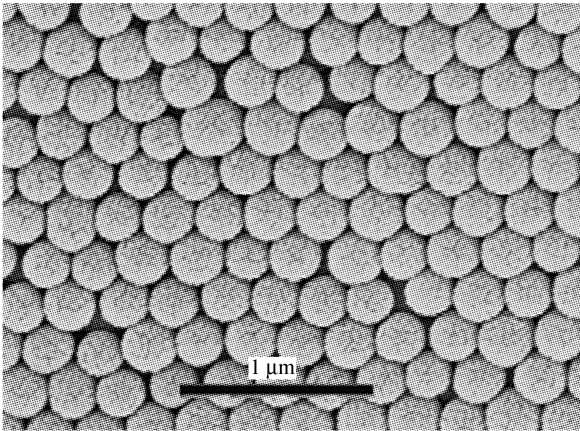


图 1 40℃自组装的模板

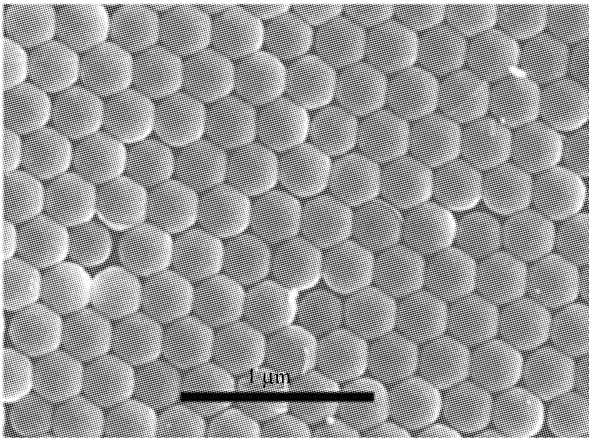


图 2 100℃处理后的样品微观形貌

图 3 为不同温度处理样品的紫外-可见光谱.在 60~80℃处理的样品反射光谱峰值集中在 635~637 nm 之间,而在 90℃处理的样品峰位在 622 nm.由此可见,升高处理温度可以使样品的反射峰值向短波长方向移动.在 80~100℃之间移动速度加快.这与微观结构观察中发现在 80~100℃之间聚苯乙烯软化形变过程加速有关.进而,我们将实验结果与理论推导之间进行了比较.

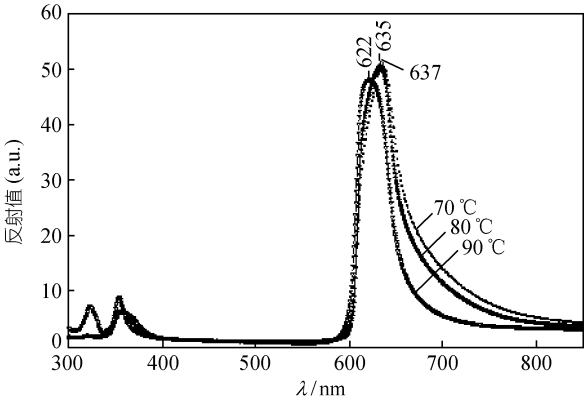


图 3 不同温度处理后的聚苯乙烯蛋白石光子晶体反射光谱

在理想的完全密排蛋白石中,反射光谱测定的光子材料带隙中心波长根据下面的布拉格反射条件(1)式确定,其中 d 为面心立方结构的(111)面晶面间距, θ 为反射角, n_{eff} 为等效平均折射率,其值由下面的(2)式给出^[6], f 为填充率, n_{sphere} 和 n_{air} 分别为小球和空气的相对折射率.根据(1)和(2)式,我们计算了聚苯乙烯微球组成光子晶体的带隙位置.

$$\lambda = 2d(n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}, \tag{1}$$

$$n_{\text{eff}}^2 = n_{\text{sphere}}^2 f_{\text{sphere}} + n_{\text{air}}^2 (1 - f_{\text{sphere}}). \tag{2}$$

聚苯乙烯材料的折射率为 1.59,本实验中使用的 小球直径 $a = (270 \pm 10)\text{nm}$,故(111)面的面间距 $d = \frac{\sqrt{6}}{3} a = 220 \text{ nm}$,测试采用 5° 的固定反射角,该反射角体现在公式中的因数对波长变化的影响很小,可以忽略不计.得到的禁带位置应该在 $\lambda = 640 \text{ nm}$ 附近.这与实验结果比较好地相符.

经过升温处理后,样品中微球的形状向正十二面体转变,但是仍然保持了面心立方的结构.晶面间距随温度升高、形状收缩而减小,而有效介电常数却呈上升趋势,其中哪个变量成为主导因素决定了反射峰的移动趋势.计算结果表明蛋白石结构中微球的折射率显著影响了反射峰的移动方向,当折射率

大于 2 时, 升高温度会使峰位向长波长方向移动. 但是当折射率较小时, 升温处理会使反射峰位向短波长方向移动.

我们设计了一种极端情况: 当气隙完全被球体变形填充以后, 忽略热膨胀引起的聚苯乙烯体积变

化, 则面间距 $d = \frac{\sqrt[3]{2\pi a}}{\sqrt[3]{3}\sqrt{3}} = 200 \text{ nm}$, $n_{\text{eff}} = 1.59$, 由此计

算禁带位置 $\lambda = 634 \text{ nm}$ 左右. 可以定性看出, 在这种情况下, 温度升高一定会使带隙向短波长方向移动. 但是实验中得到的结果与计算结果有差别: 在实验中我们得到的是当试样在 90°C 保温处理后测得反射峰位的最小波长在 622 nm , 比理论计算的完全填充情况下的结果还要小一些. 除了微球的尺寸分布误差和收缩过程的各向异性可能造成的影响以外, 是否会有其他理论推导结果可能佐证这一实验现象尚有待进一步研究.

3 结论

对聚苯乙烯亚微米球自组装形成的蛋白石结构光子晶体在 $60 \sim 110^\circ\text{C}$ 之间进行保温处理, 会使微球形状由球形向正十二面体变化, 其中在 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 之间形状变化最快.

微球形状变化进而影响到样品反射光谱中反射峰位, 对折射率较低的聚苯乙烯材料蛋白石结构而

言, 升高温度使禁带位置向短波长方向移动. 但实验测试结果比理论预测的移动趋势更为明显.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 50172025)和清华大学基础研究基金(批准号: JI2001008)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Physical Review Letters*, 1987, 58: 2059 ~ 2062
- 2 John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Physical Review Letters*, 1987, 58: 2486 ~ 2489
- 3 Pauline R, Krauss T F. Photonics: the Vs and Qs of optical microcavities. *Nature*, 1997, 390: 125
- 4 Yablonovitch E, Gmitter T J, Leung K M. Photonic band structure: the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. *Phys Rev Lett*, 1991, 67: 2295 ~ 2298
- 5 Noda S. Three-dimensional photonic crystals operating at optical wavelength region. *Phys B*, 2000, 279: 142 ~ 149
- 6 Míguez H, López C, Meseguer F, et al. Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO_2 spheres. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 1148 ~ 1150
- 7 Judith E G, Wijnhoven J, Vos W L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. *Science*, 1998, 281: 802 ~ 804