



自组装方法与三维光子晶体制作

万勇^{①*}, 蔡仲雨^②, 赵修松^{①②}, 李洪亮^①, 夏临华^①

① 青岛大学重点实验室培育基地多功能材料所, 青岛 266071

② Department of Chemical & Biomolecular Engineering, National University of Singapore, Singapore 117576

*通讯作者, E-mail: wanyong@qdu.edu.cn

收稿日期: 2010-01-12; 接受日期: 2010-05-20

摘要 光子晶体, 特别是三维光子晶体, 可能成为信息处理和通信等领域的新型功能材料. 光子晶体的制作方法可分为“自上而下”的物理方法和“自下而上”的化学自组装方法. 化学自组装方法是制作三维光子晶体最为经济有效的方法. 本文在阐述自组装方法的种类、一般过程、优点和不足等内容的基础上, 分别分析和总结了带有各种功能缺陷的三维光子晶体的制作, 这些缺陷主要包括线缺陷、面缺陷和点缺陷. 从研究中可以看出, 化学自组装方法通常需要结合其他方法才能实现缺陷的嵌入. 近些年, 三维光子晶体制作在材料选取、结构设计和方法改进等方面都有一些最新进展, 本文对此进行了较为详尽的评述, 并对我们课题组的研究进行了总结. 最后对光子晶体的研究和制作方向进行了展望.

关键词
自组装
光子晶体
光子禁带
缺陷

1 引言

1987 年, Yablonovitch^[1]从理论上预言了晶体中有光子禁带的存在. 几乎同时, John^[2]报道了电介质超晶格中有一种很强的 Anderson 局域光子存在. 这两位先驱的理论工作奠定了光子晶体的基础. 光子晶体是不同介电系数的材料空间周期性排列的结构, 通过控制材料的介电常数的周期性, 一个给定波长、给定传播方向的电磁波可以被终止传播. 这一独特的性质提供了像半导体控制电子一样精确控制光子流动的可能性. 有人预言, 光子晶体可能代替半导体, 成为信息承载和传输的媒体, 导致再一次的技术革命^[3].

在刚过去的二十年中, 一维和二维的 PBG 材料制作取得了革命性的突破. 一维光子晶体的制备较为简单, 应用镀膜工艺可以制备出具有完全带隙的结构, 并且已经有很多应用, 如一维分布的布拉格反射器已应用于可见光和近红外的光学仪器^[4]. 二维的 PBG 材料的需要更广, 也出现了许多相对成熟的技

术, 如机械加工、半导体工艺、全息法和光子聚合技术^[5~8]等, 都可以用来获取这样的结构. 三维光子晶体因为在三维空间的各个方向都有光子禁带, 是最具有应用潜力的光子晶体新材料. 但是要制作令人满意的三维光子晶体, 物理方法还存在一些困难. 通过不断实验探索, 自组装(Self-assembly)方法被证明是制造三维光子晶体简单、经济、有效的方法^[9]. 为了区分, 人们通常把物理方法称为“由上到下(Top-down)”的方法, 而称自组装方法为“由下到上(Bottom-up)”的方法^[10]. 对于制备三维光子晶体的各种方法, 宋恺等^[11]曾经进行过系统的总结, 齐利民等^[12]也对光子晶体的制备和应用进行过综述. 最近几年, 在光子晶体的研究中又出现了一些新的进展, 特别是在光子晶体缺陷制作以及完全禁带光子晶体的制备等方面有所突破. 本评述将侧重于化学自组装方法最新研究进展的评述, 并将进一步表明, 要制备完美的光子晶体一方面有待于自组装方法的改进, 另一方面更依赖于化学自组装与物理方法的结合.

2 自组装方法

2.1 常用自组装方法

自组装, 是一种胶体微球自发地形成有序排列的过程. 该方法主要是利用亚微米或微米球体的胶体 (Colloids) 或悬浮液 (Suspensions) 通过自组装过程制备蛋白石类 (Opal) 光子晶体 (也称为 Colloidal crystals, 胶体晶体), 用其他物质渗透, 移走模板, 就得到蛋白石的反相结构. 目前自组装方法有: 重力沉积^[13, 14]、电泳辅助沉积^[15, 16]、垂直沉积 (Vertical deposition, VD)^[17]等方法, 常用的渗透技术包括液体浸泡 (Soaking)^[18, 19]、化学气相沉积法 (Chemical vapor deposition, CVD)^[20]、电沉积等^[21, 22].

沉积法是一种自组装过程, 在这一过程中胶体微粒在溶液中散开, 由于重力和非共价力的相互作用, 沉向容器底部, 形成接近密堆积的结构^[13, 14]. 通过精确控制胶体微粒的沉积速度, 可以得到单一的材料. 自组装的另一种方法是狭缝过滤法, 即通过使用外力, 将悬浮乳液慢慢地流过一个平滑、带有窄孔的膜进行过滤. 溶液蒸发法是通过表面张力和毛细作用导致粒子靠近, 两相邻的粒子在其沉积在衬底层时可能相互作用, 许多研究小组能够用溶液蒸发方法将胶体微球制作成二维的六方晶系排列, Jiang 等人^[17]还制作出多层的不同颗粒大小的三维晶体结构. 电化学沉积法是将悬浮液放在电场中, 电流通过悬浮液时加速了粒子向电极的运动, 导致在液体中产生压力梯度, 使胶体粒子在电极附近沉淀, 利用这一方法, Trau 等人^[23]制成了 SiO_2 球 (直径 $0.9 \mu\text{m}$) 和 PS 球 (直径为 $2 \mu\text{m}$) 的有序晶层. 另外, 漂浮堆积法 (Float packing method)^[24]和乳液液滴法 (Emulsion droplets method)^[25]也可以制备光子晶体.

2.2 自组装方法的一般过程

自组装方法的一般步骤如下: (1)合成胶体微球: 单分散性好的 PS 或 SiO_2 微球, 既可以在实验室合成, 也可以商业购买. (2)自组装人工蛋白石: 通过自组织生长, 胶体微粒能够自发排列成有序结构, 即人工蛋白石结构. (3)人工晶体的烧结: 烧结温度以略高于玻璃化转变温度为宜, 烧结还可以增加球体颗粒之间的相互作用, 而轻度熔解在球体表面会形成隘口, 也提供了蛋白石力学稳定的条件. (4)充填高折射系数材料: 在球体颗粒的空隙之间填入高折射系数的材

料, 常用的方法有: 浸泡、过滤和化学气相沉积等方法. (5)去除模板: 煅烧对移走聚合物等有机物模板有效, 湿法浸蚀则对有机物和无机的模板移除都有效.

2.3 自组装的主要特点

化学自组装方法制备光子晶体主要有如下优点: (1)容易制备三维体系: 物理方法制备光子晶体的精度很高, 在二维平板的制作中非常成功, 但是在制作三维体系时却遇到刻蚀等方面的困难. 由于自组装过程中, 单分散性好、各向同性的 PS 或 SiO_2 胶体微球能够自动形成面心立方的三维结构, 比较容易制作出高质量的蛋白石结构, 从而解决了这一困难. (2)光子晶体的禁带位置可以通过微球的尺寸大小进行控制. 而胶体微球在一定尺度范围内容易合成, 且制作成本非常低, 不需要大型或昂贵的仪器. (3)在光子晶体反相结构中, 可以填充不同的材料, 如半导体、金属、聚合物和有机溶液等, 从而实现不同的用途. (4)可以结合其他方法: 结合平面印刷、光刻等技术, 可以在光子晶体内部植入点、线或面缺陷, 这些缺陷可以起到谐振腔、波导等功能.

自组装方法也有不足之处: (1)自组装方法所得到的胶体晶体往往存在很多的晶体缺陷, 如球粒脱落、晶相位错等问题, 质量远达不到实际应用的要求. 如何避免这些缺陷, 得到大面积、高质量的蛋白石光子晶体一直是很多研究的重点内容. (2)各种自组装方法都有自己的缺点, 例如, 尽管重力沉积和离心沉积被认为是目前最简单的组装方法, 但却不能控制光子晶体结构的层数及上表面的形貌, 在力场方向上的密度和有序性也不完全一致. 另外, 任何干扰都会导致胶体晶体的多相混合或者破坏晶体的形成.

3 三维光子晶体中人工缺陷的制作

三维光子晶体体系潜在的应用很多, 如低损耗波导、光学谐振腔、零阈值的微激光、发光二极管、光开关、可调的过滤器等^[26-29], 但这些都需要在光子晶体内部精确地植入很好界定的人工缺陷. 与晶体本身缺陷不同, 这些人工缺陷是人为设计的, 通常分为线缺陷、面缺陷和点缺陷等形式, 以实现谐振腔和波导等功能. 自组装方法虽然容易制备三维光子晶体体系, 但是单凭自组装方法, 很难实现这些人工缺陷的制作. 只有物理方法和化学方法的结合, 或者说

是“由上到下”方法与“由下到上”方法的结合才能实现这一目的^[30, 31]。所以, 三种光子晶体缺陷的制作多采用自组装方法和其他方法结合。

3.1 线缺陷三维光子晶体的制作

线缺陷作为波导, 比传统的波导具有低损耗、可以大角度弯曲等优点。制作方法一般可以分为两类:

(1) 自组装方法结合激光扫描显微共焦(Laser scanning confocal microscope)或多光子聚合(Multi-photon polymerization)等方法, 直接在胶体晶体上产生线缺陷。光子晶体自组装后, 通过多光子聚合, Braun 等人^[32]在 SiO_2 胶体晶体内部引入了微米级的线缺陷, Zental 等人^[33]制作了反相蛋白石线缺陷结构。Ferrand^[34]等人首先采用电子束直接写入技术在 PMMA 蛋白石上制作出线性缺陷, 并用 SiO_2 填充, 得到反相结构。最近, Braun 研究组^[35]又利用双光子聚合技术与自组装成功地在具有完全禁带的硅反蛋白石结构的光子晶体中植入微腔和光波导。这是第一次利用双光子聚合技术将亚微米的缺陷植入到完全禁带的光子晶体中。但是, 多光子聚合的方法仅对聚合物有效, 并且大多数聚合物的折射系数比较低。也有人采用激光直接书写 (Laser direct writing, LDW) 的方法在 SiO_2 胶体晶体表面产生线缺陷。这一方法的优点是比较简单, 但是不能在晶体内部很深的地方产生缺陷, 而且由于分辨率的原因, 制作的最小缺陷只能在微米左右。

(2) 自组装方法结合模板方法, 在胶体晶体中产生线缺陷。Ye 等人^[36]首先采用这一方法, 利用光刻形成的模板, 在 SiO_2 反相蛋白石中制作出微米级的线缺陷。Ozin 研究组^[37]和我们研究组^[38]分别通过垂直沉积法, 首先用 SiO_2 在硅衬底自组装, 形成胶态晶体薄膜。通过旋涂光刻胶层, 采用平面印刷方法在蛋白石的表面形成光刻胶的线型结构。曝光后, 继续采用垂直沉积方法在胶态 SiO_2 蛋白石薄膜表面, 生长另一层胶态晶体膜。这样就产生了内部嵌有光刻胶线缺陷的 SiO_2 胶态晶体。将它用碳(也可用硅或锆)渗透, 通过对碳脱水和碳化处理, 得到碳-氧化硅组成的线性缺陷。用稀释的氢氟酸溶解掉 SiO_2 , 形成了三维的嵌有光刻胶缺陷的大孔碳阵列结构。这一方法的优点是缺陷形状可以多样, 并且可以通过控制光刻胶的类型、旋涂的时间等来控制缺陷的尺寸。反过来, 这些也是影响缺陷成功设置的因素。

3.2 面缺陷三维光子晶体的制作

多数研究中, 都是采用层-层(Layer-by-layer)沉积方法, 完成嵌有面缺陷光子晶体的自组装^[7, 39]。缺陷层可以是折射系数不同的材料, 也可以是尺寸不同的同种材料。以制作有面缺陷的 SiO_2 反相蛋白石为例。如图 1 所示, 首先, 将胶体 PS 薄层沉积在衬底上。接着, 结合自组装方法和旋转-涂层 (Spin-coating) 技术, 将单层的 SiO_2 球粒植入 PS 蛋白石中, 并在其上面再生成一层 PS 薄层。经 SiO_2 渗透后, 通过煅烧移走 PS 微球, 获得了反相的结构。 SiO_2 球粒通过渗透相互结合起来, 这样, 就可以获得固相的有 SiO_2 球粒作为嵌入面缺陷的反相 SiO_2 蛋白石。缺陷层的厚度可以通过变化 SiO_2 颗粒的大小进行调节。我们课题组利用水平沉积法和旋转涂层相结合的方法, 成功地将单层 SiO_2 作为面缺陷植入到多层的 PS 光子晶体中, 而且通过煅烧, 制备出其反相结构^[40]。

为了精确研究缺陷层的性质, 许多研究将缺陷层铺为单层, 具体采用的方法有: Langmuir-Blodgett 方法^[41~43]、旋涂 (Spin-coating) 方法等^[40]。如 Miguez 等人采用 CVD 方法, 将单层的 TiO_2 小球植入到 SiO_2 胶体层中^[44]。

3.3 点缺陷三维光子晶体的自组装

点缺陷可以作为微型谐振腔, 对一定频率的光

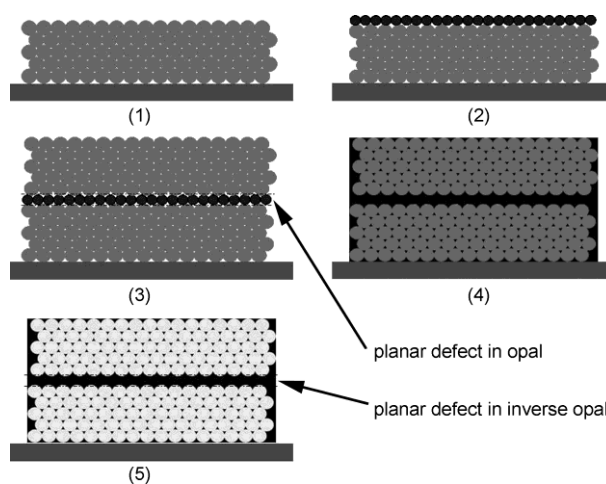


图 1 面缺陷的三维光子晶体制作过程^[40]。(1) 在衬底上生长 PS 光子晶体薄层; (2) 在 PS 光子晶体薄层上旋转-涂层生长 SiO_2 单层; (3) 在 SiO_2 单层上生长 PS 光子晶体薄层; (4) 渗透 SiO_2 ; (5) 煅烧去除 PS

子局域或发射. 光子晶体微腔具有很高的品质因数, 是制作微型激光器的理想材料^[45, 46]. 实验中可采用刻蚀、激光书写等^[47, 48]物理方法, 这些方法可以精确确定点缺陷的位置, 但是具体的制作过程要经过电子束图形产生、制作掩膜、等离子体刻蚀等多种工艺, 非常复杂. 最初在自组装制备的光子晶体中引入点缺陷采用的是掺杂杂质胶体微球的办法^[49, 50]. Xia 课题组^[49]和 López 课题组^[50]对此进行了尝试, 发现增加杂质浓度会造成光子晶体禁带内透射光的衰减. 这主要是由于掺杂技术使点缺陷随机分布造成的. 因此, 要想精确控制光子晶体内缺陷态, 并且制备可以应用的光子晶体元器件, 点缺陷的位置必须是精确可控的^[51]. 后来, Jonsson 等^[52]研究了采用电子束加工(E-beam processing)向自组装的 PMMA 光子晶体中精确嵌入点缺陷. 电子束分别对 PMMA 光子晶体表层的一列微球曝光, 显影后, 一列点缺陷就被精确界定在光子晶体中(如图 2 所示). 假如在该光子晶体上再生长一层 PMMA 光子晶体, 在显影去除曝光的 PMMA 胶体微球后, 就得到了一个具有内置点缺陷的 PMMA 光子晶体. 此外, 可变压的扫描电子显微镜也可以被用来在自组装的三维光子晶体表面上精确制作点缺陷^[53]. 最近, Vos 等^[54]报道了采用聚焦离子束磨制的单一胶体粒子在自组装的二氧化硅光子晶体内制备微腔或者缺陷. 但是采用这些方法制备缺陷, 需要一点一点地写入点缺陷, 很浪费时间. 最近, Aoki 等及其同事^[55]成功地在 GaAs 三维光子晶体里嵌入 InAsSb 量子点(Quantum dots, QDs), 量子点发射的光与三维光子晶体的缺陷态耦合, 从而得到了高品质因数的光子晶体 (Q -factor = 2300). 此外, 制作点缺陷, 也可以采用模板引导自组装与纳

米压印光刻技术(Nanoimprint lithography)相结合的方法^[56].

4 自组装方法的最新进展和本课题组的研究

4.1 在材料方面的最新进展

很多研究在尝试用硅、锗或有机物球粒, 直接进行自组装, 以扩大直接自组装材料的范围, 但是由于条件的限制, 这些实验没有在一个更大的范围内展开. 更多的研究是将这些具有高折射率的纳米粒子填充到 PS、PMMA 及 SiO₂ 等蛋白石结构的空隙中制备混合结构, 以提高光子晶体的有效折射率. 例如, 将乳液聚合与溶胶凝胶技术相结合制作出 PS/TiO₂ 光子晶体^[57], 或者是将晶态 TiO₂ 纳米粒子溶胶填充到 PMMA 光子晶体中, 合成出 PMMA/TiO₂ 光子晶体^[58]. 其他宽禁带的材料, 如 ZnO 等氧化物以及 ZnS 和 CdS 等硫化物, 因为具有较高折射率, 也是制备高质量光子晶体的潜在材料. 此外, 也可以通过溶剂热法合成 ZnS 光子晶体体系^[59, 60], 并且可以通过调节 ZnS 的填充量较容易地改变光子带隙的位置. 这些蛋白石结构填充了高介电常数的材料以后, 均出现介电常数增大, 光子带隙红移的现象, 可以认为是填充使蛋白石的结构更加致密均匀, 从而改善了光子带隙的性能, 光子带隙特征增强. 半导体材料和金属材料不但具有独特的光电性质, 而且具有较高的折射系数, 这为制备具有完全禁带的光子晶体提供了可能. 但是, 合成单分散的半导体或金属胶体球是一项非常有挑战性的工作. 这主要是因为这些材料的前驱体大多具有较高的反应活性, 在水解的时候, 成核和生长过程会同时进行, 从而生成多分散的胶体微球.

近年来, 在制备高折射系数的面心立方 (fcc) 结构的光子晶体方面出现了突破. Xia 研究组^[61]将乙二醇加入钛醇盐前驱体中并加入表面活性剂作为稳定剂以减缓前驱体的水解速度成功合成了单分散的二氧化钛胶体球, 从而制备了具有完全禁带的高质量的光子晶体(如图 3 所示). 这个方法被认为具有很好的适用性, SnO₂ 和 In₂O₃ 等胶体微球均可以用这种方法制备. 最近, López 研究组^[62]首次以镁热还原法和化学气相沉积法相结合, 成功地研制出蛋白石结构 Si 光子晶体. 这是目前唯一能够直接制备出单分散的、折射系数高达 3.5 硅球蛋白石结构光子晶体

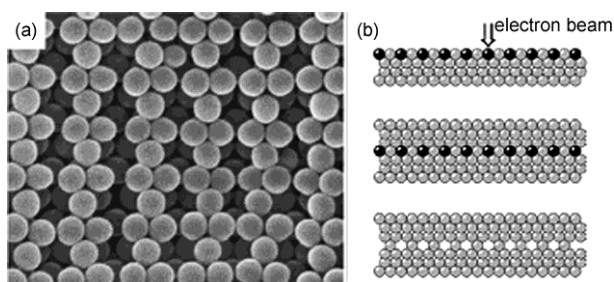


图 2 (a) PMMA 光子晶体表面内置的四方格子点缺陷的扫描电镜照片(晶格常数为 498 nm). (b) 嵌入点缺陷的流程: 1. 电子束曝光, (2) 生长第二层光子晶体, (3) 曝光区域显影^[52]

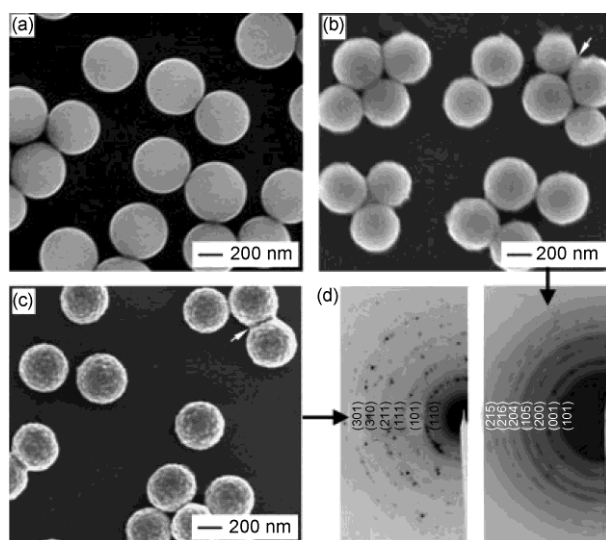


图3 胶体微球扫描电镜照片^[6]. (a)乙二醇钛, (b) 锐钛矿型, (c) 金红石型, (d) 胶体微球的电子衍射图样: 锐钛矿型(右), 金红石型(左)

的方法, 这使得制备其他高折射系数的单分散微球有了可能.

4.2 在结构和方法方面的最新进展

(1) 单一结构方面的改进: 单一的自组装方法, 产生的三维结构主要是 *fcc* 结构, 即使这样, 通过调整温度和 pH 值, Masaki 等人^[63]制作出了可调整禁带结构的软光子晶体 (Soft photonic crystals). 这类光子晶体的制备主要有两种方法, 一种是将刺激响应液晶浸透到光子晶体的孔隙结构中, 另一种是机械控制柔性聚合物基光子晶体的周期.

Hondal 等^[64]制备了光子禁带可同时被温度和 pH 调节的软光子晶体 (如图 4). 他们将热敏性胶体颗粒限制在对 pH 敏感的三维聚合物蛋白石反相结构中, 该聚合物溶胶的溶胀度基本不受温度变化影响, 而在聚合物反相结构空隙中的热敏性胶体颗粒则只受 pH 影响. 当水溶液的 pH 改变时, 将导致聚合物蛋白石反相结构体积发生变化, 从而引起光子禁带位置的变化. 因此, 该光子晶体的禁带位置和强度可以被温度和 pH 独立而广泛地进行可逆的调节. 这类可调节的光子晶体可以被广泛地应用在类纸型显示器、传感器以及其他光学元件等领域. 另外, 研究人员还制作了空心 (Hollow) 和核-壳 (Core-shell) 结构^[65]的光子晶体, 可以应用于传感器和生物医学研究. 除了通过调整溶液的温度和 pH 值, 还可

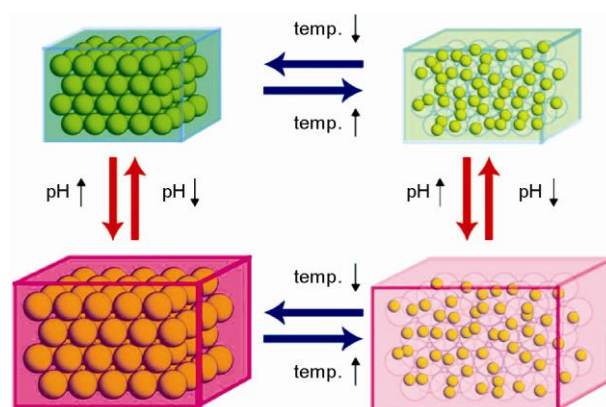


图4 双调节光子晶体在不同温度和不同 pH 缓冲溶液中的原理图^[54]

以通过加入盐分、溶剂诱导膨胀, 外加电场或磁场, 以及控制溶液的蒸发速率等方法, 来调整光子晶体的具体结构. Ge 等^[66]制备了在非极性溶剂中可以用磁场调节的光子晶体, Choi 等^[67]则研究了利用电场调节的光子晶体.

(2) 各种二元结构的尝试: 为了获得具有完全禁带的光子晶体, 科学家们一方面研究具有高折射系数的半导体材料和金属材料, 但是难度很大. 另一方面科学家开始研究将高折射系数的材料引入到光子晶体中. 有的研究将半导体 CdS 引入到 SiO_2 胶体晶体中合成出 SiO_2/CdS 光子晶体^[68], 许静等^[69, 70]将高折射率的 In-P 和 Se 分别用金属有机化学气相沉积技术和化学还原法填充到 SiO_2 胶体晶体中合成出 $\text{SiO}_2/\text{In-P}$ 和 SiO_2/Se 光子晶体, 而用有机物和发光量子点做填充^[71, 72], 得到的复合或反相光子晶体可以作为生物传感器和微处理器使用. 在研究将高折射系数的材料引入到光子晶体中, 最常见的结构就是具有核-壳结构和空心结构的光子晶体. 通常以 PS 或者 SiO_2 为模板, 利用镀层或者其他技术制得具有特殊光学性能和其他性能的光子晶体. Breen 等^[73]首先以声化学沉积法利用羧基改性的 PS 制备了 ZnS-PS 核-壳结构, Velikov 等^[74]则分别以 ZnS 和 SiO_2 为模板, 制备了 ZnS/SiO_2 和 SiO_2/ZnS 核-壳结构. Xia 研究组以 $\alpha\text{-Se}$ 为模板制备了一系列半导体胶体微球, 核-壳结构的 $\text{Se}/\text{Ag}_2\text{Se}$ 光子晶体已经被成功地制备, 而 Se/CdSe 胶体微球也可以通过离子交换反应, 以 Cd^{2+} 将 Ag^+ 置换出来的办法制备^[75]. 此外, 李志远和 Xia 等^[76]还首次利用合成的单分散的 Bi/P 核-壳结构的组成基元, 采用模板强制法^[77]制备了金属介电光子晶

体. 该研究是制备全金属光子晶体的一个重大突破, 解决了制备全金属组成基元的单分散性问题. 核-壳结构除了可以制备蛋白石结构的光子晶体, 也可以制备反蛋白石结构的光子晶体. Alessandri 等^[78]采用胶体晶体模板和原子逐层沉积 (Atomic layer deposition, ALD)相结合的方法, 制备了孔径和结构精确可控的 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 核-壳反相蛋白石结构. 如图 5(a) 所示, 大约 20 nm 厚的 TiO_2 层均匀沉积在 CeO_2 的反相蛋白石结构上. 经过热处理后, 在生成锐钛矿型 TiO_2 的过程中, TiO_2 层表面光滑, 微观有序结构和晶粒大小均没有明显变化(图 5 (b)~(d)). 而图 5 (e) 显示随着原子层沉积次数的增加, 孔的尺寸逐渐变小. 该材料不仅可以用作传统的催化材料和纳米孔的纳米晶薄膜, 而且还可以应用在纳米光学以及染料敏化太阳能电池领域.

宋恺研究组在合成椭圆形组成基元并制备相应的光子晶体方面取得重要进展^[79-81]. 一种方法^[79]是将 PS 光子晶体嵌入在聚乙烯醇薄膜中, 再通过吹膜法拉伸得到扁圆形 PS 光子晶体. 另一种方法^[80]是将 SiO_2 反复涂层在表面用聚乙烯吡咯烷酮修饰的纺锤

形 Fe_2O_3 核上, 从而合成了单分散的椭圆形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 核-壳结构颗粒, 并且其纵横比可以通过加入的正硅酸乙酯的量来调节. 在此基础上, 宋恺^[81]等又采用对流自组装的方法, 利用合成的椭圆形颗粒为组成基元, 在磁场当中制备了磁性光子晶体. 顾忠泽研究组在制备光子晶体微珠并应用在生物学方面取得了重大进展, 制备的光子晶体微珠可以应用在多重免疫检测^[82]和生物分子检测^[83, 84]等领域, 但是其基本方法是载体应用, 而不是自组装.

(3)利用模板法填充: 近几年, 模板法得到了很好的发展和应用, 除了面心结构, 利用相干光刻可以制作出简单立方、金刚石结构, 甚至是螺旋结构. 而采用多次曝光制作的模板, 可以根据研究需要设计结构, 能更好地制作出大面积的三维光子晶体结构. 以前采用硅、锗等只是做衬底, 由于它们具有较高的介电常数, 也是理想的模板材料. 常规下, 人们利用 SiO_2 和 PS 球粒自组装方法的尺度在 100~1000 nm 之间. 通过采用模板方法, 自组装的微粒区间已经增加到 10 nm~500 μm 间. 这样, 光子禁带不仅可以覆盖整个可见光区域, 并向紫外和太赫兹波(Terahertz wave, THz wave)延伸. Toader 等^[85]在 2001 年提出了平方螺旋结构的模型, 并对该结构及其反相结构的 PBG 进行了模拟以及理论计算, 发现该结构不但具有完全禁带, 而且具有较大带隙, 但是该结构很难用自组装制备. Dong 等^[86]则制作了一种新型的反蛋白石结构, 这种结构是由二氧化钛介质柱连接的四面体结构和由蛋白石结构密堆积球之间的八面体空隙组成的复杂结构. 理论计算证明该结构具有两个完全禁带, 分别位于第 5-6 和第 8-9 能带. Finmore 等^[87]以相互缠绕但不交叉的聚异戊二烯(PI)的五角二十四面体 (gyroid)网络结构为模板, 成功制备了具有双 gyroid 的单晶方解石结构. Qi^[88]等则以 poly (styrene-methyl methacrylate-acrylic acid) 制备的光子晶体为模板, 采用真空辅助吸附无定型碳酸钙, 制备了三维大孔的单晶方解石仿生材料. 该方法方便快捷, 对于设计和制备具有纳米图形、取向和形状的单晶材料具有重要意义.

除了模板法, 孟庆波和张道中等还改进了协同自组装技术 (Cooperative self-assembly, CSA)^[89-91], 利用红外辅助协同自组装 (IACSA)^[92], 通过控制温度、压力以及红外光的强度, 加速弯月面的局部挥发速度, 从而将制备单一尺度和多尺度的光子晶体时

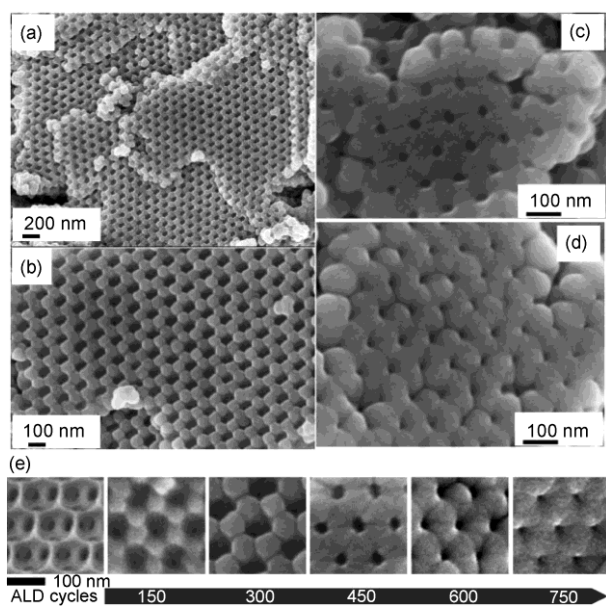


图 5 (a) 低放大倍数的 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 核-壳反相蛋白石结构扫描电镜照片. (b)~(d) 高放大倍数 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 核-壳反相蛋白石结构经原子层逐层沉积 TiO_2 和 450 °C 退火处理 2 小时后的扫描电镜照片. TiO_2 层厚度: (b) 20 nm, (c) 30 nm, 和 (d) 40 nm. (e) 扫描电镜照片显示随原子层逐层沉积次数增多孔径尺寸逐渐减小和大孔单元的形态改变(从文献[78]转载)

间缩短到 15~30 min. 更重要的是, 通过优化温度和压力等参数, 该方法制备的光子晶体突破了胶体颗粒大小及种类的限制, 因此, 红外辅助协同自组装方法可以广泛应用在纳米技术和生物工程等领域^[92].

4.3 本课题组在光子晶体研究方面的最新进展

本课题组研究人员发明了一些方法以改进现有的自组装技术, 主要包括以下几方面:

(1) 用流量控制垂直自组装的方法, 来改进现有的垂直自组装的方法制备光子晶体^[28, 93]. 传统的垂直自组装方法^[17]不能够大面积制备均匀的光子晶体, 并且随着溶剂的蒸发, 胶体溶液的浓度增加, 沿溶剂蒸发方向, 光子晶体的厚度会增加. 我们课题组研究用流量控制的方法改进垂直沉积方法, 成功制备了大面积均匀的光子晶体薄膜. 如图 6 所示, 在这种方法中, 我们用微蠕动泵而不是溶剂挥发用来控制液面的下降速度. 这种方法不但缩短了制备光子晶体的时间, 而且避免了利用垂直自组装方法由于溶剂挥发而导致制备的光子晶体厚度不均匀的现象. 此外, 本方法设备简单, 液面的下降可以被精确控制, 还可以避免制备光子晶体过程中的振动问题. 利用本方法, 通过控制液面下降速度, 溶液浓度以及胶体微球的大小, 我们课题组成功制备了高质量的直径达 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的 PS 光子晶体^[28, 93].

(2) 水平沉积法^[94]. 与其他方法相比^[17, 25, 95~97], 该方法具有 3 大优点: 第一, 它可以在短时间内制备大面积的光子晶体. 利用这种方法, 制备厚度可控的 PS 光子晶体只需要不到 2 h. 其次, 由于沉积速度较快, 颗粒沉积造成的胶体溶液浓度的变化可以被降低. 最后, 与其他传统的方法相比, 该方法可以节省大量的胶体悬浮液. 该方法制备的光子晶体另一显著的特点是中心处有一个被称作咖啡环 (Coffee ring)^[98] 的区域. 这是由于随着溶剂的挥发和胶体微

球的自组装, 中心区域由于胶体溶液的浓度非常小, 几乎没有完美的胶体晶体形成.

(3) 在制作带有缺陷的光子晶体方面, 本课题组将化学自组装和“自上而下”的物理方法结合, 制作了一系列具有某些特定的功能的带有缺陷的三维光子晶体. 如在制作带有点缺陷的三维光子晶体过程中, 使用了垂直自组装的方法制备三维 SiO_2 光子晶体作为模板, 然后旋涂 (Spin-coating) 上一层 PMMA, 并结合纳米压印光刻技术 (Nanoimprint photolithography), 采用模板引导自组装 (Template-directed self-assembly) 和顺序生长的方法, 在胶体晶体内部精确植入了点缺陷^[56]. 具体过程如图 7 所示, 首先采用垂直沉积法, 让单分散的 SiO_2 (主体) 自组装在硅片衬底上. 再在其上面旋涂一层 PMMA 聚合物, 根据点缺陷的大小和位置, 用纳米压印光刻技术在 PMMA 上面产生微孔. 通过氧等离子体腐蚀, 让微孔穿透 PMMA 到达 SiO_2 薄层, 这些微孔作为模板可以让不同于主体直径的 SiO_2 (客体) 进入, 从而形成点缺陷. 然后对 PMMA 进行腐蚀, 直到它们被清除. 这时, 客体颗粒 SiO_2 会规则地排列在主体薄层上. 最后, 采用垂直沉积法让主体 SiO_2 颗粒生长在客体颗粒上, 并将其覆盖, 这样就在光子晶体内部产生了点缺陷. 这种方法, 不仅可以同时产生点缺陷, 还可以产生线缺陷, 为制作光子晶体器件提供了一种很好的方法. 该方法显示自下而上和自上而下相结合的方法在功能化光学元器件方面具有重要的用途.

在制备面缺陷方面, 采用水平沉积并结合旋涂技术, 我们成功制备了带有 SiO_2 面缺陷的 PS 蛋白石结构和嵌有 SiO_2 微球的反蛋白石结构^[40]. 本课题组还利用垂直自组装和传统的光刻技术相结合, 在三维 SiO_2 光子晶体内部成功植入了线缺陷^[38]. 这充分表明, 将自上而下物理方法和自下而上的化学自组装方法相结合将是今后制备光子晶体, 特别是功能化光子晶体器件的重要途径.

近期, 我们还利用 PS 球实现了直径在 $5\sim 16\text{ }\mu\text{m}$ 这类大球的自组装, 将该方法应用到太赫兹频段. 完成了在 PS 微球制备的蛋白石中, 加入直径为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 的线缺陷, 并通过边界效应实验, 在物理方法加工好的硅片结构 (表面凹凸不平) 上, 尝试用直径分别为 5 、 10 和 $106\text{ }\mu\text{m}$ 的 PS 微球进行组装. 这些结构可能应用于太赫兹波导、传感器、光开关和其他结构材料中.

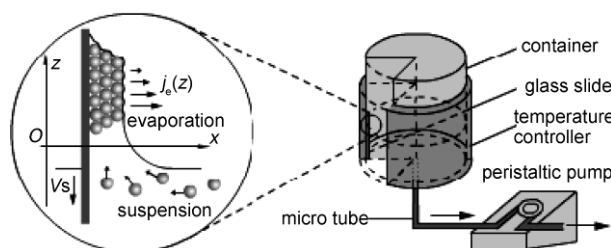


图 6 流量控制垂直自组装方法装置及原理图 (从文献^[92]转载)

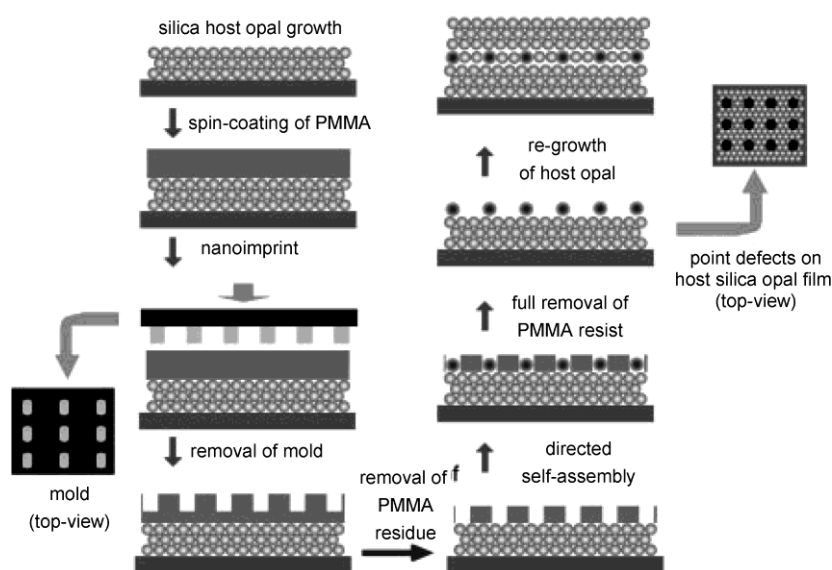


图7 自组装三维光子晶体中引入点缺陷过程(从文献[56]转载)

5 总结和展望

自组装方法在近几年得到了迅速发展, 无论从理论还是从实际制作光子晶体方面均出现重大突破. 对于自组装方法本身而言, 出现了电场辅助^[22, 99]、磁场辅助^[81]以及红外辅助^[92]自组装等新的自组装方法. 近几年, 得益于自组装技术的发展, 利用自组装方法制备的光子晶体有以下几点特点: (1) 材料多样化. 除了常用的材料, 比如 PS 和 SiO_2 等, 硅^[62]和锗^[16]等高折射系数的材料具备用于自组装过程, 为制备具有完全禁带的光子晶体奠定了基础. (2) 结构复杂化. 除了球形的组成基元, 还出现了椭圆形以及其他形状的组成基元. 各种不同结构的组成基元对于研究光子晶体禁带和应用的研究具有重要意义. 此外, 除了一元结构, 二元甚至三元结构都已经可以制备. (3) 功能新颖化. 各种具有特殊功能的光子晶体层出不穷. 有的光子晶体的禁带可以被温度调节, 有的可以被电场或者磁场调节, 这些可以用作传感器. 而带有缺陷的光子晶体, 更是可以用作光波导以及微型谐振等.

尽管目前自组装方法制备的光子晶体已经能够满足光化学领域的某些实际应用, 比如光催化、化学传感器和光伏电池等^[100], 但是其制作水平还远达不到光信息处理等领域的技术要求. 化学自组装方法制备光子晶体的特点是容易制备三维体系, 并且成

本非常低. 但是, 单一化学法制作光子晶体, 首先受到使用材料的限制, 很难采用较高折射率的半导体材料; 其次, 受到制备结构的限制, 通常只形成面心立方结构; 最后, 受到制作面积的限制, 不能很大面积地制备. 更重要的是制作的晶体常存在缺陷, 质量达不到实际应用的要求. 因此, 大面积制作无缺陷的光子晶体将是今后自组装方法研究的重点和方向. 这也是自组装方法制备的光子晶体能否得到应用前提和关键.

对于制备高质量的光子晶体, 人们虽然设计了不同的途径来提高胶体晶体的质量、控制晶体的结构, 但这些方法过程复杂且重复性低^[101]. 要改变这些因素, 我们认为需要从以下几个方面不断进行探索:

(1) 进一步研究自组装的机理. 尽管有很多研究者对自组装的机理进行了研究, 但是至今还未研究清楚^[9, 10, 102, 103]. 影响自组装的因素很多, 从力学角度看, 自组装过程关键是需要其他力来平衡重力和 *vander waals* 力, 使微球均匀沉积, 形成接近密堆积的结构. 这些力可以是表面张力、静电力、毛细作用力等等, 因此产生了不同的自组装方法. 从热力学上讲, 原子或分子趋向形成吉布斯自由能最低的结构. 自组装生长趋势接近面心立方结构和六方晶体, 由于两种结构的自由能差别很小, 沉积法很难得到单相的晶体, 需要对有关因素作进一步探索.

(2) 需要解决一些技术层面的问题. 当组成光子晶体的基元直径在十、百微米级时, 会对具体自组装方法提出新的问题, 如采用毛细辅助沉积法, 需要总结重力和毛细作用力之间的竞争规律, 而对于重力对晶体结构的影响, 可以采用有机物修饰球的表面, 或者使用比重较大、挥发性大的分散介质等. 从溶剂角度来说, 目前流行的方法不能随意选择溶剂, 改变溶剂会影响所制备光子晶体薄膜的厚度和均匀性, 甚至影响整个沉积过程而使得沉积无法完成, 而光子晶体膜厚度的变化会影响薄膜中裂缝的形成和分布, 使得不同溶剂条件下所得晶体薄膜的结构和性质不具可比性. 另外, 由于选用材料不同, 填充过程也存在明显的区别, 由于煅烧还会出现变形、裂缝等情况, 这些因素也不利于采用自组装后再填充的方

法, 制作反相蛋白石结构.

(3) 要结合物理方法和化学自组装方法的各自优点, 尤其是在制备带有各种缺陷的光子晶体时, 这两种方法的结合尤为重要. 物理方法在确保结构的精确和晶体材料的长程有序等方面具有优势, 但是成本高、耗时, 而且制备三维光子晶体比较困难. 化学自组装虽然简单、方便、成本低, 而且也比较容易实现三维结构的光子晶体, 但是由于其本身的性质, 经常带来某些缺陷或者位错. 越来越多的研究表明, 单纯应用一种方法很难制作复杂的光子晶体. 除了继续改进自组装方法外, 将“自下而上”的物理方法和“自上而下”的化学自组装方法相结合将是今后制备光子晶体, 特别是功能化光子晶体器件的重要发展方向.

致谢 本文得到了国家自然科学基金(50602028), 山东省自然科学基金(2007ZRB0F2F2, Y2008A09), 以及山东省泰山学者奖励计划的资助, 特此致谢.

参考文献

- Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 2059—2062
- John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 2486—2489
- Yablonovitch E. Photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys Rev Lett*, 1991, 67: 2295—2298
- Soukoulis CM. (Ed) *Photonic Crystals and Light Localization in the 21st Century*. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001
- Painter O, Lee RK, Scherer A, Yariv A, O'Brien JD, Dapkus PD, Kim I. Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser. *Science*, 1999, 284: 1819—1821
- Noda S, Yokoyama M, Imada M, Chutinan A, Mochizuki M. Polarization mode control of two-dimensional photonic crystal laser by unit cell structure design. *Science*, 2001, 293: 1123—1125
- Mao W-D, Liang G-Q, Pu Y-Y, Wang H-Z, Zeng Z. Complicated three-dimensional photonic crystals fabricated by holographic lithography. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(26): 261911—261913
- Haske W, Chen VW, Hales JM, Dong W, Barlow S, Marder SR, Perry JW. 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography. *Opt Express*, 2007, 15: 3426—3436
- Norris DJ, Arlinghaus EG, Meng L, Heiny R, Scriven LE. Opaline photonic crystals: How does self-assembly work? *Adv Mater*, 2004, 16: 1393—1399
- Brewer DD, Allen J, Miller MR, de Santos JM, Kumar S, Norris DJ, Tsapatsis M, Scriven LE. Mechanistic principles of colloidal crystal growth by evaporation-induced convective steering. *Langmuir*, 2008, 24: 13683—13693
- 丁涛, 刘占芳, 宋恺. 三维光子晶体的制备. *化学进展*, 2008, 20: 1283—1293
- 李澄, 齐利民. 胶体晶体. *大学化学*, 2006, 21: 1—12
- Zhu J, Li M, Rogers R, Meyer W, Ottewill RH, Crew STSSS, Russel WB, Chaikin PM. Crystallization of hard-sphere colloids in microgravity. *Nature*, 1997, 387: 883—885
- Míguez H, Meseguer F, López, C, Blanco Á, Moya JS, Requena J, Mifsud A, Fornés V. Control of the photonic crystal properties of fcc-packed submicrometer SiO₂ spheres by sintering. *Adv Mater*, 1998, 10: 480—483
- Holgado M, Garcia-Santamaria F, Blanco A, Ibisate M, Cintas A, Míguez H, Serna CJ, Molpeceres C, Requena J, Mifsud A, Meseguer F, Lopez C. Electrophoretic deposition to control artificial opal growth. *Langmuir*, 1999, 15: 4701—4704
- Meng X, Al-Salman R, Zhao J, Borissenko N, Li Y, Endres F. Electrodeposition of 3D ordered macroporous germanium from ionic liquids: A feasible method to make photonic crystals with a high dielectric constant. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 2703—2707

- Jiang P, Bertone JF, Hwang KS, Colvin VL. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem Mater*, 1999, 11(8): 2132—2140
- Deutsch M, Vlasov YA, Norris DJ. Conjugated-polymer photonic crystals. *Adv Mater*, 2000, 12(16):1176—1180
- Míguez H, Meseguer F, López C, López-Tejiera F, Sánchez-Dehesa J. Synthesis and photonic bandgap characterization of polymer inverse opals. *Adv Mater*, 2001, 13(6): 393—396
- Chomski E, Ozin GA. Panoramic silicon-A material for “all” length scales. *Adv Mater*, 2000, 12(14): 1071—1078
- Braun PV, Wiltzius P. Microporous materials: Electrochemically grown photonic crystals. *Nature*, 1999, 402: 603—604
- Napolskii KS, Sapozhnikova NA, Gorozhankin DF, Eliseev AA, Chernyshov DY, Byelov DV. Fabrication of artificial opals by electric-field-assisted vertical deposition. *Langmuir*, 2009, 26(4): 2346—2351
- Trau M, Saville DA, Aksay IA. Field-induced layering of colloidal crystals. *Science*, 1996, 272: 706—709
- Griesebock B, Egen M, Zentel R. Large photonic films by crystallization on fluid substrates. *Chem Mater*, 2002, 14(10): 4023—4025
- Im SH, Kim MH, Park OO. Thickness control of colloidal crystals with a substrate dipped at a tilted angle into a colloidal suspension. *Chem Mater*, 2003, 15(9):1797—1802
- Pobre R, Quemal A, Estacio E, Murakami H, Ono S, Sarukura N. Modal analysis of teflon photonic crystal fiber as a terahertz waveguide. Novel devices and components, *IEEE*, 2005, MC5-4:103—104
- Zhang Y, Li ZJ, Li BJ. Multimode interference effect and self-imaging principle in two-dimensional silicon photonic crystal waveguides for terahertz waves. *Opt Express*, 2006, 14(7): 2679—2689
- Zhou Z and Zhao XS. Opal and inverse opal fabricated with a flow-controlled vertical deposition method. *Langmuir*, 2005, 21: 4717—4723
- Li H, Marlow F. Controlled arrangement of colloidal crystal strips. *Chem Mater*, 2005, 17: 3809—3811
- Deibel JA, Wang KL, Escarra MD, Mittleman D. Enhanced coupling of terahertz radiation to cylindrical wire waveguides. *Opt Express*, 2006, 14(1):279—290
- Nemec H, Duvillaret L, Garet F, Kuzel P, Xavier P, Richard J, Raully D. Thermally tunable filter for terahertz range based on a one-dimensional photonic crystal with a defect. *J Appl Phys Lett*, 2004, 96(8): 4072—4075
- Braun PV, Rinne SA, García-Santamaría F. Introducing defects in 3D photonic crystals: State of the art. *Adv Mater*, 2006, 18 (20): 2665—2678
- Lange B, Jhaveri SJ, Steidl L, Ayothi R, Ober CK, Zentel R. Creating defined 3-D defects inside an opaline ormocer® matrix with two-photon lithography. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(8): 922—926
- Ferrand P, Egen M, Zentel R, Seekamp J, Romanov SG, Torres CMS. Structuring of self-assembled three-dimensional photonic crystals by direct electron-beam lithography. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(25): 5289—5291
- Rinne SA, Garcia-Santamaria F, Braun PV. Embedded cavities and waveguides in three-dimensional silicon photonic crystals. *Nat Photon*, 2008, 2(1): 52—56
- Ye Y-H, Mayer T S, Khoo I-C, Divliansky IB, Abrams N, Mallouk TE. Self-assembly of three-dimensional photonic-crystals with air-core line defects. *J Mater Chem*, 2002, 12(12): 3637—3639
- Vekris E, Kitaev V, Ozin GA. Buried linear extrinsic defects in colloidal photonic crystals. *Adv Mater*, 2005, 17(10):1269—1272
- Yan Q, Zhou Z, Zhao XS. Line Defects embedded in three dimensional photonic crystals. *Adv Mater*, 2005, 17: 1917—1920
- Wang L, Yan Q, Zhao XS. Fabrication of free-standing non-close-packed opal films. *J Mater Chem*, 2006, 16: 4598—4602
- Wan Y, Cai Z, Xia L, Wang L, Li YB, Li Q, Zhao X. Simulation and fabrication of binary colloidal photonic crystals and their inverse structures. *Mat Lett*, 63, (2009): 2078—2081
- Egen M, Voss R, Griesebock B, Zentel R, Romanov S, Torres CS. Heterostructures of polymer photonic crystal films. *Chem Mater*, 2003, 15(20): 3786—3792
- Wostyn K, Zhao Y, de Schaetzen G, Hellemans L, Matsuda N, Clays K, Persoons A. Insertion of a two-dimensional cavity into a self-assembled colloidal crystal. *Langmuir*, 2003, 19(10): 4465—4468
- Massé P, Reculosa S, Clays K, Ravaine S. Tailoring planar defect in three-dimensional colloidal crystals. *Chem Phys Lett*, 2006, 422 (1-3):251—255
- Pozas R, Mihi A, Ocaña M, Míguez H. Building nanocrystalline planar defects within self-assembled photonic crystals by spin-coating. *Adv Mater*, 2006, 18(9):1183—1187
- Ogawa S, Imada M, Yoshimoto S, Okano M, Noda S. Control of light emission by 3D photonic crystals. *Science*, 2004, 305(5681): 227—229
- Qi M, Lidorikis E, Rakich PT, Johnson SG, Joannopoulos JD, Ippen EP, Smith HI. A three-dimensional optical photonic crystal with designed point defects. *Nature*, 2004, 429(6991): 538—542
- Scrimgeour J, Sharp DN, Blanford CF, Roche OM, Denning RG, Turberfield AJ. Three-dimensional optical lithography for photonic

- microstructures. *Adv Mater*, 2006, 18(12):1557—1560
- Lai ND, Liang W, Lin J, Hsu C. Rapid fabrication of large-area periodic structures containing well-defined defects by combining holography and mask techniques. *Opt Express*, 2005, 13(14): 5331—5337
- Gates B, Xia Y. Photonic band-gap properties of opaline lattices of spherical colloids doped with various concentrations of smaller colloids. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(21): 3178—3180
- Palacios-Lidón E, Juárez BH, Castillo-Martínez E, López C. Optical and morphological study of disorder in opals. *J Appl Phys*, 2005, 97(6): 063502-1—7
- Vlasov YA, Bo X-Z, Sturm JC, Norris DJ. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature*, 2001, 414(6861): 289—293
- Jonsson F, Torres CMS, Seekamp J, Schniedergers M, Tiedemann A, Ye J, Zentel R. Artificially inscribed defects in opal photonic crystals. *Microelectron Eng*, 2005, 78-79: 429—435
- Xie R, Sekiguchi T, Li D, Yang D, Jiang M. Precise fabrication of point defects in self-assembled three-dimensional macroporous photonic crystals. *J Phys Chem B*, 2006, 110(3):1107—1110
- Woldering LA, Otter AM, Husken BH, Vos WL. Focused ion beam milling of nanocavities in single colloidal particles and self-assembled opals. *Nanotechnol*, 2006, 17(23): 5717—5721
- Aoki K, Guimard D, Nishioka M, Nomura M, Iwamoto S, Arakawa Y. Coupling of quantum-dot light emission with a three-dimensional photonic-crystal nanocavity. *Nat Photon*, 2008, 2(11): 688—692
- Yan Q, Chen A, Chua SJ, Zhao XS. Incorporation of point defects into self-assembled three-dimensional colloidal crystals. *Adv Mater*, 2005, 17: 2849—2853
- 汤荣年. PS/TiO₂ 复合材料的蛋白石结构光子晶体制备及表征. 电子元件与材料, 2003, 20(9): 45—47
- 梁冰, 钟家桢, 朱俊, 李承芳. PMMA 光子晶体及 PMMA/TiO₂ 光子晶体的制备及表征. 功能材料, 2005, 36(8): 1167—1169
- Chang X, Cao J, Ji H, Fang B, Feng J, Pan L, Zhang F, Wang H. Solvothermal synthesis of 3D photonic crystals based on ZnS/opal system. *Mater Chem Phys*, 2004, 89, (1): 6—10
- Cao J-M, Chang X, Zheng M-B, Huang H-B, Ji H-M, Liu J-S, Ke X-F. Three-dimensional silica opals templating for synthesis of ZnS photonic crystals via solvothermal approach. *Acta Phys Chim Sin*, 2005, 21(5): 560—564
- Jiang X, Herricks T, Xia Y. Monodispersed spherical colloids of titania: synthesis, characterization, and crystallization. *Adv Mater*, 2003, 15(14): 1205—1209
- Ibáñez M, Golmayo D, and López C. Silicon direct opals. *Adv Mater*, 2009, 21(28): 2899—2902
- Han H, Park H, Cho M, Kim J. Terahertz pulse propagation in a plastic photonic crystal fiber. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(15): 2634—2636
- Honda M, Seki T, and Takeoka Y. Dual tuning of the photonic band-gap structure in soft photonic crystals. *Adv Mater*, 2009, 21(18): 1801—1804
- Köhler R, Tredicucci A, Beitz F, Beere HE, Linfield EH, Davies AG, Ritchie DA, Iotti RC, Rossi F. Terahertz semiconductor-heterostructure laser. *Nature*, 2002, 17: 156—159
- Ge J, He L, Goebel J, Yin Y. Assembly of magnetically tunable photonic crystals in nonpolar solvents. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(10): 3484—3486
- Choi SS, Morris SM, Huck WTS, Coles HJ. Electrically tuneable liquid crystal photonic bandgaps. *Adv Mater*, 2009, 21(38-39): 3915—3918
- 蔡小梅, 陈福义, 介万奇. SiO₂/CdS 光子晶体的制备及其光学性能. 功能材料, 2006, 37(8): 1201—1203
- 许静, 龙永福, 谭春华, 范广涵, 谢凯, 肖加余, 李述体. InP-SiO₂ 三维光子晶体的制备. 硅酸盐学报, 2005, 33(2): 145—149
- 许静, 谢凯, 龙永福, 肖加余. 化学还原法向二氧化硅人工欧泊中填充 Se. 人工晶体学报, 2006, 35(1): 20—23
- Kurt H, Citrin DS. Photonic crystals for biochemical sensing in the terahertz region. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 041108-1—3
- Li Z J, Zhang Y, Li BJ. Terahertz photonic crystal switch in silicon based on self-imaging principle. *Opt Express*, 2006, 14(9):3887—3892
- Breen ML, Dinsmore AD, Pink RH, Qadri SB, Ratna BR. Sonochemically produced ZnS-coated polystyrene core-shell particles for use in photonic crystals. *Langmuir*, 2001, 17: 903—907
- Velikov KP, van Blaaderen A. Synthesis and characterization of monodisperse core-shell colloidal spheres of zinc sulfide and silica. *Langmuir*, 2001, 17: 4779—4786
- Jeong U, Kim JU, Xia YN. Monodispersed spherical colloids of Se@CdSe: Synthesis and use as building blocks in fabricating photonic crystals. *Nano Lett*, 2005, 5(5): 937—942
- Wang Y, Ibáñez M, Li Z-Y, Xia Y. Metallo-dielectric photonic crystals assembled from monodisperse spherical colloids of bismuth and lead. *Adv Mater*, 2006, 18: 471—476
- Lu Y, Yin Y, Gates B, Xia Y. Growth of large crystals of monodispersed spherical colloids in fluidic cells fabricated using non-photolithographic methods. *Langmuir*, 2001, 17: 6344—6350

- Toader O, John S. Proposed square spiral microfabrication architecture for large three-dimensional photonic band gap crystals. *Science*, 2001, 292:1133—1135
- Ding T, Liu Z-F, Song K, Clays K, Tung C-H. Photonic crystals of oblate spheroids by blown film extrusion of prefabricated colloidal crystals. *Langmuir*, 2009, 25(17): 10218—10222
- Ding T, Liu Z, Song K, Tung C-H. Synthesis of monodisperse ellipsoids with tunable aspect ratios. *Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2009, 336: 29—34
- Ding T, Song K, Clays K, Tung C-H. Fabrication of 3D photonic crystals of ellipsoids: Convective self-assembly in magnetic field. *Adv Mater*, 2009, 21: 1936—1940
- Zhao Y, Zhao X, Sun C, Li J, Zhu R, Gu Z. Encoded silica colloidal crystal beads as supports for potential multiplex immunoassay. *Anal Chem*, 2008, 80: 1598—1605
- Sun C, Zhao XW, Zhao YJ, Zhu R, Gu ZZ. Fabrication of colloidal crystal beads by a drop-breaking technique and their application as bioassays. *Small*, 2008, 4 (5): 592—596
- Li J, Zhao X-W, Zhao Y-J, Gu Z-Z. Quantum-dot-coated encoded silica colloidal crystals beads for multiplex coding. *Chem Commun*, 2009, 2329—2331
- Toader O, John S. Proposed square spiral microfabrication architecture for large three-dimensional photonic band gap crystals. *Science*, 2001, 292: 1133—1135
- Dong W, Bongard, HJ, and Marlow F. New type of inverse opals: titania with skeleton structure. *Chem Mater*, 2003, 15: 568—574
- Finnemore AS, Scherer, MRJ, Langford R, Mahajan S, Ludwigs S, Meldrum FC, Steiner U. Nanostructured calcite single crystals with gyroid morphologies. *Adv Mater*, 2009, 21: 3928—3932
- Li C, Qi L. Bioinspired fabrication of 3D ordered macroporous single crystals of calcite from a transient amorphous phase. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(13): 2388—2393
- Wang J, Li Q, Knoll W, Jonas U. Preparation of multilayered trimodal colloid crystals and binary inverse opals. *J Am Chem Soc*, 2006, 128, 15606—15607
- Leunissen ME, Christova CG, Hynninen A-P, Royall CP, Campbell AI, Imhof A, Dijkstra M, van Roij R, van Blaaderen A. Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles. *Nature*, 2005, 437: 235—240
- Velikov KP, Christova CG, Dullens RPA, van Blaaderen A. Layer-by-layer growth of binary colloidal crystals. *Science*, 2002, 296: 106—109
- Zheng Z, Gao K, Luo Y, Li D, Meng Q, Wang Y, Zhang D. Rapidly infrared-assisted cooperatively self-assembled highly ordered multiscale porous materials. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 9785—9789
- Zhou Z, Zhao XS. Flow-controlled vertical deposition method for the fabrication of photonic crystals. *Langmuir*, 2004, 20: 1524—1526
- Yan Q, Zhou Z and Zhao XS. Inward-growing self-assembly of colloidal crystal films on horizontal substrates. *Langmuir*, 2005, 21:3158—3164
- Gu Z-Z, Kubo S, Qian W, Einaga Y, Tryk D A, Fujishima A, Sato O. Varying the optical stop band of a three-dimensional photonic crystal by refractive index control. *Langmuir*, 2001, 17(22): 6751—6753
- Jiang P, Hwang KS, Mittleman DM, Bertone JF, Colvin VL. Template-directed preparation of macroporous polymers with oriented and crystalline arrays of voids. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(50): 11630—11637
- Cong H, Cao W. Colloidal crystallization induced by capillary force. *Langmuir*, 2003, 19(20): 8177—8181
- Deegan RD, Bakajin O, Dupont TF, Huber G, Nagel SR, Witten TA. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 1997, 389: 827—829
- Lin TH, Huang WH, Jun IK, Jiang P. Bioinspired assembly of colloidal nanoplatelets by electric field. *Chem Mater*, 2009, 21(10): 2039—2044
- Stein A, Li F, Denny NR. Morphological control in colloidal crystal templating of inverse opals, hierarchical structures, and shaped particles. *Chem Mater*, 2007, 20(3): 649—666
- Kanai T, Sawada T. New route to produce dry colloidal crystals without cracks. *Langmuir*, 2009, 25(23): 13315—13317
- Lozano GS, Dorado LA, Depine RA, Miguez H. Towards a full understanding of the growth dynamics and optical response of self-assembled photonic colloidal crystal films. *J Mater Chem*, 2009, 19(2):185—190
- Lozano G, Míguez H. Growth dynamics of self-assembled colloidal crystal thin films. *Langmuir*, 2007, 23(20): 9933—9938

Self-assembly method and the fabrication of 3-D photonic crystals

WAN Yong¹, CAI ZhongYu², ZHAO XiuSong^{1,2}, LI HongLiang¹ & XIA LinHua¹

¹ Institute of Multifunctional Materials (IMM), Growing Basis for State Key Laboratory, Qingdao University, Qingdao 266071, China

² Department of Chemical & Biomolecular Engineering, National University of Singapore, Singapore 117576, Singapore

Abstract: Photonic crystals (PCs), especially three-dimensional PCs, may become novel functional materials in the fields of information processing and communication, and so on. Generally, there are two kinds of techniques for the fabrication of PCs, namely, the physically “top-down” technique and the chemically “bottom-up” approach. The chemical self-assembly method is considered to be the most economic and effective method for the fabrication of three dimensional PCs. This paper firstly reviewed the categories, typical process, advantages and disadvantages of the self-assembly method, and then analyzed and summarized the fabrication of PCs with all kinds of functional defects, including line defects, point defects and planar defects, respectively. From the specific studies, we found that it was common to combine with other methods in order to imbed defects into PCs fabricated via self-assembly method. Furthermore, this paper made comments on the progress of self-assembly method in recent years from the aspects of selection of materials, design of structure and improvements of the self-assembly method, and summarized studies on PCs in our group as well. Finally, this paper presented our point of view on the investigation and fabrication of PCs in the future. It is believed that the fabrication of three dimensional PCs relies on the investigation of the mechanism and improvements of self-assembly method, and more importantly, the combination of self-assembly method and physically method.

Keyword: self-assembly, photonic crystal, photonic bandgap, defect