

大直径聚苯乙烯小球自组织方法制备 高质量 opal 晶体^{*}

张 琦 孟庆波 程丙英 张道中[†]

(中国科学院物理研究所和凝聚态物理中心, 北京 100080)

(2003 年 3 月 7 日收到, 2003 年 4 月 21 日收到修改稿)

通过改进样品池的结构和其他实验条件, 用气压法制备了大直径聚苯乙烯小球(直径为 $1\ \mu\text{m}$ 和 $700\ \text{nm}$)的人造蛋白石(opal)样品, 并测量了其能带特性. 对于制备能带位置在红外波段的三维光子晶体, 这一实验结果将有很广阔的用途.

关键词: 光子晶体, 光子带隙, 人造蛋白石(opal)

PACC: 4225B, 4270Q, 7820P

1. 引 言

在光子晶体这一概念被提出^[1,2]以来, 光子晶体由于其特殊的性质, 已经吸引了越来越多的关注. 光子晶体这种材料在空间存在介电常数的周期性调制, 使得对于在特定方向上传播的一定频率的光被散射而无法通过晶体. 对二维^[3-6]和三维^[7,8]光子晶体的研究都在广泛的进行. 在制备三维光子晶体的探索中, 对实验室制备人造蛋白石(opal)及其反结构(inverse opal)^[8-17]的研究越来越多. 用人工制备的 opal 作为模版, 向其结构的空隙中填充高折射率的材料, 再去除原模版材料以得到空气小球在高折射率背景材料中周期排列的反 opal 结构^[8,10], 这是一种在三维结构中构造完全光子带隙的相对容易实现的方法之一. 在这种方法中, 高质量的 opal 模版的制备是非常重要的, 模版结构周期性的好坏在很大程度上决定了最终所得样品的能带质量, 模版所用小球的直径和所使用的高折射率填充材料及填充比是决定反 opal 能带位置的关键因素. 通常的 opal 模版制备方法是使用直径为亚微米或微米量级的介质材料小球的单分散悬浊液, 通过自组织(self-assembly)方法, 得到小球按照面心立方结构(fcc)排列的样品. 常见的方法有重力沉降法^[8]、气压法^[9,10]等等, 而且新的制备方法还在不断地出现, 如 Sato 等提出

的提拉生长法^[12,16]等等. 但是当希望制备能带位置在近红外区的反 opal 晶体时, 需要使用直径在 $500\ \text{nm}$ 到 $1\ \mu\text{m}$ 左右的小球制备 opal 模版. 在这种条件下, 小球所受的重力过大, 如果不采用某些特殊的实验条件, 则其沉降速度会非常快, 所得样品的质量也会很差. 为了解决这一问题, 人们采用了各种方法, 比如改变环境的湿度温度^[14]、利用液体在固体表面的浸润特性^[17]等等, 但这些方法通常都或者只能应用于通过重力沉降法制备二氧化硅或其他密度较大材料的小球样品的过程中, 或者只能制得厚度很小的光子晶体薄膜, 而对于用密度比较小的聚苯乙烯(PS)小球悬浊液制备厚度较大的晶体则不甚适用. 本文利用改进的气压法, 采用了重新制备的样品池, 制得了大直径聚苯乙烯小球的 opal 晶体并测量了其能带结构, 结果相当令人满意.

2. 实验方法

我们首先使用直径为 $1\ \mu\text{m}$ 的 PS 小球悬浊液制备样品. 样品池与制备小直径小球时所用的样品池结构^[10]基本相同, 由上下两片具有光学平面的玻璃圆片叠合而成, 其结构如图 1(a)所示, 一个 O 形的分隔环将上下两片玻璃基片隔开, 在其间形成样品生长的空间, 小球的单分散悬浊液通过一根穿过上基片的玻璃管注入样品池. 在 O 形分隔环远离玻璃

^{*} 国家重点基础研究发展规划项目(973)批准号: 2001CB610402 和国家自然科学基金(批准号: 10174089)资助的课题.

[†] E-mail: zhangdz@aphy.iphy.ac.cn

管的一端预留下可以供浊液中水分流出的孔隙. 原方法中的样品池中所用分隔环厚度和出水通道都比较大, 这在使用直径较小的聚苯乙烯小球悬浊液(小球直径小于 500 nm)时是没有问题的, 此时的基本制备方法是: 将 Duke 公司(Duke Scientific Corporation)的悬浊液注入样品池, 通过玻璃管用氮气稍加压力, 并将样品池放入超声振荡器中加以微弱振荡, 就可以在样品池中形成质量相当好的 opal 晶体. 但是在

小球直径增大至 500 nm 以上时, 由于重力的作用, 小球在悬浊液中的下降速度将会比直径较小的情况下大很多, 这时如果不改变其他条件的前提下继续使用未经稀释的原悬浊液和同样的样品池, 小球将会迅速的“堆积”在玻璃管的下端和样品池的出水口处, 其沉降速度将远大于使用小直径浊液时样品的生长速度. 这将直接导致所得样品的周期性极差, 其透光谱中无任何光子能带结构.

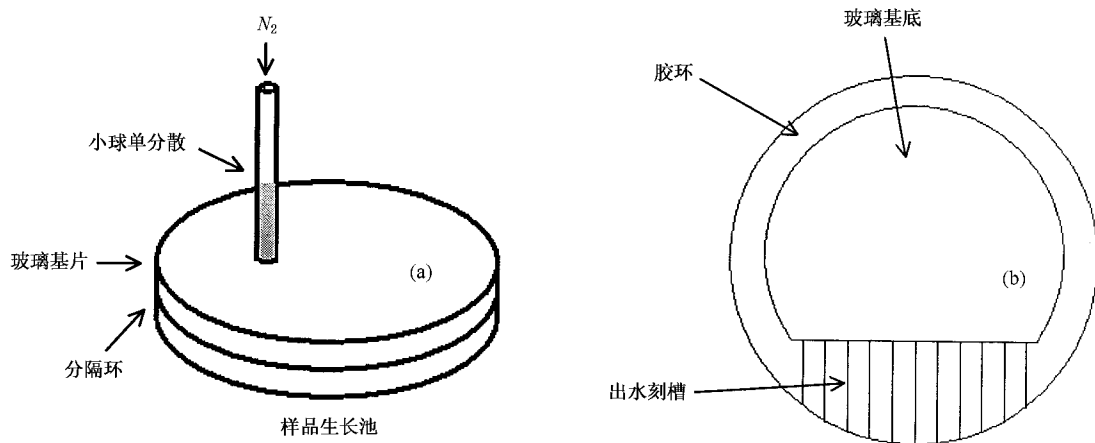


图 1 样品池结构示意图

为克服这一困难, 我们改变了原样品池中分隔环的结构. 在自组织的基本原理不变的前提下, 为了能够尽可能的使小球的沉积速度变慢, 我们使用了结构如图 1(b)所示的分隔环. 在下基片的上表面的四周上用光刻胶镀上厚度为十几个微米、宽度为 2 mm 左右的一个圆环, 在圆环的一段预留宽度约为 5 mm 的出水口, 在这段区域用光刻的方法刻上数十条深度和宽度均为 100 nm 左右的通道, 连通分隔环所围成的样品池区域和外面. 这些通道可以允许悬浊液中的水在毛细作用和外加氮气的压力下缓慢地从池中流出, 同时却能够挡住悬浊液中直径比较大的聚苯乙烯小球, 使之留在样品池中. 先把玻璃管穿过上基片上预先打好的小孔, 用环氧树脂固定好, 然后将上基片与下基片叠合在一起并使分隔环上刻有出水刻槽的一端位于远离玻璃管的位置; 之后用少量环氧树脂固定上下基片, 注意不要堵塞出水通道. 这样制备好的样品池即可用来生长 opal 晶体.

我们所使用的悬浊液为 Duke 公司的直径 1 μm 的聚苯乙烯小球悬浊液产品, 其中所含小球的平均直径为 1.020 μm , 标准误差为 $\pm 0.022 \mu\text{m}$, 悬浊液中所含小球占浊液的体积比例为 1.0%. 经实验, 如果直接使用该浊液加入样品池, 其沉降速度仍然过快.

因此, 我们用二次蒸馏水将浊液稀释到原浓度的 $\frac{1}{10} - \frac{1}{20}$, 然后对稀释后的浊液进行 5 min 的强超声振荡以保证其单分散性. 将稀释好的浊液注入连接样品池的玻璃管中, 然后利用氮气通过玻璃管向样品池中加上微弱的压力. 在压力的作用下, 浊液中的水会缓慢地从出水口处渗出样品池. 在这同时对样品池加以微弱的振荡. 在这样的条件下, 根据自组织原理, 聚苯乙烯小球会在出水口的内缘处开始排列成面心立方结构(fcc)的晶体. 由于出水口的刻槽宽度和深度都很小, 保证了浊液中水流出的速度会很慢, 样品的生长速度也就因此得以放慢, 改善了所得样品的品质. 我们所用的样品池上下两玻璃基片的直径为 1 cm, 在这种条件下生长一个直径 1 μm 聚苯乙烯小球样品(样品的宽度约为 5 mm)的时间约为 3 至 4 周.

之后我们又使用了同样为 Duke 公司产品的 700 nm 聚苯乙烯小球悬浊液, 其平均直径为 701 nm, 标准误差为 $\pm 6 \text{ nm}$, 悬浊液中所含小球占浊液的体积比为 1.0%. 由于小球直径的减小, 其自然沉降速度也减小了很多, 除了采用如上所介绍的样品池和实验条件外, 也可以使用如图 3 所示的分隔环,

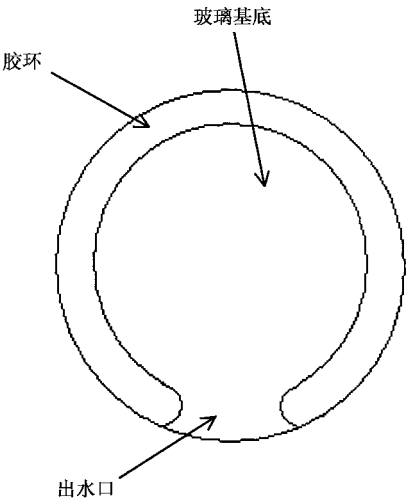


图2 700 nm 样品所用样品池分隔环结构示意图

用厚度为几十个微米的胶环构成分隔环,在出水口处没有胶,而是用二氧化钛粉(Aldrich Chimica 公司的产品,粒径约为 $1\mu\text{m}$)堵住样品池的出水口,浊液中的水可以从二氧化钛粉末间的孔隙中流出,这样可以起到与在胶环上刻槽同样的作用.这样做的好处是浊液中水流出的速度比较快,适合这种小球直径相对较小的样品制备,且准备样品池相对简单.具体的制备过程则同 $1\mu\text{m}$ 小球样品的制备基本相同.两种直径的小球制得的样品在自然光下观察,都可以观察到彩色闪光.

3. 能带位置的理论估算与测量

根据布拉格散射公式: $\lambda = 2n_{\text{eff}}d$, 其中 n_{eff} 为材料的有效折射率, d 为垂直于光线入射方向的晶面间距, λ 为带隙中心波长. 面心立方结构小球的占空比为 74%, 在近红外波段聚苯乙烯的折射率约为 1.57, 在样品不含水的情况下有效折射率 $n_{\text{eff}} = \sqrt{\epsilon_{\text{PS}} \cdot 74\% + \epsilon_{\text{air}} \cdot 26\%} \approx 1.44$. 估算可得 $1\mu\text{m}$ 小球样品的能带位置在 $2.35\mu\text{m}$ 附近, 700nm 小球样品的能带应该在 $1.65\mu\text{m}$ 附近. 而对于浸泡在水中的样品, 其背景介质不再是空气而是水, 因此有效折射率变为 $n_{\text{eff}} = \sqrt{\epsilon_{\text{PS}} \cdot 74\% + \epsilon_{\text{水}} \cdot 26\%} \approx 1.51$, 在这时 $1\mu\text{m}$ 和 700 nm 小球样品的能带中心位置应分别为 $2.47\mu\text{m}$ 和 $1.73\mu\text{m}$.

我们采用分光光度计(型号 Cary 2390)测量了样品的透过谱. 所测得的结果如图 3 所示, 图 3(a), (b)(c)分别为 $1\mu\text{m}$ PS 小球含水的样品、 $1\mu\text{m}$ PS

小球不含水的样品和 700 nm 小球含水的样品的透过谱. (a)(b)两图中波长 $2.6\mu\text{m}$ 后为样品池所用玻璃的吸收边, 因此之后的样品透过谱无法测量. 其中 (a)中能带中心位置约为 $2.51\mu\text{m}$ (b)中能带中心位置约为 $2.37\mu\text{m}$ (c)中能带中心位置约为 1746 nm . 与以上的估算对比可见, 所测得的样品能带位置与估算所得结果吻合得相当好.

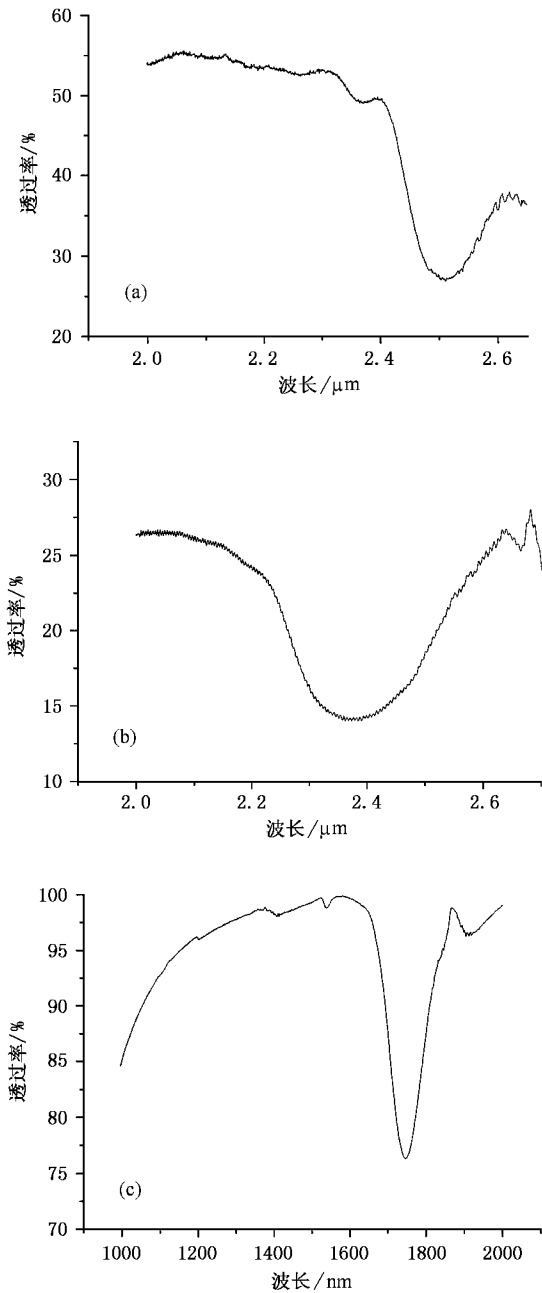


图3 样品的透过谱

由图 3 中还可以看出, 700 nm 的样品的能带特性比 $1\mu\text{m}$ 样品要好得多, 这也和我们经验是一致

的 ,即在一定范围内 ,悬浊液中小球直径越小 ,小球的沉积速度就越慢 ,所生长出的样品的晶格结构越好 .

4. 总 结

综上所述 ,我们用气压法 ,通过改进的样品池和

实验条件 ,成功制得了质量较高的大直径聚苯乙烯小球 opal 晶体 ,其能带处于近红外波段 .这个结果对于以后制备红外波段的反 opal 光子晶体提供了很好的实验基础 .

[1] Yablonovitch E 1987 *Phys . Rev . Lett .* **58** 2059

[2] John S 1987 *Phys . Rev . Lett .* **58** 2486

[3] Jin C J , Cheng B Y , Man B Y , Li Z L and Zhang D Z 2000 *Phys . Rev . B* **61** 10762

[4] Jin C J , Fan S H , Han S Z and Zhang D Z 2003 *IEEE J Quant . Elec .* **39** 160

[5] He Y J *et al* ,2001 *Acta Phys . Sin .* **50** 892(in Chinese)[何拥军等 2001 物理学报 **50** 892]

[6] Zhuang F , Wu L and He S L 2002 *Chin . Phys .* **11** 834

[7] Yablonovitch E , Gmitter T J and Leung K M 1991 *Phys . Rev . Lett .* **67** 2295

[8] Ni P G , Dong P , Cheng B Y , Li X Y and Zhang D Z 2001 *Adv . Mater .* **13** 437

[9] Park S H , Qin D and Xia Y 1998 *Adv . Mater .* **10** 1028

[10] Ni P G , Cheng B Y and Zhang D Z 2002 *Chin . Phys . Lett .* **19** 511

[11] Vlasov Y A , Bo X , Sturm J C and Norris D J 2001 *Nature* **414** 289

[12] Meng Q , Gu Z , Sato O and Fujishima A 2000 *Appl . Phys . Lett .* **77** 4313

[13] Braun P V and Wiltzius P 2001 *Adv . Mater .* **13** 482

[14] Goldenberg L M , Wagner J , Stumpe J , Paulke B and Görmitz E 2002 *Langmuir* **18** 3319

[15] Holland B T , Blanford C F and Stein A 1998 *Science* **281** 538

[16] Gu Z , Fujishima A and Sato O 2002 *Chem . Mater .* **14** 760

[17] Tessier P M , Velez O D , Kalambur A T , Lenhoff A M , Rabolt J F , and Kaler E W 2001 *Adv . Mater .* **13** 396

Preparation of high-quality large diameter polystyrene spheres opal by self-assembly method^{*}

Zhang Qi Meng Qing-Bo Cheng Bing-Ying Zhang Dao-Zhong

(Laboratory of Optical Physics ,Institute of Physics and Centre for Condensed Matter Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100080 ,China)

(Received 7 March 2003 ; revised manuscript received 21 April 2003)

Abstract

By upgrading the cell ' s structure and other conditions in experiment ,we have prepared the large diameter (1μm and 700nm)artificial opal crystals with the operation of the nitrogen pressure and gently rock ,and measured the samples ' band gap property .This experimental result will be useful in preparation of the photonic crystal with infrared band gap .

Keywords : photonic crystal , photonic band gap , opal

PACC : 4225B , 4270Q , 7820P

^{*} Project supported by the National Key Basic Research Special Foundation of China(Grant No.2001CB610402)and the National Natural Science Foundation of China(Grant No.10174089) .