

非密堆积 TiO_2 空心微球光子晶体的 制备与能带分析

朱永政^{1)†} 尹计秋²⁾ 邱明辉¹⁾

1) 大连交通大学理学院, 大连 116028)

2) 大连医科大学检验医学院, 大连 116027)

(2008 年 1 月 9 日收到, 2008 年 8 月 19 日收到修改稿)

利用胶体自组装、高温烧结和 HF 酸刻蚀技术, 制备了 SiO_2 微球非密堆积面心立方(FCC)结构的胶体晶体, 并以此为模板, 利用溶胶凝胶方法和 NaOH 湿法刻蚀技术制备了 TiO_2 空心微球非密堆积 FCC 结构光子晶体. 利用电子显微镜分析了晶体的结构, 用平面波展开法对该结构进行了能带计算与分析. 计算结果表明, 制备的 TiO_2 空心微球非密堆积 FCC 结构光子晶体在低能区的第二、第三能带之间除布里渊区的 W 点仍保持简并外, 其余各点简并都已经消除.

关键词: 空心微球, 非密堆积, 光子晶体, 光子带隙

PACC: 4270Q, 8270G

1. 引 言

光子晶体^[1, 2]这一概念被提出以来, 一直受到人们的关注. 与其他材料相比, 光子晶体更有利于控制光的传播. 目前, 人们利用自组装法研究较多的是反蛋白石结构的光子晶体. 通常是以自组装法制备的 SiO_2 微球或聚苯乙烯微球蛋白石胶体晶体为模板, 再在这些晶体空隙中填充折射率更高的材料(如 Si, Ge 等), 然后通过化学刻蚀或高温烧结等技术除去模板, 得到高折射率材料的反蛋白石结构, 以此来实现完全光子带隙的开通. 但是, 这种反蛋白石结构并不是理想的光子晶体拓扑结构, 因为在反蛋白石结构中只有少数的折射率高于 2.8 的填充材料才能出现完全光子带隙, 而且完全带隙只出现在对晶格常数涨落非常敏感的高能带之间, 带隙也比较窄小. 因此, 探索、制备具有新型拓扑结构的光子晶体自然就成为人们研究的一个热点. 文献^[3]提出了一个新型的空心微球非密堆积面心立方(FCC)结构的光子晶体模型, 填充材料折射率只需大于 2.3 就可开通完全光子带隙.

本文提供了一种切实可行的制备 TiO_2 空心微

球非密堆积 FCC 结构光子晶体的方法. 利用电子显微镜分析晶体的结构, 用 X 射线衍射来确定 TiO_2 的晶型, 用平面波展开法对该晶体结构进行带隙计算与分析.

2. 实 验

2.1. 试剂与仪器

实验采用直径为 534 nm 的 SiO_2 微球. 使用的试剂为钛酸四异丙酯(97%, Aldrich 公司生产)、乙二醇胺(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司生产)、无水乙醇(分析纯, 北京化工厂生产)和去离子水. 所有试剂均未经过二次处理.

实验所用的装置和仪器为恒温培养箱、SSX-550 型扫描电子显微镜(SEM)、UV-3150 型紫外-可见-近红外分光光度计、D/MAX-RA 型转靶 X 射线衍射仪.

2.2. SiO_2 微球非密堆积 FCC 结构胶体晶体的制备

利用改进的垂直沉积法制备 SiO_2 微球 FCC 结构胶体晶体. 先将清洗干净的硅片和用疏水剂修饰过的盖玻片叠放, 竖直插入盛有直径为 534 nm 的

SiO₂ 微球的乙醇乳液中, 静止放置, 控制一定的温度和湿度. 待乙醇完全蒸发后在硅片上就生成了 SiO₂ 微球密堆积 FCC 结构胶体晶体膜. 然后将该晶体膜在 980 °C 高温下煅烧 3 h^[4], 在 HF 酸水溶液中刻蚀一段时间, 干燥后即可得到 SiO₂ 微球非密堆积 FCC 结构的胶体晶体膜^[5]. 在这种晶体结构中, SiO₂ 微球处于 FCC 晶格格点上, 每个 SiO₂ 微球与其 12 个近邻微球以 SiO₂ 杆相连接.

2.3. TiO₂ 空心微球非密堆积 FCC 结构光子晶体的制备

把上述制备得到的 SiO₂ 微球非密堆积 FCC 结构的胶体晶体作为模板, 利用溶胶凝胶技术制备 TiO₂ 空心微球非密堆积 FCC 结构光子晶体. 将钛酸四异丙酯、无水乙醇、二乙醇胺和去离子水按一定的配比混合均匀, 形成溶胶, 然后把 SiO₂ 模板竖直浸入该溶胶中 5 min, 在 520 °C 的温度下煅烧 2 h. 重复该循环操作 4~5 次, 得到 SiO₂/TiO₂ 复合微球非密堆积 FCC 结构胶体晶体. 最后在室温下将其浸入质量分数为 20% 的 NaOH 水溶液中刻蚀除去 SiO₂ 模板, 即可得到 TiO₂ 空心微球 FCC 结构光子晶体. 在该晶体结构中, TiO₂ 空心微球处于 FCC 晶格格点上, 每个 TiO₂ 空心微球与其 12 个近邻空心微球以 TiO₂ 圆管相连接.

3. 结果及讨论

3.1. 结构分析

通过 SEM 检测显示, 在未经高温处理的蛋白石结构中, SiO₂ 微球与微球之间仅仅是点接触, 且晶体结构也比较松散. 经过高温煅烧后, 晶体中微球与微球相互重叠在一起, 相邻两球之间形成了“瓶颈”. 用 HF 酸溶液对煅烧过的 SiO₂ 微球胶体晶体进行等厚度刻蚀, 形成 SiO₂ 微球非密堆积 FCC 结构胶体晶体. 将此晶体作为模板制备了 TiO₂ 空心微球非密堆积 FCC 结构光子晶体. 图 1 是我们制备的 TiO₂ 空心微球非密堆积 FCC 结构的光子晶体(111)表面的 SEM 像. 由图 1 可以看到, 在向 SiO₂ 微球胶体晶体模板中渗透 TiO₂ 溶胶前驱体, 水解生成 TiO₂ 的过程中, 形成 TiO₂ 的反应不是在模板的球与球之间的空隙中进行, 而是在球与杆的表面上进行. 于是, 当模

板去除后形成了相邻的 TiO₂ 空心微球彼此通过空心圆管连通的非密堆积 FCC 结构.

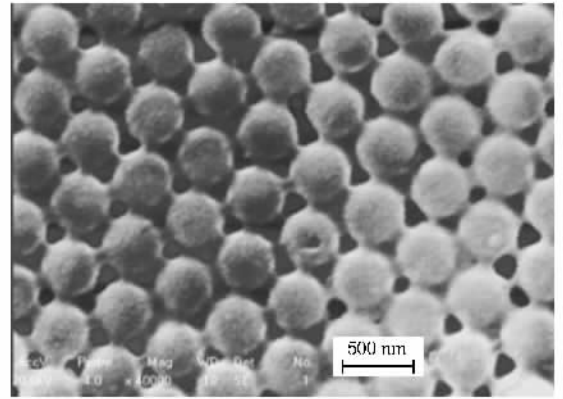


图 1 TiO₂ 空心微球非密堆积 FCC 结构光子晶体表面的 SEM 像

3.2. 光学性质分析

图 2 给出的是以直径 $D = 297$ nm 的 SiO₂ 微球胶体晶体为模板制备的 TiO₂ 空心微球非密堆积 FCC 结构光子晶体的反射图谱. 该样品中空心球外半径为 151.9 nm, 空心球内半径为 135.5 nm, 圆管外半径为 40.9 nm, 圆管内半径为 24.5 nm. 从图 2 可以看到, 样品在波长为 464 nm 处有一强的反射峰, 证明这种 TiO₂ 空心微球结构在可见区能够产生光子带隙. 利用从实际样品的 SEM 照片中测量得到的参数进行理论计算, 结果表明, 在第八与第九能带间、第五与第六能带间和第二与第三能带间, 布里渊区 L 方向上存在着三个伪带隙, 其带隙中心波长位置分别为 425、473 和 746 nm. 而实际测量带隙位置的中心波长是在 464 nm 附近, 图 2 谱线显示, 该反射峰较宽, 跨越的波长范围较大, 因此推测谱线显示的

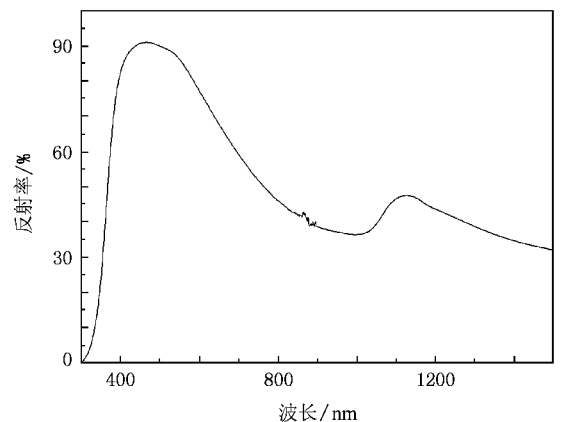


图 2 TiO₂ 空心微球非密堆积 FCC 结构光子晶体的反射光谱

反射峰可能是上述三个伪带隙所代表的反射峰的叠加峰.

3.3. 带隙分析

由 X 射线衍射结果可知,制备的晶体中 TiO_2 为锐钛矿相.取 TiO_2 折射率为 2.8,结合 SEM 得到的结构参数,我们对该 TiO_2 空心微球非密堆积 FCC 结构光子晶体进行了能带计算.文献 [3] 指出,该非密堆积结构能够在第八与第九能带间开通完全光子带隙.由于在我们制备的晶体中球径和杆径的比例还没有达到理论计算的要求,因而还没有实现第八与第九能带间完全带隙的开通,但是与 SiO_2 微球密堆积和非密堆积体系相比,第八与第九能带间的带隙情况有了明显的好转,在布里渊区的各方向上能带几乎都已经明显分开.图 3 为 TiO_2 空心微球非密堆积 FCC 结构光子晶体的能带图.从图 3 可以看到,在低能区的第二与第三能带之间除布里渊区的 W 点仍保持简并外,在布里渊区的其他点上的简并都已经消除,而在 SiO_2 微球 FCC 结构体系中,第二与第三能带之间,除布里渊区的 L, Γ 方向(密堆积结构)及 X 方向(非密堆积结构)带隙开通之外,其他各方向或者处于简并状态(W 方向),或者分开不明显(U, K 方向).两者比较可以得出,在低能带区, TiO_2 空心微球非密堆积 FCC 结构比 SiO_2 微球 FCC 结构更利于完全光子带隙的开通.这对今后研究完全带隙光子晶体也会有一定的意义.

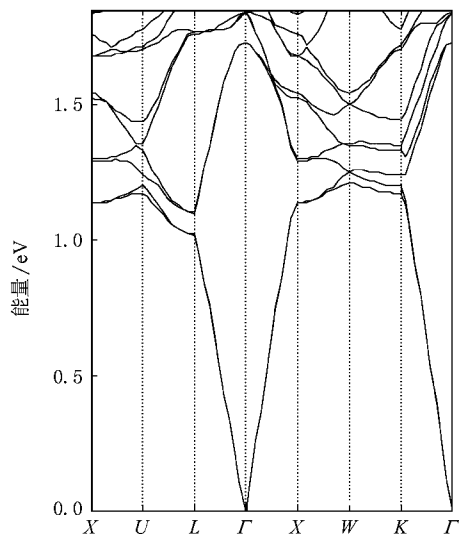


图 3 TiO_2 空心微球非密堆积 FCC 结构光子晶体的能带

4. 结 论

我们制备了 TiO_2 空心微球非密堆积 FCC 结构的光子晶体,并对其结构特点进行了分析.通过光子晶体能带计算,比较了 TiO_2 空心微球非密堆积 FCC 结构与 SiO_2 微球 FCC 结构的带隙特点. TiO_2 空心微球非密堆积 FCC 结构在第八与第九能带间的带隙情况优于 SiO_2 微球 FCC 结构.在低能区的第二与第三能带之间, TiO_2 空心微球非密堆积 FCC 结构有望开通完全光子带隙.

- [1] Yablonovitch E 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2059
 [2] John S 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2486
 [3] Chen H B, Zhu Y Z, Cao Y L, Wang Y P, Chi Y B 2005 *Phys. Rev. B* **72** 113113
 [4] Míguez H, Meseguer F, López C, Blanco A, Moyá J S, Requena J,

- Mifsud A, Fornés V 1998 *Adv. Mater.* **10** 480
 [5] Li M H, Ma Y, Xu L, Zhang Y, Ma F, Huang X F, Chen K J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1302 (in Chinese) [李明海、马懿、徐岭、张宇、马飞、黄信凡、陈坤基 2003 物理学报 **52** 1302]

Non-close-packed photonic crystal of TiO_2 hollow spheres : Fabrication and photonic bandgap calculation

Zhu Yong-Zheng^{1)†} Yin Ji-Qiu²⁾ Qiu Ming-Hui¹⁾

^{1) †} *School of Physics, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China*

^{2) †} *Department of Laboratory Diagnostic Medicine, Dalian Medical University, Dalian 116027, China*

(Received 9 January 2008 ; revised manuscript received 19 August 2008)

Abstract

We have fabricated the non-close-packed photonic crystals of SiO_2 microspheres with the help of the modified vertical method, the thermal sintering technology and etching. The face-centered cubic photonic crystals of TiO_2 hollow spheres connected by TiO_2 cylindrical tubes have been fabricated using silica template. The structure of the non-close-packed opals was characterized by scanning electron microscopy. We performed photonic band-structure calculations of this structure by a plane wave expansion method. The calculations indicate that the photonic bandgaps at all points of the Brillouin zone in non-close-packed structure were opened except point W .

Keywords : hollow sphere , non-close-packed , photonic crystal , photonic bandgap

PACC : 4270Q , 8270G

† E-mail : zhuyz07@djtu.edu.cn