

基于光纤的三维可调胶体光子晶体*

郭文华¹⁾²⁾ 王鸣^{1)†} 夏巍¹⁾ 戴丽华¹⁾ 崔恩莹¹⁾ 倪海彬¹⁾

1) (南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏省光电技术重点实验室, 南京 210046)

2) (常熟理工学院物理与电子工程学院, 常熟 215500)

(2011年1月5日收到; 2011年7月28日收到修改稿)

用改进的垂直沉积法在光纤端面制备了高质量的 SiO₂ 胶体光子晶体, 经过烧结、固化构成胶体光子晶体-光纤结构. 用扫描电子显微镜确定了样品为面心立方密排结构, 其密排面平行于光纤基底表面. 利用全光纤传感网络测试了该胶体光子晶体, 反射峰中心位于 845 nm 处, 与 Bragg 理论计算值符合很好. 将该样品浸入不同折射率的液体中, 反射光谱的峰值位置随着液体折射率的改变而发生偏移, 近似呈线性关系, 实现了峰位可调. 对于不同浓度引起的液体折射率的变化, 基于光纤的胶体光子晶体结构也能够很好地分辨出来.

关键词: 可调胶体光子晶体, SiO₂ 微球, Bragg 反射, 光纤

PACS: 42.70.Qs, 82.70.Dd, 78.67.Pt

1. 引言

光子晶体^[1,2]概念自提出以来, 由于其在抑制自发辐射、光子局域和直角光波导传输等方面有无可比拟的优势, 受到众多科研工作者的关注^[3,4]. 如何制备大面积、高质量的三维光子晶体一直是光子集成器件研究的热点之一, 尤其是带隙在可见光区域的三维光子晶体的制作难度更大^[5]. 由于胶体微球处于亚微米尺寸, 与光波长可以比拟, 因此胶体微球的自组装技术已成为制备可见光至近红外波段光子晶体的一条简便有效的途径^[6]. 胶体晶体是指由单分散的亚微米胶体微球在适当的条件下自组装形成的三维有序结构. 近年来, 发展了一系列基于自组装的实验制备方法, 例如重力沉积法、垂直沉积法、薄膜过滤法、乳液聚合法、物理限制法和其他许多方法^[7-12]. 在这些方法中, 垂直沉积法由于其简单可行, 制备的晶体薄膜厚度可控而得到广泛关注^[11]. 但是光纤端面的横截面积较小, 溶液不易在其端面形成弯液面, 直接的垂直沉积法很难在其表面生长均匀的胶体晶体薄膜, 因此样品制备时倾斜一定的角度有助于提升胶体晶体的质量. 由于胶体晶体微球之间具有连通的空隙, 可以通过填充不同的介质材料或者吸附特殊的生物载体来改变

其内部光的传播, 从而实现胶体光子晶体 Bragg 反射峰可调, 进一步拓展其应用领域.

胶体晶体由于在制备过程中会产生大量缺陷, 干燥后易碎和在水等溶剂中容易再分散等缺点, 很难获得实际应用. 胶体晶体压力传感器^[13]利用聚苯乙烯微球在压力下产生形变从而测量压力, 测量过程中容易损坏胶体晶体, 缩短其使用寿命, 同时对于 SiO₂ 等没有弹性形变的微球则不能适用, 而聚苯乙烯微球不耐高温, 限制了胶体晶体压力传感器的应用.

本文通过改进的垂直沉积法在光纤端面生长三维胶体晶体薄膜, 经过适当的温度烧结固化, 形成胶体光子晶体-光纤微结构. 将处理好的胶体光子晶体-光纤样品浸入不同折射率的液体中, 发现胶体光子晶体反射光谱的中心位置发生了偏移, 实现了胶体光子晶体 Bragg 反射峰波长可调, 进一步封装可以形成胶体光子晶体-光纤结构液体折射率传感器. 与已经报道的各种传感器相比^[14], 此种胶体光子晶体-光纤结构形成的传感器具有以下优点: 不需任何化学或物理处理, 无需准直, 通过光纤连接构成全光纤网络测试系统, 装置简单, 测量方便快捷; 光纤端面处于微米级别, 敏感部位体积小, 对微量液体也能适用, 经济节约; 光纤传光性能稳定可靠, 该可调胶体光子晶体-光纤结构可以应用于高

* 江苏省科技支撑计划 (批准号: BE2008138) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wangming@njnu.edu.cn

温、强电场和磁场等恶劣的环境,抗干扰能力强.因此,制作的可调胶体光子晶体-光纤结构不仅可应用于浓度监测、生化反应和大气、环境测量等领域,还可以用于构成光滤波、光开关等精密系统.

2. 样品制备

由 Bragg 经验公式^[15]可知,胶体晶体 Bragg 反射中心波长与构成晶体的微球折射率成正比.因此,要想得到线性度很好的反射峰位可调特性,制备高质量的三维胶体晶体是其中的关键环节.

实验中所使用的光纤为烽火滕仓公司提供的 62.5/125 多模光纤,对其端面作如下处理:剥除光纤一端的涂覆层,分别用丙酮、酒精和去离子水清洗数遍,再用光纤切割刀切割使其端面平整,然后研磨抛光二次清洗后干燥备用.单分散 SiO_2 胶体微球购自美国 Bangs 公司,其粒径为 390 nm,相对标准偏差小于 10%.将上述胶体微球用乙醇和去离子水配置成质量分数为 2% 的胶体溶液(溶剂体积比 3:7)超声分散 20 min 左右.实验所用容器均在稀硝酸(浓度为 3 mol/L)中浸泡 24 h 后分别用丙酮和无水乙醇超声清洗 20 min 左右,再用去离子水漂洗,最后在氮气流下进行干燥.

将光纤插入已放置平稳盛有 SiO_2 胶体溶液的小烧杯中并置于溶液的中央位置,端面朝上且稍微倾斜 30° ,一方面增大溶液与光纤端面的有效弯液面,同时相对于完全垂直的情况,胶体微球更容易均匀地涂覆在倾斜一定角度的光纤端面上^[16].整个装置平放于恒温干燥箱中,在 55°C 的蒸发温度下静置 12 h,避免噪声和振动的影响^[17,18].溶液完全蒸发后,光纤端面生长出一层均匀的 SiO_2 胶体晶体膜,置于干燥箱中密闭干燥 6 h 以上,以减少薄膜的龟裂.再缓慢升温至 200°C 进行烧结固化,保持

6 h,最后缓慢降温退火,即可形成胶体光子晶体-光纤结构.

3. 表征和测试

采用 JSM-5610 型扫描电子显微镜(SEM)对制备得到的胶体光子晶体样品进行形貌分析,确定样品中胶体微球的排列方式.

胶体光子晶体的光学特性测试光路如图 1 所示.光纤一端生长着胶体晶体,另一端经过切割、清洗、干燥处理后,熔接到 Y 型光纤分路器的出射端分支.光源为 AQ4305 型白光源,光谱范围为 400—1800 nm.由于白光源能量较弱,为了接受尽可能强的光谱能量,整个测量系统采用多模光纤传输.白光源发出的光经光纤分路器的出射端入射到胶体光子晶体薄膜.由于胶体晶体直接生长于光纤端面,因此入射光与胶体晶体表面始终保持垂直,不需要准直,经胶体晶体 Bragg 散射后的背向散射光依然沿原光路返回,避免了自由空间传输损耗.胶体晶体背向散射光由光纤分路器另一端耦合到光谱分析仪,再输出到计算机进行存储和进一步分析.当光纤分路器的出射端不接胶体晶体样品时,该端口光谱输出功率 P_0 作为参照,此时背向散射光收集端没有信号.测试过程中,经由胶体晶体背向散射后的光谱功率 P_1 与参考功率在折算损耗 P_2 后之比 $R = P_1 / (P_0 - P_2) \times 100\%$ 作为反射率.由于主要研究谱带的结构,所测量的反射率为相对值,因此以上计算带来的微小反射率误差不会影响 Bragg 反射光谱的空间分布和反射峰位的移动. AQ6370 型光谱分析仪的最高分辨率为 0.2 nm,测试光谱范围为 600—1700 nm.盛装不同折射率液体的烧杯置于胶体光子晶体-光纤样品的下方平台上,以供测量.

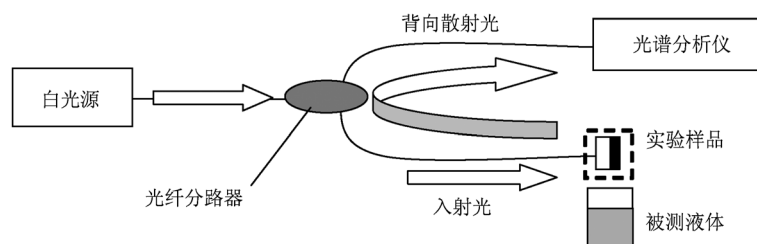


图 1 胶体光子晶体-光纤结构光学特性测试

4. 结果及讨论

图 2 为 55 °C 下制备得到的胶体晶体样品的 SEM 像. 图 2(a) 显示, 胶体微球排列紧密, 基本覆盖了整个光纤表面, 样品表面比较平整, 在较大范围内没有明显的裂纹和缺陷. 由图 2(b) 所示高放大倍数的 SEM 像可见, 表面为紧密的六角密排 (hcp) 结构, 其密排面 (111) 平面平行于光纤端面. 图 2(c) 为同一样品端面边缘的 SEM 像, 显示了样

品的有序梯田状结构. 同时一些缺陷和位错也存在, 但并没有影响紧密排列的整体有序性.

除了对样品表面进行 SEM 观测之外, 还对样品断面进行了 SEM 观测, 以便确定胶体微球的排列方式. 紧密堆积结构具有面心立方 (fcc) 和 hcp 两种形式. Woodcock^[19] 的计算机模拟计算结果表明: 基于它们的热力学性质有所不同, fcc 结构比 hcp 结构更稳定. 从垂直于晶体的生长方向观测, 可以得到如图 2(d) 所示的正方排列, 它对应于 fcc 排列的 (100) 面. 从图 2 所示的点缺陷不难推断, 胶体晶体

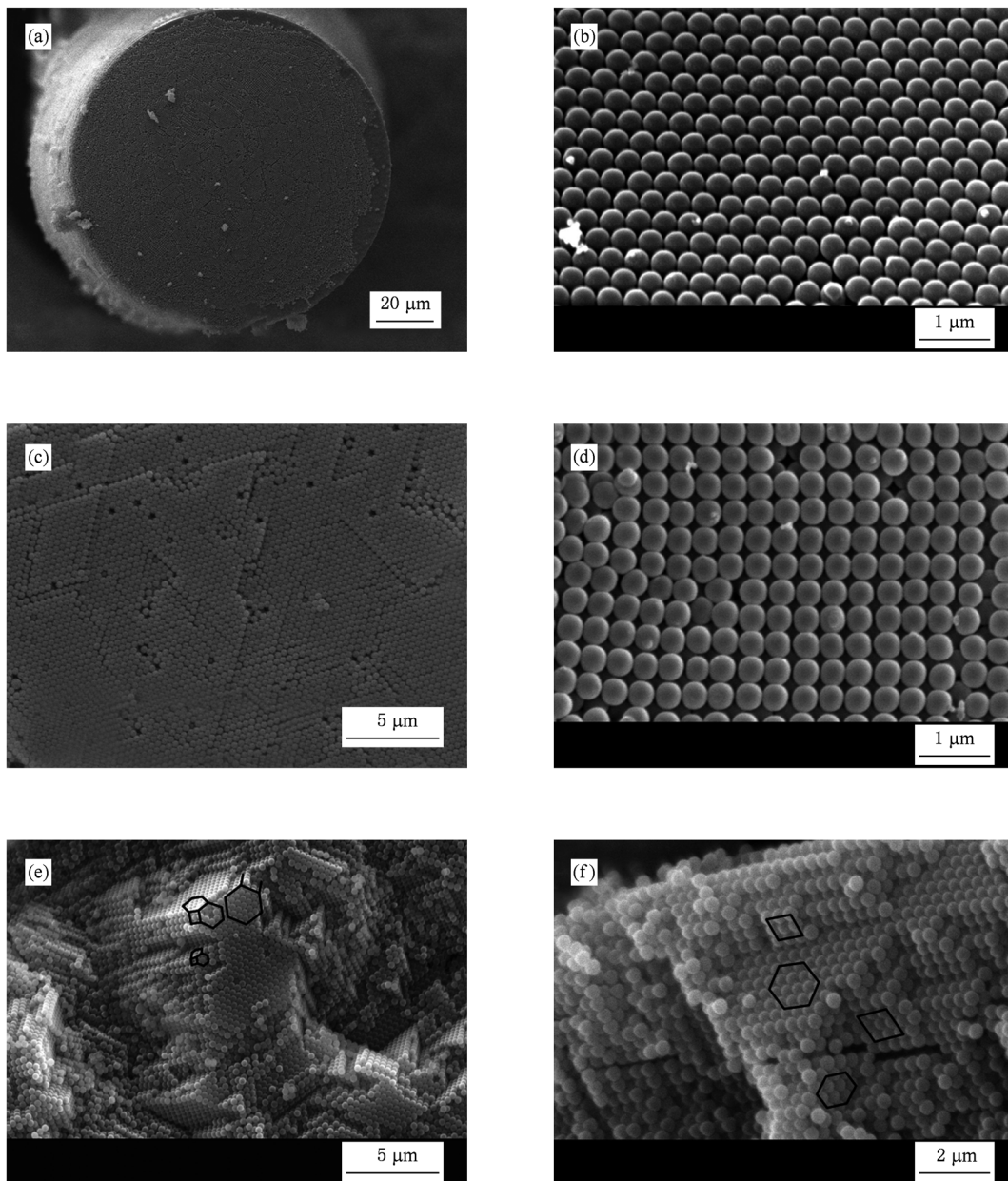


图 2 胶体光子晶体样品表面和横断面 SEM 像 (a) 端面光子晶体, (b) hcp 结构, (c) 梯田状结构, (d) 四方排列, (e) 断面结构中显示出交界面, (f) 断面立体结构

的排列仅有一种情况为 fcc 结构^[20, 21]. 进一步观测样品的断面,可以得到样品的立体结构信息. 图 2 (e)和(f)显示了样品的断面结构. 从图 2(e)中框内区域可以看出,胶体微球处于三个平面的交界处,这三个平面分别为两个夹角为 110°的 (111) 平面和一个(100)平面,这种现象只会出现在 fcc 结构中,而 hcp 结构和随机排列结构没有此种特征. 因此,由图 2(e)和(f)中标出的截角八面体的部分平面信息可以表明,样品为 fcc 结构. 基于光纤端面的胶体晶体的成功制备进一步说明,倾斜角度的沉积自组装可以在微型区域生长高质量的三维胶体晶体.

实验制备得到的胶体光子晶体的 Bragg 反射中心波长(入射光线参照 [111] 晶向)可由 fcc 结构的 Bragg 公式得到^[15],即

$$\lambda = 2d_{(111)} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta}. \quad (1)$$

这里 $d_{(111)}$ 为(111)面的晶面间距,

$$d_{(111)} = \sqrt{2/3}D,$$

其中 D 为 SiO_2 微球的粒径,实验中取 $D = 390 \text{ nm}$; θ 为入射光与 (111) 面法线方向的夹角,实际测试中光线正入射时 θ 为 0° ; n_{eff} 为样品的有效折射率,对于紧密堆积的 fcc 结构样品,通常表示为

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_{\text{SiO}_2}^2 f + n_{\text{air}}^2 (1 - f)}, \quad (2)$$

式中 f 为 SiO_2 微球所占体积比, n_{SiO_2} 和 n_{air} 分别为 SiO_2 和空气的折射率. 对于室温条件下的 fcc 结构的胶体晶体,一般取 $f = 74\%$, $n_{\text{SiO}_2} = 1.44$ 和 $n_{\text{air}} = 1$. 当把样品浸入某种液体中,由于毛细力作用液体会填充微球之间的空隙,此时有效折射率变为

$$n_{\text{eff}}^* = \sqrt{n_{\text{SiO}_2}^2 f + n_{\text{liquid}}^2 (1 - f)}, \quad (3)$$

式中 n_{liquid} 为液体的折射率. 由(1)–(3)式联立可以得到,当胶体光子晶体浸入不同的液体而导致 Bragg 反射中心波长发生移动,其峰值偏移量 $\Delta\lambda$ 为 $2d_{(111)}(n_{\text{eff}}^* - n_{\text{eff}})$.

图 3 为胶体晶体-光纤结构浸入不同折射率的液体所得到的反射光谱. 从空气中的反射光谱可以看出,在 830—870 nm 之间反射光谱有明显的增强,在 845 nm 处有最强的反射峰值,此即对应于胶体光子晶体 [111] 方向上 Bragg 反射的中心波长,与 Bragg 公式计算值比较符合. Bragg 反射光谱谱峰的半高宽大约为 50 nm,相对宽度 $\Delta\lambda/\lambda$ 仅为 6%,此优异性质有望应用于光开关领域. 为了实现该胶体光子晶体反射峰位置可调,将其浸入不同折射率的

液体中进行测试. 如图 3 所示,填充晶体微球空隙的液体为水、乙醇和糖水溶液(浓度分别为 30% 和 80%),相应的折射率分别为 1.33, 1.36, 1.38 和 1.49. 随着填充空隙的液体折射率增大,谱线中心峰值位置发生了红移,分别为 50, 60, 68 和 90 nm. 即使乙醇和浓度为 30% 的糖水溶液的折射率相差只有 0.02,其中心波长的移动也达到了 8 nm,具有很好的折射率敏感度(折射率敏感度定义为 $\Delta\lambda/\Delta n$),平均达到 160 nm,如图 4(a)所示. 因此,此三维可调胶体光子晶体对折射率变化敏感度较高,有望应用于光学测量和化学传感等领域. 进一步选择合适的微球粒径,有望应用于通信波段的光滤波和光开关领域. 由于填充空隙处液体折射率增大,微球和溶液的散射能力增强,反射谱线的强度也相应降低. 当填充液体是折射率为 1.49、浓度为 80% 的糖水溶液时,反射谱的峰值强度降为 0.20. 实验结果显示,当糖水浓度由 30% 增加到 80%,其浓度的变化引起了折射率的改变,促使 Bragg 反射峰峰位红移达到 20 nm 以上. 因此,三维可调胶体晶体可以用来测试溶液的浓度或含量,甚至在线监测化学反应进程.

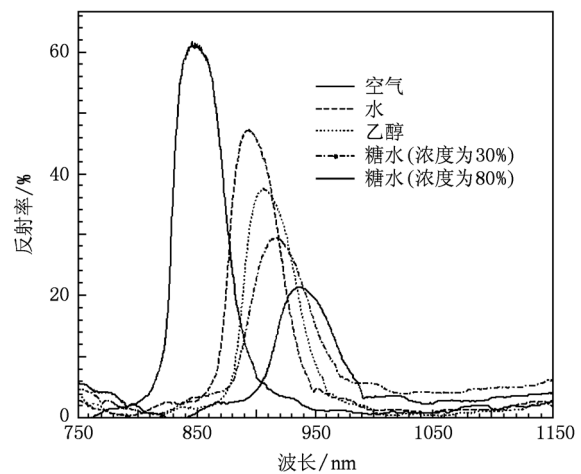


图 3 胶体光子晶体浸入不同液体的反射光谱

由图 4 所示反射光谱与填充液体折射率的关系可以看出,随着液体折射率的不断变大,Bragg 反射峰峰位实现了可调,近似呈线性增大,这与 $\Delta\lambda = 2d\Delta n$ 的理论估算值完全一致. 实验中还测试了粒径为 250 nm 的 SiO_2 薄膜随着折射率变化的中心反射波长可调特性(图 4(b)),其平均折射率敏感度仅达到 100 nm. 因此,结合 Bragg 公式不

难推断:要获得可调波长范围大即敏感度高的折射率传感特性,一方面可以提高组装胶体晶体的微球粒径,另外还可以提高填充液体的比率,即进一步制作反蛋白石结构(孔隙率为74%,可填充体积提高近三倍).图3的反射光谱显示,实验结果与理论计算结果基本符合,实验中反射中心波长相比理论值发生了少许蓝移.这可能由于以下因素所造成:一方面,由于微球粒径分布不均匀,生

长过程中会不可避免地存在点缺陷、位错等,不能形成大面积严格意义上的fcc结构,即(2)式中的 f 值略小于理论值(74%).另外,在干燥和固化过程中由于小球的收缩和裂痕,也会对结构产生影响.当然,在液体填充空隙的过程中,由于空隙较小,当外层空隙被填充后晶体内部的空气得不到完全排除而导致不完全填充,也会对实验结果产生不良影响.

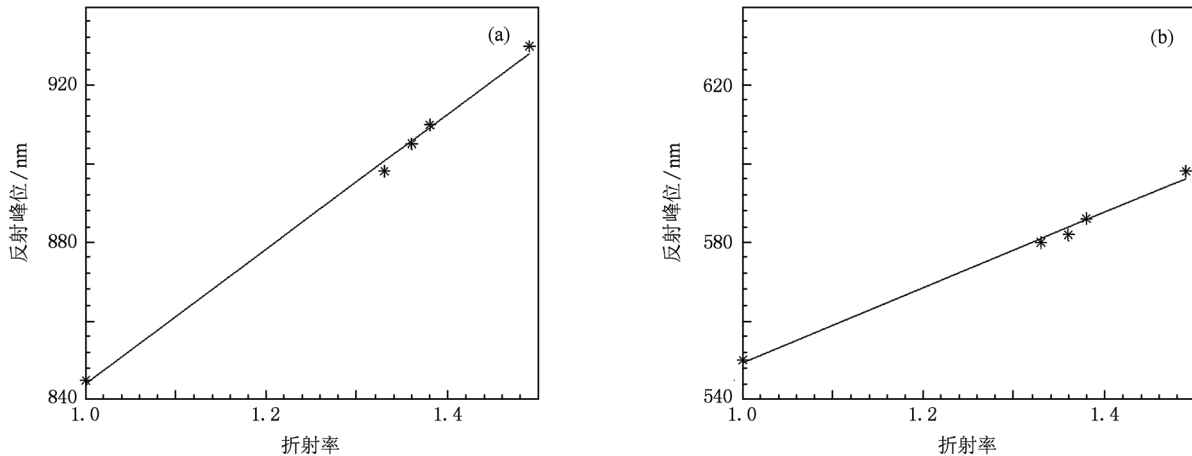


图4 不同粒径构成的胶体光子晶体反射峰与填充其空隙的液体折射率的关系 (a)微球粒径为390 nm,(b)微球粒径为250 nm

5. 结 论

通过倾斜一定角度的垂直沉积法,在光纤端面上制备了高质量三维SiO₂胶体晶体薄膜,并进一步固化形成可调胶体光子晶体-光纤结构. SEM形貌分析显示,制备的三维胶体晶体为fcc排列,而且大面积有序.反射光谱进一步表明,fcc排列的胶体光子晶体中心带隙波长与Bragg理论估算完全符合,

相对宽度为6%.实验结果表明,在胶体光子晶体空隙中填充不同折射率的液体,反射光谱的峰值位置(对应于透射光谱的中心波长)发生明显偏移,实现了峰位可调.反射峰与折射率近似呈线性关系,折射率敏感度达到160 nm.胶体光子晶体-光纤结构有望进一步应用到其他传感领域,如光学滤波器、光开关和生物化学传感等.实验所用装置简单,无需准直,整个传感系统基于全光纤网络,有很好的发展前景.

[1] Yablonovitch E 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2059
 [2] John S 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2486
 [3] Joannopoulos J D, Villeneuve P R, Fan S 1997 *Nature* **386** 143
 [4] Painter O, Lee R K, Scherer A, Yariv A, O'Brien J D, Dapkus P D, Kim I 1999 *Science* **284** 1819
 [5] Campbell M, Sharp D N, Harrison M T 2000 *Nature* **404** 53
 [6] Reese C E, Guerrero C D, Jesse M W 2000 *J. Colloid Interf. Sci.* **232** 76
 [7] 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]
 [8] Wang J, Yuan C W, Huang Z B, Tang F Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3054 (in Chinese) [汪静、袁春伟、黄忠兵、唐芳琼 2004 物理学报 **53** 3054]
 [9] Wang X D, Dong P, Yi G Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2092 (in Chinese) [王晓冬、董鹏、仪桂云 2006 物理学报 **55** 2092]
 [10] Zhou Z, Zhao X S 2004 *Langmuir* **20** 1524
 [11] Jiang P, Bertone J F, Hwang K S 1999 *Chem. Mater.* **11** 2132
 [12] Xia Y N, Gates B, Yin Y D 2000 *Adv. Mater.* **12** 693
 [13] Wei Y M 2007 *Chin. J. Comput. Phys.* **25** 483 (in Chinese) [韦以明 2007 计算物理 **25** 483]

- [14] Nair R V, Vijaya R 2010 *Prog. Quantum Electron.* **34** 89
 [15] Frieda K, Vlad L S, Dan D 2003 *Synth. Met.* **137** 993
 [16] Guo W H, Wang M, Yu P, Liu Q 2010 *Chin. Opt. Lett.* **8** 515
 [17] Wong S, Kitaev V, Ozin G A 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 15589
 [18] Ye Y H, Leblanc F, Hache A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 52
 [19] Woodcock L V 1997 *Nature* **385** 141
 [20] Blaaderen A, Ruel R, Wiltzius P 1997 *Nature* **385** 321
 [21] Miguez H, Meseguer F, López C, Mifsud A, Moya J S, Vázquez L 1997 *Langmuir* **13** 6009

Three-dimensional tunable colloidal photonic crystal self-assembled on the end face of an optical fiber^{*}

Guo Wen-Hua¹⁾²⁾ Wang Ming^{1)†} Xia Wei¹⁾ Dai Li-Hua¹⁾ Cui En-Ying¹⁾ Ni Hai-Bin¹⁾

1) (Key Laboratory on Opto-Electronic Technology of Jiangsu Province, School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

2) (School of Physics and Electronic Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

(Received 5 January 2011; revised manuscript received 28 July 2011)

Abstract

High-quality three-dimensional nanostructure colloidal crystal-fiber structure is obtained by the modified vertical deposition method. The morphology of the colloidal crystal is examined by the scanning electron microscope, which illustrates that the (111) plane is parallel to the substrate of the fiber end face. The optical characterization of the colloidal crystal is also analyzed with an all-fiber network system. Reflection spectra show the existence of photonic band gap, which is located at 845 nm. As the liquid refractive index filled in the voids of the sample increases, the tunable wavelength of reflected light which is predicted by Bragg's equation with considering the effect of photonic band gap shows a good agreement with experimental results. Also, as the refractive index is changed because of different concentrations of solution, the colloidal photonic crystal-fiber system can also be distinguished by recording the shift of the maximum of Bragg reflection spectra.

Keywords: tunable colloidal photonic crystal, silica sphere, Bragg reflection, optical fiber

PACS: 42.70.Qs, 82.70.Dd, 78.67.Pt

^{*} Project supported by the Key Program of Science and Technology of Jiangsu Province, China (Grant No. BE2008138).

[†] Corresponding author. E-mail: wangming@nynu.edu.cn