

中红外完全带隙 Si 反蛋白石光子晶体的 制备与光学性能研究^{*}

李宇杰 谢 凯[†] 许 静 李效东 韩 喻

(国防科学技术大学材料工程与应用化学系, 长沙 410073)

(2009 年 2 月 23 日收到; 2009 年 9 月 4 日收到修改稿)

通过溶剂蒸发对流自组合法制备 SiO_2 胶体晶体, 采用低压化学气相沉积法填充 Si, 制备得到 Si 反蛋白石 (opal) 三维光子晶体. 采用扫描电子显微镜对 Si 反 opal 的显微形貌进行表征, 采用平面波展开法理论模拟 Si 反 opal 的光子带隙, 采用傅里叶变换红外光谱仪测试其光学性能. 研究表明: Si 在 SiO_2 微球空隙内填充致密均匀, 显微红外光谱测试的光子带隙反射峰位置及带宽与理论计算基本符合. 变角度反射光谱测试表明, Si 反 opal 沿不同角度入射时在中心波长 3319 nm 处均存在明显的反射峰, 证明其具有完全光子带隙, 带隙位于中红外大气窗口区域.

关键词: Si 反蛋白石三维光子晶体, 中红外光子带隙, 低压化学气相沉积, 傅里叶变换显微红外光谱

PACC: 4270Q, 7820P, 8115H, 0765G

1. 引 言

光子晶体 (photonic crystal) 是一种介电常数呈周期性变化排布的材料, 最早由 Yablonovitch^[1] 和 John^[2] 在 1987 年分别提出. 光子晶体的最基本的特征是存在光子带隙, 即频率位于光子带隙内的光波在光子晶体中无法传播. 三维光子晶体具有完全光子带隙, 能够全方向反射特定波长范围内的光, 利用其特有的光学性质可以有效地操控光子^[3]. 因此, 三维光子晶体被认为是可应用于全光运算芯片的理想材料.

自组装微球制备胶体晶体^[4,5] 是目前常见的制备三维光子晶体的方法之一, 制备的胶体晶体被称作蛋白石 (opal). 由于形成胶体晶体的介质 (一般为二氧化硅或聚苯乙烯) 的折射率较小, 只有方向带隙. 向胶体晶体的空隙中填充高折射率材料然后去除胶体晶体模板, 形成的光子晶体称为反 opal. 在反 opal 中, 如果填充材料的折射率足够高 ($n > 2.85$), 将会出现完全带隙^[6].

硅是一种重要的半导体材料, 它具有高的折射

率 ($\lambda = 1.5 \mu\text{m}$ 处, $n = 3.45$), 在红外区域具有良好的透过性, 也是一种常用的红外光学材料. 硅所具有的光电特性与光子晶体的带隙特性结合后可能获得一些新的光电功能. 整合二者特性的 Si 反 opal 三维光子晶体作为可能实用化的光子晶体器件, 具有良好的应用前景. Blanco 等^[7] 首先采用化学气相沉积 (CVD) 法填充硅, 从而得到了带隙位于近红外区 (中心波长位于 $1.5 \mu\text{m}$ 左右) 的 Si 反 opal 完全带隙三维光子晶体. Vlasov 等^[8] 采用低压化学气相沉积 (LPCVD) 制备得到了裁剪形状的 Si 反 opal, 其带隙中心波长位于 $1.3 \mu\text{m}$ 处. 本研究小组^[9] 采用 LPCVD 法制备得到了近红外区 (中心波长位于 $1.4 \mu\text{m}$ 左右) 完全带隙 Si 反 opal 三维光子晶体薄膜.

目前对带隙位于中红外大气窗口 ($3\text{--}5 \mu\text{m}$) 区域的三维光子晶体的研究相对较少, 而对这一类光子晶体的中红外光学性能的深入研究鲜有报道. 现有的光学性能研究主要集中于光子带隙有无^[10–12] 和实测带隙与理论计算的偏差分析^[13] 方面. 对带隙的精确信息 (如带隙处反射率、透过率及其精确带宽) 的研究较少. 深入研究 Si 反 opal 的光学性能是实现器件化的重要前提. 因此, 本文在制备得到高

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 5130702002) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xie_kai@hotmail.com

质量中红外完全带隙 Si 反 opal 的基础上,对带隙的光学性能进行系统研究,得到了 Si 反 opal 反射率和带宽的精确信息,并且研究了其变角反射光学性能,证实了完全带隙的存在,其带隙位于中红外大气窗口范围内. 这一研究为制备基于 Si 反 opal 的中红外光电探测器件作了有益的探索. 其研究结论对其他类型的反 opal 光子晶体光学性能研究具有一定的参考作用.

2. 实 验

2.1. SiO₂ 胶体晶体模板的制备

采用溶剂蒸发对流自组装法制备 SiO₂ 胶体晶体模板. 以乙醇为分散剂,将 1860 nm 单分散 SiO₂ 微球配制成一定浓度的悬浊液,然后将抛光硅片倾斜一定角度插入悬浊液,60 ℃ 恒温干燥. 随着乙醇的挥发,悬浊液在抛光硅片上干燥成膜. SiO₂ 微球自组装形成三维有序胶体晶体薄膜.

2.2. LPCVD 法填充硅

采用 LPCVD 法向胶体晶体空隙中填充硅,以硅烷(SiH₄)为先驱体气. 为了使硅烷能充分渗入胶体晶体的空隙中,采用了低压生长方式,以增大气相分子的自由程,促进其向胶体晶体内部扩散. 填充硅的适宜条件如下:沉积温度为 550 ℃,硅烷流量为 1 mL/min,载气氮气流量为 4 mL/min,沉积气压为 180 Pa,沉积时间为 1 h.

将填充 Si 后的模板置于 2% HF 溶液中浸泡适当时间以去除 SiO₂,形成 Si 反 opal 三维光子晶体.

2.3. 测试与表征

采用日本电子公司生产的 JSM- 6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌. 采用尼高丽公司生产的 Nicolet 5700 型傅里叶变换显微红外光谱仪测试 Si 反 opal 的红外反射光谱. 采用 PE 公司生产的 Spectrum 100 型傅里叶变换红外光谱仪测试 Si 反 opal 的变角度红外反射光谱.

3. 结果与讨论

3.1. SiO₂ 胶体晶体的显微形貌观察

图 1 为制备的 SiO₂ 胶体晶体表面的 SEM 照

片. 从图 1 可以看出,制备的胶体晶体大面积排列有序,在平行衬底方向形成三角排列方式,对应于胶体晶体面心立方结构的(111)面. 观察发现某些区域存在堆垛缺陷和点缺陷,导致排列有序性下降. 对流自组装过程为一溶剂自然蒸发的过程,通过此方法制备的 opal 不可避免地会出现一定的缺陷态,通过精确控制自组装工艺可有效减少缺陷态^[8].

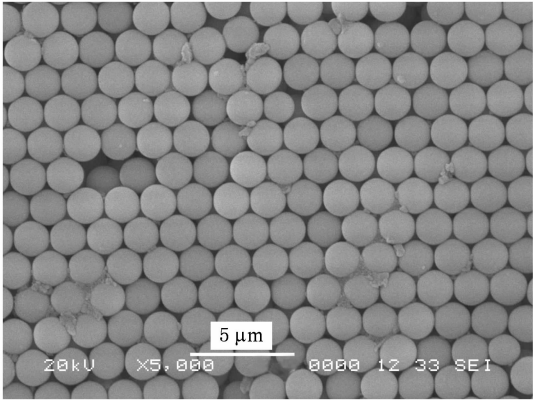


图 1 SiO₂ 胶体晶体表面的 SEM 照片

3.2. Si 反 opal 的显微形貌分析

填充硅并反洗去除 SiO₂ 微球后的 Si 反 opal 的电镜照片如图 2 所示. 图 2(a)是 Si 反 opal 表面的 SEM 照片. 与填充前相比,微球之间的空隙减小,说明硅在微球间发生了沉积并且在微球表层形成了 Si 包覆层. Si 反 opal 在平行衬底方向形成三角排列方式,对应于面心立方结构的(111)面,较好地复型了 SiO₂ 胶体晶体模板的有序结构.

图 2(b)为制备的 Si 反 opal 截面的 SEM 照片. 由图 2(b)可以看出,在反洗去除 SiO₂ 微球模板后,形成了 Si 的有序多孔的网络状结构. 反 opal 膜层与抛光 Si 基底结合紧密,说明 Si 在 SiO₂ 微球模板内填充致密均匀. 截面照片中的大孔为填充 Si 反洗去除 SiO₂ 微球后形成的空气孔,同时发现在大孔内部也存在微孔,这是由于 SiO₂ 微球之间存在粘连的小颈所致. 空气孔的直径 $d = 1860$ nm,与微球的直径相同,说明在沉积过程中微球基本没有发生收缩. 最终形成的面心立方结构 Si 反 opal 的晶格常数 $a = 2630$ nm.

3.3. Si 反 opal 的光学性能分析

3.3.1. Si 反 opal 的光子带隙理论模拟

图 3 为 Si 反 opal 的沿其全方向入射时的光子

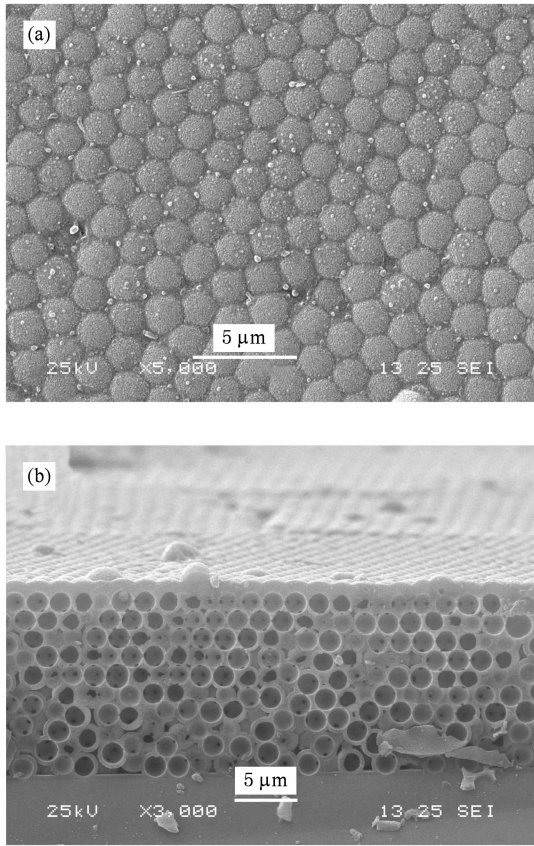


图2 Si反opal的SEM照片 (a)Si反opal表面的SEM照片, (b)Si反opal截面的SEM照片

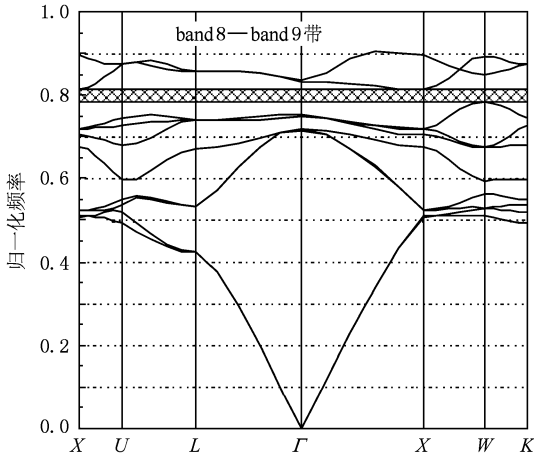


图3 沿Si反opal全方向入射时理论计算的光子带隙图

带隙理论计算结果. 计算程序由基于平面波展开原理^[14]的 Bandsolve 软件包编写. 计算参数设定 Si 的折光率 $n = 3.45$, 空气孔的归一化半径 $R = 0.3536$, Si 在模板空隙中的填充率为 100%, 即微球之间的空隙完全被 Si 所填满. 将第二和第三能带之间的区

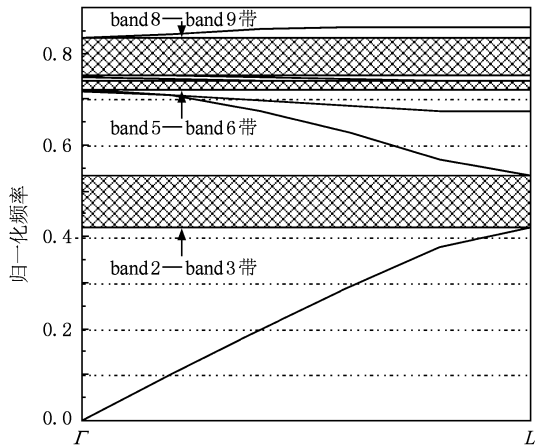


图4 垂直Si反opal(111)面入射时理论计算的光子带隙图

域表示为 band2—band3 带, 将第五和第六能带之间的区域表示为 band5—band6 带, 将第八和第九能带之间的区域表示为 band8—band9 带. 从图中可看出, 在 band8—band9 之间存在完全带隙(图中阴影区域). 图4为垂直Si反opal(111)面入射时的光子带隙理论计算结果. 由图中可以看出垂直(111)面方向入射时反opal存在三个带隙, 分别位于 band2—band3 带、band5—ban6 带和 band8—band9 带. 其中 band8—band9 带之间的带隙为完全带隙, band2—band3 带和 band5—band6 带之间的带隙为赝带隙.

3.3.2. Si反opal的反射光谱测试分析

图5为采用尼高丽公司生产的 Nicolet 5700 型傅里叶变换显微红外光谱仪测试的垂直Si反opal(111)面入射时的反射光谱. 普通的红外光谱仪的入射光斑较大, 一般为几个平方厘米, 显微红外光

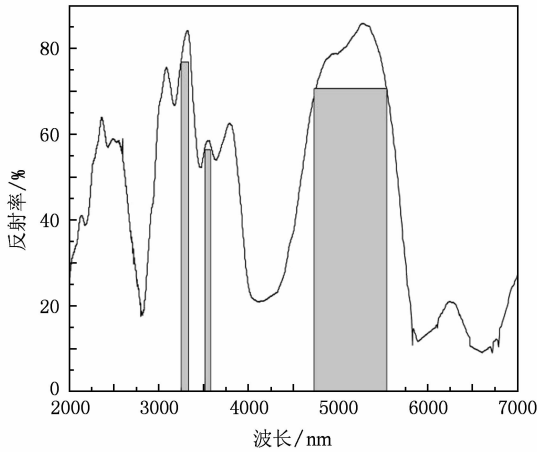


图5 垂直Si反opal(111)面入射的实验测试反射谱图

谱仪可以将入射光斑聚焦到很小面积,本测试中的光斑直径约为 80 μm . 因此入射光可以聚焦照射到 Si 反 opal 排列有序的单晶区域,从而精确地表征反 opal 的光子带隙效应. 需要说明的是,样品的反射率值以光谱仪标配金镜进行标定. 在每次测试之前,首先测试金镜的反射率,设定其反射率为 100%. 将样品的反射率与金镜反射率对比后得出样品反射率的具体值.

通过与理论计算结果精确比较,分析图中反射峰的位置,确定图中阴影区域的反射峰为光子带隙所形成的高反峰. Si 反 opal 理论计算与实际测试的光子带隙中心波长与带宽参数见表 1. 其中带宽测定依据文献[15]的测定方法,以光子带隙对应反射峰的半峰宽作为光子带隙带宽. 从表 1 可以看出具体数值存在微小的偏差,这是由于反 opal 中不可避免的缺陷及硅的折射率随波长发生轻微变化而造成的. 但实际测试的光子带隙反射峰位置与理论计算基本符合. 其中 band8—band9 带对应的反射峰为完全带隙反射峰,其中心波长 3319 nm 处对应的反射率为 81%;band2—band3 带对应的较宽的反射峰为赝带隙反射峰,其中心波长 5258 nm 处对应的反射率为 86%,两个带隙均表现出较高的反射率;band5—band6 带对应的较窄的反射峰也为赝带隙,其中心波长 3571 nm 处对应的反射峰反射率为 56%. 由此可见,制备的 Si 反 opal 光子晶体质量较高,实验测试的高反峰与理论计算的带隙反射峰具有精确的对应关系,体现出了本征光子带隙效应.

光子带隙	中心波长/nm		带宽/nm	
	理论	实测	理论	实测
band2—band3	5584	5258	1289	1046
band5—band6	3601	3571	94	102
band8—band9	3326	3319	337	320

3.3.3. Si 反 opal 光子晶体的变角度反射光谱测试分析

Palacios-Lidón 等^[10]测试了 Si 反 opal 沿(111), (100), (110)三个不同晶面入射时的反射光谱,发现沿不同晶面入射时在某一波段始终存在反射峰,从而确定此处对应 Si 反 opal 的完全光子带隙. 另一种确定完全带隙的方法是测试同一晶面不同角度入射的反射光谱. 因此,我们测试了沿(111)面不同角度入射的反射光谱图. 设入射角度 θ 为入射光方

向与(111)面法线方向的夹角,测试了 $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ$ 三种情况下的反射光谱.

图 6 为 Si 反 opal 沿(111)面不同角度入射的反射光谱图,其中虚线所在位置对应波长为完全带隙中心波长. 从图 6 中可以看出,不同角度入射时在中心波长 3319 nm 附近处始终存在一个反射峰,这个峰对应 band8—band9 带所产生的完全带隙,可见制备的 Si 反 opal 具有完全光子带隙. 对于中心波长为 3319 nm 的反射峰, 0° 入射时的反射率为 81%,当 30° 入射时反射率降为 48%, 45° 入射时反射率降为 36%. 由于测试的为变角度镜面反射光谱,所以要求样品表面为镜面光滑. 从 SEM 照片可知,制备的 Si 反 opal 表面难以达到镜面光滑,因此在入射角度较大时出现较严重的漫反射,探测器探测到的反射光信号有较大损失,导致在变角度入射时反射率迅速下降. 从图 6 中还可以看出,band2—band3 带所对应的位置处也存在反射峰,而且反射峰中心波长明显蓝移. 理论计算表明,当入射角度增大时,band8—band9 带红移,band2—band3 带蓝移. 实验测试与理论计算相符合,也证明了反射峰为光子带隙效应所产生.

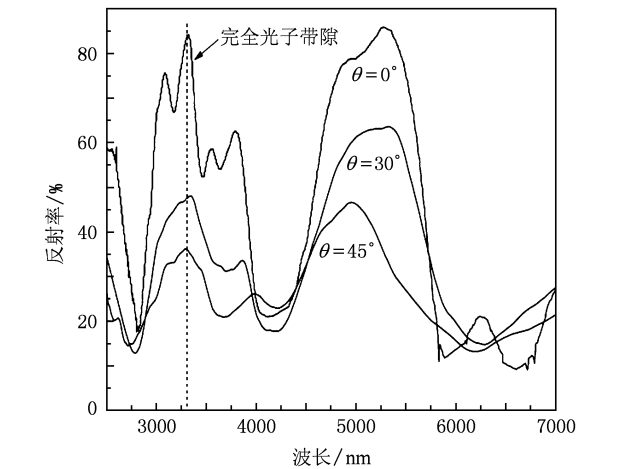


图 6 沿 Si 反 opal(111)面不同角度入射的反射光谱图

4. 结 论

采用 1860 nm 直径的 SiO_2 微球,以对流自组方法制备胶体晶体作为模板,通过 LPCVD 法填充 Si,制备得到 Si 反 opal 三维光子晶体. 显微形貌观察结果表明, Si 在 SiO_2 微球空隙内填充致密均匀, Si 反 opal 为有序多孔结构,表面有一定厚度的 Si 覆盖层. 显微红外反射光谱测试表明 Si 反 opal 具有明

显的光学反射峰,表现出光子带隙效应. 其带隙中心波长分别为 3319,3571 和 5257 nm. 测试的光学性能与理论计算基本符合. 变角度反射光谱测试表

明 Si 反 opal 沿不同角度入射时在中心波长 3319 nm 处均存在明显反射峰,证明其具有完全光子带隙.

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

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

[3] Joannopoulos J D, Villeneuve P R, Fan S 1997 *Nature* **386** 143

[4] 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]

[5] Zhang Q, Meng Q B, Cheng B Y, Zhang D Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 58 (in Chinese) [张 琦、孟庆波、程丙英、张道中 2004 物理学报 **53** 58]

[6] Busch K, John S 1998 *Phys. Rev. E* **58** 3896

[7] Blanco A, Chomski E, Grabtchak S, Ibisate M, John S, Leonard S W, Lopez C 2000 *Nature* **405** 437

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

[9] Li Y J, Xie K, Xu J, Long Y F 2006 *Mater. Rev.* **20** 129 (in Chinese) [李宇杰、谢 凯、许 静、龙永福 2006 材料导报 **20** 129]

[10] Palacios-Lidón E, Blanco A, Ibisate M, Meseguer F, López C 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4925

[11] Zhu Y Z, Yin J Q, Qiu M H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7225 (in Chinese) [朱永政、尹计秋、邱明辉 2008 物理学报 **57** 7725]

[12] Peng T H, Dai Q F, Wu L J, Guo Q, Hu W, Lan S 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4533

[13] Vlasov Y A, Astratov V N, Baryshev A V 2000 *Phys. Rev. E* **61** 5784

[14] Leung K M, Liu Y F 1990 *Phys. Rev. B* **41** 10188

[15] Vlasov Y A, Deutsch M, Norris D J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1627

Fabrication of silicon inverse opal photonic crystal with a complete photonic band gap in mid infrared range and its optical properties^{*}

Li Yu-Jie Xie Kai[†] Xu Jing Li Xiao-Dong Han Yu

(*Department of Material Engineering and Applied Chemistry, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

(Received 23 February 2009; revised manuscript received 4 September 2009)

Abstract

SiO₂ colloidal crystal template was fabricated by the solvent vaporization convection self-assembly method. The low pressure chemical vapor deposition method was then used to fill the voids of the silica colloidal crystal template with high refractive index silicon, thus silicon inverse opal photonic crystal was obtained. The modality structure silicon inverse opal was characterized by scanning electron microscopy. Its photonic bandgap structure was calculated based on plane wave expansion method. Its photonic bandgap properties were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. The results showed that silicon is homogeneously distributed inside the voids of silica template. The wavelength and bandwidth of photonic bandgap measured by microscopic infrared spectrometer agree with the calculated one. The tilt-angle reflectance spectra along the different incidence angles showed that the reflection peaks with the band center wavelength of 3319 nm always existed. This result proved that silicon inverse opal has the complete photonic bandgap. The bandgap lies in the range of mid infrared atmosphere window.

Keywords: silicon inverse opal three-dimensional photonic crystal, mid infrared photonic bandgap, low pressure chemical vapor deposition, Fourier transform infrared spectroscopy

PACC: 4270Q, 7820P, 8115H, 0765G

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 5130702002).

[†] Corresponding author. E-mail: xie_kai@hotmail.com