

三维光子晶体的制备及带隙特性

孙浩淞¹ PB21000331

王云志² PB21020537

指导教师：赵伟

摘要：为了探究二氧化硅光子晶体的制备条件对效果的影响，分别使用旋涂法、滴涂法、垂直沉积法制备光子晶体并使用扫描电镜观察薄膜形貌，定义了评估薄膜制备优度的指标，使用正交试验方法研究了制备分散液的不同实验条件对微球粒径、分散系数的影响，通过正交分析不同实验条件的实验结果，得到了制备均匀微球的最优实验条件。进一步地理论分析了二氧化硅光子晶体的方向带隙效应，使用紫外红外可见分光光度计测量了透射谱，从实验上证明了光子晶体带隙的存在性。

关键词：三维光子晶体；自组装；光子带隙；方向带隙效应

Abstract: To explore the impact of the preparation conditions of silicon dioxide photonic crystals on the effect, photonic crystals were prepared using spin coating, drop coating, and vertical deposition methods, and the morphology of the films was observed using scanning electron microscopy. Indicators for evaluating the excellence of film preparation were defined. The orthogonal experimental method was used to study the influence of different experimental conditions for preparing dispersions on microspheres' particle size and dispersion coefficient. The optimal experimental conditions for preparing uniform microspheres were obtained through orthogonal analysis of the experimental results of different experimental conditions. The directional band gap effect of silicon dioxide photonic crystals was further theoretically analyzed, and the transmission spectrum was measured using a UV-IR-VIS spectrophotometer, which experimentally proved the existence of the photonic crystal band gap.

Keywords: Three-dimensional photonic crystal; self-assembly; photonic band gap; directional band gap effect

1 引言

光子晶体是具有光子带隙特性的人造周期性电介质结构。对光子晶体的研究始于上世纪八十年代。Yablonovitch 及 John 最早提出光子晶体的物理学图像，并指出：光子晶体的拓扑结构可用于调控周期性电介质结构对材料中光传播特性^[1-2]。光子晶体的物理学本质为：

一类在光学尺度上具有周期性介电结构的晶体。依据介电常数在空间周期性分布的结构不同,可将其细分为:一维、二维、高维光子晶体。由于光子晶体具有控制自发辐射效应^[3]、光子禁带效应^[4]、光子局域效应^[5]、负折射效应^[6]和非线性效应^[7]。因此,光子晶体在光纤、反射镜、滤波器、波导等方面有广阔的应用前景^[8]。

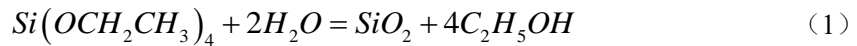
三维光子晶体因为制备较为困难,成为研究的热点问题。二氧化硅光子晶体是一种应用广泛且制备方法较多的三维光子晶体,由二氧化硅微球颗粒自组装得到。自组装方法^[9]包括旋涂法、喷涂法、垂直沉积法、滴涂法、电驱动法等等。实验发现,不同实验条件对光子晶体的制备效果,尤其是二氧化硅微球粒径有较大影响。

正交实验是研究多因素多水平的一种设计方法,是分析因式设计的主要方法^[10]。它是根据正交性从全面试验中挑选出部分有代表性的点进行试验,所以我们可以设计样本实验获得数据,分析数据得到制备优良二氧化硅微球分散液的实验条件。

光在光子晶体中传播时,在各个界面的反射折射将使电磁波受到调制而形成能带结构,即光子能带^[4]。光子能带之间可能存在光子带隙,频率落在带隙中的电磁波在光子晶体中会被禁止传播,这种光子带隙也称为光子禁带。禁带效应的存在大大拓宽了光子晶体的应用前景,在波导、谐振腔、微纳探测器^[11-12]等方向得到了广泛的研究,禁带效应的测量对于检验光子晶体结构、探索光子晶体应用价值等方面具有重要意义。

2 光子晶体的制备

常用的光子晶体构成微粒有聚乙烯微球、SiO₂微球等,为了较低成本、较高效率地制备,选取 SiO₂ 光子晶体作为主要研究对象。本实验利用正硅酸四乙酯 (TEOS) 的水解缩聚反应制备 SiO₂ 微球,总反应方程式可以表述为:



正硅酸四乙酯在水的作用下可以水解为硅酸并进一步缩合为 SiO₂ 结构,控制反应条件可以控制形成 SiO₂ 的形貌及大小。制备过程中,搅拌可以让 SiO₂ 微粒粒径相对均匀,且更容易形成球形,由此便可通过 TEOS 水解缩合反应产生的 SiO₂ 微球来制备光子晶体薄膜。水的用量决定着 SiO₂ 的产率,过多的水会导致已经形成的硅氧键重新水解,过少的水则会使水解不充分。酸碱环境对水解速率和程度有重要影响,酸性条件下水解速度大于缩聚速度,而碱性条件下缩聚速度大于水解速度,因此实验中加入氨水来促进水解反应的进行,可以提高反应速率及 SiO₂ 产率。

1.1 材料及仪器准备

主要材料：正硅酸四乙酯（TEOS），氨水，无水乙醇，双氧水，浓硫酸，去离子水，ITO 导电玻璃。

主要仪器：磁力搅拌加热器、旋涂仪、扫描电子显微镜、紫外可见分光光度计。

1.2 SiO₂分散液的制备

将三颈烧瓶在预定温度下水浴加热，向三颈烧瓶中依次加入设定量的去离子水、无水乙醇、氨水，并盖好玻璃塞，随后逐滴加入设定量的 TEOS，充分搅拌至溶液变成乳白色，得到 SiO₂ 分散液^[2]。

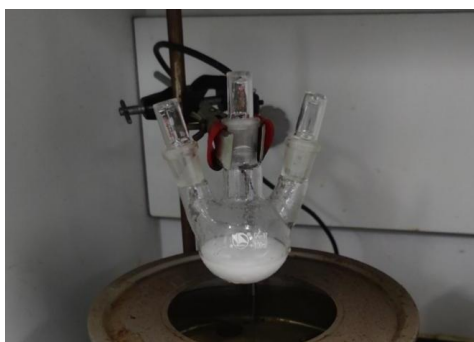


图 1. 25℃下，2.1mL 去离子水、4mL 氨水、30mL 无水乙醇、1.5mL TEOS 制备得到的乳白色溶液

1.3 ITO 玻璃的亲水性处理

为了使 ITO 玻璃与分散液充分接触，以保证薄膜生长效果，使用“食人鱼溶液法”^[13]增强 ITO 玻璃的亲水性。食人鱼溶液可以使玻璃表面发生羟基化改性，预处理后的基底亲水性显著增强。

取约 10 mL 浓硫酸置于烧杯中，缓慢滴加 5 mL 30%过氧化氢溶液，充分搅拌。将 ITO 玻璃放入配制好的洗液中，浸泡半小时后取出，用去离子水冲洗，浸泡在水中待用。

1.4 光子晶体薄膜制备

1.4.1 旋涂法

将处理后的 ITO 玻璃裁剪为 2cm×2cm 的正方形，放置在匀胶台上，用滴管均匀滴加约 0.5mL SiO₂ 分散液使之浸润玻璃表面。设置程序先以 500r/min 转速旋涂 3s，再以

4000r/min 转速旋涂 50s，加速度均设为 $500\text{r/min} \cdot \text{s}^{-1}$ 。重复旋涂 40 次，放入干燥箱 50°C 加热干燥 10min 促进溶剂挥发并使样品充分干燥，制备得到光子晶体薄膜^[2]。

1.4.2 滴涂法

将处理后的 ITO 玻璃裁剪为 $3\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的长方形，放置在干净的玻璃皿中，用胶头滴管滴加约 1mL SiO_2 分散液使之完全浸润并覆盖玻璃表面。放入干燥箱中 55°C 加热干燥 20min，重复滴涂 4 至 6 次直到 ITO 玻璃表面出现肉眼可见且相对均匀的光子晶体薄膜。

1.4.3 垂直沉积法

将处理后的 ITO 玻璃裁剪成 $1.1\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 的长方形。取 2mL SiO_2 分散液加入到 10mL 规格的塑料离心管，将 ITO 玻璃缓慢垂直插入分散液中，使分散液与 ITO 玻璃充分浸润。将塑料离心管放入干燥箱中 55°C 加热干燥 12 小时直至 SiO_2 分散液全部蒸发，得到较为均匀的光子晶体薄膜^[14]。

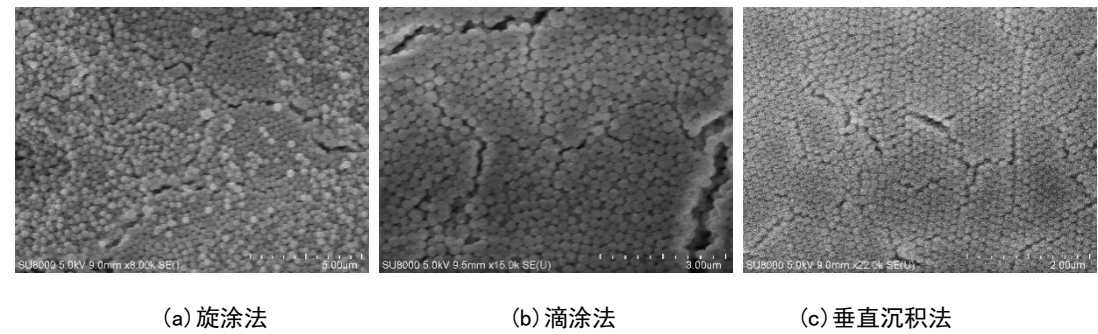


图 2. 三种不同方法制备光子晶体薄膜表面扫描电镜图

观察扫描电镜拍摄结果（图 2）可以看出：旋涂法由于多次反复涂布，每次附着在表面的微球较少，从而会在表面形成微球零散散布的不平整结构；滴涂法整体较为平整，但是由于滴涂过程较为粗糙，缺少驱动有序组装的作用力，形成的微球并没有很明显的周期性密堆结构；垂直沉积法表面平整，且由于重力与页面表面张力的共同作用，自组装形成了局域较为良好的六方密堆结构，但是也不可避免地形成了较多裂纹。

综上所述，旋涂法可以定量控制更多的条件，但是需要精确调整参数才能获得较为均匀的薄膜。滴涂法方便快捷，可以同时大量制备，但是表面结构较为无序。垂直沉积法可以形成良好的六方最密堆积结构，但是制备耗时较长。

3 制备光子晶体薄膜的影响因素

制备光子晶体薄膜的过程中，氨水用量、乙醇用量、TEOS 用量、温度等都会对薄膜结构产生一定的影响。为了探究光子晶体薄膜制备的影响因素以及探究制备光子晶体的最优初始条件，以 SiO₂ 微球的大小和体积均匀程度作为指标来分析。为了节约实验时间，采用分散液用量最少、制备时间最短的滴涂法制备光子晶体薄膜。为了提高实验效率，设计正交试验如表 1 所示。

表 1. 探究光子晶体制备影响的因素水平表

因素编号	氨水/ml	乙醇/ml	TEOS/ml	温度/°C
1	2	10	1.5	25
2	4	30	2.5	45
3	6	50	3.5	65

表 2. 探究光子晶体制备影响的正交试验设计表

实验序号	氨水/ml	乙醇/ml	TEOS/ml	温度/°C
1	2	10	1.5	25
2	2	30	2.5	45
3	2	50	3.5	65
4	4	10	2.5	65
5	4	30	3.5	25
6	4	50	1.5	45
7	6	10	3.5	45
8	6	30	1.5	65
9	6	50	2.5	25

为了表征光子晶体薄膜制备的优劣，采用平均粒径、分散系数^[10]作为判断指标，平均

粒径 \bar{D} 即为 SiO₂ 微粒的平均直径，分散系数 s 定义为：

$$s = \frac{\sigma}{\bar{D}} \tag{2}$$

其中 σ 为 SiO₂ 微粒直径的标准差。

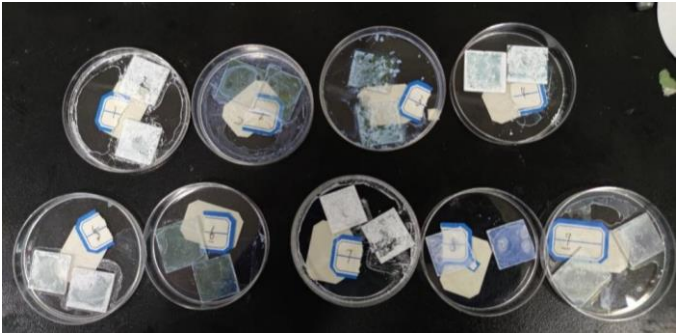


图 3. 正交试验制备的九组光子晶体薄膜

使用扫描电镜拍摄样品图片。

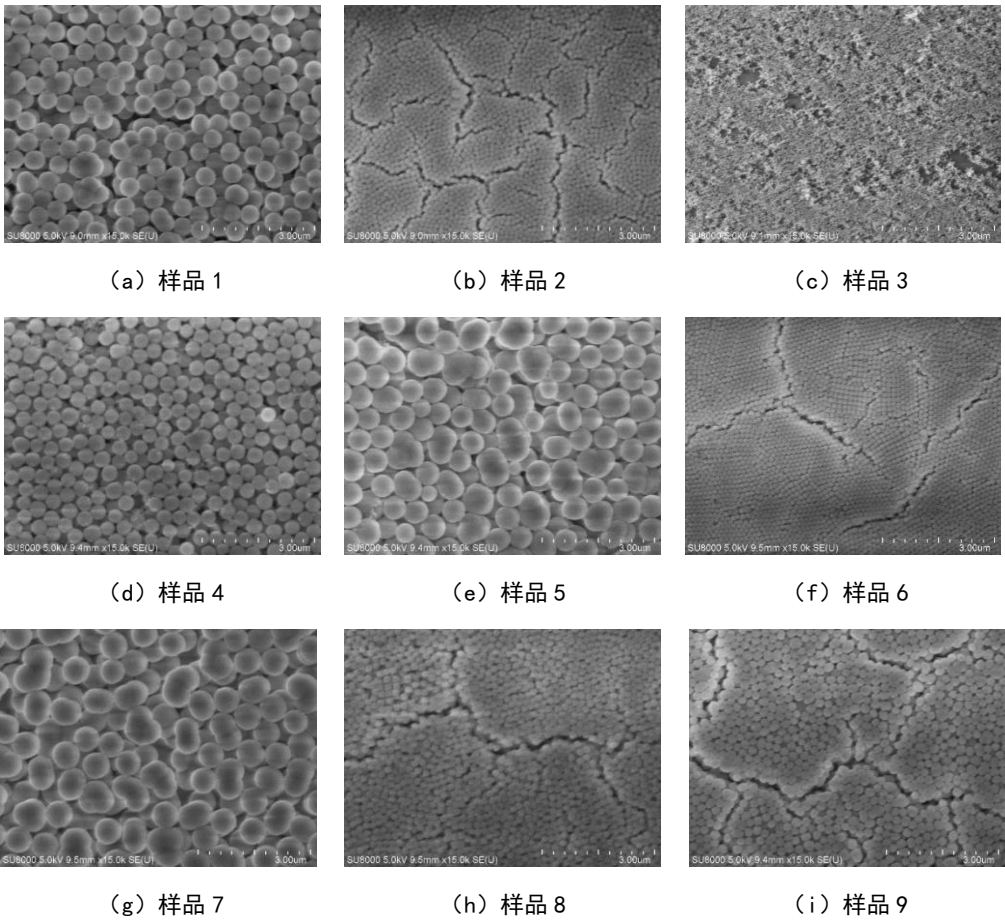


图 4. 扫描电子显微镜 15000 倍下光子晶体薄膜表面形貌

观察可以得到不同条件下的光子晶体薄膜的微粒半径及其分布形态具有明显差异。统计粒子直径及分散系数得到数据如表 2 所示。

表 2. 正交试验各样品平均直径及分散系数的测量值

编号	平均直径 \bar{D} /nm	分散系数 s
1	608.022	0.098194
2	178.3516	0.069221
3	—	—
4	467.9121	0.063718
5	727.1429	0.095419
6	135.6044	0.056289
7	712.4176	0.061886
8	190.5495	0.051283
9	244.7253	0.096084

使用极差法进行正交表分析：

表 3. 正交试验各样品平均直径及分散系数的测量值

参量	因素	氨水/ml	乙醇/ml	TEOS/ml	温度/°C
平均直径 (nm)	K 值 1	786.3736	1788.352	934.1758	1579.89
	K 值 2	1330.659	1096.044	890.989	1026.374
	K 值 3	1147.692	380.3297	1439.56	658.4615
	R 值	544.2857	1408.022	548.5714	921.4286
分散系数	K 值 1	0.267415	0.223797	0.205766	0.289697
	K 值 2	0.215426	0.215923	0.229024	0.187397
	K 值 3	0.209253	0.252373	0.257305	0.215001
	R 值	0.058162	0.03645	0.051539	0.1023

对于平均直径，观察 R 值大小可以发现，乙醇浓度对平均直径的影响最大，因素影响的大小排序为：乙醇体积>温度>TEOS 体积≈氨水体积，分别绘制各个影响因素对粒径的影响趋势图如图 5 所示。

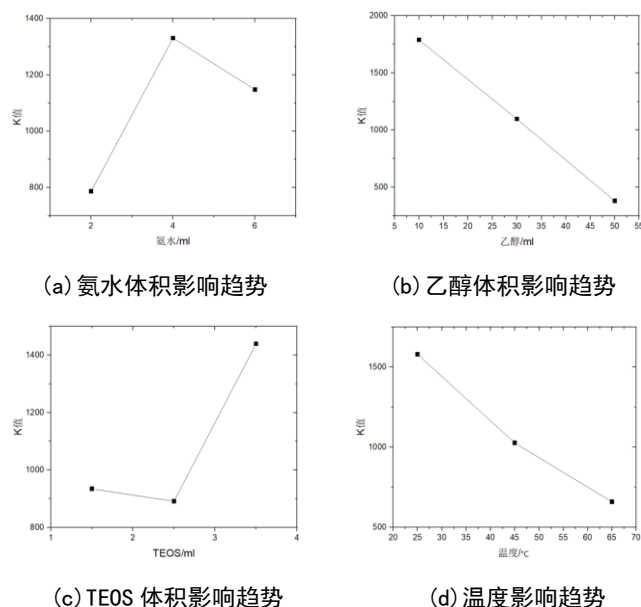


图 5. 各因素对粒径影响趋势图

观察图片可以得到，总体上，随着氨水体积、TEOS 体积的增加，或者乙醇体积的减少、温度的降低，粒径呈现增加的趋势。

对于分散系数，观察 R 值大小可以发现，温度对分散系数的影响最大，因素影响的大小排序为：温度>TEOS 浓度 \approx 氨水浓度>乙醇浓度，分别绘制各个影响因素对分散系数的影响趋势图如图 6 所示。

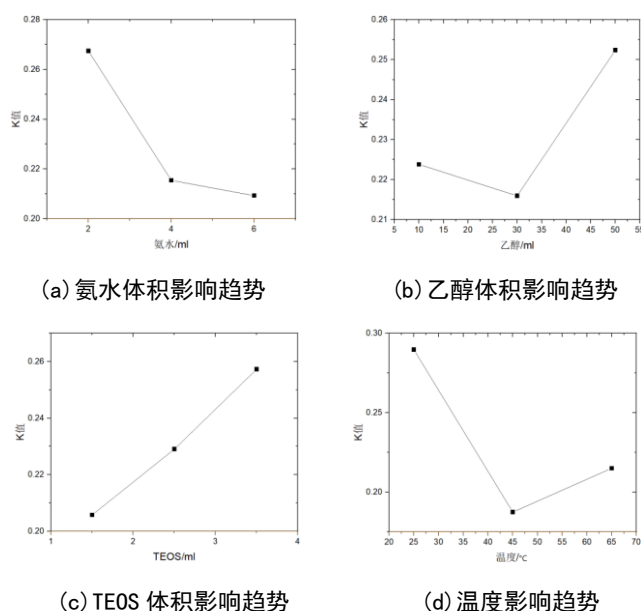


图 6. 各因素对分散系数影响趋势图

观察图片可以得到，总体上，随着乙醇体积、TEOS 体积的增加，或者氨水体积的减少、温度的降低，分散系数呈现增加的趋势。6mL 氨水、30mL 乙醇、1.5mL TEOS 和 45°C 的条

件是最优参数，可以制备得到分散系数较小、粒径较为均匀的光子晶体。

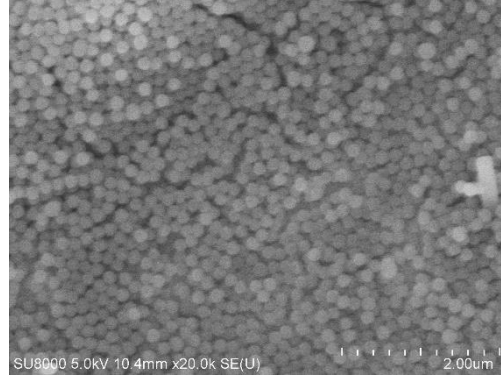


图 7. 分散系数最优条件下光子晶体薄膜的扫描电镜图片

使用前述最优条件配置 SiO₂ 分散液，使用扫描电镜测量（图 7）得到平均微粒直径为 166.58nm，分散系数为 0.0287，可以看到分散系数明显小于其他机组实验结果，说明粒径相对更加均匀，正交试验预测结果较为准确。

4 光子带隙的测量

由于 SiO₂ 与空气的介电常数差别比较小，并且 FCC 密堆积结构本身具有高对称性，导致光子晶体对电磁波波导的波带能量存在简并的，从而 SiO₂ 光子晶体结构不存在全方向的带隙结构，仅能禁止沿 [1 1 1] 方向传播的特定频率的电磁波的波导，也即存在方向带隙效应。

光子晶体的带隙特性服从 Bragg 定律^[2]。

$$\lambda = 2d_{(111)} \sqrt{\varepsilon_{eff} - \cos^2 \theta} \quad (3)$$

其中，对于三维 SiO₂ 光子晶体 FCC 密堆积结构， $d_{(111)}=0.816D$ ， D 为微粒直径， θ 为入射光与光子晶体表面的夹角，对于正入射则为 90° ， ε_{eff} 代表光子晶体有效介电常数：

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{Si} f + \varepsilon_{air} (1 - f) \quad (4)$$

这里 f 为 SiO₂ 所占空间体积的百分比，对于本工作制备的光子晶体薄膜约为 74%。计算得到 $\varepsilon_{eff}=1.81$ 使用前述最优分散系数条件下的光子晶体样品进行计算，可以得到光子带隙中心波长的理论值为 366.16nm。

使用紫外红外可见分光光度计测量光子晶体薄膜的透射率谱^[15]，可以得到光子晶体沿 [1 1 1] 方向的透射率谱（图 8）。

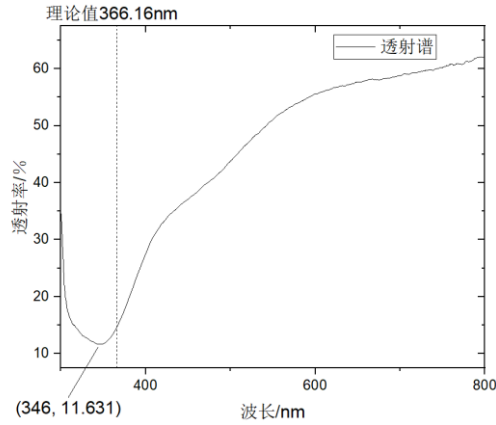


图 8. 光子晶体薄膜沿晶格坐标[1 1 1]方向的透射谱与光子带隙中心理论值

可以看出理论值落在了透射谱禁止传播的波段范围之内，相对于理论值 366.16nm，透射谱最小值位于 346nm，相对误差 5.8%，误差较小，说明光子晶体制备性质较为良好，且证明了方向禁带效应的存在性。方向禁带效应对折射率、光源方向等方面的限制，将对光子晶体类型的检验、光子晶体制备优度的评估等方面具有重要的参考价值。

5 结语

本文使用旋涂法、滴涂法、垂直沉积法三种方法实现了 SiO_2 微球光子晶体薄膜的制备。垂直沉积法样品形貌最为平整，但耗时较久；旋涂法样品表面不平整，需要较严格地控制旋涂次数、旋涂速度等参数；滴涂法样品密堆积结构不明显，但耗时较短易于制备。

基于旋涂法制备成本低的优势，本文设计了正交实验，根据对所制备的二氧化硅微球的粒径及分散系数的分析，计算得到各种制备因素对光子晶体薄膜品质的影响。进而得到了制备均匀微球粒径的二氧化硅光子晶体的最佳实验条件。在最佳实验条件下，针对二氧化硅光子晶体存在的方向带隙效应，本文使用 Bragg 理论进行了理论计算得到了光子带隙中心值，与使用分光光度计测得透射光谱进行对比仅有 5.8% 的误差，从而较为准确、清晰地验证了光子晶体方向带隙效应的存在性。

三维光子晶体的制备作为新型微纳光学材料的热点问题，在各个方向展现出广阔的应用前景。本文对光子晶体制备条件及方法的探索为进一步优化制备方案提供了较为可靠解决思路，同时方向带隙效应这一较为独特的物理特性，可以有效地检验光子晶体类型与光子晶体制备优度，对以后新型光子晶体合成、验证等问题有十分重要的借鉴价值。

参考文献:

- [1]董慧媛, 刘楣, 吴宗汉等. 由介质球构成的三维光子晶体能带结构的平面波研究[J]. 物理学报, 2005, (07): 3194-3199.
- [2]李华杰, 葛文萍. SiO₂ 光子晶体的制备及其自组装带隙特性研究[J]. 激光杂志, 2014, 35(09): 29-32. DOI: 10.14016/j.cnki.jgzz.2014.09.029
- [3] Yang, Y., Seong, J., Choi, M. et al. Integrated metasurfaces for re-envisioning a near-future disruptive optical platform. *Light Sci Appl* 12, 152 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41377-023-01169-4>
- [4]王俊泉. 二维光子晶体传输特性的研究[D]. 山东大学, 2010.
- [5] Chen, W.T., Zhu, A.Y. & Capasso, F. Flat optics with dispersion-engineered metasurfaces. *Nat Rev Mater* 5, 604–620 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0203-3>
- [6]R. A. Shelby et al. Experimental Verification of a Negative Index of Refraction. *Science* 292, 77-79 (2001). DOI: 10.1126/science.1058847
- [7] Wang, Danyan, Liu, Zeyang, Wang, Haozhu, et al. "Structural color generation: from layered thin films to optical metasurfaces" *Nanophotonics*, vol. 12, no. 6, 2023, pp. 1019-1081. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2022-0063>
- [8]Dorfner D, Zabel T, Hurlimann T, et al. Photonic crystal nanostructures for optical biosensing applications [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2009, 24(18): 3692
- [9] Zhongyu Cai, Zhiwei Li, Serge Ravaine, et al. From colloidal particles to photonic crystals: advances in self-assembly and their emerging applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50, 5898-5951
- [10]尹华. 二维纳米二氧化钛光子晶体制备与光电子特性研究[D]. 燕山大学, 2015.
- [11] Lin, K., Xing, J., Quan, L.N. et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent. *Nature* 562, 245–248 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0575-3>
- [12] Veldhuis, S.A., Boix, P.P., Yantara, N. et al, S.G. (2016), Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes and Lasers. *Adv. Mater.*, 28: 6804-6834.
- [13]梁驰予, 张思翰, 卢晨昕等. 二氧化硅光子晶体的超快速制备[J]. *Univ. Chem.* 2023, 38 (4), 184–191
- [14]李龙. 反蛋白石结构光子晶体内二维缺陷的引入及光子晶体修饰光纤的制备方法研究[D]. 南京师范大学, 2014.
- [15]刘昕. 三维有序大孔硅和锆材料的制备及其光学、电化学性能研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2013.