

低压化学气相沉积技术制备锆反蛋白 石三维光子晶体*

李宇杰, 谢凯, 许静, 韩喻, 涂圣义, 李运鹏

(国防科学技术大学 材料工程与应用化学系, 长沙 410073)

摘 要:采用溶剂蒸发对流自组合法将单分散 SiO_2 微球组装形成三维有序胶体晶体模板, 用低压化学气相沉积法填充高折射率材料锆, 酸洗去除 SiO_2 模板, 获得了锆反蛋白石三维光子晶体. 通过扫描电镜、X 射线衍射仪和紫外-可见-近红外光谱仪对锆反蛋白石的形貌、成分、结构和光学性能进行了表征. 结果表明: 锆在 SiO_2 微球空隙内具有较高的结晶质量, 填充致密均匀. 通过改变沉积工艺, 可控制锆的填充率; 制备的锆反蛋白石三维光子晶体具有明显的光学反射峰, 表现出光学带隙效应. 测试的光学性能与理论计算基本吻合.

关键词: 锆反蛋白石; 光子晶体; 低压化学气相沉积; 溶剂蒸发对流自组合法

中图分类号: TM285

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2009)02-281-4

0 引言

光子晶体由 E. Yablonvitch^[1] 和 S. John^[2] 在 1987 年分别提出. 胶体晶体自组合法^[3] 是制备三维光子晶体的有效途径, 制备得到的胶体晶体被称作蛋白石(Opal). 但是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. 高折射率材料可以被填充到胶体晶体模板中, 然后去除模板, 形成高折射率材料-空气三维结构, 称为反蛋白石(Inverse Opal). 理论计算表明在反蛋白石结构中当介质的介电常量 $\epsilon > 7.8$ 时, 将会出现完全光子带隙^[4].

A. Blanco^[5] 等人首先采用化学气相沉积 (Chemical Vapour Deposition, CVD) 法在二氧化硅蛋白石中填充硅, 制备硅反蛋白石, 从而得到了近红外区 (1.5 μm 左右) 完全带隙三维光子晶体. 本研究小组^[6] 采用低压化学气相沉积 (Low Pressure Chemical Vapour Deposition, LPCVD) 法制备得到硅基锆反蛋白石三维光子晶体薄膜. 锆也是一种重要的半导体材料, 它具有高的介电常量 ($\epsilon = 16$, $\lambda = 4.3 \mu\text{m}$ 处), 在近红外区有良好的透过性 (温度为 300 K 时的光学吸收边为 1.87 μm). 这些性质使其适合制备完全带隙三维光子晶体. 其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, 有望用于可调光子晶体、光子晶体全反射镜、光子晶体波导、光子晶体滤波器等领域. H. Miguez^[7] 等人用 Ge_2H_6 作为先驱体气在 200 $^\circ\text{C} \sim$

350 $^\circ\text{C}$ 温度范围内通过 LPCVD 法首次制备了锆反蛋白石三维光子晶体, 但制备成本较高且制备过程复杂. 本文以 SiO_2 胶体晶体作为模板, 以另一种价格相对低廉的气体 GeH_4 为先驱体气, 采用低压化学气相沉积技术 (LPCVD), 不需液化先驱体气, 实现了高折射率材料锆的填充, 获得了锆反蛋白石三维光子晶体. 此方法大大降低了对实验设备的要求, 简化了锆的填充过程, 降低了制备成本. 同时通过改变沉积条件可以有效地控制锆的填充率, 从而调节锆反蛋白石三维光子晶体的带隙位置.

1 实验

1.1 SiO_2 胶体晶体模板的制备

采用溶剂蒸发对流自组合法制备 SiO_2 胶体晶体模板. 以乙醇为分散剂, 将 800 nm 单分散 SiO_2 微球配制成一定浓度的悬浊液, 然后将抛光硅片垂直插入悬浊液, 60 $^\circ\text{C}$ 恒温干燥. 随着乙醇的挥发, 悬浊液在抛光硅片上干燥成膜. SiO_2 微球自组装形成三维有序胶体晶体薄膜.

1.2 低压化学气相沉积法填充锆

采用 LPCVD 法向胶体晶体空隙中填充锆. GeH_4 为先驱体气, 在 450 $^\circ\text{C} \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行沉积, 为了使锆烷能充分渗入胶体晶体的空隙中, 采用低压 (600 Pa \sim 1 000 Pa) 生长方式, 以增大气相分子的自由程, 促进其向晶体模板内部扩散.

1.3 SiO_2 胶体晶体模板的去除

将填充锆后的模板置于 2% HF 溶液中浸泡适当时间去除 SiO_2 , 形成锆反蛋白石三维光子晶体.

1.4 测试与表征

采用日本电子 JSM 5600LV 扫描电子显微镜

* 国家部委基金资助

Tel: 0731-4573149 Email: powerlyj@163.com

收稿日期: 2007-10-08

观察样品的形貌. 用德国布鲁克公司 D8-advance 型 X 射线衍射仪测定填充锗的晶型. 用 PE 公司 Lambda900 型光谱仪测试样品的光学性能.

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 胶体晶体的微观形貌分析

图 1 为制备的 SiO₂ 胶体晶体表面的扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 照片. 从图中可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.

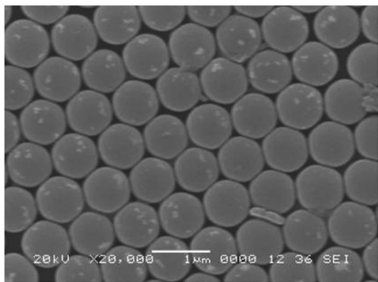


图 1 SiO₂ 胶体晶体表面的扫描电镜照片
Fig. 1 SEM photograph of the surface of SiO₂ colloidal crystals

2.2 锗反蛋白石的微观形貌分析

图 2 为制备的低填充率锗反蛋白石的截面电镜照片. 沉积温度为 550 °C, 沉积时间 4 h, 反应气压为 1 000 Pa, GeH₄ 气体流量为 0 sccm, 即在反应过程中不持续补充先驱体气. 从照片可知锗的填充不够致密, 填充率较低, 反洗去除 SiO₂ 微球后留下的锗壳有破碎现象, 整体结构比较疏松. 并且锗晶粒较为粗大. 在沉积过程中粗大的晶粒容易堵塞 SiO₂ 微球之间的微小缝隙, 从而使气体难以渗入到微球内部, 不能够填充致密. 因此较高温度不利于高质量锗反蛋白石的制备.

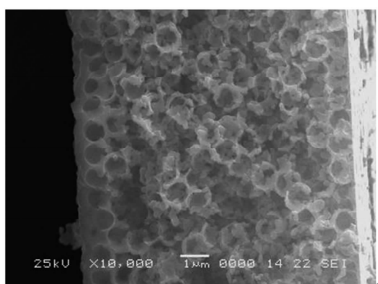


图 2 低填充率锗反蛋白石的截面扫描电镜照片
Fig. 2 SEM photograph of the edge section of germanium inverse opal with lower filling fraction

图 3 为制备的高填充率锗反蛋白石的截面电镜照片. 沉积温度为 550 °C, 沉积气压 1 000 Pa, 沉积时间 4 h, GeH₄ 气体流量为 15 sccm, 即在沉积过程中持续补充先驱体气. 从图中可看出形成了完整的锗壳结构, 壳层完整不破碎, 说明填充率有明显提

高. 从照片可知锗是以层层生长的方式在 SiO₂ 微球缝隙间进行填充的. 由于沉积时间较长, 因此在样品表面有一薄层锗沉积, 形成了封口现象. 降低温度会使沉积过程中形成的锗晶粒粒度减小, 避免过早的堵塞缝隙. 同时持续供气使反应过程中有充足的先驱体气进行反应, 有利于提高填充率. 但流量太大, 会使锗沉积速率太快, 从而过早发生封口, 使气体无法再渗入到模板内部, 导致锗无法继续填充. 因此选择适当的流量, 控制合适的沉积速度, 是制备高质量锗反蛋白石的关键因素.

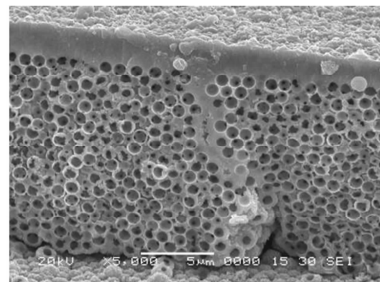


图 3 高填充率锗反蛋白石的截面扫描电镜照片
Fig. 3 SEM photograph of the edge section of germanium inverse opal with higher filling fraction

经过适当的表面抛光, 去除表层沉积的锗, 可观察到反蛋白石内部的微观形貌. 图 4 为高填充率锗反蛋白石内部的扫描电镜照片. 可看出锗形成了有序多孔网络结构, 较好地复型了 SiO₂ 胶体晶体模板的有序结构. 大孔内部存在的小孔说明形成了三维连通的结构. 照片也表明排列不是完全有序, 在结构中存在缺陷. 这是由于最初的 SiO₂ 蛋白石模板制备质量不够高, 排列不规则所致, 与低压化学气相沉积法填充锗的工艺没有关系. 若初始模板制备完美, 则可以得到相当规整的锗反蛋白石. 完全抛光后锗反蛋白石薄膜并未从硅基底上剥离, 也没有发生破碎现象. 说明薄膜本身具有一定的机械强度, 并且与基底结合牢固. 这有利于实现光子晶体的进一步机械加工形成光子晶体器件.

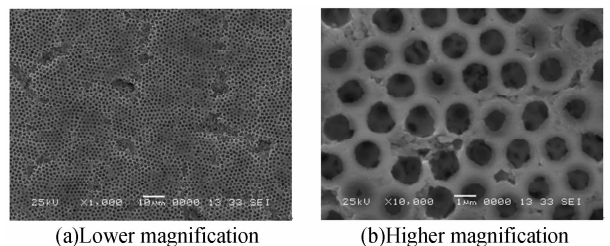


图 4 锗反蛋白石内部的扫描电镜照片
Fig. 4 SEM photograph of the inside of germanium inverse opal

2.3 锗反蛋白石的晶型分析

为了确定锗反蛋白石的成分及锗的结晶状况, 对样品进行 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 分析. 图 5 为 550 °C 下制备的锗反蛋白石的 XRD 谱

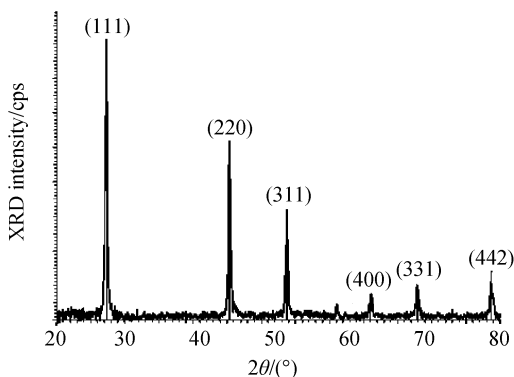


图5 锗反蛋白石的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of germanium inverse opal

图. 与多晶锗的标准衍射谱图完全吻合. 证明了沉积得到的锗为多晶态锗.

2.4 光子晶体的光学性能测试分析

图 6 为锗反蛋白石光子晶体全方向入射的光学带隙理论计算结果. 从图中可看出在 band8-band9 之间存在完全带隙. 图 7 为锗反蛋白石光子晶体垂直(111)面入射时的光学带隙理论计算结果. 锗在模板空隙中的填充率按 100% 计算. 计算程式由基于平面波展开原理的 Rsoft 公司的 Bandsolve 软件包编写. 图中可以看出垂直(111)面方向入射时反蛋白

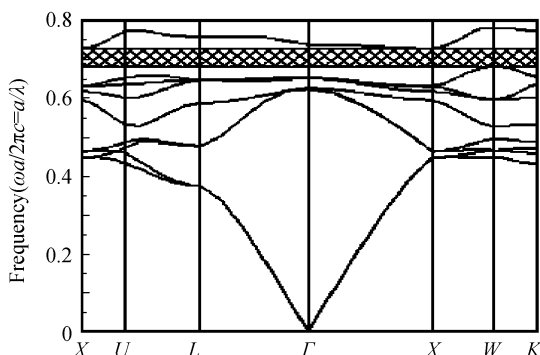


图 6 Ge 反蛋白石全方向入射时理论计算光学带隙图 (填充率 100%)

Fig. 6 Calculated photonic band structure of germanium inverse opal with an infiltration 100%

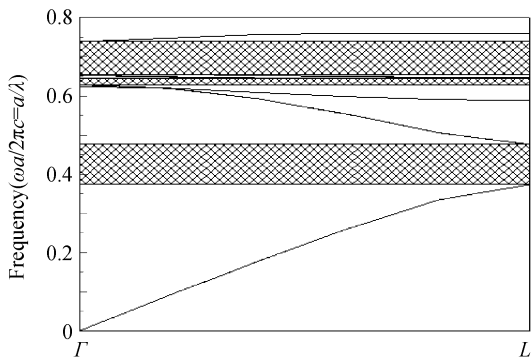


图 7 锗反蛋白石光子晶体垂直(111)面入射时理论计算光学带隙图(填充率 100%)

Fig. 7 Calculated photonic band structure of germanium inverse opal with an infiltration 100% along the (111) direction

石存在三个带隙, 分别位于 band2-band3, band5-ban6 和 band8-band9. 其中 band8-band9 之间的带隙为完全带隙, band2-band3 和 band5-band6 之间的带隙为赝带隙.

图 8 为测试的锗反蛋白石的反射光谱. 从图中可看出有两个明显的反射峰, 对应两个光学带隙, 而不是理论计算中的三个带. 原因是 band5-band6 带和 band8-band9 带之间的距离相当近, 在实际测试中会合并为一个带. 中心波长位于 2 300 nm 处的反射峰对应理论计算中的 band2-band3 带. 中心波长位于 1 500 nm 处的反射峰对应 band5-band6 和 band8-band9 的合并带. 对于 800 nm 微球制备的锗反蛋白石. 若填充率为 100%, 则带隙中心应分别为 2 650 nm 和 1 700 nm. 而样品的两个带隙都发生蓝移, 说明填充率未达到 100%, 经计算制备的锗反蛋白石的填充率为 80%.

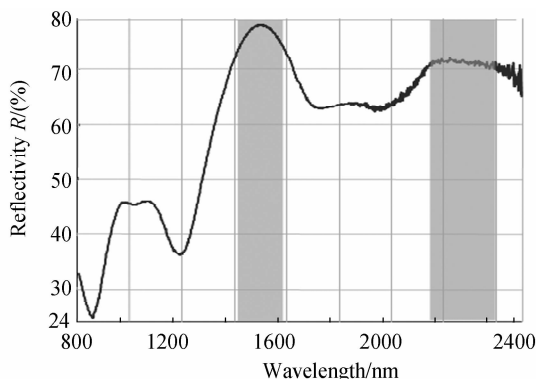


图 8 锗反蛋白石光子晶体垂直(111)面入射的反射谱图

Fig. 8 Reflectance spectra of germanium inverse opal with along the (111) direction

3 结论

采用溶剂蒸发法以 800 nm SiO₂ 微球制备胶体晶体模板, 采用 LPCVD 技术填充锗制备锗反蛋白石三维光子晶体. 制备过程采用 GeH₄ 为先驱体气, 不需液氮冷却先驱体气, 简化了制备工艺. SEM 观察表明锗反蛋白石形成三维有序多孔结构, 且机械强度较好. XRD 测试表明沉积得到的锗为多晶态锗. 通过控制化学气相沉积条件, 可有效地调节填充率, 从而控制光学带隙位置. 制备的锗反蛋白三维光子晶体具有明显的光学反射峰, 表现出光学带隙效应, 测试的光学性能与理论计算基本吻合.

参考文献

[1] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. *Phys Rev Lett*, 1987, **58**(20): 2059-2061.

[2] JOHN S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. *Phys Rev Lett*, 1987, **58**(23): 2486-2488.

- [3] XIA Younan, GATES B, YIN Yadong, *et al.* Monodispersed colloidal spheres; old material with new applications[J]. *Adv Mater*, 2000, **12**(10): 693-716.
- [4] BUSCH K, JOHN S. Photonic band gap formation in certain self-organizing systems[J]. *Phys Rev E*, 1998, **58**(3): 3896-3908.
- [5] BLANCO A, CHOMSKI E, GRABTCHAK S, *et al.* Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres[J]. *Nature*, 2000, **405**(6785): 437-440.
- [6] LI Yu-jie, XIE Kai, XU Jing, *et al.* Preparation of the three-dimensional silicon photonic crystal with a photonic band gap near infrared[J]. *Materials Review*, 2006, **20**(6): 129-131. 李宇杰, 谢凯, 许静, 等. 近红外光学带隙硅三维光子晶体的制备[J]. *材料导报*, 2006, **20**(6): 129-131.
- [7] MIGUEZ H, CHOMSKI E, GARCIA-SANTAMARIA F, *et al.* Photonic bandgap engineering in germanium inverse opals by chemical vapor deposition[J]. *Adv Mater*, 2001, **13**(21): 1634-1637.

Fabrication of Germanium Inverse Opal Three-dimensional Photonic Crystal by LPCVD

LI Yu-jie, XIE Kai, XU Jing, HAN Yu, TU Sheng-yi, LI Yun-peng

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

Received date: 2007-10-08

Abstract: Monodisperse silica microspheres were assembled into three-dimensional colloidal crystal template with long-ranged order by solvent vaporization convection self-assembly method. Low Pressure Chemical Vapour Deposition(LPCVD) method was used to fill the voids of silica colloidal crystals template with high refractive index material germanium, then silica colloidal crystals template was removed by an acid etching. Thus germanium three-dimensional inverse opal photonic crystal was obtained. The modality, component and structure of the resulted samples were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and UV-VIS-NIR spectroscopy. Results show that germanium of high crystalline quality is homogeneously distributed inside the voids of silica template. The filling fraction of germanium can be controlled by changing the conditions of LPCVD. The samples have optic reflective apex and show the photonic band gap effects. The experiment optic capability is inosculated with the calculated one.

Key words: Germanium inverse opal; Photonic crystal; Low pressure chemical vapour deposition; Solvent vaporization convection self-assembly



LI Yu-jie was born in 1980. He got his B. S. degree from Lanzhou University in 2003 and his M. S. degree from National University of Defense Technology in 2006. Now he is a Ph. D. degree candidate at Department of Material Engineering and Applied Chemistry of National University of Defense Technology, and his research interests focus on the photonic crystal.