

文章编号: 1000-5641(2010)05-0103-07

基于聚苯乙烯模板的二维光子晶体的制备

吴 玮, 郁 可, 朱自强

(华东师范大学 信息科学技术学院, 上海 200062)

摘要: 给出了一种制备聚苯乙烯小球蛋白石结构光子晶体, 并运用单层聚苯乙烯小球为模板制备了一系列二维光子晶体的方法, 包括 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 二维碗状光子晶体和 ZnO 柱二维光子晶体结构, 并通过大面积反射谱测量了聚苯乙烯胶体光子晶体的光子带隙. 聚苯乙烯小球模板法制备方法简单, 成本低, 重复性好, 而且是大面积生长, 为制备各种形貌的二维光子晶体提出了新思路.

关键词: 聚苯乙烯模板; 二维光子晶体; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; ZnO

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Fabrication of two-dimensional photonic crystal based on polystyrene template

WU Wei, YU Ke, ZHU Zi-qiang

(School of Information Science and Technology, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Polystyrene photonic crystal and a series of two-dimensional (2D) photonic crystals based on polystyrene template were prepared, including two-dimensional photonic crystal of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bowls and two-dimensional photonic crystal of ZnO pillars. Large-area specular reflectance measurements showed the presence of photonic stop band. Self-assembled PS is a simple, low cost and repeatability method to fabricate large-area two-dimensional photonic crystal. It offers a new idea on preparing two-dimensional photonic crystal.

Key words: polystyrene template; two-dimensional photonic crystal; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; ZnO

0 引 言

光子晶体是一种介电常数不同且空间呈周期分布的新型光学材料. 1987 年, 由 Yablono-vitch 和 John 分别提出了光子晶体的概念^[1-3]. 当光子晶体排列的周期与光的波长位于同一量级, 且折射率的反差较大时, 带与带之间可能会出现“光子禁带”. 波长落于光子禁带内的光波

收稿日期: 2009-11

基金项目: 国家重大科学研究计划(973 项目)(2006CB921704); 国家自然科学基金面上项目(60976014, 60976004)

第一作者: 吴玮, 女, 硕士, 研究方向为光子晶体材料. E-mail: kxrww@139.com.

通讯作者: 郁可, 男, 教授, 研究方向为半导体纳米材料. E-mail: kyu@ee.ecnu.edu.cn.

被禁止传播.光子带隙的存在可以控制自发辐射.由于光子带隙独特的性能,纳米光子晶体已在光电、通讯、传感和成像技术的应用方面引起越来越多的注意^[4,5].

按照形成光子晶体结构的介电材料的空间周期性,可分为二维和三维光子晶体.三维光子晶体具有全方位的周期结构,可在所有方向上产生光子禁带.二维光子晶体又称为光子晶体板,不同于三维光子晶体,在二维光子晶体中,由于介电常数只在两个方向上具有周期分布,所产生的光子禁带位于这两个方向或这两个波矢交面.

二维光子晶体的制备方法有很多,如电子束光刻(EBL)^[6]、激光全息光刻技术^[7]、多次曝光干涉光刻^[8]、纳米压印光刻技术^[9]、低温原子层沉积^[10]、多孔硅模板法^[11]、旋涂法^[12]和自组装相关技术^[13].然而,微纳米加工技术中的光刻蚀技术和低温原子层沉积存在成本高、加工效率低以及对环境造成污染等问题.多孔硅模板法很大程度上依赖于所采用的模板质量,旋涂法和自组装相关技术只能制备蛋白石结构的光子晶体.

纳米氧化铁因其具有良好的磁性、耐光性和对紫外光具有强吸收和屏蔽效应,可广泛用于新型磁性记录材料、电子、环保、传感器、催化、催化剂及生物医学^[14,15]等领域.虽然现在纳米氧化铁的制备方法较多,但也存在诸多问题,如纳米氧化铁的分散问题,纳米材料的物理性能在很大程度上取决于它们的表面特性和微观结构,表面特性是否良好会严重影响纳米材料的应用质量.所以有必要制作一种带有周期性和规律性的纳米氧化铁材料,使其作为药物载体的磁性引导药物输送和生物传感器等,具有较高的精准度和敏感度.

ZnO 是一种宽禁带半导体,并且具有较大的激子束缚能,在光电子器件中有很大的应用前景.又由于其热稳定性,高机械强度和化学稳定性等特殊性质,引起了人们对其纳米结构的光致发光特性研究的兴趣.低维 ZnO 阵列材料能够限制激子运动,使激子的跃迁强度增强,独特的光学和电学等性质使其在光泵浦激光器^[16]、太阳能电池和压电材料^[17]等光电器件方面都有巨大的应用价值.

本文提供一种二维光子晶体制备方法,利用单层聚苯乙烯小球模板来制备 α -Fe₂O₃ 和 ZnO 的二维光子晶体,其晶体结构均以三角形阵列周期排列,制备方法简单,成本低,重复性好,而且是大面积生长.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚苯乙烯小球悬浊液(小球直径为 480 nm,标准差小于 5%),去离子水,Fe(NO₃)₃, ZnO,碳粉,上述试剂均为分析纯.

水平管式生长炉,电热恒温鼓风干燥箱,小型离子溅射仪,D/MAX 2550V 型 X 射线衍射仪.工作条件:管压 40 kV,电流 100 mA,扫描范围 0°-80°;JEOLJSM-6700F 型扫描显微镜;Cary 500 型 UV-VIS-NIR 分光光度计.

1.2 聚苯乙烯小球蛋白石结构光子晶体的制备

取一定固含量的聚苯乙烯小球悬浊液超声分散后,分别倒入三个小烧杯中,裁剪大小合适的硅片,清洗干净,垂直放入聚苯乙烯小球悬浊液中,在电热恒温鼓风干燥箱中静置,温度分别为 20,40 和 60 °C,待溶剂部分或完全挥发后,可以看见硅片上出现漂亮的彩色.

1.3 α -Fe₂O₃ 二维碗状光子晶体结构的制备

单层聚苯乙烯小球二维光子晶体可以作为模板来制备其它的二维光子晶体.为使聚苯

乙烯小球模板保持稳定,聚苯乙烯二维胶体晶体先在电热恒温鼓风干燥箱中 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行烘干,其中一组烘干时间为 1 h ,另一组为 3 h .将处理好的二维胶体晶体及其衬底一同放入真空度为 3 Pa 左右的真空室中, 180 s 后拿出,再将一滴 0.5 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 滴加在此二维胶体晶体上,然后在电热恒温鼓风干燥箱中 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干 1 h ,使 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 凝固.接着将处理过的模板放到石英舟里,把石英舟放到预先已加热至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水平管式炉的中部, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热 1 h ,这时聚苯乙烯小球模板被除去, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 被氧化成为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.取出石英舟,自然降温后,在硅片上可以得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 二维碗状光子晶体结构.其制备流程如图 1 所示.

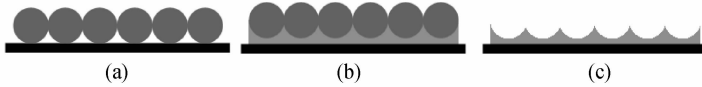


图 1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 二维碗状光子晶体制备流程图:(a) 在硅衬底上自组装聚苯乙烯小球;
(b) 将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 滴加在聚苯乙烯小球上;(c) 移除聚苯乙烯小球后的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 二维碗状光子晶体

Fig. 1 Schematics of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fabrication process: (a) Self-assembly of PS nanospheres on a silicon substrate; (b) PS nanospheres added by $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; (c) 2D photonic crystal of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bowls after removal of PS nanospheres

1.4 ZnO 柱二维光子晶体结构的制备

将单层聚苯乙烯小球二维光子晶体模板及其衬底放入小型离子溅射仪内,对模板喷 Au,功率控制在 2 W ,时间 200 s ,使模板上面覆盖上一层金膜.再将处理过的模板放到石英舟内,将石英舟放入预先已加热至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水平管式生长炉中,在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保持 1 h ,金膜熔成金颗粒并掉落在聚苯乙烯小球的缝隙间,除去聚苯乙烯小球模板,这时,衬底上留下了呈三角形周期排列的金颗粒阵列.然后取出石英舟和模板,将 ZnO 与碳粉以质量比为 $1:2$ 的比例研磨均匀,作为蒸发源放到石英舟里,再将模板竖插在石英舟上,模板与蒸发源的垂直距离为 3 mm ;将石英舟放入预先已加热至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水平管式生长炉中,炉内通入流量为 2 L/min 的惰性气体 N_2 作为载气,在大气压强下保持 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应 50 min .金颗粒阵列作为催化剂引导 ZnO 定点生长,使 ZnO 柱也呈三角形周期排列.反应结束,取出石英舟,自然降温后,在硅片上得到 ZnO 柱二维光子晶体结构.其制备流程如图 2 所示.



图 2 ZnO 柱二维光子晶体制备流程图:(a) 在硅衬底上自组装聚苯乙烯小球;(b) 覆盖了 Au 颗粒的聚苯乙烯小球;(c) 移除聚苯乙烯小球后的金纳米点阵列;
(d) 由金纳米点引导通过气相沉积生长的 ZnO 纳米柱

Fig. 2 Schematics of ZnO fabrication process: (a) Self-assembly of PS nanospheres on a silicon substrate; (b) PS nanospheres covered by Au particles; (c) Gold nanodot arrays after removal of PS nanospheres; (d) Vapor transport and deposition growth of ZnO nanopillars guided by gold nanodots

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 3(a)是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 二维碗状光子晶体的 XRD 谱,所有的衍射峰都与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 匹配.没

有检测到 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和其他杂质峰,说明产物是很纯的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

为了表征氧化锌柱的晶体结构,也用 XRD 对 ZnO 柱二维光子晶体进行检测.由于金的衍射光谱太强烈,为了更明显地表示氧化锌的峰位,金峰被隐去了,如图 3(b)所示.这些峰值是典型的晶格常数为 $a = 3.250 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 $c = 5.206 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的 ZnO 纤锌矿结构.

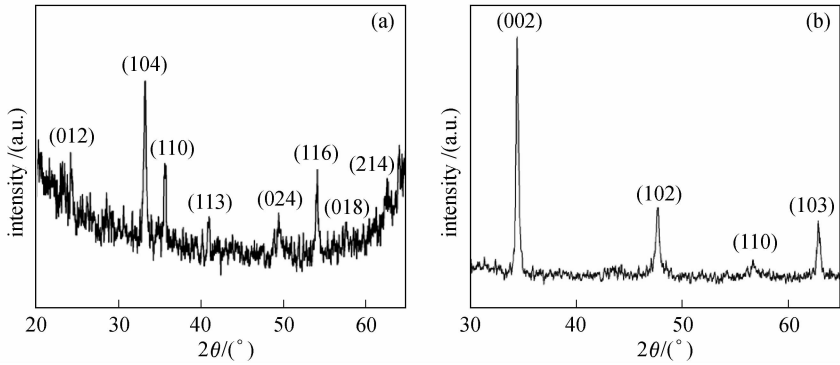


图 3 (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 二维碗状光子晶体的 XRD 谱图;(b) ZnO 柱二维光子晶体的 XRD 谱图

Fig. 3 (a) XRD patterns of 2D photonic crystal of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bowls;

(b) XRD patterns of 2D photonic crystal of ZnO pillars

2.2 扫描电镜分析

图 4 为聚苯乙烯胶体晶体的扫描电子显微镜图,其中(a)为在 20°C 下组装的聚苯乙烯小球胶体晶体,(b)为在 40°C 下组装的胶体晶体,(c)为在 60°C 下组装的胶体晶体.从图中可以看到 20°C 下组装的胶体晶体排列整齐,形成高度有序的三维光子晶体.但由于温度过低,溶剂蒸发所需的制备时间过长,需要 28 d 左右.而在 40°C 下组装的胶体晶体不仅排列整齐,制备时间较少,大约在 7 d 时间,并且有大面积的单层的二维光子晶体区域.二维光子晶体区域可以作为制备其他二维光子晶体的模板.而在 60°C 下,制备时间短,2d 可完成,但聚苯乙烯小球结构松散,排列并不规则.可见,温度越高,微球沉积所需的时间越短,越不利于小球组装到热力学最稳定的位置.由此可见, 40°C 是组装单层聚苯乙烯二维光子晶体模板的最适合温度.将硅衬底竖直插入 0.1 wt% 聚苯乙烯小球悬浊液中,放入电热恒温鼓风干燥箱中,在 40°C 下静置 7 d,就可在硅衬底上得到单层聚苯乙烯二维光子晶体模板.

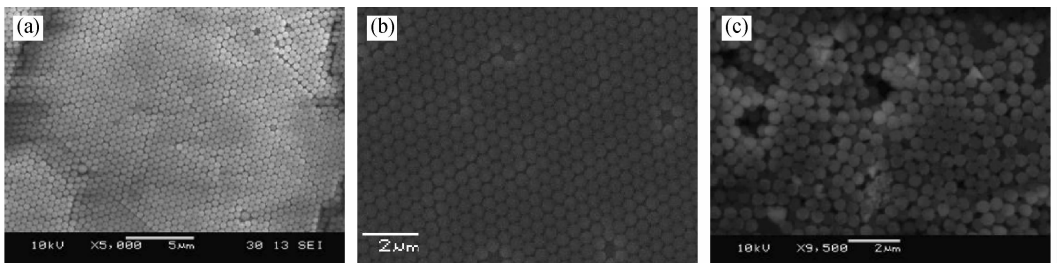


图 4 不同温度下组装的聚苯乙烯胶体晶体的 SEM 照片:(a) 20°C ; (b) 40°C ; (c) 60°C

Fig. 4 SEM pictures of self-assemble PS monolayer structure produced in (a) 20°C ; (b) 40°C ; (c) 60°C

图 5 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 二维碗状光子晶体俯视图.(a)和(b)是模板烘干时间为 1 h 后制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光子晶体,这时聚苯乙烯小球与模板之间粘合并不紧密,通过毛细现象使

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 渗入聚苯乙烯小球和模板之间,形成了在衬底上由多个呈碗状的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单元以三角形阵列排列而成的晶体结构,碗口直径为 450 nm,碗深约为 400 nm,底端厚度约为 100 nm. (c)所用的模板烘干时间为 3 h,这时,由于是自然干燥的过程,所使用的模板的聚苯乙烯胶体球与基底的接触由准“点”接触转变成面接触,这不利于 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液进入模板的缝隙中,从而形成网状结构. 并且由于过度干燥,聚苯乙烯小球相互粘合而变形,使产物的周期性大大降低,质量下降,因此模板在处理过程中烘干的时间不宜过长,在 1 h 为宜.

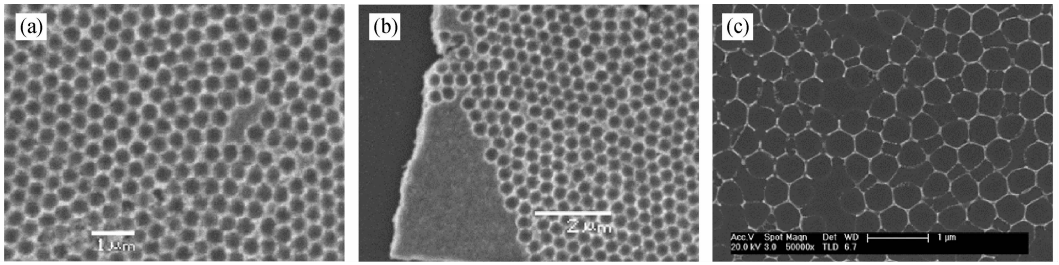


图 5 模板在不同烘干时间后制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 二维碗状光子晶体的 SEM 照片:(a)与(b) 1 h;(c) 3 h
Fig. 5 SEM pictures of 2D photonic crystal of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bowls produced by mask dried for (a) (b) 1 h; (c) 3 h

图 6 为 ZnO 柱二维光子晶体扫描电子显微镜俯视图. 可以看到,ZnO 固体粉末通过碳粉的还原,形成了 ZnO 饱和蒸汽,在形成三角形阵列模板图案的金颗粒催化剂上析出 ZnO 纳米柱. 由图可见,金催化剂使 ZnO 的生长定位良好,ZnO 柱长在金催化剂上面,在衬底上形成了三角形阵列排列的 ZnO 纳米柱. 相邻 ZnO 纳米柱间距离是 430 nm,柱高约为 300 nm. 氧化锌柱顶面有一种六边形结构,这与 ZnO 的纤锌矿结构相对应.

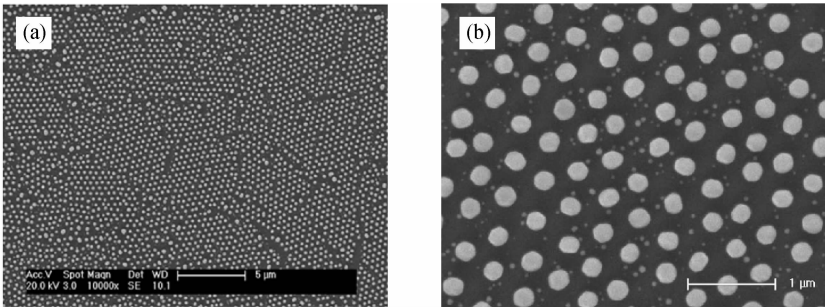


图 6 ZnO 柱二维光子晶体 SEM 照片:(a)低倍;(b)高倍

Fig. 6 Low (a) and high magnification (b) SEM images show the two-dimensional photonic crystal of ZnO pillars

2.3 光子带隙测量

为测得光子晶体的光学性质,用分光光度计对 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下组装的聚苯乙烯小球蛋白石结构光子晶体进行了 8° (近垂直入射)大面积反射率测量. 样品平行于衬底的面为光子晶体的 (111) 面. 入射光的波长为 $700\sim 1\ 400\ \text{nm}$. 图 7 为反射率测量结果,它表明该产品的镜面反射率峰值大约在 $1\ 148\ \text{nm}$,因此这种聚苯乙烯光子晶体的带隙在 $1\ 148\ \text{nm}$ 左右.

Bragg 定理指出,光子带隙中心波长 λ_c 满足关系式 $\lambda_c = 2 \cdot d_{(111)} \sqrt{\langle \xi \rangle - \sin^2 \theta}$. 其中,

$d_{(111)}$ 为 (111) 晶面间距, 对于面心立方结构, $d_{(111)} = \sqrt{\frac{2}{3}}D$, D 为小球直径; θ 为入射光与 (111) 晶面法线的夹角; $\langle \xi \rangle$ 为材料的平均介电常数. 对于由两种物质构成的材料, $\langle \xi \rangle$ 约可以近似表示为: $\langle \xi \rangle = f_1 \xi_1 + f_2 \xi_2$.

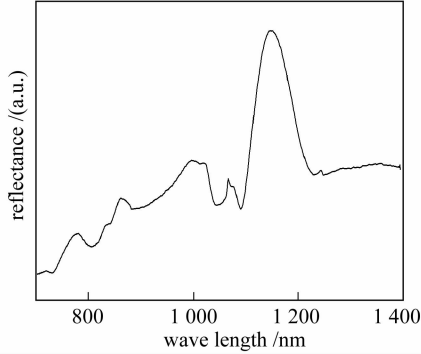


图 7 在 40 °C 下组装的聚苯乙烯小球蛋白石结构光子晶体的反射谱

Fig. 7 Reflectance spectra of self-assemble PS monolayer structure produced in 40 °C

其中, f_1 和 f_2 是物质 1 和 2 所占的体积百分数, 且 $f_1 + f_2 = 1$; ξ_1 和 ξ_2 分别为两种物质的介电常数. 对于光波段的非导电介质, ξ 近似等于折射率 n 的平方, 聚苯乙烯的折射率 $n = 1.59$. 从上述公式可以计算出 $\lambda_c = 1144$ nm, 与实际测量值 1148 nm 符合得很好.

为了测量 ZnO 柱二维光子晶体的带隙, 对 ZnO 柱光子晶体进行了接近垂直入射的大面积反射率测量. 图 8 为反射率测量结果, 它表明该产品的镜面反射率峰值大约在 577 nm 和 771 nm, 因此此光子晶体的带隙大约在 577 nm 和 771 nm.

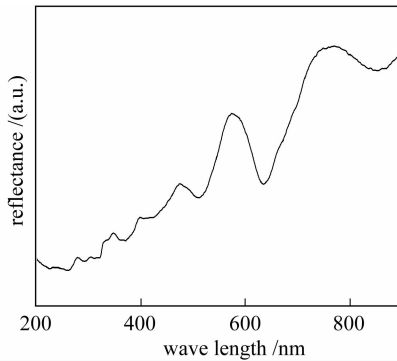


图 8 ZnO 柱二维光子晶体的反射谱

Fig. 8 Reflectance spectra of two-dimensional photonic crystal of ZnO pillars

3 结 论

本文运用单层聚苯乙烯小球模板制备了一系列二维光子晶体, 包括 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 二维碗状光子晶体和 ZnO 柱二维光子晶体结构, 为制备各种形貌的二维光子晶体提出了新思路. 此外计算和测量了多层聚苯乙烯小球的光子带隙, 实验测量值与计算结果符合得很好.

[参 考 文 献]

- [1] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. Physical Review Letters, 1987, 58(20): 2059-2062.
- [2] JOHN S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. Physical Review Letters, 1987, 58(23): 2486-2489.
- [3] JOANNOPOULOS J D, VILLENEUVE P R, FAN S. Photonic crystals: putting a new twist on light[J]. Nature, 1997, 386(6621): 143-149.
- [4] CHANG X, CAO J M, JI H M, et al. Solvothermal synthesis of 3D photonic crystals based on ZnS/opal system [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 89(1): 6-10.
- [5] SCHARRER M, WU X, YAMILOV A, et al. Fabrication of inverted opal ZnO photonic crystals by atomic layer deposition [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(15): 151113/1-3.
- [6] NG H T, HAN J, YAMADA T, et al. Single crystal nanowire vertical surround-gate field-effect transistor[J]. Nano Letters, 2004, 4(7): 1247-1252.
- [7] GREYSON E C, BABAYAN Y, ODOM T W. Directed growth of ordered arrays of small-diameter ZnO nanowires[J]. Advanced Materials, 2004, 16(15): 1348-1352.
- [8] CHIK H, LIANG J, CLOUTIER S G, et al. Periodic array of uniform ZnO nanorods by second-order self-assembly [J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(17): 3376/1-3.
- [9] BYEON K J, HWANG S Y, LEE H. Fabrication of two-dimensional photonic crystal patterns on GaN-based light-emitting diodes using thermally curable monomer-based nanoimprint lithography[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(9): 091106/1-3.
- [10] LEE J H, LEUNG W, AHN J, et al. Layer-by-layer photonic crystal fabricated by low-temperature atomic layer deposition[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(15): 151101/1-3.
- [11] PEÑA A, FINIZIO S D, TRIFONOV T, et al. A two-dimensional KTiOPO₄ photonic crystal grown using a macroporous silicon template[J]. Advanced Materials, 2006, 18(17): 2220-2225.
- [12] WANG H, YAN K P, XIE J, et al. Fabrication of ZnO colloidal photonic crystal by spin-coating method[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2008, 11(2): 44-47.
- [13] WANG X D, SUMMERS C J, WANG Z L. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays[J]. Nano Letters, 2004, 4(3): 423-426.
- [14] RAMING T P, WINNUBST A J A, KATS C M V, et al. The synthesis and magnetic properties of nanosized hematite (α -Fe₂O₃) particles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 249(2): 346-350.
- [15] ZHONG L S, HU J S, LIANG H P, et al. Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment[J]. Advanced Materials, 2006, 18(18): 2426-2431.
- [16] HUANG M H, S MAO, FEICK H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. Science, 2001, 292(5523): 1897-1899.
- [17] SEO S H, SHIN W C, PARK J S. A novel method of fabricating ZnO /diamond /Si multilayers for surface acoustic wave (SAW) device applications [J]. Thin Solid Films, 2002, 416(1-2): 190-196.