

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G02B 6/122 (2006.01)

C30B 29/60 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03131687.5

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1295527C

[22] 申请日 2003.6.6 [21] 申请号 03131687.5

[73] 专利权人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路 22 号

[72] 发明人 王振林 赵晨辉 章维益 阮乃本

[56] 参考文献

JP2001-74954A 2001.3.23 G02B6/122

CN1387589A 2002.12.25 C03B5/00

WO01/62830A2 2001.8.30 C08J3/00

CN1346895A 2002.5.1 C22C1/08

US6469682B1 2002.10.22 H01Q15/02

US5990850A 1999.11.23 H01Q15/14

审查员 刘杰

[74] 专利代理机构 南京知识律师事务所

代理人 陈建和

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 6 页

[54] 发明名称

空心介质球构成的金刚石结构光子晶体及制备方法

[57] 摘要

空心介质球构成的金刚石结构光子晶体，将一定大小的空心介质球在三维空间按照金刚石结构排列，并使介质球与所处背景材料有足够大的折射率对比度。其制备方法中是采用一种介质球作为支撑内核，然后在球的表面进行所需介质“涂层”；制备厘米大小的空心介质球，可采用有机材料球作为内核，然后采用压模与烧结方法获得外层球壳，内核同时去除。本发明克服了胶体晶体为模板制备光子晶体方法中的后期材料填充过程所带来的工艺上的复杂性。充分利用了单分散介质球制备工艺上的简便和低成本性，采用空心介质球按照金刚石结构排列，从而直接获得宽全带隙的三维光子晶体。本发明获得了一种具有广泛应用前景的光子晶体或光电应用的性能优异的基础功能材料。

1、空心介质球构成的金刚石结构光子晶体，其特征是：将尺寸在微米量级的空心介质球在三维空间按照金刚石结构排列，空心介质球内径 d 与介质球外径 D 之比为：0.3-0.6，空心介质球壳的折射率 $n > 2.73$ ，从而使得光子晶体全带隙最宽。

2、由权利要求 1 所述的空心介质球构成的金刚石结构光子晶体，其特征是空心介质球内外径之比的 $d/D = 0.4$ 。

3、由权利要求 1 所述的空心介质球构成的金刚石结构光子晶体，其特征是球壳的直径与中心频率位置频率有如下的关系： $D = 0.433c\Omega_c/\omega_c$ 其中 D 为球壳外径， Ω_c 为禁带中心归一化频率， ω_c 是光子晶体全带隙中心频率，c 为真空中光速，频率的单位是赫兹 Hz。

4、空心介质球构成的金刚石结构光子晶体的制备方法，其特征是采用一种介质球作为支撑内核，该支撑内核采用单分散的二氧化硅微球或者聚苯乙烯微球，然后在球的表面进行所需介质“涂层”；然后去除内核，制备得到尺寸在微米量级的空心介质球，采用与扫描电子显微镜相连接的纳米“机器人”来控制这些球的移动，为了把这些空心介质球排列成金刚石结构，采用一种与空心球相同外径的辅助球，作为搭建上述金刚石结构的支撑“桥梁”，将所述空心介质球和所述辅助球按照体心立方结构从最底层由下而上排列；在实际排列时，球与相邻的球之间也是相互接触的；对处于最底层的球采取以下方式进行“固定”，即借助于光刻首先在平衬底上形成周期的正方凸起或凹坑点阵，第一层的球处于这些光刻形成的凸起或凹坑点阵中相对固定，辅助球的选取采用与前面制备空心介质球时作为支撑内核的同种介质球，经过上述“固定”处理后，采用化学腐蚀方法或煅烧方法去除这些起支撑作用的辅助球，就得到由单一空心介质球构成的金刚石结构光子晶体；其中，空心介质球内径 d 与空心介质球外径 D 之比：0.3-0.6；空心介质球壳的折射率 $n > 2.73$ ，从而使得光子晶体全带隙最宽。

5、由权利要求 4 所述的空心介质球构成的金刚石结构光子晶体的制备方法，其特征是：尺寸在微米量级的空心介质球，采用单分散的二氧化硅微球或者聚苯乙烯微球作为可去除的支撑内核，而“涂层”方法采用内核球表面处理与材料种子生长相结合的方法形成一定厚度的所需介质膜；如果采用的是二氧化硅微球，而球壳材料又耐酸，采用化学腐蚀方法去除内核；如果采用的是聚苯乙烯微球，通过煅烧方法去除内核。

6、由权利要求 4 或 5 所述的空心介质球构成的金刚石结构光子晶体的制备方法，其特征是空心介质球的内径 d 和外径 D 可以通过人工方法改变。

空心介质球构成的金刚石结构光子晶体及制备方法

一、技术领域

本发明涉及一种新型光子晶体的基本材料及其制备方法，尤其是一种空心介质球构成的金刚石结构光子晶体及制备方法。

二、背景技术

光子晶体是近十几年来才出现的一种人工材料。由于它具有周期结构，因而与电磁波有较强的相互作用。光子晶体不同于天然形成的晶体。天然晶体是由原子构成的，原子间通过化学键耦合，而光子晶体中的“原子”（或者叫“基元”）是通过人工方法制成的介质球体或其它形状的介质块，基元之间靠物理接触来保持其稳定结构。另一方面，基元的选取范围很广，可以是介质膜、介质球、或者介质棒等，同时基元尺寸的选取与晶体所工作的频段以及晶体的维数都有关。

光子晶体的主要特征是对某频段的电磁波存在接近100%的反射率，这个频段称为光子晶体的带隙。光的入射方向不同，带隙的位置一般是不一样的。同时，当我们改变光子晶体的结构时，这些带隙的位置也会发生变化。如果对任何入射方向而在同一段频率都会出现高反射，那么这样的频率范围称为全带隙；频率处于全带隙中的电磁波沿任何方向入射都无法通过光子晶体。

光子晶体研究在近十年来也取得了很大进展。由于它独特的性质使得它具有广泛的应用前景，这些可能的应用包括全方位反射镜、天线衬底、高品质的谐振腔、滤波器等等。

光子晶体从最初概念的提出到现在，已经有广泛的研究报道。从一维、二维到三维，从简单的周期结构到非周期结构，从理想的周期结构到有缺陷结构的光子晶体，人们一直从理论和实验两个方面研究如何设计和制备出宽全带隙的光子晶体。

从空间维数看，对于一维结构光子晶体，只有当电磁波垂直入射时，才会出现光子带隙。然而在许多实际应用中需要控制光在三维空间的传播，全带隙的三维光子晶体才能满足这样的要求。另一方面，实际光子晶体在制备过程中总存在一些位错或者基元尺寸的相对起伏，这些结构上的偏差的引入无疑会影响到光子晶体的全带隙性质；偏差严重时甚至会破坏全带隙。与窄全带隙光子晶体相比，无序对宽全带隙光子晶体的影响要小，因此设计和研制宽全带隙光子晶体有着十分重要的应用意义。参见“*Periodic dielectric structure of the three-dimensional photonic band gap type and method for its manufacture,*” P. de Maagt, R. Gonzalo, and G. Crone, US Patent No.: US 6,469,682 B1。

微加工技术是制备具有三维光子全带隙的光子晶体的一种方法，参见美国专利6469682B1（专利授予时间：2002年10月22日）。这类方法的优点是为将来在

光子晶体中引入缺陷提供了较大的自由度；并且该方法与当今的微电子技术相兼容。缺点是：成本高，技术工艺复杂；如果要获得层数大于 10 以上的光子晶体薄膜仍有很大的挑战。更关键的是，要获得全带隙在可见光区的光子晶体（周期在 1 微米以下），目前微加工技术的精度还达不到这样的要求。

目前流行的另一种三维光子晶体结构的制备方法是：首先将单分散的胶体球通过自组织过程形成面心立方结构的胶体晶体；进一步以这样的胶体晶体为模板，在其空隙中填充介电材料；最后通过化学腐蚀或者煅烧的方法去除模板，得到一种三维的多孔介质。过程的示意图见图 1。参见“*Self assembly lights up,*” J. D. Joannopoulos, *Nature*, 414 (2001) 257。在理想的情况下（完全填充）当所填材料的折射率大于 2.8 时，相应的多孔介质能产生全带隙。参见“*Photonic band gap formation in certain self-organizing systems,*” K. Bush and S. John, *Phys. Rev. E*, 58 (1998) 3896。

模板方法的优点是单分散小球的合成及分离工艺简单，成本低；模板的制备简单，不但容易获得大面积的样品，而且样品的层数可控制在数层到数百层。同时由于单分散的聚苯乙烯或者二氧化硅球的尺寸可以控制小到数十纳米，大到数微米，原则上讲采用该方法可以将全带隙的位置频移到紫外光谱区。但是该方法的突出缺点是：后期材料的生长是在纳米尺度的空隙中，而非在一个相对自由的空间（如平面衬底），给实际的制备带来很大的挑战。另一方面，要获得有实际应用意义的 5% 相对全带隙宽度，这种方法要求所填充材料的折射率必须大于 3.6，见图 2。参见“*On-chip natural assembly of silicon photonic band gap crystals*” Y. A. Vlasov, X.-Z. Bo, J. C. Sturm, and D. J. Norris, *Nature*, 414 (2001) 289。由于在可见光区没有一种透明材料的折射率能如此之高，因此采用胶体晶体为模板的方法是不可能获得可见光区的全带隙光子晶体。

三、发明内容

本发明的目的是针对上述方法的不足，特别是克服了胶体晶体为模板制备光子晶体方法中的后期材料填充过程所带来的复杂性，以及采用折射率小于 3.0 的介质（作为填料）不能获得有实用性的光子晶体的“瓶颈”问题，提出一种具有完全带隙的三维周期结构光子晶体及其制备方法。本发明充分利用单分散介质球制备工艺上的简便和低成本性，采用空心介质球（尺寸如果在微米量级，一般称为胶体微球）组装成一种三维空间结构，即金刚石结构光子晶体。得到一种具有完全带隙的三维周期结构光子晶体。

本发明的金刚石结构光子晶体材料具有全带隙是有一定条件的。条件之一是，要有足够大的折射率对比度，即空心球壳的折射率与其所处背景的折射率之比；条件之二是，为了使得全带隙尽可能的宽，球壳的内径与外径之比值存在一个最佳范围。我们通过对不同的折射率进行优化，得到一个普适的内外径之比，能够使所获得的金刚石结构的光子晶体的全带隙最宽。

空心介质球构成的金刚石结构光子晶体，将尺寸在微米量级的空心介质球在三维空间按照金刚石结构排列，介质球内径 d 与介质球外径 D 之比：0.3-0.6，介质球壳的折射率 $n > 2.73$ 。最佳是 $d/D = 0.4$ ，当相应频率的电磁波从任意方向入射这种结构的材料的表面时，会出现全反射，即这种人工材料是具有全带隙的光子晶体。

空心介质球构成的金刚石结构光子晶体的制备方法，采用一种介质球作为支撑内核，该支撑内核采用单分散的二氧化硅微球或者聚苯乙烯微球，然后在球的表面进行所需介质“涂层”；然后去除内核，制备得到尺寸在微米量级的空心介质球，采用与扫描电子显微镜相连接的纳米“机器人”来控制这些球的移动，为了把这些空心介质球排列成金刚石结构，采用一种与空心球相同外径的辅助球，作为搭建上述金刚石结构的支撑“桥梁”，将所述空心介质球和所述辅助球按照体心立方结构从最底层由下而上排列；在实际排列时，球与相邻的球之间也是相互接触的；对处于最底层的球采取以下方式进行“固定”，即借助于光刻首先在平衬底上形成周期的正方凸起或凹坑点阵，第一层的球处于这些光刻形成的凸起或凹坑点阵中相对固定，辅助球的选取采用与前面制备空心介质球时作为支撑内核的同种介质球，经过上述“固定”处理后，采用化学腐蚀方法或煅烧方法去除这些起支撑作用的辅助球，就得到由单一空心介质球构成的金刚石结构光子晶体；其中，空心介质球内径 d 与空心介质球外径 D 之比：0.3-0.6；空心介质球壳的折射率 $n > 2.73$ ，从而使得光子晶体全带隙最宽。

本发明的特点是：克服了胶体晶体为模板制备光子晶体方法中的后期材料填充过程所带来的工艺上的复杂性。充分利用了单分散介质球制备工艺上的简便和低成本性，采用空心介质球按照金刚石结构排列，从而直接获得宽全带隙的三维光子晶体。为了打开4%的全带隙，介质球的折射率只要达到3.0。与上述模板方法相比，在相同材料的条件下采用本发明所获得的全带隙更宽。本发明获得了一种具有广泛应用前景的光子晶体或光电应用的性能优异的基础功能材料。

四、附图说明

图1为现有技术中采用胶体晶体为模板，制备三维全带隙光子晶体的示意图。图1采用胶体晶体为模板，结合材料在其空隙中的填充，制备三维全带隙光子晶体的示意图。图1(a)表示在硅衬底上采用气液交界面区域胶体微球自组织特性与衬底提拉法制备胶体晶体模板；图1(b)表示在胶体晶体空隙中填充高折射率（以硅为例，其折射率 $n = 3.6$ ）材料；图1(c)表示去除模板后所得到的三维光子晶体。

图2表示采用图1现有技术所制备的光子晶体的禁带宽度与所填充材料的折射率之间的关系。从图中可以看出：只有当所填充材料的折射率大于2.8时才

能出现全带隙；而如果获得 4% 的全带隙，则要求材料的折射率 $n > 3.4$ 。实际上，在可见光范围内除了 GaP 以外没有一个材料的折射率能达到这样的要求而又同时具有很小的光吸收。

图 3 为本发明金刚石结构光子晶体中的堆砌基元——空心介质横截面示意图。中心是空气，深色的阴影部分是介质。下面我们将用一个比值来表示内径 d ，这一比值是内径与外径 D 的比，比如当 $d=0.4D$ ，我们就用 0.4 来表示内径。

图 4 为本发明空心介质球制备过程示意图。可以采取适当的方式（如化学腐蚀或者煅烧的方法）能去除的介质球（用浅灰色表示）作为支撑的内核，在其表面进行所需介质“涂层”（用深灰色表示）。在获得一定厚度的介质壳后，将内核去除即得到所需要的空心介质球。

图 5 为本发明金刚石结构光子晶体中空心介质球在一个元胞内分布示意图。实际情况中，介质球与其相邻的介质球是相互接触的。实际制备中，在保持相对位置前提下球与球之间时相互接触的；而整个晶体是上述元胞在三维空间的 x 、 y 、 z 方向重复排列而成的。注意到金刚石结构是复式面心立方结构，在一个面心立方晶胞内部出现了 4 个“原子”，这 4 个基元（空心介质球）都处在晶胞的体对角线上。

图 6 为本发明由空心介质球构成的金刚石结构光子晶体的组装过程示意图。其中深灰色球表示空心介质球的位置，浅灰色球表示起支撑作用的辅助球的位置。辅助球的直径与空心球介质球完全相同。将这两种球按照图 6 (b) 所示的体心立方结构排列。实际中，球与相邻的球是相互接触的，并且注意到其中的每一种球在空间的排列均为金刚石结构，但这两个金刚石结构在 x 方向错开了 $a/2$ 的距离 (a 为金刚石结构的晶格常数)。辅助球的选取可采用与制备空心介质球时作为支撑内核的同种球（支撑球的大小须与空心球的外径相同）。在堆砌到一定的层数后，采取类似的手段把其中的辅助球去掉，即得到由空心球构成的金刚石结构光子晶体。

图 7 为本发明的由空心介质球壳构成的金刚石结构光子晶体的典型能带图。图中阴影部分为全带隙区域。该光子晶体的材料和结构参数选取如下：球壳的折射率为 $n = 3.6$ （硅材料），球壳内径与外径之比为 $d/D = 0.4$ ，球壳的体积占据比为 34%（此时为球与球相互接触的密堆积稳定结构）。能带图中的纵坐标为归一化的频率 $\Omega = \omega a / 2\pi c$ ，其中 ω 为电磁波的圆频率， a 为金刚石结构的晶格常数， c 为真空中的光速。横坐标表示第一布里渊边界，每一个字母对应于第一布里渊区边界上的高对称点。从图中可以看到，在第 8、9 能带之间有一个宽的全带隙，其归一化的中心频率在 $\Omega = 0.78$ 左右。

图 8 为本发明所显示的在介质球体积占据比固定在 34% 时，采用具有不同的内、外径之比的空心介质球构成的金刚石晶体的全带隙宽度与介质球壳的折射率

之间的依赖关系。横坐标表示介质球壳的折射率，纵坐标表示相对禁带宽度。图中每条曲线对应于一个确定的内外径之比。可以看出，当介质球壳的内径从 0.05 增大到 0.4 时，曲线向低折射率区域移动，表明打开禁带所需的折射率阈值逐渐降低。这个结果是非常有实际应用意义的，因为大部分材料的折射率都不高，尤其是在可见光波段。当内径增加到 0.4 时，打开禁带的折射率阈值降低到 2.73。另一方面，当内径从 0.4 继续增大时，曲线转向高折射率区域移动，同时禁带的宽度快速下降。

通过图 8 的优化结果说明，当折射率小于 3.6（近红外和可见光区的光学材料的折射率都小于这个值）时，如果介质球的内、外径之比为 0.4，则由这样的空心介质球按照金刚石结构排列构成的光子晶体的禁带最宽。要打开 4% 的禁带，折射率只要达到 $n > 3.0$ ，在可见光和近红外区，除了 GaP 外，有不少材料能满足这样的要求。而若采用硅材料（折射率为 3.6），禁带宽度可达到了 9%，与图 2 中的结果相比较，可以看出这几乎是采用胶体模板方法所能达到的禁带宽度的 2 倍。

五、具体实施方式

以下将用通过附图来详细说明由空心介质球构成的金刚石结构光子晶体的制备方法和能带性质。我们将给出由空心介质球构成的金刚石结构光子晶体其全带隙与材料结构参数之间的关系。

1. 本发明中采用的是空心介质球，见图 3。空心介质球的制备过程参见图 4。

具体是，首先采用一种介质球作为支撑内核，然后在球的表面进行所需介质“涂层”。的尺寸在微米量级，可采用单分散的二氧化硅微球或聚苯乙烯微球作为可去除支撑内核，而“涂层”方法可以采用球表面处理与材料种子生长相结合的方法形成一定厚度的所需介质膜。参见“Preparation and characterization of titania-coated polystyrene spheres and hollow titania shells,” A. Imhof, *Langmuir*, 17 (2001) 3579 和 “Poly(L-lysine) aggregates as templates for the formation of hollow silica spheres,” K. J. C. van Bommel, J. Hwa, and S. Shinkai, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1472。经过涂层之后，去除起支撑作用的内核。最后一步也可以留到组装成三维结构之后进行。如果采用的是二氧化硅微球，而球壳材料又耐酸，可采用化学腐蚀方法去除；而如果采用聚苯乙烯微球，可以很方便的通过煅烧方法去除内核。

2. 本发明采用的是金刚石结构。图 5 为由空心介质球构成的金刚石结构光子晶体示意图。实际上，每个球与其最近邻球之间是相互接触的，以保持整个结构的稳定性。从结构上来看，金刚石结构是由两个面心立方结构复合而成的，无法通过前面提到的自组装方法获得这样的结构。对于厘米量级的介质球，我们可以通过手工的方法控制这些介质球的移动，从而把它们组装成金

- 刚石结构。
3. 对于尺寸在微米量级的介质球，由于此时它们的质量非常之小，可以采用与扫描电子显微镜相连的纳米“机器人”来控制这些球的移动，其移动精度可以达到纳米量级，参见 H. Morishita, Y. Hatamura, in Proc. IEEE/RSJ Int. Conf. Intelligent Robots and Systems, Yokohama, Japan, July 26–30 1993。为了把这些空心介质球排列成金刚石结构，我们需要一种与空心介质球相同直径的辅助球（图 6 (a)），作为搭建上述三维结构的支撑“桥梁”，参见“Nanorobotic manipulation of microspheres for on-chip diamond architectures” F. Garcia-Santamaria, H. T. Miyazaki, A. Urquia, M. Ibisate, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer, and C. Lopez, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1144。将这两类球按照图 6 (b) 所示的体心立方结构从最底层由下而上层层排列。在实际排列时，球与最近邻的球之间也是相互接触的。为了实施稳定的堆积，处于最底层的球需要采取适当的方式进行“固定”，这可借助于光刻技术在平衬底上形成周期的正方凸起点阵或凹坑点阵，一旦第一层的球处于这些设计的“陷阱”中，它们就相对固定了。
 4. 注意在图 6 所示的体心立方结构中，同一种球的排列仍是金刚石结构。在组装到一定的层数后（这取决于所要求达到的反射率），将整个结构在适当的温度下退火，使空心介质球之间形成相互连接的“脖子”，而不再是原来的点接触。这个温度可以控制在接近球壳材料的软化温度以下。辅助球的选取最好采用与前面制备空心介质球时作为支撑内核的同种介质球，因此经过上述“固定”处理后，采用与前面同样的手法去除这些起支撑作用的辅助球，就得到由单一的空心介质球构成的金刚石结构光子晶体。
 5. 由空心介质球构成的金刚石结构光子晶体中，实际的材料制备需要采用密堆结构，此时每一个球与相邻的四个球接触而互相支撑，这样才能形成稳定结构。
 6. 构成金刚石结构的光子晶体的堆砌基元——空心介质球的内径 d 和外径 D 可以通过人工的方法改变。空心球的内径取决于支撑内核的大小，而球壳的外径则决定于内核的大小以及涂层的厚度。
 7. 由空心介质球构成的金刚石结构光子晶体，全带隙可以出现在第 2、3 能带之间或第 8、9 能带之间。而第 2、3 能带之间的全带隙比较窄，相对宽度（带隙宽度与其中心频率的比值）都在 3% 以下。而在 8、9 能带间的全带隙则要大得多，这一全带隙的宽度与介质球壳的内外径比值、介质球与背景的折射率比有关。为了获得最大的全带隙，内外径比值 0.3–0.6，最佳值取 $d/D = 0.4$ 。
 8. 由空心介质球构成的金刚石结构光子晶体的全带隙一般要求介质球壳与背

景的折射率之比要大于某一临界值才能出现。在密堆情况下，这个临界值会随球壳的内径而变，参见图 8。外壳材料选取的要求是：在相关的频段透明，并且其折射率 $n > 2.73$ 。

9. 全带隙可以出现在微波段、红外波段、近红外、或者可见光波段，中心频率位置频率与球壳的直径有如下的关系： $D = 0.433c\Omega_c/\omega_c$ 其中 D 为球壳外径， Ω_c 为禁带中心归一化频率（见图 7）， ω_c 是光子晶体全带隙中心频率（单位是赫兹 Hz）。一旦所要求的光子晶体的工作频率确定了，则根据此公式得到介质球的外径。

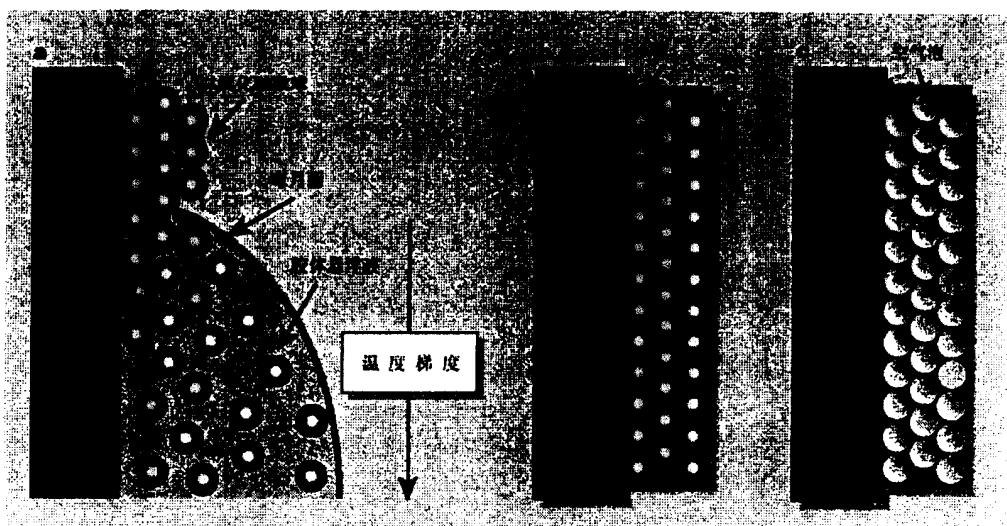


图 1

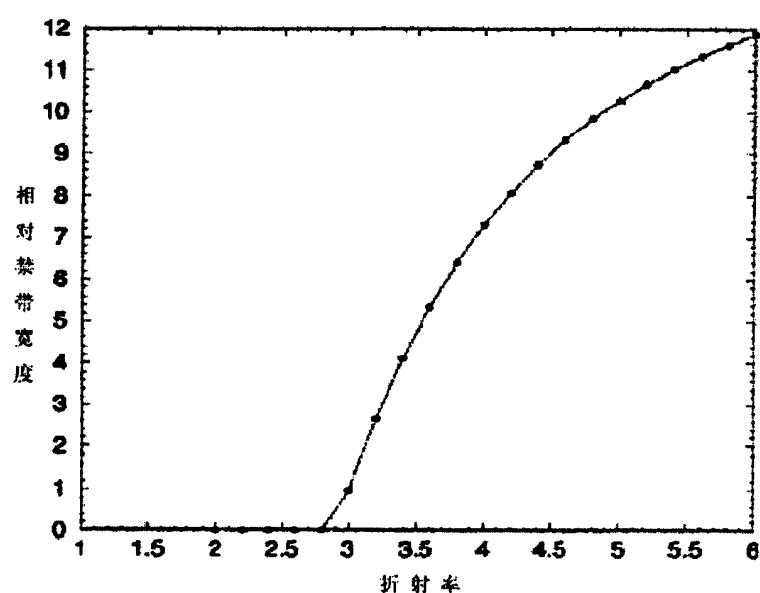


图 2

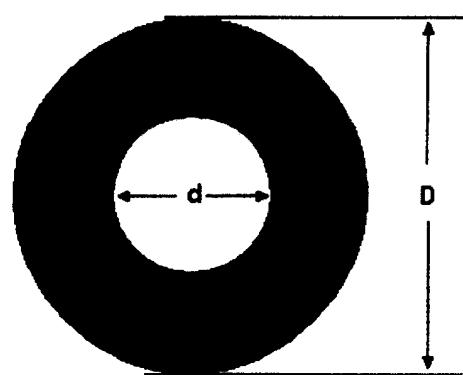


图 3

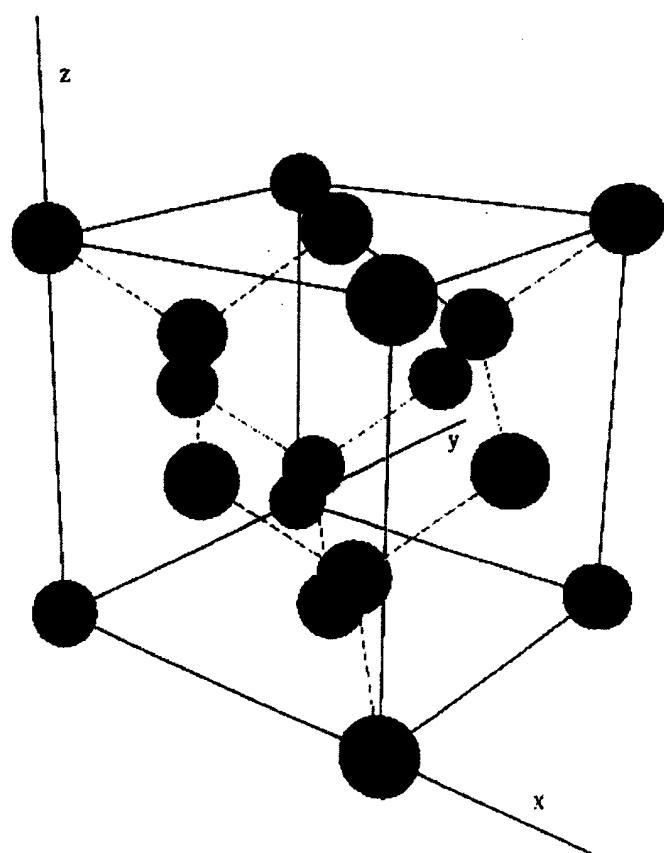


图 5

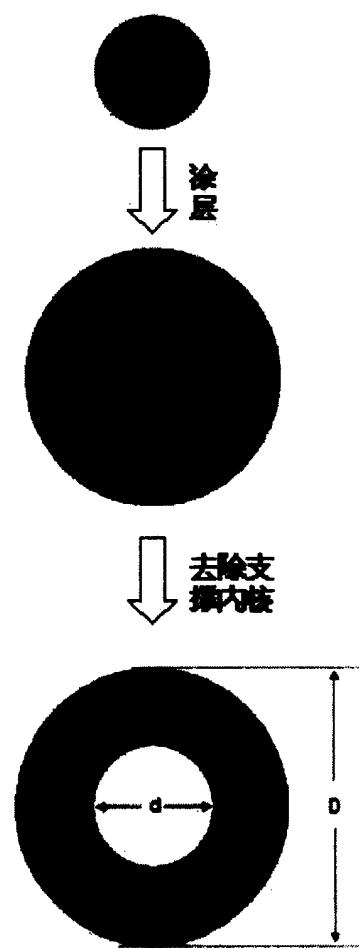


图 4

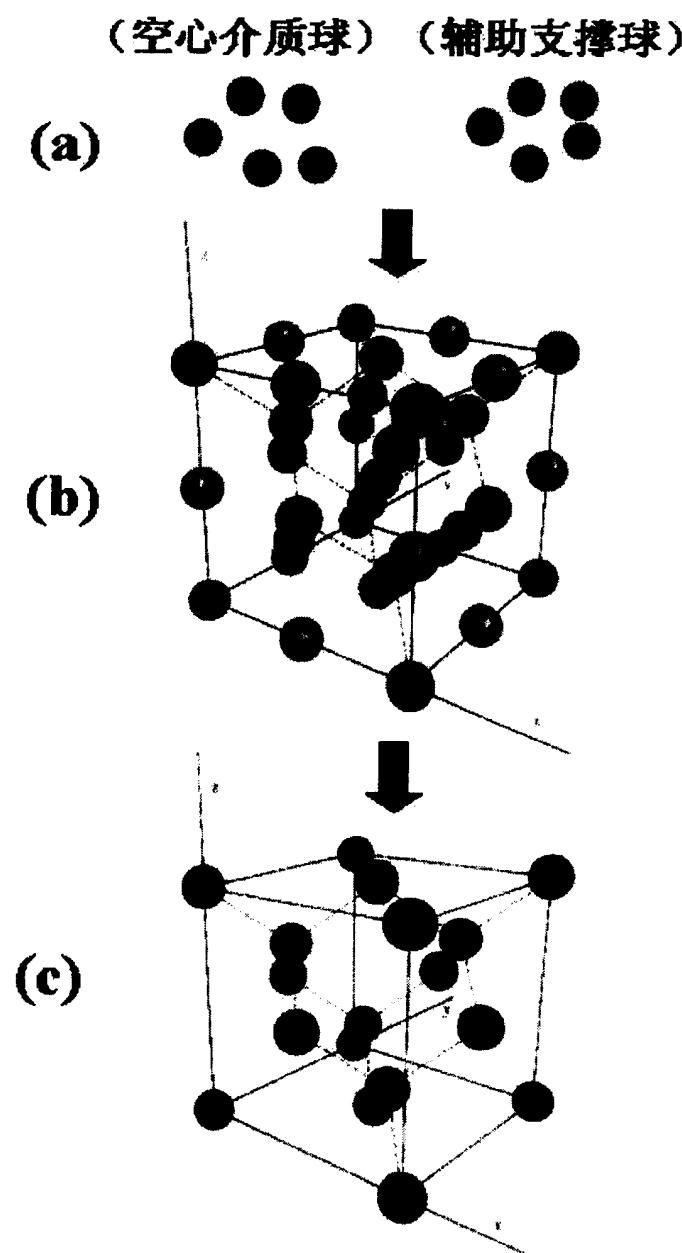


图 6

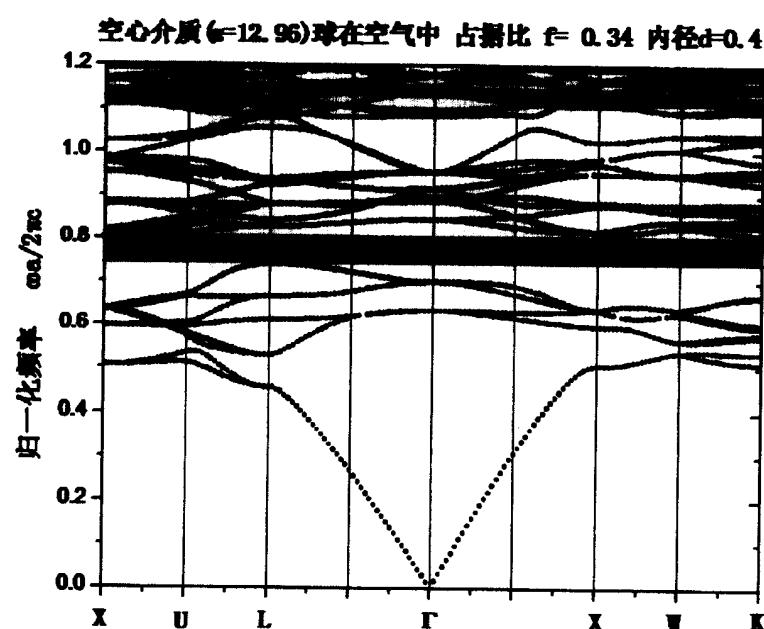


图 7

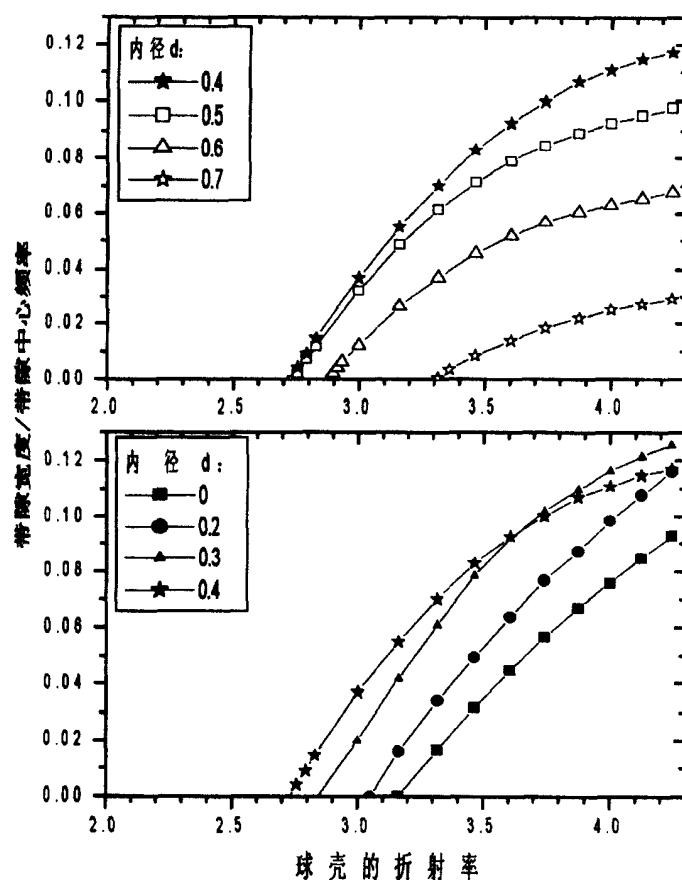


图 8