

光子晶體的製作與應用

台灣師範大學化學系 李奕成、陳家俊

一、前言

將膠體粒子組合成具晶形的排列結構會得到一些令人感興趣及可利用的性質，此類經過組合的膠體粒子所具有的結構也稱做週期性結構[1]。舉例來說，天然的珍珠表面就會發出美麗的光澤，然而她的表面組成卻是無色的矽膠，其原因就是這些矽膠都已規則的排列成三維結構。因此，近幾十年來，如何形成及利用高排列性的膠狀球一直是一個有趣的研究題目。

近年來，關於這個新類型的材料許多不同的應用已漸漸被發現及提出，例如，以六方最密堆積而成的二維膠體球已被成功應用在影像處理過程中的光學微鏡；或者應用在成長規則排列的微米、奈米結構；也可以在軟式的平板印刷技術中作為具彈性的圖章[2]。另一方面來說，三維似珍珠晶格結構的膠體球也被用來製作高排列多孔材料所需要的可去除的模板，或用來製作感應器、濾鏡、轉換器、光能隙晶體及其他光學或光電裝置。以上提及所有的應用都要歸因於科學家們對膠體球研究的努力，包括去控制膠體球的大小及其表面性質，以及去製造出足夠大面積排列整齊的膠體球。

二、建構由膠體球所整齊排列的三維結構

到目前為止，已有多種方法可以用來建構由膠體球所組成的高排列三維結構。以下提供了三種製作的方法。這三種製作方法都能成功地將膠體球組合成大範圍的三維晶形結構。

(一) 在重力場下沉澱

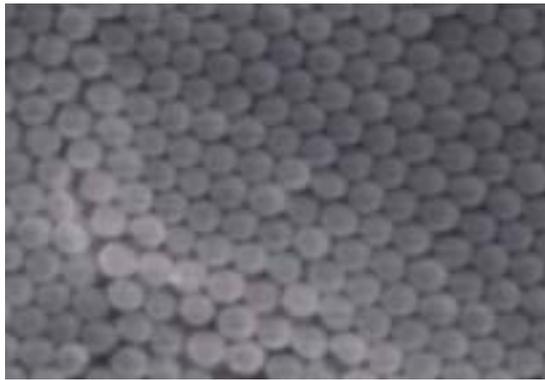
在重力場下使膠體球沉澱是目前為止製作三維晶形排列最簡易的方式。這個方法看來雖然容易，但它的形成卻是結合了多種複雜過程，諸如重力沉澱、布朗運動及晶體形成。此

種方法的成功取決於以下幾個重要因素：膠體球的大小、溶液中膠體球的數目、密度及沉澱的速率。若是膠體球的體積直徑小於 0.5 微米或是膠體球本身的密度太接近溶劑本身的密度時，這些膠體球將會依照波茲曼分佈在溶液中而無法沉澱。

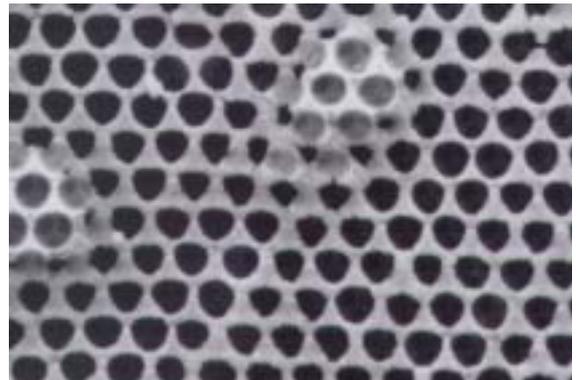
由此方法做出的人工珍珠，一般公認它的結構幾乎都是立方最密堆積的形式，這和天然珍珠的結構相當類似[3,4]。如圖一的掃描式電子顯微鏡所呈現的圖片，就是利用此種方法所排列出來二氧化矽膠體球的結果。但由於二氧化矽膠體球本身折射率不夠大去形成完全能隙的光子晶體，所以我們會將上述已沉澱好的樣品作為模板，然後再將較大折射率的物質滲入球與球之間的空隙裡並填滿，最後再將二氧化矽球用氫氟酸溶蝕掉，最終留下來的就是排列整齊的多孔洞物質，如圖二所示。到目前為止，沉澱法的主要缺點就是我們無法控制它最上層的排列形式以及它的排列層數[5]。還有，這個方法所需要的時間過於冗長，通常要經過數個禮拜才能使直徑在次微米的膠體球在溶液中完全沉澱。藉由沉澱方式所得三維排列結構在自然界通常都是多晶型的。除了改變膠體球的濃度可以改變沉澱結果外，重力場對沉澱的過程也有其影響；Chaikin 和他的同事們設計了一個在太空梭中進行的實驗[6]，企圖移去重力場這個因素，他們發現膠體球會被排列成散亂的六方最密堆積。

(二) 藉由靜電斥力形成晶體

在適切的條件下，高帶電量的膠體球會因為彼此之電靜電力的影響形成各式各樣的晶形結構。這種藉由靜電排斥力來形成三維晶形排列的方法，需要非常嚴苛的條件：諸如溫度、膠體粒徑的相同、每顆球表面的電荷密度及溶液中球的數目等。所以若要設計最佳、最有效的成長裝置，常常需要知道如何改變粒子和粒



圖一 二氧化矽膠體球利用重力沉澱後所得之規則排列結果，每顆球的大小為 500nm。



圖二 在圖一 球與球空隙中填入硫化銅後，再將二氧化矽膠體球用氫氟酸溶蝕後所得之結果。

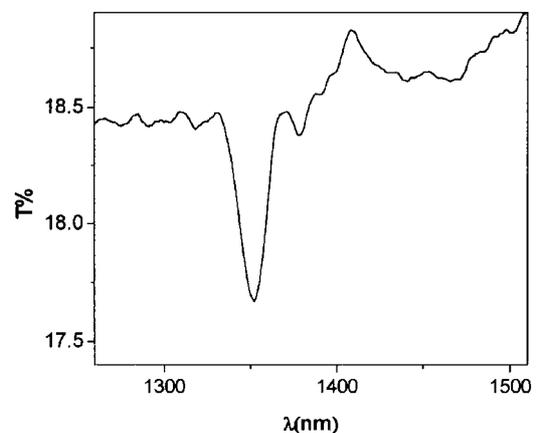
子間的作用力來控制最後的晶形結構。

(三) 在物理裝置下自我組裝

粒徑相同的膠體球通常在一個空間被限制的容器中會自我排列成高規則性的三維結構物[7]。這種方式亦可以使膠體球自我排列出似珍珠結構物，而其範圍可大到幾平方公分[8]。藉由這個方法，粒徑範圍從 50 奈米到 1 微米的膠狀球，都可以在設計好的壓縮槽內形成高度排列的結構物。使用這個方法有個關鍵點，就是在製作高排列結構物的時候需要不斷的震動，也唯有在此條件下，每個膠體球才能處於熱力學能量最低的晶格位置上。使用這種方法形成的晶形，被研究證實是屬於立方最密堆積的結構。使用此種方法通常是較省時的，並且它可以控制表層的結構型態以及膠體球堆疊的層數。由於它似珍珠結構的規則排列性，我們可以拿它來作為可調式的濾鏡，亦即它可以讓某段波長的光無法通過（依據布拉格公式），它可調的範圍可以從紫外光到近紅外光[8b]。

三、由膠體球建構光子晶體

光子晶體乃由不同介電常數的材料所構成空間上週期性排列的結構[9]。它可以影響電磁波的傳遞，就如同半導體影響電子一樣；在光子晶體中存在著能隙，使某些特定波長的光無法在其中傳遞，就如圖三所示。這類新型材料的觀念是在西元 1987 年首度被 Yablonoich[10] 和 John [11] 所分別提出；從那刻起，許多人即對這新型材料的應用提出他們的想法及推測。



圖三 硫化銅多孔洞物質的紫外光/近紅外光穿透光譜。

舉例來說，光子晶體可用在三度空間上限制、控制、及操縱光子，作為一項方便且強力的工具；它也可用來阻斷特定波長光的傳遞，無論光的偏極化或是方向；或將特定頻率的光定位在特定的區域內；或是用來抑制自發放射光；或用來作為無能量散失的光傳導器，將光傳遞到特定的方向及角度[12,13]。所有上述所提及光子晶體可能具有的功能，在科技上是非常重要的，因為他們原則上是可以應用在製作高同調性的發光二極體、建構出極低起始電流的半導體雷射及操控其他多種類的光學或光電裝置。

直至今日為止，有關於光子晶體的研究已經延伸到所有的三度空間，在頻譜上也從紫外光到無線電波區。對於這個領域來說，主要的

動力就是企盼得到三維能隙介於 1.55 微米波長附近的光能隙晶體，因為此波段為目前光纖通訊主要用來傳遞資訊的媒介。發展到目前的階段，科學家們仍然無法利用傳統的微米轉印技術來製作三維的規則結構物，許多得到三維規則排列物的方式都基於自組裝的原理。

四、歸納與結論

半徑大小一致的膠體球已經成為被廣泛使用的一類材料，舉凡作為奈米模版到光子晶體的建構。而到目前為止，它也是用來組裝三維規則排列物最簡易使用的材料。科學家們也已經能夠輕易的控制所需膠體球的粒徑大小，從幾個奈米到幾百個微米，都能在實驗室合成出來。而製作出不同粒徑大小組成的三維規則性排列結構物，則讓我們得到功能奇特的新材料。例如，我們可以用它來建構新型的光學及光電儀器，如光子晶體和聰明的偵測器。

話又說回來，這類新型的材料仍屬於初步發展的階段。若要真正達到工業生產應用的等級，仍需要不斷的研究及努力。

(一) 必須發現更多途徑可以製作單分散的膠體球，到目前為止只有矽膠和一些聚合物如聚苯乙烯可以達此目標；然而這兩類材料本身並不具有有趣的光學性質或非線性光學特性。

(二) 製造出非立方最密堆積或是六方最密堆積的晶體結構。一般用自組裝的原理並無法做出任意的三維結構。而且自組裝所需時間過長，可能無法真正利用在將來的發展上。

(三) 必須要克服及控制缺陷在晶體中的數量，以免影響材料本身在光學上的應用。

(四) 需提高晶體技術和其他類型技術（如二極體雷射）的相容性。相信經由不斷的研究及創新，光子晶體也會成為明日科技新星。

參考文獻

[1] Reviews on colloidal arrays:

- a) P. Pieranski, *Contemp. Phys.*, **24**, 25 (1993).
- b) W. van Megan, I. Snook, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **21**, 119 (1984).
- c) A. P. Gast, W. B. Russel, *Phys. Today* December, 24 (1998).
- d) *From Dynamics to Device: Directed Self-*

Assembly of Colloidal Materials (Ed: D. G. Grier), a special issue in *MRS Bull.*, **23**, 21 (1998).

- [2] Y. Xia, J. Tien, D. Qin and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **12**, 4033 (1996).
- [3] J. V. Sanders, *Nature*, **204**, 1151 (1964).
- [4] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Mifsud, J. S. Moya and L. Vazquez, *Langmuir*, **13**, 6009 (1997).
- [5] R. C. Salvarezza, L. Vazquez, H. Miguez, R. Mayoral, C. Lopez and F. Meseguer, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4572 (1996).
- [6] J. Zhu, M. Li, R. Rogers, W. Meyer, R. H. Ottewill, STS-73 Space Shuttle Crew, W. Z. B. Russel and P. M. Chaikin, *Nature*, **387**, 883 (1997).
- [7] a) D. H. Van Winkle and C. A. Murray, *Phys. Rev.*, **34**, 562 (1986).
- b) P. Pieranski, L. Strzelecki and B. Pansu, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 900 (1993).
- c) P. Leiderer and T. Palberg, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2348 (1997).
- [8] a) S. H. Park, D. Qin and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **10**, 1028 (1998).
- b) S. Park, Y. Xia, *Langmuir*, **15**, 266 (1999).
- c) B. Gates, D. Qin, Y. Xia, *Adv. Mater.*, **11**, 466 (1999).
- [9] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade and J. N. Winn, *Photonic Crystals*, Princeton University Press, Princeton, NJ, (1995).
- [10] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059 (1987).
- [11] S. John, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2486 (1987).
- [12] Recent reviews:
 - a) S. John, *Phys. Today*, May, **32** (1991).
 - b) E. Yablonovitch, *J. Opt. Soc. Am.*, **10**, 283 (1993).
 - c) J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, *Nature*, **386**, 143 (1997).
- [13] Recent special issues:
 - a) *Photonic Band Gap Materials* (Ed: C. M. Soukoulis), Kluwer, Boston, MA. (1996).
 - b) A. Scherer, T. Doll, E. Yablonovitch, H. O. Everitt and J. A. Higgins, a special issue in *J. Lightwave Technol.*, **17**, 1928 (1999).