

二氧化硅人工蛋白石晶体(opal)的制备 及其结构性质的研究^{*}

李明海 马 懿 徐 岭 张 宇 马 飞 黄信凡 陈坤基[†]

(南京大学物理系固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2002 年 3 月 22 日收到 2002 年 9 月 29 日收到修改稿)

运用胶体化学法合成了尺寸可控的二氧化硅(SiO_2)亚微米溶胶小球. 透射电子显微镜(TEM)结果显示样品平均尺寸可从 200nm 变化至 600nm, 单分散性较高、平均标准偏差小于 5%. 通过自然沉积法, 由溶胶 SiO_2 小球自组织晶化制备了人工蛋白石晶体(opal 晶体)结构. 样品的剖面扫描电子显微镜(SEM)检测表明, 样品为面心立方(fcc)结构. 分析表明, 较高的单分散性和缓慢的沉积过程是 SiO_2 溶胶小球自组织晶化成三维有序结构的关键因素. 反射谱中峰位在 1320nm 处的反射峰的出现, 意味着样品在宏观尺度上的有序排列, 同时也证明样品在(111)方向具有光子晶体的方向带隙性质.

关键词: 亚微米二氧化硅溶胶小球, 人工蛋白石晶体, 方向带隙

PACC: 8270D, 0565

1. 引 言

自从 1987 年 E. Yablonvitch 和 John 提出光子带隙(PBG)的概念以来, 有关光子晶体的制备及其性质的研究吸引了众多理论物理学家和实验物理学家的兴趣, 人们利用微加工技术制备了 1 维、2 维、甚至 3 维的微波波段的光子晶体. 然而随着研究的深入, 特征尺寸的越来越小, 这种由上至下(top-down)的制备技术上的困难也越来越大, 尤其在制备可见光波段的三维光子晶体(其特征尺寸在亚微米量级), 现有的微加工技术已相当困难, 人们把目光投向于由下至上(bottom-up)的胶体化学方法^[1], 制备基于人工 opal 晶体结构的光子晶体成为近来研究的一大热点^[2,3].

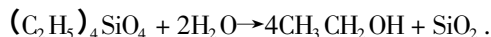
本文报道了人工 opal 晶体的制备及其结构性质的研究. 首先, 采用胶体化学的方法, 通过一种简单的、可控的合成途径, 在醇类溶剂中制备了尺寸可控(200—600 nm)、单分散性较高的 SiO_2 亚微米颗粒小球. 在此基础上, 通过自然沉积法, 由 SiO_2 溶胶小

球的自组织晶化, 成功地获得了 3 维 opal 晶体. 我们用扫描电子显微镜(SEM)对样品的晶体结构进行了检测, 结果证实了 opal 晶体样品为 fcc 结构. 这为实现可见光波段的三维光子晶体提供了基础.

2. 实 验

2.1. SiO_2 溶胶小球的制备

本文采用 Stöber 方法^[4]制备亚微米大小(200—600nm)单分散 SiO_2 胶体小球, 即在醇类溶剂中以氨水为催化剂将正硅酸乙酯($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SiO}_4$, TEOS)水解得到 SiO_2 溶胶小球, 这一制备方法的化学反应方程式为



反应在常温常压下进行, 反应中所需的试剂和药品一般为分析纯, 所用水为去离子水. 我们调节 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 的体积比至 1.5—2 之间. 另外, 可通过调节 TEOS 的用量来调节 SiO_2 颗粒小球的尺寸大小.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50074023)和国家教育部博士点基金(批准号: 20010284035)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: kjchen@netra.nju.edu.cn

2.2. 人工 opal 晶体的制备

我们采用自然沉积法将 SiO_2 小球制备成三维有序结构的人工 opal 晶体. 将制备好的 SiO_2 溶胶注入一直径约为 1cm 的玻璃管内, 并置于平稳的常温常压的环境中, 以避免周围无规则的振动对溶胶小球的排列产生影响. 样品的沉积自组织晶化过程大约持续几周. 过程的缓慢有利于样品最终达到热力学稳定态^[3], 即 SiO_2 小球处于最紧密堆积结构 (fcc 或 hcp), 此时系统的自由能最低.

几周后, 待溶胶颗粒完全沉积, 溶剂也挥发干净, 人工 opal 晶体结构便形成了, 但此时样品很脆弱. 为使样品变硬, 需进一步对样品进行热退火处理, 即在氮气保护的环境下, 700°C 退火 1h. 退火将一方面使样品的相邻 SiO_2 小球形成“脖子”, 并粘接在一起, 从而使样品变硬; 另一方面, “脖子”的生成也有利于以此为基础所制备的光子晶体的全带隙的打开. 上述自然沉积法所制备的人工 opal 晶体样品, 在白光的照射下, 用肉眼即可看到强烈的彩色反射光泽, 随着入射光角度的变化其颜色从绿到红地变化.

3. 结果与讨论

图 1 为 SiO_2 胶体颗粒小球分布在喷碳的铜网上的 TEM 照片. 从照片中可以看出, 小球呈现规则的球形, 直径约为 250nm, 尺寸均匀, 在照片上对大于 500 个小球的统计结果表明样品的标准偏差小于 5%.

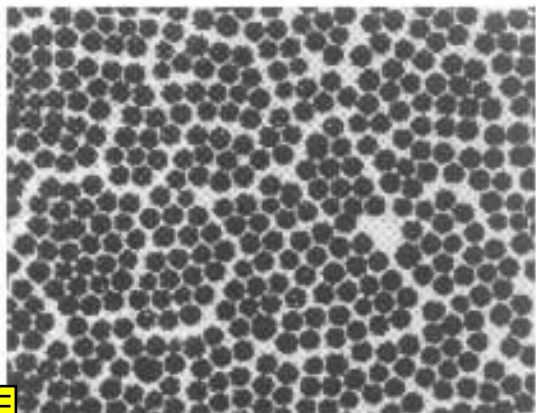


图 1 SiO_2 胶体小球的 TEM 照片, 直径约为 250nm

组织晶化后形成的人工 opal 晶体样品的上表面的 SEM 照片, 从照片上可得到, SiO_2 小球的直径约为 400nm, 尺寸较均一, 其相对标准偏差为 4.8%, 颗粒呈现出规则的球形, 而且小球呈现出规则的六角密排, 这个面为六角密排面 (111), 即垂直于 opal 晶体的生长面.

除了对样品进行平面 SEM 观测之外, 我们还对样品的断面进行了 SEM 观测, 以便更加具体地了解其结构. 图 2(b) 为同一样品的断面边缘的 SEM 照片 (垂直于表面的方向观察断面边缘), 显示出样品断面的有序梯田状结构. 众所周知, 紧密堆积结构有两种形式: 面心立方 (fcc) 和六角密堆结构 (hcp), 它们具有相同的占据比和最近邻原子数目. 它们的差别在于: 前者是密排面的 $ABCABC\cdots$ 形式堆垛, 而后者是密排面的 $ABAB\cdots$ 形式堆垛. 由于缺乏足够的证据, Scander 等认为 SiO_2 小球会以两种结构 (fcc 和 hcp) 的任意混合堆垛^[5]. 近来, Woodcock 等人用计算机模拟计算表明^[6]: 基于它们的热力学性质有所不同, fcc 结构比 hcp 结构稳定, 或者说, fcc 结构体系的自由能比 hcp 结构更低.

从断面的 SEM 观察, 还可得到样品的立体结构的直接信息. 文献中已有人采用对 opal 结构晶体的断面 SEM 研究来确定其为 fcc 结构还是 hcp 结构^[3]. 实际上, 从数学角度, 至少需要三个面才能确定三维空间结构中的一个晶格点. 因此必须找到一个 SiO_2 小球, 它能同时位于三个不同的晶面上. 对于 fcc 结构来说, 可能的断裂面应该是一个截角八面体的边界面, 共由 8 个六边形和 6 个四边形组成, 对应 fcc 结构的晶面指数分别为 (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), $\cdots$ 和 (100), (010) $\cdots$ 的各个晶面. 其中, 相邻两个 (111) 面的夹角为 110° , 相邻的 (111) 和 (100) 面的夹角为 126° . 并且一个重要的特征是 fcc 结构的每个晶格点都与两个 (111) 面和 1 个 (100) 面相连. 在实验中观察到的样品断面 SEM 照片 (图 2(c) 和 2(d), 接近垂直于断面的方向观察) 上, 我们标出了能描述该关系的截角八面体的部分平面. 可以发现这样的特征总能被满足, 这就证明了我们的样品为 fcc 结构.

一般认为, 单分散性在 90%—95% 的溶胶颗粒可发生自组织晶化现象. 这里说的晶化, 并不是指溶胶颗粒本身晶化成晶态的过程, 而是指溶胶颗粒通过某种相互作用而在空间上排列成一定的有序结构, 如 SiO_2 溶胶小球晶化成 fcc 结构的 opal 晶体. 对亚微米溶胶“硬球” (如 SiO_2 溶胶小球) 的自组织晶

图 2(a) 为将 SiO_2 胶体小球经过自然沉积和自

化,以前认为需要特殊的相互作用或将其归因于热力学的效应,即熵的增加效应才能进行^[7].对我们的近单分散系统的 SiO_2 颗粒小球,呈现出强烈的晶化趋势.从微观角度来看,随着 SiO_2 溶胶的沉积,颗粒之间的距离缩短,当颗粒之间间距足够近时, SiO_2 颗粒所带的电荷的相互作用及类似分子间 Van der

Waals 相互作用力起主要作用,此时开始了类似于分子之间通过引力和斥力的竞争而凝聚成晶态的过程,只要 SiO_2 溶胶颗粒沉积的过程足够慢,整个过程可以认为是热力学准静态过程,系统最终处于热力学平衡态,即体系自由能最低的态,此时 SiO_2 颗粒形成三维 fcc 密堆积结构.

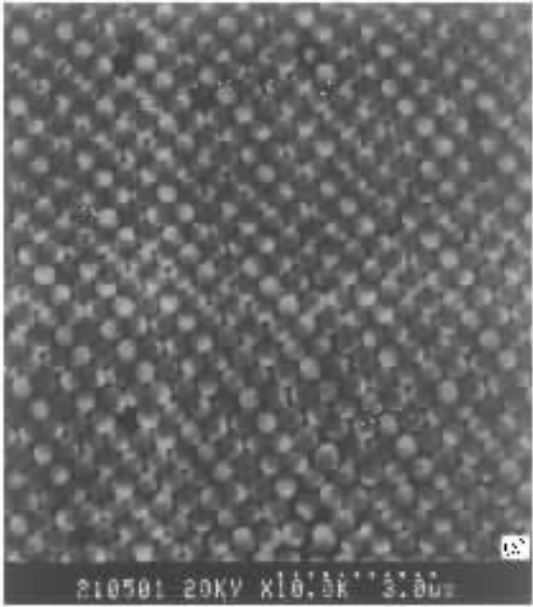


图 2(a) 人工 opal 晶体样品的上表面 SEM 照片

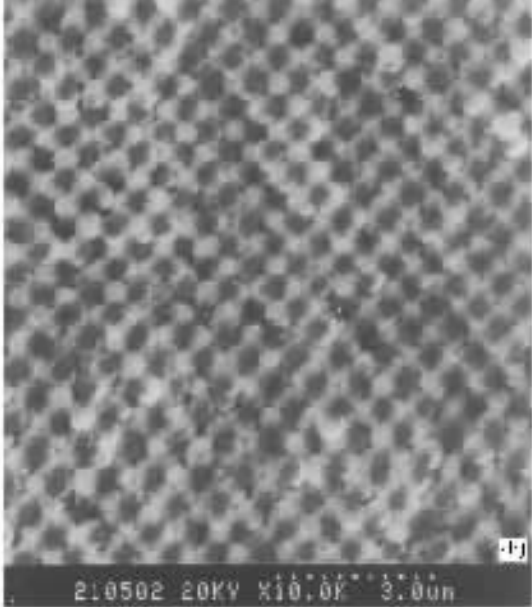


图 2(b) 人工 opal 晶体样品的断面边缘 SEM 照片,显示出样品断面的有序梯田状结构

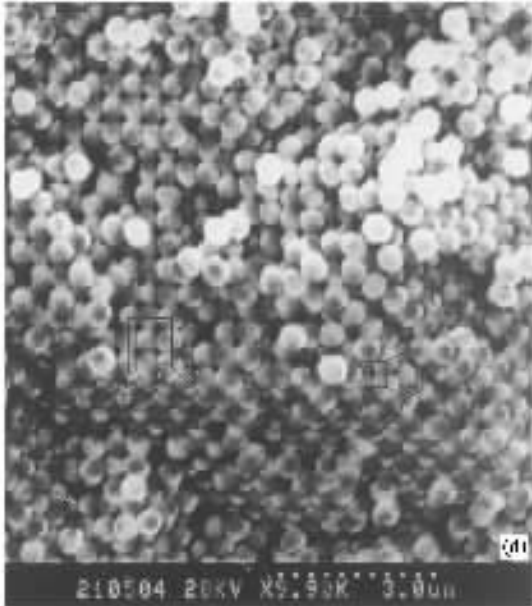
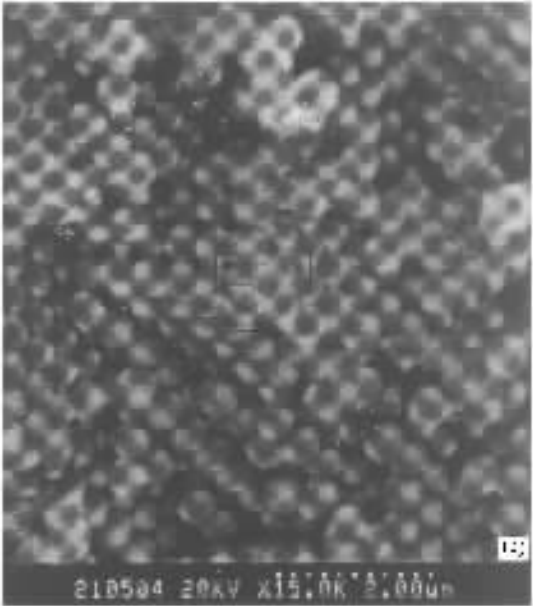


图 2(c)和(d) 人工 opal 晶体样品的断面 SEM 照片,由 SiO_2 小球点阵形成的一个截角八面体,证明了样品为 fcc 结构

对于所制备的 opal 样品,为了证明其长程有序性,我们进行了反射谱测量的实验.实验时,把所要测量的样品(大约 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$) 粘在 $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 的硅片上,采用 Hitachi U-340 紫外—可见光光谱仪进行测量,将入射光调整至垂直于样品的表面,即入射光从(111)面入射.

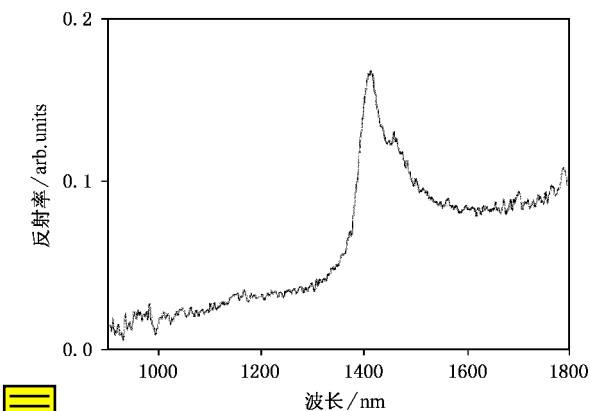


图 3 由 600nm 的 SiO_2 小球所组成的人工 opal 晶体样品的反射谱

图 3 为由 600nm 的 SiO_2 小球所组成的 opal 样品的反射谱,在 1406nm 处出现一反射峰,反射谱上的不为零的背景为衬底硅片反射所致,(111)面的反射峰的出现验证了我们的样品在宏观尺度上的有序排列,同时也表明样品呈现出初步的光子晶体方向带隙的特性,该反射峰的出现意味着该波长的光在此方向不易透过样品,也就是该晶体在(111)方向存在方向带隙.

类似于普通晶体的布拉格反射,入射光受到(111)晶面的反射,从而在反射谱出现反射峰,其反射峰值 λ 满足布拉格反射公式:^[8]

在空气中

$$2d\sin\theta = \lambda.$$

但在介质中上述公式应修正为

$$\lambda = 2d(\epsilon_e - \cos^2\theta)^{1/2},$$

其中 d 为 $\langle 111 \rangle$ 面晶面间距,对 fcc 结构, $d = 0.816a$, a 为小球直径,对该样品小球直径约为 600nm, θ 为入射光与样品表面的夹角(在空气中),本实验中 θ 为 90 度. ϵ_e 为样品有效电介质常数,对于该紧密堆 fcc 结构的样品,有效电介质常数为

$$\epsilon_e = \epsilon_{\text{Silica}}f + \epsilon_{\text{air}}(1 - f),$$

其中 f 为 SiO_2 小球的占据比, ϵ_{Silica} 和 ϵ_{air} 分别为 SiO_2 和空气的介电常数.把 $f \approx 80\%$, $\epsilon_{\text{Silica}} = 2.1$ 代入公式可得反射峰峰位值 $\lambda \approx 1370\text{nm}$.实验值 1406nm 与计算值较好地吻合.

4. 结 论

在合成了尺寸可控(200—600nm),高单分数($\geq 95\%$)的亚微米 SiO_2 小球的基础上,由 SiO_2 小球的自然沉积,自组织晶化制备了三维人工 opal 晶体.样品的断面 SEM 照片证实了晶体为 fcc 结构;对 SiO_2 小球的自组织晶化的研究表明:较高的单分散性和缓慢的沉积过程是 SiO_2 小球自组织晶化成三维有序结构的关键因素. opal 晶体反射谱中反射峰的出现,意味着样品在宏观尺度上的有序排列,同时也证明样品在(111)方向具有光子晶体的方向带隙性质.

[1] Blaaderen A V 1998 *MRS Bulletin* Oct. 39
[2] He Y J, Shu H M, Tang F J, Dong P and Wang H Z 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 892 (in Chinese) [何拥军、苏惠敏、唐芳琼、董鹏、汪河洲 2001 物理学报 **50** 892]
[3] Cheng B Y, Ni P G, Jin C G, Li Z L, Zhang D Z, Dong P and Guo X C 1999 *Optics Commun.* **170** 41

[4] Stöber W and Fink A J 1968 *Colloid. Interf. Sci.* **26** 62
[5] Daragh P J, Gaskin A J and Scander J V 1976 *Sci. Am.* **234** 84
[6] Woodcock L V 1997 *Nature* **385** 141
[7] Alder B J and Wainwright T E 1957 *J. Chem. Phys.* **27** 1208
[8] Miguez H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1148

Formation and structure of artificial opal based on the colloidal silica sphere^{*}

Li Ming-Hai Ma Yi Xu Ling Zhang Yu Ma Fei Huang Xin-Fan Chen Kun-Ji[†]

(*National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 22 March 2002 ; revised manuscript received 29 September 2002)

Abstract

Highly monodispersed colloidal silica spheres in submicrometer sizes were synthesized by a chemical method. The sizes of silica spheres measured by transmission electron microscopy range from 200 to 600 nm in diameter, and its distribution standard deviation is less than 5%. Scanning Electron Microscopy images show that using self-crystallization of the silica spheres, we have successfully obtained artificial opals with the three dimensional close-packed, face-centered cubic (fcc) silica matrixes. Reflection spectra study reveals that artificial opals show (111) directional photonic band-gap features.

Keywords : submicrometer colloidal silica sphere, artificial opal crystal, directional photonic band-gap

PACC : 8270D, 0565

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10074023) and the Doctoral Foundation of Chinese Ministry of Education (Grant No. 20010284035).

[†] Corresponding author. E-mail: kjchen@netra.nju.edu.cn