

# 高质量胶体晶体薄膜的快速制备及表征\*

汪 静<sup>1)†</sup> 袁春伟<sup>1)</sup> 黄忠兵<sup>2)</sup> 唐芳琼<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 分子与生物分子电子学教育部重点实验室(东南大学), 南京 210096)

<sup>2)</sup> 中国科学院理化技术研究所, 北京 100101)

<sup>3)</sup> 大连水产学院理学院, 大连 116023)

(2003 年 11 月 27 日收到, 2003 年 12 月 30 日收到修改稿)

通过控制温度和湿度, 用垂直沉积法( vertical deposition method )快速制备出了可精确控制样品的厚度、在较大范围呈现好的有序性的密排结构的聚苯乙烯( PS )胶体晶体薄膜. 利用透射电子显微镜直观准确地确定了样品为面心( fcc )密排结构. 通过控制样品干燥速度和加温处理, 胶体颗粒排列更加有序, 并且克服了胶体晶体干燥后易碎和在水等溶剂中容易再分散等缺点, 为胶体晶体实际应用创造了条件.

关键词: 胶体晶体薄膜, 垂直沉积法, 面心密排结构, 再分散

PACC: 4270Q, 6480G, 8110D

## 1. 引 言

光子晶体的介电常数周期性变化排布产生的光子能带和光子能带隙, 可以对包括可见光光谱范围内的光子的传播和自发辐射进行控制, 使光子晶体有可能像半导体对电子科技的发展所起的作用那样, 对光学科技的发展起着重要作用. 随着自下而上( bottom-up )战略的提出, 自组装技术制备光子晶体越来越受到人们的重视<sup>[1-3]</sup>. 胶体晶体( colloidal crystals )是指悬浮于溶液中的单分散微粒自组装排列成的三维有序的周期结构<sup>[4]</sup>. 胶体晶体中占据每个晶格点的是一个小的胶体颗粒( 直径一般在 100 nm 到 1000 nm ), 而不是普通晶体中的分子或原子. 自然界中存在的蛋白石( opal )就是胶体晶体. 由于胶体晶体的晶格常数尺寸在亚微米量级, 而且很容易将单分散的胶体微粒自组装生长成周期性结构, 制备过程所需费用较低, 所以自组装胶体微粒已成为制备可见光( 甚至紫外光或更短波长 )至红外波段三维光子晶体的一条简便有效的途径. 作为一类光子晶体, 胶体晶体不仅可以用于制作滤光器和光开关、高密度磁性数据存储器件、化学和生物传感器, 而且为模板技术制备具有完全光带隙的有序孔结构( 反 opal 结构 )提供理想模板<sup>[5-7]</sup>. 制备胶体晶体通

常采用重力沉淀法, 但是, 用这种方法生长的胶体晶体存在各种尺寸的多晶区域并且很难控制样品厚度<sup>[8]</sup>. Jiang 等人用垂直沉积法制备出具有可精确控制样品的厚度、在较大范围呈单晶密排结构的 SiO<sub>2</sub> 胶体晶体<sup>[9]</sup>.

自组装技术生长的胶体晶体存在在晶体内部会产生大量缺陷、干燥后易碎和在水等溶剂中容易再分散等缺点<sup>[10]</sup>. 如何制备较完整的稳固的胶体晶体和调制其光学特性引起人们的广泛关注<sup>[11-13]</sup>. 本文通过控制溶剂蒸发的温度和湿度, 用垂直沉积法快速制备出比较完整的 PS 胶体晶体薄膜, 并用透射电子显微镜( TEM )非常直观准确地确定了样品为面心密排结构. 实验发现, 通过控制样品干燥速度和加温处理, 胶体颗粒排列更加有序, 并且克服了其干燥后易碎和在水等溶剂中容易再分散等缺点, 为胶体晶体实际应用创造了条件.

## 2. 实 验

在 250 ml 去离子水( Milli-Q )中, 加入 85 mmol 苯乙烯( 单体, St )和过硫酸钾( 引发剂, KPS ), 加热至 80℃, 保持此温度下反应 24h, 得到含有 PS 胶体微粒的乳白色的液体. 这种乳液放置 10 个月, 未出现沉淀, 稳定性良好<sup>[14]</sup>. 将平均粒径为 190 nm 的 PS

\* 国家自然科学基金重点项目( 批准号: 69831010 )资助的课题.

† E-mail: cwj@seu.edu.cn; 电话( 传真 ): 025-83793091.

胶体微球用去离子水配制成一定浓度的 PS 胶体溶液,进行超声分散.将清洗干净的载玻片垂直浸入已放置平稳的盛有 PS 胶体溶液的小烧杯中,将整个系统隔离噪声和振动的影响,在  $55^{\circ}\text{C}$ <sup>[11]</sup>、湿度为 70 % RH 下静置 12 h 后,在载玻片表面生长出  $25\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  的绿色薄膜.待缓慢降至室温后,将样品拿出,并密闭干燥 10 天.将已经干燥的 PS 胶体晶体以  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度缓慢加热至  $105^{\circ}\text{C}$ ,6 h 后随炉降至室温.

用 JSM-6300 型(日本)扫描电子显微镜(SEM)观察样品的显微形貌;用 JEM-200CX(日本)透射电子显微镜(TEM)观察胶体晶体的结构;用 UV-2201(岛津)紫外—可见光分光光度计测量样品的反射光谱和透射光谱.

### 3. 结果与讨论

由于缺陷的存在能严重影响胶体晶体光带隙特性,有序性成为评价胶体晶体质量的重要指标.在白光照射下,从不同角度观察样品,整个薄膜都呈现均匀一致的颜色,这说明制备的 PS 胶体晶体具有单晶密排结构<sup>[9]</sup>.虽然样品为单晶结构,但并非为完整晶体.用自组装方法生长的胶体晶体中产生缺陷是很难避免的,但是可以通过控制生长条件来减少缺陷的数量.Ye 等人通过控制溶剂蒸发温度,用垂直沉积法制备出了较完整的聚苯乙烯胶体晶体<sup>[11]</sup>.他们发现,在  $55^{\circ}\text{C}$  时,成核、微粒传输、结晶三者保持平衡,此时样品中只出现少量位错和空穴,胶体晶体在面心立方相趋于平衡.在此基础上,我们控制溶剂蒸发湿度,发现 70 % RH 时,样品在较大面积范围内保持更好的有序的密排结构,如图 1 所示.由于控制了样品的干燥速度,胶体晶体薄膜中没有出现断裂现象.

图 2 为所制备的样品的截面 SEM 图.从图中可以看出,在平行于底片的平面上,胶体微球以最紧密堆积形式排列.对于同一种微球的胶体溶液,通过控制胶体溶液的微球体积分数可制成不同厚度(层数)的胶体晶体.密排面叠起来可能形成面心立方(fcc)或六角密堆积(hcp)两种最紧密堆积结构,但还很难从 SEM 图中准确断定样品表面对应的是 fcc 结构的(111)面还是 hcp 结构的(001)面<sup>[9]</sup>.

为了确定样品的结构,我们用相同的方法在铜网上组装了胶体晶体,并用 TEM 进行了表征,如图 3

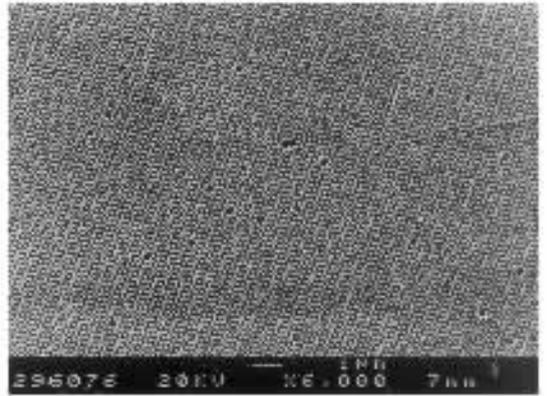


图 1 PS 胶体晶体薄膜上表面 SEM 图

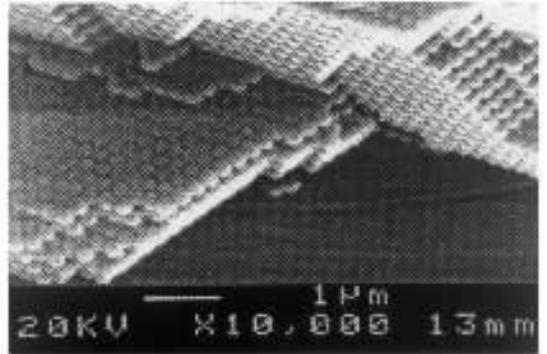


图 2 PS 胶体晶体截面 SEM 图

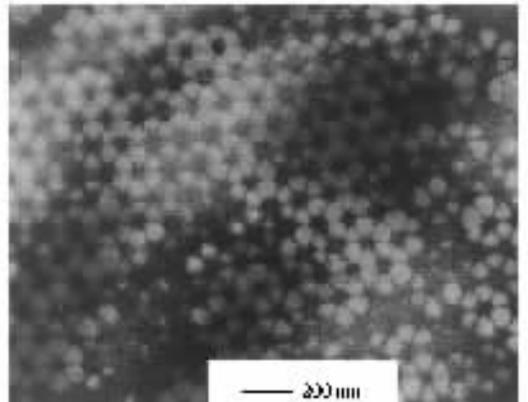


图 3 PS 胶体晶体的 TEM 图

所示.与图 4 对比很容易看出密排面是以 ABCABC 形式叠起来的,即样品在三维空间呈有序的面心立方最紧密堆积结构(fcc),其(111)面平行于基片表面.

图 5 为所制备的 PS 胶体晶体的透射光谱图.从图中可见,透射峰随入射角增大向短波方向移动,说明样品是部分带隙光子晶体.这是由于 PS 胶体粒子

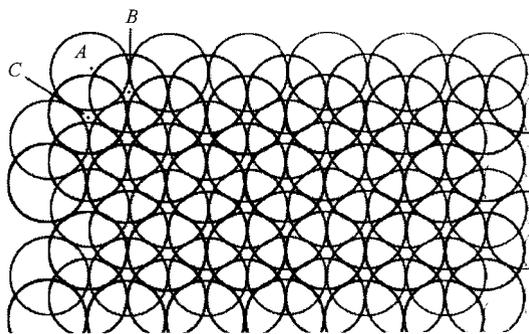


图 4 密排面以 ABC 形式堆积

与空气的介电常数对比值较小,并且胶体颗粒因排列紧密而占有过大的体积,从而使得胶体晶体的禁带宽度很窄,很难产生完全光带隙.然而高质量的胶体晶体却能为模板技术制备具有完全光带隙的有序孔结构提供理想模板<sup>[6]</sup>.

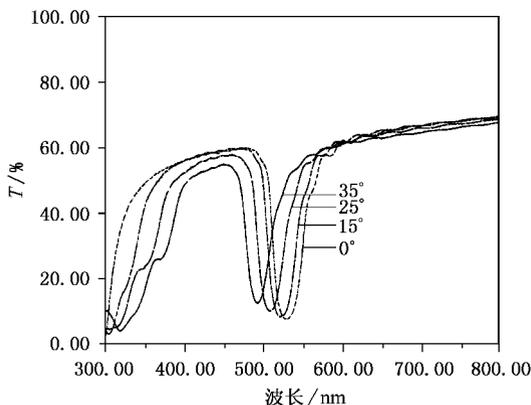


图 5 PS 胶体晶体的透射光谱图

PS 胶体晶体有干燥后易碎和在水等溶剂中容易再分散等缺点.在薄膜干燥过程中首先存在龟裂问题.图 6 为在空气中自然干燥的 PS 胶体晶体薄膜的 SEM 图.实验发现,膜越厚,干燥速度越快,龟裂现象越严重.这主要是由于液相梯度产生的表面张力引起的.有效的解决方法之一是控制干燥条件,如采用长时间干燥、超临界干燥和冷冻干燥等方法,以抵消或减小表面张力的作用;我们采用的方法是在样品从 55°C 缓慢降至室温后,将样品拿出,并长时间密闭干燥.这样可以减小溶剂的挥发速度,有效地防止膜的龟裂(如图 7 所示).进一步地,我们将已经干燥的样品以 1°C/min 的速度缓慢加温至 105°C,6h 后随炉降至室温.一方面,同 SiO<sub>2</sub> 胶体晶体类似的<sup>[15]</sup>加温将使样品的相邻的 PS 小球形成“脖子”,

并粘接在一起,不易再分散.另一方面,加温至 105°C,可使聚苯乙烯软化,并近似处于弹性状态,可以更好地消除薄膜的应力,待降至室温后,薄膜的柔韧性增强.实验表明,通过控制样品干燥速度和加温处理,克服了胶体晶体干燥后易碎和在水等溶剂中容易再分散等缺点,稳固性大大增强,为胶体晶体的应用创造了条件.

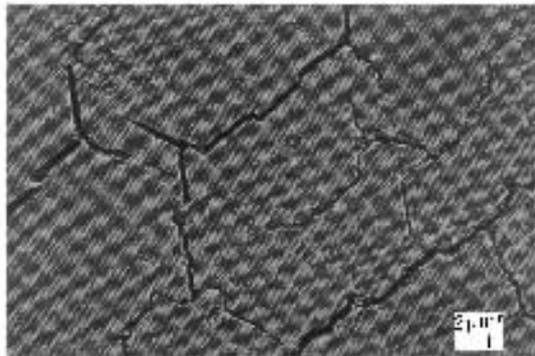


图 6 空气中自然干燥的 PS 胶体晶体薄膜的 SEM 图



图 7 密闭干燥的 PS 胶体晶体薄膜的 SEM 图

图 8 为所制备的生成态(as-grown)和经加温处理的 PS 胶体晶体的衍射光谱图.从光谱图中可以看出,样品经加温处理后,透射峰和反射峰幅值明显增大,说明胶体颗粒排列更加有序<sup>[16]</sup>.

## 4. 结 论

利用垂直沉积法将单分散的聚苯乙烯胶体微粒在温度、湿度分别为 55°C,70% RH 下快速制备出了胶体晶体薄膜,并将其在 105°C 下进行了加温处理.结果表明,样品在较大范围内保持单晶 fcc 密排有序结构,其(111)面平行于基底表面;所制备的胶体晶体的光子带隙位于可见光波段,与重力沉淀等其

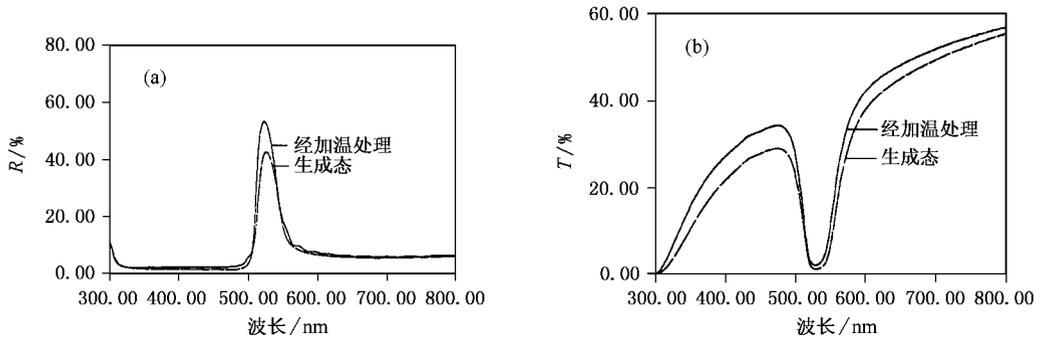


图 8 生成态和经加温处理的 PS 胶体晶体的布拉格衍射光谱图 (a)反射光谱图 (b)透射光谱图

他方法组装的胶体晶体相比,采用垂直沉积法制备的胶体晶体除了具有可以避免多晶区域的产生、用微球的粒径和胶体溶液的浓度精确控制样品的厚度、生长速度快等优点外,还可以在较大范围( $1 \text{ cm}^2$  甚至更大面积)呈现好的有序性。样品经控制干燥速度和加温处理后,克服了胶体晶体干燥后易碎和在

水等溶剂中容易再分散等缺点,为实际应用创造了条件。

本工作得到了南京大学分析测试中心的洪建民老师和东南大学物理系吴忠汉教授的大力支持,在此表示衷心的感谢。

- [ 1 ] Whitesides G M and Grzybowski B 2002 *Science* **295** 2418
- [ 2 ] Joannopoulos J D 2001 *Nature* **414** 257
- [ 3 ] Kamien R D 2003 *Science* **299** 1671
- [ 4 ] van Blaaderen A , Ruel R and Wiltzius P 1997 *Nature* **385** 321
- [ 5 ] Biswas R , Sigalas M M , Subramania G , Soukoulis C M and Ho K M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 4549
- [ 6 ] Holland B T , Blanford C F and Stein A 1998 *Science* **281** 538
- [ 7 ] Xia Y , Gates B , Yin Y and Lu Y 2000 *Adv. Mater.* **12** 693
- [ 8 ] Vlasov Yu A , Astratov V N , Baryshev A V , Kaplyanskii A A , Karimov O Z and Limonov M F 2000 *Phys. Rev. E* **61** 5784
- [ 9 ] Jiang P , Bertone J F , Hwang K S and Colvin V L 1999 *Chem. Mater.* **11** 2132
- [ 10 ] Velev O D and Lenhoff A M 2000 *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **5** 56
- [ 11 ] Ye Y H , LeBlance F , Hache A and Truong V V 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 52
- [ 12 ] Miguez H , Meseguer F , Lopez C , Blanco A , Moya J S , Requena J , Mifsud A and Fornes V 1998 *Adv. Mater.* **10** 480
- [ 13 ] He Y J , Su H M , Tang F Q , 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 ]
- [ 14 ] Zou D , Derlich V , Gandhi M , Park M , Kriz D , Lee Y D , Kim G , Aklonis J J and Salibey R 1990 *J. Poly. Sci. A : Poly. Chem.* **28** 1909
- [ 15 ] Li M H , Ma Y , Xu L , Zhang Y , Ma F , Huang X F and Chen K J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1303 ( in Chinese ) [ 李明海、马懿、徐岭、张宇、马飞、黄信凡、陈坤基 2003 物理学报 **52** 1303 ]
- [ 16 ] Wang J , Li K and Yuan C W 2003 *Chinese Sci. Bull.* **48** 2120 ( in Chinese ) [ 汪静、李康、袁春伟 2003 科学通报 **48** 2120 ]

# Synthesis and optical properties of durable opal photonic crystals with high crystalline quality<sup>\*</sup>

Wang Jing<sup>1, B)</sup> Yuan Chun-Wei<sup>1)†</sup> Huang Zhong-Bing<sup>2)</sup> Tang Fang-Qiong<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Key Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics (Southeast University), Ministry of Education, Nanjing 210096, China)

<sup>2)</sup>Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

<sup>3)</sup>School of Science, Dalian Fisheries University, Dalian 116023, China)

(Received 27 November 2003; revised manuscript received 30 December 2003)

## Abstract

Polystyrene (PS) colloidal crystal multilayers with high crystalline quality are fabricated quickly from aqueous colloidal solutions by the vertical deposition method at certain temperature and humidity. Optical properties, which are determined by the photonic band structure, are discussed by means of light transmission and reflection measurements. By scanning electron microscopy (SEM), the morphology of the samples is characterized and the ordered close package of the spherical colloids in planes parallel to the substrate surface is illustrated. Furthermore, face-centered-cubic (fcc) phase is proved by transmission electron microscope (TEM). To avoid friability and re-dispersal, the colloidal crystals multilayers are dried slowly and sintered at 105°C for 6 hours to enlargement of the contact section between nearest-neighbor PS spheres. Experiments have proved the efficiency and practicability of the method.

**Keywords:** colloidal crystal multilayers, vertical deposition method, face-centered-cubic (fcc) phase, re-dispersal

**PACC:** 4270Q, 6480G, 8110D

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos., 69831010).

<sup>†</sup> E-mail: cwy@seu.edu.cn