

毛细管中柱对称类面心结构胶体晶体的光谱特性^{*}

韦中超 戴峭峰 汪河洲[†]

(中山大学光电材料和技术国家重点实验室, 广州 510275)

(2005 年 4 月 13 日收到, 2005 年 7 月 11 日收到修改稿)

用体积浓度为 30% 的低分散二氧化硅小球悬浮液注入毛细管中自组织生长成胶体晶体. 实验测量了这种胶体晶体的透射谱. 测量结果显示这种胶体晶体的透射谱的柱对称性. 在垂直毛细管轴向的平面内, 谱带结构不随光的入射角度变化, 测得光谱在径向转 360° 保持不变. 在含毛细管轴的平面内, 在与毛细管轴向夹角越小的方向, 谱带越紫移, 在垂直毛细管轴方向有最红的带隙. 测量得的光谱结果表明这种毛细管内的胶体晶体结构是柱对称的, 胶体晶体中密排面平行于毛细管的管壁. 另外, 此柱对称的胶体晶体比低浓度制作的体心胶体晶体稳定. 这种轴向对称性的光子带隙特性将带来许多潜在的应用.

关键词: 光子晶体, 胶体晶体, 光子带隙, 透射光谱, 毛细管

PACC: 4270Q, 7820P, 6140, 8110D

1. 引 言

低分散小球在液体中自组织生长成的有序结构称为胶体晶体. 因胶体晶体具有光子带隙特性^[1-4] 而且胶体晶体的制作方法简单, 成本低廉, 可以生成大尺度的单晶, 所以多年来它与低分散小球制作的蛋白石一样^[5-7] 一直被广泛研究, 尤其是被用于研究可见区光子晶体特性. 在大体积或平面组成的池中, 当小球悬浮液的体积百分比浓度大于 3.5% 时, 自组织方法生长的胶体为面心 (fcc) 结构^[2-4, 8], 浓度小于 3.5% 时的自组织方法生长的胶体为体心 (bcc) 结构. 在毛细管中自组织生长的胶体是什么结构? 其中, 低浓度的二氧化硅小球悬浮液注入石英毛细管后, 自组织生长得到的胶体为 bcc 结构已被报道^[9, 10]. 但大于 3.5% 的高浓度的二氧化硅小球悬浮液注入毛细管后, 自组织生长得到的胶体是什么结构及有什么样的带隙性质还未见报道.

本文用高浓度的二氧化硅小球悬浮液制作毛细管中的胶体晶体. 其透射光谱性质表明它具有柱对称结构, 并展示出它具有许多有意义和有应用价值的性质.

2. 实 验

本实验中单分散的 SiO₂ 小球的球径为 267 nm, 自组织生长实验过程是: 把浓度为 30% 的悬浮液注入长 10 cm 的不同内径的毛细管中, 毛细管的内径分别为 200 μm, 100 μm, 75 μm. 封闭管的两端, 将管竖直放置在防震平台上, 静置约 3 星期, 样品逐渐由乳白色变为透明, 并有绚丽的彩色反射光. 静置约 4 个星期, 样品的反射光的颜色均匀, 有序的晶体结构形成. 制作中悬浮液浓度和毛细管长度相同, 生成的胶体晶体的长度也一致, 有利于测量和比较.

由于毛细管管径较小, 不能直接用分光光度计测量其透射谱. 为了测量毛细管中胶体晶体的透射谱, 我们专门设计了本实验测量光路如图 1 所示.

实验光源采用稳压电源供电的卤素灯泡, 光源的光谱范围为 500—900 nm, 光源通过透镜 1, 2 变成平行光, 平行光通过一个小孔光阑入射到一个由两块反射镜组成的反射系统, 通过调节反射镜控制入射角. 毛细管被放置在一个宽度为 70 μm 的夹缝后, 夹缝紧贴毛细管. 为了减少毛细管的反射, 毛细管和夹缝被一起放置在一个装有补偿液 (乙二醇) 的样

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10274108) 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (批准号: 2003CB314901, 2004CB719804) 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (批准号: 2003AA311022) 和广东省自然科学基金资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: stswzhz@zsu.edu.cn

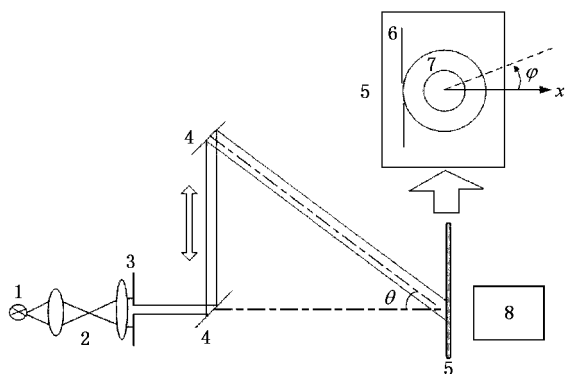


图1 实验装置示意图 1 光源, 2 透镜, 3 光阑, 4 反射镜, 5 样品池, 6 狭缝, 7 胶体晶体, 8 光纤光谱仪, 上方的方框是样品池的结构(垂直于毛细管轴的截面)

品池中(见图1中的插图). 通过样品的透射光用光纤光谱仪测量. 为了得到透射率 T , 我们先将装有胶体晶体的毛细管紧贴置于夹缝后面, 测得透射光强 P_1 , 然后用同样管径的只有水无胶体的毛细管取代有胶体晶体的毛细管测得 P_2 . 因毛细管小, 测量信号弱, 所以测量中排除仪器的暗电流和杂散光的影响是必要的, 我们先用充满黑墨水的毛细管取代样品测量器的暗电流和杂散光的影响, 然后对所测 P_1 和 P_2 作暗电流和杂散光的影响的扣除. 然后根据 $T = P_1/P_2$ 计算获得光谱图. 这公式对平面池是完全精确的, 但对毛细管结构的测量是有误差的, 误差之一出自胶体晶体的平均折射率比水的折射率大一点, 它会影响透过率的绝对值的大小. 但本研究只测谱带结构, 所以这一因素不影响我们的结果. 还有一因素要影响谱带结构, 这就是材料的色散会使测量的谱带结构与实际有别, 但因光谱带不宽, 色散差很小, 而且水与胶体晶体的平均折射率差小, 特别是狭缝与毛细管紧贴, 又因毛细管的壁非常薄, 即有小色散的圆形胶体到狭缝的距离很小, 所以造成带隙的移动可以忽略.

3. 结果与讨论

3.1. 胶体晶体在与毛细管轴垂直的平面内的径向透射谱

两反射镜 4 不存在时的图 1 (即图 1 中的 $\theta = 0$) 就是测与毛细管轴垂直的平面内的径向透射谱的光路图. 测量了垂直毛细管轴的平面内径向一周的角

度, 即图 1 中 φ 取 0° 至 360° . 可发现: 胶体晶体透射谱的带隙波长不随 φ 角改变, 见图 2 所示. 图 2(a) 是内径为 $75\mu\text{m}$ 样品的 $\theta = 0$ 的透射谱, 图 2(b) 是内径为 $200\mu\text{m}$ 样品的 $\theta = 0$ 的透射谱. 图 2(a) 和 (b) 是各由 10 条(每条的 φ 递增 10°) 谱线组成. 由图 2 可见, 透射谱几乎不随 φ 而改变. 即它是以毛细管轴为对称轴的旋转对称性的. 这表明晶体的结构具有以毛细管为转轴的旋转对称性.

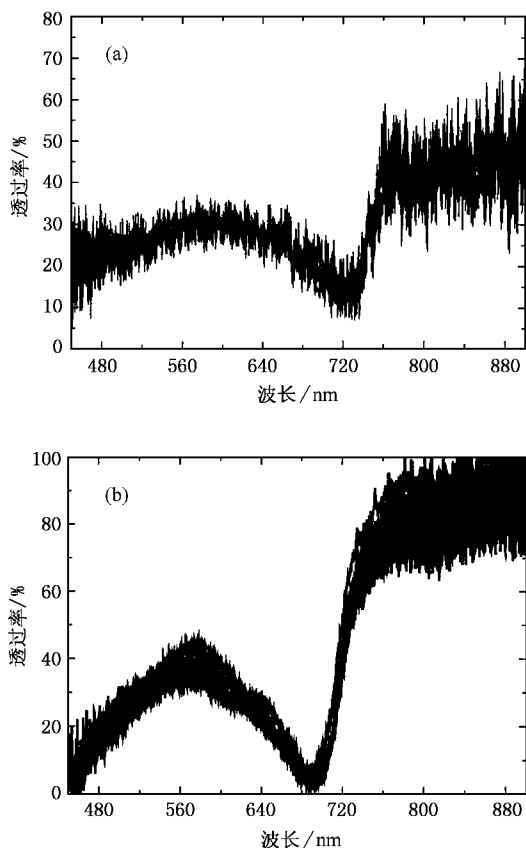


图2 毛细管径向(垂直于毛细管轴的各方向)的透射谱 $\theta = 0^\circ$, φ 每隔 10° 测一光谱, (a) 内径为 $75\mu\text{m}$ 的 10 条谱线 (b) 内径为 $200\mu\text{m}$ 的 10 条谱线

3.2. 胶体晶体透射谱随 θ 角的变化

改变入射角 θ , 测量了毛细管胶体晶体的透射谱, 图 3 给出了内径为 $200\mu\text{m}$ 的样品的透射谱. 实验结果表明: 在垂直于毛细管轴向方向(即 $\theta = 0$) 胶体晶体的带隙波长最长, 随 θ 角的增大, 带隙波长逐渐紫移, 详见图 3 所示. 此特性与平板薄池中的光谱特性相似^[3,4]. 在平板构成的池中, 因池壁与小球的相互作用, 面心胶体晶体的最密排面(111)面平行于容器壁^[3,4].

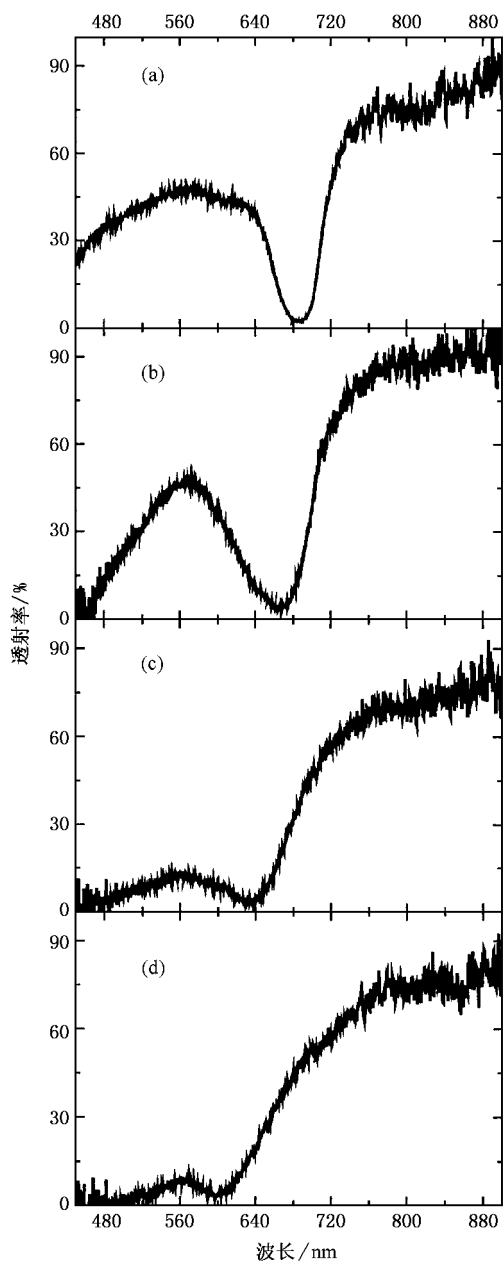


图3 入射光与毛细管轴的不同角 θ 对应的透射谱 (a) 0° , (b) 15° (c) 30° (d) 45°

从 θ 角方向测得结果与平板构成的池中的胶体晶体的性质相同可判断两者结构有类似之处,可类似把毛细管中胶体晶体看作类面心胶体晶体,其类(111)面也平行于容器壁,但因毛细管沿 φ 方向是圆的,是其胶体晶体不能形成真正的面心结构,而是一种圆柱结构的类面心胶体晶体。

3.3. 胶体晶体透射谱随胶体晶体高度的变化

由于采用了相同浓度的悬浮液和相同长度的毛细管,所以生成的胶体晶体的高度几乎相同。测量

了内径为 $75\mu\text{m}$ 和 $200\mu\text{m}$ 的样品,晶体带隙的中心波长随高度的变化如图4所示,横坐标为测量点的高度,纵坐标为带隙的中心波长。可以看到:对于同一高度, $75\mu\text{m}$ 样品带隙中心波长都大于 $200\mu\text{m}$ 样品;当高度从距离底端 8mm 处变到 18mm 处,两种管径的样品的带隙都红移,但大管比小管红移得多,其中 $75\mu\text{m}$ 样品带隙红移 4.02nm , $200\mu\text{m}$ 样品带隙红移 25.57nm 。

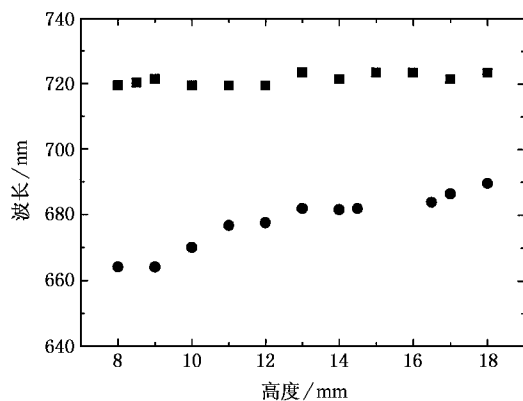


图4 内径为 $75\mu\text{m}$ 的样品(方点)和内径为 $200\mu\text{m}$ 的样品(圆点)的透射谱峰值随高度(距离样品底端的距离)的变化规律

小管中带隙红移和随高度变化小是由于小管中小球与管壁的较强相互作用使重力影响比例减小,粗管底部带隙紫移是重力使晶体在底部排列较密的结果。

稀浓度的二氧化硅小球悬浮液生长的 bcc 胶体晶体的稳定性较差,所以其摇动很容易改变其结构^[9,10]。本实验结果可看出高浓度的低分散二氧化硅小球悬浮液在毛细管中自组织生长成类似 fcc 的柱对称的胶体晶体的稳定性较好。

4. 结 论

与平面池类似,稀浓度的二氧化硅小球悬浮液能生长稳定性较差的 bcc 胶体晶体,高浓度的低分散二氧化硅小球悬浮液在毛细管中能自组织生长成类似 fcc 的柱对称的胶体晶体,此类 fcc 柱对称的胶体晶体的最密排(111)面是平行于管壁的同轴圆柱面。这种柱对称的胶体晶体具有柱对称的光谱性质,即在与毛细管轴向的垂直平面内的径向有最红的带隙且在垂直毛细管轴向的平面内各径向谱带不变,在接近毛细管轴向方向谱带波长最短,毛细管越细越易生长,稳定性越好且谱带越与高度无关。

这种柱对称的光谱性质将带来其潜在的应用价值.

- [1] Velev O D , Lenhoff A M , Kaler E W 2000 *Science* **287** 2240
- [2] Jaannopoulos J D 2001 *Nature* **414** 257
- [3] He Y J , Wei Z C , Zhong Y C , Diao J W , Wang H Z 2004 *Chinese Opt. Lett.* **2** 471
- [4] He Y J , Su H M , Tang F Q , Dong P , 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]
- [5] Liu X D , Ni P G , Cheng B Y , Zhang D Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3059 (in Chinese) [刘晓东、倪培根、程丙英、张道中 2004 物理学报 **53** 3059]
- [6] Zhou Q , Dong P , Cheng B Y , 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 389 (in Chinese) [周 倩、董 鹏、程丙英 2004 物理学报 **53** 389]
- [7] Zhang Q , Meng Q B , Cheng B Y , Zhang D Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 58 (in Chinese) [张 琦、孟庆波、程丙英、张道中 2004 物理学报 **53** 58]
- [8] Yoshiyama T , Sogami I , Ise N 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 2153
- [9] Konishi T , Ise N 1995 *J. Am. Chem. Soc.* **117** 8422
- [10] Konishi T , Ise N 1997 *Langmuir* **13** 5007

Spectral properties of fcc-like cylindrical colloidal crystals^{*}

Wei Zhong-Chao Dai Qiao-Feng Wang He-Zhou[†]

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies , Zhongshan University , Guangzhou 510275 , China)

(Received 13 April 2005 ; revised manuscript received 11 July 2005)

Abstract

Colloidal crystals are grown in capillaries. Experimental results demonstrate that these colloidal crystals are formed in a structure with cylindrical symmetry. The colloidal crystals are relatively stable. In all radial directions in the plan perpendicular to the axis of the capillary, the transmission spectra are the same and the wavelength of the band gaps are the longest. In other directions, the wavelength of the band gap is gradually blue shifted as the angle between light and axis of capillary decreases. This axial symmetry of band gap will have many potential applications.

Keywords : photonic crystal , colloidal crystal , photonic band gap , transmission spectra , capillary

PACC : 4270Q , 7820P , 6140 , 8110D

^{*}Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274108), the National 973 Project of China (Grant Nos. 2003CB314901 and 2004CB719804), the National 863 Project of China (Grant No. 2003AA311022), and the Natural Science Foundation of Guangdong Province , China.

[†] Corresponding author. E-mail : stshwh@zsu.edu.cn