

# 采用溶胶凝胶协同自组装方法制备 $\text{SiO}_2$ 反蛋白石结构薄膜及其光学性质研究\*

倪海彬 王鸣† 陈威

(南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏省光电技术重点实验室, 南京 210046)

(2011年6月7日收到; 2011年12月19日收到修改稿)

研究了溶胶凝胶协同自组装制备大面积高质量  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的方法. 向单分散的聚苯乙烯 (PS) 胶体溶液中添加  $\text{SiO}_2$  前驱物溶液, 用垂直自组装法一步得到微球空隙中均匀填充有凝胶的复合 PS 胶体晶体薄膜, 在空气中烧结去除 PS 后得到  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜. 通过对添加前驱物溶液比例、自组装温度以及烧结温度等参数的研究, 用不同粒径的 PS 微球制备了不同孔径的高质量  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜. 用扫描电子显微镜和 X 射线能量色散谱仪对制备得到的薄膜样品进行显微形貌和成分表征, 并测试了其透射光谱. 结果表明: 溶胶凝胶协同自组装法制备的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜大面积高度有序, 孔径可以控制且选择范围宽; 薄膜的透射光谱带隙明显, 带隙中心波长与理论计算结果相符.

**关键词:** 反蛋白石薄膜, 溶胶凝胶协同自组装, 光子带隙, 胶体晶体

**PACS:** 42.70.Qs, 42.82.Cr, 81.16.Dn, 78.67.-n

## 1 引言

具有反蛋白石结构的多孔材料在光电子器件、化学催化、传感、生物医学、组织工程学等领域有广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>. 常用的制备反蛋白石结构的方法之一是胶体晶体模板法, 该方法主要分为胶体晶体模板制备、填充物质、模板去除三大步. 目前很多反蛋白石结构的制备都是基于这种方法, 如近期 Kohoutek 等<sup>[5]</sup> 先用旋涂的方法制备了  $\text{SiO}_2$  光子晶体模板, 然后同样用旋涂法在其空隙中填充  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$  纳米粒子溶胶并用 HF 酸腐蚀掉模板得到  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$  反蛋白石结构薄膜; Cai 等<sup>[6]</sup> 用“夹层 - 抽真空”的方法以聚苯乙烯 (PS) 胶体晶体为模板制备了无多余覆盖层的  $\text{TiO}_2$  反蛋白石结构薄膜. 这两种方法中都是用溶胶来填充模板, 这也是目前最常用的填充方法. 但是, 用溶胶填充时填充量难以精确控制, 对于粒径较小的微球, 溶胶难以顺利渗透到模板内部, 填充不均匀或者不全会导致烧结后的反蛋

白石结构存在缺陷, 而且凝胶在干燥过程中, 由于内部应力的不均匀还会增加新的裂纹等缺陷<sup>[7]</sup>. 例如, 文献 [5] 用旋涂方法制备出的反蛋白石结构薄膜有明显的覆盖层; 文献 [6] 用“夹层 - 抽真空”方法制备反蛋白石结构时会存在内部填充不均匀的问题, 且对于非平面形状的基底处理比较困难. 采用化学气相沉积填充法能获得较好的填充效果, 但是该方法对反应设备及反应控制的要求很高<sup>[8,9]</sup>. 溶胶凝胶协同自组装方法是将制备模板和填充材料同时进行, 并且获得更好的填充效果——填充精确、均匀, 表面不会被多余的凝胶覆盖<sup>[7]</sup>. 因为溶胶有一定的黏性, 溶胶凝胶协同制备的胶体晶体裂缝相对较少且规则, 因此应用溶胶凝胶协同自组装法可以制备得到大面积、高质量的反蛋白石结构薄膜. 另外, 溶胶凝胶协同自组装法还可以通过改变添加的溶胶凝胶前驱体溶液得到不同材质的反蛋白石结构薄膜, 能够在任意形状的表面生长, 且这种方法还具有实验方法简便易行、成本低、可重复性高等优点, 具有实际应

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61178044, 91123015) 和江苏省科技支撑计划 (批准号: BE2008138) 资助的课题

† E-mail: wangming@njnu.edu.cn

用价值.

本文通过在 PS 的胶体溶液中添加酸性催化水解的正硅酸乙酯 (TEOS) 溶液, 用垂直沉积法在载玻片上制备得到微球空隙中填充有  $\text{SiO}_2$  凝胶的复合胶体晶体薄膜, 然后在空气中烧结后得到  $\text{SiO}_2$  的反蛋白石结构薄膜. 在此基础上, 对其光学禁带特性进行了研究, 得到了几种孔径的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜在可见光及近红外波段的透射光谱. 本文工作为制备基于  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的集成光电子传感器件、滤波器件提供了一定的研究基础.

## 2 实验

### 2.1 平板上制备 $\text{SiO}_2$ 反蛋白石结构薄膜

在添加  $\text{SiO}_2$  前驱液的 PS 胶体溶液中用垂

直沉积法自组装 PS 胶体晶体. 以去离子水为分散剂, 分别配置微球粒径为 390, 580, 690 nm, 体积分率均为 0.1% 的 PS 微球胶体溶液, 在胶体溶液中加入其体积 1% 的经酸性催化的 TEOS 溶液 (TEOS 溶液中 TEOS、浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 和无水乙醇三者的质量比为 1 : 1 : 2), 并超声分散 20 min. 如图 1 (a) 所示, 将分别经过丙酮、乙醇、去离子水超声清洗且干燥后的载玻片垂直插入溶液中, 并将溶液置于  $35^\circ\text{C}$  的恒温鼓风干燥箱中. 随着溶液的蒸发, PS 微球自组装成胶体晶体在载玻片表面, 同时有  $\text{SiO}_2$  的前驱体以凝胶的形式填充在胶体晶体微球的间隙中, 如图 1 (b) 所示. 将长有复合胶体晶体薄膜的载玻片置于箱式炉中按图 2 所示的温度进行烧结, 烧结后取出即可在载玻片表面得到  $\text{SiO}_2$  的反蛋白石结构薄膜.

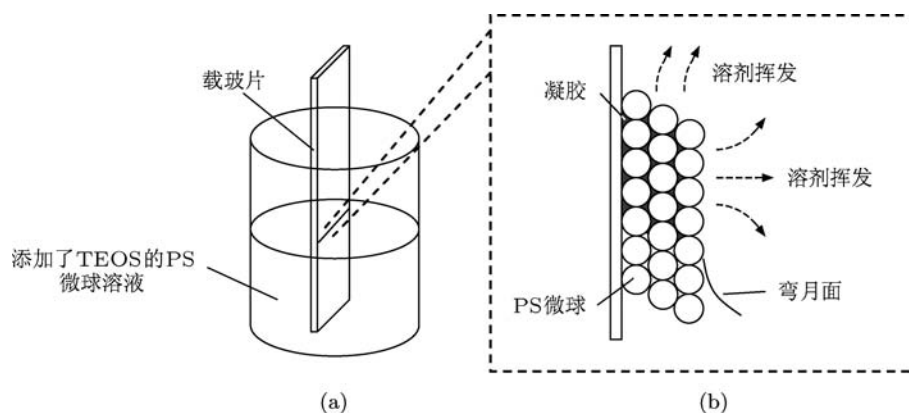


图 1 生长装置及生长原理示意图 (a) 生长装置示意图; (b) 生长原理示意图

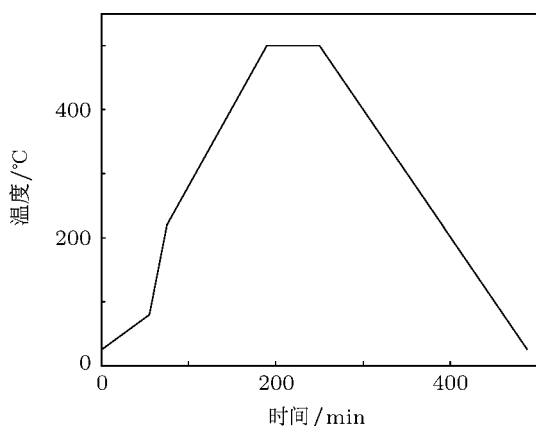


图 2 烧结复合胶体晶体薄膜时温度的变化曲线

### 2.2 测试与表征

采用日本电子公司生产的 JSM-6360LV 型扫

描电子显微镜 (SEM) 观察样品的形貌. 用美国热电公司生产的 VANTAGE IV 型 X 射线能量色散谱仪对样品成分进行定性定量分析. 用美国 Varian 公司生产的 Cary 5000 型紫外 - 可见 - 近红外分光光度计测试由 390 nm PS 微球制备得到的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的透射光谱. 采用日本 Yokogawa 电器公司生产的 AQ4305 型白光源和 AQ6370 型光谱分析仪搭建如图 3 所示的测试光路, 测试由 580, 690 nm PS 微球制备得到的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的透射光谱. 光路中用一根多模跳线将白光源的信号光输出, 经透镜 1 和透镜 2 准直后通过一个直径为 0.2 mm 的孔径光阑照射到样品表面, 通过样品后由透镜 3 会聚到光谱仪输入端进行测量. 所使用的白光源光谱范围为 400—1800 nm, 光谱分析仪测量范围为 600—1750 nm.

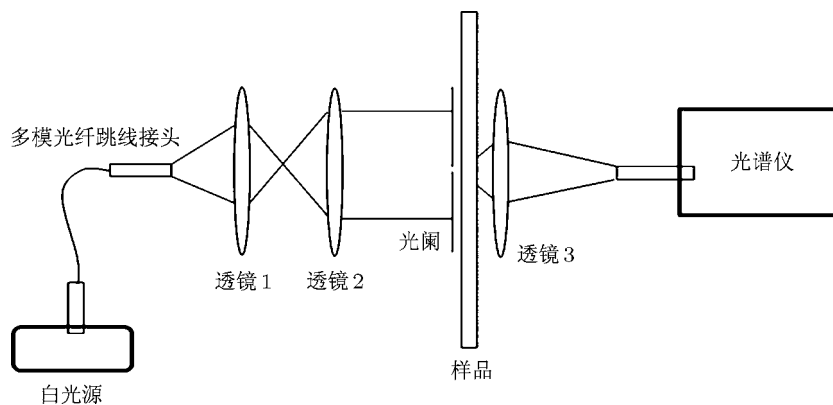


图3  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜透射光谱测试系统示意图

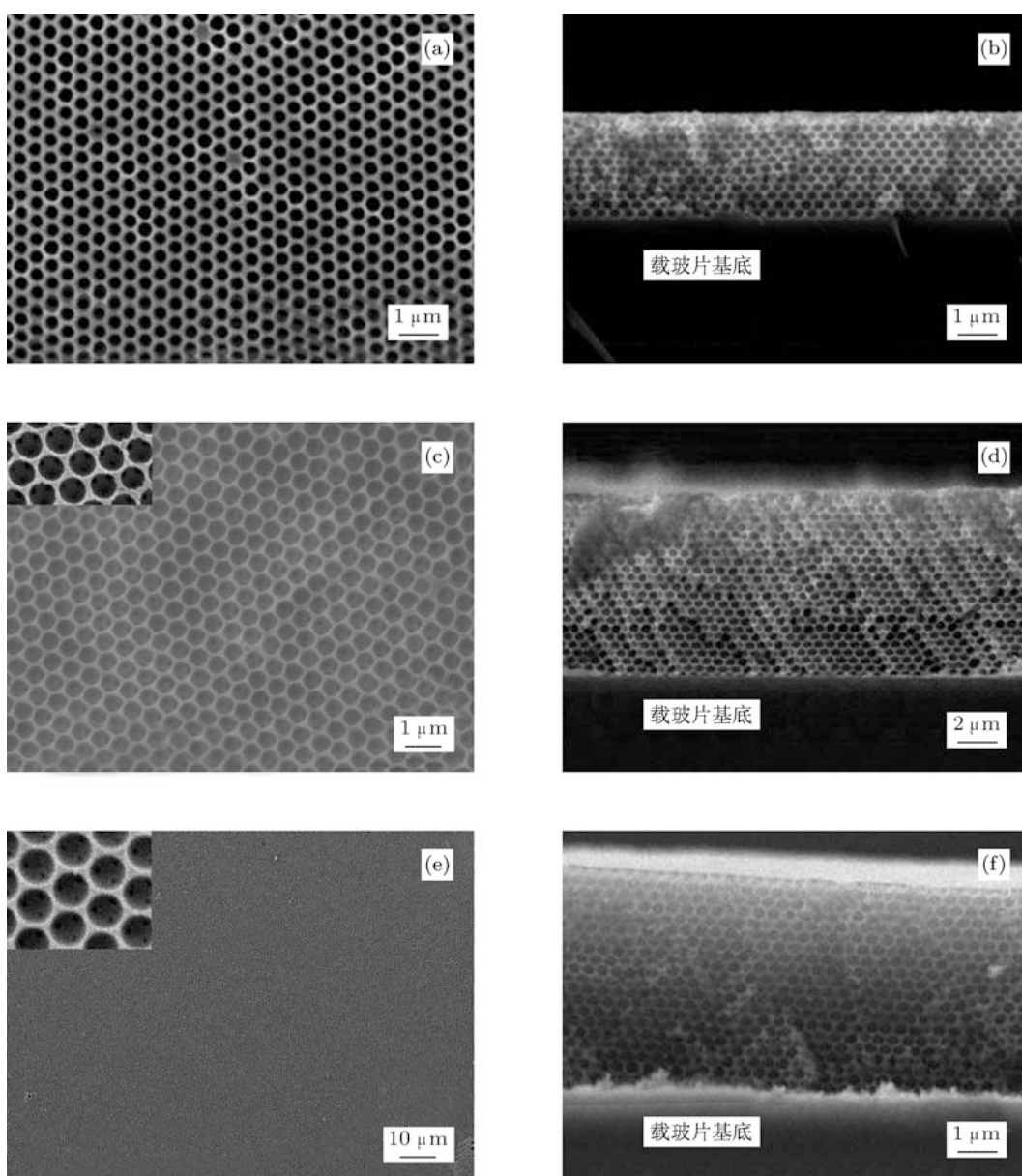


图4 不同  $D_{\text{PS}}$  的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的表面和截面 SEM 照片 (a)  $D_{\text{PS}} = 390 \text{ nm}$ , 表面; (b)  $D_{\text{PS}} = 390 \text{ nm}$ , 截面; (c)  $D_{\text{PS}} = 580 \text{ nm}$ , 表面; (d)  $D_{\text{PS}} = 580 \text{ nm}$ , 截面; (e)  $D_{\text{PS}} = 690 \text{ nm}$ , 表面; (f)  $D_{\text{PS}} = 690 \text{ nm}$ , 截面

### 3 结果及讨论

#### 3.1 微观结构和成分分析以及制备工艺对结构的影响

##### 3.1.1 微观结构分析

溶胶凝胶协同自组装法制备所得薄膜的 SEM 照片如图 4 所示. 图 4 (a), (c), (e) 分别是 PS 微球直径  $D_{PS}$  为 390, 580, 690 nm 的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的表面 SEM 照片, 其中图 4 (c) 和 (e) 中左上方的插图是表面局部放大图. 图 4 (b), (d), (f) 分别是  $D_{PS}$  为 390, 580, 690 nm 的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的截面 SEM 照片. 从图 4(a), (c), (e) 可以看到,  $\text{SiO}_2$  薄膜表面的大孔在平行于衬底方向呈六角密排形式, 从上表面的大孔中往内部看, 每个孔内都有三个小孔与下面的大孔相连. 这是由于 PS 小球自组装时, 层与层之间的小球紧紧贴在一起, 没有  $\text{SiO}_2$  凝胶填充, 当 PS 高温烧结蒸发完全之后形成的连通、有序结构. 以此类推, 薄膜内部的每个大孔表面有 12 个小孔, 分别与上层相连 3 个, 与下层相连 3 个, 同一层与周围 6 个大孔相连 6 个. 从图 4 (b), (d), (f) 截面 SEM 照片可以看到, 由不同  $D_{PS}$  制备得到的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石薄膜内部排列高度有序, 与玻璃基片结合紧密, 说明溶胶凝胶协同自组装时,  $\text{SiO}_2$  凝胶填充完全、均匀. 从薄膜表面和截面的 SEM 照片可知, 用溶胶凝胶协同自组装法制备得到的是高质量的反蛋白石结构薄膜.

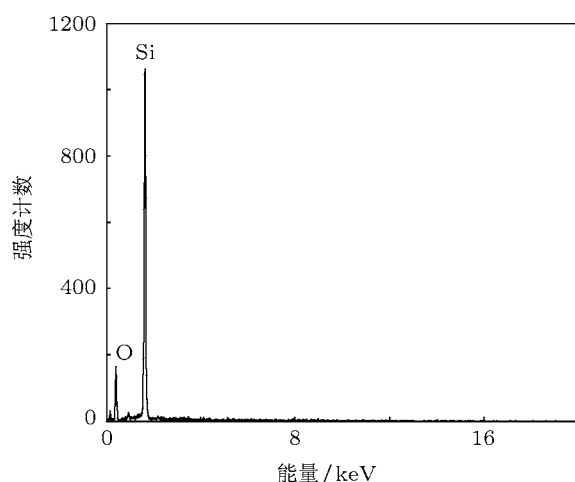


图 5 实验制备的反蛋白石样品 X 射线能量色散谱

##### 3.1.2 成分分析

实验制备所得薄膜样品的 X 射线能量色散谱如图 5 所示. 从图 5 可以明显看到 Si 元素和 O 元

素的  $K$  级峰, 表明样品中主要有 Si 和 O 两种元素. 定量分析得到薄膜中 Si 原子和 O 原子分别占原子总数的 36.64% 和 63.36%, Si 元素和 O 元素的质量分数分别为  $50.37\% \pm 0.54\%$  和  $49.63\% \pm 1.40\%$ . 纯净  $\text{SiO}_2$  中, Si 原子和 O 原子分别占总原子数的 33.3% 和 66.7%, Si 元素和 O 元素的质量分数分别为 46.7% 和 53.3%. 经对比可知两者数值相近, 同时考虑仪器的测试随机误差, 且样品经过  $500\text{ }^\circ\text{C}$  烧结 1 h, 因而可以确定所制备薄膜的主要成分为  $\text{SiO}_{2.5}$ .

##### 3.1.3 溶液比对薄膜结构的影响

向 PS 胶体溶液中添加酸性催化 TEOS 溶液的比例会直接影响制备得到的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的质量. 当体积分数为 0.1% 的 PS 胶体溶液和酸性催化 TEOS 溶液的体积比小于 90 : 1 时, 得到的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜表面被一层薄的  $\text{SiO}_2$  膜覆盖, 如图 6 (b) 所示; 当体积比大于 120 : 1 时得到的  $\text{SiO}_2$  薄膜为核壳密排, 如图 6 (c) 和 (d) 所示. 本文实验中, 当体积分数为 0.1% 的 PS 胶体溶液和酸性催化 TEOS 溶液的体积比为 100 : 1 时, 得到的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜质量相对最好. 溶胶凝胶协同自组装法中恰当的溶液配比不仅能够使模板制备与溶胶填充一步完成, 而且制备的复合胶体晶体质量较高, 能够获得高质量的反蛋白石结构薄膜.

##### 3.1.4 烧结温度对薄膜宏观和微观结构的影响

由于在 PS 微球空隙中填充的是凝胶, 随着凝胶的干燥, 薄膜会发生体积收缩以及开裂. 烧结温度上升缓慢可以减少凝胶开裂的发生, 但是在  $80\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$  范围 PS 处于熔融状态, 具有一定的流动性, 会影响到  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜中孔的形态, 因而在此温度区间选用  $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率. 通过 SEM 观测表明, 按上述的烧结参数制备得到的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的质量较为理想.

##### 3.1.5 薄膜的孔径收缩率与 PS 微球直径的关系

通过 SEM 观测得到,  $D_{PS}$  为 390, 580, 690 nm 的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的大孔孔径  $r$  分别为 312, 498, 614 nm, 可以推知薄膜烧结前后大孔孔径的绝对收缩值 ( $D_{PS} - r$ ) 分别为 78, 82, 76 nm, 相对收缩率  $((D_{PS} - r) \times 100\% / D_{PS})$  分别为 20%,

14.1%, 11%, 如图 7 (a), (b) 所示. 从图 7 (b) 可以看到, 本文实验条件下烧结得到的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的相对孔径收缩率与 PS 粒径呈线性关系, 随着 PS 粒径的增加, 相对收缩率呈线性减小.

### 3.2 光谱分析

当入射光垂直于薄膜表面入射时, 实验测得  $D_{\text{PS}}$  为 390, 580, 690 nm 的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的透射光谱如图 8 所示, 其中图 8(a) 是用紫外-可见-近红外分光光度计测试得到, 光阑直径

为 1 mm, 图 8 (b) 和 (c) 是用图 3 所示的光路测试得到, 光阑直径为 0.2 mm, 光谱仪分辨率为 2 nm. 从图 8 可以看到, 三种孔径 (312, 498, 614 nm) 的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜在垂直于{111}晶面方向的带隙波长分别为 570, 910.2, 1121 nm, 与理论计算值 (569.5, 908.8, 1120.5 nm) 基本一致 (计算中  $\text{SiO}_2$  的折射率取 1.4<sup>[10]</sup>). 测试结果表明, 所制备的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜内部排列高度均匀有序. 对比三种孔径的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的透射光谱可知, 随着孔径的增大, 通带和禁带的透过率之比也随着增大.

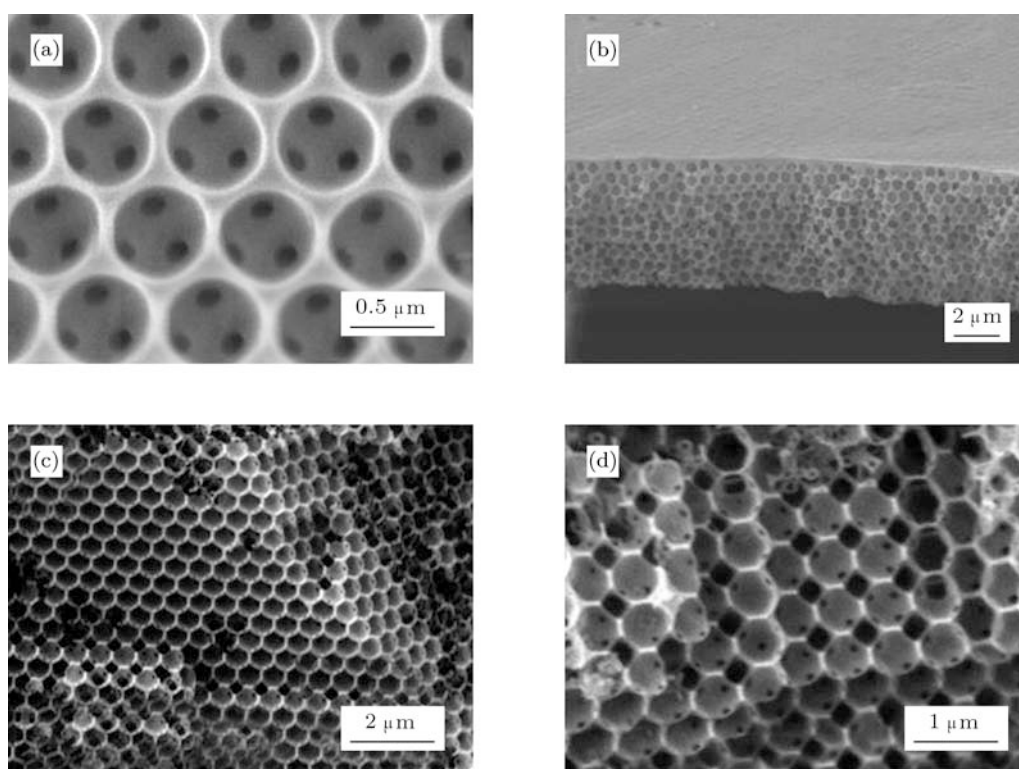


图 6 由 PS 胶体溶液与酸性催化 TEOS 溶液不同体积比下制备得到的  $\text{SiO}_2$  薄膜的 SEM 照片 (a) 100 : 1; (b) 90 : 1; (c) 120 : 1; (d) 120 : 1

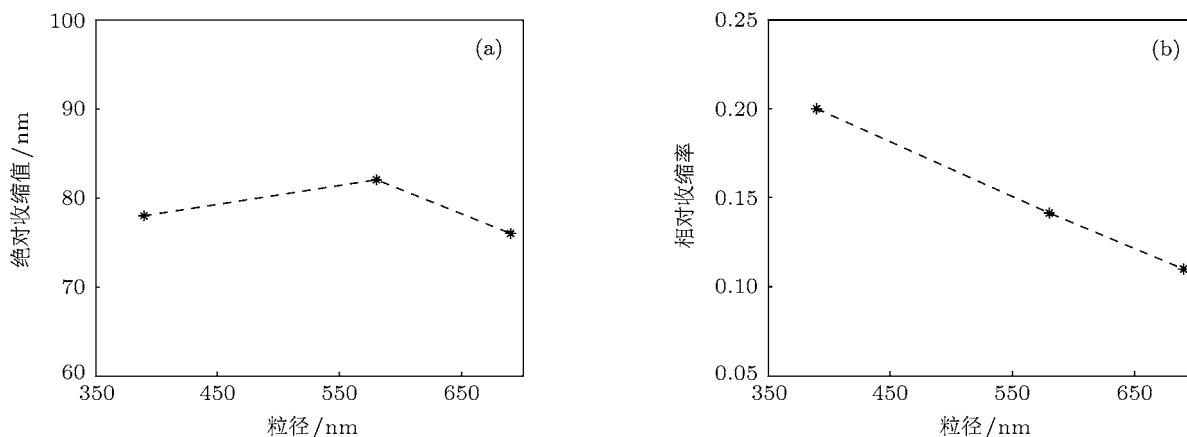


图 7 PS 微球粒径和由其制备的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜孔径之间的关系 (a) 粒径与孔径绝对收缩值的关系; (b) 粒径与孔径相对收缩率的关系

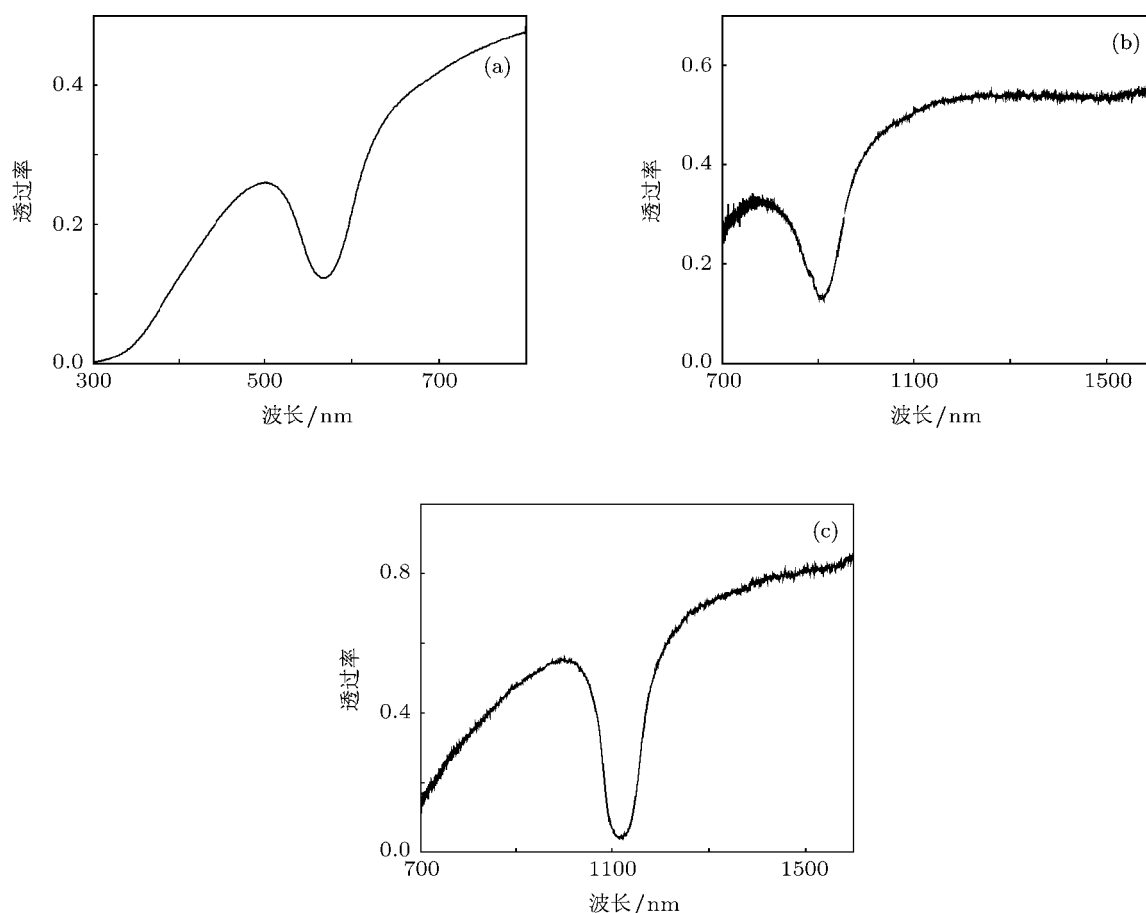


图8 三种  $D_{PS}$  的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的透射光谱 (a)  $D_{PS} = 390 \text{ nm}$ ; (b)  $D_{PS} = 580 \text{ nm}$ ; (c)  $D_{PS} = 690 \text{ nm}$

## 4 结论

本文研究了溶胶凝胶协同自组装方法制备大面积高质量  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的方法, 实验制备出三种孔径的大面积高质量  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜, 并测量、分析了所得  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜样品的透射光谱. 通过对比在不同参数下制备得到的三种孔径的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜, 讨论

了溶液配比、烧结升温、降温速率等工艺参数对制备  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜的影响, 分析了  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜大孔孔径与模板 PS 微球粒径的关系. 透射光谱的测试表明, 用溶胶凝胶协同自组装方法制备得到的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石结构薄膜具有良好的光学性能, 可以用于制造集成光电子传感器件和滤波器件.

- [1] Rinnie S A, Garcia-Santamaria F, Braun P V 2008 *Nat. Photon.* **2** 52
- [2] Kwak E S, Lee W, Park N G, Kim J, Lee H 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 1093
- [3] Chen J I L, von Freymann G, Choi S Y, Kitaev V, Ozin G A 2008 *J. Mater. Chem.* **18** 369
- [4] Lee J, Shanbhag S, Kotov N A 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 3558
- [5] Kohoutek T, Orava J, Sawada T, Fudouzi H 2011 *J. Colloid Interf. Sci.* **353** 454
- [6] Cai Z Y, Teng J H, Xiong Z G, Li Y Q, Li Q, Lu X M, Zhao X S 2011 *Langmuir* **27** 5157
- [7] Hatton B, Mishchenko L, Davis S, Sandhage K H, Aizenberg 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 10354
- [8] Galisteo-López J F, Ibisate M, Sapienza R, Froufe-Pérez L S, Blanco Á, López C 2011 *Adv. Mater.* **23** 30
- [9] Li Y J, Xie K, Li X D, Xu J, Han Y, Du P P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1839 (in Chinese) [李宇杰, 谢凯, 李效东, 许静, 韩喻, 杜盼盼 2010 物理学报 **59** 1839]
- [10] Wu G M, Wang Y, Shen J, Yang T H, Zhang Q Y, Zhou B, Deng Z S, Fan B, Zhou D P, Zhang F S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 175 (in Chinese) [吴广明, 王珏, 沈军, 杨天河, 张勤远, 周斌, 邓忠生, 范滨, 周东平, 张凤山 2001 物理学报 **50** 175]

# Sol-gel co-assembly of inverse opal film and research on its optical properties\*

Ni Hai-Bin Wang Ming<sup>†</sup> Chen Wei

(Key Laboratory on Opto-Electronic Technology of Jiangsu Province, School of Physics Science and Technology,  
Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

(Received 7 June 2011; revised manuscript received 19 December 2011)

## Abstract

The method of sol-gel co-assembling high quality, large area silica inverse opal films is studied. Hydrolyzed sol-gel precursor solution is added in monodisperse polystyrene (PS) colloidal solution to co-assemble composite colloidal crystal film which is infiltrated with silicate gel simultaneously. PS colloidal crystal template is removed by calcining the composite colloidal crystal film to obtain the silica inverse opal film. Silica inverse opal films of different pore sizes are fabricated by this method after researching the ratio of added hydrolyzed sol-gel precursor solution, the temperature of vertical evaporation, and the sinter temperature. The structures and the elements of fabricated silica inverse opal films are characterized by scanning electron microscope and X-ray energy spectrometer, and their optical transmission spectra are measured. Research results indicate that silica inverse opal films fabricated by sol-gel co-assembly method are highly ordered in large area, and the pore sizes are controllable in a wide range; measured transmission spectra show an evident band-gap, whose central wavelength is coincident with calculated result.

**Keywords:** inverse opal film, sol-gel co-assembly, photonic band gap, colloidal crystal

**PACS:** 42.70.Qs, 42.82.Cr, 81.16.Dn, 78.67.-n

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61178044, 91123015) and the Key Program of Science and Technology of Jiangsu Province, China (Grant No. BE2008138).

<sup>†</sup> E-mail: wangming@njnu.edu.cn