双基片垂直沉积法制备稳定的胶体晶体晶片

陈 鑫 孙志强 陈志民 张 恺 杨 柏

(吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室, 吉林大学化学学院, 长春 130012. * 联系人, E-mail: byangchem@jlu.edu.cn)

摘要 结合垂直沉积和微隧道毛细管方法, 发展了双基片垂直沉积法, 并利用该方法简单高效地制备了高质量的胶体晶片. 宏观上的亮丽颜色和紫外可见光谱, 以及扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)照片都证明了胶体晶片内部具有高度有序的胶体晶体结构. 在利用该方法构筑胶体晶片的过程中, 毛细力和介质挥发作用对胶体晶体的形成起到了至关重要的作用; 而双基片的限制和保护作用则赋予了胶体晶片较高的稳定性. 通过将不同直径的微球所构筑的胶体晶片进行组合, 我们获得了集多个胶体晶片光学性质于一身的组合胶体晶片. 此外, 该方法制备的胶体晶片不仅可以作为光学器件, 还可以作为模板用于构造有序的多孔结构.

关键词 双基片垂直沉积 胶体晶体 胶体晶片 模板

近年来, 关于自组装胶体晶体的研究拓展了光电材料和工程、生物医药以及其他交叉学科研究与应用中的新手段和新技术, 因而在科学和技术研究中备受瞩目^[1-7]. 具有周期性介观有序结构的自组装胶体晶体体系因其具有特定的光学衍射和光带隙性质而成为光电技术应用中制造光滤光器、转换器以及光子晶体等元件的基础材料^[4], 同时在高密度磁性存储、化学和生物传感器及多孔材料等结构与功能材料领域具有显著的地位. 鉴于胶体晶体广泛的应用前景, 国内外的许多科研小组都致力于胶体晶体制备与应用方面的相关研究, 并取得了出色的成果^[8-22]. 例如: 胶体晶体形成过程的研究, 利用图案化表面和自组装单层膜以及毛细管微隧道来构造不同结构的胶体晶体以及对它们的性质与模板效应的研究等. 就胶体晶体的制备而言, 目前常用的方法有垂直沉积法、毛细管微模塑法(MIMIC)和对流自组合法等. 近来, 我们小组与其他研究小组分别在构筑内部具有有序空缺结构或平面空缺结构的三维胶体晶体及其反相结构等方面进行了相应的研究^[23-25]. 虽然不同方法得到的胶体晶体的质量和结构有所不同, 但是高稳定性胶体晶体的有效构造方法一直是胶体晶体的应用和研究领域的重要课题. 另一方面, 发展能够用于制备具有不同结构形态和性质的胶体晶体的方法不仅将在光电材料和光子晶体的应用中受到人们的青睐, 同时也具有相当的挑战性^[26].

本文介绍一种简单有效的构筑胶体晶体的方法,

称之为双基片垂直沉积法. 该方法结合了垂直沉积和毛细管微模塑法, 在双基片之间制备了稳定的高质量胶体晶体(图 1), 我们把这种“三明治”式的胶体晶体体系称为胶体晶片. 众所周知, 在通常情况下胶体晶体对水或其他分散介质以及对外界压力的稳定性相对较差, 而我们制备的胶体晶片由于双基片的限制保护作用而具有较高的环境和机械稳定性. 基于这种高稳定性的胶体晶片, 我们还制备了由这些胶体晶片简单组合而成的组合胶体晶片. 这种组合胶体晶片不仅集合了各个胶体晶片的性质, 而且通过旋转其中任意一片胶体晶片, 我们可以连续地改变其在组合胶体晶片中对应的光禁带的峰位, 从而使制备光禁带峰位连续可调的复合光子晶体成为可能. 高质量的稳定胶体晶片不仅可以直接用作光学元件^[4,27], 同时还可以利用胶体晶体内部的空隙结构, 通过在其中引入一些介质或功能性物质来调节它们的性质, 从而进一步拓展胶体晶片的应用领域和研究范围.

图 1 双基片垂直沉积法制备胶体晶片的过程示意图

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2005-50-4-321>

1 材料和方法

1.1 实验材料

钛酸四丁脂(化学纯,上海惠世生化试剂有限公司),无水乙醇(分析纯,北京北化精细化学品有限责任公司),浓硫酸(98%,北京北化精细化学品有限责任公司),过氧化氢(分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司),实验中用水皆为去离子水.

1.2 微球的制备

实验中所用聚合物微球均为我们自己采用无皂乳液法合成的表面富含羧基的单分散交联聚苯乙烯微球^[28].众所周知,微球的粒径分布对胶体晶的形成和缺陷都有很大的影响,粒径分布较宽的微球不利于甚至不能够形成高质量的胶体晶体^[4,29,30].为了形成高质量的胶体晶体,本文所采用的均为粒径分布较窄的聚合物微球(多分散性系数小于0.04).

1.3 基片处理

实验中所用的石英片和载玻片在使用前均先在质量分数为98%的浓硫酸和30%的过氧化氢混合溶液(体积比为3:1)中煮沸15 min,再经去离子水和无水乙醇漂洗,而后在氮气流下干燥备用.

1.4 胶体晶片的制备

稳定的胶体晶片的制备过程如图1所示.首先我们把两片根据需要处理过的基片相互靠近并垂直放入聚合物微球的乳液中,然后在一定的温度(通常是室温到70℃)范围内挥发乳液中的介质(水或醇类),当乳液中的介质挥发完全后,就形成了稳定的胶体晶片.在制备胶体晶片过程中,可以根据需要选择不同的基片,比如载玻片、硅片、石英片或聚合物基片等.通常相互靠近的两个基片之间存在一定距离或空隙,当我们把这种双基片体系的底部浸入聚合物微球的乳液中时,由于毛细力的作用,微球乳液被快速吸入并填满双基片之间的空隙.随着双基片顶部乳液中介质的挥发,微球首先在双基片的顶部自组装形成有序结构(图1),此时在宏观上就可以看到胶体晶体具有的亮丽颜色.随着介质的进一步挥发,在毛细力和介质挥发的共同作用下,乳液中的微球不断地向顶部的结晶区对流平衡迁移流动,使得整个自组装过程从双基片的顶部慢慢向底部延伸,直至乳液完全变干后便形成了高质量的胶体晶片.

1.5 表征仪器

实验中表征仪器包括:数码照相机(日本 Canon 公司的 Powershot G2);紫外-可见光谱仪(日本岛津, UV-3100);原子力显微镜 NanoScope a AFM(美国 DI 公司);扫描电子显微镜(SEM, JEOL, JSM-840, Microanalyzer).

2 结果与讨论

2.1 胶体晶片的宏观性质与形成过程分析

由于可见光会在胶体晶中发生 Bragg 衍射,不同直径的微球形成的胶体晶片会呈现不同的颜色.比如用直径为190 nm的聚合物微球进行组装时形成的胶体晶片呈现紫色,而直径为278 nm微球形成的胶体晶片则呈现棕黄色(图2).利用双基片垂直沉积法构筑胶体晶体不仅可以提高胶体晶体的形成质量,还有利于提高胶体晶体的稳定性.这是因为在双基片垂直沉积法制备胶体晶体的过程中,毛细力作用和介质的挥发对整个胶体晶体的形成和质量起了关键的作用.首先,介质的挥发可以使微球在双基片的顶部先形成有序的自组装结构,毛细力的作用则可以源源不断地为自组装过程提供所需的微球.正是由于这种挥发和迁移的共同作用,才使得整个自组装过程能够顺利完成.由于微球体系在双基片之间的平面毛细管中必须经过相对较长的距离,这样有利于调整和控制介质的挥发速度,从而优化了整个自组装过程,提高了胶体晶体的形成质量.另外,由于双基片的保护和限制作用,胶体晶片具备了较高的环境稳定性,而且实验中所用的基片可以根据不同

图2 不同直径的聚合物微球形成的胶体晶片的数码照片
微球的直径(a) 190 nm, (b) 224 nm, (c) 246 nm, (d) 278 nm. 图中所用石英片宽度为1.25 cm

需要进行选择. 比如当选择表面图案化的 PDMS 模板作为双基片中的一个基片进行组装时, 可以得到像 MIMIC 和物理限制方法制备的图案化胶体晶体. 双基片垂直沉积法制备胶体晶体中基片性质和表面的形貌的可选择性进一步拓宽了这种方法的应用范围.

2.2 胶体晶片的内部结构及其光禁带性质

图 3(a)中的 SEM 照片是利用双基片垂直沉积法得到的胶体晶片的断面(即垂直于基片表面方向)的形貌图, 图中微球呈现出二维的六方密堆积有序排列. 在平行于基片表面的晶面中微球的排列也是二维六方密堆积结构(图 3(b)). 我们知道, 胶体晶体的一个重要性质就是基于有序的密堆积结构而对光产生 Bragg 衍射所形成的光带隙, 因此, 可以利用紫外可见光谱来证明胶体晶体的空间有序结构. 图 2 已经显示不同直径的微球所构成的胶体晶体所呈现的颜色不同. 而在其相应的紫外可见吸收光谱中, 我们也发现由于构成胶体晶体的微球直径不同, 在紫外可

见吸收光谱中其最大的吸收峰位也明显不同. 如图 3(c)所示, 当所用微球直径分别为 190 和 278 nm 时, 其紫外可见光谱中的峰位则分别对应于 418 和 629 nm. 这不但与图 2 中所呈现的颜色相符合, 而且与利用 Bragg 方程计算所得到的结果相一致.

2.3 组合胶体晶片的制备及其光学性质

利用双基片垂直沉积方法得到的胶体晶片具有相当高的稳定性, 因而可以利用它们进行组合形成复合器件. 例如当分别把以 190 和 246 nm 的聚合物微球为构基元, 以石英片为双基片构筑的两种胶体晶片叠加在一起形成组合胶体晶片时, 在其紫外可见吸收光谱(图 4(a))中可以看到, 在 420 和 550 nm 处分别有明显的吸收峰, 它们分别对应于由直径为 190 和 246 nm 的微球所构筑的胶体晶体的光禁带峰位. 当用直径分别为 190, 224 和 246 nm 的聚合物微球制备的三种胶体晶片进行组合时(图 4(d)), 则出现了图 4(b)中的紫外可见吸收光谱, 其吸收峰值分别出

图 3

(a) 双基片垂直沉积法制备的胶体晶片中的胶体晶体断面的 SEM 照片, 插图为断面的放大图片, 标尺为 1 μm . (b) 胶体晶体(111)平面的 AFM 照片. (c) 双基片垂直沉积法制备的由不同直径的微球所形成的胶体晶片的紫外可见吸收光谱. 1, 190 nm; 2, 224 nm;

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/CSB2005-50-4-321>

图 4

(a) 由直径分别为 190 和 246 nm 的聚合物微球所形成的两种胶体晶片组合后所构成的复合胶体晶片的紫外可见光谱. (b) 由直径分别为 190, 224 和 246 nm 的聚合物微球所形成的三片胶体晶片组合而成的复合胶体晶片的紫外可见光谱. (c) 由直径分别为 190, 224 和 246 nm 的聚合物微球所形成的三片胶体晶片组合而成的复合胶体晶片的紫外可见光谱, 其中入射光相对于由直径为 224 nm 的聚合物微球所形成的胶体晶片的入射角为 20° . (d) 和 (e) 分别是图 (b) 和 (c) 的图解. 1, 2, 3 是石英片, 4, 5, 6 分别对应于由直径为 190, 224 和 246 nm 的聚合物微球所形成的胶体晶片

现在 420, 516 和 550 nm 处, 也正好对应于上述三种直径的微球所形成的胶体晶体的光禁带峰位. 如果把图 4(d) 中由直径为 224 nm 的聚合物微球所形成的胶体晶片沿组合平面转动 20° (图 4(e)) 时, 则因为入射角的增加导致该胶体晶片的光禁带峰位由原来的 516 nm 变成 480 nm, 而另外两个胶体晶片的光禁带峰位基本不变, 从而得到如图 4(c) 所示的紫外吸收光谱. 从以上结果可以看出, 通过不同种类的胶体晶片的简单组合, 我们制备了集多个胶体晶片性质于一体的组合胶体晶片, 该组合胶体晶片可根据不同需要具有多个光禁带峰位, 从而使复合光子晶体的制备成为可能. 更重要的是, 通过旋转组合胶体晶片中的任意一片的角度, 可以改变该胶体晶片在组合胶体晶片中的光禁带峰位, 同时保持其他胶体晶片的光禁带峰位不变. 当然, 当同时转动组合胶体晶片时,

其各个胶体晶片的光禁带峰位将会同时发生改变. 如果分别以不同的角度转动各个胶体晶片, 其光禁带峰位的变化也将各不相同. 这为制备光禁带峰位连续可调的复合胶体晶体拓展了新的方法.

2.4 实验条件对双基片垂直沉积过程的影响

在利用双基片垂直沉积方法制备胶体晶体的过程中, 我们发现与单基片垂直沉积方法^[8]相似, 所得到的胶体晶体厚度对乳液中微球的浓度具有一定的依赖性. 通常乳液中微球的浓度较高时形成的胶体晶体膜层较厚, 例如当乳液中微球的浓度在 0.05%~5.0% (质量分数, 下同) 范围内变化时, 自组装胶体晶体膜层的厚度可以从单层或几层达到 100 μm 左右. 图 3(b) 是当乳液的浓度为 3.0% 时, 所制备的厚度达到 50 μm 的胶体晶体, 其中微球的直径为 190 nm. 这

样通过双基片垂直沉积法就可以比较方便地控制所制备的胶体晶体的厚度. 在实验过程中, 不仅可以利用乳液中微球的浓度来改变膜厚, 而且可以通过调节两个基片之间的距离来控制胶体晶体膜层的厚度. 一般来说, 当基片之间的距离较小时毛细力作用较强, 导致胶体晶体能够在较大的区域形成, 也就是能够填充整个基片之间的空间; 而当基片之间的距离较大时, 毛细力对微球乳液的提拉高度相对较低, 此时所形成的胶体晶体不能占据双基片之间的整个空间. 因此, 在利用双基片垂直沉积方法制备胶体晶片的过程中, 能够根据不同的需要和要求, 通过控制挥发速度和乳液的浓度以及双基片之间的距离, 得到厚度可调的高质量胶体晶片. 但是通常情况下, 当基片之间的距离增大时, 要想得到较大面积的胶体晶片, 乳液中微球的浓度也要随之提高, 所制备的胶体晶在紫外可见光谱中的光禁带峰位不变而半峰宽增大. 这主要是由于当微球的浓度增加时, 同样条件下溶剂挥发对微球的自组织过程影响较大, 自组织挥发和沉积的平衡更容易破坏, 从而增加了胶体晶体内部的缺陷使得胶体晶的质量有所下降. 而光禁带峰位不变和扫描电子显微镜有序结构未变证明了增加双基片之间的距离不会改变胶体晶体内部结构, 只可能在一定程度上影响内部缺陷的形成. 因此适当控制双基片之间的距离和微球的浓度有利于形成高质量的胶体晶片. 当然, 基片之间的平行程度对胶体晶片的形成也有一定的影响. 不平行的双基片必将导致基片两端所形成的胶体晶的厚度不同, 从而使得胶体晶片中的整体有序结构不均匀而进一步影响其性质. 通常当不平行程度较明显时, 距离较大一端呈现的亮丽乳光相对于距离较小端较弱, 而不同区域的紫外可见光谱也有所不同. 这说明此时的胶体晶片的结构和性质不均匀. 在我们的实验中由于双基片是紧密垂直靠在一起的, 可以认为它们基本上平行, 对形成高质量的胶体晶片没有特别的影响.

2.5 胶体晶片作为模板构筑二氧化钛有序多孔膜

我们制备的胶体晶片不仅可以直接用作调节光学性质的元件, 而且可以作为模板用于构筑其他特殊的有序结构, 如有序多孔膜. 图 5 就是利用胶体晶体作为模板制备的有序多孔二氧化钛固体表面的 SEM 照片. 利用直径为 220 nm 的聚合物微球所制备的胶体晶片为模板, 在双基片之间胶体晶内部的空隙中填满钛酸丁脂液体, 然后采用高温灼烧的方法

图 5 双基片垂直沉积法制备的胶体晶片中灌入 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 然后除去聚合物微球后得到的 TiO_2 有序多孔膜的 SEM 照片
所用聚合物微球的直径为 220 nm

除去聚合物模板, 最终得到图中所示的有序结构. 由于灼烧过程中无机骨架产生收缩, 通常这种有序孔的尺寸相对于组装所用的微球的粒径略显偏小. 与其他方法相比, 我们用双基片胶体晶片作为模板来制备有序多孔膜, 一方面是基于双基片之间的空间结构能够提供辅助的毛细作用, 有利于控制所需要的溶液在胶体晶的内部空隙中吸入以及在一定条件下的化学反应(如钛酸丁脂水解等), 另一方面, 由于其基片结构的可调性, 能够制备其他结构的多孔膜, 这些将有助于制备不同形态和性质的有序多孔结构.

3 结论

采用双基片垂直沉积法构筑了具有较高稳定性的胶体晶片. 基于这种机械稳定和介质稳定的胶体晶片, 制备了集多个胶体晶片性质于一体的组合胶体晶片. 这种组合胶体晶片不仅可以同时具有多个光禁带峰位, 而且可以通过旋转其中任意一片或几片胶体晶片来改变组合胶体晶片中光禁带的位置, 从而实现了光禁带峰位的连续可调. 同时可以通过拓宽该方法中基片的种类和结构来制备用其他方法很难构造的结构, 如具有光子晶体纤维结构的胶体晶体以及作为模板来构筑其他有序的多孔膜.

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 90401020, 200340062).

参 考 文 献

- 1 Vlasov Y A, Bo X Z, Sturm J C, et al. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature*, 2001, 414: 289~293[DOI]

- 2 Blanford C F, Schroden R C, Al-Daous M, et al. Tuning solvent-dependent color changes of three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) materials through compositional and geometric modifications. *Adv Mater*, 2001, 13: 26~29[DOI]
- 3 Holtz J H, Asher S A. Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials. *Nature*, 1997, 389: 829~832[DOI]
- 4 Xia Y N, Gates B, Yin Y D, et al. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications. *Adv Mater*, 2000, 12: 693~713[DOI]
- 5 Gasser U, Weeks E R, Schofield A, et al. Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization. *Science*, 2001, 292: 258~262[DOI]
- 6 Pusey P N, Megen W V. Phase behaviour in concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature*, 1986, 320: 340~342[DOI]
- 7 Skjeltorp A T, Meakin P. Fracture in microsphere monolayers studied by experiment. *Nature*, 1988, 335: 424~426[DOI]
- 8 Jiang P, Bertone J F, Hwang K S, et al. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem Mater*, 1999, 11: 2132~2140[DOI]
- 9 Gu Z Z, Fujishima A, Sato O. Fabrication of high-quality opal films with controllable thickness. *Chem Mater*, 2002, 14: 760~765[DOI]
- 10 Yang S M, Ozin G A. Opal chips: vectorial growth of colloidal crystal patterns inside silicon wafers. *Chem Comm*, 2000, 24: 2507~2508[DOI]
- 11 Yang S M, Miguez H, Ozin G A. Opal circuits of light-planarized microphotonic crystal chips. *Adv Funct Mater*, 2002, 12: 425~431[DOI]
- 12 Zheng H P, Lee I, Rubner M F, et al. Two component particle arrays on patterned polyelectrolyte multilayer templates. *Adv Mater*, 2002, 14: 569~572[DOI]
- 13 Hayward R C, Saville D A, Aksay I A. Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns. *Nature*, 2000, 404: 56~59[DOI]
- 14 Míguez H, Meseguer F, López C, et al. Evidence of FCC crystallization of SiO₂ nanospheres. *Langmuir*, 1997, 13: 6009~6011[DOI]
- 15 Cheng Z D, Russel W B, Chaikin P M, et al. Controlled growth of hard-sphere colloidal crystals. *Nature*, 1999, 401: 893~895[DOI]
- 16 Wang H Z, Li X Y, Nakamura H, et al. Continuous particle self-arrangement in a long microcapillary. *Adv Mater*, 2002, 14: 1662~1666[DOI]
- 17 Kim E, Xia Y N, Whitesides G M, et al. Two- and three-dimensional crystallization of polymeric microspheres by micromolding in capillaries. *Adv Mater*, 1996, 8: 245~247
- 18 Park S H, Xia Y N. Assembly of mesoscale particles over large areas and its application in fabricating tunable optical filters. *Langmuir*, 1999, 15: 266~273[DOI]
- 19 Yang P, Deng T, Zhao D, et al. Hierarchically ordered oxides. *Science*, 1998, 282: 2244~2246[DOI]
- 20 Kenis P J A, Ismagilov R F, Whitesides G M. Microfabrication inside capillaries using multiphase laminar flow patterning. *Science*, 1999, 286: 83~85[DOI]
- 21 Denkov N D, Velev O D, Kralchevsky P A, et al. Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates. *Langmuir*, 1992, 8: 3183~3190
- 22 Yi G R, Moon J H, Yang S M. Macrocrystalline colloidal assemblies in an electric field. *Adv Mater*, 2001, 13: 1185~1188[DOI]
- 23 Lu G, Chen X, Yao J M, et al. Fabricating ordered voids in a colloidal crystal film-substrate system by using organic liquid patterns as templates. *Adv Mater*, 2002, 14: 1799~1802[DOI]
- 24 Palacios-Lidó E, Galisteo-López J F, Juárez B H, et al. Engineered planar defects embedded in opals. *Adv Mater*, 2004, 16: 341~345[DOI]
- 25 Tétéault N, Mihi A, Míguez H, et al. Dielectric planar defects in colloidal photonic crystal films. *Adv Mater*, 2004, 16: 346~349[DOI]
- 26 Russell P. Photonic crystal fibers. *Science*, 2003, 299: 358~362[DOI]
- 27 Jiang P, Ostojic G N, Narat R, et al. The fabrication and bandgap engineering of photonic multilayers. *Adv Mater*, 2001, 13: 389~393[DOI]
- 28 Chen X, Cui Z C, Chen Z M, et al. The synthesis and characterization of monodisperse cross-linked polymer microspheres with carboxyl on the surface. *Polymer*, 2002, 43: 4147~4152[DOI]
- 29 陈志民, 陈鑫, 张恺, 等. 表面富含羧基的单分散交联聚合物微球的快速自组制备胶体晶的研究. *高等学校化学学报*, 2004, 3: 560~564
- 30 Cong H L, Cao W X. Preparation of stable colloidal crystals and macroporous materials using diazoresin as a thermosetting agent. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 582~586[DOI]

(2004-12-16 收稿, 2005-01-05 收修改稿)