

二氧化硅光子晶体的超快速制备

梁驰予¹, 张思翰¹, 卢晨昕¹, 朱宝林^{1,2}, 邱晓航^{1,2,*}

¹南开大学化学学院, 天津 300071

²化学国家级实验教学示范中心(南开大学), 天津 300071

摘要: 光子晶体是一种折射率在空间呈周期性变化的光学纳米结构, 具有光子带隙, 能够调控光的传播。由于其独特的光学性质, 光子晶体被广泛应用于通信、光电、化学传感、无墨印刷等领域。本实验将光子晶体引入本科实验的课堂, 利用改进的Stöber法合成单分散二氧化硅微球, 并创新地采用滴涂法进行自组装, 快速简便地制备了光子晶体。整个实验过程耗时短, 易操作, 成本低廉, 效果鲜明, 富有趣味。在这个实验中, 学生能够巩固基础操作, 掌握纳米化学和胶体自组装的相关知识和操作, 还能够通过综合光学和结构化学的知识, 初步分析结构色的产生原理, 提高学以致用能力和多学科交叉综合素养。

关键词: 光子晶体; Stöber法; 滴涂法; 胶体自组装; 结构色

中图分类号: G64; O6

Ultra-Fast Fabrication of Photonic Crystals Based on Silicon Dioxide

Chiyu Liang¹, Sihan Zhang¹, Chenxin Lu¹, Baolin Zhu^{1,2}, Xiaohang Qiu^{1,2,*}

¹ College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

² National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Nankai University), Tianjin 300071, China.

Abstract: Photonic crystals (PCs) are a kind of nanostructure with periodically varying refraction rates, which contain photonic band gaps that can regulate the propagation of light. PCs show beautiful structural colors if the band gaps occur in the visible light band. Due to their unique optical features, PCs have a wide range of applications, such as those in photoelectric material, chemical sensors, and ink-free printing. We introduced the frontier scientific field to the undergraduates. Using the improved Stöber method, we synthesized diameter-controllable monodisperse silica nanoparticles. As a simple and rapid method to obtain a thin layer, drop-coating is innovatively used here to assemble PCs. This experiment can be completed in 4 h. The method is inexpensive, and it helps students understand significant phenomena with interest. As a result, students can consolidate their experimental skills and learn nano-chemistry and colloidal self-assembly. The experiment is related to structural chemistry and optics theories. By integrating these theories, students can understand how structural colors are generated.

Key Words: Photonic crystals; Stöber method; Drop-coating; Colloidal self-assembly; Structural color

光子晶体是一种折射率在空间呈周期性变化的光学纳米结构, 这一概念由S. John与E. Yablonovitch在1987年首次提出^[1]。折射率的周期性分布使得光在光子晶体中传播时出现光子带隙, 能够调控光子晶体的光学性质。若带隙落在可见光范围内, 光子晶体将呈现漂亮的结构色。

由于光子晶体独特的光学性质,它在许多领域都有着重要的应用。例如,通过微细加工技术能够制成光子晶体光纤、光波导、光子晶体谐振腔等光子晶体器件,目前已被应用于通信、光电等领域;而由化学方法得到的光子晶体具有良好的可调控性,在分析化学、化学传感、无墨印刷等领域也有着丰富的应用^[2]。

创造新物质是化学学科最引人入胜的部分之一。在理论指导下,合成具有特定功能的新物质,并揭示结构与性质之间的内在联系,能够极大地激发学生的学习兴趣和创新热情。将超快速制备二氧化硅光子晶体这一实验引入本科课堂,能够在训练基本实验操作的同时,加深学生对结构与性质之间关系的理解,引导学生体验化学创造的神奇魅力。

本实验使用改进的Stöber法合成单分散二氧化硅纳米微球,再用滴涂法将微球组装成光子晶体,并通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线粉末衍射法(XRD)表征了产品的微观结构和物相组成,分析了产品光学性质与结构之间的关系;此外,还通过调节合成反应的条件,调控了微球粒径,得到了具有不同颜色的光子晶体。实验所用仪器、试剂常见且安全,操作性强,现象直观;与理论联系紧密,具有理论-实验结合、多学科交叉综合的特点,能够有效加深学生对结构-性质-功能关系的理解,提高学生综合分析能力、数据采集与处理能力,激发学生深入研究的兴趣,培养其创新意识及拓展延伸的能力。合成部分可单独作为基础无机化学实验项目,面向低年级本科生开设,也可将全部过程作为高年级综合化学实验的教学内容。

1 实验设计思路

二氧化硅光子晶体的制备一般包含两个步骤:合成单分散二氧化硅纳米微球,随后将微球组装为光子晶体。最常用于合成单分散二氧化硅纳米微球的方法是改进的Stöber法^[3],反应时长在10 h以上。垂直沉积法^[4]是一种经典的自组装方法,组装过程中需要将微球分散液静置数日;旋涂法^[5]、喷涂法^[6]等新型自组装方法虽然能够快速得到光子晶体,但条件苛刻,或需要昂贵的设备,或是需要具有特殊表面结构的微球,均不适于在本科教学中推广。

为适应本科教学,参考文献方法^[7-9],结合基础实验室的实际条件,本实验设计将合成过程大幅缩短到2 h,成功制得粒径可控的单分散二氧化硅纳米微球,并创新地使用滴涂法进行光子晶体的快速自组装,能够在半小时内得到具有鲜明虹彩结构色的光子晶体。通过改变反应物的配比调控二氧化硅微球的粒径,还能够制得不同颜色的光子晶体。组织学生合成多种粒径的小球、制备多种颜色的光子晶体,建立原料配比-微球粒径-光子晶体颜色之间的联系,可以加深学生对反应条件-结构-性质关系的理解。

使用扫描电镜表证得到的光子晶体,可以清楚地观察到光子晶体的微观结构、辨认出二氧化硅微球的排列方式;运用图像识别技术,还能从扫描电镜照片上测得二氧化硅微球的粒径与粒径分布,既能评价微球合成过程的实验效果,又能直观地体现微球粒径与光子晶体颜色的关系。

开展本实验,可以达到以下教学目的:

- 1) 学习改进的Stöber法合成单分散二氧化硅纳米微球的原理及操作,并通过改变反应物配比调控微球粒径;
- 2) 学习胶体自组装的原理,使用滴涂法制备光子晶体;
- 3) 巩固无机化学实验基础操作,养成良好规范的实验习惯,提高安全意识;
- 4) 了解结构色与光子晶体的显色原理,并能够解释微球粒径与光子晶体颜色的对应关系。

2 实验部分

2.1 实验原理

2.1.1 改进的Stöber法合成单分散二氧化硅纳米微球

原硅酸四乙酯(TEOS)在氨催化下水解并逐步聚合,可以得到单分散二氧化硅纳米微球。反应初

期需要将原料快速混合并充分搅拌,使成核均匀;成核后的生长过程中,微球粒径迅速增长,此阶段需要降低搅拌转速,减少对生长过程的扰动。

本法制得的微球粒径大,分布窄;溶胶稳定性好,能保持数周不发生团聚。

2.1.2 滴涂法自组装制备光子晶体

胶体自组装指的是粒径均匀的粒子自发聚集形成有序结构的过程(图1)。本实验采用滴涂法快速组装光子晶体:将二氧化硅微球分散液滴涂于亲水改性后的基底上,铺展形成液膜,随着溶剂的挥发,二氧化硅微球在表面张力梯度的驱动下向液膜边缘聚集,自发形成密堆积结构,就得到了光子晶体^[10]。

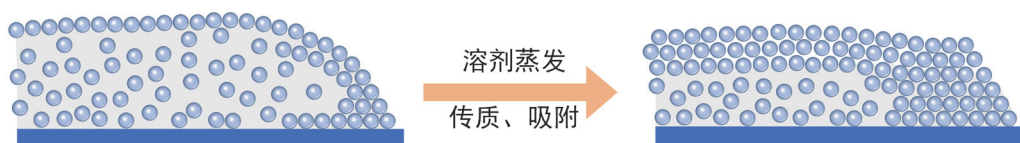


图1 光子晶体的形成过程^[6]

2.2 仪器与试剂

实验仪器:100 mL烧瓶,磨口塞,磁子,水浴加热装置(烧杯、温度计、电热套、铁架台、铁夹),量筒(10 mL、25 mL、100 mL),50 mL烧杯,胶头滴管,载玻片,离心机,离心管,超声清洗机。

试剂:原硅酸四乙酯(TEOS, 99%, Adamas-beta),浓氨水(AR, 天津渤化),无水乙醇(EtOH, AR, 天津渤化),蒸馏水,浓硫酸,30% (w)过氧化氢溶液。

2.3 实验步骤

2.3.1 单分散二氧化硅纳米微球的合成

作为综合实验开展时,组织学生分组合作,按照表1所示配比分别配制反应液,合成三种不同粒径的单分散二氧化硅微球;作为基础实验项目开展时,推荐选用组2作为指定配比。

表1 反应液组成

分组	A液			B液	
	$V(\text{浓氨水})/\text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	$V(\text{EtOH})/\text{mL}$	$V(\text{TEOS})/\text{mL}$	$V(\text{EtOH})/\text{mL}$
1	4	10	6	2	18
2	4	10	6	4	16
3	4	10	6	6	14

配制A液:按指定配比向100 mL烧瓶中加入浓氨水、乙醇和蒸馏水,搅拌均匀,水浴恒温30℃。

配制B液:用乙醇润洗过的量筒量取指定体积的TEOS,加入50 mL烧杯中,用乙醇稀释至20 mL,搅拌均匀。

调高A液烧瓶的搅拌转速至1100 rpm,将B液快速加入盛有A液的烧瓶中,能够观察到反应体系逐渐变为乳白色半透明状;1 min后,将搅拌速度降至360 rpm,加磨口塞,恒温30℃反应2 h。

反应结束后,可将反应液稀释后直接用于光子晶体的组装,也可以进一步纯化以便保存。

2.3.2 二氧化硅微球分散液的纯化

将反应液转入离心管,5000 rpm离心10 min,弃去上清液,无水乙醇稀释、超声分散后再离心,重复两次。最后一次洗涤时,将沉淀用无水乙醇稀释至与反应液浓度相近后超声分散备用。

2.3.3 基底预处理

在等待反应的同时,对稍后要用到的基底进行表面羟基化亲水改性预处理。

食人鱼洗液的配制:取约10 mL浓硫酸置于烧杯中,缓慢滴加5 mL 30%过氧化氢溶液,充分搅拌。

将洁净的载玻片放入配制好的洗液中，浸泡半小时后取出，用蒸馏水冲洗干净，浸泡在水中待用。预处理后的基底亲水性显著增强(图2)。

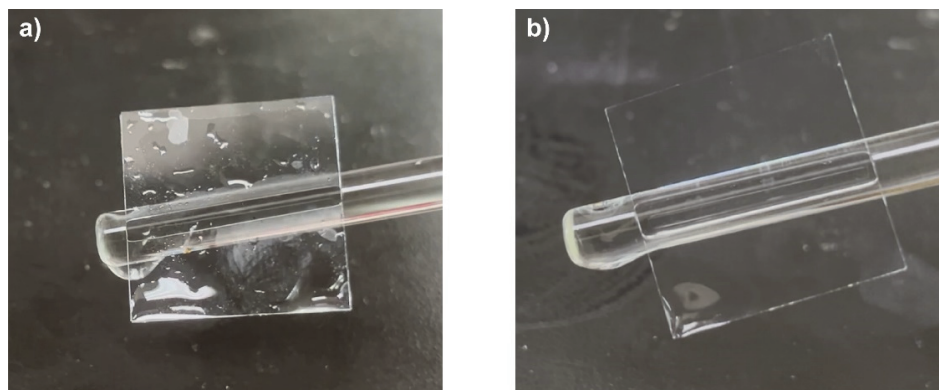


图2 亲水改性预处理前后对比

(a) 预处理前; (b) 预处理后

2.3.4 滴涂法组装光子晶体

分别取三种微球分散液各1 mL，加入10 mL乙醇稀释，用玻璃棒搅匀后超声1 min，以减少微球的团聚。取出预处理过的载玻片，乙醇润洗后平放，滴加分散液直至铺满整个载玻片，静置自然风干，或用烘箱40–60 °C烘干，即可得到二氧化硅光子晶体。用手机手电筒照射三种光子晶体，能够观察到鲜明绚丽的虹彩结构色，调整光线照射角度或观察角度，光子晶体的颜色也随之变化。为提升实验趣味性，我们还通过石蜡构筑疏水边框得到特殊形状光子晶体膜(图3)。

2.3.5 扫描电镜表征

选取由不同粒径微球组装得到的光子晶体放置于同一个样品台，涂层面向上，粘在贴有导电胶的样品台上，边缘涂抹少量导电胶水。用洗耳球吹样品台样品数下，送入离子溅射仪(JFC-1600，日本JEOL公司)中，20 mA下喷铂120 s后取出，放入扫描电镜(JSM-IT800，日本JEOL公司)中，放大10000–50000倍观察。

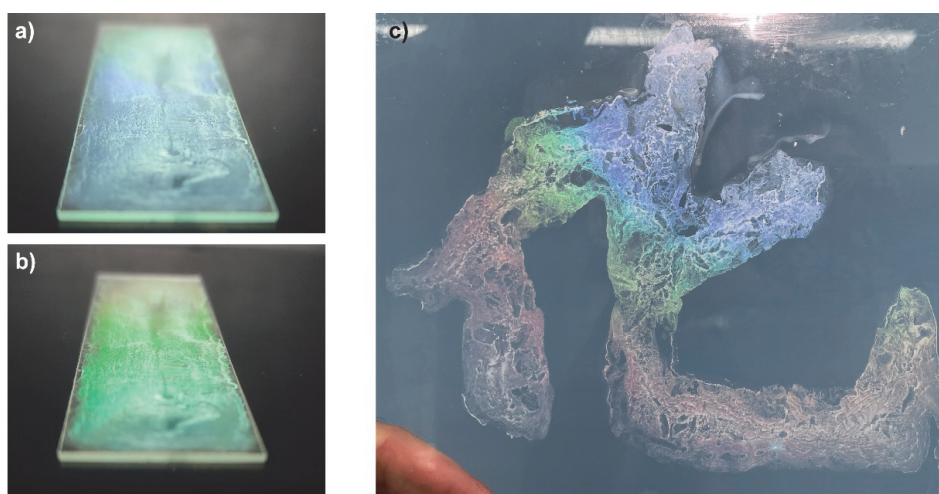


图3 制得的光子晶体

(a, b) 成品光子晶体 (c) 涂出的光子晶体“化”字样

电子版为彩图

2.4 注意事项

- 1) 将B液加入A液前, 应先将A液搅拌速度提升至1100 rpm, 再加入B液。加入过程务必迅速, 并避免将B液沾到瓶壁上, 可以使用漏斗辅助操作;
- 2) 反应开始阶段, 水浴温度不应低于25 °C, 否则反应可能不发生;
- 3) 操作单分散二氧化硅微球时, 可能接触到干燥的粉体, 建议佩戴口罩, 避免吸入硅尘;
- 4) 离心时, 注意对称放置离心管, 并注意配平各管质量;
- 5) 配制食人鱼洗液时, 应缓慢滴加过氧化氢溶液并充分搅拌, 防止温度过高时过氧化氢分解或产生酸雾。本步骤具有一定的危险性, 操作时要做好个人防护。用过的洗液仍具有强酸性和腐蚀性, 应中和后倒入废液桶。

3 结果与讨论

3.1 微球组成分析

首先用XRD表征产品微球的物相。XRD数据显示, 产物在24°附近存在一宽峰, 且未观察到晶体峰, 与无定形二氧化硅的XRD特征相符(图4a)。对照文献^[11]中的二氧化硅微球XRD数据(图4b), 判断合成的产品确为无定形二氧化硅微球。

微球的X射线电子能谱(EDS)中出现了碳元素的特征谱线(图4c), 结合元素分布图可知, 二氧化硅微球表面可能存在部分未完全水解TEOS (图4d)。

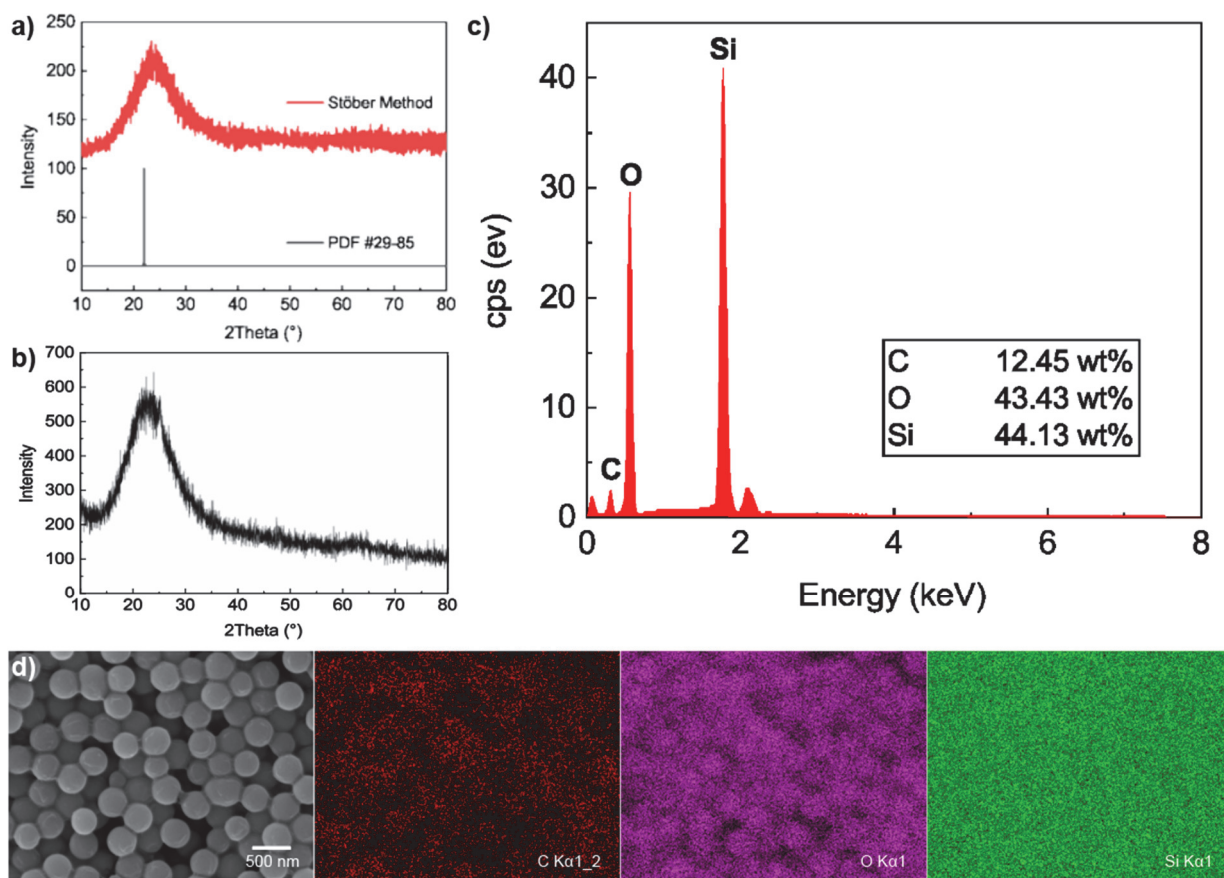


图4 物相分析

- (a) 本实验合成SiO₂微球XRD; (b) 溶胶-凝胶法合成SiO₂微球XRD^[11]
 (c) 本实验合成SiO₂微球EDS谱; (d) 本实验合成SiO₂微球SEM图像与元素分布

3.2 微球粒径调控

微球合成步骤中, 反应液的配比会对微球粒径产生较大的影响, 为评价不同组分对粒径影响程度的大小, 以表1中组1所列配比为中心, 进行单因素多水平实验, 设计实验如表2所示。

表2 粒径调控实验设计

因素	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
$V(\text{氨水})/\text{mL}$	2.0	4.0	6.0	8.0
$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	6.0	8.0	10.0	12.0
$V(\text{TEOS})/\text{mL}$	2.0	4.0	6.0	—

用各组合成所得微球组装成光子晶体, 按2.3.5小节所示步骤拍摄扫描电镜图片, 得到样品的显微图像。随后, 使用FIJI软件^[12]的Hough圆变换插件识别图像中的圆并测量直径, 就能得到微球的粒径及分布。

分析数据发现, 氨水浓度、水含量对微球粒径的影响程度较低, 而TEOS浓度对微球粒径的影响十分显著, 在探究的范围内大致呈线性(图5)。因此, 2.3.1小节中配比选择改变TEOS浓度以调控微球粒径, 能够使得到的光子晶体颜色差异更加明显。

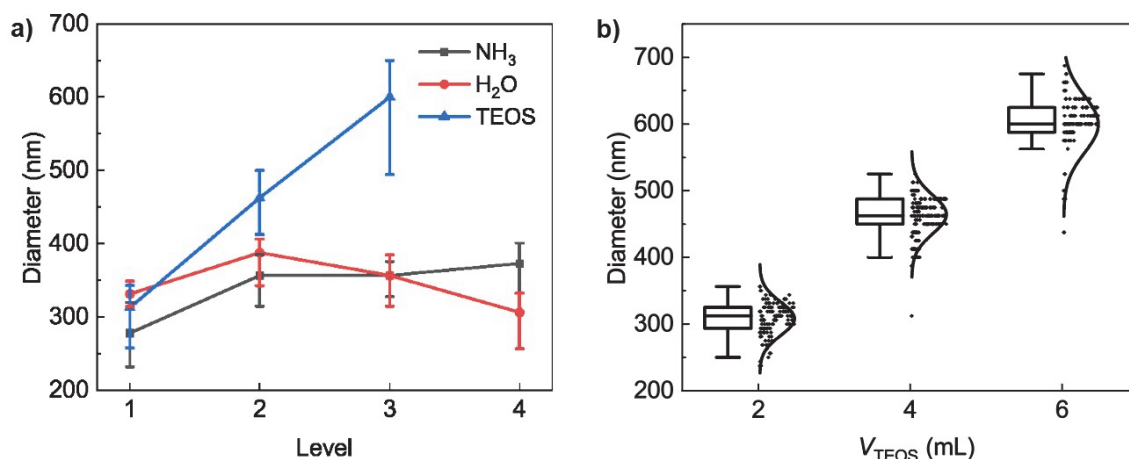


图5 粒径调控条件筛选

(a) 各组分浓度变化对粒径的影响; (b) TEOS加入量对微球粒径分布的影响

3.3 显色原理

Laue方程适用于描述各种形式的周期性结构衍射现象, 它将光在周期结构中的传播简化为空间点阵点对光的散射作用, 散射后满足以下条件的光能够发生衍射加强现象:

$$a(\vec{S} - \vec{S}_0) = n\lambda \quad (1)$$

式(1)对应的模型如图6a所示, 其中, a 指的是点阵周期, $\vec{S}$ 和 $\vec{S}_0$ 分别对应出射波矢和入射波矢, λ 即为发生衍射光的波长。本实验合成的光子晶体由二氧化硅微球按一定的周期结构堆积而成, 适合用式(1)分析。

由式(1)还能得到适用于一维点阵分析的一维形式:

$$a(\cos\varphi - \cos\theta) = n\lambda \quad (2)$$

式(2)对于任意入射角 θ 、出射角 φ 都成立。当入射角 θ 为定值时, 该方程最多有两组解; 而在实验中, 固定入射角时, 薄膜两侧均能够观察到某一颜色的光带, 表明前述分析与实验现象相符(图6b)。

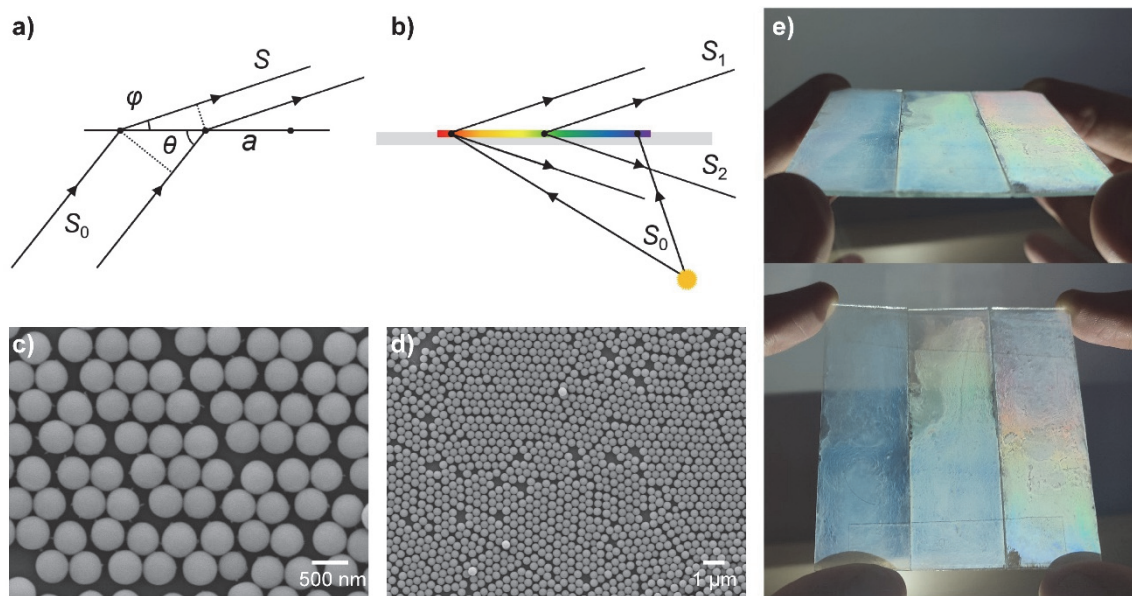


图6 光子晶体显色原理分析

(a) Laue衍射模型；(b) 单层二氧化硅光子晶体衍射模型；

(c) 光子晶体SEM高倍图像；(d) 光子晶体SEM低倍图像；

(e) 不同粒径微球制备光子晶体效果(从左至右粒径逐渐增大，光源位于正下方)

由于微球粒径与可见光波长相近，只能产生一级衍射，光波长的取值存在最大值：

$$\lambda \leq 2a$$

随着微球粒径的增大，满足衍射条件的最大波长变长，光子晶体颜色也逐渐向红色转变(图6e从左至右)。

当入射角在0-90°范围内时，衍射光波长 λ 随入射角 θ 的减小而增大，通过转动手机调整入射光角度，也能明显观察到光子晶体膜颜色分布发生变化(图6e上下对比)。

4 结语

自光子晶体的概念提出以来，光子晶体凭借着它独特的光学性质，吸引了众多研究者的关注，目前，光子晶体在许多领域都有着广泛而实际的应用。该新创实验通过简单的实验操作、基础的化学原理，带领学生亲手创造出了一种二氧化硅的新形态——光子晶体，将科研前沿引入本科实验的课堂，现象鲜明，富有趣味。

在这个实验中，学生能够巩固基础操作，并初步掌握纳米化学和胶体自组装的相关知识，另外，还能用到光学和结构化学中学到的衍射理论，分析理解光子晶体结构色的产生原理，提高了学生融会贯通、学以致用能力，培养了学生的学科交叉综合素养。

基础实验部分强调基本实验操作，具有可行性强、适应性好等优点，适合在低年级本科生中作为基础无机实验或普通化学实验开展；而表征部分综合性强，需要具有一定的化学基础和仪器分析技能，适合在高年级本科生中作为综合实验开展，拉近学生与科研实践的距离。

5 实验设计特色

- 1) 选题新颖，将光子晶体前沿引入本科实验，兼具创新性、趣味性；
- 2) 简化实验，适应教学，耗时短、成本低、效果好，可行性强；
- 3) 理论结合实验，涉及实验技能、理论知识和表征技术，综合性强。

参 考 文 献

- [1] Yablonovitch, E. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059.
- [2] 周海华, 宋延林. 数字印刷, **2021**, No. 5, 1.
- [3] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interfaces Sci.* **1968**, *26*, 62.
- [4] 丁艳波, 赵九蓬. 二氧化硅微球的制备及其胶体晶体的自组装[硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [5] Mihi, A.; Ocaña, M.; Míguez, H. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2244.
- [6] Cui, L.; Zhang, Y.; Wang, J.; Ren, Y.; Song, Y. L.; Jiang, L. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 598.
- [7] 吴玉江. SiO₂胶体微球的制备及其在纺织品上自组装结构生色中的应用[硕士学位论文]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
- [8] 幸佳宾. Stober法制备二氧化硅微球工艺研究[硕士学位论文]. 西安: 西安电子科技大学, 2015.
- [9] Huang, Y.; Zhou, J.; Su, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17053.
- [10] Takizawa, M.; Sazuka, Y.; Horigome, K.; Sakurai, Y.; Matsui, S.; Minato, H.; Kureha, T.; Suzuki, D. *Langmuir* **2018**, *34*, 4515.
- [11] Dubey, R. S.; Rajesh, Y. B. R. D.; More M. A. *Mater. Today: Proc.* **2015**, *2*, 3575.
- [12] Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I.; Frise, E.; Kaynig, V.; Longair, M.; Pietzsch, T.; Preibisch, S.; Rueden, C.; Saalfeld, S.; Schmid, B.; *et al.* *Nat. Methods* **2012**, *9*, 676.