

SiO₂ 光子晶体结构色薄膜的制备与光学性能研究

Preparation and optical properties of SiO₂
photonic crystal structure color films

杜宏艳¹, 戚宇帆¹, 吴晨雪², 刘玥君³, 梁丽萍⁴, 郭文英⁴, 张子栋¹

(1 山东大学, 济南 250061; 2 济南职业学院, 济南 250104; 3 山东城市建设职业学院, 济南 250103; 4 临沂市科学技术合作与应用研究院, 山东 临沂 276000)

DU Hong-yan¹, QI Yu-fan¹, WU Chen-xue², LIU Yue-jun³,
LIANG Li-ping⁴, GUO Wen-ying⁴, ZHANG Zi-dong¹

(1 Shandong University, Jinan 250061, China; 2 Jinan Vocational College, Jinan 250104, China; 3 Shandong Urban Construction Vocational College, Jinan 250103, China; 4 Linyi Academy of Technology Cooperation and Application, Linyi 276000, Shandong, China)

摘要: 为了研究结构色薄膜在不同条件下的带隙性能, 采用改进的 Stöber 法, 制备不同粒径的亚微米级别单分散 SiO₂ 微球, 并利用垂直沉积自组装方法在载玻片表面制备出以 SiO₂ 为结构基元的光子晶体结构色薄膜。采用扫描电子显微镜、红外光谱仪、紫外-可见分光光度计对微球及薄膜的形貌与光学性能进行分析。结果表明: 在微球合成过程中, 随着反应温度的升高, SiO₂ 微球粒径逐渐减小; 通过自组装制备的结构色薄膜, 其光子带隙随着 SiO₂ 微球粒径的增大而发生红移。进一步研究发现, 随着入射光与光子晶体结构色薄膜法线夹角的不断增大, 光子带隙所对应的中心波长变短, 发生蓝移。

关键词: SiO₂ 微球; 结构色; 光子带隙; 入射角度; 光学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001044

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)12-0111-07

Abstract: In order to study the band gap performance of structural color films under different conditions, Monodisperse submicron silica microspheres with different particle sizes were prepared by the modified Stöber method, and a photonic crystal structure color film with silica as a structural element was prepared on the surface of the glass by vertical deposition self-assembly. The morphology and optical properties of microspheres and films were analyzed by scanning electron microscope, infrared spectrometer and UV-vis spectrophotometer. The results show that during the synthesis process, with the increase of the reaction temperature, the particle size of silica microspheres gradually reduces; with the increase of the diameter of SiO₂ microspheres, the corresponding photonic band gap of photonic crystals occurs red shifting. It is found through further study that as the angle between the incident light and the normal line of color film increases, the center wavelength corresponding to the photonic band gap becomes shorter, then blue shifting occurs.

Key words: silica microsphere; structural color; photonic band gap; incident angle; optical property

20 世纪 80 年代, Yablonovitch^[1] 与 John^[2] 两位学者分别对光子晶体的概念做出了解释。光子晶体是由不同折射率的材料在三维空间上有序交替排列所构成的一种光学材料^[3], 光子晶体结构中最大的特征就

是存在“光子禁带”, 能够屏蔽特定频率的光在其结构中进行传播, 而这些特定频率的光与光子晶体结构相互作用, 发生折射、漫反射、相干衍射, 最后形成肉眼可见的明亮结构色。光子晶体的这个特点, 引起很多研

究者的兴趣,并且在很多领域有广阔的应用前景,如能源类^[4]、光学通信、微波电路^[5-7]、滤波器、低阈值激光发射器、太阳能薄膜、隐身技术、纳米光子学器件等^[8-13]。不同于色素色,结构色因其环境友好、色彩明亮纯粹、永不褪色以及虹彩效应等特点引起人们的广泛关注^[14-15]。而 SiO₂ 微球具有生物友好、价格低廉的特点,使其成为众多科研人员广泛使用的原料之一。到目前为止, SiO₂ 是人们采用最多的分散体系^[16-17]。近年来,国内外相关研究人员通过采用垂直沉降自组装工艺,以 SiO₂ 微球作为基本结构单元,高效低成本地制备结构色薄膜材料,被广泛应用于纺织、建筑等领域^[18]。

本工作采用 Stöber 法制备了不同粒径的单分散 SiO₂ 微球,以 SiO₂ 微球作为基本原料,普通玻璃片作为基底,采用垂直沉降自组装法成功制备出具有结构色特性的薄膜材料。通过改变 SiO₂ 微球的粒径实现了对结构色薄膜光学特性的有效调控,并利用布拉格公式,阐明了微球粒径对薄膜材料光子带隙的影响规律。

1 实验材料与方法

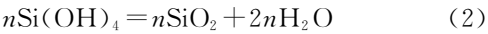
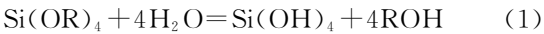
1.1 实验材料

正硅酸乙酯 (TEOS, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 氨水 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 无水乙醇 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 去离子水 (实验室自制), 双氧水 (分析纯, 天津天力化学有限公司)。

1.2 单分散 SiO₂ 微球的制备

SiO₂ 微球的制备主要是通过正硅酸乙酯 (TEOS) 在碱性催化条件下的水解及缩合反应^[17]。反应初期, TEOS 水解生成硅酸 (Si(OH)₄) 和乙醇 (C₂H₅OH)。

同时, Si(OH)₄ 与 Si(OH)₄ 之间, 或 Si(OH)₄ 与 TEOS 之间发生缩聚反应。随着反应的进行, 不断有微核形成, 通过控制反应温度来调控制形成微核的大小。因为反应温度不同, 微核的生长速率与成核速率也不相同, 随着反应的不进行, 剩余的 TEOS 在微核表面不断发生水解缩合, 微核不断增大, 反应到一定程度后微核不再长大, 最后形成一定粒径的 SiO₂ 微球^[18-19]。具体反应式为:



量取 80mL 无水乙醇, 15mL 氨水, 25mL 去离子水, 放置于 A 烧杯中磁力搅拌 30min。量取 40mL TEOS 与 80mL 无水乙醇, 放置于 B 烧杯中磁力搅拌 30min。将 A 液与 B 液分别充分搅拌后放置于预设温度的恒温水浴中, 待溶液温度稳定后, 用注射器吸取 B 液通过双道微量注射泵以 200mL/h 的速度将 B 液滴加到 A 液中, 保持溶液温度不变, 滴定完成后, 继续反应 10h。反应结束后, 将溶液置于通风橱中使氨水挥发。待氨水挥发完全后将混合液移至离心管中, 利用差速离心法筛选出特定粒径的微球。采用去离子水和无水乙醇分别清洗微球 3 次, 置于恒温干燥箱中干燥 8h, 最后制得粒径均匀的 SiO₂ 微球。

1.3 SiO₂ 结构色薄膜的制备

垂直沉积自组装法是实现胶体粒子有序排列的一种有效途径。它是利用溶液的不断蒸发和 SiO₂ 微球的乙醇悬浮液与载玻片之间产生的毛细管力, 带动 SiO₂ 微球不断向载玻片移动, 然后在溶液表面张力的协同作用下实现 SiO₂ 微球粒子的自组装。

实验流程如图 1 所示。首先, 将实验所用载玻片提前放入双氧水中浸泡 24h, 采用乙醇作为清洗介质, 超声清洗 30min, 去离子水冲洗后, 置于真空干燥箱中

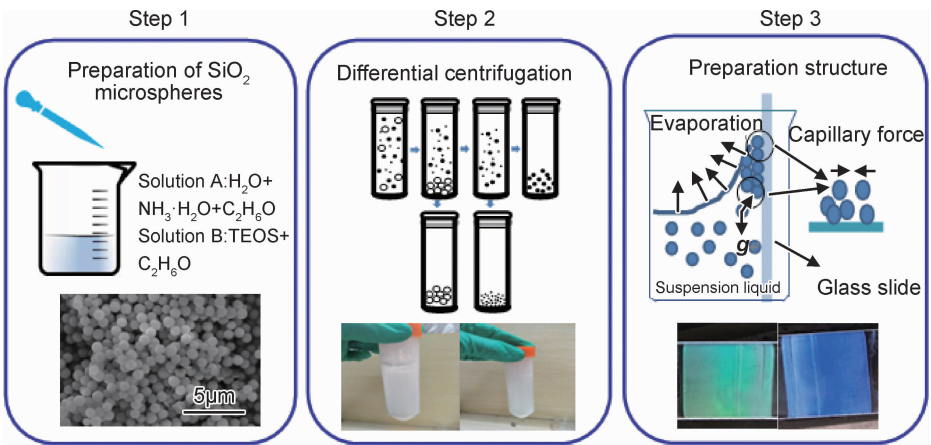


图 1 结构色薄膜制备工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of structural color films

烘干待用。将制备好的 SiO₂ 粉体与无水乙醇按 1 : 500 的质量比混合,超声分散 2h,使 SiO₂ 微球尽可能均匀地分散在乙醇溶液中。将处理后的玻璃片垂直插入 SiO₂ 微球的悬浮液中,并加以固定。然后置于 60℃ 的恒温干燥箱中干燥,由于溶液与载玻片之间的附着力大于微球之间的内聚力,故溶液与玻璃基板两侧形成“儿”字形液面。随着溶剂的挥发, SiO₂ 微球不断在玻璃基片表面沉积,最后形成具有一定有序排列结构的结构色薄膜。

1.4 测试与表征

使用 IRTTracer-100 傅里叶红外光谱仪表征 SiO₂ 微球粉体的物相组成;使用 SU-70FESEM 场发射扫描电镜表征 SiO₂ 微球和 SiO₂ 结构色薄膜的表面形貌及微观构造;使用 Zetasizer Nano S 激光粒度测试仪表征 SiO₂ 微球的粒径分布;使用 UV-1901 紫外-可见分光光度计表征 SiO₂ 结构色薄膜在可见光频段的透射光谱;使用 WZS-50F6 双道微量注射泵控制反应速率;使用 TDZ5-WS 低速自动平衡离心机分离不同粒径 SiO₂ 微球;使用 JP-020 超声波清洗机超声分散 SiO₂ 悬浮液。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

利用 IRTTracer-100 红外光谱仪,对实验所制备的 SiO₂ 微球粉体进行了表征,如图 2 所示。可以看出,样品的红外光谱曲线中存在多个吸收峰,其中位于 3442,2349,1641cm⁻¹ 的 3 个吸收峰分别代表 SiO₂ · xH₂O 中结构水的一OH 键的反对称伸缩振动峰(3442cm⁻¹)以及 H—O—H 键的弯曲振动峰(2349cm⁻¹和 1641cm⁻¹)。而位于 1103,798,468cm⁻¹ 处的吸收峰则分别代表了 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动峰(1103cm⁻¹)、Si—O 键对称伸缩振动峰(798cm⁻¹)以及 Si—O 键弯曲振动峰(468cm⁻¹),上述特征吸收峰与标准谱图完全吻合,证实了 TEOS 反应产物为纯相 SiO₂。

2.2 反应温度对 SiO₂ 微球粒径的影响

图 3 为不同温度下制备的 SiO₂ 微球粉体的扫描电镜图和所对应的粒径分布。可以观察到,当温度从 20℃ 增大到 50℃, SiO₂ 微球的粒径从 800nm 减小到 350nm,说明反应过程中温度对 SiO₂ 微球粒径大小的影响至关重要。这种温度与粒径之间的变化趋势与 TEOS 水解缩合过程中 SiO₂ 微球的生长速率和成核速率有密切的关系^[20-21]。当温度较低时,TEOS 的水解速率比较慢,新生的 SiO₂ 晶粒较少,已经成核的

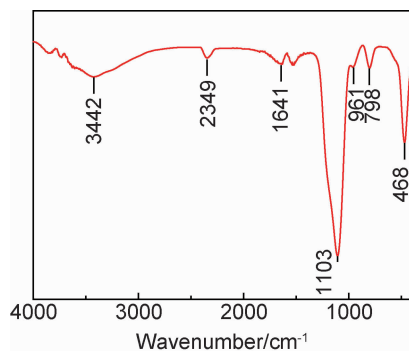


图 2 SiO₂ 微球的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of silica microspheres

SiO₂ 晶粒不断长大,即 SiO₂ 的生长速率大于其成核速率,最终形成的 SiO₂ 晶粒就比较大,但是晶粒数量比较少;当温度较高时,一定浓度的 TEOS 迅速水解,不断有新的晶核形成,晶核数目比较多,粒径比较小,即成核速率大于其生长速率。

2.3 SiO₂ 结构色薄膜的光学性质

采用垂直沉积自组装法制备了 1#~5# 不同粒径(分别为 396,447,472,503,580nm)的 SiO₂ 微球粉体的结构色薄膜,对其透射光谱进行检测,并对其光子禁带进行了表征。图 4 为不同粒径的 SiO₂ 微球在入射角度 θ 为 0° 时的透射光谱图及实物图。

从图 4 可知,当 SiO₂ 微球的粒径从 396nm 逐渐增大到 580nm 时,光子带隙所对应的中心波长从 491nm 增大到 670nm,透射光谱发生了红移,即随着微球粒径的增大,结构色薄膜的光子带隙中心波长也随之增加。需要特别指出的是,在理想情况下,结构色薄膜中的 SiO₂ 微球应以典型的密排六方堆积方式均匀分布于载玻片之上,形成面心立方结构中的(111)晶面。但是,在薄膜的微观结构中可以观察到,除紧密排列的密排六方堆积之外,也有少量的四方排列。造成该现象的原因可能是,在自组装过程中,微球的沉降组装过程受到了来自外界环境的扰动,从而导致微球在沉降过程中不能形成能量最低的密排六方堆积,而呈现出 not 紧密的亚稳四方堆积。从薄膜样品中还可以观察到,薄膜表面存在一些缺陷,如裂纹、位错等,可能是因为微球在自组装过程中受环境、温度扰动比较大,这种现象需要对工艺进一步改善才能消除。

由于结构色是由可见光与光子晶体相互作用产生布拉格衍射导致的,所以根据 Bragg 定律^[22],可以得到光子带隙的中心波长 λ :

$$\lambda = 2d_{111} \sqrt{(n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta)} \quad (3)$$

式中: d_{111} 为面心立方结构中(111)面的晶面间距; θ 为入射光与晶面法线之间的夹角(对于垂直入射情况, $\theta=0^\circ$); n_{eff} 为光子晶体有效折射率。

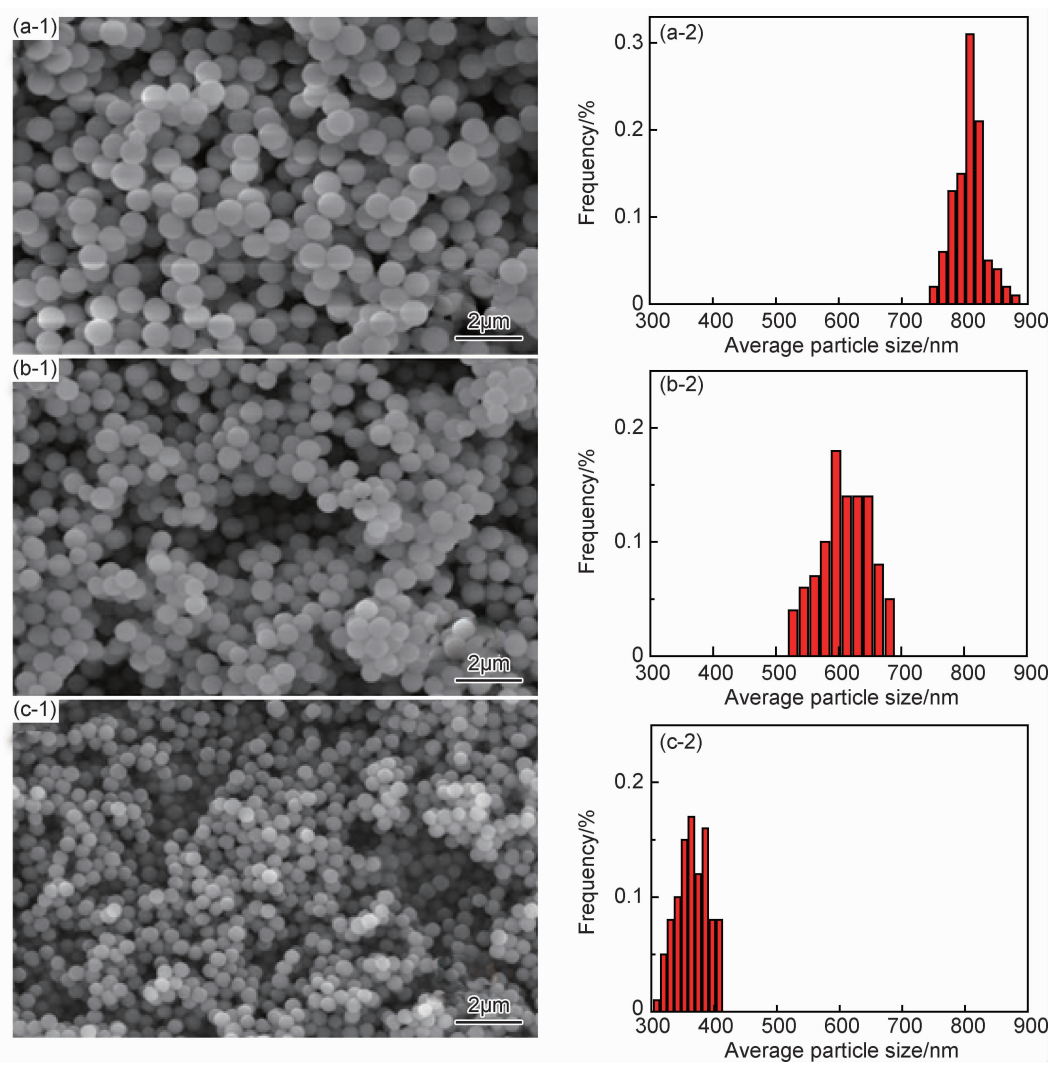


图 3 不同反应温度下制得的 SiO₂ 的 SEM 图(1)及对应的粒径分布(2) (a)20℃;(b)35℃;(c)50℃

Fig. 3 SEM images(1) and corresponding particle size distribution(2) of silica prepared at different reaction temperatures (a)20℃;(b)35℃;(c)50℃

$$d_{111} = \sqrt{\frac{2}{3}}D \tag{4}$$

$$n_{\text{eff}}^2 = n_{\text{silica}}^2 f + n_{\text{air}}^2 (1 - f) \tag{5}$$

式中： D 为 SiO₂ 微球的直径； n_{silica} 为 SiO₂ 微球的折射率，约为 1.45； n_{air} 为空气的折射率，为 1； f 为微球的填充率，在面心立方结构中约为 74%。

将式(4)，(5)带入式(3)，得到结构色薄膜光子带隙中心波长。

$$\lambda = 2.2D \tag{6}$$

根据 Bragg 定律^[22]可知，随着微球粒径的增大，面心立方结构中的晶面间距变大，使其对应的带隙波长也增大，则光子带隙的中心波长位置随 SiO₂ 微球粒径的增大向红波方向移动，即红移。这与实验中所观察到的现象一致。

根据计算得到的 SiO₂ 微球结构色薄膜的透射峰波长和实验测得的波长如表 1 所示。

需要指出的是，虽然实验结果的变化规律能够很好符合理论预期，但是理论计算值和实际测量值之间仍然存在一定的差异。造成该差异的原因可能是，理论值是基于光子晶体具有的完美面心立方结构假设推导计算得到的。图 5 为 SiO₂ 微球($d=396\text{nm}$)自组装结构色薄膜的 SEM 图。可以看出，制得的结构色薄膜是单层排布，颗粒之间存在较大空隙，而且微球存在位错和缺陷，使得理论推导中所采用的参数与实际样品中的几何参数之间具有一定程度的偏差，从而导致实验值与理论值产生差异。

2.4 入射角度对光子带隙的影响

根据 Bragg 衍射定律可知，光子带隙所对应的中心波长 λ 不仅与 SiO₂ 微球的粒径 D 、光子晶体的有效折射率 n_{eff} 有关，而且还与入射光与光子晶体结构色薄膜法线之间的角度 θ 有密切关系。

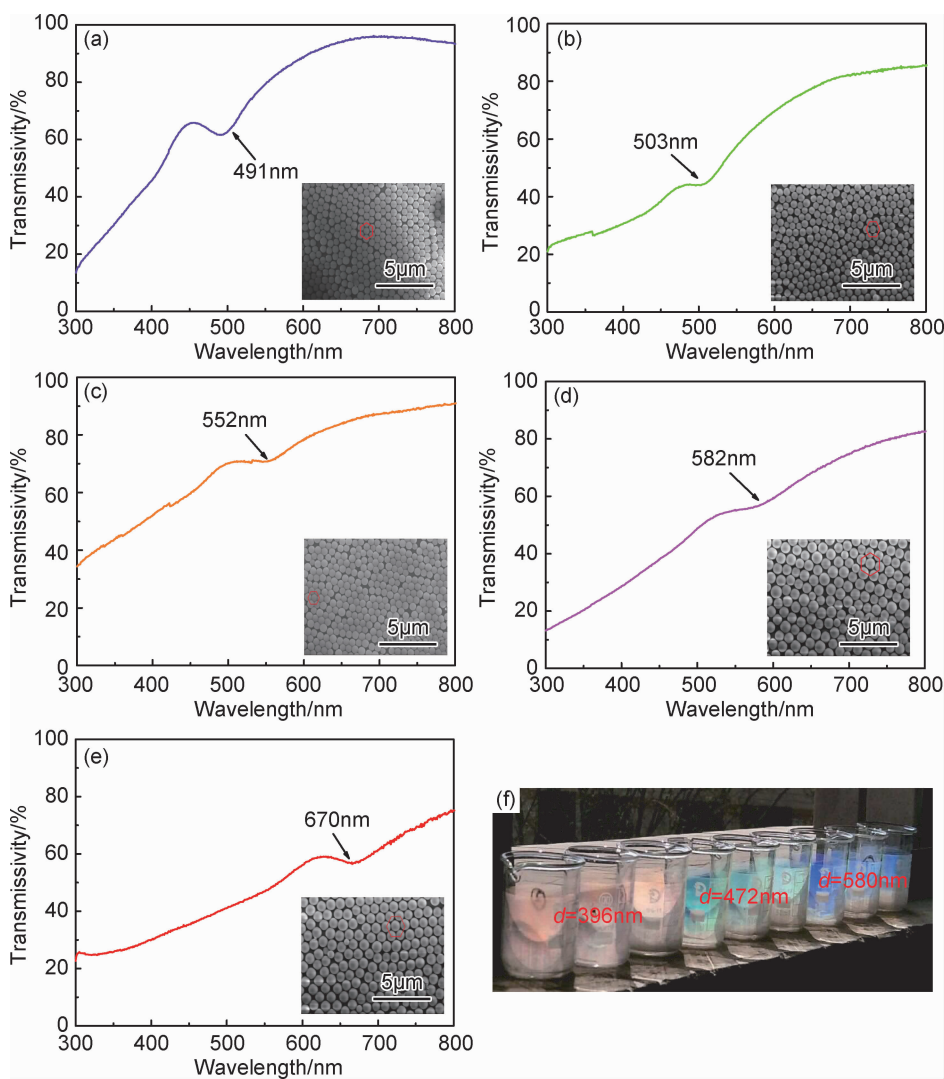


图 4 不同粒径(396nm(a),447nm(b),472nm(c),503nm(d),580nm(e))SiO₂ 微球制备的结构色薄膜的透射光谱及实物图(f)

Fig. 4 Transmission spectra of structural color films of silica colloidal microspheres with different particle sizes (396nm(a),447nm(b),472nm(c),503nm(d),580nm(e)) and physical map(f)

表 1 不同粒径 SiO₂ 微球自组装结构色薄膜的透射峰波长理论与实验值

Table 1 Theoretical values and experimental values of transmission peaks wavelength of self-assembled structural color films of different particle sizes silica microspheres

Sample	D/nm	$\lambda_{\text{cal}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{exp}}/\text{nm}$
1#	396	871.2	491
2#	447	983.4	506
3#	472	1038.4	552
4#	503	1106.6	582
5#	580	1276.0	670

图 6 为不同入射角度的结构色薄膜的透射光谱及原理图。如图 6(a)所示,当入射角不断增大时(0°,10°,20°,30°),光子带隙所对应的中心波长发生蓝移,即向波长较小的方向移动。这个现象可以用 Bragg 定律来解

释,当晶面间距 d 与光子晶体有效折射率 n_{eff} 两个变量都保持不变时,光子带隙所对应的中心波长 λ 只与入射光与晶面法线之间的夹角 θ 有关,如图 6(b)所示原理图。当光垂直入射时,入射光与薄膜法线呈 0°, $\sin\theta$ 最小,则光子带隙所对应的中心波长 λ 最大;随着入射角度的不断增大, $\sin\theta$ 也不断增大,则光子带隙所对应的中心波长 λ 不断减小。所以当入射光与晶面法线之间的夹角 θ 不断增大时,光子带隙所对应的中心波长是减小的,即发生蓝移。

3 结论

(1)采用改进的 Stöber 法,通过控制温度和溶液加入的速度制得了单分散性较好的不同粒径的 SiO₂ 微球粉体。随着温度的升高,所制得的SiO₂ 微球的粒

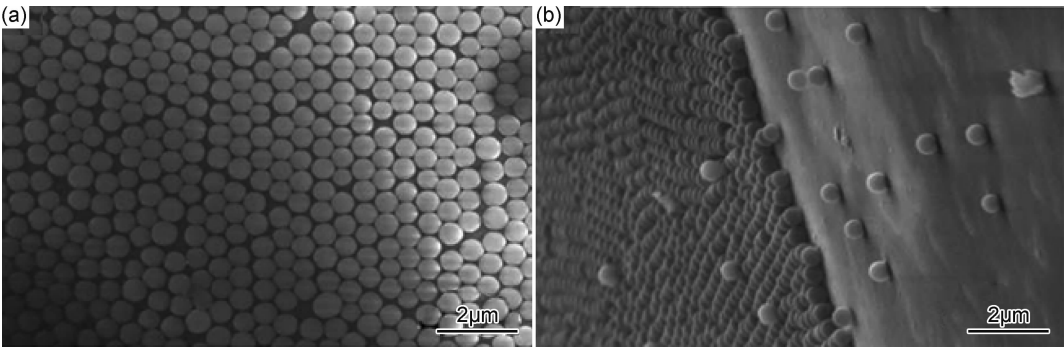


图 5 SiO₂ 微球($d=396\text{nm}$)自组装结构色薄膜的 SEM 图 (a)表面;(b)断面
Fig. 5 SEM images of self-assembled structural color films for silica microspheres ($d=396\text{nm}$)
(a)surface;(b)cross section

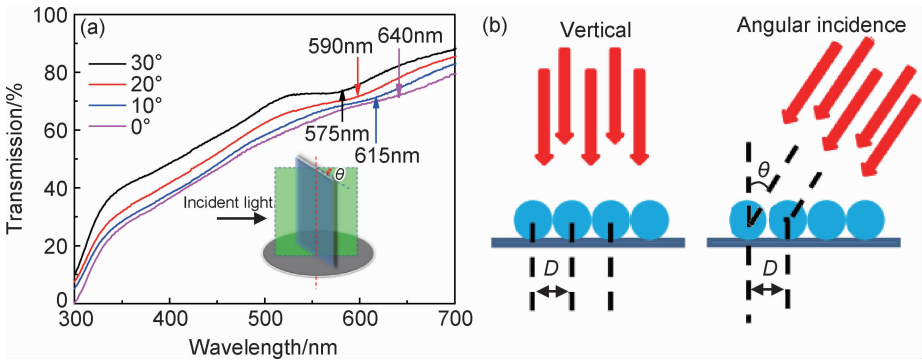


图 6 不同入射角度的结构色薄膜的透射光谱(a)及原理图(b)
Fig. 6 Transmission spectra(a) and schematic diagram(b) of structural color films at different incident angles

径逐渐减小。

(2)采用垂直沉积自组装法制得了以 SiO₂ 为结构基元的结构色薄膜,通过控制 SiO₂ 微球的粒径,能够有效调控薄膜的光学特性,其调控规律符合 Bragg 公式的描述,即随微球粒径增大,结构色薄膜光子带隙的中心波长位置发生红移。

(3)随着入射光与光子晶体薄膜法线夹角 θ 的不断增大,光子带隙所对应的中心波长 λ 向短波方向移动,发生蓝移。

参考文献

[1] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. Physical Review Letters, 1987, 58 (20): 2059-2062.

[2] JOHN S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. Physical Review Letters, 1987, 58 (23): 2486-2489.

[3] ALTUG H, VUCKOVIC J. Experimental demonstration of the slow group velocity of light in two-dimensional coupled photonic crystal microcavity arrays[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86 (11): 111102.

[4] BI K, BI M, HAO Y, et al. Ultrafine core-shell BaTiO₃ @ SiO₂ structures for nanocomposite capacitors with high energy density

[J]. Nano Energy, 2018, 51: 513-523.

[5] LUO Y, PENG H X, QIN F X, et al. Metacomposite characteristics and their influential factors of polymer composites containing orthogonal ferromagnetic microwire arrays[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(17): 173909.

[6] LI Q, YIN X W, DUAN W Y, et al. Electrical, dielectric and microwave-absorption properties of polymer derived SiC ceramics in X band[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 565: 66-72.

[7] WANG J Y, WANG Z H, LIU R G, et al. Heterogeneous interfacial polarization in Fe@ZnO nanocomposites induces high-frequency microwave absorption[J]. Materials Letters, 2017, 209: 276-279.

[8] TAKEOKA Y, YOSHIOKA S, TAKANO A, et al. Production of colored pigments with amorphous arrays of black and white colloidal particles[J]. Angewandte Chemie, 2013, 125(28): 7402-7406.

[9] DENDUKURI D, HATTON T A, DOYLE P S. Synthesis and self-assembly of amphiphilic polymeric microparticles[J]. Langmuir, 2007, 23(8): 4669-4674.

[10] STOBER W, FINK A, BOHN E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26(1): 62-69.

[11] CHUNG K, YU S, HEO C J, et al. Flexible, angle-independent, structural color reflectors inspired by morpho butterfly wings[J]. Advanced Materials, 2012, 24(18): 2375-2379.

[12] LIU C, BAI Y, ZHOU J, et al. Equivalent energy-level structures

- in stacked metamaterials[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(45): 11827-11832.
- [13] LIU C B, BAI Y, JING L Q, et al. Equivalent energy level hybridization approach for high-performance metamaterials design[J]. *Acta Materialia*, 2017, 135: 144-149.
- [14] 张克勤, 袁伟, 张骛. 光子晶体的结构色[J]. *功能材料信息*, 2010(5): 39-44.
ZHANG K Q, YUAN W, ZHANG A. Structure color of photonic crystal[J]. *Functional Material Information*, 2010(5): 39-44.
- [15] 魏其睿, 王健, 李德杰, 等. Mo-SiO₂ 太阳选择性吸收涂层的空气高温热稳定性[J]. *太阳能学报*, 2011, 32(8): 1186-1189.
WEI Q R, WANG J, LI D J, et al. Thermal stability of Mo-SiO₂ solar selective coating at high temperatures in air[J]. *Acta Energae Solaris Sinica*, 2011, 32(8): 1186-1189.
- [16] FU M, WANG X, ZHAO H Y, et al. Synthesis of ZnO inverse opals with high crystalline quality by a three-dimensional colloidal crystal template-assisted hydrothermal method over a seed layer[J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18(40): 7780-7786.
- [17] MIYAKE M, SUGINOHARA M, NARAHARA N, et al. Low-temperature hydrothermal synthesis of colloidal crystal templated nanostructured single-crystalline ZnO[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(22): 9734-9741.
- [18] 陈世坤, 葛文萍. 单分散性 SiO₂ 胶体微球自组装光子晶体的实验研究[J]. *激光杂志*, 2010, 31(1): 22-24.
CHEN S K, GE W P. Microstructure and optical property of colloidal photonic crystals based on self-assembly of monodispersed SiO₂ microspheres[J]. *Laser Journal*, 2010, 31(1): 22-24.
- [19] GRAF C, VOSSE D L J, IMHOF A, et al. A general method to coat colloidal particles with silica[J]. *Langmuir*, 2003, 19(17): 6693-6700.
- [20] 聂鲁美, 张俊计, 陈积世, 等. 单分散 SiO₂ 微球的制备及反应机理[J]. *陶瓷学报*, 2010, 31(1): 75-78.
NIE L M, ZHANG J J, CHEN J S, et al. Preparation and formation mechanisms of monodispersed silicon dioxide microspheres[J]. *Journal of Ceramics*, 2010, 31(1): 75-78.
- [21] 李滋. 单分散二氧化硅微球的制备与表征[J]. *中国陶瓷*, 2012, 48(6): 12-16.
LI Z. Synthesis and characterization of monodisperse silica particles[J]. *China Ceramics*, 2012, 48(6): 12-16.
- [22] 房艳永. 光子晶体布拉格带隙的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2012.
FANG Y Y. Research on bragg band gap the photonic crystal[D]. Huhhot: Inner Mongolia Normal University, 2012.

基金项目:国家自然科学基金青年项目(51601105);中国博士后基金面上项目(2017M622199);中国博士后基金(2018T110687);中国科协青年人才托举工程(2017QNRC001)

收稿日期:2018-08-27;**修订日期:**2019-07-08

通讯作者:张子栋(1986—),男,副教授,博士,研究方向:电磁超材料,联系地址:山东省济南市历下区经十路 17923 号山东大学千佛山校区主楼 707(250061),E-mail:zhangzidong@sdu.edu.cn

(本文责编:王 晶)