



光子晶体碗的制备及其性能

谈亚丽^a, 周立东^a, 潘娟娟^a, 邓鹏^a, 马会茹^{a,b}

(武汉理工大学 a. 材料科学与工程学院; b. 化学化工与生命科学学院, 湖北 武汉 430070)

摘要 结合微流体和磁控组装技术,通过控制紫外光(UV)固化时间制备一维光子晶体碗,实现复杂结构光子晶体的高效、简易制备。采用光学显微镜(OM)、场发射扫描电子显微镜(SEM)、热重-差示扫描分析(TG-DSC)和振动样品磁强计(VSM)等对产物进行结构与成分表征。结果表明,光子晶体碗显示靓丽的结构色,其内部嵌有由超顺磁性 Fe_3O_4 @PVP纳米粒子组成的一维链状结构,光子晶体碗的口径、碗底厚度和颜色可以通过成型过程中微流体油相流速、光固化时间和外加磁场强度等进行调控,光子晶体碗具有磁控开、关效应。独特的几何和光学结构使其具有自显示和比光子晶体球更靓丽的色彩,反射强度高达20%。光子晶体碗的反射强度随口径的增大先增大后减小,随碗底厚度的增加逐渐增强。

关键词 光子晶体碗; 自显示; 光学开关; 反射强度

中图分类号 TB34 **文献标志码** A

文章编号 1008-5548(2018)04-0055-06

and periodical chain-like structures composed of superparamagnetic Fe_3O_4 @PVP nanoparticles are embedded in polymer matrix. The diameter, the thickness of the bottom and the color of the PC bowl can be controlled by the flow rate of oil phase, UV photo-polymerization time and the strength of the magnetic field. The effects of diameter and thickness of PC bowl on optical property were also investigated. Because of the unique geometric and optical structure, PC bowl are capable of self-display, optical switch and strong reflection intensity. These remarkable properties endow PC bowl with promising applications in energy saving display, optical switcher and anti-counterfeiting materials.

Keywords: photonic crystal bowl; self-display; optical switcher; reflection intensity

Preparation and properties of photonic crystal bowl

TAN Yali^a, ZHOU Lidong^a, PAN Juanjuan^a,
DENG Peng^a, MA Huiru^{a,b}

(a. School of Materials Science and Engineering,

b. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Science,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The elaborate combination of magnetically induced self-assembly and microfluidic techniques as well as the control of UV light time was demonstrated to prepare complex structural one-dimensional photonic crystal (PC) bowls in simple but powerful method through curing polymerizable emulsion droplet uncompletely. The structure and component of the as-obtained product were characterized by OM, SEM, TG-DSC and VSM. The results show that it presents a bowl-like geometric structure,

众所周知,材料的性能很大程度上取决于它的尺寸、形貌和表面性能^[1-4]。近年来,随着光子晶体材料研究的不断深入,特殊结构的光子晶体,如双面神结构、核壳结构和空心结构的光子晶体球在提高光学性能方面较传统的光子晶体表现出明显的优势,在显示、生物传感、光学器件等领域具有广泛的应用前景。而对于具有碗状特殊结构的光子晶体碗的研究还处于起步阶段,有关制备方法和光学性能调控策略方面的研究还有待深入。Xu等^[5]采用双同轴微流装置产生油包水双面神乳液滴,利用“咖啡环”效应促使双面神乳液滴一侧发生强烈收缩,并诱导乳胶粒子的组装晶化,从而得到了光子晶体碗。Yeo等^[6]采用微流装置产生水包油双乳液滴,在低浓度氯化钠溶液中,利用持续渗透退火技术引起壳层弯曲形变和诱导乳胶粒子组装,也成功制备了光子晶体碗。光子晶体碗由于低的曲率表现出较光子晶体球对可见光更高的反射强度,因此有望呈现更加靓丽的结构色。目前制备的光子晶体碗均为基于聚苯乙烯胶体粒子密堆组装而成的三维(3D)光子晶体结构,这使得光子晶体碗随机取向、对可见光的反射难以达到饱和强度,此外也不具备外场对其光学性能的调控性,限制了光子晶体碗的应用。

一维(1D)磁响应性光子晶体^[7,9]具有外场施加方

收稿日期 2018-01-25, 修回日期 2018-05-10。

基金项目 国家自然科学基金项目,编号 51303143 515731144。

第一作者简介 谈亚丽(1990—),女,硕士研究生,研究方向为光子晶体材料。E-mail 1846611309@qq.com。

通信作者简介 马会茹(1973—),女,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为光子晶体。E-mail mahuiru@whut.edu.cn。

便、响应速度快、结构色可以通过改变磁场强度和方向进行调控等特点。我们利用聚合厚度对紫外光固化时间的依赖性,结合微流体和磁控组装技术一步法制备了 1D 磁性光子晶体碗。和其他文献所涉及的由渗透压导致的溶剂萃取法相比^[5-6],实现了复杂结构光子晶体碗的高效、简易制备。通过控制微流体连续相流速和紫外光固化时间等,获得了不同碗径(D)和碗底厚度(L)的光子晶体碗。研究 1D 磁性光子晶体碗的取向性和光学开关效应,以及晶体碗结构参数以及制备过程磁场强度等对光子晶体碗光学性能的影响。制备得到的光子晶体碗在节能光学显示器件^[10-12]、结构色印刷^[13-15]、开关转换器^[16-18]等领域具有广阔的应用前景。

1 实验

1.1 材料

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)(阿拉丁试剂(上海)有限公司)、2-羟基-2-甲基苯丙酮(HMPP)(梯希爱(上海)化成工业发展有限公司)、聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇、乙二醇(EG)(国药集团化学试剂公司)、Sylgard184 硅油(美国道康宁公司)、 Fe_3O_4 @PVP 纳米粒子(150 nm)依据参考文献^[19]自制。

1.2 光子晶体碗的制备

图 1 为光子晶体碗制备过程的示意图。首先采用微流装置产生乳液滴,如图 1a 所示。内相为含有 Fe_3O_4 @PVP 纳米粒子、NIPAM 单体、BIS 交联剂、HMPP 引发剂和 Triton X-100 表面活性剂的乙二醇溶液,外相为聚二甲基硅氧烷(PDMS,黏度 3.5 Pa·s),调节 2 相的流速分别为 0.5、3 mL/h,在管口剪切得到乳液滴,将乳液滴收集到玻璃容器中。图 1b 为单个乳液滴固化成光子晶体碗的示意图。 Fe_3O_4 @PVP 纳米粒子在乳液滴中无序分布,乳液滴呈现纳米粒子本身的棕色;在 400 Gs 磁场诱导下 Fe_3O_4 @PVP 纳米粒子沿磁场方向排列成链状有序结构、显示黄色的结构色彩,从容器上方进行紫外光照射,7 s 后停止光照。碗状结构形成(绿色部分),由于 NIPAM 聚合收缩导致碗状结构的颜色较未聚合部分发生蓝移,因此呈现绿色。把固化所得产物用体积比 1:1 的 DMF 和乙醇混合溶液反复洗涤 3 次去除表面的硅油,然后浸泡在蒸馏水进行溶剂置换直至平衡,得到光子晶体碗,并储存在去离子水中。由于置换过程中的吸水膨胀,光子晶体碗的颜色发生红移,因此显示黄色。制备过程中,保持其他反应条件不变,仅延长 UV 光照射时间至 15 s,所得产物为光子晶体球。

改变外相流速、紫外光照时间,获得不同结构参数的光子晶体碗;改变磁场强度,获得不同结构色的光子晶体碗。

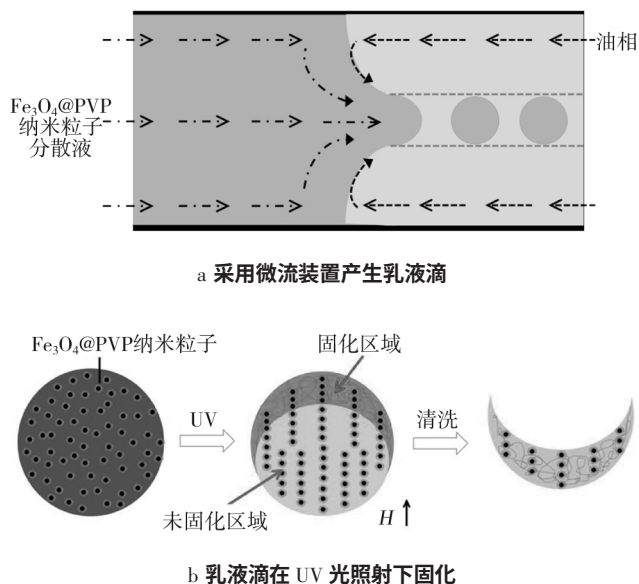


图 1 光子晶体碗的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of process to prepare PC bowl

1.3 结构表征与性能测试

采用日本日立公司的 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜对样品微观形貌进行表征;用红外光谱仪和热重与差式扫描量热分析仪对样品的成分及含量进行表征;用振动样品磁强计对样品的磁性能进行了表征;采用 DMI-3000M 莱卡倒置光学显微镜观察光子晶体的颜色;用 Ocean Optics USB 2000+ 光谱仪测试光子晶体的反射光谱。

2 结果与讨论

2.1 结构与成分表征

典型光子晶体碗的结构与成分表征如图 2 所示。从图 2a 光学照片可知,分散在水中的光子晶体碗呈现黄色靓丽的结构色彩。样品纵向剖面的 SEM 图像如图 2b 所示,由图可知,产物为典型的碗状结构,碗径 D 约为 500 μm ,碗底厚度 L 为 145 μm 。由碗底放大图 2c 可知,光子晶体碗碗壁上零星地分布着链状结构,方向指向碗口;进一步放大图 2d 显示,链状结构为尺寸 150 nm 粒子周期性排列而成,从而很好地解释了光子晶体碗显色以及碗边缘颜色较中心区域明亮的原因。图 2e 红外谱图中,在 3 435、1 639、1 547、2 970、2 932、2 932 cm^{-1} 处分别出现了酰胺基中 N—H、C=O 基的伸缩振动峰以及甲基和亚甲基的特征峰,表明聚合物基体成分为 PNIPAM;此外,在

584 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{Fe}-\text{O}$ 的特征峰,表明组成周期性链状结构的纳米粒子为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVP}$ 粒子。由图 2f TG-DSC 曲线可知光子晶碗的失质量分为室温~200、200~440 $^{\circ}\text{C}$ 2 个阶段,分别为 4.78%水分的失去,85.78%聚合物组分 PNIPAM 凝胶与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVP}$ 纳米粒子有机成分的分解,总失质量约为 90%。表明光子

晶体碗中无机成分 Fe_3O_4 的质量分数约为 10%。根据文献[19]可以进一步推算出来自 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVP}$ 纳米粒子的有机成分为 1.2%,因而 PNIPAM 凝胶的质量分数约为 84.58%。光子晶体碗低的 Fe_3O_4 含量与光子晶体碗中存在少量链状结构和远低于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVP}$ 纳米粒子^[19]的饱和磁化强度相一致(图 2g)。

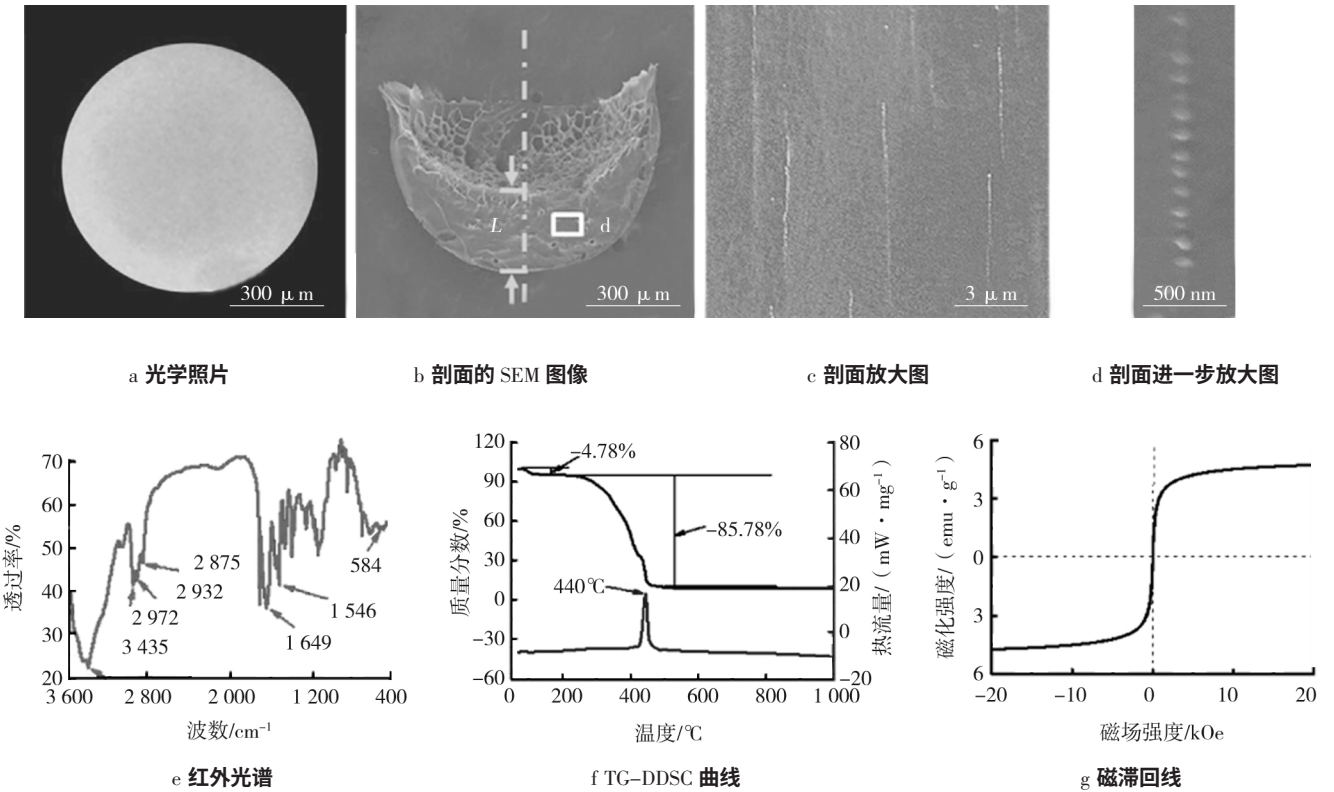


图 2 典型光子晶体碗的表征图
Fig. 2 Characterization of typical PC bowl

2.2 结构参数调控

2.2.1 流速和紫外光照时间的影响

微流体法的显著优点是通过控制内相或外相流速可以方便地控制乳液滴大小,进而实现产物尺寸

的调控^[20]。保持内相流速为 0.5 mL/h,逐渐减小外向流速从 5 mL/h 到 4 mL/h再到 2 mL/h,相应的 UV 固化时间从 4 s 到 6 s 增加到 9 s,得到不同微观结构尺寸光子晶体碗。图 3 为不同油相流速下制备的光子

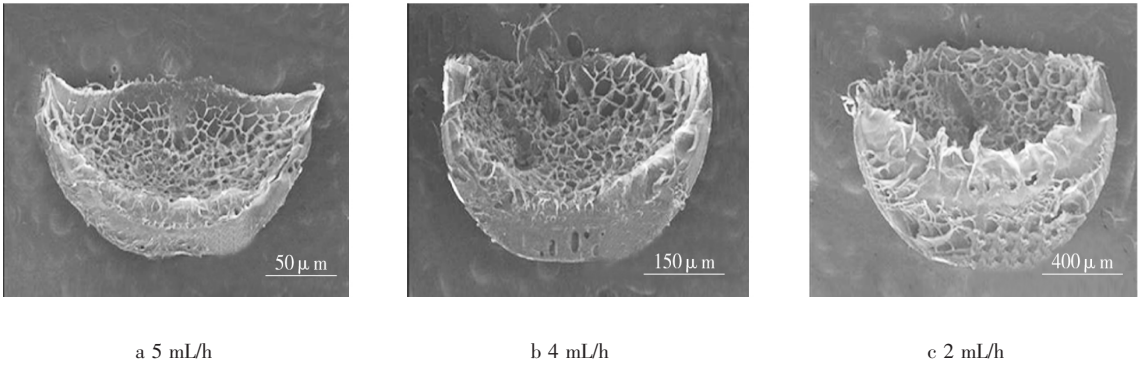


图 3 不同油相流速下制备的光子晶体碗的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of PC bowl with different size prepared by controlling flow rates of outer phase

晶体碗的 SEM 图像。由图可知, 所得光子晶体碗的 D 从 $100\ \mu\text{m}$ 逐渐增大到 300 、 $800\ \mu\text{m}$, L 从 $20\ \mu\text{m}$ 逐渐增大到 70 、 $300\ \mu\text{m}$ 。这是由于, 随着外相流速的减慢, 内相流速相对变大, 微流体产生的乳液滴的尺寸变大, 因而固化得到的光子晶体碗的尺寸变大。

2.2.2 UV 光照时间的影响

结合微注射、磁控组装和紫外光聚合的方式我们成功制备了多种响应的光子晶体球。考虑到聚合深度对紫外光照时间的依赖性, 通过缩短光照时间, 得到光子晶体碗, 并研究碗底厚度随 UV 光照时间的变化, 碗底厚度随 UV 光照时间的变化曲线如图 4 所示。随着光照时间的延长, 光子晶体碗的 L 由光照 $3\ \text{s}$ 时的 $50\ \mu\text{m}$ 增加到 $7\ \text{s}$ 时典型样品的 $145\ \mu\text{m}$, 且随光照时间增加, L 增加逐渐变快。说明改变紫外光照时间, 能够快速制备不同 L 的光子晶体碗。

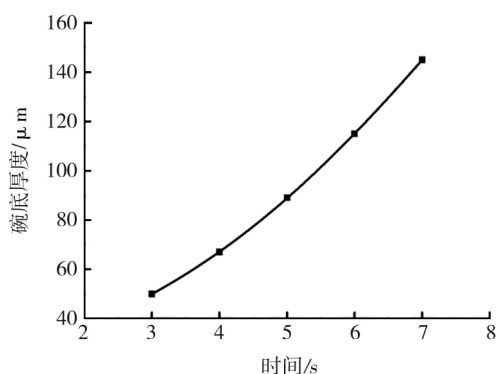


图 4 碗底厚度随 UV 光照时间的变化曲线

Fig. 4 Curve of thickness of bottom of PC bowl versus UV light irradiation time

2.3 光学性能

2.3.1 典型光子晶体碗的磁控开关效应

所制备的典型光子晶体碗在没有磁场条件下自发取向, 呈现靓丽的结构色彩 (图 5), 其光学性能自发处于“开”状态, 这使其在节能显示领域有着重要的应用前景。另一方面, 光子晶体碗具有超顺磁性且内部嵌有 1D 链状光子结构, 这使得其光学性能能够通过改变磁场方向进行调控。当施加平行液面方向的磁场时, 光子晶体碗发生 90° 偏转, 结构色消失仅呈现 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 纳米粒子本身的棕色, 处于光学“关”状态。这是因为伴随光子晶体碗发生 90° 偏转, 碗内部链状光子结构反射角 θ 变为 0° , 由布拉格方程 $\lambda = 2nd\sin\theta$ (n 为折光指数) 可知, 光子晶体碗失去对可见光的调控能力。光子晶体碗所变现出来的自取向性和光学开、关效应, 使其可用于节能光学转换器件。

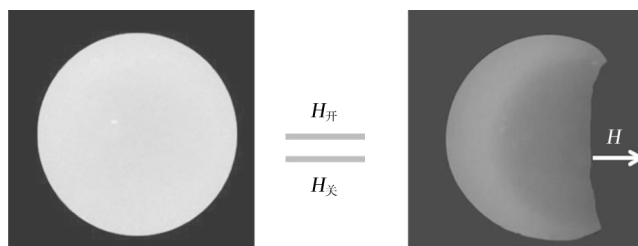
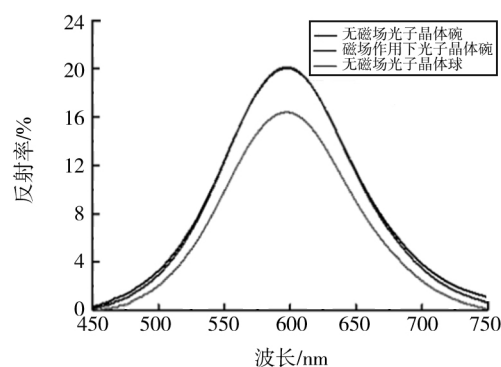


图 5 典型光子晶体碗磁控下的光学照片

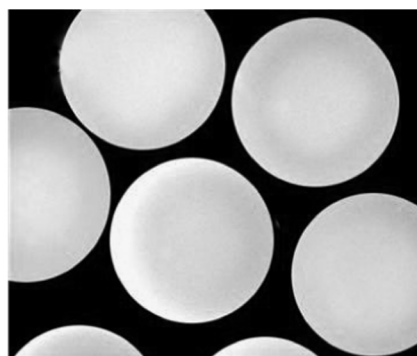
Fig. 5 Optical micrographs of typical PC bowl

2.3.2 典型光子晶体碗的自取向性

图 6a 给出了典型光子晶体碗水分散液沿垂直液面施加磁场前后的反射光谱。与光子晶体球的反射光谱相比可以发现, 光子晶体碗的反射强度明显大于光子晶体球的反射强度, 这是因为: 当光子晶体碗的口径与光子晶体球的直径相同, 且碗底厚度与光子晶体球的半径相比 (分别为 145 、 $200\ \mu\text{m}$) 时, 由于碗状结构较球形结构具有更小的曲率, 可以减小光的散射, 因而显示更亮的结构色。由曲线 1、2 可见, 沿垂直液面施加磁场前后, 光子晶体碗的反射强度不变, 说明光子晶体碗沿 $\theta=90^\circ$ 方向具有自取向性。图 6b 光子晶体碗的光学照片表明它的自取向性, 在未加磁场作用下, 视野内的光子晶体碗均呈现靓丽的黄色, 且边缘颜色亮于中心区域,



a 光子晶体的反射光谱



b 光子晶体碗的光学照片

图 6 光子晶体碗的自取向性

Fig. 6 Self-oriented of PC bowls

说明光子晶体碗均以碗口朝上的方式自取向分散在水中,碗内嵌有的 1D 链状光子结构的反射角 $\theta=90^\circ$,从而使得光子晶体碗表现出对可见光最强的反射能力,这是以前报道的 3D 光子晶体所不具有的。

2.3.3 磁场强度对初始结构色的影响

在制备光子晶体碗的磁控组装过程中,通过调控磁场强度的大小获得了不同初始结构色的光子晶体碗。不同颜色光子晶体碗的光学照片和相应的反射光谱如图 7 所示。由图可知,随着磁场强度从 200 Gs 增

加到 600 Gs,光子晶体碗的初始结构色依次为红、绿、蓝,相应地,反射光谱中对应的光子带隙依次发生蓝移。这是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVP}$ 胶体粒子能够基于空间位阻效应,在溶液中构筑磁响应性光子晶体,且光子带隙随磁场强度变化几乎覆盖整个可见光谱^[19]。在磁控组装过程中,改变磁场强度, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVP}$ 胶体粒子形成的链状光子结构中,相邻粒子间距随之改变,导致光子晶体碗的结构色不同,因此,改变磁控组装过程中的磁场强度,可以获得所需颜色的光子晶体碗。

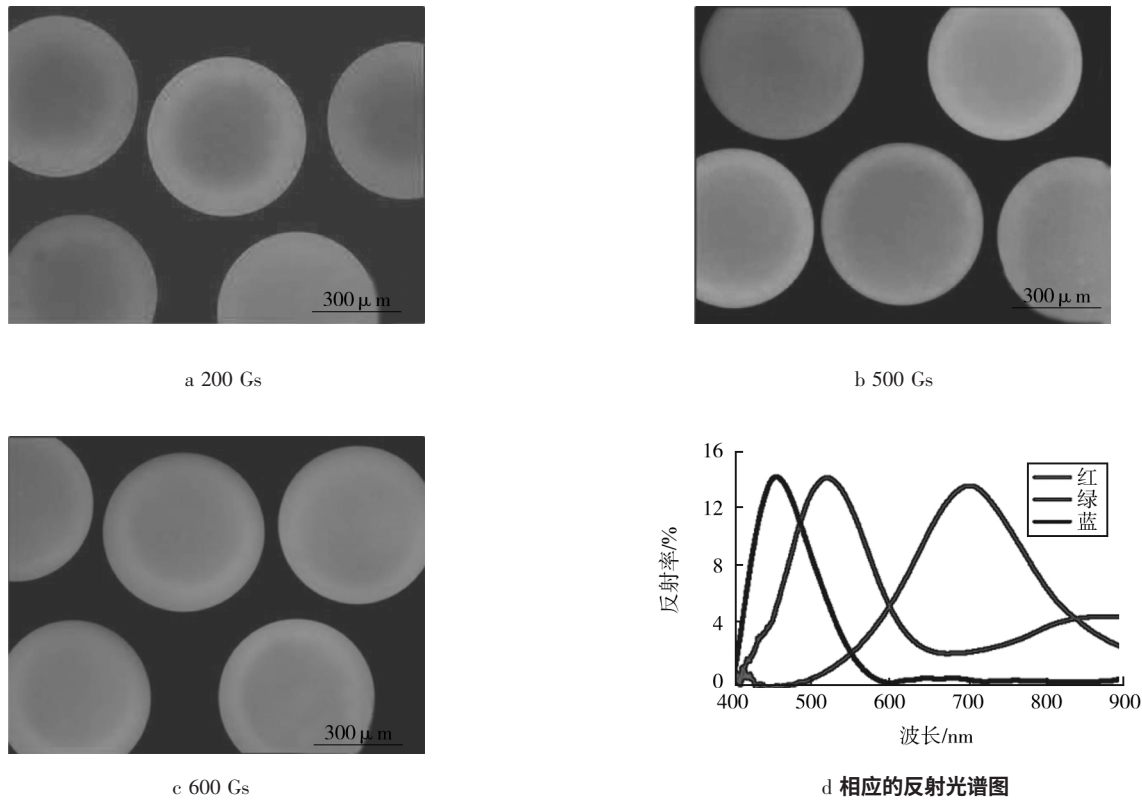


图 7 不同颜色光子晶体碗的光学照片和相应的反射光谱

Fig. 7 Optical micrographs and corresponding reflection spectra of PC bowls with different color

2.3.4 结构参数对反射强度的影响

图 8 为不同结构参数下光子晶体碗的反射光谱。由图 8a 可以看出,反射率度 R 随着 L 的增大逐渐增强。当 L 从 50 μm 增加到 145 μm,反射率 R 从 8% 逐渐增大到 20% 左右。这是因为图 8a 中的光子晶体碗是由相同的乳液滴在不同的紫外光照射时间下得到的。随着 L 的增加:一方面链状光子结构的周期性变长,增加了对可见光的反射单元;另一方面光子晶体碗的 D 变大,增加了对可见光的反射面积。因而光子晶体碗对光的反射率随 L 的增加而增强。

图 8b 为采用不同乳液滴,在不同紫外光照时间下

得到的光子晶体碗的反射光谱。结合图 3 可见,随着光子晶体碗 D 的增加,反射强度呈现先增大后减小的变化趋势。口径为 100 μm 的光子晶体碗的反射强度最小,为 12% 典型光子晶体碗样品的反射强度最大。这是由于随着光子晶体碗 D 的增加, L 随之变厚(图 4),光子晶体碗与可见光的作用增强。但随着 D 的进一步增加,制备过程紫外光在乳液滴内能量分布梯度大,导致靠近反射面的碗底交联密度低,对链状光子晶体有序结构的固定性差,导致光子晶体碗内缺陷增多,因而 D 为 800 μm 的光子晶体碗的反射强度较典型样品变差。说明光子晶体碗的 D 控制在 500 μm 左右为宜,对可见光的反射强度最大。

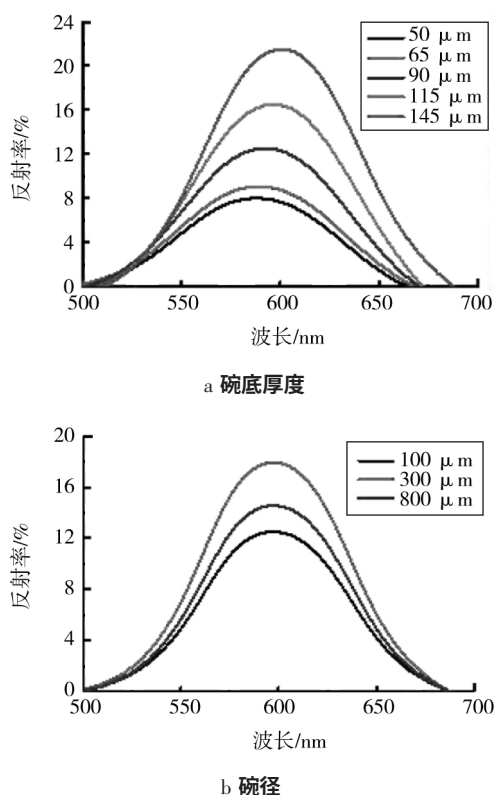


图 8 结构参数对光子晶体碗光学性能的影响
Fig. 8 Influence of structure parameters on optical properties of PC bowl

4 结论

1) 利用乳液滴聚合深度对紫外光照射时间的依赖性,结合微流体和磁控组装技术,提出了一种高效、简易制备复杂结构 1D 光子晶体碗的方法。

2) 光子晶体碗显示靓丽的结构色,其内部嵌有由超顺磁性 Fe_3O_4 @PVP 纳米粒子组成的 1D 链状结构。

3) 光子晶体碗的口径、碗底厚度和颜色可以通过成型过程中微流体油相流速、光固化时间和外加磁场强度等进行调控。

4) 光子晶体碗具有磁控开、关效应,其独特的几何和光学结构使其具有自显示和比光子晶体球更靓丽的色彩,反射强度高达 20%。

5) 光子晶体碗的反射强度随口径的增加先增大后减小,随碗底厚度的增加逐渐增加。

6) 制备的光子晶体碗可望在节能显示、光学开关、防伪等领域有广泛的应用。

参考文献 (References) :

[1] SHIM T S, KIM S H, YANG S M. Elaborate design strategies toward novel microcarriers for controlled encapsulation and release[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2013, 30 (1) : 9–45.
[2] SHIM T S, YANG S M, KIM S H. Dynamic designing of microstructures by chemical gradient-mediated growth [J]. Nature

Communications, 2015, 6: 6584.

[3] YIN S N, YANG S, WANG C F, et al. Magnetic-directed assembly from Janus building blocks to multiplex molecular-analogue photonic crystal structures[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138 (2) : 566–573.
[4] HAYAKAWA M, ONOE H, NAGAI K H, et al. Complex shaped three-dimensional multi-compartmental microparticles generated by diffusional and marangoni microflows in centrifugally discharged droplets[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 20793.
[5] XU K, LUO G. A novel method of fabricating, adjusting, and optimizing polystyrene colloidal crystal nonspherical microparticles from gas water janus droplets in a double coaxial microfluidic device [J]. Crystal Growth & Design, 2014, 14 (2) : 401–405.
[6] YEO S, LEE D. Angle- and strain-independent coloured free standing films incorporating non-spherical colloidal photonic crystals [J]. Soft Matter, 2015, 11 (8) : 1582–1588.
[7] GE J, YIN Y. Magnetically tunable colloidal photonic structures in alkanol solutions[J]. Advanced Materials, 2008, 20 (18) : 3485–3491.
[8] GE J, YIN Y. Responsive photonic crystals [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50 (7) : 1492–1522.
[9] HU H, CHEN C, CHEN Q. Magnetically controllable colloidal photonic crystals: unique features and intriguing applications [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1 (38) : 6013–6030.
[10] HE L, HU Y, HAN X, et al. Assembly and photonic properties of superparamagnetic colloids in complex magnetic fields[J]. Langmuir, 2011, 27 (22) : 13444–13450.
[11] MA H, ZHU M, LUO W, et al. Free-standing, flexible thermochromic films based on one-dimensional magnetic photonic crystals [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3 (12) : 2848–2855.
[12] HU Y, HE L, HAN X, et al. Magnetically responsive photonic films with high tunability and stability[J]. Nano Research, 2015, 8 (2) : 611–620.
[13] KIM H, GE J, KIM J, et al. Structural colour printing using a magnetically tunable and lithographically fixable photonic crystal[J]. Nature Photonics, 2009, 3 (9) : 534–540.
[14] GE J, GOEBL J, HE L, et al. Rewritable photonic paper with hygroscopic salt solution as ink [J]. Advanced Materials, 2009, 21 (42) : 4259–4264.
[15] HU H, TANG J, ZHONG H, et al. Invisible photonic printing: computer designing graphics, UV printing and shown by a magnetic field[J]. Scientific Reports, 2013, 3 (12) : 1484.
[16] GE J, YIN Y. Magnetochromatic microspheres: rotating photonic crystals [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131 (43) : 15687–15694.
[17] KIM J, SONG Y, HE L, et al. Real-time optofluidic synthesis of magnetochromatic microspheres for reversible structural color patterning[J]. Small, 2011, 7 (9) : 1142–1142.
[18] LUO W, YAN J, GUAN J, et al. Rotating 1-D magnetic photonic crystal balls with tunable lattice constant[J]. Nanoscale, 2017, 9 (27) : 9548–9555.
[19] LUO W, MA H, MOU F, et al. Steric-repulsion-based magnetically responsive photonic crystals [J]. Advanced Materials, 2014, 26 (7) : 1058–1064.
[20] SHANG L, FU F, CHENG Y, GU Z, et al. Photonic crystal microbubbles as suspension barcodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137 (49) : 15533–15539.