



磁性金属蝴蝶鳞片磁控光学响应效应

杨林, 陈建军, 顾佳俊*, 张荻

上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240

* 联系人, E-mail: gujiajun@sjtu.edu.cn

2014-02-20 收稿, 2014-03-04 接受, 2014-07-04 网络版发表

国家自然科学基金(51271116, 51171110)和国家重点基础研究发展计划(2012CB619600)资助

摘要 多种蝴蝶鳞片具有三维跨尺度的亚微米结构, 可在不同方向上呈现不同颜色, 表现结构色特征. 为了充分利用这一天然构造, 本文以蝴蝶鳞片为模板, 通过化学原位合成法, 在鳞片表面成功地镀覆一层磁性金属钴, 使得蝴蝶鳞片兼具结构色与磁性特征. 进而可通过外加磁场人工控制磁性金属鳞片的角度和方向, 使其反射不同颜色的可见光. 该结果可为具有自然生物体三维亚微米结构的新型“磁光开关”的设计提供新思路.

关键词

蝴蝶鳞片
结构色
磁光开关

为了适应环境和生存的需要, 经过上百万年的自然进化, 自然界中很多动物的身体部分呈现出绚丽的颜色, 用于吸引异性^[1,2]、伪装^[3]和物种识别^[4]. 其成色机理主要有两种方式: 颜料色素颗粒成色(化学色)和三维周期性亚微米级分级结构所形成的结构色(物理色). 研究表明, 蝴蝶翅膀呈现的多彩的结构色主要可由薄膜干涉效应、层状干涉效应、光栅衍射效应、光子晶体效应和光散射效应^[5,6]等 5 个基本光学效应作用产生. 例如, 大蓝闪蝶、异型紫斑蝶、大紫蛱蝶等翅膀上的颜色就主要源于蝴蝶鳞片上精细且复杂的亚微米级三维分级结构^[7-9]. 这种微观结构赋予了蝴蝶鳞片典型的结构色特征, 即鳞片在不同方向上会呈现出不同的颜色.

由于三维亚微米级分级结构为目前微纳加工的难点, 因此近年来因蝴蝶鳞片表面复杂、多样的微观结构而形成的结构色已经引起科学家的关注和研究兴趣, 包括鳞片折射指数测定^[10]、机理研究^[11-14]、光学模拟^[15,16]及如何用模板法人工制备三维光子晶体结构^[17-27]等工作. 同样, 蝴蝶鳞片上的三维亚微米级分级结构在光学^[19,27]、电子学^[20]、磁学^[21]、热力学^[22,23]和催化方面^[24]的应用也得到了广泛的研究, 但是研究人员却很少关注过将鳞片结构色直接应用

到光控制领域.

由此, 本文提出一种新的理念, 即将鳞片上的结构色和磁性相结合, 使鳞片结构色特征应用于光控制领域. 首先选用具有亮丽结构色(蓝紫)的异型紫斑蝶(*Euploea mulciber*), 取其前翅背部鳞片作为模板, 通过一系列化学预处理和原位沉积的方法, 将一层金属 Co 纳米颗粒均匀地镀在蝴蝶鳞片表面. 经过金属 Co 原位沉积, 所得的镀钴鳞片(以下简称磁性金属鳞片)虽然颜色与原始鳞片颜色略有不同, 但磁性金属鳞片保留了结构色特征. 当对鳞片施加外磁场时, 磁性金属鳞片会做出响应, 调整角度和方向以保持与外磁场方向一致, 从而呈现不同的反射光谱, 这一结果对于将自然界丰富的三维亚微米级精细结构引入微型“磁光开关”的设计具有关键意义.

1 实验

(i) 试样制备. 用 8% 的硝酸溶液预处理蝴蝶翅膀 2 h, 溶剂为水和乙醇混合液(体积比 $H_2O:CH_3OH=1:1$), 去离子水洗净, 置于空气中干燥; 蝴蝶翅膀浸于 1 mol/L 的 NaOH 溶液 1 h, 溶剂为水和乙醇混合液(体积比 $H_2O:CH_3OH=1:1$), 去离子水洗净, 空气中干燥^[27]; 碱处理后的蝴蝶翅膀浸于 25% 的乙二醇酒

引用格式: 杨林, 陈建军, 顾佳俊, 等. 磁性金属蝴蝶鳞片磁控光学响应效应. 科学通报, 2014, 59: 2499–2504

Yang L, Chen J J, Gu J J, et al. The optical response of Co-plated butterfly wing scales controlled by a magnetic field (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 2499–2504, doi: 10.1360/N972014-00048

精溶液 6 h(氨基化), 先用乙醇洗净, 再用去离子水清洗; 氨基化后的蝴蝶翅膀浸于 HAuCl_4 水溶液中 (0.2%, 质量分数) 4 h, 去离子水洗净; 洗净的蝴蝶翅膀置于 0.1 mol/L 的 NaBH_4 水溶液 120 s, 去离子水洗净^[27]; 将附着金纳米颗粒的蝴蝶翅膀浸于金属 Co 化学沉积液中 6 min, 去离子水洗净, 空气中干燥^[27]. 通常在金属 Co 原位合成过程中, 蝶翅表面会形成聚集的小气泡, 需要用玻璃棒轻轻将气泡剥去, 以减少因气泡积聚引起的沉积缺陷. 所有实验过程均在室温下进行.

(ii) 表征. 蝴蝶鳞片表面形貌采用美国 FEI 公司的 Quanta 250 型场发射扫描电子显微镜(FESEM, 20 kV)观察. 鳞片的 X 射线衍射(XRD)结果采用 Rigaku 公司生产的 D/max-2550 型 X 射线衍射仪测量得到($\text{Cu K}\alpha$). 样品磁化曲线采用美国 Quantum Design 公司的 PPMS-9T(II)型综合物性测量仪测得. 反射光谱采用美国 CRAIC 公司的 QDI 2010UV 型紫外-可见-近红外显微分光光度计测量得到. 单鳞片在无磁场和有外加磁场条件下的光学照片采用日本 Keyence 公司生产的型号为 VHX-1000 高景深三维数码光学显微镜拍摄得到. 在拍摄单鳞片光学照片前, 需要用细针头将鳞片从蝶翅表面转移到硅片表面, 转移过程主要分为两步: 首先, 蝶翅经过之前的处理, 部分鳞片已经从蝴蝶翅膀上脱离或半脱离, 针尖碰到鳞片后会由于静电引力的存在而将其吸附到针尖上; 其次, 硅片表面在转移鳞片之前会预先滴有乙醇液滴, 当液滴与针尖和鳞片接触后, 乙醇液滴的表面张力又会将鳞片从针尖吸附到硅片表面. 为了保持鳞片的完整性和韧性, 磁性金属鳞片中的原始有机物没有去除. 所有测量过程均在室温条件下操作进行.

2 结果与讨论

2.1 磁性金属鳞片的表征

如图 1 磁性金属鳞片样品 XRD 结果所示, 蝴蝶鳞片在镀上金属 Co 纳米颗粒后, 样品具有明显的金属 Co 衍射峰, 且衍射峰对应于密排六方金属钴的 (100), (002), (101) 和 (110) 等晶面, 根据 Sherrer 公式可以计算出金属 Co 纳米颗粒的平均晶粒尺寸为 32.9 nm. 根据衍射结果可知, XRD 衍射峰强度较弱, 峰宽较大, 这可能是由于纳米晶小尺寸效应和晶体缺陷

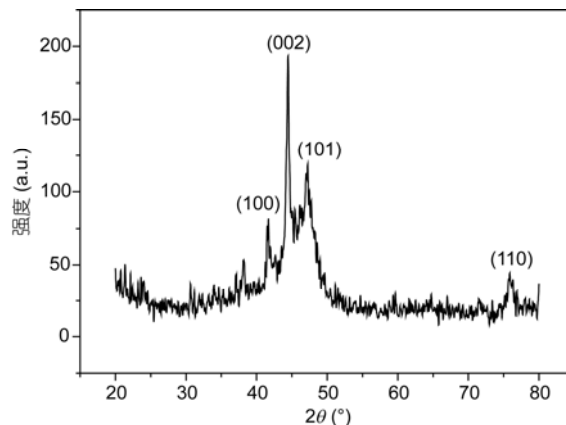


图 1 磁性金属鳞片样品 XRD 图谱

造成的. 此外, 金属 Co 晶面(002)对应的衍射峰与常见衍射结果不同的主要原因可能是晶面(002)的择优生长. 图 1 表明磁性金属 Co 纳米颗粒通过原位沉积过程成功地镀覆在蝴蝶鳞片表面.

图 2(a)为原始异型紫斑蝶前翅背部照片, 异型紫斑蝶前翅呈现艳丽的蓝紫色, 上面排列着数以十万计的微小的主要成分为几丁质的蝴蝶鳞片(图 2(b)). 图 2(c)和(d)是异型紫斑蝶原始鳞片表面三维周期性亚微米级分级结构不同倍数的 SEM 照片. 与其他蝶翅目动物相同, 异型紫斑蝶鳞片表面具有相似的三维亚微米级分级结构, 如脊(ridges)和肋(ribs, cross-ribs)等微观结构.

金属 Co 沉积在蝴蝶翅膀上后(图 2(e)), 沉积样品的颜色与原始蝶翅颜色有一定的不同, 这可能是因为鳞片表面沉积金属后, 鳞片表面微观结构之间的空隙缩小, 对入射光的衍射、折射、散射和干涉效应产生了一定的影响^[27,28], 鳞片选择性反射的入射光发生变化, 致使磁性金属鳞片与原始鳞片呈现出颜色差异. 然而, 图 2(f)显示金属蝶翅很好地保留了原始蝴蝶翅膀中的鳞片形貌, 与图 2(b)中的原始鳞片形貌相一致. 图 2(g)是磁性金属鳞片的低倍 SEM 照片, 图中可以看到原始鳞片(图 2(c))表面的脊状结构被完好地保留下来, 这要归功于化学沉积过程中金属 Co 纳米颗粒的均匀沉积. 图 2(h)是磁性金属鳞片的高倍 SEM 照片, 显示金属 Co 纳米颗粒层均匀地沉积在自然鳞片表面. 值得注意的是, 在磁性金属鳞片上, 不仅原始蝴蝶鳞片表面的微米级结构(ridges)被保留下来(图 2(d)), 而且构成脊的亚微米级结构(ribs)也被金属鳞片完好地继承下来. 这些微观结构为磁

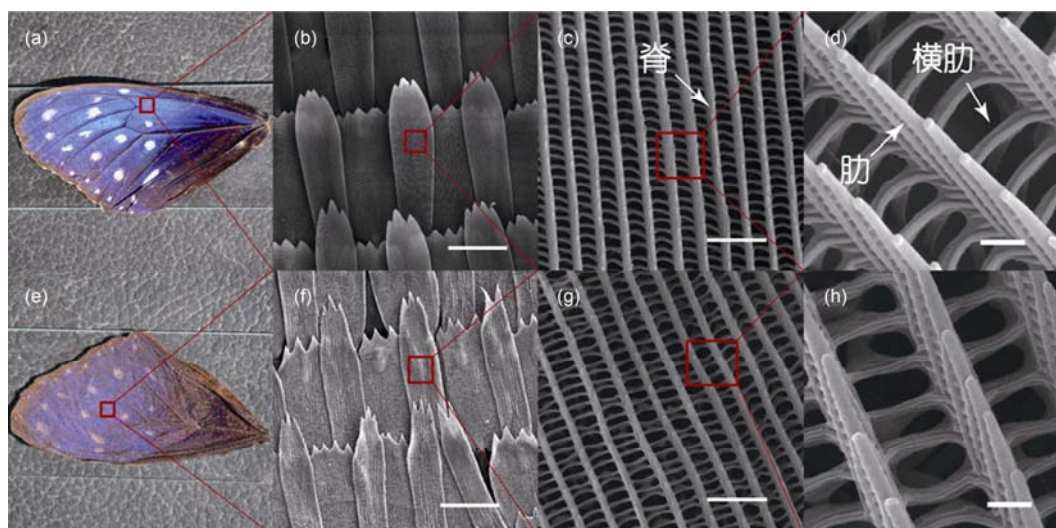


图2 (网络版彩色)原始蝶翅与磁性金属蝶翅的形貌对比

(a) 原始异型紫斑蝶前翅背部照片; (b)~(d) 原始蝶翅 SEM 照片; (e) 磁性金属蝶翅照片; (f)~(h) 磁性金属蝶翅 SEM 照片. 鳞片的脊标注在(c)中, 肋、横肋标注在(d)中. 标尺: (b), (f) 50 μm ; (c), (g) 5 μm ; (d), (h) 1.5 μm

性金属鳞片具备结构色特征奠定了基础.

图3为磁性金属鳞片的磁化曲线,表明磁性金属鳞片具有明显的磁性特征,且磁性金属鳞片具有较弱的矫顽力,意味着其很容易磁化和去磁,易于通过外加磁场控制磁性金属单鳞片的状态.

通过对上述实验结果分析可知,金属 Co 纳米颗粒均匀地沉积在蝴蝶鳞片表面,形成均匀的纳米级磁性金属层,同时磁性金属鳞片较好地保留了原始蝴蝶鳞片的三维亚微米级分级微观结构,这些微观结构是形成蝴蝶鳞片结构色特征的基本要素.

2.2 磁性金属鳞片磁控光学响应效应

图4是磁性金属鳞片在超景深光学显微镜下的三维光学照片及其对应的反射光谱,其中图4(a)是没有外加磁场的情况,此时磁性金属鳞片平躺在硅片表面,其对应的反射光谱为图4(c)中的黑色谱线;图4(b)是有外磁场的情况,此时磁性金属鳞片站立在硅片上,与硅片平面呈一定角度,此角度可由外加磁场控制,与磁感线方向一致,其对应的反射光谱是图4(c)中的红色谱线;图4(c)中的蓝色谱线对应于原始蝶翅鳞片在无外加磁场时的反射光谱.由反射光谱图可知,原始鳞片和磁性金属鳞片在无外磁场时的反射光谱不同,即原始鳞片结构色在沉积金属 Co 前后发生了变化,这可能是由于鳞片表面微观结构尺寸的变化导致鳞片选择性反射的入射光改变,但二

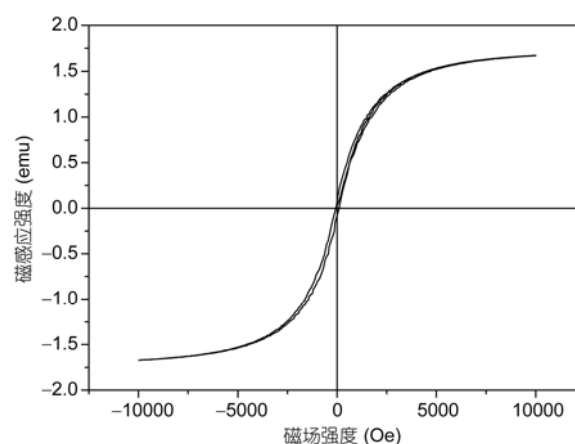


图3 磁性金属鳞片样品磁化曲线

者反射峰均位于可见光区短波带处.当磁性金属鳞片处于无外加磁场环境中时,反射率光谱曲线的反射峰主要处于可见光区短波带处,对应于蓝紫光,与图4(a)一致;对磁性金属鳞片施加外磁场,此时尽管由于光照截面减小及聚焦平面限制造成测得的反射强度较弱,但是其反射峰位置主要处于可见光区长波带处(褐色),与图4(b)一致.有外加磁场和无外加磁场时反射峰位置所发生的变化,表明磁性金属鳞片角度的偏转改变了其反射光谱,证实磁性金属单鳞片也具有结构色特征,可在不同角度上呈现不同颜色(蓝紫-褐).进一步可通过外加磁场的转动来控制磁性金属鳞片的状态,使其呈现不同的颜色(图5).

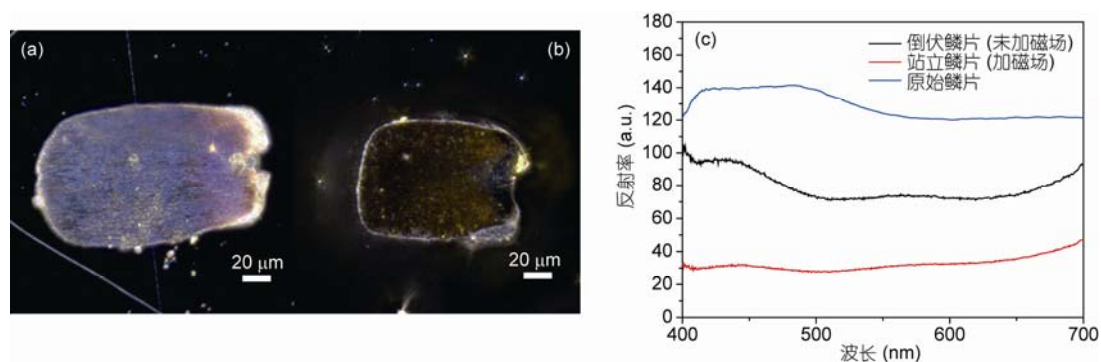


图 4 磁性金属鳞片在(a)不加磁场时和(b)加磁场时的光学照片; (c) 磁性金属鳞片在(a), (b)情况下的反射光谱和原始鳞片的反射光谱(蓝色)

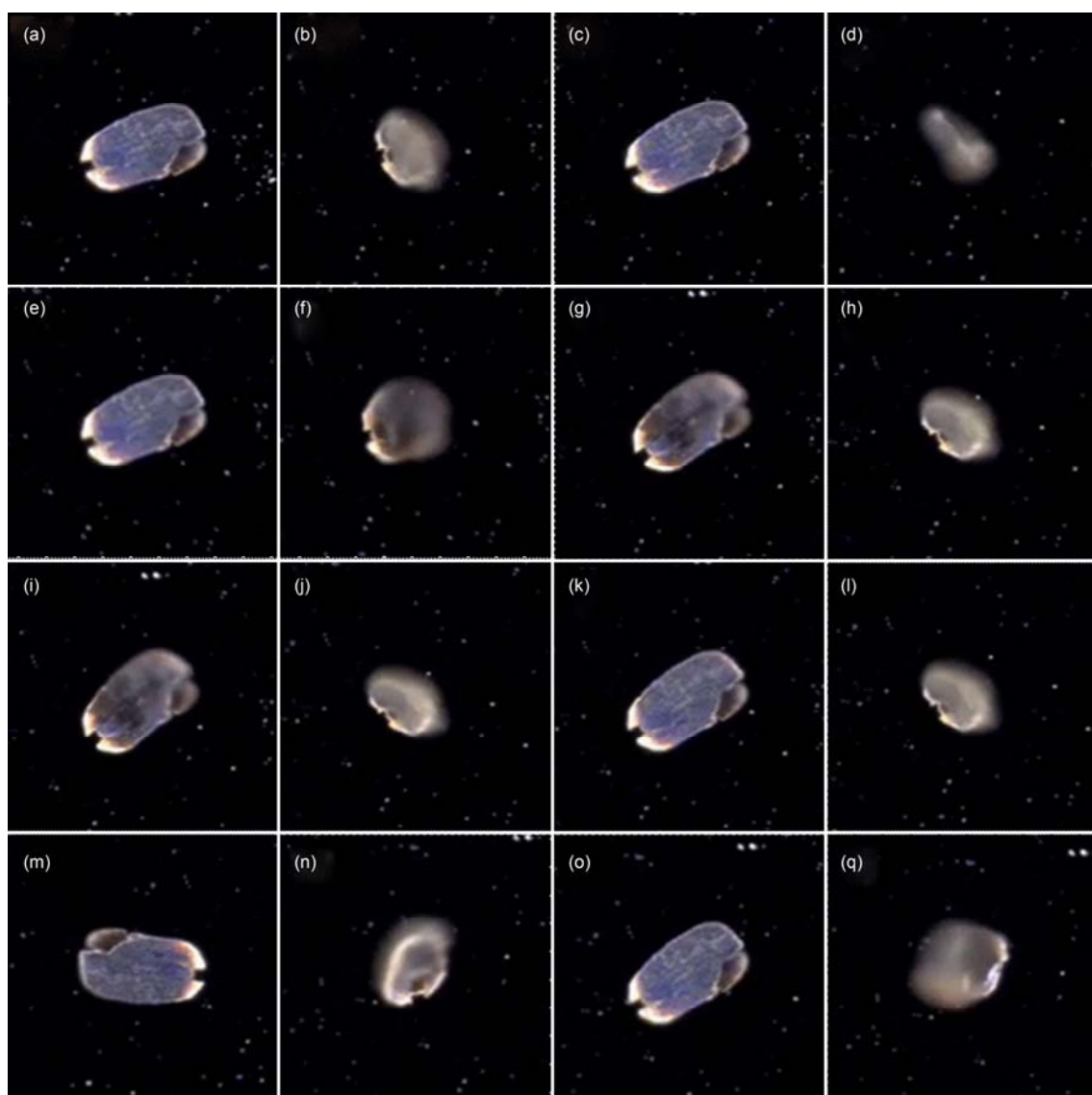


图 5 磁性金属单鳞片对外加磁场的响应

(a) 磁性金属单鳞片此时平躺于硅片表面, 无外加磁场; (b) 有外加磁场, 鳞片呈站立状态, 与硅片表面呈一定角度, 具体方位和角度由外加磁场方向决定; (c)~(p) 鳞片在去磁和磁化过程中对外磁场做出的重复响应

由于使用了金属 Co, 磁性金属鳞片的矫顽力较弱, 易于磁化和去磁, 因此鳞片对外加磁场的响应过程具有即时性和重复性. 当对磁性金属鳞片施加外磁场时, 鳞片可以做出立即响应, 调整自己的状态以保持自己的角度和方向与外磁场方向一致, 如图 5(b) 所示; 当消除外磁场时, 磁性金属鳞片又会立即去磁而恢复到原先的状态, 如图 5(a) 所示, 此时鳞片平躺在硅片表面. 此外, 磁性金属鳞片能够对外加磁场做出多次类似的响应过程, 即磁性金属单鳞片在整个磁控响应过程中可以多次重复“响应-恢复”动作, 表明其磁控响应效应具有可重复性, 如图 5(c)~(p) 所示 (图 5 所示 16 幅小图源于视频截图). 基于磁性金属单鳞片的结构色特征、磁控即时响应特性和可重复性特征, 其在设计新型光学器件“磁光开关”上有很大的潜在价值.

3 结论

通过表面功能化和原位合成技术, 本文成功地在蝴蝶鳞片表面镀上了一层磁性金属 Co 纳米颗粒, 保留了原始蝴蝶鳞片表面亚微米级精细结构, 使得蝴蝶鳞片同时具有结构色和磁性双重特征, 可随外加磁场的变化产生光响应, 并具有可重复特性, 是设计概念性器件——自然生物体“磁光开关”的关键. 由于自然生物体亚微米三维分级结构往往具有可宏量化及多样性特点 (例如蝴蝶及蛾的品种可达十余万种, 每种都具有不同的鳞片结构, 体现不同的光学效应^[27]), 此类器件将在光通信、信息存储和转换方面具有巨大的潜在价值. 自然界为人类提供了丰富的结构色宝库, 而本工作为通向这个美丽宝库打开了一扇宽大的门.

参考文献

- 1 Kinoshita S, Yoshioka S. Structural colors in nature: The role of regularity and irregularity in the structure. *ChemPhysChem*, 2005, 6: 1442–1459
- 2 Yu K L, Fan T X, Lou S, et al. Biomimetic optical materials: Integration of nature's design for manipulation of light. *Prog Mater Sci*, 2013, 58: 825–873
- 3 Lo M L, Li W H. Replica of the structural color for *Papilio Blumei* butterfly. *J Nanophoton*, 2013, 7: 073597
- 4 Shevtsova E, Hansson C, Janzenc D H, et al. Stable structural color patterns displayed on transparent insect wings. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 668–673
- 5 Sweeney A, Jiggins C, Johnsen S, et al. Polarized light as a butterfly mating signal. *Nature*, 2003, 423: 31–32
- 6 Morehouse N I, Vukusic P, Rutowski R, et al. Pterin pigment granules are responsible for both broadband light scattering and wavelength selective absorption in the wing scales of pierid butterflies. *Proc R Soc B*, 2007, 274: 359–366
- 7 Joron M, Frezal L, Jones R T, et al. Chromosomal rearrangements maintain a polymorphic supergene controlling butterfly mimicry. *Nature*, 2011, 477: 203–206
- 8 Balint Z, Kertesz K, Piszter G, et al. The well-tuned blues: The role of structural colours as optical signals in the species recognition of a local butterfly fauna (Lepidoptera: Lycaenidae: Polyommatainae). *J R Soc Interface*, 2012, 9: 1745–1756
- 9 韩志武, 郭立岩, 邱兆美, 等. 紫斑环蝶鳞片的微结构及其结构色. *科学通报*, 2008, 53: 2692–2696
- 10 Berthier S, Charron E, Da Silva A, et al. Determination of the cuticle index of the scales of the iridescent butterfly *Morpho Menelaus*. *Optics Commun*, 2003, 228: 349–356
- 11 Siddique R H, Diewald S, Leuthold J, et al. Theoretical and experimental analysis of the structural pattern responsible for the iridescence of *Morpho* butterflies. *Opt Express*, 2013, 21: 14351–14361
- 12 Nixon M R, Orr A G, Vukusic P. Subtle design changes control the difference in colour reflection from the dorsal and ventral wing-membrane surfaces of the damselfly *Matronoides cyaneipennis*. *Opt Express*, 2013, 21: 1479–1488
- 13 Berthier S, Charron E, Boulenguez J, et al. Morphological structure and optical properties of the wings of *Morphidae*. *Insect Sci*, 2006, 13: 145–157
- 14 Vukusic P, Sambles J R, Lawrence C R, et al. Quantified interference and diffraction in single *Morpho* butterfly scales. *Proc R Soc Lond B*, 1999, 266: 1403–1411
- 15 Chung K J, Yu S K, Heo C J, et al. Flexible, angle-independent, structural color reflectors inspired by morpho butterfly wings. *Adv Mater*, 2012, 24: 2375–2379
- 16 Fudouzi H. Tunable structural color in organisms and photonic materials for design of bioinspired materials. *Sci Technol Adv Mater*, 2011, 12: 064704

- 17 Huang J Y, Wang X D, Wang Z L. Controlled replication of butterfly wings for achieving tunable photonic properties. *Nano Lett*, 2006, 6: 2325–2331
- 18 Saito A. Material design and structural color inspired by biomimetic approach. *Sci Technol Adv Mater*, 2011, 12: 064709
- 19 Liu X F, Sun C H, Jiang P, et al. Templated fabrication of periodic arrays of metallic attoliter petri dishes. *Chem Mater*, 2010, 22: 1768–1775
- 20 Deng Y P, Huang W, Chen X, et al. Facile fabrication of nanoporous gold film electrodes. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 810–813
- 21 Ctistis G, Papaioannou E, Patoka P, et al. Optical and magnetic properties of hexagonal arrays of sub-wavelength holes in optically thin cobalt films. *Nano Lett*, 2009, 9: 1–6
- 22 Lee J H, Lee C W, Leung W, et al. Polarization engineering of thermal radiation using metallic photonic crystals. *Adv Mater*, 2008, 20: 3244–3247
- 23 Nagpal P, Han S E, Stein A, et al. Efficient low-temperature thermophotovoltaic emitters from metallic photonic crystals. *Nano Lett*, 2008, 8: 3238–3243
- 24 Wang R Y, Wang C, Cai W B, et al. Ultralow-platinum-loading high-performance nanoporous electrocatalysts with nanoengineered surface structures. *Adv Mater*, 2010, 22: 1845–1848
- 25 Mu Z D, Zhao X W, Xie X Y, et al. *In situ* synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) in butterfly wings for surface enhanced Raman spectroscopy (SERS). *J Mater Chem B*, 2013, 1: 1607–1613
- 26 郭立岩, 韩志武, 宋玉秋, 等. 采用磁控溅射法复制 *Papilio maackii* Menetries 蝶的鳞片结构色. *科学通报*, 2011, 56: 3111–3114
- 27 Tan Y W, Gu J J, Zang X N, et al. Versatile fabrication of intact three-dimensional metallic butterfly wing scales with hierarchical sub-micrometer structures. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 123: 8457–8461
- 28 Mertig M, Kirsch R, Pompe W, et al. Biomolecular approach to nanotube fabrication. *Appl Phys A*, 1998, 66: 723–727

The optical response of Co-plated butterfly wing scales controlled by a magnetic field

YANG Lin, CHEN JianJun, GU JiaJun & ZHANG Di

State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Most Morpho butterfly wings are vividly iridescent, which means that the wings appear to change color as the angle of view changes. Wing scales were used as templates and could be plated successfully with a homogeneous layer of magnetic Co metal through a series of chemical treatments and *in situ* synthesis so that the iridescent characteristics can be used in real applications. The thin layer of metal Co nanoparticles provides the wing scales with iridescent and magnetic properties. In this investigation, we show that the Co-plated wing scales can be moved from a flat to an upright position when they are exposed to an externally applied magnetic field. This property is fundamental for the design of a new conceptual device, the magnetic-light switch.

wing scales, structural colors, magnetism-light-switch

doi: 10.1360/N972014-00048