

钠离子改性二氧化硅微球的制备及其光子晶体自组装

刘立营, 王秀峰, 章春香, 程冰

陕西科技大学材料科学与工程学院, 西安 710021

E-mail: hylx07@163.com

2008-10-20 收稿, 2008-12-17 接受

国家自然科学基金(批准号: 50372038)和陕西科技大学研究生创新基金资助项目

摘要 为提高 SiO_2 微球的表面电荷密度, 分别利用氯化钠和金属钠引入 Na^+ , 通过正硅酸乙酯的水解, 合成 SiO_2 微球, 并采用垂直沉积法制备出光子晶体. 通过 Zeta 电位粒度仪、带 EDS 能谱仪的场发射扫描电子显微镜(SEM)和紫外-可见-近红外光谱仪对其电学性能、显微形貌和光学性能进行测试分析. Zeta 电位测试结果显示经引入 Na^+ 改性后 SiO_2 微球的 Zeta 电位有明显提高, 其中经电解质氯化钠和金属钠改性后分别平均提高 11.39 和 13.52 mV; EDS 能谱分析表明微球中含有钠元素; SEM 照片表明经氯化钠和金属钠改性后样品平均粒径均有所增加, 分别为 380 和 354 nm, 并且标准偏差均小于 5%, 所得光子晶体为面心立方密排结构; 吸收光谱表明经氯化钠和金属钠改性后所得光子晶体分别在 856 和 798 nm 处具有光子晶体带隙, 吸收峰具有明显红移现象, 并且更窄更明显.

关键词
光子晶体
二氧化硅微球
自组装
钠离子改性

光子晶体是一种具有光子带隙的周期性电介质结构, 落在光子带隙中的光将不能传播, 其概念起源于 1987 年, 由美国贝尔中心实验室的 Yablonovitch^[1] 和普林斯顿大学的 John^[2] 根据传统的晶体概念类比得出. 此后, 可应用于高效率发光二极管、零阈值激光器、光波导和光开关等领域的光子晶体逐渐成为人们研究的热点^[3,4], 是实现光通讯和光子计算机的基础, 是信息功能材料研究的前沿领域.

发展光子晶体的关键是光子晶体的制备, 而可见光和近红外波段光子晶体的制备更是难点. 将亚微米级单分散颗粒实现 3 维有序聚集组装成胶体晶体是制备可见光和近红外波段光子晶体的有效方法^[5,6]. SiO_2 微球有易于制备、单分散和粒径大小可控的特点, 成为目前胶体晶体法中应用最广泛的制备光子晶体的材料. 在光子晶体排列过程中, 胶体球的表面电荷密度越高, 球间的静电排斥作用也越强, 因而越容易组装形成完整有序的光子晶体结构^[7]. 目前, 采用普

通方法制备的 SiO_2 微球表面电荷密度较低, 且组装光子晶体所需的胶体球密度要高于 $10^{13}/\text{cm}^3$, 在这样高的密度条件下, SiO_2 微球间很容易发生凝聚, 从而无法组装形成完整有序的光子晶体结构. 因此, 如何提高 SiO_2 微球的表面电荷密度和静电排斥作用成为目前研究的重点^[8,9].

方俊等人^[10] 提出通过丁二酸一端的羧基和 SiO_2 微球表面的羟基发生酯化反应, 将丁二酸化学键合于 SiO_2 微球表面, 而丁二酸另一端未反应的羧基可在水溶液中电离, 从而提高 SiO_2 微球的表面电荷密度. 由于此方法采用的是有机键合的方式, 所以过程复杂. 本文提出在 Stöber 法^[11] 制备 SiO_2 微球的溶液体系中引入一定量的 Na^+ , 以提高微球的表面电荷密度, 从而提高微球的 Zeta 电位, 最终可以促进 SiO_2 光子晶体的有序组装. Na^+ 的引入采用无机电解质氯化钠和金属钠, 这种方法在合成微球的同时对微球进行改性, 过程简单, 操作方便.

引用格式: 刘立营, 王秀峰, 章春香, 等. 钠离子改性二氧化硅微球的制备及其光子晶体自组装. 科学通报, 2009, 54: 1706~1710

Liu L Y, Wang X F, Zhang C X, et al. Preparation of SiO_2 microspheres with sodium ions and self-assembly of photonic crystals. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0226-z

1 实验

1.1 氯化钠改性 SiO₂ 微球的制备

在 Stöber 方法制备 SiO₂ 微球的基础上, 引入电解质氯化钠, 合成工艺过程为: 首先将 5 mg 氯化钠固体溶于 5 mL 去离子水中, 再加入 50 mL 无水乙醇及 6 mL 浓氨水, 搅拌均匀得到 A 液; 将 5 mL 正硅酸乙酯 (TEOS) 溶于 30 mL 无水乙醇得到 B 液; 在 25℃ 恒温水浴中, 将 B 液分 3 次加入 A 液, 搅拌反应 22 h. 反应完毕后离心洗涤(水洗两次, 乙醇洗一次), 60℃ 真空干燥即得到氯化钠改性 SiO₂ 微球.

1.2 金属钠改性 SiO₂ 微球的制备

在 Stöber 方法制备 SiO₂ 微球的基础上, 引入金属钠, 合成工艺过程为: 首先将 5 mg 金属钠投入 50 mL 无水乙醇中, 待没有气体溢出, 再加入 5 mL 去离子水及 6 mL 浓氨水, 搅拌均匀得到 A 液; 将 5 mL TEOS 溶于 30 mL 无水乙醇得到 B 液, 在 25℃ 恒温水浴中, 将 B 液分 3 次加入 A 液中, 搅拌反应 22 h. 反应完毕后离心洗涤(水洗两次, 乙醇洗一次), 60℃ 真空干燥即得到金属钠改性 SiO₂ 微球.

1.3 SiO₂ 光子晶体的自组装

将上述制得的 SiO₂ 微球用无水乙醇配制成质量浓度为 2% 的 SiO₂ 胶体溶液, 超声分散 2 h. 基底采用普通载玻片, 组装之前, 依次用氢氟酸、浓酸(浓硫酸和双氧水混合溶液)和氢氧化钠溶液各超声清洗 15 min, 用去离子水冲洗后, 氮气吹干备用. 将清洗干净的普通载玻片垂直浸入已放置平稳的盛有 SiO₂ 胶体溶液的小烧杯中, 在 40℃, 60% 相对湿度下静置, 液面下降速度约为 0.5 mm/h. 待无水乙醇完全蒸发后, 在载玻片表面生长出一层 SiO₂ 光子晶体膜.

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 微球形成的机理分析

TEOS 分子中的硅原子周围有 4 个烷氧基—OR 与之键合, 在碱性催化剂(浓氨水)参与下, OH⁻ 离子对硅原子核发动亲核进攻, 使硅原子核带负电, 并导致电子云向另一侧的—OR 基团偏移, 使该基团的 Si—O 键被削弱而断裂, 发生水解, 水解单体 Si—OH 基之间, 以及 Si—OH 基与 Si—OR 基发生脱水或脱醇聚合反应, 形成 Si—O—Si 链, Si—O—Si 链之间不断交联, 最终形成了颗粒状聚集体. 该可溶性凝聚物扩散系数大, 且带负电荷少, 很容易互相凝聚形成不稳定的 SiO₂ 微核. 图 1 给出了 TEOS 水解和缩合反应机理^[12]. 在反应初期, 不稳定 SiO₂ 微核浓度很高, 它们之间相互团聚形成稳定的临界 SiO₂ 微核. 随后的 SiO₂ 颗粒的生长主要是由不稳定的 SiO₂ 微核向稳定的 SiO₂ 新核的表面扩散控制. 当反应达到一定程度后, 由于大量新核的形成, 不稳定核的浓度降低, 可溶性凝聚物在颗粒表面反应生长形成颗粒, 并最终形成表面含有羟基基团的单分散 SiO₂ 微球.

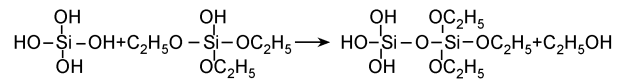
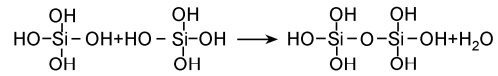
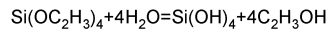


图 1 TEOS 的水解和缩合反应机理

2.2 SiO₂ 微球的表征

对改性前后所得的 SiO₂ 光子晶体表面(图 2(a)~(b)), (c1))进行电子能谱扫描测试, 得到 SiO₂ 微球的能谱分析图, 如图 2(a)~(c)所示. 对比改性前后的能谱

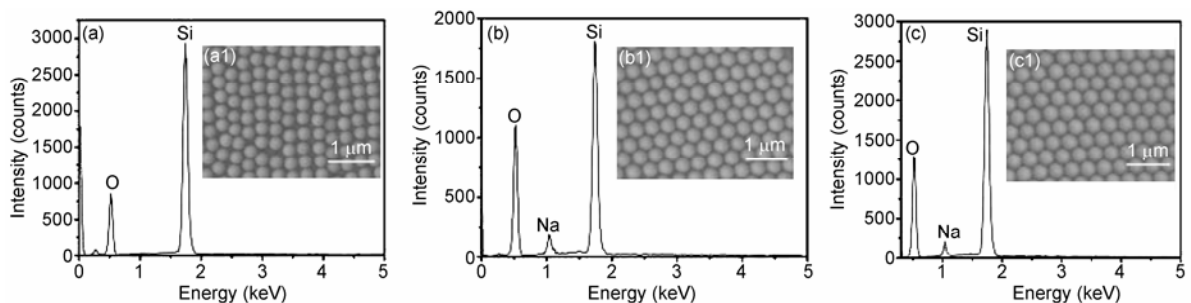


图 2 改性前后所得 SiO₂ 光子晶体表面能谱图

(a) 改性前; (b) 氯化钠改性; (c) 金属钠改性

图, 硅和氧的特征峰均较明显, 表明微球主要成分为 SiO_2 . 与改性前相比, 经氯化钠改性后谱图中有钠特征峰的出现, 如图 2(b)所示, 表明微球中含有钠元素; 另外, 在谱图中没有出现氯元素的特征峰, 说明样品中不含有氯元素, 氯离子没有直接参加反应过程, 并且在样品的多次洗涤过程中已经清除干净. 图 2(c)显示, 经金属钠改性后的 SiO_2 微球中亦含有钠元素, 再次证明 Na^+ 参与了反应过程, 并且最终存在于 SiO_2 微球网络结构中, 从而提高微球的 Zeta 电位, 最终有利于 SiO_2 微球的有序排列.

图 3 是在不同量氨水的条件下加入相同质量电解质氯化钠和金属钠改性前后分散在无水乙醇溶液中 SiO_2 微球 Zeta 电位的变化. 如图 3 所示, 经改性后, SiO_2 微球在乙醇溶液中的 Zeta 电位有明显提高, 其中经氯化钠改性后平均提高 11.39 mV, 经金属钠改性后平均提高 13.52 mV.

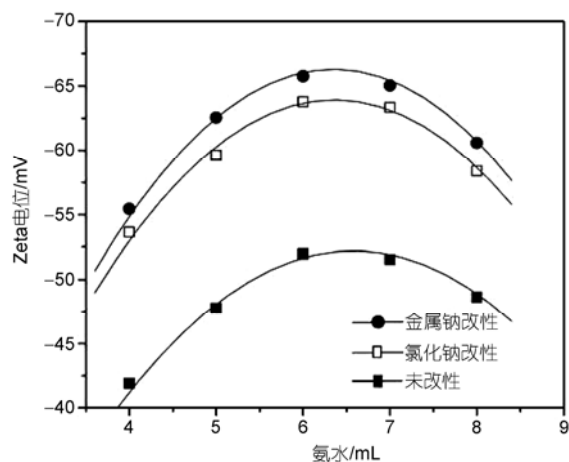


图 3 改性前后所得 SiO_2 微球的 Zeta 电位

根据扩散双电层理论^[13], 硅酸分子的电离将在每个 SiO_2 微球周围产生双电层, 当溶液受到外加电场作用时, SiO_2 微球做电泳运动, 而该运动所形成的切动面上的电势就是 Zeta 电位. 对于未改性的 SiO_2 微球, 其表面电荷密度较低, 双电层较薄, 故其 Zeta 电位较低.

当反应体系中有 Na^+ 存在时, 在 TEOS 发生水解以及生成物的聚合、链交联等生成可溶性凝聚物的过程中, Na^+ 可以进入该可溶性凝聚物中, 存在于最终形成的单分散 SiO_2 微球中. 经 Na^+ 改性后的 SiO_2 微球在溶液中也形成双电层, Na^+ 的进入使得表面电荷密度

变大, 双电层变厚, 导致 Zeta 电位较改性前变大, 这对 SiO_2 微球的有序组装非常有利.

2.3 SiO_2 光子晶体显微形貌分析

图 4 为改性前后 SiO_2 微球组装光子晶体的 SEM 照片. 由图 4 可知, 改性前后 SiO_2 微球均呈现规则的球形, 所不同的是, 改性后颗粒平均粒径变大. 这主要是因为 SiO_2 微球的成核作用是通过亚微晶的团聚作用进行的, 当向反应体系中加入电解质氯化钠或金属钠后, 背景溶液的离子强度升高, 压缩亚微晶表面的双电层, 导致了亚微晶间的团聚成核作用提前发生. 这与实验发现的加入电解质氯化钠或金属钠后, 反应体系较早出现浑浊的现象是完全一致的. 对照片上大于 200 个小球的统计结果表明, 改性前与经氯化钠和金属钠改性后的微球平均粒径分别为 315, 380 和 354 nm, 并且改性后样品的单分散性较好, 标准偏差均小于 5%, 分别为 4.4% 和 4.3%, 较改性前分别降低 1.1 个和 1.2 个百分点.

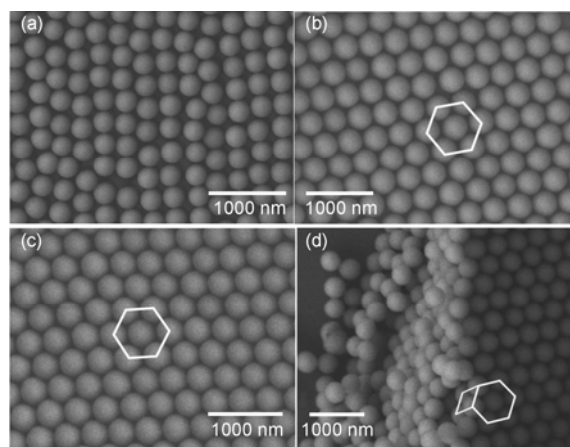


图 4 改性前后 SiO_2 光子晶体的 SEM 照片

(a) 改性前; (b) 氯化钠改性; (c) 金属钠改性; (d) 氯化钠改性后横面图

对于改性前的 SiO_2 微球, 由于球间的静电排斥作用较弱, 在光子晶体的自组装过程中, 随着 SiO_2 微球的沉积, 球之间的距离缩短, 当球之间间距足够近时, 此时开始类似分子之间通过引力和斥力的竞争而凝聚成晶态的过程, 微球容易发生聚集而导致排列无序, 如图 4(a)所示. 相比之下, 改性后的 SiO_2 微球表面较强的静电排斥作用对 SiO_2 微球的自组装行为起到调节作用, 只要 SiO_2 微球沉积的过程足够慢, 整个过程可以认为是热力学准静态过程, 系统最终处于热力

学平衡态, 即体系自由能最低的态, 此时 SiO_2 微球形形成密堆积结构, 如图 4(b)和 4(c)所示. 肉眼观察, 改性后所得光子晶体在白光照射下, 从不同角度可观察到强烈的红、黄、绿等反射光泽, 颜色明显鲜艳.

从图 4(b)和 4(c)可以看出, 在同一个平面上, 粒径均一的 SiO_2 微球紧密排列, 一个微球与其他 6 个微球相邻, 这 6 方排列对应的可能是面心立方(FCC)结构的(111)面, 或者是密排 6 方(HCP)结构的(0001)面. Woodcock^[14]通过计算机模拟的方法证实了在硬球堆积时FCC结构比HCP结构稳定, Gibbs自由能前者比后者低 0.005 RT/mol. 另外, 对于FCC结构来说, 可能的断裂面应该是一个截角八面体的边界面, 共有 8 个六边形和 6 个四边形组成, 对应着晶面指数分别为(111), $(1\bar{1}1)$, $\dots$ 和(100), (010), $\dots$ 的各个晶面. 其中, 相邻两个 $\{111\}$ 族晶面的夹角为 110° , 相邻的 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 族面的夹角为 126° . 图 4(d)是 SiO_2 微球组装光子晶体的SEM横断面图, 如图中标注所示, 每个晶格点都与两个 $\{111\}$ 族晶面和一个 $\{100\}$ 族晶面相连, 这就说明实验制得的 SiO_2 光子晶体是FCC结构, 其(111)面与基底平行.

2.4 SiO_2 光子晶体光学性能分析

光子晶体的一个最主要的特性就是具有光子带隙, 根据 Bragg 定律, 可计算出所制备样品带隙中心的波长. 对于 FCC 结构, 当不同波长的光从(111)面入射时, 计算公式:

$$\lambda = 2d_{(111)}(\epsilon_e - \cos^2 \theta)^{1/2}, \quad (1)$$

$$\epsilon_e = \epsilon_{\text{silica}} f + \epsilon_{\text{air}}(1 - f), \quad (2)$$

式中 $d_{(111)}$ 为(111)面的晶面间距($d_{(111)} = 0.816D$, D 为微球直径); θ 为入射光与样品表面夹角(本实验中 θ 为 90°); ϵ_e 为样品的有效介电常数; f 为 SiO_2 微球所占体积比; ϵ_{silica} 和 ϵ_{air} 为 SiO_2 和空气的介电常数. 把 $f = 74\%$, $\epsilon_{\text{silica}} = 2.1$, $\epsilon_{\text{air}} = 1$ 代入公式可得改性前和经氯化钠和金属钠改性后的 SiO_2 光子晶体的带隙中心波长分别为 589, 835 和 780 nm.

图 5 为所制备的 SiO_2 光子晶体样品的吸收光谱. 测试时不同波长的光从(111)面入射, 即入射光垂直于样品表面. 如图 5 所示, 改性前和经氯化钠和金属钠改性后获得的 SiO_2 光子晶体分别在 682, 856 和 798 nm 处具有强烈的吸收峰, 与计算值吻合较好, 证明样品在宏观尺度上的有序排列及在(111)方向存在着光子晶体带隙特性.

由(1)式可知, 带隙位置与颗粒粒径成正比关系, 所以与改性前相比, 改性后的光子晶体带隙位置发生了明显的红移, 并且与经金属钠改性相比, 经氯化钠改性后带隙中心波长红移更大, 这是因为经氯化钠改性后颗粒粒径更大. 另外, 改性后光子晶体的吸收峰变得更窄更高, 说明光子晶体排列的有序度增加, 再次证明改性有助于 SiO_2 微球的有序排列.

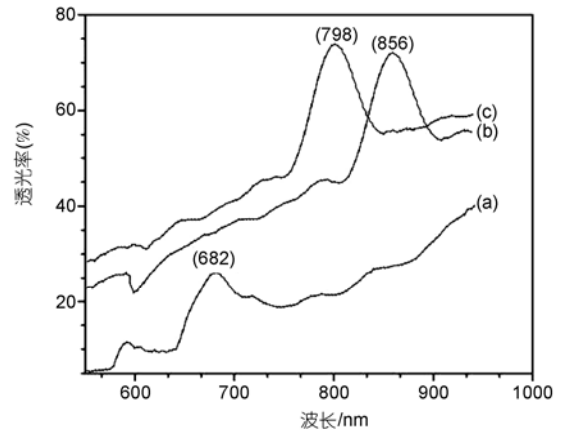


图 5 改性前后所得 SiO_2 光子晶体的吸收光谱

(a) 改性前; (b) 氯化钠改性; (c) 金属钠改性

3 结论

(1) 在 Stöber 法制备 SiO_2 微球的基础上进行改进, 通过加入一定量电解质氯化钠或金属钠, 引入 Na^+ , 在乙醇介质中合成单分散 SiO_2 微球. EDS 能谱分析表明 Na^+ 参与了反应, 进入了 SiO_2 微球网络结构, 从而导致微球 Zeta 电位明显提高, 其中经氯化钠和金属钠改性后分别平均提高 19.1%和 21.9%, 这对 SiO_2 微球的有序排列非常有利, 最终自组装成为 FCC 结构光子晶体, 其(111)面平行于基底.

(2) 对 SiO_2 微球 SEM 照片的统计结果表明, 经 Na^+ 改性后, 微球的平均粒径均有增加, 并且样品的单分散性较好, 标准偏差比改性前分别降低 1.1 个和 1.2 个百分点, 分别为 4.4%和 4.3%, 均小于 5%, 符合光子晶体组装对微球标准偏差的最低要求.

(3) 经氯化钠和金属钠改性后 SiO_2 光子晶体吸收光谱分别在 856 和 798 nm 处出现明显吸收峰, 较改性前发生了明显的红移, 并且吸收峰变得更窄更明显, 表明经引入 Na^+ 改性后样品在宏观尺度上的有序排列, 同时也证明了样品在(111)方向具有光子晶体的带隙性质.

参考文献

- 1 Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 2059—2062[doi]
- 2 John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 2486—2489[doi]
- 3 Ben-Moshe M, Alexeev V L, Asher S A. Fast responsive crystalline colloidal array photonic crystal glucose sensors. *Anal Chem*, 2006, 78: 5149—5157[doi]
- 4 Li J, Herman P R, Valdivia C E, et al. F2 laser digital etching of colloidal photonic crystals. *Opt Express*, 2005, 13: 6454—6459[doi]
- 5 Chung Y W, Lee J H, Hon M H, et al. Fabrication of high-quality colloidal crystals by a capillary-enhanced method. *Appl Phys A*, 2004, 79: 2089—2092
- 6 Masahiko I, Hiroshi N, Hideyuki N, et al. Large-domain colloidal crystal films fabricated using a fluidic cell. *Langmuir*, 2005, 21: 5367—5371[doi]
- 7 Wang W, Gu B H, Liang L Y, et al. Fabrication of two- and three-dimensional silica nanocolloidal particle arrays. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 3400—3404[doi]
- 8 Wang W, Gu B H, Liang L Y, et al. Fabrication of near-infrared photonic crystals using highly monodispersed submicrometer SiO_2 spheres. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 12113—12117[doi]
- 9 Yoshinaga K, Chiyoda C, Ishiki H, et al. Colloidal crystallization of monodisperse and polymer-modified colloidal silica in organic solvents. *Colloid Surf A*, 2002, 204: 285—293[doi]
- 10 方俊, 王秀峰, 王列松, 等. 丁二酸改性二氧化硅胶体球的制备及其胶体晶体的组装. *科学通报*, 2006, 51: 2842—2846
- 11 Stöber W, Fink A. Controlled growth of monodisperse silica soheres in the micron size range. *J Coll Inter Sci*, 1968, 26: 62—69[doi]
- 12 赵丽, 余家国, 程蓓, 等. 单分散二氧化硅球形颗粒的制备与形成机理. *化学学报*, 2003, 61: 562—565
- 13 宋世谟, 王正烈, 李文彬. *物理化学*. 北京: 高等教育出版社, 2001. 394—425
- 14 Woodcock L V. Entropy difference between the face centred cubic packed and hexagonal closed packed crystal structure. *Nature*, 1997, 385: 141—143[doi]

《中国科学 E 辑: 技术科学》 第 39 卷 第 6 期 目次

X 型超轻点阵结构芯体(I): 概念的提出、材料制备及实验	张钱城 韩云杰 陈常青 卢天健	1039
纳米级电子束光刻技术及 ICP 深刻蚀工艺技术的研究	李群庆 张立辉 陈 墨 范守善	1047
基于铝诱导结晶的多晶硅薄膜材料结构优化	王泽温 熊 兵 张李冲 罗 毅	1054
梯度氢稀释法制备微晶硅 n-i-p 太阳能电池的研究		
..... 袁育杰 侯国付 张建军 薛俊明 曹丽冉 赵 颖 耿新华		1058
白光 LED 用红色荧光粉 $\text{LiEu}_{1-x}\text{Y}_x(\text{WO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$ 的制备及其发光性能研究		
..... 谢 安 袁曦明 王娟娟 王 峰		1063
N-己基咪唑和苯作为聚芳衍生物封端基团的对比研究		
..... 徐 阳 王 华 卫芳芳 侯建新 周禾丰 许并社		1069
横岭山先秦墓葬群出土陶瓷的系统研究	吴 隽 吴军明 李其江 李家治 罗宏杰 邓泽群	1074
超高韧性复合材料控裂功能梯度复合梁弯曲性能理论研究	徐世娘 李庆华	1081
黄土沟壑区产输沙特征的空间尺度效应研究	李铁键 王光谦 薛 海 王 开	1095
阶梯溢流坝水流数值模拟及特性分析	钱忠东 胡晓清 槐文信 AMADOR António	1104
分布式生态水文模型 EcoHAT 系统开发及应用		
..... 刘昌明 杨胜天 温志群 王雪蕾 王玉娟 李 茜 盛浩然		1112
超声场中硬壁凹坑空化空蚀特性研究	白立新 许唯临 张法星 李乃稳 张毅弛 黄德法	1122
软黏土地基上建筑物不均匀震陷离心机试验研究	周燕国 陈云敏 社本康广 堀田洋之	1129