

文章编号: 0253-2239(2010)10-2869-05

# 光纤圆柱曲面基底胶体微球的自组装

郭文华<sup>1,2</sup> 王 鸣<sup>1</sup> 刘 青<sup>1</sup> 夏 巍<sup>1</sup> 戴丽华<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 南京师范大学物理科学与技术学院江苏省光电技术重点实验室, 江苏 南京 210046)  
<sup>2</sup> 常熟理工学院物理与电子工程学院, 江苏 常熟 215500)

**摘要** 以标准单模光纤包层的外表面作为基底,通过改进的恒温蒸发对流引导合理控制溶剂蒸发温度和液体表面下降的速度,使用垂直沉积法在其圆柱型基底涂覆三维二氧化硅胶体晶体。单模光纤垂直插入二氧化硅胶体溶液中,处于圆形容器的中心,在毛细力的驱动下胶体微球在光纤外表面形成三维的胶体晶体薄膜。实验所用二氧化硅微球平均粒径为 390 nm,晶体生长时间仅为 12 h。用扫描电子显微镜(SEM)分析了样品的表明形貌:确定了样品表面面心立方结构的[111]和[100]两种晶向排列,同时发现了[100]晶向之间有规律的[111]晶向排列的交叉图案。对胶体微球不同的晶向排列以及交叉图案进行了定性的分析和讨论。

**关键词** 胶体光子晶体;垂直沉积法;二氧化硅;晶向排列

中图分类号 O47,O484 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103010.2869

## Self-Assembly of Colloidal Microspheres on the Cylindrical Substrate of Optical Fibers

Guo Wenhua<sup>1,2</sup> Wang Ming<sup>1</sup> Liu Qing<sup>1</sup> Xia Wei<sup>1</sup> Dai Lihua<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Jiangsu Key Laboratory on Opto-Electronic Technology, School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing, Jiangsu 210046, China)  
<sup>2</sup> School of Physics and Electronic Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu, Jiangsu 215500, China)

**Abstract** A standard single-mode silica optical fiber is selected as an ideal cylindrical substrate for the three-dimensional colloidal crystal coated with silica microspheres through isothermal heating evaporation induced self-assembly at certain temperature and liquid surface dropping velocities. The optical fiber is vertically inserted into the silica microspheres colloidal solution at the center of the vial, and three-dimensional nanostructures colloidal crystal film is fabricated by capillary force. The silica spheres used have an average diameter of 390 nm. It takes only 12 h for the sphere particles to completely form crystal film. The photonic crystal cylindrical annulus is characterized by scanning electron microscopy (SEM). Scanning electron micrographs illustrate the [111] and [100]-oriented regions, and the two zones of regularly intercrossed pattern. Qualitative analysis and discussion are carried out for the the different alignment of crystal orientation of sililca micro-spheres and the cross pattern

**Key words** colloidal photonic crystal; vertical deposition method; silica; alignment of crystal orientation

## 1 引 言

光子晶体<sup>[1,2]</sup>是一类电介质常数呈周期性分布且具有光学带隙的功能材料,由于其在抑制自发辐

射、光子局域和直角光波导传输等方面有无可比拟的优势,受到广泛的关注<sup>[3~7]</sup>。近年来,通过胶体微球自组装方法制备光子晶体越来越受到人们的重

收稿日期: 2009-12-14; 收到修改稿日期: 2010-03-01

基金项目: 江苏省科技支撑计划(工业部分)(BE2008138)资助课题。

作者简介: 郭文华(1980—),男,博士研究生,讲师,主要从事光电传感技术及其应用等方面的研究。

E-mail: guowhwuli@gmail.com

导师简介: 王 鸣(1950—),男,教授,博士生导师,主要从事光电子技术与激光应用等方面的研究。

E-mail: wangming@njnu.edu.cn(通信联系人)

视<sup>[8,9]</sup>,因此也发展了很多的制作方法,如力场沉淀法<sup>[10]</sup>、流速控制法<sup>[11]</sup>、机械提拉法<sup>[12]</sup>和双基片限制法<sup>[13]</sup>等。其中垂直沉积法<sup>[14]</sup>由于其易控制胶体薄膜厚度,生长周期短,制备的晶体可靠性高受到深入的研究。据此改良的垂直沉积法<sup>[15]</sup>在平板基底上可以制作厘米级区域的胶体晶体及其多孔结构,其晶向取值单一,表面六边形排列紧凑,有高质量的光子带隙效应,有望应用于光波导、集成光路和低阈值激光器等。但是这些方法制备的胶体晶体都是基于平板基底生长的有序结构排列,关于如何把胶体晶体均匀涂覆在曲面基底上,尤其是光纤曲面上还鲜有报道<sup>[16,17]</sup>。这样,一方面不能充分利用光纤通信的优势,同时也限制了光子带隙的实际应用范围。

本文以光纤包层和不同曲率半径的毛细管的外表面作为基底,通过改进的恒温蒸发溶剂对流引导垂直沉积法在其曲面圆柱型基底涂覆胶体晶体。实验中通过改变胶体溶液的浓度控制涂覆的胶体薄膜的层厚,并比较了溶剂的配比参数的影响,探讨了胶体微球组装的原理和方法。用扫描电子显微镜观察胶体薄膜的形貌并比较不同晶向的排列方式,定性分析了实验中出现的特殊交叉排列图案。

## 2 实验原理和方法

Nagayama 等<sup>[18]</sup>和 Colvin 等<sup>[8]</sup>提出了采用垂直沉积法制备晶体排列的方法,如图 1(a)所示,在气液固三相界面的弯月面附近,由于溶液的不断蒸发,在毛细力和静电力等相互作用下,胶体微球粒子经历一个复杂的成核、粒子传输和结晶过程<sup>[19]</sup>自组装为高度有序的三维排列。为避免大直径微球在溶液中沉淀速度过快,采用不同配比的溶剂(乙醇和去离子水)配置胶体悬浊液,并通过控制蒸发温度以使胶体溶液产生对流来达到一定的平衡。图 1(b)为

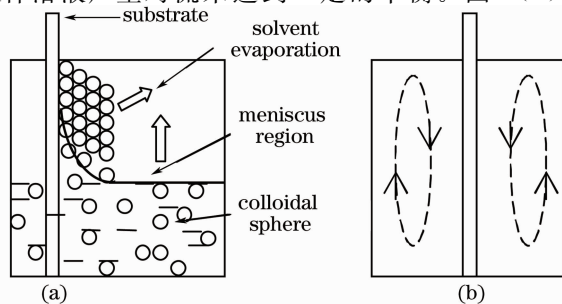


图 1 自组装原理及对流模式示意图。(a) 垂直沉积法, (b) 对流模式

Fig. 1 Schematic of the self assembly and convection pattern.

(a) Vertical deposition method; (b) convection pattern

插入基片时溶液对流情况的剖面图,对流产生的流体剪切力可以起到平衡重力的作用,恒定的温度可以保持蒸发过程中的对流图案,因此对流的引入可有效减缓粒子的过快沉降,促使组装速度和结晶速度达到平衡。

## 3 实 验

将直径为 390 nm,分散度小于 2%的单分散二氧化硅微球用超声波分散于乙醇水(质量比为 3:7)溶液中,配置质量分数为 1%的胶体溶液。实验中所用曲面基底共 3 种:外径分别为 300  $\mu\text{m}$  和 500  $\mu\text{m}$ 的毛细管,经过丙酮浸泡去除涂覆层后留下直径为 125  $\mu\text{m}$ 的裸光纤。先将曲面基底用丙酮溶液和去离子水各清洗 2 次,用超声波清洗 30 min,然后再用乙醇溶液和去离子水漂洗后在氮气流中烘干。将清洁后的毛细管和裸光纤分别垂直插入盛有配制好胶体溶液的小瓶中,将小瓶置于一自制的水浴加热缸中,实验开始时小瓶中的溶液界面高出水浴界面 0.5 cm,整个装置置于恒温干燥箱中。为了尽量减少空气流动对胶体晶体薄膜的影响,自制的多孔盖封住敞口的小瓶,盖子上的小孔便于蒸发溶剂。实验全部完成仅需 12 h。

## 4 实验结果和讨论

采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察所制备的晶体形貌。图 2 是一组在水浴温度为 65  $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 70%实验条件下制备样品的 SEM 图。如图 2(a)所示,胶体微球均匀涂覆在光纤外表面,其长度达到毫米量级。图 2(b)~(d)是不同放大倍数下的 SEM 图片,可以观察到晶体的表面在较大范围内呈规则的有序六角排列,局部有少量裂缝和点缺陷。在图 2(c)更大的放大倍数下,可以清楚地观察到曲面上胶体微球的六角密排结构,类似于平板基底上的微球密堆积排列,其密排面平行于曲面基底,在这个面上每个小球周围都有六个最邻近小球,如图中白色标记所示。这种排列对应的是面心立方(fcc)结构的 $[111]$ 面,或六角密排(hcp)结构的 $[0001]$ 面<sup>[20,21]</sup>。为了确定其真实的组装方式,观察样品的侧面形貌。从图 2(d)截面处可以看出胶体晶体的内部结构的有序性,它对应于 fcc 结构的 $[100]$ 晶面,因而可初步确定胶体微球是以类 fcc 结构紧密堆积的,且其类 $[111]$ 晶面平行于基底的曲表面,其堆积层数达到 10 层以上。

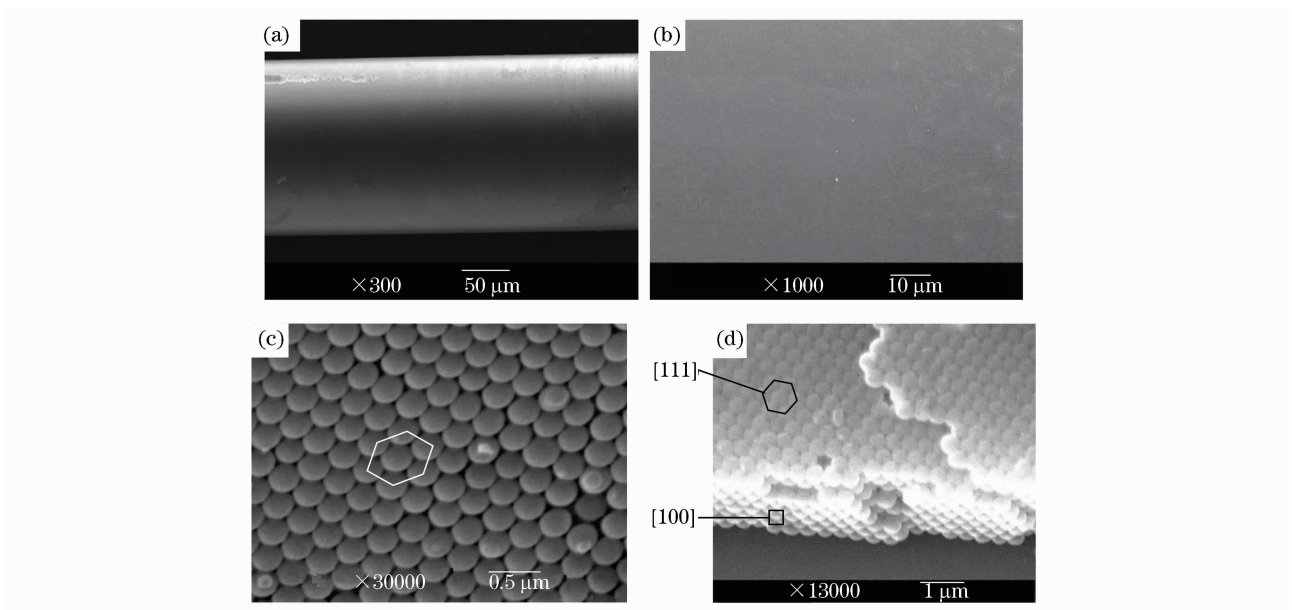


图 2 样品 $[111]$ 晶向排列区域的 SEM 图。(a) 涂覆二氧化硅球的光纤,(b)~(d)不同放大倍率下的 SEM 图

Fig. 2 SEM images illustrating the  $[111]$ - regions of alignment of crystal orientation of the sample.

(a) optical fiber coated with silica microspheres, (b)~(d) SEM images at various magnifications

图 3 是样品沿 $[100]$ 晶向排列区域的 SEM 图。从图 3(a)低倍率的 SEM 图可以看出,胶体微球高度有序的正方排列也占了一定的面积,其单个区域达到几百微米长度。图 3(b)和(c)高放大倍数下可以清楚的看到每个微球周围均匀紧挨着 4 个微球,构成了有规则的正方形排列图案。图 3(c)中箭头所示的点缺陷处显示了层与层之间的堆垛顺序,上

层微球处于下层紧邻四个微球的孔隙之处。白色标线给出了正方形和面心立方的排列顺序,经过理论计算,这样紧密的排列微球占空比达到 74%,正是面心立方的 $[100]$ 晶向排列。可以简单地推断,由于包覆光纤曲面的缘故,第一层微球排列开始产生移位即为四方排列,这样一直按照顺序堆垛,四方结构延续到胶体晶体样品的外表面。

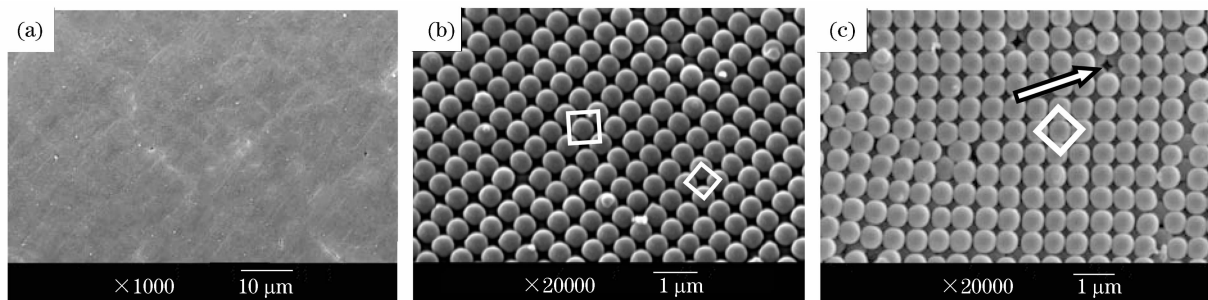


图 3 胶体晶体样品 $[100]$ 晶向排列区域的 SEM 图。(a)1000 倍,(b),(c)20000 倍

Fig. 3 SEM images illustrating the  $[100]$ - regions of alignment of crystal orientation of the sample.

(a) Multiple 1000 times, (b), (c) multiple 20000 times

进一步观察样品的表面形貌会发现,除了常见的 $[111]$ 和 $[100]$ 晶向的排列,还出现了一些特殊的排列图案。图 4 显示了光纤表面一些区域的特殊排列结构。在 $[100]$ 晶向的排列区域中间,交替规则地出现了 $[111]$ 晶向的排列区域,这两个区域构成了一个新的排列图案,这个漂亮图案在较大面积上存在。在图 4(b)高倍放大率下可以看到,每五行四方排列区域交替出现一行六边形的紧密排列。仔细观察其

边界,发现不同晶向区域之间不存在过渡区域,连接比较完美,可以确定其为有序的三维排列结构。

对于这些晶向排列的图案区域,前期文献中也鲜有报道<sup>[22,23]</sup>。究其原因,主要影响来自于曲面基底。胶体微球在结晶的过程中,在弯月面剖面处类似于平板基底的结晶原理(图 1),但是由于实验中使用的曲面基底(曲率半径为 125  $\mu\text{m}$ ),微球在结晶的过程中除了受到重力和弯月面向上的微球聚合力

作用外,同时还受到沿曲面外切方向的侧表面张力的作用,即围绕着光纤-溶液-空气三界面的一圈圆周切向力。在此三个力的共同作用下,小球不能够严格按照原来的堆积顺序排列成紧凑的六角密排结构,而在某些区域偏移原来的结晶位置,最终形成一定面积的[100]区域。而交叉图案区域的出现,是由于胶体晶体微球与圆柱曲面基底的曲率半径所决定

的,当换成直径为  $300\ \mu\text{m}$  和  $500\ \mu\text{m}$  的毛细玻璃管,在同等条件下进行垂直沉积时,[100]晶向排列和交叉图案排列的区域越来越少,到  $500\ \mu\text{m}$  时已经看不到此特殊排列了。由此可见,当胶体微球和圆柱基底曲率半径相差较大时,由于两者的曲率半径不能很好的匹配,在一定程度上曲面基底可类似平面基底而得到六边形紧密的排列。

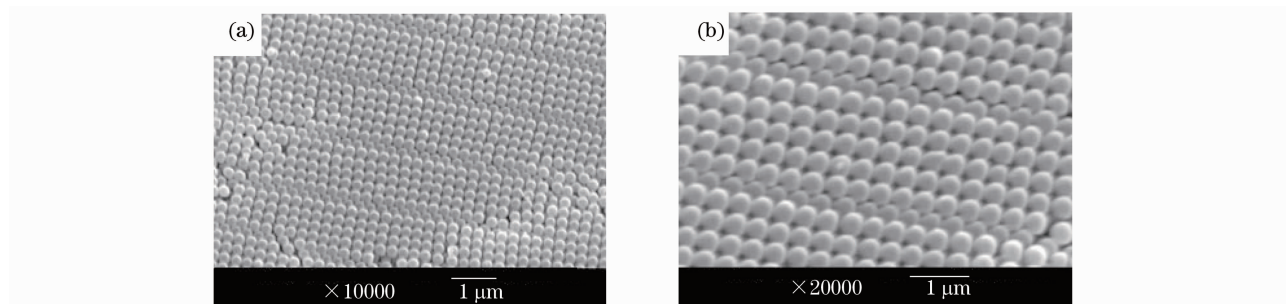


图 4 胶体晶体样品[100]晶向交叉[111]晶向排列区域的 SEM 图。(a)10000 倍,(b)20000 倍

Fig. 4 SEM images illustrating the region of [100] crystal orientation alignment crossing [111] of the sample.

(a) Multiple 10000 times, (b) multiple 20000 times

## 5 结 论

应用改进的恒温蒸发溶剂对流引导的垂直沉积法,在曲面圆柱型基底涂覆了大面积、高度有序的三维胶体晶体结构。表征样品表面结构,我们发现不但出现了有规律的类 fcc 结构的[111]和[100]晶向排列,还存在交叉特殊图案排列的区域。目前,在曲面基底上,还不能够严格控制胶体微球在整个区域按照单一的晶向排列,但是在一定面积区域能够达到的单一晶向排列([111]或者[100]晶向排列最大可达几个平方厘米),足够应用于特殊光学结构中。而且,实验证明,有效合理匹配胶体微球粒径和曲面基底的曲率半径,能够产生有规律的特殊交叉图案排列。这不但会带来新的奇特的光学特性,同时为制备新的多孔结构三维胶体晶体提供有序的模板,从而为进一步应用于光纤传感、三维光子晶体光纤制备和电光催化提供了新的方案。

## 参 考 文 献

- Eli Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(20): 2459~2462
- Sajeev John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(23): 2486~2489
- J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan. Photonic crystals: putting a new twist on light. [J]. *Nature*, 1997, **386**(6621): 143~149
- O. Painter, R. K. Lee, A. Scherer *et al.*. Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser [J]. *Science*, 1999, **284**(5421): 1819~1821
- Liu Shengli, Li Yigang, Gao Yanli *et al.*. High-power widely tunable Yb-doped photonic crystal fiber laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9):1663~1667
- 刘胜利, 李乙钢, 高艳丽 等. 高功率宽调谐范围掺 Yb<sup>3+</sup> 光子晶体光纤激光器[J]. *光学学报*, 2007, **27**(9):1663~1667
- Liu Guiqiang, Liao Yubo, Liu Zhongmin. Fabrication and transmittance spectra of high quality three-dimensional photonic crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(12):2400~2403
- 刘桂强, 廖昱博, 刘忠民. 高质量三维光子晶体的制备及其透射谱研究 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(12):2400~2403
- Liu Huagang, Hu Minglie, Liu Bowen *et al.*. High power ultraviolet laser source based on photonic crystal fiber femtosecond laser syatem [J]. *Chinese. J. Lasers*, 2009, **36**(11):2812~2816
- 刘华刚, 胡明列, 刘博文 等. 基于光子晶体光纤飞秒激光技术的高功率紫外激光源[J]. *中国激光*, 2009, **36**(11):2812~2816
- V. L. Colvin. From opals to optics; Colloidal photonic crystals [J]. *MRS Bulletin*, 2001, **26**(8): 637~641
- Chad E. Reese, Carol D. Guerrero, Jesse M. Weissman *et al.*. Synthesis of highly charged mono-disperse polystyrene colloidal particles for the fabrication of photonic crystals[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **232**(1): 76~80
- J. P. Hoogenboom, P. Vergeer, B. A. Van. A real-space analysis of colloidal crystallization in a gravitational field at a flat bottom wall [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**(6): 3371~3383
- Zhou Zuoqiang, Zhao X. S. . Flow-controlled vertical deposition method for the fabrication of photonic crystals [J]. *Langmuir*, 2004, **20**(4):1524~1526
- Z. Z. Gu, A Fujishima, O Sato.. Fabrication of high-quality opal films with controllable thickness [J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(2): 760~765
- Chen Xin, Sum Zhiqiang, Chen Zhimin, *et al.*. Two-substrate vertical deposition for stable colloidal crystal chips [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, **50**(8):765~769
- P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang *et al.*. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness [J]. *Chem. Mater.*,

- 1999, **11**(8): 2132~2140
- 15 S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin. Colloidal crystal films; advances in universality and perfection [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(50): 15589~15598
- 16 Li Jianzhao, P. R. Herman, C. E. Valdivia *et al.*. Colloidal photonic crystal cladded optical fibers: Towards a new type of photonic band gap fiber [J]. *Opt. Express.*, 2005, **13**(17): 6454~6459
- 17 J. H. Moon, G. R. Yi, S. M. Yang. Fabrication of hollow colloidal crystal cylinders and their inverted polymeric replicas [J]. *J. Colloid and Interface Science*, 2005, **287**(1): 173~177
- 18 A. S. Dimitrov, K. Nagayama. Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces [J]. *Langmuir.*, 1996, **12**(5): 1303~1311
- 19 Y. H. Ye, F. Leblanc, A. Hache *et al.*. Self-assembling three-dimensional colloidal photonic crystal structure with high crystalline quality [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(1): 52~54
- 20 L. V. Woodcock. Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures [J]. *Nature*, 1997, **385**(9):141~143
- 21 A. D. Bruce, N. B. Wilding, G. J. Ackland. Free energy of crystalline solids: A lattice-switch monte Carlo method [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**(16):3002~3005
- 22 Q. B. Meng, C. H. Fu, Y. Einaga *et al.*. Assembly of highly ordered three-dimensional porous structure with nanocrystalline TiO<sub>2</sub> semiconductors [J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(1): 83~88
- 23 Z. Z. Gu, D. Wang, H. Mohwald. Self-assembly of microspheres at the air/water/air interface into free-standing colloidal crystal films [J]. *Soft Matter*, 2007, **3**(1):68~70