

响应性胶体晶体反射光谱预测模型及实验验证

张金英^{1,2*}, 王鑫野^{1**}, 司玉琳¹, 王炳楠¹, 杨佳兴¹, 张野效桐¹¹精密光电测试仪器及技术北京市重点实验室, 北京理工大学光电学院, 北京 100081;²北京理工大学长三角研究院, 浙江 嘉兴 314001

摘要 建立了一种以面心立方三维光子晶体为基础的有限元预测模型,研究了纳米粒子折射率、溶剂折射率、粒子直径、粒子间距等参数对反射光谱的影响。根据预测结果制备了优化尺寸的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米粒子电调谐器件。结果表明,有限元模型预测的反射光谱中心波长在 680 nm 至 455 nm 范围内移动,与制备器件的测试光谱匹配性良好。与解析预测模型相比,建立的三维有限元预测模型得到的反射光谱中心波长的预测结果准确性更高。对于非核壳结构,两种模型的预测误差范围分别为 0.49%~1.70%、0.82%~1.49%,表现相当;对于核壳结构,两种模型的预测误差范围分别为 3.51%~6.11%、0.28%~1.34%。本文建立的三维有限元模型将预测误差典型值降低为原来的 1/5.9。所提模型可用于准确预测胶体体系下自组装光子晶体反射光谱的动态调谐能力,弥补了解析预测模型在核壳结构光子晶体预测准确性方面的不足,可指导粒子材料参数和结构参数设计,以及可调谐范围的优化区间筛选。对反射光谱幅值和谱宽预测准确性的提升需进一步考虑短程有序结构等随机微扰特性的影响。

关键词 光谱学; 胶体体系; 自组装光子晶体; 动态变色器件; 有限元预测模型; 反射光谱中心波长

中图分类号 TN202

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS231682

1 引言

近年来,光子晶体成为构筑结构色的重要手段。目前颜色的形成机制可以分为化学色与结构色两种,其中结构色又称物理色,是由光线与材料内部的微观结构相互作用而产生的视觉效果^[1]。与化学色相比,结构色因具有抗光漂白、温度低敏感、污染小等优势被研究人员广泛研究和关注^[2-5]。可调谐结构色在动态显示、光学伪装等领域具有良好的应用前景,成为研究人员致力于突破的研究热点。

自组装技术是实现光子晶体结构色的重要手段,通过将单分散的有机或无机粒子组装成有序的胶体晶体来获得可见光区域的结构色^[6]。常用的自组装方式利用聚苯乙烯(PS)球^[7-8]、二氧化硅(SiO_2)球^[9-11]等形成单层或多层膜结构,其形成的结构色稳定鲜艳,仅通过改变纳米粒子的直径即可实现多种颜色的调节^[12-13]。但是,组装成的膜层结构固定,使得形成的结构色固定,无法满足某些动态结构色应用领域的需求。为解决该问题,研究人员根据布拉格反射定律,在保持粒子尺寸不变的前提下,通过粒子间空隙的空气与乙醇丙酮等有机溶剂的可逆置换^[14]实现等效折射率的变化,使光子晶体的反射波长发生移动并产生动态结构色。

但是,由于光子晶体基于不同折射率的有机溶剂实现颜色的改变,这些有机溶剂具有挥发性,不利于长时间保存,且具有一定的危害性,所以在实际应用中受到限制。也有研究人员尝试通过改变粒子间的晶格间距来实现结构色的动态调谐,多种响应性光子晶体应运而生,包括机械力响应性光子晶体^[15-17]、化学响应性光子晶体^[18]、磁场响应性光子晶体^[19]、电场响应性光子晶体等^[20]。这种通过改变光子晶体晶格间距调节结构色的方法具有调谐方便、调谐范围大等优势,在实验中获得了许多颇具特色的应用效果。研究人员大多采用先通过实验制备多种尺寸的粒子再通过实验测试来筛选恰当尺寸的粒子的方法,虽然取得了良好的实验结果,但这种筛选粒子的方式具有一定盲目性、费时费力,尚缺乏一种高准确度的理论预测模型来指导粒子材料参数和结构参数的设计,以及可调谐范围的优化。本文总结了已报道自组装结构色的典型实验测量数据与理论计算数据,对比分析了二者间的误差,并提出和构建了一种用于预测自组装光子晶体反射光谱的有限元(FEM)模型。利用该模型预测自组装纳米粒子动态调谐下的反射光谱中心波长移动范围。在本文提出的理论预测模型的指导下,设计并制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 纳米粒子,通过实验测试获得的动态结构色调谐范围与

收稿日期: 2023-10-20; 修回日期: 2023-11-20; 录用日期: 2023-11-30; 网络首发日期: 2023-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(62174012, 61704166)、国家重点研发计划(2018AAA0100301)

通信作者: *jyzhang@bit.edu.cn; **3120205353@bit.edu.cn

本文提出的有限元预测模型的计算结果一致。

2 理论预测模型

2.1 自组装光子晶体解析预测模型

当分散体系中粒子浓度高于临界浓度时,将形成准无定形胶体结构^[21]。当平均粒子间距与入射光波长相比拟时,准无定形胶体结构会表现出结构色,此时可利用电泳现象调控胶体粒子的局部浓度以获得动态结构色。若胶体粒子的初始浓度过高,则粒子间间距非常小,这导致结构色无法调谐或调谐范围很小;若胶体粒子的初始浓度过低,则粒子间间距非常大,此时需要施加很大的电场才有可能获得可调谐的结构色,这会大大增加胶体溶液被击穿的可能性。因此,要想实现结构色的大范围稳定调谐,初始浓度的值至关重要。为了预测自组装胶体粒子的初始浓度,获得尽可能大的动态调谐范围,研究人员大多采用基于布拉格反射的解析模型进行计算。当胶体粒子填充系数达到较高值(大于 7%)^[21]时,粒子自组装成面心立方结构。反射光谱中心波长由面心立方晶体结构(111)面之间的间距 d 决定^[22-24]:

$$\lambda = 2dn_{\text{eff}} = \left(\frac{\pi}{3\sqrt{2}\phi} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{8}{3}} D \left[n_p^2 \phi + n_m^2 (1 - \phi) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

式中: λ 表示反射光谱的中心波长; D 为粒子直径; ϕ 为填充系数; n_p 为粒子折射率; n_m 为溶剂折射率。

在粒子直径 D 保持不变的情况下,可通过改变填充系数 ϕ 来改变波长 λ 。通过改变电压大小来实现对填充系数 ϕ 的调谐。为获得反射波长 λ 的预期调谐范围,需要设计和优化粒子直径 D 、粒子折射率 n_p 、溶剂折射率 n_m 、初始填充系数 ϕ 以及 ϕ 的调谐范围。基于

式(1),分别画出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 粒子尺寸 D 为 100 nm、110 nm、120 nm、130 nm 和 140 nm 时填充系数 ϕ 与反射波长 λ 的对应曲线,如图 1 所示。

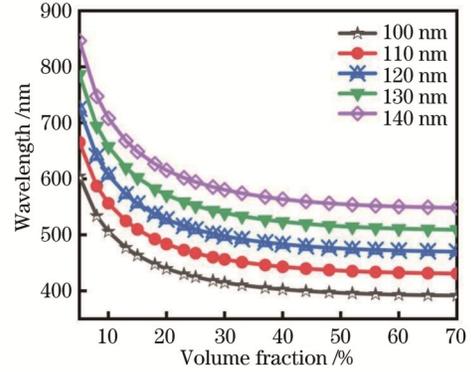


图 1 基于解析预测模型计算的反射光谱中心波长与填充系数的关系

Fig. 1 Calculation results of relationship between central wavelength of reflection spectrum and filling coefficient based on analytic prediction model

为了尽可能实现可见光光谱的全覆盖,需要选择恰当的纳米粒子尺寸,如图 1 所示,粒子尺寸越大则得到的反射光谱中心波长越大,在保持其他条件不变时,粒子尺寸直接决定了波长的调谐范围。因此,基于解析模型可得设计粒子尺寸为 120 nm 较为合理,有望实现 490 nm 至 680 nm 的调谐范围。表 1 为已报道的解析模型计算结果与实验测试结果的对比,可以发现该解析模型的预测结果适用于紧密排布的单一物质纳米粒子,而该模型对复杂的核壳结构纳米粒子及非紧密排布的自组装结构的预测能力较差,这主要是由于该模型难以给出复杂核壳结构纳米粒子的折射率 n_p 及非紧密排布自组装结构中纳米粒子的填充系数 ϕ 的准确值。

表 1 已报道的解析模型计算结果与实验测试结果的对比

Table 1 Comparison of reported analytical model calculation results with experimental test results

Particle	Particle size D / nm	Measured λ / nm	λ calculated by formula / nm	Error calculated by formula / %
Tightly arranged SiO_2 ^[23]	145	468	460	1.70
Sulfonated PS ^[24]	178	605	608	0.49
$Fe_3O_4@SiO_2$ ^[25]	150 (C ₁₂₀ S ₁₅)	703	660	6.11
$Fe_3O_4@SiO_2$ ^[25]	150 (C ₁₀₀ S ₂₅)	711	686	3.51
$Fe_3O_4@SiO_2$ (this work)	120 (C ₁₁₀ S ₅)	671	636	5.21

Notes: C represents diameter of core; S represents diameter of shell.

2.2 自组装光子晶体有限元预测模型

反射光谱的特征参数(中心波长、峰值幅度、谱宽)决定了自组装结构色的色度、亮度和对比度。而反射光谱的特征参数主要与自组装光子晶体的材料参数和结构参数有关,其中:材料参数主要包括胶体粒子的折射率和溶剂的折射率,结构参数主要包括空间排布、胶体粒子直径或核壳粒子内径与外径、横向周期、纵向周

期、随机性等。

本文建立的有限元预测模型示意图如图 2(a)所示,纳米粒子呈现面心立方组装结构,由于布拉格衍射效应的存在,自然光入射到光子晶体后被反射成带有特定颜色信息的光谱。图 2(b)为面心立方三维有限元预测模型,面心立方结构密排面(111)按 ABCABC... 顺序堆垛而成,图 2(c)~(e)分别对应 A 层、B 层和 C 层。

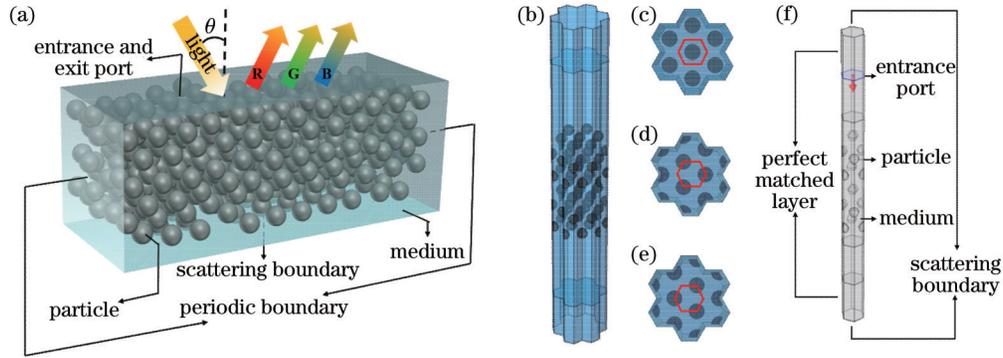


图2 有限元预测模型。(a)有限元预测模型示意图;(b)三维有限元预测模型;(c)~(e)面心立方(111)面的A层、B层、C层横截面图;(f)最小单元有限元预测模型

Fig. 2 Finite element prediction model. (a) Schematic diagram of finite element prediction model; (b) 3D finite element prediction model; (c)~(e) cross sectional views of layer A, layer B, and layer C of face centered cubic (111) surface; (f) minimum element finite element prediction model

为进一步简化模型以大幅降低计算量,将三维模型简化为最小单元三维模型[图2(c)~(e)中六边形框部分],其有限元模型如图2(f)所示,有限元模型中六棱柱的边长设置为130 nm,六棱柱的棱长为3540 nm。求解域材料为液体,其折射率为1.4,求解域内部由尺寸为120 nm、折射率为2.6的固体球按ABCABC……排布方式顺序堆积而成,面间距为220 nm;自然光的入射角度设置为 0° ,箭头代表入射方向,入射波长范围为400~800 nm;侧面使用周期性边界,上下面为散射性边界条件,上下部分设置为完美匹配层,分别吸收反射和透射的光波,由于反射为漫反射,因此在图2(f)中有限元模型内沿六边形积分可获得反射光谱;使用三角形单元进行网格划分,最小单元设置为0.9 nm。

在仿真计算时,自然光可由横电(TE)波和横磁(TM)波构成,且TE波和TM波均与波的传播方向垂直。自组装光子晶体的结构色主要由反射光谱特性决定,在计算反射光谱时,须分别计算TE波、TM波的反射光谱,总的反射光谱由二者的平均值得到。为了计算该等效模型对各偏振分量的反射特性,本文采用有限元法分别计算了该模型对TE波、TM波的反射光谱,如图3所示。可以看出,本文建立的有限元模型未

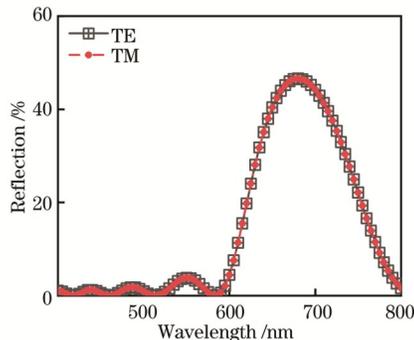


图3 有限元模型对TE波和TM波的反射光谱计算结果

Fig. 3 Calculation results of reflection spectra of TE wave and TM wave obtained by finite element model

表现出偏振特性,因此本文后续讨论仅采用TM波的反射光谱作为自组装光子晶体结构总的反射光谱。

本文采用图2(f)所示的有限元模型系统研究材料参数(胶体粒子折射率、溶剂折射率)及结构参数(粒子直径、粒子间距等)对胶体体系下自组装光子晶体反射光谱中心波长的影响。

2.2.1 材料参数对反射光谱的影响

图4为面心立方排布的三维光子晶体结构,该结构的粒子周期(粒子中心间距)为220 nm,粒子直径为120 nm,分别计算了粒子折射率 n_p 、溶剂折射率 n_m 对反射光谱中心波长的影响。结果表明:胶体粒子折射率由2.4增大至2.8时,反射光谱中心波长由660 nm移动至675 nm,变化范围为15 nm;溶剂折射率由1.2增大至1.6时,反射光谱中心波长由585 nm移动至750 nm,变化范围达165 nm。可见,胶体粒子折射率的变化对反射光谱中心波长的影响较小,即便折射率由2.4变化至2.8,反射光谱的中心波长也仅移动了15 nm,而实际实验中胶体粒子折射率的调谐范围还远达不到由2.4变化至2.8的程度,因此难以通过改变胶体粒子折射率来实现大范围的结构色调谐。此外,通过改变溶剂折射率可获得更为显著的反射光谱中心波长变化范围,这也印证了文献[14]采用置换溶剂种类的方式获得了良好的结构色调谐范围。但是,溶剂置换法仅适用于紧密堆积的光子晶体固定膜结构,并不适用于胶体体系,因为稳定胶体体系对溶剂的黏度、密度等要求很高,粒子在溶剂中的浮力、黏滞力和粒子本身所受重力需保持平衡,单纯改变溶剂种类极易对纳米粒子分散的稳定性和均匀性产生破坏。因此,对于胶体体系来说,通过改变材料参数来调谐自组装光子晶体的结构色并不是一个理想的选择。

2.2.2 粒子直径对反射光谱的影响

如图5所示,对于球形纳米粒子,保持粒子周期(粒子中心间距)为220 nm,粒子折射率为2.6,溶剂折射率为1.4,随着粒子直径 D 的增大,反射光谱中心波

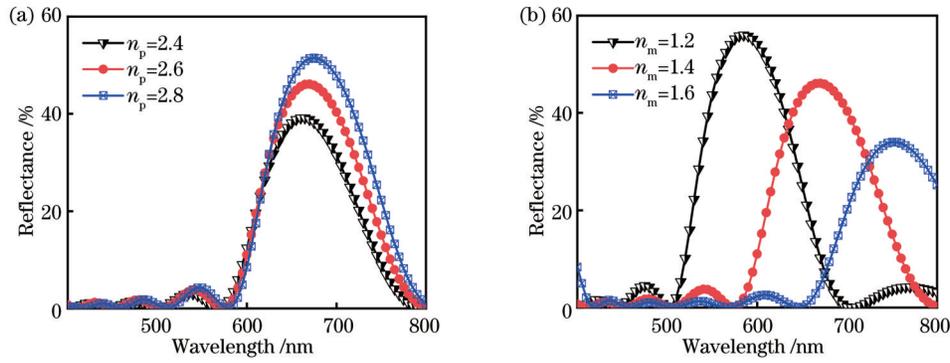


图 4 基于有限元预测模型的反射光谱计算结果。(a)粒子折射率为 2.4、2.6 和 2.8 对应的反射光谱;(b)溶剂折射率为 1.2、1.4 和 1.6 对应的反射光谱

Fig. 4 Calculation results of reflection spectrum based on finite element prediction model. (a) Reflection spectra corresponding to particle refractive index of 2.4, 2.6, and 2.8; (b) reflection spectra corresponding to solvent refractive index of 1.2, 1.4, and 1.6

长产生红移。当 D 由 110 nm 增大至 130 nm 时,反射光谱中心波长由 670 nm 移动至 695 nm,变化范围为 25 nm。考虑到纳米粒子的填充系数 ϕ 需达到 7% 及以上时才能形成稳定的面心立方晶胞分布^[21],要覆盖红色、绿色至蓝色的光谱变化范围,粒子直径设定为 120 nm 较为合理。

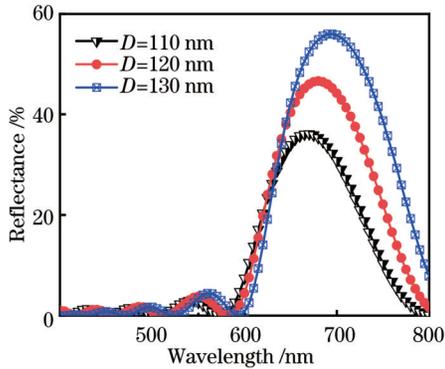


图 5 基于有限元预测模型的反射光谱计算结果

Fig. 5 Calculation results of reflection spectra based on finite element prediction model

2.2.3 粒子间距对反射光谱的影响

在胶体粒子空间排布、折射率、粒子直径等因素确定后,影响反射光谱中心波长的主要因素为粒子间距。如图 6 所示,保持粒子直径为 120 nm,粒子折射率为 2.6,溶剂折射率为 1.4,当粒子间距(横向间距和纵向间距同时变化)由 200 nm 增大至 240 nm 时,反射光谱中心波长由 625 nm 移动至 720 nm,变化范围为 95 nm。如图 7(a)所示,当仅将粒子横向间距由 200 nm 增大至 240 nm 时,反射光谱中心波长由 690 nm 减小至 675 nm,反射光谱发生了蓝移。如图 7(b)所示,当仅将粒子纵向间距由 200 nm 增大至 240 nm 时,反射光谱中心波长由 615 nm 移动至 725 nm,变化范围达到 110 nm。可见,反射光谱调谐范围主要由纵向间距的变化来贡献,横向间距的变化

会起反作用。

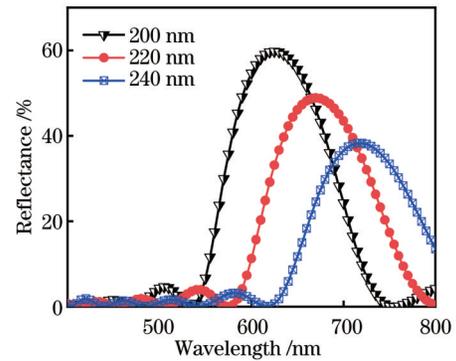


图 6 基于有限元预测模型的反射光谱计算结果

Fig. 6 Calculation results of reflection spectra based on finite element prediction model

2.2.4 基于有限元预测模型获得的优化参数

根据以上基于有限元预测模型计算的因素影响结果,本文获得了一组优化的调谐参数,即自然光沿图 2(f)中箭头方向入射,角度设置为 0° ,入射波长范围为 400~800 nm,胶体粒子折射率 n_p 为 2.655,溶剂折射率 n_m 为 1.42,粒子直径 D 为 120 nm,粒子纵向间距由 224 nm 变化至 140 nm。如图 8(a)所示,反射光谱的中心波长将由 680 nm 移动至 455 nm,变化范围可达 225 nm。为了研究光在该有限元模型中的传播特性,对于 TM 波,计算了面外磁场分量 H_z 在模型中的分布,图 8(b)所示为 680 nm 的光波处 H_z 的分布情况,对于 TE 波,计算了面外电场分量 E_z 在模型中的分布,图 8(c)所示为 680 nm 的光波处 E_z 的分布情况,大部分能量被反射回来,这与计算的反射率吻合。接下来以此设计参数为目标,开展了实验研究。

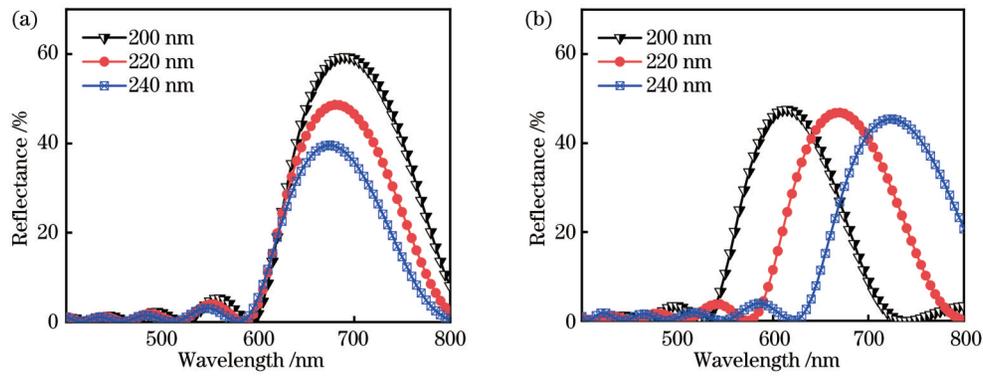


图 7 基于有限元预测模型的反射光谱计算结果。(a)横向间距为 200 nm、220 nm 和 240 nm 对应的反射光谱;(b)纵向间距为 200 nm、220 nm 和 240 nm 对应的反射光谱

Fig. 7 Calculation results of reflection spectra based on finite element prediction model. (a) Reflection spectra corresponding to transversal spacing of 200 nm, 220 nm, and 240 nm; (b) reflection spectra corresponding to longitudinal spacing of 200 nm, 220 nm, and 240 nm

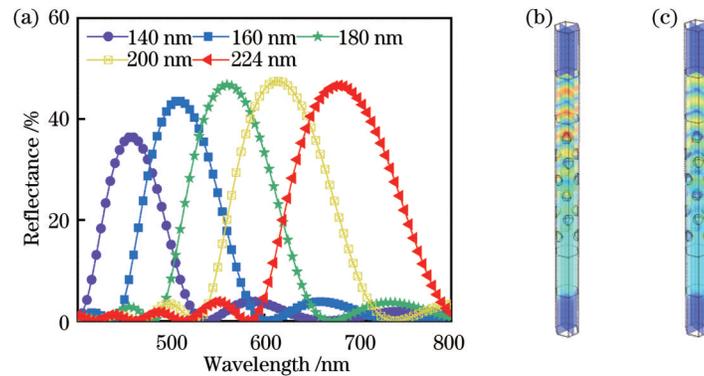


图 8 基于有限元预测模型的反射光谱和电场分布计算结果。(a)粒子直径为 120 nm 时不同纵向间距对应的反射光谱;(b)纵向间距为 224 nm 且波长为 680 nm 时的 H_z 分布;(c)纵向间距为 224 nm 且波长为 680 nm 时的 E_z 分布

Fig. 8 Calculation results of reflection spectrum and electric field distribution based on finite element prediction model. (a) Reflection spectrum corresponding to different longitudinal spacing when particle diameter is 120 nm; (b) distribution of H_z at wavelength of 680 nm with longitudinal spacing of 224 nm; (c) distribution of E_z at wavelength of 680 nm with longitudinal spacing of 224 nm

3 实验与测试

3.1 样品制备

3.1.1 合成 Fe_3O_4 纳米粒子

1) 将 0.3816 g 柠檬酸钠溶于 24 mL 乙二醇中, 加热并充分搅拌至完全溶解, 形成澄清的溶液, 记作 A; 2) 将 0.9828 g 氯化铁溶于 12 mL 乙二醇中, 加热并充分搅拌至完全溶解, 形成棕色的澄清溶液, 记作 B; 3) 将 1.8 g 乙酸钠和 0.9 g 去离子水分别加入 A 中, 继续搅拌至完全溶解, 形成澄清的溶液, 记作 C; 4) 将 B 和 C 充分混合, 得到黑色澄清溶液 D; 5) 将溶液 D 置于反应釜内, 在 200 °C 下反应 10 h; 6) 反应结束后, 将溶液进行磁力分离, 得到黑色固体, 分别用去离子水和无水乙醇清洗数次, 烘干后得到 Fe_3O_4 固体。

3.1.2 合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米粒子

将 6 mL 去离子水、40 mL 乙醇和 2 mL 氨水充分搅拌, 混合均匀, 加入 0.05 g Fe_3O_4 ; 在 50 °C 下利用超

声分散 15 min, 形成均匀的分散系, 保持超声状态, 以每 20 min 0.2 mL 的速率加入正硅酸乙酯 1.8 mL; 反应结束后, 将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 进行磁力分离, 分别用去离子水和无水乙醇清洗数次, 烘干得到固体粉末。

3.1.3 配制胶体溶液

取适量固体粉末置于样品瓶内, 加入固定比例的碳酸丙烯酯, 使得溶液的质量分数为 25%, 加入适量乙醇后, 利用超声分散 10 min, 将混合液置于 100 °C 烘箱中 1 h, 蒸发乙醇得到质量分数为 25% 的填充液。

3.1.4 组装三明治结构的变色样品

取两块 2.5 cm × 5 cm 的 ITO 玻璃, 用 50 μm 厚的聚酰亚胺胶带将玻璃的短边隔开, 扎紧制成液晶盒。将液晶盒垂直放置, 用移液枪沿夹缝处将填充液填入其中, 由于毛细作用, 填充液将会填满整个空腔。所有实验于超净间中实现。图 9 所示为三明治结构的变色样品模型。在两端 ITO 导电玻璃上施加偏置电压, 随着电压的增大, 系统的原平衡状态被破坏, 在电

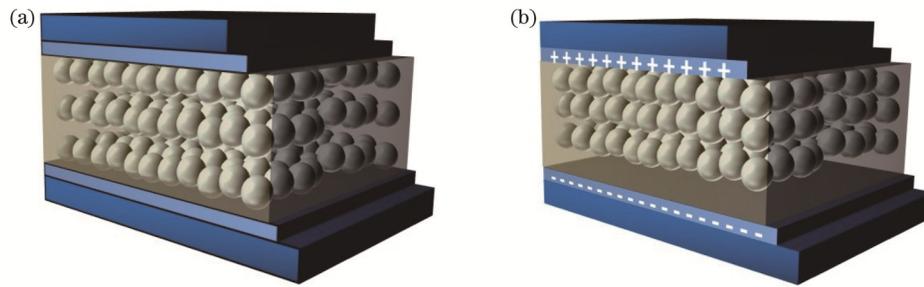


图9 三明治结构的变色样品模型示意图。(a)施加电压前;(b)施加电压后

Fig. 9 Schematic diagrams of sandwiched electrochromic sample model. (a) Before applying voltage; (b) after applying voltage

场力的作用下粒子将重新自组装达到稳定状态,粒子间距发生变化,从而改变反射光谱。

3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米粒子表征

图 10(a)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米粒子的透射电子显微镜(TEM)表征结果。 Fe_3O_4 纳米粒子球形团簇外面包裹一层 10 nm 厚的 SiO_2 , 粒子的总直径为 120 nm。图 10(b)~(e)为高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)测试结果,可观测到氧、硅、铁及三者融合的元素分布。结果表明,核壳结构的纳米粒子内外层均含有氧元素,图 10(b)显示氧元素分布较为均匀并

充满整个粒子。图 10(c)显示硅元素分布在壳层,由于包裹 Fe_3O_4 球形团簇,图中显示外部壳层分布显著,内部的均匀分布为团簇表面的包覆分布。图 10(d)显示铁元素仅分布在内核层,未出现遗漏或包裹不均匀等现象。图 10(e)为三种元素融合分布的结果。 SiO_2 包裹层在改进 Fe_3O_4 纳米粒子分散系的稳定性方面具有重要作用: 1) 避免核内 Fe_3O_4 被氧化,提高化学稳定性; 2) 屏蔽 Fe_3O_4 磁偶极子之间的相互作用; 3) SiO_2 表面存在丰富的羟基,有助于纳米粒子在极性溶剂中更好地分散,减少团聚; 4) 可增加表面电荷,提高电场调谐响应度。

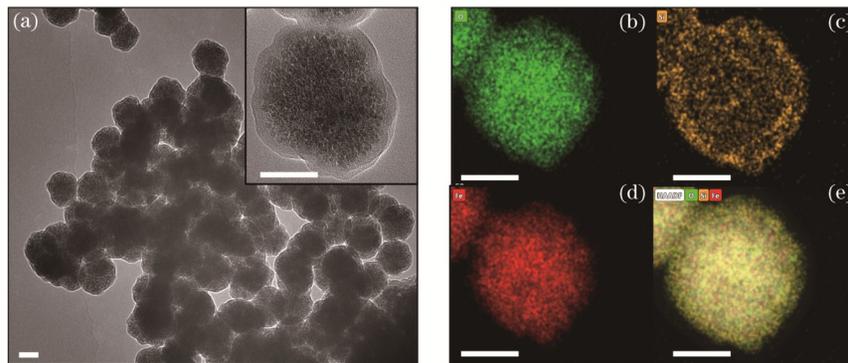


图 10 制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米粒子 TEM 图和 HAADF-STEM 图(图中标尺均为 50 nm)。(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米粒子 TEM 图; (b)~(e)高角度环形暗场扫描透射电子显微镜下氧、硅、铁及三者融合元素分布图

Fig. 10 TEM results and HAADF-STEM results of fabricated $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanoparticles (all scale bars are 50 nm). (a) TEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanoparticles; (b)~(e) distributions of oxygen, silicon, iron, and their fusion elements under high angle ring dark field scanning transmission electron microscopy

3.3 样品的反射光谱测试结果与讨论

对三明治结构的变色样品施加直流偏置电压,测试结果如图 11(a)所示,分别施加 0 V、2.5 V、3.5 V 的偏置电压,样品呈现出土黄色、黄绿色、蓝色等色彩,其反射光谱如图 11(b)所示,反射光谱中心波长由 671 nm 变化至 570 nm、455 nm。这与图 8(a)中的仿真结果高度一致,其结果如表 2 所示。将本文建立的有限元预测模型应用于表 1 中所列的参考文献报道的研究中,相比于解析预测模型,本文建立的三维有限元模型获得的仿真计算结果与文献中的实验测试结果更为一致,主要表现为: 1) 对于非核壳结构,两种模型的预测误差范围分别为 0.49%~1.70%、0.82%~1.49%,

表现相当; 2) 对于核壳结构,两种模型的预测误差范围分别为 3.51%~6.11%、0.28%~1.34%。本文建立的三维有限元模型将预测误差典型值降低为原来的 1/5.9。

需要指出的是,本文建立的有限元预测模型在计算反射光谱中心波长这一关键信息方面表现出了优越的准确性,但其计算的反射光谱幅值与测试结果相比差异仍较大,如图 8(a)所示。当粒子间距为 224 nm 时,反射光谱的幅值为 46.6%,而图 11(b)所示的测试结果中反射光谱的幅值仅为 5.7%。这主要是由两方面原因造成的: 1) 本文建立的有限元预测模型尚未考虑长程无序结构对反射光谱的影响。实际

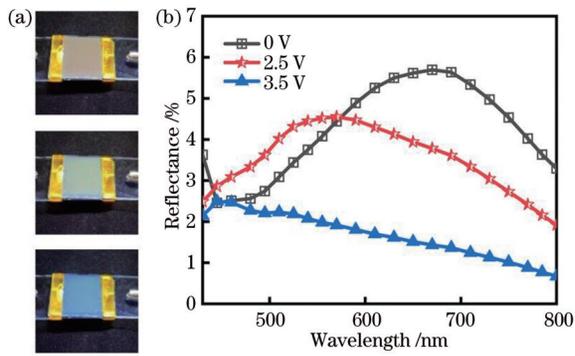


图 11 制备的三明治变色样品的测试结果。(a) 0 V、2.5 V 和 3.5 V 电压下的测试照片；(b) 0 V、2.5 V 和 3.5 V 电压下对应的反射光谱

Fig. 11 Test results of prepared sandwiched electrochromic sample. (a) Test photos under 0 V, 2.5 V, and 3.5 V voltages; (b) reflected spectra at 0 V, 2.5 V, and 3.5 V

表 2 本文提出的有限元模型计算结果与实验测试结果的对比

Table 2 Comparison between calculation results of finite element model and experimental test results

Particle	Particle size D /nm	Measured λ /nm	FEM calculated λ /nm	FEM calculated error /%	Formula calculated error /%
Tightly arranged SiO_2 ^[22]	145	468	475	1.49	1.70
Sulfonated PS ^[24]	178	605	610	0.82	0.49
$\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ ^[25]	150 ($\text{C}_{120}\text{S}_{15}$)	703	705	0.28	6.11
$\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ ^[25]	150 ($\text{C}_{100}\text{S}_{25}$)	711	680	1.26	3.51
$\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ (this work)	120 (C_{110}S_5)	671	680	1.34	5.21

4 结 论

本文针对胶体体系下的自组装光子晶体结构,提出了一种有限元预测模型用于预测反射光谱的动态调谐特性。基于所构建的有限元预测模型,计算和分析了材料参数、结构参数对反射光谱调谐特性的影响,设计并优化了一组可覆盖全可见光谱变化范围的自组装光子晶体的材料参数和结构参数,以该优化参数为目标合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米粒子,制备了三明治结构的变色样品,测试结果与有限元预测模型的反射光谱中心波长的一致性良好。实验结果表明,本文构建的有限元模型可实现胶体体系下自组装光子晶体反射光谱中心波长的精准预测,其模型简单、适用范围广,将预测误差典型值降低为原来的 1/5.9。基于该有限元模型的预测策略有助于避免纳米粒子的盲目合成,缩短研制周期,并获得最优填充系数,以确保大调谐范围的实现。预测模型的改进研究还应关注两个方面:1) 胶体体系下的自组装光子晶体结构可能具有短程有序而长程无序的特点,使其能够在不同入射角度下获得的反射颜色变化甚微,因此具有更高准确预测能力的有限元模型还应考虑在晶体结构序列中引入微扰变量,以获得制备样品和理论模型在不同入射角度下反射光谱中心波长、幅值、谱宽的高匹配度;2) 需要进一步提

合成的胶体粒子体系自组装成的光子晶体为短程有序结构,并非长程有序结构,若将长程无序特性引入有限元预测模型,则计算的反射光谱幅值将显著降低,更能反映真实胶体自组装光子晶体结构的反射光谱特性,下一步的工作将研究不同随机微扰特性的短程有序结构对反射光谱的影响,以建立对反射光谱中心波长、幅值、谱宽都有高准确度预测能力的有限元预测模型。2) 本文合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 纳米粒子并非完美的球形结构,且粒子之间的尺寸一致性还不够理想,导致反射光谱幅值很低、谱宽较宽。下一步需要尝试采用新方法或优化纳米粒子合成条件等手段实现纳米粒子的结构完美性和尺寸一致性,才能大幅增大反射光谱的幅值和减小谱宽,产生鲜艳的结构色,从而更好地满足实际应用需求。

高合成纳米粒子的结构完美性和尺寸一致性,以获得与理论模型的高匹配度以及高对比度的色彩呈现。

参 考 文 献

- [1] 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, 52(28): 7261-7265.
- [2] Shah A A, Ganesan M, Jocz J, et al. Direct current electric field assembly of colloidal crystals displaying reversible structural color[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 8095-8103.
- [3] Wang Z K, Valenzuela C, Xue P, et al. Magnetic structural color hydrogels for patterned photonic crystals and dynamic camouflage[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(5): 3618-3626.
- [4] Wang W, Zheng A, Jiang Y F, et al. Large-scale preparation of size-controlled $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ particles for electrophoretic display with non-iridescent structural colors[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(1): 498-506.
- [5] 王龙, 汪刘应, 许可俊, 等. 碧凤蝶鳞片的微纳结构及其光学特性[J]. *光学学报*, 2021, 41(5): 0523002.
Wang L, Wang L Y, Xu K J, et al. Micro-nano structure and optical characteristics of achillidesbianor Cramer scales[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(5): 0523002.
- [6] Chen Z H, Zhang H B, Yang S Y, et al. Multiangle patterned photonic films based on CdS and SiO_2 nanoparticles for bar code applications[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(12): 14026-14034.
- [7] Lan N X V, Moon J, Kang T H, et al. Index-matched composite colloidal crystals of core-shell particles for strong

- structural colors and optical transparency[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(5): 1714-1722.
- [8] Chen C, Zhu Z G, Shih W H, et al. Facile preparation and self-assembly of monodisperse polystyrene nanospheres for photonic crystals[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 15(4): 3239-3243.
- [9] Chen K, Fu Q Q, Ye S Y, et al. Multicolor printing using electric-field-responsive and photocurable photonic crystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(43): 1702825.
- [10] 周震宇, 朱晓梅, 贺绍瑞, 等. 基于环氧树脂的显隐性复合防伪薄膜的制备[J]. *光学学报*, 2022, 42(10): 1016002.
Zhou Z Y, Zhu X M, He S R, et al. Preparation of explicit and recessive composite anti-counterfeiting film based on epoxy resin [J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(10): 1016002.
- [11] 李壮, 金梦婷, 须秋洁, 等. SiO₂溶胶对P(St-MAA)光子晶体生色结构的稳固性增强作用[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(2): 637-644.
Li Z, Jin M T, Xu Q J, et al. Stability enhancement of P(St-MAA) photonic crystals with structural colors by using SiO₂ sol [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(2): 637-644.
- [12] Katagiri K, Tanaka Y, Uemura K, et al. Structural color coating films composed of an amorphous array of colloidal particles via electrophoretic deposition[J]. *NPG Asia Materials*, 2017, 9(3): e355.
- [13] Yang D P, Ouyang C, Zhang Y Q, et al. Rapid fabrication of alcohol responsive photonic prints with changeable color contrasts for anti-counterfeiting application[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(7): 2001905.
- [14] Delaney C, Qian J, Zhang X, et al. Direct laser writing of vapour-responsive photonic arrays[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(35): 11674-11678.
- [15] Schedl A E, Howell I, Watkins J J, et al. Gradient photonic materials based on one-dimensional polymer photonic crystals[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020, 41(8): 2000069.
- [16] 陈梦佳, 陈福广, 陈智, 等. 力致发光光纤及其应用研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(13): 1316009.
Chen M J, Chen F G, Chen Z, et al. Research progress on mechanoluminescent optical fibers and their applications[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(13): 1316009.
- [17] 郭晶晶, 郭校言, 脱佳霖, 等. 柔性有机聚合物光子器件及其生物医学应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(13): 1316002.
Guo J J, Guo X Y, Tuo J L, et al. Flexible organic polymer photonic devices for biomedical applications[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(13): 1316002.
- [18] Yang D P, Ouyang C, Zhang Y Q, et al. Simple and efficient fabrication of multi-stage color-changeable photonic prints as anti-counterfeit labels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 590: 134-143.
- [19] Xue J Z, Yao M N, Wang G Y, et al. An environmental perception self-adaptive discolorable hydrogel film toward sensing and display[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(15): 2100116.
- [20] Chen J, Wang Z, Liu C L, et al. Mimicking nature's butterflies: electrochromic devices with dual-sided differential colorations[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(14): 2007314.
- [21] Lee I, Kim D, Kal J, et al. Quasi-amorphous colloidal structures for electrically tunable full-color photonic pixels with angle-independency[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(44): 4973-4977.
- [22] Park E, Lee S, Lee H, et al. Full-color electrophoretic display using charged colloidal arrays of core-shell microspheres with enhanced color tunability in non-polar medium[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(21): 2100833.
- [23] Kim J H, Kim K H, Lee G H, et al. Microfluidic production of mechanochromic photonic fibers containing nonclose-packed colloidal arrays[J]. *Small Science*, 2021, 1(4): 2000058.
- [24] Shim T S, Kim S H, Sim J Y, et al. Dynamic modulation of photonic bandgaps in crystalline colloidal arrays under electric field[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(40): 4494-4498.
- [25] Zhang J F, Chu C Y, Sun A H, et al. Double-sided structural color of Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles under the electric field[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 654: 251-256.

Prediction Model and Experimental Verification of Reflective Spectra of Responsive Colloidal Crystals

Zhang Jinying^{1,2*}, Wang Xinye^{1**}, Si Yulin¹, Wang Bingnan¹, Yang Jiaying¹,

Zhang Yexiaotong¹

¹Beijing Key Lab for Precision Optoelectronic Measurement Instrument and Technology, School of Optics and Photonics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

²Yangtze Delta Region Academy of Beijing Institute of Technology, Jiaxing 314001, Zhejiang, China

Abstract

Objective The formation mechanism of colors can be divided into two types: chemical color and structural color. Structural color, also known as physical color, is a visual effect produced by the interaction between light and the microstructure inside the material. Compared with chemical colors, structural colors have been widely studied and paid attention to by researchers due to their advantages such as resistance to photobleaching, low-temperature sensitivity, and low pollution. Tunable structural colors have good application prospects in dynamic displays, optical camouflage, and other fields, becoming a research hotspot that researchers are committed to breaking through. Self-assembled technology is an important means to achieve the structural color of photonic crystals, which is achieved by assembling monodisperse organic or inorganic particles into ordered colloidal crystals to obtain the structural color in the visible light region.

Responsive photonic crystals adjust the structural color by changing the lattice spacing of photonic crystals. This method has the advantages of convenient tuning and wide tuning range and has achieved many distinctive application effects in experiments. Researchers usually prepare particles of various sizes and then test the structural colors to select particles of appropriate sizes. Although good experimental results have been achieved, this method of particle selection somewhat lacks guidance and is time-consuming and labor-intensive. A high-precision theoretical prediction model is required to guide the design of particle material and structural parameters, as well as the optimization range of tunable range.

Methods After summarizing typical experimental measurement data and theoretical calculation data of self-assembled structural colors that have been reported, we compare and analyze the errors between the measured and calculated results. We propose a finite element method prediction model based on face centered cubic three-dimensional photonic crystals. In addition, we study the effects of parameters such as the refractive index of nanoparticles, solvent refractive index, particle diameter, and particle spacing on reflection spectra. Based on the predicted model, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles of optimized size and an electrically-tuned device are prepared. The central wavelength of the reflection spectrum of the device is tested and compared with the finite element method prediction model for verification.

Results and Discussions The calculation results of the finite element method prediction model indicate that the central wavelength of the reflection spectrum of photonic crystals red-shifts with the increase in particle refractive index and solvent refractive index. Compared with the refractive index of nanoparticles, the influence of solvent refractive index is more significant (Fig. 4). The central wavelength of the reflection spectrum of photonic crystals will red-shift with the increase in particle size (Fig. 5). The tuning range of the central wavelength of the reflection spectrum is mainly contributed by changes in longitudinal spacing, while changes in transverse spacing have a negative effect (Fig. 7). Optimized parameters are obtained by the prediction model. Nanoparticles of the optimized parameters are experimentally prepared. The tested results are well consistent with the prediction, indicating that the central wavelength of the reflection spectrum shifts in the range of 680 nm to 455 nm (Fig. 11). Compared with the analytical prediction model, our three-dimensional finite element method prediction model has higher accuracy in predicting the central wavelength of the reflection spectrum. For mono-core shell structures, the prediction error ranges of the two models are 0.49%–1.70% and 0.82%–1.49%, respectively, showing comparable performance. For core-shell structures, the prediction error ranges of the two models are 3.51%–6.11% and 0.28%–1.34%, respectively. Our three-dimensional finite element method prediction model reduces the typical prediction error value to 1/5.9 of the original value (Table 2).

Conclusions We propose a finite element method prediction model for predicting the dynamic tuning characteristics of reflection spectra of self-assembled photonic crystal structures in colloidal systems. Based on this model, we calculate and analyze the effects of material and structural parameters on the tuning characteristics of the reflection spectrum. A set of self-assembled photonic crystals that can cover the entire visible spectral range are designed and optimized for material and structural parameters. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles are synthesized with this optimized parameter as the target, and sandwich-structure color-changing samples are prepared. The tested results are consistent with that of the finite element method prediction model in terms of the central wavelength of the reflection spectrum. Experiments show that the finite element method prediction model can accurately predict the central wavelength of the reflection spectrum of self-assembled photonic crystals in colloidal systems. The model is simple with a wide range of applications, and the typical value of prediction error is reduced to 1/5.9 of the original value. The prediction strategy based on this finite element method prediction model helps to avoid the blind synthesis of nanoparticles, shorten the development cycle, and obtain the optimal filling coefficient to ensure the implementation of a large tuning range. The improvement research of prediction models should also focus on two aspects. 1) The self-assembled photonic crystal structure in colloidal systems may have the characteristics of short-range order and long-range disorder, allowing it to obtain very little change in reflection color at different incident angles. Therefore, finite element method models with higher accuracy prediction ability should also consider introducing perturbation variables into the crystal structure sequence, to obtain a high matching degree of the central wavelength, amplitude, and spectral width of the reflection spectrum between the prepared sample and the theoretical model at different incident angles. 2) The structural perfection and size consistency of synthesized nanoparticles need to be further improved to achieve high matching with theoretical models. The color display of high contrast also requires the nanoparticles to have better ball shape and homogeneous size.

Key words spectroscopy; colloid system; self-assembled photonic crystals; dynamic electrochromic device; finite element prediction model; central wavelength of reflection spectrum