

学校编码:10384
学号:20720141150129

分类号_____密级_____
UDC_____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

在超疏水基底上制备大面积无裂纹的光子
晶体薄膜

Preparation of large-area and crack-free photonic crystal
films on superhydrophobic substrates

夏添

指导教师姓名: 刘向阳 教授 林友辉 副教授

专 业 名 称: 材料工程

论文提交日期: 2017 年 4 月

论文答辩时间: 2017 年 5 月

学位授予日期: 2017 年 6 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其它个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

摘 要

近几十年来, 具有周期性结构的光子晶体 (PCs) 可以用于控制和操纵光流的这种特性, 已经引起了研究人员的巨大兴趣。因为它们独特的性质, PCs 在许多领域中具有非常大的应用前景, 例如生物传感器, 太阳能电池, 显示器和光学器件等。然而由于胶体小球在组装过程中不可避免发生的收缩和产生拉伸应力, 通常会导致 PCs 膜在形成期间无法规避地自发产生裂纹, 进而大大降低其光学质量和强度。因此, 对于制备没有缺陷和结构可控性的大面积自组装结构是非常有必要的。

另一方面, 因为在胶体装配、防水、防雾和自清洁方面等领域具有潜在的应用价值, 具有高于 150° 的水接触角和小于 5° 的滚动角的超疏水表面近年来也受到了极大的关注。到目前为止, 已经开发了各种方法来构建超疏水表面。表面粗糙度和表面能是制备超疏水材料的两个关键因素。通常, 人们采取以下两种策略来制备具有低表面能和一定粗糙度的疏水表面: 1、在低表面能材料表面构建微纳结构; 2、在高表面能材料 (金属等) 表面先制备微纳结构, 再用低表面能的物质修饰。

在本论文中, 我们发明了一种通过利用软组装和超疏水纳米针状表面的组合效应来制备厘米级无裂纹光子晶体膜的有效方法。通过无皂乳液聚合制备的不同接枝的聚苯乙烯胶体小球, 分别在低温水热反应制得的超疏水基底上和亲水基底进行自组装实验对比。当胶体悬浮液在高粘附力亲水基材上进行自组装时, 由于溶剂 (水) 分子的蒸发损失, 胶体小球具有产生大裂纹的倾向。相比之下, 当在接触角大和低粘附力的超疏水基底上自组装时, 胶体悬浮液在水分蒸发过程中呈现出气固液三相线 (TCL) 的连续后退移动的变化。不断后移的 TCL 三相线和胶体小球适度的变形可以保持胶体小球不受限制的自由收缩。这样可以及时填补因为溶剂蒸发而产生的空缺, 并能轻易获得紧密堆积完美有序的自组装结构。综上所述, 我们通过选用柔软的胶体小球和超疏水纳米针状表面已经成功制备出大面积无裂纹的 PCs 薄膜。

关键词: 光子晶体; 超疏水; 无裂纹;

Abstract

During the last several decades, photonic crystals (PCs) have aroused tremendous interests for controlling and manipulating the flow of light with periodic structure. Due to their unique features, PCs hold great promise for applications in many fields, such as biosensors, solar cells, displays, and optical devices. However, owing to the unavoidable shrinkage of the colloidal spheres and tensile stress generated during an assembly process, cracks are spontaneously produced and often inevitable during the formation of PCs films, which greatly degrade their optic quality and strength. Therefore, it is highly desired to fabricate large-scale self-assembled structures with no defects and structurally controllable.

On the other hand, superhydrophobic surfaces, which possess water contact angles higher than 150° and their roll angles less than 5° , have also attracted great attention in recent years for their appealing performances in colloidal assembly, water repellency, anti-fog and self-cleaning. Up to now, various methods have been developed to construct superhydrophobic surfaces. The principle of constructing superhydrophobic material is very simple which surface roughness and surface energy are the crucial factors. There are two strategies. Firstly, we make micro-nano structure on the low surface energy material surface. The other one is that micro-nano structure was prepared on the high surface energy materials (metal, etc.), and then the previously prepared structure was modified using the low surface energy material.

In this paper, we develop an effective strategy for preparing centimeterscale crack-free photonic crystals films by the combined effects of soft assembly and superhydrophobic nanopin surfaces. The different grafted PS colloid spheres were prepared by soap-free emulsion polymerization. The self-assembly experiments were carried out on a superhydrophobic substrate prepared by low temperature hydrothermal reaction and a hydrophilic substrate. When the colloidal suspension was self-assembled on a high-adhesive hydrophilic substrate, colloidal spheres had a tendency to crack due to the loss of solvent (water) molecules. In contrast, owing to its large contact angle and low adhesive force on the superhydrophobic substrate, the

colloidal suspension exhibits a continuous retraction of the solid–liquid–gas three-phase contact line (TCL) during water evaporation. The retracted TCL and deformed colloidal spheres maintain the free shrinkage of the colloidal spheres without limitation. This can timely close the gaps due to the loss of solvent molecules. As a result, close-packed and well-ordered assembly structures could be easily obtained. In summary, we demonstrated an interesting example that soft colloid spheres and superhydrophobic nanopin surface could serve as an excellent basis for preparing large-area crack-free PCs films.

Key Words: photonic crystals; superhydrophobic; crack-free;

目录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
目录.....	III
Content.....	IV
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 单分散性聚合物微球的常用制备方法	8
1.3 超疏水概念	11
1.4 本论文选题意义及研究内容	14
参考文献	17
第二章 无皂乳液聚合制备不同接枝的聚苯乙烯小球.....	22
2.1 引言	22
2.2 实验材料与仪器	22
2.3 实验方法	24
2.4 表征仪器及方法	25
2.5 结果与讨论	27
2.6 本章小结	31
参考文献	33
第三章 超疏水基底的制备和表征	34
3.1 引言	34
3.2 实验材料与仪器	35
3.3 实验方法	35
3.4 表征仪器及方法	36
3.5 结果与讨论	37

3.6 本章小结	42
参考文献	43
第四章 大面积无裂纹光子晶体的制备	44
4.1 引言	44
4.2 实验材料与仪器	44
4.3 实验方法	46
4.4 表征仪器及方法	46
4.5 结果与讨论	47
4.5 本章小结	59
参考文献	61
第五章 全文总结和展望	63
5.1 总结	63
5.2 展望	64
硕士期间发表论文	65
致 谢.....	66

Content

Chinese abstract	I
English abstract	II
Chinese contents	III
English contents	IV
Chapter 1 Review	1
1.1 Introduction	1
1.2 Common method of monodisperse polymer microspheres	8
1.3 Concept of superhydrophobic	11
1.4 The significance and research content of this thesis	14
Reference	17
Chapter 2 Preparation of different grafted polystyrene spheres by soap-free emulsion polymerization	22
2.1 Introduction	22
2.2 Laboratory Materials and Instruments	22
2.3 Experimental method	24
2.4 Characterization of instruments and methods	25
2.5 Results and discussion	27
2.6 Chapter summary	31
Reference	33
Chapter 3 Preparation and characterization of superhydrophobic substrates	34
3.1 Introduction	34
3.2 Laboratory Materials and Instruments	35

3.3 Experimental method	35
3.4 Characterization of instruments and methods.....	36
3.5 Results and discussion	37
3.6 Chapter summary	42
Reference	43
Chapter 4 Preparation of large area crack-free photonic crystals	
films	44
4.1 Introduction.....	44
4.2 Laboratory Materials and Instruments	44
4.3 Experimental method	46
4.4 Characterization of instruments and methods.....	46
4.5 Results and discussion	47
4.5 Chapter summary	59
Reference	61
Chapter 5 Summary and outlook.....	63
5.1 Summary.....	63
5.2 outlook.....	64
Published papers During the master's degree	65
Acknowledgments	66

第一章 绪论

1.1 引言

光子晶体（PCs）基于光子带隙（PBG）的性质，已经成为可用于控制和操纵光流的新型光学材料。光子晶体的制备方法有多种，与自上而下的制造方法相比，胶体自组装已被用于制造具有低理论成本和温和加工的三维（3D）PCs。在这种自下而上的方法的基础上，许多研究通过使用各种材料在显示、颜料、传感器等方面实现了非常有前景的应用价值。但是从实验室应用到工厂的大规模商业制备，仍然需要研究人员的继续努力。

1.1.1 光子晶体简介

因为我们眼睛视网膜中的光接收器具有选择性光谱敏感性，处于不同光谱分布的物体就会表现出不同的颜色，所以人类以多彩的方式去感知世界。对于非发光物体，如果物体能够反射特定范围的可见波长，我们就能看到相对应的颜色。这从显色原理上来说可以以两种方式发生：一方面，物体本身所含的色素对光的吸收所导致的颜色，这是颜料，染料和金属的一般着色机制。例如，在许多细菌，藻类和植物中发现的叶绿素颜料。另一方面，由于光与物体微结构的相互作用，比如产生反射、散射、干涉或衍射而形成的颜色，这就是所谓的结构色^[1-3]。例如蝴蝶的翅膀，甲虫外壳的颜色以及其它一些生物的结构色，如图 1-1 所示。受到自然生物绚丽颜色的启发，研究人员在开发具有结构色的功能性光子晶体材料方面也取得了实质性进展，这些材料可用于颜料、防伪、显示和其它领域。

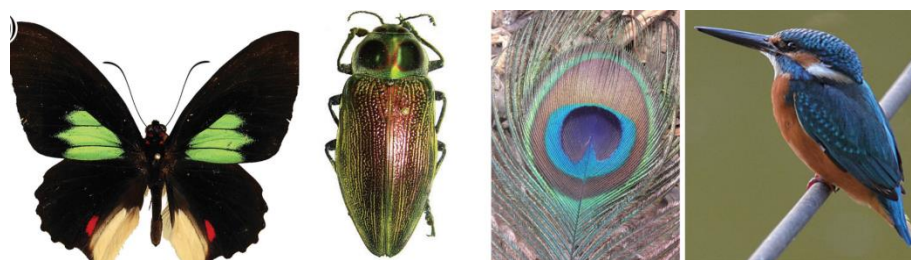


图 1-1 自然界中不同生物的结构色现象^[4-5]

Figure 1-1 The structure colors of different culture in nature^[4-5]

光子晶体 (Photonic crystals, 简称 PCs) 是将两种或两种以上不同介电常数的介质材料排列成具有光波长量级的一维、二维或三维周期结构的人工晶体^[6-7], 如图 1-2 所示。构成光子晶体材料的介电常数存在空间上的周期性, 所以对在其中传播的光波的折射率同样有周期性分布, 在合适的晶格常数和介电常数比的条件下, 类似于电子带隙, 在光子晶体的光子能带中可出现某些频率的电磁波完全不能透过的频率区域, 将此频率区域叫做“光子禁带” (Photonic bandgap 简称 PBG)。如果无论其偏振方向及传播方向如何, 电磁波都不能够传播, 这种光子带隙就称为完全带隙; 反之, 就称为不完全带隙。

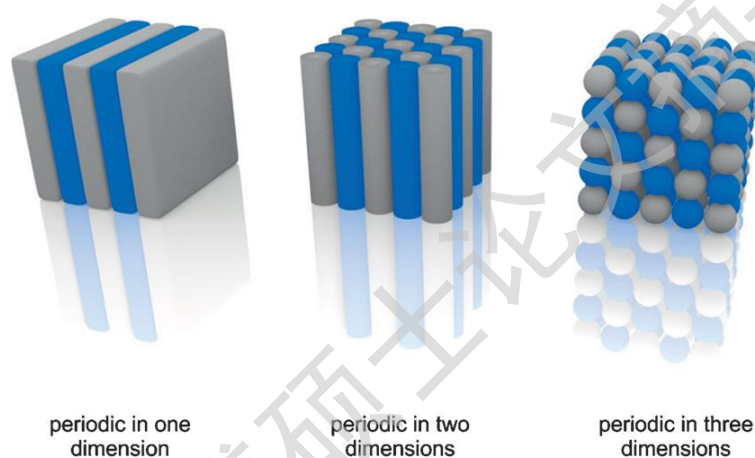


图 1-2 一维、二维和三维光子晶体结构示意图^[8]

Figure 1-2 Dimensional, two - dimensional and three - dimensional photonic crystal structures^[8]

1.1.2 光子晶体的制备方法

光子晶体人工制备的方法有很多种, 总体上可以分为自上而下 (top-down technique) 微机械加工法和自下而上 (bottom-up technique) 的自组装方法^[9-11]。微机械加工法是在早期研究光子晶体人工制备方法过程中的发展起来的一种技术, 后来发展到包括多重激光干涉、光的全息平板印刷术、反应离子束刻蚀、电子束刻蚀术等一系列精细加工技术, 它通过在基底材料上钻孔并利用空气介质与基体材料的折射率差来获得光子晶体。这种方法的优点是制作起来比较容易, 缺陷较少, 可获得多种亚微米结构。但是这种制备方法成本昂贵, 所用设备比较复杂, 限制了其在光子晶体制备上的应用。

自下而上的自组装方法最常见的是重力沉降法, 在该过程中, 胶体中胶体颗

粒表面带有电荷，颗粒间的相互作用力包括有长程的范德瓦尔斯以及短程的静电相互作用，而整个体系呈电中性。重力，静电斥力和布朗运动之间的相互作用是胶体晶体沉积形成的关键。由于颗粒带电，如果电荷密度及胶体浓度适当，胶体颗粒沉降到基底上就会自发形成紧密排列的周期性结构，同时可以通过离心，更高温度或外部电场的增强等手段来实现更快的沉积。由于胶体晶体具有周期性介电结构，且其晶格尺寸很容易达到亚微米量级，它成为了制备近红外至可见光甚至紫外波段三维光子晶体的一条有效途径。

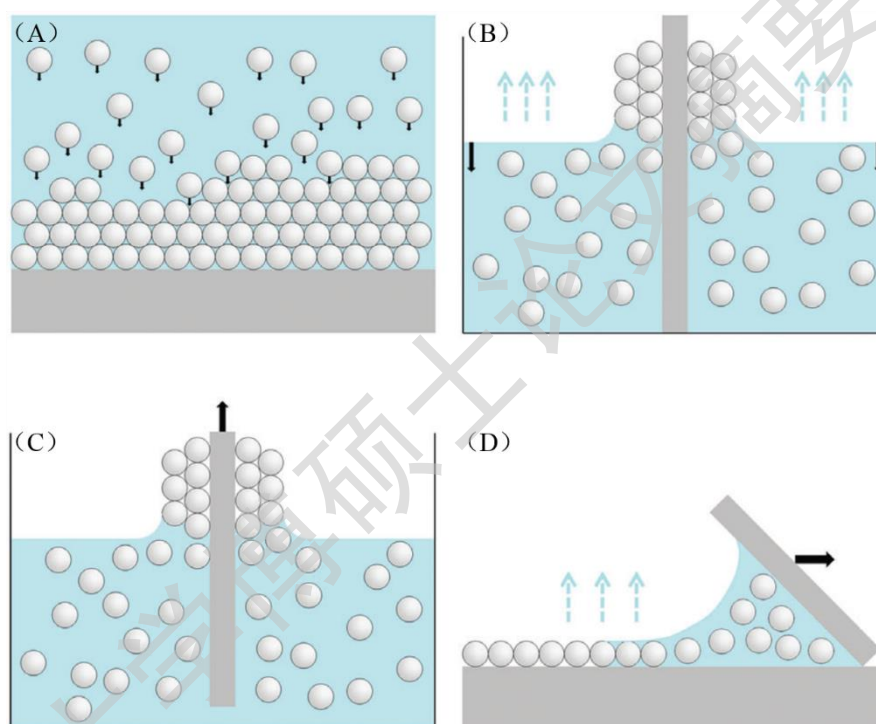


图 1-3 紧密堆积胶体晶体形成的各种方法的示意图：(A) 重力沉降；(B) 垂直沉降；(C) 垂直提拉；(D) 水平沉降。^[5]

Figure 1-3 Schematics of various methods for close-packed colloidal crystal formation: (A) natural sedimentation; (B) vertical deposition; (C) lifting substrate; (D) horizontal deposition.^[5]

在重力沉降的基础上分别衍生出了垂直沉降法、垂直提拉法以及水平沉降法等制备方法^[12-14]，如图 1-3 所示。为了制备高质量的胶体晶体膜，Peng Jiang 等人提出了一种垂直沉降的方法^[15]。在该方法中，是将衬底垂直浸入胶体悬浮液中。在溶剂蒸发期间，胶体颗粒开始在弯月面区域中附着在基底上，然后由毛细力驱动的其他胶体颗粒也移向已经附着在基底上的颗粒，并以此为基础组装成有序结构。因为悬浮液浓度随着溶剂蒸发而增加，用该方法沉积的薄膜的厚度具

有梯度,同时胶体颗粒自组装受到许多参数的影响,例如初始球体积分数,温度,相对湿度,基底倾斜角和基底材料。为了克服这种梯度效应,顾忠泽等人开发了一种“垂直提拉”方法^[16],与垂直沉降不同的是基底被均匀提升而不是单纯的放置在悬浮液中(图 1-3 (c))等待干燥完全。利用该方法,光子晶体的制备比垂直沉积方法快得多,并且因为在沉积期间胶体颗粒的浓度几乎保持不变,使得膜的厚度也相对均匀。Prevo 等人开发了水平沉积方法^[17],其中通过稳定地拖曳限制在两个基板之间的弯月面中的小体积的胶体悬浮液,可以减少时间和材料消耗。

1.1.3 光子晶体的应用

由于光子带隙特殊的光学性质,光子晶体的结构色在传感、防伪、显示、颜料和许多其他领域的应用具有重大前景。当一束光的频率刚好处于光子禁带范围内,它入射到光子晶体上时会被全反射回去,利用这一特点,可以制造出高效率低损反射镜^[18];光子晶体的光子频率禁带特性可以实现对光子的极优良的滤波性能,从而用来制作高品质的滤波器^[19];与一般的光波导相比,光子晶体波导的损耗很低^[20],传输效率高。因为如果入射的光波频率在光子晶体带隙范围内,光子就会有高效的反射,而不会像传统的波导在拐角处会有能量的损失,所以光子晶体波导在直线和弯曲路径都有很高的传输效率,能量损失也非常小。

下面主要介绍光子晶体作为传感器的一些研究进展,我们可以通过各种外部刺激比如改变折射率,晶格常数,晶体对称性和取向来调节光子晶体的光学性质。到现在为止,已经有大量研究报道了使用光子晶体作为温度、无机盐、湿度和压力传感器的应用,所以它们作为用于检测不同外部刺激的传感器的前景是不言而喻的。有趣的是,性能良好的光子晶体并不总能保证是一个良好的传感器,因为制作光子晶体和传感器的目标不一定相同。对于光子晶体,可以在比较宽的范围内改变刺激以启动大的光子响应,而对于传感器,光子响应需要在指定范围内清楚快速地识别刺激的变化。例如,当暴露于高浓度的某些化学物质时,良好的化学光子晶体可以显示出大的衍射偏移。但是该光子晶体可能不是用于在环境中检测出微量的该种化学物质的良好传感器。为了使用光子晶体作为传感器,必须考虑响应系统的灵敏度,响应速率,耐久性和选择性是否可以满足传感器的特定要求。所以将光子晶体转换为传感器一般需要修改或优化,通常优选衍射能够落入

可见光范围内的光子晶体传感器，这样可以通过肉眼直接观察到颜色的变化，而不需要复杂和昂贵的设备来读取相关信号。

最近几年，将二维光子晶体结构与刺激响应性材料相结合，用于生化传感材料的开发逐渐受到研究人员的关注。如图 1-4 所示，陈苏课题组通过催化链转移聚合将大分子单体聚（甲基丙烯酸）（PMAA）接枝到聚苯乙烯（PS）胶体光子晶体表面上^[21]。因为 PMAA 中丰富的羧酸基团可以与镉离子配位，用于引入原位产生荧光的 CdS 量子点（QD），由此所制备的基于光子晶体的 Janus suprabeads（JSs）具有特殊的光学性质。同时，通过引入磁性 Fe_3O_4 和 N-异丙基丙烯酰胺（NIPAm）水凝胶，将制备的 Cd^{2+}/PS 作为模板来构建具有温度-磁敏感性的 JSs。最后，通过使用含硫元素化合物作为“墨水”在 JSs 基底上书写，因为原位反应机制会出现相应的荧光图案。这种能够同时对不同外部刺激响应的 JSs 在传感器，显示器和防伪领域中显示出光明的应用前景。

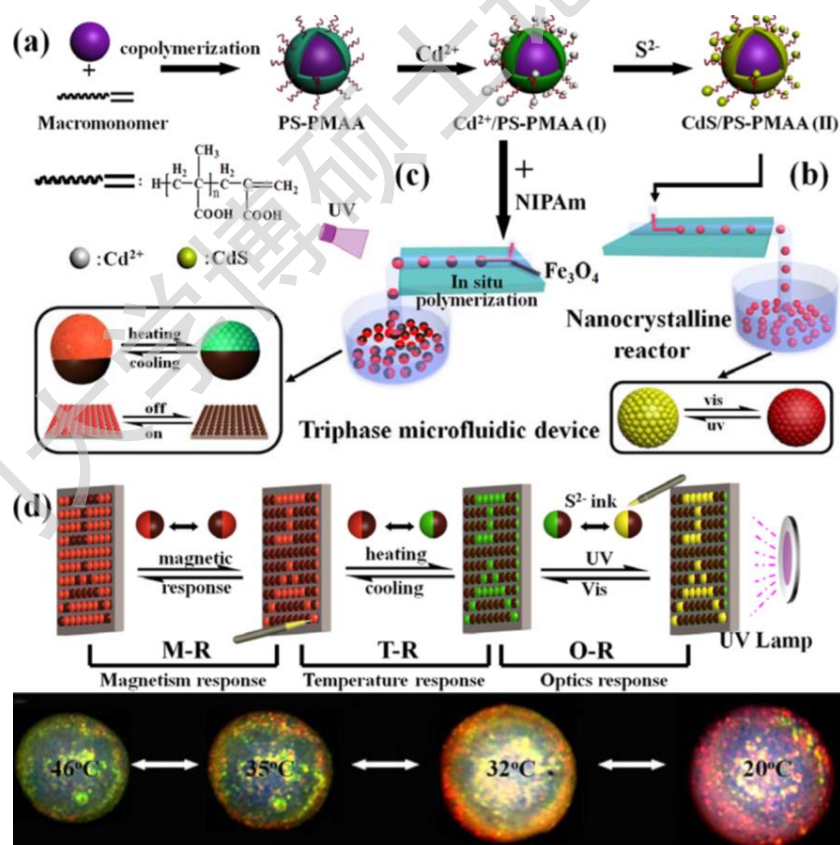


图 1-4 基于光子晶体的 JSs 对温度、磁性敏感

Figure 1-4 The temperature and magnetic sensitivity of JSs based on photonic crystals

宋延林课题组通过将水敏感的聚丙烯酰胺 (PAAm) 与 P (St-MMA-AA) 光子晶体模板结合^[22], 制备了一种湿度传感器。图 1-5 中的图片展示了响应不同湿度的光子晶体水凝胶的可逆颜色变化, 此外, 颜色响应在循环湿度实验下显示出良好的稳定性。制备的 PAAm-P(St-MMA-AA) 光子晶体水凝胶成功地将 PAAm 的湿度敏感性和光子晶体模板的结构色相结合, 这表明作为传统湿度传感器的经济替代物, 基于光子晶体模板的新型复合功能材料的设计和开发是非常有前景的。

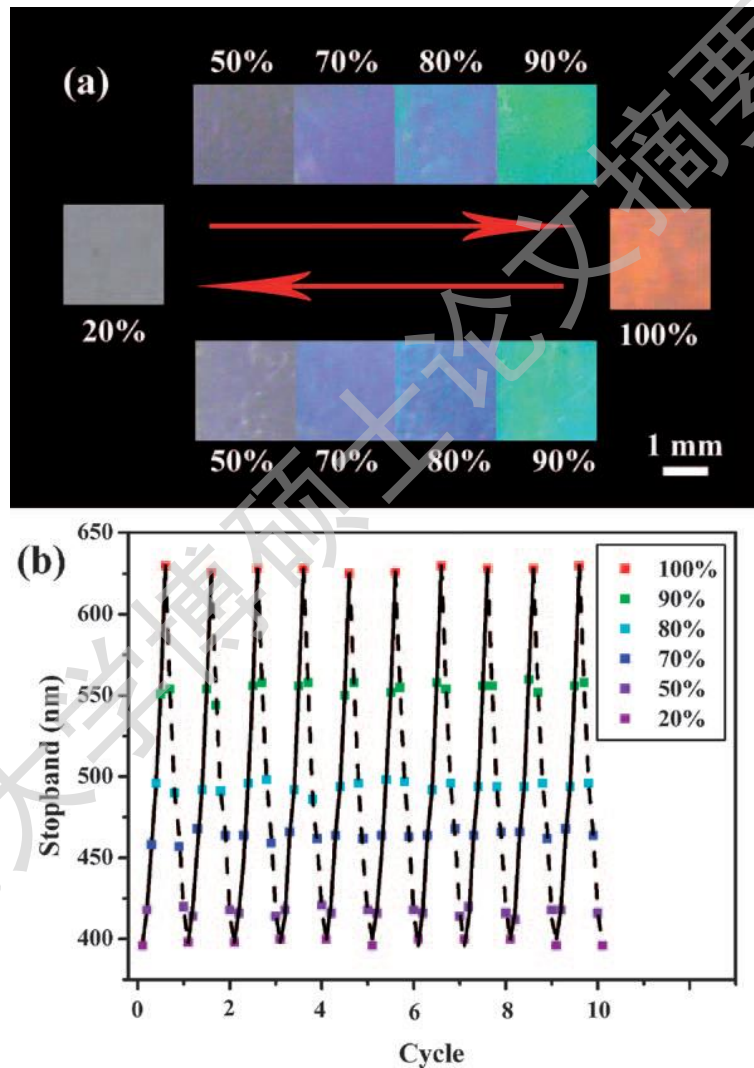


图 1-5 (a) 暴露于不同湿度的聚合物 PAAm-P (St-MMA-AA) 光子水凝胶的颜色变化。(b) 在十个提高然后降低湿度的连续循环中光子水凝胶的阻带位置的可逆转换。

Figure 1-5 (a) Photographs of PAAm-poly(St-MMA-AA) photonic hydrogel exposed to different humidities. (b) Reversible conversion of stopband position of photonic hydrogel in ten successive cycles of increasing then decreasing the humidity.

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库