

综 述

二维胶体晶体成形及应用研究进展

任明伟, 范广宏, 周永松, 张荣亮, 张雅铭

(先进成形技术与装备国家重点实验室, 机械科学研究总院先进制造技术研究中心, 北京 100083)

摘要: 综述了二维胶体晶体的结构特点及成形驱动力, 介绍了 LB(Langmuir-Blodgett) 转移法、毛细组装机法、电场沉积组装机法、特殊装置组装机法等二维胶体晶体成形方法的原理、成形过程及优缺点, 同时概述了二维胶体晶体在微加工及微图案化、纳米传感器、纳米磁存储等领域的应用情况。

关键词: 二维胶体晶体; 微成形; 功能/结构材料

中图分类号: O631 **文献标识码:** A

文章编号: 1674-6457(2010)04-0036-07

Research Progress in Forming and Applications of Two-dimensional Colloidal Crystals

REN Ming-wei, FAN Guang-hong, ZHOU Yong-song, ZHANG Rong-liang, ZHANG Ya-ming

(State Key Laboratory of Advanced Forming Technology & Equipment,
Advanced Manufacture Technology Center of CAM, Beijing 10083, China)

Abstract: The structure characteristics and shaping driving force of two-dimensional(2D) colloidal crystal are introduced. The forming methods of 2D colloidal crystal, including LB (Langmuir-Blodgett) transfer method, capillary assembly method, electric field deposition assembly method, special equipment method are analysed to compare their advantages and disadvantages. At last the applications of 2D colloidal crystal in micro-forming process and micro-patterning, nano sensors, nano-magnetic storage fields are summarized.

Key words: 2D colloidal crystal; micro-forming; functional/structural materials

单分散胶体微球自组装构筑胶体晶体由于在光子晶体^[1]、微成形^[2]、传感器^[3]、磁储存^[4]、光电调制和激光技术^[5-6]等方面具有广泛应用, 而引起越来越多研究者的兴趣, 成为重要的多学科交叉研究课题。在毛细力、静电、重力场、电场等驱动力作用下, 胶体微球自组装构筑二维(2D)^[7]、三维(3D)^[8]长程有序结构, 形成胶体晶体(如图 1, 2 所示)。

与由多层有序微球构成的三维胶体晶体相比, 二维胶体晶体一般是指具有单层有序结构的自组装

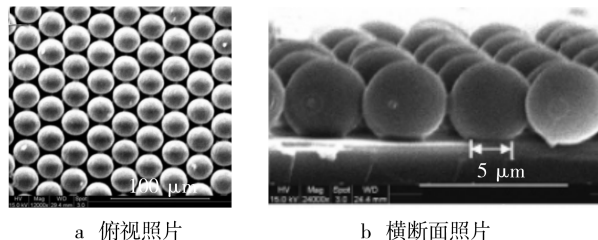


图 1 2D 有序胶体晶体的扫描电子显微镜(SEM)照片^[7]
Fig. 1 Scanning electron microscope (SEM) image of 2D colloidal crystals microspheres

收稿日期: 2010-05-20

作者简介: 任明伟(1982—), 男, 河北张家口人, 硕士, 工程师, 主要从事功能材料先进成形领域的研究。

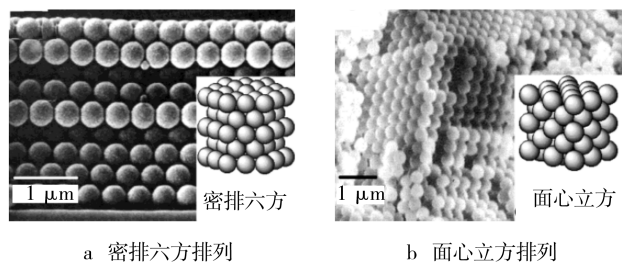


图2 3D有序胶体晶体的排列方式模型^[8]

Fig. 2 A schematic of two packing modes of 3D colloidal crystals

微球。结构决定性能,二维胶体晶体独特的单层有序晶体结构,为其带来了不同于三维胶体晶体的奇特性能,更具实际应用优势。例如,在二维胶体晶体中,可以单独定位任何一个微球,实现微纳米级二维精确定位与有效输出,是未来芯片的主导材料。二维胶体晶体的光学性质呈现周期性变化,在光学方面的应用包括衍射光栅、抗反射涂料、光子禁隙晶体、有序绝缘结构等。利用软刻技术^[9]及微接触印刷技术^[10],二维胶体晶体可以在微米或纳米尺度上实现微加工和图案化,如图3所示。制备响应速度快、成本低、能耗小、性能优异的微型集成电路、信息存储器件、微机电系统和微型光学元件。

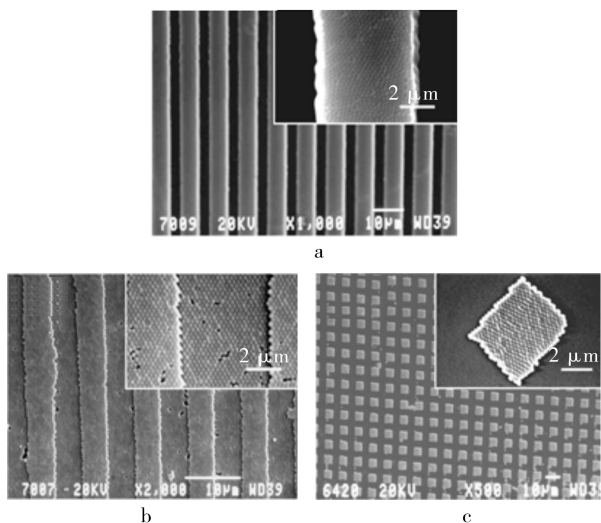


图3 胶体晶体的微图案化^[9]

Fig. 3 Micro-patterned colloidal crystals

作为一种新型的功能材料,由微球单层组装构筑的二维胶体晶体是微纳米电子学从实验室走向工业生产的先决条件,在国民经济中的重要性日益凸显。目前,国外如美国、欧洲、日本对二维胶体晶体

的研究较多,国内在这一领域的研究较少。文中将对国外二维胶体晶体的成形方法及应用情况进行概括和介绍。

1 二维有序胶体晶体成形方法

单分散胶体微球在驱动力作用下可以有序组装或紧密堆积成二维、三维胶体晶体^[11]。二维有序胶体晶体成形的关键是如何实现微球的单层有序排列。目前,二维有序胶体晶体成形方法研究热点包括:如何控制胶体晶体层数,如何根据需要调节晶格结构,如何避免成形缺陷及如何成形大面积有序结构等。根据成形过程中主驱动力的不同,可以将二维有序胶体晶体的成形方法总结为以下4种:LB(Langmuir-Blodgett)转移法、毛细组装法、电场沉积组装法、特殊装置组装法。

1.1 LB转移法

LB转移法是20世纪30年代由Langmuir和Blodgett开创的分子组装方法,后来逐渐成为一种简便、有效的胶体微球组装技术,主要原理为:首先,在液/气或液/液界面上形成单层的胶体微球薄膜;然后,将其垂直或水平转移到固体基片表面;最后,微球在基片上自组装成形单层有序胶体晶体。胶体微球在液/气或液/液界面初步组装的驱动力是静电作用和表面张力作用^[12-13],微球被转移到基片表面后,粒子部分浸渍在基片液体层中,液/气界面的变形引起粒子之间强烈的长程毛细作用^[14],驱动微球自组装构筑二维有序胶体晶体。

早期,使用LB转移法成形二维有序胶体晶体,微球的覆盖率较低,一般不会超过80%,Kondo^[15]分别用烷氧基和3-氨基基团改性二氧化硅微球后得到了紧密排列的二维有序胶体晶体结构,但因为多了一步改性步骤,使其通用性受到一定的限制。M. Giersig等^[16]报道了一种较为简单、覆盖率高、且适用性较强的LB转移成形法,其具体过程为:先将单分散微球分散液滴到水面上,微球在水面上以较为疏松的状态单层排列,接着将适量十二烷基硫酸钠水溶液滴到水面上,疏松单层微球立刻被压缩紧密排列,最后再用硅片将单层微球移出并使水分蒸发,微球排列进一步规范,得到较大面积的单层有序胶体晶体结构(如图4所示)。

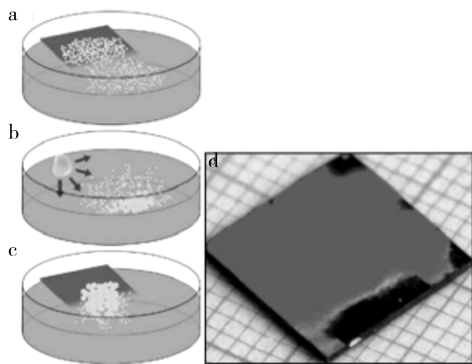


图4 液/气界面LB转移法成形单层有序胶体晶体^[16]

Fig. 4 The preparation process of particle monolayer by Transfer from the Water

与液/气界面上微球单层有序排列需要表面活性剂驱动相比,微球在液/液(油/水)界面上更易排成单层紧密结构,而且这个过程是可控的^[17-19]。Stumpe等^[20]对以水/烷烃为界面,LB转移法成形二维有序胶体晶体进行了系统的研究:首先,将一定浓度的微球分散液滴到水/正己烷界面上,滴加量以水/正己烷界面恰好被单层微球覆盖为止;然后,将预先放在水相中的亲水基片缓慢提出,在基片上得到单层排列微球;最后,控制基片上液体挥发速度,调节微球自组装的最佳条件,成形二维有序胶体晶体,主要过程如图5所示。这种方法简单易行,具有很好的普适性。

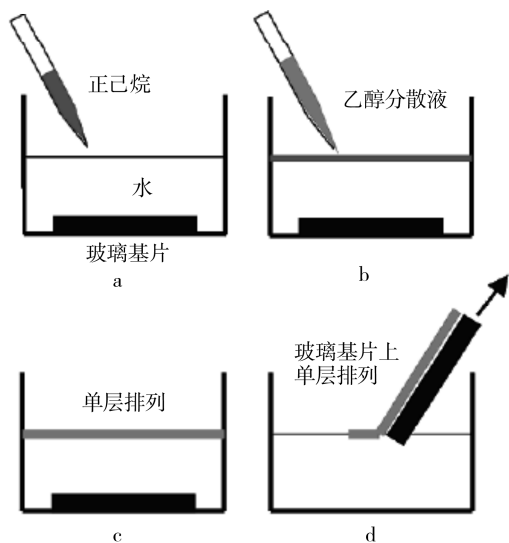


图5 液/液界面LB转移法成形单层有序胶体晶体^[20]

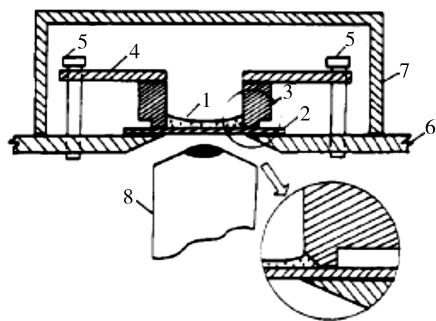
Fig. 5 Schematic description of the fabrication of particle monolayer by transfer from the water-hexane interface

1.2 毛细组装法

LB转移法构筑二维有序胶体晶体方法简单,但需将单层微球转移到基片上,容易造成晶格缺陷,且较难实现大面积二维胶体成形。毛细组装法没有转移步骤,微球直接悬浮在分散液中,分散液与基片接触形成弯月面。随着分散液的蒸发,在相互吸引的毛细作用和对流作用下,微球紧密排列形成二维有序结构,文中将这种成形方法简称为毛细组装法。按照基片放置位置及运动方式的不同,可将毛细组装法细分为以下2种:平面毛细组装法、垂直提拉毛细组装技术。

1.2.1 平面毛细组装法

平面毛细组装法最早由Nagayama等^[21]提出,原理如下(如图6所示):将分散有单分散微球的溶



1. 微球分散液 2. 玻璃基片 3. 聚四氟乙烯环 4. 布拉埃斯板 5. 螺丝钉 6. 显微镜桌 7. 玻璃罩 8. 物镜^[21]

图6 基本实验装置示意

Fig. 6 Scheme of the basic experimental cell

液滴到基片上,在聚氟乙烯环内形成中间低四周高的弯月面,溶剂在一定湿度下缓慢蒸发后,在毛细力作用下微球相互吸引组装成紧密排列的二维有序胶体晶体。这种方法的缺点是溶剂蒸发较慢,得到的二维有序结构面积较小。

鉴于以上缺点,Orlin D. Velev 和其合作者^[22]对上述方法进行了改进(如图7所示):装置中2块基片(沉积基片和结晶基片)间的夹角为 23° ,将分散有微球分散液滴到基片连接处,在毛细作用下,液滴在两基片间形成弯月状,在电动机牵引下沉积基片缓慢向右运动,随着基片移动微球在结晶基片上自组装成形单层有序胶体晶体。

Nagayama等认为当湿度较高、分散液蒸发较慢时,可以得到晶体结构较好的二维有序胶体晶体;

结构。图 9a 装置在进行 300 nm 以下微球单层自组装时非常有效,当微球直径大于 400 nm 时,由于分散液无法长时间稳定,需用如图 9b 所示装置。垂直提拉毛细技术与平面毛细技术相比,优点是成形速率较快,可控性强,形成的有序结构比较均匀且面积较大,可达到平方厘米级;缺点是仪器较为复杂,普适性不是非常高。

上述几种方法都是在固体基底(如玻璃片、硅晶片、云母等)上组装二维胶体晶体,基片表面的性质及对晶体生长的控制是影响有序二维胶体晶体形成的关键因素,若基底表面不够光滑,分散液中微球的移动会受到影响,粒子在到达有序区之前不可逆的吸附到基底表面,胶态晶体自组装缺陷。另外,胶体微球浓度、粒径大小及分布等因素对二维胶体晶体的成形也有影响。

1.3 电场沉积组装法

在电场作用下,带负(正)电荷胶体微球在阳(阴)极上沉积、排列、构筑二维胶体晶体的成形方法称为电场沉积组装法。在这种方法中,微球有序排列的实现需要有足够大的电场强度,若电场强度太小,微球间的电能小于势能,无法形成有序结构。Kumacheva 等^[26]利用此法将聚合物微球在图案化氧化铜锡(ITO)基片表面沉积,实现了大面积二维有序胶体晶体的成形,研究发现通过调节电沉积参数,如电压、沉积的时间、胶体粒子的电泳迁移率、TIO 表面沟槽的宽度等,可以控制胶体微球的排列从无序到有序转变。当加入新的粒子后,在沟槽里的有序相与新到达的胶体粒子之间通过挤压而使胶体微球重新组装,最终成形大面积二维胶体晶体。该方法已经应用到了许多胶体体系,例如,微米级硅胶体或聚合物乳胶,纳米金粒子。

1.4 特殊装置组装法

采用用 LB 转移法或毛细法组装的二维有序薄膜面积最大也不过平方厘米级,不能满足大面积应用领域需要。Picard 等^[27-29]提出了采用特殊装置来成形二维有序胶体晶体,其组装过程如下:在电机带动下,表面吸附厚约 5 μm 水层的亲水玻璃圆柱在聚四氟乙烯支架上缓慢旋转,将微球分散液注入这一水层后,在表面张力及离心力等几种驱动力综合作用下,微球在水/气界面吸附、排列、组装成单

层结构并被转移到基片上,成形二维有序胶体晶体。当基片亲水时,圆柱与基片的相对运动和其自身的旋转反向;当基片疏水时,圆柱与基片的相对运动和其自身的旋转同向,如图 10 所示。由于圆柱和基片

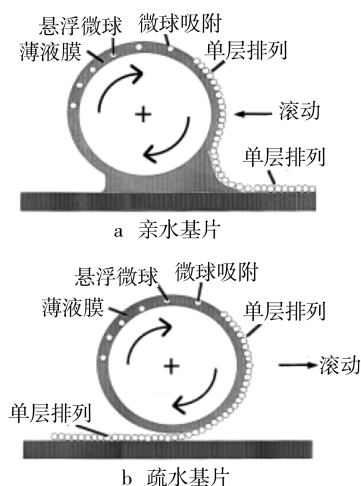


图 10 特殊装置组装法成形二维有序胶体晶体示意^[29]

Fig. 10 Schematics of forming 2D colloidal crystals micro-spheres with DTLF device

间有 100 μm 的距离,在转移过程中单层微球的二维有序性不会被破坏。采用这种特殊装置,微球的单层排列和转移连续完成,可以在较短得时间内成形较大面积的二维有序胶体晶体结构。

2 二维有序胶体晶体的应用

二维胶体晶体独特的有序结构使其具有不同于单个微球或无序排列胶体微球结构的光学特性^[30-31]、电学特性^[32]、磁学特性^[33]等,这些特性为设计和制造新型光学、电学以及磁学设备提供了可能。目前,二维有序胶体晶体应用的热点领域包括:微加工及微图案化,纳米薄膜传感器,纳米磁存储材料。

2.1 微加工及微图案化^[2]

Van Duyne^[34]采用纳米球光刻技术(nano-sphere lithography, NSL)以 2D 有序胶体晶体为沉积掩膜,对目标材料进行限域构筑,得到纳米级有序可控微结构图案。Hyunjung^[35]采用接触光刻技术(Contact Area Lithography, CAL)在组装有 2D 有序胶体晶体的基片上加入 OTS 溶液,将微球刻饰掉之后,再做选择性的沉积或刻饰,得到纳米级有

序规整微图案(如图 11 所示)。

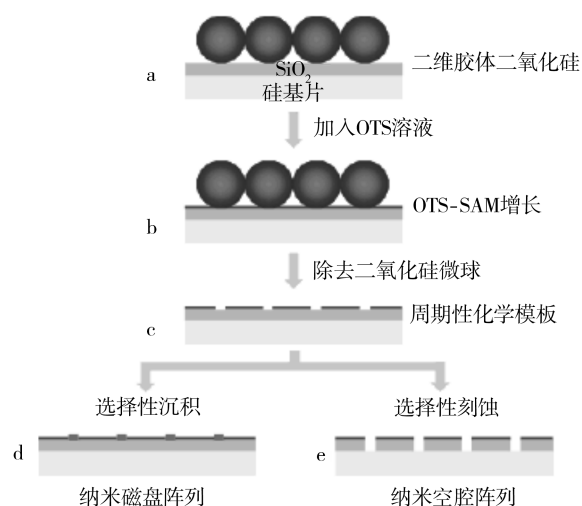


图 11 二维有序胶体晶体接触刻印技术示意^[35]

Fig. 11 Schematic illustration of the CAL procedure

2.2 二维胶体晶传感器^[3]

二维胶体晶传感器具有更高的分辨率,能精确地测定环境中所存在的多种有害物质,用于检测和改善环境质量。二维胶体晶传感器具有更小的体积,小到可以在人体内直接与病源接触,免除病人手术的痛苦和无奈,为人类疾病的治疗和控制提供了更为快捷的途径。二维胶体晶传感器具有很高的灵敏程度,可以用在智能机器人的视觉和嗅觉上,为人类生活进步和科学研究提供基础和保障。

2.3 胶体晶体磁存储材料^[4]

二维胶体晶体磁存储材料具有更小的体积、更高的存储密度和更永久的存储能力。例如,直径为 $1\ \mu\text{m}$ 的微球组装成的 2D 有序胶体晶体,可以携带的信息量多达每平方米 100 兆比特,甚至更多,其存储密度比传统磁盘高了好几个数量级。特定材料的纳米颗粒用在磁存储中不仅可以提高音质和图像的质量,还有很好的信噪比。

实际上二维有序结构薄膜材料在电子器件、光学器件、环境检测、高效能量转化、催化及医学等研究领域都有十分重要的应用。

3 结语

近 10 多年来,众多科学家在二维有序胶体晶体

成形及应用方面做了深入研究,所涉及到的技术和装置也越来越先进和便捷。关于二维有序胶体晶体成形机理虽然有一些研究,但还有待完善,许多学者正在做着非常有益的努力。目前,二维有序胶体晶体已经在社会生活的各个方面发挥重要的作用,但可以预计其作用还不限于这些,随着相关领域研究的深入,必将为新材料、先进成形等领域带来跨时代的影响,成为促进科技发展的新动力。

参考文献:

- [1] ZHANG J H, SUN Z Q, YANG B. Self-assembly of Photonic Crystals From Polymer Colloids[J]. Current Opinion Colloid & Interface Science, 2009, 14(2): 103—114.
- [2] PETER A, KRALCHEVSKY N D, DEKNOV. Capillary Forces and Structuring in Layers of Colloid Particles[J]. Current Opinion Colloid & Interface Science, 2001, 6(4): 383—401.
- [3] STEIN A, LI F, DENNY N R. Morphological Control in Colloidal Crystal Templating of Inverse Opals, Hierarchical Structures, and Shaped Particles[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(3): 649—666.
- [4] SUN S, MURRAY B, WELLER D, et al. Monodisperse FePt Nano-particles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices [J]. Science, 2000, 287: 1989—1992.
- [5] MICHELETTO R, FUKUDA H, OHTSU M. A Simple Method for the Production of a Two-dimensional, Ordered Array of Small Latex Particles[J]. Langmuir, 1995, 11: 3333—3337.
- [6] YAMAKI M, HIGO J, NAGAYAMA K. Size-dependent Separation of Colloidal Particles in Two-dimensional Convective Self-assembly [J]. Langmuir, 1995, 11(8): 2975—2978.
- [7] LI J, ZHANG Y. Porous Polymer Films with Size-tunable Surface Pores[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(10): 2581—2584.
- [8] CONG H L, CAO W X. Colloidal Crystallization Induced by Capillary Force [J]. Langmuir, 2003, 19(20): 8177—8181.
- [9] YAO J M, YAN X, LU G, et al. Patterning Colloidal Crystals by Lift-up Soft Lithography[J]. Advanced Materials, 2004, 16(1): 81—84.
- [10] YAN X, YAO J M, LU G, et al. Microcontact Printing of Colloidal Crystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(34): 10510—10511.
- [11] XIA Y, GETS B, YIN Y, et al. Monodispersed Colloidal

- dal Spheres; Old Material with New Applications[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(10): 693—713.
- [12] HURD A J, SCHAEFER D W. Diffusion-limited Aggregation in Two Dimensions[J]. *Physical Review Letters*, 1985, 54(10): 1043—1046.
- [13] ARMSTRONG A J, MOCKLER R C, SULLIVAN W J. Isothermal-expansion Melting of Two-dimensional Colloidal Monolayers on the Surface of Water[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1989, 1(9): 1707—1730.
- [14] STAMOU D, DUSCHL C, JOHANNSMANN D. Long-range Attraction between Colloidal Spheres at the Air-water Interface: the Consequence of an Irregular Meniscus [J]. *Physical Review*, 2000, 62(4): 5263—5272.
- [15] KONDO M, SHINOZSKI K, BERGSTROEM L, et al. Preparation of Colloidal Monolayers of Alkoxyated Silica Particles at the Air-liquid Interface [J]. *Langmuir*, 1995, 11(2): 394—397.
- [16] RYBCZYNSKI J, EBELS U, GIERING M. Large-scale, 2D Arrays of Magnetic Nanoparticles [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2003, 219(1—3): 1—6.
- [17] AVEYARD R, CLINT J H, NEES D, Compression and Structure of Monolayers of Charged Latex Particles at Air/water and Octane/ Water Interfaces [J]. *Langmuir*, 2000, 16(4): 1969—1979.
- [18] AVEYARD R, CLINT J H, NEES D, et al. Structure and Collapse of Particle Monolayers under Lateral Pressure at the Octane/Aqueous Surfactant Solution Interface [J]. *Langmuir*, 2000, 16(23): 8820—8828.
- [19] REYNAERT S, MOLDENAERS P, VERMANT J. Control Over Colloidal Aggregation in Monolayers of Latex Particles at the Oil-water Interface [J]. *Langmuir*, 2006, 22(11): 4936—4945.
- [20] GOLDENBERG L M, WAGNER J R, STUMPE J, et al. Simple Method for the Preparation of Colloidal Particle Monolayers at the Water/ Alkane Interface [J]. *Langmuir*, 2002, 18(14): 5627—5629.
- [21] DENKOV N D, VELEV O D, KRALCHEVSKY P A, et al. Mechanism of Formation of Two-dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates [J]. *Langmuir*, 1992, 8(12): 3183—3190.
- [22] BRIAN G, PREVO, ORLIN D. Controlled Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro-and Nanoparticle Suspensions [J]. *Langmuir*, 2004, 20(6): 2099—2107.
- [23] HULTEEN J C, van DUYNE R P. Nanosphere Lithography: A Materials General Fabrication Process for Periodic Particle Array Surfaces [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1995, 13(3): 1553—1558.
- [24] ANTONY S, DIMITROV K, NAGAYAMA. Continuous Convective Assembly of Fine Particles into Two-dimensional Arrays on Solid Surfaces [J]. *Langmuir*, 1996, 12(5): 1303—1311.
- [25] ANTONY S, DIMITROV T, MIWA K, et al. A Comparison between the Optical Properties of Amorphous and Crystalline Monolayer of Silica Particles [J]. *Langmuir*, 1999, 15(16): 5257—5264.
- [26] KUMACHEVA E, GOLDNIG R K, MALLARD, et al. Colloid Crystal Growth on Mesoscopically Patterned Surfaces: Effect of Confinement [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(3): 221—223.
- [27] PICARD G, NEVERNOV I, ALLIATA D, et al. Dynamic Thin Laminar-flow Method for Making Protein Monolayers [J]. *Langmuir*, 1997, 13(2): 264—276.
- [28] PICARD G. Fine-particle 2D Crystals Prepared by the Dynamic Thin Laminar-flow Method [J]. *Langmuir*, 1997, 13(12): 3226—3234.
- [29] PICARD G. Fine Particle Monolayers Made by a Mobile Dynamic Thin Laminar Flow (DTLF) Device [J]. *Langmuir* 1998, 14(13): 3710—3715.
- [30] KAGAN C R, MURRAY C B, NIRMAL M, et al. Electronic Energy Transfer in CdSe Quantum Dot Solids [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 76(9): 1517—1520.
- [31] PILENI M P. Interaction of 2-mercaptopyrimidine and 4,4'-bipyridine and Competition Experiments between Bipyridines and 1,10'-phenanthroline for the Thiol Layer on Au(111) by STM [J]. *Applied Surface Science*, 2001, 171(1—2): 89—100.
- [32] COLLIER C P, SAYKALLY R J, SHIANG J J, et al. Reversible Tuning of Silver Quantum Dot Monolayers Through the Metal-insulator Transition [J]. *Science*, 1997, 277: 1978—1981.
- [33] YANG H T, SHEN C M, SU Y K, et al. Self-assembly and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(26): 4729—4731.
- [34] HAYNES C L, VAN DUYNE R P. Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-dependent Nanoparticle Optics [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(24): 5599—5611.
- [35] CHANGDEUCK B, HYUNJUNG S. Contact Area Lithography (CAL): A New Approach to Direct Formation of Nanometric Chemical Patterns [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(5): 1085—1088.