

文章编号: 1000-7032(2015)03-0355-06

聚乙二醇/二氧化钛一维光子晶体的制备及其性质研究

马丽娜, 姜 岚, 张晓辉, 臧文玲, 郭 明*

(大连大学 环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116622)

摘要: 采用旋涂法制备了多层聚乙二醇/二氧化钛(PEG/TiO₂)一维光子晶体膜,通过控制旋涂时间、旋涂速度和聚乙二醇溶液质量浓度,制备出具有不同光子禁带的 PEG/TiO₂ 一维光子晶体膜。制备的 PEG/TiO₂ 膜对有机溶剂二甲亚砜(DMSO)和强碱溶液有双重响应。

关键词: 一维光子晶体; 聚乙二醇/二氧化钛; 旋涂法

中图分类号: O657 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153603.0355

Fabrication and Properties of Polyethylene Glycol/Titania One-dimensional Photonic Crystals

MA Li-na, JIANG Lan, ZHANG Xiao-hui, ZANG Wen-ling, GUO Ming*

(College of Environment and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

* Corresponding Author, E-mail: guomingdalian@163.com

Abstract: Multilayer polyethylene glycol/titanium dioxide (PEG/TiO₂) one-dimensional photonic crystal films were fabricated by using spin coating technique. PEG/TiO₂ one-dimensional photonic crystal membranes with different photonic stopbands were fabricated by changing the time of spin coating, spin speed and the mass concentration of polyethylene glycol solution. The experiment results show that PEG/TiO₂ film has a dual response to dimethyl sulfoxide (DMSO) and strong alkali solution.

Key words: one-dimensional photonic crystals; PEG/TiO₂; spin coating method

1 引 言

一维光子晶体(One dimensional photonic crystals, 1DPCs)又称布拉格反射镜,是由连续沉积的两种不同折射率介质材料交替层叠而成,并具有光子频率禁带的光学材料。1DPCs的制备方法主要有旋涂^[1-3]、物理气相沉积^[4]及溶胶凝胶法等^[5-7]。其中旋涂(Spin-coating)法因具有制备速度快、膜厚易控、重复性好、设备简单等特点而得到了广泛应用。

一维光子晶体在外界刺激条件影响下可以改变光谱禁带,因此可以用来作为分布反馈激光器^[8]、显示器^[9]以及化学传感器^[10-12]等。Ozin等^[13-15]利用膨润土(Laponite)与纳米TiO₂制备了一维光子晶体,并利用laponite的离子交换特性,测定了该光子晶体对表面活性剂和卤化物的响应。Wei等^[16]采用多孔混合金属氧化物MMO和纳米TiO₂制备了一维光子晶体,该光子晶体可以被用来作为比色传感器,用于挥发性有机化合物(VOC)以及相对湿度(RH)的测量。Zhang

收稿日期: 2014-12-18; 修订日期: 2015-01-16

基金项目: 国家自然科学基金(21006007)资助项目

等^[17-18]采用旋涂技术制备了聚丙烯酸(PAA)和聚丙烯酰胺(PAAm)一维光子晶体,并对其层层沉积的结构、表面形貌和光子禁带进行了表征。Wang 等^[19]报道了功能共聚物聚(2-羟乙基甲基丙烯酸酯-共-甲基丙烯酸缩水甘油酯)(PHEMA-co-PGMA)和 TiO₂ 溶胶交替旋涂制备的一维光子晶体,其具有快速水汽响应性和可逆性全色切换功能。

本文采用低折射率的功能聚合物聚乙二醇(PEG)和高折射率的 TiO₂ 纳米粒子,制备了一维 PEG/TiO₂ 光子晶体传感器,并实现了对有机溶剂二甲基亚砷(DMSO)和强碱溶液的双重检测。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

聚乙二醇-6000(PEG-6000)购自北京索莱宝科技有限公司,冰乙酸、无水乙醇、双氧水(H₂O₂)等购自天津市科密欧化学试剂有限公司,钛酸四丁酯、浓硫酸、乙腈、丙酮、乙酸乙酯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)及二甲基亚砷(DMSO)等均购自国药集团化学试剂有限公司,所有试剂均为分析纯。

实验中使用的仪器设备主要有 KW-4A 型台式匀胶机(中国科学院微电子研究所)、USB4000 微型光纤光谱仪(海洋光学)和超声波清洗仪(KQ-100,昆山市超声仪器有限公司)等。

2.2 一维光子晶体的制备

称取一定量的 PEG-6000 加蒸馏水超声稀释,得无色透明液体。取 4 mL 钛酸四丁酯和 2 mL 冰醋酸,混合溶解在 42 mL 无水乙醇中,在室温下磁力搅拌 4 h,制得 TiO₂ 溶胶。旋涂法制备 PEG/TiO₂ 一维光子晶体的流程如图 1 所示。

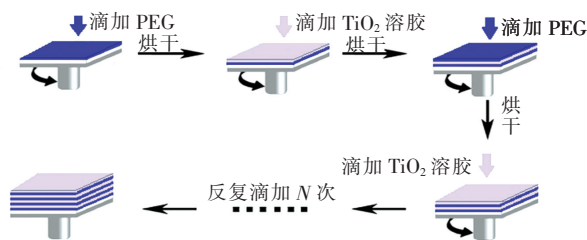


图 1 旋涂法制备 PEG/TiO₂ 一维光子晶体流程

Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication of PEG/TiO₂ 1DPCs by spin-coating

使用 20 mm × 20 mm 的玻璃片,将其表面清洁干净后,先后在丙酮、乙醇中分别超声处理 30 min,再浸泡在 98% H₂SO₄: 30% H₂O₂ (体积比 3:1) 的混合溶液中静置 2 h,然后用去离子水超声 30 min,最后在氮气流下干燥。

采用旋涂法交替沉积 PEG 溶液和 TiO₂ 溶胶。本实验设置初始转速为 420 r · min⁻¹,在一定的二次转速和不同的匀胶时间下,滴加 0.5 mL 的 PEG 溶液后旋涂,甩胶时间为 60 s,然后在 80 °C 烘箱中加热 10 min;同样条件下再滴加 0.25 mL 的 TiO₂ 溶胶,高速旋涂甩胶 60 s,再在 80 °C 烘箱中加热 10 min。膜的总层数为 2*N*,第一层为 PEG,最后一层为 TiO₂。

3 结果与讨论

3.1 PEG/TiO₂ 光子晶体的光学特性

一维光子晶体的光子禁带可以根据布拉格定律进行估算^[20-21]:

$$m\lambda = 2D\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta}, \quad (1)$$

$$n_{\text{eff}}^2 = n_1^2 f_1 + n_2^2 f_2, \quad (2)$$

其中, m 为衍射级数, λ 为反射波长, D 为周期, n_{eff} 为 1DPCs 的有效折射率, θ 是入射角, $n_1 f_1$ 和 $n_2 f_2$ 是两个不同层的折射率和体积分数。从上述方程可以看出:通过改变入射角度、周期和折射率,可以调节一维光子晶体的光学性质。聚合物 PEG 和 TiO₂ 之间的折射率差很大,PEG 折射率在 1.33^[22] 左右,TiO₂ 折射率在 1.83^[7] 左右。在制备的光子晶体中很容易获得一个明显的光子禁带,可以得到光学性质很好的一维光子晶体膜。

3.1.1 旋涂时间对光子禁带的影响

旋涂法是采用离心的原理,在快速旋转的圆盘上滴加溶液,通过转速来控制薄膜的厚度及排列结构。本实验在旋涂速度为 4 000 r · min⁻¹ 条件下,以质量分数为 0.7% 的 PEG 溶液和 TiO₂ 溶胶交替沉积一维光子晶体。高速旋涂甩胶时间为 60 s,低速旋涂匀胶时间分别为 6, 9, 12, 15, 18 s,制备了具有不同光子禁带的 PEG/TiO₂ 一维光子晶体。1DPCs 的光子禁带在 437 nm 处呈现紫色,467 nm 处呈现蓝色,550 nm 处呈现绿色,581 nm 处呈现黄色,615 nm 处呈现红色,其所对应的颜色和反射光谱见图 2。

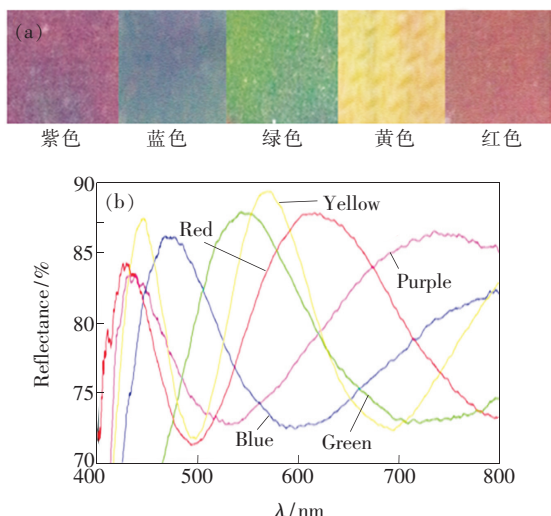


图 2 光子晶体膜的颜色 (a) 和反射光谱 (b)

Fig. 2 Color of the photonic crystal film (a) and reflection spectra (b)

3.1.2 旋涂速度对光子禁带的影响

旋涂的速度对于一维光子晶体的结果影响很大。我们以质量分数为 0.7% 的 PEG 溶液和 TiO₂ 溶胶交替沉积, 旋涂速度分别为 6 000, 5 000, 4 000 r · min⁻¹, 制备了具有不同光子禁带的 PEG/TiO₂ 一维光子晶体, 实验结果见图 3。

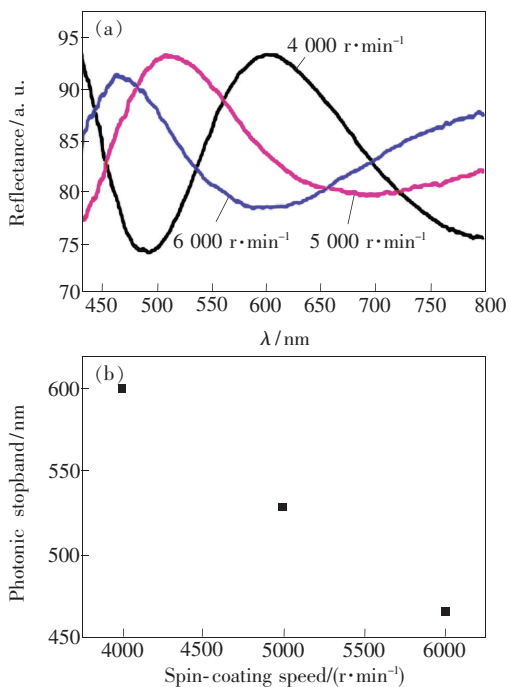


图 3 不同旋涂速度下制备的光子晶体膜的反射光谱 (a) 和光子禁带与旋涂速度的关系 (b)

Fig. 3 Reflection spectra of the 1DPCs fabricated in different spin-coating speeds (a) and the relationship between photonic stopband and spin-coating speed (b)

由图 3 可见, 随着旋涂速度的加快, PEG/TiO₂ 一维光子晶体的光子禁带明显线性蓝移。该结果符合布拉格衍射定律。根据布拉格定律^[20-21]: $2d\sin\theta = n\lambda$, 旋涂速度加快则薄膜厚度 (d) 减小, 在入射角 θ 保持不变的情况下, λ 减小, 即波长蓝移。因此通过调节旋涂的速度, 可以制备出具有不同光子禁带的一维光子晶体。

3.1.3 聚乙二醇溶液浓度对光子禁带的影响

聚乙二醇是一维光子晶体中的低折射物质, 其含量也影响光子晶体禁带的波长。我们在旋涂速度为 4 000 r · min⁻¹ 的条件下, 考察了不同浓度聚乙二醇-6000 溶液制备的一维光子晶体, 所对应的反射光谱见图 4(a), 聚乙二醇溶液质量分数与光子禁带的关系见图 4(b)。

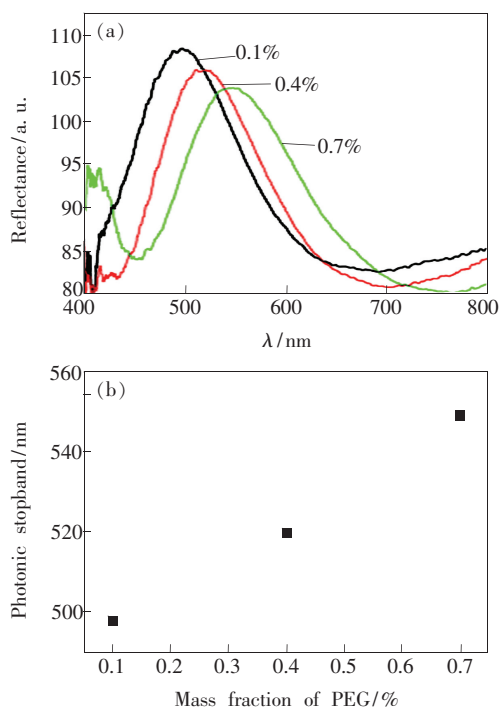


图 4 不同质量分数的 PEG 溶液制备的光子晶体膜的反射光谱 (a) 和光子禁带与 PEG 溶液质量分数的关系 (b)

Fig. 4 Reflection spectra of 1DPCs fabricated by different mass fraction of PEG solution (a) and the relationship between photonic stopband and the mass fraction of PEG solution (b)

由图 4(a) 可知, 当 PEG 质量分数为 0.1%、0.4%、0.7% 时, 一维光子晶体光子禁带的中心位置分别为 498, 520, 549 nm。也就是随着 PEG 浓度的增大, PEG/TiO₂ 一维光子晶体的光子禁带明显线性红移 (图 4(b))。该结果符合布拉格衍射

定律^[20-21]。随着 PEG 浓度的增大,所制备的光子晶体薄膜厚度(d)增加,在保持入射角 θ 不变的条件下, λ 增大,即波长红移。因此,调节 PEG 的浓度可以有效地改变薄膜的厚度,同样能够对一维光子晶体的光子禁带进行调节。

3.2 PEG/TiO₂ 一维光子晶体对有机溶剂的检测

我们将 PEG/TiO₂ 膜放入有机溶剂中,检测其对有机溶剂的响应能力。实验结果表明:除了二甲基亚砜(DMSO)外,该光子晶体膜对乙腈、乙酸乙酯、丙酮、DMF、THF 等常见有机溶剂没有响应,即使放置较长时间(48 h),其颜色也没有明显变化,表明该一维布拉格反射镜的抗溶剂能力较强。

我们采用光子禁带为 484 nm 处的 PEG/TiO₂ 一维光子晶体膜浸泡在 DMSO 里,测量了不同浸泡时间下薄膜的反射光谱(图 5)。从图 5 可以看到,当浸泡时间分别是 2, 4, 6, 8, 10, 12, 60, 120 min 时,光子禁带分别为 506, 531, 563, 575, 581, 584, 587, 588 nm。随着浸泡时间的延长,光子禁带逐渐红移,其主要原因是 DMSO 对 PEG 有强烈溶胀的能力^[23],可以引起膜厚度的增加,从而导致光谱禁带波长变长。当 PEG/TiO₂ 一维光子晶体膜在 DMSO 中浸泡达到一定时间后,光子禁带最后基本保持不变。上述实验结果表明,PEG/TiO₂ 一维光子晶体膜可以用来检测有机溶剂 DMSO。

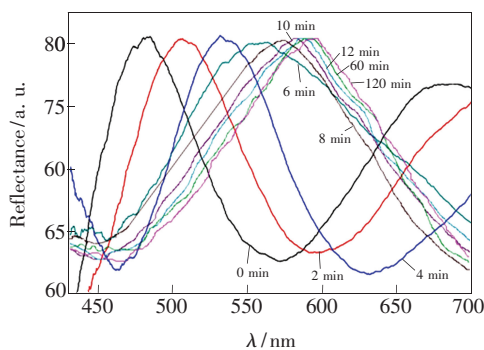


图 5 在 DMSO 中浸泡不同时间的光子晶体膜的反射光谱

Fig. 5 Reflection spectra of 1DPCs soaked in DMSO for different time

3.3 PEG/TiO₂ 一维光子晶体对 pH 值的检测

将制得的 PEG/TiO₂ 一维光子晶体膜浸入不同 pH 值的溶液中,发现在中性溶液和弱碱性溶液中,光子禁带没有发生变化。当浸入强碱溶液,特别是 pH = 14 的溶液中时,光子禁带明显红移,如图 6 所示。当 pH = 11, 12, 13, 14 时,光子禁带分别为 476, 487, 498, 510 nm。在强碱条件下,最大吸收波长随着 pH 值的增大有良好的线性关系。该作用机理可能是由于碱性溶液可溶胀 TiO₂,因此改变了光谱的信号^[24]。该现象可以用来检测强碱溶液。

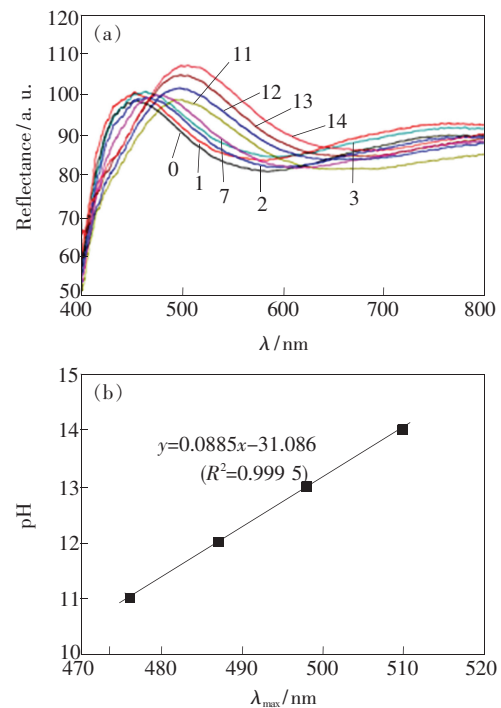


图 6 不同 pH 值的溶液中 1DPCs 的反射光谱(a)和 pH 值与 λ_{\max} 的线性关系(b)

Fig. 6 Reflection spectra of 1DPCs soaked in different pH solution(a) and the linear relationship between pH and λ_{\max} (b)

4 结 论

通过改变各种实验条件制备了具有不同光子禁带的 PEG/TiO₂ 一维光子晶体膜。该晶体膜对有机溶剂二甲基亚砜(DMSO)和强碱溶液有双重响应,预示其在化学和生物传感器方面有潜在的应用前景。

参 考 文 献:

- [1] Pichumani M, Bagheri P, Kristin M, *et al.* Dynamics, crystallization and structures in colloid spin coating [J]. *Soft Matter*, 2013, 9(48):3220-3229.
- [2] Calvo M E, Sanchez-Sobrado O, Colodrero S, *et al.* Control over the structural and optical features of nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals [J]. *Langmuir*, 2009, 25(4):2443-2448.
- [3] Wu Z, Lee D, Rubner M F, *et al.* Structural color in porous, superhydrophilic, and self-cleaning SiO₂/TiO₂ Bragg stacks [J]. *Small*, 2007, 3(8):1445-1451.
- [4] Brett M J, Hawkeye M M. New materials at a glance [J]. *Science*, 2008, 319(29):1192-1193.
- [5] Bonifacio L D, Lotsch B V, Puzzo D P, *et al.* Stacking the nano-chemistry desk: Structural and compositional diversity in one-dimensional photonic crystals [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(16):1641-1646.
- [6] Lotsch B V, Ozin G A. All-clay photonic crystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(46):15252-15253.
- [7] Calvo M E, Colodrero S, Hidalgo N, *et al.* Porous one dimensional photonic crystals: Novel multifunctional materials for environmental and energy applications [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4(1):4800-4812.
- [8] Durand M, Jarnac A, Houard A, *et al.* Self-guided propagation of ultrashort laser pulses in the anomalous dispersion region of transparent solids: A new regime of filamentation [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110(11):115003-1-4.
- [9] Chang Y S, Lin C H, Hsu K H, *et al.* Laser speckle reduction by phase range limited computer generated hologram in laser projection display system [J]. *Appl. Opt.*, 2014, 53(27):G157-G162.
- [10] Christoph F, Thomas H, Wolfbeis S. Photonic crystals for chemical sensing and biosensing [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2014, 53(13):3318-3335.
- [11] Qiu S J, Liu Q, Xu F, *et al.* Ampere force based photonic crystal fiber magnetic field sensor [J]. *Sens. Actuat. A: Phys.*, 2014, 210(1):95-98.
- [12] Li J H, Wang R, Wang J Y, *et al.* Novel magnetic field sensor based on magnetic fluids infiltrated dual-core photonic crystal fibers [J]. *Opt. Fiber Technol.*, 2014, 2(20):100-105.
- [13] Bonifacio L D, Lotsch B V, Puzzo D P, *et al.* Stacking the nanochemistry desk, structural and compositional diversity in one-dimensional photonic crystals [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(16):1641-1646.
- [14] Lotsch B V, Ozin G A. Photonic clays a new family of functional 1D photonic crystals [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(10):2065-2074.
- [15] Lotsch B V, Ozin G. A clay Bragg stack optical sensors [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(21):4079-4084.
- [16] Dou Y B, Han J B, Wang T L, *et al.* Fabrication of MMO-TiO₂ one-dimensional photonic crystal and its application as a colorimetric sensor [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(28):14001-14007.
- [17] Zhang Y Q, Wei Q B, Wang Q, *et al.* Fabrication of one-dimensional photonic crystals PAA/TiO₂ [J]. *Chem. Bioeng.* (化学生物工程), 2012, 29(1):32-35 (in Chinese).
- [18] Bai M, Zhao B B, Zhang Y Q, *et al.* Fabrication of onedimensional photonic crystals PAAm/TiO₂ [J]. *J. Yanan Univ.* (延安大学学报), 2010, 29(4):71-75 (in Chinese).
- [19] Wang Z, Zhang J, Xie J, *et al.* Bioinspired water-vapor-responsive organic/inorganic hybrid one-dimensional photonic crystals with tunable full-color stop band [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20(21):3784-3790.
- [20] Huang Y, Zhou J, Su B, *et al.* Colloidal photonic crystals with narrow stopbands assembled from low-adhesive superhydrophobic substrates [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(41):17053-17058.
- [21] Antonioli D, Deregibus S, Panzarasa G, *et al.* PTFE-PMMA core-shell colloidal particles as building blocks for self-assembled opals: Synthesis, properties and optical response [J]. *Polym. Int.*, 2012, 61(8):1294-1301.
- [22] Sadeghi R, Golabiazar R, Ziaii M. Vapor-liquid equilibria, density, speed of sound, and refractive index of sodium tungstate in water and in aqueous solutions of poly(ethyleneglycol) 6000 [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55(1):125-133.
- [23] Fleury G, Schlatter G, Brochon C, *et al.* Topological polymer networks with sliding cross-link points: The "sliding gels" relationship between their molecular structure and the viscoelastic as well as the swelling properties [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(3):535-543.
- [24] Zheng M, Dong S H, Jian H O, *et al.* Electrochemically induced sol-gel preparation of single-crystalline TiO₂ nanowires

[J]. *Nano Lett.*, 2002, 2(7):717-720.



马丽娜 (1988 -), 女, 山西朔州人, 2008 年于山西大同大学获得学士学位, 主要从事光子晶体方面的研究。

E-mail: 15842437212@163.com



郭明 (1965 -), 男, 辽宁沈阳人, 教授, 2002 年于大连化学物理研究所获得博士学位, 主要从事化学分析方面的研究。

E-mail: guomingdalian@163.com

欢迎订阅 欢迎投稿 《光学 精密工程》(月刊)

《光学 精密工程》是中国仪器仪表学会一级学术期刊, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办, 科学出版社出版。由国内外著名科学家任顾问, 陈星旦院士任编委会主任, 青年科学家曹健林博士担任主编。

《光学 精密工程》坚持学术品位, 集中报道国内外现代应用光学、光学工程技术、光电工程和精密机械、光学材料、微纳科学与技术、医用光学、先进加工制造技术、信息与控制、计算机应用以及有关交叉学科等方面的最新理论研究、科研成果和创新技术。本刊自 2007 年起只刊发国家重大科技项目和国家自然科学基金项目及各省、部委基金项目资助的论文。《光学 精密工程》竭诚欢迎广大作者踊跃投稿。

本刊获奖:

中国精品科技期刊
中国权威学术期刊 (RCCSE)
中国科学技术协会择优支持期刊
中国百种杰出学术期刊
第一届北方优秀期刊
吉林省精品期刊

国际检索源:

《美国工程索引》(EI Compendex)
《美国化学文摘》(CA)
《英国 INSPEC》(SA)
《俄罗斯文摘杂志》(PK)
《美国剑桥科学文摘》(CSA)

国内检索源:

中国科技论文统计源期刊
中国学术期刊 (光盘版)
万方数据系统数字化期刊
台湾华艺中文电子期刊网
中国科学引文数据库
中国物理文献数据库
中国期刊网

中文核心期刊要目总览 (北大)
中国学术期刊综合评价数据库
中国科学期刊全文数据库
中国光学文献数据库
中国学术期刊文摘
中国物理文摘

地 址: 长春市东南湖大路 3888 号

《光学 精密工程》编辑部

邮 编: 130033

电 话: (0431)86176855

传 真: (0431)84613409

E-mail: gxjmgc@ciomp.ac.cn

gxjmgc@vip.sina.com

http://www.eope.net

国内邮发代号: 12-166

国外发行代号: 4803BM

定 价: 50.00 元/期

帐 户: 中国科学院长春光学
精密机械与物理研究所

银 行: 中行吉林省分行营业部

帐 号: 220801471908091001