

# 胶体晶体结晶过程与人造三维周期性集团点阵材料\*

潘明祥 汪卫华

(中国科学院物理研究所 中国科学院凝聚态物理中心 北京 100080)

Alice P. Gast

(斯坦福大学化学工程系,加利福尼亚州 美国 94305 - 5025)

**摘要** 胶体晶体结晶的物理过程和以胶体晶体为基的三维周期性集团点阵材料的制备是目前实验凝聚态物理的一个热点领域.文章对胶体颗粒在悬浮液中自组织有序化的物理机制、结构相变与形态的形成和以胶体晶体为基的人造三维周期性点阵材料作了介绍.无论是从实验上还是理论上来看,对胶体体系中发生的自组织有序化的物理机制还没有给出令人信服的证据和解释.而胶体晶体的制备为具有新异功能的三维周期性集团点阵材料设计开辟了一条新途径,因而在光子学和其他领域具有重要的应用价值.

**关键词** 胶体晶体,作用势,结构相变,自组织,三维点阵材料

## CRYSTALLIZATION OF COLLOIDAL CRYSTAL AND SYNTHESIS OF THREE DIMENSIONAL PERIODIC LATTICE CLUSTER MATERIALS

PAN Ming-Xiang WANG Wei-Hua

(Institute of Physics, Center for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Alice P. Gast

(Department of Chemical Engineering, Stanford University, CA94305-5025, USA)

**Abstract** The crystallization of colloidal crystals and the synthesis of three-dimensional periodic lattice cluster materials based on colloidal crystal are of great interest in experimental condensed matter physics. An introduction is given to the physical mechanism of ordering of colloidal particles in aqueous suspension, their structural phase transitions, the formation of morphologies, and the synthesis of three-dimensional periodic lattice cluster materials based on colloidal crystal. There is still not enough experimental evidence or theoretical explanation for the physical mechanism of ordering by self-organization that occurs in colloidal suspensions. Colloidal crystals open up a new way of designing such three-dimensional lattice materials with novel functions which may have important potential applications in photonics and other fields.

**Key words** colloidal crystal, interaction potential, structural phase transition, self-organization, three-dimensional lattice materials

### 1 引言

大自然的巧夺天工不仅给人类带来了绚丽多彩的世界,而且给予了人类很多的启发.例如,在众多的贵重宝石中,一种奇特的天然变彩宝石——蛋白石(opal)就是大自然的杰作.这种宝石在光照下转动时可显示出美丽的色彩,因此而引起人们对它强烈的好奇之心.早在20世纪60年代,澳大利亚的科学家 Sander 等人就曾在《Nature》杂志上发表过多

篇对天然蛋白石的结构与发光机制研究的文章<sup>[1]</sup>.蛋白石实际上是一种具有独特的光学、几何及物理性能的特殊晶体——胶体晶体(图1).

什么是胶体晶体呢?胶体晶体是指直径和外形相同的或称具有单分散度的球形胶体颗粒(直径一般在100nm到1000nm)在水这类液体中按类似于原子晶体结构排列方式排列而成的一种晶体.这种有序化排列过程可以是自组织形成或在外界的某种

\* 1999 - 09 - 17 收到初稿,2000 - 01 - 10 修回

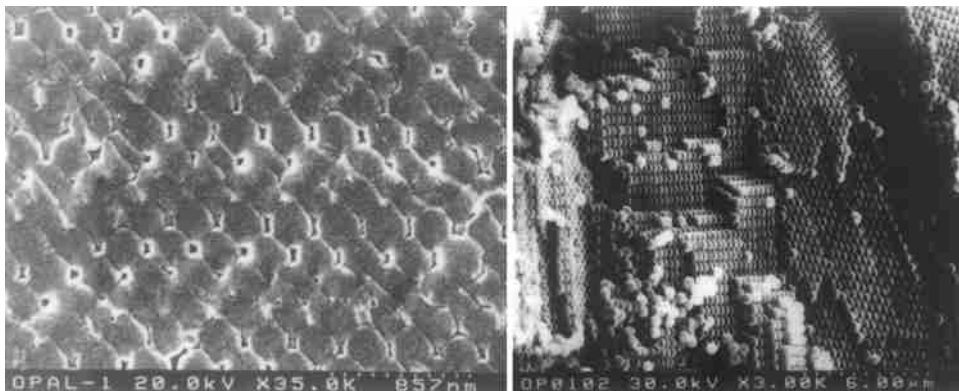


图1 天然(左)和人造(右)蛋白石断口的扫描电镜形貌

强制方式下排列形成,其结构具有长程序晶体的特征.对于胶体颗粒的尺寸范围实际上是难以定界的.通常说胶体颗粒应该大得足以具有一些可描述的平均特性,如“尺寸”或“形状”,同时,颗粒也应该小到足以保持颗粒的布朗运动而不致于在液体中很快沉积.鉴于这样的考虑,  $10^6$  到  $10^{12}$  个原子的化学聚集体可称作为一个胶体颗粒.从颗粒的尺度上来说,胶体颗粒的尺寸处于原子(典型的在 0.1nm)和宏观物体(典型的在 1cm)之间.在实验室,通常采用人工合成的方法制备胶体颗粒,典型的人工合成的胶体颗粒的结构如图 2 所示.而胶体就是含有胶体颗粒的悬浮液体.胶体的使用已经有很悠久的历史,古代中国和古埃及书写所用的墨水就是胶体.而胶体有序化或胶体晶体的研究吸引物理学家的注意力则仅仅是近 50 年之事,且仅是在近 10 年才引起科学家们越来越大的研究兴趣<sup>[2-9]</sup>.这主要是如下的三方面原因:胶体颗粒在悬浮液中能够自组织成有序结构的物理机制;胶体分散体系可以用来模拟原子或分子体系结晶的物理过程,如包括对形核生长、熔化和冷冻过程的研究;以胶体晶体组装为基础的新的超点阵材料的合成与制造<sup>[2,3]</sup>,如像光子晶体<sup>[10]</sup>,规则的半导体集团点阵材料<sup>[9,11]</sup>,具有 Josephson 类型隧道结的三维规则排列<sup>[12]</sup>.

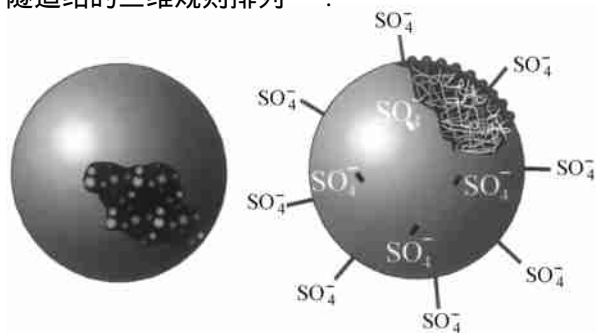


图2 非晶  $\text{SiO}_2$  微球(左)和表面附有酸基功能群的聚苯乙烯微球(右)结构示意图

今天,我们并不会怀疑在原子和分子基础上对物质的存在和其各种行为特点的研究所取得的巨大成就,借助于扫描隧道和原子力显微镜,我们也已经能够看到原子并对单个的原子进行操作.然而,在 20 世纪初,人们对于原子的存在还尚有疑问. Jean Perrin 用一台普通的光学显微镜进行了一个简单而又漂亮的实验,研究悬浮在水中的单个球形胶体颗粒(直径在  $1\mu\text{m}$ )的运动过程,从而进一步消除了人们的这一疑虑.他并因此而赢得了 1926 年的诺贝尔物理学奖.近 20 年来, Perrin 的胶体颗粒的原子化研究又成为人们关注的热点.过去, Perrin 通过研究稀释的胶体悬浮液(简称胶体)来作为理想气体原子的类比.而今天人们的兴趣则是集中在更浓的悬浮液体系——悬浮液中胶体颗粒的体积分数达 50% 或更高.通过对高浓度胶体体系的研究,已经发现了许多很有趣的现象<sup>[6,7,13,14]</sup>.已有的研究表明,胶体悬浮体系可以作为原子体系的各种态的类比<sup>[15]</sup>:气体、液体,因其能自组织成有序化结构而类比于晶体、合金和玻璃的形成.目前国际上不少国家开展了对于胶体晶体的研究,如俄罗斯、美国、英国、德国、澳大利亚、印度、瑞士、日本等国,我国也有一些单位开展了这方面的工作.英国在以“胶体技术”为题而主要包含胶体晶体物理的 1992—1996 年的五年预研中,投入了 712 万英镑,其中科学和工业部门各投一半.联合了主要由物理、化学、材料和数学领域的科学家进行预研工作.1998 年的下半年,仅在美国的《科学》周刊上就发表了有关胶体晶体结晶、制备及物性的研究论文达 12 篇之多.这主要不仅体现在对胶体晶体研究的科学意义上,还因为其具有很强的应用前景,现对其中的一些研究和应用方面介绍如下.

## 2 胶体颗粒在悬浮液中有序化的物理机制

作为对胶体颗粒在悬浮液中自组织成有序结构的物理机制探讨, 研究内容包含相特性、结构和胶体悬浮体系的动力学等方面. 由于越来越多的技术手段用于胶体方面的研究, 人们的兴趣与研究范围也变得越来越广泛. 例如, 对于已知其形状、尺寸、表面类型和电荷分布的胶体体系, 可以用光学和激光共焦扫描显微镜、X 射线、中子和激光散射等工具进行研究. 统计物理、简单液体的理论都是研究胶体体系的强有力的理论工具, 并由此而得到了一些新的理论概念. 快速计算机用于模拟多体物理问题的研究. 光镊子是一种新的直接研究胶体颗粒之间相互作用的有力工具<sup>[16]</sup>. 实际上, 胶体体系研究方面的许多最近的进展都是来自于这些实验、理论和模拟的综合研究结果. 从应用上来看, 像油漆画料、胶、上光剂、润滑剂、食物(如冰淇淋)、药物等都是胶体. 自然界中的许多生物材料也是胶体. 一般说来, 工业和生物胶体都是复合的多组份体系. 工业上正在不断的受惠于模型的胶体基础物理的研究. 从对应用有价值的角度考虑, 对胶体颗粒体系的研究有两个方面: 胶体颗粒在悬浮液中是如何分散和聚集. 自组织成有序排列是聚集过程的一个特殊表现形式, 这亦是本文所感兴趣要介绍的内容. 虽然许多过程影响胶体体系的特性从而影响胶体的结晶过程, 但研究认为主要是三种能量的大小相竞争的结果决定着胶体体系结晶或聚集过程: 范德瓦耳斯(van der Waals)吸引力、热能的随机扰动力、带电胶体颗粒之间和环绕着颗粒的那些单电荷简单离子与颗粒之间的静电作用力.

根据颗粒是属硬球型的还是表面带电的软球型颗粒, 目前主要从两个方面来探讨胶体悬浮液中形成晶体的物理机制: 硬球的熵产生有序和软球的颗粒之间静电作用产生有序.

### 2.1 硬球体系: 熵产生有序化

从概念上来理解, 在颗粒之间的最简单作用是在硬球之间所发生的. 当使两个硬球颗粒相接触时, 它们会感受到一个无限的排斥力, 实际上这意味着物理上的两个颗粒的体积是不可互相穿透的. 虽然硬球型的原子并不存在, 但却被认为对硬球型的晶体是一个很好的近似处理. 初看起来, 硬球体系的结晶是不需要吸引力的. 40 多年前, 有人采用分子动力学和 Monte - Carlo 方法模拟计算得出熵驱动硬

球体系转变成成为晶体结构的排列<sup>[17]</sup>. 这一结果在那时也是有非常大的争议的.

一个人能够想象胶体颗粒可以作为硬球, 并且是电中性的. 如果它们以机械的方式相接触, 几乎所有的宏观球(或更复杂的物体)都经历着位阻排斥作用. 从理论上来说, 只要用两个无量纲参数就可以完全描述一个硬球体系了<sup>[18]</sup>: 颗粒占据的体积分数, 约化压力  $\tilde{P}$ .

对于这样的硬球体系进行分子动力学和 Monte - Carlo 模拟计算表明, 可能存在着两种不同的相: 长程有序的固体和拓扑无序的液体. 用约化压力  $\tilde{P}$  和体积分数  $\phi$  来表达每个相的状态方程, 则当压力从 0 开始增加时(图 3, 引自文献<sup>[18]</sup>), 硬球体系在开始时是无序的体积分数  $\phi$  沿着“液相”线(L). 在压力  $\tilde{P} = 8.27$  和液相密度  $\rho^l = 0.50$  时, 结晶发生, 而与之相平衡的固相密度  $\rho^s = 0.55$ . 其后, 还是从  $\tilde{P} = 8.27$  起, 体系沿着“固相”线反对称地接近密堆积限  $\phi_{cp} = 0.74$ .

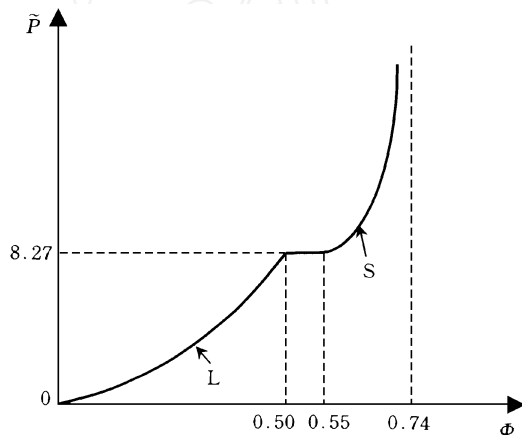


图3 在硬球模型中约化压力  $\tilde{P}$  与体积分数  $\phi$  的关系

熵产生有序的物理图象可以想象为, 在悬浮液中的颗粒可以通过自身调节相互间的距离到相等, 以使它们周围的空间最大化.

在过去, 表面上看起来这个简单的相变发生而没有得到物理上的实验证实. 实验上进行这样一个相变过程发生的关键是使用非极性的悬浮流体, 其折射率与颗粒的相匹配. 后来用密度函数理论进行进一步的模拟, 并用介电有机玻璃球的悬浮液进行结晶观察, 确认硬球体系的结晶过程是熵驱动的. 非晶的介电有机玻璃球可以看作为非常接近这种想象中的硬球. 在其固体芯的外表面, 附着有一层柔性的聚合物. 当两个这种颗粒相接触时, 它们的聚合物包层被压缩, 在颗粒之间作用着一个排斥的弹性力, 且随颗粒之间的距离减小, 这种排斥力也逐渐增加至

无限.此外,由于颗粒的折射率与悬浮它们的液体介质的是相接近的,故范德瓦耳斯吸引力可忽略.熵产生有序表明,在一个亚稳态的流体中,颗粒具有较小的自由度,而在同样颗粒密度的晶体中,颗粒却有较大的自由度.即在晶体中体系的熵比在亚稳流体中的大.在二元(两种不同直径的胶体颗粒相混合)胶体合金中形成的复合有序排列的晶体是熵驱动型相变的又一个例子<sup>[19]</sup>,见图4.

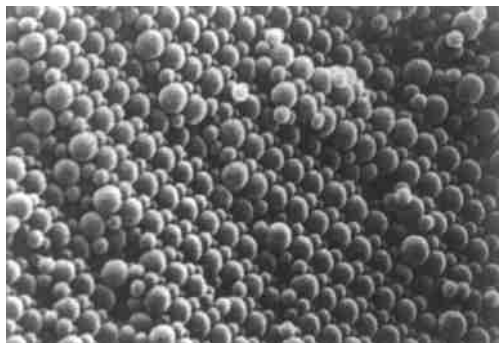


图4 不同直径的胶体微球形成的  $AB_2$  类型的超点阵结构(悬浮液中原始的A和B颗粒数比为0.25,A+B的体积分数为0.536,颗粒半径分别为  $R_A = 321\text{nm}$ ,  $R_B = 186\text{nm}$ <sup>[19]</sup>)

## 2.2 带电胶体微球的有序化

在带电胶体中最吸引人的现象之一是在极其稀薄的( $\approx 0.001$ )分散悬浮液中形成有序的晶体(胶体晶体).当表面附着有可溶性功能群(酸基—— $\text{SO}_4^-$ ,羧基—— $\text{COOH}^-$ )的聚合物乳胶球分散在像水这类合适的介电介质中时,在颗粒表面可获得数量在几百的负的电子电荷.形成的强静电作用可使颗粒的布朗运动停止而形成有序的晶体.如果颗粒的体积分数较低时,可形成体心立方结构的晶体,而当较大时,形成面心立方结构的晶体<sup>[20]</sup>.此外,加入电解质可使胶体晶体熔化.一些研究者还以体积分数和杂质离子浓度  $n_i$  为变量,从实验上测定了<sup>[21]</sup>和用分子-布朗运动-动力学模拟计算了带电胶体的结晶相图<sup>[22]</sup>,理论计算与实验结果有很好的-一致性.

胶体作用的DLVO理论<sup>[23]</sup>预言:孤立的带同种电荷的胶体球在电解液中应该经历着一个纯排斥的屏蔽静电(库仑)作用<sup>[1]</sup>.对这样的作用进行的直接测量结果也表明了与DLVO理论在定量上是一致的<sup>[5,24]</sup>.然而,现在越来越多的实验和理论计算结果表明,具有同种电荷的颗粒之间在较大的距离时存在着吸引势,而在较小的距离时排斥势依然是主导,这种效应在稀薄的分散体系及在中等离子强度时最为明显<sup>[25,26]</sup>.例如,实验观察到颗粒带电弧

立束缚对(颗粒之间存在较大的距离)在稀薄的分散体系中做合作运动;在分散体系的内部观察到稳定的空隙存在.最近对胶体颗粒的对关联作用势的直接测量表明,孤立的球对之间没有吸引势,而当颗粒被限制在带负电荷的平板玻璃之间,表面都具有负电荷的聚苯乙烯胶体微球的对作用势存在着吸引部分<sup>[25,27,28]</sup>,见图5.对于这样一个吸引势的可能起源,Isse和Okubo建议所观察到的吸引势是来自于抗平衡离子的出现,即抗平衡离子调制吸引.Bowen和Sharif<sup>[28]</sup>对受限制胶体颗粒之间的吸引作用给出了定量的理论解释,该理论是以经典的非线性Poisson-Boltzmann方程的直接解为基础的,而带同种电荷的颗粒被限制在一个柱状带电的空腔中.计算表明,吸引势是来自于带电荷柱壁的出现,它使得双电层中的离子和溶液中围绕着球的抗平衡离子发生了重新分布.虽然这一结果已经向着理解吸引势的起源及预言作用势的分叉迈进了一大步,但是我们还是不能理解这种非线性和几何约束是如何共同产生简单离子的重新分布,从而有利于相邻球之间的长程内聚力的.

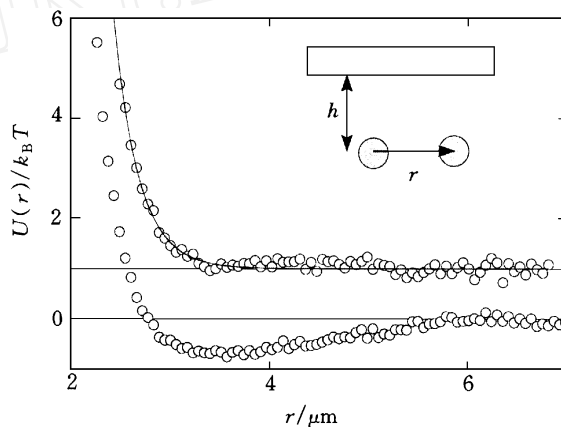


图5 靠近带电玻璃壁附近,直径为650nm、附着 $-\text{SO}_4^-$ 功能群的聚苯乙烯微球的对作用势(上面一条曲线是球离壁的距离  $h = 9500 \pm 1000\text{nm}$  时测得.注意,为清楚表达,曲线已向上位移了  $k_B T$ ;下面一条曲线是  $h = 2500 \pm 500\text{nm}$  时测得<sup>[5]</sup>)

在目前,关于同种电荷的颗粒之间是否存在着长程吸引力是目前胶体物理研究中最有争议的问题.显然,在浓的胶体体系中的长程吸引势是由于多

1) 这是由Derjaguin和Landua(1941)以及Verwey和Overbeek(1948)分别提出的用静电力和范德瓦耳斯力描述溶胶稳定性的一个理论.该理论假设,在胶体溶液里分散粒子间的相互作用中,存在一个屏蔽的库仑排斥势与引力势之间的平衡.斥力作用是由于胶体粒子周围带有相同电荷的扩散双电层和粒子与溶剂之间作用引起的;而胶体粒子之间的范德瓦耳斯吸引力则是造成引力作用的主要原因.

体作用. 但实验及计算机数值计算结果主要是对胶体颗粒在带电器壁(玻璃)约束的条件下得到的, 所以还不能算是真正意义上的纯颗粒之间的多体作用的直接结果. 因此, 对于研究胶体体系自组织有序化的原因或机制, 关键是从实验上直接证明长程吸引势的存在及其形成原因. 光散射、中子散射、光镊子、激光和计算机等都是进行这方面研究的有力工具.

尽管在带电胶体中发现了长程吸引势的存在, 但它们与屏蔽的库仑排斥势一起是如何对胶体的有序化产生作用的, 熵是不是硬球型胶体悬浮液中发生有序化过程的唯一机制, 在带电胶体的有序化过程中又是如何作用的, 这些都是实验和理论上需要进一步深入研究的问题.

### 3 结构相变与形态

胶体体系中发生的有序和无序态之间的转变是类比于原子态体系的相变. 例如, 胶体晶体的弹性常数和熔化潜热在幅度上与原子固体的有着惊人的一致性. 因此, 可以将胶体分散体系看作是原子固体的放大. 例如, 一个颗粒浓度约为  $10^{13} \text{cm}^{-3}$  的胶体分散体系其弹性常数约为  $10^{-4} \text{N/cm}^2$ , 而密度约  $10^{22} \text{cm}^{-3}$  的原子固体其弹性常数约为  $10^5 \text{N/cm}^2$ , 这也意味着胶体中的颗粒间的作用能  $U_0$  与原子体系的原子间作用能具有同样的量级. 如果胶体体系仅仅是模仿原子体系的特点, 那么我们为什么还要研究它们呢? 这是由于在实验上胶体体系具有原子体系难以实现的特性. 例如, 胶体的一个主要优点是颗粒之间的作用力能很容易地被改变. 因为在带电胶体中, 不同种类的作用是通过静电方式发生的, 抗平衡离子和杂质离子的出现导致库仑作用的屏蔽, 这些都是可以人为控制的.

#### 3.1 形核和生长

从原子尺度上对晶体的结晶过程和玻璃形成的研究是很困难的, 用胶体体系则可以更容易的进行. 从力学上来看, 胶体晶体颗粒之间的连接是非常弱的, 振动一个含有胶体的容器, 晶体就会被剪切力(切变)毁灭而形成亚稳流体, 其后需要数分钟到数小时后会再结晶. 即使现在, 要完全理解原子体系的晶体熔化和凝固过程中的原子迁移行为依然是很困难的, 因为在大部分材料中, 相变化时的原子或分子的动力学在飞秒的时间和在原子的尺度内, 还难以直接观测. 胶体体系从亚稳态到达平衡态的速度可以是很慢的. 用弛豫时间  $\tau_r$  表示颗粒到达这种平

衡态所需的时间, 则  $\tau_r$  比例于颗粒半径的立方. 例如, 含直径为  $1 \mu\text{m}$  的颗粒的悬浮液, 其  $\tau_r$  比直径为  $0.1 \text{nm}$  的原子体系的液体慢  $10^{12}$  倍. 因此, 若一个原子体系液体中的晶体形核花费  $10^{-9} \text{s}$ , 则在胶体悬浮液中同样的过程需花费数分钟到数小时. 利用胶体体系的这一特点并配合光学显微镜的可视化观测, 使得人们有可能对一级相变的动力学和胶体体系的亚稳态、晶体的形核过程进行研究. 例如, 对亚稳的胶体晶体的熔化观测发现, 亚稳的胶体晶体可以存在很长时间<sup>[5]</sup>.

Aastuen 等<sup>[13]</sup>采用切变熔化方法产生亚稳相的液体, 然后配合光散射及光学方法观察形核和生长过程. 观察发现, 亚稳液体中的体心立方相的再结晶是非均匀的. 结晶是经形核和单个微晶体的生长而进行的, 近球形的微晶具有粗糙型的界面, 生长速度按自由扩散方式确定. 沿  $[111]$  轴向生长最快. 在早期阶段, 生长速度约为  $D_0/\lambda$ ,  $D_0$  是自由粒子扩散系数,  $\lambda$  是与颗粒间距相当的一个特征长度. 结晶动力学取决于作用范围. 在具有长程作用的分散体系中, 会发生快速的结晶过程.

Schatzel 和 Ackerson<sup>[29]</sup>用时间分辨的小角度光散射观察分散体系中长波长密度扰动, 以研究硬球型胶体体系结晶过程中微晶的生长和熟化过程. 在低颗粒体积分数  $\phi$  时, 生长律(平均的晶粒半径)具有  $t^{1/3}$  特征, 而在颗粒体积分数较高时, 生长律具有  $t^{1/2}$  特性. 即发现形成的晶体在开始时是扩散限制生长, 其后是按 Lifshitz - Slyozov 熟化定律发生.

#### 3.2 相结构

有研究者注意到, 对于带电量较高的球形胶体颗粒悬浮液, 体系的两个相关的热力学变量是溶液中球的密度和静电(Debye)屏蔽长度. 在这样的悬浮液中, 有两种晶体相能形成<sup>[30]</sup>: 如果屏蔽长度比球间距离或球直径短, 体系中会形成高密度的面心立方结构的晶体; 若屏蔽长度比球间距离或球直径长, 此时体系更类似于单组份的带电的等离子点颗粒而形成体心立方晶体. 在更低的密度和较短的屏蔽长度时, 这两种晶体都熔化. Bartlett 等<sup>[7]</sup>对悬浮的硬球型胶体颗粒的二元混合物中形成的相结构发现(见图 4), 依两种球的半径比和浓度的不同, 体系中能形成不同结构类型, 如  $\text{AB}_2$  (金属合金中的  $\text{MgCu}_2$  相) 和  $\text{AB}_{13}$  ( $\text{NaZn}_{13}$  相) 的超点阵, 相变可以是熵驱动型的. 此外, 他们还观察到共晶型相变. 这些结果无疑给原子体系发生的结晶过程研究和理解提供了很有价值的参考.

此外,重力对胶体晶体的结构形成可能会有直接的影响<sup>[4,5]</sup>.例如,如果有足够的沉积时间,介电的有机玻璃微球胶体体系在地面重力场下结晶时形成六角密堆面的随机堆砌和面心立方堆积的混合.而在微重力下,仅形成六角密堆面的随机堆砌.还有一个有趣的现象是用介电的有机玻璃微球进行的实验,当颗粒的体积分数是处于形成胶体玻璃的较高值时,在地面放置两年后仍然处于玻璃态,可是在微重力下不到两周就结晶了.

### 3.3 生长形态

将高度带电的聚苯乙烯微球悬浮在薄的毛细管液池中观察到很典型的结晶形态(图6)<sup>[6]</sup>.在较低的颗粒体积分数时,形成的晶体主要展现为色彩丰富(通过带偏振光的显微镜观察)的鹅卵石形态.在这些“鹅卵石”区的边缘,出现了晶体的不稳定生长,其生长形态具有分形指的特征,并且仅是在生长进入无序区时出现,这被认为生长是受颗粒的扩散所控制的结果.当胶体颗粒的尺寸较大时,重力对生长形态的影响是不可忽略的.普林斯顿大学物理系 Chaikin 教授的研究组<sup>[3]</sup>在空间微重力条件下对硬球型胶体颗粒的结晶特性进行了研究,发现其生长形态明显不同于地面所获得的.在空间介电的有机玻璃微球胶体体系中,枝晶生长的不稳定性要明显高于地面重力场下的.

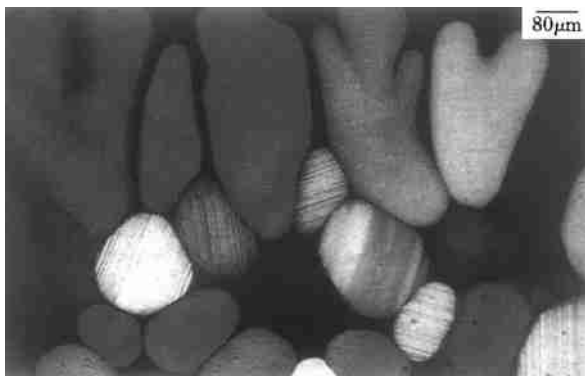


图6 用带正交起偏器的偏振光显微镜对直径为113nm的表面带电的聚苯乙烯微球悬浮在间隙为200 $\mu\text{m}$ 的玻璃毛细管中时所观察到的一组晶体形态(靠近毛细管边缘处)<sup>[6]</sup>

## 4 人造三维周期点阵材料

在自然界中,除了蛋白石这种“化石”晶体外,在对动物和植物病毒的提取中,也发现了由分散度极好的病毒颗粒自组织形成的胶体晶体.伴随着显微操作技术的出现,人们早已能进行一维或二维周期结构材料的设计,并且已获得了一些应用.从新材料

的角度来看,受天然变彩宝石(蛋白石)中二氧化硅微球的规则排列的启发,三维周期排列的人造点阵材料制备进入了一个全新的研究领域.现在人们已经能够在实验室用含浓的单分散胶体颗粒悬浮液生长出蛋白石或胶体晶体.自组织形成或用特殊方法(如模板定向)形成的胶体晶体既可以作为具有特殊性能的材料使用,也可以充当模板材料.俄罗斯在胶体晶体的制备技术方面领先于其他国家.俄罗斯约飞技术物理研究所在三年前就能制备出在三维尺度上达厘米级的大尺寸胶体单晶体,并且已经在一些国家申请了专利.一些研究组在已经生长出的胶体晶体基础上采用模板技术进行间隙填充和置换,实现了由亚微米或纳米尺寸的大孔洞,或者由不同介电特性的有机或无机物质组成的材料<sup>[2,31]</sup>.已经证明,成功的几种途径是:将还没有形成完整或已经形成完整的晶体球堆积的乳胶微滴气化,或将聚苯乙烯球燃烧掉及将二氧化硅球溶解掉.所有这些过程都是将添充物自身以多晶(如氧化钛、氧化锆、金刚石)或非晶(氧化硅、氧化铝、碳)的形式保留下来,既是作为规则的三维“空气-球”结构,或作为没有被完全填充的“壳”状结构.一个有趣的复合结构的例子是立方石墨结构,由有序化的碳原子形成的石墨壳自身又按被溶解的面心立方胶体晶体排列的对称性有序化<sup>[2]</sup>,见图7.

这些周期性的人造三维点阵材料在许多方面将有着重要的应用<sup>[32]</sup>.如具有规律排列的大孔材料可以用于催化、吸收和分离工业中.另一个具有日益增长的可能重要应用是在光子学方面<sup>[33-35]</sup>.例如,由介电物质形成的三维周期性点阵材料作为光子晶体使用.在光子晶体中,波长与晶体点阵参数相当的光波是不能在晶体中传播的,即对于一定的能量谱,存在一个光子能带隙(这可类比于半导体和介电材料中的电子能带隙).因为它允许对在可视化光谱范围内的光子传播和自发发射进行控制,光子晶体有可能像半导体对电子装置的发展所起的作用那样,对光学装置的发展起着重要作用.

如果用 Te、GaAs 等半导体材料安置在规则的点阵位置,并经介电材料或直接的相连接(具有隧道类型的),基于这样的一种结构,研究发现,在电场高达 10kV/cm 时体系具有非线性的电流-电压特征.将 Josephson 类型的隧道结构以  $10^{-4}/\text{cm}^3$  的密度按这种三维周期方式排列,当电流通过这样的介质时,可以形成连续超高频辐射源<sup>[12]</sup>.再如,若将  $\text{SiO}_2$  胶体晶体中点阵之间的孔隙用另外的半导体材料完全

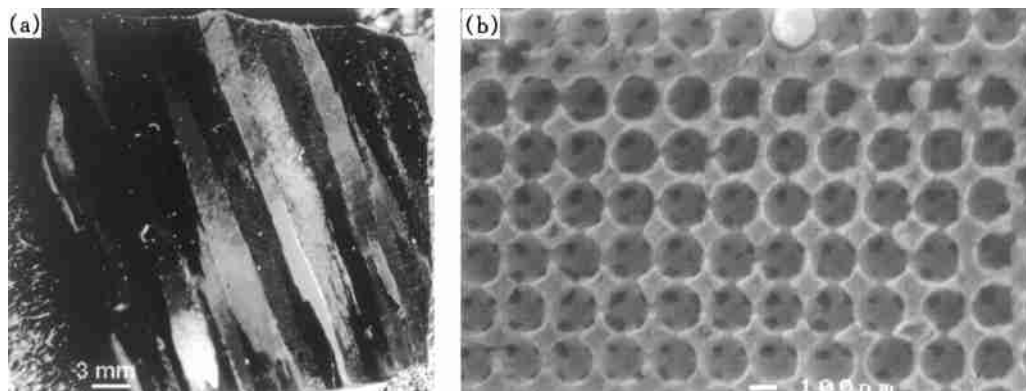


图7 用化学气相沉积法产生的石墨反置蛋白石

(a)以300nm直径的空洞球为基础反置的石墨碳多晶片所显示出的华丽色彩;(b)这种多晶片的断面扫描电镜形貌(空洞球的直径为200nm)<sup>[3]</sup>

填充,使所有SiO<sub>2</sub>的球形集团被这种半导体材料包围,而球与球之间仅以桥的方式相联结.由于这种复合构造,能够获得同形的n-n结的材料或器件.

最新研究表明,不仅仅是超点阵,宏观和纳米尺寸颗粒的搭配而形成具有特殊结构排列的材料都具有特殊的能谱和个体性能<sup>[9,36]</sup>.这种结构的材料其物理性质具有一定的应用前景,其间质技术(实现点阵位置和点阵间的四面体和八面体等间隙位置由不同的材料组成的方法)与传统的方法也不同,是目前唯一的技术,它可以获得周期结构<sup>[9]</sup>.

如果说对材料在原子尺寸上的组织结构已研究较充分的话,那么对由含达10<sup>8</sup>个原子数目的颗粒组成的这种周期性颗粒堆积体系结构的研究则还处于开始阶段.这种周期性颗粒堆积体系的物理性质取决于相接触颗粒的几何特点、接触方式、空洞、空间点阵等.例如,Holtz和Asher<sup>[37]</sup>将具有化学功能的水凝胶填充进由直径约为100nm的聚合物球形成的胶体晶体的间隙中,在一定量的分析物如离子和葡萄糖出现时,这种水凝胶会发生可逆性的膨胀或收缩,从而会改变胶体晶体的点阵间距.与此变化相对应的是光的衍射效应.如果通常情况下这种材料衍射紫色光,而当铅溶液扩散进晶体后,晶体膨胀而使晶体的点阵间距增加,它衍射红色光.这实际上是一种智能型化学敏感材料.

从新材料的角度来看,一方面类似于光子晶体的材料制备带来了一个全新的研究领域.另一方面,从物性的角度来看,原子体系的原子之间的作用与类型是在于它们的电子结构.而胶体体系则是在于颗粒的表面所附着的表面群类型的和密度等.以光子晶体为例,光子晶体是固体物理和电磁学的交叉领域.从结构上来说,光子晶体的结构描述是来自于

固体物理的概论,但在光子晶体中,人们感兴趣的是研究电磁波在其中的传播和作用,而不是原子结构的晶体体系中电子的作用和行为.在本世纪,人类对材料性能上的控制已经扩散到对材料的电子性能上.在半导体物理学上的进步使得人们根据需要对某些类型的材料的导电性能进行控制,因而发生了电子学中的晶体管革命.采用新的合金和陶瓷,科学家们已经发明了高温超导体.可以毫不夸张的说,在这些领域的任何一个技术上的突破都对我们的社会进步带来冲击.

## 5 展望

在胶体体系中发生的这种有序和无序态之间的转变,许多很有意义的研究值得进一步的进行.如均匀或非均匀形核,核的产生、生长和消失的“原子”过程是如何发生的,怎样认识胶体颗粒的表面电荷和熵对晶体结构的形成的作用等.在带电胶体颗粒的悬浮体系中,多体作用势的测量与计算既有实验上的也有理论上的重要价值.此外,通过施加外场,例如激光、电场或磁场,对胶体体系有序-无序化过程的作用将有可能给胶体物理及原子体系发生的一些相变过程带来新的认识和理解.随着以胶体晶体为基础的新材料制备成为近年纳米组装技术与新材料相结合的最为活跃的研究领域之一,人类将会从中获得一些新的重要发现和有价值的应用.

## 参 考 文 献

- [1] Jones J B, Sanders J V, Segnit E R. Nature, 1964, 204: 990; Sanders J V. Nature, 1964, 204: 1151; Darragh P J, Gaskin A J, Terrell B C. Nature, 1966, 209: 13
- [2] Zakhidov A A, Baughman R H, Iqbal Z. Science, 1998, 282: 897



- [ 3 ] Lin S Y, Fleming J G, Hetherington D L *et al.* Nature, 1998, 394:251
- [ 4 ] Zhu J X, Li M, Rogers R *et al.* Nature, 1997, 387:883
- [ 5 ] Larsen A E, Grier D G. Nature, 1997, 385:230
- [ 6 ] Gast A P, Monovoukas Y. Nature, 1991, 351:553
- [ 7 ] Bartlett P, Ottewill R H, Pusey P N. J. Chem. Phys., 1990, 93:1299
- [ 8 ] Carnie S L, Chan D Y C, Stankovich J. J. Colloid Interface Sci., 1994, 165:116
- [ 9 ] Balakirev V G, Bogomolov V N, Zhuravlev W *et al.* Kristallografiya, 1993, 38(3):111
- [ 10 ] Petrov E P, Bogomolov V N, Kalosha I I *et al.* Phys. Rev. Lett., 1998, 81:77
- [ 11 ] Joannopoulos J D, Villeneuve P R, Fan S H. Nature, 1997, 386:143
- [ 12 ] Bogomolov V N, Kumzerov Y A, Romanov S G *et al.* Physica C, 1993, 208:371
- [ 13 ] Aastuen D J W, Clark N A, Cotter L K. Phys. Rev. Lett., 1986, 57:1733
- [ 14 ] Grier D G, Murray C A. J. Chem. Phys., 1994, 100:9088
- [ 15 ] Poon W, Pusey P, Lekkerkerker H *et al.* Physics World, 1996 (4):27
- [ 16 ] Fallman E, Axner O. Applied Optics, 1997, 36:2107; Dufresne E R, Grier D G. Rev. Sci. Instr., 1998, 69:1974
- [ 17 ] Alder B J, Wainright T W. J. Chem. Phys., 1957, 27:1208; 1959, 31:459
- [ 18 ] Pieranski P. Contemp. Phys., 1983, 24(1):25
- [ 19 ] Bartlett P, Ottewill R H, Pusey P N. Phys. Rev. Lett., 1992, 68:3801
- [ 20 ] Williams R. Crandall R S. Phys. Lett., 1974, 48A:225
- [ 21 ] Monovouskas Y, Gast A P. J. Colloid Interface Sci., 1989, 128:533
- [ 22 ] Kremer K, Robbins M O, Grest G S. Phys. Rev. Lett., 1986, 57:2694
- [ 23 ] Verwey E J W, Overbeek J Th G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. New York: Elsevier, 1948
- [ 24 ] Arora A K, Tata B V R eds. Ordering and Phase Transitions in Charged Colloids, VCH Publishers, Inc., 1996
- [ 25 ] Grier D G. Nature, 1998, 393:621
- [ 26 ] Crocker J C, Grier D G. Phys. Rev. Lett., 1994, 73:352
- [ 27 ] Crocker J C, Grier D G. Phys. Rev. Lett., 1996, 77:1897
- [ 28 ] Bowen W R, Sharif A O. Nature, 1998, 393:663
- [ 29 ] Schatzel K, Ackerson B J. Phys. Rev. Lett., 1992, 68:337
- [ 30 ] Robbins M O, Kramer K, Grest G. J. Chem. Phys., 1998, 88:3286
- [ 31 ] Kapotonov A M, Gaponenko N V, Bogomolov V N *et al.* Phys. Stat. Sol. (a), 1998, 165:119
- [ 32 ] 潘明祥. 光子学报, 1999, 28(Z2):1 [ PAN Ming-Xiang. Acta Photonica Sinica, 1999, 28(Z2):1 (in Chinese) ]
- [ 33 ] Joannopoulos J D, Villeneuve P R, Fan S H. Nature, 1997, 386:143
- [ 34 ] Yablonovitch E. J. Opt. Soc. Am. B, 1993, 10:283
- [ 35 ] 张道中. 物理, 1993, 23:141 [ ZHANG Dao-Zhong. Physics, 1993, 23:141 (in Chinese) ]
- [ 36 ] 张立德, 牟季美. 物理, 1999, 28:22 [ ZHANG Li-De, MOU Ji-Mei. Physics, 1999, 28:22 (in Chinese) ]
- [ 37 ] Holtz J H, Asher S A. Nature, 1997, 389:829

## 封面说明

图为英国 V G Semico 公司 1999 年推出的 V150 型分子束外延设备. 它是为了满足大量出现的 GaAs 6 英寸流水线对分子束外延片的需求而设计的, 代表了当今分子束外延技术发展的最高水平. 目前已在美国著名的分子束外延材料公司 IQE 投入正常运转. 它可以实现生长过程全自动化, 每次生长 4 片 6 英寸, 年产量超过 15000 片. 材料的组分、厚度、掺杂浓度均匀性优于  $\pm 1\%$ , 表面颗粒度可控制在小于  $10\text{cm}^{-2}$ , 轻掺 GaAs 在 27K 下的迁移率可达  $1.5 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 所生产的材料主要用于移动通讯.

(中国科学院物理研究所 周均铭)