

垂直沉积法自组装胶体晶体的裂纹形成及其力学性能分析

王育人 曹鹤 蓝鼎

中国科学院力学研究所微重力重点实验室, 100190

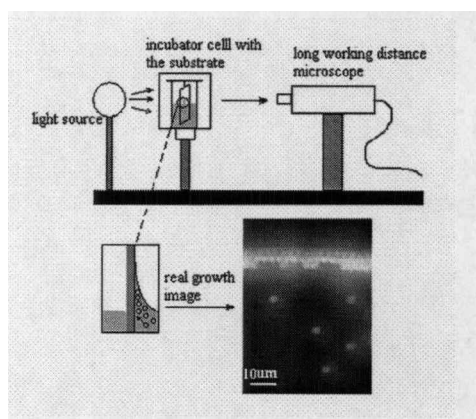
摘要: 垂直沉积法自组装胶体晶体是一种简单、经济, 膜厚可控的制备光子晶体的方法。这种自组装方法实际上是一种由液体蒸发诱导的自组装。由于在蒸发过程中液体逐渐渗入多孔薄膜内部, 液体表面张力及毛细力对微粒的挤压作用使得多孔薄膜产生较大的应力, 从而不可避免地产生裂纹。这是限制垂直沉积法应用的主要问题。为了进一步了解垂直沉积法中裂纹的产生机理, 本文对这一过程中裂纹的产生进行了实时观测。更进一步地, 本文通过不同粒径薄膜裂纹间距的变化研究了干燥薄膜的剪切模量问题。

1、引言

光子晶体是一类介电常数随空间呈周期性变化的材料。由于光子晶体具有类似半导体一样的能带结构, 利用光子晶体的这种特性可以操纵和控制光的传播, 这使得它在光子晶体光纤、光子晶体波导、光子晶体激光器等诸多方面有着广阔的应用背景^[1-4]。目前, 光子晶体的制备方法主要有精密机械加工、光刻、电子束刻蚀、X 射线刻蚀、激光全息、自组装等方法。其中, 垂直沉积法自组装胶体晶体是一种简单、经济, 膜厚可控的制备高质量光子晶体的方法^[5]。这种自组装方法实际上是一种由液体蒸发诱导的自组装。由于在蒸发过程中液体逐渐渗入多孔薄膜内部, 液体表面张力及毛细力对微粒的挤压作用使得多孔薄膜产生较大的应力, 从而不可避免地产生裂纹。这是限制垂直沉积法大规模应用的主要问题^[6-8]。

为了进一步了解垂直沉积法中裂纹的产生机理, 本文对垂直沉积自组装过程中裂纹的产生进行了实时观测。我们发现对于相同膜厚薄膜的初始裂纹, 其裂纹间距 ($2W$) 具有粒径依赖性。更进一步地, 我们通过晶体断裂理论研究了干燥薄膜的剪切模量粒径依赖性。

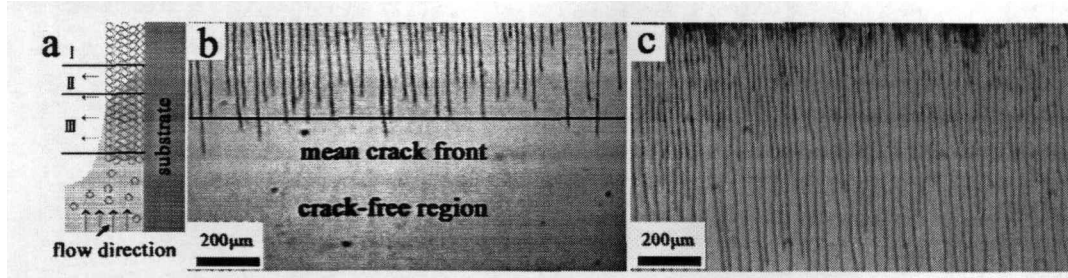
实验过程



图一垂直沉积法自组装胶体晶体裂纹形成实时观测装置示意图, 其右下角为粒径为 3 微米的聚苯乙烯球 (PS) 的组装过程。

实时观察实验所用聚苯乙烯小球平均半径 (R) 分别为 85, 110, 150, 180 and 215 微米 (from Duke Scientific Corporation, California, USA), 粒径分布均小于 5%。用经过 Milli-Q 纯化的超纯水将聚苯乙烯小球配制成浓度为 0.1% (体积分数) 的胶体微球溶液。如图一所示为观察实验装置示意图。为保证水在玻璃基片上良好的浸润性, 玻璃基片需要用洗涤剂清洗, 然后在铬酸中浸泡 12 小时以上, 然后用大量超纯水冲洗, 最后将基片在超纯水中浸泡 24 小时, 使用前用高纯氮气将基片吹干。在进行原位观察实验的时候, 我们将配制好的胶体悬浮液放入一个容积为 15ml 的圆柱形玻璃小瓶中, 然后将一玻璃基片竖直放入其中。将装有玻璃基片的玻璃小瓶放入恒温样品室中, 控制温度在 50 度进行聚苯乙烯模板薄膜生长。在薄膜生长的同时, 我们使用长工作距光学显微镜观察生长界面附近颗粒聚集及生长过程中裂纹形成过程。

2、实验结果及讨论

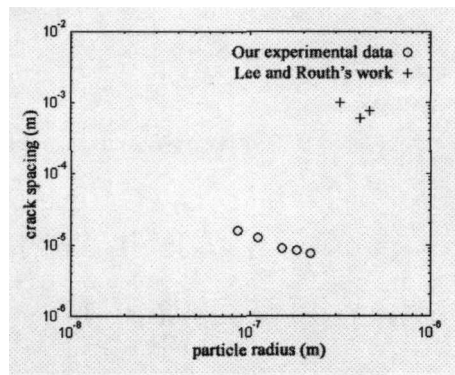


图二 a) 薄膜生长示意图；b) 裂纹形成实时观测图（110nm 半径 PS 球）；c) 裂纹形成实时观测图（b 2 小时后）

2.1 裂纹的生长过程

图二 a) 为垂直沉积自组装薄膜的生长过程示意图。液体弯月面附近的 PS 粒子在表面张力和微流动的驱动下直接自组装成膜。随着干燥的进行，液体弯月面逐渐深入到颗粒网络内部并对颗粒网络产生挤压作用，薄膜内部产生应力直至薄膜破坏-即裂纹形成。通过这一观察，我们将生长过程中的薄膜进行划区，如图二 a) 所示。总体而言我们将整个薄膜分为干膜区 I；部分干燥区 II；饱和区 III。饱和区 III 对应图二 b) 中的无裂纹区，干膜区 I；部分干燥区 II 对应裂纹存在区域。随着弯月面上水分的蒸发，胶体粒子在界面蒸发驱动的毛细对流的作用下不断向生长界面上聚集。随着界面不断下降，由颗粒聚集成的模板材料黏附在基底上。基底上部分的薄膜先于下部分的薄膜干燥固化，薄膜中水的分布沿生长方向存在一个梯度分布，这相当于定向失水的情况。正是由于水的分布梯度的存在使得裂纹沿生长方向扩展^[9,10]。湿膜区 I 和 II 的交接处就是裂纹前端，这里薄膜应力达到临界值，使得薄膜开裂。随时间延长（图二 c），裂纹扩展到一定距离后，由于部分干燥区内液体的持续蒸发，在原有裂纹之间开始产生新的小裂纹，这一过程与定向^[26]蒸发产生裂纹的形态及过程比较类似。二次裂纹的产生与初始裂纹有着明显的时间上的差别。由二 c) 可以看出，这些二次裂纹只是在原有裂纹之间形成，并且没有取向性。

2.2 不同粒径 PS 薄膜的裂纹间距



图三裂纹间距对粒径的依赖性

在实验中，我们对不同粒径 PS 粒子薄膜的初始裂纹的形态进行了观测，其薄膜厚度均为 6.3 微米，其结果如图三所示。我们发现不同粒径 PS 粒子薄膜的初始裂纹的裂纹间距表现出了明显的粒子依赖性，裂纹间距随着粒径的增大而减小。这与 Lee&Routh 的工作^[11]明显不同，图三中为他们某一相同膜厚的实验结果。他们认为裂纹间距与粒径的关系为： $W \propto R^{1/5}$ 。这与我们的实验结论完全相反。Lee&Routh 的干燥实验为“液滴式”干燥实验。在干燥的过程中，不可避免的出现凝胶收缩过程，这一过程加大了应力-应变的复杂性；同时这种干燥方法制备的薄膜结构混乱、膜厚不均一。这些缺点存在使得 Lee&Routh 的结论偏离的我们的实验结果，掩盖了裂纹间距随着粒径的增大而减小的现象。

2.3 干燥薄膜剪切模量的粒径依赖性

总所周知, 裂纹的产生是应力应变与薄膜本身力学性能共同作用的结果。那么, 裂纹间距随粒径的变化规律必然反应了薄膜的某些力学性能的粒径依赖性。Tirumkudulu & Russel 利用能量平衡理论预测了周期性裂纹产生^[12]。他们发现断裂应力 σ_1 与剪切模量 $G(R)$ 、裂纹间距 $2W$ 、薄膜厚度 h , 气液表面张力 γ_{wa} 、固相体积分数 Φ 以及相邻粒子数 M 有关, 即方程

$$\sigma_1 = C_1 \cdot \frac{[G(R)]^{1/3}}{[f(W)]^{2/3}} \quad (1)$$

其中

$$C_1 = \left[\frac{4\gamma_{wa} \sqrt{\frac{3}{35} M\Phi}}{-3h \left(\frac{1}{\bar{k}} - \frac{\bar{k}}{3} \right)} \right]^{2/3},$$

$$f(W) = \tanh\left(\frac{\bar{k}W}{2h}\right) - \frac{1-\bar{k}^2}{3-\bar{k}^2} \cdot \frac{\bar{k}W/2h}{\cosh^2(\bar{k}W/2h)}$$

\bar{k} 为常数。在这一方程中, σ_1 和 $G(R)$ 均为未知量, 因此, 我们必须通过另一种手段获得断裂应力 σ 的表达式。

由于垂直沉积法制备的薄膜具有高质量的单晶结构(面心立方结构)。且由文献^[13-15]可知, 范德华力为决定薄膜固相结构强度的主要因素。我们采用的晶体断裂理论计算了薄膜的理论断裂强度。假定断裂沿 $(1 \bar{1} 1)$ 面产生, 理论断裂应力为

$$\sigma_0 = \frac{\sqrt{2}A}{96Z_0^2} \left(\frac{1}{R} + \frac{0.191}{Z_0} \right) \quad (2)$$

其中, Z_0 为两个相邻 PS 球的最小距离。

事实上, 由于微裂纹、缺陷的存在, 真实的断裂应力应远小于理论断裂应力。通常人们认为实际断裂应力正比于理论断裂应力。如果我们把方程 (1) 预测的断裂应力 σ_1 作为实际应力, 并以 $R=110\text{nm}$ 时的断裂应力 $\sigma_1(R=110\text{nm})$ 为参考点, 那么断裂应力可以表达为

$$\sigma(R) = \frac{\sigma_1(R=110\text{nm})}{\sigma_0(R=110\text{nm})} \sigma_0(R) \quad (3)$$

将方程 (3) 代入方程 (1) 中, 并无量纲化、代入相关参数 (表一), 可得

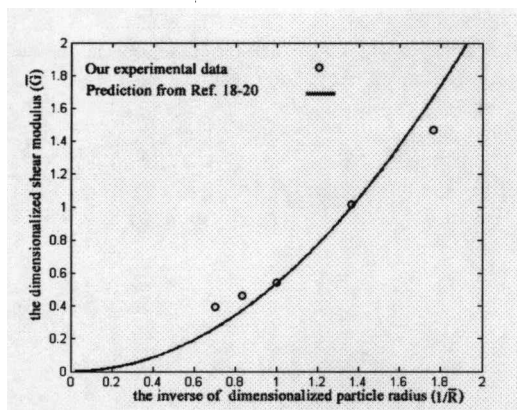
$$\bar{G} = 2.61 \times 10^{-6} \times \left\{ \frac{f(W)}{f(W_{R=110\text{nm}})} \right\}^2 \times \left(\frac{1}{\bar{R}} + 71.625 \right)^3 \quad (4)$$

其中, $\bar{G} = \frac{G(R)}{G(R=110\text{nm})}$, $\bar{R} = \frac{R}{R_0}$ ($R_0=110\text{nm}$)。

Table 1. Experimental constants used in theoretical analysis.

$A(J)^a$	M^b	$Z_0 (nm)^c$	Φ	$\gamma_{wa} (N/m)$	$\bar{h} (m)$	\bar{k}^d
1.0×10^{-20}	6	0.4×10^{-9}	0.74	0.073	6.3×10^{-6}	0.699

^a文献 [16], ^b文献 [17], ^c文献 [12], ^d文献 [11].



图四干燥薄膜剪切模量与粒径的关系

图四为方程(4)预测的干燥薄膜剪切模量与粒径的关系。显然其剪切模量随粒径的增大而减小。更进一步地,由于干燥薄膜(drying film)的固相部分与颗粒聚集体(dried particulate agglomerates)具有力学相似性,它们之间必然存在着某种内在的联系。Kendall et al. [18], Thornton's [19], Adams et al. [20]预测了颗粒聚集体的杨氏模量 E^* 。通常来说,剪切模量应正比于杨氏模量,因而,颗粒聚集体的无量纲剪切模量可以表达为

$$\bar{G}^* = 0.578 \times \left(\frac{1}{R}\right)^{1/3} \quad (6)$$

其中, $\bar{G}^* = \frac{G^*}{G^*(R=110nm)}$ 。

从图四可以看到,颗粒聚集体的剪切模量随粒径的增大而减小,且其变化规律与干燥薄膜剪切模量具有极为相似的粒子依赖性。这表明二者之间必然在物理本质上是相关的,而干燥薄膜的剪切模量主要由其固相部分决定。

3、结论

本文对垂直沉积自组装过程中裂纹的产生进行了实时观测。我们发现:

1. 正是由于水的分布梯度的存在使得裂纹沿生长方向扩展。裂纹扩展到一定距离后,由于部分干燥区内液体的持续蒸发,在原有裂纹之间开始产生新的小裂纹,即二次裂纹。二次裂纹只是在原有裂纹之间形成,并且没有取向
2. 对于相同膜厚薄膜的初始裂纹,其裂纹间距(2W)具有粒径依赖性。
3. 我们通过晶体断裂理论研究了干燥薄膜的剪切模量粒径依赖性,其剪切模量随粒径的增大而减小。并且通过与颗粒聚集体的剪切模量的粒子依赖性进行比较,我们发现二者具有惊人的相似性,这表明二者物理本质必然是相关的,而干燥薄膜的剪切模量主要由其固相部分决定。

参考文献

- [1] E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
- [2] S. John, Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987).
- [3] O. Painter et al., Science **284**, 1819 (1999).
- [4] R. F. Cregan, B. J. Mangan, J. C. Knight, T. A. Birks, P. St. J. Russell, P. J. Roberts, D. C. Allan, Science **285**, 1537 (1999).

- [5] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang and V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999).
- [6] Z. Y. Li and Z. Q. Zhang, *Phys. Rev.* **B62**, 1516 (2000).
- [7] A. Hartsuiker and W. L. Vos, *Langmuir* **24**, 4670 (2008).
- [8] A. A. Chabanov, Y. Jun and D. Norris, *J. Appl. Lett.* **84**, 3573 (2008).
- [9] Shorlin, K. A., Bruyn, J. R. de, Graham, M., Morris, S. W., Development and geometry of isotropic and directional shrinkage-crack patterns. *Phys. Rev. E* 2000(61): 6950-6957.
- [10] Kitsunezaki, S., Fracture patterns induced by desiccation in a thin layer. *Phys. Rev. E* 1999(60):6449-6442.
- [11] W. P. Lee and A. F. Routh, *Langmuir* **20**, 9885 (2004).
- [12] M. S. Tirumkudulu and W. B. Russel, *Langmuir* **21**, 4938 (2005).
- [13] A. Toussaint and M. D. Wilde, *Prog. Org. Coat.* **30**, 113 (1997).
- [14] M. Visschers, L. Laven and R. V. Linde, *Prog. Org. Coat.* **31**, 311 (1997).
- [15] P. A. Steward, J. Hearn and M. C. Wilkinson, *Adv. Colloid and Interface Sci.* **86**, 195 (2000).
- [16] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, (Academic Press, Amsterdam, 1991).
- [17] A. Donev *et al.*, *Science* **303**, 990 (2004).
- [18] K. Kendall, N. M. Alford and J. D. Birchall, *Proc. R. Soc. A* **412**, 269 (1987).
- [19] C. Thornton, *Journal of Physics D: Applied Physics* **26**, 1587 (1993).
- [20] M.J. Adams, R. McKeown, A. Whall, *Journal of Physics D: Applied Physics* **30**, 912 (1997).