

三维有序光子晶体制备及其红外隐身性能

张瑞蓉, 邱桂花*, 韩建龙, 王益珂, 潘士兵, 张振昆, 于名讯
(中国兵器工业集团第五三研究所, 山东 济南 250031)

摘要:基于 3.87 μm 聚苯乙烯(PS)微球,通过垂直基片自组装法制备了光子禁带位于红外波段的有序三维光子晶体.研究发现,当悬浮液中乙醇和水的比例为 2:8 (V%)时,微球的排列有序度最高,缺陷最少;随着微球浓度增大,微球堆积层数增多,光子晶体厚度增大.表征了不同有序度的光子晶体在红外波段的反射性能和辐射性能,结果表明微球排列有序度越高,有序面积越大,光子晶体的反射率越高,辐射率越低,从而有效抑制目标表面的红外辐射.

关键词:光子晶体;蛋白石结构;自组装;红外隐身

中图分类号: O734 **文献标识码:** A

Preparation and infrared stealth properties of three-dimensional ordered photonic crystals

ZHANG Rui-Rong, QIU Gui-Hua*, HAN Jian-Long, WANG Yi-Ke,
PAN Shi-Bing, ZHANG Yuan-Kun, YU Ming-Xun
(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: The ordered three-dimensional photonic crystals with infrared photonic band gap was prepared from 3.87 μm polystyrene (PS) microspheres by vertical substrate self-assembly method. It is found that the microspheres exhibit the highest order and least defect when the ratio of ethanol to water in the suspension is 2:8 (V%). Increasing the concentration of microspheres in the suspension, the number of stacking layers and the thickness of the photonic crystals were improved. Then the reflection and radiation properties of the photonic crystals with different ordering degree in the infrared band were characterized. The results reveal that higher ordering degree and larger ordered area of the microspheres lead to higher reflectivity and lower emissivity of the photonic crystals, thereby effectively inhibiting the infrared radiation of the aim surface.

Key words: photonic crystal, opal structure, self-assembly, infrared stealth

PACS: 42.70.Qs, 42.25.Bs

引言

红外隐身要求材料在 3~5 μm 和 8~14 μm 红外波段具有低辐射率.已广泛研究应用的红外隐身涂料通过添加片状金属粉降低涂层的红外辐射率,金属粉含量越多,红外辐射率越低,但是雷达波段反射率越高,不利于雷达隐身^[1].目前研制的红外隐身涂料考虑与底层雷达吸波材料兼容时,最低辐射

率达到 0.5,不考虑底层兼容雷达隐身材料时,最低辐射率为 0.3.因此红外隐身涂料存在与雷达隐身兼容困难的问题,需要发展新型红外隐身材料.

光子晶体是由不同介电常数的介质材料在空间呈周期排布的结构.在合适的晶格常数和介电常数比条件下,光子晶体具有“光子禁带”.频率处于“光子禁带”范围的电磁波不能在其中传播^[2],光子晶体可以改变材料固有的宏观辐射特性,实现对自发

收稿日期:2017-06-08,修回日期:2017-09-17

基金项目:兵器工业基金(6141B010312)

Foundation items: Supported by Ordnance Industry Foundation (6141B010312)

作者简介(Biography):张瑞蓉(1985-),女,甘肃兰州人,副研究员,硕士,主要研究领域为新型隐身材料. E-mail: zhangrr126@126.com

* 通讯作者(Corresponding author): E-mail: tooqiu@163.com

Received date: 2017-06-08, revised date: 2017-09-17

红外辐射的抑制^[3-4]. 利用光子晶体光子禁带的特性可以设计制备出新型红外隐身材料.

自组装方法是制备三维光子晶体最简单可行的方法,这种方法得到面心立方(Face-Centered Cubic, FCC)蛋白石结构光子晶体. 目前报道的绝大多数蛋白石结构光子晶体用微球粒径介于300~1300 nm,形成的光子禁带位于可见光和近红外波段^[5-8]. 微球粒径增大,自组装形成规则排列光子晶体的难度大大增加,光子禁带位于红外波段的光子晶体的报道很少^[9-11],报道的光子晶体电镜照片中有有序度有限,有序排列面积较小(小于100 μm²). Li Y J等^[9]用自组装法将1.86 μm SiO₂微球自组装成蛋白石结构光子晶体模板,采用化学气相沉积法制得Si反蛋白石结构光子晶体,光子禁带位于3~5 μm中红外波段. Aliev^[10]报道了由2.28 μm和3.65 μm SiO₂组成的蛋白石结构光子晶体,其禁带频率处反射率分别为50%和30%;然后用硫系玻璃填充制成反蛋白石光子晶体,其禁带频率处反射率高于蛋白石结构的反射率,可达65%以上;张连超^[11]等报道了禁带位于2.8~3.5 μm,8.0~10.0 μm的SiO₂胶体晶体蛋白石型光子晶体,但是只测试了光子晶体的红外透射光谱,对于红外波段的反射及辐射性能未进行进一步研究.

本文通过垂直基片自组装法制备了由3.87 μm聚苯乙烯微球(Polystyrene, PS)组成的有序蛋白石结构三维光子晶体,其光子禁带位于8~9 μm的远红外波段,表征了红外波段的反射性能和辐射性能,对红外辐射具有很好的抑制作用.

1 实验部分

1.1 主要试剂

PS单分散微球,直径3.87 μm, Bangs Lab产品;无水乙醇为分析纯;去离子水为自制.

1.2 蛋白石结构三维光子晶体的制备

采用垂直基片自组装法制备PS蛋白石结构光子晶体. 将PS单分散微球在无水乙醇和去离子水的混合溶剂中超声分散一段时间制成微球悬浮液,然后将清洗好的基片垂直浸入微球悬浮液中,65℃恒温干燥. 随混合溶剂挥发,微球在基片表面自组装成蛋白石结构光子晶体薄膜.

1.3 样品的测试与表征

采用美国FEI公司QUANTA 200型扫描电子显微镜表征PS蛋白石结构光子晶体的(111)晶面形貌及截面形貌;采用美国PE公司Spectrum 400傅里

叶变换红外光谱仪的透射附件测量PS微球的红外透射光谱;采用美国PE公司Spectrum 400傅里叶变换红外光谱仪的漫反射附件测量光子晶体(111)晶面的红外反射光谱;采用以色列CI system公司SR-5000N光谱辐射计测量光子晶体的红外波段辐射率;采用美国FLIR P65型红外热像仪拍摄光子晶体的红外热像图.

2 结果与讨论

2.1 红外波段蛋白石结构三维光子晶体的结构设计

蛋白石结构光子晶体的光子禁带位置取决于组成微球尺寸、折射率等. 光子禁带位置与微球尺寸、折射率的关系如下式所示:

$$\lambda_{\max} = 2d_{111}n_{\text{eff}}\sin\theta \quad , \quad (1)$$

$$d_{111} = (2/3)^{1/2}D \quad , \quad (2)$$

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_{\text{ps}}^2ff + n_{\text{air}}^2(1-ff)} \quad , \quad (3)$$

其中 λ_{\max} 为光子禁带的波峰位置; d_{111} 为光子晶体(111)面的间距; n_{eff} 为蛋白石结构光子晶体的有效折射率; θ 为入射光与平面的夹角,垂直(111)晶面入射时 θ 为90°; D 为微球直径; n_{ps} 为微球折射率; n_{air} 为空气折射率,数值为1; ff 为填充率,FCC结构为74%.

PS微球在红外波段的折射率约为1.5,由式(3)计算出蛋白石结构光子晶体的有效折射率 n_{eff} 为1.39,要想使其光子禁带位于8~14 μm红外波段,由式(1-3)可得PS微球直径应介于3.52~6.17 μm. 本文拟采用直径3.87 μm PS微球制备蛋白石结构光子晶体,其光子禁带反射峰中心波长为8.78 μm.

进一步采用平面波展开法计算蛋白石结构光子晶体的光子禁带,其能带结构图见图1. 结果表明,由PS微球组成的光子晶体不存在完全光子禁带,但是(111)晶面存在光子禁带(图1中L点与Γ点间的灰色区域). 光子禁带频率范围为0.6142~0.6492,波长范围为8.92~8.44 μm.

2.2 红外波段蛋白石结构三维光子晶体的制备

2.2.1 悬浮液溶剂对光子晶体形貌特征的影响

在严格控制自组装温湿度的前提下,优化悬浮液中乙醇和水的比例,提高PS微球排列的有序度,扩大有序排列的面积. 图2是不同乙醇和水比例时制备的蛋白石结构光子晶体(111)面的扫描电镜照片. 1#号样品使用去离子水作为悬浮液溶剂,制备的光子晶体存在少数点缺陷及线缺陷;2#号样品所用

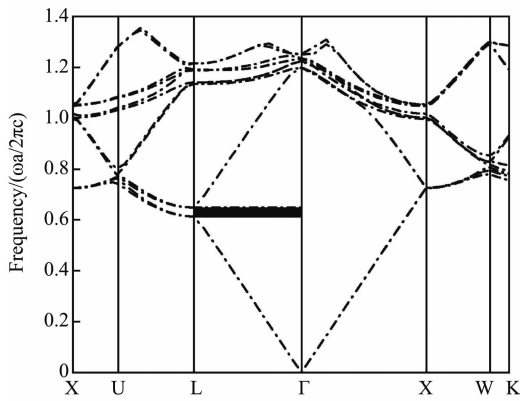


图1 蛋白石结构三维光子晶体的带隙结构图
Fig. 1 Band gap of three-dimensional opal photonic crystal

的悬浮液中乙醇和水的比例为 2:8, 在长宽 $500\ \mu\text{m}$ 的视场内 PS 微球全部规则排列, 实际制备的光子晶体面积达 $2\ \text{cm}^2$ 以上, 只存在极少量的点缺陷或线缺陷, 在三个样品中 PS 微球有序度最好; 3# 号样品的悬浮液中乙醇和水的比例为 4:6, 微球排列出现很多线缺陷, 有序排列的程度最差. 可见悬浮液中乙醇和水的比例对微球排列有序度影响很大.

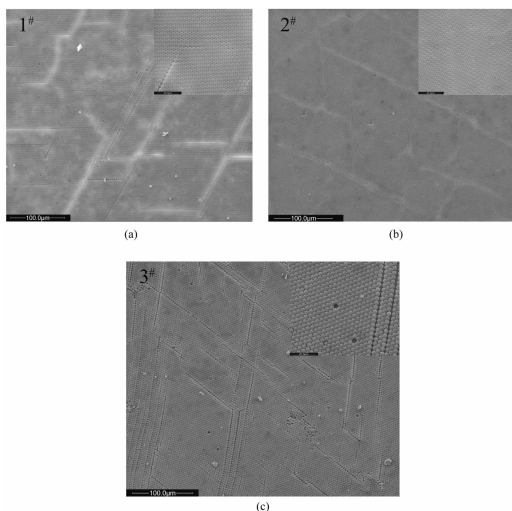


图2 不同悬浮液制备的蛋白石结构三维光子晶体(111)面的SEM照片(a)水,(b)乙醇:水=2:8(V%),(c)乙醇:水=4:6(V%)
Fig. 2 SEM images of (111) planes of three-dimensional opal photonic crystal prepared from different suspensions (a) water, (b) ethanol: water = 2:8 (V%), (c) ethanol: water = 4:6 (V%)

自组装过程原理如图3所示, 该过程悬浮液中各种相互作用保持平衡是制备大面积有序光子晶体的关键. 自组装过程中, 通过控制环境的温湿度使悬浮液中的溶剂不断挥发, 基片—液体—空气

的界面就会形成弯月面. 在弯月面周围溶剂连续挥发以及微球之间毛细管力的综合作用下, 微球不断被导入弯月面, 使光子晶体薄膜不断生长. 此外, 微球之间还存在长程吸引力范德华力和短程静电排斥力等作用, 使微球到达界面后具有在阵列中选择位置的能力. 微球的直径决定了其沉降速率, 悬浮液中的溶剂比例决定了其蒸发速率. 只有悬浮液中微球的沉降速率与弯月面溶剂的蒸发速率相当时, 微球才有足够时间找到合适的位置, 形成高度有序的光子晶体. 实验结果说明当微球悬浮液中乙醇和水的比例为 2:8 (V%) 时, 自组装过程中各种相互作用达到平衡, 微球在基片表面形成大面积有序排列的周期结构; 增大或减小乙醇和水的比例都改变了溶剂的挥发速率, 导致了微球排列有序度的降低. 微球排列的有序程度直接影响了所形成光子晶体的光学性能.

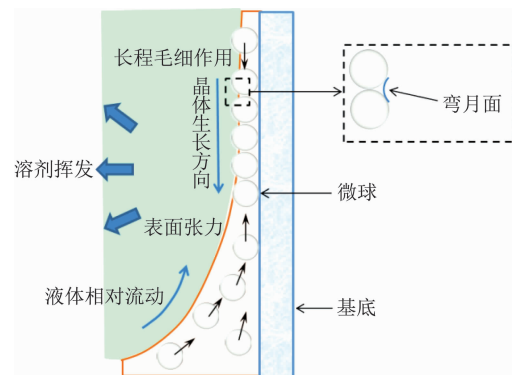


图3 垂直基片自组装原理示意图
Fig. 3 Schematic diagram of vertical substrate self-assembly

2.2.2 悬浮液微球浓度对光子晶体厚度的影响

通过改变悬浮液中的微球浓度, 可以控制光子晶体薄膜的厚度. 不同微球浓度下制备的光子晶体截面的扫描电镜照片见图4. 由图4可见, 随着悬浮液中微球浓度增大, 微球堆积层数增多, 光子晶体厚度增大. 悬浮液微球浓度为 0.1% 时, 光子晶体厚度为 $12\ \mu\text{m}$ 左右, 由 4 层规则排列的微球组成; 悬浮液微球浓度为 0.2% 时, 光子晶体厚度为 $25\ \mu\text{m}$ 左右, 由 8 层规则排列的微球组成; 悬浮液微球浓度为 0.35% 时, 光子晶体厚度可大于 $60\ \mu\text{m}$, 由多于 20 层规则排列的微球组成. 悬浮液中微球的浓度要适宜. 悬浮液中微球浓度过低时, 制备的光子晶体内微球层数不足, 无法产生布拉格散射, 不存在光子禁带. 提高悬浮液中的微球浓度可以提高光子晶体内微球的层数, 制备出较厚

光子晶体薄膜,但却缩短了悬浮液中微球之间的距离,影响自组装过程中微球间的相互作用力,容易在形成的光子晶体中产生缺陷.实验证明微球浓度为0.2%~0.25%时所制得的光子晶体阵列质量最高.

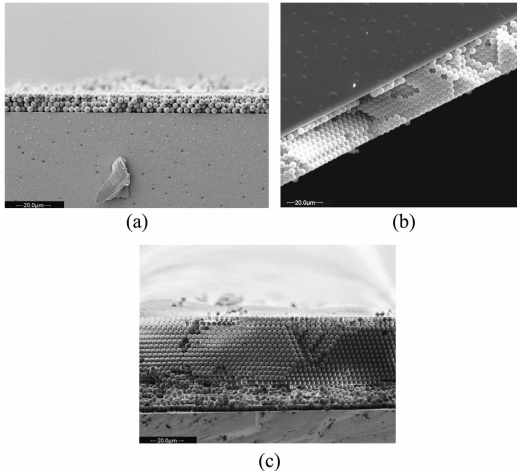


图4 不同微球浓度的悬浮液制备的三维光子晶体 SEM 照片 (a) 悬浮液微球浓度 0.1% g/mL, (b) 悬浮液微球浓度 0.2% g/mL, (c) 悬浮液微球浓度 0.35% g/mL
 Fig. 4 SEM images of three-dimensional photonic crystal in different microspheres concentration suspension. The concentration of the suspended liquid microspheres is (a) 0.1% g/mL, (b) 0.2% g/mL, and (c) 0.35% g/mL

2.3 蛋白石结构三维光子晶体的红外特性

2.3.1 红外反射特性

图5(a)是PS微球在6~14 μm的红外透射光谱曲线,图5(b)是1[#]~3[#]光子晶体样品(111)面在6~14 μm红外波段的反射光谱.图中灰色区域是图1得出的光子禁带范围.由图可见,三个光子晶体样品的反射峰位置均在8~9 μm范围内,与理论计算的光子禁带位置基本一致;微球有序排列面积越大,反射峰值越高;有序排列面积减小,反射峰位置红移,同时峰强度降低.2[#]号样品的最大反射率达到35.9%.虽然制备的光子晶体样品的反射峰较为明显,但峰值并不高,其原因可能是因为聚苯乙烯材料本身在红外波段存在吸收.图5(b)中光子晶体样品在8.46 μm、8.66 μm、9.35 μm、9.72 μm位置存在低反射峰,该低反射区域与图5(a)PS红外透射光谱中位于8.46 μm、8.66 μm、9.35 μm、9.72 μm的吸收带一一对应,说明了微球材料的红外吸收降低了光子晶体的红外反射性能,因此要进一步提高三维光子晶体的红外反射峰强度,后续应选用红外透明材料制备三维光子晶体.

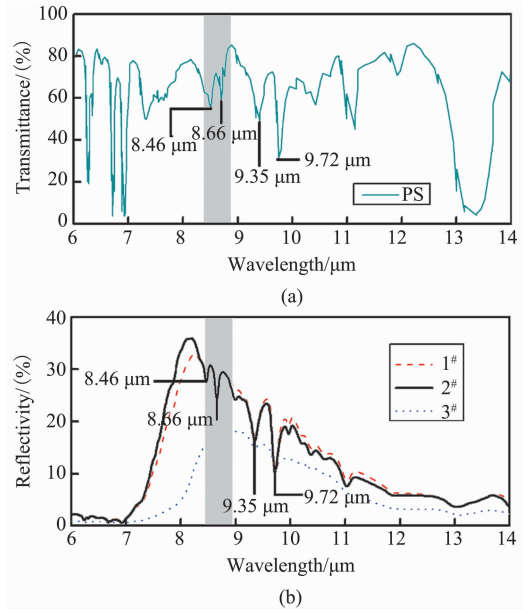


图5 (a) PS微球的红外透射光谱 FTIR, (b) 蛋白石结构三维光子晶体的反射光谱
 Fig. 5 (a) The FTIR of PS microspheres, and (b) reflection spectra of three-dimensional photonic crystal

2.3.2 红外辐射特性

图6为通过光谱辐射计测量的1[#]~3[#]光子晶体样品的红外辐射率曲线.图中灰色区域是图1得出的光子禁带范围,三个光子晶体样品的低辐射峰位于8.5~9.0 μm之间,与理论计算的光子禁带位置基本一致.其中2[#]样品的辐射率最低,峰值达到了0.53.随着微球排列有序程度的降低,辐射率曲线的峰位置向长波方向移动,峰强度减小,与图5(b)红外光谱反射率曲线的趋势吻合.

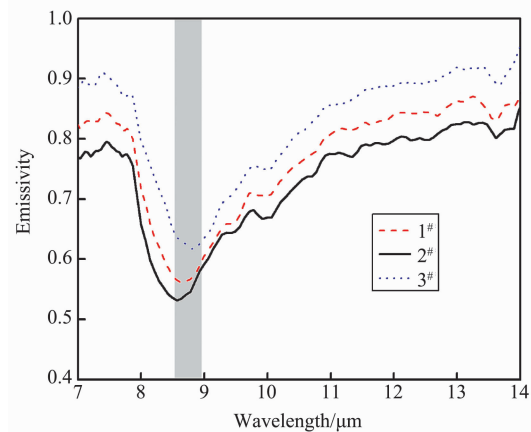


图6 蛋白石结构三维光子晶体的辐射率光谱曲线
 Fig. 6 The emissivity spectra of three-dimensional opal structure photonic crystal

图7为通过红外热像仪拍摄的1[#]~3[#]蛋白石结

构三维光子晶体样品置于 65℃ 钢板热源上的红外热像图,图中 AR01 ~ AR03 分别对应 1# ~ 3# 光子晶体样品. 由图中可以看出,蛋白石结构三维光子晶体薄膜具有比玻璃基底更低的辐射温度,进一步证明了 FCC 结构光子晶体的红外低辐射特性. 对红外热像图中 3 个样品的光子晶体薄膜区域进行温度分析,结果如表 1 所示. 由表 1 可见,蛋白石结构光子晶体中微球排列的规整度越高,有序面积越大,样品表面辐射温度越低,从而达到降低目标表面红外信号特征的作用.

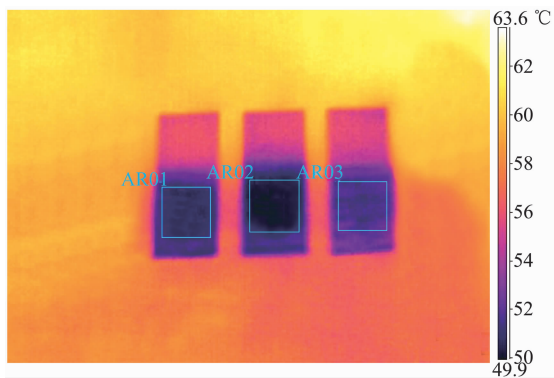


图 7 蛋白石结构三维光子晶体的红外热像图

Fig. 7 The infrared thermal image of three-dimensional opal structure photonic crystal

表 1 蛋白石结构三维光子晶体的表面辐射温度

Table 1 The surface radiation temperature of three-dimensional opal structure photonic crystal

样品编号	辐射温度/℃		
	Min	Max	Avg
AR01(1#)	50.3	51.5	51.0
AR02(2#)	49.6	50.5	50.0
AR03(3#)	51.6	52.6	52.1

3 结论

本文首先理论计算了红外波段蛋白石结构三维光子晶体所需的微球直径范围及其光子禁带特性. 然后基于 3.87 μm 聚苯乙烯 PS 微球,利用垂直基片自组装法制备了三维光子晶体,该晶体具有周期性有序排列的蛋白石结构. 研究了悬浮液中溶剂比例和微球浓度对光子晶体有序度和厚度的影响,在制备过程中,当悬浮液组成中乙醇和水的比例为 2:8 (V%) 时,PS 微球的排列有序度最高;改变悬浮

液中的微球浓度可改变光子晶体的厚度,微球浓度为 0.2% ~ 0.25% 时光子晶体阵列质量最高. 三维光子晶体微球排列的有序度及有序面积决定了其在红外波段的反射光谱及红外辐射性能,高度有序排列的光子晶体具有高反射率和低辐射率的红外光谱性能,红外反射峰位置与理论计算的光子禁带位置对应,有望作为可降低军事目标红外辐射特征的新型红外隐身材料.

References

- [1] HU Chuan-Xin. *Stealth coating technology* [M]. Beijing: Chemistry Industry Press (胡传焱. 隐身涂层技术. 北京: 化学工业出版社), 2004: 162.
- [2] MA Xi-Ying. *Principle and application of photonic crystal* [M]. Beijing: Science Press (马锡英. 光子晶体原理及应用. 北京: 科学出版社), 2010: 1-2.
- [3] Yablonovitch E, Gmitter T J, Leung K M. Photonic bands structure: The face-centered-cubic case employing non-spherical atoms [J]. *Physics Review Letters*, 1991, **67** (17): 2295-2298.
- [4] Yablonovitch E. Photonic band-gap structures [J]. *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 1993, **10**(2): 283-295.
- [5] Johnson N P, McComb D W, Richel A, et al. Synthesis and optical properties of opal and inverse opal photonic crystals [J]. *Synthetic Metals*, 2001 (1-3), **116**: 469-473.
- [6] LIU Li-Xia, DONG Peng, LIU Ren-Xiao, et al. Preparation and self-assembly of uniform $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite submicrospheres [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **288**(1): 1-5.
- [7] ZHOU Qian, DONG Peng, CHENG Bing-Ying. Self-assembly under gravity sedimentation of large size silica particles [J]. *Acta Physica Sinica* (周倩, 董鹏, 程丙英. 大尺寸 SiO_2 胶体颗粒的重力沉降自组装研究. 物理学报), 2004, **53**(11): 3984-3989.
- [8] Blanco A, Chomski E, Grabtchak S, et al. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres [J]. *Nature*, 2000, **40**(5): 437-440.
- [9] LI Yu-Jie, XIE Kai, XU Jing, et al. Mid infrared band gap properties of 3-dimensional silicon inverse opal photonic crystal [J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2010, **99**(1): 117-123.
- [10] Aliev A E, Zakhidov A A, Baughman R H. Chalcogenide inverted opal photonic crystal as infrared pigments [J]. *International Journal of Nanoscience*, 2006, **5**(1): 157-172.
- [11] ZHANG Lian-Chao, QIU Li-Li, LU Wei, et al. Preparation of opal photonic crystal infrared stealth materials [J]. *Acta Physica Sinica* (张连超, 邱丽莉, 芦苇, 等. 蛋白石型光子晶体红外隐身材料的制备. 物理学报), 2017, **66**(8): 084208-1-084208-7.