**文章编号:**1005-4642(2024)10-0013-09



(厦门大学 a. 物理科学与技术学院; b. 物理实验教学中心, 福建 厦门 361005)

摘 要:以柔性衬底上自组装的聚苯乙烯微球阵列为研究对象,基于光学衍射方法与晶体结构理论,设计了积木式 胶体晶体衍射图样演示及其衬底形变测量装置.该装置不仅可以直观地展现微球排列方式与衍射图样的对应关系,实 现宏观衍射图样到微观晶格结构的知识过渡,而且还可以实现衬底形变测量,实验结果与理论预测符合良好.另外,该 装置具有可视化、测量精度高、易操作的特点,可作为拓展实验应用于本科实验教学.

晶格结构与物质性质及其用途关系密切.研究晶格结构,可以为材料设计开发和研究应用提供指导.然而,普通晶体是由分子、原子或离子组成,这些晶体的粒径太小,难以观测,给晶体研究带来诸多不便.目前,用于研究晶格结构及其变化规律的主要方法,如X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM),均存在设备昂贵、对操作者要求高等缺点,不适用于课堂教学<sup>[1]</sup>.

另一方面,胶体晶体因具有光子带隙可调以 及特殊的光学衍射特性,近年来被广泛应用于功 能材料、光子晶体和仿生学等领域<sup>[2-4]</sup>.胶体晶体 的晶体结构形成机制与原子、分子体系在多方面 相似,具有可类比性,但前者形成过程明显慢化, 且占据每个晶格点的是具有较大尺度的胶粒<sup>[5]</sup>, 使得其微观相行为可以被直接观测.用胶体晶体 构筑普通晶体结构的模型,具有原料易得、工艺简 单、结构可调等优点<sup>[3]</sup>.此外,鉴于光子带隙与胶 粒排列方式密切相关,因此研究胶体晶体结构及 其衍射特性具有重要的应用价值.

本文设计了基于二维胶体晶体的光学衍射实验,以聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane,

DOI:10.19655/j. cnki. 1005-4642. 2024. 10.002

PDMS)透明柔性衬底上的聚苯乙烯(Polystyrener,PS)微球阵列为样品,通过拉伸衬底动态改变 二维晶体的周期结构,同时搭建显微光路和衍射 光路,以实现微球阵列结构与二维布拉格衍射图 案的同步观察,从而直观地展现胶粒排列方式与 衍射图案的对应关系,还可根据衍射图样的变化 测量样品衬底的形变,其观测效果良好.此外,基 于 LabVIEW 自主开发的配套实验软件,可进行 图像采集及数据处理,使得装置功能更加完善、操 作更加便捷.本实验内容丰富,涉及固体物理、材 料化学、光学、计算机等多方面知识,且成套装置 成本较低,具有较强的教学实践意义.

## 1 实验原理

#### 1.1 二维晶系与布拉维格子

自然界中,晶体结构可以分成7大晶系、14 种布拉维晶格.晶体可以投影到不同的晶面,相 应地,通常用二维布拉维格子来表征晶体晶面的 空间周期性,共分为4个晶系、5种布拉维格子, 其组成单元用2个基本向量 *a* 和*b* 以及他们之间 的夹角 *q* 表示,具体可以分为斜方、长方、中心长

通信作者:李艾华(1981-),男,湖北荆门人,厦门大学物理科学与技术学院副教授,博士,研究方向为光谱学与发光材料. E-mail:ahli@xmu.edu.cn
 郑晅丽(1983-),女,福建厦门人,厦门大学物理科学与技术学院高级工程师,硕士,研究方向为半导体材料与器件. E-mail;xlzheng1130@xmu.edu.cn

收稿日期:2024-02-01;修改日期:2024-06-06

基金项目:国家自然科学基金青年项目(No. 62304188);教育部高等学校大学物理课程教学指导委员会高等学校教学 研究项目(No. DWJZW202223hd)

作者简介:孔丽晶(1982-),女,福建莆田人,厦门大学物理科学与技术学院工程师,硕士,研究方向为半导体材料与器件. E-mail:lijing-k@xmu.edu.cn

方、四方和六方晶系<sup>[6]</sup>,如表1所示.

	表 1	二维布拉维格子		
晶系	点群类型	布拉维格子类型		
		简单格子	面心格子	
单斜晶系	$C_2$	<b>b</b> , φ <b>a</b> → 简单斜方		
正交晶系	$D_2$	<b>b</b> <i>a</i> 简单长方	<b>b</b> a 面心长方	
四方晶系	$D_4$	a a 简单正方		
六方晶系	$D_6$	<b>1</b> 20° <b>a</b> 简单六方		

四刀伸八刀曲示 ,如衣工刃小,

认识晶体几何结构对于研究晶体性质具有重 要意义.本文制备的二维胶体晶体是由 PS 微球 组装而成的六方密堆有序结构<sup>[7]</sup>,将其与柔性衬 底复合制成实验样品,则可通过拉伸衬底动态改 变微球的周期结构,形成不同类型布拉维格子.

### 1.2 衍射图样变化与衬底形变关系

二维周期性结构的透射函数可以写成[8]:

$$t(x,y) = \operatorname{rect}\left(\frac{x - nT_x}{a}, \frac{y - mT_y}{b}\right), \quad (1)$$

其中, $n=0,1,\dots,N_x-1;m=0,1,\dots,N_y-1;N_x$ 和 $N_y$ 分别为x 和y方向的周期数目; $T_x$  和 $T_y$ 为x 和y方向的结构周期;a 和b分别为周期性 空间结构在x 和y方向的长.

衍射过程中,相关物理量如图 1 所示.设入 射光的复振幅为 U<sub>2</sub>(x<sub>2</sub>,y<sub>2</sub>),则通过衍射物后复 振幅分布为

$$U_1(x_1, y_1) = U_2(x_2, y_2)t(x_1, y_1), \quad (2)$$

根据卷积定理,有

 $\mathscr{F}[U_{1}(x_{1},y_{1})] = \mathscr{F}[U_{2}(x_{2},y_{2})t(x_{1},y_{1})] =$  $\mathscr{F}[U_{2}(x_{2},y_{2})] * \mathscr{F}[t(x_{1},y_{1})],(3)$ 

已知

$$\mathscr{F}\left[\operatorname{rect}\left(\frac{x}{a},\frac{y}{b}\right)\right] = ab\operatorname{sinc}\left(af_x,bf_y\right), \quad (4)$$
结合位移定理可得

 $\mathscr{F}[t(x_1, y_1)] = absinc (af_x, bf_y) \exp\left[-i\pi(nT_x f_x + mT_y f_y)\right],$ (5) 由于远场衍射即为透光函数的傅里叶变换,故

$$U_{0}(x_{0}, y_{0}) = \mathscr{F}[U_{2}(x_{2}, y_{2})] * \left\{ \frac{ab}{i\lambda d} \exp\left(ikd\right) \exp\left[\frac{ik}{2d}(x_{0}^{2} + y_{0}^{2})\right] \operatorname{sinc}\left(af_{x}, bf_{y}\right) G(f_{x}, f_{y}) \right\}.$$
(6)  
定义二维周期衍射因子

 $I_{0}$ 

$$G(f_x, f_y) = \exp\left[-\mathrm{i}(N_x - 1)\pi f_x T_x\right] \exp\left[-\mathrm{i}(N_y - 1)\pi f_y T_y\right] \frac{\sin\left(N_x \pi f_x T_x\right)}{\sin\left(\pi f_x T_x\right)} \frac{\sin\left(N_y \pi f_y T_y\right)}{\sin\left(\pi f_y T_y\right)}.$$
(7)



图 1 衍射过程中相关物理量示意图

入射激光经过显微物镜聚焦后的焦平面在衍射物平面上,在焦点附近的光波复振幅可近似成振幅为 A 的平面波,则有:

$$\mathscr{F}[U_2(x_2, y_2)] = A\delta(f_{x_2}, f_{y_2}), \quad (8)$$
  
光屏上接收的光强分布为

$$(x_{0}, y_{0}) = |U_{0}(x_{0}, y_{0})|^{2} = \left(\frac{Aab}{\lambda d}\right)^{2} \operatorname{sinc}^{2}(af_{x}, bf_{y})G^{2}(f_{x}, f_{y}), (9)$$

可以观察到光强分布具有周期性,当满足条件:

$$\begin{cases} f_x I_x = n, \\ f_y T_y = m, \end{cases}$$

光强具有极大值.其中, $f_x = \frac{\Delta x_0}{d\lambda}$ ,  $f_y = \frac{\Delta y_0}{d\lambda}$ ;  $\Delta x_0$ 为 x 方向上相邻 2 个衍射点之间的距离,  $\Delta y_0$  为 y 方向上相邻 2 个衍射点之间的距离; d 为样品 到光屏的距离,λ为波长.因此,光屏上的光斑分 布应该满足关系:

$$\begin{cases} T_{x_0} = \frac{\lambda d}{\Delta x_0}, \\ T_{y_0} = \frac{\lambda d}{\Delta y_0}. \end{cases}$$
(10)

以 x 方向单轴拉伸为例(图 2),设  $T_{x_i}$ 为第 i次拉伸后 x 方向的周期, $\Delta x_i$  为此时对应衍射图 样在 x 方向相邻 2 个衍射点之间的距离,则有

$$T_{x_0} \Delta x_0 = T_{x_i} \Delta x_i = \lambda d.$$
 (11)



图 2 拉伸衬底前后衍射物与衍射图样示意图

假设柔性衬底各处的形变均匀,L。为柔性衬底原长,L<sub>i</sub>为第*i*次拉伸后柔性衬底的长度,则拉

伸倍数为

$$M = \frac{L_i}{L_0} = \frac{T_{x_i}}{T_{x_0}},$$
 (12)

此时, 衍射图样上 *x* 方向相邻衍射点的间距缩小 倍数为

$$K = \frac{\Delta x_i}{\Delta x_0},\tag{13}$$

则有 MK=1,从而

$$L_i = \frac{L_0 \Delta x_0}{\Delta x_i}.$$
 (14)

综上所述,若已知柔性衬底的原长 L<sub>0</sub>,以及 拉伸前后衍射图样中光点的几何变化,就可以计 算得到柔性衬底拉伸之后的长度,实现柔性衬底 形变的测量.

# 2 实验装置

基于上述原理,设计并搭建了二维胶体晶体 衍射及其衬底形变测量实验装置,该装置主要包括:双光路模块、衬底拉伸模块和软件系统.

# 2.1 双光路模块

2.1.1 显微光路

如图 3 所示,此光路从右至左依次包含:照明 用卤钨灯、凸透镜、样品、显微物镜、可变光阑 2、 半反半透分束镜和 CCD 相机 1. 实验时,将样品 平铺地固定于样品安装架上;开启卤钨灯和 CCD 相机 1,光照在样品上后由半反半透镜反射进 CCD 相机 1;观察相机拍摄到的样品形貌,同时移 动样品安装架,寻找微球排布均匀的较大区域,便 于后续观察衍射现象.



2.1.2 衍射光路

如图 4 所示,此光路从左至右依次包含:功率 可调激光器、可变光阑 1、可调衰减器、半反半透 分束镜、可变光阑 2、显微物镜、样品、带标尺光屏 和 CCD 相机 2. 实验时,样品放在 50×显微物镜的焦点处, 使得经光阑1和2准直后激光光束的直径进一步 缩小,此时可认为入射光波前为平面波;激光照射 到样品后发生衍射,并在光屏上形成衍射图样,由 CCD 相机2拍摄衍射图样.



图 4 衍射光路示意图

# 2.2 衬底拉伸模块

PDMS 衬底拉伸模块包含:三维位移台1个、 正交杆架2个、夹具4个、一维精密位移台2个. 其中,三维位移台实现样品在*x*,*y*和*z*方向上的 移动;夹具用于固定样品并通过正交杆架与立柱 连接;2个一维精密位移台与立柱连接,可带动立 柱向两侧移动,实现衬底单轴对称拉伸.

### 2.3 实验软件

实验软件采用 LabVIEW 语言开发完成,用 户界面及其主程序流程图如图 5 所示.



(a)用户界面



主要实现以下功能:

1)调用 CCD 相机实时采集和保存图像;

2)针对图像可能存在噪声、毛刺和畸变、不易 确定光斑中心位置的问题,设计了图像处理、选区 放大、亮点识别与坐标读取等功能;

3)根据衍射理论自动计算出衬底形变量,与 由精密位移台读出的实际测量值比较,计算两者 的误差,并绘制相关图像.

# 3 实验与仿真结果

## 3.1 样品准备

## 3.1.1 衬底形变测试

为了解实验所用 PDMS 材料可承受的极限 拉力及其形变范围,使用微机电子万能材料试验 机对其进行形变测试.待测 PDMS 材料的有效尺 寸为:28.62 mm×10.16 mm×0.08 mm,所得拉 伸形变曲线如图 6 所示,当 PDMS 衬底长度 L 达 到原长 L。的 186%时,材料发生断裂.



3.1.2 胶体晶体制备

考虑到工艺难度及成本控制,兼顾衍射现象 对光波长和障碍物尺寸的要求,即微球尺寸小、光 波波长长,衍射现象较为明显.但若微球尺寸过 小,密排的微球会大大减小透光面积,使衍射图样 暗淡难辨,故选用 532 nm 波长的激光作为光源, 在面积为 50 mm×50 mm 的 PDMS 柔性衬底上 分别沉积直径为 710 nm 和 950 nm 的 PS 微球作 为对照,通过自组装形成胶体晶体.如图 7 所示, 胶体晶体的具体制备流程为<sup>[9-10]</sup>:

1)将 PS 微球溶液(质量分数为 5%)与无水 乙醇溶液(分析纯)按照体积 1:1 混合均匀,得到 混合溶液; 2)将载玻片平铺在培养皿中,形成水平台面, 并将 PDMS 柔性衬底固定于水平台面;

3)向培养皿中加满去离子水;

4)用微量进样器吸取配置好的混合溶液,将 微量进样器的针尖倾斜地与水面接触,向水面内 缓慢注入混合溶液,直至混合溶液均匀铺满水面;

5)等待约10min后,将载玻片从培养皿中水 平向上提起,使PDMS柔性衬底露出水面,此时 PS微球垂直沉积至PDMS柔性衬底的上表面.

6)烘干处理,使载玻片上的 PDMS 柔性衬底 与 PS 微球复合成样品;

7)将样品与载玻片分离.



图 7 胶体晶体制备流程图

如图 8 所示,在 100×显微镜下观察样品形 貌,可见 PS 微球在较大范围内高度有序排列;扫 描电镜下,其六方密堆结构亦清晰可见(见图 8 左 下插图),说明沉积效果良好,可用于后续实验.



(a)直径 710 nm 微球



(b)直径 950 nm 微球 图 8 光学显微镜(100×)与扫描电镜下的样品形貌

18

随着衬底在 x 方向不断被拉伸, PS 微球的周期结构出现明显改变,由六方密堆晶格逐步转变为四方晶格,实验结果如图 9 和图 10 所示.其衍射图样对应发生变化, x 方向相邻两点亮斑的间距明显缩短,符合理论分析结果.与直径为710 nm的 PS 微球相比, 950 nm 微球的衍射点更加集中,衍射图样更清晰.



(a)原长



(b)拉伸 1.12 倍





 (c)拉伸 1.30 倍
 图 9 拉伸过程中,直径为 710 nm 的 PS 微球样品在 100×显微镜下的样品形貌及其对应的衍射图样





(a)原长



(b)拉伸 1.20 倍



 (c)拉伸 1.42 倍
 图 10 拉伸过程中,直径为 950 nm 的 PS 微球样品在 100×显微镜下的样品形貌及其对应的衍射图样

此外,实验中还观察到,当光照在样品上包含 不同晶畴的区域时,会出现"衍射环"现象,如图 11 所示,此时的衍射图样可以看作不同晶畴衍射 图样的叠加.实验时可通过调整光阑的通光孔径 (Φ=0.8~7.5 mm)来改善光束质量,再利用物 镜聚焦使光斑直径缩小至 10 μm 左右,同时结合 显微光路观察,保证激光精确照射在晶向一致的 区域,衍射环即可消失.



(a)直径 710 nm 微球样品在 100×显微镜下的局部 形貌(虚线和点划线示意存在不同晶向)



(b)衍射环 图 11 衍射环现象

## 3.3 仿真模拟

-5

 $0 x/\mu m$ 

结合上述实验参量,采用 Matlab 软件进行仿 真模拟,以进一步探究相关参量对衍射图样的 影响.

3.3.1 PS 微球尺寸对于衍射图样的影响

为探究 PS 微球尺寸对于衍射图样的影响, 首先利用 Matlab 软件分别绘制了 2 种不同直径 小球排布而成的六方密堆结构,并通过数值求解 衍射积分得到其衍射图样,如图 12 所示.



(b)直径为 950 nm 的微球样品及其衍射图样 图 12 模拟不同尺寸微球结构及其衍射图样

-0.04

0

0.04

0

x/m

由以上模拟结果可见:当障碍物(PS 微球)的 大小与光波长相比拟时,衍射现象十分明显.在 接收屏距离小球 0.04 m的情况下,微球直径从 710 nm 增大到 950 nm,衍射图样范围减小;但是 直径增大的同时,球间隙会变大,即每个单元的透 光面积增大,使衍射点亮度增强,这与实验现象 吻合.

3.3.2 衬底拉伸对衍射图样的影响

以 950 nm 直径的 PS 微球为例,模拟衬底被 单轴拉伸时所出现的衍射图样.为体现衬底拉伸 时对晶格所产生的影响,用 Matlab 绘制样品图样 时,设置 y 方向微球排布周期不变,仅改变其在 x 方向上的排布周期.对比模拟结果发现,在拉伸 过程中,可以产生二维布拉维格子中的六方、斜方 和四方类晶格,如图 13 所示.





结构及其衍射图样(接收屏距离小球 0.04 m)

可见,随着 x 方向周期增大,衍射图样亮点 之间的间隔在 x 方向逐渐减小,其强度也随之变 化,模拟结果与实验相符.

3.3.3 微球排列规整性对衍射图样的影响

PS 微球具有均匀的球形结构和良好的稳定性,但考虑到实际制备过程中由于原材料、工艺和

环境等因素影响,样品表面难免存在局部微球空缺、尺寸不均、排列不齐的问题,这必然对衍射图样产生影响.利用 Matlab 软件在图 12(b)的基础上调整局部小球排列方向,绘制包含 3 种晶畴的结构图样,如图 14(a)所示,模拟其对应的衍射图样,可以发现与实验中类似的衍射环现象,如图 14(b)所示.



(a)包含不同晶畴的样品结构



(b)衍射图样图 14 模拟衍射环现象

## 3.4 基于衍射的衬底形变测量

实验开始前,用游标卡尺测量衬底原长 $L_0$  = 30.04 mm. 实验过程中,通过夹具的移动调节, 将样品单轴拉伸,记录夹具的位置变化,得到衬底 拉伸后的实际测量长度;软件同步采集与处理衍 射图样,经定标后可自动测量两衍射点间距,进而 根据前述实验原理,计算拉伸后的衬底长度,与实 际测量值比较得到误差. 以直径 950 nm 微球样 品为例,计算值与实际测量值相对偏差  $E_r$  均在 5%以内(具体数据见表 2),表明该方法适用于测 量衬底形变.

i	$L_i/\mathrm{mm}$		
	测量值	计算值	$E_{\rm r}$
1	30.99	30.76±0.15	0.8%
2	31.72	32.30 $\pm$ 0.16	1.9%
3	32.95	32.10 $\pm$ 0.16	3.0%
4	34.29	33.34±0.17	3.0%
5	35.05	35.48±0.18	1.3%
6	37.49	35.73 $\pm$ 0.19	5.0%
7	38.03	37.64±0.20	1.1%
8	38.88	37.46±0.20	4.0%
9	40.29	39.77 $\pm$ 0.22	1.3%
10	40.53	40.60 $\pm$ 0.22	0.2%
11	40.86	40.71±0.22	0.4%
12	40.97	$41.70 \pm 0.23$	1.8%
13	41.16	$41.36 \pm 0.23$	0.5%

表 2 直径 950 nm PS 微球样品的衬底形变测量数据

# 4 结束语

本文针对晶体教学中普遍缺乏直观有效的实 验手段这一现状,以柔性衬底上的胶体晶体建构 二维晶格结构,借助自主搭建的光学实验装置可 观察到六方、斜方和四方布拉维格子的衍射图像, 展现了由实空间周期性结构到倒格子空间频域信 息的过渡,与理论模拟结果一致.此外,基于衍射 原理和 LabVIEW 开发了配套实验软件,用于计 算衬底形变量,结果与实测值符合较好. 该实验 利用衬底柔软可拉伸的特性和 PS 微球亚微米的 尺寸,使得晶格结构转换变得易调且可观测,为晶 体研究提供了新思路,且具有光路灵活、操作便 捷、性价比高的优点. 基于胶体晶体优秀的光学 性能和柔性衬底对于外力的敏感性,还可将此实 验拓展用于研究聚合物微球阵列结构在柔性衬底 拉伸应变下的"力一光"响应机制与传感器工作原 理,这对培养学生的自主探索能力和创新科学素 养是很好的探索和尝试.

# 参考文献:

- [1] 陆德荣,何春霞. 纳米复合材料微观结构研究进展 [J]. 工程塑料应用,2008,36(11):74-78.
- [2] 李壮,须秋洁,刘国金,等. 基于胶体微球自组装光子晶体的结构生色[J]. 材料研究学报,2021,35
   (3):175-183.

- [3] 吴婧,魏志,孙云飞,等. 聚苯乙烯胶体光子晶体的 制备工艺研究[J]. 苏州科技大学学报(自然科学 版),2020,37(2):38-54.
- [4] LI X, LIU L Z, REN Y C, et al. Structural color modulation by controllable fabricating of two-dimensional metal nanoarrays [J]. IEEE Photonics Journal, 2024,16(1):5000206.
- [5] 李澄,齐利民. 胶体晶体[J]. 大学化学,2006,21 (5):1-12.
- [6] 陆栋,蒋平,徐志中. 固体物理学[M]. 上海:上海 科学技术出版社,2010:4-5.
- [7] SIMA H, LIU B, CHENG C Z, et al. MXene/ PDMS composite foam with regulatable cell struc-

tures for improved EMI shielding performance [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024,141(13): e55161.

- [8] 苏显渝,吕乃光,陈加壁.信息光学原理[M].北 京:电子工业出版社,2010:40-43.
- [9] HU X, CHEN B Y, HUANG C F, et al. Rhodium-embedded UV photodetectors based on localized surface plasmon resonance on AlN/GaN [J]. Nanoscale, 2023,15(22):9684-9690.
- [10] JAMIOLKOWSKI R M, CHEN K Y, FIOREN-ZA S A, et al. Nanoaperture fabrication via colloidal lithography for single molecule fluorescence analysis [J]. Plos One, 2019,14(10);e0222964.

# Study on diffraction patterns of 2D colloidal crystals and substrate deformation

KONG Lijing<sup>a,b</sup>, YANG Yi<sup>a</sup>, WU Benchang<sup>a</sup>, CAI Binghuang<sup>a</sup>, LIU Qilin<sup>a</sup>, CHEN Baiyi<sup>a</sup>, LI Aihua<sup>a</sup>, ZHENG Xuanli<sup>a,b</sup>, GAO Na<sup>a</sup>

(a. College of Physical Science and Technology; b. Physics Experiment Teaching Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A polystyrene microsphere array self-assembled on a flexible substrate was taken as the research object, a building-block-like device was designed to demonstrate the arrangement related diffraction patterns and measure the deformation of its substrate by using theories of the optical diffraction method and crystal structures. The device could realize showing intuitively the relationship between the arrangement of microspheres and the diffraction patterns, and also realized the knowledge transition from macroscopic diffraction patterns to microscopic lattice structures. And the deformation of its substrate could be estimated according to period, the experimental results were in good agreement with the theoretical predictions. The device had the advantages of visualization, high measurement accuracy, and easy operation. It could be the extension for the undergraduate experiment teaching.

Key words: colloidal crystal; diffraction; flexible substrate; two-dimensional Bravi lattice

[编辑:龙玉梅]