PS 微球阵列制备及二维激光衍射综合实验设计

谷　平，程　勇，谌　静*

（南京邮电大学 电子与光学工程学院、柔性电子(未来技术)学院，南京 210023）

摘要：为促进本科生科研创新思维和工程实践能力的培养，践行“研教协同“育人理念，以 Langmuir-Blodgett 技术组装高度有序的聚苯乙烯(PS)微球阵列实验为例，实验要求分析制备样品的形貌特征、有序度和光衍射现象。该综合实验设计涵盖了自组装原理、结构制备、形貌表征及二维激光衍射等多个知识点，有利于培养学生的科研意识和能力，为培养具有创新科研思维的新型复合人才进行了有益的探索。

关　键　词：科研实验；自组装；胶体晶体；二维激光衍射

中图分类号：O43　　**文献标志码：**A　　DOI: 10.12179/1672-4550.20220557

Design of Comprehensive Scientific Research Experiment on Preparation and Two-dimensional Laser Diffraction of PS Microspheres Array

GU Ping, CHENG Yong, CHEN Jing*

（Department of Electronic and Optical Engineering & Department of Flexible Electronics (Future Technology), Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023）

Abstract: To promote the cultivation of undergraduates’ scientific research innovative thinking and practical ability, and to practice the collaborative education mechanism of “research and teaching”, and by taking the Langmuir-Blodgett self-assembly technology to prepare a highly ordered polystyrene (PS) microsphere array experiment as an example, the experiment is required to analyze the morphology, degree of order and optical diffraction of the as-prepared samples. This comprehensive experiment covers multiple knowledge points such as the principle of self-assembly, structural fabrication, morphology characterization and two-dimensional laser diffraction, etc. It is beneficial for improving student’s scientific consciousness and practical ability, and makes a beneficial exploration for cultivating new talents with innovative scientific thinking.

Key words: scientific research experiment; self-assembly; colloidal crystal; two-dimensional laser diffraction

为培养具有创新科研思维、工程实践能力的创新型人才，探索为本科生开设综合性科研实验训练课程，旨在培养学生的科研创新思维，提升实践能力，培养学生发现问题、分析问题和解决问题的能力，践行“研教”协同育人理念[1–5]。教师的科研实验课题往往具有前沿性、创新性和实践性等特点，因此将任课教师的科研实验课题引入教学，在课程体系中增设具有科研特色的综合性实验设计，有利于拓展学生的前沿视野、激发创新思维、培养学生的实践能力[6–10]。以“PS 微球阵列制备及二维激光衍射综合实验设计”实验为例，介绍综合科研实验的设计和对学生创新及综合能力的培养。

1　实验设计背景

贵金属纳米结构支持的局域表面等离激元共

收稿日期：2022-09-15；**修回日期：**2024-03-07

基金项目：2016 年度电子信息类专业教学指导委员会研究课题(2016-Y14)；2016 年度南京邮电大学教学改革项目(JG03318JX14)。

作者简介：谷平(1989–)，男，博士，讲师，主要从事胶体小球自组装、纳米光子学和超快光纤激光器的研究。

*** 通信作者：**谌静(1983–)，男，博士，教授，主要从事纳米光子学和人工电磁超材料方面的研究。E-mail: jchen@njupt.edu.cn

振能够将光的能量束缚在数十纳米的空间范围内，实现局域电磁场的极大增强，这些特性已经成为设计开发微纳米器件的重要依据[11]。目前，电子束曝光刻蚀技术（EBL）、离子束刻蚀技术（FIB）、纳米压印技术和胶体纳米球阵列模板印刷技术等已经被广泛用于制造高质量的金属纳米结构阵列，其中自组装形成的胶体纳米球阵列模板具有超大样品面积、制造低成本的独特优点，有望在光伏薄膜太阳能电池领域获得商业化应用[12]。而大面积高度有序的、无缺陷的胶体纳米球阵列模板则是决定所制造的金属纳米结构质量及其微纳米器件性能的关键因素。据此设计了利用 Langmuir-Blodgett（L-B）自组装技术制备大面积、高度有序的 PS 小球单层结构，表征 PS 小球的微观排列、长程有序度，探究激光的二维衍射图及衍射规律的综合性实验。

2 实验原理

胶体小球自组装技术是利用胶体纳米球自身重力、小球之间的静电吸附力、沟道的毛细作用力以及与衬底材料之间的范德瓦尔斯力等作用力自发地在衬底表面形成六方或四方密堆排列的单层及多层结构的制备技术[13–16]。自组装技术在构建胶体小球阵列模板方面具有大样品面积、高重复性以及低成本等诸多特点。因而有望在纳米传感器、分子检测器及太阳能电池等诸多微纳器件开发及商业化应用方面具有重要的潜力[11,17]。

L-B 纳米小球自组装技术是一种特殊的自组装技术，其主要利用胶体球之间的静电力和水的表面张力在水/空气界面处自组装形成密堆的单层结构。L-B 自组装技术在获得高质量、超大面积的密堆排列单层结构方面具有独特的优点，因而获得了广泛的研究关注[18–20]。这一技术的关键点在于球溶液与无水乙醇之间形成的稳定的絮状物，从而当混合溶液在水面上扩散时能够在一定时间内避免因自身重力而沉入水中，进而在静电力和水的表面张力的作用下束缚在水/空气界面处，最终自组装形成密堆的单层结构，其组装原理及过程如图 1 所示[21]。随之将水/空气界面处自组装形成的单层结构通过自然沉降（排水）的方法转移至特定的衬底制上，即完成了样品的制备。L-B 自组装技术具有多个独特的优点，首先，自组装的过程主要是在水/空气界面处完成，因而自组装过程不受基片的材质、尺寸和表面粗糙等因素的影响，可以大大减小密堆单层结构中的点缺陷和线缺陷，获得高质量、超大面积的密堆单层结构；其次，自然沉降转移法能够将水/空气界面处的密堆单层结构容易的转移至各种基片之上，同时能够保持水/空气界面处原始的密堆排列，因而可以在各种基片上制备超大面积、高质量的密堆单层结构；最后，这一制备技术还可以用来构建层数精确可控的多层结构[22]。与电子束曝光刻蚀技术和离子束刻蚀技术制备金属或介质微纳米结构相比，L-B 技术自组装形成的胶体小球阵列具有超大样品面积（~ m）和低成本等诸多优点[12]。

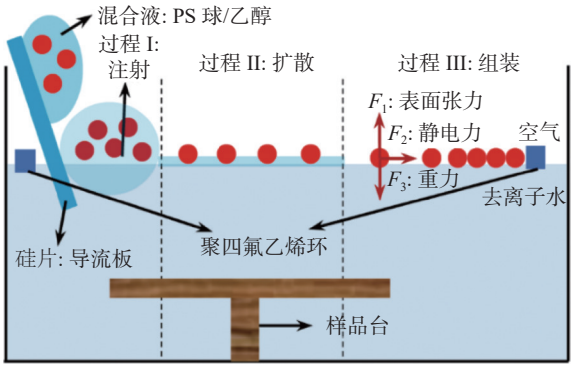


图 1 L-B 自组装技术原理图

3 实验内容

3.1 实验试剂与仪器

实验试剂：单分散 PS 小球溶液（直径：994 nm；CV < 3%）购自美国杜克公司，无水乙醇（无需进一步处理，直接使用），去离子水，高纯石英基片（尺寸：1 cm× 1 cm），高纯硅片，聚四氟乙烯环（直径：~ 10 cm），1 mL 医用注射器。

实验仪器设备：LongerPump：LSP01-2A 型高精度注射泵，LG16-C 雷渤儿高速离心机，AK-040S 型钰洁牌超声波清洗机，Gatan 682.HA 高真空镀膜仪，Zeiss Gemini 500 场发射扫描电子显微镜（SEM），JDW3-250 633 nm He-Ne 半导体激光器。

3.2 实验方法

L-B 技术制备高度有序的 PS 小球单层：首先利用高速离心机将 1% 固含量的 PS 球原液浓缩至固含量为 10%（转速：10 000 r/min，时间：20 min），并利用超声波清洗机将浓缩的 PS 小球再次分散均匀（超声时间：1 h）；其次，将 10% 固含量的

PS 球溶液与等体积的无水乙醇混合并超声混合均匀(超声时间：1 h)；最后，用 1 mL 的医用注射器抽取配置好的球溶液，并用高精度注射泵通过导流板(条形硅片)注射至放置有聚四氟乙烯环的去离子水/空气界面内(注射速率：1 μL/min)，大约 2 h 后即可在 10 cm 直径的聚四氟乙烯环内形成 PS 球单层。

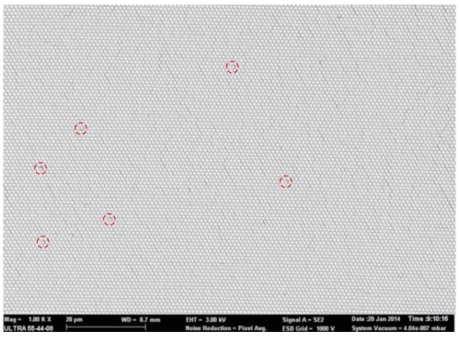
PS 小球单层的转移：将高纯石英片固定在样品台上，并在 PS 球溶液注射前提前浸入水中，待水/空气界面自组装形成 PS 小球单层后，通过自然沉降(排水法)的方法转移至石英基底上，最后利用自然蒸发的方法将样品晾干。

场发射扫描电子显微镜样品的制备：将制备好的石英基片样品放置于高真空的镀膜仪中，在 5×10^{-6} mbar 的高真空下溅射 30 nm Ag 膜(镀膜速率：~7.5 nm/min)。

4　实验结果及讨论

4.1　形貌表征

利用 L-B 自组装技术制备的 PS 小球单层结构的微观形貌首先利用场发射 SEM 进行观测。图 2 为制备的 1.0 μm 直径的 PS 小球单层结构的 SEM 照片，所测试区域大小为 110 μm×80 μm，发现 PS 小球为六角密堆排列，并且在测试区域内仅出现数个由球尺寸偏差产生的点缺陷(由红色圆圈标记)，需要指出的是这些微小的缺陷对于大面积球阵列作为二维光栅对激光产生的衍射并不会产生显著的影响。而胶体小球在基片上的自组装过程受基片的材质、表面粗糙等因素影响，其阵列中存在较多的点或线缺陷。[16] 因而证明了 L-B 技术的自组装过程可以排除基片的影响，能够获得高质量、高度有序的 PS 小球单层六角密堆排列结构。



(红色圆圈为标记的样品点缺陷)

图 2　1.0 μm PS 球阵列的 SEM 图

4.2　激光衍射图案

制备的 PS 小球单层结构的六角密堆特性和长程有序性还可以利用激光的衍射图案得到进一步的证明。图 3 为 633 nm He-Ne 激光通过 PS 球单层样品后在黑色屏幕上呈现的衍射图案，一级衍射呈现六个强的、有规则的激光斑点，进一步间接证明了 PS 小球为六角密堆排列，此外同时间接证明了制备 PS 球阵列样品排列的长程有序性，其单畴(排列取向相同)区域至少达到近 1 mm (激光光斑直径为：0.8 mm)。[15]

图 3　633 nm 激光的衍射图案

4.3　PS 球二维六角密堆结构的衍射规律

激光通过 PS 小球单层结构产生的衍射本质上是二维结构的衍射，因而可以将一维光栅的衍射规律拓展至二维结构，并建立光栅常数、激光波长与衍射角度等参数之间的关系。它们之间满足以下关系：

$$D\sin(\theta) = \pm m\lambda \tag{1}$$

式中：D 为光栅常数，m 为衍射级次(对于一级衍射，$m = 1$)，λ 为激光波长，这里需要说明的是单层 PS 球的六角密堆排列结构的光栅常数(D)并不简单是 PS 球的直径(d_{PS})。图 4 为 PS 球二维六角密堆排列的元胞(正六边形)，由图 4 所示，参数 D 和 d_{PS} 之间的关系为：

$$D = \frac{\sqrt{3}}{2}d_{PS} \tag{2}$$

在实验中，可以通过测量光屏上 1 级衍射斑点与 0 级衍射斑点之间的距离(d)和光屏与样品之间的间距(d')，如图 5 所示，从而测量出衍射角：

$$\theta = \arctan\left(\frac{d}{d'}\right) \tag{3}$$

表 1 为实验测试的 994 nm 直径 PS 球阵列的一级衍射角的三组数据，通过计算得到一级衍射

角的平均值为 47.3°。已知 PS 球的直径为 994 nm，激光波长为 633 nm，通过公式(1)-(3)可以得到一级衍射角的理论值为 47.34°。结果发现理论值与实验测量值惊人的吻合，因此成功地建立了 PS 球单层六角密排结构的衍射规律，并成功地将一维光栅的衍射拓展至二维结构，这一拓展大大丰富了激光衍射实验。

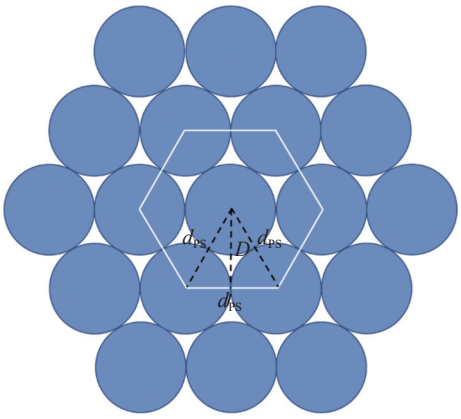


图 4　PS 球二维六角密堆排列的元胞

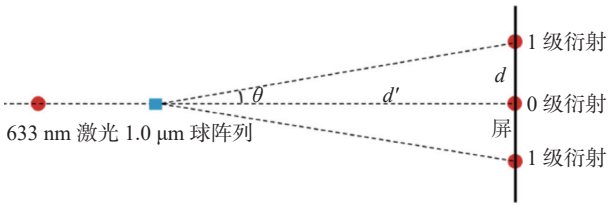


图 5　633 nm 激光通过 PS 小球阵列发生衍射的平面图

表 1　PS 球单层六角密堆排列结构一级衍射角的实验测量

d/mm	d'/mm	tan(θ)	θ
62.5	57	1.0965	47.6°
81.5	77	1.0584	46.6°
100	91	1.0989	47.7°

4.4　PS 球二维六角密堆结构激光衍射实验的拓展

在成功建立 PS 球二维六角密堆结构激光衍射规律的基础上，还可以将此衍射实验进行进一步的拓展，以此丰富二维结构的光衍射实验，培养学生的发散思维和创新能力。

① 给定 PS 球的直径(d_{PS} = 994 nm)，通过一级衍射角的实验测量，推断所使用的激光波长。

② 给定激光波长(λ = 633 nm)，通过一级衍射角的实验测量，推断所使用的 PS 球的直径，并建立 PS 球二维六角密堆排列结构的光栅常数与其直径的内在关系。

通过 PS 小球二维六角密堆排列结构的激光衍射及其拓展实验的综合设计，能够激发学生的学习兴趣，拓展其前沿视野，培养学生的科研创新思维和动手实践能力。

5　综合科研实验设计实施的探讨

利用前沿科研实验综合设计培养学生的创新意识和综合能力，采取以下措施对课程和综合实验环节进一步的完善。

1) 建立“教室-实验室”协同培养学生能力的机制。教师在课堂教学中讲授综合实验的理论知识和文献资料的查阅方法，分享科研实验流程及实验操作环节的注意事项，讲解实验数据处理的方法技巧及实验报告写作的相关要求，通过课堂讲授让学生初步了解科研实验的大致流程，对科研实验有一定的认识，激发其探索新事物、新知识的兴趣。在实验室，学生在教师的指导下，制定实验方案，完成一系列实验操作，得到实验数据，完成数据处理和撰写实验报告，最后制作 PPT 进行交流汇报。在整个实验环节中，可以培养学生的动手操作能力、数据处理能力、写作能力和口头表达能力。

2) 完善综合科研实验设计方案。在“教室-实验室”协同培养体系中，实验室是培养学生创新和综合能力的重要环节。考虑到综合科研实验的复杂性和系统性，可以将实验部分分拆为“样品制备及形貌表征”、“激光衍射光路搭建”和“实验测试和数据分析”等几大模块，学生可以根据自己的兴趣进行选择和分组，并且在交流汇报环节分享相关知识、所掌握的实验经验和技巧。将综合设计实验进行模块化的拆解，不仅有助于学生深入了解、学习和掌握所选择模块的有关知识和操作技巧，而且交流汇报环节能够让学生了解整个综合实验的全部流程的同时，还能很好地培养学生的团队协作意识和能力。

3) 根据已有科研实验成果，安排综合实验设计课题。从教师研究领域提炼的科研实验具有内在的前沿性、新颖性和可探索性，能够很好地培养学生的科研创新能力和综合素养。但是这里需要注意的是综合科研实验的课题首先要与学生的专业背景相关，相关的专业背景不仅有助于学生容易掌握和完成科研实验，而且还能让学生巩固和拓展其专业知识。其次是综合科研实验的设计要具备简单可操作性，能够让学生经过简单的仪

器培训就能够独立操作和完成，复杂的科研实验对本科生的动手和分析能力有较高的要求，超出其能力范围，因而不适宜给本科生开设。最后，综合科研实验设计要注重对学生综合能力的培养，通过实验的各个环节，综合培养学生查阅最新文献资料、实验操作、数据分析、交流汇报及团队协作等各种能力，最终实现对学生创新思维和综合能力的培养。

6　应用与展望

基于 L-B 技术内在的低成本和高产量，及制备超大面积(~ m)，[12] 高度有序的 PS 微球单层结构上的独特技术优势，加之 PS 球具有的良好的弹性和阵列结构对光的衍射在不同角度呈现出的不同的颜色，这些技术优势和光学特性使之有望在低成本的压敏膜、智能穿戴和改色车衣等场景获得重要的应用。[19, 23] 此外，利用超大面积、高度有序的 PS 球阵列作为模板，沉积半导体材料则有望在低成本、高效用太阳能光伏板展现重要的应用价值。[12, 17]

7　结束语

该综合实验设计采用 L-B 自组装技术制备了高质量的单层 PS 球六角密堆排列结构，系统分析了 PS 球的微观排列、有序度、激光衍射的图案及规律，成功地建立了 PS 球二维六角密堆排列结构的衍射规律。在实验过程中，学生从前沿文献资料查阅、实验仪器操作和衍射系统搭建、实验测试和数据处理、实验报告撰写和交流汇报等环节系统完成了一次完整的科研实验的训练，锻炼了学生查阅前沿文献能力、动手实践能力、数据分析和处理能力、提出/分析/解决问题的创新能力和团队协作能力，是对课堂教学和课本知识的有益补充和拓展，因而为培养创新型的新时代复合型人才进行了有益探索。

参 考 文 献

[1] 侯向锋, 周兆丰, 司佑全, 鲁池梅, 王凤琴. 学研教协同在传感技术及应用课程中的应用[J]. 湖北师范学院学报 (自然科学版), 2014, 34(3): 92−95.

[2] 邹念育, 张云翠, 贺晓阳, 李萍. 专业转型背景下教学科研一体化的研究探索[J]. 实验室科学, 2018, 21(6): 226−229.

[3] 宋哲, 冯秋菊. 教师科研引入“电子科学技术专业实验”课程教学模式的探索[J]. 实验科学与技术, 2018, 16(6): 71−74.

[4] 赵青山, 李健, 孙占海. 教学与科研实验室协同开放的探索[J]. 实验科学与技术, 2019, 17(6): 157−160.

[5] 姬海宁, 余鹏, 童鑫, 林峰, 李含冬, 巫江. 基于导师科研团队的研究生国际合作联合培养模式研究[J]. 实验科学与技术, 2022, 20(2): 57−61.

[6] 王金发, 戚康标, 何炎明. 实行研究性实验教学培养学生的研究能力[J]. 中国大学教学, 2005(4): 8−9.

[7] 杨双伟, 项华, 史艺, 毛澄洁. 小课题, 大作为—基于教研组的科研意识与能力提高的行动研究[J]. 物理教师, 2011, 32(4): 43−44.

[8] 于亚婷, 杜平安, 王振伟. “科研-教学”互动模式驱动下的本科教学[J]. 实验科学与技术, 2019, 17(2): 138−141.

[9] 何禄英, 余响林, 喻发全, 熊剑. MoS_2 微球制备及电化学性能综合研究型实验设计[J]. 实验技术与管理, 2021, 38(5): 79−83.

[10] 姬海宁, 余鹏, 童鑫, 林峰, 李含冬, 巫江. 基于导师科研团队的研究生国际合作联合培养模式研究[J]. 实验科学与技术, 2022, 20(2): 57−61.

[11] 王振林. 表面等离激元研究新进展[J]. 物理学进展, 2009, 29(3): 287−324.

[12] GAO P, HE J, ZHOU S, et. al. Large-area nanosphere self-assembly by a micro-propulsive injection method for high throughput periodic surface nanotexturing[J]. Nano Letters, 2015, 15: 4591−4598.

[13] KIM M H, IM S H, PARK O O. Rapid fabrication of two-and three-dimensional colloidal crystal films via confined convective assembly[J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15: 1329−1335.

[14] SUN J, LI Y, DONG H, et. al. Fabrication and light-transmission properties of monolayer square symmetric colloidal crystals via controlled convective self-assemble on 1D grooves[J]. Advanced Materials, 2008, 20: 123−128.

[15] SUN J, TANG C J, ZHAN P, et. al. Fabrication of centimeter-sized single-domain two-dimensional colloidal crystals in a wedge-shaped cell under capillary forces[J]. Langmuir, 2010, 26(11): 7859−7864.

[16] YE R, YE Y H, ZHOU Z, et. al. Gravity-assisted convective assembly of centimeter-sized uniform two-dimensional colloidal crystals[J]. Langmuir, 2013, 29: 1796−1801.

[17] ZHANG J, LI Y, ZHANG X, et. al. Colloidal self-assembly meets nanofabrication: from two-dimensional colloidal crystals to nanostructure arrays[J]. Advanced Materials, 2010, 22: 4249−4269.

[18] MOON G D, LEE, T I, KIM B, et. al. Assembled

monolayers of hydrophilic particles on water surfaces[J]. ACS Nano, 2011, 5(11): 8600−8612.

[19] MENG X, QIU D. Gas-flow-induced reorientation to centimeter-sized two-dimensional colloidal single crystal of polystyrene particle[J]. Langmuir, 2014, 30: 3019−3023.

[20] WANG X, WANG Y, CHEN Q. Rapid facial fabrication of silica colloidal crystal film at the air/water interface[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(12): 9711−9716.

[21] HO C C, CHEN P Y, LIN K H, et. al. Fabrication of monolayer of polymer/nanospheres hybrid at a water-air interface[J]. ACS Applied Materials& Interfaces, 2011, 3: 204−208.

[22] GU P, CAI X, CHEN S, et. al. Rapid fabrication of high-quality bare silica monolayer and multilayers at the water/air interface[J]. Results in Physics, 2020, 19(103404): 1−9.

[23] LEE H L, SHIM T S, HWANG H, et. al. Colloidal photonic crystals toward structural color palettes for security materials[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25: 2684−2690.

编辑　张俊