

# 垂直沉积法组装二元聚苯乙烯胶粒晶体

王晓冬<sup>1)</sup>, 仪桂云<sup>1)✉</sup>, 赵裴娜<sup>1)</sup>, 孙正林<sup>2)</sup>, 焦玲<sup>3)</sup>, 曹建亮<sup>1)</sup>, 孙广<sup>1)</sup>,  
孟哈日巴拉<sup>1)</sup>, 张战营<sup>1)</sup>

1) 河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000 2) 中国人民解放军防空兵学院, 郑州 450052

3) 铁道警官高等专科学校, 郑州 450052

✉ 通信作者, E-mail: ygyun@hpu.edu.cn

**摘要** 采用垂直沉积法组装了二元聚苯乙烯胶粒晶体, 研究了两种聚苯乙烯胶体微球的粒径比、质量比、温度和分散介质中乙二醇含量等因素对二元聚苯乙烯胶粒晶体组装花样的影响. 粒径比 > 4.45、质量比  $\geq 74:26$  是形成面心立方二元聚苯乙烯胶粒晶体的必要条件. 组装温度为 60 °C, 分散介质中乙二醇质量分数为 6% 时, 可得到更高质量的二元聚苯乙烯胶体晶体. 胶体微球二元垂直沉积机理研究表明: 两种聚苯乙烯胶体微球是同时在基片的表面进行组装的; 胶体微球在介质中的布朗运动、沉降速率及其在基片表面的组装速率三者之间匹配越好, 所得二元聚苯乙烯胶粒晶体质量越高.

**关键词** 胶粒晶体; 晶体生长; 自组装; 聚苯乙烯; 微球; 垂直沉积

**分类号** O648.1

## Fabrication of polystyrene binary colloidal crystals by vertical deposition

WANG Xiao-dong<sup>1)</sup>, YI Gui-yun<sup>1)✉</sup>, ZHAO Pei-na<sup>1)</sup>, SUN Zheng-lin<sup>2)</sup>, JIAO Ling<sup>3)</sup>, CAO Jian-liang<sup>1)</sup>, SUN Guang<sup>1)</sup>,  
HARI Ba-la<sup>1)</sup>, ZHANG Zhan-ying<sup>1)</sup>

1) School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

2) PLA Air Defence College, Zhengzhou 450052, China 3) Railway Police College, Zhengzhou 450052, China

✉ Corresponding author, E-mail: ygyun@hpu.edu.cn

**ABSTRACT** Binary colloidal crystals were fabricated by a vertical deposition method with two sub-micrometer size polystyrene (PS) microspheres. The self-assembled patterns of binary colloidal crystals (bCCs) were investigated by varying the size ratio, the mass ratio of PS microspheres, the temperature and content of ethylene glycol in water. It is found that PS binary colloidal crystals with face-centered cube (fcc) arrangement can be obtained while the size ratio is more than 4.45 and the mass ratio is not less than 74:26. High-quality PS binary colloidal crystals are easily generated at the temperature of 60 °C and the mass fraction of ethylene glycol in dispersing medium of 6%. The study also shows that self-assembly of two PS microspheres on the substrate surface is operated at the same time, and in this regard the vertical deposition method has a great deal of difference from other methods. In addition, PS binary colloidal crystals have a higher quality with the increase of matching between Brownian motion, sedimentation rate of PS colloidal microspheres in water, and self-assembly rate on the substrate surface.

**KEY WORDS** colloidal crystals; crystal growth; self assembly; polystyrene; microspheres; vertical deposition

在过去十几年中,由单分散胶体微球自组装而成的二维或三维胶体晶体逐渐引起了人们的兴趣,因为它在许多领域都有着潜在的应用,比如光子带

隙材料、光电器件和生物芯片传感器<sup>[1-5]</sup>. 随着研究深入,胶粒晶体的研究逐渐区分为一元、二元和三元等类型,近年来特别是二元胶粒晶体(binary col-

收稿日期: 2013-04-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(1172065, 60877028); 河南省博士后科研项目(2013038); 河南省教育厅自然科学研究计划资助项目(2011B150011, 2010B430013); 河南省高校科技创新团队支持计划资助项目(2012IRTS THN007)

DOI: 10.13374/j.issn1001-053x.2014.07.013; http://journals.ustb.edu.cn

loidal crystals, bCCs)<sup>[6-16]</sup> 和三元胶粒晶体(ternary colloidal crystals, tCCs)<sup>[6]</sup> 逐渐成为研究的热点. 因为仅由一种类型的胶体粒子构造的晶体, 其晶体结构被限制在几种简单的类型, 比如面心立方(fcc)、六方密堆积(hcp)或体心立方(bcc). 用两种大小微球自组装的 bCCs 具有大量的晶体结构, 结构取决于体积分数和小球对大球的尺寸比例<sup>[14]</sup>. 这种新类型的胶体晶体(胶体合金) 不仅发挥组装纳米微球系统的理想模型, 而且可能会产生新的物理特性和实际的应用潜力, 特别是在组装具有完全带隙光子晶体的应用方面, 而这一点采用单一尺寸微球是比较难于实现的.

文献报道了多种方法用于胶粒晶体自组装, 例如重力沉积<sup>[17-18]</sup>、垂直沉积<sup>[19]</sup>、电泳沉积<sup>[20]</sup>、悬涂法<sup>[21-22]</sup>、狭槽池子法<sup>[23]</sup>、LB膜技术<sup>[24]</sup>、气-液界面自组装<sup>[25-28]</sup> 以及水平沉积法<sup>[6]</sup>. 尽管上述方法可组装出质量良好的胶粒晶体, 但更多的研究仅限于一元胶粒晶体. 在过去的几年中, 一些新型的方法被用于组装 bCCs 或 tCCs. Wang 等<sup>[6]</sup> 采用水平沉积法简单而高效地组装了大面积的 bCCs, 同时不需要复杂的仪器设备. Kim 等<sup>[8]</sup> 提出了一种等离子体-电子辐射热分解法用于制备单层胶体晶体和 bCCs, 该方法首先通过改变初始胶体粒子粒径和热分解时间来可控组装六角非密堆积单层胶体晶体, 再将不同尺寸的胶体微球复合在六角非密堆积单层胶体晶体内而制得. bCCs 还可以通过逐层生长法<sup>[16]</sup>、垂直提升<sup>[11, 13]</sup> 和接触印刷<sup>[29]</sup> 等方法来制备. Wang 等<sup>[30]</sup> 通过垂直提升技术制备 tCCs 及其反二元蛋白石的三维结构, 证明了小球在大球的网络结构中是在以密堆积形式有序排列的.

本文采用垂直沉积法来组装聚苯乙烯 bCCs. 与前面提到的方法相比, 本方法所使用的仪器设备简单, 制作 bCCs 晶体时间短且效率高, 晶体材料因附着于玻璃基片而易于表征和应用. 另外, 该方法多被用于组装一元胶粒晶体, 而关于 bCCs 的研究相对较少. 本文通过研究提出了粒径比  $\gamma = d_L/d_S > 4.45$ 、质量比  $\varphi = C_L/C_S \geq 74:26$  是二元组装的两个关键因素, 从而揭示了胶体微球垂直沉积二元组装的微观过程及机理, 这一点在其他文献中鲜有报道.

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

试剂: 亚微米尺度的聚苯乙烯(PS)胶体微球采用乳液聚合法<sup>[31]</sup> 制备. 无水乙醇、四氢呋喃、丙酮和乙二醇均为分析纯.

仪器: GZX-9070 型数显鼓风干燥箱; KQ-300E 型超声波清洗器; EL204 型电子天平; BSZ-2 型自动双重蒸馏水器; JEOL JSM-6390/LV 型扫描电子显微镜; DSC-TX5 型数码相机.

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 基片与组装瓶的准备和处理

基片采用普通玻璃载玻片, 切割成 25 mm × 15 mm 的矩形条状, 如图 1 所示. 依次用蒸馏水和四氢呋喃漂洗, 用丙酮和乙醇超声清洗 10 ~ 20 min, 蒸馏水冲洗, 最后烘干备用.

组装瓶由称量瓶和塑料瓶盖所组成. 称量瓶的规格为 25 mm × 25 mm 如图 1 所示. 在瓶盖上割出 15 mm × 4 mm 的矩形狭缝. 组装瓶依次用自来水清洗, 在乙醇和蒸馏水中超声清洗 5 ~ 10 min, 蒸馏水冲洗, 最后烘干备用.

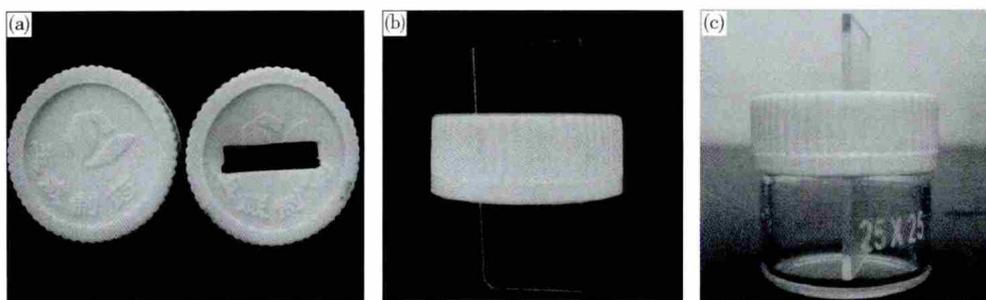


图1 基片与组装瓶的照片. (a) 瓶盖; (b) 基片与瓶盖; (c) 基片与组装瓶

Fig. 1 Photos of the substrate and assembled bottle: (a) bottle cap; (b) substrate and bottle cap; (c) substrate and assembled bottle

#### 1.2.2 二元 PS 胶粒晶体的组装

以二次蒸馏水作为分散介质, 将两种粒径的 PS 胶体微球配制成一定质量比的悬浮液, 再移入到组装瓶中, 超声分散 10 min. 将玻璃基片垂直插入组

装瓶中, 并固定. 将上述带有 PS 微球悬浮液的组装瓶置于鼓风干燥箱内, 在一定温度下组装 4 ~ 6 h, 便得到了附着在玻璃基片上的 PS 微球二元胶粒晶体. 将组装好的晶体编号并密封于干净的表面皿中待表

征 如图 2 所示.

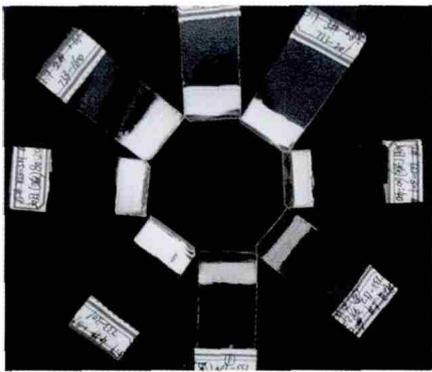


图 2 二元 PS 胶粒晶体样品的宏观图像  
Fig.2 Macroscopic pictures of PS binary colloidal crystals

### 1. 2. 3 二元胶粒晶体的表征

采用 JEOL JSM-6390/LV 型扫描电子显微镜对二元 PS 胶粒晶体的微观形貌进行表征,使用 DSC-TX5 型数码相机对二元 PS 胶粒晶体的宏观形貌进行表征.

## 2 结果与讨论

### 2. 1 二元 PS 胶粒晶体的微观形貌

图 3 是采用垂直沉积法组装得到的二元 PS 胶粒晶体的扫描电镜照片.使用的两种 PS 胶体微球的粒径分别为  $(733 \pm 13)$  nm 和  $(152 \pm 8)$  nm,粒径比  $d_L/d_S$  为 4.82  $d_L$  为大球粒径  $d_S$  为小球粒径.质量比  $\varphi = C_L/C_S = 74:26$   $C_L$  为大球质量分数  $C_S$  为小球质量分数.大球在悬浮液中的质量分数  $C_L$  为 0.3%.二次蒸馏水和乙二醇的混合溶液作为分散介质,其中乙二醇的质量分数为 6% 组装温度  $T$  为 60 °C.

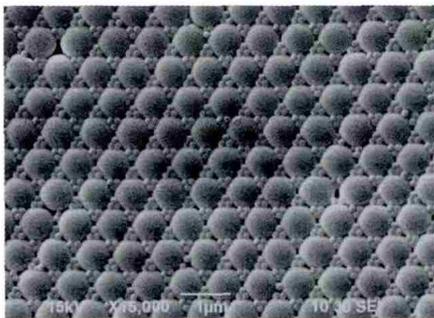


图 3 二元 PS 胶粒晶体的扫描电镜图.  $d_L/d_S = 4.82$  ,  $d_L = 733$  nm ,  $C_L/C_S = 74:26$

Fig.3 SEM image of PS binary colloidal crystals.  $d_L/d_S = 4.82$  ,  $d_L = 733$  nm ,  $C_L/C_S = 74:26$

从图 3 中可以看出,两种 PS 微球均呈有序排列,其中大球呈现 fcc 结构的有序排列.在上述条件下,大球的间隙被 4 个小球所填充,且以倒金字塔形

式排列在一起,每个大球被 24 个小球所包围.尽管如此,从图 3 中仍可发现小球排列存在缺陷,在某些大球的间隙上缺 1 个小球而只有 3 个,或者增加 1 个小球而变成 5 个.

### 2. 2 粒径比对二元胶粒晶体组装花样的影响

采用垂直沉积法组装一元 PS 胶粒晶体的研究报道较多,而采用该方法组装二元胶粒晶体的报道却鲜见报道.本文首先研究了两种胶体 PS 粒径比对组装花样的影响.粒径比  $\gamma$  是指大球对小球粒径的比值,如下式所示:

$$\gamma = d_L/d_S. \tag{1}$$

式中  $\gamma$  为粒径比.

粒径比研究中所使用的 PS 微球的粒径和粒径比如表 1 所示.两种微球的质量比  $\varphi = C_L/C_S = 74:26$ .大球在悬浮液中的质量分数为  $C_L = 0.3\%$ .以二次蒸馏水作为分散介质,组装温度  $T$  为 60 °C.

表 1 两种 PS 微球的粒径比及粒径  
Table 1 Size ratio and diameter of two kinds of PS microspheres

编号	$\gamma$	$d_L$ /nm	$d_S$ /nm
a	5.73	733	128
b	4.82	733	152
c	3.62	733	201
d	2.44	733	301

图 4 是不同粒径比下 PS 二元胶粒晶体的扫描电镜照片.从图 4 中可以明显看出来:粒径比分别为 5.73 和 4.82 时,在 PS 二元胶粒晶体中两种 PS 微球均呈有序排列,其中大球呈现 fcc 有序排列,小球规整地排列在大球的间隙之中,如图 4(a) 和(b) 所示;而粒径比为 3.62 和 2.44 时,二元 PS 微球组装体中大小球均为无序排列.由此可见,粒径比对垂直沉积法组装二元胶粒晶体的组装花样有重要的影响,这种影响也反映着两种 PS 微球的组装机理.为此我们计算了一种临界状况的粒径比,即 4 个大球彼此相接触,同时其内部的孔隙中被 1 个小球所填充,并与 4 个大球相切,如图 5 所示.图 5 中显示的是大球呈 fcc 密堆积的一个最小结构单元.在这种临界状况下,运用立体几何计算可得到两种球体的粒径比  $\gamma$  为 4.45,本文称之为临界粒径比  $\gamma_C$ ,即  $\gamma_C = 4.45$ .

从图 4 中可以看出,对于图 4(a) 和(b) 两种情况下的粒径比  $\gamma$  均大于  $\gamma_C$ .在这种情况下,4 个大球的间隙内至少可以填充下 1 个小球.换言之,1 个小球无法撑开 4 个相接触的大球.因此两种 PS 微球进行垂直沉积组装时,大球能够不受小球影响地

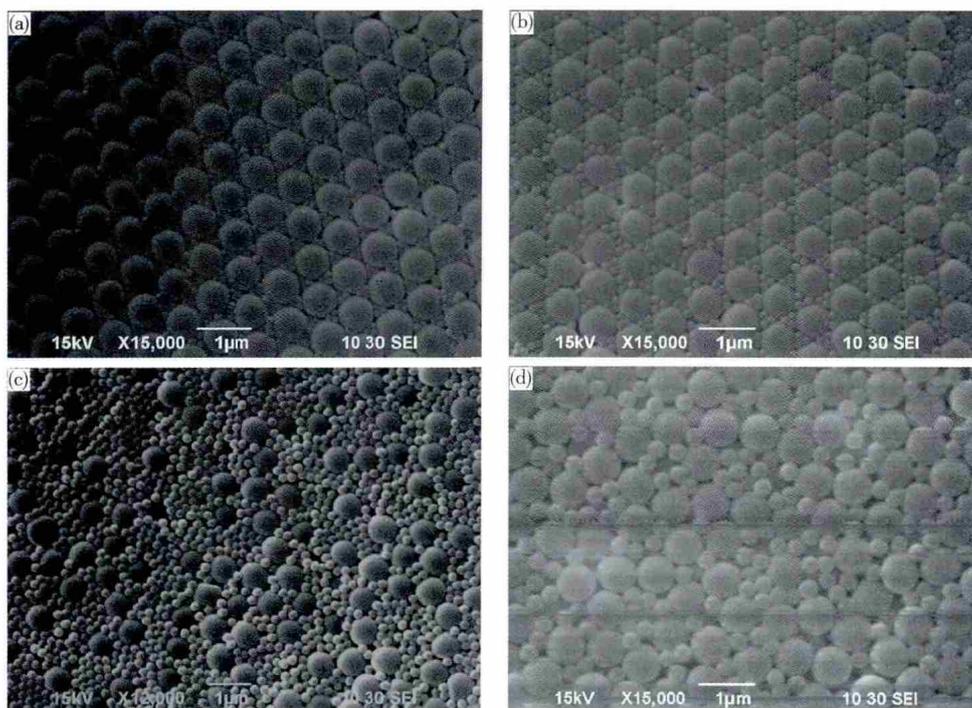


图 4 不同粒径比下 PS 二元胶粒晶体的扫描电镜图。(a) 5.73; (b) 4.82; (c) 3.62; (d) 2.44

Fig. 4 SEM images of PS binary colloidal crystals at different size ratios: (a) 5.73; (b) 4.82; (c) 3.62; (d) 2.44

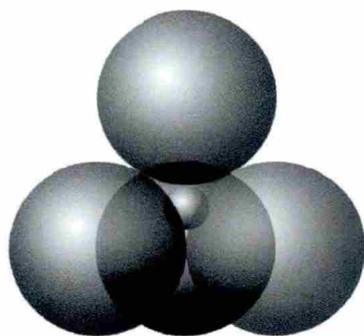


图 5 fcc 排列的 4 个大球与其孔隙内小球相切示意图(粒径比  $d_L/d_S = 4.45$ )

Fig. 5 Fcc stacked schematic of four larger spheres that are tangent to a small sphere in their pore (the size ratio  $d_L/d_S = 4.45$ )

按照 fcc 密堆积排列, 小球再在大球 fcc 排列形成的骨架上进行有序排列。那么对于图 4(c) 和(d) 两种情况而言, 粒径比  $\gamma$  均小于  $\gamma_c$ , 这种情况下大球的组装将受到小球的影响。即 3 个大球组装在一起, 1 个小球刚好组装在 3 个大球形成凹陷处后, 第 4 个大球仅仅能够同时与其他 2 个大球相接触, 却无法与第 3 个大球接触, 亦即小球有可能将进行 fcc 排列的 4 个大球撑开。如此而言, 4 个大球就无法形成 fcc 形式的密堆积有序排列, 从而呈现大小球均匀混杂在一起, 并呈无序排列的状况。以上分析表明, 垂直沉积法进行二元 PS 胶体微球组装时, 所选两种微球的粒径比大于临界粒径比  $\gamma_c$  是形成 fcc 有序排列

的前提条件之一。

### 2.3 质量比对 PS 二元胶粒晶体组装花样的影响

图 6 显示的是不同质量比下 PS 二元胶粒晶体的组装花样。大球粒径为  $(733 \pm 13)$  nm, 粒径比  $\gamma$  为 4.82。图 6 中 (a) ~ (d) 所对应的两种微球的质量比  $\varphi$  分别为 85:15、80:20、60:40 和 50:50。大球在悬浮液中的质量分数为  $C_L$  为 0.3%。二次蒸馏水作为分散介质, 组装温度  $T$  为  $60^\circ\text{C}$ 。

从图 6 中可以看出, 质量比  $\varphi$  为 85:15 和 80:20 时, 二元 PS 胶粒晶体中大小球均呈现有序排列, 其中大球呈现 fcc 有序排列。当质量比  $\varphi$  为 60:40 和 50:50 时, 二元 PS 微球组装体中两种胶体微球均呈现无序排列。由此可见, 两种 PS 胶体微球在悬浮液中的质量比对二元 PS 胶粒晶体的组装花样也有着重要的影响。

对于 fcc 形式密堆积一元胶粒晶体结构单元而言, 其中微球所占的体积分数为 74%, 微球间隙的体积分数为 26% (如图 7 所示), 微球与其间隙的体积比为 74:26。对于二元 PS 胶体微球在悬浮液中而言, 其质量比就相当于体积比, 因此本文将把这个 74:26 的体积比称之为二元 PS 胶体微球悬浮液的临界质量比  $\varphi_c$ 。对于图 6(a) 和 (b), 其悬浮液中两种 PS 胶体微球的质量比  $\varphi$  均大于临界质量比  $\varphi_c$ 。在这样的条件下, 两种 PS 微球在基片表面垂直沉积组装时, 可以满足大球 fcc 密堆积有序排列所要求

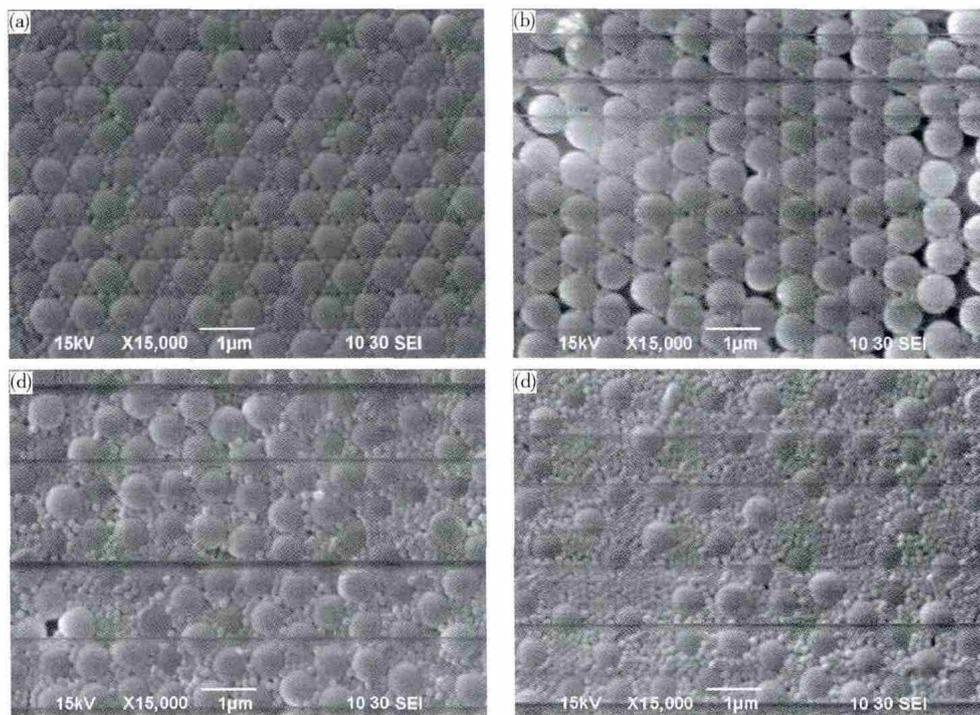


图 6 不同质量比  $\varphi$  下 PS 二元胶粒晶体的扫描电镜照片. (a) 85:15; (b) 80:20; (c) 60:40; (d) 50:50  
 Fig. 6 SEM images of PS binary colloidal crystals at different mass ratios: (a) 85:15; (b) 80:20; (c) 60:40; (d) 50:50

的体积分数; 小球分布在大球形成的组装体的间隙内, 是一种非完全填充间隙的排列状态. 对于图 6 (c) 和 (d), 悬浮液中两种 PS 胶体微球的质量比  $\varphi$  均小于临界质量比  $\varphi_c$ . 此时无法满足大球按照 fcc 密堆积有序排列所要求的体积分数, 从而大球小球均呈现无序排列分布. 由此可见, 质量比  $\varphi \geq \varphi_c$  也是得到二元 PS 胶粒晶体的条件之一.

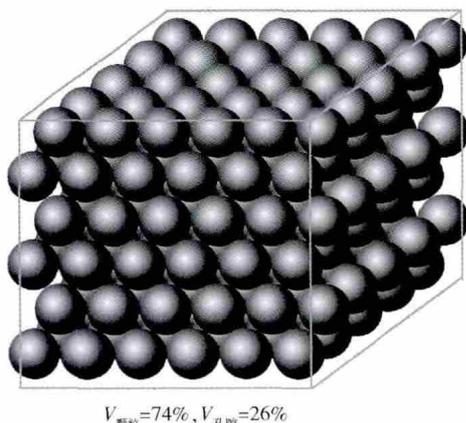


图 7 面心立方排列胶体晶体示意图(其中颗粒和孔隙的体积分数分别为 74% 和 26%)  
 Fig. 7 Schematic of colloidal crystals with fcc arrangement (the volume fractions of particles and pores are 74% and 26%, respectively)

质量比  $\varphi$  对垂直沉积组装二元 PS 胶粒晶体有如此深刻的影响, 实际上是垂直沉积组装方法内在机制的反应. 这一点与 PS 微球悬浮液气-液界面的

二元漂浮组装存在较大的不同. 漂浮组装基本上不受两种胶体微球质量比的影响, 因为其组装过程是以大球的组装为主导的<sup>[32]</sup>. 本节实验结果表明, 垂直沉积二元组装中大球和小球是同时组装的. 这样悬浮液中两种 PS 微球的质量比  $\varphi$  将直接影响其在基片表面的排列形式, 即  $\varphi \geq \varphi_c$  将呈现有序二元排列, 反之则为无序排列.

#### 2.4 温度对 PS 二元胶粒晶体组装花样的影响

图 8 是在不同组装温度下得到的二元 PS 胶粒晶体. 图 8 (a) ~ (d) 对应的组装温度  $T$  分别为 40、50、60 和 70  $^{\circ}\text{C}$ . 其中大球粒径为  $(733 \pm 13)$  nm, 粒径比  $\gamma$  为 4.82, 质量比  $\varphi$  为 74:26, 大球在悬浮液中的质量分数为  $C_L$  为 0.3%. 二次蒸馏水作为分散介质.

从图 8 中可以看出, 随着组装温度的增加, 二元 PS 胶粒晶体大球排列呈现无序到有序, 再到无序的变化趋势, 表明组装温度对二元 PS 胶粒晶体的组装花样也存在影响. 我们知道, 胶体中胶体粒子都存在布朗运动, 而且布朗运动速率与分散体系的温度及胶体粒子大小有关. 通常随着体系温度的升高和粒子粒径的降低, 布朗运动加快. 另外, 二元胶体体系中胶体粒子都存在不同程度的重力沉降, 通常粒子粒径越大, 沉降速率越快. 一定条件下, 布朗运动与重力沉降可达到平衡, 即沉降平衡.

对于图 8 (a) 而言, 由于组装温度为 40  $^{\circ}\text{C}$ , 可能

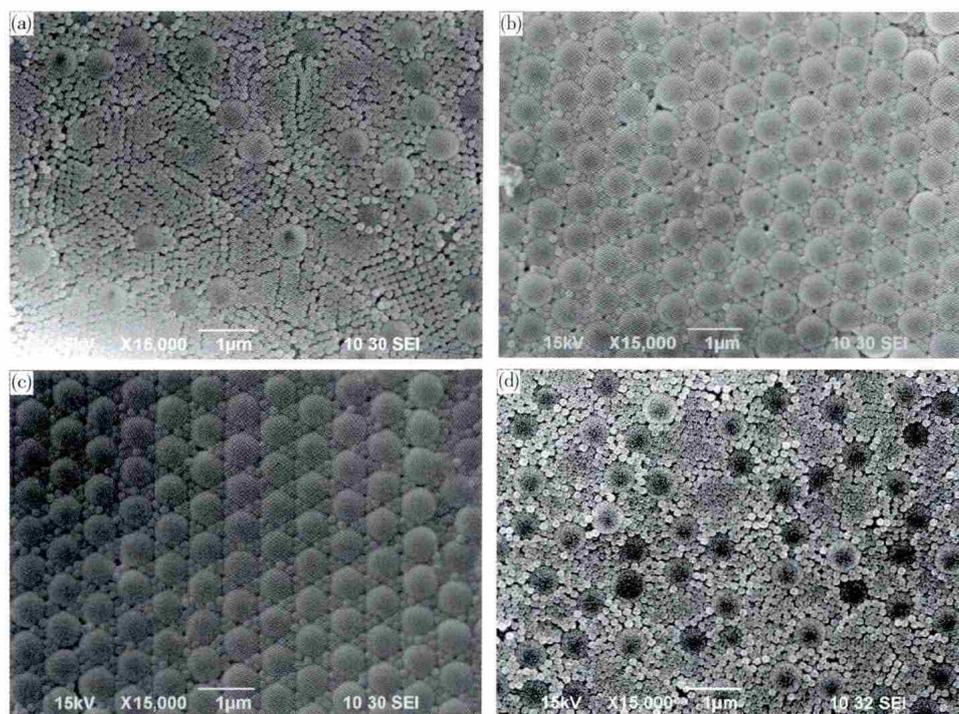


图 8 不同温度  $T$  下 PS 二元胶粒晶体的扫描电镜照片. (a) 40 °C; (b) 50 °C; (c) 60 °C; (d) 70 °C

Fig. 8 SEM images of PS binary colloidal crystals at different self-assembly temperatures: (a) 40 °C; (b) 50 °C; (c) 60 °C; (d) 70 °C

存在小球布朗运动速率适中,大球沉降速率过快,两个速率无法与 PS 微球在基片的组装速率相匹配,从而出现小球多于大球,小球局部有序,且大球无序排列的情况. 对于图 8(b) 和(c), 组装温度分别为 50 °C 和 60 °C, 小球布朗运动速率增加,大球沉降速率适中,两个速率与 PS 微球组装速率匹配较好,最终得到大球 fcc 有序排列的二元 PS 胶粒晶体. 对于图 8(d), 组装温度为 70 °C, 小球布朗运动速率过快,大球沉降速率进一步降低,两个速率与 PS 微球的组装速率又出现无法较好匹配的现象,最终出现无序排列. 相比较而言, 组装温度在 60 °C 时得到的二元 PS 胶粒晶体的质量较好.

### 2.5 分散介质中乙二醇质量分数对 PS 二元胶粒晶体组装花样的影响

图 9 是分散介质中含有不同质量分数乙二醇情况下得到的二元 PS 胶粒晶体. 图 9(a) ~ (d) 对应的乙二醇质量分数分别为 0、3%、6% 和 9%. 其中大球粒径为  $(733 \pm 13)$  nm, 粒径比  $\gamma$  为 4.82, 质量比  $\phi$  为 74:26, 大球在悬浮液中的质量分数为  $C_1$  为 0.3%, 组装温度  $T$  为 60 °C.

从图 9 中可以看出, 乙二醇在分散介质中质量分数从 0 增加到 9%, 基本上均可实现二元 PS 胶体微球的有序自组装, 但组装的质量存在差别, 其中以乙二醇的质量分数为 6% 时的组装有序度最好. 组装质量的差别也是与两种胶体微球的布朗运动和沉

降速率及其在基片上组装速率的匹配有关的, 这一点与 2.4 节中温度的影响有相似之处. 通常在一定条件下乙二醇的黏度远大于水, 因此加入了乙二醇的溶液要比纯水的黏度大很多. 随乙二醇含量的增加, 分散介质的黏度会随之增加. 介质黏度的增加会同时降低二元 PS 胶体微球的布朗运动与沉降速率, 从而与二元 PS 微球的组装速率有较好的匹配. 从实验结果来看: 乙二醇质量分数为 0 和 9% 时, 二元 PS 胶粒晶体的质量也最差, 可能三个速率匹配最差, 如图 9(a) 和(d) 所示; 而乙二醇质量分数为 3% 和 6% 时, 组装质量也相对较高, 可能速率匹配更好, 如图 9(b) 和(c) 所示.

### 3 结论

采用垂直沉积法进行了二元 PS 胶体微球的自组装, 研究了两种 PS 胶体微球的粒径比、质量比、组装温度和分散介质黏度等因素对组装二元 PS 胶粒晶体的影响. 通过上述影响因素的研究, 揭示了垂直沉积法组装二元 PS 胶体晶体的内在机制. 两种 PS 胶体微球的粒径比大于临界粒径比, 质量比大于等于临界质量比是得到二元 PS 胶粒晶体的前提条件. 适宜的组装温度和分散介质黏度有助于提高二元 PS 胶粒晶体的质量. 质量比的考察结果表明, 两种 PS 胶体微球在基片的表面是同时进行组装的. 组装温度和分散介质黏度研究结果表明, PS 胶体微

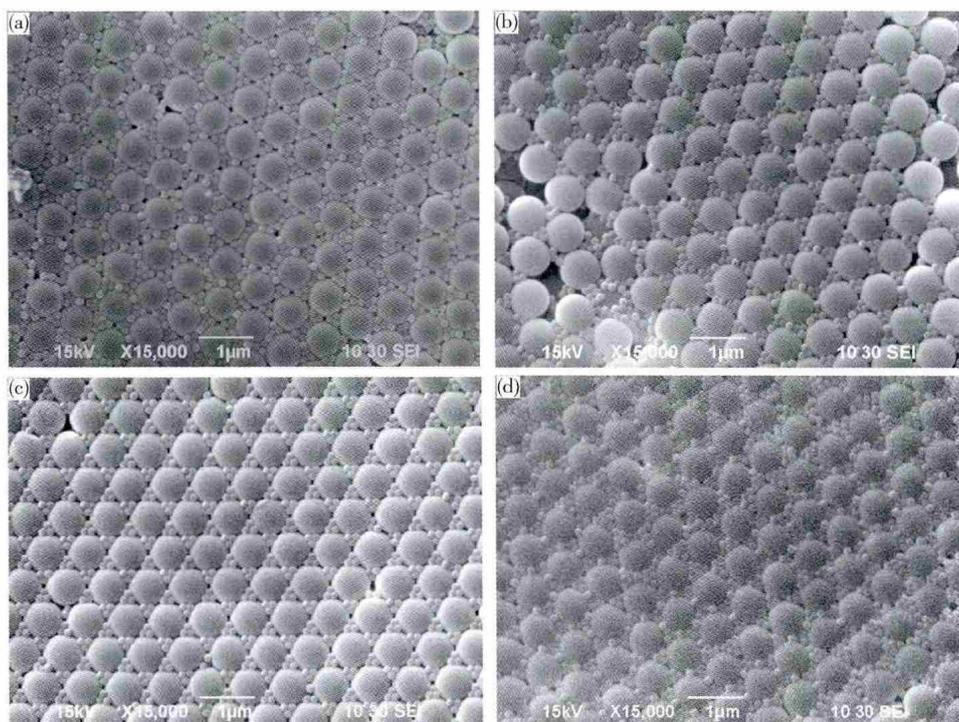


图 9 分散介质中乙二醇不同质量分数下 PS 二元胶粒晶体的扫描电镜照片. (a) 0%; (b) 3%; (c) 6%; (d) 9%

Fig. 9 SEM images of PS binary colloidal crystals at different mass fractions of ethylene glycol in water: (a) 0%; (b) 3%; (c) 6%; (d) 9%

球的布朗运动、沉降速率及其在基片表面的组装速率三者之间匹配越好 组装的二元 PS 胶粒晶体质量越高.

参 考 文 献

[1] Gu Z Z , Uetsuka H , Takahashi K , et al. Structural color and the lotus effect. *Angew Chem Int Ed* , 2003 , 42( 8 ) : 894

[2] Xia Y N , Gates B , Yin Y , et al. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications. *Adv Mater* , 2000 , 12( 10 ) : 693

[3] Velev O D , Lenhoff A M , Kaler E W. A class of microstructured particles through colloidal crystallization. *Science* , 2000 , 287 ( 5461 ) : 2240

[4] Norris D J , Vlasov Y A. Chemical approaches to three-dimensional semiconductor photonic crystals. *Adv Mater* , 2001 , 13( 6 ) : 371

[5] Wijnhoven J E G J , Vos W L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. *Science* , 1998 , 281( 5378 ) : 802

[6] Wang L K , Wan Y , Li Y Q , et al. Binary colloidal crystals fabricated with a horizontal deposition method. *Langmuir* , 2009 , 25 ( 12 ) : 6753

[7] Dai Z F , Li Y , Duan G T , et al. Phase diagram , design of monolayer binary colloidal crystals , and their fabrication based on ethanol-assisted self-assembly at the air/water interface. *ACS Nano* , 2012 , 6( 8 ) : 6706

[8] Kim J J , Li Y , Lee E J , et al. Fabrication of size-controllable hexagonal non-close-packed colloidal crystals and binary colloidal crystals by pyrolysis combined with plasma-electron coirradiation of polystyrene colloidal monolayer. *Langmuir* , 2011 , 27( 6 ) : 2334

[9] Yu J , Yan Q F , Shen D Z. Co-self-assembly of binary colloidal

crystals at the air-water interface. *ACS Appl Mater Int* , 2010 , 2 ( 7 ) : 1922

[10] Huang X G , Zhou J , Fu M , et al. Binary colloidal crystals with a wide range of size ratios via template-assisted electric-field-induced assembly. *Langmuir* , 2007 , 23( 17 ) : 8695

[11] Cong H L , Cao W X. Array patterns of binary colloidal crystals. *J Phys Chem B* , 2005 , 109( 5 ) : 1695

[12] Wang D Y , Möhwald H. Rapid fabrication of binary colloidal crystals by stepwise spin-coating. *Adv Mater* , 2004 , 16( 3 ) : 244

[13] Kitaev V , Ozin G A. Self-assembled surface patterns of binary colloidal crystals. *Adv Mater* , 2003 , 15( 1 ) : 75

[14] Dinnebier R E , Gunnarsson O , Brumm H , et al. Structure of haloform intercalated C<sub>60</sub> and its influence on superconductive properties. *Science* , 2002 , 296( 5565 ) : 109

[15] Kuroda Y , Sakamoto Y , Kuroda K. Selective cleavage of periodic mesoscale structures: two-dimensional replication of binary colloidal crystals into dimpled gold nanoplates. *J Am Chem Soc* , 2012 , 134( 20 ) : 8684

[16] Velikov K P , Christova C G , Dullens R P A , et al. Layer-by-layer growth of binary colloidal crystals. *Science* , 2002 , 296 ( 5565 ) : 106

[17] Zhu J X , Li M , Rogers R , et al. Crystallization of hard-sphere colloids in microgravity. *Nature* , 1997 , 387( 6636 ) : 883

[18] Míguez H , Meseguer F , López C , et al. Control of the photonic crystal properties of fcc-packed submicrometer SiO<sub>2</sub> spheres by sintering. *Adv Mater* , 1998 , 10( 6 ) : 480

[19] Jiang P , Bertone J F , Hwang K S , et al. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem Mater* , 1999 , 11( 8 ) : 2132

[20] Holgado M , García-Santamaría F , Blanco A , et al. Electro-

- phoretic deposition to control artificial opal growth. *Langmuir*, 1999, 15(14): 4701
- [21] Jiang P, McFarland M J. Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(42): 13778
- [22] Mihi A, Ocaña M, Míguez H. Oriented colloidal-crystal thin films by spin-coating microspheres dispersed in volatile media. *Adv Mater*, 2006, 18(17): 2244
- [23] Park S H, Gates B, Xia Y. A three-dimensional photonic crystal operating in the visible region. *Adv Mater*, 1999, 11(6): 462
- [24] Reculusa S, Ravaine S. Synthesis of colloidal crystals of controllable thickness through the Langmuir-Blodgett technique. *Chem Mater*, 2003, 15(2): 598
- [25] Im S H, Park O O. Effect of evaporation temperature on the quality of colloidal crystals at the water-air interface. *Langmuir*, 2002, 18(25): 9642
- [26] Im S H, Lim Y T, Suh D J, et al. Three-dimensional self-assembly of colloids at a water-air interface: a novel technique for the fabrication of photonic bandgap crystals. *Adv Mater*, 2002, 14(19): 1367
- [27] Wang X D, Dong P, Yi G Y. Evaporating self-assembly method to fabricate good-quality polystyrene microsphere colloid crystal. *Acta Phys Sin*, 2006, 55(4): 2092
- (王晓冬, 董鹏, 仪桂云. 制备高质量聚苯乙烯微球胶粒晶体的蒸发自组合法. *物理学报*, 2006, 55(4): 2092)
- [28] Wang X D, Dong P, Chen S L, et al. The mechanism of self-assembly of polystyrene submicrospheres at water-air interface. *Acta Phys Sin*, 2007, 56(5): 3017
- (王晓冬, 董鹏, 陈胜利, 等. 亚微米聚苯乙烯微球在气-液界面组装的机理研究. *物理学报*, 2007, 56(5): 3017)
- [29] Burkert K, Neumann T, Wang J, et al. Automated preparation method for colloidal crystal arrays of monodisperse and binary colloid mixtures by contact printing with a pintool plotter. *Langmuir*, 2007, 23(6): 3478
- [30] Wang J J, Li Q, Knoll W, et al. Preparation of multilayered trimodal colloid crystals and binary inverse opals. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(49): 15606
- [31] Shouldice G T D, Vandezande G A, Rudin A. Practical aspects of the emulsifier-free emulsion polymerization of styrene. *Eur Polym J*, 1994, 30(2): 179
- [32] Wang X D, Yi G Y, Dong P, et al. Mechanism of floating self-assembly of binary colloidal particles at water-air interface of suspension. *Acta Phys Chim Sin*, 2007, 23(11): 1707
- (王晓冬, 仪桂云, 董鹏, 等. 悬浮液气-液界面二元胶体颗粒的漂浮组装机理. *物理化学学报*, 2007, 23(11): 1707)