中国科学: 化学 2012 年 第 42 卷 第 5 期: 688 ~ 701
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

评 述 庆祝王佛松院士 80 华诞专刊

功能型聚合物光子晶体的制备及应用

黄羽, 王京霞*, 宋延林*, 江雷

北京分子科学国家实验室; 中国科学院化学研究所新材料实验室, 北京 100190
*通讯作者 E-mail: ylsong@iccas.ac.cn; wangzhang@iccas.ac.cn

收稿日期: 2011-11-30; 接受日期: 2011-12-18; 网络版发表日期: 2012-04-01
doi: 10.1360/032011-785

摘要 光子晶体因其特殊的光调控性能, 在各类高性能光学器件方面具有重要的应用前景. 本文主要阐述了功能型聚合物光子晶体的制备方法及其在防护涂层、高效发光、高灵敏检测和高性能光信息存储等方面的应用.

关键词
聚合物
功能型光子晶体
制备
应用

1 引言

光子晶体是由不同折光指数的材料在空间周期性排列得到的结构材料[1~6]. 利用光子晶体折光指数的周期性变化, 可以调控一定波长光的禁阻. 这种对光的调控性能类似于半导体对电子的控制, 因此光子晶体被称为“光半导体”材料. 光子晶体的研究为制备新型功能材料及高性能的光学器件提供了新的方向[7~14].

光子晶体的制备主要有自上而下的物理加工方法及自下而上的自组装方法. 物理加工方法主要以光刻为主, 如电子束刻蚀和离子束刻蚀等. 这些方法主要用于制备精度较高、晶格尺寸为微米级的高精密光学器件, 用于制备亚微米尺度的器件成本则较高. 而自组装方法因具有装置相对简单、易重复、成本低、可大面积制备等优点而被广泛采用[15~19]. 自组装方法首先合成单分散粒子, 然后将这些粒子在重力、毛细力以及光、电或磁等各种外场力作用下组装得到光子晶体. 利用化学方法调控单分散粒子的结构和性能可以得到不同结构和性能的光子晶体, 尤其可以利用聚合物材料制备各种功能型胶体光子晶体. 结合本实验室的研究工作, 本文综述了通过设计胶体晶体的基本组装单元——单分散乳胶粒的结构, 制备特殊浸润性、高强度及各向异性结构的光子晶体的方法[20~23], 并展示了这些光子晶体在防护涂层、高效发光、高效传感及高灵敏检测等方面的应用.

2 功能型聚合物光子晶体的制备

目前, 光子晶体制备存在方法复杂以及结构性能可控性差等问题. 为了解决这些问题, 我们课题组利用高分子材料结构性能容易调控的特点, 通过对形成光子晶体的基本组装单元——单分散乳胶粒的表面化学组成及表面形貌进行设计, 制备了一系列高强度光子晶体、可控浸润性光子晶体以及各向异性结构光子晶体, 并发展了通过喷涂[24a]和喷墨打印[24b]制备大面积、图案化光子晶体的方法[20~23].

2.1 高机械强度光子晶体的制备

光子晶体的强度是影响其应用的重要因素. 由于自组装方法所制备的胶体光子晶体结构中乳胶粒的点接触形式影响其机械强度, 很难满足真正的应用需求. 要提高光子晶体结构强度, 必须增强乳胶粒间的联接, 这可以通过加强乳胶粒间的物理接触[25a]、化学联接[25b, 26~37]、或在乳胶粒间隙引入交联的网络结构[38~40](图 1)来实现. 例如通过将组装的光

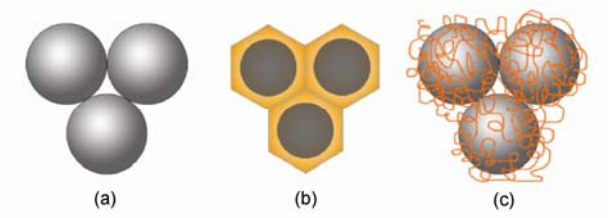


图 1　提高光子晶体强度的典型方法. (a)乳胶粒典型的堆积方式; (b)提高乳胶粒间的物理接触或化学联接作用; (c)在乳胶粒间引入交联结构

子晶体煅烧处理[24]以加强乳胶粒间的接触, 或通过化学蒸发沉积[25b]在其表面蒸镀其他材料以加强乳胶粒间的联接. 也有选用高强度的材料, 比如 SiC 为光子晶体材料, 所制备得到的结构[41]显示超强的机械强度及良好的耐酸、碱腐蚀性及耐溶剂性. 近年来很多研究通过采用具有特殊核-壳结构的乳胶粒来提高光子晶体强度[26~37]. 如当所用的乳胶粒具有软壳结构, 其软壳在组装过程中会发生变形, 加强了乳胶粒间的联接, 最终得到致密蜂房结构的光子晶体[26~28]; 当所制备乳胶粒的壳表面有特殊的功能基团时[29~34], 功能基团的氢键或其他化学键合作用也可以加强乳胶粒间的联接, 从而提高光子晶体强度. 复旦大学武利民教授等[36, 37]在软乳胶粒表面包覆硬 SiO_2 纳米粒子得到了硬壳-软核结构的组装单元, 从而制备了高强度的光子晶体.

在组装过程中, 乳胶粒间溶剂的挥发会导致乳胶粒由最初的溶胀态到干燥态收缩变化, 引起乳胶粒间距缩小及胶体晶体区域面积整体收缩. 这会导致应力的产生及裂纹形成[42,43], 从而最终影响光子晶体的强度及光学性能, 限制其在高质量光学器件的应用. 解决裂纹形成的一种思路是选用不收缩的胶乳粒子. 如可将乳胶粒预收缩后再进行组装[44], 但这一方法只对无机粒子有效. 消除裂纹的另一思路是组装时选用不限制乳胶粒收缩的液体基材或模板[47~50]. 但可选用的具有合适沸点、比重大且无毒的液体基材十分有限, 而且昂贵的模板也会限制光子晶体的大尺度制备. 为了克服以上方法的缺点, 我们发展了一种简单的制备无裂纹光子晶体方法. 一方面, 在乳胶粒组装体系引入可聚合单体, 单体聚合后形成的弹性聚合物会填充在组装好的乳胶粒间隙. 聚合物的弹性变形可以缓解由于乳胶粒收缩产生的应力. 另一方面选用柔性基材, 借助柔性基材在组装过程中的适度变形来释放组装过程中的应力[51, 52]. 两者结合, 可以制备得到无裂纹的光子晶体. 在此基础上, 我们又利用具有低黏附力的疏水基材, 制备得到大面积无裂纹的自支撑光子晶体[53], 所制备的光子晶体具有很好的光学性能.

2.2　可控浸润性光子晶体的制备

光子晶体表面的可控浸润性对于其与溶液相关的传感及检测方面的应用尤为关键. 文献报道的具有特殊浸润性光子晶体的制备多是在光子晶体表面修饰疏水材料, 但所修饰的材料一旦磨损, 光子晶体的浸润性就会改变. 我们课题组通过对单分散乳胶粒的表面化学组成及表面粗糙结构的控制, 实现了光子晶体的浸润性和黏附性能的调控(图 2). 具体地讲, 通过控制乳胶粒表面的化学组成, 可以实现所组装光子晶体表面浸润性从超疏水到超亲水的转变; 而通过控制乳胶粒表面的粗糙结构, 能够实现所组装光子晶体表面对液体的黏附力从高黏附到低黏附的调控.

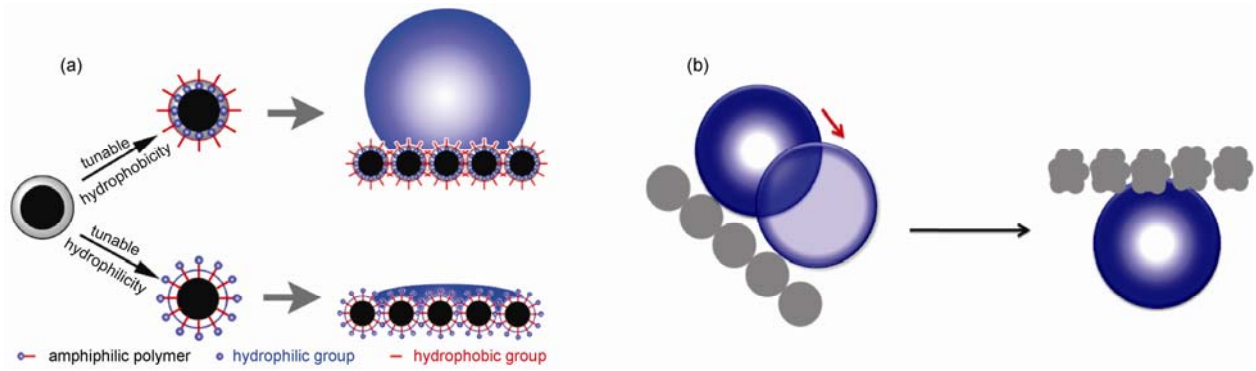


图 2　乳胶粒结构变化对所制备光子晶体表面浸润性的调控示意图. (a)乳胶粒表面化学组成的变化调控其浸润性; (b)乳胶粒表面形貌变化调控其动态黏附行为. 其中红色箭头所示为液滴滚动方向

2.2.1 静态浸润性可调控光子晶体的制备

固体膜表面的浸润性由其表面的化学组成和粗糙结构共同决定[54]. 东南大学顾忠泽教授通过在所形成的光子晶体粗糙结构表面涂覆低表面能氟化合物, 制备得到了超疏水性光子晶体[55~57]. 他们还利用亲水的 TiO_2 制备得到了超亲水性光子晶体[58]. 也有人通过改变乳胶粒堆积形式或不同粒子掺杂方式等提高所制备膜的粗糙度, 以调控其浸润性[60~63]. 我们课题组通过调控乳胶粒子的表面化学组成[59, 64~74], 结合光子晶体粗糙结构对浸润性的放大效应, 实现了其浸润性从超疏水到超亲水的控制. 利用乳胶粒表面亲疏水基团在不同组装温度的相分离, 可以调控乳胶粒表面的亲疏水性, 实现组装温度对浸润性的调控[65, 66]; 通过调控组装 pH 值, 可以控制乳胶粒表面氢键的形成, 从而调控光子晶体表面的浸润性[67](图 3). 类似地, 当将响应性基团引入到乳胶粒间隙[68, 40], 可以通过外场调控响应性基团引起乳胶粒表面的组成和结构的变化, 实现外场可逆调控光子晶体表面的浸润性变化. 如可以通过光[40]、电[68]等外场作用可逆调控所制备光子晶体的浸润性.

2.2.2 动态黏附性可调控光子晶体的制备

调控乳胶粒表面的粗糙结构可以有效调控所组装光子晶体对液体的黏附性[71~73], 这主要是由于乳胶粒表面粗糙结构的变化, 可以改变液滴在光子晶体表面的浸润状态. 通过调整乳胶粒表面的微纳复合结构, 可以调控液滴在所组装光子晶体表面的三相接触线由不连续到连续的变化, 从而调整光子晶体表面的黏附力. 所制备的光子晶体具有类似于玫瑰花瓣对水的高黏附性[72, 73], 即使将光子晶体倒立, 其中黏附的水滴也不会滚离. 调控乳胶粒表面的形貌也可实现光子晶体在水下对油黏附力的调控. 最近, 我们通过控制乳液聚合过程, 实现了对乳胶粒表面形貌和粗糙结构的调控, 制备了具有光滑球形、单腔及多腔状的乳胶粒[74]. 这些不同形貌的乳胶粒组装而成的光子晶体, 不但具有水下超疏油性, 而且对油滴的黏附力是可调控的[71](图 4). 光滑的球形乳胶粒所组装的光子晶体在水下显示了超强的油黏附性, 多腔状乳胶粒所组装的表面则显示了较小的油黏附力, 通过单腔粒子组装的结构在水下显示了非常低的油黏附力. 这些不同乳胶粒结构对所组装光子晶体的水下油黏附力的影响, 主要是由于其粗糙结构的变化导致了油滴在光子晶体表面的三相接触线及浸润状态由 Wenzel 向 Wenzel-Cassie 及 Cassie 状态的转变.

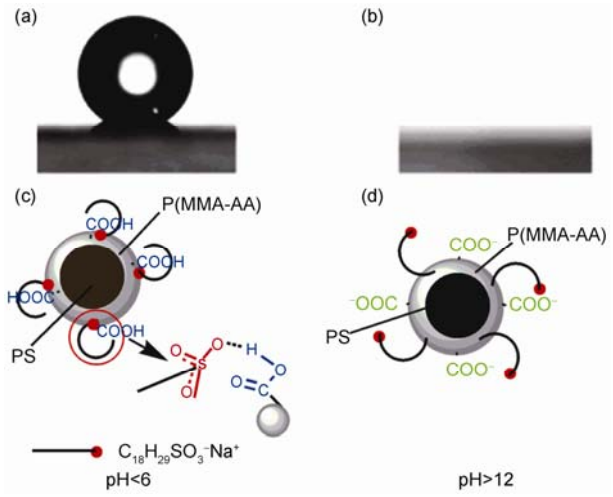


图 3 不同 pH 值时液滴在相应乳胶粒组装膜表面的浸润状态(a, b)及乳胶粒表面的化学组成(c, d). (a, c) pH < 6; (b, d) pH > 12

2.3 各向异性结构光子晶体的制备

单分散乳胶粒的特殊形貌为各向异性结构光子晶体的制备提供了可能. 不对称结构的组装单元可以有效避免对称结构引起的能带兼并[75~77], 使低折光指数的全带隙光子晶体的制备成为可能. 椭球形乳胶粒和蘑菇头形状乳胶粒是研究较多的构筑各向异性结构光子晶体的非对称结构粒子[78~91]. 目前有关各向异性结构光子晶体的研究工作主要集中在如何通过有效手段实现非对称结构粒子的取向和组装. 对于椭球性粒子的组装主要是将电或磁响应[81, 82]的材料引入到椭球形粒子中, 通过电场或磁场作用实现其有序组装. 而对于蘑菇头形状的乳胶粒, 主要是通过回流或限域回流作用实现其有序组装[78~82]. 借助不对称粒子两端的浸润性差异也可以实现乳胶粒的定向组装[88~90]. 我们通过对蘑菇头形状粒子不对称结构两侧表面化学组成的设计, 使其蘑菇头端更亲水, 而其对应的腔部分更疏水, 导致不对称结构两端的浸润性差异不同, 从而使其在水-空气界面实现不对称结构的取向和组装[91], 制备得到了具有整齐有序排列的各向异性结构的光子晶体(图 5). 所制备光子晶体的光学性能随层数的增加而增强. 相对于普通光子晶体, 各向异性结构光子晶体的光子带隙

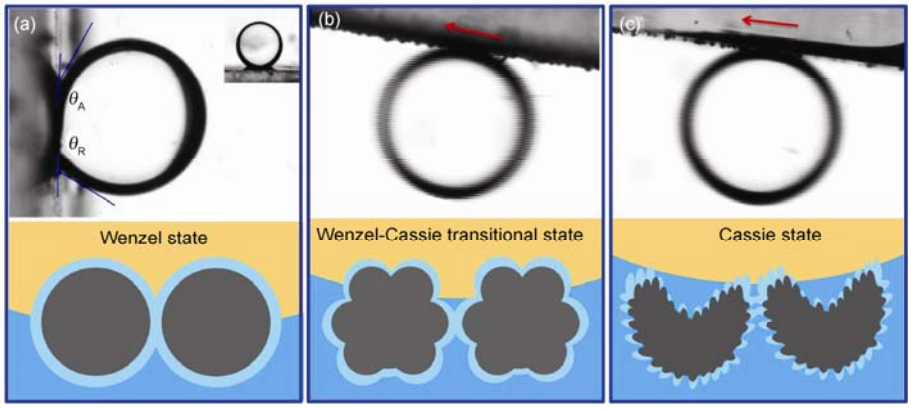


图 4　不同形貌乳胶粒引起油滴在所组装光子晶体表面的三相接触线及浸润状态的变化. (a)光滑乳胶粒; (b)多腔乳胶粒; (c)单腔乳胶粒

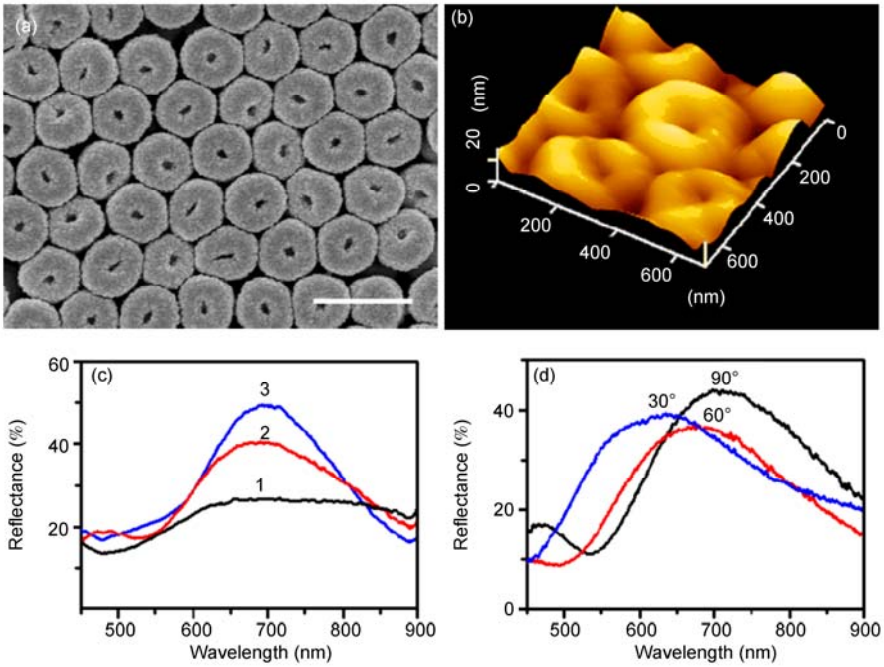


图 5　蘑菇头形状乳胶粒所组装光子晶体的形貌及其特殊的光学性能, 图中所插入数字(1, 2, 3)为光晶层数和测试时的入射光角度. (a)蘑菇头形状所组装光子晶体 SEM 照片; (b)AFM 照片; (c)不同层数的光子晶体反射光谱; (d)不同入射角度测试时样品的反射光谱

显示了较小的角度依赖性, 这主要是源于乳胶粒的不对称结构, 显示了利用各向异性结构胶体微球制备全带隙光子晶体的前景.

3　聚合物光子晶体的应用

由于光子晶体材料折光指数的周期性变化尺度与光的波长匹配, 根据布拉格衍射方程, 可以对入射在该周期结构上的特定波段的光产生折射及衍射, 使得光子晶体可以调控光的传播方向和位置. 光子晶体的这一光调控性能使其在各类光学器件具有重要的应用前景. 以下主要对光子晶体在涂层、传感、太阳能电池、染料发光调制以及增强催化性能等方面的应用展开讨论.

3.1 基于光子晶体的结构色彩用于涂层

光子晶体所调控光的波长与其周期性结构直接相关. 当光波长在可见区时, 它会呈现亮丽的结构色彩. 也就是说, 其结构色彩的产生主要取决于光子晶体的周期结构. 这种得到结构色彩的方法能够避免由于使用传统染料或颜料引起的对环境的危害, 同时兼具涂层轻薄、色彩稳定、颜色易于调控等特点, 是具有重要应用前景的新型彩色涂层材料.

3.2 光子晶体在传感领域的应用

光子晶体的结构色彩取决于其周期性排列结构的尺寸, 其结构色彩的响应性变化大大拓展了其在传感等领域的应用. Asher 等人[92~94]将各类响应性的分子引入到光子晶体结构中, 通过响应性分子在外场作用下的体积或折射率的变化, 引起光子晶体晶格常数和折光指数的变化, 最终可以通过结构色彩或光学信号的变化, 方便地监控外界刺激及外场作用. 顾忠泽教授研究组[95]发展了基于光子晶体的特殊结构色彩及反射峰位或峰强的变化对系列目标分子的非标记多元免疫检测方法, 可以对 DNA 等多种生物分子的种类及浓度进行高效的检测. 我们课题组发展了利用响应性光子晶体的颜色变化可见监控湿度变化、辨别油品种类及监控 pH 自振荡进程. 将具有湿度敏感性的聚丙烯酰胺分子引入到光子晶体模板[96], 通过聚丙烯酰胺在湿度变化情况下体积的溶胀或收缩, 引起光子晶体结构色彩的变化, 从而灵敏、快速地监控外界湿度变化. 当选用对油敏感的酚醛树脂或碳构筑光子晶体时[77, 78], 不同种类油的填充会导致光子晶体的折光指数发生变化, 从而引起光子晶体的光学性能及颜色变化. 通过这种光学信号或颜色变化可以辨别所吸附油的种类(图 6). 光子晶体材料同样可以监控动态体系, 当将光子晶体结构引入到 pH 自震荡体系时[38], 可以通过光子晶体的结构色彩变化监控自震荡进程. 这种动态体系的应用特别要求所采用的光子晶体具有很好的耐溶剂及疲劳耐受性, 并且其响应速率与震荡体系匹配. 光子晶体的颜色或光学性能随外场变化的特性为监控或检测复杂环境的变化提供了一种简便的方法.

3.3 光子晶体的光过滤作用在太阳能电池的应用

光子晶体结构对特定波段光波的禁阻作用可以实现光过滤, 从而制备各类高性能的光学器件. 利用光子晶体的这一特点可将有害波段的光过滤掉, 留下有用波段的光. 例如可以将光子晶体用于紫外防护涂层[98]、汽车防护玻璃涂层等. 我们课题组将匹配带隙的光子晶体涂敷在太阳能电池聚光器的表面, 使得该聚光器只对有用波段(即染料吸收波段)的光聚焦增强, 而将其他波段的光(如对染料有破坏作用的紫外波段或聚焦生成热的红外波段的光)过滤掉(图 7), 使得染料敏化电池的输出功率提高了 5 倍[99],

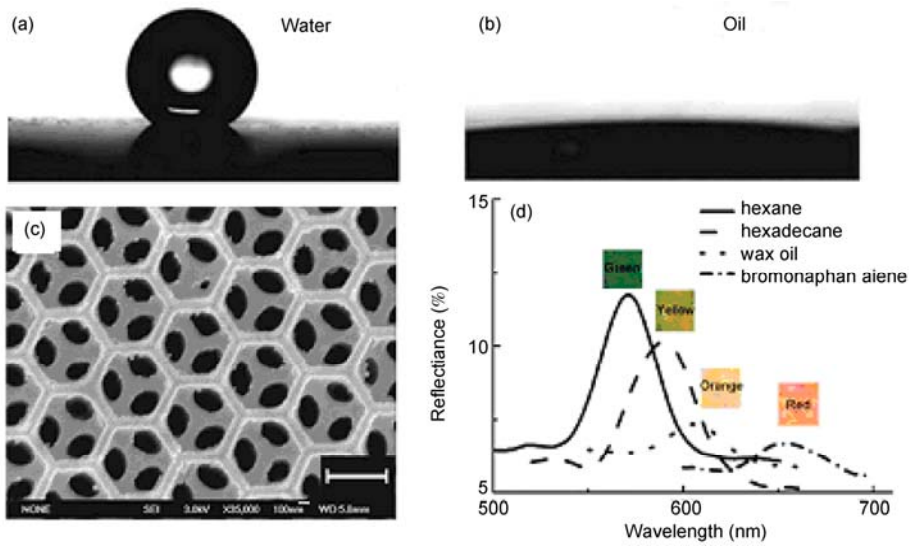


图 6 所制备的光子晶体对水(a)及油(b)的特殊浸润性; (c)光子晶体的扫描电镜照片; (d)所制备光子晶体在浸涂不同油后的紫外可见反射光谱

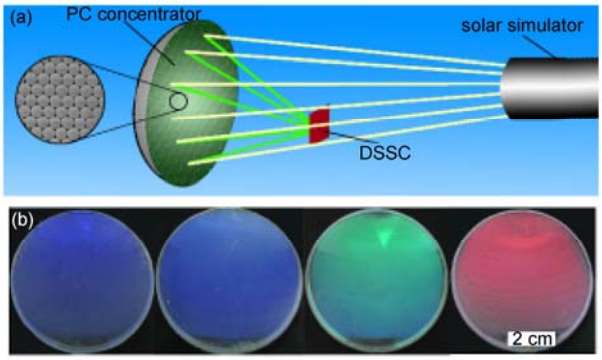


图 7　(a)光子晶体聚光器用于染料敏化电池的示意图; (b)所制备的具有不同带隙的光子晶体聚光器照片

且电池的稳定性很好.

3.4　基于光子晶体对染料发光调制的应用

光子晶体结构可以调制染料的发光. 当光子晶体的带隙与染料的发射光谱匹配时, 涂在光子晶体表面的染料的光检测信号会极大增强. 这是由于光子晶体结构的光禁阻效应可以使染料分子的发射信号定向收集加强(图 8(c, d)). 我们课题组利用光子晶体对染料发射光谱加强的特性, 将其应用到不同的领域. 如, 利用光子晶体将染料分子和稀土发光粉的发射光加强, 实现高效发光[100~102]; 将用于检测的荧光分子的发射信号加强, 实现高灵敏检测[103~107]; 将用于信息存储的染料分子的发射信号加强, 实现高性能光存储[108].

3.4.1　高效发光

将荧光分子涂覆在带隙匹配的光子晶体表面, 由于光子晶体对特定波段光子的禁阻, 使其在特定方向的收集信号加强. 实验结果表明, 将染料涂敷在匹配带隙的光子晶体表面较将其涂覆在铝膜表面(图 8(a, b)), 发光信号提高 20 倍[100]. 将无机荧光粉涂覆在匹配带隙的光子晶体表面, 可以实现其发光信号增强 4~6 倍[102b]. 当将光子晶体涂覆在 LED 上[102a], 也能够实现其发光强度的显著提高.

3.4.2　高灵敏检测

当荧光检测分子发射光谱与光子晶体带隙匹配时, 可以利用光子晶体实现染料分子检测信号的增

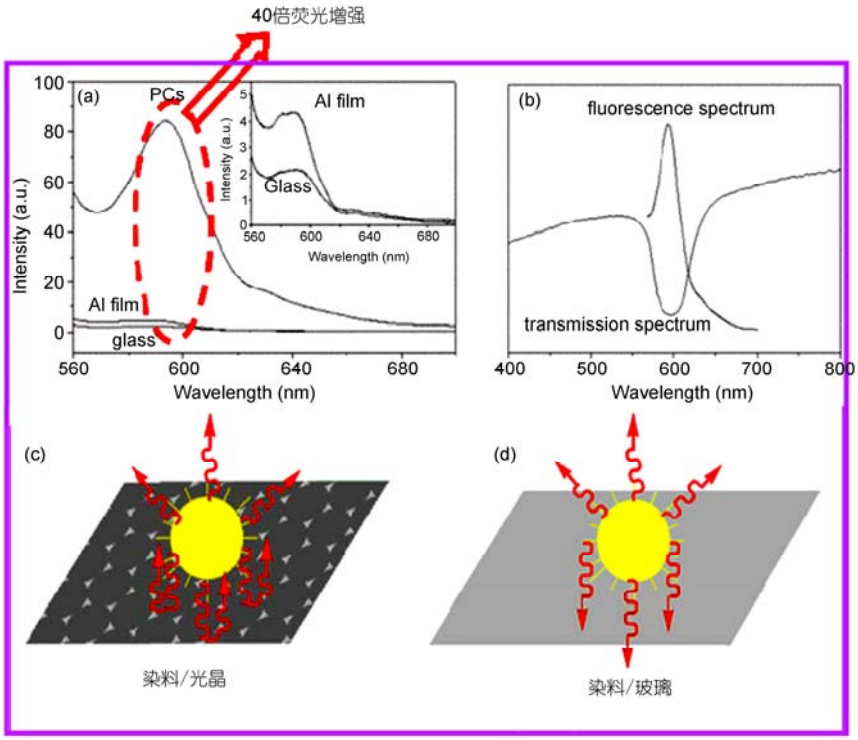


图 8　(a)荧光分子涂敷在玻璃、铝膜及匹配带隙的荧光发射光谱; (b)染料分子的发射光谱与光子晶体带隙的对应关系; (c, d)染料涂敷在光子晶体及玻璃表面引起其发射光的不同传播途径示意图

强[103~107]. 其增强作用主要取决于三个方面: 一是光子晶体结构可以使与其带隙匹配的光子定向发射, 从而实现其荧光增强; 二是当染料的发射光谱与光子晶体的带边匹配时, 慢光子效应会导致检测信号增强; 三是光子晶体的贯通网络孔结构也有利于被检测分子的传递, 提高检测效率. 我们课题组将光子晶体应用于不同的检测体系, 分别实现了高灵敏的DNA 检测[103, 104]、爆炸物检测[105, 106]及 Hg^{2+}检测[107]. 图 9 所示是利用光子晶体实现蛋白质的高效检测. 蛋白质的荧光免疫检测是医学、食品、农业等领域的重要检测方法, 但已有的荧光检测增强方法对大体积蛋白检测较为困难. 我们将具有大比表面积的光子

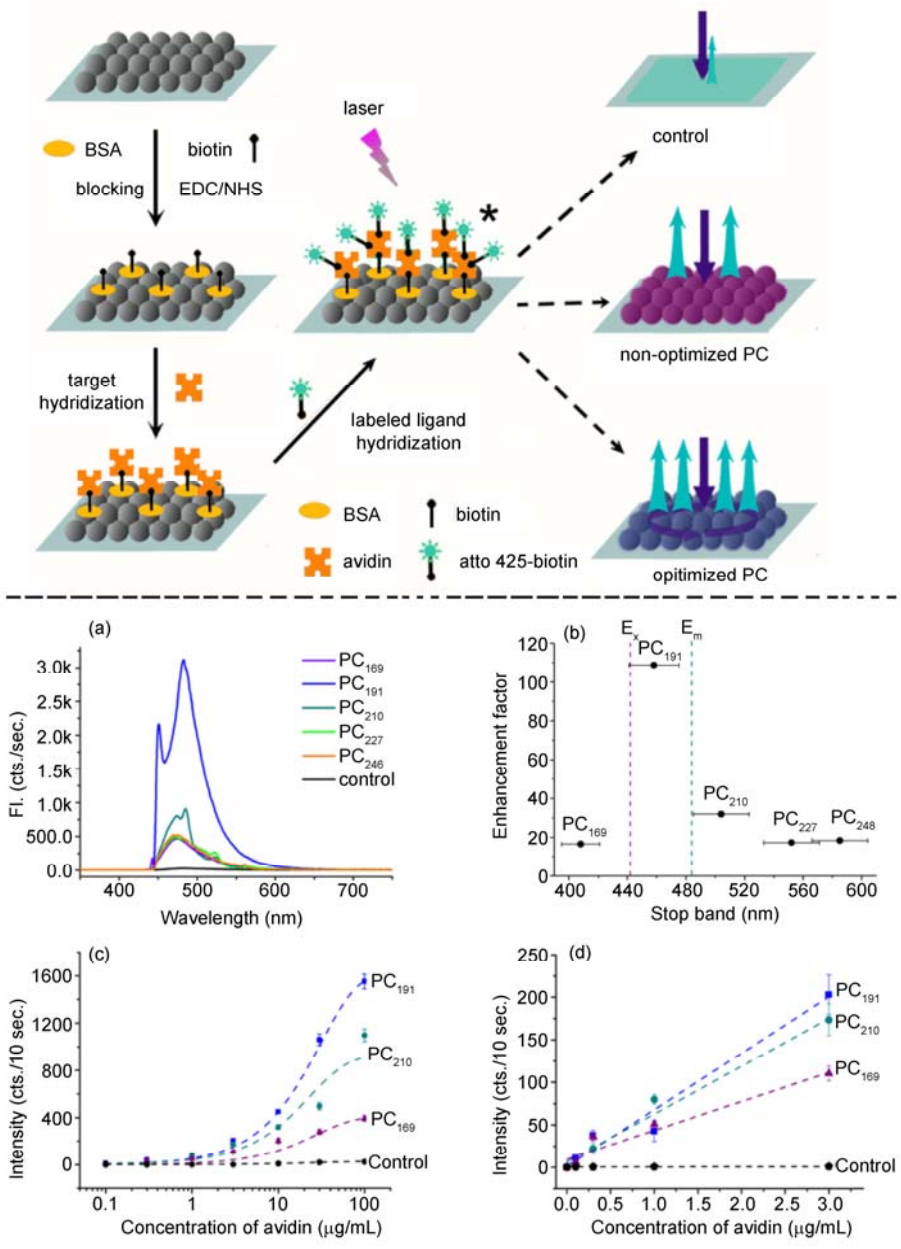


图 9 (上)在生物素(biotin)修饰胶体光子晶体基底上进行亲和素(avidin)荧光免疫检测示意图; (下)生物检测分子涂在玻璃及不同带隙光子晶体的荧光发射光谱. control, 平面玻璃基底; PC_{169}, 未优化带隙光晶; PC_{210}, 蓝带边匹配荧光反射波长; PC_{191}, 蓝带边匹配荧光激发波长

晶体材料应用于荧光 Biotin-Avidin 模型检测体系中, 在最优化的光子带隙蓝带边与激发波长匹配的情况下, 检测信号增强了两个数量级, 其检测限可降至对照样品(control)的 1/69. 这一方法还可以使背景荧光的干扰显著降低. 光子晶体增强荧光检测方法可以广泛应用于各类生物分析及痕量检测体系.

3.4.3　高性能光信息存储

我们进一步将光子晶体对荧光信号的增强用于高性能的光信息存储[108]. 为了提高光信息存储的分辨率及减少误码率, 提高荧光强度和光开关比是发展高性能光存储材料和器件的重要目标. 我们将光子晶体引入到光存储体系中, 发展了一种提高光存储开关比的简单方法. 在设计的光存储体系中, 光子晶体作为基底, 光致变色材料二芳基乙烯和荧光染料香豆素作为存储介质, 其中闭环二芳基乙烯作为能量给体, 染料香豆素作为能量受体, 在光照的条件下两者可以发生能量转移. 结果表明, 优化的光子晶体结构使荧光信号强度提高 40 倍, 同时将荧光开关比提高 7 倍. 与普通的基底相比, 荧光存储图案在光子晶体表面上显示出更高的图像质量和对比度(图 10). 该结果对于发展高性能的光存储器件具有重要意义.

3.5　利用光子晶体结构增强 TiO_2 光催化性能

利用光子晶体对光的调控, 可以显著提高 TiO_2 光催化性能[109~111]. TiO_2 光催化在降解环境污染物方面具有广阔的应用前景, 然而其低的比表面积和低催化效率仍是亟待解决的问题. 我们通过构筑具有分级结构的 TiO_2 光子晶体显著提高了催化材料的比表面积, 并利用光子晶体在光子禁带带边的慢光子效应增强 TiO_2 和紫外光的作用, 增强了 TiO_2 对光子的吸收, 从而提高了光催化效率. 研究结果表明, 多级结构光子晶体的催化效率比普通 TiO_2 纳米晶样品高出 15 倍[109]. 在此工作基础上, 我们又进一步构筑了贵金属 Pt 沉积的多级结构的 TiO_2 光子晶体光催化剂用于光催化分解水制氢体系[110](图 11). 由于多级

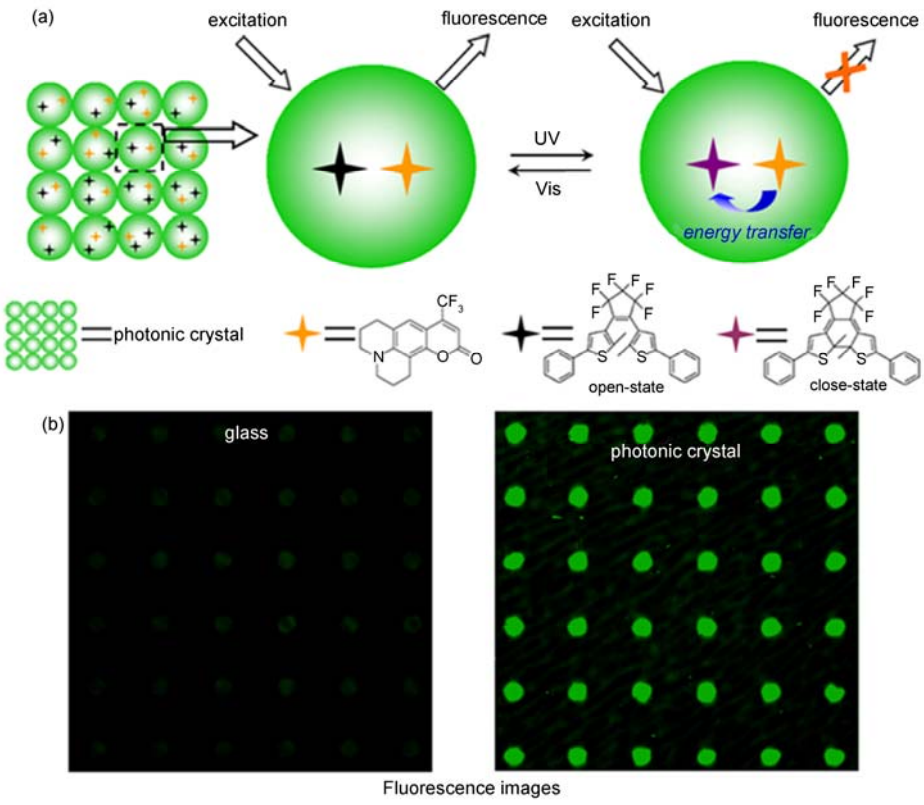


图 10　利用光子晶体实现高性能光信息存储. (a)荧光分子在光子晶体乳胶粒内的荧光能量共振转移示意图; (b)在普通玻璃上和光子晶体膜上荧光信号的对比

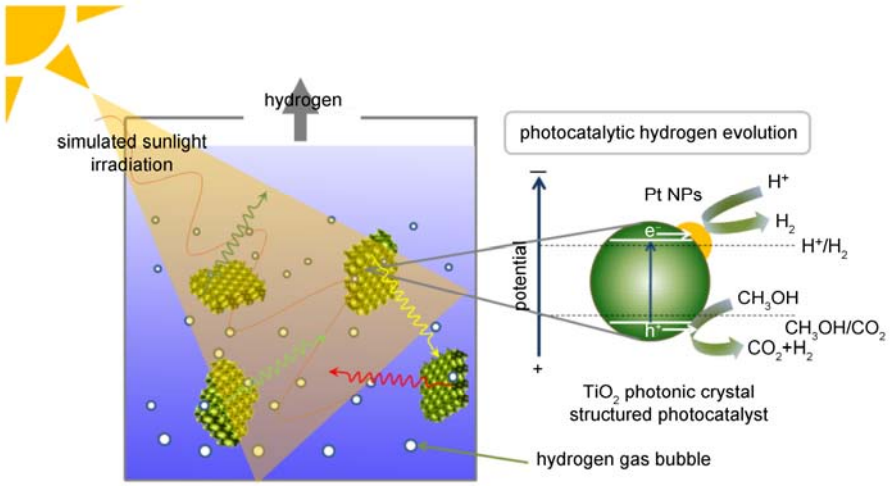


图 11 Pt 负载的多级结构光子晶体样品光催化分解水示意图

结构的 TiO_2 光子晶体在禁带带边的慢光子效应和多重散射作用, 其产氢效率相对于 TiO_2 纳米晶样品可以提高两倍.

4 总结和展望

光子晶体的研究经历了 20 多年的发展, 其制备方法及性能研究已取得了系列突破. 但对于光子晶体的推广应用而言, 仍然有很多问题亟待解决, 大尺度高质量光子晶体的制备一直是限制其应用的难题. 利用高折光指数材料或各向异性结构粒子制备全带隙光子晶体或其他具有特殊光学性能的光子晶体材料, 是发展新型高性能光子晶体光学器件的关键. 另外, 光子晶体在应用过程中遇到的性能和器件化方面的问题也需要解决. 总之, 光子晶体的广泛应用仍然有很长的路要走.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(50973117, 21074139, 91127029, 51173190, 20904061, 20721061)以及国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2007CB936403, 2009CB930404, 2011CB932303, 2011CB808400)的资助, 特此致谢.

参考文献

1 Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics, electronics. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 2059–2062
2 John S. Strong localization of photon in certain disordered dielectric superlattices. *Phys Rev Lett,* 1987, 58: 2486–2489
3 Yablonovitch E. Photonic band-gap crystals. *J Phys Condens Matter,* 1993, 5: 2443–2460
4 Wang XH, Wang RZ, Gu BY, Yang GZ. Decay distribution of spontaneous emission from an assembly of atoms in photonic crystals with pseudogaps. *Phy Rev Lett*, 2002, 88: 093902(1-4)
5 Liu Y, Qin F, Wei ZY, Meng QB, Zhang DZ, Li ZY. 10 fs ultrafast all-optical switching in polystyrenenonlinear photonic crystals. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 131116(1-3)
6 John S, Wang J. Quantum electrodynamics near a photonic band gap: Photon bound states and dressed atoms. *Phys Rev Lett,* 1990, 64: 2418–2421
7 Solli DR, McCormick CF, Hickmann JM. Polarization-dependent reflective dispersion relations of photonic crystals for waveplate mirror construction. *J Lightwave Technol*, 2006, 24: 3864–3867
8 Ge JP, Hu YX, BiasiniM, Beyermann WP, Yin YD. Superparamagnetic magnetite colloidal nanocrystal clusters. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 4342–4345
9 Fudouzi H, Xia YN. Photonic papers and inks: Color writing with colorless materials. *Adv Mater*, 2003, 15: 892–896

10 Jin F, SongY, Dong XZ, Chen WQ, Duan XM. Amplified spontaneous emission from dye-doped polymer film sandwiched by two opal photonic crystals. *Appl Phys Lett,* 2007, 91: 031109(1-3)
11 Jin F, Li CF, Dong XZ, Chen WQ, Duan XM. Laser emission from dye-doped polymer film in opal photonic crystal cavity. *Appl Phys Lett,* 2006, 89: 241101(1–3)
12 Weissman JM, Sunkara HB, TseAS, Asher SA. Thermally switchable periodicities and diffraction from mesoscopically ordered materials. *Science*, 1996, 274: 959–960
13 Arsenault AC, Puzzo DP, MannersI, Ozin GA. Photonic-crystal full-colour displays. *Nat Photonics*, 2007, 1: 468–472
14 Puzzo DP, Arsenault AC, Manners I, Ozin GA. Electroactive inverse opal: A single material for all colors. *Angew Chem Int Ed,* 2009, 48: 943–947
15 Zhang JH, Sun ZQ, YangB. Self-assembly of photonic crystals from polymer colloids. *Curr Opin Colloid Interf Sci*, 2009, 14: 103–114
16 Xia YN, GatesB, Yin YD, LuY. Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications. *Adv Mater,* 2000, 12: 693–713
17 Kubo S, Gu ZZ, TakahashiK, OhkoY, Sato O, Fujishima A. Control of the optical band structure of liquid crystal infiltrated inverse opal by a photoinduced nematic-isotropic phase transition. *J Am Chem Soc,* 2002, 124*:* 10950–10951
18 Ueno K, Matsubara K, WatanabeM, TakeokaY. An electro- and thermochromic hydrogel as a full-color indicator. *Adv Mater*, 2007, 19: 2807–2812
19 Ge JP, Yin YD. Responsive photonic crystals. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1492–1522
20 WangJX, Zhang YZ, Wang ST,Song YL, Jiang L. Bioinspired fabrication of colloidal photonic crystals. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 405–415
21 Wang JX, Zhang YZ, Zhao TY, Song YL, Jiang L. Recent research progress on the fabrication of colloidial crystals with special wettablity. *Sci China Chem*, 2010, 53: 318–326
22 Zhang YZ, Wang JX,Huang Y, Song YL, Jiang L. Fabrication of functional colloidal photonic crystals based on well-designed latex particles. *J Mater Chem,* 2011, 21: 14113–14126
23 Zhang YZ, Li ZR, Zheng YM, Wang JX, Song YL, Jiang L. Bioninspired fabrication of functioanl colloidal crystals. *Polym Sinica*, 2010, 11: 1341–1349
24 (a) Cui L, Zhang Y, Wang J, RenY, Song Y, Jiang L. Ultra-fast fabrication of colloidal photonic crystals by spray coating. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 598-603; (b) Cui L, Li Y, Wang J, TianE, Zhang X, Zhang Y, SongY, Jiang L. Fabrication of large-area patterned photonic crystals by ink-jet printing. *J Mater Chem*, 2009, 19: 5499–5502
25 (a) Mayoral R, Requena J, Moya JS, Lopez C, Cintas A, Miguez H, Meseguer F, Vazquez L, Holgado M, Blunco A. 3D long-range ordering in an SiO_2 submicrometer-sphere sintered superstructure. *Adv Mater*, 1997, 9: 257–260; (b) Miguez H, Tetreault N, Hatton B, Yang SM, Perovic D, Ozin GA. Mechanical stability enhancement by pore size and connectivity control in colloidal crystals by layer-by-layer growth of oxide. *Chem Commun*, 2002, 22: 2736–2737
26 Ruhl T, Hellmann GP. Colloidal crystals in latex films: Rubbery opals. *Macroml Chem Phys*, 2001, 202: 3502–3505
27 Ruhl T, Spahn P, Hellmann GP. Artificial opals prepared by melt compression. *Polymer,* 2003, 44: 7625–7634
28 Wang J, Wen Y, Ge H, Sun Z, Zheng Y, Song Y, Jiang L. Simple fabrication of full color colloidal crystal films with tough mechanical strength. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207: 596–604
29 Lange B, Metz N, Tahir MN, Fleischhaker F, Theato P, Schroder HC, Muller WEG, Tremel W, Zentel R. Functional polymer-opals from core-shell colloids. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 1987–1994
30 He X, Thomann Y, Leyrer RJ, Rieger J. Iridescent colors from films made of polymeric core-shell particles. *Polym Bull*, 2006, 57: 785–796
31 McGrath JG, Bock RD, Cathcart JM, Lyon LA. Self-assembly of "paint-on" colloidal crystals using poly(styrene-*co*-*N*-isopropylacrylamide) spheres. *Chem Mater*, 2007, 19: 1584–1591
32 Lyon LA, Debord JD, Debord SB, Jones CD, McGrath JG, Serpe MJ. Microgel colloidal crystals. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 19099–19108
33 Wohlleben W, Bartels FW, Altmann S, Leyrer RJ. Mechano-optical octave-tunable elastic colloidal crystals made from core-shell polymer beads with self-assembly techniques. *Langmuir*, 2007, 23: 2961–2969
34 Wohlleben W, Bartels FW, Boyle M, Leyrer RJ. Covalent and physical cross-linking of photonic crystals with 10-fold-enhanced chemomechanical stability. *Langmuir*, 2008, 24: 5627–5635
35 Chen X, Wang L, Wen Y, Zhang Y, Wang J, Song Y, Jiang L, Zhu D. Fabrication of closed-cell polyimide inverse opal photonic crystals with excellent mechanical properties and thermal stability. *J Mater Chem*, 2008, 18: 2262–2267
36 You NG, Wen L, Shi L, Wu LM, Zi J. Facile fabrication of a three-dimensional colloidal crystal film with large-area and robust mechanical properties. *J Mater Chem*, 2009, 19: 3594–3597
37 Shen ZH, Zhu Y, Wu LM, You B, Zi J. Fabrication of robust crystal balls from the electrospray of soft polymer spheres/silica dispersion.

Langmuir, 2010, 26: 6604–6609
38 Tian E, Cui L, Wang J, Song Y, Jiang L. Tough photonic crystals fabricated by photo-crosslinkage of latex spheres. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 509–514
39 Tian E, Ma Y, Wang JX, Cui L, Song YL, Jiang L. Color-oscillating photonic crystal hydrogel. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 1719–1724
40 Zhang YQ, Hao X, Zhou JM, Wang JX, Song YL, Jiang L. Tough and hydrophilic photonic crystals obtained from direct UV irradiation. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31: 2115–2120
41 Zhou JM, Li HL, Ye L, Liu J, Wang JX, Zhao T, Jiang L, Song YL. Facile fabrication of tough SiC inverse opal photonic crystals. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 22303–22308
42 Singh KB, Tirumkudulu MS. Cracking in drying colloidal films. *Phys Rev Lett,* 2007, 98: 218302
43 Xu P, Mujumdar AS, Yu B. Drying-induced cracks in thin film fabricated from colloidal dispersions. *Dry Technol,* 2009, 27: 636–652
44 Wang LK, Zhao XS. Fabrication of crack-free colloidal crystals using a modified vertical deposition method. *J Phys Chem C,* 2007, 111: 8538–8542
45 Chabanov AA, Jun Y, Norris DJ. Avoiding cracks in self-assembled photonic band-gap crystals. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 3573–3575
46 Griesebock B, Egen M, Zentel R. Large photonic films by crystallization on fluid substrates. *Chem Mater,* 2002, 14: 4023–4025
47 Kanai T, Sawada T, Toyotama A, Kitamura K. Air-pulse-drive fabrication of photonic crystal films of colloids with high spectral quality. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 26–29
48 Kanai T, Sawada T. New route to produce dry colloidal crystals without cracks. *Langmuir*, 2009, 25: 13315–13317
49 Jin CJ, McLachlan MA, McComb DW, De LaRue RM, Johnson NP. Template-assisted growth of nominally cubic(100)-oriented three-dimensional crack-free photonic crystals. *Nano Lett,* 2005, 5: 2646–2650
50 Hatton B, Mishchenko L, Davis S, Sandhage KH, Aizenberg J. Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films. *Proc Natl Acad Sci USA,* 2010, 107: 10354–10359
51 周金明, 王京霞, 宋延林. 无裂纹光子晶体的制备方法. 中国专利, 201110071195.5
52 周金明, 王京霞, 宋延林. 自支撑无裂纹光子晶体的制备方法. 中国专利, 201110080886.1
53 黄羽,王京霞, 宋延林. 自支撑单晶光子晶体的制备方法. 中国专利, 201110359383.8
54 Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, Shimohigoshi M, Watanabe T. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 1997, 388: 431–432
55 Sato O, Kubo S, Gu ZZ. Structural color films with lotus effects, superhydrophilicity, and tunable stop-bands. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1–10
56 Zhang G, Wang DY, Gu ZZ, Mohwald H. Fabrication of superhydrophobic surfaces from binary colloidal assembly. *Langmuir*, 2005, 21: 9143–9148
57 Gu ZZ, Uetsuka H, Takahashi K, Nakajima R, Onishi H, Fujishima A, Sato O. Structural color and the lotus effect. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 8: 894–897
58 Gu ZZ, Fujishima A, Sato O. Biomimetic titanium dioxide film with structural color and extremely stable hydrophilicity. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(21): 5067–5069
59 Ge HL, Wang GJ, He YN, Wang XG, Song YL, Jiang L, Zhua DB. Photoswitched wettability on inverse opal modified by a self-assembled azobenzene monolayer. *Chem Phys Chem*, 2006, 7(3): 575–578
60 Shiu JY, Kuo CW, Chen P, Mou CY. Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces by nanosphere lithography. *Chem Mater*, 2004, 16(4): 561–564
61 Yao TJ, Wang CX, Lin Q, Li X, Chen XL, Wu J, Zhang JH, Yu K, Yang B. Fabrication of flexible superhydrophobic films by lift-up soft-lithography and decoration with Ag nanoparticles. *Nanotechnology*, 2009, 20(6): 065304
62 Xiu YH, Zhu LB, Hess DW, Wong CP. Biomimetic creation of hierarchical surface structures by combining colloidal self-assembly and Au sputter deposition. *Langmuir*, 2006, 22: 9676–9681
63 Li Y, Huang XJ, Heo SH, Li CC, Choi YK, Cai WP, Cho SO. Superhydrophobic bionic surfaces with hierarchical microsphere/SWCNT composite arrays. *Langmuir*, 2007, 23: 2169–2174
64 Ge HL, Song YL, Jiang L, Zhu DB. One-step preparation of polystyrene colloidal crystal films with structural colors and high hydrophobicity. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 1539–1543
65 Wang JX, Wen YQ, Hu JP, Song YL, Jiang L. Fine control of the wettability transition temperature of colloidal-crystal films: From superhydrophilic to superhydrophobic. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 219–225

66 Wang JX, Wen YQ, Feng XJ, Song YL, Jiang L. Control over the wettability of colloidal crystal films by assembly temperature. *Macromol Rapid Comm*, 2006, 27: 188–192
67 Wang JX, Hu JP, Wen YQ, Song YL, Jiang L. Hydrogen-bonding-driven wettability change of colloidal crystal films: From superhydrophobicity to superhydrophilicity. *Chem Mater*, 2006, 18: 4984–4986
68 Xu L, Wang JX, Song YL, Jiang L. Electrically tunable polypyrrole inverse opals with switchable stopband, conductivity, and wettability. *Chem Mater*, 2008, 20: 3554–3556
69 Li HL, Chang LX, Wang JX, Yang LM, Song YL. A colorful oil-sensitive carbon inverse opal. *J Mater Chem,* 2008, 18: 5098–5103
70 Li HL, Wang JX, Yang LM, Song YL. Superoleophilic and superhydrophobic inverse opals for oil sensors. *Adv Funct Mater,* 2008, 18: 3258–3264
71 Huang Y, Liu MJ, Wang JX, Zhou JM, Wang LB, Song YL, Jiang L. Controllable underwater oil-adhesion-interface films assembled from nonspherical particles. *Adv Funct Mater,* 2011, 21, 4436–4441
72 Du CG, Cui LY, Zhang YZ, Zhao TY, Wang JX, Song YL, Jiang L. Fabrication of colloidal crystals with hierarchical structure and its water adhesion properties. *J Nanosci Nanotech,* 2010, 10: 7766–7769
73 Feng L, Zhang YA, Xi JM, Zhu Y, Wang N, Xia F, Jiang L. Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir,* 2008, 24: 4114–4119
74 Huang Y, Wang JX, Zhou JM, Li ZR, Zhang YZ, Song YL, Jiang L. Controllable synthesis of latex particles with multicavity structures. *Macromolecules,* 2011, 44: 2404–2409
75 Haus JW. A brief review of theoretical results for photonic band structures. *J Mod Opt,* 1994, 41: 195–207
76 Biswas R, Sigalas MM, Ho KM. Photonic band gaps in colloidal systems. *Phys Rev B,* 1998, 57: 3701–3705
77 Velikov KP, van Dillen T, Polman A, van Blaaderen A. Photonic crystals of shape-anisotropic colloidal particles. *Appl Phys Lett,* 2002, 81: 838–840
78 Hosein ID, Liddell CM. Convectively assembled nonspherical mushroom cap-based colloidal crystals. *Langmuir*, 2007, 23: 8810–8814
79 Riley EK, Liddell CM. Confinement-controlled self assembly of colloids with simultaneous isotropic and anisotropic cross-section. *Langmuir,* 2010, 26: 11648–11656
80 Hosein ID, Liddell CM. Convectively assembled asymmetric dimer-based colloidal crystals. *Langmuir*, 2007, 23: 10479–10485
81 Hosein ID, Lee SH, Liddell CM. Dimer-based three-dimensional photonic crystals. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3085–3091
82 Hosein ID, Ghebrebrhan M, Joannopoulos JD, Liddell CM. Dimer shape anisotropy: A nonspherical colloidal approach to omnidirectonal photonic band gaps. *Langmuir,* 2010, 26: 2151–2159
83 Park JG, Forster JD, Dufresne ER. High-yield synthesis of monodisperse dumbbell-shaped polymer nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 5960–5961
84 Ding T, Song K, Clays K, Tung CH. Fabrication of 3D photonic crystals of ellipsoids: Convective self-assembly in magnetic field. *Adv Mater*, 2009, 21: 1936–1940
85 Ding T, Song K, Clays K, Tung CH. Controlled directionality of ellipsoids in monolayer and multilayer colloidal crystals. *Langmuir*, 2010, 26: 11544–11549
86 Mittal M, Furst EM. Electric field-directed convective assembly of ellipsoidal colloidal particles to create optically and mechanically anisotropic thin films. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 3271–3278
87 Lumsdon SO, Kaler EW, Velev OD. Two-dimensional crystallization of microspheres by a coplanar AC electric field. *Langmuir*, 2004, 20: 2108–2116
88 Wang YP, Xu HP, Zhang X. Tuning the amphiphilicity of building blocks: Controlled self-assembly and disassembly for functional supramolecular materials. *Adv Mater,* 2009, 21: 2849–2864
89 Kim JW, Larsen RJ, Weitz DA. Synthesis of nonspherical colloidal particles with anisotropic properties. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 14374–14377
90 Onoe H, Matsumoto K, Shimoyama I. Three-dimensional sequential self-assembly of microscale objects. *Small*, 2007, 3: 1383–1389
91 Xu L, Li H, Jiang X, Wang J, Li L, Song Y, Jiang L. Synthesis of amphiphilic mushroom cap-shaped colloidal particles towards fabrication of anisotropic colloidal crystals. *Macromol Rapid Commun,* 2010, 31: 1422–1426
92 Weissman JM, SunkaraHB, TseAS, and Asher SA. Thermally switchable periodicities and diffraction from mesoscopically ordered materials. *Science*, 1996, 274: 959–963
93 (a) Reese CE, MikhoninAV, KamenjickiM, TikhonovA, Asher SA. Nanogel nanosecond photonic crystal optical switching. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 1493-1496; (b) Walker JP, Asher SA. Acetylcholinesterase-based organophosphate nerve agent sensing photonic crystal. *Anal*

Chem, 2005, 77: 1596–600

94 Holtz JH, Asher SA. Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials. *Nature*, 1997, 389: 829–832

95 (a) Zhao YJ, Zhao XW, Tang BC, Xu WY, Li J, Hu J, Gu ZZ. Quantum-dot-tagged bioresponsive hydrogel suspension array for multiplex label-free dna detection. *Adv Funct Mater* 2010, 20: 976-982; (b) Zhao XW, Zhao YJ, Gu ZZ. Advances of multiplex and high throughput biomolecular detection technologies based on encoding microparticles. *Sci China Chem*, 2011, 54: 1185-1201; (c) Zhao YJ, Shum HC, Chen HS, Adams LA, Gu ZZ, Weitz DA. Microfluidic generation of multifunctional quantum dot barcode particles. *J Am Chem Soc,* 2011, 133: 8790–8793

96 Tian E, Cui L, Wang J, Song Y, Jiang L. Tough photonic crystals fabricated by photo-crosslinkage of latex spheres. *J Mater Chem*, 2009, 30: 509–514

97 (a) Li MZ, Wang JX, Feng L, Wang BB, Jia XR, Jiang L, Song Y. Fabrication of tunable colloid crystals from amine-terminated polyamidoaminedendrimers. *Colloid Surf A*, 2006, 290: 233-238; (b) Zhang YQ, Wang JX, Shang YL, Song YL, Jiang L. Fluorescence switch of dye-infiltrated SiO_2 inverse opal based on acid-base vapors or light. *Appl Phys A,* 2011, 102: 531–536

98 Wang JX, Liang J, Wu HM, Yuan WF, Wen YQ, Song YL, Jiang L. A facile method of shielding from UV damage by polymer photonic crystals. *Polym Int*, 2008, 57: 509–514

99 Zhang YZ, Wang JX, ZhaoY, Zhai J, Jiang L, Song YL, Zhu DB. Photonic crystal concentrator for efficient output of dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem*, 2008, 18: 2650–2652

100 ZhangYQ, Wang, JX, Ji ZY, Hu WP, Jiang L, Song YL, Zhu DB. Solid-state fluorescence enhancement of organic dyes by photonic crystals. *J Mater Chem*, 2007, 17: 90–94

101 Li MZ, Liao Q, Zhang JP, Jiang L, Song YL, Zhu DB, Chen D, Tang FQ, Wang XH. Energy transfer boosted by photonic crystals with metal film patterns. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 203516–2035618

102 (a) Li MZ, Liao Q, Liu Y, Li ZY, Wang JX, Jiang L, Song YL. A white-lighting LED system with a highly efficient thin luminous film. *Appl Phys A*, 2010, 98: 85-90; (b)Zhang YQ, Wang JX, Chen X, Liang J, Jiang L, Song YL, Zhu DB. Enhancing fluorescence of tricolor fluorescent powders by silica inverse opals. *Appl Phys A Mater,* 2007, 88: 811–811

103 Li MZ, He F, Liao Q, Liu J, Xu L, Jiang L, Song YL, Wang S, Zhu DB. Ultrasensitive DNA detection using photonic crystals. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 7258–7262

104 Shen WZ, Li MZ, Xu L, Wang ST, Jiang L, Song YL, Wang S, Zhu DB. Highly effective protein detection for avidin-biotin system based on colloidal photonic crystals enhanced fluoroimmunoassay. *Biosens Bioelectron,* 2011, 26: 2165–2170

105 Li H, Wang JX, Liu F, Song YL, Jiang L. Fluorescence enhancement by heterostructure colloidal photonic crystals with dual stopbands. *J Coll Inter Sci*, 2011, 356: 63–68

106 Li H, Wang JX, Pan ZL, Cui LY, Xu L, Wang RM, Song YL, Jiang L. Amplifying fluorescence sensing based on inverse opal photonic crystal toward trace TNT detection. *J Mater Chem*, 2011, 21: 1730–1735

107 Cui LY, Shi W, Wang JX, Song YL, Ma HM, Jiang L. Enhanced sensitivity in a Hg^{2+} sensor by photonic crystals. *Analytic Methods*, 2010, 2: 448–450

108 Li H, Wang JX, Xu L, Wang RM, Song YL, Zhu DB. Amplification of fluorescent contrast by photonic crystals in optical storage. *Adv Mater*, 2010*,* 22**:** 1237–1241

109 Liu J, Li MZ, Wang JX, Song YL, Jiang L, Murakami T, Fujishima A. Hierarchically macro-/mesoporous Ti-Si oxides photonic crystal with highly efficient photocatalytic capability. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 9425–9431

110 Liu J, Liu GL, Li MZ, Shen WZ, Liu ZY, Wang JX, Zhao JC, Jiang L, Song YL. Enhancement of photochemical hydrogen evolution over Pt-loaded hierarchical titania photonic crystal. *Energy Environ Sci,* 2010, 3: 1503–1506

111 Liu J, Li MZ, Zhou JM, Ye CQ, Wang JX, Jiang L, Song YL. Reversibly phototunable TiO_2 photonic crystal modulated by Ag nanoparticles' oxidation/reduction. *Appl Phys Lett,* 2011, 98: 023110–023112

Fabrication and applications of functional polymer colloidal photonic crystals

HUANG Yu, WANG JingXia*, SONG YanLin*, JIANG Lei

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS); The Laboratory of New Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), Beijing 100190, China

*Corresponding author (email: ylsong@iccas.ac.cn; wangzhang@iccas.ac.cn)

Abstract: Photonic crystals have attracted wide attentions due to their special light manipulation properties and promising applications in various high-performance optic devices. In this paper, we present series of fabrication of functional polymer photonic crystals based on well-designed latex particles and demonstrate their extensive applications in visible monitor, ultrasensive detection, high-efficient catalyst, and high-performance light storage.

Keywords: polymer, photonic crystals, fabrication, applications