

· 专 论 ·

## 高分子仿生有序微结构及其反射和响应特性\*

房丽萍 杨 柏\*\*

(吉林大学化学学院 超分子结构与材料国家重点实验室 长春 130012)

**摘 要** 介绍了具有减反射和刺激响应性能的高分子仿生有序微结构,总结了近年来报道的高分子仿生有序微结构的仿生设计、结构构筑及性能研究的工作.最后就高分子仿生有序微结构的发展方向及其面临的问题和挑战进行了展望.

**关键词** 仿生,有序微结构,减反射,响应,高分子材料,胶体晶体

一些昆虫的复眼角膜表面具有优异的减反射性能<sup>[1,2]</sup>,而另一些生物体色会随着外界环境的改变而改变<sup>[3,4]</sup>,其中一个重要因素就是它们都经过进化而具有了尺度在百纳米至百微米级的一维、二维及多级有序微结构,这些有序微结构对于其所表现出的功能而言已达到了近乎完美的程度.向自然学习将会给人们带来无尽的灵感,研究者们基于仿生的思想,利用简便的方法制备了与生命体中特性相近的有序微结构,这些结构的减反射性能在电子学和光子学领域具有重要的应用前景,而其结构色的响应特性在智能表面、医疗诊断和传感器等方面也具有潜在的应用价值.本文就近期报道的针对这些有序微结构的探索、构筑方法及性能研究的工作进行了总结,并进一步展望了材料制备方法和走向应用所面临的问题和挑战.

### 1 生物体表面的有序微结构

周期性的微结构在自然界中普遍存在,如具有减反射性能的蝴蝶和飞蛾的复眼<sup>[1,2]</sup>,具有结构色的鲍鱼壳、蝴蝶翅膀、孔雀羽毛和天然蛋白石等<sup>[3-6]</sup>,这些微结构所展现出的优异性能引起了人们极大的研究兴趣.

蝴蝶的复眼是由非紧密排列的乳突状阵列构成的,其尺寸约为 300 nm,这种乳突结构呈锥状形貌(图 1(a)和(b)),这种自上而下渐变的锥状结构可以引起从锥顶端到底部的有效折射率的梯

度变化,从而减少光的反射,增强光的透过,这种结构所带来的优异的减反射性能使得其眼睛看起来特别黑而不容易被天敌发现<sup>[1]</sup>.

热带大闪蝶以其华丽的颜色而出名,其鳞片在扫描电镜下呈规律排列的脊柱结构,其中脊柱由周期性排列的多层薄片结构堆叠而成(图 1(c)和 1(d)),多层薄片和脊柱结构共同作用引起光的干涉和衍射,从而产生绚烂的结构色.当溶剂进入到这种分级的高度有序的光子结构时,其折射率会发生改变从而导致颜色变化,在不同溶剂蒸汽下,此结构可以表现出不同的光学响应,通过测其反射光谱峰位的变化就可以检测水、甲醇、乙醇和二氯甲烷等蒸汽的浓度<sup>[4,7]</sup>.

### 2 仿生减反射材料

在很多情况下,抑制光的反射是很重要的,如在太阳能电池中可以提高电池的效率<sup>[8,9]</sup>,在有机发光器件中可以提高发光效率<sup>[10]</sup>,在平板显示中可以减少由于反射带来的鬼影等<sup>[11]</sup>.在实际应用中,主要有 2 种方法来构建减反射表面,一种是在基底表面覆盖低折射率的膜层<sup>[11-16]</sup>,另一种是直接基底表面构筑类昆虫复眼的减反射结构<sup>[17-31]</sup>.相对于第一种方法,具有仿生结构的表面具有明显的优势:第一,由于没有外来材料的引入,它具有极高的机械稳定性和耐受性<sup>[27]</sup>;第二,在很大区域的波长范围和很大的入射角度内,这

\* 仿生高分子与材料专题报道;2012-05-14 收稿,2012-07-02 修稿;国家重点基础发展计划(973 计划,项目号 2012CB933802)和国家自然科学基金重大研究计划(基金号 91123031)资助项目.

\*\* 通讯联系人,E-mail:byangchem@jlu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12144

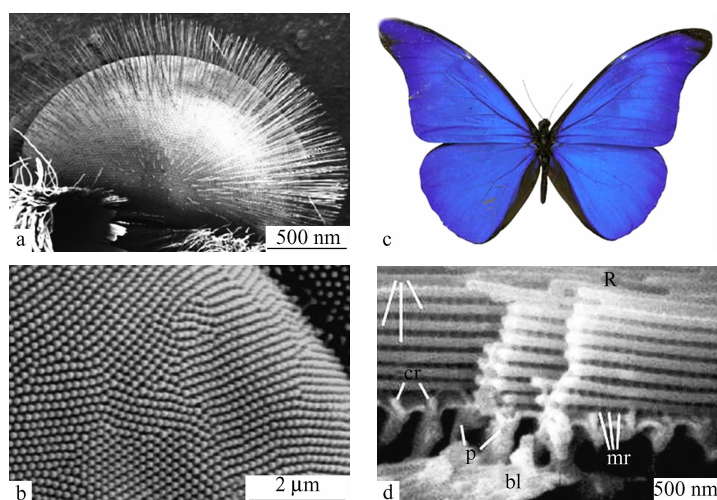


Fig. 1 (a) Scanning electron microscope (SEM) image of the compound eye of the nymphalid butterfly; (b) Detail, showing the local arrangement of domains with highly ordered nipple arrays in compound eye of the nymphalid butterfly. (Reproduced with permission from Ref. [1]; Copyright 2006, The Royal Society); (c) Butterfly *Morpho didius*; (d) Longitudinal SEM view of a fractured photonic structure in butterfly *Morpho* (Reproduced with permission from Ref. [7]; Copyright 2007, Nature Publishing Group)

种表面都具有良好的减反射性能<sup>[28]</sup>;第三,和昆虫的复眼的乳突阵列相似,减反射结构表面有很多可调的因素,例如间距、高度和几何形状等<sup>[1]</sup>. 下面我们将对仿生减反射表面的系统进展进行总结.

## 2.1 硅基底减反射表面

晶体硅是制备太阳能电池的重要材料,但由于硅具有较高折射率,超过 30% 的太阳光会经硅片表面反射出去,从而降低了太阳能电池的效率. 基于仿生的思想,近年来已经有许多方法被用于制备减反射结构,如电子束刻蚀<sup>[28]</sup>、纳米压印刻蚀<sup>[29]</sup>和干涉刻蚀<sup>[30,31]</sup>,然而利用这些传统的技术制备大面积的减反射表面需要复杂的设备,耗时长,价格昂贵,而且不容易在曲面基底上实现. 为了降低成本,最近一些基于胶体刻蚀技术的仿生减反射表面已被成功制备. 根据理论分析,仿昆虫复眼的减反射结构其高度越大、周期越小更有利于在大范围的波长内实现高的减反射性能,因而制备高长径比的减反射结构非常必要<sup>[32]</sup>. Jiang 等<sup>[33]</sup>以旋涂的单层胶体晶体球为模板,结合等离子刻蚀技术制备了长径比高达 10 的纳米锥阵列,该阵列在很大波长范围内具有较好的减反射性能,图 2(a) 是刻蚀 50 min 后的纳米锥的扫描电镜照片,可以看出结构非常有序. 图 2(b) 展示了一边有纳米锥结构另一边无纳米锥结构的样品照片,可以看出没有结构的左面像镜子一样反射很强,而右面反射很少.

为了制备低成本、大面积的减反射表面,

Yang 等结合胶体刻蚀技术和金属湿刻蚀技术制备了长径比高达 12 的仿生减反射表面,从图 2(c) 可以看出,得到的纳米锥阵列垂直于基底,底部直径 686 nm,高度 7.1 μm,这种锥状结构的引入,可以有效的实现减反射功能,其表面的反射率在整个光谱范围内均低于 3%,从插图中可以看出具有减反射结构的硅基底呈现黑色<sup>[34]</sup>.

## 2.2 烧结石英基底减反射表面

烧结石英是光学器件中常用的材料,可以应用于平板显示<sup>[11]</sup>,有机发光器件<sup>[10]</sup>中. 减少光在其表面的反射和增加透射在提高其光学性能方面非常重要. Spatz 等<sup>[35]</sup>利用嵌段共聚物胶体刻蚀的方法制备了金纳米颗粒模板,以此模板为掩膜通过氟等离子体刻蚀得到中空的柱阵列(图 3(a)),纳米柱的直径 60 nm 左右,柱中心间距 110 nm 左右(图 3(b)),很明显其尺寸在 200 nm 以下,可以用于紫外光区域的减反射应用. 以 6° 的入射角测其透射光,在  $\lambda = 400$  nm 时,光透过最高可以达到 99% (图 3(c)),而此时的反射光仅为 0.7%;在入射角为 45° 时,整个光谱范围内的反射光低至 3%. 这是一种低成本、快速构建减反射表面的方法,它能够用在曲面透镜上,而且能够有效地提高光在深紫外区的透射,从而提高准分子激光器的性能. 但是这种减反射表面在可见光区的减反射性能并不是很好.

Yang 等<sup>[36]</sup>以胶体晶体微球为掩膜,利用等离子刻蚀技术在石英表面上制备出纳米锥结构

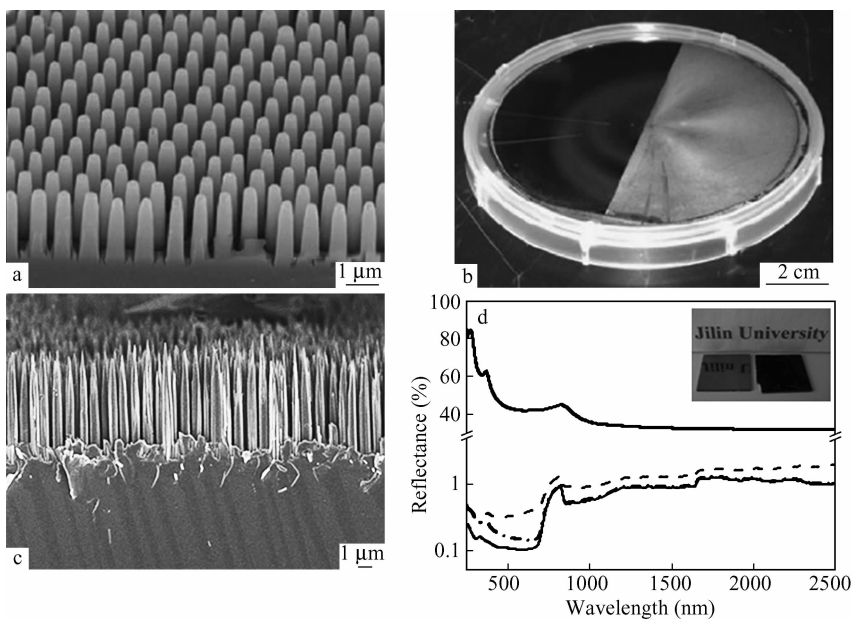


Fig. 2 (a) Silicon pillars after 50 min reactive ion etching (RIE); (b) Photograph of a 0.16 cm silicon wafer with the right half covered by subwavelength pillars and the left half unetched (Reproduced with permission from Ref. [33]; Copyright 2008, Wiley-VCH); (c) Cross-sectional view SEM image of the hollow-tip arrays; (d) Comparison of the specular reflectance as a function of wavelength for a planar silicon wafer (black solid line) and hollow-tip arrays of 2.1  $\mu\text{m}$  (grey dash line), 3.4  $\mu\text{m}$  (black dash dot line) and 7.1  $\mu\text{m}$  (grey solid line) in length in the UV-Vis-NIR wavelength region (Reproduced with permission from Ref. [34]; Copyright 2009, Royal Society of Chemistry)

(图 3(d)), 从图 3(e) 可以看出, 非紧密排列的纳米锥呈现高度有序的面心立方结构, 周期 210 nm, 高度 236 nm, 这种结构与飞蛾角膜结构非常类似. 他们还通过将石英双面刻蚀得到了与单面刻蚀相比具有更好减反射性能的结构, 这种结构在 610 nm 到 730 nm 波长范围内透过率均超过 99%. 图 3(f) 展示了带有双面减反射结构的石英片(上)和不带结构的石英片(下)放在阳光下的对比, 带有结构的石英片下面很清晰的字体证明了基片的高透明度和低反射损失, 而平面石英下面的字体由于光在其表面的反射则没有那么清晰. 为了进一步证明这种方法的多用途性能, 他们又在曲面镜片上构筑了这种双面的减反射结构, 可以看出右侧带结构的镜片比左侧平面的镜片在阳光下要透明的多(图 3(f)). 将这种结构作为有机白光器件的基底, 然后制备器件, 发现其效率可以与平面二氧化硅基底相比提高了 1.4 倍, 这种具有减反射结构的基底可以被引入到其它有机发光器件, 而不用改变设备结构和材料组成<sup>[10]</sup>. 在这种结构上面修饰氟硅烷得到具有具有超疏水性质的减反射表面, 其在潮湿的环境中仍具备良好的减反射性能<sup>[37]</sup>.

### 3 仿生响应性结构色材料

在自然界中, 一些生物体表面存在光子结构, 通过与自然光作用, 会产生美丽的结构色, 为了更好地适应生存环境, 有些生物结构色可以随外界环境的变化而改变<sup>[3~6]</sup>. 由于光子晶体结构中存在周期性变化的折射率, 使得其存在光子禁带, 也就是在其光谱范围内存在一个特征峰位, 这个峰位由光子晶体的折射率和周期共同决定. 换一句话说, 如果引入刺激性响应的物质, 就可以通过改变外界条件, 如 pH、离子强度、溶剂和温度等改变光子晶体的周期性变化的折射率或周期, 进而改变其特征峰位, 实现可调的结构色, 基于这一原理, 光子晶体可以作为传感器来检测化学和生物物质<sup>[38,39]</sup>, 同时也在可控释放<sup>[40]</sup>和显示<sup>[41]</sup>领域有着潜在的应用. 很多传感检测方法需要复杂的设备, 如质谱, 荧光光谱, 拉曼光谱<sup>[42~44]</sup>, 而本文中基于光子晶体的传感器仅需要反射光谱甚至是肉眼观察就能检测到信号的变化. 根据折射率周期变化在空间分布上的不同, 光子晶体可以分为一维、二维和三维结构, 这里我们将分别对基于这 3 种光子晶体所构筑的响应性材料进行简述.

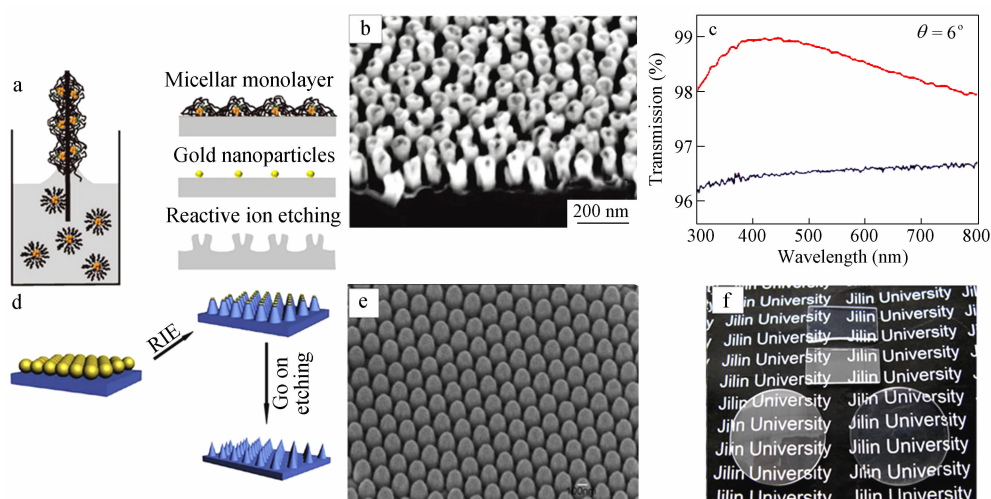


Fig. 3 (a) Schematic of the fabrication process; (b) Side-view image of the pillar array, tilt angle of  $45^\circ$ . The pillars have a diameter of  $(60 \pm 4)$  nm and a lateral spacing of  $(110 \pm 7)$  nm (center to center), respectively; (c) Wavelength-dependent transmission of an antireflective structured fused silica sample (top line) compared to a reference (bottom line) (Reproduced with permission from Ref. [35]; Copyright 2008, American Chemical Society); (d) Schematic illustration of the process for preparing antireflective surfaces (ARS); (e) Tilt view SEM images of the ARS surfaces; (f) Comparison of the photographs of planar silica substrate with double-sided ARS surfaces (top); Comparison of the planconvex lens with double-sided ARS lens (bottom). More intense light reflection is seen from the unstructured lens on the left compared to the structured one on the right (Reproduced with permission from Ref. [36]; Copyright 2009, Wiley-VCH)

### 3.1 基于一维光子晶体的响应性材料

一维光子晶体结构简单,容易制备,但是大多是基于昂贵的自上而下技术,如蒸镀<sup>[45]</sup>、磁控溅射<sup>[46]</sup>和化学气相沉积<sup>[47]</sup>方法,而且缺少动态调控性,使其应用受到了很大的限制.近年来由于纳米科学和技术的发展,旋涂/浸涂<sup>[48,49]</sup>、层层组装<sup>[50]</sup>、溶液自组装<sup>[51]</sup>、刻蚀<sup>[52]</sup>等技术被广泛应用于一维光子晶体的制备.一维光子晶体的研究又出现了新的篇章.Ozin等<sup>[53]</sup>通过旋涂制备了由介孔 $\text{TiO}_2$ /介孔 $\text{SiO}_2$ 多层膜组成的一维光子晶体,从扫描电镜中我们可以看到每一层都由致密的介孔组成(图4(a)),当向该材料中灌入乙醇时,乙醇会迅速填充这个材料,导致每一层的折射率变化,引起光谱红移(图4(b)),颜色也随之变化(图4(c)),这种光学性质的改变是可逆的,但是由于受空间结构的限制在溶剂进入时其折射率变化不大,因此光谱峰移动不大.

Yang等<sup>[54]</sup>通过旋涂甲基丙烯酸羟乙酯与甲基丙烯酸环氧丙酯的共聚物(PHEMA-PGMA)和二氧化钛溶胶的方法制备了二氧化钛/聚甲基丙烯酸羟乙酯杂化一维光子晶体,这种方法更简单且便宜.图4(d)显示了制备的PHEMA-PGMA/ $\text{TiO}_2$ 杂化一维光子晶体的截面扫描电镜照片,由插图可以看出制备的一维光子晶体具有有序的层状结构,其中聚合物层的厚度为99 nm,二氧化钛

层的厚度为46 nm.小倍数扫描电镜照片表明该层状结构大面积有序.由于二氧化钛层的折射率远大于聚合物层,因此10层的布拉格堆积就可以得到明显的光子禁带.将制备的光子晶体放在体积分数分别为0.0108,0.0115,0.0125,0.0145,0.0171,0.0203和0.0219的水蒸气氛围中,光子晶体的禁带从493 nm依次移动到515,538,555,578,603和626 nm(图4(e)),同时本身的颜色也逐渐发生变化(图4(f)).而且这种结构的灵敏度和响应重复性也很好,并且通过改变其中的化学材料可以得到不同响应性的材料,如 $\text{SCN}^-$ 响应<sup>[55]</sup>和溶剂响应<sup>[56]</sup>等.

### 3.2 基于二维光子晶体的响应性材料

基于二维光子晶体构建的响应性材料很少有报道.Asher等<sup>[57]</sup>结合胶体晶体技术和水凝胶技术制备了二维光子晶体水凝胶复合薄膜(图5(a)),图5(b)展示了在玻璃基底上有序排列的胶体晶体微球/丙烯酰胺-丙烯酸共聚的水凝胶杂化薄膜的扫描电镜照片.这种薄膜具有pH响应性质,当体系pH从3.22变为7.91时,衍射波长从620变为668 nm(图5(c)),从插图可以看出颜色的变化非常明显.

最近Yang等<sup>[58]</sup>结合胶体刻蚀和原子转移自由基聚合制备了单晶硅/聚合物复合纳米柱阵列.其制备方法如图5(d)示,硅纳米柱直径204 nm,

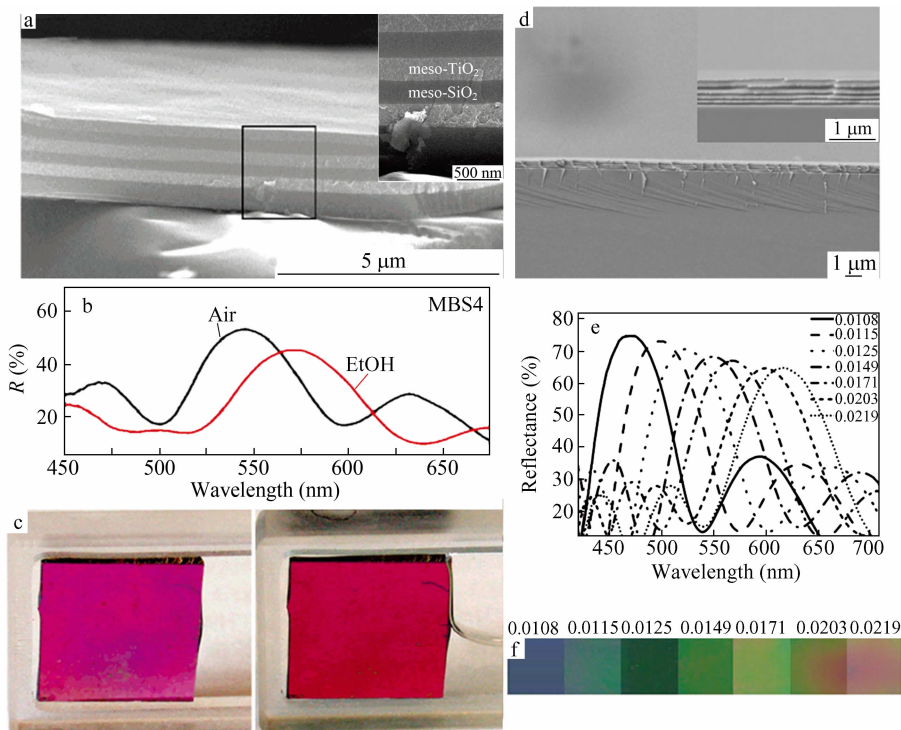


Fig. 4 (a) High-resolution SEM images of a mesoporous Bragg stack (MBS) composed of six alternating composition layers of meso-TiO<sub>2</sub> and meso-SiO<sub>2</sub>, the inset is a magnified image; (b) Reflectance spectra of the four layer MBS4 deposited on a Si wafer in air and ethanol; (c) The photograph of four-layer MBS4 in air (left) and in ethanol (right); (Reproduced with permission from Ref. [53]; Copyright 2006, American Chemical Society); (d) Cross-sectional SEM images of one-dimensional photonic crystals (1DPCs) with ten layers; the inset is a magnified image; (e) Sensitivity of the 1DPCs towards water vapor; (f) Color variation of the 1DPCs with water-vapor concentration (Reproduced with permission from Ref. [54]; Copyright 2010, Wiley-VCH)

高约 230 nm, 为有序的六方非紧密堆积阵列, 其上的聚合物为亲水性的甲基丙烯酸羟乙酯, 厚度为 8.5 nm (图 5(e)). 图 5(f) 展示了样品的湿度传感性能, 当水蒸气湿度从 0.96% 变化到 3.00% 时, 其反射峰从 552 nm 逐渐红移到 590 nm, 因而这种阵列可以用于水蒸汽浓度的检测. 为了证明样品的可重复性, 他们进行了 100 次的溶胀和去溶胀循环测试, 其性能基本保持不变. 由于这种材料是基于原子转移自由基聚合得到的聚合物, 其膜厚度、组成易控制, 通过改变厚度可以得到响应时间可控的聚合物膜, 而且通过改变单体或聚合后修饰不同功能基团可以得到不同功能性响应的聚合物. 相对于传统的凝胶传感器来说, 基于聚合物膜的传感器具有更好的稳定性和可重复性, 在生物功能性表面, 微流体和传感表面方面有潜在的应用.

### 3.3 基于三维光子晶体的响应性材料

Asher 等做了一系列三维光子晶体传感器的工作. 他们通过在响应性的水凝胶中嵌入非紧密

排列的胶体晶体, 依靠某些分析物在水凝胶中的可逆溶胀或去溶胀可以实现颜色的变化, 制备了能够检测温度、葡萄糖、阳离子、pH 和离子强度等多功能的响应平台<sup>[38,39,59]</sup>. 他们还利用葡萄糖传感材料制作了一个快速、灵敏的葡萄糖传感器, 可以集成于隐形眼镜中用来检测糖尿病人的血糖浓度 (图 6(b)), 这种传感器是由聚苯乙烯胶体微球与含有硼酸衍生物的凝胶构成的, 当葡萄糖被吸附到凝胶中时, 凝胶会膨胀, 导致衍射波长的红移, 这种传感器可以通过肉眼观察颜色的变化就能很容易地发现葡萄糖浓度是否超标 (图 6(a))<sup>[59]</sup>. 但是由于这种交联的水凝胶结构空间的限制, 大的分子并不容易在其中扩散.

光子晶体珠是一种球形的胶体晶体簇, 由于其球形对称性, 使得其反射颜色不依赖于观察角. Gu 等以这种光子晶体珠悬浮阵列作为微载体, 进行了一系列检测生物大分子的工作. 他们通过微流体设备将聚苯乙烯微球和二氧化硅纳米粒子悬浮液制成液滴, 注入到硅油中, 自组装固化后除去

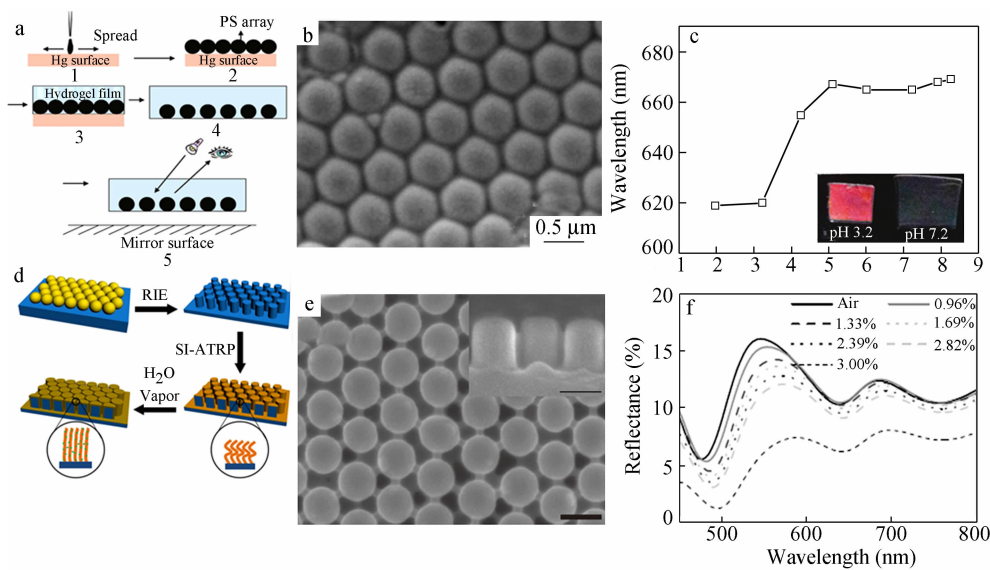


Fig. 5 (a) Fabrication of a two-dimensional (2-D) photonic crystal for sensing application; (b) High-resolution SEM image of the 2-D polystyrene (PS) array on the poly(acrylamide-co-acrylic acid) (PAAm-AAc) hydrogel; (c) pH dependence of the diffraction wavelength of the 2-D array/PAAm-AAc hydrogel sensors after equilibration in pH buffer solutions containing 150 mmol/L, NaCl, the inset shows optical photograph of the 2-D PS array/hydrogel-diffracted colors at pH 3.2 and 7.2 (Reproduced with permission from Ref. [57]; Copyright 2011, American Chemical Society); (d) The procedure used to fabricate composite nanopost arrays and the resulting water-vapor sensing processes; (e) SEM images of the composite nanopost arrays after grafting PHEMA with thicknesses of 8.5 nm; (f) The specular reflection spectra of the composite nanopost arrays with an 8.5 nm PHEMA shell after exposure to water vapor of various concentrations. The concentration of water vapor in air is 0.43% (Reproduced with permission from Ref. [58]; Copyright 2011, Wiley-VCH)

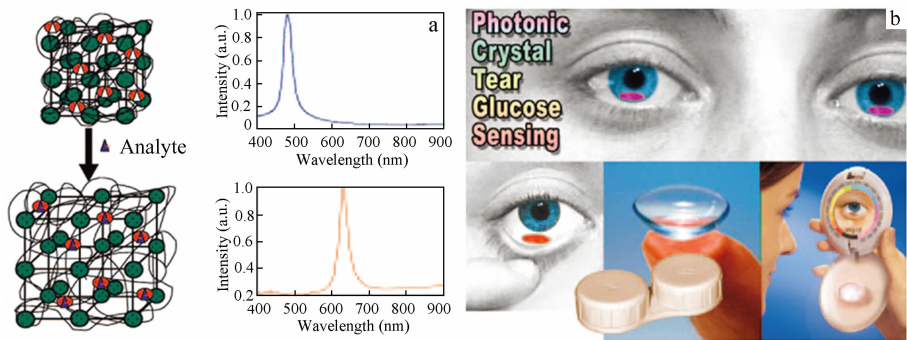


Fig. 6 (a) Polymerized colloidal crystal array photonic crystal sensing materials consist of an embedded colloidal crystal array surrounded by a polymer hydrogel network that contains a molecular recognition element, the spectra on the right, a diffracted wavelength redshift results from hydrogel volume swelling induced by interaction of the analyte with the molecular recognition element; (b) Pictorial representation of use of glucose-sensing material to determine glucose concentration in tear fluid (Reproduced with permission from Ref. [59]; Copyright 2004, American Association for Clinical Chemistry)

聚苯乙烯微球,就得到由有序二氧化硅微球组成的反蛋白石结构的光子晶体珠(图 7(a)). 通过调控聚苯乙烯球的大小可以得到各种颜色的光子晶体珠(图 7(b)),在这种结构上修饰上抗体就可以通过反射光谱峰的移动检测抗原的浓度(图 7(c)),在不同颜色的胶体晶体珠修饰上不同的抗体,可以实现多元检测(图 7(d))<sup>[60]</sup>. 这种方法

不需要复杂的荧光标记和量子点标记,只需要简单的光谱测试就能实现对肿瘤标记物的多元检测. 除此之外他们还利用由响应性水凝胶构成的具有反蛋白石结构的光子晶体球来检测 DNA 的浓度<sup>[61]</sup>. 这种结构将在检测生物大分子和医学诊断方面有广泛的应用.

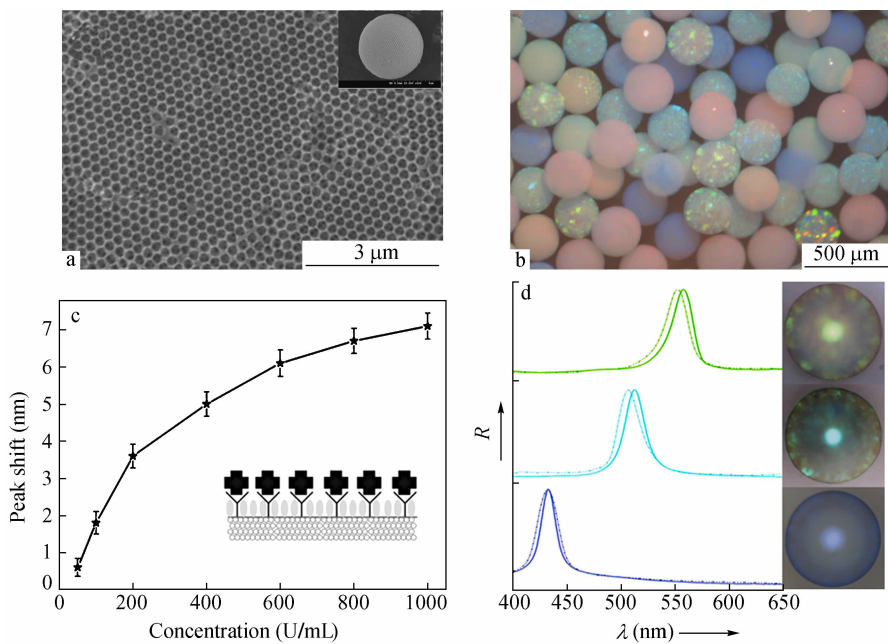


Fig. 7 (a) High-magnification SEM image of the surface of a big bead, showing the hexagonal alignment of pores, the inset is Image of a small bead, showing the porous bead surface; (b) 3D image of the seven kinds of inverse-opaline photonic beads in water; (c) The relationship between Human CA19-9 concentrations and reflection-peak shifts. The inserted schematic diagram shows the probe immobilization and antigen binding; (d) Reflection spectra (left) and bright-field microscopy images (right) of three inverse-opaline photonic beads. The three different color beads were immobilized with Anti-human CA125 antibody (top), Anti-human CA19-9 antibody (middle), and Anti-human CEA antibody (bottom), respectively. The dashed lines are the spectra of the beads after probe immobilization, and the solid lines are the results after multiplex detection of tumor markers (Reproduced with permission from Ref. [60]; Copyright 2009, Wiley-VCH)

4 问题和展望

综上所述,我们介绍了具有减反射和刺激响应性能的 2 种生物体的结构及机理,它们优异的性能来源于表面简单有序的周期性微结构. 科学家们由此得到灵感,制备了一系列的仿生材料,本文中,我们对这两类有序微结构的构筑方法和性能研究进展进行了总结.

仿生减反射材料与以往涂覆多层膜构建的减反射材料相比有明显的优势,它具有极高的机械稳定性和耐受性,在很大区域的波长范围和很大的人射角度范围内都具有良好的减反射性能,已被成功应用于在太阳能电池<sup>[8,9]</sup>,有机发光器件<sup>[10]</sup>和平板显示<sup>[11]</sup>方面,未来,还会在太阳能收集和 其它光学器件中有广泛应用. 但是它还面临一些挑战:(1) 目前为止,已经有很多技术应用于减反射结构的制备<sup>[17~31]</sup>,但是由于其结构较小且有序性难以控制,大面积、低成本的制备仿生减反射材料仍然很困难.(2) 尽管现在制备的减反射表面已经具有很高的性能,但是我们仍需要努力以获取在更广角度和更宽波段都有优异性能的减

反射表面.(3) 通过在减反射表面上修饰疏水基团可以获得同时具备减反射和超疏水性能的表面<sup>[61]</sup>,在未来,更多功能集成的结构将会是人们研究的热点.

仿生响应性结构色材料仅需要测其反射光谱或肉眼观察颜色的变化就可以检测到分析物,不需要复杂的检测设备. 这种结构在智能表面,生物界面,微流体设备,医疗诊断和传感器方面有潜在的应用. 但是更多的研究还需要我们努力:(1) 由于仿生响应性结构色材料需要严格控制光子晶体膜的厚度(一维)和胶体微球的尺寸及有序性(二维和三维),高产量,低成本的制备这种材料仍然很困难.(2) 这种材料是通过反射光谱峰位移动或颜色变化来检测分析物浓度,不同的峰位对应着不同的分析物浓度<sup>[52~59]</sup>,以此为标度,可以实现通过仅观察峰位就可以判断分析物浓度,这就要求此种材料具有良好的重复性和稳定性,这样标度才有意义,制备具有更好的重复性和稳定性的响应性结构色材料在未来应用中至关重要.(3) 通过与简单的相关设备组合制作小型检测设备,实现原位实时检测将会给人们带来极大的方便.

## REFERENCES

- 1 Stavenga D G, Foletti S, Palasantzas G, Arikawa K. *Proc R Soc B*, 2006, 273: 661 ~ 667
- 2 Srinivasarao M. *Chem Rev*, 1999, 99: 1935 ~ 1961
- 3 Li B, Zhou J, Li L T, Li Q, Han S, Hao Z B. *Chinese Sci Bull*, 2005, 50: 1529 ~ 1531
- 4 Kinoshita S, Yoshioka S, Kawagoe K. *Proc R Soc Lond B*, 2002, 269: 1417 ~ 1421
- 5 Zi J, Yu X D, Li Y Z, Hu H X, Xu C, Wang X J, Liu X H, Fu R T. *PNAS*, 2003, 100: 12576 ~ 12578
- 6 Sanders J V. *Nature*, 1964, 204: 1161 ~ 1162
- 7 Potyrailo R A, Ghiradella H, Vertiatchikh A, Dovidenko K, Cournoyer J R, Olson E. *Nature Photonics*, 2007, 1: 123 ~ 128
- 8 Parker A R, Hegedus Z, Watts R A. *Proc R Soc Lond B*, 1998, 265: 811 ~ 815
- 9 Zhou W D, Tao M, Chen L, Yang H J. *J Appl Phys*, 2007, 102: 103105 ~ 1 ~ 103105 ~ 9
- 10 Li Y F, Li F, Zhang J H, Wang C L, Zhu S J, Yu H J, Wang Z H, Yang B. *App Phys Lett*, 2010, 96: 153305 ~ 1 ~ 153305 ~ 3
- 11 Hiller J A, Mendelsohn J D, Rubner M F. *Nature Mater*, 2002, 1: 59 ~ 63
- 12 Koo H Y, Yi D K, Yoo S J, Kim D Y. *Adv Mater*, 2004, 16: 274 ~ 277
- 13 Walheim S, Schaffer E, Mlynek J, Steiner U. *Science*, 1999, 283: 520 ~ 522
- 14 Striemera C C, Fauchet P M. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 2980 ~ 2982
- 15 Xi J Q, Schubert M F, Kim J K, Schubert E F, Chen M F, Lin S Y, Liu W and Smart J A. *Nature Photon*, 2007, 1: 176 ~ 179
- 16 Lee D, Rubner M F, Cohen R E. *Nano Lett*, 2006, 6: 2305 ~ 2312
- 17 Clapham P B, Hutley M C. *Nature*, 1973, 244: 281 ~ 282
- 18 Gombert A, Glaubitt W, Rose K, Dreibholz J, Blasi B, Heinzl A, Sporn D, Doll W, Wittwer V. *Thin Solid Films*, 1999, 351: 73 ~ 78
- 19 Schulz U. *Appl Opt*, 2006, 45: 1608 ~ 1627
- 20 Sai H, Fujii H, Arafune K, Ohshita Y, Yamaguchi M, Kanamori Y, Yugami H. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 201116 ~ 1 ~ 201116 ~ 3
- 21 Kanamori Y, Hane K, Sai H, Yugami H. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 142 ~ 143
- 22 Min W L, Jiang B, Jiang P. *Adv Mater*, 2008, 20: 3914 ~ 3918
- 23 Sun C H, Jiang P, Jiang B. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 061112 ~ 1 ~ 061112 ~ 3
- 24 Wang S, Yu X Z, Fan H T. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 061105 ~ 1 ~ 061105 ~ 1
- 25 Chen H L, Chuang S Y, Lin C H, Lin Y H. *Opt Express*, 2007, 15: 14793 ~ 18803
- 26 Lee Y J, Ruby D S, Peters D W, McKenzie B B, Hsu J W P. *Nano Lett*, 2008, 8: 1501 ~ 1505
- 27 Kikuta H, Toyota H, Yu W J. *Opt Rev*, 2003, 10: 63 ~ 73
- 28 Kanamori Y, Sasaki M, Hane K. *Opt Lett*, 1999, 24: 1422 ~ 1424
- 29 Yu Z N, Gao H, Wu W, Ge H X, Chou S Y. *J Vac Sci Technol B*, 2003, 21: 2874 ~ 2877
- 30 Clapham P B, Hutley M C. *Nature*, 1973, 244: 281 ~ 282
- 31 Hadobás K, Kirsch S, Carl A, Acet M, Wassermann E F. *Nanotechnology*, 2000, 11: 161 ~ 164
- 32 Wilson S J, Hutley M C. *Optica Acta*, 1982, 29: 993 ~ 1009
- 33 Min W L, Jiang B, and Jiang P. *Adv Mater*, 2008, 20: 3914 ~ 3918
- 34 Li Y F, Zhang J H, Zhu S J, Dong H P, Wang Z H, Sun Z Q, Guo J R, Bai Yang. *J Mater Chem*, 2009, 19: 1806 ~ 1810
- 35 Lohmüller T, Helgert M, Sundermann M, Brunner R, Spatz J P. *Nano Lett*, 2008, 8: 1429 ~ 1433
- 36 Li Y F, Zhang J H, Zhu S J, Dong H P, Jia F, Wang Z H, Sun Z Q, Zhang L, Li Y, Li H B, Xu W Q, Yang B. *Adv Mater*, 2009, 21: 473 ~ 4734
- 37 Li Y F, Zhang J H, Zhu S J, Dong H P, Jia F, Wang Z H, Tang Y, Zhang L, Zhang S Y, Yang B. *Langmuir*, 2010, 26( 12 ): 9842 ~ 9847
- 38 Weissman J M, Sunkara H B, Tse A S, Asher S A. *Science*, 1996, 274: 959 ~ 960
- 39 Holtz J H, Asher S A. *Nature*, 1997, 389: 829 ~ 832
- 40 Lotsch B V, Knobbe C B, Ozin G A. *Small*, 2009, 5: 1498 ~ 1503
- 41 Arsenault A C, Puzzo D P, Manners I, Ozin G A. *Nat Photonics*, 2007, 1: 468 ~ 472
- 42 Wang J. *Chem Rev*, 2008, 108: 814 ~ 825
- 43 Borisov S M, Wolfbeis O S. *Chem Rev*, 2008, 108: 423 ~ 461
- 44 LaFratta C N, Walt D R. *Chem Rev*, 2008, 108: 614 ~ 637
- 45 Zhang L T, Xie W F, Wang J, Zhang H Z, Zhang Y S. *J Phys D: Appl Phys*, 2006, 39: 2373 ~ 2376
- 46 Schrmann U, Takele H, Zaporotchenko V, Faupel F. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 801 ~ 804
- 47 Sullivan F O, Celanovic I, Jovcanovic N, Kassakian J, Akjyama S, Wada K. *J Appl Phys*, 2005, 97: 033529 ~ 1 ~ 033529 ~ 1
- 48 Kimura M, Okahara K, Miyamoto T. *J Appl Phys*, 1979, 50: 1222 ~ 1225
- 49 Komikado T, Inoue A, Masuda K, Ando T, Umegaki S. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 3887 ~ 3892
- 50 Kurt P, Banerjee D, Cohen R E, Rubner M F. *J Mater Chem*, 2009, 19: 8920 ~ 8927

51 Haque M A, Kamita G, Kurokawa T, Tsujii K, Gong J P. Adv Mater, 2010, 22: 5110 ~ 5114

52 Cunin F, Schmedake T, Link J R, Li Y Y, Koh J, Bhatia S N, Sailor M J. Nature Mater, 2002, 1: 39 ~ 41

53 Choi S Y, Mamak M, Freymann G V, Chopra N, Ozin G A. Nano Lett, 2006, 6: 2456 ~ 2461

54 Wang Z H, Zhang J H, Xie J, Li C, Li Y F, Liang S, Tian Z C, Wang T Q, Zhang H, Li H B, Xu W Q, Yang B. Adv Funct Mater, 2010, 20: 3784 ~ 3790

55 Wang Z H, Zhang J H, Tian Z C, Wang Z Y, Li Y F, Liang S, Cui L Y, Zhang L, Zhang H, Yang B. Chem Commun, 2010, 46: 8636 ~ 8638

56 Wang Z H, Zhang J H, Li J X, Xie J, Li Y F, Liang S, Tian Z C, Li C, Wang Z Y, Wang T Q, Zhang H, Bai Yang. J Mater Chem, 2011, 21: 1264 ~ 1270

57 Zhang J T, Wang L L, Luo J, Tikhonov A, Kornienko N, Asher S A. J Am Chem Soc, 2011, 133: 9152 ~ 9155

58 Li Y F, Zhang J H, Fang L P, Wang T Q, Zhu S J, Li Y, Wang Z H, Zhang L, Cui L Y, Yang B. Small, 2011, 7: 2769 ~ 2774

59 Alexeev V L, Das S, Finegold D N, Asher S A. Clinical Chemistry, 2004, 12: 2353 ~ 2360

60 Zhao Y J, Zhao X W, Hu J, Xu M, Zhao W J, Sun L G, Zhu C, Xu H, Gu Z Z. Adv Mater, 2009, 21: 569 ~ 572

61 Zhao Y J, Zhao X W, Hu J, Li J, Xu W Y, Gu Z Z. Angew Chem Int Ed, 2009, 48: 7350 ~ 7352

POLYMER BIOMIMETIC ORDERED MICROSTRUCTURES AND  
ITS REFLECTIVE AND RESPONSIVE PROPERTIES

Li-ping Fang, Bai Yang

(State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** Polymer biomimetic ordered microstructures which possess antireflective or responsive properties are mainly presented in this paper, and their recent reports on biomimetic design, structure fabrication and performance studies are reviewed meanwhile. Finally we outlook the developmental trend of these ordered microstructures, problems and challenges they faced for future applications.

**Keywords** Biomimetic, Ordered microstructures, Antireflective, Responsive, Polymer, Colloidal crystals