

· 综述 ·

胶体光子晶体制备和应用研究进展

田 丰¹ 黄翰闻² 田方浩² 赵国伟^{1,2} 汪长春^{2*}

(¹珠海光驭科技有限公司 珠海 519099)

(²聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200433)

摘 要 光子晶体是通过不同折光指数的物质在空间中周期性排列来实现对光的选择性反射, 从而产生结构色. 胶体光子晶体因其构筑单元易于制备, 成本低廉和应用广泛而备受关注. 本文综述了胶体光子晶体的组装技术及其应用的最新进展和面临的挑战. 胶体光子晶体的组装主要采用自下而上法, 包括基于物理力场的组装(如重力、离心力、电/磁场诱导组装)和流体动力学的组装(如毛细管力、剪切诱导组装). 特别地, 剪切诱导组装法因其在快速制备大尺寸光子晶体膜方面的潜力而受到关注. 此外, 还分析了不同组装技术的优缺点, 并讨论了胶体光子晶体在传感器、防伪和信息显示等主要应用场景中的应用潜力及面临的机遇和挑战. 最后, 对光子晶体组装技术的发展趋势进行了展望, 以期推动光子晶体材料的进一步发展和应用.

关键词 光子晶体, 单分散微球, 结构色, 分子介导, 剪切诱导组装

引用: 田丰, 黄翰闻, 田方浩, 赵国伟, 汪长春. 胶体光子晶体制备和应用研究进展. 高分子学报, 2025, 56(2), 215–231

Citation: Tian, F.; Huang, H. W.; Tian, F. H.; Zhao, G. W.; Wang, C. C. Progress in preparation and application of colloidal photonic crystals. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(2), 215–231

光子晶体是一种重要的结构色材料, 通过不同折光指数的物质在空间中周期性排列实现对光的选择性反射, 从而产生结构色^[1]. 自然界的许多生物运用光子晶体产生鲜艳的颜色, 如孔雀和鹦鹉的羽毛^[2], 从而实现一系列复杂的生物学功能, 诸如伪装、吸引异性、警示和信息传递等^[3,4]. 若要人工重现类似于生物的多功能色彩, 一种有效的策略是将单分散胶体粒子进行组装, 以构建出光子晶体结构. 目前, 尽管基于物理力场的组装方法(电磁场诱导组装、离心力诱导组装等)和流体动力学组装方法(毛细管力诱导组装)被广泛运用于制备光子晶体薄膜, 但这些方法通常获得的薄膜的尺寸有限或者耗时过长, 并且对粒子尺寸的均匀性要求比较严格. 近年来, 剪切

诱导组装法因其能够快速制备大尺寸光子晶体膜而受到广泛关注. 本文首先将简单介绍光子晶体的基本概念, 然后介绍光子晶体组装技术, 以及不同组装技术的优缺点和所面临的挑战, 最后介绍胶体光子晶体的主要应用场景及未来的发展方向.

1 光子晶体浅析

光子晶体(photonic crystals, PC)是通过周期性排列具有不同介电常数的材料来控制光波传播的光学材料, 通常可分为一维、二维和三维光子晶体(图1). 这些周期性结构在不同维度上的排列决定了它们对光的操控特性. 由光子晶体的带隙结构可知, 在波矢 k 接近 π/a 的区域^[5], 电磁场几

特约综述; 2024-07-31 收稿, 2024-09-11 录用, 2024-12-02 网络出版; 广东省重点领域研发计划项目(项目编号 2020B010190003)资助.

* 通信联系人, E-mail: ccwang@fudan.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24210; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7296

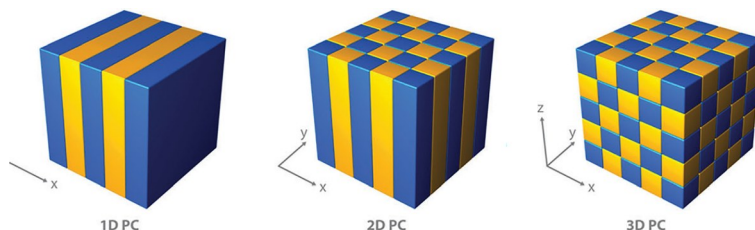


Fig. 1 Representations of one-dimensional, two-dimensional, and three-dimensional photonic crystals (Reproduced with permission from Ref.[5]; Copyright (2015) The Royal Society of Chemistry).

乎不存在, 这个区域为电磁波的禁带, 即处于禁带频率范围内的光无法在该方向上传播, 因此这些频率的光会被反射, 导致光子晶体呈现出特定的颜色.

1.1 一维光子晶体(1D PC)

一维光子晶体仅在一个维度上展示周期性结构, 也被称为布拉格反射器(Bragg reflectors)或布拉格堆叠(Bragg stacks), 它们能够反射特定波长的光, 通常具有平滑的表面, 类似于镜子. 一维光子晶体通常采用多次旋涂、逐层沉积或多层共挤出方法制备^[6-8].

1.2 二维光子晶体(2D PC)

二维光子晶体在2个空间方向上展示周期性结构. 它们主要由自上而下(top-down)方法如光刻和蚀刻技术制备. 二维光子晶体同样可以产生光子带隙. 这些带隙在光学滤波器、激光器和光通信等领域有重要应用^[9,10].

1.3 三维光子晶体(3D PC)

三维光子晶体在3个空间维度上都展示周期性结构. 这些结构通常通过自组装自下而上法(bottom-up)制备, 例如使用纳米球自组装成晶体阵列^[11-14]. 常见的三维光子晶体包括天然蛋白石(opal)^[15]和人造反蛋白石(inverse opal)^[16]. 三维光子晶体具有形成全方向光子带隙的能力, 这意味着它们能够在所有方向上阻止特定波长光的传播.

2 光子晶体的组装技术

就目前的技术而言, 比较廉价、易制备的结构色材料主要是一维光子晶体薄膜, 采用多层共挤出设备加工, 其缺点是层间附着力不好, 不耐水煮和溶剂, 因此领域应用受限. 另外就是辐射压板印刷等技术制备的二维光子晶体, 该类材料的微结构在表面, 容易损伤, 结构不稳定. 而三维胶体光子晶体避免了上述缺点, 价格便宜, 色

彩饱和度更好, 并且在3个维度方向上均可以观察到结构色.

胶体光子晶体组装通常采用“自下而上”的自组装法^[17,18], 就是指先局部后整体、先微观后宏观的构筑模式. 与“自上而下”的精密加工法^[19,20](先宏观后微观)相比, 具有简单、经济和高效的优点. 因此, 本节将着重介绍“自下而上”制备胶体三维光子晶体的组装技术.

按照光子晶体组装过程中的主要作用机制, 可以将组装技术大致分为两大类: 基于物理力场的组装方法和基于流体动力学的组装方法. 前者包括重力诱导组装、离心力诱导组装、电/磁场诱导组装等; 后者则包括毛细管力诱导组装、剪切诱导组装等. 通常而言, 基于流体动力学的组装方法可以通过与卷对卷(roll-to-roll)技术相结合制备工业级大尺寸光子晶体薄膜^[21-23], 目前珠海光驭科技有限公司已经完成世界上首条基于胶体微球的三维光子晶体薄膜的生产线建设, 实现了百吨级光子晶体薄膜的量产.

2.1 重力诱导组装

重力沉降法(Sedimentation)是通过利用粒子与分散介质的密度差异, 促进了周期性结构的形成. 在这一过程中, 粒子逐渐沉降并紧密排列, 形成有序的堆积结构. 布朗运动, 即溶剂分子对微球的随机撞击, 是这一组装过程中不可或缺的动力^[24-27]. 尽管重力沉降法在构建光子晶体方面具有一定的优势, 但其自发性过程往往难以精确控制, 导致所形成的光子晶体结构存在缺陷, 且难以保证每次制备的一致性. 因此, 研究者们正在寻求更可控的组装方法, 以期获得更加完美和可控的光子晶体结构.

2.2 离心力诱导组装

离心力诱导组装法是一种利用离心力来引导微球组装成有序结构的技术, 这种方法在光子晶体的制备中相当常见. 离心法(centrifugation)和旋

涂法(spin-coating)是2种常见的离心力诱导组装技术, 它们都依赖于微球与溶剂之间的密度差异来实现微球的有序排列.

离心法通过高速旋转产生的离心力, 使得微球在沉降过程中受到空间限制, 从而形成光子晶体的结构^[28-31]. 这种方法虽然能够实现微球的堆叠, 但由于该过程难以精确控制微球形成完美有序的堆积结构, 导致形成的光子晶体结构存在缺陷, 这在器件制备时会成为限制因素.

旋涂法^[32-36]则是一种更为精细的工艺, 它通过控制转速、微球分散液的浓度、黏度和用量, 来控制光子晶体膜的厚度. 这种方法的优势在于涂层厚度容易控制且均匀, 适用于在较小尺寸上制备光子晶体. Jiang等^[32]的研究展示了通过旋涂法制备硅片级尺寸二氧化硅光子晶体的可能性, 这种方法能够在数分钟内快速制备出具有一定力学性能的平面人工蛋白石结构(图2).

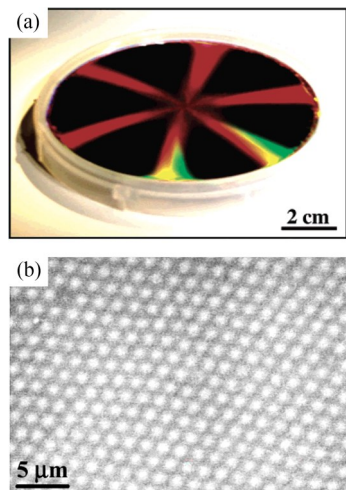


Fig. 2 Formation of wafer-scale colloidal photonic crystals. (a) Snapshot of a colloidal photonic crystal on a 10.16-cm silicon substrate; (b) Typical top-view scanning electron microscopy (SEM) images of spin-coated nanocomposite films with 1320 nm diameter spheres and coated at 600 r/min for 120 s (Reproduced with permission from Ref. [32]; Copyright (2004) American Chemical Society).

总体来说, 离心力诱导组装法为制备光子晶体薄膜提供了一种快捷的制备手段. 尽管这种方法也存在局限性, 例如在实现精确控制微观有序结构方面存在挑战, 以及可能的光学性能不足, 但与传统的重力沉降法相比, 该技术进步已经显著提升了光子晶体制备的效率和实用性.

2.3 电/磁场诱导组装

电场和磁场诱导组装光子晶体是一种无接触

式光子晶体组装策略, 它利用了微球在电场或磁场作用下的定向运动来构建有序结构. 这种方法的核心在于通过精确控制微球所带的电荷、磁性以及它们在物理场中的相互作用, 实现对光子晶体结构的精确设计和调控.

在电场诱导组装方面, 研究者们通过施加电场来驱动粒子移动, 从而将带电的胶体微球运输到电极表面, 形成规整的有序结构(图3)^[37-43]. 这种方法的优势在于能够实现对微球组装位置的精确控制, 但同时也需要对微球的带电量、溶液的黏度和离子强度等参数进行精细调节, 以确保组装过程的稳定性和结构的完整性.

磁场诱导组装是利用磁性微球在外加磁场中的磁响应性. 超顺磁胶体微球因其高磁化率和对磁场的敏感性, 成为构建光子晶体的理想材料. 通过调节磁场的方向和强度, 可以实现对磁性纳米粒子排列的精确控制, 从而形成具有不同颜色和光学特性的光子晶体(图4)^[44-47]. 这种方法的优势在于其无接触操作和对微球动态有序性的调控能力.

结合这2种方法, 我们可以预见到未来在光子晶体制备领域将有更多的创新应用. 例如: 通过电场和磁场的联合作用, 可以实现对微球组装过程的更复杂和精细的控制, 从而创造出具有更多样化光学特性的光子晶体. 然而, 电磁场组装过程中对微球的带电量、离子强度、溶液的黏度以及电磁场的强度和方向都需要精确控制, 这会在实际操作中带来技术难题, 尤其是在大规模生产中保持这种精确性更具挑战性.

2.4 毛细管力诱导组装

毛细管力诱导组装是一种利用表面张力和液体界面作用力来引导胶体颗粒自组装形成光子晶体的方法. 这种方法在制备具有周期性结构的微纳米材料方面展现出了巨大的潜力, 尤其是在实现大面积光子晶体膜的制备上.

在毛细管力诱导组装过程中, 胶体颗粒在溶剂蒸发过程中受到毛细管力的驱动, 逐渐聚集并排列成有序结构. 这种力源于液体与固体表面接触时形成的弯曲界面, 它能够驱动颗粒向接触线移动, 从而在干燥过程中形成紧密堆积的阵列. 通过调整溶剂的挥发速率、颗粒浓度以及基板的化学性质, 可以精确控制光子晶体的厚度、晶格常数和缺陷密度, 这对于实现光子晶体的光学性能至关重要^[48-52].

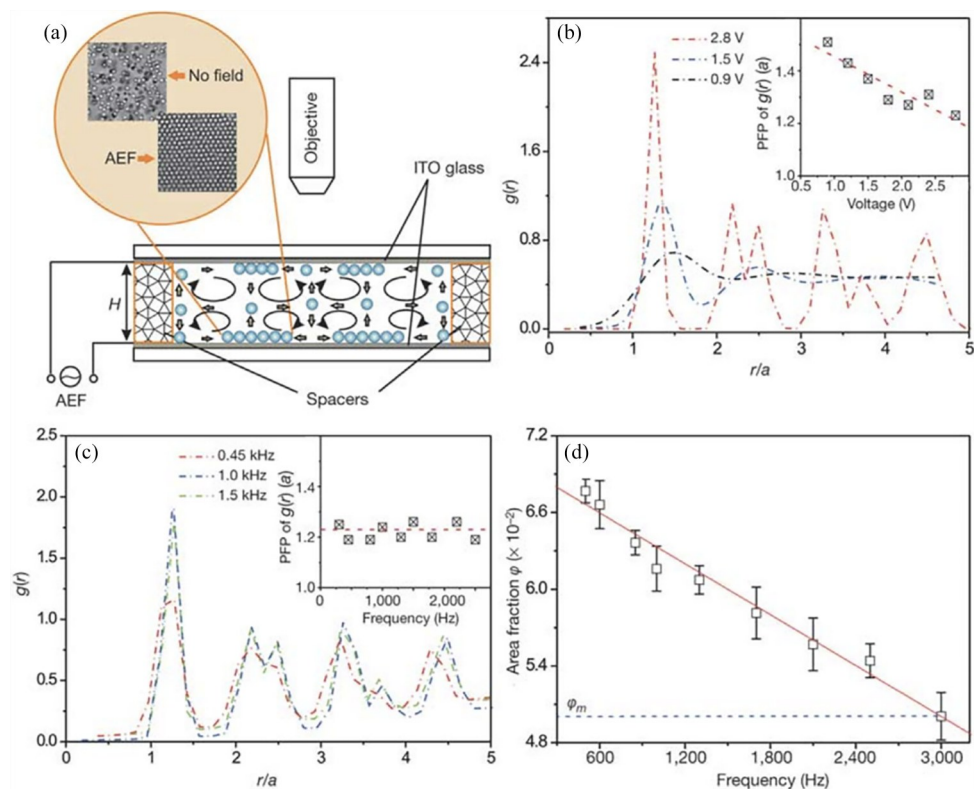


Fig. 3 (a) Schematic fabrication for colloidal photonic crystals (PCs); (b) Voltage-structure correlation curves for colloidal photonic crystals; (c) Frequency alteration's neutrality on colloidal photonic crystals; (d) Supersaturation assessment through electrode coverage variation at a constant voltage of 2.4 V (Reproduced with permission from Ref.[37]; Copyright (2004) Nature).

目前研究者还将卷对卷技术和毛细管力诱导组装相结合, 规模化制备了大尺寸光子晶体薄膜. 例如 Yang^[53]和 Droguet^[54]等通过控制分散液浓度、挥发温度等参数分别制备了大尺寸的 SiO₂ 和纤维素光子晶体薄膜(图5).

然而, 毛细管力诱导组装也存在一些局限性. 例如: 由于毛细管力的不均匀分布, 可能导致光子晶体膜的厚度和晶格常数在不同区域存在差异, 从而影响其光学性能的均匀性, 比如常见的“咖啡环效应”, 即大部分溶剂挥发和粒子组装发生在液体的边缘. 此外, 颗粒间的相互作用力和表面活性剂的存在也会影响组装过程, 可能导致缺陷的产生, 如裂纹和空位^[55-57]; 同时, 毛细管力诱导组装时间往往较长, 这是因为该过程需要较慢的溶剂挥发速度, 才能使得粒子有足够时间组装出有序结构.

为了克服这些挑战, 研究人员已经开发了多种策略. 例如, 通过使用微流控技术来精确控制溶剂的挥发速率, 可以减少裂纹的形成^[58-61]. 此外, 通过在基板上引入特定的化学图案, 可以引

导颗粒的定向组装, 从而提高光子晶体的结晶质量. 还有研究通过引入外部力场, 如电场或磁场, 来辅助颗粒的组装, 以实现更复杂的结构和更精确的控制^[62].

2.5 光子晶体的剪切诱导组装

近年来, 越来越多的研究人员利用剪切力来引导微球或其他颗粒在特定条件下形成有序结构. 这种方法因其组装时间短、能够制备大尺寸光子晶体而受到广泛关注. 在这一领域, 熔融剪切诱导组装法(melt-shear induced ordering)、振荡剪切诱导组装法(oscillatory-shear induced ordering)和分子介导剪切诱导组装法(molecule-mediated shear-induced assembly technique)是3种主要的技术路径, 下文将系统介绍其研究进展.

2.5.1 熔融剪切诱导组装法

熔融剪切诱导组装法通过高温下对具有核壳结构的微球进行单轴压缩, 利用微球软壳在高温下熔融成连续的聚合物基质, 而硬核则维持其形状, 从而在剪切力的作用下形成有序的光子晶体结构. 这种方法能够快速制备出具有良好光学

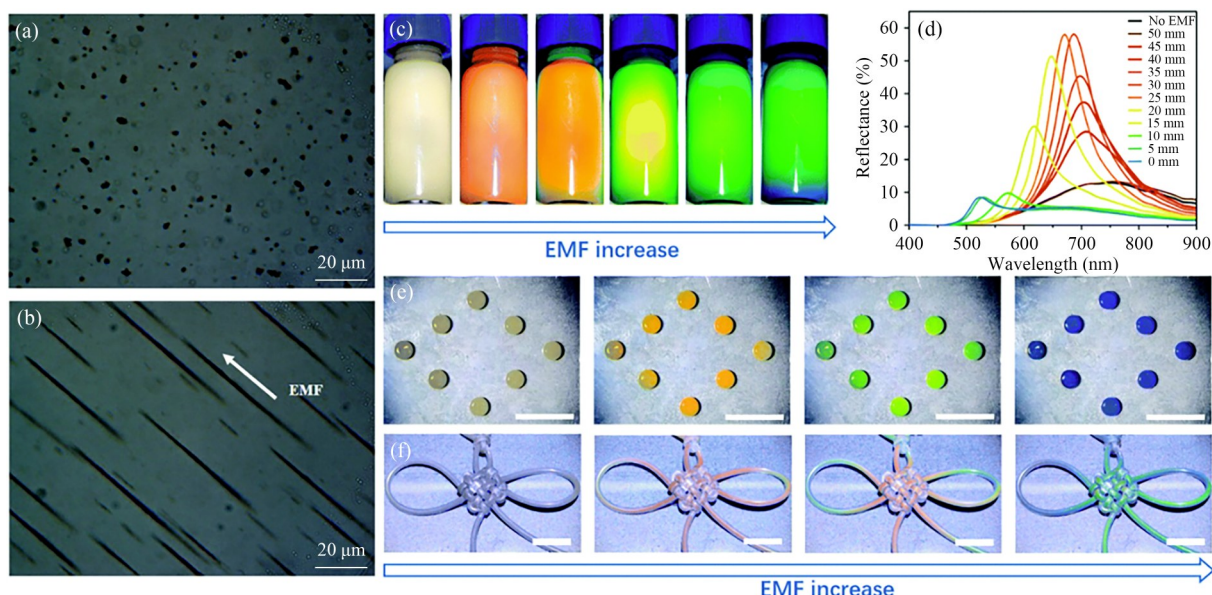


Fig. 4 (a) Optical microscopy images of aqueous dispersions of magnetic nanoparticle clusters in the absence of an electromagnetic field (EMF) and (b) in the presence of an applied EMF (scale bar: 20 μm); (c) Visual appearance of the multicolored magnetic nanoparticle clusters in an aqueous dispersion at a concentration of 10 mg/mL within a 2 mL glass container, and (d) the corresponding variation in reflection spectra with differing EMF strengths, regulated by altering the proximity between the sample and a NdFeB magnet; (e) Encapsulation of magnetic nanoparticle cluster aqueous droplets within a PDMS (polydimethylsiloxane) membrane, and (f) a Chinese knot design created using a silicone capillary tube filled with the magnetic nanoparticle clusters aqueous dispersion at 10 mg/mL, exhibiting a shift in diffraction color towards the blue end of the spectrum as the EMF intensity is incremented (scale bar: 1 cm) (Reproduced with permission from Ref.[44]; Copyright (2021) The Royal Society of Chemistry).

性能和力学性能的光子晶体薄膜。该领域的开创者为 Hellmann 团队，他们的主要贡献包括以下几个方面^[63-68]：(1)首次报道了通过高温下单轴压缩核壳结构微球材料来制备柔性光子晶体膜的方法。这种方法利用了微球在高温下的流动性，通过剪切力诱导微球形成有序结构，然后在冷却过程中固定这些结构，从而制备出具有良好光学性能的光子晶体薄膜；(2)他们研究了核壳微球的结构，发现具有硬核(聚苯乙烯)和软壳(聚丙烯酸乙酯)的微球在高温下可以形成连续的聚合物基质，而硬核保持其形状，这对于形成有序的光子晶体结构至关重要；(3)通过改变核壳材料之间的折光指数差(Δn)，成功调控了光子晶体薄膜的光学性能，如颜色和光谱特性。他们发现随着折光指数差的增加，光子晶体薄膜的反射峰变窄，色彩饱和度有所提高；(4)为了提高光子晶体膜的力学性能，他们在 2007 年通过掺混光引发剂二苯甲酮并进行紫外光固化，交联了高分子连续相，从而赋予了光子晶体膜可逆的力致变色性能；(5)他们的工作不仅在实验室规模上取得

了成功，而且还展示了将其扩展到工业级大规模生产的可能性。该方法在制备大面积光子晶体膜方面具有潜力，对于光子晶体材料的商业化应用具有重要意义。然而，这种方法也存在一些局限性，例如在薄膜中心部分可能存在无序状态的粒子，薄膜中缺陷难以控制，这影响了光子晶体的整体性能。

2.5.2 振荡剪切诱导组装法

基于熔融剪切诱导组装法的局限性，研究者进一步提出振荡剪切诱导组装法。该方法通过在微球薄膜中施加不同幅度或频率的振荡剪切力，找到“共振”条件，实现微球的最佳排列(图 6)。振荡剪切诱导组装法相较于熔融剪切诱导组装法，可以进一步提升光子晶体的制备效率^[69-71]。这种方法通过结合卷对卷(roll-to-roll)技术，具有连续化生产光子晶体薄膜的潜力；同时，振荡剪切诱导组装法能够处理更广泛的微球尺寸和形状，包括分散度较大的微球；其次，振荡剪切诱导组装法允许通过调整振荡剪切力的幅度和频率来优化微球的排列，从而调控光子晶体的光学

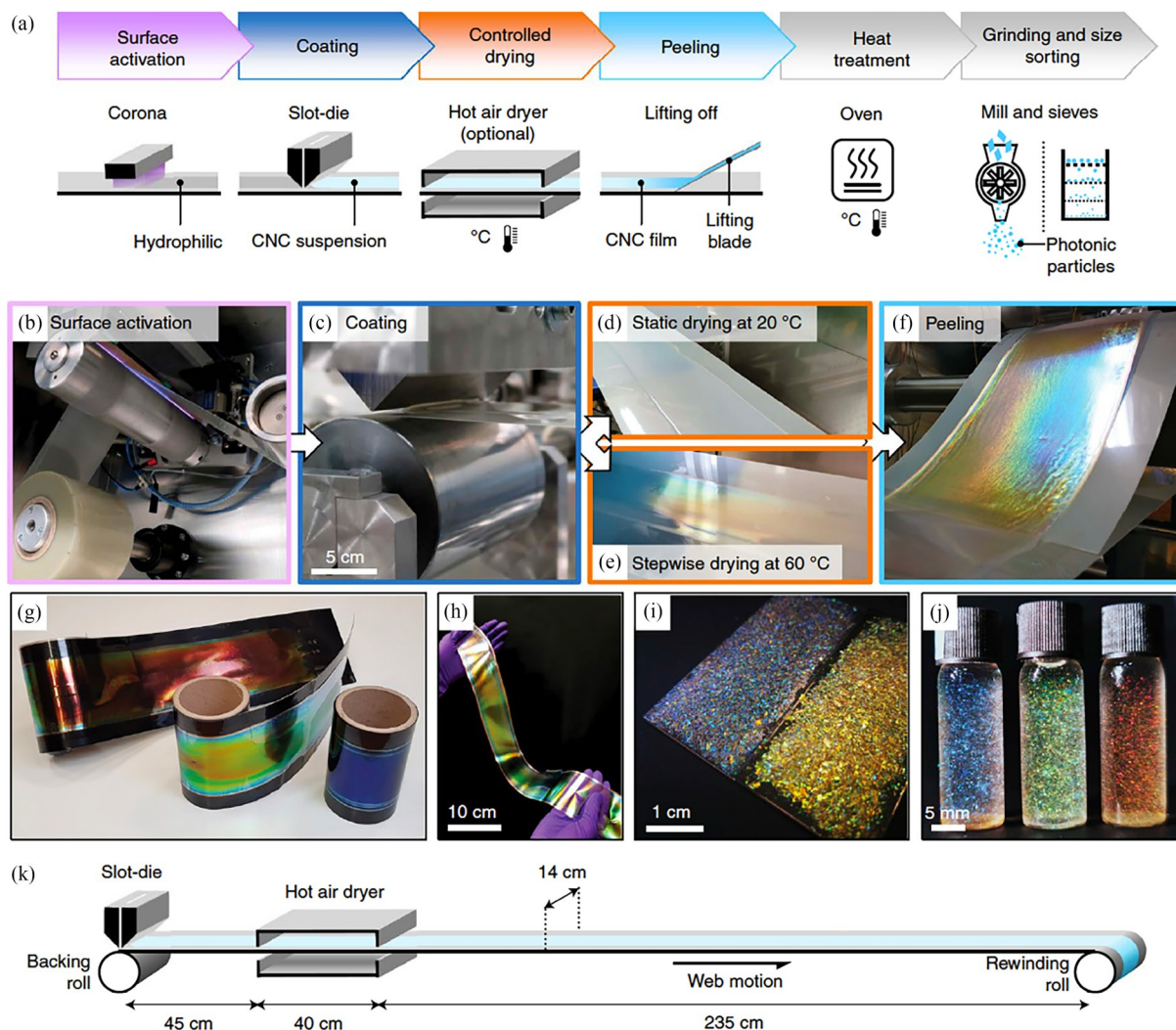


Fig. 5 Summary of the roll-to-roll (R2R) fabrication process for creating photonic films and microparticles from cellulose nanocrystals (CNC) suspension. (a) Schematic diagram outlining the principal stages in the production of photonic CNC particles; (b) Image of the corona treatment stage taking place once the web has been unwound; (c) Snapshot of the slot-die coating process where the CNC suspension is applied to the mid-section of the PET web; (d) Visual of the CNC suspension on the R2R web undergoing natural air drying at ambient temperature; (e) Photo of the nearly dried CNC film on the R2R web, post-passage through a sequential hot air drying unit, with the web advancing in a phased continuous motion; (f) Image capturing the in-line separation of a dense CNC film from the PET substrate; (g) Display of R2R-fabricated CNC films in red, green, and blue hues, cast onto a dark PET web; (h) Image of a self-supporting film produced through R2R casting of CNC particles; (i) Comparison of raw (left) and heat-treated (right) photonic CNC particles integrated into a clear varnish, prior to size separation; (j) Heat-treated photonic CNC particles suitable as effect pigments, arranged from left to right, after being immersed in ethanol, 50% aqueous ethanol, and water, following size-based sieving; (k) Schematic representation of the R2R process layout, indicating the positioning of the hot air dryer in relation to the slot-die and the stretch of static drying area ($l_{R2R} = 3.2$ m). For contextual purposes, the web width in images (b) to (g) is 14 cm (Reproduced with permission from Ref. [54]; Copyright (2022) Nature).

特性。

总的来说, 振荡剪切诱导组装法在光子晶体的制备效率、质量控制、光学性能调控以及工业化生产潜力方面都显示出了一定的优势, 为光子晶体的应用提供了可能性。尽管振荡剪切诱导组装法在光子晶体的制备上取得了显著进展, 但仍

然存在可扩展性低的挑战, 例如在加工过程中需找到共振状态且需加热, 这使得材料的选择受限, 对加工工艺也提出了很高的要求。

2.5.3 分子介导剪切诱导组装法

基于振荡剪切诱导组装法可扩展性低的局限性, 我们课题组^[72-79]开发了一种新的组装技

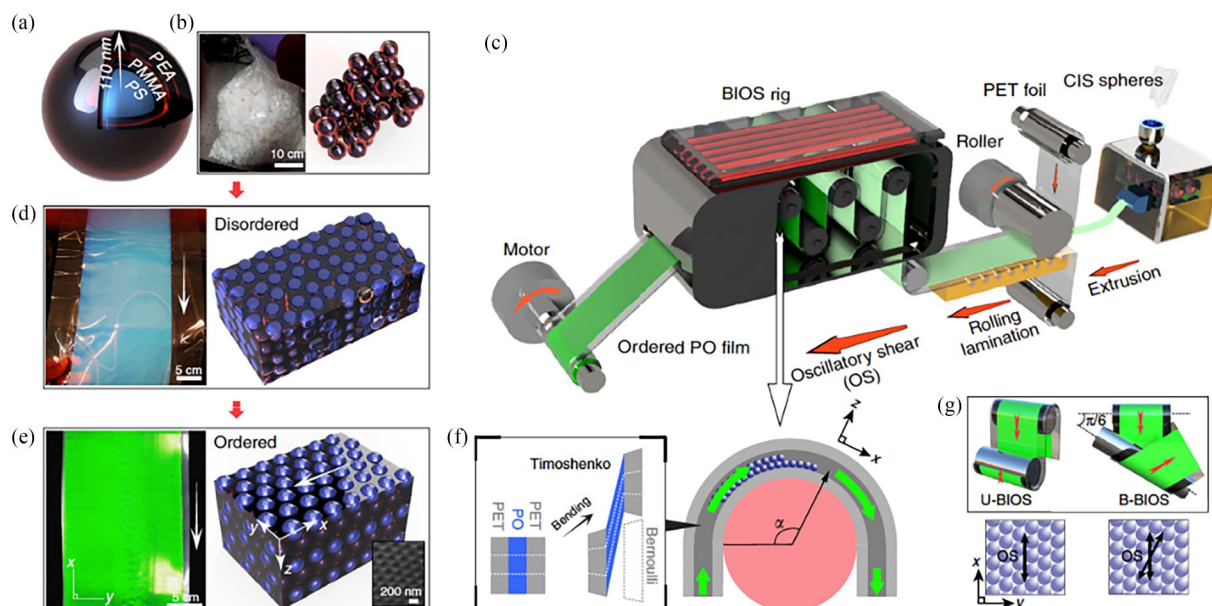


Fig. 6 Creation of opal thin films and the principle behind the BIOS. (a) A PS-PMMA-PEA tri-layered spherical structure; (b) Mass-produced core-shell spheres at ambient temperature post-drying (left), with disordered agglomerates visible on the right; (c) Assembly line for the manufacturing of PO films; (d) The PET-PO-PET film structure after the roll lamination process (left), with the spheres arranged in a random fashion (right); (e) The PO film post-BIOS application (left), showcasing enhanced sphere arrangement (right); (f) The BIOS mechanism within the PET-PO-PET layered structure; (g) The directional arrows in the shear application for U-BIOS (left) and B-BIOS (right) (Reproduced with permission from Ref.[70]; Copyright (2016) Nature).

术——分子介导剪切诱导组装法. 该方法是将单分散功能微球分散在合适的单体或溶剂当中, 形成具有一定黏度的胶体粒子混合浆料. 通过我们发展的剪切技术, 可以在室温下快速将胶体粒子混合浆料组装为光子晶体结构(图7). 相较于熔融状态下的剪切诱导组装法, 本方法适用范围非常广, 其可扩展性有了极大的提升, 可以同时向光子晶体中引入多种功能单元, 制备多功能光子晶体复合薄膜, 并且制备效率更高, 更加节能环保.

该方法的核心在于引入与单分散微球外层材料相容性好的单体或溶剂来塑化微球外层的聚合物链, 从而在剪切下提供流动性, 使得粒子在室温下即可规整排列, 获得高质量的光子晶体材料. 如果需要获得良好的力学性能, 通过光固化小分子单体即可实现, 具有非常优良的性能调节能力和控制属性. 此外, 结合卷对卷技术, 该方法可以室温下连续制备大面积光子晶体薄膜.

3 三维光子晶体的应用研究进展

3.1 光子晶体传感器

基于以下布拉格公式:

$$\lambda = 2d(n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta)^{1/2}$$

其中 λ 表示薄膜的反射峰位置, d 为晶格常数, 指代(111)面的晶面距离, n_{eff} 为有效折光指数, θ 为入射光角度.

我们不难发现, 可以通过改变晶面距离、折光指数和入射光角度来改变反射峰的位置, 即通过检测反射波长变化来进行环境感知. 其中, 晶面距离是研究最为广泛的, 也是目前光子晶体传感应用的主要考察参数^[1].

以下为三维光子晶体的常见传感应用场景:

(1) 环境监测. 光子晶体传感器可以用于监测大气中的污染物. 例如, 挥发性有机化合物 (volatile organic chemicals, VOCs) 和有害气体, 通过将光子晶体与特定的吸附材料结合, 可以设计出对特定气体分子有选择性响应的传感器, 从而实现有害气体的实时监测^[80-82].

(2) 食品安全. 在食品安全领域, 光子晶体传感器可以用来检测食品中的微生物污染、农药残留和添加剂. 例如, 通过将光子晶体与特定的抗体或酶结合, 可以开发出能够识别和检测特定病原体或毒素的传感器, 这对于快速筛查和预防食源性疾病至关重要^[80,82].

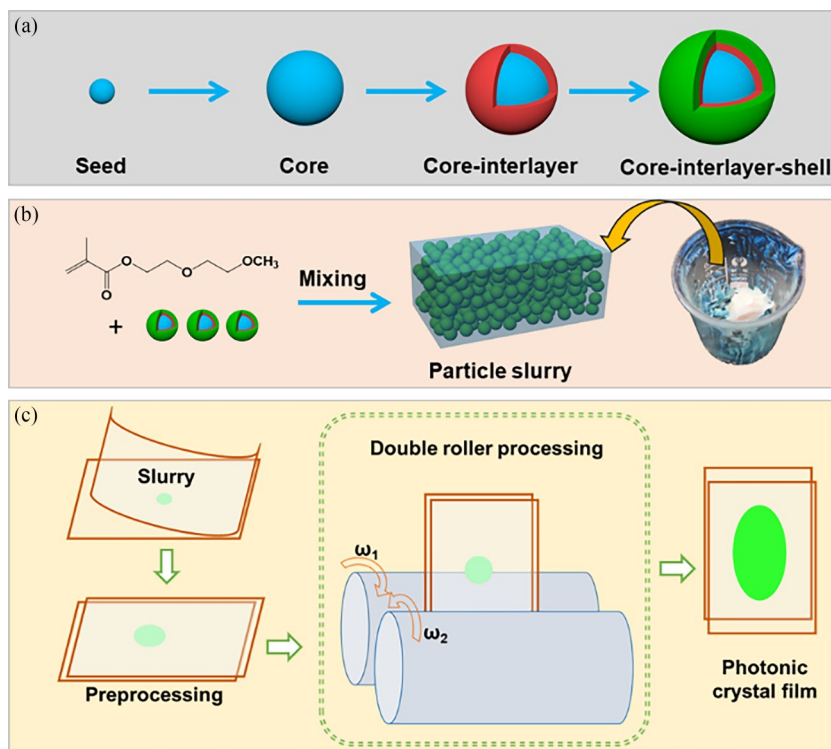


Fig. 7 Molecule-mediated shear-induced assembly technique for preparation of colloidal photonic film. (a) Stepwise emulsion polymerization of PS@P(DEGMEMMA-co-EA) core/shell nanoparticles; (b) Preparation of nanoparticle slurry with monomer; (c) Schematic illustration of double roller film-forming (DRF) process to prepare the PC film (Reproduced with permission from Ref.[73]; Copyright (2019) The Royal Society of Chemistry).

(3) 医疗诊断. 光子晶体传感器在医疗诊断中的应用包括疾病标志物的检测、药物浓度监测以及生物分子的分析. 例如, 通过将光子晶体与特定的 DNA 序列或蛋白质结合, 可以实现对遗传疾病相关基因的快速筛查, 或者对治疗过程中药物浓度的实时监控^[80,82,83].

(4) 温度和压力传感. 对温度和压力变化敏感的光子晶体材料, 可以用于开发高精度的温度和压力传感器. 这些传感器在工业过程控制、气象监测和深海探测等领域有着广泛应用^[84-87].

光子晶体传感器技术的发展代表了传感领域的新突破. 它们提供了一种全新的检测机制, 能够在不依赖于能量输入(power-free)的情况下, 实现对多种物理和化学参数的高灵敏度监测. 然而, 尽管光子晶体传感器在理论上有巨大潜力, 但在实际应用中仍面临一些挑战:

(1) 选择性. 大多数光子晶体传感器(sensor)的本质是检测器(detector), 其很难选择性只对单一物质进行响应. 哪怕是专一性较高的 pH 值光子晶体传感器也会受到诸如离子强度等外部因素的干扰.

(2) 材料与制备技术. 光子晶体的制备需要精确的组装技术, 这在一定程度上限制了其大规模生产和效益. 未来的研究需要探索更经济、更易于大规模生产的制备方法.

(3) 稳定性与可靠性. 光子晶体传感器在实际应用中的稳定性和可靠性是关键. 然而大多数光子晶体稳定性不佳, 这体现在两方面: (1) 储存过程中光子晶体结构会发生不可逆变化; (2) 多次使用后光子晶体的变色循环稳定性下降. 因此, 需要进一步研究以提高传感器在复杂环境条件下的性能, 确保长期稳定运行.

(4) 读出机制. 有序度高的三维光子晶体具有随角效应, 这意味着传感器的响应强烈依赖于入射光的角度. 这要求在实际应用中必须精确控制光源的角度, 以确保传感器的准确性和重复性. 任何角度的偏差都可能导致读数误差, 增加了系统的复杂性和操作难度.

(5) 多参数检测. 尽管光子晶体传感器在单参数检测方面表现良好, 但在多参数同时检测方面仍有待发展. 实现多参数、多通道的集成检测系统将极大地扩展其应用范围.

3.2 光子晶体用于防伪

光子晶体防伪有多种实现形式, 目前主流的防伪策略有以下3种.

3.2.1 刺激响应性光子晶体

这类防伪技术基于光子晶体对特定刺激(如机械变形、温度、湿度、pH值、电场、磁场等)的响应性, 在原理上与之前传感原理类似. 例如, 通过设计具有不同响应性的光子晶体图案, 可以实现在特定条件下颜色或图案的变化, 从而提供防伪特征.

Ge等^[88]提出了一种基于拉伸响应性光子晶体(PC)的防伪技术, 他们设计了一种由2种颜色

相同的光子晶体组成的图案, 其中只有1种对特定刺激(如机械变形)有响应. 如图8(a)所示, 这种材料在正常状态下显示单一颜色, 但在受到拉伸或挤压时, 软区域会发生颜色变化, 而硬区域保持原色, 从而揭示出隐藏的防伪图案. Chen等^[89]开发了一种磁性响应的光子晶体防伪图案. 如图8(b)所示, 他们将含有磁性纳米粒子的囊泡分散在固化的聚二甲基硅氧烷(PDMS)中, 然后通过紫外线照射来固化PDMS区域, 破坏聚合物链, 导致囊泡破裂和泄漏, 使得这些区域失去在磁场下变色的能力. 而未受紫外线照射区域, 囊泡能够在磁场下规整排列, 实现宏观的颜色变化.

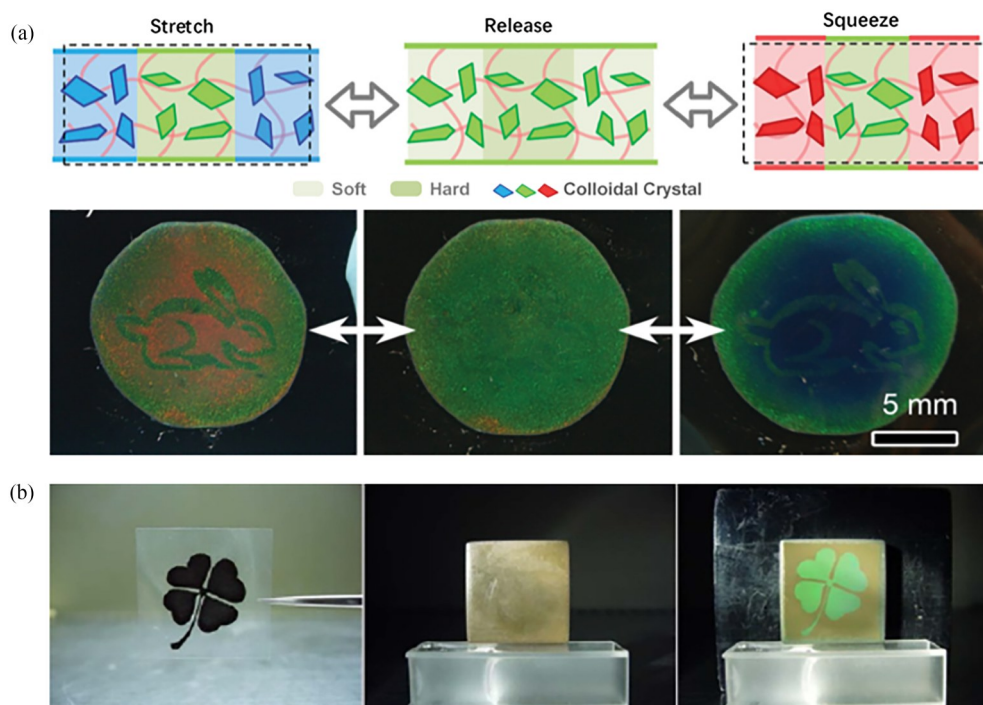


Fig. 8 Anti-counterfeiting designs featuring stimuli-sensitive photonic crystals (PCs). (a) An anti-counterfeiting PC configuration comprising identically colored PCs with and without stimuli (Reproduced with permission from Ref.[88]; Copyright (2014) Wiley-VCH); (b) An anti-counterfeiting PC pattern that is sensitive to magnetic fields, created through a localized exposure technique (Reproduced with permission from Ref.[89]; Copyright (2013) Nature).

3.2.2 角度依赖性光子晶体

利用光子晶体的角度依赖性, 可以设计出在不同观察角度下显示不同颜色的防伪标签. 这种防伪技术不需要额外的检测设备, 肉眼即可识别, 提高了防伪的直观性和便捷性. 例如, Yang等^[90]利用光子晶体的角度依赖性, 开发了一种可以在不同观察角度下显示不同颜色的防伪标签. 他们的工作涉及了使用光刻技术制造具有特定周期性结构的光子晶体, 这些结构在特定角度下能够反射特定波长的光, 从而产生结构色.

3.2.3 多维防伪光子晶体

通过结合多种光子晶体的响应性和角度依赖性, 可以创造出更复杂的防伪图案. 例如, 四维防伪光子晶体可以在不同的光照条件下展示不同的图像, 提供了更高级别的安全保障.

Song等^[91]报道了一种四维防伪图案, 这种图案由喷墨打印的PC微滴组成, 形状包括凸起、平板和咖啡环. 这3种不同结构在不同光照条件下具有独特的光学性质. 例如: 凸起形状的PC在顶部光照时显示绿色, 而在侧面光照时则几乎

不可见; 平板形状的PC在顶部光照时非常明亮, 但在侧面光照时边缘很暗; 咖啡环形状的PC在侧面光照时边缘明亮. 同时凸起形状的PC具有

最强的荧光增强能力. 基于这些性质, 作者设计了一种能够在4种不同的光照条件下显示4种不同的图像的防伪二维码(图9).

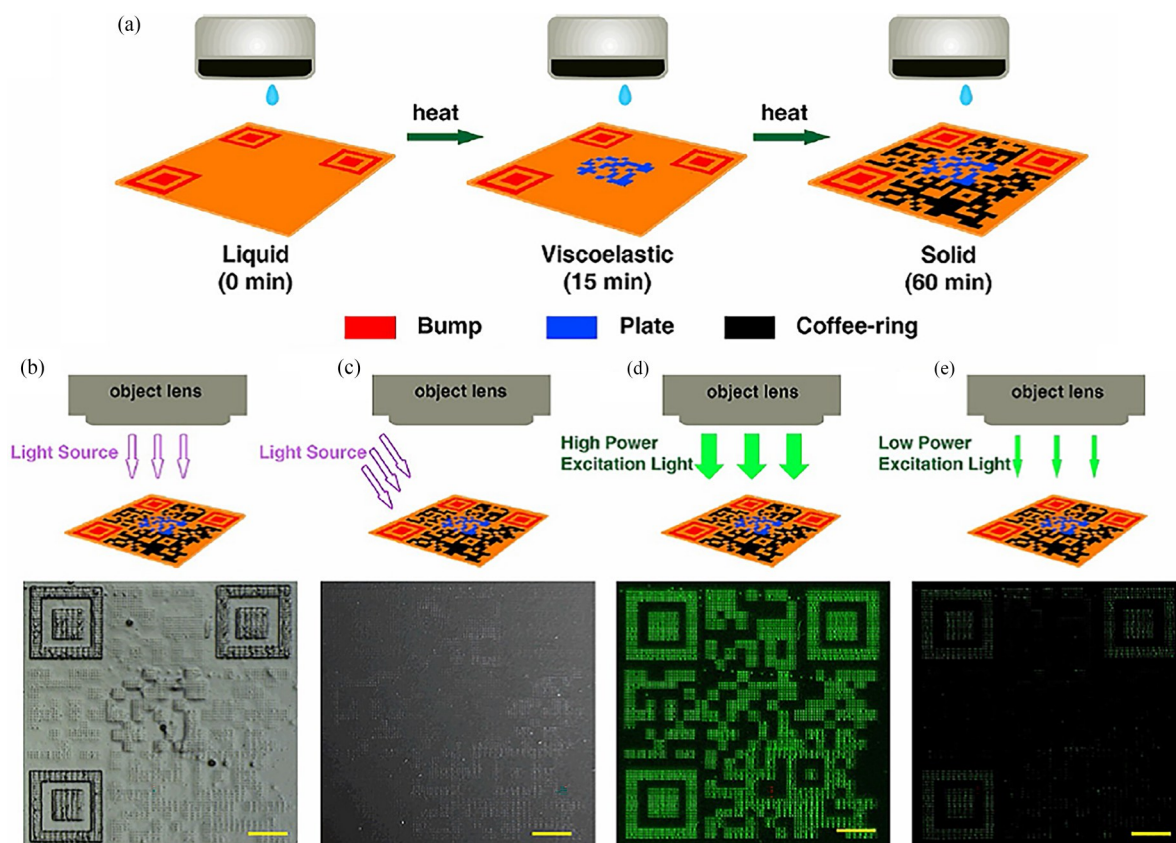


Fig. 9 Fabrication and four-dimensional screening of the quick response (QR) code composed by the three kinds of shaped PC dots containing R6G. (a) Schematic representation of the fabrication procedure for the QR code. Four different images can be displayed by this QR code under four different lighting conditions: Schematic representations (top) and corresponding microscope images (bottom) of the QR code under lighting from the top (b) and from the side (c); Schematic representations (top) and corresponding fluorescent images (bottom) of the QR code under excitation at 532 nm with high power (d) and low power (e). The scale bars are 500 nm (Reproduced with permission from Ref.[91]; Copyright (2016) Wiley-VCH).

3.3 光子晶体用于信息显示

明亮的结构色使光子晶体成为一种有前景的信息显示材料. 尽管光子晶体在信息显示领域尚未实现商业化产品, 但已经有许多有意义的尝试.

Ozin 等^[92]通过图案化的电致变色光子晶体(图 10(a))开发了全彩 PC 显示器件. 通过改变这种设备的电压, 可以调整红色(R)、绿色(G)和蓝色(B)的结构色. 通过组装成千上万个 PC 显示单元的阵列, 可以获得信息显示. Gu 等^[93]通过磁场诱导实现了图案化显示. 显示屏幕由紧密排列的含有磁性 PC 的微胶囊组成. 通过控制外部磁刺激, 可以轻松调整颜色, 出现与磁场相同的图案. Chen 等^[12]通过改变磁场来控制 Janus 微球的方向(图 10(b)), 报道了一种图案化荧光显

示设备. 每个微球可以作为多像素阵列中的独立像素单元, 通过磁针精确控制其开关状态, 从而实现对书写的精确控制. Yang 等^[94]利用光刻技术构建了一个反射模式的 PC-RGB 设备(图 10(c)). Song 等^[95]打印了一个由荧光分子掺杂的 PC 液滴组成的 PC 图案, 用于荧光显示(图 10(d)). PC 液滴的荧光发射是角度无关的, 在宽视角显示中具有优势.

除此之外, Wang 等^[79]通过将修饰后磁性纳米粒子作为三维光子晶体的组成单元, 在具有结构色视觉效果的基础上, 还可以实现对微波的隐身效果. 由于磁性纳米颗粒排列规则, 制成的光子晶体颜料表现出很强的磁耦合效应, 并增强了微波吸收性能, 其反射损耗($RL_{\min}$)值为

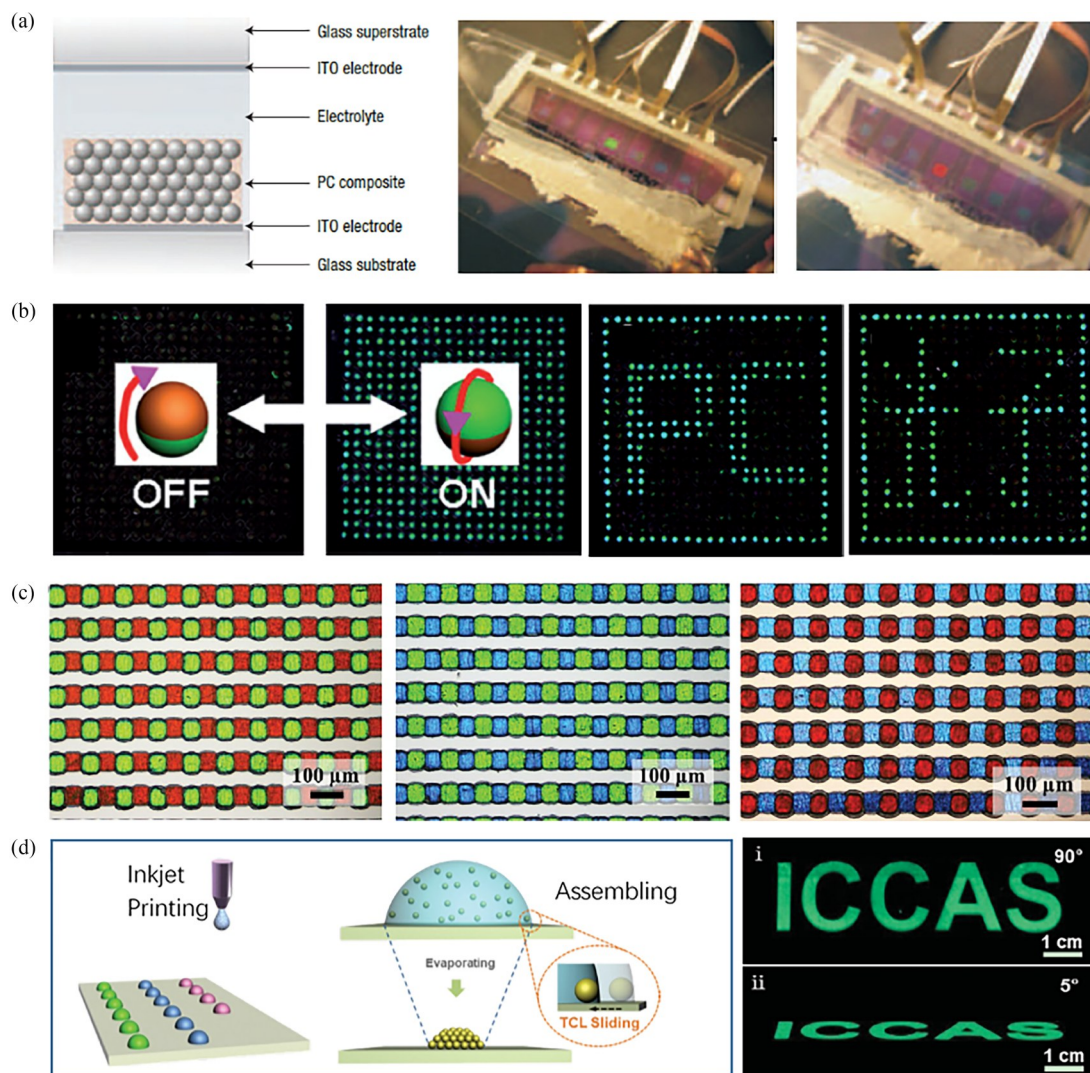


Fig. 10 Photonic crystal (PC)-based display technologies. (a) Full-spectrum color displays utilizing electrochromic PCs with intricate patterns (Reproduced with permission from Ref.[92]; Copyright (2007) Nature); (b) The toggle between illuminated states of a magnetically modulated PC structure composed of Janus microspheres, where one hemisphere is sensitive to magnetism and the other is doped with luminescent molecules (Reproduced with permission from Ref.[12]; Copyright (2012) Wiley-VCH); (c) A designed PC RGB (red, green, blue) system for reflective display applications (Reproduced with permission from Ref.[94]; Copyright (2014) Wiley-VCH); (d) A display system with broad viewing angles, featuring PC domes infused with luminophores that maintain brightness irrespective of the angle of observation (Reproduced with permission from Ref.[95]; Copyright (2014) Wiley-VCH).

-14.97 dB (与随机磁性纳米粒子相比增加了65.8%), 有效吸收带宽(EAB)为2.15 GHz. 这种新型的光子晶体功能颜料, 结合了视觉颜色和雷达波吸收, 为开发多波段高性能隐身材料提供了新的思路.

总的来说, 光子晶体由于其低能耗和高色彩饱和度有望在未来的显示市场中占据一席之地. 然而, 为了实现这一目标, 需要克服当前的技术难题, 包括提高制造效率、降低成本、提升显示分辨率和色彩再现性. 此外, 还需要进一步的探

索光子晶体显示技术在不同应用场景下的潜力, 如可穿戴设备、户外显示和智能标签等.

4 总结与展望

光子晶体因其独特的光学性质, 在科学界和工业界引起了广泛关注. 本文综述了胶体光子晶体的组装方法、应用场景及其发展趋势. 光子晶体的组装技术主要包括基于物理力场的组装法(如重力、离心力、电/磁场诱导组装)和基于流体动力学的组装法(如毛细管力、剪切诱导组装).

这些方法各有优势和局限性. 例如: 基于物理力场的组装方法如电/磁场诱导组装法组装速度极快, 但对参数敏感, 难以应用于大面积光子晶体薄膜的生产; 而基于流体动力学的组装方法则可用于大面积生产, 尤其是基于剪切的组装方法. 近年来新开发的分子介导剪切诱导组装法解决了先前熔融剪切诱导组装法和振荡剪切诱导组装法需要加热、可扩展性低的局限性. 该方法可在室温下快速组装光子晶体, 并可将多种功能单元引入光子晶体中, 极大地提升了所制备光子晶体薄膜的综合性能.

总的来说, 目前光子晶体的组装技术正朝着更加精确可控、快速、高扩展性和大规模生产的方向发展. 未来的研究可能会集中在以下几个方面:

(1) 提高组装精度. 通过精确控制微球的结构及相互作用参数, 提高组装过程的稳定性、结构的完整性和机械性能.

(2) 开展多种尺寸粒子共组装能力研究. 通过将不同尺寸粒子的共组装, 实现用少量粒子实现全光谱光子晶体的制备, 从而简化光子晶体对颜色控制的难度.

(3) 提升基础研究对规模生产的支撑能力. 结合卷对卷技术, 实现光子晶体薄膜的连续化生产, 以满足工业化需求.

(4) 多功能集成体系探索. 开发能够同时引入多种功能单元的组装方法, 制备具有多重光学特性的光子晶体复合薄膜.

在应用方面, 光子晶体在传感器、防伪和信息显示领域有广阔的应用前景. 为了更好地提升光子晶体在这些领域的应用潜力, 未来研究可关注以下几个方面:

(1) 传感器技术的深入研究. 致力于提高光子晶体传感器的选择性、稳定性和可靠性. 研究者需要探索新的材料和结构设计, 以提高传感器的性能, 并使其更适合实际应用.

(2) 防伪技术的创新. 随着技术的发展, 光子晶体防伪技术将变得更加多样化和复杂. 结合数字技术和智能系统, 光子晶体防伪可能会提供更高级别的安全性.

(3) 显示技术的突破. 光子晶体显示技术有望在分辨率、色彩再现性和能耗方面实现突破. 研究者可致力于开发新型光子晶体材料和制造工艺, 以实现更高效和经济的显示设备.



作者简介: 汪长春, 男, 1965年生. 复旦大学特聘教授. 1987年复旦大学化学系本科毕业, 1990年复旦大学化学系硕士毕业后留在复旦大学工作, 1995年获复旦大学高分子化学和物理专业理学博士学位. 2005年获国家杰出青年科学基金资助. 目前主要研究方向为特殊结构的功能微球基础和和应用研究以及具有“热缩冷胀”性能的聚合物研究, 相关研究应用于光子晶体材料的制备、靶向纳米药物载体及生物分子快速分离检测、高性能涂层及功能复合材料等. 在 *Nat. Chem.*, *Nat. Commun.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *JACS*, *Adv. Mater.*, *ACS Nano* 等期刊上发表论文300余篇.

REFERENCES

- 1 Fenzl, C.; Hirsch, T.; Wolfbeis, O. S. Photonic crystals for chemical sensing and biosensing. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53(13), 3318–3335.
- 2 Vukusic, P.; Sambles, J. R.; Lawrence, C. R. Colour mixing in wing scales of a butterfly. *Nature*, **2000**, 404(6777), 457.
- 3 Teyssier, J.; Saenko, S. V.; van der Marel, D.; Milinkovitch, M. C. Photonic crystals cause active colour change in chameleons. *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 6368.
- 4 Grether, G. F.; Kolluru, G. R.; Nersissian, K. Individual colour patches as multicomponent signals. *Biol. Rev.*, **2004**, 79(3), 583–610.
- 5 Nucara, L.; Greco, F.; Mattoli, V. Electrically responsive photonic crystals: a review. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3(33), 8449–8467.
- 6 Lotsch, B. V.; Ozin, G. A. Photonic clays: a new family of functional 1D photonic crystals. *ACS Nano*, **2008**, 2(10), 2065–2074.
- 7 Lotsch, B. V.; Ozin, G. A. Clay Bragg stack optical sensors. *Adv. Mater.*, **2008**, 20(21), 4079–4084.

- 8 Wang, Z. H.; Zhang, J. H.; Xie, J.; Yin, Y. S.; Wang, Z. Y.; Shen, H. Z.; Li, Y. F.; Li, J. X.; Liang, S.; Cui, L. Y.; Zhang, L.; Zhang, H.; Yang, B. Patterning organic/inorganic hybrid Bragg stacks by integrating one-dimensional photonic crystals and macrocavities through photolithography: toward tunable colorful patterns as highly selective sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4(3), 1397–1403.
- 9 Zhang, J. T.; Wang, L. L.; Lamont, D. N.; Velankar, S. S.; Asher, S. A. Fabrication of large-area two-dimensional colloidal crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(25), 6117–6120.
- 10 Ge, J. P.; Yin, Y. D. Responsive photonic crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(7), 1492–1522.
- 11 Li, F.; Josephson, D. P.; Stein, A. Colloidal assembly: the road from particles to colloidal molecules and crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(2), 360–388.
- 12 Yu, Z. Y.; Wang, C. F.; Ling, L. T.; Chen, L.; Chen, S. Triphase microfluidic-directed self-assembly: anisotropic colloidal photonic crystal supraparticles and multicolor patterns made easy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(10), 2375–2378.
- 13 Cong, H. L.; Yu, B.; Tang, J. G.; Li, Z. J.; Liu, X. S. Current status and future developments in preparation and application of colloidal crystals. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(19), 7774–7800.
- 14 von Freymann, G.; Kitaev, V.; Lotsch, B. V.; Ozin, G. A. Bottom-up assembly of photonic crystals. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(7), 2528–2554.
- 15 Marlow, F.; Muldarisnur, Sharifi, P.; Brinkmann, R.; Mendive, C. Opals: status and prospects. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48(34), 6212–6233.
- 16 Stein, A.; Wilson, B. E.; Rudisill, S. G. Design and functionality of colloidal-crystal-templated materials-chemical applications of inverse opals. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(7), 2763–2803.
- 17 Forster, J. D.; Noh, H.; Liew, S. F.; Saranathan, V.; Schreck, C. F.; Yang, L.; Park, J. G.; Prum, R. O.; Mochrie, S. G. J.; O'Hern, C. S.; Cao, H.; Dufresne, E. R. Biomimetic isotropic nanostructures for structural coloration. *Adv. Mater.*, **2010**, 22(26-27), 2939–2944.
- 18 Zeng, Q.; Ding, C.; Li, Q. S.; Yuan, W.; Peng, Y.; Hu, J. C.; Zhang, K. Q. Rapid fabrication of robust, washable, self-healing superhydrophobic fabrics with non-iridescent structural color by facile spray coating. *RSC Adv.*, **2017**, 7(14), 8443–8452.
- 19 Yablonovitch, E.; Gmitter, T. J.; Leung, K. M. Photonic band structure: the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 67(17), 2295–2298.
- 20 Vogel, N.; Retsch, M.; Fustin, C. A.; Del Campo, A.; Jonas, U. Advances in colloidal assembly: the design of structure and hierarchy in two and three dimensions. *Chem. Rev.*, **2015**, 115(13), 6265–6311.
- 21 Li, H. T.; Wu, P.; Zhao, G. W.; Guo, J.; Wang, C. C. Fabrication of industrial-level polymer photonic crystal films at ambient temperature based on uniform core/shell colloidal particles. *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, 584, 145–153.
- 22 Li, M. M.; Peng, B. L.; Lyu, Q. Q.; Chen, X. D.; Hu, Z.; Zhang, X. J.; Xiong, B. J.; Zhang, L. B.; Zhu, J. T. Scalable production of structurally colored composite films by shearing supramolecular composites of polymers and colloids. *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 1874.
- 23 Yu, X. Q.; Wu, J.; Wang, J. W.; Zhang, N. X.; Qing, R. K.; Li, G. X.; Li, Q.; Chen, S. Facile access to high solid content monodispersed microspheres via dual-component surfactants regulation toward high-performance colloidal photonic crystals. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(24), 2312879.
- 24 Dalmis, R.; Birlik, I.; Ak Azem, N. F.; Çelik, E. Modification of the sedimentation method for PMMA photonic crystal coatings. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2019**, 577, 194–201.
- 25 Mayoral, R.; Requena, J.; Moya, J. S.; López, C.; Cintas, A.; Miguez, H.; Meseguer, F.; Vázquez, L.; Holgado, M.; Blanco, Á. 3D Long-range ordering in ein SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure. *Adv. Mater.*, **1997**, 9(3), 257–260.
- 26 Bresson, F.; Chen, C. C.; Chi, G. C.; Chen, Y. W. Simplified sedimentation process for 3D photonic thick layers/bulk crystals with a stop-band in the visible range. *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, 217(1-4), 281–288.
- 27 Sacks, M. D.; Tseng, T. Y. Preparation of SiO₂ glass from model powder compacts: II, sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1984**, 67(8), 532–537.
- 28 Ballato, J.; James, A. A ceramic photonic crystal temperature sensor. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 82(8), 2273–2275.
- 29 Hu, C.; Chen, Y. Uniformization of silica particles by theory directed rate-zonal centrifugation to build high quality photonic crystals. *Chem. Eng. J.*, **2015**, 271, 128–134.
- 30 Liu, J. R.; Nero, M.; Jansson, K.; Willhammar, T.; Sipponen, M. H. Photonic crystals with rainbow colors by centrifugation-assisted assembly of colloidal lignin nanoparticles. *Nat. Commun.*, **2023**, 14, 3099.

- 31 Xu, Y. Centrifugation and spin-coating method for fabrication of three-dimensional opal and inverse-opal structures as photonic crystal devices. *J. Microlith. Microfab.*, **2004**, 3(1), 168.
- 32 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), 13778–13786.
- 33 Giuliani, M.; González-Viñas, W.; Poduska, K. M.; Yethiraj, A. Dynamics of crystal structure formation in spin-coated colloidal films. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1(9), 1481–1486.
- 34 Pozas, R.; Mihi, A.; Ocaña, M.; Míguez, H. Building nanocrystalline planar defects within self-assembled photonic crystals by spin-coating. *Adv. Mater.*, **2006**, 18(9), 1183–1187.
- 35 Wang, A. J.; Chen, S. L.; Dong, P.; Cai, X. G.; Zhou, Q.; Yuan, G. M.; Hu, C. T.; Zhang, D. Z. Fabrication of colloidal photonic crystals with heterostructure by spin-coating method. *Chin. Phys. Lett.*, **2009**, 26(2), 024210.
- 36 Wang, H.; Yan, K. P.; Xie, J.; Duan, M. Fabrication of ZnO colloidal photonic crystal by spin-coating method. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2008**, 11(2), 44–47.
- 37 Zhang, K. Q.; Liu, X. Y. *In situ* observation of colloidal monolayer nucleation driven by an alternating electric field. *Nature*, **2004**, 429(6993), 739–743.
- 38 Han, M. G.; Shin, C. G.; Jeon, S. J.; Shim, H.; Heo, C. J.; Jin, H. S.; Kim, J. W.; Lee, S. Full color tunable photonic crystal from crystalline colloidal arrays with an engineered photonic stop-band. *Adv. Mater.*, **2012**, 24(48), 6438–6444.
- 39 Liu, L. J.; Karuturi, S. K.; Su, L. T.; Wang, Q.; Tok, A. I. Y. Electrochromic photonic crystal displays with versatile color tunability. *Electrochem. Commun.*, **2011**, 13(11), 1163–1165.
- 40 Puzzo, D.; Arsenault, A.; Manners, I.; Ozin, G. Electroactive inverse opal: a single material for all colors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48(5), 943–947.
- 41 Shim, T. S.; Kim, S. H.; Sim, J. Y.; Lim, J. M.; Yang, S. M. Dynamic modulation of photonic bandgaps in crystalline colloidal arrays under electric field. *Adv. Mater.*, **2010**, 22(40), 4494–4498.
- 42 Ueno, K.; Sakamoto, J.; Takeoka, Y.; Watanabe, M. Electrochromism based on structural colour changes in a polyelectrolyte gel. *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19(27), 4778–4783.
- 43 Fu, Q. Q.; Zhu, H. M.; Ge, J. P. Electrically tunable liquid photonic crystals with large dielectric contrast and highly saturated structural colors. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(43), 1804628.
- 44 Fang, Y. Q.; Fei, W. W.; Shen, X. Q.; Guo, J.; Wang, C. C. Magneto-sensitive photonic crystal ink for quick printing of smart devices with structural colors. *Mater. Horiz.*, **2021**, 8(7), 2079–2087.
- 45 Ge, J. P.; Hu, Y. X.; Yin, Y. D. Highly tunable superparamagnetic colloidal photonic crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46(39), 7428–7431.
- 46 Ge, J. P.; Yin, Y. D. Magnetically tunable colloidal photonic structures in alkanol solutions. *Adv. Mater.*, **2008**, 20(18), 3485–3491.
- 47 Luo, W.; Cui, Q.; Fang, K.; Chen, K.; Ma, H. R.; Guan, J. G. Responsive hydrogel-based photonic nanochains for microenvironment sensing and imaging in real time and high resolution. *Nano Lett.*, **2020**, 20(2), 803–811.
- 48 Grant, A.; Lonergan, A.; O'Dwyer, C. Thickness control of dispersion in opal photonic crystals. *Opt. Mater.*, **2023**, 142, 114053.
- 49 Bigdeli, M. B.; Tsai, P. A. Making photonic crystals *via* evaporation of nanoparticle-laden droplets on superhydrophobic microstructures. *Langmuir*, **2020**, 36(17), 4835–4841.
- 50 Wang, J. Z.; Yang, L.; Lin, D. F.; Luo, Y. H.; Li, D. M.; Meng, Q. B. Optical studies of random disorder of colloidal photonic crystals and its evolution in evaporation induced self-assembly. *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137(23), 234111.
- 51 Zhang, C.; Li, W. B.; Wang, Y. R. Ultrafast self-assembly of colloidal photonic crystals during low-pressure-assisted evaporation of droplets. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, 13(17), 3776–3780.
- 52 Zhou, L.; Wu, Y. J.; Chai, L. Q.; Liu, G. J.; Fan, Q. G.; Shao, J. Z. Study on the formation of three-dimensionally ordered SiO₂ photonic crystals on polyester fabrics by vertical deposition self-assembly. *Text. Res. J.*, **2016**, 86(18), 1973–1987.
- 53 Yang, Q. X.; Ling, W.; Xu, Y. K.; Chen, H. H.; Guo, H.; Zhong, L. B.; Qiu, Y. J. Large-scale production of high-quality elastic structural color films based on hydrogen bond and colloidal charge co-driven silica microsphere self-assembly. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 455, 140591.
- 54 Droguet, B. E.; Liang, H. L.; Frka-Petescic, B.; Parker, R. M.; De Volder, M. F. L.; Baumberg, J. J.; Vignolini, S. Large-scale fabrication of structurally coloured cellulose nanocrystal films and effect pigments. *Nat. Mater.*, **2022**, 21(3), 352–358.
- 55 Bansal, L.; Seth, P.; Murugappan, B.; Basu, S. Suppression of coffee ring: (particle) size matters. *Applied Phys. Lett.*, **2018**, 112(21), 211605.

- 56 Hertaeg, M. J.; Rees-Zimmerman, C.; Tabor, R. F.; Routh, A. F.; Garnier, G. Predicting coffee ring formation upon drying in droplets of particle suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, 591, 52–57.
- 57 Xiong, H. B.; Wang, Q. C.; Yuan, L. J.; Liang, J. K.; Lin, J. Z. Modeling and experiments of droplet evaporation with micro or nano particles in coffee ring or coffee splat. *Nanomaterials*, **2023**, 13(10), 1609.
- 58 Ju, X. J.; Yang, W. Y.; Gao, S.; Li, Q. Direct writing of microfluidic three-dimensional photonic crystal structures for terahertz technology applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(44), 41611–41616.
- 59 Li, G.; Cheng, R.; Cheng, H. Y.; Yu, X. Q.; Ling, L. T.; Wang, C. F.; Chen, S. Microfluidic synthesis of robust carbon dots-functionalized photonic crystals. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 405, 126539.
- 60 Li, G. X.; Shen, H. X.; Li, Q.; Tian, Y.; Wang, C. F.; Chen, S. Fabrication of colorful colloidal photonic crystal fibers via a microfluidic spinning technique. *Mater. Lett.*, **2019**, 242, 179–182.
- 61 Liu, K. Z.; Tian, Y.; Li, Q.; Du, X. Y.; Zhang, J.; Wang, C. F.; Chen, S. Microfluidic printing directing photonic crystal bead 2D code patterns. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(9), 2336–2341.
- 62 Cai, Z. Y.; Li, Z. W.; Ravaine, S.; He, M. X.; Song, Y. L.; Yin, Y. D.; Zheng, H. B.; Teng, J. H.; Zhang, A. From colloidal particles to photonic crystals: advances in self-assembly and their emerging applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(10), 5898–5951.
- 63 Ruhl, T.; Hellmann, G. P. Colloidal crystals in latex films: rubbery opals. *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202(18), 3502–3505.
- 64 Ruhl, T.; Spahn, P.; Hellmann, G. P. Artificial opals prepared by melt compression. *Polymer*, **2003**, 44(25), 7625–7634.
- 65 Ruhl, T.; Spahn, P.; Winkler, H.; Hellmann, G. P. Large area monodomain order in colloidal crystals. *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, 205(10), 1385–1393.
- 66 Ahles, M.; Ruhl, T.; Hellmann, G. P.; Winkler, H.; Schmechel, R.; von Seggern, H. Spectroscopic ellipsometry on opaline photonic crystals. *Opt. Commun.*, **2005**, 246(1-3), 1–7.
- 67 Viel, B.; Ruhl, T.; Hellmann, G. P. Reversible deformation of opal elastomers. *Chem. Mater.*, **2007**, 19(23), 5673–5679.
- 68 Spahn, P.; Finlayson, C. E.; Etah, W. M.; Snoswell, D. R. E.; Baumberg, J. J.; Hellmann, G. P. Modification of the refractive-index contrast in polymer opal films. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(24), 8893–8897.
- 69 Zhao, Q. B.; Finlayson, C. E.; Schaefer, C. G.; Spahn, P.; Gallei, M.; Herrmann, L.; Petukhov, A. V.; Baumberg, J. J. Nanoassembly of polydisperse photonic crystals based on binary and ternary polymer opal alloys. *Adv. Opt. Mater.*, **2016**, 4(10), 1494–1500.
- 70 Zhao, Q. B.; Finlayson, C. E.; Snoswell, D. R. E.; Haines, A.; Schäfer, C.; Spahn, P.; Hellmann, G. P.; Petukhov, A. V.; Herrmann, L.; Burdet, P.; Midgley, P. A.; Butler, S.; Mackley, M.; Guo, Q. X.; Baumberg, J. J. Large-scale ordering of nanoparticles using viscoelastic shear processing. *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 11661.
- 71 Vickreva, O.; Kalinina, O.; Kumacheva, E. Colloid crystal growth under oscillatory shear. *Adv. Mater.*, **2000**, 12(2), 110–112.
- 72 Huang, H. W.; Li, H. T.; Yin, J. M.; Gu, K.; Guo, J.; Wang, C. C. Butterfly-inspired tri-state photonic crystal composite film for multilevel information encryption and anti-counterfeiting. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(17), 221117.
- 73 Shen, X. Q.; Wu, P.; Schäfer, C. G.; Guo, J.; Wang, C. C. Ultrafast assembly of nanoparticles to form smart polymeric photonic crystal films: a new platform for quick detection of solution compositions. *Nanoscale*, **2019**, 11(3), 1253–1261.
- 74 Shen, X. Q.; Du, J. Y.; Sun, J. X.; Guo, J.; Hu, X. H.; Wang, C. C. Transparent and UV blocking structural colored hydrogel for contact lenses. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(35), 39639–39648.
- 75 Huang, H. W.; Li, H. T.; Shen, X. Q.; Gu, K.; Guo, J.; Wang, C. C. Gecko-inspired smart photonic crystal films with versatile color and brightness variation for smart windows. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 429, 132437.
- 76 Guo, Q. L.; Wang, X. L.; Guo, J.; Wang, C. C. 3D printing of non-iridescent structural color inks for optical anti-counterfeiting. *Nanoscale*, **2023**, 15(46), 18825–18831.
- 77 He, J.; Shen, X. Q.; Li, H. T.; Yao, Y.; Guo, J.; Wang, C. C. Scalable and sensitive humidity-responsive polymer photonic crystal films for anticounterfeiting application. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14, 27251–27261.
- 78 Huang, H. W.; Yin, J. M.; Zhou, Q. W.; Li, H. T.; Yang, J. Y.; Wang, Y. B.; Xu, M.; Wang, C. C. Firefly-inspired bipolar information indication system actuated by white light. *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 3999.
- 79 Guo, Q. L.; Chen, S. P.; Li, H. T.; Wang, X. L.; He, J.; Chu, J.; Guo, J.; Wang, C. C. Non-iridescent magnetite photonic crystal films and pigments with enhanced magnetic coupling effect. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 488, 150969.
- 80 Ertman, S.; Lesiak, P.; Woliński, T. R. Optofluidic photonic crystal fiber-based sensors. *J. Light. Technol.*, **2017**, 35(16), 3399–3405.

- 81 Chen, S.; Ren, Q.; Zhang, K.; Sha, W. E. I.; Hao, T. T.; Xu, H. B.; Zhao, J. P.; Li, Y. A highly sensitive and flexible photonic crystal oxygen sensor. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2022**, 355, 131326.
- 82 Hu, Y.; Tian, Z. Q.; Ma, D. K.; Qi, C. Z.; Yang, D. P.; Huang, S. M. Smart colloidal photonic crystal sensors. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2024**, 324, 103089.
- 83 Thenmozhi, H.; Mani Rajan, M.; Devika, V.; Vigneswaran, D.; Ayyanar, N. D-glucose sensor using photonic crystal fiber. *Optik*, **2017**, 145, 489–494.
- 84 Snapp, P.; Kang, P.; Leem, J.; Nam, S. Hybrid sensors: colloidal photonic crystal strain sensor integrated with deformable graphene phototransducer. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(33), 1970229.
- 85 Chiappini, A.; Tran, L. T. N.; Trejo-García, P. M.; Zur, L.; Lukowiak, A.; Ferrari, M.; Righini, G. C. Photonic crystal stimuli-responsive chromatic sensors: a short review. *Micromachines*, **2020**, 11(3), 290.
- 86 Zhang, R.; Wang, Q.; Zheng, X. Flexible mechanochromic photonic crystals: routes to visual sensors and their mechanical properties. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(13), 3182–3199.
- 87 Aly, A. H.; Mohamed, B. A.; Al-Dossari, M.; Mohamed, D. A temperature sensor based on Si/PS/SiO₂ photonic crystals. *Sci. Rep.*, **2023**, 13, 21560.
- 88 Ye, S. Y.; Fu, Q. Q.; Ge, J. P. Invisible photonic prints shown by deformation. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24(41), 6430–6438.
- 89 Hu, H. B.; Tang, J.; Zhong, H.; Xi, Z.; Chen, C. L.; Chen, Q. W. Invisible photonic printing: computer designing graphics, UV printing and shown by a magnetic field. *Sci. Rep.*, **2013**, 3, 1484.
- 90 Lee, H. S.; Shim, T. S.; Hwang, H.; Yang, S. M.; Kim, S. H. Colloidal photonic crystals toward structural color palettes for security materials. *Chem. Mater.*, **2013**, 25(13), 2684–2690.
- 91 Hou, J.; Zhang, H. C.; Su, B.; Li, M. Z.; Yang, Q.; Jiang, L.; Song, Y. L. Four-dimensional screening anti-counterfeiting pattern by inkjet printed photonic crystals. *Chem. Asian J.*, **2016**, 11(19), 2680–2685.
- 92 Arsenault, A. C.; Puzzo, D. P.; Manners, I.; Ozin, G. A. Photonic-crystal full-colour displays. *Nat. Photonics*, **2007**, 1, 468–472.
- 93 Zhu, C.; Xu, W. Y.; Chen, L. S.; Zhang, W. D.; Xu, H.; Gu, Z. Z. Magnetochromatic microcapsule arrays for displays. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, 21(11), 2043–2048.
- 94 Lee, S. Y.; Kim, S. H.; Hwang, H.; Sim, J. Y.; Yang, S. M. Controlled pixelation of inverse opaline structures towards reflection-mode displays. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(15), 2391–2397.
- 95 Kuang, M. X.; Wang, J. X.; Bao, B.; Li, F. Y.; Wang, L. B.; Jiang, L.; Song, Y. L. Inkjet printing patterned photonic crystal domes for wide viewing-angle displays by controlling the sliding three phase contact line. *Adv. Opt. Mater.*, **2014**, 2(1), 34–38.

Review

Progress in Preparation and Application of Colloidal Photonic Crystals

Feng Tian¹, Han-wen Huang², Fang-hao Tian², Guo-wei Zhao^{1,2}, Chang-chun Wang^{2*}

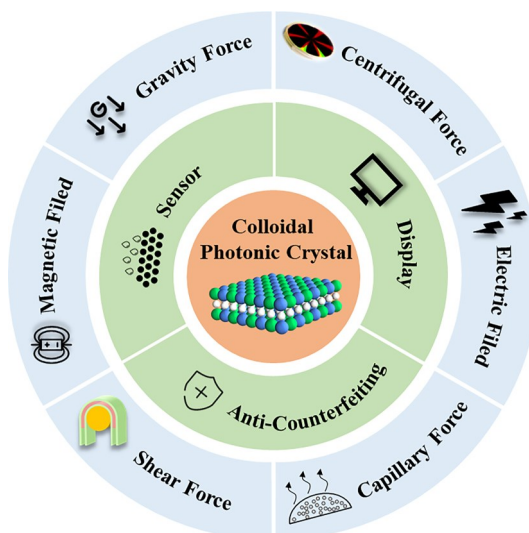
(¹Phomera Metamaterials Inc., Zhuhai 519099)

(²State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Photonic crystals produce structural colors through selective reflection of light by the periodic arrangement of materials with varying refractive indices. Colloidal photonic crystals, in particular, have attracted considerable attention due to their ease of preparation, cost-effectiveness, and widespread applications. This review summarizes the latest progress and challenges in the assembly techniques and applications of colloidal photonic crystals. The assembly of photonic crystals is predominantly conducted through a bottom-up approach, which includes assembly methods based on physical force fields such as gravity, centrifugal force, and electromagnetic field-induced assembly, as well as assembly techniques driven by fluid dynamics, including capillary forces and shear-induced

* Corresponding author: Chang-chun Wang, E-mail: ccwang@fudan.edu.cn

methods. Specifically, shear-induced assembly has garnered attention for its potential in the rapid fabrication of large-scale photonic crystal films. This review critically analyzes the merits and drawbacks of different assembly methods and discusses the application prospects of colloidal photonic crystals in major fields such as sensing, anti-counterfeiting, and information display, along with the opportunities and challenges they present. In conclusion, the article provides an outlook on the development trends of photonic crystal assembly technology, with the hope of promoting further advancement and application of these materials.



Keywords Photonic crystal, Monodisperse particles, Structure color, Molecular mediated, Shear-induce assembly