自组装胶体晶体在微纳光学领域的研究进展

谢洪洋[1]，余晓畅[2,3]，高麒淦[4]，苏扬[5]，孙梓翔[6]，虞益挺[2,3]*

[1]西北工业大学工业工程系，陕西 西安 710072；
[2]西北工业大学空天微纳系统教育部重点实验室，陕西 西安 710072；
[3]西北工业大学陕西省微纳机电系统重点实验室，陕西 西安 710072；
[4]西北工业大学环境工程系，陕西 西安 710072；
[5]西北工业大学材料科学与工程系，陕西 西安 710072；
[6]西北工业大学复合材料系，陕西 西安 710072

摘要 胶体晶体是指由分散的微米级或亚微米级的胶体颗粒形成的具有有序结构的一类物质。自组装技术是胶体晶体制备工艺中一种常用的方法。概述了胶体晶体的基本概念及自组装的相关工艺，针对其在微纳光学领域的应用展开了详细的分析，介绍了不同的研究团队如何将自组装胶体晶体用于彩色打印、全息图、抗反射涂层、光学器件制造中，并对胶体晶体发挥的作用进行了归纳总结。胶体晶体独特的周期性结构赋予了它广阔的应用前景，通过不同的自组装技术提升胶体晶体的质量具有重要的意义。

关键词 光学设计与制造；胶体晶体；微纳光学；结构色；光子带隙

中图分类号 O439 **文献标识码** A **doi**：10.3788/LOP56.230001

Self-Assembled Colloidal Crystals in Field of Micro-Nano Optics

Xie Hongyang[1], Yu Xiaochang[2,3], Gao Qigan[4], Su Yang[5], Sun Zixiang[6], Yu Yiting[2,3]*

[1] *Department of Industrial Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi′an, Shaanxi* 710072, *China*;
[2] *Key Laboratory of Micro/Nano Systems for Aerospace, Ministry of Education, Northwestern Polytechnical University, Xi′an, Shaanxi* 710072, *China*;
[3] *Key Laboratory of Micro- and Nano-Electro-Mechanical Systems of Shaanxi Province, Northwestern Polytechnical University, Xi′an, Shaanxi* 710072, *China*;
[4] *Department of Environment Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi′an, Shaanxi* 710072, *China*;
[5] *Department of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi′an, Shaanxi* 710072, *China*;
[6] *Department of Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi′an, Shaanxi* 710072, *China*

Abstract Colloidal crystals are materials that exhibit an ordered structure formed by dispersed micron or submicron colloidal particles. The self-assembly technology is a commonly used method to manufacture colloidal crystals. The basic concepts of colloidal crystals and the related self-assembly processes are outlined in this review. Furthermore, the applications of self-assembled colloidal crystals in case of micro-nano optics are presented in detail. Subsequently, other applications of self-assembled colloidal crystals, such as color printing, holograms, anti-reflective coatings, and optical devices, are presented and the roles of colloidal crystals in those applications are summarized. The unique periodic structure of colloidal crystals ensures its broad application prospects. Therefore, improving the quality of colloidal crystals using various self-assembly techniques is of considerable importance.

Key words optical design and fabrication; colloidal crystals; micro-nano optics; structural colors; photonic band gaps

OCIS codes 220.4241; 350.4238

收稿日期：2019-04-12；**修回日期**：2019-05-15；**录用日期**：2019-05-21

基金项目：国家自然科学基金优秀青年基金(51622509)、西北工业大学“高峰体验计划”(201811)

* **E-mail**：yyt@nwpu.edu.cn

1 引　　言

胶体晶体(CCs)是由分散的微米级或亚微米级无机或有机颗粒(也称胶体颗粒)形成的具有有序结构的一类物质。自然界中存在天然的胶体晶体——蛋白石,就是在多年的流体静力和重力作用下,经过硅质沉积和压缩,由球状硅颗粒有序地沉积而成,故人造胶体晶体又常被称为人造蛋白石。胶体晶体的起源可以追溯到一些结晶化的植物病毒,如烟草花叶病毒和番茄丛矮病毒,以及从触变溶胶中析出的类晶团聚体,如氧化铁溶胶和膨润土溶胶中可产生彩虹色的席勒层,这些都是由单分散的有机或无机颗粒有序排列形成的[1-3]。

在适当的条件下,亚波长结构可以改变光的传输性质。例如,特征尺寸为几毫米至几厘米的物体可以影响微波的传输,几十至几百纳米尺度的周期性结构能够在可见光波段进行光场调控。一维或二维模式的周期性结构通常被称为衍射光栅;存在三维周期性单元的结构即为本文所述的光子晶体[1],这样命名是因为光子晶体中光与结构的相互作用方式和电子与离子晶体的相互作用方式较为相似。

周期性的微纳结构赋予了胶体晶体特殊的性质和用途,使其具有巨大的应用潜力[2,4]。在微纳制造领域,以纳米颗粒为原料,通过胶体自组装工艺形成的纳米颗粒阵列可用作刻蚀工艺的掩模;通过反应离子蚀刻(RIE)、化学腐蚀等方法得到的周期性的纳米孔阵列及其衍生结构,可用于光学滤波[5]、纳米催化[6-8]等领域。在仿生材料领域,利用聚苯乙烯(PS)胶体晶体的圆形阶梯状薄膜模拟的孔雀尾羽[9],将胶体晶体自组装与原子层沉积相结合制造的仿蝴蝶彩色翅鳞的结构[10],具有高反射率、高饱和度色彩的表面结构。在能源领域,胶体晶体可以作为波长选择性聚光器、抗反射涂层,用于高输出染料敏化太阳能电池和多晶硅太阳能电池[11-12],同时其模板化性能又可用于锂电池、超级电容器、固体氧化物燃料电池和直接甲醇燃料电池的三维大孔电极、催化剂载体和复合膜的制备[13-14]。在生物医学领域,胶体晶体可作为免疫分析的载体[15],用于疾病诊断的芯片、细胞培养和组织工程的支架[16-18]及光学相干断层成像等中[19]。

本文针对近年来自组装胶体晶体在微纳光学领域的研究进展,综述了结构色和光子带隙的创新性突破,主要分析了自组装胶体晶体在彩色打印、全息图成像等方面的应用,以及在发光二极管、激光器、抗反射涂层等光学器件制造中的应用。

2 自组装胶体晶体的制备

现有的微纳制造技术可以分为“自上而下”和“自下而上”两种途径。与“自上而下”的工艺相比,“自下而上”具有低成本、可批量化制造等优势,拥有广阔的应用前景,通过自组装技术可以制备出大面积胶体晶体,但由于相邻胶体颗粒间存在较为复杂的物理化学作用机制,因此很难形成更大的体系结构,并存在微观尺度的随机缺陷。目前,研究人员尝试用各种制备工艺提高胶体晶体的质量。

2.1 重力沉降法

该方法的原理是利用单分散的胶体颗粒悬浮液中溶剂的挥发,使胶体颗粒在重力场下经过重力沉降、扩散、晶化等过程自组装生长到基片上,从而形成胶体晶体。

2.2 垂直沉积法

该方法又被称为颗粒连续对流自组装,是在垂直浸入单分散胶体悬浮液的基片上,利用弯液面中的毛细管力和表面张力实现胶体颗粒的有序组装,其中弯液面的形成主要是由溶剂蒸发造成的。

2.3 模板法

硬模板法是在聚合物基片上刻蚀出按照面心立方排列的、直径与胶粒直径相近的孔,然后在此图案上用沉降法组装胶体颗粒,最后得到与刻蚀图案一致的胶体晶体。软模板法是以表面活性剂、聚合物等有机物为模板,利用其有序结构及亲水、疏水、亲油等性质来控制胶体颗粒的大小和形状[20]。

2.4 电场沉积法

在电场的作用下,通过调节电化学参数(如电流或电势)实现对胶体颗粒沉降速度的控制,进而控制胶体晶体的形态和厚度[21-22]。

2.5 离心力作用

在离心力作用下,胶体颗粒被强制快速堆积,离心力的大小是决定胶体晶体质量的关键。目前最常用且较为成熟的方法就是旋涂法[23],并出现了各种可与之结合的工艺:去皮排水法[24]、水热合成法[25]、界面转移法[26]等。

3 自组装胶体晶体的微纳光学应用

3.1 微纳光学应用的源头——结构色与光子带隙

结构色是指由亚微米尺度的微观结构引起的颜色变化,它是衍射、干涉或散射等物理过程的结果[27-28]。光与结构相互作用的方式存在特定的允许

能量带，这些能量带由带隙区域分隔，其中不存在的状态被称为光子带隙，它们控制着光的流动方式和流通量[2]。光子带隙是介电材料与空隙周期性排列的结果，如果介电常数的差异足够大，光就会在交界面发生布拉格衍射，在传播过程中发生分散。

当光束穿过胶体晶体时，有序排列的亚波长周期性结构可以引起布拉格衍射，从而产生结构色和光子带隙。同时，胶体晶体的结构、组成成分及光的入射角度会使布拉格衍射的效果发生变化，从而改变结构色的效果及光子带隙的范围。

在结构色元件的制备过程中，胶体晶体常常作为刻蚀或薄膜沉积的掩模，制造周期性的纳米球、孔、盘等结构。当选用金、银、铝等金属材料时，光入射金属微纳结构的表面引起金属自由电荷的集体振荡，激发表面等离激元，光子和金属中的自由电子气耦合形成表面等离激元共振，能够吸收、反射或辐射特定频率的光，从而产生结构色[29-30]。通过改变金属纳米结构的形貌和尺寸，可以对出射光进行选频，实现光学滤波[31]。

关于结构色的研究，研究者一直通过优化结构设计和材料体系，实现更宽色域和更高分辨率[3,32]。Wang 等[33]就是通过增加磁盘状、吊环状的结构实现了更宽色域的结构色，工艺流程如图 1(a)所示。先在气-液界面通过自组装方法制得单层 PS 纳米球薄膜，然后使用 Langmuir Blodgett 方法将其转移到涂有氢半硅氧烷(HSQ)的硅基底上，接着采用 RIE 工艺将 PS 纳米球的尺寸缩小至期望的直径，同时保持间距不变。如图 1(a)第Ⅰ部分所示，通过深反应离子刻蚀(DRIE)移除 PS 纳米球得到 HSQ 圆盘阵列，再通过电子束蒸镀沉积 15 nm 厚的 Al，从而形成纳米圆盘结构；如图 1(a)第Ⅱ部分所示，通过控制 DRIE 工艺中 O_2 的流量得到直径减小的 PS 纳米球，沉积 Al 后利用超声去除 PS 纳米球，得到纳米圆环结构阵列。纳米圆盘和纳米圆环结构的引入产生了多个共振，耦合产生清晰的光谱特征，从而得到更广泛的色域。他们实现的六边形阵列允许使用更大直径的结构，可以支持更高阶的谐振模式，加快了评估等离子体颜色的速度。

除了微观结构上的创新，加工方式上也有突破。Park 等[34]报道了一种有关摩擦自组装胶体晶体的方法，在聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面单向摩擦干燥的 PS 纳米球粉末，可以让胶体颗粒沿摩擦方向集体滚动，从而使得最初分离的胶体颗粒以六边形方式快速组装合并成大面积的单晶区域(图 1(b1))，随着倾斜角度、方位角及采样与眼睛间的距离的变化，人眼可以观察到不同的颜色(图 1(b2))，这种方式极具挑战性，在很大程度上节约了成本和加工时间。

目前，利用工艺改变胶体晶体的光子带隙也成为提升胶体晶体性能的手段。Zhang 等[35]采用气-液界面自组装技术和溶剂气相退火技术，制备出了机械强度高的大面积PS单层膜，再将不同粒径大

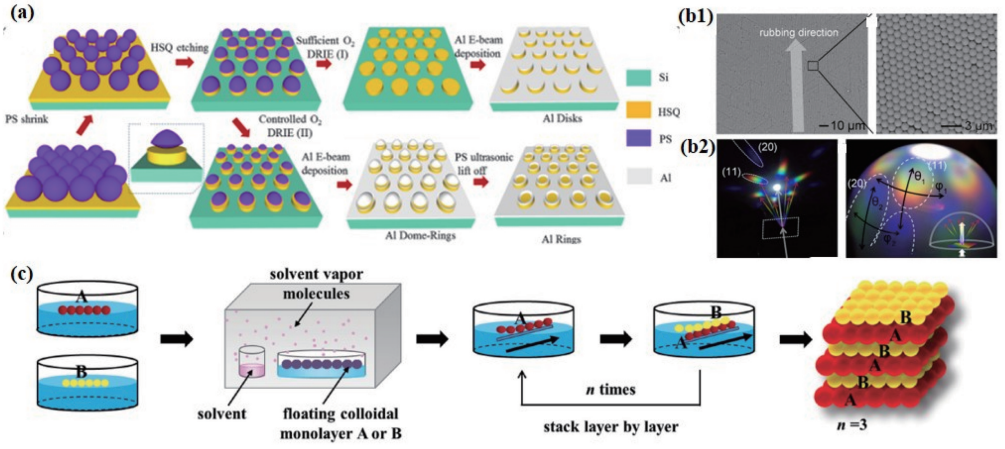

图 1 改变结构色或光子带隙的工艺。(a)圆盘结构和圆环结构的制备过程[33]；(b1) PS 纳米球在 PDMS 涂层上摩擦后的扫描电镜照片像[34]；(b2)不同倾斜角度(θ)、方位角(Q)、距离下的不同颜色[34]；(c) ABABAB 堆积型光子晶体超晶格制备流程[35]

Fig. 1 Fabrication process for changing structural color or photonic band gap. (a) Schematic of fabrication processes of disk and ring structures[33]; (b1) scanning electron microscope (SEM) images of PS nanosphere after rubbing on PDMS-coated glass slide[34]; (b2) different colors depended on tilted angle (θ), azimuthal angle (Q), and sample-to-eye distance[34]; (c) schematic of fabrication process for ABABAB-stacked colloidal photonic crystal superlattice[35]

小的 PS 膜层堆积得到“(2+1)D”光子晶体超晶格，增强了晶体的完整性并增大了光子带隙(图 1(c))。这种结构可以用作背反射器，用于提高发光二极管的光输出功率。

3.2 彩色打印

胶体晶体中的周期性微纳结构与光相互作用而产生的结构色，具有良好的光稳定性，已经被广泛地用于彩色打印，同时自组装胶体晶体的低成本也使其具有广阔的市场前景。这种彩色打印技术可以用于安全防伪、可穿戴传感器的加工及彩色显示器的制造中。

在安全防伪领域，胶体晶体的彩色打印已经表现出了巨大的潜力。Nam 等[36]通过将胶体晶体溶于甲酰胺中，用喷墨打印机实现自组装，制作出了可以隐蔽-显性转化的胶体晶体图案，如图 2(a1)～(a3)所示。在低光照条件下，白色背景上的浮雕图案不容易被肉眼看到，为隐蔽模式，但是在智能手机闪光灯或黑色背景中的强烈光照下，它们会变得十分明显。同时他们还验证了单层自组装光子晶体图案在不同的观察角度和图案密度情况下，将会产生不同的颜色直方图，显示了其可靠的防伪功能和加密性能。

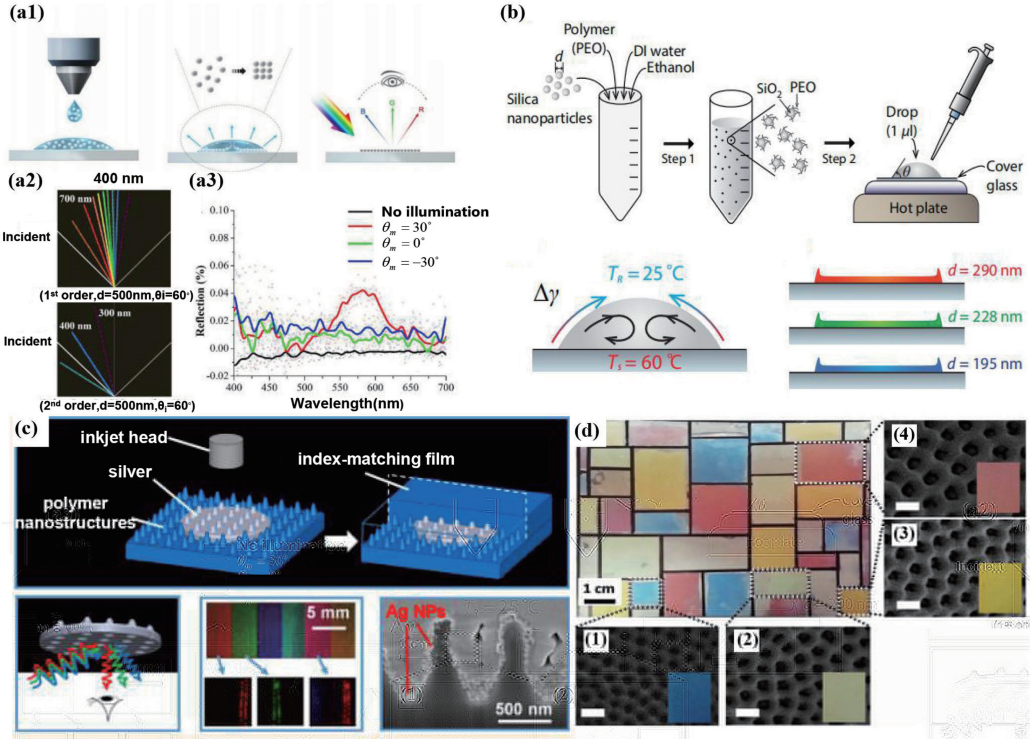

图 2 彩色打印的相关工艺。(a1)喷墨打印法示意图[36]；(a2)入射角 60°下的衍射光谱[36]；(a3)不同入射角度下不同波长光的反射率[36]；(b)“滴铸法”示意图[37]；(c)喷银打印示意图[38]；(d)蒙德里安画作的厘米级临摹图像[39]

Fig. 2 Fabrication processes related to color printing. (a1) Schematic of printing process using inkjet printer[36]; (a2) diffraction spectra with incident angle $\theta_i = 60°$[36]; (a3) reflectivity of light with different wavelengths at different incident angles[36]; (b) schematic of “drop-casting” procedure[37]; (c) schematic of silver-inkjet-printing process[38]; (d) reproduced image of Mondrian painting on centimeter scale[39]

胶体晶体图案呈现出来的结构色随着视场角的变化而变化的这一特性可以被充分应用在防伪等领域，但在某些场合会对人的视觉造成干扰，这在一定程度上会限制它的应用。Lee 等[37]提出了一种“滴铸法”，使胶体纳米颗粒的组装变得无序，将含有胶体纳米粒子的水-乙醇混合溶液滴在被加热的基底上，当其完全蒸发后将会产生相对均匀且无法浮动的沉积物，如图 2(b)所示。在环境光下，改变观察角度，利用“滴铸法”获得的图案并不会改变颜色。该方法可以与喷墨打印法相结合，使纳米结构更加快速、均匀地涂覆在光学仪器上，尤其是反射设备上将会有很广泛的应用前景。

在彩色打印中，基底的结构往往也很重要，模块化的设计可以使最终的效果更加灵活多变。Jiang 等[38]通过在透明聚合物纳米结构的基底上打印单一类型的普通纳米银油墨，获得了全彩色的打印图像。如图 2(c)所示，通过改变基底纳米结构的几何形状可以调整颜色，并且可以通过混合不同纳米结

构上打印的银点显示红、绿、蓝，从而实现广泛而灵活的色彩。这种工艺可以很好地用于个性化的防伪加密设计中。

利用胶体晶体彩色打印的一大优势在于可以使产品在机械和化学影响下保持高度稳定。Umh等[39]通过两步阳极氧化工艺将 TiO_2 碗状纳米结构周期性地排列在薄 Ti 片上，由电压来控制纳米结构的直径大小，最后得到了非常广的色域范围(从红色到靛蓝)，并成功用于复刻蒙德里安的格子画，如图2(d)所示。Meng 等[40]设计了一种新型的纳米三层结构，第一层和第三层为 PDMS，中间夹层为 PS 纳米球。首先使单分散的 PS 纳米球在疏水性的 PDMS 表面上自组装，在 PS 纳米球之间的间隙中填充折射率为 1.41 的 PDMS，用以替代空气，最后在表面上覆盖一层薄薄的 PDMS 形成连续的光子晶体薄膜，如图 3(a)所示。PS 纳米球与空隙的折射率之比减小，使得这种复合薄膜的反射峰变窄，因此可以提高结构色的纯度和亮度。

Bai 等[41]提出利用渗透辅助的胶体自组装来快速制造无定型胶体阵列(ACAs)，在不含杂质的基底上，胶体颗粒可以在液体渗透作用的驱动下完成不平衡组装得到 ACAs，从而得到简单的无闪光结构色，通过混合红、黄、蓝三种结构色可以成功制得全光谱宽视角的无闪光结构色，如图 3(b)所示。为了解决彩色打印中相纸需要预处理的问题，Wu 等[42]尝试用直径不同但均匀的 CdS 胶体微粒在普通相纸上进行打印，并成功地在普通相纸上获得了单色和多色的图案，如图 3(c)所示。而 Lee 等[43]用 ETPTA (ethoxylated trimethylolpr-opane triacrylate)光固化胶体悬浮液制备了具有高光学透明度的胶体晶体。分散在光固化介质中的胶体颗粒在毛细管力诱导下渗透到板坯中结晶，随后介质的光聚合作用使结构永久固化。胶体颗粒与光固化介质之间存在较低的折射率比，从而使复合结构具有高透明度和较窄的反射峰，通过胶体晶体不同层的重叠实现结构色的混合，多窄峰的光学特性也为光学识别提供了更精确的依据，如图 3(d1)～(d3)所示。

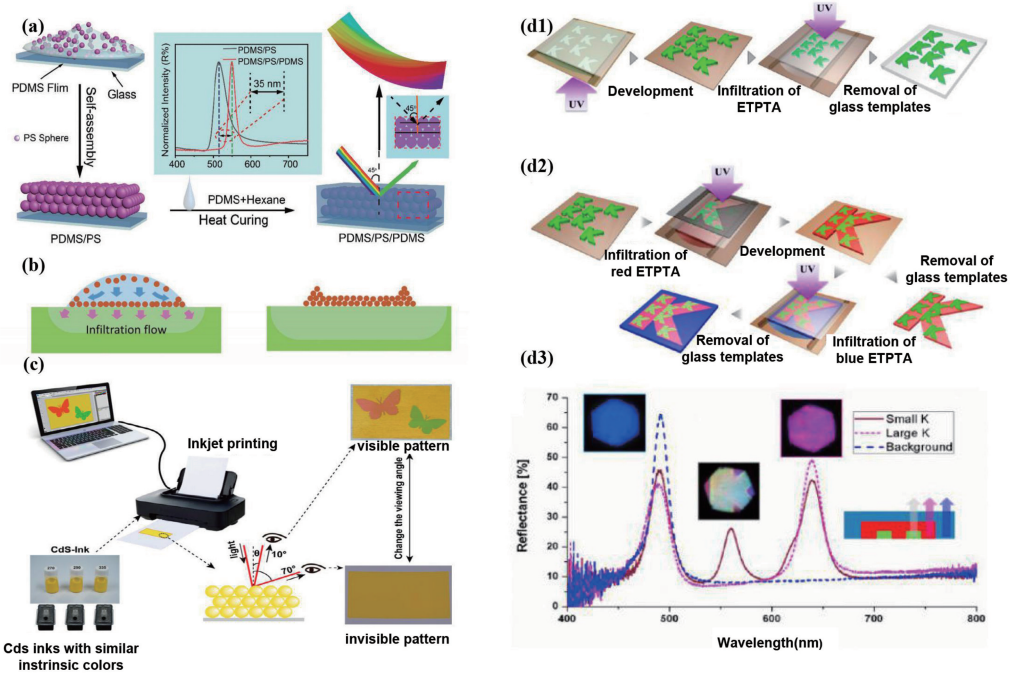

图 3 彩色打印的相关工艺。(a)光子晶体薄膜的夹层结构制备示意图[40]；(b)自组装 ACAs 示意图[41]；(c)在相纸基底上打印 CdS 图案工艺的示意图[42]；(d1)(d2)制备胶体晶体图案的工艺流程[43]；(d3)反射光谱及其光学显微照片[43]

Fig. 3 Fabrications related to color printing. (a) Schematic of fabrication process of sandwich structure using freestanding photonic crystal film[40]; (b) schematic of self-assembled ACAs[41]; (c) schematic of inkjet printing process of CdS pattern on paper-based substrates[42]; (d1) (d2) schematics of fabrication processes of colloidal crystal patterns[43]; (d3) reflection spectra and optical microscopy images of freestanding film[43]

3.3 宏观彩色全息图

全息图是二维干涉图案，存储着粒子或粒子组的三维位置和光学性质的编码信息。胶体晶体可以通过自组装形成高度有序的三维封闭的填充

式面心立方晶格，在可见光谱中产生光子带隙。光通过晶格与之相互作用，产生频率与光子带隙相对应的衍射峰。通过调节胶体颗粒的大小和入射角可以得到最大的反射值，产生具有调谐颜色的彩虹全息图像。

Keller 等[44]提出了一种利用直径分别为 315，450，550 nm 的均匀 PS 透明油墨在纸上直接打印全息图的方法。利用欧姆数理论，通过调节流变参数对油墨进行制备和优化。在不同的干燥温度和层数下，在硅片、玻璃片和光面相纸上形成类蛋白石结构，如图 4 所示。在质量检测上，可以利用径向分布函数的傅里叶变换计算打印液滴中胶体球序相对值，从而估计打印缺陷和咖啡环对打印液滴中总粒子序的影响。

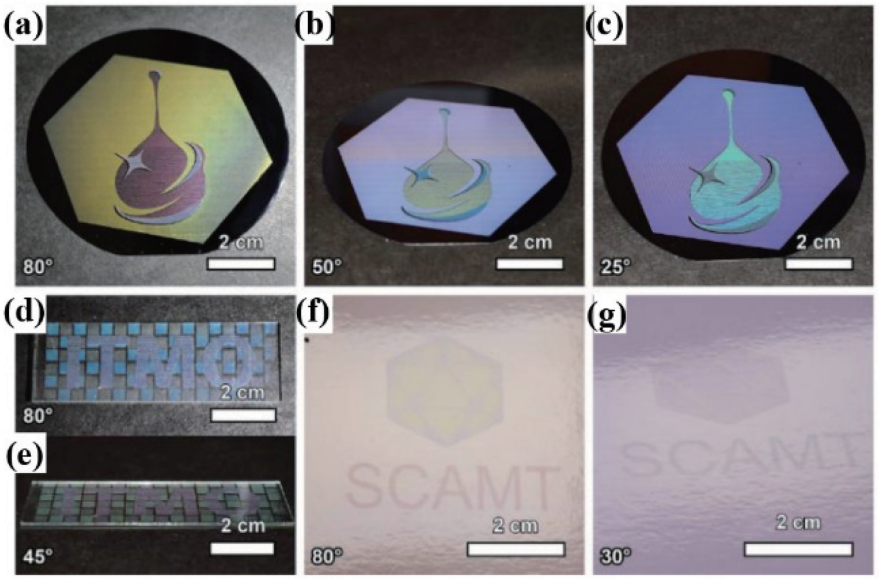

图 4 不同入射角度下在不同基底上形成类蛋白石结构的全息图。(a)～(c)硅片；(d)(e)玻璃片；(f)(g)光面相纸[44]

Fig. 4 Holograms of opal-like structures formed on different substrates under different incident angles. (a)-(c) Silicon wafer; (d) (e) glass slide; (f) (g) glossy photo paper[44]

3.4 抗反射涂层

由于胶体晶体单层膜具有致密的六角形对称性，同时有大自由体积，因此可以通过一定的制备工艺降低单层胶体晶体薄膜的有效折射率。对于胶体颗粒直径小于 200 nm 的非均质层，通过控制纳米颗粒的尺寸进一步调整自由体积的大小，从而使得折射率增大，得到具有最佳折射率的抗反射涂层[45]。

利用胶体晶体结构可以形成波长长度的空隙，因此在薄膜光伏器件的光捕获中具有广阔的应用前景。Bouabdellaoui 等[46]提出了一种基于超薄硅膜固态祛湿和锗沉积的简易自组装方法，在硅基底上进行固态祛湿和锗沉积后，再通过等离子体增强气相沉积及背部沉积，在顶部形成 Si-Ge 层，并在背部形成 SiO_2 和 Si_3N_4 层，如图 5(a)所示。在无光吸收性的硅基底上，利用该方法在宽光谱(波长 500～2500 nm)和广入射角(0°～55°)范围内将反射率降低到较低值，对于 1200～2500 nm 波长的入射光，晶圆的吸收率为 40%～60%，这个工艺可以在任意厚度的 SiO_2 层上实现，其持续时间仅取决于试样厚度和退火温度。

而 Sanchez-Sobrado 等[47]提出了一种基于胶体光刻的纳米加工方法，能够有效提升光捕捉的效率。具体的方法是将 TiO_2 纳米结构加工到非晶硅吸收的薄膜上，膜的背面涂有可反射光的金属。首先，沉积周期性紧密排列的 PS 纳米球作为掩模，通过蚀刻使颗粒成形并增加其间距，然后将 TiO_2 渗透到颗粒间的空间中，最后除去 PS 纳米球仅留下具有一定结构的 TiO_2 层，如图 5(b)所示。通过这种方式得到高效率的抗反射涂层，将太阳能电池提供的光效率提高了 27.3%，不仅抑制了短波长光的反射，而且通过光的散射延长了长波长的光程长度，可用于制作大规模的高效率太阳能电池板。

Zhou 等[48]通过单次沉积过程，将 Au 颗粒自组装到纳米多孔模板上，如图 5(c1)～(c3)所示，得到一种新的等离子体吸收体，在 10～400 nm 的波长范围内，这种吸收体的平均吸光度达到了 99%，这是目前报道的吸光度最高和带宽最大的等离子体吸收体。这种高效光吸收体与自组装技术的结合，将会推进光伏产业的发展，也将促进其他基于纳米

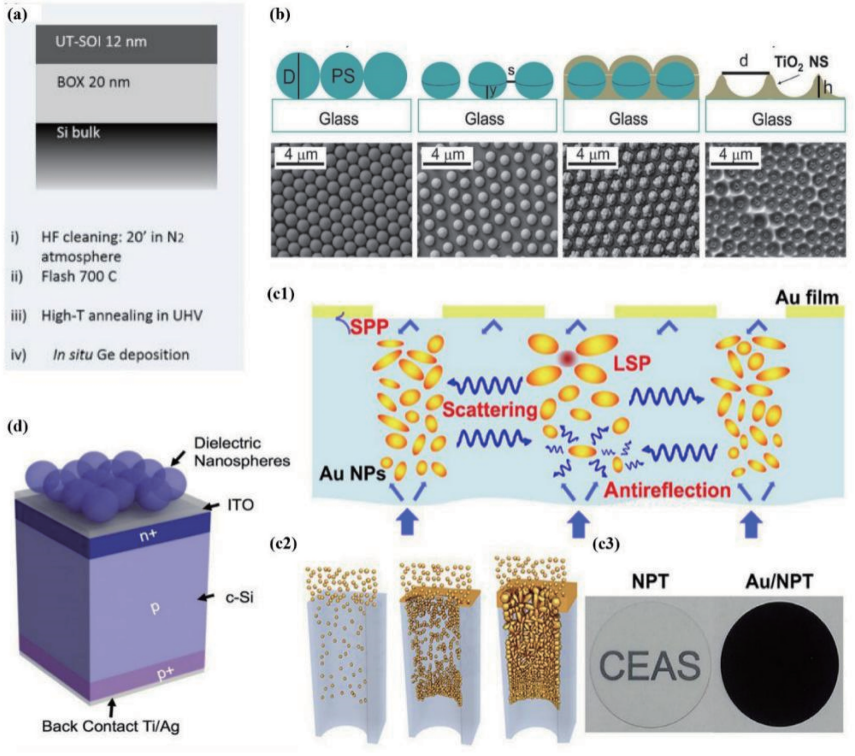

图 5 抗反射涂层的相关工艺。(a) UT-SOI(ultrathin silicon on insulator)样品组成图及其制造流程[46];(b) TiO_2层制备流程图[47];(c1)理想等离子体吸收剂的示意图[48];(c2) Au 颗粒自组装形成等离子体吸收体[48];(c3)纳米多孔模板样品和 Au/NPT 样品图像[48];(d)介电纳米球太阳能电池的示意图[49]

Fig. 5 Fabrication processes related to anti-reflective coating. (a) Sample of UT-SOI and fabrication process[46]; (b) fabrication process of TiO_2 layer[47]; (c1) schematic of ideal plasmonic absorber[48]; (c2) self-assembly of gold nanoparticles to form plasmonic absorbers[48]; (c3) images of nanoporous template sample and Au/NPT sample[48]; (d) schematic of dielectric nanosphere solar cell[49]

工艺设备的研发。同样面向光伏产业,Wang 等[49]通过在结晶硅薄膜太阳能电池的顶部引入介电纳米球,利用自组装方法在水面上制造密堆积的 PS 单层膜,最后将其转移到硅层太阳能电池的顶部,在空气中干燥,证明了介电纳米球阵列可以通过将入射光耦合到下面的硅层来增强超薄硅膜中光的吸收,如图 5(d)所示,太阳能电池的光学转换效率提高了 26.5%。

3.5 光学器件

3.5.1 发光二极管

通常,发光二极管(LED)发光中心的光经过介质的无数次反射,大部分的光不能有效耦合,辐射效率很低。如果将 LED 的发光中心置于特定的光子晶体中,使该发光中心的自发辐射频率与光子晶体的光子频率禁带重合,则发光中心发出的光不会进入包围它的光子晶体中,而会沿着设计的方向出射,大大提高 LED 的效率[50]。

目前,氮化半导体在固态照明、二极管激光器、热电、太阳能转换等领域有着重要的应用。Li 等[51]将 TiO_2胶体晶体运用于 InGaN 量子阱 LED,通过优化浸渍法和快速对流法,在 LED 上沉积二维 TiO_2微球阵列,优化了对光子晶体禁带位置的控制,使 LED 的光提取效率提高了约 1.8 倍,如图 6(a1)、(a2)所示。3.1 节中提到的 Zhang 等[35]通过调整自组装 PS 纳米球的直径和单层胶体晶体的重复周期,实现了多维光子晶体在结构和禁带位置上的柔性控制,增强了光子带隙。如图 6(b1)所示,在传统的基于 GaN 的 LED 的背面加上这种胶体晶体作为背反射器,LED 的光输出功率提高了 97.3%,如图 6(b2)所示,350 mA 下的 LED 的电致发光强度提高了 131.5%,如图 6(b3)所示

3.5.2 光学镜

当光的频率达到光子晶体的光子带隙时,光便不能在光子晶体中传播,此时入射光的反射率几乎为 100%,利用这些特点可以制造出高效率的反射镜,如一维光子晶体全方位反射镜。

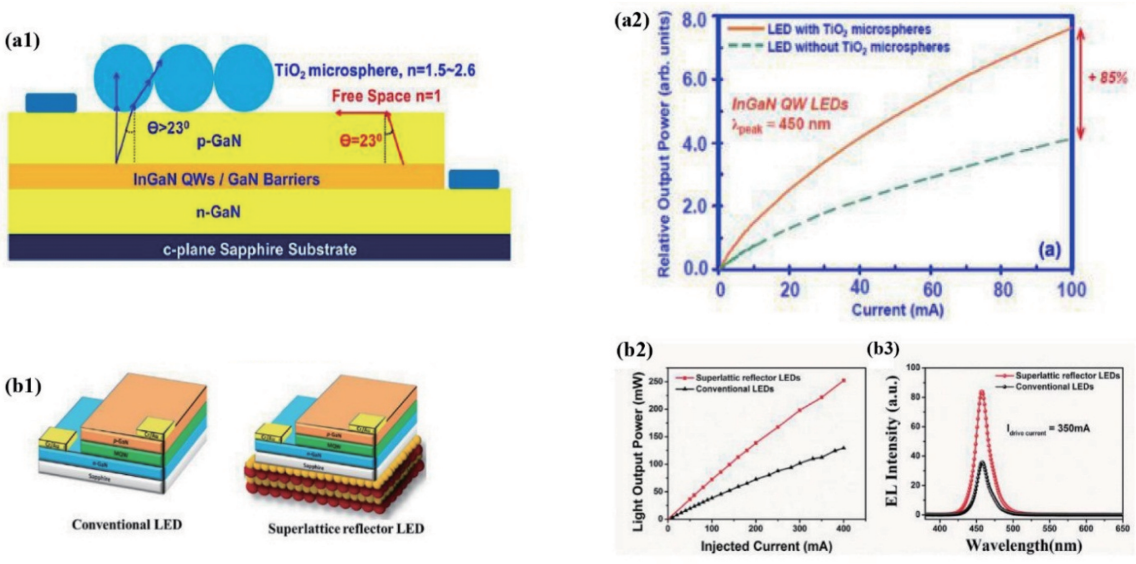

图 6 发光二极管的结构与发光效率。(a1) InGaN 量子阱 LED 原理图[50]；(a2) InGaN 量子阱 LED 的光输出功率与电流的关系[50]；(b1)超晶格作为 LED 背反射器的示意图[35]；(b2)(b3)光输出功率和电致发光光谱[35]

Fig. 6 Structure and luminous efficiency of LEDs. (a1) Principle of InGaN quantum well LED[50]; (a2) light output power as a function of current for InGaN quantum well LED [50]; (b1) schematic of LED bottom reflector with superlattice[35]; (b2) (b3) light output power and electro-luminescence spectra[35]

早在 2003 年，就有报道提出了一维光子带隙材料在一个或多个界面上发生全内反射的性质可以使光子晶体用于制备高反射镜。2006 年，Li 等[52]先对高分散的 SiO_2 微球进行了提纯，再通过等温加热蒸发增强热对流，诱导 SiO_2 微球自组装到垂直放置在溶液中的玻璃表面上，这种诱导方法有利于微球在垂直沉积过程中的悬浮，并在直径较宽范围内产生高度有序、大面积、厚度可控的 SiO_2 胶体晶体薄膜，利用此薄膜可以制备法布里-珀罗干涉仪的标准器件。

除了反射镜，自组装胶体晶体还可以用于透镜的制备[53-54]。本课题组[55]利用纳米球光刻技术实现了平面微透镜及其阵列的批量化低成本制造：采用旋涂法在 4 inch(10.16 cm)圆片上制备精密排布的单层 PS 纳米球薄膜，利用氧等离子刻蚀将 PS 纳米球直径减小到设计值，沉积金膜并剥离 PS 纳米球后得到金纳米孔阵列结构，以此为基底，采用微机电系统加工工艺完成了透镜及其阵列的高保真制备，如图 7 所示。实验和测试结果表明：纳米球自组装法得到的胶体晶体薄膜可以用于制备圆片级透镜及其阵列结构，成品率达 70%；制得的微透镜及其阵列不仅可以有效实现单波长和宽波段聚焦，而且其焦点大小接近于光学衍射极限。这种实现集成纳米光子器件圆片级批量化制造的廉价方法，极大开拓了胶体晶体的应用领域，丰富了微纳光学器件的加工手段。

3.5.3 激光器

Furumi 等[56]根据 Xia 和 Fudouzi 制备 PS 和 PDMS 胶体晶体膜的方法，提出高质量的胶体晶体薄膜应用于低阈值激光器上的方法。先通过自组装形成一个大的 PS/PDMS 薄膜，然后从这个薄膜上剪下 1 cm^2 的高质量胶体晶体，以低分子聚乙二醇二丙烯酸酯(PEG-DA)为流体，2-苄基-2-(二甲基)-4-吗啡丁苯酮(BDMB)为光聚合引发剂，罗丹明 101(Rh)为荧光染料，将这些流体混合物通过毛细力注入两层胶体晶体膜之间。最后，通过紫外线曝光聚合 PEG-DA，使 PS/PDMS 薄膜之间的 Rh/PEG-DA 层基本固定，中间发光层便是激光腔结构，如图 8(a)所示。光束可以在 PS/PDMS 薄膜的光子带隙内产生激光振荡，通过限制激光腔中间发光层发射的光子便可以实现低阈值激光。

Wang 等[57]利用自组装的三维纳米聚合物制备了具有稳定蓝相(PSBP)的薄膜，实现了电子可调谐光子带隙。由于在施加定向电场时，阳离子捕获的聚合物原纤维发生位移，引起立方纳米结构的空间晶格畸变，光子带隙能在负偏压下可逆地调整至图 8(b2)所示位置，在正偏压下可逆地调整至图 8(b3)所示位置。将 PSBP 材料与荧光染料掺杂，可以得到具有电调谐波长的无反射蓝色激光发射器。近几年，自组装胶体晶体不仅在电子可调谐

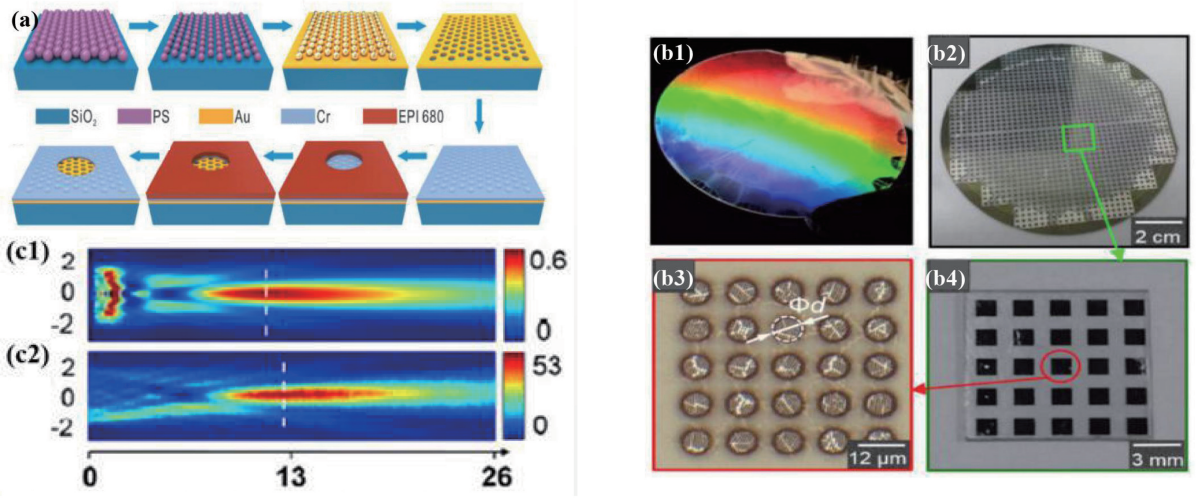

图 7 微透镜阵列制备。(a)纳米球光刻法批量化制备微透镜阵列的工艺流程[55];(b1)旋涂有 PS 纳米球掩模的 4 inch 玻璃基底[55];(b2)～(b4)不同观测尺度下的微透镜阵列[55];(c1)模拟光场分布[55];(c2)实际光场分布[55]

Fig. 7 Fabrication of microlens arrays. (a) Schematic of mass production of microlens array by nanosphere lithography[55]; (b1) diffraction image of fabricated 4-inch glass substrate coated with PS nanosphere mask[55]; (b2)-(b4) optical microscope images of microlens array at different observation scales[55]; (c1) simulated light-field distribution[55]; (c2) measured light-field distribution[55]

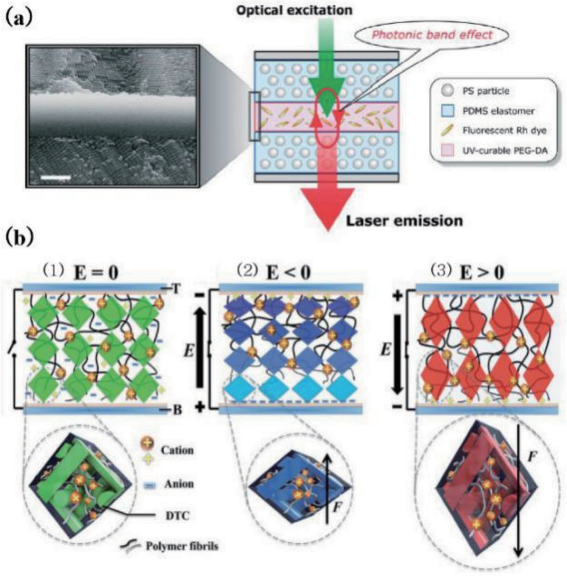

图 8 胶体晶体激光器。(a)低阈值胶体晶体激光器原理图[56];(b)不同偏置方向电压下光子带隙偏移的示意图[57]

Fig. 8 Colloidal-crystal laser. (a) Principle of low-threshold colloidal-crystal laser[56]; (b) schematics of photonic band gap shift under voltages in different bias directions[57]

激光器的研究上取得了突破,在量子激光器的研究上也取得了一定进展[58]。

3.5.4 传感器

目前,有许多化学、生物传感器的核心工艺是通过胶体晶体实现的[59-63]。Yu 等[64]提出了一种简单的基于周期性介电结构的在平坦金属表面自组装的表面等离子激元器件,它是一种混合等离子体胶体晶体,结合了表面等离子系统的高场定位和介电胶体晶体的长传播性和耦合能力,可以用于检测乙醇蒸气。在传感器的研究上,大自然往往会给科学家们一些灵感,Narasimhan 等[65]从长尾玻璃蝴蝶翅膀上的生物光子纳米结构中得到灵感,将其用于体内眼压感知器的制备,在晶片层上旋涂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和 PS 的混合溶液,然后经过分离、筛选、蒸发、剥离工艺形成 Al_2O_3 金属掩模,最后通过等离子体蚀刻、背面光刻、反应离子蚀刻得到 Si_3N_4 膜,它可以作为一种能够感知眼压的纳米微光学植入物,用于青光眼的诊断和治疗,如图 9(a)所示。

当分子在金属纳米结构附近时,通过激发局部表面等离子体共振来放大入射场,从而引起表面增强拉曼散射(SERS),它现在常被用于低浓度检测及微纳结构信息的表征。Zhou 等[66]将光纤的末端依次放入 APTES 溶液中和 Au 胶体中,使得光纤末端附着了 Au 纳米层,最终实现了一种低成本、高灵敏度、快速的双光纤 SERS 传感器,如图 9(b)所示。除此之外,自组装银纳米薄膜还可以作为 SERS 基底,起到提高拉曼荧光比的作用[67],如图 9(c)所示。

3.5.5 胶体马达

生物发动机可以通过多种自组装的生物分子合

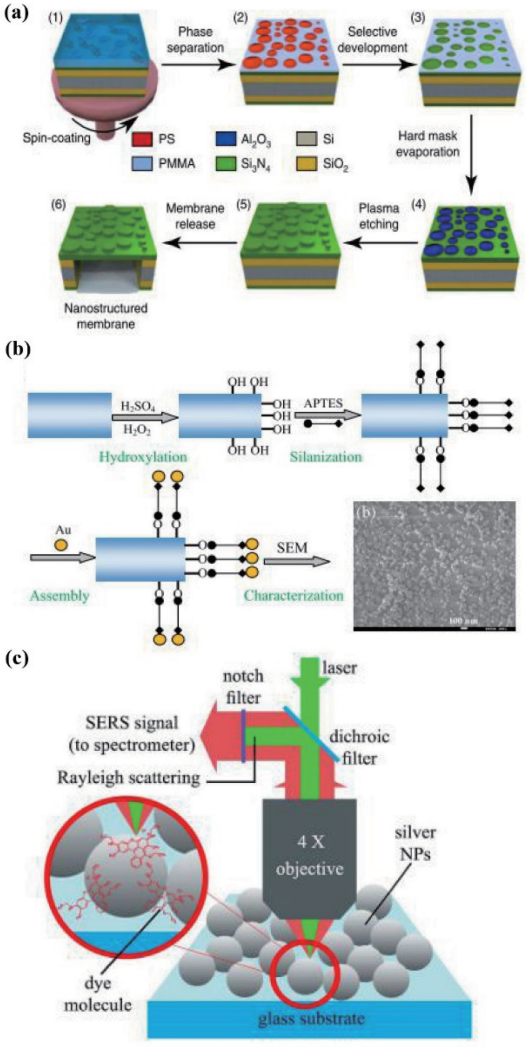

图 9 传感器制造工艺。(a)仿生 Si_3N_4 基底的微纳工艺流程[65];(b)自组装工艺图及光纤末端的 SEM 图像[66];(c)拉曼检测示意图[67]

Fig. 9 Fabrication process of sensors. (a) Micro-nano fabrication process flow of bio-inspired Si_3N_4-membrane[65]; (b) schematic of self-assembly process and SEM image of fiber end[66]; (c) schematic of Raman measurement[67]

作驱动,将外部能量转化为自身动能,并且效率要优于内燃机和电动机。自然界中存在许多生物发动机,如:细菌中的鞭毛旋转,病毒衣壳中的 DNA 包装和细胞爬行。但在纯合成系统中,开发这种自组装电动机是胶体科学和纳米技术的重大挑战。Yuan 等[68]研制出一种基于自组装的胶体马达,浸没在液体晶体中的透明微粒持续暴露于功率约为 1 nW的非结构光下,在光的驱动下发生重复不停的旋转,其旋向性和频率由偏振和光强控制。通过单层的偶氮苯分子可以研究液晶光轴如何机械耦合到粒子表面,以及当光的偏振变化时血小板和偶氮苯分子如何共同旋转,如图 10(a)、(b)所示。

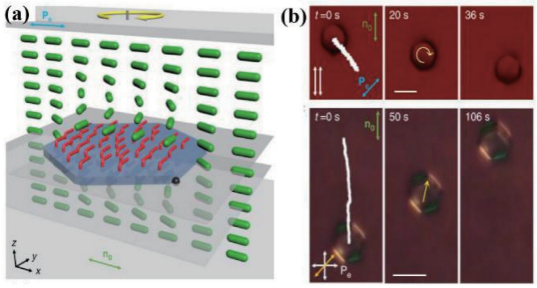

图 10 自组装胶体马达。(a)光驱动自组装胶体马达的三维示意图,xz 平面的棒状分子为液体晶体分子,xy 平面的小棒状分子为偶氮苯分子[68];(b)偏振蓝光和偏振白光下血小板的平移运动[68]

Fig. 10 Self-assembled molecular-colloidal motor. (a) Three-dimensional schematic of self-assembled molecular-colloidal light-driven motor. Rods in xz plane represent liquid crystal molecules and, and rods in xy plane represent azobenzene molecules[68]; (b) snapshots of translational motion of platelet under polarized blue light and polarized white light[68]

4 总结与展望

随着胶体晶体自组装技术的不断发展,其应用的领域和场合将会逐步拓宽。本文主要介绍了自组装胶体晶体在微纳光学领域的一些应用,如可防伪彩色打印、高效率太阳能电池板、光学元器件等,并对不同的自组装技术进行了简要概括。

胶体晶体自组装技术之所以得到许多学者的青睐,是由于其具有生产成本低、生产周期短、易于大规模制造、即用即制备的特点。这种加工工艺在太阳能电池板、显示器、发光二极管等批量化的生产领域有着广阔的前景。与此同时,由于自组装胶体颗粒间复杂的物理化学作用机制,自组装技术具有较差的可控性,生产中存在较大的次品率,要达到较高的精密度可能会有大量的损耗。

因此,在未来的研究工作中,需要通过加工工艺的改造不断提高胶体晶体的质量,结合目前新兴的计算机模拟技术,找到低成本、低能耗、高成功率的制备工艺。在光伏产业中,高质量胶体晶体将会发挥越来越重要的作用,利用自组装胶体晶体制备的抗反射层可以有效地提高太阳能电池板的光捕获效率,这种加工工艺还能有效缩短生产周期及降低加工成本。在彩色打印、全息图等领域,模块化的胶体晶体有着很好的稳定性和灵活性,可以用于防伪加

密，这种低碳环保的加工工艺也为显示器制造、全息照相提供新的途径。对发光二极管、生化传感器、微透镜、激光器制造来说，胶体晶体的使用可能对产品的性能有着意想不到的效果。

胶体晶体独特的物理化学特性赋予了它广阔的应用前景，随着自组装技术的不断发展，胶体晶体的制备成本将会越来越低，精度会越来越高，这种技术的发展也将会为制造业增添新的活力。

参 考 文 献

[1] Cong H L, Yu B, Tang J G, *et al*. Current status and future developments in preparation and application of colloidal crystals[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(19): 7774-7800.

[2] Lotito V, Zambelli T. Approaches to self-assembly of colloidal monolayers: a guide for nanotechnologists [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 246: 217-274.

[3] Dumanli A G, Savin T. Recent advances in the biomimicry of structural colours [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(24): 6698-6724.

[4] Zheng H B, Ravaine S. Bottom-up assembly and applications of photonic materials [J]. Crystals, 2016, 6(5): 54.

[5] Shrestha V R, Lee S S, Kim E S, *et al*. Aluminum plasmonics based highly transmissive polarization-independent subtractive color filters exploiting a nanopatch array[J]. Nano Letters, 2014, 14(11): 6672-6678.

[6] Sun C H, Min W L, Linn N C, *et al*. Templated fabrication of large area subwavelength antireflection gratings on silicon [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(23): 231105.

[7] Fu M, Zhou J, Xiao Q, *et al*. ZnO nanosheets with ordered pore periodicity via colloidal crystal template assisted electrochemical deposition [J]. Advanced Materials, 2006, 18(8): 1001-1004.

[8] Zhang J T, Smith N, Asher S A. Two-dimensional photonic crystal surfactant detection[J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(15): 6416-6420.

[9] Mathger L M. Rapid colour changes in multilayer reflecting stripes in the paradise whiptail, *Pentapodus paradiseus*[J]. Journal of Experimental Biology, 2003, 206(20): 3607-3613.

[10] Rassart M, Colomer J F, Tabarrant T, *et al*. Diffractive hygrochromic effect in the cuticle of the hercules beetle *Dynastes hercules*[J]. New Journal of Physics, 2008, 10(3): 033014.

[11] Wang M Q, Wang X G. Electrodeposition zinc-oxide inverse opal and its application in hybrid photovoltaics [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008, 92(3): 357-362.

[12] Liu C Y, Long Y, Yang B Q, *et al*. Facile fabrication of micro-grooves based photonic crystals towards anisotropic angle-independent structural colors and polarized multiple reflections[J]. Science Bulletin, 2017, 62(13): 938-942.

[13] Zhang Y Z, Wang J X, Zhao Y, *et al*. Photonic crystal concentrator for efficient output of dye-sensitized solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(23): 2650-2652.

[14] Ramiro-Manzano F, Atienzar P, Rodriguez I, *et al*. Apollony photonic sponge based photoelectrochemical solar cells[J]. Chemical Communications, 2007(3): 242-244.

[15] Nichols J E, Cortiella J, Lee J, *et al*. *In vitro* analog of human bone marrow from 3D scaffolds with biomimetic inverted colloidal crystal geometry[J]. Biomaterials, 2009, 30(6): 1071-1079.

[16] Hoi S K, Chen X, Kumar V S, *et al*. A microfluidic chip with integrated colloidal crystal for online optical analysis[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(15): 2847-2853.

[17] Lu G, Farha O K, Kreno L E, *et al*. Fabrication of metal-organic framework-containing silica-colloidal crystals for vapor sensing[J]. Advanced Materials, 2011, 23(38): 4449-4452.

[18] Honda M, Kataoka K, Seki T, *et al*. Confined stimuli-responsive polymer gel in inverse opal polymer membrane for colorimetric glucose sensor [J]. Langmuir, 2009, 25(14): 8349-8356.

[19] Dolganova I N, Chernomyrdin N V, Aleksandrova P V, *et al*. Nanoparticle-enabled experimentally trained wavelet-domain denoising method for optical coherence tomography [J]. Journal of Biomedical Optics, 2018, 23(9): 091406.

[20] Mahmood R, Mettry A, Hillier A C. Templating colloidal crystal growth using chirped surface relief gratings[J]. Langmuir, 2018, 34(30): 8828-8838.

[21] Braun P V, Wiltzius P. Macroporous materials: electrochemically grown photonic crystals [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002, 7(1/2): 116-123.

[22] Rogach A L, Kotov N A, Koktysh D S, *et al*. Electrophoretic deposition of latex-based 3D colloidal

photonic crystals: a technique for rapid production of high-quality opals[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(9): 2721-2726.

[23] Chen J, Dong P T, Di D, *et al*. Controllable fabrication of 2D colloidal-crystal films with polystyrene nanospheres of various diameters by spin-coating[J]. Applied Surface Science, 2013, 270: 6-15.

[24] He Y, Zhu B, Zeng X C, *et al*. Fabrication of large-area, close-packed, monolayer colloidal crystals via a hybrid method of spin coating and peeling-draining [J]. Thin Solid Films, 2017, 639: 98-106.

[25] Wu Y Z, Chen C, Liu Y X, *et al*. Fast fabrication of a self-cleaning coating constructed with scallion-like ZnO using a perfect colloidal monolayer enabled by a predictive self-assembly method [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(12): 5943-5951.

[26] Luo C L, Yang R X, Yan W G, *et al*. Rapid fabrication of large area binary polystyrene colloidal crystals [J]. Superlattices and Microstructures, 2016, 95: 33-37.

[27] Cao X H, Yin Z Y, Zhang H. Three-dimensional graphene materials: preparation, structures and application in supercapacitors [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(6): 1850-1865.

[28] Zhao Y J, Xie Z Y, Gu H C, *et al*. Bio-inspired variable structural color materials [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(8): 3297-3317.

[29] Wang J X, Fan Q B, Zhang H, *et al*. Research progress in plasmonic structural colors [J]. Opto-Electronic Engineering, 2017, 44(1): 23-33, 123.
王嘉星, 范庆斌, 张辉, 等. 表面等离激元结构色研究进展[J]. 光电工程, 2017, 44(1): 23-33, 123.

[30] Ding F, Yang Y Q, Deshpande R A, *et al*. A review of gap-surface plasmon metasurfaces: fundamentals and applications [J]. Nanophotonics, 2018, 7(6): 1129-1156.

[31] Ellenbogen T, Seo K, Crozier K B. Chromatic plasmonic polarizers for active visible color filtering and polarimetry [J]. Nano Letters, 2012, 12(2): 1026-1031.

[32] Nho H W, Yoon T H. Structural colour of unary and binary colloidal crystals probed by scanning transmission X-ray microscopy and optical microscopy[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 12424.

[33] Wang L C, Ng R J H, Dinachali S S, *et al*. Large area plasmonic color palettes with expanded gamut using colloidal self-assembly [J]. ACS Photonics, 2016, 3(4): 627-633.

[34] Park C, Koh K, Jeong U. Structural color painting by rubbing particle powder [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 8340.

[35] Zhang L J, Xiong Z, Shan L, *et al*. Layer-by-layer approach to (2+1)D photonic crystal superlattice with enhanced crystalline integrity[J]. Small, 2015, 11(37): 4910-4921.

[36] Nam H, Song K, Ha D, *et al*. Inkjet printing based mono-layered photonic crystal patterning for anti-counterfeiting structural colors [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 30885.

[37] Lee S Y, Kim H, Kim S H, *et al*. Uniform coating of self-assembled noniridescent colloidal nanostructures using the Marangoni effect and polymers [J]. Physical Review Applied, 2018, 10(5): 054003.

[38] Jiang H, Sheida A L, Shahbazbegian H, *et al*. Molding inkjetted silver on nanostructured surfaces for high-throughput structural color printing [J]. ACS Nano, 2016, 10(11): 10544-10554.

[39] Umh H N, Yu S, Kim Y H, *et al*. Tuning the structural color of a 2D photonic crystal using a bowl-like nanostructure [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(24): 15802-15808.

[40] Meng Z P, Wu S L, Tang B T, *et al*. Structurally colored polymer films with narrow stop band, high angle-dependence and good mechanical robustness for trademark anti-counterfeiting [J]. Nanoscale, 2018, 10(30): 14755-14762.

[41] Bai L, Mai V C, Lim Y, *et al*. Large-scale noniridescent structural color printing enabled by infiltration-driven nonequilibrium colloidal assembly [J]. Advanced Materials, 2018, 30(9): 1705667.

[42] Wu S L, Liu B Q, Su X, *et al*. Structural color patterns on paper fabricated by inkjet printer and their application in anticounterfeiting[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(13): 2835-2841.

[43] Lee H S, Shim T S, Hwang H, *et al*. Colloidal photonic crystals toward structural color palettes for security materials[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(13): 2684-2690.

[44] Keller K, Yakovlev A V, Grachova E V, *et al*. Inkjet printing of multicolor daylight visible opal holography [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(21): 1706903.

[45] Stelling C, Bernhardt C, Retsch M. Subwavelength

etched colloidal monolayers: a model system for tunable antireflective coatings[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2015, 216(16): 1682-1688.

[46] Bouabdellaoui M, Checcucci S, Wood T, *et al*. Self-assembled antireflection coatings for light trapping based on SiGe random metasurfaces[J]. Physical Review Materials, 2018, 2(3): 035203.

[47] Sanchez-Sobrado O, Mendes M J, Haque S, *et al*. Colloidal-lithographed TiO_2 photonic nanostructures for solar cell light trapping[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(27): 6852-6861.

[48] Zhou L, Tan Y L, Ji D X, *et al*. Self-assembly of highly efficient, broadband plasmonic absorbers for solar steam generation[J]. Science Advances, 2016, 2(4): e1501227.

[49] Wang B M, Gao T C, Leu P W. Broadband light absorption enhancement in ultrathin film crystalline silicon solar cells with high index of refraction nanosphere arrays[J]. Nano Energy, 2016, 19: 471-475.

[50] Shen X X, Cai L Z, Dong G Y, *et al*. Impact of structure design of photonic crystals on LED light extraction efficiency[J]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(s1): s106006.
沈晓霞, 蔡履中, 董国艳, 等. 光子晶体LED结构优化设计对光提取效率的影响[J]. 中国激光, 2014, 41(s1): s106006.

[51] Li X H, Zhu P F, Liu G Y, *et al*. Light extraction efficiency enhancement of III-nitride light-emitting diodes by using 2-D close-packed TiO_2 microsphere arrays[J]. Journal of Display Technology, 2013, 9(5): 324-332.

[52] Li J Z, Abolghasemi L E, Herman P R, *et al*. Fabry-Perot etalons using colloidal photonic crystal mirrors[J]. Optics Letters, 2006, 31(24): 3591-3593.

[53] Zhao F, Zhu M W, Zhan P. Microlens arrays prepared via colloidal microsphere templating[J]. Chinese Optics Letters, 2010, 8(5): 508-511.

[54] Wang F, Wang Y W, Fu L P, *et al*. Preparation and absorption characteristics of highly ordered Au nanoparticle array[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(s2): s216002.
王飞, 王迎威, 符力平, 等. 有序金纳米颗粒阵列的制备及其吸光特性[J]. 光学学报, 2013, 33(s2): s216002.

[55] Wang P, Yu X C, Zhu Y C, *et al*. Batch fabrication of broadband metallic planar microlenses and their arrays combining nanosphere self-assembly with conventional photolithography[J]. Nanoscale Research Letters, 2017, 12(1): 388.

[56] Furumi S, Fudouzi H, Miyazaki H T, *et al*. Flexible polymer colloidal-crystal lasers with a light-emitting planar defect[J]. Advanced Materials, 2007, 19(16): 2067-2072.

[57] Wang M, Zou C, Sun J, *et al*. Asymmetric tunable photonic bandgaps in self-organized 3D nanostructure of polymer-stabilized blue phase I modulated by voltage polarity[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(46): 1702261.

[58] Kashiri M, Asgari A. Modeling of carrier dynamics in InGaAs/GaAs self-assembled quantum dot lasers[J]. Applied Optics, 2016, 55(8): 2042-2048.

[59] Ma S Z, Feng W L, Peng Z Q, *et al*. Carbon monoxide gas sensor based on CuO/PANI coated photonic crystal fiber[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(5): 050603.
马诗章, 冯文林, 彭志清, 等. 基于氧化铜/聚苯胺包覆光子晶体光纤的一氧化碳传感器[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(5): 050603.

[60] Dong Z H, Liu Y, Qin Y Y, *et al*. Fabrication of fiber SERS probes by laser-induced self-assembly method in a meniscus and its applications in trace detection of pesticide residues[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(8): 0804009.
董子豪, 刘晔, 秦琰琰, 等. 激光诱导液面自组装法制备光纤SERS探针及其农药残留检测应用[J]. 中国激光, 2018, 45(8): 0804009.

[61] Li J H, Pei L, Wang J S, *et al*. Temperature and magnetic field sensor based on photonic crystal fiber and surface plasmon resonance[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(2): 0210002.
李佳欢, 裴丽, 王建帅, 等. 基于光子晶体光纤表面等离子体共振的温度和磁场双参量传感器[J]. 中国激光, 2019, 46(2): 0210002.

[62] Pan C, Zhou J P, Ni H B. Colloidal photonic crystal modified optical fiber and relative humidity detection application[J]. Opto-Electronic Engineering, 2018, 45(9): 180168.
潘超, 周俊萍, 倪海彬. 胶体光子晶体修饰光纤及相对湿度检测应用[J]. 光电工程, 2018, 45(9): 180168.

[63] Tong K, Dang P, Wang M T, *et al*. Enhancement of sensitivity of photonic crystal fiber surface plasmon resonance biosensor using TiO_2 film[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(6): 0610002.

童凯，党鹏，汪梅婷，等. 采用TiO_2薄膜增强光子晶体光纤表面等离子体共振生物传感器灵敏度的建模分析[J]. 中国激光，2018，45(6)：0610002.

[64] Yu X D, Shi L, Han D Z, *et al*. High quality factor metallodielectric hybrid plasmonic-photonic crystals [J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(12): 1910-1916.

[65] Narasimhan V, Siddique R H, Lee J O, *et al*. Multifunctional biophotonic nanostructures inspired by the longtail glasswing butterfly for medical devices [J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(6): 512-519.

[66] Zhou H W, Liu J S, Liu H T, *et al*. Compact dual-fiber surface-enhanced Raman scattering sensor with monolayer gold nanoparticles self-assembled on optical fiber [J]. Applied Optics, 2018, 57(27): 7931-7937.

[67] Sadegh N, Khadem H, Tavassoli S H. High Raman-to-fluorescence ratio of Rhodamine 6G excited with 532 nm laser wavelength using a closely packed, self-assembled monolayer of silver nanoparticles [J]. Applied Optics, 2016, 55(22): 6125-6129.

[68] Yuan Y, Abuhaimed G N, Liu Q K, *et al*. Self-assembled nematic colloidal motors powered by light [J]. Nature Communications, 2018, 9: 5040.