

机械力致变色光子晶体材料研究进展

薛敏, 李琪, 王家伦, 王星雨

(北京理工大学, 北京 102488)

摘要: **目的** 总结光子晶体材料在机械力致变色方面的研究现状, 基于机械力致变色光子晶体的特点进行展望, 为进一步研究和应用提供参考。**方法** 基于机械力的施加方式, 从拉伸变色和压缩变色两个方面系统介绍了机械力致变色光子晶体的制备方法、光学性能以及机械性能, 并分析比较了这两种光子晶体材料的应用现状和前景。**结论** 机械力致变色光子晶体在结构上有多种形式, 包括嵌入胶体阵列的弹性体光子晶体、胶体交联光子晶体、层状光子晶体、链状光子晶体等, 近些年这些光子晶体已经可以达到明亮的结构色和应变能力。机械力致变色光子晶体因其形式的多样性和良好的光学、机械性能, 使其在应力检测、人体运动状态监测、防伪、显示等方面得以应用, 具有很大的实际应用潜力。

关键词: 光子晶体; 机械力; 拉伸; 压缩; 变色

中图分类号: TB482 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)10-0044-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.10.008

Research Progress of Mechanochromic Photonic Crystal Materials

XUE Min, LI Qi, WANG Jia-lun, WANG Xing-yu

(Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China)

ABSTRACT: This paper summarized and looked forward to the development of photonic crystal materials in mechanically inducing color change study, hoping to provide reference for its further research and application. Two kinds of mechanical force-induced color change photonic crystals are introduced respectively based on the mechanical force form. Both the tensile-induced and the compression-induced color change photonic crystals are systematically discussed from their preparation, structure, optical and mechanical properties, application, and prospect. These photonic crystals have many forms in structure, including elastomers embedded in colloidal arrays, colloidal cross-linked photonic crystals, layered photonic crystals, chain photonic crystals, etc. Due to their bright structural colors and excellent mechanical properties, they were particularly used in stress detection, human motion state monitoring, anti-counterfeiting, display, etc. Great practical application potential is predictable along with their ongoing improvement.

KEY WORDS: photonic crystal; mechanical force; tension; compression; color change

光子晶体是指由具有不同介电常数的规则形状的介质通过周期性排列而成的材料, 这个概念在 1987 年经 Yablonovitch 和 John 提出后^[1-2], 得到了广泛关注。自然界中普遍存在的蛋白石^[3]、甲虫壳^[4]、热带鱼皮肤^[5]、孔雀羽毛^[6]、变色龙皮肤^[7]等就是这一类材料。光子晶体具有光子带隙 (Photonic band gap, PBG), 即光在这个光子带隙中不能传播, 存在禁带,

只能衍射或反射。在适当的晶格间距和折射率条件下, 当光子带隙处于可见光区时, 光子晶体就呈现出明亮的结构色^[8-9], 该性质符合 Bragg 衍射公式, 如式(1)~(2)^[10]。

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

$$n_{\text{eff}}^2 = \sum n_i^2 V_i \quad (2)$$

收稿日期: 2021-02-25

基金项目: 国家自然科学基金 (21874009)

作者简介: 薛敏 (1973—), 女, 内蒙古人, 博士, 北京理工大学副教授, 主要研究方向为色谱技术、功能高分子材料。

通信作者: 李琪 (1995—), 男, 山东人, 北京理工大学硕士生, 主攻光子晶体材料的制备和应用。

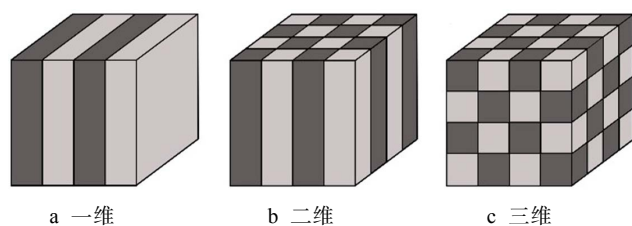


图 1 光子晶体结构示意图
Fig.1 Structure diagram of photonic crystal

式中： m 为衍射级次， λ 为反射峰的波长， d 为晶格间距， n_{eff} 为有效折射率， θ 为入射光与光子晶体表面法线的夹角， n_i 和 V_i 表示光子晶体中各组分的折射率和体积分数。从式(1)和式(2)可知，使用适当的材料和制备方法可以实现有效折射率和晶格间距的调控，从而实现反射峰波长的调控。

按照光子禁带在空间存在的维数，光子晶体可以分为一维、二维和三维光子晶体（见图 1）。通过对不同介电常数介质的选择以及制备方法的研究，当晶格间距或折射率发生变化时，光子晶体的反射峰波长会发生位移，同时颜色也会变化。近年来，光子晶体已经在光学器件、光纤、光电变色器件、机械力致变色、化学传感器等方面得到了广泛的应用。

由于光子晶体具有 PBG 可调节的特性，通过具有高韧性和高弹性的材料结合，可以实现对应变的响应。机械力致变色光子晶体在运动监测、裂缝检测、防伪、显示、图形捕获等方面已被证明具有极大的潜力。本文从拉伸变色和压缩变色两个方面对光子晶体材料在机械力致变色方面的发展和应用进行系统性的总结和分析。

1 拉伸变色光子晶体

光子晶体的结构对其变形性、颜色饱和度有着显著的影响，同时也决定了其制备难度和实用性。基于以上因素，本文按照结构和制备方法的不同，介绍并分析嵌入胶体阵列的弹性体光子晶体、层状光子晶体、嵌入柱状阵列的弹性体光子晶体等光子晶体材料在拉伸变色方面的研究进展，并且分别简单地介绍和展望了他们在运动传感器、编织、智能显示等方面的应用情况。

1.1 嵌入胶体阵列的弹性体光子晶体

在 2006 年，Fudouzi 和 Sawada 最早制备出了拉伸变色的光子晶体材料^[11]。他们将致密的胶体阵列嵌入聚二甲基硅氧烷（Poly(dimethylsiloxane), PDMS）弹性体中，当在水平方向被拉伸 20% 时，其在垂直方向上平面的晶格间距减小，光的反射波长随之变短，反射峰从 589 nm 变化到 563 nm，颜色由红色变成绿色，当机械应变释放后，峰值和颜色能够恢复到初始状态。由于胶体阵列的制备技术成熟、简单，因此这

种将胶体阵列嵌入弹性体中制备拉伸变色光子晶体的方法是最为常见的方法。例如 Tatsunori Ito, Chihiro Katsura, Hideki Sugimoto 等人以单分散胶体颗粒为原料，制备了胶体晶体组装膜，并将该膜成功地嵌入到了聚(丙烯酸乙酯)弹性体中，其颜色随拉伸变形发生敏感的变化（见图 2）^[12]。Pilgyu Kang, Michael Cai Wang, Peter M. Knapp 等人将聚苯乙烯（Polystyrene, PS）纳米颗粒组装成光子晶体阵列并嵌入到 PDMS 中，结合褶皱石墨烯报道了一种可伸缩的光电探测器，其拥有比其他石墨烯基可伸缩光电探测器更好的拉升性能（200%）^[13]。同样是利用聚合物微球与 PDMS 弹性体，Xuemei Sun, Jing Zhang, Xin Lu 等人则将其固定到了连续碳纳米管上，开发了纤维状可拉伸光子晶体材料，经过 1000 个变形周期后，仍能保持高灵敏度和稳定性^[14]。Wei Lu, Huanjun Li, Bo Huo 等人将聚甲基丙烯酸甲酯（Polymethyl methacrylate, PMMA）胶体阵列封装在弹性纳米复合水凝胶中，制得了光学纳米复合水凝胶^[15]。该光学水凝胶在 50% 的拉伸应变过程中表现出明显的颜色变化。后来，Senta Schauer, Jeremy J. Baumberg, Hendrik Hölscher 等人则以类似的策略制备了可以在不受外力作用的情况下保持特定颜色的形状记忆拉伸光子晶体，这为基于此类聚合物薄膜材料的耐用、节能、可重复使用和可重新配置的显示器，可穿戴设备或包装和安全标签打开了潜力^[16]。

近几年，在弹性体中嵌入胶体阵列的技术越来越成熟、多样，主要体现在可拉伸变色光子晶体的拉伸性能得到进一步提升，结构色更加明亮、易观察。Jiayao Chen, Lirong Xu, Meijia Yang 等人在没有使用任何化学交联剂的情况下，将线性亲水聚合物链通过疏水胶体相物理交联，制得了胶阵交联的光子水凝胶（见图 2）^[17]。该凝胶最高拉伸形变超过 2800%，具有全色可调范围，显示出 460 nm 的光谱位移。Pan Wu, Xiuqing Shen, Christian G. Schäfer 等人通过熔融剪切方法和光固化技术，制备了具有机械力致变色和热致变色特性的新型可伸缩形状记忆光子晶体薄膜，该薄膜机械坚固、柔韧，具有良好的结构颜色，当被拉伸时，反射峰的蓝移可达 120 nm。该薄膜在 25 个周期内可被可逆地拉伸和恢复，且反射光谱无明显衰退^[18]。此外，还可以简单地通过将结构冷却到低于聚合物的玻璃化转变温度来固定状态。Gun Ho Lee, Sang Hoon Han, Jong Bin Kim 等人制备了胶状墨水并将其用于生产机械变色薄膜，该薄膜显示出一致的结构色与高饱和度^[19]。其中，墨水由大量的二氧化硅颗粒和少量的聚多巴胺纳米颗粒分散在弹性体树脂中组成。在纳米胶体微球自组装的基础上，他们还创新性地制备了嵌有微珠（由胶体微球组装而成）阵列的拉伸变色材料，该材料的颜色不随观察角度的不同而改变^[20]。除此之外，镀膜在高分子薄片上的蛋

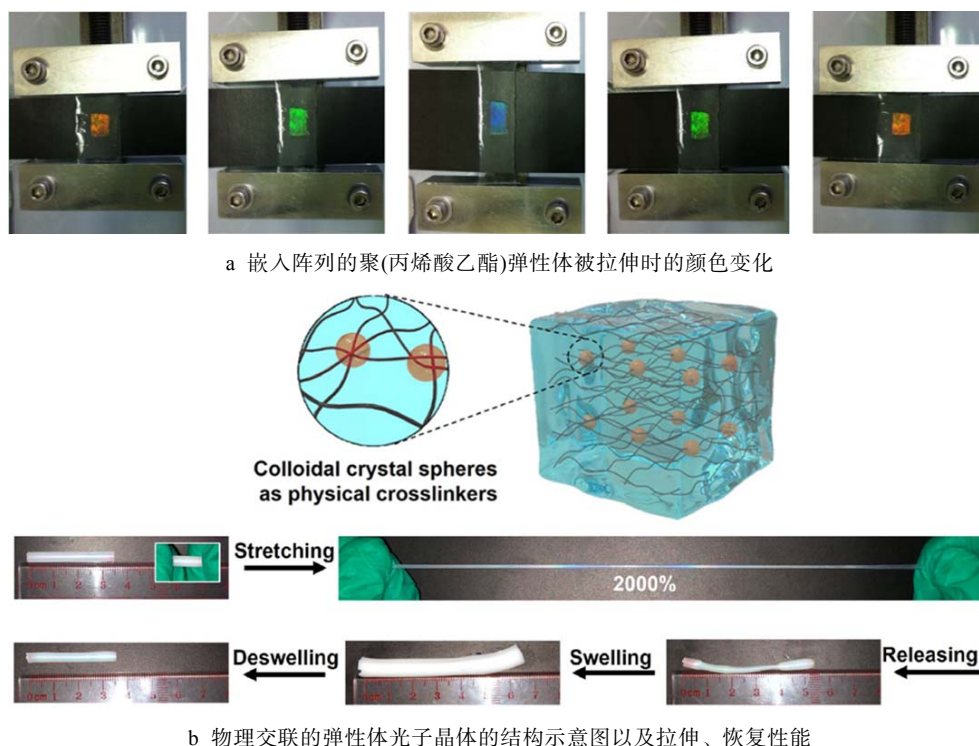


图 2 嵌入胶体阵列的弹性体光子晶体的拉伸变色行为

Fig.2 Tensile-induced discoloration behavior of elastomer photonic crystal embedded with colloid array

白石光子晶体薄膜^[21]、非紧密填充的胶体阵列变色光子薄膜^[22]、具有自愈能力和无角度依存颜色的金属超分子光子弹性体^[23]、刀涂自组装的形状记忆光子晶体^[24]、含多层二氧化硅薄膜的弹性体应变传感器^[25]等具有拉伸变色性能的光子晶体材料被先后报道出来,显示出了优异的机械力响应性能。

此类材料在应变传感、智能显示和编织方面具有很大的应用前景,例如具有自愈能力和无角度依存颜色的弹性光子弹性体薄膜已被用作可穿戴关节贴,作为应变传感器监测关节活动情况;弹性光子晶体纤维则被证明可以编织成图案和智能织物,用于各种艺术作品和可穿戴运动传感器。

1.2 层状光子晶体

除了嵌入阵列的弹性体光子晶体之外,近年来关于层状可拉伸变色光子晶体的研究也较多。例如 Tae Hyun Park, Seunggun Yu, Sung Hwan Cho 等人展示了一个可高度拉伸的电容传感器,可以可视化观察结构色判断应变情况^[26]。该装置包含一个在应变下产生电容变化的弹性体传感薄膜,其中嵌入了一个具有一维周期性的自组装嵌段共聚物光子晶体薄膜,以有效地显示应变。当传感器被拉伸时,颜色发生蓝移,可发生全色变化,并且在 1000 个循环周期内不会发生明显的信号衰退。层状光子晶体的拉伸变色行为见图 3。同样制备了层状可拉伸变色光子晶体薄膜的还有 Andreas E. Schedl, Irene Howell, James J. Watkins 等人,他们开发了人造梯度光子材料,该材料由一个位

于刚性梯度弹性 PDMS 衬底上的厘米尺寸的层状光子晶体组成^[27]。在无张力状态下,该系统显示出均匀的红色。变形后,基底的局部应变形成梯度并转移到光子晶体中,使光子晶体的厚度不断减小,反射峰位置蓝移,产生彩虹般的颜色(见图 3a—b)。层状光子晶体还可以做成纤维状,这样可以赋予其更多的特性和更容易观察的结构色。Kolle 等人以轧制工艺(见图 3c)制备了具有高弹性、周期性多层包层的光子光纤,这种包层可以产生耦合的光学和机械性能(见图 3d)^[28-29]。包层由交替薄层透明 PDMS 和聚苯乙烯-聚异戊二烯三嵌段共聚物组成。该纤维至少有 350% 的延伸率,此外,其折射率对比足够小,可以避免反射频带过宽,从而影响颜色纯度和应变敏感性。类似的, Yungpeng Wang, Wenbin Niu, Chiao-Yueh Lo 等人开发了一种新型的交互式光纤传感器,它具有全色变化、高延展性、高灵敏度、高分辨率和快速响应等特点。该传感器由涂有碳纳米管的弹性内芯和外层层状光子微管组成,分别提供电信号和光响应。拉伸、释放过程中的电信号和光学信号可以被仪器和人眼同步识别,从而实现应变的量化和可视化(见图 3e—f)^[30]。

层状光子晶体材料在应用上与嵌入胶体阵列的弹性体光子晶体类似,已经被证明可用于穿戴设备监测人体的运动状态,并且能够与其他响应手段(如电阻响应)联用,具有较高的灵敏度和便携性。此外,此类材料还被用于医疗耗材中,例如将弹性光子晶体纤维集成到医用绷带中,可实时监测绷带的压力。

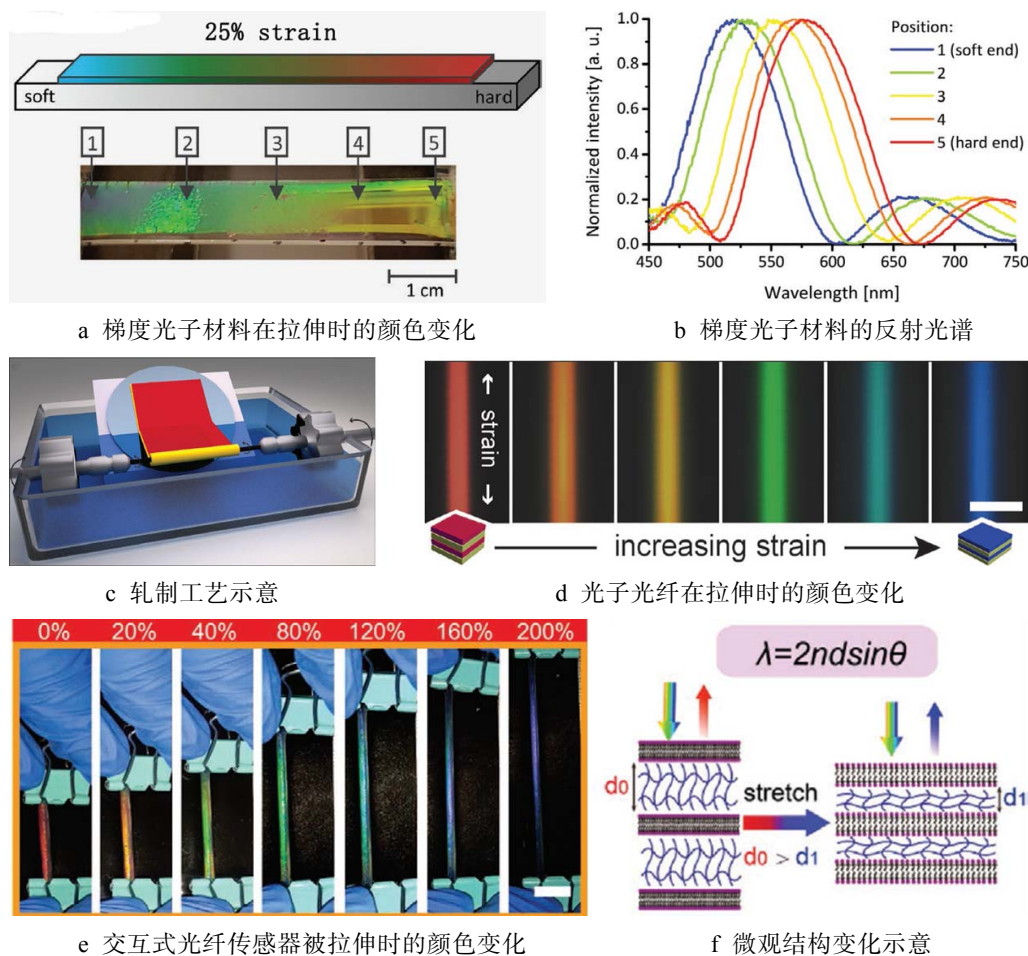


图 3 层状光子晶体的拉伸变色行为

Fig.3 Tensile-induced discoloration behavior of layered photonic crystals

1.3 嵌入柱状阵列的弹性体光子晶体和胶体交联光子晶体

还有一些其他形式的可拉伸变色光子晶体，例如嵌入柱状阵列的弹性体光子晶体和胶体交联光子晶体等，虽然被报道的数量比上述两种材料少很多，但为可拉伸变色光子晶体的研究拓展了思路，扩充了可拉伸变色光子晶体材料的多样性和适用性。嵌入柱状阵列的弹性体光子晶体和胶体交联光子晶体的拉伸变色行为见图 4。

含柱状阵列的弹性体在结构上与嵌入胶体阵列的弹性体光子晶体类似，但阵列的制备方法有很大的不同，通常使用光刻及与光刻类似的手段，需要用到精密且昂贵的仪器。例如 Bo Li, Pengfei Zha, Wentao Ma 等人用软光刻技术在可拉伸基板上制备了一种二维纳米超表面材料，可作为机械应变驱动的光子晶体材料，其在 29% 的拉伸应变下能够显示出全色变化，且能循环使用 2000 次以上^[31]。后来，Yeong Jae Kim, Young Jin Yoo, Min Hyung Kang 等人结合光刻技术，将硅基纳米线阵列引入柔性和可拉伸的聚合物中，制备了机械变色透射滤光片，在施加单轴拉伸力后，他

们观察到由于衍射效率提高而引起的光谱偏移现象^[32]。为了降低此类材料的制备成本，Ying-Jun Quan, Young-Gyun Kim, Min-Soo Kim 等人利用聚焦离子束（Focused ion beam, FIB）和改进的热纳米印迹工艺（见图 4a），开发了一种可机械力调节结构色的材料。该材料含有锥形纳米结构阵列，能在全可见光范围内显色^[33]。利用该方法，他们设计出了双轴二维应变和剪切应变响应材料（见图 4b—c）。

对于胶体交联光子晶体，由于是靠胶体表面的交联作用成膜，因此机械强度和弹性不及嵌入胶体阵列的弹性体光子晶体，但其结构色往往比较鲜亮，因此也具有很大的潜力。例如，D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel 等人使用含二茂铁的核壳结构纳米颗粒通过熔融剪切法制备了表面微交联的弹性聚合物，该聚合物的颜色有较高的饱和度，在 50% 的拉伸应变下，可由红色变为黄绿色^[34]。Izabela Jurewicz, Alice A. K. King, Ravi Shanker 等人采用蒸发驱动的软聚合物胶体自组装技术制备了高质量的含石墨烯的类蛋白光子晶体，在胶体晶格中掺有极少量的石墨烯，可形成具有强烈角度依赖性的明亮结构（见图 4d）^[35]。由于这种光子晶体可以在机械力的作用下可逆地改

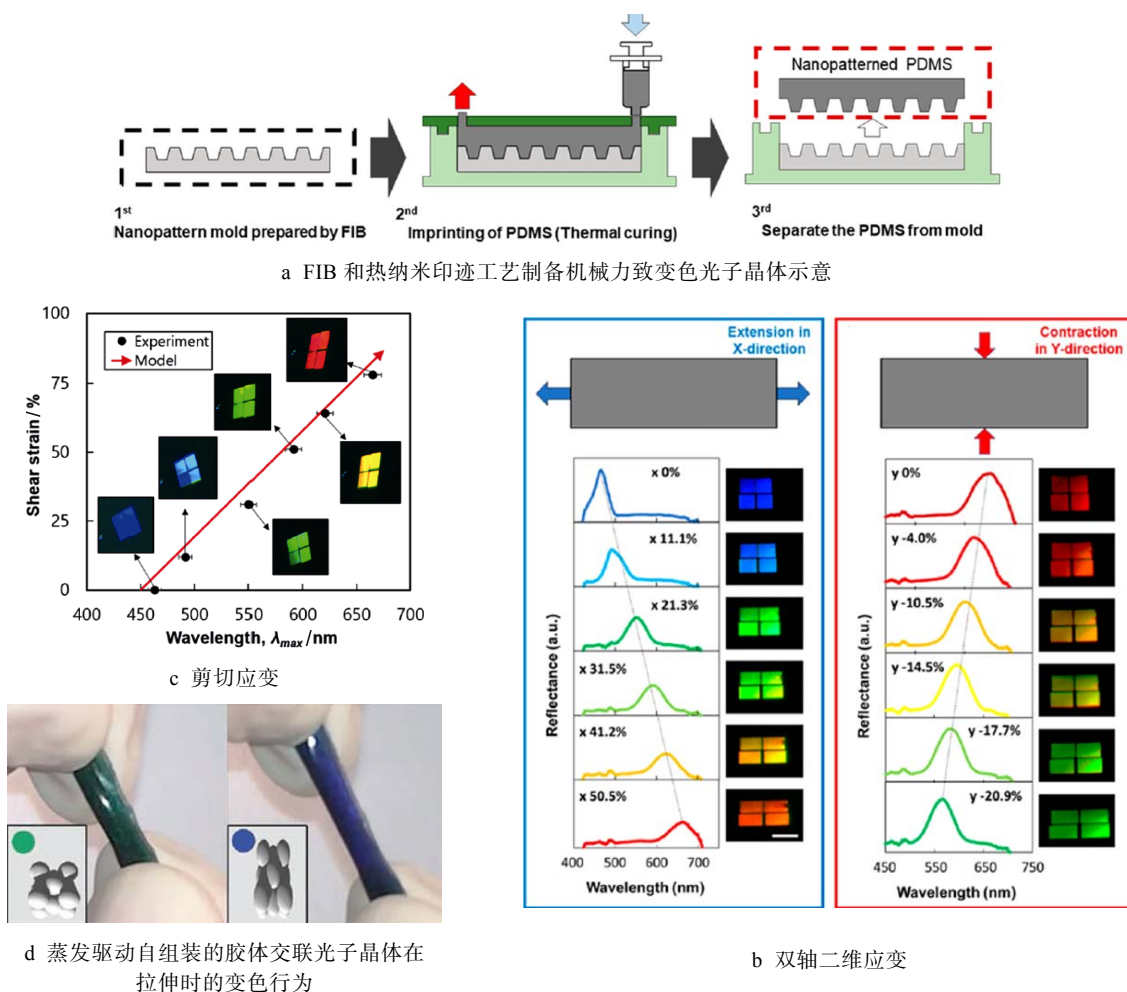


图4 嵌入柱状阵列的弹性体光子晶体和胶体交联光子晶体的拉伸变色行为
Fig.4 Tensile-induced discoloration behavior of the elastomer photonic crystal embedded with columnar array and the colloidal cross-linked photonic crystal

变颜色, 所以它成为广泛的视觉传感应用的候选材料。

这两种弹性光子晶体材料由于成本高、拉伸性能普通, 所以应用受到了限制, 但因其颜色明亮、饱和度高, 因此在小应变器械的高精度压力监测中仍然具有一定的应用前景。比如与微流控系统集成, 用于无电源监测系统压力。

2 压缩变色光子晶体

相比于拉伸应变, 压缩应变引起的宏观形变较小, 因此对材料的弹性和韧性要求略小。根据光子晶体结构的不同, 将分别介绍嵌入胶体阵列的弹性体光子晶体、去除阵列的弹性体光子晶体、层状光子晶体、链状光子晶体等光子晶体材料在压缩变色方面的研究进展。压缩变色光子晶体的应用范围比较广泛, 已经被证明在器械压力监测、防伪、信息加密、显示器以及信息采集等方面具有极大的应用前景。

2.1 嵌入胶体阵列的弹性体光子晶体

与拉伸变色光子晶体一样, 将胶体阵列嵌入弹性

体也是使用得最广泛的方法。1999年, Katsumi Yoshino, Yoshiaki Kawagishi, Masanori Ozaki 等人首次证明了将胶体阵列嵌入弹性基质的胶体晶体块的反射峰会随着单轴压缩应变的变化而移动到更高的波长^[36]。Stephen H. Foulger、Ping Jiang、Amanda C. Lattam 等人将聚乙二醇衍生物渗透到晶体胶体阵列周围进行原位聚合, 将晶体胶体阵列转变为复合薄膜, 从而得到剪切模量约为 2 kPa 的坚固材料。施加约 1 kPa 压应力会导致该材料约 55 nm 的阻带偏移, 并且是完全可逆的^[37]。Yoshino 和 Foulger 等人报道的材料还不能实现明显的颜色变化, 不久之后, 具有明显颜色变化的压力响应光子晶体便被一一报道出来。例如, Yumie Iwayama, Junpei Yamanaka, Yoshihiro Takiguchi 等人将带电荷的胶体晶体固定在聚丙烯酰胺 (Polyacrylamide, PAM) 水凝胶基质中, 通过施加机械压应力, 制备了衍射峰波长可调的光子晶体^[38]。该光子晶体在被压缩 25% 过程中, 颜色从黄色逐渐变为蓝色。R. Goldberg 和 H. J. Schöpe 将结晶的有序胶体颗粒固定在 PAM 中, 得到了体心立方结构的蛋白石水凝胶, 其中单晶的长度可达几毫米, 晶体的

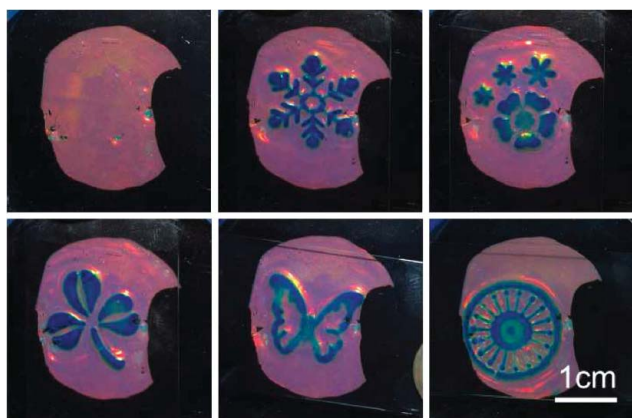


图 5 光子晶体凝胶膜在被模板压缩时的图案显示性能
Fig.5 Pattern display performance of photonic crystal gel film when compressed by template

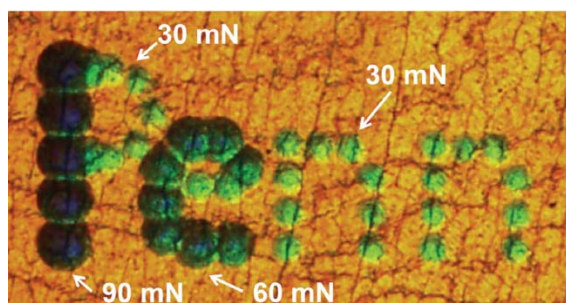


图 6 基于 SU-8 的光子晶体在不同的压力下可以锁定形状和颜色
Fig.6 The photonic crystal based on SU-8 can lock the shape and color under different pressures

大小可以通过改变光引发剂的数量来调节^[39]。在压缩过程中,平行于压缩方向的反射波长减小,而垂直于压缩方向的反射波波长增大,同时伴随着明显的颜色变化。为了提高光子晶体材料的压应力响应敏感度,Dongpeng Yang, Siyun Ye 和 Jianping Ge 将亚稳的 SiO₂ 胶体晶体阵列固定在乙二醇和聚甲基丙烯酸乙二醇酯的混合物中,通过光聚合反应,开发了一种有效而直接的方法来制备机械力致变色光子凝胶^[40]。他们在颗粒组装之前就将高体积分数的乙二醇(46%)引入到光子凝胶中,而不是在聚合后通过溶胀引入,这使得复合材料比大多数报道的蛋白石凝胶更易变形。与传统的光子凝胶相比,这种凝胶不仅对弱外力具有优异的机械致变色敏感性,而且颜色调节范围扩展到了红色至蓝色($\Delta\lambda=150\text{ nm}$),具有快速且可逆的响应(20~200 ms)。特别的是,该材料在响应局部变形时具有良好的分辨率,因此可以通过压印在薄膜材料上制备图案(见图 5)。

此类材料能够被应用于信息加密、防伪、图案显示等方面。例如,通过改变压缩方向使光子晶体材料显示不同的图案,这有望作为各类产品的防伪标志;敏感的压缩变色性能还有望应用到无电源简易显示器中。

2.2 去除阵列的弹性体光子晶体

此类光子晶体是通过将嵌入阵列的弹性体光子晶体中的阵列刻蚀掉而获得的,从结构上来看,两者没有本质的区别,区别仅仅在于周期结构中的一种介质被更换。但是,这种区别却可以很大程度上改变光子晶体的变形性,这是因为阵列由原来的高硬度固体替换为了空气或液体,没有了固体介质的支撑,留下的孔洞在压缩过程中很容易变形,从而提高了压缩变色光子晶体的灵敏度。

André C. Arsenault, Timothy J. Clark, Georg Von Freymann 等人展示了多孔弹性光子晶体的大面积薄膜,通过压缩解压循环,能在大的波长范围内可逆地改变光学禁带的位置^[41]。多孔光子晶体具有较低的压缩阈值,手指按压可以获得高精度的彩色指纹。Jianying Wang, Yu Cao, Yan Feng 等人以 PS 阵列作为模板制备了 PAM 和聚丙烯酰胺/聚丙烯酸反蛋白石水凝胶,该凝胶也具有较好的压缩变色特性^[42]。Younghyun Cho, Su Yeon Lee, Lindsay Ellertorpe 等人将未交联的 SU-8 注入硅粒子的胶体晶体中,然后去除胶体模板制备了机械力致变色材料。该材料的机械力感测范围较高,为 17.6-20.4 MPa^[43]。由于 SU-8 膜的弹塑性变形,在撤销荷载后,变形的结构和颜色可以锁定,从而建立了机械力和光学响应之间的定量关系(见图 6)。相比之下,其他文献中报道的机械致变色光子凝胶通常在 10~100 kPa 的范围内检测机械力,一旦负载被移除,结构和颜色就会恢复到原来的状态。他们通过比较模拟结果与实验结果揭示了孔隙的弹塑性变形,并强调了压缩条件下孔隙形状的再固化在机械力致变色响应中的关键作用。后来,蚕丝水凝胶被 Kyungtaek Mina, Sookyoung Kima 和 Sunghwan Kim 证明也可以作为机械力响应材料,这种光子晶体的光子晶格也可以被机械压缩变形^[44]。

基于结构特点,这类光子晶体材料能够灵敏地响应应变,在压力检测应用中显出良好的性能,并且已被证明能够稳定地捕获图案,有利于在信息采集方面得到进一步应用。

2.3 层状和链状等光子晶体

层状和链状压缩变色光子晶体材料的研究热度仅次于嵌入阵列和去除阵列的弹性体光子晶体,而胶体交联光子晶体等其他类型的压缩变色光子晶体仅占很少一部分。链状光子晶体和胶体交联光子晶体的压缩变色行为见图 7。例如,Marie Sandrock, Michael Wiggins, James S. Shirk 等人制备了一种可通过简单机械力改变折射率的层状光子晶体膜,该膜包含 1024 层交替堆叠的弹性体和玻璃状聚合物^[45]。Youfeng Yue, Takayuki Kurokawa, Md Anamul Haque 等人报道了一种机械驱动的软光子水凝胶,该凝胶与上文中 Yunpeng Wang, Wenbin Niu, Chiao-Yueh Lo 等人报

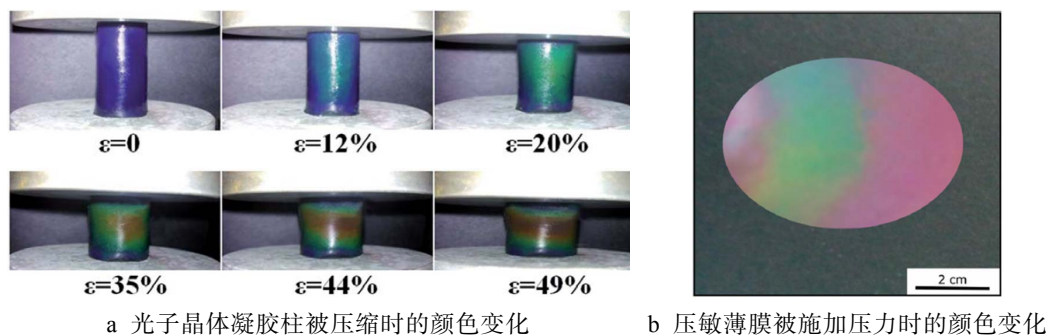


图 7 链状光子晶体和胶体交联光子晶体的压缩变色行为
Fig.7 Compression-induced discoloration behavior of the chain-like photonic crystal and the colloidal cross-linked photonic crystal

道的纤维状光子晶体使用了相似的材料和方法,它可由一个非常小的压应力驱动,具有超快响应时间,全色可调范围,高空间分辨率。此外,该材料具有优异的机械稳定性,可在高频下可逆切换色彩 10000 次以上而不损坏^[46]。Youfeng Yue, Xufeng Li, Takayuki Kurokawa 等人则在该材料的基础上进行了化学改性,使该材料不仅具有压缩变色性能,还具有 pH 响应能力^[47]。后来,层状纤维素^[48]、层状光子气凝胶^[49]也先后被报道出来,显示出了良好的压缩变色性能。Xiaolu Jia, Jianying Wang, Ke Wang 等人^[50]和 Xiao-Qiao Wang, Ri Hong, Cai-Feng Wang 等人^[51]报道了由磁性纳米颗粒组成的链状光子晶体,该光子晶体被固定在 PAM 薄膜中,实现了压缩变色响应。Ri Hong, Yuqi Shi, Xiao-Qiao Wang 等人还以相同的材料制备了圆柱状压缩变色光子晶体,与光子晶体薄膜相比,柱状光子晶体可以通过观察侧面颜色判断压缩情况(见图 7a)^[52]。除此之外,胶体交联光子晶体也有相关报道。例如 Julia Kredel 和 Markus Gallei 用他们之前报道的熔融剪切法制备出具有可逆变换颜色的压敏蛋白交联膜(见图 7b)^[53]。

这些光子晶体材料同样具有嵌入阵列和去除阵列的压缩变色光子晶体材料的应用能力。研究表明,其在压力传感器件和防伪领域具有广阔的应用前景,同时在指纹采集、脚印采集等信息采集方面的应用研究也取得了初步进展。

3 机械力致变色光子晶体的应用

对于拉伸变色光子晶体,应用最多的是作为可穿戴设备监测人体的运动状态。机械力致变色光子晶体材料的应用举例见图 8。例如 Yunpeng Wang, Wenbin Niu, Chiao-Yueh Lo 等人制备的交互式光子晶体纤维,可贴在人体的大多数部位,当肌肉振动或关节运动时,光子晶体纤维发生明显的颜色变化(见图 8a)^[30]。Joseph D. Sandt, Marie Moudio, J. Kenji Clark 等人将多层包层纤维嵌入到了绷带中,用于评估包扎时伤口

周围的受力情况^[28]。拉伸变色光子晶体在其他方面也有少量的应用,例如 Hiroshi Fudouzi, Koichi Tsuchiya 和 Shin-ichi Todoroki 将蛋白石弹性体薄膜贴在墙上用于监测墙面裂缝,当出现裂缝时,裂缝处的薄膜由红色变为绿色^[21]。P. Escudero, J. Yestel, C. Pascual-Izarra 等人将 PDMS 渗透到二维胶体光子晶体中,并与微流控系统集成,用于监测系统压力^[54]。当流体压力升高时,光子晶体薄膜产生弯曲,间接拉大了薄膜外侧的晶格间距,结合光子晶体结构色的角度依赖特性,能够观察到颜色的变化,实现了无电源压力传感(见图 8b—c)。

相比之下,压缩变色光子晶体的应用则更加多样化,比如防伪、显示器、图案捕获等。Qitao Zhou, Jun Gyu Park, Juyeol Bae 等人通过喷墨打印技术制作了不可见的图案,图案可以在弯曲下显示出来^[55]。他们将二氧化硅纳米颗粒的分散体印刷在玻璃基板上,在溶剂蒸发后获得咖啡环阵列,再将印刷的咖啡环阵列封装到 PDMS 膜上。由于 PDMS 和二氧化硅的折射率相似,所以所制备的弹性体是透明的。当弯曲到带有咖啡环阵列的一侧时,在复合材料上会发生衍射光,而没有咖啡环阵列的区域在弯曲下保持透明。基于此,他们将不同的不可见图案分别转移到 PDMS 膜的两侧,两侧的图案可以在不同的弯曲方向交替显示(见图 8d),因此具有防伪的功能。Dongpeng Yang, Siyun Ye 和 Jianping Ge 将基于二氧化硅的弹性体光子晶体设计成了简易显示装置,他们分别用实心筒和空心筒推动光子晶体薄膜,使其因不同的压缩方式而产生不同的颜色,起到显示的作用^[40]。Hsin-Ling Liang, Mélanie M. Bay, Roberto Vadrucchi 等人将制备的层状纤维素光子晶体用于脚印捕获,他们使用智能手机实时拍摄由脚印引起的颜色变化,将计算的平均 RGB 颜色转换为相应的 H 值,再将 H 相对于相应压力进行标称校准,可将脚压力分布绘制成假色^[48]。这种方法能够实时记录由脚印产生的压力剖面,为许多需要成本效益高的大面积压力分布图测绘的应用铺平了道路。

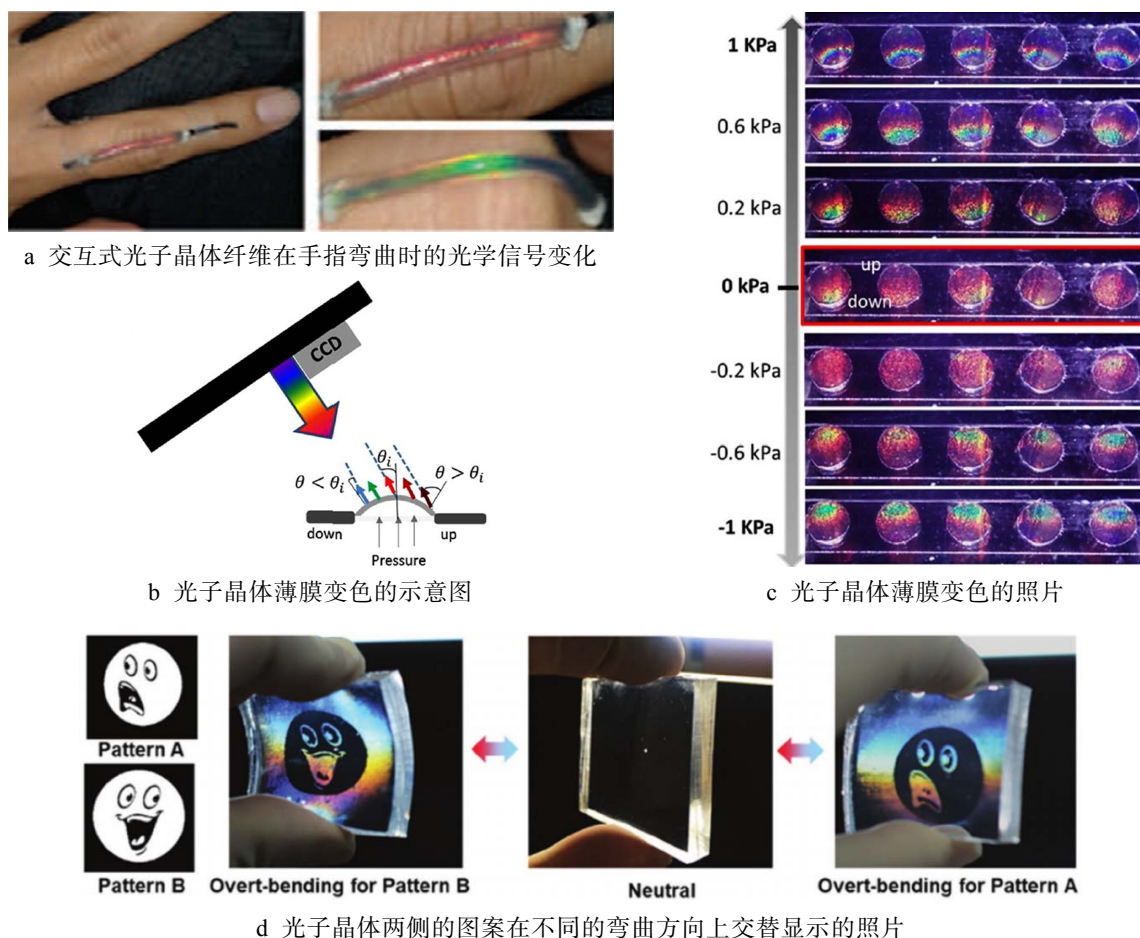


图 8 机械力致变色光子晶体材料的应用举例
Fig.8 Examples of the application of mechanochromic photonic crystal materials

总之,机械力致变色光子晶体材料的机械力变色形式决定了其应用范围,拉伸变色光子晶体适用于人体运动状态监测、拉力检测、裂纹检测等,而压缩变色光子晶体则更加适用于压力检测、防伪、显示、图案捕获等方面。这些应用研究的报道已经充分证明机械力致变色光子晶体具有实际应用的潜力。

4 结语

本文详细总结了机械力致变色光子晶体材料的发展现状。基于机械力的形式,主要从拉伸变色光子晶体和压缩变色光子晶体两个方面展开介绍,其中,颜色变化和机械性能是最重要的性能评估参数。经过约 20 年的发展,研究人员已经能够通过各种方法(自组装、熔融剪切、光刻等)制备出易于肉眼观察的、具有高饱和度结构色的机械力致变色光子晶体,并且能够根据需要灵活地调节材料的机械性能。根据相关的应用研究报道,拉伸变色光子晶体适用于人体运动状态监测、拉力检测、裂纹检测等,而压缩变色光子晶体则更加适用于压力检测、防伪、显示、图案捕获等方面。随着研究的进一步深入,这两种机械力致变色光子晶体将在各自的适用范围内获得更加贴近实际的应用。

参考文献:

- [1] YABLONOVITCH E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics[J]. Physical Review Letters, 1987, 58(20): 2059-2062.
- [2] JOHN S. Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices[J]. Physical Review Letters, 1987, 58(23): 2486-2489.
- [3] MARLOW F, MULDAISNUR, SHARIFI P, et al. Opals: Status and Prospects[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(34): 6212-6233.
- [4] PARKER A R, WELCH V L, DRIVER D, et al. Opal Analogue Discovered in a Weevil[J]. Nature, 2003, 426(6968): 786-787.
- [5] GUR D, PALMER B A, LESHEM B, et al. The Mechanism of Color Change in the Neon Tetra Fish: a Light-Induced Tunable Photonic Crystal Array[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(42): 12426-12430.
- [6] ZI Jian, YU Xin-di, LI Yi-zhou, et al. Coloration Strategies in Peacock Feathers[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2003, 100(22): 12576-12578.
- [7] DONG Yi-xiao, BAZRAFSHAN A, POKUTTA A, et al.

- Chameleon-Inspired Strain-Accommodating Smart Skin[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 9918-9926.
- [8] VON F G, KITAEV V, LOTSCH B V, et al. Bottom-Up Assembly of Photonic Crystals[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2528-2554.
- [9] GONZÁLEZ-URBINA L, BAERT K, KOLARIC B, et al. Linear and Nonlinear Optical Properties of Colloidal Photonic Crystals[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(4): 2268-2285.
- [10] HONG Wei, YUAN Zhong-ke, CHEN Xu-dong. Structural Color Materials for Optical Anticounterfeiting[J]. *Small*, 2020, 16(16): 1907626.
- [11] FUDOUZI H, SAWADA T. Photonic Rubber Sheets with Tunable Color by Elastic Deformation[J]. *Langmuir*, 2006, 22(3): 1365-1368.
- [12] ITO T, KATSURA C, SUGIMOTO H, et al. Strain-Responsive Structural Colored Elastomers by Fixing Colloidal Crystal Assembly[J]. *Langmuir*, 2013, 29(45): 13951-13957.
- [13] KANG P, WANG M C, KNAPP P M, et al. Crumpled Graphene Photodetector with Enhanced, Strain-Tunable, and Wavelength-Selective Photoresponsivity[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(23): 4639-4645.
- [14] SUN Xue-mei, ZHANG Jing, LU Xin, et al. Mechano-chromic Photonic-Crystal Fibers Based on Continuous Sheets of Aligned Carbon Nanotubes[J]. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2015, 54(12): 3630-3634.
- [15] LU Wei, LI Huan-jun, HUO Bo, et al. Full-Color Mechanical Sensor Based on Elastic Nanocomposite Hydrogels Encapsulated Three-Dimensional Colloidal Arrays[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 234: 527-533.
- [16] SCHAUER S, BAUMBERG J J, HOLSCHER H, et al. Tuning of Structural Colors Like a Chameleon Enabled by Shape-Memory Polymers[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2018, 39(21): 180-189.
- [17] CHEN Jia-yao, XU Li-rong, YANG Mei-jia, et al. Highly Stretchable Photonic Crystal Hydrogels for a Sensitive Mechano-chromic Sensor and Direct Ink Writing[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(21): 8918-8926.
- [18] WU Pan, SHEN Xu-qing, SCHAFER C G, et al. Mechano-chromic and Thermo-chromic Shape Memory Photonic Crystal Films Based on Core/Shell Nanoparticles for Smart Monitoring[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(42): 20015-20023.
- [19] LEE G H, HAN S H, KIM J B, et al. Colloidal Photonic Inks for Mechano-chromic Films and Patterns with Structural Colors of High Saturation[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(19): 8154-8162.
- [20] LEE G H, HAN S H, KIM J B, et al. Elastic Photonic Microbeads as Building Blocks for Mechano-chromic Materials[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 2(2): 706-714.
- [21] LYNCH J P, FUDOUZI H, TSUCHIYA K, et al. Smart Photonic Coating For Civil Engineering Field: For A Future Inspection Technology On Concrete Bridge[C]. Portland: Proceedings of the International Society for Optical Engineering, 2017.
- [22] LEE G H, CHOI T M, KIM B, et al. Chameleon-Inspired Mechano-chromic Photonic Films Composed of Non-Close-Packed Colloidal Arrays[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 11350-11357.
- [23] TAN Hai-ying, LYU Quan-qian, XIE Zhan-jun, et al. Metallosupramolecular Photonic Elastomers with Self-Healing Capability and Angle-Independent Color[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(6): 1805496.
- [24] HSIEH C H, LU Yi-cheng, YANG Hong-ta. Self-Assembled Mechano-chromic Shape Memory Photonic Crystals by Doctor Blade Coating[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, 12(32): 36478-36484.
- [25] INCI E, TOPCU G, DEMIR M M. Colloidal Films of SiO₂ In Elastomeric Polyacrylates by Photopolymerization: a Strain Sensor Application[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 305(15): 127452.
- [26] PARK T H, YU S, CHO S H, et al. Block Copolymer Structural Color Strain Sensor[J]. *NPG Asia Materials*, 2018, 10(4): 328-339.
- [27] SCHEDL A E, HOWELL I, WATKINS J J, et al. Gradient Photonic Materials Based on One-Dimensional Polymer Photonic Crystals[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020, 41(8): 2000069.
- [28] SANDT J D, MOUDIO M, CLARK J K, et al. Stretchable Optomechanical Fiber Sensors for Pressure Determination in Compressive Medical Textiles[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2018, 7(15): 1800293.
- [29] KOLLE M, LETHBRIDGE A, KREYSING M, et al. Bio-Inspired Band-Gap Tunable Elastic Optical Multilayer Fibers[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(15): 2239-2245.
- [30] WANG Yun-peng, NIU Wen-bin, LO C Y, et al. Interactively Full - Color Changeable Electronic Fiber Sensor with High Stretchability and Rapid Response[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(19): 2000356.
- [31] LI Bo, ZHAO Peng-fei, MA Wen-tao, et al. Mechano-chromics of Stretchable Nano Metasurfaces: Non-Close-Packed Hexagonal Lattices and Tunable Structural Coloration[J]. *Applied Physics Express*, 2020, 13(1): 015008.
- [32] KIM Y J, YOO Y J, KANG M H, et al. Mechanotunable Optical Filters Based on Stretchable Silicon Nanowire Arrays[J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(10): 3287-3293.
- [33] QUAN Y J, KIM Y G, KIM M S, et al. Stretchable Biaxial and Shear Strain Sensors Using Diffractive Structural Colors[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 5392-5399.
- [34] SCHEID D, LEDERLE C, VOWINKEL S, et al. Redox- and Mechano-Chromic Response of Metallopolymer-Based Elastomeric Colloidal Crystal Films[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(14): 2583-2590.

- [35] JUREWICZ I, KING A A K SHANKER R, et al. Mechanochromic and Thermochromic Sensors Based on Graphene Infused Polymer Opals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(31): 2002473.
- [36] YOSHINO K, KAWAGISHI Y, OZAKI M, et al. Mechanical Tuning of the Optical Properties of Plastic Opal as a Photonic Crystal[J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 1999, 38(7A): 786-788.
- [37] FOULGER S H, JIANG P, LATTAM A C, et al. Mechanochromic Response of Poly(Ethylene Glycol) Methacrylate Hydrogel Encapsulated Crystalline Colloidal Arrays[J]. *Langmuir*, 2001, 17(19): 6023-6026.
- [38] IWAYAMA Y, YAMANAKA J, TAKIGUCHI Y, et al. Optically Tunable Gelled Photonic Crystal Covering Almost the Entire Visible Light Wavelength Region[J]. *Langmuir*, 2003, 19(4): 977-980.
- [39] GOLDBERG R, SCHOEPE H J. Opaline Hydrogels: Polycrystalline Body-centered-ubic Bulk Material with an in Situ Variable Lattice Constant[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(25): 6095-6100.
- [40] YANG Dong-peng, YE Si-yun, GE Jian-ping. From Metastable Colloidal Crystalline Arrays to Fast Responsive Mechanochromic Photonic Gels: An Organic Gel for Deformation-Based Display Panels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(21): 3197-3205.
- [41] ARSENAULT A C, CLARK T J, VON F G, et al. From Colour Fingerprinting to the Control of Photoluminescence in Elastic Photonic Crystals[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(3): 179-184.
- [42] WANG Jan-ying, CAO Yu, FENG Yan, et al. Multiresponsive Inverse-opal Hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(22): 3865-3871.
- [43] CHO Y, LEE S Y, ELLERTHORPE L, et al. Elastoplastic Inverse Opals as Power-Free Mechanochromic Sensors for Force Recording[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(38): 6041-6049.
- [44] MIN K, KIM S, KIM S. Deformable and Conformal Silk Hydrogel Inverse Opal[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(24): 6185-6190.
- [45] SANDROCK M, WIGGINS M, SHIRK J S, et al. A Widely Tunable Refractive Index in a Nanolayered Photonic Material[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(18): 3621-3623.
- [46] YUE You-feng, KUOKAWA T, HAQUE M A, et al. Mechano-Actuated Ultrafast Full-Colour Switching in Layered Photonic Hydrogels[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 4659.
- [47] YUE You-feng, LI Xu-feng, KUOKAWA T, et al. Decoupling Dual-Stimuli Responses in Patterned Lamellar Hydrogels as Photonic Sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, 4(23): 4104-4109.
- [48] LIANG H L, BAY M M, VADRUCCI R, et al. Roll-to-roll Fabrication of Touch-Responsive Cellulose Photonic Laminates[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4632.
- [49] CAO Y, LEWIS L, HAMAD W Y, et al. Pressure-Responsive Hierarchical Chiral Photonic Aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(21): 1808186.
- [50] JIA Xiao-lu, WANG Jian-ying, WANG Ke, et al. Highly Sensitive Mechanochromic Photonic Hydrogels with Fast Reversibility and Mechanical Stability[J]. *Langmuir*, 2015, 31(31): 8732-8737.
- [51] WANG Xiao-qiao, HONG Ri, WANG Cai-feng, et al. Ultrafast Mechano-responsive Photonic Hydrogel Towards Multicolor Displays via the Pressure Sensation[J]. *Materials Letters*, 2017, 189: 321-324.
- [52] HONG Ri, SHI Yu-qi, WANG Xiao-qiao, et al. Highly Sensitive Mechanochromic Photonic Gel Towards Fast-Responsive Fingerprinting[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(53): 33258-33262.
- [53] KREDEL J, GALLEI M. Compression-responsive Photonic Crystals Based on Fluorine-Containing Polymers[J]. *Polymers*, 2019, 11(12): 2114.
- [54] ESCUDERO P, YESTE J, PASCUAL-IZARRA C, et al. Color Tunable Pressure Sensors Based on Polymer Nanostructured Membranes for Optofluidic Applications[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 3259.
- [55] ZHOU Q, PARK J G, BAE J, et al. Multimodal and Covert-overt Convertible Structural Coloration Transformed by Mechanical Stress[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(25): 2001467.