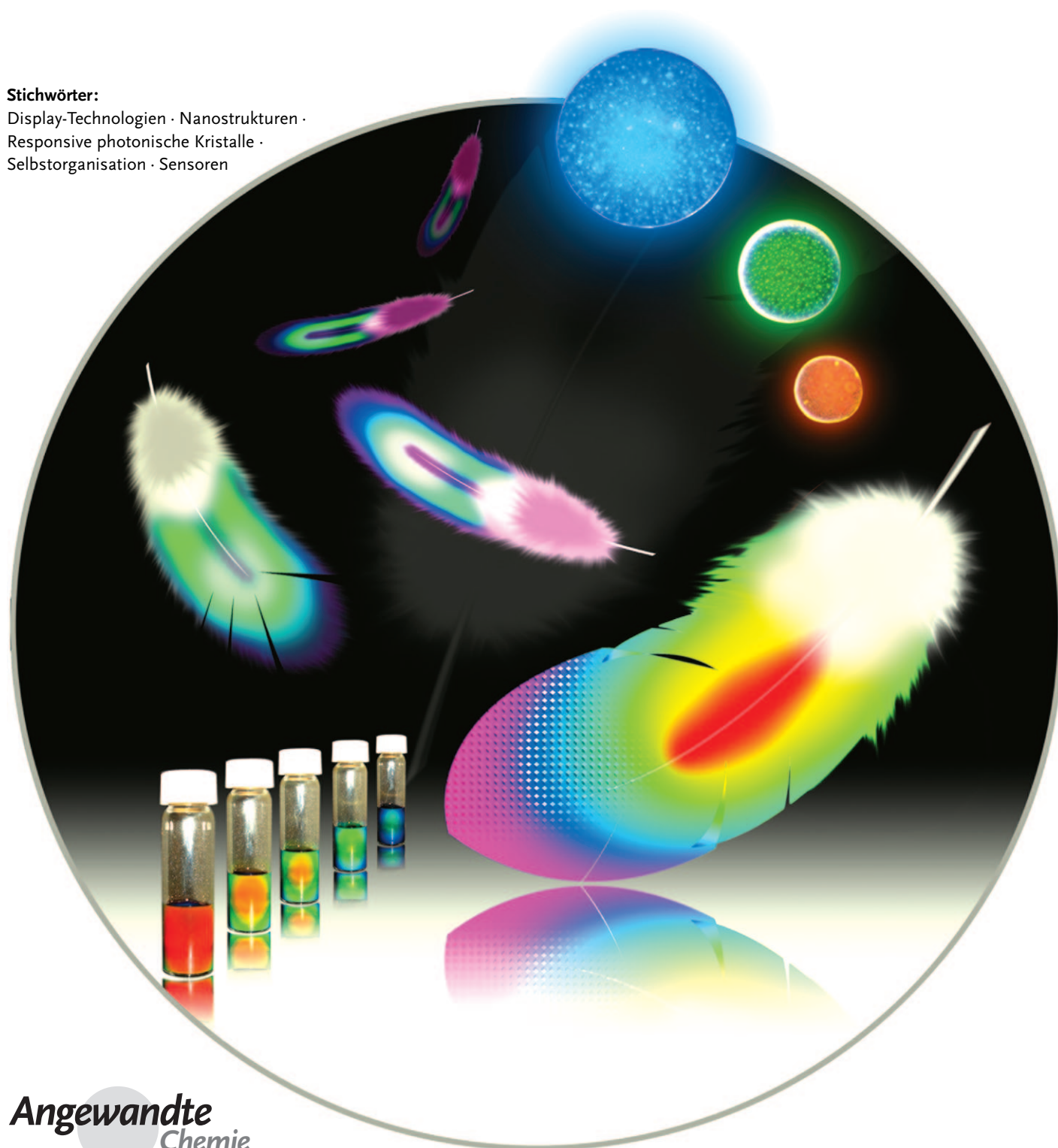


Responsive photonische Kristalle

Jianping Ge und Yadong Yin*

Stichwörter:

Display-Technologien · Nanostrukturen ·
Responsive photonische Kristalle ·
Selbstorganisation · Sensoren



Dieser Aufsatz fasst jüngste Entwicklung auf dem Gebiet der responsiven photonischen Kristalle zusammen, einschließlich Design-, Fertigungs- und Anwendungsstrategien, z. B. als optische Schalter oder chemische und biologische Sensoren. Eine Reihe von Fertigungsverfahren für responsive photonische Strukturen ist heute verfügbar, die hauptsächlich auf Selbstorganisationsprozessen beruhen. Gegenüber Mikrofertungsverfahren besitzen diese Ansätze die Vorteile geringerer Prozesskosten und einer besseren Produktionseffizienz, es gibt aber noch beträchtliche Herausforderungen zu bewältigen. Einige Techniken wie Schleuderbeschichtung, magnetische Aggregation und durchflussinduzierte Selbstorganisation erweisen sich hier als vielversprechend. Entscheidende Hinweise für den Entwurf neuer, verbesserter Systeme könnte das Vorbild natürlicher photonischer Strukturen bieten.

1. Einleitung

Die periodische Modulation des Brechungsindex dielektrischer Materialien erzeugt eine verbotene Lücke in der photonischen Bandstruktur, die in einem bestimmten Frequenzbereich die Existenz optischer Moden ausschließt. Solche Materialien mit photonischer Bandlücke („photonische Kristalle“) sind als optische Materialien für die Steuerung und Manipulation des Lichtflusses interessant. Zu den möglichen Anwendungen gehören reflektierende Beschichtungen auf Linsen, Farbpigmente in Anstrichen und Tinten, Wellenleiter, hochreflektierende Spiegel in Laserresonatoren und viele andere optische Komponenten.^[1–6] In den letzten zwei Jahrzehnten wurden verschiedene Herstellungsverfahren für photonische Kristalle unterschiedlicher Größe vorgestellt. Erwähnenswert sind die Mikrofertigung mit Schichtauf-Schicht-Techniken,^[7–9] elektrochemisches Ätzen,^[10,11] Laser-CVD^[12] und holographische Lithographie.^[13,14] Für die Anwendung im sichtbaren Bereich muss die Periodenlänge des photonischen Kristalls im Bereich der halben Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegen, also zwischen 400/2 nm (blau) und 700/2 nm (rot), was mit den genannten Herstellungsverfahren schwierig ist. Aus diesem Grund sind alternative Methoden erforscht worden, z. B. die Selbstorganisation von monodispersen Kolloidpartikeln bei Umgebungsdruck und -temperatur.^[15–18] Eine periodische Änderung der Dielektrizitätskonstanten erreicht man dabei durch eine Selbstorganisation monodisperser Kolloidobjekte wie Mikrokugeln aus Siliciumdioxid (SiO₂) oder Polystyrol (PS) zu geordneten Feldern. Die photonischen Eigenschaften des erhaltenen Materials werden durch die Kristallsymmetrie, die Gitterkonstanten und den Brechungsindexkontrast zwischen den Kolloiden und dem umgebenden Medium bestimmt. Da die typische Größe der Kolloide zwischen 100 nm und 1 µm liegt, kann eine Bandlücke im sichtbaren Bereich leicht mit Kolloidkristallen realisiert werden. Mit Blick auf mögliche Anwendungen hat man photonische Kristalle bisher zwar vornehmlich als dreidimensionale (3D) Strukturen erforscht,^[19–22] aber mit geeigneten Herstellungsbedingungen sind auch niederdimensionale (ein- und zweidimensionale)

periodische Strukturen möglich.^[23,24] Eine Alternative zu den Kolloidkristallen ist die Selbstorganisation wohldefinierter Blockcopolymere zu periodischen photonischen Strukturen mittels Phasentrennung zwischen chemisch verschiedenen Polymerblöcken.^[25,26]

Es gibt einen starken Bedarf an photonischen Materialien, deren Eigenschaften durch externe Stimuli steuerbar sind, z. B. für Farbdisplays, biologische und chemische Sensoren, Tinten und Anstriche und zahlreiche optisch aktive Komponenten. So wären abstimmbare photonische Kristalle als optische Schalter für die vollständige Automatisierung von optischen Schaltkreisen vorstellbar, sofern sich die Qualität des Kolloidkristalls und seine Reaktionszeit signifikant verbessern ließen. Farbe und Musterung eines Militärfahrzeugs, das mit einem solchen Material behandelt wurde, könnten sich dynamisch an die wechselnden Umgebungsbedingungen anpassen. Auch die Fälschungssicherheit von Banknoten und anderen Wertdokumenten könnte mithilfe solcher Materialien verbessert werden. Das Konzept besteht hier darin, dass eine verborgene Information erst beim geeigneten externen Stimulus, etwa einer Druck- oder Temperaturänderung, lesbar wird. Der photonische Effekt kann auch als ein Mechanismus für die Entwicklung von chemischen und biologischen Sensoren genutzt werden, die den Analyten durch die Ausgabe optischer Signale detektieren. Eine weitere Anwendung sind aktive Farbmodule für flexible Displaymedien (aktive Videodisplays, wiederbeschreibbares Papier). Die E-Ink-Technologie^[27,28] arbeitet mit einem schaltbaren Kontrast, der durch Elektrophorese von stark streuenden oder absorbierenden Mikropartikeln erzeugt wird, die sich in Form

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	1531
2. Bildung photonischer Kristalle	1532
3. Allgemeine Strategien zur Herstellung responsiver photonischer Strukturen	1534
4. Responsive photonische Kristalle	1536
5. Anwendungen responsiver photonischer Kristalle	1549
6. Zusammenfassung und Ausblick	1558

[*] Dr. J. Ge, Prof. Y. Yin
Department of Chemistry, University of California
Riverside, CA 92521 (USA)
Fax: (+1) 951-827-4713
E-Mail: yadong.yin@ucr.edu
Dr. J. Ge
Department of Chemistry, Tongji University
Shanghai (P. R. China)

einer Suspension zwischen zwei Elektrodenplatten befinden. Wiederbeschreibbare Komponenten dieses Typs sind zwar leicht und energiesparend, stoßen aber auf große Hindernisse bezüglich der Farbdarstellung, da das elektrische Feld nur zwischen zwei Farbzuständen schalten kann. Abstimmbare photonische Kristalle könnten hier eine Lösung bieten.

Verglichen mit Mikrofertigungstechniken bieten Selbstorganisationsprozesse eine weitaus kostengünstigere und schnellere Methode zur Herstellung photonischer Kristalle. Ein zusätzlicher Vorteil ist, dass die eingesetzten Baublöcke vor oder nach der Bildung der Kristallstrukturen sehr leicht modifiziert werden können, um eine gewünschte stimulus-responsive Eigenschaft zu erzeugen. Dementsprechend war der Einbau von stimulusresponsiven Materialien in selbstorganisierte photonische Kristallstrukturen eine sehr zentrale Forschungsrichtung innerhalb des Gebiets der responsiven photonischen Kristalle (RPCs). Im Prinzip kann es sich bei dem Stimulus um eine beliebige Anregung handeln, die eine wirksame Änderung der Brechungsindizes der Baublöcke oder der sie umgebenden Matrix oder aber der Gitterkonstanten oder räumlichen Symmetrie der kristallinen Anordnungen bewirkt. Zum Beispiel wurden Oxide wie WO_3 , VO_2 und BaTiO_3 als Matrixmaterialien für abstimmbare photonische Kristalle verwendet, weil ihre Brechungsindizes auf elektrische Felder oder Temperaturänderungen ansprechen.^[29–31] Kolloidale Anordnungen mit infiltrierte Flüssigkristallen (LCs) zeigen ebenfalls abstimmbare photonische Eigenschaften bei Einwirkung eines externen elektrischen Feldes oder einer Temperaturänderung.^[32–34] Weitere Konzepte für abstimmbare photonische Kristalle beruhen auf der gezielten Steuerung der Gitterkonstanten oder räumlichen Symmetrie durch chemische Anregungen, Temperaturänderungen, mechanische Kräfte, elektrische oder magnetische Felder und Licht.^[35–43] Erwähnenswert ist ein Hydrogel-Kolloid-Komposit, dessen Gitterabstand durch die Quellung und Schrumpfung des Hydrogels in einem Lösungsmittel verändert wird.^[44] Je nach Anwendung gibt es spezifische Herausforderungen bei der Entwicklung von RPCs; zu nennen sind Beschränkungen hinsichtlich des Abstimmbereichs der Bandlücke, langsames Ansprechverhalten auf den externen Stimulus, unvollständige Reversibilität und Schwierigkeiten bei der Integration in ein bestehendes photonisches Bauelement. Ein schmaler Abstimmbereich resultiert, wenn sich Kristallstrukturen und Brechungsindizes auf externe Stimuli

hin nur wenig ändern. Langsames Ansprechverhalten resultiert, wenn eine physikalische oder chemische Änderung nur verzögert auf einen externen Stimulus reagiert. Basierend auf der großen Flexibilität von Selbstorganisationsprozessen konnten in den letzten zwei Jahrzehnten neue Baublöcke und neuartige Abstimmmechanismen entwickelt werden, die kolloidale RPCs zu einer spannenden Forschungsrichtung mit vielversprechenden praktischen Anwendungen gemacht haben.

In diesem Aufsatz diskutieren wir neue Entwicklungen auf dem Gebiet der selbstorganisierten photonischen Kristalle, deren photonische Eigenschaften durch externe Stimuli beeinflussbar sind. Ziel dieses Aufsatzes ist es, 1) einen kurzen Überblick über die Herstellung photonischer Kristalle durch Selbstorganisation zu geben, 2) allgemeine Strategien für die Erzeugung responsiver photonischer Strukturen zu diskutieren, 3) die verschiedenen Ansätze für die Herstellung von RPCs zusammenzufassen (mit einem Schwerpunkt auf neuen Entwicklungen) und 4) einige der faszinierenden Anwendungen auf der Basis stimuliresponsiver photonischer Eigenschaften vorzustellen.

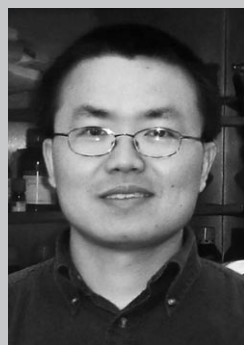
2. Bildung photonischer Kristalle

Obwohl der Begriff „photonischer Kristall“ erst vor rund zwei Jahrzehnten eingeführt wurde, wird das Gebiet schon seit mehr als 100 Jahren erforscht. Zum Beispiel beschäftigten sich schon Newton und Hooke mit den Farbeffekten von Schmetterlingsflügeln, Käferpanzern und Vogelfedern. Solche Farbeffekte („Schillerfarben“) kommen durch die Wechselwirkung des Lichts mit periodisch angeordneten Mikrostrukturen eines biologischen Materials zustande.^[45–49] Ein anderer natürlicher photonischer Kristall ist der Edelpal, dessen schillernde Farbe auf dichtgepackte Domänen von sphärischen Kolloidpartikeln amorphen Siliciumdioxids zurückzuführen ist.

Die intensive Erforschung künstlicher photonischer Kristalle setzte 1987 mit zwei wegweisenden Arbeiten von Yablonovitch und John ein.^[1,2] Die Herstellungsverfahren lassen sich grob in Top-down- und Bottom-up-Methoden klassifizieren. Top-down-Methoden beruhen meist auf herkömmlichen Mikrofabrikationstechniken wie Photolithographie und Ätztechniken, um Mikrostrukturen mit gewünschter



Jianping Ge studierte Chemie an der Universität Tsinghua, China (B.S. 2002, Ph.D. 2006), und absolvierte anschließend ein Postdoktorat an der University of California in Riverside. 2009 übernahm er eine Professur am Department of Chemistry an der Universität Tongji. Seine Forschungsinteressen gelten der Synthese, Selbstorganisation und Funktionalisierung von magnetischen Nanostrukturen.



Yadong Yin studierte Chemie an der University of Science and Technology of China (B.S. 1996, M.S. 1998) und promovierte 2002 an der University of Washington. Anschließend absolvierte er ein Postdoktorat am Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) und übernahm dann 2006 eine Assistenzprofessur am Department of Chemistry der University of California in Riverside. Seine Forschungsinteressen gelten der Materialchemie, Oberflächen- und Kolloidchemie und Selbstorganisationsprozessen mit Schwerpunkt auf nanostrukturierten Materialien und ihren photonischen, bioanalytischen und katalytischen Anwendungen.

Form, Größe und Ordnung herzustellen. Die Methoden sind der Halbleiterindustrie entlehnt und wurden erfolgreich zur Herstellung von zweidimensionalen photonischen Kristallen in Halbleitermaterialien eingesetzt.^[50–53] Die entsprechende Herstellung dreidimensionaler photonischer Kristalle erwies sich als weitaus mühsamer. Zu den erfolgreichen Ansätzen in diese Richtung gehört die Herstellung der bekannten Woodpile-Strukturen durch ein schichtweises Aufbauverfahren.^[7–9,54] Unkonventionelle Mikrofabrikationsverfahren sind die holographische Lithographie^[55] und die Glanzwinkelabscheidung.^[56] Wegen der hohen Kosten und wenig effizienten Herstellungsweise werden mikrofertigte Kristalle normalerweise nicht für responsive photonische Strukturen verwendet. Wir beschränken unsere Diskussion daher auf die relevanteren Bottom-up-Verfahren.

Bottom-up-Verfahren beruhen im Allgemeinen auf der Selbstorganisation von vorgefertigten Baublöcken zu periodischen photonischen Strukturen. Die Baublöcke können Molekülspezies wie Blockcopolymere oder nanoskalige Objekte wie SiO₂- oder PS-Kügelchen sein. Je nach Zusammensetzung und Architektur können sich die Blockcopolymer-Makromoleküle zu Gleichgewichtsphasen bestehend aus ein-, zwei- und dreidimensionalen periodischen Strukturen anordnen.^[25,26] In diesem Fall entspricht die Selbstorganisation tatsächlich einem Phasentrennungsprozess, der von der positiven freien Mischungsenthalpie der chemisch verschiedenen Polymerblöcke angetrieben wird. Die einfachste periodische Struktur besteht aus alternierenden 1D-Schichten unterschiedlicher Polymerblöcke, es sind aber auch komplexere Strukturen wie hexagonal gepackte Zylinder und doppelt gyroidale Mikrodomänenstrukturen bekannt.^[57,58] Die Ausdehnung der periodischen dielektrischen Strukturen liegt normalerweise im mesoskopischen Bereich (10–100 nm), je nach Gesamtmolekulargewicht. Ein Problem der photonischen Blockcopolymer-Kristalle ist der kleine intrinsische Dielektrizitätskontrast zwischen den Copolymer-Mikrodomänen, und große photonische Bandlücken sind nur schwer realisierbar. Fink et al. haben eine Reihe von Ansätzen zur Verstärkung des Dielektrizitätskontrastes zwischen Mikrodomänen vorgeschlagen, z.B. durch Dotieren einer oder mehrerer der Blockcopolymer-Mikrodomänen mit optisch transparenten Nanokristallen mit hoher Dielektrizitätskonstante.^[25]

Submikrometergroße sphärische Kolloidpartikel können leicht in monodisperser Form synthetisiert werden und dienen als bevorzugte Baublöcke für die Selbstorganisation zu photonischen Kristallen.^[15,59] Typische Materialien sind SiO₂ (durch Sol-Gel-Verfahren) und PS (durch Emulsionspolymerisation) sowie auch ZnO, TiO₂ und andere Polymere wie Polymethylmethacrylat (PMMA).^[60–62] Die Eigenschaften der sphärischen Kolloide lassen sich durch Beschichtung mit unterschiedlichen Materialien und Schichtdicken modifizieren. Bei einheitlicher Beschichtung behalten die entstehenden Kern-Schale-Kolloide ihre schmale Größenverteilung. Durch die Kontrolle von Struktur, Größe und Zusammensetzung der Schale können die optischen, elektrischen, thermischen und katalytischen Eigenschaften der Kolloide über einen breiten Bereich abgestimmt werden. Eine Beschichtungsstrategie wird auch häufig eingesetzt, um die Wechsel-

wirkungen zwischen den Kolloidkugeln abzustimmen oder die Dispersion der Partikel in einem bestimmten Medium zu stabilisieren.^[63–65]

Sphärische kolloidale Partikel können zu periodischen 1D-, 2D- und 3D-Strukturen angeordnet werden. Für die Anordnung von Kolloiden zu 1D-Mustern greift man normalerweise auf physikalische Template zurück. Xia et al. entwickelten eine Strategie, die die Anwendung eines physikalischen Templates mit Kapillarkräften kombiniert, um monodisperse sphärische Kolloide zu eindimensionalen Ketten anzuordnen.^[23,66] Verdunstet eine kolloidale Dispersion von einer lithographisch mit Kanälen strukturierten Festkörperoberfläche, so bleiben die Partikel in den vertieften Bereichen gefangen und ordnen sich zu Ketten an. Wir berichteten kürzlich auch über die Bildung von Partikelketten durch die Selbstorganisation superparamagnetischer Kolloide unter dem Einfluss externer Magnetfelder.^[67,68]

Die gebräuchlichsten Strategien für die Selbstorganisation monodisperser sphärischer Kolloide zu geordneten 2D-Mustern beruhen auf der lateralen Kapillarwechselwirkung, die durch die Verformung der Flüssigkeitsoberfläche entsteht.^[69–72] Die Kolloidpartikel werden typischerweise an der Grenzfläche Luft/Flüssigkeit oder in einer dünnen Flüssigkeitsschicht auf einem ebenen festen Substrat angeordnet.^[73–78] Falls notwendig, können die auf der Flüssigkeitsoberfläche gebildeten Strukturen anschließend auf ein festes Substrat übertragen werden. Erfolgt die Ausrichtung auf einem Substrat, so muss dessen Oberflächen eben, sauber und chemisch homogen sein, um eine Struktur von hoher Qualität und relativ große Domänen zu erhalten. Die Ausrichtung der Kolloide auf einem festen Substrat kann durch Schleuderbeschichtung unterstützt werden.^[79] Ein interessanter Aspekt ist, dass es durch die Kontrolle der Schleudergeschwindigkeit gelang, kolloidale 2D-Muster in Wafergröße und in hoher Qualität herzustellen.^[80,81] Eine weitere Methode für die Erzeugung von 2D-Mustern ist die elektrophoretische Abscheidung. Dabei sorgt ein starkes elektrisches Feld zwischen zwei parallelen Festelektroden für die Ausrichtung der kolloidalen Dispersionen.^[82–84]

Die Methoden zur Herstellung von 2D-Anordnungen eignen sich (mit einigen Modifikationen) auch für 3D-Kristalle. Colvin et al. konnten zeigen, dass laterale Kapillarkräfte zum Aufbau von 3D-Gittern mit kontrollierter Schichtzahl genutzt werden können.^[85] Die Methode der elektrophoretischen Abscheidung wurde von López und Mitarbeitern weiterentwickelt, um SiO₂-Kolloide zu opalartigen 3D-Strukturen anzuordnen.^[86] Um hohe Ordnungszahlen und große Domänengrößen zu erzielen, wurden auch etliche andere Methoden für die Herstellung von 3D-Kristallen angewendet, z. B. solche auf der Grundlage von Sedimentationsprozessen, abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen und räumlichem Einschluss. Die Sedimentation in einem Gravitationsfeld erscheint als die einfachste Methode für die Erzeugung von 3D-Kristallen.^[19] Der apparative Aufbau ist einfach, allerdings umfasst die Methode eine Abfolge komplexer Prozesse wie gravitatives Absinken, Brownsche Bewegungen und Kristallisation (Keimbildung und Kristallwachstum). Für die Erzeugung hochgeordneter Kolloidkristalle mit großen Domänen müssen mehrere Parameter wie

die Größe, Uniformität und Dichte der Kolloide sowie die Sedimentationsgeschwindigkeit sorgfältig eingestellt werden. Wegen der relativ hohen Dichte von amorphem SiO_2 ist die Sedimentationsmethode für den Aufbau von SiO_2 -Kolloiden besonders gut geeignet.^[87–91] Wesentliche Nachteile der Methode sind die schlechte Kontrolle über die Oberflächenmorphologie des Kristalls und über die Dicke der kristallinen Anordnung, lange Synthesezeiten und der polykristalline Charakter der Produkte.

Stark geladene sphärische Kolloide können sich in einem Dispersionsmedium spontan zu kristallinen Strukturen anordnen, wobei die Minimierung ihrer elektrostatischen Abstoßung als Triebkraft dient.^[21,22,92–94] Wird der Volumenanteil des Kolloids so groß, dass die elektrostatische Abschirmlänge größer ist als der mittlere Abstand zweier Kolloidzentren, so stoßen sich die Kolloide wechselseitig stark ab und kristallisieren in einer geordneten Struktur.^[95–97] Die auf diese Weise hergestellten Kolloidkristalle weisen typischerweise keine dichte Packung auf, weil die abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen die Partikel voneinander fernhalten. Trotz sehr strikter Anforderungen an die experimentellen Bedingungen (Oberflächenladungsdichte, Kolloidkonzentration, Ionenstärke), ist dies die leistungsfähigste und erfolgreichste Methode zur Herstellung großer 3D-Kristalle.

Es wurde berichtet, dass sich monodisperse Kolloide oft zu langreichweitig geordneten Gittern anordnen, wenn sie räumlich eingeschlossen werden, z. B. durch ein Paar paralleler Substrate.^[98–100] Auf der Grundlage dieser Beobachtung entwickelten Xia et al. eine effektive Methode für die Herstellung von Kolloidkristallen mit einer Domänengröße von mehreren Quadratzentimetern, bei der eine speziell entworfene Packzelle verwendet wurde.^[101–103] Ein zentraler Aspekt des Verfahrens ist die kontinuierliche Ultraschallbehandlung, durch die jedes Kolloidpartikel den Gitterplatz einnimmt, der seinem thermodynamischen Minimum entspricht. Diese Methode ist relativ schnell und ermöglicht eine präzise Kontrolle der Oberflächenmorphologie und der Zahl der Schichten innerhalb der kristallinen Aggregate.

3. Allgemeine Strategien zur Herstellung responsiver photonischer Strukturen

Responsive photonische Kristalle sind Materialien mit einer photonischen Bandlücke, die durch externe Stimuli beeinflusst werden kann. Um ein solches Material zu erhalten, braucht es einen stimulusresponsiven Mechanismus, der mit der Struktur des Kristalls gekoppelt ist. Eine entscheidende Frage ist dann, welche Effekte die Bandlücke photonischer Kristalle verändern können. Um diese Frage zu beantworten, müssen wir kurz auf die physikalischen Prinzipien photonischer Strukturen eingehen.

Die Beugung von Licht an einer periodischen Struktur wird durch das Braggsche Gesetz beschrieben. Wir betrachten zunächst einen Bragg-Stapel (auch als Bragg-Reflektor oder Bragg-Spiegel bezeichnet) als einfaches Beispiel eines RPC, um herauszufinden, wie die photonischen Eigenschaften von den Parametern der Kristallstruktur abhängen. Bragg-Stapel bestehen aus alternierenden Schichten zweier

Materialien mit hohem und niedrigem Brechungsindex. Wegen ihres hohen Reflexionsvermögens, der einfachen Herstellung und ihrer relativ leicht vorherzusagenden optischen Eigenschaften waren Bragg-Stapel schon vor Einführung des Begriffs „photonischer Kristall“ intensiv untersucht und angewendet worden. Die Beugung von Licht an einem Bragg-Stapel wird durch das Bragg-Snell-Gesetz beschrieben, das für senkrechten Lichteinfall und nichtabsorbierende Materialien gültig ist:^[104,105]

$$m\lambda = 2(n_i d_i + n_h d_h) \quad (1)$$

Hierbei ist m die Beugungsordnung, n_i und n_h sind der niedrige bzw. hohe Brechungsindex der Materialien und d_i und d_h deren jeweilige Schichtdicke. Das Reflexionsvermögen R des Bragg-Stapels hängt ab vom Brechungsindexkontrast und der Zahl der Doppelschichten N , aus denen der Stapel besteht:

$$R = \left[\frac{n_0 - n_s (n_i/n_h)^{2N}}{n_0 + n_s (n_i/n_h)^{2N}} \right]^2 \quad (2)$$

Hierbei sind n_0 und n_s der Brechungsindex des umgebenden Mediums bzw. des Substrats.^[106] Mit λ_0 als der zentralen Wellenlänge des Photonenbandes lässt sich die Bandweite $\Delta\lambda_0$ der photonischen Bandlücke berechnen:

$$\Delta\lambda_0 = \frac{4\lambda_0}{\pi} \arcsin \left(\frac{n_h - n_i}{n_h + n_i} \right) \quad (3)$$

Aus diesen Gleichungen folgt, dass im 1D-System die Eigenschaften der Bandlücke nicht nur von den Eigenschaften der Einzelkomponenten, sondern auch von der Architektur des Stapels und der Umgebung bestimmt werden. So vergrößern sich mit dem Brechungsindexkontrast der Materialien sowohl das Reflexionsvermögen als auch die Bandweite, und mit zunehmender Schichtdicke wird die Beugungswellenlänge erhöht. Wenn ein Stimulus einen dieser Parameter verändern kann, so kann man eine entsprechende Änderung in den photonischen Eigenschaften erwarten. Responsiv ist ein photonischer Kristall dann, wenn die Änderungen der photonischen Eigenschaften reversibel sind. Tatsächlich wurden viele 1D-RPCs basierend auf der reversiblen Änderung der Dicke und/oder des Brechungsindex der dielektrischen Schichten entworfen (siehe Abschnitt 4.2.2).^[106,107] Neben dem Verändern von Parametern besteht eine andere Möglichkeit darin, die periodische Struktur des Bragg-Stapels durch den Einbau einer Defektschicht einer bestimmten optischen Dicke zu unterbrechen, um so erlaubte photonische Zustände in einem vormals verbotenen Energiebereich zu erzeugen.^[108] Eine photonische Eigenschaft lässt sich dann einfach dadurch abstimmen, dass man die Defektschicht auf externe Stimuli ansprechen lässt.

Ähnliche Analysen lassen sich auch für komplexere Systeme wie kolloidale 3D-Kristalle anstellen.^[109] Um die Diskussion zu vereinfachen, wollen wir uns hier auf Faktoren beschränken, die die Beugungswellenlänge beeinflussen. Ein kolloidaler 3D-Kristall beugt Licht einer bestimmten Wellenlänge gemäß dem Bragg-Gesetz:

$$m\lambda = 2nd \sin \theta \quad (4)$$

Hierbei ist m die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge des einfallenden Lichts, n der mittlere Brechungsindex des aus Kolloiden und Lücken bestehenden Systems, d der Abstand zwischen den Gitterebenen und θ der Glanzwinkel zwischen dem einfallenden Licht und der Beugungsebene des Kristalls.^[97,110] Unter realen Bedingungen sind die Kolloidkügelchen in Matrixmaterialien wie Lösungsmitteln oder Polymeren eingebettet. Das Bragg-Gesetz kann unter Berücksichtigung des effektiven Brechungsindex des Systems näherungsweise in Form von Gleichung 5 ausgedrückt werden.

$$m\lambda = \sqrt{\frac{8}{3}} D \left(\sum_i n_i^2 V_i - \sin^2 \phi \right)^{1/2} \quad (5)$$

D ist der Abstand der Mittelpunkte benachbarter Kugeln, n_i und V_i sind der Brechungsindex bzw. der Volumenanteil der Einzelkomponenten, und ϕ ist der Winkel zwischen dem einfallenden Licht und der Normalen der Probe.^[111]

Aus diesen Gleichungen ergeben sich Leitlinien für den Entwurf von RPCs. Im Prinzip können stimulusresponsive Änderungen eines jeden Parameters, der im Bragg-Gesetz vorkommt und damit die Beugungswellenlänge beeinflusst, für die Realisierung responsiver photonischer Kristalle genutzt werden. Wir fassen hier die Parameter zusammen, die abgestimmt werden können, um die Eigenschaften photonischer Kristalle zu beeinflussen (Abbildung 1): 1) Die Gitter-

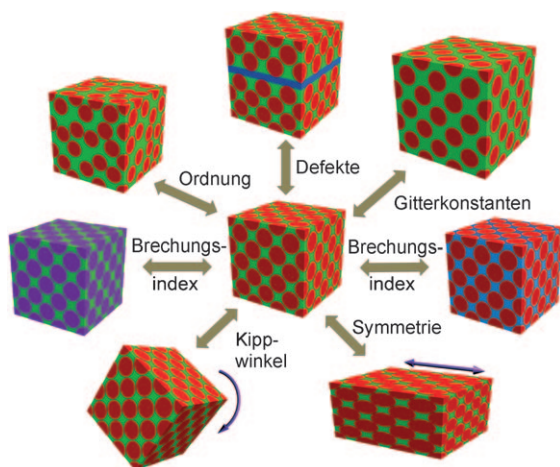


Abbildung 1. Parameter, die in einer responsiven photonischen 3D-Kristallstruktur eingestellt werden können.

konstante des Kristalls, einschließlich des Zwischenpartikelabstands in 3D-Systemen und der Schichtdicke in Bragg-Stapeln, ist der am häufigsten genutzte Parameter für das Abstimmen photonischer Eigenschaften. Bei 1D-Systemen müssen die Materialien der dielektrischen Schichten über Ausdehnungs- und Kontraktionseigenschaften verfügen. 3D-Kolloidkristalle können in eine Polymermatrix eingebettet sein, z.B. ein Hydrogel oder elastisches Polymer, die sich ausdehnen und zusammenziehen kann. Die Gitterkonstante und infolgedessen die Beugungswellenlänge des Kristalls

kann durch verschiedene Stimuli wie mechanische Verformung, Quellung/Schrumpfung des Hydrogels, temperaturinduzierte Polymerphasenübergänge und ladungsinduzierte Ausdehnung/Kontraktion beeinflusst werden. Ein sehr wichtiges System dieser Klasse sind 3D-Kolloidkristalle in einer responsiven Hydrogelmatrix. Die Beugungswellenlänge solcher Opal-Kompositstrukturen kann durch lösungsmittelabhängige Quellung und Schrumpfung abgestimmt werden, wobei die Wellenlänge nach Gleichung 6 vom Quellungsgrad des Hydrogels abhängt.^[112]

$$m\lambda = \sqrt{\frac{8}{3}} D(d/d_0) \left(\sum_i n_i^2 V_i - \sin^2 \phi \right)^{1/2} \quad (6)$$

Dabei bezeichnen d und d_0 die Größe des Gels im Gleichgewichtszustand bei einer bestimmten Bedingung bzw. im Referenzzustand.

2) Änderungen der Kristallstruktur wirken sich drastisch auf die photonischen Eigenschaften aus, indem die Ebenenabstände und die Packungsdichte der Beugungsebenen verändert werden. Oftmals ist die Änderung der Gitterkonstanten anisotrop, z.B. bei der mechanischen Streckung von in Elastomeren eingebetteten Kristallen, sodass sich die Kristallsymmetrie ebenfalls ändert.

3) Eine wichtige Strategie für den Entwurf von RPCs besteht in der Manipulation des effektiven Brechungsindex. Generell geht eine Änderung des Brechungsindex mit Phasenübergängen oder der Einführung neuer Substanz einher. Dies lässt sich z.B. erreichen durch die selektive oder nicht-selektive Absorption/Infiltration von Lösungsmitteln und Gasmolekülen, durch Hochtemperaturphasenübergänge, durch lichtinduzierte chromophore Phasenübergänge und durch die elektrisch induzierte Umorientierung von Flüssigkristallmolekülen. Es wurde auch berichtet, dass sich die Kolloidpartikel in einem Kolloidkristall bestehend aus einem optisch nichtlinearen Material bei Hochintensitätsbelichtung schlagartig aufheizen, wobei sich ihr Brechungsindex verringert.^[113,114]

4) Photonische Eigenschaften können effektiv abgestimmt werden, indem man die relative Orientierung eines photonischen Kristalls ändert, während die Richtung des einfallenden Lichts beibehalten wird. Die photonischen Kristalle müssen anisotrope Strukturen oder Eigenschaften haben, die es ihnen ermöglichen, als Reaktion auf einen externen Stimulus (z.B. ein elektrisches oder Magnetfeld) eine kontrollierte Rotation auszuführen. Diese Art der Abstimmung wurde vor allem an Systemen mit anisotropen magnetischen Strukturen demonstriert.

5) Eine andere Möglichkeit zur Abstimmung photonischer Eigenschaften ist das Einführen von Defekten mit responsiven Eigenschaften in die Struktur eines photonischen Kristalls. Zum Beispiel kann man RPCs aufbauen, indem eine Schicht aus Flüssigkristallen oder anderen steuerbaren Polymeren in einen Bragg-Stapel eingeschlossen wird. Das Variieren der Dicke oder des Brechungsindex infolge eines Stimulus kann die Lage des erlaubten Zustands innerhalb der ursprünglichen verbotenen Bandlücke verändern. Da viele Materialien mit verschiedenstem responsivem Verhalten

existieren, die als Defektschicht in einen Kristall eingebaut werden können, vergrößert sich die Vielfalt der Manipulationsmöglichkeiten beträchtlich.

6) In manchen Fällen lässt sich der Ordnungsgrad photonischer Strukturen durch externe Stimuli steuern (z.B. durch Lichtbestrahlung oder magnetische Felder), sodass die Beugungsintensität reversibel ein- und ausgeschaltet werden kann. In den folgenden Abschnitten werden die Mechanismen, Abstimmmethoden und Anwendungen verschiedener RPCs, die auf diesen Strategien beruhen, systematisch diskutiert.

4. Responsive photonische Kristalle

Responsive photonische Kristalle sind dielektrisch periodische Strukturen, deren Beugungswellenlänge oder -intensitäten auf physikalische oder chemische Stimuli hin verändert werden können. Zusätzlich zur Periodizität, die ein Kennzeichen der klassischen photonischen Kristalle ist, muss bei RPCs ein stimulusresponsives Material in das System eingeführt werden. Dafür gibt es im Wesentlichen zwei Wege. Im ersten Fall synthetisiert man die responsiven Materialien direkt als Baublöcke und verwendet diese dann zum Aufbau der photonischen Kristalle. Ein typisches Beispiel sind die durch Selbstorganisation von Blockcopolymeren gebildeten Bragg-Stapel, die Segmente enthalten, die sich in Gegenwart bestimmter Lösungsmittel ausdehnen können. Im zweiten Fall wird zuerst die periodische Struktur gebildet und dann das responsive Material in die Strukturzwischenräume eingeführt, um ein optisch abstimmbares, mechanisch stabiles Kompositmaterial zu erhalten. Falls das responsive Material keine genügende mechanische Festigkeit bietet, geht man so vor, dass man einen inversen Opal herstellt, indem man zuerst ein inertes Material in die Zwischenräume der periodischen Struktur einführt, um so ein festes Gerüst zu erhalten, und das periodische Templat anschließend durch Kalzinierung oder chemisches Ätzen entfernt. Die so erhaltene poröse Struktur wird dann schließlich mit dem responsiven Material ausgefüllt.

Bezüglich der responsiven Materialien hat man in beiden Fällen eine große Auswahl. Infrage kommen alle Substanzen, die Änderungen des Gitterparameters, des Brechungsindex, der Orientierung und der Ordnung der Kristallstruktur induzieren können. Typische Materialien sind Polymere, anorganische Feststoffe und einige Molekülspezies. Die allgemeine Vorgehensweise beim Entwurf und der Herstellung von RPCs beinhaltet die Auswahl des responsiven Materials entsprechend der jeweiligen spezifischen Anforderungen, die Einführung des responsiven Materials in photonische Kristalle und die Optimierung des photonischen Systems. Ein guter RPC ist gekennzeichnet durch ein schnelles Ansprechverhalten, reversible Abstimmbarkeit, einen großen Bereich, über den die Beugungswellenlänge oder -intensität abstimmbar ist, und die Möglichkeit zur Miniaturisierung für den Einbau in Funktionseinheiten.

4.1. Thermoresponsive photonische Kristalle

4.1.1. Thermisch angesteuerte RPCs auf der Basis von Polymerquelle

Polymerbasierte thermisch angesteuerte RPCs waren wahrscheinlich das erste Beispiel für RPCs, bei denen eine funktionelle und responsive Polymermatrix mit Kolloidkristallen kombiniert ist. Aufbauend auf den bahnbrechenden Arbeiten von Asher et al.^[97] wurde eine große Zahl von RPCs entwickelt, die strukturell sehr ähnlich sind, aber auf verschiedenste Stimuli ansprechen. Ein klassisches System besteht aus mesoskopisch periodischen Materialien, die hergestellt werden, indem man einen nicht-dichtgepackten Kolloidkristall in ein thermosensitives Hydrogel aus Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM) einbettet. PNIPAM ist ein thermosensitives Polymer, das bei seiner unteren kritischen Lösungstemperatur (LCST, 32 °C) in Wasser einen reversiblen Volumenphasenübergang zwischen einem hydratisierten und einem dehydratisierten Zustand vollzieht. Bei Temperaturerhöhung wird das Wasser aus dem Polymer ausgeschieden und das Polymer kontrahiert, sodass sich der Partikelabstand im Kolloidkristall verringert, was zu einer Blauverschiebung des Beugungssignals führt. Der Kompositfilm aus Hydrogel und Kolloidkristall schrumpft und quillt reversibel, wenn man die Temperatur zwischen 10 °C und 35 °C zirkulieren lässt. Die Beugungswellenlänge kann entsprechend zwischen 704 und 460 nm, d. h. über das gesamte sichtbare Spektrum, eingestellt werden.

Interessanterweise zeigten Kolloidkristalle, die aus reinen Hydrogelkolloiden aufgebaut waren, keine nennenswerte Änderung der Wellenlänge, dafür änderte sich aber die Intensität mit der Temperatur.^[97,115] Bei großen Temperaturänderungen fand ein vollständig reversibler Übergang zwischen geordneten und ungeordneten Zuständen statt. Erwärmt man über die LCST hinaus, so kann der ursprünglich dichtgepackte Kristall aufgrund der Schrumpfung der Hydrogelpartikel seine Ordnung nicht mehr aufrechterhalten und das System geht in eine fehlgeordnete, fließfähige Lösung über. Eine wesentliche Eigenschaft des Systems ist, dass es sich bei Abkühlung spontan in einen irisierenden Kristall zurückverwandelt. Hu et al. berichteten über ein verbessertes System bestehend aus PNIPAM-Kolloiden, die mit 2-Hydroxyethylacrylat modifiziert und dann mit Divinylsulfon kovalent verbunden wurden.^[116] Die kovalente Verbindung zwischen den Partikeln verbesserte zum einen die thermische Stabilität der Kristallstruktur erheblich, zum anderen wurde die Wiederherstellungszeit der geordneten Struktur bei niedriger Temperatur verkürzt, was hoch interessant für Anwendungen in Sensoren und Displays ist. Man nimmt an, dass in einem vernetzten System die gestörten Hydrogelpartikel durch Rückstellkräfte, die aus der Elastizität des Netzwerks resultieren, schnell wieder in ihre kristalline Gleichgewichtsposition zurückkehren.

Takeoka und Watanabe erweiterten die Synthese thermosensitiver Kompositfilme auf die Herstellung eines porösen kristallinen Gels mithilfe eines dichtgepackten SiO₂-Kolloidkristalls als Templat.^[117,118] Das poröse Gel wurde hergestellt, indem eine Lösung mit dem Monomer, dem Vernetzer und dem Initiator in einen vorab aggregierten

SiO₂-Kolloidkristall infiltriert und dort polymerisiert wurde. Die SiO₂-Kolloide wurden durch Ätzen mit HF selektiv entfernt, sodass das poröse Gel zurückblieb. Das SiO₂-freie poröse Gel sprach noch immer mit einer reversiblen photonischen Reaktion auf Temperaturänderungen an, was darauf schließen lässt, dass die nach Ätzen des SiO₂ verbliebenen Lücken weiterhin eine periodische Anordnung einnehmen (Abbildung 2). Der Abstimmbereich des photonischen Kristalls hing entscheidend von der Vernetzungsdichte des porösen Gels ab: Gele mit geringer Vernetzungsdichte zeigten ein stärkeres Quellen und führten bei Temperaturerhöhung zu einer größeren Rotverschiebung.

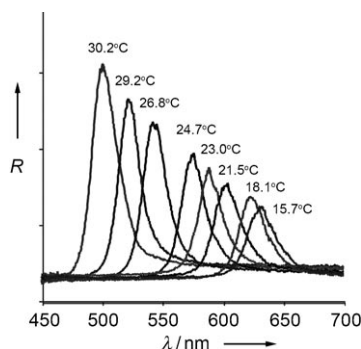


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit des Reflexionsspektrums von porösem NIPAM-Gel, erzeugt mit einem Kolloidkristalltemplat bestehend aus 210 nm großen SiO₂-Partikeln. R = Reflexionsvermögen. (Aus Lit. [117].)

Die Synthesestrategie wurde auf RPCs ausgedehnt, die auf zwei Arten von Stimuli ansprechen können.^[119–121] Ein poröses, durch die Copolymerisation von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) und Methacrylsäure (MAAc) hergestelltes Gel reagierte auf Veränderungen sowohl der Temperatur als auch des pH-Werts der umgebenden Lösung.^[119] Es wurde auch gefunden, dass auf einer Anode aufgebracht Poly(NIPAM-co-MAAc)-Gel elektrochemisch zwischen zwei willkürlichen Strukturfarben geschaltet werden kann.^[120] Das reversible Umschalten zwischen den zwei Farben erfolgt innerhalb weniger Minuten, da der pH-Wert in unmittelbarer Anodennähe durch die Elektrolyse des Wassers schlagartig sinkt und das Gel ab einem pH-Wert von 3,8 nicht weiter schrumpft. Ein anderes poröses Gel, das durch Copolymerisation von NIPAM und 4-Acryloylaminoazobenzol (AAB) synthetisiert wurde, zeigte eine ähnliche durchgängige Verschiebung der Beugungswellenlänge infolge einer isotropen Volumenänderung beim Aufheizen bzw. Abkühlen. Dieses Poly(NIPAM-co-AAB)-Gel konnte auch durch Bestrahlung bei 366 und 450 nm diskontinuierlich zwischen zwei Gleichgewichtszuständen geschaltet werden.^[121] Der lichtinduzierte Umschaltvorgang beruht auf der Änderung des Dipolmoments der am Polymernetzwerk gebundenen Azobenzolgruppe, die die freie Enthalpie des Mischvorgangs zwischen dem Polymernetzwerk und den Wassermolekülen beeinflusst. Somit bewirkt die reversible Änderung des Dipolmoments von Azobenzol eine Volumenänderung des Gels und infolgedessen der photonischen Eigenschaften.

Um komplexere photonische Kristallstrukturen zu erhalten, können lithographische Techniken verwendet werden. Durch holographische Lithographie erzeugten Yang et al. ein 3D-Hydrogel aus 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), dessen Beugungswellenlänge durch Temperaturänderung zwischen 25 °C und 50 °C im nahen Infrarotbereich zwischen 2200 und 1600 nm abgestimmt werden kann.^[122] Die Autoren konnten auch die viskoelastische Verformung des Systems durch Einfrieren der Morphologie durch chemische Gasphasenabscheidung einer dünnen SiO₂-Schicht auf dem Hydrogelnetzwerk nachweisen.

4.1.2. Thermisch angesteuerte RPCs auf der Basis von Phasenübergängen in anorganischen Materialien

Thermisch angesteuerte RPCs auf der Basis von Polymeren haben einige Nachteile, die ihre Anwendung unter bestimmten Umständen einschränken können. Zum Beispiel können Hydrogel-basierte RPCs nicht bei hohen Temperaturen verwendet werden, und die Schaltgeschwindigkeit zwischen zwei Zuständen kann oftmals unzureichend sein. Eine Alternative sind daher anorganische Materialien, deren Brechungsindex sich im Bereich eines Phasenübergangs stark ändert. Änderungen des Brechungsindex verlaufen normalerweise sehr viel schneller als die bei polymerbasierten RPCs auftretenden Volumenänderungen. Da sich allerdings die Brechungsindizes bei den Phasenübergängen nur geringfügig ändern, sind die Wellenlängenbereiche, über die abgestimmt werden kann, relativ schmal.

Xia et al. berichteten über photonische Kristalle bestehend aus Kern-Schale-Partikeln mit einem α -Se-Kern und einer Ag₂Se-Schale, die sich thermisch schalten ließen. Nach einer Temperaturerhöhung von 110 °C auf 150 °C war die Beugung von 1392 nach 1497 nm rotverschoben.^[38] Bei der Phasenübergangstemperatur von Ag₂Se (133 °C) war die Bandlücke der Kristalle mit der Temperatur reversibel veränderlich, weil sich beim Phasenübergang zwischen dem Halbleiter β -Ag₂Se und dem Leiter α -Ag₂Se verschiedene physikalische Eigenschaften einschließlich der dielektrischen Konstante ändern. Neben Ag₂Se wurden noch andere anorganische Materialien wie BaTiO₃, VO₂ und Si, deren Brechungsindizes sich bei Phasenübergängen signifikant ändern, als aktive Komponenten für thermisch angesteuerte RPCs untersucht.^[30,31,123] In SiO₂/VO₂-RPC z.B. ruft laserinduziertes Mikrotempern eines kleinen Strukturausschnitts binnen 500 ps einen Phasenübergang und die Verschiebung der Bandlücke hervor, was für optische Schalter in optoelektronischen Bauelementen interessant ist.^[30] Durch die Kombination eines Sol-Gel-Prozesses mit thermischer Behandlung wurde ferroelektrisches kristallines BaTiO₃ in die SiO₂-Kolloidkristalle eingeführt.^[31] In der Nähe des ferroelektrischen Phasenübergangs von BaTiO₃ (100–150 °C) war die photonische Bandlücke der Kompositkristalle stark temperaturabhängig, was auf eine Änderung des Brechungsindex von BaTiO₃ in der Nähe der Curie-Temperatur zurückgeführt wurde.

4.2. Chemisch responsive photonische Kristalle

4.2.1. Chemisch angesteuerte RPCs auf der Basis von Polymerquellung und -schrumpfung

Chemisch angesteuerte RPCs sind komplexe Systeme, da in diesem Fall verschiedene chemische Spezies, einschließlich Ionen, Lösungsmittel- und Gasmoleküle sowie Biomoleküle, einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des photonischen Kristalls ausüben. In Anlehnung an die bereits beobachtete Volumenänderung bei Polymerhydrogelen stellten Asher et al. die ersten ionensensitiven photonischen Hydrogelskristalle her, indem sie molekulare Erkennungsgruppen (Kronenether), die bestimmte Metallionen wie Pb^{2+} , Ba^{2+} und K^+ selektiv binden können, an den Polymerketten anbrachten.^[44,124,125] Die Bindung zwischen dem Kronenether und dem Kation platziert die positive Ladung auf dem Gelnetzwerk. Der darauffolgende Einstrom mobiler Gegenionen führte zur Quellung des Hydrogels, einhergehend mit einer Rotverschiebung der Beugung. Da der Quellungsgrad und dementsprechend die Verschiebung des Beugungssignals mit der Zahl der gebundenen Ladungen zusammenhängt, kann dieser RPC in Lösungen mäßiger Ionenstärke (0.1 μM bis 10 mM) Ionen wie Pb^{2+} detektieren. Ebenso wurden Hydrogele mit 4-Vinylbenzo-[18]Krone-6^[112] und 8-Hydroxychinolin^[126] modifiziert, um K^+ bzw. Cu^{2+} (sowie Ni^{2+} , Co^{2+} und Zn^{2+}) zu detektieren. Abbildung 3 zeigt Reflexionsspektren und Photographien poröser Gele, die auf Na^+ - und K^+ -Ionen unterschiedlicher Konzentrationen ansprechen. Beide Systeme zeigen bei Erhöhung der Ionenkonzentration im mM-Bereich eine Rotverschiebung. Zu beachten ist, dass bei extrem geringen Konzentrationen (<1 μM) eine Blauverschiebung auftritt, da es zur Bildung von Bisligand-Komplexen kommt, sodass das Gel stärker vernetzt und somit schrumpft.

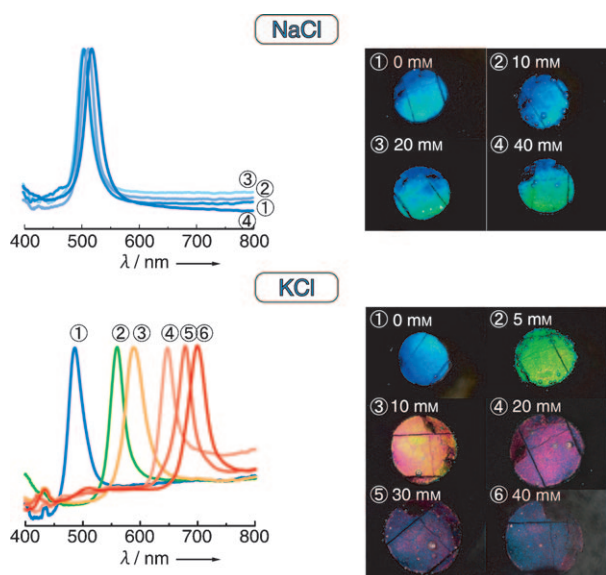


Abbildung 3. Reflexionsspektren und photographische Aufnahmen von periodisch geordneten porösen Gelen, die auf Natrium- und Kaliumionen ansprechen. (Aus Lit. [112]-)

Eine spezielle Klasse von RPCs sind pH-empfindliche Systeme, die die H^+ -Konzentration als einen wichtigen Parameter bei vielen wässrigen Reaktionen und Analysen detektieren können. Gemäß der allgemeinen Strategie für die Herstellung von RPCs kombinierten Braun et al. das responsive Material mit einem photonischen Kristall als Template. Sie erhielten einen pH-sensitiven RPC in Form eines inversen Opals auf Basis eines mesoporösen Hydrogels, das durch Polymerisation von HEMA und Acrylsäure (AA) synthetisiert wurde.^[111] Der RPC wies ausgezeichnete Eigenschaften auf, wie leichte Diffusion, schnelles Ansprechverhalten und gute mechanische Festigkeit. Bei Erhöhung des pH-Werts werden die Carboxygruppen des Polymerstrangs zu Carboxylationen ionisiert, was den osmotischen Druck (Donnan-Druck) erhöht und die Quellung des Hydrogels sowie die Verschiebung der Bragg-Beugung bewirkt. Die Beugungswellenlänge eines mit Phosphatpufferlösung imprägnierten pH-RPC zeigte eine Hysterese zwischen 544 und 850 nm, wenn der pH-Wert zwischen 2 und 7 zyklerte. Die Hysterese kann mit der Kinetik der Quellung und Schrumpfung des Hydrogels erklärt werden, die einem verzögerten diffusionsbestimmten Prozess mit einer Äquilibrierungszeit von ca. 20 min entspricht.

Eine wesentliche Störgröße bei der Detektion von Ionen, die in einer hohen Konzentration im mM-Bereich vorliegen, ist die Ionenstärke. Eine höhere Ionenstärke in der Lösung vermindert den osmotischen Druck (Donnan-Druck), wodurch das Gel beträchtlich schrumpft und das Ansprechverhalten der Ionen schließlich blockiert wird. Asher et al. berichteten über einen pH-RPC auf Polyacrylamid(PAAm)-Basis, bei dem ein Anstieg des pH-Werts von 2.0 auf 9.6 eine Rotverschiebung verursachte, auf die sich zwischen pH 9.6 und 11 aber eine Blauverschiebung anschloss. Letzteres liegt am Einfluss der Ionenstärke, die bei pH 11 etwa 1 mM beträgt.^[127] Das Ansprechverhalten dieses pH-RPC ließ sich verbessern, indem man Nitrophenolgruppen an den PAAm-Strang anhängte.^[128,129] Die Phenolgruppen dissoziieren bei höheren pH-Werten zu Phenolaten, und durch die höhere Wasserlöslichkeit der Phenolate quoll das Hydrogel nun stärker, was die Schrumpfung bei hoher Ionenstärke kompensierte. Abbildung 4 zeigt eine kontinuierliche Verschie-

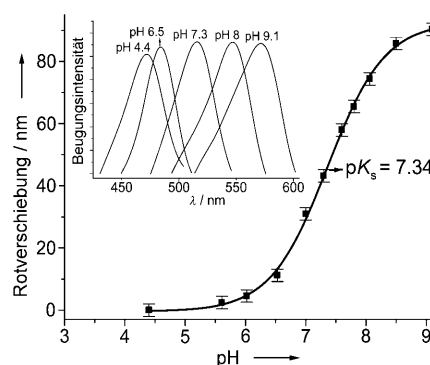


Abbildung 4. Ansprechverhalten eines mit 2-Nitrophenol modifizierten Hydrogel-Kolloidkristall-Kompositfilms auf den pH-Wert in einer wässrigen Lösung mit 150 mM NaCl. Im Einschub ist die Beugungswellenlänge des Films als Funktion des pH-Werts dargestellt. (Aus Lit. [128].)

bung der Bragg-Wellenlänge des modifizierten RPC von 470 nach 590 nm, die sich aus dem Anstieg des pH-Werts von 4.4 auf 9.1 in einer wässrigen Lösung mit 150 mM NaCl ergibt.

In bestimmten chemischen Umgebungen können chemisch angesteuerte RPCs sogar ein komplexeres optisches Ansprechverhalten zeigen. Ein poröses photonisches Gel aus Poly(NIPAM-[Ru-Komplex]) wurde beschrieben, das eine selbsterhaltende peristaltische Bewegung und periodische Beugungsänderungen zeigt, die vollkommen synchron mit einer nichtlinearen Belousov-Zhabotinsky(BZ)-Reaktion ablaufen.^[130,131] Das poröse Poly(NIPAM-[Ru-Komplex])-Gel wurde in den Hohlräumen eines SiO₂-Kolloidkristalls durch die Copolymerisation von NIPAM mit dem Ru-Komplex hergestellt. Anschließend wurde das Templat entfernt. Der Redoxzustand des Ru-Komplexes ändert sich während der BZ-Reaktion periodisch, sodass das Polymernetzwerk infolge des veränderten osmotischen Drucks im Gel zyklisch an- und abschwoll. War die Dicke des Gels kleiner als die Wellenlänge der chemischen Welle der BZ-Reaktion, so wurde im Gel eine selbsterhaltende peristaltische Bewegung erzeugt. Die poröse Struktur wurde so entworfen, dass sie das Ansprechverhalten der Quell- und Schrumpfvorgänge auf den Redoxzustand verbessert, sodass zwischen der mechanischen und der chemischen Oszillation keine Phasendifferenz auftritt. Die durch den Ru-Komplex hervorgerufene BZ-Reaktion lässt sich durch Bromidionen unterdrücken. Letztere werden durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht erzeugt, und eine hinreichend starke Bestrahlung (6.45 mW) stoppt die wurmartige Bewegung vollständig, die nach dem Abschalten des Lichtquelle aber wieder beginnt.

4.2.2. Chemisch angesteuerte RPCs mit poröser Struktur und abstimmbarem Brechungsindex

Ein anderer wirksamer Ansatz, um die Eigenschaften photonischer Kristalle abzustimmen, ist die Infiltration der porösen photonischen Struktur mit chemischen Spezies wie Lösungsmitteln und Dämpfen. Stein et al. berichteten über die Synthese von keramischen makroporösen inversen Opalmaterialien wie Silicium-, Aluminium- und Zirkonoxid durch Anwendung eines Sol-Gel-Verfahrens mit einem Polymertemplat, das im Anschluss entfernt wurde.^[132] Photonische Kristalle dieser Art waren in der Lage, Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Toluol und 1,2-Dibromethan zu differenzieren, da ihre Beugung in einem Lösungsmittel mit hohem Brechungsindex rotverschoben wird. Dieser Effekt kann mit dem Bragg-Gesetz und dem Snell-Gesetz erklärt werden. Durch die poröse Struktur und die mit ihr verbundene größere Änderung des Brechungsindex n verschob sich die Bandlücke mehr als dreimal so stark wie bei den Opalstrukturen.^[133] Das Ansprechverhalten dieses RPC ist präzise und vorhersagbar, bei Lösungsmitteln mit ähnlichen Brechungsindizes ist das Material aber unselektiv.

Den gleichen Ansatz verfolgten Miguez und Ozin et al., die die Porengröße weiter verringerten und mesoporöse Bragg-Stapel (MBS) auf Sol-Gel-Basis herstellten, die aus aufgeschleuderten Multischichten aus mesoporösem TiO₂ und SiO₂ bestanden. Die Kapillarkondensation in den Na-

noporen verstärkte die Empfindlichkeit gegenüber geringen Molekülkonzentrationen, und die Molekularsiebfunktionen bewirkten eine bessere Selektivität.^[134,135] Die unterschiedlichen Hydrophobien der Komponenten TiO₂ und SiO₂ bieten einen speziellen Vorteil für die Selektion zwischen Alkoholen und Alkanen mit sehr ähnlichen Brechungsindizes (z. B. *n*-Hexan und 2-Propanol). Erhöht man den Anteil des hydrophoberen SiO₂, so wird die Affinität für *n*-Hexan und damit die Quellung verstärkt. Man darf davon ausgehen, dass sich solche mesoporösen Bragg-Stapel über die Schichtdicke, Zusammensetzung und Oberflächeneigenschaften maßgeschneidert herstellen lassen. Abbildung 5a zeigt die SEM-

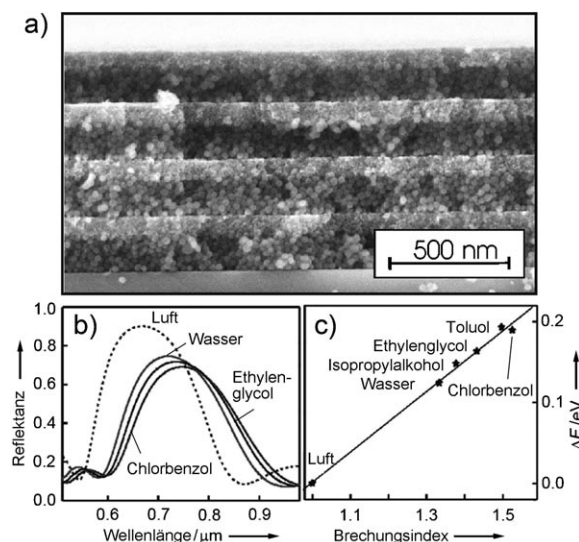


Abbildung 5. a) SEM-Aufnahme vom Querschnitt eines achtlagigen Bragg-Reflektors aus SiO₂- und TiO₂-Nanopartikeln. b) Reflexion des Bragg-Reflektors in Gegenwart von eingelagertem Wasser, Ethylenglycol und Chlorbenzol. c) Beziehung zwischen der Verschiebung des Bragg-Peaks und dem Brechungsindex. (Aus Lit. [136].)

Aufnahme des Querschnitts durch einen achtlagigen Bragg-Stapel mit SiO₂- und TiO₂-Nanopartikelschichten, die durch Schleuderbeschichtung abwechselnd auf das Substrat eingebracht wurden.^[136,137] Die Farbänderungen, die nach Infiltrieren mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Brechungsindizes auftraten, sind vielversprechend für die Differenzierung von Lösungsmitteln wie Wasser, Ethylenglycol (EG) und Chlorbenzol (Abbildung 5b). Abbildung 5c zeigt, dass die Beziehung zwischen der Verschiebung des Bragg-Peaks und dem Brechungsindex des Lösungsmittels linear verläuft.

Poröse Bragg-Stapel sind sowohl für Flüssigkeiten als auch für gasförmige Analyte zugänglich.^[106] Mit TiO₂-SiO₂-MBS, die ähnlich wie oben beschrieben durch Schleuderbeschichtung hergestellt wurden, hat man ebenfalls organische Dämpfe detektiert.^[136–138] Anders als Sol-Gel-Schichten, deren Porosität sich durch Alterung verändert, besitzen die mit wohldefinierten Nanopartikeln hergestellten Nanopartikel-MBS eine reproduzierbare Porosität sowie eine steuerbare Porengröße (indem man eine bestimmte Partikelgröße auswählt), und eine Perkolation der löslichen Vorstufe in die bereits abgeschiedene Schicht tritt nicht auf. Ein Austausch

des gasförmigen Stickstoffs im porösen Multischichtstapel gegen organische Gase verändert den Brechungsindex der SiO_2 - und TiO_2 -Schichten signifikant. Die Schicht kann also Auskunft über den relativen Druck von organischen Dämpfen wie Toluol in Stickstoff geben.^[138] Die Herstellungsmethode für diese MBS auf Nanopartikelbasis ist auch auf andere Materialien übertragbar. Speziell ist SnO_2 interessant, das für die Gasdetektion als besonders geeignet erscheint, weil hier die optischen Reaktionen mit der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit gekoppelt sind.

Die porösen SiO_2 -Bragg-Stapel werden meist durch elektrochemisches Ätzen hergestellt.^[139–141] Die Kopplung unterschiedlicher Arten der Erkennung mit dem optischen Ansprechverhalten ergibt hochempfindliche Fühler für organische Dämpfe und biochemische Wechselwirkungen. Die Direktsynthese von chemisch angesteuerten RPCs aus alternierenden TiO_2 - und Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)-(PHEMA)-Schichten führt man mittels chemischer Gasphasenabscheidung aus.^[142] Die Quellung der unvernetzten PHEMA-Schichten machte dieses organisch-anorganische Hybridmaterial zu einem hochempfindlichen neuartigen Bragg-Spiegel für Wasserdampf (Feuchtigkeit).

Einige natürliche photonische Strukturen eignen sich ebenfalls als RPCs, die auf chemische Spezies ansprechen. Die irisierenden Schuppen des Schmetterlings *Morpho sulikowskyi* zeigen unterschiedliche optische Reaktionen auf bestimmte Dämpfe, aus denen sich Informationen über deren Art und Konzentration ableiten lassen.^[45] In Einzelanalysen gelang es, chemisch ähnliche Dämpfe, nämlich Wasser, Methanol, Ethanol und Isomere von Dichlorethylen, zu identifizieren. Die Reaktion wird mit dem Zusammenspiel zweier Mechanismen erklärt: der physikalischen Adsorption und der Kapillarkondensation kondensierbarer Dämpfe in den Nanodomänen der Schuppen von *M. sulikowskyi*. In ihrer mechanistischen Untersuchung natürlicher RPCs haben Potyrailo et al. die Bedeutung des Zusammenwirkens der Oberflächeneigenschaften der Struktur mit den Eigenschaften der zu detektierenden Dämpfe – wie Oberflächenspannung, molares Volumen und Molekülgestalt und -größe – für den Entwurf künstlicher RPC-Systeme betont. Die Autoren führten aus, dass die Empfindlichkeit gegenüber dem Dampf vielleicht durch die Bildung hierarchischer Substrukturen mit größerer spezifischer Oberfläche und das Maßschneidern räumlich periodischer Oberflächenmerkmale verstärkt werden könnte.

4.3. Mechanisch responsive photonische Kristalle

Verglichen mit thermischen oder chemischen Stimuli ist das mechanische Pressen oder Strecken eine relativ einfache und wirksame Methode zur Kontrolle von Eigenschaften photonischer Kristallstrukturen. Um eine mechanische Verformung zu erreichen, benötigt man normalerweise ein elastisches Polymer. Die mechanisch angesteuerten RPCs sind Kompositstrukturen, die durch Infiltrieren einer vorgefertigten photonischen Kristallstruktur mit dem Monomer oder Präpolymer und anschließende Thermo- oder Photopolymerisation hergestellt werden. Bei Bedarf kann man das ur-

springliche Kristalltemplat nach der Polymerisation entfernen. Das maximale Verhältnis des mechanischen Pressens oder Streckens wird von den elastischen Eigenschaften der Polymermatrix bestimmt. Die meisten elastischen Systeme eignen sich für das Strecken. Mechanisch angesteuerte RPCs, deren Farbe sich beim Pressen ändert, werden mit Kristalltemplaten mit nicht-dichtgepackter Struktur erzeugt. Der Partikelabstand in Hydrogel-Kolloidkristall-Kompositen kann das 2.6fache der Partikelgröße betragen, was eine hinreichende Kompression des Gitters ermöglicht.

Asher et al. berichteten 1994 über einen Kompositfilm mit Kolloiden aus *N*-Vinylpyrrolidon, Acrylamid und Polystyrol, dessen Beugungswellenlänge durch Streckung des Materials von 573 auf 538 nm blauverschoben wurde. Die Ursache dieses Effekts war die Abnahme des Gitterabstandes in der Normalenrichtung des Films.^[110] Um die mechanische Festigkeit zu erhöhen, ersetzte man das Matrixmaterial PAAm-Hydrogel durch Polymethylacrylat (PMA) oder Polyethylenglycolmethacrylat (PEGMA), und die Reaktion auf die Streckung des entstandenen Films fiel ähnlich aus.^[143,144] Die Verformung der mechanisch angesteuerten RPCs und die Änderung ihrer Beugungseigenschaften sind normalerweise bei Wegnahme der mechanischen Spannung reversibel. Die Erholungszeit hängt von den elastischen Eigenschaften der jeweiligen Polymermatrix ab.

Der abstimbare Wellenlängenbereich der mechanisch angesteuerten RPCs wird vom Volumenanteil des Polymers und dem Streckverhältnis (L/L_0) bestimmt. Bei einem gegebenen Streckverhältnis zeigt ein „weiches“ photonisches Hydrogel mit höherem Polymeranteil eine stärkere Wellenlängenverschiebung,^[143] während bei einem PMA- SiO_2 -Film die Beugungswellenlänge bis zu einem Streckverhältnis von 1.35 allmählich blauverschoben wird. Um ein größeres Streckverhältnis realisieren zu können, stellten Tsutsui et al. eine inverse Opalstruktur mit einem Hydrogelgerüst aus reinem PMMA her. Bei Streckung des Films auf ein Verhältnis von 1.6 betrug die Peakverschiebung hier 80 nm.^[37] Fudouzi et al. stellten eine elastische Siliconplatte mit reversibel abstimmbarer Farbe her, indem sie eine dünne Schicht von PS-Kolloidkristallen in Polydimethylsiloxan (PDMS) einbetteten.^[145] In Abbildung 6a ist dargestellt, wie sich bei einer Streckung in horizontale Richtung die vertikale Ausdehnung der Platte und der Abstand der (111)-Gitterebenen verkürzen, sodass eine Blauverschiebung eintritt. Gemäß Abbildung 6b verlagert sich die Peakposition während der Streckung von 590 nach 560 nm. Ab einem gewissen Streckverhältnis kommt es aufgrund des Kontakts benachbarter Kolloidpartikel zu keiner weiteren Verschiebung des Beugungspeaks.

Ogleich die Verformung und die Verschiebung der Beugungswellenlänge bei den oben diskutierten mechanisch angesteuerten RPCs reversibel waren, war ihre mechanische Festigkeit nicht zufriedenstellend. Bedingt durch die elastischen Eigenschaften eines klassischen Hydrogels mit hohem Wasseranteil war die Erholungszeit nach der Verformung zudem verhältnismäßig lang (zwischen einigen Sekunden und mehreren Stunden). Eine neue Entwicklung ist das wasserfreie, robuste und schnell ansprechende Komposit von Foulger et al.,^[146] das durch Quellung des photonischen PEGMA-

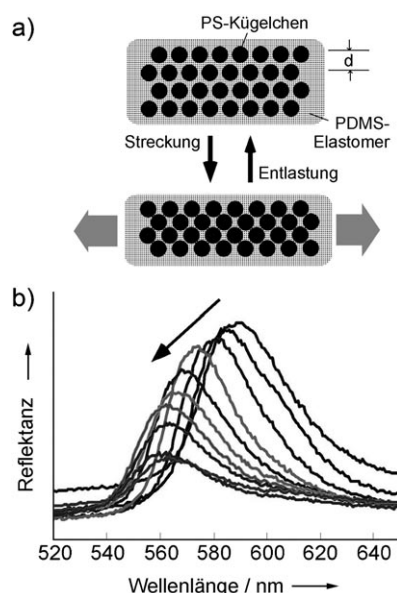


Abbildung 6. a) Konzept der reversiblen Änderung eines Gitterabstands durch Streckung eines PS-Kolloidkristalls, der in die Matrix eines PDMS-Elastomers eingebettet ist. b) Die Beziehung zwischen der Lage der Reflexionspeaks und der Streckung eines Silicongummis. Die Peakposition wandert von 590 nach 560 nm; der Pfeil kennzeichnet die allmähliche Abnahme der Intensität der Reflexion. (Aus Lit. [145].)

PS-Hydrogels mit 2-Methoxyethylacrylat (MOEA) und nachfolgende Photopolymerisation hergestellt wurde. Der Hauptbestandteil (> 80 %) des erhaltenen Komposits ist polymerisiertes MOEA, das die Übergangstemperatur (T_g) auch weitgehend bestimmt. Das MOEA-Monomer ist teilweise oder komplett durch andere Acrylate ersetzbar. Dies wurde ausgenutzt, um die thermomechanischen Eigenschaften dieses RPC für das Strecken und Pressen bei verschiedenen Temperaturen maßzuschneidern. Eine an einen PMOEA-Film angelegte Kompressionsspannung von 145 kPa verlagerte den Beugungspeak von 610 nach 517 nm, und 100 ms nach dem Aufheben der Spannung kehrte die Bandlücke zurück. Wurde dieser PMOEA-RPC mit einem piezoelektrischen Aktuator gekoppelt, so ließ sich bei einer Vorspannung von 240 V der Abstimmbereich der Wellenlänge auf maximal 172 nm ausdehnen. In einem externen Feld mit Rechteckschwingungen konnte die Antwortfrequenz 200 Hz erreichen. Ein mechanochromes Ansprechverhalten kann auch mit den intrinsischen elektroaktiven Eigenschaften einer dielektrischen Dünnschicht gekoppelt werden, insbesondere wenn die Dielektrizitätskonstante der PMOEA-Schicht durch den Einbau von Ag-Nanopartikeln erhöht ist.^[41]

4.4. Optisch responsive photonische Kristalle

Die optische Bestrahlung ist ein genauer und effektiver Stimulus für photonische Kristalle mit photosensitiven Molekülen. Gewöhnlich beruht die Funktionsweise optisch angesteuerter RPCs auf der lichtinduzierten Änderung der

Gitterstruktur oder des Brechungsindex der Komponenten. Sato et al. berichteten über einen mit Malachitgrün-Carbinolbase (MG) getränkten SiO_2 -Kolloidkristall, dessen Partikelanordnung photochemisch durch die Änderung der freien Ionenkonzentration und der Oberflächenladung der Partikel verändert werden konnte.^[36] Unter UV-Licht (300 nm) werden die neutralen MG-Moleküle unter Bildung zweier geladener Fragmente, MG^+ und OH^- , ionisiert. Diese schirmen die elektrostatischen Kräfte zwischen den Partikeln ab und verursachen einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang (begleitet vom Verschwinden der Beugung), wenn die Zahl der freien Ionen den kritischen Wert übersteigt. Nach der Bestrahlung lassen sich die geordnete Struktur und die Beugung durch einen Wärmeprozess teilweise wiederherstellen, allerdings mit einer verminderten Intensität und leicht vergrößertem Partikelabstand.

Asher et al. stellten optisch angesteuerte RPCs her, bei denen anstelle der Intensität die Beugungswellenlänge variierte.^[42,147] Einer dieser optisch angesteuerten RPCs basiert auf dem kovalent an ein Polymer-Kristall-Komposit gebundenen Spirobenzopyran-Chromophor. Letzteres wird durch Bestrahlung mit UV- oder sichtbarem Licht photoisomerisiert, wodurch sich die Ladungsverteilung in den Molekülen, somit die freie Mischungsenergie und letztlich das Volumen des Komposits im Dimethylsulfoxid(DMSO)-Medium verändern. Die Anregung von Spiropyran mit einem YAG-Laser (355 nm) verursacht eine Rotverschiebung der Beugung, und die Anregung seines UV-Isomers Merocyanin mit einem Ar^+ -Laser (515 nm) eine Blauverschiebung. Der Brechungsindex ändert sich bei diesen geringen Spiropyrankonzentrationen nur wenig, und die Verschiebung der Beugung wird als eine Folge der Volumenveränderung des Komposits angesehen. Die Verschiebung der Beugungswellenlänge zwischen den zwei Zuständen beträgt ca. 13 nm und ist vollständig reversibel, doch werden die Gleichgewichtszustände erst nach 25 min erreicht.

Ist der Volumenanteil des eingebauten Spiropyrans hoch, so kann ein optisch angesteuerter RPC mit abstimmbarem Brechungsindex erhalten werden.^[148,149] Nach Sato et al. sollte eine starke Veränderung der Bandlücke durch Bestrahlen realisierbar sein, wenn man die Aggregate eines photochromen Farbstoffs so auswählt, dass die Frequenz der Elektronenschwingung des aggregierten Zustands nahe an der photonischen Bandlücke liegt, während die Frequenz des nicht-aggregierten Zustands weit von der Lücke entfernt ist.^[148] Der optisch steuerbare Farbstoff war ein Spiropyran-derivat, 1',3'-Dihydro-3',3'-dimethyl-6-nitro-1'-octadecyl-8-docosanoyloxymethylspiro[2H-1-benzopyran-2,2'-[2H]indol]. Bei UV-Bestrahlung unterliegt das Farbstoffmolekül einer Photoisomerisierung von der Spiropyran- in die Merocyanin-Form und bildet in einem thermischen Prozess spontan J-Aggregate. Der Brechungsindex der gebildeten J-Aggregate des Merocyanins ist wellenlängenabhängig. Oberhalb 600 nm ist er größer und bei kürzeren Wellenlängen kleiner als der konstante Brechungsindex des Spiropyrans. Die Änderung des Brechungsindex führt bei einem 275 nm großen SiO_2 -Opal zu einer Rotverschiebung der Beugung um 37 nm (Ausgangswert 725 nm) und bei einem 195 nm großen SiO_2 -Opal zu einer Blauverschiebung um 6 nm (Ausgangswert 488 nm).

Diese Veränderungen sind beim Wiederherstellen der ursprünglichen Konformation des Farbstoffs bei 120 °C reversibel. Mit einem anderen Spiropyranderivat, 1,3-Dihydro-1,3,3-trimethylspiro-[2*H*-indol-2,3'-[3*H*]-naphth[2,1-*b*]-[1,4]oxazin], wurde gezeigt, dass eine ähnliche Abstimmung der Wellenlänge auch ausschließlich durch die Bestrahlung mit Licht (UV und sichtbar) erzielt werden kann.^[149] Abbildung 7 zeigt die Photoisomerisierungsreaktion zwischen den

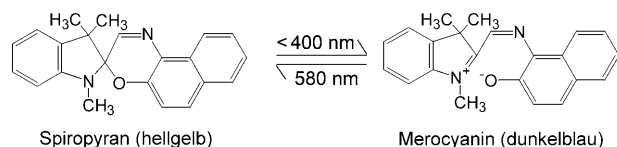


Abbildung 7. Photoisomerisierung zwischen den Spiropyran- und Merocyanin-Formen eines photochromen Farbstoffs bei der Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht. (Aus Lit. [149].)

Spiropyran- und Merocyanin-Formen bei der Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht. Zwar ist die reversible Wellenlängenverschiebung (10 nm) kleiner als im vorigen System, aber das Umschalten erfolgt sehr schnell in 20–30 s. Um eine stärkere Verschiebung zu erreichen, könnten photochrome Farbstoffe entworfen werden, deren Brechungsindex sich in der Nähe der Frequenz ihrer Elektronenschwingung stark verändert.

Neben photoempfindlichen Molekülen sind auch Flüssigkristalle für responsive photonische Kristalle geeignet, da sie verschiedenartige Reaktionen auf externe optische, thermische und elektrische Einflüsse zeigen. Auf der Grundlage eines nematisch-isotropen Phasenübergangs eines photochromen Flüssigkristalls, 4-Butyl-4'-methoxyazobenzol (AzoLC), der zusammen mit 4-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) in einen inversen SiO₂-Opal eingebaut wurde, entwickelten Sato et al. einen optisch angesteuerten RPC, dessen Beugung ein- und ausgeschaltet werden konnte.^[150,151] Anfangs ist die Reflexion dieses Systems blockiert, weil aufgrund der bipolaren Struktur in der nematischen Phase die dielektrische Konstante und deshalb die Lichtbeugung eine Zufallsverteilung haben. UV-Bestrahlung führt zu einer *trans-cis*-Photoisomerisierung von AzoLC und einem nematisch-isotropen Phasenübergang, sodass der Brechungsindex homogenisiert und eine Beugung beobachtet wird. Ebenso kann die Reflexion durch eine mit sichtbarem Licht induzierte umgekehrte Photoisomerisierung wieder ausgeschaltet werden. Das Ein- und Ausschalten ist sehr gut in Bestrahlungszyklen reproduzierbar.

Der Einbau der gleichen Flüssigkristalle (5CB und AzoLC) in einen gestreckten inversen PMMA-Opal ergab einen interessanten doppelbrechenden photonischen Kristall.^[152] Anders als bei der bipolaren Struktur ordneten sich die LC-Moleküle in der nematischen Phase entlang der Längsstreckung an. Beim Bestrahlen des Kristalls mit parallel polarisiertem Licht verursachte der große Unterschied der Brechungsindizes entlang der Längsstreckung eine Reflexion. Wurde die Polarisationsrichtung verändert, so verschwand allmählich die Reflexion infolge des sinkenden Kontrasts der

Brechungsindizes, bis die senkrechte Richtung erreicht war. Bei UV-Bestrahlung fand ein nematisch-isotroper Phasenübergang statt, durch den der Beugungspeak bei parallel polarisiertem Licht blauverschoben wurde, während bei senkrecht polarisiertem Licht Beugung induziert wurde. Die Bestrahlung mit sichtbarem Licht kann den umgekehrten Phasenübergang von der isotropen zur nematischen Phase bewirken. Zwei solche Filmfragmente mit unterschiedlichen Bandlücken können so gestapelt werden, dass ihre Längsstreckungen senkrecht zueinander angeordnet sind. Gu et al. demonstrierten ein photonisches Bauelement mit diesem Aufbau, das die Bestimmung der Polarisation des einfallenden Lichts aus den relativen Intensitäten der beiden Beugungen erlaubte.

4.5. Elektrisch responsive photonische Kristalle

4.5.1. Elektrisch angesteuerte RPCs auf Flüssigkristallbasis

Durch die anisotrope Gestalt und Anordnung der Moleküle sind Flüssigkristalle auch optisch stark anisotrop. Da die Ausrichtung der Moleküle sehr empfindlich von elektrischen Feldern abhängt, wurden photonische Kristalle mit eingelagerten Flüssigkristallen sehr intensiv für die Herstellung elektrooptischer Bauelemente untersucht. Die Anwendung von LC-RPCs in der Physik und Optik wird in vielen aktuellen Forschungsprojekten untersucht,^[153–158] und wir beschränken uns hier auf die Diskussion grundlegender Prinzipien.

Wie beschrieben, erfolgt die Synthese LC-basierter elektrisch angesteuerter RPCs gewöhnlich durch das Einlagern von LC-Molekülen in die porösen Bereiche eines photonischen Kristalls. Das Abstimmen wird typischerweise durch eine Umorientierung der LC-Moleküle im elektrischen Feld erreicht. Ozaki und Yoshino et al. berichteten über einen in einen SiO₂-Opal eingelagerten nematischen LC (5CB), dessen Beugungspeak durch eine Verstärkung des elektrischen Feldes blauverschoben werden kann. Ein elektrisches Feld von 160 V verschob die Beugungswellenlänge um 5.5 nm.^[159] Verursacht wird dieses Ansprechverhalten von der Umorientierung der Moleküle im elektrischen Feld, bei der sich die LC-Moleküle parallel zur Richtung des einfallenden Lichts ausrichten. Dabei wird die ordentliche Komponente (n_o) des Brechungsindex größer, und der mittlere (effektive) Brechungsindex (n_{av}) wird kleiner. Die theoretische Verschiebung bei vollkommener Ausrichtung aller Moleküle im elektrischen Feld ist noch größer, wird aber wegen des hohen Anteils immobilisierter LC-Moleküle nahe der Oberfläche des festen Substrats nicht erreicht. Mit dem Anstieg im μ s-Bereich und einer Erholungsdauer im ms-Bereich ist das elektrooptische Ansprechverhalten solcher LC-RPCs auf ein sich änderndes elektrisches Feld sogar noch schneller als bei konventionellen verdrillt-nematischen (twisted nematic, TN) Zellen. Bei einem ähnlichen SiO₂-Opal mit eingelagerten 4-(*trans*-4'-Pentylcyclohexyl)benzonitril(PCH5)-LCs induzierte das elektrische Feld eine Blauverschiebung der Bragg-Beugung, sofern die Molekülachsen der Flüssigkristalle parallel zu den Kolloidoberflächen ausgerichtet waren. Bei einer senkrechten Ausrichtung der Moleküle zu den Kolloidober-

flächen wurde keine Verschiebung beobachtet, was den Zusammenhang zwischen der Moleküllorientierung und dem Brechungsindex von LC-RPCs erneut bestätigt.^[32]

Im Vergleich zur Opalstruktur steht im inversen Opal ein größeres leeres Volumen (ca. 74 %) für die Einlagerung von Flüssigkristallen bereit. Die stärkere optische Anisotropie lässt somit eine bessere Abstimmbarkeit durch elektrische Modulation erwarten. Ozaki et al. berichteten über eine inverse Opalmatrix eines Polymers mit eingelagerten 5CB-Kristallen. Die Reaktion auf ein stärkeres elektrisches Feld ergab eine ähnliche Blauverschiebung der Reflexion (Abbildung 8).^[160] Bei einer Spannung von 300 V war die Verschie-

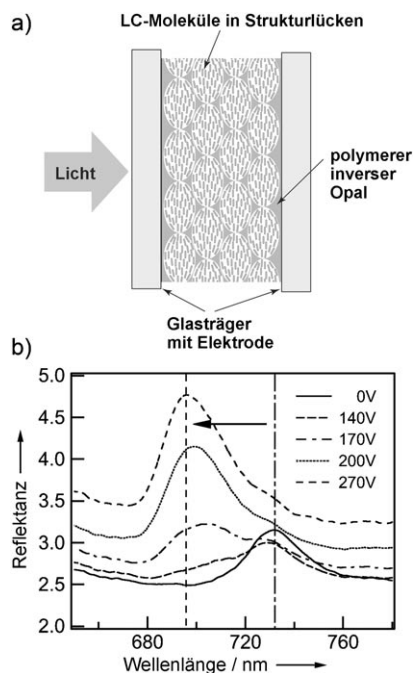


Abbildung 8. a) Ein von zwei transparenten Elektroden umschlossener Polymerfilm mit inverser Opalstruktur, in den Flüssigkristalle eingelagert sind. b) Die Reflexionsspektren zeigen die Abhängigkeit der Beugung vom angelegten elektrischen Feld. (Aus Lit. [160].)

bung 35 nm, was mit dem großen Volumenanteil der LC-Moleküle erklärt wurde. Der Wert von 150 V ist eine Schwelle, unterhalb der sich die Reflexion fast nicht mehr ändert, während darüber eine monotone Blauverschiebung beobachtet wird. Mit diesem breiteren Abstimmbereich liegt die Reaktionszeit noch immer im Bereich konventioneller gedrillt-nematischer Zellen (1–2 ms). Werden Flüssigkristalle mit niedrigem Brechungsindex in einem inversen Opalgerüst eines Materials mit hoher dielektrischer Konstante, z. B. Si, eingelagert, dann kann die orientierungsabhängige Abstimmbarkeit des LC in Kombination mit dem starken dielektrischen Kontrast dazu führen, dass sich die photonische Bandlücke beim Anlegen eines elektrischen Feldes vollständig öffnet oder schließt.^[161]

4.5.2. Elektrochemisch angesteuerte RPCs

Ozin et al. haben jüngst einen besonderen elektrisch angesteuerten RPC vorgestellt, der aus einer Opalstruktur und dem Netzwerk eines Metallpolymers bestand, dessen Oxidationsstufe stufenlos verändert werden konnte.^[162] Grundlage für diesen Aufbau war eine frühere Studie an einem Kompositfilm, der auf chemische Redoxmittel ansprach und dessen Funktionsweise auf der Lösungsmittelquellung infolge der Redoxreaktion beruht. Ein solches Ansprechverhalten kann noch verbessert und vereinfacht werden, indem man anstelle des Redoxmittels positive oder negative elektrische Potentiale anwendet.^[163] Bei einer typischen Synthese lagert man zuerst eine Mischung aus einem di- oder trifunktionellen Thiol, einem Photoinitiator und Polyferrocenylsilan(PFS)-Derivaten mit endständigen C=C-Bindungen, z. B. Polyferrocenylmethylvinylsilan (PFMVS) und Polyferrocenyldivinylsilan (PFDVS), in SiO₂-Kolloidkristalle ein. Im UV-Licht polymerisiert die Mischung in einer Thiol-En-Vernetzungsreaktion, bei der ein kontinuierliches Netzwerk eines Metallpolymers entsteht. Der Polymer-SiO₂-Kompositfilm wurde zwischen zwei mit Indiumzinnoxid(ITO) beschichtete Glasscheiben gebracht, mit einem organischen Elektrolyt auf Lösungsmittelbasis gefüllt und mit Epoxidkleber versiegelt.^[162] Beim Anlegen eines Oxidationspotentials an den Kompositfilm wurden den Eisenatomen des PFS-Gerüsts Elektronen entzogen. Zur Neutralisierung der entstandenen positiven Ladungen diffundierten gleichzeitig Anionen vom Elektrolyten in das Polymer. Das zugeführte Lösungsmittel lässt das Polymer aufquellen, was die Rotverschiebung der Beugung des photonischen Systems bewirkt. Umgekehrt kehren beim Anlegen eines Reduktionspotentials Elektronen in das Polymer zurück, und gleichzeitig werden Anionen und Lösungsmittel ausgeschieden, was mit der Blauverschiebung der Beugung verbunden ist. Die Stabilität der photonischen Leistung des Films wurde mit einer Abfolge von 100 Oxidations-Reduktions-Zyklen demonstriert. Das Umschalten zwischen zwei Beugungszuständen kann innerhalb von Sekunden erfolgen. Für die elektrische Bistabilität des Films spricht, dass die Position des Beugungspeaks nach dem Entfernen des elektrischen Feldes noch für etwa 2 h aufrechterhalten blieb.

Ein Nachteil des SiO₂-PFS-Films ist, dass das Elektrolyt ein SiO₂-Opalgitter durchdringen muss, dessen Hohlräume bereits mit Polymergelen ausgefüllt sind. Der relativ dichte Film behindert den Transport von Elektronen und Ionen, verlängert die Reaktionszeit, verkleinert den Abstimmbereich und erhöht die zur Steuerung der Baueinheit notwendige Spannung. Deshalb entwarf man eine inverse Opalstruktur, die nur aus dem Netzwerk eines PFS-Metallpolymers besteht (Abbildung 9a),^[164] die insgesamt eine deutlich bessere Leistung zeigte. Beim ursprünglichen SiO₂-PFS-Film mit 0.5 Mol-% Vernetzer und bei einer Vorspannung von 3.2 V betrug die Verschiebung der Beugung 210 nm. Der Film mit inverser PFS-Opalstruktur und 5 Mol-% Vernetzer zeigte, mit einer geringeren Vorspannung von 2.8 V, eine Verschiebung von 300 nm (Abbildung 9b). Normalerweise verkleinert eine stärkere Vernetzung eines polymeren RPC den Abstimmbereich der Beugung. Deshalb fasziniert die

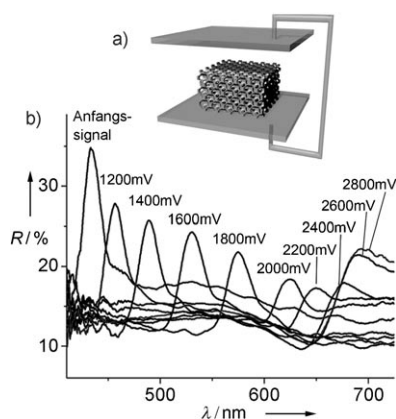


Abbildung 9. a) Aufbau der elektrochemischen Zelle, die für die elektrische Aktuation von RPCs hergestellt wurde. b) Die Reflexionsspektren zeigen den Zusammenhang zwischen der Beugung des elektrischen RPC und der angelegten Spannung. (Aus Lit. [164].)

Möglichkeit, RPCs mit breitem Abstimmbereich und ohne eine Beeinträchtigung ihrer Festigkeit (durch geringere Vernetzung) erzeugen zu können. Die eindrucksvolle Leistung wird mit der hochporösen Struktur erklärt, durch die viel Filmoberfläche mit dem Elektrolyten in Kontakt steht, was den Transport von Elektronen und Ionen begünstigt. Diese wichtigen Arbeiten haben die Entwicklung anderer RPCs auf elektrochemischer Grundlage stimuliert, z. B. die des inversen Opals auf der Basis von Polypyrrol.^[165]

Neben redoxaktiven Matrices können auch Polyelektrolyt-Hydrogele zur Herstellung elektrisch angesteuerter RPCs dienen. Wie beschrieben, schaltet der poröse Poly(NIPAm-co-MAAc)-Film mit inverser Opalstruktur bei einer bestimmten Temperatur durch elektrochemische Anregung schnell zwischen zwei willkürlichen Farbzuständen um.^[120] Ausgelöst wird die photonische Reaktion von einer räumlich-zeitlichen Änderung des pH-Werts während der Elektrolyse in der Nähe der auf dem Film angebrachten Elektrode. Beim Anlegen einer Spannung von 1.8 V sinkt der pH-Wert an der Anode, wo überschüssige H^+ -Ionen die Dissoziation von Methacrylsäure blockieren, innerhalb von 15 min auf 3.8 ab. Der sinkende osmotische Druck (Donnan-Druck) führt zum Schrumpfen des Hydrogels und zu einer Blauverschiebung der Beugung um 220 nm. Ein wichtiger Aspekt ist, dass die Schrumpfung über die Dauer der Elektrolyse aufrechterhalten bleibt. Dieses System hat allerdings auch Nachteile wie die starke Volumenänderung, welche die Farbänderung begleitet, eine ungenügende Langlebigkeit und langsames Ansprechverhalten.

Eine andere Art von elektrischen Polyelektrolyt-RPCs beruht auf der elektrophoretisch induzierten Schrumpfung eines Hydrogelfilms.^[166] Durch Copolymerisation von 2-Hydroxyethylmethacrylat und [3-(Methacryloylamino)propyl]trimethylammoniumhexafluorophosphat wurde ein Poly(HEMA-co-MAPTA- PF_6)-Hydrogelfilm hergestellt, zwischen eine Kohlenstoff-Kathode und eine ITO-Anode eingeschlossen und mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dimethylformamid (DMF) und 1,4-Dioxan infiltriert. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes bewirkt die auf das Kat-

ionen-Polymergerüst einwirkende elektrophoretische Kraft die Kontraktion des inversen Opals senkrecht zur Filmebene sowie kleinere Gitterabstände. In Anbetracht der schwachen ionischen Wechselwirkung zwischen $MAPTA^+$ und PF_6^- hat das MAPTA- PF_6 die Aufgabe, die Dissoziation der Ionen und das Aufladen der Polyelektrolytmatrix zu gewährleisten. Die typische Verschiebung der Beugung (12 V Vorspannung in DMF) von 60 nm ist für optische Umschaltanordnungen ausreichend, aber die relativ hohe Vorspannung (10–30 V), langsame Reaktion (60 s bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands) und die Rotverschiebungen sind potentielle Hindernisse für die praktische Anwendung.

4.6. Magnetisch responsive photonische Kristalle

4.6.1. Baublöcke und Wechselwirkungen zwischen Partikeln

Magnetisch angesteuerte RPCs sind ein Sonderfall innerhalb der Klasse der responsiven photonischen Kristalle. Sie werden gewöhnlich so aufgebaut, dass man magnetische Komponenten direkt in die kolloidalen Baublöcke einlagert, die dann ohne eine weitere Behandlung auf externe Felder ansprechen können.^[167–169] Da der Ansprechmechanismus in den Baublöcken integriert ist, ist die Leistung solcher magnetisch angesteuerter RPCs, z. B. ihr Abstimmbereich und ihre Reaktionszeit, eng mit den Eigenschaften des jeweiligen magnetischen Kolloids verknüpft.^[170] Beim Entwurf eines magnetisch angesteuerten RPC sind folgende Anforderungen zu berücksichtigen: 1) Die Kolloide sollten von einheitlicher Form sein, ihre Größe sollte bei schmaler Größenverteilung kontrollierbar sein (sodass die Gitterkonstante genau eingestellt werden kann), und Kristalldefekte sollen weitgehend eliminiert werden. 2) Für eine hohe Beugungsintensität werden Materialien benötigt, die sich in ihren Brechungsindizes stark vom umgebenden Medium unterscheiden. 3) Als Voraussetzung für ein reversibles optisches Ansprechverhalten müssen die Kolloide superparamagnetisch sein, sodass externe Magnetfelder signifikante magnetischen Wechselwirkungen auslösen. 4) Bevorzugt werden Kolloidpartikel aus reinen magnetischen Materialien mit hohem magnetischem Sättigungsmoment. Solche Materialien zeigen ein besseres Ansprechverhalten auf das externe Magnetfeld und erfordern eine geringere Feldstärke als Ansprechschwelle. 5) Die Oberflächeneigenschaften der magnetischen Partikel sollten so beschaffen sein, dass die Partikel einerseits sehr gut im Dispersionsmedium löslich sind, und andererseits die Abstoßung ausreichend groß ist, um während des Selbstorganisationsprozesses die magnetisch induzierte Anziehung auszugleichen.

Die geordnete Struktur eines magnetisch angesteuerten RPC kann mit oder ohne externe Magnetfelder erzeugt werden. Gewöhnlich erreicht man die magnetische Abstimmung durch Änderungen des Partikelabstands und/oder der Kristallstruktur infolge magnetisch induzierter Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. Für die dynamische Strukturabstimmung scheint eine nicht-dichtgepackte Kolloidanordnung, die in eine leicht verformbare Matrix (z. B. eine Flüssigkeit) eingebettet ist, erforderlich zu sein. Typischerweise erzeugt das Einwirken eines Magnetfeldes auf eine

Lösung mit Magnetkolloiden eine magnetische Kraft $F_m = \nabla(\mu B)$ auf die Packung, die die Partikel zum Maximum des lokalen magnetischen Gradienten zieht, eine magnetische Anziehungskraft $F_{ma} = 6(\mu^2/d^4)$ zwischen zwei parallel zum Magnetfeld benachbarten Partikeln sowie eine Abstoßungskraft $F_{mr} = 3(\mu^2/d^4)$ zwischen zwei Partikeln, die senkrecht zum Feld angeordnet sind (μ ist das induzierte magnetische Moment, B die Stärke des externen Feldes und d der Abstand zwischen den Partikeln).^[171] Gewöhnlich erzeugt die stark aufgeladene Oberfläche der Kolloidpartikel eine abstoßende elektrostatische Wechselwirkung $F_{er} = \pi \epsilon \zeta^2 \kappa r e^{-\kappa h}$, wobei ϵ die dielektrische Konstante, ζ das Zeta-Potential, κ^{-1} die Debye-Hückel-Länge, r der Partikelradius und h der Oberfläche-zu-Oberfläche-Abstand zweier benachbarter Partikel ist. Sind diese Kräfte etwa gleich groß, so ist jede Veränderung ihres Gleichgewichts mit der Veränderung des Partikelabstandes und Strukturaufbaus verbunden. Zweifellos ist die reversible Abstimmung durch eine Änderung der Stärke des externen Magnetfeldes die beste Methode. Zu den Vorteilen der magnetischen Anregung zählen die kontaktlose Steuerung, sofortige Wirkung (im Gegensatz zu Systemen, die auf der langsamen Diffusion von Spezies wie Lösungsmitteln oder Ionen beruhen) und die einfache Integration in elektronische Bauelemente.

4.6.2. Magnetisches Abstimmen vorgefertigter 3D-Kolloidkristalle

Die ersten magnetisch angesteuerten RPCs beruhen auf der magnetischen Abstimmung vorgefertigter Kolloidkristalle. Wegen der relativ geringen Dichte der magnetischen Komponenten in den Kolloidbaublöcken erwies es sich als schwierig, diese Partikel mit Magnetfeldern direkt zu ordnen. Durch die Selbstorganisation stark geladener monodisperser superparamagnetischer PS-Kolloide mit 17 Gew.-% Eisenoxid-Nanopartikeln stellten Asher et al. einen photonischen Kristall her, der im Magnetfeld gesteuert werden konnte.^[171,172] Außerhalb des Magnetfeldes ordnen sich diese Partikel in entionisiertem Wasser auf engem Raum zu nicht-dichtgepackten kristallinen Strukturen an, was die Folge einer starken elektrostatischen Abstoßung ist. Hier wird die Gitterkonstante von der Partikelzahldichte und der Kristallsymmetrie bestimmt. Ein angelegtes Magnetfeld stört das ursprüngliche Gleichgewicht der magnetischen Kräfte, und die Beugung der vorgefertigten Kolloidkristalle wird magnetisch steuerbar (Abbildung 10). Die Erhöhung des Magnetfeldgradienten von 1.5 auf 5.4 kOe cm⁻¹ ergab eine Blauverschiebung der Beugung von 560 auf 428 nm. Diese Peakverschiebung entspricht der Verkleinerung des (111)-Netzebenenabstands im Kolloidkristall von 206 auf 153 nm.

Obschon die photonischen Eigenschaften mit einem Magnetfeld ansprechbar waren, war der Volumenanteil des magnetisch aktiven Materials so klein, dass sich die ursprüngliche Partikelanordnung mithilfe eines Magnetfeldes nicht wiederherstellen ließ. Die in einem konventionellen Selbstorganisationsprozess entstandenen Kolloidkristalle sind zwar nicht-dichtgepackt, aber wegen des relativ kleinen Partikelabstands kann ein externes Magnetfeld nur sehr kleine Änderungen induzieren. Man kann auch eine Festform dieser

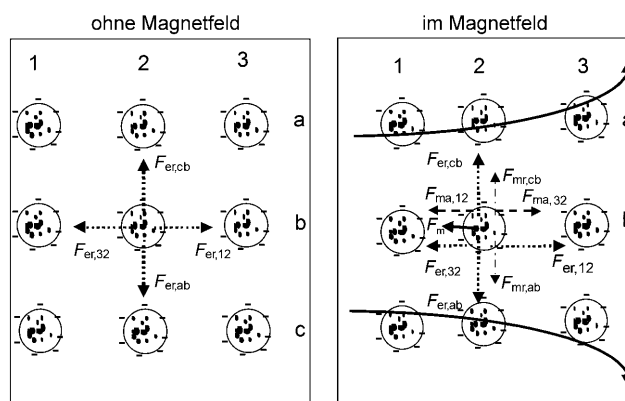


Abbildung 10. Die auf superparamagnetische Partikel innerhalb eines Kolloidkristalls einwirkenden Kräfte mit und ohne angelegtes Magnetfeld. F_{er} : elektrostatische Abstoßungskraft; F_{ma} : dipolare magnetische Anziehungskraft; F_m : externe magnetische Kraft; F_{mr} : dipolare magnetische Abstoßungskraft. (Aus Lit. [171].)

magnetisch angesteuerten RPCs untersuchen, wenn man den Kolloidkristall mithilfe einer thermischen Polymerisation in eine PAAm- oder Poly-HEMA-Hydrogelmatrix überträgt. Infolge des Erstarrungsprozesses waren die Ausdehnung und Kontraktion des Gitters allerdings wesentlich eingeschränkt, sodass die magnetfeldinduzierte Verschiebung der Beugung nur 10 nm betrug.

4.6.3. Aufbau und Abstimmung kettenartiger photonischer Strukturen mithilfe von Magnetfeldern

Das Vorhandensein magnetisch induzierter anziehender Wechselwirkungen und abstoßender elektrostatischer Wechselwirkungen ist eine ideale Voraussetzung für die Selbstorganisation von Kolloidpartikeln zu geordneten Strukturen.^[173] Es kommt darauf an, die magnetisch induzierten Anziehungskräfte entweder mit einem stärkeren Magneten oder durch die Verstärkung des magnetischen Moments der Einzelpartikel zu vergrößern. Für einen magnetisch angesteuerten RPC, der sich durch einen breiten Abstimmungsbereich und sofortiges Ansprechverhalten auszeichnet und für dessen Steuerung eine geringe Feldstärke ausreicht, werden Baublöcke mit stark magnetischen Komponenten benötigt. Bibette et al. fanden, dass Emulsionströpfchen, die eine hohe Konzentration an Eisenoxid-Nanopartikeln enthalten, in einem Magnetfeld sofort geordnete Strukturen bilden.^[174,175] Da Emulsionen aber keine thermodynamisch stabilen Systeme sind, ist die Langzeitstabilität der Öltröpfchen gegenüber Dissoziation oder Aggregation für die praktische Anwendung problematisch.

Wir entwickelten kürzlich einen Hochtemperatur-Polyolprozess für die Synthese von superparamagnetischen, polyelektrolytbedeckten kolloidalen Magnetit-Nanokristallclustern (Fe₃O₄-CNCs) mit einheitlichen und einstellbaren Größen zwischen 30 und 200 nm.^[176] Jeder Fe₃O₄-CNC besitzt eine einzigartige clusterartige Struktur bestehend aus miteinander verbundenen, ca. 10 nm großen primären Nanokristallen. Damit ist sichergestellt, dass ihr superparamagnetisches Verhalten bei Raumtemperatur selbst dann noch er-

halten bleibt, wenn die Gesamtgröße die kritische Größe zwischen ferromagnetischem und superparamagnetischem Magnetit (30 nm) überschreitet. Eine Schicht kovalent gebundener Polyelektrolyte sorgt dafür, dass die Oberfläche der Fe_3O_4 -CNCs stark geladen ist und sie in wässriger Lösung gut dispergiert sind. Da der ganze Cluster aus Magnetit besteht, ist die Sättigungsmagnetisierung dieser CNCs viel höher, und deshalb zeigen sie auch eine stärkere Reaktion auf externe Magnetfelder als einzelne Magnetit-Nanopunkte oder Magnetit/Polymer-Komposite. Ausgestattet mit diesen Eigenschaften ordnen sich die Fe_3O_4 -CNCs und ihre Abkömmlinge in fast jedem Lösungsmittel leicht zu photonischen Strukturen an, die sich mit zunehmender Stärke des angelegten Magnetfeldes durch brillante Farben von Rot bis Blau auszeichnen.^[67,177,178] In Abbildung 11 sind Photographien der

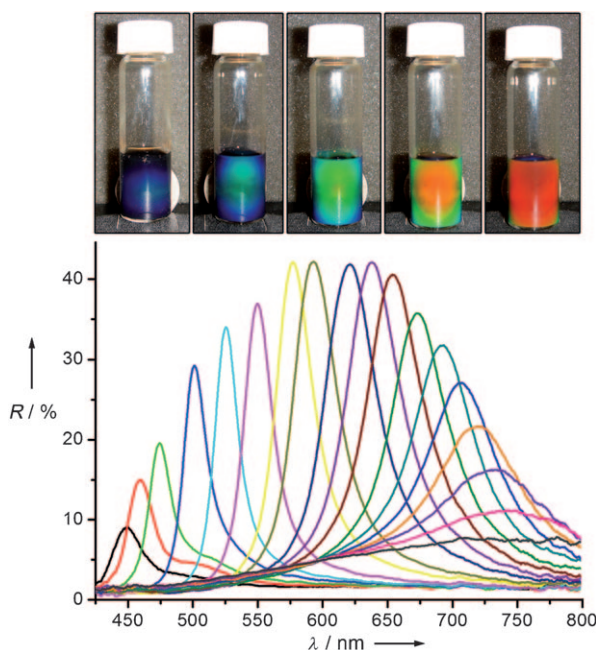


Abbildung 11. Oben: Ansprechverhalten photonischer Kolloidkristalle auf ein äußeres Magnetfeld zunehmender Stärke (von rechts nach links). Unten: Abhängigkeit des Reflexionsspektrums vom Abstand zwischen Probe und Magnet: Ein kleiner werdender Abstand bewirkt eine Blauverschiebung der Beugungspeaks. (Aus Lit. [67].)

selbstorganisierten photonischen Kolloidkristalle in Wasser in einem sich ändernden externen Magnetfeld gezeigt. Die Reflexionsspektren zeigen die Abhängigkeit des Beugungspeaks vom Abstand zwischen Probe und Magnet. Das optische Ansprechverhalten auf das externe Magnetfeld ist unmittelbar, vollständig reversibel und kann einen weiten Spektralbereich (> 300 nm) abdecken. Die typische Feldstärke, die für die Ordnung der CNCs und die Farbabstimmung benötigt wird, liegt zwischen 50 und 500 Gauß.

Aus In-situ-Studien mit optischer Mikroskopie ist bekannt, dass es sich bei den magnetisch aggregierten Strukturen um parallele Partikelketten mit periodischen Partikelabständen handelt (Abbildung 12a,b).^[68] Die periodische Partikelanordnung innerhalb der Einzelketten wurde auch in

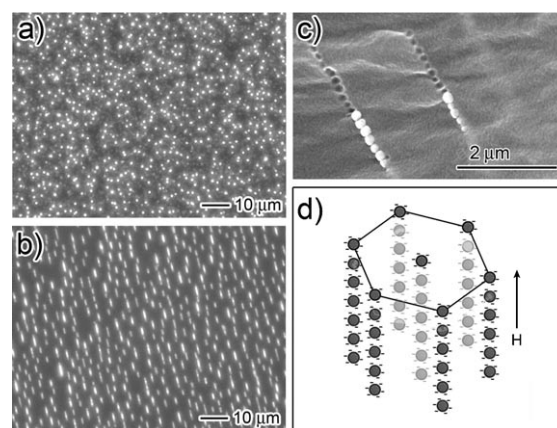


Abbildung 12. a,b) Dunkelfeldmikroskopische Aufnahmen von Fe_3O_4 -Kolloidpartikeln, die in einem flüssigen Film dispergiert sind, in einem äußeren Magnetfeld zunehmender Stärke. Unter der Einwirkung des Magnetfeldes ordnen sich die superparamagnetischen Partikel in Ketten an. c) SEM-Bilder von Ketten aus Fe_3O_4 -Partikeln mit einer SiO_2 -Hülle, die in der Polymermatrix fixiert sind, bestätigen die periodische Partikelanordnung innerhalb der Kette. d) Schematische Darstellung der Struktur der im äußeren Magnetfeld selbstorganisierten Fe_3O_4 -Kolloide. (Aus Lit. [68].)

einer Untersuchung bestätigt, bei der man den Aufbau innerhalb einer Polymermatrix fixierte und ein Fragment des Komposits parallel zur Kettenrichtung herauschnitt (Abbildung 12c).^[179,180] Diese photonische Struktur, die schematisch in Abbildung 12d dargestellt ist, unterscheidet sich von den oben diskutierten 3D-Kolloidkristallen grundlegend. So liegt hier ein viel kleinerer Volumenanteil der Kolloidpartikel in Lösung vor (ca. 0.1 %).^[68] Durch die geringe Partikeldichte ist genügend Platz für ein sofortiges Umschalten zwischen dem hochgeordneten und dem völlig ungeordneten Zustand, was eine breite Abstimmung der Partikelabstände ermöglicht. Wahrscheinlich trägt der große Kontrast der Brechungsindizes von Magnetit und Wasser entscheidend dazu bei, dass die Beugung selbst unter diesen verdünnten Bedingungen einigemaßen stark ist.

Ein wichtiger Faktor für den erfolgreichen Aufbau von magnetisch angesteuerten RPCs in wässrigen Lösungen ist das Gleichgewicht zwischen feldinduzierter magnetischer Anziehung und elektrostatischer Abstoßung.^[67] Senkrecht zum Magnetfeld sind sowohl die elektrostatische als auch die magnetische Wechselwirkung abstoßend, sodass sich die Partikelketten gegenseitig auf Distanz halten und die unmittelbare Aggregation solange verhindert wird, bis die magnetische Packungskraft überwiegt. Die Verstärkung des Magnetfeldes verstärkt die anziehende Magnetkraft, und benachbarte Partikel nähern sich einander an, bis sich elektrostatische Abstoßung und magnetische Anziehung schließlich gegenseitig ausgleichen. Dabei kommt es zu einer Blauverschiebung der Beugung. Bei Abschwächung des Magnetfeldes wird die Beugung allmählich rotverschoben, und sie verschwindet letztlich völlig, wenn das Kolloid in den Zustand der Unordnung übergeht. Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang sowie die Abstimmung der Beugung sind vollständig reversibel.

Für die Anordnung von magnetischen Partikeln in polaren organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Isopropylalkohol und Ethylenglycol (EG) wird ein anderer Mechanismus der stark abstoßenden Wechselwirkung benötigt, da nunmehr die elektrostatischen Wechselwirkungen weitgehend abgeschwächt sind und der Kontakt zwischen den Partikeln durch magnetische Anziehung auf einen kritischen Wert erhöht ist.^[177] Deshalb wurden die Fe_3O_4 -CNCs mit einer dünnen SiO_2 -Schicht modifiziert, die die Dispergierbarkeit in den Lösungsmitteln gewährleistet und die Bildung einer Solvationschicht um die Partikel über Wasserstoffbrücken ermöglicht. Bei gegenseitiger Annäherung zweier Partikel und dem Überlappen ihrer Solvationschichten entsteht eine stark abstoßende Solvationskraft.^[181,182] Die elektrostatische Kraft bleibt bei langen Abständen wirksam, und bei kleinen Partikelabständen dominiert die Solvationskraft. Bei RPCs, die in Alkoholen aufgebaut wurden, ist deshalb das Beugungsprofil als Reaktion auf die sich ändernde Feldstärke asymmetrisch, während ein wässriges System ein symmetrisches Profil ergibt.

Der Aufbau von magnetisch angesteuerten RPCs in unpolaren Lösungsmitteln ist sehr schwierig, weil in derartigen Systemen die elektrostatische Wechselwirkung weitgehend vernachlässigbar ist. Wegen der kleinen Dielektrizitätskonstanten und der daraus folgenden größeren Bjerrum-Länge im Vergleich zu Wasser ist das Erzeugen einer Ladungstrennung in einem unpolaren Lösungsmittel außerordentlich kompliziert.^[183,184] Um eine starke elektrostatische Abstoßung zu erzeugen, wurden den unpolaren Dispersionen Ladungskontrollreagentien wie Natriumbis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat (AOT) zugegeben.^[178] Die so erhaltenen umgekehrten Micellen mit Durchmessern von einigen Nanometern können die Energieschwelle für die Ladungstrennung auf der Partikeloberfläche herabsetzen, und sie können durch die Stabilisierung ihrer Gegenionen in den Micellen die Oberflächenladungen verstärken.^[184–186] Diese langreichweitige elektrostatische Abstoßung kann die magnetische Anziehung ausgleichen und ermöglicht so die Anordnung der mit hydrophobem *n*-Octadecyltrimethoxysilan (ODTMS) modifizierten Fe_3O_4 @ SiO_2 -Kolloide in abstimmbaren photonischen Strukturen. Im Vergleich zu den wässrigen und alkoholischen Lösungen ist das unpolare System gekennzeichnet durch ein schnelles und vollständig reversibles optisches Ansprechverhalten auf externe Felder, Langzeitstabilität, eine einigermaßen starke Beugungsintensität und einen breiten Abstimmbereich von etwa 150 nm.

Da sich die Periodizität der Partikel aus dem Gleichgewicht der Kräfte ergibt, kann jede mögliche Änderung dieser Kräfte als ein Stimulus für das Abstimmen der photonischen Eigenschaften dienen. Die einfachste Möglichkeit ist wohl ein Magnetfeld. Die Stärke eines Elektromagneten kann über die elektrische Stromstärke und die eines Permanentmagneten mit dem Abstand zwischen Probe und Magnet eingestellt werden. Das Abstimmen der elektrostatischen Abstoßung ist eine weitere wirksame Methode. In einem Magnetfeld konstanter Stärke wird z.B. die Abnahme der Ionenstärke einen größeren Abstand zwischen den Partikeln und letztlich eine Rotverschiebung des Beugungspeaks ergeben. Bei einem gebräuchlichen Aufbau bevorzugt man die magnetisch gesteu-

erte Abstimmung, weil man die Stärke der Magnetfelder innerhalb eines breiten Bereichs und ohne Beeinträchtigung der chemischen Umgebung steuern kann. Am wichtigsten dabei ist, dass man bei starker Wechselwirkung zwischen magnetischer Anziehung und elektrostatischer Abstoßung immer einen hohen Ordnungsgrad und eine große Beugungsintensität erwarten kann. Die Partikelgröße bietet auch die Möglichkeit, den Abstimmbereich der Beugungswellenlänge über die größenabhängigen magnetischen Momente zu beeinflussen.^[68] In Abbildung 13 werden photonische Strukturen, deren Partikel unterschiedlich groß sind, hinsichtlich ihres Abstimmbereichs verglichen. Generell ordnen sich kleinere (< 100 nm) CNCs nur unter dem Einfluss starker Magnetfelder zu geordneten Strukturen an, und sie streuen blaues Licht. Größere Cluster (> 150 nm) streuen in einem relativ schwachen Magnetfeld rotes Licht, und die geordnete Struktur kann instabil werden, wenn das externe Feld zu stark

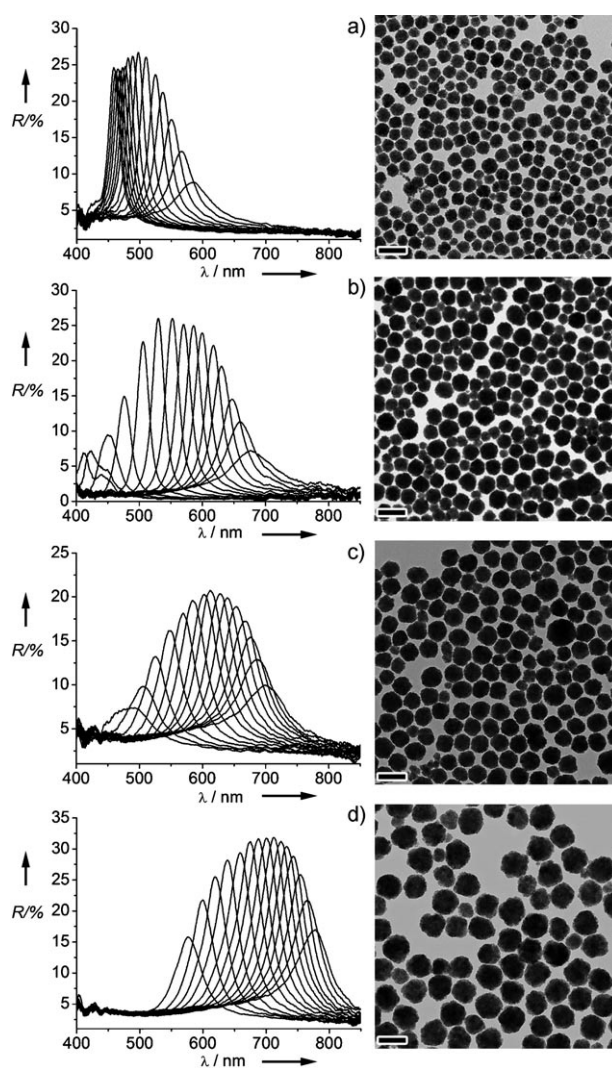


Abbildung 13. Reflexionsspektren von kolloidalen Fe_3O_4 -CNC-Lösungen. Der Abstimmbereich der Beugungswellenlänge hängt von der Partikelgröße der Fe_3O_4 -CNCs ab. Mittlere Durchmesser: a) 91, b) 108, c) 130, d) 180 nm. Die Maßstabsbalken entsprechen 200 nm. Bei abnehmendem Abstand zwischen Magnet und Probe wird die Lage des Beugungspeaks in allen Fällen blauverschoben. (Aus Lit. [68].)

ist. Mittelgroße Cluster (100–150 nm) bilden stabile geordnete Strukturen, deren Beugung über den gesamten sichtbaren Spektralbereich hinweg abstimmbar ist.

Die superparamagnetischen Kolloiddispersionen zeigen ein schnelles optisches Ansprechverhalten auf externe Magnetfelder. Setzt man eine Lösung von Fe_3O_4 -CNCs einem periodisch mit einer Frequenz von einigen Hz wechselnden Magnetfeld aus, so wird die Beugung synchron mit dem Magnetfeld ein- und ausgeschaltet. Unsere Messung ergab für das wässrige System eine Umschaltfrequenz von ca. 30 Hz. Jedoch nimmt die Beugungsintensität ab, wenn die Frequenz des externen Feldes erhöht wird, weil bei höheren Frequenzen nur kurze Partikelketten entstehen können und die Vereinigung mehrerer kurzer Ketten zu einer längeren Kette eine gewisse Zeit beansprucht.

4.6.4. Magnetisches Abstimmen der Orientierung photonischer Kristalle

Ein weiterer Parameter, der zum Entwurf abstimmbarer photonischer Systeme genutzt werden kann, ist die Winkelabhängigkeit der photonischen Bandlückeneigenschaften. Eine allgemeine Anforderung ist, dass der externe Stimulus eine Umorientierung der photonischen Kristalle induziert. Die Wahl fällt dabei zuerst auf Magnetfelder, die die Drehung von festen Objekten mit magnetischen Komponenten bewirken können. Xia et al. stellten ein dünnes Plättchen aus superparamagnetischen photonischen Kristallen her, indem sie Polystyrol-Kolloide in einem kommerziellen wässrigen Ferrofluid aus Magnetit-Nanopartikeln (< 15 nm) zusammenfügten und das Polymertemplat anschließend durch Kalzinierung entfernten.^[187] Gesteuert durch die Orientierung eines Magnetstabs kann das im wässrigen Medium suspendierte Material stufenlos parallel oder senkrecht zur Ebene gedreht werden, und die Beugung zeigt eine Blauverschiebung, wenn das Plättchen von einer horizontalen in eine vertikale Orientierung gebracht wird. Ebenso konnten Asher et al. die Orientierung eines magnetischen photonischen Kristallfilms auf der Basis ferromagnetischer Materialien abstimmen.^[188] In einem starken Magnetfeld wurde ein Kolloidkristall aus ferromagnetischen CoFe_2O_4 /PS-Partikeln bei der Polymerisation in eine Acrylamid-Hydrogelmatrix eingebettet. Das magnetische Moment der Einzelpartikel wurde dabei permanent parallel zum externen Feld ausgerichtet, sodass die Schicht insgesamt ein makroskopisches magnetisches Moment besaß. Der entstandene ferromagnetische Kompositfilm wurde in kleine Teile geschreddert und in einem flüssigen Medium dispergiert. Das Anlegen eines Magnetfeldes parallel zur Detektionssonde bewirkte, dass sich die zuvor zufällig orientierten Fragmente nach oben ausrichteten, wobei die Beugungsintensität beträchtlich anwuchs. Des Weiteren kann man zwei ferromagnetische Kompositkristallfilme mit unterschiedlichen Gitterkonstanten miteinander verkleben, die dann als ein reversibler photonische Kristallspiegel dienen können. Durch eine 180°-Drehung des externen Magnetfeldes kann der Film von seiner Ober- auf die Unterseite gedreht werden, was dem Umschalten zwischen den entsprechenden Reflexionswellenlängen gleichkommt.

Für einen schnellen und leichten Betrieb ist es sehr wünschenswert, dass die magnetischen photonischen Kristalle in viele kleine Einheiten unterteilt werden können, deren Ausrichtung sich je nach Bedarf entweder individuell oder im Ganzen kontrollieren lässt. Wir haben jüngst magnetochromatische Mikrokügelchen vorgestellt, die aus einer Polymermatrix und geordneten Ketten aus superparamagnetischen Partikeln bestehen.^[179] Die Herstellung der Mikrokügelchen erfolgte durch die Anordnung superparamagnetischer Kolloidpartikel in den Emulsionströpfchen eines UV-härtenden Polyethylenglycoldiacrylat(PEGDA)-Harzes und eine unmittelbar daran anschließende UV-Aushärtung, die die Tröpfchen polymerisierte und die geordneten Strukturen fixierte. Wie schon beschrieben, ordnen sich die in den Flüssigkeitströpfchen dispergierten superparamagnetischen Fe_3O_4 @ SiO_2 -Kern/Schale-Partikel im Magnetfeld zu eindimensionalen Ketten an, die das sichtbare Licht beugen und das Einstellen der Farbe mithilfe des Feldes erlauben. Die UV-initiierte Polymerisation des Harzes fixiert die periodischen Strukturen innerhalb der Mikrokugelntröpfchen, und die Beugungseigenschaft bleibt erhalten. Da sich die superparamagnetischen Ketten tendenziell parallel zu den Feldlinien ausrichten, kann die Orientierung der photonischen Mikrokügelchen und demzufolge ihre Beugungsfarbe leicht kontrolliert werden, indem man die Orientierung des Kristallgitters zum einfallenden Licht mit Magnetfeldern verändert (Abbildung 14). Man kann die Beugung der Mikrokü-

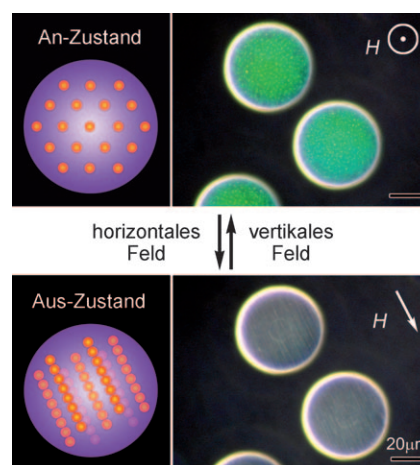


Abbildung 14. Schematische Darstellung und lichtmikroskopische Aufnahmen zum magnetochromatischen Effekt durch die Drehung von Mikrokügelchen, die kettenartige photonische Strukturen enthalten, im Magnetfeld. (Aus Lit. [179].)

gelchen einfach auf „Ein“ und „Aus“ stellen, indem man die Kügelchen im externen Magnetfeld dreht. Bei sorgfältiger Richtungssteuerung der externen Felder ist es auch möglich, die Mikrokügelchen in einen Zwischenzustand bei einem bestimmten Kippwinkel zu bringen. Die zugehörige drehwinkelabhängige Verschiebung der Wellenlänge ist mit der Bragg-Gleichung in Einklang. Seine ausgezeichnete Stabilität in Kombination mit der Möglichkeit des schnellen Ein- und

Ausschaltens der Beugung mithilfe von Magnetfeldern macht dieses System für Anwendungen wie Farbdisplays, wiederbeschreibbare Schilder und Sensoren interessant.

4.7. Responsive photonische Defekte

Eine weitere Strategie für die Herstellung von RPCs ist der Einbau responsiver Materialien als Punkt-, Linien- und Flächendefekte in photonische 2D- und 3D-Kristalle. Passive Defekte können mit Top-down-Methoden wie Lithographie,^[54,189] Zwei-Photonen-Direktschreiben,^[190] holographische Lithographie^[13] und mikrorobotische Manipulation erzeugt werden.^[191,192] Analog zur Abstimmung der Bandlücke bei defektfreien photonischen Kristallen kann die Transmission der Defektmode mit den meisten der bereits diskutierten Stimulationstypen angesteuert werden.

Zum Beispiel besteht die Möglichkeit, Flüssigkristallmoleküle als Defektschicht zwischen zwei identische Bragg-Stapel einzubauen. Die Transmission der Defektmode solcher photonischer 1D-Kristalle lässt sich dann steuern, indem man die optische Länge der Defektschicht durch Umorientieren der LC-Moleküle im angelegten elektrischen Feld manipuliert.^[193] In einem speziellen Fall wurde ein farbstoffdotierter nematischer Flüssigkristall als Defektschicht in einen SiO₂/TiO₂-Bragg-Stapel eingelagert (Abbildung 15). Bei Anregung mit einem Pumplaser (Nd:YAG) oberhalb der Energieschwelle wurde eine Laseremission der Defektmode auf der dem einfallenden Licht gegenüberliegenden Seite beobachtet. Das Anlegen eines verstärkenden elektrischen Feldes bewirkte durch die feldinduzierte Umorientierung der LC-Moleküle eine Blauverschiebung der Beugungswellenlänge.^[194] Ein ähnlicher Defektlaser, bei dem die Laseremission ebenfalls elektrisch steuerbar war, wurde erzeugt, indem man die farbstoffdotierten LCs als Material der Emissionsschichten durch ein leitendes Polymer ersetzte. Allerdings war in diesem Fall die Intensität geringer, weil die Photonen im wesentlichen in der Defektschicht festgehalten wurden.^[195]

Die Defektmode von 3D-Kolloidkristallen mit einer Defektschicht aus Polynatriumstyrolsulfonat/Polyallylaminhydrochlorid(PSS/PAH)-Polyelektrolytmultischichten (PEMs) zeigte ebenfalls ein Ansprechverhalten gegen chemische Dämpfe.^[196] Ein Vorteil dabei ist, dass die Dicke der PEM-Defektschichten mit etablierten Schicht-auf-Schicht-Techniken genau gesteuert werden kann. Über den Partialdruck des Wasser- oder Acetondampfes kann die Transmission in der Defektmode reversibel und nanometergenau eingestellt werden, weil sich die Dicke der PEM-Schicht und ihr Brechungsindex gemeinsam ändern. In einer PEM-Defektschicht bestehend aus einem handelsüblichen Polyelektrolyt aus Polydiallyldimethylammoniumchlorid und Poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenyl)azobenzolsulfonamido]-1,2-ethandiyl-Natriumsalz] konnte die Defektmode ebenfalls durch UV-Bestrahlung und Temperaturänderungen angesteuert werden. Hier führen Photoisomerisierung und die Desorption/Absorption von Wasser zur Veränderung des Brechungsindex oder des Gitters.^[39] Besteht die PEM-Defektschicht aus einem der elektrochemisch angesteuerten PFS-Metallpolymere aus Abschnitt 4.5.2, so kann die Transmission der De-

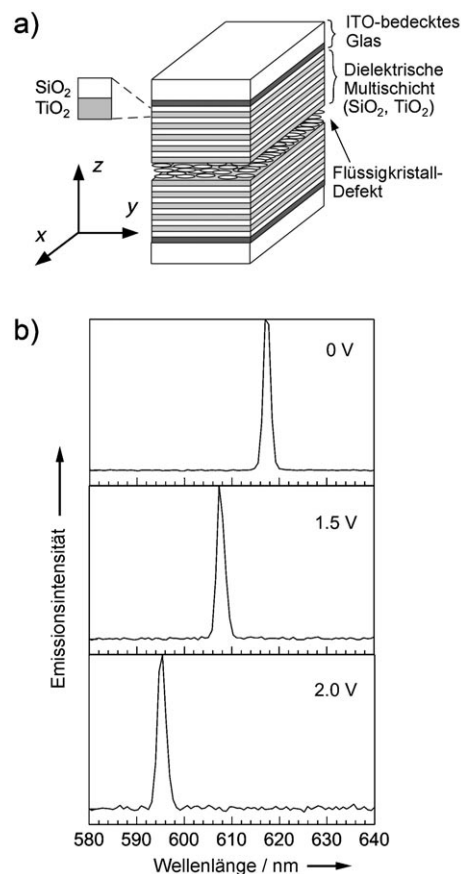


Abbildung 15. a) Photonischer 1D-Kristall aus alternierenden SiO₂-TiO₂-Mehrfachschichten mit Flüssigkristalldefekten. b) Transmission der Defektmode von photonischen 1D-Kristallen als Funktion der angelegten Spannung. (Aus Lit. [194].)

fektmode sogar eine präzise und reversible Verschiebung in den Redoxzyklen zeigen.^[197]

5. Anwendungen responsiver photonischer Kristalle

5.1. Photonische Kristallsensoren

Die optischen Eigenschaften von RPCs können durch verschiedenste externe Stimuli durch Manipulation des Brechungsindex, der Gitterkonstanten und der Kristallsymmetrie und -orientierung abgestimmt werden. Dies legt die Verwendung von RPCs als Sensoren nahe, um das Vorhandensein oder die Änderung eines bestimmten Stimulus zu detektieren. Viele Arbeiten beschäftigten sich mit RPCs als Temperatursensoren, chemische Sensoren, Sensoren für Biomoleküle, Feuchtigkeit und Dämpfe sowie als Drucksensoren. Ein guter RPC ergibt nicht automatisch auch einen guten Sensor. Bei RPCs kann der Stimulus über einen weiten Bereich variiert werden, um eine möglichst starke photonische Antwort auszulösen. Bei einem Sensor hingegen kommt es vor allem darauf an, dass die photonische Antwort innerhalb eines spezifizierten Bereichs eindeutig der Änderung im Stimulus zuordenbar ist. Zum Beispiel kann sich die

Beugungswellenlänge eines chemisch angesteuerten RPC durch Exposition gegen eine hohe Konzentration einer bestimmten Chemikalie stark verschieben. Der gleiche RPC ist aber nicht unbedingt auch ein guter Sensor für die Detektion von Spuren Mengen der betreffenden Chemikalie in der Umwelt. Generell müssen die Empfindlichkeit, Ansprechgeschwindigkeit, Langlebigkeit und Selektivität des responsiven Systems eines RPC den speziellen Anforderungen einer bestimmten Sensoranwendung genügen. Gewöhnlich bedarf es Anpassungen oder Optimierungen, um einen RPC in einen Sensor zu verwandeln. Man bevorzugt RPC-Sensoren, deren Beugung im sichtbaren Bereich liegt, da ihr optisches Signal direkt beobachtet werden kann und keine komplizierten und teuren Hilfsmittel benötigt werden.

5.1.1. Temperatursensoren

Wie schon erwähnt, detektieren Temperatursensoren auf Hydrogelbasis eine Temperaturänderung über die Verschiebung der Beugungswellenlänge des RPC, die aus der thermisch induzierten Ausdehnung oder Kontraktion des Kristallgitters resultiert.^[97,117,118] Ein zweiter Typ sind anorganische Temperatursensoren, die Änderungen des Brechungsindex bei einem Phasenübergang registrieren.^[30,31,38,123]

Sensoren auf Hydrogelbasis sind generell empfindlicher, d.h. die Temperaturänderung bewirkt eine stärkere Volumenänderung des Polymernetzwerks und eine stärkere Verschiebung der Beugungswellenlänge. Sie haben außerdem den Vorteil, dass sich der Temperatursensor für die Detektion in wässriger Lösung und somit für biologische Anwendungen eignet. Hydrogele wie PNIPAM sind biokompatibel und kaum toxisch, und durch chemische Modifikation kann ihr Messbereich leicht an die menschliche Körpertemperatur angepasst werden. Miniaturversionen dieser „intelligenten“ weichen Materialien sind für Temperaturmessungen bei In-vitro- und In-vivo-Experimenten außerordentlich interessant. In das Polymernetzwerk dieser Hydrogelsensoren könnte man noch zusätzlich geeignete Funktionsnanomaterialien einbauen, um so neue Funktionen wie photothermische Umwandlung und eine temperaturgesteuerte Wirkstoff-Freisetzung zu realisieren und damit ein integriertes biomedizinisches System für die Diagnose, Überwachung und Behandlung von Krankheiten zu erhalten.

Die Sensoren auf anorganischer Basis sind eine gute Ergänzung zu den Hydrogelsensoren, wenn die Detektion bei hoher Temperatur und mit schnellem Umschalten der Beugungswellenlänge erfolgen soll. Die relativ gute Stabilität der anorganischen Materialien ermöglicht eine Detektion von Temperaturänderungen im Bereich ihres Phasenübergangs, der gewöhnlich oberhalb von 100 °C liegt. Wegen der größeren Stabilität dieser Sensoren bei hohen Temperaturen können die optischen Signale sehr schnell zwischen zwei Temperaturen umschalten. Das Ansprechverhalten anorganischer Sensoren kann durch Aufheizen/Abkühlen mit großen Temperaturgradienten (z.B. durch laserinduziertes Mikrotamp) so verbessert werden, dass sie als optische Schalter in optoelektronischen Bauelementen in Frage kommen. Diese Systeme können auch als thermisch bedruckbare Medien dienen, in denen durch Laserbestrahlung

und nachfolgendes Abschrecken auf Raumtemperatur ein Phasenübergang innerhalb einer abgeschlossenen Domäne induziert werden kann.^[38]

5.1.2. Ionen- und pH-Sensoren

Die Funktionsweise von Ionensensoren beruht gewöhnlich auf einer Bindung zwischen den Analyt-Ionen und den an das Netzwerk des Hydrogelpolymers gebundenen Erkennungsgruppen. Bei einer solchen Bindung erhöhen sich der osmotische Druck (Donnan-Druck) und das Volumen des Hydrogels, und die Beugungswellenlänge wird rotverschoben. Ein Ionensensor wird normalerweise in der Form einer Optrode hergestellt, die aus einer Glasfaser besteht, an deren Ende ein kleines Stück eines Ionen-RPC-Films angebracht ist. Innerhalb der Faser breiten sich sowohl das von der Lichtquelle einfallende Licht als auch das zum Spektrometer rückgestreute Licht senkrecht zum RPC-Film aus. Die Optrode wird gewöhnlich als Eintauchfühler zur Überwachung von Ionenkonzentrationen verwendet.^[44,124]

Durch seine Empfindlichkeit kann ein optimierter Ionensensor ein optisches Signal erzeugen, dessen Auflösung eine Unterscheidung wie bei einem Spektrometer ermöglicht. Bei einem typischen Pb^{2+} -Sensor und bei mäßiger Ionenstärke eines nichtinterferierenden Elektrolyts verschob sich die Beugungswellenlänge um etwa 160 nm, wenn die Konzentration der Pb^{2+} -Ionen von 20 ppb auf 2000 ppm erhöht wurde.^[44] Da sich die Beugungswellenlänge etwa proportional zum Logarithmus der Ionenkonzentration verschiebt, eignen sich die RPC-Sensoren besonders für die Detektion von Spuren Mengen ionischer Spezies in Lösung. Eine kleine Konzentrationsänderung kann eine eindeutige Farbänderung hervorrufen. Neben Metallionensensoren können auch pH-Sensoren hergestellt werden, indem man ein auf H^+ ansprechendes Polyelektrolyt, z.B. Polyacrylsäure oder Polyacrylamid, in die Hydrogelmatrix einbaut.^[111,119,127]

Meist hängt die Ansprechgeschwindigkeit von Ionensensoren von der Diffusion des Analyten und der kollektiven Diffusion des Hydrogelnetzwerks und nicht von der Kinetik der chemischen Bindung ab. Ein 125 µm dicker Pb^{2+} -RPC-Film erreicht in einer Lösung mit 1 mM Pb^{2+} z. B. nach 30 s ein Gleichgewicht, während ein 10 µm dünner Film eine beträchtlich geringere Reaktionszeit im Millisekundenbereich erzielt.^[44] Ein geringer Vernetzungsgrad des Hydrogelnetzwerks kann ebenfalls zu einer schnelleren Ansprechgeschwindigkeit beitragen. Mögliche Anpassungen von Dicke und Vernetzungsgrad haben ihre Grenzen, da eine ausreichend starke Beugungsintensität noch immer die Voraussetzung für eine eindeutige Detektion ist.

Die Selektivität eines Ionensensors wird hauptsächlich von den molekularen Erkennungsgruppen innerhalb des Polymernetzwerks bestimmt.^[112,126] Momentan haben Ionensensoren noch den Nachteil, dass zwei oder drei fremde Ionenarten die Detektion stören, z.B. beeinträchtigen Ba^{2+} -Ionen die selektive Detektion von Pb^{2+} . Verbessert werden könnte die Selektivität durch Gruppen mit noch spezifischerer Erkennung oder durch die kombinierte Detektion mit mehreren unterschiedlichen Sensortypen.

Wie schon erwähnt, sind hohe Ionenstärken ein großes Problem für die Detektion hoher Ionenkonzentrationen, da ein Anstieg der Ionenstärke den osmotischen Druck in der Matrix verringert. Außer der schon diskutierten Kompensation durch Quellung^[128,129] gibt es noch die Methode von Asher et al., bei der ein optimierter Aufbau der Optrodenfühler den negativen Effekt hoher Ionenstärken vermindert.^[125] Wie Abbildung 16 zeigt, wurde der Ionen-RPC-Film

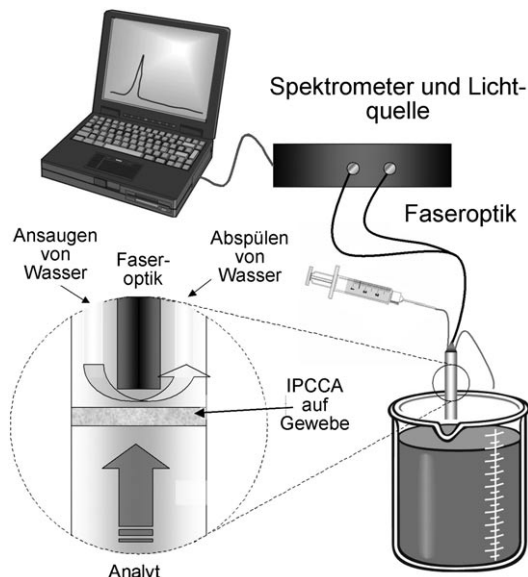


Abbildung 16. Optrode-Sensoreinheit, mit Spülwasserkreislauf und einem steuerbaren Hydrogel/Kolloidkristall-Kompositfilm auf einem Nylongewebe als Substrat. Nachdem die Optrode die Konzentration der chemischen Spezies in der äußeren Lösung analysiert hat, wird inneres Spülwasser eingespritzt, und der Hydrogelfilm wird regeneriert. (Aus Lit. [125].)

auf einem Nylongewebe polymerisiert, das zwischen der Analytlösung und der internen Wasserphase der Optrode platziert war. Nach dem Kontakt der Optrode mit der Analytlösung wird der Film mit Wasser gewaschen, um ihn von der Lösung hoher Ionenstärke zu befreien.

5.1.3. Lösungsmittel-, Dampf- und Feuchtigkeitssensoren

Die quantitative Analyse von Lösungsmitteln und Dämpfen mit RPC-Sensoren beruht auf der Verschiebung der Beugungswellenlänge, die aus der Änderung des effektiven Brechungsindex beim Eindringen des Analyten in die Hohlräume oder Poren der photonischen Struktur resultiert. Solche Sensoren werden meist in Form eines inversen Opals erzeugt, da dessen großes Porenvolumen eine stärkere Absorption der Analyte und damit eine große Brechungsindexänderung sowie höhere Empfindlichkeiten erlaubt. Die poröse Struktur verbessert auch die Diffusion des Analyten innerhalb der photonischen Struktur, sodass sich die Ansprechgeschwindigkeit des Sensors erhöht.^[106,132,134–138]

Da der effektive Brechungsindex von der Beugungswellenlänge abhängt, eignen sich diese Sensoren für die quantitative Analyse. Die Sensoren sind allerdings nicht geeignet, Lösungsmittel mit ähnlichen Brechungsindizes zu unterscheiden, da diese sehr ähnliche Verschiebungen der Beu-

gungswellenlänge ergeben. Verbesserte Auflösungen kann ein 1D-Bragg-Stapel mit zwei alternierenden mesoporösen Schichttypen ergeben. Zusammensetzung und Oberflächeneigenschaften der einzelnen Schichten können manipuliert werden, um einen stärkeren Kontrast im Ansprechverhalten auf die Lösungsmittel zu erzielen. So wurde gefunden, dass die unterschiedliche Hydrophobie zweier Schichten, z. B. SiO₂ und TiO₂, eine verbesserte Differenzierung zwischen Hexan und Propanol, deren Brechungsindex gleich ist, ergeben kann.^[134] Zusätzlich kann die Kombination photonischer Kristalle mit Polymermatrices unterschiedlicher Hydrophobien eine interessante Aktuation ergeben. Jeong und Thomas et al. erzeugten jüngst einen reversiblen, farbabstimmbaren spiralförmigen photonischen Aktuator durch die Stapelung zweier Filme aus hydrophobem PDMS mit eingebautem SiO₂-Opal und hydrophilem Polyurethan/2-Hydroxyethylmethacrylat-Copolymer.^[198] Auf hydrophile und hydrophobe Umgebungen sprach das erzeugte dünne Polymerband nicht nur mit einer Farb-, sondern auch mit einer Gestaltänderung an: In Hexan lag es als links- und in Essigsäure als rechtshändige Helix vor.

RPCs in Form inverser Opale eignen sich nicht nur für die Detektion von Lösungsmitteln, sondern auch von chemischen Dämpfen. Da die Änderung des Brechungsindex vom Füllgrad der gasförmigen Spezies abhängt, misst der Dampfsensor eigentlich den Partialdruck des Dampfes. Eine sinnvolle technische Fortsetzung dieser Systeme ist ein Feuchtigkeitssensor für den Wasserdampfgehalt in einer Gasatmosphäre.^[35,142,199] Ein von Song et al. entwickelter Feuchtigkeitssensor beruht auf dem Einbau von wasserempfindlichem PAAm in ein photonisches Poly(St-MMA-AA)-Kristalltemplat.^[200] Die Photographien in Abbildung 17a zeigen die reversible Farbänderung des photonischen Kristallhydrogels bei

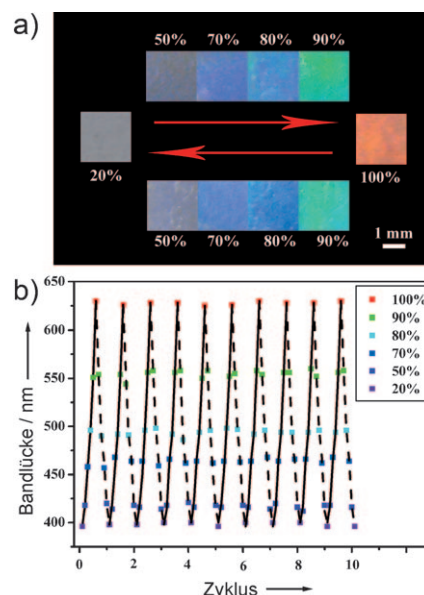


Abbildung 17. a) Aufnahmen von photonischem PAAm-Poly(St-MMA-AA)-Hydrogel bei unterschiedlichen Feuchtigkeitsgraden. b) Reversible Verschiebung der Bandlücke des photonischen Hydrogels in zehn aufeinanderfolgenden Zyklen mit zu- und abnehmender Feuchte. (Aus Lit. [200].)

unterschiedlichen Feuchtigkeitsgraden. Die mit den einzelnen Feuchtigkeitsgehalten korrespondierenden Farben des Films decken den gesamten sichtbaren Bereich ab, und er könnte eine wirtschaftlich sinnvolle Alternative zu herkömmlichen Feuchtigkeitsensoren sein. Bei zyklischen Feuchtigkeitsänderungen scheint der Sensor mechanisch stabil zu bleiben (Abbildung 17b), sodass er als flexibler dünner Film hergestellt und als energiesparender Feuchtigkeitsmesser auf vielen Oberflächen befestigt werden kann.

5.1.4. Biologische Sensoren

Chemisch angesteuerte RPCs mit entsprechenden Erkennungsgruppen eignen sich für die Identifizierung von Biomolekülen. Der allgemeine Wirkmechanismus biologischer Sensoren ist in Abbildung 18 am Beispiel der Kreatinin-

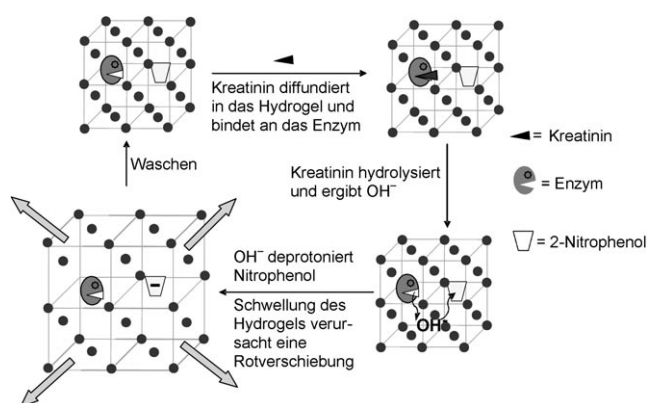


Abbildung 18. Schematische Darstellung eines aus kolloidalem Hydrogel bestehenden photonischen Kristalls, der mit Enzym und 2-Nitrophenol modifiziert wurde, als Biomolekülsensor für Kreatinin in Körperflüssigkeiten. (Aus Lit. [128].)

Detektion gezeigt.^[128] Der erste Prototyp eines biologischen photonischen Kristallsensors war ein Glucosesensor. Asher et al. erzeugten einen Glucose-RPC, indem sie das Enzym Glucoseoxidase (GOx) an ein Polymernetzwerk koordinierten.^[44] Bei analogen Verbindungen wie Saccharose und Mannose zeigt der Glucose-RPC dank der hohen Selektivität des Enzyms keine Reaktion. Die Glucoselösung bewirkt das Quellen des Hydrogelfilms, und die mit dem Glucoseumsatz verbundene Bildung eines reduzierten Flavins-Anions (GOx⁻) erhöht den osmotischen Druck, was zur Rotverschiebung der Beugung führt. In Abwesenheit von Oxidationsmitteln kann das Gel Glucosekonzentrationen von bis zu 10⁻¹² M detektieren. In einer Sauerstoffatmosphäre schrumpft das Gel durch die Reoxidation des Flavins, und das Ansprechverhalten des RPC wird geschwächt. Über die Herstellung eines ähnlichen RPC berichteten Braun et al., die die Bildung eines geladenen Komplexes zwischen 1,2-*cis*-Diolglucose und den im Hydrogel koordinierten Phenylboronsäuregruppen ausnutzen.^[201] Interessanterweise sprechen mit Boronsäure und Polyethylenglycol (oder Kronenether) modifizierte photonische Kristalle auf Glucosemoleküle mit einer Blauverschiebung der Beugung an. Der Grund dafür ist, dass der supramolekulare, doppelt zweizählige Glucose-Boronsäure-Komplex,

der durch PEG- oder Kronenether-komplexierte Na⁺-Ionen stabilisiert wird, das Polymer vernetzen und die Hydrogelmatrix schrumpfen lassen kann.^[202] Die Blauverschiebung der Beugung ist ein Gradmesser für die Schrumpfung und kann zur Bestimmung der Glucosekonzentration in physiologischen Milieus herangezogen werden.^[202,203] Solche auf Vernetzung beruhenden Sensoren können bei allen möglichen physiologischen Ionenstärken auf Glucose ansprechen, während bei Sensoren auf Basis ioneninduzierter Quellung die hohe physiologische Ionenstärke stark mit der Bestimmung der Glucosekonzentration interferieren kann. Optimierte Glucosesensoren des Vernetzungstyps wurden in Kontaktlinsen eingebaut, um den Glucosegehalt in der Tränenflüssigkeit zu messen. Die Antwortgeschwindigkeit ist bei Körpertemperatur erhöht und führt zur schnellen Detektion innerhalb von 5 min.^[203] Auf der Basis verschiedener biologischer Reaktionen können photonische Kristalle auch andere Biomoleküle wie Zucker,^[204] Kreatinin in Körperflüssigkeiten und Organophosphorverbindungen erkennen (Abbildung 18).^[128,205]

Mit photonischen Kristallsensoren lassen sich nicht nur einfache biologische Verbindungen, sondern auch große Biomoleküle wie Proteine und DNA detektieren.^[206–210] Um eine bessere Flexibilität, bessere Diffusion des Analyten und höhere Empfindlichkeit zu erreichen, werden solche Sensoren auch in der Form von Suspensionsarrays hergestellt – d. h. als in Lösung dispergierte kodierte Mikrokugeln oder Kügelchen –, und zwar durch die Kolloidkristallisation in Tröpfchentemplaten.^[206,207] Die in Abbildung 19 gezeigten

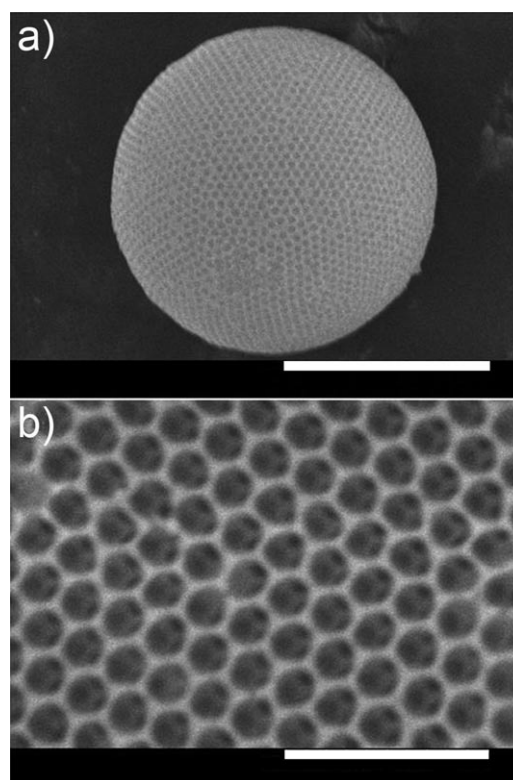


Abbildung 19. SEM-Bilder eines photonischen Kügelchens mit inverser Opalstruktur (a), das geordnete und miteinander verbundene Poren enthält (b). Skalenbalken: a) 5 µm, b) 1 µm. (Aus Lit. [208].)

markierungsfreien photonischen SiO_2 -Kügelchen mit inverser Opalstruktur sind für die Detektion von Tumormarkern wie CA125, CA19-9 und CEA hergestellt worden.^[208] Ein auf der Porenoberfläche der photonischen Kügelchen befestigter Antikörper bindet spezifisch an das Zielantigen. Der Brechungsindex der Kügelchen wird verändert und der entsprechende Beugungspeak verschoben. Zur Detektion ist nicht unbedingt ein Dekodierungsverfahren erforderlich – anstelle dessen kann auch eine Direktmessung der Reflexion der photonischen Kügelchen in einem mikrofluidischen Durchflusskanal erfolgen. Für die Detektion von Oligonukleotiden auf der Basis hochselektiver DNA-Hybridisierungen wurden ähnliche photonische opalartige SiO_2 /PEGDA-Kügelchen mit Fühlern für das Oligonukleotidtarget entwickelt.^[209] Solche Sensoren bieten sich als alternative Diagnosewerkzeuge für die Früherkennung verschiedener Krebsarten, genetischer Erbkrankheiten und von Viren an.

Responsive photonische Kristalle ermöglichen eine Kopplung der Detektion mit anderen biologischen Funktionen. Zum Beispiel wurden Bragg-Stapel mit dielektrischen Ag-Nanopartikeln als antimikrobielle Materialien und markierungsfreie Fühler entwickelt.^[211] Silber hat eine geringe Toxizität, kann leicht in viele Materialien eingebaut werden und wirkt antibakteriell durch die Wechselwirkung der Silberionen mit den Thiolgruppen in Proteinen, die in den Zellmembranen von Bakterien lokalisiert sind. Ag-Nanopartikel wurden in TiO_2 /Ton-BSs durch Imprägnieren mit AgNO_3 und anschließende Reduktion mit NaBH_4 eingebaut. Der größere Gitterabstand erhöhte den Brechungsindex, und die Bandlücke war um 80–100 nm rotverschoben. Der Kontakt des Films mit einem Agarmedium, das mit *Escherichia coli* angeimpft worden war, setzte langsam Ag-Ionen frei. Es kam dabei zur allmählichen Blauverschiebung der Reflexion gegenüber dem Ausgangszustand, und es wurde eine 3–4 mm große Hemmzone ausgebildet. Diese photonischen 1D- TiO_2 /Ton-Kristalle mit Ag-Nanopartikeln hatten eine abstimmbare photonische Bandlücke, die in Abhängigkeit von der Beladung mit der Ag-Spezies bzw. durch die Freisetzung der Ag-Spezies beeinflusst werden konnte. Der Film wirkt gleichzeitig als observable antimikrobielle Substanz und könnte, eingebaut in Nahrungsmittelbehälter oder medizinische Bauelemente, bakteriellen Befall sichtbar machen oder verhindern.

5.1.5. Drucksensoren und Fingerabdruck-Lesegeräte

Das photonische Ansprechverhalten elastomerer photonischer Kristallkompositstrukturen auf mechanische Verformung kann für Drucksensoren genutzt werden.^[37,110,143,144,146] Die meisten dieser Druck-RPCs sind Festmaterialien aus Kolloidkristallen und einem weichen Polymergerüst. Bei einer Stauchung/Streckung in eine bestimmte Richtung muss senkrecht dazu gleichzeitig eine Ausdehnung/Kontraktion erfolgen, da das Gesamtvolumen erhalten bleibt. Allgemein wird eine größere Druckspannung benötigt, um die Deformation aufrechtzuerhalten (bei einem PMOEA-Film verursacht eine Kompression von 145 kPa z. B. eine Verschiebung um 100 nm), und die Beugung erholt sich nach dem Wegfall des Drucks rasch.

Ozin et al. berichteten über einen porösen, druckempfindlichen photonischen Kristallfilm aus elastomeren Alkylmethacrylaten oder Alkylacrylaten mit inverser Opalstruktur, der mit einer Templatetechnik erzeugt wurde.^[212] Durch die poröse Struktur ändern sich bei Kompression die Abmessungen der photonischen Kristalle innerhalb der (111)-Ebenen nur wenig, wohingegen der (111)-Gitterabstand von 276 auf 188 nm abnimmt und die ursprünglich kreisförmigen Hohlräume einen elliptischen Querschnitt annehmen. Poröse Filme mit inverser Opalstruktur sind relativ leicht verformbar. So bewirkt eine Kompression von 15 kPa die Blauverschiebung des Beugungspeaks um 60 nm.

Wegen ihrer niedrigen Druckschwelle und der hohen Auflösung bei der Verteilung der Druckkräfte sind solche porösen Filme für die biometrische Erkennung z. B. von Fingerabdrücken interessant. Bei einem Prototyp wurden beim Pressen eines Fingers auf den Film 29 Videobilder pro Sekunde aufgenommen, entsprechend 174 Einzelbilder für die Auswertung des insgesamt 6 s langen Vorgangs. Die Abbildung 20 zeigt, dass nicht nur die typischen Papillarleisten



Abbildung 20. Mehrfarbiger Fingerabdruck auf einem elastischen photonischen Kristall, überlagert mit dem Graustufenbild eines Zeigefingers. (Aus Lit. [213].)

sichtbar werden, sondern auch die Druckverteilung auf der Oberfläche des Fingers, wodurch sich z. B. der Abdruck eines Fingers von dem eines Gummiimitats unterscheiden ließe. Fingerabdruck-Lesegeräte sind reversibel, über viele Zyklen verwendbar und liefern genaue mehrkanalige Informationen (druck- und zeitabhängig).

5.2. Aktive Farbd Displays

Viele photonische Kristalle mit einer Bandlücke im sichtbaren Bereich haben brillante Farben, was sie für die Darstellung visueller Informationen interessant macht. Die einzigartigen Eigenschaften der Strukturfarben photonischer Kristalle, wie ihr Perlmuttglanz und ihre metallische Er-

scheinung, lassen sich mit traditionellen Pigmenten, Farb- oder Leuchtstoffen nicht nachahmen. Da eine Strukturfarbe aus der physikalischen Anordnung des Materials resultiert, ist auch ein Photobleichen ausgeschlossen. Hinzu kommt, dass ein einzelner RPC ein Vielzahl von Farben erzeugen kann. Reflektierende Displays dieses Typs sind vor allem für den Außenbereich interessant, z. B. für Beschilderungen und Reklameflächen. Emissionsbasierte Anzeigetechniken wie Leuchtdioden und Plasmadisplays sind für solche Zwecke normalerweise zu teuer und leiden außerdem unter der Blendwirkung der Sonne. Obschon es schwierig ist, völlig defektfreie kolloidale Strukturen photonischer Kristalle für die optische Telekommunikation herzustellen, eignen sich solche Materialien als Farbpixel für die Digitalphotographie, für den Papierdruck und für Displaysysteme. Die Farbwahrnehmung des menschlichen Auges hat eine räumliche Auflösung von etwa $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$, was bedeutet, dass Defekte in dieser Größenordnung normalerweise tolerierbar sind. Die hier vorgestellten RPCs schlagen eine Brücke zwischen den optischen Signalen und den externen Stimuli. Während Sensoren darauf konzipiert sind, optische Signale zur Detektion von Änderungen im Stimulus zu verwenden, wird bei Displays das optische Signal durch die Modulation des externen Stimulus gesteuert.

5.2.1. Elektrisch gesteuerte Displays

Durch die Spannungsabhängigkeit ihrer photonischen Eigenschaften sind elektrisch gesteuerte RPCs ein ausgezeichnetes Material für elektrisch gesteuerte reflektierende Anzeigeeinheiten. Der Prototyp einer Mehrfarbenpixeleinheit besteht aus einem Kompositmaterial, bei dem in die Matrix aus redoxaktivem Polyferrocenylsilan-Gel eine Opalstruktur eingebaut ist.^[162] Legt man an den Kompositfilm ein Oxidations- oder Reduktionspotential an, dann quillt bzw. schrumpft das Polymergel entsprechend. Auf diese Weise erhält man eine von einem elektrischen Feld gesteuerte Anzeigeeinheit, die jede beliebige Farbe innerhalb des sichtbaren Bereichs reversibel erzeugen kann. Um die Ansprechgeschwindigkeit zu erhöhen, den Abstimmbereich zu erweitern und die Spannungsschwelle für die Steuerung zu senken, hat man später die SiO_2 -Kolloide aus dem SiO_2/PFS -Film entfernt und so eine inverse Opalstruktur erzeugt.^[164] Aus der Abbildung 21 ist zu entnehmen, dass ein solcher elektrisch gesteuerter RPC in einer elektrochemischen Zelle eine vollständige Farbabstimmung ermöglicht. Entscheidend hierbei ist die hochporöse Struktur, die den Transport von Elektronen und Ionen erleichtert und die spezifische Oberfläche des Films, d. h. seinen Kontakt mit dem Elektrolyten, vergrößert.

Das in Abbildung 21 gezeigte Displaysystem war elektrisch bistabil, und die Beugung blieb noch 2 h nach dem Abschalten des elektrischen Feldes stabil, was besonders für energiesparende Anzeigesysteme interessant ist. Für den Betrieb des Displays wird eine Spannung von nur 1.5 V und eine Stromstärke von nur 100 mA benötigt. Es besteht auch die Möglichkeit, gekrümmte Oberflächen herzustellen oder das Material auf einem flexiblen Substrat zu fixieren (elektronisches Papier). Technische Herausforderungen, die zur Marktreife der Displays noch zu lösen sind, betreffen die

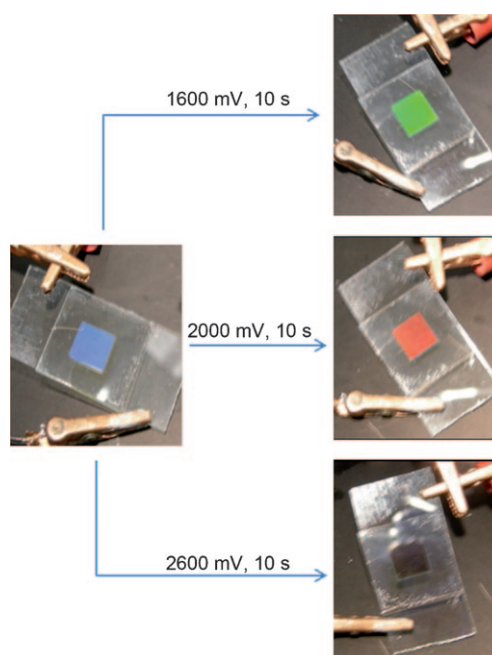


Abbildung 21. Vollständige Farbabstimmung eines elektrisch gesteuerten RPC in einer elektrochemischen Zelle. (Aus Lit. [164].)

Langzeitstabilität, den Sichtwinkel (die Beugung ist winkelabhängig), die Umschaltgeschwindigkeit (für Videodisplays) und die Steuerung des Farbtons, der Helligkeit und der Sättigung der Einzelpixel.^[213]

5.2.2. Magnetisch gesteuerte Displays

Da Stärke und Orientierung eines Magnetfeldes leicht mit Elektromagneten geregelt werden können, ist die magnetische Modulation eine weitere Strategie für die Konstruktion von Echtzeitdisplays. Die Farbpixel werden kontaktlos angesteuert, was gegenüber der elektrischen Aktuation einige Vorteile hat. Unter anderem wird für elektrisch gesteuerte RPC-Displays eine transparente Elektrode benötigt, die gewöhnlich aus teurem ITO-Glas besteht. Mit ITO-Glas als Elektrodenmaterial ist auch die Herstellung flexibler Displays schwierig. Bei magnetisch gesteuerten Displays spielt dieses Problem keine Rolle.

Ein magnetisch gesteuerter RPC verändert seine Farbe in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke, und die Beugung lässt sich reversibel ein- und ausschalten, indem das Magnetfeld angelegt und wieder weggenommen wird. Aufbauend auf diesem Konzept haben wir einen elastischen Polymerfilm als ein magnetisch gesteuertes Display hergestellt. Dafür wurden EG-Tröpfchen, die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kolloide enthielten, in einer festen PDMS-Matrix dispergiert.^[177] Beim Anlegen eines Magnetfeldes richten sich die superparamagnetischen Partikel in den EG-Tröpfchen durch Selbstorganisation aus und ändern ihre Beugungsfarbe mit der Feldstärke. Der Kompositfilm weist die Flexibilität der PDMS-Matrix auf, und er kann ohne Funktionsverlust gefaltet werden. Da die PDMS-Vorstufen flüssig sind, lässt sich der Kompositfilm leicht in verschiedenartigen Formen produzie-

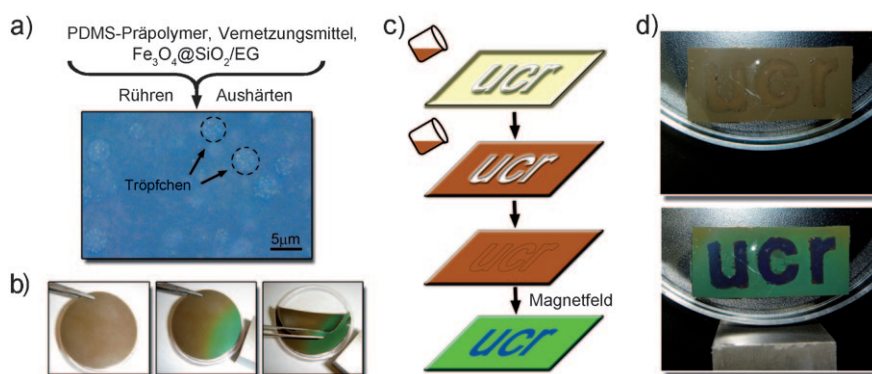


Abbildung 22. a) Herstellung eines magnetfeldgesteuerten PDMS-Komposits, in das Tröpfchen einer EG-Lösung mit $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -Kolloiden eingelagert sind, sowie lichtmikroskopische Abbildung der Tröpfchen in einem vertikalen externen Magnetfeld. b) Magnetisch induzierte Farbänderung eines flexiblen PDMS-Films. c) Zweistufiges Herstellungsverfahren für einen strukturierten PDMS-Kompositfilm, auf dem beim Anlegen eines Magnetfeldes Buchstaben sichtbar werden. d) Photographien des nach (c) hergestellten PDMS-Films. (Aus Lit. [177].)

ren. Auch vorgefertigte Muster oder Buchstaben mit Farbkontrast können dargestellt werden. Die Herstellung eines magnetfeldgesteuerten photonischen Kompositfilms ist in Abbildung 22 am Beispiel eines strukturierten Films veranschaulicht, der als Reaktion auf ein äußeres Magnetfeld Buchstaben anzeigt. Mögliche Nachteile dieses Anzeigesystems sind das relativ langsame Ansprechverhalten durch die Verwendung des viskosen EG als Dispersionsmedium, der relativ kleine Reflexionsgrad infolge der geringen Anzahldichte der EG-Tröpfchen in der PDMS-Matrix sowie eine schlechte Langzeitstabilität infolge des langsamen Verdampfens von EG-Molekülen aus dem Polymernetzwerk.

Magnetisch gesteuerte Displays können also realisiert werden, indem man die Orientierung photonischer Kristalle durch ein externes Magnetfeld ändert. Ein geeigneter Kandidat für solche Zwecke könnten die in Abschnitt 4.6.4 vorgestellten magnetochromatischen Mikrokügelchen sein.^[179] Diese sind durch ihre eingebauten superparamagnetischen Partikelketten magnetisch „polarisiert“ und somit steuerbar, indem sich die magnetischen Ketten in einem externen Magnetfeld ausrichten. Durch Rotieren des externen Magnetfeldes kann die Beugung der Mikrokügelchen somit einfach ein- und ausgeschaltet oder aber in eine Zwischenposition gebracht werden. Da das optische Signal der Mikrokügelchen kollektiv registriert wird, könnte die Möglichkeit bestehen, durch verschiedenartige Mischungsverhältnisse von mit RGB-Primärfarben ausgestatteten Mikrokügelchen eine breite Farbpalette zu erzeugen. Verglichen mit der dynamischen Anordnung von Nanopartikeln bieten magnetochromatische Mikrokügelchen einige Vorteile, unter anderem ein schnelleres Ansprechverhalten mit einem adäquat starken Magnetfeld (etwa 1000 G), gute Langzeitstabilität der optischen Antwort, eine bessere Toleranz gegen schwankende Umgebungsbedingungen (Ionenstärke, Hydrophobie des Lösungsmittels) und ein leichter Einbau in viele flüssige oder feste Matrices.

5.3. Drucken von Strukturfarben

Photonisches Drucken und Färben sind wichtige technische Anwendungen für responsive photonische Kristalle. Die Strukturfarben photonischer Kristallstrukturen sind langlebiger als herkömmliche Pigmente und Farbstoffe, was sie z. B. für Aufzeichnungszwecke interessant macht. Anders als bei Monitordisplays erfordern Drucken und Färben nicht unbedingt eine sofortige Farbänderung, dafür muss aber die photonische Struktur mit ihren multiplen Farbzuständen selbsterhaltend sein.

5.3.1. Photonisches Drucken durch direkte Aggregation und Fixierung

Das wahrscheinlich einfachste Vorgehen beim photonischen Drucken

ist der Tintenstrahldruck einer Dispersion monodisperser Kolloide mit anschließender lokaler Selbstorganisation der Kolloide auf einem Substrat.^[214–216] Ein Vorteil ist, dass handelsübliche Tintenstrahldrucker genutzt werden können, aber es gibt auch einige Nachteile, etwa die komplizierte Vorbehandlung der Papieroberfläche, eine geringe Flexibilität der Substrate sowie unvermeidliche Kristalldefekte und infolgedessen inhomogene Farben.

Wir haben kürzlich eine schnelle und hochauflösende Methode für den Farbdruck vorgestellt, basierend auf magnetfeldgesteuerten kettenartigen photonischen Strukturen in Verbindung mit maskenloser Lithographie.^[180] Die magnetische Tinte (M-Ink) ist ein Dreiphasengemisch aus superparamagnetischen $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -Kolloiden, einem Lösungsmittel und einem photohärtbaren Harz. Innerhalb des M-Ink-Films ordnen sich die Magnetkolloide zu einer kettenartigen Struktur an, wenn ein Magnetfeld angelegt wird. Durch UV-Bestrahlung wird die Struktur in der Polymermatrix fixiert, wodurch die Strukturfarben permanent werden. Mit einem räumlich modulierten, fokussierten UV-Strahl wurde eine hochaufgelöste Musterung mit mehreren Strukturfarben erreicht. Die optische Hochgeschwindigkeitsprojektion und die Modulation der Magnetfeldstärke werden so programmiert, dass die Farbe an jedem exponierten Punkt genau eingestellt werden kann. Am Ende wurde ein hochaufgelöstes Muster von Strukturfarben erhalten. Die Photohärtung erfolgt sofort und lokalisiert, sodass mit einer geeigneten Technik, z. B. durch maskenlose Lithographie, beliebige hochaufgelöste mikroskalige Muster möglich sind. Zur Aushärtung des Harzes kommt ein Spatiallichtmodulator auf Basis eines mikroelektromechanischen Systems (MEMS) mit ultrakurzen Bestrahlungszeiten (< 80 ms) zum Einsatz.^[217,218] Durch einen sequenziellen Prozess von kooperativer Magnetfeldmodulation und räumlich definierter UV-Bestrahlung konnten mit einer einzelnen Tinte mehrfarbige Muster erzeugt werden. Abbildung 23 zeigt Mikromuster mit unterschiedlichen Strukturfarben und Geometrien, die durch ein solches wiederholtes Abstimmen und Fixieren erhalten

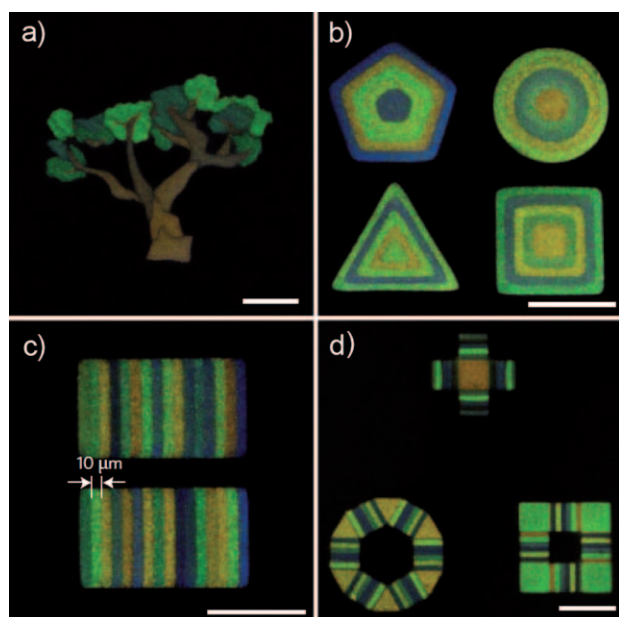


Abbildung 23. Das Drucken mehrfarbiger hochauflösender Muster mit Strukturfarben, a) Baum, b) konzentrische Dreiecke, Quadrate, Fünfecke und Kreise, c) Strichcode und d) Kompositstrukturen aus Balken und Polygonen. Die Maßbalken entsprechen 250 µm für (a,d) und 100 µm für (b,c). (Aus Lit. [180].)

wurden. Das Substrat musste nicht bewegt werden, da zu Beginn des Prozesses lediglich eine M-Ink-Tinte (anstatt mehrerer verschiedenfarbiger Tinten) aufgebracht wurde. Diese Art der Strukturfarberzeugung ist mit reprographischen Techniken wie Halbtoneasterung und Dithering kompatibel. Analog zur herkömmlichen Graustufenwiedergabe kann man die Gesamtintensität der Reflexion durch die Zahl der Farbpunkte einstellen. Auch können Farben aus verschiedenfarbigen Einzelpunkten räumlich gemischt werden. Die mehrfarbigen Punktarrrays werden als eine einzige Mischfarbe wahrgenommen, wenn die Punktgröße das Auflösungsvermögen des Auges unterschreitet. Man hofft, dass sich diese Technik zu einer neuen Plattform für den mehrfarbigen Strukturfarbdruck mit hohem Auflösungsvermögen entwickeln wird.

5.3.2. Photonisches Drucken auf einer vorgefertigten photonischen Struktur

Eine allgemeinere Strategie für photonisches Drucken besteht darin, definierte Muster auf dem vorgefertigten Film eines photonischen Kristalls zu erzeugen. Der Druckprozess kann verschiedene Methoden beinhalten, die eine lokale Modulation der Bandlücke mit bestimmter Auflösung gestatten, um kontrastierende Beugungsfarben z.B. als Buchstaben abzubilden. Zum Beispiel können photolithographische Techniken zum Drucken von Mustern durch Manipulation eines lokalen Brechungsindex genutzt werden.^[123,150,219] Auch kann der Druckvorgang durch eine durch Photoisomerisierung induzierte Polymerexpansion und -kontraktion erfolgen.^[121] Wurde das in Abschnitt 4.1.1 beschriebene,

poröse Poly(NIPA-co-AAB)-Gel durch eine Photomaske mit UV-Licht bestrahlt, so dehnte sich das Volumen im bestrahlten Bereich aus, der dabei seine Farbe änderte (Abbildung 24a). Das Volumen im nichtbestrahlten Bereich wurde kaum beeinflusst, sodass man auf der Gelmembran bunte Muster erzeugen konnte (Abbildung 24b). Diese Muster können leicht gelöscht und reproduziert werden.

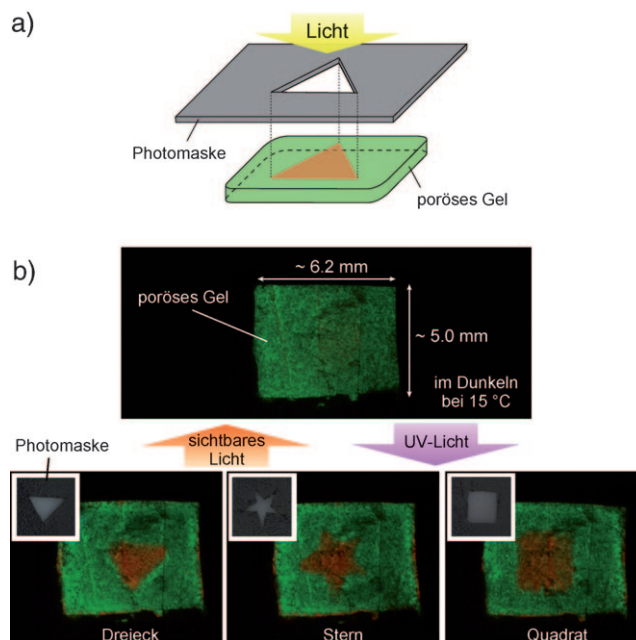


Abbildung 24. a) Schematischer Aufbau und b) Photographien eines Strukturfarbdrucks auf porösem Poly(NIPA-co-AAB)-Gel mittels UV-Bestrahlung durch eine Photomaske. (Aus Lit. [121].)

Thomas et al. schlugen eine interessante Strategie für den Farbdruck vor, bei der der Vernetzungsgrad in einem Polyelektrolytfilm mit hydrophobem Block lokal manipuliert wird und die resultierenden lokalen Unterschiede in der Quellfähigkeit eine Darstellung von Farbmustern in Wasser ermöglichen.^[220] Zu diesem Zweck wurden durch Selbstorganisation des Blockcopolymers auf einem Substrat lamellare 1D-Filme aus Polystyrol-*b*-quaternisiertem Poly(2-vinylpyridin) (PS-*b*-QP2VP) hergestellt. Da die hydrophobe Schicht in Wasser nicht quillt, musste die Ausdehnung der hydrophilen Schicht entlang ihrer Normalenrichtung erfolgen. Dies ergab eine außerordentlich hohe Abstimmbarkeit der Beugungswellenlänge zwischen 350 und 1600 nm bei Änderungen von Schichtdicke und Reflexionsindex. Für das Drucken von Buchstaben oder Mustern wurde eine zweite Schicht des photonischen 1D-Kristalls auf einen vorgefertigten Film aufgebracht, indem man eine Lösung des Blockcopolymers mit anderem Vernetzungsgrad durch eine Maske aufsprühte. Der Vernetzungsgrad des entstandenen Musters entsprach etwa dem des ursprünglichen Film. Wurde der trockene und transparente Film in Wasser gebracht, so erschien ein matts farbiges Muster. Da jede der sehr dünnen Filmschichten nur einige Mikrometer dick war, ergaben die verschiedenen

Vernetzungsgrade eine unterschiedlich starke Quellung und unterschiedliche Farben.

5.3.3. Wiederbeschreibbares photonisches Papier durch Lösungsmittelquellung

Ein Schreibvorgang auf photonischem Papier kann einfach durch eine Änderung der Gitterkonstanten infolge Lösungsmittelquellung realisiert werden. Zum Beispiel entwickelten Xia et al. ein Papier/Tinte-System mit einem PDMS/PS-Kompositfilm als Papier und organischen Lösungsmitteln als Tinte.^[221,222] Beim Kontakt der Filmoberfläche mit einem organischen Lösungsmittel quellen bestimmte Bereiche der PDMS-Matrix auf, was zu einer lokalen Rotverschiebung der Beugungswellenlänge und damit zu einem Farbunterschied gegenüber der restlichen Matrix führt. Gedruckt wird einfach durch Schreiben mit der Hand oder durch Kontaktdruck mit Stempeln. Die in Abbildung 25 gezeigten Muster, die durch

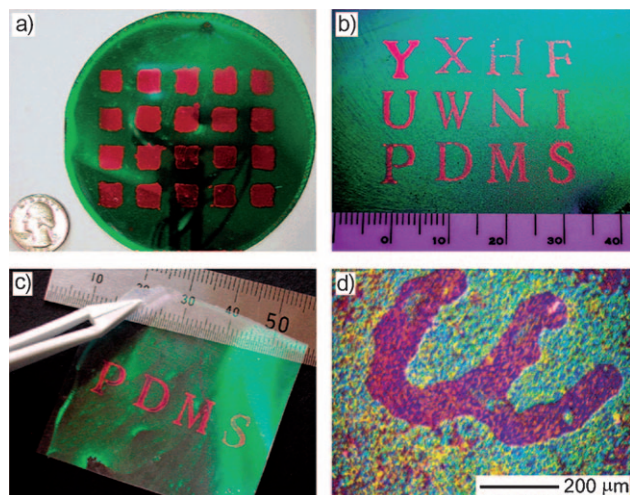


Abbildung 25. Muster auf photonischen Papieren (feste und weiche Substrate), die mithilfe eines Siliconfluids als Tinte geschrieben wurden. Das photonische Papier besteht aus einer PDMS-Matrix mit 202 nm großen PS-Kügelchen. (Aus Lit. [221].)

starke Kontraste gekennzeichnet sind, wurden durch Bedrucken von photonischen Papieren mit einem Siliconöl als Tinte erzeugt. Ein Problem bei diesen Systemen ist das Verdampfen des Lösungsmittels für die Tinte, das dazu führt, dass die Muster nach einer gewissen Zeit verschwinden. Foulger et al. entwickelten ein ähnliches photonisches PMOEA-Papier und verwendeten Monomere als Tinte. Der PMOEA-Film quoll beim Kontakt mit der Tinte auf, und UV-Photopolymerisation mit einer Photomaske machte die Tintenmarkierung permanent.^[223] Die Tintenmarkierung war deutlich langlebiger als bei den obigen Systemen, problematisch ist jedoch die Giftigkeit der gewöhnlich sehr leichtflüchtigen Monomere, die durch die UV-Bestrahlung nicht vollständig in Polymere umgewandelt werden.

Ein Papier/Tinte-System, das den Anforderungen an eine nachhaltige, „grüne“ Chemie genügt, kann durch Verwen-

dung von Wasser als Tinte zum Schreiben auf hydrophilen photonischen Kristall-Polymer-Kompositfilmen realisiert werden. Wir haben ein System bestehend aus einem wiederbeschreibbaren PEGDA-Film mit eingebetteter $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Partikelkette als photonischem Papier und einer wässrigen Lösung eines hygroskopischen Salzes wie LiCl , MgCl_2 , CaCl_2 , ZnCl_2 oder AlCl_3 als Tinte entwickelt.^[224] Abbildung 26 a il-

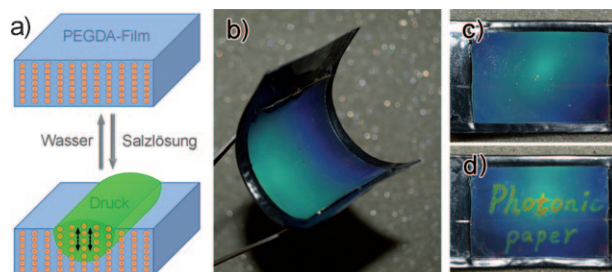


Abbildung 26. a) Schreib- und Löschmechanismus durch Ein- bzw. Ausspülen eines hygroskopischen Salzes. b–d) Digitalaufnahmen des flexiblen photonischen Papiers (3×4 cm) auf einem biegsamen Substrat mit und ohne gedruckte Buchstaben. Das unbeschriebene Papier ist in Wirklichkeit einheitlich gefärbt; der zu erkennende Farbverlauf ist durch die Blitzlichtaufnahme bedingt. (Aus Lit. [224].)

lustriert den entsprechenden Schreib- und Löschmechanismus. Die Tinte lässt die Polymermatrix aufquellen, sodass sich der Partikelabstand innerhalb der Ketten vergrößert, was zur Rotverschiebung der Beugung führte. Die Abbildung 26 b–d zeigt, dass der Farbkontrast mit einer sichtbaren Tintenmarkierung verbunden war. Diese kann permanent sein, weil die Lösung wegen der hygroskopischen Eigenschaften der Salze bei Umgebungstemperatur und -feuchte kaum verdunstet. Erwartungsgemäß hat die Feuchte einen wesentlichen Einfluss auf das Erscheinungsbild der Tintenmarkierungen, die außer bei extrem niedriger Feuchte klar und gut sichtbar sind. Die Tintenmarkierungen können auch durch Spülen mit destilliertem Wasser leicht wieder gelöscht werden. Nach der Trocknung ist der ursprüngliche, kleinere Partikelabstand wiederhergestellt und die Beugung in ihren Ausgangszustand blauverschoben. Damit ist das photonische Papier über viele Zyklen vollständig wiederbeschreibbar. Der gesamte Prozess des Schreibens und Lösens würde sich für den Alltagsgebrauch eignen, da das photonische Papier, das Salz als Tinte und das Spülwasser ungiftig sind.

Da der Kontrast der Beugungsfarbe von der Menge des in die Polymermatrix eingelagerten hygroskopischen Salzes abhängt, bietet sich hier der Quellungsgrad als ein möglicher Weg zu farbigen Tinten an. Die zur Zeit verwendete PEGDA-Polymermatrix hat einen relativ hohen Vernetzungsgrad, sodass die maximale Quellung eine Beugungsverschiebung um 100 bis 150 nm ergibt. Das reicht für die Erzeugung eines starken Farbkontrastes aus, deckt aber noch nicht das gesamte sichtbare Spektrum ab. Einige chemische Modifikationen an der Polymermatrix sollten genügen, um eine vollwertige Farbschrift mit einer einzigen Tinte zu realisieren.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Aufsatz haben wir jüngste Entwicklungen im Bereich responsiver photonischer Kristalle, einschließlich Design-, Synthese- und Anwendungsprinzipien zusammengefasst. Zur gezielten Manipulierung der photonischen Eigenschaften von RPCs stehen mehrere Parameter der Bragg-Gleichung zur Verfügung, die zu jeweils spezifischen Syntheseansätzen führen. Bereits für das Abstimmen eines einzelnen Parameters können viele verschiedenartige Stimulationsmechanismen genutzt werden. Neben der direkten Anwendung ihrer visuellen Effekte können RPCs auch z. B. als optische Schalter oder chemische und biologische Sensoren dienen.

Die meisten der hier diskutierten Beispiele beruhen auf Selbstorganisationsprozessen. Gegenüber Mikrofertungsverfahren besitzen Selbstorganisationsansätze die Vorteile geringerer Prozesskosten und einer besseren Produktionseffizienz. Viele Selbstorganisationsprozesse lassen sich in normalen Forschungslaboratorien ohne teure Ausrüstung oder strikte Prozesskontrolle durchführen. Dies ist ohne Frage mit ein Grund, dass es in diesem Gebiet in den letzten zwei Jahrzehnten zu vielen Neuentwicklungen gekommen ist. Der Übergang vom Labor zur industriellen Anwendung erfordert allerdings die Entwicklung hocheffizienter und reproduzierbarer Fertigungsverfahren im großen Maßstab. Hier besteht durchaus noch Handlungsbedarf, denn bei den heutigen Selbstorganisationsmethoden dauert die Bildung großflächiger, qualitativ hochwertiger Kolloidkristalle noch immer Stunden, Tage oder sogar Monate. Bei vielen der Verfahren ist die Probengröße begrenzt, und die meisten Prozesse sind auch nicht flexibel was die Kontrolle der Produktabmessungen betrifft. Zum Beispiel erlauben Sedimentations- und Schleuderprozesse keine genaue Kontrolle der Porendicke, während die vertikale Abscheidung auf die Herstellung dünner Filme beschränkt ist. Zwar sollten einige hochentwickelte Verfahren in der Lage sein, in kurzen Zeiträumen großflächige photonische Kristalle zu liefern, diese erfordern aber gewöhnlich spezielle Versuchsaufbauten, wodurch andere Prozessschritte dann komplizierter werden. Es fehlt also an einfachen und flexiblen Prozessen, mit denen man photonische Kristalle schnell und im großen Maßstab produzieren kann. Tatsächlich treten einige neue Techniken hervor, die in dieser Hinsicht vielversprechend scheinen. Zum Beispiel erwies sich das Verfahren der Schleuderbeschichtung als geeignet für die Erzeugung einheitlicher kolloidaler photonischer Kristalle in Wafergröße.^[80,81] Das in unserer Gruppe entwickelte Verfahren der Magnetfeldaggregation könnte sich ebenfalls für die Massenproduktion eignen. Auch könnten sich durchflussinduzierte Selbstorganisationsprozesse für die schnelle Herstellung großer kolloidaler photonischer Kristalle mit hoher spektraler Qualität eignen.^[225] Auch Blockcopolymersysteme sind für den Großmaßstab vielversprechend, da ihre Selbstorganisation ein intrinsisch paralleler Prozess ist und flexibel auf verschiedenartige Substrate angewendet werden kann.

Dass RPCs von großem kommerziellem Interesse sind, wird nicht zuletzt durch das Aufkommen junger Unternehmen wie Opalux belegt, die die Markteinführung RPC-ba-

stierter photonischer Tinten aktiv vorantreiben. Obwohl viele solcher Nischenanwendungen bereits erfolgreich aufgezeigt wurden, müssten für eine breite Anwendung der Abstimmungsbereich und die Ansprechgeschwindigkeit der RPC-Systeme noch verbessert werden. Bei vielen chemisch gesteuerten RPCs auf Hydrogelbasis ist beispielsweise der Bereich des Farbwechsels hinreichend breit, aber bis zum Erreichen des Gleichgewichts können mehrere Minuten oder gar Stunden vergehen, was für Anwendungen wie Feuchtigkeitssensoren ungeeignet ist. Beim Entwurf neuer, verbesserter Systeme sollte man stets das Vorbild der natürlichen photonischen Strukturen im Auge behalten. Zum Beispiel sollte man neben den intrinsischen Materialeigenschaften wie Elastizität und Quellfähigkeit auch an die Oberflächeneigenschaften und die Porosität der entworfenen RPC-Strukturen denken, die die Diffusion der stimulierenden Spezies beträchtlich erhöhen könnten.

Einige Herausforderungen bei der Anwendung von RPC-Strukturen liegen jenseits des Gebiets der photonischen Kristalle. Zum Beispiel galten elektrisch gesteuerte RPCs als sehr gute Kandidaten für farbiges elektronisches Papier, da die Farbpixel einzeln von den Elektroden eines strukturierten Substrats angesteuert werden können. Allerdings ist man bei der Materialauswahl des leitfähigen und transparenten Substrats sehr eingeschränkt, und das gewöhnlich benutzte ITO ist teuer und unflexibel. Neue Entwicklungen bei Kohlenstoffnanoröhren, Oxidnanodrähten, Graphen und organischen Halbleitern für die Herstellung transparenter Dünnfilmtransistoren auf einem flexiblen Substrat sind wichtige Schritte auf dem Weg zu den erforderlichen Materialien und Schaltungen für farbiges elektronisches Papier.^[226–228]

Y.Y. dankt der University of California, Riverside, der US National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) für die Unterstützung seiner Forschungen. Y.Y. ist ein Cottrell-Stipendiat der Research Corporation for Science Advancement.

Eingegangen am 16. Dezember 2009

Online veröffentlicht am 20. Januar 2011

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Innsbruck

- [1] S. John, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 2486.
- [2] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 2059.
- [3] E. Yablonovitch, *Sci. Am.* **2001**, 285, 46.
- [4] T. F. Krauss, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 777.
- [5] Y. Akahane, T. Asano, B.-S. Song, S. Noda, *Nature* **2003**, 425, 944.
- [6] D. J. Norris, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 177.
- [7] S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz, J. Bur, *Nature* **1998**, 394, 251.
- [8] J. G. Fleming, S.-Y. Lin, *Opt. Lett.* **1999**, 24, 49.
- [9] S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, A. Chutinan, *Science* **2000**, 289, 604.
- [10] A. Birner, R. B. Wehrspohn, U. M. Gösele, K. Busch, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 377.
- [11] H. Masuda, M. Ohya, H. Asoh, M. Nakao, M. Nohtomi, T. Tamamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, 38, L1403.

- [12] M. C. Wanke, O. Lehmann, K. Müller, Q. Z. Wen, M. Stuke, *Science* **1997**, 275, 1284.
- [13] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Turberfield, *Nature* **2000**, 404, 53.
- [14] S. Shoji, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2668.
- [15] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 693.
- [16] R. C. Schroden, M. Al-Daous, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3305.
- [17] C. López, *J. Opt. A* **2006**, 8, R1.
- [18] L. I. Halaoui, N. M. Abrams, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6334.
- [19] A. K. Arora, B. V. R. Tata, *Ordering and Phase Transitions in Colloidal Systems*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [20] A. K. Arora, B. V. R. Tata, A. K. Sood, R. Kesavamoorthy, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 2438.
- [21] P. Pieranski, *Contemp. Phys.* **1983**, 24, 25.
- [22] W. Van Negen, I. Shook, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1984**, 21, 119.
- [23] Y. Yin, Y. Lu, Y. Xia, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 987.
- [24] S. I. Matsushita, Y. Yagi, T. Miwa, D. A. Tryk, T. Koda, A. Fujishima, *Langmuir* **2000**, 16, 636.
- [25] Y. Fink, A. M. Urbas, M. G. Bawendi, J. D. Joannopoulos, E. L. Thomas, *J. Lightwave Technol.* **1999**, 17, 1963.
- [26] A. Urbas, Y. Fink, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1999**, 32, 4748.
- [27] B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, J. Jacobson, *Nature* **1998**, 394, 253.
- [28] Y. Chen, J. Au, P. Kazlas, A. Ritenour, H. Gates, M. McCreary, *Nature* **2003**, 423, 136.
- [29] S.-L. Kuai, G. Bader, P. V. Ashrit, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 221110.
- [30] A. B. Pevtsov, D. A. Kurdyukov, V. G. Golubev, A. V. Akimov, A. A. Meluchev, A. V. Sel'kin, A. A. Kaplyanskii, D. R. Yakovlev, M. Bayer, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 153101/1.
- [31] J. Zhou, C. Q. Sun, K. Pita, Y. L. Lam, Y. Zhou, S. L. Ng, C. H. Kam, L. T. Li, Z. L. Gui, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 661.
- [32] D. Kang, J. E. MacLennan, N. A. Clark, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 4052.
- [33] S. W. Leonard, J. P. Mondia, H. M. van Driel, O. Toader, S. John, K. Busch, A. Birner, U. Gösele, V. Lehmann, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, R2389.
- [34] P. Mach, P. Wiltzius, M. Megens, D. A. Weitz, K.-h. Lin, T. C. Lubensky, A. G. Yodh, *Europhys. Lett.* **2002**, 58, 679.
- [35] R. A. Barry, P. Wiltzius, *Langmuir* **2006**, 22, 1369.
- [36] Z. Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12387.
- [37] K. Sumioka, H. Kayashima, T. Tsutsui, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1284.
- [38] U. Jeong, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3099.
- [39] F. Fleischhaker, A. C. Arsenault, V. Kitaev, F. C. Peiris, G. von Freymann, I. Manners, R. Zentel, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9318.
- [40] S. O. Lumsdon, E. W. Kaler, J. P. Williams, O. D. Velez, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 949.
- [41] J. Xia, Y. Ying, S. H. Foulger, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2463.
- [42] M. Kamenjicki Maurer, I. K. Lednev, S. A. Asher, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1401.
- [43] D. R. E. Snoswell, C. L. Bower, P. Ivanov, M. J. Cryan, J. G. Rarity, B. Vincent, *New J. Phys.* **2006**, 11, 267.
- [44] J. H. Holtz, S. A. Asher, *Nature* **1997**, 389, 829.
- [45] R. A. Potyrailo, H. Ghiradella, A. Vertiatchikh, K. Dovidenko, J. R. Cournoyer, E. Olson, *Nat. Photonics* **2007**, 1, 123.
- [46] J. Zi, X. D. Yu, Y. Z. Li, X. H. Hu, C. Xu, X. J. Wang, X. H. Liu, R. T. Fu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 12576.
- [47] S. Kinoshita, S. Yoshioka, K. Kawagoe, *Proc. R. Soc. London Ser. B* **2002**, 269, 1417.
- [48] P. Vukusic, J. R. Sambles, C. R. Lawrence, *Nature* **2000**, 404, 457.
- [49] M. Srinivasarao, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1935.
- [50] T. F. Krauss, R. M. de la Rue, S. Brand, *Nature* **1996**, 383, 699.
- [51] O. Painter, R. K. Lee, A. Scherer, A. Yariv, J. D. O'Brien, P. D. Dapkus, I. Kim, *Science* **1999**, 284, 1819.
- [52] H. Benisty, C. Weisbuch, D. Labilloy, M. Rattier, C. J. M. Smith, T. F. Krauss, R. M. de La Rue, R. Houdre, U. Oesterle, C. Jouanin, D. Cassagne, *J. Lightwave Technol.* **1999**, 17, 2063.
- [53] S. Noda, A. Chutinan, M. Imada, *Nature* **2000**, 407, 608.
- [54] S. Ogawa, M. Imada, S. Yoshimoto, M. Okano, S. Noda, *Science* **2004**, 305, 227.
- [55] D. N. Sharp, M. Campbell, E. R. Dedman, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Turberfield, *Opt. Quantum Electron.* **2002**, 34, 3.
- [56] O. Toader, S. John, *Science* **2001**, 292, 1133.
- [57] F. S. Bates, *Science* **1991**, 251, 898.
- [58] M. F. Schulz, A. K. Khandpur, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, D. A. Hajduk, S. M. Gruner, *Macromolecules* **1996**, 29, 2857.
- [59] F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6212.
- [60] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**.
- [61] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62.
- [62] E. Matijevic, *Langmuir* **1994**, 10, 8.
- [63] M. Ohmori, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, 150, 594.
- [64] W. P. Hsu, R. Yu, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 156, 56.
- [65] A. P. Philipse, M. P. B. van Bruggen, C. Pathmamanoharan, *Langmuir* **1994**, 10, 92.
- [66] Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8718.
- [67] J. Ge, Y. Hu, Y. Yin, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7428.
- [68] J. Ge, Y. Hu, T. Zhang, T. Huynh, Y. Yin, *Langmuir* **2008**, 24, 3671.
- [69] C. A. Murray, D. H. Van Winkle, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 1200.
- [70] W. R. Bowen, A. O. Sharif, *Nature* **1998**, 393, 663.
- [71] P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, 6, 383.
- [72] K. D. Danov, B. Pouligny, P. A. Kralchevsky, *Langmuir* **2001**, 17, 6599.
- [73] A. J. Hurd, D. W. Schaefer, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 54, 1043.
- [74] F. Burmeister, C. Schafle, T. Matthes, M. Bohmisch, J. Boneberg, P. Leiderer, *Langmuir* **1997**, 13, 2983.
- [75] H. H. Wickman, J. N. Korley, *Nature* **1998**, 393, 445.
- [76] V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, K. Nagayama, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 157, 100.
- [77] T. Miwa, K. Nagayama, *Langmuir* **1999**, 15, 5257.
- [78] P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Langmuir* **1994**, 10, 23.
- [79] H. W. Deckman, J. H. Dunsmuir, S. Garoff, J. A. McHenry, D. G. Peiffer, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, 6, 333.
- [80] P. Jiang, T. Prasad, M. J. McFarland, V. L. Colvin, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 011908.
- [81] S. Venkatesh, P. Jiang, B. Jiang, *Langmuir* **2007**, 23, 8231.
- [82] M. Trau, D. A. Saville, I. A. Aksay, *Science* **1996**, 272, 706.
- [83] S.-R. Yeh, M. Seul, B. I. Shraiman, *Nature* **1997**, 386, 57.
- [84] Y. Solomentsev, M. Bohmer, J. L. Anderson, *Langmuir* **1997**, 13, 6058.
- [85] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2132.
- [86] M. Holgado, F. Garcia-Santamaria, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Miguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Meseguer, C. Lopez, *Langmuir* **1999**, 15, 4701.
- [87] J. V. Sanders, *Nature* **1964**, 204, 1151.

- [88] K. E. Davis, W. B. Russel, W. J. Glantschnig, *Science* **1989**, 245, 507.
- [89] P. N. Pusey, W. van Megen, *Nature* **1986**, 320, 340.
- [90] H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Mifsud, J. S. Moya, L. Vázquez, *Langmuir* **1997**, 13, 6009.
- [91] L. V. Woodcock, *Nature* **1997**, 388, 236.
- [92] S. A. Asher, P. L. Flaugh, G. Washinger, *Spectroscopy* **1986**, 1, 26.
- [93] P. L. Flaugh, S. E. O'Donnell, S. A. Asher, *Appl. Spectrosc.* **1984**, 38, 847.
- [94] R. J. Carlson, S. A. Asher, *Appl. Spectrosc.* **1984**, 38, 297.
- [95] T. Okubo, *Langmuir* **1994**, 10, 3529.
- [96] E. A. Kamenetzky, L. G. Magliocco, H. P. Panzer, *Science* **1994**, 263, 207.
- [97] J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, S. A. Asher, *Science* **1996**, 274, 959.
- [98] D. H. Van Winkle, C. A. Murray, *Phys. Rev. A* **1986**, 34, 562.
- [99] P. Pieranski, L. Strzelecki, B. Pansu, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 900.
- [100] S. Naser, C. Bechinger, P. Leiderer, T. Palberg, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 2348.
- [101] S. H. Park, D. Qin, Y. Xia, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1028.
- [102] S. H. Park, Y. Xia, *Langmuir* **1999**, 15, 266.
- [103] B. Gates, D. Qin, Y. Xia, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 466.
- [104] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, 2. Aufl., Princeton University Press, Princeton, **2008**.
- [105] G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, 2. Aufl., Dover, New York, **1989**.
- [106] L. D. Bonifacio, B. V. Lotsch, D. P. Puzzo, F. Scotognella, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1641.
- [107] Y. Lu, H. Xia, G. Zhang, C. Wu, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5952.
- [108] A. Arsenault, F. Fleischhaker, G. von Freymann, V. Kitaev, H. Míguez, A. Mihi, N. Tetreault, E. Vekris, I. Mannes, S. Aitchison, D. Perovic, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2779.
- [109] P. A. Rundquist, P. Photinos, S. Jagannathan, S. A. Asher, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 4932.
- [110] S. A. Asher, J. Holtz, L. Liu, Z. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4997.
- [111] Y. J. Lee, P. V. Braun, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 563.
- [112] H. Saito, Y. Takeoka, M. Watanabe, *Chem. Commun.* **2003**, 2126.
- [113] G. Pan, R. Kesavamoorthy, S. A. Asher, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 3860.
- [114] R. Kesavamoorthy, M. S. Super, S. A. Asher, *J. Appl. Phys.* **1992**, 71, 1116.
- [115] J. D. Debord, L. A. Lyon, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6327.
- [116] Z. B. Hu, X. H. Lu, J. Gao, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1708.
- [117] Y. Takeoka, M. Watanabe, *Langmuir* **2003**, 19, 9104.
- [118] M. Kumoda, M. Watanabe, Y. Takeoka, *Langmuir* **2006**, 22, 4403.
- [119] M. Honda, T. Seki, Y. Takeoka, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1801.
- [120] K. Ueno, K. Matsubara, M. Watanabe, Y. Takeoka, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2807.
- [121] K. Matsubara, M. Watanabe, Y. Takeoka, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1688.
- [122] J. H. Kang, J. H. Moon, S. K. Lee, S. G. Park, S. G. Jang, S. Yang, S. M. Yang, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3061.
- [123] N. Tetreault, H. Míguez, S. M. Yang, V. Kitaev, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1167.
- [124] J. H. Holtz, J. S. W. Holtz, C. H. Munro, S. A. Asher, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 780.
- [125] C. E. Reese, S. A. Asher, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 3915.
- [126] S. A. Asher, A. C. Sharma, A. V. Goponenko, M. M. Ward, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 1676.
- [127] K. Lee, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9534.
- [128] A. C. Sharma, T. Jana, R. Kesavamoorthy, L. J. Shi, M. A. Virji, D. N. Finegold, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2971.
- [129] X. Xu, A. V. Goponenko, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3113.
- [130] S. Shinohara, T. Seki, T. Sakai, R. Yoshida, Y. Takeoka, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9179; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9039.
- [131] S. Shinohara, T. Seki, T. Sakai, R. Yoshida, Y. Takeoka, *Chem. Commun.* **2008**, 4735.
- [132] C. F. Blanford, R. C. Schroden, M. Al-Daous, A. Stein, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 26.
- [133] V. N. Bogomolov, S. V. Gaponenko, I. N. Germanenko, A. M. Kapitonov, E. P. Petrov, N. V. Gaponenko, A. V. Prokofiev, A. N. Ponyavina, N. I. Silvanovich, S. M. Samoilovich, *Phys. Rev. E* **1997**, 55, 7619.
- [134] S. Y. Choi, M. Mamak, G. von Freymann, N. Chopra, G. A. Ozin, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2456.
- [135] M. C. Fuertes, F. J. Lopez-Alcaraz, M. C. Marchi, H. E. Troiani, V. Luca, H. Míguez, G. J. A. A. Soler-Illia, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1247.
- [136] S. Colodrero, M. Ocana, H. Míguez, *Langmuir* **2008**, 24, 4430.
- [137] S. Colodrero, M. Ocana, A. R. Gonzalez-Elipe, H. Míguez, *Langmuir* **2008**, 24, 9135.
- [138] J. Kobler, B. V. Lotsch, G. A. Ozin, T. Bein, *ACS Nano* **2009**, 3, 1669.
- [139] M. J. Sailor, J. R. Link, *Chem. Commun.* **2005**, 1375.
- [140] P. A. Snow, E. K. Squire, P. S. J. Russell, L. T. Canham, *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 1781.
- [141] S. Chan, S. R. Horner, P. M. Fauchet, B. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11797.
- [142] M. Karaman, S. E. Kooi, K. K. Gleason, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2262.
- [143] J. M. Jethmalani, W. T. Ford, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2138.
- [144] S. H. Foulger, P. Jiang, A. C. Lattam, D. W. Smith, J. Ballato, *Langmuir* **2001**, 17, 6023.
- [145] H. Fudouzi, T. Sawada, *Langmuir* **2006**, 22, 1365.
- [146] S. H. Foulger, P. Jiang, A. Lattam, D. W. Smith, J. Ballato, D. E. Dausch, S. Grego, B. R. Stoner, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 685.
- [147] M. Kamenjicki Maurer, I. K. Lednev, A. Mikhonin, R. Kesavamoorthy, S. A. Asher, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 774.
- [148] Z. Z. Gu, S. Hayami, Q. B. Meng, T. Iyoda, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10730.
- [149] Z. Z. Gu, T. Iyoda, A. Fujishima, O. Sato, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1295.
- [150] S. Kubo, Z. Z. Gu, K. Takahashi, Y. Ohko, O. Sato, A. Fujishima, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10950.
- [151] S. Kubo, Z. Z. Gu, K. Takahashi, A. Fujishima, H. Segawa, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8314.
- [152] Z.-Y. Xie, L.-G. Sun, G.-Z. Han, Z.-Z. Gu, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3601.
- [153] R. Wilk, N. Vieweg, O. Kopschinski, M. Koch, *Opt. Express* **2009**, 17, 7377.
- [154] J. Arriaga, L. Dobrzynski, B. Djafari-Rouhani, *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 063108.
- [155] V. A. Tolmachev, T. S. Perova, S. A. Grudinkin, V. A. Melnikov, E. V. Astrova, Y. A. Zharova, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 011908.
- [156] M. Haurylau, S. P. Anderson, K. L. Marshall, P. M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 061103.
- [157] M. H. Song, B. Park, S. Nishimura, T. Toyooka, I. J. Chung, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1793.
- [158] B. Maune, M. Loncar, J. Witzens, M. Hochberg, T. Baehr-Jones, D. Psaltis, A. Scherer, Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 360.
- [159] Y. Shimoda, M. Ozaki, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 3627.
- [160] M. Ozaki, Y. Shimoda, M. Kasano, K. Yoshino, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 514.

- [161] K. Busch, S. John, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 967.
- [162] A. C. Arsenault, D. P. Puzzo, I. Manners, G. A. Ozin, *Nat. Photonics* **2007**, 1, 468.
- [163] A. C. Arsenault, H. Miguez, V. Kitaev, G. A. Ozin, I. Manners, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 503.
- [164] D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 961; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 943.
- [165] L. Xu, J. Wang, Y. Song, L. Jiang, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3554.
- [166] K. Ueno, J. Sakamoto, Y. Takeoka, M. Watanabe, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4778.
- [167] Y. Saado, M. Golosovsky, D. Davidov, A. Frenkel, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 195108.
- [168] S. Sacanna, A. P. Philipse, *Langmuir* **2006**, 22, 10209.
- [169] Z. Cun, C. Liangshui, X. Hua, G. Zhongze, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1945.
- [170] J. Ge, Y. Yin, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5041.
- [171] X. L. Xu, G. Friedman, K. D. Humfeld, S. A. Majetich, S. A. Asher, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1249.
- [172] X. L. Xu, G. Friedman, K. D. Humfeld, S. A. Majetich, S. A. Asher, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1681.
- [173] G. M. Whitesides, M. Boncheva, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4769.
- [174] F. Leal Calderon, T. Stora, O. Mondain Monval, P. Poulin, J. Bibette, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 2959.
- [175] J. Bibette, *J. Magn. Magn. Mater.* **1993**, 122, 37.
- [176] J. Ge, Y. Hu, M. Biasini, W. P. Beyermann, Y. Yin, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4420; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4342.
- [177] J. Ge, Y. Yin, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3485.
- [178] J. Ge, L. He, J. Goebel, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3484.
- [179] J. Ge, H. Lee, L. He, J. Kim, Z. Lu, H. Kim, J. Goebel, S. Kwon, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15687.
- [180] H. Kim, J. Ge, J. Kim, S.-E. Choi, H. Lee, H. Lee, W. Park, Y. Yin, S. Kwon, *Nat. Photonics* **2009**, 3, 534.
- [181] J. Ren, S. Song, A. Lopez-Valdivieso, J. Shen, S. Lu, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 238, 279.
- [182] S. Song, C. Peng, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2005**, 26, 197.
- [183] G. S. Roberts, R. Sanchez, R. Kemp, T. Wood, P. Bartlett, *Langmuir* **2008**, 24, 6530.
- [184] M. F. Hsu, E. R. Dufresne, D. A. Weitz, *Langmuir* **2005**, 21, 4881.
- [185] W. H. Briscoe, R. G. Horn, *Langmuir* **2002**, 18, 3945.
- [186] S. K. Sainis, V. Germain, C. O. Mejean, E. R. Dufresne, *Langmuir* **2008**, 24, 1160.
- [187] B. Gates, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1605.
- [188] X. L. Xu, S. A. Majetich, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13864.
- [189] M. Qi, E. Lidorikis, P. T. Rakich, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, E. P. Ippen, H. I. Smith, *Nature* **2004**, 429, 538.
- [190] M. Deubel, G. von Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch, C. M. Soukoulis, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 444.
- [191] K. Aoki, H. T. Miyazaki, H. Hirayama, K. Inoshita, T. Baba, K. Sakoda, N. Shinya, Y. Aoyagi, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 117.
- [192] F. Garcia-Santamaria, H. T. Miyazaki, A. Urquia, M. Ibisate, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer, C. Lopez, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1144.
- [193] R. Ozaki, T. Matsui, M. Ozaki, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, 41, L1482.
- [194] R. Ozaki, T. Matsui, M. Ozaki, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 3593.
- [195] R. Ozaki, Y. Matsuhisa, M. Ozaki, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 1844.
- [196] N. Tetreault, A. C. Arsenault, A. Mihi, S. Wong, V. Kitaev, I. Manners, H. Miguez, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1912.
- [197] F. Fleischhaker, A. C. Arsenault, Z. Wang, V. Kitaev, F. C. Peiris, G. von Freymann, I. Manners, R. Zentel, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2455.
- [198] K. U. Jeong, J. H. Jang, C. Y. Koh, M. J. Graham, K. Y. Jin, S. J. Park, C. Nah, M. H. Lee, S. Z. D. Cheng, E. L. Thomas, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1956.
- [199] Z. M. Rittersma, *Sens. Actuators A* **2002**, 96, 196.
- [200] E. T. Tian, J. X. Wang, Y. M. Zheng, Y. L. Song, L. Jiang, D. B. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1116.
- [201] Y. J. Lee, S. A. Pruzinsky, P. V. Braun, *Langmuir* **2004**, 20, 3096.
- [202] V. L. Alexeev, A. C. Sharma, A. V. Goponenko, S. Das, I. K. Lednev, C. S. Wilcox, D. N. Finegold, S. A. Asher, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 2316.
- [203] M. Ben-Moshe, V. L. Alexeev, S. A. Asher, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 5149.
- [204] S. A. Asher, V. L. Alexeev, A. V. Goponenko, A. C. Sharma, I. K. Lednev, C. S. Wilcox, D. N. Finegold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3322.
- [205] J. P. Walker, S. A. Asher, *Anal. Chem.* **2005**, 77, 1596.
- [206] Y.-J. Zhao, X.-W. Zhao, J. Hu, J. Li, W.-Y. Xu, Z.-Z. Gu, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7486; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7350.
- [207] C. Sun, X.-W. Zhao, Y.-J. Zhao, R. Zhu, Z.-Z. Gu, *Small* **2008**, 4, 592.
- [208] Y. J. Zhao, X. W. Zhao, J. Hu, M. Xu, W. J. Zhao, L. G. Sun, C. Zhu, H. Xu, Z. Z. Gu, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 569.
- [209] J. Hu, X.-W. Zhao, Y.-J. Zhao, J. Li, W.-Y. Xu, Z.-Y. Wen, M. Xu, Z.-Z. Gu, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5730.
- [210] M. Li, F. He, Q. Liao, J. Liu, L. Xu, L. Jiang, Y. Song, S. Wang, D. Zhu, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7258.
- [211] B. V. Lotsch, C. B. Knobbe, G. A. Ozin, *Small* **2009**, 5, 1498.
- [212] A. C. Arsenault, T. J. Clark, G. Von Freymann, L. Cademartiri, R. Sapienza, J. Bertolotti, E. Vekris, S. Wong, V. Kitaev, I. Manners, R. Z. Wang, S. John, D. Wiersma, G. A. Ozin, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 179.
- [213] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, *Mater. Today* **2008**, 11, 44.
- [214] J. Park, J. Moon, H. Shin, D. Wang, M. Park, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 298, 713.
- [215] D. Allard, B. Lange, F. Fleischhaker, R. Zentel, M. Wulf, *Soft Mater.* **2005**, 3, 121.
- [216] J. G. McGrath, R. D. Bock, J. M. Cathcart, L. A. Lyon, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 1584.
- [217] S. E. Chung, W. Park, H. Park, K. Yu, N. Park, S. Kwon, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 041106.
- [218] S. E. Chung, W. Park, S. Shin, S. A. Lee, S. Kwon, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 581.
- [219] O. Sato, S. Kubo, Z.-Z. Gu, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1.
- [220] Y. Kang, J. J. Walsh, T. Gorishnyy, E. L. Thomas, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 957.
- [221] H. Fudouzi, Y. N. Xia, *Langmuir* **2003**, 19, 9653.
- [222] H. Fudouzi, Y. N. Xia, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 892.
- [223] P. Jiang, D. W. Smith, J. M. Ballato, S. H. Foulger, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 179.
- [224] J. Ge, J. Goebel, L. He, Z. Lu, Y. Yin, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4259.
- [225] A. Toyotama, T. Kanai, T. Sawada, J. Yamanaka, K. Ito, K. Kitamura, *Langmuir* **2005**, 21, 10268.
- [226] Q. Cao, Z.-T. Zhu, M. G. Lemaitre, M.-G. Xia, M. Shim, J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 113511.
- [227] S. Ju, A. Facchetti, Y. Xuan, J. Liu, F. Ishikawa, P. Ye, C. Zhou, T. J. Marks, D. B. Janes, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 378.
- [228] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2009**, 9, 4359.