

氧化锌/二氧化硅复合膜的结构色研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.03.003

叶 鹏 侯 倩 贾彦荣

浙江理工大学

化学与化工学院

浙江 杭州 310018

摘 要: 采用静电自组装技术,以氧化锌(ZnO)和二氧化硅(SiO_2)溶胶颗粒为前驱体,通过控制双组分膜层的不同厚度,制备出结构色鲜艳的 ZnO/ SiO_2 复合膜,并利用分光测色仪、多角度分光光度计及扫描电子显微镜等研究复合膜的颜色、微观结构和形态特征。研究结果发现,ZnO/ SiO_2 复合膜的亮度和色度均较单一组分薄膜的高,复合薄膜的颜色仍随厚度和观察角度的变化而变化。通过对薄膜的微观结构分析,结合其厚度随周期数的变化规律,发现复合薄膜的厚度随着自组装循环次数的增加而增加,薄膜中的纳米粒子并没有形成明显的高低折射率交替分布的双层结构,可能形成的是高折射率层(H层)、有效折射率层(eff层)和低折射率层(L层)的多层微观结构。这种特殊的多层结构与光作用发生干涉,形成了鲜亮度和饱和度更高的结构色。

关键词: 结构色; 自组装; 氧化锌; 二氧化硅; 光学特性; 薄膜干涉

中图分类号: TB34; O647.9

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)03-0018-10

引文格式: 叶 鹏,侯 倩,贾彦荣. 氧化锌/二氧化硅复合膜的结构色研究[J]. 包装学报, 2024, 15(3): 18-27.

1 研究背景

在包装设计领域,颜色作为一种强有力的视觉元素,通过激发人们的视觉感知和情感联想来提高产品的市场吸引力和品牌识别度。颜色分为色素色和结构色,前者由颜料吸收光产生,后者由材料微观结构引起光的物理作用产生,如透射、选择性反射或干涉效应^[1-2]。与传统色素色相比,结构色具有好的化学稳定性、高分辨率、角度依赖性、动态调控和环保等特点,在传感技术、防伪技术、智能材料及装饰与艺术等多个领域展现出很好的应用前景^[3]。

基于薄膜干涉的结构色吸引了众多研究人员的关注^[4-7]。研究者致力于仿生制造具有特殊微结构的

材料,如准晶体、二维或三维光子晶体,以实现丰富的结构色^[8-9]。有机和无机纳米球因其规则的形态被广泛应用于制备光子晶体和抗蛋白石,这些材料展现出高度视角依赖的动态结构色。尽管有机纳米颗粒在结构色方面展现出巨大潜力,但其在溶液中的稳定性不足,如容易发生团聚或沉积,在实际应用中仍是一个需要解决的问题。因此,研究者们开始转向无机纳米颗粒,如 SnO_2 ^[10]、 TiO_2 ^[11]、 VO_2 ^[12]、 CuO ^[13]、 ZrO_2 ^[14] 等。作为一种重要的宽带隙(3.2~3.3 eV) n 型半导体,ZnO 因其强发光和对可见光的高透射率等特性而引起广泛关注^[15-16]。对于晶粒尺寸最大的 ZnO 薄膜,其在 450~800 nm 的波长范围内的透射率可达到 80%~90%^[17],表现出优异的光学性能。纳米

收稿日期: 2024-01-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51473148, 21673208); 浙江省自然科学基金资助项目(LGG19E030009, NGF18B070005)

作者简介: 叶 鹏(1977-),男,山东济南人,浙江理工大学副教授,博士,主要从事表面薄膜的改性及性能研究,
E-mail: yepeng@zstu.edu.cn

SiO₂ 由于颗粒尺寸的微细化, 比表面积急剧增加, 使得纳米 SiO₂ 具有独特的光电性能^[18-19], 常被应用于制备各种光学薄膜^[20]。

薄膜的结构色与膜层粒子的种类、堆积方式、粒径、缺陷等因素密切相关。不同的粒子种类由于其折射率和吸收特性的差异影响着结构色。金属纳米粒子由于高折射率和强散射能力, 可以用于制造具有特定颜色和高吸收特性的光子晶体, 而非金属介质则更适合于制造具有宽光子带隙和高透明度的光子晶体^[21]。不同的堆积方式会产生不同的衍射图样和色彩效果。如六角密堆积或面心立方堆积会导致晶格常数减小, 从而使得光子带隙变窄, 带隙中心频率附近的光波难以在晶体中传播, 导致结构色的饱和度和亮度增加^[22]。粒径通过影响光子晶体的周期性结构影响着结构色^[23]。林田田等^[24]研究了不同粒径 SiO₂ 颗粒混合制备的光子晶体结构色薄膜, 发现当较小粒径的 SiO₂ 颗粒所占比例增加时, 颜色逐渐蓝移, 但由于非相干光散射的影响, 光子晶体薄膜颜色变淡; 光子晶体中有序的晶格有利于形成鲜明的结构色, 而无序或缺陷较多的结构可能导致色彩模糊或不均匀^[25]。

课题组前期对单层薄膜的研究^[26-27]发现, 单层薄膜干涉产生的结构色存在厚度不均匀、亮度低和饱和度差等问题。在文献调研中发现, 功能性结构色薄膜均具有复杂的微观结构。因此, 本研究选择 ZnO 和 SiO₂ 两种纳米粒子, 通过控制膜层的不同厚度, 制备出结构色鲜艳的 ZnO/SiO₂ 复合膜, 研究复合膜的颜色、微观结构和形态特征, 深入探究 ZnO/SiO₂ 复合膜的生色机理。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1) 试剂

无水乙醇、甲醇、硫酸(H₂SO₄), 均购于杭州双林化工有限公司; 醋酸锌(C₄H₆O₄Zn)、二甘醇(diethylene glycol, DEG)、聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI, 质量分数 50%, $M_w=70\ 000$), 均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司; 正硅酸四乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 聚对苯二甲酸乙二醇酯(poly(ethylene terephthalate, PET)、聚对苯乙烯磺酸钠(poly(sodium-p-styrenesulfonate, PSS), 均购

于杭州某公司; 以上试剂均为分析纯。

2) 仪器

数码相机(EF-S 18~55 mm f/3.5~5.6 IS II 镜头), Canon EOS600D, 日本佳能株式会社; 场发射扫描电子显微镜(SEM), ULTRA-5, 德国 ZEISS 集团; 便携式多角度分光光度计 MA98, 美国爱色丽公司; 分光测色仪, SF-600 Plus, 瑞士 Datacolor 公司; 薄膜测厚仪, F20 型, 美国 Filmetrics 公司。

2.2 ZnO/SiO₂ 复合膜的制备

ZnO 胶体纳米粒子的制备参照 D. Jezeque 等^[28]和 E. W. Seelig 等^[29]的方法。SiO₂ 溶胶-凝胶溶液的制备参照 W. Stöber 等^[30]的方法。所有的薄膜都是在室温下用静电自组装方法在 PET 载玻片(2.5 cm × 5.5 cm)上制备的。

1) ZnO 薄膜。首先将载玻片浸入 PEI 溶液中 20 min, 超纯水洗涤后再将其浸入 PSS 中 1.5 min, 取出后用超纯水洗涤, 然后将其浸入 ZnO 胶体溶液中 20 s, 如此完成了一个周期 ZnO 薄膜的自组装。

2) SiO₂ 薄膜。将 PET 浸入无水乙醇中 0.5 h, 用超纯水冲洗后再将其浸入甲醇和盐酸(体积比 1:1)的混合溶液中 0.5 h, 取出后用大量超纯水冲洗。将预处理过的 PET 载玻片浸入 PEI 水溶液(质量分数为 0.5%)中, 拉出液面后用大量超纯水洗涤, 然后浸入 SiO₂ 溶胶颗粒的乙醇分散体中, 拉出液面后用大量超纯水清洗, 如此完成一个周期 SiO₂ 薄膜的自组装。

3) 重复上述 ZnO 和 SiO₂ 薄膜工艺来制备多层薄膜。为了命名所获得的多层薄膜样品, 将 x 周期的 SiO₂ 层写成 Six, 将 y 周期的 ZnO 层写成 Zny, 并且将不同的复合膜样品记录为 SixZny/ZnySix, 其中当 ZnO 组分在薄膜的上层时, 记作 SixZny 薄膜, 当 ZnO 组分的薄膜位于下层时, 记作 ZnySix 薄膜。如果重复 N 个循环($N \geq 1$) SixZny 以获得不同厚度的样品, 则表示为 NSixZny, 即定义 SixZny 为双层薄膜, NSixZny ($N > 1$) 则为 N 对 SixZny 双膜层。

2.3 测试与表征

1) 薄膜颜色拍摄

在自然光条件下, 将所有样品并排粘贴在黑色纸张背景上, 调整数码相机的焦距和感光值来优化图像清晰度, 在一定角度下使用最高质量的自动智能场景模式进行拍摄。

2) 薄膜形态分析

通过 SEM 获得纳米颗粒的分布。将样品固定到

样品台上,并将扫描电压设置为 1.0 kV 或 2.0 kV 进行样品的扫描,获得纳米粒子的表面形貌。

3) 多角度 L^* 、 a^* 、 b^* 值和反射光谱测量

使用便携式多角度分光光度计对 CIE $L^*a^*b^*$ 1976 颜色空间内样品的比色属性及其在各种视角下的光谱反射率进行量化。该设备采用 D65 比色光源和 10° 比色标准观察器进行精确测量。 L^* 值表示颜色的亮度, a^* 值表示红色 (+) 或绿色 (-), b^* 值表示黄色 (+) 和蓝色 (-) [31]。在 45 as -15、45 as 15、45 as 25、45 as 45、45 as 75、45 as 110、15 as -15、15 as 15 等 8 个角度下分别测量获得色度和反射率数据,确保对样品的光学特性进行全面分析。

4) 薄膜反射率测量

利用分光光度计/分光测色仪对基板上薄膜样品进行了 CIE $L^*a^*b^*$ 色彩空间坐标、反射光谱及强度的测定。实验采用 D65 标准光源和 $d/8^\circ$ 观测。操作过程中,首先开启设备并运行 DCI 软件,依据指导进行仪器校准,先记录标准样品的反射率数据并存储,随后依次测量批次样品的反射率。

5) 薄膜厚度测量

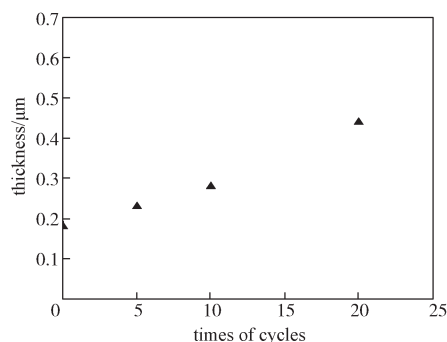
在薄膜测厚仪上测定薄膜的厚度。设置仪器波长范围为 380~1050 nm,每个样品选取 5 个位置,结果取平均值。

3 结果与讨论

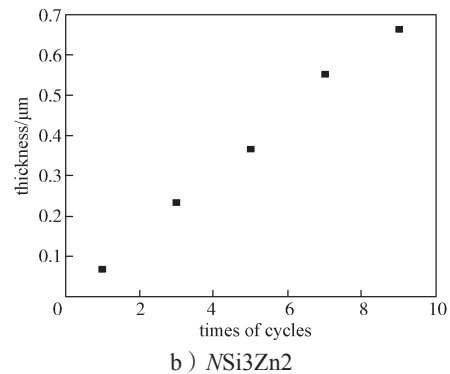
3.1 ZnO/SiO_2 薄膜的结构分析

3.1.1 薄膜的厚度

本研究分别采用 SiO_2 和 ZnO 溶胶粒子构造了具有 SiO_2 (低折射率) 和 ZnO (高折射率) 的双组分薄膜 [26-27]。图 1 为 $\text{SixZn}10$ ($x=0, 5, 10, 20$) 和 $\text{NSi}3\text{Zn}2$ ($N=1, 3, 5, 7, 9$) 双组分薄膜的厚度随组装周期数的变化图。



a) $\text{SixZn}10$



b) $\text{NSi}3\text{Zn}2$

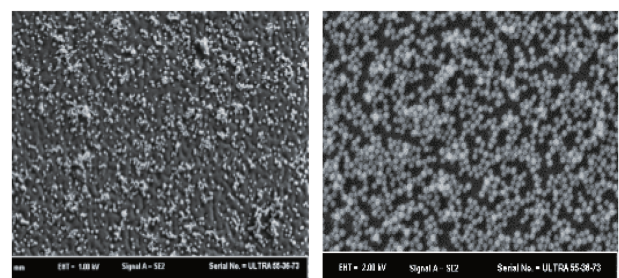
图 1 $\text{SixZn}10$ 和 $\text{NSi}3\text{Zn}2$ 薄膜在不同周期的厚度

Fig. 1 The thickness of $\text{SixZn}10$ and $\text{NSi}3\text{Zn}2$ films in different cycles

从图 1 中可以看出,两种薄膜厚度均随周期数的增加而增大。这说明自组装过程中,粒子数在薄膜的生长方向上不断增多,因此薄膜的厚度随着周期数的增加呈线性增加。但仔细分析发现,两种薄膜厚度的增加明显小于颗粒尺寸和循环次数的乘积,这可能是由于每个自组装循环中,所有颗粒不会在生长方向上无限制的增多,一些颗粒可能会填充之前循环过程中粒子间的空隙,形成了双组分混合层,使得薄膜的实际厚度小于理论厚度。

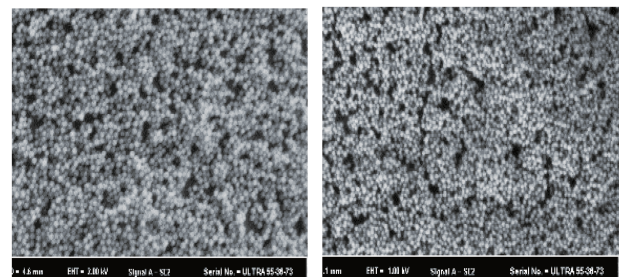
3.1.2 薄膜的形态

为了更直观地了解双组分粒子的组装过程,本研究对 $\text{SixZn}10$ ($x=0, 5, 10, 20$) 双组分薄膜的表面及 $\text{Si}10\text{Zn}10$ 薄膜的截面进行了 SEM 分析,结果如图 2 所示。



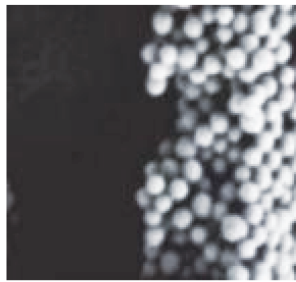
a) $\text{Zn}10$ 表面

b) $\text{Si}5\text{Zn}10$ 表面



c) $\text{Si}10\text{Zn}10$ 表面

d) $\text{Si}20\text{Zn}10$ 表面



e) Si10Zn10 截面

图2 SixZn10 薄膜的表面及截面 SEM

Fig. 2 Surface SEM and cross-section SEM of SixZn10 films

由图 2a 可知, 当组装 10 周期的 ZnO 颗粒形成单一的 ZnO 层时, 衬底表面的 ZnO 纳米粒子是无序的, 且发生轻微的颗粒团聚, 颗粒间存在着明显的空隙。对比图 2b~d 可知, 当增加底层 SiO₂ 组分的周期数, 表面的粒子密度明显增加, 且粒子间的空隙也逐渐减少。根据 SixZn10 双组分薄膜的厚度变化规律, 可以推测后组装的 ZnO 组分颗粒一部分沿着薄膜的生长方向积聚, 而另一些 ZnO 颗粒填充在 SiO₂ 组分层的空隙形成了混合层, 这个混合层是区别于单一组分的 ZnO/SiO₂ 双组分层。进一步对 Si10Zn10 薄膜的横截面 SEM (见图 2e) 进行分析, 发现并没有明显的 SiO₂ 和 ZnO 界面层, 这可能是由于 SiO₂ 和 ZnO 均是球形纳米粒子, 其在静电力的作用下随机排布成无序结构, 形成了粒子交错分布的结构状态, 并不能形成界面清晰的单组分层; 颗粒之间存在着明显空隙也能证实双组分膜内部存在着双组分混合层的假设。

根据上述组装过程中粒子的形貌变化可以推测, ZnO/SiO₂ 双组分层的折射率应该是渐变的, 从具有较低折射率的 SiO₂ 组分层渐变到具有较高折射率的 ZnO 组分层。

3.2 ZnO/SiO₂ 薄膜的结构色及生色机理分析

3.2.1 薄膜的颜色

本研究分析不同周期及不同表面层的 SixZn10 与 Zn10Six ($x=5, 10, 20$) 双组分薄膜的颜色, 结果如图 3 所示。



a) Si5Zn10

b) Si10Zn10

c) Si20Zn10



d) Zn10Si5

e) Zn10Si10

f) Zn10Si20

图3 SixZn10 薄膜与 Zn10Six 薄膜的结构色

Fig. 3 Structural colors of the SixZn10 and Zn10Six films

由图 3 可知, SixZn10 和 Zn10Six 双组分薄膜颜色对应的波长均随着 SiO₂ 周期数的增加而红移。对比分析 Si5Zn10 与 Zn10Si5 薄膜发现, 前者的颜色为紫色, 后者的颜色为深蓝色; Si10Zn10 与 Zn10Si10 薄膜的颜色均呈现出青色, 但前者的亮度明显较高; Si20Zn10 与 Zn10Si20 薄膜中, 前者呈现出的主体颜色为黄色和品红色的混合色, 后者则呈现出绿色为主的黄绿色。对比双组分薄膜的结构色表明, 相同周期的双组分薄膜, 其表面层的折射率也会影响薄膜结构色的亮度和色度。ZnO 组分层在上层时, 薄膜颜色的亮度明显较高, 色调也较为丰富。SixZny 双组分薄膜的结构色呈现出高亮度和高饱和度的特点, 当薄膜的厚度较高时, 复合薄膜开始呈现出混合色。

3.2.2 薄膜的 L^* 、 a^* 、 b^* 值

表 1 为 SixZn10 与 Zn10Six ($x=5, 10, 20$) 双组分薄膜的 CIE $L^*a^*b^*$ 值。由表 1 可知, SixZn10 双组分薄膜的 L^* 值较大, 且 Si10Zn10 薄膜颜色的色度值 C_{ab} ($C_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$) 最大, 意味着其鲜艳度也最好。Zn10Si20 薄膜的颜色在 CIE $L^*a^*b^*$ 中 L^* 值仅为 1.26, 但 $a^*=-9.47$, $b^*=5.15$, 对应以绿色为主的颜色, 其对应的可见光波长较大。Si20Zn10 薄膜的 $a^*=4.64$, $b^*=-2.21$, 其色度值 C_{ab} 明显小得多。

表 1 SixZn10 与 Zn10Six 薄膜的 CIE $L^*a^*b^*$ 值Table 1 CIE $L^*a^*b^*$ of SixZn10 and Zn10Six films

样品	L^*	a^*	b^*	样品	L^*	a^*	b^*
Si5Zn10	13.55	-1.10	7.47	Zn10Si5	-12.76	-1.84	-13.82
Si10Zn10	7.07	-6.41	-12.73	Zn10Si10	5.47	-5.79	1.89
Si20Zn10	9.33	4.64	-2.21	Zn10Si20	1.26	-9.47	5.15

表 2 与表 3 分别是 Si10Zn10 和 Zn10Si10 薄膜在不同角度下的 L^* 、 a^* 、 b^* 值及差值。在不同角度下的 dL^* 、 da^* 和 db^* 值是样品与空白基质之间的相应差值。 dL^* 为正, 说明样品偏白, 反之则偏黑; da^* 为正, 说明样品偏红, 反之则偏绿; db^* 为正, 说明样品偏黄, 反之则偏蓝。样品的总色差

$dE=(dL^*+da^{*2}+db^{*2})^{1/2}$, 当 $dE>1$ 时, 用肉眼就能清晰识别颜色的变化。

表2 Si10Zn10 薄膜在不同角度下的 L^* 、 a^* 、 b^* 值及差值

Table 2 L^* , a^* , b^* and the difference of Si10Zn10 film at different angles

角度	L^*	a^*	b^*	dL^*	da^*	db^*	dE
45 as-15	91.33	-7.31	-7.65	11.12	-6.81	-5.70	14.29
45 as 15	73.79	-7.72	0.85	18.32	-7.48	3.27	20.06
45 as 25	57.36	-4.12	1.41	15.51	-3.58	3.35	16.27
45 as 45	37.00	-1.66	-4.11	14.11	-1.31	-2.23	14.35
45 as 75	28.37	-1.75	-7.49	16.53	-1.59	-5.15	17.39
45 as 110	31.84	-2.34	-12.22	20.23	-2.30	-7.85	21.82
15 as-15	72.27	-6.22	3.03	21.04	-6.10	4.82	22.43
15 as 15	62.79	-2.95	8.21	17.16	-2.64	10.12	20.10

表3 Zn10Si10 薄膜在不同角度下的 L^* 、 a^* 、 b^* 值及差值

Table 3 L^* , a^* , b^* and the difference of Zn10Si10 film at different angles

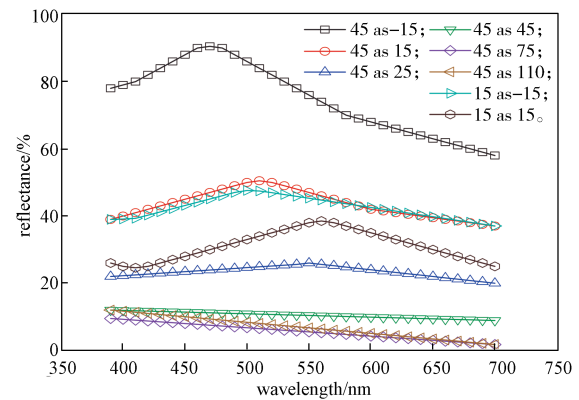
角度	L^*	a^*	b^*	dL^*	da^*	db^*	dE
45 as-15	82.62	-6.87	-7.14	10.58	-6.48	-5.16	13.44
45 as 15	65.28	-6.42	0.29	18.27	-7.48	3.24	20.01
45 as 25	50.37	-3.89	0.88	14.93	-2.51	2.96	15.43
45 as 45	31.23	-1.34	-3.67	13.66	-0.78	-1.75	13.79
45 as 75	24.64	-1.46	-6.92	15.97	-1.12	-4.68	16.68
45 as 110	28.79	-2.01	-11.77	19.74	-1.87	-7.43	21.17
15 as-15	66.53	-5.83	2.51	19.52	-5.61	4.36	20.77
15 as 15	57.45	-2.59	7.63	16.49	-2.12	9.52	19.16

对比表2~3可知,这两种薄膜在45 as -15的角度下具有最高的 L^* 值。随着角度的变化, L^* 值逐渐减小,在45 as 75的角度时达到最小值。当角度从45 as -15变化到15 as 15时, b^* 值由负转为正,表明薄膜的颜色从蓝色变为黄色。与其它角度相比,在45 as -15和45 as 110角度时,Si10Zn10和Zn10Si10薄膜的色度差 dC ($dC=(da^{*2}+db^{*2})^{1/2}$)值均较大;在45 as 15、45 as 110和15 as -15角度下,色差 dE 值均大于20,这表明该薄膜的颜色随着角度的变化而变化的现象可用肉眼识别^[32]。

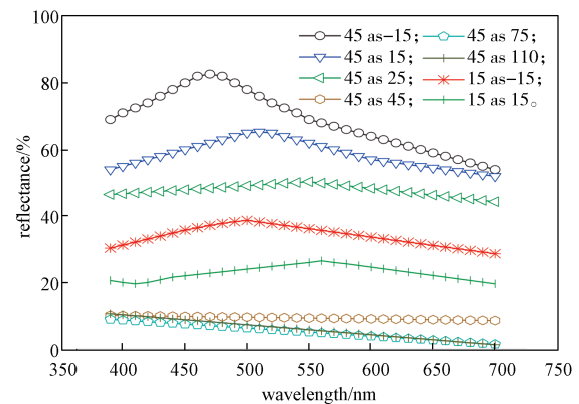
3.2.3 薄膜的反射率

图4为不同角度下Si10Zn10及Zn10Si10薄膜的反射率。由图4可知,两种薄膜均在角度45 as -15时,反射强度达到最大,与样品的峰值亮度 L^* 相对应。随着角度的变化,反射峰强度逐步降低。特别是当角度改变至45 as 75时,反射强度最小,对应于表2与

表3中亮度 L^* 最小的样品。随着角度的变化,反射峰的中心波长向长波方向移动。如Si10Zn10薄膜在45 as -15和15 as 15的角度下,反射峰的峰值波长中心位置分别为470 nm和560 nm,分别对应于蓝色和黄色,同一薄膜在不同角度下呈现不同颜色。



a) Si10Zn10

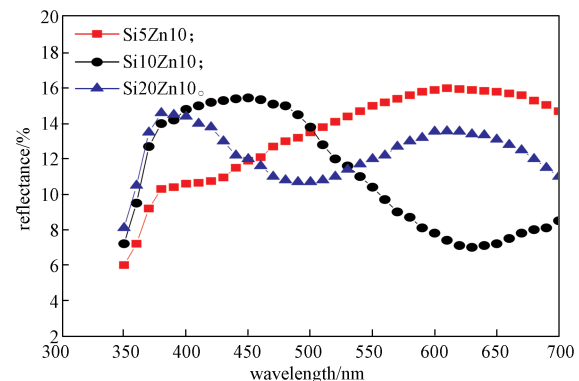


b) Zn10Si10

图4 Si10Zn10及Zn10Si10薄膜在不同角度下的反射率

Fig. 4 Reflectance of Si10Zn10 and Zn10Si10 films at different angles

进一步分析SixZn10和Zn10Six ($x=5, 10, 20$)双组分薄膜的反射率,结果如图5所示。



a) SixZn10

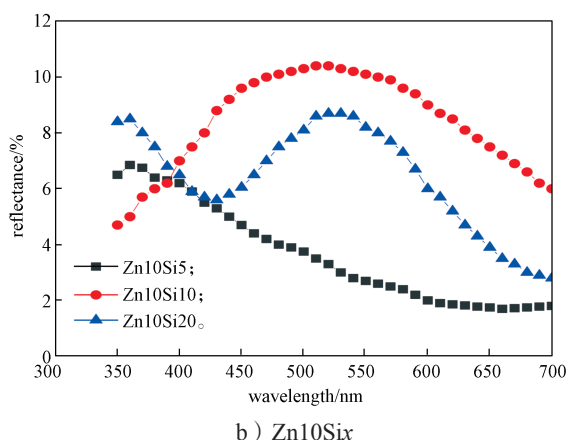


图 5 SixZn10、Zn10Si5 薄膜的反射率

Fig. 5 Reflectance of the SixZn10 films、Zn10Si5 films

由图 5a 可知, Si5Zn10 在 500~700 nm 区域内有一个宽的反射峰, 而 Si10Zn10 薄膜的反射峰中心波长为 450 nm, 峰宽较大, 表明 Si10Zn10 薄膜的颜色发生了显著变化。Si20Zn10 薄膜的反射率曲线上出现了两个完整的反射峰, 对应的中心波长为 390 nm 和 640 nm, 表明样品在不同角度下应呈现两种颜色; 然而, 中心波长为 640 nm 的反射峰的半峰宽较大, 这会使薄膜呈现出鲜艳的结构色。

由图 5b 可知, Zn10Si5 仅在 360~450 nm 的可见光波长区域内有强度较小的反射。Zn10Si10 薄膜的反射峰中心波长为 520 nm, 该波长对应的颜色应是绿色, 而实际上肉眼观察到 Zn10Si10 薄膜的颜色为青色, 这可能与测量过程中薄膜漫反射的波长与干涉波长不一致有关。薄膜漫反射与角度无关, 而薄膜的颜色则随着角度变化会发生变化, 故反射率的中心波长与颜色对应的中心波长不一致。Zn10Si20 薄膜的反射率曲线上出现了两个反射峰, 其中在 450~700 nm 区域内的反射强度较大, 反射峰的半峰宽也较大, 相应的颜色更为鲜艳。上述实验结果更准确地说明了颜色亮度和色度的变化。对比分析还发现, SixZn10 系列薄膜的反射强度均高于对应的 Zn10Six 薄膜, 这表明 SixZn10 系列薄膜的亮度较好, 这与图 3 的结论一致。

3.2.4 生色机理分析

假定 ZnO/SiO₂ 复合膜的光学行为与双层膜的干涉理论相匹配, 式 (1) 中对高 (H) 和低 (L) 折射率层中折射角的相干干涉是适用的^[33]。将 ZnO/SiO₂ 复合薄膜理想化为两层均匀介质薄膜, 用 A(LH)G 表示, 与单层薄膜的等效相同。对于双层薄膜反射和透

射问题的计算, 适用于式 (1)。

$$2(n_H d_H \cos \theta_H + n_L d_L \cos \theta_L) = m\lambda \quad (1)$$

其中: n_H 和 n_L 是膜的两个不同透明层的折射率;

d_H 和 d_L 分别对应于 H 层和 L 层的厚度;

θ_H 和 θ_L 分别对应光束在高低折射率层的折射角;

m 为正整数;

λ 为干涉波长。

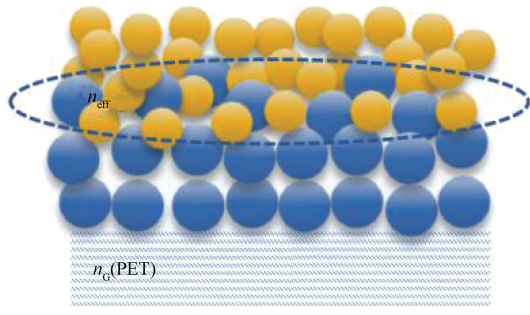
若 ZnO/SiO₂ 复合膜是具有清晰分界层的双层薄膜, 可用式 (1) 对薄膜颜色的对应波长进行计算。

如 Si10Zn10 复合膜, 这里 θ_H 和 θ_L 的值为肉眼观察时光干涉最强的角度 45°; n_H 和 n_L 的值分别为 1.80 和 1.40, d_H 和 d_L 的值分别为 0.13 μm 和 0.17 μm ^[26-27], 计算得 $\lambda \approx 668 \text{ nm}$, 与图 5a 中的波长及图 3 中 Si10Zn10 复合膜颜色对应的波长不一致。通过对其他双组分 ZnO/SiO₂ 复合膜的颜色随周期数的变化规律及反射曲线中反射区域的分析, 发现采用 SiO₂ 粒子与 ZnO 粒子构建的双层薄膜, 没有达到预期设想的效果。究其原因主要是纳米粒子与聚电解质依靠静电引力吸附到玻璃基板上时, 粒子在纵向生长过程中基本是错层生长, 很难形成清晰的膜层界面。因此, 可认为双组分 Zn10Six 和 SixZn10 复合薄膜并不是双层薄膜, 而是形成了一种多层结构, 其中包含具有较高折射率的 ZnO 层 (H 层)、具有渐变梯度折射率的 ZnO/SiO₂ 双组分层 (eff 层), 以及具有较低折射率的 SiO₂ 层 (L 层), 双组分复合膜的示意图如图 6a 所示。为了简化光与特殊结构之间的相互作用, 本研究提出了一种微结构模型, 将两组分薄膜中的梯度折射率 ZnO/SiO₂ 双组分层视为具有等效折射率 n_{eff} 的均匀层^[34], 结果如图 6b~c 所示。

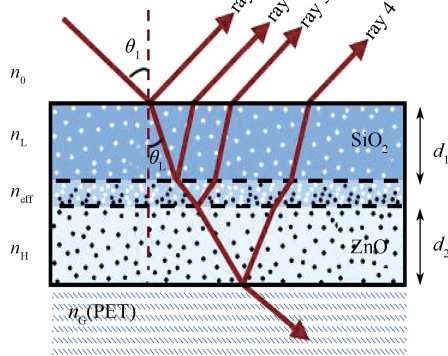
通过对双组分 ZnO/SiO₂ 复合膜颜色的数据分析及其微观结构分析可知, 复合膜的光学行为不能归属为双层薄膜干涉, 而应属于多层薄膜干涉^[26-27]。假定基质与其相邻薄膜组成的膜系的反射系数为 r' , 根据式 (2) 可得到该膜系的反射系数^[35]。

$$r' = \frac{r_2 + r_3 \exp(i\delta_2)}{1 + r_2 r_3 \exp(i\delta_2)} \quad (2)$$

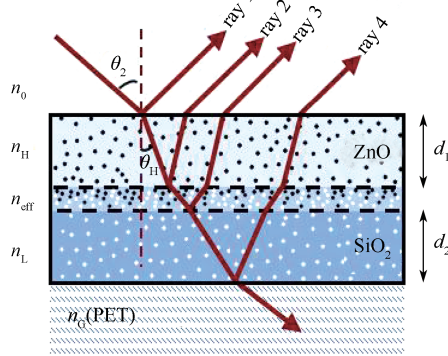
式中: r_2 和 r_3 分别是 n_1 (上层或第一膜层)、 n_2 (第二膜层) 分界面和 n_2 、 n_G 分界面的反射系数, 当光正入射时, $r_2 = (n_1 - n_2)/(n_1 + n_2)$, $r_3 = (n_2 - n_G)/(n_2 + n_G)$; δ_2 是两分界面反射的相邻两光束的相位差, $\delta_2 = 4\pi n_2 d_2 \cos \theta_2 / \lambda$, 其中 θ_2 为光束在第二膜层中的折射角。



a) 结构示意图



b) Zn10Si9 光干涉示意图



c) Si3Zn7 光干涉示意图

图 6 ZnO/SiO₂ 复合膜的结构和光干涉示意图Fig. 6 The structural schematic diagram and the interference schematic diagrams of the ZnO/SiO₂ composite film

将第二膜层和基质的组合视为一个反射体系，这时上述双层膜可视为单层薄膜，其反射系数为

$$r = \frac{r_1 + r' \exp(i\delta_1)}{1 + r_1 r' \exp(i\delta_1)} \quad (3)$$

式中： r_1 是 n_0 、 n_1 分界面的反射系数； δ_1 是两分界面反射的相邻两光束的相位差 $4\pi n_1 d_1 \cos\theta_1/\lambda$ ，其中 θ_1 为光束在第一膜层中的折射角。

将式 (2) 代入式 (3)，可得双层膜系的反射率

$$R = \frac{a^2 + b^2}{c^2 + d^2} \quad (4)$$

式中：

$$\begin{aligned} a &= (r_1 + r_2 + r_3 + r_1 r_2 r_3) \cos(\delta_1/2) \cos(\delta_2/2) - \\ &\quad (r_1 - r_2 + r_3 - r_1 r_2 r_3) \sin(\delta_1/2) \sin(\delta_2/2); \\ b &= (r_1 - r_2 - r_3 + r_1 r_2 r_3) \sin(\delta_1/2) \cos(\delta_2/2) + \\ &\quad (r_1 + r_2 - r_3 + r_1 r_2 r_3) \cos(\delta_1/2) \sin(\delta_2/2); \\ c &= (1 + r_1 r_2 + r_2 r_3 + r_1 r_3) \cos(\delta_1/2) \cos(\delta_2/2) - \\ &\quad (1 - r_1 r_2 + r_2 r_3 - r_1 r_3) \sin(\delta_1/2) \sin(\delta_2/2); \\ d &= (1 - r_1 r_2 - r_2 r_3 + r_1 r_3) \sin(\delta_1/2) \cos(\delta_2/2) + \\ &\quad (1 - r_1 r_2 + r_2 r_3 - r_1 r_3) \cos(\delta_1/2) \sin(\delta_2/2). \end{aligned}$$

以此类推，可将多层膜体系了类比为双层膜体系进行分析。

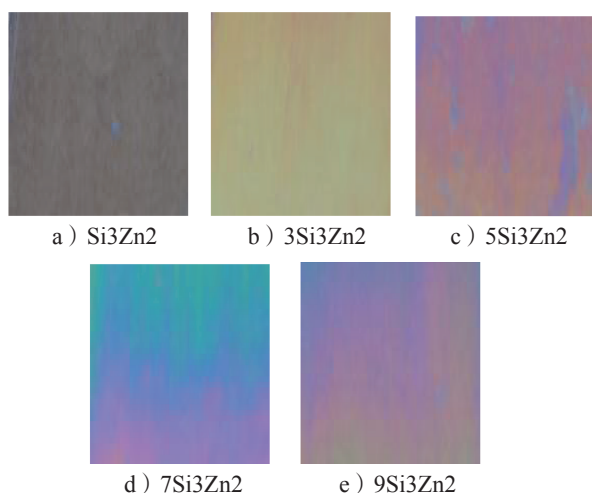
当表层组分层的折射率较大时，该类型的膜为增透膜，光线在增透膜的表面发生相消干涉，使得大部分光线在增透膜的表面反射回来，从而减少光的透射损失。由图 6c 可知，光线入射到 ZnO 层后，由于 ZnO 高折射率的增透作用，能量损失少，因此，ray 1 和 ray 2 的干涉作用增强。因此 Si₃Zn₇ 系列薄膜的亮度较高。在多层膜体系中，ray 1 和 ray 2 的相互干涉最强的，其他光线的干涉可忽略不计。

理想双层薄膜比单层薄膜的光学性能要优越，但在应用实例中，即使是一个理想的双层薄膜结构，还是会形成宽的光谱带。而且双层膜 A(HL)G 的增透效果在不同波长处的反射率相差较大。要改善这种情况，可以通过增加薄膜层数实现，如制成三层或多膜层体系。因此，本研究设计 Si₃Zn₂ 双组分薄膜并重复该双组分层，得到不同厚度的双组分薄膜，记为 NSi₃Zn₂。假设每个交替的 H 层和 L 层是一对，可由式 (5) 计算反射率。

$$R = \left[\frac{n_G - \left(\frac{n_L}{n_H} \right)^{2N}}{n_G + \left(\frac{n_L}{n_H} \right)^{2N}} \right]^2 \quad (5)$$

式中 n_G 是基底的折射率。

只要成对的双组分薄膜每一层的厚度保持不变， λ 就会保持定值，薄膜的颜色就不会改变。理论上，若 Si₃Zn₂ 为标准的双层薄膜结构，其颜色对应的中心波长应该不变，即色度不变，随着 N 的增加，只有亮度增强。本研究对 NSi₃Zn₂ ($N=1, 3, 5, 7, 9$) 系列薄膜的结构色进行观察，结果如图 7 所示。

图 7 NSi_3Zn_2 薄膜的结构色Fig. 7 Structural colors of NSi_3Zn_2

由图 7 可知, N 为 1, 3, 5 时, 薄膜颜色从深棕色变为黄色, 然后变为品红色和黄色的混合色; 当 N 为 7 时, 薄膜颜色变为粉红色、蓝色和绿色的明亮混合色; 当 N 为 9 时, 颜色变为粉红色和黄色的轻微混合色。这说明构建的 NSi_3Zn_2 薄膜的结构色随着厚度的增加, 不但其亮度发生变化, 色度也发生了明显的变化, 这与理论上多周期双组分薄膜的颜色变化规律明显不符。

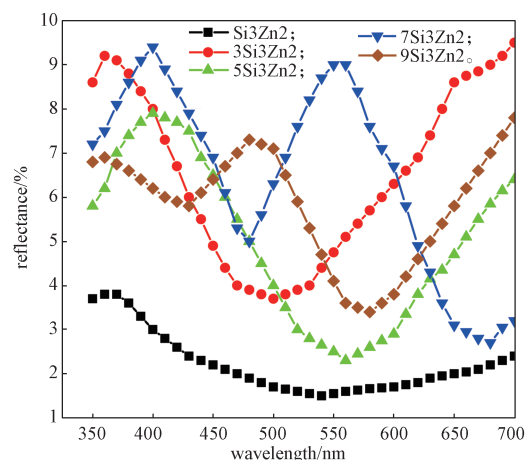
对 $5Si_3Zn_2$ 薄膜在不同角度下的颜色变化进一步分析, 结果如表 4 所示。由表 4 可知, 在 45° as - 15° 的角度下, 薄膜具有最高的 L^* 值, 随着角度的变化, L^* 值降低, 色度值也发生明显变化。

表 4 $5Si_3Zn_2$ 薄膜在不同角度下的 L^* 、 a^* 、 b^* 值及差值Table 4 L^* , a^* , b^* and the difference of $5Si_3Zn_2$ film at different angles

角度	L^*	a^*	b^*	dL^*	da^*	db^*	dE
45 as -15	76.25	2.63	-3.58	-2.46	3.12	-1.65	4.30
45 as 15	54.62	0.79	-7.14	0.78	1.03	-4.77	4.94
45 as 25	46.38	0.33	-7.39	6.33	0.78	-5.58	8.47
45 as 45	37.73	0.04	-8.16	12.98	0.37	-6.32	14.44
45 as 75	28.36	-0.13	-10.23	18.21	0.04	-7.95	19.87
45 as 110	32.87	-0.87	-11.48	23.03	-0.78	-6.72	24.00
15 as -15	50.14	-0.72	-4.37	-1.62	-0.69	-2.48	3.04
15 as 15	43.96	-1.21	-4.88	0.09	-0.92	-2.54	2.70

图 8 为不同周期的 NSi_3Zn_2 薄膜的反射率。由图 8 可以看出, 当 $N=1$ 时, 薄膜在 380 nm 处有一个完整的峰, 在高波长处有一个半峰, 完整峰的反射率较低。随着膜层数的增加, 反射率增加。而双膜层的周期数增至 5 时, 其反射峰的中心波长移至 410

nm。继续增加周期数至 7 时, 薄膜的反射峰的个数增加 1 个, 其中完整的反射峰的中心波长分别为 410 nm 和 540 nm。当薄膜周期数增至 9 时, 反射峰的中心波长也发生了变化, 分别为 370 nm 和 480 nm。分析上述薄膜反射峰的强度和个数随周期数的变化可知, 其光学现象与单层光学薄膜随周期数的变化现象相似^[26]。这可能是在自组装过程中, SiO_2 溶胶粒子层和 ZnO 溶胶粒子层中存在的空隙使得这两种纳米粒子交叉分布, 每个周期完成后, 薄膜中存在着一定的空位, 下一周期进行时, 会有部分纳米溶胶粒子填补部分空位, 从而形成了 SiO_2 和 ZnO 溶胶粒子的交叉分布结构, 这样的结构只改变了膜层的有效折射率, 不会形成具有清晰界面的高折射率 ZnO 层和低折射率 SiO_2 层, 而是形成了具有一定有效折射率的均一膜层。因此, NSi_3Zn_2 系列薄膜的结构色更倾向于来自单层薄膜干涉。

图 8 NSi_3Zn_2 薄膜的反射率Fig. 8 Reflectance of the NSi_3Zn_2 films

4 结论

本研究通过 ZnO 和 SiO_2 溶胶纳米粒子的自组装成功制备了 ZnO/SiO_2 复合膜。研究结果显示, $SixZn_{10}$ 复合膜的结构色亮度更高、色度更好, 但依然呈现出明显的厚度和角度依赖性。 NSi_3Zn_2 薄膜则表现出了单层薄膜结构色的特征。研究发现 NSi_3Zn_2 薄膜中的 SiO_2 和 ZnO 溶胶粒子形成了相互交叉分布的微观结构, 可近似为混合折射率的单一膜层。而 $SixZn_{10}$ 和 $Zn_{10}Six$ 薄膜则形成了夹心的高折射率层 (H 层)、有效折射率层 (eff 层) 和低折射率层 (L 层) 的多层微观结构, 其结构色的产生是多层薄膜的干涉作用形成的。

参考文献:

- [1] KINOSHITA S, YOSHIOKA S, MIYAZAKI J. Physics of Structural Colors[J]. Reports on Progress in Physics, 2008, 71(7): 076401.
- [2] PELÁEZ R J, AFONSO C N, BULÍŘ J, et al. Diffractive and Coloured Films by Laser Interferometry Patterning[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 211: 205–208.
- [3] WANG Z L L, GUO Z G. Biomimetic Superwetable Materials with Structural Colours[J]. Chemical Communications, 2017, 53(97): 12990–13011.
- [4] LI Q S, ZHANG Y F, SHI L, et al. Additive Mixing and Conformal Coating of Noniridescent Structural Colors with Robust Mechanical Properties Fabricated by Atomization Deposition[J]. ACS Nano, 2018, 12(4): 3095–3102.
- [5] JIANG H, KAMINSKA B. Scalable Inkjet-Based Structural Color Printing by Molding Transparent Gratings on Multilayer Nanostructured Surfaces[J]. ACS Nano, 2018, 12(4): 3112–3125.
- [6] LI Z Y, BUTUN S, AYDIN K. Large-Area, Lithography-Free Super Absorbers and Color Filters at Visible Frequencies Using Ultrathin Metallic Films[J]. ACS Photonics, 2015, 2(2): 183–188.
- [7] YAKOVLEV A V, MILICHKO V A, VINOGRADOV V V, et al. Inkjet Color Printing by Interference Nanostructures[J]. ACS Nano, 2016, 10(3): 3078–3086.
- [8] LIU H L, WANG H T, WANG H, et al. High-Order Photonic Cavity Modes Enabled 3D Structural Colors[J]. ACS Nano, 2022, 16(5): 8244–8252.
- [9] UMH H N, YU S J, KIM Y H, et al. Tuning the Structural Color of a 2D Photonic Crystal Using a Bowl-Like Nanostructure[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(24): 15802–15808.
- [10] KUMAR S, CHOUDHARY R B. Structural, Optical, and Thermal Investigation of SnO₂ Nanoparticles Incorporated PANI Nanofibers as an Emissive Layer Material[J]. Journal of Molecular Structure, 2023, 1293: 136199.
- [11] YANG S M, WANG A, LI X, et al. Tuning Structural Colors of TiO₂ Thin Films Using an Electrochemical Process[J]. Molecules, 2022, 27(15): 4932.
- [12] CHENG T, MA Y K, ZHAO H H, et al. Dynamic Tuning of Optical Absorbance and Structural Color of VO₂-Based Metasurface[J]. Nanophotonics, 2023, 12(15): 3121–3133.
- [13] DALMIS R, KESKIN O Y, AK AZEM N F, et al. A New One-Dimensional Photonic Crystal Combination of TiO₂/CuO for Structural Color Applications[J]. Ceramics International, 2019, 45(17): 21333–21340.
- [14] JOSEPHSON D P, POPCZUN E J, STEIN A. Effects of Integrated Carbon as a Light Absorber on the Coloration of Photonic Crystal-Based Pigments[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(26): 13585–13592.
- [15] SHIH W C, HUANG R C. Fabrication of High Frequency ZnO Thin Film SAW Devices on Silicon Substrate with a Diamond-Like Carbon Buffer Layer Using RF Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2008, 83(3): 675–678.
- [16] MARTÍNEZ M A, HERRERO J, GUTIÉRREZ M T. Deposition of Transparent and Conductive Al-Doped ZnO Thin Films for Photovoltaic Solar Cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1997, 45(1): 75–86.
- [17] MONDAL P, DAS D. Transparent and Conducting Intrinsic ZnO Thin Films Prepared at High Growth-Rate with C-Axis Orientation and Pyramidal Surface Texture[J]. Applied Surface Science, 2013, 286: 397–404.
- [18] VAN BLAADEREN A, VRIJ A. Synthesis and Characterization of Monodisperse Colloidal Organo-Silica Spheres[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1993, 156(1): 1–18.
- [19] NOZAWA K, GAILHANOU H, RAISON L, et al. Smart Control of Monodisperse Stöber Silica Particles: Effect of Reactant Addition Rate on Growth Process[J]. Langmuir, 2005, 21(4): 1516–1523.
- [20] FLOCH H G, BELLEVILLE P F, ABELES F. Optical Interference Coatings[C]// International Symposium on Optical Interference Coatings. [S. l.]: SPIE, 1994, 2253: 764–1069.
- [21] LAI X T, PENG J S, CHENG Q F, et al. Bioinspired Color Switchable Photonic Crystal Silicone Elastomer Kirigami[J]. Angewandte Chemie, 2021, 60(26): 14307–14312.
- [22] WU Y, WANG Y, ZHANG S F, et al. Artificial Chameleon Skin with Super-Sensitive Thermal and Mechanochromic Response[J]. ACS Nano, 2021, 15(10): 15720–15729.
- [23] XU J H, WU Y, ZHANG P Z, et al. Resonant Scattering Manipulation of Dielectric Nanoparticles[J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(15): 2100112.
- [24] 林田田, 杨 丹, 陈佳颖, 等. 不同粒径 SiO₂ 粒子混合制备光子晶体结构色薄膜 [J]. 精细化工, 2021, 38(8): 1693–1698.
- LIN Tiantian, YANG Dan, CHEN Jiaying, et al.

- Fabrication of Photonic Crystal Structurally Colored Films by Mixing Different Sized Silica Nanoparticles[J]. Fine Chemicals, 2021, 38(8): 1693–1698.
- [25] LIU Z G, YE W M, CUI Y J, et al. A Review on the Packing Density and Homogeneity of Granular Materials[J]. Journal of Engineering Geology, 2020, 28(S): 56–63.
- [26] JIA Y R, ZHANG Y, ZHOU Q B, et al. Structural Colors of the SiO_2 /Polyethyleneimine Thin Films on Poly(Ethylene Terephthalate) Substrates[J]. Thin Solid Films, 2014, 569: 10–16.
- [27] JIA Y R, ZHANG Y, LIU G J, et al. Variable Structural Colors and Hydrophobicity of SiO_2 /Polyethyleneimine Coating on Glass Substrate[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2015, 12(6): 1031–1039.
- [28] JEZEQUEL D, GUENOT J, JOUINI N, et al. Preparation and Morphological Characterization of Fine, Spherical, Monodisperse Particles of ZnO [J]. Materials Science Forum, 1994, 152/153: 339–342.
- [29] SEELIG E W, TANG B, YAMILOV A, et al. Self-Assembled 3D Photonic Crystals from ZnO Colloidal Spheres[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80: 257–263.
- [30] STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26(1): 62–69.
- [31] LEE J H, JANG G E, JUN Y H. Investigation and Evaluation of Structural Color of TiO_2 Coating on Stainless Steel[J]. Ceramics International, 2012, 38: S661–S664.
- [32] PANJAN M, KLANJŠEK GUNDE M, PANJAN P, et al. Designing the Color of AlTiN Hard Coating Through Interference Effect[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 254: 65–72.
- [33] 廖延彪. 光学原理与应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 2006: 136–145.
- LIAO Yanbiao. Optics: Principles and Applications[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2006: 136–145.
- [34] CHEN J K, WANG J H, CHENG C C, et al. Reversibly Thermoswitchable Two-Dimensional Periodic Gratings Prepared from Tethered Poly(N-Isopropylacrylamide) on Silicon Surfaces[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(8): 2959–2966.
- [35] LAND M F. The Optics of Animal Eyes[J]. Contemporary Physics, 1988, 29: 435.

(责任编辑: 李玉华)

Study of Structural Colors of ZnO/SiO_2 Composite Films

YE Peng, HOU Qian, JIA Yanrong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: ZnO/SiO_2 composite films with controlling thickness and vivid structural colors were designed by the electrostatic self-assembly technique from zinc oxide (ZnO) and silica (SiO_2) sol particles precursors. The structural color, microstructure and morphology of the films were analyzed using spectrophotometry, multi-angle spectrophotometry and scanning electron microscope (SEM). The results showed that the ZnO/SiO_2 composite films exhibited higher brightness and chroma compared to the films composed of single components. The color of the composite films varied with the changes of thickness and observation angles. By examining the microstructure and the films thickness varying with the increasing assembly cycles, the film could hardly form a distinct bilayer structure with alternating high and low refractive indices. In fact, it was prone to forming a multilayer microstructure, which had a high refractive layer (H layer), an effective refractive layer (eff layer), and a low refractive layer (L layer). The more vivid and saturated structural colors were probably originated from the multilayer thin film interference.

Keywords: structural color; self-assembly; ZnO ; SiO_2 ; optical property; thin film interference