

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2013.03.003

ZnO 薄膜光谱计算与颜色预测

潘文武, 李冬, 柳闻鹃

(湖南工业大学 理学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 简述了色彩形成的物理过程, 建立一较有效的材料光谱特性仿真与色彩预测模型。采用密度泛函理论, 计算了纤锌矿 ZnO 的复折射率, 计算结果与实验结果相符。计算并分析了 ZnO 薄膜的反射光谱性质, 预测了 ZnO 薄膜颜色为黄色, 与实际样品相符。研究了薄膜厚度对 ZnO 薄膜色彩的影响, 结果表明, 在相干长度范围内 ($<1\ 300\ \text{nm}$), 膜厚对 ZnO 薄膜颜色调制作用显著, 膜较厚时 ($>1\ 300\ \text{nm}$), 色彩及明度趋于稳定。

关键词: 第一性原理; ZnO 薄膜; 色度空间; 三刺激值; 明度

中图分类号: J063; O484.4⁺¹

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2013)03-0012-04

Spectrum Calculation and Color Prediction of ZnO Film

Pan Wenwu, Li Dong, Liu Wenjuan

(School of Science, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The physical process of color formation is described and an effective model is built for materials' optical properties simulation and color prediction. By means of density functional theory, the complex refractive index of wurtzite ZnO is calculated and the results are consistent with the experimental results. Based on the calculation and analysis of the reflectance spectrum of ZnO thin films, predicts that the color of ZnO thin films are tend to be yellow, also in line with the actual sample. The effect of film thickness on ZnO color is studied. The results show that the thickness of ZnO film at the coherence length range ($<1\ 300\ \text{nm}$) has a significant impact on the color modulation, and the color and brightness are tend to be stable when the film is thick enough ($>1\ 300\ \text{nm}$).

Keywords: the first principle; ZnO thin film; color space; tristimulus values; lightness

0 引言

色彩是自然赋予人类的一笔视觉财富, 人们通过色彩感知自然界。1650年 R. Hooked 和 I. Newton 观察到液体表面上薄膜产生的相干彩色条纹。随后, 各种制备薄膜的方法与手段相继诞生, 薄膜在光学

与色彩领域有重要应用。

薄膜色彩的形成不仅与薄膜的光学性质有关, 还需要光源的照射与人眼的感知^[1]。薄膜折射率 $n(\lambda)=N(\lambda)+iK(\lambda)$ 能表征其光学性质, 它在微观上由材料的电子结构(能带结构)决定^[2]。张富春等人^[3]采用第一性原理方法研究纤锌矿型结构的 ZnO 的光学性

收稿日期: 2013-04-02

基金项目: 湖南省普通高等学校教学改革研究基金资助项目(湘教通[2012]401号), 湖南工业大学大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目(湖工大教字[2011]12), 湖南工业大学教学改革研究基金资助项目(2011B03)

作者简介: 潘文武(1989-), 男, 湖南岳阳人, 湖南工业大学学生, 主要研究方向为半导体材料,

E-mail: wenwu@mail.ustc.edu.cn

通信作者: 柳闻鹃(1967-), 女, 重庆人, 湖南工业大学副教授, 主要研究方向为纳米材料, E-mail: liuwjjs@163.com

质; 李雪勇等人^[4]采用真空磁控溅射镀膜法制备了 ZnO 薄膜并测试了其光学性质。但很少有人对 ZnO 薄膜的反射光谱进行理论计算, 以此来进一步揭示色彩与材料结构的联系。

色度学^[5]认为, 自然界所能观察到的任何色彩均能由色调 x , 饱和度 y 及明度 Y 这 3 个参数来表征。利用三刺激值方法能将薄膜的反射光谱解码为色度空间的颜色。由此, 从材料的基本结构出发, 预测其在一定光源下的色彩效果将有助于理解色彩形成的物理本质, 对实际色彩薄膜的开发有一定的理论指导意义。本文建立了材料光谱特性计算与色彩预测模型, 以 ZnO 薄膜为例, 计算了其光学性质, 并预测了其色彩特性。

1 理论模型

基于第一性原理的密度泛函理论^[6-9]可以计算材料的复折射率, 结合电动力学理论可以计算薄膜的反射率, 得到薄膜在光源照射下的反射功率谱密度 (power spectral density, PSD) 分布。采用三刺激值方法 (三基色原理)^[5], 将反射功率密度归一化为 3 个参数, 就可以在 CIE1931 色度空间标定色彩坐标与明度。

1.1 一定膜厚材料的反射光谱计算

考虑一基底上生长的薄膜材料, 光线在薄膜中的传输过程如图 1 所示。

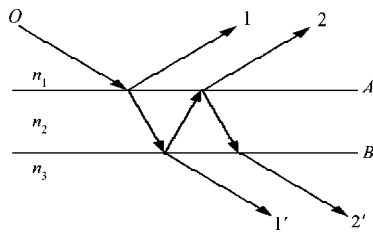


图1 光入射薄膜后的多重反射

Fig. 1 Multiple reflection of an incident light in film

设薄膜的厚度为 h , 折射率实部为 n_2 , 虚部为 K_2 , 其上表面外侧介质的折射率实部为 n_1 , 基底介质的折射率实部为 n_3 , 波长为 λ 的单色光波从介质 1 倾斜入射到薄膜的上表面。由 Fresnel 公式^[10]计算可得反射率

$$R(\lambda) = \frac{r'^2 - 2rr'AB + (rA)^2}{1 - 2rr'AB + (rr'A)^2}, \quad (1)$$

式中: $r = \frac{n_2(\lambda) - n_3(\lambda)}{n_2(\lambda) + n_3(\lambda)}$;

$$r' = \frac{n_2(\lambda) - n_1(\lambda)}{n_2(\lambda) + n_1(\lambda)};$$

$A = \exp(-4\pi h K_2 / \lambda)$, A 与光的吸收过程有关;

$B = \cos(4\pi n_2 h / \lambda)$, B 与光的干涉过程有关。

1.2 三刺激值方法

在可见光波长范围内, 材料色彩不仅取决于反射特性 $R(\lambda)$, 而且与 CIEXYZ 标准观察者色匹配函数 $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ 及光源光谱功率分布 $I(\lambda)$ 有关。由材料的反射光谱 $R(\lambda)$ 可求出三刺激值 X, Y, Z :

$$\begin{cases} X = k \sum_{\lambda=380}^{780} R(\lambda)I(\lambda)\bar{x}(\lambda), \\ Y = k \sum_{\lambda=380}^{780} R(\lambda)I(\lambda)\bar{y}(\lambda), \\ Z = k \sum_{\lambda=380}^{780} R(\lambda)I(\lambda)\bar{z}(\lambda). \end{cases} \quad (2)$$

式 (2) 中 k 为归一化因子, 由 $R(\lambda) \cdot I(\lambda)$ 可计算反射光功率谱密度分布。通常调整 k 使得白光的明度 Y 值为 100, 从而使其他色彩的 Y 值介于 0 到 100 之间。描述色彩有 3 个基本术语: 色调, 明度, 饱和度, 除明度可直接由 Y 表示外, 其余 2 个色度坐标为:

$$\begin{aligned} x &= X/(X+Y+Z), \\ y &= Y/(X+Y+Z). \end{aligned}$$

2 结果与分析

2.1 ZnO 薄膜光学性质

以 ZnO 薄膜为例, 采用基于第一性原理的密度泛函理论 (density functional theory, DFT), 计算了纤锌矿型 ZnO 的光学性质^[3]。在常温常压下, 稳定的 ZnO 是六方纤锌矿结构, 属于 P63mc 空间群, 对称性 C_{6v}^4 , 晶格常数 $a=b=0.325$ nm, $c=0.521$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。计算由 Material studio 5.5 中 Castep 模块完成, 选用基于广义梯度近似交换关联近似的超软赝势, 平面波截断能量 $E_{\text{cut}}=340$ eV, 迭代过程中的收敛精度为 1×10^{-6} eV。不做应力计算, 布里渊区采用 $5 \times 5 \times 7$ 的特殊倒易点对全布里渊区求和, 能量计算都在倒易空间中进行。先优化晶体的结构, 计算能带后修正带隙值为 3.37 eV, 再进行光学性质计算。

考虑到 ZnO 的各向异性, 实验制备的 ZnO 薄膜是沿 c 轴择优生长, 所以需计算的是沿 [001] 晶向的光学性质。计算结果如图 2 所示, N 为 ZnO 复折射率实部, K 为 ZnO 复折射率虚部。理论计算数据与实验数据^[4]基本吻合, 误差可控制在 1% 左右。

由图知, 在高频部分, ZnO 折射率虚部并不为 0, 这预示 ZnO 体材料对光有一定的吸收。

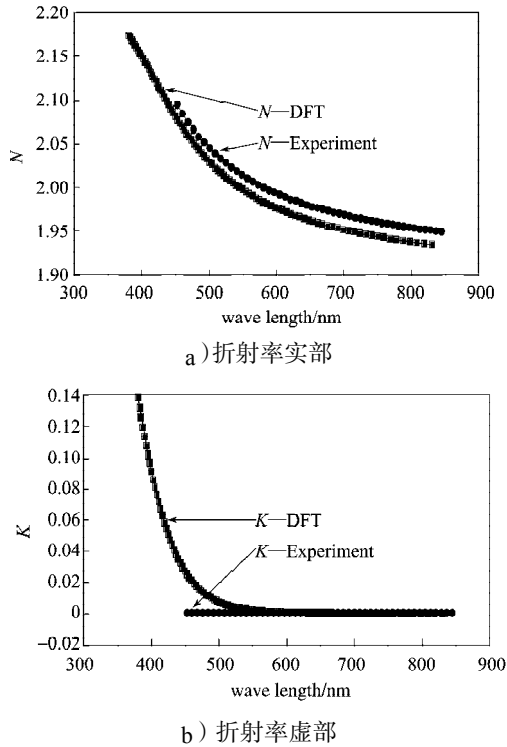


图2 纤锌矿 ZnO 折射率

Fig. 2 The refractive index of wurtzite ZnO

要预测一定膜厚 ZnO 的颜色, 需计算反射光谱。根据式 (1) 计算出厚度分别为 1 300, 1 600, 2 000 nm 的 ZnO 薄膜反射率, 结果见图 3。

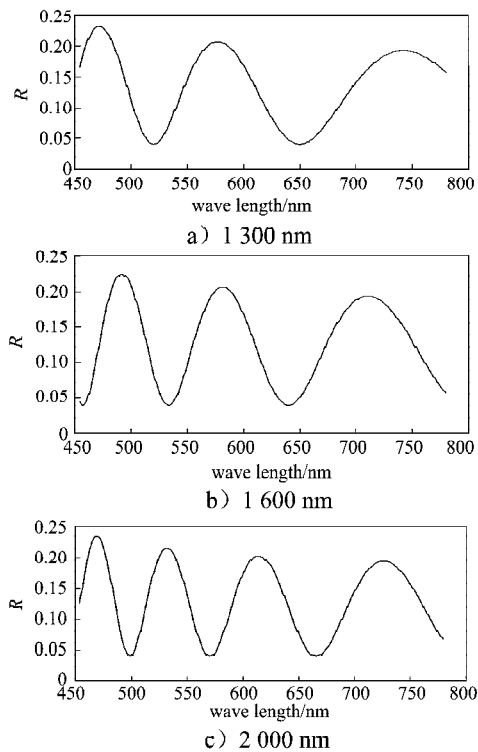


图3 不同膜厚 ZnO 薄膜反射光谱计算结果

Fig. 3 The calculated results of reflection spectra of different ZnO film thickness

由图可看出, 在可见光区, ZnO 反射率低于 25%, 这说明 ZnO 薄膜透光性良好。还可看出, 反射率不仅受波长调制, 而且与膜厚有关, 这主要是因为相干长度范围内, 薄膜干涉效应显著。

图 4 给出了薄膜在 D65 光源照射下, 不同厚度 ZnO 薄膜反射光功率谱密度分布的变化。

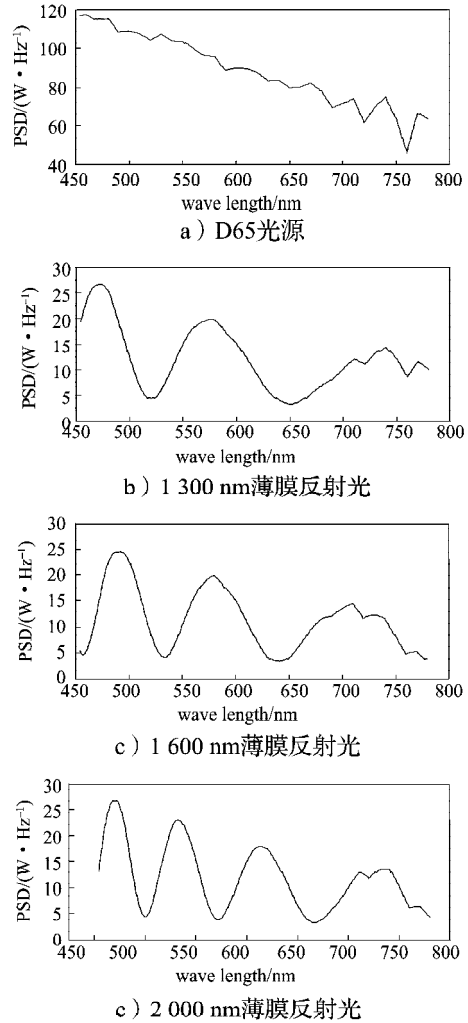


图4 D65 光源及不同膜厚 ZnO 薄膜 PSD 分布

Fig. 4 The PSD of D65 and ZnO thin films of different thickness

由图可知, 1 300 nm 与 1 600 nm 的 ZnO 薄膜 PSD 的峰位分布相近且峰的个数较少, 单个反射波峰 (谷) 宽较大, 这表明入射光被大范围地强 (弱) 反射。而与 1 600 nm 的 ZnO 薄膜相比, 2 000 nm 的 ZnO 薄膜的 PSD 峰位数目增多, 峰宽较小, 这说明不存在大范围强 (弱) 反射区间, 光谱趋于稳定。

2.2 ZnO 薄膜的色彩预测

在对 ZnO 薄膜的反射光谱计算的基础上, 根据 1.2 节中的三刺激值方法, 可对 ZnO 薄膜进行色彩预测。预测采用 D65 标准白光光源, 预测结果如图 5 所示。

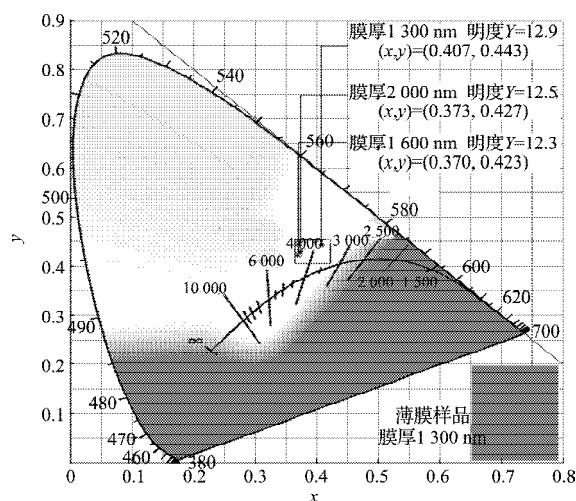


图5 ZnO 薄膜在 CIE1931 色度空间的坐标

Fig. 5 The chromaticity coordinates of ZnO thin films in CIE1931 color space

预测结果显示, ZnO 薄膜呈黄色, 这与采用真空磁控溅射法制备的 ZnO 薄膜^[4]样品色彩一致, 这说明色彩预测模型有一定的可靠性。

进一步研究膜厚对色彩的调制作用, 结果如图 6 所示。

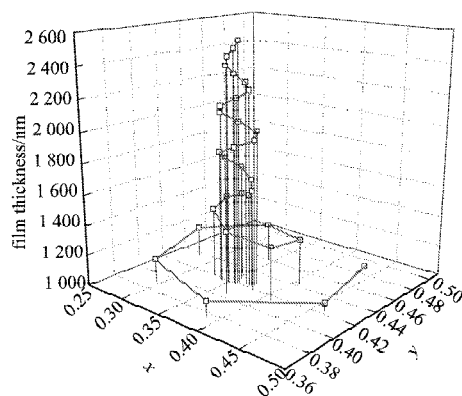


图6 ZnO 薄膜颜色随膜厚变化的漂移行为

Fig. 6 The drift behavior of ZnO thin film color changing with the film thickness

由图可知, 膜厚在 1 300 nm 以下时, 色彩随膜厚漂移显著, 这主要是由于可见光的薄膜干涉效应引起的。当膜厚大于 1 300 nm 后, 膜厚超过可见光波段相干长度, 反射光谱波动显著, 但未出现大范围的强反射与弱反射。随着薄膜厚度的增加, 色调 x 和色饱和度 y 变化不大, ZnO 薄膜色彩在 CIE1931 色度空间呈螺旋形收敛于 $(x, y)=(0.358 02, 0.421 71)$ 附近的黄色区域。

膜厚还会影响色彩的明度, 图 7 是 ZnO 薄膜明度随膜厚的调制关系图。由图可知, 明度随厚度呈阻尼震荡形式变化, 这主要是因为, 在相干膜厚范围内, 薄膜干涉调制效应显著, 明度变化较快。随着膜厚

的增加, 薄膜内的光吸收显著, 反射光能量主要由膜表面的一级反射决定而趋于常数。

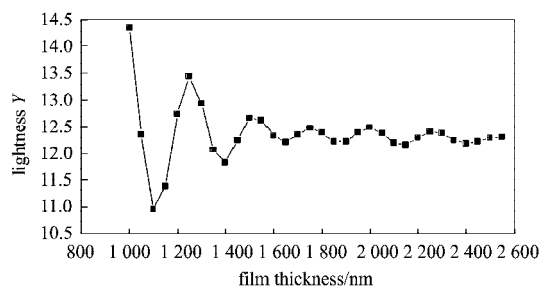


图7 ZnO 薄膜明度随膜厚的调制关系图

Fig. 7 The relationship diagram of ZnO films' brightness modulating with the film thickness

3 结语

通过建立有效的材料光谱特性计算与色彩预测模型, 实现了从材料的结构出发, 对一定膜厚的纤锌矿 ZnO 薄膜进行色彩预测。预测结果与实验制备的样品颜色具有较好的一致性。通过改变薄膜厚度, 预测并分析了 ZnO 薄膜色彩的漂移行为, 预测结果符合实际观察。相关模型结果对色彩功能薄膜的开发设计具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] 王莹. 多光谱图像色彩再现关键技术研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2010.
Wang Ying. A Study of Key Technologies in Multispectral Image Color Reproduction[D]. Xi'an: Xidian University, 2010.
- [2] 沈学础. 半导体光谱学和光学性质[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2002: 1-20.
Shen Xuechu. Semiconductor Spectrum and Optical Properties[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2002: 1-20.
- [3] 张富春, 邓周虎, 阎军锋, 等. ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. 光学学报, 2006, 26(8): 1023-1029.
Zhang Fuchun, Deng Zhouhu, Yan Junfeng, et al. First-Principles Calculation of Electronic Structure and Optical Properties of ZnO[J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(8): 1023-1029.
- [4] Li X Y, Li H J, Wang Z J, et al. Effect of Substrate Temperature on the Structural and Optical Properties of ZnO and Al-Doped ZnO Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering[J]. Optical Communications, 2009, 282(2): 247-252
- [5] 荆其诚, 焦书兰, 喻柏林, 等. 色度学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 1-10