

基于微纳结构与金属纳米层的颜色调控技术研究

陈礼诚 张冬仙 章海军 王旭龙琦

Color tuning based on micro-nano structure and metal nanolayer

Chen Li-Cheng Zhang Dong-Xian Zhang Hai-Jun Wang Xu-Long-Qi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锥形光纤激发盘腔光学模式互易性研究

Optical model reciprocity of disk resonator excited by tapered fiber

物理学报.2014, 63(22): 227802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227802>

基于表面等离子激元的超薄金属减色滤波器的研究

Ultrathin metallic subtractive color filters based on surface plasmon primitives

物理学报.2014, 63(20): 207801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207801>

周期结构薄膜在折射率色散下反射区特性研究

Properties of reflecting region of periodic-structured thin film with refractive index dispersion

物理学报.2014, 63(1): 017801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.017801>

SiO₂ 薄膜内部短程有序微结构研究

Study on internal short-range order microstructure characteristic of SiO₂ thin film

物理学报.2013, 62(18): 187801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.187801>

热原子层沉积氧化铝对硅的钝化性能及热稳定性

Passivation and stability of thermal atomic layer deposited Al₂O₃ on CZ-Si

物理学报.2012, 61(24): 248102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.248102>

基于微纳结构与金属纳米层的颜色调控技术研究*

陈礼诚 张冬仙[†] 章海军 王旭龙琦

(浙江大学光电信息工程学系, 现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

(2014年8月4日收到; 2014年9月17日收到修改稿)

本文提出一种基于微纳结构及金属纳米层的颜色调控方法. 通过理论分析研究, 建立了基于多孔氧化铝 (PA) 微纳结构与金属纳米层的颜色调控物理模型. 以此为基础, 在孔深分别为 250 nm 和 410 nm 的 PA 模板表面磁控溅射铝 (Al) 金属纳米层, 对其反射干涉光谱分析可知, 通过控制 PA 模板的孔深可实现可见光谱范围内的颜色调控. 此外, 基于掩膜在孔深为 410 nm 的 PA 模板表面局域溅射铬 (Cr) 金属纳米层, 通过对其反射干涉光谱分析并与相同孔深的镀 Al 金属纳米层的 PA 颜色进行对比, 可以发现改变金属纳米层的材料和厚度同样可以实现颜色调控, 并通过局域颜色调控制备出彩色图案. 研究表明, 基于微纳结构及金属纳米层的颜色调控是一种切实可行和有效的方法.

关键词: 微纳结构, 金属纳米层, 颜色调控, 多孔氧化铝

PACS: 81.40.Tv, 78.20.-e, 42.25.Bs

DOI: 10.7498/aps.64.038102

1 引言

随着社会的不断发展, 人们对色彩的追求越来越高, 不过由于各种原因, 传统的色彩获取方式或制备方法已不能很好地满足需求. 此前的色彩获取主要通过印染等方式实现, 但是, 由于许多染色颜料和涂料都具有污染性乃至毒性, 因而会对环境造成严重污染. 由此, 研究发展一种新的色彩获取方式或颜色调控方法具有其重要性和必要性.

具有天然微纳结构的蝴蝶翅膀可以产生不同颜色^[1-3], 人们从这一现象得到启发, 尝试利用材料表面的微纳结构实现颜色的调控. Wang 等利用蝴蝶翅膀表面天然的二维有序微纳阵列结构作为模板, 制备了中空的氧化铝复本, 并通过精确控制复本中氧化铝覆盖层的厚度获得了不同的颜色^[4], 不过这一方法需要将氧化铝层镀在某个蝴蝶翅膀上, 再将翅膀烧蚀掉, 制作工艺较为复杂, 颜色调控的一致性较差; Chen 与 Wang 等分别通过在多孔氧化铝 (PA) 内植入纳米线与纳米管来获取颜色^[5-7],

但制作过程同样很繁琐; Li 等对纳米阵列的光学特性也展开了一系列研究^[8,9]; Vorobyev 等采用飞秒脉冲激光照射金属表面产生微纳尺度的金属氧化层, 通过金属氧化层上下表面反射光的干涉获得所需的颜色^[10-12]; 此外, Ge 等利用外部磁场控制磁性微球在液体中的排列, 从而形成不同尺寸的微纳结构, 呈现出不同的颜色^[13-15]. 这些方法和技术各有其优点及不足之处, 因此仍需要不断研究和探索新的颜色调控技术.

为此, 本实验室以 PA 为模板展开了系列颜色调控研究, 在本文中提出一种基于微纳结构及金属纳米层的颜色调控技术, 通过控制 PA 的孔深, 并在 PA 表面磁控溅射 Cr 和 Al 等不同的金属纳米层, 得到不同的反射干涉光谱, 实现可见光谱范围内的颜色调控, 并据此在 PA 表面制备出彩色图案. 这种基于微纳结构及金属纳米层的颜色调控技术, 具有原理新颖、无需任何颜料等特点, 可望在全可见光谱颜色调控、局域颜色调控及其他领域获得广泛应用.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11179026) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhangdx@zju.edu.cn

2 原理

图 1 所示为基于多孔氧化铝模板与金属纳米层的颜色调控技术物理模型示意图。

图 1(a) 中 PA 模板的 Air-PA 界面几乎透明, 反射率很低, 大部分光线经该界面折射后进入 PA 模板内部, 使反射主要发生在 PA-Al 界面, 反射光 R_1 和 R_2 无法发生有效的干涉加强, 因此 PA 模板整体只呈现普通的灰白色. 当在 PA 模板表面镀一层金属纳米层后, 如图 1(b) 所示, 将有相当一部分光被金属纳米层反射, 反射光 R_3 和 R_4 之间的强度可比拟, 两者将发生有效的干涉, 从而得到按一定规律呈现的干涉光谱, 从而产生不同的颜色 [16–18]. 根据布拉格反射定律 [19,20], 因干涉作用而在某些波段产生光加强的条件为

$$\sum_i 2n_i d_i \cos \theta_i = m\lambda, \quad (1)$$

式中 n_i 是折射率, d_i 是厚度, θ_i 是第 i 层介质的反射角, m 和 λ 分别是干涉级次和反射光谱峰值的波长. 设光在金属纳米层中的光程为 X_{NL} , 在垂直入射条件下, (1) 式可以写成

$$2n_{PA}d + X_{NL} = m\lambda, \quad (2)$$

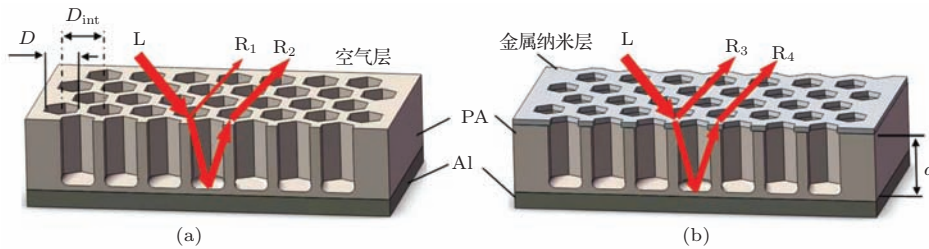


图 1 (网刊彩色) 基于多孔氧化铝模板与金属纳米层的颜色调控技术物理模型示意图

3 实验及结果

为了开展基于微纳结构与金属纳米层颜色调控技术的实验工作, 通过外协的方式制备了孔隙率相同 ($D/D_{int} = 40 \text{ nm}/100 \text{ nm} = 0.4$) 而孔深不同的 PA 模板系列.

选取两块孔隙率均为 0.4、孔深分别为 250 nm (样品 a) 和 410 nm (样品 b) 的 PA 模板作为基底, 采用直流磁控溅射的方法在其表面镀制金属纳米层. 选用 Al (99.9 wt%) 作为靶材, Al 靶与样品台表面法线夹角为 40° , 中心距离为 60 mm; 系统的基

这里 d 是 PA 的厚度, 近似于其孔深, n_{PA} 为 PA 的等效折射率, 取决于 PA 的孔隙率 f [21], f 可表示为

$$f = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D}{D_{int}} \right)^2. \quad (3)$$

即 n_{PA} 由 D/D_{int} 决定, 这里 D 为 PA 纳米孔的孔径, D_{int} 为相邻 PA 纳米孔的孔间距. 由 (2) 式可知, 当孔深 d 和 X_{NL} (即金属纳米层的材料和厚度) 给定时, 改变 n_{PA} (对应于改变孔隙率) 也能够实现颜色调控; 但是理论和实验表明, 这样所能达到的颜色调控效果很有限 (即只能能够让 λ 在一个小的光谱范围内变化). 为此, 本文采用的颜色调控技术是, 在 n_{PA} 给定时, 改变 d 或 X_{NL} , 有效地实现颜色调控, 即调控色的波长 λ 可以在全可见光谱范围内变化. 需要指出的是, 为了能够调控得到颜色单一的样品, 即满足 (2) 式的 m 和 λ 的组合具有惟一性, PA 的孔深 d 和金属纳米层的光程 X_{NL} 都应控制在可见光波长或亚波长量级, 因此, PA 模板的孔深控制在几百纳米量级, 金属纳米层的厚度控制在几纳米至十几纳米量级, 可以很好地满足这一惟一性要求.

础压力为 $3.8 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ($1 \text{ Torr} = 1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$), 溅射处理压力为 $2.3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$; 保持这种气氛条件, 当溅射功率密度为 $2.2 \times 10^{-2} \text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$ 、溅射时间为 55 s, 即可在 PA 系列模板上溅射形成一定厚度的金属纳米层.

图 2 所示为表面溅射 Al 金属纳米层后样品 a 和样品 b 的调控色实物照片. 在自然光下, 样品分别呈现鲜艳的绿色和红色. 利用 HR2000 光纤光谱仪 (以卤素灯作为白光光源) 测得的样品反射干涉光谱如图 3 所示, 样品 a 的反射干涉光谱存在一个明显的峰值, 峰值波长为 558 nm, 与呈现的绿色相

符; 样品b的反射干涉光谱在波长634 nm处有一个主峰, 在504 nm处有一个次峰, 次峰的产生是由于PA孔深 d 较大, 使满足(2)式的 m 和 λ 组合从一组增加到两组而造成的, 不过主峰仍占绝对主导地位, 不影响样品b的整体颜色呈现效果。

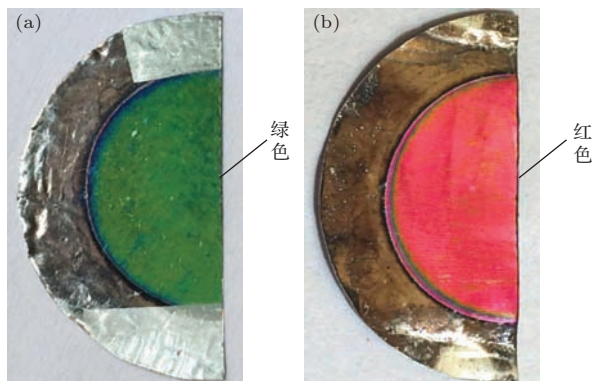


图2 (网刊色彩)在孔深为(a) 250 nm和(b) 410 nm的PA模板表面溅射铝金属

在上述理论模型的基础上, 对图2所示的样品调控色和图3所示的反射干涉光谱等进行分析, 结果表明, 理论和实验结果相符合, 通过控制PA孔深可有效地实现可见光谱范围内的各种颜色的调控。

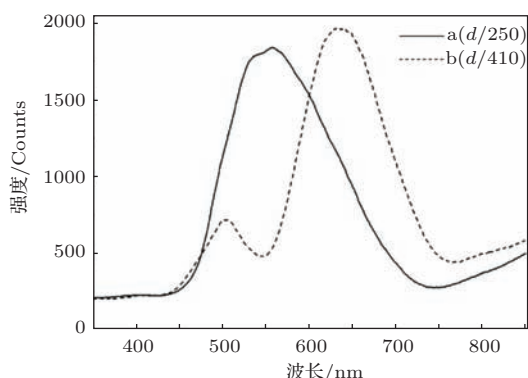


图3 PA表面溅射铝金属纳米层后的反射干涉光谱图 (a) PA孔深250 nm; (b) PA孔深410 nm

同时, 由(2)式可知, 在PA孔深 d 一定时, 改变金属纳米层的 X_{NL} (即改变金属纳米层的材料或厚度), 同样可以有效地实现颜色调控, 基于掩膜与局域溅射法, 可进一步调控制备出彩色图案。为了实现这一目标, 选取一块孔深410 nm、孔隙率0.4的PA模板为基底, 采用AutoCAD设计和准分子激光微加工方法制备出一个镂空的“光”字掩膜图案, 再将掩膜粘贴到PA模板表面, 并在其表面溅射Cr(99.9 wt%)金属纳米层(溅射时间35 s, 膜厚大约为16 nm), 去除掩模板后, 即可得到与镂空掩膜相

对应的彩色图案, 如图4(a)所示。图4(b)和(c)分别为未镀Cr的PA表面区和镀Cr的“光”字区的扫描电子显微镜(SEM)图, 这两个区域的表面微纳结构存在明显区别, 镀Cr后的表面区域反射率可得到提升, 从而像图1(b)所示那样产生反射干涉光谱, 进而呈现出所需的调控色。

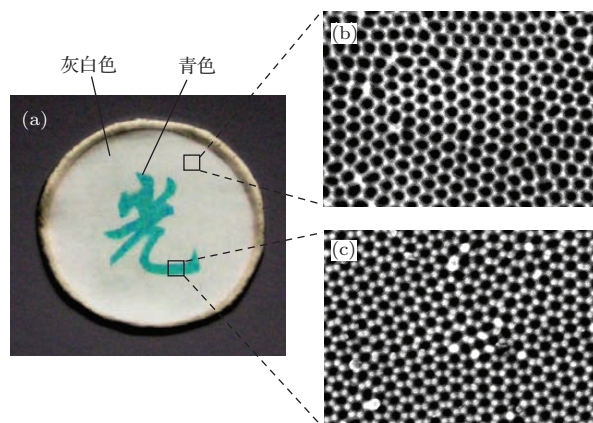


图4 (网刊色彩) (a)在PA模板表面局域溅射Cr后的“光”图案; (b) PA表面的SEM图; (c) 溅射Cr区域的SEM图

图4(a)所示的镀Cr的“光”字图案区域, 在自然光下呈现绿色(接近青色), 而未镀Cr的PA表面区则只呈现灰白色。利用光纤光谱仪测得的“光”字区和PA表面区的反射干涉光谱如图5所示。图中, 镀Cr区的反射干涉光谱主峰值波长为515 nm, 与所呈现的颜色符合; 而未镀Cr的PA表面区的反射光谱曲线在可见光谱范围内均较为平缓, 不存在明显的峰值, 与其所呈现的灰白色相符。

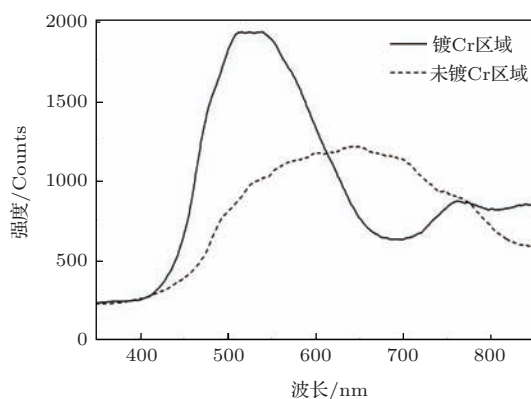


图5 孔深410 nm的PA表面镀Cr和未镀Cr区域的反射干涉光谱图

将图4所示的彩色图案的调控色和图5的反射干涉光谱, 分别与图2和图3所示样品b的调控色和反射干涉光谱相比较, 可以发现, 尽管所选

用的PA模板的孔深 d 及孔隙率相同,均为410 nm和0.4,但是它们所呈现的调控色及光谱完全不同.由(2)式可知,当孔深 d 和孔隙率给定时,第一项 $2n_{\text{PA}}d$ 为常数,而由于两者表面溅射的Al和Cr金属纳米层的 X_{NL} 不同,因而呈现的调控色(λ)也将不同.这些理论分析和实验结果从另一个方面说明,采用不同的金属纳米层同样可以有效地实现可见光谱范围内的颜色调控,并进一步制备出各种彩色图案.

4 结 论

由理论研究和实验结果分析可知,控制PA模板的孔深或在PA表面溅射不同的金属纳米层,可实现可见光谱范围内各种颜色的调控;在此基础上,通过在PA表面局域溅射金属纳米层,可进一步实现彩色图案的颜色调控.本文的基于微纳结构及金属纳米层的颜色调控技术,具有原理新颖、方法简洁、无需任何颜料等特点,可望在全可见光谱颜色调控、局域颜色调控(如无油墨彩色印刷)及其他领域获得广泛应用.

参考文献

- [1] Ghiradella H, Aneshansley D, Eisner T, Silberglied R E, Hinton H E 1972 *Science* **178** 1214
- [2] Nijhout H F 1991 *Smithsonian Series in Comparative Evolutionary Biology* (Washington, District of Columbia: Smithsonian Institution Press)
- [3] Nijhout H F 1994 *Insect hormones* (Princeton: Princeton University Press)
- [4] Huang J, Wang X, Wang Z L 2006 *Nano Lett.* **6** 2325
- [5] Chen H M, Hsin C F, Liu R, Hu S F, Huang C Y 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** K11
- [6] Yasui A, Iwasaki M, Kawahara T, Tada H, Ito S 2006 *J. Colloid Interface Sci.* **293** 443
- [7] Hu X, Pu Y J, Ling Z Y, Li Y 2009 *Opt. Mater.* **32** 382
- [8] Li Y, Wang C W, Tian J, Liu W M, Chen M, Li H L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1594 (in Chinese) [李燕, 王成伟, 田军, 刘维民, 陈淼, 力虎林 2004 物理学报 **53** 1594]
- [9] Wang Y H, Mou J M, Cai W L, Xu Y Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1751 (in Chinese) [王银海, 牟季美, 蔡维理, 许彦旗 2001 物理学报 **50** 1751]
- [10] Vorobyev A Y, Guo C 2005 *Phys. Rev. B* **72** 195422
- [11] Vorobyev A Y, Guo C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 041914
- [12] Vorobyev A Y, Makin V, Guo C 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 234301
- [13] Ge J, Hu Y, Yin Y 2007 *Angew. Chem.* **119** 7572
- [14] Ge J, Hu Y, Zhang T, Huynh T, Yin Y 2008 *Langmuir* **24** 3671
- [15] Ge J, Lee H, He L, Kim J, Lu Z, Kim H, Goebel J, Kwon S, Yin Y 2009 *JACS* **131** 15687
- [16] Wang X L Q, Zhang D X, Zhang H J, Ma Y, Jiang J Z 2011 *Nanotechnology* **22** 305306
- [17] Wang X L Q, Zhang H J, Zhang D X, Ma Y, Fecht H J, Jiang J Z 2012 *Microsc. Res. Tech.* **75** 698
- [18] Wang X L Q, Zhang H J, Zhang D X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 058104 (in Chinese) [王旭龙琦, 章海军, 张冬仙 2011 物理学报 **60** 058104]
- [19] Bragg W L 1912 *Nature* **90** 410
- [20] Bragg W H, Bragg W L 1913 *P. Roy. Soc. A-Math. Phys.* **88** 428
- [21] Zhang D X, Zhang H J, He Y L 2006 *Microsc. Res. Tech.* **69** 267

Color tuning based on micro-nano structure and metal nanolayer*

Chen Li-Cheng Zhang Dong-Xian[†] Zhang Hai-Jun Wang Xu-Long-Qi

(Department of Optical Engineering, State Key Laboratory of Modern Optical Instruments, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 4 August 2014; revised manuscript received 17 September 2014)

Abstract

This article reports a novel color tuning technology based on micro-nano structure and metal nanolayer. On the basis of theoretical analysis, a color tuning model is established. Aluminum(Al) metal nanolayers are magnetron-sputtered on the surfaces of porous alumina (PA) templates with the pore-depths of 250 nm and 410 nm, and their pictures and reflective interference spectra show clearly green and red colors, respectively. These results indicate that different colors can be achieved just by controlling the pore-depth in PA templates. As comparison, a nanolayer of chromium(Cr) metal is magnetron-sputtered on the surface of PA template about 410 nm in pore-depth, the reflective interference spectra show that color tuning can also be achieved in the visible spectrum by changing the material and the thickness of the metal nanolayer. Moreover, a color pattern is further prepared based on mask and local sputtering method. Theoretical and experimental results validate the feasibility of this color tuning method.

Keywords: micro nano structure, metal nanolayer, color tuning, porous alumina

PACS: 81.40.Tv, 78.20.-e, 42.25.Bs

DOI: [10.7498/aps.64.038102](https://doi.org/10.7498/aps.64.038102)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11179026).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangdx@zju.edu.cn