

SiO₂ 纳米微球表面结构在可见光波段的减反特性

徐琴芳 梁磊 忽满利 孙浩 周利斌 向光华

(西北大学物理学系, 陕西 西安 710069)

摘要 研究了不同尺寸 SiO₂ 胶体微球形成纳米结构薄膜的光学传输特性和光子带隙。通过在玻璃基底上自组装透光的 SiO₂ 胶体微球形成胶体晶体薄膜, 依据布拉格定律, 分析微球尺寸对胶体晶体光子带隙的影响。为实现可见光波段的全方位减反射, 提出通过改变胶体粒径将胶体晶体带隙位置移动至紫外波段, 理论计算得出当粒径为 112 nm, 占空比为 0.45 时能够实现可见光波段 0.5% 的平均反射率。实验结果表明, 玻璃基底在 400~800 nm 间的平均反射率从 4.3% 降低至 0.7%, 最小反射率达 0.3%。通过控制微球粒径移动光子带隙位置, 优化晶体结构参数实现了可见光波段的减反射, 有效提高了光学组件对可见光的利用率。

关键词 薄膜; 减反膜; SiO₂ 胶体晶体; 自组装; 亚波长纳米结构

中图分类号 TN202; TN203 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.1216001

Antireflection of Silica Nano-Microsphere Surface Structure in Visible Light

Xu Qinfang Liang Lei Hu Manli Sun Hao Zhou Libin Xiang Guanghua

(Department of Physics, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China)

Abstract The optical transmission characteristics and the photonic band gap (PBG) of the nano-film are studied which consists of silica colloidal microspheres with different sizes. Nano-colloid crystal film is self-assembled with light transmitted colloidal SiO₂ microspheres on glass substrate. Bragg law is used to analyze the influence of the microspheres size on photonic band gap. In order to achieve omni-directional antireflection in the range of visible light, it is proposed to move the bandgap of colloidal crystals to the ultraviolet (UV) band by changing the size of colloidal particle. It is found that close to 0.5% average reflection can be achieved when the particle size is 112 nm, and duty ratio is 0.45. Experimental results show that the average reflectance of glass surfaces is reduced from 4.3% down to 0.7% in the wavelength range from 400 nm to 800 nm. Through controlling colloidal particle size to move the photonic bandgap position, optimizing crystal structure parameters, the antireflection in visible light band is achieved, and the utilization of visible light by the optical components is effectively improved.

Key words thin films; antireflective coating; silica colloidal crystal; self-assembly; sub-wavelength nanostructure

OCIS codes 350.4238; 160.6030; 160.6060

1 引言

如何提高光学元件的透光性能, 减少或消除不必要的光反射和眩光传输方面的研究一直备受关注。1817年夫琅禾费率先提出在玻璃表面增加减反膜层来增加玻璃透光性, 之后泊松和菲涅耳发现

了基底层和表面薄膜层反射光线之间的干涉相消现象, 薄膜技术从此发展起来^[1]。理想单层减反射膜 (AR) 所满足条件是: 膜层的光学厚度为波长, 其折射率为入射介质和基底折射率乘积的平方根。但这种减反射膜只能使某一特定波长的反射率降为零,

收稿日期: 2012-04-06; **收到修改稿日期**: 2012-07-02

基金项目: 国家自然科学基金 (61077006)、西北大学教学改革项目 (07YKC22) 和西北大学研究生自主创新项目 (09YSY11) 资助课题。

作者简介: 徐琴芳 (1990—), 女, 硕士研究生, 主要从事太阳能电池减反射方面的研究。

E-mail: freewaydragon@163.com

导师简介: 忽满利 (1959—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事信息光学、光电检测和非线性光学等方面的研究。

E-mail: huml@nwu.edu.cn

对其他波长的光减反射效果不好,且很难找到完全符合要求的膜材料。

目前光学元件的增透可通过表面微结构化来实现^[2],制作亚波长纳米微结构作为减反膜,常用的方法是照相平版印刷术、电子束光刻和反应离子束刻蚀,但由于造价高且制作工艺复杂,制备周期长限制了它的应用。近年来,有研究者提出了自组装纳米量级具有透光作用的 SiO₂ 胶体微球来实现光学元件的表面微结构化^[3~8],用于制备减反射光学薄膜,这种方法因制备工艺简单,造价低廉而受到广泛关注。然而 SiO₂ 胶体晶体依据微球粒径不同,存在不同的光子禁带区域,即表现出不同的反射峰。文献^[9]表明,粒径在 250~350 nm 之间,光子禁带将落在可见光波段,这大大减小了可见光的透射率,因此要实现可见光波段减反射,需要将光子禁带移出该波段。

利用布拉格定律,提出通过改变胶体微球粒径将光子晶体带隙位置移动到小于 400 nm 波段范围内,并进一步利用菲涅耳反射系数理论,得到可见光波段反射率最小时的最佳微结构尺寸。自组装 SiO₂ 胶体晶体纳米结构作为减反射光学薄膜,用扫描电子显微镜(SEM)和光栅光谱仪对其形貌和光学特性进行表征。实验结果与理论模拟相符,表明自组装 SiO₂ 胶体晶体可实现可见光波段大幅度减反。

2 理论模型与减反机理

图 1 给出玻璃基底上自组装 SiO₂ 胶体微球的几何结构。其中 z 方向为入射面法线方向, θ 为入射光与入射面法线的夹角, D 为 SiO₂ 胶体微球的直径。

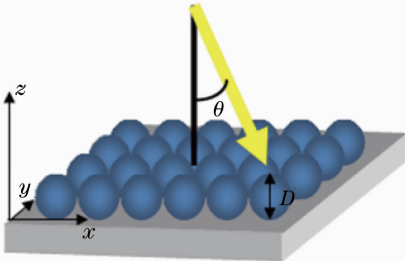


图 1 SiO₂ 胶体晶体几何结构

Fig. 1 Geometric structure of silica colloidal crystals

从几何光学的角度看,纳米微球表面结构的全方位减反射机理^[10,11],如图 2 所示,当入射光第一次到达球体表面(一次激发),部分反射光可以入射到临近微球的表面(二次激发),微球表面结构使光路加长形成光陷阱,这种光陷阱作用结果是减少了

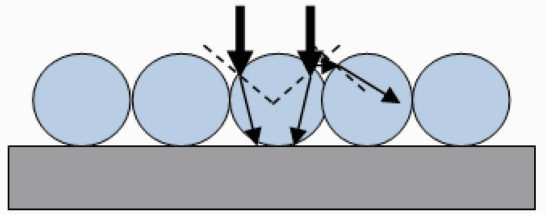


图 2 全方位减反射结构的原理图

Fig. 2 Principle in omni-antireflective coating structure

反射,有效实现结构的全方位减反。

根据等效介质理论,在介质表面构筑周期性微结构,当微结构尺寸小于入射光的波长,亚波长纳米微结构可等效为一层光学薄膜,光在此微结构中传播受控于周期性微结构的有效折射率,相当于在空气与基底介质间引入折射率渐变层,从而可以有效地减小入射光在两种介质界面间的反射损失,达到减反射的效果。本文所研究的球形亚波长微结构,属于亚波长微结构范畴,可实现可见光波段减反,其减反效果由微结构的形貌、周期和占空比等参数决定。但该结构类似光子晶体,存在光子带隙(带隙位置由微球粒径决定),在某一个很窄的波段范围内不仅没有实现减反,反而增加了反射。所以通过控制微球粒径将带隙移走,确保要减反的波段没有光子带隙,通过改变微球的粒径和占空比等参数来得到最优化的减反射效果。

3 理论分析与结构参数优化

利用布拉格定律分析光在胶体晶体中的传输特性,研究光子带隙与微球粒径的关系。再利用菲涅耳反射系数理论,优化最佳减反射结构参数。

3.1 带隙位置与粒径的关系

理论上光在 SiO₂ 胶体晶体中的传输符合布拉格定律^[8]:

$$\lambda_{\max} = 2d(n_c^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}, \quad (1)$$

式中 λ_{\max} 为光子带隙中心波长, n_c 为介质有效折射率, d 为密排晶面的面间距 $d = d_{111} = a/\sqrt{3} = \sqrt{2}D/\sqrt{3}$ 。对于 SiO₂ 胶体晶体来说,有效折射率为

$$n_c = n_{\text{eff}}[\phi_p n_p^2 + (1 - \phi_p) n_a^2]^{1/2}, \quad (2)$$

式中 ϕ_p 为占空比,对于六角密排结构 $\phi_p = 0.74$ ^[12,13], n_p 为 SiO₂ 折射率, n_a 为空气折射率(取 $n_p = 1.45, n_a = 1$)。

由(1)式可以得出:入射光角度一定时,带隙中心波长位置与胶体微球直径呈线性递增关系;胶体

微球直径 D 一定时,带隙中心波长 λ_{\max} 与入射角 θ 呈线性递减关系。根据光子晶体这一光学特性,可通过改变微球直径,将带隙位置从可见光移动至紫外光波段,实现整个可见光波段的减反射。且只需满足 0° 入射时带隙位置移出可见光波段,即可保证其他入射角度下带隙位置也已完全移出。

表 1 给出了 0° 入射和 10° 入射时微球粒径和所对应的带隙中心波长。从表 1 得出结论:要使晶体带隙位置 λ_{\max} 小于 400 nm, SiO₂ 胶体微球粒 D 要小于 200 nm。此时光子晶体的带隙在紫外区,且随着光入射角的增大,带隙会向短波方向移动,光子晶体将强反射紫外光。这种胶体晶体对太阳能电池减反射具有十分重要的意义^[14,15]。

表 1 入射角分别为 0° 和 10° 时粒径不同的胶体晶体的带隙中心波长 (λ_{\max})

Table 1 Central wavelength of band gap (λ_{\max}) of colloidal crystals with different particle sizes at incident angles 0° and 10°

Colloidal-sphere diameters (D/nm)	λ_{\max}/nm ($\theta=0^\circ$)	λ_{\max}/nm ($\theta=10^\circ$)
300	571	515
260	495	447
200	380	344
150	285	257
110	209	189

3.2 参数优化

据以上理论分析得出结论: SiO₂ 胶体微球粒径 D 小于 200 nm 时光子晶体的带隙已移出可见光波段。为实现胶体晶体在可见光波段的最优减反射效果,利用薄膜的非涅耳反射系数公式^[12]进一步优化得出最佳微球直径和结构。

半无限宽透明基质薄膜的非涅耳反射系数可表示为

$$r = \frac{n_c(n_a - n_p)\cos kl - i(n_s - n_c^2)\sin kl}{n_c(n_a + n_p)\cos kl - i(n_s + n_c^2)\sin kl}, \quad (3)$$

式中 n_s 为基底反射率, $k = 2\pi n_c/\lambda$ 为倒空间波数, λ 为入射波长, l 为薄膜厚度, 对于单层 SiO₂ 膜, $l = D$ 。为减小光传输过程中的散射损失,微球粒径应远远小于入射波长 ($D \ll \lambda$)。

已知反射率 $R = |r|^2$, 由(2)和(3)式得出反射率与 ϕ_p 和 l 两个参量的关系。图 3 给出 SiO₂ 胶体晶体在 400~800 nm 波段的平均反射率随膜厚和微球填充率变化的关系图, 得出可见光波段反射率最小时的最佳微结构尺寸: $l = 112$ nm, $\phi_p = 0.45$, 最小反射率为 0.5%。

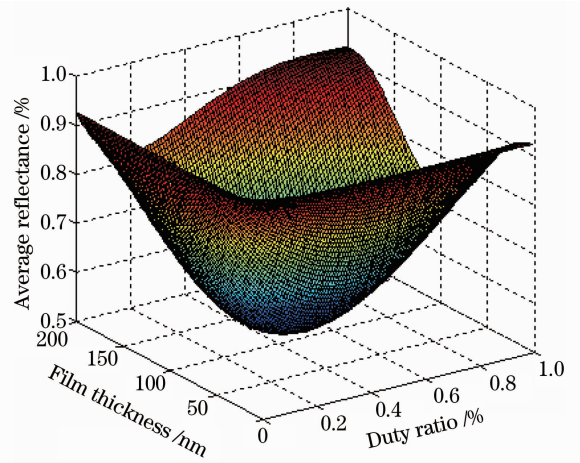


图 3 SiO₂ 胶体晶体平均反射率与膜厚和占空比的关系

Fig. 3 Average reflectance of silica colloidal crystal as a function of film thickness and duty ratio

4 实验过程与结果分析

4.1 制备 SiO₂ 胶体晶体

利用改进后的 Stöber 法^[16~18] 制备单分散 SiO₂ 微球。合成过程为: 1) 将正硅酸乙酯 (TEOS) (分析纯) 溶于无水乙醇 (分析纯) 得到 A 液; 2) 将浓氨水 (分析纯, 质量分数为 25%) 溶于无水乙醇得到 B 液; 3) 在 40 °C 恒温水浴中, 将 A 液在搅拌条件下缓慢滴加到 B 液中, 滴加完毕后搅拌反应 10 h; 4) 反应完毕后, 将形成的白色乳浊液置于通风处 3 h, 除去多余的氨, 再用二次蒸馏水和无水乙醇分别离心洗涤两次, 得沉淀物后将其超声分散于无水乙醇中, 即得到 SiO₂ 胶体悬浊液。在合成过程中氨催化剂可以控制 TEOS 水解, 形成球形 SiO₂, 且随着反应溶液中氨浓度的增大, SiO₂ 微球粒径增大。通过改变氨水的用量, 制备得到不同粒径的 SiO₂ 微球^[9]。

通过垂直沉积法自组装胶体晶体。实验中选用 K9 玻璃基片 (玻璃基片依次用丙酮、无水乙醇超声清洗 15 min, 之后在体积比为 3:7 的双氧水与浓硫酸混合液中热处理 24 h, 最后用二次蒸馏水充分冲洗, 并在 110 °C 烘箱中快速烘干备用) 作衬底。实验过程: 将单分散 SiO₂ 胶体微球以一定的浓度超声分散于无水乙醇中, 再将胶体乳浊液置于恒温水浴, 一定温度和湿度条件下, 将亲水处理、烘干的玻璃基片缓慢浸入到胶体乳浊液中静置, 直到蒸发完全, 即得到 SiO₂ 胶体晶体样品。

4.2 实验结果与分析

制备得到平均粒径 $D = 260$ nm 的 SiO₂ 胶体晶

体(样品一),图 4(a)为样品一的 SEM 照片,可看出微球颗粒尺寸均一,将样品一 SEM 照片进行快速傅里叶变换分析^[13],证实了 SiO₂ 胶体微球呈六角

密排结构[图 4(a)右上角所示],图 4(b)为样品侧视图,可看出 SiO₂ 微球为单层排布,即形成六角密排有序的单层 SiO₂ 胶体微球薄膜。

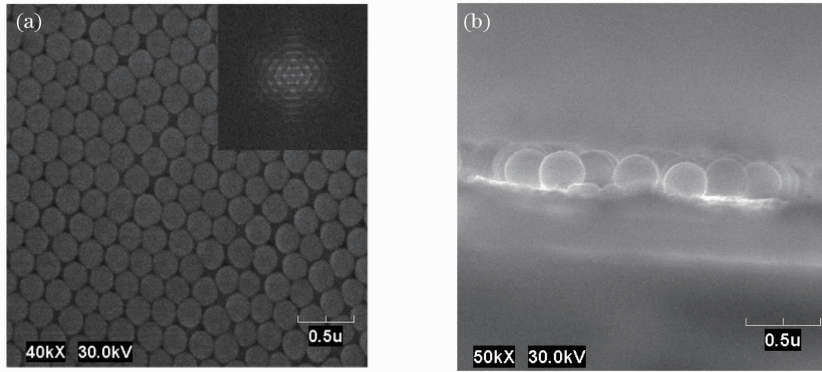


图 4 a) SiO₂ 胶体晶体的 SEM 照片和对应的空间傅里叶变换图[(a)图右上角];(b)截面图

Fig. 4 (a) SEM images of silica colloidal crystal and corresponding Fourier transform image [inset in (a)]; (b) cross-sectional view

使用光栅光谱仪(法国 JY 公司 750M SPEX)对样品一不同角度入射时的反射光谱进行测量。图 5 为入射光线角度从 10°~60°变化时, SiO₂ 胶体球样品的反射率与入射波长的变化关系。从反射率曲线可以看出:1)样品对入射光的某一波段范围有明显的强反射作用,此波段范围即为光子禁带区域,说明所制备的有序结构样品类似于普通晶体,存在布拉格反射;2)当角度为 10°时,带隙中心位置位于 495 nm 处,随入射角度的增加,胶体晶体带隙位置向短波方向移动;3)除禁带区域外的波段范围,样品的反射率均在 2.5%以下,反射率曲线平滑,当光线入射角为 60°时,带隙位置已基本移出可见光范围,实现了反射率小于 2.5%,400~800 nm 整个波段的减反。

图 6 为实验测试和通过布拉格定律计算的带隙位置随入射角度变化关系,曲线(a)为理论计算数据,曲线(b)为实验结果,可看出理论值与实验值趋势吻合较好,两者的带隙都随入射角增大向短波方向移动,即发生蓝移。但对于同一角度的入射光谱,实验测试的带隙位置比理论计算得到的小 15 nm 左右,这是由于胶体晶样品中存在缺陷,使得带隙展宽,短波方向带隙深度减小。

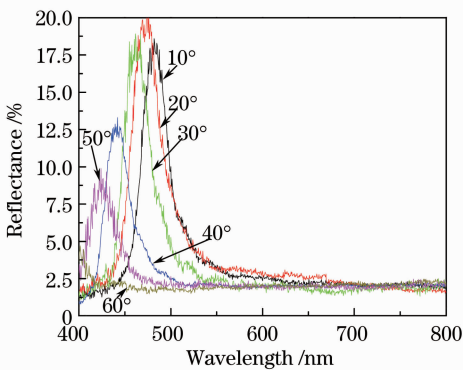


图 5 SiO₂ 胶体球样品在不同入射角情况下的反射率光谱图

Fig. 5 Reflectance spectra of the silica colloidal crystal particles at different incident angles

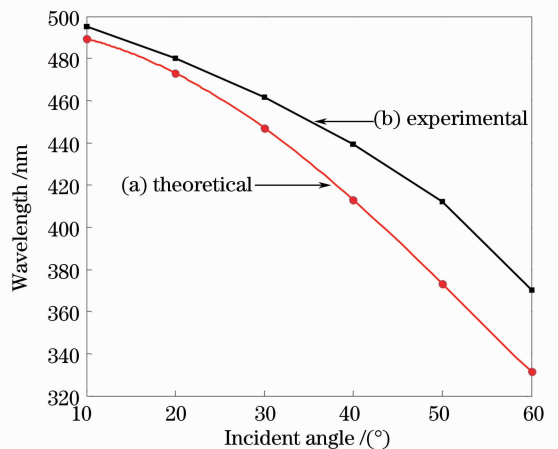


图 6 带隙中心与入射角的关系

Fig. 6 Relation of band-gap position and incident angle

依据上面优化得到的最佳结构参数, $l=112$ nm, $\phi_p=0.45$, 自组装获得 SiO₂ 胶体晶体(样品二),其微球平均粒径为 110 nm, 占空比 $\phi_p=0.6$, 有效折射率为 1.29。图 7(a)为样品二的俯视图, SiO₂ 微球呈非六角密排无序结构。图 7(b)为样品二的侧视图,可

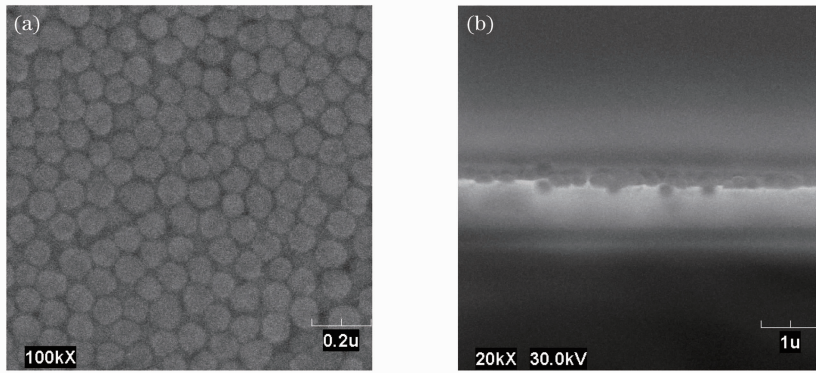
图7 SiO₂ 微球薄膜的 SEM 照片。(a) 俯视图;(b)截面图

Fig. 7 SEM images of silica microspheres film. (a) Top view; (b) cross-sectional view

看出样品为单层 SiO₂ 胶体微球薄膜,薄膜厚度等于微球粒径,即 $l=D=110$ nm。

对样品二反射光谱进行测量,图 8(a)、(b)给出光线入射角为 45°时,粒径分别为 260 nm 和 110 nm 的 SiO₂ 胶体球样品和玻璃基底的反射及相应的透射率光谱图。图 8(a)中纵坐标为反射光的强度,从图中可看出样品一在波长接近 440 nm 处有强反射峰,即存在光子带隙,而样品二的反射光谱均在玻璃反射光谱之下,没有强反射峰值出现,这说明样品在可见光波段已不存在光子带隙,理论上带隙位置位于 209 nm 处。这与文献[19]给出的随微球粒径减小带隙位置产生蓝移是相符的。图 8(b)可看出,玻璃基底的透射率为 91%左右,而样品二的平均透射率为 98.5%,由此可见 110 nm 的 SiO₂ 胶体球有效增加了玻璃的透射率。图 9 中点线为最佳结构参

数下的理论反射率曲线,可见,平均反射率为 0.5%,在入射波长为 555 nm 时可达到零反射。实线为样品二结构参数下的理论反射率曲线,虚线为光线正入射时实验测得样品二的反射率曲线,可以看出二者符合得很好,反射率最小值出现在接近 560 nm 处,其值略大于理论反射率,这是由于实验所得的形貌与优化的最佳参数存在一定差距,从反射率趋势可以看出非紧密堆积胶体晶体的减反射特性与单层减反射膜类似。短横线为裸玻璃的反射率曲线。所制备的单层 SiO₂ 胶体球样品二在入射波长接近 560 nm 时有反射率最小为 0.3%,其在可见光波段的平均反射率为 0.7%,而裸玻璃的平均反射率为 4.3%,大大减少了玻璃对可见光的反射率,单层 SiO₂ 胶体球样品二实现了整个可见光波段范围很好的减反射效果。

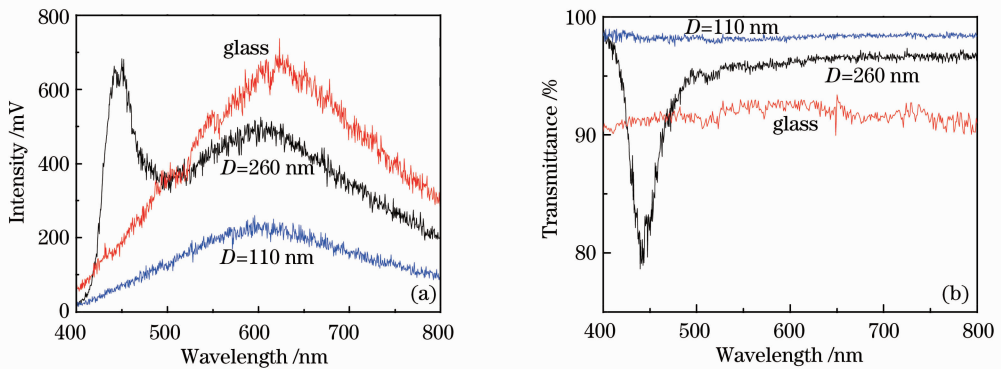


图 8 入射角为 45°时,粒径分别为 110、260 nm 的 SiO₂ 胶体球样品和玻璃基底的光谱图。(a)反射光谱;
(b)透射率光谱

Fig. 8 Spectra of the silica colloidal crystals with 110 and 260 nm sized spheres and glass substrate at the incident angle 45°. (a) Reflectance spectra; (b) transmittance spectra

5 结 论

为实现亚波长纳米微球形表面结构在可见光波

段减反射,从布拉格定律出发,结合菲涅耳反射系数理论对其光学特性进行了理论分析和减反形貌参数

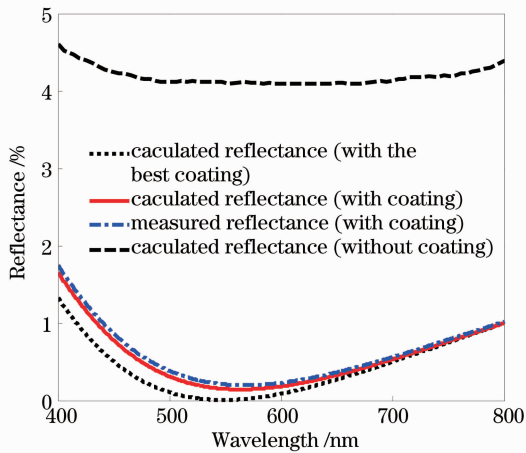


图9 粒径为110 nm的SiO₂胶体球样品和玻璃基底的反射率光谱

Fig. 9 Reflectance spectra of the silica colloidal crystals with 110 nm sized spheres and glass substrate

的优化。并采用技术简单、价格低廉和可扩展性强的胶体颗粒自组装法制备了不同粒径的SiO₂胶体晶体样品,进行实验验证,所得结果和理论吻合地较好。

1) 依据布拉格定律,得出带隙的位置主要与胶体微球的粒径有关,提出了通过改变胶体微球的粒径来移动光子晶体带隙,从而在可见光波段的减反射,理论计算得出SiO₂胶体微球粒 D 满足 $D < 200$ nm时,光子晶体的带隙移动到紫外区,并结合菲涅耳反射系数理论,优化得出最佳减反微结构参数为 $l=112$ nm, $\phi_p=0.45$;

2) 制得粒径为260 nm的SiO₂光子晶体薄膜在可见光波段存在一个光子带隙,其带隙中心波长符合布拉格定律,实验和理论吻合很好。制备粒径110 nm,有效折射率为1.29的单层SiO₂胶体微球样品,实验表明样品在可见光波段已不存在光子禁带,其平均反射率为0.7%,反射率最小值可达0.3%。通过改变胶体微球粒径移动光子晶体带隙,控制胶体晶体微球粒径和结构有效实现了可见光波段减反射。

参 考 文 献

- H. A. Macleod. Thin film optical filters [J]. *Optica Acta: International J. Optics*, 1986, **33**(11): 1336
- J. H. Zhang, Y. F. Li, X. M. Zhang *et al.*. Colloidal self-assembly meets nanofabrication; from two-dimensional colloidal crystals to nanostructure arrays[J]. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(38): 4249~4269
- W. D. Zhou, M. Tao, L. Chen *et al.*. Microstructured surface design for omnidirectional antireflection coatings on solar cells [J]. *J. App. Phys.*, 2007, **102**(10): 103105
- K. M. Yeung, W. C. Luk, K. C. Tam *et al.*. 2-step self-

assembly method to fabricate broad band omnidirectional antireflection coating in large scale[J]. *Solar Energy Materials & Solar*, 2011, **95**(2): 699~703

- Chen Ke, Wang Shujie, Fu Dongwei *et al.*. Antireflection and photovoltaic properties of microstructures design on the single crystalline silicon surface[J]. *Chemical J. Chinese Universities*, 2010, **31**(8): 1647~1650
程 轲, 王书杰, 付冬伟 等. 单晶硅表面周期性微结构的减反射特性及光伏特性[J]. *高等学校化学学报*, 2010, **31**(8): 1647~1650
- W. C. Luk, K. M. Yeung, K. C. Tam *et al.*. Enhanced conversion efficiency of polymeric photovoltaic cell by nanostructured antireflection coating [J]. *Organic Electronics*, 2011, **12**(4): 557~561
- M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst *et al.*. Directed self-assembly of nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(7): 3591~3605
- Li Haiyuan, Tang Yongxing. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by sol-gel processing[J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(6): 839~843
李海元, 唐永兴. 溶胶-凝胶多孔二氧化硅减反射膜稳定性研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(6): 839~843
- F. Piret, Y. U. Kwon, B. L. Su. Silica colloidal crystals with uni- and multi-photonic bandgaps and controlled reflective properties[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **472**(4-6): 207~211
- P. Campbell, M. A. Green. Light trapping properties of pyramidally textured surfaces [J]. *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**(1): 243~249
- M. A. Green. Third Generation Photovoltaics; Advanced Solar Energy Conversion[M]. Berlin: Springer Press, 2005. 35~38
- B. G. Prevo, Y. Hwang, O. D. Velev. Convective assembly of antireflective silica coatings with controlled thickness and refractive index[J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(14): 3642~3651
- Yan Hongwei, Zhang Lin, Zhu Fanghua *et al.*. Fabrication and properties of silica photonic crystal heterostructures [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3592~3596
严鸿维, 张 林, 朱方华 等. 二氧化硅光子晶体异质结构的制备与性质研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(12): 3592~3596
- Y. Wang, L. Chen, H. Yang, Q. Guo *et al.*. Spherical antireflection coatings by large-area convective assembly of monolayer silica microspheres [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, **93**(1): 85~91
- Y. Y. Li, J. Pan, P. Zhan *et al.*. Surface plasmon coupling enhanced dielectric environment sensitivity in a quasi-three-dimensional metallic nanohole array [J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(4): 3546~3555
- W. Stober, A. Fink. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **26**(1): 62~69
- G. H. Bougush, M. A. Tracy, C. F. Zukoskin. Preparation of monodisperse silica particles; control of size and mass fraction [J]. *J. Non-Cryst Solids*, 1988, **104**(1): 95~106
- Bao Hongtao, Dai Jizhi, Yang Yapei *et al.*. Fabrication of thick silica film for optical waveguides [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, **42**(5): 48~50
包洪涛, 戴基智, 杨亚培 等. 厚二氧化硅光波导薄膜的制备[J]. *激光与光电子学进展*, 2005, **42**(5): 48~50
- Wan Yong, Xia Linhua, Zhao Xiusong *et al.*. Effect of planar defects on optical properties in three-dimensional colloid crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(7): 1991~1995
万 勇, 夏临华, 赵修松 等. 面缺陷对三维胶体晶体光学性质的影响[J]. *光学学报*, 2009, **29**(7): 1991~1995

栏目编辑: 韩 峰