

光学学报

不同衬底下激光后处理对结构色呈色性能影响研究

任昱晨, 胡晓雪, 黄敏, 刘瑜, 李修*

北京印刷学院印刷与包装工程学院, 北京 102600

摘要 为使人工制备的结构色实现色调精确调控制备以及更高的饱和度, 分别以硅片和带有 275 nm 厚二氧化硅层的硅片为衬底, 采用自组装法制备平面六角密堆积结构二维有序模板, 通过磁控溅射方法在其上沉积不同厚度的金薄层(沉积时间为 20 s、80 s 和 120 s), 再利用 532 nm 脉冲激光后处理的方式, 研究不同衬底及激光后处理过程对结构色薄膜呈色性能的影响。结果表明: 镀膜时间相同, 激光扫描速度减小, 反射光谱中心波长发生蓝移; 扫描速度相同, 镀膜时间增加, 在较低扫描速度下, 中心波长先发生蓝移, 再向长波方向发生红移, 增大激光扫描速度时, 样品反射光谱峰位整体出现轻微的蓝移趋势; 此外, 衬底添加二氧化硅层后, 其他参数不变的情况下, 样品除色调发生明显改变外, 其颜色饱和度也得到明显提高。

关键词 激光后处理; 结构色; 颜色调控; 饱和度; SiO₂层

中图分类号 O436 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/AOS221970

1 引言

自然界中的颜色是五彩斑斓的, 从颜色产生机制来说可以将其分为化学色和物理色两大类^[1]。早在 1856 年, William Henry Perkin 在氧化“苯胺”的过程中, 从其产生的黑色沉淀里提取出了紫色染料“莫维因”^[2], 这种颜色被称为化学色也叫作色素色, 是由于物质分子特殊化学键中电子的跃迁对特定波长光的吸收产生的颜色。王龙等^[3]在研究蝶翅结构的过程中, 发现碧凤蝶翅膀边缘彩色区域表面由蜂窝状多孔网格结构的黑褐色基鳞与非光滑褶皱凹坑状表面结构色鳞片双层首尾搭接规则排列而成, 最终混合形成了艳丽的色彩。这种颜色称为物理色又名结构色, 是光波在特殊结构中发生干涉衍射等光学现象后产生的颜色^[4-9]。结构色又因其较好的稳定性、环保、更高的分辨率及比色素色更明亮的颜色和更高的饱和度等特点而被越来越多的人探索利用^[10-12]。近年来利用人工制备的微纳结构进行结构色调控成为研究的热点, 目前基于微纳结构调控的结构色膜色彩调控手段方面主要通过传统微纳米加工技术、超快激光直写技术、微流控技术、自组装技术以及喷墨打印等方式实现, 微纳米加工技术虽能制备出高精度、重复性好的微纳米结构, 但制备工序较为复杂, 加工周期长, 且不易实现大面积结

构色制备; 超快激光直写设备造价昂贵, 且加工分辨率受到光学衍射极限的限制; 微流控技术中对于流体的流速等条件的控制精度要求很高; 喷墨打印技术虽无需掩模版而直接实现精细结构图案化, 但由于功能材料“咖啡环”效应的影响以及调控精度不够等问题是一直制约其快速发展的不利因素。此外, 人工制备的光子晶体结构的方法也逐渐成为近年来的研究热点^[13]。1987 年, Yablonovitch^[14]和 John^[15]二人分别独立提出了光子晶体理论, 将不同介电常数的介质按周期性排列形成的有序人工微结构材料定义为了光子晶体。起初人工制备的光子晶体结构色色域窄, 颜色饱和度低, 为了提高样品的呈色性能, 在制作方法上, 周震宇等^[16]使用提拉自组装的方法, 利用不同粒径的 SiO₂ 纳米微球形成了具有一定角度依赖性、具有高亮度且颜色可控的结构色薄膜。Liu 等^[17]使用电子束蒸发等离子辅助成膜镀膜技术实现了高亮度高纯度红色结构色的制备。Zhang 等^[18]使用超快激光直写技术实现了高热恶劣条件下稳定的结构色制备与应用。在衬底的选择上, Liu 等^[19]使用木材作为衬底进行木材的人工着色, 解决了木材装饰的褪色问题, 实现了可调节并且更为绿色环保的人工着色方式。但由于木材表面本身的粗糙度, 尽管进行了人工打磨, 但还是会影响表面光子晶体的形成。Tang 等^[20]使用硅酸钙板作为衬底进行结

收稿日期: 2022-11-11; 修回日期: 2023-02-20; 录用日期: 2023-03-07; 网络首发日期: 2023-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(61805018)、北京印刷学院轻工技术与工程学科建设(21090122016)、北京印刷学院科研创新团队(BIGC Ec202302)

通信作者: *lixiu@bigc.edu.cn

构色的制备,实现了可调节且具有良好稳定性的结构色涂层,并呈现出高饱和度以及与角度无关的鲜艳色彩。但通常情况下,此种方法制备时间较长,难以进行快速制备。Zhang等^[21]使用喷涂的方法将含有少量石墨烯量子点的石墨烯纳米片掺杂到短程无序光学结构中,实现了高亮度和高饱和度结构色,但通常情况下,此方法成本昂贵且无彩虹效果。通过在结构中加入其他材料的方法的确增加了色彩的饱和度,但也会增加制备过程的复杂性。

本文分别以硅片(Si)和带有一定厚度二氧化硅(SiO₂)层的硅片为衬底,采用气液界面组装法制备平面六角密堆积结构的二维有序模板,并在其上通过磁控溅射方法沉积制备不同厚度的金属薄层,再利用532 nm脉冲激光后处理的方式,改变周期性结构表面的形变程度,从而实现结构色样品的调控制备,具有成本低廉,制备方法简单的优点,可用于绿色印刷领域,从而推动绿色印刷的发展。

2 实验

2.1 实验流程

以沉积金属薄层的聚苯乙烯(PS)微球二维有序结构为模板,通过利用532 nm脉冲激光后处理的方式,改变周期性结构表面的形变程度,从而实现结构色

样品的调控制备。实验中分别以硅片和带有一定厚度SiO₂层的硅片为衬底,利用气液界面自组装法制备聚苯乙烯微球二维周期性结构,采用磁控溅射技术在其上沉积不同厚度的金属薄层,通过改变镀膜时间和激光的扫描速度,达到改变样品表面颜色以及提高样品颜色饱和度的效果,探究不同镀膜时间和SiO₂的添加对样品呈色性能的影响。具体实验过程:1)对硅片进行预处理后,选用500 nm粒径的PS微球制备PS微球分散液,并采用气液界面自组装的方法分别在Si和Si-SiO₂衬底上制备以平面六角密堆积结构排列的PS微球单层薄膜;2)采用离子溅射仪(SBC-12,北京中科科仪股份有限公司,北京)对样品进行镀膜,镀膜时间分别设置为20 s、80 s和120 s;3)采用脉宽为5 ns的532 nm激光器对上述样品进行后处理,激光光斑尺寸为190 μm,通过改变激光扫描速度的方式,对作用到样品表面的功率密度进行控制,进而通过光热转换的方式控制样品表面的形变程度而显现不同颜色,对于不同镀膜时间的样品,扫描速度分别设置为10~200 mm/s、30~350 mm/s和25~200 mm/s;4)使用氙卤二合一光源(iDH2000-BSC,复享光学)、制冷型面阵背照式光谱仪(NOVA-EX,复享光学,上海)等对样品光学性质进行表征,测量角度为30°镜面反射方向,光谱测量范围为320~1020 nm。具体实验流程图如图1所示。

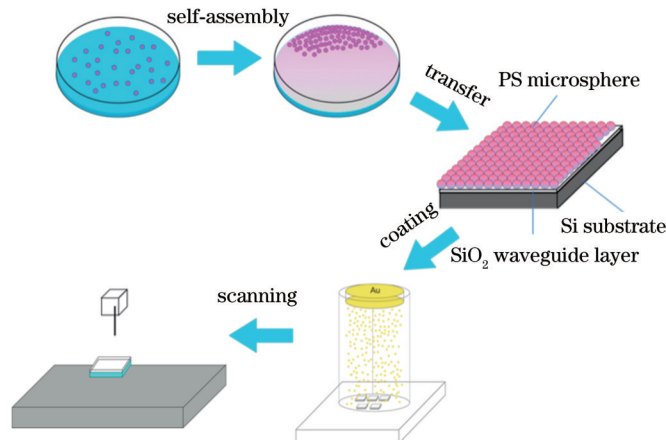


图1 激光后处理制备结构色样品流程图

Fig. 1 Schematic of fabrication process for structural color samples by laser post-treatment

2.2 Si/SiO₂/PS复合结构呈色性能分析

近年来,基于金属或介质材料的微纳结构单元构筑的结构色材料已成为研究热点,但诸如金属等离子体结构色材料的固有损耗等会导致较差的色彩饱和度而限制其广泛应用,因此,选择低固有损耗和高折射率介质材料可以显著改善结构色彩饱和度。本研究通过调节衬底材料的特性,在调控样品色调的同时,实现其颜色饱和度的明显提高。如图2所示,实验中Si/SiO₂/PS的复合结构,可以等效成多层薄膜干涉结构,其中Si作为衬底,周期性PS微球结构可以看成由单层胶体微球和空气组成的薄膜,其等效折射率为胶体

微球和空气的平均折射率。当入射光从SiO₂/PS薄膜的上表面和底部反射时,相位相同的反射光将产生长干涉^[22]。

首先,PS微球与空气组成的二维胶体晶体结构,是由周期性排列的PS微球和周围空气组成,因而其等效折射率^[23]为

$$n_{\text{eff}}^2 = n_1^2 f_1 + n_2^2 f_2, \quad (1)$$

式中: n_1 和 n_2 分别为PS微球折射率和空气折射率,取值为1.62和1.0; f_1 和 f_2 是PS微球和周围空气的体积分数,分别为0.6和0.4,即得出 $n_{\text{eff}}=1.41$ 。此时,根据多层膜干涉理论可将SiO₂/PS复合结构等效为如图3

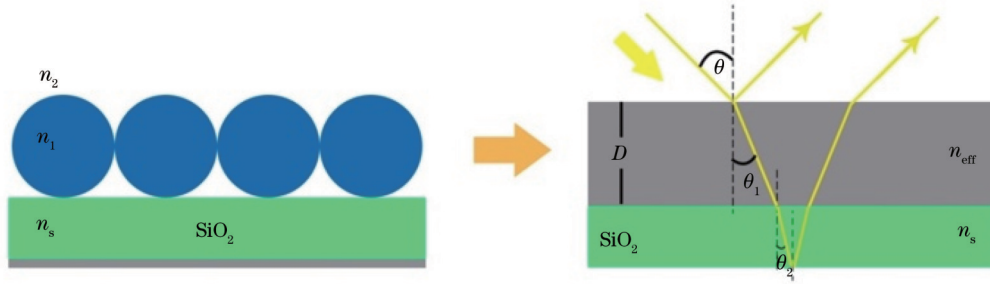


图 2 Si/SiO₂/PS 复合结构呈色机理示意图

Fig. 2 Principles of coloration by Si/SiO₂/PS composite structure

所示的等效模型。

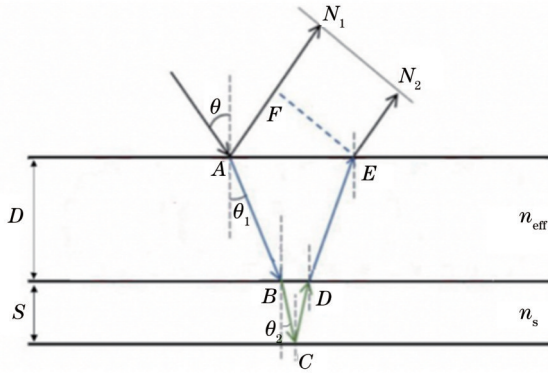


图 3 多层膜干涉示意图

Fig. 3 Schematic of multilayer film interference

当光入射到该复合薄膜上下表面后,反射光光程差为

$$\Delta = n_{\text{eff}}(AB + DE) + n_s(BC + CD) - AF. \quad (2)$$

由图 3 中角度关系可求解得到

$$AF = (2D \tan \theta_1 + 2S \tan \theta_2) \sin \theta. \quad (3)$$

由式(2)、(3)以及折射定律可得到波长与薄膜厚度、入射角度及等效折射率之间的关系,

$$m\lambda = 2D \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta} + 2S \sqrt{n_s^2 - \sin^2 \theta}, \quad (4)$$

式中: m 为干涉级次; n_s 是 SiO₂层折射率; θ 为入射角; D 为微球粒径; S 为 SiO₂层厚度; λ 为光波波长。由式(4)可知,干涉波长受微球粒径、SiO₂薄膜厚度以及探测角度的调控。此外,结合式(1)和式(4)可以看出,其他参数不变的情况下,二维周期性结构若存在缺陷,则式(1)中空气所占体积分数 f_2 增大,从而导致等效折射率 n_{eff} 减小,因此,式(4)中相干波长 λ 将向短波方向移动。取 $D=500 \text{ nm}$, $S=275 \text{ nm}$, $n_s=1.54$,代入式(4)后计算得到在不同入射角度下求得的理论波长值如表 1 所示。

由表 1 可见,当 m 值一定时,随着入射角从 15° 增加到 45° ,样品反射峰波长向短波方向移动,即发生蓝移。当探测角度为 30° , $m=3,4,5$ 时,反射峰在可见光波段范围内,这与实验中测得的结果吻合得较好(表 2)。

表 1 粒径为 500 nm 时不同入射角度下的理论波长值

Table 1 Theoretical wavelength values at different incident angles when the particle size is 500 nm

Angle / (°)	$m=1$	$m=2$	$m=3$	$m=4$	$m=5$	$m=6$	$m=7$
15	2221.0	1110.5	740.3	555.2	444.2	370.2	317.3
30	2119.5	1059.7	706.5	529.9	423.9	353.2	302.8
45	1972.3	986.2	657.4	493.1	394.5	328.7	281.8

表 2 粒径为 500 nm 时不同入射角度下反射峰位置

Table 2 Reflection peak position at different incidence angles when the particle size is 500 nm

Angle / (°)	Reflection peak position / nm			
15	1008.1	730.5	530.4	439.2
30	975.8	683.7	515.4	428.0
45	894.2	638.9	475.0	400.8

3 分析与讨论

3.1 镀膜时间对样品光学性质的影响

首先将以硅片作为衬底的自组装 PS 微球二维有序结构分别镀膜 20 s、80 s 和 120 s。接下来对镀膜后的样品使用不同的扫描速度进行激光扫描处理,其中,20 s 镀膜样品扫描速度从 10~200 mm/s 变化,80 s 镀膜样品扫描速度从 30~350 mm/s 变化,120 s 镀膜样品扫描速度从 25~200 mm/s 变化。扫描速度间隔随着镀膜时间的增加逐渐变大,镀膜时间越短,样品呈色效果随着扫描速度变化越敏感。接下来对样品的光学特性进行进一步表征,图 4 为以硅片作为衬底,在镜面反射 30° 条件下得到的不同镀膜时间、不同扫描速度下样品反射光谱曲线图。从图 4(a)中可以看出,在镀膜时间为 20 s 的情况下,未采用激光处理的样品反射峰在长波波段出现在 655 nm 附近,在短波波段出现在 440 nm 附近,随着激光扫描速度由 200 mm/s 减小至 10 mm/s,样品光谱反射率峰值在长波波段由 609 nm 逐渐蓝移至 485 nm,在短波波段由 420 nm 逐渐蓝移至 394 nm。同样地,当镀膜时间分别增加至 80 s 和 120 s 的情况下,如图 4(b)和(c)所示,随着激光扫描速度分别由 350 mm/s 减小至 30 mm/s、200 mm/s 减小至

25 mm/s, 光谱反射率峰值在长波波段分别由 602 nm 和 593 nm 逐渐蓝移至 519 nm 和 524 nm, 在短波波段由 416 nm 和 401 nm 逐渐蓝移至 375 nm 和 368 nm。也就是说, 扫描速度越大, 反射光谱曲线与未经激光处

理的情况越接近。这是由于扫描速度较小时, 能量聚集导致金粒子结晶被破坏严重, 而扫描速度较大时, 能量不足以使金粒子结晶发生形变, 速度越快, 越接近未扫描时的光谱。

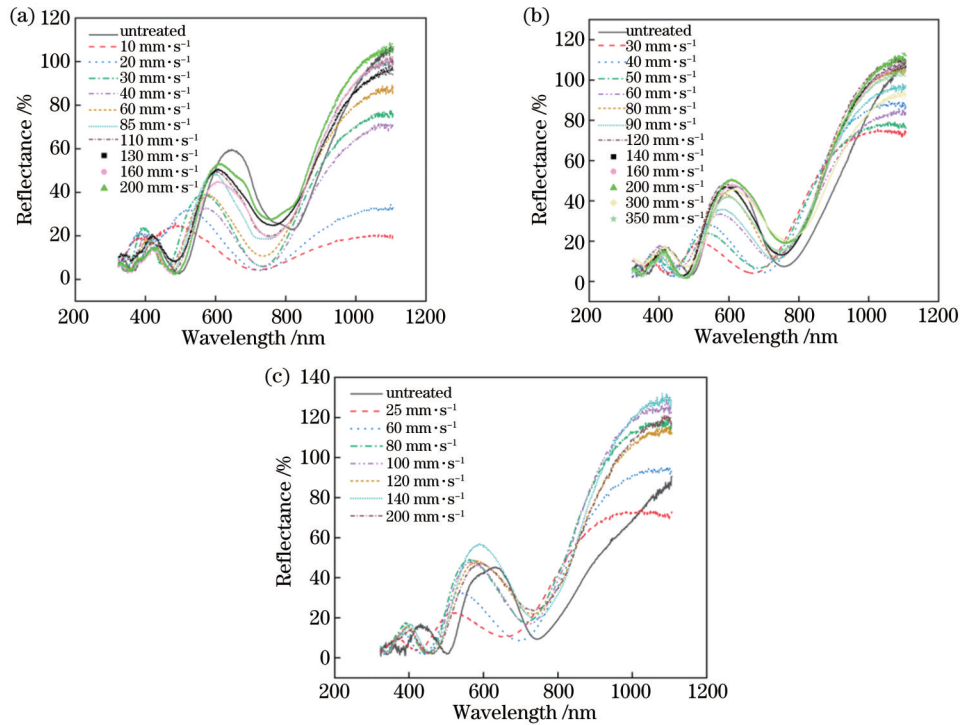


图 4 样品反射光谱随镀膜时间和激光扫描速度变化曲线图。(a) 20 s; (b) 80 s; (c) 120 s

Fig. 4 Reflection spectra of samples changing with coating time and laser scanning speed. (a) 20 s; (b) 80 s; (c) 120 s

图 5 为以硅片为衬底情况下, 样品在镜面反射 30° 时的 xy 坐标图。由图 5 可知, 增加镀膜时间, 可适当增加样品饱和度, 但镀膜时间由 80 s 增加至 120 s, 激光处理后样品饱和度变化不明显。此外, 在同一镀膜时间下, 随着扫描速度逐渐增大, 样品色调呈现出由青色向橙黄色逐渐变化的趋势, 并且扫描速度越大, 样品饱和度越高。图中黑色圆形指的是在镀膜时间不同时, 最大扫描速度下样品的色品坐标。

图 6 为使用硅片作为衬底的样品, 不同镀膜时间

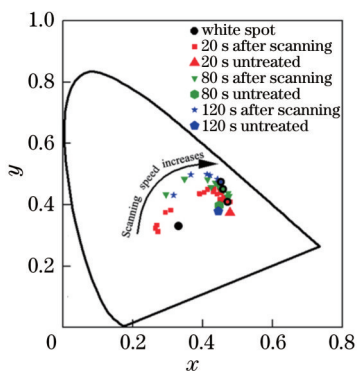


图 5 不同镀膜时间和激光扫描速度下样品色品坐标图

Fig. 5 Chromaticity coordinates of samples at different coating times and laser scanning speeds

下, 分别在 50 mm/s 和 200 mm/s 扫描速度下测得的样品光谱反射率曲线, 由图 6(a) 和 (b) 可知, 在激光扫描速度固定为 50 mm/s 情况下, 随着镀膜时间的增加, 样品光谱反射率峰值先从 585 nm 蓝移至 538 nm, 又向长波方向移动至 559 nm, 当激光扫描速度增加至 200 mm/s 时, 随着镀膜时间的增加, 样品光谱反射率整体出现轻微的蓝移趋势, $\Delta\lambda=17$ nm。这是由于随着镀膜时间变长, 样品表面的金层变厚, 而扫描速度相同使表面金粒子形变越来越不充分。对比图 6(a) 和图 6(b), 激光扫描速度增加导致样品反射峰整体红移, 但在较大扫描速度下, 样品反射峰位置移动距离逐渐减小, 这是由于在较高扫描速度下, 样品表面金颗粒由于光热作用吸收热量而发生的形貌改变程度减小, 因此反射峰位变化不明显。

为了研究不同镀膜时间和扫描速度对样品表面形貌造成的影响, 实验中使用型号为 VK-X200K 型 3D 激光共聚焦显微镜和 SU8020 型扫描电子显微镜 (SEM) 表征以硅片作为衬底样品的表面微观形貌, 如图 7 所示。图 7(a)~(f) 镀膜时间分别为 20 s、80 s 和 120 s, 扫描速度分别为 50 mm/s 和 200 mm/s。由图 7(a)、(c)、(e) 可知: 当扫描速度为 50 mm/s 时, 随着镀膜时间从 20 s 增加至 120 s, 样品在激光共聚焦显微镜下可以观察到, 表面的颜色发生由橙黄到青色再到橄榄绿

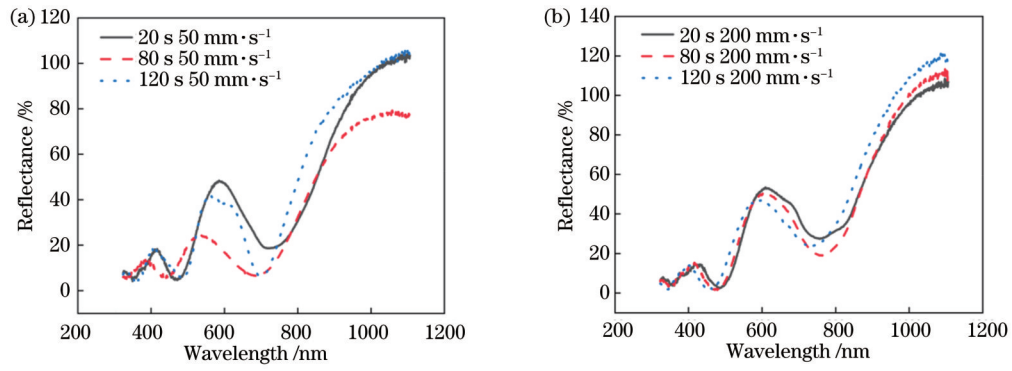


图 6 镀膜时间与扫描速度对光谱反射曲线图影响情况。(a) 50 mm/s; (b) 200 mm/s
 Fig. 6 Influence of coating time and scanning speed on spectral reflection of samples. (a) 50 mm/s; (b) 200 mm/s

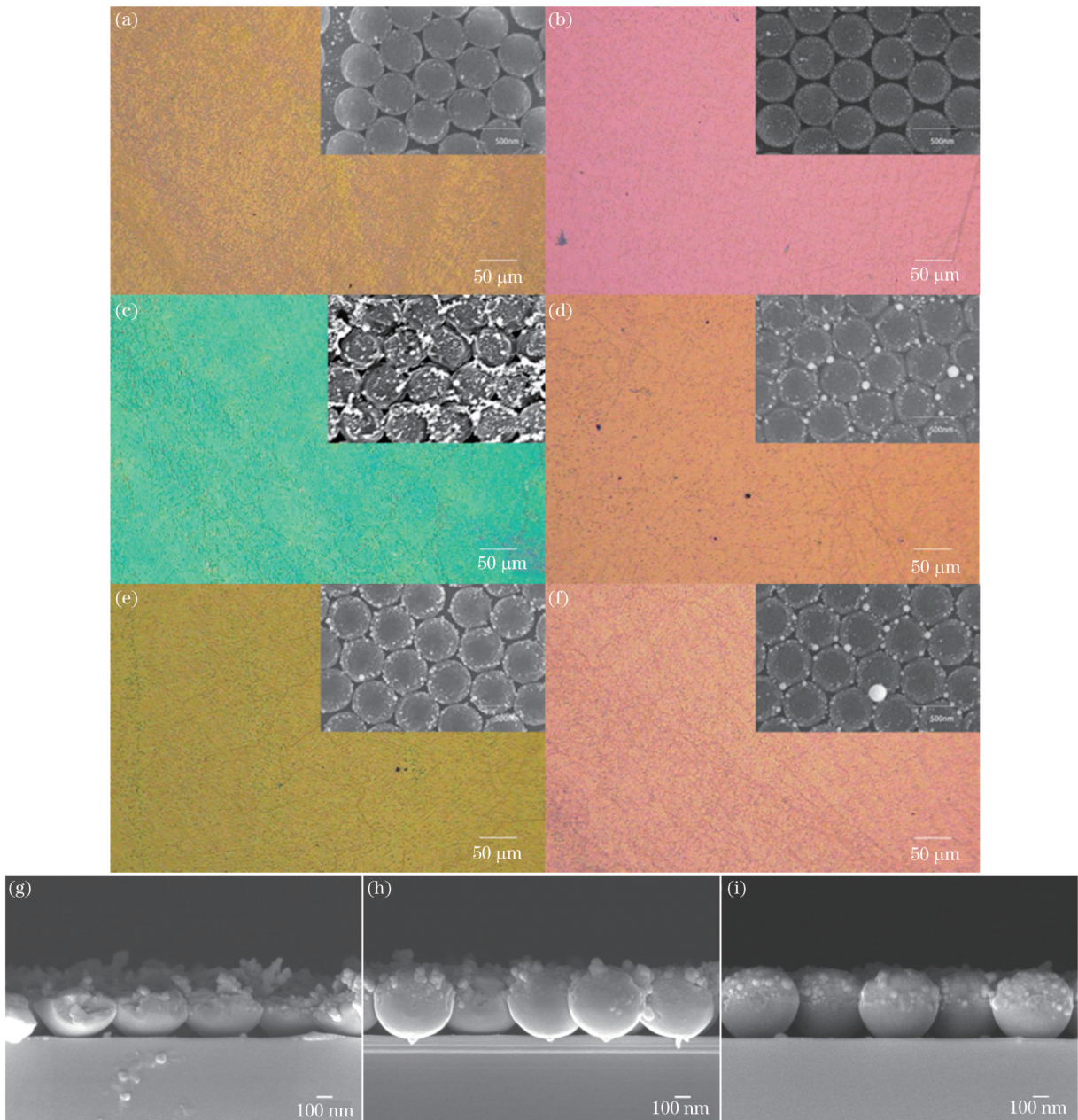


图 7 样品微观形貌图。(a) 20 s 50 mm/s; (b) 20 s 200 mm/s; (c) 80 s 50 mm/s; (d) 80 s 200 mm/s; (e) 120 s 50 mm/s; (f) 120 s 200 mm/s; 侧视图 (g) 80 s 30 mm/s, (h) 80 s 80 mm/s, (i) 80 s 140 mm/s
 Fig. 7 Microtopography of samples. (a) 20 s 50 mm/s; (b) 20 s 200 mm/s; (c) 80 s 50 mm/s; (d) 80 s 200 mm/s; (e) 120 s 50 mm/s; (f) 120 s 200 mm/s; cross section image (g) 80 s 30 mm/s, (h) 80 s 80 mm/s, (i) 80 s 140 mm/s

的变化,且样品的均一性较好,缺陷较少;在扫描电子显微镜下观察可以发现,PS微球的表面金颗粒在激光作用下形成金属圆环,而随着镀膜时间的增加,微球边缘金粒子逐渐增多。由图7(b)、(d)、(f)可知:当扫描速度为200 mm/s时,随着镀膜时间从20 s增加至120 s,样品在激光共聚焦显微镜下可以观察到,表面的颜色发生由粉色到黄色再到品红的变化;在扫描电子显微镜下观察可以发现,PS微球的表面金颗粒在激光作用下形成的金属圆环更加清晰,且随着镀膜时间的增加,微球边缘金粒子已经团聚成较大颗粒。此外,随着激光扫描速度的变化,除对样品表面金属颗粒产生影响外,也会因为光热效应而使PS微球产生形变,其形变情况如图7(g)、(h)、(i)所示,即镀膜时间80 s,扫描速度为30 mm/s、80 mm/s和140 mm/s下的SEM侧视图。由图可知,随着扫描速度从140 mm/s减小至30 mm/s,样品表面金纳米颗粒逐渐团聚为较大颗粒,且分布于PS微球边缘,同时PS微球逐渐塌陷,最后形成半球形结构。

3.2 添加SiO₂层对样品光学性质的影响

接下来,为了研究SiO₂层的加入对于结构色薄膜

光学性质的影响,实验中分别使用具有275 nm SiO₂层的硅片和空白硅片作为衬底,采用气液界面组装的方法在其上制备出单层PS微球胶体晶体薄膜(PS微球粒径为500 nm),采用磁控溅射的方式在上述样品表面制备一层金薄膜,镀膜时间为80 s。接下来采用脉冲激光后处理的方式,实现对样品的颜色调控,扫描速度设置为50 mm/s。通过对实验制得的SiO₂衬底和硅片衬底样品的光学特性进行表征,在入射角度为30°、探测角度与入射光同向时测得光谱曲线如图8所示。图8(a)、(b)分别为扫描速度50 mm/s下的样品光谱曲线和色品坐标图,图8(a)中对比硅片衬底和添加SiO₂层后的衬底光谱曲线可知,在激光设置为50 mm/s的扫描速度下,添加SiO₂层后样品在可见光波段的光谱反射率明显高于未添加SiO₂层的样品,反射峰由原来的537 nm和394 nm变为411 nm和492 nm,出现明显的蓝移,同时,其半峰宽变窄,颜色饱和度更高。由图8(b)可知,当给衬底添加SiO₂层后,其他参数不变的情况下,样品色调发生明显改变,并且更加远离白点位置,表明添加SiO₂层可以调控样品的颜色并增加其颜色饱和度。

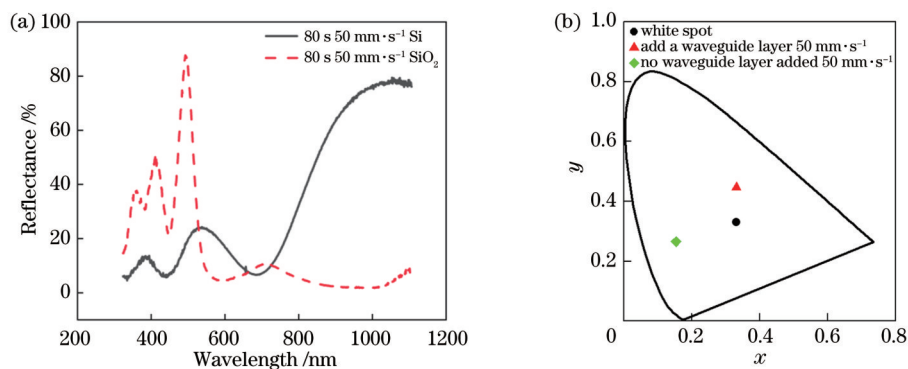


图8 添加SiO₂层前后样品光谱反射曲线及色品坐标图。(a)光谱反射曲线;(b)色品坐标图

Fig. 8 Spectral reflection curve and chromaticity coordinate diagram of samples before and after adding SiO₂ layer. (a) Spectral reflection curve; (b) chromaticity coordinate diagram

为了进一步研究添加SiO₂层对样品表面形貌造成的影响情况,实验中通过扫描电子显微镜对样品表面微观结构进行观察,结果如图9所示。图9(a)、(b)是在镀膜时间为80 s,扫描速度为50 mm/s,衬底分别为Si和Si/SiO₂的样品表面微观形貌图。图9(c)、(d)是在镀膜时间为80 s,扫描速度为200 mm/s下的情况。可以看出,在同一衬底下,样品扫描速度越小,微观结构表面形变程度越大,在相同扫描速度下,未添加SiO₂层的样品金薄层的形变程度更大,金颗粒堆积在微球边缘形成金属圆环,这也导致了在宏观上测量样品的光谱反射率有较大改变。

4 结 论

本文分别以硅片和带有一定厚度SiO₂层的硅片为衬底,采用气液界面组装法制备平面六角密堆积结

构的二维有序模板,并在其上通过磁控溅射方法沉积制备不同厚度的金属薄层,再利用532 nm脉冲激光后处理的方式,改变周期性结构表面的形变程度,从而实现结构色样品的调控制备。实验中通过改变镀膜时间和激光的扫描速度,达到改变样品表面颜色以及提高样品颜色饱和度的效果,探究不同镀膜时间和SiO₂的添加对样品呈色性能的影响。研究发现:在相同镀膜时间的情况下,随着激光扫描速度的减小,结构色的中心波长会向短波方向发生蓝移;在相同扫描速度的情况下,随着镀膜时间的增加,在较低扫描速度下,样品光谱反射率峰值先从长波向短波方向发生蓝移,再向长波方向发生红移,当激光扫描速度增大后,样品光谱反射率整体出现轻微的蓝移趋势;此外,当给衬底添加SiO₂层后,其他参数不变的情况下,样品除色调发生明显改变外,其颜色饱和度也得到明显提高。实验中以

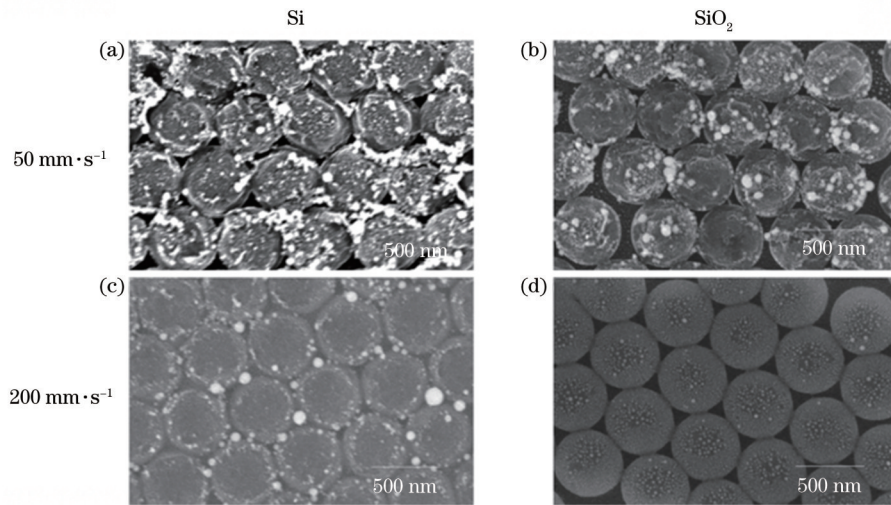


图 9 添加 SiO_2 层前后样品在不同扫描速度下的 SEM 图。(a) Si 衬底 80 s 50 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) SiO_2 衬底 80 s 50 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) Si 衬底 80 s 200 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (d) SiO_2 衬底 80 s 200 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 9 SEM images of samples before and after adding SiO_2 layer at different scanning speeds. (a) Si substrate 80 s 50 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) SiO_2 substrate 80 s 50 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) Si substrate 80 s 200 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (d) SiO_2 substrate 80 s 200 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$

简易制备周期性二维有序结构为衬底,利用激光后处理的方法在基材表面快速制备颜色可控的结构色涂层,具有成本低廉、制备方法简单的优点,可用于绿色印刷领域,从而推动绿色印刷的发展。

参 考 文 献

- [1] Dumanli A G, Savin T. Recent advances in the biomimicry of structural colours[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(24): 6698-6724.
- [2] Meth-Cohn O, Smith M. What did W. H. Perkin actually make when he oxidised aniline to obtain mauveine?[J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1994(1): 5.
- [3] 王龙, 汪刘应, 许可俊, 等. 碧凤蝶鳞片的微纳结构及其光学特性[J]. *光学学报*, 2021, 41(5): 0523002.
Wang L, Wang L Y, Xu K J, et al. Micro-nano structure and optical characteristics of achillidesbianor Cramer scales[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(5): 0523002.
- [4] Zhang Z H, Chen Z Y, Shang L R, et al. Structural color materials from natural polymers[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(11): 2100296.
- [5] Ge J P, Yin Y D. Responsive photonic crystals[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 50(7): 1492-1522.
- [6] Liu P, Bai L, Yang J, et al. Self-assembled colloidal arrays for structural color[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(5): 1672-1685.
- [7] Chen K, Fu Q Q, Ye S Y, et al. Multicolor printing using electric-field-responsive and photocurable photonic crystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(43): 1702825.
- [8] Zhao Y J, Xie Z Y, Gu H C, et al. Bio-inspired variable structural color materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(8): 3297-3317.
- [9] Shang L R, Zhang W X, Xu K, et al. Bio-inspired intelligent structural color materials[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(5): 945-958.
- [10] Yang Z M, Chen Y Q, Zhou Y M, et al. Microscopic interference full-color printing using grayscale-patterned Fabry-Perot resonance cavities[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(10): 1700029.
- [11] Shen Y C, Rinnerbauer V, Wang I, et al. Structural colors from Fano resonances[J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(1): 27-32.
- [12] Xuan Z Y, Li J Y, Liu Q Q, et al. Artificial structural colors and applications[J]. *The Innovation*, 2021, 2(1): 100081.
- [13] 陈诚, 董志强, 陈昊文, 等. 二维光子晶体[J]. *化学进展*, 2018, 30(6): 775-784.
Chen C, Dong Z Q, Chen H W, et al. Two-dimensional photonic crystals[J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(6): 775-784.
- [14] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(20): 2059-2062.
- [15] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(23): 2486-2489.
- [16] 周震宇, 朱晓梅, 贺绍瑞, 等. 基于环氧树脂的显隐性复合防伪薄膜的制备[J]. *光学学报*, 2022, 42(10): 1016002.
Zhou Z Y, Zhu X M, He S R, et al. Preparation of explicit and recessive composite anti-counterfeiting film based on epoxy resin [J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(10): 1016002.
- [17] Liu J T, Feng K, Wang Y S, et al. High-color-purity, high-brightness and angle-insensitive red structural color[J]. *Chinese Optics Letters*, 2022, 20(2): 021601.
- [18] Zhang J, Tan D Z, Cao K Q, et al. Large area patterning of ultra-high thermal-stable structural colors in transparent solids [J]. *Chinese Optics Letters*, 2022, 20(3): 030501.
- [19] Liu Y, Hu J. Investigation of polystyrene-based microspheres from different copolymers and their structural color coatings on wood surface[J]. *Coatings*, 2020, 11(1): 14.
- [20] Tang H C, Yang Z G, Tian Y Q, et al. Fabrication of crack-free non-iridescent structural color coatings with good stability on calcium silicate board[J]. *Optical Materials*, 2021, 120: 111478.
- [21] Zhang Y X, Han P, Zhou H Y, et al. Highly brilliant noniridescent structural colors enabled by graphene nanosheets containing graphene quantum dots[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(29): 1802585.
- [22] Goodling A E, Nagelberg S, Kaehr B, et al. Colouration by total internal reflection and interference at microscale concave interfaces[J]. *Nature*, 2019, 566(7745): 523-527.
- [23] Waterhouse G I N, Waterland M R. Opal and inverse opal photonic crystals: fabrication and characterization[J]. *Polyhedron*, 2007, 26(2): 356-368.

Influence of Laser Post-Treatment on Spectral Properties of Structural Color Coatings with Different Substrates

Ren Yuchen, Hu Xiaoxue, Huang Min, Liu Yu, Li Xiu*

School of Printing and Packaging Engineering, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China

Abstract

Objective With the continuous development of science and technology, it is of scientific significance to construct a structural color with a special color effect and good stability based on the nanostructure. At present, various artificially prepared structural color tuning methods are put forward, such as traditional nanoimprint lithography, ultrafast laser direct writing, microfluidics, and inkjet printing. Although it is possible to produce nanostructures with good periodicity and various patterns, the cost and complexity of the process also restrict the development of technology. To this end, two-dimensional ordered templates with planar hexagonal close-packed structures are prepared by the gas-liquid interface assembly method on silicon wafers, and silicon wafers with a certain thickness of SiO_2 in our study, and metal thin films with different thicknesses are prepared by the magnetron sputtering method. Then the deformation degree of the periodic surface is changed by post-treatment of 532 nm pulse laser to realize the modulation of structural color samples. Color modulation is carried out by regulating the changes in microstructure morphology.

Methods The fabrication process of the periodic polystyrene (PS) microsphere substrate is divided into two steps. First, a polymer sphere monolayer is assembled at the gas-liquid interface and then transferred to the Si/ SiO_2 substrate. Second, the Au films with different thicknesses are deposited on the above-mentioned PS colloidal crystal template by a radio frequency (RF) magnetron sputtering technique. Then a 532 nm pulsed solid-state laser system (EP10-1, Changchun New Industries Optoelectronics Technology Co., Ltd.,) is employed to post-treatment the ordered surface with metal-coated colloidal crystal by changing different scanning speeds. The laser system generates a train of 5 ns laser pulses at a repetition rate of 1 kHz. The laser beam is focused by a convex lens with a focal length of 160 mm, and the diameter of the focused laser beam is about 180 μm at the focal plane. By adopting such a method, vivid colors such as cyan, orange, and yellow are experimentally obtained, and the saturation is also improved by adding a SiO_2 layer.

Results and Discussions With Si as the substrate and the coating time fixed at 20 s, 80s, and 120 s, the peak positions of the reflectance spectrum shift gradually from 609 nm, 602 nm, and 593 nm to 485 nm, 519 nm, and 524 nm in the long-wave band, and from 420 nm, 416 nm, and 401 nm to 394 nm, 375 nm, and 368 nm in the short-wave band respectively, as the laser scanning speed decreases. At a fixed laser scanning speed of 50 mm/s, the peak positions of the reflectance spectrum of the sample first shift to short wavelength from 585 nm to 538 nm with the increasing coating time, and then turn to 559 nm in the long wavelength direction. When the laser scanning speed increases to 200 mm/s, with the rising coating time, the spectrum shows a slight blueshifted trend and $\Delta\lambda=17$ nm (Fig. 6). In addition, by adding the SiO_2 layer, under the scanning speed of 50 mm/s, the spectral reflective ratio is improved significantly and the reflectance peak positions change from 537 nm and 394 nm to 411 nm and 492 nm, showing a clear blueshift. At the same time, the half-peak width becomes narrower and the color saturation is higher (Fig. 8). Observations on the microscopic surface morphology show that under the same substrate, the longer coating time leads to thicker gold films, while the smaller sample scanning speed results in a greater degree of surface deformation of microstructures. When the scanning speed is small enough, the PS microsphere structure is destroyed or even disappears. Under the same scanning speed, the deformation degree of thin gold films without SiO_2 is greater, and nano gold particles stack at the edge of the microsphere to form a metal ring, which also influences the measurement in the macroscopic spectral reflectance of the sample (Fig. 9).

Conclusions In this paper, a 532 nm pulsed laser system is employed as an efficient method to modulate structural colors on metal-coated PS microsphere surfaces by changing the scanning speed with different substrates. The color turning method is carried out by controlling the deformation degree of the morphology of periodic structures, and thus various colors are obtained. The results show that with the same coating time, the central wavelengths of structural colors shift blue towards the short-wave direction as the laser scanning speed decreases. At the same scanning speed, the peak position of the reflectance spectrum first shifts blue from the long-wave to short-wave directions and then shifts red towards the long-wave direction as the coating time rises. When the laser scanning speed increases, the peak position of the reflectance spectrum presents a gradual blueshifted trend. In addition, when the SiO_2 layer is added to the substrate, besides obvious changes in hue, the color saturation of samples is also significantly improved, while other parameters remain unchanged. Our study proposes a new method of color tuning and explores a low-cost application in green printing and anti-counterfeiting.

Key words laser post-treatment; structural color; color control; saturation; SiO_2 layer