

基于水凝胶的颜色动态可调的金属-介质-金属结构

倪海彬*, 沈依, 周俊萍, 高绪之, 倪波, 常建华

南京信息工程大学电子与信息工程学院, 江苏南京 210044

摘要 提出一种基于聚乙烯醇水凝胶(PVA)的金属-介质-金属结构,用于实现颜色动态可调的结构色传感器。利用PVA薄膜对相对湿度的溶胀/收缩和折射率变化响应,并结合法布里-珀罗(F-P)共振效应,实现了F-P共振波长随相对湿度变化而发生偏移,结构色随环境相对湿度的改变而变化。实验结果表明,当环境相对湿度在3.0%~84.2%范围内变化时,结构的颜色会发生显著变化,在CIE 1931色度空间中显示为坐标顺时针旋转,平均相对湿度灵敏度可达0.998 nm/%。该传感器色彩显示丰富,颜色随相对湿度变化明显,灵敏度较高,响应迅速,在湿度传感结合色彩显示的环境检测研究领域具有良好的应用前景。

关键词 薄膜; 动态可调结构色; 金属-介质-金属结构; 法布里-珀罗共振; 湿度传感

中图分类号 TP212 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/AOS232019

1 引言

颜色是通过眼睛、大脑和人们的生活经验所产生的一种对光的视觉效应,在日常生活中具有广泛的作用。现在最常见的颜色是由颜料和染料产生的,这种颜色是通过吸收可见光中一定波长范围的光而形成的,但颜料和染料在紫外线照射或高温下容易褪色,无法长久保存^[1]。为此,人们开始重视结构色的发展与应用。近年来,随着微纳加工技术的迅速发展,利用人工制造的微纳结构成为结构色的重要制备方式^[2-3],以下3种效应及它们的组合导致了结构色的产生:多层薄膜的干涉效应^[4-5];周期性结构的衍射效应^[6-7];直径为亚波长数量级的颗粒产生的波长选择性散射^[8]。相比于化学染料,人们可以从频率、偏振、振幅等多个维度调控光,并通过改变结构的材料、几何形状、几何尺寸等因素调控结构的颜色。结构色是光和微纳尺度结构相互作用而产生的,只要材料的折射率和晶格不改变,颜色就不会发生变化,因此结构色具有高分辨率、高饱和度、性质稳定、环保等优点^[9]。2015年, Li等^[10]提出一种超薄金属薄膜的透射彩色滤光片,该滤光片通过三层连续的Ag/SiO₂/Ag形成非对称法布里-珀罗(F-P)腔,通过控制介电层SiO₂的厚度可以获得两种不同的颜色。2018年, Wang等^[11]提出一种基于Ag/SiO₂/Ag的F-P腔单片透射纤维,通过调制F-P腔的填充密度和厚度,获得覆盖整个可见光范围的结构色显示器件。上述结构色器件均为静态结构,这就限制了器件本身

的延展性,无法在防伪、动态全色彩显示和安全加密等领域充分应用。通过在微纳结构中使用基于电/化学活性或温湿度敏感的可调绝缘体材料,可以实现动态多色显示。2021年, Gugole等^[12]提出一种基于WO₃的无机纳米金属-介质-金属(MIM)结构,结构的顶部为周期性金孔阵列,该结构不仅实现了宽颜色范围和高反射率的结构色显示,还实现了可逆转的电致变色电池配置。2022年, Zhang等^[13]提出了基于聚乙烯醇水凝胶(PVA)的纳米点阵列结构,通过在不同相对湿度下改变纳米点之间距离实现了结构色的动态显示。2023年, Zhou等^[14]提出一种含多种功能单体的水凝胶微柱阵列结构,通过调节柱的高度与直径实现大范围的颜色显示,同时利用光刻胶所含功能单体对环境折射率的敏感特性实现了不同浓度的乙醇蒸汽下结构色的可逆切换。以上动态结构色器件的几何形貌复杂,多为周期性阵列结构,制备流程繁琐,不利于简化生产流程,或者囿于响应耗时长、厚度大等因素,其在显示器、光电集成等领域的应用受到限制。基于三层连续膜的MIM结构可以通过干涉实现对光波的调控。由于透明绝缘层内部光学相位的控制,在超薄金属层的覆盖下,相位相同的透射光束会发生相长干涉,相位相反的透射光束会发生相消干涉^[15-16]。当特定频率的光被局域在金属微纳结构时,其他频率的光被反射或透射,使得结构展现出不同的颜色^[17]。因此,结合敏感绝缘体材料与堆栈薄膜结构制备结构色器件,不仅制备工艺简单,还可以实现结构色的动态调控。2020年,

收稿日期: 2024-01-02; 修回日期: 2024-02-20; 录用日期: 2024-02-23; 网络首发日期: 2024-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(61605082, 61875089)

通信作者: *nihabin@nuist.edu.cn

Jang 等^[18]报道了一种以壳聚糖水凝胶为绝缘体的金属-绝缘体-金属结构,实现了可调谐 F-P 谐振腔。壳聚糖会随着相对湿度的变化而膨胀,这种变化影响多层结构的透射结构颜色,但该结构的不足之处在于其响应时间非常长,无法快速传感环境的相对湿度变化。2022 年, Dai 等^[19]提出了基于水凝胶的纳米空腔结构,通过实时控制样品的干/湿状态,实现了样品图案的全息切换。

基于以上研究背景,本文制备了基于 PVA 的 MIM 结构,结构的底部与顶部均为金属 Ag 膜,中间层为 PVA 膜,从而形成不对称 F-P 腔。PVA 薄膜在不同相对湿度环境下,会快速且自驱动地发生溶胀/收缩行为,折射率随着相对湿度的上升而降低,因此采用旋涂法制备 PVA 薄膜^[20-21]。实验结果表明,该结构实现了人眼可识别的大范围色彩调控。同时,在不同相对湿度环境下,该结构可以实现可调节的多层干涉,响应迅速,从而实现了灵敏的湿度传感。

2 结构与原理

所设计制备的 MIM 结构如图 1 所示,利用 PVA 薄膜,构成 Ag-PVA-Ag 结构,形成 F-P 腔。

对于此种平面堆栈结构,当入射光照射在结构表面时,一部分光会在薄膜的上表面进行反射,另一部分

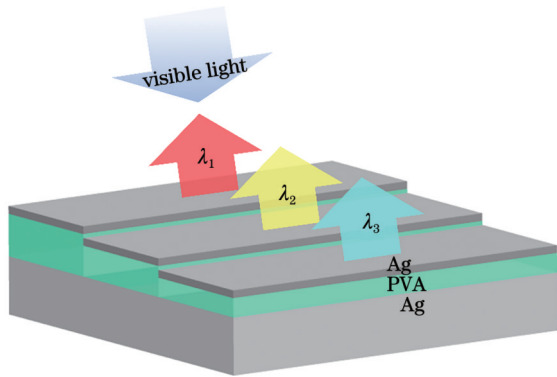
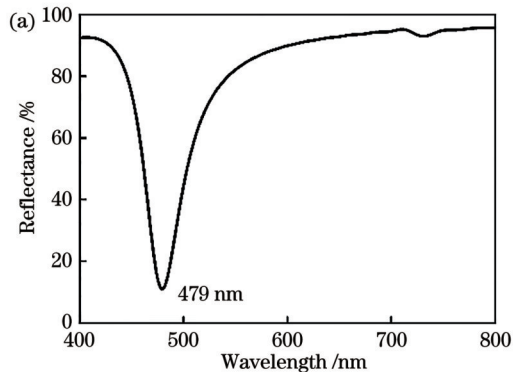


图 1 MIM 结构示意图

Fig. 1 Schematic of MIM structure



光则会折射到下表面,然后被下表面反射,形成多束互相平行的透射光和反射光,从而对特定波长的相干光束产生增强或减弱效果,由此产生不同的颜色。当发生 F-P 共振时,共振波长^[22]为

$$\lambda_0 = \frac{4\pi n h}{2m\pi - \arg(r_2) - \arg(r_3)}, \quad (1)$$

式中: n 表示介质折射率; h 表示介质厚度; m 为共振阶次; r_2 表示介质层中平面波在介质层底端的反射系数; r_3 表示介质层中平面波在介质层顶端的反射系数。考虑到银层折射率与近红外波长的缓变关系,仅改变 h 时,可近似认为 r_2 、 r_3 是常数。可以看出,共振波长与 h 呈正比关系。

对于一个无损 F-P 谐振器,最大相位差的一半^[23] $\Delta\delta$ 为

$$\Delta\delta = 2(1 - R) / \sqrt{R}, \quad (2)$$

式中: R 表示给定镜面的反射率。式(2)表明,半峰全宽(FWHM)随着 R 的增大而变窄,这一结论在低损耗条件下仍然有效:当顶部金属层变厚(反射率较大)时,吸收带变窄。因此,该 MIM 结构的颜色取决于 PVA 层的厚度、顶部 Ag 膜的厚度以及 PVA 层的折射率,通过旋涂不同浓度的 PVA 溶液、磁控溅射不同厚度的顶部 Ag 膜以及改变环境的相对湿度,可实现多色显示。

3 结构的仿真

为了进一步研究 MIM 结构的物理机制以及结构参数对光学特性的影响,利用时域有限差分(FDTD)法对结构进行仿真计算。

结构自下而上的几何参数为 200 nm Ag/100 nm PVA/20 nm Ag 时, MIM 结构在 TM 偏振光入射下的反射光谱与电场分布分别如图 2(a)、(b)所示。可以看到,479 nm 处发生了 F-P 共振,而共振波长处的电场主要局域在中间介质层 PVA 中。同时,底部 Ag 不仅吸收了从中间层透射的光,而且提供了强反射,与介质层形成 F-P 腔。

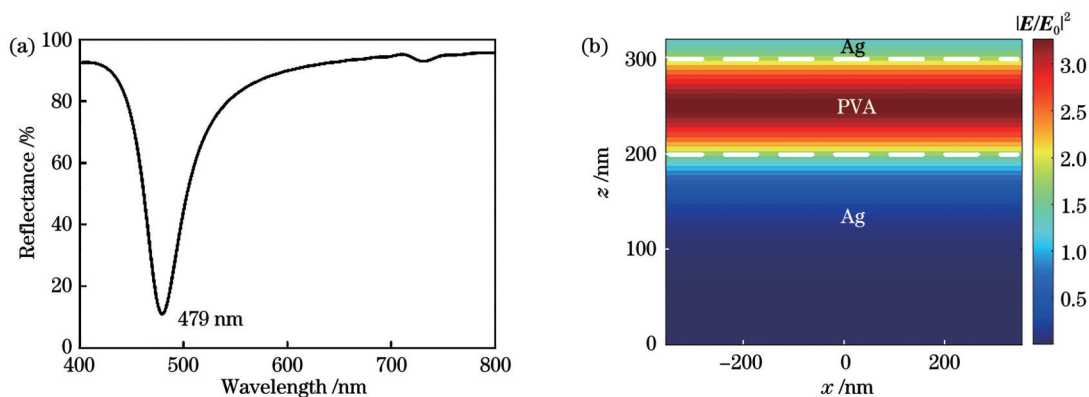


图 2 MIM 结构仿真结果。(a)反射光谱;(b)电场分布

Fig. 2 Simulation results of MIM structure. (a) Reflectance spectra; (b) distribution of electric field

接着,模拟了PVA介质层厚度 h 、顶层Ag厚度 d 以及PVA介质层折射率 n 对共振波长的影响,结果如图3所示。当底层Ag厚度为200 nm,顶层Ag厚度 $d=20$ nm,介质层PVA的折射率 $n=1.53$ 时,不同的PVA厚度 h 与共振波长的关系如图3(a)所示。当 h 以10 nm为步长从70 nm增加至190 nm时,共振波长从400 nm红移至740 nm,由式(1)可知,这是因为共振波长与腔长呈正比关系。当底层Ag厚度为200 nm,介质层PVA厚度 $h=100$ nm,介质层PVA的折射率 $n=1.53$ 时,不同顶层Ag厚度 d 与共振波长之间的关系如图3(b)所示。当 d 以10 nm为步长从10 nm增加至60 nm时,共振波长从500 nm蓝移至462 nm,该现象

归因于顶层银膜的波相位移^[10]。同时,共振波谷的半峰全宽变窄,由式(2)可知,这是顶层金属厚度增加,使得F-P腔顶层反射率增加导致的。共振波谷的共振强度在 $d=30$ nm处达到最大,这是因为F-P腔模式与入射光之间的耦合强度可以通过顶部金属层的厚度调节,使得峰值吸光度先增大后减小^[23]。当底层Ag厚度为200 nm,介质层PVA厚度 $h=100$ nm,顶层Ag厚度 $d=20$ nm时,不同的PVA折射率 n 与共振波长的关系如图3(c)所示。当 n 以0.04为步长从1.35增加至1.55时,共振波长从453 nm红移至509 nm。这是因为介质层折射率的增加导致光学路程增加,进而使得共振波长红移。

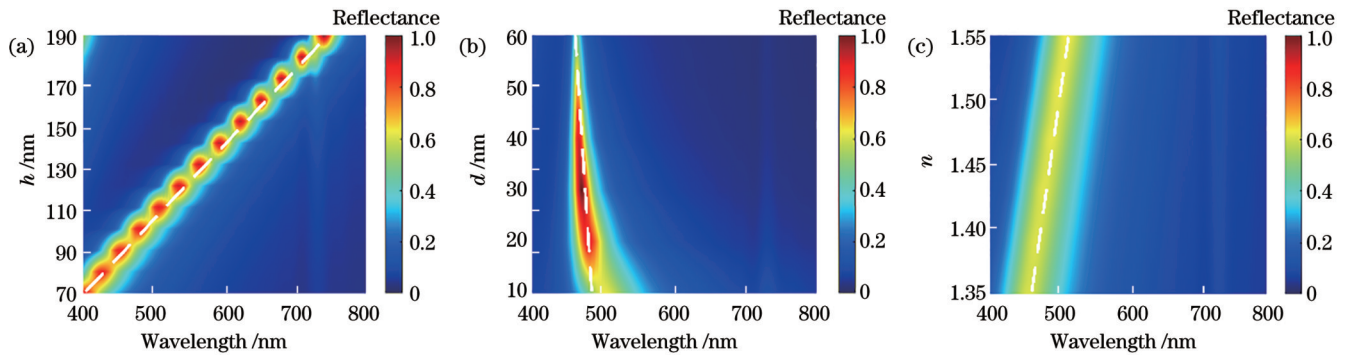


图3 几何参数对共振波长的调控。(a) PVA膜厚度对共振波长产生的影响;(b)顶层Ag膜厚度对共振波长产生的影响;(c) PVA折射率对共振波长产生的影响

Fig. 3 Control of geometric parameters on the resonance wavelength. (a) Effect of PVA film thickness on the resonance wavelength; (b) effect of top Ag film thickness on the resonance wavelength; (c) effect of PVA refractive index on the resonance wavelength

4 显色性能测试

首先,通过超声清洗机(CPC-B)使用丙酮、无水乙醇和去离子水分别对玻璃衬底超声清洗15 min,去除玻璃衬底表面的杂质,并将清洗干净的玻璃放入恒温箱(DGG-9023A)中干燥。其次,溅射Ag膜。利用磁控溅射镀膜机(JSD350, Ar的流量为5 mL/min,

0.5 Pa, 20 W)以20 nm/min的沉积速率在玻璃衬底上沉积200 nm Ag膜,如图4所示。然后,利用匀胶机(SC-1B)将PVA水溶液旋涂在Ag膜表面,旋涂转速为5000 r/min,旋涂时间为1 min。最后,溅射Ag薄膜。利用磁控溅射镀膜机(JSD350, Ar的流量为5 mL/min, 0.5 Pa, 20 W)以20 nm/min的沉积速率在PVA膜上沉积一层薄薄的Ag膜。

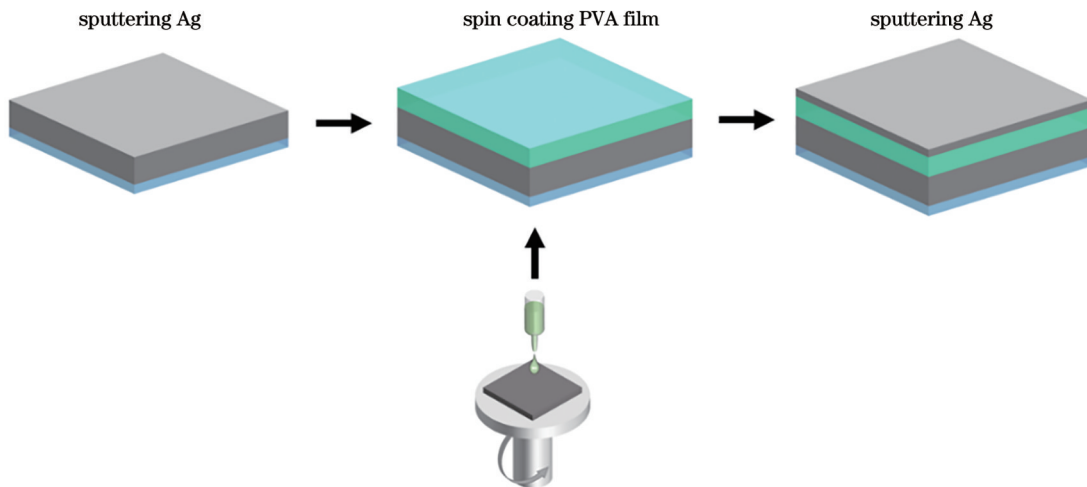


图4 所提MIM结构制作流程

Fig. 4 Process of proposed MIM structure fabrication

PVA 水溶液的制备过程为:将 PVA(阿拉丁)颗粒超声清洗后放入恒温箱中烘干;称取不同质量的 PVA 颗粒加入去离子水中,并放在 90 °C 的烘胶台

(BP-2B)上水浴加热至 PVA 颗粒完全溶解,如图 5(a)所示。旋涂干燥成膜后薄膜平整度的扫描电子显微镜(SEM)图像如图 5(b)所示。

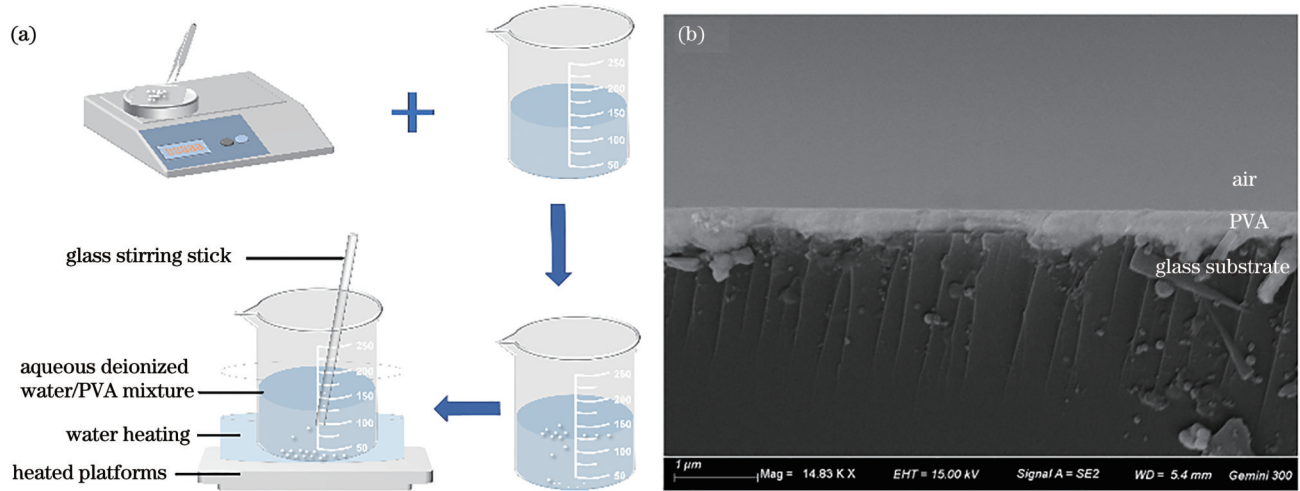


图 5 PVA 水溶液制备流程与旋涂后的平整度表征。(a) PVA 水溶液制备流程;(b) PVA 薄膜 SEM 图像

Fig. 5 PVA aqueous solution preparation process and smoothness characterization after spin-coating. (a) Preparation process of PVA aqueous solution; (b) SEM image of PVA film

MIM 结构的颜色直接取决于绝缘体层的厚度。所制备的 MIM 结构自下而上的参数为 200 nm Ag/PVA/10 nm Ag,在只改变 PVA 厚度 h 的情况下,研究其反射光谱与色度坐标的路径变化关系。本文制备了 9 种不同厚度的 PVA 膜,以 10 nm 为步长从 80 nm 增至 160 nm。当 PVA 膜厚度增加时,共振波长发生红

移,如图 6(a)所示,该现象与图 3(a)所示的仿真结果一致。由于 MIM 结构吸收了不同波段的光,不同比例的红黄蓝 3 种色光混合可使结构呈现出不同的颜色。在 CIE 1931 色度图中绘制色度坐标,如图 6(b)所示。可以看到,坐标点沿顺时针方向旋转一周,显示出优异的颜色调控能力。

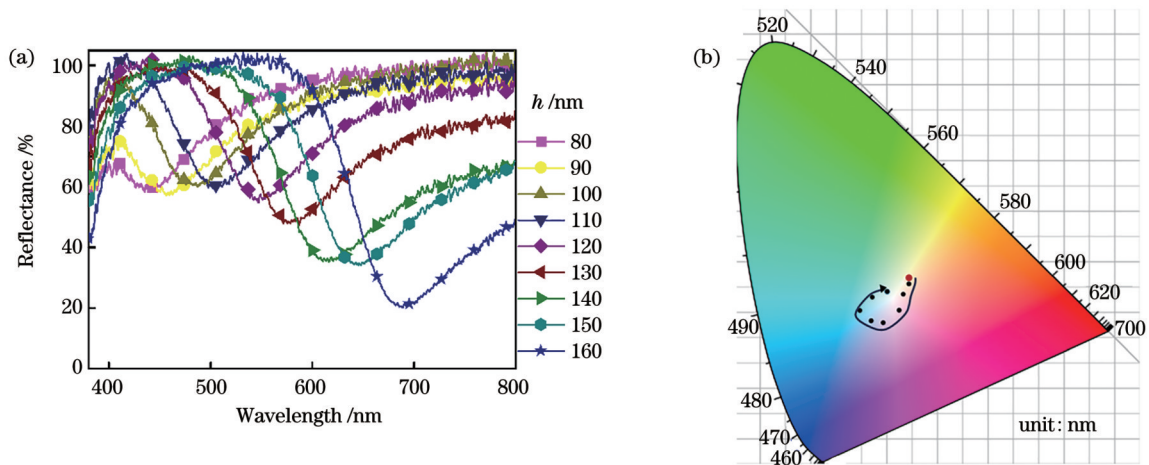


图 6 不同 PVA 膜厚度下的实验测试结果。(a) 反射光谱;(b) CIE 1931 色度路径

Fig. 6 Experimental testing results under different PVA film thicknesses. (a) Reflectance spectra; (b) CIE 1931 chromaticity diagram

顶部银膜的厚度对 F-P 腔同样起着调控作用,制备的 MIM 结构自下而上的参数为 200 nm Ag/110 nm PVA/Ag,在只改变顶层 Ag 膜厚度 d 的情况下,研究其反射光谱与色度坐标的变化路径。制备了 6 种不同厚度的顶层 Ag 膜,以 10 nm 为步长从 10 nm 增至 60 nm。当顶层 Ag 膜厚度 d 增加时,共振波长蓝移,半峰全宽

变窄,共振强度先增大后减小,如图 7(a)所示,该现象与图 3(b)所示的仿真结果一致。在 CIE 1931 色度图中绘制出色度坐标,坐标变化路径如图 7(b)所示。

基于以上研究,本实验记录了 MIM 结构在 6 种不同顶层 Ag 膜厚度 d 与 9 种不同 PVA 膜厚度 h 下的颜色,如图 8 所示。

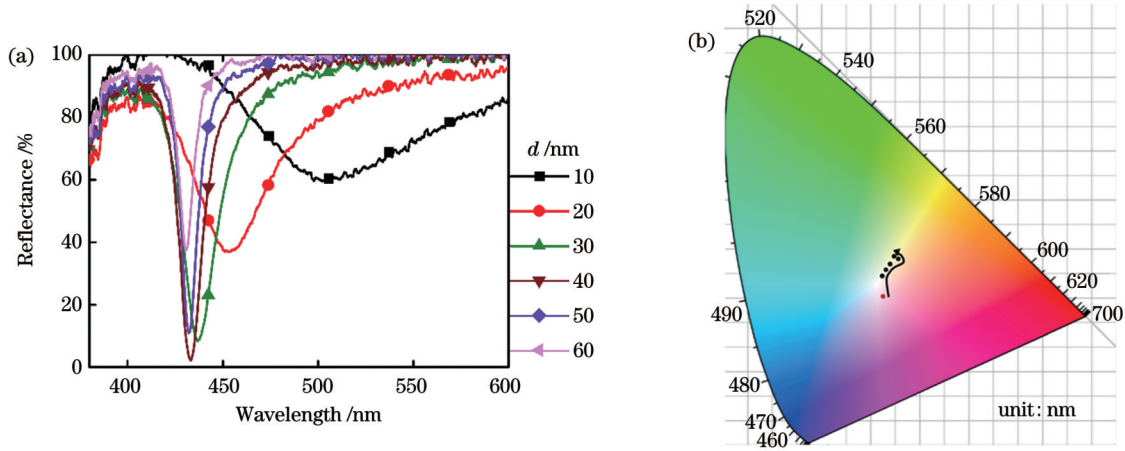


图 7 不同顶层 Ag 膜厚度下的实验测试结果。(a) 反射光谱; (b) CIE 1931 色度路径

Fig. 7 Experimental testing results under different top Ag film thicknesses. (a) Reflectance spectra; (b) CIE 1931 chromaticity diagram

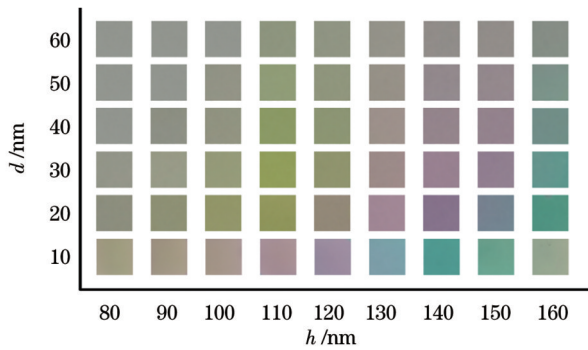


图 8 不同 PVA 厚度和顶层 Ag 膜厚度下的实验光学图像

Fig. 8 Experimental optical images under different PVA thicknesses and top Ag film thicknesses

5 相对湿度传感测试

本实验搭建了图 9 所示的湿度测试系统, 该系统包括海洋卤素灯光源 (HL2000, Ocean Optics)、光谱分析仪 (Ocean Optics USB 2000+)、Y 型光纤、商用湿

度计 (Testo605-H1)、高纯氮气、空气压缩机、湿度测试箱和用于实时显示光谱的 PC 端。

在该测试系统中, 将样品放入测试箱后, 首先开启 3、4、5 号阀门, 令高纯氮气吹入测试箱, 当湿度计屏幕的显示数值到达最低点时, 保持 1 min。然后, 关闭 3、4 号阀门, 开启 1、2 号阀门, 并打开空气压缩机, 利用压缩上来的空气将水箱中的湿空气缓缓吹入测试箱, 当相对湿度到达需要的数值时, 关闭 1、2、5 号阀门, 箱内相对湿度维持不变, 等待一段时间确保样品完全响应后, 在 PC 端记录光谱。该湿度测试系统密封性好、稳定性高, 且可以通过压缩机与氮气充入量任意调整环境的相对湿度, 故相对湿度测试范围广。在此平台下, 样品测试时的响应时间小于 1 s。

本实验测试了 3.0%、33.7%、51.5%、69.4% 和 84.2% 这 5 个相对湿度下的反射光谱, 并对共振波长进行拟合计算, 结果如图 10 所示。选取两个样品进行测试, 即 PVA 厚度 h 为 90 nm 的样品和 PVA 厚度 h 为 110 nm 的样品, 将它们分别标记为样品 1 和样品 2。

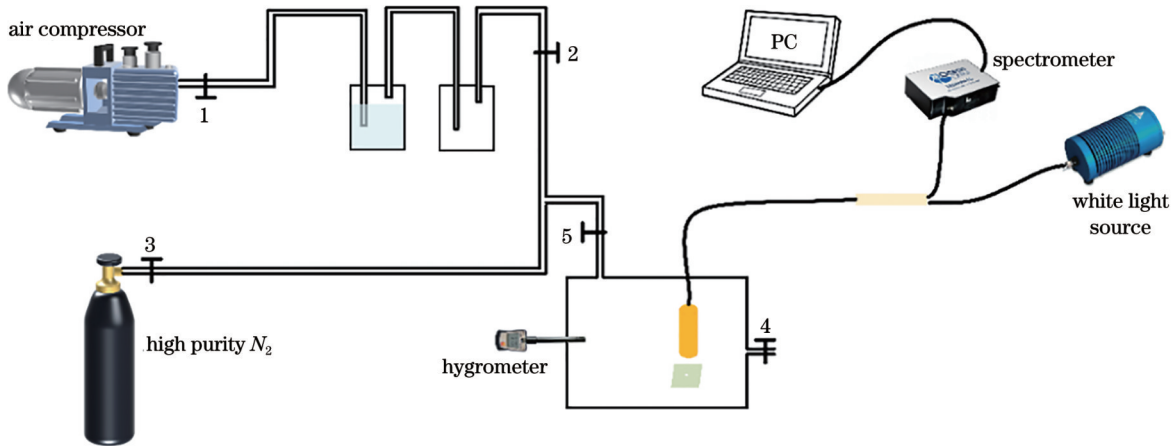


图 9 相对湿度测试系统

Fig. 9 Relative humidity testing system

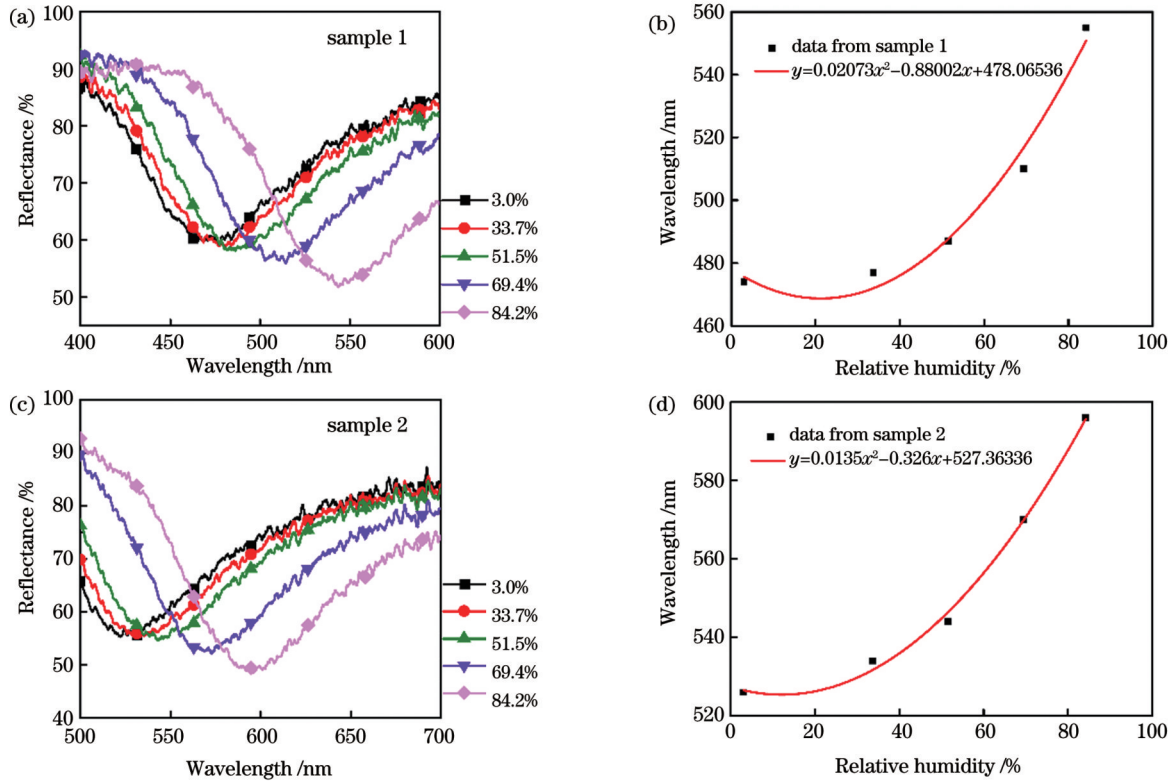


图 10 相对湿度测试反射光谱与线性拟合曲线。(a)(b)样品 1, PVA 厚度 $h=90$ nm; (c)(d)样品 2, PVA 厚度 $h=110$ nm
Fig. 10 Relative humidity testing reflectance spectra and linear fitting curves. (a)(b) Sample 1, PVA thickness $h=90$ nm; (c)(d) sample 2, PVA thickness $h=110$ nm

图 10(a)、(b)为样品 1 的测试与拟合结果:在 5 个相对湿度下,由于 PVA 膜自驱动溶胀,且 PVA 膜的折射率发生相应改变,样品 1 的共振波长分别为 474、477、487、510、555 nm。图 10(c)、(d)为样品 2 的测试与拟合结果:在 5 个相对湿度下,样品 2 的共振波长分别为 526、534、544、570、596 nm。实验中,共振波长发生红移是因为,当相对湿度增加时,由腔长增加导致的光学路程增加量大于折射率降低导致的光学路程减小量,最终使得有效光学路程增加。从拟合曲线可以看出,在低相对湿度环境下,样品对相对湿度的变化响应较差,当相对湿度上升至 30% 左右时,共振波长偏移更为明显,传感性能更加优越。

灵敏度的计算公式为

$$S_{RH} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta RH}, \quad (3)$$

式中: $\Delta\lambda$ 表示共振波长的变化量; ΔRH 表示相对湿度的变化量。计算得出,样品 1 和样品 2 的平均灵敏度分别为 0.998 nm/% 和 0.862 nm/%。对比可知,减小 PVA 膜的厚度 h 有助于提高样品的灵敏度,该现象与前人的研究结果^[24]一致。

为了进一步分析环境相对湿度与结构颜色之间的关系,利用 MATLAB 软件计算出反射光谱对应的颜色、RGB 数值、色度坐标 (x, y) 与 CIE 1931 色彩空间中的颜色变化路径。图 11 所示为样品 1 的相关计算结

果。可以看出,随着环境的相对湿度逐渐升高,样品的颜色从肉粉色逐渐过渡为浅紫色,在 CIE 1931 色彩空间中表现为色度坐标沿顺时针旋转。在样品 1 的颜色 RGB 值中,当环境相对湿度较低时, R 值始终保持不变,为 255;当相对湿度达到 84.2% 时, R 值降低,这说明相对湿度极高时样品混合色中的红色亮度有所下降;随着相对湿度上升, G 值减小, B 值增大,这说明样品混合色中的绿色亮度持续下降,而蓝色亮度持续上升。色度坐标 (x, y) 随着相对湿度的上升而持续下降,且偏移量逐渐增大,这说明样品在高相对湿度环境下的响应更灵敏。

图 12 所示为样品 2 的相关计算结果。可以看出,随着环境的相对湿度逐渐升高,样品的颜色从粉紫色逐渐过渡为浅蓝色,在 CIE1931 色彩空间中表现为色度坐标沿顺时针旋转。样品 2 的颜色 RGB 值中,随着相对湿度上升, R 值减小, B 值保持不变,这说明样品混合色中的红色亮度持续下降,而蓝色亮度保持不变;在环境相对湿度达到 51.5% 之前, G 值随着相对湿度的上升而减小,在环境相对湿度达到 51.5% 之后, G 值随着相对湿度的上升而增大,这说明样品混合色中的绿色亮度先减小后增大。色度坐标 (x, y) 中, x 随着相对湿度的上升而持续下降, y 随着相对湿度的上升先降后增,且在高相对湿度环境下 (x, y) 的偏移量更大,这说明样品在高相对湿度环境下响应更灵敏。

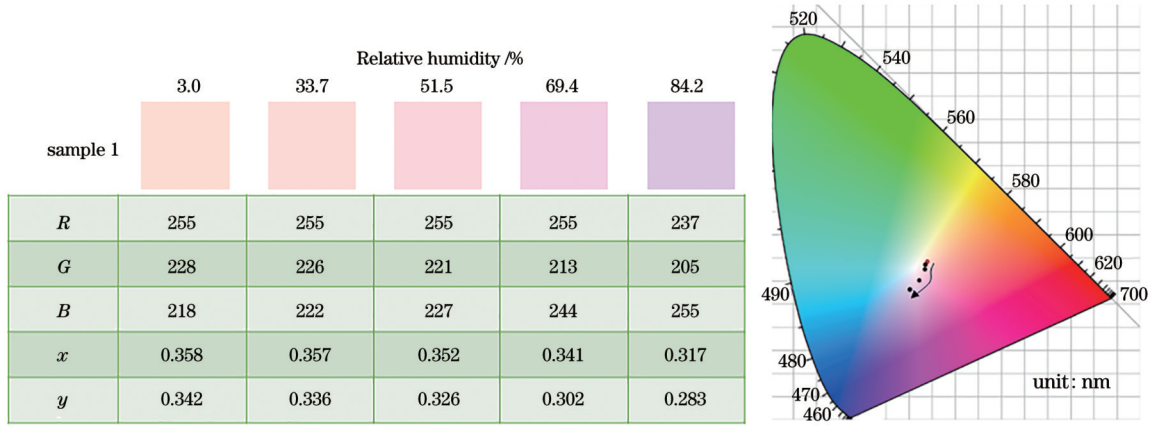


图 11 不同相对湿度下样品 1 的颜色、RGB 数值、色度坐标(x, y)与 CIE 1931 色彩空间中的颜色变化路径计算结果

Fig. 11 Calculation results of the color, RGB values, chromaticity coordinates (x, y), and color variation path in the CIE 1931 color space for sample 1 under different relative humidity values

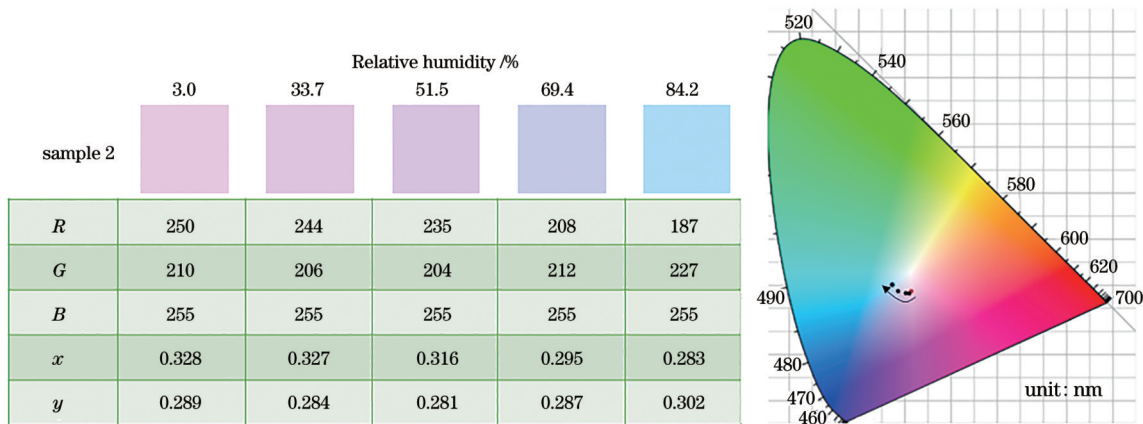


图 12 不同相对湿度下样品 2 的颜色、RGB 数值、色度坐标(x, y)与 CIE 1931 色彩空间中的颜色变化路径计算结果

Fig. 12 Calculation results of the color, RGB values, chromaticity coordinates (x, y), and color variation path in the CIE 1931 color space for sample 2 under different relative humidity values

6 结 论

提出并研究了基于 PVA 的动态可调 MIM 结构色传感器。利用 PVA 薄膜在不同的相对湿度环境下会自驱动地发生溶胀/收缩现象,且折射率会随着相对湿度的上升而下降的特殊性质,并结合 F-P 共振现象,实现 F-P 共振波长随相对湿度变化而发生偏移,即在不同相对湿度环境下对不同波段的光进行吸收或反射,达到结构的颜色会因环境相对湿度的变化而发生相应变化的目的。实验结果表明,通过调控 MIM 结构中间介质层 PVA 膜厚度和顶层 Ag 膜厚度,可以改变结构呈现的颜色。同时,将环境的相对湿度从 3.0% 逐渐上升至 84.2%,两个样品的共振波长分别从 474 nm 偏移至 555 nm、从 526 nm 偏移至 596 nm,相对湿度传感平均灵敏度分别为 0.998 nm/% 和 0.862 nm/%。同时,样品的色度坐标均发生了顺时针旋转,即颜色发生了变化。与现有的结构色器件相比,所制备的 MIM 结构湿度传感器可通过相对湿度与颜色双参量传感,响

应迅速、制备成本低。考虑到 PVA 的这种变形能力具有自驱动性和生物相容性,基于 PVA 的结构色器件可以进一步应用于复杂动态纳米光子显色器件。

参 考 文 献

- [1] Liu Y, Hu J, Wu Z H. Fabrication of coatings with structural color on a wood surface[J]. *Coatings*, 2020, 10(1): 32.
- [2] 薛建材, 周长达, 何国立, 等. 基于光学纳米结构的物理型信息安全技术[J]. *中国激光*, 2023, 50(18): 1813008. Xue J C, Zhou C D, He G L, et al. Physical information security technology based on photonic nanostructures[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(18): 1813008.
- [3] 苏思华, 王开阳, 黄灿, 等. 基于双光子聚合 3D 打印技术的结构色研究进展[J]. *中国激光*, 2023, 50(18): 1813007. Su S H, Wang K Y, Huang C, et al. Advances in structural color research based on two-photon polymerization 3D printing technology[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(18): 1813007.
- [4] Kim Y, Son J, Shafian S, et al. Semitransparent blue, green, and red organic solar cells using color filtering electrodes[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(13): 1800051.
- [5] Ghobadi A, Hajian H, Soydan M C, et al. Lithography-free planar band-pass reflective color filter using a series connection

- of cavities[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 290.
- [6] Kaplan A F, Xu T, Guo L J. High efficiency resonance-based spectrum filters with tunable transmission bandwidth fabricated using nanoimprint lithography[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(14): 824.
- [7] Shaltout A M, Kim J, Boltasseva A, et al. Ultrathin and multicolour optical cavities with embedded metasurfaces[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2673.
- [8] Hail C U, Schnoering G, Damak M, et al. A plasmonic painter's method of color mixing for a continuous red-green-blue palette [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(2): 1783-1791.
- [9] 陈沁, 文龙, 杨先光, 等. 面向高像素密度图像传感器的结构色技术[J]. *光学学报*, 2021, 41(8): 0823010.
Chen Q, Wen L, Yang X G, et al. Structural color technology for high pixel density image sensors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(8): 0823010.
- [10] 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.
- [11] Wang Y S, Zheng M J, Ruan Q F, et al. Stepwise-nanocavity-assisted transmissive color filter array microprints[J]. *Research*, 2018, 2018: 8109054.
- [12] Gugole M, Olsson O, Rossi S, et al. Electrochromic inorganic nanostructures with high chromaticity and superior brightness[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(10): 4343-4350.
- [13] Zhang J, Li Q, Dai C J, et al. Hydrogel-based, dynamically tunable plasmonic metasurfaces with nanoscale resolution[J]. *Small*, 2022, 18(48): e2205057.
- [14] Zhou M X, Jin F, Wang J Y, et al. Dynamic color-switching of hydrogel micropillar array under ethanol vapor for optical encryption[J]. *Small*, 2023, 19(47): e2304384.
- [15] 王丹燕, 李墨馨, 陆如斯, 等. 多层膜结构色滤光片的原理、制备及应用[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(7): 1287-1306.
Wang D Y, Li M X, Lu R S, et al. Multilayer thin film based structural color filters: principle, fabrication and applications[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, 50(7): 1287-1306.
- [16] 邱显坤, 赵佳玉, 沈乐成, 等. 小型化光学超声传感器及其在光声成像中的应用进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2024, 61(2): 0211032.
Qiu X K, Zhao J Y, Shen Y C, et al. Miniaturized optical ultrasound sensors and their applications in photoacoustic imaging[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2024, 61(2): 0211032.
- [17] 谢洪洋, 余晓畅, 高麒淦, 等. 自组装胶体晶体在微纳光学领域的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(23): 230001.
Xie H Y, Yu X C, Gao Q G, et al. Self-assembled colloidal crystals in field of micro-nano optics[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(23): 230001.
- [18] Jang J, Kang K, Raeis-Hosseini N, et al. Self-powered humidity sensor using chitosan-based plasmonic metal-hydrogel-metal filters[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(9): 1901932.
- [19] Dai C J, Wang Z J, Shi Y Y, et al. Scalable hydrogel-based nanocavities for switchable meta-holography with dynamic color printing[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(24): 9990-9996.
- [20] Wang Y, Yu Y R, Guo J H, et al. Bio-inspired stretchable, adhesive, and conductive structural color film for visually flexible electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(32): 2000151.
- [21] 邓理, 张建奇, 孙浩, 等. 基于静电纺丝纳米纤维膜的光纤温湿度传感器[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(9): 0906006.
Deng L, Zhang J Q, Sun H, et al. Optical fiber temperature and humidity sensor based on film prepared by electrospinning nanofibers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(9): 0906006.
- [22] 张翔宇, 刘会刚, 康明, 等. 金属-介质-金属多层结构可调谐 Fabry-Perot 共振及高灵敏折射率传感[J]. *物理学报*, 2021, 70(14): 140702.
Zhang X Y, Liu H G, Kang M, et al. Metal-dielectric-metal multilayer structure with tunable Fabry-Perot resonance for highly sensitive refractive index sensing[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(14): 140702.
- [23] Zhao D, Meng L J, Gong H M, et al. Ultra-narrow-band light dissipation by a stack of lamellar silver and alumina[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(22): 221107.
- [24] Zhang W, Huang Y B, Lin S J, et al. A thin film resistive humidity sensor based on polymer and carbon black nanoparticle composites[J]. *Measurement Science and Technology*, 2024, 35(2): 025140.

Hydrogel-Based Metal-Insulator-Metal Structures with Dynamically Tunable Colors

Ni Haibin*, Shen Yi, Zhou Junping, Gao Xuzhi, Ni Bo, Chang Jianhua

School of Electronics & Information Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, Jiangsu, China

Abstract

Objective Structural color is produced by the interaction between light and micro-nano structures. Under the constantly unchanged refractive index and lattice of the material, the color will remain stable. Therefore, structural color is more stable than chemical dyes, and structural color devices play a crucial role in color printing, medical diagnosis, and information storage. In particular, dynamic structural color sensing devices surpass the limitations of static structural color devices, possessing superior flexibility. Consequently, they have more applications in such areas as anti-counterfeiting, dynamic full-color displays, and security encryption. In summary, research on dynamic and adjustable structural color sensing devices holds practical significance. Some researchers have yielded dynamic structural color display by employing

periodic micro-nano structural devices, such as metal hole arrays and metal disk arrays, in combination with adjustable insulating materials based on electrochemical activity or temperature/humidity sensitivity. However, the complex fabrication process relying on surface plasmon resonance (SPR) morphology for such structural color devices is cumbersome and involves multiple processing techniques, making it impractical for production. We propose and implement a metal-insulator-metal (MIM) structure based on hydrogel films. By leveraging the humidity-sensitive properties of the insulating layer material and the Fabry-Perot (F-P) resonance phenomenon, we realize dynamic, rapid, and easily fabricated structural color humidity sensing.

Methods In hydrogel-based metal-insulator-metal structures with dynamically tunable colors, an Ag-PVA-Ag structure is formed to create an asymmetric F-P cavity. When incident light shines on the structure's surface, the thin silver film on top allows light to be both transmitted and reflected, while the 200 nm thick bottom silver film prevents the incident light from passing through. The middle insulating layer of PVA forms the cavity of the F-P cavity and controls light waves through interference by combining with the upper and lower silver films. The upper and lower silver films are prepared via magnetron sputtering, while the middle insulating layer is created by spin-coating a PVA aqueous solution. The thickness of the PVA film layer and the top silver film affects the resonance wavelength, half-width at half-maximum (FWHM), and resonant intensity of the F-P resonance dip. By adjusting the thickness of the PVA film layer and the top silver film, light of specific frequencies can be localized within the metal microstructure, while that of other frequencies is reflected to bring different colors displayed by the structure and achieve a wide range of static color displays. As the relative humidity in the external environment increases, the refractive index of the PVA film layer decreases, with rising thickness. This phenomenon alters the cavity length of the F-P cavity, thus changing the optical path of the incident light within the cavity and realizing humidity-sensitive dynamic color displays.

Results and Discussions When the bottom silver film thickness is 200 nm and the top silver film thickness is 10 nm, we study the influence of PVA film thickness on resonance wavelength and color (Fig. 6). As the PVA film thickness increases, the resonance wavelength gradually shifts towards longer wavelengths (red shift), while the FWHM remains almost unchanged. The coordinates in the CIE 1931 chromaticity diagram rotate clockwise. Then, when the bottom silver film thickness is 200 nm and the PVA film thickness is 110 nm, we investigate the influence of top silver film thickness on resonance wavelength and color (Fig. 7). Increasing the top silver film thickness causes a gradual shift towards shorter wavelengths (blue shift), with a narrowing FWHM. The resonance intensity first increases and then decreases, and the coordinates in the CIE 1931 chromaticity diagram slowly move clockwise. Under another scenario of a bottom silver film thickness of 200 nm, a top silver film thickness of 10 nm, and PVA film thicknesses of 90 nm and 110 nm, we examine the variation in resonance wavelength and color as relative humidity increases from 3.0% to 84.2% (Figs. 10 and 11). Due to the self-driven swelling phenomenon of the PVA film, both samples experience a red shift in resonance wavelength. The coordinates in the CIE 1931 chromaticity diagram rotate clockwise by one lap. The average relative humidity sensitivity is 0.998 nm/% and 0.862 nm/% respectively.

Conclusions We present and investigate hydrogel-based MIM structures with dynamically tunable colors, and employ the unique property of the PVA film which undergoes a self-driven swelling/contraction phenomenon in different relative humidity environments and has a refractive index decreasing with the rising relative humidity. Combined with the Fabry-Perot (F-P) resonance phenomenon, the F-P resonance wavelength can shift with relative humidity changes. This enables the absorption or reflection of light at different wavelengths in varying relative humidity environments, leading to corresponding changes in the structural color. Experimental results demonstrate that by controlling the thickness of the PVA film and the top Ag film in the MIM structure, the displayed color can be influenced. Furthermore, as the relative humidity gradually increases from 3.0% to 84.2%, the resonance wavelength of the two samples shifts from 474 nm to 555 nm and from 526 nm to 596 nm respectively. The average relative humidity sensitivities are 0.998 nm/% and 0.862 nm/%. Additionally, the chromaticity coordinates of the samples rotate clockwise, indicating a color change. Compared to existing structural color devices, the fabricated MIM structural humidity sensor can achieve dual-parameter sensing of relative humidity and color, with rapid response, simple fabrication, low cost, and small size. Considering the deformability, self-driven nature, and biocompatibility of hydrogels, hydrogel-based structural color devices can further be applied to complex dynamic nano-photonics coloration devices.

Key words thin films; dynamically tunable structural colors; metal-insulator-metal structure; Fabry-Perot resonance; humidity sensing