

TiO₂/Ag/TiO₂ 复合薄膜结构对其色度的影响

赵亚丽^a, 王小盼^b, 王金金^b, 李勇^a

(晋中学院 a.材料科学与工程系 b.物理与电子工程系, 山西 晋中 030619)

摘要: **目的** 针对建筑玻璃节能环保和良好视觉效果的双重目的, 构建了 TiO₂/Ag/TiO₂ 复合薄膜。**方法** 采用光学薄膜设计软件 TFCalc 分别研究了 Ag 和 TiO₂ 膜厚、膜层层数等对其可见光透射率、色度、色差及红外透射率的影响。**结果** 单结构 TiO₂/Ag/TiO₂ 膜层, 随金属 Ag 膜厚增加, 透射峰值对应波长变化不明显, 亮度降低, 色泽饱和度提高。随 TiO₂ 膜厚增加, 其透射峰值变化很小, 透射峰值对应波长发生红移, 亮度先提高后降低, 色度从蓝色系转换成黄色系。Ag 和 TiO₂ 膜每增减 5 nm, 其色差分别达 10 以上和 5 以下。和单结构相比, 双结构 TiO₂/Ag/TiO₂ 透射峰对应波长较短, 透射谱更窄, 且随 Ag 和 TiO₂ 膜厚增减, 色差更大。Ag 膜每增减 5 nm, 色差可达 20 以上。随 TiO₂ 膜厚增加, 其色度从蓝色、天蓝色、绿色、粉色、黄色和橙色间变化。由于金属 Ag 膜表面等离子激元耦合, 其透射谱峰值随结构数增加不仅没有降低, 反而升高。**结论** 最终发现采用 25 nm TiO₂/15 nm Ag/25 nm TiO₂ 双结构时, 可获得较高可见光透光率和低的红外反射率、人眼舒适的色度。为降低不同批次产品的色差, 在工业生产中, Ag 和 TiO₂ 应分别采用负偏差和正偏差。通过本研究建立了 TiO₂/Ag/TiO₂ 复合薄膜的色卡。

关键词: 光学薄膜; 透射率; 色度; 色差

中图分类号: TQ594 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)07-0270-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.07.024



扫码查看文章讲解

Effect of Structure of TiO₂/Ag/TiO₂ Composite Films on Their Chromaticity

ZHAO Ya-li^a, WANG Xiao-pan^b, WANG Jin-jin^b, LI Yong^a

(a. Department of Materials Science and Engineering, b. Department of Physics Science and Electronic Engineering, Jinzhong University, Shanxi Jinzhong 030619, China)

ABSTRACT: In order to obtain low energy consumption and comfortable color for human eyes, TiO₂/Ag/TiO₂ composite films of high reflectance in infrared wavelength range and desired color in visible range were prepared. The TiO₂/Ag/TiO₂ composite films can help minimize radiative heat exchange between the indoor and outdoor environments, thus saving energy for all-year cooling and heating while satisfying the required aesthetical effect. The effects of the thickness and layers of Ag and TiO₂ films

收稿日期: 2022-05-04; 修订日期: 2023-02-25

Received: 2022-05-04; Revised: 2023-02-25

基金项目: 国家自然科学基金 (62105131); 山西省自然科学基金 (202203021212508); 山西省高等学校教学改革创新项目 (J2021652); 山西省科技创新青年人才团队 (202204051001005); 晋中市科技重点研发项目 (Y201027)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (62105131); the National Natural Science Foundation of Shanxi Province (202203021212508); Teaching Reform and Innovation Project of Colleges and Universities of Shanxi Province (J2021652); Scientific and Technological Innovation Youth Talent Team of Shanxi Province (202204051001005); the Key Project of Jinzhong Science and Technology (Y201027)

作者简介: 赵亚丽 (1981—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为超构材料的设计及性能。

biography: ZHAO Ya-li (1981-), Female, Doctor, Professor, Research focus: design and performance of metamaterials.

通讯作者: 李勇 (1987—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能薄膜。

Corresponding author: LI Yong (1987-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: functional film.

引文格式: 赵亚丽, 王小盼, 王金金, 等. TiO₂/Ag/TiO₂ 复合薄膜结构对其色度的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(7): 270-277.

ZHAO Ya-li, WANG Xiao-pan, WANG Jin-jin, et al. Effect of Structure of TiO₂/Ag/TiO₂ Composite Films on Their Chromaticity[J]. Surface Technology, 2023, 52(7): 270-277.

on the transmission, chromaticity and color difference were simulated by TFCalc. The results showed that as for the single structure $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ film, the wavelength corresponding to maximum transmission did not change obviously, and the brightness decreased accordingly. The color saturation increased with the increase of the thickness of the Ag film simultaneously. However, the maximum transmittance changed little and the wavelength corresponding to maximum transmittance had red shift with the increase of TiO_2 film thickness. Meanwhile, the brightness increased first and then decreased correspondingly, and the chromaticity changed from blue to yellow. Accordingly, the color deviation was more than 10 and less than 5 with changing the thickness of Ag and TiO_2 films for 5 nm respectively. For the single-structure $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$, comfortable visual effect can be obtained by adopting the structure of 20 nm TiO_2 /15 nm Ag/20 nm TiO_2 or 25 nm TiO_2 /20 nm Ag/25 nm TiO_2 . It was necessary to set the thickness of TiO_2 films to negative deviation in order to achieve the purpose of low chromatic aberration. Compared with single-structure $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ composite films, dual-structure $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ films had shorter wavelength corresponding to maximum transmittance and narrower transmission band. It was interesting that the dual-structure $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ film has higher maximum transmittance although it contained more layers of Ag films due to the coupling of surface plasmon polaritons of Ag films. Additionally, the chromatic aberration had a greater change with the thickness changing of Ag and TiO_2 films. The chromatic aberration was more than 20 with thickness changing of Ag films for 5 nm. The chromaticity of dual-structure $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ composite films varied from blue, sky blue, green, pink, yellow and orange. It was worth noting that more colour could be obtained by the dual-structure. Compatible stealth for visible light and near infrared can be achieved by adopting dual-structure of $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ composite films which can enormously reduce the near infrared and form camouflage patterns to segment visible images. Finally, it is found that it could obtain high transmittance and comfortable colour of human eyes in visible region and low infrared reflectivity in infrared region and by adopting dual-structure of 25 nm TiO_2 /15 nm Ag/25 nm TiO_2 . In order to reduce the chromatic aberration of different batches of products. It is necessary to adopt negative and positive deviation respectively for Ag and TiO_2 thickness in the industrial production. The $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ composite film colour card is established. The colour of the composite films can be obtained by adopting different structures. The work provides insights for innovative energy-saving building envelope materials that can help achieve global carbon neutrality and sustainability.

KEY WORDS: optical film; transmittance; chromaticity; chromatic aberration

世界能源危机日益加重, 节能作为国家战略问题已引起各国高度重视。然而普通建筑玻璃的传热系数远远高于砖体结构的墙壁, 使得建筑物保温隔热的性能大幅降低, 增加了建筑物的能源消耗。在炎热的夏天, 由于太阳辐射造成的过热导致对冷却需求增加; 在寒冷冬天, 建筑内部过度辐射热损失导致供暖需求增加^[1-2]。在美国, 超过 76% 的电力和 40% 的能源被用于建筑能耗, 这导致每年超过 4 300 亿美元财政支出和大量的温室气体排放^[3]。采用低辐射材料可很好解决由于辐射造成的能量损耗^[4-5]。其低辐射材料主要包含金属 Ag 和 Al 等薄膜, 通过金属反射性达到降低辐射的目的^[6-7]。将金属复合薄膜用于建筑玻璃表面, 可保障良好透明度的前提下, 对紫外和红外线进行一定程度的吸收和反射, 减轻紫外线和红外线辐射对人类身体损害和不必要能耗^[8]。ZnO/Ag/ZnO、AZO/Ag/AZO 和 ZnO/Cu/ZnO 金属复合薄膜被大量研究^[8-11]。和单一的透明导电薄膜相比, 金属复合薄膜导电性明显提高。把 Yb、Mg、In、Zn、Al、Ag、Cu 和 Au 金属分别于 MoO_x 介质层形成三明治层状结构, 发现 $\text{MoO}_x/\text{Zn}/\text{MoO}_x$ 具有最低的电阻, 可达到 7 Ω , 而 $\text{MoO}_x/\text{Zn}/\text{MoO}_x$ 的最高可见光透光率仅为 64%^[12]。同时其可见光的特性受金属本征性能的束缚, 很难对其可见光透光率的中心波长和透射谱的宽度进行调

控。 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 复合薄膜是一种改进型的低辐射薄膜, 其高折射率 TiO_2 提高了膜系的减反射性。和 $\text{TiO}_x/\text{ZnO}_x/\text{Zn}$ (薄)/Ag/ZnO_x/玻璃、 SiN_x/NiCr (薄)/Ag/ SiN_x /玻璃等单银低辐射膜系相比, $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 具有相比拟的透光率 (80%~84%), 辐射率却从 0.073~0.16 降至到 0.05~0.06。和 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Ti}$ (薄)/Ag/ZnO/Ti (薄)/Ag/ZnO/玻璃等双银低辐射膜系相比, 具有相比拟的低辐射率, 透光率从 75% 提高到 84%^[13]。为此 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 复合薄膜一直备受关注, 主要研究其透光率、电阻性能和隔热性能^[14-15], 而对其结构色度研究极少, 没有解决相应膜系允差分析、优化问题。

而太阳光透过 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 复合薄膜时, 不仅要具备较好的透光率和低辐射性能, 也需同时具备人眼舒适的视觉效果。不好的视觉效果不仅会造成人眼视觉疲劳, 还会产生不必要的光污染。为此, 对 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 复合薄膜色度的研究是十分必要的。特别是近几年建筑玻璃的光污染普遍受到重视, 建筑玻璃色泽感设计的重要性也越来越突出^[16-17]。TFCalc 光学薄膜设计软件可用来分析计算薄膜的反射、穿透、穿透颜色等^[18]。本文采用 TFCalc 分别计算 TiO_2 膜厚、Ag 膜厚和膜层层数对 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 复合薄膜光学性能的影响, 探究其结构对色泽的影响, 寻求较

佳的 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的结构,使其同时具备可见光高通过、近红外高反射和良好的视觉效果,以满足建筑玻璃节能环保和良好视觉的多重需求。

1 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 复合薄膜的结构模型

本论文构建的 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 复合薄膜的结构见图1,其中 x 和 y 分别代表每层 TiO_2 和 Ag 膜厚。和 Au 、 Cu 和 Al 相比, Ag 薄膜具有较高的可见光透射率和较低的红外透射率,为此,选择 Ag 作为金属膜层^[19]。 TiO_2 膜在可见光下是透明的,具有较高的化学稳定性和机械硬度,且 TiO_2 的折射率较高,可降低 Ag 膜的反射,为此,选择 TiO_2 膜作为电介质膜。由于 Ag 膜易被氧化和腐蚀,且附着力不好,则 TiO_2 膜层分别在最内侧和最外侧。衬底为 1.1 mm 的光学玻璃,其折射率为 1.52。其中 Ag 和 TiO_2 的折射率和消光系数分别从参考文献[20-21]中获得^[20-21]。

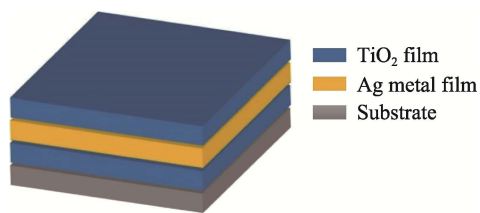


图1 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 三层膜层及衬底的结构
Fig.1 Structure of $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ with substrate

通过 TFCalc 计算 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 复合薄膜在垂直入射时,可见光和红外透光率及 Lab 值。 Lab 颜色模式分别由 L 、 a 和 b 构成。 L 表示亮度,取值 0~100, 0 和 100 分别代表黑色和白色。随 L 值增加,亮度相对增强。 a 代表从绿色到红色的分量,取值-128~128, -128 和 +128 分别为绿色和红色。当 a 为 0 时为灰色。 b 代表从蓝色到黄色的分量,取值-128~128, b 为 -128 和 +128 时,分别代表蓝色和黄色。当 b 为 0 时,表示灰色。随 b 值增加,色度从蓝色到灰色再到黄色^[22],见图2。

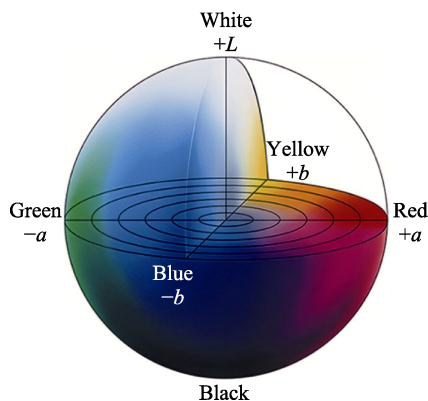


图2 Lab 颜色空间图
Fig.2 Lab color space map

2 结果与讨论

2.1 单结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 复合薄膜的色度及色差研究

2.1.1 Ag 膜厚对单结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 复合薄膜色度及色差的影响

在前期的研究中,发现当 TiO_2 膜厚为 25 nm 时,可获得良好的可见光透光率和红外反射率^[7]。为此,固定 TiO_2 膜厚为 25 nm,采用 TFCalc 计算 Ag 膜厚对其复合薄膜在可见和红外波段的透射率、色度及色差等性能的影响。

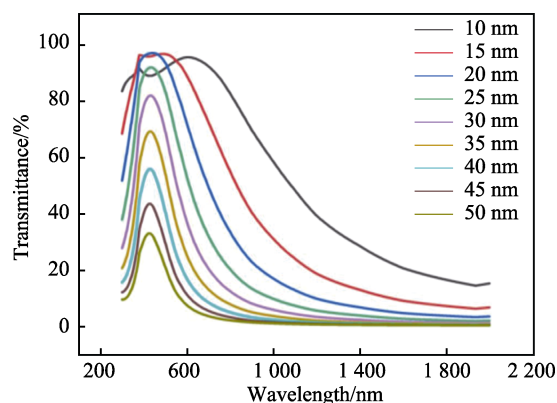


图3 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ ($x=25$ nm 和 $y=10\sim50$ nm) 复合薄膜的透射率

Fig.3 Transmittance of $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ ($x=25$ nm and $y=10\sim50$ nm) composite films

从图3可得, Ag 膜厚为 10~15 nm 时,在可见光范围内出现 2 个透射峰,其第一个峰是金属 Ag 膜的本征透射峰^[23],第二个峰是其 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 结构产生的峰。 Ag 膜厚在 20~50 nm 时,其可见光透射率随 Ag 膜厚的增加而明显减小, Ag 膜的本征透射峰越来越小,表现的只有一个透射峰。在 780~2 000 nm 的红外区域,随 Ag 膜厚的增加,红外光谱透射率相应减小。红外透射率随波长的增加逐渐减小,且 Ag 膜越厚,下降速率越快,直到最后趋于不变。当 Ag 膜厚大于 40 nm 时,可见光透射率不足 45%,红外透射率近乎 0%。为同时获得较好可见光透光率和红外反射率, Ag 膜厚应控制在 15~30 nm 范围内。当 Ag 膜厚大于 20 nm 后,其可见光的透射峰对应的波长不再随金属膜厚的改变而明显改变,透射峰明显降低。由此可见,可见光的透射峰对应波长主要和 TiO_2 膜厚有关。

采用 TFCalc 计算复合薄膜的 Lab 值,见表1。研究结果表明:随 Ag 膜厚增加, L 值不断减小,薄膜的亮度逐渐降低。 a 值先变小后变大,但其绝对值较小。当 Ag 膜厚大于 20 nm 后, b 值皆为负值,且随 Ag 膜厚增加,蓝色色度越来越明显。由于其可见光的透射峰对应的波长随 Ag 膜变化很小,为此其色

表 1 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ ($x=25\text{ nm}$ 和 $y=10\sim50\text{ nm}$)
复合薄膜透射率的 Lab 值

Tab.1 Lab value for transmittance of $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$
($x=25\text{ nm}$ and $y=10\sim50\text{ nm}$) composite films

Ag film thickness/ nm	TiO ₂ film thickness/ nm	a	b	L	Colour	ΔE
10	25	3.16	13.59	97.69		17.17
15	25	-1.10	8.11	97.02		10.58
20	25	-5.30	-0.30	92.17		0.00
25	25	-7.50	-9.20	84.57		11.91
30	25	-7.40	-16.70	75.63		23.39
35	25	-5.80	-22.10	66.37		33.78
40	25	-3.70	-25.30	57.37		42.88
45	25	-1.70	-26.70	48.96		50.76
50	25	0.09	-26.90	41.28		57.67

度变化较少,以蓝色为主。从表 1 可得,当 Ag 和 TiO₂ 膜厚分别为 20 nm 和 25 nm 时,复合薄膜具有让人舒适的色度,且具有较好的透光率和较低的红外反射率(见图 1)。为研究 Ag 膜厚对其色差的影响,分别采用式(1)计算其他样品和 25 nm TiO₂/15 nm Ag/25 nm TiO₂ 样品间的色差^[24]:

$$\Delta E_{Lab}=[(\Delta L)^2+(\Delta a)^2+(\Delta b)^2]$$

(1)

式中: ΔL 为明度差; Δa 为红绿色品差; Δb 为黄蓝色品差。从表 1 发现,金属膜厚相差越大,其色差相差也相应增强。当 Ag 膜厚变化 5 nm 时,其达到发生人眼可识别的明显色差 6~13^[24]。其主要原因是随 Ag 膜厚的增加,其亮度急剧降低。

2.1.2 TiO₂膜厚对单结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 复合薄膜可见和红外光谱性能的影响

在以往的研究中,发现当 Ag 膜厚为 15 nm 时,可获得良好的可见光透光率和红外反射率^[7]。固定 Ag 膜厚为 15 nm,研究 TiO₂ 膜厚对可见光和红外透过率、色度和色差的影响。采用 TFCalc 计算含不同 TiO₂ 膜厚的 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 的可见光和红外透射率,见图 4。其中 $x=10\sim50\text{ nm}$ 和 $y=15\text{ nm}$ 。

由图 4 可得,当 Ag 膜厚为 15 nm 时,随 TiO₂ 膜厚增加,可见光透射峰红移,透射谱相应变宽。当 TiO₂ 膜厚为 10 nm 时,在可见光范围内出现 2 个透射峰。当 TiO₂ 膜厚为 30~50 nm 时,则出现一个透射峰。在 780~2 000 nm 的近红外区域,透射峰随 TiO₂ 膜厚的增加而红移。当 TiO₂ 膜厚为 45~50 nm 时,在 380~420 nm 的可见光区域内,透射率低于 40%。从图 4 可知,为获得较高的透光率,TiO₂ 膜厚应控制在 10~40 nm 范围内。

采用 TFCalc 计算复合薄膜的 Lab 值,见表 2。发现随 TiO₂ 膜厚增加, L 值先增加后降低。一方面随 TiO₂ 膜厚增加,其可见光透射谱变宽,亮度提高;另一方面,其透射峰随 TiO₂ 膜厚增加而发生红移,直

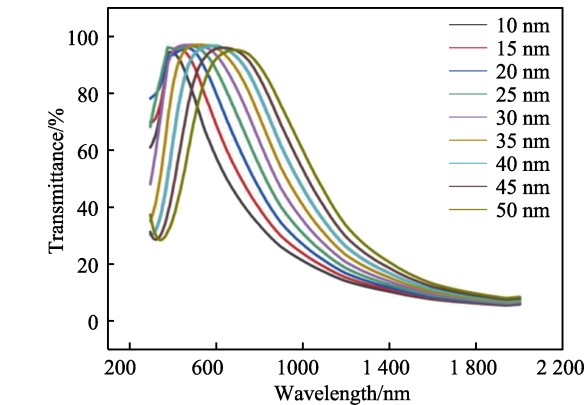


图 4 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ ($y=15\text{ nm}$ 和 $x=10\sim50\text{ nm}$)
复合薄膜的透射率
Fig.4 Transmission spectra for $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$
($y=15\text{ nm}$ and $x=10\sim50\text{ nm}$) composite films

表 2 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ ($y=15\text{ nm}$ 和 $x=10\sim50\text{ nm}$)
复合薄膜的透射率的 Lab 值

Tab.2 Lab value for transmittance of $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$
($y=15\text{ nm}$ and $x=10\sim50\text{ nm}$) composite films

TiO ₂ film thickness/ nm	Ag film thickness/ nm	a	b	L	Colour	ΔE
10	15	-1.60	-7.30	85.09		15.33
15	15	-3.40	-1.50	90.73		7.23
20	15	-3.20	4.55	94.69		0.00
25	15	-1.10	8.11	97.02		4.74
30	15	0.91	9.73	98.22		7.50
35	15	1.23	12.61	98.68		10.03
40	15	-0.01	19.42	98.37		15.65
45	15	-0.37	28.82	96.81		24.53
50	15	2.16	36.75	93.55		32.66

到超出可见光范围,亮度相应降低,从而使 L 值先增加后降低。

a 值先变小后变大再变小,绝对值较小。当 TiO₂ 膜厚大于 20 nm 时, b 值为正,且随 Ag 膜厚的增加而相应增加,表现为黄色色度越来越明显。当 TiO₂ 膜厚为 10 nm 和 15 nm 时, b 值为负,表现为蓝色色度。TiO₂ 膜厚为 20 nm 时,具备让人感到舒适的色度。根据式(1)计算其他样品与 20 nm TiO₂/15 nm Ag/20 nm TiO₂ 样品的色差^[24],见表 1,发现当 TiO₂ 膜厚在 20 nm 和 35 nm 间变化时,TiO₂ 膜厚每增减 5 nm 时,色差变化达不到人眼可识别的 5^[24]。较 Ag 膜,色差随 TiO₂ 膜厚变化的梯度明显减弱。

综上,25 nm TiO₂/20 nm Ag/25 nm TiO₂ 或 20 nm TiO₂/15 nm Ag/20 nm TiO₂ 具有较高的可见光透光率和低的红外透射率,且具有让人眼舒适的色度。25 nm TiO₂/20 nm Ag/25 nm TiO₂ 中 Ag 分别增减 5 nm 时,色差分别约为 11.91 和 10.58;20 nm TiO₂/15 nm Ag/20 nm TiO₂ 中 TiO₂ 分别增减 5 nm 时,色差分别约为

4.74 和 7.23。可见 Ag 膜厚对色差的影响更明显。为获得较低的色差,在生产时,TiO₂应采用负偏差。

2.2 xTiO₂/yAg/xTiO₂ 复合薄膜结构数对其色度及色差的影响

为了研究 xTiO₂/yAg/xTiO₂ 复合薄膜结构数对其色度及色差的影响,特设计了堆叠两层的 xTiO₂/yAg/xTiO₂ 复合薄膜(如图 5 所示)。

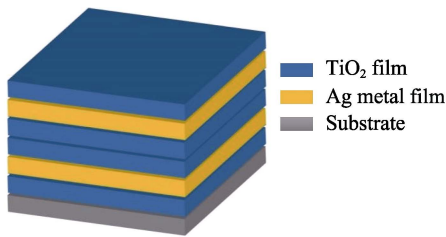


图 5 双结构 xTiO₂/yAg/xTiO₂ 复合薄膜的结构
Fig.5 Construction of dual-structure xTiO₂/yAg/xTiO₂ composite films

2.2.1 Ag 膜厚对双结构 xTiO₂/yAg/xTiO₂ 复合薄膜色度及色差的影响

首先,固定 TiO₂ 厚度为 25 nm,采用 TFCalc 研究双结构 xTiO₂/yAg/xTiO₂ 复合薄膜在可见光和近红外的透射特性、色度和色差(见图 6)。

单双结构 xTiO₂/yAg/xTiO₂ 复合薄膜性能对比见表 3。单双结构 xTiO₂/yAg/xTiO₂ 复合薄膜性能具有相同的相似点:随 Ag 膜厚增加,透射峰下降,透射谱变窄;Ag 膜厚大于 20 nm 后,存在一个透射峰;Ag 膜厚大于一定值时,透射峰对应波长不再随 Ag 膜厚的增加而相应变化。和单结构 xTiO₂/yAg/xTiO₂ 相比,当每层 Ag 膜厚度相同时,双结构 xTiO₂/yAg/xTiO₂ 透射峰对应的波长更短(分别为 500 nm 和 450 nm),透射谱更窄,且透射谱半高宽随 Ag 膜厚的增加而降低得更快。当 Ag 膜厚为 25 nm 时,单双结构的半高

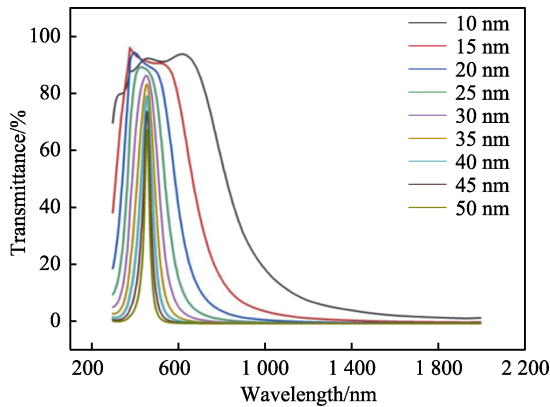


图 6 双结构 xTiO₂/yAg/xTiO₂ (x=25 nm 和 y=10~50 nm) 复合薄膜的透射率

Fig.6 Transmittance of dual-structure xTiO₂/yAg/xTiO₂ (x=25 nm and y=10-50 nm) composite films

宽分别为 320~640 nm 和 360~550 nm,其半高宽分别为 320 nm 和 190 nm。采用双结构后,可见光透射谱半高宽降低了 130 nm。分析其原因是在金属和介质界面上会产生表面等离子激元(Surface Plasmon Polariton, SPP)^[25]。对于多层金属-介质复合薄膜系,能量可通过 SPP 在不同膜层之间耦合,形成等离子体激元(Bulk Plasmon Polariton, BPP),使得原来不能透过金属 Ag 的可见光可很好地传输^[26]。当 Ag 较薄(10 nm 和 15 nm)时,一方面金属 Ag 膜在 320 nm 附近存在一个透射峰,且膜层越薄,透射率越大^[23];另一方面在两层金属 Ag 膜和介质层界面上产生不同的 SPP,进而在可见光透射谱产生 3 个透射峰。随 Ag 膜厚增加,一是 320 nm 附近的透射峰越来越小,甚至消失;二是 SPP 共振波长不变,强度降低,宽度变小^[27];三是 SPP 耦合系数降低,透过频率范围变窄^[28]。在以上 3 种机理共同作用下,随金属膜厚增加,双结构 xTiO₂/yAg/xTiO₂ 复合薄膜透射峰数依次从 3 减少到 2,再到 1,透射谱逐步变窄,最后只有一个

表 3 单层、两层 xTiO₂/yAg/xTiO₂ (x=25 nm 和 y=10~50 nm) 复合薄膜的透射峰与半高宽
Tab.3 Peak and half height width of transmittance for single- and dual-structure xTiO₂/yAg/xTiO₂ (x=25 nm and y=10-50 nm) composite films

Ag film thickness/nm	xTiO ₂ /yAg/xTiO ₂ composite film with single structure			xTiO ₂ /yAg/xTiO ₂ composite film with double structure		
	Wavelength of peak/nm	Transmission peak	Half height width/nm	Wavelength of peak/nm	Transmission peak	Half height width/nm
10	400, 650	96	(<320)-1 100	460, 500, 640	95	(<320)-840
15	400, 500	98	(<320)-850	380, 500	97	(<320)-680
20	500	98	(<320)-700	400	95	340-600
25	500	92	320-640	430	90	360-550
30	500	82	340-580	450	88	400-520
35	500	70	350-560	450	84	420-500
40	500	56	360-540	450	80	420-490
45	500	44	360-530	450	75	440-490
50	500	38	360-520	450	68	450-480

透射峰,且最后透射峰的位置不随金属膜厚的增加而产生相应变化。由于两层金属产生的 SPP 耦合,使得双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 复合薄膜透射峰值并没有随结构数增加而明显降低,甚至有所提高,但透射谱相应变窄^[26]。当 Ag 膜厚分别为 45 nm 和 50 nm 时,其透射峰分别从 44%和 38%提高到 75%和 68%。

由表 4 可得,随 Ag 膜厚增加,亮度 (L 值)急剧降低。这是由于透射峰降低和透射谱变窄的双重作用,使其亮度相应降低。 a 值先变小后变大,红色分量越来越大。 b 值明显变小,蓝色分量越来越大。当 Ag 膜为 15 nm 时,可获得让人舒适的色度。与单结构相比,双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 薄膜的 L 、 a 和 b 具有相同的变化趋势。但双结构 L 、 a 和 b 随 Ag 膜厚增加变化梯度更大,透射谱较窄,亮度较低,其色度更饱满。双结构色差随 Ag 膜厚增减急剧变化。当 Ag 膜厚在 15~40 nm 时,Ag 膜厚每增减 5 nm,其色差为 20 左右。

表 4 双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ ($x=25$ nm 和 $y=10\sim50$ nm) 复合薄膜的 Lab 值

Tab.4 Lab value of dual-structure $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ ($x=25$ nm and $y=10\sim50$ nm) composite films						
Ag film thickness/nm	TiO ₂ film thickness/nm	a	b	L	Colour	ΔE
10	25	4.04	10.91	97.13		11.22
15	25	-5.70	6.11	94.31		0.00
20	25	-21.50	-10.30	84.38		24.85
25	25	-22.80	-32.70	70.09		48.84
30	25	-5.90	-53.60	55.37		71.29
35	25	18.36	-68.50	42.37		94.04
40	25	38.99	-76.10	31.72		112.58
45	25	51.67	-77.60	23.25		123.89
50	25	56.87	-74.50	16.53		128.31

2.2.2 TiO₂膜厚对双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 复合薄膜色度及色差的影响

固定 Ag 厚度为 15 nm,研究 TiO₂ 膜厚对双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 复合薄膜性能的影响。由图 7 可得:和单层结构一样,双结构随 TiO₂ 膜厚增加,透射峰红移。双结构具有更低红外透射率,当波长大于 1 400 nm 时,其透射率都趋于 0。随 TiO₂ 膜厚增加,在 TiO₂ 和 Ag 界面产生的 SPP 发生红移、共振强度不变,半高宽变宽^[27]。这使得可见光光谱的透射峰发生相应红移,强度变化较小,透射谱变宽。和单结构相比,透射谱存在 2 个明显的透射峰,这是由于在两层金属不同界面产生不同 SPP 造成的。

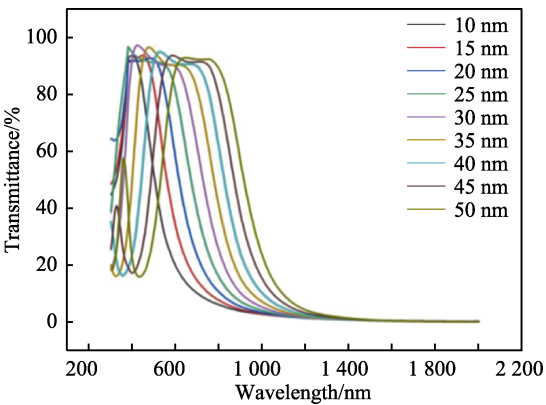


图 7 双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ ($x=10\sim50$ nm 和 $y=15$ nm) 复合薄膜的透射率
Fig.7 Transmission spectra of dual-structure $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ ($x=10\sim50$ nm and $y=15$ nm) composite films

从表 5 可得,随 TiO₂ 膜厚的增加,单双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 复合薄膜可见光透射峰红移,透射谱变窄,透射峰峰值变化较小。当每层金属和电介质膜厚相同时,由于金属间产生 SPP 的耦合,双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 复合薄膜透射谱明显变窄,透射峰对

表 5 单双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ ($x=10\sim50$ nm 和 $y=15$ nm) 复合薄膜的透射峰值与半高宽

Tab.5 Peak and half height width of transmittance for single- and dual-structure $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ ($x=10\sim50$ nm and $y=15$ nm) composite films						
TiO ₂ film thickness/nm	$x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ composite film with single structure			$x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ composite film with double structure		
	Wavelength of peak/nm	Transmission peak	Half height width/nm	Wavelength of peak/nm	Transmission peak	Half height width/nm
10	380	94	(<320)-680	410	94	320-520
15	440	96	(<320)-730	400, 450	94	(<320)-570
20	460	96	(<320)-800	400, 500	93	(<320)-630
25	500	98	(<320)-840	400, 580	97	310-680
30	400, 500	98	300-880	410, 620	98	360-740
35	560	98	340-940	490, 640	96	400-790
40	600	97	380-1 000	520, 700	95	440-840
45	650	96	410-1 040	590, 750	94	490-890
50	700	95	440-1 100	640, 800	93	530-920

应波长更短。值得注意的是,单双结构具有相比拟的透射峰值,并没有随金属膜层层数的增加而透光率急剧下降。当可见光入射到复合薄膜时,一方面随金属膜层层数的增加,电磁波发生衰减,透射峰相应降低;另一方面,当 Ag 膜厚仅有 15 nm 时,Ag 薄膜两侧的电磁波会发生表面等离子激元强烈的耦合,使得透射率相应增强^[23,29]。在这两种物理机制的共同作用下,使其单双结构具有相比拟的透射峰峰值。

双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 复合薄膜的 Lab 值见表 6。由表 6 可得:随 TiO_2 膜厚增加, a 值先变负后变正再变负再变正,在绿色和红色色系之间变换。 b 值由负变正,并不断增加,由蓝色变成黄色。其色度经历了蓝色、天蓝色、绿色、粉色、黄色和橙色间的变化。采用双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$,通过改变双结构 TiO_2 膜厚,可获得更多的色彩。利用这一特性,可组合含不同 TiO_2 膜厚的双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$,形成迷彩图案来分割可见光图像,结合其近红外较高的反射率特性,实现可见光和近红外隐身的兼容^[30],也可满足建筑物装饰性强的要求。双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 的 L 值先变大后变小。主要原因是刚开始随 TiO_2 膜厚增加,透射峰红移,透射谱相应变宽,可见光平均透光率相应增强。当透射峰继续红移,甚至移出可见光范围,可见光平均透光率相应降低。当 TiO_2 膜厚大于 35 nm 时,色差随 TiO_2 膜厚增减,发生显著变化,最大可达 20 以上。而 TiO_2 膜厚在 30 nm 时,随 TiO_2 膜厚增减,其色差较低。

表 6 双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ ($x=10\sim50$ nm 和 $y=15$ nm) 复合薄膜的 Lab 值

Tab.6 Lab value of dual-structure $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ ($x=10\sim50$ nm and $y=15$ nm) composite films

TiO_2 film thickness/ nm	Ag film thickness/ nm	a	b	L	Colour	ΔE
10	15	4.17	-38.20	62.27		55.56
15	15	-13.10	-23.10	77.16		34.67
20	15	-16.20	-3.40	88.73		15.23
25	15	-5.70	6.11	94.31		0.00
30	15	2.27	7.02	95.95		8.19
35	15	0.64	11.64	96.58		8.71
40	15	-8.20	34.43	96.84		28.54
45	15	-4.40	59.42	94.12		53.33
50	15	14.87	64.80	85.58		62.80

综上,采用双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$,Ag 和 TiO_2 膜厚分别为 15 nm 和 25 nm 时,具有良好的视觉效果、较高的可见光透光率和较低的红外透射率。通过表 4 和表 6 发现,当双结构 25 nm TiO_2 /15 nm Ag/25 nm TiO_2 中 Ag 分别增减 5 nm 时,其色差分别为 24.85 和 11.22; TiO_2 分别增减 5 nm 时,其色差分别约为 8.19 和 15.23。为降低不同批次产品的色差,Ag 和

TiO_2 分别采用负偏差和正偏差。单双结构由于其透射峰对应波长不同,使其色度较佳所对应的 Ag 和 TiO_2 厚度也不相同。和单结构相比,采用优化后的双结构,可获得更低的红外透射率。在研究中发现结构数增加到 3 后,其红外透射率不再随结构数增加而发生明显的变化,但其可见光透射率会相应降低,当结构数从 2 增加到 5 时,透过率最大值 T_{\max} 从 87.94%降低到 82.69%。且在制备 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 过程中,由于 Ag 膜三维生长,形成粗糙的薄膜,会使得复合薄膜的透光率比理论计算的要低,且 Ag 膜层层数越多,降低越明显^[23]。同时,双结构 25 nm TiO_2 /15 nm Ag/25 nm TiO_2 复合薄膜在红外已具备较低的红外反射率,为此,为获得较好的可见光高透光率和红外低透射率的综合性能,结构数不建议超过 2。

3 结论

1) 当 TiO_2 膜厚固定为 25 nm 时,随金属 Ag 膜厚增加,其透射峰相应降低,透射谱变窄,透射峰对应波长变化不明显(当 Ag 膜厚大于 15 nm 后),亮度降低,色泽饱和度提高。Ag 膜每提高 5 nm,其色差达 10 以上;当 Ag 膜厚固定为 15 nm 时,随 TiO_2 膜厚增加,其透射峰峰值变化较小,透射峰波长红移,亮度先提高后降低,色度从蓝色系转成黄色系,且黄色色度不断加深。 TiO_2 膜每提高 5 nm,其色差最小可低于人眼可识别的 5 以下。

2) 对于双结构 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 复合薄膜,一方面,其透射谱随 Ag 和 TiO_2 膜厚变化和单结构具有相似的规律;同时,和含相同 TiO_2 膜厚和 Ag 膜厚的单结构相比,双结构透射峰对应的波长较短,透射谱较窄,且随 Ag 和 TiO_2 膜厚增减,色差更大。Ag 膜每增减 5 nm,色差最大可达 20 以上;随 TiO_2 膜厚的提高,其色度从蓝色、天蓝色、绿色、粉色、黄色和橙色间变化。但由于双结构中,金属 Ag 膜 SPP 耦合作用,透射峰峰值不仅没有降低,反而升高,透射谱相应变窄。

3) TiO_2 和 Ag 膜厚分别为 20 nm 和 15 nm 时,或分别为 25 nm 和 20 nm 时,单结构的 $x\text{TiO}_2/y\text{Ag}/x\text{TiO}_2$ 复合薄膜具有较高的可见光透光率、低的红外反射率和让人眼舒适的色度。为获得较低的色差, TiO_2 应采用负偏差。

4) 当采用 25 nm TiO_2 /15 nm Ag/25 nm TiO_2 双结构时,可获得较高的可见光透光率、低的红外反射率和人眼舒适的色度。为降低产品的色差,Ag 和 TiO_2 薄膜厚度应分别采用负偏差和正偏差。和单结构相比,采用双结构可获得更低的红外透射率。

参考文献:

- [1] YIN Xiao-bo, YANG Rong-gui, TAN Gang, et al. Terres-

- trial Radiative Cooling: Using the Cold Universe as a Renewable and Sustainable Energy Source[J]. *Science*, 2020, 370(6518): 786-791.
- [2] LI Tian, ZHAI Yao, HE Shuai-ming, et al. A Radiative Cooling Structural Material[J]. *Science*, 2019, 364(6442): 760-763.
- [3] PENG Yu-can, FAN Ling-ling, JIN Wei-liang, et al. Coloured Low-Emissivity Films for Building Envelopes for Year-round Energy Savings[J]. *Nature Sustainability*, 2022, 5(4): 339-347.
- [4] JELLE B P, KALNÆS S E, GAO Tao. Low-Emissivity Materials for Building Applications: A State-of-the-Art Review and Future Research Perspectives[J]. *Energy and Buildings*, 2015, 96: 329-356.
- [5] GUO W, QIAO X, HUANG Y, et al. Study on Energy Saving Effect of Heat-Reflective Insulation Coating on Envelopes in the Hot Summer and Cold Winter Zone[J]. *Energy and Buildings*, 2012, 50: 196-203.
- [6] TENPIERIK M J, HASSELAAR E. Reflective Multi-Foil Insulations for Buildings: A Review[J]. *Energy and Buildings*, 2013, 56: 233-243.
- [7] MEDINA M. A Comprehensive Review of Radiant Barrier Research Including Laboratory and Field Experiments[J]. *ASHRAE Transactions*, 2012, 118: 400-407.
- [8] EL HAJJ A, LUCAS B, CHAKAROUN M, et al. Optimization of $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$ Multilayer Electrodes Obtained by Ion Beam Sputtering for Optoelectronic Devices[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(14): 4666-4668.
- [9] LEE S, BANG S, PARK J, et al. AZO/Au/AZO Multilayer as a Transparent Conductive Electrode[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2012, 209(4): 698-701.
- [10] LEE D H, KIM K, CHUN Y S, et al. Substitution Mechanism of Ga for Zn Site Depending on Deposition Temperature for Transparent Conducting Oxides[J]. *Current Applied Physics*, 2012, 12(6): 1586-1590.
- [11] DING Xing-wei, YAN Jin-liang, LI Ting, et al. Transparent Conductive ITO/Cu/ITO Films Prepared on Flexible Substrates at Room Temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 3082-3085.
- [12] TRAVKIN V V, LUK'YANOV A Y, DROZDOV M N, et al. Ultrathin Metallic Interlayers in Vacuum Deposited $\text{MoO}_x/\text{Metal}/\text{MoO}_x$ Electrodes for Organic Solar Cells[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390: 703-709.
- [13] 张红, 李越. 低辐射镀膜玻璃的膜系结构及其特性[J]. *玻璃*, 2000, 27(3): 39-41, 38.
ZHANG Hong, LI Yue. Film Structure and Characteristics of Low Emissivity Coated Glass[J]. *Glass*, 2000, 27(3): 39-41, 38.
- [14] 牛江伟. 可见光高透中远红外高反射膜的研制[D]. 西安: 西安工业大学, 2019.
NIU Jiang-wei. Development of Optical Filter with High Transmittance in Visible Band and High Reflectance in Mid-Far Infrared Band[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2019.
- [15] 赵亚丽, 吕志鹏, 魏敏. $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 低辐射薄膜光谱特性的研究[J]. *晋中学院学报*, 2020, 37(3): 37-40, 67.
ZHAO Ya-li, LYU Zhi-peng, WEI Min. Spectral Properties of $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ Low-Emission Thin Films[J]. *Journal of Jinzhong University*, 2020, 37(3): 37-40, 67.
- [16] CHEN Yi-jun, MANDAL J, LI Wen-xi, et al. Colored and Paintable Bilayer Coatings with High Solar-Infrared Reflectance for Efficient Cooling[J]. *Science Advances*, 2020, 6(17): eaaz5413.
- [17] 聂大为, 李东翼, 杨喆雨. 浅析城市光污染对人体健康的影响及室内外防治措施[J]. *灯与照明*, 2017, 41(1): 9-13.
NIE Da-wei, LI Dong-yi, YANG Zhe-yu. The Research of Effects on Human Health by Light Pollution and the Indoor and Outdoor Prevention Measures[J]. *Light & Lighting*, 2017, 41(1): 9-13.
- [18] 刘子健, 赵亚丽, 李晓云, 等. 干涉效应对 ITO 薄膜光学性能的影响[J]. *大学物理*, 2021, 40(3): 72-78.
LIU Zi-jian, ZHAO Ya-li, LI Xiao-yun, et al. Influence of Interference on Optical Properties of ITO Films[J]. *College Physics*, 2021, 40(3): 72-78.
- [19] ALY A H, ISMAEEL M, ABDEL-RAHMAN E. Comparative Study of the one Dimensional Dielectric and Metallic Photonic Crystals[J]. *Optics and Photonics Journal*, 2012, 2(2): 105-112.
- [20] JOHNSON P B, CHRISTY R W. Optical Constants of the Noble Metals[J]. *Physical Review B*, 1972, 6(12): 4370-4379.
- [21] PULKER H K, PAESOLD G, RITTER E. Refractive Indices of TiO_2 Films Produced by Reactive Evaporation of Various Titanium-Oxygen Phases[J]. *Applied Optics*, 1976, 15(12): 2986.
- [22] (美)H. Angus Macleod. 薄膜光学[M]. 徐德刚译. 北京: 科学出版社, 2016.
MACLEOD H A. Thin-Film Optical Filters[M]. XU De-gang, Translated. Beijing: Science Press, 2016.
- [23] ZHAO Ya-li, MA Fu-hua, LI Xu-feng, et al. A Transparent Electromagnetic-Shielding Film Based on One-Dimensional Metal-Dielectric Periodic Structures[J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(2): 027302.
- [24] 曹秋彬, 程霞. 环境因素对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合纳米薄膜表面色度的影响[J]. *热处理技术与装备*, 2011, 32(1): 19-22.
CAO Qiu-bin, CHENG Xia. Influence of Environmental Factors on Surface Chromaticity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Composite Nanometer Thin Film[J]. *Heat Treatment Technology and Equipment*, 2011, 32(1): 19-22.
- [25] 罗先刚. 亚波长电磁学-上册[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
LUO Xian-gang. Sub-Wavelength Electromagnetics[M]. Beijing: Science Press, 2017.