

自组装法制备中空二氧化硅纳米粒子减反射薄膜

孙志娟, 陈雪莲, 蒋春跃

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州 310014)

摘 要: 以正硅酸乙酯(TEOS)为壳层材料, 聚丙烯酸(PAA)为核材料, 以传统的 Stöber 水解法为基础制备得到结构规整的中空二氧化硅纳米粒子, 并采用自组装法制备单层减反射薄膜和宽波段双层减反射薄膜。主要研究中空二氧化硅纳米粒子的结构调控方法; 自组装次数和中空二氧化硅纳米粒子分散液的 pH 值对减反射薄膜透光率的影响规律, 以及具有渐变折射率的双层减反射薄膜的制备。研究结果表明: 通过调节 PAA 和 TEOS 的用量可精确调控中空二氧化硅纳米粒子的粒径和空腔体积分数, 进而可精确调控减反射薄膜的厚度和折射率; 通过酸洗工艺, 将自组装次数由 10 次减少为 2 次, 简化了涂膜的工艺条件, 在最佳工艺条件下所制备的单层减反射薄膜在 350~800 nm 波长范围内可显著提高玻璃的透光率, 在最佳波长($\lambda=520$ nm)处将玻璃的透光率由 91.6%提高至 98.1%; 双层减反射薄膜可在更宽的波段范围内提高基材的透光率, 在 400~1500 nm 波长范围内将玻璃的透光率提高了 5%以上。

关 键 词: 中空二氧化硅纳米粒子; 减反射薄膜; 透光率; 自组装法

中图分类号: TQ127 文献标识码: A

Preparation of Anti-reflection Coatings with Hollow Silica Nanoparticles by Self-assembly

SUN Zhi-Juan, CHEN Xue-Lian, JIANG Chun-Yue

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as raw material and polyacrylic acid (PAA) as nucleating material, hollow silica nanoparticles were synthesized on the basis of traditional method of Stöber. Using hollow silica nanoparticles, both single-layer anti-reflection coatings and broad-band double-layer anti-reflection coatings were prepared by self-assembly. The structure control of the hollow silica nanoparticles, the effect of deposition cycle, pH value of the hollow silica nanoparticle dispersion on transmittance of coatings, and the preparation of the double-layer anti-reflection coatings with a graded-refractive-index were investigated. The results show that the size and void fraction of the hollow silica nanoparticles can be controlled precisely by changing the amount of PAA and TEOS. The thickness and refractive index of the anti-reflection coatings can also be tuned accurately in the same way. The deposition cycles are reduced from 10 cycles to 2 cycles by acid pickling which simplifies the coating process. This new technique significantly increases the transmittance of glass substrate coated by single-layer anti-reflection coatings in the range of 350–800 nm under optimum conditions, and improves the maximum transmittance from 91.6% to 98.1% at optimized wavelength ($\lambda=520$ nm). Furthermore, glass substrate coated by double-layer anti-reflection coatings can increase the transmittance more than 5% in a much wider wavelength range

收稿日期: 2013-12-02; 收到修改稿日期: 2014-03-12

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21104066); 浙江省自然科学基金(LY12B06007); 浙江省公益技术研究工业项目(2012C11078)

National Natural Science Foundation of China (21104066); Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LY12B06007); Science and Technology Program of Zhejiang Province (2012C11078)

作者简介: 孙志娟(1980–), 女, 博士, 副教授. E-mail: sunzj@zjut.edu.cn

通讯作者: 蒋春跃, 教授. E-mail: zjjcy@zjut.edu.cn

(400–1500 nm).

Key words: hollow silica nanoparticle; anti-reflection coating; transmittance; self-assembly

减反射薄膜(Anti-reflection coating)可减少或消除光在两个不同折射率组成的界面上所产生的反射,从而增强光的透过率,液晶显示器、相机镜头表面均镀有单层或多层减反射薄膜以消除不必要的反射光和眩光,提高图像的清晰度^[1-2],太阳能电池表面的减反射薄膜可以提高光能转化率^[3-4],因此减反射薄膜在光学和材料领域均有重要的应用价值和发展前景。

常用的石英、玻璃和一些透明性聚合物基材的折射率在 1.45~1.53 左右,根据光的干涉原理,减反射薄膜的折射率应在 1.23 左右^[5],而一些具有渐变折射率的宽波段减反射薄膜的折射率往往要达到 1.10^[6-7],常用作膜材料的物质中氟化镁的折射率(1.38)最小^[8-10],不能达到零反射的目标。近年来,具有空心结构的纳米粒子开始被应用于制备减反射薄膜材料,由于空心结构的存在可以降低膜材料的折射率,当纳米粒子的空心结构小于入射光波长时不会引起光的散射^[11],通过调整纳米空心粒子的粒径和空腔体积分数可以精确调控减反射薄膜的厚度和折射率^[12-13],在特定波长内可消除或有效降低光反射。因此中空纳米粒子不仅可以用来制备折射率单一的单层减反射薄膜,也可以制备具有渐变折射率的宽波段多层减反射薄膜。

层层自组装法^[13-16]是通过阴阳离子的静电力作用实现交替吸附,适合制备纳米级双面减反射薄膜,操作简单,选材广泛,且膜层厚度可通过改变自组装次数调控,近年来广泛应用于制备干涉型双面减反射薄膜。Du 等^[13]采用简单的 Stöber 水解法合成了中空二氧化硅纳米粒子,并采用层层自组装法制备了聚丙烯胺盐酸盐(PAH)/二氧化硅减反射薄膜,在可见光范围提高了基材的透光率;Zhang 等^[14]同样采用层层自组装法制备了聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)/二氧化硅减反射薄膜,在近红外范围提高了基材的透光率。但这两种方法制备的减反射薄膜存在两个局限性:1)自组装涂膜过程极为繁琐,自组装次数多,操作时间长,结果重复性差,难以工业化生产;2)由于单层减反射薄膜仅在较窄的波长范围内提高基材透光率,应用范围有限。

本研究制备了可精确调控粒径和空腔体积分率的中空二氧化硅纳米粒子,并采用自组装法探索了厚度和折射率精确可控的 PAH/二氧化硅单层减反射薄膜,并通过酸洗工艺探索减少自组装次数,为自组装工艺应用于减反射薄膜的工业化生产提供可

行性。在此基础上,选用不同粒径和空腔体积分率的中空二氧化硅纳米粒子进一步研制 PAH/二氧化硅宽波段双层减反射薄膜,使之在宽波段范围内提高基材的透光率。

1 实验方法

1.1 实验材料

正硅酸乙酯 (TEOS, 99wt%), 聚丙烯酸(PAA, $M_w \approx 5000$, 30wt%水溶液), 氨水(25wt%水溶液), 无水乙醇(≥ 99.7 wt%), 聚丙烯胺盐酸盐(PAH, $M_w \approx 15000$)。

1.2 实验步骤

首先称取 0.90 g PAA, 溶于 6.75 mL 氨水, 再倒入 140 mL 无水乙醇中搅拌混合均匀, 每隔 1 h 用移液管滴加 0.40 mL TEOS, 共滴加 5 次, 之后, 继续搅拌 10 h^[13, 17-20], 即得到平均粒径为 102 nm, 平均壳层厚度为 13.1 nm 的中空二氧化硅纳米粒子。最后将合成的中空二氧化硅纳米粒子先用无水乙醇离心洗涤 4~6 次再用去离子水离心水洗 2~3 次备用。

将玻璃基材放入 1 mol/L NaOH 水溶液中超声处理 20 min, 用去离子水洗净玻璃上残留的 NaOH, 再放入去离子水中超声波清洗 1 h, 并使基材表面羟基化带上负电荷。

配制质量分数为 1% 的 PAH 水溶液及 1% 的中空二氧化硅纳米粒子水分散液, 将分散液的 pH 值调为 2.5。将玻璃基材晾干后浸入带正电的 PAH 溶液中, 10 min 后取出, 用去离子水清洗, 接着浸入中空二氧化硅水纳米粒子分散液中, 10 min 取出, 用去离子水清洗, 若自组装 1 次不能吸附饱和, 则重复自组装 1~2 次。

1.3 表征

用 JEOL JEM-1230 透射电镜(TEM)观察中空二氧化硅纳米粒子的空心结构, 加速电压为 80 kV; 用 Lambda750 紫外-可见-近红外分光光度计测量减反射薄膜的透光率; 用 ZLU-7426 扫描电镜(SEM)观察减反射薄膜的表面形态, 操作电压为 5 kV; 用 M-2000D 椭圆仪测量减反射薄膜的膜厚和折射率。

2 结果与讨论

2.1 中空二氧化硅纳米粒子的制备及结构调控

设计 11 组实验, 分别探讨氨水的用量、PAA 的

用量和 TEOS 的用量对中空二氧化硅纳米粒子结构的影响(各实验中无水乙醇用量为 140 mL, 反应温度为常温, 反应时间为 10 h), 如表 1 所示。

2.1.1 氨水的用量对中空二氧化硅纳米粒子结构的影响

设计三组平行试验, 只改变氨水的用量(见表 1 中的实验 1-3), 考查氨水的用量对中空二氧化硅纳米粒子核壳结构的影响, 结果如图 1 所示。

从图 1 可见, 当氨水的用量为 6.75 mL 时可形成结构规整的中空二氧化硅纳米粒子, 而氨水用量为 4.50 和 9.00 mL 时均不能形成具备核壳结构的二氧化硅纳米粒子。据文献报道^[13, 17-19], 当氨水和无水乙醇体积比为 1/20 时, 合成的中空二氧化硅纳米粒子具备明显的核壳结构且粒子形态均匀。这是因为当反应体系中氨水的用量为 4.50 mL 时, 铵根离子数量不足, 导致 PAA 胺化率过低, 大量羧基的存在使 PAA 整体显负电性, 由于 TEOS 水解生成的二氧化硅显负电性, 二者电性相同, 相互排斥, PAA

无法被二氧化硅包覆, 如图 1(a)所示, 大部分二氧化硅纳米粒子没有形成明显的核壳结构; 当氨水的用量增为 6.75 mL 时, PAA 链中的羧基数目持续减少使 PAA 整体显正电性, 可制备得到核壳结构规整的空心二氧化硅纳米粒子, 如图 2(b)所示; 当氨水的用量增至 9.00 mL 时, TEOS 水解速度增加, 同时 PAA 由于胺化作用得到更多正电荷, 斥力使原本聚集的分子链打开, 使 PAA 无法被二氧化硅包覆, 如图 1(c)所示, 大部分二氧化硅纳米粒子不具备核结构。

2.1.2 PAA 的用量对中空二氧化硅纳米粒子结构的影响

设计三组平行试验, 保持 PAA/TEOS 的比例不变(见表 1 中的实验 4-6), 考查 PAA 的用量等量增加时中空二氧化硅纳米粒子粒径的变化情况, 实验结果如图 2 所示:

从图 2 可见, 中空二氧化硅纳米粒子的粒径随 PAA 用量的增加而增大, 这是因为 PAA 用量的增加使单位体积内的无水乙醇中 PAA 的悬浮颗粒增多, 粒子间碰撞加剧, 颗粒发生聚并, 使 PAA 颗粒增大^[13, 19], 如图 2(a, b)所示, PAA/TEOS 的用量为 0.60 g/1.30 mL, 中空二氧化硅纳米粒子的平均粒径为 50.5 nm; 图 2(c, d)中 PAA/TEOS 的用量为 0.80 g/1.75 mL, 中空二氧化硅纳米粒子的平均粒径为 92.4 nm; 图 2(e, f)中 PAA/TEOS 的用量为 1.00 g/2.20 mL, 中空二氧化硅纳米粒子的平均粒径为 118.4 nm。这表明改变 PAA 的用量可调节中空二氧化硅纳米粒子的粒径大小, 在一定范围内中空二氧化硅纳米粒子的粒径随 PAA 用量的增加而增大。

2.1.3 TEOS 的用量对中空二氧化硅纳米粒子空腔体积分率的影响

设计五组平行试验, 只改变 TEOS 的用量(见表 1 中的实验 7-11), 考查 TEOS 的用量等量减少时空二氧化硅纳米粒子空腔体积分率的变化情况, 结果如图 3 所示。

表 1 制备中空二氧化硅纳米粒子的实验设计

Table 1 Experimental design of the preparation of hollow silica nanoparticles

Run	Amount of ammonia/mL	Amount of PAA /g	Amount of TEOS /mL
1	4.50	0.75	3.50
2	6.75	0.75	3.50
3	9.00	0.75	3.50
4	6.75	0.60	1.30
5	6.75	0.80	1.75
6	6.75	1.00	2.20
7	6.75	0.90	6.00
8	6.75	0.90	5.00
9	6.75	0.90	4.00
10	6.75	0.90	3.00
11	6.75	0.90	2.00

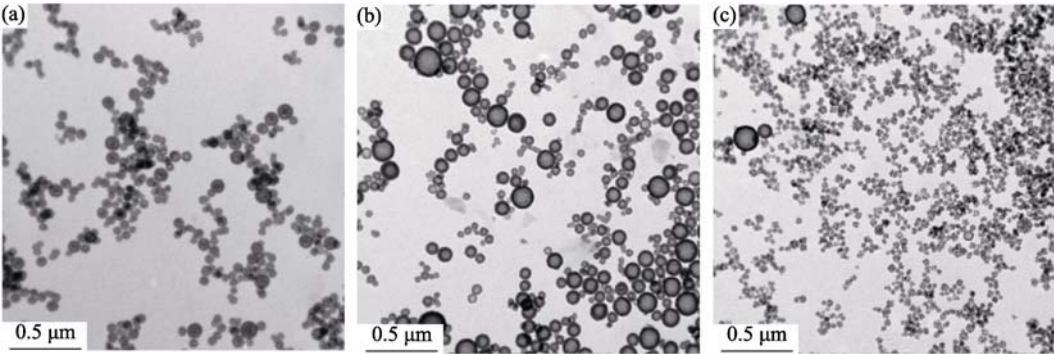


图 1 不同氨水用量时空二氧化硅纳米粒子的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of hollow silica nanoparticles with ammonia amount of 4.50 mL (a), 6.75 mL (b) and 9.00 mL (c)

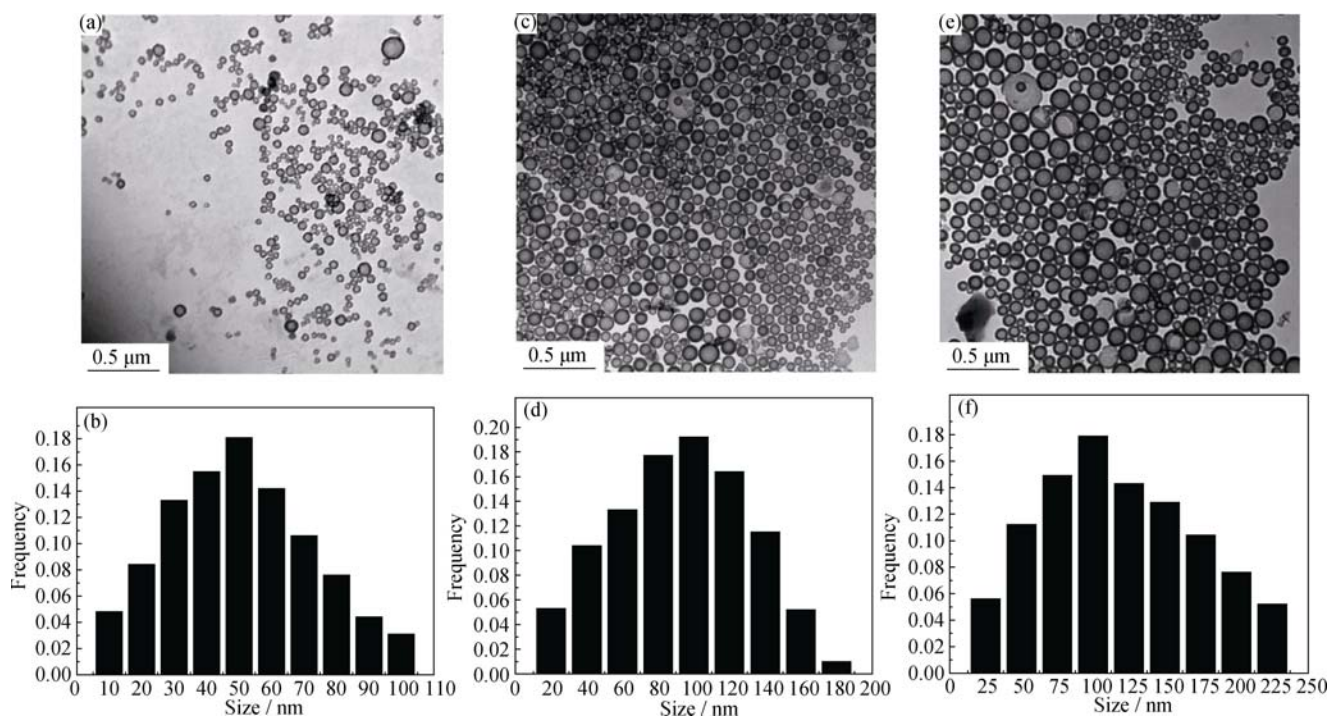


图 2 不同 PAA 用量时空二氧化硅纳米粒子的 TEM 照片和粒径分布图

Fig. 2 TEM images and particle size distributions of hollow silica nanoparticles with various amount of PAA
(a, b) PAA/TEOS=0.60 g/1.30 mL; (c, d) PAA/TEOS=0.80 g/1.75 mL; (e, f) PAA/TEOS=1.00 g/2.20 mL

从图 3 可见, 中空二氧化硅纳米粒子的壳层厚度随着 TEOS 用量的减少而变薄, 粒子形状也逐渐不规则。中空二氧化硅纳米粒子的空腔体积分率计算公式如下:

$$P_C = V_{\text{核}} / V_{\text{壳}} = d_{\text{核}}^3 / D_{\text{壳}}^3 \quad (1)$$

其中 $V_{\text{核}}$ 代表核心材料的体积, $V_{\text{壳}}$ 代表壳层材料的体积, $d_{\text{核}}$ 代表纳米粒子的内径大小, $D_{\text{壳}}$ 代表纳米粒子的外径大小。图 3(a) 中 TEOS 的用量为 6.00 mL, 所得中空二氧化硅纳米粒子的平均直径为 132 nm, 平均壳层厚度为 35.1 nm, 粒子呈球形, 空腔体积分率 $P_C=10.3\%$; 图 3(b) 中 TEOS 的用量为 5.00 mL, 所得中空二氧化硅纳米粒子的平均直径为 124 nm, 平均壳层厚度为 27.7 nm, 粒子呈球形, 空腔体积分率为 $P_C=16.9\%$; 图 3(c) 中 TEOS 的用量为 4.00 mL, 所得中空二氧化硅纳米粒子的平均直径为 118 nm, 平均壳层厚度为 20.7 nm, 粒子呈球形, 空腔体积分率 $P_C=27.3\%$; 图 3(d) 中 TEOS 的用量为 3.00 mL, 所得中空二氧化硅纳米粒子的平均直径为 108 nm, 平均壳层厚度为 16.4 nm, 粒子基本呈球形, 空腔体积分率 $P_C=33.7\%$; 图 3(e) 中 TEOS 的用量为 2.00 mL, 所得中空二氧化硅纳米粒子的平均直径为 102 nm, 平均壳层厚度为 13.1 nm, 粒子基本呈球形, 由于纳米粒子的壳层较薄, 约有 1% 的粒子破裂, 空腔体积分率 $P_C=41.0\%$ 。Wan 等^[19]曾报道采用 Stöber 水解法制

备中空二氧化硅纳米粒子时, 中空二氧化硅纳米粒子的壳层厚度会随 TEOS 用量的减少而变薄, 本实验进一步证实了这一结论。如图 3(f) 所示, 中空二氧化硅纳米粒子的空腔体积分率随 TEOS 用量的减少而等比例增大, 二者基本呈反比趋势。

2.2 自组装减反射薄膜制备的影响因素

2.2.1 酸洗对自组装次数的影响

以 PAA/TEOS 用量为 0.90 g/2.00 mL 为例, 将制备好的中空二氧化硅纳米粒子平均分为 A、B 两组, 定义 B 组为酸洗工艺, 即 A 组离心洗涤时所用的无水乙醇和去离子水中未加盐酸, B 组离心洗涤时所用的无水乙醇和去离子水中均加入过量盐酸 (其他工艺条件两组均相同), 离心后将中空二氧化硅纳米粒子制成质量分数为 1% 的水分散液, 调整其 pH 为 2.5, 与质量分数为 1% 的聚阳离子 PAH 交替自组装涂膜, 再用紫外-可见分光光度计测量薄膜的透光率。所得结果如图 4 所示:

从图 4 可见, 玻璃的透光率为 91.6%。用 A、B 两种原料涂膜所得的减反射薄膜的最大透光率和达到最大透光率时的波长基本一致, 未经酸洗、自组装 10 次的薄膜在最佳波长 ($\lambda=530$ nm) 处的透光率 $T_{\text{max}}=98.0\%$, 酸洗、自组装 2 次的薄膜在最佳波长 ($\lambda=520$ nm) 处的透光率 $T_{\text{max}}=98.1\%$, 虽然二者接近, 但后者自组装次数明显减少。这是因为 PAA 胺化后

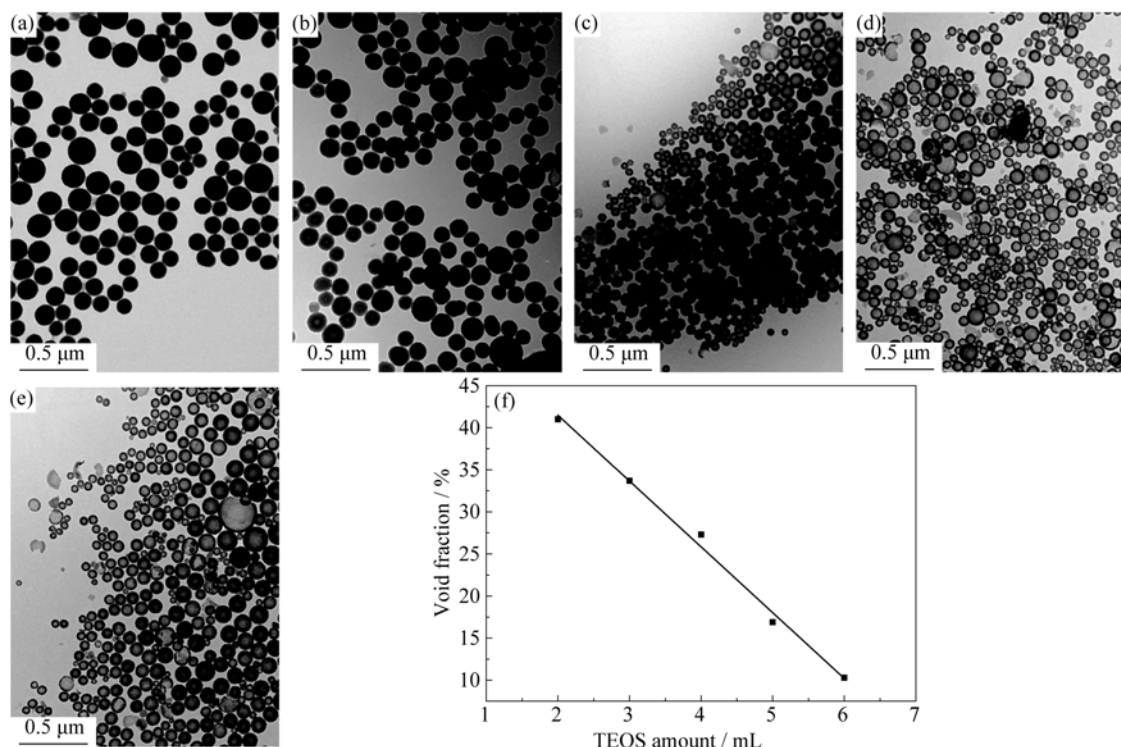


图3 不同 TEOS 用量制备的中空二氧化硅纳米粒子的 TEM 照片及 TEOS 用量与空腔体积分率关系图

Fig. 3 TEM images of hollow silica nanoparticles with TEOS amount of 6.00 mL(a), 5.00 mL(b), 4.00 mL(c), 3.00 mL(d) and 2.00 mL(e), and the curve of relation between the amount of TEOS and the void fraction (f)

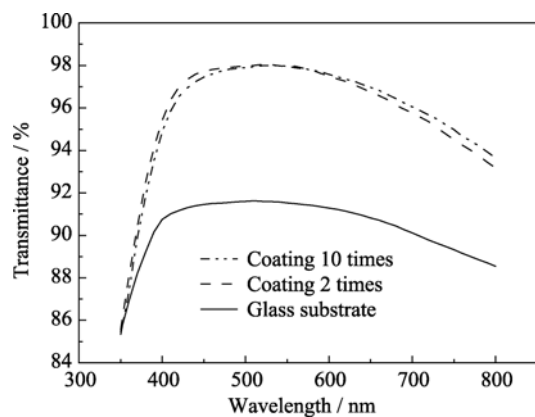


图4 酸洗对自组装次数的影响

Fig. 4 Effect of acid pickling on deposition cycles

带正电荷, 中空二氧化硅纳米粒子表面带负电荷, 在二者之间的静电力作用下 PAA 很难脱离中空二氧化硅纳米粒子表面全部溶解在溶剂中, 由于二者的正负电荷相互抵消导致中空二氧化硅纳米粒子表面负电荷密度变小, PAH 与中空二氧化硅纳米粒子之间的静电力变弱, 使自组装过程变得困难, 吸附达到饱和和所需的自组装次数过多, 而在离心过程中加入大量盐酸会使原本胺化的 PAA 重新羧基化溶解在溶剂中, 中空二氧化硅纳米粒子表面负电荷密度增加, 自组装变得容易进行, 故只需交替自组装

1~3 次基材表面的纳米粒子即可达到饱和。

图 5(a, b)为用未经酸洗的原料 A 制备的减反射薄膜在放大 10 万倍和 1 万倍时的形态; 图 5(c, d)为用经过酸洗的原料 B 制备的减反射薄膜在放大 10 万倍和 1 万倍时的形态, 对比图 5(a)和图 5(c)发现, 基材表面粒子的密集程度和均匀程度基本相同, 图 5(b)和图 5(d)显示了薄膜的整体形态, 纳米粒子铺满基材表面。

2.2.2 自组装次数对减反射薄膜透光率的影响

用 B 原料涂膜, PAH 水溶液及中空二氧化硅纳米粒子水分散液质量分数为 1%, 中空二氧化硅纳米粒子水分散液 pH 为 2.5, 自组装时间为 10 min。分别测自组装 1、2、3 次的薄膜的透光率。透光率结果如图 6 所示。

从图 6 可见, 经过 1 次自组装制备的薄膜在最佳波长($\lambda=500$ nm)处的透光率 $T_{\max}=96.6\%$, 这是由于 PAH 和中空二氧化硅纳米粒子之间的静电力较弱, 自组装 1 次不能达到饱和状态, 吸附的中空二氧化硅纳米粒子数量不足^[14], 当粒子间间隙大于可见光波长时, 就会造成入射光的散射, 导致透光率值下降; 经过 2 次自组装制备的薄膜在最佳波长($\lambda=520$ nm)处的透光率 $T_{\max}=98.1\%$, 由于自组装 2 次吸附的中空二氧化硅纳米粒子数量增加, 填补了粒子间的间隙, 使散射光减少, 透光率值提高; 经

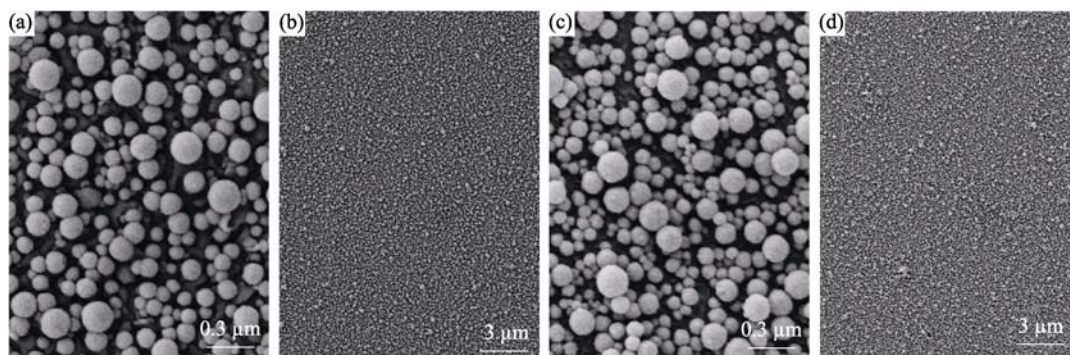


图 5 非酸洗(a, b)和酸洗(c, d)工艺所制备的单层减反射薄膜的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the single-layer anti-reflection coatings by no acid pickling (a, b) and acid pickling(c, d)

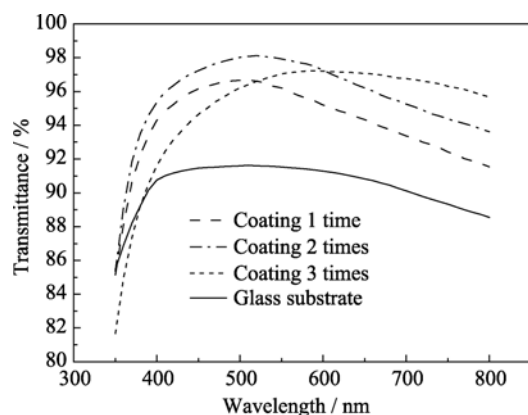


图 6 自组装次数对薄膜透光率的影响

Fig. 6 Effect of deposition cycle on the transmittance of the coatings

过 3 次自组装制备的薄膜在最佳波长($\lambda=580$ nm)处的透光率 $T_{\max}=97.2\%$, 且最佳波长明显向宽波段移动。这是由于自组装 3 次吸附的中空二氧化硅纳米粒子数量持续增加, 造成了纳米粒子大量堆积, 膜层变厚, 偏离了膜系设计的理论厚度, 使最大透光率值下降。图 7(a, b)显示经过 1 次自组装制备的减反射薄膜的形态。基材表面纳米粒子排布稀疏, 粒子之间间隙较大, 部分粒子间的间隔超过了 100 nm, 易造成入射光的散射; 图 7(c, d)显示经过 2 次自组

装表面的纳米粒制备的减反射薄膜的形态。基材子相对密集, 粒子间的间隙已远小于入射光的波长; 图 7(e, f)显示经过 3 次自组装制备的减反射薄膜的形态。基材表面的纳米粒子大量堆积叠加。

2.2.3 中空二氧化硅纳米粒子水分散液的 pH 值对减反射薄膜透光率的影响

用 B 原料涂膜, 设计五组平行试验, 只改变中空二氧化硅纳米粒子水分散液的 pH 值(图 8)。PAH 水溶液及中空二氧化硅纳米粒子水分散液的质量分数为 1%, 自组装次数为 2 次, 自组装时间为 10 min。当 $\text{pH}=1.5\sim 2.5$ 时, 薄膜在最佳波长处的透光率 T_{\max} 由 95.3%逐渐升高到最大值 98.1%, $\text{pH}>3.0$ 时, T_{\max} 由 97.4%逐渐减小。这是因为中空二氧化硅纳米粒子分散液的 pH 过低时, 纳米粒子表面负电荷密度小^[13, 21], PAH 与中空二氧化硅纳米粒子之间的静电力弱, 自组装吸附的纳米粒子数量少; 随着 pH 值的增大, 中空二氧化硅纳米粒子表面负电荷密度增加, PAH 与中空二氧化硅纳米粒子之间的静电力增强, 基材单位面积上吸附的中空二氧化硅纳米粒子数目增多, 但随 pH 值的进一步增大, 中空二氧化硅纳米粒子表面电荷密度过大, 中和中空二氧化硅纳米粒子表面负电荷所需的 PAH 数量增加, 在基材表面每

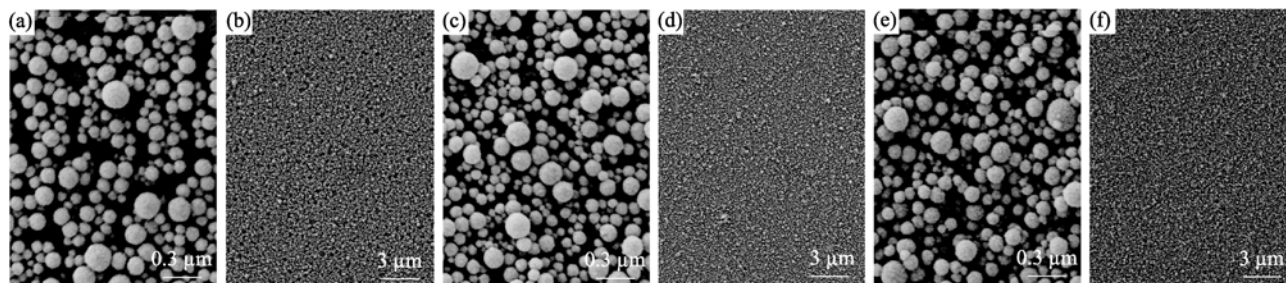


图 7 不同自组装次数所制备的单层减反射薄膜的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of the single-layer anti-reflection coatings with various deposition cycles
(a, b) Coating 1 time; (c, d) Coating 2 times; (e, f) Coating 3 times

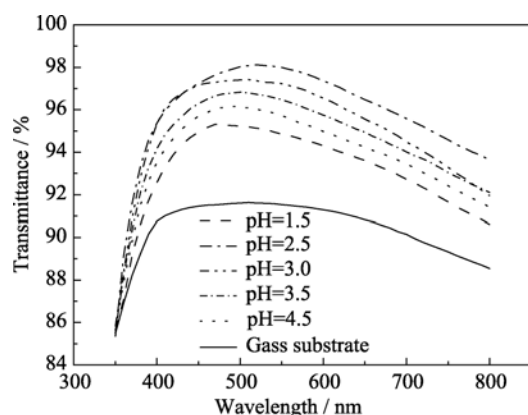


图8 中空二氧化硅纳米粒子分散液的pH值对薄膜透光率的影响

Fig. 8 Effect of pH value of the hollow silica nanoparticle dispersion on the transmittance of the coatings

次吸附的PAH数量一定的情况下,吸附达到饱和所需的中空二氧化硅纳米粒子数量随之减少,导致纳米粒子间间距增大。当粒子之间间隙大于入射光波长时会造成入射光的散射,导致最大透光率值下降,薄膜的具体性能参数详见表2。

实验结果表明,在酸洗工艺条件下,pH=2.5时透光率达到最大值,这一结果与Du等^[13]探索出的pH=3为最优的报道有一定差异。这是由于在本实验中采用了酸洗工艺,会增加中空二氧化硅纳米粒子表面负电荷的释放,而在自组装的过程中通过增加中空二氧化硅纳米粒子分散液的pH值增加了中空二氧化硅粒子表面的负电荷密度,酸洗工艺条件下达到最佳透光率的pH值相对较小。

2.3 宽波段双层减反射薄膜的制备

根据光的干涉原理,双层减反射薄膜须满足以下条件^[11, 22]:

$$n_1 d_1 = n_2 d_2 = \lambda_0 / 4, \quad (2)$$

$$n_1^2 = n_2 n_s, \quad (3)$$

$$n_2^2 = n_0 n_1 \quad (4)$$

其中 d_1 , d_2 分别为底层膜和表层膜的厚度, n_0 , n_1 , n_2 , n_s 依次为空气、底层膜、表层膜和基材的折射率, λ_0

为入射光的干涉波长,其计算公式为:

$$\lambda_0 = 2\lambda_1\lambda_2 / (\lambda_1 + \lambda_2) \quad (5)$$

λ_1 和 λ_2 分别为波长范围的起点和终点值,计算求得膜材料的理论厚度和折射率,并选择粒径和空腔体积分率与其相匹配的中空二氧化硅纳米粒子来制备相应的底层膜和表层膜。

设计两组平行试验:1)选用PAA/TEOS用量为0.75 g/3.50 mL的中空二氧化硅纳米粒子作为底层膜材料,PAA/TEOS用量为1.00 g/2.20 mL的中空二氧化硅纳米粒子作为表层膜材料,交替自组装涂膜,自组装次数各为2次;2)选用PAA/TEOS用量为0.90 g/2.00 mL的中空二氧化硅纳米粒子作为单层膜材料,交替自组装涂膜,自组装次数为2次。两组试验均以玻璃为基材,涂膜的工艺条件保持不变,用紫外-可见-近红外分光光度计检测薄膜的透光率。结果如图9所示。

从图9(a)可见,与空白玻璃相比,单层减反射薄膜的透光率在可见光范围内有明显提高,且在350~600 nm波长范围内的透光率高于双层减反射薄膜,但在600 nm波长后透光率开始下降,在800~1500 nm波长范围内的透光率的增幅较小(图9(b));而双层减反射薄膜的透光率在可见-近红外波长范围内均有明显提高,在400~1500 nm波长范围内将玻璃的透光率提高了5.5%以上,且在600~1500 nm波长范围的透光率明显高于单层减反射薄膜。根据光的干涉原理和实验设计,单层减反射薄膜的最佳设计波长 $\lambda \approx 500$ nm,在此处透光率达到98%,但由于单层减反射薄膜仅能在较窄的波段范围内(350~800 nm)可提高玻璃的透光率;而实验中所设计的双层减反射薄膜是由折射率渐变的两层薄膜所组成,且膜厚不同,根据Fresnel方程和光的干涉原理^[3, 8, 22],入射光在透过上述双层减反射薄膜时会发生两次相消干涉,从而可在宽波段范围内有效提高透光率。

表2 制备的单层防减反射薄膜的具体性能参数

Table 2 The specific property parameters of single-layer anti-reflection coatings

Sample	Hollow silica nanoparticles dispersion pH	Thickness of the coatings / nm	Refractive index of the coatings	Optimized wavelength / nm	Maximum transmittance / %
1	1.5	72	1.18	475	95.3
2	2.5	101	1.23	520	98.1
3	3.0	96	1.22	510	97.4
4	3.5	91	1.21	505	96.8
5	4.5	79	1.20	495	96.2

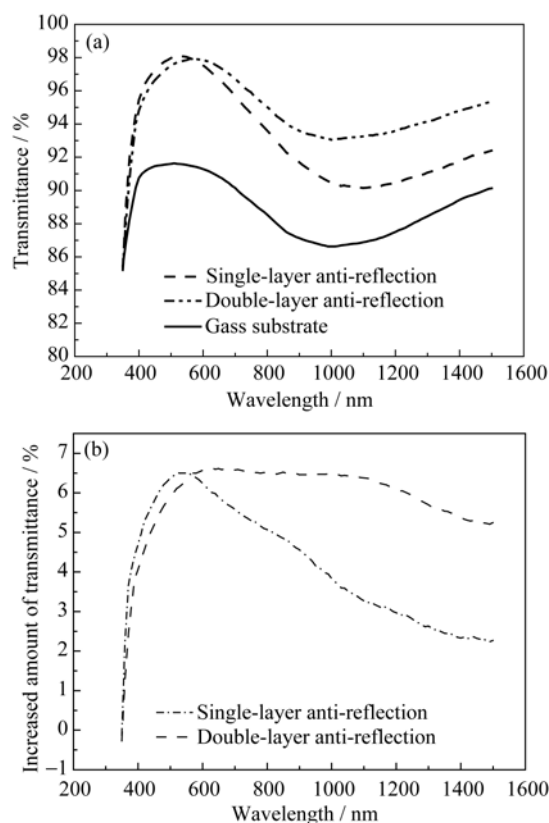


图 9 宽波段双层减反射薄膜与单层减反射薄膜的透光率
Fig. 9 Transmittance of both double-and single-anti-reflection coatings
(a) Transmittance; (b) Increased amount of transmittance

3 结论

采用改进的 Stober 水解法合成粒径和空腔体积率可以精确调控的中空二氧化硅纳米粒子, 当氨水和无水乙醇体积比为 6.75/140 时, 合成的中空二氧化硅纳米粒子呈规整的核壳结构。在一定范围内, 中空二氧化硅纳米粒子的粒径随 PAA 用量的增加而增大, 空腔体积率随 TEOS 用量的增加而减小。通过自组装法制备得到光学性能优异的单层和双层减反射薄膜, 其中单层减反射薄膜在 350~800 nm 波长范围内可显著提高玻璃的透光率, 在最佳波长 ($\lambda=520$ nm) 处将玻璃的透光率由 91.6% 提高到了 98.1%; 双层减反射薄膜在 400~1500 nm 波长范围内将玻璃的透光率提高了 5% 以上。在自组装过程中, 通过酸洗工艺明显提高了中空二氧化硅纳米粒子表面的电荷密度, 将自组装次数由 10 次降低为 2 次, 在大幅度提高减反射薄膜透光率的同时简化了工艺条件, 从而为自组装工艺应用于减反射薄膜的工业化生产提供了可行性。

参考文献:

[1] WANG G H. Development of anti-reflection film for LCD. *Image*

Technology, 2008, **1**: 14–16.

- [2] WALSH G. Automobile windscreen rake, spectacle lenses, and effective transmittance. *Optometry and Vision Science*, 2009, **86**(12): 1376–1379.
- [3] CHEN D G. Anti-reflection (AR) coatings made by Sol-Gel processes: a review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, **68**(3/4): 313–336.
- [4] NUBILE P. Analytical design of antireflection coatings for silicon photovoltaic devices. *Thin Solid Films*, 1999, **342**(1/2): 257–261.
- [5] WANG S D, HUANG F H. Antireflection coatings formed from polyelectrolyte multilayers on PMMA substrate. *Surface Engineering*, 2011, **27**(4): 279–285.
- [6] ZHANG J C, XIONG L M, FANG M, *et al.* Wide-angle and broadband graded-refractive-index antireflection coatings. *Chinese Physics B*, 2013, **22**(4): 044201.
- [7] IBN-ELHAJ M, SCHADT M. Optical polymer thin films with isotropic and anisotropic nano-corrugated surface topologies. *Nature*, 2001, **410**(6830): 796–799.
- [8] CHU J Y, CHIUUEH M H, CHEN C T, *et al.* 17.2% efficiency multicrystalline solar cells by optimizing structure of the $\text{MgF}_2/\text{SiN}_x$ double antireflection layer. *Journal of Photonics for Energy*, 2011, **1**(1): 1–9.
- [9] KORKMAZ S, ELMAS S, EKEM N, *et al.* Deposition of MgF_2 thin films for antireflection coating by using thermionic vacuum arc (TVA). *Optics Communications*, 2012, **285**(9): 2373–2376.
- [10] PERALES F, HERRERO J M, JAQUE D, *et al.* Improvement of MgF_2 thin coating films for laser applications. *Optical Materials*, 2007, **29**(7): 783–787.
- [11] WALHEIM S, SCHAFFER E, MLYNEK J, *et al.* Nanophase-separated polymer films as high-performance antireflection coatings. *Science*, 1999, **283**(5401): 520–522.
- [12] SUN Z J, LUO Y W. Fabrication of non-collapsed hollow polymeric nanoparticles with shell thickness in the order of ten nanometres and anti-reflection coatings. *Soft Matter*, 2011, **7**(3): 871–875.
- [13] DU Y, LUNA L E, TAN W S, *et al.* Hollow silica nanoparticles in UV-visible antireflection coatings for poly(methyl methacrylate) substrates. *Acsnano*, 2010, **4**(7): 4308–4316.
- [14] ZHANG L B, LI Y, SUN J Q, *et al.* Layer-by-layer fabrication of broad-band superhydrophobic antireflection coatings in near-infrared region. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **319**(1): 302–308.
- [15] KOO H Y, YI D K, YOO S J, *et al.* A snowman-like array of colloidal dimers for antireflecting surfaces. *Advanced Materials*, 2004, **16**(3): 274–277.
- [16] LIU X M, DU X, HE J H. Hierarchically structured porous films of silica hollow spheres via layer-by-layer assembly and their superhydrophilic and antifogging properties. *ChemPhysChem*, 2008,

- 9(2):** 305–309.
- [17] XU L G, HE J H. Fabrication of highly transparent superhydrophobic coatings from hollow silica nanoparticles. *Langmuir*, 2012, **28(19)**: 7512–7518.
- [18] WU S H, MOU C Y, LIN H P. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42(9)**: 3862–3875.
- [19] WAN Y, YU S H. Polyelectrolyte controlled large-scale synthesis of hollow silica spheres with tunable sizes and wall thicknesses. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112(10)**: 3641–3647.
- [20] CHEN M, WU L M, ZHOU S X, *et al.* A method for the fabrication of monodisperse hollow silica spheres. *Advanced Materials*, 2006, **18(6)**: 801–806.
- [21] LEE D, OMOLADE D, COHEN R E, *et al.* pH-dependent structure and properties of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanoparticle multilayer thin films. *Chemistry of Materials*, 2007, **19(6)**: 1427–1433.
- [22] PARK M S, KIM J K. Broad-band antireflection coating at near-infrared wavelengths by a breath figure. *Langmuir*, 2005, **21(24)**: 11404–11408.