超轻等离激元结构色涂料

Pablo Cencillo-Abad[1, †], Daniel Franklin[1, 2, †], Pamela Mastranzo-Ortega[1], Debashis Chanda[1, 2, 3]

[1] 纳米科学技术中心，*University of Central Florida*，*12424 Research Parkway Suite 400*，佛罗里达州奥兰多，邮编 *32826*，美国。

[2] 物理系，*University of Central Florida*，*4111 Libra Drive*，物理科学大楼 *430*，佛罗里达州奥兰多，邮编 *32816*，美国。

[3]*CREOL*，光学与光子学学院，*University of Central Florida*，*4304 Scorpius St.*，佛罗里达州奥兰多，邮编 *32816*，美国。

[†]共同贡献。

材料相关事宜及咨询请联系 *D.C.*（邮箱：*Debashis.Chanda@ucf.edu*）。

在自然界中，许多蝴蝶、鸟类、章鱼或鱼类身上鲜艳的色彩，源自微观纹理表面。这些绚丽的色彩由光与其皮肤中无色材料的结构排列之间的相干相互作用产生。相比之下，人造色彩都基于颜料，依赖其组成成分的分子吸收，每种颜色都需要不同的分子。传统颜料着色剂为大批量生产提供了可行的商业方案，且具有角度不敏感性，但其分辨率有限、在大气中不稳定、容易褪色，并具有严重的环境毒性。这些广泛使用的颜料基涂料正在破坏环境和水生生物，并作为热阱加剧全球变暖。然而，迄今为止，所有实现偏振无关、角度无关的全范围结构色工业化生产的尝试都因颜色具有角度依赖性以及制造挑战而失败。在此，我们提出一种亚波长等离激元腔，通过金属自组装结构与超薄光学腔的杂化生成颜色。这种构型兼具偏振不敏感性和角度不敏感性，同时能够提供色彩鲜艳的结构色涂料全色域。在这项工作中，我们介绍了这种独特的结构色生成机制，并展示了仅通过调节结构参数，就能使这些结构在整个可见光谱范围内生成颜色。此外，类似于传统上混合不同颜料以产生新颜色的做法，我们以一种独特方式展示了横向和纵向的“结构混合”，从而拓展了可用的色彩范围。该自组装方法可促进结构在大面积区域及非常规基底上的生长，并实现漫反射与镜面反射着色模式。在牺牲层上生长堆叠结构

我们制备了一种自支撑纳米结构色彩平台，与粘合剂混合后，可转移至任意表面，只需一层亚微米厚的颜料便能赋予表面完整色彩。这种结构色平台提供了一种高度易于集成、超轻量的解决方案，弥合了从概念验证到无毒、耐褪色且环保着色剂实际工业应用之间的差距。

引言

色彩是我们日常生活中最丰富的感官信息来源之一。纵观历史，人类对色彩的着迷推动着人们不断研发更新、更优质的着色剂。从旧石器时代的洞穴壁画，到十九世纪中叶首批合成染料的问世，人们始终积极追求更纯净、耐褪色且环保的着色剂。近几十年来，除了纺织品、化妆品或食品工业中的纯装饰性应用，着色剂研究也在显示技术、光存储、传感、治疗学及功能涂层等领域发挥了重要作用[1,2]。

色彩工程可以通过控制着色剂对白光的吸收或反射响应来实现。所有商业着色剂/颜料都基于吸收机制。这些着色剂会吸收能量与其分子电子跃迁重叠的光子。相反，能量与这些离散跃迁不匹配的光子会被反射，并被观察者感知为颜色。尽管化学着色剂可以大量生产，但其中大多数由难以在回收过程中去除的有毒材料构成，并造成污染

我们的地球生命线——水[3]。由于化学性质不稳定，许多着色剂会随时间褪色，而较高的温度或光照会加速这一过程。此外，由于需要数微米的体积才能获得足够的色彩饱和度，它们的分辨率较低。相比之下，结构着色剂不控制光的吸收，而是控制光的反射或散射方式。结构色是由微米和纳米尺度结构产生的光学现象的结果[4]。值得注意的是，在块体状态下，构成材料会呈现完全不同的色调，甚至是无色的。由光子晶体[5–9]或超表面[10–13]等工程化结构产生的颜色，近年来因其相较于化学着色剂的显著优势而受到越来越多的关注。结构色以强烈的亮度和饱和度为特征，并且对化学试剂、严苛的环境条件以及高照明强度具有更高的稳定性[14,15]。此外，它们还能够提供动态可调性和突破衍射极限的分辨率，这两点对于显示应用都至关重要[16–18]。然而，由于其响应的几何本质，结构色通常会呈现方向性效应，即其颜色会随观察者的位置以及入射光的角度和偏振而变化。更重要的是，许多已提出的架构依赖于成本高昂且产能低的纳米加工技术，与大规模生产并不兼容。总体而言，这些限制阻碍了此前报道的所有结构色技术实现商业化。因此，迄今为止，市场上尚无与角度无关的结构漆也就不足为奇了[19]。

在此，我们提出一种亚波长等离激元腔，通过将入射光与间隙等离激元耦合，克服了这些挑战，同时提供了一个可调的平台，可呈现不受角度和偏振影响的鲜艳结构色。该

结构采用一种适用于大面积、通用性强且可重复的技术制备：铝纳米岛在电子束蒸发器中自组装于透明氧化物涂层铝镜之上。通过几何参数调控间隙等离激元色散，这些人工设计的纳米结构的光学响应可在整个可见光谱范围内调谐，从而形成完整色域。在所提出的架构中，亚波长光学腔确保了高度的角度不敏感性，而自组装层的随机特性则带来偏振无关性，并可在选定光谱带实现近乎 100% 的吸收。蒸发工艺仅依赖广泛应用的工业技术，与多种基底兼容，并能利用其散射特性，在采用微观波纹表面或平坦表面时，分别呈现漫反射与镜面反射着色模式。电子束蒸发器广泛应用于电子学、半导体、光学乃至航空航天等行业。除此之外，雷克萨斯蓝是唯一一种工业化生产的、基于简单法布里-珀罗共振的结构色，实际上采用电子束蒸发器制备[20]。我们提出了通过结构的横向和纵向混合来扩展可用色彩空间的机制，这与传统颜料混合方案类似。最后，为展示我们平台在无机金属结构着色方面的商业化能力，我们在水溶性牺牲层上形成双向结构，制得全向色片。随后，将这些结构色薄片与商业粘合剂混合，制成自支撑结构色涂料，其重量仅为市售涂料的几百分之一[21]。传统化学着色依靠对光的体积吸收来产生颜色。与市售涂料所需的数微米厚度相比，我们的超薄涂料只需一层

厚度仅为 150 nm。因此，其巨大的横向尺寸（几十 μm）与厚度（100–150 nm）之比，使其成为世界上最轻的涂料，面密度仅为 0.4 g/m^2。相比之下，波音747需要 500 kg 涂料[22], ，而我们的超轻涂料仅需约 1.3 kg，重量有望惊人地减少约 400 倍，补充信息附录 *I*。我们的方法提供了首个环境友好、可大规模生产、多色且自支撑的平台，可为任何表面赋予纳米结构着色，从而弥合概念验证与工业化生产之间的差距。

结果

自组装等离激元表面。自然界呈现出丰富多样的化学着色和结构着色。例如，台湾杜鹃的粉色色调（图 1a）源于花青素色素的一种——花青素分子的吸收[23]。相比之下，秘鲁蓝闪蝶呈现的鲜亮金属蓝色（图 1b），主要是由于其翅膀中的片层纳米结构散射蓝色成分所致[24]。然而，动物的结构色往往是由外层皮肤的衍射和散射，以及皮肤内源性色素对互补色的分子吸收共同形成的[25]。这一重要发现启发我们制备一种吸收型结构色素，其中，对特定频率的选择性吸收源自金属纳米结构与亚波长光学腔耦合后经过精心设计的结构共振响应。具体而言，所提出的架构由一层高度密集的自组装铝纳米岛构成，它们位于一层薄薄的氧化铝薄膜之上，并由该薄膜与铝背反射镜隔开（图 1c）。在此结构中，铝纳米岛会共振吸收

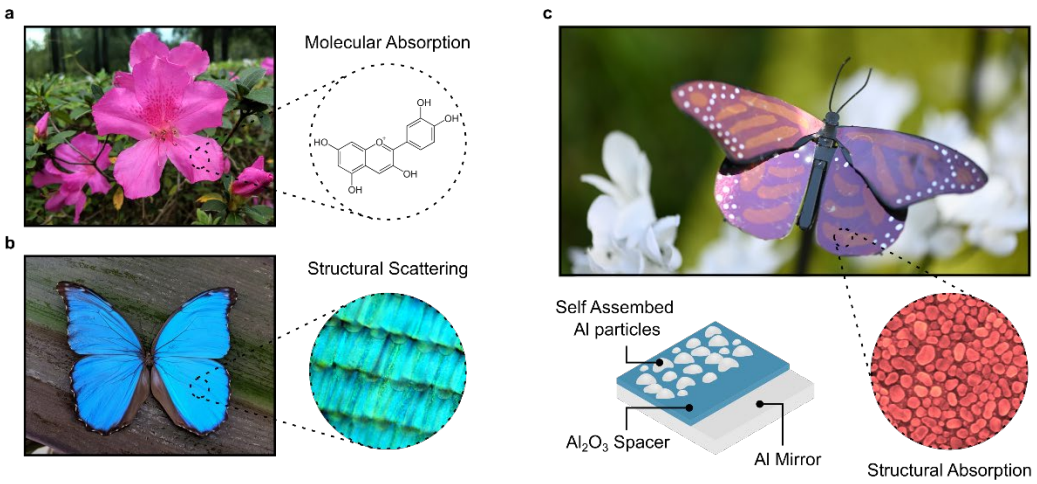


图 1 | 结构　用于颜色生成的结构吸收。 **a**，许多化学物质通过选择性地吸收与其分子电子跃迁相匹配的频率。台湾杜鹃的粉红色源于花青素分子的吸收。**b**，结构色的一个例子见于秘鲁蓝闪蝶。其翅膀上的薄片纳米结构会散射入射光中的蓝色成分，形成其特有的金属蓝色。**c**，由金属纳米岛自组装形成、位于氧化物涂层镜上方的亚波长等离激元腔，通过选择性吸收某些波长并强烈反射其他波长来产生颜色。

特定波长的光，而背反射镜会强烈反射非共振波长的光，从而利用无色材料呈现鲜艳色彩。

与其他依赖低通量、多步骤自上而下技术（如电子束光刻或聚焦离子束）的人工结构方案不同，这些技术不适用于大规模生产；本文提出的架构是在电子束蒸发器中自然形成的成核过程的产物。在自组装生长过程中，由于铝原子彼此之间的亲和力高于其对氧化物基底的亲和力，铝纳米颗粒会形成小团簇。以足够低的速率蒸发纳米级薄膜，可形成具有光学等离激元共振的纳米颗粒单层。重要的是，这一压力和温度控制过程可在单一步骤中确保大面积范围内的高可重复性，从而降低生产成本并实现大规模制造。自组装工艺的动力学

详见补充信息附录 A，技术参数则见方法部分。

近场耦合间隙等离激元的光学响应。纳米结构呈现的颜色，是铝自组装单层的吸收响应与亚波长腔杂化的结果；该腔体由这一顶层、铝背反射镜以及夹在两者之间的介电间隔层构成。因此，任一层的几何结构发生变化，都会改变人眼感知到的颜色。当环境光照射到单层时，特定波长的光所产生的电场可以驱动铝的自由电子在纳米颗粒的几何结构内发生共振振荡。这种集体振荡称为局域表面等离激元共振，其表现还会受到紧密排列的相邻颗粒之间的耦合，以及距离颗粒层仅为亚波长的背反射镜界面的影响。这种复杂的杂化机制会形成间隙等离激元模式，在共振频率[26]下，使金属颗粒的金属/介电质界面处产生强烈的光吸收，并将光紧密限制于此。吸收带的光谱位置因而也决定了人眼感知到的颜色，它明显取决于间隙等离激元色散，而间隙等离激元色散由以下三个参数控制：(1) 纳米岛的尺寸及其空间分布；(2) 其周围环境的折射率；(3) 间隔层的厚度。

通过调节蒸发的铝量，即可轻松控制纳米岛的尺寸。为了研究这种累积工艺能够产生的色彩范围，我们使用挡板控制蒸发过程中样品的部分暴露。这样，通过旋转样品，我们可以形成厚度从 0.5

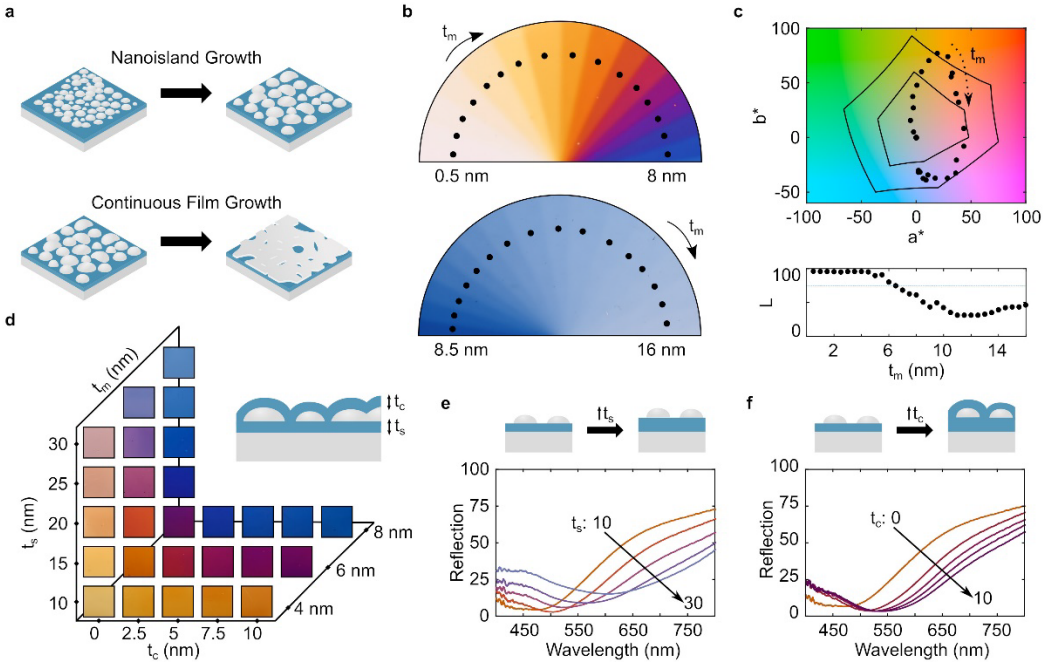


图 2 | 基于可调间隙等离激元色散的色彩空间。a，在沃尔默-韦伯生长模式下，通过调节蒸镀铝的量，可以控制纳米岛的尺寸——上图。若工艺持续足够长时间，则会形成半连续薄膜，抑制等离激元共振，从而使颜色消失——下图。**b**，固定间隔层厚度为 10纳米时，厚度从 0.5 到 16 纳米对应的色彩极坐标渐变。**c**，色轮中各点的 CIELAB 坐标，与 ISO DIS 15339-2 冷固型新闻纸和涂布高级纸标准（内外六边形）进行比较。**d**，调节间隔层和封盖层厚度可扩展可用色彩空间。**e**，**f**，显示随着间隔层和封盖层厚度增加，吸收共振发生红移。

nm 到 16 nm 的极向梯度，厚度增量为 0.5 nm，对应约 11° 的扇形区域，见图 2b。随着厚度质量增加，相邻的纳米岛会聚合形成更大的颗粒，见图2a-顶部。纳米岛尺寸增大使吸收带红移，从而产生不同的色调和饱和度，形成从极低厚度时背反射镜的白色，到黄色、洋红色和蓝色的色彩范围。值得注意的是，由于采用减色法配色方案，吸收带红移会使感知到的颜色蓝移，因为反射光中蓝色成分的强度增加，而黄色和红色成分则相应减弱。如果

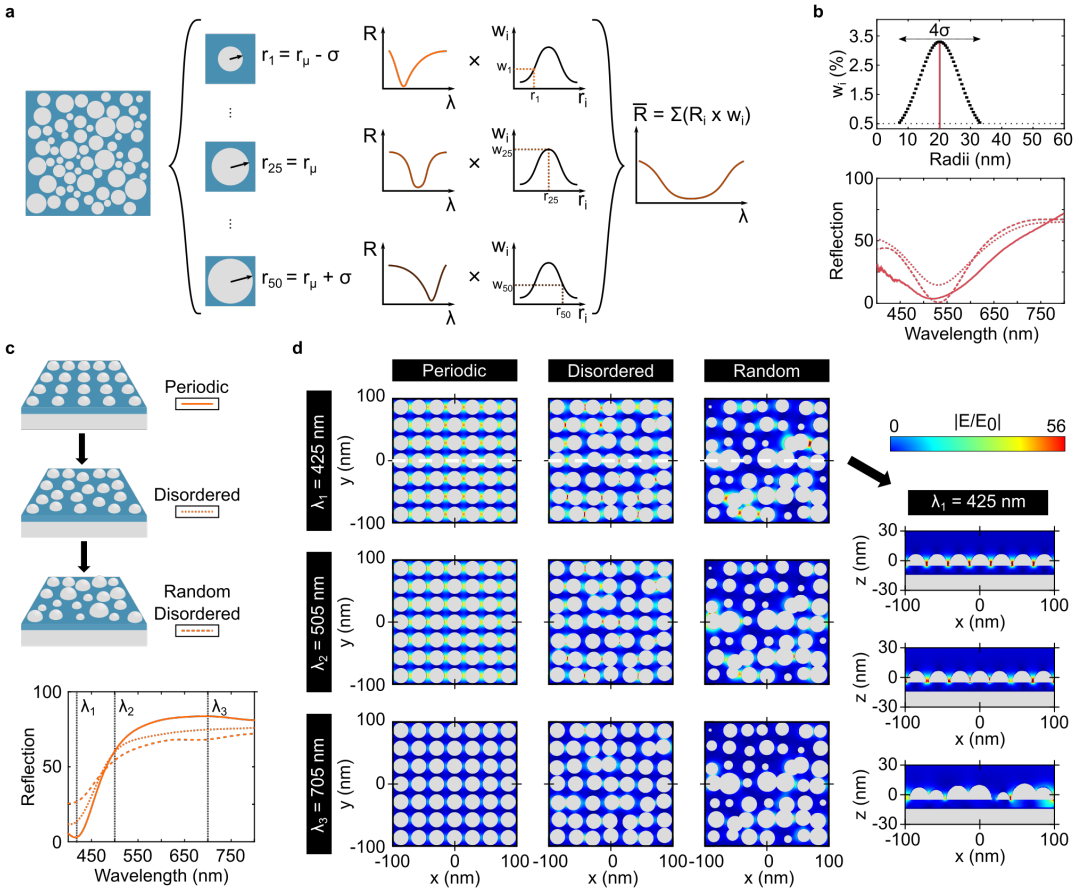


图 3 | 形貌对光学响应的影响。a，通过引入尺寸和空间变化，可以解释光学共振的非均匀展宽。我们通过对 50 个颗粒的反射曲线取平均值来模拟展宽；这些颗粒的半径范围在扫描电子显微镜分析所得平均值的 4 倍标准差以内。**b**，实验数据（实线）、FDTD 平均值（虚线）和加权平均值（点线）对应的半径统计分布（上）和反射曲线（下）。**c**, 对应于 7×7 个等尺寸半球形颗粒在周期性排列和无序排列，以及随机尺寸和无序排列条件下的 FDTD 仿真反射曲线；后者等效于 5纳米自组装。**d**，如面板 c 所示，在三个不同光谱位置处的电场分布。

如果这一过程持续足够长时间，相邻的晶核就会合并，形成半连续薄膜，并最终形成连续薄膜，见图2a底部。从孤立岛状结构转变为连续薄膜时对应的厚度称为渗流阈值。当厚度超过渗流阈值时，金属中的自由电子便能找到穿过自组装结构的路径，从而消除实现

共振等离激元吸收所必需的几何限域，进而使色彩无法产生。在渐变色轮样品中，较高厚度下可以观察到这一现象：蓝色逐渐褪为白色，见图2b。有关生长动力学的更多详情，请参阅补充信息附录 *A*。

除了光谱位移外，厚度质量的增加还会导致光学共振展宽。我们将这一现象归因于纳米颗粒共振的非均匀展宽，这是由形貌和空间分布的双重随机性造成的，如图3所示。一方面，随着厚度质量增加，岛尺寸的变化幅度也会增大，见补充信息附录图1a。为进一步评估这一影响，我们建立了一个半解析模型：根据8纳米厚度质量样品的扫描电子显微镜分析结果，以平均值上下4个标准差范围内50种半球半径对应的周期性岛反射率进行加权平均，从而定义单层的总反射率，见图3a和补充信息附录B。形貌变化幅度增大导致所产生颜色的反射对比度和饱和度降低，同时共振明显展宽，见图3b。另一方面，空间分布的影响可以用相互作用的等离激元谐振器相对位置对其性质的影响这一众所周知的依赖关系来解释[27]。为评估后一种影响，我们针对7×7半球形纳米颗粒进行了一组模拟：在10纳米氧化物间隔层上，采用等效厚度质量为4纳米的颗粒，并分别构成周期性方形阵列、无序阵列和尺寸随机化的无序阵列，见图3c。反射曲线还显示出光谱位移，我们将其归因于纳米颗粒横向杂化产生的新可用模式具有不同能量；这些模式在对称排列中原本是被禁止的，见补充信息附录C。通过比较共振波长处的电场分布，这些推断得到了证实：我们观察到局域场强烈局域于

间隙等离激元模式的典型特征；有序排列和无序排列中均可观察到这一点，如图3d所示。有趣的是，我们清楚地观察到，对于有序结构，只有在共振波长处才会激发偶极共振；而无序排列和随机无序构型即使在远离共振光谱位置时也会出现激发。观察到的非均匀展宽也与经典公式所预测的偶极-偶极相互作用能预期行为高度吻合，该公式为[28]：

$$W = k_e k_\alpha \frac{|\boldsymbol{p}_1||\boldsymbol{p}_2|}{n_e^2 |\boldsymbol{r}_{12}|^3} \tag{1}$$

其中，k_e 为库仑常数，k_α 为取向因子，n_e 为环境的折射率，$|\boldsymbol{p}_1|$ 和 $|\boldsymbol{p}_2|$ 为两个相互作用颗粒的偶极矩模，$|\boldsymbol{r}_{12}|$ 为它们之间距离的模。在这种近场近似下，考虑两个相邻颗粒之间的相互作用，如果它们的尺寸以及形状存在较大差异，则预计对应于给定照明波长的偶极模式将受到较弱的激发，从而导致较低的吸收和较差的反射对比度。此外，空间无序展宽可以通过对颗粒之间的距离取平均来理解：其中一些颗粒会发生相长干涉，而另一些则会因相位不一致而发生相消干涉。最后需要指出的是，不同于从光源发出的透射色，所有减法色都缺乏纯度（纸张印刷与LED显示屏相比）。在这种情况下，自组装的高密度堆积对于将杂化模式带入可见光范围，同时确保单个纳米级薄层呈现鲜艳色彩，发挥着关键作用；但它也加剧了由非球形颗粒的动态去极化所导致的共振展宽，见补充信息附录*D*。尽管所有因素

都已考虑在内，但通过在自组装生长之前进行预处理步骤，仍可获得光谱纯度更高的颜色；不过，这将牺牲我们方法所提供的制备简便性。为了更好地理解这种耦合机制，我们还建立了一个理论模型，并将其与FDTD仿真进行了比较，相关结果见补充信息附录*D*。

为了评估自组装等离激元结构所产生色域的质量，我们根据梯度样品中各厚度对应的反射光谱计算了 L*a*b* 坐标（见方法），并将其以黑点形式绘制在 CIELAB 色彩空间中，如图2c所示。为了与印刷行业采用的两项色彩质量标准进行比较，我们叠加展示了 ISO DIS 15339-2 中规定的冷固型新闻纸和涂布高级纸技术标准（分别对应内六边形和外六边形）。我们发现，在色彩空间的很大一部分区域内，自组装等离激元色彩的表现超过了新闻纸标准，甚至达到涂布高级纸所呈现的某些颜色的质量。然而，尽管通过仔细选择其他几何参数，可以在某些区域扩展等离激元结构的色彩空间，但由于其具有减色特性，单层单个粒子无法产生绿色。为了解决这一限制，我们将在下文介绍两种不同的颜色混合方案。

由于金属-介质界面处存在强场约束，等离激元共振对环境变化极为敏感[28,29]。在自组装结构上方添加封盖层，可通过移动纳米岛层的共振光谱位置，进一步调控颜色响应。对于质量厚度分别为4、6和8纳米，且氧化物间隔层厚度固定为10纳米的样品，我们

每次以2.5纳米的增量生长氧化铝封盖层，并监测颜色变化，如图2d所示。6纳米样品的反射曲线见图2f。显然，封盖层的存在会使等离激元共振红移，从而产生蓝色成分更高的颜色。补充信息附录D中介绍的偶极-偶极能量相互作用经典公式体现了这一现象。随着封盖层厚度增加，更多能量分布于介电常数较高的介质中，粒子间相互作用随之减弱。这会降低杂化能，从而使共振波长变长。从应用角度来看，这一顶层尤为重要。尽管铝因其天然氧化层而在大气中具有很强的化学稳定性，我们发现这些结构容易受到强污染物和物理接触的损害。为此，我们使用市售的聚氨酯透明涂层（DuraClear清漆，Americana）对样品进行封盖。有趣的是，如补充信息附录E所示，这些样品在防护物理接触并增强抗化学液体泼溅能力的同时，仍保持了鲜艳的颜色。

控制该结构光学响应的最后一个因素，是由透明氧化铝间隔层厚度所决定的间隔层。如图2d所示，对于质量厚度分别为4、6和8纳米、间隔层厚度在10至30纳米之间变化的样品，间隔层厚度的变化会使结构呈现显著的颜色变化。6纳米纳米颗粒层的反射曲线如图2e所示。我们观察到，随着间隔层增厚，谐振向较长波长移动，整体反射率升高，因而颜色的饱和度降低。我们采用非对称亚波长腔的干涉理论解释这种多层堆叠结构的行为，其中底部反射镜和顶部纳米结构自组装

层构成两个极限界面，而夹在它们之间的超薄介电材料（氧化铝）间隔层则控制两层金属层之间的垂直耦合。此构型对于实现纳米结构等离激元自组装层近乎100%的吸收率至关重要；只有当纳米颗粒层在满足相位匹配条件[30]的波长处发生场增强时，才会出现这种吸收。与传统法布里-珀罗谐振腔不同，传统谐振腔中的相位仅通过光在介电材料中的传播而累积，且只有当腔长与光波长成比例时才能满足谐振条件；自组装铝纳米岛上激发的间隙等离激元模式具有色散特性，会引入具有非平凡相移和高损耗的界面，因此即使厚度远低于谐振波长、处于深亚波长范围，也能产生吸收共振。随着间隔层进一步增厚，相位失配会导致吸收响应减弱，颜色饱和度降低。间隔层厚度足够大时，还可进一步验证这种近场耦合间隙等离激元模式与远场法布里-珀罗模式的不同性质。当介电间隔层足够厚（达到$\lambda/4n_s$的倍数）时，远场效应占主导，传播过程中累积的相位可以满足谐振条件，如同典型的法布里-珀罗谐振腔，从而在反射曲线上产生一个尖锐的谷，补充信息附录图*10*。尽管这种谐振能够产生饱和度更高的颜色，但该模式纯粹的几何本质使其具有很强的角度依赖性，极大地限制了其实用应用；这进一步证明了在这种新型自组装超薄结构中设计近场耦合间隙等离激元的根本优势，而本文正是利用了这一优势。

用于结构色的多功能平台。 在低温下采用常规蒸发技术生长该结构，使其能够应用于各种各样的基底。为证明所提出的等离激元自组装结构具有多功能性，我们在蝴蝶形聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）模板上生长了多个堆叠结构，制成多色蝴蝶，如图4a所示。这些结构色具有偏振不敏感性和角度不敏感性，充分展现出其相较于许多其他已报道结构设计方法的优势。一方面，偏振不敏感性源于无序自组装层的各向同性特征，其中的纳米岛没有明显的生长方向或取向。如预期所示，图4b展示了在非偏振光和两种相互正交的线偏振态下拍摄时，蝴蝶组装体的颜色没有明显差异。这一多层结构的特点对于集成到依赖偏振光的器件中至关重要，例如液晶显示器。另一方面，腔体的亚波长特性使该结构的颜色几乎不受入射角影响。从天顶角和方位角的三种不同组合下拍摄的蓝色艺术蝴蝶照片清楚地表明，无论入射角如何变化，其颜色都能保持不变，如图4c所示。事实上，进一步研究（补充信息附录*F*）发现，该结构在高达60°的角度下仍能保持颜色。

这种独特的大面积自组装制备方法能够适用于不同基底，为将堆叠结构集成到弹性平台上铺平了道路，同时不会损失色彩质量。我们在铝镀层聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）条带上制备了三个样品，其纳米颗粒层厚度分别为5、8和12纳米，并采用固定厚度为10纳米的氧化铝间隔层。这三种构型对应于

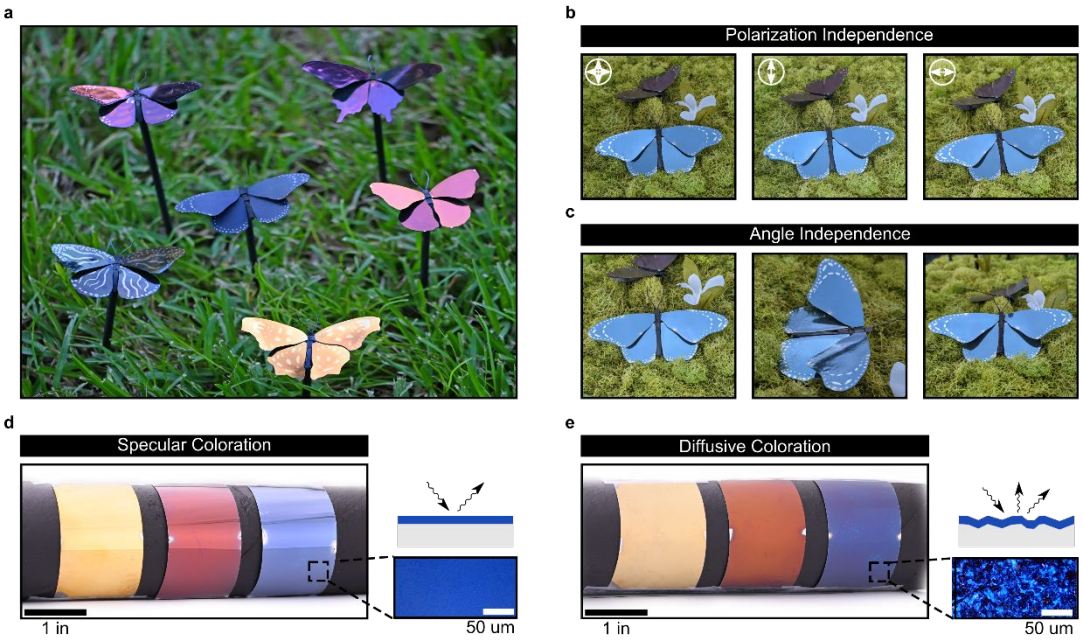


图 4 | 双重色彩模式、偏振无关性和角度不敏感性。a，蝴蝶园中展示了种类繁多、色彩各异的蝴蝶翅膀。**b**，涂覆结构蓝色的艺术蝴蝶模型在非偏振光（左）以及两个正交线偏振态（中、右）下拍摄时，均保持了原有色彩。**c**，如三种不同的方位角与天顶角组合所示，蝴蝶的颜色也不受角度影响。**d-e**，自组装制备工艺用途广泛，可适用于多种基底。使用平整和喷砂PET条带作为柔性基底，在**d，**镜面反射和**e**漫反射着色模式下形成三原色。

青、黄、品红色彩模式中的三原色，如图4d所示。平坦基底上观察到的镜面着色虽然鲜艳夺目，但在许多应用中并不实用。对于这类情况，可使用波纹基底实现漫反射着色模式。在漫反射着色模式下，通过仔细地对基底进行纹理化，可以控制反射光的散射程度。我们在喷砂PET条带上生长纳米堆叠结构，从而实现漫反射着色，如图4e所示。与产生镜面着色模式的平坦基底不同，采用微纹理基底可使表面均匀地漫射光线，避免出现令人不便的镜面反射光条，同时保持对角度和偏振的不敏感性。

通过结构混合扩展色域。通过改变几何参数，可以调节结构的颜色响应。然而，受原色种类限制，往往难以获得更丰富的色彩范围。受传统混色原理的启发——即混合多种颜料以产生间色——我们以一种独特的方式展示了无需新材料、通过“结构混合”产生新颜色的方法。我们将覆盖有质量厚度为5纳米和10纳米的纳米岛的区域并排生长，通过仔细选择由每种颗粒构型覆盖的面积比例，控制最终的颜色外观。我们将控制参数 α 定义为等效10纳米纳米岛所覆盖面积与两种构型覆盖总面积之比，见图5a。我们使用光刻掩模定义长度为100微米、宽度从0到100微米且以10微米为步长变化的子像素，并在其上覆盖10纳米纳米岛。随后用质量厚度为5纳米的纳米岛覆盖其余区域，制备出 α 值介于0到100之间的样品。采用这种方法，我们针对10、15和20纳米的腔长值制备了三种样品，见图5b。像素几何结构特意设计为棋盘式排列，像素尺寸小于100微米，以减少色彩混叠，并使表面颜色在肉眼看来更加平滑。图5c展示了选定样品的显微成像插图。这种并排混合机制可以用简单的加法规则来解释。对于给定的反射曲线 R_A 和 R_B，它们分别对应颜色基A和B，混合比为 α，则总反射率为：

$$R_{tot} = (1-\alpha)\cdot R_A + \alpha \cdot R_B$$

固定10纳米氧化物层的混合物的反射曲线见图5d，其中可以观察到从一种基底到另一种基底的过渡。这在

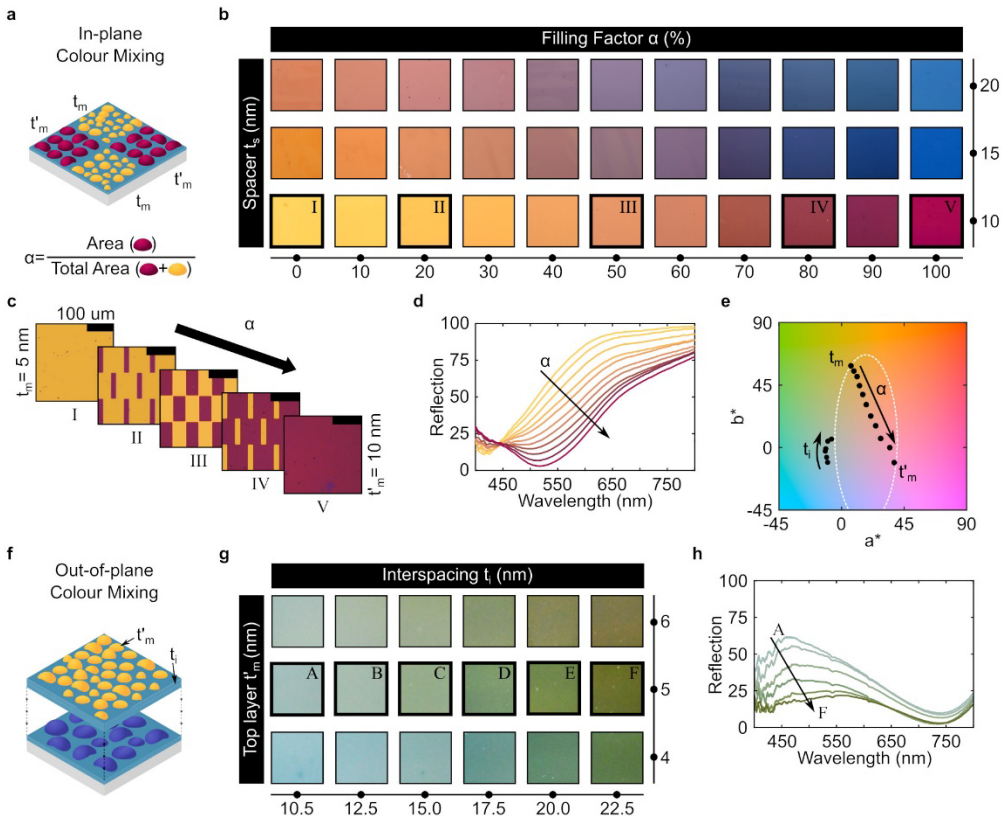


图5 | 通过结构混合扩展色域。a，通过控制两种构型所覆盖的面积比例，可以依据简单的加法规则定义反射曲线。**b**，间隔层厚度为10、15和20纳米时，混合比例从0到100%的样品相机照片。**c**，b中标示样品的显微图像。**d**，随着比例增加，反射曲线由纯基底A逐渐过渡到纯基底B。**e**，对应于b和g面板中间隔层厚度为10纳米的样品的CIELAB 色彩空间。叠加的白色虚线表示由图3c中色轮定义的空间。**f**，通过多层结构可以生成新的颜色。**g**，单层无法获得的绿色色调，可以通过堆叠具有不同间距厚度的两个自组装体来生成。**h**，调节自组装体之间的间隔层可以控制腔体的光学响应。

图5e中更加清晰，我们用黑点标出了与α 取值从0到100相对应的 L*a*b* 坐标。作为参考，图2c中分析的厚度色轮所定义的色彩空间以白色虚线叠加显示。值得一提的是，通过仔细选择面内混合比例，可以生成由两个基底对应坐标所定义线段中的任意颜色，补充信息附录*G*。

面内混色确实能够扩展色彩范围，使我们能够生成基底所定义区域内的任意颜色。然而，它无法生成该区域边界之外的颜色。因此，要生成绿色色调，就需要绿色基底。但由于等离激元自组装具有减色特性，因此无法产生绿色。不过，通过生长等离激元纳米粒子多层结构，可以突破这一限制，见图5f。在这种多层结构配置中，引入了两个额外的几何参数来控制颜色外观：额外一层的厚度质量，以及纳米岛薄膜之间的间隔层。我们在由铝镜、10纳米氧化物层和等效厚度为10纳米的纳米岛构成的基底结构上，生长三种顶层，分别对应4、5和6纳米的自组装层，并设置10.5至22.5纳米不等的氧化物间隔层，从而生成丰富多样的绿色色调，见图5g。等效厚度为5纳米的顶层对应的反射曲线见图5h，这些曲线的 L*a*b* 坐标则以点的形式绘于图5e。由此可见，面外混色方案确实能够将色彩范围扩展至单个等离激元层无法实现的区域。尽管双层结构中的反射率较低，这是由于双层等离激元层产生了双重吸收，但仔细研究所有几何参数有助于部分减轻这一影响。事实上，间隔层和顶层几何参数与底部自组装层及间隔层厚度相结合，提供了额外的自由度，可扩展可用色域，并引入具有不同饱和度和亮度的新颜色，补充信息附录*H*。值得注意的是，从工业角度来看，这些新层不会显著增加制造的复杂性，因为它们可以在同一腔室内通过单个工艺步骤生长，所需额外时间或成本很少。额外增加一层

等离激元薄膜也可以纳入分析模型：在单层堆叠结构的顶部增加两个额外的层，即介电间隔层和用于描述上层等离激元层的额外有效介质。

结构色涂料。 用于生长自组装结构的制备流程，便于将其整合到许多已采用兼容系统的工业流程中。尽管如此，该平台从根本上受限于必须生长原位结构。这严重限制了其在需要使用不兼容真空环境的基底，或需要覆盖大面积等场景中的适用性，因为限制因素始终是所用蒸发设备的具体规格。若要成为商用化学着色剂的现实替代品，多层结构理想情况下应以独立平台的形式提供，制备完成后可转移至任意基底上。我们在牺牲层上依次蒸发沉积双面镜面对称堆栈，其两侧各由氧化铝保护盖层、等离激元自组装结构和氧化铝间隔层构成，并共用一面镜面。制备结束时去除牺牲层，即可得到可调谐自支撑双彩色薄片，见图 6。我们选择对称生长这些结构，以确保均匀着色；不过，也可以采用非对称构型生长薄片，使每一面呈现不同颜色，从而形成新的混色效果，类似于此前探索的面内混色方案。将结构从基底上剥离后，薄片可干燥储存为粉末形式（图 6b），也可保存在有机溶剂中（此处使用丙酮；图6c）。剥离后的薄片形状和尺寸不规则，横向尺寸为 20–150 μm。为提高涂层均匀性和

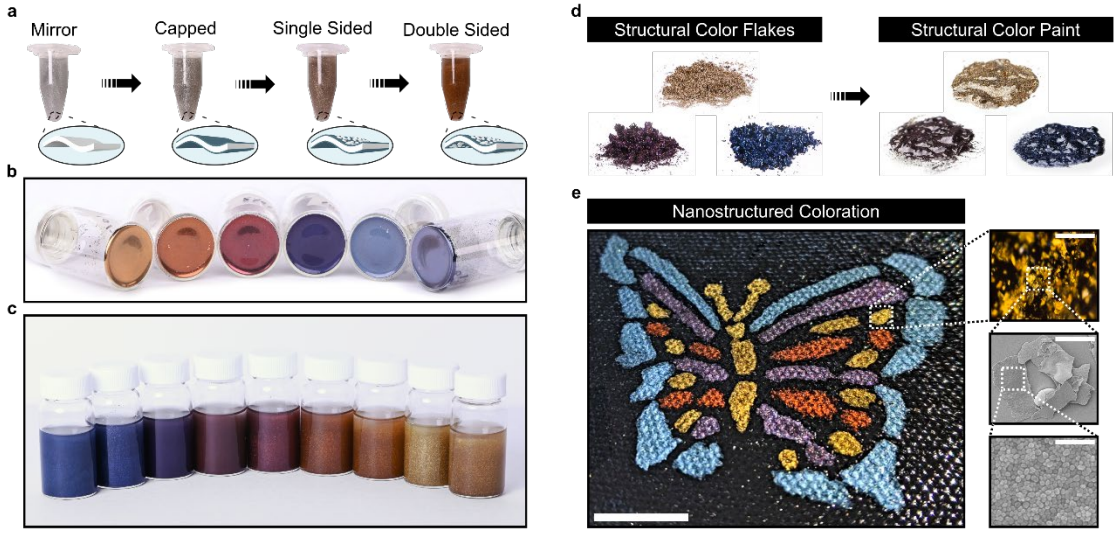


图 6 | 结构色涂料。a 在牺牲层上依次生长双向堆叠结构，形成彩色薄片。**b** 和 **c**，彩色薄片可干燥储存，也可分散在溶液中。**d**，将薄片与干性油混合即可制成涂料。这种简单配方以薄片为颜料、以油为粘合剂，可用于将纳米结构着色效果赋予任何表面。**e**，在黑色画布上绘制的多彩艺术蝴蝶照片，画布使用一组亚麻籽油基等离激元涂料绘制，展示了该平台的商业可行性。插图分别为显微镜图像（上）和扫描电子显微镜显微图（下）。蝴蝶的比例尺为 1 英寸；插图的比例尺从左上到右下依次为 1 mm、100 μm、75 μm 和 100 nm。

提升涂覆效率，最后进行超声处理和过滤，使薄片的横向尺寸降至数十 μm，见补充信息附录 *I*。

为了展示这一平台在无机金属着色方面的商业潜力，我们将结构色薄片与干性油（亚麻籽油，Gamblin）混合配制成涂料，见图 6a。该混合物呈现了最简单的涂料形式：薄片是颜料，油则是粘合剂，可将颜料转移至目标基底。随后，这种混合物可用于涂覆表面，适用于其他情况下无法使用真空系统的场景。图 6b 展示了一个这样的例子：我们在黑色画布上绘制了一只艺术风格的多色蝴蝶。尽管不同的目标表面需要更谨慎地选择粘合剂，并且可能需要在涂料配方中使用其他化学

添加剂，但此处展示的结构色涂料很容易适配。事实上，只要使用非腐蚀性化学品，薄片的自组装结构便是一个通用平台，不受所用具体涂料组分的限制。最后，从商业角度来看，还有两项特点使这种结构色涂料成为工业化生产的极有潜力的候选方案。首先，与采用有毒污染性组分的化学着色方案不同，所制备的薄片仅使用铝及其氧化物等无毒材料，以及作为牺牲层的可生物降解水溶性聚合物（见方法），从而避免造成有害的环境影响。其次，结构色涂料仅凭一层厚度极薄（100 – 150 nm）、面密度极低的颜料层，即可实现 100% 反射。[22]

结论

虽然结构色为以更纯净、无毒的替代品取代化学着色剂带来了前景广阔的机遇，但此类结构色的商业化生产仍面临挑战：各向异性光学响应会产生二向色性或虹彩等不理想效果，且制备工艺繁琐。本研究展示了一种能够克服这些挑战的颜色纳米结构，为工业化生产提供了切实可行的方案。

通过将金属自组装的等离激元响应与超薄光学腔相结合，我们展示了丰富的青黄品红色盘，只需改变结构的几何参数即可生成这些颜色。此外，我们还研究了通过多层结构和面内添加来扩展可用色彩空间的机制，以低成本实现颜色混合，进一步扩大色域。尽管

纳米岛层的各向同性特征确保了偏振无关性，但通过利用超薄腔中的非平凡相位不连续性，我们实现了传统法布里-珀罗谐振腔难以实现的角度不敏感性，从而避免了接近 70° 的大角度下的光程效应。

亚波长等离激元腔采用低温工艺，在电子束蒸发器中制备。该工艺用途广泛，可适用于多种不同的基底，包括可穿戴电子设备和卷对卷制造所需的柔性平台；同时还能利用目标表面的散射特性，实现漫反射与镜面反射着色模式。此外，由于采用自组装工艺，因此能够确保大面积范围内的颜色一致性。我们观察到，结构的色纯度取决于纳米岛的尺寸和形状分布。需要指出的是，尽管采用预播种技术、更高温度或替代材料能够更好地控制组装形貌，但也会增加制造工艺的规模和成本负担。

为展示我们平台在无机金属颜料方面的商业化能力，我们通过在水溶性牺牲层上蒸镀双面堆叠结构，制备了自支撑双向着色薄片。这种超轻颜料仅需单层薄片即可呈现完整色彩，随后可与粘结剂基质混合，配制成结构色涂料，并可在制备完成后用于涂覆任意表面。这种方法提供了一种超轻、多色、大规模、低成本且环保的平台，可为任意表面赋予纳米结构着色。其面密度仅为 0.4 g/m^2, ，轻于市售涂料数百倍，具有无可比拟的优势,

从而为工业化生产和实际应用铺平道路。

方法

自组装结构色制备。通过在 Thermionics 电子束蒸发器中蒸发 100 nm 厚的铝，制得光学厚度足够的背反射镜。蒸发开始时的压力为 ~lx10^{-6} 托，蒸发速率保持在 0.1 nm/s。随后，使用原子层沉积系统（Savannah 200，Cambridge Nanotech），在 100 °C 下交替脉冲通入三甲基铝和水，生长氧化铝间隔层。然后，使用 UHV AJA 电子束蒸发器制备铝纳米颗粒。与先前研究结果一致[17,31,32]，，我们发现有三个参数对自组装单层的几何形貌起关键作用：基底温度、腔室压力和生长速率。我们对这些参数进行了折中选择，兼顾更高的色彩饱和度与较低的制备要求，从而确保所提出架构的通用性以及向工业规模生产过渡的可行性。因此，我们将基底温度保持在 100 °C，以获得较高的色彩饱和度，同时使温度低于许多聚合物的熔点；这对于柔性基底应用以及薄片制备过程中的剥离至关重要。为确保可重复性和色彩鲜艳度，纳米颗粒在低于 5x10^{-8} 托的压力下生长，生长速率则保持在约 0.1 A/s；这两个条件均可通过常规超高真空蒸发器轻松实现。需要指出的是，尽管为方便处理硬质基底而使用了原子层沉积系统，整个制备过程也可以在单台超高真空电子束蒸发器中完成。为了证明这种便于集成的优势

——这对产业链系统至关重要——颜料薄片生产中的氧化物层是在室温下使用 Thermionics 电子束蒸发系统生长的。除色调略有变化（这归因于氧化物层折射率的变化）外，未观察到由两种系统生长的层之间存在根本性的质量差异。

有限差分时域建模。 使用商用 FDTD 软件包（Lumerical FDTD，Lumerical Solutions Inc.），根据对样品进行扫描电子显微镜分析所得的实验几何参数，计算模拟样品的反射光谱和电场分布。铝和氧化铝的相对介电常数取自文献[33]。为构建*SI*附录图*2*的加权平均半解析模型，我们在周期性条件下模拟了单个粒子。晶胞尺寸的取值经过选择，使铝岛覆盖面积与扫描电子显微镜分析所得的不同样品面积相当（4、8 和 12 nm 样品分别为 55%、60% 和 70%）。随后，对半径值处于平均值 4 个标准差范围内的情况进行了 50 次模拟，并计算加权平均反射率，公式如下：

$$\bar{R} = \sum_i R_i \times w_i$$

其中，w_i 和R_i 分别表示颗粒i的高斯权重和模拟反射率。为分析无序的影响（如*SI*附录图*3*所示），我们模拟了由49个颗粒组成的阵列，分别采用周期排列、无序排列以及半径不同的无序排列，并按照Zhang等人提出的方法引入无序参数[34]。

色域评估。 为了确定制备的样品的L*a*b* 坐标，我们首先对可见光谱进行积分，得到XYZ 三刺激值：

$$X = \frac{1}{N}\int \bar{x}(\lambda)R(\lambda)I(\lambda)d\lambda$$

$$Y = \frac{1}{N}\int \bar{x}(\lambda)R(\lambda)I(\lambda)d\lambda$$

$$Z = \frac{1}{N}\int \bar{x}(\lambda)R(\lambda)I(\lambda)d\lambda$$

$$N = \int \bar{y}(\lambda)I(\lambda)d\lambda$$

其中，$R(\lambda)$ 为测量反射率；$\bar{x}(\lambda)$、$y\bar{}(\lambda)$ 和 $\bar{z}(\lambda)$ 为颜色匹配函数；$I(\lambda)$ 为参考照明体。根据三刺激值 CIEXYZ，可计算出 CIELAB 坐标：

$$L^* = 116\, f_y - 16$$

$$a^* = 500\left(f_x - f_y\right)$$

$$b^* = 200\left(f_y - f_z\right)$$

其中，为 $t_x = \frac{X}{X_n}$、 $t_y = \frac{Y}{Y_n}$ 或 $t_z = \frac{Z}{Z_n}$；且 $X_N = 0.9642$、 $Y_N = 1.0000$ 和 $Z_N = 0.8251$ 为 D50 白点坐标：

$$f_i = \begin{cases} \sqrt[3]{t_i} & \text{if } t > \left(\frac{6}{29}\right)^3 \\ \frac{841}{108}\, t_i + \frac{4}{29} & \text{otherwise} \end{cases}$$

我们选择 D50 作为参考照明体，这是图形艺术行业依据 ISO 3664:2009 进行色彩打样时使用的标准。最后，为保持一致，文中展示的所有色彩图

主文稿和补充信息附录中的图均对应于带有 $L^* = 75$ 的水平切片。

测量与图像。 使用 4×、数值孔径为 0.07 的物镜和光纤耦合光谱仪（HR 2000+, Ocean Optics），在正入射条件下以非偏振光进行反射测量。以铝镜作为参考。使用连接至光谱仪的积分球（RTC-060-SF，Labsphere）进行角度测量。为确保照明条件一致，使用固定强度的闪光灯为样品拍照。蝴蝶模型的照片是在太阳光照明下拍摄的，物镜上装有线偏振片。

致谢

这项在 University of Central Florida 开展的研究得到了美国国家科学基金会资助项目编号 ECCS-1920840 的支持。P.C.A. 感谢 UCF 卓越博士后奖学金计划（P3）提供的支持。

参考文献

1. Mustroph, H. 染料：综述。载于《乌尔曼工业化学百科全书》1–38页（美国癌症协会，2014）。 2. Gregory, P. 有机着色剂的高技术应用。《有机着色剂的高技术应用》（施普林格美国，1991）。 3. Brillas, E. & Martínez-Huitle, C. A. 采用电化学方法对含合成有机染料的废水进行净化：最新综述。《应用催化B：环境》166–167, 603–643（2015）。 4. Dushkina, N. & Lakhtakia, A. 结构色。载于《工程仿生学》267–303页（爱思唯尔，2013）。 5. Arsenault, A. C., Puzzo, D. P., Manners, I. & Ozin, G. A. 光子晶体全彩显示器。《自然 · 光子学》1, 468–472（2007）。 6. Kim, H. 等。采用磁调谐且可光刻固定的光子晶体进行结构色印刷。《自然·光子学》3, 534–540（2009）。 7. Han, M. G. 等。通过具有工程化光子禁带的晶体胶体阵列实现全彩可调光子晶体。《先进材料》24, 6438–6444（2012）。 8. Wang, H. & Zhang, K. Q. 具有可调结构色的光子晶体结构用作比色传感器。《传感器》（瑞士）13, 4192–4213（2013）。 9. Lee, H. S., Shim, T. S., Hwang, H., Yang, S. M. & Kim, S. H. 面向安全材料结构色调色板的胶体光子晶体。《材料化学》25, 2684–2690（2013）。 10. Zhang, J., Ou, J. Y., MacDonald, K. F. & Zheludev, N. I. 等离激元浮雕超表面的光学响应。《光学杂志》（英国）14, 114002（2012）。 11. Tan, S. J. 等。采用铝纳米结构实现照片级真实感印刷的等离激元色彩调色板。《纳米快报》14, 4023–4029（2014）。 12. Sun, S. 等。利用二氧化钛超表面实现全介质全彩印刷。《美国化学会纳米》11, 4445–4452（2017）。 13. Zhu, X., Yan, W., Levy, U., Mortensen, N. A. & Kristensen, A. 在高折射率介质超表面上共振激光印刷结构色。《科学进展》3, e1602487（2017）。 14. Roberts, A. S., Pors, A., Albrektsen, O. & Bozhevolnyi, S. I. 适用于环境使用的防护型亚波长等离激元彩色印刷。《纳米快报》14, 783–787（2014）。 15. Cheng, F., Gao, J., Luk, S. T. & Yang, X. 基于完美光吸收等离激元超表面的结构色印刷。《科学报告》5, 1–10（2015）。 16. Kumar, K. 等。在光学衍射极限下印刷颜色。《自然·纳米技术》7, 557 561 2012–（）。 17. Franklin, D. 等。自组装等离激元结构实现角度无关结构色显示器及主动寻址黑态。《美国国家科学院院刊》117, 13350–13358（2020）。 18. Hu, Q., Lin, K. Te, Lin, H., Zhang, Y. & Jia, B. 用于动态可切换结构色的石墨烯超像素。《美国化学会纳米》15,（2021）。 19. Daqiqeh Rezaei, S. 等。纳米光子结构色。《美国化学会光子学》8, 18–33（2021）。 20. 丰田汽车公司。全新雷克萨斯 LC 结构蓝特别版。https://www.lexus.eu/discover-lexus/lexus-news/lc-structural-blue?lexReferrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F#hero。 21. Stoye, D. & Freitag, W. 涂料、涂层与溶剂：第二版，全面修订版。《涂料、涂层与溶剂：第二版，全面修订版》（威利-布莱克威尔，2007）。doi:10.1002/9783527611867。

22. 波音公司。《飞机外表面的喷漆与抛光》。https://www.boeing.com/commercial/aeromagazine/aero_05/textonly/fo01txt.html。23. Asen, S. & Budin, P. S. 矢车菊素-3-阿拉伯糖苷-5-葡萄糖苷：一种具有新糖苷模式的花青素，来自“红翼”杜鹃花。《植物化学》 **5**, 1257–1261 (1966)。24. Kinoshita, S., Yoshioka, S. & Kawagoe, K. 闪蝶结构色的形成机制：虹彩鳞片中规则性与不规则性的协同作用。《伦敦皇家学会会刊 *B*辑：生物科学》 **269**, 1417–1421 (2002)。25. Kinoshita, S. & Yoshioka, S. 自然界中的结构色：规则性与不规则性在结构中的作用。《 *ChemPhysChem*》 **6**, 1442–1459 (2005)。26. S. Alexander Maier. 等离激元学：基础与应用。（施普林格，2007）。27. Kreibig, U. & Vollmer, M. 金属团簇的光学性质。（施普林格，1995）。28. Schmidl, G. 等。在用于等离激元传感器表面的光学透明材料中嵌入银纳米颗粒的形成与表征。《材料科学与工程：*B*辑》 **193**, 207–216 (2015)。29. Mayer, K. M. & Hafner, J. H. 局域表面等离激元共振传感器。《化学评论》 **111**, 3828–3857 (2011)。30. Kats, M. A. & Capasso, F. 基于超薄膜中强干涉的光学吸收体。《激光与光子学评论》 **10**, 735–749 (2016)。31. Andersson, T. & Granqvist, C. G. 不连续薄膜中岛状结构的形貌与尺寸分布。《应用物理学杂志》 **48**, 1673 (2008)。32. Lončarić, M. 等。玻璃基底上银岛状薄膜的光学与结构表征。《真空》 **84**, 188–192 (2009)。33. Palik, E. D. 固体光学常数手册。第3卷（学术出版社，1998）。34. Mao, P. 等。利用外腔调控无序等离激元系统，实现从宽带吸收到可重构反射的转变。《自然通讯》*2020*年*11*卷*1*期 **11**, 1 7 2020:– ( )。

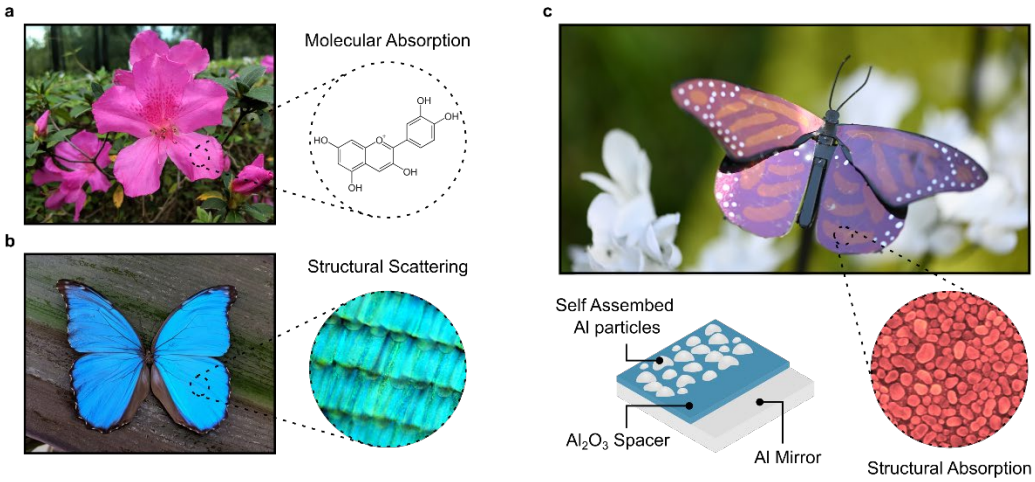


图 1 | 结构吸收产生颜色。a，许多化学物质通过选择性吸收与其分子电子跃迁相匹配的频率来产生颜色。台湾杜鹃的粉红色源于花青素分子的吸收。**b**，秘鲁蓝闪蝶是结构色的一个例子。其翅膀上的薄片纳米结构会散射入射光中的蓝色成分，从而产生其标志性的金属蓝色。**c**，由金属纳米岛自组装在氧化物涂层镜上形成的亚波长等离激元腔，通过选择性吸收某些波长并强烈反射其他波长来产生颜色。

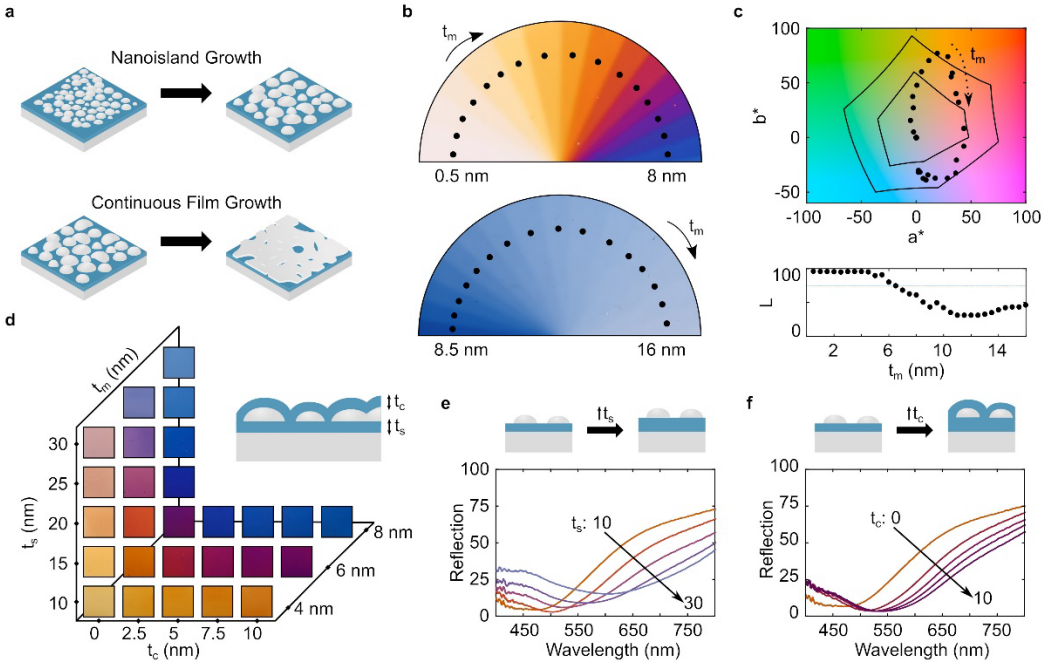


图 2 | 等离激元腔的色彩空间与质量。a，在沃尔默-韦伯生长模式下，可通过调节蒸发铝的量来控制纳米岛的尺寸——上图。若工艺持续足够长时间，则会形成半连续薄膜，从而抑制等离激元共振，因此也无法产生颜色——下图。**b**，固定间隔层厚度为10纳米时，厚度从0.5至16纳米的色彩极坐标渐变。**c**，色轮中各点的 CIELAB 坐标，与 ISO DIS 15339-2 冷固型新闻纸和涂布高级纸标准（内外六边形）对比。**d**，调节间隔层和封盖层的厚度可扩展可用色彩空间。**e**，**f**，展示了随着间隔层和封盖层厚度增加，吸收共振发生红移。

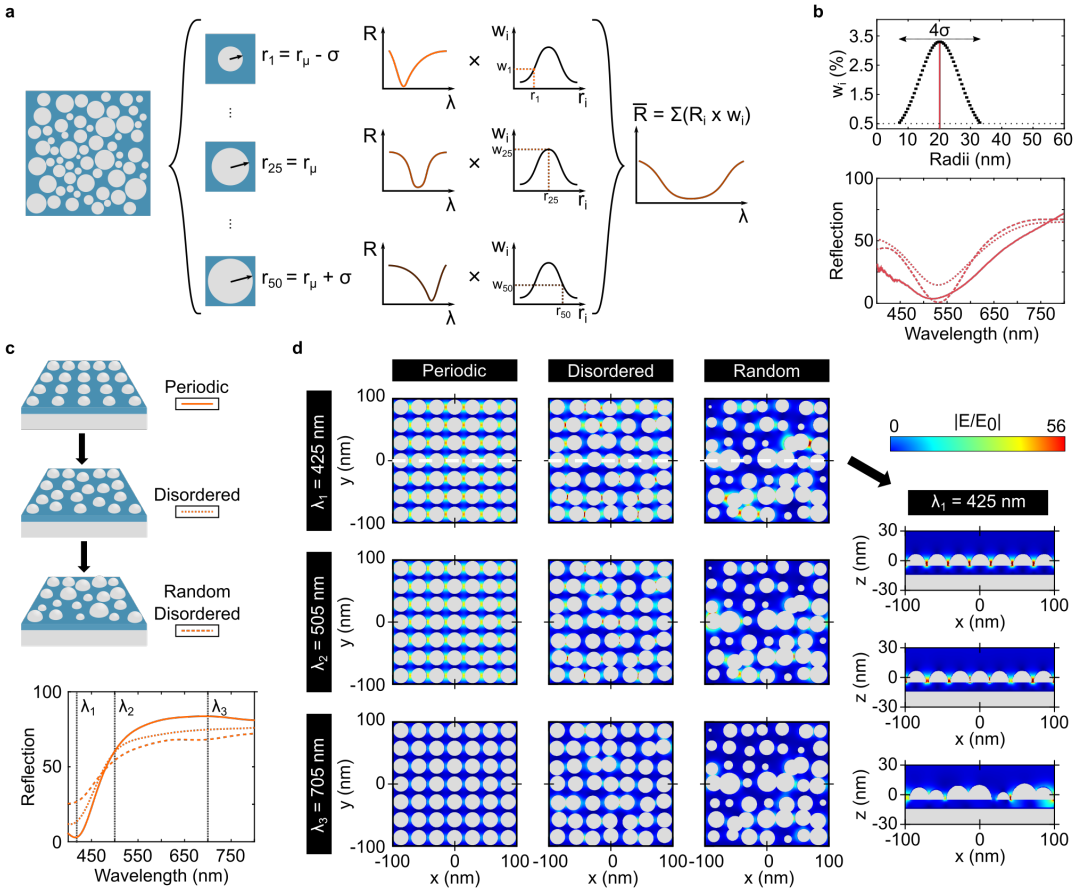


图 7 | 形貌对光学响应的影响。a，通过引入尺寸和空间变化，可以解释光学共振的非均匀展宽。我们对扫描电子显微镜分析所得的平均值上下4个标准差范围内的50个颗粒的半径对应的反射曲线取平均，以模拟这种展宽。**b**，实验结果（实线）、FDTD 平均值（虚线）和加权平均值（点线）对应的半径统计分布（上）和反射曲线（下）。**c**, 与5纳米自组装等效的7×7半球形颗粒的 FDTD 仿真反射曲线：周期性排列且尺寸相同、无序排列且尺寸随机。**d**，图 c 中标示的三个不同光谱位置处的电场分布。

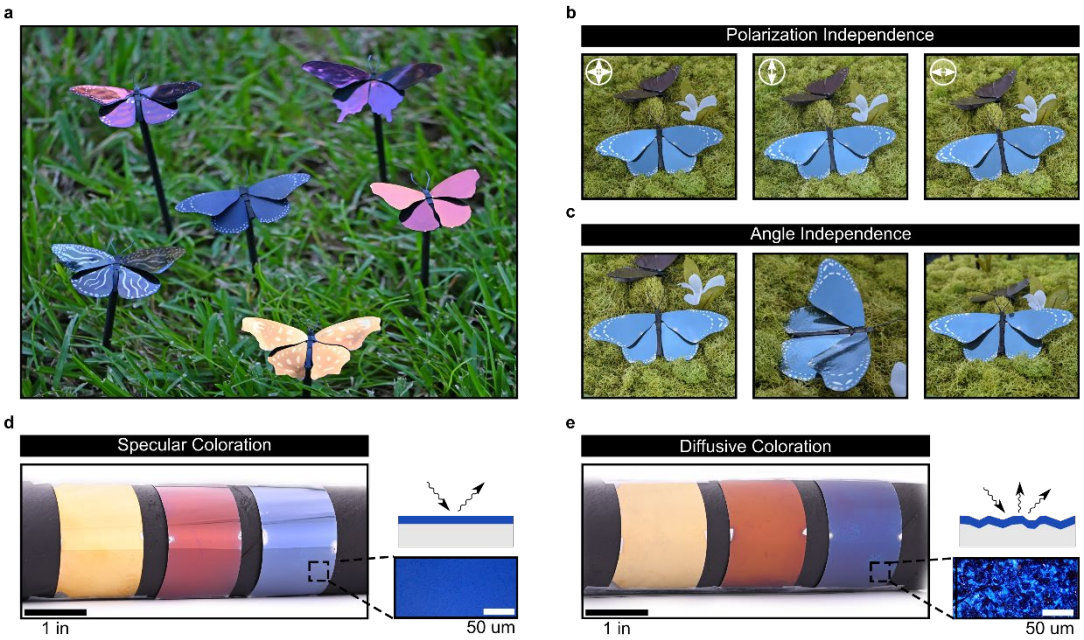


图4 | 双重色彩模式、偏振无关性和角度不敏感性。a, 蝴蝶园中汇集了形态各异、色彩缤纷的蝴蝶翅膀。**b**，一只涂覆结构蓝色的艺术蝴蝶模型，在非偏振光（左）以及两种正交线偏振态（中、右）下拍摄时，均保持原有颜色。**c**，如图所示，在三种不同的方位角与天顶角组合下，蝴蝶的颜色也不受角度影响。**d-e**，自组装制备工艺用途广泛，可适用于多种基底。使用平整和喷砂PET条带作为柔性基底，在**d,** 镜面着色模式和**e**漫反射着色模式下形成三原色。

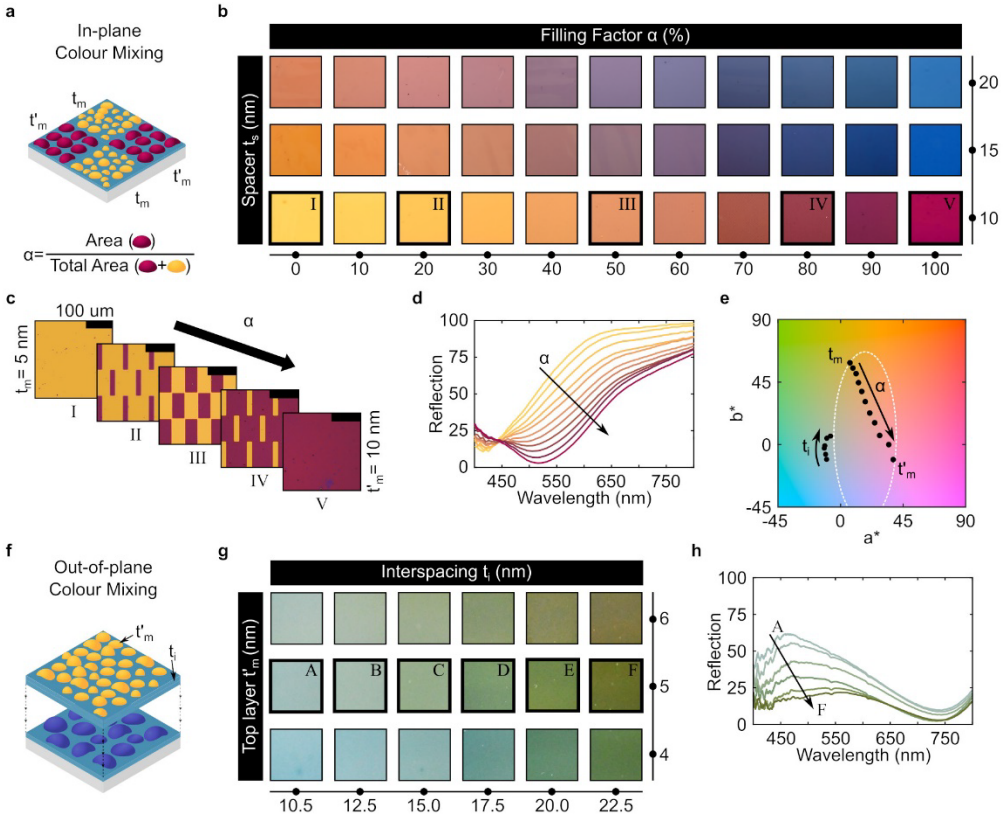


图5 | 扩展色彩范围的混合方案。a，通过控制两种构型所覆盖的面积比例，可根据简单的加法规则确定反射曲线。**b**，间隔层厚度分别为10、15和20纳米时，混合比例从0到100%的样品相机照片。**c**，b中标出的样品的显微图像。**d**，随着比例增加，反射曲线从纯基底A逐渐过渡到纯基底B。**e**，b和g中间隔层厚度为10纳米的样品对应的CIELAB 色彩空间。白色虚线叠加表示图3c中色轮所定义的空间。**f**，多层结构可生成新的颜色。**g**，通过堆叠两个间距厚度不同的自组装体，可生成单层无法实现的绿色色调。**h,** 调节自组装体之间的间隔层，可控制腔体的光学响应。

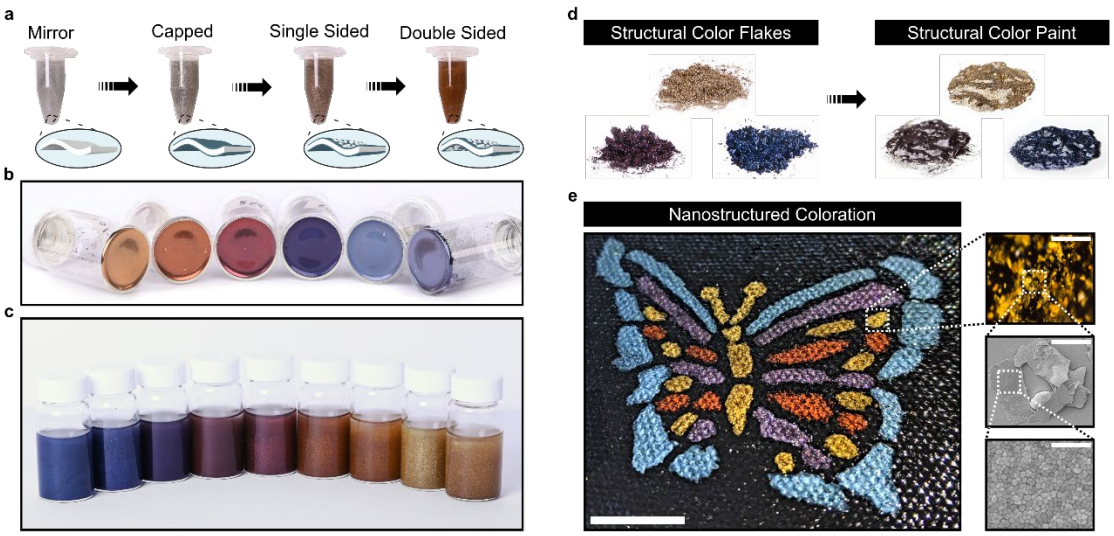


图 6 | 结构色涂料。a 在牺牲层上依次生长双向堆叠结构，形成彩色薄片。**b** 和 **c**，彩色薄片可干燥储存，也可分散在溶液中。**d**，将薄片与干性油混合即可制成涂料。这种简单的配方以薄片为颜料、以油为粘合剂，可用于将纳米结构着色赋予任何表面。**e**，在黑色画布上绘制的多彩艺术蝴蝶照片，所用颜料为一组亚麻籽油基等离激元涂料，展现了该平台的商业可行性。插图分别为显微镜图像（上）和扫描电子显微镜显微图（下）。蝴蝶的比例尺为 1 英寸；插图的比例尺从左上到右下依次为 1 毫米、100 μ米、75 μ米和 100 纳米。