

# TiO<sub>2</sub> 对中空硅减反射涂层硬度的影响

黄粉超<sup>1</sup>, 焦剑<sup>2</sup>, 程皓<sup>1</sup>, 王瑾<sup>2</sup>, 王佳<sup>2</sup>

(1.西安超码科技有限公司, 西安 710025; 2.西北工业大学, 西安 710129)

**摘要:** **目的** 提高中空硅减反射 (AR) 涂层的硬度。**方法** 采用溶胶-凝胶法制备中空二氧化硅纳米微球 (HSNs) 胶体溶液, 通过异丙醇钛 (TTIP) 的水解缩合作用, 在 HSNs 表面沉积纳米 TiO<sub>2</sub> 后, 制备 HSNs@TiO<sub>2</sub> 胶体溶液。将 HSNs@TiO<sub>2</sub> 胶体溶液与酸性硅溶胶 (ACSS) 复合, 制备 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS 减反射液, 通过旋涂法在玻璃基板上制备相应的 AR 涂层。通过特高分辨率场发射扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜和原子力显微镜对 HSNs 和 HSNs@TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的形貌进行分析, 通过紫外-可见分光光度计和纳米压痕仪对 HSNs/ACSS AR 涂层和 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层的透射率、硬度和弹性模量分别进行分析。**结果** 纳米 TiO<sub>2</sub> 沉积在 HSNs 表面后, 减反射液中 HSNs@TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的粒径较 HSNs 粒径增大 1~30 nm 不等。由 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS 减反射液制备的 AR 涂层表面颗粒及团簇明显, 表面粗糙度 (RMS) 可达 9.61 nm, 远高于 HSNs/ACSS AR 涂层的 3.62 nm。含有较大粒径 HSNs@TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层使玻璃基板在 550 nm 波长处的透射率增加 1.3%, 低于 HSNs/ACSS AR 涂层的增加值 2.8%。纳米 TiO<sub>2</sub> 沉积之前, HSNs/ACSS AR 涂层的硬度和弹性模量分别为 2.3 GPa 和 56.3 GPa, 纳米 TiO<sub>2</sub> 沉积之后, HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层的硬度和弹性模量分别为 3.3 GPa 和 55.2 GPa, AR 涂层的硬度显著提高。**结论** 溶胶-凝胶法在 HSNs 上沉积纳米 TiO<sub>2</sub> 后, 可有效提高 AR 涂层的硬度, 因此 AR 涂层的环境适用性有望得到进一步提高。

**关键词:** 减反射涂层; 溶胶-凝胶; 中空 SiO<sub>2</sub>; 纳米 TiO<sub>2</sub>; 硬度; 透射率

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)04-0191-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.04.018

## Effect of TiO<sub>2</sub> on the Hardness of Hollow Silica Antireflection Coating

HUANG Fen-chao<sup>1</sup>, JIAO Jian<sup>2</sup>, CHENG Hao<sup>1</sup>, WANG Jin<sup>2</sup>, WANG Jia<sup>2</sup>

(1.Xi'an ChaoMa Technology Co., Ltd, Xi'an 710025, China; 2.Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

**ABSTRACT:** The purpose is to improve the hardness of hollow silica antireflection (AR) coatings. In this paper, a colloidal solution of hollow silica nanospheres (HSNs) is prepared by sol-gel method, and HNSs@TiO<sub>2</sub> colloidal solution is prepared by depositing nano-TiO<sub>2</sub> on the surface of HSNs through hydrolysis and condensation of titanium isopropoxide (TTIP). The HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR solution is prepared by mixed the HSNs@TiO<sub>2</sub> colloidal solution and acidic silica sol (ACSS). The morphology of HSNs and HSNs@TiO<sub>2</sub> nanoparticles are analyzed by ultra-high resolution field emission scanning electron microscope, high-resolution transmission electron microscope and atomic force microscope. The transmittance, hardness and elastic modulus of HSNs/ACSS AR coating and HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR coating are analyzed by UV-visible spectrophotometer

收稿日期: 2020-03-23; 修订日期: 2020-05-26

Received: 2020-03-23; Revised: 2020-05-26

作者简介: 黄粉超 (1994—), 女, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为纳米功能涂层。

**Biography:** HUANG Fen-chao(1994—), Female, Master, Assistant engineer, Research focus: nano functional coating.

通讯作者: 焦剑 (1970—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米复合材料和介孔材料。邮箱: jjiao@nwpu.edu.cn

**Corresponding author:** JIAO Jian (1970—), Female, Doctor, Professor, Research focus: nanocomposite and mesoporous materials. E-mail: jjiao@nwpu.edu.cn

引文格式: 黄粉超, 焦剑, 程皓, 等. TiO<sub>2</sub> 对中空硅减反射涂层硬度的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 191-197.

HUANG Fen-chao, JIAO Jian, CHENG Hao, et al. Effect of TiO<sub>2</sub> on the hardness of hollow silica antireflection coating[J]. Surface technology, 2021, 50(4): 191-197.

and nanoindenter respectively. After the nano-TiO<sub>2</sub> is deposited on the surface of HSNs, the particle size of the HSNs@TiO<sub>2</sub> nanoparticles in antireflection liquid increased by 1~30 nm compared with the particle size of the HSNs; Particles and clusters on the surface of AR coating that prepared by HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR liquid are obvious, and the surface roughness (RMS) of the AR coating could reach 9.61 nm, which is much higher than 3.62 nm of HSNs/ACSS AR coating; HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR coating with larger HSNs@TiO<sub>2</sub> nanoparticles increased the transmittance of glass at 550 nm by 1.3%, which is lower than 2.8% of HSNs/ACSS AR coating; Before the nano-TiO<sub>2</sub> deposited, the hardness and elastic modulus of the HSNs/ACSS AR coating are 2.3 GPa and 56.3 GPa, respectively, the hardness of the AR coating is significantly improved after the nano-TiO<sub>2</sub> deposited, the hardness and elastic modulus of the HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR coating are 3.3 GPa and 55.2 GPa, respectively. The nano-TiO<sub>2</sub> deposited on HSNs by sol-gel method could effectively improve the hardness of AR coatings, so the environmental applicability of AR coatings is expected to be further improved.

**KEY WORDS:** AR coatings; sol-gel; hollow SiO<sub>2</sub>; nano-TiO<sub>2</sub>; hardness; transmittance

随着太阳能与电子科学技术领域的发展,具有高透射率、机械性能优异、使用方便及成本低的减反射(AR)涂层在太阳能光伏<sup>[1-2]</sup>、集热器<sup>[3-5]</sup>、探测器<sup>[6]</sup>、高功率激光<sup>[7-8]</sup>、显示器件<sup>[9-11]</sup>等领域受到了国内外学者的广泛关注。AR涂层可以有效降低光的反射,提高光的透射<sup>[12]</sup>。在户外恶劣环境中使用时,摩擦、物体打击等都会对AR涂层造成损伤,使AR涂层的机械性能变差,影响其使用寿命<sup>[13-14]</sup>。因此,研制一种具有优异机械性能的高透射率AR涂层,对太阳能的有效收集利用和电子器件的性能提升都具有重要的现实意义。

近年来, SiO<sub>2</sub> AR涂层因其综合性能优异<sup>[15]</sup>,受到国内外学者的广泛关注。其中,中空 SiO<sub>2</sub> AR涂层因其低折射、高透射的特点,已成为 SiO<sub>2</sub> AR涂层研究领域的热点之一。Tao等人<sup>[16]</sup>用甲基三乙氧基硅烷(MTES)和正硅酸乙酯(TEOS)作为前驱体,通过一步碱催化溶胶-凝胶法,制备了 HSNs 胶体溶液,将 K9 玻璃在该胶体溶液中浸渍后,得到了中空二氧化硅(HSNs)AR涂层,使玻璃的透射率达到 97.65%。Guo等人<sup>[17]</sup>制备了苯乙烯-丙烯酸酯乳液@有机-无机二氧化硅前体(SA@OISP)核/壳分级纳米结构,通过浸涂和煅烧处理,该 SA@OISP 纳米球可形成中空闭孔二氧化硅减反射涂层(CHAR),CHAR 在 380~1100 nm 波长范围内的平均透射率为 97.64%,接近理想单层 AR 涂层的最高透射率 98.09%。

高透射的中空 SiO<sub>2</sub> AR涂层实质是由中空 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子在基底上密切堆积而成,与基底之间主要通过范德华力结合,机械性能较差<sup>[18-19]</sup>,这在一定程度上缩短了其使用寿命,限制了其使用范围。提高 AR 涂层机械性能的方法有很多<sup>[20-21]</sup>,向 AR 涂层中加入无机纳米颗粒,是一种提高 AR 涂层机械性能的有效方法,如添加纳米 TiO<sub>2</sub><sup>[22-23]</sup>、纳米 SiO<sub>2</sub><sup>[24-25]</sup>等。Guo等人<sup>[26]</sup>采用单浸渍溶胶-凝胶法,制备了二氧化硅-中空纳米微球(SiO<sub>2</sub>-HNS)混合的 SiO<sub>2</sub> 涂层,该 AR 涂层的压痕硬度约为 2.0 GPa。Zhang等人<sup>[27]</sup>制备了一种由 HSNs 和 ACSS 组成的闭孔纳米复合涂层,此涂层不添加无机纳米颗粒,硬度约为 1.6 GPa,低于

添加纳米颗粒的其他 AR 涂层。Miao等人<sup>[28]</sup>制备了双层 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 涂层,第一层由杂化甲基功能化纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 组成,第二层是沉积在 SiO<sub>2</sub> AR 层顶部的超薄 TiO<sub>2</sub> 纳米多孔层,在 0.025 kg 载荷下, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 涂层的显微硬度为 598HV。由此可见,在具有高透射率 AR 涂层中引入无机纳米粒子,可有效提高 AR 涂层的硬度。

本文针对中空硅 AR 涂层机械性能较差的问题,考虑向其中引入 TiO<sub>2</sub> 成分以提高 AR 涂层的硬度,创新性地提出了制备具有核-壳结构的 HSNs@TiO<sub>2</sub> 纳米粒子,并以该纳米粒子作分散相制备 AR 涂层,希望在保留 AR 涂层中的大量空隙以提高其透射性能的同时,利用 TiO<sub>2</sub> 提高 AR 涂层的硬度。通过溶胶-凝胶法,成功合成了具有核-壳结构的 HSNs@TiO<sub>2</sub> 纳米粒子,并将其与少量的酸性硅溶胶(ACSS)复合,制备了 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS 减反射液。由此制备的 AR 涂层不仅有良好的透射性,而且相对于 HSNs/ACSS AR 涂层,硬度有明显提高。同时,作为粘合剂存在的 ACSS,可以使最终制备的 AR 涂层的致密性提高,有望进一步提高该 AR 涂层的环境适应性。

## 1 试验

### 1.1 HSNs/ACSS 及 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS 减反射液的制备

选用正硅酸乙酯(TEOS,质量分数为 99%,分析纯)作为 SiO<sub>2</sub> 前驱体,购自成都市科龙化工试剂厂;异丙醇钛(TTIP,99%,分析纯)作为 TiO<sub>2</sub> 前驱体,聚丙烯酸(PAA,  $M_w \approx 5000$ , 50%)作为 HSNs 制备前的核材料,购自上海麦克林生化科技有限公司;催化剂为氨水(25%水溶液)和浓盐酸(HCl, 36%~38%的水溶液,分析纯),分别购自广东省化学试剂工程技术研究开发中心和成都市科隆化学品有限公司。

HSNs/ACSS 减反射液的制备: HSNs 胶体溶液和 ACSS 的制备参考文献[27]、[29]曾报道的方法,将两者按一定比例混合均匀即可制备得到 HSNs/ACSS 减

反射液。

HSNs@ $\text{TiO}_2$ /ACSS 减反射液的制备如下: 1) 在 2 h 内分 5 次将 0.05 g 异丙醇钛 (TTIP,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) 加入 50 mL 上述 HSNs 胶体溶液中; 2) 以 500 r/min 的搅拌速率继续搅拌使其反应 6 h, 即可制得 HSNs@ $\text{TiO}_2$  胶体溶液; 3) 将 HSNs@ $\text{TiO}_2$  胶体溶液和 ACSS 按 3:1 的质量比混合, 混合后持续搅拌 4 h 使其反应完全; 4) 将该混合胶体溶液在室温下老化 1 d 后备用, 即得到 HSNs@ $\text{TiO}_2$ /ACSS 减反射液。

## 1.2 HSNs/ACSS 及 HSNs@ $\text{TiO}_2$ /ACSS AR 涂层的制备

所用胶粘剂为自制的 ACSS, 玻璃基板为 25 mm×25 mm×1 mm 的载玻片。

AR 涂层的制备步骤如下: 1) 将载玻片置于去离子水和乙醇中分别超声清洗 10 min; 2) 采用 KW-4A 型旋涂仪以 4000 r/min 的旋涂速率在载玻片上旋涂 HSNs/ACSS 或 HSNs@ $\text{TiO}_2$ /ACSS 减反射液; 3) 将涂覆 AR 涂层的载玻片在室温下晾干, 然后置于 450 °C 的马弗炉中焙烧 1.5 h; 4) 焙烧后的载玻片自然冷却至室温, 得到涂覆 HSNs/ACSS 或 HSNs@ $\text{TiO}_2$ /ACSSAR 涂层的玻璃基板。

## 1.3 性能测试及组织观察

采用 FEI Talos F200X 型场发射高分辨透射电镜

(HRTEM) 观察 HSNs@ $\text{TiO}_2$  纳米粒子。将 HSNs@ $\text{TiO}_2$  纳米粒子用无水乙醇稀释到 0.5% 左右, 超声分散 10 min, 然后滴加到铜网上, 红外灯干燥后进行 HRTEM 观测, 加速电压为 200 kV。采用 Verios G4 型特高分辨率场发射扫描电镜 (FESEM) 观察 HSNs@ $\text{TiO}_2$  纳米粒子和 HSNs@ $\text{TiO}_2$ /ACSS 减反射膜的表面形貌, 测量前作喷金处理, 喷金时间 60 s。采用 Dimension Fastscan and Dimension Icon 型原子力显微镜 (AFM) 观察 HSNs@ $\text{TiO}_2$ /ACSS 减反射膜的表面形貌和粗糙度。原子力测试模式为非接触模式, 频率为 5 Hz, 针尖上的力为 0.1 nN。采用 UV-3100 型紫外-可见 (UV-Vis) 分光光度计测量 HSNs/ACSS 减反射膜的透过率。仪器采用空气为背景校零, 样品表面与测量光线保持垂直, 波长范围为 300~800 nm, 扫描步长为 2 nm。采用 TI980 型纳米压痕仪 (Hysitron 公司) 测量 AR 涂层的硬度和损耗模量  $E_r$ 。测试的热漂移率低于 0.05 nm/s, 每个样品的测试范围为 50  $\mu\text{m}$ ×50  $\mu\text{m}$  的 1×5 阵列。

## 2 结果及分析

### 2.1 HSNs 及 HSNs@ $\text{TiO}_2$ 纳米粒子的微观结构

图 1 为 HSNs 及 HSNs@ $\text{TiO}_2$  纳米粒子的微观形

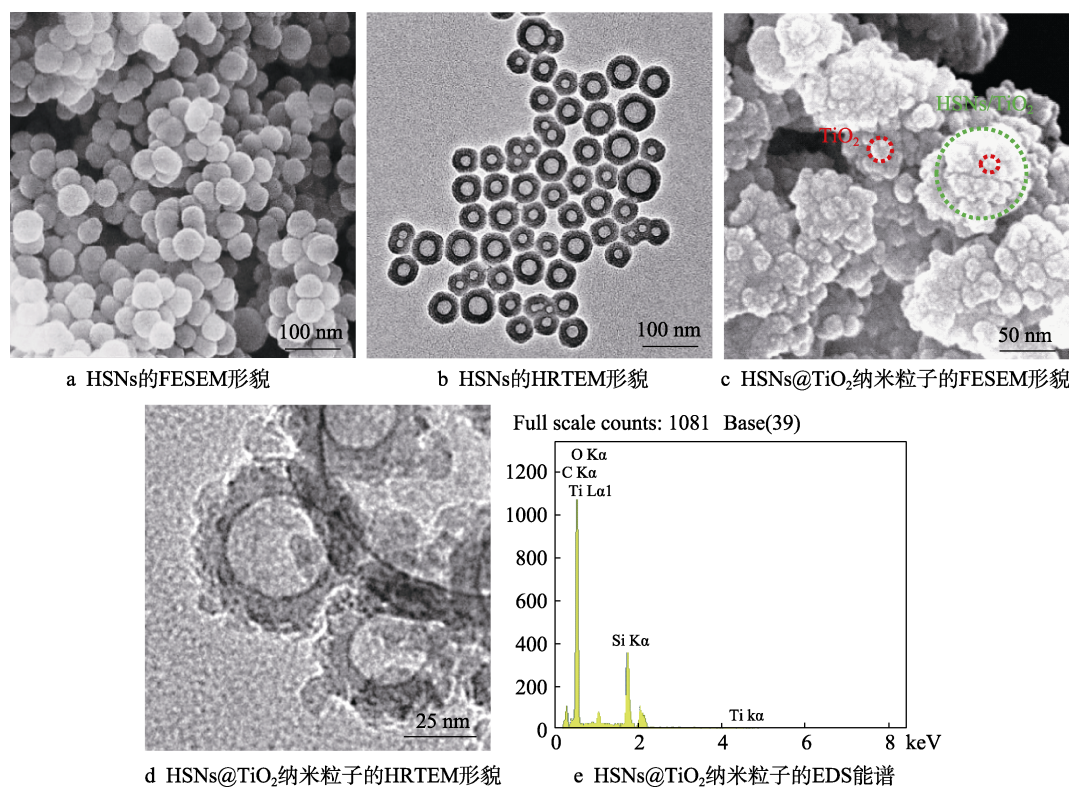


图 1 HSNs 及 HSNs@ $\text{TiO}_2$  纳米粒子的微观形貌图

Fig.1 Microscopic topography of HSNs and HSNs@ $\text{TiO}_2$  nanoparticles: a) FESEM image of HSNs; b) HRTEM image of HSNs; c) FESEM image of HSNs@ $\text{TiO}_2$  nanoparticles; d) HRTEM image of HSNs@ $\text{TiO}_2$  nanoparticles; e) EDS diagram of HSNs@ $\text{TiO}_2$  nanoparticles



貌。由图 1a、b 可知, HSNs 表面光滑, 具有明显的中空结构, 形状呈规则球形且粒径分布均一, 平均粒径约 50 nm。由图 1c、d 可知, HSNs@TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面凹凸不平, 存在明显的颗粒状小粒子, 内部中空结构明显, 粒径大多在 50~80 nm 范围内。与 HSNs 相比, HSNs@TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面的颗粒明显, 且粒径明显增大, 表明纳米 TiO<sub>2</sub> 成功沉积在 HSNs 表面。

从 HSNs@TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 EDS 图 (图 1e) 中可获得单个粒子的元素组成, C、O、Si、Ti 四种元素的定量结果如表 1 所示。其中 Ti 元素在 HSNs@TiO<sub>2</sub> 纳米粒子中的质量分数为 14.59%, 进一步证明了纳米 TiO<sub>2</sub> 已成功沉积在 HSNs 表面。Ti 元素出现的两个峰则是由核外电子的不同跃迁造成。纳米 TiO<sub>2</sub> 与 HSNs、纳米 TiO<sub>2</sub> 与纳米 TiO<sub>2</sub> 之间的结合力主要为范德华力。

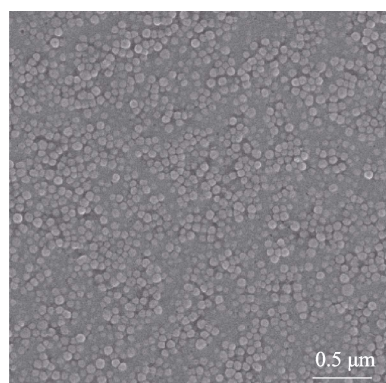
表 1 单个 HSNs@TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 EDS 测量结果  
Tab.1 EDS measurement results of HSNs@TiO<sub>2</sub> nanoparticles

Element line	Net counts	Net counts error	Weight/%	Weight error/%	Atom/%	Atom error/%
C K	477	±31	2.59	±0.17	4.63	±0.30
O K	4937	±70	44.06	±0.62	59.17	±0.84
Si K	3130	±48	38.76	±0.59	29.65	±0.45
Ti K	314	±97	14.59	±4.51	6.54	±2.02

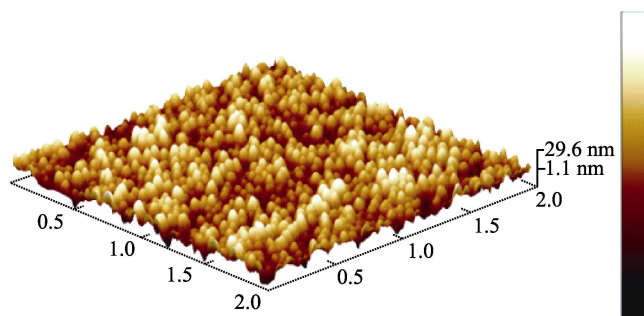
## 2.2 HSNs/ACSS AR 及 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层的微观结构

图 2 为 HSNs/ACSS AR 涂层及 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层的微观形貌图。由图 2a、b 可以看出, HSNs/ACSS AR 涂层是由连续的 ACSS 相和非连续的 HSNs 颗粒相组成。其成形原理为, ACSS 以胶粘剂

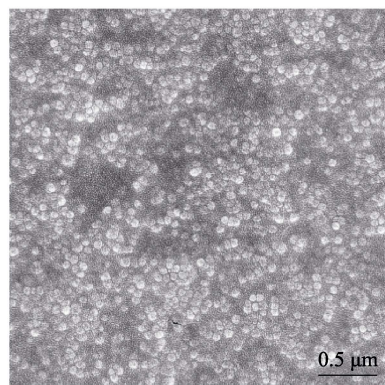
的形式将 HSNs 粒子粘结起来, 并在干燥的过程中进一步完成缩聚成为凝胶, 而 HSNs 粒子则分散于 ACSS 形成的凝胶中。HSNs/ACSS AR 涂层的表面粗糙度为 3.62 nm。由图 2c、d 可见, HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层是由连续的 ACSS 相和 HSNs@TiO<sub>2</sub> 粒子相组成。其成形原理与 HSNs/ACSS AR 涂层一致, 但其表面的颗粒及团簇明显, RMS 值高达 9.61 nm。这



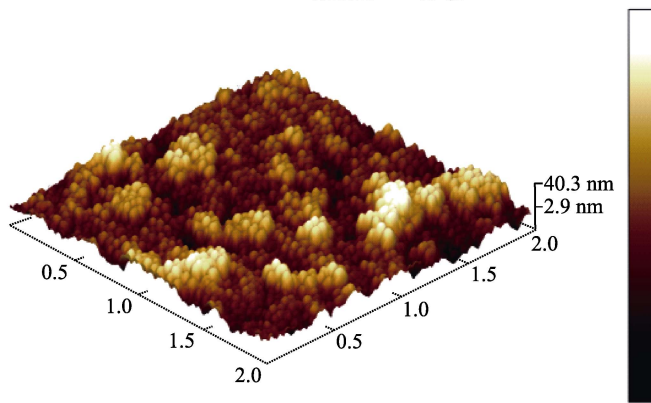
a HSNs/ACSS AR涂层的FESEM形貌



b HSNs/ACSS AR涂层的AFM形貌



c HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR涂层的FESEM形貌



d HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR涂层的AFM形貌

图 2 HSNs/ACSS AR 涂层及 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层的微观形貌图

Fig.2 Micromorphology of HSNs/ACSS and HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR coatings: a) FESEM image of HSNs/ACSS AR coating; b) AFM image of HSNs/ACSS AR coating; c) FESEM image of HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR coating; d) AFM image of HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR coating

是因为被纳米 TiO<sub>2</sub> 包覆的 HSNs 在胶体溶液中的稳定性差, 易团聚, 且游离在减反射液中的未包覆在 HSNs 上的纳米 TiO<sub>2</sub> 也因范德华力作用聚集成簇。团聚的 HSNs@TiO<sub>2</sub> 粒子和成簇的纳米 TiO<sub>2</sub> 分散于 ACSS 中, 仍保持其聚集状态, 导致由该减反射液制备的 AR 涂层出现粒径较大的团聚颗粒。与 HSNs/ACSS AR 涂层相比, HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层的粗糙度明显增加。

### 2.3 HSNs/ACSS AR 及 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层的透射率

图 3 为 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层、HSNs/ACSS AR 涂层和载玻片的透射图。可以看出, 涂覆 AR 涂

层的载玻片的透射率上升阶段主要集中在 425~675 nm, HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层的透射率虽较载玻片有所提高, 但低于 HSNs/ACSS AR 涂层。在 550 nm 波长处, HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层的透射率为 87.0%, 较载玻片的透射率 85.7% 提高了 1.3%, 而 HSNs/ACSS AR 涂层的透射率提高到了 88.5%, 较载玻片的透射率提高了 2.8%。这是因为单层 AR 涂层的透射率曲线呈“Λ”形, 这意味着涂层存在峰值透射率, 仅在峰值处的透射率高, 在其他处的透射率会降低, 即  $\lambda/4$  光学 AR 涂层的增透带宽较小。本次试验的峰值透射率出现在约 525 nm 波长处, 结合单层 AR 涂层透射率的曲线特征, 发现其增透宽度主要集中在 550 nm 波长前后, 即 425~675 nm 之间。

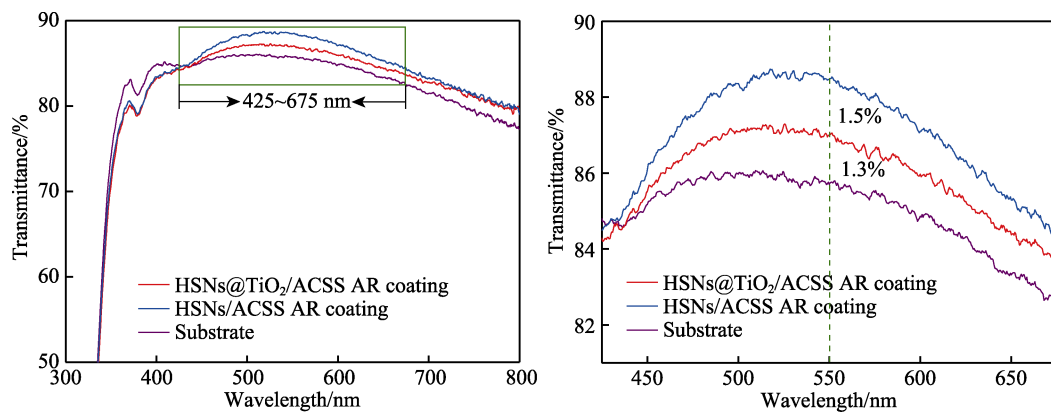


图 3 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层、HSNs/ACSS AR 涂层和载玻片的透射图

Fig.3 Transmission of HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR coating, HSNs/ACSS AR coating and glass slide: a) 300~800 nm wavelength; b) 425~675 nm wavelength

影响 AR 涂层透射率的直接因素是 AR 涂层的折射率, 根据 Lorentz-Lorentz 公式, 薄膜的折射率与其孔隙率相关, 薄膜孔隙率越大, 其折射率越低。在本研究中, 具有较大孔隙率的 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层折射率较低, 因而提高了载玻片的透射率, 但该 AR 涂层较高的表面粗糙度导致其表面漫反射增加, 且 TiO<sub>2</sub> 自身具有较高的折射率<sup>[30]</sup> (锐钛矿的折射率  $n \approx 2.52$ ), 因此在一定程度上, 透射率较 HSNs/ACSS AR 涂层的透射率有所降低。

### 2.4 HSNs/ACSS AR 及 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层的力学性能

图 4 为 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层和 HSNs/ACSS AR 涂层的典型载荷-位移曲线。可以看出, 在相同的载荷作用于 AR 涂层表面时, 探针在 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层内的位移均小于在 HSNs/ACSS AR 涂层内的位移, 表明 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层的硬度高于 HSNs/ACSS AR 涂层。在施加 200  $\mu$ N 的载荷时, HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层的位移、平均硬度和损耗模量分别为 32 nm、3.3 GPa 和 54.1 GPa, 而 HSNs/ACSS AR 涂层的位移、平均硬度和损耗模量分别为 55 nm、

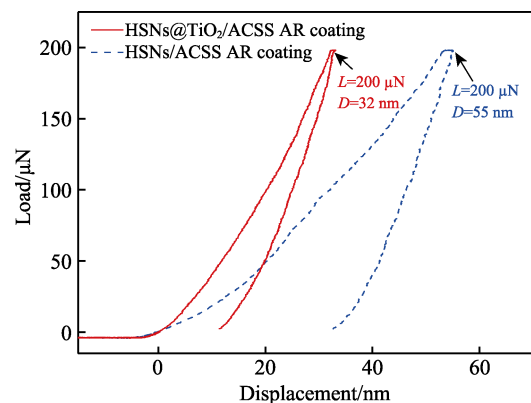


图 4 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层和 HSNs/ACSS AR 涂层的典型载荷-位移曲线

Fig.4 Typical force-displacement curves for HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR coatings and HSNs/ACSS AR coatings

2.3 GPa 和 56.3 GPa。200  $\mu$ N 的压入载荷是通过基础标准法在一个压痕点上进行一次系列加载-卸载过程测试后选取而来的。AR 涂层的弹性模量  $E_s$  可通过公式 (1) 计算:

$$E_r^{-1} = \frac{1 - V_i^2}{E_i} + \frac{1 - V_s^2}{E_s} \quad (1)$$

式中:  $E_r$  为试样材料的损失弹性模量;  $E_i$  和  $V_i$  分别为压头的弹性模量和泊松比;  $E_s$  和  $V_s$  分别为试样材料的弹性模量和泊松比。

由公式(1)计算可知, HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层和 HSNs/ACSS AR 涂层的弹性模量分别为 57.6 GPa 和 55.2 GPa。与 HSNs/ACSS AR 涂层相比, HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层的硬度增加, 这是 AR 涂层内高硬度的纳米 TiO<sub>2</sub> 所致。

在本研究当中, 纳米 TiO<sub>2</sub> 包覆在 HSNs 表面, 且大部分随 HSNs 均匀分布于 ACSS 中, 形成减反射液。由该减反射液制备的 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层与 HSNs/ACSS AR 涂层相比, 表现出更好的力稳定性和牢固性, 因此其硬度更高。HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层和 HSNs/ACSS AR 涂层在 200  $\mu$ N 载荷下的位移、硬度和弹性模量如表 2 所示。

表 2 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层和 HSNs/ACSS AR 涂层的位移、硬度、损耗模量和弹性模量

Tab.2 Displacement, hardness, reduced elastic modulus and elastic modulus of HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR coating and HSNs/ACSS AR coating

AR coating	Displacement/nm	Hardness/GPa	Reduced elastic modulus/GPa	Elastic modulus/GPa
HSNs@TiO <sub>2</sub> /ACSS AR coating	32	3.3	55.2	54.1
HSNs/ACSS AR coating	55	2.3	57.6	56.3

### 3 结论

1) 通过溶胶-凝胶法, 可成功将纳米 TiO<sub>2</sub> 沉积在 HSNs 上, 从而制备得到核-壳结构的 HSNs@TiO<sub>2</sub> 纳米粒子。此种方法引入的纳米 TiO<sub>2</sub> 在 AR 涂层中分布均匀, 有利于提高 AR 涂层的硬度。

2) 纳米 TiO<sub>2</sub> 的引入显著提高了 AR 涂层的硬度, 当 HSNs@TiO<sub>2</sub> 胶体溶液与 ACSS 的质量比为 3:1 时, HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层的硬度可达 3.3 GPa, 同时该涂层在 550 nm 波长处的透射率较玻璃基板提高了 1.3%。

3) 纳米 TiO<sub>2</sub> 的引入会导致纳米 HSNs@TiO<sub>2</sub> 和纳米 TiO<sub>2</sub> 团聚粒子的出现, 增加 AR 涂层表面粗糙度, 使 HSNs@TiO<sub>2</sub>/ACSS AR 涂层透射率较 HSNs/ACSS AR 涂层有所降低。

#### 参考文献:

[1] WANG Y, HE M Y, CHEN R Y. Fabrication of mechanically robust antireflective films using silica nanopar-

ticles with enhanced surface hydroxyl groups[J]. Materials chemistry A, 2015, 3(4): 1609-1618.

- [2] GUILLEMOT F, BRUNET-BRUNEAU A, BOURGEAT-LAMI E, et al. Latex-templated silica films: Tailoring porosity to get a stable low-refractive index[J]. Chemistry of materials, 2010, 22(9): 2822-2828.
- [3] CAI Shuang, XUE Qing-lan, XIA Bi-bo, et al. Hydrophobic-oleophobic antireflective film with excellent optical property prepared by a simple sol-gel route[J]. Materials letters, 2015, 156: 14-16.
- [4] DOU Wen-wen, WANG Peng, ZHANG Dun, et al. An efficient way to prepare hydrophobic antireflective SiO<sub>2</sub> film by sol-gel method[J]. Materials letters, 2016, 167: 69-72.
- [5] WANG Yun-bo, WU Jian, WANG Hong-ning, et al. Effective balance of antireflection and self-cleaning properties via hollow silica nanospheres-based surface coated with scattered titania nanoparticles[J]. Solar energy, 2015, 122: 763-772.
- [6] ZHENG Ke-lin, WEI Peng, WANG Li-wen, et al. The study of multilayer anti-reflection coating in InSb focal plane detector[C]//Proceedings of SPIE-the international society for optical engineering. Beijing: [s. n.], 2016.
- [7] LI Yuan-yang, LV Hai-bing, YE Long-qiang, et al. Preparation of porous silica films in a binary template system for double-layer broadband antireflective coatings[J]. RSC advances, 2015, 5(26): 20365-20370.
- [8] SUN Jing-hua, WU Bao-hu, JIA Hong-bao, et al. Fluoro-alkyl-grafted mesoporous silica antireflective films with enhanced stability in vacuum[J]. Optics letters, 2012, 37(19): 4095-4097.
- [9] HO Jyh-jier, CHEN Chin-ying, HUANG Chao-ming, et al. Ion-assisted sputtering deposition of antireflection film coating for flexible liquid-crystal display applications[J]. Applied optics, 2005, 44(29): 6176-6180.
- [10] KIM N Y, SON Y B, OH J H, et al. TiN<sub>x</sub> layer as an antireflection and antistatic coating for display[J]. Surface & coatings technology, 2000, 128: 156-160.
- [11] MOGHAL J, KOBLER J, SAUER J, et al. High-performance, single-layer antireflective optical coatings comprising mesoporous silica nanoparticles[J]. ACS applied materials & interfaces, 2012, 4(2): 854-859.
- [12] ESHAGHI A, MOJAB M. Fabrication of antireflective antifogging nano-porous silica thin film on glass substrate by layer-by-layer assembly method[J]. Non-crystalline solids, 2014, 405: 148-152.
- [13] OH W, KANG B, CHOI S, et al. Evaluation of anti-soiling and anti-reflection coating for photovoltaic modules[J]. Nanoscience and nanotechnology, 2016, 16(10): 10689-10692.

- [14] YAO Lin, HE Jun-hui. Recent progress in antireflection and self-cleaning technology-from surface engineering to functional surfaces[J]. Progress in materials science, 2014, 61: 94-143.
- [15] TAO Chao-you, YAN Hong-wei, YUAN Xiao-dong, et al. Sol-gel based antireflective coatings with superhydrophobicity and exceptionally low refractive indices built from trimethylsilanized hollow silica nanoparticles[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2016, 509: 307-313.
- [16] TAO Chao-you, YAN Hong-wei, YUAN Xiao-dong, et al. Sol-gel preparation of moisture-resistant antireflective coatings from novel hollow silica nanoparticles[J]. Sol-gel science technology, 2016, 80(2): 538-547.
- [17] GUO Zhao-long, ZHAO Hai-xin, ZHAO Wei, et al. High-quality hollow closed-pore silica antireflection coatings based on styrene-acrylate emulsion@organic-inorganic silica precursor[J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(18): 11796-11805.
- [18] DENG Xu, MAMMEN Lena, ZHAO Yan-fei, et al. Transparent, thermally stable and mechanically robust superhydrophobic surfaces made from porous silica capsules[J]. Advanced materials, 2011, 23(26): 2962-2965.
- [19] REN Hong-bo, ZHU Jia-yi, BI Yu-tie, et al. Assembly of methylated hollow silica nanospheres toward humidity-resistant antireflective porous films with ultralow refractive indices[J]. Porous materials, 2018, 25(1): 55-62.
- [20] CHI Fang-ting, YAN Liang-hong, LV Hai-bing, et al. Novel pathways for the preparation of silica antireflective films: Improvement in mechanical property[J]. Materials letters, 2011, 65(7): 1095-1097.
- [21] 许羽冬. 光伏玻璃增透膜的制备及其性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- XU Yu-dong. Preparation and properties of antirefractive films for solar energy application[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [22] VIOLETA Purcar, VALENTIN Rădițoiu, ANCA Dumitru, et al. Antireflective coating based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified with coupling agents via acid-catalyzed sol-gel method[J]. Applied surface science, 2019, 487: 819-824.
- [23] KHAN Sadaf-Bashir, ZHANG Zheng-jun, LEE Shern-long. Single component: Bilayer TiO<sub>2</sub> as a durable antireflective coating[J]. Alloys and compounds, 2020, 834: 155137.
- [24] SUN Xiao-yu, XU Xiao-zhuang, SONG Guan-yu, et al. Preparation of MgF<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> coating with broadband antireflective coating by using sol-gel combined with electron beam evaporation[J]. Optical materials, 2020, 101: 109739.
- [25] JIANG Xiao-long, LIAO Wei, LI Bo, et al. Removal of antireflection sol-gel SiO<sub>2</sub> coating based on Ar ion beam etching[J]. Fusion engineering and design, 2020, 156: 111578.
- [26] GUO Z Q, LIU Y, TANG M Y, et al. Super-durable closed-surface antireflection thin film by silica nanocomposites[J]. Solar energy materials and solar cells, 2017, 170: 143-148.
- [27] ZHANG Xian-peng, LAN Pin-jun, LU Yue-hui, et al. Multifunctional antireflection coatings based on novel hollow silica-silica nanocomposites[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(3): 1415-1423.
- [28] MIAO Lei, SU Li-fen, TANEMURA S, et al. Cost-effective nanoporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings on glass substrates with antireflective and self-cleaning properties[J]. Applied energy, 2013, 112: 1198-1205.
- [29] ZHANG Jing, LAN Pin-jun, LI Jia, et al. Sol-gel derived near-UV and visible antireflection coatings from hybridized hollow silica nanospheres[J]. Sol-gel science and technology, 2014, 71(2): 267-275.
- [30] LI Xiao-yu, HE Jun-hui. Synthesis of raspberry-like SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles toward antireflective and self-cleaning coatings[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5(11): 5282-5290.