

文章编号: 1001-4322(1999)05-0609-04

高折射率光学薄膜的化学法制备研究^{*}

沈军, 张勤远, 杨天河, 王珏, 周斌, 邓忠生, 陈玲燕

(同济大学玻耳固体物理研究所 上海 200092)

摘要: 报道了一种以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 为源, 溶胶-凝胶法制备高激光负载高折射率薄膜的新方法。薄膜采用旋转镀膜法制备, 对薄膜的结构、光学特性及激光损伤阈值进行了测量, 有机粘接剂对薄膜折射率及机械强度的影响也作了探讨。以该薄膜与 SiO_2 溶胶-凝胶膜交替涂覆制成的多层高反膜, 剩余透过率仅 0.98%, 激光损伤阈值达 $16J/cm^2(3ns)$ 。

关键词: 水热法; 溶胶; 高折射率; 薄膜

中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A

溶胶-凝胶法制备光学薄膜具有价格低、镀膜简单、膜层清理容易等优点。用该法制备 SiO_2 增透膜已经替代了传统的真空镀膜法^[1,2], 并且获得了更高的激光损伤阈值, 用于保护 KDP 晶体的防潮膜也是用溶胶-凝胶法制备的^[3]。在高反膜领域, 用溶胶-凝胶法制备 TiO_2/SiO_2 ^[4]、 $AlOOH/SiO_2$ ^[5] 多层膜已经有报导, 但其激光损伤阈值并没有电子束蒸镀法制备的相应多层膜高。 ZrO_2 具有较高的折射率, 并且预期具有较高的激光损伤阈值, 因此, 用溶胶-凝胶法制备的 ZrO_2/SiO_2 多层膜可望替代传统电子束蒸镀工艺, 获得实用的高质量多层高反膜。用溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 薄膜的关键是 ZrO_2 纳米溶胶, 以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 等无机源为原料, 用水热法、醇热法来制备 ZrO_2 溶胶的方法已有多家报导, 但用醇热法制备, 由于水解反应很难完全, 因此制得的溶胶中含有大量未水解的 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 以 $Zr(i-OC_3H_7)_4$ 、 $Zr(OOCC_2H_5)_4$ 等有机源为原料制备 ZrO_2 溶胶的工艺虽然比较容易实现, 但成本十分昂贵。本文报导了一种以无机源为原料, 采用水热法制备 ZrO_2 溶胶的较简单的新方法。

1 实验

将分析纯氧氯化锆 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 溶于去离子水中, 浓度控制在 0.2~0.3mol/L, 然后用大孔弱碱离子交换树脂 (ROHM and HAAS, 法国) 进行去离子处理, 使溶液 pH 值从小于 1 上升到 3~4。经过滤后将其密封于压力容器内, 加温至 168℃ 维持 3 小时。然后放入冷水中骤冷至常温常压, 取出, 即获得颗粒度在几到几十纳米的 ZrO_2 水溶胶, 再用分馏的方法将 ZrO_2 水溶胶中的水替换成甲氧基乙醇, 所获得的 ZrO_2 醇溶胶即可用于镀膜, 在正式使用前, ZrO_2 醇溶胶还要经过过滤。

镀膜采用旋转镀膜法 (KW-4 型, 北京微电子中心), 转速 2000r/min~4000r/min, 镀于经抛光的 K₉ 玻璃。膜层还用不同温度进行了处理。

用透射电镜 (JEM-2004X, 日本) 对溶胶的胶体颗粒及晶相进行了直接测试, 用原子力显微镜 (Park Scientific Instrument, Japan) 对薄膜的表面形貌进行了观测, 用红外光谱 (FTS-

^{*} 国家自然科学基金、国家 863 惯性约束聚变领域及青年科学基金资助课题
1999 年 6 月 15 日收到原稿, 1999 年 9 月 20 日收到修改稿。第五届全国激光科学技术青年学术交流会优秀论文。
沈军, 男, 1967 年 5 月出生, 博士, 副教授

40BIO-RAD, USA)对薄膜的成分进行了测定,薄膜的厚度与折射率用椭偏仪(TP-77型,北京仪器仪表厂)测量,薄膜的透光性用紫外-可见-近红外分光光度计(UV755B,上海分析仪器总厂)测量。激光损伤阈值在上海高功率激光物理联合实验室二路装置上进行。

2 结果与讨论

透射电镜直接观测到溶胶中的 ZrO_2 颗粒的平均粒径为 10~15nm, 根据电子衍射斑点的分布及间距可以推算出 ZrO_2 纳米微晶呈单斜相, 而 X 光衍射图谱显示, 微晶也有少量四方相。原子力显微镜清楚地显示了 ZrO_2 薄膜的表面形貌(图 1), 可见其表面非常平整, 表面粗糙度仅为 2.3nm, 这说明胶体颗粒度比较小。

表 1 ZrO_2 薄膜厚度与转速之间的关系

Table 1 The relationship of ZrO_2 film thickness and the rotation speed

rotation speed/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	film thickness/nm
500	235
1000	189
1500	160
2000	151
2500	147
3000	141
3500	142
4000	141

红外光谱清楚显示了与 Zr—O 键对应的吸收峰($656 \sim 502 \text{cm}^{-1}$), 而与 Zr—Cl 相关的信号没有找到, 这说明 $ZrOCl_2$ 的水解是比较充分的。

薄膜的厚度与镀膜时匀胶机的转速有一定关系, 转速快, 相应的薄膜较薄, 但转速高到一定程度(2000r/min 以上), 薄膜的厚度与转速几乎无关(表 1), 这可能是因为匀胶机转速增加有一个过程, 当转速较高时, 薄膜在达到预期转速之前就已干了, 因此更高的转速对膜厚并无太大影响。

薄膜的折射率在未经处理时约为 1.55, 与国外报道的数据基本一致(表 2)。随热处理温度的增加折射率略有增加, 由常温的 1.549 增至 500°C 时的 1.585, 而膜厚则相应单调减小, 这意味着薄膜中含有一定量的有机溶剂与水份。随着温度的升高, 有机质与水分挥发分解掉, 组成薄膜的颗粒表面的羟基还会继续缩聚, 升至 400°C 以后趋于稳定。

单层 ZrO_2 薄膜的透光性与 K₉ 玻璃基底相比没有太多变化, 只是透过率略有减少, 这种减少是由于薄膜具有较高的折射率导致表面较高的光反射, 而并非由于吸收, 因为透过率仅与薄膜折射率有关, 而与膜厚无关。 ZrO_2 醇溶胶中加入适量有机粘接剂 PVP, 可以增加薄膜的折射率, 在常温时即可达到 1.70 左右, 并且 ZrO_2 纳米颗粒间的结合更牢固了, 所以薄膜的耐擦伤能力得到显著增加。

单层 ZrO_2 薄膜的激光损伤阈值在 $12 \sim 18 \text{J}/\text{cm}^2$, 与薄膜制备的条件控制密切相关, 当膜层杂质和缺陷较多时, 损伤阈值明显降低。因此, 溶胶杂质控制与制备时的超净环境控制非常重要。当 ZrO_2 醇溶胶中加入适量有机粘接剂 PVP 后, 所制备的 ZrO_2 薄膜的激光损伤阈值也

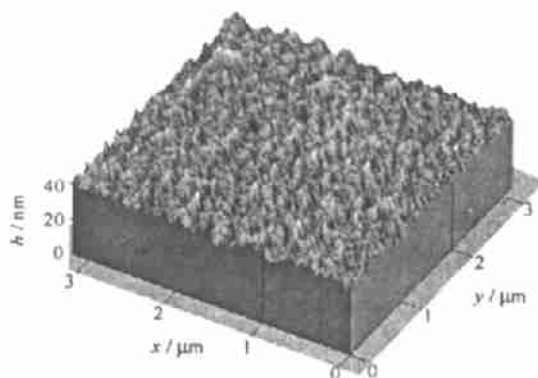


Fig. 1 AFM image of ZrO_2 thin film, root mean deviation $R_q = 2.3 \text{nm}$

图 1 ZrO_2 薄膜的原子力显微镜图象

略有上升,但上升很有限(仅 10%~20%),与国外报道的结果差别较大,有关机理还在研究中。

表 2 ZrO₂ 溶胶-凝胶薄膜的折射率对比

Table 2 The comparison of refractive index of ZrO₂ films

authors	refractive index of ZrO ₂ films	
	ZrO ₂	1.53~1.55
I. M. Thomas (1994) ^[6]	ZrO ₂ +PVP	1.70
	ZrO ₂ +PVA	1.70
H. G. Floch, et al (1994) ^[7]	ZrO ₂	1.57
M. S. W. Vong, et al (1997) ^[8]	ZrO ₂	1.58
	ZrO ₂ (O. P.)*	1.66
	ZrO ₂ +PEG	1.66
This paper	ZrO ₂	1.57
	ZrO ₂ +PVP	1.70

* using Organic Precursor

用溶胶-凝胶法制备的 ZrO₂/SiO₂ 多层高反膜,在 12 个周期(24 层)时剩余透过率仅 0.98%,若不计散射和吸收,该高反膜的反射率达到了 99%以上。

在联合实验室的二路激光装置上测得其激光损伤阈值为 15J/cm²(2.5ns, 1.06μm),折算到 3ns 时为 16.4 J/cm²。图 2 为本实验结果与国外各主要相关实验室的结果比较,可见,本方法制备的多层高反膜在激光损伤阈值方面具有一定的优势。

3 结 论

以 ZrOCl₂·8H₂O 为原料用水热法成功制备出了 ZrO₂ 纳米溶胶,用该溶胶制备出了具有较高折射率与强度的 ZrO₂ 薄膜,该薄膜在高功率激光领域具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Thomas I M. High laser damage thresholds porous silica antireflective coating. *Appl Opt*, 1986, **25**:1481~1483
- 2 Sermon P A, Vong M S W, Bazin N, Spriggs D. Recent developments in silica sol-gel antireflective (AR) coating. *SPIE Proc*, 1995, **2633**:464~472
- 3 Thomas I M. Optical and enviromentally protective coating for potassium dihydrogen phosphate (KDP) harmonic converter crystals. *SPIE Proc*, 1991, **1561**:72~85
- 4 Thomas I M. Single layer TiO₂ and multilayer TiO₂-SiO₂ optical coatings prepared from colloidal suspension. *Appl Opt*, 1987, **26**:2688~2693
- 5 Thomas I M. Single layer Al₂O₃H₂O and multilayer Al₂O₃H₂O-SiO₂ optical coatings prepared from colloidal suspensions. *Appl Opt*, 1989, **28**:4013~4019
- 6 Thomas I M. Preparation of dielectric HR mirrors from colloidal oxide suspensions containing organic polymer binders. *SPIE Proc*, 1994, **2288**:50~59
- 7 Floch H G, Belleville P F. Damage-resistant sol-gel optical coatings for advanced laser at CEL-V. *J Sol-gel Sci & Technol*, 1994, **2**:695~672
- 8 Vong M S W, Sermon P A, Sun Y, Springgs D. Sol-gel processing of zirconia high-index coatings. *SPIE Proc*, 1997, **2633**:446~456

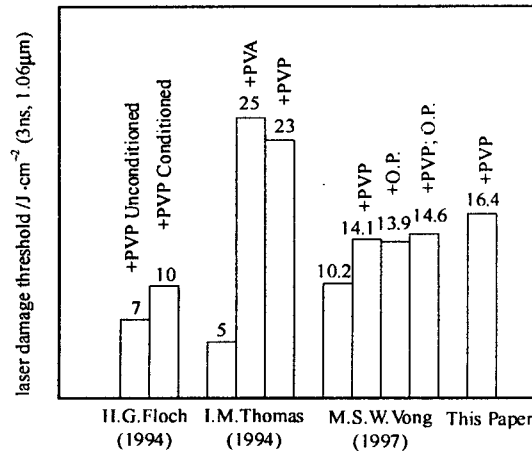


Fig. 2 The comparison of laser damage threshold of the ZrO₂/SiO₂ HR films

图 2 ZrO₂/SiO₂ 多层高反膜激光损伤阈值比较

PREPARATION OF OPTIC FILM WITH HIGH REFRACTIVE INDEX BY CHEMICAL METHODS

SHEN Jun, ZHANG Qin-yuan, YANG Tian-he, WANG Jue,

ZHOU Bin, DENG Zhong-sheng, CHEN Ling-yan

Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China

ABSTRACT: Optic thin film with high refractive index and high laser damage threshold was prepared from $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ with sol-gel process. The film was prepared with spin coating method. The structure, optical properties and laser damage threshold of the films were investigated. The influences of organic binder to the refractive index and the mechanic strength of the films were also studied. A minimum transmittance of less than 1% near 1064nm was obtained from the present $[SiO_2/ZrO_2]^{10}$ -multilayer HR coatings, meanwhile a laser damage threshold of more than $16J/cm^2$ was achieved using high power laser at wavelength of 1064nm and pulse width of 2.5ns.

KEY WORDS: hydrothermal synthesis; sol; high refractive index; film