

文章编号 1004-924X(2015)05-1233-07

## 自组装法制备的亚波长纳米多孔二氧化硅薄膜

叶 鑫\*,倪锐芳,黄 进,蒋晓东,郑万国  
(中国工程物理研究院 激光聚变研究中心,四川 绵阳 621900)

**摘要:**通过自组装技术在玻璃基底上制备了二氧化硅薄膜的亚波长多孔结构,这种类似于多晶的胶体晶体结构其特征尺寸约为 90 nm,通过不同的提拉速度可以实现可见到红外不同波段的增透。系统研究了胶体乳液浓度、基片提拉速度对亚波长多孔薄膜透射谱的影响,探索了在不同波段实现高效率增透的最佳制备条件。通过等效介质理论(EMT)分析了这种亚波长多孔薄膜的光学特性,结果表明控制亚波长多孔结构的占空比可以改变等效膜层的折射率实现高效率增透。通过扫描电镜(SEM)表征了多孔膜的表面形貌,并通过图像处理的方式得到二氧化硅纳米粒子的占空比因子。实验结果表明:在一定范围内,提拉速度不同,对应的等效膜层的折射率会不同,膜层的透射率也不同。组装这种亚波长多孔纳米微结构最高增透率达到 99.8%,且具有一定的宽带增透效果,通过控制膜层的厚度可以实现从可见光到红外波段的有效调谐,其在 1 064 nm 处的损伤阈值为 21.74 J/cm<sup>2</sup>。

**关键词:**二氧化硅薄膜;增透膜;等效介质理论;亚波长多孔结构;损伤阈值;自组装法

**中图分类号:**O484.41;O439 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20152305.1233

## Sub-wavelength nano-porous silica anti-reflection coatings fabricated by dip coating method

YE Xin\*, NI Rui-fang, HUANG Jin, JIANG Xiao-dong, ZHENG Wan-guo

(Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

\* Corresponding author, E-mail: yehanwin@mail.ustc.edu.cn

**Abstract:** A subwavelength porous structure for SiO<sub>2</sub> anti-reflection coatings was fabricated on a glass substrate by dip coating method, which has a feature size of 90 nm and could be tuned the max-transmission wavelength from visible to infrared regions by different withdraw velocities. The effects of colloidal emulsion concentration and substrate lift velocity on the transmission spectrum of the subwavelength porous coating were researched and the best fabrication method for high efficiency anti-reflection in different wavelengths was explored. On the basis of effective medium theory (EMT), the optical properties of the sub-wavelength nano-porous silica antireflection coating were analyzed. The results show that the control of duty ratio of subwavelength porous structure can change the refractive index of equivalent membrane layer and can realize the high efficiency anti-reflection. The surface topography of the porous SiO<sub>2</sub> anti-reflection coating was characterized by a scanning electron microscopy and the duty ratio of SiO<sub>2</sub> nanometer-particles was obtained by image processing. The

收稿日期:2014-11-07;修订日期:2015-01-12.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 60908023);中国工程物理研究院科技发展基金资助项目(No. 2010B0401055)

research results indicate that different lifting speeds will obtain corresponding equivalent coatings with different refractive indexes and different transmitting indexes in a certain range. The max-transmission efficiency through the substrate of the sub-wavelength nanometer porous silica coating is increased to 99.8%. By controlling the thickness of coating layer, the effective turning implements from visible to infrared regions, and the Nd:YAG laser damage threshold of the antireflection coating exceeds  $21.74 \text{ J/cm}^2$  at  $1\ 064 \text{ nm}$ .

**Key words:**  $\text{SiO}_2$  coating; anti-reflection coating; effective-medium theory; sub-wavelength porous structure; laser-induced-damage threshold; dip coating method

## 1 引 言

高折射率材料具有的高反射率会导致光学系统中能量不必要的损失,而增透膜由于具有合适的低折射率能够降低反射从而改进光学系统的质量<sup>[1-3]</sup>。常用的光学基底如玻璃其折射率  $n_s \approx 1.5$ ,增透膜的最佳折射率  $n = \sqrt{n_s \cdot n_{\text{air}}} \approx 1.22$ ,而现有材料的最小折射率为 1.35 左右<sup>[4]</sup>。纳米多孔结构是一种低折射率合成材料,这种材料由一定体积的空气和基体材料组成,其特征尺寸远小于光波波长,根据等效介质理论它可以等效为一层光学薄膜<sup>[5-6]</sup>。这种材料可以通过调节体占空比来达到所需要的低折射率,合成这种材料常用照相平版印刷术,但该方法受到光学衍射极限制的限制<sup>[7]</sup>;而电子束衍射的制备周期长、造价高昂<sup>[8-9]</sup>。近年来,利用自组装二维胶体晶体作为光学薄膜的方法,由于造价低廉,制备技术简单有效而受到了广泛的关注,但是利用聚苯乙烯胶体晶体膜层作为减反射涂层,会使膜层的激光损伤阈值受到限制,而且利用二维胶体晶体作为光学薄膜,折射率和峰值透射波长的调谐相对较难<sup>[10]</sup>。

本文提出利用自组装合成的亚波长多孔  $\text{SiO}_2$  胶体结构作为光学增透膜。这种薄膜增透性能优异,具有许多光学薄膜所不具有的优点:首先能在可见光到红外波段轻易实现增透波长可调,而且具有一定的宽带增透效果;其次由于使用的  $\text{SiO}_2$  粒子是接近 90 nm 的大粒子,光学薄膜中存在大孔,吸附性能降低,可能增加增透性能的稳定性;再者通过提拉镀膜得到的亚波长多孔结构具有一般化学膜的高损伤阈值,从而可提高光学元件的整体负载水平。

## 2 实 验

### 2.1 单分散 $\text{SiO}_2$ 胶体粒子的合成

采用 Stober 法<sup>[11]</sup>制备单分散的  $\text{SiO}_2$  颗粒:以无水乙醇为溶剂,将一定量的二次蒸馏水、浓氨水和正硅酸乙酯 (TEOS) 倒入三口烧瓶中,在  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  下机械搅拌反应 10 h 后得到  $\text{SiO}_2$  颗粒分散液。调节 TEOS/水/氨水间的比例,可得到不同粒径的  $\text{SiO}_2$  颗粒分散液。本文合成的  $\text{SiO}_2$  粒子的中心粒径为 90 nm,单分散指数为 10%。

### 2.2 提拉法制备亚波长多孔薄膜

单分散性  $\text{SiO}_2$  粒子以一定的浓度超声分散在无水乙醇中。经亲水处理的 K9 玻璃基片(双面精抛光)缓慢浸入  $\text{SiO}_2$  胶体乳液中,然后以一定的速度稳定地提拉出液面。实验环境为温度  $(23 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ ,湿度  $(40 \pm 5) \%$ 。仪器为自主研发的提拉镀膜机。

### 2.3 激光损伤阈值的测量

实验采用 SAGA 激光器,输出波长为  $1\ 064 \text{ nm}$ ,激光输出能量在 800 mJ 左右,激光脉冲宽度为 3 ns,靶面光斑面积为  $2.5 \text{ mm}^2$ ,光斑调制度为 2.5,输出激光脉冲强度分布为近高斯分布,损伤阈值测试采用“R-on-1”方法,损伤阈值的测试光路如图 1 所示。分别测试同一块石英的无结构和有结构区域的损伤阈值,每个区域分别设 10 个测试点,每个测试点上激光辐照能量从零开始,每步递增 2 mJ,直至膜层或基底出现损伤。然后根据所有测试点的损伤阈值分布求得薄膜的平均损伤阈值。

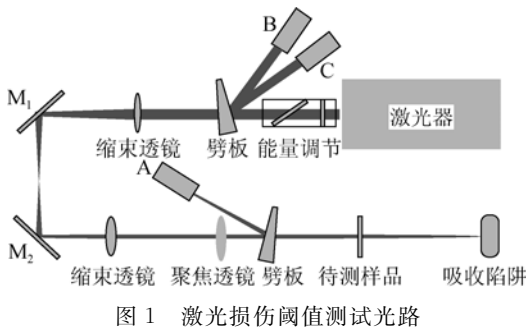


图 1 激光损伤阈值测试光路

Fig. 1 Schematic diagram of testing optics of laser-induced threshold

### 2.4 性能测试

通过扫描电镜 (SEM, JEOL JSM 6700F field emission) 对样品表面形貌进行表征, 通过紫外可见分光光度计 (Lambda 950 UV-VIS-NIR spectrophotometer) 对样品进行光学性能表征, 测试波长为 300~1 100 nm。通过椭偏仪 (SE850DUV) 柯西模式测试亚波长多孔薄膜的厚度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 亚波长多孔薄膜的自组装过程

亲水性基片浸入分散有 SiO<sub>2</sub> 粒子的无水乙醇溶液中, 随着衬底向上提拉, 衬底对溶液的吸附以及弯月面上溶剂的蒸发带动溶液中的 SiO<sub>2</sub> 粒子向弯月面上运动<sup>[12]</sup>。随着液膜上无水乙醇的挥发, 在毛细牵引力的作用下, 液膜上的 SiO<sub>2</sub> 粒子组装成膜, 液膜中较多的 SiO<sub>2</sub> 粒子无法快速到达合适的位置 (紧密堆积, 六角密堆结构), 溶剂已经挥发完全, 所以基底上组装的是非紧密胶体晶体结构, 可以称之为亚波长多孔结构<sup>[10]</sup>。当提拉速度较快时, 衬底向上提拉吸附乳液量远大于弯月面上溶剂蒸发导致的乳液上升, 弯月面上乳液来不及流下, 溶剂已经挥发干燥。只要液膜中的粒子数足够, 溶剂挥发完全后膜层的平均体占空比一般为 0.4~0.5, 这与溶胶-凝胶膜的粒子堆积相似, 同一种粒径的微球占空比一般较难调整。但是根据提拉镀膜原理, 提拉速度越快衬底上液膜越厚; 那么当提拉速度慢以至于液膜中所含粒子不足以铺满或刚能铺满基片时, 膜层的占空比可能小于 0.4 或大于 0.5, 如图 2 所示。

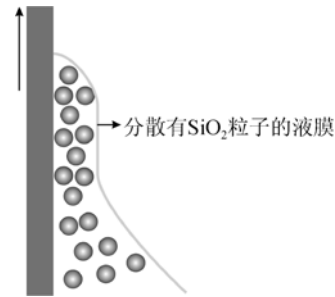


图 2 胶体晶体组装示意图

Fig. 2 Schematic diagram of dynamical particles in vicinity of forming lattice in meniscus

根据以上分析, 对应每一种浓度都将存在一个速度值, 当提拉速度小于该速度时, 膜层空隙率不同; 而当提拉速度大于该速度时, 膜层空隙率近似不变。这里定义这个速度为临界速度。

图 3 为溶液质量浓度为 2.04% 时, 利用提拉法制备的非紧密堆积多晶胶体晶体的 SEM 图。从图中可以看出, 这种非紧密堆积的多晶胶体晶体是一种典型的亚波长纳米多孔结构。图 3(a) 中微球已经铺满基片且有少量粒子高出单层, 堆积紧密; 而图 3(b) 为 2 层非紧密堆积, 其剖面如图 4 所示。通过椭偏仪测试膜层的厚度, 图 3(a) 中多孔膜厚度为 90 nm, 图 3(b) 中多孔膜厚度为 115 nm, 采用图像处理方法、形态分割方法 (Watershed split)、分级方法 (Classification) 统计单位体积下 SiO<sub>2</sub> 粒子的数目, 得到图 3(a) 的占空比为 0.656 9, 图 3(b) 的占空比为 0.448 7。

### 3.2 亚波长多孔结构的增透性

SiO<sub>2</sub> 粒子的粒径为 90 nm, 组装的亚波长多孔结构的特征尺寸远小于光波长 (400~1 100 nm)。根据等效介质理论可知, 当微结构的特征尺寸远小于光波长时, 可以等效为一层薄膜。等效折射率是关于基体材料折射率和占空比的函数, 一维等效折射率的表达式为<sup>[13]</sup>:

$$N = \sqrt{n_s^2 \cdot f + n_{air}^2 \cdot (1 - f)}, \quad (1)$$

其中:  $n_s$  为纳米颗粒的折射率;  $n_{air}$  为空气折射率;  $f$  为占空比, 占空比越小, 等效折射率越小。根据式 (1) 算得图 3(a) 和 (b) 中两种样品的等效折射率分别为 1.328 和 1.233。

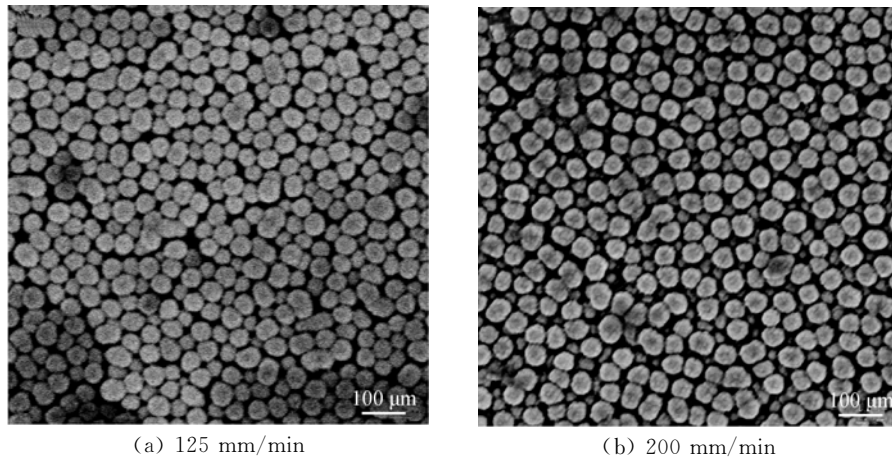


图 3 质量浓度为 2.04% 的二氧化硅胶体乳液通过不同提拉速度组装的亚波长多孔结构 SEM 图

Fig. 3 SEM images of subwavelength porous AR coatings deposited by 2.04% SiO<sub>2</sub> gel solution at different dip-coating speeds

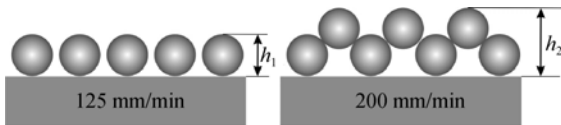


图 4 不同提拉速度下的膜厚以及占空比

Fig. 4 Schematic of duty cycles and coating heights at different dip-coating speeds

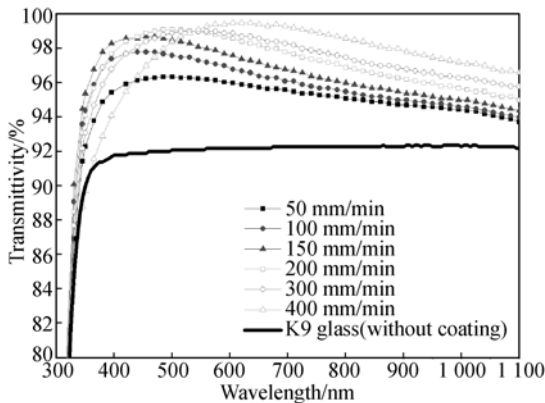
光学薄膜透射效率的降低是由于光学介质和环境之间折射率的急剧变化。为了降低合成材料的折射率,必须要降低材料的占空比。薄膜的最大透射率波长与光学薄膜的厚度有关,即有:

$$\lambda = 4Nh, \quad (2)$$

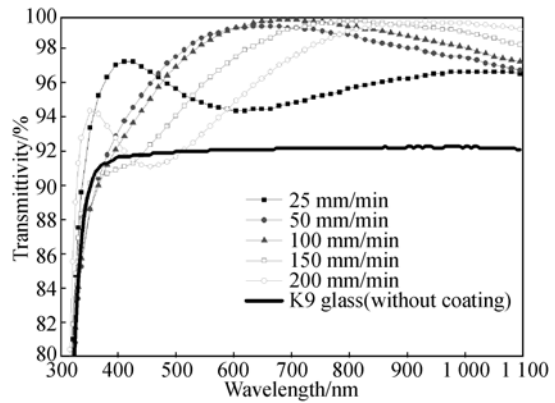
其中: $\lambda$  为最大透过率波长, $h$  为膜层厚度, $N$  为膜层折射率。调整膜层的厚度可以获得不同波长的增透。影响亚波长多孔结构的占空比和厚度的主要因素为胶体粒子浓度和提拉速度。为了实现最大增透效率和增透波长的可调谐,研究了同一种浓度下,不同提拉速度组装的亚波长多孔结构的增透效率,以及不同浓度下,同一种速度组装的亚波长多孔结构的增透效率。

图 5(a)~(e) 分别对应质量浓度为 1.41%, 2.04%, 2.55%, 3.4%, 4.07% 的溶液,在 K9 玻璃上通过不同提拉速度获得的双面亚波长多孔结构的透射谱。通过这些透射谱曲线可以看出,玻璃表面的反射率明显降低,且透射率均存在单

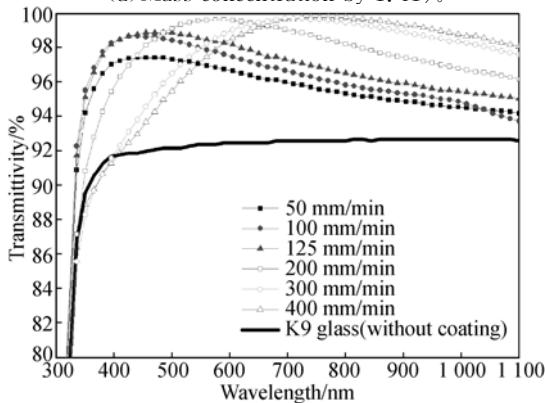
一峰值,这类似于单层光学薄膜的减反射特点。随着提拉速度的变化,最大透射峰不断移动。在透射最大值上体现出的移动和提拉速度存在密切的联系,这是由于提拉速度和厚度均不同,说明可以通过薄膜的沉积过程来控制增透波段调谐。从图 5(a) 可以看出:当提拉速度达到 400 mm/min 时,峰值透射波长为 600 nm,但是高速提拉镀膜会导致膜层表面不均匀。随着浓度的增大,通过提拉速度来调节最大透射率波长的移动显得越来越容易,如图 5(b)~(d) 所示,随着提拉速度的增加,透射峰值波长均匀地从可见光向红外移动,且最大透射率能达到 99.8%。纵观 5 种不同浓度合成的纳米微结构的透射谱线可知,浓度较大时透射率比较高。其原因如下:首先,高浓度的胶体乳液可以很容易实现最大透射率从可见光和红外波段的调谐,如图 5(c)~(e);其次,高浓度的胶体乳液对应的低提拉速度有助于提高宏观上膜层的均匀性,如质量浓度为 1.41% 时,提拉速度为 400 mm/min 时,最大透射率波长在 600 nm 左右,而质量浓度为 4.07% 时,只需要 50 mm/min 即可使最大透射率波长处于 600 nm 左右;再者,高浓度的胶体乳液组装的纳米微结构可以很简单地实现宽光谱增透,图中透射率虽然具有单层膜减反射的特点,但是透射率高于 99% 的波段甚至可以达到 300 nm 宽的范围,如图 5(c)~(e)。



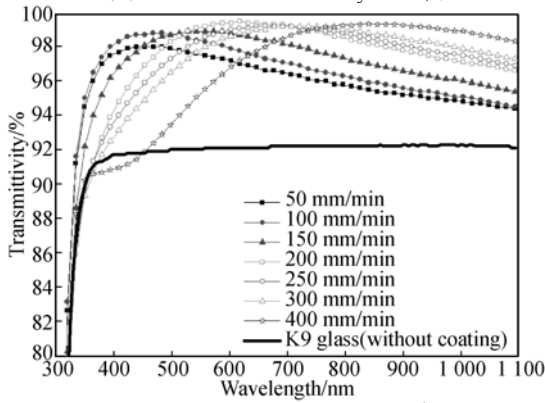
(a)乳液的质量浓度为 1.41%  
(a) Mass concentration by 1.41%



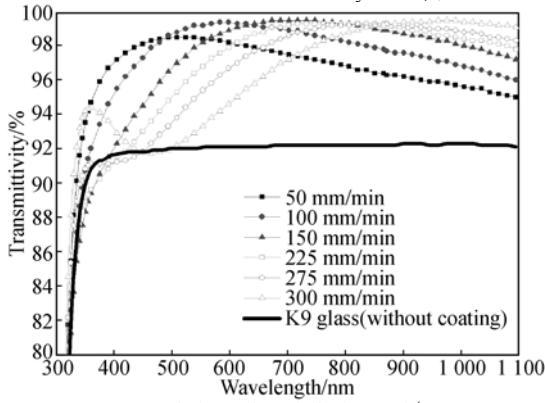
(e)乳液的质量浓度为 4.07%  
(e) Mass concentration by 4.07%



(b)乳液的质量浓度为 2.04%  
(b) Mass concentration by 2.04%



(c)乳液的质量浓度为 2.55%  
(c) Mass concentration by 2.55%



(d)乳液的质量浓度为 3.4%  
(d) Mass concentration by 3.4%

图5 不同胶体乳液浓度和提拉速度下的双面透射率

Fig. 5 Transmission spectra for silica coating glass obtained with different gel solution concentrations at different deposition rates

从图5还可以看出,每种浓度下当提拉速度大于临界速度以后,最大透射率几乎不变;而小于该值时,最大透射率因提拉速度的不同而不同,这说明可以通过控制提拉速度来调节膜层的折射率,而且此时所有的透射谱峰值波长均在400 nm左右。根据光学薄膜原理可知,膜层实际厚度为 $\lambda/4N$ ,估算膜层的实际厚度应该在80~90 nm,这正说明了提拉以后基片上沉积的膜层为单层或亚单层SiO<sub>2</sub>粒子薄膜。对比分析不同浓度的临界速度值可以发现,随着SiO<sub>2</sub>纳米微球浓度的升高,临界速度单调减小。通过研究浓度与临界速度之间的关系发现,临界速度与浓度之间可以用直线很好地拟合,如图6所示。

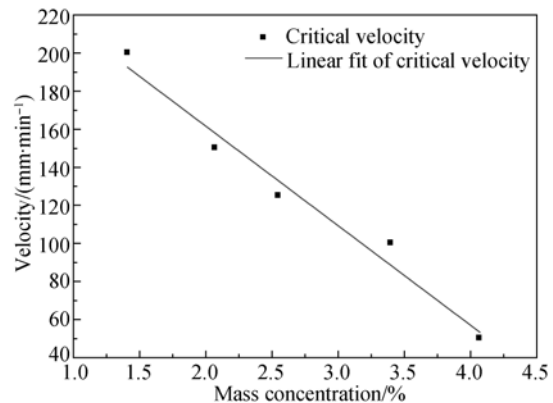


图6 不同浓度对应的临界速度

Fig. 6 Dip-coating speed threshold as a function of mass concentrations

### 3.3 损伤阈值测试

激光系统各元器件的光学薄膜的损伤阈值是高功率激光装置设计的主要限制因素,特别是应用于惯性约束聚变(ICF)中具有极限脉冲形状的激光器。传统的物理镀膜方法较难满足 ICF 工程项目需求的大口径光学元件膜层,原因主要是表面缺陷多、膜层应力大、激光损伤阈值不高且镀制成本高。化学镀膜法的激光损伤阈值远高于相应的物理膜,并且镀制成本低,在高功率激光领域被认为是需要重点研究和发展的方向之一。本课题组通过测试得到了存在亚波长多孔结构的区域在基频光(1 064 nm)处的激光损伤阈值为 21.74 J/cm<sup>2</sup>,此时结构的透射率为 99.8%,基片无结构区的激光损伤阈值为 22.74 J/cm<sup>2</sup>,镀膜区的损伤阈值接近基底的损伤阈值。对比这种纳米微

结构与常规溶胶-凝胶减反膜的损伤阈值可以发现,其损伤阈值与碱催化溶胶-凝胶膜相当<sup>[4-16]</sup>。

## 4 结 论

本文通过浸渍提拉法自组装制备了亚波长多孔微结构,这种薄膜结构具有优异的光学性质。研究表明,合理选择组装条件如乳液浓度、提拉速度等,可以使表面组装有亚波长多孔结构的 K9 玻璃的最大透射率达到 99.8%,并实现增透波段从可见光到近红外(400~1 100 nm)的有效调谐。这种光学薄膜易于实现较宽光谱的增透,透射率在 99%以上的波长宽度达 300 nm 以上。该光学薄膜在基频光(1 064 nm)辐照下的损伤阈值为 21.74 J/cm<sup>2</sup>,略低于基片本身的损伤阈值。

### 参考文献:

- [1] 张立超,高劲松. 长春光机所深紫外光学薄膜技术研究进展[J]. 光学精密工程, 2012, 20(11): 2395-2401.  
ZHANG L CH, GAO J S. Developments of DUV coating technologies in CIOMP [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(11): 2395-2401. (in Chinese)
- [2] HU G H, ZHAO Y A, SHAO J D, *et al.*. Real-time damage event imaging reveals the absorber inducing laser damage with low density in solgel antireflective coatings [J]. *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.*, 2013, 30: 1186-1193.
- [3] NIELSEN K H, ORZOL D K, KOYNOV S, *et al.*. Large area, low cost anti-reflective coating for solar glasses [J]. *Sol Energy Mater. Sol Cells*, 2014, 128: 283-288.
- [4] SERMON P A, BADHEKA R. MgF<sub>2</sub> xerogels [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2004, 32: 149-153.
- [5] ASADOLLAHBAIK A, BODEN S A, CHARLTON M D, *et al.*. Reflectance properties of silicon moth-eyes in response to variations in angle of incidence, polarisation and azimuth orientation [J]. *Opt. Express*, 2014, 22: A402-A415.
- [6] WALLRAFF G M, HINSBERG W D. Lithographic imaging techniques for the formation of nanoscopic features [J]. *Chem. Rev.*, 1999, 99(7): 1801-1822.
- [7] 王志俊,李阳平,周萧逸,等. 紫外压印长波红外亚波长结构的涂胶工艺研究[J]. 光学精密工程, 2014, 22(8): 2180-2187.  
WANG ZH J, LI Y P, ZHOU X Y, *et al.*. Spin coating of UV-curable resist for imprinting long-wave infrared subwavelength structures [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22(8): 2180-2187. (in Chinese)
- [8] MORI T, HASEGAWA K, HATANNO T, *et al.*. Surface-relief gratings with high spatial frequency fabricated using direct glass imprinting process [J]. *Opt. Lett.*, 2008, 33: 428-430.
- [9] PARK K C, CHOI H J, CHANG C H, *et al.*. Nano-textured silica surfaces with robust superhydrophobicity and omnidirectional broadband supertransmissivity [J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 3789-3799.
- [10] ZHAO Y, WANG J S, MAO G Z. Colloidal sub-wavelength nanostructures for antireflection optical coatings [J]. *Optics Letters*, 2005, 30(14): 1885-1887.
- [11] STOBER W, FINK A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, 26: 62-69.
- [12] ANTONY S D, KUNIYAKI N. Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces [J]. *Langmuir*, 1996, 12(5): 1303-1311.
- [13] MOTAMEDI M E, SOUTHWELL W H, GUNING W J. Antireflection surfaces in silicon using

- binary optics technology [J]. *Applied Optics*, 1992, 31: 4371-4376.
- [14] ALDONA B, SIMAS S, ANDRIUS M. Sol-gel derived optical coating with controlled parameters[J]. *Materials Science*, 2006, 12(4):283-286.
- [15] LIU Y, SHEN J, ZHOU B, *et al.*. Effect of hydrophobicity on the stability of sol-gel silica coatings in vacuum and their laser damage threshold [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2013, 68: 81-87.
- [16] LIU Y, SHEN J, LI X G, *et al.*. Effect of hydrophobicity on the vacuum-contamination resistance and laser damage threshold of sol-gel silica coating [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 29: 1339-1344.

作者简介:



叶鑫(1983—),男,四川三台人,助理研究员,2007年于哈尔滨工业大学获得学士学位,2010年于中国工程物理研究院获得硕士学位,主要从事高功率光学材料的研究。E-mail: yehanwin@mail.ustc.edu.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)