

非 $\lambda/4$ -非 $\lambda/4$ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层增透膜的设计与制备

叶龙强¹, 葛新明¹, 张雨露¹, 惠贞贞¹, 汪徐春¹, 江波²

(1. 安徽科技学院化学与材料工程学院, 蚌埠 233030; 2. 四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要 通过 TFCalc 膜层设计软件设计了非 $\lambda/4$ -非 $\lambda/4$ 双层增透膜体系. 与 $\lambda/4$ - $\lambda/4$ 双层增透膜体系相比, 非 $\lambda/4$ -非 $\lambda/4$ 双层增透膜体系中内外层薄膜的折射率仅需满足 $n_1 \geq n_2(n_s/n_0)^{1/2}$ (其中 n_1 、 n_2 、 n_s 、 n_0 分别为内层膜、外层膜、基片和空气的折射率), 即可通过调节内外层薄膜的厚度实现特定波长处的 100% 透过, 扩展了膜层材料的选择范围. 以酸催化 TiO_2 薄膜和 SiO_2 薄膜分别作为内、外层膜层材料, 采用溶胶-凝胶浸渍-提拉法依次将 TiO_2 溶胶和 SiO_2 溶胶沉积在 K9 玻璃基片表面, 最终形成 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层增透膜. 实验结果表明, 该双层增透膜具有与 TFCalc 模拟透过率曲线相吻合的实测透过率曲线, 在中心波长处峰值透过率可达 99.9%. 该双层增透膜经耐摩擦和黏附性测试后峰值透过率基本保持不变, 说明该增透膜具有良好的机械性能. 这种同时具备高透过率和强机械性能的增透膜在太阳能电池等领域具有较广阔的应用前景.

关键词 膜层设计; 非 $\lambda/4$ -非 $\lambda/4$ 膜系; 双层增透膜; 高透过率; 强机械性

中图分类号 O613 **文献标志码** A

增透膜能够有效减小光学元件表面光的反射, 增加光的透过, 因而被广泛应用于高能激光系统、太阳能电池和太阳能集热管等领域^[1-7]. 一个理想的单层增透膜在满足薄膜的厚度为 $\lambda/4$ 光学厚度 (λ 为入射光的波长) 和薄膜的折射率为基片折射率的平方根^[8,9] 这 2 个条件的前提下, 可使光学元件在特定波长处实现 100% 的透过率. 以最常用的光学玻璃为例, 由于其折射率为 1.52, 若要使波长为 550 nm 的入射光实现 100% 透过, 就需要在其表面镀制光学厚度为 137.5 nm、折射率为 1.23 的增透膜. 利用溶胶-凝胶法在碱催化条件下制备得到的 SiO_2 薄膜是由类球形的 SiO_2 纳米粒子在基片表面随机堆积而成, 孔隙率高达 50%~60%, 因而具有近似 1.23 的折射率, 是目前广泛应用的增透膜材料^[10]. 然而由于粒子与粒子之间相互作用力 (以范德华力和氢键等为主) 较弱, 这种由粒子简单堆积而成的 SiO_2 增透膜机械性能较差^[11]. 与碱催化条件下制备的 SiO_2 薄膜相比, 酸催化条件下制备得到的 SiO_2 薄膜是由长链分子通过共价键相互交联而成, 因此具有较强的机械性能, 对基片表面具有较强的附着力; 但膜层也因此具有致密的堆积结构, 折射率高达 1.44 (接近 SiO_2 本体材料的折射率 1.46), 对光学玻璃基片的增透效果不佳^[12].

同时具有高透过性和强机械性能是增透膜材料能够真正实现应用的关键, 然而单层的碱催化 SiO_2 薄膜和酸催化 SiO_2 薄膜均无法同时满足这样的使用需求, 因此大量研究工作致力于寻找合适的增透膜材料及膜层体系. Ye 等^[13] 通过酸碱两步法, 首先将酸催化的 SiO_2 溶胶与碱催化的 SiO_2 溶胶混合制得酸碱复合溶胶, 再利用该溶胶镀制单层酸碱复合增透膜; 在该单层增透膜中, 酸催化 SiO_2 溶胶中的长链分子结构将碱催化溶胶中的 SiO_2 纳米粒子连接在一起, 增加了最终膜层的机械性能, 但却损耗了膜片体系的透过率 (峰值透过率仅为 98.5%). 另外, 利用致孔剂向酸催化的 SiO_2 膜层中引入一定数量的孔隙也可得到透过率为 100% 且机械性能较好的膜层^[14-17], 但是除去致孔剂所需的高温煅烧过程将会引起膜层收缩, 致使膜层厚度难以控制, 而且煅烧过程将产生大量能耗, 既污染环境又不利于量

收稿日期: 2017-11-09. 网络出版日期: 2018-06-14.

基金项目: 安徽科技学院重点学科建设项目 (批准号: AKZDXK2015A01) 资助.

联系人简介: 叶龙强, 男, 博士, 讲师, 主要从事薄膜材料研究. E-mail: yelq@ahstu.edu.cn

化生产. 增加膜层层数是另一种制备高增透、耐摩擦膜层的有效方法, 其中最简单也最常用的为双层增透膜体系^[18-21]. 在前期工作中, 我们设计并制备了耐摩擦高透过的 $\lambda/4$ - $\lambda/4$ 体系 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ - TiO_2 双层增透膜^[22], 并在此基础上制备了兼具光催化特性的 SiO_2 - $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层增透膜^[23]. 但这两种 $\lambda/4$ - $\lambda/4$ 体系的双层膜都需要调配 SiO_2 - TiO_2 复合溶胶来达到膜层设计所要求的膜层折射率. 相对于单一的酸催化 SiO_2 溶胶或 TiO_2 溶胶, 这种 SiO_2 - TiO_2 复合溶胶并不能长期稳定, 且在短时间内重复利用时仍需要调整镀膜参数来达到预设的膜层厚度, 增大了薄膜镀制操作的复杂性和不确定性, 不利于批量化的生产.

由于 $\lambda/4$ 光学厚度是单层薄膜干涉的必要条件, 所以在多层增透膜的研究中, 研究人员大多也以 $\lambda/4$ 光学厚度的薄膜为基础进行叠加计算并实施制备, 从而忽略了非 $\lambda/4$ 光学厚度也可作为多层膜中的主要膜层参数并实现增透的事实. 在本文中, 我们选用酸催化 SiO_2 薄膜为外层、酸催化 TiO_2 薄膜为内层, 通过 TFCalc 薄膜设计软件设计出了一系列以非 $\lambda/4$ 光学厚度薄膜为基础的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层膜体系, 并考察了折射率和厚度偏差对膜层峰值透过率的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯 (TEOS, 纯度 $\geq 99.8\%$), 浓盐酸 (分析纯, 质量分数 $36\% \sim 38\%$) 和无水乙醇 (EtOH, 纯度 $\geq 99.9\%$) 均购于国药集团化学试剂有限公司; 去离子水 (高纯, 自制); 钛酸丁酯 (TBOT, 纯度 $\geq 99.0\%$) 购于比利时 Acros 公司.

Scientific UVISEL 型椭圆偏振光谱仪 (日本 HORIBA 公司); UV-3200 型紫外分光光度计 (上海美谱达仪器有限公司); DZ-8103 型耐摩试验机 (东莞市大中仪器有限公司); SPA-400 型原子力显微镜 (日本 SEIKO 公司); NovaNanoSEM450 型场发射扫描电子显微镜 (美国 ThermoFisher 公司).

1.2 实验过程

1.2.1 SiO_2 溶胶的制备 将 EtOH, H_2O , 浓 HCl 和 TEOS 按摩尔比 $36.83 : 4.01 : 4.16 \times 10^{-3} : 1$ 依次加入到平底烧瓶中, 在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h 后, 转入 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温槽中陈化 7 d, 备用. 所得溶胶中 SiO_2 的质量分数为 3% .

1.2.2 TiO_2 溶胶的制备 将 EtOH, H_2O , 浓 HCl 和 TBOT 按摩尔比 $149.25 : 3.55 : 0.22 : 1$ 依次加入到平底烧瓶中密闭, 在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h 后, 转入 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温槽中陈化 7 d 备用. 所得溶胶中 TiO_2 质量分数为 1% .

1.2.3 双层增透膜的制备 在常温常压下, 采用浸渍-提拉法以一定的提拉速度在 K9 玻璃基片上镀制双层膜. 首先用 1% 的 TiO_2 溶胶在 K9 玻璃基片上沉积一定厚度的 TiO_2 液膜; 静置 30 s, 待部分溶剂挥发后, 再在所得 TiO_2 薄膜表面镀制一定厚度的 SiO_2 液膜. 双层膜镀制结束后, 将膜片于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 4 h.

1.2.4 性能测试 采用紫外-可见-近红外分光光度计测试薄膜的透过率; 采用椭圆偏振光谱仪测试薄膜的折射率和厚度; 采用耐摩擦试验机测试膜层的耐摩擦性, 膜层在耐摩擦试验机上负重 500 g 条件下, 来回摩擦 500 次; 采用胶带实验测试膜层的黏附性; 采用原子力显微镜测试薄膜表面形貌; 采用场发射扫描电子显微镜测试双层膜表面及界面形貌.

2 结果与讨论

2.1 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层增透膜的设计

对于任意一个双层膜体系, 根据菲涅尔定律, 其反射率都可以用下式计算^[24]:

$$R = [r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + r_1^2 r_2^2 r_3^2 + 2r_1 r_2 (r_3^2 + 1) \cos 2\delta_2 + 2r_2 r_3 (r_1^2 + 1) \cos 2\delta_1 + 2r_1 r_3 \cos 2(\delta_1 + \delta_2) + 2r_1 r_2 r_3 \cos 2(\delta_2 - \delta_1)] / [1 + r_1^2 r_2^2 + r_1^2 r_3^2 + r_2^2 r_3^2 + 2r_1 r_2 (r_3^2 + 1) \cos 2\delta_2 + 2r_2 r_3 (r_1^2 + 1) \cos 2\delta_1 + 2r_1 r_3 \cos 2(\delta_1 + \delta_2) + 2r_1 r_2 r_3 \cos 2(\delta_2 - \delta_1)] \quad (1)$$

式中: $r_1 = \frac{n_0 - n_2}{n_0 + n_2}$, $r_2 = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}$, $r_3 = \frac{n_1 - n_s}{n_1 + n_s}$, $\delta_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda}$, $\delta_2 = \frac{2\pi n_2 d_2}{\lambda}$; n_1 , n_2 , n_s 和 n_0 分别为内层膜、外层膜、基片和空气的折射率; d_1 和 d_2 分别为内、外层膜的实际厚度; λ 为入射光波长.

鉴于上述公式的复杂性, 利用其进行相关的人工计算时往往需要耗费大量的时间, 且容易出错. 而当双层膜光学厚度均为 $\lambda/4$ 时, 上述公式将简化为

$$R = \left(\frac{n_2^2 n_s - n_1^2 n_0}{n_2^2 n_s + n_1^2 n_0} \right)^2 \quad (2)$$

即当 $n_1 = n_2(n_s/n_0)^{1/2}$ 时, $\lambda/4$ - $\lambda/4$ 双层膜系在中心波长处的透过率可达 100%. 可见, $\lambda/4$ - $\lambda/4$ 双层膜体系极大简化了计算过程, 所以目前报道的双层膜体系大多采用 $\lambda/4$ 光学厚度, 然而该膜系极大限制了膜层材料的选择范围.

当双层膜体系各层膜的光学厚度为非 $\lambda/4$ 时, 若要使 $R=0$, 根据式(1), 内、外层膜的折射率需满足以下公式^[25]:

$$\tan^2 \delta_1 = \frac{(n_s - n_0)(n_0 n_s - n_2^2) n_1^2}{(n_2^2 n_s - n_0 n_1^2)(n_1^2 - n_0 n_s)} \quad (3)$$

$$\tan^2 \delta_2 = \frac{(n_s - n_0)(n_1^2 - n_0 n_s) n_2^2}{(n_2^2 n_s - n_0 n_1^2)(n_0 n_s - n_2^2)} \quad (4)$$

可见, 非 $\lambda/4$ -非 $\lambda/4$ 增透膜系的设计计算确实比 $\lambda/4$ - $\lambda/4$ 增透膜系复杂, 需要耗费大量的人力和时间. 然而随着计算机的发展, 许多膜层设计软件应运而生, 极大解放了人力、简化了膜层设计过程. 其中, TFCalc 是目前薄膜领域使用最广泛的膜层设计软件, 其在多层膜的设计中表现出强大的功能, 使计算过程更加迅捷有效^[26,27]. 利用 TFCalc 进行多层增透膜设计时, 通过调整膜系中各层膜的膜层参数(主要为折射率和厚度), 即可得到可视化的透过率或反射率曲线, 直观地反映了设计结果与目标要求的差异, 从而便于进行有针对性的进一步优化, 最终得到最优的膜层参数.

在本文工作中, 我们利用 TFCalc 膜层设计软件设计了以酸催化 SiO_2 薄膜为外层($n_2=1.44$)、不同膜层材料为内层的非 $\lambda/4$ -非 $\lambda/4$ 光学厚度的双层膜. 首先以酸催化 TiO_2 薄膜为内层、酸催化 SiO_2 薄膜为外层进行非 $\lambda/4$ -非 $\lambda/4$ 膜系设计. 如图 1(A) 所示, 曲线 *a* 为前期报道的 $\lambda/4$ - $\lambda/4$ $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ - TiO_2 双层增透膜的 TFCalc 模拟透过率曲线, 双层膜在中心波长 550 nm 处透过率为 100%, 此时内外层薄膜的折射率和实际厚度(d , 光学厚度=实际厚度×膜层折射率)分别为 $n_1=1.77$, $d_1=77.7$ nm, $n_2=1.44$, $d_2=95.5$ nm. 将内层 SiO_2 - TiO_2 复合薄膜替换为酸催化 TiO_2 薄膜($n_1=1.91$), 保持内外层厚度均为 $\lambda/4$ 光学厚度时, 双层膜在 550 nm 处的峰值透过率从 100% 下降到 98.9%(曲线 *b*). 当保持外层 SiO_2 薄膜厚度 $d_2=95.5$ nm 不变、逐渐降低内层膜厚度 d_1 时, 双层膜的峰值透过率逐渐增大, 对应的中心波长逐渐向短波方向移动. 当内层膜厚度降至 30.0 nm 时, 双层膜的峰值透过率重新达到 100%, 此时中心

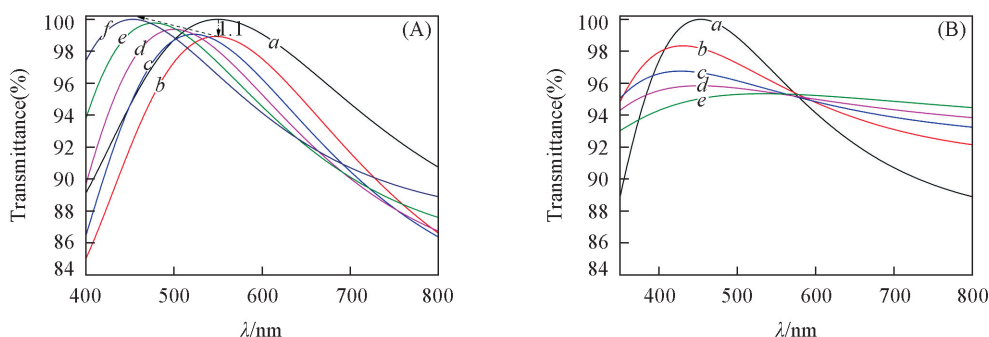


Fig.1 Simulated transmission spectra of non-quarter-wave $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ double-layer antireflective coating

(A) *a.* $n_1=1.77$, $d_1=77.7$ nm; *b.* $n_1=1.91$, $d_1=72.0$ nm; *c.* $n_1=1.91$, $d_1=60.0$ nm; *d.* $n_1=1.91$, $d_1=50.0$ nm; *e.* $n_1=1.91$, $d_1=40.0$ nm; *f.* $n_1=1.91$, $d_1=30.0$ nm. (B) *a.* $n_1=1.91$, $d_1=30.0$ nm; *b.* $n_1=1.91$, $d_1=20.0$ nm; *c.* $n_1=1.91$, $d_1=10.0$ nm; *d.* $n_1=1.91$, $d_1=5.0$ nm; *e.* $n_1=1.91$, $d_1=0$.

波长为 453 nm, 可见每层膜的厚度均已偏离 $\lambda/4$. 继续降低内层膜厚度时, 如图 1(B) 所示, 双层膜的峰值透过率逐渐降低, 中心波长则先继续向短波方向移动后又向长波方向偏移. 当内层膜厚度降至 0 时, 该双层膜实质上已转变为以 550 nm 为中心波长的 $\lambda/4$ SiO_2 单层膜, 由于其折射率与基片折射率不匹配, 故峰值透过率降至最低, 仅为 95.3%.

由图 1 可知, 在 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层增透膜的设计中, 当 $d_1 = 30.0$ nm、 $d_2 = 95.5$ nm 时, 该非 $\lambda/4$ -非 $\lambda/4$ 膜系可使 453 nm 的入射光达到 100% 透过. 为满足不同波长入射光的增透需求, 我们可以控制内外层膜厚度比 d_1/d_2 不变(实质上即为膜系不变), 同步改变 SiO_2 和 TiO_2 膜层的厚度, 如图 2(A) 所示, 即可得到在不同中心波长处实现 100% 透过的模拟透过率曲线. 这就间接证明了该非 $\lambda/4$ -非 $\lambda/4$ 膜系的有效性, 对后期的薄膜制备过程会产生指导作用. 另外, 在大量的反复试验设计过程中我们发现, 当固定上述膜系中内层 TiO_2 薄膜厚度不变时, 在一定范围内降低或提高外层 SiO_2 薄膜厚度并不会对峰值透过率造成较大影响. 以 $d_1 = 36.0$ nm、 $d_2 = 114.0$ nm、中心波长为 550 nm 的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层增透膜为例, 如图 2(B) 所示, 保持内层膜厚度 $d_1 = 36.0$ nm 不变, 当外层膜厚度 d_2 降低 40% 或提高 50% 时, 模拟曲线的峰值透过率变化不大, 均在 99.6% 以上; 曲线形状亦未变, 仅峰值位置(即中心波长)发生了与厚度相同变化趋势的位移. 这就为 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层增透膜镀制过程中的膜层参数提供了更多的选择.

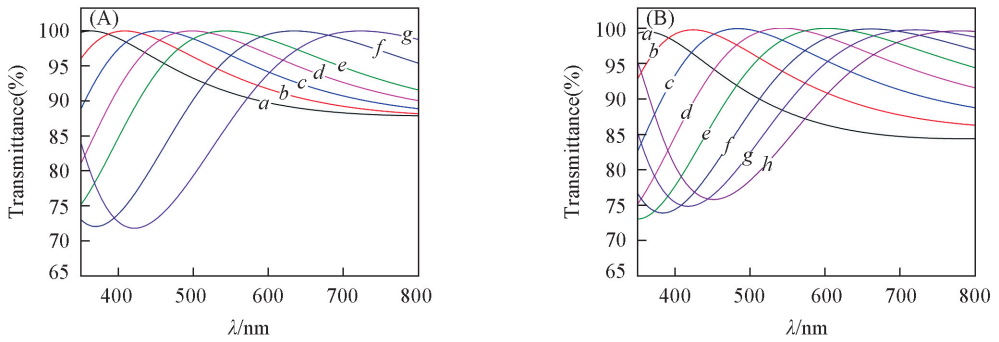


Fig.2 Simulated transmission spectra of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ double-layer antireflective coating with 100% maximum transmittance(A) and the effect of outer layer film thickness on the transmittance of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ double-layer coating(B)

(A) a. $d_1 = 24.0$ nm, $d_2 = 76.0$ nm; b. $d_1 = 27.0$ nm, $d_2 = 85.5$ nm; c. $d_1 = 30.0$ nm, $d_2 = 95.5$ nm; d. $d_1 = 33.0$ nm, $d_2 = 104.5$ nm; e. $d_1 = 36.0$ nm, $d_2 = 114.0$ nm; f. $d_1 = 42.0$ nm, $d_2 = 133.3$ nm; g. $d_1 = 48.0$ nm, $d_2 = 152.0$ nm.

(B) a. $d_2 = 69.0$ nm; b. $d_2 = 84.0$ nm; c. $d_2 = 99.0$ nm; d. $d_2 = 114.0$ nm; e. $d_2 = 129.0$ nm; f. $d_2 = 144.0$ nm; g. $d_2 = 159.0$ nm; h. $d_2 = 174.0$ nm.

实际上, 在上述 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层增透膜的膜层设计中, 当 d_1/d_2 改变时, 膜系已发生改变, 但这些如图 2(B) 所示的膜系(或经微调后)同样可以使特定波长入射光实现接近 100% 透过. 这种多样化的优选膜层参数, 正是非 $\lambda/4$ -非 $\lambda/4$ 膜系相对于 $\lambda/4$ - $\lambda/4$ 膜系的强大优势. 不仅如此, 非 $\lambda/4$ -非 $\lambda/4$ 膜系中内、外层膜的折射率不再受公式 $n_1 = n_2(n_s/n_0)^{1/2}$ 的条件限制. 利用 TFCalc 进行的大量试验表明, 当内、外层膜折射率满足 $n_1 \geq n_2(n_s/n_0)^{1/2}$ 时, 即可通过调节内、外层薄膜的厚度实现特定波长入射光的 100% 透过, 这极大扩展了膜层材料的选择范围. 图 3(A) 示出了一些常见薄膜材料替换 TiO_2 薄膜作为内层与外层 SiO_2 薄膜叠加后的双层增透膜模拟透过率曲线(中心波长均设计在 550 nm). 图 3(B) 示出了相应非 $\lambda/4$ -非 $\lambda/4$ 膜系中每层膜的优选膜层厚度. 由图可知, 当以酸催化 SiO_2 薄膜为外层时, 尽管所选内层膜膜层材料的折射率差异较大, 但都可以通过逐步优化膜层厚度来达到中心波长 100% 的透过率, 而且不同的膜系可以得到几乎重合的透过率曲线. 另外, 由图 3(B) 可知, 所选内层膜层材料的折射率越大, 内层膜的优选膜厚越小, 相应的外层膜膜厚则越大.

2.2 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层增透膜的制备

主要采用浸渍-提拉法进行 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层增透膜的镀制. 根据上述膜层设计可知, 当内层 TiO_2 薄

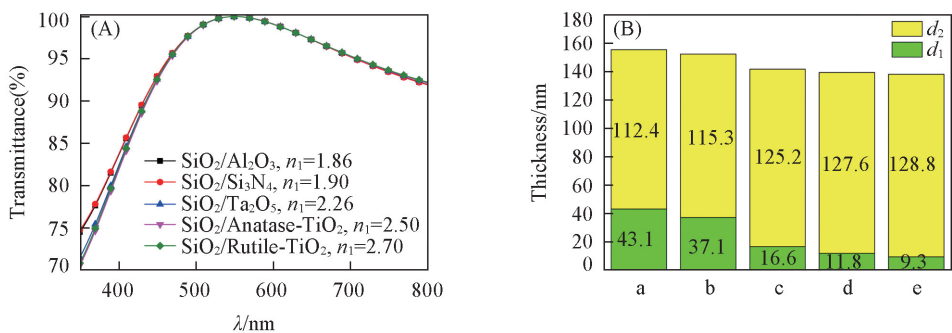


Fig.3 Simulated transmission spectra of non-quarter-wave double-layer antireflective coating with common optical film as inner layer and SiO_2 film as outer layer (A) and the needed inner and outer layer film's thicknesses to achieve 100% transmittance at 550 nm (B)

(B) Inner layer: a. Al_2O_3 ; b. Si_3N_4 ; c. Ta_2O_5 ; d. Anatase- TiO_2 ; e. Rutile- TiO_2 .

膜厚度为 36.0 nm、外层 SiO_2 薄膜厚度为 114.0 nm 时, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层增透膜可在 550 nm 处实现 100% 的透过率. 所以在薄膜的镀制过程中需要首先优化镀膜参数, 以分别得到相应厚度的内、外层薄膜. 在浸渍-提拉法过程中, 当镀膜所需的溶胶确定时, 膜厚主要通过提拉速度来控制. 图 4 所示即为利用 1% TiO_2 溶胶和 3% SiO_2 溶胶分别镀制 TiO_2 和 SiO_2 薄膜时, 膜层厚度随提拉速度的变化曲线. 由图可见, 两种薄膜的厚度与提拉速度都近似呈线性正相关, 当提拉速度约为 5100 $\mu\text{m}/\text{s}$ 时, 可得到 36.0 nm 厚的 TiO_2 薄膜; 当提拉速度约为 3400 $\mu\text{m}/\text{s}$ 时, 可得到 114.0 nm 厚的 SiO_2 薄膜. 利用这样的提拉速度在基片上依次镀制 TiO_2 和 SiO_2 薄膜层并经 200 $^\circ\text{C}$ 热处理 4 h 后, 则得到最终的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层增透膜, 其实测透过率曲线如图 5 (A) 曲线 d 所示. 由图 5 (A) 曲线 d 可见, 该透过率曲线的中心波长为 554 nm, 对应峰值透过率为 99.9%, 与设计结果具有较高的吻合度.

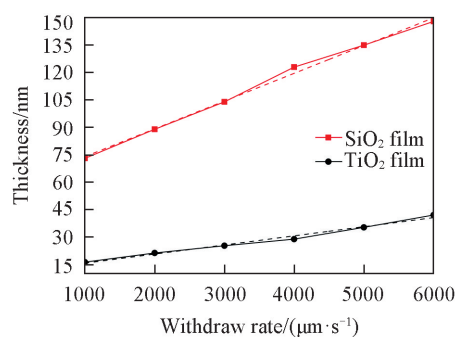


Fig.4 Change in thickness of SiO_2 and TiO_2 film as a function of withdraw rate in dip-coating process

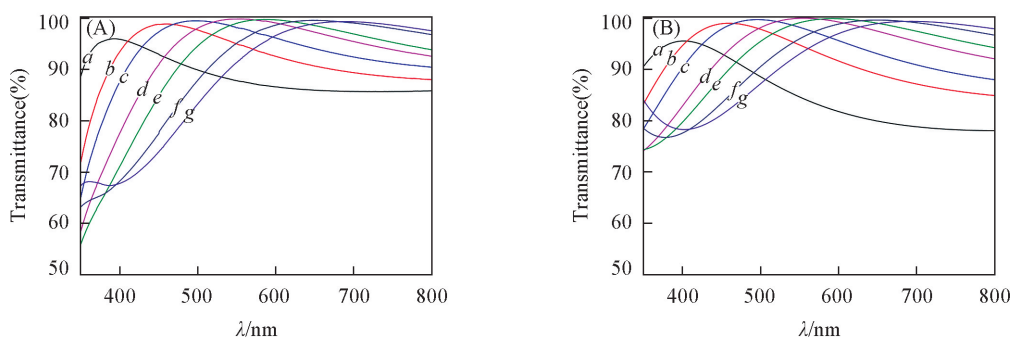


Fig.5 Experimental (A) and simulated (B) transmission spectra of non-quarter-wave $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ double-layer coating with fixed thickness of inner layer film 36.0 nm and different thickness of outer layer film

Central wavelength and transmittance: (A) a. 395 nm, 96.0%; b. 460 nm, 98.9%; c. 497 nm, 99.5%; d. 554 nm, 99.9%; e. 591 nm, 99.8%; f. 650 nm, 99.6%; g. 692 nm, 99.4%. (B) a. 395 nm, 95.5%; b. 460 nm, 99.0%; c. 497 nm, 99.7%; d. 554 nm, 100.0%; e. 591 nm, 99.9%; f. 650 nm, 99.6%; g. 692 nm, 99.4%. Thickness of outer layer: a. 76.4 nm; b. 93.6 nm; c. 101.2 nm; d. 114.0 nm; e. 126.0 nm; f. 141.3 nm; g. 151.8 nm.

另外, 在薄膜镀制过程中, 我们固定内层 TiO_2 薄膜厚度 36.0 nm 不变, 通过改变提拉速度来镀制具有不同外层 SiO_2 薄膜厚度的双层增透膜体系, 其实测透过率曲线如图 5 (A) 所示. 与图 2 (B) 中的模

拟透过率曲线相比, 当中心波长较大时, 实测透过率曲线与模拟透过率曲线吻合度较高; 但随着中心波长蓝移, 实测透过率曲线的峰值透过率明显降低. 这可能是由于在上述的 TFCalc 模拟计算过程中, 各层膜的折射率均采用了波长为 550 nm 处的折射率, 而实际上膜层材料的折射率是随着入射光波长变化而变化的(即折射率的色散现象). 图 6 即为酸催化 TiO_2 薄膜和酸催化 SiO_2 薄膜的色散曲线, 可见 TiO_2 薄膜折射率在短波范围内变化较大, 在长波范围内变化较小; SiO_2 薄膜折射率在整个测试波长范围内变化均较小.

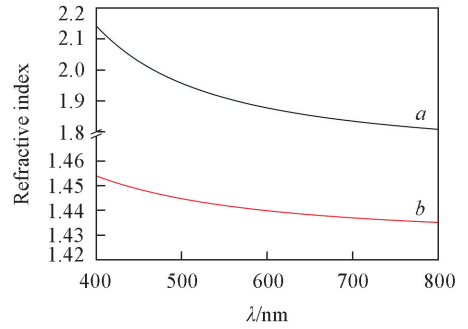


Fig.6 Dispersion curves of TiO_2 (a) and SiO_2 (b) film

为了验证实测透过率曲线与模拟透过率曲线的这种差异是否由折射率色散现象引起, 我们利用 TFCalc 膜层设计软件在图 5(A) 所得曲线的膜层参数基础上, 将各曲线对应的内、外层膜折射率分别设计为相应的实测中心波长处的 TiO_2 薄膜和 SiO_2 薄膜折射率值, 重新模拟计算后得到了如图 5(B) 所示的透过率曲线. 对比图 5(A) 与图 5(B) 可知, 考虑折射率色散现象因素后的模拟透过率曲线与实测透过率曲线基本吻合, 说明图 5(B) 中实测结果与图 2(B) 中模拟结果的差异确实是由折射率色散现象引起的. 因此在一定条件下, 折射率色散现象对膜层光学性能的影响是不容忽视的.

2.3 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层增透膜的微观结构

薄膜的微观结构对薄膜的性能有直接的影响, 尤其当薄膜表面粗糙度较大时, 会引起明显的光散射, 导致增透膜透过率下降. 图 7(A)~(C) 分别为单层 SiO_2 薄膜、单层 TiO_2 薄膜和 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层膜的 AFM 表面形貌图, 3 种薄膜对应的均方根粗糙度(R_q)分别为 0.6, 1.2 和 7.5 nm. 可见, 由于膜层的叠加效应, 双层膜的粗糙度与单层膜相比明显增加, 但 $R_q = 7.5$ nm 的粗糙度仍不足以引起明显的可见光散射, 因此本文工作中所制得的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层膜可在中心波长处达到接近 100% 的透过率. 图 8(A) 所示的该双层膜的表面 SEM 照片也显示了非常平整的膜层表面, 与其 AFM 的测试结果相吻合.

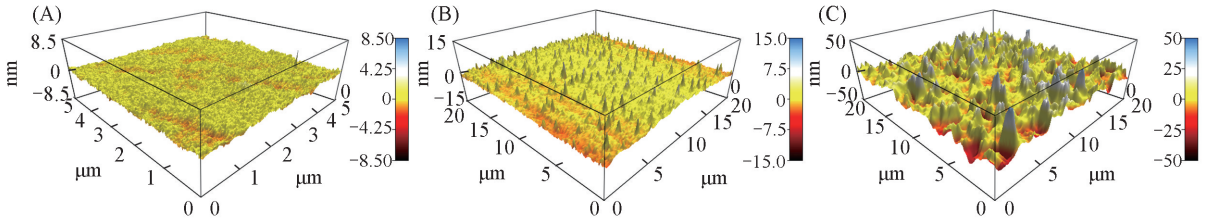


Fig.7 AFM patterns of SiO_2 (A), TiO_2 (B) and $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (C) coating

图 8(B) 为 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层膜的截面 SEM 照片. 由图 8(B) 可见, 双层膜之间呈现出可辨别的界面, 内、外层膜的厚度经等比例测量后分别为 34 和 111 nm. 说明双层膜之间并未出现明显的渗透现象, 避免了均一相结构的形成, 使得实膜系结构及膜层参数(包括折射率和厚度等)与设计膜系高度吻合, 故在中心波长处得到近 100% 的透过率.

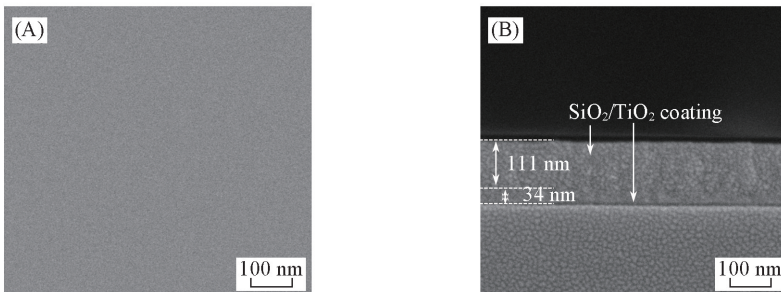


Fig.8 Surface(A) and cross-sectional(B) SEM images of the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ double-layer coating

2.4 SiO₂/TiO₂ 双层增透膜的机械性能

具有较高强度的机械性能是增透膜非常重要的一个应用指标,良好的机械性能能够有效提高膜层的使用价值,延长膜层的使用寿命.耐摩擦性和黏附性是评价薄膜体系机械性能的2个重要方面.通过摩擦前后实测峰值透过率的变化考察了所制备 SiO₂/TiO₂ 双层增透膜的耐摩擦性.如图9所示, SiO₂/TiO₂ 双层增透膜在摩擦后峰值透过率仅仅下降0.2%,说明该 SiO₂/TiO₂ 双层增透膜具有良好的耐摩擦性.考察膜层黏附性时,先将胶带黏附在薄膜表面,再缓慢地将胶带扯掉,通过比较实验前后透过率的变化来评价膜层的黏附性.经黏附性试验后,本文所制备的 SiO₂/TiO₂ 双层增透膜的透过率曲线与原曲线几乎完全重合,说明双层膜之间以及膜层与基片之间均具有较强的黏附性.这种良好的机械性能源于两种膜层材料表面都含有大量的羟基:在成膜过程中,基片表面的羟基与材料表面的羟基之间以及双层材料表面的羟基之间可能会形成一定数量的共价键和氢键;经热处理后,共价键和氢键的数量增大,进一步增强了膜层的机械性能.

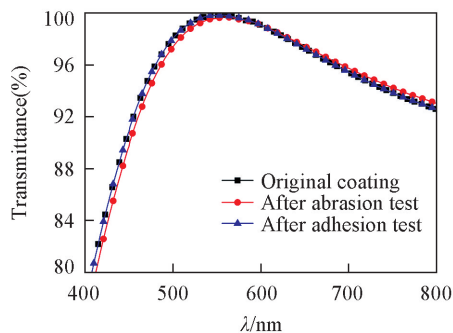


Fig.9 Change in transmittance of SiO₂/TiO₂ double-layer antireflective coating before and after abrasion and adhesion test

3 结 论

通过 TFCalc 膜层设计软件设计了具有高透过率和强机械性能的非 $\lambda/4$ -非 $\lambda/4$ 双层增透膜体系,可利用不同的膜层材料在不同的中心波长处达到 100% 的透过率.与 $\lambda/4$ - $\lambda/4$ 双层增透膜体系相比,非 $\lambda/4$ -非 $\lambda/4$ 双层增透膜体系极大扩展了膜层材料的选择范围,并使膜层参数(n_1 , n_2 , d_1 和 d_2)更加多样化.根据膜层设计,以酸催化 TiO₂ 薄膜为内层、酸催化 SiO₂ 薄膜为外层,采用溶胶-凝胶法制备了 SiO₂/TiO₂ 双层增透膜,所得膜系的峰值透过率高达 99.9%,与模拟透过率曲线高度吻合.这种 SiO₂/TiO₂ 双层增透膜经摩擦实验和黏附性测试后透过率曲线变化较小,表明该增透膜系具有良好的机械性能.这种同时具备高透过率和强机械性能的增透膜有望在太阳能电池、太阳能热发电及建筑材料等领域中得到广泛应用.

参 考 文 献

- [1] Ding R. M., Cui X. M., Zhang C., Zhang C., Xu Y., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3(13), 3219—3224
- [2] Cui X. M., Ding R. M., Wang M. C., Zhang C., Zhang C., Zhang J., Xu Y., *Adv. Opt. Mater.*, **2016**, 4(5), 722—730
- [3] Zhang H. J., Hu X. Y., Sun Y. Y., Zheng Y. M., Yan L. H., Jiang B., Zhang X. X., *RSC Adv.*, **2016**, 6(38), 31769—31774
- [4] Xing Z., Tay S. W., Ng Y. H., Hong L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(17), 15103—15113
- [5] He M. Y., Luo J. H., Yang B. W., Xia B. B., Li Y. Y., Zhang S. M., Jiang B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(11), 2077—2081(何玫莹, 罗健辉, 杨博文, 夏碧波, 李远洋, 张书铭, 江波. 高等学校化学学报, **2017**, 38(11), 2077—2081)
- [6] Yao Y., Lee K. T., Sheng X., Batarra N. A., Hong N., He J., Hussain M. M., Atwater H. A., Lewis N. S., Nuzzo R. G., Rogers J. A., *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7(7), 1601992—1602001
- [7] Zhang X. X., Lin W., Zheng J., Sun Y., Xia B., Yan L., Jiang B., *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 596—603
- [8] Moghal J., Kobler J., Sauer J., Best J., Gardener M., Watt A. A., Wakefield G., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4(2), 854—859
- [9] Guldin S., Kohn P., Stefik M., Song J., Divitini G., Ecarla F., Ducati C., Wiesner U., Steiner U., *Nano Lett.*, **2013**, 13(11), 5329—5335
- [10] Thomas I. M., *Appl. Opt.*, **1986**, 25(9), 1481—1483
- [11] Zhang X. X., Xia B. B., Ding B., Zhang Y. L., Luo J. H., Jiang B., *Mater. Lett.*, **2013**, 104, 31—33
- [12] Zou L., Li X., Zhang Q., Shen J., *Langmuir*, **2014**, 30(34), 10481—10486
- [13] Ye H. P., Zhang X. X., Zhang Y. L., Ye L. Q., Xiao B., Lv H. B., Jiang B., *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **2011**, 95(8), 2347—2351
- [14] Wongcharee K., Brungs M., Chaplin R., Hong Y., Pillar R., Sizgek E., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2002**, 25(3), 215—221
- [15] Xia B., Zhang Q., Yao S., Zhang Y., Xiao B., Jiang B., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2014**, 71, 291—296

- [16] Ye L. Q., Zhang S. M., Wang Q., Yan L. H., Lv H. B., Jiang B., *RSC Adv.*, **2014**, 4, 35818—35822
- [17] Chi F., Yan L., Lv H., Jiang B., *Mater. Lett.*, **2011**, 65(7), 1095—1097
- [18] Zhang X. X., Cai S., You D., Yan L. H., Lv H. B., Yuan X. D., Jiang B., *Adv. Function Mater.*, **2013**, 23(35), 4361—4365
- [19] Khan S. B., Wu H., Ma L., Hou M., Zhang Z., *Adv. Mater. Interfaces*, **2017**, 4(6), 160089—1600901
- [20] Zhang J., Wang J., Yang C. M., Jia H. B., Cui X. M., Zhao S. C., Xu Y., *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **2017**, 162, 134—141
- [21] Bao L., Ji Z., Wang H., Chen R., *Langmuir*, **2017**, 33(25), 6240—6247
- [22] Ye L. Q., Zhang X. X., Xiao B., Ye H. P., Jiang B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2012**, 33(5), 897—901(叶龙强, 张欣向, 肖波, 业海平, 江波. 高等学校化学学报, **2012**, 33(5), 897—901)
- [23] Hu T., Ye L. Q., Li W., Luo J., Jiang B., *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2014**, 30(8), 1778—1782(胡腾, 叶龙强, 李文玲, 罗健辉, 江波. 无机化学学报, **2014**, 30(8), 1778—1782)
- [24] Cox J. T., Hass G., Rowntree R. F., *Vacuum*, **1954**, 4(4), 445—455
- [25] Macleod H. A., *Thin-film Optical Filters*, 4th Ed., CRC Press, New York, **2001**, 129—139
- [26] Li Y. Y., Yang K., Xia B. B., Yang B. B., Yan L. H., He M. Y., Yan H. W., Jiang B., *RSC Adv.*, **2017**, 7(24), 14660—14668
- [27] Ye L. Q., Zhang Y. Y., Zhang X. X., Hu T., Ji R., Ding B., Jiang B., *Energy Mater. Solar Cells*, **2013**, 111, 160—164

Design and Preparation of Non-quarter-wave $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Double-layer Antireflective Coating[†]

YE Longqiang^{1*}, GE Xinming¹, ZHANG Yulu¹, HUI Zhenzhen¹,
WANG Xuchun¹, JIANG Bo²

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Anhui Science and Technology University,
Bengbu 233030, China;

2. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract Non-quarter-wave double-layer antireflective (AR) coatings were designed with the aid of TFCalc thin film design software. Compared with quarter-wave double-layer AR coatings, non-quarter-wave double-layer AR coatings have a wider selection for film materials since the refractive index of the bottom-layer(n_1) and upper-layer(n_2) just need to satisfy the relation $n_1 \geq n_2(n_s/n_0)^{1/2}$ (n_s and n_0 are the refractive index of substrate and air, respectively). And in the practical experiment, TiO_2 and SiO_2 sol were separately prepared by sol-gel method under acid-catalyzed condition and then consecutively deposited on K9 glass by dip-coating process to finally fabricate the mainly designed non-quarter-wave double-layer AR coating. It was found that the maximum transmittance at the reference wavelength reached 99.9%, and the measured transmittance spectrum was in accordance with the designed one from TFCalc. Furthermore, the transmittance did almost not decrease after abrasion and adhesion tests, indicating an excellent mechanical property of this $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ AR coating. The high transmittance and excellent mechanical property give this non-quarter-wave double-layer $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ AR coating a great potential in the field of solar cells.

Keywords Thin film design; Non-quarter-wave; Double-layer coating; High transmittance; Mechanical robust

(Ed.: F, K, M)

[†] Supported by the Key Discipline Project of Anhui Science and Technology University, China(No.AKZDXK2015A01).