

文章编号: 0258-7025(2006)03-0380-05

用于 KDP 晶体保护的 AF2400-SiO₂ 疏水 光学薄膜

汪国庆, 沈 军, 谢志勇, 吴广明, 肖轶群

(同济大学物理系, 上海 200092)

摘要 在惯性约束聚变(ICF)装置中大量使用具有变频特性的水溶性磷酸二氢钾(KDP)类晶体材料。在 KDP 晶体上镀制薄膜材料成为保护 KDP 晶体的有效措施。以正硅酸乙酯(TEOS)为原料,采用溶胶-凝胶法和提拉方式制备膜厚 $\lambda/4$ 的增透膜,再采用具有高憎水特性、高透射率、低折射率的氟聚合物 AF2400 在 FC-75 的可溶解特性,在 SiO₂ 增透膜上旋涂 AF2400 防潮膜。对薄膜的表面形貌、疏水性能、光学性能和抗激光损伤阈值等进行了测试。结果显示,AF2400-SiO₂ 复合光学薄膜表面平整,折射率为 1.21,疏水角可以达到 $110^\circ \sim 120^\circ$,抗激光损伤阈值为 19.5 J/cm^2 ,是性能优良的疏水光学薄膜,可用于三倍频晶体 KDP 的保护。

关键词 薄膜;AF2400-SiO₂ 复合薄膜;KDP 晶体保护;溶胶-凝胶法

中图分类号 O 484.4 文献标识码 A

AF2400-SiO₂ Composite Water-Repellent Film for KDP Protection

WANG Guo-qing, SHEN Jun, XIE Zhi-yong, WU Guang-ming, XIAO Yi-qun

(Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract Inertial confinement fusion (ICF) establishment needs lots of high quality, large caliber and non-linear optical material potassium dihydrogen phosphate (KDP), which is water-soluble crystal. It is necessary to prepare a moisture-barrier protective film with good performance on the surface of KDP crystals. Antireflective SiO₂ coating has been prepared by tetraethyl orthosilicate (TEOS) and sol-gel route with dip coating method. The surface of SiO₂ film was disposed with teflon AF2400. The properties of the AF2400-SiO₂ composite film had been characterized and measured by atomic force microscope (AFM), Fourier transform infrared (FTIR), UV-VIS-NIR spectroscopes etc. The experimental results show that the light transmission of AF2400-SiO₂ composite film is 97.7% at 355 nm, the refractive index is 1.21. The AF2400-SiO₂ composite films have fine water-repellent performance, high laser damage threshold (19.5 J/cm^2) and excellent optical property. The composite film can be used for protection of KDP crystal.

Key words thin film; AF2400-SiO₂ composite coating; KDP protection; sol-gel

1 引 言

在惯性约束聚变(ICF)装置中,需要高光学质量、大口径电光、非线性光学材料元件。惯性约束聚变装置对非线性光学材料的基本要求为:宽透光波段,由近红外到近紫外;较大电光、非线性系数;高损伤阈值($>15 \text{ J/cm}^2$, 1 ns);特大口径的晶体($\phi 300$

$\sim \phi 400 \text{ mm}$);适当的双折射和低的折射率不均匀性。

磷酸二氢钾(KDP)类型晶体(包括 DKDP, 氟化磷酸二氢钾)材料能同时满足上述五种特征要求,特别是能够生长出满足大口径通光所需要的高光学质量的大尺寸单晶体,是目前唯一可用于惯性约束

收稿日期:2005-06-06;收到修改稿日期:2005-08-10

基金项目:国家自然科学基金重点项目和面上项目(21033040,69978017),国家 863 计划(2002AA842052)和上海纳米科技与产业促进中心项目(0352nm043,0352nm056)资助课题。

作者简介:汪国庆(1970—),女,江西彭泽人,同济大学物理系博士研究生,高级工程师,主要从事纳米材料制备和薄膜抗激光损伤阈值的研究。E-mail:qsz-2@vip.sina.com

聚变工程中的非线性光学材料^[1,2]。然而,作为一种水溶性的晶体,KDP类晶体在空气中有易潮解的缺点,从而限制了它的长期应用。因此寻求一种合适的薄膜应用于KDP晶体的防潮保护也成为了该工作的一大难点。

目前,国际上关于KDP晶体保护膜报道并不多见。其中如中国科学院上海光学精密机械研究所贾巧英等^[3,4]采用溶胶-凝胶技术制备甲基硅酮作为KDP晶体的保护膜。然而,Rigatti等^[5]则认为溶胶-凝胶技术制备的KDP晶体保护膜在强激光照射下会引发KDP晶体表面缺陷,因此采用聚硅氧烷(polysiloxane)和聚甲基异丁烯酸(polymethylmethacrylate)制备KDP晶体防潮膜。一般情况下,多孔的SiO₂可用于1064 nm,532 nm,355 nm的减反膜,具有很高的激光损伤阈值和好的光学性能(透光性能),折射率可在1.15~1.40之间可调^[6~12],是用于KDP类晶体保护的最好的单层减反膜,易于制备、易于使用。但是SiO₂增透膜往往不具备疏水性能,受到空气中潮气的影响,使用寿命较短。为了提高SiO₂增透膜的耐环境性能,往往需要对SiO₂薄膜进行修饰,例如用含三甲基氯硅烷的正乙烷溶液浸泡凝胶,使三甲基氯硅烷替代凝胶中的乙醇,得到低折射率的SiO₂薄膜,同时薄膜也具有较好的疏水性能^[12]。这里我们在SiO₂增透膜的表面镀一层纳米尺度的有机氟材料特氟龙(Teflon)AF2400,得到了光学性能良好的疏水增透膜。

特氟龙AF2400是一种无规共聚物,是一类由聚四氟乙烯(PTFE)和2,2-二氟代甲基-4,5-二氟-1,3-环氟聚合物按85:15的摩尔比制备的无规共聚物。玻璃化温度为240℃,像其他的氟碳聚合物一样,支链主要由氟原子组成,不含氢原子,因此具有良好的憎水性能和低介电常数。特氟龙AF2400可以溶于特定的溶剂,配成不同百分比的溶液,制备成薄膜。特氟龙AF2400薄膜具有低的折射率(1.29),在很宽的波长范围内具有低的散射损失和良好的透过性能,可以用于气体分离膜、光纤薄膜、减反射膜、疏水薄膜、介质膜等等。

2 实验

2.1 碱性SiO₂溶胶的制备

以分析纯的正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇、氨水为原料,在室温下以一定的比例混合,搅拌均匀,

溶液密封并经过数日溶胶-凝胶反应,倒入烧瓶中,用蛇形回流管回流除去氨气,便可得到低折射率的碱性SiO₂溶胶。

2.2 AF2400溶液的制备

实验使用稀的特氟龙AF2400溶液,结构如图1所示,溶剂为有机溶剂FC-75。将特氟龙AF2400粉末(美国杜邦公司样品)加入FC-75溶剂(3M公司产品)中,按一定的配比在室温下搅拌24 h获得无色透明的特氟龙AF2400/FC-75溶液。

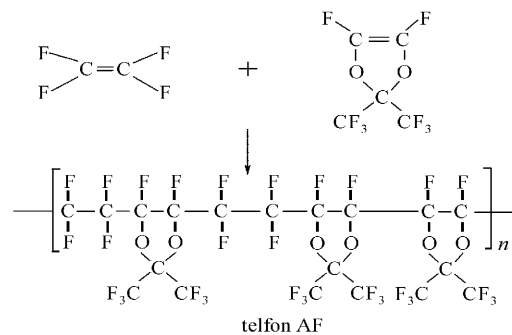


图1 特氟龙AF2400的制备和结构

Fig. 1 Preparation and structure of teflon AF2400

2.3 基底的准备

基底主要为石英玻璃,K9玻璃和硅片。基片先用洗涤剂漂洗两次,然后用无水乙醇超声清洗一次,再用去离子水漂洗两次,在烘箱中烘干,放在防潮柜中备用。

2.4 SiO₂增透膜的制备

在洁净干燥的环境中(相对湿度小于60%,20℃左右),采用提拉法镀膜,将干净的基底浸入溶胶1 min以上,使溶胶与基片表面充分接触,然后以一定的速度垂直平稳地提拉基片,薄膜先自然干燥几分钟,然后在90℃恒温干燥箱中进行热处理120 min。

2.5 SiO₂增透膜的表面处理

在超净室中(相对湿度小于60%,20℃左右)用特氟龙AF2400/FC-75溶液对SiO₂薄膜表面处理,在120℃下加热15 min,即可得到AF2400-SiO₂复合光学薄膜。

3 结果与讨论

3.1 表面形貌

薄膜表面形貌采用原子力显微镜(AFM,PSIA XE-100,Korea)分析,探针为非接触式,基片为石英玻璃。实验显示用AF2400处理后的SiO₂薄膜表面

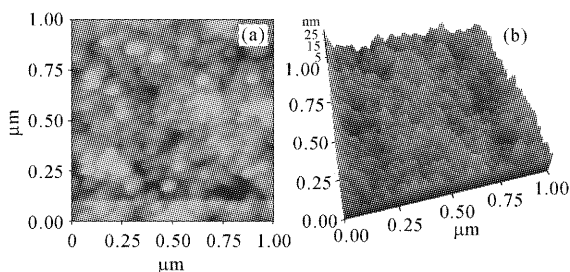


图2 AF2400-SiO₂复合薄膜的原子力显微镜图像

(a) 二维图像; (b) 三维图像

Fig. 2 AFM images of AF2400-SiO₂ composite film

(a) 2D image; (b) 3D image

较为平整,如图2, $R_q = 3.829 \text{ nm}$, $R_a = 3.058 \text{ nm}$;能满足使用要求。

3.2 红外光谱分析

红外光谱测试采用 Bruker Tensor27 傅里叶红外分光光度计,波数分辨率为 4 cm^{-1} ,基片采用硅片,并用未镀膜的硅片作为参考。

图3为 SiO₂ 薄膜与 AF2400-SiO₂ 复合薄膜的红外光谱图。 457 cm^{-1} , 798 cm^{-1} 和 1090 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 Si-O 键弯曲振动、对称伸缩振动和反对称伸缩振动, 2982 cm^{-1} 为 Si-OC₂H₅ 的特征峰, 964 cm^{-1} 为 Si-OH 键的伸缩振动, 1630 cm^{-1} 为 H-O-H 键的弯曲振动, 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰为 O-H 键的反对称伸缩振动, 562 cm^{-1} 为 C-F 键的反对称伸缩振动^[13,14]。比较 SiO₂ 薄膜与 AF2400-SiO₂ 复合薄膜的红外光谱发现, AF2400 薄膜对 SiO₂ 的组成基本上没有影响,其中没有新键的生成,这应该源于含氟有机材料的惰性。

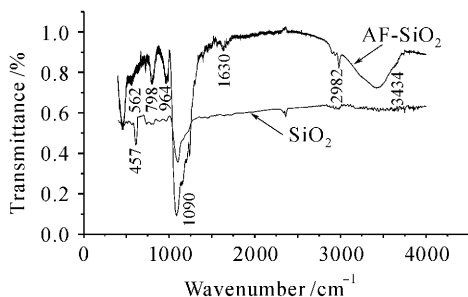


图3 SiO₂ 薄膜与 AF2400-SiO₂ 复合薄膜的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of SiO₂ and AF2400-SiO₂

3.3 光学性能分析

采用 JASCO V-570 型双光束紫外-近红外分光光度计测量薄膜由紫外到近红外 (200~1200 nm) 的近垂直反射光谱。

薄膜的折射率采用 ELLIP-A 型高精度波长和入射角双扫描椭圆偏振光谱仪测试,定点波长 632.8 nm ,波长分辨率 0.6 nm ,光学常数精度优于 0.5% 。采用椭偏仪对薄膜进行测试,计算其折射率,处理前后薄膜的折射率变化如下:处理前薄膜的折射率为 1.19 ,处理后薄膜的折射率增加为 1.21 ,特氟龙 AF2400 薄膜的厚度大约为 20 nm 左右。经过修饰以后,薄膜孔洞的内表面附有 AF2400 无规共聚物,部分微孔被填充,使薄膜的总体孔隙率略微下降导致薄膜的折射率略有增加,从修饰前的 1.19 增加到修饰后的 1.21 。有关孔隙率和薄膜材料折射率之间的关系:

薄膜的折射率 n 为

$$n = (1-p)n_v + pn_s,$$

其中 n_v 为孔洞即空气的折射率, $n_v = 1.0$; n_s 为块体材料的折射率,堆积密度为 p ($p =$ 薄膜块体积/薄膜总量),增透膜理想的增透条件是:膜厚(光学厚度)等于光波长的四分之一,同时薄膜折射率等于 $\sqrt{n_s \cdot n_v}$,对于在大气中使用的光学元件, AF2400-SiO₂ 复合薄膜 1.21 的折射率对于普通石英(折射率为 1.46)和 KDP 晶体均具有良好的减反效果。

图4为 SiO₂ 薄膜和 AF2400-SiO₂ 复合薄膜的紫外-可见反射光谱。从图中可以看出, SiO₂ 薄膜和 AF2400-SiO₂ 复合薄膜在 355 nm 处具有低于 1% 的反射率,说明特氟龙 AF2400 处理过的 SiO₂ 薄膜具有良好的光学性能,峰谷位置的移动源于涂层厚度的变化。同时由于修饰后的薄膜的折射率更接近 $\sqrt{n_s \cdot n_v}$,更接近理想的减反增透条件,从图4的两条反射率曲线的极小值相比,修饰后薄膜的极小值更低。样品在实验室内环境条件下存放 180 天后,再次测试复合薄膜的紫外-可见反射光谱,数据与图

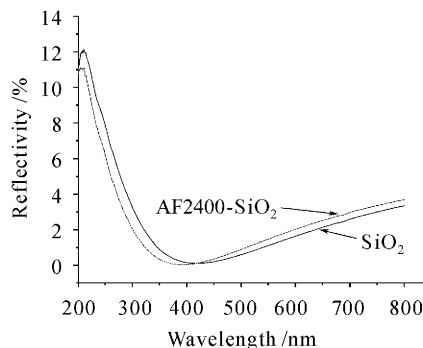


图4 SiO₂ 薄膜和 AF2400-SiO₂ 复合薄膜的紫外-可见光反射光谱

Fig. 4 UV-VIS reflection spectra of SiO₂ and AF2400-SiO₂

4 比较没有任何变化,说明复合薄膜可以长期存放,抵抗时间的老化和杂质吸附的能力强,这也是源于氟原子的强负电性。

3.4 疏水性能测试

薄膜的疏水性能可以用其与水滴的接触角来衡量。接触角小于 90°则说明该表面亲水,接触角不小于 90°则表面疏水。使用自制接触角测试仪测量薄膜的接触角,测量精度为 1°,如图 5 所示。

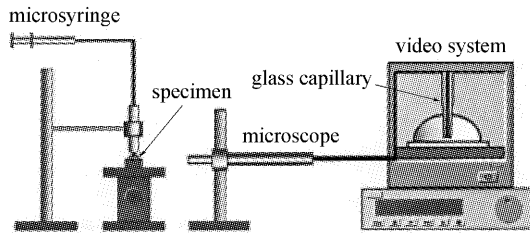


图 5 接触角测试仪

Fig. 5 Testing meter of contact angle

未进行表面修饰的 SiO₂ 薄膜的憎水角为 40°,基本为亲水;而含有 AF2400-SiO₂ 的薄膜的憎水角为 120°,在 SiO₂ 表面涂敷 AF2400 后薄膜的疏水性能大为提高。薄膜的疏水性能与薄膜的表面引力密切相关。固体表面引力可分为三类:化学键、氢键和分子间力,分子间力包括取向力、诱导力和色散力,前两种力由极化现象产生。当薄膜的表面覆盖有机氟聚合物特氟龙 AF2400 时,薄膜的极化力将会降低,强负电性的氟将电子牢牢束缚,大大降低了偶极子的极化,降低了薄膜的表面引力,同时氢原子的减少也防止了氢键的生成。因此含氟聚合物常被用作疏水材料或低介电常数材料。

3.5 抗激光损伤阈值的测试

抗激光损伤阈值的测试条件由表 1 所列,测试在中国科学院上海光学精密机械研究所进行。测试结果见表 2。

表 1 激光损伤测试方法及相关参数

Table 1 Parameter and method of the laser damage measurement

Method		1-ON-1 (Single shot per site)					
Laser	Output wavelength	Incedence	Polarization state	Lasing mode	Repetitive frequency	Spot size	Pulse width
Nd:YAG	1064 nm	0°	Linear polarization	Single transverse	Single	Effective area 0.17 mm ²	10 ns

表 2 不同薄膜的激光损伤阈值测量结果

表 2 Laser damage threshold of different films

Films	1# (0.25% AF2400-SiO ₂)	2# (0.75% AF2400-SiO ₂)	3# (1# film deposited 180 days at atmosphere)	4# (SiO ₂ by alkali-catalyzed method)	5# (4# film deposited 180 days at atmosphere)
0% laser damage threshold (J/cm ²)	19.5	18.7	19.3	22.9	17.0

0.25% AF2400-SiO₂ 含义为将质量分数为 0.25% 的 AF2400-FC75 旋涂在 SiO₂ 上制成的薄膜。从结果中可以看出 AF2400 的加入会在起始阶段减小 SiO₂ 膜的激光损伤阈值,但是存放半年后,含有 AF2400 的薄膜,由于其表面的疏水防潮性能好,表面吸收的水分等物质较少,其损伤阈值基本不降低;但是纯 SiO₂ 膜在空气中储存半年后的阈值下降较大。结果表明,在 SiO₂ 膜上镀制 AF2400,强负电性的氟的存在将电子牢牢束缚,这样大大降低了偶极子的极化,降低了薄膜的表面引力,同时氢原子的减少也防止了氢键的生成,使得存放在空气中的 SiO₂ 膜的表面不易吸附空气中的水分和污染物,使溶胶-凝胶法制备的 SiO₂ 膜的使用寿命增加。

4 结 论

1) 采用溶胶-凝胶技术制备低折射率碱性 SiO₂ 溶胶,采用提拉法制备四分之一波长的单层增透膜,用特氟龙 AF2400 溶液对 SiO₂ 薄膜进行表面处理,得到 AF2400-SiO₂ 疏水复合增透膜。对获得的薄膜进行原子力显微镜表面形貌分析,实验显示用 AF2400 处理后的 SiO₂ 薄膜表面较为平整, $R_q = 3.829 \text{ nm}$, $R_a = 3.058 \text{ nm}$,能够满足使用要求;

2) 紫外-可见测试结果:未进行表面处理的 SiO₂ 薄膜和特氟龙 AF2400 处理过的薄膜的反射率均远低于 1%。AF2400-SiO₂ 薄膜具有很好的减反光学性能;

3) 特氟龙 AF2400 溶液处理过的薄膜与水的接触角为 120° , 未进行表面修饰的 SiO_2 薄膜的接触角只有 40° , 说明复合薄膜有很好的疏水性能;

4) 特氟龙 AF2400- SiO_2 薄膜与纯 SiO_2 薄膜相比较, 初始抗激光损伤阈值稍有降低, 但是存放半年后, 前者的激光损伤阈值下降的速度远小于后者, 表现出很好的使用前景, 可用于 KDP 晶体保护。

参 考 文 献

- Xu Xinguang, Sun Xun, Wang Zhengping *et al.*. Optical characteristics of H_3BO_3 doped KDP crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(11):1396~1399
许心光, 孙 洵, 王正平等. 硼酸对 KDP 晶体光学特性的影响 [J]. *光学学报*, 2001, **21**(11):1396~1399
- Wang Shenglai, Gao Zhangshou, Fu Youjun *et al.*. Effects of metaphosphate doping on growth and properties of KDP crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(6):753~757
王圣来, 高樟寿, 傅有君等. 偏磷酸盐掺杂对 KDP 晶体生长与光学性能的影响 [J]. *光学学报*, 2002, **22**(6):753~757
- Jia Qiaoying, Yue Yueqin, Tang Yongxing *et al.*. Broadband and scratch-resistant antireflective coating composed of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ prepared from sol-gel processing [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1):65~69
贾巧英, 乐月琴, 唐永兴等. 溶胶-凝胶法制备耐磨宽带 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 增透膜 [J]. *光学学报*, 2004, **24**(1):65~69
- Zhang Weiqing, Tang Yongxin, Yue Yueqin *et al.*. Study on the preparation performances of antireflective and protective coatings of KDP crystals [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 1999, **11**(2):220~224
张伟清, 唐永兴, 乐月琴等. KDP 晶体增透膜和保护膜性能研究 [J]. *强激光与粒子束*, 1999, **11**(2):220~224
- Amy L. Rigatti, Douglas J. Smith, Gray L. Mitchell *et al.*. Moisture barrier coatings to prevent environmental degradation of KDP crystals [C]. *SPIE*, 2001, **4347**:139
- Roland Roux. High-energy lasers sol-gel coating benefits megajoule laser [J]. *Laser Focus World*, 1995, **31**(5):53~55
- Herve G. Floch, Jean-Jacques Priotton. Colloidal sol-gel optical coatings [J]. *Ceramic Bulletin*, 1990, **69**(7):1141~1143
- Guangming Wu, Tianhe Yang, Jue Wang *et al.*. Nanoporous silica antireflective coating for solar heat collectors [J]. *High Temperature-High Pressure*, 2000, **32**:687~692
- Zhang Yueguang, Gu Peifu, Liu Xu *et al.*. Antireflection coating simultaneously effective at 1064 nm, 532 nm and 355 nm [J]. *Laser & Infrared*, 1996, **26**(3):213~218
章岳光, 顾培夫, 刘 旭等. 1064 nm, 532 nm, 355 nm 三倍频增透膜 [J]. *激光与红外*, 1996, **26**(3):213~218
- Wu Guangming, Wang Jue, Shen Jun *et al.*. Structural control of silica thin film with low refractive index derived from sol-gel process [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 1999, **33**(4):332~336
吴广明, 王 珏, 沈 军等. 低折射率 SiO_2 光学增透薄膜的结构控制 [J]. *原子能科学与技术*, 1999, **33**(4):332~336
- Ma Jianhua, Wu Guangming, Wei Jiandong *et al.*. Preparation and research of hydrophobic optical silica thin film with variable refractive index [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2002, **36**(4-5):335~339
马建华, 吴广明, 魏建东等. 折射率可调疏水型 SiO_2 光学薄膜的制备研究 [J]. *原子能科学技术*, 2002, **36**(4-5):335~339
- Yao Lanfang, Shen Jun, Wu Guangming *et al.*. Preparation of nano-porous silica films with low refractive index at ambient pressure [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2003, **31**(9):1123~1126
姚兰芳, 沈 军, 吴广明等. 常压下低折射率纳米多孔二氧化硅薄膜的制备 [J]. *同济大学学报*, 2003, **31**(9):1123~1126
- Yang Jueming, Chen Weixing, Chen Ping *et al.*. Preparation and hydrophobicity of FAS- SiO_2 composite coating films by sol-gel method [J]. *Journal of Xi'an Institute of Technology*, 2002, **22**(4):342~347
杨觉明, 陈卫星, 陈 平等. FAS- SiO_2 纳米复合薄膜制备及其憎水性能分析 [J]. *西安工业学院学报*, 2002, **22**(4):342~347
- B. Murphy, P. Kirwan, P. McLoughlin. Investigation into polymer-diffusant interactions using ATR-FTIR spectroscopy [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2003, **33**:75~82