

文章编号: 0258-7025(2009)02-0472-04

# 酸催化制备溶胶-凝胶 $ZrO_2$ 薄膜及性能

李海元 唐永兴 胡丽丽

(中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光物理联合实验室, 上海 201800)

**摘要** 以  $Zr(OC_3H_7)_4$  为前驱体, 乙酰丙酮为络合剂, 在盐酸的酸性条件下, 于乙醇溶剂中水解制备  $ZrO_2$  溶胶。采用粘度、红外(IR)光谱、折射率、热分析(DSC)、原子力显微镜(AFM)等测试手段对溶胶和薄膜性能进行表征。结果表明, 制备的  $ZrO_2$  溶胶具有比较好的粘度稳定性, 加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对溶胶稳定性影响不大; 经 500 °C 热处理后, 膜层折射率可达 1.91; 薄膜表面均匀平整; 加入 PVP 能提高膜层的激光损伤阈值(LIDT),  $ZrO_2$  膜的激光损伤阈值为  $19.6 \text{ J/cm}^2$  (1064 nm, 1 ns),  $ZrO_2$ -PVP 膜的激光损伤阈值为  $23.3 \text{ J/cm}^2$  (1064 nm, 1 ns)。

**关键词** 薄膜; 溶胶-凝胶;  $ZrO_2$ ;  $Zr(OC_3H_7)_4$ ; 聚乙烯吡咯烷酮

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093602.0472

## Preparation and Characterization of $ZrO_2$ Thin Film by Sol-Gel Method

Li Haiyuan Tang Yongxing Hu Lili

(High Power Laser Physics Joint Laboratory, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract**  $ZrO_2$  sol was prepared by sol-gel process from a solution containing zirconium *n*-propoxide as precursor, hydrochloric acid, PVP and acetylacetone as complexing agent in ethanol. The characterization of  $ZrO_2$  sol and films was analyzed by viscosity, infrared (IR) spectroscopy, refractive index, differential scanning calorimetry (DSC) and atomic force microscopy (AFM). The results show that the  $ZrO_2$  sol has a good viscosity stability. The influence of PVP on sol-gel stability is little. The refractive index of coatings treated at 500 °C is 1.91. The morphology of coatings surface is smooth. The laser induced damage threshold (LIDT) of coating is improved by adding PVP from  $19.6 \text{ J/cm}^2$  (1064 nm, 1 ns) to  $23.3 \text{ J/cm}^2$  (1064 nm, 1 ns).

**Key words** thin films; sol-gel;  $ZrO_2$ ; zirconium *n*-propoxide; PVP

## 1 引言

溶胶-凝胶法制备薄膜具有制备工艺简单、成本低、性能稳定和激光损伤阈值高等优点, 是溶胶-凝胶技术中重要的应用领域之一<sup>[1]</sup>。溶胶-凝胶膜层因激光损伤阈值高, 是高功率激光器必要膜层, 如在我国“神光”系列装置中, 用溶胶-凝胶法制备的薄膜已应用于磷酸二氢钾倍频晶体、靶室石英玻璃窗口、透镜和防溅射屏等光学元件上<sup>[2]</sup>。

纯的稳定  $ZrO_2$  的折射率可高达 2.1, 并具有高硬度、化学稳定、抗氧化等优点。溶胶-凝胶法制得

的  $ZrO_2$  膜具有较高的折射率和激光损伤阈值, 可与低折射率膜层( $SiO_2$ )匹配制成多层高反膜和减反膜, 在高功率激光器中有应用前景<sup>[3]</sup>。溶胶-凝胶  $SiO_2$  低折射率膜层的制备已经形成比较成熟的工艺<sup>[4~8]</sup>。溶胶-凝胶  $ZrO_2$  高折射率膜层的制备以无机氧氯化锆( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )为前驱体的文献报道较多<sup>[9~11]</sup>, 而以有机锆醇盐为前驱体制备的文献报道较少, 因为锆醇盐稳定性较差, 极易与水快速反应生成沉淀, 为了制备出稳定的溶胶, 必须控制其水解-缩聚过程。本文以  $Zr(OC_3H_7)_4$  为前驱体, 采用

收稿日期: 2007-12-19; 收到修改稿日期: 2008-05-26

基金项目: 国家 863 计划(863-804)资助项目。

作者简介: 李海元(1977—), 男, 助理研究员, 博士研究生, 主要从事溶胶-凝胶薄膜的研究。

E-mail: haiyuanli@siom.ac.cn

导师简介: 胡丽丽(1963—), 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事激光玻璃及新型光功能玻璃材料领域的研究。

E-mail: hulili@laserglass.com.cn

乙酰丙酮为络合剂,在盐酸的酸性条件下,水解制备 ZrO<sub>2</sub> 溶胶,加入有机粘结剂聚乙烯吡啶烷酮(PVP)调节溶胶中成膜物质的结构制备出稳定的 ZrO<sub>2</sub> 溶胶,并对溶胶和薄膜的性能和结构进行了研究。希望能提高薄膜的激光损伤阈值,为研制 ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 双层减反硬膜提供高折射率膜层。

## 2 实验

用锆酸丙酯(质量分数 70% 丙醇溶液)为前驱体,以乙酰丙酮为络合剂,在盐酸催化下在无水乙醇溶剂中水解制备溶胶。在磁力搅拌下,按摩尔比 50:1:1:3:0.1 依次加入无水乙醇(分析纯)、锆酸丙酯、乙酰丙酮(化学纯)、盐酸(化学纯)于玻璃容器中,密封搅拌 5 h,室温陈化一天。另配一份加入 PVP-360(分子量为 360000), Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 与 PVP 的聚合单体乙基吡啶烷酮的摩尔比为 1:0.1。

将 K9 光学玻璃基片和单晶硅片用去离子水清洗干净后,在自制的提拉涂膜机上,采用提拉法涂膜。

溶胶的粘度用玻璃毛细管粘度计测量;膜层的红外光谱用美国 Thermo Nicolet 公司的 NEXUS FT-IR 光谱仪测试;同步热分析(TG/DSC)用德国 NETZSCH 公司的 STA 409PC 热分析仪测试;原子力显微镜(AFM)用的是韩国 PSIA 公司的 XE-100 型。

## 3 结果与讨论

### 3.1 溶胶稳定性

溶胶的稳定性是溶胶-凝胶技术制备薄膜的重要因素之一。以溶胶粘度随时间的变化情况来研究其稳定性。一般溶胶的粘度随时间变化大,则溶胶的稳定性差;而粘度随时间变化小的溶胶的稳定性好,易于控制膜层厚度,得到均匀的薄膜。图 1 为制备的 ZrO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-PVP 溶胶粘度随时间的变化图。从图可知,含 PVP 的溶胶粘度比 ZrO<sub>2</sub> 溶胶的粘度大。因为 PVP 是具有柔性链状结构的聚合物,有较强的形成氢键和形成络合物的能力,能提高溶胶的粘度。ZrO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-PVP 溶胶粘度随时间的变化较小,在四十几天内无明显增大趋势,说明制备的溶胶具有比较好的粘度稳定性。

### 3.2 薄膜的红外结构

图 2 为 ZrO<sub>2</sub> 薄膜经不同温度热处理后的红外(IR)光谱图。图中 604 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 Zr-O 伸

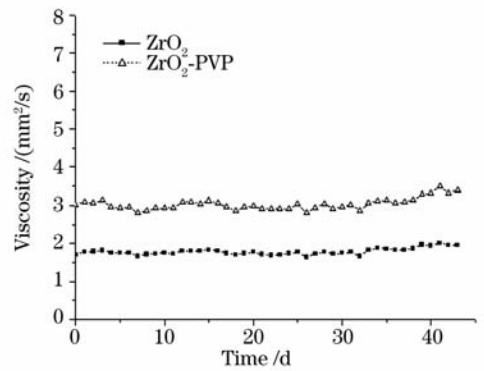


图 1 溶胶粘度随时间的变化

Fig. 1 Change of sol viscosity with time

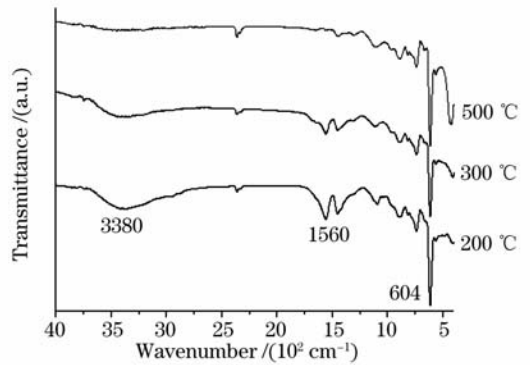


图 2 薄膜的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of coatings

缩振动峰<sup>[12]</sup>, 1560 cm<sup>-1</sup> 为乙酰丙酮与 Zr 的螯合物中的 C=O 伸缩振动峰<sup>[13]</sup>, 3380 cm<sup>-1</sup> 处的宽光谱吸收峰为 OH 振动吸收峰<sup>[14]</sup>。从图可看出,随热处理温度的升高,膜层内有机物质发生氧化分解, C=O 伸缩振动峰和 OH 振动吸收峰逐渐减小至消失。

### 3.3 薄膜的折射率变化

薄膜折射率通过测试单层膜(基片背面为毛面)的反射率来计算。利用光束垂直入射时,薄膜反射率与膜层折射率之间的关系式

$$n_t = \sqrt{(1 + \sqrt{R})n_o n_s} / \sqrt{(1 - \sqrt{R})}$$

式中  $n_t$  表示薄膜折射率,  $n_o, n_s$  分别表示入射介质和基片的折射率(当入射介质为空气时,  $n_o = 1$ ),  $R$  为薄膜的峰值反射率。

图 3 为膜层的折射率随温度的变化曲线,图中折射率均为在 450~650 nm 波段所测。随热处理温度的升高,膜层内有机物分解挥发,缩聚反应程度增加,薄膜收缩致密,在 500 °C 以内,膜层的折射率随热处理温度升高而增高,当热处理温度为 500 °C 时, ZrO<sub>2</sub> 薄膜的折射率接近 1.91。由图可看出, ZrO<sub>2</sub> 薄膜和 ZrO<sub>2</sub>-PVP 薄膜折射率随温度变化基本一致,

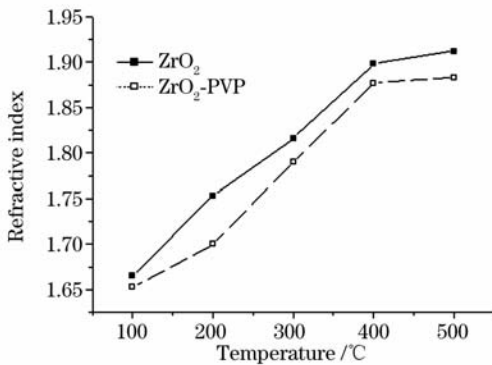


图3 薄膜折射率随热处理温度的变化  
Fig. 3 Change of coating refractive index with temperature

但 ZrO<sub>2</sub>-PVP 薄膜的折射率明显低。

### 3.4 凝胶热分析

将制备的 ZrO<sub>2</sub> 溶胶在 100 °C 恒温干燥 24 h, 除去体系中的溶剂和大部分水, 使其成为凝胶粉。将制备的 ZrO<sub>2</sub> 凝胶粉进行 TG/DSC 热分析, 升温速率为 10 °C/min, 结果如图 4 所示。图中凝胶的热失重主要发生在 200~800 °C 范围, 为有机物挥发和氧化分解所致, 超过 800 °C 热失重趋缓。在 445 °C 附近有一较窄的放热峰, 对应着有机基团的炭化分解放热, 以及 ZrO<sub>2</sub> 由非晶态向晶态的转变放热<sup>[10]</sup>, 体系失重比例较大。在 746 °C 附近有一较宽的放热峰, 应为有机残留物氧化分解放热。

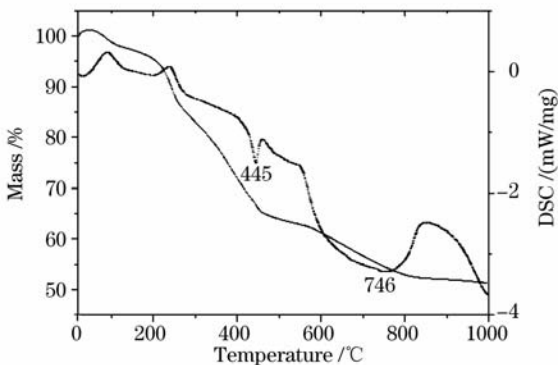


图4 凝胶的 TG/DSC 谱图  
Fig. 4 TG/DSC spectra of gel

### 3.5 薄膜表面形貌

图 5 为经 200 °C 热处理的 ZrO<sub>2</sub> 薄膜表面形貌, 图中(a)不含 PVP, (b)含 PVP。图 5(a)的表面平均粗糙度 ( $R_a$ ) 为 0.373 nm, (b)的  $R_a$  为 0.529 nm, 可见, 薄膜的表面粗糙度较小, 表面均匀平整, 而加入 PVP 对薄膜的表面影响不大。

### 3.6 膜层的激光损伤阈值

在专用的激光损伤阈值测试平台上采用 1-on-1

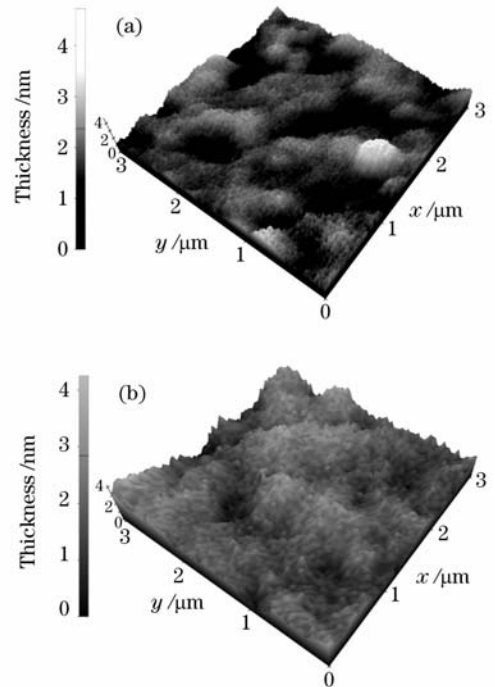


图5 ZrO<sub>2</sub> 薄膜表面形貌

Fig. 5 Morphology of coating surface

(a) ZrO<sub>2</sub>; (b) ZrO<sub>2</sub>-PVP

打点与损伤激光概率的方法测出经 200 °C 热处理的 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的激光损伤阈值, 不含 PVP 膜层的激光损伤阈值为 19.6 J/cm<sup>2</sup> (1064 nm, 1 ns), 含 PVP 膜层的激光损伤阈值为 23.3 J/cm<sup>2</sup> (1064 nm, 1 ns)。加入 PVP 能提高膜层的激光损伤阈值。

## 4 结论

以 Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 为前驱体, 乙酰丙酮为络合剂, 在酸性条件下水解制备了性能稳定的 ZrO<sub>2</sub> 溶胶。薄膜折射率随热处理温度的升高而增大, 经 500 °C 处理后膜层折射率可达 1.91; 薄膜表面均匀平整, PVP 对薄膜的表面影响不大; 不含 PVP 膜层的激光损伤阈值为 19.6 J/cm<sup>2</sup> (1064 nm, 1 ns), 含 PVP 膜层的激光损伤阈值为 23.3 J/cm<sup>2</sup> (1064 nm, 1 ns), PVP 的加入能提高膜层的激光损伤阈值。

## 参考文献

- 1 I. M. Thomas. Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44 [J]. *Appl. Opt.*, 1992, **31**:6145~6149
- 2 Tang Yongxing, Li Haiyuan, Yan Haihua *et al.*. Sol-gel antireflective (AR) and moisture-resistant coatings with high laser damage thresholds [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, **33**(3):125~128  
唐永兴, 李海元, 严海华等. 强激光负载 sol-gel 减反膜和防潮膜 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, **33**(3):125~128

- 3 Herve Floch, Philippe Belleville. Sol-gel optical thin films for an advanced megajoule-class Nd: glass laser ICF-driver [C]. *SPIE*, 1997, **2633**:432~445
- 4 Li Haiyuan, Tang Yongxing. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by sol-gel processing [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(6):839~843  
李海元,唐永兴. 溶胶-凝胶多孔二氧化硅减反膜稳定性研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(6):839~843
- 5 Huang Zuxin, Jiang Xiaodong, Ren Huan *et al.*. Mechanism laser induced damage for sol-gel single layers optical coatings [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(Suppl.):330~333  
黄祖鑫,蒋晓东,任 寰等. 单层溶胶-凝胶化学膜的损伤机理[J]. *中国激光*, 2006, **33**(增刊):330~333
- 6 Jia Qiaoying, Le Yueqin, Tang Yongxing *et al.*. Broad band and scratch-resistant antireflective coating composed of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 增透膜[J]. *光学学报*, 2004, **24**(1):65~69
- 7 Wang Guoqing, Shen Jun, Xie Zhiyong *et al.*. AF2400-SiO<sub>2</sub> composite water-repellent film for KDP protection [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(3):380~384  
汪国庆,沈 军,谢志勇等. 用于 KDP 晶体保护的 AF2400-SiO<sub>2</sub> 疏水光学薄膜[J]. *中国激光*, 2006, **33**(3):380~384
- 8 Yang Zhenyu, Zhu Daqing, Zhao Ming *et al.*. Fabrication of polymer nanoporous antireflection film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1):152~156  
杨振宇,朱大庆,赵 茗等. 聚合物纳米孔隙增透膜制备工艺的研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(1):152~156
- 9 I. M. Thomas. Preparation of dielectric HR mirrors from colloidal oxide suspensions containing organic polymer binders [C]. *SPIE*, 1994, **2288**:50~55
- 10 Philippe Belleville, Claude Bonnin, Jean-Jacques Priotton. Room-temperature mirror preparation using sol-gel chemistry and laminar-flow coating technique [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **19**:223~226
- 11 Jun Shen, Qinyuan Zhang, Jue Wang *et al.*. Sol-gel processing of zirconia coating for HR mirrors with high laser damage threshold [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **19**:271~274
- 12 Junping Zhao, Wenhao Fan, Dong Wu *et al.*. Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium *n*-propoxide-diglycol system [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, **261**:15~20
- 13 Philippe Belleville, Philippe Pegon. Laser-cavity mirror preparation using sol-gel chemistry and laminar-flow coating technique [C]. *SPIE*, 1999, **3492**:244~253
- 14 Yongxing Tang, Congshan Zhu, Weiqing Zhang *et al.*. A new route for sol-gel high refractive index ZrO<sub>2</sub> coating [C]. *SPIE*, 1998, **3175**:451~455

## 《中国激光》“激光制造”专题征稿启事

激光制造技术是国家重点支持和推动的一项高新技术,近年来在涉及国家安全、国防建设、高新技术产业化和科技前沿等领域已取得多项重大研究成果。《中国激光》计划于2009年12月正刊上推出“激光制造”专题栏目,现特向国内外广大专家学者征集“激光制造”方面原创性的研究论文和综述,旨在集中反映该领域最新的研究成果及研究进展。

征稿范围包括:

- 激光强化与材料制备
- 激光直接制造与微纳加工
- 激光器与激光加工系统
- 激光冲击与强化
- 激光焊接与切割
- 激光烧蚀与沉积
- 激光新应用与过程模拟
- 其他

截稿日期:2009年9月30日

投稿方式以及格式:通过网上投稿系统(<http://www.opticsjournal.net/zgjc.htm>)直接上传稿件(主题标明“激光制造”投稿),也可直接将稿件电子版发至邮箱:zhgjc@mail.shnc.ac.cn(主题标明“激光制造”投稿),详情请参见中国光学期刊网:www.opticsjournal.net。本专题投稿文体不限,中英文皆可,其电子版请使用MS-word格式,有任何问题请发邮件至zhgjc@mail.shnc.ac.cn询问。

《中国激光》编辑部