

多孔性二氧化硅减反膜胶体规律性研究

沈斌^{1,2} 李海元¹ 熊怀¹ 张旭¹ 唐永兴¹

(¹ 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)
² 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 溶胶凝胶法制备减反膜在高功率激光装置中有着重要运用,通过控制水与正硅酸乙酯 (TEOS) 不同特质的量之比制备不同粒径大小的二氧化硅悬胶体及二氧化硅减反膜,可以研究悬胶体粒径大小对溶液及膜层的激光破坏阈值、光学减反效率稳定性影响。结果表明制备获得的多孔性 SiO₂ 减反膜透射率均高于 99.5%,激光破坏阈值均大于 62 J/cm² (1064 nm, 15 ns),其中粒径小的 SiO₂ 减反膜透射率达到 99.75%,激光破坏阈值高达 77.42 J/cm² (1064 nm, 15 ns)。随着水酯物质的量比值增大,悬胶体溶液平均粒径增大,当水酯物质的量比值大于 3.5 时粒径增大幅度加快;粒径在 10 nm 以下的溶液具有优异的稳定性,溶液颗粒大小、粘度等性能基本保持不变。在不同湿度环境下研究不同粒径膜层的稳定性,所有膜层在高湿度环境中透射率有所下降,其中大粒径膜层下降更明显,化学膜更适合在湿度低的环境下使用。

关键词 材料;溶胶凝胶;二氧化硅减反膜;稳定性;粒径

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.0906002

Study on the Colloidal Regularity of Porous SiO₂ Antireflective Coatings

Shen Bin^{1,2} Li Haiyuan¹ Xiong Huai¹ Zhang Xu¹ Tang Yongxing¹

(¹ Joint Laboratory on High Power Laser and Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Antireflective coatings prepared by sol gel method are importantly used in high power laser devices, the stability of colloidal, laser induced damage thresholds (LIDTs) and antireflective efficiencies of coatings resulted from different particle sizes silica colloidal suspensions and silica antireflective coatings are studied by controlling different molar ratios of water and tetraethoxysilane (TEOS). The results show that the transmittance of porous silica antireflective films is higher than 99.5% and LIDTs are greater than 62 J/cm² (1064 nm, 15 ns), the transmittance and LIDTs of smaller particle size silica antireflective film reaches 99.75% and 77.42 J/cm² (1064 nm, 15 ns), respectively. The average particle sizes of colloidal suspensions increase with the mol ratio of H₂O: TEOS, the particle size quickly increases when the molar ratio of water and ester is greater than 3.5. The solution with particle size below 10 nm has excellent stability, and the particle size and viscosity of the solution is almost not unchanged. The stability of films with different particle sizes in different humidities is researched, all the films' transmittance in high humidity drops and the film with larger particle size has more obvious decrease in transmittance, and therefore the chemical films are more suitable for the use in low humidity environment.

Key words materials; sol gel; silica antireflective coatings; stability; particle size

OCIS codes 160.4670; 160.6060; 160.6030; 310.1210; 310.6860

收稿日期: 2014-02-14; 收到修改稿日期: 2014-04-11

作者简介: 沈斌(1987—),男,硕士研究生,主要从事溶胶凝胶薄膜方面的研究。E-mail: bing2011@siom.ac.cn

导师简介: 唐永兴(1963—),男,硕士,研究员,主要从事溶胶凝胶薄膜方面的研究。E-mail: yxtang@siom.ac.cn

1 引 言

溶胶凝胶法可以制备化学减反膜用于光学元件的减反作用,如高功率激光装置中的窗口、靶镜、防溅射板等。Thomas^[1-2]采用溶胶凝胶方法制备多孔 SiO₂ 减反膜,已经广泛地应用于高功率激光装置中,如美国的国家点火装置(NIF)、中国的“神光”系列装置等。

多孔 SiO₂ 化学减反膜具有优良的光学特性、很高的激光破坏阈值和宽带减反特性,但由于膜层孔隙率高且含有亲水性的 Si-OH 基团,容易受到使用环境的影响^[3-4]。因此,膜层稳定性是化学减反膜在激光器装置中一个重要的应用指标。

溶胶凝胶法制备二氧化硅薄膜的工艺技术已经有广泛研究,影响二氧化硅溶胶稳定性有诸多因素,但水酯比对二氧化硅溶胶及减反膜稳定性的研究比较少^[5-6]。通过控制水(H₂O)与正硅酸乙酯(TEOS)物质的量之比来制备获得不同颗粒大小的 SiO₂ 溶液,可以研究不同含水量形成纳米颗粒的粒径大小对溶胶及二氧化硅膜层的激光破坏阈值、光学减反效率稳定性影响。结合目前国内大型激光器化学膜水酯配比在 2:1 左右的实际应用,从颗粒尺寸角度研究尝试找到相对绝佳配比,优化实验配方。

2 实 验

2.1 溶胶制备与膜层制备

二氧化硅溶胶制备:将 Si(OC₂H₅)₄, H₂O, NH₃, C₂H₅OH 按物质的量比 1:r:0.9:34.2 配制多组混合溶液(其中 r 分别为 2、2.5、3、3.5、4、4.5、5,相应的溶液编号分别为 1~7 号)。溶液在 20 ℃~25 ℃ 环境下混合搅拌完成,密封放置于 50 ℃ 烘箱环境下陈化 6 天,经真空回流后除催化剂氨,得到二氧化硅悬胶体。

提拉法制备二氧化硅减反膜:通过自制拉膜机以 8~18 cm/min 的提拉速度在 K9(Φ35 mm)、石英(Φ25 mm)基片上涂制二氧化硅减反膜,经 180 ℃ 热处理后固化成膜。

2.2 稳定性环境条件

1) 将样品放入大烧杯中,放置在大气湿度为 45% 左右,温度为 20 ℃ 的超净实验室,保持烧杯与实验室空气流通(环境 1)。

2) 将样品放入大烧杯中,放置在大气湿度为 65% 左右,温度为 20 ℃ 的实验室中,保持烧杯与实验室空气流通(环境 2)。

3) 将样品放入相对湿度为 90% 以上(饱和硫酸

钾)的密封容器中,容器温度为 20 ℃(环境 3)。

2.3 测 试

使用马尔文激光粒度仪(Nano ZS)、旋转流变仪(ARES-G2)、分光光度计(Lambda900)、全自动椭圆偏振光谱仪(GES-5E)和上海光学精密机械研究所高功率激光物理联合实验室激光器分别测试溶胶粒径、粘度、膜层透射率、折射率及激光破坏阈值。

3 结果和讨论

3.1 H₂O/TEOS 物质的量比对溶胶粒径的影响

按 H₂O/TEOS 不同物质的量之比配制获得不同纳米尺寸的二氧化硅悬胶体溶液。从图 1 中可以看到,随着水酯物质的量比值增大,配制得到的溶液胶体粒径先降后升;当水酯比值为 2.5 时粒径值最小,平均粒径为 5.975 nm;当水酯物质的量比值大于 3.5 时,颗粒尺寸增幅加大,但溶液并未形成凝胶状,说明溶液仍处于平衡体系中。从配制获得的溶液透光性角度观察,粒径大的溶液透光性比粒径小的溶液透光性差,这也与实验测得的粒径大小相符。

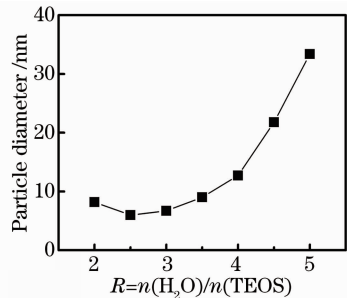


图 1 H₂O/TEOS 不同物质的量之比溶胶粒径

Fig. 1 Particle diameter with different mol ratio of H₂O/TEOS

3.2 胶体溶液稳定性

3.2.1 溶液粒径

胶体溶液的稳定性将决定所配制溶液寿命,从配制的 7 个溶液中选择粒径最小和最大的样品(2 号、7 号)研究粒径与粘度随时间变化的规律。从粒径的变化趋势观察发现粒径小的溶液比粒径大的溶液更稳定。图 2 是 2 号溶液的粒径随时间的变化,经过长时间放置粒径基本没有发生变化,且测试样品粒径分布图都是单峰,说明粒径小的 SiO₂ 胶体溶液稳定性优异。粒径最大的 7 号溶液粒径分布呈双峰,经过长时间放置后颗粒聚集趋势更明显,从图 3 中可以看到 7 号溶液放置在 0 ℃~10 ℃ 环境下 140 天后,部分颗粒开始聚集形成平均直径为 82.47 nm 左右的大颗粒,并且大颗粒体积分数占比达到 14%。

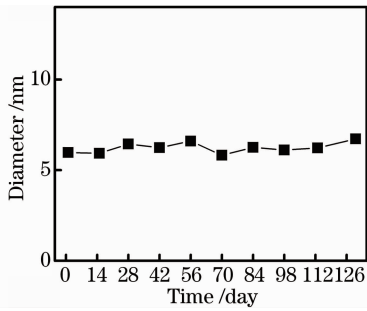


图2 2#溶液粒径随时间变化

Fig. 2 Change of 2# solution size with time

溶液粒径颗粒大时粘度变化略大。

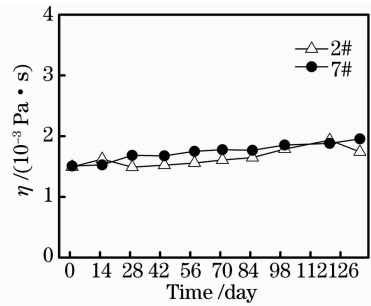


图4 不同粒径溶液粘度随时间变化

Fig. 4 Variation in viscosity of solution with different particle sizes with time

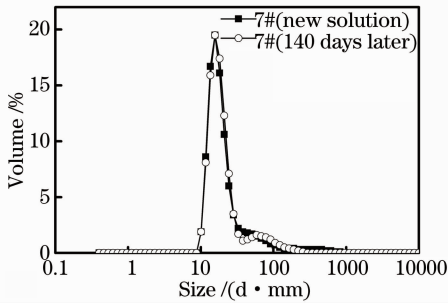


图3 不同时间7#溶液粒径分布图

Fig. 3 Particle size distribution of 7# solution at different time

3.2.2 溶液粘度

从图4中可以看到,经过4个月时间对粒径最小和粒径最大溶液粘度测试表明相同浓度的 SiO_2 溶液粘度都有略微升高。2#溶液粘度由开始的 $1.49 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 变化为 $1.74 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,升高了 $0.25 \text{ mPa}\cdot\text{s}$;7#溶液粘度由开始的 $1.51 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 增大到了 $1.96 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,升高了 $0.45 \text{ mPa}\cdot\text{s}$;说明

3.2.3 溶液涂膜的透射率稳定性

将放置不同时间的溶液运用相同工艺涂膜,并通过分光光度计测试判断溶胶的稳定性及可使用寿命。从表1中可以看到1#、4#、5#溶液经过长时间放置后涂制的膜层透射率与新制备溶液涂制的膜层透射率相近,具有高透射率性能;7#溶液经过长时间放置后涂制的膜层透射率下降超过3%。粒径较大的7#溶液由于经过长时间放置后溶液的稳定性下降,部分颗粒开始聚集,在拉膜时不能形成均匀膜层,导致膜层透射率下降。

表1中的峰值波长显示经过长时间放置的溶液通过相同工艺条件制备的膜层峰值都发生了偏移,膜层厚度略微增加,这主要与溶液经过长时间放置后粘度发生略微增加有关。提拉法涂膜的膜层厚度与提拉速度及溶液粘度、密度、表面张力有关,涂胶厚度随胶液粘度的增大而增加^[7-9]。

表1 不同时间溶液制备膜层的透射率峰值

Table 1 Transmittance peak of film dipped by different time solution

No.	Transmittance peak /% (new solution)	Peak wavelength /nm	Transmittance peak /% (130 days later)	Peak wavelength /nm
1#	99.75	727	99.90	801
4#	99.87	814	99.89	912
5#	99.84	814	99.77	876
7#	99.76	792	96.67	857

3.3 膜层性能

通过碱催化方法配制的溶液制备获得的 SiO_2 膜层具有高透射率和高激光破坏阈值特性,选择粒径大小有一定差别的1#、4#、5#、7#溶液制备获得的膜层进行膜层性能测试,观察溶液粒径大小对膜层性能的影响。

3.3.1 膜层折射率

从表1中可以看到,4个不同粒径大小溶液制备的膜层透射率都超99.5%,最高的接近99.9%,

说明不同粒径大小涂制的二氧化硅膜层都有高透射率。溶胶凝胶法制备二氧化硅膜层的高透射率与其低折射率特性有关,一般折射率在1.52左右的玻璃材料理想的减反膜折射率为1.23左右,从图5中可以看到4个溶液制备的膜层在850 nm处都具有低折射率特性,折射率在1.17~1.26之间^[10]。从图1与图5中可以看到粒径小的膜层折射率低,这是因为折射率与膜层的孔隙率大小有关,而溶液颗粒大小是影响膜层孔隙率的因素之一。涂膜时平均粒径

尺寸较大的溶液在膜层堆积过程中,相对较小的颗粒能够占据较大颗粒堆积后的剩余孔隙,因此孔隙率会下降,膜层折射率相应提高。

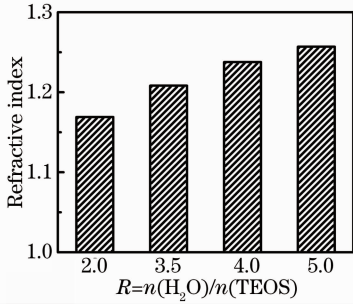


图5 不同水酯比膜层在 850 nm 处折射率
Fig. 5 Refractive index of film with different ratios of H₂O/TEOS at 850 nm

3.3.2 膜层激光破坏阈值

通过使用 1-on-1 测试激光破坏阈值的方法对 1#、4#、5#、7# 溶液制备的 SiO₂ 减反膜进行膜层破坏阈值测试,测试结果表明不同粒径大小的膜层

都具有化学膜高阈值特性,粒径大小不影响膜层阈值,所选 4 个样品膜层阈值大于 62 J/cm² (1064 nm, 15 ns),能够满足高功率激光器的使用要求;其中粒径小的 1# 溶液制备的膜层破坏阈值达到 77.42 J/cm² (1064 nm, 15 ns)。可以看到 1# 溶液不仅具有高透射率、高激光破坏阈值,同时具备颗粒大小、粘度性能稳定性,是一种很好的适用于高功率实验装置的二氧化硅溶胶。

3.4 膜层稳定性

将由 1#、4#、5#、7# 溶液制备的膜层样品放置在三个不同实验环境中,通过测试光学性能观察适合化学膜使用的环境。图 6 中可以看到放置在湿度相对较低环境下的膜层透射率基本没有发生变化,透射率保持稳定;放置在高湿度环境下的膜层透射率经过 120 天后都有下降,其中 7# 样品制备获得的膜层透射率下降最明显。因此,为了提高化学膜的稳定性及延长化学膜的使用寿命,不能将膜层在高湿度环境下使用,条件允许的情况下尽量选择低湿度环境,保持恒温恒湿。

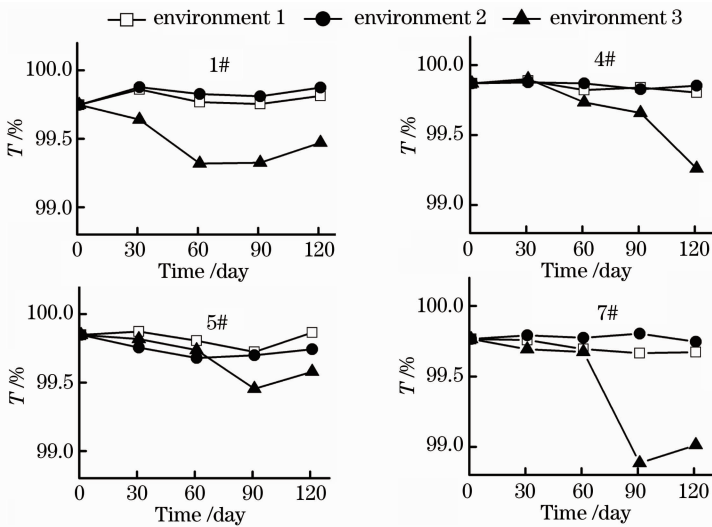


图6 不同环境膜层透射率稳定性

Fig. 6 Film transmittance stability under different environmental conditions

4 结 论

SiO₂ 溶胶可以通过控制水与正硅酸乙酯的物质的量比例制备不同粒径的溶液,且涂制的膜层都具有高透射率和高阈值特性。水酯的物质的量比值越大,溶液粒径越大;粒径小于 10 nm 左右的溶液稳定性优异,可以长时间使用;粒径在 30 nm 左右的溶液稳定性较差,颗粒容易形成聚集。为了提高化学减反膜稳定性和延长膜层使用寿命,使用环境应尽量选择低湿环境。

通过实验发现所选的 4 个溶液样品(1#、4#、5#、7#)中最优的制备二氧化硅溶胶的水酯配比是 2:1 的配方,该配比制备的溶胶颗粒粒径小,稳定性优异,且在湿度小于 65% 的环境中膜层透射率长时间基本保持不变。

参 考 文 献

11 M Thomas. High laser damage threshold porous silica antireflective coating[J]. Applied Optics, 1986, 25(9): 1481-1483.

- 2 I M Thomas. Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44[J]. *Applied Optics*, 1992, 31(28): 6145-6149.
- 3 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.
- 4 I M Thomas, A K Burnham, J R Ertel, *et al.*. Method for reducing the effect of environmental contamination of sol gel optical coatings[C]. *SPIE*, 1999, 3492: 220-229.
- 5 Yang Jing, Zhang Jianmin, Zhang Hao. Preparation and stability of silica sol catalyzed by acid[J]. *Journal of Xi'an University of Engineering Science and Technology*, 2007, 21(5): 623-627.
杨 靖, 张建民, 张 浩. 酸催化二氧化硅溶胶的制备及稳定性研究[J]. *西安工程科技学院学报*, 2007, 21(5): 623-627.
- 6 Wang Li, Meng Deqin, Tian Liming, *et al.*. Experimental studies on the stability of large particle size silicon sol[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 31(3): 731-734.
王 力, 孟德芹, 田立明, 等. 大粒径硅溶胶稳定性试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31(3): 731-734.
- 7 R Krechetnikov, G M Homsy. Experimental study of substrate roughness and surfactant effects on the Landau-Levich law[J]. *Physics of Fluids*, 2005, 17(10): 102108.
- 8 R Krechetnikov, G M Homsy. Surfactant effects in the Landau-Levich problem[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2006, 559: 429-450.
- 9 Fu Yongqi, Ren Yantong. Dynamic analysis of dip coating[J]. *Optics and Precision Engineering*, 1998, 6(5): 100-103.
付永启, 任延同. 提拉法涂胶的力学分析与模拟[J]. *光学精密工程*, 1998, 6(5): 100-103.
- 10 Yang Zhenyu, Zhu Daqing, Lu Dongsheng, *et al.*. The relationship between porous ratio and refractive index in nanoporous film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, 23(11): 1366-1369.
杨振宇, 朱大庆, 陆东生, 等. 纳米孔隙薄膜中孔隙率与折射率关系的研究[J]. *光学学报*, 2003, 23(11): 1366-1369.

栏目编辑:张浩佳