

溶胶颗粒度分布对溶胶-凝胶光学增透膜性能的影响

汤加苗 朱从善

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

范文浩 吴东 孙子罕

(中国科学院山西煤化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

摘 要 用不同陈化时间的碱性催化的溶胶, 经提拉法镀膜, 得到不同增透效果的光学膜层。分析发现, 随着与陈化时间相关的水解和聚合反应的进程, 溶胶的粒度分布发生变化, 形成不同粒径的“簇团(Clusters)”, 拉膜后, 形成不同的孔径分布, 由此影响光学透过率特性。本文给出了与最佳增透效果相对应的溶胶粒度分布范围。

关键词 溶胶-凝胶, 正硅酸乙酯, 减反膜, 粒度分布。

1 引 言

用溶胶-凝胶(Sol-Gel)法制得的纯二氧化硅膜, 以其极高的抗激光损伤阈值, 很好的增透效果以及大面积成膜的均匀性, 受到重视并已在激光技术中成功应用^[1~4]。溶胶-凝胶法制备光学膜的特性由许多因素决定, 不同的溶胶体系(前驱体组成比), 溶胶-凝胶转化条件(温度, 酸度, 相对湿度, 陈化时间等), 所确定的最佳增透参数也不同^[5,6]。陈化时间是影响膜层性能的最重要的因素之一。它一方面直接影响溶胶体系中缩聚反应的进程, 一方面影响溶胶的粘度。本文将碱催化的溶胶进行不同时间的陈化, 用提拉法镀膜, 得到不同膜厚和增透效果的膜层, 讨论了与陈化时间相关联的溶胶颗粒度分布对膜层增透性能的影响。

2 实验过程

2.1 溶胶制备

用一定摩尔比的 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (分析纯), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (分析纯), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料。按图 1 所示的规程进行溶胶的制备并用浸涂提拉法涂膜。溶胶制备过程在通风柜中进行, 相对湿度 30%。溶胶配好后, 立即密封并搅拌, 然后放在 60°C 的烘箱中反应, 最后放置在干燥瓶内陈化, 陈化时温度为 20°C , 相对湿度 10%。经不同的时间陈化后进行拉膜。

2.2 基片的准备

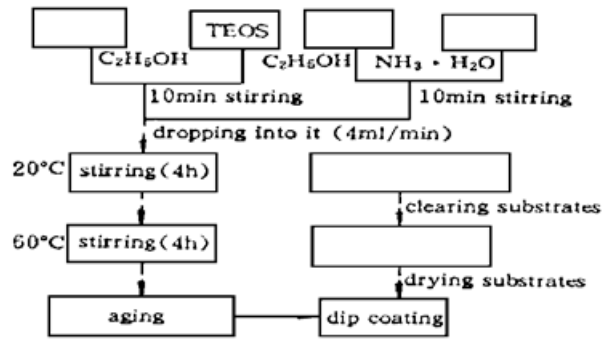


Fig. 1 Process of film preparation

Fig. 1 Process of film preparation

将 K9 玻璃用碱液清洗两次, 然后用乙醇超声清洗一次, 用蒸馏水超声清洗一次, 放入干燥瓶中干燥备用。

Table 1

sample	0	1	2	3	4
aging time (day)	3	6	9	11	13

2.3 膜的制备

用提拉法制备薄膜, 提拉速度固定, 分别经不同的陈化时间后进行拉膜, 如表 1 所列(时间从停止搅拌时计):

3 性能测试

3.1 溶胶的粒径分布

测试不同陈化时间溶胶的粒度分布。按表 1 的时间间隔取 1 ml, 溶胶样品用 5 ml 乙醇稀释, 超声震荡 20 min 后, 进行粒度分析。仪器型号为 Couter N4 plus (Couter corporation in U. S. A.)。表 2 中 a、b、c、d、e 分别是不同陈化时间的粒度分布情况。Weight peak 指各粒径分布以重量百分比计。

Table 2

sample	amount	size (nm)	SD (nm)
Weight peak	99.3%	11.6	1.5%
a	0.7%	57.2	3.5
weight peak	99.8%	18.8	1.8
b	0.2	200.00	7.0
weight peak	98.6%	27.2	4.4
c	1.4%	124.8	25.3
weight peak	96.7%	30.4	3.4
d	3.3%	129.1	13.3
weight peak	98.1%	44.9	5.2
e	1.9%	185.5	17.4

图 2 为表中 b 和 e 对应的粒度分布情况。图中 SDP Weight Result 是指按照重量百分比对溶胶中颗粒度的统计分布, 即峰值粒径的边界区间(SD)的颗粒所占据的重量百分比。

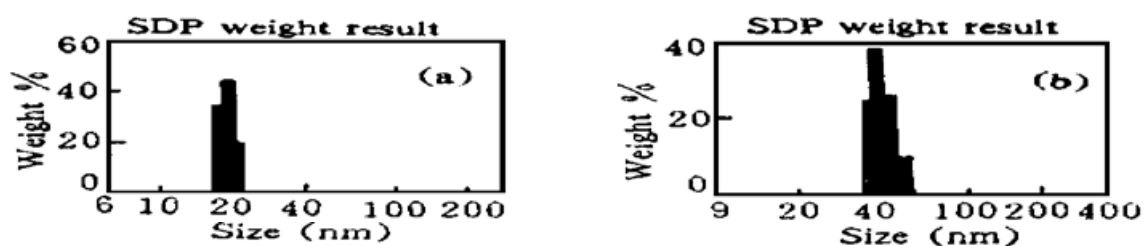


Fig. 2 Radius distribution versus aging time a. sample 1; b. sample 4

3.2 溶胶簇团粒径的 TEM 分析

在表 1 的时间间隔, 分别取 6 天(sample 2) 及 13 天(sample 4) 的溶胶两滴, 滴于透射电镜的铜网上, 用透射电镜观察不同陈化时间溶胶成膜的颗粒度情况, 与粒度分布仪所测得粒度分布情况进行比较。透射电镜型号为 H-600-2 (hitachi, Ltd. Tokyo Japan)。图 3 是它们的溶胶簇团粒径情况。

3.3 光学透过率

仪器型号为 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR spectrophotometer。图 4 是各样品的透过率曲线。

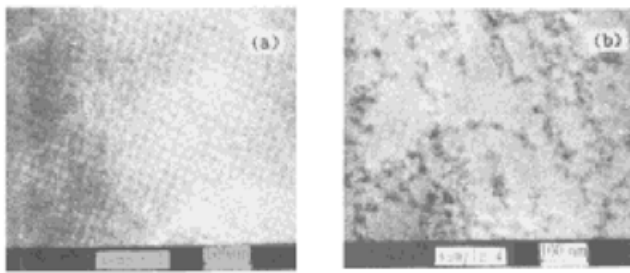


Fig. 3 TEM micrograph of the particles of sample 1 and sample 4

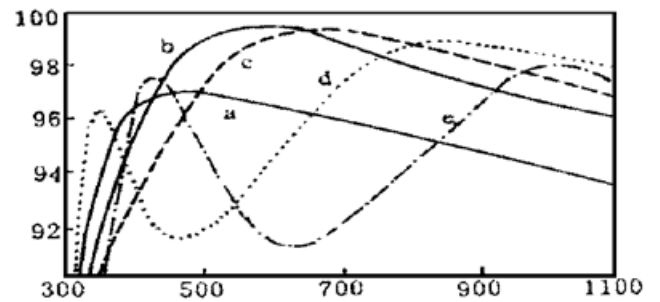


Fig. 4 Transmittances of the coatings with different sol aging time
a. sample 0; b. sample 1; c. sample 2;
d. sample 3; e. sample 4

4 结果与讨论

4.1 溶胶粒度分布

从表 2 可以看到, 随着陈化时间的增加, 平均粒径从 11.6 nm 到 44.9 nm, 颗粒逐渐长大。表 2 中 b 的峰值粒径(平均粒径) 18.8 nm, 峰值粒径的边界区间(SD) 为 1.8 nm 时, 占总量的 99.8%, 而在 c 的颗粒峰粒径增大为 27.2 nm, 且分布也变宽, SD 为 4.4 nm 时, 峰值粒径量占总量的 98.6%。d 和 e 平均粒径进一步长大, 分布范围更宽。从图 2 所对应的表 2 中 e 粒度分布图可以看到, 在 190 nm 处, 出现了非常明显的双峰分布。双峰分布的出现对于高功率激光系统中的增透膜的应用是非常不利的, 一方面降低了增透效果, 另一方面抗激光损伤阈值和强光辐射能力都将大大降低。图 3 中电镜观察到的颗粒情况显示, 溶胶经 6 天的陈化后, 颗粒平均尺寸约为十几纳米[图 3(a)], 且颗粒与颗粒基本是独立分布的。13 天后[图 3(b)] 出现了明显的簇团, 一般是 3~5 个颗粒形成一簇, 这与颗粒分布测得的粒径分布是一致的。

4.2 膜层增透效果

图 4 是不同陈化时间拉膜后, 在 300~1100 nm 范围内的增透效果, 曲线 a 为溶胶陈化 3 天后, 拉膜所得到的膜层增透效果。曲线 b、c、d、e 分别为陈化 6 天、9 天、11 天、13 天后的膜层增透效果。在本工作给定的溶胶制备和陈化条件下, 实验发现, 少于 6 天的陈化时间, 溶胶的粒度很小, 溶胶的粘度非常低, 不适于拉膜, 因此, 得到的膜层增透效果较差(出现黑斑点), 曲线 a 即属于这种情况。随着陈化时间的增长, 颗粒逐渐长大(11.6 nm 逐渐增加到 44.9 nm), 粘度增加, 6 天后(包括 6 天)膜层比较均匀, 增透效果主要有颗粒度决定。在某一

陈化时间内, 颗粒粒径分布非常窄, 孔结构均一, 出现较好的增透效果。但在这一陈化时间后, 由于颗粒的进一步长大, 产生了不均匀的大颗粒(主要是“团簇”)。在其它拉膜条件相同的情况下, 溶胶的颗粒度影响着膜层的增透效果, 颗粒过大, 堆积后将形成较大的孔径, 造成光散射损失, 影响增透效果。因此, 一定的时间后, 膜层的峰值增透效果下降; 另一方面, 在溶胶陈化过程中, 随着粒度在长大, 粘度也在增加, 膜层厚度产生变化^[7], 导致增透峰位向长波长方向移动。表 3 为不同陈化时间的样品的增透区中心波长(λ)及相应膜厚。

Table 3

sample	0	1	2	3	4
λ (nm)	475	580	690	840	1000
thickness (nm)	97	118	140	171	204

由增透图和粒度分析显示可知, 在可见光波段增透, 较为理想的粒度分布在 10~ 20 nm, 且分布范围越窄越有利于提高增透效果。

结 论 1) 在碱性催化条件下, 随陈化时间的增加, 颗粒度逐渐长大, 有一个最佳增透效果的陈化时间, 在此时稳定溶胶(回流除催化剂)进行拉膜最佳。2) 随着溶胶中颗粒的长大, 粒度的分布范围变宽, 一定时间后出现明显的双峰分布。3) 溶胶的粒度分布在 10~ 20 nm 范围时, 颗粒基本是独立分布, 无链状的团簇, 出现较好的增透效果。

参 考 文 献

- [1] I. M. Thomas, High power laser damage threshold porous silica antireflective coating. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(9): 1481~ 1483
- [2] I. M. Thomas, A novel perfluorinated AR and protective coating for KDP and other materials. Laser-induced damage in optical materials. *Proc. SPIE*, 1990, **1441**: 294~ 303
- [3] H. G. Floch etc., Sol-gel broadband antireflective coating for advanced laser-glass amplifiers. Sol-Gel Optics III. *Proc. SPIE*, 1994, **2288**: 14~ 24
- [4] P. F. Belleville etc., Ammonia-hardening of porous silica antireflective coating. Sol-gel optics III. *Proc. SPIE*, 1994, **2288**: 25~ 32
- [5] Ryoji Takahashi, Naohiro Soga, Effects of aging and solvent exchange on pore structure of silica gels with interconnected micropores. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1995, **189**: 66~ 76
- [6] M. A. Fardad, F. Horowitz, etc., Effects of H₂O on structure of acid-catalysed SiO₂ sol-gel films. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1995, **183**: 260~ 267
- [7] M. C. Matos, A. R. Carvalho, R. M. Almeida Influence of processing parameters on the thickness of sol-gel silica films. Sol-Gel optics II. *Proc. SPIE*, 1992, **1758**: 37~ 44

Effect of Particles Distribution on Antireflectivity of the Coatings

Tang Jiamiao Zhu Congshan

(Shanghai Institute of Optics & Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Fan Wenhao Wu Dong Sun Yuhao

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Shanxi Institute of Coal Chemistry,
The Chinese Academy of Sciences, Shanxi 030001)

(Received 19 July 1996; revised 12 December 1996)

Abstract The particles distribution in the sols were investigated. Antireflective coating were prepared by sol-gel methods with different particles distribution in sols by dip-coating. The effect of particles distribution on anti-reflectivity was observed. The optimal particles distribution in the sol for antireflective coating was given.

Key words Sol-Gel, TEOS, antireflective coating, particles distribution.