

# 溶胶-凝胶法制备高强度二氧化硅增透膜的研究

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)

**摘 要** 以正硅酸乙酯(TEOS)为原料,用溶胶-凝胶(SOL-GEL)法在碱性催化条件下制备二氧化硅膜,经氨气氛和热处理工艺,提高了二氧化硅增透膜的抗擦拭和抗氙灯辐照能力,可用于激光器泵浦光学元件的增透。在 570~ 800 nm 范围内,双面涂膜的 K9 玻璃的平均透过率可提高到 98% 以上。

**关键词** 溶胶-凝胶, 二氧化硅, 增透膜, 增强。

## 1 引 言

溶胶-凝胶法制备的光学元件表面增透膜与化学汽相沉积(CVD)、物理汽相沉积(PVD)镀膜相比有诸多优点,如可不受基底材料的限制,可以大面积异型成膜,抗激光损伤阈值高等<sup>[1, 2]</sup>。这种增透膜已在激光器件中广泛应用。但是,在某些应用方面,还要求膜层具有特殊的性能,例如,为了提高高功率激光泵浦效率,要求泵浦灯管壁及工作物质防护隔板均镀以增透膜,以消除菲涅耳反射。这种增透膜不仅具有很高的减反射效果,同时必须能经受反复清洗擦拭和强光辐射而不损坏。国外几个以激光核聚变为目标的高功率激光实验室都已将研制这类高性能的溶胶-凝胶光学膜列为关键技术<sup>[3- 5]</sup>。

本工作即以上述应用为目标,采用特定的方法,研制了高透过率且耐高功率氙灯辐照和反复擦洗的溶胶-凝胶光学膜。

## 2 膜的制备

高强度的 SiO<sub>2</sub> 增透膜的制备过程如图 1 所示。整个过程分为溶胶的制备,基片的准备,以及涂膜和膜的强化处理四个步骤。

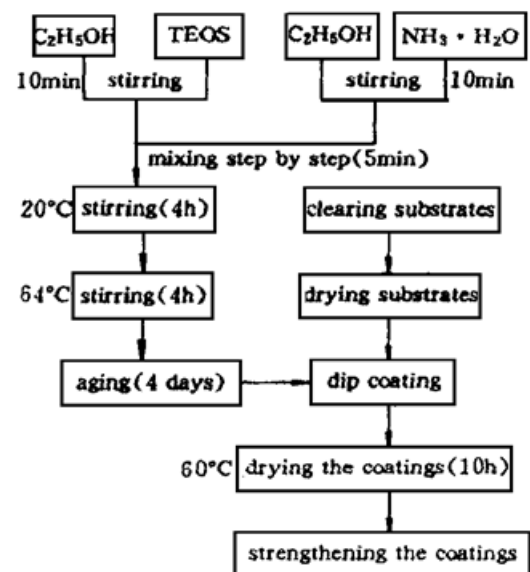


Fig. 1 Preparation process of strengthened antireflective coatings

## 2.1 溶胶的制备

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。将乙醇分成均匀的两份, 分别与正硅酸乙酯和氨水混合, 磁力搅拌 10 min 后, 将氨水的醇溶液逐渐滴入到正硅酸乙酯的醇溶液中, 边滴边搅拌(5 min)。然后在室温下搅拌 4 h, 放入烘箱中 ( $60^\circ\text{C}$ ) 搅拌 4h, 取出后停止搅拌, 放入干燥瓶中静置 4 天。

## 2.2 基片的准备

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。

## 2.3 膜的制备

用提拉法制备薄膜。分别以如表 1 所示不同的提拉速度制备在可见光谱区增透的光学膜。考虑到提拉速度太快, 易引起不均匀, 故须选择合适的速度。提拉两至三次(如表 1)。两次提拉操作的时间间隔 5 min, 以便使前面的膜不会在后面提拉时, 被溶胶冲去。

Table 1. Dip coating speeds

No.	1	2	3	4
coating speed	65 mm/min coating one time	4.73 mm/min, coating one time 65 mm/min, coating one time	4.73 mm/min, coating two times 65 mm/min, coating one time	4.73 mm/min, coating one time 65 mm/min, coating two times

## 2.4 膜的强化处理

将制备好的样品, 放入烘箱中 ( $60^\circ\text{C}$ ) 烘 10 h, 去除样品中的吸附水和醇, 然后在氨气气分中, 缓慢升温, 至  $200^\circ\text{C}$  保温一定时间后自然冷却至室温。其过程如图 2 所示。通氨气是为保证碱性气分。排出的氨气被水吸收。图中 1 是玻璃管, 2 是炉子, 3 是样品, 4 是温控系统, 5 是水, 6 是压力计。

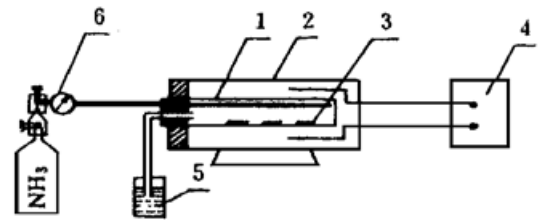


Fig. 2 Heat treatment oven under base environment

## 3 性能测试

### 3.1 耐擦伤性能

让经强化处理的拉膜样品吸附一些尘埃, 然后用棉纱蘸乙醇擦洗掉尘埃, 重复 30 次, 并测试擦洗前后光学透过率变化。

### 3.2 耐氙灯泵浦性能

经强化的拉膜样品置于一激光腔体内激光工作物质所在的位置, 氙灯作为辐照源, 脉冲放电时间为  $600 \mu\text{s}$ , 放电重复率为 1 脉冲/6 分钟, 氙灯管表面负载为  $16.7 \text{ J/cm}^2$ , 分别测试辐照 400、750、1000 次后及未辐照前的透过率。

### 3.3 光学透过率

仪器型号为 PERKIN-ELMER lambda9 UV/VIS/NIR spectrophotometer。图 3 至图 6 分别是各种不同实验条件下的透过率曲线。

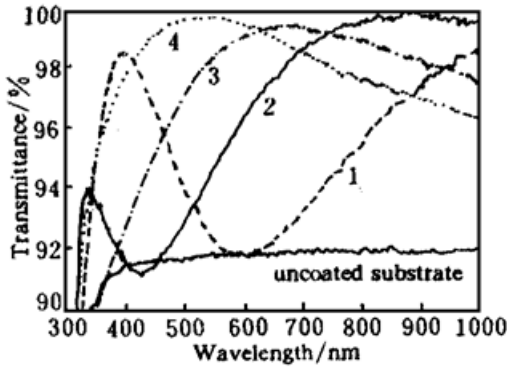


Fig. 3 Transmission spectra of the coatings with different dipping speeds  $V_i$  ( $V_1 > V_2 > V_3 > V_4$ )

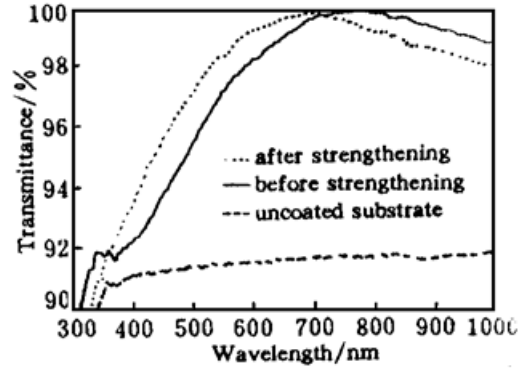


Fig. 4 Transmission spectra of the coatings before and after strengthening

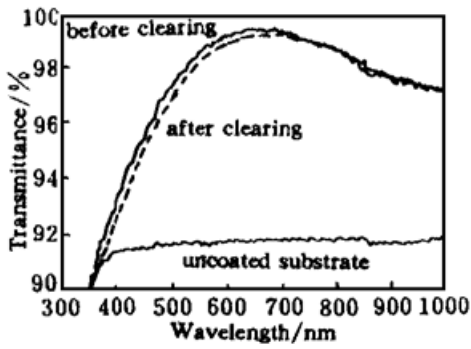


Fig. 5 Transmission spectra of the strengthened coatings before and after abrasive/scratch test

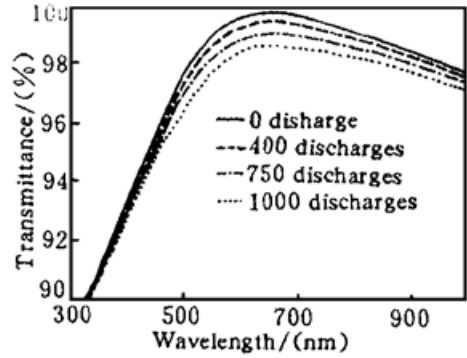


Fig. 6 Transmission spectra of the strengthened coatings before and after irradiation

## 4 结果与讨论

### 4.1 膜层增透原理

从图 2 可见，在前述的实验条件下，由碱性催化的溶胶-凝胶光学膜的最佳透过率可达

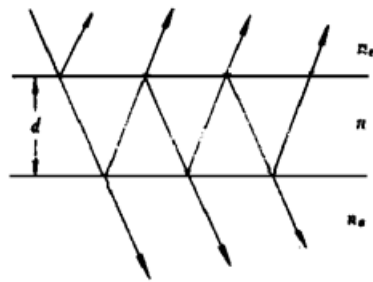


Fig. 7 Reflection behaviour on the coated substrate

到 99.8%。众所周知，由于菲涅耳反射的原因，普通的光学玻璃的透过率一般不超过 92%。对于单层膜如图 7 所示，在入射介质  $n_0$  和  $n$  基底介质  $n_s$  之间，涂一层厚度为  $d$ 、折射率为  $n$  的薄膜。设一束单色平行光由  $n_0$  以入射角  $\theta$  入射到膜层之后，则在两介面之间进行多次反射的光，将发生多光束干涉。设  $n_0$  和  $n$  界面反射系数为  $\gamma_1$ ； $n$  和  $n_s$  界面反射系数为  $\gamma_2$ ； $n$  和  $n_0$  界面反射系数为  $\gamma$ 。经过严格的推导<sup>[6]</sup>，可得单层膜反射率

$$R = (\gamma_1^2 + 2\gamma_1\gamma_2 \cos 2\delta + \gamma_2^2) / (1 + 2\gamma_1\gamma_2 \cos 2\delta + \gamma_1^2\gamma_2^2),$$

式中  $2\delta$  为相邻两相干光束的位相差。对于光学厚度  $nd = \lambda/4$  膜在垂

直入射时  $2\delta = \pi$ ，则得

$$R = (n_0n_s - n^2)^2 / (n_0n_s + n^2)^2$$

对于普通的物理气相沉积镀膜，一般作为增透膜最低折射率的材料  $MgF_2$ ， $n = 1.38$ 。当 K9 玻璃基片的折射率  $n_s = 1.52$ ，入射介质为空气时， $n_0 = 1$ ，代入计算可知，最理想的透过率为  $T = 98.7\%$ 。用碱催化溶胶-凝胶法制备增透膜时，溶胶为纳米级二氧化硅为主体的悬浮液，得到的增透膜为二氧化硅微粒淀积。尽管二氧化硅玻璃本身的折射率为 1.46，但在碱性催化

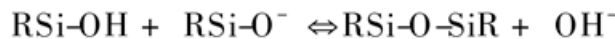
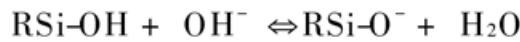
条件下，所制得的二氧化硅膜层为一多孔结构，孔径小于 10 nm。由于大量微孔的存在，使得膜层的平均折射率降低到 1.22，根据此值计算，理想的透过率可达到 99.9%。但实际由于各种因素如较大孔隙引起的光散射、膜层及基片表面的起伏引起的漫反射等，使得实际增透效果只达到 99.8%。

### 4.2 提拉速度与透过率关系

拉膜时，提拉速度不同，制得的膜厚度也不同。在固定溶液粘度的条件下，二氧化硅微粒沉积速率也基本不变。提拉速度愈快时，膜层愈薄，反之亦反。膜厚  $d = 0.94 x u^{2/3}$ ， $x$  参量由溶胶的粘度、表面张力、密度、基片等参量决定， $d$  为膜厚， $u$  为提拉速度<sup>[7]</sup>。对于单层膜， $R = (n_{on} - n)^2 / (n_{on} + n)^2$ 。当反射率  $R$  为零时， $n = (n_s)^{1/2}$ ， $nd = \lambda/4$ 。其中， $\lambda$  为增透区的中心波长。不同的提拉速度，得到不同厚度的薄膜，中心波长也不同。因而可通过控制提拉速度(或几个速度的组合)，来控制膜厚，移动增透峰值。根据增透峰值的位置也可以计算出膜层的厚度。在图 3 中，曲线 1 的提拉速度是 65 nm/min，其厚度为 106 nm。曲线 2 对应的膜厚是 136 nm，曲线 3 对应的膜厚是 182 nm。由膜厚与提拉速度的上述关系来计算样品 2 和 3 的膜厚，样品 2 和 3 的膜厚应分别为 124.5 nm 和 143 nm，比实际厚度薄，这主要是由于基片表面的变化引起的。在第一次拉膜后，基片表面已有一层膜，这层刚由溶胶变为凝胶的膜与溶胶的浸润力显然较之与基片的浸润力大，故膜厚有所增加。

### 4.3 膜层强化原理

在碱性催化条件下，溶胶中有大量的悬浮颗粒，这些颗粒主要是含有 -OH 基的 SiO<sub>2</sub> 粒团。用提拉法得到的凝胶膜，膜层中吸附一些 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH，在 60℃ 的烘箱中烘烤后，已基本挥发掉，形成多孔的 SiO<sub>2</sub> 基结构，这时膜层已具有增透效果(见图 3)。但膜层与基片主要是物理吸附，因而很容易被擦去。在碱性气氛中热处理，产生如下补充反应：



首先 OH<sup>-</sup> 与粒团中 -OH 基作用，产生 H<sub>2</sub>O，粒团中 -OH 基脱 H 后，有利于 Si-O-Si 键的加强以及膜和基片表面 Si-O-Si 链的形成，从而使增透膜得到增强。图 8 是在碱性热处理前后，膜层凝胶的红外光谱。图中 1050 cm<sup>-1</sup> 处是 Si-O-Si 的伸缩振动峰，460 cm<sup>-1</sup> 是 Si-O-Si 的弯曲振动峰，960 cm<sup>-1</sup> 处对应的是 Si-OH 的伸缩振动峰。在碱性热处理后，代表 Si-O-Si 峰 的强度增强了，而 Si-OH 的振动峰几乎消失了。这表明，膜层经过碱性热处理后，进一步加强了 Si-O-Si 网络，使得膜层强度增加。其原理如图 9 所示。

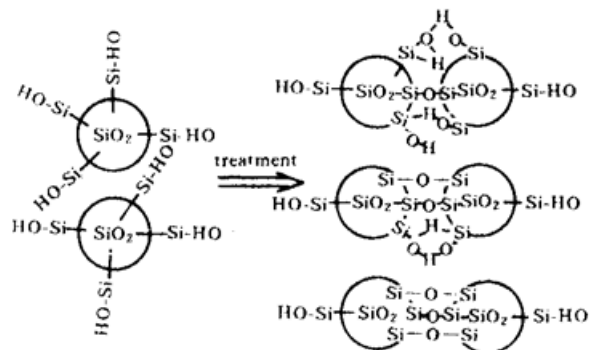
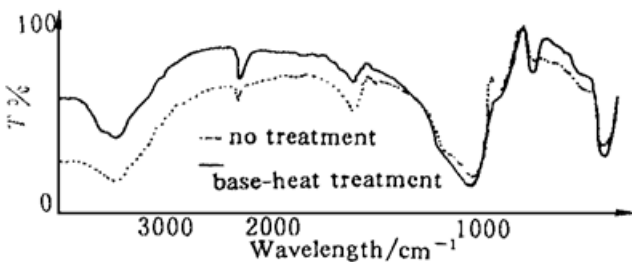


Fig. 8 Comparison of FT-IR spectra of the gel before and after treatments

Fig. 9 Mechanism of base-heat treatment effect to the coatings

#### 4.4 膜层强化对透过率的影响

从图 4 可以看到,膜层强化后,透过率在 700 nm 附近有一交叉点,在这一点之左对应波长处的透过率增加了,而在这点之右的透过率下降了。这一情况主要是由于膜层强化时,凝胶膜中残存的 Si-OH 基脱水形成 Si-O-Si 网络过程中,引起膜层的厚度的略微变化(变薄)。这一变化引起透过率曲线向短波长方向移动,增透曲线的峰值从 770 nm 附近移动到 690 nm 附近。但膜层增透效果基本没有变化。

#### 4.5 机械擦洗和氙灯辐照对膜层增透的影响

由图 5 和图 6 可见,经多次机械擦洗和氙灯辐照后的膜层,其增透性能基本保持不变。透过率的轻微降低主要是膜层表面有所损伤,从而增加表面散射所致。但是,即使经过 1000 次的高能氙灯辐照,强化后的增透膜在激光工作物质——钕激光材料——的有效泵浦光谱范围内(570~ 800 nm)的平均透过率仍可保持在 98% 以上。据此,这种增强型的增透膜可用于泵浦氙灯管壁增透,以及核聚变用高功率激光系统中主放大器内工作物质与组合氙灯间大面积防护隔板的增透,这对于提高泵浦效率是有实际应用意义的。

**结 论** 1) 采用碱催化的溶胶-凝胶方法和氨气氛下的热处理工艺,制备了可耐受机械擦洗和高能氙灯辐照的宽光谱增透膜。在钕激光工作物质的有效泵浦光谱范围内,平均透过率可达 98% 以上; 2) 上述增透膜可应用于高能激光系统中,以提高泵浦效率。

本工作的部分实验得到黄国松先生和张伟清先生等的指导和帮助,在此一并致谢。

#### 参 考 文 献

- [1] H. G. Floch, P. F. Belleville, Optical thin films from the sol-gel process. *Proc. SPIE*, 1994, **2253**: 764 ~ 785
- [2] I. M. Thomas, High power laser damage threshold porous silica antireflective coating. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(9): 1481~ 1483
- [3] I. M. Thomas, A novel perfluorinated AR and protective coating for KDP and other materials. *Proc. SPIE*, 1990, **1441**(Laser-Induced Damage in Optical Materials): 294~ 303
- [4] Ian M. Thomas, Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in reflective index from 1.22 to 1.44. *Appl. Opt.*, 1992, **31**: 6415~ 6418
- [5] P. F. Belleville, H. G. Floch *et al.*, Ammonia-hardening of porous silica antireflective coatings. *Proc. SPIE*, 1994, **2288**(Sol-Gel Opt III): 25~ 32
- [6] 唐晋发, 顾培夫, 薄膜光学与技术, 北京, 机械工业出版社, 1989, 42~ 63
- [7] C. J. Brinker, *Sol-Gel Science*, New York, Academy Press, Inc., 1990: 792~ 793

## Study on the Strengthened Antireflective Coatings Prepared from Sol-Gel Process

Tang Jiamiao      Zhu Congshan

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

(Received 29 November 1996; revised 28 March 1997)

**Abstract** High antireflective coatings were dip-coated by sol-gel method with tetraethylorthosilicate (TEOS) as precursor and ammonia as catalyst. Base-heat treatment was used to strengthen the coatings. The strengthened coatings possess remarkable abrasive/scratch and irradiative resistance. The coatings can be used on the optical pumping elements in high power laser system. The obtained average transmittance of the coatings within 570~ 800 nm band can be increased up to more than 98%.

**Key words** sol-gel, SiO<sub>2</sub>, Antireflective coating, strengthening.