

溶胶-凝胶法制备 ZrO_2/SiO_2 双层减反硬膜

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 以锆酸丙酯 $[Zr(OPr)_4]$ 、正硅酸乙酯 (TEOS) 为原料, 用溶胶-凝胶 (sol-gel) 提拉法涂膜, 制备高透过的 $\lambda/4 \sim \lambda/4$ 型 ZrO_2/SiO_2 双层减反膜。该减反膜的表面均匀, 均方根 (RMS) 粗糙度为 1.038 nm, 平均粗糙度 (RA) 为 0.812 nm。制备的双层减反膜具有很好的减反效果, 在石英玻璃基片二面涂膜, 在激光三倍频波长 351 nm 处透射比达到 99.41%, 比未涂膜石英玻璃基片的透射比提高了 6.14%; 在基频波长 1053 nm 处透射比达到 99.63%, 比未涂膜 K9 光学玻璃基片的透射比提高了 7.67%。膜层具有较高的激光损伤阈值, 在激光波长为 1053 nm, 脉冲宽度为 1 ns 时, 薄膜的激光损伤阈值达到 16.8 J/cm²。膜层具有良好的耐擦除性能。

关键词 薄膜光学; 溶胶-凝胶; 双层减反; ZrO_2/SiO_2 ; 耐擦除

中图分类号 TG 146.4 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092902.0556

Preparation of ZrO_2/SiO_2 Antireflective Hard Coating from Sol-Gel Processing

Li Haiyuan Tang Yongxing Hu Lili

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

Abstract A type of quarter-wavelength two-layer antireflective hard coating has been developed by sol-gel dipping method with zirconium n-propoxide $[Zr(OPr)_4]$ and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors. The coating possesses smooth and even surface, its root-mean-square roughness is 1.038 nm and the average roughness is 0.812 nm. For the silica glass substrate with two sides coated with the above coating, the transmittance at 351 nm, the third harmonic of 1053 nm, is 99.41%, which is improved by 6.14% than that of the uncoated material. For the double-side-coated K9 substrate, the transmittance at 1053 nm is about 99.63%, which is improved by 7.67%. The laser damage threshold of the coating is 16.8 J/cm², for 1053 nm wavelength and 1 ns pulse width. The coating has well antireflective and scratch-resistant performance, as well as high damage threshold.

Key words thin film optics; sol-gel; two-layer antireflective; coating; ZrO_2/SiO_2 ; scratch-resistant

1 引 言

溶胶-凝胶薄膜具有纯度高、制备成本低、厚度容易控制、激光损伤阈值高等优点, 是溶胶-凝胶技术中最有前途的应用之一^[1], 可用于玻璃、晶体、陶瓷、金属以及塑料等表面涂膜, 以改善或改变其光学、电学、化学以及机械等性能。真空法镀膜在膜层制备、性能研究、膜系设计等方面发展迅速^[2~5], 而

溶胶-凝胶薄膜具有高的抗激光损伤能力, 在强激光领域得到重要应用^[6~8], 尤其是应用于“激光惯性约束聚变” (Inertial confinement fusion, ICF) 驱动器-高功率固体激光系统中。

我国现在运行使用的第二代 ICF 激光驱动器“神光 II”中, 我们制备的多孔二氧化硅减反膜已应用于 KDP 晶体、石英玻璃透镜等光学元件, 具有良

收稿日期: 2008-05-09; 收到修改稿日期: 2008-08-15

基金项目: 国家 863 计划(863-804)资助课题。

作者简介: 李海元(1977—), 男, 助理研究员, 博士生, 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

好的光学性质和高激光损伤阈值的优点^[9]。但是该膜层为多孔性结构,容易吸附周围环境中的有机污染物而降低寿命,且其机械强度差,当被触摸或擦拭时,易损伤或被擦除。若能以致密的具有高机械强度的耐擦除硬膜替代,具有重大意义。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,在高功率激光器有应用前景^[7]。溶胶-凝胶 ZrO_2 高折射率膜层的制备以无机氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)为前驱体的文献报道较多^[10~11],而以有机锆醇盐为前驱体制备的文献报道较少。

以锆酸丙酯(质量比 70% 丙醇溶液)为前驱体制备高折射率 ZrO_2 膜层,以酸催化 SiO_2 膜层为低折射率膜层,制备 $\lambda/4 \sim \lambda/4$ 双层减反膜。该膜层具有高的减反效果、高的激光损伤阈值和良好的耐擦除性能。

2 实 验

2.1 溶胶的制备

用锆酸丙酯为前驱体,以乙酰丙酮(化学纯)为络合剂,在盐酸的酸性催化下于无水乙醇(优级纯)溶剂中水解制备溶胶。在磁力搅拌条件下,将锆酸丙酯、乙酰丙酮、盐酸(化学纯)按摩尔比 1:3:0.1 依次加入到溶剂无水乙醇中,调节无水乙醇量,制备出质量比 3% 和 6% 溶胶,密封搅拌 5 h,室温陈化 1 天。

在磁力搅拌作用下,将正硅酸乙酯(化学纯)、去离子水、盐酸按摩尔比 1:4:0.01 依次加入溶剂无水乙醇中,调节无水乙醇量,制备出质量比 3% 和 6% 溶胶,密封搅拌 5 h,室温陈化 4 天以上。

将 K9 光学玻璃和石英玻璃基片用去离子水清洗干净后,在自制的提拉镀膜机上,采用提拉法涂膜。

膜层的光学透射比和反射率用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambad 900 UV/VIS/NIR 光谱仪测试;采用美国 ZYGO 公司制造的 Maxim 3D 5700 表面轮廓仪测试膜层的表面粗糙度。

3 结果与讨论

3.1 膜层折射率

由于涂制膜层的目的是分别在基频 1053 nm 和三倍频 351 nm 处减反,选用简单的 $\lambda/4 \sim \lambda/4$ 膜系^[12]。在该膜系中,若使波长 λ_0 的反射光减至接近于零,膜层和基片的折射率需满足关系式

$$n_1 = (n_2^2/n_3)^{1/2}, \quad (1)$$

其中 n_1 、 n_2 、 n_3 分别为低折射率膜层、高折射率膜层和基片的折射率值。在涂制 1053 nm 减反膜采用 K9 光学玻璃基片,折射率为 1.52。考虑到 K9 玻璃对 351 nm 波长激光有吸收,在涂制三倍频 351 nm 减反膜时采用石英玻璃基片,折射率为 1.46。

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^[12]

$$n_t = \frac{\sqrt{(1+\sqrt{R})n_o n_s}}{\sqrt{(1-\sqrt{R})}}, \quad (2)$$

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。

表 1 为测试算出的膜层折射率值,其中质量比 3% 和 6% 的膜层的折射率分别在 351 nm 和 1053 nm 处测得。由此测得的质量比 3% 膜层折射率与 $\lambda/4 \sim \lambda/4$ 膜系中零反射的条件不匹配,高折射率膜层折射率偏高或低折射率膜层的折射率偏低。采用 ZrO_2 溶胶与 SiO_2 溶胶复合的方法制备折射率适中的高折射率膜层。

表 1 膜层折射率

Table 1 The refractive index of coatings

	$w(\text{ZrO}_2) = 3\%$	$w(\text{ZrO}_2) = 6\%$	$w(\text{SiO}_2) = 3\%$	$w(\text{SiO}_2) = 6\%$
Refractive index	1.81	1.78	1.45	1.44

将质量比 $w(\text{ZrO}_2) = 3\%$ 的溶胶与 SiO_2 溶胶按不同的比例混合,密封搅拌 5 h,陈化两天后涂膜。图 1 表示了膜层的折射率与 SiO_2 体积分含量的关系图(薄膜经 200℃ 热处理 5 h)。从图可以看出,复合膜的折射率随酸催化 SiO_2 含量的增加基本上呈线性减小趋势。根据 $\lambda/4 \sim \lambda/4$ 膜系的零反射时膜层和基片的折射率关系式,我们采用的三倍频减反

膜高折射率膜层的折射率为 1.75,溶胶中 SiO_2 体积含量为 12.2%。

3.2 膜层透射比

图 2(a)为经 200℃ 热处理的三倍频双层减反膜透射比曲线。从图可看出,在石英玻璃基片二面涂膜,在激光三倍频波长 351 nm 处透射比达到 99.41%,比未涂膜石英玻璃基片的透射比提高了

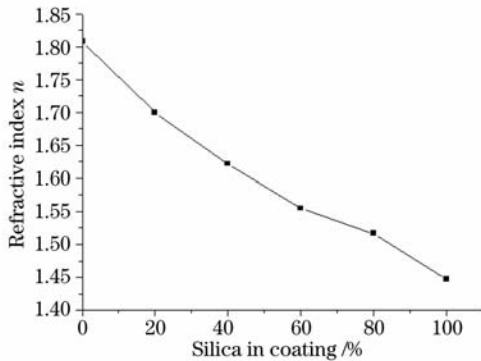
图 1 膜层折射率随 SiO₂ 体积含量变化图

Fig. 1 Refractive index of coating versus silica volume percentage

6.14%。

图 2(b) 为基频双层减反膜透射比曲线, 在基频波长 1053 nm 处透射比达到 99.63%, 比未涂膜 K9 光学玻璃基片的透射比提高了 7.67%。图 2 的结果显示, 涂制的 ZrO₂/SiO₂ 双层减反膜可以使石英玻璃和 K9 光学玻璃达到很好的减反效果。

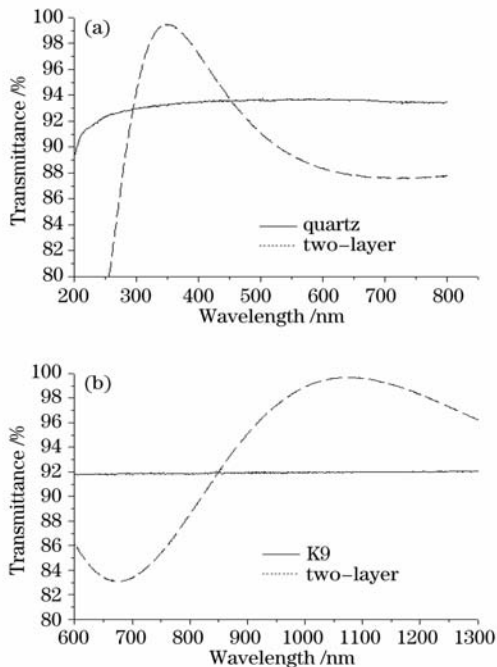


图 2 三倍频(a), 基频(b)双层减反膜透射比曲线

Fig. 2 Transmittance of 3ω (a), 1ω (b) two-layer coating

3.3 膜层的表面粗糙度

膜层的表面粗糙度是大型激光器光束精密化的重要指标。图 3 为基频双层减反膜的面型图, 其中图 3(a) 为膜层的表面面型, 图 3(b) 为膜层中某一截面的膜面起伏状况。

由图 3 可以看出, 膜层的表面起伏较小, 表面粗糙度小。测试结果表明, 膜层厚度的均方根粗糙度 (RMS) 为 1.038 nm, 平均粗糙度 (RA) 为 0.812 nm, 测试截面膜的厚度 RMS 值仅为 0.922 nm, RA 仅为 0.760 nm。膜层的表面粗糙度数据能够满足大型激光器精密化的要求。

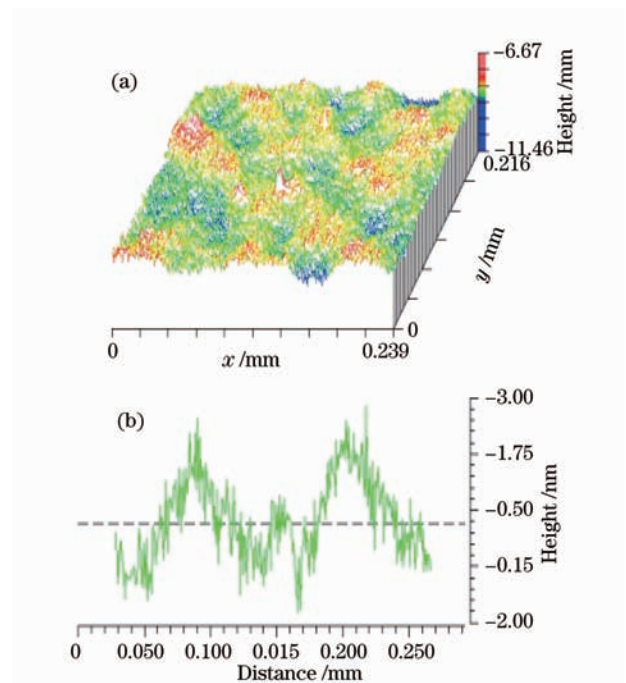


图 3 膜层面型图。(a) 表面面型; (b) 截面起伏状况

Fig. 3 Morphology of antireflective coating.

(a) Surface; (b) surface cross section

3.4 膜层的激光破坏阈值

膜层的激光损伤阈值在高功率激光器研制中是一个极为重要指标, 也是影响高功率激光薄膜元件能否使用以及元件使用寿命的主要原因。在专用的激光损伤阈值测试平台上采用 1-on-1 打点与损伤激光几率的方法进行测试, 在激光波长为 1053 nm, 脉冲宽度为 1 ns 时, 测出经 200 °C 热处理的基频双层减反薄膜的激光损伤阈值达到 16.8 J/cm²。

3.5 膜层的耐擦除性能

膜层涂制后, 膜面不可避免会粘些灰尘或手印, 易影响膜层的减反效果。一般用脱脂棉蘸酒精擦拭, 这要求膜层应具有一定的耐擦性。我们采用蘸酒精的柔软绸布擦拭膜层, 并与碱催化多孔 SiO₂ 膜层以及经氨气氛化学处理多孔 SiO₂ 膜层^[13] 的耐擦性相比较, 擦拭结果见表 2。结果表明, 与多孔 SiO₂ 膜层相比, 制备的 ZrO₂/SiO₂ 双层减反膜具有良好的耐擦除性能。

表 2 膜层耐擦除实验结果

Table 2 Scratch-resistant test on coatings

Coatings	Porous SiO ₂	Porous SiO ₂ by ammonia treatment	ZrO ₂ /SiO ₂
Scrath-resistant	Removed easily	Removed difficultly	No change

4 结 论

采用溶胶-凝胶(sol-gel)法制备溶胶, 提拉法涂制高透过的 $\lambda/4 \sim \lambda/4$ 型 ZrO₂/SiO₂ 双层减反膜。制备的双层减反膜具有很好的减反效果, 在石英玻璃基片二面涂膜, 在激光三倍频波长 351 nm 处透射比达到 99.41%, 在基频波长 1053 nm 处透射比达到 99.63%。该减反膜的表面均匀, RMS 为粗糙度 1.038 nm, RA 为 0.812 nm。膜层具有较高的激光损伤阈值, 在激光波长为 1053 nm, 脉冲宽度为 1 ns 时, 薄膜的激光损伤阈值达到 16.8 J/cm², 且膜层具有良好的耐擦除性能。

参 考 文 献

- 1 C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer. Sol-gel science [M]. Academy Press, Inc. 1990, 787~
- 2 Ma Xiaofeng, Wang Dan, Liu Dingquan *et al.*. Design of non-polarizing broadband antireflection coating using equivalent layer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(3): 563~566
马小凤, 王丹, 刘定权等. 利用等效层的消偏振宽带减反膜设计[J]. *光学学报*, 2007, **27**(3): 563~566
- 3 Wei Chaoyang, He Hongbo, Shao Jianda *et al.*. Thermodynamics damage of optical coatings induced by absorbing inclusion thermal irradiation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(4): 809~812
魏朝阳, 贺洪波, 邵建达等. 吸收杂质热辐射诱导光学薄膜破坏的热力机制[J]. *光学学报*, 2008, **28**(4): 809~812
- 4 Wang Yanzhi, Zhang Weili, Fan Zhengxiu *et al.*. Analysis for accurately fitting the refractive index of SiO₂ thin film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5): 760~763
王胭脂, 张伟丽, 范正修等. SiO₂ 薄膜折射率的准确拟合分析[J]. *中国激光*, 2008, **35**(5): 760~763
- 5 Li Dawei, Xu Cheng, Zhao Yuan'an *et al.*. Delamination of

optical thin films induced by 1064 nm laser pulse[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5): 764~767

李大伟, 许程, 赵元安等. 1064 nm 激光脉冲致光学薄膜分层剥落损伤特性[J]. *中国激光*, 2008, **35**(5): 764~767

6 H. G. Floch *et al.*. Sol-gel optical coatings for lasers I [J]. *America Ceramic Society Bulletin*, 1995, **74**(10): 60~63

7 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

8 Zhang Weiqing, Tang Yongxing, Le 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): 220~223

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): 220~223

9 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

10 Zhang Qinyuan, Shen Jun, Wang Jun *et al.*. Sol - gel derived ZrO₂ - SiO₂ highly reflective coatings[J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, **2**: 319~323

11 Hua Bin, Si Jinhai, Kazuyuki Hirao *et al.*. Preparation and characterization of ZrO₂ - SiO₂ binary films for planar optical waveguides[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, **351**: 41~44

12 Tang Jinfa, Zhen Quan. Applied Film Optics [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1984. 115~124

唐晋发, 郑权. 应用薄膜光学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984. 115~124

13 Li Haiyuan, Tang Yongxing. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by sol-gel processing[J]. *Chinese Journal of 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