

高激光损伤阈值溶胶-凝胶 ZrO_2 薄膜

李海元, 唐永兴, 胡丽丽

(中科院上海光学精密机械研究所 高功率激光物理国家实验室, 上海 201800)

摘要: 采用醇热法水解氧氯化锆 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 制备 ZrO_2 溶胶, 提拉法涂膜。采用粘度、粒度分布、折射率、IR、DSC、AFM 等测试手段对溶胶和薄膜性能进行表征。结果表明, ZrO_2 溶胶颗粒的平均粒径为 18.9 nm, 薄膜经 300 °C 热处理后折射率可高达 1.95, 膜层表面均匀平整, 表面平均粗糙度仅为 0.561 nm, 膜层的激光损伤阈值为 14 J/cm² (1064 nm, 1 ns)。

关键词: 溶胶-凝胶; 激光损伤阈值; 薄膜; ZrO_2 ; $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)S2-185-03

1 引言

溶胶-凝胶技术作为材料制备的一门比较新的制备技术, 可以用来制备薄膜、超细粉体、纤维以及块体等不同形态的材料, 具有很好的应用前景。其中薄膜材料制备是溶胶-凝胶技术中研究使用最成功、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、化学以及机械等性质。

二氧化锆是一种具有高硬度、化学稳定、耐氧化等性能的金属氧化物, 用溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 薄膜及性能的研究已引起国内外学者的兴趣。I. M. Thomas^[2]采用溶胶-凝胶工艺制备 ZrO_2/SiO_2 高反射 (HR) 膜层, H. G. Floch^[3]在法国 Limeil 国家实验室亦进行了相关的溶胶-凝胶高反膜的研究, 主要用 $AlOOH$, ZrO_2 和 HfO_2 等材料制备高折射率膜层。国内沈军^[4]等用水热法水解氧氯化锆 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 制备出高折射率 ZrO_2 薄膜。以上制备的溶胶-凝胶 ZrO_2 薄膜的折射率在 1.5~1.72。

本研究旨在用醇热法水解氧氯化锆 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 制备出均匀的具有高激光损伤阈值和高折射率的 ZrO_2 薄膜。膜层的激光损伤阈值在激光器研制中是一个重要指标。 ZrO_2 薄膜折射率提高可减少高反膜系的层数, 在高功率激光膜层领域, 对多层减反膜的研制提供更大的选择范围。本文对 ZrO_2 薄膜的结构和性能进行了研究。

2 实验

2.1 ZrO_2 溶胶的制备

ZrO_2 溶胶通过氧氯化锆 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 在乙醇溶剂里加热水解而成。准确称取一定量的 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 加入到适量的无水乙醇中, 在室温下磁力搅拌 30 min 后, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 没有完全溶解, 将混合物加热到 85 °C 反应 20~25 min, 降至室温制得乳色透明溶胶。

2.2 ZrO_2 薄膜的制备

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

2.3 性能测试

溶胶的粘度用玻璃毛细管粘度计测量; 溶胶颗粒的粒度分布采用美国 Beckman Coulter 公司的 N4 PLUS Submicron Particle Size Analyzer 粒度分布仪测试; 膜层的光学反射率用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 900 UV/VIS/NIR 光谱仪测试; 膜层的红外光谱用美国 Thermo Nicolet 公司制造 NEXUS FT-IR 光谱仪测试; DSC 用德国 NETZSCH 公司的 STA 409PC 热分析仪测试; AFM 用韩国 PSIA 公司的 XE-100 原子力显微镜测试。

3 结果和讨论

3.1 溶胶的稳定性

通过测试溶胶的粘度随时间变化的规律性来判断溶胶的稳定性, 粘度变化影响溶胶的成膜性能。溶胶粘度随时间变化小, 则溶胶稳定, 即溶胶适于涂制均匀薄膜。图 1 为室温下溶胶粘度随时间变化曲线, 溶

收稿日期: 2007-11-22

基金项目: 国家高技术“863-804-2”资助 (2006AA842050)

作者简介: 李海元, 男, 1977 年生, 博士生, 中科院上海光学精密机械研究所, 上海 201800, 电话: 021-69918279, E-mail: haiyuanli@siom.ac.cn

胶粘度先降低后升高。刚配制的溶胶稍有浑浊，陈化几天后渐渐澄清，这可能是溶胶粘度降低的原因。由图可见，溶胶在 25 d 内的粘度变化不大，25 d 后有增大趋势，溶胶的涂膜有效期超过一个月，且一直呈澄清透明状。这说明制备的 ZrO_2 溶胶具有很好的粘度稳定性。

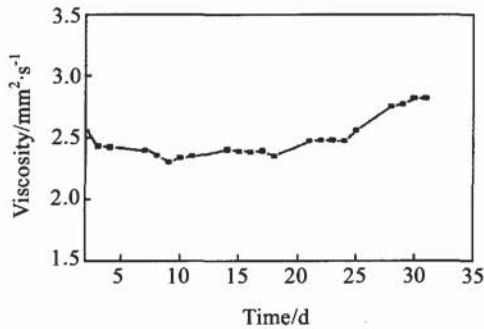


图 1 溶胶粘度随时间变化

Fig.1 The viscosity of sol with time

图 2 为溶胶陈化一周时颗粒粒度分布情况。颗粒的平均粒径为 18.9 nm。从图可看出，溶胶粒径分散性比较小，颗粒粒度分布集中，粒径主要分布在 20 nm 左右，且无大于 40 nm 的大粒径颗粒存在，说明溶胶稳定。

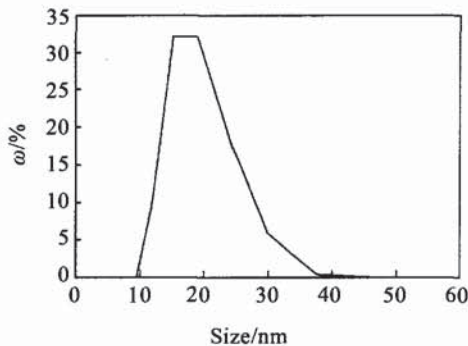


图 2 溶胶颗粒度分布

Fig.2 Diagram of particle size distribution of sol

3.2 膜层的结构

图 3 为 ZrO_2 薄膜经不同温度热处理后的 IR 光谱图。图中 609 cm^{-1} 处的吸收峰为 Zr-O 伸缩振动峰^[5]， 1105 cm^{-1} 处吸收峰为 Zr-O-Zr 弯曲伸缩振动峰^[6]， 1554 cm^{-1} 处吸收峰为 Zr-O-C 伸缩振动峰^[7]， 3360 cm^{-1} 处的宽光谱吸收峰为 OH 振动吸收峰^[8]。从图可看出，OH 振动吸收峰随温度的升高逐渐减弱，经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后基本消失，说明 OH 基团已被缩聚完全。Zr-O-C 伸缩振动峰随热处理温度的升高逐渐减弱，经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后吸收峰消失，表明有机残留物已被氧化分解。

由于脱羟基化和有机物的氧化分解，Zr-O-Zr 伸缩振动峰经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后吸收峰明显增强。

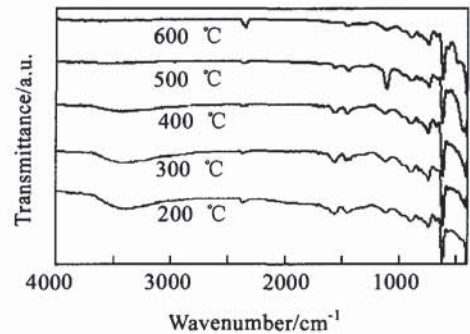


图 3 膜层经不同温度处理的 IR 光谱图

Fig.3 IR spectra of coatings at different temperatures

3.3 膜层的折射率变化

薄膜折射率通过测试单层膜（基片背面为毛面）的反射率，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

$$n_f = \frac{\sqrt{(1+\sqrt{R})n_o n_s}}{\sqrt{(1-\sqrt{R})}}$$

式中 n_f 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 4 为膜层的折射率随温度的变化曲线，图中折射率均为在波长 $450\sim 500\text{ nm}$ 波段所测。随热处理温度的升高，膜层内有机物分解挥发，薄膜收缩致密，折射率将升高。由图可看出， $300\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时，折射率高达 1.95，但当热处理温度继续升高时膜层折射率变化不大，说明 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 为膜层适宜的热处理温度。

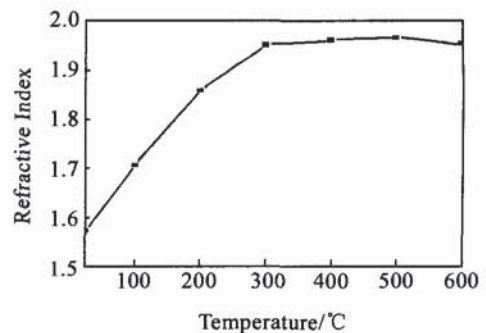


图 4 膜层经不同温度处理的折射率变化

Fig.4 The refractive index of coatings at different temperatures

3.4 热分析

图 5 为凝胶 TG/DSC 热分析图。凝胶的失重主要发生在 $50\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 范围，主要为有机物质挥发和有机基

团的分解所致, 在 500 °C 以上, 热失重减缓。在 500 °C 有一放热峰, 应为 Zr-OH 脱羟基生成 ZrO₂ 放热, 这与图 3 中经 500 °C 热处理 OH 振动吸收峰消失和 Zr-O-Zr 伸缩振动峰明显增强相对应。

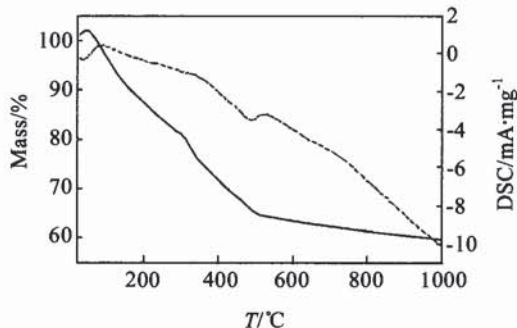


图 5 凝胶的 TG/DSC 谱图

Fig.5 TG/DSC curve of gel

3.5 膜层的表面形貌

图 6 为 ZrO₂ 薄膜经 200 °C 热处理的 AFM 表面形貌图。薄膜表面非常均匀平整, 表面粗糙度较小。由 AFM 图得到的表面平均粗糙度 (R_a) 为 0.561 nm, 可见膜层均匀性非常好。

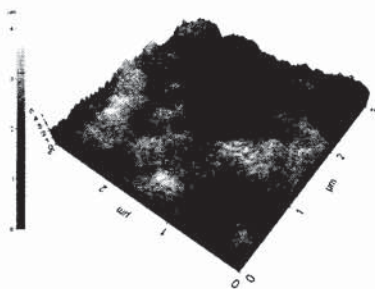


图 6 膜层的 AFM 形貌

Fig.6 AFM image of coating

3.6 激光损伤阈值

膜层的激光损伤阈值在高功率激光器研制中是一个重要指标。作者在本单位专用的激光损伤阈值测试平台上采用 1-on-1 打点的方法测出 ZrO₂ 薄膜的激光损伤阈值, 膜层的激光损伤阈值为 14 J/cm² (1064 nm, 1 ns), 同时测试的 JGS-1 石英玻璃的激光损伤阈值为 16 J/cm² (1064 nm, 1 ns)。

4 结 论

通过氧氯化锆在乙醇溶剂里加热水解制备了 ZrO₂ 溶胶, 溶胶粘度随时间变化比较小, 具有很好的粘度稳定性。溶胶颗粒粒径分散性小, 平均粒径为 18.9 nm; 薄膜经不同温度处理后具有较高的折射率, 经 300 °C 热处理后折射率可高达 1.95; 膜层表面非常均匀平整, 表面平均粗糙度仅为 0.561 nm, 膜层的激光损伤阈值为 14 J/cm² (1064 nm, 1 ns)。

参考文献 References

- [1] Thomas I M. *Appl Opt*[J], 1992, 31: 6145
- [2] Thomas I M. *Proc SPIE*[J], 1994, 2288: 50
- [3] Floch H G, Belleville P F. *Proc SPIE*[J], 1994, 2253: 764
- [4] Shen Jun, Zhang Qinyuan, Wang Jue *et al. Journal of Sol-gel and Technology*[J], 2000, 19: 271
- [5] Zhao Junping, Fan Wenhao, Wu Dong *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2000, 261: 15
- [6] Lin Yang, Cheng Jijian. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1989, 112: 442
- [7] Atik M, Aegerter M A. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1992, 147&148: 813
- [8] Tang Yongxing, Zhu Congshan, Zhang Weiqing *et al. Proc SPIE*[J], 1998, 3175: 451

Study of Sol-Gel ZrO₂ Thin Film with High Laser Damage Thresholds

Li Haiyuan, Tang Yongxing, Hu Lili

(High Power Laser Physics National Laboratory, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Shanghai 201800, China)

Abstract: ZrO₂ sol was prepared by controlling hydrolysis ZrOCl₂·8H₂O in heated alcoholic solution. The thin films were deposited by dip technique. The characterization of ZrO₂ sol was analyzed by viscosity, particle size analyzer, IR, DSC and AFM analysis. The results showed that the average size of sol particles was 18.9 nm; the refractive index of coatings treated at 300 °C was 1.95; the morphology of coatings surface was smooth, and its average roughness was only 0.561 nm. The laser induced damage threshold of ZrO₂ coating was 14 J/cm² (1064 nm, 1 ns).

Key words: sol-gel; laser induced damage threshold; thin film; ZrO₂; ZrOCl₂·8H₂O

Biography: Li Haiyuan, Candidate for Ph. D., High Power Laser Physics National Laboratory, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Shanghai 201800, P. R. China, Tel: 0086-21-69918279