

# SiO<sub>2</sub> 气凝胶薄膜常压制备与强化研究<sup>\*</sup>

吴广明<sup>†</sup> 鲁鸿雁 王 珏 沈 军 周 斌 张勤远 邓忠生

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2001 年 3 月 24 日收到, 2001 年 7 月 31 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶技术, 结合碱性催化和低表面张力溶剂交换以及非活性 CH<sub>3</sub> 基团置换修饰, 在常压条件下成功地制备了孔隙率为 77%、折射率为 1.12 纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 气凝胶薄膜. 采用氨和水蒸气混合气体热处理技术提高薄膜的耐磨性、附着力等力学特性. 使用透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)分别观察了溶胶的颗粒结构和薄膜表面形貌. 应用傅里叶变换红外光谱仪(FIR)研究了薄膜经表面基团修饰前后的红外吸收光谱以及后处理对薄膜红外 ω<sub>1</sub>(TO<sub>3</sub>)吸收峰位置和半宽度的影响. 采用椭偏仪测量薄膜的厚度和折射率. 耐摩擦和附着力测试表明: 混合气体热处理显著地增强了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶薄膜纳米结构. 薄膜结构增强归因于混合气体热处理产生的 SiO<sub>2</sub> 颗粒间更多的 Si—O—Si 键连接.

关键词: SiO<sub>2</sub> 气凝胶薄膜, 溶胶-凝胶技术, 纳米多孔结构

PACC: 4278H, 8115, 6160

## 1 引 言

气凝胶薄膜是一种新型的纳米多孔材料, 具有纳米结构可控、折射率可调、比表面积大等特点, 是目前折射率很小, 可调范围很大, 热导率、声传播速度极低的固体材料<sup>[1]</sup>. 在光学、热学、声学、微电子、高功率激光等领域作为宽带减反射、防眩光涂层、低介电常数绝缘层和超高速集成电路基片, 高激光损伤阈值透滤薄膜, 以及作为高效绝热涂层等, 因而, 具有广泛的应用前景<sup>[2-5]</sup>.

通常, 用溶胶-凝胶技术制备的薄膜, 由于从湿凝胶薄膜转变为干凝胶薄膜过程中, 凝胶孔隙中乙醇溶剂的蒸发, 导致凝胶薄膜的收缩, 因为在凝胶薄膜内表面上的大量 OH 基团互接近并发生脱水缩聚反应. 另一方面, 乙醇溶剂表面张力往往引起凝胶薄膜骨架变形, 网络结构塌缩, 孔隙率下降. 因此, 常规方法制备的薄膜纳米多孔结构不完整, 孔隙率低, 必须引入超临界干燥工艺技术, 在较高压力和温度下(对乙醇干燥, 压力和温度分别为  $63.79 \times 10^5$  Pa 和 243.1°C)消除气液界面, 防止表面张力的产生,

才能制备出高孔隙率的气凝胶薄膜<sup>[6]</sup>, 但此法复杂的工艺与高昂的成本、高压潜在的危险性以及不便于连续制备使其实际应用受到很大限制<sup>[7]</sup>.

近年来, 利用基团表面修饰的方法在常压下制备纳米多孔结构气凝胶薄膜已取得了突破性新进展<sup>[8]</sup>, 使得气凝胶薄膜材料又受到人们极大重视.

尽管如此, 气凝胶薄膜材料脆弱的机械强度将会影响其广泛应用. 至今, 很少见到有关提高溶胶凝胶技术制备的纳米多孔气凝胶薄膜耐刮擦、机械强度等力学性能的研究报道. Sepour 等人<sup>[9]</sup>报道了在二氧化硅溶胶中掺入有机聚合物制备耐磨性纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜. Haerid 和 Einarsrud 等人<sup>[10,11]</sup>则研究了 SiO<sub>2</sub> 凝胶薄膜在正硅酸乙酯、水与乙醇混合溶液中处理的强化过程. 另一方面, 氨气和空气中的热处理以及电磁波辐射处理也能增强这种薄膜的耐磨性和机械强度<sup>[12-15]</sup>, 但是这种后处理还不足以使薄膜达到在显示器件上应用所需的机械强度, 而且我们注意到了水蒸气也能增强溶胶-凝胶制备多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜的最新研究成果<sup>[16]</sup>. 另一方面, 这些后处理引起薄膜机械强度改善的微观机理还不清楚.

本文将在溶胶-凝胶技术基础上, 采用正硅酸乙

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 69978017, 59802007), 国家高技术惯性约束青年金(批准号: JCF98-15), 上海市科技发展基金(批准号: 98JC14003)资助的课题.

<sup>†</sup> 联系人, 电话 021-65982762, 传真 021-65986071, E-mail: gmingwu@online.sh.cn

酞(TEOS)为原料,结合低表面张力溶剂替换和非活性-CH<sub>3</sub>基团修饰置换,在常压条件下制备纳米多孔结构气凝胶 SiO<sub>2</sub> 薄膜.采用氨和水蒸气混合气体热处理增强薄膜耐磨等力学特性.使用 TEM,SEM,FTIR 以及椭偏仪等手段研究 SiO<sub>2</sub> 溶胶结构、气凝胶薄膜红外特性以及混合气体热处理强化机理.

## 2 实验过程

将正硅酸乙酯(TEOS)、氨水、乙醇在室温下按 1:2:40 的摩尔比例混合、搅拌约 30min,陈放 5—10d 后,在 80℃ 下回流 2—8h,形成溶胶,室温存放待用镀膜.在充满乙醇的环境中采用浸渍法制备 SiO<sub>2</sub> 薄膜,提拉速度控制在 10—20cm/min.基片为直径 3.5mm 双面抛光的硅片和光学玻璃,镀膜前对基片进行了严格的清洗.将刚形成的薄膜快速浸入环己烷溶剂中浸泡 3—8h,再用环己烷冲洗薄膜,然后将薄膜置于三甲基氯硅烷修饰剂中浸泡,取出后 70℃ 干燥 2h,最后将样品置于充满氨与水蒸气混合气体的石英玻璃管中,在 400℃ 热处理 30min.混合气体的压力略大于一个大气压.热处理装置见图 1.薄膜厚度约为 200nm.

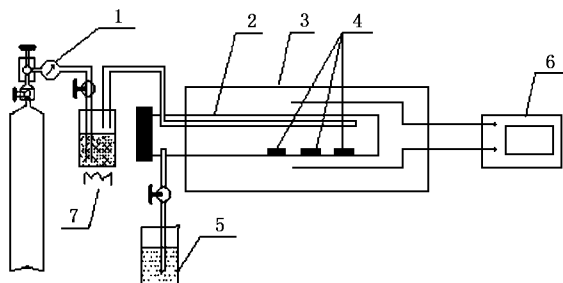


图 1 混合气体热处理装置示意图

1. 流量表, 2. 石英管, 3. 炉子, 4. 样品, 5. 水槽, 6. 温控仪, 7. 加热器

采用透射电子显微镜(TEM)(JEM-200CX)观察 SiO<sub>2</sub> 溶胶的颗粒结构,扫描电子显微镜(SEM)(Leica Cambridge S360)观测薄膜的表面形貌.使用傅里叶转换红外光谱仪(FTIR)(FTS-40 BIO-RAD)记录薄膜进行表面修饰前后以及后处理的红外吸收光谱,仪器分辨率为 2cm<sup>-1</sup>.薄膜的折射率以及厚度则由椭偏仪(TP-77)测量,波长为 632.8nm,测量精度为 1%.薄膜的耐磨性能和附着力采用 Floch 等人所用的测试方法<sup>[17]</sup>.耐磨性能测试:采用干燥的光学镜

头纸擦拭薄膜 100 次,肉眼观测膜层表面的损伤情况.精细观测采用 100 倍的光学显微镜.附着力测试:采用 1cm 宽熊猫牌胶带纸紧贴在薄膜表面,沿与薄膜表面成 45°快速揭下胶带纸,在同一处反复测试 50 次,每次采用新胶带纸,膜层损伤情况观测同上.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 TEM 观察

图 2 示出了制备的 SiO<sub>2</sub> 溶胶的平面观测 TEM 照片.可以看到 SiO<sub>2</sub> 溶胶具有颗粒状结构,颗粒尺寸约为十几个纳米,大小和形状基本均匀一致,而且也可观察到一些颗粒的团聚.

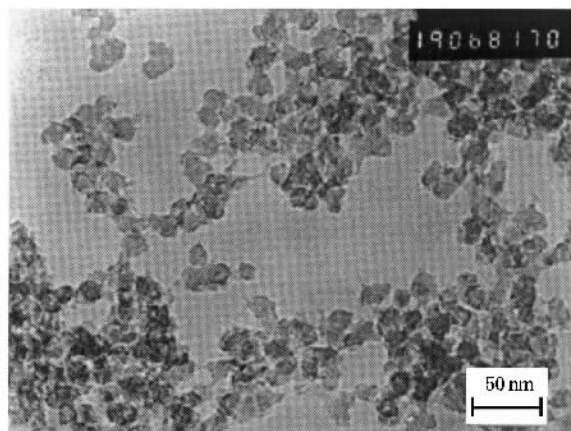
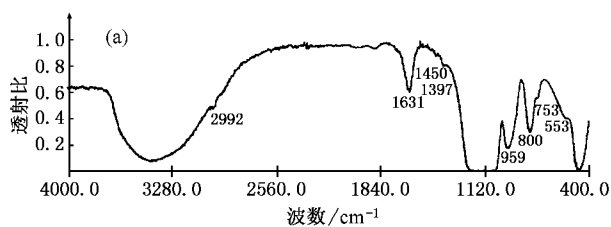


图 2 SiO<sub>2</sub> 溶胶的纳米颗粒结构

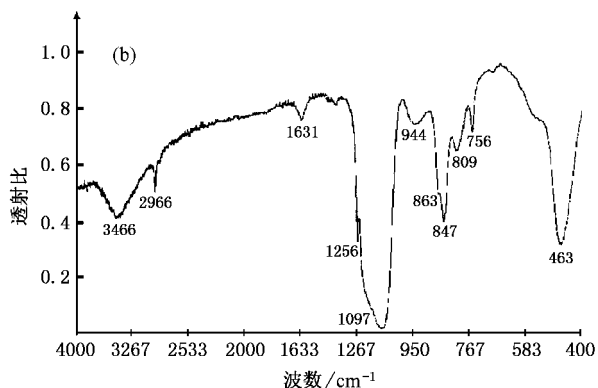
### 3.2 表面修饰

图 3 是经过 -CH<sub>3</sub> 基团置换修饰前后 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的红外吸收光谱. 3400cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰代表 OH 基团的反对称伸缩振动, 1630cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰表示 HOH 的弯曲振动, 1090, 800 和 460cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰分别为 Si—O—Si 键的反对称伸缩、对称伸缩和弯曲振动<sup>[18]</sup>, 950cm<sup>-1</sup>附近吸收峰则为 Si—OH 的伸缩振动. —CH<sub>3</sub> 基团修饰之前, 红外吸收基本仅存在上述吸收峰, 如图 3(a). 修饰之后, 不仅上述吸收峰仍然存在, 还出现了 2966, 1256, 863 和 847cm<sup>-1</sup>附近新的吸收峰, 如图 3(b). 这些吸收峰均是由 Si—CH<sub>3</sub> 键振动引起的<sup>[19]</sup>, 说明修饰之后气凝胶薄膜的骨架表面上接上了硅甲基, 而且比较 —CH<sub>3</sub> 基团修饰前后, 发现 Si—OH 键引起的吸收

( $950\text{cm}^{-1}$ 附近)修饰后减弱,表明  $\text{SiO}_2$  气凝胶薄膜纳米颗粒表面上含有的硅羟基降低. 另一方面,从图 3 还可发现,薄膜经过表面修饰以后,代表  $\text{SiO}_2$  结构的主要吸收峰位置也发生了较大变化. 除了弯曲振动吸收峰位置基本没有变化,反对称伸缩振动吸收峰由修饰前的  $1120\text{cm}^{-1}$ 附近移至  $1097\text{cm}^{-1}$ ,而对称伸缩振动吸收峰则从修饰前的  $800\text{cm}^{-1}$ 移至  $809\text{cm}^{-1}$ ,同时也可观察到  $\text{Si—OH}$  伸缩振动吸收峰也由修饰前的  $959\text{cm}^{-1}$ 移至  $944\text{cm}^{-1}$ . 这些吸收峰位置的变化表明了表面修饰引起了  $\text{SiO}_2$  结构的变化<sup>[20]</sup>,但是表面修饰引起吸收峰位置变化的内在机理有待于进一步研究.



(a) 表面修饰前



(b) 表面修饰后

图 3 经过溶剂交换和表面修饰前后红外光吸收谱

### 3.3 表面形貌观察

图 4 给出了气凝胶薄膜修饰前后表面的 SEM 照片. 可以很清晰地观察到修饰前后薄膜具有不同的表面结构. 修饰前薄膜表面致密,基本没有孔洞结构,而修饰后表面形貌发生了很大的变化,具有纳米多孔结构,并且孔径大小不一,从几个纳米到十几个纳米.

### 3.4 薄膜的折射率和孔隙率

表 1 给出了溶剂替换和  $-\text{CH}_3$  基团置换修饰对

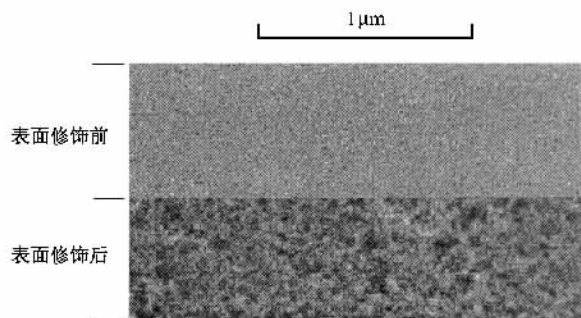


图 4 气凝胶薄膜修饰前后表面的 SEM 照片

薄膜孔隙率和折射率的影响. 薄膜孔隙率  $\rho$  应用下式从折射率的数值计算出来<sup>[20]</sup>:

$$\rho = \frac{n^2 - n_p^2}{n^2 - 1},$$

式中  $n$  为  $632.8\text{nm}$  处块体  $\text{SiO}_2$  的折射率,  $n = 1.458$ ,  $n_p$  为纳米多孔气凝胶薄膜的折射率.

从表 1 可以发现,经过溶剂交换和  $-\text{CH}_3$  基团置换修饰,薄膜折射率从 1.18 下降到 1.12,下降了 5.4%,孔隙率上升了 18%. 这些结果优于目前报道的实验结果<sup>[21]</sup>. 可见溶剂交换和基团置换能明显有效地提高薄膜的孔隙率.

表 1 薄膜经溶剂替换和表面修饰前后折射率和孔隙率

	折射率	孔隙率/%
修饰前	$1.180 \pm 0.012$	65.8
修饰后	$1.120 \pm 0.011$	77.4

### 3.5 后处理对红外吸收的影响

图 5 示出了刚制备的、空气中和混合气体中热处理的薄膜 FTIR 吸收光谱. 可以发现在所研究的波数范围内存在四个共同的吸收峰,分别位于  $1200$ ,  $1085$ ,  $950$  和  $800\text{cm}^{-1}$ 附近. 其中  $1085\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰代表了  $\text{Si—O—Si}$  键的伸缩振动, $950\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由  $\text{OH}$  基团引起的,归因于  $\text{Si—OH}$  键的伸缩振动吸收. 从图 5 可看出,对于刚制备的薄膜,在  $850\text{cm}^{-1}$ 附近有一吸收峰,由  $\text{Si—CH}_3$  引起的,空气和混合气体热处理后,此峰消失,表明在高温下  $\text{CH}_3$  基团被氧化掉. 同时,位于  $1088\text{cm}^{-1}$ 附近的  $\text{Si—O—Si}$  键伸缩振动吸收峰,热处理后移至  $1084.7\text{cm}^{-1}$ ,而混合气体热处理后则移到了  $1081\text{cm}^{-1}$ ,如图 6,非常接近于块体  $\text{SiO}_2$  玻璃的值<sup>[22]</sup>. 而且还可发现,  $\text{Si—O—Si}$  吸收峰的半宽度不

断增加。随着上述实验条件的变化,半宽度从 66cm<sup>-1</sup>增加至 75cm<sup>-1</sup>,见图 7。这些与 Imai, Du<sup>[12, 22]</sup> 等人采用高能光子辐照和空气中热处理溶胶凝胶薄膜的研究结果基本一致。另一方面,这些后处理导致了 950cm<sup>-1</sup>附近吸收峰强度的降低(见图 5)。对于刚制备的薄膜,含有较高的 OH 基团,因而,该处吸收峰较强。空气中热处理使得该峰有所降低,表明凝胶薄膜中发生了进一步的缩聚反应,降低了薄膜中 OH 基团浓度。氨与水蒸气混合气体的热处理使得该吸收峰明显降低,几乎接近于零,表明混合气体热处理基本能完全消除薄膜中的 OH 基团,薄膜中缩聚反应更彻底。

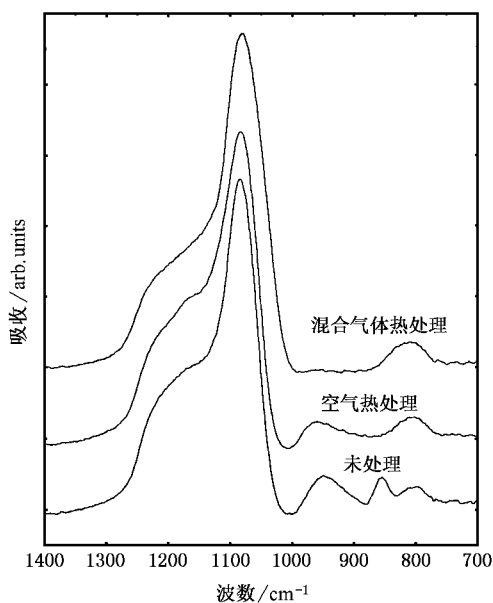


图 5 不同后处理的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶薄膜红外吸收光谱

### 3.6 耐磨性测试

通常,测量多孔软薄膜的力学特性比较困难<sup>[23]</sup>。尽管已有许多方法用以测量硬膜的力学特性,但是它们基本不适合于测量多孔软薄膜的力学性能<sup>[23]</sup>。因此,测量这些薄膜的力学性能还只能采用纸擦拭、胶带纸粘等方法进行定性比较<sup>[17, 23]</sup>。表 2 列出了不同后处理薄膜耐磨性、附着力测试结果的定性比较。

可以发现,刚形成的薄膜既不耐磨,附着力又很差,尽管空气中热处理后力学特性有所改善,但不明显。而混合气体中热处理却能明显提高薄膜的耐磨特性和附着力,而且薄膜折射率仍然较低,约为 1.165。

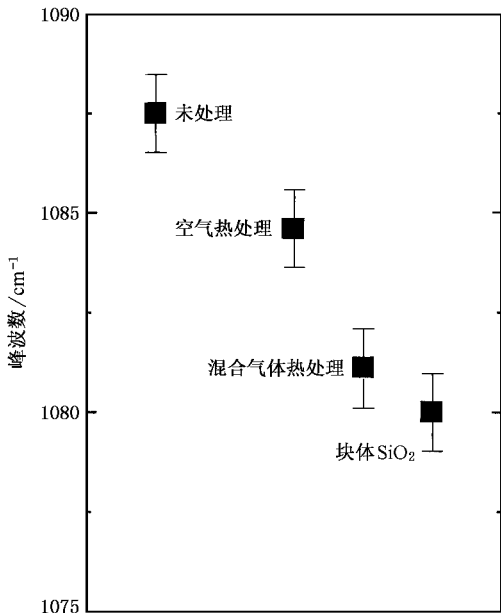


图 6 后处理条件对薄膜 Si—O—Si 红外吸收峰位的影响

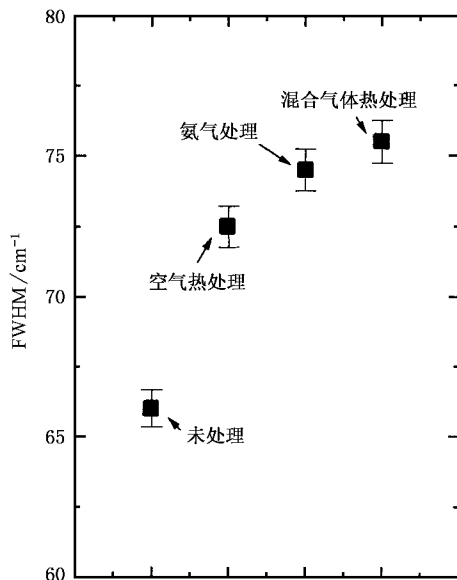


图 7 后处理条件对薄膜 Si—O—Si 红外吸收峰半宽度的影响

表 2 不同后处理薄膜耐磨性和附着力测试定性比较

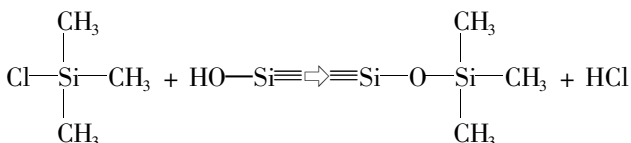
内容	刚形成的薄膜	空气中热处理的薄膜	混合气体中热处理的薄膜
耐磨性能	彻底损伤	严重损伤	轻微损伤
附着力	彻底损伤	严重损伤	膜层完好
折射率	1.120 ± 0.011	1.142 ± 0.012	1.165 ± 0.012
孔隙率 (%)	77.4	73.0	68.3

## 4 讨 论

$\text{SiO}_2$  溶胶的纳米网络结构强烈地依赖于制备条件<sup>[24]</sup>. 在酸性条件下, 溶胶易于形成线性链结构, 因而形成的薄膜具有很低的孔隙率, 折射率比较高, 几乎接近于透明块体材料的折射率. 而在碱性催化条件下, 溶胶趋向于颗粒结构生长, 最终形成的薄膜具有很高的孔隙率, 折射率比较低. 因此, 为了获得高孔隙率的  $\text{SiO}_2$  薄膜, 实验中选择了氨水催化, pH 值控制在 8 左右. 而且采用较长的回流时间以及较稀的溶液以便于获得形成高孔隙率薄膜的性能稳定的溶胶.

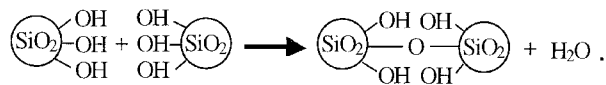
为了克服乙醇溶剂表面张力大导致凝胶薄膜网络结构坍塌的问题, 实验中首先将凝胶薄膜中的乙醇溶剂替换成表面张力小的环己烷溶剂, 然后将薄膜再置于三甲基氯硅烷修饰液中浸泡, 将导致结构收缩的 OH 基团置换成非活性甲基  $\text{CH}_3$  基团, 进一步防止凝胶薄膜在干燥过程中的缩聚反应, 以提高薄膜的孔洞率.

这种复杂的基团置换过程可以采用下面反应式来表示<sup>[19]</sup>:

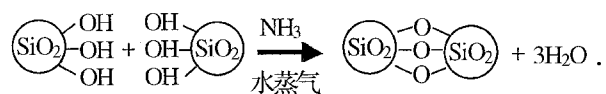


这样, 通过反应,  $\text{SiO}_2$  凝胶颗粒表面的 OH 基团为  $-\text{CH}_3$  基团所置换, OH 基团含量降低, 产生了  $\text{Si}-\text{CH}_3$  基团吸收, 同时产生的 HCl 气体用水吸收, 以免产生污染. 图 3 的红外吸收光谱测量表明  $-\text{CH}_3$  基团表面修饰成功. 薄膜修饰前后  $^{13}\text{C}$  核磁共振谱测试也证实, 修饰后在  $\delta - 0.44$  处产生的最高峰是由  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$  引起的<sup>[25]</sup>. 因此, 通过表面基团修饰, 将薄膜中 OH 基团置换成  $-\text{CH}_3$  基团, 防止了薄膜中进一步缩聚反应, 从而防止了薄膜体积的收缩, 孔隙率得到提高, 折射率降低, 如表 1 所示.

表 2 表明不同后处理对薄膜的力学特性影响显著, 这是和薄膜中  $\text{SiO}_2$  颗粒或聚集体间的结合程度有关. 对于刚形成的薄膜,  $\text{SiO}_2$  颗粒或聚集体之间几乎没有化学键的连接, 薄膜好像由一堆“沙子”构成, 耐磨性和附着力显然很差. 经过空气中热处理后,  $\text{SiO}_2$  颗粒或聚集体表面上 OH 基团发生了缩聚脱水反应:



因此, 从红外吸收图 5 可以发现对应的吸收峰有所下降, 但并不没有完全消失, 表明空气中热处理并不能使薄膜中  $\text{SiO}_2$  颗粒或聚集体之间有效发生缩聚脱水, 提高薄膜力学特性. 而氨气和水蒸气的混合气体则能形成 OH 基团, 可能提高了  $\text{SiO}_2$  颗粒或聚集体表面上 OH 基团发生缩聚脱水的活性, 使得薄膜中 OH 基团几乎全部发生了缩聚脱水反应:



这样红外吸收谱图 5 上对应的 OH 吸收峰几乎完全消失, 薄膜中  $\text{SiO}_2$  颗粒或聚集体之间的结合力增强, 力学特性显著改善.

同时, 这种不同后处理引起薄膜颗粒间结合增强也导致了  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键伸缩振动吸收峰(在  $1085\text{cm}^{-1}$  附近)位置和半宽度的变化(如图 6 和 7). 按照中心力模型<sup>[26]</sup>,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键伸缩振动吸收峰(记为  $\omega_4(\text{TO}_3)$ )的频率是  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角的函数,  $\omega_4(\text{TO}_3)$  峰位的变化意味着  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角的变化. 而键角  $\theta$  可以利用下式从图 6 的数据计算出来<sup>[26]</sup>:

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{m_0} (1 - \cos\theta) + \frac{4\alpha}{3m_{\text{Si}}}.$$

这里  $\omega$  是  $\omega_4(\text{TO}_3)$  吸收峰的频率,  $\alpha$  是  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键伸缩振动常数,  $\theta$  是平均  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键的键角,  $m_0$  和  $m_{\text{Si}}$  分别是氧和硅原子的质量. 对于块体  $\text{SiO}_2$  玻璃<sup>[21]</sup>,  $\omega_4(\text{TO}_3)$  吸收峰频率为  $1080\text{cm}^{-1}$ ,  $\theta$  角为  $144^\circ$ . 因此, 振动常数  $\alpha$  约为  $7.265 \times 10^6$ . 图 8 给出了键角  $\theta$  与后处理条件的关系. 可以很好地发现, 当薄膜从未经后处理、空气中热处理, 到混合气体中热处理时, 键角  $\theta$  从  $147.4^\circ$  降低至  $144.3^\circ$ , 非常接近于块体  $\text{SiO}_2$  玻璃和致密的  $\text{SiO}_2$  材料的值. 由此表明, 平均键角  $\theta$  的降低, 即  $\omega_4(\text{TO}_3)$  吸收峰频率向高波数方向的移动起因于后处理导致的纳米多孔  $\text{SiO}_2$  薄膜结构的增强.

另一方面,  $\omega_4(\text{TO}_3)$  吸收峰 FWHM 的增加相应于  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角分布的增宽<sup>[12, 22]</sup>. 而后处理引起的薄膜干燥和进一步缩聚反应则使得薄膜在水平方向上产生了压迫性收缩, 导致了刚性凝胶薄膜在平

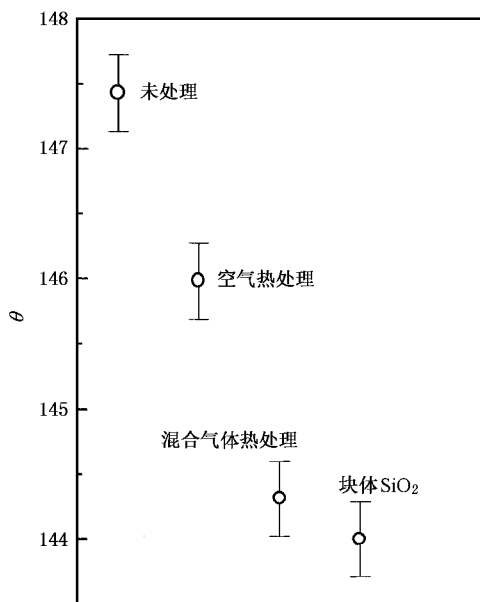


图 8 后处理条件对键角  $\theta$  的影响

面内产生了剩余张应力,这种剩余应力增加了  $\theta$  键角分布的宽度<sup>[12]</sup>.因此,后处理导致的  $\omega_4$ ( $\text{TO}_3$ )吸

收峰半宽度 FWHM 的增加归因于后处理过程中 OH 基团间的缩聚反应产生的 Si—O—Si 应变键的产生<sup>[27]</sup>.从图 7 还可发现混合气体热处理的薄膜  $\omega_4$ ( $\text{TO}_3$ )吸收峰半宽度增加比空气热处理的大,这是由于后处理引起的 Si—O—Si 键的不同应变程度.因为混合气体热处理更能使薄膜中剩余 OH 基团发生缩聚反应,更有效地增强薄膜,薄膜中剩余应力比较多, Si—O—Si 键应变程度更高,因而薄膜  $\omega_4$ ( $\text{TO}_3$ ) 峰的 FWHM 更宽.

## 5 结 论

本文研究表明,采用碱性催化溶胶-凝胶技术,结合低表面张力溶剂交换以及—CH<sub>3</sub>基团置换 OH 基团修饰,在常压下能成功地制备出纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 气凝胶薄膜,薄膜孔隙率高达 77%,折射率为 1.12,氨和水蒸气混合热处理薄膜能明显提高薄膜的力学性能,这起因于混合气体热处理过程中薄膜中 SiO<sub>2</sub> 颗粒或聚集体之间结合力的增强.

- [ 1 ] Phalippov J, Vacher ( ed ) R 1997 *Proceedings of the 5th International Symposium on Aerogels*. France. p8
- [ 2 ] Li Y and He D R 2000 *Acta Phys. Sin.* **49**( 11 ), 2171 ( in Chinese ) [ 李岩、何大韧, 物理学报, **49** ( 2000 ) 2171 ]
- [ 3 ] Wu G M, Yang T H, Wang J, Zhang H L and Shen J 2000 *High Temperature-High Pressure*, **32** 687
- [ 4 ] Usami K I, Sumimura K and Matsumura M 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** 1420
- [ 5 ] Hrubesh L W, Poco J F 1995 *Journal of Non-Crystalline Solids*, **188** 46
- [ 6 ] Fricke J ( ed ) 1991 *Proceedings of the International Symposium on Aerogels* ( Wuerzburg, Germany ), p30
- [ 7 ] Deng Z S, Wang J, Wu A M, Shen J and Zhou B 1998 *Journal of Non-Crystalline Solids* **225** 101
- [ 8 ] Brinker C J et al, 1995 *Nature* **374** 439.
- [ 9 ] Sepeur S, Kunze N, Werner B and Schmidt H 1999 *Thin Solid Films* **351** 216
- [ 10 ] Haereid S, Nilsen E, Ranum V and Einarsrud M A 1997 *J. Sol-Gel Sci. and Techn.* **8** 153
- [ 11 ] Einarsrud M A, Kirkedalen M B, Nilsen E, Mortensen K, Samseth J 1998 *J. Non-Cryst. Solids*, **231** 10
- [ 12 ] Du X M and Almeida R 1997 *J. Sol-Gel Sci. and Techn.* **8** 377
- [ 13 ] Belleville P F, Floch H G 1994 SPIE 2288 Sol-Gel Optics III 25 - 32
- [ 14 ] Wang L, Ma T F, Huang X F, Xu J and Li Q L 1998 *Chin. Phys.* **7** 930
- [ 15 ] Ye C, Ning Z Y, Chen S H and Kang J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 784 ( in Chinese ) [ 叶超、宁兆元、程珊华、康健 2001 物理学报 **50** 784 ]
- [ 16 ] Imei H, Morimoto H, Tominaga A and Hirashima H 1997 *J. Sol-Gel Sci. and Techn.* **10** 45
- [ 17 ] Floch H G, Belleville P F 1992 SPIE Vol. 1758, Sol-Gel Optics II 135 - 149
- [ 18 ] Wu G M, Wang J, Shen J, Yang T H, Zhou B, Deng Z S, Zhang Q Y, Fan B, Zhou D P and Zhang F H 2000 *Journal of Non-Crystalline Solids* **275** 169
- [ 19 ] Wang J, Deng Z S, Shen J and Chen L Y 2000 *Journal of Non-Crystalline Solids* **271** 100
- [ 20 ] Wu G M, Wang J, Shen J, Yang T H, Zhang Q Y, Zhou B, Deng Z S, Fan B, Zhou D P and Zhang F S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 175 ( in Chinese ) [ 吴广明、王珏、沈军、杨天河、张勤远、周斌、邓忠生、范滨、周东平、张凤山 2001 物理学报 **50** 175 ]
- [ 21 ] Yang H S, Choi S Y, Hyun S H and Park C G 1999 *Thin Solid Films* **348** 69
- [ 22 ] Imei H, Yasumori M, Hirashima H, Awazu K and Onuki H 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 8304
- [ 23 ] Nostell P, Roos A and Karlsson B 1999 *Thin Solid Films* **351** 170

- [ 24 ] Pettit R B , Ashley C S , Reed S T and Brinker C J 1987 *Sol-Gel Technology for Thin Films , Fibers , Preforms , Electronics and Specialty Shapes* , ed. by Klein L C ( Noyes Publications , Park Ridge , New Jersey , USA ) 80
- [ 25 ] Deng Z S 2000 *The Doctoral Thesis* ( Tongji University ( in Chinese ) [ 邓忠生 , 同济大学博士论文 , 2000 ]
- [ 26 ] Galeener F L 1979 *Phys. Rev.* **B19** 4292
- [ 27 ] Almeida R M and Pantano C G 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 4225

## Ambient pressure preparation and strengthening of silica aerogel films<sup>\*</sup>

Wu Guang-Ming Lu Hong-Yan Wang Jue Shen Jun Zhou Bin Zhang Qin-Yuan Deng Zhong-Sheng

( *Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China* )

( Received 24 March 2001 ; revised manuscript received 31 July 2001 )

### ABSTRACT

Scratch-resistant silica aerogel films with a 77% porosity and 1.12 refractive index at ambient pressure is reported using the exchange of solvent and modification of  $-\text{CH}_3$  group. The silica films were prepared in a sol-gel process by a dip-coating method , and then were post annealed in air and a mixed gas atmosphere. The films were characterized with transmission electron microscope , scanning electron microscope , Fourier Transform infrared spectroscope , an ellipsometer , and the abrasion test , respectively. With the post annealing , the frequency shift of FTIR absorption  $\omega_4(\text{TO}_3)$  peak of the films to a lower wave number results from a decrease in the average Si—O—Si bridging angle. An increase in the full width at half-maximum ( FWHM ) of the  $\omega_4$  peak is ascribed to a wide distribution of the bridging angle because of the formation of strained Si—O—Si bonds caused by the post annealing. The abrasion and adhesion tests indicate that the mixed gas treatment noticeably strengthens the silica network. The increase in strength is attributed to more Si—O—Si bond cross-linkages between silica particles formed by the mixed gas treatment.

**Keywords** : Silica Aerogel Films , Sol-Gel Process , Nano-Porous Structure

**PACC** : 4278H , 8115 , 6160

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 69978017 , 59802007 ) , the National high-Tech ICF Foundation for Young Scientists ( Grant No. ICF 98-15 ).