

# PVP 掺杂-ZrO<sub>2</sub> 溶胶-凝胶工艺制备多层 激光高反射膜的研究\*

梁丽萍<sup>1,2,3)</sup> 张 磊<sup>1,3,4)</sup> 徐 耀<sup>1)†</sup> 章 斌<sup>1)</sup> 吴 东<sup>1)</sup>  
孙予罕<sup>1)</sup> 蒋晓东<sup>4)</sup> 魏晓峰<sup>4)</sup> 李志宏<sup>5)</sup> 吴忠华<sup>5)</sup>

1)(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室,太原 030001)

2)(太原科技大学材料科学与工程学院,太原 030024)

3)(中国科学院研究生院,北京 100049)

4)(中国工程物理研究院激光聚变研究中心,绵阳 621900)

5)(中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室,北京 100049)

(2006 年 2 月 6 日收到,2006 年 4 月 10 日收到修改稿)

以丙醇锆(ZrPr)为锆源,二乙醇胺(DEA)为络合剂,原位引入聚乙烯吡咯烷酮(PVP),在乙醇体系中成功地合成了 PVP 掺杂-ZrO<sub>2</sub> 溶胶.采用旋涂法在 K9 玻璃基片上制备了 PVP-ZrO<sub>2</sub> 单层杂化薄膜.用不同掺杂量的 PVP-ZrO<sub>2</sub> 高折射率膜层与相同的 SiO<sub>2</sub> 低折射率膜层交替沉积四分之一波堆高反射膜.借助小角 X 射线散射研究胶体微结构,用红外光谱、原子力显微镜、紫外/可见/近红外透射光谱、椭圆偏振仪以及 1064nm 的强激光辐照实验对薄膜的结构、光学和抗激光损伤性能进行表征.研究发现,体系组成的适当配置可以在溶胶稳定的前提下实现 ZrPr 的充分水解,赋予薄膜良好的结构、光学和抗激光损伤性能.杂化体系中,DEA 与 ZrPr 之间强的配合作用大大降低了 ZrO<sub>2</sub> 颗粒表面羟基的活性,使得 PVP 大分子只是以微弱的氢键与颗粒的表面羟基作用而均匀分散于 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的周围,对颗粒的形成和生长无显著影响.因而在实验研究范围内,随 PVP 含量的增大,PVP-ZrO<sub>2</sub> 杂化膜层的折射率和激光损伤阈值均无显著变化.但是,薄膜中均匀分布的 PVP 柔性链可以有效促进膜层应力松弛,显著削弱不同膜层之间的应力不匹配程度,大大方便多层光学薄膜的制备.当高折射率膜层中 PVP 的质量分数达到 15%—20% 时,膜层之间良好的应力匹配使得多层高反射膜的沉积周期数可达到 10 以上.沉积 10 个周期的多层反射膜,在中心波长 1064nm 处透射率约为 1.6%—2.1%,接近全反射特征,其激光损伤阈值为 16.4—18.2J/cm<sup>2</sup>(脉冲宽度为 1ns).

关键词:溶胶-凝胶, PVP-ZrO<sub>2</sub>, 高反射膜, 激光损伤

PACC: 8270G, 6110, 8115L, 7865

## 1. 引 言

ZrO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 之间显著的折射率差异、在可见和近红外区域低的吸收和色散、高的抗激光损伤阈值以及良好的化学和热稳定性使其作为高、低折射率膜层材料在高能激光光学薄膜,特别是多层激光高反射膜的研制方面具有广阔的应用前景<sup>[1-5]</sup>.激光高反射膜的制备大多采用复杂的膜系设计,这对组成膜系的单层膜的性能如厚度、表面形貌、折射率、特别是膜层应力和抗激光损伤性能提出了极为苛刻

的要求<sup>[1-4,6]</sup>.在目前用于制备 ZrO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 激光光学薄膜的诸多方法中,溶胶-凝胶工艺显示出许多独特的优点.首先,溶胶-凝胶薄膜疏松的网络状结构有利于能量传输,赋予薄膜较低的膜层应力和良好的抗激光损伤性能<sup>[1-3,6,7]</sup>.其次,溶胶-凝胶工艺可以方便地制备有机-无机杂化材料.而大量研究发现,向无机骨架中掺杂适量的有机大分子链(如有机硅氧烷<sup>[8,9]</sup>、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)<sup>[10-12]</sup>等)可以有效地促进膜层应力松弛,这将为多层膜设计中的应力匹配问题提供另一条解决途径.此外,溶胶-凝胶工艺的低成本、对大面积和形状不规则基底强的适

\* 国家自然科学基金重点项目(批准号 20133040)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xuyao@sxicc.ac.cn(Y. Xu)

应性等也为其规模化应用提供了优势。

关于溶胶-凝胶方法制备  $ZrO_2$  和  $SiO_2$  薄膜的研究已有大量文献报道。其中,溶胶-凝胶  $SiO_2$  低折射率激光光学薄膜(即减反射膜)的制备已经形成比较成熟的工艺,借助强有力的核磁共振(NMR)分析和小角度 X 射线散射(SAXS)技术,对其溶胶-凝胶化学过程的认识也逐步趋于完善<sup>[13-16]</sup>。比较而言,关于溶胶-凝胶  $ZrO_2$  高折射率膜层的研究却进展缓慢。众所周知,过渡金属如 Ti, Zr, Ta 等的电负性较低、配位数较高,因而其醇盐稳定性较差,极易与水快速反应生成沉淀<sup>[13]</sup>。为了获得稳定的溶胶,必须严格控制锆醇盐的水解-缩聚过程,以有机酸<sup>[17-19]</sup>、 $\alpha$ -羟基酮<sup>[20]</sup>、醇胺<sup>[20]</sup>、 $\beta$ -二酮<sup>[21, 22]</sup>、甘醇<sup>[23]</sup>等有机配合剂对锆醇盐进行化学修饰,可以有效地抑制其水解-缩聚过程并生成稳定的溶胶。溶胶经过旋转镀膜(spin-coating)、浸渍-提拉镀膜(dip-coating)及弯月面镀膜(meniscus-coating)等工艺可以成功地制备  $ZrO_2$  通用光学薄膜、电解质薄膜、超滤膜及防护涂层等。然而,配合反应的引入使原本难以揭示的溶胶-凝胶过程变得更加复杂,长期以来,关于锆醇盐受控水解-缩聚过程参数的优化仅仅是一个不断尝试过程。为了保证溶胶的稳定性,目前的大多数研究采用配合作用较强的配体,且配合剂用量多为过量,薄膜只有经过高温焙烧才能获得其性能,而高温热处理不可避免地会在膜层中引入热应力,这对于多层激光光学薄膜的制备极为不利。此外,尽管溶胶结构对薄膜性能的决定性作用早为人知,但由于缺乏有效的手段来表征溶胶的微结构,涉及溶胶微结构、膜层结构和薄膜性能三者关系的研究却鲜见报道。

综上所述,溶胶-凝胶  $ZrO_2$  高折射率膜层研究的滞后现状极大地限制了溶胶-凝胶激光高反射膜应用和发展。本文采用溶胶-凝胶工艺制备多层激光高反射膜( $S/PVP-ZrO_2/(SiO_2/PVP-ZrO_2)_n$ );着重探讨 PVP- $ZrO_2$  高折射率膜层的制备及 PVP 掺杂对膜层结构和性能的影响。旨在结合溶胶-凝胶工艺和有机-无机杂化材料的优势,为高能激光高反射膜的制备提供理论和技术依据。

## 2. 实 验

### 2.1. 溶胶和薄膜的制备

溶胶和薄膜的制备在 293.0K 的恒温条件下进行。

PVP- $ZrO_2$  杂化溶胶和薄膜的制备:将二次去离子水、PVK K85-95(平均分子量为 1300000)和无水乙醇混合,密封搅拌 24h,制成溶液 I。将丙醇锆( $ZrPr$ )加入二乙醇胺(DEA)和无水乙醇的混合溶液,密封搅拌 30min,制成溶液 II。搅拌条件下,将溶液 I 和 II 快速混合,密封并持续搅拌 60min 生成溶胶。反应体系的初始组成(包括  $ZrPr$  的浓度  $C$ ,  $H_2O$  与  $ZrPr$  的摩尔比  $MR_w$ , DEA 与  $ZrPr$  的摩尔比  $MR_D$  以及 PVP 在折合  $ZrO_2$  和 PVP 总量中的质量分数  $MF_{PVP}$ )如表 1 所示。胶体静置陈化 20d 后,用旋涂法在 K9 玻璃基片上制备 PVP- $ZrO_2$  单层薄膜。旋转速率对不同溶胶进行调变,以保证膜层的光学厚度为  $\lambda_0/4$  ( $\lambda_0$  为中心波长,且  $\lambda_0 = 1064nm$ )。为方便讨论,将  $ZrO_2$  溶胶、PVP- $ZrO_2$  溶胶以及 PVP- $ZrO_2$  薄膜编号为 SZX, SZPY 和 FZPY,其中 S 和 F 分别表示胶体和薄膜样品, X 为初始体系中 DEA 和  $ZrPr$  的摩尔比  $MR_D$  的值, Y 为质量分数  $MF_{PVP}$  的值。

$S/PVP-ZrO_2/(SiO_2/PVP-ZrO_2)_n$  多层激光高反射膜的制备:将 PVP- $ZrO_2$  高折射率膜层与  $SiO_2$  低折射率膜层交替沉积制备四分之一波堆高反射膜。其中,  $SiO_2$  溶胶的制备采用文献[24, 25]所述的方法,即以乙醇为溶剂,碱(氨水)催化作用下正硅酸乙酯(TEOS)水解-缩聚生成溶胶,体系中水和 TEOS 的摩尔比为 2:1,溶胶陈化 10d 后镀膜。

### 2.2. 溶胶和薄膜的表征

溶胶的 SAXS 实验在北京同步辐射装置(BSRF)4B9A 束线上的 X 射线小角散射站进行。贮存环电子能量为 2.2GeV,平均束流强度为 80mA,入射 X 射线波长为 0.154nm,采用长狭缝准直系统,用成像板法检测散射强度。对散射强度进行空白和样品吸收的校正,从而获得散射曲线  $J(q)-q$ ,  $q$  为散射矢量的模,且  $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ ,  $2\theta$  为散射角,  $\lambda$  为入射 X 射线波长,  $J(q)$  为散射强度。基于 SAXS 实验数据,采用 Shull-Roess<sup>[26]</sup>方法计算胶体粒子的粒度分布。

采用美国 Digilab 公司生产的 FTS-25 型傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪分析薄膜的化学组成,为了更好地反映薄膜的组成,将镀膜前驱溶胶滴加于高速旋转的 KBr 基片上,直接用于 FTIR 分析。采用美国 Digital Instrument 公司生产的 DI-5000 型原子力显微镜(AFM)观察薄膜的表面形貌。采用日本 Shimadzu 公司生产的 UV-3150 型紫外/可见/近红外

(UV/Vis/NIR)光谱仪测试薄膜的透射光谱. 采用美国科学计算国际(SCI)公司的 Film™ Tek 3000 型椭圆偏振仪测试薄膜的物理厚度  $h$  及其在 340—1600nm 波长范围的折射率  $n(\lambda)$  和消光系数  $k(\lambda)$ . 薄膜的激光损伤实验在中国工程物理研究院激光聚变研究中心进行, 按照 ISO11254-2.1 测试规范测量样品的损伤阈值, 测试光路描述见文献 [27]. 激光输出波长为 1064nm, 能量在 800mJ 左右, 输出激光脉冲的强度分布为近高斯型, 脉冲宽度为 3ns, 投射到样品表面的光斑面积为 1mm<sup>2</sup>, 测试时脉冲重复率为 1Hz. 采用“R/1”测试模式, 每个薄膜设 20 个测试点, 在每个测试点, 激光辐照能量从 0 开始, 每步增量 1mJ, 逐渐增加至薄膜损伤, 并将损伤前一发的激光能量密度作为该点膜层的激光损伤阈值. 根据所有测试点计算薄膜在脉冲宽度为 3ns 时的平均阈值, 再根据经验公式  $LIDT \propto \tau^{0.3-0.35}$  [28] 换算成脉冲宽度为 1ns 时的损伤阈值, 其中  $LIDT$  为损伤阈值,  $\tau$  为激光脉冲宽度.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. ZrO<sub>2</sub> 溶胶的稳定性与微结构

在合成杂化溶胶之前, 首先制备 ZrO<sub>2</sub> 溶胶, 以确立溶胶制备参数. 本文借助 SAXS 技术, 深入

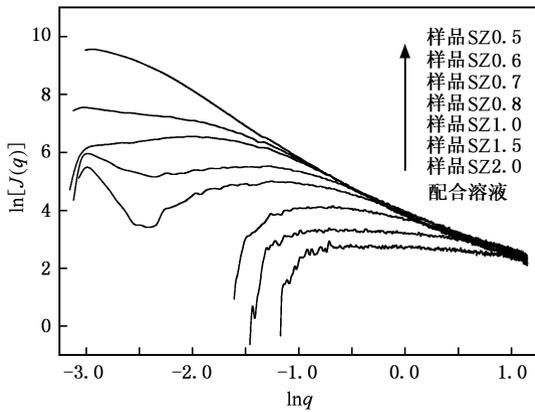
研究了核心参数之一——配合剂( DEA )用量对 ZrPr 水解-缩聚反应程度和溶胶微结构的影响. 体系组成、胶体稳定性和微结构参数如表 1 所示. 为了方便薄膜的制备, 本研究中将 293.0K 陈化 20d 后无明显沉积物且具有良好流动性的胶体称为稳定的溶胶. 由表 1 可知, 当初始反应体系中 ZrPr 的浓度  $C$  为 0.28mol/L, H<sub>2</sub>O 与 ZrPr 的摩尔比  $MR_w$  为 2:1 时, 配合剂用量, 即 DEA 与 ZrPr 的摩尔比  $MR_D$  在大于 0.5 的范围内取值, 都可以获得稳定的溶胶. 然而, 为了使薄膜在室温干燥后即获得其性能, 在保证溶胶稳定的前提下, 应尽可能使 ZrPr 充分水解. 为此, 需要对配合剂用量  $MR_D$  进行进一步优化. 图 1 为不同  $MR_D$  条件下所得胶体的 SAXS 曲线, 为了进行比较, 图中还给出了 DEA 和 ZrPr 配合溶液的散射曲线. 配合溶液和溶胶样品 SZ2.0, SZ1.5 的 SAXS 强度很弱, 说明胶体体系中不存在大量的、直径大于 1nm 的胶体粒子 [29]; 当  $MR_D$  降低到 1:1 时, 体系出现明显的 SAXS 现象, 随  $MR_D$  进一步降低, 体系的 SAXS 强度迅速增大, 且在中间波矢范围内逐渐形成明显的线性区域. SAXS 强度的上述变化清晰地反映了胶体粒子的大小、数量及胶粒之间相互作用等微结构参数的渐变过程, 而胶体体系的微结构直接取决于 ZrPr 受控水解-缩聚反应进行的程度.

尽管目前有关 DEA 作用下 ZrPr 水解-缩聚过程

表 1 胶体体系的组成、稳定性和胶体粒子的平均直径

胶体样品 编号	体系组成				胶体稳定性	$D_m/nm$
	$C/mol \cdot L^{-1}$	$MR_w$	$MR_D$	$MF_{PVP}/\%$		
SZ2.0	0.28	2:1	2.0:1	0	y	-
SZ1.5	0.28	2:1	1.5:1	0	y	-
SZ1.0	0.28	2:1	1.0:1	0	y	1.3
SZ0.8	0.28	2:1	0.8:1	0	y	3.3
SZ0.7	0.28	2:1	0.7:1	0	y	3.5
SZ0.6	0.28	2:1	0.6:1	0	y	3.9
SZ0.5	0.28	2:1	0.5:1	0	n	4.1
SZP00	0.28	2:1	0.6:1	0	y	3.9
SZP05	0.28	2:1	0.6:1	5	y	4.0
SZP10	0.28	2:1	0.6:1	10	y	3.9
SZP15	0.28	2:1	0.6:1	15	y	4.0
SZP20	0.28	2:1	0.6:1	20	y	3.8
误差						$\pm 0.2$

注:  $C$  为 ZrPr 的初始浓度.  $MR_w$  和  $MR_D$  分别表示初始反应体系中 H<sub>2</sub>O 与 ZrPr 以及 DEA 与 ZrPr 的摩尔比.  $MF_{PVP}$  表示 PVP 的质量分数, 即 PVP 在折合 ZrO<sub>2</sub> 和 PVP 总量中的质量分数. 稳定的溶胶是指在 293.0K 陈化 20d 后无沉淀析出且流动性良好的胶体. 符号 y 和 n 分别表示胶体稳定和胶体不稳定.  $D_m$  是采用 Shull-Roess 方法 [26] 由 SAXS 实验数据获得的胶体粒子的平均直径.

图1 不同 DEA 用量的  $ZrO_2$  胶体的 SAXS 曲线

的研究鲜见报道,反应机理尚不明确,但结合 Zr 的配位化学和 DEA 的结构特征,DEA 和 ZrPr 之间可能的配合机理如图 2 所示,其中  $R_1$  和  $R_2$  分别代表丙基( $C_3H_7$ )和乙基( $C_2H_5$ ).显然,这仅仅是对复杂配合过程的简单示意,随配合剂用量的不同,配合中间体

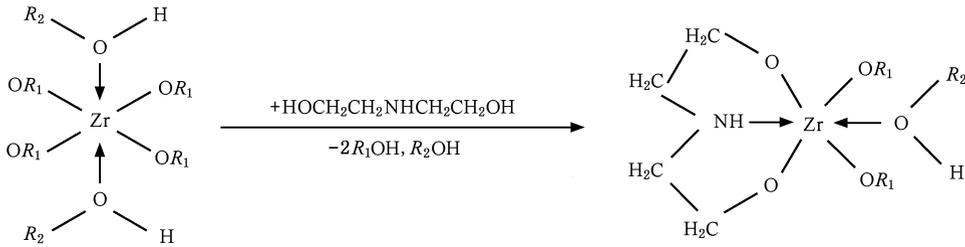


图2 DEA 与 ZrPr 配合反应示意图

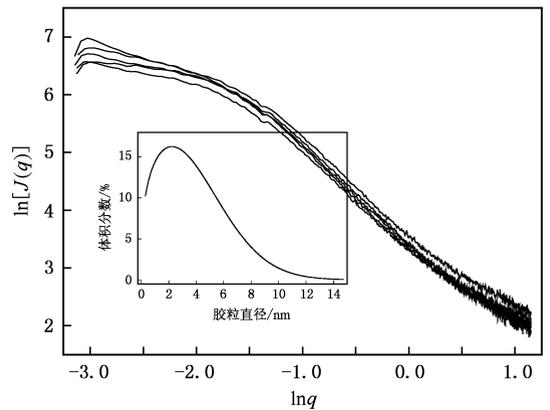
### 3.2. PVP-ZrO<sub>2</sub> 杂化溶胶的稳定性与微结构

图 3 是 PVP-ZrO<sub>2</sub> 杂化溶胶的 SAXS 曲线和采用 Shull-Roess 方法<sup>[26]</sup>获得的胶体粒子的粒度分布曲线(内插),杂化体系的组成和胶粒平均直径如表 1 所示.所有 PVP-ZrO<sub>2</sub> 溶胶的 SAXS 曲线几乎叠合在一起,胶粒平均直径均为 3.8—4.0nm,表明 PVP 大分子的引入不足以对 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的形成和生长过程产生显著影响.

这一结果与目前文献中关于 PVP 对溶胶-凝胶过程影响作用的观点完全不同. Linardos<sup>[31]</sup>, Kozuka<sup>[32]</sup>以及 Kimura<sup>[33]</sup>等采用溶胶-凝胶工艺制备 PVP 掺杂材料时发现,PVP 大分子可以通过其内酰胺的氧原子与颗粒的表面羟基形成氢键,从而显著影响由表面羟基缩合而引起的颗粒的生长和聚集过程.我们在研究 PVP-SiO<sub>2</sub> 体系时也发现类似的

的结构和稳定性都会发生变化,从而导致胶体微结构的变化.基于上述,可以对 SAXS 实验结果、胶体微结构以及受控水解-缩聚反应进度三者之间作出如下关联.在图 1 中,配合溶液的 SAXS 强度几乎可以忽略,表明 DEA 和 ZrPr 的配合中间体在乙醇中具有良好的溶解性.对于配合剂用量较高的体系 SZ2.0 和 SZ1.5,DEA 和 ZrPr 之间强的配合作用使得体系中的 Zr 主要以可溶性配合中间体的形式存在,因而其 SAXS 强度很弱.随配合剂用量的降低,配合中间体中易于发生 H<sub>2</sub>O 分子亲核取代反应的烷氧基团的比例逐渐增大,配合中间体的稳定性下降,水解-缩聚反应逐步趋于主导地位,生成大量胶体粒子,导致 SAXS 现象的产生.而且,随水解-缩聚反应的逐步深化,胶体粒子的粒径增大、数量增多、胶体粒子之间相互连接形成分形结构,表现为 SAXS 强度迅速增大,且在中间波矢逐步形成线性区域<sup>[30]</sup>.

综合考虑溶胶的稳定性和 ZrPr 水解-缩聚反应进行的程度,配合剂用量应为(0.6—0.7):1.

图3 PVP 掺杂-ZrO<sub>2</sub> 溶胶样品的 SAXS 曲线和典型的粒度分布曲线(内插)

现象<sup>[7]</sup>.本实验体系中,PVP 对 ZrO<sub>2</sub> 颗粒生长过程极微弱的影响作用可能与 DEA 和 ZrPr 之间强的配合作用有关.可以推测,在镀膜前驱溶胶中,一定存

在未水解的 DEA 配体直接与中心 Zr 原子键合, 从而进入 Zr-O-Zr 骨架, 形成有机-无机杂化网络. 这些 DEA 配体的存在大大降低了 ZrO<sub>2</sub> 颗粒表面羟基的数量和活性, 严重削弱并掩饰了 PVP 对溶胶-凝胶过程的影响作用, 如图 4 所示. 一方面, ZrO<sub>2</sub> 颗粒表面 DEA 配体的存在大大削弱了 ZrO<sub>2</sub> 颗粒表面羟基的活性, 起到了阻止颗粒生长和相互连接的作用, 这与 PVP 通过颗粒表面覆盖从而抑制颗粒聚集的作用非

常相似<sup>[31-33]</sup>, 但由于 DEA 直接与 Zr 原子键合, 因而其抑制作用更加强烈. 另一方面, ZrO<sub>2</sub> 颗粒表面羟基数量和活性的降低, 很大程度上削弱了 PVP 分子中内酰胺的氧原子与 ZrO<sub>2</sub> 颗粒表面羟基通过氢键产生的相互作用. 因此, 在实验研究范围内, PVP 的引入对 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的形成和生长无显著影响. PVP 大分子只是通过微弱的氢键作用而均匀地分散于 ZrO<sub>2</sub> 颗粒或团簇的周围.

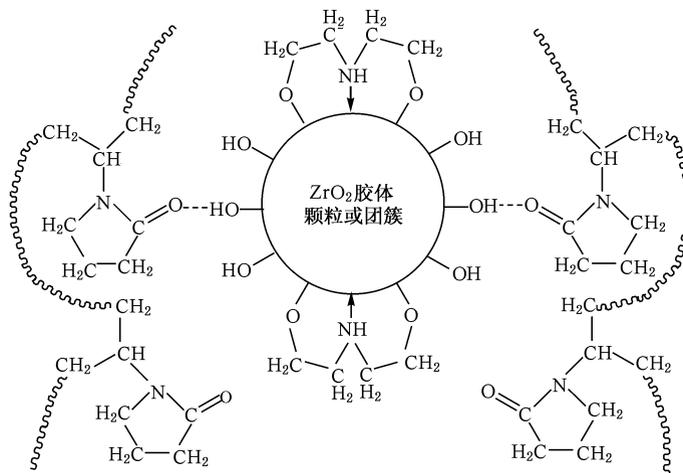


图 4 PVP 大分子与 ZrO<sub>2</sub> 颗粒之间的相互作用示意图

关于反应体系中未完全水解的 DEA 配体的存在可以从薄膜的 FTIR 分析中得到证实, 并将在下面进行讨论.

### 3.3. PVP-ZrO<sub>2</sub> 薄膜的 FTIR 光谱和 AFM 分析

图 5 为薄膜样品 FZP00 和 FZP15 的 FTIR 谱图. 460cm<sup>-1</sup> 和 615cm<sup>-1</sup> 附近宽广的强吸收(◇)分别对应 Zr—O—Zr 和 Zr—O 的伸缩振动吸收<sup>[34]</sup>. 934cm<sup>-1</sup> 和 1089cm<sup>-1</sup> 的吸收(\*)表明薄膜中存在未完全水解的 DEA 配体, 其中 934cm<sup>-1</sup> 对应 Zr—OC 的伸缩振动吸收<sup>[21]</sup>, 1089cm<sup>-1</sup> 对应 ZrO—C 的伸缩振动吸收<sup>[23,34]</sup>. PVP 的典型吸收位于 1290cm<sup>-1</sup> 和 1660cm<sup>-1</sup> (◆), 分别对应 PVP 中 C—N 和 C=O 的伸缩振动吸收<sup>[11]</sup>. 所有的谱线在 1578cm<sup>-1</sup> 和 1630cm<sup>-1</sup> 都有明显吸收, 对应于水的变形振动, 这可能源于缩聚过程生成的水, 也可能是薄膜吸附空气中的水. 3400cm<sup>-1</sup> 的宽广吸收对应 O—H 的伸缩振动.

图 6 为薄膜样品的典型 AFM 图像. 薄膜平均粗糙度  $R_a$  和均方根粗糙度  $R_q$  的值列于表 2. 随着 PVP 含量的变化, 薄膜的  $R_a$  值在 0.88nm 和 1.23nm

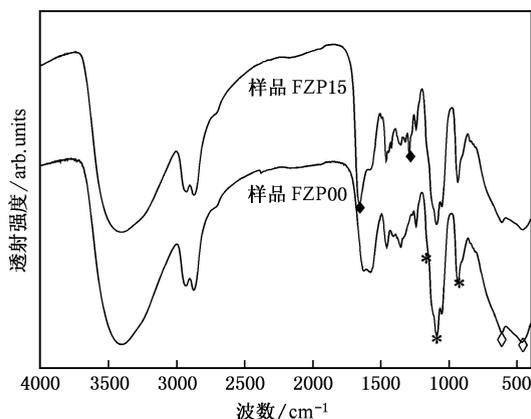


图 5 薄膜样品 FZP00 和 FZP15 的 FTIR 谱图

之间变化, 说明薄膜具有非常平整的表面, 大大降低了表面的光散射损失.

### 3.4. PVP-ZrO<sub>2</sub> 薄膜的光学性能

薄膜样品的 UV/Vis/NIR 透射光谱显示, 所有膜层的中心波长  $\lambda_0$  均位于 1064nm 附近(见表 2). 膜层折射率和消光系数随波长的变化曲线  $n(\lambda)$  和

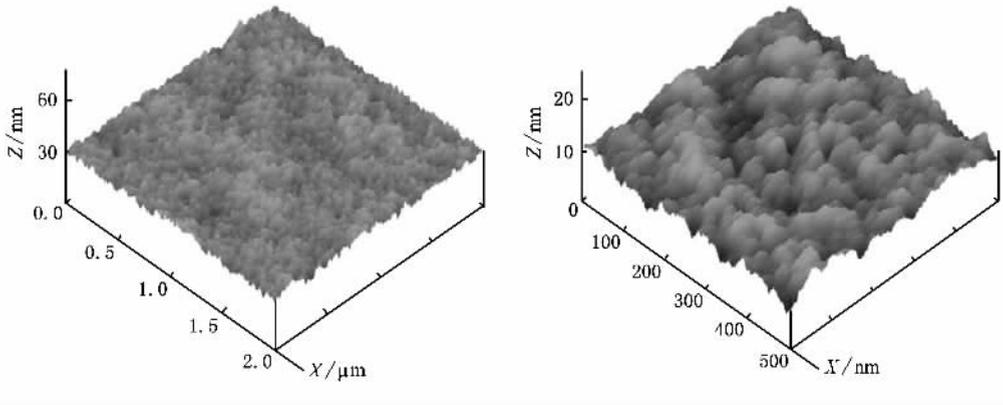


图 6 杂化薄膜样品 FZP15 的 AFM 图像 ( $R_a = 1.10\text{nm}$ ,  $R_q = 1.38\text{nm}$ )

$k(\lambda)$  如图 7 所示. 由于所有薄膜样品的  $k(\lambda)$  曲线几乎叠合在一起, 所以图 7 只给出了薄膜样品 FZP15 的  $k(\lambda)$  曲线.

借助 SAXS 技术, 我们对溶胶制备过程的核心参数进行了优化. 在溶胶稳定的前提下, 使得反应体系中的配合中间体尽可能完全地水解-缩聚生成  $\text{Zr}-\text{O}$  和  $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$  键合, 因而, 膜层表现出较高的折射率. 在测试波长为  $632\text{nm}$  时,  $\text{ZrO}_2$  薄膜样品 FZP00 的折射率为 1.63, 高于文献中报道的溶胶-凝胶  $\text{ZrO}_2$  薄膜的折射率数值 1.57—1.59 (波长为  $632\text{nm}$ )<sup>6,35,36]</sup>. 但与块体  $\text{ZrO}_2$  材料相比 (约为 2.17<sup>36]</sup>), 薄膜的折射率仍然较低. 结合薄膜的 FTIR 光谱分析可知, 这是由于薄膜中残留有一定数量的配合中间体和大量的羟基. 此外, 在实验研究范围内, PVP 大分子的引入并未引起膜层折射率的显著变化, 这与杂化溶胶中 PVP 对  $\text{ZrO}_2$  颗粒的形成和生长过程无显著影响的推测相一致. 在杂化薄膜中, PVP 大分子只是通过微弱的氢键与颗粒的表面羟基作用而均匀地分布于  $\text{ZrO}_2$  颗粒和团簇的周围; 与  $\text{ZrO}_2$  基骨架相比, PVP 的折射率相对较低, 因而随

PVP 含量的增大, 膜层折射率略有降低. 在 380—1600nm 的波长范围内, 薄膜的消光系数  $k$  几乎为 0, 表明在可见和近红外区域, 膜层的吸收可以忽略. 此外, 杂化薄膜的物理厚度  $h$  为 157.8—188.1nm.

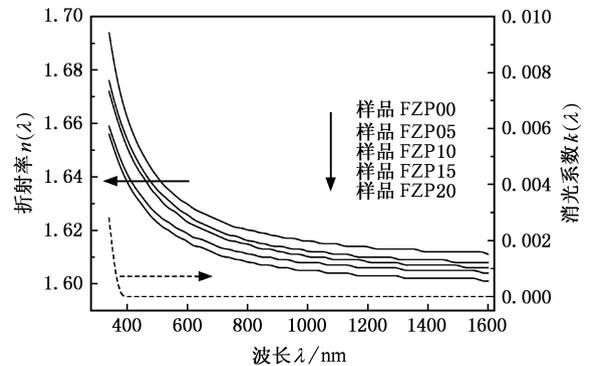


图 7 薄膜样品的折射率和消光系数随波长的变化曲线

### 3.5. PVP- $\text{ZrO}_2$ 薄膜的抗激光损伤性能

强激光辐照下, 薄膜的损伤过程均表现为在薄膜表面激光损伤点形成等离子体闪光, 膜层的激光损伤阈值 (LIDT) 如图 8 所示. 源于溶胶-凝胶薄膜均

表 2 PVP 掺杂- $\text{ZrO}_2$  薄膜的结构和光学性能

薄膜样品编号	$R_a/\text{nm}$	$R_q/\text{nm}$	$\lambda_0/\text{nm}$	$n_0$	$k_0$	$h/\text{nm}$
FZP00	0.88	1.07	1030	1.615	0	157.8
FZP05	0.92	1.15	1122	1.612	0	176.4
FZP10	1.04	1.22	1170	1.610	0	184.5
FZP15	1.10	1.38	1125	1.607	0	177.1
FZP20	1.23	1.54	1175	1.604	0	188.1
误差	$\pm 0.02$	$\pm 0.02$	$\pm 5$	$\pm 0.002$	$\pm 0.002$	$\pm 0.5$

注:  $R_a$  和  $R_q$  分别表示薄膜的平均粗糙度和均方根粗糙度.  $\lambda_0$  是由 UV/Vis/NIR 透射光谱获得的薄膜的中心波长.  $n_0$  和  $k_0$  分别表示薄膜在测试波长为  $1064\text{nm}$  时的折射率和消光系数,  $h$  为薄膜的物理厚度.

匀的膜层结构、较少的膜层缺陷以及低的膜层应力等特点,所有薄膜均显示良好的抗激光损伤性能,平均损伤阈值为 24.4—23.5 J/cm<sup>2</sup> (激光波长为 1064 nm,脉冲宽度为 1 ns),明显高于采用物理方法沉积的 ZrO<sub>2</sub> 膜层的激光损伤阈值 2.3 J/cm<sup>2</sup> (激光波长为 800 nm,脉冲宽度为 12 ns)<sup>[37]</sup>—18.8 J/cm<sup>2</sup> (激光波长为 1064 nm,脉冲宽度为 12 ns)<sup>[38]</sup>,且与目前文献中报道的溶胶-凝胶 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的损伤阈值 45—50 J/cm<sup>2</sup> (激光波长为 1064 nm,脉冲宽度为 5—7 ns)<sup>[13,39,40]</sup> 相符合。需要说明的是,在进行上述比较时,必须将不同条件下的损伤阈值根据经验公式  $LIDT \propto \tau^{0.3-0.35}$ <sup>[28]</sup> 换算成脉冲宽度为 1 ns 时的损伤阈值。此外,由图 8 可知,在实验研究范围内,PVP 的引入并未引起膜层损伤阈值的显著变化,这是 PVP 大分子对溶胶-凝胶过程无显著影响的又一必然结果。

强激光作用下所有膜层的损伤形貌均属熔融型损伤<sup>[41]</sup>,膜层的典型损伤形貌如图 9 所示。由图 9 可知,薄膜样品的损伤斑呈现近圆形区域,具有损伤中心且有环形变化,这和辐照激光的能量密度呈近高斯分布的特征相符合。损伤区域没有出现类似缺陷或者杂质引起的严重损伤中心点,由此可以推断,该损伤应为膜层的本征损伤,即损伤从膜层的本体结构开始。

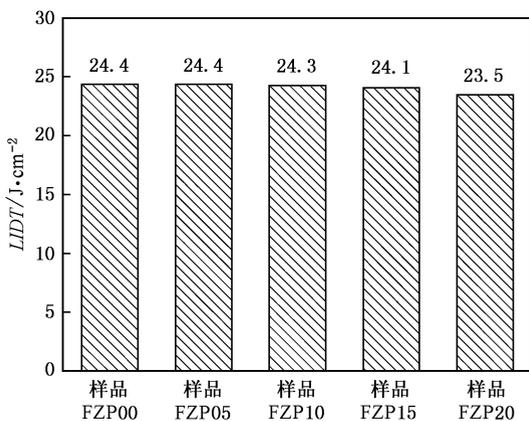


图 8 PVP 掺杂-ZrO<sub>2</sub> 薄膜样品的激光损伤阈值

### 3.6. S/PVP-ZrO<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>/PVP-ZrO<sub>2</sub>)<sup>n</sup> 多层高反射膜的制备及性能

将 PVP 含量不同的 PVP-ZrO<sub>2</sub> 高折射率膜层分别与相同的 SiO<sub>2</sub> 低折射率膜层交替沉积制备一系列四分之一波堆高反射膜。高反射膜的样品编号为 HR00,HR05,HR10,HR15 和 HR20,分别采用 PVP 掺

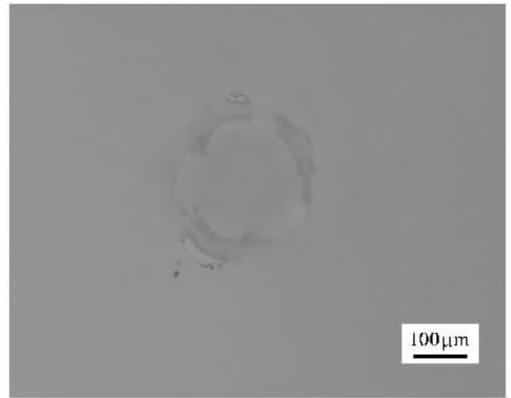


图 9 杂化薄膜样品 FZP15 损伤区域的 Nomarski 显微镜图像

杂-ZrO<sub>2</sub> 薄膜 FZP00, FZP05, FZP10, FZP15 和 FZP20 作为其高折射率膜层。图 10 总结了在无膜层开裂或剥落情况下所能沉积的最大周期数  $n_{\max}$  以及各高反射膜在中心波长 1064 nm 处的透射率  $T$ 。由图 10 可见,PVP 柔性大分子链的引入起到了显著调变膜层应力的作用。具体体现为,随 PVP 含量的增加,不同膜层之间的应力不匹配程度明显减弱;当 PVP 在折合 ZrO<sub>2</sub> 和 PVP 总量中的质量分数  $MF_{\text{PVP}}$  的值达到 15%—20% 时,膜层之间良好的应力匹配使得多层高反射膜的沉积周期数可达到 10 以上。沉积 10 个周期的多层反射膜(样品 HR15 和 HR20),透射率可降低到 1.6%—2.1%,接近全反射特征。典型高反射膜样品 HR15 的 UV/Vis/NIR 透射光谱如图 11 所示,其激光损伤阈值为 16.4—18.2 J/cm<sup>2</sup> (激光波长为 1064 nm,脉冲宽度为 1 ns),完全满足高能激光装置对高反射膜性能的要求(约为 12.2 J/cm<sup>2</sup> (辐照激光波长为 1064 nm、脉冲宽度为 1 ns、采用“R/1”测试模式))。

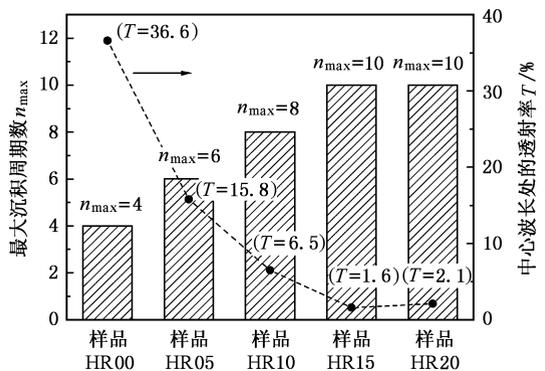


图 10 高反射膜样品的最大沉积周期数  $n_{\max}$  及其中心波长处的透射率  $T$

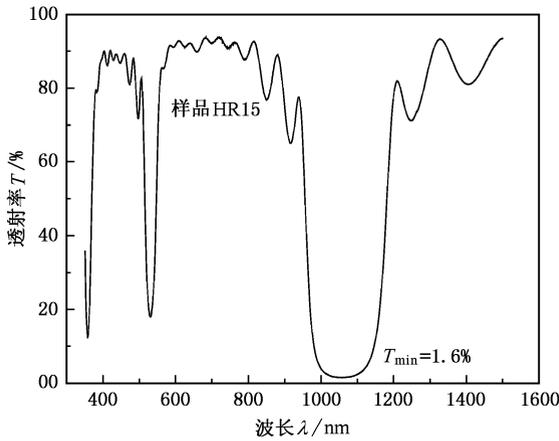


图 11 典型高反射膜样品 HR15 ( $n = 10$ ) 的 UV/Vis/NIR 透射光谱

### 3.7. PVP 掺杂-ZrO<sub>2</sub> 膜层及 S/PVP-ZrO<sub>2</sub>( SiO<sub>2</sub>/PVP-ZrO<sub>2</sub> )*n* 多层高反射膜的稳定性

鉴于目前我国关于溶胶-凝胶抗激光损伤光学薄膜方面的研究仍处于起步阶段,对服役条件下薄

膜的稳定性研究比较困难.本文仅就恒定条件下存放不同时间后薄膜的性能进行了简单考察.表 3 总结了高折射率膜层 FZP15 和多层高反射膜 HR15 在温度为 293.0K、相对湿度为 40% 的恒温、恒湿、洁净条件下放置不同时间后薄膜性能的变化规律.由表 3 可知,薄膜性能的明显变化主要集中于薄膜保存的初期阶段,具体体现为膜层厚度明显降低、折射率略有提高、中心波长逐步向短波方向移动.鉴于膜层折射率变化微小,可以推断,薄膜的化学组成基本稳定,而且薄膜性能的上述变化应主要归因于薄膜中物理吸附的有机溶剂的逐步挥发.在薄膜保存的后期(即 30—540d 的较长时间),薄膜的厚度、光学性能和抗激光损伤性能均未发生显著变化,表明薄膜具有良好的时间稳定性.

## 4. 结 论

本研究采用溶胶-凝胶工艺成功地制备了抗激

表 3 薄膜性能随保存时间的变化规律

保存时间 /d	高折射率膜层 FZP15				多层高反射膜 HR15		
	$\lambda_0$ /nm	$h$ /nm	$n_0$	$LIDT/J \cdot cm^{-2}$	$\lambda_0$ /nm	$T_0/\%$	$LIDT/J \cdot cm^{-2}$
沉积结束	1185	—	—	—	1120	1.9	—
7	1142	182.5	1.604	—	1097	1.8	—
30	1125	177.1	1.607	24.1	1064	1.6	18.2
180	1122	172.1	1.609	—	1060	1.8	—
360	1120	170.8	1.611	23.6	1056	1.7	17.8
540	1120	170.3	1.611	23.3	1053	1.8	17.2
误差	$\pm 5$	$\pm 0.5$	$\pm 0.002$	$\pm 1$	$\pm 5$	$\pm 0.2$	$\pm 1$

注:  $\lambda_0$  和  $T_0$  分别表示由 UV/Vis/NIR 透射光谱测得的薄膜的中心波长和该波长处薄膜的透射率.  $h$  为薄膜的物理厚度.  $n_0$  为薄膜在 1064nm 处的折射率.  $LIDT$  为薄膜的激光损伤阈值.

光损伤性能优良的 PVP 掺杂-ZrO<sub>2</sub> 高折射率薄膜及 S/PVP-ZrO<sub>2</sub>( SiO<sub>2</sub>/PVP-ZrO<sub>2</sub> )*n* 多层高反射膜,详尽探讨 PVP 掺杂对膜层结构和性能的影响规律.通过胶体的 SAXS 研究发现,体系组成的适当配置可以在保证溶胶稳定的前提下实现 ZrPr 的充分水解,从而赋予薄膜良好的结构、光学和抗激光损伤性能.杂化体系中,DEA 与 ZrPr 之间强的配合作用大大降低了 ZrO<sub>2</sub> 颗粒表面羟基的数量和活性,使得 PVP 只是以微弱的氢键与 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的表面羟基作用而均匀分散于 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的周围,对颗粒的形成和生长无显

著影响.因此,随 PVP 含量的变化,杂化膜层的折射率和激光损伤阈值变化不大.但杂化薄膜中均匀分布的 PVP 大分子链能够有效促进膜层应力松弛,在微小损失折射率和激光损伤阈值的情况下,显著削弱不同膜层之间的应力不匹配程度,大大方便了多层高反射薄膜的制备.

在薄膜光学参数的测试方面,美国科学计算国际 (Scientific Computing International) 公司薄膜分析中心提供了大量的帮助,在此,作者表示衷心的感谢.

- [ 1 ] Thomas I M 1994 *SPIE* **2288** 50
- [ 2 ] Belleville P F, Bonnin C, Priotton J J 2000 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19** 223
- [ 3 ] Zhang Q Y, Shen J, Wang J 2000 *Int. J. Inorg. Mater.* **2** 319
- [ 4 ] Bazin N, Andrew J E, McInnes H A 1998 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13** 757
- [ 5 ] Kuo D H, Chien C H 2003 *Thin Solid Films* **429** 40
- [ 6 ] Grosso D, Sermon P A 2000 *Thin Solid Films* **368** 116
- [ 7 ] Xu Y, Zhang B, Fan W H, Wu D *et al* 2003 *Thin Solid Films* **440** 180
- [ 8 ] Baraldi A, Capelletti R, Casalboni M *et al* 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **317** 231
- [ 9 ] Zhu X L, Shi L, Chan J *et al* 2005 *Opt. Commun.* **251** 322
- [ 10 ] Lenormand P, Caravaca D, Laberty-Robert C *et al* 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 2643
- [ 11 ] Egger P, Sorarù G D, Diré S 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 1371
- [ 12 ] Egger P, Sorarù G D, Ceccato R, Diré S 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 2647
- [ 13 ] Belleville P, Prené P, Bonnin C *et al* 2004 *SPIE* **5250** 196
- [ 14 ] Xu Y, Liu R L, Wu D *et al* 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 2403
- [ 15 ] Li Z H, Gong Y J, Zhang Y *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 429
- [ 16 ] Li Z H, Gong Y J, Wu D *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1128 (in Chinese) [李志宏、巩雁军、吴东等 2001 物理学报 **50** 1128]
- [ 17 ] Kathryn G S, Jeffrey S L 1994 *Chem. Mater.* **6** 890
- [ 18 ] Hayashi H 1998 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **12** 87
- [ 19 ] Ehrhart G, Capoen B, Robbe O 2006 *Thin Solid Films* **496** 227
- [ 20 ] Ohya T, Kabata M, Ban T *et al* 2002 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **25** 43
- [ 21 ] Méndez-Vivar J, Mendoze-Serna R, Valdez-Castro L 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **288** 200
- [ 22 ] Pan M, Liu J R, Lu M K 2001 *Thermochim. Acta* **376** 77
- [ 23 ] Zhao J P, Fan W H, Wu D *et al* 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **261** 15
- [ 24 ] Xu Y, Li Z H, Fan W H *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 635 (in Chinese) [徐耀、李志宏、范文浩等 2003 物理学报 **52** 635]
- [ 25 ] Xu Y, Wu D, Sun Y H *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2814 (in Chinese) [徐耀、吴东、孙予罕等 2005 物理学报 **54** 2814]
- [ 26 ] Meng Z F 1996 *Theory and Application of Small Angle X-ray Scattering* (Changchun: Jilin Science and Technology Press) p29 (in Chinese) [孟昭富 1996 小角 X 射线散射理论及应用 (长春: 吉林科学技术出版社) 第 29 页]
- [ 27 ] Xu Y, Wu D, Sun Y H *et al* 2005 *Appl. Optics* **44** 527
- [ 28 ] Fu X Y, Wang J Y, Ding J *et al* 2000 *High Power Laser and Particle Beams* **12** 285 (in Chinese) [付雄鹰、王建永、丁俊等 2000 强激光与粒子束 **12** 285]
- [ 29 ] Southon P D, Bartlett J R, Woolfrey J L *et al* 2002 *Chem. Mater.* **14** 4313
- [ 30 ] Keefer K D, Schaefer D W 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 237
- [ 31 ] Linardos S, Zhang Q, Alcock J R 2006 *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** 117
- [ 32 ] Kozuka H, Takenaka S, Tokita H *et al* 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 1585
- [ 33 ] Kimura Y, Abe D, Ohmori T *et al* 2003 *Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects* **231** 131
- [ 34 ] Sorek Y, Zevin M, Reisfeld R *et al* 1997 *Chem. Mater.* **9** 670
- [ 35 ] Cueto L F, Sánchez E, Torres-Martínez L M *et al* 2005 *Mater. Charact.* **55** 263
- [ 36 ] Díaz-Parralejo A, Caruso R, Ortiz A L *et al* 2004 *Thin Solid Films* **458** 92
- [ 37 ] Dummer A F, Brizuela F, Duskiš C *et al* 2004 *SPIE* **5527** 93
- [ 38 ] Tian G L, Huang J B, Wang T *et al* 2005 *Appl. Surf. Sci.* **239** 201
- [ 39 ] McInnes H A, Andrew J E, Bazin N J *et al* 2000 *SPIE* **3902** 215
- [ 40 ] Ferrara M C, Perrone M R, Protopapa M L *et al* 2004 *SPIE* **5250** 537
- [ 41 ] Zhang L, Xu Y, Huang Z X *et al* 2005 *High Power Laser and Particle Beams* **17** 669 (in Chinese) [张磊、徐耀、黄祖鑫等 2005 强激光与粒子束 **17** 669]

# Sol-gel deposition of highly reflective multilayer coatings from PVP-ZrO<sub>2</sub> hybrid systems<sup>\*</sup>

Liang Li-Ping<sup>1)2)3)</sup> Zhang Lei<sup>1)3)4)</sup> Xu Yao<sup>1)†</sup> Zhang Bin<sup>1)</sup> Wu Dong<sup>1)</sup> Sun Yu-Han<sup>1)</sup>  
 Jiang Xiao-Dong<sup>4)</sup> Wei Xiao-Feng<sup>4)</sup> Li Zhi-Hong<sup>5)</sup> Wu Zhong-Hua<sup>5)</sup>

1) *State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China*

2) *College of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*

3) *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

4) *Research Center of Laser Fusion, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*

5) *National Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

( Received 6 February 2006; revised manuscript received 10 April 2006 )

## Abstract

A series of ZrO<sub>2</sub> and polyvinylpyrrolidone (PVP) doped-ZrO<sub>2</sub> sols have been synthesized by the controlled hydrolysis and condensation of zirconium *n*-propoxide, with diethanolamine (DEA) as the chelating agent. PVP-ZrO<sub>2</sub> hybrid monolayers and highly reflective (HR) multilayer coatings were then prepared by spin-coating the stable sols on K9 glass substrates. The fabrication of the HR coatings involves alternate depositions of PVP-ZrO<sub>2</sub> (as the high-index material) and SiO<sub>2</sub> (as the low-index material) layers. The microstructures of the sols, the structural and optical properties, as well as the laser damage resistance of the films were thoroughly characterized. By virtue of the small angle X-ray scattering (SAXS) analysis, the sol-gel processing parameters were successfully optimized, endowing the as-prepared films with good optical properties and high laser damage resistance. SAXS studies also offer the possibility to a good knowledge of the microstructure of the sols. In our hybrid system, the unhydrolyzed DEA ligands, which become anchored in the inorganic network, may considerably weaken the effects of PVP on the formation and growth of ZrO<sub>2</sub> particles. Hence, the incorporation of a proper amount of PVP gives rise to negligible change of the sol structure and only a slight variation in refractive index and laser damage resistance of the films. However, at the slight expense of the refractive index and laser damage resistance, the incorporation of PVP can easily alleviate the stress incompatibility between different layers and facilitate the fabrication of the multilayer coatings. As the mass fraction of PVP reaches 15%—20%, a perfect match between different layers can be achieved, which ensures the successful deposition of 21-layer, nearly full-reflection coatings with the minimum transmittance of about 1.6%—2.1% (at 1064nm) and high laser damage threshold of 16.4—18.2J/cm<sup>2</sup> (at 1064nm, 1ns pulse duration and R/1 mode).

**Keywords** : sol-gel, PVP-ZrO<sub>2</sub>, highly reflective coating, laser-induced damage

**PACC** : 8270G, 6110, 8115L, 7865

<sup>\*</sup> Project supported by the Key Program of the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 20133040).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xuyao@sxicc.ac.cn (Y. Xu)