

溶胶-凝胶 ZrO_2 - TiO_2 高折射率光学膜层的 抗激光损伤性能研究*

梁丽萍^{1,2,3)} 张 磊^{1,3,4)} 盛永刚^{1,3)} 徐 耀^{1)†} 吴 东¹⁾ 孙予罕¹⁾ 蒋晓东⁴⁾ 魏晓峰⁴⁾

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)

(2006 年 8 月 23 日收到, 2006 年 11 月 8 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶方法制备了 ZrO_2 - TiO_2 (Ti 含量为 0—100 mol%) 高折射率光学薄膜. 借助激光动态光散射技术研究溶胶微结构. 采用傅里叶变换红外光谱、原子力显微镜、薄膜光学常数分析仪、漫反射吸收光谱及强激光辐照实验, 对膜层的结构、光学性能及抗激光损伤性能进行了系统表征. 结果显示, 溶胶-凝胶工艺可以在部分牺牲折射率的情况下, 使膜层的抗激光损伤性能得到大幅度提升. 随 Ti 含量从 0 mol% 增加至 100 mol%, 膜层的平均损伤阈值呈下降趋势, 当 Ti 含量从 0 mol% 增加至 60 mol% 时, 平均损伤阈值从 57.1 J/cm^2 下降到 21.1 J/cm^2 (辐照激光波长为 1053 nm, 脉冲宽度为 10 ns, R/I 测试模式), 当 Ti 含量从 60 mol% 增加至 100 mol% 时, 平均损伤阈值变化很小. 综合溶胶微结构、膜层光学性能和损伤实验结果可以推断, 强激光诱导多光子吸收是引起膜层损伤的主要原因. 不同配比的复合膜之间光学带隙的显著差异导致相同辐照激光情况下多光子吸收的概率发生变化, 从而导致损伤阈值的规律性变化.

关键词: ZrO_2 - TiO_2 薄膜, 溶胶-凝胶, 激光诱导损伤, 光学带隙

PACC: 8270G, 8115L, 7865

1. 引 言

光学薄膜是激光系统的重要组成部分. 常用的激光光学薄膜包括减反射膜、高反射膜、偏振膜和滤光镜等. 根据相关的光学原理, 薄膜的各种功能可以采用不同折射率的材料通过合理的膜系设计来实现. 在研究众多的高折射率膜层材料中, ZrO_2 和 TiO_2 以其高的折射率、在可见和近红外区低的吸收和色散、以及良好的化学和热稳定性等特点备受关注. 与 ZrO_2 相比, TiO_2 的折射率较高, 但其光学带隙较窄, 而且传统的物理沉积方法很容易在膜层中引入大量的非化学计量化合物缺陷^[1], 使得 TiO_2 薄膜的激光损伤阈值很低, 限制了它在高能激光系统中的广泛应用. 幸运的是, 溶胶-凝胶薄膜科学技术的发展为解决这一难题提供了有效方法. 溶胶-凝

胶镀膜可以在部分牺牲折射率的情况下, 使膜层的抗激光损伤性能得到大幅度提升^[2,3]. 早在 1987 年, Thomas^[4] 就采用溶胶-凝胶方法制备了 TiO_2 薄膜和 TiO_2 - SiO_2 高反射膜, 其损伤阈值分别为 7—8 和 6—7 J/cm^2 (辐照激光波长为 1064 nm, 脉冲宽度为 1 ns, I/I 测试模式), 接近物理方法沉积的 ZrO_2 薄膜的抗激光损伤能力^[5]. 溶胶-凝胶薄膜的高损伤阈值主要源于两方面原因: 首先, 溶胶-凝胶方法可以很好地控制膜层的组成、纯度和均匀性, 大大降低了各类缺陷产生的可能; 其次, 溶胶-凝胶薄膜疏松的网络状结构有利于应力松弛, 从而降低了激光辐照过程中由于应力积累而导致膜层损伤的概率^[6]. 此外, 溶胶-凝胶方法还可以方便地实现多组分复合, 使得大范围调控膜层的光学性能和抗激光损伤性能成为可能.

本文采用溶胶-凝胶方法制备 ZrO_2 - TiO_2 复合高

* 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

折射率光学膜层,研究其微结构、光学性能和抗激光损伤阈值对组成的依赖性.旨在结合 ZrO_2 的宽光学带隙和 TiO_2 的高折射率特征,对 ZrO_2 - TiO_2 复合膜层的光学性能和抗激光损伤性能进行调控,为制备不同应用要求的高折射率膜层材料提供依据.

2. 实验部分

2.1. 溶胶和薄膜样品的制备

溶胶和薄膜的制备在 293.0 K 相对湿度为 40% 的恒温、恒湿条件下进行.复合溶胶的制备采用两步法,即首先钛酸正丁酯 ($Ti(OBu)_4$) 预水解,再与丙醇锆 ($Zr(OPr)_4$) 共水解.采用二乙醇胺 (DEA) 为配合剂以抑制醇盐的水解-缩聚过程.设计体系中醇盐的总浓度、DEA 与醇盐的摩尔比以及 H_2O 与醇盐的摩尔比保持恒定,分别为 0.28 mol/L, 0.7:1 和 2:1.对 $Zr(OPr)_4$ 和 $Ti(OBu)_4$ 的摩尔比进行调变,以制备不同组成的复合溶胶.溶胶陈化 20 d 后,用旋转镀膜法在洁净的 K9 玻璃基片上制备光学厚度为 $\lambda_0/4$ (λ_0 为中心波长,且 $\lambda_0 = 1053$ nm) 的 ZrO_2 - TiO_2 单层薄膜.为方便讨论,将 ZrO_2 - TiO_2 溶胶和薄膜样品分别编号为“SDZTX”和“FDZTX”,其中 X 为设计体系中 $Ti(OBu)_4$ 在 $Zr(OPr)_4$ 和 $Ti(OBu)_4$ 总量中的摩尔百分数,简称 Ti 的摩尔百分数.

2.2. 溶胶和薄膜样品的表征

采用美国 Coulter 公司生产的 N4Plus 型激光动态光散射 (DLS) 粒度分析仪测试胶体粒子的大小及分布,测量角度为 90° .采用日本 Shimadzu 公司生产的 UV-3150 型分光光度计测试干凝胶的漫反射吸收 (DRS) 光谱,以 $BaSO_4$ 作为参比,波长扫描范围为 200—600 nm.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情况,将溶胶滴加于高速旋转的 KBr 基片上,直接用于 FTIR 分析.采用韩国 PSIA 公司生产的 XE-100 型原子力显微镜观察薄膜的表面形貌.采用美国科学计算国际 (SCI) 公司的 FilmTMTek 3000 型薄膜分析仪测试薄膜的物理厚度及其在 260—1600 nm 波长范围的折射率和消光系数.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 [7].激

光输出波长为 1053 nm,输出能量为 800 mJ,输出激光脉冲的强度分布为近高斯型,脉冲宽度为 10 ns,投射到样品表面的光斑面积为 0.65 mm²,测试脉冲重复率为 1 Hz.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 1 mJ,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的平均阈值.采用日本 Nikon 公司生产的 E600W 型相差光学显微镜观察激光辐照后膜层的损伤形貌.

3. 结果与讨论

3.1. 溶胶的粒度分布

镀膜前驱溶胶的 DLS 分析显示,不同组成的复合溶胶具有非常相近的粒度分布,典型的粒度分布曲线如图 1 所示.复合溶胶中,绝大多数散射粒子的平均流体动力学直径为 10—12 nm.大部分样品中还存在少量直径为 20—40 nm 的胶体粒子,这部分粒子在所有粒子中的质量分数低于 10%.

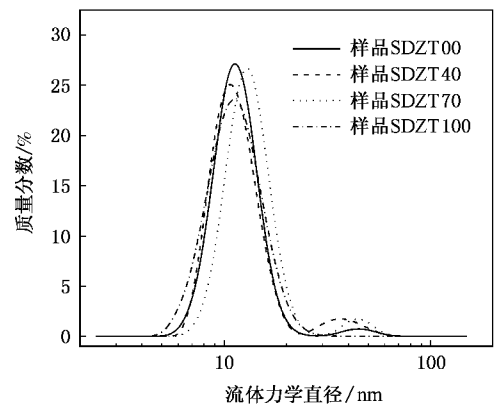


图 1 ZrO_2 - TiO_2 复合溶胶的粒度分布曲线

3.2. 薄膜的 FTIR 和 AFM 分析

图 2 为薄膜样品的 FTIR 谱图. 450 — 488 cm⁻¹ 的强吸收分别对应于膜层中 $Zr-O-Zr$ 和 $Ti-O-Ti$ 的伸缩振动^[8], 618 — 665 cm⁻¹ 附近的宽广吸收对应于 $Zr-O$ 和 $Ti-O$ 的伸缩振动^[8]. 1090 cm⁻¹ 附近的吸收对应 $ZrO-C$ 和 $TiO-C$ 的伸缩振动,表明薄膜中存在未被 $-OH$ 取代的 DEA 配体直接与中心原子 Zr 或 Ti 键合^[8,9].

图 3 为典型薄膜样品的 AFM 图像.由于溶胶

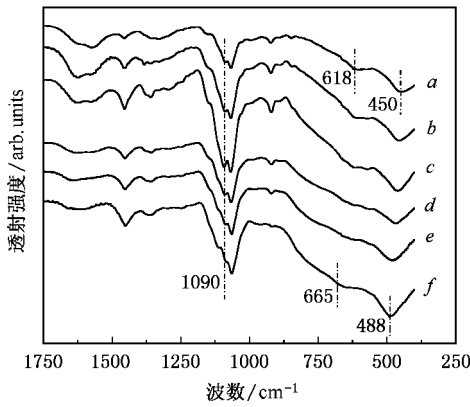


图2 ZrO₂-TiO₂ 复合薄膜样品的 FTIR 谱图 a 为样品 FDZT00 ; b 为样品 FDZT20 ; c 为样品 FDZT40 ; d 为样品 FDZT60 ; e 为样品 FDZT80 ; f 为样品 FDZT100

颗粒的小尺度及均匀分布,所有薄膜样品的均方根粗糙度 R_q 的值都介于 0.5 和 0.7 nm 之间,说明薄膜具有非常平整的表面,大大降低了光散射损失。

3.3. 薄膜的光学性能

ZrO₂-TiO₂ 薄膜样品的折射率 $n(\lambda)$ 和消光系数 $k(\lambda)$ 随波长 λ 的变化曲线如图 4 所示. 在复合溶胶制备之前,我们已借助 X 射线小角散射(SAXS)技术对单组分溶胶制备过程的核心参数进行了优化^[2,3],在溶胶稳定的前提下尽可能使配合中间体充分水解,因而复合膜层表现出较高的折射率. 在 He-Ne 激光波长 632.8 nm 处, ZrO₂ 薄膜(样品 FDZT00)的折射率为 1.63,高于文献报道的溶胶-凝胶 ZrO₂ 薄膜的折射率数值 1.57—1.59^[6,10],但与块

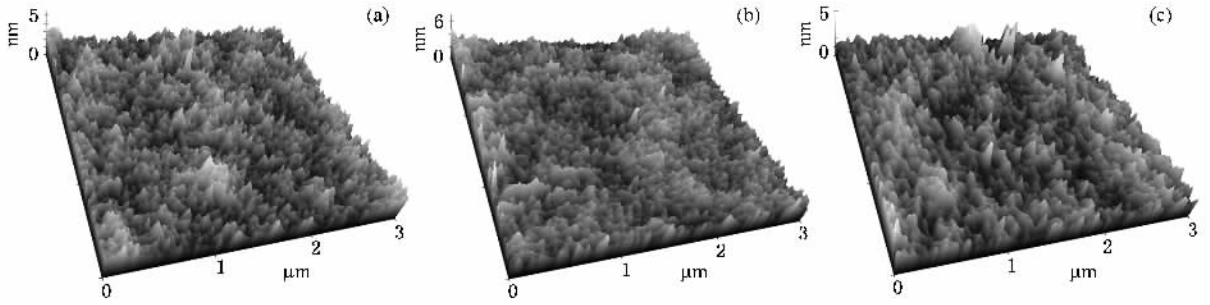


图3 ZrO₂-TiO₂ 复合薄膜样品的 AFM 图像 (a)为样品 FDZT00 ;(b)为样品 FDZT50 ;(c)为样品 FDZT100

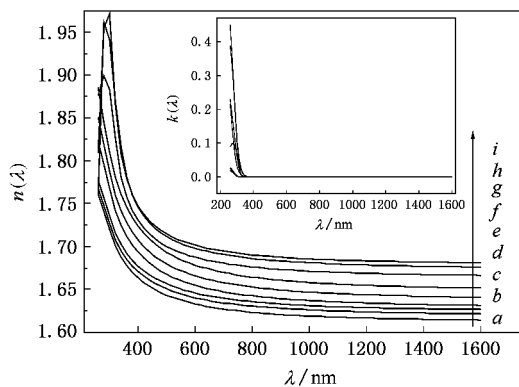


图4 ZrO₂-TiO₂ 复合薄膜样品的折射率和消光系数色散曲线 a 为样品 FDZT00 ; b 为样品 FDZT10 ; c 为样品 FDZT20 ; d 为样品 FDZT30 ; e 为样品 FDZT50 ; f 为样品 FDZT70 ; g 为样品 FDZT80 ; h 为样品 FDZT90 ; i 为样品 FDZT100

溶胶-凝胶薄膜疏松的网络状结构特征不可避免地会使膜层的堆积密度较低,从而在一定程度上降低了膜层的折射率. 此外,图 4 清晰显示,随着 Ti 含量的提高,膜层折射率逐渐增大. 由于所有溶胶的 DLS 分析均显示相近的粒度分布,因而不同复合膜的颗粒堆积密度应该大致相近. 膜层折射率的这一单调增长应该是由原生胶体粒子内部原子之间的堆积密度逐渐增大而引起的,这与 Ti 较小的原子半径和低配位的特征相吻合. 在 380—1600 nm 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. 复合膜层厚度 h 在 118.8—152.4 nm 范围内变化.

3.4. 薄膜的抗激光损伤性能

强激光辐照下,所有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,膜层的损伤均属熔融型损伤^[11],典型损伤形貌如图 5 所示. 图 5 清晰显示,所有损伤斑呈现近圆形区域,具

体 ZrO₂ 和 TiO₂ 相比,薄膜的折射率仍然较低. 由 FTIR 光谱分析可知,膜层中未完全水解的配合中间体的残留是造成其低折射[☞]原因之一;另一方面,

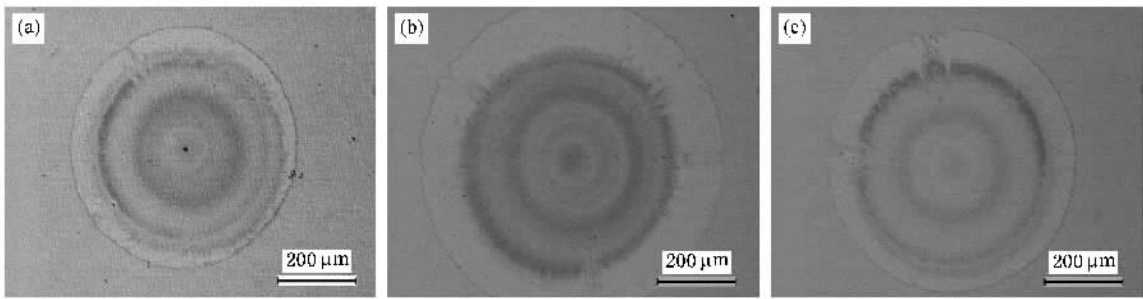


图5 ZrO_2 - TiO_2 复合薄膜激光损伤点的光学显微镜照片 (a)为样品 FDZT00;(b)为样品 FDZT50;(c)为样品 FDZT100

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吻合.损伤区域没有出现由于缺陷或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.膜层的激光损伤阈值(laser-induced damage threshold, LIDT)随组成的变化如图6所示.源于薄膜具有均匀的结构、较少的缺陷以及低的应力等特点,所有薄膜均显示良好的抗激光损伤性能.随薄膜成分的不同,平均损伤阈值在 57.1 — $20.9 J/cm^2$ 的范围内变化.单组分 ZrO_2 薄膜(样品 FDZT00)的阈值为 $57.1 J/cm^2$,明显高于采用物理方法沉积的 ZrO_2 膜层的激光损伤阈值 $18.8 J/cm^2$ (激光波长为 $1064 nm$,脉冲宽度为 $12 ns$)^[5],且与目前文献中报道的溶胶-凝胶 ZrO_2 薄膜的损伤阈值 45 — $50 J/cm^2$ (激光波长为 $1064 nm$,脉冲宽度为 5 — $7 ns$)^[12]相吻合.单组分 TiO_2 薄膜(样品 FDZT100)的损伤阈值为 $21.9 J/cm^2$,与物理方法沉积的 ZrO_2 薄膜的损伤阈值相当.此外,由图6可知,当 Ti 含量为 0 — $60 mol\%$ 时(样品 FDZT00—FDZT60),随 Ti 含量的增加,复合膜层的损伤阈值呈下降趋势;当 Ti 含量在 60 — $100 mol\%$ 之间变化时(样品 FDZT60—FDZT100),膜层的损伤阈值基本恒定;在 Ti 含量为 30 — $40 mol\%$ 和 50 — $60 mol\%$ 处,膜层的损伤阈值发生两次跃变.

复合薄膜样品的损伤形貌(如图5)清晰显示,膜层的损伤属熔融型损伤,且损伤从膜层本体结构开始.换句话说,复合膜层的损伤是由于薄膜吸收的激光能量来不及散失而使局部温度升高至膜层材料的熔点之上而引起.由于前驱溶胶粒度分布差异甚微,因而复合膜层的网络状结构应基本相近,膜层之间损伤阈值的显著差异应该归因于膜层材料对辐照激光不同的吸收程度.在 $1053 nm$ 处,所有样品的消光系数 k 近似为 α (图4),说明膜层对 $1053 nm$ 光

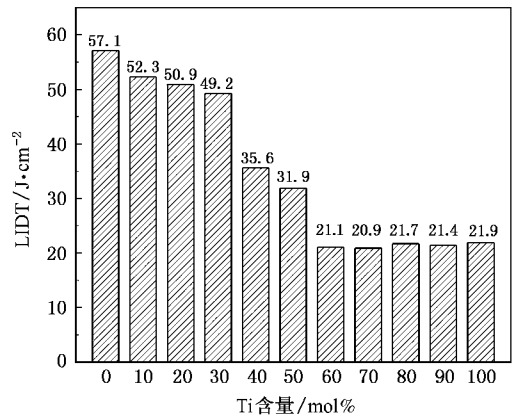


图6 ZrO_2 - TiO_2 复合薄膜的激光损伤阈值(辐照激光波长为 $1053 nm$,脉冲宽度为 $10 ns$, $R/1$ 测试模式)

的本征吸收可以忽略.因此,强激光诱导多光子吸收是造成 ZrO_2 - TiO_2 复合薄膜损伤的主要原因.研究^[13]发现,在辐照激光频率 ν_0 和电场强度 E_0 确定的情况下,多光子吸收发生的概率随吸收阶数减小急剧上升,而多光子吸收阶数 $\bar{E}_g/h\nu_0 + 1$ (其中 \bar{E}_g 为外场作用下的有效光学带隙, h 为普朗克常数, x 表示 x 的整数部分)直接取决于膜层的光学带隙 E_g .此外,即使在多光子吸收阶数相同的情况下,多光子吸收的强度也随材料光学带隙的减小而迅速增加.理论上讲,膜层的光学带隙可以由其吸收系数 α ($\alpha = 4\pi k/\lambda$, k 为膜层的消光系数)导出.本研究中,由于受基底材料(K9玻璃)和膜层厚度的限制,膜层在紫外区的折射率和消光系数测量值存在很大的误差.为此,我们采用与薄膜制备条件相同的干凝胶的带隙来代替膜层的光学带隙 E_g ,干凝胶的光学带隙由 DRS 获得.如图7所示,吸收边波长由外推法得到,相应的光子能量即为材料的光学带隙^[14].复合膜层(或干凝胶)的光学带隙 E_g 随薄膜组成的变化如图8所示.在所有薄膜样品中,

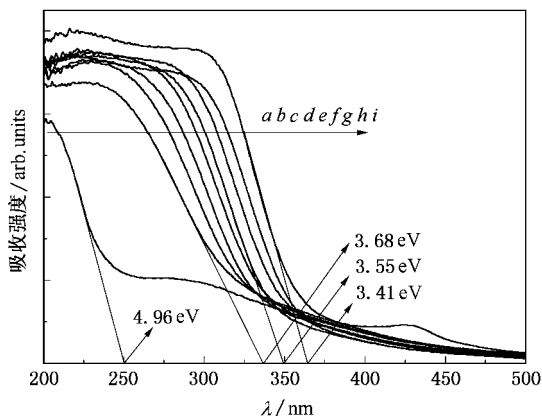


图 7 ZrO_2 - TiO_2 干凝胶样品的漫反射吸收光谱 曲线 $a, b, c, d, e, f, g, h, i$ 分别为样品 DZT00, DZT10, DZT20, DZT30, DZT40, DZT50, DZT60, DZT80, DZT100

含量不超过 30 mol%, 多光子吸收阶数可能保持不变, 或者, 即使变化, 但由于多光子吸收阶数较高, 因而损伤阈值虽明显下降但不发生跃变^[13]. 当 Ti 含量由 30 mol% 增加至 40—50 mol% 时, 膜层的损伤阈值由 49.2 J/cm² 急剧下降为 35.6—31.9 J/cm², 对应于膜层光学带隙的第二次大的变化(见图 8). 膜层光学带隙大的变化极有可能引起多光子吸收阶数的下降, 从而导致激光损伤阈值的急剧下降. 继续增加 Ti 含量至 60 mol%, 膜层的光学带隙发生第三次大幅度下降, 很可能导致多光子吸收阶数的再次下降, 并引起损伤阈值的又一次跃变. 当 Ti 含量在 60—100 mol% 之间变化时, 膜层的光学带隙无显著变化, 因而其损伤阈值基本恒定.

4. 结 论

本文通过对溶胶-凝胶方法制备的 ZrO_2 - TiO_2 复合高折射率光学膜层的微结构和光学性能进行系统表征, 分析了膜层抗激光损伤性能对其组成的依赖性. 结果显示, 溶胶-凝胶工艺可以在部分牺牲折射率的情况下, 使膜层的抗激光损伤性能得到大幅度提升. 随 Ti 含量的增加, 膜层的平均损伤阈值在 57.1—20.9 J/cm² 的范围内变化, 且总体呈下降趋势. 综合膜层微结构、光学常数和损伤实验结果可以推断, 复合薄膜损伤的起因是强激光诱导多光子吸收. 在辐照激光相同的情况下, 复合膜层之间光学带隙的显著差异使得多光子吸收的概率发生变化, 从而导致损伤阈值的规律性变化.

在薄膜光学参数的测试方面, 美国科学计算国际 (scientific computing international, SCI) 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.

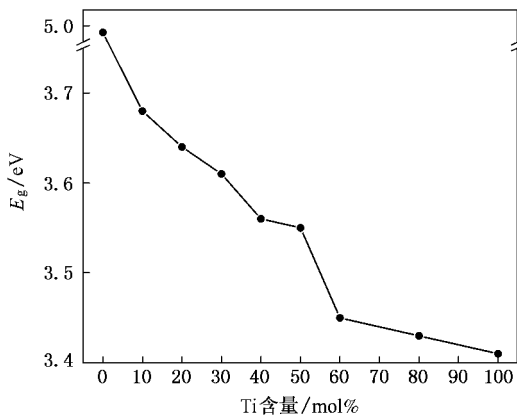


图 8 ZrO_2 - TiO_2 复合薄膜(或干凝胶)样品的光学带隙随组成的变化

ZrO_2 薄膜(样品 FDZT00)具有最高的光学带隙(4.96 eV), 因而表现出最高的损伤阈值. 随少量 Ti 的引入, 膜层的光学带隙发生第一次突降, 但当 Ti

[1] Zhao Y A, Gao W D, Shao J D, Fan Z X 2004 *Appl. Surf. Sci.* **227** 275
 [2] Liang L P, Xu Y, Zhang L, Wu D, Sun Y H, Li Z H, Wu Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4371 (in Chinese) [梁丽萍、徐耀、张磊、吴东、孙予罕、李志宏、吴忠华 2006 物理学报 **55** 4371]
 [3] Liang L P, Zhang L, Xu Y, Zhang B, Wu D, Sun Y H, Jiang X D, Wei X F, Li Z H, Wu Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6175 (in Chinese) [梁丽萍、张磊、徐耀、章斌、吴东、孙予罕、蒋晓东、魏晓峰、李志宏、吴忠华 2006 物理学报 **55** 6175]

[4] Thomas I M 1987 *Appl. Opt.* **26** 4688
 [5] Tian G L, Huang J B, Wang T, He H B, Shao J D 2005 *Appl. Surf. Sci.* **239** 201
 [6] Grosso D, Seromon P A 2000 *Thin Solid Films* **368** 116
 [7] Xu Y, Zhang L, Wu D, Sun Y H, Huang Z X, Jiang X D, Wei X F, Li Z H, Dong B Z, Wu Z H 2005 *J. Opt. Soc. Am. B* **22** 905
 [8] Méndez-Vivar J, Mendoza-Serna R, Valdez-Castro L 2001 *J. Non-cryst. Solids* **288** 200
 [9] Sorek Y, Zevin M, Reisfeld R 1997 *Chem. Mater.* **9** 670
 [10] Cueto L F, Sánchez E, Torres-Martínez L M, Hirata G A 2005 *Mater. Charact.* **55** 263

- [11] Zhang L , Xu Y , Huang Z X , Yang D J , Jiang X D , Wu D , Sun Y H , Wei X F 2005 *High Power Laser and Particle Beams* **17** 669 (in Chinese) [张磊、徐耀、黄祖鑫、杨东江、蒋晓东、吴东、孙予罕、魏晓峰 2005 强激光与粒子束 **17** 669]
- [12] Belleville Ph , Prené Ph , Bonnin C , Beaurain L , Montouillout Y , Lavastre É 2004 *SPIE* **5250** 196
- [13] Li D , Zhu Z Q , Fu X Y , Qiu F M 1999 *Opto-Electron. Eng.* **26** 58 (in Chinese) [李丹、朱自强、付雄鹰、邱服民 1999 光电工程 **26** 58]
- [14] Yoon M , Seo M , Jeong C , Jang J H , Jeon K S 2005 *Chem. Mater.* **2005** **17** 6069

Studies on the laser-induced damage resistance of sol-gel derived ZrO_2 - TiO_2 composite high refractive index films^{*}

Liang Li-Ping^{1,2,3)} Zhang Lei^{1,3,4)} Sheng Yong-Gang^{1,3)} Xu Yao^{1)†} Wu Dong¹⁾ Sun Yu-Han¹⁾
Jiang Xiao-Dong⁴⁾ Wei Xiao-Feng⁴⁾

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*

(Received 23 August 2006 ; revised manuscript received 8 November 2006)

Abstract

ZrO_2 - TiO_2 composite films with mol fraction of Ti in the total amount of Zr and Ti ranging from 0 to 100 , have been prepared by the sol-gel spin-coating method . The microstructure , optical properties , and laser-induced damage resistance (LIDR) of these films were investigated , and emphasis was given to the compositional dependence of the laser-induced damage threshold (LIDT) . The experimental results indicate that at a small expense of refractive index , the sol-gel process can considerably improve the LIDR of the films . Moreover , with increasing mol fraction of Ti from 0 to 100 , a general decrease of the LIDT in a wide range of 57.1—20.9 J/cm² (at 1053 nm , 10 ns pulse duration and in “ R/1 ” testing mode) was observed . Combining the structural and optical analysis results , a possible correlation between the LIDR and optical band gap of the prepared films is presented on the basis of the multiphoton absorption model .

Keywords : ZrO_2 - TiO_2 films , sol-gel , laser-induced damage , optical band gap

PACC : 8270G , 8115L , 7865

^{*} Project supported by the State Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20133040) .

[†] Corresponding author . E-mail : xuyao@sxicc.ac.cn