

用于 1053 nm 高功率脉冲激光的有序介孔减反射膜*

孙菁华¹⁾²⁾³⁾ 徐耀^{1)†} 晏良宏²⁾ 吕海兵²⁾ 袁晓东²⁾

1) (中国科学院山西煤炭化学研究所, 中国科学院炭材料重点实验室, 太原 030001)

2) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

3) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2011 年 12 月 15 日收到; 2012 年 4 月 17 日收到修改稿)

以非离子表面活性剂 F127 为模板, 正硅酸乙酯为硅源, 在酸性条件下合成胶体通过溶剂蒸发诱导自组装的方式制备了单层薄膜, 经氨气预处理和高温煅烧除去模板剂后得到介孔氧化硅薄膜. 利用同步辐射掠入射 X 射线衍射、氮气吸附脱附和透射电子显微镜研究了薄膜的介观结构, 发现薄膜内部呈现有序的笼型孔道结构, 可归属于体心立方排列. 通过紫外-可见光谱仪和椭偏仪研究了薄膜的光学性质, 在 1053 nm 波长处光学透射率可达 99.9% 以上, 折射率可依 F127/Si 摩尔比而变. 采用原子力显微镜研究了薄膜的表面性质, 薄膜表面平整, 平均粗糙度仅为 1.2 nm. 使用 1053 nm 激光测试薄膜的激光损伤阈值, 所有样品阈值均大于 $25 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ (脉宽为 1 ns). 该薄膜制备方法有望成为一种大口径减反射膜制备新方法.

关键词: 有序介孔, 氧化硅, 减反射膜, 激光损伤阈值

PACS: 68.55.-a, 78.20.-e, 68.35.Ct

1 引言

在高功率激光系统中, 光学减反射薄膜作为光学元件的一个重要组成部分, 在激光应用中发挥越来越重要的作用^[1-5]. 以 Stöber 反应^[6]为基础的溶胶凝胶氧化硅薄膜不仅具有较低的折射率, 而且抗激光损伤阈值较高, 适用于大面积镀制, 因此备受关注并得到应用^[7-9]. 但该薄膜由单分散 SiO_2 颗粒堆积而成, 结构疏松, 颗粒之间缺少键力作用, 膜层附着力不够强, 非常容易被摩擦脱落, 一定程度上使元件的操作性能受到限制. 为解决此问题, 我们尝试以有序介孔氧化硅薄膜替代基于 Stöber 反应的薄膜. 有序介孔氧化硅薄膜除具有常规溶胶凝胶法制备薄膜的优点外, 还具有高而可调的孔隙率以及超低介电常数、良好的力学性能和热稳定性^[10-15], 并且由于其有序排列的孔道结构, 便于激光能量的径向传递, 有望提高其抗激光损伤阈值.

因此有必要探索其作为一种新型减反射膜用于高功率激光系统的可能性.

2 实验

2.1 有序介孔薄膜的制备

正硅酸乙酯 (伊诺凯公司, 浓度为 98%)、无水乙醇 (上海振兴化工一厂, 优级纯)、一定量盐酸和去离子水混合均匀后, 在 60°C 搅拌条件下封闭加热 90 min, 停止加热冷却至室温后再加入表面活性剂 F127 (Simga 公司, 分子量为 12600)、无水乙醇和盐酸的混合溶液, 并使得最终溶液中正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、表面活性剂 F127、盐酸的摩尔比为 $1:30:6:x:0.015$, x 为表面活性剂 F127 摩尔含量. 继续搅拌 10 h 后溶胶老化 5—10 d 备用. 于室温 25°C 相对湿度 40% 下在洁净的石英基底上提拉镀膜, 相同温湿度条件下干燥半小时后用氨气处理 20 min, 最后在 600°C 空气环境

* 国家自然科学基金 (批准号: 10835008) 资助的课题.

† E-mail: xuyao@sxicc.ac.cn

中焙烧 2 h 除去表面活性剂. 依据表面活性剂 F127 和硅源的比率 $x = 0.006, 0.008, 0.010$, 将所得膜记为 C1, C2, C3.

2.2 薄膜的表征

利用同步辐射掠入射 X 射线衍射 (GIXRD) 来分析薄膜的有序结构, 测试在上海光源 (SSRF) BL141 衍射站 Huber5021 六圆衍射仪上完成, X 射线波长 0.124 nm, 掠入射角 $\alpha_i = 0.16^\circ$. 氮气吸附-脱附等温线由 TriStar3000 型自动物理吸附仪测定. 采用 JEM-2010FEF 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察介孔薄膜的孔道结构. 用 Lambda-900 型紫外-可见分光光度计测量薄膜光学透射率. 用 XE-100 型原子力显微镜 (AFM) 观察膜层表面形貌并测定薄膜的表面粗糙度 R_a . 薄膜的折射率和厚度采用加红外附件的 SE850 型光谱扫描式椭圆偏振仪测定, 光谱范围 300—1700 nm. 薄膜的损伤阈值在中国工程物理研究院激光聚变研究中心完成, 采用 1053 nm 激光“R-ON-1”方式测试, 并利用相差光学显微镜 (E600W Nikon) 观察膜层在激光辐照后的损伤形貌.

3 实验结果与讨论

3.1 薄膜的有序介孔结构

本研究采用蒸发诱导自组装法 (EISA) 制备介孔薄膜, 即在酸性的醇体系中封闭加热硅源发生一定的水解缩聚作用形成较低交联程度的预聚体, 加入表面活性剂之后, 预聚体在表面活性剂周围继续生长, 镀膜时溶剂蒸发使表面活性剂达到临界胶束浓度, 并且以胶束为中心在基体上发生硅预聚体的自组装, 最终无机物固化形成介观结构, 经高温处理脱除表面活性剂分子模板和其他有机质得到介孔薄膜.

图 1 为薄膜样品的 GIXRD 谱图, 样品 C1 在 0.4° — 1.5° 之间出现了两个清晰可辨的衍射峰, 在 1.2° — 2.5° 之间出现了 6 个弱峰, 这些峰面间距的倒数之比满足 $1 : 2^{1/2} : 3^{1/2} : 4^{1/2} : 5^{1/2} : 6^{1/2} : 7^{1/2} : 9^{1/2}$, 可被指认为体心立方相 (空间群 $Im\bar{3}m$) (110), (200), (211), (220), (310), (222), (321) 和 (330) 衍射峰^[16], 由 Brag 公式可以计算出介孔 d_{110} 值为 9.6 nm. 样品 C2 和 C3 均只出现 (110) 和 (200) 两个可辨的衍射峰, 衍射峰数量

减少, 谱峰变宽, 相对强度减弱, 说明薄膜样品的有序性下降. C3 的两个衍射峰严重宽化, 说明薄膜有序性较差. 从图 1 还可以看出, 随着表面活性剂含量的增加, 峰位略微向右移动, 这可能是因为增加表面活性剂含量时, 胶束数量增多, 黏度增大, 同样条件下自组装成膜的过程中, 胶束发生一定程度的堆叠和挤压, 从而使有序介观结构尺寸略微减小.

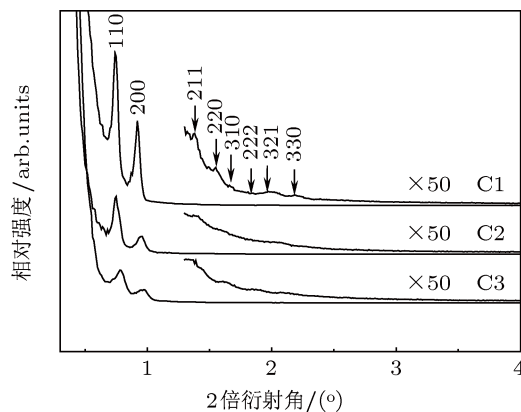


图 1 薄膜样品的 GIXRD 谱图

图 2 为薄膜样品的氮气吸附-脱附曲线, 显示三个样品均呈明显的 IV 型等温线, 说明薄膜中介孔的存在. 对于样品 C1, 等温线出现较大的 H2 型迟滞环, 脱附曲线在相对压力 P/P_0 为 0.4—0.6 时陡然下降, 这是典型的笼型孔道特征^[16]. 图 2(b) 中薄膜 C2 的吸附-脱附等温线仍然出现 H2 型迟滞环, 但变窄了一些, 说明一定程度增加表面活性剂的浓度, 介孔薄膜仍然能保持笼型孔道结构, 但孔隙变小了. 图 2(c) 中样品 C3 的吸附-脱附等温线与 C1, C2 相比差异较大, H2 型迟滞环变形, 在相对压力 P/P_0 为 0.4—0.7 处呈现了平行状的 H1 型迟滞环结构特征, 说明有类似圆柱状孔道结构的存在. 这主要是因为硅源浓度不变时增加表面活性剂含量, 胶束数量增多, 导致亲水端 EO 基团之间相互靠近, 笼型孔的笼相互靠近, 重叠区域增大, 从而使孔道结构中笼之间的通道变粗, 孔道之间的连通性增强, 所以出现了类似圆柱状孔道结构特征, 见图 3. 薄膜样品的气体吸附实测孔径尺寸见表 1, 三个样品孔径逐渐减小, 这与 GIXRD 中衍射峰右移结果一致.

图 4 为薄膜样品的 HRTEM 照片. 从图 4 可以看出, 所有样品的孔均呈球形, 具备笼型孔结构特征. 由图 4(a) 可知样品 C1 具有相对规整的孔道结

构,介孔孔径在 10 nm 左右;图 4(b) 显示样品 C2 的介孔排列出现一定扭曲,孔道之间的连通性增加,有序性下降;图 4(c) 则表明薄膜 C3 在较大范围内介孔排列出现扭曲,孔之间的开口增多,连通性增强并最终出现类似圆柱状孔道. HRTEM 结果说明,在硅源含量相同的情况下,随着表面活性剂浓度的增加,孔径变化不大,但原本较为“孤立”的笼型孔

道之间连通性逐渐增加,有序性下降. 而且增加表面活性剂的含量,大大增加了体系的黏度,在镀膜过程中不利于介观结构的延伸,结构的轴向性也会变差. HRTEM 得到的孔径与氮气吸脱附结果有差异的原因主要是因为高分辨电镜测量的为直观的笼型孔径大小,而氮气吸脱附计算得到的孔径是基于模型的.

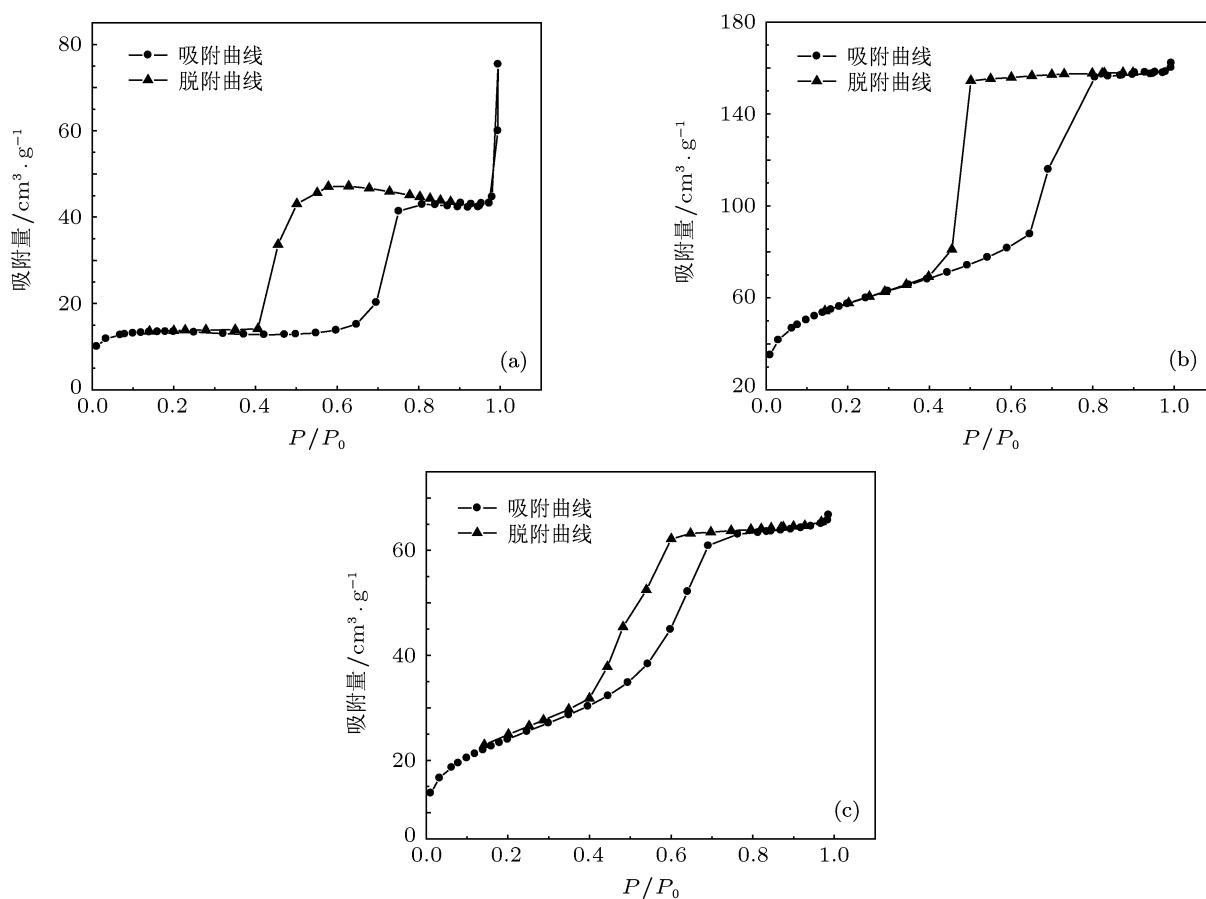


图2 薄膜样品的氮气吸附-脱附曲线 (a) C1; (b) C2; (c) C3

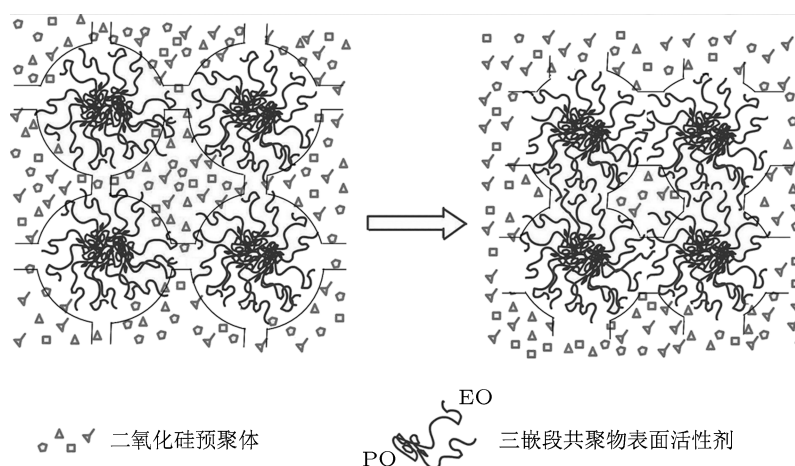


图3 表面活性剂含量对薄膜内部孔道结构影响示意图

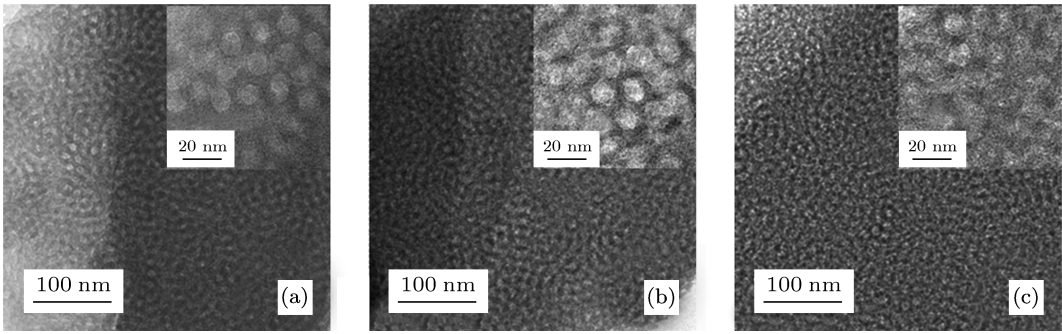


图4 薄膜样品的 HRTEM 图片 (a) C1; (b) C2; (c) C3

3.2 薄膜的光学性能

薄膜的折射率 (1053 nm 波长处) 以及厚度等参数由椭圆偏振仪测试得到, 具体数值见表 1. 为了比较不同膜在 1053 nm 中心波长下的透过率, 镀膜时确保所有膜层的光学厚度为 1/4 中心波长. 随着表面活性剂含量的增加, 薄膜样品的折射率降低, 因此膜厚度增加, 薄膜的孔隙率可以通过 Lorentz-

Lorenz 关系计算获得 [17]:

$$(n_f^2 - 1)/(n_f^2 + 2) = (1 - V_f)(n_s^2 - 1)/(n_s^2 + 2), \quad (1)$$

n_f 和 n_s 分别是薄膜和固体二氧化硅的折射率, V_f 为孔隙率, 其中 $n_s = 1.450$. 结果表明, 薄膜折射率越低, 孔隙率越大, 样品 C3 折射率最低为 1.204, 孔隙率最高可达 51.5%.

表 1 介孔薄膜参数

样品	孔径/nm	折射率	膜厚/nm	孔隙率/%	粗糙度/nm	阈值/J·cm ⁻² (1 ns)
C1	7.4	1.266	218	37.7	1.8	27.5
C2	6.3	1.226	222	46.6	1.3	30.5
C3	5.5	1.204	224	51.5	1.2	29.8

图 5 为石英玻璃基底上薄膜样品的紫外/可见/近红外透射光谱, 石英基底在 300—1100 nm 范围内透射率 (垂直入射) 在 92%—94%之间, 平均可达 93%. 如图 5 所示, 所有薄膜样品在 1053 nm 附近透射率均可达 99.4%以上, 较石英基底平均增

透 6%以上. 其中样品 C2 在中心波长附近透射率超过 99.9%, C3 样品的最高透射率接近 100%, 较好地满足了光学减反射薄膜对透射率的要求. 透射光谱反映的规律与椭偏仪测出的薄膜参数对应的光学性能一致.

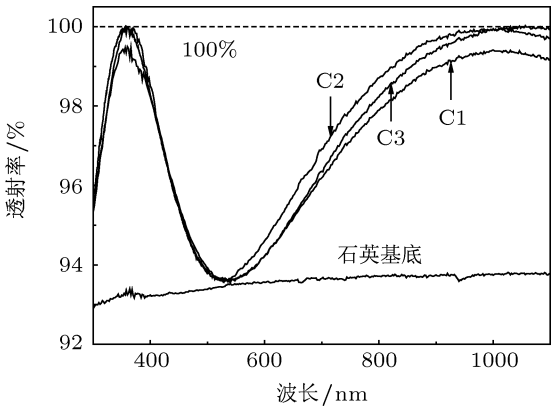


图5 介孔薄膜样品的透射光谱 (石英基底)

3.3 薄膜的表面和界面信息

介孔薄膜区别于粉体介孔材料最大的特征是其拥有的表面和界面结构. 薄膜的介观结构初始形成于蒸发自组装过程中的气-液和液-固界面, 而后有序结构衍生到膜层内部. 光学薄膜的表面状况对光在薄膜中的传输有重要影响, 特别是粗糙表面造成的光漫散射可以影响薄膜的透光性质. 就减反膜而言, 膜层的粗糙度越大, 对光的漫散射越强, 膜层的光透性越低. 因此, 光学减反膜都要求有较平整的表面. 图 6 为薄膜样品的 AFM 结果. 由图 6 可知, 样品 C1 的表面疏松多孔, 有较多二氧化硅颗粒型

凸起,但起伏不大,平均粗糙度 R_a 为 1.8 nm,光散射很小;样品 C2 表面较为平整,无较大颗粒型突起,平均粗糙度仅为 1.3 nm,比常规基于 Stöber 方法的减反膜的粗糙度小很多;C3 样品表面突起进一步

减少,膜的表面平整度增加,粗糙度减小为 1.2 nm,数据见表 1. AFM 结果表明,所有三个膜的粗糙度都很小,不会影响薄膜的透过率,这与紫外可见透射光谱结果相一致.

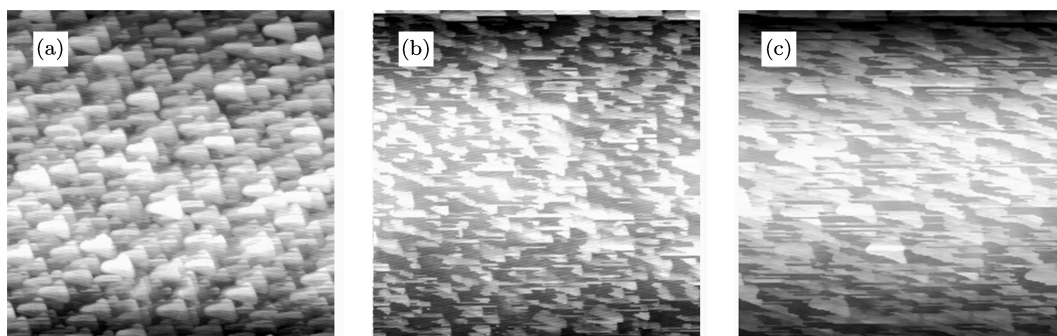


图 6 薄膜样品的 AFM 图 (a) C1; (b) C2; (c) C3

3.4 薄膜的抗激光损伤性能

薄膜的抗激光损伤阈值 (laser-induced damage threshold, LIDT) 测试数据见表 1. 结果表明,在 1053 nm 激光下,脉宽为 1 ns,所有薄膜样品的 LIDT 均大于 $25 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$,与 Stöber 法制得的多孔氧化硅薄膜阈值相当^[5]. 与 C1 相比,C2 拥有更高的阈值,可能是因为 C2 孔隙率较高,利于能量松弛. C3 阈值反而又减小,这可能是因为虽然 C3 的孔隙率更大,但有序性较差,不利于能量的松弛,而且表面活性剂的增加使最终薄膜孔隙率增加的同时减小了孔壁的厚度,不利于使薄膜具有更高的激光损伤阈值.

在强激光的辐照下,膜层的损伤过程均表现为在激光损伤点形成等离子体闪光,所有样品均未发生穿透性损伤. 图 7 为薄膜 C2 在强激光作用下的损伤形貌图片. 可见,薄膜的中心损伤斑呈现近圆形区域,且环绕损伤中心有环形圈,这可能是辐照能量沿膜面传播时引起的径向损伤,但此环形不构成破坏. 薄膜中心呈现熔融状态,并没有出现类似缺陷或者杂质引起的剥离损伤点,说明薄膜的质量较高,损伤应该从膜本身开始. 其他所用样品的薄膜均具有类似的损伤形貌,只是阈值略有差异.

4 结 论

通过三嵌段共聚物表面活性剂 F127 与无机硅物种协同作用可以形成纳米尺度范围内高度有序的有机-无机杂化薄膜,除去模板剂后得到折射率低、孔隙率可调的笼型孔道结构薄膜材料. 表面活性剂与硅源的比例对薄膜的最终结构和性能有较大影响. 随着表面活性剂含量增加,薄膜样品的有序性变差,但孔隙率增加,折射率减小,膜层增厚,透射率偏好. 鉴于笼型介孔氧化硅薄膜所具有的低折射率、良好光透性、高激光损伤阈值以及周期有序的易于调控的孔道结构等特点,使该类薄膜在高阈值减反射光学薄膜材料中可能有潜在的应用价值.

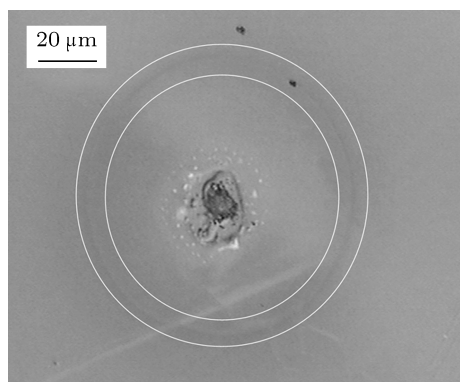


图 7 强激光作用下典型介孔氧化硅薄膜样品的损伤形貌 (薄膜 C2)

- [1] Thomas I M 1994 *SPIE* **2114** 232
- [2] Britten J A, Herman S M, Summers L J, Rushford M C 1998 *SPIE* **3578** 337
- [3] Grosso D, Seromon P A 2000 *Thin Solid Films* **368** 116
- [4] Ferrara M C, Perrone M R, Protopapa M L, Sancho-Parramon J, Bosch S, Mazzarelli S 2004 *SPIE* **5250** 537
- [5] 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
- [6] Stöber W, Fink A, Bohn E 1968 *J. Colloid Interface Sci.* **26** 62
- [7] Thomas I M 1986 *Appl. Opt.* **25** 1481
- [8] Floch H G, Belleville P F 1997 *SPIE* **3136** 275
- [9] Xu Y, Zhang B, Fan W H, Wu D, Sun Y H 2003 *Thin Solid Films* **440** 180
- [10] Ogawa M 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 7941
- [11] Yu S Z, Wong T K S, Hu X 2004 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **29** 59
- [12] Maruo T, Tanaka S, Hillhouse H W, Nishiyama N, Egashira Y, Ueyama K 2008 *Thin Solid Films* **516** 4771
- [13] Maruo T, Tanaka S, Nishiyama N, Motoda K I, Funayama K, Egashira Y, Ueyama K 2008 *Colloids Surfaces A: Phys.* **318** 84
- [14] Innocenzi P, Malfatti L, Kidchob T, Falcato P 2009 *Chem. Mater.* **21** 2555
- [15] Ha T J, Choi S G, Jung S B, Yu B G, Park H H 2008 *Ceramics International* **34** 947
- [16] Zhao D Y, Yang P D, Melosh N, Feng J L, Chmelka B F, Stucky G D 1998 *Adv. Mater.* **10** 1380
- [17] Born M, Wolf E 1983 *Principles of Optics* (6th Ed.) (Oxford: Pergamon Press) p87

Ordered mesoporous antireflective films for 1053 nm high power pulse laser*

Sun Jing-Hua¹⁾²⁾³⁾ Xu Yao^{1)†} Yan Liang-Hong²⁾
Lü Hai-Bing²⁾ Yuan Xiao-Dong²⁾

1) (Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

2) (Laser Fusion Research Centre, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

3) (Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 15 December 2011; revised manuscript received 17 April 2012)

Abstract

Single-layer silica films are prepared via evaporation-induced-self-assembling process using triblock copolymer surfactant F127 as template and tetraethoxysilane as precursor under acidic condition. After ammonia pretreatment, the as-deposited films undergo a thermal decomposition process to remove the surfactant, and the mesopores are formed in film. Three techniques are used to characterize the mesoscopic structure of film, i.e., grazing-incidence X-ray diffraction, nitrogen adsorption/desorption and transmission electron microscopy. The results indicate that the film has an ordered cage-like porous structure and can be indexed as the body-centered-cubic arrangement. The optical properties of the films are investigated via ellipsometry and UV-VIS-NIR transmission spectrometer. The transmittance can reach up to 99.9% at 1053 nm wavelength. The refractive index varies with the molar ratio of F127/Si. Atomic force microscope is used to probe the surface morphology, and the surface roughness Ra is 1.2 nm. A 1053 nm laser is used to determine the laser damage threshold of film and all the thresholds are higher than $25 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1 ns). This method has a potential application in the preparation of large-aperture antireflective films.

Keywords: ordered mesoporous, silica, antireflective films, laser-induced damage threshold

PACS: 68.55.-a, 78.20.-e, 68.35.Ct

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10835008).

† E-mail: xuyao@sxicc.ac.cn