

溶胶-凝胶方法制备 ZrO_2 及聚合物掺杂 ZrO_2 单层光学增反射膜^{*}

梁丽萍¹⁾²⁾³⁾ 徐耀¹⁾ 张磊¹⁾³⁾⁴⁾ 吴东^{1)†} 孙予罕¹⁾ 李志宏⁵⁾ 吴忠华⁵⁾

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, 北京 100049)

(2005 年 8 月 11 日收到, 2006 年 4 月 7 日收到修改稿)

以丙醇锆 ($Zr(OPr)_4$) 为原料, 乙酸 (HAc) 为络合剂, 聚乙二醇 (PEG200) 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为大分子添加剂, 在乙醇体系中成功合成了 ZrO_2 及聚合物掺杂 ZrO_2 溶胶. 用旋涂法在 K9 玻璃基片上制备单层光学增反射膜. 借助小角 X 射线散射和激光动态光散射技术研究胶体的微结构. 采用傅里叶变换红外光谱、差示扫描量热分析、X 射线衍射分析、原子力显微镜、紫外/可见/近红外透射光谱以及椭圆仪对薄膜的结构和光学性能进行表征. 用输出波长为 1064 nm 的强激光, 采用 'R/1' 模式测试薄膜的抗激光损伤性能. 研究发现, 改变体系中 HAc 和 H_2O 的量, 可以方便地调节 HAc 配合反应和 H_2O 分子亲核取代反应发生的概率, 从而调控溶胶的稳定性与微结构. 在 HAc 和 H_2O 量配置适当的情况下, 原位引入适量的 PEG200 和 PVP 可以明显修饰溶胶-凝胶过程, 提高溶胶稳定性, 促进胶粒之间相互联结成均匀的网络状结构. 与溶胶的微结构密切相关, 添加 PEG200 和 PVP 的薄膜具有更加平整的表面, 而膜层均匀的结构及网络状特征赋予薄膜良好的抗激光损伤性能. 添加质量分数为 10% PEG200 和 15% PVP 的聚合物掺杂 ZrO_2 薄膜, 激光损伤阈值可达 $24.5 J/cm^2$ (脉冲宽度为 1 ns), 在中心波长 λ_0 处, 由反射引起的透射率降低约为 2%, 显示良好的增反射性能.

关键词: 二氧化锆, 溶胶-凝胶, 增反射膜, 激光损伤

PACC: 8270G, 6110, 8115L, 7865

1. 引言

为了提高高能激光装置的能量利用效率, 需要在光学元件的表面镀制具有良好抗激光损伤性能的减反射膜、高反射膜、偏振膜和滤光镜等光学膜层. 根据薄膜光学的相关原理, 薄膜的上述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 以其高折射率、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等特点备受关注^[1]. 目前制备 ZrO_2 光学薄膜的方法主要有溅射法^[2-4]、电子束蒸发^[5,6]、电化学沉积^[7]以及溶胶-

凝胶方法^[8,9]等. 其中, 溶胶-凝胶法具有许多物理方法无法比拟的优点, 如膜层应力低、激光损伤阈值高、制备成本低以及对大面积和形状不规则基底具有强的适用性等. 此外, 溶胶-凝胶法通过对溶胶组成的调节很容易实现对薄膜的组成、结构和性能进行调控, 这一点对于多组分薄膜的制备显得尤为重要.

溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 光学薄膜的关键是制备稳定的溶胶. 我们知道, 过渡金属 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, 很容易与水快速反应生成沉淀^[10]. 因此, 为了获得稳定的 ZrO_2 溶胶, 必须严格控制醇盐的水解-缩聚过程. 目前常用的方法是通过有机络合剂与醇盐的络

^{*} 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: wudong@public.gy.sx.cn

合作用部分取代极易水解的烷氧基团,形成比较稳定的配合中间体,从而降低金属醇盐的水解-缩聚活性.常用的有机络合剂包括有机酸^[11]、甘醇^[12]、 α -羟基酮^[13]、 β -二酮^[14]、醇胺^[15]等.此外,我们在制备 SiO_2 溶胶时发现,向溶胶中原位引入聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇(PEG)等有机大分子可以有效地提高溶胶稳定性,改善溶胶的微结构^[15,16].

高功率激光装置使用光学涂层的制备对溶胶性能的要求更加苛刻,复杂的膜系设计要求薄膜在具有良好光学性能和抗激光损伤性能的同时,还要很好解决膜层之间的应力匹配问题.为了避免引入热应力,溶胶-凝胶法制备的 ZrO_2 薄膜不能经历高温热处理,即薄膜需要在常温下获得其性能,这就要求(1)有机络合剂的络合能力必须适中,在保证溶胶稳定的前提下,醇盐的水解-缩聚过程应尽可能充分;(2)配合中间体在可见和近红外区域的吸收应尽可能低;(3)溶胶颗粒之间应相互交联成均匀的网络状结构.此外,研究发现,在薄膜中引入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等有机大分子,即采用有机/无机杂化方式,也可以促进膜层应力松弛^[9,17],为多层膜制备中的应力匹配问题提供有效的解决途径.

目前关于溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 薄膜的研究大多集中于通用光学薄膜、电解质薄膜以及保护层等应用领域,而且涉及溶胶微结构、膜层结构和薄膜性能三者相互关系的理论研究也鲜见报道.本研究采用溶胶-凝胶工艺制备抗激光损伤 ZrO_2 及聚合物掺杂 ZrO_2 单层光学增反射膜,并初步探讨制备条件、溶胶微结构以及薄膜性能之间的相互关系,旨在为高功率激光装置中使用的光学薄膜的设计提供理论依据和技术基础.

2. 实 验

2.1. 胶体的制备及光散射研究

2.1.1. 胶体的制备

胶体的制备和陈化在 293.0 K 恒温条件下进行.将二次去离子水、PVP(K85-95,平均分子量为 1300000)和无水乙醇混合,密封搅拌 24 h,制成溶液 I.将 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 加入 HAc、PEG200 和无水乙醇的混合溶液,密封搅拌 30 min,制成溶液 II.搅拌条件下,将溶液 I 和溶液 II 快速混合,密封并持续搅拌 1 h,静置陈化 15 d 后进行光散射分析和薄膜制备.为了

获得稳定性良好且结构均匀的镀膜前驱溶胶,对溶胶组成在一定范围内进行了调变.

2.1.2. 胶体的小角 X 射线散射(SAXS)和激光动态光散射(DLS)研究

胶体陈化 15 d 后,采用 SAXS 和 DLS 研究其微结构.SAXS 实验在北京同步辐射装置(BSRF)4B9A 束线上的 SAXS 站进行,贮存环电子能量为 2.2 GeV,平均束流强度为 80 mA,入射 X 射线波长为 0.154 nm,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,即可获得散射曲线 $I(q)$, q 为散射矢量的模,且 $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, 2θ 为散射角, λ 为入射 X 射线波长, $I(q)$ 为散射强度(长狭缝准直).将 SAXS 的基础理论应用于实际体系,可以从 $I(q)$ - q 曲线获得散射体的结构信息.鉴于 ZrO_2 胶体形成过程的复杂性,本文从 Porod 理论出发,根据方程 $\ln[q^3 I(q)] = \ln K \pm \sigma^2 q^2$ (K 为 Porod 常数, σ 是与界面层厚度或电子云密度不均匀程度相关的参数),对 ZrO_2 胶体偏离理想两相体系的情况作了定性分析^[18];用最小二乘法对 $\ln I(q)$ - $\ln q$ 曲线的线性区域进行拟合,获得线性区域的斜率 $-\alpha$,进而计算胶体团簇的分形维数 f .根据 SAXS 理论,对长狭缝准直实验系统:当 $0 < \alpha + 1 < 3$ 时,散射体具有质量分形结构,分形维数 $f_m = \alpha + 1$;当 $3 < \alpha + 1 < 4$ 时,散射体具有表面分形结构,且分形维数 $f_s = 6 - (\alpha + 1)$;当 $\alpha + 1 \geq 4$ 时,散射体系不具有分形特征.

胶体粒子的大小及分布采用 DLS 进行分析.DLS 分析在美国 Coulter 公司生产的 N4Plus 型光子相关光谱仪上进行,采用 10 mW 氩-氟激光光源,用 11.1° — 90° 六个不同角度进行测量.样品测试温度为 298.0 K.对于高浓度样品,用乙醇稀释后进行超声分散,以消除粒子之间的相互作用.DLS 通过测量由于颗粒布朗运动而引起的胶体体系的散射光强的随时涨落(即光子相关光谱(PCS)),获得表征布朗运动的扩散系数.在没有颗粒间相互作用的前提下,从 PCS 采用 CONTIN 程序即可获得胶体粒子的流体力学直径及其分布^[19].由于 DLS 通过胶粒的运动来测定其颗粒大小,因而获得的颗粒直径反映的是作为整体运动的团簇大小.

2.2. 薄膜的制备及表征

2.2.1. 薄膜的制备

采用 K9 玻璃基片,表面粗糙度均小于 1 nm,镀

膜前对基片进行超声清洗.选取生长 15 d 后稳定的溶胶,用旋涂法 (spin-coating) 在洁净的基片上制备 ZrO_2 及聚合物掺杂 ZrO_2 单层薄膜,基片旋转速率为 2000 r/min.

2.2.2. 薄膜的表面形貌及多重分形谱

采用美国 Digital Instrument 公司生产的 DI-5000 型原子力显微镜 (AFM) 观察激光辐照前薄膜的表面形貌,获得 AFM 图像.将 AFM 图像的灰度数据转化为相对高度分布数据,采用盒计数法^[20]计算薄膜的多重分形谱,即假设一个连续的三维薄膜的表面是一个由三维立方盒子组成的阵列,盒子的大小 $l \times l \times l$ 是可变的.用 AFM 图像代表薄膜的表面,则图像的尺寸 $L \times L$ 就是所研究的薄膜范围,因此在图像的每个边就有 $N(l) = L/l$ 个盒子.定义归一化测量长度 ϵ ($\epsilon < 1$),

$$\epsilon = 1/N(l) = l/L. \quad (1)$$

假设薄膜上一个特定盒子 B_{ij} 中的某一个离散点 $A_{m,n}$ 的高度为 $h(m,n)$,那么盒子 B_{ij} 的高度可以定义为盒子中所有离散点高度的平均值

$$h_{ij}(\epsilon) = \frac{1}{(\epsilon + 1)^2} \sum_{(i-1)\epsilon+1}^{i\epsilon+1} \sum_{(j-1)\epsilon+1}^{j\epsilon+1} h(m,n), \quad (2)$$

盒子 B_{ij} 在整个薄膜中的高度分布概率由下式计算:

$$P_{ij}(\epsilon) = h_{ij}(\epsilon) \sum_{i=1}^{N(l)} \sum_{j=1}^{N(l)} h_{ij}(\epsilon). \quad (3)$$

若高度分布符合多重分形,则有

$$P_{ij}(\epsilon) \propto \epsilon^\alpha, \quad (4)$$

$$N_\alpha(\epsilon) \propto \epsilon^{-\lambda(\alpha)}, \quad (5)$$

式中, α 称为 Hölder 指数,反映了分形体各个小盒子尺寸 ϵ 下高度分布概率随 ϵ 变化的各个子集的性质; $N_\alpha(\epsilon)$ 为分形体上以 α 标记的子集中具有相同高度分布概率 $P(\epsilon)$ 的盒子数量; $f(\alpha)$ 是 α 子集的分形维数.在 $P(i,j)$ 的基础上,定义 q 阶配分函数 $\chi_q(\epsilon)$ 为

$$\chi_q = \sum_i \sum_j P_{ij}(\epsilon)^q = \epsilon^{\tau(q)}. \quad (6)$$

从 $\ln \chi_q(\epsilon) - \ln \epsilon$ 的斜率中即可得到 $\tau(q)$ 曲线,通常将 $\tau(q)$ 称为质量指数, q 称为权重因子.通过对 (6) 式进行 Legendre 变换,可得 $\alpha = d[\tau(q)]/dq$.最终,多重分形函数 $f(\alpha)$ 采取如下形式:

$$f(\alpha) = \alpha q - \tau(q), \quad (7)$$

曲线 $f(\alpha) - \alpha$ 就是多重分形谱.多重分形谱反映了薄膜表面高度不均匀分布的性质,多重分形谱的宽度 $\Delta\alpha = \alpha_{\max} - \alpha_{\min}$ 反映了薄膜高度分布概率的范

围 $\Delta\alpha$ 越大薄膜的表面均匀性就越差; $\Delta f = f(\alpha_{\min}) - f(\alpha_{\max})$, Δf 越大薄膜中高点对其整体结构的影响就越大.

2.2.3. 薄膜的光学性能

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 Tek 3000 型薄膜分析仪对膜层的折射率 $N(\lambda)$ 和消光系数 $K(\lambda)$ 进行测试.

2.2.4. 薄膜的抗激光损伤性能

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 的测试规范测量样品的损伤阈值,测试光路描述详见文献 [21].激光输出波长为 1064 nm,能量在 800 mJ 左右,输出激光脉冲的强度分布为近高斯型,脉冲宽度为 3 ns,投射到样品表面的光斑面积为 1 mm^2 ,测试时脉冲重复率为 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,激光辐照的能量从零开始,每步增量 1 mJ,逐渐增加至薄膜损伤,并以损伤前一发的激光能量密度作为该点膜层的损伤阈值.根据所有测试点的损伤阈值求得薄膜的 3 ns 平均阈值,再换算成 1 ns 损伤阈值.

2.3. 干凝胶的结构表征

采用美国 Digilab 公司生产的 FTS-25 型傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱仪分析干凝胶的化学组成.用法国 Setaram 公司生产的 DSC111 型差示扫描量热 (DSC) 分析仪对干凝胶的热性能进行分析.采用日本 Rigaku 公司生产的 Dmax-rA 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析干凝胶的物相组成.为了更好地与溶胶和薄膜的性能进行关联,干凝胶的制备采用如下方法:将陈化 15 d 的胶体连续滴加于高速旋转的洁净 K9 玻璃基片上,溶剂快速挥发,水解-缩聚反应终止,获得较厚膜层,用刀片将膜层剥落,获得干凝胶.制备的干凝胶用于 FTIR 和 DSC 分析.

3. 结果及讨论

3.1. 胶体的稳定性与微结构

3.1.1. $ZK(\text{OPr})_4$ -HAc- H_2O -EtOH 体系

关于 HAc 稳定 $ZK(\text{OPr})_4$ 水解-缩聚过程的机理已有大量文献报道^[11, 22-24].目前普遍认为是由乙酸

根 CH_3COO^- 与 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 反应生成双齿配合物,部分取代了极易水解的丙氧基团,从而降低了 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 的反应活性. HAc 与 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 之间的配合反应过程如图 1 所示. 反应生成的配合物进一步水解、缩聚,生成 $\text{Zr}-\text{OH}$ 及 $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ 键合. 由于配合作用较强,难以实现配合物的完全水解,因而配合中间体在

凝胶中会有部分残留. 本文研究的体系基本遵循上述配合机理,因为所有干凝胶的 FTIR 谱图在 1560 和 1450 cm^{-1} 都出现强的吸收峰,分别对应双齿配体中 COO^- 的反对称和对称伸缩振动^[22-24]. 关于干凝胶的 FTIR 光谱分析结果将在下面进行详细讨论.

经过上述水解-缩聚过程,在反应体系中形成了

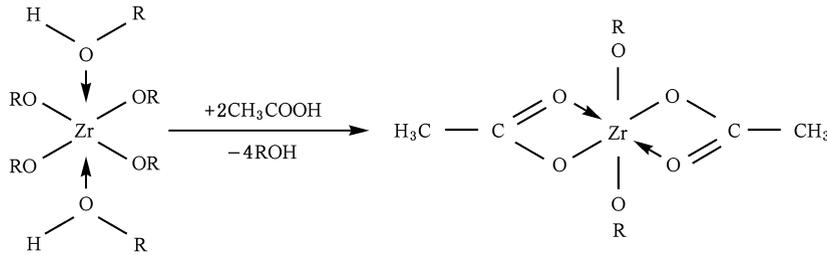


图 1 HAc 与 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 的配合反应示意图 R 代表乙基

纳米尺度的胶体粒子,导致光散射现象的发生. 所有样品在陈化 1 h 后即有明显的散射现象,说明已经生成溶胶颗粒,而溶胶随时间的稳定性则取决于体

系的组成. 为了方便薄膜的制备,将 293.0 K 下陈化 15 d 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. 表 1 列出了胶体稳定性随组成的变化

表 1 胶体的稳定性与微结构参数随体系组成的变化

胶体样品编号	r_A	r_W	$C/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$w_{\text{PEG}}/\%$	$w_{\text{PVP}}/\%$	f_m, f_s	D_h/nm
r_A 变化							
SA0	0:1	2:1	0.14	0	0	—	655.9
SA1	1:1	2:1	0.14	0	0	$f_s = 2.08$	124.5
SA2*	2:1	2:1	0.14	0	0	$f_m = 2.65$	32.8
SA3	3:1	2:1	0.14	0	0	$f_m = 2.79$	231.7
SA4	4:1	2:1	0.14	0	0	$f_m = 2.82$	288.6
r_W 变化							
SW0	2:1	0:1	0.14	0	0	—	286.5
SW1	2:1	1:1	0.14	0	0	$f_m = 2.81$	220.3
SW2*	2:1	2:1	0.14	0	0	$f_m = 2.65$	32.8
SW3	2:1	3:1	0.14	0	0	$f_m = 2.64$	31.6
SW4	2:1	4:1	0.14	0	0	$f_m = 2.87$	141.9
C 变化							
SZr1*	2:1	2:1	0.14	0	0	$f_m = 2.65$	32.8
SZr2	2:1	2:1	0.28	0	0	$f_m = 2.85$	189.6
w_{PEG} 变化							
SPe0*	2:1	2:1	0.14	0	0	$f_m = 2.65$	32.8
SPe1*	2:1	2:1	0.14	5	0	$f_m = 2.46$	23.7
SPe2*	2:1	2:1	0.14	10	0	$f_m = 2.33$	19.1
w_{PVP} 变化							
SPv0*	2:1	2:1	0.14	10	0	$f_m = 2.33$	19.1
SPv1*	2:1	2:1	0.14	10	10	$f_m = 2.38$	22.7
SPv2*	2:1	2:1	0.14	10	15	$f_m = 2.42$	23.2
误差						± 0.05	± 0.5

注: 样品编号带*者表示在 293.0 K 陈化 15 d 后无沉淀析出且流动性良好的胶体,即稳定的溶胶. 样品编号 SA2, SW2, SZr1 和 SPe0 为同一样品, SPe2 和 SPv0 为同一样品. w_{PEG} 和 w_{PVP} 分别表示 PEG200 和 PVP 的质量分数. f_m 和 f_s 分别表示由 SAXS 计算的散射体的质量分形维数和表面分形维数. D_h 表示由 DLS 获得的胶体粒子的平均流体力学直径, DLS 测试采用 90° 散射角.

规律,可见,为了获得稳定的溶胶,初始反应体系中 HAc 与 $Zr(OPr)_4$ 的摩尔比 r_A 以及 H_2O 与 $Zr(OPr)_4$ 的摩尔比 r_W 必须适当配置,即 $r_A = 2$ 且 $r_W = 2-3$. 此外,丙醇锆的初始浓度 C 应以 0.14 mol/L 为宜.

通过观察溶胶-凝胶过程可以初步确立胶体稳定性随组成的变化规律,而胶体微结构的定量描述需要借助光散射技术,典型样品的 SAXS 和 DLS 分析结果如图 2 和图 3 所示,微结构参数随体系组成的变化规律见表 1. 胶体的 SAXS 表明,所有样品的 Porod 曲线 $(\ln(q^3 J(q)) - q^2)$ 在高角区域都呈现斜率为正的直线(图 2(a)),表现出对 Porod 理论明显的正偏离. 根据 SAXS 理论可知,散射体系中任一相内

散射体中的微电子密度起伏导致正偏离的产生^[25]. 另一方面,这种微电子起伏也可能源于分散介质, Broussous 等^[26]在研究 SnO_2 胶体时发现,包埋在溶剂中的可溶性前驱体是引起分散介质电子密度不均匀的主要原因. ZrO_2 胶体中存在大量可溶性的配合中间体,极有可能导致分散介质内部的微电子密度波动. 鉴于 ZrO_2 体系的复杂性,本文仅就两种可能的因素进行了简单讨论,对正偏离产生的原因未能给出准确归属. 图 2(b)为典型样品的分形曲线,所有样品的 $\ln J(q) - \ln q$ 散射曲线在中间波矢范围内都呈现较宽的线性区域,说明胶体具有明显的分形特征. 图 3(a)给出了部分样品的分布曲线,由图 3(a)可知,当反应体系中各参数适当配置时,可以生成胶粒尺度为数十个纳米的稳定的溶胶,反之将生成数百个纳米的胶粒团簇,导致胶体失稳. 另外,在

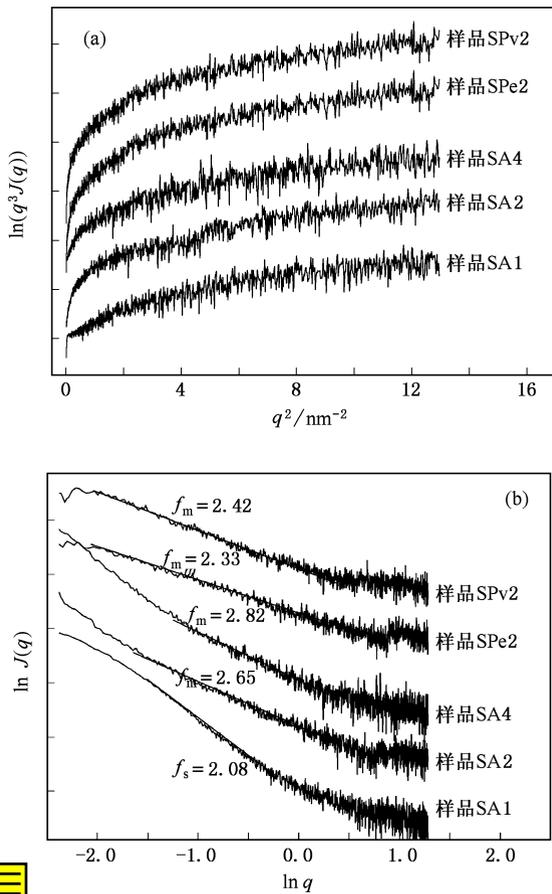


图 2 胶体的 SAXS 曲线 (a) $\ln(q^3 J(q)) - q^2$ 曲线 (b) $\ln J(q) - \ln q$ 曲线(为清晰起见,曲线做了向上平移)

或两相内存在微电子密度不均匀区域^[25]. 在 ZrO_2 胶体中,这种微电子密度起伏一方面可能源于胶体粒子,因为配合中间体水解-缩聚缓慢,生成的胶核尺度比较小,而胶体粒子由胶核和界面层组成,如果胶核尺度小到与界面层尺度相当或更小,胶核将作为

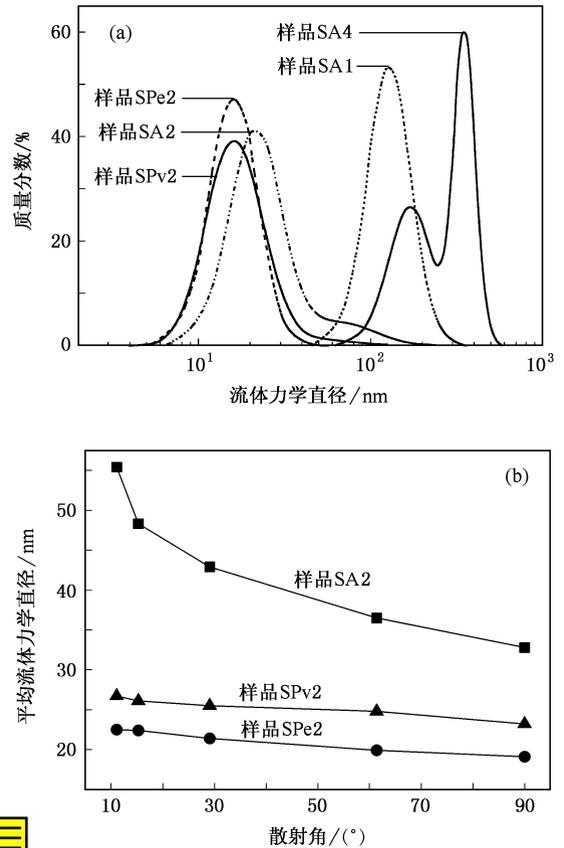


图 3 胶体的 DLS 分析结果 (a) 粒度分布曲线 (b) 平均粒度随散射角变化曲线

DLS 测量中,由于大颗粒的散射集中在小角区域,而小颗粒的散射角向分布比较均匀,单一角度的测量不可能‘看到’所有的颗粒,多个角度测量得到的信息相互补偿,可以弥补单一角度测量的‘偏见’. 因

此,将平均粒度对散射角作图是观察样品多分散性的一种相当灵敏的方法.图 3(b)为溶胶样品的多角 DLS 分析结果,清晰地显示了溶胶平均粒度随散射角度的变化关系,在一定程度上反映了溶胶的均匀性.表 1 总结了所有溶胶样品的 SAXS 和 DLS 分析结果.由表 1 可知,胶体粒子的分形行为和流体力学直径 D_h 随体系组成的不同呈现较强的规律性变化.

为了深层次地认识胶粒微结构的变化规律,对胶体生长 15 d 后制备的干凝胶进行 FTIR 分析,结果如图 4 所示和表 2 所列.干凝胶样品编号为 XSA1, XSA2, XSA4, XSPe2 和 XSPv2, 分别对应前驱溶胶 SA1, SA2, SA4, SPe2 和 SPv2. 干凝胶样品的 FTIR 谱线在 1560, 1450, 1420, 649, 618 和 465 cm^{-1} 出现明显的吸收峰,其中 1560 cm^{-1} 的吸收对应于 COO^- 的反对称伸缩振动, 1450 和 1420 cm^{-1} 对应 COO^- 的对称伸缩振动. 从两个伸缩振动的频率间隙 ($\Delta\nu = 110, 140 \text{ cm}^{-1}$) 可知, HAc 与 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 之间既有双齿配合

物的生成,也程度地存在一定数量的乙酸盐^[22-24], 649, 618 和 465 cm^{-1} 的吸收对应于 $\text{Zr}-\text{OH}$ 和 $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ 的伸缩振动^[22, 24]. 以下将结合 FTIR 分析结果,对胶体稳定性和微结构随组成的变化规律进行详细阐述.

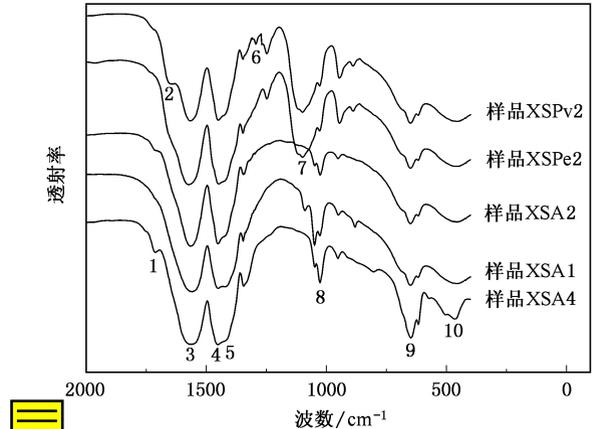


图 4 干凝胶样品的 FTIR 谱(为清晰起见,曲线做了向上平移)

表 2 干凝胶 FTIR 谱(图 4)的主要吸收峰

吸收峰编号	波数/ cm^{-1}	吸收峰的归属
1	1713	乙酸中 COO^- 的反对称伸缩振动
2	1653	PVP 中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动
3	1560	双齿配合物和乙酸盐中 COO^- 的反对称伸缩振动
4	1450	双齿配合物中 COO^- 的对称伸缩振动以及 CH_3 的变形振动
5	1420	乙酸盐中 COO^- 的对称伸缩振动
6	1290	PVP 中 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动
7	1120, 1093	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 和 $\text{C}-\text{OH}$ 中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动
8	1024	$\text{Zr}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动
9	649, 618	$\text{Zr}-\text{OH}$ 的伸缩振动
10	465	$\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ 的伸缩振动

对于 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ -HAc- H_2O -EtOH 反应体系,当初始 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 浓度为 0.14 mol/L 时,胶体的分形行为和粒度分布随 HAc 和 H_2O 量的变化大致分为以下三种情形.(1)当 HAc 与 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 的摩尔比 r_A 较大,或者 H_2O 与 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 的摩尔比 r_w 较小时,干凝胶的 FTIR 谱(图 4(样品 XSA4))中, COO^- 的伸缩振动吸收峰明显宽化,说明 HAc 与 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 之间存在多种作用方式^[22, 27]. 而对应于 $\text{Zr}-\text{OH}$ 和 $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ 的吸收相对较弱,表明此时的配合中间体比较稳定,发生 H_2O 分子亲核取代的概率很小,体系中的 Zr 绝大多数以类似乙酸盐的形式存在,形成分形维数 $f_m \approx 2.8$ 的致密的质量分形结构(见表 1 中样品 SA4

和 SW1),胶体粒子以平均直径为 200—300 nm 的团簇存在(图 3(a) 样品 SA4)),导致溶胶失稳并析出沉淀.此外, HAc 与 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 摩尔比 r_A 为 2:1 的混合溶液在搅拌约 20 h 后析出沉淀,这也充分说明 HAc 很容易与 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 作用生成类似乙酸盐的物质.(2)当 r_A 较小或 r_w 较大时,干凝胶的 FTIR 光谱(图 4(样品 XSA1))中 COO^- 的伸缩振动吸收变化不大,但 $\text{Zr}-\text{OH}$ 和 $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ 的吸收明显增强,说明 H_2O 分子的亲核取代反应居主导地位,配合中间体很容易发生水解-缩聚反应,导致溶胶失稳,生成平均直径约为 100 nm 的胶体团簇(图 3(a) 样品 SA1)).(3)当体系的各个参数取值适当,即 $r_A = 2$ 且

$r_w = 2-3$ 时, HAc 的配合作用和 H_2O 分子的亲核取代反应相互竞争, 有效地维持溶胶的稳定, 生成分形维数 $f_m = 2.65$ 的质量分形体, 且拥有质量分形的 q 区域明显宽化. 在散射角为 90° 时测得团簇的平均直径为 32.8 nm (图 3(a) 样品 SA2)). 溶胶的多角散射表明, 胶粒的平均直径对散射角呈现出较强的依赖性 (图 3(b) 样品 SA2)), 说明溶胶的均匀性较差.

3.1.2. 有机大分子添加剂 PEG200 和 PVP 的作用

在 HAc 与 $Zr(OPr)_4$ 的摩尔比 r_A , H_2O 与 $Zr(OPr)_4$ 摩尔比 r_w 以及 $Zr(OPr)_4$ 的前驱浓度 C 适当配置的条件下, 将一定量的 PEG200 原位引入反应体系, 可以显著提高溶胶的稳定性, 改善微结构. 具体体现为溶胶的胶凝时间变长, 溶胶粒子之间相互交联生成分形维数为 $2.33-2.46$ 的质量分形体, 与未添加 PEG200 的溶胶相比, 胶粒聚集体的质量分形维数有所下降 (如表 1 所列). 这说明分形体的结构相对疏松, 而分形区间明显拓宽, q 介于 0.13 与 2.4 之间, 几乎贯穿实验所测的整个散射波矢区域, 用一级 Bragg 方程估计对应的空间尺度为 $L = 2\pi/q = 2.6-48.3 \text{ nm}$ (图 2(b) 样品 SPe2)). 多角 DLS 分析显示, 溶胶粒子的平均粒度随散射角不同无明显变化 (图 3(b) 样品 SPe2)), 说明溶胶比较均匀. 此外, 添加 PEG200 的溶胶失稳后生成块状凝胶, 而不是析出沉淀. 干凝胶样品的 DSC 曲线上, 对应于乙酸盐热分解的两个特征峰 (图 5(样品 XSA2) 中用 * 表示) 在加入 PEG200 后不再明显, 说明 PEG200 参与并修饰了 HAc 作用下 $Zr(OPr)_4$ 的溶胶-凝胶过程. 一方面, PEG 的链式结构不仅对胶粒的表面起到包覆作用, 有效降低 $Zr(OPr)_4$ 的缩聚速率, 提高溶胶稳定性; 而且在 PEG 添加量合适的情况下, 这种链式结构对胶体粒子之间的连接起到一定的“导向”作用, 从而生成均匀的、相对疏松的网络状结构^[15]. 另一方面, PEG200 分子量较低, 大量的端羟基很容易作为配体与 $Zr(OPr)_4$ 络合, 在一定程度上降低了 $Zr(OPr)_4$ 与 HAc 深度络合以及 $Zr(OPr)_4$ 快速水解的概率, 提高了溶胶的稳定性, 改善了溶胶的微结构.

在 PVP- ZrO_2 杂化溶胶中, PVP 的引入增加了体系有机大分子的浓度. 与单一添加 PEG200 的体系相比, PVP 和 PEG200 的共同作用使得溶胶粒子之间相互交联成更加紧密的网络状结构, 表现为胶粒聚集体的质量分形维数有所增大. 此外, 随溶胶中大分子添加剂浓度的提高, 胶粒的界面层厚度增加, 胶

粒扩散速率减慢, 表现为胶粒的流体力学直径略有增大, 分布略有宽化. 但总体而言, 在实验考察的范围内, PVP 的添加对溶胶稳定性和均匀性未产生显著影响.

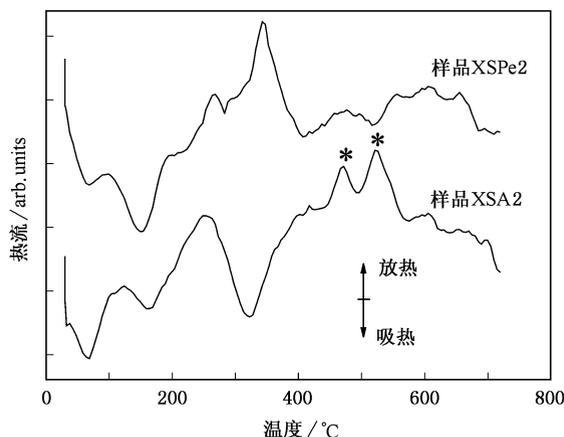


图 5 干凝胶样品的 DSC 曲线 (为清晰起见, 曲线做了向上平移)

3.2. 薄膜的性能

薄膜样品编号为 FSA2, FSPe2 和 FSPv2, 分别对应前驱溶胶样品 SA2, SPe2 和 SPv2.

3.2.1. 薄膜的物相组成

薄膜样品的 XRD 谱线如图 6 所示, 作为比较, 图中还给出了 HAc 量为 0 (样品 FSA0) 及 H_2O 量为 0 (样品 FSWO) 时样品的衍射谱. 薄膜只在 $2\theta = 6^\circ-8^\circ$ 的小角区域出现弥散的衍射峰, 在广角区未出现与晶型 ZrO_2 相关的衍射信息. 样品 FSA0 在小角区无明显衍射峰, 而 FSWO 的衍射峰明显锐化, 结合乙酸锆 ($Zr(CH_3COO)_4$) 的 XRD 特征 (最强峰和次强峰出

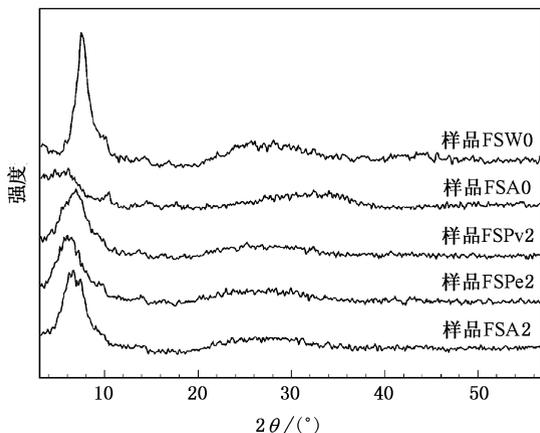


图 6 薄膜样品的 XRD 谱

现在 $2\theta = 9^\circ\text{--}10^\circ$), 可以推测小角区的弥散衍射峰主要源于未完全水解的配合中间体. 薄膜和干凝胶中一定数量配合中间体的存在已被 FTIR 光谱分析所证实.

3.2.2. 薄膜的表面形貌及多重分形谱

薄膜的表面形貌对于实现其光学性能和解决膜层的应力匹配问题具有重要意义. 图 7 为典型薄膜

样品的 AFM 图像, 其均方根粗糙度 R_q 的数值列于表 3. 由表 3 可知, 溶胶-凝胶法制备的 ZrO_2 及聚合物掺杂 ZrO_2 薄膜的表面非常平整, R_q 值均小于 2 nm. 对比三个样品的 AFM 图像不难发现, 薄膜的表面形貌与前驱溶胶的微结构密切相关, PEG200 和 PVP 的加入显著提高了溶胶的均匀性, 因而薄膜的表面更为平整.

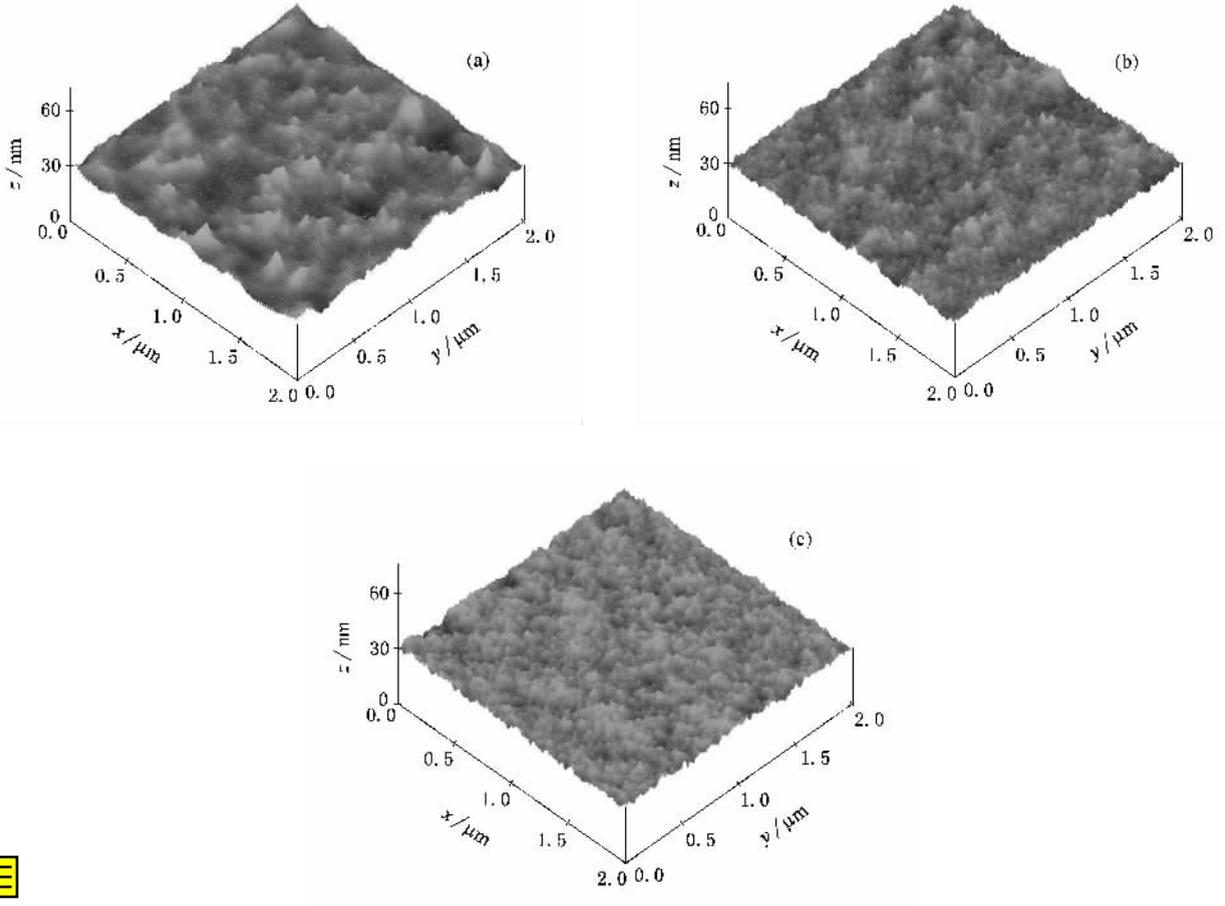


图 7 典型薄膜样品的 AFM 图像 (a) 样品 FSA2 (b) 样品 FSPe2 (c) 样品 FSPv2

表 3 薄膜的多重分形参数和激光损伤阈值

薄膜样品编号	R_q/nm	α_{\min}	α_{\max}	$f(\alpha_{\min})$	$f(\alpha_{\max})$	$\Delta\alpha$	$f(\Delta\alpha)$	LIDT/ $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$
FSA2	1.69	1.9481	2.1298	1.7713	1.1891	0.1817	0.5822	20.1
FSPe2	1.15	1.9471	2.1043	1.4569	1.2071	0.1572	0.2498	23.3
FSPv2	1.18	1.9557	2.1229	1.6532	1.1468	0.1672	0.5064	24.5
误差	± 0.02			5%—10%				± 1.0

注: α_{\min} 和 α_{\max} 为多重分形谱中 Holder 指数 α 的最小值和最大值. $f(\alpha_{\min})$ 和 $f(\alpha_{\max})$ 是与 α_{\min} 和 α_{\max} 对应的分形维数. $\Delta\alpha = \alpha_{\max} - \alpha_{\min}$; $f(\Delta\alpha) = f(\alpha_{\min}) - f(\alpha_{\max})$. LIDT 为薄膜的抗激光损伤阈值(脉冲宽度为 1 ns).

SAXS 研究表明, 溶胶团簇具有内在的分形特征, 这些分形团簇镀膜后就构成了薄膜的分形结构. 薄膜的分形结构比较复杂, 在不同的观察尺度上, 显示不同的分形维数, 这就构成了薄膜的多重分形谱.

激光辐照前薄膜的多重分形计算结果如图 8 所示和表 3 所列, 其中未掺杂聚合物的薄膜具有最大的 $\Delta\alpha$ 和 Δf , 表明其表面波动起伏最大, 而且薄膜上突起的高点也最多. 添加 PEG200 和 PVP 后, 薄膜的 $\Delta\alpha$

和 Δf 明显减小, 意味着薄膜表面的粗糙度下降。

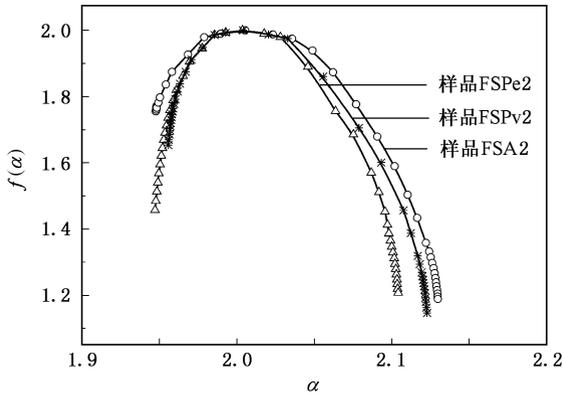


图8 典型薄膜样品的多重分形谱

3.2.3. 薄膜的增反射性能

图9为薄膜样品的UV/VIS/NIR透射光谱.在薄膜制备条件相同的情况下,随PEG200和PVP的加入,溶胶粒子之间的交联程度增加,溶胶黏度增大,因而薄膜厚度增加,中心波长 λ_0 向长波方向移动.添加10%PEG200和15%PVP的聚合物掺杂 ZrO_2 薄膜FSPv2,在中心波长 $\lambda_0 \approx 1000$ nm附近,其透射率 $T(\lambda_0)$ 为90.2%,比K9玻璃基片的透射率(92.2%)降低了约2%.图10为薄膜样品FSPv2的折射率 $n(\lambda)$ 和消光系数 $k(\lambda)$ 随波长 λ 的变化曲线.膜层折射率随波长变化呈现典型的色散特征,在中心波长约1000 nm处,膜层折射率为1.614.此外,在可见和近红外区域膜层的消光系数几乎为零,表明膜层的吸收可以忽略.从薄膜的透射光谱曲线可以清楚地看到,在波长为 $\lambda_0/2$ ($\lambda_0/2 \approx 500$ nm(图9中FSPv2))处,其透射率非常接近基片的透射率,说明膜层的散射损失可以忽略.由此可见,图9中透射率的降低主要由反射引起.与物理方法沉积的薄膜或块体 ZrO_2 材料相比,薄膜的折射率不是很高,结合薄膜的FTIR和XRD分析可知,膜层内残留有大量的配合中间体,这些中间体只有经过高温处理才能转化成具有一定晶型结构的 ZrO_2 .

3.2.4. 薄膜的抗激光损伤性能

薄膜的激光损伤实验采用'R/1'测量方式,损伤阈值见表3.激光辐照前后薄膜损伤区域的Nomarski显微镜图像如图11所示.由表3可知,随适量PEG200和PVP的加入,薄膜的激光损伤阈值略有提高.结合溶胶和薄膜的微结构分析结果可知,高的损伤阈值主要源于溶胶乃至薄膜的网络状结构,因为网络状结构有利于激光能量的快速传播,从而削弱

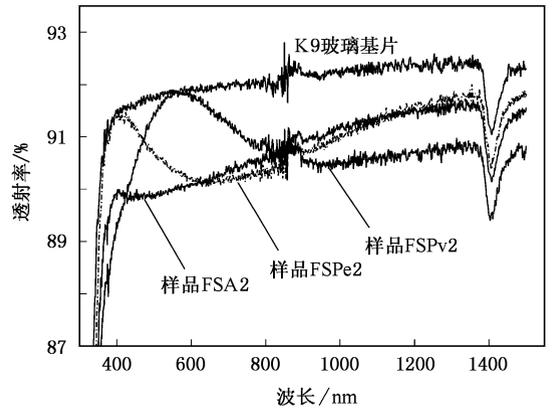


图9 典型薄膜样品的透射光谱

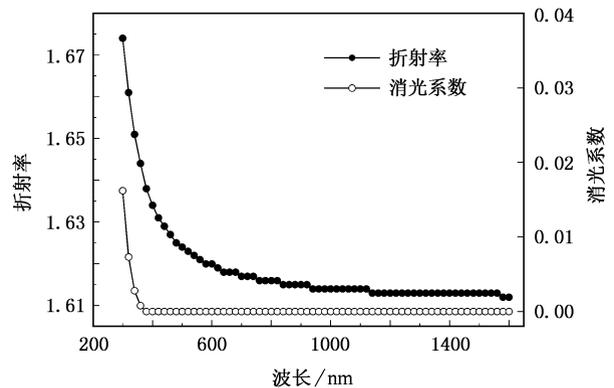


图10 聚合物掺杂薄膜样品FSPv2的折射率和消光系数随波长的变化曲线

了温度梯度.此外,均匀的膜层结构也大大降低了由于局部缺陷导致激光损伤的概率.图11(a)和(b)显示,激光辐照前的膜层比较均匀,无明显缺陷.在激光辐照下,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,膜层损伤同属于热熔型损伤,且同种样品的损伤形貌具有相似性.聚合物改性前后,薄膜的损伤类型相同,但损伤斑形貌存在一定的差异.图11(c)和(d)为阈值状态下膜层的代表性损伤形貌图,未添加聚合物的薄膜,损伤区域较小,在损伤中心处薄膜因烧蚀出现剥落.添加PEG200和PVP后,薄膜的网络状结构有利于能量传播,扩大了温度场,形成较大的损伤斑.此外,杂化薄膜的损伤斑呈现蜂窝状颗粒结构.这一方面可能源于膜层材料的烧蚀飞溅;另一方面,考虑到实验采用'R/1'测量方式,这种蜂窝状颗粒结构也可能由于能量不断增加的激光对薄膜产生了类似热处理的作用,从而析出 ZrO_2 颗粒所致.

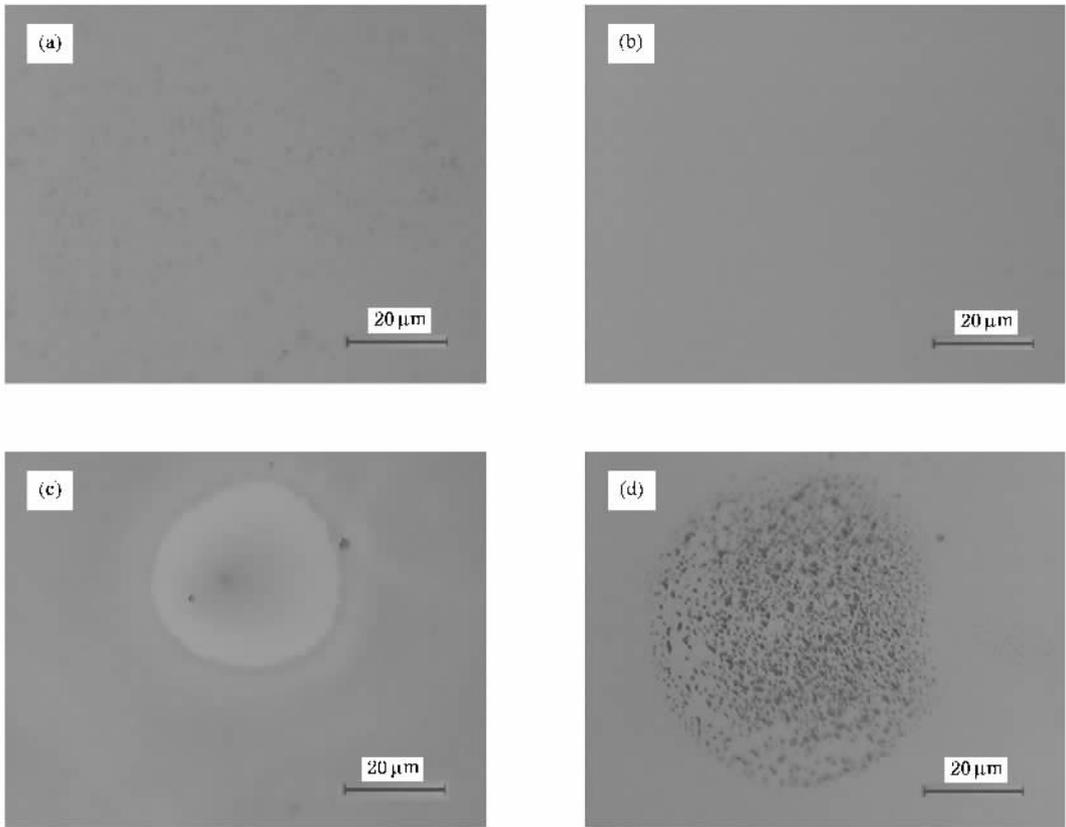


图 11 激光辐照前后薄膜样品的 Nomarski 显微镜图像 (a)和(b)分别对应激光辐照前的薄膜样品 FSA2 和 FSPv2 (c)和(d)分别对应激光辐照后薄膜样品 FSA2 和 FSPv2 的典型损伤斑(相应的激光能量密度分别为 20.6 和 $24.9 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$)

4. 结 论

在 $\text{Zr}(\text{OPr})_4\text{-HAc-H}_2\text{O-EtOH}$ 反应体系中, HAc 主要以形成双齿配合物的形式与中心 Zr 原子络合, 从而调节 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 的水解-缩聚反应活性. 改变体系中 HAc 和 H_2O 的量, 可以调变 HAc 配合作用和 H_2O 分子亲核取代反应发生的概率, 进而调控溶胶的稳定性与微结构. 当 HAc 和 H_2O 的量配置合适时, 原位引入适量的 PEG200 和 PVP, 通过有机大分子的面面包覆、空间导向以及参与配合等作用, 可以明显修饰 HAc 作用下 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 的溶胶-凝胶过程, 提高溶

胶的稳定性, 促进胶粒间相互交联, 形成均匀的网络状结构. 基于稳定溶胶制备的 ZrO_2 及聚合物掺杂 ZrO_2 单层薄膜均表现出良好的增反射性能. 与溶胶的微结构密切相关, 添加 PEG200 和 PVP 的薄膜具有更为均匀的网络状结构. 均匀的膜层结构大大降低了局部缺陷, 而薄膜的网络状结构促进了激光能量的快速传播, 有效削弱了由于激光辐照所产生的温度梯度, 使薄膜表现出良好的抗激光损伤能力.

基于 ZrO_2 及聚合物掺杂 ZrO_2 高折射率膜层制备高能激光装置用多层光学高反射膜的研究正在进行中.

[1] Bazin N, Andrew J E, McInnes H A 1998 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13** 757

[2] Kuo D H, Chien C H, Huang C H 2002 *Thin Solid Films* **420—421** 47

[3] Kuo D H, Chien C H 2003 *Thin Solid Films* **429** 40

[4] Goedicke K, Liebig J S, Zywitzki O *et al* 2000 *Thin Solid Films* **377—378** 37

[5] De Vicente F S, De Castro A C, De Souza M F *et al* 2002 *Thin Solid Films* **418** 222

- [6] Levichkova M , Mankiv V , Starbov N *et al* 2001 *Surf. Coat. Technol.* **141** 70
- [7] Stefanov P , Stoychev D , Stoycheva M *et al* 2000 *Surf. Interface Anal.* **30** 628
- [8] Kim S G , Nam S W , Yoon S P *et al* 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 2683
- [9] Egger P , Sorarù G D , Diré S 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 1371
- [10] Brian L C , Vladimir L K , Charles J O 2004 *Chem. Rev.* **104** 3893
- [11] Maggio R D , Fedrizzi L , Rossi S 2001 *J. Adhens. Sci. Technol.* **15** 793
- [12] Zhao J P , Fan W H , Wu D *et al* 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **261** 15
- [13] Ohya T , Kabata M , Ban T *et al* 2002 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **25** 43
- [14] Méndez-Vivar J , Mendoza-Serna R , Valdez-Castro L 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **288** 200
- [15] Sun J H , Gong Y J , Fan W H *et al* 2000 *Chem. J. Chin. Univ.* **21** 95 (in Chinese) [孙继红、巩雁军、范文浩等 2000 高等学校化学学报 **21** 95]
- [16] Xu Y , Li Z H , Fan W H *et al* 2004 *Appl. Surf. Sci.* **225** 116
- [17] Kozuka H , Takenaka S , Tokita H *et al* 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 1585
- [18] 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]
- [19] Joachim W , Wolfram H , Rolf H 2000 *Langmuir* **16** 4080
- [20] Sun X , Wu Z Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2126 (in Chinese) [孙 霞、吴自勤 2001 物理学报 **50** 2126]
- [21] Xu Y , Wu D , Sun Y H *et al* 2005 *Appl. Opt.* **44** 527
- [22] Kathryn G S , Jeffrey S L 1994 *Chem. Mater.* **6** 890
- [23] Baraldi A , Capelletti R , Casalboni M *et al* 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **317** 231
- [24] Wu J C S , Cheng L C 2000 *J. Membrane Sci.* **167** 253
- [25] Li Z H , Sun J H , Zhao J P *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 775 (in Chinese) [李志宏、孙继红、赵军平等 2000 物理学报 **49** 775]
- [26] Broussous L C V , Pulcinelli S H , Craievich A F 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 2855
- [27] Valerio I , Manlio O , Daniela P *et al* 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 9967

Sol-gel processing of ZrO_2 and polymer doped- ZrO_2 monolayer reflective films with high laser damage threshold^{*}

Liang Li-Ping^{1,2,3)} Xu Yao¹⁾ Zhang Lei^{1,3,4)} Wu Dong^{1)†} Sun Yu-Han¹⁾
Li Zhi-Hong⁵⁾ Wu Zhong-Hua⁵⁾

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 the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

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

5) *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

(Received 11 August 2005; revised manuscript received 7 April 2006)

Abstract

A series of ZrO_2 and polymer doped- ZrO_2 sols have been synthesized by the controlled hydrolysis of zirconium n -propoxide. Acetic acid was used as the chelating agent. Poly(ethylene glycol) (PEG) 200 and polyvinylpyrrolidone (PVP) were introduced to produce the hybrid sols. ZrO_2 and the polymer doped- ZrO_2 optical thin films were then prepared by spin-coating the stable sols on K9 glass substrates. Effects of various synthetic parameters were studied, on the sol stability, the microstructure of colloidal system, the structural and optical properties of the films, as well as the laser damage resistance. In our reaction systems, both hydrolysis and chelation coexist. The preference for any of the two reactions strongly depends on the system composition and ultimately determines the stability and microstructure of the colloidal system. Besides, the addition of a proper amount of PEG200 and PVP, which probably acts as the competitive ligands, particle surface protective polymers and structure directive agents, can modify the hydrolysis-condensation process, thus producing more stable, uniform sols with mass fractal structure ($f_m = 2.33—2.46$) and average particle diameter of 19.1—23.7 nm. Benefiting from the precursor sol structure, the polymer doped-films exhibit excellent surface planarity and uniform inner structure, which endows the films with good optical property and excellent laser damage resistance. For instance, the hybrid film with 10% PEG200 and 15% PVP (mass fractions) showed a high laser damage threshold of 24.5 J/cm² (for 1 ns pulse duration) and a reflectivity increase of about 2% than that of the substrate at wavelength of about 1000 nm.

Keywords: zirconium dioxide, sol-gel, reflective coating, laser damage

PACC: 8270G, 6110, 8115L, 7865

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

[†] Corresponding author. E-mail: wudong@public.gy.sx.cn