

## 纳米 $ZrO_2$ 薄膜的制备与表征\*

张勤远 沈 军 李小丽 杨天河 吴广明 周 斌 王 珏  
(同济大学)

**摘 要** 用水热盐溶液水解法可合成含有单斜相晶态纳米  $ZrO_2$  颗粒的  $ZrO_2$  溶胶体。用匀胶法制备的纳米  $ZrO_2$  薄膜厚度约 160nm, 折光率为 1.56。纳米  $ZrO_2$  薄膜表面质量良好, 无表面裂隙, 台阶仪研究表明薄膜表面粗糙度算术差  $R_a = 2.7nm$ , 均方根差  $R_q = 3.7nm$ 。以  $ZrO_2$  为高折射率膜层, 碱催化的溶胶凝胶  $SiO_2$  为低折射率膜层, 制备了  $SiO_2/ZrO_2$  多层高反射率薄膜, 10 周期的  $SiO_2/ZrO_2$  多层膜系, 在  $1.06\mu m$  波段处透过率为 1%, 薄膜表面抗激光损伤阈值约  $15J/cm^2$  ( $1.06\mu m$ , 2.5ns 高功率激光作用下)。

**关键词** 水热法 纳米  $ZrO_2$  薄膜 单斜相  $ZrO_2$  光学高反膜 激光损伤阈值

**分类号** O484

**文章编号** 1005-3093(2000)01-0096-04

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURE ZIRCONIA THIN FILMS BY THERMAL HYDROLYSIS OF $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

ZHANG Qinyuan\*\* SHEN Jun LI Xiaoli YANG Tianhe WU Guangming  
ZHOU Bin WANG Jue

(Pohl Institute of Solid States Physics, Tongji University, Shanghai 200092)

**ABSTRACT** Ethanolic acidic stable colloidal suspensions of  $ZrO_2$ , which was prepared by thermal hydrolysis of  $ZrOCl_2$  aqueous salt solution, containing monoclinic nanocrystalline  $ZrO_2$ . Thin  $ZrO_2$ -coating with the film thickness of 160nm and the refractive index of 1.56 was obtained by sol-gel spin-coating method at  $150^\circ C$ . Such coatings have displayed excellent surface quality and optical property. The root mean deviation of 3.7nm for thin  $ZrO_2$ -film was achieved and detected by Tencor  $\alpha$ -step instrument. A minimum transmittance of 1% near 1064nm has been obtained from the present  $[SiO_2-ZrO_2]^{10}$  multilayer HR coatings. 1-on-1 laser induced damage threshold of  $15mJ/cm^2$  for the multilayer HR coatings was achieved using Q-switched Nd:YAG high power laser at wavelength of  $1.06\mu m$  and a pulse width of 2.5ns in a  $TEM_{00}$  transverse mode.

\* 国家自然科学基金资助项目 59802007 和国家“863-416”计划资助项目 863-416-219.

1999年1月5日收到初稿; 1999年7月12日收到修改稿.

本文联系人: 张勤远, 上海市 200092, 同济大学波耳固体物理研究所

\*\* To whom correspondence should be addressed

**KEY WORDS** hydrothermal synthesis, nanocrystalline  $ZrO_2$  film, HR coatings, laser induced damage threshold

溶胶凝胶  $ZrO_2$  薄膜已广泛应用于高功率激光系统的高反射率薄膜<sup>[1~3]</sup>, 防腐<sup>[4]</sup>、气敏<sup>[5]</sup>等器件. 从有机锆醇盐中制备  $ZrO_2$  薄膜已有较多报道<sup>[6,7]</sup>, 由可溶性无机锆盐制备纳米  $ZrO_2$  粉体及陶瓷的研究也有较多的报道<sup>[8]</sup>. 本文用水热盐溶液水解法, 制备金属氧化物  $ZrO_2$  薄膜, 并研究了  $ZrO_2$  薄膜及  $SiO_2/ZrO_2$  多层高反射膜的光学性能.

**实 验** 以 0.6mol/L 无机盐  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  水溶液为反应前驱体, 用离子交换树脂调节溶液 pH 值, 反应在腔体尺寸直径 30mm×150mm 的管式密闭容器中进行, 充填度为 70%, 反应温度为 100~350 ℃, 反应时间 1~24h. 水热反应后得到的  $ZrO_2$  水溶胶经 2-甲氧基乙醇溶剂替代, 并经过滤沉淀后备用. 以直径 35mm 双面抛光的 K9 玻璃基片为衬底, 采用匀胶法制备薄膜, 匀胶速度 3000~3500r/min, 匀胶时间为 50s, 湿膜在空气中干燥 15min 后置于马弗炉内进行热处理, 热处理控制在 100~500 ℃. 以溶胶凝胶  $ZrO_2$  为高折射率膜层, 氨水催化的溶胶凝胶  $SiO_2$  为低折射率膜层, 制备了  $SiO_2/ZrO_2$  多层高反射率薄膜. 两种薄膜  $SiO_2$ 、 $ZrO_2$  周期排列组成, 每层膜的光学厚度为  $\lambda/4$ ,  $\lambda$  为入射光波长. 实验采用  $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ ……间隔重复涂膜法制备, 每层涂膜后经适当温度热处理. 样品的形貌图及电子衍射花样用 JEM-100cxHREM 型透射电镜得到, 工作

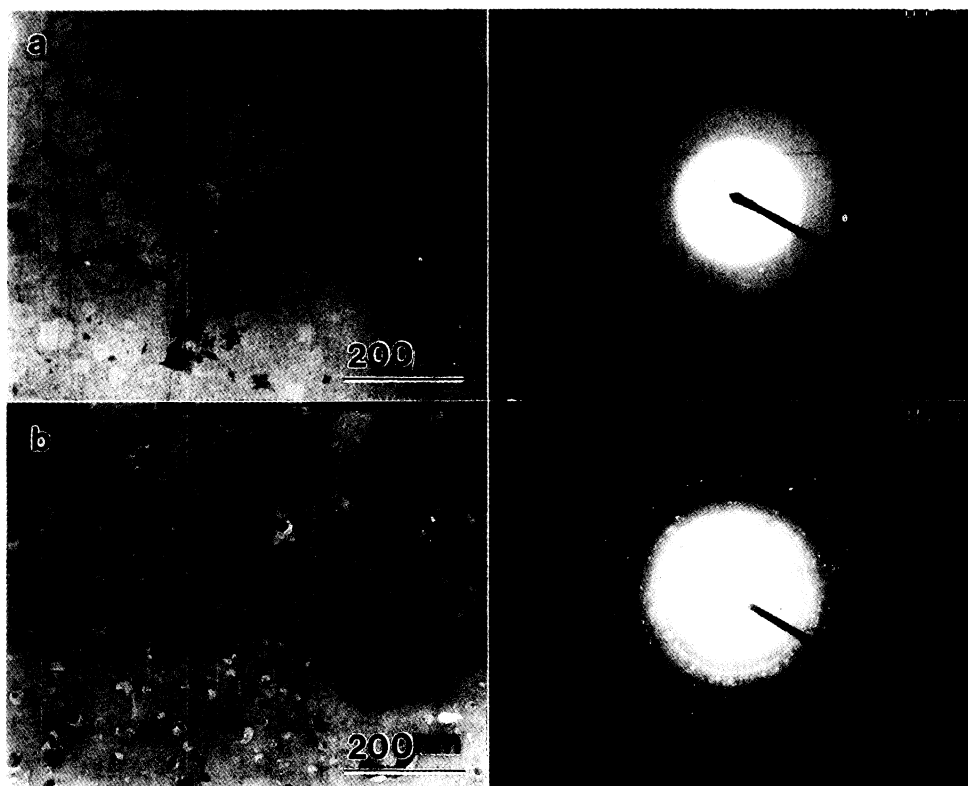


图 1  $ZrO_2$  水溶胶 (a) 和  $ZrO_2$  醇溶胶 (b) 的 TEM 图谱及电子衍射花样

Fig.1 TEM micrograph and electron diffraction pattern of aqueous stable  $ZrO_2$  sol (a) and ethanolic stable  $ZrO_2$  sol (b) synthesized by hydrothermal process

电压 200kV, 放大倍数为 7.5 万倍. XRD 谱由 Rigaku D/max-IIIc X 光衍射仪得到 (Cu 靶). 用 FTS-400 紫外-可见分光光度计测试 FTIR 谱.

### 结果与讨论

**ZrO<sub>2</sub> 溶胶及薄膜的表征** 由图 1 可见, ZrO<sub>2</sub> 水溶胶中含有晶态 ZrO<sub>2</sub> 颗粒, 颗粒间存在非晶相, 而 ZrO<sub>2</sub> 醇溶胶中仅含有晶态 ZrO<sub>2</sub> 颗粒, 大小约 20nm, 晶粒为单斜相 ZrO<sub>2</sub>, 与 XRD 谱一致. 纳米 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的大小随水热反应合成温度的不同而不同, 150℃ 时, ZrO<sub>2</sub> 颗粒大小为 15~25nm, 180℃ 时, ZrO<sub>2</sub> 颗粒大小为 20~35nm. 随温度的增加及时间的增长, 产物中 ZrO<sub>2</sub> 晶粒粒度逐渐增大、数量增多, 直至生成大量白色单斜相 ZrO<sub>2</sub> 粉末沉淀. 图 2 表明, 608cm<sup>-1</sup>、562cm<sup>-1</sup> 附近的较强峰位对应于 ZrO<sub>2</sub> 中 Zr-O 键的振动<sup>[9]</sup>. SEM 研究发现 ZrO<sub>2</sub> 薄膜表面由许多微小晶粒组成, 晶粒排列紧密, 大小均匀. 台阶仪研究表明 ZrO<sub>2</sub> 薄膜具有非常好的表面平整度, 薄膜表面粗糙度算术差  $R_a=2.7\text{nm}$ , 均方根差  $R_q=3.7\text{nm}$  (台阶仪分辨率为: 5000 $\mu\text{m}$  内, 1nm). 实验发现 ZrO<sub>2</sub> 薄膜经 50℃ 热处理后薄膜厚度  $d=160\text{nm}$ , 折光率  $n_d=1.56$ ; 150℃ 热处

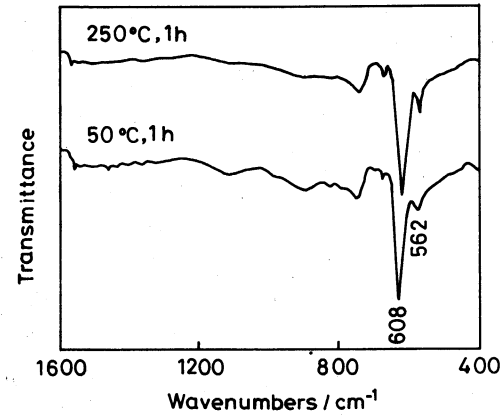


图 2 ZrO<sub>2</sub> 薄膜 FTIR 谱  
Fig.2 FTIR spectra of thin ZrO<sub>2</sub>-films deposited on silicon-wafers

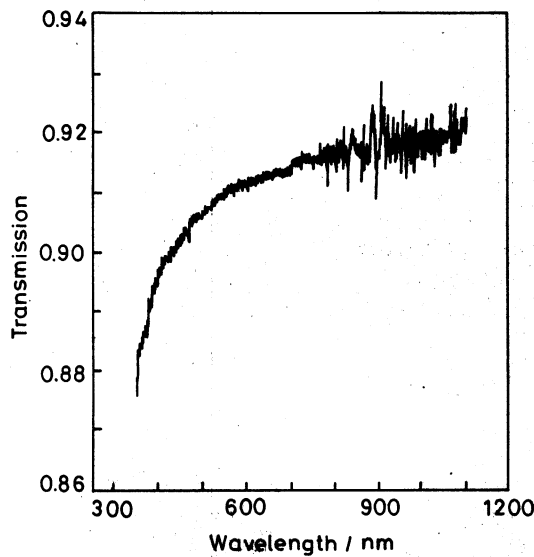


图 3 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的透射率特性  
Fig.3 Transmittance of colloid-based thin ZrO<sub>2</sub>-film

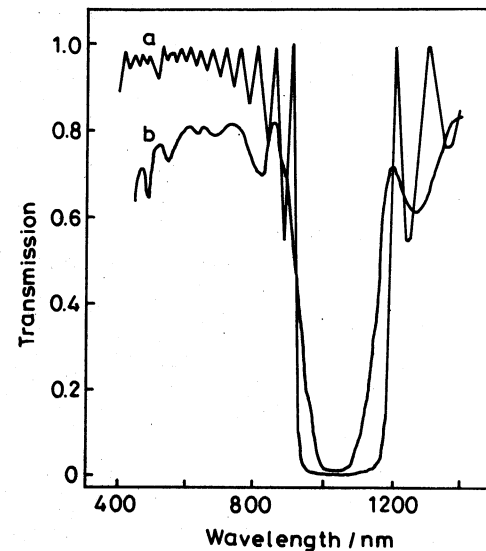


图 4 SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 多层薄膜的透射率特性 (a: 理论计算曲线; b: 实验曲线)  
Fig.4 Transmittance of [SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>]<sup>10</sup> multi-layer HR coatings (a: theoretical curve; b: experimental curve)

理后  $d=126\text{nm}$ ,  $n_d=1.57$ ; 500 °C 热处理后  $d=110\text{nm}$ ,  $n_d=1.58$ . 随热处理温度的增高, ZrO<sub>2</sub> 薄膜厚度呈减小趋势, 折光率则渐增, 薄膜逐渐密实化.

ZrO<sub>2</sub> 薄膜光学特性 从 150 °C 热处理后的单层 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的透过率曲线(图 3)可以看出, ZrO<sub>2</sub> 薄膜具有良好的光学透过性. 由薄膜光学原理<sup>[10]</sup>, 用导纳法结合矩阵计算可得高反膜系透射率解析表达式为:

$$T = \frac{4n_s n_m}{(n_m m_{11} + n_s m_{22})^2 + (n_m n_s m_{12} + m_{21})^2}$$

其中  $n_m$  和  $n_s$  分别为基底和入射介质的折射率.  $m_{11}$ ,  $m_{12}$ ,  $m_{21}$ ,  $m_{22}$  由下列矩阵给出:

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & im_{12} \\ im_{21} & m_{22} \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^l M_j$$

矩阵  $M$  可表达为:

$$M = \begin{bmatrix} \cos\delta_j & \frac{i}{\mu_j} \sin\delta_j \\ i\mu_j \sin\delta_j & \cos\delta_j \end{bmatrix}$$

其中  $\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j t_j \cos\phi_j$ ,  $\phi_j$  为入射角,  $n_j$  及  $t_j$  为膜层折射率和厚度,  $\mu_j$  为有效折射率. 图 4a 给出了 10 周期的 SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 多层膜系理论透过率曲线.

SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 多层高反射率薄膜中单层 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的折射率  $n=1.56$ , 厚度  $d_{\text{ZrO}_2}=160\text{nm}$ , 单层 SiO<sub>2</sub> 薄膜的  $n=1.22$ ,  $d_{\text{SiO}_2}=210\text{nm}$ , 实验得到的 SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 多层高反射率薄膜的表面质量良好, 无表面裂隙, 10 周期的 SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 多层膜系, 在可见区具有良好的透过性, 最大透过率 >80%, 薄膜在 1.06 $\mu\text{m}$  波段处透过率仅 1%(图 4), 反射率接近 99%, 在 1.06 $\mu\text{m}$ , 2.5ns 高功率激光作用下薄膜表面抗激光损伤阈值约 15J/cm<sup>2</sup>, 该膜系是一种 1064nm 反射镜膜层.

**结 论** 用水热盐溶液水解法可合成含有单斜相晶态 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的 ZrO<sub>2</sub> 溶胶, 并在水热条件下制备出高质量的金属氧化物薄膜. 制备出的 10 周期 (20 层) SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 多层膜系, 在 1.06 $\mu\text{m}$  处透过率小于 1%, 反射率接近 99%, 在 1.06 $\mu\text{m}$ , 2.5ns 高功率激光作用下薄膜表面抗激光损伤阈值大于 15J/cm<sup>2</sup>.

### 参 考 文 献

- 1 I.M.Thomas, SPIE, **2288**, 50(1994)
- 2 H.G.Floch, P.F.Belleville, SPIE, **2633**, 432(1997)
- 3 F.Rainer, F.P.De Marco, M.C.Staggs, SPIE, **2114**, 9(1994)
- 4 Di Maggio R, L.Fedrizzi, S.Rossi, P.Scardi, Thin Solid Films, **286**, 127(1996)
- 5 方国家, 刘祖黎, 张 杰, 姚凯伦, 材料研究学报, **11**(4), 357(1997)
- 6 A.Mehner, H.Klumper-Westkamp, F.Hoffmann, Thin Solid Films, **308**, 363(1997)
- 7 C.Fournet, SPIE, **1624**, 282(1992)
- 8 S.W.Wang, X.X.Huang, J.K.Guo, R.S.Li, Materials Letters, **28**, 43(1996)
- 9 M.S.W.Vong, P.A.Sermon, Y.Sun, D.Spridds, SPIE., **2633**, 446(1997)
- 10 Walter G.Driscoll, *Handbook of Optics* (MCGraw-Hill Book Company, New York, 1978) p.8