

文章编号: 1001-4322(2006)09-1486-05

# ZrO<sub>2</sub> 薄膜的改性与抗激光损伤研究\*

罗爱云, 沈 军, 杨 帆, 吴广明, 周 斌, 倪星元

( 同济大学 波耳固体物理研究所, 上海 200092 )

摘 要: 采用水热合成技术, 制备了 ZrO<sub>2</sub> 胶体, 用旋涂法镀制了单层 ZrO<sub>2</sub> 介质膜以及添加了有机粘合剂 PVP 的复合 ZrO<sub>2</sub>-PVP 薄膜。采用 X 射线衍射( XRD )、椭偏仪、红外分光光度计( FTIR )、原子力显微镜( AFM )等仪器对干凝胶及薄膜进行了性能测试和表征, 并用输出波长为 1.064 μm、脉宽为 10 ns 的电光调 Q 激光系统产生的强激光测试其激光损伤阈值。测得 ZrO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-PVP 薄膜在 300 °C 热处理 60 min 后的激光损伤阈值分别为 24.5 J/cm<sup>2</sup> 和 37.8 J/cm<sup>2</sup>。研究表明, 添加有机粘合剂后的复合薄膜具有平整的表面结构, 有机粘合剂的添加有助于提高薄膜的折射率和激光损伤阈值, 其中 ZrO<sub>2</sub>-PVP 复合薄膜的折射率可高达 1.75, 激光损伤阈值达到 37.8 J/cm<sup>2</sup>, 比 ZrO<sub>2</sub> 单层膜的激光损伤阈值提高 50%。

关键词: ZrO<sub>2</sub> 薄膜; 激光损伤; 水热合成; 激光损伤阈值; 有机粘结剂

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

ZrO<sub>2</sub> 具有硬度高、化学性质稳定、耐氧化、固态离子导电等性能, 已广泛应用于材料科学研究中<sup>[1]</sup>。同时, 由于 ZrO<sub>2</sub> 具有较高的折射率<sup>[2]</sup>, 溶胶-凝胶法制备的 ZrO<sub>2</sub> 薄膜还具有较高的激光损伤阈值, 因此, 可与低折射率材料 SiO<sub>2</sub> 交替镀制成多层介质高反膜, 用于强激光领域<sup>[3]</sup>。通常, 采用溶胶-凝胶法制备 ZrO<sub>2</sub> 介质膜的方法有有机法( 采用有机源 ) 与无机法( 采用无机源 ) 两种。与有机法相比, 无机法成本低廉, 获得的薄膜性能优良。但是, 用该法所制得的 ZrO<sub>2</sub> 膜折射率较低<sup>[4,5]</sup>( 1.55 左右 ), 与低折射率材料组合制备高反膜时需要较高的周期数, 激光损伤阈值也相对较低<sup>[4]</sup>( 25 J/cm<sup>2</sup> ), 而通过溶胶-凝胶法制备的低折射率 SiO<sub>2</sub> 单层膜的激光损伤阈值高达<sup>[5]</sup>45.9 J/cm<sup>2</sup>。因此, 有必要对无机法制备的 ZrO<sub>2</sub> 膜进行深入研究, 从而提高其折射率和抗激光损伤性能。

## 1 实验过程

### 1.1 溶胶制备

以 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 为原料, 水热法合成 ZrO<sub>2</sub> 溶胶, 然后通过溶剂替换, 获得 ZrO<sub>2</sub> 的乙二醇甲醚溶胶。在 ZrO<sub>2</sub> 乙二醇甲醚溶胶中按体积分数 15% 的比例添加有机粘接剂聚乙烯吡咯烷酮( PVP ), 制成 ZrO<sub>2</sub>-PVP 复合溶胶。

### 1.2 薄膜的制备

在清洁干燥( 相对湿度小于 60% ) 的恒温( 20 ~ 25 °C ) 环境中, 采用旋涂方法在清洁的单晶硅片、K9 玻璃基底上制备 ZrO<sub>2</sub> 以及 ZrO<sub>2</sub>-PVP 薄膜, 用烤胶机对薄膜进行热处理。

### 1.3 薄膜及干凝胶粉体性能测试

使用日本理学公司的 D/max 2550 X 射线衍射仪器测试干凝胶粉体的晶态结构; 使用椭圆偏振光谱仪( ELLIPS A 型, 波长范围 200 ~ 800 nm ) 测量薄膜的厚度和折射率光谱; 使用红外分光光度计( BRUKER TENSOR27 FTIR ) 对薄膜的红外光谱进行测量分析; 使用原子力显微镜( 韩国 PSIA Corporation XE-100 Advanced Scanning Probe Microscope ) 观测薄膜形貌特征及其微结构; 采用 ISO/DIS 11254 - 1.2 的测试规范测量样品的激光损伤阈值。激光损伤测试所使用的激光器由一级振荡器和二级放大器组成, 激光介质为 Nd : YAG 晶体棒, 激光波长 1.064 μm, 激光器输出能量 0.01 ~ 2 J 可调, 激光脉冲宽度 10 ns, 被测样品上的激光有效面积为 0.07 mm<sup>2</sup>, 损伤点的检测由莱卡 DMR 显微镜( 50 ~ 1 000 倍 ) 完成。

\* 收稿日期 2005-12-19; 修订日期 2006-06-19

基金项目 国家自然科学基金重点资助课题( 21033040 ); 国家 863 计划项目资助课题; 上海纳米科技与产业促进中心项目资助课题( 0216nm035\_0352nm022 ); 教育部跨世纪优秀人才计划资助课题; 上海市重点学科建设项目及上海市科委中法合作项目资助课题( 02SL001 )

作者简介: 罗爱云( 1979— ), 女, 湖南南县人, 博士生, 从事化学法制备光学薄膜的研究, aiyunluo@163.com。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 薄膜的厚度与折射率

在相同旋涂速度(3 000 r/min)和旋涂时间下制得 ZrO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-PVP 薄膜,经过不同温度( $\theta = 80, 150, 300$  和  $450\text{ }^\circ\text{C}$ )处理 60 min,其厚度与折射率( $\lambda = 632.8\text{ nm}$ )如表 1 所示。

表 1 ZrO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-PVP 薄膜的厚度与折射率

Table 1 Thickness and refractive index of ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-PVP thin films

heat treating temperature/ $^\circ\text{C}$	thin film	thickness/nm	refractive index	extinction coefficient/ $10^{-7}$
80	ZrO <sub>2</sub>	47.9	1.531 97	14.300 0
	ZrO <sub>2</sub> -PVP	97.0	1.661 20	14.560 0
150	ZrO <sub>2</sub>	42.8	1.553 21	5.469 2
	ZrO <sub>2</sub> -PVP	72.3	1.706 74	10.002 0
300	ZrO <sub>2</sub>	38.0	1.577 76	2.270 6
	ZrO <sub>2</sub> -PVP	53.8	1.752 42	5.564 0
450	ZrO <sub>2</sub>	24.5	1.815 69	2.100 6
	ZrO <sub>2</sub> -PVP	34.7	1.810 04	3.950 6

由表 1 可见, ZrO<sub>2</sub> 与 ZrO<sub>2</sub>-PVP 薄膜的消光系数均比较低,而且 PVP 的添加对薄膜消光系数的影响不大。同时,经过相同条件热处理后(300  $^\circ\text{C}$ ),与 ZrO<sub>2</sub> 薄膜相比, ZrO<sub>2</sub>-PVP 薄膜折射率与厚度要大一些。可见,有机粘合剂 PVP 的添加可以提高薄膜的折射率,增大薄膜的厚度。PVP 的添加可以提高薄膜的折射率,这是因为 PVP 自身的折射率较高(波长  $\lambda$  为 632 nm 处折射率为 1.720),同时,薄膜中的 PVP 可以填补 ZrO<sub>2</sub> 颗粒间的气孔,降低了薄膜的孔隙率;PVP 的添加可以增加薄膜厚度,这是由于复合溶胶的固含量较高,粘度也较大。

随着热处理温度的升高, ZrO<sub>2</sub> 薄膜和 ZrO<sub>2</sub>-PVP 复合薄膜膜厚降低,折射率提高。这是由于薄膜中溶剂逐渐挥发、烧蚀,薄膜收缩、致密化及孔洞率降低所引起。但是,当热处理温度达到 450  $^\circ\text{C}$  后,薄膜变得很薄, ZrO<sub>2</sub> 薄膜的厚度降到 80  $^\circ\text{C}$  热处理条件下的 51%, ZrO<sub>2</sub>-PVP 复合薄膜的膜厚则只有 80  $^\circ\text{C}$  热处理后的 36%。这是由于薄膜中的有机物质基本被烧蚀所引起的(参见图 3 和图 4 中薄膜的红外光谱)。此时,尽管所获得的 ZrO<sub>2</sub> 薄膜和 ZrO<sub>2</sub>-PVP 复合薄膜折射率比较高,但热处理温度 450  $^\circ\text{C}$  已高于通常所使用的光学玻璃所能承受的温度。所以,采用 300  $^\circ\text{C}$  左右的温度对薄膜进行热处理容易获得较高折射率和较为理想的薄膜厚度。

### 2.2 薄膜表面形貌

ZrO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-PVP 薄膜经过不同热处理温度(80, 150, 300 和 450  $^\circ\text{C}$ )处理 60 min,其表面形貌如图 1、图 2

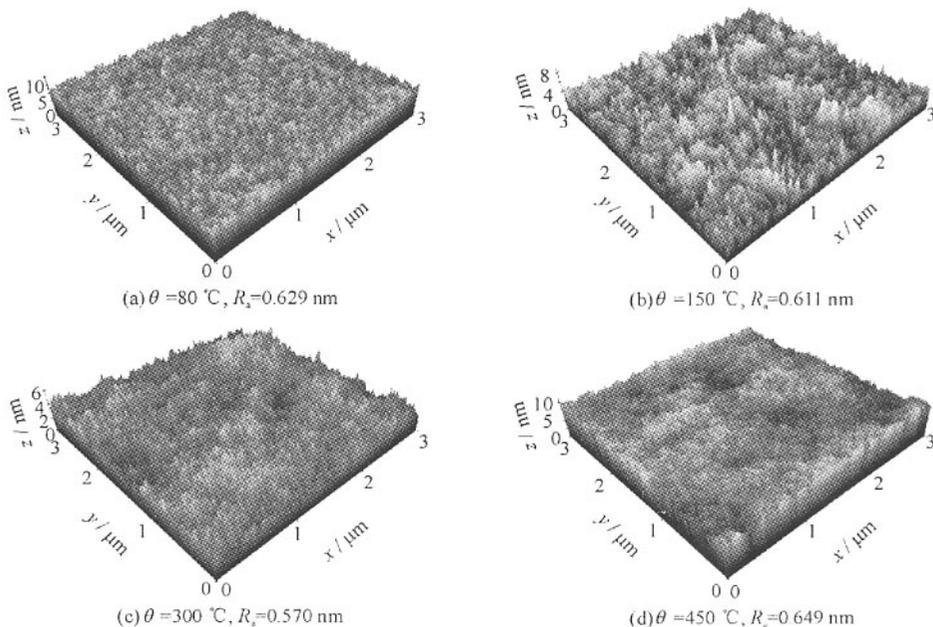


Fig. 1 AFM of ZrO<sub>2</sub> thin films after heat treatment at different temperature

图 1 不同温度热处理 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌

所示。由图可知  $ZrO_2$  和  $ZrO_2$ -PVP 薄膜具有纳米结构,表面平整, $ZrO_2$  薄膜的轮廓算术平均偏差  $R_a \leq 0.65$  nm  $ZrO_2$ -PVP 薄膜的  $R_a \leq 0.81$  nm  $ZrO_2$ -PVP 薄膜表面的  $R_a$  比  $ZrO_2$  薄膜的  $R_a$  增大不多,可见,PVP 的添加对薄膜的表面平整度未产生很大的影响。

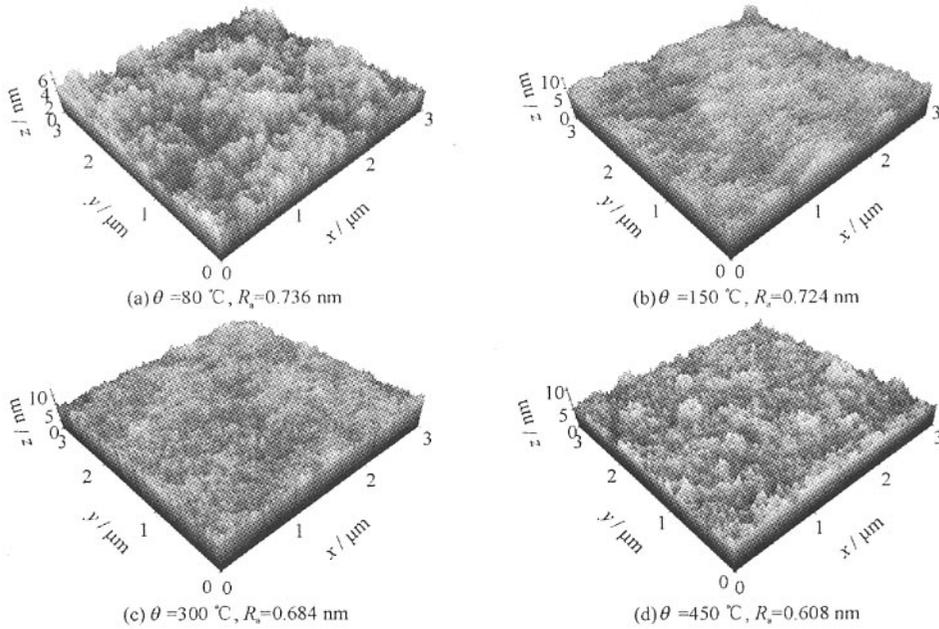


Fig. 2 AFM of  $ZrO_2$ -PVP thin films after heat treatment at different temperature

图 2 不同温度热处理  $ZrO_2$ -PVP 薄膜的表面形貌

同时,随着热处理温度的增加,薄膜的  $R_a$  有所降低,薄膜表面逐渐变得平整,当热处理温度达到 300 °C 时, $ZrO_2$  和  $ZrO_2$ -PVP 薄膜的  $R_a$  值分别降到 0.570 nm 和 0.664 nm。 $R_a$  值的降低是由于随着热处理温度的增高,薄膜发生收缩,颗粒与颗粒之间粘结紧密,薄膜致密化所引起。但是,当热处理温度超过 450 °C 后,薄膜的  $R_a$  反而增大,这是由于在该温度下薄膜中的颗粒发生晶化和长大(参见图 5 的 XRD 谱)。可见,采用不超过 300 °C 的温度对薄膜进行热处理对提高薄膜平整度是有效的。

2.3 薄膜的红外光谱分析

图 3 和 4 分别给出  $ZrO_2$  和  $ZrO_2$ -PVP 薄膜经过不同温度(80,150,300 和 450 °C)热处理 60 min 的红外光谱。由图可知  $ZrO_2$  和  $ZrO_2$ -PVP 薄膜的红外谱线很相似。红外谱线的  $609\text{ cm}^{-1}$  和  $582\text{ cm}^{-1}$  处对应  $Zr-O$  的特征峰,证明薄膜中有  $ZrO_2$  的存在,但是  $ZrO_2$  和  $ZrO_2$ -PVP 薄膜在较低温度热处理(300 °C)后的红外谱线在  $1292\text{ cm}^{-1}$  和  $1654\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰有所区别, $ZrO_2$ -PVP 薄膜在这两处的红外吸收带的强度明显比  $ZrO_2$  薄膜强,这是由含羰基的有机粘合剂 PVP 添加到薄膜中所引起的。

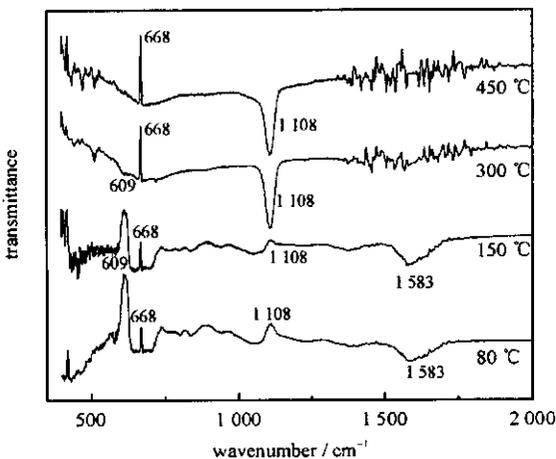


Fig. 3 IR spectra of  $ZrO_2$  thin films after heat treatment at different temperature

图 3 不同温度热处理  $ZrO_2$  薄膜的红外透射谱

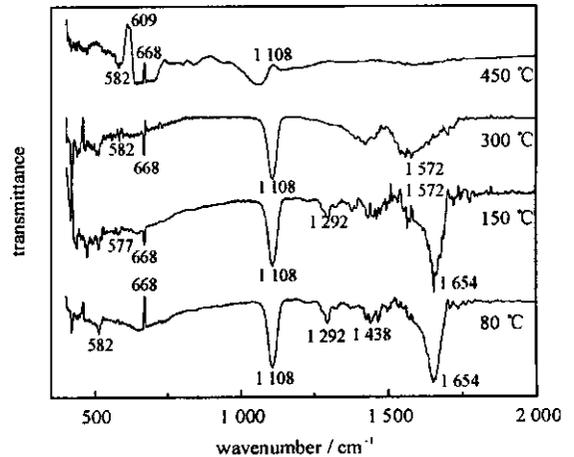


Fig. 4 IR spectra of  $ZrO_2$ -PVP thin films after heat treatment at different temperature

图 4 不同温度热处理  $ZrO_2$ -PVP 薄膜的红外透射谱

同时随着薄膜热处理温度的升高 ZrO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-PVP 薄膜的红外光谱都呈现出相同的变化趋势, 1 292 ~ 1 662 cm<sup>-1</sup> 之间对应的各有机基团的红外吸收峰减弱, 这是由于膜层中的有机成分在高温下逐渐被烧蚀。当温度达到 450 °C 时 ZrO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-PVP 薄膜的红外光谱在 1 292 ~ 1 662 cm<sup>-1</sup> 之间对应的各有机基团的红外吸收峰基本消失, 说明薄膜中的有机溶剂基本被烧蚀, 符合薄膜中的 PVP 也被烧蚀的结果。可见, 要使有机粘合剂在薄膜中发生作用, 对薄膜进行热处理的温度应该控制在 300 °C 以下。

## 2.4 ZrO<sub>2</sub> 干凝胶的晶态分析

将 ZrO<sub>2</sub> 的干凝胶粉体在不同的温度(  $\theta$  分别为 80, 150, 300 和 450 °C )下进行热处理, 冷却后取出, 将其碾碎进行 X 射线衍射( XRD )测试, 其 XRD 谱见图 5。

从图 5 可以看出, 在较低温度(  $\theta \leq 300$  °C )下获得的 ZrO<sub>2</sub> 呈无定形态, 在 XRD 谱上表现为馒头状峰形。当温度升高到 450 °C 时, ZrO<sub>2</sub> 开始从无定形态向晶态转变, XRD 谱上出现了尖锐的衍射峰, 对应为明显的四方相( t-ZrO<sub>2</sub>, 稳定区间  $t \in [1\ 170\ ^\circ\text{C}\ 2\ 300\ ^\circ\text{C}]$  )与少量的单斜相( m-ZrO<sub>2</sub>, 稳定区间  $t \leq 1\ 100\ ^\circ\text{C}$  )的混和晶相。四方晶相的产生与传统的 t-ZrO<sub>2</sub> 的稳定区间发生矛盾。从热力学角度看, 在低于 1 170 °C 的温区, m-ZrO<sub>2</sub> 比 t-ZrO<sub>2</sub> 通常更加稳定。但是, 根据 R. C. Garrie 的表面能理论<sup>[6]</sup>, t-ZrO<sub>2</sub> 比 m-ZrO<sub>2</sub> 有更低的表面能, 当晶粒细到 nm 级, t-ZrO<sub>2</sub> 变得稳定, 并计算出 t-ZrO<sub>2</sub> 稳定存在的临界尺寸为 30 nm。

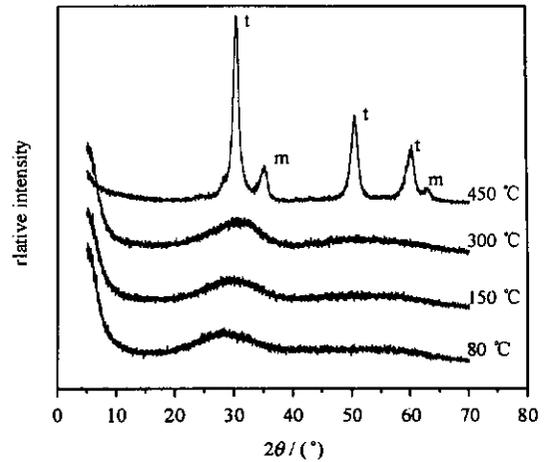


Fig. 5 XRD patterns of xerogel powder after heat treatment at different temperature  
图 5 不同温度热处理后 ZrO<sub>2</sub> 干凝胶 XRD 谱

由图 5 的 XRD 谱并根据 Scherrer 公式<sup>[7]</sup>

$$D = K\lambda / (B_{1/2}\theta) \quad (1)$$

式中  $D$  为晶粒直径;  $\lambda$  为入射 X 射线的波长, 0.154 056 nm;  $K$  为 Scherrer 常数, 通常取 1;  $B_{1/2}$  衍射峰半高宽, 单位 rad;  $\theta$  为布拉格衍射角。计算可得到 t-ZrO<sub>2</sub> 与 m-ZrO<sub>2</sub> 的平均晶粒尺寸为 2.3 nm 和 3.8 nm。可见, t-ZrO<sub>2</sub> 处于表面能起决定作用的 t-ZrO<sub>2</sub> 稳定存在的尺寸范围内, 因此, 亚稳的 t-ZrO<sub>2</sub> 可在低温下存在<sup>[8]</sup>。

## 2.5 激光损伤阈值测试

将 ZrO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-PVP 薄膜在 300 °C 下热处理 60 min 后, 测试薄膜的抗激光损伤性能, 所测得 ZrO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>-PVP 薄膜的激光损伤阈值分别为 24.5 J/cm<sup>2</sup> 和 37.8 J/cm<sup>2</sup>, 可以发现添加有机粘合剂 PVP 能有效提高 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的激光损伤阈值, 这与国外的报道是相吻合的<sup>[9]</sup>。这里, 除薄膜材料吸收能量和进一步融化外, 强激光照射下薄膜中空位的形成以及颗粒的重排也将影响到 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的抗激光损伤性能。在强激光的照射下, 由于光电效应的作用, 薄膜表面区域产生高能电子, 形成强大的库伦斥力使得薄膜的结构发生变化。单一的 ZrO<sub>2</sub> 薄膜内颗粒与颗粒的结合力低, 在强激光照射下薄膜结构容易发生变化, 而有机粘结剂的加入使薄膜中颗粒与颗粒间的粘结力增大, 保证薄膜保持原来的结构, 增大了薄膜的强度, 同时, 提高了薄膜的激光损伤阈值<sup>[9]</sup>。

## 3 结 论

有机粘结剂 PVP 的添加能提高水热合成法所制备的 ZrO<sub>2</sub> 单层膜的折射率, 在 300 °C 热处理后的复合薄膜折射率可达到 1.75。在相同镀膜条件与热处理条件下, 添加有机粘结剂复合薄膜的膜厚相对未添加有机粘结剂的薄膜增长明显, 而且对薄膜表面平整度的影响不大。同时, 有机粘结剂 PVP 还能提高薄膜的激光损伤性能, ZrO<sub>2</sub>-PVP 复合薄膜的激光损伤阈值高达 37.8 J/cm<sup>2</sup>, 比 ZrO<sub>2</sub> 单层膜的抗激光性能提高 50%。由此可见, 经有机粘合剂改性的 ZrO<sub>2</sub> 膜在强激光领域中有广阔的应用前景。

## 参考文献:

- [1] 林振汉. ZrO<sub>2</sub> 材料的特性及在结构陶瓷中的应用和发展[J]. 稀有金属快报, 2004, 23(6): 6-11. (Lin Z H. Characteristics of zirconium oxide and its applications and development in structure ceramics. Rare Metals Letters, 2004, 23(6): 6-11)
- [2] 杨帆, 沈军, 吴广明, 等. ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 多层膜的化学法制备研究[J]. 强激光与粒子束, 2003, 15(4): 326-330. (Yang F, Shen J, Wu G M, et

- al. Preparation of  $ZrO_2/SiO_2$  multilayer films via chemical methods. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, **15**(4) 326-330)
- [ 3 ] Zhang Q Y, Shen J, Wang J, et al. Sol-gel derived  $ZrO_2-SiO_2$  highly reflective coating[ J ]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, **2**(4) 319.
- [ 4 ] Floch H G, Belleville P F. Damage-resistant sol-gel optical coatings for laser at CEV-V[ J ]. *J Sol-gel Sci & Technol*, 1994, **695**(2) 695.
- [ 5 ] Thomas I M. Preparation of dielectric HR mirrors from colloidal oxide suspensions containing organic polymer binders[ C ]//Proc of SPIE. 1994, **2266**:50-54.
- [ 6 ] Roy R. Ceramics by the solution sol-gel route[ J ]. *Science*, 1987, **238**(12):1664-1669.
- [ 7 ] Cong Q Z. Polycrystalline planar XRD[ M ]. Beijing :Science Press, 1997 89-91.
- [ 8 ] 李海滨, 梁开明, 顾守仁. 溶胶-凝胶法制备的  $ZrO_2$  粉中 t- $ZrO_2$  的稳定性[ J ]. 清华大学学报, 2001, **41**(10):13-15. ( Li H B, Liang K M, Gu S R. Stability of t- $ZrO_2$  in zirconia powder prepared by sol-gel process. *Journal of Tsinghua University*, 2001, **41**(10):13-15 )
- [ 9 ] Floch H G, Belleville O F, Priotton J J. Sol-gel optical coatings for lasers, III[ J ]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1995, **74**(12) 48-54.

## Modification and laser-damage resistance of zirconia thin films

LUO Ai-yun, SHEN Jun, YANG Fan, WU Guang-ming, ZHOU Bin, NI Xing-yuan  
( Pohl Institute of Solid States Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China )

**Abstract** :  $ZrO_2$  sol was obtained by using hydrothermal synthesis. Thin  $ZrO_2$  films and  $ZrO_2$ -PVP composite films were prepared with spin coating method. Both the  $ZrO_2$  films and  $ZrO_2$ -PVP composite films were characterized by ellipsometer, FTIR, AFM respectively. The crystallization behavior of  $ZrO_2$  xerogels was examined by X-ray diffraction. And 1-on-1 laser-induced damage threshold tests on  $ZrO_2$  films and  $ZrO_2$ -PVP composite films were carried out with a Q-switched Nd:YAG high power laser at 1 064 nm with a pulse width of 10 ns. The measured laser-induced damage threshold of  $ZrO_2$  films with heat treatment at 300 °C for 60 min was 24.5 J/cm<sup>2</sup>, and 37.5 J/cm<sup>2</sup> for that of  $ZrO_2$ -PVP composite films. The experimental results show that the incorporating organic binder PVP ( polyvinyl pyrrolidone ), without obvious influence on film surface micro morphology, helps to improve the performances of  $ZrO_2$  films such as high refractive index, thickness and laser induced damage threshold. The  $ZrO_2$ -PVP composite films can achieve good performances with high refractive index of 1.75 and the laser-induced damage threshold of 37.8 J/cm<sup>2</sup>, which is 50% higher than that of  $ZrO_2$  films.

**Key words** :  $ZrO_2$  films ; Laser-damage ; Hydrothermal synthesis ; Laser induced damage threshold ; Incorporating organic binder