

氨处理抑制 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 薄膜膜间渗透

章春来^{1,2}, 尹伟^{1,2}, 祖小涛^{1,*}, 王毕艺^{1,2}, 向霞^{1,2},
袁晓东², 蒋晓东², 吕海兵², 郑万国²

(1. 电子科技大学 物理电子学院, 四川 成都 610054;

2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘要:以正硅酸乙酯和丙醇锆为原料,用溶胶-凝胶法在 K9 基片上提拉镀制 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 双层膜,样品 1 镀完 SiO_2 后直接镀 ZrO_2 , 样品 2 镀完 SiO_2 经氨处理后再镀 ZrO_2 。研究表明, ψ 和 Δ 两个椭圆参数的模拟值曲线与椭圆仪的测量值曲线十分吻合, 进而发现氨处理可有效抑制 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 双层膜之间的渗透, 氨处理后渗透层减少近 45 nm。利用激光束对两种样品进行了损伤阈值的测试, 用光学显微镜观察损伤形貌, 结果发现两者损伤阈值分别为 14.8 和 15.03 J/cm², 损伤形貌均为熔融型。

关键词:溶胶-凝胶; $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$; 氨处理; 椭圆模拟; 膜间渗透; 激光损伤阈值

中图分类号: O484

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2009)08-0711-05

Infiltrating Control of $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ Sol-Gel Films by Ammonia Treatment

ZHANG Chun-lai^{1,2}, YIN Wei^{1,2}, ZU Xiao-tao^{1,*}, WANG Bi-yi^{1,2}, XIANG Xia^{1,2},
YUAN Xiao-dong², JIANG Xiao-dong², LU Hai-bing², ZHENG Wan-guo²

(1. School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-988-5, Mianyang 621900, China)

Abstract: The two-layer $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ thin films were deposited on K9 glass by sol-gel dip-coating method. The colloidal suspensions of ZrO_2 and SiO_2 were prepared using $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ and TEOS as materials, respectively. For sample 1, the ZrO_2 film was directly deposited on the pre-deposited SiO_2 film. For sample 2, the ZrO_2 film was deposited on the pre-deposited and ammonia-treated SiO_2 film. Analysis results indicate that the simulated $\psi\lambda$ and $\Delta\lambda$ curves are perfectly consistent with the experimental curves. The results show that the thickness of infiltrated layer of sample 2 is reduced by 45 nm by ammonia treatment compared with sample 1. The laser-induced damage threshold (LIDT) of the two kinds of films were measured. The LIDT of samples 1 and 2 are 14.8 and 15.03 J/cm², respectively. The damage morphologies are mainly ablation according to optical microscopy.

收稿日期: 2008-06-18; 修回日期: 2008-11-24

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2007AA804233)

作者简介: 章春来(1982—), 男, 浙江淳安人, 硕士研究生, 凝聚态物理专业

* 通信作者: 祖小涛, E-mail: xtzu@uestc.edu.cn

Key words: sol-gel; $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$; ammonia treatment; simulation of ellipometry; infiltration; laser-induced damage threshold

溶胶-凝胶化学膜具有制备过程简单、成本低、结构可控、抗激光损伤阈值高等优点,所以被广泛应用于高功率固体激光领域^[1-2]。然而,化学法镀膜存在较多缺陷,其中,最主要的是多层膜膜层间会发生相互渗透,这严重制约化学法镀膜的进一步发展^[3-4],沈军等^[5]指出,若能有效地控制膜层间的渗透,将极大减少镀制 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 多层高反膜所需层数,从而有效缓解因膜间应力而导致的膜层开裂,否则薄膜开裂会严重影响薄膜的光学性质和抗激光损伤的能力。因此,分析与控制多层膜的膜间渗透是一项很有意义的课题^[6]。另外,对 SiO_2 薄膜进行氨化处理,可使薄膜结构致密,薄膜表面变得平整,氨催化可使硅烷醇间的羟基相互缩聚,生成大量的硅氧烷键桥 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$,增大了胶粒间的彼此交联程度,使膜层致密^[7]。

王毕艺等^[8]用 XPS 对 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 双层薄膜进行成分分析,其结果表明:在 SiO_2 上镀 ZrO_2 时,膜层渗透比较严重,底层几乎发生了完全渗透;而在 ZrO_2 上镀 SiO_2 时,膜间渗透相对较小。本工作采用在 SiO_2 上镀 ZrO_2 的方法,并用氨处理控制 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 双层薄膜膜间渗透,用椭偏仪对单层 ZrO_2 、 SiO_2 与 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 双层薄膜的折射率和膜厚进行测量,并用 $R:1$ 的方法对双层膜样品进行损伤阈值的测试。

1 实验过程

1.1 溶胶制备

将正硅酸乙酯 (TEOS, 分析纯)、浓氨水 (NH_3 质量分数 26% 左右)、乙醇 (优级纯) 按摩尔比 1:1:30 进行混合,室温搅拌 0.5 h, 80 °C 回流 3 h, 制得 SiO_2 溶胶 A。将丙醇锆 ($\text{Zr}(\text{OPr})_4$, 分析纯)、乙醇、有机粘接剂聚乙炔吡咯烷酮 (分析纯) 按照摩尔比 1:20:1 混合,室温搅拌 6 h, 制得 ZrO_2 溶胶 B, 将两溶胶陈化 30 d 待用。

1.2 薄膜制备

在清洁干燥 (恒温 23 °C) 的环境中采用提拉法在 K9 玻璃上提拉镀膜 (自制镀膜机, 由步进电机改造而来)。溶胶 A、B 均采用

50 mm/min 的提拉速度进行, 分别制得单层 SiO_2 薄膜、单层 ZrO_2 薄膜、 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 双层膜。 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 双层膜的镀制方法是先采用溶胶 A 镀 SiO_2 膜, 再用溶胶 B 在 SiO_2 上镀 1 层 ZrO_2 。样品 1 镀完 SiO_2 后直接镀 ZrO_2 , 样品 2 镀完 SiO_2 经氨处理后再镀 ZrO_2 , 实验中, 氨处理方式为将样品置于浓氨水的密闭气氛里熏蒸 24 h。

1.3 薄膜性能的测试与分析

用原子力显微镜 (XE-100) 测试单层 SiO_2 、 ZrO_2 薄膜的表面粗糙度; 用椭偏仪 (SE850 型) 测定单层膜的厚度和折射率, 采用 3 层柯西模型拟合样品 1、2 的厚度和折射率; 用 $R:1$ 的方法测试样品的激光损伤阈值 (1.064 μm , 9.5 ns), 采用光学显微镜 (NIKON E600K) 观察激光辐照后两样品的损伤形貌。

2 实验结果和讨论

2.1 单层 SiO_2 和 ZrO_2 薄膜的表面形貌观察与椭偏仪测量

图 1、2 为单层 SiO_2 、 ZrO_2 薄膜的表面形貌, 曲线为某一截面的表面起伏。由图 1 可见, SiO_2 薄膜表面起伏较大, 晶粒较为“粗壮”, 截面直径 0.3 μm 左右, 由原子力显微镜软件 (XEI. I. O)

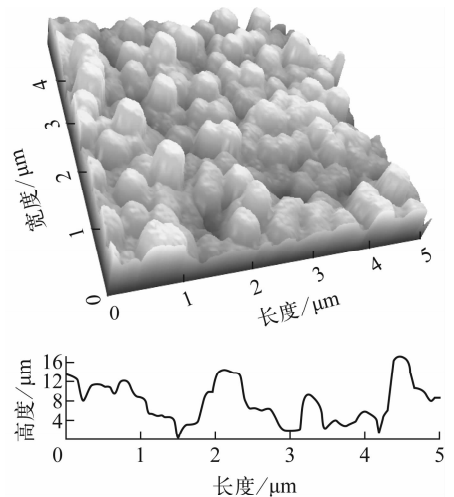
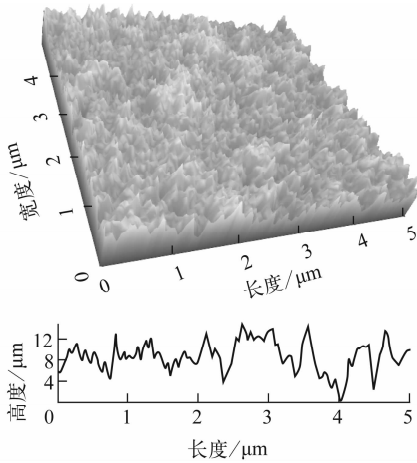


图 1 单层 SiO_2 薄膜表面的 AFM 照片
Fig. 1 AFM image of surface morphology of single-layer SiO_2

图2 单层 ZrO₂ 薄膜表面的 AFM 照片Fig. 2 AFM image of surface morphology of single-layer ZrO₂

测得其平均粗糙度 R_a 为 3.617 nm, 均方根粗糙度 R_q 为 4.23 nm。由图 2 可见, ZrO₂ 薄膜由许多细密的晶粒构成, 表面平整而均匀, 其 R_a 仅为 2.294 nm, R_q 仅为 2.961 nm, 可见, 膜面均匀性较好。两种膜表面形貌的差异是在 SiO₂ 上镀 ZrO₂ 时发生严重渗透的前提条件。

反射式椭偏仪利用 P 分量与 S 分量间具有一定相位差的等幅椭圆偏振光入射到样品表面, 使反射光成为线偏振光, 通过对入射 P 分量与 S 分量间相位差以及反射线偏振方位角的测量获得涵盖样品光学参量的相关信息^[9]。

光波的偏振状态由振幅和相位两个参量描述, 为方便起见, 在椭偏仪中, 采用 ψ 和 Δ 这两个参数描述入射光波反射时偏振态的变化。由椭偏仪原理可知, 椭偏光通过薄膜后, 其偏振状态发生变化, 变成另一种椭偏光。通过改变椭偏仪的起偏器和检偏器方位角, 使椭偏仪达到消光状态, 可以测得椭偏参数 ψ 和 Δ 的值。反射式椭偏仪的基本公式为:

$$\rho = e^{i\Delta} r_P / r_S = e^{i\Delta} \tan \psi$$

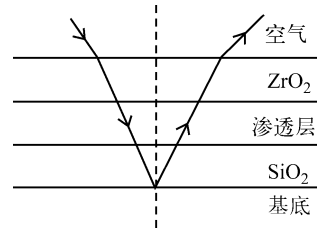
式中: ρ 为总反射系数的比值; r_P 、 r_S 分别是材料对于 P 分量与 S 分量的反射系数; ψ 和 Δ 为椭偏参数, 均为薄膜厚度和折射率的函数。已知薄膜各层的厚度和折射率, 可从理论上将椭偏参数 ψ 和 Δ 计算出来。将椭偏参数的模拟值和实验值进行拟合, 可得到较为理想的膜

厚和折射率^[8]。

采用溶胶 A 和溶胶 B 进行镀膜, 分别制备了单层 SiO₂ 和 ZrO₂ 薄膜。用椭偏仪测得的单层 SiO₂ 和 ZrO₂ 薄膜的膜厚 d 、折射率 n 及消光系数 k 分别为 125.73 nm、1.152 0、0.006 5 和 180.45 nm、1.591 6、0。

2.2 SiO₂/ZrO₂ 双层膜的椭偏模拟

对 SiO₂/ZrO₂ 双层膜, 考虑到渗透的影响, 采用 3 层柯西模型进行模拟^[10] (图 3), 第 1 层为靠近基底的 SiO₂ 膜, 第 2 层为渗透层, 最外层为 ZrO₂ 膜层, 且将各层都看成均匀介质。

图3 SiO₂/ZrO₂ 3层柯西模型Fig. 3 Three-layer Cauchy model for SiO₂/ZrO₂

拟合时保持 ZrO₂ 层的厚度不变 (略小于单层 ZrO₂ 的厚度), 3 层对应的折射率调至尽可能相近, 且第 1 层和第 3 层的折射率接近单层 SiO₂ 和 ZrO₂; 然后进行拟合, 所得结果以渗透层和 SiO₂ 的厚度总和接近原先单层 SiO₂ 的厚度为宜, 这样就得出渗透层的大致厚度。图 4 示出样品 1、2 对 ψ 和 Δ 两个参量拟合的结果。由图 4 可看出, 模拟的椭偏曲线与椭偏仪的实验值曲线十分吻合。

表 1 列出了两个样品拟合后得到的结果, 样品 1、2 的渗透均十分严重, 渗透层分别高达 110.04 与 65.07 nm, 折射率均高达约 1.45, 可见, 经过氨处理后, 样品 2 的渗透层减小了近 45 nm。据文献^[11]报道, 碱性催化的 SiO₂ 薄膜在氨处理后, 薄膜中残存的部分 Si—OH 基脱水形成了 Si—O—Si 网络 (图 5), 因此, 经过氨处理以后薄膜表面胶粒之间粘接更为紧密, 表面更加平整, 孔隙率大为降低, 从而有效抑制渗透的发生, 进而优化薄膜的光学性质。而未经氨处理的双层膜样品由于 SiO₂ 层为疏松孔结构, 膜间易发生严重的渗透。

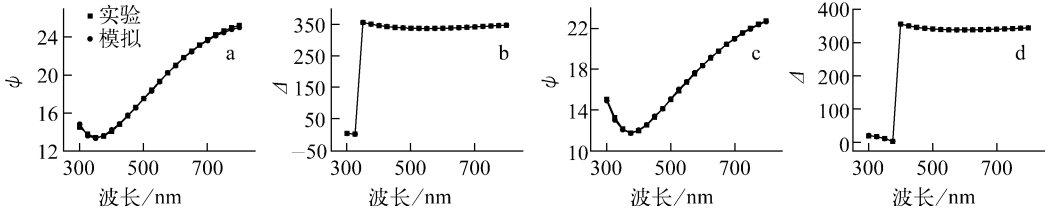


图4 样品1、2的椭圆参数谱

Fig. 4 Experimental and simulated curves of ellipsometric parameters for samples 1 and 2

a、b——样品1；c、d——样品2

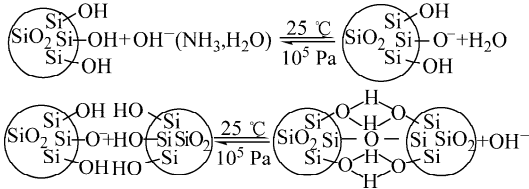
图5 氨催化下SiO₂膜层化学结构的变化

Fig. 5 Chemical structure change

of SiO₂ film under ammonia catalysis

表1 3层柯西模型的各层厚度、折射率与消光系数

Table 1 Thickness, refractive index and extinction coefficient of each layer of three-layer Cauchy model

样品		<i>d</i> /nm	<i>n</i>	<i>k</i>
样品1	ZrO ₂	175.36	1.590 1	0.000 3
	渗透层	110.04	1.452 3	0.000 2
	SiO ₂	13.78	1.149 4	0.005 1
样品2	ZrO ₂	174.90	1.588 3	0
	渗透层	65.07	1.453 9	0.001 6
	SiO ₂	60.13	1.150 4	0.000 4

膜间渗透加大了高功率激光器件上的高反膜镀制的难度,因为它破坏了高低折射率介质交替的周期性。这样,为达到预定的反射效果,膜层的周期数就必须加多,由于膜层应力的存在,膜层的开裂将在所难免。

2.3 SiO₂/ZrO₂ 双层膜损伤阈值的测试与损伤形貌的观察

按照 ISO11254-2.1 测试规范测量样品的损伤阈值,实验中使用 Nd:YAG 单纵模调 Q 激光器,输出波长为 1.064 μm,脉宽约 9.5 ns,运行频率为 1 Hz,光斑面积约 1 mm²。采用“R-on-1”测试模式,每个样品设 10 个测试点,在每个测试点,激光辐照能量从 0 mJ 开始,逐步增加 1 mJ,逐渐增加至薄膜损伤,薄膜的激光损伤判定以样品损伤时发出等离子体闪光为

准,激光损伤阈值定义为薄膜发生损伤的平均激光能量密度。

样品 1、2 所有测试点的损伤阈值的平均值分别为 14.8 和 15.03 J/cm²,两者差别不大,可认为氨处理对双层膜的激光损伤阈值没有很大的影响,但比郭袁俊等^[12]做的单层 ZrO₂ 化学膜的损伤阈值 26.9 J/cm² 低得多,分析其原因主要是由于膜间杂质和缺陷对激光的吸收以及膜间应力不匹配的影响。图 6 为激光辐照后两样品典型的损伤形貌,由图 6 可见,两样品的损伤形貌基本相同,都是由于高功率激光脉冲对光学薄膜的急剧加热,从光斑中心致外围产生剧烈的温度梯度变化,当膜的吸热达到其熔点,便发生了环状的熔融损伤,同时激光脉冲产生巨大的热应力并生成冲击波,使薄膜发生破坏^[13]。等温度场的区域发生损伤的程度相同,故损伤斑呈圆形,并伴有环形变化。

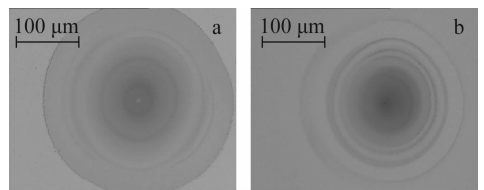


图6 样品1(a)和样品2(b)的损伤形貌

Fig. 6 Damage morphology of samples 1 (a) and 2 (b)

3 结论

对 SiO₂/ZrO₂ 双层膜膜层进行氨处理,采用 3 层柯西模型对样品的两个椭圆参数进行拟合,研究表明:经过氨处理后渗透层减少近 45 nm,即氨处理可有效抑制 SiO₂/ZrO₂ 双层膜之间的渗透。利用 R:1 的方法,用激光(1.064 μm,脉宽 9.5 ns)对双层膜进行了损伤

阈值的测试,样品 1、2 的损伤阈值分别为 14.8 和 15.03 J/cm²,用光学显微镜观察损伤形貌,结果发现两者损伤形貌相似,均为熔融型损伤。

参考文献:

- [1] 沈军,王珏,吴广明,等. 化学法制备光学薄膜及其应用[J]. 原子能科学技术,2002,36(4):305-308.
SHEN Jun, WANG Jue, WU Guangming, et al. Techniques and applications of sol-gel derived coatings[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2002, 36(4): 305-308(in Chinese).
- [2] 孙承纬. 激光辐照技术[M]. 上海:国防工业出版社,2002:293-334.
- [3] 吴周令,范正修. TiO₂/SiO₂,ZrO₂/SiO₂多层介质膜光学损耗及激光损伤研究[J]. 中国激光,1989,16(8):468-470.
WU Zhouling, FAN Zhengxiu. Measurement of optical loss and damage resistance of TiO₂/SiO₂ and ZrO₂/SiO₂ laser mirrors[J]. Chinese Journal of Lasers, 1989, 16(8): 468-470(in Chinese).
- [4] MCLNNES H A, ANDREW J E, BAZIN N J, et al. Alternative coating materials and treatments for the manufacture of ultra-violet sol-gel mirrors[J]. Proc SPIE, 2000, 3 902: 215-223.
- [5] 沈军,杨帆,吴广明,等. 多层膜的理论设计与光学特性分析[J]. 同济大学学报:自然科学版,2005,33(5):659-663.
SHEN Jun, YANG Fan, WU Guangming, et al. Design and analysis of optical anti-reflective multi-layer coatings derived from sol-gel process [J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2005, 33(5): 659-663(in Chinese).
- [6] VONG M S W, SERMON P A, SUN Y. Sol-gel processing of zirconia high-index coatings [J]. Proc SPIE, 1997, 2 633: 446-456.
- [7] 付甜,吴广明,沈军,等. 高强度激光三倍频增透膜的制备[J]. 强激光与粒子束,2004,32(2):277-280.
FU Tian, WU Guangming, SHEN Jun, et al. Preparation of laser frequency tripling antireflective film with high-strength[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2004, 32(2): 277-280(in Chinese).
- [8] 王毕艺,蒋晓东,袁晓东,等. ZrO₂/SiO₂双层膜膜间渗透行为初步研究[J]. 中国激光,2008,35(3):440-444.
WANG Biyi, JIANG Xiaodong, YUAN Xiaodong, et al. Primary study of the infiltrating between two-layer ZrO₂/SiO₂ sol-gel films[J]. Chinese Journal of Lasers, 2008, 35(3): 440-444(in Chinese).
- [9] 肖轶群,沈军,周斌,等. 椭偏光度法研究溶胶-凝胶 SiO₂薄膜的光学性能[J]. 原子能科学技术,2005,39(6):503-506.
XIAO Yiqun, SHEN Jun, ZHOU Bin, et al. Spectroscopic ellipsometry characterization of optical properties for sol-gel derived SiO₂ film[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2005, 39(6): 503-506(in Chinese).
- [10] 王毕艺,祖小涛,赵松楠,等. ZrO₂/SiO₂溶胶-凝胶薄膜膜层间的渗透行为[J]. 强激光与粒子束,2007,19(9):1 497-1 500.
WANG Biyi, ZU Xiaotao, ZHAO Songnan, et al. Study of the infiltrating between ZrO₂ and SiO₂ sol-gel films [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2007, 19(9): 1 497-1 500 (in Chinese).
- [11] BELLEVILLE P F, FLOCH H G. Ammonia-hardening of porous silica antireflective coatings [J]. Proc SPIE, 1994, 2 288: 25-32.
- [12] 郭袁俊,祖小涛,蒋晓东,等. 物理法和化学法制备的单层 ZrO₂膜的激光损伤行为差异[J]. 强激光与粒子束,2007,19(11):1 849-1 852.
GUO Yuanjun, ZU Xiaotao, JIANG Xiaodong, et al. Comparison of laser-induced damage of monolayer ZrO₂ films prepared by PVD and sol-gel methods[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2007, 19(11): 1 849-1 852(in Chinese).
- [13] 龚辉,李成富,王明利. 激光对光学薄膜损伤的热冲击效应[J]. 中国激光,1996,23(3):245-248.
GONG Hui, LI Chengfu, WANG Mingli. Thermal shock effect on optical films damage induced by high power laser[J]. Chinese Journal of Lasers, 1996, 23(3): 245-248(in Chinese).