

文章编号: 1002-1582(2000)02-0104-03

(4) 104-106

SiO₂ 光学增透膜的制备及光学性能

0484.41

孙继红, 章斌, 徐耀, 范文浩, 吴东, 孙予罕

(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001)

摘要: 在碱催化体系中以正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体制得 SiO₂ 溶胶, 采用旋转镀膜法 (spin-coating) 制备 SiO₂ 光学增透膜。研究了在不同制备条件下对膜层光学性质的影响, 推算了膜层的折射率及厚度, 并由此给出膜层孔隙率以及膜层的厚度与转速的关系。

关键词: 溶胶-凝胶; TEOS; 增透膜

光学性能 = 折射率

中图分类号: O484.41 文献标识码: A

Preparation and optical properties of SiO₂ AR coating

SUN Ji-hong, ZHANG Bin, XU Yao, FAN Wen-hao, WU Dong, SUN Yu-han

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: SiO₂ AR coating were made by spin-coating, using TEOS as precursor. Sols were obtained in NH₃·H₂O catalysis. The properties of coating have been studied based on the transmittance spectra, the relationships with refractive index and thickness of the coating are deduced and the porosity of coatings was given.

Key words: Sol-Gel; TEOS; AR coating

1 引 言

近年来, 溶胶-凝胶法在制膜方面获得了广泛的应用^[1], 特别是 SiO₂ 溶胶在光学领域中被认为是制备光学薄膜的主要发展方向之一^[2~3]。

由于 SiO₂ 薄膜具有较低的折射率, 因而可以用来制备光学增透膜, 与其它一些折射率较高的薄膜材料相匹配又可用于制备高反膜^[4~5]。本文研究了由正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体所制备的增透膜的光学性质, 并对膜层的结构作了初步的探讨。

2 实验

(1) SiO₂ 溶胶的制备: 以正硅酸乙酯 (分析纯, 经二次蒸馏)、无水乙醇 (分析纯, 经二次蒸馏) 和水 (经二次交换) 为原料, 以氨水为催化剂, 按一定的摩尔比混合, 在 20℃ 下搅拌使它均匀混合, 然后将混合溶液放入密闭容器内, 恒温陈化。用不同陈化时间的溶胶进行镀膜。

(2) 基片的准备: 将 K9 玻璃依次用碱液、洗洁净、二次蒸馏水冲洗若干次, 最后用无水乙醇漂洗晾

干后, 放入干燥的密闭容器中备用。

(3) 膜的制备: 用旋转法进行镀膜。在低速下, 将一定量的溶胶滴加在玻璃基片表面 (称滴加溶胶时的转速), 然后迅速进行高速旋转并保持一定时间 (称滴加溶胶后的转速), 取出后, 密封保存。

(4) 溶胶性质及膜层光学性能测试: 用粒度仪 (Counter N4 plus, USA) 和透射电镜 (H-600 Hitachi Ltd. Japan) 分别观察溶胶簇团的粒径分布和溶胶粒子的粒度大小及交联结构。膜层的光学透过率用 PC2501 UV/VIS 仪器进行测量; 溶胶的粘度用 NDJ-1 型旋转式粘度计进行测量; 溶胶的 pH 值用 pHS-25A 酸度计进行测量。

3 分析与讨论

3.1 SiO₂ 溶胶的性质

从图 1 和图 2 可以看出, 溶胶粒子的粒径小于 10nm, 由这些粒子形成网络结构的团聚体 (即溶胶簇团) 的粒径分布主要集中在 25nm; 溶胶的粘度为 1.8cps, pH 值为 8.8。

3.2 镀膜参数对膜层光学性质的影响

· 收稿日期: 1998-08-25; 收到修改稿日期: 1998-12-29

基金项目: 国家“863”416 资助项目

作者简介: 孙继红 (1966-), 男, 山西省孟县人, 中科院山西煤炭化学研究所博士研究生, 主要从事溶胶-凝胶膜的制备、中介孔分子筛及纳米材料的合成和应用研究。

采用旋转法镀膜获得的 SiO₂ 增透膜在 200 ~ 800nm 波长范围内, 在膜层的光学透过率与波长的谱图中, 呈现双峰分布, 短波长 (400 ~ 580nm) 所对应的峰称为第一个峰, 长波长 (580 ~ 800nm) 对应的峰称为第二个峰。其结果如图 3 和图 4 所示。



图 1 SiO₂ 溶胶的 TEM 照片

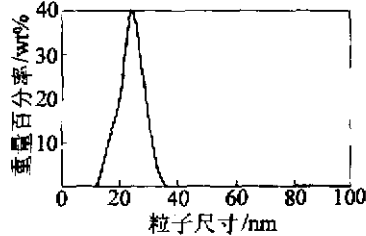


图 2 SiO₂ 溶胶的粒度分布

滴加溶胶时的转速对膜的中心透射峰的位置起决定性作用。当滴加溶胶时的转速越大, 导致

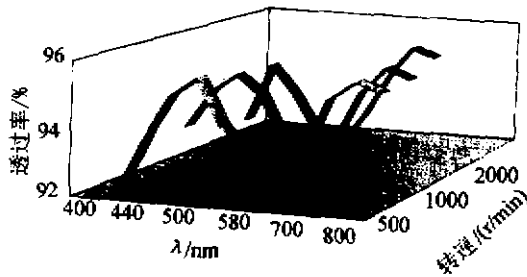


图 3 滴加溶胶时的转速对膜层光学性能的影响

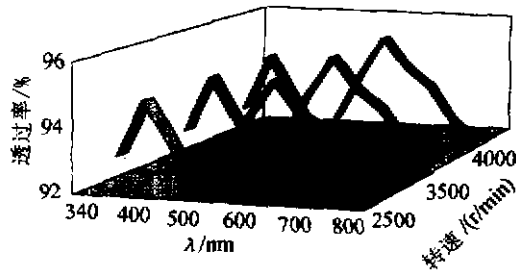


图 4 滴加溶胶后的转速对膜层光学性能的影响膜越薄。因此膜层的中心透射峰位置向短波方向移动(图 3)。而滴加溶胶后的转速对膜的中心透射峰的位置影响不大(图 4)。实际上, 当滴加溶胶时的转速一定时, 溶胶滴加在基片上很快形成膜, 随后当转速加快时, 只是影响膜层的干燥速率, 不会影响膜的厚度, 也不会影响膜层的中心透射峰位置^[6](图 4)。

在相同转速下, 膜层层数大于一层时, 每层膜的光学厚度相同, 这样若干层膜累加的效果使中心透射峰成倍地增加。因此, 其三倍频、五倍频等透射峰落入所测光谱范围的个数也增多。由图 3、图 4 和

图 5 可发现, 当入射光波长变短时, 透射峰的峰值有少许下降, 这是因为 SiO₂ 溶胶膜属于弱吸收介质膜。当波长接近 350nm 时, 透射率急剧下降, 这是因为靠近了基片的本征吸收限。

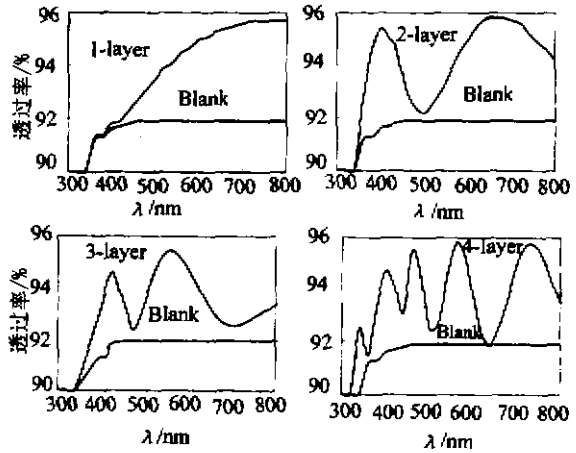


图 5 膜层层数对膜层光学性能的影响

3.3 SiO₂ 薄膜的光学性能及结构性质

对弱吸收介质膜的吸收来说, 当光垂直入射时, 由中心透射峰对应的波长和峰值透射率可以推算薄膜的物理厚度及折射率^[7]:

$$T = 1 - R = 1 - \frac{(n^2 - n_0 n_g)^2}{(n^2 + n_0 n_g)^2}$$

$$h_f = \frac{\lambda}{4n}$$

式中 n_g 为基片折射率; n_0 为入射介质折射率; n 为薄膜折射率; λ 为中心透射峰所对应的波长; R 为膜层的峰值反射率; T 为膜层的峰值透射率; h_f 为薄膜物理厚度。

旋转法镀膜的膜厚主要与溶胶的性质、旋转速度以及镀膜环境等有关。根据 D E Bornside 等人^[8-10]提出的理论:

$$h_s = (1 - x_0) \left(\frac{3\eta PM}{2\rho^2 \omega^2 R_g T^k x_0} \right)^{1/3}$$

式中 x_0 为溶剂的初始浓度; η, ρ 分别为溶胶的粘度和密度; P, M 分别为纯溶剂的蒸气压和分子量; T 为温度; k 为质量传递因子; R_g 为理想气体常数; ω 为旋转速度; h_s 为固体薄膜厚度。

从上述公式中可以看出, 对于一个特定的溶胶体系和镀膜环境来说, $h_s \propto \omega^a$, 但对于真正的膜层来说, 膜厚又必须考虑膜层的孔隙率。因此, K Vorotilov 等人^[11]又提出:

$$h_f = \frac{h_s}{v_s}$$

由于 v_s 为固体体积分数, 所以 $P_s = 1 - v_s$, 其中 P_s

为薄膜的孔隙率。

C J Brinker 等人^[12]根据 Lorente-Lorenz 关系:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = v_s \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2}$$

式中 n_s 为固体材料的折射率。对于一个均匀的膜层来说,膜层的折射率与固体体积分数有以下关系:

$$v_s = 1 - \frac{6n_s(n_s - n)}{(n_s^2 - 1)(n_s^2 + 2)}$$

由于 SiO_2 膜层的 $n_s = 1.458$, 所以 $V_s = 1 - 1.883(1.458 - n)$ 。

已知 $n_0 = 1, n_g = 1.52$, 则对于单层增透膜来说,可得到下列拟合结果(如表 1 所示),可以看出,膜层孔隙率随着转速的提高变化不大。所以, $h_f = h_g/[1 - 1.883(1.458 - n)] = L\omega^a$ 。

表 1 膜层的性质与转速的关系

转速/(r/min)	H_f/nm	n	膜层孔隙率
1000	152.6	1.310	0.279
2000	316.0	1.266	0.362
3000	264.6	1.266	0.362
4000	316.0	1.266	0.362

根据上述结果, $h_f = L\omega^{0.5}$ 。 $a = 0.5$ 符合 D E Borside 等人提出的范围。因此, SiO_2 单层减反膜的厚度与旋转速度之间的关系遵从 $h_f = L\omega^{0.5}$ 。

(上接第 103 页)

差动型测量方法探测的多普勒频率是在任意散射方向上两束入射光引起的散射光的频差,而这一频差不依赖散射方向。所以可以尽可能的加大接收孔径,以便得到较强的散射光,从而使信噪比得到提高。同时,差动型测量法将两光束会聚在一个非常小的光学测量体上,可以提高测量的精度。由于采用 AOM 的偏频技术,可以准确的判定物体的运行方向。但是,差动型测量法在光路和仪器的测量调节时比较复杂,这给操作带来很大不便。

在自混频效应测量方式中,不需要有大型的会聚透镜。另外,探测器和激光器可以集成在一起作为一个模块,从而实现仪器的微型化,以满足一些场合的特殊用途。由于自混频效应是单光束系统,无法采用偏频技术,因而不能判定物体的运动方向。由于回射到激光腔中的光强不能太强,因而不仅降低了信号的强度,而且降低了信号的测量精度。

为了得到较好的多普勒测量信号,不仅可以改进光学系统,而且也可以通过使用新的信号处理方法或新的算法对多普勒测量信号进行优化处理。

参考文献:

4 结论

利用正硅酸乙酯为前驱体,氨水为催化剂,用溶胶-凝胶法制备的溶胶,通过选择镀膜条件制备出具有各种增透性能的光学膜层。对于单层增透膜层来说,膜层厚度与旋转速度之间的关系为 $h_f = L\omega^{0.5}$ 。同时,随着转速的提高,膜层的孔隙率变化不大。

参考文献:

- [1] C J Brinker and G W Scherer. Sol-Gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press, San Diego, CA, 1990.
- [2] D R Uhlman, J M Bouton and G Teowee. Proc SPIE, 1990, 1328: 270.
- [3] Y Sun, P A Sermon and M S W Wong. Thin Solid Films, 1996, 278: 135.
- [4] 汤加苗,朱从善,范文浩,吴东,孙予罕. 光学学报, 1997, 17: 338.
- [5] I M Thomas. Appl Optics, 1986, 25: 1481.
- [6] P C Sukanek. J Imag Techn, 1985, 11: 184.
- [7] 唐晋中,郑权. 应用光学薄膜[M]. 上海:上海科技出版社, 1984.84.
- [8] D E Borside, C W Macosko and L E Scriven. J Imag Tech, 1987, 13: 122.
- [9] D E Borside, C W Macosko and L E Scriven. J Electrochemical Society, 1991, 138: 317
- [10] D E Borside, R A Brown, P W Ackmann, J R Frank, A A Tryba and F T Geyling. J Applied Physics, 1993, 73: 585.
- [11] K Vortilov, V Petrovsky and V Vasilev. J of Sol-Gel Sci and Tech, 1995, 5: 173.
- [12] C J Brinker, A J Hurd, G C Frye, K J Ward and C S Ashley. J Non-Cryst Solid, 1990, 121: 294.

- [1] 孙渝生. 激光多普勒测量技术及其运用[M]. 上海:上海科学文献出版社, 1995.
- [2] H Eroglu, N Chigler. Influence of a Shroud on Swirler Flow Fields. Transactions of the ASME, 1992, 114: 768 - 775.
- [3] Truax, Bruce E, Demarest, Frank C, Sommargren, Gary E. LASER DOPPLER VELOCIMETER FOR VELOCITY AND LENGTH MEASUREMENTS OF MOVING SURFACES. Applied Optics, 1984, 67 - 73.
- [4] J D Georgeson and D K Lieu. Inspection of roller bearing surfaces with laser Doppler vibrometry. Journal of Engineering for Industry, 1992, 114:123 - 125.
- [5] Pickering C J D, Halliwell N A, Wilmshurst T H. LASER VI-BROMETER; A PORTABLE INSTRUMENT. Journal of Sound and Vibration, 1986, 107(3): 471 - 485.
- [6] Edson T Shimizu. Directional discrimination in the self-mixing type laser Doppler velocimeter. Applied Optics, 1987, 26(21): 4541 - 4544.
- [7] H W Jentink, F F M De Mul, H E Suichies, J G Aarnoudse, J Greve. Small laser Doppler velocimeter based on the self-mixing effect in a diode laser. Applied Optics, 1988, 27(2): 397 - 385.
- [8] S Shinohara, A Mochizuki, H Yoshida, Masao Sumi. Laser Doppler velocimeter using the self-mixing effect of a semiconductor laser diode. Applied Optics, 1986, 25(9): 1417 - 1419.
- [9] H H Bossel, W J Hiller, G E A Meier. J Phys E5, 1972, 893.
- [10] W Dursthoff and L Zhan. The Analysis of Irregular LDV Time Series of Waves using the Kalman-Bucy Algorithm. Optics and Lasers in Engineering, 1992, 16: 279 - 291.