

PEG含量对多孔膜光学带隙及激光损伤特性的影响

孙少斌 徐均琪 苏俊宏 李阳 王通 刘政

Influence of PEG content on optical band gap and laser damage characteristics of porous films

SUN Shaobin, XU Junqi, SU Junhong, LI Yang, WANG Tong, LIU Zheng

引用本文:

孙少斌, 徐均琪, 苏俊宏, 等. PEG含量对多孔膜光学带隙及激光损伤特性的影响[J]. 应用光学, 2024, 45(4): 841–848. DOI: 10.5768/JAO202445.0407002

SUN Shaobin, XU Junqi, SU Junhong, et al. Influence of PEG content on optical band gap and laser damage characteristics of porous films[J]. Journal of Applied Optics, 2024, 45(4): 841–848. DOI: 10.5768/JAO202445.0407002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.5768/JAO202445.0407002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

激光损伤阈值自动测量装置及实验

Automatic measurement device of laser-induced damage threshold and its experiment

应用光学. 2023, 44(4): 852–858 <https://doi.org/10.5768/JAO202344.0403006>

激光损伤阈值测量装置同步触发模块研究

Research on synchronous trigger module of laser-induced damage threshold measurement device

应用光学. 2023, 44(6): 1228–1235 <https://doi.org/10.5768/JAO202344.0610009>

高损伤阈值激光薄膜的制备方法

Review of preparation methods of laser films with high damage threshold

应用光学. 2023, 44(6): 1185–1194 <https://doi.org/10.5768/JAO202344.0610004>

减反膜的梯度化与激光损伤阈值之间的关系研究

Relationship between gradient of antireflection film and laser induced damage threshold

应用光学. 2019, 40(1): 143–149 <https://doi.org/10.5768/JAO201940.0107003>

掺杂相对ZrB₂陶瓷涂层抗激光烧蚀性能的影响

Effect of doping phase on laser ablation resistance of ZrB₂ ceramic coatings

应用光学. 2023, 44(6): 1177–1184 <https://doi.org/10.5768/JAO202344.0610003>

近红外车载激光雷达高耐磨双层减反膜

High wear resistant double-layer antireflection coatings for near-infrared vehicular lidar

应用光学. 2024, 45(1): 192–198 <https://doi.org/10.5768/JAO202445.0105003>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

文章编号: 1002-2082 (2024) 04-0841-08

PEG含量对多孔膜光学带隙及激光损伤特性的影响

孙少斌¹, 徐均琪¹, 苏俊宏¹, 李阳¹, 王通¹, 刘政²

(1. 西安工业大学陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国科学院西安光学精密机械研究所
先进光学制造技术联合实验室, 陕西 西安 710119)

摘要: 采用溶胶凝胶技术结合旋涂法, 在石英基底及Si基底上分别制备了孔隙率不同的TiO₂和SiO₂薄膜, 并对两者的光学及激光损伤特性进行了研究。根据透射光谱曲线计算出薄膜的光学带隙, 发现光学带隙随着孔隙率的增大而增大, TiO₂薄膜的光学带隙大小为3.75 eV~3.97 eV, SiO₂薄膜的光学带隙大小为3.52 eV~3.78 eV。椭圆测量结果表明, 当聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 质量分数从0、0.8%、4.0%提高至8.0%时, 在波长1 064 nm处, TiO₂薄膜的孔隙率从11.5%、14.1%、30.9%增大至38.7%, 折射率从2.063 5、2.016 5、1.748 1降低至1.640 9; SiO₂薄膜的孔隙率从4.04%、4.6%、5.7%提升至13.9%, 折射率从1.438 6、1.435 8、1.420 4降低至1.387 9。除PEG质量分数为0.8%的TiO₂薄膜外, 所有TiO₂和SiO₂薄膜样品的消光系数均优于10⁻³, 说明薄膜的吸收较小。薄膜的激光损伤阈值 (laser induced damage threshold, LIDT) 受孔隙率的影响较大, 孔隙率越大, TiO₂薄膜的激光损伤阈值越高, 其值最高可达16.7 J/cm²; 而SiO₂薄膜的激光损伤阈值较未添加PEG的激光损伤阈值并未提高, 当PEG质量分数从0.8%增加到8.0%时, SiO₂薄膜的激光损伤阈值提高了1.9 J/cm²。总而言之, 提高孔隙率有助于提高薄膜的抗激光损伤性能。

关键词: 溶胶凝胶法; TiO₂; SiO₂; 聚乙二醇; 光学带隙; 激光损伤阈值

中图分类号: O484.4

文献标志码: A

DOI: 10.5768/JAO202445.0407002

Influence of PEG content on optical band gap and laser damage characteristics of porous films

SUN Shaobin¹, XU Junqi¹, SU Junhong¹, LI Yang¹, WANG Tong¹, LIU Zheng²

(1. Shaanxi Province Thin Film Technology and Optical Test Open Key Laboratory, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China; 2. Advanced Optical Manufacturing Technology Joint Laboratory, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics of CAS, Xi'an 710119, China)

Abstract: TiO₂ and SiO₂ films with different porosity were prepared on quartz substrate and Si substrate respectively by sol-gel technique combined with spin coating method, and the optical and laser damage characteristics of both films were investigated. The optical band gap of the films was calculated based on the transmission spectral curves. It was found that the optical band gap increased with the increase of porosity, the optical band gap size of TiO₂ films ranged from 3.75 eV to 3.97 eV, and that of SiO₂ films ranged from 3.52 eV to 3.78 eV. The ellipsometry measurement results show that when the mass fraction of polyethylene glycol (PEG) was increased from 0, 0.8%, 4% to 8% at a wavelength of 1 064 nm, the porosity of TiO₂ films increased from 11.5%, 14.1%, 30.9% to 38.7%, and the refractive index decreased from 2.063 5, 2.016 5, 1.748 1 to 1.640 9; the porosity of SiO₂ films increased from 4.04%, 4.6%, 5.7% to 13.9%, and the refractive

收稿日期: 2023-07-03; 修回日期: 2023-08-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (62205263)

作者简介: 孙少斌 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要从事薄膜、光学检测技术研究。E-mail: shaobinsun23625@163.com

通信作者: 徐均琪 (1973—), 男, 教授, 主要从事薄膜技术与光学检测、镀膜设备及辅助仪器的研发。

E-mail: jqxu2210@163.com

index decreased from 1.438 6, 1.435 8, 1.420 4 to 1.387 9. The extinction coefficients of all TiO_2 and SiO_2 film samples are better than 10^{-3} except for the TiO_2 film with PEG mass fraction of 0.8%, which indicates that the absorption of the films is smaller. The laser induced damage threshold (LIDT) of the films is greatly influenced by the porosity, and the larger the porosity, the higher the LIDT of TiO_2 films, with a value up to 16.7 J/cm^2 . However, the LIDT of SiO_2 film is not improved compared with that without PEG, and when the PEG mass fraction increased from 0.8% to 8%, the LIDT of SiO_2 film increased by 1.9 J/cm^2 . In summary, improving the porosity helps to improve the laser damage resistance of the film.

Key words: sol-gel method; TiO_2 ; SiO_2 ; polyethylene glycol; optical band gap; laser damage threshold

引言

光学介质薄膜在光学元器件及光学系统组件中提高光传输效率起着举足轻重的作用。然而,薄膜表面受强烈光子辐照可能会对元件的光学表面造成不可逆的损伤。因此,提高光学元件的抗激光损伤能力是高功率激光系统的主要瓶颈之一^[1-3]。陈习权^[4]等人在相同的基底上分别采用离子束溅射沉积法(物理法)和溶胶凝胶法(化学法)制备了厚度相同的 SiO_2 单层膜,经测量发现化学膜的抗激光损伤能力远大于物理膜。沈斌^[5]等人研究溶胶浓度对碱性多孔 SiO_2 薄膜性能的影响发现,所有形成的薄膜样品的损伤阈值均大于 22.06 J/cm^2 ,其中初始 SiO_2 溶胶与乙醇的体积比为 1:1 时,薄膜样品的 LIDT 接近空白熔石英基底。马铭^[6]采用溶胶凝胶法分别研究了双添加剂与单添加剂对 TiO_2 薄膜抗激光损伤阈值的影响,发现双添加剂制备的 TiO_2 薄膜的 LIDT 最高可达 16.2 J/cm^2 。可见利用溶胶凝胶法制备的薄膜具备较高的抗激光损伤性能。

TiO_2 和 SiO_2 是高功率激光系统中常用的光学涂层。近年来,关于溶胶凝胶 TiO_2 和 SiO_2 薄膜的制备和性能研究已经引起广泛关注,并已取得了大量的研究成果^[7-12]。由于溶胶膜本身的结构特点,孔隙率较物理法镀制的薄膜高,其表现出的性能均优于物理膜,孔隙率的存在影响薄膜的光学常数。薄膜光学特性是否符合预期的指标,关键在于薄膜的光学常数是否能被准确控制,因此孔隙率是影响薄膜性能质量的重要参数。一般来说,对于酸催化的溶胶膜,可通过模板法来实现孔隙率的提高。曲倬萱^[13]等人利用三嵌段共聚物 F127 作为模板剂制备的有序介孔 SiO_2 薄膜,具有极高的透光性及耐湿性。DIMITROV O^[14]等人用可去除性的 PEG 为制孔剂制备了多孔 ZrO_2 薄膜,并研究了 ZrO_2 薄膜的光致发光特性与膜层结构的关系。张理元^[15]等人以十六烷基三甲基溴化铵

(CTAB)作为软模板制备了介孔层状 TiO_2 ,发现改性后的 TiO_2 光催化性能明显提高。然而,对单添加剂制备薄膜的激光损伤特性做系统研究的较少。

本文使用简单且易控制的溶胶凝胶法制备了 TiO_2 和 SiO_2 薄膜,利用 PEG 作为制孔剂对薄膜进行改性,并从微观特性差异的角度探讨了孔隙率对 TiO_2 和 SiO_2 多孔薄膜的光学性能和激光损伤特性的影响。研究表明,适当添加 PEG 可以改善薄膜的微观结构,提高其抗激光损伤性能。为了研究激光照射下薄膜的损伤机理,本研究采用椭圆测量仪、紫外可见分光光度计、扫描电子显微镜(SEM)及激光辐照对照试验,对膜层的结构、孔隙率、光学常数、光学带隙及激光损伤性能进行系统表征。研究成果对于理解孔隙率对多孔薄膜的光学性能和激光损伤特性的影响,以及利用 PEG 改善多孔薄膜性能具有重要意义。

1 实验

1.1 溶胶的制备

以钛酸丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{TiO}_4$)、正硅酸乙酯($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$)分别为 Ti 源和 Si 源,无水乙醇溶液为溶剂,盐酸为催化剂,去离子水为原料提供水解反应条件,按照体积比混合搅拌。比例如下: TiO_2 溶胶比例为 1:2.6:0.571:0.22, SiO_2 溶胶比例为 1:5.08:0.044:0.385。之后将配好的 TiO_2 和 SiO_2 溶液均分成 4 等份,然后向 2 种材料的 4 等份溶胶中分别加入聚乙二醇(PEG3000 分子量)进行改性,添加量依次为 0、0.8%、4.0%、8.0%(聚乙二醇与钛酸丁酯或正硅酸乙酯的质量比),充分搅拌后,将其放置一段时间老化。采用石英玻璃和 Si 片作为基底,在 KW-4A 型匀胶机上进行制备。镀制完成,将样品进行退火处理,冷却至室温后分别得到 TiO_2 和 SiO_2 单层膜。

1.2 实验过程

本研究所描述的单层膜制备流程如图 1 所示。实验过程可分为 3 个主要步骤, 包括溶胶的制备、基片的处理以及薄膜制备(包括旋涂、干燥和热处理)。

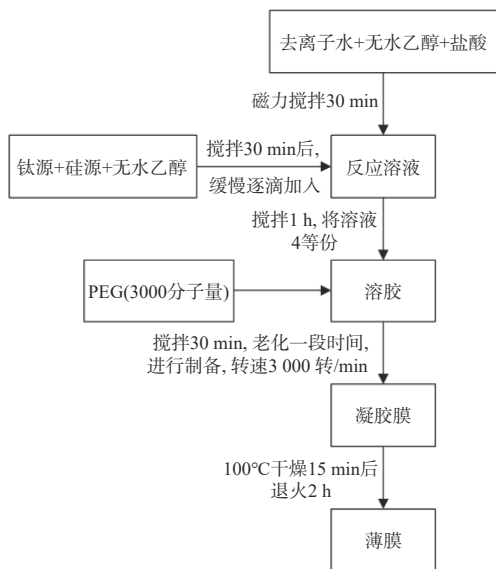


图 1 单层膜制备流程

Fig. 1 Preparation process of single-layer membrane

采用日立公司生产的 U-3501 双光路分光光度计测量薄膜的光谱性能, 测试范围为 200 nm~1 200 nm。采用美国 J.A.Woollam 公司生产的 M-2000UI 型可变角度光谱椭偏仪测量折射率和消光系数。采用德国卡尔·蔡司公司生产的 ZG300 型扫描电子显微镜对样品的形貌进行测量。采用西安工业大学自主研制的双波长共光路激光测试系统, 对样品进行测试, 测试模式参照国际标准 ISO-11254-1 中 1-on-1 零几率损伤法, 测试过程详见文献 [16]。

借助椭偏仪对单层膜的折射率进行测量, 可计算孔隙率, 其计算公式为^[17]

$$(1-\rho_f)(n_b^2-1)(n_f^2+2) = (n_b^2+2)(n_f^2-1) \quad (1)$$

式中: n_b 为致密材料的折射率; ρ_f 为薄膜的孔隙率。则 ρ_f 可下式计算:

$$\rho_f = 1 - \frac{(n_b^2+2)(n_f^2-1)}{(n_b^2-1)(n_f^2+2)} \quad (2)$$

2 实验结果与讨论

2.1 PEG 质量分数对薄膜光学带隙的影响

通过光学带隙 E_g 来表征溶胶凝胶光学薄膜的

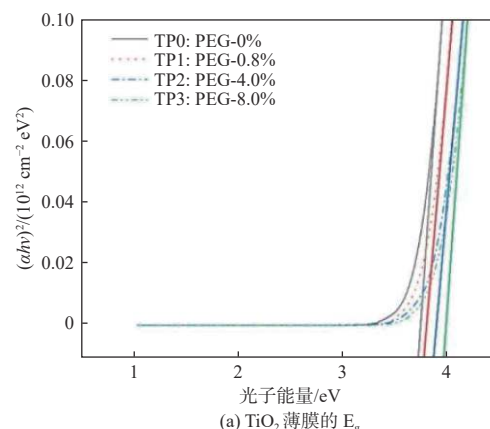
本征吸收。同时, 也揭示了薄膜的电子能带结构。由于薄膜的光学带隙不同于块状材料, 其光学带隙取决于薄膜的沉积条件、材料配比和制备工艺。该测试方法的基本原理是, 基于广泛接受的 TAUC J^[18] 等人提出的公式, 其光学带隙和吸收系数 α 之间的关系为

$$(\alpha E)^{\frac{1}{m}} = A(E - E_g) \quad (3)$$

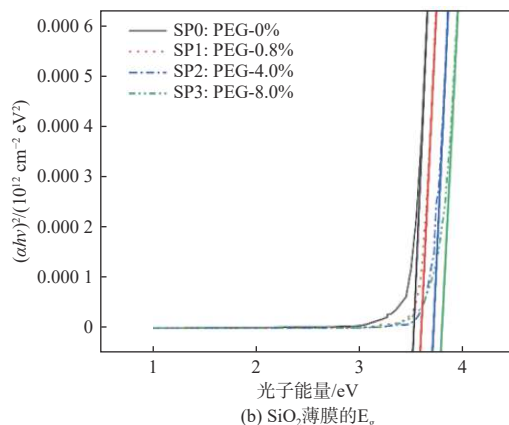
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T) \quad (5)$$

式中: E 为光子能量; m 是与半导体材料以及电子跃迁是否被允许的相关常数, 材料不同其取值也不同, 直接带隙半导体材料的 m 通常取值为 2, 而间接带隙半导体材料的 m 取值为 1/2; A 为比例常数; h 是普朗克常量, 为 1.6×10^{-19} J/eV; c 是光速, 为 3×10^8 m/s; d 为薄膜的厚度; T 为透射率。TiO₂ 和 SiO₂ 均属于直接带隙半导体材料^[19-20], m 取值为 2。根据光谱曲线并结合上述公式, 给出 $(\alpha E)^2$ 与光子能量 E 的关系图, 如图 2 所示。



(a) TiO₂ 薄膜的 E_g



(b) SiO₂ 薄膜的 E_g

图 2 PEG 质量分数对薄膜光学带隙的影响

Fig. 2 Effect of PEG mass fraction on optical band gap of thin films

从图2可以看出,该曲线并没有直接给出薄膜的光学带隙宽度,而是通过对 $(\alpha E)^2$ 曲线作切线,切线的反向延长线与光子能量 E 相交得到薄膜的光学带隙。对于不同PEG质量分数的 TiO_2 、 SiO_2 薄膜的光学带隙进行计算,从图2中可以看出,2种材料均随着PEG质量分数的提高,薄膜的光学带隙逐渐变大。 TiO_2 薄膜的光学带隙在3.75 eV~3.97 eV之间,与块体的带隙理论值4.05 eV接近。当PEG质量分数从0、0.8%、4.0%增加到8.0%时,所制备的薄膜样品带隙分别为3.75 eV、3.83 eV、3.92 eV、3.97 eV。尤其在PEG质量分数为8.0%时,薄膜的带隙相对于0时增加了0.22 eV。 SiO_2 薄膜的光学带隙在3.52 eV~3.78 eV之间,当PEG质量分数从0、0.8%、4.0%增加到8.0%时,所制备的薄膜样品带隙分别为3.54 eV、3.6 eV、3.71 eV、3.78 eV,变化幅度为0.24 eV。简而言之,为了获得较宽的光学带隙 E_g ,应该尽可能增大薄膜的孔隙率。徐均琪^[21]等人发现,降低沉积速率会使折射率降低,而折射率降低有助于 E_g 的增加。关于光学常数的研究,本文也得出了类似的结论。PEG质量分数的增加对薄膜的光学带隙影响较大,这是因为PEG的引入使得膜层结构发生改变,折射率降低,薄膜趋于疏松,导致孔隙变大,从而改善了薄膜的光谱性能,使得吸收边出现蓝移现象。这种蓝移现象导致光学带隙增加,可能跟薄膜材料的粒径增加有关。

2.2 PEG质量分数对薄膜光学常数的影响

薄膜的折射率受堆积密度的影响,堆积密度越高,则薄膜的折射率越高,薄膜越致密;反之,则折射率越低,薄膜越疏松。为了探究孔隙率对折射率的影响,本研究中应保持配制溶胶时前驱体、去离子水、无水乙醇、盐酸的体积比不变,退火温度保持500℃,高速旋转速度控制在3 000转/min,不同PEG(3000)质量分数条件下制备薄膜(样片TP0、TP1、TP2、TP3、SP0、SP1、SP2、SP3)的光学常数曲线如见图3。

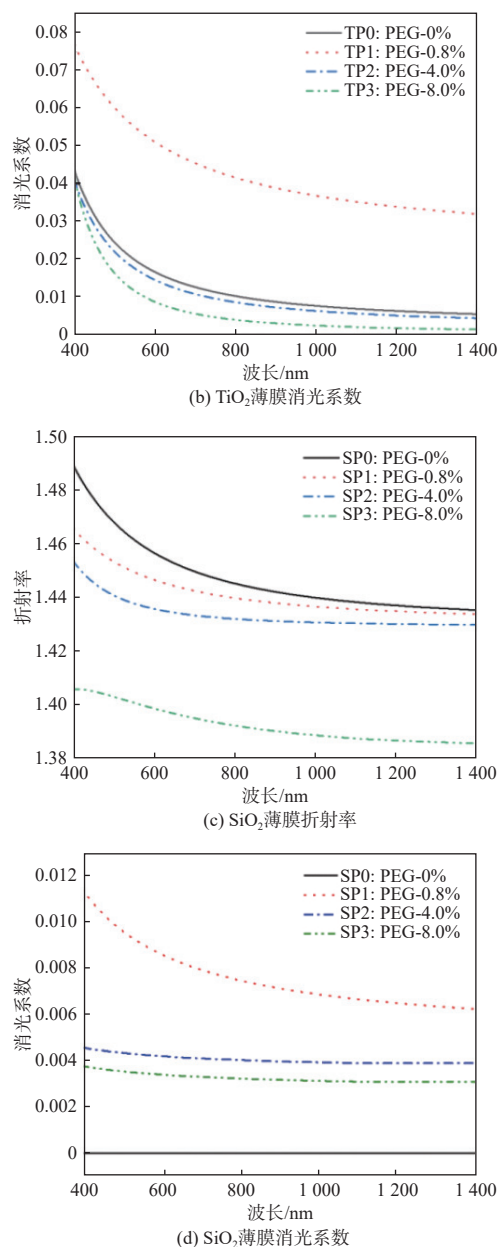
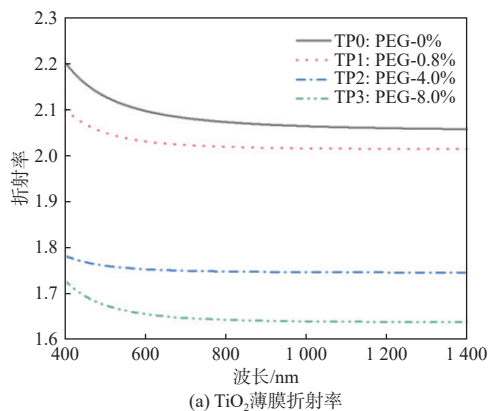


图3 PEG质量分数对薄膜折射率和消光系数的影响

Fig. 3 Effect of PEG mass fraction on refractive index and extinction coefficient of thin films

从图3(a)和图3(c)可知,在波长400 nm~1 400 nm的测试范围内,所有样品在折射率和消光系数上均表现出短波高、长波低的特征,这表明 TiO_2 、 SiO_2 薄膜属于正常色散。随着PEG质量分数的提高, TiO_2 、 SiO_2 薄膜的折射率也随之减小。在1 064 nm处,当PEG的质量分数从0逐渐提高至8%时, TiO_2 薄膜的折射率从2.063 5、2.016 5、1.748 1减少到1.640 9,变化幅度为20.5%; SiO_2 薄膜的折射率从1.438 6、1.435 8、1.430 4减小到1.387 9,变化幅度为3.5%。这是因为PEG使得 TiO_2 和 SiO_2 纳米颗粒的聚集得到改善,PEG包覆粒子增加了

空间位阻,影响了粒子之间氢键的形成,这导致在薄膜热处理后的结构中出现大量空隙,孔隙率增大,从而导致折射率下降,这和顾玉泉^[22]等人的研究结果一致。从图 3(b)和图 3(d)可知,孔隙率与消光系数之间的关系并非具有确定性。在 1 064 nm 处,PEG 的质量分数从 0 提高至 8%,未添加 PEG 的 TiO₂ 薄膜的消光系数为 7.23×10^{-3} ,随着 PEG 质量分数的提高,消光系数从 3.57×10^{-2} 、 5.93×10^{-3} 减少至 2.28×10^{-3} ;而未添加 PEG 的 SiO₂ 薄膜的消光系数为 0,随着 PEG 的质量分数增加,消光系数从 6.73×10^{-2} 、 3.13×10^{-3} 减少至 3.11×10^{-3} ,TiO₂、SiO₂ 薄膜的消光系数都呈现出先增加后减小的现象,但变化幅度不大,说明 PEG 的引入并未对 TiO₂、SiO₂ 薄膜的吸收特性产生影响。

折射率和消光系数的变化规律也可以通过透射率光谱曲线得到证实。当单层膜的光学厚度为 1/4 波长的偶数倍时,该膜被称为“虚设层”。在虚设层中,薄膜的透射率与基底的透射率相等时,可认为此工艺下制备的薄膜吸收越小。图 4 为不同 PEG 质量分数的单层 TiO₂、SiO₂ 薄膜样品的透射率曲线。从图 4(a)和图 4(b)可知,TiO₂ 薄膜在波长为 519 nm 左右为薄膜的虚设层,未添加 PEG 的 TiO₂ 薄膜的透过率为 92.77%,基底的透过率为 92.87%,其值仅相差 0.1%,说明此溶胶配比镀制的薄膜吸收不大。PEG 为 0.8% 时,TiO₂ 薄膜在 563 nm 处达到虚设层,透过率为 90.67%,基底透过率为 92.86%,差值为 2.19%,存在较大的吸收。PEG 质量分数为 4%、8% 时,TiO₂ 薄膜分别在 529 nm、454 nm 处达到虚设层,其透过率为 92.87%、92.85%,与基底的透过率几乎保持一致,说明此工艺下所制备的 TiO₂ 薄膜吸收很小,可以忽略不计。从图 4(b)可以看出,单面未添加 PEG 制备的 SiO₂ 薄膜,在波长为 489 nm 处,其透过率为 92.95%,与基底的透过率一致,说明该溶胶配比制备的薄膜几乎没有吸收。当 PEG 从 0.8% 增加至 8% 时,SiO₂ 薄膜分别在 412 nm、478 nm、515 nm 处达到虚设层,其透过率分别为 92.79%、92.8%、92.87%,基底透过率分别为 92.82%、92.84%、92.89%,其值相差无几,说明 PEG 质量分数的增加并未对 SiO₂ 薄膜的吸收造成较大影响,可以忽略不计。同时,对于高折射率材料而言,折射率越大,则透过率的谷值就越低;反之,折射率越小,则透过率极值点的峰值就越高。图 4 清晰地展示了这种关系,与光学常数的测量结果完美契合。

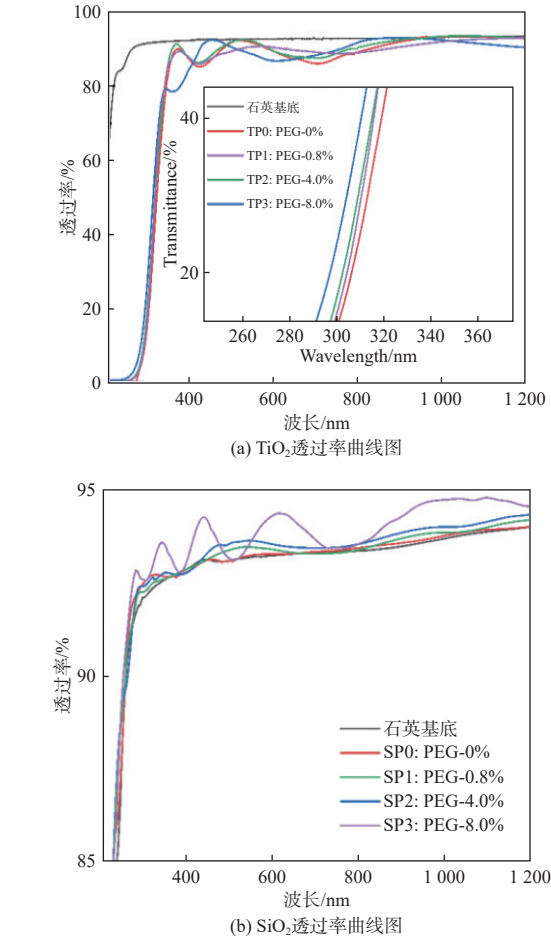


图 4 薄膜样品的透射率曲线
Fig. 4 Transmittance curves of thin film samples

2.3 PEG 质量分数对薄膜激光损伤阈值的影响
TiO₂、SiO₂ 薄膜的 LIDT、折射率以及孔隙率的测试结果如表 1 所示。

表 1 单层 TiO₂ 和 SiO₂ 薄膜的 LIDT、折射率、孔隙率和粗糙度

Table 1 LIDT, refractive index, porosity and roughness of monolayer TiO ₂ and SiO ₂ film						
样品	PEG(3000) 质量分数/%	激光损伤 阈值/(J/cm ²)	折射率	孔隙率/%	粗糙度 /nm	
TiO ₂	TP0	0	15.6	2.063 5	11.5	1.22
	TP1	0.8	15.4	2.016 5	14.10	1.38
	TP2	4.0	16.3	1.748 1	30.90	2.42
	TP3	8.0	16.7	1.640 9	38.70	3.87
SiO ₂	SP0	0	14.7	1.438 6	4.04	1.05
	SP1	0.8	12.6	1.435 8	4.60	1.94
	SP2	4.0	13.7	1.430 4	5.70	2.43
	SP3	8.0	14.5	1.387 9	13.90	3.82

从孔隙率数值上发现,当 PEG 质量分数从 0 增加到 8%,TiO₂、SiO₂ 薄膜较未添加 PEG 薄膜

的孔隙率均提高了3倍。其表面形貌如图5所示,可以明显观察到 TiO_2 、 SiO_2 溶胶凝胶膜的孔间隙变大,SEM的测试结果与表1中孔隙率的结果一致。

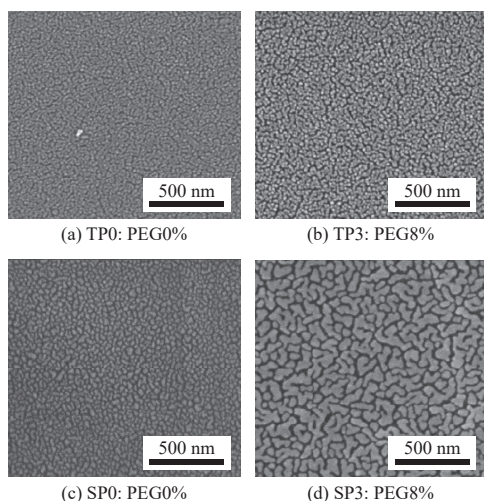


图5 PEG质量分数对 TiO_2 、 SiO_2 薄膜表面形貌的影响
Fig. 5 Surface morphology of TiO_2 and SiO_2 films by PEG mass fraction

随着PEG质量分数的增加, TiO_2 、 SiO_2 多孔薄膜的激光损伤阈值均呈现出先降低后增加的现象。其中当PEG质量分数在8%时, TiO_2 多孔薄膜的激光损伤阈值最高,平均值达到了 16.7 J/cm^2 ,较未添加PEG的 TiO_2 薄膜提高了 1.1 J/cm^2 ;而 SiO_2 多孔薄膜的激光损伤阈值较未添加PEG的激光损伤阈值并未提高,分析原因是PEG质量分数为8%较未添加PEG的吸收大,因此其抗激光损伤性能不增反降。当PEG质量分数从0.8%增加到8%时, SiO_2 薄膜的激光损伤阈值提高了 1.9 J/cm^2 。其最小二乘法拟合的回归线直线方程如图6所示,横坐标为损伤几率,纵坐标为能量密度,拟合能量的不确定度可以用标准偏差和损伤阈值的相对不确定性来表示^[23]。当PEG质量分数为8%时, TiO_2 、 SiO_2 多孔薄膜的激光损伤阈值测量结果的不确定度分别为11.2%、19.6%。

邓小红课题组^[24]曾采用真空物理法制备了 TiO_2 与 SiO_2 薄膜,其损伤阈值分别为 4.49 J/cm^2 和 10.12 J/cm^2 ,可见溶胶凝胶法沉积的 TiO_2 、 SiO_2 薄膜损伤阈值明显提高。总体来说,孔隙率有助于薄膜抗激光损伤性能的提高。证明溶胶凝胶法制备的薄膜具备很好的抗激光损伤性能,主要原因得益于溶胶凝胶方法制备的薄膜结构疏松、孔隙率高、密度较小、热导率低。而致密薄膜的热传

导较快,对基底产生热冲击,使得薄膜容易造成应力损伤。

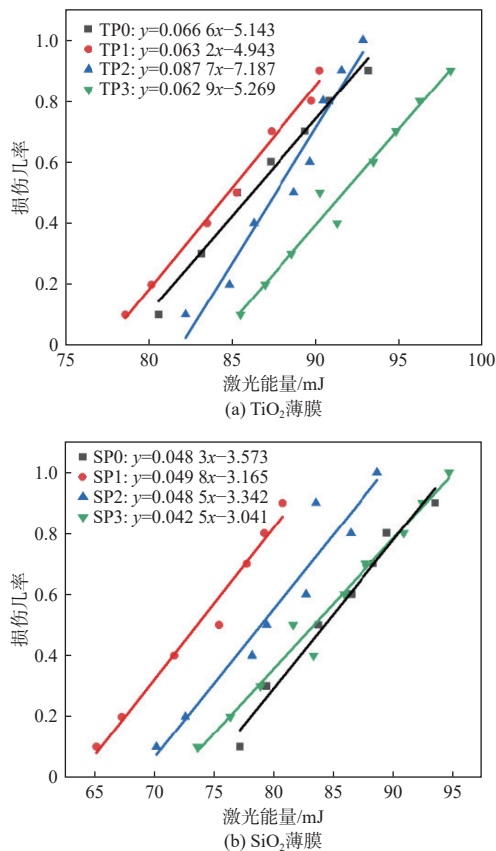


图6 不同PEG质量分数下制备的 TiO_2 、 SiO_2 薄膜损伤几率拟合曲线

Fig. 6 Damage probability fitting curves of TiO_2 and SiO_2 films prepared with different PEG mass fractions

通常情况下,当脉冲持续时间较长($>10^{-13} \text{ s}$)或重复频率较高时,主要表现为热致损伤;而在短脉冲范围内,损伤过程则由场致损伤机制来主导。本实验测试激光为 10 ns 脉冲激光,其导致的薄膜损伤机理主要是场致损伤。场致损伤源于激光在薄膜内部和薄膜与基底界面的光学干涉,从而形成驻波场。多光子电离则是其特殊情况,当能量极高时,薄膜内的多光子跃迁或碰撞激发导带电子进入更高能级,电场加速进一步被激发到更高能级,当超过晶格结构的结合能时,多余的能量以雪崩电离的形式转移到晶格中,导致薄膜受热并达到熔点或沸点的临界温度,最终导致损伤发生。激光的脉冲宽度和重复频率是决定损伤机制的关键因素。

然而,在实验过程中发现,薄膜的密度越小,孔隙率高,膜的抗激光损伤性能越好。这是因为薄

膜内缺陷较少,对激光吸收较低,有效缓解了因激光辐照而引起的膨胀所导致的破坏。YOSHIDA K^[25]等人提出了一种基于薄膜微观形貌的理论模型,该模型认为基底与膜层界面处存在较大的空隙。当膜层被激光辐照后吸收热量膨胀并运动时,周围空间足够大,所吸收的能量及形成的热应力能够通过运动来分散,因此增强了薄膜的抗激光损伤能力。

3 结论

本文研究了 PEG 的含量对溶胶凝胶 TiO₂ 和 SiO₂ 单层膜的光学带隙、折射率的影响。实验结果表明,随着 PEG 质量分数的增加, TiO₂ 薄膜的光学带隙 E_g 从 3.75 eV、3.83 eV、3.92 eV 增加到 3.97 eV, TiO₂ 薄膜的光学带隙 E_g 从 3.54 eV、3.6 eV、3.71 eV 提高到 3.78 eV。换句话说,为了获得较宽的光学能隙,应尽可能增加孔隙率。TiO₂ 和 SiO₂ 薄膜的折射率随 PEG 质量分数的增加而逐渐降低,在 1 064 nm 处, TiO₂ 薄膜折射率从 2.063 5 逐渐降低为 1.640 9; SiO₂ 薄膜折射率从 1.438 6 降低至 1.387 9。除 PEG 质量分数为 0.8% 的 TiO₂ 薄膜外,所有 TiO₂ 和 SiO₂ 薄膜样品的消光系数均优于 10^{-3} 。从损伤阈值来看,PEG 含量是决定溶胶凝胶薄膜 LIDT 的重要因素,其退火处理后所生成的空隙有助于降低膜层吸收和分散热量。

参考文献:

- [1] BELOSLUDTSEV A, MELNINKAITIS A, ABROMAVIČIUS G. Significant enhancement in laser damage resistance of YAG crystal surface by plasma etching[J]. *Optics Letters*, 2023, 48(9): 2226-2228.
- [2] 袁凯欣,卓瑾,张清华,等. CO₂ 激光改性溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜光谱及紫外纳秒激光损伤特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(6): 1752-1759.
YUAN Kaixin, ZHUO Jin, ZHANG Qinghua, et al. Study on the spectral and laser damage resistance of CO₂ laser modified sol-gel SiO₂ thin films[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(6): 1752-1759.
- [3] ZHANG L J, JIANG X L, CHEN J, et al. Effect of laser conditioning on surface modification and laser damage resistance of SiO₂ antireflection film[J]. *Crystals*, 2023, 13(3): 477 - 487.
- [4] 陈习权,祖小涛,郑万国,等. 单层 SiO₂ 物理膜与化学膜激光损伤机理的对比研究[J]. *物理学报*, 2006, 55(3): 1201-1206.
- [5] CHEN Xiquan, ZU Xiaotao, ZHENG Wanguo, et al. Experimental research of laser-induced damage mechanism of the sol-gel SiO₂ and ibsd SiO₂ thin films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(3): 1201-1206.
- [6] 沈斌,熊怀,张旭,等. 紫外激光波长 (266 nm) 多孔二氧化硅减反膜[J]. *光学学报*, 2020, 40(22): 2216001.
SHEN Bin, XIONG Huai, ZHANG Xu, et al. Porous silica antireflective film at ultraviolet laser wavelength (266 nm)[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(22): 2216001.
- [7] 马铭. 溶胶-凝胶薄膜激光损伤和耐高温性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
MA Ming. Study on laser damage and high temperature resistance of sol-gel thin films[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [8] 李佳佳,王伟,刘宜汉,等. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 薄膜的工艺研究[J]. *中国陶瓷工业*, 2023, 30(3): 9-13.
LI Jiajia, WANG Wei, LIU Yihan, et al. Technical research on preparation of TiO₂ films by sol-gel method[J]. *China Ceramic Industry*, 2023, 30(3): 9-13.
- [9] 阮洪良,阮泽云,陈金桂,等. 自清洁 SiO₂/TiO₂ 减反膜的制备与性能研究[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(增刊 1): 106-109.
RUAN Hongliang, RUAN Zeyun, CHEN Jingui, et al. Preparation and properties of self-cleaning SiO₂/TiO₂ antireflection coating[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(S1): 106-109.
- [10] 王劲涛,齐育红,王博,等. SiO₂ 减反膜的制备及其改性性能研究[J]. *山西化工*, 2021, 41(5): 9-11.
WANG Jintao, QI Yuhong, WANG Bo, et al. Preparation and modification of SiO₂ antireflection film[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2021, 41(5): 9-11.
- [11] MOHAMMED A, ELHACHMI G T, BEN T H, et al. Improved photocatalytic activity under the sunlight of high transparent hydrophilic Bi-doped TiO₂ thin-films[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2023, 443: 114818.
- [12] 同帆,王磊,樊璐,等. 聚乙二醇 2000 含量对 TiO₂ 薄膜性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2019, 24(1): 52-57.
TONG Zhi, WANG Lei, FAN Lu, et al. Effect of polyethylene glycol 2000 content on the properties of TiO₂ membrane[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2019, 24(1): 52-57.

- [12] 顾钦天, 嵇博文, 程桂香, 等. 纳米 TiO_2 改性丙烯酸酯增透膜的研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(2): 65-68.
GU Qintian, JI Bowen, CHENG Guixiang, et al. Study on nano- TiO_2 modified acrylic antireflection film[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(2): 65-68.
- [13] 曲倬萱, 贾红宝, 魏栋, 等. 耐湿性有序介孔 SiO_2 减反射膜的制备及光学性能分析[J]. 辽宁科技大学学报, 2023, 46(2): 153-160.
QU Jingxuan, JIA Hongbao, WEI Dong, et al. Preparation and optical characterization of ordered mesoporous SiO_2 antireflective film with humidity-resistance[J]. Journal of University of Science and Technology Liaoning, 2023, 46(2): 153-160.
- [14] DIMITROV O, STAMBOLOVA I, VASSILEV S, et al. Morphological features and optical properties of nanosized ZrO_2 films prepared by sol-gel spin coating[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2020, 1492(1): 012024.
- [15] 张理元, 尤佳, 钟雅洁, 等. CTAB 对无机沉淀-胶溶法制备介孔层状 TiO_2 结构与性能的影响[J]. 材料导报, 2020, 34(24): 24014-24018, 24028.
ZHANG Liyuan, YOU Jia, ZHONG Yajie, et al. Effect of CTAB on structure and properties of mesoporous and layered TiO_2 prepared by inorganic precipitation-peptization method[J]. Materials Reports, 2020, 34(24): 24014-24018.
- [16] 邓小红, 苏俊宏. 不同波长对介质薄膜损伤阈值的影响研究[J]. 光学与光电技术, 2020, 18(4): 96-105.
DENG Xiaohong, SU Junhong. Influence of different wavelengths on damage threshold of dielectric films[J]. Optics & Optoelectronic Technology, 2020, 18(4): 96-105.
- [17] MILLÁN C, SANTONJA C, DOMINGO M, et al. An experimental test for effective medium approximations (EMAs)[J]. Astronomy & Astrophysics, 2019, 628: A63-1-5.
- [18] TAUC J, MENTH A. States in the gap[J]. Journal of Non Crystalline Solids, 1972, 10(8): 569-585.
- [19] 方向明, 李想, 贾杰, 等. Ag 修饰 TiO_2 纳米管紫外探测器的构筑及性能研究[J]. 光子学报, 2019, 48(6): 196-202.
FANG Xiangming, LI Xiang, JIA Jie, et al. Fabrication and properties of ultraviolet detector based on Ag-modified TiO_2 nanotubes[J]. Acta Photonica Sinica, 2019, 48(6): 196-202.
- [20] 王安琛, 黄忠梅, 黄伟其, 等. 氧化硅层厚度对 Si/SiO_2 界面电子态结构与光学性质的影响[J]. 光子学报, 2023, 52(1): 228-239.
WANG Anchen, HUANG Zhongmei, HUANG Weiqi, et al. Influence of silicon oxide layer thickness on electronic state structure and optical properties of Si/SiO_2 interface[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(1): 228-239.
- [21] 徐均琪, 苏俊宏, 杭良毅, 等. 沉积速率对 H4 膜光学带隙及激光损伤特性的影响[J]. 光电子·激光, 2016, 27(10): 1054-1059.
XU Junqi, SU Junhong, HANG Liangyi, et al. Influence of deposition rate on the optical bandgap and laser damage properties of H4 films[J]. Journal of Optoelectronics-Laser, 2016, 27(10): 1054-1059.
- [22] 顾玉泉, 彭坤, 原帅, 等. PEG 对 SiO_2 增透膜光学性能及稳定性的影响[J]. 江西化工, 2013(4): 69-73.
GU Yuquan, PENG Kun, YUAN Shuai, et al. Effect of PEG on the optical properties and stability of SiO_2 antireflective coatings[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2013(4): 69-73.
- [23] 张问辉, 胡建平, 陈建国, 等. 高功率激光诱导光学元件损伤阈值测量的不确定度分析[J]. 强激光与粒子束, 2005, 17(4): 528-532.
ZHANG Wenhui, HU Jianping, CHEN Jianguo, et al. Uncertainty analysis of damage threshold measurement of optical elements induced by high power laser[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2005, 17(4): 528-532.
- [24] 邓小红. 1 064 nm/532 nm 激光对薄膜损伤阈值的影响研究[D]. 西安: 西安工业大学, 2022.
DENG Xiaohong. Study on the influence of 1 064 nm/532 nm lasers on the damage threshold of thin films[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2022.
- [25] YOSHIDA K, YABE T, YOSHIDA H, et al. Mechanism of damage formation in antireflection coatings[J]. Journal of Applied Physics, 1986, 60(4): 1545-1546.