

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 14/08

C23C 14/24

B22F 1/00

B22F 9/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510026560.5

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1696328A

[22] 申请日 2005.6.8

[21] 申请号 200510026560.5

[71] 申请人 中国科学院上海光学精密机械研究所

地址 201800 上海市 800-211 邮政信箱

[72] 发明人 吴师岗 邵建达 易 葵 范正修

[74] 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司

代理人 张泽纯

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 氧化钇稳定氧化锆真空镀膜材料及其制备方法

[57] 摘要

一种氧化钇稳定氧化锆的真空镀膜材料及其制备方法, 该材料的原料 mol% 为: 氧化锆 75 ~ 98, 氧化钇 2 ~ 25, 添加适量的聚乙烯醇结合剂。其制备方法包括以下步骤: ①以氧化锆和氧化钇粉料为原料, 按选定的摩尔百分比称量原料, 混合均匀后添加聚乙烯醇结合剂使粉料团聚, 造粒成型; ②对颗粒料进行预烧, 预烧温度为 1200℃; ③然后在真空烧结炉中烧结, 然后自然冷却降温至室温。本发明氧化钇稳定氧化锆真空镀膜材料解决传统氧化锆镀膜材料镀膜过程中的不稳定和折射率不均匀性问题, 提高氧化锆薄膜的损伤阈值。

ISSN 1008-4274

1、一种氧化钇稳定氧化锆的真空镀膜材料，其特征在于该材料的成分为：原料

	mol%
氧化锆	75~98
氧化钇	2~25,
聚乙烯醇结合剂	适量

2、权利要求 1 所述的氧化钇稳定氧化锆的真空镀膜材料的制备方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

①以氧化锆和氧化钇粉料为原料，按选定的摩尔百分比称量原料，混合均匀后添加聚乙烯醇结合剂使粉料团聚，造粒成型；

②对颗粒料进行预烧，预烧温度为 1200℃；

③然后在真空烧结炉中烧结，真空度为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}$ 帕，升温速率为 5~10℃/分钟，烧结温度为 1700~2200℃时，保温时间为 120 分钟以上，然后自然冷却降温至室温。

3、根据权利要求 2 所述的氧化钇稳定氧化锆的真空镀膜材料的制备方法，其特征在于所述的造粒成型，其颗粒大小一般为 1mm。

氧化钇稳定氧化锆真空镀膜材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种氧化钇稳定氧化锆真空镀膜材料及其制备方法。

背景技术

二氧化锆材料具有很强的抗激光损伤能力和非常宽的光谱透明范围,是光学薄膜中最主要的高折射率材料之一,另外,二氧化锆薄膜具有很好的热稳定性、化学稳定性和机械特性。但是二氧化锆存在多晶转变,对薄膜的性能有很大影响。 ZrO_2 有三种主要晶型,即单斜、四方和立方晶型。单斜相在室温下稳定存在,加热到 1170°C 转变为四方相,在 2370°C 四方相转变为立方相,立方相一直稳定到氧化锆熔点 2680°C ,在冷却时发生可逆相变。因为单斜和四方晶型转变之间伴随着 3%-5% 体积变化,这会使氧化锆材料发生破坏,所以 ZrO_2 薄膜在镀膜过程中发生相变产生飞溅,使蒸发束流不容易控制,很难保证镀膜过程的稳定性。同时在薄膜中产生大量缺陷,在激光的辐照下该缺陷成为吸收中心,产生热积累,在短时间内温度迅速升高使薄膜损毁。另外氧化锆薄膜的折射率有明显的不均匀性,随着膜厚增加,折射率降低,由于氧化锆的以上缺点,导致制备出的薄膜往往无法达到预期的光学性能和抗激光损伤性能。

在 ZrO_2 加入 Y_2O_3 作为稳定剂,由于 ZrO_2 中 Zr^{4+} 离子半径和 Y_2O_3 中 Y^{3+} 离子半径非常接近。 Y^{3+} 置换 Zr 点阵中 Zr^{4+} 而形成二元固溶体,填充了晶格缺陷,抑制了结构扭变,抑制了 ZrO_2 相变,使 ZrO_2 高温相(四方相或立方相)直接保留到室温,消除了 ZrO_2 的体积效应,避免了镀膜过程中相变发生而使阈值提高。 Y_2O_3 的加入还可以消除薄膜的非均匀性,使折射率负变小到足以忽略的程度,从而可获得折射率稳定的膜层。 ZrO_2 和 Y_2O_3 都属于高折射率镀膜材料,在 ZrO_2 膜料中加入少量 Y_2O_3 ,

用这种复合膜料制备的膜层与 ZrO_2 相比, 折射率无明显下降, 这对薄膜的光学性能不会产生影响。

发明内容

本发明的目的是提供一种氧化钇稳定氧化锆的真空镀膜材料及其制备方法, 以解决传统氧化锆镀膜材料镀膜过程中的不稳定和折射率不均匀性问题, 提高氧化锆薄膜的损伤阈值。

本发明的目的由以下技术方案实现:

一种氧化钇稳定氧化锆的真空镀膜材料, 其特征在于该材料的成分为:

原料	mol%
----	------

氧化锆	75~98
-----	-------

氧化钇	2~25,
-----	-------

聚乙烯醇结合剂	适量
---------	----

所述的氧化钇稳定氧化锆的真空镀膜材料的制备方法包括以下步骤:

①以氧化锆和氧化钇粉料为原料, 按选定的摩尔百分比称量原料, 混合均匀后添加聚乙烯醇结合剂使粉料团聚, 造粒成型;

②对颗粒料进行预烧, 预烧温度为 1200°C ;

③然后在真空烧结炉中烧结, 真空度为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}$ 帕, 升温速率为 $5 \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$, 烧结温度为 $1700 \sim 2200^{\circ}\text{C}$ 时, 保温时间为 120 分钟以上, 然后自然冷却降温至室温。

所述的造粒成型, 其颗粒大小一般为 1mm, 以适合于镀膜使用。

本发明的优点在于:

本发明氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料, 由于氧化钇的加入, Y^{3+} 置换 Zr^{4+} , 两者生成固溶体, 使 ZrO_2 的高温相能够稳定到室温, 使氧化

锆不发生体积变化，从而在镀膜过程中不发生相变，增加了镀膜过程的稳定性，这就在很大程度上减少了缺陷产生的几率，提高了材料的抗激光损伤阈值。同时加入氧化钇还可以消除氧化锆薄膜折射率的不均匀性，从而获得折射率稳定的薄膜。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步说明，但不应以此限制本发明的保护范围。

实施例 1:

将氧化锆和氧化钇按摩尔比百分比 98%:2%混合均匀后，加入聚乙烯醇结合剂，将混合好后的粉料成型，预烧，预烧温度为 1200℃，然后真空烧结。真空烧结的真空度为 1×10^{-4} 帕，最高烧结温度为 1700℃，保温时间为 120 分钟。冷却降温后得到稳定致密的氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料。通过 XRD 分析，形成固溶体，氧化锆以四方晶型存在。用氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料在 BK7 玻璃基底上蒸镀单层膜，折射率稳定，真空室电子枪束流稳定。

实施例 2:

将氧化锆和氧化钇按摩尔比百分比=98:2 混合均匀后，加入聚乙烯醇结合剂，将混合好后的粉料成型，预烧，预烧温度为 1200℃，然后真空烧结。真空烧结的真空度为 1×10^{-4} 帕，最高烧结温度为 2200℃，保温时间为 120 分钟。冷却降温后得到稳定致密的氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料。通过 XRD 分析，形成固溶体，氧化锆以四方晶型存在。用氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料在 BK7 玻璃基底上蒸镀单层膜，折射率稳定，真空室电子枪束流稳定。

实施例 3:

将氧化锆和氧化钇按摩尔比 98%:2%混合均匀后，加入聚乙烯醇

结合剂，将混合好后的粉料成型，预烧，预烧温度为 1200℃，然后真空烧结。真空烧结的真空度为 1×10^{-4} 帕，最高烧结温度为 2000℃，保温时间为 120 分钟。冷却降温后得到稳定致密的氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料。通过 XRD 分析，形成固溶体，氧化锆以四方晶型存在。用氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料在 BK7 玻璃基底上蒸镀单层膜，折射率稳定，真空室电子枪束流稳定。

实施例 4:

将氧化锆和氧化钇按摩尔比 90%:10% 混合均匀后，加入聚乙烯醇结合剂，将混合好后的粉料成型，预烧，预烧温度为 1200℃，然后真空烧结。真空烧结的真空度为 1×10^{-4} 帕，最高烧结温度为 1700℃，保温时间为 120 分钟。冷却降温后得到稳定致密的氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料。通过 XRD 分析，形成固溶体，氧化锆以四方晶型存在。用氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料在 BK7 玻璃基底上蒸镀单层膜，折射率稳定，真空室电子枪束流稳定。

实施例 5:

将氧化锆和氧化钇按摩尔比 90%:10% 混合均匀后，加入聚乙烯醇结合剂，将混合好后的粉料成型，预烧，预烧温度为 1200℃，然后真空烧结。真空烧结的真空度为 1×10^{-4} 帕，最高烧结温度为 2200℃，保温时间为 120 分钟。冷却降温后得到稳定致密的氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料。通过 XRD 分析，形成固溶体，氧化锆以四方晶型存在。用氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料在 BK7 玻璃基底上蒸镀单层膜，折射率稳定，真空室电子枪束流稳定。

实施例 6:

将氧化锆和氧化钇按摩尔比 90%:10% 混合均匀后，加入聚乙烯醇结合剂，将混合好后的粉料成型，预烧，预烧温度为 1200℃，然后真空

烧结。真空烧结的真空度为 1×10^{-4} 帕, 最高烧结温度为 2000°C , 保温时间为 120 分钟。冷却降温后得到稳定致密的氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料。通过 XRD 分析, 形成固溶体, 氧化锆以四方晶型存在。用氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料在 BK7 玻璃基底上蒸镀单层膜, 折射率稳定, 真空室电子枪束流稳定。

实施例 7:

将氧化锆和氧化钇按摩尔比 75%: 25% 混合均匀后, 加入聚乙烯醇结合剂, 将混合好后的粉料成型, 预烧, 预烧温度为 1200°C , 然后真空烧结。真空烧结的真空度为 1×10^{-4} 帕, 最高烧结温度为 1700°C , 保温时间为 120 分钟。冷却降温后得到稳定致密的氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料。通过 XRD 分析, 形成固溶体, 氧化锆以四方晶型存在。用氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料在 BK7 玻璃基底上蒸镀单层膜, 折射率稳定, 真空室电子枪束流稳定。

实施例 8:

将氧化锆和氧化钇按摩尔比 75%: 25% 混合均匀后, 加入聚乙烯醇结合剂, 将混合好后的粉料成型, 预烧, 预烧温度为 1200°C , 然后真空烧结。真空烧结的真空度为 1×10^{-4} 帕, 最高烧结温度为 2200°C , 保温时间为 120 分钟。冷却降温后得到稳定致密的氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料。通过 XRD 分析, 形成固溶体, 氧化锆以四方晶型存在。用氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料在 BK7 玻璃基底上蒸镀单层膜, 折射率稳定, 真空室电子枪束流稳定。

实施例 9:

将氧化锆和氧化钇按摩尔比 75%: 25% 混合均匀后, 加入聚乙烯醇结合剂, 将混合好后的粉料成型, 预烧, 预烧温度为 1200°C , 然后真空烧结。真空烧结的真空度为 1×10^{-4} 帕, 最高烧结温度为 2000°C , 保温时

间为 120 分钟。冷却降温后得到稳定致密的氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料。通过 XRD 分析，形成固溶体，氧化锆以四方晶型存在。用氧化钇稳定的氧化锆真空镀膜材料在 BK7 玻璃基底上蒸镀单层膜，折射率稳定，真空室电子枪束流稳定。