

文章编号: 0258-7025(2005)06-0829-06

# 线性共蒸法制备渐变折射率薄膜的光学特性分析

沈自才<sup>1,2</sup>, 王英剑<sup>1</sup>, 范正修<sup>1</sup>, 邵建达<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所光学薄膜技术研发中心, 上海 201800)

<sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039

**摘要** 利用德鲁德理论和洛伦兹-洛伦茨理论,从介电常数分析入手,探讨了混合介质膜的折射率表达式,给出利用双源共蒸法镀制的渐变折射率薄膜在混合介质膜的总沉积速率恒定、两种膜料的单分子大小近似相等和沉积速率均为线性变化时的折射率表达式;从正变和负变、单周期和多周期、不同的周期数和不同的单周期厚度几个方面对渐变折射率薄膜的光学特性进行了模拟分析和讨论;对渐变折射率薄膜的实现、应用以及实验制备中有待进一步解决和处理的问题进行了讨论。

**关键词** 薄膜; 渐变折射率; 共蒸法; 德鲁德理论; 洛伦兹-洛伦茨理论

**中图分类号** O484.2<sup>+</sup>1 **文献标识码** A

## Analysis of Optical Characteristics of Gradient Refractive Index Coatings Prepared by Linear Co-Evaporation

SHEN Zi-cai<sup>1,2</sup>, WANG Ying-jian<sup>1</sup>, FAN Zheng-xiu<sup>1</sup>, SHAO Jian-da<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> R&D Center for Optical Thin Film Coatings, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,  
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

<sup>2</sup> Graduate School, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

**Abstract** In this paper, based on the Drude theory and Lorentz-Lorenz theory and started with the dielectric constant, the refractive index of mixed coatings is discussed. Under some special conditions such as, two materials' molecule sizes is similar, the total deposition rate is constant and their deposition rate change is linear, the refractive index expression is obtained. Then the optical characteristics of gradient refractive index coatings are discussed from different aspects such as negative change or positive change, single layer or multi-periods, different periods or different single layer's thickness. At last, the preparation, applications and some problems of gradient refractive index coatings are discussed separately.

**Key words** thin films; gradient refractive index; co-evaporation; Drude theory; Lorentz-Lorenz theory

## 1 引 言

传统的光学薄膜是基于分层介质理论设计的,对同一层膜其光学性质是均匀的、各向同性的,在膜层的整个厚度内,折射率是一个常数,因此也被称为均匀膜。渐变折射率薄膜的主要特征为沿着膜层表面的法线方向折射率连续变化,而在垂直于法线的水平方向上折射率保持不变<sup>[1]</sup>,因此又称为非均匀膜。由于渐变折射率薄膜既克服了传统光学薄膜中膜层之间界面的跃变特性和不稳定性,可以较好地解决薄膜的损伤和性能退化;又极大地增加了膜系

设计的调控度,可以用来满足现代薄膜光学中均匀薄膜所无法满足的光谱特性要求。因此,越来越受到科研工作者的重视并得到了应用。

与均匀薄膜<sup>[2,3]</sup>相比,非均匀膜的研究并不是很多。在国内,主要是研究渐变折射率光波导<sup>[4]</sup>的性能。在应用上,目前主要研究的是减反射膜、太阳能玻璃吸收膜、啁啾介质激光镜<sup>[5]</sup>和 Rugate 滤光片<sup>[6,7]</sup>等。其制备方法主要可以分为多源共蒸法、反应沉积法等。

从制备上来说,双源共蒸法制备非均匀薄膜是

收稿日期: 2004-06-28; 收到修改稿日期: 2004-09-28

作者简介: 沈自才(1980—),男,中国科学院上海光学精密机械研究所光学薄膜技术研发中心博士研究生,主要从事渐变折射率光学薄膜和新材料的研究。E-mail: zicaishen@163.com

比较容易实现的方法;从应用角度来说,目前在全固态激光器和强激光薄膜的研究上,激光损伤阈值是一项重要指标,但均匀介质膜层界面的存在是损伤阈值降低的重要因素,而渐变折射率薄膜由于消除了界面,有望大大提高薄膜的抗激光损伤阈值。本文利用经典的德鲁德理论和洛伦兹-洛伦茨理论,从介电常数分析入手,对双源线性共蒸法制备的混合介质非均匀膜的光学特性从理论上进行了模拟分析和讨论,对进一步制备和在强激光薄膜上应用具有指导意义。

## 2 混合介质膜折射率的确定

电介质特性由以下方程表示

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon \epsilon_0 E, \quad (1)$$

由(1)式可得

$$P = (\epsilon - 1)\epsilon_0 E, \quad (2)$$

(1)式中 $D$ 为电位移矢量, $E$ 为电场强度, $P$ 为单位体积中的极化强度, $\epsilon$ 为介电常数,对于各向同性介质,是一个标量, $\epsilon_0$ 是真空介电常数,在国际单位制中 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F/m。

在共蒸法制备的光学电介质薄膜中,假设电介质由相同的“基元”组成,总的分子数密度为 $N$ (分子数/ $\text{m}^3$ )。如果在其上施加电场 $E$ ,产生定域电场强度为 $E'$ ,则在分子中将产生的电偶极矩为

$$P' = \alpha E', \quad (3)$$

则每单位体积内的总极化强度为

$$P = NP' = N\alpha E', \quad (4)$$

对 $k$ 种不同膜料蒸镀的混合介质膜,其总极化强度可表示为

$$P = \sum_{x=1}^k N_x \alpha_x E'_x, \quad (5)$$

式中 $\alpha$ 为分子极化率, $E'_x$ 为第 $x$ 种分子所在位置的定域电场强度, $N_x$ 为第 $x$ 种电介质的分子数密度,单位为分子数/ $\text{m}^3$ 。

在德鲁德理论中,不考虑周围介质极化所引起的局部干扰,有

$$E = E', \quad (6)$$

在洛伦兹-洛伦茨理论中,取定域电场的值等于极化强度为 $P$ 的均匀极化介质球腔中心电场的值,则有

$$E' = \frac{1}{3}(\epsilon + 2)E, \quad (7)$$

由(2),(4),(6)式可得

$$\epsilon - 1 = N\alpha/\epsilon_0, \quad (8)$$

由(2),(4),(7)式可得

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}. \quad (9)$$

同理,对 $k$ 种组份的混合物,由(5),(8),(9)式可得

$$\left\{ \begin{aligned} \epsilon - 1 &= \sum_{x=1}^k \frac{N_x}{N} (\epsilon_x - 1), \end{aligned} \right. \quad (10)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} &= \sum_{x=1}^k \frac{N_x}{N} \frac{\epsilon_x - 1}{\epsilon_x + 2}. \end{aligned} \right. \quad (11)$$

假设混合物中第 $x$ 种分子按物质的量计算的浓度为 $C_x$ ,则

$$C_x = N_x/N, \quad (12)$$

引入辅助变量 $\alpha_x$ ,有

$$\alpha_x = \begin{cases} 1, & \text{Drude theory} \\ 1/(\epsilon_x + 2), & \text{Lorentz-Lorenz theory} \end{cases} \quad (13)$$

由(10),(11),(13)式可得介电常数为

$$\epsilon = \left( \frac{\sum_{x=1}^k \alpha_x \epsilon_x C_x}{\sum_{x=1}^k \alpha_x C_x} \right), \quad (14)$$

假设各种组份单分子体积大小相等,即 $v_1 = v_2$ ,且混合介质膜的总沉积速率为两种膜料的沉积速率之和,则瞬态组份可表示为

$$c_x = v_x(t) / \left[ \sum_{x=1}^k v_x(t) \right]. \quad (15)$$

假设沉积速率随时间呈线性变化,即

$$v_x(t) = [v_x(T) - v_x(0)](t/T) + v_x(0), \quad (16)$$

式中 $T$ 表示蒸镀厚度为 $h$ 的膜所需要的总时间。可以证明<sup>[8]</sup>此时介电常数的分布可用如下形式因数来表示

$$\left\{ \begin{aligned} \alpha &= \left[ \frac{\sum_{x=1}^k v_x(0)}{\sum_{x=1}^k v_x(T)} \right], \end{aligned} \right. \quad (17)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \beta &= \left[ \frac{\sum_{x=1}^k \alpha_x v_x(0)}{\sum_{x=1}^k \alpha_x v_x(T)} \right], \end{aligned} \right. \quad (18)$$

则薄膜的上下两表面处的介电常数为

$$\left\{ \begin{aligned} \epsilon(0) &= \left[ \frac{\sum_{x=1}^k \alpha_x \epsilon_x v_x(T)}{\sum_{x=1}^k \alpha_x v_x(T)} \right], \end{aligned} \right. \quad (19)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \epsilon(h) &= \left[ \frac{\sum_{x=1}^k \alpha_x \epsilon_x v_x(0)}{\sum_{x=1}^k \alpha_x v_x(0)} \right]. \end{aligned} \right. \quad (20)$$

由德鲁德理论可知,当两种膜料的总沉积速率不变时有 $\alpha = \beta = 1$ ,可得

$$\epsilon(z) = \epsilon(0) - [\epsilon(0) - \epsilon(h)]z/h. \quad (21)$$

由于 $n = \sqrt{\epsilon}$ ,进一步推导得

$$n(z) = \{n^2(0) - [n^2(0) - n^2(h)]z/h\}^{1/2}, \quad (22)$$

由洛伦兹-洛伦茨理论可知,当两种膜料的总沉积速率不变时有 $\beta \neq \alpha = 1$ ,可得

$$\varepsilon(z) = \frac{\varepsilon(0) - [\varepsilon(0) - \beta\varepsilon(h)]z/h}{1 - (1 - \beta)z/h}, \quad (23)$$

取  $\beta = \varepsilon(0)/\varepsilon(h)$  时有

$$\varepsilon(z) = \frac{\varepsilon(0)\varepsilon(h)}{\varepsilon(h) - [\varepsilon(h) - \varepsilon(0)]z/h}. \quad (24)$$

由于  $n = \sqrt{\varepsilon}$ , 进一步推导得

$$n(z) = \left[ \frac{n^2(0)n^2(h)}{n^2(h) - [n^2(h) - n^2(0)]z/h} \right]^{1/2}. \quad (25)$$

(22), (25) 式分别是应用德鲁德理论和洛伦兹-洛伦茨理论推导得到的, 用双源共蒸法制备渐变折射率薄膜, 在两种膜料的沉积单分子大小近似相等、两种膜料的沉积速率为线性变化、总沉积速率为两种膜料的沉积速率之和且为常数的情况下沉积混合介质膜的折射率变化规律。

### 3 光学特性分析与讨论

利用麦克斯韦方程, 借助于计算机编程辅助, 分别利用不同的理论来模拟研究非均匀薄膜的光学特性规律。假设采用折射率分别为 1.46 和 1.92 的两种高、低膜料, 基底的折射率为 1.52, 膜的结构为: 空气/膜层/基底。

#### 3.1 单层

若薄膜的折射率逐渐递增称其为折射率正变, 折射率递减称其为折射率负变。分别取两种不同理论下非均匀膜正变、负变两种类型, 其厚度都为 130 nm, 高、低膜料的折射率分别为 1.92 和 1.46。其折射率变化曲线和透射光谱图如图 1 所示; 折射率为 1.52 的基底的透射率为 95.742%。

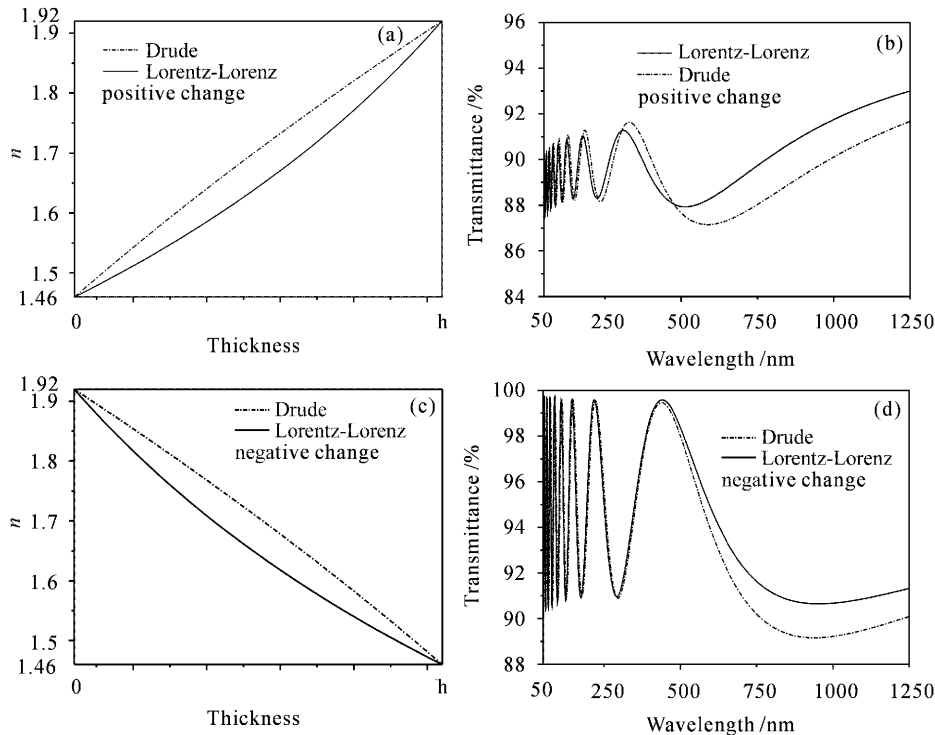


图 1 单周期线性共蒸法非均匀膜的折射率及透射光谱示意图

Fig. 1 Refractive index and transmittance of single-periodic linear co-evaporation inhomogeneous coatings

由透射光谱图可以看出, 对于折射率正变的单周期分布非均匀膜, 其透射率极大值和极小值均小于基底的透射率, 透射率的极值随着向短波方向的漂移而减小; 对于折射率负变的单周期分布非均匀膜, 其透射率极大值大于基底的透射率, 其透射率的极小值均小于基底的透射率, 但是大于折射率正变的单层非均匀膜的极小值, 透射率的极大值随着向短波方向的漂移而增大, 透射率的极小值随着向短波方向的漂移而减小。

由对比分析可知, 折射率正变的单层非均匀膜, 德鲁德理论分布的透射率的极大值比洛伦兹-洛伦茨理论的透射率大, 极小值比洛伦兹-洛伦茨理论的透射率极小值小, 形状基本相似; 折射率负变的单层非均匀膜, 二者透射率的极大值和极小值基本相似, 图形基本吻合。

#### 3.2 多周期分布

##### 3.2.1 正、负变分布

假设薄膜折射率从 1.46 变化到 1.92 的厚度为

h, 从 1.92 变化到 1.46 也为 h, 称连续变化 2h, 即从低折射率→高折射率→低折射率, 或者折射率→低折射率→高折射率为一个周期。假设在多周期性分布的非均匀薄膜变化中, 折射率首先从低折射率向高折射率变化称为正变, 折射率首先从高折射率向低折射率变化称为负变。有几个完整连续的高低高或者低高低折射率连续变化称为完整周期的折射率

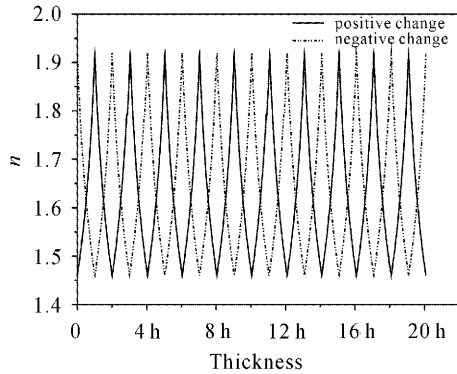


图 2 折射率 n 的周期分布示意图

Fig. 2 Periodic changes of refractive index n

负变或者正变, 若在几个完整周期后还有半个周期的渐变折射率连续变化称为存在半周期分布的非均匀膜。下面以洛伦兹-洛伦茨分布为例说明不同周期连续变化非均匀膜的折射率连续变化规律, 见图 2。完整周期和存在半周期分布的折射率正变和负变的非均匀膜透射光谱图见图 3。

由图 3 分析可知, 在两种理论下的多周期分布正变时, 完整周期的非均匀膜[如图 3(a)]在短波处波纹较小且高透, 可以看作为短波通, 相应的膜层折射率分布与短波通层状介质膜系  $(L/2HL/2)^n$  类似; 存在半周期的非均匀膜(如图 3(b))长波方向波纹较小, 可以看作长波通, 相应膜系类似于层状膜堆  $L/2(HL)^n H/2$ 。当两种理论下的多周期分布为负变时, 完整周期分布的非均匀膜[如图 3(c)]在长波处波纹较平滑且高透, 可以看作为长波通, 对应的负变多周期膜系与长波通层状介质基本膜系  $(H/2LH/2)^n$  类似; 而存在半周期时[如图 3(d)]在短波方向波纹较小, 可以看作短波通, 相应膜系类似于层状膜堆  $H/2(LH)^n L/2$ 。

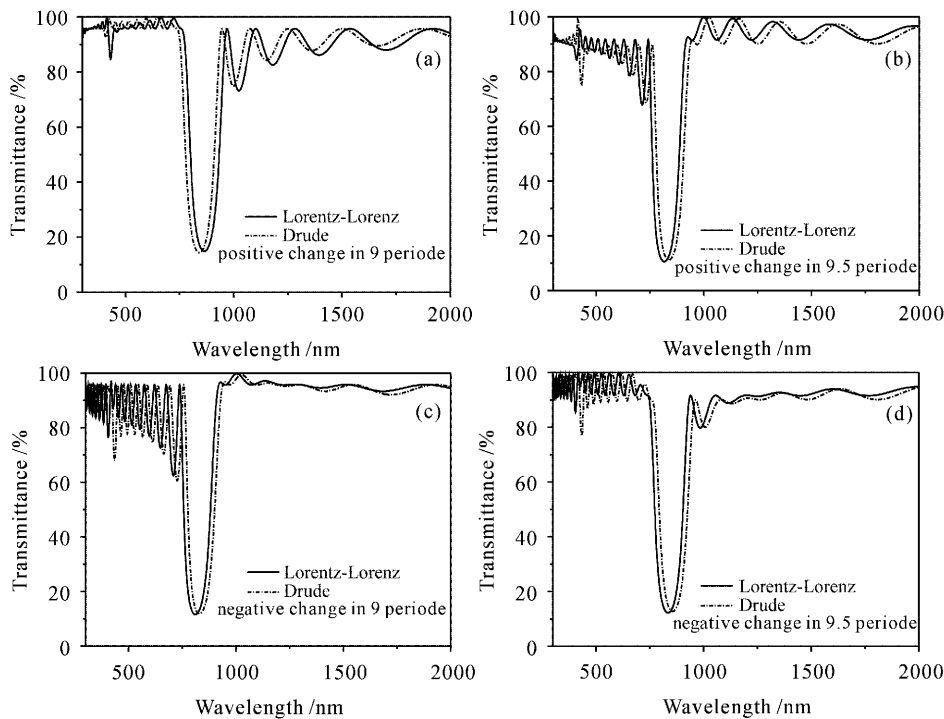


图 3 不同规律的多周期非均匀膜透射光谱示意图

Fig. 3 Transmittance of multi-periodic inhomogeneous coatings in different cases

### 3. 2. 2 周期数的影响

利用德鲁德理论或者洛伦兹-洛伦茨理论用共蒸法制备渐变折射率薄膜, 当总沉积速率为常数且各个膜料的沉积速率线性变化时, 非均匀膜的折射率分别

按照德鲁德分布和洛伦兹-洛伦茨分布排列。对多周期分布非均匀膜, 增加周期数可以使透射率最小值显著降低, 如对于正变德鲁德分布非均匀膜, 每个周期的膜厚为 125 nm, 当周期数达到 18 时, 透射率最小值

达到0.7760%，理论透射光谱如图4所示。

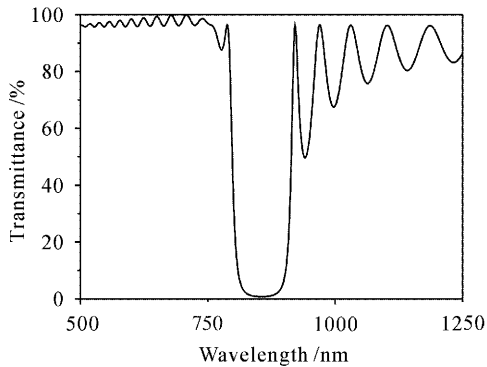


图4 周期数为18时的理论透射光谱图

Fig. 4 Transmittance of coatings in 18 periods

由图4分析可以看出，多周期分布的正变德鲁德分布非均匀膜既可以用作短波通滤光片也可以用作负滤光片；同理可知，对正变的洛伦兹-洛伦茨多周期分布非均匀膜，当其周期数达到17时，其最小透射率即可小于1%。表1分别给出了德鲁德分布和洛伦兹-洛伦茨分布正变多周期非均匀膜的周期数与最小透过率的对应关系。

表1 不同周期数的透射率极小值

Table 1 Minimum of transmittance in different periodicity

| Periodicity | Minimum of transmittance (Drude) / % | Minimum of transmittance (Lorentz-Lorenz) / % |
|-------------|--------------------------------------|---|
| 3           | 67.145                               | 68.086  |
| 4           | 55.231                               | 56.176  |
| 5           | 44.322                               | 44.781  |
| 6           | 34.626                               | 34.692  |
| 7           | 26.478                               | 26.272  |
| 8           | 19.886                               | 19.545  |
| 9           | 14.844                               | 14.347  |
| 10          | 10.821                               | 10.427  |
| 11          | 7.882                                | 7.522   |
| 12          | 5.709                                | 5.397   |
| 13          | 4.121                                | 3.857   |
| 14          | 2.960                                | 2.747   |
| 15          | 2.123                                | 1.956   |
| 16          | 1.520                                | 1.387   |
| 17          | 1.087                                | 0.983   |
| 18          | 0.776                                | 0.697   |

假设周期数为 $x$ ，最小透射率的极小值为 $T(\%)$ ，则对表1数据拟合可以得到德鲁德分布非均匀膜的透射率随周期数的变化关系为

$$T = 118.54023 - 20.33718x + 1.19803x^2 - 0.02399x^3, \quad (26)$$

洛伦兹-洛伦茨分布非均匀膜的透射率随周期数的变化关系为

$$T = 121.70538 - 21.18839x + 1.26292x^2 - 0.02552x^3, \quad (27)$$

拟合曲线见图5。可以看出，二者基本相似。

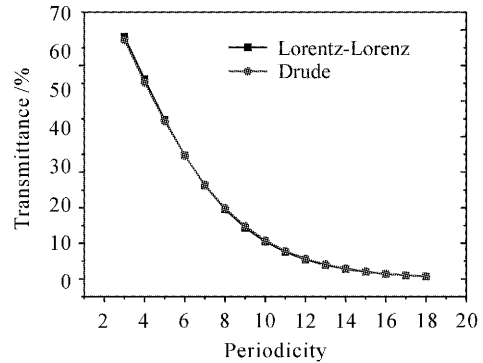


图5 多周期非均匀膜最小透射率的拟合曲线图

Fig. 5 Fitting curve of minimum of transmittance of multi-periodic inhomogeneous coatings

### 3.2.3 单周期厚度的影响

假设厚度51 nm为 $h$ ，分别取单周期厚度为3 $h$ ，5 $h$ ，7 $h$ ，周期数取为18，则其透射光谱图如图6所示。

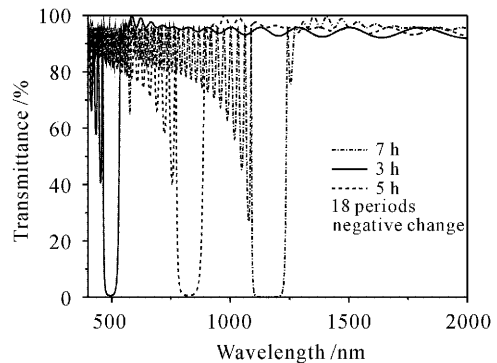


图6 单周期厚度不同时非均匀膜的透射光谱图

Fig. 6 Transmittance of inhomogeneous coatings with different thickness in each period

由图6可知，随着单周期厚度的增加，光谱曲线向右成比例漂移，同时透射率极小值的宽度也增大。

## 4 讨 论

### 4.1 线性共蒸非均匀膜的实现

在利用双源共蒸法制备渐变折射率薄膜时，通过双源分别蒸发高、低折射率膜料，使膜料的沉积速率线性变化，进而改变两种膜料的沉积速率比，从而连续改变两种膜料沉积单分子在混合介质膜中的分

子数密度比, 获得介电常数的连续变化, 即可实现混合介质膜的折射率在两种膜料的折射率大小范围内连续变化。

双源线性共蒸法的优点是相对于多源更容易控制且可实现折射率的逐渐变化; 膜料的沉积速率可通过速率控制器来控制, 目前主要是使用石英晶体振荡控制, 可以通过计算机来自动控制沉积速率, 基本示意图如图 7 所示。对于此非均匀膜的实验制备正在进行中。

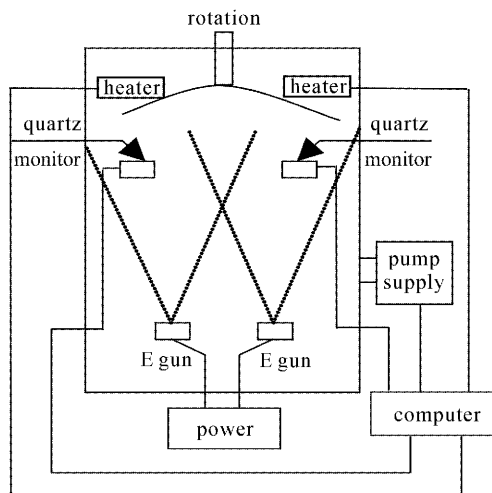


图 7 非均匀膜的沉积腔结构示意图

Fig. 7 Configuration of the deposition chamber of inhomogeneous coatings

#### 4.2 线性共蒸非均匀膜的应用

当采用线性变化共蒸法制备非均匀膜时, 正变的多周期非均匀膜可用来实现渐变折射率短波通滤光片, 负变的多周期非均匀膜可用来实现长波通滤光片; 通过增加非均匀膜的周期数和调整单周期膜层的厚度, 可以制得理想的负滤光片。由于渐变折射率薄膜具有折射率连续变化的特性, 消除了界面,

有望用在强激光薄膜上, 大大提高它们的抗激光损伤阈值。

## 5 结 论

利用双源线性共蒸法可以实现渐变折射率薄膜的制备。多周期分布的渐变折射率薄膜可以用作长波通滤光片、短波通滤光片和负滤光片。其中负滤光片的最小透过率随着周期数的增大而变小, 波长基本不变; 其应用宽度随着单周期厚度的增大而增大, 同时其光谱曲线向长波方向漂移。在实际制备中, 膜料的单分子大小总有差别, 同时由于设备条件的限制, 沉积速率的控制也会带来误差; 另外, 沉积的两种膜料是否会发生反应生成固溶体等, 都是需要进一步探讨的问题。

## 参 考 文 献

- 1 Lin Yongchang, Lu Weiqiang. The Principle of Optical Coatings [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1990. 139~141  
林永昌, 卢维强. 光学薄膜原理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1990. 139~141
- 2 Jianping Hu, Ping Ma, Qiao Xu *et al.*. Effect of  $\lambda/2$  SiO<sub>2</sub> overcoat on the laser damage of HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> high-reflector coatings [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, 1(6): 340~342
- 3 Yuan Jingmei, Yi Kui, Qi Hongji *et al.*. Design of 193nm optical thin films under practical structure and optical parameters [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, 31(4): 477~481  
袁景梅, 易 葵, 齐红基 等. 非理想参数下 193 nm 光学薄膜的设计 [J]. *中国激光*, 2004, 31(4): 477~481
- 4 She Shouxian, Wang Jian, Zhang Sijiong *et al.*. Algebraic recursion formulas for perturbation calculation of propagation characteristics of graded index optical waveguides [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, 22(1): 24~29  
余守宪, 王 健, 张思炯 等. 渐变折射率波导传播特性微扰计算的代数递推公式 [J]. *光学学报*, 2002, 22(1): 24~29
- 5 R. Szipöcs, A. Köhási-Kis. Theory and design of chirped dielectric laser mirrors [J]. *Appl. Phys. B*, 1997, 65: 115~135
- 6 Bertrand G. Bovard. Rugate filter theory: an overview [J]. *Appl. Opt.*, 1993, 32(28): 5427~5442
- 7 D. A. Linkens, M. F. Abbod, J. Metcalfe *et al.*. Modeling and fabrication of optical interference rugate filters [J]. *ISA Transactions*, 2001, 40: 3~16