

# 采用新型混合材料的多波长激光减反射膜的研制

杨永亮 付秀华 刘国军 李美萱 杨道奇

(长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022)

**摘要** 针对激光致盲武器的特殊要求,借助 Macleod 和 TFCalc 软件,选择 H4 和 YbF<sub>3</sub> 作为高低折射率材料进行膜系优化设计,采用电子束真空镀膜的方法并加以离子辅助沉积技术,通过正交矩阵实验对材料的工艺参数进行调整和优化,在蓝宝石基底上,制备了符合要求的宽带增透膜。镀膜后的蓝宝石基片在 532、808、905、980 和 1064 nm 波长处的透射率大于 97%,中红外波段 3~5 μm 的平均透射率大于 92%。通过内保护层技术的引入,进一步提高了膜层的激光损伤阈值。该薄膜可以同时满足多个激光波长的使用要求,拓宽了其应用范围,降低了使用成本。

**关键词** 薄膜;减反射膜;激光损伤阈值;离子辅助沉积;内保护层

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.1007002

## Study and Fabrication of Multi-Wavelength Laser Antireflection Film Using New Mixed Material

Yang Yongliang Fu Xiuhua Liu Guojun Li Meixuan Yang Daoqi

(College of Opto-Electronic Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

**Abstract** With the purpose of meeting the special requirement of laser blinding weapons, choosing H4 as the material of high refractive index and YbF<sub>3</sub> as the material of low refractive index, the film system is designed and optimized with the help of Macleod and TFCalc softwares. By adopting electron beam vacuum depositing method with the aid of ion assistant deposition technology, as well as using orthogonal matrix tests to adjust and optimize technological parameters of the materials, antireflection (AR) coatings on the substrate of sapphire to meet the demand are deposited. The transmittances at 532, 808, 905, 980 and 1064 nm are greater than 97%, and it makes the average transmittance over 92% in the 3~5 μm band. The laser induced damage threshold (LIDT) of AR coatings is further increased by adding inner barrier layer. This film can satisfy the requirement of many laser wavelengths at the same time, widening the range of its application and reducing the costs.

**Key words** thin films; antireflection coatings; laser induced damage threshold; ion assistant deposition; inner barrier layer

**OCIS codes** 310.1210; 140.3360; 310.1860; 310.6860

## 1 引 言

激光致盲武器是以激光器为中心,配以侦察/告警定位、精密瞄准跟踪等装置组成的光电对抗武器系统。激光致盲是用相当能量的激光,伤害人眼、破坏光电器件和光学系统,实施软杀伤,使其丧失作战能力。对人眼损伤的程度取决于激光器的各项参数,主要有激光波长、激光输出功率等。各种波长激

光中,以 0.532 μm 的蓝绿激光对人眼的伤害程度最大<sup>[1]</sup>,相对来说,波长 0.4~1.4 μm 的激光都能对人眼造成较大伤害。为了减小探测器镜头对 0.532~1.064 μm 范围内多个激光波长的光能反射损失,同时增加 3~5 μm 波段的光能透射率,采用新型混合材料研制了具有较高激光损伤阈值(LIDT)的多波长激光减反射膜,该薄膜可以在不同

收稿日期: 2011-05-27; 收到修改稿日期: 2011-06-29

基金项目: 国家重点实验室基金(9140c3104030902)资助课题。

作者简介: 杨永亮(1984—),男,博士研究生,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: singlyangyongliang@126.com

导师简介: 付秀华(1963—),女,博士,教授,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: goptics@126.com(通信联系人)

激光波长下使用,拓宽了其应用范围,降低了使用成本。国内外对于单波段激光滤光膜<sup>[2,3]</sup>、双波段激光滤光膜<sup>[4]</sup>等都进行了多方面的研究,但是采用新型混合材料研制具有较高激光损伤阈值的多波长激光减反射膜的报道还比较少见。本文借助 Macleod 和 TFCalc 软件,选择新型混合材料 H4 和 YbF<sub>3</sub> 作为高低折射率材料,通过正交矩阵实验对材料的工艺参数进行调整和优化,制备出符合要求的宽带增透膜。

## 2 技术要求

根据激光武器的工作范围,其具体光谱参数如表 1 所示。

表 1 膜系设计参数

Table 1 Design specification of coating

Wavelength /nm	Transmission /%
(532±5)	>97
(808±5)	
(905±5)	
(980±5)	
(1064±5)	
3000~5000	>92 (average)

本膜系要求在表 1 的激光波长处高透射且有较高的激光损伤阈值,同时要求 3~5 μm 的平均透射率大于 92%。与以往的普通宽带增透膜<sup>[5~7]</sup>相比,无论在材料的选择、膜系设计还是薄膜制备方面都有很大的难度。

## 3 材料的选择

材料的选择主要考虑其透明区、吸收、膜层间的匹配以及膜层与基底之间的匹配。对于激光薄膜,

表 2 正交矩阵实验数据

Table 2 Data of orthogonal matrix tests

Run	Deposition rate	Substrate temperature	Vacuum	Refractive index of H4 (λ=550 nm)	Refractive index of YbF <sub>3</sub> (λ=550 nm)
1	—	—	+	2.174	1.512
2	+	—	—	2.197	1.514
3	—	+	—	2.206	1.517
4	+	+	+	2.241	1.522

表 3 正交矩阵的具体参数

Table 3 Specific parameters of orthogonal matrix

	Deposition rate / (nm/s)	Substrate temperature / °C	Vacuum / (10 <sup>-2</sup> Pa)
—	0.1	200	1.0
+	0.4	300	0.3

还要考虑材料的激光损伤阈值。

在可见光、近红外以及中红外波段常用的高折射率材料有 ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 H4 等,H4 主要成分是氧化钛和氧化镧,并含有微量的钴、铬、铜、铁、钒,沉积温度约为 2200 °C,其透明区为 0.36~7.00 μm。与之匹配的低折射率材料有 MgF<sub>2</sub> 和 YbF<sub>3</sub>。

电子束加热蒸发的氧化锆的折射率明显低于 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 H4 的折射率,而且 ZrO<sub>2</sub> 薄膜放于空气中会吸收水分<sup>[8]</sup>,从而使 ZrO<sub>2</sub> 多层膜的反射率和透射率光谱产生变化,大大降低了膜层的光谱稳定性。实验发现 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的激光损伤阈值低于 H4<sup>[9,10]</sup>。最终选择 H4 作为高折射率材料。

MgF<sub>2</sub> 和 YbF<sub>3</sub> 均有较高的激光损伤阈值,但 MgF<sub>2</sub> 在沉积的过程中容易产生喷点,而且 MgF<sub>2</sub> 薄膜具有很高的张应力,较厚的 MgF<sub>2</sub> 薄膜比 YbF<sub>3</sub> 更容易脱膜,故选择 YbF<sub>3</sub> 作为低折射率材料。

## 4 工艺参数的确定及材料折射率的计算

对于光学薄膜而言,最重要的是材料的光学特性。通常膜层材料的光学常数是基底温度、沉积速率和真空度等工艺参数的函数,即同一材料在不同工艺条件下的光学常数也不同。因此在膜系设计之前,必须确定材料的光学常数。

### 4.1 沉积工艺的确定

以各工艺参数对折射率的影响作为主线,并做正交矩阵实验来获得最佳的工艺参数。具体的矩阵形式如表 2 所示,相应的参数在表 3 中给出。实验过程中保持离子源的参数不变。

通过对表 2 正交矩阵中实验数据的计算<sup>[11]</sup>,可知在一定的工艺参数范围内,随着基底温度和真空度的升高及沉积速率的增大,H4 和 YbF<sub>3</sub> 的折射率都有升高的趋势,即适当提高基底温度和真空度、增大沉积速率,有利于获得较高折射率的 H4 和 YbF<sub>3</sub>,反之亦然。

在沉积 H4 的过程中发现,当 H4 的沉积速率为 0.4 nm/s 时,膜层有吸收,查阅资料表明,这是由电子枪功率过高时氧化物失氧造成的。因此选择减慢沉积速率并向真空室内充入 6 sccm(1 sccm 为标准状态即 0 °C,101.325 kPa 时 1 mL/min)的高纯 O<sub>2</sub>,这样得到的 H4 膜层的吸收现象有了明显改善,但当沉积速率降低为 0.1 nm/s 时,得到的 H4 的折射率偏低。经过多次实验,最后确定 H4 的沉积速率为 0.3 nm/s,充氧量为 6 sccm 时,膜层无吸收且有较高的折射率。

沉积 YbF<sub>3</sub> 时,当基底温度为 300 °C、沉积速率

为 0.4 nm/s 时,膜层有较大的应力,当膜层厚度大于 1 μm 时有脱膜现象。当沉积速率为 0.1 nm/s、基底温度为 200 °C 时,无脱膜现象,但膜层放于空气中一段时间,光谱曲线有一定量的漂移。原因是 YbF<sub>3</sub> 沉积速率低时,其热蒸发粒子具有相对较低的动能,使膜层存在大量的针孔,薄膜不够致密<sup>[12]</sup>。多次实验后,得到 YbF<sub>3</sub> 的沉积速率为 0.2 nm/s 时的膜层的应力较小且膜层相对致密。综上所述以及考虑到设备的稳定性,最后得到的工艺参数如表 4 所示。

表 4 最终的工艺参数

Table 4 Final technological parameters

	Deposition rate /(nm/s)	Substrate temperature /°C	Vacuum /(10 <sup>-3</sup> Pa)	Flow of O <sub>2</sub> /sccm
H4	0.3	250	8	6
YbF <sub>3</sub>	0.2		3	0

#### 4.2 材料折射率的计算

图 1 给出了厚度为 2 mm 的蓝宝石基片的光谱透射率曲线,并利用分光光度法得到其色散曲线如图 2 所示。为了进一步得到沉积材料的折射率,在上述工艺条件下在蓝宝石基底上沉积一定厚度的 H4 和 YbF<sub>3</sub>,分别测试其透射率曲线。将蓝宝石基片的光谱透射率曲线和镀膜后的透射率曲线导入 Macleod 膜系设计软件,并选择测试波长范围内的透射率曲线的峰谷值点。得到的 H4 和 YbF<sub>3</sub> 的色散曲线分别如图 3 和图 4 所示。

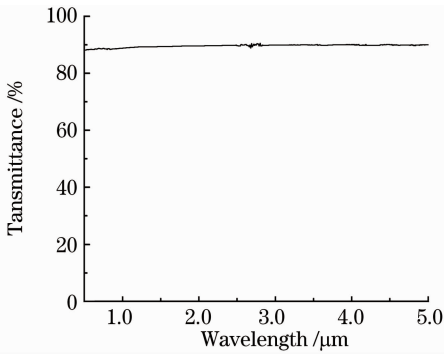


图 1 蓝宝石基片的光谱透射率曲线

Fig. 1 Transmittance curve of sapphire substrate

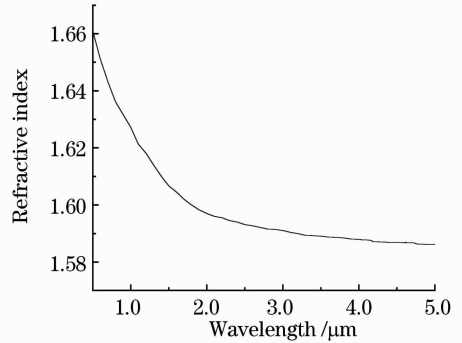


图 2 蓝宝石基片的色散曲线

Fig. 2 Dispersion curve of sapphire substrate

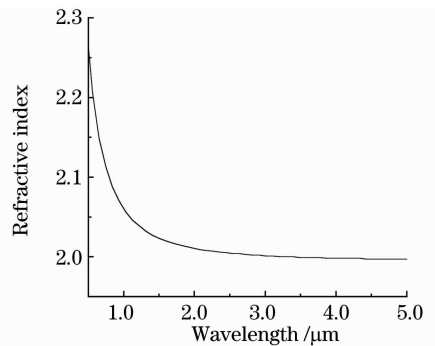


图 3 H4 的色散曲线

Fig. 3 Dispersion curve of H4

### 5 膜系设计和薄膜制备

膜系设计主要考虑以下问题:1)为了降低单层膜的控制误差,膜系优化过程中避免极薄层的出现;2)YbF<sub>3</sub> 膜层不宜过厚,以免应力集中产生膜层龟裂或脱膜等;3)总的层数不宜过多,以减少累积误差;4)减少敏感层的出现,以避免小的膜层厚度误差

对光谱曲线有较大的影响。

针对设计要求,不考虑基底的背面反射,选择 Sub|HLHLHL|Air 作为初始膜系,其中 Sub 为蓝宝石基底,Air 为入射介质空气,H 和 L 分别代表 1/4 波长的光学厚度的 H4 和 YbF<sub>3</sub>,参考波长为 400 nm。将创建的材料色散数据导入 TFCalc 膜系设计软件中,将 H4 和 YbF<sub>3</sub> 作为添加材料,并在

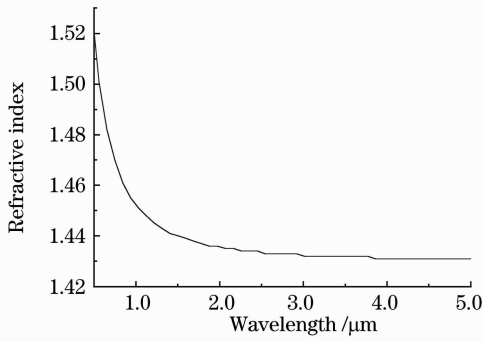


图 4 YbF<sub>3</sub> 的色散曲线

Fig. 4 Dispersion curve of YbF<sub>3</sub>

Targets-continuous 界面输入优化目标, 利用 Needle Optimization 组件进行自动优化, 开始优化的过程中会有厚度为零的层出现, 删除零层, 并合并与零层相邻的两层, 初步得到的膜系为 |0.32H 0.97L 0.89H 0.76L 1.43H 0.66L 1.25H 1.08L 0.80H 1.21L 1.01H 0.50L 0.89H 0.05L 0.36H 0.42L 0.74H 0.17L 0.93H 0.61L 1.30H 1.99L 0.73H 0.90L 0.63H 0.75L 0.49H 0.77L 0.61H 0.97L 0.33H|. 其理论透射率曲线如图 5 所示。

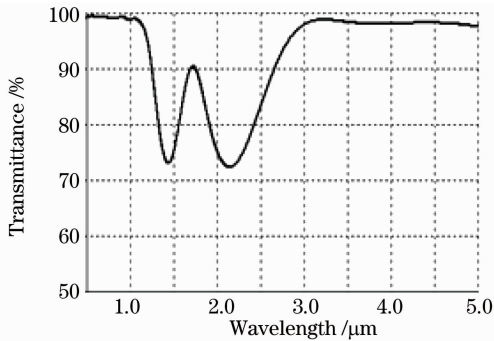


图 5 利用 TFCalc 设计的膜系的透射率曲线

Fig. 5 Transmittance curve of the film system designed by TFCalc software

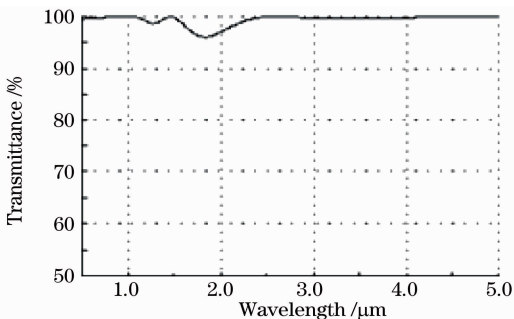


图 6 利用 Macleod 设计的膜系的透射率曲线

Fig. 6 Transmittance curve of the film system designed by Macleod software

由图 5 可以看出, 透射率满足设计要求。但膜系中, 有光学厚度为 0.05L (物理厚度为 3.17 nm)

和 4.17L (物理厚度为 264.2 nm) 的膜层出现, 对于 3.17 nm 的厚度设备控制误差很大, 而厚度为 264.2 nm 的 YbF<sub>3</sub> 又会产生很大的应力。考虑到设备的控制精度又为了避免 YbF<sub>3</sub> 的应力集中, 将薄层的厚度改为 10 nm, 厚层的厚度减去 2L, 将该膜系导入 Macleod 膜系设计软件, 利用 Lock 组件对修改后的这两层膜的厚度进行锁定, 并利用 Simplex 组件对膜系进一步优化, 同时考虑膜层的敏感度, 最后得到的膜系为 |0.26H 1.03L 0.29H 1.18L 0.31H 0.37L 0.46H 0.77L 0.27H 1.09L 0.44H 1.04L 0.54H 0.25L 1.36H 0.42L 0.74H 2.17L 0.95H 0.63L 1.35H 1.97L 0.73H 0.90L 0.53H 0.78L 0.50H 0.77L 0.61H 0.71L 0.43H|. 其理论透射率曲线如图 6 所示。可以看出, 该膜系的透射率曲线满足设计要求, 且没有极薄层和较厚的 YbF<sub>3</sub> 层出现。

薄膜制备是在国产 900 型双枪真空镀膜机上完成的, 设备配有考夫曼离子源、双探头的 IC/5 石英晶体膜厚控制仪和光控装置。

考虑到基底表面对激光损伤阈值的影响, 镀膜前用 PGI-1240 型轮廓仪对其表面进行测试并抛光, 可获得均方根表面粗糙度不大于 0.5 nm 的光滑表面。抛光后的基片首先用丙酮进行清洗, 然后用体积比为 1:1 的无水乙醇和无水乙醚混合液擦拭。然后放入真空室, 利用优化后的沉积工艺进行薄膜制备。

## 6 测试结果与分析

### 6.1 光谱特性的测试

用岛津分光光度计 UV-3150、岛津傅里叶红外光谱仪 Varian 660-IR 分别对 500~1100 nm 波段和 3~5 μm 波段范围进行测试, 结果如图 7(a) 和图 8(a) 所示。

从图 7(a) 可以看出 560 nm 波长附近有一很大的次峰。利用 Macleod 软件进行模拟分析, 可知次峰是由 H4 和 YbF<sub>3</sub> 沉积过程中的累积误差及材料折射率的非均匀性造成的。

进一步修正 H4 和 YbF<sub>3</sub> 的晶控 Tooling 值以及改变挡板的开关速度, 并将装有 H4 的坩埚数目由 2 个增加到 8 个, 以减小蒸发角度对折射率非均匀性的影响。实验后的测试曲线如图 7(b) 和图 8(b) 所示。从图 7(b) 可以看出次峰基本消除, 红外波段的平均透射率也有所提高。用相同的工艺对基片的另一面进行镀制, 得到的实际透射率曲线如图 7(c) 和图 8(c) 所示。图 8(c) 曲线在 4.25 μm 处有波纹, 这主要是由空气中的 CO<sub>2</sub> 吸收引起的。

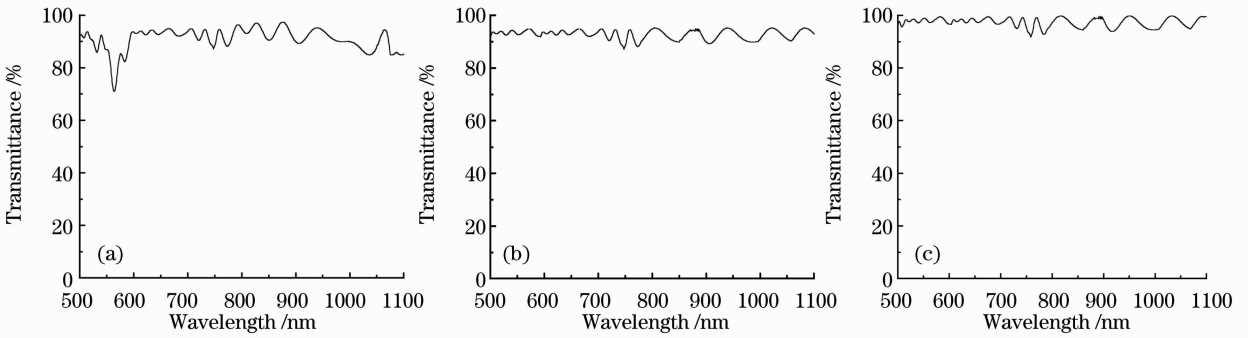


图7 500~1100 nm波段的实测透射率曲线

Fig.7 Measured transmittance curves in 500~1100 nm band

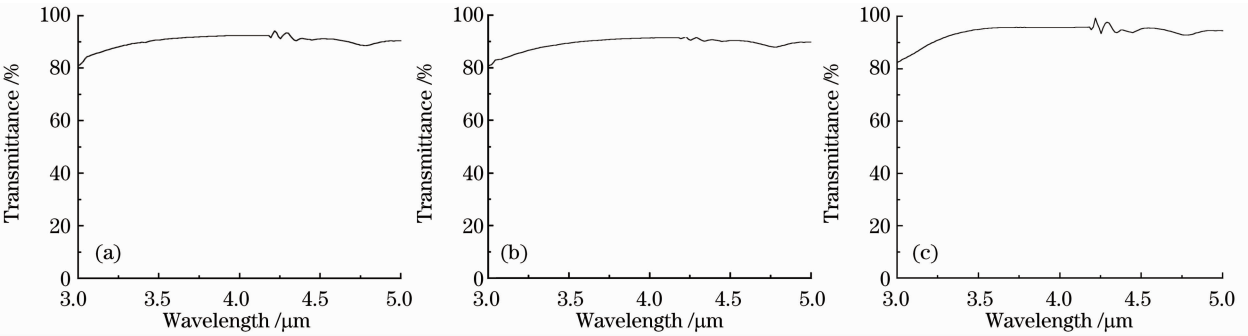


图8 3~5 μm波段实测透射率曲线

Fig.8 Measured transmittance curves in 3~5 μm band

## 6.2 激光损伤阈值的测试

损伤阈值的测量采用 1-on-1 方式,即激光只照射到光学元件表面没有被激光辐照过的地方。由于激光损伤实验是破坏性的,因此只选择对 532 nm 和 1064 nm 进行测试。激光器选用 Nd:YAG 激光器,波长为 1064 nm,脉冲宽度为 10 ns,频率为 10 Hz,倍频后获得 532 nm 的激光。经过多次测量,比较典型的激光损伤概率结果如图 9 和图 10 所示,利用最小二乘法做直线拟合,可得到零激光损伤概率的激光损伤阈值。由于损伤阈值的测试具有一定的不确定性,表 5 给出了不同基片上的 3 组拟合结果。这样得到的平均值会更接近真实值。

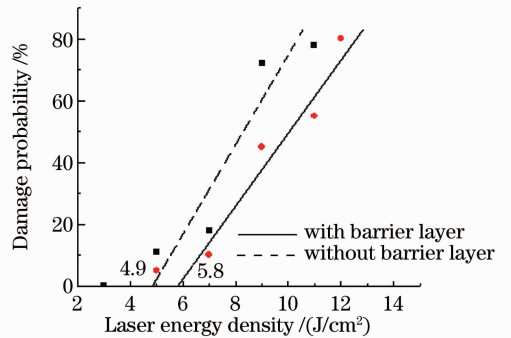


图 10 532 nm 激光损伤概率

Fig.10 Laser damage probability of 532 nm

通过实验发现,采用内保护层技术<sup>[13]</sup>可获得较高的损伤阈值。具体方法为:选择与基底折射率很接近且具有高激光损伤阈值的 M1 作为内保护层,沉积厚度为 200 nm。M1 主要成分是锆和氧化铝,并含有微量的钴、铬、铜、铁、锰。沉积温度约为 2100 ℃,在可见光及近、中红外波段有良好的光学特性,其透明区为 0.3~9.0 μm。加内保护层后的激光损伤概率结果也在图 9 和图 10 中示出,表 6 给出了不同基片上的 3 组拟合结果。

从表 6 可以看出,532 nm 波长处激光损伤阈值提高了约 21%,1064 nm 波长处激光损伤阈值提高了约 26%,这是因为内保护层的沉积减小了基底表

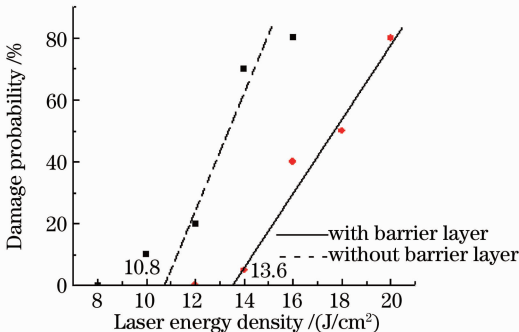


图 9 1064 nm 激光损伤概率

Fig.9 Laser damage probability of 1064 nm

面缺陷。另外,随着波长的减小,激光损伤阈值在降低,原因是消光系数随波长减小而增大,从而导致膜层表面缺陷在短波长作用下会比长波长作用下吸收更多的光子能量而转化成热破坏的能量,使膜层更易于遭受破坏<sup>[14]</sup>。

表 5 无内保护层的激光损伤阈值  
Table 5 LIDT without barrier layer

Laser wavelength /nm	LIDT /(J/cm <sup>2</sup> )	Average (J/cm <sup>2</sup> )
532	4.9	4.87
	5.4	
	4.3	
1064	10.8	10.93
	12.1	
	9.9	

表 6 加内保护层后的激光损伤阈值  
Table 6 LIDT after adding inner barrier layer

Laser wavelength /nm	LIDT /(J/cm <sup>2</sup> )	Average /(J/cm <sup>2</sup> )
532	5.8	5.83
	6.4	
	5.3	
1064	13.6	13.77
	14.9	
	12.8	

## 7 结 论

选择新型混合材料 H4 和 YbF<sub>3</sub> 作为高低折射率材料,通过正交矩阵实验对工艺参数进行优化和改进,利用 Macleod 和 TFCalc 软件进行设计和分析,最后选择 M1 作为内保护层,制备出了具有较高激光损伤阈值和较高透射率的激光红外增透膜,该薄膜基本满足使用要求。但对于大功率的激光武器,激光损伤阈值还是相对较低,所以研制新材料和新工艺进一步提高激光损伤阈值是今后研究的重点。

## 参 考 文 献

- Fu Wei. Laser blinding weapons(1)—laser blinding principle[J]. *Ordnance Industry Automation*, 2003, **22**(6): 22  
付 伟. 激光致盲武器(1)——激光致盲原理[J]. *兵工自动化*, 2003, **22**(6): 22
- Jianke Yao, Weiqiang Zeng, Zhengxiu Fan *et al.*. Laser-induced damage of high reflectors for Ti:sapphire laser system[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(12): 724~726
- Huang Changgang, He Zhibing, Wang Chaoyang *et al.*. Progress in laser reflective film with high damage threshold[J]. *Materials Review*, 2006, **20**(z2): 309~311  
黄常刚, 何智兵, 王朝阳 等. 反应磁控溅射制备高阈值激光反射

- 膜的研究进展[J]. *材料导报*, 2006, **20**(z2): 309~311
- Huang Qiang, Wang Lixi, Zhang Qitu. Design of double wavelength reflective multi-layer[J]. *Optical Technique*, 2007, **33**(s): 147~151  
黄 强, 王丽熙, 张其土. 双波段激光防护多层反射膜的设计[J]. *光学技术*, 2007, **33**(s): 147~151
- Shi Peng, Fu Xiuhua, Sun Yan *et al.*. Design and fabrication of double wavelength laser protective infrared antireflection coatings[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(4): 0407003  
石 澎, 付秀华, 孙 岩 等. 双波段激光防护红外减反膜的研制[J]. *中国激光*, 2011, **38**(4): 0407003
- He Caimei, Fu Xiuhua, Sun Yulin *et al.*. Study and fabrication of multi-band laser filter film[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(6): 1550~1554  
贺才美, 付秀华, 孙钰林 等. 多波段激光滤光膜的研制[J]. *中国激光*, 2009, **36**(6): 1550~1554
- Yu Tianyan, Zhu Furong, Liu Dingquan *et al.*. Design and deposition of broadband IR antireflection coatings on ZnS lenses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(2): 270~273  
于天燕, 朱福荣, 刘定权 等. 硫化锌透镜中波长红外宽带增透膜的研制[J]. *光学学报*, 2005, **25**(2): 270~273
- Zhong Disheng. Vacuum Coating [M]. Shenyang: Liaoning University Press, 2001. 278~288  
钟迪生. 真空镀膜 [M]. 沈阳: 辽宁大学出版社, 2001. 278~288
- Liu Chunling, Wang Chunwu, Wang Guangde *et al.*. Process investigation of H4 thin film prepared by electron beam evaporation and application on laser diodes cavity coatings[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(12): 3140~3144  
刘春玲, 王春武, 王广德 等. 电子束蒸镀 H4 膜工艺及其在 808 nm 激光器腔面膜上的应用[J]. *中国激光*, 2010, **37**(12): 3140~3144
- Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu *et al.*. Modern Optical Thin Film Technology[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 338~343  
唐晋发, 顾培夫, 刘 旭 等. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006. 338~343
- Xu Junqi, Hang Lingxia, Xui Yingxue. Development of non-hydrogen DLC antireflective films by unbalanced magnetron sputtering (UBMS) process [J]. *Vacuum*, 2005, **42**(5): 130~133  
徐均琪, 杭凌侠, 惠迎雪. 非平衡磁控溅射无氢 DLC 增透膜的研制[J]. *真空*, 2005, **42**(5): 130~133
- Zhang Yaoping, Xu Hong, Ling Ning *et al.*. Influence of the rate for YbF<sub>3</sub> on surface fault about infrared and laser coating[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, **17**(7): 1019~1022  
张耀平, 许 鸿, 凌 宁 等. YbF<sub>3</sub> 沉积速率对红外激光薄膜表面缺陷的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2005, **17**(7): 1019~1022
- Pan Feng, Chen Songlin, Li Haibo *et al.*. Laser-induced damage of 1064 nm antireflection/532 nm high-reflection bichromatic coatings[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2011, **23**(1): 75~78  
潘 峰, 陈松林, 李海波 等. HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 双色膜在 1064 nm 和 532 nm 激光辐照下的损伤特性[J]. *强激光与粒子束*, 2011, **23**(1): 75~78
- Zhou Ming, Zhao Yuan'an, Li Dawei *et al.*. Laser damage of optical film with the combined irradiation of 1064 nm and 532 nm pulse[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(11): 3050~3054  
周 明, 赵元安, 李大伟 等. 1064 nm 和 532 nm 激光共同辐照薄膜的损伤[J]. *中国激光*, 2009, **36**(11): 3050~3054