

溶胶凝胶 ZrO_2/SiO_2 宽带减反膜的制备与性能沈斌^{1,2*}, 张旭¹, 熊怀¹, 李海元¹, 谢兴龙^{1,2}¹中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光物理重点实验室, 上海 201800;²中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049

摘要 采用溶胶凝胶法制备得到以正丙醇锆和正硅酸乙酯为前驱体的 ZrO_2 和 SiO_2 溶胶, 通过 TFCalc 光学薄膜软件模拟了 ZrO_2/SiO_2 三层“宽 M 型”基频二倍频减反膜, 并使用提拉法制备得到了该均匀膜层。三层减反膜在 527 nm 和 1053 nm 处的透过率约为 99.5%, 且透过率大于 99% 的波长范围均超过 150 nm。经热处理后的膜层表面均方根粗糙度为 1.34 nm, 表面平整性良好; 并运用 1-on-1 激光损伤阈值测试方法测得该减反膜的零几率激光损伤阈值达到 $36.8 J \cdot cm^{-2}$ (1064 nm, 10.7 ns)。

关键词 材料; 溶胶凝胶; 减反膜; ZrO_2/SiO_2 ; 双波长

中图分类号 O484.4 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/AOS221964

1 引言

采用溶胶凝胶法制备化学膜作为高功率激光装置中的关键支撑技术之一得到了重要应用。在惯性约束聚变激光装置的终端靶场系统中有大量的光学元件需要运用到溶胶凝胶化学膜, 包括靶镜、防溅射板、光束采样光栅等玻璃元件及 KDP/DKDP 晶体元件^[1-3]。KDP/DKDP 晶体主要作为倍频转换的非线性光学元件, 是高功率激光系统中唯一需要同时以非常高的效率传输混合波长光的光学元件^[4]。因此, 需要通过在该类元件上涂制倍频系列化学减反膜, 实现高激光损伤阈值的同时尽可能得到倍频高增透效果, 最终在使用的过程中减少终端元件造成的系统能量损耗。

高功率激光系统中的部分光学元件需要涂制多波段减反膜, 国内外科研人员开展了许多基于氧化硅材料膜层的宽带减反膜研究。Belleville 等^[4-6]通过提拉法或旋涂法在晶体上涂制双层宽带减反膜后, 应用在法国兆焦耳激光装置 (LMJ)、美国国家点火装置 (NIF)、我国神光系列等大型激光装置上。Sun 等^[7]采用溶胶凝胶法制备了折射率为 1.13~1.30 的 SiO_2 -ORMOSIL 双层宽带减反膜, 实现了两个波段的增透兼顾。然而, 通过高折射率膜层 ZrO_2 结合 SiO_2 进行多层双波长宽带减反膜的研究并不多。同时, 溶胶凝胶法制得的 ZrO_2 膜层的损伤阈值较高, 可以与低折射率膜层匹配制备多层高反膜, 在高功率激光器上有一定的应用前景^[8]。

本文在现有应用于神光 II 装置晶体元件的 SiO_2 膜层的基础上^[6], 通过溶胶凝胶法以正丙醇锆为前驱体、乙醇为溶剂、氨水为催化剂制备得到了多分散的 ZrO_2 溶胶。运用 TFCalc 软件设计了 $ZrO_2/SiO_2/SiO_2$ 三层“宽 M 型”基频二倍频减反膜, 在实验中通过调整 ZrO_2 膜层的折射率得到了膜系适配的折射率组合。组合膜层的均匀性、光学性能和激光损伤性能指标优异, 尤其是基频二倍频减反性能的提升将有助于减少高功率激光装置靶场终端元件的能量损耗。

2 实验

2.1 溶胶的制备

使用化学试剂正丙醇锆、乙醇、二甘醇、氨水按物质的量比为 1:1:2.5:0.08 进行溶胶制备, 依次加入广口瓶中进行搅拌后发生水解缩聚反应, 在室温下搅拌 4 h 并静置 2 d 后放入 50 °C 烘箱进行陈化 3 d, 得到淡黄色碱性的 ZrO_2 溶胶。

SiO_2 防潮膜 (SiO_2 -MR) 和 SiO_2 减反膜 (SiO_2 -AR) 初始溶胶的制备以本文课题组现有的 SiO_2 溶胶制备工艺^[6,9]为基础。 SiO_2 -MR 溶胶以化学试剂甲基三乙氧基硅烷、乙醇、去离子水按体积比为 3.2:4.55:1 进行制备, 并通过一定时间的蒸馏反应后得到无色透明的 SiO_2 -MR 溶胶。 SiO_2 -MR 溶胶使用前用正丁醇及乙醇溶剂进行稀释后用于膜层制备。

在室温条件下将正硅酸乙酯、氨水、水、聚乙二醇、乙醇按 1:0.9:2:0.08:34.2 的物质的量比进行混合,

收稿日期: 2022-11-10; 修回日期: 2023-01-11; 录用日期: 2023-02-06; 网络首发日期: 2023-03-09

基金项目: 国家自然科学基金 (12074399)、中国科学院战略性先导科技专项 A 类 (XDA25020305)

通信作者: *bingo2011@siom.ac.cn

然后在冰水和室温环境下分别搅拌若干小时;搅拌完成后,在 50 °C 条件下陈化 7 d,然后采用回流除去碱性催化剂后得到 SiO₂-AR 溶胶。SiO₂-AR 溶胶再用乙醇溶剂进行稀释得到适当浓度的稳定涂膜溶液用于膜层制备。

2.2 膜层的制备

K9 基片的折射率约为 1.52(在 633 nm 处),与 KDP 晶体的折射率相近^[10-11]。选用尺寸为 $\varphi 35 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ (φ 为直径)的 K9 片涂膜后进行膜层的光学性能、表面粗糙度、激光损伤阈值等性能的测试;选用尺寸为 $\varphi 25.4 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ 的硅片涂膜后进行膜层的折射率测试。将涂膜基片表面通过无水乙醇润湿的无尘擦净布清洁干净,然后使用自制浸渍提拉涂膜机进行提拉法涂膜。三层膜的底层膜、中间层膜和表层膜的涂膜液分别为 ZrO₂ 溶胶、SiO₂-MR 溶胶和 SiO₂-AR 溶胶。将擦拭干净的 K9 基片以一定的速度浸渍于 ZrO₂ 溶胶中,以约 $14 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的提拉速度将 K9 基片从涂膜液中取出,静置一段时间后于 160 °C 的烘箱内热处理 12 h 得到底层膜。以同样的方式分别涂制 SiO₂-MR 和 SiO₂-AR 膜层,其提拉速度分别约为 $14 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$,并均在 140 °C 条件下热处理 12 h。同时,采用提拉法制备底层和表层分别为 SiO₂-MR 和 SiO₂-AR 膜层的双层膜用于性能比较,膜层的提拉速度分别约为 $14 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$,并分别在 140 °C 和 160 °C 条件下热处理 12 h。

2.3 性能测试

采用 PerkinElmer 公司的 Lambda 900 紫外可见光谱仪测试涂膜基片 300~1100 nm 的透过率及膜层均匀性;使用 SOPRALAB 公司生产的 GES-5E 椭圆偏振光谱仪测试膜层的折射率;采用 ZYGO 公司生产的 Nomad™ 3D 表面轮廓仪测量 K9 基片及涂覆膜层的表面粗糙度;采用 Hitachi 公司生产的 SU8020 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察膜层的截面形貌;使用 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 HD88 物理吸附仪测试胶体粉末的孔隙特性。在中国科学院上海光学精密机械研究所薄膜光学实验室运用 1-on-1 方法测试了膜层的激光损伤阈值(1064 nm, 10.7 ns),并使用 Leica DM4000 金相显微镜观察了涂膜基片的激光损伤形貌。

3 分析与讨论

3.1 膜系设计

为了实现高功率激光装置中倍频元件光学性能的双波长高增透,在现有 SiO₂-MR 和 SiO₂-AR 膜层的基础上,通过引入高折射率 ZrO₂ 膜层设计了一个非 1/4 波长减反“宽 M 型”膜系。以三层减反膜设计理论^[12-13]为基础,得到了膜系的增透峰顶点不一定与中心波长重合,在 527、1053 nm 处透过率满足要求即可。将现有的折射率 n_1 和 n_2 分别约为 1.2 和 1.42 的 SiO₂-AR 和

SiO₂-MR 膜层作为表层膜和中间层膜,运用薄膜软件 TFCalc 模拟底层膜光学折射率和膜层厚度的变化调整得到了最优的膜系组合,并进行了实验验证。为了兼顾 1053 nm 和 527 nm 波段处的光学性能,经过多次模拟后设定膜层的中心波长为 830 nm,底层膜折射率 n_3 设定为 1.5~1.75,得到不同组合的三层膜系模拟曲线如图 1 所示。从图 1 可以看到,当底层膜的折射率由 1.5 逐渐增大至 1.75 时,组合膜层在 527 nm 波段附近透过率大于 99% 的高增透范围逐渐增大,1053 nm 波段附近的高增透范围先增大后减小。当底层膜的折射率为 1.65 时,组合膜层的双波段增透效果最理想,从表层到内层的各膜层理论厚度分别为 163.48、131.51、121.04 nm。因此,结合 ZrO₂ 膜层的折射率及膜系设计的结果,选取 1.65/1.42/1.2 膜系组合开展后续实验。

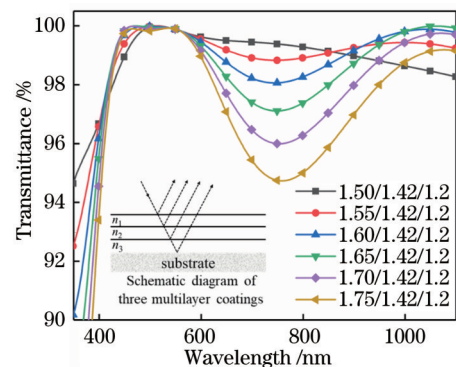


图 1 三层“宽 M 型”减反膜的模拟曲线

Fig. 1 Simulation curves of three-layer "wide M-type" antireflective film

3.2 ZrO₂ 膜层的折射率

将涂制于硅片上的 ZrO₂ 膜层进行 20~200 °C 的热处理,热处理时间为 12 h,得到 ZrO₂ 膜层在不同温度热处理后的折射率变化如图 2 所示。从图 2(a)中可以看到,放置于 20 °C 干燥柜中未经热处理的 ZrO₂ 膜层的折射率最小,随着热处理温度的升高,ZrO₂ 膜层的折射率逐渐增大。然而,图 2(b)表明了 ZrO₂ 膜层存在一定的吸收,尤其在紫外波段的吸收较大,但不同温度热处理的 ZrO₂ 膜层的吸收系数相近。因此,结合膜系设计得到的折射率组合,以及晶体元件最佳退火温度及现有溶胶膜层热处理工艺^[14-15],实验中 ZrO₂ 膜层的热处理工艺确定为 160 °C/12 h。同时,为了保证底层膜折射率不受中间层膜和顶层膜热处理的工艺影响,将中间层膜和顶层膜的热处理工艺确定为 140 °C/12 h。

3.3 膜层的光学性能

采用提拉法将三层膜依次在 K9 基片上进行涂覆,经热处理工艺后得到的膜层光学性能如图 3 所示。从图 3(a)可以看到,各层膜在 K9 基片上涂制并热处理后得到的透过率曲线形状基本与模拟曲线相近,但在透过率峰值上都略低于模拟曲线,尤其是在短波处存

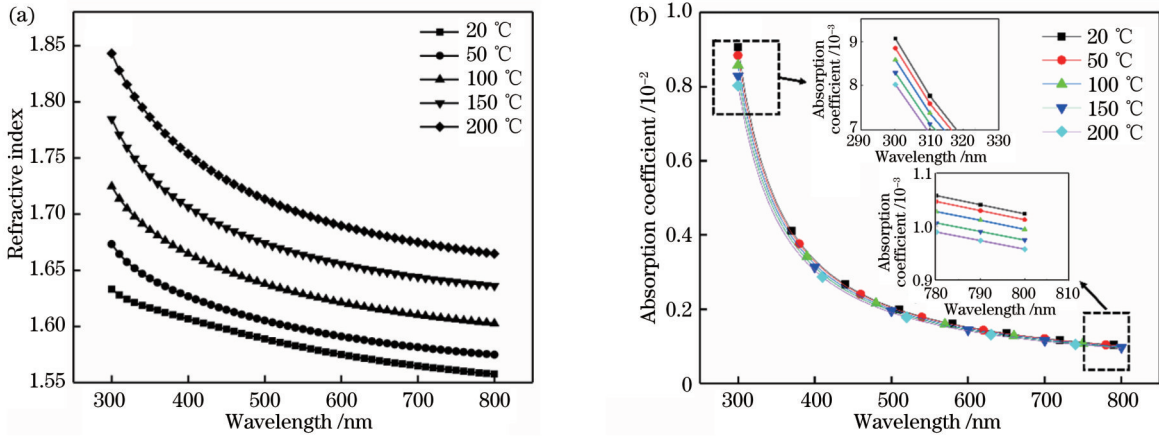


图 2 不同温度热处理的 ZrO₂膜层折射率测试。(a) 折射率; (b) 吸收系数

Fig. 2 Refractive index tests of ZrO₂ film heat treatment at different temperatures. (a) Refractive index; (b) absorption coefficient

在差异。这主要是因为 ZrO₂膜层在紫外波段处的吸收较大,且短波处吸收系数的变化幅度相对较快。然而,热处理后三层“宽 M 型”ZrO₂/SiO₂膜层在 527 nm 和 1053 nm 处的透过率都约为 99.5%。从图 3(b)可以看出,通过在 K9 基片上随机选取区域直径为 19.2 mm 的 P1~P4 区域进行透过率测试后得到的透过率曲线基本一致,表明膜层的均匀性良好。三层“宽 M 型”膜层与双层宽带减反膜的透过率如图 4 所示,可

以看到,双层膜的透过率曲线增透效果比较平滑,经过膜层厚度匹配后双层膜在 500~1055 nm 处的透过率大于 99%,如果膜层厚度有所偏差,在 527 nm 或者 1053 nm 处的透过率就会低于 99%,允许膜层光学厚度的调整偏差仅有 30 nm。然而,三层“宽 M 型”膜层在二倍频和基频处透过率大于 99% 的允许偏差范围分别达到约 150 nm 和 200 nm,双波段宽带增透范围的增加提升了涂膜过程中膜层光学厚度偏差的容错性。

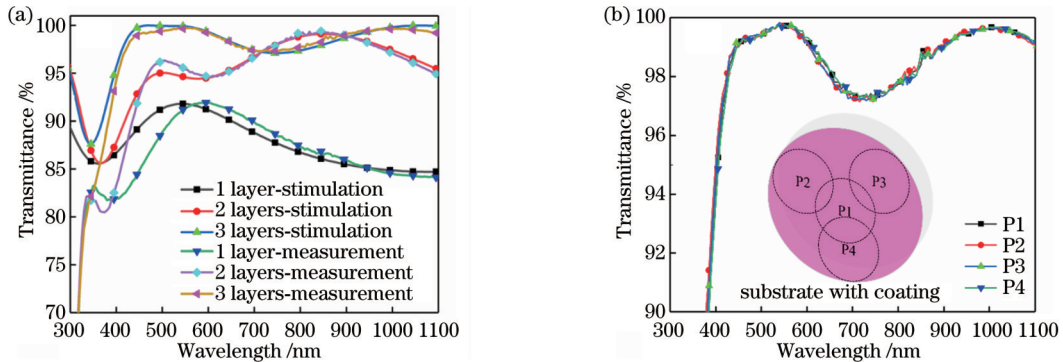


图 3 “宽 M 型”膜层的光学性能。(a) 透过率曲线; (b) 膜层均匀性

Fig. 3 Optical properties of "wide M-type" film. (a) Curves of transmittance; (b) film uniformity

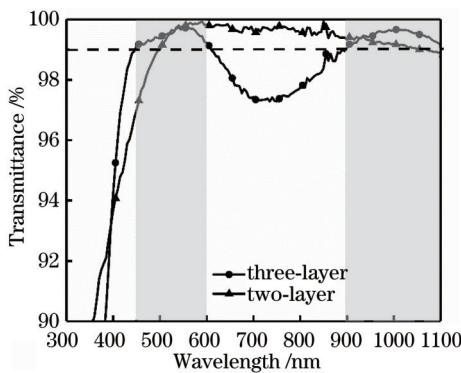


图 4 膜层光学性能的比较

Fig. 4 Comparison of optical properties of films

3.4 膜层的表面形貌

为保证激光系统稳定运行在高通量条件下,并获得理想的光束聚焦质量,光学元件需达到良好的面形精度、表面质量及表面粗糙度指标,经精密加工后的大口径光学元件表面均方根粗糙度小于 2 nm^[16-17]。同时,为了不影响大型激光装置的精密化,减小膜层表面形成的散射对激光装置系统中的光通量、能量损耗、光束质量的影响,元件涂膜后的膜层表面粗糙度需保持稳定。K9 基片上膜层涂膜后的表面粗糙度和依次涂上三层膜层的 SEM 图如图 5、图 6 所示,可以看到,在 K9 基片上涂制 ZrO₂膜层和 SiO₂-MR 膜层并热处理后的膜层表面均方根粗糙度分别为 1.26 nm 和 1.23 nm,均接近于未涂膜裸片的粗糙度。同时,从图 6 中可以

看出,各膜层均由非晶态的溶胶颗粒无规则堆积而成,其中底层 ZrO_2 膜层颗粒和中间层 SiO_2 -MR 膜层颗粒明显小于顶层 SiO_2 -AR 膜层颗粒并且致密性均较大。由比表面及孔径分析仪测试得到的三层凝胶粉末孔隙特性见表 1。 SiO_2 -AR 凝胶粉末的孔径和比表面积最大,由此制备得到的膜层是介孔膜层;而另外两种凝胶粉末可形成的是微孔膜,与 SEM 图中看到的致密层一致。因此,下面两层膜的粗糙度较小,基本与空白基片的表面粗糙度相近,在每一膜层的涂膜过程中,溶胶颗粒对于前一层膜表面粗糙度进行自修复。当涂制 SiO_2 -AR 表层膜并热处理后,膜层的表面均方根粗糙度为 1.34 nm。虽然膜层表面粗糙度因溶胶颗粒的增大而略有升高,但仍能满足激光装置对精密化的要求。热处理后三层膜层的最终厚度约为 340 nm,存在中间

层膜层在涂膜与热处理的过程中已渗透于上下两层膜层的迹象,溶胶粒子的堆积具有无序性。

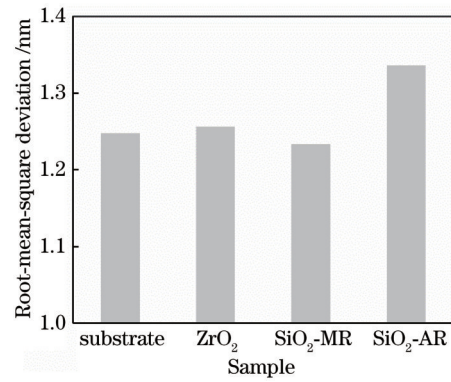


图 5 各膜层的表面粗糙度
Fig. 5 Surface roughness of each film

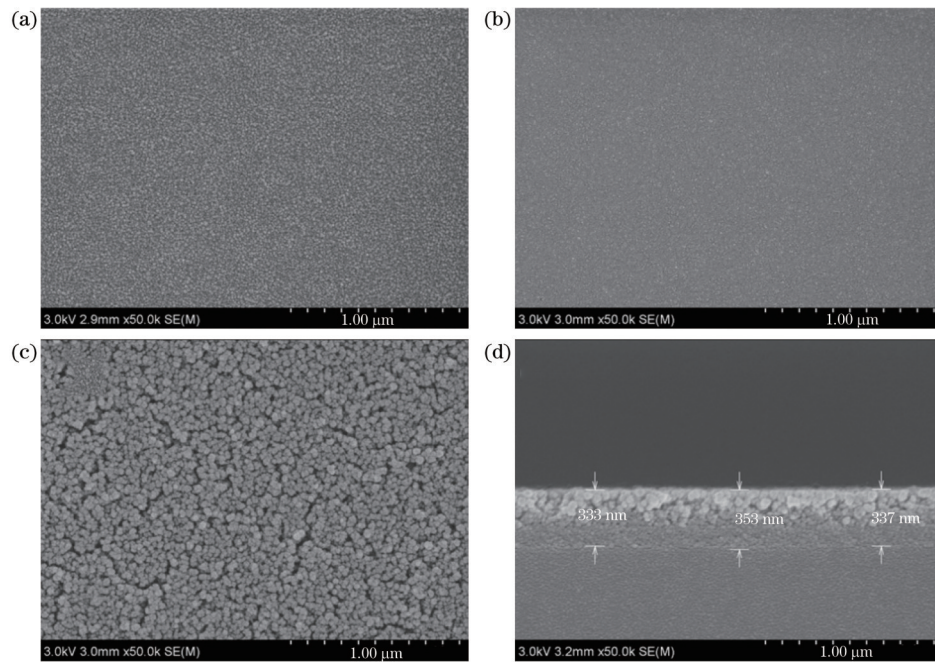


图 6 基底三层减反膜的 SEM 图。(a) ZrO_2 表面;(b) SiO_2 -MR 表面;(c) SiO_2 -AR 表面;(d) 截面图
Fig. 6 SEM images of substrate with three-layer antireflective films. (a) ZrO_2 surface; (b) SiO_2 -MR surface; (c) SiO_2 -AR surface; (d) cross-section

表 1 三种凝胶粉末的孔隙特性
Table 1 Pore characteristics of three gel powders

Sample	Surface area / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore radius / nm	Pore volume / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
ZrO_2	—	1.1384	8×10^{-5}
SiO_2 -MR	—	1.172	7.1×10^{-5}
SiO_2 -AR	297.9048	7.7175	0.574773

3.5 膜层的激光损伤阈值

大型激光装置上使用的各类元器件的激光损伤阈值是一项重要的技术指标,而元器件上的膜层除了需要关注光学性能外,膜层的激光损伤阈值也同样重要^[18-19]。通过 1-on-1 测试方法表征了 K9 基片及涂制不同类型减反膜的激光损伤阈值,结果如图 7 所示,得

到了“宽 M 型”减反膜损伤性能的初始状态。从图 7(a)中可以看到,空白 K9 基片、涂制三层“宽 M 型”减反膜与双层减反膜的 K9 基片的零几率激光损伤阈值分别为 40.9 、 36.8 、 $36.7 J \cdot cm^{-2}$ ($1064 nm$, $10.7 ns$),涂制三层“宽 M 型”减反膜 K9 基片的激光损伤阈值虽然略低于空白 K9 基片,但仍旧表现出了溶胶凝胶薄膜

具有的高损伤特性,与双层减反膜的激光损伤性能相当。因此,引入底层 ZrO_2 膜层并不会影响膜层激光损伤的整体性能。从图 7(c)、7(d)可知,溶胶凝胶膜层

激光损伤形貌特征是以损伤点为中心形成的多个不同半径的同心圆,表明了激光辐照过程中受到热破坏、电场击穿等效应后由表及里的损伤过程。

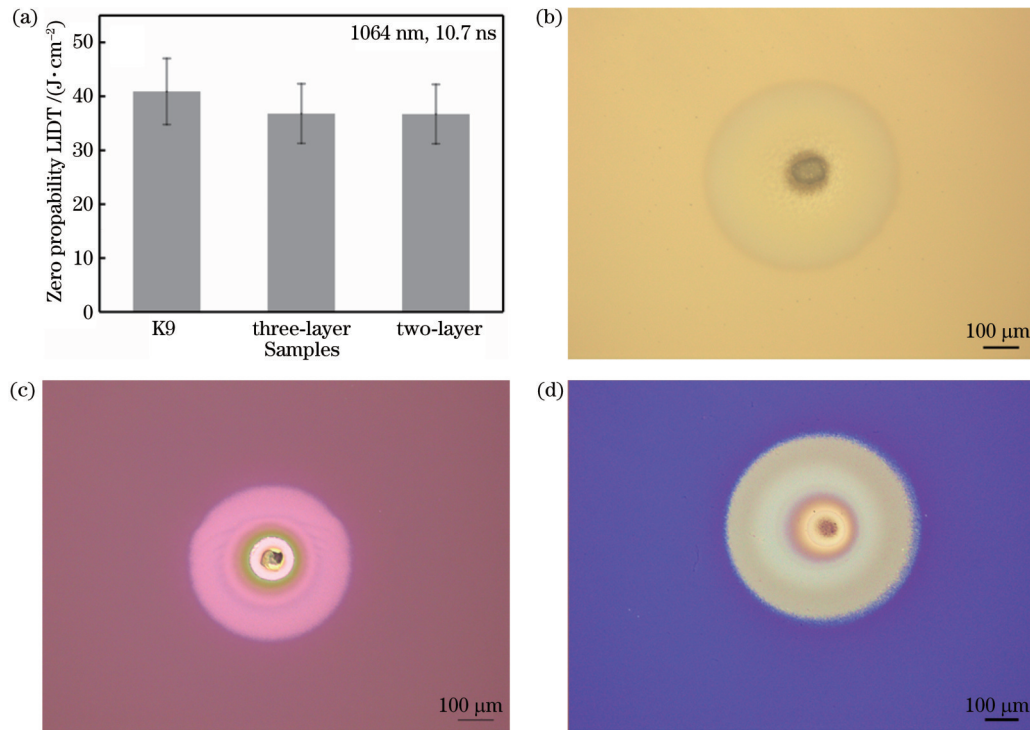


图 7 激光损伤性能。(a)膜层激光损伤阈值;(b)空白 K9 基片损伤形貌;(c)三层膜损伤形貌;(d)双层膜损伤形貌

Fig. 7 Laser damage properties. (a) Laser-induced damage threshold (LIDT) of films; (b) damage morphology of blank K9; (c) damage morphology of three-layer film; (d) damage morphology of two-layer film

4 结 论

采用溶胶凝胶法以正丙醇锆为前驱体制备了 ZrO_2 溶胶,并在本文课题组现有成熟的 SiO_2 溶胶技术的基础上,通过模拟和实验在 K9 基片上制备得到了基频二倍频宽增透的三层 ZrO_2/SiO_2 膜层,该膜层可以很好地兼顾终端倍频元件在 1053 nm 和 527 nm 处的高增透。同时,非表层膜的致密性对组合膜层的激光损伤性能影响较小,膜层具有较好的表面粗糙度和激光损伤性能。通过高折射率和低折射率膜层相结合制备得到的优异性能的双波长宽带减反膜拓宽了适用于高功率装置化学膜材料的选择。未来的工作主要包括关于三层 ZrO_2/SiO_2 膜层在不同环境条件下的稳定性的系统研究,以及通过充分的实验论证对膜层的性能进行的深入研究。

参 考 文 献

- [1] 朱健强,陈绍和,郑玉霞,等. 神光 II 激光装置研制[J]. 中国激光, 2019, 46(1): 0100002.
Zhu J Q, Chen S H, Zheng Y X, et al. Review on development of Shenguang- II laser facility[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(1): 0100002.
- [2] 王铭,郑衍畅,刘正坤,等. 光束采样光栅涂覆 SiO_2 溶胶凝胶增透膜的实验研究[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(1): 0105001.
Wang M, Zheng Y C, Liu Z K, et al. Meniscus and spin coating methods for coating SiO_2 Sol-gel antireflective film on beam sampling grating[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(1): 0105001.
- [3] 温家慧,朱美萍,孙建,等. 激光薄膜吸收损耗控制研究进展[J]. 光学学报, 2022, 42(7): 0700001.
Wen J H, Zhu M P, Sun J, et al. Research progress on absorption loss control of laser coating[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(7): 0700001.
- [4] Belleville P F, Prene P, Bonnin C, et al. How smooth chemistry allows high power laser optical coating preparation[J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5250: 196-202.
- [5] Thomas I M. A two-layer broadband antireflective coating prepared from methyl silicone and porous silica[J]. Proceedings of SPIE, 1997, 3136: 215-219.
- [6] 唐永兴,李海元,严海华,等. 强激光负载 Sol-Gel 减反膜和防潮膜[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(S3): 125-128.
Tang Y X, Li H Y, Yan H H, et al. Sol-gel antireflective(AR) and moisture-resistant coatings with high laser damage thresholds [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(S3): 125-128.
- [7] Sun Y Y, Hu X Y, Zhang H J, et al. SiO_2 -ORMOSIL double-layered broadband antireflective coating for high-power laser system[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 79 (3): 558-563.
- [8] 李海元,唐永兴,胡丽丽. 溶胶-凝胶法制备 ZrO_2/SiO_2 双层减反硬膜[J]. 光学学报, 2009, 29(2): 556-559.
Li H Y, Tang Y X, Hu L L. Preparation of ZrO_2/SiO_2 antireflective hard coating from Sol-gel processing[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(2): 556-559.

- [9] Shen B, Xiong H, Zhang X, et al. Post-treatment of 351 nm SiO₂ antireflective coatings for high power laser systems prepared by the Sol-gel method[J]. Chinese Optics Letters, 2022, 20(1): 011601.
- [10] 朱胜军, 王圣来, 刘琳, 等. 大尺寸磷酸二氢钾晶体的折射率均匀性研究[J]. 物理学报, 2014, 63(10): 107701.
Zhu S J, Wang S L, Liu L, et al. Refractive index homogeneity of large scale potassium dihydrogen phosphate crystal[J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(10): 107701.
- [11] 陶朝友. 溶胶-凝胶法多功能 SiO₂ 增透膜的制备与性能研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2017: 4.
Tao Z Y. Preparation and properties of multifunctional SiO₂ antireflection film by Sol-gel method[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2017: 4.
- [12] 唐晋发, 郑权. 应用薄膜光学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984: 125-131.
Tang J F, Zheng Q. Applied thin film optics[M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1984: 125-131.
- [13] 张耀平, 许鸿, 凌宁, 等. 一种新型三层双波段减反射膜设计研究[J]. 光电子技术与信息, 2006, 1(2): 22-24.
Zhang Y P, Xu H, Ling N, et al. The study on a new design method of three layers antireflecting coating W with two wavelengths[J]. Optoelectronic Technology & Information, 2006, 1(2): 22-24.
- [14] 孙云, 牟晓明, 王圣来, 等. 退火条件对 KDP 晶体光学质量的影响研究[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(4): 832-837.
Sun Y, Mu X M, Wang S L, et al. Effect of annealing condition on the optical quality of KDP crystal[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2011, 40(4): 832-837.
- [15] 熊怀. KDP 晶体 SiO₂ 基防潮减反膜研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2010: 19.
Xiong H. Study on SiO₂ - 2-based moisture-proof antireflection film of KDP crystal[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2010: 19.
- [16] 许乔, 王健, 马平, 等. 先进光学制造技术进展[J]. 强激光与粒子束, 2013, 25(12): 3098-3105.
Xu Q, Wang J, Ma P, et al. Progress of advanced optical manufacturing technology[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2013, 25(12): 3098-3105.
- [17] 张飞虎, 张强. 大口径 KDP 晶体光学元件超精密飞切加工工艺与装备[J]. 金属加工(冷加工), 2021(11): 1-5.
Zhang F H, Zhang Q. Ultra-precision fly-cutting processing technology and equipment for large-aperture KDP crystal optical elements[J]. Metal Working (Metal Cutting), 2021(11): 1-5.
- [18] Liu T B, Zhu M P, Du W Y, et al. A nodule dome removal strategy to improve the laser-induced damage threshold of coatings[J]. High Power Laser Science and Engineering, 2022, 10: e30.
- [19] Pu T Y, Liu W W, Wang Y L, et al. A novel laser shock post-processing technique on the laser-induced damage resistance of 1 ω HfO₂/SiO₂ multilayer coatings[J]. High Power Laser Science and Engineering, 2021, 9: e19.

Preparation and Properties of Sol-Gel ZrO₂/SiO₂ Broadband Antireflective Film

Shen Bin^{1,2*}, Zhang Xu¹, Xiong Huai¹, Li Haiyuan¹, Xie Xinglong^{1,2}

¹Key Laboratory of High Power Laser and Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

²Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract

Objective Preparing chemical films using the sol-gel method is very important in inertial confinement fusion laser devices. The antireflective (AR) films could be coated on glass elements such as target mirror, anti-splash plate, beam sampling grating, and potassium dihydrogen phosphate/deuterated potassium dihydrogen phosphate (KDP/DKDP) crystal elements to achieve optical performance enhancement at specific wavelengths. The optical elements coated with AR films have a high laser-induced damage threshold (LIDT) due to the porous properties of the films. KDP/DKDP nonlinear optical elements for frequency doubling conversion need to simultaneously and efficiently transmit light with mixed wavelengths, which can be realized by coating different chemical AR films on them. Then, the system energy loss caused by the terminal components will be reduced during the operation of high-power laser devices.

Methods ZrO₂ and SiO₂ sols were prepared by the sol-gel method with zirconium *n*-propoxide and tetraethoxysilane as precursors. The three-layer "wide-M-type" first harmonic and second harmonic AR film of ZrO₂/SiO₂ was simulated by TFCalc optical film software and prepared by the dip coating method, and SiO₂ double-layer broadband AR film was prepared by the same method for performance comparison. The optical property, refractive index, micro-morphology, and other characteristics of the three-layer "wide-M-type" ZrO₂/SiO₂ film were measured and analyzed by a UV-Vis spectrometer, a spectroscopic ellipsometer, a scanning electron microscope, and other equipment.

Results and Discussions On the basis of an optical principle, the non-quarter-wavelength three-layer "wide-M-type" film system with a refractive index combination of 1.65/1.42/1.2 on K9 substrate (refractive index is 1.52) was simulated by TFCalc (Fig. 1). This study selected ZrO₂ and SiO₂ as the materials of the three-layer sol-gel film, considering the

existing sol-gel technology of the research group and simulation results. The transmittance of the uniform three-layer AR film at 527 nm and 1053 nm was about 99.5%, and the wavelength range where the transmittance was greater than 99% exceeded 150 nm (Fig. 3). This optical performance was significantly better than that of the two-layer AR film, which improved the fault tolerance of the film thickness during the film preparation (Fig. 4). The surface of three-layer AR film was smooth after heat treatment whose root-mean-square roughness was 1.34 nm (Fig. 5), which could reduce the influence of scattering formed on the film surface on the luminous flux, energy loss, and beam quality in the laser device system. The zero-probability LIDT of the three-layer AR film reached $36.8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1064 nm, 10.7 ns) measured by the 1-on-1 LIDT test method, and the result was similar to that of the double-layer film (Fig. 7). The porous property of randomly stacked sol-gel film during film formation made the LIDT of the three-layer film not decrease, though a layer of ZrO_2 film was added (Fig. 6).

Conclusions ZrO_2 sol was prepared with zirconium *n*-propoxide as the precursor by the Stöber method. Based on the existing mature SiO_2 sol technology of the research group, the three-layer $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ film was prepared on a K9 substrate through simulation and experiment, which could give consideration to the high antireflection at both 1053 nm and 527 nm. The three-layer $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ film had good optical properties, surface roughness, and LIDT, which could broaden the range of selecting chemical film materials suitable for high-power devices. In future work, the stability of the three-layer $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ film under different environmental conditions needs to be systematically studied for a better understanding of it.

Key words materials; sol-gel; antireflective film; $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$; double wavelengths