

doi:10.3788/gzxb20154408.0831001

# 光谱探测中的超宽带减反射膜

付秀华, 潘永刚, 刘冬梅, 张静, 熊仕富

(长春理工大学 光电工程学院, 长春 130022)

**摘 要:**设计并研制了基于声光晶体的 1 300~3 400 nm 波段超宽带减反射膜. 运用电子束真空沉积系统, 采用双材料共蒸发技术, 解决了膜系设计时所需材料的折射率匹配和相应波段膜层吸收的问题, 吸收在工作波段减少到 0.7%. 在共蒸发过程中, 先沉积蒸发速率不稳定的材料, 待蒸发速率稳定后, 同时沉积另一种蒸发速率较稳定的材料, 可提高共蒸发时两种材料的质量配比准确度从而获得所需要的折射率. 制备的薄膜在所需波段平均透射率大于 96%, 薄膜满足相应的环境检测要求.

**关键词:**红外减反射膜; 声光可调滤光器; 共蒸发技术; TeO<sub>2</sub> 晶体; 材料吸收

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2015)08-0831001-5

## Ultra-broad Band Anti-reflection Coating Spectrum Detection

FU Xiu-hua, PAN Yong-gang, LIU Dong-mei, ZHANG Jing, XIONG Shi-fu

(Department of Optics and Electric Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, 130022, China)

**Abstract:** The ultra-broad band anti-reflection film in 1 300~3 400 nm has been designed and fabricated on acousto-optic crystal. Using electron beam vacuum deposition system and Utilizing technology of co-evaporation of two materials, some obstacles have been overcome, such as obtaining right refractive index from limited materials, eliminating unwished absorption in corresponding band, Absorption is reduced to 0.7%. Through tests, it was found that during the process of co-evaporation, when the material with less stable evaporation rate was evaporated in the first place, and the more stable material wasn't set to start evaporation until the former material get a steady evaporation rate, the mass ratio of two materials can get tremendous improvements, which is helpful in obtaining the expected index of refraction as well. This method was tested to be feasible through theoretical simulation. The average transmissivity of film prepared in the corresponding band is over 96%, the film meet environment requirements.

**Key words:** Infrared antireflection coating; Acousto-optic tunable filter; Co-evaporation technology; TeO<sub>2</sub> crystal; Absorption of material

**OCIS Codes:** 310.1210; 310.1860; 310.4167; 310.3840

## 0 引言

声光可调滤光器 (Acousto-optic Tunable Filter, AOTF) 采用全固态分光器件, 无移动部件, 抗震性能好, 其中光学部件采用全密封设计, 对环境影响 (如温度、湿度、粉尘等) 不敏感, 仪器工作稳定, 体积小, 准确度高、扫描速度快, 被广泛应用于红外光谱分析仪中. 该类型光谱仪可应用于空间环境探测、矿物分析、生物

工程、微量元素分析、食品安全等领域<sup>[1-3]</sup>. 其工作原理是利用声波在各向异性介质中传播时对入射到传播介质中的光的布喇格衍射作用.

二氧化碲 (TeO<sub>2</sub>) 晶体是一种具有高品质因子的声光材料. 该晶体为四方晶系, 结晶形态为变形的金红石结构, 点群为 D<sub>4</sub>-422. 它具有双折射性和旋光特性<sup>[4-6]</sup>, 旋光度为 870°/mm, 光活性大, 沿 <110> 方向传播的声速很小, 仅为 616 m/s, 比普通声光介质的声

基金项目: 重大科技攻关专项 (No. 20140203002GX) 资助

第一作者: 付秀华 (1963-), 女, 教授, 博士, 主要研究方向为光学薄膜技术. Email: goptics@126.com

通讯作者: 潘永刚 (1987-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为光学薄膜技术. Email: pyg\_optics@163.com

收稿日期: 2015-03-13; 录用日期: 2015-05-08

<http://www.photon.ac.cn>

速慢 5~6 倍,在相同的通光孔径下,用  $\text{TeO}_2$  晶体制作的声光器件,其分辨率可以提高数个数量级,是制做声光偏转器、调制器、谐振器、滤波器的理想材料.但是  $\text{TeO}_2$  晶体在近红外和中红外透过率只有 75%,材料较软,易腐蚀,加工难度大.虽然对增透膜、近红外滤光膜的报道较多<sup>[7-9]</sup>,但声光可调滤光器型红外光谱分析仪通常在近红外波段使用,而且波段范围较窄,在 1 300~3 400 nm 波段的应用鲜有报导.

本文根据红外光谱仪的使用要求,采用混合蒸镀技术和预镀薄层方法,设计了 1 300~3 400 nm 宽波段的减反射膜,解决了光谱吸收的问题,提高了光信号能量.

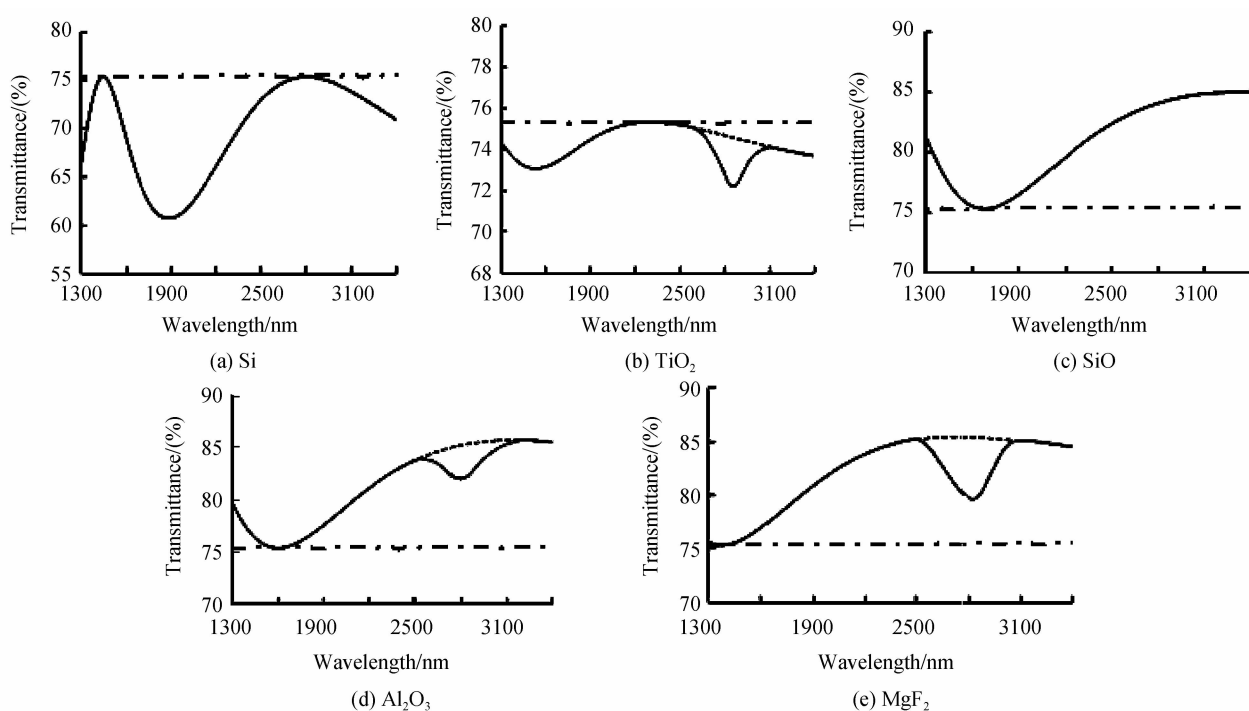


图 1 不同材料薄膜的光谱透过率曲线

Fig. 1 The spectral transmittance curve of different materials

由图 1(a)、(c)可以看出单层 Si 和 SiO 膜在 1 300~3 400 nm 之间几乎无吸收,由图(b)可以看出  $\text{TiO}_2$  膜在 2 700~2 900 nm 之间约有 2.3% 吸收峰,图(d)显示  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜在 2 570~2 980 nm 之间约有 2.9% 的吸收,图(e)显示  $\text{MgF}_2$  膜在 2 540~2 920 nm 之间吸收峰为 5.6%.

根据减反射膜设计理论,通常选用高低折射率相匹配的材料进行膜系设计.通过对材料吸收特性的分析,高折射率材料选用 Si,低折射率材料用 SiO 比较理想.但是用这两种材料无法实现所需波段的高透射率要求,必须找到更低的折射率材料,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{MgF}_2$  材料在 2 600~2 900 nm 都有吸收,因此尝试采用共蒸技术混蒸 SiO 和  $\text{MgF}_2$  材料,获得一种折射率较低的混合材料满足膜系设计要求.

薄膜材料混合常采用的方法有 Rugate 法和质量

## 1 薄膜材料

常用的薄膜材料在 2 600~2 900 nm 波段都存在吸收峰<sup>[10]</sup>,考虑衬底材料的光学特性、化学稳定性及应力匹配等问题,通过实验研究 Si、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgF}_2$ 、SiO 等材料在红外的吸收情况.

在相同的工艺条件下,分别在尺寸为 10 mm×10 mm×4 mm 的  $\text{TeO}_2$  晶体测试片上沉积物理厚度为 500 nm 的 Si、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgF}_2$ 、SiO 等单层薄膜.分别测试其光谱曲线如图 1,其中虚线为  $\text{TeO}_2$  衬底的光谱透过率曲线.

比重法.本实验结合设备的配置情况采用质量比重法进行共蒸发实验.由于镀膜机配置单探头 Ic/5 石英膜厚监控装置,可对共蒸发时的沉积速率和膜厚进行监控.在实际操作中,通过控制电子枪的束流控制蒸发速

表 1 共蒸发沉积工艺参量

Table 1 The Process of Co-evaporation deposition

No.	SiO		MgF <sub>2</sub>	
	The electron beam/mA	Rate/( $\times 10^{-1} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	The electron beam/mA	Rate/( $\times 10^{-1} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ )
1#	50	7	9	1
2#	48	6	10	2
3#	45	5	12	3
4#	41	4	15	4
5#	39	3	17	5
6#	36	2	20	6
7#	33	1	22	7

率,固定一种材料的蒸发速率,微调另一种材料的速率使得总的蒸发速率为  $0.8 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ . 在 7 个试验片上分别沉积两种不同的速率配比材料,束流与沉积速率之间的关系如表 1.

采用傅里叶红外光谱仪分别测试 7 个试验片光谱曲线如图 2,图 3 为测试片在吸收波段的局部曲线,各个测试片在  $2\ 540 \sim 2\ 920 \text{ nm}$  的光谱吸收情况如图 4,模拟的混合材料折射率色散分布如图 5.

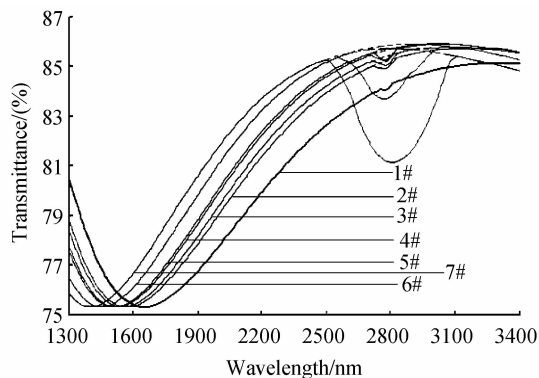


图 2 光谱透过率曲线

Fig. 2 The spectral transmittance curve

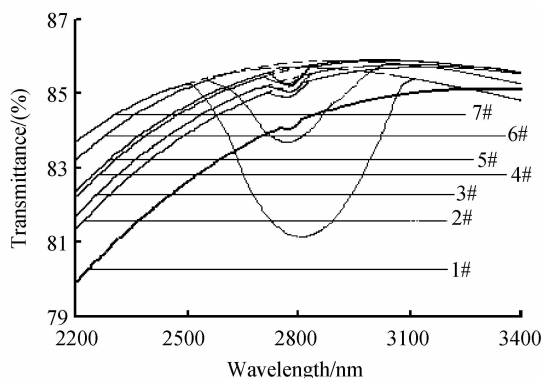


图 3 光谱透过率局部曲线

Fig. 3 The local spectral transmittance curve

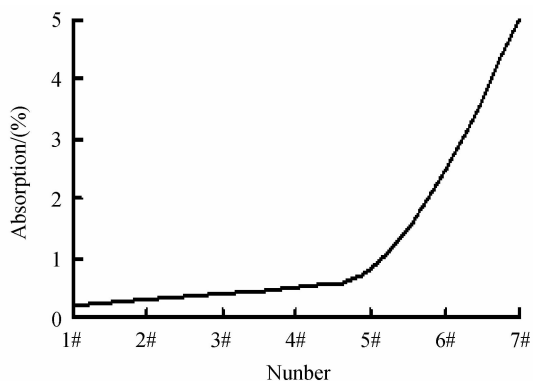


图 4 混合材料的吸收

Fig. 4 The absorption of mixed material

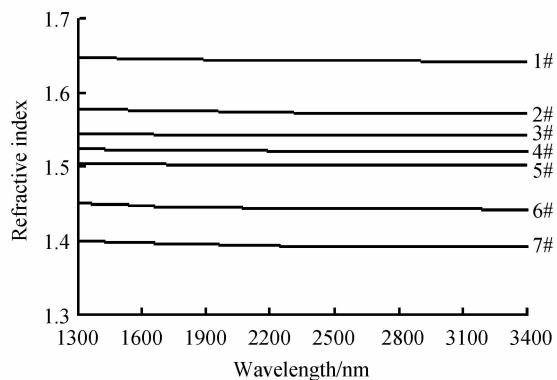


图 5 混合材料折射率色散分布

Fig. 5 The distribution curves of mixed material

由图 4 和图 5 可以看出,混合材料随着  $\text{MgF}_2$  质量比例的增加,吸收增大,折射率减小. 经过计算,5# 试验片所获得的折射率满足设计要求,此时膜层吸收约为  $0.7\%$ .

## 2 膜系设计与制备

### 2.1 膜系设计

依据光学薄膜设计理论,对于超宽带减反射膜,采用双有效界面法进行膜系的设计<sup>[11-13]</sup>. 根据基底材料、Si(硅)和 M(混合材料)的折射率分布情况,使用 Optilayer 膜系设计软件的 Random Optimization 法对初始膜系进行优化,优化结果为  $S|1.43H\ 0.58M\ 3.65H\ 0.32M\ 3.76H\ 0.91M\ 1.55H\ 3.61M|A$ ,其中 S 代表  $\text{TeO}_2$  基底,H 代表 Si,M 代表混合材料,A 代表空气. 理论设计曲线如图 6,膜层的物理厚度如图 7.

由图 6 可以看出,在  $1\ 300 \sim 3\ 400 \text{ nm}$  波段平均透射率  $T > 99\%$ ,由图 7 可知,混合材料的最后一层较厚为  $335 \text{ nm}$ .

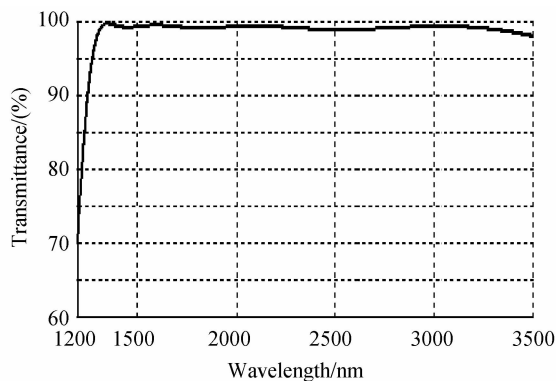


图 6 理论设计光谱透射率曲线

Fig. 6 The transmittance curve of theoretical design

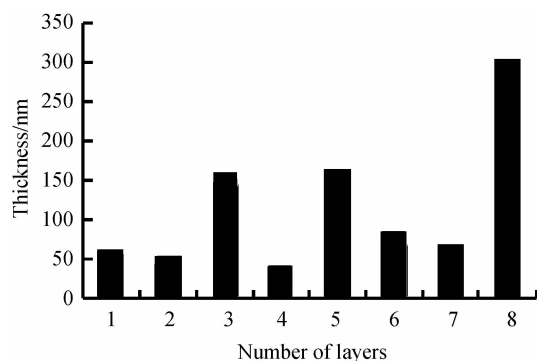


图 7 膜层的物理厚度

Fig. 7 The physical thickness of film

## 2.2 薄膜制备

薄膜制备是在 900 型真空镀膜机上完成,该设备配有双电子枪、离子源、IC/5 石英晶体膜厚监控仪,沉积工艺参量如表 2.

表 2 沉积工艺参量

Table 2 The deposition process parameters

Material	Temperature/ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Vacuum/ Pa	deposition rate/ ( $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$ )
Si	240	$2.5 \times 10^{-3}$	0.3
M	240	$2.5 \times 10^{-3}$	0.8

## 3 测试结果与分析

### 3.1 薄膜光谱特性测试与分析

利用傅里叶红外光谱仪对薄膜的光谱透过率进行测试,测试结果如图 8(虚线为理论设计曲线,实线为实际测试曲线).

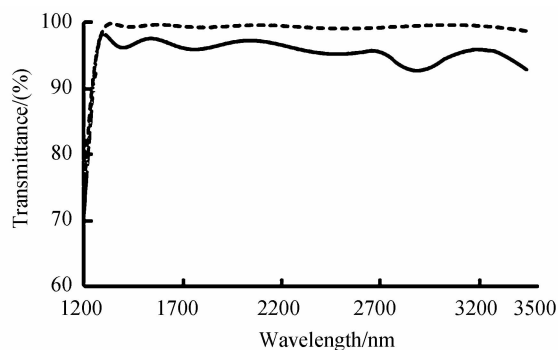


图 8 测试光谱曲线与理论光谱曲线

Fig. 8 The curves of test spectral and theoretical design

由图 8 可以看出,实际测试的光谱曲线与理论设计光谱曲线相差较大,过模拟分析,原因是混合材料厚度控制不准确.由于真空镀膜是一个非常复杂的过程,随着镀膜时间的推移,真空环境及膜料熔融状态发生变化,引起膜料的蒸发状态改变,导致折射率发生变化,既在沉积后两层混合材料时,电子枪束流和沉积速率的关系发生变化,不再遵循表 1 的规律,又因为真空度提高,电子枪束流自动变大引起 SiO 的蒸发速率变大,要保证总的蒸发速率不变,只能微调  $\text{MgF}_2$  的蒸发

速率,最终导致混合材料的折射率偏高导致光谱透过率下降.

为了解决上述问题,对混合蒸镀工艺进行重新优化,实验中发现, SiO 材料由固态直接升华,开始沉积速率极不稳定,沉积大约 8~10 nm 后,速率趋于稳定状态,此时蒸发  $\text{MgF}_2$  材料,总的沉积速率基本控制在 0.8 nm/s 附近,两种材料的混合比例比较稳定,同时控制氩气的充入量,并保持真空度恒定就可以控制 SiO 的蒸发速率.

考虑到 SiO 在使用波段几乎无吸收,为了便于计算,先镀制 10 nm 厚的 SiO 薄膜,与此同时沉积速率稳定在 0.3 nm/s 左右;此时打开另一个电子枪调整  $\text{MgF}_2$  电子枪束流,使得共蒸发沉积速率稳定在 0.8 nm/s.

由于混合蒸发膜厚发生变化,需要重新修改膜系,每层的混合材料之前增加 10 nm 的 SiO,改过的膜系为 S|1.38H N 0.52M 3.43H N 0.31M 3.49H N 0.88M 1.52H N 0.365M |A,其中 S 代表  $\text{TeO}_2$  基底,H 代表 Si,N 代表 10 nm 厚的 SiO,M 代表混合材料.理论光谱曲线如图 9,膜层的物理厚度如图 10.由图 9 可知在 1400~3400 nm 平均透过率为 98.5%.

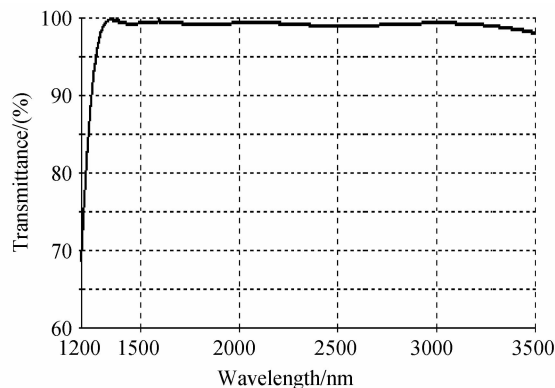


图 9 理论设计光谱透过率曲线

Fig. 9 The transmittance curve of theoretical design

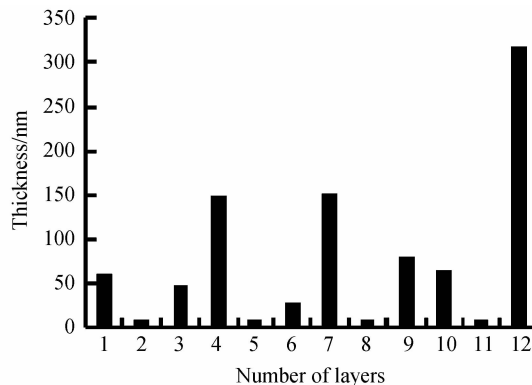


图 10 膜层的物理厚度

Fig. 10 The physical thickness of film

按照重新优化的膜系进行沉积,得到实测的光谱曲线如图 11(虚线为理论设计曲线,实线为实际测试

曲线),可以看出,测试光谱平均透过率为96.7%,在2860 nm处透过率最低为95.1%。但是与理论设计的光谱透过率曲线相比,平均低了1.8%,且在2750~2880 nm处透过率下降较多。

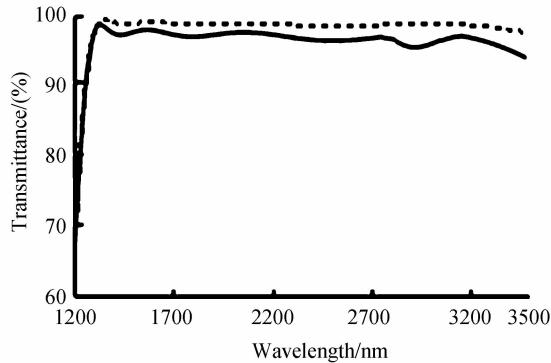


图 11 实际测试的光谱曲线

Fig. 11 The curves of test spectral

### 3.2 环境测试

1) 高低温测试: 样件经过高低温  $60^{\circ}\text{C} \sim -40^{\circ}\text{C}$  环境测试 2 h, 膜层没有出现龟裂及脱膜现象, 光谱曲线无漂移。

2) 湿度测试: 将样件放置在相对湿度 95% 的常温环境下 48 h, 膜层光谱曲线基本没有变化。

## 4 结论

优化  $\text{SiO}$  和  $\text{MgF}_2$  的共蒸发速率, 得到与  $\text{Si}$  材料相匹配的折射率, 同时降低相应波段的吸收峰。采用先预镀 10 nm 的  $\text{SiO}$  材料, 然后进行共蒸发可以实现对两种材料混合比例准确控制, 同时调整充气量控制真空度稳定。制备的超宽带减反射膜在  $1300 \sim 3400 \text{ nm}$  平均光谱透过率为 96.7%。

### 参考文献

- [1] HOEIL C, MARK A A. Near-infrared spectroscopy for monitoring starch hydrolysis[J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, **54**: 277-283.
- [2] WU Xi-yu, ZHAO Guo-hua, ZHU Shi-ping. Study on application of Near Infrared Spectroscopy in the meat quality evaluation[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, **35**(1): 371-380.  
吴习宇, 赵国华, 祝诗平. 近红外光谱分析技术在肉类产品检测中的应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2014, **35**(1): 371-380.
- [3] HUANG Wei. Study on characteristic band selection for the quality of some natural by near infrared spectroscopy[C]. Southwest University, 2014.  
黄维. 波段优选在近红外光谱分析某些天然产物成分的应用研究[D]. 西南大学, 2014.
- [4] TAN Jian-yao, REN Yu, TAN Yong, et al. Impact of rotator property of  $\text{TeO}_2$  crystal on its spectral characteristics[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, **42**(1): 195-199.  
谭见瑶, 任玉, 谭勇, 等.  $\text{TeO}_2$  晶体旋光性对其分光特性的影响分析[J]. *红外与激光工程*, 2013, **42**(1): 195-199.
- [5] AHMED M M, HOGARTH C A, KHAN M N. A study of the electrical and optical properties of the  $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2$  glass system[J]. *Journal of Materials Science*, 1984, **19**(12): 4040-4044.
- [6] ZHAO Zhao, AN Zhi-yong, GAO Duo-ru, et al. De-dispersion design of acousto-optic tunable filter based on  $\text{TeO}_2$ [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, **51**: 062301.  
赵昭, 安志勇, 高铎瑞, 等. 基于  $\text{TeO}_2$  晶体的声光可调谐滤波器消色散设计[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, **51**: 062301.
- [7] ZHANG Wen-tao, ZHU Bao-hua, WANG Jie-jun. Simulation of transmission characteristics for multilayer film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(s1): 0131001.  
张文涛, 朱保华, 汪杰君. 多层增透薄膜透射特性仿真分析[J]. *光子学报*, 2014, **43**(s1): 0131001.
- [8] LIU Dong-mei, WANG Xiao-juan, FU Xiu-hua, et al. Design and fabrication of near-infrared narrow-band filters with wide rejection band[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(1): 0131002.  
刘冬梅, 王晓娟, 付秀华, 等. 近红外宽截止带滤光膜的研究[J]. *光子学报*, 2014, **43**(1): 0131002.
- [9] LIU Dong-mei, LIU Shuang, FU Xiu-hua, et al. Study and fabrication of band-pass filters in infrared therapy apparatus[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(3): 0131002.  
刘冬梅, 刘爽, 付秀华, 等. 红外线治疗仪中宽波段带通滤光片的研究[J]. *光子学报*, 2015, **44**(3): 0131002.
- [10] 钟迪生. 真空镀膜: 光学材料的选择与应用[M]. 辽宁大学出版社, 2001.
- [11] ZHENG Zhen-rong, GU Pei-fu, CHEN Hai-xing, et al. Design and preparation of super broadband antireflection coating[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(7): 2026-2029.  
郑臻荣, 顾培夫, 陈海星, 等. 超宽带减反射膜的设计与制备[J]. *光学学报* 2009, **29**(7): 2026-2029.
- [12] YEUEH-YEONG L. Digital design of broadband antireflection coating[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, **41**(9): 5578-5580.
- [13] YANG Kun, FU Xiu-hua, ZHANG Jing, et al. Study and fabrication of film used in optical system of infrared detector[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, **41**(11): 2997-3002.  
杨坤, 付秀华, 张静, 等. 红外探测器光学滤光膜的研制[J]. *红外与激光工程*, 2012, **41**(11): 2997-3002.