

doi:10.3788/gzxb20184710.1031003

超短紫外到近红外宽波段增透膜的研制

张静,林兆文,付秀华,刘冬梅,张功

(长春理工大学 光电工程学院, 长春 130022)

摘 要:为提高光谱探测器响应灵敏度,减少宽光谱光束入射时产生的光能损失,研制了超短紫外到近红外宽波段增透膜.依据增透膜设计理论,采用隧道方法与自动优化相结合的膜系设计方法,综合考虑膜厚影响因素,建立了评价函数.通过优化沉积工艺,提高了增透膜透射率.光谱测试结果表明,200~900 nm 宽波段范围的增透膜的平均透射率为 95.7%,满足光谱探测的要求.

关键词:光学薄膜;宽波段;增透膜;隧道方法;评价函数

中图分类号:O484

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2018)10-1031003-7

Preparation of Ultraviolet-C to Near-infrared Broadband Anti-reflective Coating

ZHANG Jing, LIN Zhao-wen, FU Xiu-hua, LIU Dong-mei, ZHANG Gong
(Department of Optics and Electric Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, 130022, China)

Abstract: In order to increase the response sensitivity of detector and reduce the loss of light energy when a broad spectrum beam is incident, a kind of optical film is developed, which can realize anti-reflective at a broadband between ultraviolet-c and near infrared. Based on the anti-reflective thin film theory, combined with tunneling and automatic optimization, an evaluation function is established by comprehensively considering the factor effect of film thickness. By optimizing the deposition process, the transmittance of the anti-reflective coating is improved. The results of spectral tests show that the average transmittance in the bands of 200 nm to 900 nm is 95.7%, which satisfies the requirement of spectroscopy detection.

Key words: Optical film; Broadband; Anti-reflective coating; Tunneling; Evaluation function

OCIS Codes: 310.1210; 310.1860; 310.4165; 310.6860

0 引言

光谱探测被广泛用于食品检测、生物医学检测、矿产能源勘探、以及空间环境的观测分析等^[1-5],探测系统朝着高灵敏度、高分辨率、宽波长探测范围等方向发展.从紫外、可见到红外全光谱段,多波长的光谱信息具有重要的分析价值^[6].为避免光能损失,提高光能利用率,研制高性能宽波段增透膜是亟待解决的关键技术.

2011年,美国 Newport 公司研制生产了 650~1 100 nm 平均透射率大于 99%的薄膜^[7].2013年, WINKOWSKI P 等研制了 230~400 nm 范围的增透膜,平均反射率小于 0.5%^[8].2009年,张家斌应用 TiO₂、SiO₂、MgF₂、Al₂O₃ 研制了 400~1 200 nm 平均反射率小于 1%的增透膜^[9];2012年,杨道奇应用 TiO₂、M1、SiO₂ 研制了 660~1 550 nm 平均透射率大于 97%的宽带增透膜^[6];2016年,孙亚军等在 CaF₂ 基

基金项目:吉林省重大科技攻关专项(No.20140203002GX)资助

第一作者:张静(1984-),女,讲师,博士,主要研究方向为光学薄膜. Email:zhangjing840225@163.com

通讯作者:林兆文(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为光学薄膜. Email:lzw_optics@126.com

收稿日期:2018-05-28;录用日期:2018-07-12

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

底上研制了 $0.9\sim 1.7\ \mu\text{m}$ 宽波段增透膜,平均透射率达到 98.95% ^[10].国内外宽波段增透膜的研究主要集中在可见、红外波段,从超短紫外到可见/近红外宽波段的增透膜却鲜见报道,因此本文针对 $200\sim 900\ \text{nm}$ 波段研制了宽带增透膜.

1 材料

在探测窗口上研制从超短紫外至可见/近红外宽波段增透膜,其技术参数指标见表 1.

表 1 增透膜技术参数

Table 1 Technical parameters of anti-reflective coating

Parameter	Specification
Incident angle/(°)	0
Spectrum range/nm	200~900
Average transmittance/%	>95

薄膜材料及基底材料的光学性能及机械性能对于制备高性能光学元件非常重要.目前可用于超短紫外波段的材料非常有限,可选择的基底材料主要有紫外级熔石英(JGS1)和萤石(CaF_2).萤石存在质软、易碎等缺点,且较易产生双折射效应,影响探测系统的照明或成像质量.紫外级熔石英热稳定性好、硬度高、易加工出超光滑表面,并且在紫外到近红外具有良好透明特性^[11].

依据参数要求,在超短紫外到近红外波段范围选择薄膜材料要综合考虑材料折射率、膜层之间应力匹配、透明性及化学稳定性等因素.紫外常用的高折射率材料 HfO_2 ($n=2.2, \lambda=250\ \text{nm}$) 具有高硬度、高抗激光损伤阈值等优点,但在 $200\sim 220\ \text{nm}$ 范围存在吸收因此不再适用与紫外波段^[12]; 中折射率材料 Al_2O_3 、 LaF_3 在要求波段范围内整体具有良好的透明特性,光学性能优异,可以作为高折射材料使用.紫外可选择的低折射率材料主要有 AlF_3 、 MgF_2 、 UV-SiO_2 等, AlF_3 与 Al_2O_3 应力匹配性更好,在紫外区折射率低于 MgF_2 与 UV-SiO_2 等材料^[13]. AlF_3 与 Al_2O_3 折射率曲线如图 1 所示.

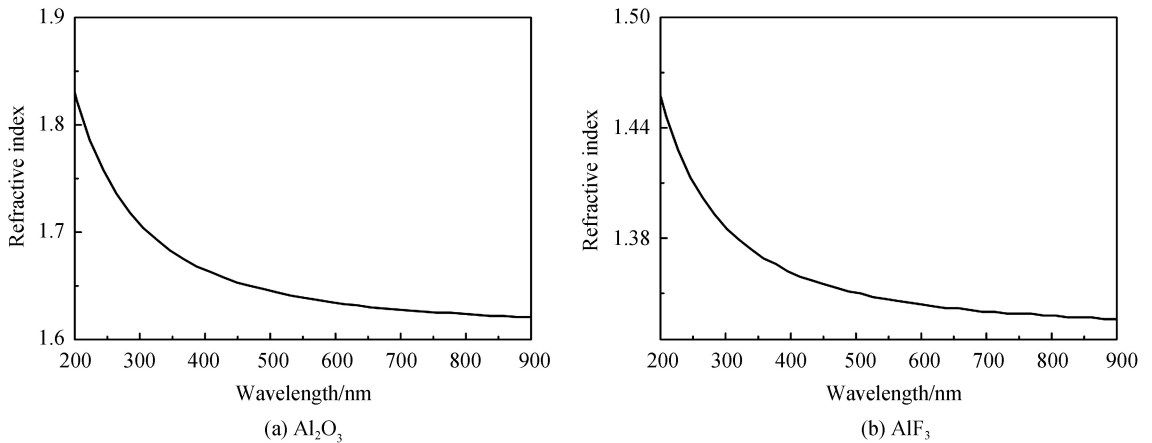


图 1 两种材料的折射率
Fig.1 Refractive index of two materials

2 膜系设计

2.1 膜系设计原理

有效界面法^[14]原理如图 2 所示.假定膜系两侧媒介导纳相同且无吸收,基底两侧的多层膜分别等效为界面 1、界面 2.设基底两侧界面透射系数与反射系数分别为 t_1^+ 、 t_2^+ 、 r_1^- 、 r_2^+ ,其中 $r_1^- = |r_1^-| \exp(i\varphi_1)$, $r_2^+ = |r_2^+| \exp(i\varphi_2)$, φ_1 、 φ_2 分别为界面 1 与界面 2 的位相.此时,该结构的透射系数 t 及透射率 T 为

$$t = \frac{t_1^+ + t_2^+ e^{-i\delta}}{1 - r_1^- r_2^+ e^{-2i\delta}} \quad (1)$$

$$T = |t|^2 = \frac{|t_1^+|^2 |t_2^+|^2}{(1 - |r_1^-| |r_2^+|)^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{4 |r_1^-| |r_2^+|}{(1 - |r_1^-| |r_2^+|)^2} \cdot \sin^2 \frac{1}{2} (\varphi_1 + \varphi_2 - 2\delta)} \quad (2)$$

式中有效位相厚度 $\delta = \frac{2\pi}{\lambda}$, n 、 d 分别为基底折射率与厚度.将 $R_1 = |r_1|^2$ 、 $R_2 = |r_2|^2$ 代入式(2)得

$$T = \frac{T_1 T_2}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{4\sqrt{R_1 R_2}}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2} \cdot \sin^2 \frac{1}{2} (\varphi_1 + \varphi_2 - 2\delta)} \quad (3)$$

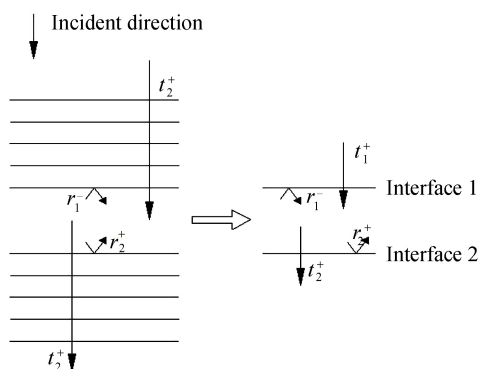


图2 有效界面法示意图
Fig.2 Diagram of effective interface method

将参数要求作为优化目标,使用 TFCalc 软件进行膜系设计,优化后膜系为 Sub|0.43H 0.55L 0.98H 0.38L 1.39H 0.16L 2.18H 0.14L 1.40H 0.49L 0.74H 1.75L|Air,理论透射率曲线如图 3 所示,膜系的膜层厚度及灵敏度分布分别如图 4、图 5.

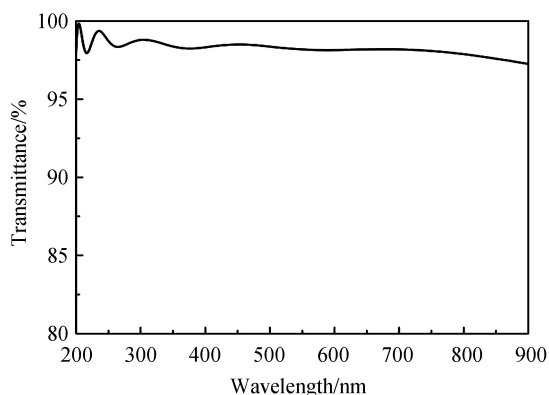


图3 理论设计光谱透射率曲线

Fig.3 Transmittance curves of theoretical design spectrum

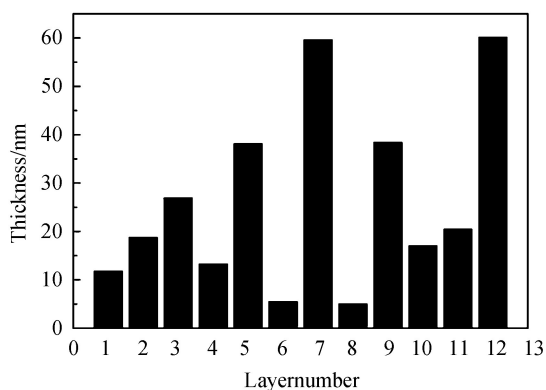
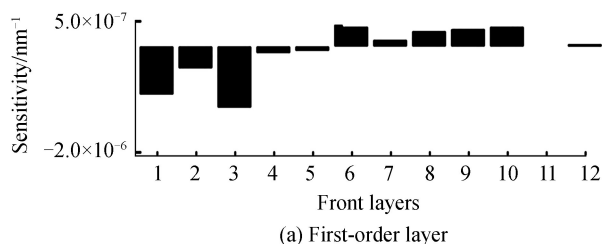
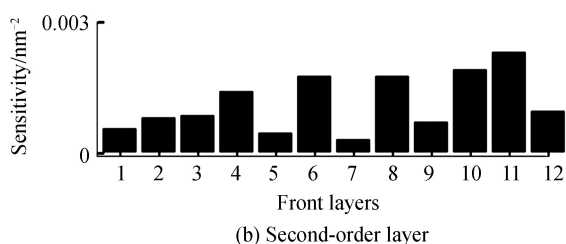


图4 膜层厚度分布

Fig.4 Layer thickness distribution for coating



(a) First-order layer



(b) Second-order layer

图5 膜层敏感度分布

Fig.5 Film layer sensitivity distribution

综合图 4、图 5 看出,第 6、8、10、11 层灵敏度较高,其中第 6 层与第 8 层厚度分别只有 5.51 nm、5.04 nm.膜层厚度很薄时,薄膜的微观结构会有很大差异,光学常数也会发生变化^[7],会影响薄膜实际透射率.当设定第 6、8、10 层随机厚度偏差在 0~0.5 nm 范围内时,可得到多条透射率曲线,取其中 4 条与原设计曲线进行对比,如图 6,发现当灵敏层厚度很薄时,很小的厚度偏差会对光谱曲线产生很大的影响,对膜厚的精确控制提出了更高的要求,增加了制备难度.

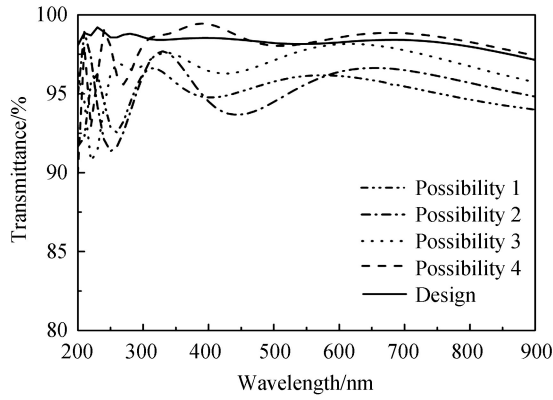


图6 随机偏差透射率曲线

Fig.6 Theoretical transmission curves of random deviation

2.2 评价函数的建立

为有效地评价膜系的光谱性能与设计目标之间的符合程度,在膜系设计优化过程中,需要建立较为合适的评价函数.通常采用容差型评价函数进行膜系效果的评价,容差定义为设计透射率与目标值的偏差,公式为

$$F = \left[\frac{1}{L} \cdot \sum_{\lambda} \left| \frac{T(\lambda) - TD(\lambda)}{\Delta_{\lambda}} \right|^p \right]^{\frac{1}{p}} \quad (4)$$

式中, Δ_{λ} 为在波长 λ 处有一容许的偏差, L 是设计波段所考察的波点数目.

若只将容差做为评价函数,在涉及紫外、可见、近红外的宽波段增透膜中,无法全面衡量膜系的优缺点,也无法全面考虑到实际制备过程中可行性与难度.为了解决膜层较薄导致制备难度大的问题,在容差型评价函数基础上,根据膜系设计要求,建立了新型评价函数,即

$$F = \left[\frac{1}{M} \cdot \sum_{\lambda} \left| \frac{T(\lambda_i) - T(\lambda_0)}{\Delta_{\lambda}} \right|^p \right]^{\frac{1}{p}} \cdot \left[\frac{1}{N} \sum_i \left| \frac{D_i - D_0}{\Delta_d} \right|^q \right]^{\frac{1}{q}} \quad (5)$$

式中, M 为设计波段中所考察的波点数目, $T(\lambda_i)$ 与 $T(\lambda_0)$ 分别代表所考察波点处透射率与设定优化目标透射率, Δ_{λ} 为在波长 λ 处容许的偏差, N 代表膜层层数, D_i 与 D_0 分别代表第 i 层膜层厚度与膜层平均厚度, Δ_d 为膜系厚度容差.综合考虑目标透射率与设计透射率的偏差以及每层厚度与平均厚度的偏差,在保证设计膜系透射率的同时,可有效避免薄层的出现.

根据新型评价函数,采用自动优化与隧道方法^[15]相结合的设计方法.隧道方法在自动优化的方法无法继续进行时,限定薄膜厚度上下限或相应增加敏感膜层厚度,再进行自动优化,使膜系的评价函数避免陷入局部极值.在设计中,根据上述方法进行重新优化,将式(5)导入Matlab软件中,根据参数要求,设定相关变

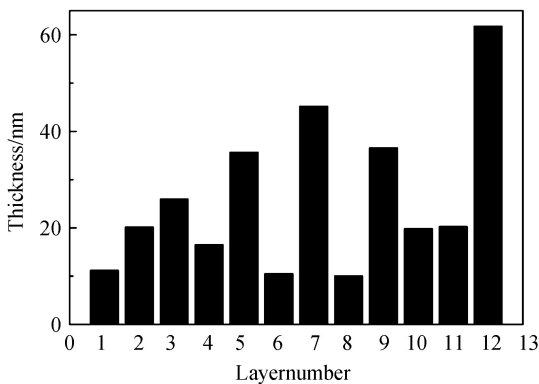


图7 调整后的膜层厚度分布

Fig.7 Thickness distribution after adjustment

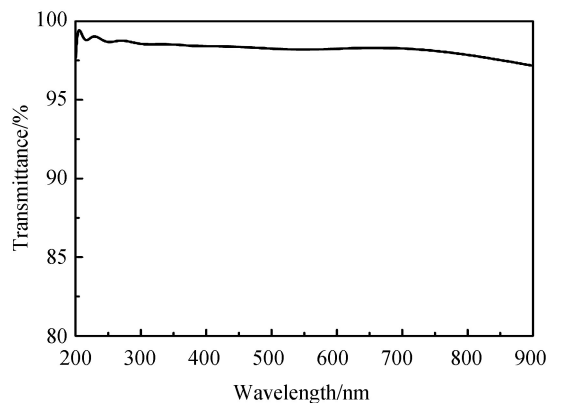


图8 调整后的设计光谱透射率曲线

Fig.8 Transmittance curves of design spectrum after adjustment

量,通过不断地迭代计算降低膜系理论值与目标值之间的差值,对得到的膜系进行理论计算,得到评价函数极小值为 0.530 9,最终膜系为 Sub|0.41H 0.58L 0.95H 0.48L 1.3H 0.3L 1.65H 0.29L 1.33H 0.57L 0.74H 1.80L|Air,膜层厚度分布如图 7 所示。

由图 7 可知,膜系中敏感层厚度增加,减小了厚度偏差与设计膜层厚度比例,解决了敏感层厚度过薄的问题,降低了实验难度.设计膜系最终透射率曲线如图 8 所示,单面平均透射率为 98.22%,各点透射率与平均透射率最大偏差为 0.8%.只采用自动优化方法进行膜系设计时,单面平均透射率为 98.24%,但各点透射率与平均透射率最大偏差为 1.67%.两种膜系对比透射率曲线如图 9 所示.综合分析可知,两种设计方法得到的膜系平均透射率相差很小,新的优化方法得到的透射率曲线更加平坦,整体透射效果更好.双面宽波段增透膜理论透射率曲线如图 10 所示,200~900 nm 平均透射率为 96.5%。

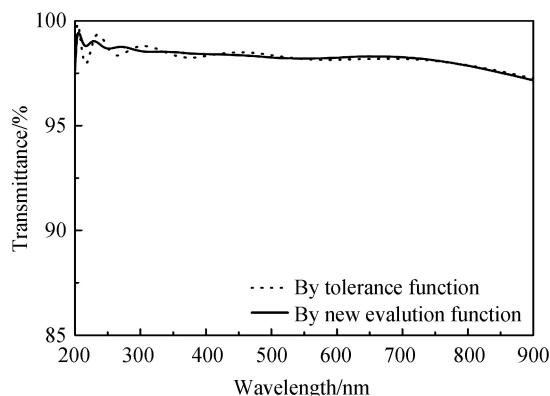


图 9 两种设计透射率曲线

Fig.9 Two designed transmission curves of anti-reflective coating

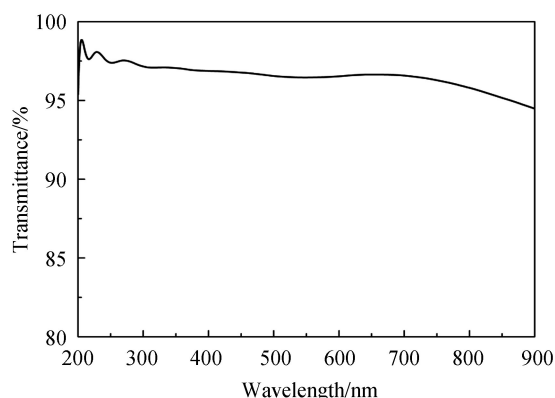


图 10 双面透射光谱理论曲线

Fig.10 Theoretical spectral curve of double-sided transmission

3 薄膜制备

薄膜的制备是在 OPCO-900 真空镀膜机上完成的.该设备配有双 e 型电子枪、阻蒸系统、考夫曼离子源、双探头晶控、SQC-310 膜厚控制仪.基片 JGS1 放入真空室之前,先使用超声波清洗机清洗,然后将基片放入真空室工件盘上,调整工件盘转速为 80 r/min 后开始抽真空,真空环境中加温至 290℃.在真空度 4×10^{-3} Pa 时打开考夫曼离子源轰击基片表面,达到清洁基片,提高基片活性的目的.清洗 10 min 后关闭离子源继续抽真空至 3×10^{-3} Pa 开始蒸镀,具体工艺参数见表 2.

表 2 Al_2O_3 、 AlF_3 沉积工艺参数Table 2 Al_2O_3 、 AlF_3 deposition process parameters

Material	Substrate temperature/℃	Degree of vacuum/ $(\times 10^{-3}$ Pa)	Deposition rate/ $(\text{nm} \cdot \text{s}^{-1})$
Al_2O_3	290	3.0	0.3
AlF_3	290	3.0	0.7

4 光谱分析

使用日本岛津 UV-3150 分光光度计对实验样片进行测试,考虑基片背面反射情况下,单面镀制增透膜实际透射率与单面理论透射率曲线对比如图 11 所示。

由图 11 可知,实测透射率曲线与设计曲线存在差异.在紫外波段,实际透射率随波长变短明显下降,在可见/近红外波段,实测透射率曲线趋势与理论设计曲线大致相同,但整体透射率偏低.为了使膜层更加致密,蒸镀过程中选择氩气作为离子源工作气体,采用离子辅助沉积.经分析可知, Al_2O_3 蒸发过程中容易失氧,向真空室充入氩气会导致材料化学计量比失衡,使膜层透射率降低^[16-17].离子源栅在高能离子轰击下会产生杂质,增大薄膜的吸收,而且在制备过程中,随着膜层厚度的增加,实际光学常数也会产生微小偏差,进而导致透射曲线发生变化.因此决定不用离子源辅助沉积方式,再次实验测得单面镀膜透射率与单面理论透射率对比曲线如图 12 所示。

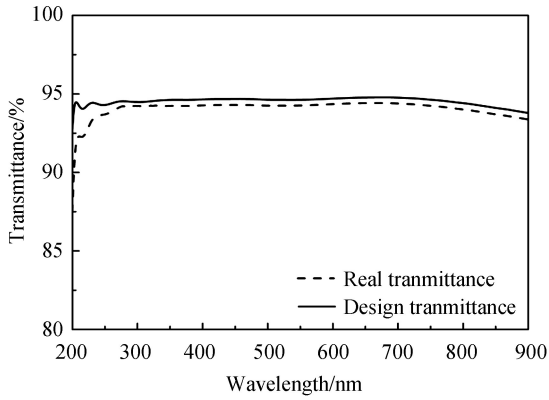


图 11 使用离子源辅助沉积得到的理论光谱曲线与测试光谱曲线

Fig.11 Curves of spectral and theoretical design with ion-beam aid deposition

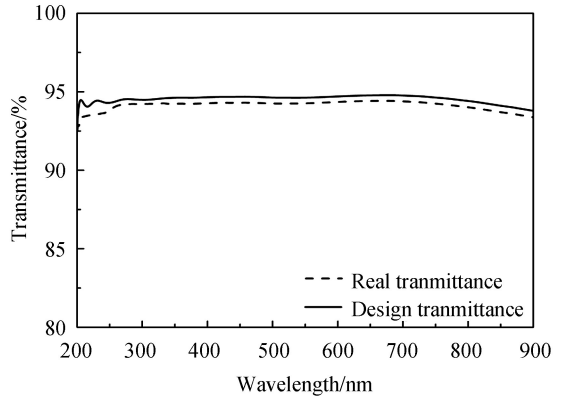


图 12 不使用离子源辅助沉积得到的理论光谱曲线与测试光谱曲线

Fig.12 Curves of spectral and theoretical design without ion-beam aid deposition

由图 12 可知,实测透射率曲线解决了较设计曲线偏低的现象.如图 13,将镀制完成的样片在常温环境中放置 24 h,再次测试发现透射率曲线向长波漂移.将其放入恒温 200℃ 的电热干燥箱中加热 1 h 后,测得光谱曲线与加热前相比向短波漂移,经分析可知,造成光谱曲线漂移的原因为薄膜内部结构疏松,在放置的过程中,孔状结构吸附水汽及杂质等.为提高薄膜的光谱稳定性,采用高温阶梯退火^[18]的方法.当镀制完成后,在真空环境中从 290℃ 开始降温,每间隔 50℃ 保持 10 min,再继续降温,具体温度变化如图 14 所示.经阶梯退火后的样片在常温环境中放置 24 h 后,光谱曲线漂移的问题得到解决.双面镀膜透射率曲线如图 15 所示,平均透射率为 95.7%,满足技术指标参数要求.

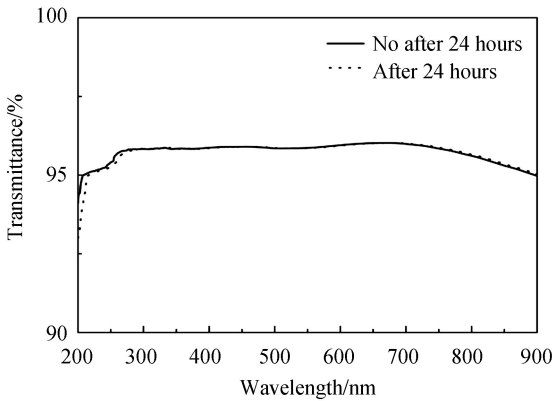


图 13 光谱漂移测试对比曲线

Fig.13 Comparison transmission curves of spectral draft

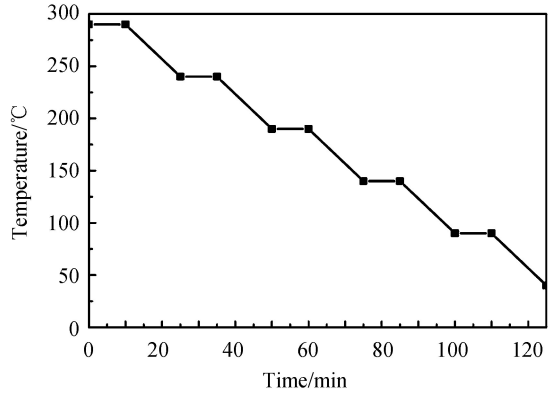


图 14 温度变化曲线

Fig.14 Curve of temperature change

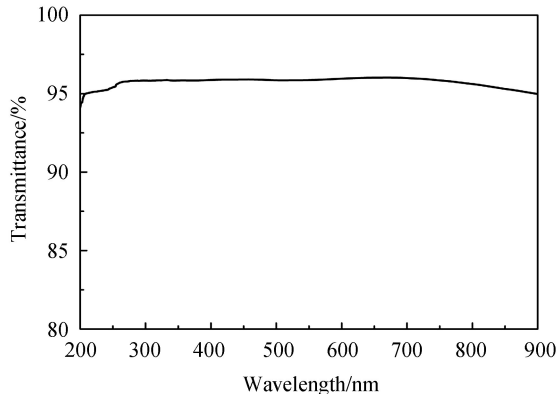


图 15 双面透射率测试曲线

Fig.15 Test transmission curves of double-side coating

5 结论

根据膜系设计理论,基于紫外级熔石英,选择 AlF_3 与 Al_2O_3 作为镀膜材料,完成了超短紫外到近红外宽波段增透膜的设计.采用隧道方法与自动优化相结合的优化方法,通过建立新的评价函数,避免了膜系设计过程中出现薄层的现象,降低了实际制备的难度.对测试曲线进行反演分析,不断优化沉积工艺,运用高温阶梯退火的方法,解决了测试曲线漂移的问题,研制出了 200~900 nm 超短紫外到近红外宽波段增透膜,平均透射率达到 95.7%.如何提高宽波段增透膜整体透射率,减小超短紫外甚至更短波长范围吸收,是下一步将要研究的方向.

参考文献

- [1] ZHAO Dong, LI Yang-hua, LAN Shi-rong, *et al.* Research on the application of near infra-red spectrometer in the analysis of fermented grains[J]. *Liquor-making Science and Technology*, 2004, **1**: 72-76.
赵东,李洋华,兰世蓉,等.近红外光谱仪在酒醅的应用研究[J]. 酿酒科技, 2004, **1**: 72-76.
- [2] WANG Hong, SHU Qing-tai, WU Qiu-ju, *et al.* Application of imaging spectral remote sensing techniques in monitoring of forestry disease and insect pests[J]. *China Plant Protection*, 2018, **38**(1): 24-27.
汪红,舒清态,吴秋菊,等.成像光谱遥感在森林病虫害监测中的应用研究[J]. 中国植保导刊, 2018, **38**(1): 24-27.
- [3] 孙亦鹏.基于多光谱分析的火焰温度及烟黑浓度的检测[D].武汉:华中科技大学, 2011..
- [4] DU Xiao-di, TANG Yue, LIU De-chang, *et al.* The application of aerial hyperspectral technology to the geological survey for oil and gas in the East Junggar Basin[J]. *Geology in China*, 2015, **42**(1): 276-285.
杜小弟,唐跃,刘德长,等.航空高光谱探测技术在准噶尔盆地东部地区油气调查中的应用[J]. 中国地质, 2015, **42**(1): 276-285.
- [5] 薛庆生.用于空间大气遥感的临边成像光谱仪的研究[D].长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2010.
- [6] YANG Dao-qi, FU Xiu-hua, GENG Si-yu, *et al.* Design and fabrication of 0.6-1.55 μm vision/near infrared ultra-broad antireflection coatings[J]. *Chinese Optics*, 2016, **5**(3): 271-275.
杨道奇,付秀华,耿似玉,等.0.6-1.55 μm 可见/近红外超宽带增透膜的研制[J]. 中国光学, 2016, **5**(3): 271-275.
- [7] FU Xiu-hua, Sun Ying-jie, LIU Dong-mei, *et al.* Study and fabrication of visible and infrared broadband antireflection coating[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, **33**(3): 033102.
付秀华,孙英杰,刘冬梅,等.可见与近红外宽带增透膜的研制[J]. 光学学报, 2013, **33**(3): 033102.
- [8] WINKOWSKI P, MARAZALEK K W. Wide band antireflective coatings $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$ for UV region[C]. SPIE, 2013, **8902**: 890228.
- [9] ZHANG Jia-bin, FU Xiu-hua, HE Cai-mei, *et al.* Design and fabrication of visible and infrared band broad AR coating [J]. *Laser and Infrared*, 2009, **39**(5): 528-530.
张家斌,付秀华,贺才美.可见与近红外增透膜的设计与制备[J]. 激光与红外, 2009, **39**(5): 528-530.
- [10] SUN Ya-jun, ZHU Yi-qing, LI Shuai, *et al.* Study on near infrared broad anti-reflection film On CaF_2 substrate[J]. *Laser and Infrared*, 2016, **46**(1): 76-79.
孙亚军,朱益清,李帅,等. CaF_2 基底上近红外区宽带增透膜的研究[J]. 激光与红外, 2016, **46**(1): 76-79.
- [11] 李旻晖.超短紫外低偏振光学薄膜的研究[D].杭州:浙江大学, 2013: 1-4.
- [12] FU Xiu-hua, FAN Jia-chen, ZHANG Jing, *et al.* Development of radiation filter film for ultraviolet curing system[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, **44**(3): 0303002-2.
付秀华,范家晨,张静,等.紫外固化系统热辐射滤光膜的研制[J]. 中国激光, 2017, **44**(3): 0303002.
- [13] FU Xiu-hua, GUO Kai, XIONG Shi-fu, *et al.* Development of wide-band low-noise filter for solar blind detection system[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, **44**(6): 0603002-2.
付秀华,郭凯,熊仕富,等.日盲探测宽波段低噪声滤光器件的研制[J]. 中国激光, 2017, **44**(6): 0603002.
- [14] 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: 40-43.
- [15] 范正修,邵建达,易葵等.光学薄膜及其应用[M].上海:上海交通大学出版社, 2014: 157.
- [16] AI Wan-jun, XIONG Sheng-ming. Properties of thin films prepared with End-Hall and APS ion assisted deposition[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, **38**(11): 1107001.
艾万君,熊胜明. End Hall 与 APS 离子源辅助沉积制备的薄膜特性[J]. 中国激光, 2011, **38**(11): 1107001.
- [17] MA Zheng-zheng, DONG Xin, ZHUang Shi-wei, *et al.* Effect of annealing on Ga_2O_3 film[J]. *Chinese Journal of*

Luminescence, 2017, **38**(5): 606-610.

马征征,董鑫,庄社伟,等.退火对 Ga_2O_3 薄膜特性的影响[J].发光学报,2017, **38**(5): 606-610.

- [18] ZHAN Mei-qiong, HUANG Jian-bing, SHANG Shu-zhen, *et al.* Effects of vacuum annealing on the performance of 355 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ high reflectance coatings[J]. *High Power Laser And Particle Beams*, 2004, **16**(11): 1389-1392.
占美琼,黄建兵,尚淑珍等.真空退火对 355 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ 高反射薄膜的影响[J].强激光与粒子束 2004,16(11): 1389-1392.

Foundation item: The Major Scientific and Technological Projects of Jinlin Province(No.20140203002GX)

引用格式: ZHANG Jing, LIN Zhao-wen, FU Xiu-hua, *et al.* Preparation of Ultraviolet-C to Near-infrared Broadband Anti-reflective Coating[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(10): 1031003

张静,林兆文,付秀华,等.超短紫外到近红外宽波段增透膜的研制[J].光子学报,2018,**47**(10):1031003