(3)

文章编号: 1001-4322(2007)09-1556-05

1 064, 532 和 680 nm 波长的反射-吸收 复合型防护膜的研制

徐 耀¹, 吴 东¹, 孙予罕¹, 蒋晓东²

(1. 中国科学院 山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室,太原 030001;2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心,四川 绵阳 621900)

摘 要: 针对1064,532和680 nm 波长激光,以聚碳酸酯 (PC)为镀膜基底,钕玻璃激光中心波长为 1064 nm,采用六分之一加三分之一膜系的反射膜系设计,以氧化锆为高折射率膜层材料,氯化酞菁铝掺杂的 氧化硅为低折射率膜层材料,通过溶胶-凝胶法镀21层膜,并在多层反射膜与 PC基底之间插入张力匹配层,实 现了钕玻璃激光器1064 nm 主频和532 nm 二倍频波长激光的反射,以及680 nm 波长红宝石激光的同时吸 收,1064,532和680 nm 波长处的透射率分别为1.67%,18.24%和2.4%。

关键词: 激光防护; 反射膜; 氧化硅; 氧化锆; 酞菁 中图分类号: TN24 **文献标识码**: A

随着激光能量不断提高和激光器品种不断增加,激光对人员视力和设备的破坏作用也越来越受到重视^[1-2],因此对激光破坏的防护研究也同步进行。1064,532和680 nm 波长激光是最常用的低能致盲激光,在一些特殊场合需要对这3种激光同时进行防护,主要通过吸收或反射方式来实现^[3]。吸收型防护使用掺杂染料的防护材料,通过染料吸收激光能量,从而减低激光对眼睛的伤害,但光和热稳定性差,而且同时掺杂几种颜料致使吸收波长范围较宽,造成视野不清晰,难以实用。反射-吸收复合型防护将吸收某一特定波长激光的颜料如更薄膜基底材料中,然后在其上镀多层反射膜,使用时某波长的激光被吸收掉,而其他波长激光被多层膜反射掉。这些方法能够基本解决目前阶段已知的激光威胁问题,但是必须实现吸收剂(通常是颜料颗粒)在镜片(如聚碳酸酯)中的均匀分散,还要避免吸收剂颗粒引起的光散射造成的杂光。

本文采用溶胶-凝胶化学方法镀制反射-吸收复合型防护膜,制备了 ZrO₂ 溶胶和掺杂酞菁染料(吸收 680 nm 波长激光)的 SiO₂ 溶胶,按照特定的膜系设计进行多层镀膜,在实现反射的同时实现吸收,这样就不需要制 作掺杂染料的聚碳酸酯基片,而且是低温镀膜,大大增加了技术的可行性。

1 膜系设计

若一个多层膜系由 k 层膜组成 ,从第 1 层膜 (紧邻入射介质) 到第 k 层膜 (紧邻基底材料) 的折射率依次为 $n_1, n_2, ..., n_j, ..., n_k$;所对应的膜厚度依次为 $d_1, d_2, ..., d_j$;入射光对于每层膜的入射角依次为 1, 2, ..., j, ..., k。若 为入射光波长, n_0 和 n_g 分别为入射介质和基底材料的折射率 ,则每层薄膜的相位厚度 $j = 2 n_j d_j \cos j / ,$ 那么膜系的特征矩阵为^[4]

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k \\ in_j \sin p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos p & (i/n_j) \sin p \\ in_j \sin p & \cos p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ n_g \end{pmatrix}$$
(1)

由(1)式中 B 和 C 可以得到光在膜系表面的反射率 R 和透射率 T 分别为

$$R = [(n_0 B - C) / (n_0 B + C)][(n_0 B - C) / (n_0 B + C)]^*$$
(2)

 $T = 4 n_0 n_g / [(n_0 B + C) (n_0 B + C)^*]$

由(2)和(3)式得到的是关于多层膜系的普遍公式,如果整个膜系对入射光的吸收可以忽略,则光通过膜系的透射率为 T = 1 - R。多层反射膜一般采用周期对称膜系,由高折射率层(光学厚度为 $n_{\rm H} d_{\rm H}$)和低折射率层 (光学厚度为 $n_{\rm L} d_{\rm L}$)的两种薄膜交替组成。对于基本的周期性对称四分之一膜系(即每层膜的光学厚度 $n_j d_j$ 为

^{*} 收稿日期:2006-11-10; 修订日期:2007-07-18 基金项目:国家自然科学基金重点项目资助课题(20133040) 作者简介:徐 耀(1972 —),男,博士,研究员,从事光学薄膜研究; xuyao @sxicc.ac.cn。

中心波长。的 1/4),只要将每个周期中一种膜层的厚度增大,同时另一种膜层的厚度减小,而总光学厚度保持为。/2 不变,即可使反射峰位置移动,而中心波长的位置不变。如果要求反射带出现在中心波长。及二倍频。/2 处,而不能出现在三倍频波长。/3 处,只要使 $n_{\rm H} d_{\rm H} = {\rm o}/{\rm 6}$, $n_{\rm c} d_{\rm c} = {\rm o}/{\rm 3}$ (反之亦可,即 $n_{\rm H} d_{\rm H} = {\rm o}/{\rm 3}$, $n_{\rm c} d_{\rm c} = {\rm o}/{\rm 3}$)。对于 1 064 nm 激光和 532 nm 激光,二者正好是倍频关系,所以令。=1 064 nm 为反射膜系的中心波长,利用周期对称膜系(即高折射率层和低折射率层交替镀制,最上层和最下层为高折射率层)就可以实现 1 064 nm 和 532 nm 激光的反射。由于镀膜基底为聚碳酸酯(PC)材料,所制备的 ZrO₂ 溶胶与 PC 基底之间存在表面张力的不匹配性,多层镀膜后膜层间应力累积易造成薄膜开裂,从而使镀膜层数受到限制,其结果就是不能达到足够高的反射率。为此,专门设计制备了一种缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)改性的 SiO₂ 溶胶,用来在多层反射膜与 PC 基底之间镀制张力匹配层(GPTMS/SiO₂)。因此,总的膜系设计为 PC| GPT-MS/SiO₂| ZrO₂| AlCIPc/SiO₂| ……,ZrO₂| medium,其中 PC 为基底,GPTMS/SiO₂ 为匹配层,medium 为入射介质(一般为空气),中间为周期性对称膜系。

2 实 验

2.1 AICIPc/SiO2 溶胶制备

氯化酞菁铝(AlClPc)分子结构如图 1 所示,为大平面共轭结构,在水中很难溶解,在甲醇(MeOH)中的溶 解度也很小,因此首先对氯化酞菁铝进行官能化以提高其在甲醇中的溶解度。实验所使用的 H₂O 均经过二次 去离子处理,以氨水为催化剂。各反应物物质的量之比为 $n_{(TEOS)}$ $n_{(MeOH)}$ $n_{(H_2O)}$ $n_{(NH_3)} = 1$ 40 4 0.01。 先将官能化后的氯化酞菁铝溶于无水甲醇,配成浓度为 2 ×10⁻³ mol ·L⁻³的溶液。将 AlClPc/MeOH 溶液的 一半与正硅酸乙酯(TEOS)搅拌混匀,再将另一半与所需 H₂O 和 6 mol ·L⁻³氨水混匀,将二者混合后,继续搅 拌 1 h,然后封存于密闭容器中,20 恒温陈化。在 SiO₂ 溶胶陈化过程中,用透射电子显微镜(TEM,日立 H-600)观察 SiO₂ 颗粒粒径的变化,当粒径增加到 10 nm 以上时就可以用来镀膜。



Fig. 1 Molecular structure of AlClPc/SiO2 图 1 AlClPc/SiO2的分子结构



Fig. 2 TEM images of AlClPc/ SiO₂-sol and ZrO₂-sol 图 2 AlClPc/ SiO₂ 溶胶和 ZrO₂ 溶胶的 TEM 照片

2.2 ZrO2 溶胶制备

 ZrO_2 溶胶的合成以正丙醇锆($Zr(O^nPr)_4$,75%的丙醇溶液)为前驱体,乙醇(EtOH)为溶剂,一缩二乙二醇 (DEG,O(CH_2CH_2OH)₂)为络合剂,氨水为催化剂,各反应物物质的量之比为 $n_{(Zr(O^nPr)_4)}$ $n_{(DEG)}$ $n_{(EtOH)}$ $n_{(H_2O)}$ $n_{(NH_3)} = 1$ 1.5 30 4 0.01。在总用量一半的乙醇中先加入 DEG 搅拌均匀,然后将 $Zr(O^nPr)_4$ 快速加入,搅拌后出现白色混浊,将另一半乙醇与所需 H₂O 和氨水混合后加入白色混浊液中,混浊液马上变得澄 清,继续搅拌 1 h 后,将溶胶密封储存于 20 下 30 d。

2.3 匹配层 GPTMS/ SiO₂ 溶胶的制备

以 GPTMS 和 TEOS 为原料, HCI 为催化剂,反应物物质的量比为 *n*(TEOS + GPTMS) *n*(EOH) *n*(H₂O) *n*(HCI) = 1 10 4 0.05, 密封陈化于 40 下 7 d 后,调整溶胶酸碱性至中性。

2.4 多层防护膜制备和表征

首先通过调整镀膜机转速来确定 ZrO₂ 膜、AlClPc/SiO₂ 膜和 GPTMS/SiO₂ 膜各自的镀膜条件,并以椭偏 仪(SE850, Stentch ellipsometer)测定单层薄膜的折射率和物理厚度。具体镀膜过程为:先用所制 GPTMS/SiO₂ 溶胶在 PC基底上用旋转法镀一层匹配膜(折射率为 1.47,厚度为 180 nm),待匹配膜干燥后,用 ZrO₂ 溶 胶和 AlClPc/SiO₂ 溶胶在 PC基底上用旋转法交替镀制 ZrO₂ 和 AlClPc/SiO₂ 膜,共 21 层。按照前述膜系设 计,ZrO₂ 层的物理厚度为 110 nm,AlClPc/SiO₂ 层的物理厚度为 275 nm。在紫外-可见光谱仪(Lamda-9,Per-

kin-Elmer)上测量所得各单层膜以及多层防护膜镜片的透射率,并采用原子力显微镜(AFM,XE-100,PSIA) 观察薄膜的表面形貌。

3 结果与讨论

1558

3.1 AICl₂ Pc/SiO₂ 溶胶及 ZrO₂ 溶胶性质

图 2 为所得 AICl₂ Pc/SiO₂ 溶胶和 ZrO₂ 溶胶的 TEM 照片。由图 2 可知,由 TEOS 水解缩聚^[5]合成的无 定型 SiO₂ 颗粒粒径大约为 20 nm,颗粒均匀;ZrO₂ 粒径 10~15 nm,分散均匀。丙醇锆的反应活性非常高,遇 水极易水解生成沉淀,不能得到稳定的溶胶。为有效抑制其水解活性,需加入络合剂^[68]。常用的络合配位体 有乙二醇、乙二胺、乙酸、二甲氧基乙醇、乙酰丙酮等,前四种络合剂的配位能力均较弱,得到的溶胶稳定时间只 有十几 min;而乙酰丙酮的络合能力太强,致使 Zr(Oⁿ Pr)₄ 难以水解。一缩二乙二醇(DEG)的络合能力适中, 用较少的量可以得到能够稳定存放数 10 d 的 ZrO₂ 溶胶,因此,本实验络合剂采用 DEG。

图 3 为 DEG 添加的 ZrO₂ 干凝胶的 FTIR 谱图。其中,460 cm⁻¹ (a) 和 615 cm⁻¹ (b) 分别对应 Zr - O - Zr 和 Zr - O 的吸收;934 cm⁻¹ (c) 、1 089 cm⁻¹ (d) 和 1 150 cm⁻¹ (e) 的吸收表明存在未水解的 DEG 配体直接与中 心原子 Zr 键合,其中 934 cm⁻¹对应 Zr - OC 的伸缩振动吸收,1 089 cm⁻¹对应 ZrO - C 的伸缩振动吸收,1 150 cm⁻¹处的吸收峰对应 C - O - C 的伸缩振动;位于 1 630 cm⁻¹ (f) 对应于水振动吸收,这可能源于缩聚过程,也 可能是干凝胶吸附空气中的水所致;在 3 400 cm⁻¹ (g) 的宽广吸收为 O - H 的伸缩振动。关于 DEG 稳定 Zr (OPr)₄ 水解-缩聚过程的机理目前尚未形成统一的认识,根据 Zr 的配位化学和 DEG 的结构特征,其可能的配 合作用如方程(4) 所示。由于 DEG 分子强的位阻作用,阻碍水分子接近 Zr⁴⁺,从而降低丙醇锆的水解活性,使 ZrO₂ 溶胶具有很好的稳定性。



Fig. 3 IR spectra of DEG and DEG / ZrO₂-gel 图 3 DEG和 DEG / ZrO₂ 凝胶的红外光谱



 $\begin{array}{ll} Fig. \ 4 & Transmissivity \ of \ AlClPc/\ SiO_2 \ single \ layer \ , \\ ZrO_2 \ single \ layer \ and \ PC \ substrate \ vs \ wavelength \end{array}$

图 4 AlClPc/SiO2 单层膜、ZrO2 单层膜和 聚碳酸酯 (PC) 基底的透射率



3.2 AICl₂ Pc/SiO₂ 单层膜及 ZrO₂ 单层膜性质

AlClPc/SiO2 单层膜、ZrO2 单层膜和 PC 基底的 UV-Vis 透射光谱见图 4。由图 4 可见,用陈化 20 d 的 AlCl2 Pc/SiO2 溶胶镀单层膜,膜的透射率曲线在波长 679 nm 处出现明显的吸收峰,而 AlClPc/MeOH 溶液的 吸收峰位于 670 nm(图未列出),二者相差 9 nm,这是由 AlClPc 分子从溶液环境转移至固态环境中所致。在 AlClPc/MeOH 溶液中酞菁分子处于自由状态,而在 AlClPc/SiO2 溶胶中酞菁分子吸附于 SiO2 颗粒表面,镀 膜时随 SiO2 颗粒留在膜中,因此膜的透射谱也显示酞菁的吸收,但由于酞菁对于 SiO2 颗粒的吸附作用使吸收 峰位置红移 9 nm。ZrO2 单层膜的透射率曲线在 500 nm 波长出现一个反射峰(图中为透射谷),说明膜层的折 射率高于镜片折射率,椭偏仪测量结果显示:AlCl2 Pc/SiO2 膜在 1 064 nm 波长的折射率为 1.23,这是由于大

量 SiO₂ 颗粒构成多孔膜,孔隙的存在使 AlClPc/SiO₂ 薄膜折射率低于颗粒的体相折射率,从而使 AlCl₂Pc/SiO₂ 膜层具有较低折射率,ZrO₂ 单层膜在 1 064 nm 波长的折射率为 1.67。AFM 测试显示:AlCl₂Pc/SiO₂ 单 层膜的均方根粗糙度为 1.115 nm,膜层很平整;ZrO₂ 单层膜的均方根粗糙度为 0.598 nm,膜层比 AlCl₂Pc/SiO₂ 单层膜更平整。

3.3 反射/吸收复合防护膜

镀制的多层膜透射谱如图 5 所示。由图 5 可见,1 064 nm 和 532 nm 波长处为反射峰,而 680 nm 波长为吸 收峰,在反射峰和吸收峰以外的波段透射率所受影响不 大;1 064 nm 和 532 nm 波长的透射率为 1.67 %和 18. 24 %,而 680 nm 波长的透射率为 2.4 %,如此低的透射 率对于满足应用要求已经足够。由于未官能化的酞菁类 化合物在绝大多数有机溶剂或水中的溶解度很小,这影 响其在 SiO₂ 薄膜中的含量,通过在酞菁的大平面分子结 构外侧连接适当取代基,可改善其溶解性。当苯环上连 有磺酸基后,酞菁四磺酸或其钠盐就溶于水。让芳环上 连接烷氧基或其它有机基团,酞菁化合物在有机溶剂中 的溶解性得到改善。如沈淑引等^[9]合成丙氧基的官能化



酞菁铜 就 可 溶 于 中 等 极 性 的 有 机 溶 剂 如 氯 仿 中, 金 尚 德 等^[10] 制 得 - COOCH₂CH₂OCH₃, -COOCH₂CH₂OC₄ H₉ 的官能化酞菁化合物也易溶于氯仿。所以本文中对酞菁官能化后,经过多层 AlCIPc/ SiO₂ 膜的累积,使最终的多层膜对 680 nm 激光有非常好的吸收。图 5 中 1 064 nm 和 532 nm 波长透射率数 值并不相等,这主要由镀膜时薄膜厚度控制误差引起,但反射峰的位置很准确,说明膜系设计是合理的。AFM 测试表明,单层复合防护膜的均方根粗糙度为 1.635 nm,多层膜粗糙度的增加是两种不同膜层多次叠加的结 果。

4 结 论

本文针对 1 064,532,680 nm 波长致盲激光的防护要求和聚碳酸酯镀膜基底的特殊化学要求,采用 ZrO2 为高折射率膜层材料,AlClPc 掺杂的 SiO2 为低折射率膜层材料,GPTMS 改性 SiO2 为多层膜与基底之间的张 力匹配层,设计并制备了 PC| GPTMS/SiO2| ZrO2| AlClPc/SiO2|ZrO2| medium 的 21 层反射-吸收复合型 防护膜系,可以实现对 1 064,532 nm 波长激光的反射和 680 nm 波长激光的吸收,在这 3 个波长的透射率分别 为 1.67 %,18.24 %和 2.4 %,从而实现了对这 3 种激光的同时防护。

参考文献:

- [1] 胥杰,赵尚弘,占生宝,等.高能激光视网膜损伤及致盲应用研究[J].激光杂志,2006,27(6):13-14. (Xu J, Zhao S H, Zhan S B, et al. The research on high power laser induced retinal damage and blinding application. *Laser Journal*, 2006, 27(6):13-14)
- [2] 付伟.强激光致盲研究[J].应用光学, 2001, 22(6):17-22. (Fu W. Reserarch on powerful laser for blinding eyes. *A ppl Opt*, 2001, 22(6): 17-22)
- [3] 孙瑛,任劲松,沈岩.国外激光致盲与防护发展探析[J].光电技术应用,2006,21(1):14-16. (Sun Y, Ren J S, Shen Y. Discussion about development of overseas laser blinding and protection. *Electro optic Technology A pplication*, 2006, 21(1):14-16)
- [4] 唐晋发.薄膜光学原理[M]. 北京:国防工业出版社, 1990. (Tang J F. Principle of film optics. Beijing: National Defense Industry Press, 1990)
- [5] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. J Colloid Interface Sci, 1968, 26 (1):62-66.
- [6] Debsikdar J C. Transparent zirconia gel-monolith from zirconium alkoxide[J]. J Non-Cryst Solids, 1986, 86:231.
- [7] Guizard C, Cygankiewicz N, Larbot A, et al. Sol-gel transition in zirconia systems using physical and chemical processes[J]. J Norr Cryst Solids, 1986, 82,:86-93.
- [8] Wolf C, R üsel C. Sol-gel formation of zirconia: preparation, structure and rheology of sols[J]. J Mater Sci, 1992, 27(14):3749.
- [9] 沈淑引,刘恺,丁西明,等. 烷氧基取代金属酞菁的合成及其吸收光谱性质[J]. 应用化学, 1997, **14**(5):46-49. (Shen S Y, Liu K, Ding X M, et al. Synthesis and spectroscopic properties of metal phthalocyanine with alkoxy chains. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1997, **14**

(5):46-49)

[10] 金尚德,关景文,沈琪,等.新型可溶性酞菁铜()衍生物的合成、结构及其成膜性[J].应用化学, 1992, 9(3):24-29. (Jin S D, Guan J W, Shen Q, et al. Syntheses and structures of copper()-phthalocyanine derivatives and their molecular films. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1992, 9(3):24-29)

Reflective and absorptive anti-laser film for 1 064 nm, 532 nm, and 680 nm wavelengths

XU Yao¹, WU Dong¹, SUN Yu-han¹, JIAN G Xiao-dong²
(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese A cademy of Sciences, Taiyuan 030001 China;
2. Research Center of Laser Fusion, CA EP, P. O. Box 919-988, Mianyang 621900, China)

Abstract : With ZrO_2 and $AlCl_2 Pc/SiO_2$ as high and low refractive index materials respectively, the high reflective film of 21 layers was deposited on well-cleaned polycarbonate substrate via sol-gel process. The film was designed as 0/6- 0/3 typed periodic symmetric coating stacks. Reflection to 1 064 nm and 532 nm lasers was realized. At the same time, absorption to 680 nm laser was obtained. The transmissivity at 1 064 nm, 532 nm, and 680 nm were 1.67 %, 18.24 % and 2.4 % respectively. With this method, anti-laser protection was easily acquired at these three laser wavelengths.

Key words: Anti-laser protection; Reflective film; Silica; Zirconia; Phthalocyanine

* * * * * *

《强流粒子束及其应用》征订启事

强流粒子束物理与技术是 21 世纪物理学的前沿领域之一。它是国防科研的深入发展和未来新概念武器 的重要技术基础。本书中列出的十余个重要应用专题是国际上处于前沿的热点课题,在国内有许多属于空白 或刚刚起步。本书是曾获国防科技优秀图书二等奖的《高功率脉冲技术》的续篇。紧密结合国内脉冲工程三 大工程装置,比现有出版物针对性更强。以工程带动学科发展,反过来学科推动工程更进一步深化;本书侧 重于应用,侧重于物理本质,书中分析总结了多年研究生培养经验,深入浅出,重视数学推演,但又不拘泥 于数学,从简化入手,步步深入,学以致用。

本书重点阐述了强流束传输、聚焦及应用中的基本物理问题,选材于现代前沿课题,内容新颖。适合于 从事国防科研及高新技术开发的广大科技人员及研究生使用。另外《高功率脉冲技术》现已再版,欢迎定购。

《强流粒子束及其应用》(定价 58.00 元)及再版《高功率脉冲技术》(定价 52.00 元)由国防工业出版 社出版,作者为刘锡三研究员,欲订购该书,可与国防工业出版社读者服务部联系。

联系人:李福利、马隐茹、邢秀荣 邮购电话: 010-68428422, 68414474

地 址:北京海淀区紫竹院南路 23 号(邮编: 100044)

开户行: 工行北京四道口分理处

帐 号: 0200049319201076153

为了使所购图书能够顺利及时送达,请购书单位将购书款汇入我社发行部账号的同时,把自己的联系方 式、邮书详细地址、邮编等通知我社联系人,本地购书单位不需邮寄(自取)的可以按图书码洋 80%折扣优 惠,外地购书单位需邮寄的按图书码洋 100%,邮寄费全免。

2007年8月28日