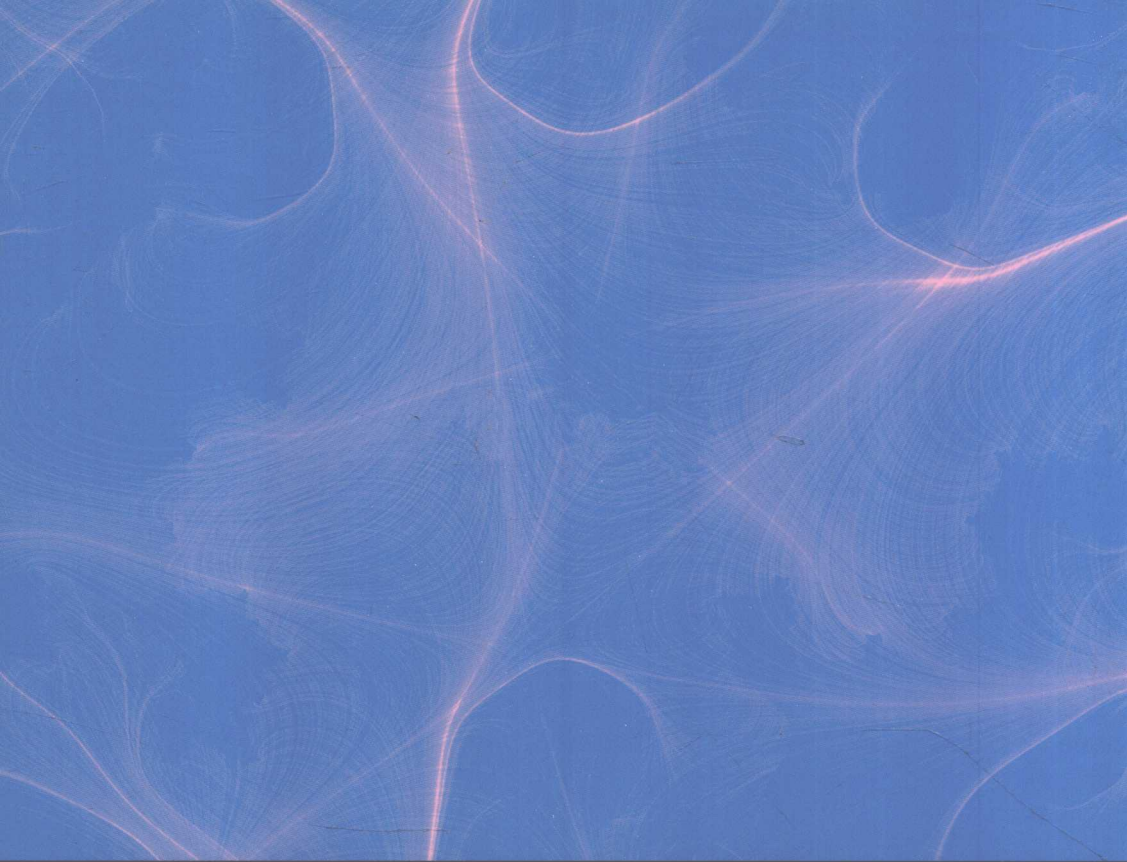




溶胶-凝胶法与 高功率激光光学薄膜

徐 耀 贾红宝 张 策◎著



科学出版社

溶胶-凝胶法与高功率激光光学薄膜

徐 耀 贾红宝 张 策 著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是国内第一部专门研究化学法光学薄膜制备、结构及在高功率激光系统内应用的著作,是作者二十年的科研积累,属于跨化学、物理和材料学科的研究,得到了国家“863”计划、国家自然科学基金及国家科技重大专项的支持。全书共四大方面研究内容:溶胶-凝胶过程的化学基础,各种功能性光学薄膜的制备方法 & 性能,光学薄膜结构研究方法,化学法光学薄膜在高功率激光下的损伤行为。全书以凝聚态(溶液、胶体分散体、凝胶薄膜)中的界面结构演变为主线,尝试解释高功率激光对薄膜结构的破坏,对极端条件下的材料研究有重要促进作用。

本书适合从事光学薄膜的科研人员及研究生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

溶胶-凝胶法与高功率激光光学薄膜/徐耀,贾红宝,张策著. —北京:科学出版社, 2018.6

ISBN 978-7-03-057617-0

I. ①溶… II. ①徐… ②贾… ③张… III. ①溶胶-凝胶法-大功率激光器-光学薄膜-研究 IV. ①TL24

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 119985 号

责任编辑:霍志国/责任校对:赵桂芬

责任印制:张 伟/封面设计:东方人华

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2018 年 6 月第一次印刷 印张:20

字数:390 000

定价:128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

全球核禁试以来,为了国家安全和未来清洁能源战略的需要,美、英、法等国均投以巨资实施惯性约束聚变(ICF)研发计划。ICF是以多路精确定位和调制的高功率脉冲激光同时辐照聚变靶心使氘核发生聚变,其核心内容是建立大型激光工程以获取所需要的激光功率。因此,需在高功率脉冲激光驱动器中各类光学元件(如氙灯、片装放大器、倍频晶体、窗口玻璃、聚焦透镜、取样板、空间滤波器)上镀制减反膜、高反膜、谐波分离膜等多种光学膜层,以减少光能在传输过程中的损耗(因为激光能量在经过大量未镀膜光学元件表面反射后将丧失殆尽)。传统的光学元件物理真空镀膜法(PVD)难以镀制大口径光学元件膜层,且镀制成本高、膜层耐激光损伤阈值低,无法完全满足ICF大光学工程对元器件镀膜的需求。而溶胶-凝胶化学镀膜法弥补了物理镀膜方法的不足,这种方法的优点主要在于软化学调控能力、合理的经济性和适于大口径元件镀膜。美国在其已经建成的国家点火装置(NIF)上已经成功应用了溶胶-凝胶法镀制的光学薄膜。

但是,溶胶-凝胶过程是一个十分复杂的“从均相到多相”的凝聚态物理和化学变化,其本身尚有许多未知的制约因素,因此从溶胶前驱体的化学本质出发研究其反应动力学以正确控制溶胶生长,从而制备合乎要求的光学薄膜是首当其冲的研究内容。另外,薄膜的微观结构和外在物理性质如何与溶胶-凝胶的化学特征相匹配是溶胶-凝胶化学镀膜所必须解决的另一个重要问题。而薄膜的激光损伤机理也将对溶胶-凝胶薄膜的构效关系进行末端信息反馈。这三方面内容成为溶胶-凝胶化学薄膜研究的重中之重,且这些技术我们无法得到根本性的外来借鉴。因此,我国必须开展自主知识产权的溶胶-凝胶化学镀膜科学研究,以保障我国ICF研究计划的顺利进行。

自1997年以来,在“863-804”主题、“863-802”主题、国家科技重大专项和国家自然科学基金重点项目的支持下,徐耀研究员领导的化学镀膜科研组对溶胶-凝胶法制备高损伤阈值激光光学薄膜的应用基础问题进行了开拓性研究,弥补了我国ICF光学工程中光学薄膜基础研究的不足。该研究解决了溶胶-凝胶化学中的反应动力学和表面/界面特征等化学基础科学问题、光学薄膜构效关系问题,以及激光损伤机理中的物理过程等,并将基础研究成果应用于镀膜技术中,形成了系统研究和开发能力,目前发表的基础研究结果已经受到国际国内同行好评。该研究也得到中国科学院和中国工程物理研究院的支持,在基础研究取得进步的

同时,于技术层面上向溶胶-凝胶法大规模制备光学薄膜的工程应用推进,并已取得成效。现将研究组二十年的科研成果集结出版,以资同行参考。

由于从溶液到分散体系、薄膜结构、激光损伤这个过程涉及很多化学组成、合成方法和研究手段,内容头绪较多,为了让读者有一个相对明晰的逻辑脉络,本书的叙述按照以下逻辑顺序展开。

从溶胶-凝胶化学出发,利用其化学裁剪能力制备多种氧化物溶胶,从而制备具有目标性能的激光光学薄膜,同时通过研究溶胶-凝胶过程中的微观变化和薄膜的损伤行为,把溶胶合成、改性机制、溶胶微观结构演变和激光损伤行为进行有效关联,从而在具体科学问题上得到阶段性结论。最终,形成“化学反应动力学→溶胶生长动力学→化学改性→薄膜微结构→薄膜光学性质→薄膜损伤机理”全过程研究体系。

1)溶胶-凝胶化学过程研究:着重研究溶胶前驱体的化学反应动力学、溶胶改性机理、胶体流变性、溶胶-凝胶微结构及溶胶-凝胶的表面/界面特征等,作为进一步研究薄膜性质的基础数据。

2)溶胶-凝胶法镀膜:按照特定的膜系设计,通过旋转法、提拉法和弯液面法镀制不同类型的光学薄膜,包括减反膜、高反膜、倍频晶体保护膜和梯度折射率薄膜的研究,重点研究溶胶性质与具体镀膜设备的匹配性,从技术角度对溶胶-凝胶合成过程控制提供反馈信息。

3)光学薄膜的宏观性质:光学性质包括透射/反射率、弱吸收和波前调制性质等;力学性质包括薄膜黏附性能、与基片的界面作用及多层膜之间的应力匹配等;稳定性包括薄膜的时间稳定性、空间稳定性和真空状态下的稳定性等;激光损伤行为包括激光损伤阈值和损伤形貌的分类等。对薄膜进行综合评价,以作为溶胶-凝胶基础数据和最终损伤机理之间的桥梁。

4)光学薄膜损伤机理研究:首先,建立相应的瞬态或静态损伤测试平台和测试方法。其次,在薄膜激光损伤机理研究中,通过与物理膜的损伤特点进行各个层次的比较,找出溶胶-凝胶膜具有高损伤阈值的根本原因,并探索损伤过程中的物理本质。最后,将所有溶胶-凝胶化学基础数据、薄膜性质基础数据和薄膜损伤行为基础数据等各个部分研究结果归结在一起,初步形成溶胶-凝胶光学薄膜的构效关系。

以上四部分是互相渗透、互为依赖的整体,试图从溶胶改性的化学本质和溶胶-凝胶微结构特点说明光学薄膜各种性质的内在原因。

本书共9章。第1章从电动力学的角度描述了光学薄膜设计原理,第2章讲述了胶体化学的基本知识,第5章介绍了目前常用的几种薄膜结构研究方法,这三章是全书的理论基础。具体地,第1和5章为后面第6~8章内容的基础,第2章为后面第3、4章内容的基础。第9章是独立的一章,讲述了更多不常见的研究

方法。

本书是集体智慧的结晶，是作者二十年研究中和多名硕士、博士研究生一起取得的成果。作者徐耀研究员现供职于中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室。为本书内容做出贡献的有刘瑞丽、孙先勇、张磊、梁丽萍、盛永刚、姜东、崔延霞、贾红宝、胡文杰、孙菁华、张聪、张策、崔新敏、王晶等学生，还有我的师兄李志宏，在此一并表示感谢。

作 者

2018 年 3 月

目 录

前言

第 1 章 光学薄膜原理	1
1.1 光学薄膜中的电动力学	1
1.1.1 电磁波	1
1.1.2 线性光学常数	3
1.1.3 光学导纳	5
1.2 特征矩阵法计算薄膜光学特性	5
1.2.1 定义	6
1.2.2 从电磁理论推导斯涅耳公式	7
1.2.3 逐步探讨薄膜系统的光学特性	11
1.3 光学薄膜的种类	18
1.4 光学薄膜设计	20
1.4.1 矢量作图法	21
1.4.2 导纳轨迹法	22
1.5 常用介质膜系的导纳轨迹法设计	28
1.5.1 减反膜	28
1.5.2 可见光区和近红外区双波段减反膜	34
1.5.3 高反膜	36
1.6 介质膜内的电场分布	36
参考文献	39
第 2 章 胶体中的物理化学	40
2.1 胶体稳定性的双电层理论	40
2.1.1 双电层理论发展历程的简要介绍	40
2.1.2 粒子间的范德华力势能	45
2.1.3 粒子间的静电斥力势能	46
2.1.4 斥力势能与引力势能的叠加	47
2.1.5 Schulze-Hardy 规则的 DLVO 理论解释	48
2.1.6 高分子聚合物对胶体稳定性的影响	49
2.2 胶体中的热力学	53

2.3	小角 X 射线散射技术在胶体结构解析中的应用	55
2.3.1	小角 X 射线散射技术基本原理	55
2.3.2	小角 X 射线散射技术实验方法	60
2.3.3	小角 X 射线散射技术在胶体结构解析中的应用	63
2.4	动态光散射技术在胶体结构解析中的应用	63
2.4.1	动态光散射技术测试原理	64
2.4.2	动态光散射技术实验方法	66
2.4.3	动态光散射技术在胶体结构解析中的应用	67
	参考文献	68
第 3 章	溶胶中的化学反应	70
3.1	硅醇盐的水解缩聚动力学	70
3.1.1	溶胶-凝胶过程的基本反应	70
3.1.2	反应动力学研究	73
3.2	锆醇盐的水解-缩聚动力学	79
3.2.1	乙酸(HAc)作用下 $Zr(OPr)_4$ 的水解-缩聚过程	80
3.2.2	一缩二乙二醇(DEG)作用下 $Zr(OPr)_4$ 的水解-缩聚过程	85
3.2.3	二乙醇胺(DEA)作用下 $Zr(OPr)_4$ 的水解-缩聚过程	88
3.3	钛醇盐的水解缩聚动力学	92
3.3.1	TiO_2 纳米晶溶胶的制备工艺和影响因素	92
3.3.2	纳米晶溶胶形成机理推测	95
3.4	非水体系溶胶反应机理	96
3.4.1	乙酸为原料制备锐钛矿 TiO_2	96
3.4.2	反应因素对 TiO_2 非水体系合成的影响	99
3.4.3	非水体系形成 TiO_2 的反应机理	104
3.4.4	反应机理的验证实验	108
3.5	溶胶颗粒生长过程的计算机模拟	110
3.5.1	溶胶颗粒生长与分形	110
3.5.2	分形维数及其物理意义	111
3.5.3	分形结构的非线性形成	112
3.5.4	溶胶粒子的动力学生长模型	113
3.6	溶胶的流变性	115
	参考文献	118
第 4 章	溶胶-凝胶的界面结构	122
4.1	SAXS 技术研究溶胶-凝胶界面现象的基础理论	122
4.1.1	准两相体系的散射	122

4.1.2 偏离校正	126
4.1.3 界面层计算	127
4.2 凝胶中的分形结构	130
4.2.1 凝胶体系的两种分形结构	130
4.2.2 甲基改性氧化硅凝胶的双分形结构	130
4.3 凝胶中的孔结构	134
4.3.1 凝胶中孔结构模型	134
4.3.2 凝胶中孔结构形成的一般过程	135
4.3.3 改性氧化硅凝胶的孔结构分析	136
4.4 有机杂化凝胶中的电子密度波动	143
4.4.1 凝胶中电子密度波动的基本分析理论	143
4.4.2 SiO_2 -PVA 杂化凝胶的 SAXS 分析	145
4.4.3 数据处理方法的修正	147
4.5 热处理过程中凝胶结构演变	148
4.5.1 凝胶物质结构的变化	148
4.5.2 凝胶微观结构的变化	149
参考文献	151
第 5 章 薄膜表征	155
5.1 溶胶-凝胶法制备光学薄膜的镀膜技术	155
5.2 薄膜光学常数的光谱分析法	157
5.2.1 常用色散模型	157
5.2.2 紫外-可见光谱	159
5.2.3 椭圆偏振光谱	161
5.3 掠入射小角 X 射线散射谱	161
5.4 X 射线反射谱	163
5.5 掠入射 X 射线衍射	167
5.6 薄膜透气性测试方法	168
5.7 薄膜表面多重分形谱	169
参考文献	171
第 6 章 减反膜	174
6.1 减反膜材料	174
6.2 三波长减反膜	176
6.2.1 氧化硅基三波长减反膜	177
6.2.2 氟化镁基三波长减反膜	178
6.3 宽谱带减反膜	180

6.4	疏水减反膜	187
6.5	防污染减反膜	189
6.6	耐摩擦减反膜	191
	参考文献	193
第7章	高反膜	198
7.1	激光高反膜应用概述	198
7.2	多层介质高反膜的光学特性和散射损耗	198
7.3	TiO ₂ /SiO ₂ 体系高反膜	201
7.4	ZrO ₂ /SiO ₂ 体系高反膜	203
7.5	偏振分光膜	206
	参考文献	208
第8章	防潮保护薄膜	210
8.1	防潮保护薄膜应用概述	210
8.2	防潮作用原理	210
8.3	聚合物防潮保护薄膜	213
8.3.1	聚对二甲苯防潮保护薄膜	213
8.3.2	全氟碳聚合物防潮保护薄膜	214
8.4	SiO ₂ 基防潮保护薄膜	216
8.5	有机桥连聚倍半硅氧烷防潮保护薄膜	217
8.5.1	有机桥连聚倍半硅氧烷制备方法	218
8.5.2	二异氰酸酯桥连聚倍半硅氧烷薄膜	221
8.5.3	环氧-胺基桥连聚倍半硅氧烷薄膜	226
8.6	有机桥连聚硅氧烷防潮保护薄膜	238
8.6.1	硅氢加成反应	238
8.6.2	薄膜材料的性能	239
	参考文献	245
第9章	溶胶-凝胶光学薄膜的激光损伤	251
9.1	光学介质薄膜激光损伤基本理论研究	251
9.1.1	光学薄膜激光损伤基本机制	251
9.1.2	影响光学薄膜激光损伤阈值的因素	256
9.2	溶胶-凝胶膜层损伤形貌与综合判断	260
9.2.1	损伤形貌归类	260
9.2.2	不同能量密度激光作用下的损伤形貌变化	261
9.2.3	皮秒强激光作用下薄膜损伤形貌	262
9.3	光学膜层本体损伤及缺陷损伤过程	264

9.3.1 损伤能量分布特点	265
9.3.2 膜层损伤形貌	267
9.4 溶胶-凝胶光学薄膜激光损伤机理	269
9.4.1 激光和薄膜相互作用的热-力耦合破坏机制	270
9.4.2 溶胶-凝胶薄膜与传统物理膜损伤行为的对比研究	270
9.4.3 影响溶胶-凝胶光学薄膜激光损伤阈值的因素	272
9.5 多重分形谱研究激光预处理效应	280
9.5.1 预处理前后薄膜表面形貌的 AFM 图像	281
9.5.2 预处理前后薄膜表面形貌的多重分形谱	282
9.5.3 激光预处理前后薄膜表面结构特性与抗激光损伤性能	283
9.6 光学膜层损伤的热力学过程研究	285
9.6.1 弱吸收及膜层动态热力学响应实验测试	285
9.6.2 理论分析	289
9.7 溶胶-凝胶光学薄膜在紫外激光下的损伤行为	292
9.7.1 镀膜基片的表面处理	293
9.7.2 溶胶-凝胶膜层制备与阈值考核	296
9.7.3 膜层表面形貌	298
9.8 溶胶-凝胶光学薄膜的等离子体处理方法	298
9.8.1 等离子体作用机理	299
9.8.2 膜层处理前后透射性能	299
9.8.3 等离子处理对膜层表面结构的影响	301
参考文献	303
后记 致科研	305

第 1 章 光学薄膜原理

1.1 光学薄膜中的电动力学

1.1.1 电磁波

按照麦克斯韦电磁理论,光是一种电磁波,由于光学薄膜的功能是影响入射的光波,人们把光看作一种波来处理。不同光源发出的光波具有不同的强度和光谱分布,从理论上皆可看成由许多平面波组合而成。因此,研究薄膜系统的光学特性,就是研究平面电磁波通过分层介质的传播,求解麦克斯韦方程对薄膜问题的处理最为直接有效。对于各向同性线性介质,其麦克斯韦方程及物质方程形式如下:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \mathbf{j}_D = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.4)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}; \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}; \mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.5)$$

式中, $\mathbf{E}$ 和 $\mathbf{B}$ 是电磁场的基本物理量,分别为电场强度和磁感应强度; $\mathbf{D}$ 和 $\mathbf{H}$ 是引进的两个辅助参量,分别为电位移矢量和磁场强度; $\mathbf{j}$ 和 $\mathbf{j}_D$ 分别为传导电流密度矢量和位移电流密度矢量。式(1.1)~式(1.4)为麦克斯韦方程组,说明了电磁场之间相互变化的关系,即电场和磁场其中一个变化时,随即另外一个也发生变化,电场和磁场相互激发形成统一的场。式(1.5)则描述了介质对电磁场的影响,其中介电常数 ϵ 、磁导率 μ 和电导率 σ 是表征介质特性的量,对于特定的各向同性介质,这三个参量均为常数。需要说明的是,在各向异性介质中, $\mathbf{D}$ 和 $\mathbf{E}$ 的线性关系仍然满足,但 ϵ 此时是一个张量,即 $\mathbf{D}$ 和 $\mathbf{E}$ 不再同方向,如果涉及非线性介质的情况, $\mathbf{D}$ 还与 $\mathbf{E}$ 的高次式有关系,在不加特殊说明的情况下,本书所涉及问题均在各向同性线性介质范围内进行讨论。

下面从麦克斯韦方程组出发,简单讨论一下电磁场的传播。为简单起见,假定电磁波在无限大的不导电均匀介质内传播,空间中没有自由电荷和传导电流 ($\rho=0, \mathbf{j}=0$), 将式(1.5)代入式(1.2)和式(1.3),得

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \varepsilon\mu \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (1.7)$$

式(1.6)取旋度, 并把式(1.7)代入, 得

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\frac{\partial (\nabla \times \mathbf{B})}{\partial t} = -\mu\varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (1.8)$$

根据场论公式 $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$, 同时 $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$, 可得

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.9)$$

经过类似的计算, 可得到磁感应强度 $\mathbf{B}$ 的方程

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.10)$$

如果引入一个量

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} \quad (1.11)$$

则 $\mathbf{E}$ 和 $\mathbf{B}$ 的方程可化为

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.12)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.13)$$

式(1.12)和式(1.13)为电磁场在不导电的均匀介质中所满足的波动方程, 其通解是各种形式以速度 v 传播的波的叠加, 表明电场和磁场均是以波动形式在介质内传播, 所以称变化的电磁场为电磁波。在真空中电磁波的传播速度即是光速

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} = 2.998 \times 10^8 \text{ (m/s)} \quad (1.14)$$

式中, ε_0 和 μ_0 分别为真空中的介电常数和磁导率。这个数值和实验中测定的真空中光速的数值非常接近, 这是光的本质体现。

光波在真空中的速度与在介质中的速度之比称为介质的折射率 n , 即

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\varepsilon\mu}}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \quad (1.15)$$

式中, ε_r 和 μ_r 分别为相对介电常数和相对磁导率。在光频率下, 除了磁性物质之外, 大多数物质 $\mu_r \approx 1$, 因此可得

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (1.16)$$

式(1.16)称为麦克斯韦关系式,表明介质的折射率完全是由介质的相对介电常数(和相对磁导率)所决定。

由电磁基本理论可知,光波是横波,即 $\mathbf{E}$ 、 $\mathbf{H}$ 与波矢 $\mathbf{k}$ (其方向表示波的传播方向)两两相互垂直,三者方向满足右手螺旋关系。定义 λ 为波长, T 为周期,波的角频率可写为

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu \quad (1.17)$$

式中, ν 为波的频率。波矢的大小为

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{v} = \omega\sqrt{\epsilon\mu} \quad (1.18)$$

单色光波在不同介质内传播时,波的频率不变,而波长和传播速度均有变化。设单色光波在真空中的波长为 $\lambda_0 = c/\nu$, 介质中光的波长为

$$\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{\lambda_0}{n} \quad (1.19)$$

1.1.2 线性光学常数

在光频范围,仅电场矢量对介质有重要作用,光波的振幅通常只考虑电场振幅,所以光学中常用电场强度 $\mathbf{E}$ 代表光振动,称 $\mathbf{E}$ 矢量为光矢量。式(1.12)和式(1.13)是两个偏微分方程,方程的解可写成各种频率简谐波及其叠加,同时需要根据 $\mathbf{E}$ 和 $\mathbf{B}$ 满足的边界条件和初始条件求解方程。这里,以平面波为例,求解波动方程式(1.12),并简单讨论平面简谐波解在光学中的作用。

既然光矢量 $\mathbf{E}$ 具有简谐波形式的解,其对时间的二阶导数可转化为 $-\omega^2\mathbf{E}$, 同时将式(1.15)代入式(1.12),得

$$\nabla^2\mathbf{E} + \frac{\omega^2\epsilon_r}{c^2}\mathbf{E} = 0 \quad (1.20)$$

光学中常将式(1.20)平面简谐波解写成复数形式,即

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp[-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \quad (1.21)$$

式中, $\mathbf{E}_0$ 为复振幅; $\mathbf{k}$ 为波矢。假定波矢 $\mathbf{k}$ 的方向(即平面波的传播方向)沿着 z 轴方向,此时 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = kz$, 若式(1.20)有非平凡解,需满足条件

$$\mathbf{k} = \pm \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r} \quad (1.22)$$

式中正负号的选取取决于波沿 z 轴正向还是负向传播。若选择 z 轴正向为波的传播方向,得

$$E(r, t) = E_0 \exp \left[-i \left(\omega t - \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} z \right) \right] \quad (1.23)$$

式中, E_0 为 $z=0$ 处的电场振幅。

光频范围内材料的介电常数会随光波频率的变化而变化, 这是光的色散效应, 同时, 材料对光波或多或少会有一些的吸收, 这样介电常数就是复数形式, 其虚部代表材料的介电损耗, 是由材料内部的各种转向极化跟不上外高频电场变化而引起的。光的色散和吸收效应会在后边章节详细讨论, 这里将介电常数写为关于光频率的复函数形式, 即

$$\varepsilon_r(\omega) = \text{Re} \varepsilon_r(\omega) + i \text{Im} \varepsilon_r(\omega) \quad (1.24)$$

如此, 定义材料的复折射率

$$N(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\varepsilon_r(\omega)} \quad (1.25)$$

则式(1.23)可整理为

$$E(r, t) = E_0 \exp \left(-\frac{\omega}{c} \kappa(\omega) z \right) \exp \left[-i \left(\omega t - \frac{\omega}{c} n(\omega) z \right) \right] \quad (1.26)$$

将 $E_0 \exp \left(-\frac{\omega}{c} \kappa(\omega) z \right)$ 看作介质内光波振动的振幅项, $\left(\omega t - \frac{\omega}{c} n(\omega) z \right)$ 为“相位”。显然, 随着光波进入介质的距离 z 的增加, 光波振幅在减小, 这主要是因为介质内产生的电流转换为热能所致。振幅衰减的快慢取决于复折射率虚部 $\kappa(\omega)$, 称 $\kappa(\omega)$ 为消光系数。式(1.26)中 nz 为光程, 若薄膜的物理厚度为 d , 薄膜光学中用 nd 表示薄膜的光学厚度, n 和 κ 称为材料的线性光学常数对, 这两个常数是光学薄膜设计与制备的关键数据。这里需要指出的是, 如果选择波动方程平面波解与时间函数关系为 $\exp(i\omega t)$, 材料复折射率就要定义为 $n(\omega) - i\kappa(\omega)$, 以保证在介质内传播的光波是一个衰减波。折射率的这两种定义方式均可得到正确的光谱特性计算结果, 但两种形式不能混淆^[1]。

光波强度(光强)正比于电场振幅的模方, 由此光强可写为

$$I = I_0 \exp \left(-2 \frac{\omega}{c} \kappa(\omega) z \right) = I_0 \exp(-\alpha(\omega) z) \quad (1.27)$$

从而得介质的吸收系数

$$\alpha(\omega) = 2 \frac{\omega}{c} \kappa(\omega) \quad (1.28)$$

吸收系数在数值上等于光强因吸收而减弱到 $1/e$ 时光波透过的介质厚度的倒数, 它的单位为长度单位的倒数。各种物质的吸收系数差别很大, 对于可见光来说, 金属的 $\alpha \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$, 玻璃的 $\alpha \approx 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, 1 个大气压下空气的 $\alpha \approx 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ 。显

然, 金属对光能的吸收非常强烈, 而空气对光的吸收可以忽略, 许多薄膜材料与玻璃的吸收系数相近, 这类材料人们常称为“透明”材料。

1.1.3 光学导纳

根据麦克斯韦方程还能进一步挖掘电磁场的内在关系。对波动方程一般形式的平面波解 $E = E_0 \exp[-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]$ 取旋度, 得

$$\nabla \times E = \left\{ \nabla \exp[-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \right\} \times E_0 = i\mathbf{k} \times E \quad (1.29)$$

并且

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -i\omega \mathbf{B}$$

由式(1.6) $\nabla \times E = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$, 得

$$\mathbf{B} = \frac{1}{\omega} \mathbf{k} \times E$$

将 $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$, $\mathbf{k} = \omega \sqrt{\varepsilon \mu} \mathbf{k}_0$ ($\mathbf{k}_0$ 为波矢方向上的单位向量) 关系式代入, 从而有

$$\mathbf{H} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \mathbf{k}_0 \times E$$

定义介质中磁场强度和电场强度之比为介质的光学导纳, 记为 Y , 则

$$Y = \frac{\mathbf{H}}{\mathbf{k}_0 \times E} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \sqrt{\frac{\varepsilon_r}{\mu_r}} = Y_0 \frac{N}{\sqrt{\mu_r}} \quad (1.30)$$

真空中 $Y_0 = \sqrt{\varepsilon_0 / \mu_0} = 1/377 \text{ S}$, 称 Y_0 为自由空间导纳。若以自由空间导纳为单位, 且在光波段 μ_r 非常接近于 1, 因此有 $Y = N$, 即光学导纳在数值上等于介质的折射率, 后面会直接将此简单关系用于薄膜系统的光谱特性计算, 不再特别说明。

1.2 特征矩阵法计算薄膜光学特性

光波作为一种波动, 在两种介质界面上的行为除传播方向可能改变外, 还有能流的分配、位相的跃变、偏振态的变化, 这些问题可根据麦克斯韦电磁理论, 由电磁场的边界条件出发得到解决。薄膜光学特性可用反射率和透射率来描述, 本节首先推导得出单一界面的斯涅耳公式, 再以透明块体光学材料的反射率和透射率为基础, 利用特征矩阵法获得膜系的反射率和透射率。

1.2.1 定义

光的传播过程实际上是能量的传播过程。一束光波入射到薄膜表面上，最直观的光学现象是发生镜面反射和透射，定义镜面反射光强度 I_r 与入射光强度 I_i 之比为反射率 R ，类似方式也可定义透射率 T ，形式如下：

$$R = \frac{I_r}{I_i}, \quad T = \frac{I_t}{I_i} \quad (1.31)$$

对于界面清晰、均匀的薄膜系统，入射光波大部分能量转化为透射和反射这两部分能量，除此之外，还有材料对光的吸收和散射。在光波段，金属材料会有明显的吸收，但从光与物质相互作用的角度，光波在实际材料中传播时，光波电场会激发电子做受迫振动，吸收掉的能量一部分形成次波与入射光波叠加，另一部分通过电子与周围原子和分子的相互作用，转化为分子热运动能量，这一部分能量损耗才是介质对光的吸收。同时，实际膜层界面总会有一定粗糙度，加上介质内部可能会有不同程度的密度起伏，界面上和材料内部均有可能对光形成散射。若以 A 表示吸收率， S 代表光散射，从能量角度来说，显然有

$$T + R + A + S = 1 \quad (1.32)$$

要计算膜系反射率和透射率，还需要知道光强和电矢量关系。光学中定义的光强 I 是能流密度(坡印廷矢量) S 在一个周期内的平均值，即平均能流密度。坡印廷矢量表达式为

$$S = E \times H \quad (1.33)$$

坡印廷矢量表示单位时间内与电磁波传播方向垂直的单位面积上的电磁能量，其方向代表了波的传播方向，即能量流动的方向。

首先将式(1.21)改写为

$$E = E_0 \exp(ik \cdot r) \exp(-i\omega t) = E(r) \exp(-i\omega t)$$

同样地， H 矢量也改写为类似形式，并取实数部分，有

$$\begin{aligned} S &= E \times H \\ &= \operatorname{Re}[E(r) \exp(-i\omega t)] \times \operatorname{Re}[H(r) \exp(-i\omega t)] \\ &= \frac{1}{4} [E \exp(-i\omega t) + E^* \exp(i\omega t)] \times [H \exp(-i\omega t) + H^* \exp(i\omega t)] \\ &= \frac{1}{4} [E \times H \exp(-2i\omega t) + E^* \times H^* \exp(2i\omega t) + E^* \times H + E \times H^*] \end{aligned}$$

上式中前两项对时间平均为零，且 E 和 H 是相互垂直的。定义坡印廷矢量的平均值为辐照度 I ，于是

$$I = \frac{1}{T} \int_0^T S dt = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(E \times H^*) \quad (1.34)$$