

· 光学薄膜 ·

文章编号:1001-5078(2004)05-0372-03

锗基底 $3 \sim 5\mu\text{m}$ 和 $8 \sim 12\mu\text{m}$ 双波段红外增透膜研究潘永强, 朱 昌, 杭凌侠, 宋俊杰
(西安工业学院光电工程学院, 陕西 西安 710032)

摘要:文中简要叙述了双波段($3 \sim 5\mu\text{m}$ 和 $8 \sim 12\mu\text{m}$) 红外增透膜的膜料选择以及锗基底上红外双波段增透膜的设计与镀制, 介绍了离子束辅助沉积技术制备该薄膜的过程。提出了采用脉冲真空电弧离子镀技术镀制无氢类金刚石膜作为红外增透膜的保护膜, 并讨论了镀制类金刚石膜后, 镀膜元件的光谱特性。

关键词:双波段; 红外增透膜; 离子束辅助沉积; 类金刚石膜

中图分类号: TB43; TN214 **文献标识码:** A

Double Waveband ($3 \sim 5\mu\text{m}$ and $8 \sim 12\mu\text{m}$) High Performance Infrared Anti-reflection Coatings on Germanium Substrate

PAN Yong-qiang, ZHU Chang, HANG Ling-xia, SONG Jun-jie
(Dept of Optoelectricity Engr, Xi'an Inst of Tech, Xi'an 710032, China)

Abstract: The selection of materials, design and deposition of double waveband ($3 \sim 5\mu\text{m}$ and $8 \sim 12\mu\text{m}$) infrared anti-reflection on Ge substrate by ion beam assisted deposition are reported. Proposes a new method of coating Diamond-like carbon film by pulsed vacuum-arc plasma deposition as a protective film for double waveband IR AR, and discusses the change of spectrum characteristics of double waveband IR AR after being coated with a thin DLC protective film.

Key words: double waveband; infrared antireflection (IR AR); ion beam assisted deposition (IBAD); diamond-like carbon film (DLC)

1 引言

在红外窗口材料上镀制 $3 \sim 5\mu\text{m}$ 和 $8 \sim 12\mu\text{m}$ 双波段兼容高性能红外增透膜, 从而提高红外信号的透过率、提高红外探测器的分析灵敏度, 实现宽光谱全方位探测和制导, 并能适应恶劣环境中的使用。

锗作为常用的红外光学元件材料, 具有折射率高、表面反射损失大以及表面易划伤等特点, 因此必须镀制高性能红外增透膜, 膜层强度差一直是一个难题, 其原因是膜层材料结构疏松、易吸潮。特别是 $3 \sim 5\mu\text{m}$ 和 $8 \sim 12\mu\text{m}$ 双波段兼容范围内能用来增透的材料少, 如硒化锌、氟化铯、氟化钡、氟化钙等, 这些膜料本身结构松软, 镀出的膜层强度差, 氟化铯、氟化钡、氟化钙等还易吸潮。在膜料的选择中, 我们采用了膜层强度高, 但有一定吸收的氟化钇作为红外增透膜的低折射率材料^[2], 并采用了离子束辅助沉积技术来增强薄膜的强度。最后还提出了采用脉

冲电弧离子镀技术在红外增透膜表面镀制类金刚石膜 (DLC) 作为保护膜, 进一步提高了膜层的强度, 获得到光机性能较好的双波段 ($3 \sim 5\mu\text{m}$ 和 $8 \sim 12\mu\text{m}$) 兼容红外增透膜。

2 膜料选择和膜系设计

利用膜系设计中的等效折射率概念^[3]。对称膜系在数学上都存在等效折射率和等效相位厚度, 最简单的例子是三层膜的组合, 如: $\frac{L}{2}H\frac{L}{2}$ 。从理论上分析, 一个由 S 个相同对称周期组成的多层膜, 若每个周期有一等效相位厚度 r 和等效折射率 E, 那么这个多层膜将等效一个具有相位厚度为 Sr 和等效折射率为 E 的单层膜。根据这一特性, 从红外多

作者简介: 潘永强 (1974 -), 男, 西安工业学院讲师, 研究生, 主要从事薄膜工艺与等离子体技术的研究。

收稿日期: 2004-03-15

层宽带增透膜的规整膜系设计入手,利用实际存在的薄膜材料所给定的折射率 n_p 和 n_q 的三层组合 pqp ,合成具有要求折射率 N 和位相厚度 r 的膜层。只要计算出位相厚度 δ_p 和 δ_q ,并对初始结构进行优化,最终设计成的膜系为:

$$\text{Ge} | k_1 M \frac{H}{3} k_2 \text{MO.} 3Lk_3 \text{ML} | A,$$

其中:L—氟化钇 (YF_3);M—硒化锌 (ZnSe);H—锗 (Ge); k_1 、 k_2 、 k_3 、—系数。

膜系设计中避开了松软、易吸潮的氟化锶 (SrF_2)、氟化钡 (BaF_2) 等膜料,采用了膜层强度好的氟化钇 (YF_3),保证了增透膜的膜层稳定性;其次,膜系设计中由于采用了位相厚度 δ_p 和 δ_q 较小的一组解,使膜系的总光学厚度比一般宽带增透膜薄,从而降低了膜层的吸收,提高了膜层的光谱透过率。所设计的红外双波段 ($3 \sim 5 \mu\text{m}$ 和 $8 \sim 12 \mu\text{m}$) 兼容的增透膜的理论光谱曲线如图 1。在 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ 波段内存在最高透过率,但在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 波段内透过率曲线较为平滑。在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 和 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ 双波段范围内最高透过率为 99.5%,平均透过率在 96% 以上,理论透射率比较理想。

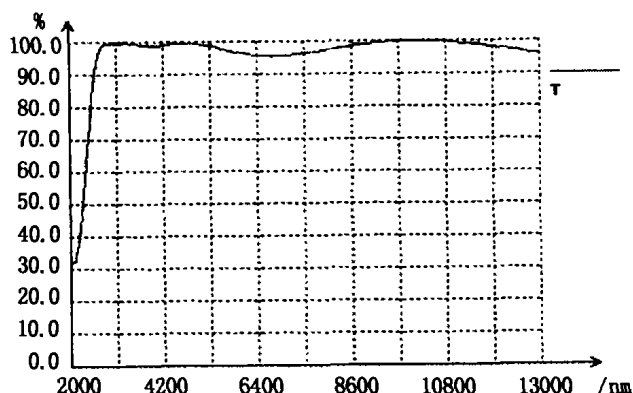


图 1 锗基底双波段兼容增透膜的理论光谱曲线

3 薄膜的镀制

3.1 离子束辅助沉积技术

离子束辅助沉积技术(简称 IBAD),是二十世纪七十年代发展起来的新技术^[4]。它是在热蒸发镀膜的同时,对基片施以某种气体(如 O_2 、 N_2 、Ar)的离子轰击。利用离子辅助沉积技术,使离子轰击沉积中的薄膜,由于外来离子对凝聚中的成膜粒子的动量传递,使得凝聚粒子的能量和稳定性增加,从而使膜层具有高的凝聚密度和良好的致密性,保证膜层的光机性能的稳定性^[5]。在双波段红外增透膜的镀制中,若不采用离子束辅助沉积技术,则膜层明显较疏松,无法通过机械强度试验;在采用了离子束辅助沉积技术后,膜层的机械强度不仅明显增加,而且,膜层的光学性能也更加稳定。在离子束辅助沉积中,膜层的光机性能不仅与离子的能量有关,还和

离子束镀前和镀后的轰击时间有关。

3.2 双波段兼容增透膜的镀制

本实验是在南光 ZZS700—1/G 箱式光学镀膜机上安装了一台我院研究的宽束冷阴极离子源来实现离子束辅助镀膜工艺。实验中所用锗基片为: $\phi 20 \times 1 \text{mm}$ 。光学膜厚控制系统采用透射式短波控制长波的方法,而且采用变监控波长极值控制法。即在薄膜沉积过程中,通过改变监控波长而使非规整膜系每层膜的光学厚度都为某个监控波长四分之一的整数倍,从而使每层膜的停镀点都位于极值点上。锗的蒸发采用石墨舟,整个镀制过程中基底的温度控制在 $200 \pm 5^\circ\text{C}$,充氩后的工作真空度不低于 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$,离子源的工作参数为:阳极电压:400V、阴极电压:280V、放电电流:50mA,引出束流:15mA。通过大量实验表明,在整个薄膜镀制过程中,工作真空度越高,蒸发速率越低,工艺参数越稳定,膜层的光学性能越好。

3.3 DLC 保护膜的镀制

为了进一步提高膜层的机械强度,提高膜层抗恶劣环境的能力。本文提出在红外增透膜表面加镀一定厚度的类金刚石膜作为红外保护膜。在类金刚石膜的镀制中,由于采用的是脉冲真空电弧离子镀技术,所镀的 DLC 膜为无氢类金刚石膜(a-C),无氢 DLC 膜中缺少 C-H 骨架,不存在 C-H 键的伸缩振动吸收在 $3.4 \mu\text{m}$ 处所引起的吸收峰^[6]。但由于脉冲真空电弧离子镀技术所镀的 DLC 膜具有较大的内应力以及与外层氟化物的物化特性不匹配,使其与外层氟化物的结合性不好,虽然可采用离子束表面激活和退火等工艺使其有所改善,但效果并不十分理想。根据大量的实验研究发现 DLC 膜对 IVA 族元素物质,如锗(Ge)、硅(Si)等成膜较好。所以在镀制 DLC 膜之前,先在红外增透膜表面预镀一层极薄的 Ge 过渡层,可以大大提高 DLC 膜和红外增透膜的结合性能,其中为了保证膜系的光学性能,DLC 膜的厚度应具体根据膜层光学和机械性能的要求而定。表 1 是在高效红外增透膜表面镀制不同厚度的 DLC 膜后的机械性能和抗浸水性能比较。

其中机械性能的测试和抗浸水性能的测试所用试验片是相同工艺条件下镀制的薄膜。机械性能的测试采用的是 XGY-03 型摩擦磨损表面形貌仪,摩擦头为碳化硅摩擦球,载荷为 100 克,转速为 120 转/min。从表 1 可以看出,在高效红外增透膜外层加镀 DLC 膜的厚度不能过厚,其几何厚度一般应不超过 150nm。这主要是由于 DLC 膜具有较大的内应力造成的。

表1 高效红外宽带增透膜上加镀不同厚度 DLC 膜的机械性能比较

编号	DLC 保护膜厚度 (nm)	摩擦圈数	浸水时间 (h)	备注
试样 1#	0	60	0.5h 后膜层开始起皱	有明显划痕
试样 2#	30	900	2h 后膜层开始起皱	有明显划痕
试样 3#	50	1500	5h 后膜层开始起皱	有细小划痕
试样 4#	70	3000	6h 后膜层开始起皱	无明显划痕
试样 5#	100	3500	10h 后膜层无变化	无明显划痕
试样 6#	150	2000	12h 后膜层无变化	膜层破裂

4 实验结果测试

4.1 光谱特性测试

对红外光谱特性的测试是用美国 Perkinelmer 公司生产的 SpectrumX 型傅立叶变换红外光谱仪,其基本性能指标是:光谱范围:15000 ~ 30cm⁻¹,分辨率:0.2 ~ 64cm⁻¹,信噪比:45000:1。3 ~ 5μm 和 8 ~ 12μm 双波段兼容的红外增透膜和加镀 DLC 膜后的实测透射率光谱曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,未镀 DLC 保护膜前在 3 ~ 5μm 和 8 ~ 12μm 波段范围内峰值透过率为 98% 以上,平均透过率为 94% 以上;两面分别加镀一定厚度 DLC 保护膜后,峰值透过率为 96% 以上,平均透过率为 92.5 以上。而且从图中可以看出,在 11.0μm (910cm⁻¹) 以后的透过率较理论透过率曲线下降较大,为了分析其原因在 φ20 × 2mm 的 ZnSe 基底上,在相同的工艺条件下沉积了用相同膜料制备的红外增透膜,其光谱曲线如图 3 所示。从图 2 和图 3 的比较可以看出,锗基底 11.0μm 后透过率下降的原因,不是由于工艺和膜料因素引起的,而是由于锗基底的本征吸收造成的,这一点与文献[7]、[8]的叙述一致。

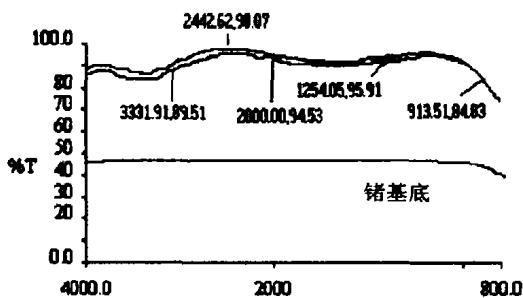


图2 锗基底双波段兼容红外增透膜和加镀 DLC 膜后的实测光谱曲线

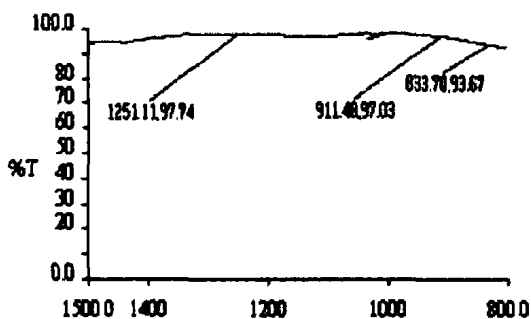


图3 ZnSe 基底 8 ~ 12μm 增透膜实测光谱曲线

4.2 机械特性和耐环境测试

(1) 高低温试验:无包装情况下,将镀膜基片放入辽宁试验设备厂制造的 Y7080 高低温试验箱中,此高低温试验箱的升温 and 降温速度均小于 2℃/min,在 -40 ± 3℃ 低温中保持 6h;在 50 ± 3℃ 高温中保持 6h,膜层均无起皱、龟裂、脱落等现象。

(2) 机械强度试验:用手持式擦拭具,在橡皮摩擦头外裹两层干燥脱脂纱布保持 4.9N (500 克) 压力下顺着同一轨迹对膜层进行摩擦,往返 25 周期后,膜层表面无损伤。

(3) 附着性试验:用 2cm 宽的剥离强度不小于 2.94N/cm² 的胶带纸粘牢在膜层表面,把胶带纸从零件的边缘朝表面的垂直方向迅速拉起后,膜层无脱落,无损伤。

(4) 湿度试验:在 48 ± 2℃、96 ± 1% 的相对湿度中经历 24h,膜层外观无变化。

(5) 盐雾试验:在 DL120 盐雾试验箱中,以 PH 值为 6.5 ~ 7.2 的 5% 的盐溶液在沉降率为 1 ~ 2ml/h,温度为 35℃ 的情况下连续喷雾 24h 后检验,膜层无起皱、脱落,光学性能仍满足要求。

5 结论

在 3 ~ 5μm 和 8 ~ 12μm 双波段兼容增透膜的设计中,膜料的吸收以及无法兼顾膜层折射率的色散是引起实测透过率略低的主要原因;其次从实测光谱透过率曲线中也可看出由于锗过渡层和 DLC 膜的折射率与外层氟化物和空气介质折射率不匹配,也会导致膜层透射率略有下降。但通过离子束辅助沉积工艺、离子束表面激活以及 DLC 保护膜的镀制,使膜层在光学性能满足要求的情况下,机械性能和抗拒恶劣环境的能力明显提高了。

参考文献:

- [1] 许念坎,郭力军,刘正堂,等.用椭圆法分析单波段及双波段兼容 a - C: H 增透膜[J].光学学报.1995,(02):230 - 234.
- [2] Cole, colin. Nonradioactive infrared coatings for single-and multispectral application[A]. Processings of SPIE. 1996, 2776:72 - 83.
- [3] 唐晋发,顾培夫.薄膜光学与技术[M].北京:机械工业出版社.1987,146 - 149.
- [4] 刘金声.离子束沉积薄膜技术及应用[M].北京:国防工业出版社.2003,344 - 381.
- [5] 严一心,卢进军,刘卫国,等.宽束冷阴极离子源及其应用[J].西安工业学院学报,1989,(10):27 - 31.
- [6] 任妮,马占吉,高欣.无氢类金刚石碳膜的研究进展[J].真空科学与技术.2003(03):176 - 181.
- [7] 吴绪礼.锗及其冶金[M].北京:冶金工业出版社.1988,109 - 113.
- [8] A Bubenzer, Dishler, et al. J Appl. Phys, 1983, 54 (8): 4590 - 4594.