甲烷气体探测与识别系统窄带滤光膜的研制

熊仕富, 付秀华, 刘冬梅, 张 静, 范家晨 长春理工大学光电工程学院, 吉林长春 130022

摘要 依据光学薄膜理论及光学材料的特性,结合膜系设计软件,采用拆分技术原理,实现了双面膜系的设计,解 决了单面膜层过厚、应力过大的问题。利用逆向分析法对实验测试结果进行反演,通过对膜层敏感度分布的研究, 分析了产生误差的原因。采用不同的监控方式,使膜系的敏感层厚度得以精准控制。最终研制的滤光膜光谱测试 结果表明,3.31 μm 单点透射率为 93.7%,通带半峰全宽为 49 nm,1~3.2 μm 和 3.4~5 μm 波段平均透射率为 0.17%,满足系统使用要求。

Study and Fabrication of Narrow-Band Filter Film in Methane Gas Detection and Recognition System

Xiong Shifu, Fu Xiuhua, Liu Dongmei, Zhang Jing, Fan Jiachen

School of Electro-Optical Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

Abstract Based on the theory of optical thin film and the characteristics of optical materials, by combining with the film system design software and using the principle of splitting technique, the design of double-sided film system is achieved, which solves the problem that the single-sided thin film is too thick and has an excessive stress. With the inverse analysis method, the experimental test results are inversed. With the research of the sensitivity distribution of film layer, the causes of the errors are analyzed, and the thickness of sensitive layers of film system is precisely controlled with different monitoring methods. The final spectral test results of prepared filter films show that the transmissivity of single point is 93.7% at the wavelength of 3.31 μ m, the full width of passband at half maximum is 49 nm, and the mean transmissivity at wavebands of $1-3.2 \ \mu$ m and $3.4-5 \ \mu$ m is 0.17%, which can meet the operational requirements of the system.

Key words thin films; splitting technique; inverse analysis method; sensitivity distribution; narrow-band filter film OCIS codes 310.1860; 310.6805; 310.6860; 040.3060

1 引 言

只要自然界中的物体温度高于绝对零度,该物体就会发射红外热辐射波,红外热成像探测技术就利用了 这一特性,其被动感应物体的红外辐射波并使之成为可见的视频图像^[1]。同其他技术相比,红外波段的探测 技术具有非接触、受环境因素干扰较小、探测范围大、反应时间短、热感应能力强、可探测化工气体等视觉不 可见物质、可实时在线监测等优点^[2-3],广泛用于工业生产、环境保护、石油开采、气体储运等领域。

Chan 等^[4] 成功研制了一种用于矿井中甲烷(CH₄)气体浓度检测的红外甲烷检测仪。Uehara 等^[5]利用 1.66 μm可调谐半导体激光光源获得了一种检测灵敏度为 2×10⁻⁵的甲烷浓度检测仪。在国内,红外检测技 术在工业气体探测领域仍处于研发阶段;另外,整个探测系统中滤波器是核心器件之一^[6],其对系统的探测

E-mail: goptics@126.com(通信联系人)

收稿日期: 2016-12-05; 收到修改稿日期: 2016-12-13

基金项目: 吉林省重大科技攻关专项(20140203002GX)

作者简介:熊仕富(1988—),男,博士研究生,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: xsf_optics@126.com

导师简介: 付秀华(1963—), 女, 博士, 教授, 主要从事先进光学制造技术方面的研究。

精度起着至关重要的作用,因此红外滤光膜的研制对红外探测技术具有极大的促进作用。

2 膜料选择

CH4 气体的探测与识别系统结构示意图如图 1 所示,主要由红外镜头、红外滤波器、红外探测器、分析 处理单元、显示及报警输出模块等部分组成。待测目标发射的红外辐射信号经红外镜头聚焦,通过红外滤波 器后被红外探测器转换成电压信号,形成红外图像,经过分析处理单元的采集和分析后,得到的结果被送达 显示及报警输出模块。为充分利用 CH4 气体辐射光谱的特征峰^[7]来进行探测与识别,需要在红外探测器前 进行滤光处理,滤光膜应满足较高的峰值透射率、较好的背景抑制效果和高精度的中心波长定位等特点,其 具体技术参数见表 1。



图 1 CH₄ 气体探测与识别系统结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of detection and identification system of CH_4 gas

表 1	滤光膜技术参数

Table 1 Technical para	meters of filter film
------------------------	-----------------------

Parameter	Content
Substrate	Si
Incident angle /(°)	0
Center wavelength $/\mu m$	3.31
Full width of passband at half maximum $/\mu m$	\leqslant 0.06
Waveband of cut-off region $/\mu m$	1-3.2 and 3.4-5
Transmissivity of cut-off region / %	≪0.5

常见的可用于中红外波段的高折射率材料有 ZnS、ZnSe、Si、Ge 等^[s•9],其透明区域波段分别为 0.4~ 14 µm、0.55~15 µm、1~9 µm、1.7~23 µm。其中,Ge 膜折射率较高且机械性能好,在可见光及近红外波段 有较强的吸收,有利于满足宽抑制带的要求,因而选择 Ge 为高折射率材料。低折射率材料有 MgF₂、SiO、 YbF₃等,由于热蒸发沉积的 MgF₂ 膜和 YbF₃ 膜的残余应力表现为张应力,且在沉积过程中易产生喷点,而 SiO 膜表现为压应力,与具有张应力的 Ge 膜交替沉积可有效降低薄膜内应力,因此选择 SiO 为低折射率 材料。

另外,SiO 膜的牢固度、光学常数对基底温度变化不敏感,而 Ge 膜的牢固度随温度的升高而增强,折射 率变大,同时吸收率也变大^[10]。综合考虑两种材料的牢固度和光学常数,结合实验室工艺数据库,最终将基 片烘烤温度设定为 200 ℃。实验测得两种材料的光学常数分别如图 2、3 所示。

3 膜系设计

依据光学薄膜理论,当膜层数为k(k=1,2,3)时,多层膜膜系与基底组合的特征矩阵为

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{j=1}^{k} \begin{bmatrix} \cos \delta_{j} & \frac{i \sin \delta_{j}}{\eta_{j}} \\ i \eta_{j} \sin \delta_{j} & \cos \delta_{j} \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_{s} \end{bmatrix},$$
(1)

式中 k 为薄膜总的层数, η_i 为第 j 层薄膜材料的有效导纳, η_s 为基底材料的有效导纳。 第 j 层膜的相位厚度为

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} N_j d_j \cos \theta_j , \qquad (2)$$

式中 λ 为参考波长, N_i 为第j层薄膜的光学导纳, d_i 为第j层薄膜的物理厚度, θ_i 为光波在第j层薄膜内的折射角。膜系与基底的组合导纳为

$$Y = \frac{C}{B},\tag{3}$$

则膜系的反射率为

$$R = \left(\frac{\eta_{\circ} - Y}{\eta_{\circ} + Y}\right) \left(\frac{\eta_{\circ} - Y}{\eta_{\circ} + Y}\right)^{*}, \qquad (4)$$

式中 η。是入射介质的导纳。透射率为

$$T = \frac{4\eta_0 \eta_s}{BB^* (\eta_0 + Y) (\eta_0 + Y)^*},$$
(5)

式中 B*为 B 的共轭复数。根据表 1 参数的要求,为了滤除杂散光的干扰,提高系统的信噪比,需设计一种 宽截止窄带滤光膜。







Fig. 3 Optical constants of SiO material. (a) Refractive index; (b) extinction coefficient

3.1 前表面膜系设计

1000

根据技术参数要求,设计的窄带滤光膜在满足 3.31 μ m 高透射的同时,在 1~5 μ m 其他波段均截止。 由材料 Ge 的吸收特性可知,Ge 对小于 1.7 μ m 的光波具有较好的吸收,因此,在考虑截止区域时,只需讨论 材料在 1.7~3.2 μ m 和 3.4~5 μ m 波段的截止要求。常规膜系难以达到如此宽的截止区域,因此必须考虑 截止带的展宽问题。

展宽截止带可采用在带通滤光片的膜系基础上叠加短波通或长波通膜堆的方法,对部分膜层进行优化。 优化后发现,当优化层数小于 29 时,难以消除截止带次峰,且总层数至少为 44 才能满足技术参数要求,此时 膜层总物理厚度约为 15.8 μm。结合工艺经验可知,此膜层较厚,对设备控制精度要求高,且制备的薄膜所 积累的内应力大。为解决该问题,根据拆分技术原理,将滤光片的技术要求一分为二,进行细化拆分。拆分 后,基底前表面实现 3.31 μm 高透射,2.5~3.2 μm 和 3.4~4.5 μm波段截止,基底后表面在保证 3.2~3.4 μm 高透射的基础上,实现 1.7~2.5 μm 和 4.5~5 μm 波段截止。

最简单的窄带滤光膜是根据法布里-珀罗(F-P)多光束干涉仪制成的干涉膜系^[11],具有近乎三角形的通带,其结构与透射通带示意图如图 4 所示。



图 4 F-P 干涉滤光片光谱特性 Fig. 4 Spectral property of F-P interference filter

膜层结构可以等效为两个反射层和一个间隔层的形式:反射层|间隔层|反射层。其透射率计算公式为

$$T = \frac{T_1 T_2}{\left(1 - \sqrt{R_1 R_2}\right)^2} \left| \left[1 + \frac{4\sqrt{R_1 R_2}}{\left(1 - \sqrt{R_1 R_2}\right)^2} \sin^2 \theta \right],$$
(6)

式中 $\theta = 1/2(\varphi_1 + \varphi_2 - 2\delta), T_1, T_2$ 和 R_1, R_2 分别为反射层的透射率与反射率, φ_1 和 φ_2 为反射层的反射相位, $\delta = (2\pi/\lambda)nd$ 为间隔层的相位厚度。当光线正入射时,中心波长为 $\lambda_0 = 2nd/m$,其中 $m = k + (\varphi_1 + \varphi_2)/(2\pi)$ 。

当层数给定时,选用高折射率材料作为最外层时会得到更好的截止度,因此,实际只需考虑间隔层分别 为高、低折射率材料的两种形式:(HL)⁵H2mL(HL)⁵H和(HL)⁵2mH(LH)⁵,其中 H、L 分别代表高、低折 射率材料,s表示周期数。滤光片的通带半峰全宽是指峰值透射率一半处的波长宽度^[12],当中间层为高折射 率材料时,其计算公式为

$$2\Delta\lambda = \frac{4\lambda_0 n_{\rm L}^{2x} n_{\rm s}}{m\pi n_{\rm H}^{2x+1}} \times \frac{n_{\rm H} - n_{\rm L}}{n_{\rm H} - n_{\rm L} + n_{\rm L}/m},\tag{7}$$

当中间层为低折射率材料时,其通带半峰全宽为

$$2\Delta\lambda = \frac{4\lambda_0 n_{\rm L}^{2x-1} n_s}{m\pi n_{\rm H}^{2x}} \times \frac{n_{\rm H} - n_{\rm L}}{n_{\rm H} - n_{\rm L} + n_{\rm L}/m},\tag{8}$$

式中 n_H、n_L 和 n_s 分别为高、低折射率材料和基底的折射率,x 为反射膜内高折射率膜的层数。

依据膜系设计理论,采用多腔带通结构设计,膜系为 Sub | HLH2LHLHLHLH2LHLH | Air,其中 Sub 代表单晶硅(Si)基片,H代表高折射率材料 Ge,L代表低折射率材料 SiO,Air 代表空气。总物理厚度约为 5.9 μm,理论透射率光谱曲线如图 5 所示。在不考虑背面反射的情况下,3.31 μm 波长处峰值透射率为 99.5%,窄带峰值透射率的一半所对应的波长分别为 3.2759 μm 和 3.3241 μm,通带半峰全宽为 0.0482 μm, 满足设计技术参数值(小于等于 0.06 μm)。

3.2 后表面膜系设计

后表面膜系需在满足 $1.7 \sim 2.5 \ \mu m$ 和 $4.5 \sim 5.0 \ \mu m$ 波段截止的同时, $3.2 \sim 3.4 \ \mu m$ 波段具有高的透射率, 以保证滤光膜具有较高的峰值透射率。基于长波通设计原理,初始膜系为 Sub|(0.5HL0.5H)^s|Air。借助 TFCalc 设计软件,按 $1.7 \sim 2.5 \ \mu m$, $3.2 \sim 3.4 \ \mu m$ 和 $4.7 \sim 5.0 \ \mu m$ 波段的要求进行优化设计,优化后的膜系为 Sub|0.42H1.18L0.90H0.75L1.20H1.25L1.02H0.40L1.24H1.27L0.87H0.60L1.38H2.09L2.95H2.25L 2.31H 2.16L2.73H0.84L|Air,其理论透射率光谱曲线如图 6 所示。在不考虑背面反射的情况下, $1.7 \sim 2.5 \ \mu m$, $3.2 \sim 3.4 \ \mu m$ 和 $4.7 \sim 5.0 \ \mu m$ 波段理论平均透射率分别为 0.45%,99.9%和 0.20%。



图 5 多腔式窄带滤光膜理论透射率曲线。(a) 1~5 µm;(b) 3~3.5 µm

Fig. 5 Theoretical transmission curves of multi-cavity narrow-band filter film. (a) $1 \sim 5 \mu m$; (b) $3 \sim 3.5 \mu m$





3.3 双面设计

基于以上设计,将前、后表面膜系数据导入 TFCalc 软件中,该窄带滤光膜的理论透射光谱曲线如图 7 所示,3.31 µm 透射率为 99.5%,1.7~3.25 µm 和 3.4~5.0 µm 的平均透射率为 0.15%。



图 7 双面透射理论光谱曲线

Fig. 7 Theoretical spectral curve of double-sided transmission

4 薄膜制备

实验是在惠州奥普康公司 OPCO-900 真空镀膜机上进行的,该设备配有一对阻蒸、双 e型电子枪、北京 奥博泰科技有限公司 Filmonitor BS2030 光学膜厚实时监控系统、INFICON 公司 SQC-310 膜厚控制仪、双 晶控探头和考夫曼离子源。使用乙醇和乙醚混合溶液(混合体积比为 3:1)擦拭基片,随后装入超声波清洗 机中,采用分步清洗法,利用两次浸泡与清洗对基片表面进行超声波清洗,反复的浸泡能够对表面的油脂性 污物进行有效的清理,达到去除表面吸附物的效果。

将超声波清洗过的基片放入真空室工件盘上,调节工件盘的转速并开始抽真空。当真空度达到 2.5×10⁻³ Pa 时打开离子源轰击基片 10 min,按表 2 所示的工艺参数沉积薄膜,其中 Ge 膜采用电子束加热法蒸

发,SiO 膜用电阻加热法沉积。镀制完成后,在真空室内自然冷却,温度由 200 ℃降至 80 ℃时取出。

主 0	丁士会粉
表乙	「フ」変数

Table 2 Process parameters

Material	Deposition rate /(nm/s)	Vacuum degree /Pa	Ratio of actual thickness to displayed thickness / $\%$
Ge	0.25	2.5×10^{-3}	92.5
SiO	0.5	2.5×10^{-3}	83.6

5 光谱测试及分析

5.1 前表面测试

用美国瓦里安公司 Varian660-IR 傅里叶红外光谱仪测试实验样品,单面镀膜透射率(单晶硅基片第二 面未镀膜时,基底/空气界面有 30%的反射率)曲线如图 8 所示。

由图 8 可知,峰值位置偏离 3.31 μm,通带形状与设计存在差异,且透射率偏低。经分析可知,该差异可 能是膜厚监控误差造成的。采用 TFCalc 软件对测试结果进行逆向反演,并分析各膜层的敏感度,结果如 图 9所示。





Fig. 9 Film layer sensitivity distribution of front surface

从膜层敏感度分布图可以看出,第3、4、5、11、12、13 层敏感度较高,对膜系的影响较大。进一步反演分 析发现,实测光谱曲线与理论曲线的差距主要是由第11、12、13 层厚度监控较大误差导致的。

实验过程中,采用石英晶体监控法进行监控,该监控方式是通过监测 AT 切割的石英晶体振动频率的变化量来测量膜层厚度的^[13],其工作原理为

$$\Delta f = -\frac{\rho_{\rm M}}{\rho_{\rm Q}} \times \frac{f^2}{N} \Delta d_{\rm M}, \qquad (8)$$

式中 Δf 为晶体振动频率变化量, $\rho_{\rm M}$ 为膜层密度,f 为石英晶体基频, $\Delta d_{\rm M}$ 为膜层厚度改变量, $\rho_{\rm Q}$ 为石英晶体的密度,N 为石英晶体的频率常数。当材料给定时, $\rho_{\rm M}$ 为已知量, $-(\rho_{\rm M}/\rho_{\rm Q})$ •(f^2/N)通常是一个确定的常量,其中"一"号表示晶体振动频率随着厚度的增加而减小。由(8)式可知,随着膜层厚度的增加,石英晶体的振动频率不断下降,其探测灵敏度相应降低,从而产生细微误差,该误差对不敏感膜层的影响并不明显,但对敏感度较高的膜层,微小的厚度误差也会影响光谱特性。

通过多次理论分析与实验验证,发现将膜系分别用两片晶振片监控,即第1~8 层由1*晶控探头监控, 第9~15 层由2*晶控探头监控,光谱特性明显得以改善,单面镀膜透射率曲线如图10 所示。

5.2 后表面测试

后表面膜系也按此工艺思路制备,即膜系的第 1~10 层由 1[#] 晶控探头监控,第 11~20 层由 2[#] 晶控探 头监控,将镀制的样片进行光谱测试,单面镀膜透射率曲线如图 11 所示。

由图 11 可知,截止区域光谱基本满足要求,但在 3.31 μm 附近透射区域光谱差异较大,且存在多次重复 实验,光谱特性没有得到明显改善。分析该膜系中膜层的敏感度,结果如图 12 所示。

从图 12 可以看出,后表面膜层敏感度分布与前表面的有较大的差异,因此前表面的监控方式对此膜系

中 国 激 光















图 12 后表面膜层敏感度分布。(a)一阶敏感度;(b)二阶敏感度

Fig. 12 Film layer sensitivity distributions of back surface. (a) First-order sensitivity; (b) second-order sensitivity

不适用。通过分析及多次验证发现,精确控制第 3、11、15 和 19 层的厚度可以明显改善光谱性能。因此对沉积工艺进行改进,对第 3、11、15 和 19 层用 2[#]探头单独监控,其晶控实际厚度与显示厚度比值为 93.1%,制备的薄膜光谱测试曲线如图 13 所示。



图 13 修改工艺后的光谱测试曲线

Fig. 13 Test spectral curve after improving process

5.3 双面测试

在前、后表面实验的基础上,进行双面镀膜实验。双面镀膜后透射率光谱曲线如图 14 所示,3.31 μm 处 透射率为 93.7%,峰值半峰全宽为 49 nm,截止区域 1~3.2 μm 和 3.4~5.0 μm 处的平均透射率为 0.17%,满 足设计要求。

为了保证窄带滤光片性能可靠性,对测试片进行了牢固度测试:用剥离强度不小于 3 N/cm 的胶带粘贴 在薄膜表面,确保无气泡存在,沿垂直于薄膜表面的方向迅速拉起,重复 20 次,未见脱膜现象产生。

6 结 论

结合 CH4 气体探测与识别系统的技术参数,利用 Ge 材料的吸收特性和拆分技术原理,借助软件



图 14 双面镀膜透射率测试曲线。(a) 1~5 μm;(b) 3~3.5 μm

Fig. 14 Test transmission curves of double-sided coating. (a) $1 \sim 5 \mu m$; (b) $3 \sim 3.5 \mu m$

TFCalc 实现了该滤光膜的双面膜系设计。根据光谱透射率测试曲线和膜层敏感度分布特点进行逆向反演, 对两个膜系分别采取不同的监控方式,精确控制具有较高敏感度的膜层,最终成功研制出了峰值透射率为 93.7%、半峰全宽为 49 nm、1~5 μm 宽截止的窄带滤光膜,并通过了牢固度测试。尽管研制的滤光膜能够 满足使用要求,但如何减小吸收和散射损失,进一步提高峰值透射率及膜厚控制精度仍是今后研究和改进的 方向。

- 参考文献
- [1] Safitri A, Gao X, Mannan M S. Dispersion modeling approach for quantification of methane emission rates from natural gas fugitive leaks detected by infrared imaging technique[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2011, 24(2): 138-145.
- [2] Liu Yongping, Wang Xia, Li Shuaishuai, et al. Gas concentration detection method based on infrared absorption spectroscopy technology[J]. Acta Photonica Sinica, 2015, 44(1): 0112002.
- 刘永平,王 霞,李帅帅,等.基于红外技术的气体浓度检测方法研究[J].光子学报,2015,44(1):0112002.
- [3] Li Jiakun, Jin Weiqi, Wang Xia, et al. Review of gas leak infrared imaging detection technology[J]. Infrared Technology, 2014, 36(7): 513-520.

李家琨,金伟其,王 霞,等.气体泄漏红外成像检测技术发展综述[J].红外技术,2014,36(7):513-520.

- [4] Chan K P, Ito H, Inaba H. Optical remote monitoring of CH₄ gas using low-loss optical fiberlink and InGaAsp lighting-emitting diode in 1.33 µm region[J]. Applied Physics Letters, 1983, 43(7): 634-637.
- [5] Uehara K, Tai H. Remote detection of methane with a $1.66-\mu m$ diode laser[J]. Applied optics, 1992, 31(6): 809-814.
- [6] Tang Jing, Luo Xiuli, Liu Shaohua, et al. Infrared imaging detection of oil and natural gas leakage [J]. Laser & Infrared, 2016, 46(1): 62-66.

唐 璟,罗秀丽,刘绍华,等.石油和天然气红外成像检漏[J].激光与红外,2016,46(1):62-66.

- [7] Lin Hong, Zhou Chuanlin, Zhao Na, et al. Wavelength choice for infrared laser based on atmospheric CO₂ concentration wide spectrum measurement[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(12): 120102.
 林 宏,周传璘,赵 娜,等.基于宽谱大气 CO₂ 浓度探测的红外激光波长选择[J]. 激光与光电子学进展, 2015,
- 52(12): 120102.
 [8] Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu, et al. Modern optical thin film technology[M]. Zhejiang: Zhejiang University Press, 2006: 227-242.

唐晋发,顾培夫,刘 旭,等.现代光学薄膜技术[M].浙江:浙江大学出版社,2006:227-242.

[9] Fu Xiuhua, Chen Zhihang, Zhang Jing, et al. Development of short-medium wave energy regulation filter in infrared simulation system[J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(5): 0507001.

付秀华, 陈志航, 张 静, 等. 红外仿真系统短中波能量调节滤波器的研制[J]. 中国激光, 2016, 43(5): 0507001.

[10] Fu Xiuhua, Xiong Shifu, Liu Dongmei, et al. Study and fabrication of wide angle and broad spectrum gray adjustment film in infrared imaging system[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(5): 0531001.

付秀华,熊仕富,刘冬梅,等.大角度宽光谱红外成像系统灰度调节膜的研制[J].光学学报,2016,36(5):0531001. [11] Kou Yang, Fu Xiuhua, Liu Feng'e, *et al*. Design and preparation of ultraviolet signal acquisition filter film in optical

warning system[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(11): 1131001. 寇 洋, 付秀华, 刘凤娥, 等. 光学告警系统中紫外信号采集滤光膜的研制[J]. 光学学报, 2013, 33(11): 1131001.

- [12] Jia Yuchao, Li Gang, Bai Yuzhuo, et al. Study of factors influencing half bandwidth, rectangularity and steepness in design of narrow band-pass filter[J]. Infrared Technology, 2012, 34(8): 448-452.
 贾钰超,李 刚,白玉琢,等. 窄带滤光片设计中带通半宽度、矩形度和陡度的影响因素研究[J]. 红外技术, 2012, 34(8): 448-452.
- [13] Fu Xiuhua, Kou Yang, Liu Dongmei, et al. Research of ultraviolet filter film in solar blind communication system[J].
 Acta Optica Sinica, 2014, 34(7): 0731001.

付秀华,寇 洋,刘冬梅,等.紫外日盲通信系统中滤光膜的研究[J].光学学报,2014,34(7):0731001.