

酒精蒸汽激光检测系统滤光器件的研制

付秀华¹, 王野^{1*}, 刘冬梅¹, 张静¹, 张功¹, 卢成²

¹长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022;

²成都国泰真空设备有限公司, 四川 成都 610000

摘要 为提高酒精检测系统的信噪比, 根据比尔-朗伯定律确定双通窄带滤光片的技术参数; 根据技术参数在 Si 基底上采用双面拆分法设计窄带滤光片, 建立折射率渐变模型确定反演系数, 实现膜层的准确控制。采用真空室原位退火法提高膜层聚集密度, 降低膜层应力, 进而提高膜层附着力, 稳定膜层光谱性能; 制备的膜层能够满足在 (1392 ± 10) nm 和 1530~1570 nm 波段透射率大于 90%, 400~1350 nm 和 1600~1800 nm 波段透射率小于 1%, 在 1410~1515 nm 波段透射率小于 30% 的要求。

关键词 光学器件; 光学薄膜; 双通滤光膜; 膜层敏感度; 膜应力

中图分类号 O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.1101003

Development of Filter Device for Alcohol Vapor Laser Detection System

Fu Xiuhua¹, Wang Ye^{1*}, Liu Dongmei¹, Zhang Jing¹, Zhang Gong¹, Lu Cheng²

¹College of Photoelectric Engineering, Changchun University of Science and Technology,

Changchun, Jilin 130022, China;

²Chengdu Guotai Vacuum Equipment Company, Chengdu, Sichuan 610000, China

Abstract To improve the signal-to-noise ratio of an alcohol vapor detection system, the technical parameters of a dual-pass narrow-band filter are determined according to the Beer-Lambert's law. The narrow-band filter is designed via double-sided splitting on a Si substrate according to technical parameters to establish the refractive index gradient model, realizing accurate control of films. The vacuum chamber *in-situ* annealing method is used to increase the density and reduce the stress of the film layer, thereby improving its adhesion and stabilizing its spectral properties. Of the prepared film layers, over 90% can satisfy transmittance at wavelengths of (1392 ± 10) nm and 1530-1570 nm; less than 1% can satisfy 400-1350-nm and 1600-1800-nm band transmittances; the transmittance is less than 30% in the 1410-1515-nm band.

Key words optical devices; optical films; dual-pass filter film; film layer sensitivity; film stress

OCIS codes 230.0040; 310.1620; 310.1860; 310.3840; 310.6188

1 引言

近年来随着人们生活质量的提高和科技的不断发展, 我国汽车数量迅速增长, 但同时由交通事故导致的生命财产损失也在增加。事故的发生因素有多方面, 酒驾在其中的比例最大, 所以为了确保人们的健康和安全, 提高法规对酒后驾车行为的治理, 本文主要针对驾驶员是否饮酒进行有效检测。因此, 研究酒精检测技术、提高检测精度具有重要意义。

酒精浓度检测的方法有很多, 如血检、酒精试纸

检测法、气检等。目前日本等国采用把探测声纳放置在变档器上, 通过检测驾驶员手中汗液的酒精含量与预设值对比的方法, 提醒禁止酒驾; 在国内, 南京某大学发明了防止酒驾装置“醉立停”, 使用单一的传感器来检测驾驶员呼气中的酒精浓度, 忽略了乘客的影响。但这些检测方式无法远程判断驾驶人员是否饮酒, 只能对车辆逐一排查, 不仅效率低而且影响正常的交通。为快速准确检测酒驾, 可采用激光差分非接触式测量, 探测主波长为乙醇特征吸收峰 $1.39 \mu\text{m}$, 激光波长 $1.55 \mu\text{m}$ 为参考峰, 通过差

收稿日期: 2019-06-04; 修回日期: 2019-06-20; 录用日期: 2019-07-01

基金项目: 吉林省重大科技攻关专项(20190302095GX)

* E-mail: wangyeoptics@126.com

分计算消除其他吸收对酒精浓度计算所产生的误差。由于带通滤光膜的应用广泛,国内外研究人员对其进行了深入的研究,英国 UWS 大学使用脉冲磁控溅射制备了中心波长为 $4.2\ \mu\text{m}$ 的带通滤光膜,降低了 CO_2 气体传感器的虚警率。国内外^[1-9]对被动式 CH_4 气体探测与识别系统中的窄带滤光膜进行研制,以 CH_4 红外吸收峰 $3.310\ \mu\text{m}$ 和 $7.669\ \mu\text{m}$ 作为中心波长,半峰全宽分别为 $49\ \text{nm}$ 和 $59\ \text{nm}$,截止区达到了 OD3(光学密度,表示透过率低于0.1%)以上,极大地抑制了背景噪声的影响。在采用激光差分非接触式测量法时,为消除杂散光对探测精度及系统响应速率的影响,采用 $1.39\ \mu\text{m}$ 、 $1.55\ \mu\text{m}$ 为中心波长的双带通滤光片。

电子束加热蒸发法中影响薄膜质量的因素较多,如沉积分子动能、基板烘烤温度、离子束辅助沉积能量等,因此很难准确计算薄膜材料参数,但电子束加热蒸发法具有效率高、成本小、可选的材料种类多、工艺连续性好的特点。本文的双带通滤光膜的通带中心波长接近、截止带较宽,导致所设计膜系的膜层敏感度很高,膜厚控制误差很容易降低光谱性能。因此,如何根据实际测试结果,构建合理模型实现对误差值的补偿,制备满足使用要求的双带通滤光膜是本文研究的重点。

2 双通滤光膜膜系结构设计

根据比尔-朗伯定律,在波长 $1392\ \text{nm}$ 光谱附近,酒精定性反应敏感度极强,为乙醇的 Q-branch 吸收带,所以选用此波段作为探测酒精蒸汽的分析谱段;并根据近红外分布反馈半导体激光器(DFB 激光器)的工作原理,选择 $1550\ \text{nm}$ 波长作为参考,在测量过程中通过差分算法获得酒精浓度的测量。选定双通滤光片设计指标如表 1 所示。

表 1 双通滤光片设计要求

Table 1 Design requirements of dual-pass filter

Wavelength /nm	Transmittance /%
1392 ± 10	>90
$1530-(1570\pm 5)$	>90
1410-1515	<30
400-1350	<1
1600-1800	<1

根据工作波段的要求,分别选用氧化铌、 SiO_2 作为高折射率和低折射率材料。由于双通滤光片的通带波长较为接近,并且通带两侧的截止波长较宽,单面同时满足双通带及截止带要求的膜层总厚度超过

$10\ \mu\text{m}$,受应力的影响,膜层容易破裂。因此,考虑双面拆分法,一面镀制双通滤光膜,另一面镀制长波通滤光膜,降低膜层应力,提高设计的可制备性。

双通滤光膜的初始膜系结构为 $\text{Si} | (\text{HL})^{\text{S1}} 2\text{H} (\text{LH})^{\text{S1}} \text{L} (\text{HL})^{\text{S2}} \text{H} (\text{LH})^{\text{S2}} | \text{Air}$,采用针式优化法进行全局优化^[10-14],优化后膜系结构为 $\text{Si} | 0.9713\text{L} 0.9743\text{H} 1.6110\text{L} 1.4376\text{H} 0.9440\text{L} 0.9845\text{H} 1.5896\text{L} 1.4362\text{H} 0.9550\text{L} 0.9808\text{H} 0.9827\text{L} 0.9782\text{H} 0.9778\text{L} 0.9598\text{H} 1.9694\text{L} 0.9728\text{H} 0.9939\text{L} 1.2282\text{H} 0.1012\text{L} 2.5064\text{H} 0.9796\text{L} 0.9748\text{H} | \text{Air}$,其中,H 和 L 分别代表 $1/4$ 光学厚度的氧化铌和 SiO_2 ,参考波长 $\lambda_0 = 1500\ \text{nm}$,在未考虑背面反射的情况下,理论透射率光谱曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出,单面所设计的双通滤光膜在 $1392\ \text{nm}$ 和 $1550\ \text{nm}$ 处的平均透射率分别为 99.4% 和 96.5% 。

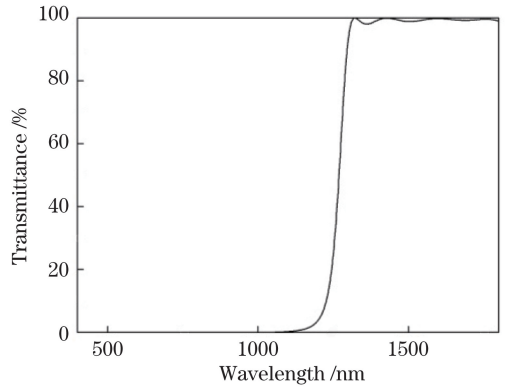


图 1 光束发射孔径的定义

Fig. 1 Definition of the aperture for beam transmission

另一面为长波通膜系,其初始结构为 $\text{Si} | (0.5\text{H} \text{L} 0.5\text{H})^{\text{S}} | \text{Air}$,中心波长 $\lambda_0 = 1200\ \text{nm}$,对长波通膜系采用针式优化得到的膜系结构为 $\text{Si} | 1.7749\text{H} 0.7550\text{L} 0.8697\text{H} 0.8891\text{L} 0.8414\text{H} 0.8523\text{L} 0.9167\text{H} 0.9476\text{L} 0.9010\text{H} 0.8052\text{L} 0.8302\text{H} 0.9493\text{L} 0.9990\text{H} 0.8469\text{L} 0.4375\text{H} | \text{Air}$,设计的长波通滤光膜理论透射率光谱曲线如图 2 所示。

双面叠加后其理论光谱透过率曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出,所设计的双通滤光膜满足参数要求。

3 膜制备及测试分析

该实验在国泰 1100 型真空箱式镀膜机上进行。该设备配有 INFICON XTC/3S 晶体膜厚控制仪、6 个晶控探头、双 e 型电子枪、霍尔离子源。实验前将基片擦拭干净后装到工件盘上,抽真空至 $3.0 \times$

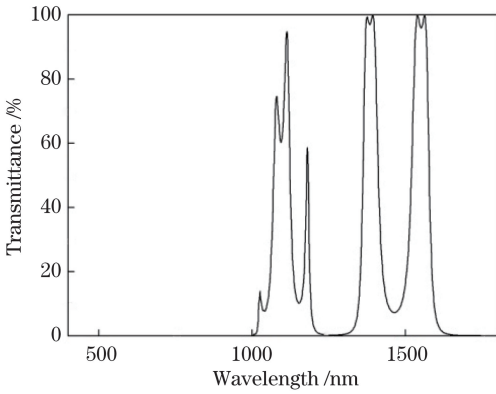


图 2 长波通滤光膜光谱透射率曲线图

Fig. 2 Transmittance curve of long-wave pass filter film

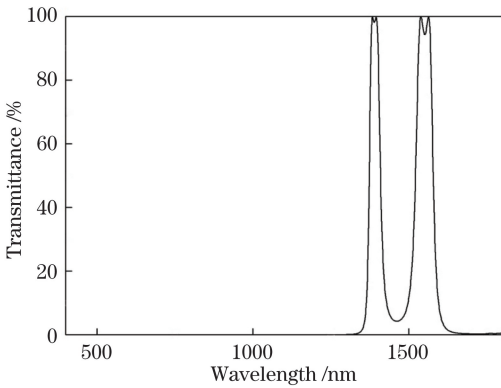


图 3 全波段双通滤光膜光谱透射率曲线图

Fig. 3 Transmittance curve of full-band dual-pass filter film

10^{-3} Pa时用离子源清洗基片,离子源气体为 O_2 ,束流强度为 50 mA。

首先制备长波通滤光膜,先选定烘烤温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$,长波通滤光膜的制备曲线如图 4 所示。可以看出,所制备长波通滤光膜光谱透射率曲线与设计曲线基本重合。然后在其背面镀制双通滤光片,测试结果如图 5 所示,实测光谱透射率下降。

采用逆向分析法对实验光谱进行反演分析,发现是双通滤光膜在镀制过程中的厚度存在误

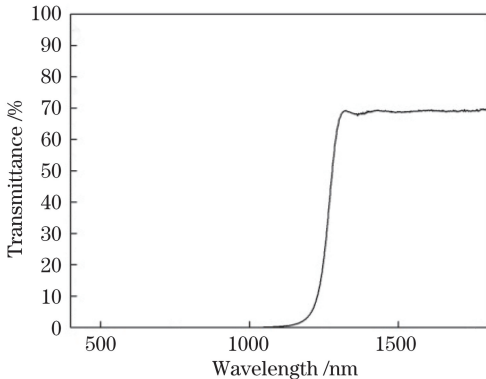


图 4 长波通滤光膜测试曲线图

Fig. 4 Test curve of long-wave pass filter film

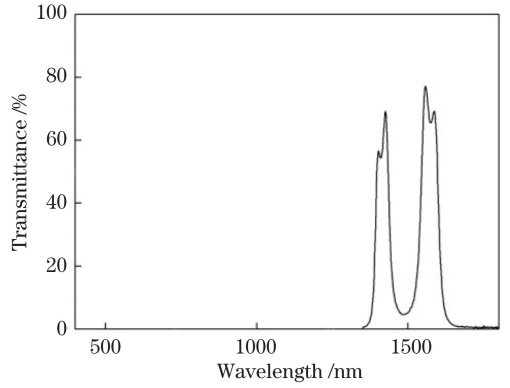


图 5 双面膜层实际制备曲线图

Fig. 5 Actual preparation curve of double-sided film layer

差。另外,经模拟显示长波通滤光膜经过二次烘烤,膜层折射率升高,光谱发生红移,如图 6 所示。为解决这个问题,将基底烘烤温度提高至 $300\text{ }^\circ\text{C}$,制备的长波通滤光膜经过二次烘烤后,光谱的漂移量减小。在其背面镀制双通滤光膜,如图 7 所示。可以看出在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的双通滤光膜膜层破裂,原因为膜层向内卷曲脱落的压应力过大。将烘烤温度降为 $260\text{ }^\circ\text{C}$,制备长波通滤光膜和双通滤光膜,并在镀制完成后进行真空原位退火,膜层未脱落。

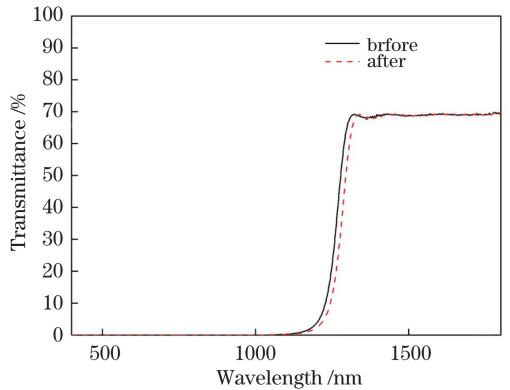


图 6 二次烘烤前后光谱红移对比图

Fig. 6 Comparison of spectral red shift before and after secondary baking

根据干涉法对比镀膜前后基片的曲率半径,薄膜的应力值可通过 Stoney 公式计算^[15-17]。利用 Zygo 干涉仪可以有效地计算基片曲率半径的变化,表面形变明显程度的 p 值为

$$p = \frac{D_s^2}{8R}, \quad (1)$$

式中: D_s 为基底的直径; R 为基片的曲率半径。镀膜前后的曲率半径之间的关系可表示为

$$\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} = \frac{8}{D_s^2}(p_2 - p_1), \quad (2)$$

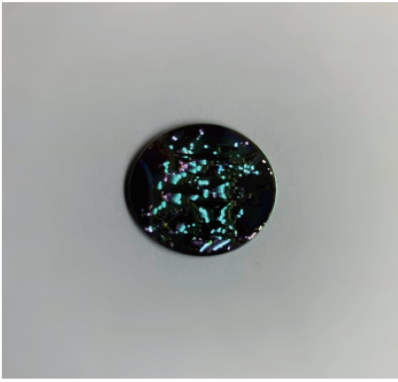


图 7 300 °C下双通滤光膜面脱落

Fig. 7 Dual-pass filter film surface peeling at 300 °C

式中： p_2 为镀膜后基片 p 值； p_1 为镀膜前基片 p 值； R_2 为镀膜后曲率半径； R_1 为镀膜前曲率半径。

根据 Stoney 公式，薄膜表面应力 σ 表示为

$$\sigma = \frac{4E_s}{3(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f D_s^2} \Delta p, \quad (3)$$

式中： E_s 表示基片的弹性模量； ν_s 表示基片的泊松比； t_s 、 t_f 分别表示薄膜与基片的厚度； Δp 表示镀膜前后 p 值的变化量。图 8 为未镀膜前 Si 基片的表面面型测试图。

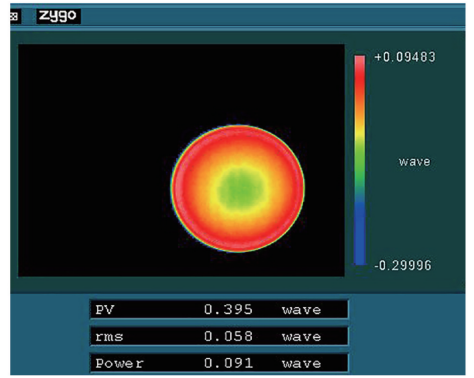


图 8 未镀膜前 Si 基片面型

Fig. 8 Surface of Si substrate before coating

200, 260, 300 °C 下制备膜层的 Zygo 干涉仪测试结果如图 9(a)~(c) 所示。从图 8 可以看出，在镀膜之前，基片本身中心位置略低于边缘。在不同温度镀膜之后，基片中心明显高于边缘，说明基片受到膜层压应力的影响，基板呈现收缩的趋势，并且烘烤温度从 200 °C 增大到 260 °C 时，薄膜应力仅从 4.3×10^4 GPa 增大到 4.7×10^4 GPa，但温度继续上升至 300 °C 时，应力急剧上升至 2.06×10^5 GPa，造成膜层破裂。

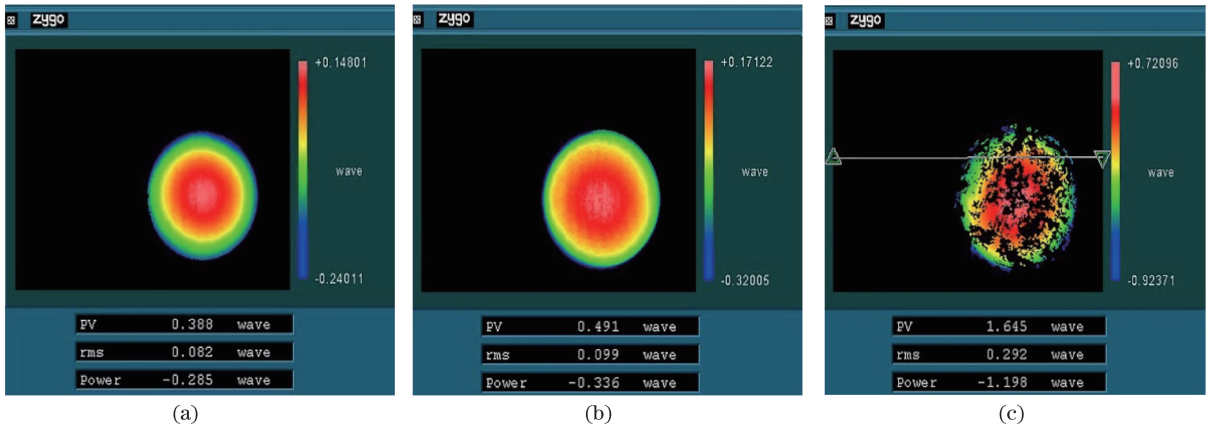


图 9 不同烘烤温度沉积薄膜面型测试图。(a) 200 °C；(b) 260 °C；(c) 300 °C

Fig. 9 Test charts of deposition film surfaces at different baking temperatures. (a) 200 °C；(b) 260 °C；(c) 300 °C

3.1 光谱透射率测试

采用 PE Lambda950 光度计对实验样品进行测试，发现所制备的双通滤光膜与设计曲线差别较大，如图 10 所示。

利用 TFCalc 软件反演，高折射率材料膜层厚度误差较大，膜层厚度普遍增大。这是由于膜层镀制过程中粒子对于基板的轰击，使得基底的温度升高导致薄膜折射率逐渐增大，而石英监控法只能控制膜层的物理厚度，无法针对折射率的改变量对厚度进行补偿，从而产生一定的膜层厚度误差。

为减少控制误差，需计算 Nb_2O_5 薄膜折射率随

厚度的变化。镀制与 Nb_2O_5 总厚度相等的单层薄膜 2200 nm，通过测试其光谱，重新拟合折射率。采用包络法拟合折射率获得的光谱透射率曲线与实际测试光谱透射率曲线如图 11 所示。

图中虚线为包络法拟合获得的光谱透射率曲线，实线为测试曲线，可以看出，两条曲线差别较大，为准确拟合薄膜材料的折射率，需选择合适的光学色散模型。由于电子枪加热沉积的薄膜结构通常为非晶态，故采用洛伦兹模型的扩展形式 Kim 模型拟合薄膜电极化率，并通过电极化率计算介电常数，从而计算折射率。其具体表达式为

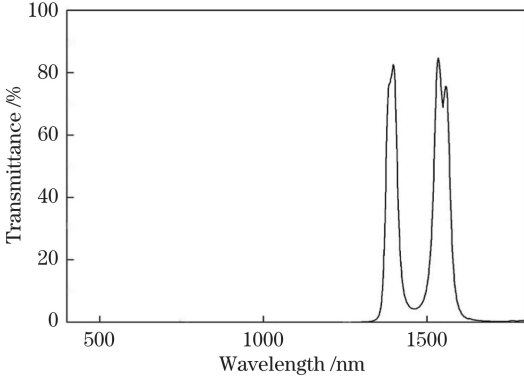


图 10 双通滤光膜实际制备曲线

Fig. 10 Actual preparation curve of dual-pass filter film

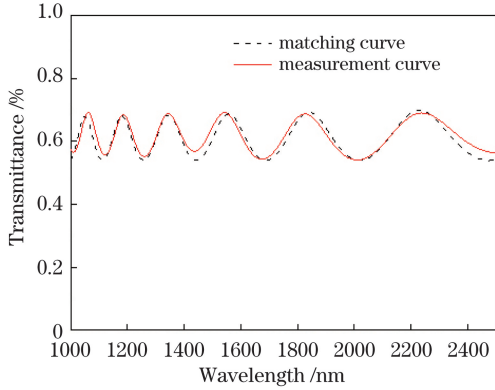


图 11 归一化折射率薄膜光谱拟合图

Fig. 11 Spectral fitting of uniform refractive index film

$$\chi_k = \frac{\Omega_P^2}{\Omega_{TO}^2 - \nu^2 - j\nu\tau(\nu)}, \quad (4)$$

$$\tau(\nu) = \Omega_1 \exp\left[-\frac{1}{1 + \sigma_1^2} \left(\frac{\nu - \Omega_{TO}}{\Omega_1}\right)^2\right], \quad (5)$$

$$\epsilon_r = \epsilon_0 (1 + \chi), \quad (6)$$

$$n = \sqrt{\epsilon_r}, \quad (7)$$

式中： Ω_{TO} 为谐振位置； Ω_P 为振幅； j 为虚数单位； Ω_1 为阻尼系数， σ_1 为 Gauss-Lorentz 转换常数； χ_k ， ν ， τ ， ϵ_r ， ϵ_0 ， χ 分别为 Kim 模型所计算的极化率，振动频率，衰减时间，介电常数，真空介电常数及真空中薄膜的极化率。(7)式为均匀薄膜折射率。而针对非均匀薄膜折射率，通常采用有效介质近似(EMA)模型进行拟合，可表示为

$$\sum_i P_i \frac{\epsilon_i - \epsilon}{\epsilon_i + 2\epsilon}, \quad (8)$$

式中： i 为薄膜中不同折射率的膜层个数； ϵ_i ($i=1, 2, 3, \dots$)为材料的介电常数； P_i 为相对应的体积分量； ϵ 为材料的介电常数。在 Code 软件中，建立的膜堆结构如图 12 所示。

根据理论值预先输入 Ω_P 、 Ω_1 、 Ω_{TO} ，采用 Kim 模型拟合均匀材料的介电常数 ϵ ，再结合 EMA 模

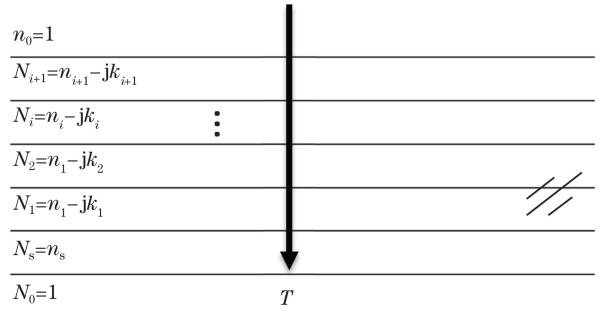


图 12 膜堆结构示意图

Fig. 12 Diagram of membrane structure

型，通过多次模拟计算得出 ϵ_i ，使拟合所得透射率光谱曲线与实际测试曲线基本重合，其结果如图 13 所示。可以看出，拟合曲线与实际测试光谱曲线基本重合。其折射率变化轮廓图如图 14 所示。

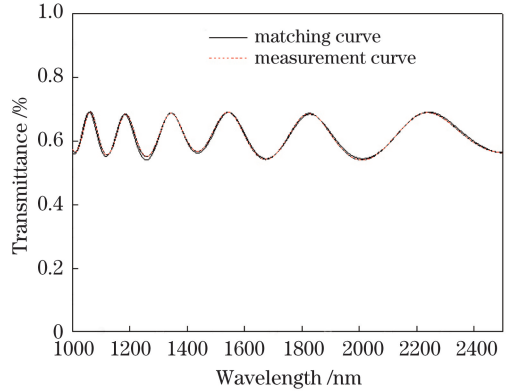


图 13 渐变折射率光谱拟合曲线

Fig. 13 Fitted curve of gradient index

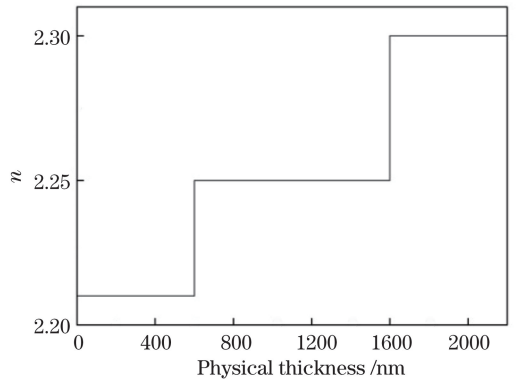


图 14 折射率变化模拟轮廓图

Fig. 14 Simulation outline of refractive index

根据拟合出的折射率变化厚度范围将高折射率材料分为三组，1~3层为 a 组，4~8层为 b 组，9~11层为 c 组，其折射率分别为 2.21、2.25 和 2.30。将材料带入膜系重新优化，制备的双通滤光膜透射率光谱如图 15 所示。双面镀制后双通滤光膜透射率光谱曲线如图 16 所示，与理论设计的光谱曲线接近。

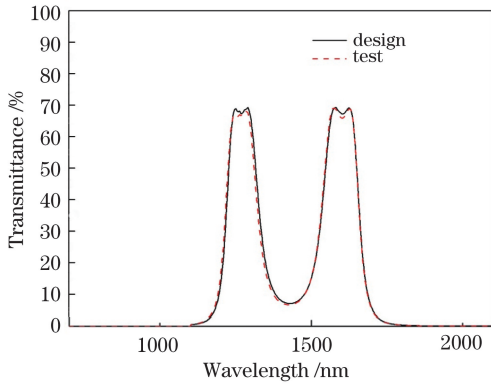


图 15 优化后制备的单面滤光膜光谱曲线与理论设计光谱曲线对比图

Fig. 15 Comparison between spectrum of optimized single-sided filter film and theoretically designed spectrum

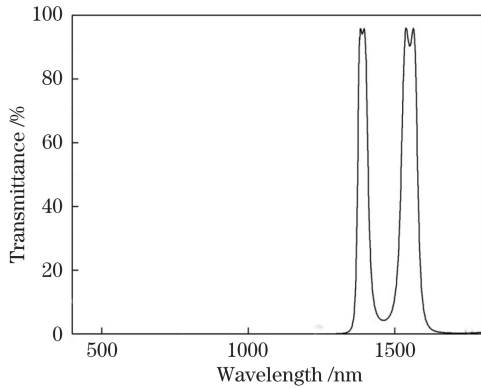


图 16 双面镀制滤光膜的透射率实测曲线图

Fig. 16 Measured transmittance of double-sided coating filter film

3.2 膜层附着力测试

按照国标标准,使用黏性强度不小于 3 N/cm^2 的 3M 胶带对双面膜层表面分别进行牢固度检测,确保胶带粘贴于基板表面平整无气泡,然后沿镀膜表面垂直方向由边缘至中心迅速拉伸样品表面薄膜,重复 20 次后发现双面膜层表面均未发生脱落及损伤现象。

4 结 论

根据比尔-朗伯定律确定滤光片中酒精蒸汽检测的主峰,并结合 DFB 激光检测的方法,选择检测时计算浓度的参考峰。在 Si 基片上,采用双面拆分法设计双通滤光片,根据 Zygo 干涉仪对滤光片面型的测试结果计算薄膜的应力值,并采用真空原位退火的方式在提高薄膜聚集密度的同时降低薄膜应力,提高薄膜附着力,降低光谱漂移量。研究了折射率变化规律,并计算非周期膜系高折射率膜层的厚度,结合沉积工艺对厚度进行精确控制。最终制备

的滤光片满足酒精探测系统的指标要求,经过系统检测可以识别酒精气体,但气体浓度的大小需要根据系统实测结果结合数据处理进一步计算。

参 考 文 献

- [1] Pan Y Q, Hang L X. Optical properties and surface roughness of TiO_2 thin films prepared by using oblique angle deposition [J]. Chinese Journal of Lasers, 2011, 38(2): 0207001.
潘永强, 杭凌侠. 斜角入射沉积 TiO_2 薄膜的光学特性和表面粗糙度 [J]. 中国激光, 2011, 38(2): 0207001.
- [2] Yuan W J, Shen W D, Zheng X W, *et al.* Optical and mechanical properties and microstructures of Nb_2O_5 , Ta_2O_5 and SiO_2 thin films prepared by ion beam sputtering [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(12): 1231001.
袁文佳, 沈伟东, 郑晓雯, 等. 离子束溅射制备 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 SiO_2 薄膜的光学、力学特性和微结构 [J]. 光学学报, 2017, 37(12): 1231001.
- [3] Li W, Zhu X R, Wang X, *et al.* A rapid, sensitive and real-time monitoring of alcohol content in spirit sample based on stable TiO_2 -coated porous silicon interferometer [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 281: 359-365.
- [4] Roache J D, Karns T E, Hill-Kapturczak N, *et al.* Using transdermal alcohol monitoring to detect low-level drinking [J]. Alcoholism: Clinical and Experimental Research, 2015, 39(7): 1120-1127.
- [5] Karns-Wright T E, Roache J D, Hill-Kapturczak N, *et al.* Time delays in transdermal alcohol concentrations relative to breath alcohol concentrations [J]. Alcohol and Alcoholism, 2017, 52(1): 35-41.
- [6] Kim S Y, Kim J, Cheong W H, *et al.* Alcohol gas sensors capable of wireless detection using $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ nanoparticles and Ag nanowires [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 259: 825-832.
- [7] Li F P. Design and research of intelligent vehicle-mounted alcohol detection control system [D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2012.
李付鹏. 智能车载酒精探测控制系统设计研究 [D]. 金华: 浙江师范大学, 2012.
- [8] van Dyke N A, Fillmore M T. Laboratory analysis of risky driving at 0.05% and 0.08% blood alcohol concentration [J]. Drug and Alcohol Dependence, 2017, 175: 127-132.
- [9] Li L F, Liu Y N, Yang Z T, *et al.* Studies of BiCuSeO thin films for potential infrared detector application [J]. Materials Letters, 2018, 233: 86-89.

- [10] Wu G F, Song X P, Liu Y, *et al.* Effects of substrate temperature on the stress properties of sputtering Cu film on Si wafer[J]. Journal of Anhui University (Natural Sciences), 2004, 28(3): 27-32. 吴桂芳, 宋学平, 刘勇, 等. 衬底温度对溅射硅基铜膜(Cu/Si)应力的影响研究[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2004, 28(3): 27-32.
- [11] Mayani M G, Asadi S, Pirhadi A, *et al.* Design and analysis of a super compact wide-band bandpass filter based on metamaterial resonators [J]. AEU - International Journal of Electronics and Communications, 2018, 97: 79-84.
- [12] Liu D M, Liu S, Fu X H, *et al.* Study and fabrication of broadband-pass filters in infrared therapy apparatus[J]. Acta Photonica Sinica, 2015, 44(3): 0331001. 刘冬梅, 刘爽, 付秀华, 等. 红外线治疗仪中宽波段带通滤光片的研究[J]. 光子学报, 2015, 44(3): 0331001.
- [13] Khani S, Danaie M, Rezaei P. Realization of single-mode plasmonic bandpass filters using improved nanodisk resonators [J]. Optics Communications, 2018, 420: 147-156.
- [14] Khalid S, Shafique M F. Exact synthesis design theory of analogue broadband bandpass filter [J]. Microelectronics Journal, 2017, 64: 53-59.
- [15] Kopernik M, Milenin A, Kaç S, *et al.* Stress-strain analysis in TiN nanocoating deposited on polymer with respect to Au nanointerlayer [J]. Journal of Nanomaterials, 2014, 2014: 813587.
- [16] Wang W C, Chen P Y, Wu Y T. Investigation of non-equibiaxial thin film stress by using stoney formula[M]//Yoshida S, Lamberti L, Sciammarella C. Advancement of optical methods in experimental mechanics. Conference proceedings of the society for experimental mechanics series. Cham: Springer, 2016, 3: 307-319.
- [17] Li L A, Li R J, Wang S B, *et al.* Stress analysis of film-on-substrate structure under tensile loads [J]. Mechanics of Materials, 2018, 120: 1-14.