

# 红外上转换材料测试系统中截止滤光片的研制

傅晶晶<sup>1</sup> 马恩<sup>1</sup> 林丽君<sup>1</sup> 潘丹梅<sup>1</sup> 卓继炜<sup>1</sup> 苏玉霞<sup>2</sup>

<sup>1</sup>中国科学院福建物质结构研究所, 福建 福州 350002

<sup>2</sup>龙岩学院, 福建 龙岩 364012

**摘要** 根据红外上转换材料测试实验系统的使用要求,选择 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和 SiO<sub>2</sub>作为高低折射率膜料,通过椭偏仪测试膜料色散代入膜系软件进行设计优化,采用电子枪蒸镀的物理沉积技术,同时利用霍尔离子源辅助沉积提高膜料折射率,并通过调整工艺参数和改进光学监控方法解决了误差在监控波长处的累积问题,成功在石英基底上制备了干涉截止滤光片。镀膜后的石英基片在 808、980、1064 nm 波长处透射率小于 0.01%,可见光波段的平均透射率大于 90%。结果表明该干涉截止滤光片的镀制满足上转换实验系统的使用要求。

**关键词** 薄膜;干涉截止滤光片;电子枪蒸镀;霍尔离子源;红外上转换

中图分类号 O484 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.083102

## Fabrication of Edge Filter on a Testing System for Infrared Up-Conversion Materials

Fu Jingjing<sup>1</sup> Ma En<sup>1</sup> Lin Lijun<sup>1</sup> Pan Danmei<sup>1</sup> Zhuo Jiwei<sup>1</sup> Su Yuxia<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002, China

<sup>2</sup>Longyan University, Longyan, Fujian 364012, China

**Abstract** According to the requirement of testing system for infrared up-conversion materials, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SiO<sub>2</sub> are chosen as high and low refractive index materials. The film system is designed and optimized by film software after testing the dispersive curve of the materials by spectroscopic ellipsometer. The edge filter is prepared on the quartz substrate through electron-beam evaporation system, and the end-Hall ion source assisted deposition is used to improve the refractive index of the materials. By adjusting parameters of the filter and improving optical controlled method, the error accumulation of thickness at the monitor wavelengths is solved. The transmittance of the films at 808, 980 and 1064 nm wavelengths are less than 0.01%, and the average transmission is over than 90% at visible band. The test results show that the edge filter meets the requirements of the testing system for infrared up-conversion materials.

**Key words** thin films; edge filter; electron-beam evaporation; end-Hall ion source; infrared up-conversion

**OCIS codes** 310.6805; 310.4165; 310.6860; 310.1860; 310.3840

## 1 引言

上转换荧光材料是一类重要的稀土发光材料,它能够通过多光子机制将低频率激发光转换成高频率发射光,在固体激光器、光存储器、传感器、太阳电池和三维立体演示等领域都有着重要的应用。近年来,以上转换荧光作为检测信号的荧光传感器的研究逐渐受到重视,相关报道日益增多。稀土上转换荧光纳米材料具有毒性小、化学稳定性高、光稳定性好、斯托克斯位移大、吸收和发射带窄、寿命长等优点,另外近红外光作为其激发光源,对生物组织几乎无损伤、组织穿透深度大、同时可以避免生物样品自体荧光的干扰和散射光现象,从而降低检测背景,提高信噪比。这些优异的性能使上转换荧光传感器在环境化学,临床毒理学,生物化学等方面都有着非常好的应用前景<sup>[1-6]</sup>。

收稿日期: 2015-03-23; 收到修改稿日期: 2015-04-02; 网络出版日期: 2015-07-28

基金项目: 国家自然科学基金面上青年基金(11104266)、国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ12006004)、中国科学院科研装备研制项目(YZ201210)

作者简介: 傅晶晶(1983—),女,硕士,工程师,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: healin@fjirsm.ac.cn

如今对于上转换纳米材料的功能化设计、合成已经成为化学、材料、生物医学等领域的研究热点。但是,在该项技术的光学应用过程中,由于需要在实现聚焦抽运光以进行有效抽运的同时,在信号采集光路中滤除抽运光,传统的解决方案都是将抽运光路和采集光路分开,这样无疑增加了实验光路上器件的数量和调节的复杂性,同时也由于要避开抽运光路而限制了采集光路的光通量<sup>[7-8]</sup>。为了改进传统的光学设计方案,本文研制了一种45°角入射的干涉截止滤光片,用于抽运和采集光路的共轴耦合,在高反近红外波段抽运光的同时,高透用于检测的可见光波段信号光,用于808、980和1064 nm等波长抽运下的可见光上转换检测,减少光路元器件数目和复杂性的同时提高光通量。

## 2 技术要求

红外上转换材料测试系统实验装置示意图如图1所示。

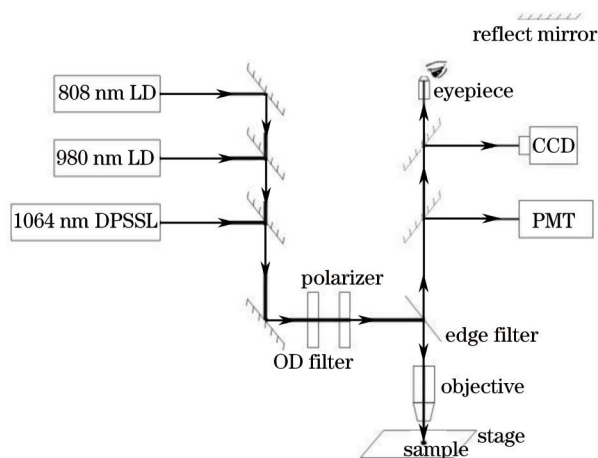


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagrams of experimental setups

根据实验装置要求,测试系统中配备了三种近红外抽运波长的激光器,如图1所示分别为808 nm激光二极管(808 nm LD)、980 nm激光二极管(980 nm LD)和1064 nm二极管抽运固体激光器(1064 nm DPSSL),激发光通过衰减片(OD filter)和偏振片以及设计的干涉截止滤光片照射在样品上,样品的发射信号通过干涉截止滤光片后被光电倍增管(PMT)和电荷耦合器件(CCD)接收。由于在上转换测试中发射光谱线宽通常是激发光谱的10~20倍,而上转换荧光材料的产率又比较低,再加上光电倍增管工作在光子计数模式时的动态范围一般为 $10^7:1$ ,因此在激发光路中要尽量反射和利用激发光,而在发射光路中要尽量衰减和避免激发光。所以在边长为4 cm×2 cm、厚度为2 mm的石英基底上镀制45°入射角的干涉截止滤光片,要求三种激发光所在波长处的透射率要尽可能小于0.01%,同时因为上转换材料的发射光谱通常位于可见光波段,因此该波段应尽量高透以便于实验的检测。具体的膜系设计参数如表1所示。

表1 膜系设计参数

Table 1 Design specification of the coating

Wavelength /nm	Transmittance /%
350~650	>90(average)
808±2	<0.01
980±2	<0.01
1064±2	<0.01

## 3 材料的选择与膜系设计

常用的可见与近红外波段高折射率镀膜材料一般有 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等。相比于 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , $\text{ZrO}_2$ 的折射率较低,而且电子束加热蒸发的 $\text{ZrO}_2$ 材料是由固体直接升华,在蒸镀的过程中材料容易出现挖坑现象,且蒸发角度不好调节<sup>[9-10]</sup>。而 $\text{TiO}_2$ 的折射率虽然比 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 高一些,但是 $\text{TiO}_2$ 的损伤阈值低于 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 。而且 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 相比于 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ ,它的膜料吸收较低,化学稳定性更好,所制备的薄膜具有很高的介电常数、机械性能

牢固<sup>[11-12]</sup>,因此选择 $Ta_2O_5$ 作为高折射率材料。而 $SiO_2$ 是一种分解较小的低折射率膜料,制备的膜层牢固、抗腐蚀且耐磨,而且与 $Ta_2O_5$ 膜层匹配性较好,所以,选择 $SiO_2$ 作为低折射率材料。

根据膜系的技术要求,首先考虑将短波通滤光片作为初始膜系。膜系具体形式为 $sub|(0.5L H 0.5L)^{13}|air$ 。其中, $sub$ 为石英玻璃基底, $air$ 为入射介质空气, $H$ 为 $\lambda/4$ 光学厚度的高折射率材料 $Ta_2O_5$ , $L$ 为 $\lambda/4$ 光学厚度的低折射率材料 $SiO_2$ , $(0.5L H 0.5L)^{13}$ 表示 $(0.5L H 0.5L)$ 作为一个周期膜系重复13次。选择 $45^\circ$ 入射角,中心波长 $\lambda_0=920\text{ nm}$ 。通过膜系软件的模拟计算,得到图2的透射率曲线。

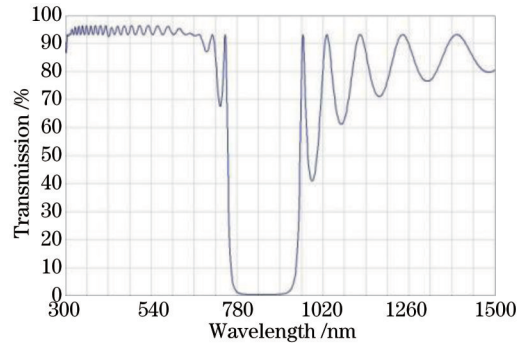


图2 短波通膜系的理论曲线

Fig.2 Theoretical curve of short-wavelength pass filter

由图2可以看到,只有808 nm位于高反射带中,而要求的980 nm和1064 nm均未达到反射要求。而在中心波长一定的情况下,介质高反射膜的高反射带宽度只由膜层的高低折射率之比决定,而与层数无关<sup>[13]</sup>。因此为了达到808、980和1064 nm同时高反的目的,必须叠加另一个中心波长的带通膜系。

常规的双带通膜系叠加,为了避免带通膜系非高透区域的起伏波纹影响对方的高反射区域,通常短波段区域选择长波通膜系,而长波段区域选择短波通膜系。但是由于本文设计要求短波可见光波段高透,所以只能选择相同的两个短波通膜系进行叠加。通过计算,分别选择中心波长 $\lambda_0=920\text{ nm}$ 和 $\lambda'_0=1122\text{ nm}$ 的短波通膜系进行叠加,叠加后的膜系理论曲线如图3所示。膜系具体形式为 $sub|(0.5L H 0.5L)^{13}(0.61L 1.22H 0.61L)^{13}|air$ 。

从图3可以看到,短波可见光部分的透射率基本达到平均大于90%的要求,但是,高反射带中,三个激光波长处808、980和1064 nm透射率分别为0.19%、0.06%和0.09%,没能达到小于0.01%的设计要求。因此,进一步增加膜层数量来降低透射率。通过膜系软件模拟计算,最终的膜系为 $sub|(0.5L H 0.5L)^{19}(0.61L 1.22H 0.61L)^{19}|air$ 。理论曲线如图4所示。此时,808、980和1064 nm这三个波长处透射率分别为0.0035%、0.0027%和0.0074%,达到设计要求。

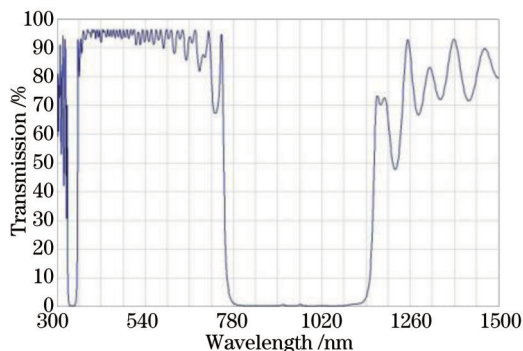


图3 展宽高反射带宽的理论曲线

Fig.3 Theoretical curve of the filter with broadened high-reflecting band

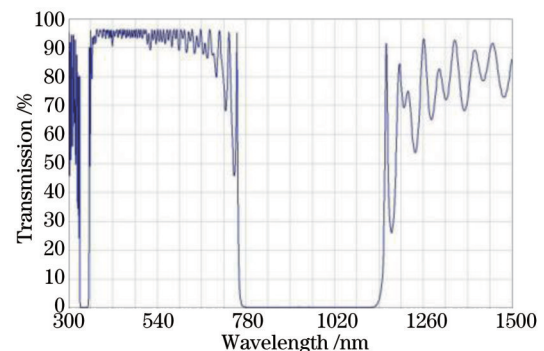


图4 优化后的理论曲线

Fig.4 Theoretical curve of the optimized filter

#### 4 薄膜镀制

该膜系使用成都现代南光真空设备有限公司生产的ZZS660型箱式真空镀膜机,采用电子枪蒸镀的物理沉积方式来完成。

根据最终设计的理论膜系,膜层数量达到78层,总膜厚大约为13  $\mu\text{m}$ 左右。由于MDC-360双探头晶控设备的单片晶控片可以控制的膜厚大约只有5~6  $\mu\text{m}$ 左右,因此设计膜系的总厚度在晶控可控制范围的临界边缘。为了保证实验过程不会因为晶控片的失效而被打断,所以实验采用光电极值法来控制膜厚,晶控辅助控制膜料沉积速率的方式来镀制<sup>[14-17]</sup>。

镀制薄膜之前首先用乙醚和乙醇1:1混合溶液对石英基底表面进行擦拭,目的是为了去除基底表面污染物和杂质。将擦拭过的基底放入真空室内的工件架中,对真空室抽真空。开工件架旋转,旋转电压100 V,当真空达到 $2.0 \times 10^{-2}$  Pa时,打开烘烤将温度升至250  $^{\circ}\text{C}$ ,当真空达到 $9.0 \times 10^{-3}$  Pa时,开启左右坩埚的扫描组件,预热电子枪灯丝,同时打开光控组件电源,利用下光路的反射光监控膜厚,将背面为毛面的光控片转到1号位置,监控波长调到460 nm,调整光控旋钮将显示数初始值调为200,并使数值尽量保持稳定。继续抽真空至 $3.0 \times 10^{-3}$  Pa,打开电子枪高压,按照设计的膜系进行蒸镀。

由于第一个短波通膜系的中心波长为920 nm,而光控的监控范围是可见光波段,因此,选择920 nm的一半460 nm波长控制两个极值的方法来监控膜厚,即实现用短波来监控长波。同理,在镀制第二个短波通膜系时则选择561 nm波长作为监控波长来控制膜厚。

在用光控控制膜厚的同时,晶控则用来辅助控制膜料的沉积速率。实验过程中,将 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的沉积速率控制在0.14 nm/s左右,将 $\text{SiO}_2$ 的沉积速率控制在0.4 nm/s左右,同时在镀制过程中向真空室内充入氧气,防止 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 在蒸镀过程中失氧游离出金属离子造成薄膜变黑而失去相应的光学性能<sup>[18-19]</sup>。

## 5 测试结果和工艺改进

将实际镀制的透射率曲线用Perkin Elmer公司的Lambda950紫外可见近红外分光光度计进行测试,实测曲线如图5所示。

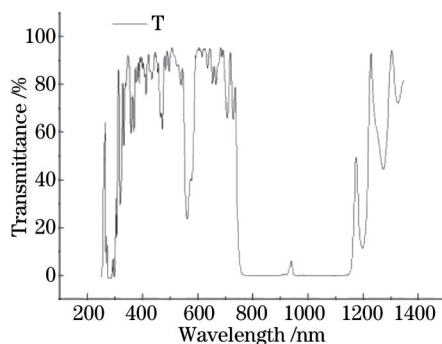


图5 实测曲线

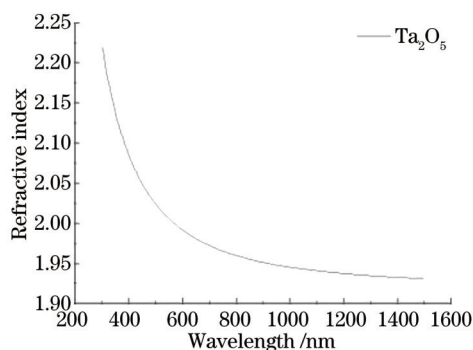
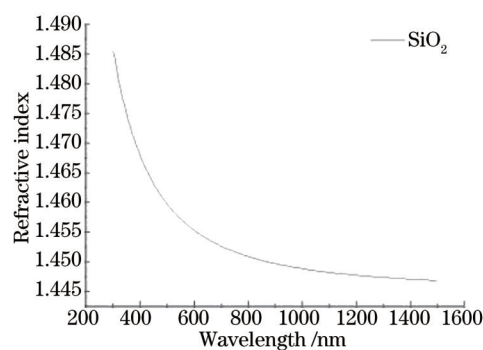
Fig.5 Spectrum curve measured of the filter

从图5中可以看到,可见光部分的透射率在460 nm和561 nm附近均出现了下陷的反射凹峰,通过分析,初步断定出现凹峰的原因可能是由于光学极值控制法使用手动开关挡板,在监控波长460 nm和561 nm处产生的误差而累积造成。而在高反射带中,808 nm和1064 nm处的透射率分别为0.0086%和0.0054%,达到设计要求。但是在950 nm附近出现了一个透射凸峰,影响到980 nm波段的透射率。通过膜系软件的模拟,发现出现该峰的原因可能是由于材料的色散以及实际折射率达不到理论折射率而引起的。

为了解决高反射带的透射峰问题,通过查阅文献,发现在镀制过程中增加霍尔离子源来辅助电子枪蒸镀可以有效地适当提高材料的折射率<sup>[20]</sup>。在霍尔离子源的辅助下,分别在石英基底上沉积厚度为200 nm左右的 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 薄膜和 $\text{SiO}_2$ 薄膜,其中霍尔离子源阳极电压180 V,阳极电流2 A,阴极电压3 V,阴极电压保持在10~14 A之间。利用J.A.Woollam公司的V-VASE椭偏仪分别对镀制的膜层进行测试,得到 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 和 $\text{SiO}_2$ 的折射率色散如图6和图7所示。

将上述材料的色散曲线重新导入膜系软件对膜系厚度重新进行优化。同时为了解决光控手动控制的误差累积,将原来只用一片监控片同时控制两种膜料的AA监控法改为用两片监控片分别控制两种膜料的AB监控法。这样做的好处在于第一层镀制 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜层的过极值误差不会影响到第二层镀制 $\text{SiO}_2$ 膜层时的监控,它的误差可以在镀制第三层 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜层时进行补偿消除。同理,镀制 $\text{SiO}_2$ 膜层时也能在属于自己的监



图6 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的色散曲线Fig.6 Dispersive curve of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>图7 SiO<sub>2</sub>的色散曲线Fig.7 Dispersive curve of SiO<sub>2</sub>

控片上对误差进行补偿消除。

通过对实验工艺参数进行调整改进之后重新镀制的薄膜实测曲线如图8所示。

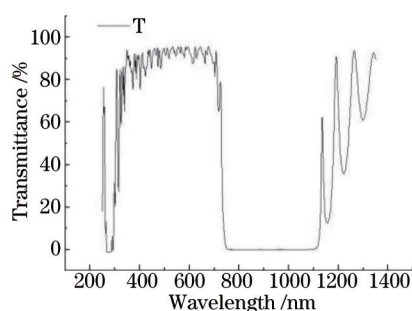


图8 调整工艺参数后的实测曲线

Fig.8 Spectrum curve measured of the filter after adjusting technological parameters

实测曲线图中808、980和1064 nm的透射率分别为0.0079%、0.0056%和0.0041%，很好地达到了设计要求，可见光高透区域由于之前控制误差导致的反射凹峰也在改进了监控片控制方法后得到相应的改善。但是总体的透射率比起理论设计值稍微有所下降，而且在近紫外区域的透射率相比理论值也出现了较大的波动，这主要是因为理论设计的层数过多，在镀制过程中误差累积而导致。透过区域的透射率波动可以在后期进行上转换测试实验时通过校正曲线来进行校正。

## 6 结 论

选择Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和SiO<sub>2</sub>作为高低折射率膜料，通过电子枪蒸镀的物理沉积方法在石英基底上设计并镀制了45°角入射、可见光区域高透，808、980和1064 nm高反的干涉截止滤光片。实验中对对比分析了实际镀制结果与理论设计的差异，实时改进实验工艺，利用霍尔离子源辅助沉积来提高膜料的折射率，通过椭偏仪测试膜料的色散曲线，改变沉积监控方法，最终镀制出的薄膜基本满足使用要求。但是在可见光高透区域的透射率还达不到理论设计水平，所以今后在如何提高截止滤光片通带区的透射率方面还需进一步研究。

## 参 考 文 献

- 1 Huang P, Zheng W, Zhou S Y, *et al.*. Lanthanide-doped LiLuF<sub>4</sub> upconversion nanoprobe for the detection of disease biomarkers[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(5): 1252-1257.
- 2 Wang M, Chen Z, Zheng W, *et al.*. Lanthanide-doped upconversion nanoparticles electrostatically coupled with photosensitizers for near-infrared-triggered photodynamic therapy[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(14): 8274-8282.
- 3 Wang X, Chen J T, Zhu H M, *et al.*. One-step solvothermal synthesis of targetable optomagnetic upconversion nanoparticles for in vivo bimodal imaging[J]. *Anal Chem*, 2013, 85(21): 10225-10231.
- 4 Zheng Xiaopeng, Tian Gan, Gu Zhanjun. Applications of upconversion nanoparticles for cancer photodynamic therapy[J]. *Chin J Clin Oncol*, 2014, 41(1): 27-31.
- 5 郑晓鹏, 田 甘, 谷战军. 荧光上转换纳米材料在光动力学治疗癌症中的应用[J]. *中国肿瘤临床*, 2014, 41(1): 27-31.
- 5 Wang Wei. Research and application of rare earth up conversion luminescent materials[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2014, 42(11): 32-34.

- 王 伟. 稀土上转换发光材料的研究与应用[J]. 广州化工, 2014, 42(11): 32-34.
- 6 Yang Jianhu, Dai Shixun, Jiang Zhonghong. Upconversion emission of rare earth ions and its recent developments[J]. Progress In Physics, 2003, 23(3): 284-298.
- 杨建虎, 戴世勋, 姜中宏. 稀土离子的上转换发光及研究进展[J]. 物理学进展, 2003, 23(3): 284-298.
- 7 Shentu Guoliang, Zheng Mingyang, Zhang Qiang. The new development of up-conversion single-photon detector[J]. Science China, 2014, 44(3): 389-393.
- 申屠国樑, 郑名扬, 张 强. 上转换单光子探测器最新进展[J]. 中国科学: 信息科学, 2014, 44(3): 389-393.
- 8 Chen Jun, Wang Qingsong. Recent progress of infrared upconversion device based on the integration of OLED[J]. Chinese Optics, 2015, 8(1): 17-27.
- 陈 俊, 王青松. 基 OLED 显示单元的红外上转换器件研究进展[J]. 中国光学, 2015, 8(1): 17-27.
- 9 Pan Yongqiang, Wu Zhensen, Hang Lingxia, *et al.*. Study on surface roughness of ZrO<sub>2</sub> thin films[J]. Journal of Applied Optics, 2008, 29(4): 606-609.
- 潘永强, 吴振森, 杭凌侠, 等. 二氧化锆薄膜表面粗糙度研究[J]. 应用光学, 2008, 29(4): 606-609.
- 10 Qi Hongji, Cheng Chuanfu, Yuan Jingmei, *et al.*. Morphology analysis and growth mechanism of zirconium dioxide thin films[J]. Acta Optica Sinica, 2003, 23(8): 974-979.
- 齐红基, 程传福, 袁景梅, 等. 沉积工艺对二氧化锆薄膜生长特性影响的研究[J]. 光学学报, 2003, 23(8): 974-979.
- 11 Chen Tao, Luo Chongtai, Wang Duoshu, *et al.*. Stress distributions of titanium oxide film grown by electron-beam evaporation[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2007, 27(2): 168-171.
- 陈 焘, 罗崇泰, 王多书, 等. 电子束蒸发制备二氧化钛薄膜应力测量[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(2): 168-171.
- 12 Dai Wuning, Dai Guoguang, Jin Hui. The tantalum oxide coating material[J]. Optical Instruments, 2001, 23(5-6): 221-225.
- 代武宁, 代国光, 金 辉. 五氧化二钽镀膜材料[J]. 光学仪器, 2001, 23(5-6): 221-225.
- 13 唐晋发, 顾培夫, 刘 旭, 等. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006: 103-161.
- 14 Yang Yongliang, Liu Guojun, Fu Xiuhua, *et al.*. Study and fabrication of filter film in laser identification between friend or foe system[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(1): 0131002.
- 杨永亮, 刘国军, 付秀华, 等. 激光敌我识别系统中滤光膜的研制[J]. 光学学报, 2012, 32(1): 0131002.
- 15 Tan Tianya, Zhan Meiqiong, Tian Guanglei, *et al.*. Development of coatings on the crystals for diode pumped lasers[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2004, 41(7): 31-34.
- 谭天亚, 占美琼, 田光磊, 等. 全固态激光器用晶体镀膜的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2004, 41(7): 31-34.
- 16 Zhang Jing, Fu Xiuhua, Pan Yonggang. Design and fabrication of satellite laser communication filter coating[J]. Acta Photonica Sinica, 2012, 41(3): 303-306.
- 张 静, 付秀华, 潘永刚. 卫星激光通信滤光膜的研制[J]. 光子学报, 2012, 41(3): 303-306.
- 17 Zhang Dawei, Zhang Dongping, Fan Shuhai, *et al.*. Application of ion-assisted technology in high power laser films[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2004, 41(10): 18-21.
- 张大伟, 张东平, 范树海, 等. 离子束辅助技术在高功率激光薄膜中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2004, 41(10): 18-21.
- 18 Guo Peitao, Xu Yiyu, Zhang Guangyong, *et al.*. Surface morphology and optical of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film[J]. Vacuum, 2007, 44(5): 32-35.
- 郭培涛, 薛亦渝, 张光勇, 等. 氧化钽薄膜表面形貌和光学性能的研究[J]. 真空, 2007, 44(5): 32-35.
- 19 Wang Chao, Zhuan Daming, Zhang Gong, *et al.*. Growth of tantalum pentoxide films and its current voltage characteristics [J]. Vacuum Science and Technology, 2003, 23(1): 61-67.
- 王 超, 庄大明, 张 弓, 等. 五氧化二钽薄膜的制备及其 I-U 特性[J]. 真空科学与技术, 2003, 23(1): 61-67.
- 20 钟迪生. 真空镀膜光学材料的选择与应用[M]. 沈阳: 辽宁大学出版社, 2001: 245-252.

栏目编辑: 张浩佳