

激光与光电子学进展

硫系玻璃基底红外光学薄膜的研究进展

刘卓¹, 杨晓京^{1*}, 谢启明², 杨伟声², 王雪颖¹

¹昆明理工大学机电工程学院, 云南 昆明 650500;

²云南北方光学科技有限公司, 云南 昆明 650217

摘要 红外光学元件是红外光学系统的核心部分之一, 硫系玻璃具有透过波段宽、消色差和消热差性能好、原材料来源广泛的特点, 是一类优异的红外光学材料, 在红外领域具有广阔的应用前景。但相比其他红外光学材料, 硫系玻璃具有热膨胀系数大、软化点温度低的特点, 其待镀膜表面的加工和薄膜沉积难度较大。本文介绍了硫系玻璃待镀膜表面的加工方法, 综述了在硫系玻璃元件表面镀增透膜和保护膜的方法及研究进展, 归纳总结了硫系玻璃待镀膜表面加工和镀膜现状及存在的问题, 并展望了其光学表面制备和镀膜的发展趋势。

关键词 材料; 硫系玻璃; 光学加工; 增透膜; 保护膜; 红外光学

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.2100003

Research Progress of Infrared Optical Thin Films on Chalcogenide Glass Substrates

Liu Zhuo¹, Yang Xiaojing^{1*}, Xie Qiming², Yang Weisheng², Wang Xueying¹

¹Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming
650500, Yunnan, China;

²Yunnan KIRO Photonics Co., Ltd., Kunming 650217, Yunnan, China

Abstract One of the most important components of an infrared optical system is the infrared optical element. Owing to its wide transmission band, good achromatic and athermalization performance, and abundant raw materials, chalcogenide glass is an excellent infrared optical material. It has broad application prospects in the infrared field. However, when compared to other infrared optical materials, chalcogenide glass has a high thermal expansion coefficient and a low softening point temperature, making surface coating and film deposition difficult. In this paper, the surface processing and coating methods of the waiting-to-be coated chalcogenide glass surface are introduced, and the methods and research progress of depositing anti-reflection and protective coating on the surface of chalcogenide glass elements are reviewed. In addition, the current situation and existing problems of the surface processing and coating of the waiting-to-be coated chalcogenide glass surface, as well as the development trend of its optical surface preparation and cohesion are summarized.

Key words materials; chalcogenide glass; optical fabrication; anti-reflection coating; protective coating; infrared optical

1 引 言

随着红外技术的快速发展, 航空航天、现代军事等领域对红外产品的需求逐渐向更高质量、更高精度转变, 相关产品的需求量快速增长, 军民融合的不断推进使红外技术应用到民用领域后要求产品具有质量高、成本低的特点。不同的设备对体积和质量的需求不

同, 体积小、质量轻是现代单兵手持装备的主要驱动力之一^[1]。随着相关技术的进步, 红外光学系统对红外光学元件的性能提出了更高的要求, 对红外光学材料的需求也产生了变化。红外光学材料的发展在很大程度上影响着红外技术的发展, 高性能的材料可以更好地推动红外技术及产品整体质量的提高。不同的红外光学材料具有不同的透过范围, 使用环境、设备功能对

收稿日期: 2021-09-10; 修回日期: 2021-10-24; 录用日期: 2021-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(51765027)

通信作者: *xjyang@vip.sina.com

红外光学系统的性能要求也不同,大多数红外光学系统需要工作在较宽波段范围或双波段内^[2],热成像红外光学系统以及红外制导系统要求红外光学元件在 3~5 μm 和 8~12 μm 波段具有较高的透过率^[3]。针对所需光学元件研发宽波段、双波段的红外光学薄膜有利于简化复杂的光学系统结构,实现复杂功能集成化设计。红外光学元件材料的选择与红外光学系统设计的复杂程度密切相关,红外光学系统在成像时易受到色差、热差等因素的影响,选择消色差和消热差性能好的材料可以优化光学系统的结构,减少不必要的结构设计,控制光学系统中光学元件的数量^[4],而传统的多孔径、多摄像头红外光学系统不适用于对体积、质量、功率等有严格限制的设备^[5]。

硫系玻璃是以 VI 族元素 S、Se、Te 为主,掺入 As、Ge、Sb、Ga 等元素形成的二元、三元或四元化合物玻璃^[6],按不同比例掺入对应元素可生长成具备不同性能的非晶态红外光学玻璃。相比 Ge、Si 等红外光学晶体材料,硫系玻璃具有更宽的透过范围、更好的消色差和消热差性能,被视为新一代温度自适应红外光学系统的核心透镜材料,在红外镜头的工程化、无热化设计等方面有着显著优势^[7-9],在非制冷型红外光学系统中也具有广阔的应用前景^[10-12]。常用晶体材料中透过波段最宽的为 Ge,透过范围为 1.7~23 μm ^[13],而硫系玻璃随着组分的变化,透过范围可从可见光波段扩展至 25 μm 的长波红外区域^[14],满足大部分红外光学系统透过波段为双波段或宽波段的要求,且硫系玻璃的光学均匀性好,具有较高的折射率^[15]。硫系玻璃的折射率温度系数低,随温度变化产生的波动小,适用于温差较大的工作环境^[16]。如在温度较高的环境中,由 Ge 制成的红外光学元件透过率会随温度的升高逐渐下降,当温度超过 60 $^{\circ}\text{C}$ 时已不可见,而硫系玻璃红外光学元件在 120 $^{\circ}\text{C}$ 时仍然可以保持稳定的透过率^[17]。硫系玻璃的色散特性较好,在长波的色散特性与 ZnSe 相当^[18],可减小色差影响,且其原料来源广,属于非晶体,具有良好的非晶特性,可通过精密模压技术获得成型零件^[19],在国防军事、消防、车载夜视、航空航天,红外测温等红外夜视领域具有广阔的应用前景^[20-22]。此外,硫系玻璃还可用作红外光学薄膜材料,被镀制在其他类型红外光学材料制成的基底上^[23-24],也可用于制作光纤,在光电子领域得到了广泛应用^[25-29]。

镀膜是棱镜、透镜等光学元件在系统装配前最后一个关键步骤,能有效改善光学元件的光学性能。硫系玻璃的需求逐年增加使其光学表面加工和红外光学薄膜制备成为人们的研究热点。未镀膜的硫系玻璃红外光学元件的光学性能不能满足使用要求,必须根据使用要求对其进行红外光学薄膜的设计和镀制。镀膜工艺在红外夜视领域中具有不可或缺的地位,随着硫系玻璃研究的进一步深入,硫系玻璃镀膜工艺的研究

也在不断进步。本文先介绍了硫系玻璃待镀膜表面的加工方法及优缺点,然后重点介绍了硫系玻璃基底红外光学薄膜的类型、制备技术及研究进展,最后归纳总结了硫系玻璃待镀膜表面加工和镀膜技术方面存在的问题,并对其发展趋势进行了展望。

2 硫系玻璃待镀膜表面的加工

红外光学元件的光学表面需满足面形精度和表面质量的要求,其中光学元件待镀膜表面的质量对光学薄膜稳定性和均匀性的影响更大,高质量的光学表面有利于提高光学元件的光学性能和薄膜质量。因此,研究硫系玻璃待镀膜表面的加工具有实际意义。目前,硫系玻璃待镀膜表面的加工方法有材料去除法和材料成型法。

材料去除法指在待加工零件到合格零件过程中通过去除多余材料进行加工的方法。使用材料去除法获得光学元件光学表面的方法主要有传统磨抛和数控加工法,传统磨抛法又包括古典法和高效加工法,数控加工法包括数控磨抛和单点金刚石切削加工。由于硫系玻璃质地较软、硬度低、热膨胀系数高、切削易变形、表面易划伤,很难获得高质量的光学表面,加工难度远高于其他常用的红外光学材料,如 Ge、Si、ZnS 和 ZnSe。硫系玻璃中,Se₆₀As₄₀(IG6)的加工难度更大,数控磨抛技术难以满足表面质量要求,对中低精度的硫系玻璃透镜,传统高效加工是目前主流的加工方法。

在硫系玻璃抛光研究方面,韩侗睿等^[30]采用气囊式抛光方法对直径 $\Phi=50$ mm 的 Ge₂₈Se₆₀Sb₁₂ 硫系玻璃非球面进行了抛光研究,并对气囊压力、转速和抛光液进行了正交试验,最终获得了 9.28 nm 的表面粗糙度 (Ra)。刘兴龙等^[31]对长为 50 mm、宽为 20 mm、厚为 3 mm 的 Ge₂₂As₂₀Se₅₈ 硫系玻璃进行了抛光转速、压力、时间和抛光液浓度的正交试验,抛光工艺后确定的表面粗糙度为 2.59 nm,而一般生产中要求光学表面的粗糙度不大于 12 nm。

单点金刚石车削方法主要用于非球面、自由曲面光学元件加工,如 Ge、Si 等晶体材料的加工,这也是目前硫系玻璃非球面加工的一种重要途径。现阶段,关于硫系玻璃单点金刚石车削机理、影响表面质量的因素相关研究较少,且硫系玻璃易产生夹持变形,在车削时的装夹技术也有待深入研究。图 1 为单点金刚石车削机床及实际车削透镜的工作状态。

云南北方光学科技有限公司对红外光学元件的加工研究历经 50 年的发展,在硫系玻璃加工领域积累了大量的经验,也取得了一定的成果。一般来说:对 Φ 小于 60 mm 的球面透镜,采用传统抛光工艺,面形精度 $N \leq 2$ (N 为干涉条纹的数量),局部误差 $\Delta N \leq 0.5$; 对 Φ 小于 40 mm 的球面透镜,采用高效抛光工艺,面形精

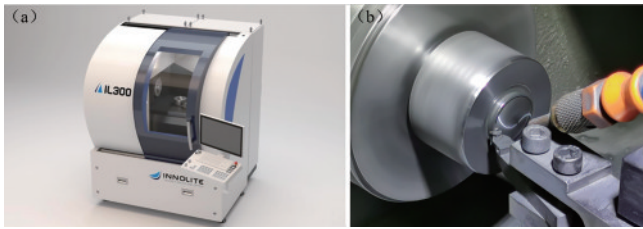


图 1 单点金刚石车削光学元件表面。(a)单点金刚石车床^[32]；
(b)单点金刚石刀具车削透镜
Fig. 1 Turning surface of optical parts with single point diamond lathe. (a) Single point diamond lathe^[32]; (b) lens being turned by single point diamond tool

度 $N \leq 3$, 局部误差 $\Delta N \leq 1$ 。目前, 该公司采用传统抛光工艺成功将 $\Phi = 140$ mm 的 IG6 球面透镜的 ΔN 控制到 0.7 以下。上述工艺加工的硫系玻璃透镜, 表面粗糙度均能控制在 5 nm 以下, 满足红外光电系统的要求。该公司拥有 9 台单点金刚石机床, 可实现硫系玻璃非球面的批量加工: 对于 $\Phi = 120$ mm 的透镜, 非球面面形精度的峰谷值 (PV) 不大于 $0.35 \mu\text{m}$; 对于中小口径硫系玻璃非球面, 批量加工面形精度的 PV 不大于 $0.4 \mu\text{m}$, 均方根值 (RMS) 不大于 $0.06 \mu\text{m}$, 基本代表了国内硫系玻璃批量加工的技术水平。

材料成型法是将待加工材料经加热处理后在特定模具中成型的方法, 且零件在成型前后的质量不发生改变。精密模压属于材料成型法, 可用于具有非晶体特性光学材料的光学表面成型。光学玻璃精密模压是将具有一定精度的光学玻璃型料置于模具内, 加热到软化点温度后压制成一尺寸、面形以及光学研磨加

工精度和表面粗糙度的光学元件, 是一种低成本且适于大批量制造光学元件的方法^[33]。在红外光学材料中, 硫系玻璃是非晶体材料, 转变温度及软化点温度低, 化学性能稳定, 可用精密模压成型法进行加工^[34-35]。相比材料去除法, 精密模压成型法具有稳定的加工精度, 重复性好, 有利于提高生产效率^[36-37]。

硫系玻璃精密模压成型的工艺流程如图 2 所示。预处理过的零件在精密模压设备中经过加热、加压成型、退火和冷却脱模四个阶段后获得成品零件^[38]。采用精密模压技术时需要控制模具的加工精度、表面质量、模压温度以及模压过程中容易出现的模具与材料黏连情况。精密模压是一种复制性技术, 模具的精度直接决定模压产品的精度, 因此要求精密模压设备中的相关模具必须具备足够高的精度。精密模压过程中各个阶段的温度不同, 而硫系玻璃的热膨胀系数大, 受温度影响严重, 因此必须严格控制温度。在模具表面镀膜可改善模具的表面质量、模具与硫系玻璃之间的黏连问题^[39], 提高模压零件的表面光洁度也能改善黏连问题、保护模具表面, 防止模具发生腐蚀、氧化以及原子扩散, 延长模具的使用寿命^[40-41]。对于硫系玻璃非球面的精密模压研究: 唐昆等^[34]对 $\Phi = 6$ mm 的 $\text{Ge}_{28}\text{Se}_{60}\text{Sb}_{12}$ 进行模压, 得到的面形 PV 为 $0.129 \mu\text{m}$, Ra 为 $0.0196 \mu\text{m}$; 林常规等^[42]对 $\Phi = 21$ mm 的 As_2Se_3 进行模压, 得到的面形 PV 为 $0.668 \mu\text{m}$; 黄国雅等^[43]对 $\Phi = 10.4$ mm 的 Ge-Se-Te 进行模压, 得到的面形 PV 为 $0.259 \mu\text{m}$ 。目前模压质量较高的硫系镜片口径普遍在 15 mm 以内^[43], 较大口径硫系玻璃的精密模压技术还有待进一步研究。

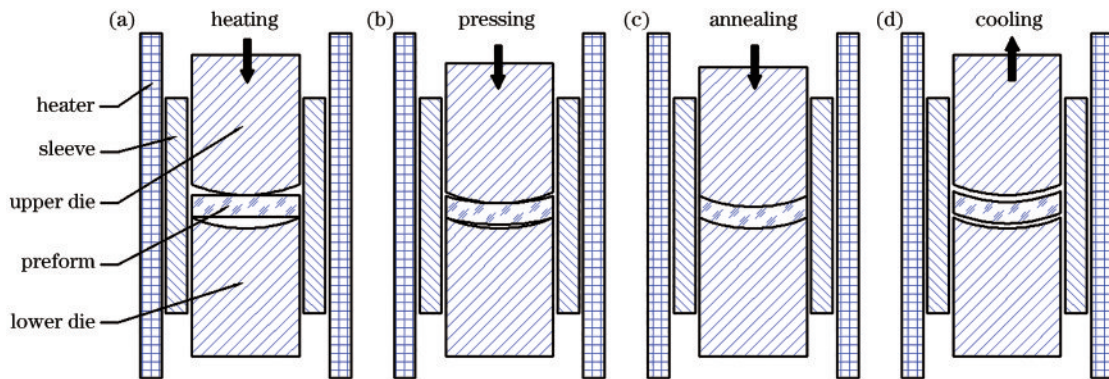


图 2 硫系玻璃的精密模压成型工艺过程。(a)加热;(b)加压成型;(c)退火;(d)冷却脱膜

Fig. 2 Precision molding process of chalcogenide glass. (a) Heating; (b) pressing; (c) annealing; (d) cooling and demoulding

综上所述, 硫系玻璃精密模压成型技术适用于大批量生产, 对于降低生产成本、提高产品合格率有较大优势, 但仅适用于小口径光学元件, 而中、小口径光学元件的批量生产需求更适合使用抛光法。目前, 高效加工已成为小口径光学元件的主要加工方式, 但大尺寸光学元件的加工仍依赖于传统抛光工艺。对于硫系玻璃非球面, 单点金刚石车削是目前主要和经济的加工方式。国外的 Lightpath 公司具备使用精密模压技

术、抛光和单点金刚石车削方法加工 IG 类、GASIR 类和 AMTIR 类硫系玻璃的能力^[44], 而国内尚没有拥有完整硫系玻璃加工能力的机构。

3 硫系玻璃镀膜

镀膜对提升光学元件的光学性能、机械性能以及环境适应性具有重要作用, 可根据光学系统的使用要求, 在光学元件表面镀制对应功能的红外光学薄膜。

硫系玻璃是由不同元素的材料按不同比例混合加工成的复合型红外光学玻璃,根据设计和使用要求可以由特定元素按特定比例研发硫系玻璃。在未镀膜情况下,含有不同组分且具有一定厚度的平面硫系玻璃经双面

抛光后,在透过波段的透过率为 54%~70%^[45-49],必须通过镀膜才能满足使用要求。表 1 为目前国内外具有代表性的公司生产的硫系玻璃产品参数,包括元素组成、比例及其对应的牌号。

表 1 部分公司生产的硫系玻璃

Table 1 Chalcogenide glass produced by some companies

Formula	NHG ^[50]	Vitron ^[46]	Umicore ^[47-48]	Schott ^[49]	Amorphous ^[51]	Lightpath ^[52-53]
Ge ₃₃ Se ₅₅ As ₁₂	IRG201	IG2	—	IRG22	AMTIR-1	—
Ge ₂₂ Se ₅₈ As ₂₀	IRG202	—	GASIR-1	—	—	—
Ge ₂₀ Se ₆₅ Sb ₁₅	IRG203	—	GASIR-2	—	—	—
Ge ₂₈ Se ₆₀ Sb ₁₂	IRG205	IG5	—	IRG25	AMTIR-3	BD2
Se ₆₀ As ₄₀	IRG206	IG6	GASIR-5	IRG26	AMTIR-2	BD6
Ge ₁₀ Se ₅₀ As ₄₀	IRG207	IG4	—	IRG24	—	—

目前,在硫系玻璃表面可镀制的红外光学薄膜包括增透膜(减反膜)和保护膜。红外光学系统的工作波段较宽,常见工作波段(3.7~4.8 μm 和 8~12 μm)的透过宽度均大于 1 μm,但所需膜层数多、厚度大,且硫系玻璃热膨胀系数大、转变温度低,导致镀制稳定性高、环境适应性强的薄膜十分困难,且存在光谱性能低、膜-基结合性能差、面形变化大等问题。图 3 为 Φ=

25.4 mm、厚为 3 mm 的 IG6 和 Ge 基底在相同条件下镀膜前后的面形精度。可以发现:Ge 基底镀膜前、后的面形 PV 分别为 449.13 nm、564.76 nm,变化量为 115.63 nm;IG6 基底镀膜前、后的面形 PV 分别为 830.30 nm、521.92 nm,变化量为 308.38 nm。这表明在相同条件下 IG6 基底的面形变化比 Ge 基底更剧烈,且变化不规则,干涉条纹变化也更显著。

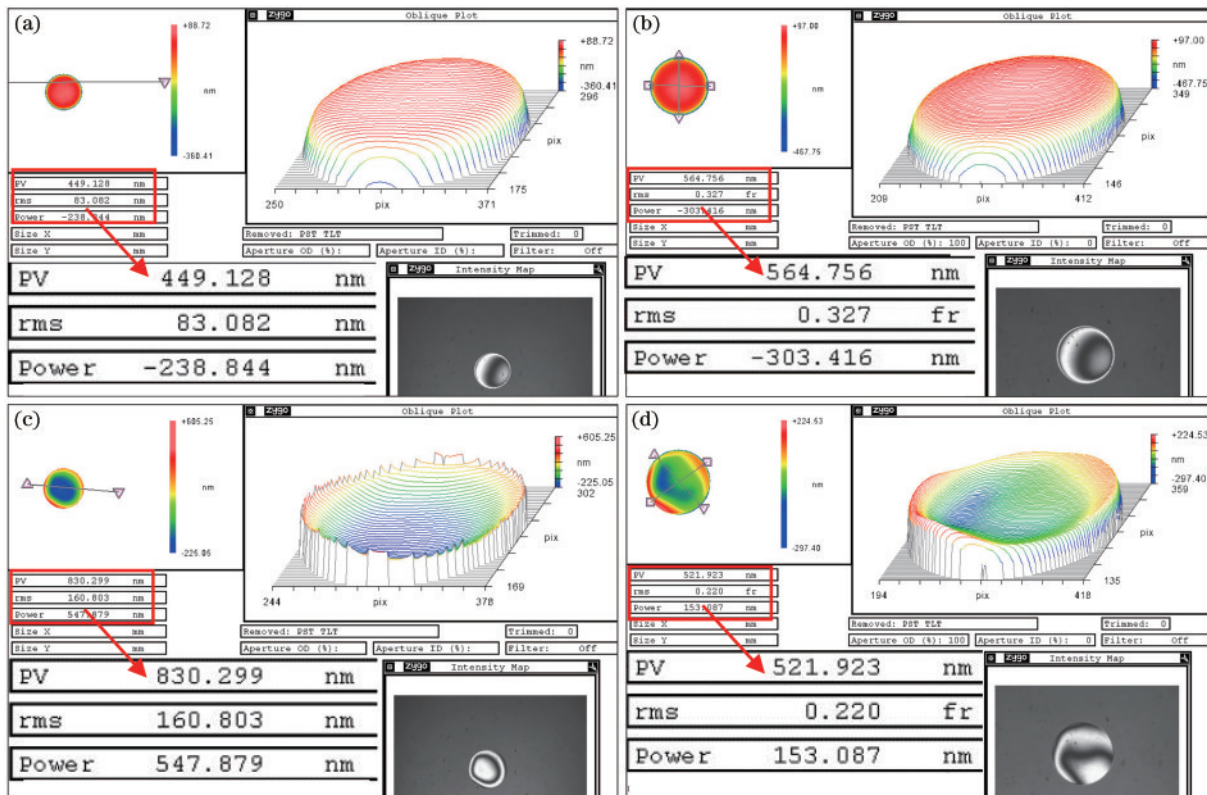


图 3 镀膜前后的面形及 PV。(a)镀膜前(Ge);(b)镀膜后(Ge);(c)镀膜前(IG6);(d)镀膜后(IG6)

Fig. 3 Surface shape and PV before and after coating. (a) Before coating (Ge); (b) after coating (Ge); (c) before coating (IG6); (d) after coating (IG6)

3.1 硫系玻璃增透膜

硫系玻璃增透膜的光学性能指标包括透过率和剩余反射率,在可能的情况下双面镀制增透膜的透过率

应尽量接近 100%。一般来说,在红外中波和长波两个常用工作波段,平均透过率不低于 97%,平均反射率不大于 1%。同时,膜层质量和膜层牢固度应符合相关标

准要求,如 GJB 2845—1995 中规定:膜层附着力试验应满足将宽度为 2 cm、剥离强度不小于 2.74 N/cm 的胶带纸牢牢粘在膜层表面,垂直迅速拉起后无脱膜现象;中度摩擦试验应满足用压力为 4.9 N 的外裹脱脂布橡皮摩擦头摩擦 50 次后无擦痕等损伤迹象。

在硫系玻璃光学元件表面镀制增透膜时主要使用物理气相沉积(PVD)技术,如热蒸发真空镀膜技术。热蒸发真空镀膜是指将待镀膜材料放置在蒸发源中,在真空条件下通过加热蒸发源使镀膜材料获得能量从膜料表面溢出气化,最后沉积在基底表面生长成膜的方法。由于工作波段宽,单层红外增透膜不能达到理想的增透作用,必须由不同种类的红外光学薄膜材料生长堆叠成多层膜。该技术可以实现在同一个真空条件下将不同材料按照特定顺序一次蒸发成膜。热蒸发真空镀膜机中具备不同的蒸发源,包括电阻加热蒸发和电子束加热蒸发等,根据膜料自身的材料特性选择合适的蒸发方式以达到最佳成膜效果。如中国科学院

西安光学精密机械研究所的潘永刚等^[54]、上海米蜂激光科技有限公司的鲍刚华等^[55]对电子束蒸发技术进行了研究。此外,为提高膜层质量,得到更致密的膜层,通常使用离子源辅助沉积技术镀制增透膜。

硫系玻璃的镀膜研究起步较晚,且相关报道较少。Zhang 等^[56]研究了 GASIR1、GASIR2 两种硫系玻璃的模压生产工艺,并在此基础上用离子源辅助物理气相沉积技术在 GASIR1 的表面镀制了红外增透膜,将 8~11 μm 透过波段的平均透过率从 70% 提高到 97%,有效降低了红外光在其表面的反射损失,如图 4(a)所示。Rozé 等^[57]研制了一种环保型不含 As 元素的 72GeSe₂18Ga₂Se₃10CsI 硫系玻璃,模压成型后在 6~12.5 μm 波段未镀膜时的透过率可以达到 74%。为提高红外光的透过率在该玻璃上镀制了增透膜,包括内层(7 层膜组成的增透膜)和外层(4 层膜组成的硬质层),在 8~11 μm 波段上的透过率达到了 97%,如图 4(b)所示。

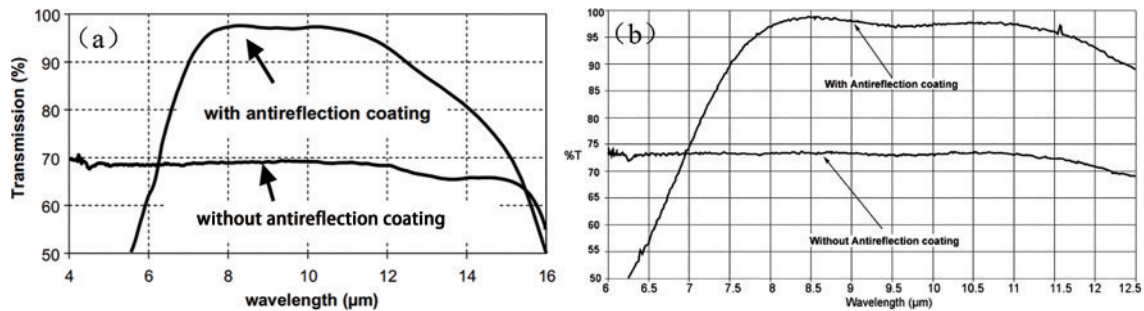


图 4 硫系玻璃镀制增透膜前后的透过率曲线。(a) GASIR1^[56]; (b) 72GeSe₂18Ga₂Se₃10CsI^[57]

Fig. 4 Transmittance curves of chalcogenide glass before and after antireflection coating. (a) GASIR1^[56]; (b) 72GeSe₂18Ga₂Se₃10CsI^[57]

现阶段,Umicore 公司^[58]经过多年的生产研究,可以为客户稳定提供 GASIR1 和 GASIR5 两个系列的硫系玻璃,并针对这两种基底材料分别设计了适用于高透过率、低反射率、环境复杂程度一般的高效减反射膜,即在 8~12 μm 波段双面镀制高效减反射膜的 GASIR1 和 GASIR5 均可达到 97% 以上的平均透过率,且平均反射率小于 1%,在 8~14 μm 波段也可以达到 95% 以上的平均透过率以及小于 1.5% 的平均反射率,其附着力、湿度、中度摩擦检测满足 MIL-C-48497A 标准。美国 Lightpath Technologies 公司^[59]在红外光学薄膜镀制领域同样有着比较先进的技术,在 1.5~3 μm、3~5 μm、8~12 μm 这 3 个常用波段上,基于几种

不同类型的基底材料镀制了增透膜,双面镀制增透膜后其平均透过率(T_{ave})、平均反射率(R_{ave})及对应的基底材料如表 2 所示。

Zhou 等^[60]通过精密模压成型工艺研制了一种基于 AMTIR2 的硫系玻璃复眼系统,作为微透镜阵列结构可提高红外光的透过率,但单个玻璃的表面透过率只有 77.95%,无法满足工作要求,因此,可通过为微透镜阵列镀制双面增透膜提高其透过率。

随着红外技术的不断发展,国内学者和机构对硫系玻璃的薄膜技术开展了许多研究,如宁波大学红外材料及器件实验室、中国建筑材料科学研究总院、长春理工大学、云南北方光学科技有限公司。但受到材料

表 2 Lightpath Technologies 公司不同波段的增透膜

Table 2 Anti-reflection coatings of different wavelength bands of Lightpath Technologies company

Range / μm	BD2 / %		BD6 / %		IRG202/GASIR1 / %		AMTIR1 / %	
	T_{ave}	R_{ave}	T_{ave}	R_{ave}	T_{ave}	R_{ave}	T_{ave}	R_{ave}
1.5-3	>95	<1	-	-	-	-	-	-
1.5-5	-	-	>95	<2	-	-	>95	-
3-5	>95	<1	-	1	>95	<0.75	-	-
8-12	>95	<1	>95	<0.75	>95	<0.75	>96	<0.75

本身物化特性的影响,薄膜镀制研究进展较慢,成果相对较少,主要集中在连接层的设计和镀膜工艺过程中。

1) 连接层

连接层用来连接基底和下一层膜层,可改善基底和下一层膜之间的连接性能,本身也必须在相应波段透明。常用的镀膜材料有 Ge、ZnS、ZnSe、YbF₃ 等,除

YbF₃ 外,常用硫系玻璃的热膨胀系数要远大于这些膜料,导致薄膜镀制过程中薄膜与基底之间的热变形不一致,膜层和基底之间产生较大残余应力,容易引起膜层脱落。表 3 为镀膜材料的热膨胀系数。研发热膨胀系数与硫系玻璃接近的膜料或选择与基底结合性能较好的膜料作为连接层,是一种改善膜-基结合性能的有效方法。

表 3 镀膜材料的热膨胀系数
Table 3 Thermal expansion coefficient of coating materials

unit: 10⁻⁶ °C⁻¹

Material	Ge	ZnS	ZnSe	YbF ₃	As ₄₀ Se ₆₀	Ge ₂₈ Se ₆₀ Sb ₁₂	Ge ₃₃ Se ₅₅ As ₁₂	Ge ₂₂ As ₂₀ Se ₅₈
Thermal expansion coefficient	6.10	6.80	7.57	16.30 ^[61]	21.40 ^[49]	14.00 ^[49]	12.50 ^[49]	17.10 ^[62]

Amorphous Materials 公司^[63]针对研制的 AMTIR 系列产品开展了红外光学薄膜镀膜研究工作,认为薄膜和基底间结合性能差、耐摩擦性能差等缺陷主要受材料自身软化温度低、热膨胀系数大等物理特性的影响,研究人员通过在基底表面和膜层之间引入连接层解决该问题,提高了整个膜系与基底之间的结合性能。付秀华等^[64]在 IG5 基底上开发了一种短中波红外增透膜,为了解决热膨胀系数偏大导致的膜层稳定性差问题,研制了一种由 MgO 与 Al₂O₃ 组成的混合材料 M-11 作为基底与外层膜系之间的连接层,解决了研制薄膜的脱膜问题,优化后的膜系结构为 Sub | 1.05M0.48L1.08H2.23L0.83H2.38L0.26H4.18L1.01H0.71L4.18H0.63L1.75H1.34L1.24H3.41L | Air。其中:Sub 为基底;Air 为空气;M 为 M-11;H 为 ZnS;L 为 YbF₃。使用电子束热蒸发真空镀膜技术并采用离子源辅助沉积镀膜层后该结构在 1.4~2.5 μm 波段的平均透过率为 96.3%,在 3.5~4.5 μm 波段的平均透过率为 97.4%,且牢固性测试后未发生膜层脱落现象,如图 5(a)和图 5(b)所示。除了对平面硫系玻璃进行镀膜研究,付秀华等^[65]还使用离子源辅助热蒸发沉积法对 IG6 非球面硫系玻璃进行了镀膜研究,开始时以 Ge、ZnS、YbF₃ 材料设计了膜系,膜系结构为 Sub | 0.87H4.07M3.55L1.62M | Air,在膜层牢固性检验中出现脱膜现象。研究发现,ZnSe 材料与 IG6 基底均含有 Se 元素,有利于提高膜基结合性能。因此,引入

ZnSe 材料作为连接层和增透膜材料,并进行膜系优化,优化后的结构为 Sub | 0.164N0.840H0.263N1.460H0.091N0.504L0.621M | Air。其中:H 为 Ge;M 为 ZnS;L 为 YbF₃;N 为 ZnSe。除引入 ZnSe 材料作为连接层外,在膜层生长完成后还进行了温度梯度烘烤和真空原位退火以减小膜层残余应力,最终得到的膜层能通过 MIL-C-48497A 标准中膜层附着力、湿度、中度摩擦、可溶性和清洗性测试的相关试验,在 3.7~4.8 μm 波段的平均透过率达到了 99.12%,如图 5(c)所示。

2) 镀膜工艺过程

通过改进镀膜工艺过程也能提高膜层稳定性。中国建筑材料科学研究总院(CBMA)^[3]对硫系玻璃镀膜进行研究时,通过严格控制镀膜工艺过程并不断优化,降低镀膜过程中温度变化对硫系玻璃热膨胀系数产生的影响,以保证镀膜前后光学元件面形的变化量趋于一个稳定值,然后以 GASIR1 为基底镀制了双面增透膜,在 7~11 μm 透过波段上的透过率达到 95%,膜层相关性能指标满足 GJB150—2009 标准,如图 6 所示。此外,金杨利等^[66]研究了薄膜制备工艺过程中的镀膜温度,基于 IG6 基底进行 8~12 μm 波段的宽带增透膜研制,最终得到的膜系结构为 Sub | 1.2H4.32M0.84H4.68M4.52L1.44M | Air。其中:H 为 Ge;M 为 ZnS;L 为 YbF₃。该研究对象为镀膜时的基底温度,实验中通过改变镀膜温度对膜层稳定性进行研究,分析

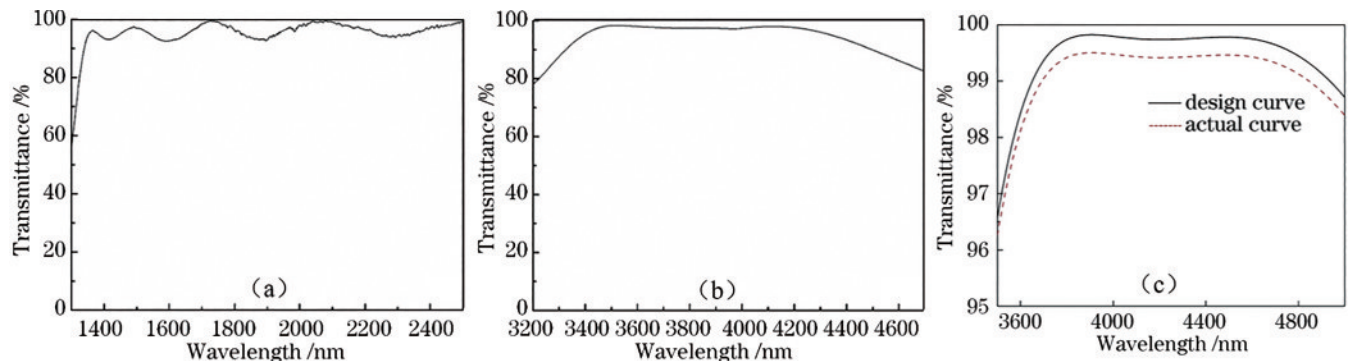
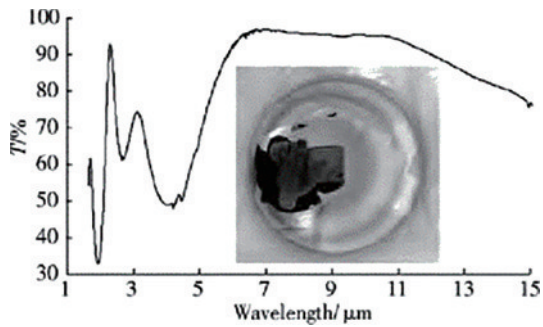


图 5 不同波段的透过率曲线。(a) IG5 (1.4~2.5 μm); (b) IG5 (3.5~4.5 μm); (c) IG6 (3.7~4.8 μm)^[65]

Fig. 5 Transmittance curves of different wavebands. (a) IG5 (1.4~2.5 μm); (b) IG5 (3.5~4.5 μm); (c) IG6 (3.7~4.8 μm)^[65]

图 6 GASIR1 镀增透膜的透过率曲线^[3]Fig. 6 Transmittance curve of GASIR1 coated antireflection coating^[3]

实验结果后选择 75 °C 作为实际镀膜温度。耐溶性、附着力、高低温测试结果表明,镀膜后的膜层环境适应性良好,膜层质量稳定,8~12 μm 波段的反射率约为 1%。

付秀华等^[67]以镀膜温度作为影响因素进行膜系牢固性研究,以 IG6 为基底,研制了 8~12 μm 波段的减反保护膜,该结构一面为增透膜,另一面为增透保护膜。通过分析镀膜产生的热应力选择镀膜温度,得到增透膜的膜系为 Sub | 1.4H0.7M1.2H1.3ML0.5 | Air。其中:H 为 Ge;M 为 ZnS;L 为 YbF₃。采用热蒸发真空沉积技术镀膜,多次试验后用 80 °C 作为实际镀膜温度,该温度下镀制的增透膜具有较好的膜-基结合性能,经过膜层牢固性试验无脱膜现象。

云南北方光学科技有限公司对硫系玻璃材料的物理性能、膜层之间的结合性能以及膜层镀制工艺等方面展开实验研究,最终获得了能够通过 GJB 2485—1995 标准中相关检测的合格零件。其中,以 IG6 为基底,用 Ge、ZnS、YbF₃ 作为薄膜材料,设计了 8~12 μm 工作波段的 9 层红外增透膜系,双面镀制增透膜后平均透过率大于 97%,平均反射率小于 1.0%,透过率曲线如图 7 所示。

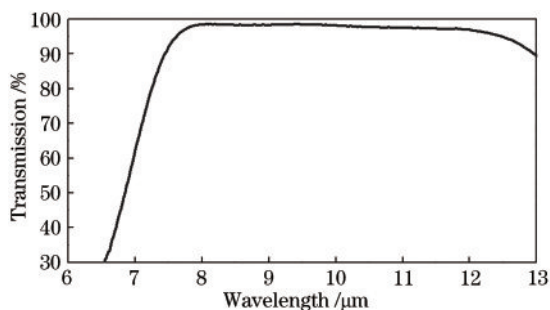


图 7 IG6 镀增透膜的透过率曲线

Fig. 7 Transmittance curve of IG6 coated anti-reflection coating

目前,国内硫系玻璃增透膜技术的研究水平正在不断提高,与国外 Umicore、Lightpath Technologie 等公司的差距不断缩小。由于国外对硫系玻璃镀膜的相关技术保密程度高,相关工艺过程也被严密封锁,因此

还需不断深入研究,提高现有技术水平,创新设计更优的镀膜工艺,掌握核心技术。

3.2 硫系玻璃保护膜

保护膜主要镀制在红外光学系统中与外界环境直接接触的窗口上,窗口安装在红外光学系统的最前端,用于抵御所在装备飞行过程中红外光学系统遇到的高温、高压、热冲击以及悬浮固体颗粒和雨滴的撞击。在不同使用环境中,有些系统不需要安装窗口,但为了系统性能稳定,同样需要在最前端的光学元件上镀制保护膜。硫系玻璃由于质地较软、热膨胀系数大,不适宜作为窗口元件,但镀制保护膜后可以作为普通红外光学系统最前端的光学元件,在保证红外光透过性能的前提下提高镜面的抗损伤性能、耐摩擦性能和系统的稳定性及其在复杂环境中的生存能力。

类金刚石膜(简称 DLC 膜)具有硬度大、耐磨、耐腐蚀等特点,采用等离子体化学气相沉积法(PECVD)^[68-69]、磁控溅射法^[69-70]等方法沉积得到。PECVD 法沉积 DLC 膜时,借助辉光放电技术将通入真空室的碳氢气体电离,如甲烷、乙炔和丁烷。气体经电离后形成化学活性很强的等离子体,发生化学反应在基底表面生长成 DLC 膜^[71]。除了 CVD 技术外,磁控溅射法也逐渐成为一种沉积 DLC 膜的重要方法^[72],镀制过程中,高压离子产生的电子从阴极发出,在电场作用下绕磁力线做螺旋加速运动,高速运动中的电子碰撞真空室中的 Ar 气体后电离出大量 Ar⁺,然后在电场作用下摆脱磁力线加速飞向石墨靶轰击碳源,得到能量的原子溢出靶材,最后带着一定能量沉积到基底表面成为 DLC 膜^[71]。硫系玻璃本身软化温度点低、热膨胀系数高,DLC 膜沉积后膜层残余应力高,导致镀膜后基底变形大、机械强度低、膜层附着力小^[73],进而发生膜层崩裂现象,难以获得稳定质量的 DLC 膜。因此研究硫系玻璃沉积 DLC 膜对获得膜-基结合性能好、稳定性高的 DLC 膜有促进作用。

在国外,针对 DLC 膜沉积后产生极大的残余应力现象,部分学者以减小膜层残余应力为目标提高膜层牢固性,获得了一定的研究成果。美国 Intlvac 公司^[74]基于 GASIR 系列和 IG 系列的硫系玻璃开展了降低 DLC 膜残余应力的研究,其网站上称具备 GASIR 类基底 DLC 膜专有的二元碳氢化合物气体应力消除技术和 IG 类基底使用连接层降低 DLC 膜应力的技术。该公司以厚度为 3 mm 的 GASIR 基片在单面镀制 DLC 膜后平均透过率可以达到 74.9%,DLC 膜层满足美军标 MIL-C-48497A 中的附着力测试、重摩擦试验的考核^[3]。法国 Umicore 公司^[75]在 2007 年就基于硫系玻璃的材料特性成功研制了一种低应力保护膜,该保护膜被命名为 iDLC 膜,该膜层的性能和 DLC 膜类似,具有良好的保护性能,但吸收率更小,

反射率更低,耐久性好,在 8~12 μm 波段双面镀制的条件下反射损耗小于 4%,如图 8(a)所示。目前,Umicore 公司^[76]以 GASIR1 和 GASIR5 为基底设计了对应的 iDLC 单面防护膜层,反射率得到了很大的改善,在 8~12 μm 波段上一面镀制高效减反射膜,另一

面镀制 iDLC 膜后平均透过率可达到 90% 以上,平均反射率小于 1.5%,在 8~14 μm 波段上可达到 85% 以上的平均透过率以及小于 4% 的平均反射率,其附着力、湿度、重摩擦检测满足 MIL-C-48497A 标准,GASIR5 镀 DLC 膜的透过率如图 8(b)所示。

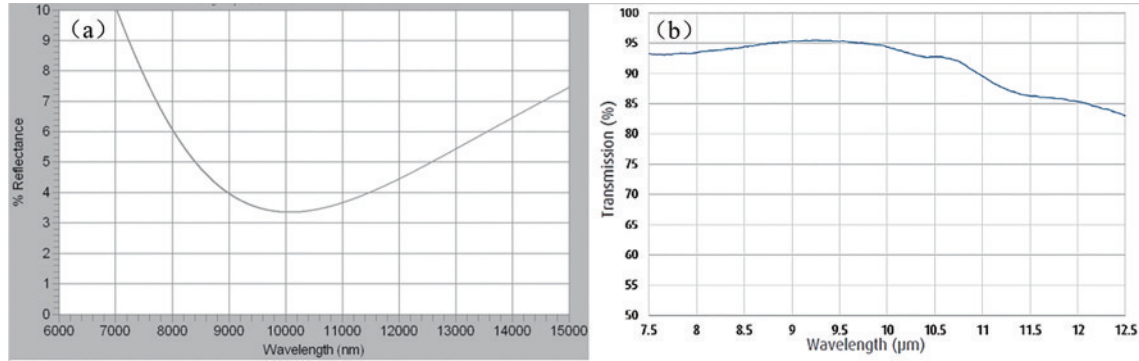


图 8 iDLC 膜的反射率和透过率。(a) GASIR1 上的反射率^[75]; (b) 在 GASIR5 上的透过率^[76]

Fig. 8 Reflectance and transmittance of iDLC films. (a) Reflectance on GASIR1^[75]; (b) transmittance on GASIR5^[76]

不同元素间的结合性能不同,为了提高 DLC 膜层和硫系玻璃基底的结合性能, Lee 等^[77]以 Ge-Sb-Se 和 Ge-Ga-Se 为研究对象,通过替换原材料中的 Ge 并掺入少量(质量分数为 0.05%~5%)C 元素进行 DLC 膜层沉积。结果表明,进行碳掺杂的薄膜和基底之间的结合性能有明显提高,但引入的 C 元素质量分数会对红外光的透过率造成不同程度的影响。除了原子间的结合力外,温度也是影响 DLC 膜层应力的重要因素。非晶金刚石碳膜是类金刚石膜的一种。Kim 等^[78]基于 Ge-Se-Sb 硫系玻璃采用过滤阴极真空电弧镀膜的方法研究非晶碳膜,结果表明,不同温度下沉积的薄膜残余应力有明显不同。为了降低膜层残余应力,提高膜层附着力,采用 Ar⁺轰击刻蚀基底表面以改变和控制沉积温度,松弛了基底和薄膜产生的热应力和本征应力,降低了膜层的残余应力,在 80 °C 时获得了不脱膜的非晶碳膜。在沉积工艺方面, Khajurivala^[79]分析了 Ge、Si 基底上沉积 DLC 的工艺在硫系玻璃上不能得到稳定保护膜原因,认为沉积 DLC 膜层的工艺与 Ge、Si

等材料的工艺应有一定区别并优化得到新的沉积工艺。先在硫系玻璃基底上采用离子辅助热蒸发镀膜方法沉积一层连接层,然后采用 CVD 沉积技术沉积 DLC 保护膜,最终获得了满足 MIL-PRF-13830 标准的 DLC 保护膜。

在国内,研究人员对硫系玻璃表面制备保护膜开展了研究, CBMA^[3]在 GASIR1 基底表面的保护膜研究上取得了一定突破,可获得厚度为 1 μm 以下且相对稳定的 DLC 膜。为降低 DLC 膜对基底面形的影响并提高膜-基结合性能,以 Ge 为过渡层连接基底和 DLC 膜,单面镀制后的反射率曲线如图 9(a)所示。付秀华等^[67]基于 IG6 基底研制了 8~12 μm 波段增透保护膜,其中一面为增透介质膜+DLC 保护膜,采用了低应力连接层与高应力耐磨层配合的方法,设计的增透保护膜结构为 Sub | 2.5H₀.3M₁4.1H₁.8M_{p1}1.78M_{p2} | Air。其中:H 为 Ge;M₁ 为 ZnS;M_{p1} 为在 10 Pa 下制备的 DLC 薄膜;M_{p2} 为在 5 Pa 下制备的 DLC 薄膜。使用热蒸发真空镀膜法镀制前三层膜构成增透介质膜,然

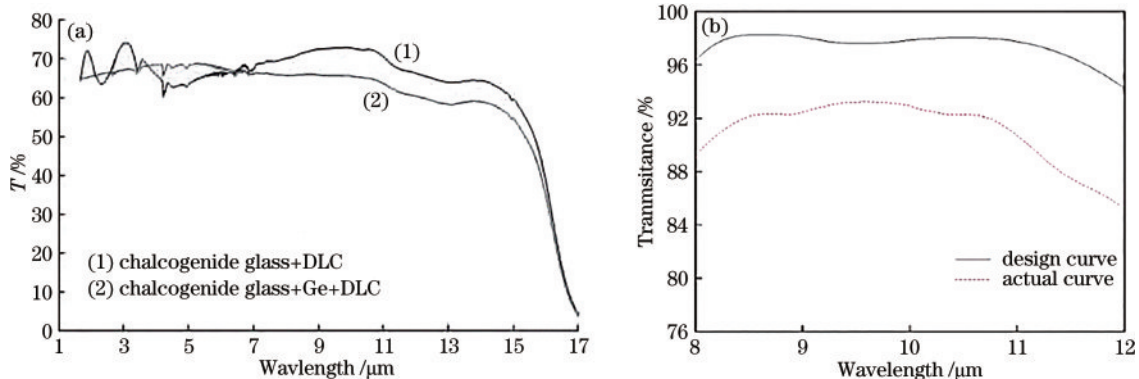


图 9 硫系玻璃基底镀 DLC 膜的透过率曲线。(a) 文献[3]的方法; (b) 文献[67]的方法

Fig. 9 Transmittance curve of DLC coating on chalcogenide glass substrate. (a) Method of Ref. [3]; (b) method of Ref. [67]

后在射频等离子体化学气相沉积设备中将 DLC 膜在不同压强下分两次镀制,得到增透保护膜。在一面镀制增透膜,另一面镀制增透保护膜后膜层的剩余反射率为 3%,平均透过率为 91.1%,如图 9(b)所示。该研究在提升薄膜耐摩擦性能与膜层牢固度的同时降低膜层应力,且膜层能通过 GJB 2485—1995 标准测试中的盐雾、高低温、重摩擦等试验。

综上所述,在硫系玻璃表面沉积保护膜可以有效提高表面的耐摩擦性能、耐腐蚀性能、表面硬度,在红外光学领域中具有广阔的应用前景。从现有研究成果可以看出,国内对硫系玻璃基底镀膜的研究少于国外,能达到的光学性能、机械性能水平与国外的 Intlvac、Umicore 等公司还有一定差距,且由于国外相关单位对硫系玻璃保护膜镀制技术的保密封锁,现阶段对硫系玻璃保护膜的研究具有非常高的价值。

4 结 论

近年来,硫系玻璃在待镀膜表面的加工和表面镀膜领域取得了显著进步,技术水平和产业规模不断扩大。随着红外技术的发展以及消热差系统、单兵夜视装备、车载辅助驾驶仪、非接触测温仪等大批量民用热像仪等需求的牵引,硫系玻璃凭借其优异的光学性能在红外光学材料中的占比将逐渐增加,也会刺激其加工和镀膜技术的进步。受硫系玻璃本身材料特性的限制,无论是表面加工还是镀膜,相比 Ge、Si、ZnS 和 ZnSe 等常规红外光学材料,其技术指标仍有一定差距。对国内外硫系玻璃表面加工和镀膜现状进行了梳理,结合对未来发展趋势的认识,归纳总结了硫系玻璃表面加工和镀膜研究的现状及存在的问题,并对发展趋势做出预测,得到以下结论。

1) 为满足大批量生产的需要,高效抛光工艺正逐步取代传统抛光工艺,成为中低精度和中小口径硫系玻璃透镜的主流加工技术。如何进一步提高面形精度,扩大透镜加工口径,是硫系玻璃高效抛光加工面临的一个难题。

2) 单点金刚石切削加工成为硫系玻璃非球面主要的加工方式,但硫系玻璃的车削机理和影响表面质量的因素仍有待研究。硫系玻璃质地较软的特点一定程度影响了非球面面形精度的提高,因此还应在夹持技术上进行研究和改进。

3) 精密模压是大批量加工硫系玻璃光学元件的有效方式,但加工口径影响了该技术的应用,突破 30 mm 以上口径的硫系玻璃精密模压技术是该技术的发展方向。

4) 硫系玻璃增透膜的光学性能和常用红外光学材料仍有差距,进一步提高硫系玻璃薄膜的强度和牢固度是硫系玻璃薄膜技术发展的难点和热点问题。进一步提高透过率,同时膜层全面满足附着力、摩擦试验

等要求,还需要在膜系设计、连接层膜料的选择和研发、膜层应力匹配以及优化镀膜工艺等方面持续展开研究。

5) 高性能硫系玻璃 DLC 膜沉积技术有所突破,但还不成熟,尚未普及应用。如何进一步提高硫系玻璃 DLC 膜的性能、优化工艺、降低成本,还有很多问题需要解决。

6) 多波段共口径光电系统的发展,需要双波段、多波段薄膜技术的支撑,这也是硫系玻璃薄膜技术的一个重要发展方向。

参 考 文 献

- [1] Zadavec D, Franks J W, Rogers K A, et al. A multi-spectral optical system (1.55 μm and 8–12 μm) of GASIR®1 design and coating aspects[J]. Proceedings of SPIE, 2009, 7298: 72982L.
- [2] 庞薇, 付秀华, 邢政, 等. 硫化锌基底 8~12 μm 红外增透膜的研究[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2008, 31(2): 46-47, 39.
Pang W, Fu X H, Xing Z, et al. High performance infrared antireflection films on ZnS substrate for 8–12 μm [J]. Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2008, 31(2): 46-47, 39.
- [3] 赵华, 金扬利, 祖成奎, 等. 温度自适应红外热成像系统用硫系玻璃表面镀膜的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(S2): 72-76.
Zhao H, Jin Y L, Zu C K, et al. Study progress on chalcogenide glasses surface coating technology for temperature adaptive infrared thermal imaging system[J]. Materials Review, 2017, 31(S2): 72-76.
- [4] Curatu G. Design and fabrication of low-cost thermal imaging optics using precision chalcogenide glass molding [J]. Proceedings of SPIE, 2008, 7060: 706008.
- [5] Gibson D, Bayya S, Nguyen V, et al. GRIN optics for multispectral infrared imaging[J]. Proceedings of SPIE, 2015, 9451: 94511P.
- [6] Zakery A, Elliott S R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 330(1/2/3): 1-12.
- [7] 王静, 吴越豪, 姜波, 等. 硫系玻璃在无热化长波红外广角镜头中的应用[J]. 光子学报, 2016, 45(12): 1211003.
Wang J, Wu Y H, Jiang B, et al. Application of chalcogenide glass in designing a long wavelength infrared athermalized wide-angle lens[J]. Acta Photonica Sinica, 2016, 45(12): 1211003.
- [8] 杨加强, 彭晴晴, 刘琳, 等. 基于硫系玻璃的折衍混合光学无热化镜头设计[J]. 激光与红外, 2017, 47(2): 225-229.
Yang J Q, Peng Q Q, Liu L, et al. Design of refractive/diffractive hybrid optical athermalization lens based on chalcogenide glass[J]. Laser & Infrared, 2017, 47(2): 225-229.
- [9] 付强, 张新. 基于硫系玻璃的中波红外光学系统无热化

- 设计[J]. 红外与激光工程, 2015, 44(5): 1467-1471.
- Fu Q, Zhang X. Athermalization of the medium-wave infrared optical system based on chalcogenide glasses[J]. Infrared and Laser Engineering, 2015, 44(5): 1467-1471.
- [10] Cha D H, Kim H J, Hwang Y, et al. Fabrication of molded chalcogenide-glass lens for thermal imaging applications[J]. Applied Optics, 2012, 51(23): 5649-5656.
- [11] 史浩东, 张新, 曲贺盟, 等. 基于硫系玻璃的大相对孔径红外消热差光学系统设计[J]. 光学学报, 2015, 35(6): 0622002.
- Shi H D, Zhang X, Qu H M, et al. Design of large relative aperture infrared athermalized optical system with chalcogenide glasses[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(6): 0622002.
- [12] 史广维, 张新, 王灵杰, 等. 新型硫系玻璃在低成本热成像系统设计中的应用[J]. 红外与激光工程, 2011, 40(4): 615-619.
- Shi G W, Zhang X, Wang L J, et al. Application of the new chalcogenide glass in design of low cost thermal imaging systems[J]. Infrared and Laser Engineering, 2011, 40(4): 615-619.
- [13] 唐晋发, 顾培夫, 刘旭. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006.
- Tang J F, Gu P F, Liu X. Modern optical thin film technology[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006.
- [14] 红外硫系玻璃制备与应用[EB/OL]. [2021-07-23]. <http://www.ir-glass.com/index.php/research.html>.
- Preparation and application of infrared chalcogenide glass [EB/OL]. [2021-07-23]. <http://www.ir-glass.com/index.php/research.html>.
- [15] Singh P K, Dwivedi D K. Chalcogenide glass: fabrication techniques, properties and applications[J]. Ferroelectrics, 2017, 520(1): 256-273.
- [16] 白瑜, 廖志远, 李华, 等. 硫系玻璃在现代红外热成像系统中的应用[J]. 中国光学, 2014, 7(3): 449-455.
- Bai Y, Liao Z Y, Li H, et al. Application of the chalcogenide glass in modern infrared thermal imaging systems[J]. Chinese Optics, 2014, 7(3): 449-455.
- [17] Guimond Y M, Bellec Y. High-precision IR molded lenses[J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5252: 103-110.
- [18] 戴世勋, 陈惠广, 李茂忠, 等. 硫系玻璃及其在红外光学系统中的应用[J]. 红外与激光工程, 2012, 41(4): 847-852.
- Dai S X, Chen H G, Li M Z, et al. Chalcogenide glasses and their infrared optical applications[J]. Infrared and Laser Engineering, 2012, 41(4): 847-852.
- [19] 骆守俊, 黄富元, 詹道教, 等. 硫系玻璃在红外成像系统应用进展[J]. 激光与红外, 2010, 40(1): 9-13.
- Luo S J, Huang F Y, Zhan D J, et al. Development of chalcogenide glasses for infrared thermal imaging system [J]. Laser & Infrared, 2010, 40(1): 9-13.
- [20] Guimond Y M, Franks J, Bellec Y. Comparison of performances between GASIR molded optics and existing IR optics[J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5406: 114-120.
- [21] 姜波, 吴越豪, 戴世勋, 等. 硫系玻璃在民用红外车载成像系统中的应用[J]. 红外与激光工程, 2015, 44(6): 1739-1745.
- Jiang B, Wu Y H, Dai S X, et al. Application of chalcogenide glasses in designing vehicle-mounted infrared imaging lens for civilian applications[J]. Infrared and Laser Engineering, 2015, 44(6): 1739-1745.
- [22] 芦雅静, 宋宝安, 董伟, 等. 硫系玻璃在汽车夜视系统中的应用[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(9): 2815-2818.
- Lu Y J, Song B A, Dong W, et al. Application of chalcogenide glass in car night-vision system[J]. Infrared and Laser Engineering, 2014, 43(9): 2815-2818.
- [23] Nath J, Panjwani D, Peale R E, et al. Chalcogenide glass thin-film optics for infrared applications[J]. Proceedings of SPIE, 2014, 9085: 908507.
- [24] Tripathi S, Kumar B, Dwivedi D K. Chalcogenide glasses: thin film deposition techniques and applications in the field of electronics[C]//2018 5th IEEE Uttar Pradesh Section International Conference on Electrical, Electronics and Computer Engineering, November 2-4, 2018, Gorakhpur, India. New York: IEEE Press, 2018.
- [25] Shiryayev V S, Sukhanov M V, Velmuzhov A P, et al. Core-clad terbium doped chalcogenide glass fiber with laser action at 5.38 μm [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 567: 120939.
- [26] 刘硕, 唐俊州, 刘自军, 等. 低损耗硫系玻璃光纤的挤压制备及其性能研究[J]. 光学学报, 2016, 36(10): 1006002.
- Liu S, Tang J Z, Liu Z J, et al. Fabrication and properties of low-loss chalcogenide optical fiber based on the extrusion method[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(10): 1006002.
- [27] 翟诚诚, 张斌, 祁思胜, 等. 柔性硫系玻璃光纤传像束的制备及性能研究[J]. 光学学报, 2015, 35(8): 0806005.
- Zhai C C, Zhang B, Qi S S, et al. Fabrication and properties of flexible chalcogenide fiber image bundles[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(8): 0806005.
- [28] Feng X, Yang Z Y, Shi J D. Progress in chalcogenide glass photonic crystal fibers with ultra-large mode area[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(1): 0101006.
- 冯宪, 杨志勇, 施进丹. 超大模场硫系玻璃光子晶体光纤研究进展[J]. 中国激光, 2022, 49(1): 0101006.
- [29] Zhang H, Guo H T, Xu Y T, et al. Research progress in chalcogenide glass fibers for infrared laser delivery[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(1): 0101007.
- 张豪, 郭海涛, 许彦涛, 等. 用于红外激光传输的硫系玻璃光纤研究进展[J]. 中国激光, 2022, 49(1): 0101007.
- [30] 韩侗睿, 付秀华, 贾宗合, 等. 基于硫系玻璃非球面抛光工艺研究[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2017, 40(6): 60-64.
- Han T R, Fu X H, Jia Z H, et al. Study on processing technic of large diameter aspheric chalcogenide glass[J]. Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017, 40(6): 60-64.
- [31] 刘兴龙, 李宏, 郭忠达, 等. 硫系红外玻璃的抛光工艺研究[J]. 西安工业大学学报, 2019, 39(4): 394-399.
- Liu X L, Li H, Guo Z D, et al. Chalcogenide infrared

- glass polishing process[J]. Journal of Xi'an Technological University, 2019, 39(4): 394-399.
- [32] IL300 单点金刚石车床[EB/OL]. [2021-07-30]. <http://www.fumaoptics.com/p-968.html>.
IL300 single point diamond lathe[EB/OL]. [2021-07-30]. <http://www.fumaoptics.com/p-968.html>
- [33] 蒋亚丝. 光学玻璃进展(四)[J]. 玻璃与搪瓷, 2010, 38(4): 45-50.
Jiang Y S. Progress in optical glass(4) [J]. Glass & Enamel, 2010, 38(4): 45-50.
- [34] 唐昆, 孔明慧, 李典雨, 等. 冷却间隙对小口径双非球面硫系玻璃镜片模压成型质量的影响[J]. 红外与激光工程, 2018, 47(11): 1142001.
Tang K, Kong M H, Li D Y, et al. Effect of cooling gap on molding quality of small diameter dual aspherical chalcogenide glass lenses[J]. Infrared and Laser Engineering, 2018, 47(11): 1142001.
- [35] Zhang F, Wang Z B, Zhang Y L, et al. Ultra-precision molding of chalcogenide glass aspherical lens[J]. Proceedings of SPIE, 2016, 9683: 96831I.
- [36] 高传磊. 硫系玻璃模压系统设计与模压工艺研究[D]. 西安: 西安工业大学, 2019.
Gao C L. Design and research on molding system of chalcogenide glass[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2019.
- [37] Zhou T F, Zhu Z C, Liu X H, et al. A review of the precision glass molding of chalcogenide glass (ChG) for infrared optics[J]. Micromachines, 2018, 9(7): 337.
- [38] 周天丰, 解加庆, 梁志强, 等. 光学微透镜阵列模压成形研究进展与展望[J]. 中国光学, 2017, 10(5): 603-618, 703.
Zhou T F, Xie J Q, Liang Z Q, et al. Advances and prospects of molding for optical Microlens array[J]. Chinese Optics, 2017, 10(5): 603-618, 703.
- [39] Zhang Y, Yan G P, You K Y, et al. Study on α - Al_2O_3 anti-adhesion coating for molds in precision glass molding [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 391: 125720.
- [40] 成虎. 硫系玻璃原料提纯及模压成型工艺研究[D]. 西安: 西安工业大学, 2017.
Cheng H. Study on the purification and molding technology of chalcogenide glass[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2017.
- [41] 薛改勤. 硫系玻璃的均匀性及模压工艺研究[D]. 西安: 西安工业大学, 2016.
Xue G Q. Study on the homogeneity and molding technology of chalcogenide glass[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2016.
- [42] 林常规, 郭小勇, 王先锋, 等. As_2Se_3 硫系玻璃非球面镜片的精密模压成型[J]. 红外与激光工程, 2019, 48(7): 0742002.
Lin C G, Guo X Y, Wang X F, et al. Precision molding of As_2Se_3 chalcogenide glass aspheric lens[J]. Infrared and Laser Engineering, 2019, 48(7): 0742002.
- [43] 黄国雅, 杨睿, 陈超, 等. Ge-Se-Te 硫系玻璃非球面精密模压工艺研究[J]. 玻璃, 2021, 48(8): 8-13.
Huang G Y, Yang R, Chen C, et al. Research on precision molding process of Ge-Se-Te chalcogenide glass aspheric lens[J]. Glass, 2021, 48(8): 8-13.
- [44] Fabrication capabilities[EB/OL]. [2021-07-30]. <https://www.lightpath.com/capabilities/fabrication/>.
- [45] An overview of our manufacturing capabilities[EB/OL]. [2021-08-03]. <http://www.amorphousmaterials.com/products/>.
- [46] Specifications of infrared transmissive chalcogenide glasses[EB/OL]. [2021-08-20]. <http://www.vitron.de/en/ir-glasses/specifications.php>.
- [47] GASIR®5 - infrared transmitting glass[EB/OL]. [2021-07-26]. <https://eom.unicore.com/storage/eom/gasir5-for-infrared-optics-old.pdf>.
- [48] GASIR®1 - infrared transmitting glass[EB/OL]. [2021-07-26]. <https://eom.unicore.com/storage/eom/gasir1-for-infrared-optics-old.pdf>.
- [49] Infrared material[EB/OL]. [2021-08-15]. <https://www.schott.com/zh-cn/products/ir-materials-p1000261/technical-details>.
- [50] IR materials data sheets[EB/OL]. [2021-07-30]. http://www.hbnhg.com/down/data/94948_29706.pdf.
- [51] Huddleston J, Novak J, Moreshead W V, et al. Investigation of As_40Se_60 chalcogenide glass in precision glass molding for high-volume thermal imaging lenses[J]. Proceedings of SPIE, 2015, 9451: 945110.
- [52] Advantages of LightPath's BD6 chalcogenide glass[EB/OL]. [2021-08-09]. <https://www.lightpath.com/wp-content/uploads/2021/01/BD6.pdf>.
- [53] BD-2 glass datasheet[EB/OL]. [2021-08-09]. <https://live-lightpath.pantheonsite.io/wp-content/uploads/2021/04/BD-2.pdf>.
- [54] 潘永刚, 刘政, 王奔, 等. 电子束蒸发球面夹具系统膜厚均匀性的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(5): 0531001.
Pan Y G, Liu Z, Wang B, et al. Research on film thickness uniformity of electron beam evaporation spherical fixture system[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(5): 0531001.
- [55] 鲍刚华, 王奔, 谢雨江, 等. 公转结构电子束蒸发成膜的膜厚误差研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(11): 1131001.
Bao G H, Wang B, Xie Y J, et al. Film thickness error in electron beam evaporation with revolving structure[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(11): 1131001.
- [56] Zhang X H, Guimond Y, Bellec Y. Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 326/327: 519-523.
- [57] Rozé M, Calvez L, Rollin J, et al. Optical properties of free arsenic and broadband infrared chalcogenide glass[J]. Applied Physics A, 2009, 98(1): 97-101.
- [58] High efficiency anti-reflective (HEAR) coatings[EB/OL]. [2021-07-26]. <https://eom.unicore.com/en/infrared-solutions/infrared-coatings/high-efficiency-anti-reflective-hear-coatings>.
- [59] Optical coating capabilities[EB/OL]. [2021-08-09]. <https://www.lightpath.com/capabilities/coatings/>.

- [60] Zhou W C, Zhang L, Yi A Y. Design and fabrication of a compound-eye system using precision molded chalcogenide glass freeform microlens arrays[J]. *Optik*, 2018, 171: 294-303.
- [61] Sun Z, Jia M C, Fu Z L, et al. High-performance disease diagnosis fluorescent probe based on new type structure $\text{YbF}_3:\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{GQDs}$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126755.
- [62] Guimond Y M, Bellec Y. IR molded optics for thermal imaging[J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, 5074: 807-813.
- [63] Hilton A R, Kemp S. Chalcogenide glasses for infrared optics[M]. New York: Mc Graw-Hill Education, 2009: 126.
- [64] 付秀华, 姜洪妍, 张静, 等. 基于硫系玻璃的短中波红外减反膜研制[J]. *中国激光*, 2017, 44(9): 0903002.
Fu X H, Jiang H Y, Zhang J, et al. Preparation of short and medium wave infrared anti-reflective coating based on chalcogenide glass[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(9): 0903002.
- [65] 付秀华, 王海峰, 张静, 等. 模压硫系玻璃元件红外增透膜的研制[J]. *光学学报*, 2021, 41(20): 2031003.
Fu X H, Wang H F, Zhang J, et al. Development of infrared antireflection coating for molded chalcogenide glass elements[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(20): 2031003.
- [66] 金扬利, 伏开虎, 赵华, 等. $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃基底减反膜的研制[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(S1): 94-97, 121.
Jin Y L, Fu K H, Zhao H, et al. Design and manufacture of infrared antireflection coatings on $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ chalcogenide glass[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(S1): 94-97, 121.
- [67] 付秀华, 黄宏宇, 张静, 等. 硫系玻璃基底减反保护膜及其耐环境适应性的研究[J]. *光学学报*, 2020, 40(21): 2131002.
Fu X H, Huang H Y, Zhang J, et al. Anti-reflection protective film of chalcogenide glass substrate and its environmental adaptability[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(21): 2131002.
- [68] 于玥. 用 PECVD 制备类金刚石膜的研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2010.
Yu Y. Study of the deposition of DLC film by PECVD [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2010.
- [69] 刘军. 利用射频磁控溅射法制备类金刚石膜[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
Liu J. Preparation of diamond-like carbon films by RF magnetron sputtering[D]. Changchun: Jilin University, 2017.
- [70] Park C S, Choi S G, Jang J N, et al. Effect of boron and silicon doping on the surface and electrical properties of diamond like carbon films by magnetron sputtering technique[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 231: 131-134.
- [71] 朱嘉琦, 韩杰才. 红外增透保护薄膜材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2015.
Zhu J Q, Han J C. Infrared antireflective and protective coatings[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015.
- [72] 陈青云, 施凯敏, 苏敏华, 等. 类金刚石膜研究进展[J]. *材料工程*, 2017, 45(3): 119-128.
Chen Q Y, Shi K M, Su M H, et al. Progress of diamond-like carbon films[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(3): 119-128.
- [73] Cherezova L A, Muranova G A, Mikhaïlov A V. Antireflection-coating optical items made from materials for the IR range by creating porous microstructures on the surface [J]. *Journal of Optical Technology*, 2012, 79(2): 121-122.
- [74] Diamond like carbom[EB/OL]. [2021-08-09]. <https://www.intlvacthinfilm.ca/Thin-Film-Coatings/Diamond-Like-Carbon>.
- [75] Rogers K, Ward J, Guimond Y. iDLC: hard coat for chalcogenide glass and other IR materials[J]. *Proceedings of SPIE*, 2007, 6545: 65450V.
- [76] iDLC Coatings[EB/OL]. [2021-07-26]. <https://eom.umicore.com/en/infrared-solutions/infrared-coatings/idlc-coatings>.
- [77] Lee J H, Kim H, Lee W H, et al. Surface modification of chalcogenide glass for diamond-like-carbon coating[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 802-805.
- [78] Kim J I, Kim J K, Jang Y J. Stress relaxation through thermal gradient structure of tetrahedral amorphous carbon thin film deposited on Ge-Se-Sb-based chalcogenide glass [J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 100: 107547.
- [79] Khajurivala K M. Erosion resistant anti-reflection coating for ZnSe, CZnS, chalcogenide, and glass substrates[J]. *Proceedings of SPIE*, 2011, 8012: 801242.