

红外减反射膜热处理条件和机理研究

李忠奇

(中国科学院昆明物理研究所)

提 要

本文采用在不同气氛中加热处理红外减反射膜的方法,研究了氟化物薄膜的水吸收峰和氧化物吸收峰对光学性能的影响。并讨论了机理和热处理的条件。

一、引 言

大家知道,在可见光区氟化物的制备干涉滤光片常用的低折射率膜料。在红外波段($2\sim 14\mu\text{m}$),对于多层减反射膜的设计和制备,氟化物(SrF_2 ^[1,2]、 BaF_2 ^[3]和 CaF_2 ^[4])仍然是极其重要的低折射率膜料。但是在文献[1~3]中未报道氟化物吸湿后产生吸收峰的问题。作者采用在不同气氛中加热处理红外减反射膜的方法,研究了氟化物薄膜的红外吸收。发现氟化物薄膜与氟化物块状晶体和 ZnS 及 ZnSe 薄膜有明显的差异,从而讨论了热处理机理和最佳热处理条件的选择。实验样品按文献[3]制备。样品热处理在马福炉和DM700型镀膜机中进行。采用电阻丝加热。铂-铑热电偶测量温度。

二、实验结果和讨论

1. 在 $3\mu\text{m}$ 附近的除湿特性

含有氟化物的三层和多层减反射膜样品,制备出来后测量光谱透射率曲线,在 $3\mu\text{m}$ 附近有一个凹峰。含 CaF_2 多层膜样品的透射率曲线如图1(a)。我们是把该样品放在马福炉中加热处理,温度 300°C ,时间24小时,自然冷却到室温再进行光谱测量,可以看出热处理能减小吸收峰。用同样方法对具有 MgF_2 、 BaF_2 和 SrF_2 的多层膜样品进行加热处理,曲线的变化如图1的(b)、(c)、(d)。凡经热处理的样品,在湿空气中使用未发现脱膜和透射率明显下降。把样品放在水中浸泡两天取出测量,透射曲线有所下降如图1(d)。对 ZnS 、 ZnSe 和单晶体氟化钡基片进行同样处理,透射曲线不变。由此可见,在 $3\mu\text{m}$ 附近,氟化物薄膜有水气吸收峰存在。热处理有助于消除这个吸收峰,改善多层膜的光学特性。

2. 在 $6.5\mu\text{m}$ 附近的水气吸收峰

在含有 BaF_2 的多层膜-制备出来就测量,透射率如图2曲线(1)。但使用一段时间(2个月)重测光谱透射率如图2曲线(2),在 $6.5\mu\text{m}$ 附近产生吸收峰。为了证明吸收峰产生的原因,把含有 SrF_2 的多层膜样品放在湿度为 $95\pm 5\%$,温度为 $45\pm 2^\circ\text{C}$ 的箱中暴露24小

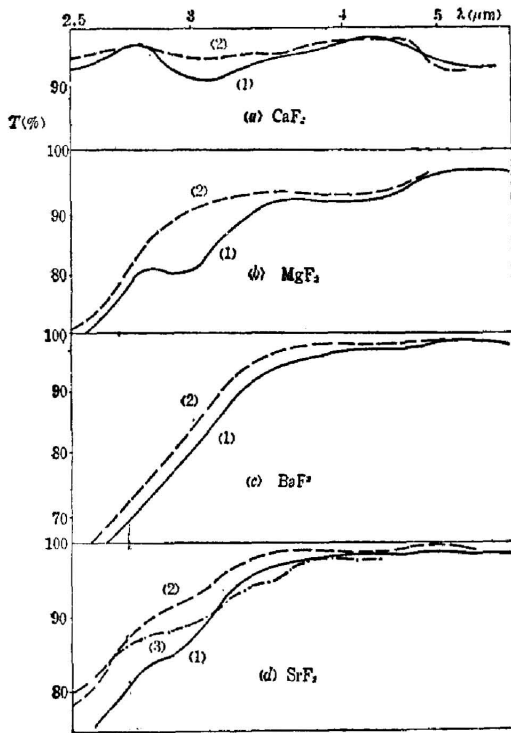


图 1 在 $3\mu\text{m}$ 附近多层膜热处理对透射率曲线的影响

Fig. 1 Effects of heat treatment on the transmission curve of multilayer coatings near $3\mu\text{m}$

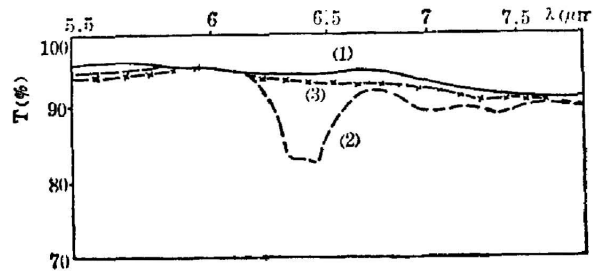


图 2 多层膜在空气中吸湿和除湿对透射曲线的影响

Fig. 2 Effects of both moisture absorption in air and moisture removal on transmission curves of multilayer coatings

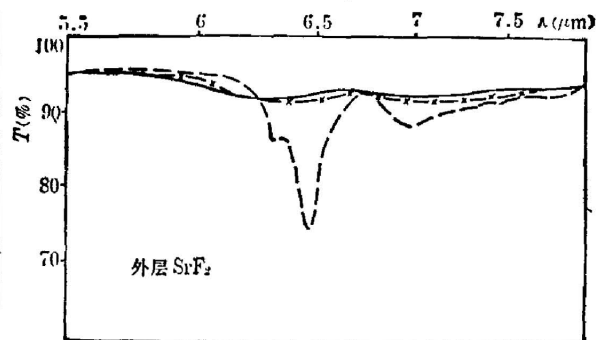


图 3 多层膜在湿度箱中吸湿和除湿对透射曲线的影响

Fig. 3 Effects of both moisture absorption in a humidity cabin and moisture removal on transmission curves of multilayer coatings

时,然后在干燥器中放一天后测量,其光谱透射率曲线前后变化如图 3 曲线(2)。把具有 CaF_2 和 BaF_2 的多层膜做了同样条件的实验,结果都产生类似的吸收峰。把单晶 BaF_2 片(已抛光)及 ZnS 和 ZnSe 薄膜做同样的实验未发现有吸收峰。

把上述两种有吸收峰的样品,放在DM-700型镀膜室的炉子里。抽真空到 5×10^{-5} Torr时停止抽气,对真空室充入 N_2 气,压力降为 0.5×10^{-2} Torr,进行加热处理,15分钟升温达 350°C ,恒温3.5小时。自然冷却放气后取出测量,光谱透射率如图 2 和图 3 的曲线(3)。在 $6.5\mu\text{m}$ 的吸收峰完全消失。

上述实验说明氟化物薄膜吸湿后,在 $6.5\mu\text{m}$ 附近产生水气吸收峰,对多层膜的性能产生影响。由吸收峰的有无,说明氟化物薄膜与块状材料和 ZnS 及 ZnSe 薄膜的结构差异。

3. 氟化物薄膜在 $8\sim 14\mu\text{m}$ 的热处理特性

我们把外层为 BaF_2 和 SrF_2 的多层膜样品放在马福炉中加热到 300°C 、时间24小时后,这两种样品在 $8\sim 14\mu\text{m}$ 的光谱透射曲线如图 4(a)、(b)的变化。在雨天(相对湿度80%左右)用相同条件处理外层为 BaF_2 和 CaF_2 的多层膜,其透射曲线变化如图 5。由曲线看出,吸收峰的强弱不仅与材料有关,而且还与环境湿度有关。

在空气中放置一周后的多层膜样品(外层为 BaF_2),一只放入真空室抽气达 5×10^{-5}

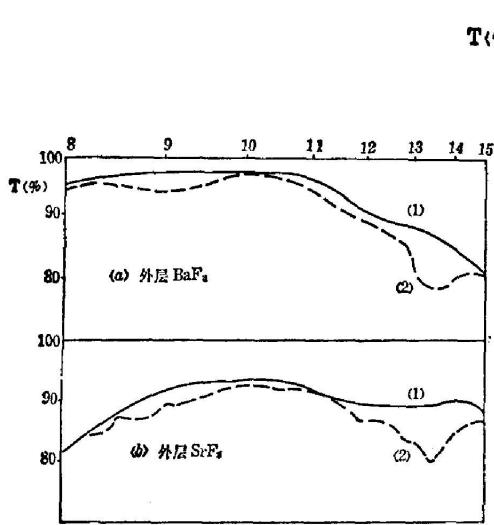


图 4 多层膜在晴天热处理对透射曲线的影响

Fig. 4 Effects of heat treatment in a sunny day on transmission curves of multilayer coatings

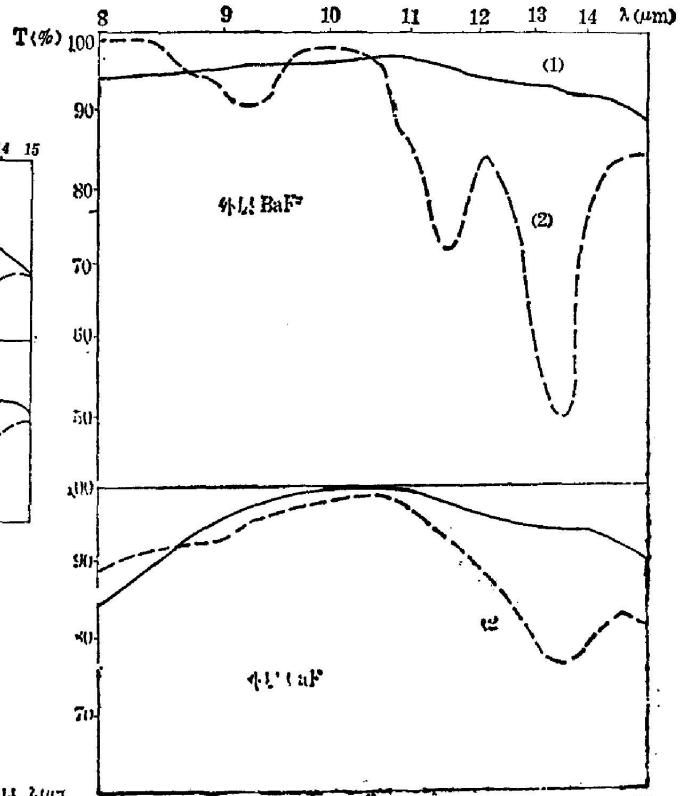


图 5 多层膜在雨天热处理对透射曲线的影响

Fig. 5 Effects of heat treatment in a rainy day on transmission curves of multilayer coatings

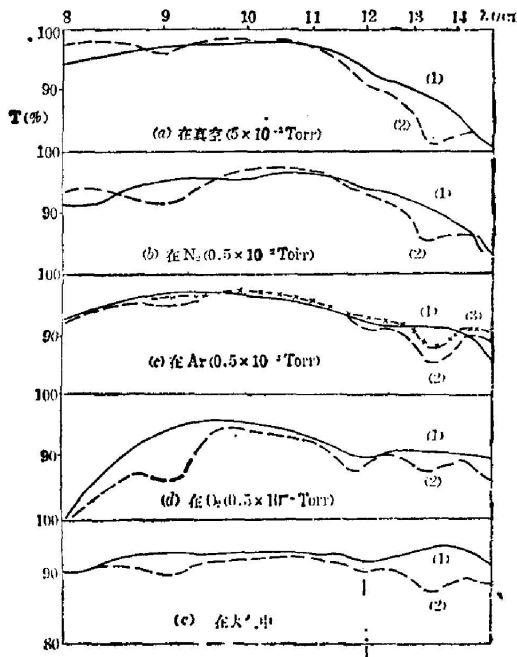


图 6 多层膜在不同气体中热处理对透射曲线的影响

Fig. 6 Effects of heat treatment in different gases on transmission curves of multilayer coatings

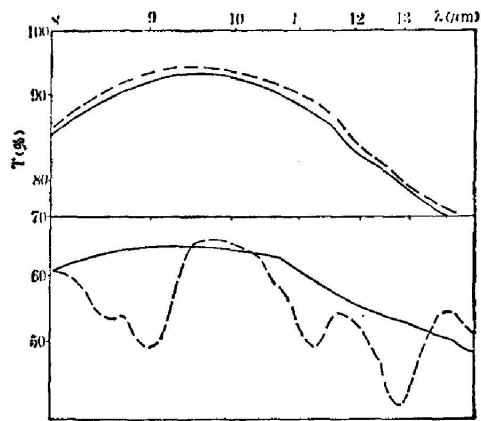


图 7 ZnS、ZnSe 和 BaF₂ 单层膜热处理对透射曲线的影响

Fig. 7 Effects of heat treatment on transmission curves of ZnS, ZnSe and BaF₂ single-layer coatings

Torr, 对样品加热 350°C、时间 3.5 小时, 透射率曲线变化如图 6(a)。依次把 4 只样品放入真空室, 当真空度达 5×10^{-5} Torr 以后, 停止抽气, 分别充入 N_2 、Ar、 O_2 和大气进行热处理, 条件同上。透射率曲线如图 6(b)、(c)、(d) 和 (e)。由这些曲线看出, 不论在什么气氛中处理都产生吸收峰。图 6(c) 的样品在进行 Ar 气处理前已在空气中 250°C 下处理 24 小时, 在 12~14 μm 间已产生弱吸收峰, 再经过 Ar 气氛中除湿, 原来的吸收峰不仅没有消除反而增强了。由此可见, 多层膜在高温下(350°C)处理, 在长波产生的吸收峰是不可逆的非水气的吸收峰。

图 1~6 的测试样品, 基板为 Ge, 外层为不同的氟化物膜层, 内层膜均为 ZnS、ZnSe 和 Ge 的膜层。为了证实是哪种膜层产生的吸收峰。把 ZnS 和 ZnSe 分别镀在 Ge 板两面, 膜系 $|ZnS|Ge|ZnSe|$, 膜层光学厚度 $nd = \lambda_0/4$, $\lambda_0 = 10 \mu\text{m}$ 。在马福炉中加热 350°C、时间 3.5 小时, 光谱曲线如图 7(a)。由图看出没有吸收峰。而对于 $|BaF_2|Ge|BaF_2|$ 膜镀制后, 同样放在马福炉中加热 300°C、时间 24 小时, 光谱曲线如图 7(b)。该曲线变化的位置和形状类似于图 4 和图 5。由此可知, 吸收峰是由氟化物薄膜产生的。把单晶块状 BaF_2 片(已抛光)放在马福炉中同样条件下处理后, 光谱曲线不变。进一步证明氟化物薄膜与块状材料的差异。根据文献[4], 氟化物薄膜结构是“柱体+气孔”, 聚集密度小于 1。当薄膜暴露大气后, 在薄膜内的柱状体间充满湿气分子, 这些水分子在高温下与氟化物作用生成部分氧化物(如 BaO SrO 和 CaO 等), 在 9 μm 以后产生吸收峰, 因为这些氧化物的长波限为 9 μm 。在真

空、 N_2 和 Ar 气中, 由于柱状体间填充的湿气分子不容易除净, 因此, 在高温下同样会使柱状体部分氧化产生氧化物吸收峰。在 O_2 、大气和潮湿空气中加热, 由于氧气充分, 柱状体氧化较严重, 吸收峰也就比较强。对于块状氟化物和 ZnS 及 ZnSe 薄膜, 结构比较紧密, 聚集密度较接近于 1。因此在表面吸附的湿气比氟化物薄膜柱状间吸附的要少, 在同样条件下, 表面生成的氧化物就少, 因而在长波产生的吸收峰不明显。

4. 薄膜结构对形成氧化物的影响

为了进一步验证薄膜结构参数——聚集密度对形成氧化物的影响。取聚集密度 $P < 1$ 的 CaF_2 镀在 Ge 板两面, 光学厚度 $nd = \frac{\lambda_0}{4}$, $\lambda_0 = 4 \mu\text{m}$ 。同时把 $P \approx 1$ 的 ZnSe 也镀在 Ge 板两个面上, 光学厚度 $nd = \frac{\lambda'_0}{4}$, $\lambda'_0 = 10 \mu\text{m}$ 。镀完后测出光谱曲线分别在图 8(a)、(b) 的曲线

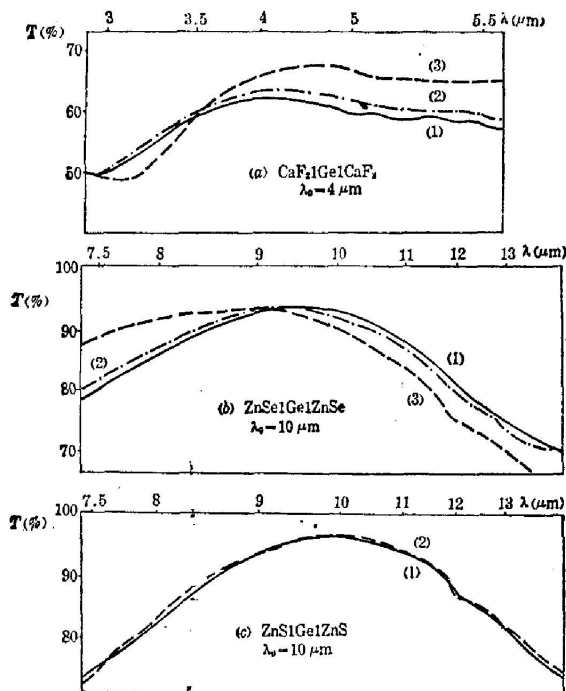


图 8 几种单层膜在不同温度下热处理对透射曲线的影响

Fig. 8 Effects of heat treatment at different temperatures on transmission curves of several single-layer coatings

(1)。并从这两类样品中,各取一片放在马福炉中进行加热处理,温度 300°C 、时间 24 小时。处理后光谱变化如图 8(a)、(b) 曲线(2)。第二次又取一片进行处理,时间不变温高提高到 350°C 。光谱透射率为图 8(a)、(b) 曲线(3)。由图 8 可看出, $P < 1$ 的 CaF_2 膜,热处理后,不仅峰值透射率提高,而且峰值波长向长波方向移动。对于 $P \approx 1$ 的 ZnSe 膜结果正好相反,最大透射率基本不变,峰值波长向长波方向移动。这个结果进一步证明热处理后聚集密度不同的薄膜形成氧化物也是不同的。前者说明氧化物 (CaO) 是在薄膜内的柱状体间,对整个膜层折射率产生影响。由于 CaO 的折射率 $n=1.83$ 比 CaF_2 的析射率 $n=1.2$ 高,薄膜总的折射率增加,使减反条件比 CaF_2 有所改善,因此峰值透射率有所提高。 n 值增加使光学厚度也增大,因而峰值波长向长波方向移动。对后一种 ZnSe 膜,热处理后的 ZnSe 膜,在表面生成一层 ZnO 层,因而 ZnSe 层的几何厚度却减小,使峰值波长向短波方向移动。热处理中相当于形成两层不同折射率 ($\text{ZnO} 1.83, \text{ZnSe} 2.5$) 的膜。由于 ZnO 层板薄,不满足两层膜减反射的位相条件,故对峰值透射率没有明显影响。

对于 $P \approx 1$ 的 ZnS 镀在 Ge 片上,热处理后透射率和峰值波长均无明显变化如图 8(c)。这是因为 $\text{ZnS}(2.15)$ 和 $\text{ZnO}(1.83)$ 都比较满足 Ge 板的零反射条件。故对光学特性没有影响。

三、结 论

1. 由于氟化物薄膜结构为“柱状体+气孔”,当湿气渗入薄膜在柱状体间充填后,在 $6.5\mu\text{m}$ 附近产生水气吸收峰。为了消除该吸收峰,可对薄膜进行热处理。当温度较高时,柱状体部分被氧化生成氧化物,在 $9\mu\text{m}$ 以后产生吸收峰。

2. 薄膜的氧化程度,不仅决定于加热温度和时间,而且与薄膜聚集密度 P 有关。 $P < 1$ 的薄膜,热处理后容易在柱状体间产生部分氧化物,对光学薄膜的性能产生影响。

3. 对于含有氟化物的多层反射膜,在 $9\mu\text{m}$ 以前应用。为了消除水气吸收峰,热处理温度可达 300°C 、时间可达 24 小时。对于 $8\sim 14\mu\text{m}$ 应用的多层膜,热处理温度不应超过 200°C ,时间不超过 24 小时,而且最好在隋性气氛中处理。

4. 利用热处理后,水气吸收峰的消失,氧化物吸收峰的产生和峰值波长的移动来研究薄膜结构是比较简单和直观的方法。从中可找到比较合适的热处理条件,来改善薄膜的硬度和稳定性。这在生产中对提高产品质量很有意义。

本实验的光谱测量由左名光、金惠宗完成,李正芬参加实验工作,在此一并表示谢意。

参 考 文 献

- [1] E. L. Church, S. R. Nagel *et al.*; *Appl. Opt.*, 1974, 13, No. 6 (Jun), 1274.
- [2] 许步云;《红外研究》,1983, 1, No. 1, 71.
- [3] 李忠奇;《光学学报》,1983, 3, No. 3 (May), 253.
- [4] J. M. Pearsons; *Thin Solid*, 1970, No. 6, 309.

Effects of heat treatment on properties of IR anti-reflection coatings

LI ZHONGQI

(Kunming Institute of Physics)

(Received 25 December 1984)

Abstract

In this paper the effects of absorption peaks on the optical properties of some fluoride films after heat treatment (or moisture removal) are investigated in different gases. The mechanism of heat treatment in improving stability and hardness of the films is discussed.