

(Ge/SiO)膜堆红外滤光片退化 机理及其改进研究

李忠奇 刘成赞 李正芬
(昆明物理研究所)

提 要

本文根据(Ge/SiO)膜堆红外滤光片特性退化的实验,讨论了特性退化机理,从而找到了改进特性退化的方法,并制备出能经受水、盐水和酸溶液浸泡的优质(Ge/SiO)膜堆红外滤光片。

关键词: 类金刚石碳膜, 双半波滤光片。

一、引 言

采用热蒸发技术制备的可见光窄带滤光片,吸潮后峰值波长 λ_0 向长波方向移动,即“红移”现象,这是众所周知的。这个现象直到1970年J. M Pearson^[1]得到多层膜横断面的电子显微镜照片,证实薄膜为“孔穴加柱状”的结构之后,才得到解释。1983年P. J. Martin, H. A. Macleod^[2]采用离子辅助技术蒸镀(SiO₂/ZrO₂)膜堆窄带滤光片吸潮后峰值波长漂移就很小。但是红外滤光片吸潮后光学特性的变化,至今尚未见到报道。因此本文研究了(Ge/SiO)膜堆组成的红外滤光片浸水后特性退化的现象、机理和改进方法,并制备出在水中和5%的NaCl和5%的HNO₃溶液中浸泡后性能不变的优质(Ge/SiO)膜堆红外滤光片。

二、样品的制备

样品采用双半波(简称DHW)滤光片的形式来制备。膜系为:

$$Kg|hLHL LHLHLHL LH|(空气), \quad (1)$$

其中Kg为石英玻璃, $n=1.44$; h为匹配层,用ZnSe, $n=2.5$; H为Ge, $n=4$; L为SiO₂, $n=1.9$ 。在制备过程中,适当调整膜系中基本周期的层数和控制波长,已制备出一组不同峰值波长 λ_0 和带宽的窄带滤光片进行试验。

三、窄带滤光片退化和现象机理讨论

红外窄带滤光片,在蒸发过程中严格控制 λ_0 ,镀完后放气取出立即测量和在干燥器中放置半年测量,都未发现峰值波长 λ_0 向长波有明显移动的现象。但是按MIL-F-48616; 4、

收稿日期: 1986年4月10日; 收到修改稿日期: 1986年9月6日

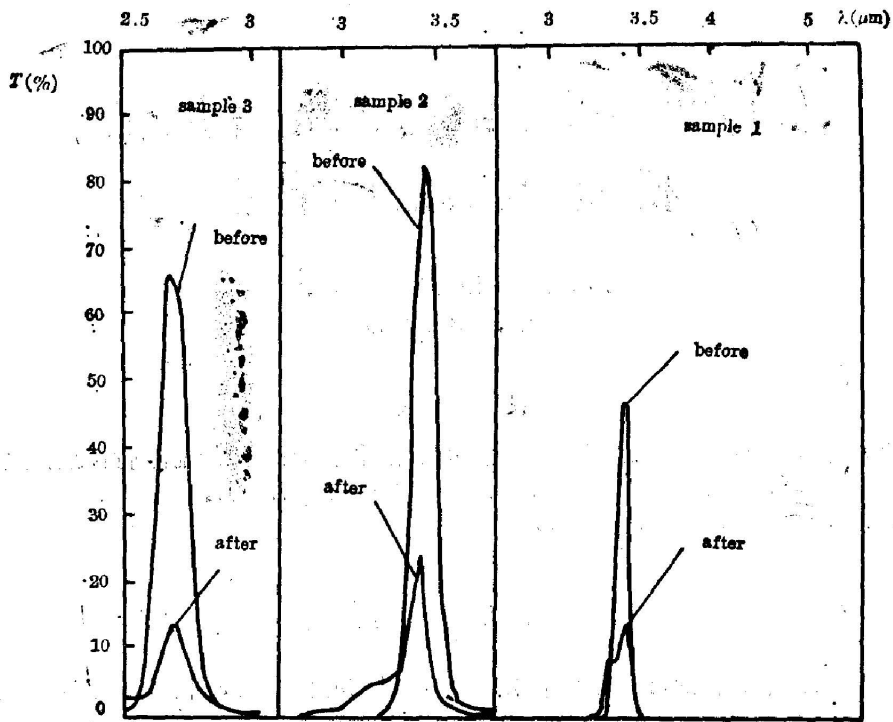


Fig. 1

6、8、2 条件进行环境试验, 温度 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$, 湿度: 95~100%, 时间 24 小时取出晾干, 膜层完好表面由白色变为黑色或带暗红色。对样品 1 光谱测量发现峰值透射率显著下降, 但峰值波长 λ_0 未见明显变化。为进一步考察浸水作用, 又取样品 2 和 3 放在装有自来水的杯中, 室温 (20°C) 下浸泡 16 小时取出晾干测量, 结果都与样品 1 基本一致。测量曲线如图 1 所示。样品 1 放在真空室内抽高真空 $(2 \times 10^{-5} \text{ Torr})$ 6 小时, 低真空下保持 50 小时除湿。样品 2 在低真空下 $(2 \times 10^{-2} \text{ Torr})$ 除湿 16 小时后, 再进行测量, 峰值透射率无任何上升的变化。由此说明水气对窄带滤光片的作用, 在现有实验条件下是不可逆变化。由图 1 算出三个样品浸水后峰值透射率分别下降到原值的 $29.8\% \left(= \frac{14}{47} \right)$, $29.3\% \left(= \frac{24}{82} \right)$ 和 $21.5\% \left(= \frac{14}{65} \right)$ 。峰值波长 λ_0 基本不变。

根据上述实验, 我们提出: 窄带滤光片吸潮(或浸水)后, 由于水与滤光片外层 Ge 膜作用, 产生低折射率的氧化锗, 使膜系失去匹配, 降低了峰值透射率。为了证明这一点, 把膜系 (1) 中最外层 H 的 Ge 膜变为 GeO_2 , 用 GeO_2 的折射率 $n=1.65$ 代替 $n=4$, 第一层光学厚度随着折射率下降而减小, 对于 $\lambda_0=3.32 \mu\text{m}$, $n_1 d_1$ 由原先的 $0.83 \mu\text{m}$ 减小到 $0.342 \mu\text{m}$ 代入膜系 (1) 计算出 Ge 膜氧化后的理论曲线如图 2(b), 与原先的理论曲线 2(a) 相比, 峰值透射率由 99.99% (曲线(a)) 变为 24.91% (曲线(b)), 下降为原值的 $24.9\% \left(= \frac{24.91}{99.99} \right)$, 这个计算值与图 1 的实验值: 29.8%、29.3% 和 21.5% 比较接近。峰值波长 λ_0 不变。

在试验分析方面: 首先我们按制备滤光片的条件, 把 Ge 膜蒸镀在 Si 片上, $n d = \frac{\lambda_0}{4}$, λ_0

$=3.2\ \mu\text{m}$ 。由于 Ge 膜折射率($n=4$) $>$ Si 片折射率($n=3.5$)，故对 Si 片起增反减透的作用。样品 1* 和 2* 的光谱测量曲线如图 3 所示。由图看出：透射率 T 由 52% (曲线(a)) 下降到 39% (曲线(b))。把样品 1* 平放在装有自来水的杯中 (Si 片平行杯底)，室温 (20°C) 下浸泡 24 小时，取出晾干测量为曲线(c)。Si 片上下位置倒个方向又放入杯中，室温下 (20°C) 再浸泡 24 小时，取出晾干测量为曲线(d)。样品 2* 号立放在装有自来水的杯中 (Si 片垂直杯底)，室温下 (20°C) 浸泡 24 小时，取出晾干测量为曲线(e)。由图 4 的曲线变化可看出：Ge 膜浸水以后，由原先的增反膜变成了增透膜。这种变化说明 Ge 膜折射率已减到小于 3.5 以下，才能对 Si 片产生增透作用。Ge 膜折射率变小，证明 Ge 膜已生成氧化锆膜。而对膜系(1)中的 SiO 膜作同样的浸水试验，其性能不变，说明 SiO 膜折射率不变。

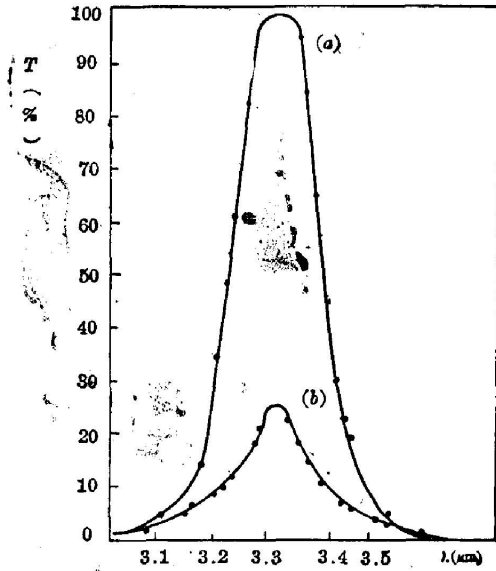


Fig. 2

根据上述计算结果和 Ge 膜折射率减小的变化。证明我们提出关于滤光片特性变化机理分析是正确的。

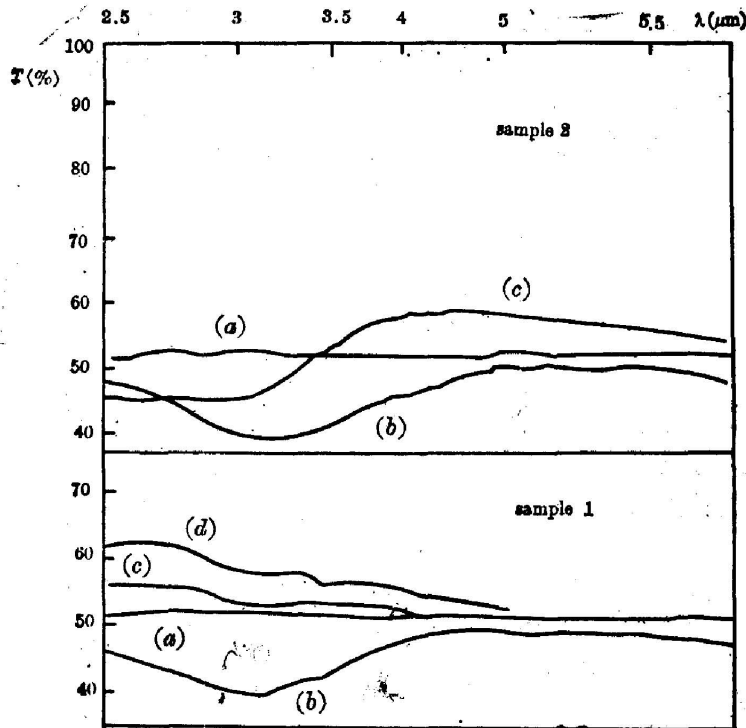


Fig. 3

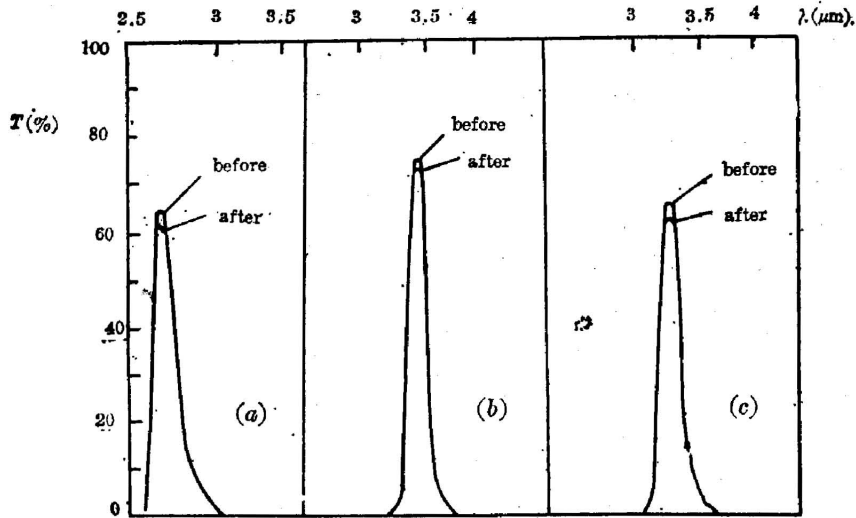


Fig. 4

四、改进特性退化的方法

由前节特性退化机理分析可知,防止特性退化的方法是防止外层 Ge 膜氧化。我们采用 80 年代新技术——类金刚石碳膜(又叫硬碳膜)技术^[3],在窄带滤光片表面沉积一层类金刚石碳膜作为防氧化的保护膜。由于类金刚石碳膜具有机械强度高、结构紧密,透红外辐射和抗酸碱盐溶液腐蚀等优点,把镀有类金刚石碳膜的窄带滤光片放在水中,室温(20°C)下浸泡 16 小时,放在 5% 的 NaCl 溶液中温度(40±2)°C 下浸泡 16 小时和在 5% 的 HNO₃ 溶液中,室温(20°C)下浸泡 24 小时。窄带滤光片浸泡前后透射率曲线变化分别为图 4(a)(b)(c) 所示。将图 4 与图 1 比较得出:窄带滤光片镀有防氧化膜以后,不仅提高了表面强度,而且光学性能非常稳定。从而进一步证明了前节特性退化机理分析的正确性。

五、结 论

由上述讨论,可得出如下结论:

1. 由 (Ge/SiO) 膜堆组成的红外窄带滤光片结构比较紧密、聚集密度 $P \rightarrow 1$ 。浸水后峰值波长 λ_0 基本不变,但外层半导体 Ge 膜氧化后折射率减小,使膜系失去匹配,会产生峰值透射率大幅度下降的退化现象。改进的方法是在半导体 Ge 膜上镀类金刚石碳膜就可改善这种退化特性。

2. 红外滤光片,按设计要求,在最外层尽可能采用类金刚石碳膜跟空气接触比较理想。因为类金刚石碳膜红外透射波长达 50 μm 以上,机械强度高,化学稳定性好。实践证明:采用类金刚石碳膜制备的窄带滤光片具有较高的机械强度、不怕水、不怕酸、不怕盐溶液浸泡,即具有“三不怕”的优点。

本文光谱测量由金惠宗完成,湿度试验由冯克庭完成。在此一并表示谢意。

参 考 文 献

- [1] J. M. Pearsons; *Thin Solid Films*, 1970, No. 6, 349.
[2] P. J. Martin, H. A. Macleod; *Appl. Opt.*, 1983, 22, No. 1 (Jan), 173.
[3] 李忠奇;《红外技术》,1985, 7, No. 3, 41.

Investigation of degeneration mechanism and improvement method of infrared (Ge/SiO) stack filters

LI ZHONGQI, LIN CHENZAN AND LI ZHERGEN
(*Kunming Institute of Physics*)

(Received 10 April 1986; revised 6 September 1986)

Abstract

The degeneration mechanism of characteristics of infrared (Ge/SiO) stack filters is discussed based on experimental results. We propose a method to prevent such degeneration of characteristics. By using the method, high-quality filters have been obtained which can withstand immersion tests in water and solutions of salt or acid.

Key Words: diamond-like carbon film; double half-wave filter.