

文章编号: 0253-2239(2005)02-270-4

## 硫化锌透镜中长波红外宽带增透膜的研制

于天燕 朱福荣 刘定权 张凤山

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

**摘要:** 硫化锌(ZnS)透镜由于其透光区域较宽,便于光学系统的装校而被经常应用于红外光学系统中,但是其作为基底,镀制中长波红外增透膜却具有相当大的难度,尤其是牢固度的问题。根据任务要求研制的增透膜是在 $3.5\sim 3.9\ \mu\text{m}$ 的中波红外波段及 $9\sim 12\ \mu\text{m}$ 的长波红外波段,平均透射率大于90%。由于长波红外区可选用的宽透射区材料较少,所以兼顾材料的选用、光谱特性及可靠性满足使用要求等几方面考虑,最终采用氟化钇(YF<sub>3</sub>)作为低折射率材料,经过多次实验,采用混蒸、离子辅助等工艺方法以及选取合适的基底温度,通过对其他工艺环节的不断改进,解决了在ZnS透镜上镀制宽带增透膜,由YF<sub>3</sub>膜层严重的应力作用而导致膜层龟裂的问题,最终研制成功符合使用要求,并且可靠性和光谱特性皆优的中长波红外增透膜。

**关键词:** 光学薄膜; 红外增透膜; 硫化锌透镜; 氟化钇; 应力作用; 离子辅助

中图分类号: TM223 文献标识码: A

## Design and Deposition of Broadband IR Antireflection Coatings on ZnS Lenses

Yu Tianyan Zhu Furong Liu Dingquan Zhang Fengshan

(Shanghai Institute of Technology and Physics, The Chinese Academy of Science, Shanghai 200083)

**Abstract:** Infrared (IR) antireflection (AR) coatings are indispensable to optical and electrooptical system, especially to the systems such as IR camera. They are very important for the system to improve the energy output and the optical performance. ZnS is usually used to make lenses for IR systems because of its wideband transmission region. But as a substrate, it is very difficult to deposit AR coatings on ZnS in IR region, especially for the durability. The AR coating is for the ranges of  $3.5\sim 3.9\ \mu\text{m}$  and  $9\sim 12\ \mu\text{m}$ , and the transmittance required of the spectra is more than 90%. Because there are very few materials that have a wideband transparency available for the long wavelength IR region, it is much more difficult to obtain a good coating which has both good transmittance and good durability. Giving attention to both choosing IR coating materials and meeting the spectra requirement, yttrium fluoride (YF<sub>3</sub>) was adopted as low-index material at last. But the severe stresses of YF<sub>3</sub> would result in chapping if there was not a suitable depositing condition. This problem was solved by utilizing improved techniques such as mixed-vaporizing, ion beam assisted deposition and feasible temperature. The durability, stability and transmittance are all advanced.

**Key words:** thin film optics; infrared antireflection coatings; ZnS lens; YF<sub>3</sub>; stress; ion beam assisted deposition

### 1 引 言

红外增透膜在红外相机的光学系统中起重要作用,尤其是对中长波红外透镜的增透,对于提高整个系统的性能至关重要。而且随着现代光学系统的发展,越来越多地要求工作于宽波段的红外区,这就使得具有高透射率、宽光谱覆盖范围、可靠性好,能够

工作于恶劣的陆地及空间环境的高性能红外增透膜的研制成为必要。除此之外,镀制过程的连续可行并且易于重复也成为研究的一个方面。于是增透(AR)膜的研制和应用就几乎成为一个从设计优化到镀制工艺优化的包括多学科的综合领域<sup>[1]</sup>。国内外同行已经从不同方面对可见和近红外<sup>[1]</sup>增透膜进

作者简介: 于天燕(1973~),女,山东人,硕士,主要从事红外光学薄膜的研究。E-mail: ytygirl@hotmail.com。

收稿日期:2004-01-20;收到修改稿日期:2004-06-14

行了研究,其中包括对膜系优化设计方面的专门研究<sup>[2~6]</sup>,对诸如光学监控、高能量离子束沉积以及电子枪蒸镀等不同监控方法及工艺过程的应用研究<sup>[7~10]</sup>。但是对于长波红外增透膜的研究还不是很多,尤其是对于以硫化锌(ZnS)、硒化锌(ZnSe)等材料作为基底的,工作于长波波段的宽带增透膜的系统研究还很少,据了解,基本上限于对于单波长增透的研究。

本文所研制的中长波红外增透膜是工作于3.5~3.9 μm和9~12 μm的双波段宽带增透膜,任务要求是双波段平均透射率大于90%,基底是ZnS透镜。其难点在于红外区能够与ZnS折射率匹配而又能满足牢固度高和透光区宽、吸收小等方面要求的材料很少,我们在材料选择受限的情况下,着重在解决牢固度问题上做了详细的研究。工程任务要求所研制的膜层必须能够通过所要求的环模实验,即可靠性实验。其中包括:45℃温水浸泡8h的浸水实验;高低温冲击实验;在+40℃至-10℃的环境中交变两次;24h,45℃,95%的相对湿度的高温高湿实验以及传统的胶带撕拉实验。要求薄膜不开裂,不起皱,不脱膜,并且复测光学性能不变。这也正是现代光学系统,尤其是应用于特殊环境的光学系统发展中光学薄膜牢固度要求的一个趋势。本文通过多种手段,解决了这类薄膜的牢固度问题,为宽带增透膜的研制奠定了重要的基础。

## 2 膜系设计及镀膜材料的选取

对于增透膜来说,膜系设计的基本原则就是在给定基底材料的前提下,尽可能通过最少的膜层数,实现尽可能高的透射率,同时考虑镀膜材料之间及其与基底材料之间的匹配,避免应力的集中,保证膜层与基底之间结合的牢固性<sup>[11]</sup>。而双波区的宽带增透初始膜系的构建,必须从实现相应波区反射率为0或极小为原则,在此基础上应以最少的膜层实现最好的结果。

对于多层增透膜其特征矩阵为<sup>[12]</sup>

$$\begin{vmatrix} B \\ C \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \prod_{j=1}^m \cos \delta_j & (i/n_j) \sin \delta_j \\ in_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{vmatrix} \begin{vmatrix} n_0 \\ n_{m+1} \end{vmatrix}, \quad (1)$$

其中

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} N_j d_j \cos \theta_j, \quad n_j = \begin{cases} N_j / \cos \theta_j & (\text{p光}) \\ N_j \cdot \cos \theta_j & (\text{s光}) \end{cases} \quad (2)$$

多层膜和基片的组合导纳为 $Y = C/B$ 。其透射率计算为

$$T = \frac{4n_0 n_{m+1}}{(n_0 B + C)(b_0 B + C)^*}. \quad (3)$$

对于垂直入射的膜层厚度为四分之一波长的单层膜

$$Y = C/B = n_1^2/n_s, \quad (4)$$

从而得到增透膜零反射的条件为

$$n_1 = \sqrt{n_s n_0}, \quad (5)$$

因此解出膜层折射率为 $n_1 = 1.51$ ,其中硫化锌折射率为2.3。这与 $\text{YF}_3$ 的折射率基本吻合,另外所选材料应该在要求的两波段吸收尽可能小,而氟化钇( $\text{YF}_3$ )的透光区则包含了这两段,那么基于引言中讲过的镀膜过程应连续可行易于实现等多方面考虑, $\text{YF}_3$ 应该是很合适的镀膜材料,单层增透膜也应该是最终的膜系选择。可是由于 $\text{YF}_3$ 材料的应力很大,满足增透要求的单层 $\text{YF}_3$ 很厚,很容易导致龟裂。综合考虑,最终在不影响增透效果的前提下,我们选择了多层膜,尽量避免应力的集中。高折射率材料为ZnS。

由于材料的具体参量受实验条件的影响较大,所以为了更好地根据实际情况选择优化膜系,我们进行了专门的材料实验,然后使用软件进行优化模拟,最后得出 $\text{YF}_3$ 材料的 $n, k$ 值。其具体的光学参量见表1及图1。

表1  $\text{YF}_3$ 材料的折射率( $n$ )一览表

Table 1 Refract index  $\text{YF}_3$

Wavelength / μm	$n$	Wavelength / μm	$n$
0.4	1.52	5	1.50
0.6	1.52	8	1.37
0.7	1.52	10	1.30
1	1.50	11	1.30
3	1.50	12	1.30

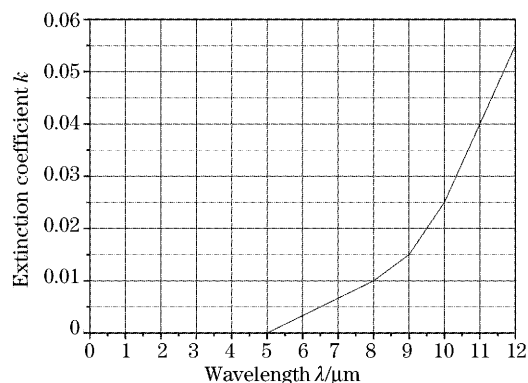


图1  $\text{YF}_3$ 的消光系数 $k$ 值模拟曲线

Fig. 1 The fitted curve of the extinction coefficients  $k$  of  $\text{YF}_3$  为了简单,选用对称规整膜系( $\dots\text{LHLHLHL}\dots$ ),其对应波长 $\lambda_1$ 的等效折射率 $E_1$ ,等效相位为 $\Gamma_1$ 对应波长 $\lambda_2$ 的等效折射率 $E_2$ ,等效相位 $\Gamma_2$ ,为了满足

减反条件,则有  $E_1 \sim E_2 \sim (n_o n_s)^{1/2}$ ,  $\Gamma_1 = 2P\pi$ ,  $\Gamma_2 = 2Q\pi$ ,  $P, Q$  为整数。

在薄膜材料不确定的情况下,改变材料及层数,可以得到满足匹配条件的解。在薄膜材料确定的情况下,改变膜层的层厚和层数,可得到不同的等效折射率  $E$  和等效相位  $\Gamma$ ,使其近似满足匹配条件。

因而初始膜系最终选择为(LHLHLHL),但是为了进一步更好地解决牢固度问题,我们采用了预镀中间层的方法,即在第一层  $YF_3$  和 ZnS 基底之间预镀一层 ZnS,改变基底的粗糙度,从而改变  $YF_3$  在基底上的附着力。这可以说是整个研制过程中多次实验后的一个很重要的改进。这样初始膜系改为(HL)<sup>4</sup>。在选定材料及初始膜系后,我们使用膜系优化设计软件——Film Wizard32 进行优化设计。两种材料的光学常数是我们在实验中获得的,令其保持不变,以各层膜的厚度作为变量进行搜索,搜索过程中使用程序中的全局优化方法 Global Modified Levenberg-Marquardt 作优化。

经过对初始膜系优化设计后,膜系从规整的 $\lambda/4$ 膜系发展为非规整膜系(0.1H 0.129L 0.033H 0.258L 0.037H 0.223L 0.056H 0.3L),多层膜膜系优化的理论光谱曲线如图 2 所示。

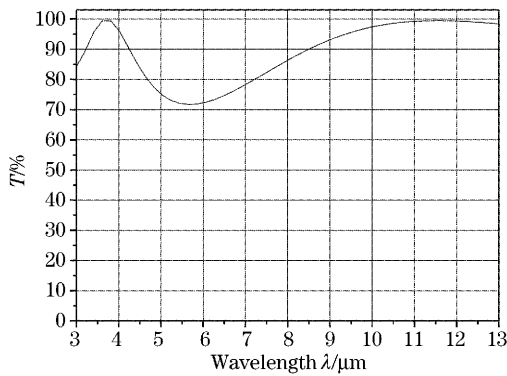


图 2 多层膜优化的理论光谱曲线

Fig. 2 The optimized theoretical transmission curve

### 3 薄膜制备及测试

薄膜制备工作是在国投南光有限公司生产的 ZZS1250-2/G 型镀膜机上进行的,离子源是北京仪器厂研制的。基片在镀制之前经过了严格的清洁。

由于  $YF_3$  有很大的应力,经过多次实验我们发现单层  $YF_3$  由于太厚,导致膜层龟裂。于是我们采用了多层膜镀制,在镀制之前先用离子束对基片进行离子轰击约 10 min,然后进行热蒸发,同时仍然辅以离子轰击,使得凝聚粒子的能量和稳定性增加,从

而提高沉积薄膜的致密度,改善其光学性能<sup>[13]</sup>。考虑到 ZnS 的沉积温度不能过高,经过几轮实验,最终将烘烤的温度设在 250 °C,可是双面镀制结束,发现浸水 8 h 后仍然有起泡脱膜现象发生,而且先镀制的一面也时常会发生龟裂,分析认为还是  $YF_3$  的应力问题没有解决。于是,我们又采取了先预镀一层 ZnS,然后再镀制多层膜的方案,并且在镀第一层  $YF_3$  时,采用了 ZnS 和  $YF_3$  混蒸几秒的办法,增加  $YF_3$  的附着牢固度。另外,多次调整离子源的参量至合适值,既达到了致密膜层的效果又不影响透射率,最终镀制成符合要求的膜层,并全部通过各项可靠性实验,均无脱膜现象。可靠性实验结果见表 2。

表 2 可靠性试验结果

Table 2 Durability test results for  $YF_3$  film on ZnS substrate

Material deposited	$YF_3$
Adhesion (fast tape)	Pass
45 °C, 8 h soaking	Pass
24 h high temperature and high humidity	Pass
High and low temperature impact	Pass

整个镀制过程中,膜层厚度的控制是用光控极值法,采用反射式短波控长波的方法。光谱曲线测量用美国 PE-1000 型傅里叶红外分光光度计完成,测量所用的样片是同罩镀制的参比片,光谱曲线如图 3,图中实线为增透膜实测光谱曲线,虚线为 ZnS 基底的透过率曲线。

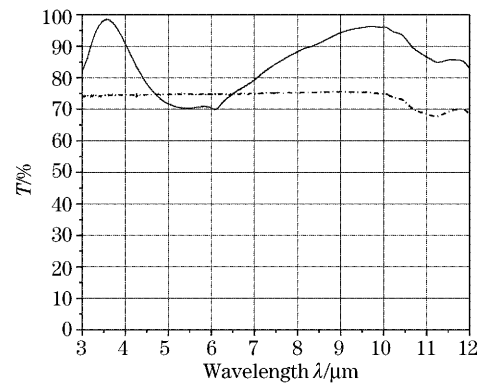


图 3 实测光谱曲线

Fig. 3 The measured spectrum curve

经过多次重复试验,所镀制的 ZnS 透镜均未再发现脱膜等现象,而且光学特性都达到了任务要求。

### 4 结果分析

从图 3 可以看出,10  $\mu\text{m}$  之后的透射率逐渐降低,不像理论设计值那么平坦,主要是因为  $YF_3$  在 10  $\mu\text{m}$  以后其吸收逐渐增大的缘故。由图 1 可以清

楚地看到随波长往长波移动,  $\text{YF}_3$  材料的  $k$  值是逐渐增大的, 也就是说其长波端的吸收逐渐增大。另外, 从图 3 中的两条曲线对比可以看出, 导致后端透射率偏低的另一个原因就是基底材料  $\text{ZnS}$  本身在长波端存在吸收, 加之镀膜材料的双重吸收使得长波端透射率达不到理论模拟的水平。

对于牢固度问题的解决, 分析认为除了合适的基底温度外, 采取预镀中间层和混蒸这两项措施是一个很重要的工艺改进, 因为  $\text{ZnS}$  和  $\text{YF}_3$  这两种材料一个是压应力, 一个是张应力, 刚好可以抵消一部分应力的影响, 从而增加其附着力, 改善牢固度及可靠性。另外离子源辅助蒸镀也是增加其可靠性的一个重要原因, 但是必须选择合适的参量, 否则可能增加  $\text{YF}_3$  的吸收, 对于提高光学特性不利。可靠性这一问题的解决, 使得我们完全有能力镀制  $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$  等为基底的、能够工作于各种恶劣环境的高性能红外宽带增透膜。

## 5 结 论

综上所述, 在解决可靠性问题上我们主要采取了如下四点措施:

- 1) 预镀中间层, 改善基片表面粗糙度;
- 2)  $\text{ZnS}$  和  $\text{YF}_3$  瞬间混蒸;
- 3) 合适的基片温度:  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- 4) 选取合适的离子源参量来辅助蒸镀。

这些工艺不仅改善了膜层的牢固度, 也保证了薄膜器件较好的光学特性。

## 参 考 文 献

1 H. Ganesha Shanbhogue, C. L. Nagendra, M. N. Annapurna *et*

- al.*. Multilayer antireflection coatings for the visible and near-infrared regions[J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(25): 6339~6351
- 2 A. Thelen, R. Langfeld. Coating design contest: antireflection coatings for lenses to be used with normal and infrared photographic film[C]. *Proc. SPIE*, 1992, **1782**: 552~601
- 3 J. A. Dobrowolski, F. Ho. High performance step-down AR coatings for high refractive-index IR materials[J]. *Appl. Opt.*, 1982, **21**(2): 288~292
- 4 C. L. Nagendra, G. K. M. Thutupalli. Design of three-layer antireflection coatings: a generalized approach[J]. *Appl. Opt.*, 1988, **27**(11): 2320~2333
- 5 A. Premoli, M. L. Rastello. Minimax refining of wideband antireflection coatings for wide angular incidence[J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(10): 2018~2024
- 6 W. H. Southwell. Graded index antireflection coatings[J]. *Opt. Lett.*, 1983, **8**(11): 584~587
- 7 H. A. Macleod, E. Pelletier. Error compensation mechanisms in some thin film monitoring systems[J]. *Opt. Acta*, 1977, **24**(9): 907~930
- 8 C. Grezes-Besset, F. Chazallet, G. Albrand *et al.*. Synthesis and research of the optimum conditions for the optical monitoring of non-quarter-wave multilayers[J]. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(28): 5612~5618
- 9 P. J. Martin, R. P. Netterfield. Optical Thin Films Produced by Ion-Based Techniques [J]. *Progress in Optics*, 1989, **23**: 115~182
- 10 W. C. Herrmann Jr. E-beam deposition and characterization of reactively evaporated  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  for optical interference coatings[J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1981, **18**(3): 1303~1305
- 11 Wang Yingjian, Wang Jing, Song Yongxiang *et al.*. Study of anti-reflection films coated on the sapphire window[J]. *Chin. J. Lasers*, 2001, **A28**(8): 765~768 (in Chinese)
- 王英剑, 王 靖, 宋永香等. 白宝石窗口增透膜的研究[J]. *中国激光*, 2001, **A28**(8): 765~768
- 12 Tang Jinfa, Zheng Quan. *Applied Thin Film Optics* [M]. Shanghai: Shanghai Science Press, 1980. 49~51 (in Chinese)
- 唐晋发, 郑 权. *应用薄膜光学* [M]. 上海: 上海科学出版社, 1980. 49~51
- 13 Huang Wei, Zhang Yundong. Ion beam assisted deposition of infrared wideband antireflection coating on micro-optical components used in low temperature[J]. *Opt. Technol.*, 1998, **24**(3): 94~96 (in Chinese)
- 黄 伟, 张云洞. 离子束辅助淀积低温微光学元件红外宽带增透膜[J]. *光学技术*, 1998, **24**(3): 94~96