

文章编号: 0253-2239(2006)10-1589-5

ZnS 衬底上 GeC/GaP 增透保护膜系的制备及 红外光学性质

李阳平 刘正堂 赵海龙 李 强

(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

摘要: 把 GeC/GaP 双层膜用作 ZnS 衬底的长波红外(8~11.5 μm 波段)增透保护膜系。采用射频磁控溅射法,以高纯 Ar 为工作气体、单晶 GaP 圆片为靶制备了 GaP 薄膜;用射频磁控反应溅射法在高纯 Ar 和 CH_4 的混合气体中,以单晶 Ge 圆片为靶制备了 GeC 薄膜。分别用柯西(Cauchy)公式和乌尔巴赫(Urbach)公式表示折射率和吸收系数,对薄膜的红外透射率曲线进行最小二乘法拟合,得到了它们的厚度及折射率、吸收系数等光学常数。GaP 膜的折射率与块体材料的相近,在波长 10 μm 处约为 2.9;GeC 膜的折射率较小,在波长 10 μm 处约为 1.78。用所得到的薄膜折射率,通过计算机膜系自动设计软件在 ZnS 衬底上设计并制备出了 GeC/GaP 双层增透保护膜系,当 GaP 膜厚较大时,由于吸收增大膜系增透效果较差;当 GaP 膜厚较小时,膜系有较好的增透效果。

关键词: 薄膜光学; 红外增透保护膜系; 射频磁控溅射; 碳化锗; 磷化镓

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

Preparation and IR Properties of GeC/GaP Antireflective and Protective Thin Films on ZnS Substrates

Li Yangping Liu Zhengtang Zhao Hailong Li Qiang

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xian 710072)

Abstract: GeC/GaP double-layer thin film is used as long-wave infrared (8~11.5 μm waveband) antireflective and protective thin film system for ZnS substrates. Gallium phosphide thin film has been deposited by RF magnetron sputtering with high-purity Ar as the working gas and single crystal GaP disc as the target, and germanium carbon thin film has been deposited by reactive RF magnetron sputtering in high-purity Ar and CH_4 mixture with single crystal Ge disc as the target as well. The thicknesses as well as the optical parameters of both GaP film and GeC film, such as refractivity and absorption coefficient are determined by least square fit of the films' IR transmission spectra, with the refractive indexes expressed in Cauchy formula and absorption coefficients in Urbach formula. The refractive index of GaP film is about 2.9 at 10 μm wavelength and is close to that of the bulk GaP; and that of the GeC film is about 1.78 at 10 μm wavelength. With these refractive indexes, GeC/GaP double-layer antireflective and protective thin film system is designed by computer and deposited on ZnS substrate. The GeC/GaP film system shows relatively large absorption when the GaP film is relatively thick, which makes the antireflective effect poor, whereas the antireflective effect is good when the GaP film is relatively thin.

Key words: thin film optics; infrared antireflective and protective thin film; RF magnetron sputtering; GeC; GaP

1 引 言

随着红外探测和红外制导技术的发展,长波红外(LWIR, 8~12 μm)在这方面的应用受到了广泛关注。红外窗口和头罩是红外系统的重要组成部分,然而可用作长波红外头罩和窗口的材料极其有限,主要

有 Ge、GaAs、GaP、ZnS 和 ZnSe 等^[1]。高速红外系统的窗口和头罩在恶劣的使用条件下经常受到风沙雨蚀等侵袭,因而要求其材料具有大的硬度和杨氏模量。综合考虑红外透过性能和力学性能,ZnS 是目前用作高速长波红外窗口和头罩的最佳材料之一。然

作者简介:李阳平(1975~),男,陕西佳县人,西北工业大学博士研究生,主要从事功能薄膜材料的研究。

E-mail: lyp6@163.com

收稿日期: 2005-11-02; 收到修改稿日期: 2006-03-07

而 ZnS 的硬度和杨氏模量较低,不能有效地抵抗风沙雨蚀的破坏。在 ZnS 表面制备红外增透保护膜是提高其透过性能和耐久性的有效方法。可用于长波红外的增透保护膜材料主要有 DLC(类金刚石)、BP、GaP 和 GeC 等^[2~4]。DLC 膜具有与金刚石相似的性质,折射率低(1.8~2.0)、可宽波段红外透射、硬度大、化学稳定性好,但 DLC 膜的内应力大,使用厚度一般在 2 μm 之内;BP 与 GaP 具有相似的性质,BP 的硬度比 GaP 的大,但其红外吸收也大,GaP 的折射率较大(2.9),可与低折射率薄膜结合起来制备红外增透保护膜系;GeC 是 Ge 和 C 的固溶体,其中 Ge 的含量可在 0~100% 之间任意变化,同时 GeC 的折射率可在 1.7~4.0 之间变化,因此可通过调节 Ge/C 比而制备出可变折射率的 GeC 薄膜。

光学薄膜通常采用蒸发镀膜法制备,其中可使用光学监控(如中心波长透射率/反射率极值监控)法来控制薄膜的厚度,而薄膜厚度对光学薄膜来说是非常重要的参量。本文采用射频磁控溅射法和射频磁控反应溅射法在 ZnS 衬底上分别制备了 GaP 和 GeC 薄膜。射频磁控溅射法制备的薄膜附着力强、结构致密,但在镀膜过程中还没有可行的实时膜厚监控手段。首先对 ZnS 衬底上 GaP 和 GeC 薄膜的红外透射率曲线进行拟合,得到了薄膜的折射率、吸收系数及厚度,计算出薄膜的平均沉积速率;然后在 ZnS 衬底上设计并制备出了 GeC/GaP 双层增透保护膜系。

2 实 验

采用射频磁控溅射法制备了 GaP 薄膜。衬底为 5 mm 厚、直径 20 mm 的热压 ZnS 圆片;靶材为 5 mm 厚、直径 50 mm 的单晶 GaP 圆片;工作气体为高纯 Ar(99.99%)。具体制备过程见参考文献[5,6]。

用射频磁控反应溅射法制备 GeC 薄膜。衬底为 ZnS 或 GaP/ZnS;靶材为 5 mm 厚、直径 100 mm 的 Ge 圆片。镀膜前,背景真空被抽到低于 3.0×10^{-4} Pa,然后由两路独立的质量流量计把高纯 Ar 和 CH₄(99.99%)通入真空室,保持工作气压为 0.3 Pa。CH₄ 和 Ar 的流量分别为 4 sccm 和 5 sccm,使真空室内保持恒定的 CH₄/Ar 比例。镀膜时,衬底背面用电热丝加热到 405 °C;射频功率保持在 40 W。

获得薄膜的平均沉积速率后,通过控制沉积时间来控制薄膜厚度。试样的红外透射率通过 Nicolet 60 SXR 傅里叶变换红外光谱仪测量。

3 薄膜厚度及光学常数

在给定衬底上,光学薄膜的透射率曲线由薄膜厚度 d 及光学常数(包括折射率 n 、吸收系数 α 及消光系数 k 等)决定。对于透明衬底上的透明薄膜,其厚度和光学常数可以用透射率曲线极值包络线法^[7,8]精确计算。但对于有吸收的衬底和薄膜,用这种方法计算会带来较大的误差。在空气中光线垂直入射的情况下,吸收衬底上镀有单层吸收薄膜的透射率及未镀膜吸收衬底的透射率可分别用(1)式和(2)式表示^[9]:

$$T = \frac{A \exp(\alpha d)}{B \exp(2\alpha d) + C \exp(\alpha d) + D}, \quad (1)$$

$$A = 16n_s(1 - \rho)(n^2 + k^2)U, \quad (1a)$$

$$B = st - s\rho U, \quad (1b)$$

$$C = [4k(Z + n_s Y) \sin \varphi + 2(4n_s k^2 - ZY) \cos \varphi] - \rho U^2 [4k(Z - n_s Y) \sin \varphi - 2(4n_s k^2 + ZY) \cos \varphi], \quad (1c)$$

$$D = w - t\rho U^2, \quad (1d)$$

$$T_s = (1 - \rho)^2 U / (1 - \rho^2 U^2), \quad (2)$$

其中

$$u = (1 - n)^2 + k^2, \quad v = (n - n_s)^2 + k^2,$$

$$s = (1 + n)^2 + k^2, \quad t = (n + n_s)^2 + k^2,$$

$$Y = n^2 - 1 + k^2, \quad Z = n^2 - n_s^2 + k^2,$$

$$\rho = \frac{(1 - n_s)^2 + k_s^2}{(1 + n_s)^2 + k_s^2}, \quad U = \exp(-\alpha_s d_s),$$

上面公式中,下标 s 表示衬底的相应物理量; φ 为位相角,可用(3)式表示;消光系数与吸收系数的关系可用(4)式表示,其中 λ 为波长:

$$\varphi = 4\pi n d / \lambda, \quad (3)$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda, \quad (4)$$

从(1)式很难求出薄膜厚度 d 和光学常数 n 、 α 的解析表达式,所以不可能直接由透射率求出这些物理量的值。在此,把折射率用柯西公式(5)表示^[10],吸收系数用乌尔巴赫公式(6)表示^[11]:

$$n = p_0 + p_2 / \lambda^2, \quad (5)$$

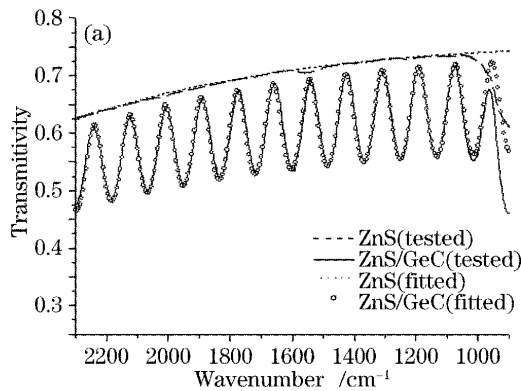
$$\alpha = p_3 \exp(p_4 / \lambda), \quad (6)$$

这里 p_0 、 p_2 、 p_3 、 p_4 均为常数。把(3)式~(6)式分别代入(1)式和(2)式,则衬底镀膜前后的透射率 T_s 及 T 可分别写为关于常数 p_0 、 p_2 、 p_3 、 p_4 及厚度的表达式。对于未镀膜 ZnS 衬底,其厚度 d_s 可直接测量,把 p_0 、 p_2 、 p_3 、 p_4 作为待拟合参量,用最小二乘法通过(2)式对测量的衬底透射率曲线进行拟合,可得到与衬底相关的一组 p_0 、 p_2 、 p_3 、 p_4 值,这样就可确

定衬底的折射率 n_s 及吸收系数 α_s 。再由(6)式即可算出消光系数 k_s 。把拟合得到的衬底光学常数代入(1)式,把薄膜厚度 d 及 p_0 、 p_2 、 p_3 、 p_4 作为拟合参量,同样用最小二乘法对测量的 ZnS 镀膜后的透射率曲线进行拟合,即可确定薄膜的厚度及光学常数。进行拟合时,需要根据实际情况确定拟合参量恰当的初始值。薄膜光学常数及厚度的初始值可采用透射率曲线极值包络线法所计算的值。

图 1(a)是测量及拟合得到的 ZnS 衬底及其镀 GaP 膜后的红外透射率曲线。ZnS 衬底的拟合结果为

$$\begin{aligned} p_0 &= 2.167, & p_2 &= 4.674 \times 10^{-9} \text{ cm}^2, \\ p_3 &= 0.011 \text{ cm}^{-1}, & p_4 &= 1.53 \times 10^{-3} \text{ cm}, \end{aligned}$$



GaP 膜的拟合结果为

$$\begin{aligned} d &= 14417 \text{ nm}, \\ p_0 &= 2.900, & p_2 &= 8.700 \times 10^{-9} \text{ cm}^2, \\ p_3 &= 10.720 \text{ cm}^{-1}, & p_4 &= 2.61 \times 10^{-4} \text{ cm}, \end{aligned}$$

图 1(b)是测量及拟合得到的 ZnS 衬底及其镀 GeC 膜后的红外透射率曲线。ZnS 衬底的拟合结果为

$$\begin{aligned} p_0 &= 2.127, & p_2 &= 2.838 \times 10^{-8} \text{ cm}^2, \\ p_3 &= 0.046 \text{ cm}^{-1}, & p_4 &= 9.30 \times 10^{-4} \text{ cm}, \end{aligned}$$

GeC 膜的拟合结果为

$$\begin{aligned} d &= 1300 \text{ nm}, \\ p_0 &= 1.750, & p_2 &= 3.120 \times 10^{-8} \text{ cm}^2, \\ p_3 &= 20.350 \text{ cm}^{-1}, & p_4 &= 3.10 \times 10^{-4} \text{ cm}, \end{aligned}$$

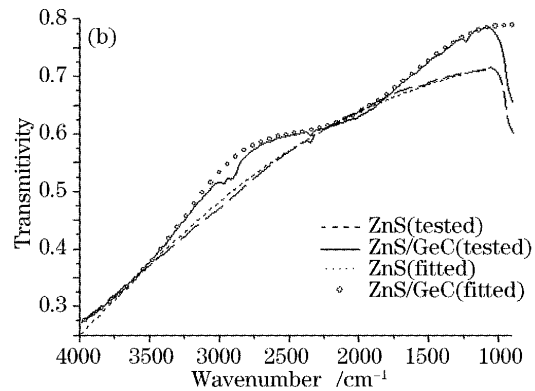


图 1 测量及拟合的 GaP/ZnS (a), GeC/ZnS(b)及未镀膜 ZnS 衬底的红外透射率曲线

Fig. 1 Measured and fitted IR transmission spectra of GaP/ZnS (a), GeC/ZnS (b) and uncoated ZnS substrate

由图 1 可知,在衬底的吸收边以外,拟合曲线与测量曲线非常吻合,说明拟合结果与实际值接近。在测量的 GeC/ZnS 透射率曲线上,1230 cm^{-1} 及 2900 cm^{-1} 附近处的吸收是由于薄膜中含有少量 H 所引起的。由上面的拟合结果可以算出,在波长 10 μm (波数 1000 cm^{-1})处, GaP 膜的折射率为 2.90、吸收系数为 13.90 cm^{-1} ; GeC 的折射率为 1.78、吸收系数为 27.75 cm^{-1} 。GaP 薄膜的折射率与块体材料的几乎相等; GeC 薄膜的折射率很低,说明薄膜中 C 的含量多、Ge 的含量少。由薄膜的厚度和沉积时间相除可以得到薄膜的平均沉积速率, GeC 膜的平均沉积速率为 7.22 nm/min ; GaP 膜的平均沉积速率为 12.00 nm/min 。

4 GeC/GaP 双层膜系的红外透射性能

根据以上得到的 GaP 和 GeC 薄膜的光学常数,用计算机自动膜系设计软件^[12]在 ZnS 衬底上单面设计了 8~11.5 μm (波数 1250~869 cm^{-1})波段增透保护的 GeC/GaP 双层膜系。设计时采用了 10 μm 波长

处的折射率 ($n_{\text{GeC}} = 1.7812$, $n_{\text{GaP}} = 2.9087$, $n_{\text{ZnS}} = 2.172$),这样就只对 GaP 和 GeC 薄膜的厚度进行优化设计,寻优范围是: GaP 为 10000~20000 nm , GeC 为 500~2000 nm 。优化结果为: GaP 为 12980 nm , GeC 为 1310 nm ,在 8~11.5 μm 波段的平均透射率为 0.823,而未镀膜 ZnS 的平均透射率为 0.740,提高 0.083。图 2 是在图 1(a)所对应的 GaP/ZnS 系统上,在 GaP 上面再设计(a)和沉积(b) GeC 薄膜后的红外透射率曲线。设计时 GaP 膜的厚度固定为 14417 nm ,则 GeC 薄膜的厚度在 500~2000 nm 间的优化结果为 1320 nm ,在 8~11.5 μm 波段的平均透射率为 0.820,非常接近上述 GeC/GaP 厚度优化设计的平均透射率。这说明,对于宽波段增透膜系, GaP 薄膜参量对设计结果的偏离,可以通过调整 GeC 薄膜参量加以弥补,以达到最佳增透效果。从图 2 可以看出,所制备的 GeC/GaP/ZnS 膜系的透射光谱干涉条纹与所设计的相近,说明所获得的薄膜折射率及沉积速率与实际值接近,且镀膜工艺的重复性很好。

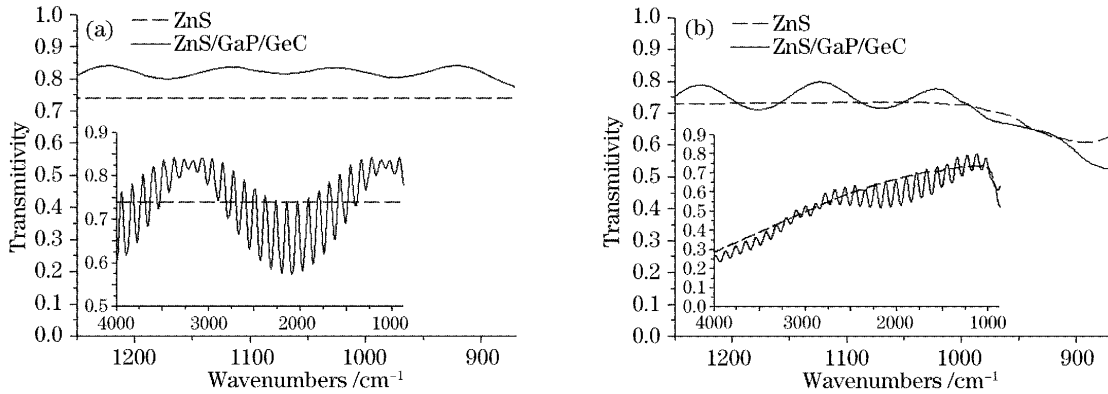


图 2 GaP/ZnS 系统上设计(a)和沉积(b)GeC 薄膜后的红外透射率曲线

Fig. 2 IR transmission spectra of the GaP/ZnS with GeC film designed (a) and deposited (b) on GaP

从图 2(b) 可得, 在 $8 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 波段, 未镀膜 ZnS 衬底的平均透射率为 0.707, 镀 GeC/GaP 双层膜后的平均透射率为 0.713, 透射率只增加 0.006, 几乎没有增透; 在 $8 \sim 10 \mu\text{m}$ 波段, 未镀膜 ZnS 衬底的平均透射率为 0.732, 镀 GeC-GaP 双层膜后的平均透射率为 0.754, 透射率增加 0.022。这说明由于衬底和薄膜都存在吸收、且 GaP 膜较厚, 使得透射率下降、干涉极小值处于未镀膜 ZnS 衬底透射率曲线的下方, 所以薄膜增透效果较小; 尤其当波长大于 $10 \mu\text{m}$ 时, 衬底的吸收急剧增大, 使得干涉极大值处于镀膜前透射率曲线的下方, 引起了透射光能量极大的损失。另外, 由于衬底和薄膜都存在色散、波长小于 $10 \mu\text{m}$ 时折射率变大, 因此图 2(b) 中干涉极大值和极小值间的间距比图 2(a) 中的大。图 3 是在 ZnS 衬底上镀 GeC/GaP 双层膜前后的透射率曲线, 其中 GaP 膜的厚度为 8026 nm, GeC 膜的厚度为 1160 nm。ZnS 镀膜前在 $8 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 波段的平均透射率为 0.629, 镀膜后的平均透射率为 0.675, 透射率增加 0.046, 有较好的增透效果。

由于所制备的 GaP 膜具有一定的吸收, 所以单

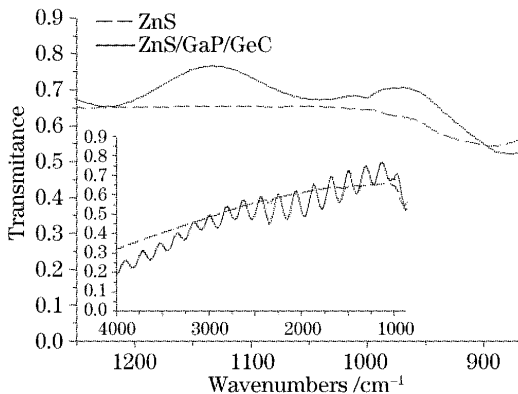


图 3 GeC/GaP/ZnS 及未镀膜 ZnS 衬底的红外透射率
Fig. 3 IR transmission spectra of GeC/GaP/ZnS and uncoated ZnS substrate

纯考虑 GeC/GaP 膜系的增透效果时 GaP 膜不宜制备得太厚, 以实现最大增透效果; 但当考虑到膜系的保护性能时, GaP 膜必须具有较大的厚度才能起到很好的保护作用。所以, 在此制备的 GaP 膜厚度比一般光学薄膜的大许多, 因此 GeC/GaP 膜系的增透效果未达到理想值。若要进一步提高透射率, 必须在 ZnS 的另一面设计和制备高效增透膜系。

5 结 论

用射频磁控溅射法和射频磁控反应溅射法在 ZnS 衬底上分别制备了 GaP 和 GeC 薄膜, 通过对其红外透射率曲线进行拟合, 得到了薄膜厚度及光学常数, 与实际值接近。GaP 膜的折射率与块体材料的相近, 在波长 $10 \mu\text{m}$ 处约为 2.9; GeC 膜的折射率较小, 在波长 $10 \mu\text{m}$ 处约为 1.78。用所得到的薄膜折射率在 ZnS 衬底上设计并制备出了 GeC/GaP 双层增透保护膜系。结果表明, 对于宽波段增透膜系, GaP 薄膜参量对设计结果的偏离可以通过调整 GeC 薄膜参量加以弥补, 以达到最佳增透效果; 制备的 GeC/GaP/ZnS 膜系的透射光谱干涉条纹与所设计的相近, 说明所获得的薄膜折射率及沉积速率与实际值接近, 且镀膜工艺的重复性很好; 当 GaP 膜厚较大时 GeC/GaP 膜系的增透效果较差, 当 GaP 膜厚较小时 GeC/GaP 膜系具有较好的增透效果。

参 考 文 献

- 1 Yu Huaizhi, Zheng Yuehua, Liu Jianping *et al.*. Infrared transmitting material ZnS[J]. *Laser & Infrared*, 1997, 27(6): 366~370 (in Chinese)
余怀之, 郑岳华, 刘建平 等. 红外透射材料 ZnS[J]. *激光与红外*, 1997, 27(6): 366~370
- 2 A. H. Lettington. Review of recent advances in infrared antireflection coatings[C]. *Proc. SPIE*, 1988, 915: 60~66

- 3 D. R. Gibson, E. M. Waddell, J. W. Kerr *et al.*. Ultradurable phosphide-based antireflection coatings for sand and rain erosion protection[C]. *Proc. SPIE*, 1992, **1760**: 178~200
- 4 D. R. Gibson, E. M. Waddell, K. L. Lewis. Advances in ultradurable phosphide-based broadband anti-reflection coatings for sand and rain erosion protection of infrared windows and domes[C]. *Proc. SPIE*, 1994, **2286**: 335~346
- 5 Li Yanping, Liu Zhengtang. Infrared transmission performance of gallium phosphide thin films deposited by RF magnetron sputtering[C]. *Materials Science Forum*, 2005, **475 ~ 479**: 3685~3688
- 6 Li Yanping, Liu Zhengtang, Cui Hu. Gallium phosphide protective infrared films on zinc sulphide deposited by RF-planar magnetron sputtering[C]. *Proc. SPIE*, 2004, **5774**: 192~195
- 7 J C Manificier, J Gasiot, J P Fillard. A simple method for the determination of the optical constant n , k , and the thickness of a weakly absorbing thin film[J]. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1976, **9**: 1002~1004
- 8 R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon[J]. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1983, **16**: 1214~1222
- 9 Jorge I. Cisneros. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data[J]. *Appl. Opt.*, 1998, **37(22)**: 5262~5270
- 10 John D. Dow, David Redfield. Toward a unified theory of Urbach's rules and exponential absorption edges[J]. *Phys. Rev. B*, 1972, **5(20)**: 594~610
- 11 D. Y. Smith, Mitio Inokuti, William Karstens. A generalized Cauchy dispersion formula and the refractivity of elemental semiconductors[J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, **13**: 3883~3893
- 12 Song Jianquan, Liu Zhengtang, Geng Dongsheng *et al.*. Design and application of antireflective and protective films software[J]. *Infrared Technology*, 2001, **23(2)**: 1~3 (in Chinese)
宋建全,刘正堂,耿东生等. 红外增透保护膜系软件设计及应用[J]. *红外技术*, 2001, **23(2)**:1~3