

文章编号: 0253-2239(2010)04-1201-04

硒化锌基底 2~16 μm 超宽带硬质红外增透膜的研制

潘永强 杭凌侠 梁海锋 田刚

(西安工业大学陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室, 陕西 西安 710032)

摘要 硒化锌材料具有较宽的透光区,使其在红外区有着广泛的应用,然而其作为基底,镀制超宽带增透膜却有相当大的难度,尤其是膜层强度问题。设计出了硒化锌基底上 2~16 μm 的多层超宽带增透膜,并采用离子束辅助沉积工艺在硒化锌基底上进行了多次实验,并对所使用的氟化钇(YF_3)和硒化锌膜料进行了分析,发现 YF_3 在 3400 和 1640 cm^{-1} 两个波数处的吸收峰。通过将低折射率层改为氟化钡和氟化钇的组合层后,在硒化锌基底上成功镀制出了多层宽带增透膜并采用脉冲电弧离子镀技术在多层薄膜的表面镀制了一定厚度的类金刚石(DLC)薄膜,增强了膜层的强度。最终使硒化锌基底上镀制的超宽带增透膜在 2~16 μm 范围内的平均透射比大于 93%,峰值透射比大于 97%,并且膜层的强度较好。

关键词 光学薄膜;超宽带增透膜;离子束辅助沉积;硒化锌;类金刚石薄膜

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103004.1201

UltraBroad Band and Hard Infrared Antireflection Coatings on ZnSe for 2~16 μm

Pan Yongqiang Hang Lingxia Liang Haifeng Tian Gang

(Shaanxi Province Thin Film Technology and Optical Test Open Key Laboratory, Xi'an Technological University, Xi'an, Shaanxi 710032, China)

Abstract Zinc selenide (ZnSe) is widely used for infrared (IR) optical systems because of its wideband transmission region. However as a substrate, it is very difficult to deposit ultrabroad band multilayer antireflection (MLAR) coatings in IR region, especially for the durability. 2~16 μm ultrabroad band MLAR coatings on ZnSe are designed and produced many times by ion beam assisted electron-beam deposition. The absorption rate of YF_3 at 3400 and 1640 cm^{-1} is found by deposition single ZnSe and YF_3 films on Ge substrate. Finally, 2~16 μm ultrabroad band MLAR coatings are deposited by using BaF_2 and YF_3 as the low-index materials. DLC films are deposited on external MLAR coatings by pulsed vacuum arc ion deposition. The measured results show that the average transmittance is greater than 93%, the peak transmittance is higher than 97% and the durability, stability are both advanced.

Key words optical thin films; ultrabroad band infrared antireflection coatings; ion beam assisted deposition (IBAD); zinc selenide (ZnSe); diamond-like carbon (DLC) film

1 引 言

在红外光学系统中,绝大多数红外光学元件都必须镀增透膜来降低表面反射损失,提高红外成像系统的成像质量。随着现代光学系统的发展,对应用于红外区域的波段范围的要求也越来越宽,然而适合于镀制红外增透膜的薄膜材料大都比较松软且易吸潮。这就使得具有高透射率、宽光谱覆盖范

围、可靠性好以及膜层硬度满足要求的超宽带硬质红外增透膜的研制成为许多设计红外光学系统的一个关键部分^[1]。

目前,国内外有关红外增透膜的研究主要包括两个方面:其一是对红外增透膜的膜系设计优化方面的专门研究^[2~6],且大都集中在某一个和某几个红外波段,如 3~5 μm 或 8~12 μm 等^[7,8];对于以

收稿日期: 2009-04-29; 收到修改稿日期: 2009-06-02

基金项目: 国家自然科学基金(60878032)资助课题。

作者简介: 潘永强(1974—),男,博士,副教授,主要从事光学薄膜工艺和测试方面的研究。E-mail: pyq_867@163.com

硫化锌、硒化锌等作为基底材料工作于宽带范围的红外增透膜的研究还很少,特别是应用于2~16 μm 如此宽波段范围内的研究未见有报道,而该波段恰恰是航天航空遥感中信息量比较集中的一个波段,也是许多红外光学仪器,如红外光谱仪中必须使用的波段。其二是对红外光学膜料以及工艺方面的专门研究^[9,10],如红外光学薄膜材料有采用锗(Ge)、硫化锌(ZnS)、硒化锌(ZnSe)、氟化铯(SrF_2)、氟化钡(BaF_2)、氟化钙(CaF_2)和氟化钇(YF_3)等,国外也有报道采用氟化钍(ThF_4)作为低折射率膜料^[11],但氟化钍具有放射性和一定的毒性,许多国家已禁止使用^[12]。而氟化铯、氟化钡和氟化钙等膜料较松软且易吸潮,镀出的膜层强度差。

本文所研制的超宽带红外增透膜的波段为2~16 μm ,要求其平均透射率大于92%,基底是硒化锌。其难点主要体现在三个方面:一是增透膜的带宽要求特别宽;二是膜层的牢固度,要求薄膜不开裂、不起皱、不脱膜;三是对膜层的强度的要求,要求膜层能够工作在恶劣环境中且表面不易被划伤。为了满足上述要求,在膜系设计中,采用了多层膜结构,并利用 Refinement 的计算机辅助设计方法进行了优化。薄膜镀制中,在传统热蒸发技术中采用离子束辅助沉积技术。用具有一定能量的荷能离子轰击沉积中的薄膜,来改善薄膜的性能。由于外来离子对凝聚中的粒子的动量传递,使得凝聚粒子移动性增加,从而通过改善膜层的柱状结构,使膜层更加致密,来提高膜层的稳定性^[12]。此外,为了提高膜层的硬度,采用脉冲电弧离子镀技术在膜层的最外层表面沉积了厚度约为100 nm的类金刚石(DLC)薄膜做为多层增透膜的保护层,以提高膜层的硬度和抗恶劣环境的能力^[13]。

2 膜料选择和膜系设计

应用于红外波段的光学膜料,必须保证在应用波段具有良好的透射率、合适的折射率、良好的机械强度和硬度以及稳定的化学特性。对于高折射率膜料可采用吸收较小的硒化锌膜料。对于红外波段低折射率膜料的选择成为制备高质量红外薄膜的关键技术之一,氟化铯、氟化钡和氟化钙等镀制的膜层松软且易吸潮;氟化钇(YF_3)有较大的应力常常会使膜层龟裂,因此在膜系设计中采用了多层膜结构,并将氟化钇膜料选为低折射率膜料。

对于多层膜,它的特征矩阵为^[14]

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{j=1}^k \begin{bmatrix} \cos \delta_j & i \sin \delta_j / \eta_j \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_j + 1 \end{bmatrix}. \quad (1)$$

式中

$$\delta_j = 2\pi N_j d_j \cos \theta_j / \lambda, \eta_j = \begin{cases} N_j / \cos \theta_j & (\text{p-polarized}) \\ N_j \cos \theta_j & (\text{s-polarized}) \end{cases}, \quad (2)$$

式中 δ_j 表示波长为 λ 的光束在第 j 层薄膜中单向传播的相位厚度, N_j 为第 j 层薄膜的复折射率, d_j 为第 j 层薄膜的物理厚度, θ_j 表示光束在第 j 层膜内的传播方向与界面法向方向的夹角, η_j 为第 j 层的有效导纳。那么,该 k 层膜的透射率可表示为

$$T = \frac{4\eta_0 \eta_{k+1}}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*}. \quad (3)$$

(1)式是光学薄膜的理论基础,从该式可以得出一个给定膜系的全部光学特性。在增透膜的设计中,如果某层膜所要求的折射率用单层膜无法现实,可用一个三层对称膜系来代替,并使对称膜系的总光学厚度与所要求的单层膜相近。

在薄膜设计中,根据膜层材料的色散关系,采用 Optilayer 膜系设计软件,在给定膜层材料折射率的情况下,对膜层的厚度以及膜层的层数进行优化,优化后的结果中有5层膜、7层膜甚至9层膜结构都能够满足光学要求,结合实验的具体情况选择一个光学特性满足要求,而且从膜层厚度监控以及膜层镀制的连续可行性和工艺重复性等方面综合考虑都满足要求的膜系结果,最终选择的膜系为7层膜结构的膜系: S|L3H2L2H3LH8L|A,其中L为氟化钇、H为硒化锌。为了在膜层厚度监控中使用短波控制长波的监控方法,所采用的设计波长和监控波长都为 $\lambda = 600 \text{ nm}$ 。经过优化后,理论设计的 ZnSe 基底(S)上超宽带增透膜的透射率光谱曲线如图1所示。

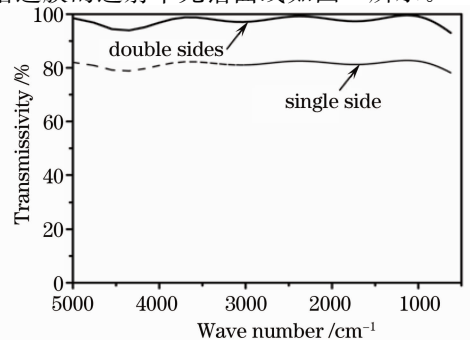


图1 ZnSe 基底上2~16 μm 增透膜理论透射率曲线

Fig. 1 Theoretical antireflection film curve for

2~16 μm on ZnSe

3 薄膜制备工艺及相关分析

薄膜制备是在安装了自行研制的宽束冷阴极离子源的南光机械厂生产的 ZZS700—1/G 箱式光学镀膜机上进行的。镀前用 800 eV 左右的 Ar⁺ 离子束对 ZnSe 基底进行约 5 min 的轰击,然后采用离子束进行辅助沉积。硒化锌采用钨舟电阻加热蒸发,氟化钇采用电子束蒸发。镀后再采用离子束对样片进行 10 min 左右的轰击和一定时间的高温退火处理。由于膜系的中心波长较长,在膜系控制中采用了透射式短波控制长波的方法,为了进一步提高膜层的监控精度,在短波控制长波的方法中,考虑到膜料的色散效应提出了光学厚度等效代换。在整个镀膜过程中基底的温度控制在 200±5 °C,本底气压低于 4.0×10⁻³ Pa,充入氩气后的工作真空度控制在 9×10⁻³ Pa 左右。实验证明在膜层制备过程中,本底气压越低,膜层的沉积速率越低,膜层性能越好。硒化锌薄膜的沉积速率应控制在 0.2 nm/s 左右,氟化钇膜层的沉积速率为 0.8 nm/s。在镀制第一层低折射率的氟化钇膜层时,为了便于膜层监控和提高膜层的牢固度,首先在基底上镀制一层硒化锌膜层。经过多次实验后发现,镀制的红外超宽带增透膜存在以下两个问题:1)有的样片的膜层会出现膜层龟裂和脱落的现象,分析其原因,主要是由于膜层最外层的氟化钇膜层较厚所致;2)在所镀制的膜层的透射率光谱曲线的测试结果中发现,在波数为 3400 cm⁻¹ (波长约为 2.94 μm)附近会出现一个较大的吸收峰,在波数为 1640 cm⁻¹ (波长约为 6.10 μm)附近也会出现一个较小的吸收峰,其测试结果如图 2 所示。其中 3 条光谱曲线分别是 ZnSe 基底、ZnSe 基底单面和双面镀制增透膜后的实测光谱曲线。从图 2 中的实测光谱曲线和图 1 中的理论光谱曲线的比较可以看出,实测光谱曲线和理论光谱曲线的峰谷值的位置一致,实测的透射率略低于理论设计的透射率,其次就是在实测的光谱透射率曲线中出现了上述的两个吸收峰。为了搞清楚这两个吸收峰的来源,采用相同的沉积工艺在锗(Ge)基底上分别沉积了单层的硒化锌薄膜和氟化钇薄膜,其测试的光谱曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出,上述膜层的两个吸收峰都是由于氟化钇薄膜的吸收所致。为了减小或避免红外增透膜在这两个位置处的吸收,同时进一步避免增透膜最外层氟化钇所产生的较大应力而引起的膜层龟裂现象。将膜系中第一层和第三层的氟化钇完全改用了氟化钡膜料,将最外层的氟化钇分成两层来镀,其中前 5 个极

值采用膜料为氟化钡,后 3 个极值采用的膜料仍为氟化钇,实验测试结果如图 4 所示。实验证明,这样既可以降低膜层在以上两个位置的吸收,提高膜层的透射率,还可以继续保证膜层的强度满足要求。

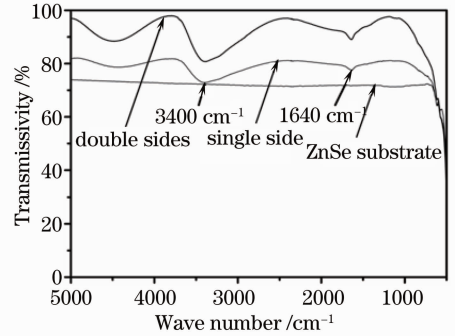


图 2 硒化锌基底上 2~16 μm 增透膜实测透射率曲线
Fig. 2 Measured transmissivity curve for 2~16 μm on ZnSe

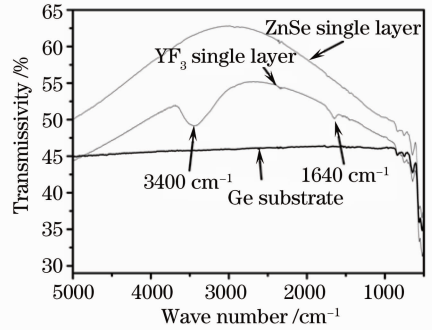


图 3 锗基底上单层 ZnSe 和 YF₃ 薄膜透射率曲线
Fig. 3 Measured transmittance curve for ZnSe and YF₃ on Ge

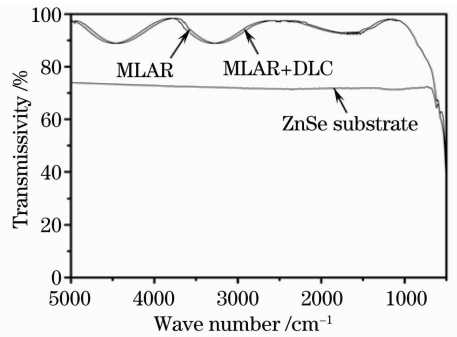


图 4 改进后硒化锌基底上 2~16 μm 增透膜实测透射率曲线
Fig. 4 Measured transmissivity curve for 2~16 μm antireflection film on ZnSe after improving

最后,采用脉冲电弧离子镀技术,在靶基距为 290 mm,脉冲频率为 3 Hz,主回路电压为 200 V,起弧电压为 450 V 的沉积工艺条件下,在镀制的多层红外超宽带增透膜(MLAR)的表面加镀了厚度为

100 nm 的 DLC 薄膜。

4 测试结果

1) 光学性能测试:文中红外透射率的测试均采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 SpectrumX 型傅里叶变换红外光谱仪,其基本性能指标是:光谱范围为 $380\sim 10000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 0.2 cm^{-1} 。图 4 所示为在硒化锌基底上双面沉积的多层超宽带红外增透膜(MLAR)以及两个面都加镀了 100nm 的 DLC 薄膜后(MLAR+DLC)的实测光谱透射率曲线。其峰值透射率均大于 97%,在 $2\sim 16\text{ }\mu\text{m}$ ($625\sim 5000\text{ cm}^{-1}$)波段范围内平均透射比大于 93%,而且,加镀了 DLC 薄膜后并没有降低膜层的透射比,仅是光谱曲线发生了微小的长移。

2) 高低温实验:无包装情况下,将镀膜样片放入辽宁试验设备厂制造的 Y7080 高低温试验箱中,此高低温试验箱的升温 and 降温速度均小于 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,在 $(-40\pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$ 低温中保持 6 h;在 $(50\pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$ 高温中保持 6 h,膜层均无起皱、龟裂、脱落等现象。

3) 机械强度实验:用手持式擦拭具,在橡皮摩擦头外裹两层干燥脱脂纱布保持 4.9 N(500 g)压力下顺着同一轨迹对膜层进行摩擦,往返 25 周期后,膜层表面无损伤。

4) 附着性实验:用 2 cm 宽的剥离强度不小于 $2.94\text{ N}/\text{cm}^2$ 的胶带纸粘牢在膜层表面,把胶带纸从垂直于样片表面的方向迅速拉起后,膜层无脱落,无损伤。

5) 湿度实验:在 $(48\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$, $96\%\pm 1\%$ 的相对湿度中经历 24 h,膜层外观无变化。

5 结 论

采用 Optilayer 膜系设计软件并结合实际的膜层监控以及膜层镀制中的连续可行性和工艺的重复性设计出了硒化锌基底上 $2\sim 16\text{ }\mu\text{m}$ 的超宽带增透膜。采用离子束辅助沉积技术,通过膜料的合理选择和组合,既有效降低了氟化钇膜层引起的吸收峰,又保证了膜层的硬度,避免了单纯使用氟化钇造成的膜层应力较大的问题。通过进一步在多层宽带增透膜表面沉积 DLC 薄膜的方法进一步提高了膜层的强度和抗恶劣环境的能力。

参 考 文 献

- Li Daqi, Liu Dingquan, Zhang Fengshan. Design and fabrication of $6.4\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ broadband antireflection coatings[J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2006, **25**(2): 135~137
李大琪,刘定权,张凤山. $6.4\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 宽带增透膜的设计与制作[J]. 红外与毫米波学报, 2006, **25**(2): 135~137
- Yu Tianyan, Zhu Furong, Liu Dingquan *et al.*. Designed and deposition of broadband IR antireflection coatings on ZnS lenses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(2): 270~273
于天燕,朱福荣,刘定权等. 硫化锌透镜中波长红外宽带增透膜的研制[J]. 光学学报, 2005, **25**(2): 270~273
- C. L. Nagendra, G. K. M. Thutupalli. Design of three-layer antireflection coatings: a generalized approach[J]. *Appl. Opt.*, 1988, **27**(11): 2320~2333
- A. Premoli, M. L. Rastello. Minimax refining of wideband antireflection coatings for wide angular incidence [J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(10): 2018~2024
- R. R. Phillips, V. Haynes, D. A. Naylor *et al.*. Simple method for antireflection coating ZnSe in the $20\text{ }\mu\text{m}$ wavelength range[J]. *Appl. Opt.*, 2008, **47**(7): 870~873
- Wang Wenliang, Xiong Shengming. Multiobjective optimization approach of optical thin film design [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(10): 2026~2030
王文梁,熊胜明. 光学薄膜自动设计的多目标优化方法[J]. 光学学报, 2008, **28**(10): 2026~2030
- A. Ghosh, P. Kant, P. K. Bandyopadhyay *et al.*. Antireflection coating on germanium for dual channel ($3\sim 5$ and $7.5\sim 10.6\text{ }\mu\text{m}$) thermal imagers [J]. *Infrared Phy. & Technol.*, 1999, **40**(1): 49~53
- Pan Yongqiang, Zhu chang, Hang Lingxia *et al.*. Double waveband ($3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ and $8\sim 12\text{ }\mu\text{m}$) high performance infrared anti-reflection coatings on germanium substrate [J]. *Laser & Infrared*, 2004, **34**(5): 372~374
潘永强,朱 昌,杭凌侠等. 锗基底 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 和 $8\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ 双波段红外增透膜研究[J]. 激光与红外, 2004, **34**(5): 372~374
- P. J. Martin, R. P. Netterfield. Optical thin films produced by ion based techniques [J]. *Progress in Optics*, 1989, **23**: 113~182
- F. Lemarquis, G. Marchand, C. Amra *et al.*. Design and manufacture of low-absorption ZnS-YF₃ antireflection coatings in the $3.5\sim 16\text{ }\mu\text{m}$ spectral range [J]. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(19): 4239~4244
- A. Ghosh, P. K. Bandyopadhyay. Broad band antireflection coating on silicon from 1.5 to $6\text{ }\mu\text{m}$ spectral band [J]. *Infrared Phys. & Technol.*, 2005, **46**(5): 408~411
- Pan Yongqiang, Zhu Chang. High performance infrared antireflection films on ZnSe substrate for $8\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2005, **34**(4): 394~396
潘永强,朱 昌. 硒化锌基底 $8\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ 高性能增透膜的研究 [J]. 红外与激光工程, 2005, **34**(4): 394~396
- Zhang Deheng, Xu Zhaofang, Li Boxun. Study on optical property of DLC/Ag/ DLC multilayer films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(10): 2031~2035
张德恒,徐照方,李伯勋. DLC/Ag/DLC 复合多层薄膜光学性能 [J]. 光学学报, 2008, **28**(10): 2031~2035
- Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu *et al.*. Modern Optical Thin Film Technology [M]. Zhejiang: Zhejiang University Press, 2006. 20~27
唐晋发,顾培夫,刘 旭等. 现代光学薄膜技术 [M]. 浙江: 浙江大学出版社, 2006. 20~27