

doi: 10.3788/gzxb20164510.1031001

二阶关联成像系统宽光谱吸收膜研制

付秀华,熊仕富,刘冬梅,张静,程慧婷

(长春理工大学 光电工程学院, 长春 130022)

摘 要:为满足关联成像系统抑制背景的需求,选用 Al、Cr 和 SiO₂ 作为镀膜材料,依据薄膜吸收理论,结合膜系设计软件设计了宽光谱吸收膜,并采用真空沉积技术获得了该薄膜样品.通过真空阶梯式退火,减小了膜层内应力,解决了薄膜牢固度问题;采用交互式分析对测试结果逆向反演,通过优化工艺参量,使膜系中敏感薄层厚度得以精准控制,并减小了膜厚控制误差.制备的吸收膜在 400~1 100 nm 波段平均吸收率达到 99.1%,满足系统使用要求.

关键词:薄膜; 关联成像; 阶梯式退火; 逆向反演; 内应力; 吸收膜

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)10-1031001-6

Study and Fabrication Broad Spectral Absorbing Film in Second-order Correlated Imaging System

FU Xiu-hua, XIONG Shi-fu, LIU Dong-mei, ZHANG Jing, CHENG Hui-ting

(Department of Optics and Electric Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: According to the demand for inhibiting background of the correlation system, Al, Cr and SiO₂ were choosed as the coating materials. Based on the absorption theory, a broad spectrum absorbing film was designed by combining with the film design software, and by using the vacuum deposition technology, the film samples were prepared. The internal stress of the film was reduced by stepped vacuum annealing, and the problem of film adhesion was solved. Using the interactive analysis and reverse inversion methods to analyze the testing results, the thickness of sensitive thin layers was controlled precisely by optimizing the process parameters, as a result, and the thickness control error was reduced. The average absorptivity of prepared absorbing film is 99.1% at the band of 400~1 100 nm, which meets the requirements of the system.

Key words: Thin film; Correlated imaging; Stepped vacuum annealing; Reverse inversion; Internal stress; Absorbing film

OCIS Codes: 310.1860; 310.3915; 310.6188; 300.1030

0 引言

关联成像亦称鬼成像,其成像具有非定域性,在军事和遥感领域有着良好的应用前景^[1-2].二阶关联成像与传统成像系统不同,该系统中包括信号光路和参考光路,其中信号光路经过待测物体,由桶探测器收集信息,参考光路由具有空间分辨率的点探测器收集信息,通过两支光路的符合测量,能够在没有物体的参考光路中获得物体清晰的像^[3].宽光谱吸收滤镜作为二阶

关联成像系统中的核心元件之一,利用薄膜技术改善其性能,对提高系统的成像质量具有重要意义.

随着光学薄膜的快速发展,吸收膜在太阳能转换、隐身技术以及热传感技术等领域发挥着越来越重要的作用^[4-5].近年来,国内外对吸收膜材料的研究向多层化、梯度化发展^[6],制备工艺也由简单的喷涂、金属氧化物处理、化学转换、电化学沉积等发展到磁控溅射和真空蒸镀等制备方法. Yin 等^[7]用阴极电弧蒸发法制备出 Al-AlN 薄膜和 a-C:H-SS 薄膜; Barshilia H. C. 等^[8]

基金项目:吉林省重大科技攻关专项(No. 20140203002GX)资助

第一作者:付秀华(1963-),女,教授,博士,主要研究方向为光学薄膜和现代光学加工技术. Email: ggoptics@126.com

通讯作者:熊仕富(1988-),男,博士研究生,主要研究方向为现代光学薄膜技术. Email: xsf_optics@126.com

收稿日期:2016-04-14;录用日期:2016-06-13

<http://www.photon.ac.cn>

通过光学软件模拟,利用磁控溅射技术制备出了 Ti-AlN 薄膜;McMahon 等^[9]在铝基底上蒸发 PbS 制备出太阳能吸收薄膜;2011 年,魏其睿等^[10]采用磁控溅射法制备了 Mo-SiO₂ 太阳能选择性吸收膜。

金属 Cr 膜大多是采用磁控溅射的方法来制备,并通过控制充氧量而得到 Cr 的氧化物(Cr_xO_y),从而制备相应参量的吸收膜,但由于充氧量的不稳定导致生成薄膜的成分不同.磁控溅射法制备的薄膜性能较好,然而其存在成本较高、靶材易老化中毒等缺点.直接热蒸发具有沉积速率高、材料互无污染的特点,因此本文采用直接热蒸发的方法沉积铬膜来制备吸收膜。

1 材料选取

根据二阶关联成像系统^[11-12]中光路的特点,光线将垂直入射到吸收膜表面,其技术参量如表 1。

表 1 吸收膜的技术参量

Table 1 Technical parameter of absorbing film

Parameter	Specification
Substrate	K9
Spectrum range/nm	400~1 100
Incident angle/(°)	0
Absorption/%	≥99

根据理论模拟分析可知,当镀单层 Cr 膜时,400~1 100 nm 波段平均吸收率最高达到 35.33%,其反射率为 64.64%,为了减少反射损失,进而提高薄膜吸收率,在 Cr 膜表面加入减反射膜.设计发现,减反射层和吸收层叠加到十多层才能满足要求,且 Cr 膜厚度差异很大,对设备的稳定性和控制准确度要求很高,制备难度增加.经过分析和理论验证,在基底表面镀一层高反膜,可以将光能反射回吸收层,进行再吸收,可有效减少膜层厚度,提高吸收率.结构示意图如图 1。

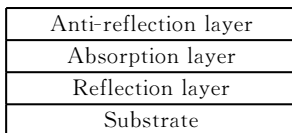


图 1 吸收膜结构

Fig. 1 Structure diagram of absorbing film

金属反射膜常用的有铝(Al)、银(Ag)、金(Au)等,Au 膜在可见光反射率低;Ag 膜在可见光和红外有很高的反射率,但与玻璃的粘附性差;而 Al 膜是从紫外到红外都具有较高的反射率,与玻璃基底结合良好^[13].因而,选择 Al 作为高反射层. SiO₂ 作为低折射率氧化物材料,在 0.18~8 μm 有良好的透光性,耐磨抗腐蚀,能对薄膜起到很好的保护作用,所以选定 SiO₂ 为减反射层。

2 膜系设计

2.1 吸收基础理论

透明基底上单层吸收膜(光学常量为 $n-ik$)的振

幅反射系数和振幅透射系数可表示为

$$r = \frac{r_1 + r_2 \cdot e^{-2i\delta}}{1 + r_1 r_2 \cdot e^{-2i\delta}}, t = \frac{t_1 t_2 \cdot e^{-i\delta}}{1 + r_1 r_2 \cdot e^{-2i\delta}} \quad (1)$$

式中, t_1 、 r_1 和 t_2 、 r_2 分别是空气/薄膜界面和薄膜/基板界面的振幅透、反射系数, δ 是相位厚度,垂直入射时, $\delta = 2\pi(n-ik)d/\lambda$,其中 d 为薄膜的几何厚度。

单层薄膜的反射率和透过率分别为 $R = |r|^2$, $T = \frac{n_s}{n_0} |t|^2$, n_0 、 n_s 分别是空气、基板的折射率.假定薄膜的吸收严重时,膜层中不存在干涉效应^[9],即 $|r_2 \cdot e^{-2i\delta}| \ll |r_1|$,因此 R 仅由空气/薄膜界面产生,于是 $R = |r_1|^2$.类似地,透射率 T 由式(2)决定,即

$$T = \frac{n_s}{n_0} |t_1 t_2 \cdot e^{-i\delta}|^2 \quad (2)$$

由 $T+R+A=1$,可知吸收率为

$$A = 1 - |r_1|^2 - \frac{n_s}{n_0} |t_1 t_2 \cdot e^{-i\delta}|^2 \quad (3)$$

根据菲涅尔定律, r_1 、 t_1 、 t_2 的值为

$$\begin{cases} r_1 = \frac{n_0 - (n-ik)}{n_0 + (n-ik)} \\ t_1 = \frac{2n_0}{n_0 + n-ik} \\ t_2 = \frac{2(n-ik)}{n-ik+n_s} \end{cases} \quad (4)$$

将式(4)代入式(3)中得到

$$A = 1 - \left[\frac{n_0 - (n-ik)}{n_0 + (n-ik)} \right] \left[\frac{n_0 - (n-ik)}{n_0 + (n-ik)} \right]^* - e^{-2i\delta} \cdot \frac{n_s}{n_0} \left(\frac{2n_0}{n_0 + n-ik} \right) \left(\frac{2n_0}{n_0 + n-ik} \right)^* \left[\frac{2(n-ik)}{n-ik+n_s} \right] \cdot \left[\frac{2(n-ik)}{n-ik+n_s} \right]^2 \quad (5)$$

将式(5)化简后得到

$$A = \frac{4nm_0 [(n+n_s)^2 + k^2] - 16n_0 n_s \cdot e^{-2i\delta} (n^2 + k^2)}{[(n_0 + n)^2 + k^2] [(n+n_s)^2 + k^2]} \quad (6)$$

当透过率 $T=0$ 时,吸收率为

$$A = \frac{4nm_0}{(n_0 + n)^2 + k^2} \quad (7)$$

对于多层膜,当膜层数为 $k(k=1,2,3,\dots)$ 时,膜系与基底组合的特征矩阵为

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{j=1}^k \begin{bmatrix} \cos \delta_j & i \sin \delta_j \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ -\eta_s \end{bmatrix} \quad (8)$$

式中,第 j 层膜材料的光学导纳 $\eta_j = n_j - ik_j$,位相厚度为

$$\sigma_j = \frac{2\pi}{\lambda} (n_j - ik_j) d_j \cos \theta_j \quad (9)$$

膜系与基底的组合导纳为

$$Y = \frac{C}{B} \quad (10)$$

膜系的反射率为

$$R = \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right) \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right)^* \quad (11)$$

透过率为

$$T = \frac{4\eta_0\eta_s}{B^2(\eta_0 + Y)(\eta_0 + Y)^*} \quad (12)$$

因而,吸收率为

$$A = 1 - \frac{\left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right) \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right)^* - \frac{4\eta_0\eta_s}{B^2(\eta_0 + Y)(\eta_0 + Y)^*}}{1} \quad (13)$$

依据上述理论可以计算吸收膜的吸收率,基于此原理,并在其基础上演化,可设计一定波段范围内的吸收膜。

2.2 吸收膜的设计

通过实验得到的 Al 和 Cr 所需波段的光学常量与 NASA/Goddard Space Flight Center 相关材料的手册中提供的光学常量^[14]基本一致。在此基础上,利用膜系软件 TFCalc 设计吸收膜,当吸收层为 Cr 时,其基础膜系结构为 Sub | MNL | Air,其中 M 代表 Al 膜,N 代表 Cr 膜,L 代表 SiO₂ 膜,Sub 表示 K9 基片,Air 表示空气。在膜系软件 TFCalc 中使用变尺度法^[15]进行优化,得到三层膜系为:Sub | MN 0.8137L | Air,其 400~1 100 nm 平均吸收率为 53.63%,显然不满足要求。

因此考虑用一个吸收膜堆来替代 Cr 膜,即添加由 Cr 膜和 SiO₂ 膜组成的膜堆,基础膜系有两种结构为 Sub | M (NL)^s | Air 和 Sub | M (LN)^sL | Air,其中 S 为周期数。如图 2,当总层数分别为 4 层、5 层、6 层、7 层时,吸收率分别为 98.73%、99.18%、99.09%、99.46%。

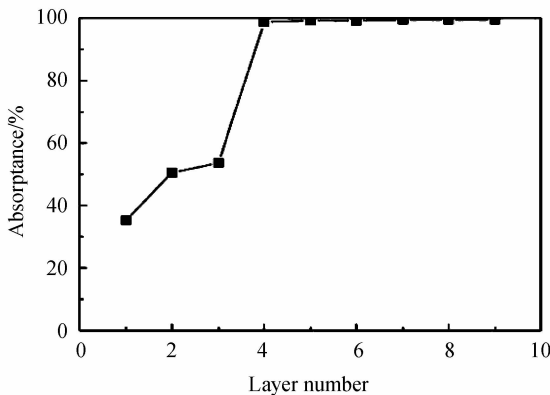


图 2 吸收率随薄膜层数变化曲线

Fig. 2 Change curve of absorptivity with the layer number of film

从图 2 可以看到,膜系的吸收率基本是随着层数的增加而增加,当膜层增加到 7 层后吸收率保持不变。考虑沉积设备的控制稳定性,选定 5 层膜进行实验,膜系为 Sub | t₁M t₂N t₃L t₄N t₅L | Air,其中 t_i(i=1,2,

...,5) 为厚度系数,每层物理厚度分别为:80 nm, 18.8 nm,96.8 nm,5.8 nm,87.6 nm,理论吸收率曲线如图 3。

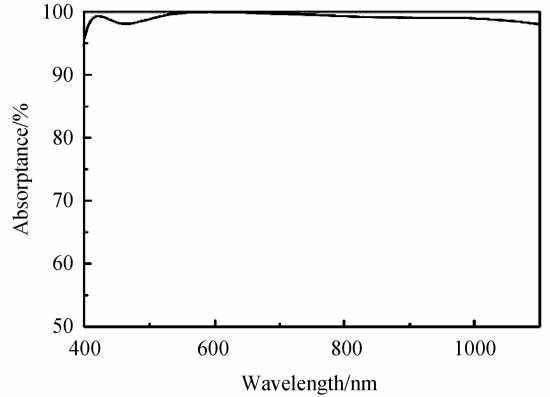


图 3 五层膜理论吸收曲线

Fig. 3 Theory absorption curve of five layers film

3 薄膜制备

吸收膜是在 OPCO-900 真空镀膜机上制备完成的,该设备配有一对阻蒸、双“e 型”电子枪、考夫曼离子源、双探头及 SQC-310 膜厚控制仪。实验采用电阻加热法蒸镀 Al,用电子束加热法蒸镀 Cr 以及 SiO₂,蒸发材料 Al 丝和 Cr 粒纯度为 99.999%。将超声波清洗过的基片放在工件架上,开始抽真空。当真空度达到 2.5×10⁻³ Pa 时,打开离子源轰击基片 15 min,沉积工艺参量如表 2。其中 Mastertooling 是 IC/5 膜厚控制系统中的一个参量,它数值上等于实际厚度与显示厚度之比。

表 2 工艺参量表

Table 2 Technological parameters

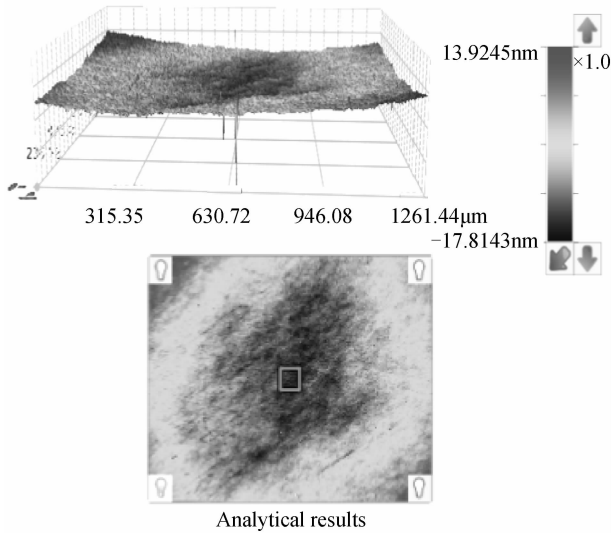
Material	Deposition rate/(nm · s ⁻¹)	Vacuum/Pa	Mastertooling/%
Al	1.0		62.5
Cr	0.25	2.5×10 ⁻³	83.4
SiO ₂	0.7		103.6

4 测试结果及分析

4.1 牢固度测试

采用黏性强度大于 3 N/cm² 的 3M 胶带垂直黏拉膜面 15 次,出现了轻微的脱膜现象。用 Contour GT 光学轮廓测试仪测量样片的表面微观结构,如图 4。

从图中可以看出,测试样品呈现内凹形状,吸收膜的残余应力表现为张应力趋势。根据所查资料可知,薄膜残余应力当中的本征应力是膜内存在的各种缺陷引起的,而且这些缺陷大多是非平衡缺陷,有自行消失的倾向^[16]。因此,可以通过外界给以活化能来让这些非平衡缺陷减少乃至消失,从而达到降低薄膜内应力的目的。故将样片直接在真空室采用阶梯式退火处理,即



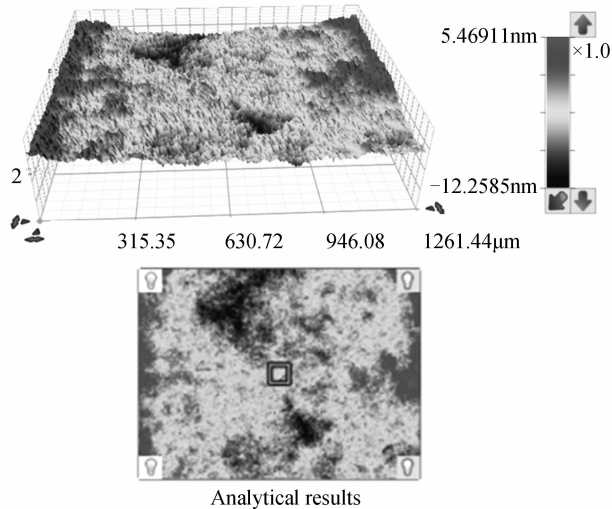
Analytical results

Label	Value
Average/nm	0
Data points	307191.008
Percent data points/%	100
R_a /nm	1.117
R_p /nm	13.925
R_v /nm	1.395
R_x /nm	31.739
R_y /nm	-17.814

图4 吸收膜表面微观结构

Fig. 4 Surface micro-structure of absorbing film

将温度设定为 100℃, 200℃ 和 300℃, 当温度达到设定温度后, 分别稳定 1h 再将设定温度增大, 最后在 300℃ 温度 1h 后关掉烘烤, 使样片温度逐渐降至室温后取出. 将其用胶带重复粘拉 25 次, 未见到脱膜现象, 测得的表面微观结构如图 5. 对比图 4 和图 5 可以发现, 经过真空退火处理的薄内凹的程度有所减小, 说明薄膜的内应力经过退火处理后有一定程度的改善, 且薄膜表面轮廓均方根偏差 R_q 由 1.395 nm 降为 0.938 nm, 膜层牢固度更好.



Analytical results

Label	Value
Average/nm	0
Data points	307200
Percent data points/%	100
R_a /nm	0.741
R_p /nm	5.469
R_v /nm	0.938
R_x /nm	17.728
R_y /nm	-12.258

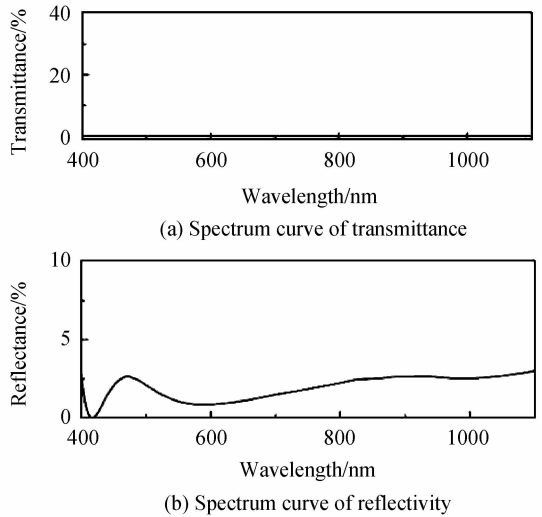
图5 退火处理后薄膜表面微观结构

Fig. 5 After annealed, surface micro-structure of the absorbing film

4.2 光谱测试

由岛津 UV-3150 分光光度计测试样片的光谱曲线, 如图 6.

由图 6 可以看出, 此时吸收膜在波段 400~1100 nm 透过率接近 0, 而其平均反射率为 $R=1.9\%$, 则吸收率 $A \approx 98.1\%$, 与理论设计存在较大差异. 用膜系设计软件的交互式分析 (Interactive analysis) 功能对测试结果逆向反演, 并对膜系中各膜层的敏感度 (Layer sensitivity) 进行分析, 如图 7.



(a) Spectrum curve of transmittance

(b) Spectrum curve of reflectivity

图6 吸收膜光谱测试曲线

Fig. 6 Measured spectrum curve of absorbing film

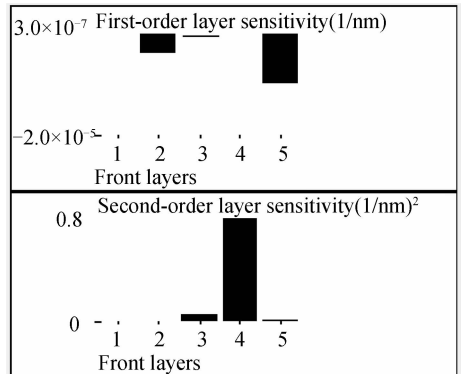


图7 吸收膜的膜层敏感度

Fig. 7 Layer sensitivity of absorbing film

由图7可知,第1和第2层的敏感度极低,对膜系基本没有影响,第3和第5层的敏感度稍高,这两层均为SiO₂材料,实验测试厚度误差对光谱影响很小,第4层的敏感度较高,对光谱有较大的影响.通过逆向反演发现这是由第4层膜厚控制误差较大导致的,结合膜系和膜层敏感度分析,导致光谱曲线变坏的原因为第4层是薄层,只有5.8 nm,很小的厚度误差导致光谱曲线变差.进一步分析发现,此层厚度误差不超过0.3 nm,否则无法满足技术参量($A \geq 99\%$)要求,如图8.

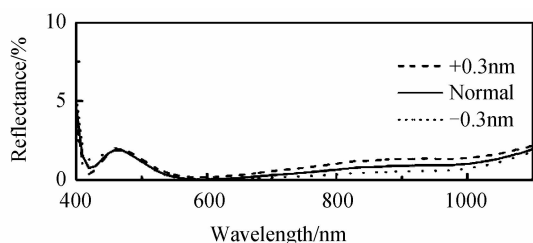


图8 第4层膜厚误差对光谱曲线的影响

Fig. 8 The spectrum curve influence of thickness error on the fourth layer

为了提高Cr层的厚度控制准确度,在镀制第4层时,材料沉积速率由0.25 nm/s降为0.15 nm/s,得到的光谱反射曲线如图9.

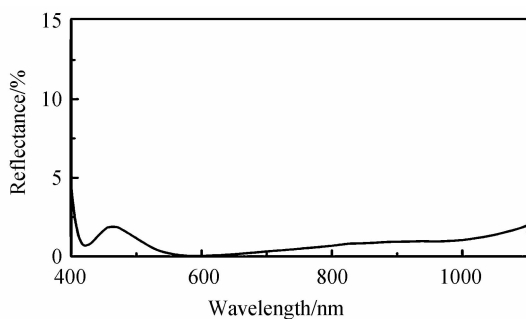


图9 调整工艺后吸收膜实测曲线

Fig. 9 Measured spectrum curve of the absorbing film after adjusting the process

该吸收膜在400~1 100 nm波段平均反射率 $R \approx 0.9\%$,吸收率约为99.1%,满足设计要求,最终研制的吸收膜实物如图10.



图10 宽光谱吸收膜实物

Fig. 10 Physical figure of wide spectral absorbing film

5 结论

本文依据光学薄膜基础理论和吸收膜技术参量要求,选择Al、Cr和SiO₂作为镀膜材料,并结合膜系设计软件完成了400~1 100 nm波段吸收膜的设计.采用真空阶梯式退火,解决了薄膜的膜层牢固度问题;根据测试的光谱曲线和膜层敏感度分布情况进行逆向反演,得知误差产生的原因,进而通过降低敏感薄层材料的蒸发速率,使得敏感层得以精确控制,最终研制出的宽光谱吸收膜在所需波段平均吸收率约为99.1%,满足二阶关联成像系统使用要求.

参考文献

- [1] ZHANG Er-feng, DAI Hong-yi. Effect of light polarization on thermal light correlated imaging [J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, **60**(6): 064209.
张二峰, 戴宏毅. 光的偏振对热光关联成像的影响[J]. *物理学报*, 2011, **60**(6): 064209.
- [2] TIAN Jia, LIN Hai-long, GAO Lu. Experimental research on the influence factors of thermal light HBT [J]. *Physics Experimentation*, 2014, **34**(9): 9-12.
田甲, 林海龙, 高禄. 热光二阶关联的影响因素实验研究[J]. *物理实验*, 2014, **34**(9): 9-12.
- [3] LI Xin-yu, CAO Fei, ZHAO Sheng-mei. A compressive complex-valued ghost imaging theoretical scheme based on phase modulation [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(1): 0111001.
李欣禹, 曹非, 赵生妹. 基于相位调制的复值物体压缩关联成像理论研究[J]. *光子学报*, 2014, **43**(1): 0111001.
- [4] LI Hong-wei, LAI Jian-jun. Development of high infrared absorption rate structures for IR detector [J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2014, **12**(2): 63-68.
李宏伟, 赖建军. 用于红外探测器的高红外吸收率结构研究进展[J]. *光学与光电技术*, 2014, **12**(2): 63-68.
- [5] CHEN Qing-hua. Selection of absorption films and its application in infrared laser treatments of metallic materials [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2002, **29**(11): 1023-1026.
陈庆华. 吸收膜的选择及其在红外激光金属表面处理中的应用[J]. *中国激光*, 2002, **29**(11): 1023-1026.
- [6] DENG Xiao-hong, LI Feng, ZENG Guo-xun, et al. Synthesis and optical performance of MoO₂-NiO-Al₂O₃ solar selective absorbing coating [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2015, **35**(4): 495-501.
邓小红, 李凤, 曾国勋, 等. MoO₂-NiO-Al₂O₃ 太阳能选择性吸收涂层的制备及其光学性能研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2015, **35**(4): 495-501.
- [7] LI Ya-nan, LIANG Zhong-zhu. Design and preparation of black-nickel film on the radiometer chip [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, **59**(7): 4530-4534.
李亚楠, 梁中翥. 辐射探测芯片吸收膜理论设计及镍磷黑膜制备[J]. *物理学报*, 2010, **59**(7): 4530-4534.
- [8] BARSHILIA H C, SELVAKUMAR N, RAJAM K S, et al. Deposition and characterization of TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(18): 6071-6078.
- [9] MCMAHON T J, JASPERSON S N. PbS-Al selective solar absorbers [J]. *Applied Optics*, 1974(13): 2750-2751.
- [10] WEI Qi-ru, WANG Jian, LI De-jie, et al. Thermal stability

- of Mo-SiO₂ solar selective coatings at high temperatures in air [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2011, **32**(8): 1186-1189.
- 魏其睿, 王健, 李德杰, 等. Mo-SiO₂太阳选择性吸收涂层的空气高温热稳定性[J]. 太阳能学报, 2011, **32**(8): 1186-1189.
- [11] YANG He, ZHAO Sheng-mei. Study on high-order reflective ghost imaging with incoherent thermal light[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(11): 1127002.
- 杨贺, 赵生妹. 基于反射型物体的高阶非相干热光源关联成像性能研究[J]. 光学学报, 2012, **32**(11): 1127002.
- [12] CAO Bin, ZHANG Chun-xi, OU Pan, *et al.* Second-order classical 2D ghost imaging with near-infrared light [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2011, **32**(4): 585-588.
- 曹彬, 张春熹, 欧攀, 等. 利用近红外光源实现二维“鬼”成像的技术研究[J]. 半导体光电, 2011, **32**(4): 585-588.
- [13] FU Xiu-hua, XIONG Shi-fu, LIU Dong-mei, *et al.* Study and fabricate of TV goniometry optics composite film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(11): 1131003.
- 付秀华, 熊仕富, 刘冬梅, 等. 电视测角仪光学系统复合薄膜的研制[J]. 光子学报, 2015, **44**(11): 1131003.
- [14] JOHNSON P B, CHRISTY R W. Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd [J]. *Physical Review B*, 1974, **9**(12): 5056-5070.
- [15] BAI Sheng-yuan. Design of optical thin film and applications of optical coatings on WDM systems [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2001, 27-30.
- 白胜元. 光学薄膜设计及其在光波分复用系统中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2001, 27-30.
- [16] SHAO Shu-ying, FAN Zheng-xiu, FAN Rui-ying, *et al.* A review of study of stress in thin films [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, **42**(1): 22-27.
- 邵淑英, 范正修, 范瑞瑛, 等. 薄膜应力研究[J]. 激光与光电子学进展, 2005, **42**(1): 22-27.