**doi**:10.3788/gzxb20174610.1023003

# 基于甲烷气体红外吸收特性窄带滤波器的研究

### 熊仕富,付秀华,刘冬梅,张静

(长春理工大学光电工程学院,长春 130022)

摘 要:根据气体探测系统灵敏度的要求,基于甲烷气体红外吸收光谱特性,结合工艺经验确定了滤波器的技术指标.采用"拆分技术"对气体滤波器进行膜系结构设计,降低了膜层产生的应力.通过电子束加热蒸发沉积薄膜,根据测试结果逆向分析,优化工艺参数.所研制的滤波器在7.669 μm 波长处峰值透过率达到85.14%,通带半宽度为59 nm,覆盖了甲烷气体吸收区域,截止区达到了 OD3,很好地抑制了背景噪声.

关键词:光学薄膜;窄带滤波器;拆分技术;气体泄漏;探测与识别;灵敏度
 中图分类号:O484
 文献标识码:A
 文章编号:1004-4213(2017)10-1023003-7

## Narrow-band Filter Based on Infrared Absorption Characteristics of Methane Gas

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

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

Abstract: According to the requirements of sensitivity for gas detection system, based on the characteristics of methane absorption spectrum, combined with the technical experience, the technical indicators of the filter was determined. The "split technology" was used to design the gas filter for the gas filter, which reduced the film stress. The films were deposited by electron beam heating, and the process parameters were optimized according to the test results. The peak transmittance of the filter reached 85.14% at the wavelength of 7.669  $\mu$ m, and the full of its passband at half maximum is 59 nm, covering the methane gas absorption area. The cut-off depth is OD3 and the narrow-band filter can suppress the background noise well.

Key words: Optical thin film; Narrow-band filter; Splitting technique; Gas leaks; Detection and recognition; Sensitivity

OCIS Codes: 230.7408; 310.1860; 310.6805; 310.6860; 040.3060

### 0 引言

随着红外探测技术的发展,其应用范围逐渐从军用转为军、民两用,红外热成像技术以其高效率、远距离、大范围及动态直观等显著优势,在危险气体泄漏检测领域应用日益广泛<sup>[1-2]</sup>.气体红外成像检测技术分为 主动式成像和被动式成像两类,其中主动式是基于对激光光源辐射吸收的成像方式,被动式是基于对背景辐 射吸收的成像方式.相对主动式而言,被动式成像具有系统结构相对简单、无需辐射源、不需要反射背景、检 测气体种类多、可远距离探测、检测光谱范围大和能直接成像等优点<sup>[3-4]</sup>.目前,美国 FLIR 公司 GasFindIR 系列气体成像仪<sup>[5]</sup>和法国 Bertin 技术公司 Second Sight 系列气体成像仪<sup>[6]</sup>是最具代表性的产品.

基金项目:吉林省重大科技攻关专项(No.20140203002GX)资助

第一作者: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

导师(通讯作者):付秀华(1963-),女,教授,博士,主要研究方向为先进光学制造技术. Email:goptics@126.com

收稿日期:2017-04-06;录用日期:2017-07-28

与发达国家相比,国内在气体泄漏红外成像检测领域起步较晚,研发进程较慢,且主要集中在以激光作为光源的主动式成像.在被动式检测方面,2011 年毕国玲等<sup>[7]</sup>研究了用普通红外热成像系统采集气体红外图像的处理电路及算法;2012 年焦洋等<sup>[8]</sup>利用傅里叶变换红外光谱技术实现六氟化硫气体的被动遥测验证试验;王玲雪等<sup>[9-11]</sup>对被动式气体成像探测概率、单通道气体红外图像的增强方法、气体泄漏扩散模型和双通 道视频色彩融合实时处理及融合算法等方面进行了系列研究.

将被动式红外热成像检测技术应用到工业气体探测领域仍处于研发阶段,此外,红外滤波器作为气体探测与识别系统的核心器件之一,对系统的探测精度起着至关重要的作用,因此研制基于气体对背景辐射吸收特性的高性能红外滤波器对气体探测具有重要意义.本文基于甲烷气体远红外吸收特性,根据探测系统的灵敏度和窄带滤光片的研制难度确定窄带滤波器的具体参数,既能使制备的滤波器满足系统探测精度要求,又能降低其研制成本.

### 1 滤波器结构设计

甲烷(化学式为 CH<sub>4</sub>)气体探测与识别系统结构见图 1,主要由红外镜头、红外滤波器、红外探测器、分析处理单元和显示及报警输出等模块组成.红外镜头将探测到的气体红外信号聚焦,红外探测器将通过红外滤波器之后的红外信号转换成电信号,形成红外图像,经过分析处理单元的采集和分析后,将结果送达显示及报警输出模块<sup>[12-13]</sup>.针对被探测气体红外特征吸收峰的不同,在红外镜头与红外探测器之间加入涵盖吸收峰的窄带滤波器,从而实现 气体成像检测.

滤波器的性能参数依据大气中甲烷气体的特征 吸收峰来确定,如图2所示,其中远红外特征吸收峰



图 1 CH<sub>4</sub> 气体探测与识别系统结构 Fig.1 Detection and identification system of CH<sub>4</sub>

在 1 303 cm<sup>-1</sup> 波数(对应波长为 7.669 μm)处.该滤波器应具有较高的峰值透过率、准确的波长定位和较好的 背景抑制效果等特点.采用全介质法布里-珀罗滤光片为基础结构,如图 3 所示,滤光片谐振腔两侧的反射膜 分别以等效界面 *a* 和 *b* 表示.





Characteristic absorption peak of methane gas in

Fig. 2



图 3 F-P 带通滤光片的等效界面结构 Fig.3 Equivalent interface structure of F-P bandpass filter

atmosphere *a* 和 *b* 界面的反射系数和透射系数分别表示为 r<sup>-</sup> e<sup>iqa</sup>、r<sup>+</sup> e<sup>iqb</sup>、t<sup>+</sup>、t<sup>+</sup>、

a 和b 界面的反射系数和透射系数分别表示为 $r_a^- e^{i\varphi_a} xr_b^+ e^{i\varphi_b} xt_a^+ xt_b^+$ ,其中 $\varphi_a x\varphi_b$ 表示光在界面a xb 处反射前后的位相差,n 代表薄膜的折射率,d 代表薄膜的物理厚度.该滤光片的透射系数为

$$t = \frac{t_a^+ t_b^+}{1 - |r_a^-||r_b^+|e^{i(\varphi_a + \varphi_b - 2\delta)}}$$
(1)

式中 $\delta = 2\pi nd/\lambda$ ,为薄膜的有效位相厚度.在滤光片两侧匹配介质相同的情况下,其透过率为

$$T = \frac{|t_a^+|^2 |t_b^+|^2}{(1-|r_a^-||r_b^+|)^2 \left[1 + \frac{4|r_a^-||r_b^+|}{(1-|r_a^-||r_b^+|)^2} \sin^2 \frac{1}{2} (\phi_a + \phi_b - 2\delta)\right]}$$
(2)  
$$T_a = |t_a|^2, T_b = |t_b|^2, R_a = |r_a|^2, R_b = |r_b|^2$$
(3)

令  $R = \sqrt{R_a R_b}$ ,  $T_s = T_a T_b / (1 - R)^2$ ,  $F = 4R / (1 - R)^2$ ,  $\theta = (\phi_a + \phi_b - 2\delta)/2$ , 则滤光片的透过率为  $T(\lambda) = T_s / (1 + F \sin^2 \theta)$  (4)

将 CH<sub>4</sub> 气体特征吸收光谱用函数  $f(\lambda)$ 来表示,红外探测器的响应灵敏度用函数  $C(\lambda)$ 表示,则系统的 响应灵敏度可表示为

$$P(\lambda) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} C(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot f(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} C(\lambda) \cdot T(\lambda) d\lambda}$$
(5)

由于在窄带通滤波器中*T*(λ)基本只在很小的通带范围内存在较大的值,而在其它波段基本为零,因而 可将探测器响应灵敏度*C*(λ)看做是一常量,则式(5)可简化为

$$P(\lambda) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T(\lambda) \cdot f(\lambda) d\lambda / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T(\lambda) d\lambda$$
(6)

窄带滤光片的制备难度与其峰值半宽度密切相关,随着峰值半宽度的减小难度急剧增大.在实际工程应 用中,既希望得到高的灵敏度,又需要降低研制成本,二者存在一定的冲突.根据带通滤光片的制备难度和系 统的探测灵敏度折衷考虑,取带宽为 60 nm,技术参数见表 1.

:	表	1	技术参	ѷ数
Table 1		Tec	hnical	parameter

	0	
Parameter	Specification	
Substrate	Ge	
Incident angle/(°)	0	
Center wavelength/ $\mu$ m	7.669	
Half width of passband/ $\mu$ m	0.06	
Cut-off region/µm	$6\!\sim\!7.5$ and $7.8\!\sim\!14$	
Transmittance of the cut-off region/ $\%$	$\leqslant$ 0.5	

### 2 材料选取

长波红外波段常用的高折射率镀膜材料仅有 PbTe、Ge,中折射率材料有 ZnSe、ZnS 和低折射率材料 YbF<sub>3</sub>.PbTe 相比 Ge 具有更高的折射率,但其消光系数大,存在较大的吸收,因此选择 Ge 作为高折射率材料.ZnSe 膜质软,较易发生潮解,ZnS 膜残余应力为压应力,可与具有张应力的 Ge 膜匹配,有利于减小膜层的残余应力.YbF<sub>3</sub> 具有低的折射率,有利于减少膜层的厚度,且其透明区域为 0.3~12 μm,可利用其吸收特 性截止 12~14 μm 的杂散光,故而选择 ZnS、YbF<sub>3</sub> 设计膜系.

### 3 膜系设计

为满足窄带滤波器通带半宽度约为 60 nm 的技术指标,通过增加带通反射堆层数和半波层级次的方法 来实现.滤光片的通带半宽度是指峰值透过率一半处的波长宽度,通常以 2Δλ 表示,当间隔层为高折射率材 料时,其计算公式为

$$2\Delta\lambda = \frac{2\lambda_0 n_{\rm L}^{2x} n_{\rm s}}{m\pi n_{\rm H}^{2x+1}} \times \frac{(n_{\rm H} - n_{\rm L})}{(n_{\rm H} - n_{\rm L}) + n_{\rm L}/m}$$
(7)

式中 $n_{\rm H}$ , $n_{\rm L}$ 代表高、低折射率材料的折射率, $n_{\rm s}$ 表示基底Ge的折射率,x为反射膜内高折射率膜层数,m为谐振 腔干涉级次,与间隔层厚度的关系为 $m = 2nd/\lambda_0$ .其中,当选定镀膜材料和基底之后, $n_{\rm H}$ 、 $n_{\rm L}$ 和 $n_{\rm s}$ 均为已知量, 根据所需通带半宽度 2 $\Delta\lambda$ 确定干涉级次 m和反射膜内高折射率膜层数 x,亦即确定主膜系.根据式(7)可得

$$x = \log_{(n\xi/n\xi_{\rm I})} \left\{ \frac{2\Delta\lambda \cdot m\pi n_{\rm H} \left[ (n_{\rm H} - n_{\rm L}) + n_{\rm L}/m \right]}{2\lambda_0 n_{\rm s} (n_{\rm H} - n_{\rm L})} \right\}$$
(8)  
1023003-3

当间隔层为低折射率材料时,其通带半宽度

$$2\Delta\lambda = \frac{4\lambda_0 n_{\rm L}^{2x-1} n_{\rm s}}{m\pi n_{\rm H}^{2x}} \times \frac{(n_{\rm H} - n_{\rm L})}{(n_{\rm H} - n_{\rm L} + n_{\rm L}/m)}$$
(9)

则主膜系中高折射率层数计算公式为

$$x = \log_{(n_{\rm L}^2/n_{\rm H}^2)} \left\{ \frac{2\Delta\lambda \cdot m\pi n_{\rm L} \left[ (n_{\rm H} - n_{\rm L}) + n_{\rm L}/m \right]}{4\lambda_0 n_{\rm s} (n_{\rm H} - n_{\rm L})} \right\}$$
(10)

考虑到长波红外材料特性及沉积工艺因素,采用以低折射率膜层作为谐振腔、两边对称分布反射膜层的 结构.取值  $n_{\rm H}$  = 4.0 和  $n_{\rm L}$  = 1.43,当带宽 2 $\Delta\lambda$  = 60 nm 时,计算得 x = 2.087.

根据技术参数要求,滤波器在满足 7.669 μm 高透射的同时,还需要满足 7~14 μm 波段截止,常规膜系 难以满足如此宽的截止区域,因而要考虑展宽截止带的问题.

通常截止带的展宽可以在窄带通滤光膜的基础上叠加长波通和短波通膜堆的方法<sup>[15-16]</sup>,通过对部分膜 层进行优化使其满足参数要求.在膜系设计过程中发现,当优化层数低于 22 层时,截止区域的次峰难以消 除,此时总物理厚度为 41.5  $\mu$ m,此膜层太厚,对设备各方面性能要求较高,而且在单面沉积膜层的内应力很 大.综合考虑,根据拆分技术原理,采用双面膜系的方式,将膜系一分为二进行拆分设计,拆分后,前表面膜系 实现 7.669±0.030  $\mu$ m 高透射,6.5~7.5  $\mu$ m 和 7.8~9.5  $\mu$ m 截止,后表面膜系在保证 7.669  $\mu$ m 波长高透射 的基础上,实现 6~6.5  $\mu$ m 和 9.5~14  $\mu$ m 波段截止.

3.1 前表面膜系设计

根据窄带膜系设计理论,选择基础膜系为 Sub | HMHMHMH 2M HMHMHMH M HMHMH 2M HMHMHI Air,其中 Sub 代表 Ge 基底,H 代表高折射率材料 Ge,M 代表中折射率材料 ZnS,Air 表示空气,中心波长为 7.669 μm.其理论设计光谱透过率曲线如图 4 所示,在不考虑背面反射的情况下,7.669 μm 处波 长峰值透过率为 99.4%,通带半宽度为 59 nm.



图 4 前表面理论设计光谱曲线 Fig.4 Theory design spectral curve of front surface

#### 3.2 后表面膜系设计

后表面须满足 6~6.5  $\mu$ m 和 9.5~14  $\mu$ m 波段 截止,同时 7.55~7.85  $\mu$ m 波段具有较高的透射率, 从而实现窄带滤波器在 7.669  $\mu$ m 波长附近有较高 的峰值透过率.基于干涉截止滤波片设计原理,初始 膜系为 Sub<sup>|</sup> (0.5LH0.5L)^S | Air,其中 S 为周期 数,L 表示低折射率材料 YbF<sub>3</sub>.借助 Macleod 软件 对膜系进行优化,优化后得到的膜系为 Sub<sup>|</sup> 0.50H 1.43L 0.88H 0.66L 1.45H 0.77L 0.73H 0.97L 1.37H 0.73L 0.7205H 1.34L 1.15H 0.73L | Air,参 考波长为 10.5  $\mu$ m,其各膜层物理厚度分布如图 5 所示.





从图 5 膜厚分布图可以看出,第 2 和第 12 层膜厚达到 2 μm 以上.根据工艺实验,单层 YbF<sub>3</sub> 膜超过2 μm容 易出现膜层龟裂现象.由文献[16]可知,YbF<sub>3</sub> 膜的残余应力为张应与 Ge 膜一起沉积过厚将会产生较大的残余 应力.故将第 2 和第 12 层换成具有压应力的 ZnS,可有效降低薄膜的残余应力,再次进行优化,得到膜系 Sub 0.50H 1.42M 0.85H 0.70L 1.43H 0.83L 0.68H 1.02L 1.38H 0.74L 0.73H 1.37M 1.09H 0.75L |Air,膜层厚度分 布如图 6 所示.其理论设计透过率光谱曲线如图 7 所示,不考虑背面反射的情况下,7.55~7.85 μm 波段平均透 过率为 99.88%,6~6.5 μm、9.5~14 μm 截止区域平均透过率分别为 0.11%、0.04%.





#### 3.3 双面设计

将前、后表面膜系数据导入 Macleod 软件中,得 到该窄带滤波器的理论光谱透过率曲线如图 8 所 示,7.669  $\mu$ m 透过率为 99.3%,截止区域 6~7.5  $\mu$ m 和 7.8~14  $\mu$ m 平均透过率为 0.03%.

### 4 薄膜制备

该实验是在 Leybold Optics ARES1100 真空镀膜 机上完成的,该设备配有双"e型"电子枪、APS 离子 源、OMS5000 光学膜厚监控系统和六探头晶控系统.

将清洁过的基片放在真空室的工件盘上,给以适当的转速开始抽真空.当真空度达到 2.0×10<sup>-3</sup> Pa时,打开离子源轰击基片10 min,按表2的





工艺参数采用电子束加热法沉积薄膜.镀制完成后,在真空室自然冷却至室温后取出进行测试.

表 2 工艺参数 Table 2 Process parameters

Material	Deposition rate/(nm $\cdot$ s <sup>-1</sup> )	Vacuum degree/Pa	Ratio of actual thickness to displayed thickness/%		
Ge	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$	92.5		
ZnS	0.8	$2.0 \times 10^{-3}$	87.8		
$YbF_3$	0.5	$2.0 \times 10^{-3}$	83.6		

### 5 测试结果

用美国瓦里安公司生产的 Varian660-IR 傅里叶红外光谱仪测试实验样品透过率,单面镀膜透过率测试曲线如图 9.

在单面镀膜实验基础上,进行双面镀制.双面镀膜后透过率测试曲线如图 10,7.669 μm 波长处峰值透过 率为 85.14%,峰值半宽度为 59 nm,在截止区域 6~7.5 μm 和 7.8~14 μm 平均透过率为 0.025%.

为保证窄带滤波器的性能可靠性,对样片进行牢固度测试:将粘性不小于 3 N/cm 的胶带粘在薄膜表



面,确保平整无气泡,沿薄膜表面垂直方向迅速拉起胶带,重复进行20次,未出现脱膜现象.

图 9

单面镀膜透过率测试曲线 Fig.9 Test transmission curves of single-sided coating

#### 6 结论

本文根据甲烷气体红外探测系统的灵敏度和窄 带滤光片的研制难度系数建立评价函数,通过计算 评价函数的极值确定窄带滤波器的峰值半宽度 2Δλ,从而获得滤波器的具体技术参数.选用 Ge、 ZnS和YbF3三种薄膜材料,利用拆分技术原理,并 结合膜层厚度分布和薄膜的内应力特性,借助软件 Macleod 实现了滤光膜的双面设计.最终研制出峰 值透过率为 85.14%、峰值半宽度为 59 nm、截止区 域平均透过率小于 0.03% 的窄带滤光膜,并通过了 牢固度测试.虽然研制的滤波器能够满足甲烷气体 探测系统的使用要求,但峰值透过率还有提升的空 间,如何减小吸收和散射损失,将是今后研究的重点 方向.



图 10 双面镀膜透过率测试曲线 Fig.10 Test transmission curves of double-sided coating

#### 参考文献

[1] LI Jia-kun, JIN Wei-qi, WANG Xia, et al. Review of gas leak infrared imaging detection technology[J]. Infrared Technology, 2014, 36(7): 513-520.

李家琨,金伟其,王霞,等. 气体泄漏红外成像检测技术发展综述[J]. 红外技术,2014,36(7):513-520.

[2] LIU Yong-ping, WANG Xia, LI Shuai-shuai, et al. Gas concentration detection method based on infrared absorption spectroscopy technology J]. Acta Photonica Siinica, 2015, 44(1): 0112002.

刘永平,王霞,李帅帅,等. 基于红外技术的气体浓度检测方法研究[J]. 光子学报,2015,44(1):0112002.

- [3] LI Jia-kun, JIN Wei-qi, WANG Xia, et al. Research on performance measurement method of gas leak infrared imaging detection system[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2016, 36(6): 630-634. 李家琨,金伟其,王霞,等. 气体泄漏红外成像检测系统的性能测试方法研究[J]. 北京理工大学学报,2016,36(6):630-634
- [4] HAGEN N, KESTER R T, MORLIER C G, et al. Video-rate spectral imaging of gas leaks in the longwave infrared [C]. SPIE, 2013, 8710: 871005.
- [5] TEGSTAM J F, DANJOUX R. Gas leak detection in the oil and gas industry using infrared optical imaging[J]. FLIR Systems. www. ndt. net/search/docs. php3, 2007.
- [6] NARANJO E, BALIGA S, BERNASCOLLE P. IR gas imaging in an industrial setting [C]. SPIE Defense, Security, and Sensing. International Society for Optics and Photonics, 2010: 76610K.
- [7] BI Guo-ling, ZHAO Jian, SUI Long, et al. SF6 leak detection and location system based on infrared image[J]. Opto-Electronic Engineering, 2011, 8(3): 76-80.

毕国玲,赵建,隋龙,等. 基于红外图像的 SF6 检漏定位系统[J]. 光电工程,2011,38(3):76-80.

[8] JIAO Yang, XU Liang, GAO Min-guang, et al. Investigation on remote measurement of air pollution by a method of

infrared passive scanning imaging[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(7): 1754-1757. 焦洋,徐亮,高闽光,等. 污染气体扫描成像红外被动遥测技术研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, **32**(7): 1754-1757.

- [9] LI Jia-kun, WANG Ling-xue, ZHANG Chang-xing, *et al*. Gas cloud infrared image enhancement based on anisotropic diffusion[C]. SPIE, 2011, 8024.
- [10] WANG Mei-rong, WANG Ling-xue, LI Jia-kun, et al. Spatial concentration distribution model for short-range continuous gas leakage of small amount[C]. SPIE, 2012, 8358.
- [11] 金伟其,李家琨,王霞. 基于宽波段非制冷焦平面探测器的气体泄漏成像检测系统[P]. 中国专利:201210273638.3, 2012-08-22.
- [12] XIONG Shi-fu, FU Xiu-hua, LIU Dong-mei, et al. Study and fabrication of narrow-band filter film in methane gas detection and recognition system[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(3): 0303003.
- 熊仕富,付秀华,刘冬梅,等. 甲烷气体探测与识别系统窄带滤光膜的研制[J]. 中国激光,2017,44(3):0303003.
- [13] 付秀华,熊仕富,张静. 多等分红外波段气体探测装置及方法[P]. 中国专利:201610667897.2,2016-08-15.
- [14] 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,2006:114-118.
- [15] CUI Xi-jun, ZHUANG Shi-wei, ZHANG Jin-xiang, et al. Effect of temperature on the nucleation and epitaxial films of ZnO on Si substrates grown by MOCVD[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2015, 36(4): 408-412.
   崔夕军,庄仕伟,张金香,等. 温度对 Si 上 MOCVD-ZnO 成核与薄膜生长特性的影响[J]. 发光学报,2015,36(4):408-412.
- [16] ZHANG Yin-hua, HUANG Wei, ZHANG Yun-dong. Mechanical properties of YbF<sub>3</sub> thin film deposited by thermal evaporation[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, 20(8): 1306-1308.
  张殷华,黄伟,张云洞. 热蒸发 YbF<sub>3</sub> 薄膜的机械特性[J]. 强激光与粒子束,2008,20(8):1306-1308.

Foundation item: The Major Scientific and Technological Projects of Jilin Province (No.20140203002GX)