

文章编号: 1005-5630(2021)06-0046-06

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2021.06.008

六氟化硫气体探测用 10.56 μm 窄带滤光片的研制

何 虎, 许 晴, 张 杰, 于海洋

(上海翼捷工业安全设备股份有限公司 研发中心, 上海 201114)

摘要: 在六氟化硫气体检测中经常会使用红外气体传感器, 红外滤光片是红外气体传感器的核心元件。对六氟化硫的红外气体探测中, 研制性价比较高的 10.56 μm 窄带滤光片尤其重要。首先, 通过测量空气和六氟化硫气体的红外吸收光谱, 明确了基于 NDIR 技术的红外传感器需要的滤光片的光谱指标。然后, 使用单晶硅为基底, 锗和硫化锌为高、低折射率材料, 设计了窄带膜系和截止膜系两种膜系结构。通过选择合理的工艺参数, 镀制了中心波长为 10.562 μm 、带宽为 175 nm、峰值透射率为 80.2%、截止范围为 2~18 μm (除通带)的红外滤光片。最后, 经环境测试和传感器测试, 证明该滤光片满足使用要求。

关键词: 红外滤光片; 六氟化硫气体; 光学镀膜; 红外传感器

中图分类号: O 484 **文献标志码:** A

Development of 10.56 μm NBP filter for sulfur hexafluoride gas detection

HE Hu, XU Qing, ZHANG Jie, YU Haiyang

(R&D center, Shanghai AEGIS Industrial Safety Equipment Co., LTD, Shanghai 201114, China)

Abstract: Infrared gas sensor is often used in the detection of sulfur hexafluoride gas. By measuring the infrared absorption spectra of air and sulfur hexafluoride gas, we understand the spectral requirements of the filter based on non-dispersive infra-red (NDIR) gas sensor. Then, monocrystalline silicon is selected as substrate, and germanium and zinc sulfide are selected as high and low refractive index materials separately. Two kinds of film structures, narrow-band pass film structure and cut-off film structure, were designed. The infrared filter with central wavelength of 10.562 μm , bandwidth of 175 nm, peak transmittance of 80.2% and cut-off range of 2~18 μm (except the pass band), was prepared by selecting reasonable process parameters. Finally, the filter met the engineering application by environmental test and sensor test.

Keywords: infrared filter; sulfur hexafluoride gas; optical coating; infrared sensor

收稿日期: 2021-08-19

作者简介: 何 虎 (1984—), 男, 研究方向为事光学薄膜设计与制备、光学设计与仿真。E-mail: hehu@aegisafe.com

引言

六氟化硫(化学式: SF_6)是一种人工合成的无色、无味、无毒且极为惰性的气体。因其具有极好的绝缘和灭弧性能,六氟化硫被广泛用于电力系统中。然而,一方面六氟化硫具有极强的温室效应,其全球变暖潜值(global warming potential, GWP)是二氧化碳的上千倍;另一方面六氟化硫在强烈电弧作用下会产生一些硫的低氟化合物,在空气中会与水和氧气发生反应,产生剧毒气体。因此,一旦发生六氟化硫的泄露情况,将会产生严重的环境问题并对人体产生较大危害。电力行业要求必须对相关设备进行六氟化硫气体的泄露检测。基于差分吸收检测技术的非色散红外(non-dispersive infra-red, NDIR)气体传感器,由于其具有较好的检测能力和较低的价格,得到了较为广泛的应用^[1]。其中红外滤光片是红外气体传感器的核心元件,因此开展中远红外滤光片的研发意义重大。早期的红外滤光片研究主要用于航空航天及国防领域,且重点关注滤光片性能,较少研究关注成本因素^[2-4]。近期,随着疫情的出现,红外滤光片的关注度得到快速提升,但用于测温和红外成像的滤光片多是宽带滤光片,不适用于气体探测领域^[5-6]。随着电网

系统对六氟化硫气体探测需求的不断增长,市场上对六氟化硫红外探测器用的需求也在不断增长,因此研制性价比较高的10.56 μm窄带滤光片尤其重要。

1 膜系设计和仿真

1.1 滤光片设计目标

图1所示为基于差分吸收非色散红外技术的气体传感器,是一种常用的气体浓度探测装置。通常包括带光源驱动的红外光源、具有进气孔和排气孔的测量气室、滤光片,和探测器。由红外光源发出的红外光线经过测量气室,气体分子吸收部分特定波长的红外光,使得接收到的红外光衰减,被吸收的红外光的强度与气体浓度符合朗伯-比尔吸收定律,即

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu CL) \quad (1)$$

式中: I_0 为入射光强; I 为出射光强; μ 为气体吸收系数; C 为气体浓度; L 为气室长度。其中气体吸收系数 μ 和气室光程 L 为常数,因此通过探测入射光强 I_0 和出射光强 I 的信号可以获得气体浓度的信息^[7]。

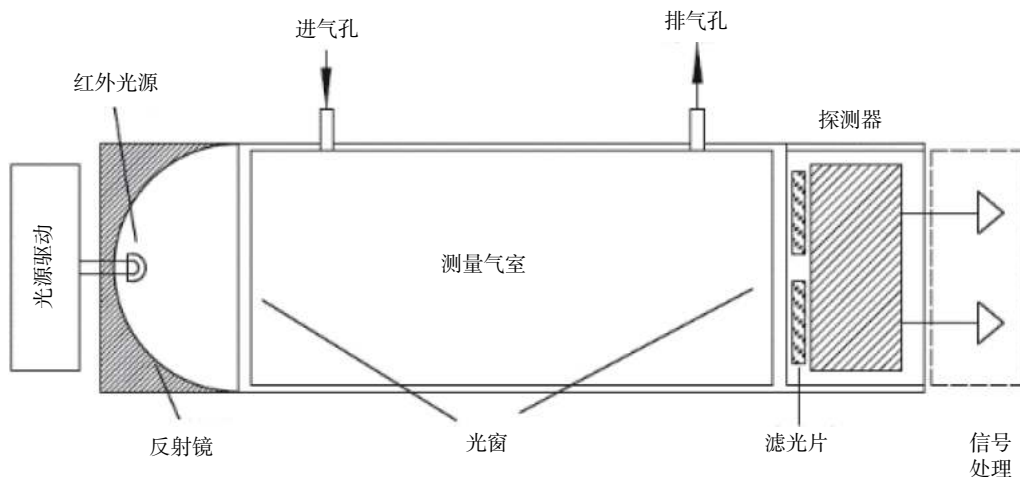


图1 NDIR 气体传感器结构图

Fig. 1 Structure of NDIR gas sensor

红外探测器有两个窗口滤光片,可以输出两路信号。其中一个滤光片为3.9 μm滤光片,该滤光片通带范围内几乎所有气体没有明显吸光效

果,本路信号用来代表 I_0 的信号大小;另一个滤光片为本文需要研制的对 SF_6 气体吸光效果明显的窄带滤光片,本路信号用来代表出射光强 I 的

信号大小。而 NDIR 技术之所以能够被用来监测六氟化硫气体浓度，主要是由于六氟化硫气体在中红外波段具有指纹光谱。为了获取六氟化硫气体的红外指纹光谱，搭建了图 2 所示的测试系统：在 PerkinElme/spectrum 2 傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier transform infrared, FTIR) 的测试仓内放置了具有 KBr 窗口的气体池。测量方法为：先往气体池中充入高纯氮气 (99.999%) 3min，进行背景光谱扫描，然后再往气体池中充入体积浓度为 2×10^{-3} 的六氟化硫气体 3min，再进行透射率的光谱扫描。同样的方法也可以获取常温常压下空气的红外吸收光谱 (测试环境：温度 25 °C，相对湿度 49%)。

经测试，六氟化硫吸收光谱如图 3(a) 所示，10.56 μm 和 16.27 μm 波长是六氟化硫气体两个特有的吸收峰。其中 10.56 μm 波长的吸收峰比较强，且吸收峰的带宽较窄，是一个良好的指纹吸收峰，特别适合 NDIR 气体传感器的设计。图中所示的吸收峰与 HITRAN 数据库中公布的六氟化硫气体吸收峰是一致的，同时也验证了本吸收光谱测量系统的准确性^[8]。这样六氟化

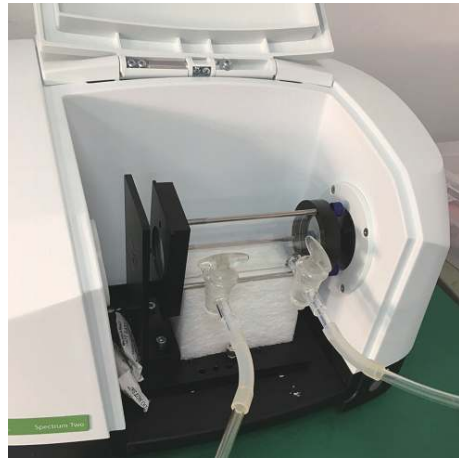
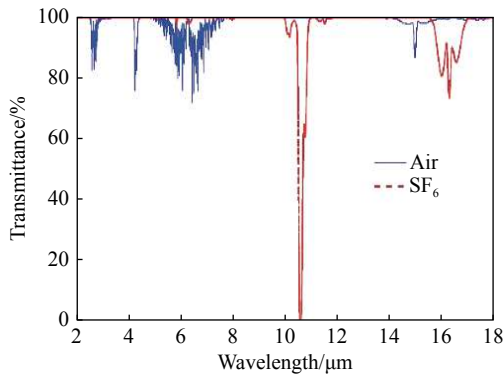


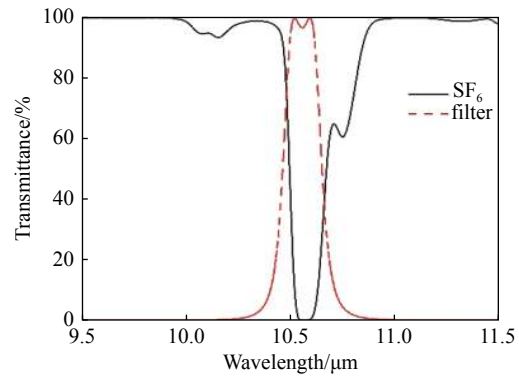
图 2 气体吸收光谱测量装置

Fig. 2 Measuring device of gas absorption spectra

硫气体探测用滤光片的设计目标就是尽量让六氟化硫的指纹吸收区尽量透过，而其他光谱区截止。考虑到制造公差及光源的发射光谱范围 2~18 μm ，将滤光片的设计目标定义为：中心波长为 $10560 \pm 60 \text{ nm}$ ，透射带宽为 $180 \pm 50 \text{ nm}$ ，峰值透射率大于 75%，截止区 1.5~10.2 μm 和 10.9~18 μm 最大透射率小于 1%，如图 3(b) 所示。



(a) SF₆ 及空气红外吸收光谱



(b) SF₆ 及滤光片光谱局部放大图

图 3 空气、六氟化硫和滤光片光谱图

Fig. 3 Spectra of air, sulfur hexafluoride and filter

1.2 材料选择

通常，红外传感器需要进行封装以减少环境的干扰。本文使用的是上海翼芯公司研发的 TO 封装 (图 4) 双通道红外传感器。如图 4 所示。其中双通道指的是两种中心波长的红外滤光片窗口。封装用的窗口基板通常为白宝石、硅片和锗片。但白宝石硬度太大不利于抛光和划片，

锗片价格太高不利于成本控制，因此双面抛光的硅片是最优的封装基板材料。板材料。图 5 为 0.5 mm 厚光学级直拉单晶硅片抛光后的红外透射光谱。可以看出其在 2~6 μm 范围内具有稳定的折射率 ($n=3.4$)，但在 6 μm 以上波段有一定的吸收，因此使用硅基底的滤光片会牺牲一定的峰值透射率。

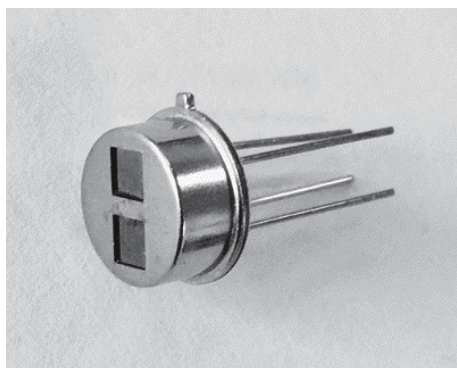


图4 TO封装的双通道红外传感器

Fig. 4 Dual-channel IR sensor with TO-packaged

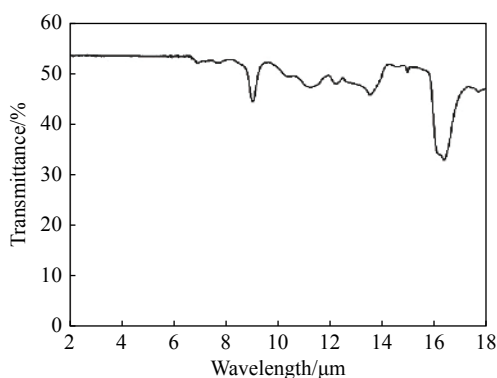


图5 硅片透射率光谱图

Fig. 5 Transmissivity spectrum of silicon wafer

高、低折射率的镀膜材料分别为高纯锗(Ge)和硫化锌(ZnS),两者为红外膜系中的常规搭配,具有较好的应力匹配和膜层牢固度。通过测试单层膜的光谱,如图6所示,可以获取锗膜和硫化锌薄膜的折射率,分别为4.2和2.2($\lambda=5.5\ \mu\text{m}$ 附近)。根据前人的研究,锗和硫化锌在3~11 μm 范围内有稳定的折射率^[9-10]。同时由于10.56 μm 的参考波长较大,实际单层膜实验时并未镀制如此厚的膜层,而是取波长为5.5 μm 附件的折射率作为近似值。

1.3 窄带主膜系结构设计

根据查家明等人研究^[11],对于窄带红外滤光片一般使用F-P结构或者多半波结构。这两种结构均为规整膜系结构,在制备过程中非常有利于中心长和波形的调整。西南技术物理研究所的周明等人使用单腔F-P膜系结构研制了中心波长10.6 μm ,带宽245 nm的窄带滤光片^[12]。但

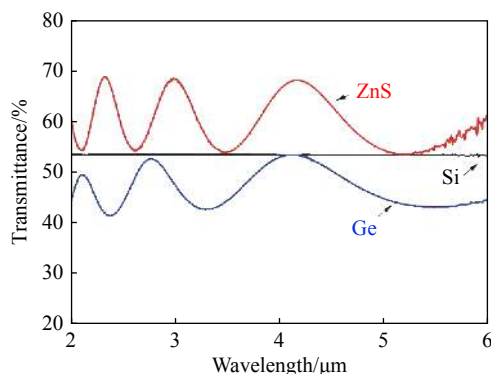


图6 Ge膜和ZnS膜的光谱曲线

Fig. 6 Spectral curves of Ge and ZnS films

该滤光片使用了较为昂贵的锗基底,同时带宽较宽,长波截止仅到15 μm 处,不能满足我们的使用要求。综合考虑,本文选择了双面抛光的光学级直拉单晶硅(Si)材料作为基板,高纯锗(Ge)作为高折射率材料,硫化锌(ZnS)作为低折射率材料。经过理论建模,优选如下膜系作为窄带主膜系结构,设计波长为10.560 μm :

Sub/HLHLH2LHLHLHLHLH2LHLH2L/Air

其中Sub表示基底材料Si; Air表示空气; H为四分之一波长光学厚度的Ge膜层; L为四分之一波长光学厚度的ZnS膜层。采用以上膜系结构获得的理论透射光谱如图7所示。从图中可以看出,该光谱曲线具有中心波长为10560 nm半宽度180 nm的特征,同时波形系数 $\Delta\lambda_{10\%}/\Delta\lambda_{50\%}$ 为1.58,具有较好的矩形度。但同时在主透射区以外的其他波长范围内还有较高的透射率。

1.4 宽带截止膜系结构设计

从图3(a)可以看出在波长3~7 μm 以及16 μm 附近,空气是有明显的吸收的。为了减少空气对测量结果的影响,保证探测器上的信号变化完全是由六氟化硫吸收引起的,还需要将主膜系在主透射峰以外的其他透射峰全部截止,因此需要在基板的背面镀制宽带截止膜系。宽带截止膜系采用长波通和短波通膜系的组合结构,即:

Sub/0.18(0.5HL0.5H)⁶0.265(0.5HL0.5H)⁶
0.38(0.5HL0.5H)⁶0.52(0.5HL0.5H)⁶
0.73(0.5HL0.5H)⁶1.43(0.5LH0.5L)⁷/Air

其中Sub表示基底材料Si; Air表示空气; H为

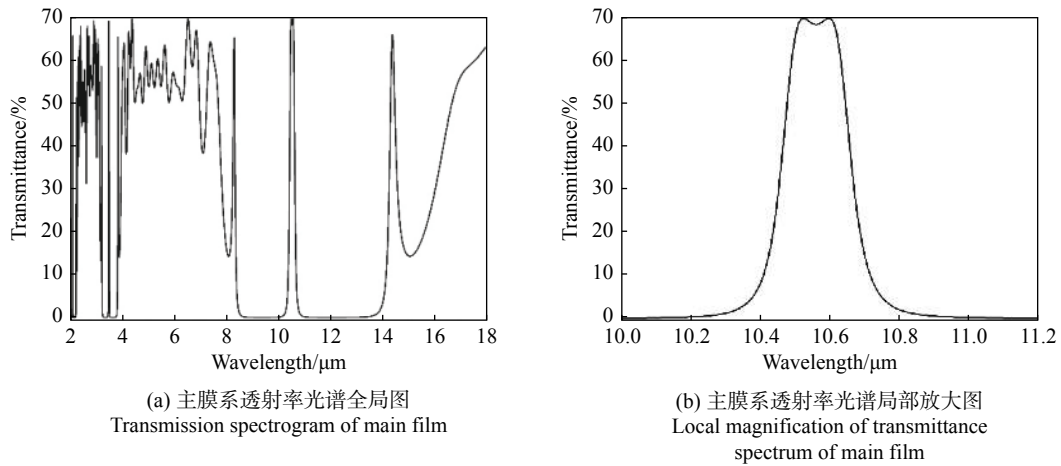


图 7 窄带主膜系透射率光谱图

Fig. 7 Transmission spectrum of narrow band main film

四分之一波长光学厚度的 Ge 膜层；L 为四分之一波长光学厚度的 ZnS 膜层。设计波长为 10.56 μm。采用以上膜系结构很容易得到我们需要的带通截止光谱，图 8 所示为该截止膜系的理论设计光谱图。结合主膜系结构可以获得理想的六氟化硫气体探测用滤光片。

度，晶振监控镀膜速率。另外，需要特别注意的是：由于膜层较厚，膜料在镀制过程特别容易产生绕射，因此基板夹具配置了上保护盖，防止非镀膜面污染^[13]。

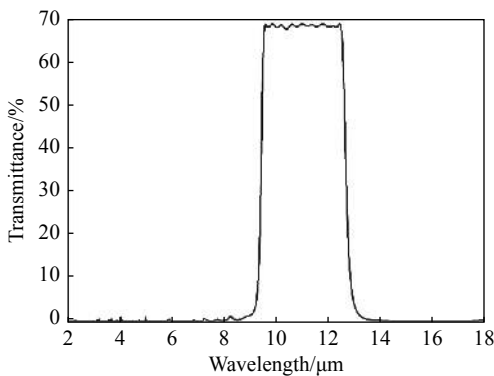


图 8 截止膜系透射率光谱图

Fig. 8 Transmittance spectrum of the cut-off film

表 1 镀膜工艺参数

Tab. 1 Coating process parameters

工艺因素	控制参数
背景真空	5×10^{-4} Pa
烘烤温度	200 °C
恒温时间	120 min
离子束偏压	200 V
离子轰击时间	10 min
膜厚控制	光控+晶控
Ge镀膜速率	0.5 nm/s
ZnS镀膜速率	2.5 nm/s

2 镀制工艺和结果

根据以上的设计思路，使用光驰 OTFC-900 镀膜机，并配合电子束热蒸发锗膜和电阻热蒸发硫化锌膜两种工艺方式进行镀制。其他工艺条件如表 1 所示：基板加热温度为 200 °C 并恒温 2 h，背景真空 5×10^{-4} Pa，镀膜前使用离子束对硅基板进行清洁。镀制过程使用了间接光控和晶振监控联合控制，其中间接光控用于监控光学厚

使用 PE Spectrum 2 FTIR 光谱仪测量滤光片的透射率，光谱分辨率为 4 cm^{-1} 。从测试的透射率曲线图 9 可以看出，该滤光片中心波长为 10.562 μm，峰值半宽度为 175 nm，峰值透射率为 80.2%，波形系数为 1.59，光谱指标满足设计目标。当然从光谱测试结果也可以看出，其透射中心区并没有凹陷，这可能是因为膜系设计时没有考虑硅片的吸收以及截止膜光谱的平整度造成的，但这并没有对实际使用效果造成较大影响。除了光谱以外还按照行业标准 JB/T 12933—2016 《红外特征敏感滤光元件》进行了高低温、湿热

和划片测试,均没有发现脱膜的现象。最后将滤光片划片并封装到 TO 热释电传感器上,经测试

传感器能够正常工作。这表明本滤光片满足实际使用要求。

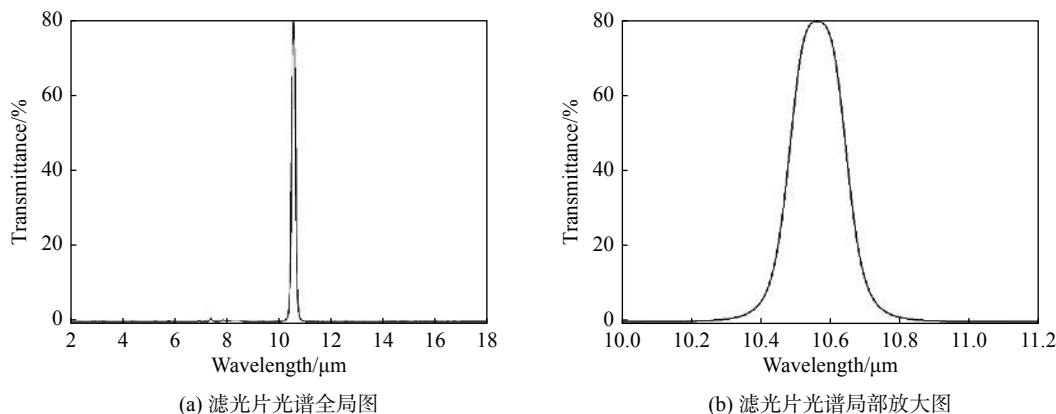


图9 滤光片光谱图

Fig. 9 Spectra of the filter

3 结论

根据差分吸收 NDIR 气体传感器的工作原理,搭建了六氟化硫气体和空气的红外吸收光谱的测量装置,确定了红外滤光片的设计目标。然后使用单晶硅作为基底材料,锗和硫化锌分别作为高、低折射率材料,进行膜系设计。分别在硅片两面设计了窄带主膜系和宽带截止膜系,以实现中心波长为 10.56 μm 、截止区覆盖 2~18 μm 的窄带滤光片。最后使用热蒸发镀膜工艺分别在硅片两面镀制了窄带主膜系和宽带截止膜系。测试结果表明,该膜系设计方案和镀膜工艺可以生产满足实际使用需求的六氟化硫气体探测用红外滤光片。

参考文献:

[1] 沈婉,常建华,赵勇毅,等. 便携式非分光红外 SF_6 气体检测方法研究 [J]. 应用光学, 2018, 39(4): 545 – 550.
 [2] 张麟,朱玲心,范滨. 微型低温远红外带通滤光片的研制 [J]. 光学仪器, 1998, 20(5): 33 – 36.
 [3] 陈朝平,师建涛,郭芮,等. 中红外带通滤光片的设计

与制备 [J]. 应用光学, 2012, 33(3): 595 – 598.

[4] 洪冬梅,陈生,曹海云,等. 红外用光学薄膜 [J]. 光学仪器, 2004, 26(2): 204 – 206.
 [5] 朱铄金,朱丽慧,黄清伟. 6.5~14 μm 红外长波通滤光片正面膜系的研制 [J]. 光学仪器, 2009, 31(3): 80 – 83.
 [6] 郭志帅,费书国,阴晓俊,等. 红外测温成像系统光学薄膜滤光片设计与镀制工艺研究 [J]. 真空, 2020, 57(6): 18 – 22.
 [7] 林喆. TPS2534 新型红外气体浓度传感器的研究与应用 [J]. 电大理工, 2011(1): 10 – 12.
 [8] 吴金秀. HFCs、PFCs 和 SF_6 的辐射强迫和全球增温潜能的研究 [D]. 南京: 南京信息工程大学, 2008.
 [9] 余怀之. 红外光学材料 [M]. 2 版. 北京: 国防工业出版社, 2015.
 [10] DURIS M, DEUBEL D, BODIOU L, et al. Fabrication of Ge-ZnS multilayered optical filters for mid-infrared applications [J]. Thin Solid Films, 2021, 719: 138488.
 [11] 查家明,李斯成,唐乾隆. 红外中带滤光片的结构、带宽估算及调整 [J]. 应用光学, 2007, 28(2): 151 – 155.
 [12] 周明,李复蝉. 10.6 μm 超宽截止窄带滤光片的研究 [J]. 红外与激光技术, 1993(4): 45 – 49.
 [13] 于天燕,秦杨,刘定权. 沉积温度对硫化锌 (ZnS) 薄膜的结晶和光学特性影响研究 [J]. 物理学报, 2013, 62(21): 214211.

(编辑: 钱紫衡)