

·光电器件与材料·

红外光学薄膜技术

王毕艺, 李建峰, 刘鑫, 张晓光

(光电信息控制和安全技术重点实验室, 河北 三河 065201)

摘要:介绍了红外光学薄膜在红外光学系统中的作用。详细阐述了红外光学材料的选择、相应薄膜材料的选取以及红外增透保护膜的几种设计方法,并重点介绍了类金刚石(DLC)、碳化锗($\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$)、磷化物(GaP)、金刚石(Diamond)等几种薄膜材料光学性能及其应用,最后对红外增透保护膜未来的发展进行了展望。

关键词:红外光学薄膜;膜系设计;类金刚石;碳化锗

中图分类号:O484.4;TN213

文献标识码:A

文章编号:1673-1255(2011)01-0040-04

Infrared Optical Thin Film Technology

WANG Bi-yi, LI Jian-feng, LIU Xin, ZHANG Xiao-guang

(Science and Technology on Electro-Optical Information Security Control Laboratory, sanhe 065201, China)

Abstract: The effect of infrared optical thin films in infrared optical system is introduced. The selection of optical materials, coating materials and the design methods of infrared antireflective and protective thin film are explained. In addition, some film materials such as DLC, $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$, Gap and diamond are described, including their properties and applications. Finally, the future development of infrared antireflective and protective thin film is prospected.

Key words: infrared optical thin film; coating design; DLC; $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$

在实际应用的各种光学系统中,尤其是红外光电系统,大多由一个或多个光学元件组成。作为一个光学系统,希望能通过光学元件的光能量越多越好。然而,大多数红外光学窗口材料的透过率都比较低,例如, $\text{ZnS}: T=75\%$; $\text{ZnSe}: T=68\%$; $\text{Si}: T=53\%$; $\text{Ge}: T=47\%$,因此,降低材料的反射损失、提高透过率,对于提高红外光学系统性能有着极其重要的意义,而降低材料反射、提高透过率,可以通过在其红外光学元件表面镀上一层或多层薄膜增透膜来实现。不同的红外光学元件,增透膜的材料也不同^[1-4]。

另外,大多数光电系统的窗口等都是与大气直接接触的,恶劣的自然环境将使其表面造成损伤,严重降低透过率,使光电系统失去作用。因此,有必要镀制各种高强度、高硬度,能抵御各种恶劣环

境变化的保护膜来进行保护^[5]。

1 镀膜材料选取

1.1 基片材料的选择

红外光学材料按照透过率分为两大类:中波材料($0.9 \sim 5 \mu\text{m}$)和长波材料($8 \sim 12 \mu\text{m}$)。大多数中波材料在可见光($0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$)波段也是透明的。中波红外光学材料包括氧化物陶瓷,如 Al_2O_3 (蓝宝石单晶)、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 、 MgAl_2O_4 (尖晶石)、 AlON (氮氧化铝)、石英晶体和熔融石英;氟化物晶体如 CaF_2 、 MgF_2 、 Si_3N_4 、 SiC 等。长波材料大多是半导体材料,如IV族半导体材料Ge、Si和金刚石;III-V族化合物GaAs、GaP、InP等;II-VI族化合物ZnS、

收稿日期:2010-12-27

基金项目:光电信息控制和安全技术重点实验室基金(9140C150102090C1501)

作者简介:王毕艺(1983-),男,湖南湘潭人,硕士,工程师,研究方向为薄膜光学。

ZnSe、CaTe;还有锗硫系玻璃,SeSbGe、SeAsGe以及二元、三元硫化物As₂S₃、Se₂A₃、CaLa₂S₄等^[6]。图1为厚度为10 mm的ZnSe材料透过率光谱。

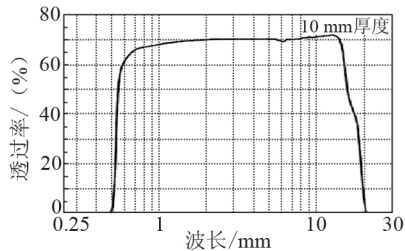


图1 ZnSe材料的透过率光谱

1.2 镀膜材料的选取

红外膜系材料中,低折射率材料有AlF₃、MgF₂、SiO₂、Al₂O₃、ThF₄等,高折射率材料有ZnS、ZnSe、ZrO₂、HfO₂、TiO₂、Ta₂O₅、Si、Ge等。低折射率材料中,AlF₃、MgF₂被证明对水汽有较多吸收, SiO₂材料则具有少量的与—HO震动有关的吸收。高折射率材料中氧化物材料与硫化物、硒化物相比具有更好的耐用性,但在镀制过程中的控制要求比较高,其中Ta₂O₅、ZrO₂、HfO₂三种材料被普遍认为不宜作为中红外波段薄膜使用,主要是因为这三种材料在比较厚的情况下折射率和吸收率都很难保证其均匀性。纯ZnS材料具有高密度结构,并且具有很高的折射率,比较适合使用。ZnSe材料在镀制过程中也比较稳定,且折射率比ZnS高,但具有弱慢性毒性,所以如果没有充分的防护措施则不建议使用。总之,薄膜材料要综合考虑材料的透明度、吸收和散射性、折射率、机械牢固度和化学稳定性等进行选取。

2 膜系设计

光学薄膜设计的理论基础是光的干涉原理,因此光学薄膜设计中各个量之间的关系很复杂,只有在简单的情况下才有明确简洁的数学关系式,而在更多的情况下则很难用直观的公式表示出它们各量之间的关系。因此光学薄膜的设计是一个困难的课题。最简单的增透膜是在玻璃表面上镀一层低折射率的薄膜。理想条件是:膜层的光学厚度是四分之一波长,其折射率是介质和基底折射率的平方根。即

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad (1)$$

如 $n_0=1$ (空气),则 $n_1 = \sqrt{n_2}$ 。利用单层增透膜

的理论,其折射率为介质和基片折射率的平方根。以ZnS基底为例,当介质为空气时,有

$$n_1 = \sqrt{n_2} = \sqrt{2.25} = 1.5 \quad (2)$$

折射率为1.48的氟化钇(YF₃)较为接近,并且氟化钇透明区为3.5~12 μm,吸收很少。然而,由于YF₃材料的应力很大,并且反射率较高(其透过率光谱如图2所示),不符合工程需要,因此,在不影响增透效果的前提下,采用多层膜结构来实现增透往往是较好的选择^[7]。

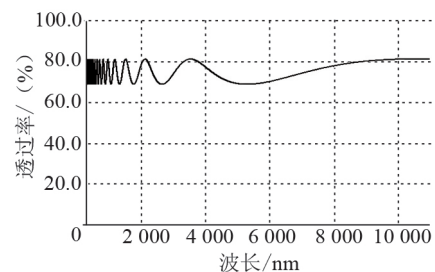


图2 YF₃单层增透膜的透过率光谱

多层增透保护膜系的设计一方面要通过某种方法选择最佳结构参数(折射率 n 和膜 d),以达到最佳增透效果;另一方面要具有优良的机械保护性能、高温抗氧化性能等,即要求膜层材料具有高的杨氏模量、高强度、高硬度、高的抗氧化性能及足够的厚度等。而在红外增透膜的设计中主要采用多层宽带增透膜,目前常用设计方法可分为3类:规整设计、非规整设计和非均匀膜设计。

(1)规整设计。红外宽带多层增透膜传统上采用递减法,膜层折射率从衬底向入射介质递减。递减法设计的膜系,要求寻找到恰好能满足所设计折射率的材料。利用三层对称膜(aba)或非对称膜(abc)进行等效,或者通过控制几种具有不同折射率的物质成分进行蒸发(例如双源同时蒸发,双源混合—源蒸发),都可以得到所需要的折射率。

(2)非规整设计。设计某个波段范围内的增透保护膜系,实际就是求平均透射率在该波段范围内的极大值。上面提到了规整设计要求各膜层厚度相等,限制了各种材料发挥最大潜力,下面采用非规整设计,从增透和保护的角度来说,这种方法应用更为广泛,下面对其中的计算机自动设计的“彻底搜索法”作一简介,对一个单层膜,膜层结构参数包括折射率、消光系数和厚度3个参数,对一个 n 层膜系,其膜系结构参数为 $3n$ 个。“彻底搜索法”就是

在膜系结构参数所构成的 $3n$ 维空间中,根据各个结构参数的步长将该空间划分为 N 个空间格点,每一个空间格点对应着一个膜系结构参数,计算每一个空间格点的光谱曲线,就可以找出平均透射率最高的空间格点,从而达到最佳设计效果。

(3)非均匀膜设计。它是指垂直膜层表面,膜层折射率逐渐变化,由于非均匀膜消除了突变界面,因而减少了吸收,增强了膜层之间的附着力。并且,非均匀膜容易实现宽带增透。实际非均匀膜设计过程是把选定好折射率剖面变化规律的膜层按光学厚度划分为 m 层,就可以按照 m 层均匀膜系进行处理,当 m 大于一定值时,所得到的透射率曲线基本不发生改变,如图3为在ZnSe基底上镀制的碳化锆非均匀膜。

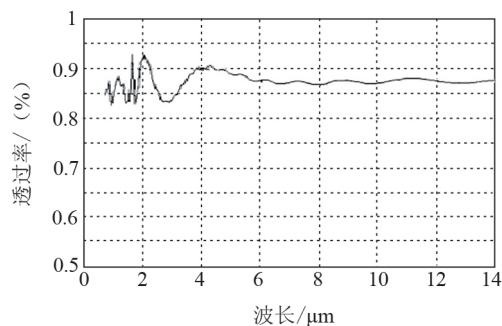


图3 厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 的非均匀膜设计透射率曲线

3 红外保护膜

对大多数红外光学材料,如Ge、ZnS、GaAs和ZnSe等都满足不了抗雨蚀、抗沙蚀的要求,为了对其进行保护,必须镀制特定的红外保护膜。常用的红外保护膜有类金刚石薄膜(DLC)、碳化锆($\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$)、BP(磷化硼)和GaP(磷化镓)等^[8]。

(1)类金刚石薄膜(DLC)是最早用于红外增透保护的薄膜材料,它可以采用离子束溅射、等离子增强化学气相沉积、电子回旋共振化学气相沉积,磁控溅射等方法来制备,薄膜的折射率可以在 $1.7\sim 2.3$ 之间变化。由于内应力较大,一般不能制备出厚度大于 $2\ \mu\text{m}$ 的薄膜,因此不能依靠单层的DLC膜来提供抗雨蚀性能。但DLC膜的高硬度,使得它常常用作多层复合膜系的最外层,给整个膜系提供良好的抗沙蚀性能。

(2)碳化锆($\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$)与DLC膜相比,内应力小,吸收系数较低。制备碳化锆薄膜常见方法有2

种:PECVD(等离子体增强化学气相沉积)和反应溅射(Rs)。厚的碳化锆薄膜与DLC组成的复合膜系可以给基片提供良好的抗磨耐腐蚀性能;薄膜更大的优点是折射率可以根据成分不同在 $1.7\sim 4.0$ 之间变化,因此可以很容易实现设计的多层膜系。而且也可以用来制备非均匀增透膜来实现宽波段增透。

(3)磷化硼(BP)和磷化镓(GaP)。近年来国外开展了对磷化物用作红外保护薄膜材料的研究。已有的研究表明,磷化物涂层具有最好的抗蚀性能。与BP相比,GaP有更宽的带隙,在制备过程中掺入的氢含量更低。因此它的透射光谱能够延伸到更短的波长,有更低的吸收系数。但是BP的硬度远高于GaP。因此BP与DLC组成的复合膜系的保护性能很好,但增透效果有限,GaP与DLC组成的复合膜系的增透效果很好,但保护性能比BP膜系稍差,而BP与GaP的复合膜系则可以得到接近GaP膜系的增透效果和BP膜系的保护效果。

4 红外增透保护膜

为了使光学窗口等光电设施在恶劣的自然环境中免遭环境的侵袭,往往要镀制高强度、高硬度,耐磨擦的保护膜。在使用保护膜时,同时也必须考虑薄膜的光学性能,要求具有很高的增透效果。

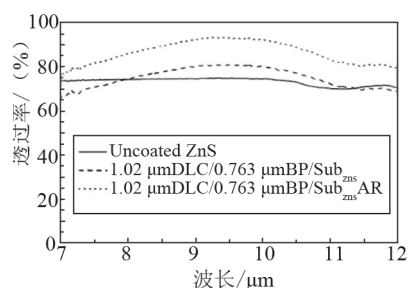


图4 ZnS基底上镀制的红外增透保护膜

图4为ZnS窗口上镀制的薄膜的透射率曲线。从图4中可以看出,ZnS基底的透射率大约为 74% 左右;在材料的一面镀制DLC/BP红外增透保护膜可以使透射率上升到 81% ,而在材料的另一面再加镀一层高质量的增透膜,可以使透射率达到 93% 。

5 展望

随着红外技术在各个领域的广泛应用以及大量红外光电系统的出现,对红外光学材料的光学和物理性能与化学性能提出了愈来愈高的要求,寻找

既能起增透作用又能达到很好的保护作用的红外增透膜显得十分必要,随着红外技术的进一步发展,红外增透保护膜将作为未来研究的重点而受到广泛的重视。

参考文献

[1] Lewis K L, Pitt A M, Corbett M, et al. Progress in Optical coatings for the Mid-Infrared[C]//Proceeding of SPIE, Laser-Induced damage in Optical Materials, 1996,2966: 166-177.
 [2] Jennifer D T K, Walter T P. Optical and durability properties of infrared transmitting thin films[J]. Applied Optics, 1997,36(10):2157-2159.
 [3] Daniceal C. Materials for Infrared Windows and Domes Properties and Performance[M]. Washington: SPIE Press, 1999.

[4] Paul Klocek, Thomas McKenna, John Trombetta. Thermo-optic, thermo-mechanical, and electromagnetic effects in IR windows and domes, and the rationale for GaAs, GaP, and diamond[C]// Proc. SPIE, 1994,2286: 70-90.
 [5] Nick Brette, Paul Klocek. Engineered polymeric IR-transparent protective coatings[C]// Proc. SPIE, 1994, 2286: 325-334.
 [6] 余怀之. 红外光学材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
 [7] 李大琪, 刘定权, 张凤山. 6.4~15 μm 宽带增透膜系的设计与制作[J]. 红外与毫米波学报, 2006, 25(2): 135-137.
 [8] Wasimul Hasan, Stephen H Propst. Durability testing of hard carbon coatings for Ge and ZnS substrates[C]//Proc. SPIE, 1994,2286: 354-363.

(上接第23页)

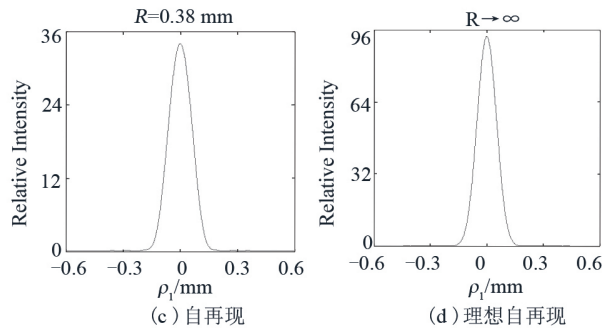


图3 高斯光束微圆孔衍射 $z_1=R(0)$ 处的“再现”效应

光束再现新的高斯光束,图3c孔径足够大几乎整个高斯光束自再现了新的高斯光束,图3c比图3b的衍射效率高而接近100%,图3d是不能实现的 $R \rightarrow \infty$ 时理想自再现情况,图3c已接近图3d的理想情况。

2.3 夫琅禾费衍射的“再现”整形

[实验3] 利用式(11)和式(13)计算模拟夫琅禾费衍射的“再现”效应:实验1中远场“再现”时的相对光强分布。

图4中,在 $z_1 \gg R^2/\lambda$ 处,图3a是 $R=10 \mu\text{m}$ 孔上那部分高斯光束再现新的高斯光束,图3b是 $R=100 \mu\text{m}$ 孔上部分高斯光束再现新的高斯光束,图3c孔径足够大几乎整个高斯光束自再现了新的高斯光束,图3a~图3c的衍射效率依次增高,后者接近100%,但需要的距离也越远,图3d是不能实现的 $R \rightarrow \infty$ 时理想自再现情

况,图3c已接近图3d的理想情况。

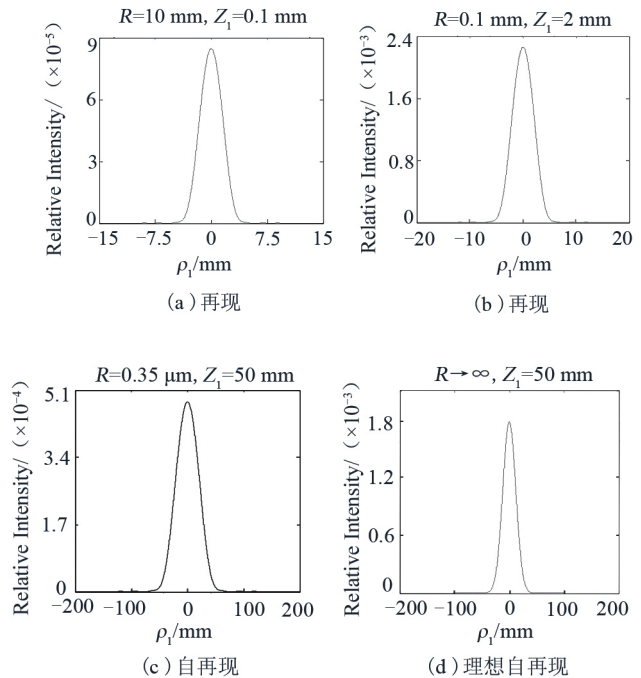


图4 高斯光束微圆孔夫琅禾费衍射的“再现”效应

3 结束语

利用以基尔霍夫衍射定律为核心的标量衍射理论研究了利用高斯光束的微圆孔衍射的进行光 (下转第82页)

敏度一组参数倍弹径数和弹长弹径比,可唯一地描述天幕靶灵敏度指标。实验验证了天幕靶视场空域不同位置灵敏度的变化规律。文中所做的研究是假定天空背景亮度均匀的基础上进行的,对于天空亮度不均匀及天空亮度随时间变化较大时需要做进一步的研究。

参考文献

- [1] 倪晋平,王铁岭. 光电靶的工作原理及应用[J]. 西安工业学院学报,1997,17(1):42-46.
- [2] 王东. 双光幕精密测速系统设计[D]. 天津:天津大学,2008.
- [3] 苏建刚. 天幕靶测速精度分析[J]. 弹道学报,1994(2):

47-53.

- [4] 江铭,李翰山,孙沮,等. 天幕靶光学系统性能分析[J]. 西安工业大学学报,2006,26(2):127-130.
- [5] 李翰山. 光电探测靶探测灵敏度的改善研究[D]. 西安:西安工业学院,2004:25-36.
- [6] 江铭,李翰山,高洪尧,等. 天幕靶光学系统性能分析[J]. 西安工业学院学报,2006,26(2):127-130.
- [7] 中国兵器工业总公司标准, WJ 2504-98:6-8[S].
- [8] 李景镇,苏世学,赵俊民,等. 光学手册[M]. 西安:陕西科学技术出版社,1986:14-15.
- [9] 韩军,刘钧. 工程光学[M]. 西安:西安电子科技大学出版社,2007:80.
- [10] 高旭. 天幕靶灵敏度控制技术研究[D]. 西安:西安工业学院,2010:25-32.

(上接第43页)

束整形的基本理论与技术,给出了高斯光束通过微圆孔衍射整形变换的3种基本情形,并进行了仿真实验。如果选择适当微孔并配合使用相位调制元件,可以得到所需要的激光束,该方法跟其他方法比较更为简而易行。这对激光束的传输变换和调控有着重要意义,可应用于激光工程、微光学以及微光机电中微孔板、微透镜和光耦合器等。

参考文献

- [1] 吕百达. 激光光学:光束描述、传输变换与光腔技术物理

[M]. 3版.北京:高等教育出版社,2003:1-196.

- [2] 杨国光. 微光学与系统[M]. 杭州:浙江大学出版社,2008:1-374.
- [3] H P 赫尔齐克. 微光学元件、系统和应用[M]. 北京:国防工业出版社,2002:257-295.
- [4] 马科斯·玻恩,埃米尔·沃尔夫. 光学原理[M]. 7版. 杨葭荪. 北京:电子工业出版社,2005:342-429.
- [5] 常山,吴波,桑志文,等. 3种圆孔衍射的两种计算方法研究[J]. 应用光学,2010,31(5):734-740.
- [6] 国分泰雄. 光波工程[M]. 北京:科学出版社,2008:68-220.

(上接第77页)

4 结论

文中从评价结果是否和人眼判读结果相一致为出发点,利用中国颜色体系,建立了亮度数据库,检验了CIE1976 $L^*a^*b^*$ 、LMS、 $l\alpha\beta$ 颜色空间的亮度分量在评价伪装效果中的应用问题。实验结果表明, L^* 分量具有均匀性好的特点, L_m 分量和 l 分量分别在灰度较低和灰度较高时,其伪装效果评价结果与人眼判读结果相一致。对于不同的实际伪装背景如阴影、雪地、沙漠等,要考虑目标与背景的亮度,选取合适的亮度分量,才能给出客观的评价结果。

参考文献

- [1] 中国颜色体系[S], GB/T 15608-2006.
- [2] 均匀色空间和色差公式[S]. GB/T 7921-1997.

- [3] 王浩,曾朝阳,兰永杰. LMS颜色空间稳定性在伪装评价中的应用[J]. 光电技术应用,2007,22(5):10-12.
- [4] Daniel L Ruderman. Statistics of cone responses to natural images :implications for visual coding [J]. Opt Soc Am A , 1998 ,15(8) :2036-2045.
- [5] Erik Reinhard , Michael Ashikhmin , Bruce Gooch , et al. Colortransfer between image[C] //IEEE transactions on computer graphics and applications. USA : IEEE ,2001.
- [6] 朱志刚. 数字图像处理[M]. 北京:电子工业出版社,1998:5-10.
- [7] 廉玉生,王秀泽. 5种不同颜色空间的均匀性研究[J]. 测绘科学技术学报,2007,24(2):104-107.
- [8] 贾其,吕绪良,吴超,等. 基于人眼视觉特性的红外图像增强技术研究[J]. 红外技术,2010,32(12):108-112.
- [9] 汪东,吕绪良,许卫东,等. 基于灰度直方图分析技术的伪装应用模型[J]. 解放军理工大学学报(自然科学版)2004,5(3):74-77.