

· 光电器件与材料 ·

光谱选择性激光隐身材料研究现状

潘家亮, 张拴勤, 卢言利, 凌 军

(总装工程兵科研一所, 江苏 无锡 214035)

摘 要:综述了稀土上转换、光子晶体和有机体系光谱选择性激光隐身材料的光谱选择吸收机理, 稀土上转换材料通过上转换原理、光子晶体材料通过膜系材料结构设计、有机体系材料通过特定官能团振动均可实现特定波段光谱能量的选择性吸收。分析了三种光谱选择吸收材料应用于激光隐身的可行性和激光隐身的实现方式, 综述了材料的研究现状。指出, 光谱选择性激光隐身材料需在增加激光吸收率、加强材料实用性和兼容性方面进行进一步研究。

关键词:激光隐身; 光谱选择; 上转换; 光子晶体; 有机材料

中图分类号: TN244 ; O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2011)06-0045-04

Study Status of Spectral Selective Laser Stealth Materials

PAN Jia-liang, ZHANG Shuan-qin, LU Yan-li, LING Jun

(The First Engineers Scientific Research Institute of the General Armaments Department, Wuxi 214035, China)

Abstract: The spectral selective absorbing theory of rare earth upconversion materials, photonic crystals materials and organic materials is studied. The upconversion materials can absorb the given wave band lights by the method of upconversion theory, the photonic crystals materials can absorb the given wave band lights by the method of instructive films design and the organic materials can absorb the given wave band lights by the method of functional group vibration. The laser stealth possibility and stealthy methods of those spectral selective absorbing materials are analyzed, and the study status is also summarized. The spectral selective laser stealth materials are further researches in promoting laser absorptivity, enhancing practicability and compatibility.

Key words: laser stealth; spectral selective; upconversion; photonic crystals; organic materials

功能材料种类繁多,用途广泛,正在形成一个规模宏大的高技术产业群,有着十分广阔的市场前景和极为重要的战略意义。世界各国均十分重视功能材料的研发与应用,它已成为世界各国新材料研究发展的热点和重点,也是世界各国高技术发展中战略竞争的热点。隐身材料是隐身技术的重要组成部分,采用隐身材料可以降低目标的被探测概率,提高目标自身的生存能力。目前通过涂覆型隐身材料和结构型隐身材料,已经能在声、雷达、红外、可见光、激光等目标探测波段形成较好隐身效果^[1-8]。

光谱选择性激光隐身材料是指材料在激光波段

(主要考虑 $1.06\ \mu\text{m}$ 、 $10.6\ \mu\text{m}$)附近有选择性低反射,且低反射的波段较窄($1.06\ \mu\text{m}$ 光谱选择理想光谱曲线见图1,形成光谱“挖孔”,对材料其他波段隐身不产生影响或影响较小,因此光谱选择性激光隐身材料能够较好地满足激光与其他波段的兼容隐身要求^[9-12])。以下章节对稀土上转换、光子晶体、有机类等光谱选择性激光隐身材料的光谱选择性吸收原理进行了分析,对其在激光隐身中应用的可行性、实现方式以及研究现状进行了综述,并对材料的进一步发展进行展望。

收稿日期: 2011-10-15

作者简介: 潘家亮(1985-),男,江苏扬州人,助理工程师,主要从事光电功能材料方面的研究。

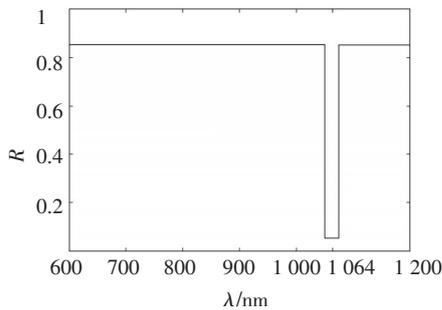
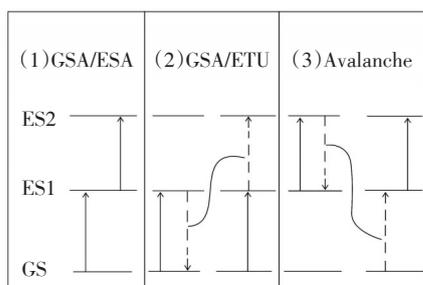


图1 1.06 μm 光谱选择理想光谱曲线

1 稀土上转换激光隐身材料

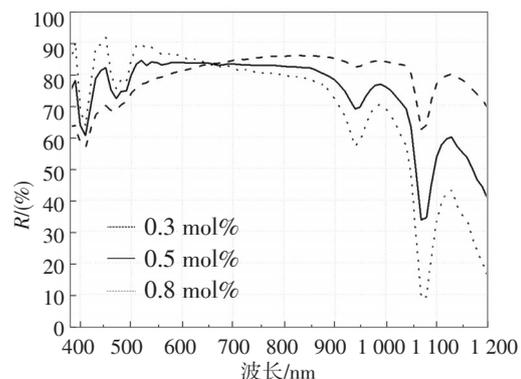
上转换材料主要是掺稀土元素的固体化合物,利用稀土元素的亚稳态能级特性,可以吸收多个低能量的长波辐射,经多光子加和后发出高能的短波辐射,从而可使人眼看不见的红外光变为可见光。利用它对激光频率的转换特性来降低激光回波反射的能量,从而达到激光隐身的目的^[13-17]。

主要有两种方法来实现频率上转换^[14,15]:一种是双光子吸收材料,通过虚中间态(virtue state)直接吸收两个光子而产生上转换发光。另一种是掺杂稀土离子的晶体、玻璃、光纤等材料,通过实际存在的中间态分步吸收两个或多个光子,实现离子数的反转而产生上转换发射。所涉及的机理包括激发态吸收、能量转换、光子雪崩等。激发态吸收过程(ESA)其原理是同一个离子从基态能级连续吸收多个光子到达能量较高的激发态能级的一个过程,是一种最为常见的上转换发光过程。能量转移(ET)是指两个能量相近的离子通过非辐射耦合,以交叉持豫方式进行能量传递,1个返回到基态,另1个跃迁到更高的能级。光子雪崩(PA)是离子没有对泵浦光的基态吸收,但有激发态的吸收以及离子间的交叉持豫,造成中间长寿命的亚稳态数增加,离子都被积累到E2能级上,使得E2能级上的粒子数像雪崩一样增加,因此称为“光子雪崩”过程,可产生有效的上转换。

图2 上转换能级简图^[14,15]

通过分析国内外学者对稀土上转换材料的研究,发现稀土元素Sm、Er以及Ce的一些固体化合物对近红外波段的激光存在选择性吸收现象^[18-22]。考虑激光隐身对1.06 μm波长的激光强吸收和光谱转换效率的要求,可将1.06 μm附近具有强的吸收的稀土离子化合物(如Sm³⁺、Er²⁺)掺杂在基质体系中,将1.06 μm的激光转化为其他波长的光,从而达到吸收激光能量的效果。

张控勤等^[18]采用湿化法制备出以氧化钇为基质掺杂稀土元素的上转换材料,通过优化掺杂体系,确定出对1.06 μm激光具有良好吸收性能的掺杂元素种类和浓度,材料最小的反射率接近0.1左右,光谱反射曲线如图3所示。何伟等^[19,20]分别采用溶胶-凝胶燃烧合成法和固相法制备了SmBO₃粉体,通过对工艺过程中各影响因素的调整,以及对生物晶相的分析,确定最终制备方法;溶胶-凝胶燃烧合成法所得SmBO₃粉体在1.06 μm波长处的反射率约0.6%,固相法制备的SmBO₃粉体是一种能兼容1.06和10.6 μm波长的激光防护吸收剂材料。单小兵、孟献丰等^[21,22]在激光防护玻璃材料中进行了相关研究,他们通过稀土元素的筛选以及调整稀土在玻璃中的含量,发现通过适当增加稀土在玻璃中的含量,可以使得玻璃取得很好的激光吸收防护效果。

图3 不同Er掺杂量的激光吸收上转换材料的光谱^[18]

2 光子晶体激光隐身材料

光子晶体(photonic crystals, PC)的概念是贝尔通信研究所的Eli Yablonovitch和普林斯顿大学的Sajeev John在1987年分别独立提出的,它是指介电常数(或折射率)空间周期性分布而具有光子带隙的特殊材料^[23,24]。光子晶体最显著的特性是光子禁带的存在,频率处于禁带中的电磁波不能在光子晶体

中传播,意味着处于禁带中的入射电磁波将被全反射。如果在光子晶体中引入缺陷,光子禁带中将产生相应的缺陷能级,称为光子局域,相应频率的入射电磁波可以透过光子晶体。利用光子晶体的禁带和局域特性,通过合理的设计,掺杂光子晶体可以实现“光谱挖孔”结构,在常见的激光波长附近的窄波段内具有低反射率,从而实现激光隐身^[25]。

运用薄膜光学原理,通过不同折射率材料的周期设计,可以实现光子晶体在激光波段的窄带吸收。利用掺杂光子晶体的缺陷能级形成的“光谱挖孔”结构可以很好地解决激光与其他波段的兼容隐身,掺杂光子晶体的缺陷能级是由高透射引起的低反射,并不满足激光隐身的实际要求,可以通过在光子晶体薄膜的基底中引入吸收材料去把缺陷能级透过的激光吸收掉^[26-28]。

黄巍等^[27]基于薄膜光学中特征矩阵法,对一些材料的光学性质进行考察,以金属铜和铝为基底设计了SiO/ITO多层膜系的光子晶体,利用SiO在10.6 μm 处的强吸收和ITO阶跃性的反射光谱,将二者结合,在目标表面覆盖SiO/ITO膜系,提出了同时实现了1.06 μm 、10.6 μm 激光和红外的兼容隐身的可能性,其光谱反射曲线如图4。刘必鏊等^[28]利用薄膜光学理论中的特征矩阵法计算了设计的掺杂ZnSe的CdSe/SiO₂光子晶体薄膜的反射、透射和吸收光谱,计算结果表明,掺杂光子晶体能够很好地满足热红外与1.06 μm 或10.6 μm 激光隐身兼容的要求。

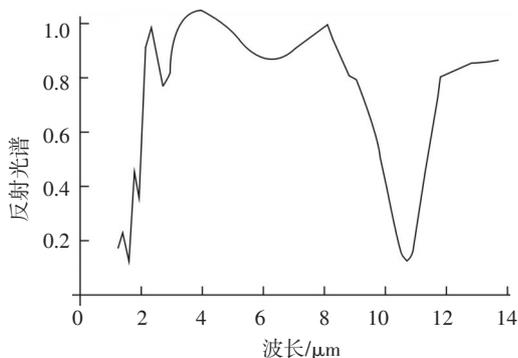


图4 SiO/ITO膜系光子晶体光谱反射曲线^[27]

3 有机激光隐身材料

有机分子存在着多种形式的官能团振动,对红外辐射能够选择性地吸收。通过改变有机分子的氧化-还原状态,调节其分子结构和电子跃迁能带,从而实现

在光学、红外或雷达波段的独特响应是可能的^[29,30]。目前,有大量近红外防护吸收的有机化合物不断涌现,这些染料可用于激光防护、激光隐身等。

通常将取代苯二硫环戊烯镍络合物类、酞菁类、蒽醌类、双二硫醇镍络合物类等用作近红外吸收剂,其中菁类由于吸收光谱是锐利曲线所以对特定近红外波长的激光伪装有一定的应用潜力。一些金属有机化合物也被用作1.06 μm 激光吸收剂,主要包括有机钨盐、镍盐、钼盐和银盐等^[31-35]。

杨晶晶^[32]针对1.06 μm 波长激光的防护,试设计并合成一系列供电性不同取代基的胺盐类化合物,研究不同取代基对最大吸收波长的影响,溶剂极性对最大吸收波长的影响等,材料取得了很好激光吸收效果。国内外对激光防护染料的研究已经取得了一定的进展,目前已经实用化的近红外激光线性防护染料可同时防护488 nm、514 nm、532 nm、1.06 μm 及紫外激光的辐射,可见光透过率达到60%,光密度达到4以上。杨小兵等^[29,33]以间氨基苯酚为原料合成了两个3-甲基-7-二烷氨基-1,4-氧氮杂萘-2-酮化合物,并将其与方酸缩合得到了两种氧氮杂环方酸菁近红外吸收染料,染料的最大吸收波长都在1.06 μm 左右。此外何兴权、段潜等^[34,35]对激光防护塑料以及有机金属盐激光吸收剂等进行了相关研究,取得很好的激光吸收防护效果,但是其激光吸收波段相对较宽。

4 结束语

综上所述,运用上述光谱选择性激光隐身材料能够在一定程度上实现激光与光学或红外波段的兼容隐身。但是要想使得光谱选择性激光伪装材料有效地保护目标,需在如下方面进行进一步研究。

(1)增强材料的激光吸收率。在不影响材料光谱选择特性的前提下,材料的激光吸收系数越高,被保护目标的安全性越高。以稀土上转换材料为例,常用材料的吸收中心并不在激光的中心波长的位置,可以通过材料的共掺杂、调整基质材料等优化材料体系,将材料的吸收中心移向激光中心波长处或增宽其吸收带宽,可有效提高材料的激光吸收系数。

(2)提升材料的实用性。隐身材料的使用环境通常较恶劣,这对材料的耐性和适用性提出了较高的要求。以有机材料为例,有机物通常较易分解,耐

老化性能较差(特别是激光的能量比较集中,会加快材料的老化),这就需要加强材料的耐久性研究。

(3)进行材料兼容性研究。在通过使用光谱选择性激光隐身材料实现多波段兼容隐身时,必定要对材料进行掺杂、着色等相关处理,必然会改变材料的性能,因此必须要进行兼容性研究。以光子晶体为例,其周期性结构对材料提出了较高的要求,当需要实现可见光隐身时就需要对其着色等进行相关研究。

参考文献

- [1] 凌军,张拴勤,毕道鹏,等.防激光制导伪装材料发展研究及应用前景[J].工兵装备研究,2010,29(4):41-44.
- [2] 张晶,李会利,张其土.激光隐身技术的现状和发展趋势[J].材料导报,2007,21(5):316-318.
- [3] 王玄玉,潘功配.红磷烟幕使用特性及其对红外激光的最佳消光直径[J].兵工学报,2007,28(9):1138-1143.
- [4] 胡传圻.隐身涂层技术[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [5] 卢言利,张拴勤,谢卫,等.多孔结构材料有效吸收系数的计算模型和实验分析[J].兵工学报,2009(1).
- [6] Grissom M P. The role of stealth in naval aviation and joint/combined operations[R]. AD Report, AD-A240595.
- [7] Strength J D, Smith A W, Greene G K, et al. Camouflage. US Pat, 2003096546A1. 2003.
- [8] Escoubas L A. An antireflective silicon grating working in the resonance domain for the near infrared spectral region [J]. Optics Communications, 2003, 226-81.
- [9] 卢言利,张拴勤,吕绪良,等.激光隐身材料的研究新进展[J].材料导报网刊,2008,3(5):5-7.
- [10] Neil Kacena G. Stealth: an example of technology's role in the American way of war [R]. AD Report, AD-A328900.
- [11] 吕舒眉,张拴勤,连长春.目标激光反射系数的设计计算和实验验证[J].工兵装备研究,2007,26(10):16-19.
- [12] 崔方,沈卫东.针对可见光、红外、激光的光电复合隐身涂料实现方法研究[J].电光与控制,2007,4(2):104-107.
- [13] 单秉锐,邹玉林,刘燕行,等.上转换激光晶体研究进展[J].人工晶体学报,2004,33(5):813-816.
- [14] 徐东勇,臧竞存.上转换激光和上转换发光材料的研究进展[J].人工晶体学报,2001,30(2):203-210.
- [15] 何捍卫,周科朝,熊翔,等.红外-可见光的上转换材料研究进展[J].中国稀土学报,2003,21(2):123-127.
- [16] Fan W H, Hou X, Zhao W, et al. Effect of the growth conditions on infrared upconversion efficiency of CaS: Eu, Sm thinfilms [J]. Appl. Phys. A, 2001, 73:115.
- [17] 杜海燕,杨志萍,孙家跃.上转换发光材料及发光效率研究及展望[J].化工新型材料,2009,37(9):5-7.
- [18] 张拴勤,石云龙,卢言利.激光吸收剂掺杂上转换材料的光谱特性实验分析[J].物理学报,2009,58(4):2768-2770.
- [19] 何伟,张晶,张其土.溶胶-凝胶燃烧合成法制备SmBO₃粉体及其性能研究[J].稀有金属,2009,33(3):348-351.
- [20] Li H L, Zhang J, Mu L, et al. Laser Absorbency of Samarium Borate Prepared by Solid-state Reaction [J]. Journal of Rare Earth, 2007, 25(1): 34-36.
- [21] 孟献丰,陆春华,张其土,等.稀土掺杂BAP玻璃的制备及性能研究[J].光学技术,2007,33(4):617-619.
- [22] 单小兵,张其土,陆春华,等.含Sm稀土硼硅酸盐玻璃的形成区及吸收谱线[J].南京工业大学学报,2003,25(2):36-39.
- [23] E Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. Phys. Rev. Lett. , 1987, 58: 2059 - 2062.
- [24] S John. Strong localization of photons in certain disordered-dielectric superlattices [J]. Phys. Rev. Lett. , 1987, 58: 2486 - 2489.
- [25] 刘必鏊,时家明,等.一种基于光子晶体的红外伪装材料[J].红外技术,2008,30(9):512-515.
- [26] Xiao D, Johnson H T. Approximate optical cloaking in an axisymmetric silicon photonic crystal structure [J]. Optics Letters, 2008, 33(8): 860- 862.
- [27] 黄巍,高海潮,戴松涛.兼容性地目标特征涂层[J].光谱学与光谱分析,2008,28(9):1987-1989.
- [28] 刘必鏊,时家明,赵大鹏,等.光子晶体隐身应用分析[J].激光与红外,2009,39(1):42-45.
- [29] 杨小兵,丁松涛,杨欲生,等.近红外激光防护染料[J].有机化学,2002,22(1):33-40.
- [30] Song F L, Peng X J, et al. Syntheses spectral properties and photo stabilities of novel water-soluble nearinfrared cyanines[J]. Photochem Photobiology A :C hem, 2004, 168:53.
- [31] Y Chen, M E El-Khouly, J J Doyle, et al. Phthalocyanines and Related Compounds: Nonlinear Optical Response and Photoinduced Electron Transfer Process[M]. Stevenson Ranch, California, USA: Handbook of Organic Electronics and Photonics, American Scientific Publishers. 2008:151-181.
- [32] 杨晶晶.胺盐类化合物的合成及其房激光性能的研究[D].长春:长春理工大学,2006.
- [33] 杨小兵,丁松涛,王安邦.新型1064激光防护染料的合成及其近红外光谱[J].防化研究,2003,(1):57-60.
- [34] 段潜,王立杰,邹颖.新型激光防护塑料的研制[J].激光技术,1994,18(5):306-309.
- [35] 何兴权,刘大军,段潜,等.新型激光防护材料的制备及其特性[J].激光杂志,2003,24(4):76-77.