

文章编号: 1672-8785(2020)01-0001-06

## 氟镓酸盐红外玻璃窗口多波段 增透保护膜研制

邵淑英 郭 猛 易 葵 姜雄伟 邵建达

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要:** 氟镓酸盐玻璃是一种性能良好的红外光窗材料。为了提升窗口观测、探测及防护性能, 在氟镓酸盐基底上设计和制备了 0.4~0.9  $\mu\text{m}$ 、1.064  $\mu\text{m}$ 、3.7~4.8  $\mu\text{m}$  三波段复合增透保护膜。根据光学性能及环境稳定性要求选择薄膜材料并对膜系进行了设计, 然后利用电子束蒸发方法对多层膜进行了制备。测量结果表明, 2.9  $\mu\text{m}$  处的水吸收峰拉低了中红外波段的透过率。通过改进工艺及后处理等途径提高了膜层致密度, 有效抑制了膜层的水吸收。利用沸水浸泡法对镀膜元件的环境稳定性进行了实验验证。结果表明, 经过离子束辅助沉积及退火处理的薄膜样品具有较好的光学性能和环境适应性。

**关键词:** 氟镓酸盐玻璃; 红外窗口; 三波段; 增透保护膜

**中图分类号:** TN216 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2020.01.001

## Development of Multi-band Anti-reflection Protective Film for Infrared Window Based on Fluorogallate Glass

SHAO Shu-ying, GUO Meng, YI Kui, JIANG Xiong-wei, SHAO Jian-da

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** Fluorogallate glass is an infrared window material with good performance. In order to improve the window observation, detection and protection performance, three-band (0.4–0.9  $\mu\text{m}$ , 1.064  $\mu\text{m}$  and 3.7–4.8  $\mu\text{m}$ ) composite anti-reflection protective films are designed and prepared on the fluorogallate substrate. According to the requirements of optical performance and environmental stability, the thin-film materials are selected and the membrane system is designed, and then the multilayer film is prepared by the electron beam evaporation method. The measurement results show that the water absorption peak at 2.9  $\mu\text{m}$  lowers the transmittance in the mid-infrared waveband. The film density is improved by improving the process and post-treatment and other ways, and the water absorption of the film layer is effectively suppressed. The environmental stability of the coated components is verified by the boiling-water immersion method. The results show that the thin-film samples processed by ion-assisted deposition and annealing have better optical properties and environmental adaptability.

**Key words:** fluorogallate glass; infrared window; three-band; anti-reflection protective film

收稿日期: 2019-11-14

作者简介: 邵淑英(1975-), 女, 山东莱芜人, 副研究员, 硕士生导师, 博士, 主要从事红外光学薄膜及薄膜力学方面的研究。E-mail: shaoshuying@siom.ac.cn

## 0 引言

作为高速导弹及飞行器的关键部件,红外窗口具有传输目标红外信号、保持气动外形和保护成像系统等作用<sup>[1-2]</sup>。随着航空航天技术的发展,飞行器需要实现更快的飞行速度以及更高的环境稳定性。因此,人们对红外窗口材料的环境适应性要求变得越来越苛刻。而在红外窗口上镀制增透保护膜则是解决红外光学系统窗口材料的环境适应性问题的有效途径。这种膜层除了具有红外透明、吸收系数小等优良光学性能之外,还必须能抗热冲击、耐磨损、耐高温以及与衬底附着良好<sup>[3]</sup>。然而适用于镀制红外增透膜的材料相对松软、吸收大且容易吸潮,使得透射率高、光谱覆盖范围宽、可靠性强以及膜层硬度满足要求的超宽带硬质红外增透膜的研制成为关键<sup>[4]</sup>。

氟镓酸盐玻璃是中国科学院上海光学精密机械研究所研制的一种新型红外玻璃,其红外透光性能明显优于蓝宝石和氮氧化铝(ALON)等红外晶体,也好于国内外研制的绝大多数红外玻璃(如铝钙玻璃和锗酸盐玻璃)。该材料主要用于红外侦察舱光窗和导弹整流罩等,是新一代尖端红外武器系统窗口材料的主力候选<sup>[5]</sup>。

本文根据氟镓酸盐红外窗口对 0.4~0.9  $\mu\text{m}$ 、1.064  $\mu\text{m}$ 、3.7~4.8  $\mu\text{m}$  三波段增透保护膜的技术要求,研究红外增透膜的材料选择、膜系设计、制备方法以及退火对光学性能、水吸收和附着性能的影响,从而提升增透保护膜的光学性能及环境适应性。

## 1 材料选择

红外窗口增透保护膜通常为多层膜结构,即根据膜系设计而加以组合。为了给基底提供更好的保护,最外层需要具有较高的硬度,同时还要与膜系中的其他材料实现较好的热力匹配和良好的附着性。类金刚石(Diamond-Like Carbon, DLC)薄膜是红外窗口常用的增透保护材料。它具有红外透明,机械强度高,耐沙

蚀、雨蚀以及化学稳定性强等优点<sup>[6]</sup>,可与锗(热膨胀系数为  $5.75 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )实现相对较好的结合。但是该材料与氟镓酸盐红外玻璃结合不牢,这主要是由于 DLC 膜层的热膨胀系数( $7.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )和氟镓酸盐玻璃的热膨胀系数( $10.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )相差较大引起的。表 1 列出了主要红外材料的热膨胀系数。

表 1 主要中红外增透保护膜的热膨胀系数

材料	热膨胀系数/ $\text{K}^{-1}$
氟镓酸盐玻璃	$10.3 \times 10^{-6}$
蓝宝石	$7.7 \times 10^{-6}$
金刚石	$1.2 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-6}$
DLC 膜	$7.0 \times 10^{-6}$
氧化硅膜	$0.8 \times 10^{-6}$
锗	$5.75 \times 10^{-6}$

$\text{SiO}_2$  薄膜是一种重要的保护膜,但由于它与氟镓酸盐玻璃之间存在热失配问题,需要在两者之间加入中间层以缓解由热失配带来的脱膜难题。而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜具有优良的机械性能、较高的折射率和合适的热膨胀系数,因此适用于氟镓酸盐玻璃窗口增透保护的高折射率膜层,可与  $\text{SiO}_2$  薄膜组成多层膜系来提高氟镓酸盐玻璃窗口的性能。

## 2 膜系设计

由于规整膜系很难满足三波段复合增透的技术指标要求,需要采用复杂的非规整膜系。在  $0^\circ$  入射条件下,利用基于 TFCALC 软件的目标优化方法实现了三波段的光学性能要求(设计结果见图 1)。表 2 列出了具体的膜厚分布情况。该膜系的层数为 4 层。其中,最内层为沉积在基底上的氧化铝打底层,用于缓冲基底与氧化硅薄膜之间的热不匹配,减小系统应力,增大附着力。最外层是用于保护整个系统的厚度为 134 nm 的氧化硅层。0.6~0.9  $\mu\text{m}$  波段和 3.7~4.8  $\mu\text{m}$  波段的平均双面透射率分别为 94.52% 和 95.98%,1.064  $\mu\text{m}$  波长处的双面透射率为 97.93%,满足指标要求。

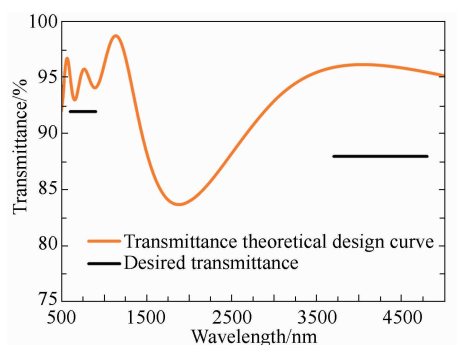


图 1 光谱设计曲线

表 2 三波段增透保护膜设计膜系的膜厚分布

层数	膜料	膜厚/nm
介质	空气	—
1	SiO <sub>2</sub>	134
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	217
3	SiO <sub>2</sub>	226
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85
基底	氟铍酸盐玻璃	—

### 3 样品制备

三波段增透保护膜是在成都南光机器有限公司生产的 ZZS-1300 型镀膜机上利用电子束蒸发方法制备的。首先,用酒精和石油醚对基底进行手工擦洗,然后在沉积前利用离子束轰击 5 min,清洗掉表面吸附物。制备时,烘烤温度为 200℃,保温时间为 2 h,本底真空度为  $2 \times 10^{-3}$  Pa,镀膜真空度为  $2 \times 10^{-2}$  Pa。利用晶振进行膜厚控制时,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的沉积速率分别为 0.47 nm/s 和 0.7 nm/s。

### 4 结果与分析

图 2 为制备样品实测曲线与设计曲线的对比图。实际制备样品在 0.6~0.9 μm 波段、3.7~4.8 μm 波段和 1.064 μm 处的双面透射率分别为 93.2%、90.05% 和 98.05%。从全光谱图中可以看出,实际制备样品在各个波段的透过率满足指标要求,但在中红外波段相对于设计值有显著降低。在 2.9 μm 波长附近出现了明显的水吸收峰,整体拉低了中红外波段的透射率。

红外薄膜的水吸收会降低元件的力学稳定

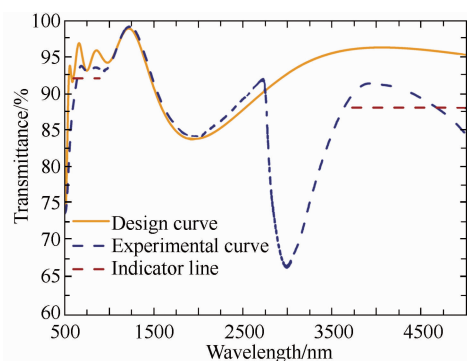


图 2 实测曲线与理论曲线的对比图

性、牢固度以及改变光学性能,同时也会减弱抗激光损伤能力。为了减少薄膜水吸收,可提高薄膜基板温度,或者利用离子束辅助沉积、共蒸发混合沉积和保护层等手段<sup>[7-12]</sup>。本文主要采用了提高基板温度和离子束辅助沉积的方法。

提高薄膜基板温度有利于膜料分子在基底表面上充分沉积,以提升薄膜聚集密度,降低薄膜孔隙率,从而减少薄膜对水汽的吸附。因此,将沉积温度从 200℃ 提高到 300℃,其他条件不变。图 3 为所制备样品的光学曲线图。可以看出,随着沉积温度的上升,2.9 μm 处的透过率明显增大,3.7~4.8 μm 波段的反射率由 90.05% 增至 93.24%,中红外波段的整体透射率明显升高;0.6~0.9 μm 波段的双面透射率为 93.29%,基本不变;1.064 μm 处的双面透射率从 98.05% 提高到 98.20%。由此可见,升高基底温度对薄膜水吸收起到了明显的抑制作用。

离子束辅助沉积是一种能量离子沉积方式。通过选择合适的离子束参数,可提高薄膜的聚集密度。本文在原实验参数的基础上,尝试利用离子束辅助沉积方法对中红外波段的水吸收进行抑制(结果见图 4)。可以看出,经过工艺改进后,0.6~0.9 μm 波段的双面透射率从 93.2% 升高到 93.75%,3.7~4.8 μm 波段的双面透射率从 90.05% 增加到 90.7%,1.064 μm 处的双面透射率从 98.05% 下降到 97.7%。通过数据对比可以发现,离子束辅助沉积不仅对中红外波段的光学性能提升起到了

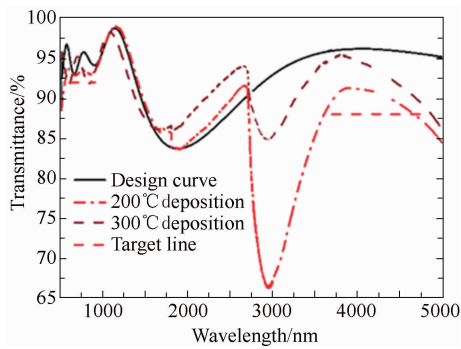


图3 沉积温度对薄膜透射率的影响

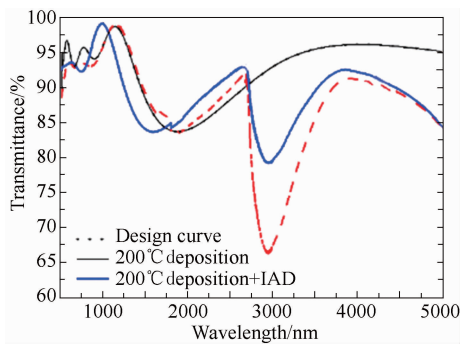


图4 离子束辅助沉积对薄膜中红外波段透过率的影响

一定作用,而且对水吸收波段的光学性能也有明显的改善作用。

除了以上工艺手段之外,尝试用退火方法去除膜层中的水分。退火温度为 $400^{\circ}\text{C}$ ,保温时间为5 h。图5所示为在不同工艺条件下制备的薄膜样品的透过率及 $2.9\ \mu\text{m}$ 波段水吸收峰的变化情况。表3列出了透射率变化数据。可以看出,离子束辅助沉积和退火都可以抑制水吸收,但是后者对中红外波段透射率的提升效果更为明显(从最初的 $90.06\%$ 增至 $93.67\%$ ),而前者仅增加到 $90.69\%$ 。采用离子束辅助沉积+退火工艺时,激光波段的透过率有较好提升,中红外波段的透过率与退火工艺相比稍差。整体看

表3 工艺改进过程中样品的透射率变化

波段	工艺条件			
	200°C 沉积	200°C + 离子辅助	200°C + 离子辅助 + 退火	200°C + 退火
0.6~0.9 $\mu\text{m}$	93.2%	93.75%	93.77%	93.3%
1.064 $\mu\text{m}$	98.05%	97.7%	97.67%	95.46%
3.7~4.8 $\mu\text{m}$	90.06%	90.69%	92.72%	93.67%

来,可见光和激光波段的透射率变化不是很明显。这些变化在吸收光谱中更加明显。沉积样品在 $200^{\circ}\text{C}$ 下的吸收峰最大。吸收峰按离子束辅助沉积、退火和离子束辅助沉积+退火的顺序递减。可以看出,将离子束辅助沉积和退火相结合是抑制吸水峰的最佳方法。

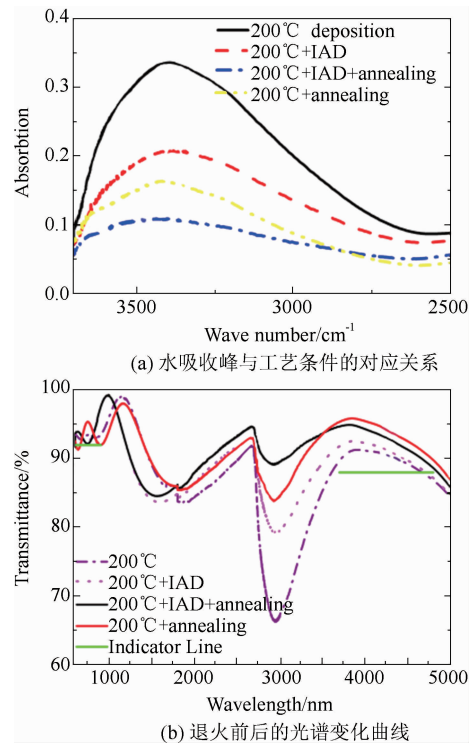


图5 退火对不同工艺下制备样品光性及吸收的影响

为了验证增透保护膜样品在极端环境中的适应性,将制备好的样品在沸水中加热浸泡24 h,然后根据表面膜层的完整性和破损情况对样品性能进行判断。图6所示为沸水试验前后样品的透射光谱。沸水试验后,三个波段的透射率都有所降低,说明膜层在浸泡过程中的水分子含量增加。图7所示为沸水试验后在显

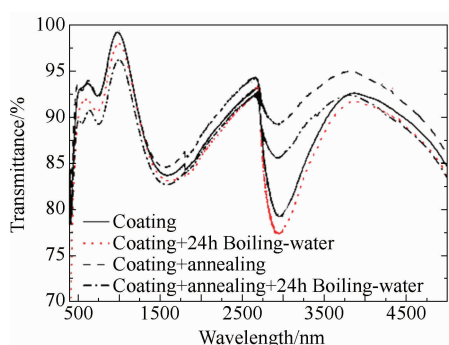


图 6 沸水试验前后样品的透过率曲线

显微镜下观察到的表面形态。可以看出, 沸水实验后, 用常规方法制备的样品在表面上显示了明显的吸水破斑, 附着力明显下降; 而经过工艺优化后的样品在表面上未出现吸水破斑, 说明工艺优化提升了薄膜致密度, 同时也优化了力学性能。

## 5 结束语

在氟镓酸盐红外玻璃基底上设计并制备了一种三波段复合增透保护膜。选择与基底结合特性较好、自身硬度也较高的氧化铝和氧化硅作为高低折射率材料。氧化铝与氟镓酸盐玻璃的热膨胀系数相对接近, 可以作为氧化硅与基底之间的缓冲层以优化系统应力。利用 TF-CALC 软件对光学性能进行了优化设计。由于  $2.9 \mu\text{m}$  附近存在水吸收, 拉低了中红外波段的透过率。为了降低水吸收对透过率的影响, 通过改变工艺参数、优化工艺及退火的方法来

提高膜层堆积密度, 从而抑制水吸收。结果表明, 增加基底沉积温度并采用离子束辅助沉积及退火是增大膜层致密度、抑制水吸收、提升中红外波段薄膜透射率的有效方法。沸水试验结果同样表明, 经过工艺优化处理之后的薄膜样品具有更好的环境适应性。

## 参考文献

- [1] 鄂羽佳, 王天宇, 高鸽, 等. 高速飞行器红外罩热力失效机制 [J]. 力学进展, 2018, **48**(3): 148–211.
- [2] 韩杰才, 刘星, 汪新智, 等. 高速导弹红外窗口失效研究概述 [J]. 功能材料, 2014, **45**(S2): 1–7.
- [3] 朱景芝, 刘正堂. 红外增透膜和保护膜的设计与材料 [J]. 激光与红外, 1996, **26**(4): 275–278.
- [4] 潘永强, 杭凌侠, 梁海峰, 等. 硒化锌基底  $2\text{--}16 \mu\text{m}$  超宽带硬质红外增透膜的研制 [J]. 光学学报, 2010, **30**(4): 1201–1204.
- [5] 张龙, 陈雷, 范有余, 等. 中红外玻璃材料发展及前沿应用 [J]. 光学学报, 2011, **31**(9): 0900134.
- [6] 王彤彤. 基于氧化物的  $0.8\text{--}1.7 \mu\text{m}$  和  $3.7\text{--}4.8 \mu\text{m}$  硬质宽带红外增透膜研制 [J]. 中国光学, 2014, **7**(5): 816–822.
- [7] Wang Y, Zhang Y, Chen W, et al. Optical Properties and Residual Stress of  $\text{YbF}_3$  Thin Films Deposited at Different Temperatures [J]. *Applied optics*, 2008, **47**(13): 319–323.

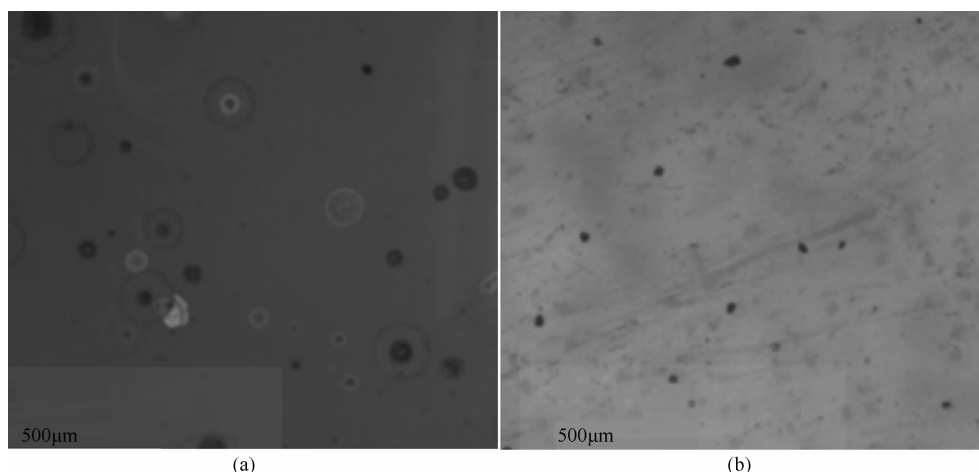


图 7 不同工艺条件下制备样品在沸水浸泡后的表面形貌对比:(a)  $200^\circ\text{C}$ ; (b)  $200^\circ\text{C}$  + 离子束辅助沉积 + 退火

- [8] Schnellbuegel A, Hagedorn H, Anton R. Ion-assisted Deposition of Nontoxic Coatings for High-power CO<sub>2</sub> Laser Optics [C]. *SPIE*, 1994, **2253**: 839–849.
- [9] Robic J Y, Muffato V, Chaton P, et al. Optical and Structural Properties of YF<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Ion-assisted Deposition or Ion Beam Sputtering Techniques [C]. *SPIE*, 1994, **2253**: 195–208.
- [10] Gibson D R, Brinkley I, Waddell E M, et al. Closed Field Magnetron Sputtering: New Generation Sputtering Process for Optical Coatings [C]. *SPIE*, 2008, **7101**: 710108.
- [11] Donovan T M, Temple P A, Wu S C, et al. The Relative Importance of Interface and Volume Absorption by Water in Evaporated Films [C]. Boulder; the Tenth ASTM Symposium on Laser Induced Damage in Optical Materials, 1980: 237–246.
- [12] 张殷华. 低吸收红外薄膜制备及其环境稳定性可靠性研究 [D]. 成都: 中国科学院光电技术研究所, 2019.