

ZnSe 基底 7 ~ 14 μ m 波段宽带增透膜

闫兰琴,张树玉,黎建明,杨海,苏小平,余怀之,刘嘉禾,刘伟
(北京有色金属研究总院国晶辉红外光学科技有限公司,北京 100088)

摘要:简要叙述了 7 ~ 14 μ m 波段红外增透膜的膜料选择以及硒化锌基底上高性能红外增透膜的设计和工艺研究。介绍了离子辅助沉积技术沉积该膜的工艺过程。给出了用该方法制备的 7 ~ 14 μ m 波段宽带减反射膜的实测光谱曲线,其峰值透过率高达 98% 以上,在设计波段范围内平均透过率大于 97%,膜层附着性能好,光机性能稳定。这对于红外光学系统的应用具有十分重要的意义。

关键词:ZnSe 基底;红外宽带增透膜;优化;离子辅助沉积技术

中图分类号:O484

文献标识码:A

Study on High Performance Infrared Wide-band (7 ~ 14 μ m) Anti-reflective Film on ZnSe Substrate

YAN Lan-qin, ZHANG Shu-yu, LI Jian-ming, YANG Hai, SU Xiao-ping, YU Huai-zhi, LIU Jia-he, LIU Wei
(Guojinghui of General Research Institute for Nonferrous Metals Beijing, Beijing 100088, China)

Abstract: The selection of materials, design and deposition of the waveband 7 ~ 14 μ m infrared antireflection on ZnSe substrate by ion beam assisted deposition are reported. The measured spectral curves of the antireflection film at 7 ~ 14 μ m deposited by this method are given. The experimental results show that the peak transmission of the film is more than 98%, the average transmission in the designed wavelength range is greater than 97%, the film adherence is good, the optical and mechanical properties are stable. These are critical for the application of infrared optical systems.

Key words: ZnSe substrate; infrared anti-reflection (IR AR); optimization; ion beam assisted deposition (IBAD)

1 引言

在红外光学系统中,大部分红外光学元件需镀制增透膜降低表面的反射损失,因此红外增透膜对于提高整个系统的性能起着重要作用。随着现代光学系统的发展,越来越多的要求工作于宽波段红外区,这就使得具有高透过率,宽光谱覆盖范围,可靠性好的红外增透膜的研制成为必要。另外,由于红外光学元件应用的特殊性,要求膜层有良好的牢固度、致密度、耐温度冲击及抗潮解性等。因此在材料选择膜系结构的设计以及工艺选择都有一定的考虑^[1-2]。

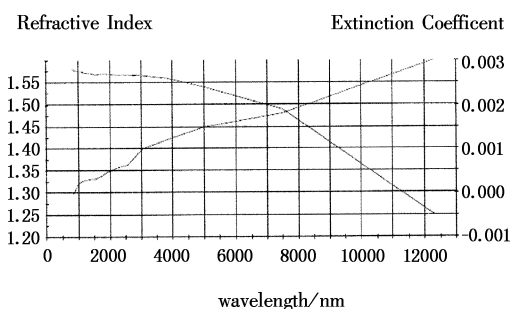
7 ~ 14 μ m 波段内通常用作减反射的膜料,如 SrF₂, BaF₂, CaF₂ 等比较松软,膜层强度较差,而且 SrF₂, BaF₂, CaF₂ 还吸潮。曾经广为使用的低折射率氟化物是 ThF₄,无论是从光学性质,还是机械性能

都具有优良的品质^[1],但是由于 Th 元素有放射性,不仅对人员和环境有危害,而且会造成探测器的老化,因此人们纷纷寻找能够替代 ThF₄ 的镀膜材料。大量的研究表明, YbF₃ 是一种比较好的代替 ThF₄ 的材料,其色散关系^[3]如图 1 所示。

对于长波红外高折射率(例如:锗和硅)基底的增透膜的研究自 20 世纪 70 年代就已经开始^[4],但是对于低折射率材料(例如:硫化锌和硒化锌)作为基底长波红外的宽带增透膜的研究,只在近年来才有少量的报道^[5-6]。

作者简介:闫兰琴(1980-),女,助理工程师,硕士,主要研究方向为红外波段真空镀膜膜系设计和工艺研究。E-mail: lqyan215@163.com

收稿日期:2008-08-23

图1 YbF₃ 材料的色散特性

本文是在传统的热蒸发技术中采用离子辅助沉积技术研制了以 ZnSe 为基底的红外宽带增透膜,工作波段 7~14μm 平均透过率大于 97%,并解决了膜层的牢固性问题,通过了环境试验,即可靠性测试。

2 膜系设计和膜料选择

为了较宽的范围内实现增透效果,高折射率基底必须采用两层或多层膜系结构。由于光学薄膜理论^[7],对于多层膜系的特征矩阵为:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^k \begin{bmatrix} \cos\delta_j & \frac{i}{n_j} \sin\delta_j \\ in_j \sin\delta_j & \cos\delta_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_s \end{bmatrix} \quad (1)$$

其中, $\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j d_j \cos\theta_j$ 。

垂直入射的膜层厚度为 1/4 波长的两层膜的特征矩阵为:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & i/n_1 \\ in_1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & i/n_2 \\ in_2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_s \end{bmatrix} \quad (2)$$

要使膜层的反射率为零,应使:

$$Y = n_0 = \frac{C}{B} \quad (3)$$

综上可得:

$$n_1^3 = n_0^2 n_s, \quad n_2^3 = n_0 n_s^2 \quad (4)$$

由 CVD 硒化锌的色散关系可知在中波长处 ZnSe 基底的折射率为 2.46,空气折射率是 1.0。从公式(4)可以解出, $n_1 = 1.34$, $n_2 = 1.88$ 。对于低折射率的膜料,选择折射率为 1.45 的氟化镱,对于高折射率膜料可采用折射率为 2.46 且吸收系数较小的硒化锌膜料三层组合 pqp 合成进行等效代换,考虑到最外层 YbF₃ 的厚度及机械强度^[8],以各层膜的厚度作为变量进行全局优化设计,获得最终膜系为:

$$S/k_1 L k_2 H k_3 L k_4 M / \text{air}$$

式中,L 为氟化镱;M 为硫化锌;H 为硒化锌; k_1, k_2, k_3, k_4 为系数,理论曲线如图 2 所示。

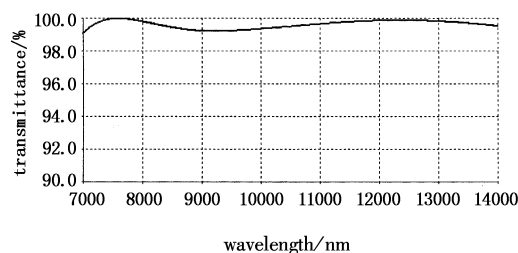


图2 ZnSe 基底红外宽带减反射膜的理论光谱曲线

2 薄膜制备工艺

本文是在传统的热蒸发技术中采用离子辅助沉积技术。用一定能量的离子轰击沉积中的薄膜,来改善薄膜的性能。由于荷能离子与沉积原子的级联碰撞效应,增加了沉积原子的迁移能力,减轻或消除成膜过程中的阴影效应,同时,荷能离子的轰击有利于沉积原子与基片原子之间的相互扩散,提高了膜层对基片的附着力,光学膜的均匀性、聚集密度,抗湿性等性能得到改善^[9]。此外,在膜料选择过程中考虑了各种减反射膜料的特性,选 YbF₃ 作为低折射率材料获得了满意的的光学性能和理想的膜层稳定性。

薄膜制备在 ZZS700-1/G 式真空镀膜机安装考夫曼离子源进行的。镀膜前用 350eV 左右的 Ar⁺ 离子束进行轰击约 3~5min,然后采用离子束辅助进行薄膜沉积。实验过程中三种膜料均采用电子束蒸发。由于膜系的中心波长比较长,在膜系控制中采用了透射式短波控制长波方法,为了提高膜层的监控精度,在短波控制长波时,考虑到膜料的色散效应,采用光学厚度代换的方法来减小色散效应的影响^[6]。用石英晶控仪来控制各层的沉积速率。在整个镀膜过程中基底的温度控制在 (200 ± 1)℃,本底真空度高于 3.0 × 10⁻³ Pa。充入氩气后的工作真空度在 8 × 10⁻³ ~ 1 × 10⁻² Pa。实验证明,在膜层制备过程中,本底真空越高,膜层性能越好。ZnS 薄膜的沉积速率控制在 1.8nm/s 左右,YbF₃ 和 ZnSe 的沉积速率分别控制在 1nm/s 和 1.6nm/s 左右。

3 测试结果

3.1 光谱性能测试

对于红外光学性能的测试用 Nivolet6700 傅里叶红外光谱仪进行的,其性能指标:光谱范围为 10000~380cm⁻¹;分辨率为 0.2~64cm⁻¹。对采用离子辅助镀制的 ZnSe 基底双面增透样品前后进行测试,其红外透过谱如图 3 所示。7~14μm 波段双面镀宽带红外增透膜其峰值透过率大于 98%,平均透过率大于 97%。

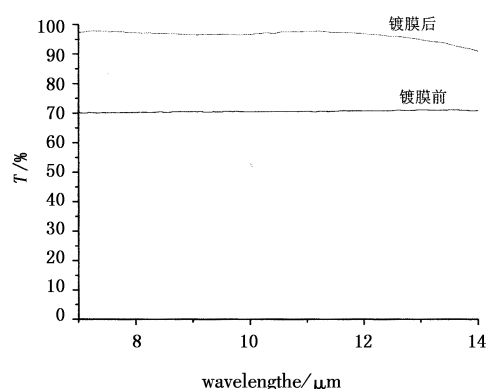


图3 ZnSe 基底上 7 ~ 14μm 波段双面镀红外
宽带减反射膜的实测光谱曲线

3.2 机械强度和试验

为保证光学元件的可靠性,对相同工艺条件下的样品进行破坏性实验。试验内容和结果如下:

(1) 胶带黏拉试验

参照国军标,用 2cm 宽的透明胶带黏牢在膜层表面,从元件边缘沿垂直于膜层表面的方向迅速拉起,重复三次后,未见脱膜现象。

(2) 机械强度试验

在橡皮摩擦头外裹两层干燥脱脂纱布保持一定压力下顺着同一轨迹对膜层进行摩擦,往返 25 周期后,膜层表面无损伤。

(3) 湿度试验

在温度为 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度为 95% ~ 100% 的条件下保持 24h,膜层外观无变化。

(4) 室温浸水试验

将样品浸入自来水 24h 后,洁净处理后,膜层无起皱、气泡、脱落、龟裂等现象,经检测其透过曲线没有明显变化。

(上接第 209 页)

通信中孤子之间的相互吸引,相互靠拢等现象以及耦合光纤器件的设计具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] Amnon Yariv. Optical electronics in modern communications[M]. 5ed. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2002: 530 - 537.
- [2] B J Eggleton, C M de sterke, R E Slusher. Bragg solitons in the nonlinear Schrodinger limit experiment and theory [J]. J. Opt Soc Am. B, 1999, 16(4): 587 - 599.
- [3] B J Eggleton, C M de sterke, R E Slusher. Nonlinear pulse propagation in Bragg gratings [J]. J. Opt Soc. Am. B, 1997, 14(11): 2980 - 2993.
- [4] S Lee, R Khosravani, J Peng, et al. Adjustable compensate on mode dispersion using a high-birefringence nonlinearly

(5) 耐溶性

将样品浸入酒精中 10min 后,洁净处理后,膜层无起皱、气泡、脱落、龟裂等现象。

4 结论

以上实验结果表明,我所研制的 ZnSe 基底 7 ~ 14μm 增透膜光谱性能优越,具有高可靠性,能够满足恶劣环境下的光学系统使用要求。

参考文献:

- [1] Ronald R, Willey. High performance AR coatings for germanium[C]//SPIE, 1988, 1019: 119 - 121.
- [2] Patrics DAVI. High stability coatings for space optics application to SILEX program [C]//SPIE, 1994, 2210: 498 - 505.
- [3] Ytterbium Fluoride. YbF₃ For Infra red optical coatings subsidiary of Williams advanced [OL]. <http://www.cerac.com/pubs/proddata/ybf3.pdf>.
- [4] 李恒义, 李琼瑞. 红外高折射率基底材料 3 ~ 5μm 宽带增透膜[J]. 激光与红外, 1979, 9(4): 66 - 68.
- [5] 苏现军, 何家元. 硫化锌基底上减反膜的镀制[J]. 光学仪器, 2001, 23(5-6): 68 - 69.
- [6] 潘永强, 朱昌, 等. 硒化锌基底 8 ~ 12μm 高效高稳定性减反射膜的研究[J]. 红外, 2004, 10: 1 - 3.
- [7] 唐晋发, 郑权. 应用薄膜光学[M]. 上海: 上海科学出版社, 1980: 49 - 51.
- [8] 王懿喆, 朱福荣, 张凤山. 3.5 ~ 12.5μm 三波段宽带红外 Ge 窗口多层增透膜的研制[J]. 光学与光电技术, 2005: 32 - 34.
- [9] 黄良普, 李梦轲, 等. 离子束辅助沉积高强度 ZnS 红外增透膜[J]. 真空科学与技术, 1992: 26 - 31.
- [10] 潘永强, 朱昌, 杭凌侠. 锗基底 7 ~ 11.5μm 高性能红外宽带减反射膜的研究[J]. 应用光学, 2005: 63 - 65.
- chirped fiber Bragg gratings [J]. IEEE Photon. Technol Lett., 1999, 11(8): 982 - 983.
- [5] C Martijn de Sterke, J E Sipe. Coupled modes and the nonlinear Schrodingers equation[J]. Physical review A., 1990, 42(1): 550 - 555.
- [6] 饶云江, 王义平, 朱涛. 光线光栅原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 4 - 6.
- [7] 郭旗, 周国生, 温群. 双光学孤子脉冲的传输特性[J]. 光学学报, 1990, 10(7): 651 - 655.
- [8] 王春雨, 杨性愉. 光栅色散渐减和损耗对布拉格孤子传输的影响[J]. 激光与红外, 2006, 36(5): 383 - 385.
- [9] Martijn de Sterke, J E Sipe. Switching behavior of finite periodic nonlinear media[J]. Physical review A, 1990, 42(5): 2558 - 2569.
- [10] C M de Sterke, K R Jackson, B D Roobert. Nonlinear coupled mode equations on a finite interval; a numerical Procedure [J]. J. Opt. Soc. A m. B, 1991, 8(2): 403 - 412.