

文章编号 2095-1531(2014)05-0816-07

## 基于氧化物的0.8 ~ 1.7 $\mu\text{m}$ 和3.7 ~ 4.8 $\mu\text{m}$ 硬质宽带红外增透膜研制

王彤彤<sup>1,2</sup>

- (1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;
2. 中国科学院 光学系统先进制造技术重点实验室, 吉林 长春 130033)

**摘要:**从实际应用出发,在 $0^\circ$ 入射的条件下,在ZnS基底上针对0.8 ~ 1.7  $\mu\text{m}$ 和3.7 ~ 4.8  $\mu\text{m}$ 两个红外波段,设计并制备了双波段红外增透膜。论述了材料选择、膜系设计和制备方法,最终使用等离子辅助沉积技术在ZnS窗口上制备出双波段红外增透膜,透过率及环境测试结果表明:在0.8 ~ 1.7  $\mu\text{m}$ 波段双面平均透过率大于95%,在3.7 ~ 4.8  $\mu\text{m}$ 波段双面平均透过率大于96%。膜层结合牢固并具有良好的耐摩擦性能。

**关键词:**红外增透膜;硫化锌;等离子辅助;双波段增透膜

中图分类号:O484; TN304 文献标识码:A doi:10.3788/CO.20140705.0816

## Fabrication of hard infrared anti-reflection coating with broadband in the wavelength of 0.8 – 1.7 $\mu\text{m}$ and 3.7 – 4.8 $\mu\text{m}$ based on oxide material

WANG Tong-tong<sup>1,2</sup>

- (1. *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;*
  2. *Key Laboratory of Optical System Advanced Manufacturing Technology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)*
- \* *Corresponding author, E-mail: wangtongtong@126.com*

**Abstract:** This paper demonstrates the design and fabrication of the dual-band antireflection coating in 0.8 – 1.7  $\mu\text{m}$  and 3.7 – 4.8  $\mu\text{m}$  wavelength region at  $0^\circ$  incident angle on the ZnS substrate based on oxide materials. The choosing on evaporation materials, optical coating design and fabrication method, *et al.* are discussed in detail. The dual-band IR antireflection coating has been successfully produced by Plasma Ion Assisted Deposition (PIAD) technique on both side of the ZnS substrate. Transmittance and environment test results show that the average transmittance is larger than 95% during 0.8 – 1.6  $\mu\text{m}$  wavelength region and larger than 96%

收稿日期:2014-05-11;修订日期:2014-07-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 60478035)

during 3.7–4.8 μm wavelength region, respectively. The firm adhesion and good tribology ability have been obtained referring to the general specification for optical coatings.

**Key words:** IR antireflection coating; ZnS; Plasma Ion Assisted Deposition (PIAD); dual-band antireflection coating

## 1 引言

现代航空技术的发展,使得高速飞行器发挥的作用越来越重要,并由此带动了相关技术的研究和发展。高速度飞行和全天候工作是两个主要发展方向,而高速飞行器的红外装置通常都需要在前视方向加装红外窗口以保护整个红外系统,这就要求前视红外窗口可以满足在高速度飞行和全天候作战的条件下工作<sup>[1-3]</sup>。当飞行器高速飞行时,大气中存在的水滴,灰尘,沙砾等都会和前视方向的红外窗口发生强烈的撞击及摩擦,造成窗口在高速飞行时承受高压、热冲击以及明显的雨蚀或者沙蚀等严酷的考验。由于飞行过程中对窗口的破坏和磨损会造成非常显著的光学性能损失,致使红外系统整体性能严重下降,甚至工作异常,所以如何在严酷的环境下正常工作给应用于红外波段窗口的物理、化学和机械性能提出了越来越高的要求<sup>[4-7]</sup>。

硫化锌(ZnS)在红外波段具有良好的光学性能,因此经常用来制作红外窗口。但是ZnS的折射率较高,在2.2左右,具有较大的剩余反射率,因此必须镀制增透膜才能使用。而高速飞行器的特殊使用条件,又要求增透膜同时具有较好的防护能力,对基底提供保护。所以ZnS的增透膜需同时满足增加透过率和保护基底两个要求。

根据薄膜光学原理<sup>[8]</sup>,适当的材料和膜系设计可以有效提高透过率,降低剩余反射率,从而提高整个红外光学系统的效率。基于这种原理,科研人员开展了多方面的研究。采用化学气相沉积法(CVD)制备的金刚石膜<sup>[9-10]</sup>或类金刚石<sup>[11]</sup>(Diamond Like Carbon, DLC)获得了较好的保护效果,但是其光学性能稍差。磷化硼制备的薄膜具有较好的机械和光学性能<sup>[12]</sup>,但是这种材料有剧毒,制备困难。碳化铬<sup>[13]</sup>也是一种良好的膜层

材料,不过这种材料在近红外区的吸收较大。

本文根据ZnS红外窗口的技术要求,论述了应用于高速飞行器的0.8~1.7 μm和3.7~4.8 μm双波段红外增透膜的材料选择、膜系设计和制备方法,并给出了相应的测试结果。

## 2 材料选择

为了达到良好的使用效果,通常都是由多层薄膜构成,这种薄膜结构可以依据膜系设计的需要进行组合,具有保护性能好、可靠性好、不改变基底形状、不增加额外的阻力和重量等特点。

图1是头罩镀制具有保护作用的红外增透膜前后的损伤示意图。在没有镀制膜层之前,高速飞行时,雨滴和固态颗粒等直接冲击窗口表面,窗口很快就会损伤,严重时会被完全破坏。镀制了具有保护作用的红外增透膜后,可以有效抵御雨滴和固态颗粒的破坏,窗口得到了保护,同时,光学性能损失也较小。

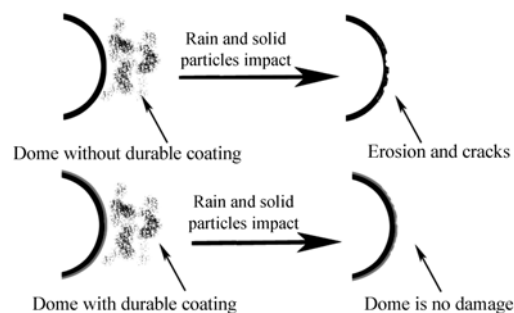


图1 镀制具有保护作用的红外增透膜前后的损伤示意图

Fig. 1 Comparison of the dome without and with durable coating under rain and solid particles impact

为了给基底提供较好的保护,红外增透膜的最外层膜需要具有较高的硬度,同时和膜系中的其他材料能较好的匹配,结合牢固。自然界中最

硬的材料是金刚石,摩氏硬度达到了10,但是金刚石不能用作膜层材料,通常使用的都是类金刚石(DLC)膜。DLC膜具有和金刚石相似的晶体结构,具有红外透明,机械强度高,耐沙蚀、雨蚀,化学稳定性好等类似金刚石膜的优点,并且DLC膜的制备方法比较简单,工艺参数易控制,沉积温度较低,容易制备出符合预期要求结构和性能的材料。和金刚石膜相比,DLC膜可以和Ge有相对较好的结合,但是和ZnS及ZnSe结合不牢。DLC膜在制备过程中也会产生较大的应力,当镀制的薄膜过厚时,会产生龟裂,因此很难形成厚膜。除了应力的问题,DLC膜的光学吸收也比较大。

刚玉是除了金刚石外自然界中第二硬的材料,摩氏硬度达到了9。刚玉的主要成分是氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的长波吸收限在6  $\mu\text{m}$ 处,符合光学指标要求。作为蒸发材料的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在成膜之后,硬度比块状材料有所降低,但是依然可以对ZnS窗口有很好的保护作用。

技术要求需要在两个波长较宽的红外波段实现增透,因此高折射率材料应有较高的折射率以外,还应和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 结合牢固,并且应力较小。最终选择 $\text{TiO}_2$ 作为高折射率材料。

### 3 膜系设计

根据光学薄膜原理,通过不同厚度的高低折射率变换的膜层,可以实现某些特定波段的高透过率。

光学薄膜的膜系中的一层可以表示为:

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\delta_1 & \frac{i}{\eta_1}\sin\delta_1 \\ i\eta_1\sin\delta_1 & \cos\delta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_2 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

其中矩阵

$$\begin{pmatrix} \cos\delta_1 & \frac{i}{\eta_1}\sin\delta_1 \\ i\eta_1\sin\delta_1 & \cos\delta_1 \end{pmatrix}$$

称为薄膜的特征矩阵,它包含了薄膜全部有用的参数。

由基片和薄膜的特征矩阵可以得到组合导纳:

$$Y = C/B. \quad (2)$$

同理,对于多层膜可以得到膜系的特征矩阵为:

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \prod_{j=1}^k \begin{pmatrix} \cos\delta_j & \frac{i}{\eta_j}\sin\delta_j \\ i\eta_j\sin\delta_j & \cos\delta_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_{k+1} \end{pmatrix}, \quad (3)$$

其中

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} N_j d_j \cos\theta_j, \quad (4)$$

式中

$$\begin{pmatrix} \cos\delta_j & \frac{i}{\eta_j}\sin\delta_j \\ i\eta_j\sin\delta_j & \cos\delta_j \end{pmatrix}$$

称为第 $j$ 层膜的特征矩阵。

通过式(3)可以计算膜系的透过率和吸收率。

根据以上光学薄膜理论推导出来的公式,结合数学运算,利用膜系设计软件提供的强大优化功能,可以通过对非规整膜系的复杂计算实现不同的要求。

根据技术指标要求,要实现双波段的增透,需要复杂的非规整膜系。在膜系设计时,注意了以下几个方面:

- (1)层数尽量少,以减少膜系制备时的技术难度;
- (2)每层的厚度不要过厚或过薄;
- (3)膜层的总厚度不要太大;
- (4) $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在最外层,有合适的厚度。

根据以上原则,在 $0^\circ$ 入射条件下,最终使用Essential Macleod软件计算优化的膜系设计结果见表1。第1层为紧挨空气的最外层,第10层为膜系的最后一层,紧挨基底ZnS。

表1 膜系设计结果

Tab.1 Design results of optical coating

Layer No.	Layer material	Layer thickness/nm
Medium	Air	
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	232.3
2	TiO <sub>2</sub>	33.4
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	156.5
4	TiO <sub>2</sub>	18.7
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	174.1
6	TiO <sub>2</sub>	47.2
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51.1
8	TiO <sub>2</sub>	317.4
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.2
10	TiO <sub>2</sub>	460.4
Substrate	ZnS	
Total Thickness/nm		1501.3

从膜系的设计结果可以看出,膜系的层数为10层,其中没有过厚或过薄的膜层,总厚度也适中,最外层为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层,总体符合膜系设计之初提出的几个要点。

图2是膜系设计的结果,从图中可知,在0.8~1.7 μm 剩余反射率小于2%,在3.7~4.8 μm 剩余反射率小于1.5%,相对于没有镀制增透膜时14%的剩余反射率,有了显著降低。

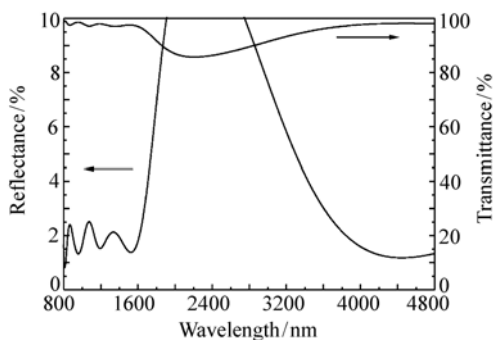


图2 双波段红外增透膜设计结果

Fig.2 Design results of the dual-band infrared antireflection

## 4 薄膜制备

等离子辅助沉积(Plasma Ion Assisted Deposition, PIAD)技术是一种常用的光学薄膜制备技

术<sup>[14]</sup>。霍尔离子源可以电离惰性气体或反应气体,输出离子流密度均匀并具有较高能量的等离子体用于薄膜辅助沉积。而且霍尔离子源结构简单、工作稳定、易于维护,很适合用于长时间的连续镀膜工艺<sup>[15-16]</sup>。

基底采用国内生产的ZnS材料,双面抛光。在镀膜之前,基底用去离子水,乙醇和石油醚分别进行10 min的超声波清洗。基底采用拱形夹具固定,在制备之前,基底用烘烤加热到250℃并恒温2 h。在镀制薄膜之前,真空度抽至小于 $2 \times 10^{-3}$  Pa。蒸发材料被施加8 kV高压的电子枪发射出的高能电子束加热蒸发。同时在霍尔离子源通入纯度为99.99%的氧气作为工作气体。使用Telemark公司生产的MDC-360C型石英晶体沉积控制仪控制薄膜的沉积厚度和沉积速率,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>的沉积速率分别为0.15和0.1 nm/s。图3是镀膜工艺示意图。

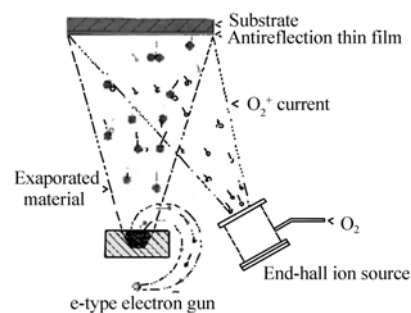


图3 镀膜工艺示意图

Fig.3 Schematic diagram of the coating process

## 5 结果与讨论

使用同一镀制流程中双面镀制的同种材料测试片进行相关的光谱测试和环境实验性测试,在光谱测试中测试了ZnS基底的透过率作为对比。

使用Perkin Elmer公司的Lambda 900型分光光度计测试0.8~1.7 μm的近红外波段透过率。测试结果如图4所示。

使用Perkin Elmer公司的Spectrum GX型傅里叶变换红外光谱仪测试3.7~4.8 μm的中波红外波段透过率。测试结果如图5所示。

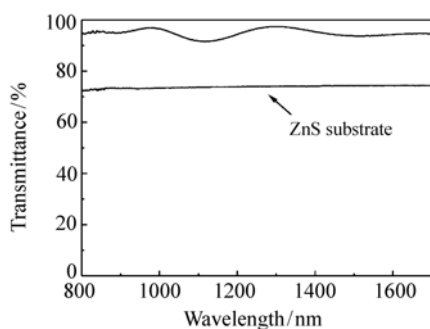


图4 0.8~1.7 μm 测试结果

Fig.4 Test result of the transmittance in the region of 0.8-1.7 μm

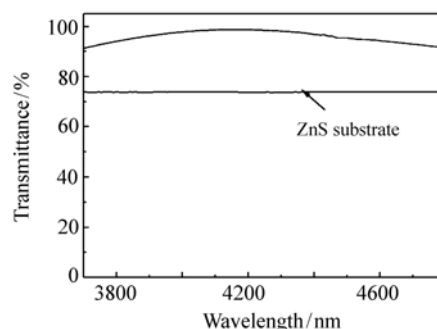


图5 3.7~4.8 μm 测试结果

Fig.5 Test result of the transmittance in the region of 3.7-4.8 μm

在 0.8 ~ 1.7 μm 的近红外波段,双面镀制增透膜后平均透过率大于 95%;在 3.7 ~ 4.8 μm 的中波红外波段,双面镀制增透膜后平均透过率大于 96%。ZnS 基底相对于没有镀制增透膜前透过率提高了 22% 以上,在近红外波段和中波红外波

段都起到了良好的增透效果。

除了透过率外,膜层的结合力、耐摩擦性能及环境适应性也是重要的指标。牢固性和重摩擦实验测试结果见表 2。

表 2 环境测试结果

Tab.2 Environment test results

测试项目	测试方法及设备	结果
膜面光整	目测	膜层没有起皮、脱膜、裂纹、气泡等缺陷。
表面疵病	目测、500X 光学显微镜	目测薄膜的擦痕和麻点符合技术要求。光学显微镜显示薄膜致密,基本无针孔等缺陷。
附着力	使用符合要求的 Scotch 胶带粘贴后,垂直迅速拉起	薄膜自身无龟裂,也未从基底脱落。
中度摩擦	压力为 4.9 N 的外裹脱脂布的橡皮膜擦头在镀膜试片上摩擦 50 次	目测薄膜无擦痕等损伤。
温度	镀膜试片置于 -60 和 70 °C 的温度中各保持 2 h,放置到室温 25 °C 的条件下目测观察并用符合要求的胶 Scotch 带粘贴后,垂直迅速拉起	膜层没有起皮、脱膜、裂纹、气泡等缺陷。附着力测试后,薄膜自身无龟裂,也未从基底脱落。
耐溶性和清擦性	镀膜试片分别放入三氯乙烯、丙酮和无水乙醇中各浸泡 10 min	膜层没有起皮、脱膜、裂纹、气泡等缺陷。
重摩擦	压力为 9.8 N 的橡皮膜擦头在镀膜试片上摩擦 50 次	目测薄膜无擦痕等损伤。
盐溶性	室温 25 °C 下,置于 4.5% 氯化钠溶液中 24 h	膜层没有起皮、脱膜、裂纹、气泡等缺陷。
水溶性	室温 25 °C 下,置于蒸馏水中 24 h	膜层没有起皮、脱膜、裂纹、气泡等缺陷。

## 6 结 论

针对高速飞行器应用的 ZnS 窗口,进行了近红外波段和中波红外波段的双波段增透膜研究,阐述了材料选择、膜系设计和制备方法等方面。

最终使用等离子辅助沉积技术制备了相关膜系。测试结果表明:ZnS 窗口双面镀制增透膜后在 0.8~1.7 μm 波段双面平均透过率大于 95%,在 3.7~4.8 μm 波段双面平均透过率大于 96%,达到了设计要求。同时该膜层同基底结合牢固并具有良好的耐摩擦性能。

### 参考文献:

- [1] SEWARD C R, PICKLES C S J, MARRAH R, *et al.*. Rain erosion data on window and dome materials[J]. *SPIE*, 1992, 1760:280-290.
- [2] SULLIVAN R M, PHELPS A, KIRSCH J A, *et al.*. Erosion Studies of Infrared Dome Materials[J]. *SPIE*, 2007, 6645: 68450G-1-68450G-11.
- [3] JENNIFER D, TRAYLOR K, WALTER T, *et al.*. Optical and durability properties of infrared transmitting thin films[J]. *Applied Optics*, 1997, 36(10):2157-2159.
- [4] HEYMANN E J. High-speed Impact between a Liquid Drop and a Solid Surface[J]. *J. Appl. Phys.*, 1969, 40(13): 5113-5122.
- [5] SEWARD C R, COAD E J, PICKLES C S J, *et al.*. The rain erosion resistance of diamond and other window materials[J]. *SPIE*, 1994, 2286:285-300.
- [6] FIELD J E, DEAR J P, OGREN J E. The effects of target compliance on liquid drop impact[J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, 65(2):533-540.
- [7] 王彤彤,高劲松,宋琦,等. RLVIP 技术制备 Ge<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>薄膜的 X 射线光电子能谱[J]. *光学精密工程*, 2008, 16(4): 565-569.  
WANG T T, GAO J S, SONG Q, *et al.*. X-ray photoelectron spectroscopy of Ge<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> thin films prepared by RLVIP technique[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16(4):565-569. (in Chinese)
- [8] MACLEOD H A. *Thin Film Optical Filters*[M]. Second Edition, London:Adam Hilger Ltd, 1986.
- [9] SNAIL K A. CVD diamond as an optical material for adverse environments[J]. *SPIE*, 1990, 1330:46-64.
- [10] BRIERLEY C J, COSTELLO M C, HUDSON M D, *et al.*. Diamond Coatings for Large Area IR Windows[J]. *SPIE*, 1994, 2286:307-315.
- [11] HASAN W. Durability testing of hard carbon coatings for Ge and ZnS substrates[J]. *SPIE*, 1994, 2286:354-363.
- [12] GIBSON D R, WADDELL E M. Advances in ultradurable phosphide-based broadband anti-reflection coatings for sand and rain erosion protection of infrared windows and domes[J]. *SPIE*, 1994, 2286:335-346.
- [13] 王彤彤. 霍尔离子源辅助制备长波红外碳化锗增透膜[J]. *发光学报*, 2013, 34(3):319-323.  
WANG T T. Fabrication of The long-wave infrared germanium carbide antireflection coatings by end-hall ion source[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(3):319-323. (in Chinese)
- [14] 贾克辉,徐颖,高劲松,等. 等离子辅助镀膜技术[J]. *发光学报*, 2002, 23(6):623-626.  
JIA K H, XU Y, GAO J S, *et al.*. Plasma ion assisted deposition for optical coating[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2002, 23(6):623-626. (in Chinese).
- [15] 陈红,王彤彤,高劲松,等. 应用 SiC 反射镜表面改性技术提高 TMC 光学系统信噪比[J]. *光学精密程*, 2009, 17(12):2952-2957.  
CHEN H, WANG T T, GAO J S, *et al.* Improvement of signal noise ratio of TMC optical system by SiC surface modification technology[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17(12):2952-2957. (in Chinese)
- [16] 王彤彤. 应用碳化硅表面改性技术降低全息-离子束刻蚀光栅刻槽的粗糙度[J]. *发光学报*, 2013, 34(11):1489-1493.

WANG T T. Roughness decreasing of silicon carbide hologram-ion beam etching grating by using surface modification technique[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(11):1489-1493. (in Chinese)

作者简介:



王彤彤(1979—),男,吉林长春人,博士,副研究员,2002年于延边大学获得学士学位,2008年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事先进光学薄膜理论和制备方面的研究。E-mail:wangtongtong@126.com