

Ge 基底 LaF₃-ZnS-Ge 高耐用中波红外增透膜

程海娟^{1,2}, 于晓辉², 彭浪², 普群雁², 蔡毅¹, 李茂忠², 杨伟声²,
白玉琢², 赵劲松², 王岭雪^{1*}

(1. 北京理工大学光电学院, 北京 100081; 2. 北方夜视科技集团有限公司, 云南昆明 650221)

摘要: 研究了 LaF₃ 材料的蒸发特性及其在 2.5~12 μm 红外波段的光学常数, 并将 LaF₃ 晶体作为低折射率材料在 Ge 基底上制备了中波红外 3.7~4.8 μm 波段高耐用性增透膜。SEM 照片显示, 基于 LaF₃ 材料的高耐用性增透膜表面纳米晶粒分布均匀致密, 表面光洁度高。利用傅里叶变换红外光谱仪测试了其光谱特性, 在 3.7~4.8 μm 波段, 峰值透射率达到 99.4%, 双面镀膜平均透射率由 47.7% 提高到 98.8%。牢固度、耐久性等环境试验结果显示, 膜层在保持高的光学性能的同时还可以在较为严苛的恶劣环境中使用

关键词: LaF₃; 高耐用性; 增透膜; 中波红外

中图分类号: O439 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201948.1117001

LaF₃-ZnS-Ge high-durability MWIR antireflective film on Ge substrate

Cheng Haijuan^{1,2}, Yu Xiaohui², Peng Lang², Pu Qunyan², Cai Yi¹, Li Maozhong², Yang Weisheng²,
Bai Yuzhuo², Zhao Jinsong², Wang Lingxue^{1*}

(1. School of Optics and Photonics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. North Night-Vision Science & Technology Group Co., Ltd, Kunming 650221, China)

Abstract: Evaporation characteristics and optical constants of LaF₃ materials in 2.5–12 μm infrared band were investigated. With low refractive index LaF₃ materials, high-durability antireflection (AR) coatings in 3.7–4.8 μm medium-wavelength infrared bands were designed and fabricated on Ge substrate. SEM image of the AR coatings with the LaF₃ shows that the surface nanocrystals is uniform and densified. The measured optical properties by Fourier transform infrared spectrometer indicate that the peak transmittance is as high as 99.4%, and the average transmittance increases to 98.8% from 47.7% in 3.7–4.8 μm after double-sided coating. The firmness and durability environmental tests signify that this AR coating can work in harsh environment while maintaining good optical properties.

Key words: LaF₃; high durability; antireflective film; medium-wavelength infrared

收稿日期: 2019-09-11; 修订日期: 2019-10-21

基金项目: 国家自然科学基金(61471044)

作者简介: 程海娟(1977-), 女, 高级工程师, 博士生, 主要从事红外光学镀膜、增透微纳结构方面的研究。Email: joanne@126.com

通讯作者: 王岭雪(1973-), 女, 副教授, 博士, 主要从事红外成像和图像处理 and 红外光谱方面的研究。Email: neobull@bit.edu.cn

0 引言

锗(Ge)单晶是一种性能优异的高折射率半导体材料,透射波段 1.8~25 μm ,是中波和长波红外光学元件与窗口首选光学材料之一。高折射率虽然有益于光学元件面型简单化和光学系统小型化,但也会引起高的菲涅尔反射,所以增透是锗红外光学元件的必要技术手段。目前主流红外增透技术是在锗材料表面制备多层红外增透膜^[1-4],即选择几种折射率不同的目标波段透明材料合理组合,通过控制不同材料的厚度使光波发生干涉从而获得一个高光学性能的多层膜系。高折射率基底多层增透膜一般包含高、中、低三种折射率膜层材料。由于材料种类及自身物理、化学性能限制,膜系与基底、膜层与膜层之间结合力差,尤其是常用的低折射率材料(BaF_2 、 YbF_3 、 YF_3 、Y-Ba-Fluoride (IR-F625))质地松软、易吸潮,机械性能差,从而使得多层增透膜不能经受湿热、盐雾、霉菌及中度摩擦等恶劣环境,只能在特定环境的光电系统内部使用,不能用于光学窗口。

改进镀膜工艺^[5-6]可以一定程度地提高膜层质量,但受镀膜材料限制,目前常用的红外增透膜仍不能作为与大气直接接触的内外环境分界面-光电系统窗口镀层使用。在基底或多层增透膜外镀制类金刚石薄膜(DLC)^[7]、碳化锗($\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$)^[8]、磷化硼(BP)^[9]和磷化镓(GaP)^[10]硬质保护膜可以较大程度地提高膜层耐恶劣环境性,但大多工艺复杂或以牺牲透射率为代价。普通增透膜目前已经不能完全满足迅速发展的军用和民用红外成像系统的多场合使用需求。寻找一种新的能满足吸收低、机械和化学性能稳定、透射波段宽的低折射率膜料,通过合理的膜系设计和沉积工艺,制备出增透性能优异又能抵抗恶劣环境的高耐用性增透膜,使增透膜红外光学元件从光电系统内部走出作为光学窗口、简化光电系统,需求迫切。

氟化镧(LaF_3)材料常被认为透过波段在 220~2000 nm,作为高折射率材料和保护膜用于紫外^[11]、可见光波段^[12],膜层机械性能优异、无吸湿性。最近有报道将 LaF_3 与其他材料合成复合渐变折射率膜料用于红外波段^[13],唐晋发等^[14]给出了 LaF_3 膜料的材料特性及透射波段(0.2~12 μm),但都没给出在红外

波段光学常数。截至目前也未有将 LaF_3 膜料用于多层红外增透膜的公开报道。

文中研究了 LaF_3 材料蒸发特性及红外波段折射率,仿真计算结果显示 LaF_3 适宜作为红外波段低折射率材料,并在 Ge 基底上进行多层增透膜的制备和表征。

1 LaF_3 材料蒸发特性及红外波段光学常数

1.1 蒸发特性

材料蒸发特性和光学常数受沉积设备与实验条件影响较大,为了精确设计和制备膜系,笔者等采用不同蒸发方式在 Ge 基底制备了单层 LaF_3 薄膜并进行对比。图 1(a)、(b)分别为热电阻和电子束热沉积的单层 LaF_3 薄膜 SEM 图,可以看出,电子束蒸发的单层 LaF_3 材料膜层致密、表面光洁度高。X 射线衍射分析了电子束蒸发的 LaF_3 单层膜的成分,图 1(c)显示,膜层中无杂质, LaF_3 纯度高,F 元素和 La 元素比值近似为化学计量比值 3,存在形式主要为 LaF_3 晶体。

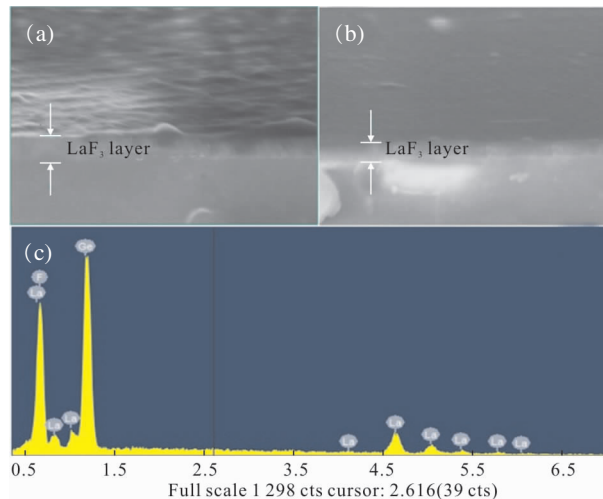


图 1 (a) 热电阻沉积的单层 LaF_3 薄膜;(b) 电子束沉积的单层 LaF_3 薄膜;(c) 电子束沉积 LaF_3 单层膜 XRD 图

Fig.1 (a) Single LaF_3 layer deposited by thermal resistance;
(b) Single LaF_3 layer deposited by electron beam;
(c) XRD image of single LaF_3 layer deposited by electron beam

1.2 光学常数

图 2(a)为电子束蒸发在 ZnS 基底上制备的单层 LaF_3 反射率曲线,图 2(c)为 ZnS 样件。根据设备

Tooling 值 (基底膜层厚度/膜厚控制设备显示厚度) 和单层膜反射率 R , 计算 LaF_3 膜料在波长 $2.5\sim 12\ \mu\text{m}$ 的折射率 n_L , 计算公式为:

$$n_L = \sqrt{\frac{1+R}{1-R} n_A n_S} \quad (1)$$

式中: n_A 为入射介质空气折射率; n_S 为 ZnS 基底折射率。由公式(1)计算得到 $2.5\sim 12\ \mu\text{m}$ 波段内极值点处 LaF_3 折射率 $n_{4.24} \approx 1.558$, 然后由柯西色散公式(2)和得到极值点处折射率用 TFCalc 拟合计算, 得到 LaF_3 材料在所测波段的折射率曲线图 2(b)。在 $2.5\sim 12\ \mu\text{m}$ 波段折射率由 1.56 逐渐降低到 1.40, 在中波红外色散较小, 适宜作为低折射率材料和其他材料组合等效膜层。

$$n(\lambda) = A_0 + \frac{A_1}{\lambda^2} + \frac{A_2}{\lambda^4} \quad (2)$$

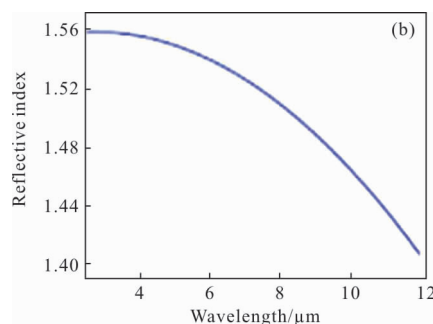
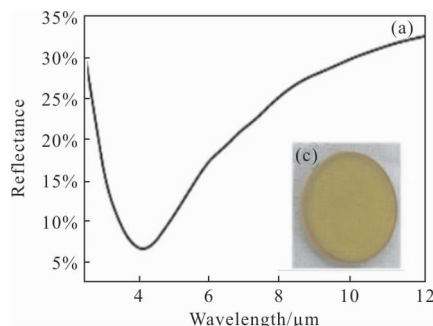


图 2 (a) 在 ZnS 基底上沉积的单层 LaF_3 膜层反射率, (c) ZnS 样件; (b) 计算得到的 $2.5\sim 12\ \mu\text{m}$ 红外波段 LaF_3 折射率曲线

Fig.2 (a) Reflectance of single LaF_3 layer deposited on ZnS substrate, insert (c) is the ZnS sample; (b) calculated refractive index of LaF_3 in infrared band $2.5\sim 12\ \mu\text{m}$

2 高耐用性增透膜膜系设计与制备

2.1 膜料的选择

表 1 给出了红外波段常用低、中、高折射率薄膜材料的特性。表 1 也表明低折射率材料中, LaF_3 材料综合性能更为优异, 适宜作为红外波段低折射率材料。膜层中所用 LaF_3 晶体纯度为 99.99%, 由云南北方驰宏光电有限公司和有研稀土新材料股份有限公司共同开发; 高折射率材料选用 Ge , 纯度为 99.99%,

表 1 红外波段常用薄膜材料特性

Tab.1 Properties of thin film materials in infrared band

Material	Transparent band/ μm	Firmness				Remarks	
		Hardness	Laser damage resistance	Stress	Moisture resistance		
Low refractive index	LaF_3	0.2-12	FH	★★★	T(high)	1	Selected
	YbF_3	0.312	M			2	
	ThF_4	0.215	M	★★★	T(low)	1	
	BaF_2	0.25-15	M		T(low)	2	
	CaF_2	0.512	FH		T(low)	1	
Medium refractive index	ZnS	0.4>14	M	★	C	1	Selected
	ZnSe	0.55>15	S			2	
High refractive index	Ge	1.723	H	★	T(high)	1	Selected

云南北方驰宏光电有限公司生产; 选用 ZnS (纯度 99.99%, Umicore 公司生产) 作为中折射率材料连接 LaF_3 和 Ge 。 ZnS 材料在可见光波段可与低折射率氟化物组合, 在红外波段可与高折射率半导体材料组

合, 常被用作可见光和红外波段的光学膜料。

2.2 膜系设计

由于单层膜、双层膜(图 3(b)中的 a 和 b)光学性能均不理想, 文中仍采用多层膜实现高光学性能。设

设计思路为:(1) 将 Ge 材料作为与基底结合层, 解决膜层整体脱落问题。该膜层与基底材料物理、化学性能一致, 晶格匹配, 不存在异种材料之间应力及热膨胀失配, 结合力最好;(2) 将 LaF₃ 作为低折射率材料的同时还充当最外层保护膜。膜系中 LaF₃ 层最厚, 不吸水、机械性能和化学性能稳定。另外, LaF₃ 材料折射率低于常作为保护层的 ZnS 材料, 作为最外层与空气接触, 反射损失更小。基于这些思路, 设计如图 3(a) 所示膜系结构简图, 仿真反射率曲线为图 3(b) 中 c 曲线。

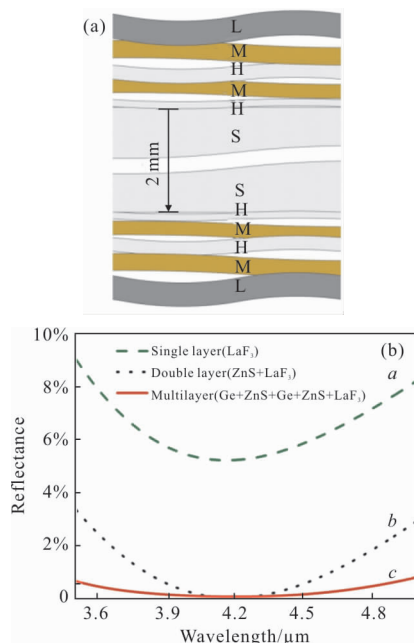


图 3 (a) 在 Ge 基底上设计的由 LaF₃、ZnS 和 Ge 组成的多层增透膜结构简图;(b) 曲线 a、曲线 b、曲线 c 分别为仿真的 LaF₃ 单层膜, ZnS 和 LaF₃ 双层膜, LaF₃、ZnS 和 Ge 组成的多层膜的反射率

Fig.3 (a) Schematic diagram of the multi-layers (consisted of LaF₃, ZnS and Ge) antireflection coating on Ge substrate; (b) Simulated reflectance of LaF₃ single layer (curve a), ZnS-LaF₃ double layer (curve b), multi-layers consisted of LaF₃, ZnS and Ge (curve c)

基底为双面抛光 Ge 单晶, 电阻率 5~40 Ω·cm, 直径 25.4 mm, 厚度 2 mm, <111>面。设计方法采用数值最优化技术, 即固定薄膜材料和膜系结构, 不断优化各层厚度最终得到理想膜系:

Ge substrate/H(18 nm)/M(64 nm)

H(86 nm)/M(208 nm) L(430 nm)/Air

其中, L、H、M 分别为 LaF₃、Ge 和 ZnS, 其后数据为该层物理厚度, 膜层总厚度 806 nm。

2.3 膜层制备

沉积方式采用物理气相沉积 (Physical vapor deposition, PVD), 实验设备为德国莱宝 SYRSpro1110 真空镀膜系统。Ge 基底经过去离子水、超声波清洗后放入真空室, 工作真空为 6×10⁻⁵ mbar。离子源参数为: 偏压 120 V、线圈电流 1.45 A、放电电流 50 A、Ar 流量 4 SCCM, 工作温度 150 °C。Ge 蒸发电子束流 480 mA、蒸发速率 0.5 nm/s。ZnS 蒸发电阻加热功率为 70%、蒸发速率 1.1 nm/s。LaF₃ 蒸发电子束流 60 mA、蒸发速率 1.2 nm/s。制备过程中基底温度保持(200±2)°C, 按图 3(a) 膜层顺序制备完成后, 恒温 1 200 s。

3 结果与讨论

3.1 光谱特性

图 4 (a) 给出了 3.7~4.8 μm 仿真和试验的膜层反射率曲线, 图 4(b) 给出了双面镀膜实测和仿真透

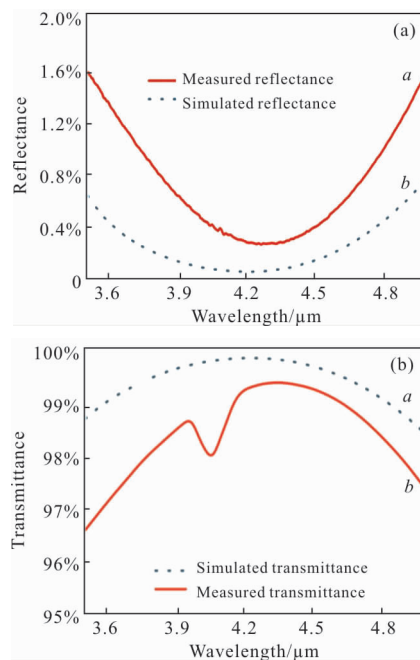


图 4 仿真与实测 3.7~4.8 μm 反射率曲线与透射率曲线。图 4(a) 中曲线 a 为实测的 3.7~4.8 μm 反射率曲线, b 为仿真的 3.7~4.8 μm 反射率曲线; 图 4(b) 中 a 为仿真的 3.7~4.8 μm 透射率曲线, b 为实测的 3.7~4.8 μm 透射率曲线

Fig.4 Simulated and measured reflectance, transmittance in 3.7~4.8 μm. In Fig.4 (a) curve a and b are measured and simulated reflectance respectively in 3.7~4.8 μm; In Fig.4(b) curve a and b are simulated and measured transmittance respectively in 3.7~4.8 μm

射率曲线。图 4 表明,在 3.7~4.8 μm ,基于 LaF_3 膜料的增透膜极大降低了基底反射率,平均透射率由未镀膜的 47.7%提高至 98.8%,峰值透射率达到 99.4%。

3.2 表面光洁度

膜面光洁度的优劣不仅影响膜层的反射率,而且对膜层的牢固度也至关重要。图 5 为 $\Phi 25.4 \text{ mm}$ 样件扫描电子显微镜(SEM)照片和直径 $\Phi 146 \text{ mm}$ 大面积膜层外观照片。在 65.42 KX 扫描电镜下膜层表面(图 5(a))纳米尺度晶粒分布均匀致密;用 8 倍放大镜在 100 W 白炽灯下观察图 5(b)膜层表面,观察距离不超过 450 mm,没有针孔和蒸发点,光洁度 $> \nabla 4$ 。

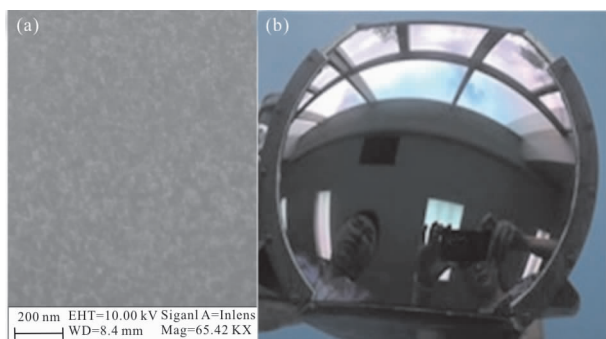


图 5 (a)基于 LaF_3 材料增透膜层表面的 SEM 照片,(b)直径 $\Phi 146 \text{ mm}$ 大面积窗口膜层外观照

Fig.5 (a) SEM image of the (AR) coatings surface with the LaF_3 , (b) Picture of large area coating with diameter of $\Phi 146 \text{ mm}$ sample

3.3 膜层牢固度

3.3.1 环境试验项目

为保证光学元件的可靠性,针对可能的自然环境条件,对试样进行了一系列环境试验。

(1) 附着力

用 2 cm 宽剥离强度不低于 2.74 N/cm 的透明胶带纸牢牢地粘在膜层表面,然后以垂直于膜层表面方向的力迅速拉起。

(2) 高低温

1) 将试样放入低温箱,由室温降到 $-62 \text{ }^\circ\text{C}$,温度变化速率 $\leq 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,保持 2 h。

2) 将试样放入烘箱,由室温升高到 $70 \text{ }^\circ\text{C}$,温度的变化速率 $\leq 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,保持 2 h。

(3) 湿热

将试样放入湿热箱内,温度升高到 $50 \text{ }^\circ\text{C}$,调节湿度到 95%~100%,保持 24 h。

(4) 中度摩擦

用手持式擦拭具,保持 9.8 N 垂直于膜层表面压力,进行摩擦,行程约为摩擦头直径的 3 倍,沿同一轨迹摩擦 20 次(10 个来回)。

(5) 盐雾

将试样放入温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 雾箱内,盐溶液浓度 5%、PH 值为 7,持续喷雾 24 h。

(6) 霉菌

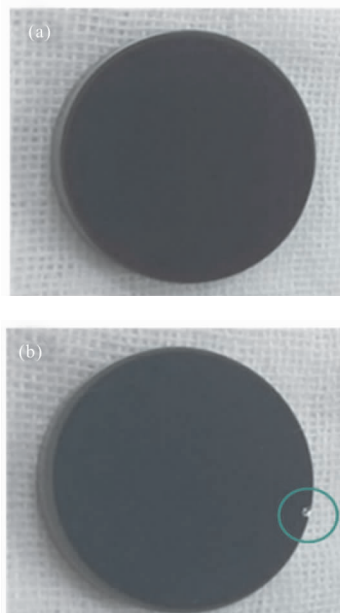
将试样放入温度 $28 \text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 98%,菌种:黑曲霉、萨氏曲霉、宛氏拟青霉、球毛壳霉、腊叶芽枝霉、康宁木霉、顶青霉、产黄青霉、土曲霉,28 天。

3.3.2 环境试验结果

膜层经过 3.3.1 节中(1)~(6)环境试验项目后,均无起皮、脱膜、裂纹、起泡等缺陷,说明膜层在 $-62 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 温差范围内,湿度 95%~100%,或是多种霉菌环境下特定时间,都不会存在潮解、热膨胀失配等问题,且 LaF_3 材料作为最外层,表面光洁度高、光滑、耐摩擦、耐霉菌。

3.4 膜层耐久性测试

多层膜的吸潮,其透射峰值波长会发生漂移,漂移量与材料性质及聚集密度相关。将试样放置于空气中 18 个月,检测其表面及光学性能。图 6(a)、(b)试样放置后均表面光洁度完好,且没有起皮、脱膜、裂纹、起泡等缺陷出现。而且边缘破损件(b)破坏处也没有起皮、脱膜现象。图 6(c)为试样制备完成 2 h 与放置 18 个月后透射率曲线,可以看出,透射峰值位



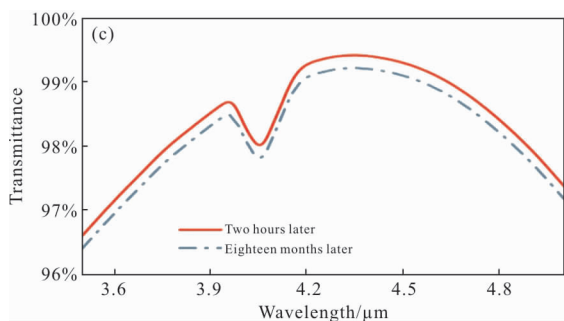


图 6 (a)和(b)分别为耐久性试验后样件,其中样件(b)在实验前破坏了边缘膜层(绿色圆框内),(c)中两条曲线分别为耐久性实验前(红实线)、后(蓝虚线)(a)样件的透射率

Fig.6 Pictures of (a) and (b) are samples after durability test, the sample (b) was destroyed (inside the green circle) at the edge of the coating before the test; (c) transmittance of (a) sample before (red solid line) and after (blue dotted line) durability test

置未发生明显变化,证明 LaF_3 不吸潮且膜层致密。放置后透射率偏低,应该是测量设备误差导致。

4 结 论

研究了 LaF_3 材料在不同蒸发方式下的成膜特性和红外波段光学常数,试验证明 LaF_3 材料在红外中、长波都透明,综合性能优异,在中波红外折射率随波长变化较小,是一种较好的低折射率镀膜材料。将其作为低折射率膜料和保护层设计、制备的红外中波高效增透膜,在 $3.7\sim 4.8\ \mu\text{m}$ 平均透过率由未镀膜的 47.7% 提高至 98.8%, 峰值透射率达到 99.4%, 光学指标优异并可经受盐雾、湿热、霉菌、中度摩擦等耐恶劣环境。 LaF_3 材料在中波红外 $3.7\sim 4.8\ \mu\text{m}$ 高耐用性增透膜成功运用,不但扩大了红外波段低折射率材料的选择范围,并为多层红外增透膜最外层保护膜提供了新的备选膜材。

参 考 文 献:

[1] Meenakshi B, Nautiyal B B, Bandyopadhyay P K. High efficiency antireflection coating in MWIR region ($3.6 - 4.9\ \mu\text{m}$) simultaneously effective for Germanium and Silicon optics. [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2010, 53(1): 33-36.

[2] Behranvanda A, Davoudi Darareha M, Jannesaria M, et al. Design and fabrication of PbTe/BaF_2 hydrophobic

high-efficiency broadband antireflection coating on Ge substrate in long-wave infrared region [J]. *Infrared Physics and Technology*, 2018, 92: 163-165.

[3] Gainutdinov I S, Yu N, Shuvalov R S, et al. Antireflection coatings on germanium and silicon substrates in the $3-5\ \mu\text{m}$ and $8-12\ \mu\text{m}$ windows of IR transparency [J]. *Journal of Optical Technology*, 2009, 76(5): 302-305.

[4] Yan Lanqin, Zhang Shuyu, Liu Wei, et al. High performance infrared wide-band ($7.5-11.5\ \mu\text{m}$) anti-reflective film on germanium substrate [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, 39(5): 871-874. (in Chinese)

[5] Zhang Dawei, Huang Yuanshen, He Hongbo, et al. Antireflective film prepared by periodic ion beam assisted deposition [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2007, 15(10): 1463-1468. (in Chinese)

[6] Fu Xiuhua, Yang Jinye, Liu Dongmei, et al. Design and preparation of anti-reflection and protective film in $8-11\ \mu\text{m}$ infrared detection system[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(12): 3889-3893. (in Chinese)

[7] Lu Yimin, Huang Guojun, Guo Yanlong, et al. Experiment research on the double-layer diamond-like carbon film prepared by double laser beams[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(11): 1121003. (in Chinese)

[8] Sun P, Hu M, Zhang F, et al. The infrared optical and mechanical properties of germanium carbide films prepared by ion beam sputtering [J]. *Journal of Infrared Millimeter Waves*, 2016, 35(2): 133-138.

[9] Liu W, Tu H, Gao M, et al. High performance DLC/BP and ZnS/YbF_3 double-layer protective and antireflective coatings [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 581:526-569.

[10] Li Y P, Wang N, Che X S, et al. Infrared transmissive and rain-erosion resistant performances of GeC/GaP double-layer thin films on ZnS substrates [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 264: 538-544.

[11] Li Chun, Jin Chunshui, Jin Jingcheng, et al. Realization of antireflection coatings for 193 nm P-polarized light at large angle [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(9): 0907001. (in Chinese)

[12] Won Tae, Seoung Jae I M, Jeon Geon H, et al. LaF_3/MgO protective layer in AC-plasma display panels[J].

- Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42 (7A): 4501-4503.
- [13] Li Bin, Xie Ping, Su Weitao, et al. Combinatorial synthesis of BaClF-ReF₃ (Re=La, Pr, Er, Sm) layers with graded n -index as antireflection coatings in the thermal infrared [J]. *Materials & Design*, 2016, 107: 302-310.
- [14] Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xue, et al. Modern Optical Thin Film Technology [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006: 240-240. (in Chinese)