用于红外光学窗口的多层保护膜

刘士军,李钱陶,熊长新,杨长城

(华中光电技术研究所 武汉光电国家实验室,湖北 武汉 430074)

摘　要:采用 Ge_xC_{1-x}(碳化锗)、BP(磷化硼)和 α-Si(非晶硅)作为高折射率材料,DLC(类金刚石)作为低折射率材料,在 ZnS(硫化锌)、GaAs(砷化镓)、Ge(锗)等常用红外光学窗口表面研制了用于长波红外(8~12 μm)波段的 Ge_xC_{1-x}/DLC、BP/DLC 及 α-Si/DLC 系列多层保护膜。通过对比试验,研究了多层红外光学窗口保护膜的光学性能、显微硬度及海洋环境适应性。结合红外窗口及膜系材料特性,对试验结果进行了分析讨论。结果表明:Ge_xC_{1-x}/DLC 多层红外保护膜具有最佳的光学性能,BP/DLC 多层红外保护膜在海洋环境下具有最佳的保护效果。

关键词:红外光学窗口; 多层保护膜; 海洋环境适应性; 光学性能

中图分类号:O484.1+1　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-2276(2013)01-0185-05

Multilayer protective coatings for IR optical windows

Liu Shijun, Li Qiantao, Xiong Changxin, Yang Changcheng

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong Institute of Electro-Optics, Wuhan 430074, China)

Abstract: By using Ge_xC_{1-x}, BP and α-Si as high index material and DLC as low index material, Ge_xC_{1-x}/DLC, BP/DLC and α-Si/DLC multilayer protective coatings were designed and coated on long wave band IR windows such as ZnS, GaAs and Ge. Optical performance, micro-hardness and resistance to marine environment of these coatings were studied through experiments. Based on the characteristics of IR window and protective coating material, the results of experiments were discussed. The results show that Ge_xC_{1-x}/DLC multilayer coatings have best optical transmittance and BP/DLC multilayer coatings is best to resist marine environment.

Key words: IR optical window; multilayer protective coating; marine environment resistance; optical property

收稿日期:2012-05-11; **修订日期**:2012-06-13

基金项目:国防基础科研项目

作者简介:刘士军(1978-),女,硕士,主要从事光电系统方面的研究。Emial:lsjlqt@hotmail.com

0 引 言

ZnS(硫化锌)、GaAs(砷化镓)、Ge(锗)是 3 种最常用的红外光学窗口材料，这些材料的硬度低、脆性大、表面反射损失大,在实际应用中,通常采用镀制保护膜的方法，以提高窗口的环境适应性及其光学性能[1]。目前,提升红外光学窗口及其保护膜的光学性能和环境适应性仍是各国的研究热点和难点[1-3]。

在红外光学窗口保护膜方面,DLC(类金刚石)膜是一种非常优异的红外保护膜，在 Ge、Si 等红外光学窗口表面应用非常广泛，然而,DLC 膜不能直接在 ZnS 及 GaAs 窗口上生长[3-4],需要采用多层膜系结构。D.R. Gibson[3]等人采用 Ge_xC_{1-x} 和 BP 作为过渡层,成功在 ZnS、Ge 窗口上研制了 Ge_xC_{1-x}/DLC 和 BP/DLC 两种系列的多层红外保护膜，对保护膜在高速环境下抗雨蚀能力进行了深入研究，最终得出 BP/DLC 多层红外保护膜抗雨蚀能力最强，最高可达 180 m/s。目前,Ge_xC_{1-x}/DLC 和 BP/DLC 保护膜在英、美等发达国家的飞机前视红外等光学系统中批量应用。尽管如此,有关红外窗口多层保护膜海洋环境适应性的研究鲜见报道。

文中针对海洋环境应用需求,在 ZnS、GaAs、Ge 窗口分别设计镀制了长波红外 (8~12 μm)Ge_xC_{1-x}/DLC、BP/DLC 及 α-Si/DLC 多层红外保护膜，试验研究了 4 个系列多层保护膜的光学性能、硬度及海洋环境适应性。

1 膜系设计

红外窗口保护膜系是一类特殊的光学减反射膜,一方面要求具有较高的光学透过率,另一方面保护膜应具备足够的耐久性。红外窗口保护膜系在设计时,应重点优化膜系在机械、化学、光学等方面的性能，同时应考虑膜系镀制工艺实现的可行性。由于 Ge_xC_{1-x}、BP、α-Si 及 DLC 膜层的制备工艺方法不同,为提升膜系镀制的可行性,文中的多层红外窗口保护膜设计以简单实用为主,所有多层红外窗口保护膜系的膜层数均在 4 层及其以下,具体如表 1 所示。

表 1 红外光学窗口多层保护膜的设计结果

Tab.1 Design results of multilayer protective coatings for IR windows

Sample number	Window	Coating*	Designed optical transmittance**	
			Extremum	Average
BP01	ZnS	Sub|**a**BP **b**DLC|Air	95.8%	91.2%
BP02	GaAs	Sub|**a**BP **b**DLC|Air	93.9%	89.4%
BP03	Ge	Sub|**a**BP**b**DLC**c**BP **d**DLC|Air	96.8%	92.1%
GeC01	ZnS	Sub|**a**Ge_xC_{1-x} **b**DLC|Air	96.9%	92.5%
GeC02	GaAs	Sub|**a** Ge_xC_{1-x} **b**DLC|Air	97.2%	92.7%
GeC03	Ge	Sub|**a**Ge_xC_{1-x}**b**DLC **c**Ge_xC_{1-x}**d**DLC|Air	97.8%	95%
Si01	ZnS	Sub|**a**α-Si **b**DLC|Air	96.7%	92%
Si02	GaAs	Sub|**a**α-Si **b**DLC|Air	96.5%	91.7%
Si03	Ge	Sub|**a**α-Si**b**DLC**c**α-Si **d**DLC|Air	96.9%	92.4%

注:* **a**、**b**、**c**、**d** 代表各膜层的厚度; ** 表示样品按一面多层保护膜另一面减反膜设计。

2 膜系镀制与测试

多层红外保护膜中的 DLC 和 BP 膜采用 RF-PECVD(射频增强化学气相沉积)法镀制,其中,BP 膜采用磷烷(PH_3) 和硼烷(B_2H_6)两种气体作为气源,DLC 采用碳氢气体作为气源,由于 BP 膜和 DLC 膜的生长机理并不相同，这两种膜层需要在不同的化学气相平台上实现镀制。多层红外保护膜中 Ge_xC_{1-x} 和 α-Si 膜采用溅射法镀制,其中 Ge_xC_{1-x} 采用 Ar/碳氢混合气体溅射锗靶得到,α-Si 直接溅射硅靶得到[3,5,6]。

多层红外保护膜的透过率采用 Perkin-Elmer Spectrum GX 型傅里叶变换红外光谱测试，测试时仪器分辨率为 4 cm^{-1},扫描次数为 10。膜层的表面形貌采用 Ambios Q-View 型原子力显微镜进观察分析。采用 ORTHOPLAN 显微硬度计测量样品的显微硬度。样品的海洋环境适应性试验选在南海海域,对样品进行了 6 个月的海洋腐蚀试验。

3 结果与讨论

3.1 光学性能

表 2 为一面镀多层保护膜另一面镀减反射膜后各样品的光学性能。由表 2 可知,文中研制的红外光

学窗口多层保护膜在 8~12 μm 波段的平均透过率值均在 87%~92%,与传统 Ge 窗口 DLC 膜的透过率值相当,图 1 给出 BP01 样品和传统 Ge 窗口(一面镀单层 DLC,另一面镀减反膜)的实测透过率曲线。

表 2 红外光学窗口多层保护膜光学性能实测结果

Tab.2 Measured optical properties of multilayer protective coatings for IR windows

Sample number	Window	Measured transmittance***	
		Extremum	Average
BP01	ZnS	93.3%	89.5%
BP02	GaAs	92.2%	88.1%
BP03	Ge	95.6%	91.3%
GeC01	ZnS	95.8%	91.4%
GeC02	GaAs	95.4%	91.7%
GeC03	Ge	97%	94%
Si01	ZnS	96.7%	90%
Si02	GaAs	95%	88.4%
Si03	Ge	96.2%	88.9%

注:*** 表示实测样品一面多层保护膜另一面减反膜

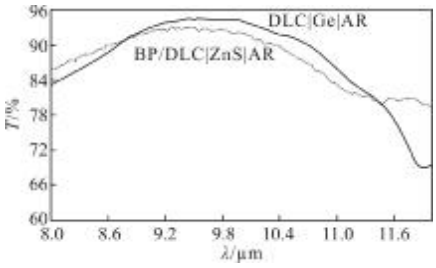

图 1 ZnS 窗口 BP/DLC 多层保护膜与 Ge 窗口 DLC 单层保护膜实测透过率曲线

Fig.1 Transmittance curves of BP/DLC multilayer protective coatings on ZnS and DLC single layer protective coatings on Ge

实测镀制多层保护膜样品的透过率较理论设计值低 2%左右, 其原因主要是 BP、Ge_xC_{1-x}、α-Si 膜在长波红外的吸收难以准确计算, 导致膜系设计时存在计算误差,如 α-Si 膜,在 1 100 cm^{-1}(9 μm)附近存在一明显 Si-O 键的吸收峰,这些吸收的存在导致了多层膜的整体透过率降低。

3.2 硬度

图 2 为 ZnS 窗口红外窗口多层保护膜实测的硬度值,样品测试得出的硬度值为多层膜与 ZnS 窗口的混合硬度,ZnS 镀制多层保护膜后, 硬度提高了 3~5 倍。由图 2 可见,镀 BP/DLC 保护膜后 ZnS 窗口整体硬度与单晶硅的硬度 (113 GPa) 相当,镀 Ge_xC_{1-x}/DLC 和 α-Si/DLC 保护膜后的 ZnS 窗口硬度与单晶锗(83 GPa)的硬度相当。可以看出,BP/DLC 保护膜具有最佳的抗划伤能力。

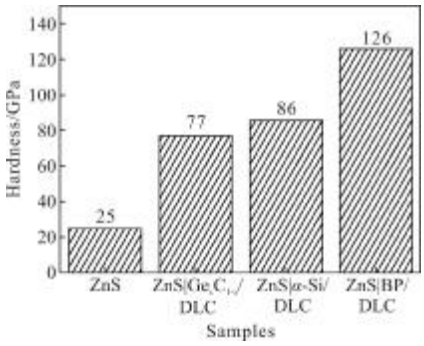

图 2 ZnS 窗口多层红外保护膜硬度

Fig.2 Hardness of multilayer protective coatings on ZnS windows

图 3 为 ZnS 窗口 BP/DLC 多层保护膜在显微硬度测试过程中留下的压痕显微照片, 可以看出膜层明显开裂。Ge_xC_{1-x}/DLC 和 α-Si/DLC 多层红外保护膜的压痕显微照片也存在这种现象。这说明多层保护膜属于脆性膜层材料,在与粒子接触过程中,一旦窗口局部所受的作用力达到其断裂韧性(KIC)时,膜层的脆性开裂破坏将不可避免。在常见的 ZnS、ZnSe、GaAs、Ge 等红外窗口材料中,ZnS 的 KIC(1 $MPam^{1/2}$)值最高,GaAs 的 KIC(0.4 $MPam^{1/2}$)值最低[1],因而,除了优良的高温光学性能外,ZnS 在高速环境下呈现出了更好的强度是使其广泛应用于高马赫数的光学窗口或头罩的另一重要因素。

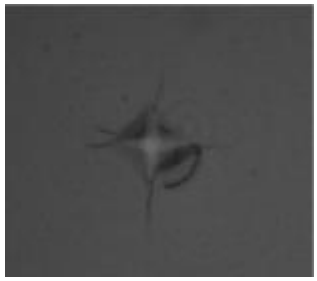

图 3 ZnS 窗口 BP/DLC 保护膜显微硬度压痕照片

Fig.3 Diamond indenter impress photograph of BP/DLC coatings on ZnS windows

3.3 环境适应性

3.3.1 环境试验

按 MIL48616 的规定对所有样品进行了高温、低

温、湿热及盐雾试验,除 Si01 号样品外,其余样品均通过了试验。Si01 号样品未能通过试验的原因是 α-Si 膜不能与 ZnS 窗口形成良好的结合力,而 DLC 膜与 α-Si 膜的结合力非常好,DLC 膜的巨大本征应力直接转嫁至 α-Si 膜与 ZnS 窗口的界面,在外界环境因子的共同作用下,应力释放,导致 α-Si/DLC 多层膜从底部开始脱落。

3.3.2 海洋腐蚀试验

在南海海域对 Ge 窗口多层保护膜进行海洋腐蚀试验,每个月对样品进行一次形貌观察。图 4 为未镀膜及镀不同多层保护膜 Ge 窗口样品海洋腐蚀 6 个月之后的照片。由图 4 可见,Ge 窗口如不镀膜,在腐蚀 6 个月之后,表面腐蚀严重,由抛光表面腐蚀成凹凸不平的粗糙表面,表面散射太大,透过率几乎降至零。在镀制多层保护膜后,显著提升了 Ge 抗海洋腐蚀能力,3 种多层膜的保护效果依次为 BP/DLC≥α-Si/DLC≥Ge_xC_{1-x}/DLC,即,BP/DLC 多层膜的保护效果最佳。

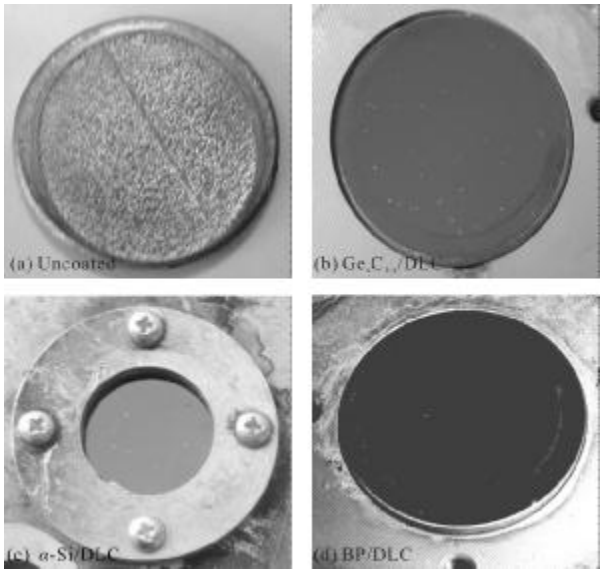

图 4 未镀膜及镀多层保护膜 Ge 窗口样品海洋腐蚀 6 个月之后的照片

Fig.4 Photographs of coated with different multilayer protective coatings and uncoated Ge windows after 6 months corrosion in marine environment

Ge 窗口表面多层保护膜海洋腐蚀试验后典型缺陷点处的原子力显微照片如图 5 所示。由图 5 可以看出,在缺陷处,多层红外保护膜从底部开始脱落。D.R.Turner 等人[7]研究表明,晶体 Ge 在盐水环境下,存在明显的电化学腐蚀效应。多层保护膜的外层均为 DLC 膜,DLC 膜本身不会被盐水腐蚀,DLC 和内层高折射率膜层本身均存在微孔类缺陷,盐水可通过微孔进入膜层内部,DLC 膜是由 SP^3 和 SP^2 两种 C-C 键混合组成,在 DLC 微区存在微小的导电区域(即石墨相),一旦这种微小的导电区域与 Ge 表面形成导通,立即形成原电池导致 Ge 的腐蚀,进而加速保护膜的脱落。由于 Ge_xC_{1-x} 膜层中本身就存在 Ge,这导致 Ge_xC_{1-x} 膜层本身的抗腐蚀性不及 BP 和 α-Si 膜,这也是 Ge_xC_{1-x}/DLC 多层膜的保护效果不及 BP/DLC 和 α-Si/DLC 多层膜的原因。

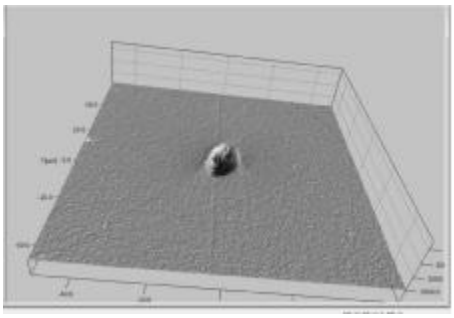

图 5 Ge 窗口多层红外保护膜海洋腐蚀试验后缺陷点 AFM 照片(50 μm×50 μm)

Fig.5 AFM photograph of damage dot in multilayer protective coatings on Ge windows(50 μm×50 μm)

4 结 论

在 ZnS、GaAs 及 Ge 窗口上,成功设计镀制了长波红外(8~12 μm)适用的 Ge_xC_{1-x}/DLC、BP/DLC 及 α-Si/DLC 3 种系列多层红外保护膜,多层保护膜具备了光学增透和窗口保护两种功能。试验研究结果表明:

(1) 镀 Ge_xC_{1-x}/DLC 多层膜的红外窗口光学性能最好,平均透过率达到了 91%以上;

(2) BP/DLC 多层膜的硬度及环境适应性最佳,海洋腐蚀 6 个月后,BP/DLC 多层膜没有出现腐蚀缺陷点;

(3) 在海洋环境下,多层保护膜表面缺陷的产生是膜层自身缺陷和电化学腐蚀共同作用的结果。

参考文献:

[1] Daniel C. Harris. Materials for Infrared Windows and Domes-Properties and Performance[M]. Washington: SPIE Press, 1999.

[2] David Haddow, Ogwu A A, Placido F. Corrision resistance potential of boron phosphide films in a naval environment[C] //SPIE, 2003, 5078: 109-120.

[3] Li Qiantao, Liu Shijun, Xiong Changxin. DLC/BP ultra durable LWIR protective coatings for ZnS windows [C]// SPIE, 2007, 6722: 67223T-1-6.

[4] Gibson D R, Waddell E M. Advances in ultradurable phosphide-based broadband anti-reflection coatings for sand and rain erosion protecion of infrared windows and domes [C]//SPIE, 1994, 2286: 335-375.

[5] Li Qiantao, Xiong Changxin, Yang Changcheng. Performance of large area diamond-like carbon coatings prepared by RF-PECRD method[J]. Chinese Journal of Optics & Optoelectronic Technology, 2006, 4(4): 19-21.

[6] He Guangzong, Xiong Changxin, Li Qiantao, et al. Effects of target voltage on the refractioe index of magnetron sputtered GeC thin films [J]. Chinese Journal of Optics & Optoelectronic Technology, 2009, 7(4): 27-29.

[7] Turner D R. The anode behaviour of germanium in aqueous solutions [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1956, 103(4): 121-129.

下期预览

直方图在显微热成像微扫描位置标定中的应用

关丛荣[1], 金伟其[2], 王吉晖[2]

(1. 北方工业大学 机电工程学院,北京 100041;
2. 北京理工大学 光电学院 光电成像技术与系统教育部重点实验室,北京 100081)

摘　要: 为提高显微热成像系统微扫描装置位置标定精度, 提出一种基于直方图统计拉伸显微热图像细节增强的傅里叶变换微位移检测方法。该方法针对显微热图像直方图特点,通过直方图统计拉伸改善图像对比度增强细节,以此提高基于傅里叶变换平移特性的微位移检测准确度,从而提高微扫描位置的标定精度。基于此方法进行了图像增强前后的位置标定和图像重构对比实验,实验结果表明:经直方图统计拉伸细节增强后的位置标定更精确,重构的图像质量更高,细节更丰富。