

## 〈系统与设计〉

# LaF<sub>3</sub>作低折射率膜料制备 Ge 基底高性能长波红外增透膜

程海娟<sup>1,2</sup>, 杨伟声<sup>2</sup>, 蔡毅<sup>1</sup>, 于晓辉<sup>2</sup>, 李汝劼<sup>2</sup>, 王柯<sup>2</sup>, 赵劲松<sup>2</sup>, 王岭雪<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学 光电学院, 北京 100081; 2. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650217)

**摘要:** 为改善 Ge 基底红外长波增透膜的耐恶劣环境性, 研究了 LaF<sub>3</sub> 晶体作为低折射率材料的膜系设计过程和制备工艺。通过优化膜系结构和分段制备 LaF<sub>3</sub> 层技术获得了高光学性能的多层增透膜。在 8~12 μm 波段, 峰值透过率达到 98.3%, 双面镀膜平均透过率从 48.4% 提高到 96.2%。力学性能、环境试验结果显示, 基于 LaF<sub>3</sub> 材料的长波高效增透膜在保持高的光能量透过的同时还可以经受较为恶劣的环境测试。

**关键词:** LaF<sub>3</sub>; 长波红外; 高性能增透膜

中图分类号: O439

文献标志码: A

文章编号: 1001-8891(2020)08-0758-05

## High-Performance LWIR Antireflective Films Fabrication on Ge Substrate Using LaF<sub>3</sub> as Low Refractive Index Material

CHENG Haijuan<sup>1,2</sup>, YANG Weisheng<sup>2</sup>, CAI Yi<sup>1</sup>, YU Xiaohui<sup>2</sup>, LI Rujie<sup>2</sup>,

WANG Ke<sup>2</sup>, ZHAO Jinsong<sup>2</sup>, WANG Lingxue<sup>1</sup>

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

2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

**Abstract:** To improve the resistance of long wave infrared (LWIR) band antireflective films on Ge in harsh environments, film design and fabrication technology have been discussed using LaF<sub>3</sub> as a low refractive index material. We fabricated high-performance multilayer antireflection (AR) coatings in an LWIR band (8~12 μm) via an optimized film structure and sectional preparation of LaF<sub>3</sub> layer on Ge substrate. The peak transmittance was 98.3%, and the average transmittance increased from 48.4% to 96.2% when double-sided coating was used. This LWIR AR coating with LaF<sub>3</sub> passed various environmental, durability, and mechanical properties tests while maintaining good optical properties.

**Key words:** LaF<sub>3</sub>, long wave infrared band, high performance antireflective film

## 0 引言

Ge 单晶由于透过波段宽、折射率高, 一直是高性能长波红外光学系统首选的透镜和窗口材料<sup>[1-2]</sup>。但是目标波长越长, 对应增透膜的膜层厚度越厚, 对于高折射率 Ge 基底来说, 膜系中的低折射率材料层厚度尤其厚。较大的厚度要求对低折射率材料的成膜应力、成膜致密度提出了较高要求。常用的长波红外低折射率材料有 BaF<sub>2</sub>、YbF<sub>3</sub>、YF<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, 常规的热电阻蒸发就能满足膜系设计低折射率材料厚度需要, 且能

得到较高的光谱指标, 在 8~12 μm 波段平均透过率均能达到 95% 以上。然而, BaF<sub>2</sub>、YbF<sub>3</sub>、YF<sub>3</sub> 属于软膜材料, 通过热电阻蒸发方式获得的膜层机械性能较差, 成膜后不能经受中度摩擦; 另外这些材料易吸湿潮解, 不能在盐雾、湿热、霉菌<sup>[4]</sup>等较为严苛的环境中使用, 经常需要在其外层蒸镀保护膜。因此, 寻找不吸潮、机械性能稳定、光滑、抑菌无需保护层的综合性能优异的低折射率膜料是改善长波红外多层增透膜耐恶劣环境的重要途径之一。

La 材料掺杂在红外窗口材料 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中可以提高其

收稿日期: 2020-05-15; 修订日期: 2020-06-20。

作者简介: 程海娟 (1977-), 女, 高级工程师, 博士研究生, 主要研究领域为红外光学镀膜、增透微纳结构。E-mail: joanne@126.com。

通信作者: 王岭雪 (1973-), 女, 副教授, 博士, 主要从事红外成像和图像处理和红外光谱的研究工作。E-mail: neobull@bit.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金 (61471044)。

耐恶劣环境性, 掺杂于 TiO<sub>2</sub> 的复合材料可以抑菌<sup>[5]</sup>, 石墨烯/LaF<sub>3</sub> 可以制成水基润滑剂降低摩擦系数<sup>[6-7]</sup>, LaF<sub>3</sub> 材料也常用于 220~2000 nm 波段的紫外<sup>[8]</sup>、可见光波段<sup>[9]</sup>作为高折射率材料(相对于紫外、可见光波段的基底材料折射率来说, LaF<sub>3</sub> 材料在紫外、可见光波段的折射率较高)和保护膜层, 是一种综合性能优异的镀膜材料。近期, Bin Li<sup>[10]</sup>等人用包含 LaF<sub>3</sub> 在内的 BaClF-ReF<sub>3</sub> (Re=La, Pr, Er, Sm) 渐变折射率膜层实现了 2.5~15 μm 红外宽波段增透, 启发我们研究了 LaF<sub>3</sub> 材料在红外波段 2.5~12 μm 的光学常数和成膜特性<sup>[11]</sup>, 并将这种综合性能优异的材料用于了中波红外。在红外长波 8~12 μm 波段, 测得的 LaF<sub>3</sub> 折射率介于 1.4~1.5 之间, 远低于 Ge 的折射率, 本文将其作为低折射率材料与 Ge、ZnS 组合, 设计、制备红外长波高性能增透膜, 改善膜层的物理机械性能, 在保证高的光学质量的前提下提高镀膜元件的耐恶劣环境性和使用寿命。

## 1 膜系设计

由于长波部分波长较长, 考虑到膜层厚度越厚, 附着力越差, 采用不规整膜系设计以降低整个多层膜结构的厚度。设计的中心思想与以 LaF<sub>3</sub> 为低折射率材料的中波红外多层膜一致<sup>[11]</sup>, 即多层膜系整体与基底结合牢固, 并且最外层直接采用低折射率材料 LaF<sub>3</sub> 不添加专门的保护膜层, 以简化膜系并最大限度地降低空气与最外层膜之间的菲涅尔反射, 膜系结构为: SUB+H/MHML/A, 其中 SUB 代表基底, A 代表空气, H、M、L 分别为 Ge、ZnS、LaF<sub>3</sub> 膜料。由 Essential Macleod 光学薄膜设计软件优化、计算得到图 1 所示反射率曲线, 在 8~12 μm 波段平均反射率低于 0.4%, 优化后的最外层 LaF<sub>3</sub> 材料厚度为 1450 nm。

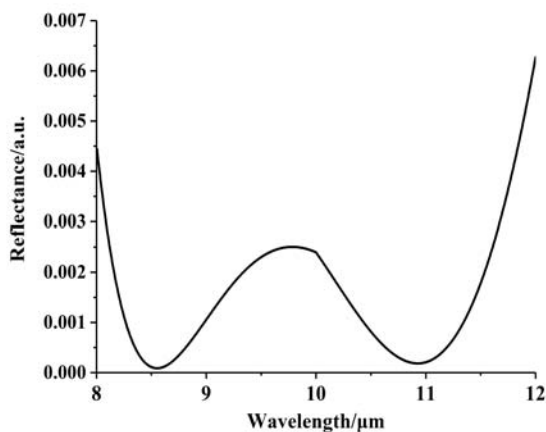


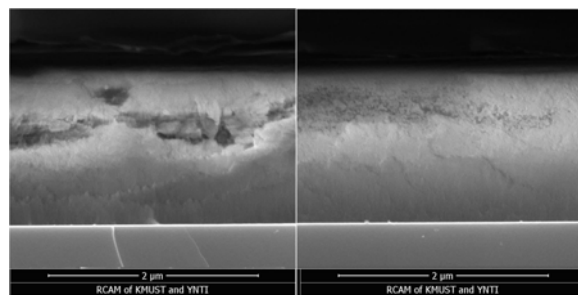
图 1 仿真的 8~12 μm 反射率曲线

Fig. 1 Simulated reflectance curve in 8-12 μm

## 2 膜层制备

### 2.1 分段制备 LaF<sub>3</sub> 厚层

实验中发现, LaF<sub>3</sub> 膜层在生长过程中随着厚度的增加膜层应力逐渐增大, 膜层的微观组织缺陷增多, 厚度达到一定临界值, 应力甚至导致空隙、裂纹和脱膜, 这也是 LaF<sub>3</sub> 材料不被用于较厚红外膜层的原因。在制备整个薄膜系统前我们进行了 LaF<sub>3</sub> 材料 1200 nm 单层厚膜工艺试验。图 2(a)是我们在 ZnS 基底上一次连续镀制 1200 nm 厚 LaF<sub>3</sub> 膜层 SEM 图, 8 万倍放大图显示, 在 400~500 nm 厚度时, 应力导致的缺陷开始出现, 在厚度达到 600 nm 左右, 膜层开始断裂。为了获得微观组织致密、均匀、低应力膜层, 我们将 1200 nm 厚的膜层分解成 4 个子层, 每个子层沉积 300 nm, 制备下一子层前恒温退火 5 min 释放上一子层应力, 得到分 4 段制备 1200 nm LaF<sub>3</sub> 膜层微观形貌如图 2(b)所示。放大 8 万倍 SEM 图可以看出, 分段制备的 LaF<sub>3</sub> 层膜层致密, 无断层、空隙、裂纹等缺陷, 整个膜层微观组织一致性好。由于电子束蒸发获得的 LaF<sub>3</sub> 薄膜吸收损失较小<sup>[12]</sup>, 实验中一次性制备和分段制备的 1200 nm LaF<sub>3</sub> 膜层均采用电子束蒸发方式。蒸发优化的工艺参数为蒸发电子束流 65 mA、蒸发速率 1.2 nm/s。



(a) 连续成膜 LaF<sub>3</sub> 层侧视图 (b) 分 4 段成膜 LaF<sub>3</sub> 层侧视图

(a) Side view of continuous deposition LaF<sub>3</sub> layer (b) Side view of LaF<sub>3</sub> layer deposited in four times

图 2 不同沉积方式获得的 LaF<sub>3</sub> 层侧视图

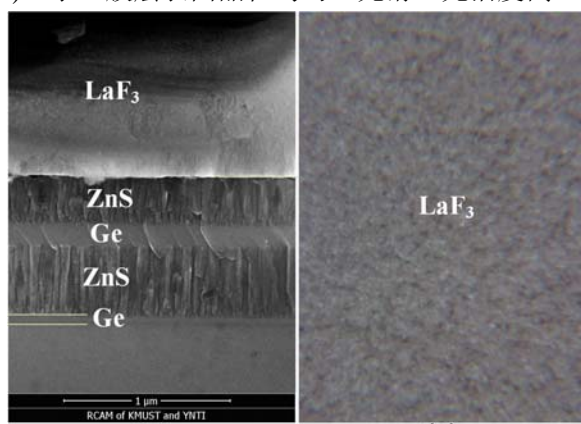
Fig. 2 Side view of LaF<sub>3</sub> layers obtained by different deposition methods

### 2.2 全膜系制备

全膜系的制备是在配有离子源的德国莱宝 SYRSpro1110 真空镀膜系统完成的。Ge 基底经过清洗剂、去离子水、超声波预处理后放入真空室, 工作真空为  $6 \times 10^{-5}$  mbar。为了清洁和激活基底表面, 镀膜前对预热好的基底离子轰击 5 min 再依次进行薄膜沉积, 薄膜沉积过程都有离子辅助技术, 目的是使基底表面的沉积分子或原子受到轰击后获得较大动能。获得足够动能的膜料粒子迁移率高, 促使膜

层聚集密度增加,从而改善膜层性能。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 180℃。Ge 蒸发温度较高(1600℃),为避免材料与坩埚之间的反应与污染,采用水冷坩埚电子束蒸发,蒸发电子束流 480 mA、蒸发速率 0.3 nm/s。ZnS 为直接升华材料,采用钨舟电阻加热蒸发源,加热功率为 75%、蒸发速率 1.2 nm/s。LaF<sub>3</sub> 材料的工艺参数采用单层 LaF<sub>3</sub> 层优化的工艺参数。设计膜系中 LaF<sub>3</sub> 厚度为 1450 nm,为获得无缺陷 LaF<sub>3</sub> 厚层,分 5 段镀膜完成。制备过程中基底温度保持 200℃±2℃,整个膜系结构制备完成后,恒温 1800 s。

由图 3(a)可以看出,膜系第一层 Ge 与 Ge 基底结合紧密,其余相邻膜层界面清晰,各中间层膜层致密,微观结构均匀、一致性好,最外面与空气接触的 LaF<sub>3</sub> 层上下一致,未有断裂、分层、孔洞等缺陷。图 3(b)显示,膜层表面晶粒均匀、光滑、光洁度高。



(a) 全膜系的剖面图 (b) LaF<sub>3</sub> 层表面形貌  
(a) Side view of whole membrane system (b) Surface morphology of LaF<sub>3</sub> layer

图 3 全膜系剖面图和 LaF<sub>3</sub> 层表面形貌

Fig. 3 Side view of whole membrane system and surface morphology of LaF<sub>3</sub> layer

### 3 性能表征

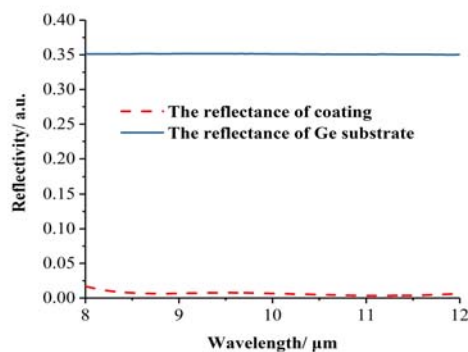
#### 3.1 光谱分析

用 Bruker Vertex-70 和 PerkinElmer FT-IR Spectrometer 红外光谱测量设备分别测量了基片、膜层的反射率和双面镀膜透射率。在 8~12 μm 波段,平均反射率  $R_{ave}$  由单面抛光未镀膜的 36%降低到单面镀膜的 0.63%,基本完全消除了菲涅尔反射损失,如图 4(a)所示。峰值透过率  $T_{max}$  达到 98.3%,平均透过率  $T_{ave}$  由双面抛光未镀膜的 48.4%提高到双面镀膜的 96.2%,如图 4(b)所示。11.5 μm 后透过率的明显下降是基底材料的本征吸收引起的,由测量得到的透过

率值和反射率值可以看出( $T_{ave}+R_{ave}<1$ ),除本征吸收外,LaF<sub>3</sub> 膜层在红外长波波段有少量吸收。

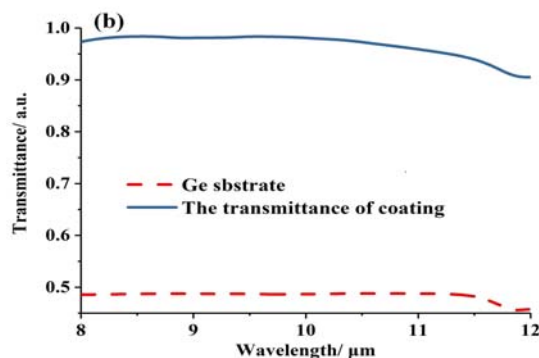
#### 3.2 力学特性

薄膜的机械强度、耐摩擦、抗腐蚀等性能与薄膜的附着力和硬度密切相关,制备的薄膜按 GJB 2485-1995<sup>[13]</sup>要求进行了附着力和硬度的测试。



(a) Ge 裸基底反射率和单面镀膜后反射率曲线

(a) The reflectivity of Ge substrate with coating and bared respectively



(b) Ge 双面镀膜后透射率和裸基底透射率曲线

(b) The transmittance of Ge substrate with double side coating and bared respectively

图 4 Ge 裸基底反射率、透过率与镀膜后的反射率和透过率曲线

Fig. 4 The reflectivity, transmittance of bared Ge substrate and the reflectivity and transmittance curves after deposition

##### 3.2.1 薄膜的附着力

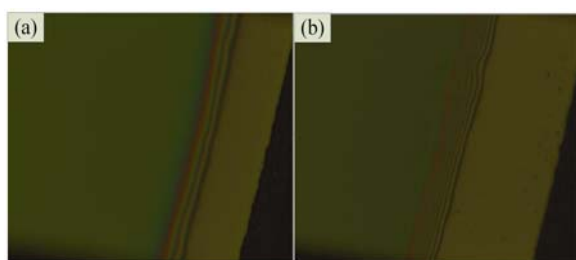
检测方法采用剥离法:用 2 cm 透明胶带纸牢牢地粘在膜层表面,然后以垂直于膜层表面方向的力多次、迅速拉起,肉眼观测未有膜层破损、脱膜现象出现,如图 5(a)所示。

##### 3.2.2 薄膜的耐摩擦能力

用手持式摩擦测试笔垂直于膜层表面,保持 4.9 N 压力进行摩擦,沿同一轨迹重复摩擦 50 次(25 个来回),肉眼观测膜层表面无明显划痕或损伤,膜层光滑,能经受住中度摩擦,如图 5(b)所示。

#### 3.3 环境适应性

薄膜微结构中的空隙会造成光学元件光学性能



(a) 附着力试验后膜层表面 (b) 摩擦试验后膜层表面  
(a) The coatings surface after adhesion test (b) The coatings surface after friction test

图5 附着力和摩擦试验后膜层表面

Fig. 5 The coatings surface after adhesion and friction test 及环境适应性的不稳定, 因此在有特定使用要求的场合, 需对镀膜光学元器件进行相关的环境试验与检测。

### 3.3.1 恒温恒湿试验

在相对湿度 95%~100%, 温度 55℃ 环境下, 存放镀膜样品 24 h。

### 3.3.2 温度试验

把镀膜样品放入低温箱, 温度以变化速率 $\leq 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 由室温降到 $-50^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 h, 取出样品。放置到室温后再放入烘箱, 温度再以变化速率 $\leq 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 由室温升高到 $70^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 h。

经过恒温恒湿和温度试验后的样品清洁其表面后进行检验, 未发现由于膜层与基底热膨胀系数的不同以及膜层本身应力引起的膜层龟裂, 测量其光谱性能, 未发现有薄膜折射率温度系数及热膨胀系数引起的光谱漂移或性能变差, 试验前后的光谱测试结果如图 6 所示。

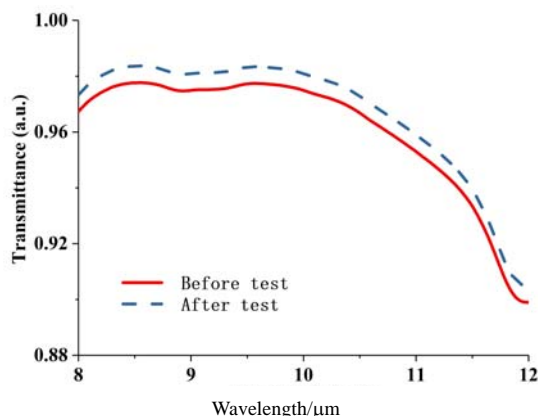


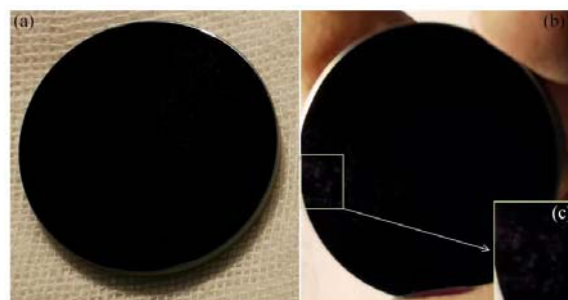
图6 实验前后透过率曲线的比较

Fig. 6 Comparison of transmittance curves before and after test

### 3.3.3 盐雾试验

将镀膜样品放入温度为 $35^{\circ}\text{C}$ 盐雾箱内, 对样品持续喷雾浓度为 5%、PH 值为 7 的盐溶液 24 h, 试验

完成后, 清洁试样表面后检测, 未发现膜层有起皮、脱膜、起泡等缺陷, 图 7(a)为经过盐雾试验后的样件。



(a) 盐雾试验后的样件 (b) 依次经过温度试验、恒温恒湿试验和霉菌试验后的样件, (c) 200 W 白炽灯下菌斑  
(a) The sample after salt spray test (b) The sample after successively temperature test, constant temperature and humidity test and fungus test (c) The fungus under 200 W in candescent lamp

图7 不同环境试验后的膜层表面

Fig.7 The coatings surface after different environmental tests

### 3.3.4 霉菌试验

自然环境中不可避免会有霉菌存在, 生霉直接影响到光学元件的质量和使用寿命, 所以对镀膜样件进行了霉菌试验。

将镀膜样品放入相对湿度 96%、温度 $28^{\circ}\text{C}$ , 有萨氏曲霉、球毛壳霉、宛氏拟青霉、腊叶芽枝霉、康宁木霉、顶青霉、黑曲霉、产黄青霉、土曲霉环境中 28 d 后, 清洁样品检测其膜层, 样品表面边缘有微量菌丝生成, 达到霉菌试验等级 1 级, 满足使用要求。图 7(b)为同一样件依次经过温度试验、恒温恒湿试验和霉菌试验后的照片。

## 4 结语

将 LaF<sub>3</sub> 材料作为低折射率材料和最外层膜, 并采用分段制备技术获得了光谱性能优异、耐恶劣环境性好的红外长波增透膜。在 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ 波段, 单面镀膜平均反射率由未镀膜的 36%降低到 0.63%, 透过率曲线显示, 在波长 $>11.5\ \mu\text{m}$ 波段, 低反射率情况下透过率下降明显, 表明膜层吸收加大, LaF<sub>3</sub> 材料更适用于 $<11.5\ \mu\text{m}$ 波段, 不适用于 $>11.5\ \mu\text{m}$ 的甚长波波段。力学性能和环境试验检测表明, LaF<sub>3</sub> 材料作为低折射率膜料制备的红外长波多层膜耐恶劣环境性好, 不吸水潮解, 光滑且抑菌, 直接作为最外层膜, 还可以减小红外波入射到膜层表面时空气到膜层折射率的突变, 更好地消除菲涅尔反射, 提高膜层透过率。

## 参考文献:

- [1] Firoozifar S A R, Behjat A E, Kadivar S M B, et al. A study of the optical properties and adhesion of zinc sulfide anti-reflection thin film coated on a germanium substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2011, **258**: 818-821.
- [2] 张兴德, 刘琳, 李荣刚. 机载光电设备红外窗口技术[J]. *红外与激光工程*, 2010, **39**(4): 601-606.
- ZHANG Xingde, LIU Lin, LI Ronggang. Infrared optical window for airborne photoelectric equipments[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, **39**(4): 601-606.
- [3] YOHEI MATSUOKA, SYLVAIN MATHONNÈIRE, SVEN PETERS, et al. Broadband multilayer anti-reflection coating for mid-infrared range from 7  $\mu\text{m}$  to 12  $\mu\text{m}$  [J]. *Applied Optics*, 2018, **57**(7): 1645-1649.
- [4] 杨玉萍, 字正华, 钟辉, 等. 霉菌对 Ge、ZnS 和 ZnSe 膜层的影响[J]. *红外技术*, 2016, **38**(12): 1078-1081.
- YANG Yuping, ZI Zhenghua, ZHONG Hui, et al. Impact of fungus on films on Ge, ZnS and ZnSe[J]. *Infrared Technology*, 2016, **38**(12): 1078-1081.
- [5] 陈霞, 陆改玲, 计晶晶, 等. 稀土元素镧掺杂  $\text{TiO}_2$  复合材料的制备及其抑菌性研究[J]. *化工新型材料*, 2020, **48**(4): 98-107.
- CHEN Xia, LU Gailing, JI Jingjing, et al. Preparation and antibacterial activity of La doped  $\text{TiO}_2$  composite [J]. *New Chemical Materials*, 2020, **48**(4): 98-107.
- [6] 郭效军, 蒲茂杰, 杨志刚, 等. 石墨烯/ $\text{LaF}_3$  的制备及其作为水基润滑剂的摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2019, **39**(1): 35-42.
- GUO Xiaojun, PU Maojie, YANG Zhigang, et al. Synthesis, structure and tribological properties of Graphene/ $\text{LaF}_3$  composites as water-based lubricant additives [J]. *Tribology*, 2019, **39**(1): 35-42.
- [7] 李春, 金春水, 靳京城, 等. 193 nm P 偏振光大角度减反射膜的实现[J]. *中国激光*, 2013, **40**(9): 0907001-1-5.
- LI Chun, JIN Chunhui, JIN Jingcheng, et al. Realization of antireflection coatings for 193 nm P-polarized light at large angle[J]. *Chinese J. Laser*, 2013, **40**(9): 0907001-1-5.
- [8] WANG Xiaodong, CHEN Bo, YAO Ling. Design and fabrication of far-ultraviolet reflective broadband filter based on dielectric materials[J]. *Applied Spectroscopy*, 2018, **72**(6): 943-946.
- [9] Won Tae, Seoung Jae IM, Jeon Geon HAN1, et al.  $\text{LaF}_3/\text{MgO}$  protective layer in AC-Plasma display panels [J]. *Jpn. J. Appl. Phys*, 2003, **42**(7A): 4501-4503.
- [10] LI Bin, XIE Ping, SU Weitao, et al. Combinatorial synthesis of  $\text{BaClF}-\text{ReF}_3$  (Re=La, Pr, Er, Sm) layers with graded-index as anti-reflection coatings in the thermal infrared[J]. *Materials & Design*, 2016, **107**: 302-310.
- [11] 程海娟, 于晓辉, 彭浪, 等. Ge 基底  $\text{LaF}_3\text{-ZnS-Ge}$  高耐用中波红外增透膜[J]. *红外与激光工程*, 2019, **48** (11): 1117001-1-7.
- CHENG Haijuan, YU Xiaohui, PENG Lang, et al.  $\text{LaF}_3\text{-ZnS-Ge}$  high-durability MWIR antireflective film on Ge substrate [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, **48**(11): 1117001-1-7.
- [12] Gainutdinov I S, Shuvalov N Yu, Sabirov 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]. *J. Opt. Technol.* 2009, **76**(5): 302-305.
- [13] 麦绿波, 缪金义, 王任贵, 等. 光学膜层通用规范: GJB 2485-1995[S]. 国防科学技术工业委员会, 1995.
- MAI Lvbo, MIU Jinyi, WANG Rengui, et al. General specification for optical coatings: GJB 2485-1995 [S]. COSTIND, 1995.