

# Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>薄膜在红外增透保护膜系 设计和制备中的应用\*

宋健全 刘正堂 于忠奇 耿东生 郑修麟

(西北工业大学材料科学与工程学院, 陕西, 西安, 710072)

TN 213

**摘要** 用磁控反应溅射(RS)法制备出 Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>薄膜,它的折射率可在 1.6~4.0 之间变化,设计出不同厚度的 Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>均匀增透膜系和非均匀增透膜系,并在 ZnS 基片上制备出 Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>均匀增透膜系,设计结果表明,均匀膜系能实现某一波段范围内增透,非均匀膜系能实现宽波段增透,当厚度增加时,均匀增透膜系的透过率曲线变得急剧振荡,非均匀膜系的透过率曲线变得更为平滑,且向长波段扩展,实验结果表明,在 8~11.5μm 波段,ZnS 基片双面镀 Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>均匀增透膜系后平均透过率为 90.4%,比未镀膜 ZnS 基片(平均透过率为 73.9%)净增加 16.5%.

**关键词** Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>薄膜,射频磁控反应溅射,膜系设计,红外增透保护膜系.

## APPLICATION OF Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>FILMS TO DESIGN AND DEPOSITION OF INFRARED ANTIREFLECTION AND PROTECTION FILMS\*

SONG Jian-Quan LIU Zheng-Tang YU Zhong-Qi GENG Dong-Sheng  
ZHENG Xiu-Lin

(College of Materials Science and Engineering, Northwestern  
Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, China)

**Abstract** Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> films were deposited by RF magnetron reactive sputtering. Its refractive index can vary between 1.6 and 4.0. Different thicknesses of Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> antireflective films with Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> as homogeneous and inhomogeneous films were designed. Homogeneous Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> antireflective films were deposited on ZnS substrates. The design results show that Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> have high efficiency in a narrow band as homogeneous antireflective and protective films, and in a wide band as inhomogeneous antireflective and protective films. With the increase of film thickness, the transmittance curve of homogeneous antireflective films becomes very oscillatory, while the transmittance curve of inhomogeneous antireflective films becomes relatively smooth and extended along long wavelength. The experiment results show that the transmittance of ZnS coated with homogeneous antireflective Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> films can reach 90.4% (8~11.5μm), 16.5% higher in transmittance than uncoated ZnS sample with 73.9% in transmittance.

**Key words** Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> films, RF magnetron reactive sputtering, films design, infrared antireflective and protective films.

### 引言

在红外多层增透保护膜系设计和制备中,常常遇到膜系设计与实际可利用的薄膜材料之间的矛盾.以远红外波段常用的 ZnS 为基片材料,根据膜系设计的结果难以找到刚好满足设计要求折射率的薄膜材料,如果要进行宽波段增透膜系制备,则采取非均匀膜系设计是较好的办法.在普通光学膜系的制备中,一般得

到任意折射率的方法是采用三层对称膜系进行等效或者用混合膜料蒸发,而非均匀膜系的制备是控制不同膜料蒸发速率实现的<sup>[1]</sup>.在红外增透保护膜系制备中,除了薄膜材料难以选取外,而且要求薄膜致密,与衬底结合牢固,采用普通的蒸镀法难以满足使用要求.为此,我们采用射频磁控反应溅射法制备 Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>薄膜用作红外材料的增透保护膜.

Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>薄膜是一种优异的红外增透保护薄膜材

\* 航空科学基金(编号 93G53120)资助项目  
稿件收到日期 1999-07-12,修改稿收到日期 1999-11-10

\* The project supported by the Aviation Science Fund (No. 93G53120)  
Received 1999-07-12, revised 1999-11-10

料<sup>[2,3]</sup>,内应力小,光学吸收系数低,硬度高,厚的 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜不仅能提供好的抗雨蚀性能,而且折射率可变,制备方法简单.这使得制备均匀膜系设计的红外增透保护膜系更为简单和制备非均匀膜系设计红外增透保护膜系变得容易.

## 1 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的制备方法和光学特性

制备 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的常见方法有两种:PECVD(等离子体增强化学气相沉积)和RS(反应溅射)<sup>[4,5]</sup>,两种方法相比,RS法不需要利用锗烷等昂贵而又危险的气体,而且制备的薄膜吸收系数低.本文采用RS法制备 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜<sup>[2]</sup>.

图1是用RS方法制备的 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的折射率与 $\text{CH}_4$ 质量流量的关系,其中Ar气质量流量为5.0 SCCM.从图1中可见, $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的折射率可在1.6~4.0之间变化,改变折射率仅仅在制备过程中通过改变通入真空室的反应气体 $\text{CH}_4$ 的流量就能实现,这远比采用三层对称膜系进行等效或者用混合膜料蒸发得到任意折射率,以及控制不同膜料的蒸发速率来实现折射率渐变要简单,因此可以很容易地实现均匀膜系和非均匀膜系的设计. $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的吸收与制备工艺参数有很大关系,在本文经过优化的工艺参数下,在8~11.5 $\mu\text{m}$ 波段, $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的吸收系数 $\alpha < 10\text{cm}^{-1}$ .因此在设计和制备时,可以选取较厚 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜来增加膜系的保护性能.

## 2 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的设计和制备

### 2.1 均匀膜系的设计和制备

ZnS是首选的长波红外窗口和头罩材料,但就其机械性能而言,强度低,脆性大,难以抵抗各种损伤,特别是高速飞行时雨滴和沙粒的冲击.就光学性能而言,

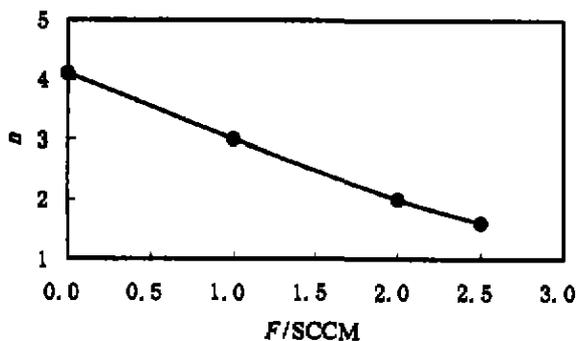


图1  $\text{CH}_4$ 气体流量对 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜折射率的影响  
(其中氩气流量5.0 SCCM)

Fig. 1 Refractive index of  $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$  films as a function of the  $\text{CH}_4$  gas flow ratio (Ar=5.0 SCCM)

在远红外波段,折射率为2.2左右,单面反射损失达14%.因此,我们对ZnS基片设计以 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜材料为基的增透保护膜系.图2中的三条曲线分别表示ZnS基片透过率曲线和在ZnS基片上双面镀膜增透膜系的设计及试验透过率曲线.在8~11.5 $\mu\text{m}$ 波段,ZnS基片平均透过率为73.9%;在考虑吸收的情况下,ZnS基片上设计的双面镀膜三层增透保护膜系的平均透过率可达92.5%,实际在ZnS基片双面镀膜 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 膜系后,平均透过率为90.4%,峰值透过率为92.5%,与镀膜前相比,平均透过率增加16.5%,可满足大多数窗口和头罩的使用要求.

### 2.2 非均匀膜系的设计和制备

原则上,非均匀膜系可以用来满足现代薄膜光学中的大部分光谱方面的要求,就增透膜系而言,非均匀膜系比均匀膜系更容易实现宽波段的增透.但常用来制备非均匀膜的方法意味着成本与技术复杂程度将成倍增加,至今不能广泛用于商品生产<sup>[6]</sup>.而 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜折射率可以随着成分的改变而改变,用磁控RS法制备 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜仅仅改变通入的反应气体流量可以方便地得到折射率按设定规律变化的非均匀膜.根据需要,均匀膜和非均匀膜的匹配可以得到更好的增透效果.

在非均匀膜系设计中采用 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜,对基底的折射率没有特殊要求,只要在1.6~4.0之间均可,而现在所用的红外材料的折射率大都在这个范围内,如远红外材料ZnS、ZnSe、Ge的折射率分别为2.2、2.4、4.0.另外,当基片材料的折射率在1.6~4.0之间,且非均匀膜系最里层的折射率与基底材料一致时,非均匀膜增透效果仅取决于非均匀膜最外层的折射率.图3是设计的不同膜厚 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 非均匀透过率曲线,平均透过率为90.2%,而未镀膜的ZnS、ZnSe、Ge

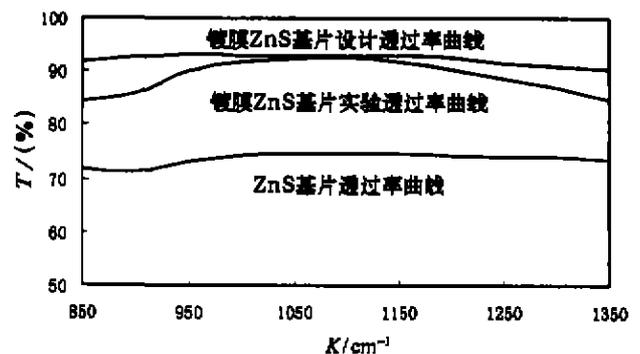


图2 ZnS基片及其设计、实验透过率曲线

Fig. 2 Transmittance of ZnS as a function of wavenumber

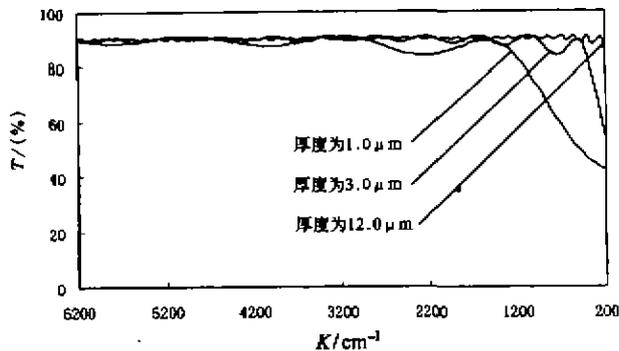


图3 采用  $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$  非均匀膜系设计  
透过率与波数关系曲线

Fig. 3 Transmittance as a function of wavenumbers  
for  $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$  as inhomogeneous films

在不考虑吸收时透过率分别为 75.3%、71.0%、47.1%，可见镀非均匀膜之后透射率都有不同程度提高，而且基片材料折射率越高，增透效果越明显，更为重要的是能实现宽波段增透。

要使得增透膜系同时具有良好的保护性能，膜层需要做的较厚。图4是在 ZnS 基片上设计总厚度分别为 2.4 μm 和 12.6 μm 的三层增透保护膜系的透过率曲线。从图4中可见，多层均匀增透膜系厚度增加，透过率曲线会变得急剧振荡；图3是设计总厚度分别为 1.0 μm、3.0 μm 和 12.0 μm 非均匀增透保护膜透过率曲线。从图3中可见，非均匀膜厚度增加，增透波段向长波段扩展，透过率曲线变得更为平滑，而且不会出现振荡效果。

$\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$  非均匀膜制备仅仅在均匀膜系制备中，在沉积设备上将质量流量计反应气体通道外接程控信号，通过设定的规律连续控制  $\text{CH}_4$  的流量就可以实现。

### 3 结语

$\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜是一种优良的红外增透保护膜材料，它的折射率可以根据成分在 1.6~4 之间变化，利用  $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$  均匀膜系可以实现特定波段内的高效增透保

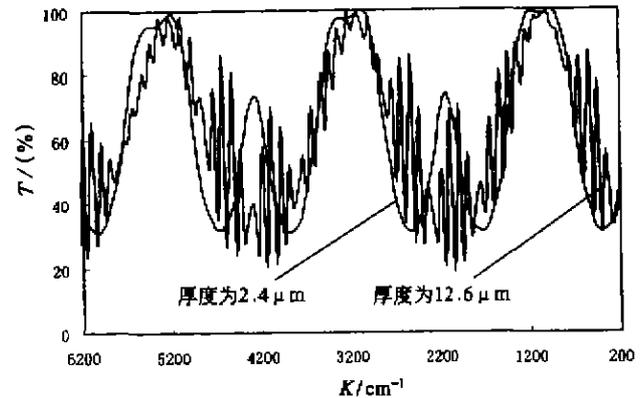


图4 采用  $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$  均匀膜系设计透过率与波数关系曲线  
Fig. 4 Transmittance as a function of wavenumbers  
for  $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$  as homogeneous films

护，利用  $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$  非均匀膜系可以实现宽波段增透保护。

### REFERENCES

- [1] LIN Yong-Chang, LU Wei-Qiang. *The Theory of Optical Films*, Beijing: National Defence Industry Publishing House (林永昌, 卢维强. 光学薄膜原理, 北京: 国防工业出版社), 1990, 171-174
- [2] LIU Zheng-Tang, ZHU Jing-Zhi, XU Nian-Kan, et al. Structure and properties of germanium carbide films prepared by RF reactive sputtering in  $\text{Ar}/\text{CH}_4$ , *J. Appl. Phys.*, 1997, 36(6A): 3625
- [3] LIU Zheng-Tang, ZHU Jing-Zhi, SONG Jian-Quan, et al. The Deposition rate of  $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$  films, *Materials Engineering* (刘正堂, 朱景芝, 宋建全等. 反应溅射  $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$  薄膜的沉积速率, 材料工程), 1998, 2: 6-8
- [4] Sah R E, Wild C H, Koidl P, et al. Amorphous hydrogenated carbon-germanium films for hard multilayer IR coatings, *Proc. SPIE*, 1990, 1275: 59
- [5] Lettington A H, Wort C J H, Monahan B C. Development and IR applications of GeC thin films, *Proc. SPIE*, 1989, 1112: 156
- [6] YIN Shu-Bai. *Optics of Films—Theory and Practice*. Beijing: Science Press (尹树百. 薄膜光学—理论与实践, 北京: 科学出版社), 1987, 299