

09 Моделирование и исследование материала с диффузным рассеянием в ближнем и среднем инфракрасном диапазонах

© А.Л. Глазов,¹ Е.Г. Гук,¹ А.В. Матвеев,² Б.Г. Подласкин,¹ А.А. Сухарев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Крыловский государственный научный центр,
196158 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: bgp.holo@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 24 декабря 2015 г.)

Исследована возможность создания эффективных рассеивающих материалов на основе сплошного однородного слоя металлизированного мелкодисперсного порошка, сформированного на поверхности термопластичного полимера. Исследованы спектры диффузного отражения и индикатрисы рассеяния материалов в ближнем и среднем инфракрасном диапазонах длин волн.

В настоящее время сохраняется значительный интерес к использованию рассеивающих материалов в спектроскопии диффузного отражения для использования, в частности, в интегрирующих сферах и в качестве эталонных материалов сравнения [1–4]. Во всех этих случаях к ним предъявляются высокие требования — коэффициент отражения применяемых рассеивающих материалов должен приближаться к 100% в широком спектральном диапазоне. В качестве таких диффузно отражающих материалов обычно используются покрытия на основе сульфата бария, оксидов цинка и других металлов, пористые полимерные материалы [5–7]. Эти покрытия демонстрируют достаточно высокое диффузное отражение от ультрафиолетовой (УФ) до ближней инфракрасной (ИК) области спектра (0.4–2.5 μm). Однако в дальней ИК-области, начиная от длины волны 4–5 μm и выше, в большинстве материалов наблюдается интенсивное снижение отражения, обусловленное решеточным поглощением. Исключения составляют полированные металлы, зеркальная поверхность которых обеспечивает эффективное отражение и в длинноволновой области спектра. Такой подход используется, например, в материале Infragold фирмы Labsphere [7] на основе пористого термопластичного фторопласта, на поверхности которого электрохимически осажден слой золота. Однако изготовление этого материала представляет собой сложный и дорогостоящий технологический процесс.

В работе [8], посвященной спектроскопии диффузного отражения, описано использование в качестве эталонного материала сравнения мелкодисперсной наждачной бумаги, покрытой тонким слоем золота. Этот материал демонстрирует диффузное отражение, близкое к 98% в диапазоне длин волн от 2 до 22 μm . Однако наличие бумажной основы, которая не полностью заполнена зернами мелкодисперсного порошка, резко ограничивает его применение.

В настоящей работе нами исследована возможность создания рассеивающих покрытий на основе сплошного однородного слоя металлизированного мелкодисперсного порошка, который сформирован на поверхности

термопластичного полимера, выполняющего роль подложки. Такой подход позволил изготавливать рассеивающие покрытия на основе мелкодисперсных материалов с широким диапазоном свойств, обеспечивающих как требуемую угловую равномерность рассеяния (максимальное приближение к ламбертовскому рассеянию), так и высокое значение диффузного отражения.

Из значительного ряда термопластичных полимеров был выбран широко известный материал полиметилметакрилат (ПММА) — линейный полимер метилметакрилата, который получают радикальной полимеризацией мономера [9,10]. Этот нетоксичный полимер обладает хорошими физико-механическими и электроизоляционными свойствами, прочностью и гибкостью, удобным рабочим диапазоном температур от -40°C до $+80^\circ\text{C}$, стойкостью к воздействию света и химических реактивов. При нагревании выше 125° ПММА хорошо поддается формованию и вытяжке, а при $190\text{--}280^\circ$ — экструзии и литью под давлением.

В качестве подложек были использованы образцы готового листового ПММА толщиной 1 и 2 mm. Вплавление микропорошков в исходные пленки ПММА проводилось при температуре размягчения ПММА (110°C) под одноосным перпендикулярным давлением $5 \cdot 10^5$ Pa.

Были сформированы лабораторные образцы покрытий на основе ПММА, модифицированного мелкодисперсными порошками карбида кремния и электрокорунда с различным размером зерна (рис. 1, 2). Металлизация мелкодисперсных порошков осуществлялась термическим напылением слоя золота толщиной от 70 до 240 nm. Для исследования влияния природы металла на рассеивающие свойства формируемого покрытия проводилась металлизация хромом. Подслой хрома толщиной 10 nm наносился термическим напылением, а затем в результате гальванического осаждения его толщину наращивали до 80 nm.

В качестве основных параметров, характеризующих свойства рассеивающих материалов, нами были выбраны

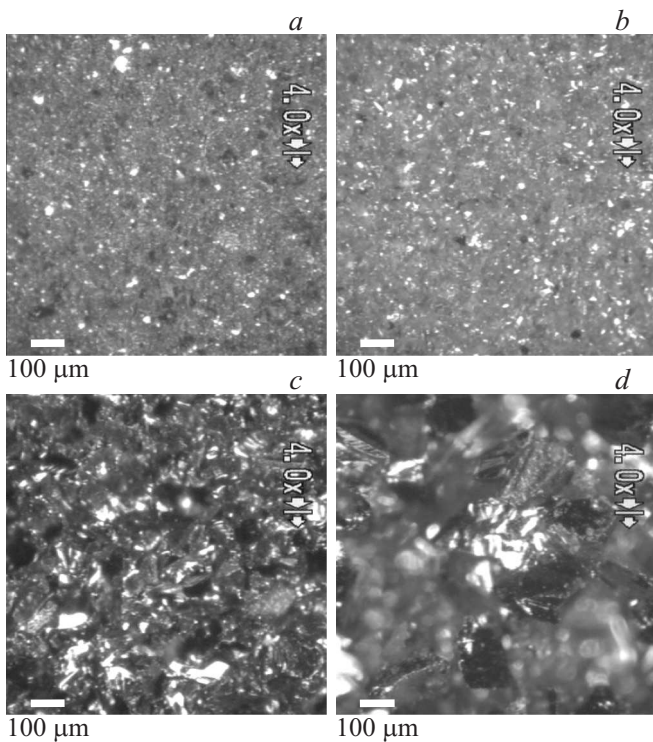


Рис. 1. Фотография рассеивающей поверхности, состоящей из зерен карбида кремния (SiC) разного размера, на которые напылен слой золота: *a* — размер зерна $7\ \mu\text{m}$, толщина слоя Au $115\ \text{nm}$; *b* — размер зерна $28\ \mu\text{m}$, толщина слоя Au $70\ \text{nm}$; *c* — размер зерна $60\ \mu\text{m}$, толщина слоя Au $240\ \text{nm}$; *d* — размер зерна $120\ \mu\text{m}$, толщина слоя Au $240\ \text{nm}$.

спектральная характеристика эффективности диффузного отражения и индикатриса рассеяния, демонстрирующая степень приближения диффузного отражения к ламбертовскому рассеянию.

Спектры диффузного отражения регистрировались спектрофотометром Perkin Elmer Lambda 950.

Измерение индикатрисы обратного рассеяния проводилось на лабораторной установке, включающей полупроводниковый лазер инфракрасного диапазона RLT1060-150G с длиной волны излучения $1.064\ \mu\text{m}$, мощностью $150\ \text{mW}$, оптико-механический блок и цифровой вольтметр Ц300. Оптико-механический блок состоял из юстировочного стола с гониометром, коллиматора лазерного излучения и фотометрической головки с фотодетектором на основе арсенида галлия.

Измерение индикатрисы обратного рассеяния на длине волны $10.6\ \mu\text{m}$ проводилось на лабораторной установке, включающей CO_2 -лазер фирмы Edinburgh Photonics модели MTL-5 TEA, оптико-механический блок, детектор излучения с измерительным блоком. Лазер был настроен на одномодовый режим TEM_{00} . Выходная энергия в импульсе составляла $50\ \text{mJ}$. Детектором излучения служил пироэлектрический детектор фирмы Coherent, модель J-25MB-LE EnergyMax Sensor с входной мощностью $0.050\text{--}50\ \text{mJ}$ и с диапазоном длин волн $190\text{--}12000\ \text{nm}$. Для измерения энергии ла-

зерного импульса использовался прибор LabMax-TOP фирмы Coherent, согласованный с детектором. Оптико-механический блок состоял из юстировочного стола с гониометром и фотометрической головки с пироэлектрическим детектором.

Измерение спектров зеркального отражения в ближнем и среднем ИК-диапазонах проводилось на инфракрасных фурье-спектрометрах ФСМ1211 с диапазоном длин волн от 850 до $4000\ \text{nm}$ и ФСМ1201 с диапазоном длин волн от 2000 до $25\ 000\ \text{nm}$ с приставками ПЗО10 для измерения зеркального отражения при угле падения излучения 10° .

Для металлизированных золотом и хромом рассеивающих покрытий на основе ПММА, модифицированного мелкодисперсными порошками с различным размером зерна, получены спектры диффузного отражения. Размер зерен карбида кремния и электрокорунда варьировал от 7 до $160\ \mu\text{m}$. Исследования показали, что все образцы обладают достаточно плоской спектральной характеристикой в широком диапазоне длин волн. Вид спектров не зависит от природы материала и одинаков для мелкодисперсных порошков SiC и Al_2O_3 с различной кристаллографической структурой.

По эффективности диффузного отражения все спектры можно разбить на три группы с различным значением коэффициента диффузного отражения. Покрытия с

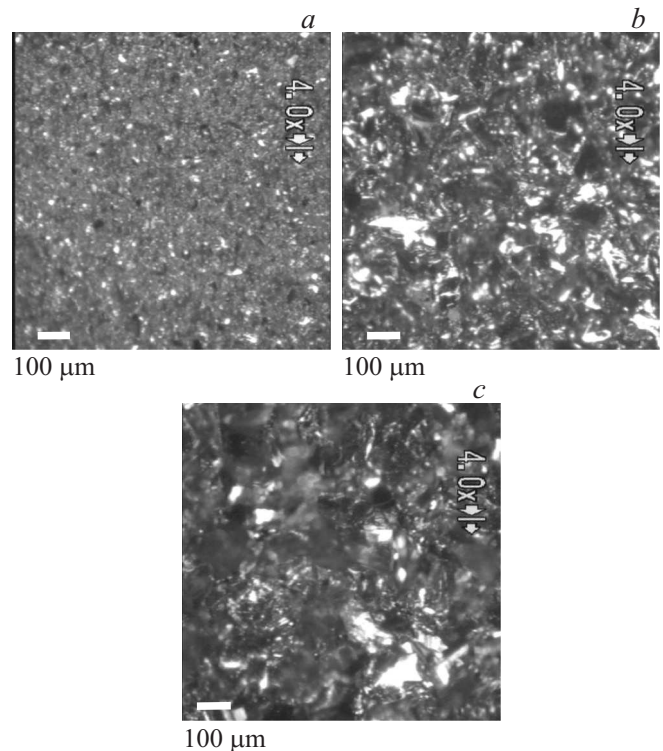


Рис. 2. Фотография рассеивающей поверхности, состоящей из зерен электрокорунда (Al_2O_3) разного размера, на которые напылен слой золота или хрома: *a* — размер зерна $15\ \mu\text{m}$, толщина слоя Au $124\ \text{nm}$; *b* — размер зерна $120\ \mu\text{m}$, толщина слоя Au $124\ \text{nm}$; *c* — размер зерна $60\ \mu\text{m}$, толщина слоя Cr $70\ \text{nm}$.

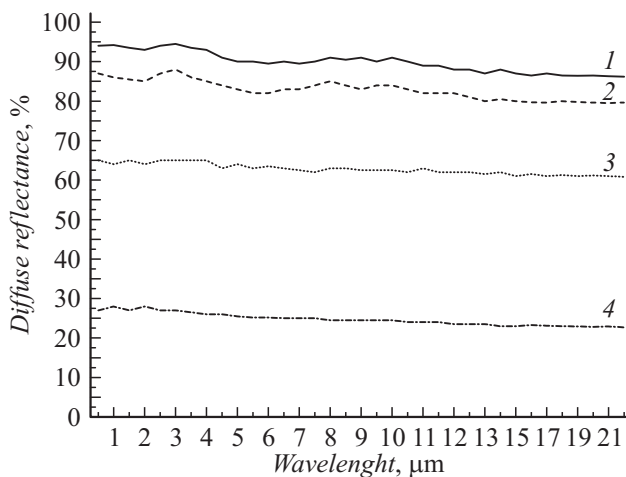


Рис. 3. Спектры диффузного отражения металлизированных рассеивающих покрытий на основе ПММА, модифицированного мелкодисперсными порошками: 1 — SiC с размером зерна 7 μm (толщина слоя золота 240 nm), 2 — Al₂O₃ с размером зерна 15 μm (толщина слоя золота 115 nm), 3 — SiC с размером зерна 160 μm (толщина слоя золота 240 nm), 4 — Al₂O₃ с размером зерна 15 μm (толщина слоя хрома 80 nm).

размером зерна от 7 до 80 μm демонстрируют высокую эффективность рассеяния с максимальным коэффициентом диффузного отражения, лежащим в интервале от 86 до 95%. Увеличение размера зерна приводит к снижению максимального коэффициента диффузного отражения до 64–65%. Природа осажденного металла оказывает значительное влияние на эффективность диффузного отражения. Коэффициент диффузного отражения от хромированной шероховатой поверхности не превышает 20–27%. На рис. 3 приведены четыре типичных спектра диффузного отражения.

Для исследования рассеивающих свойств диффузно отражающих материалов на основе мелкозернистой поверхности на изготовленных образцах были проведены измерения индикатрис обратного рассеяния на двух длинах волн в ближнем (1.064 μm) и среднем (10.6 μm) ИК-диапазонах. На рис. 4, 5 представлены индикатрисы обратного рассеяния излучения с длиной волны λ = 1.064 μm для образцов на основе мелкозернистого SiC и Al₂O₃ с различным размером зерна рассеивающего покрытия.

Результаты измерения индикатрисы рассеяния для разных материалов (карбид кремния и электрокорунд), имеющих различную кристаллографическую структуру, представленные на рис. 6, показывают, что для материалов с одинаковым металлическим покрытием природа материала не влияет на характер рассеяния.

Таким образом, из рис. 4–6 следует, что как для SiC, так и для Al₂O₃ образцы с крупным размером зерна дают существенно большее количество „бликов“, т. е. относительно сильных, узконаправленных пиков отражения на индикатрисах. Эти блики возникают при отражении падающего излучения от плоских граней кристаллов рассеивающего зерна, соответственно более крупный размер

зерна дает более сильные, но и более редкие „блики“. При используемой технологии изготовления образцов распределение таких „бликов“ по направлениям носит случайный характер. При этом энергия излучения в отдельном блике остается на уровне долей процента от общей мощности падающего излучения. Наличие „бликов“ в рамках подхода к созданию материалов с заданными свойствами на основе рассеяния света может сказываться на рассеивающих свойствах материала как положительно, так и отрицательно. В частности, формирование „бликов“ может быть использовано как способ формирования диаграмм рассеяния с искусственно подавленным нормальным отражением, однако подобный вопрос лежит за рамками настоящей работы.

Образцы с меньшим размером зерна (7 μm) дают существенно меньшее количество различных „бликов“. Подавляющее большинство возникающих „бликов“ ввиду меньших характерных размеров отражающих граней и соответственно меньшей суммарной интенсивности отражения от них неразличимо на фоне общего отражения.

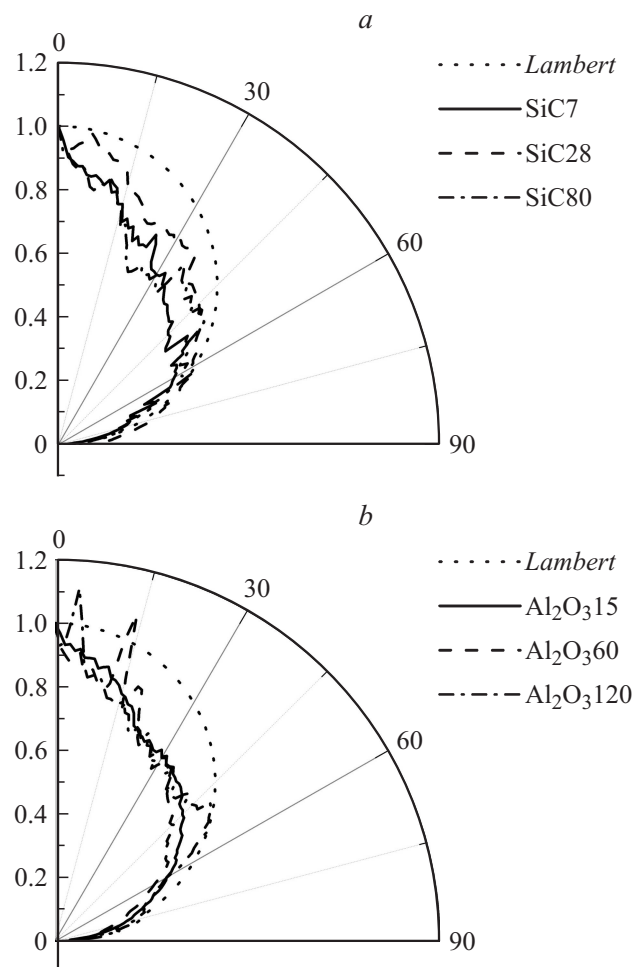


Рис. 4. Нормированные на максимум индикатрисы рассеяния излучения с длиной волны λ = 1.064 μm на металлизированных образцах материала на основе мелкозернистых SiC (a) и Al₂O₃ (b).

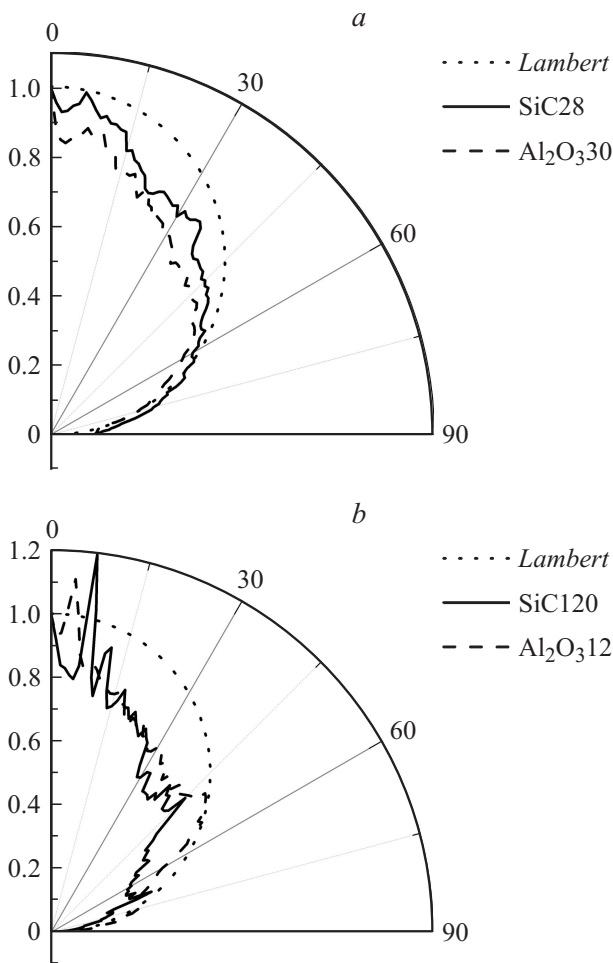


Рис. 5. Нормированные на максимум индикатрисы рассеяния излучения с длиной волны $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ на образцах на основе двух различных материалов (SiC и Al_2O_3) с размером зерна $30 \mu\text{m}$ (a), $120 \mu\text{m}$ (b).

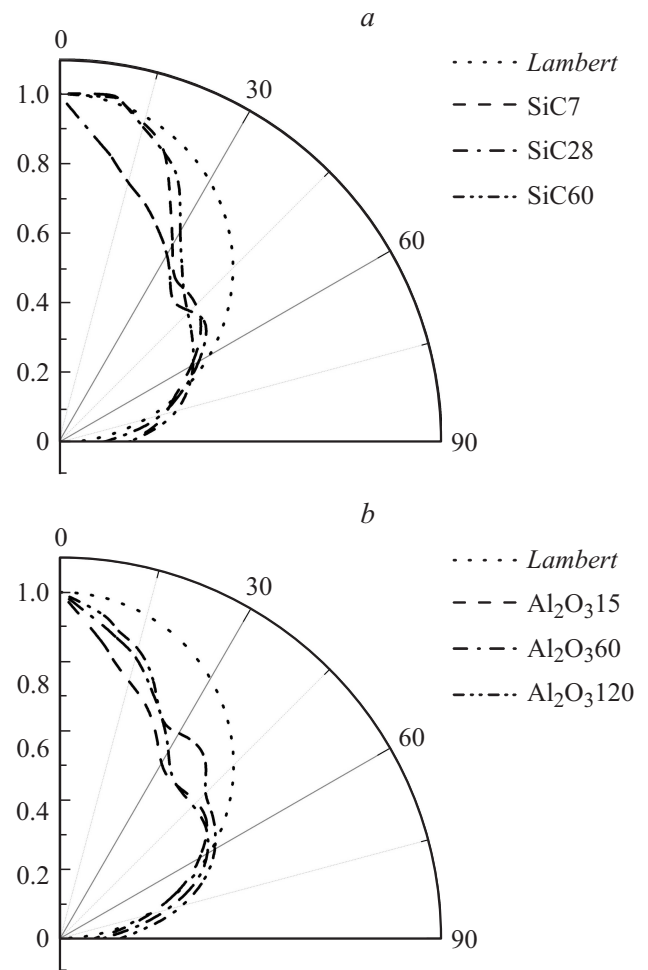


Рис. 6. Нормированные на максимум индикатрисы рассеяния излучения с длиной волны $\lambda = 10.64 \mu\text{m}$ на образцах на основе мелкозернистых SiC (a) и Al_2O_3 (b) с нанесенным слоем золота.

Сравнение индикатрис рассеяния для образцов с одинаковым размером и материалом зерна и различной толщиной напыленного слоя золота показало, что толщина слоя напыления не влияет на форму индикатрисы рассеяния, а слой золота толщиной $50\text{--}250 \text{nm}$ является непрозрачным для излучения длины волны $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$, что согласуется с теоретическими представлениями.

Было проведено также измерение индикатрис обратного рассеяния на длине волны $10.6 \mu\text{m}$. На рис. 7, 8 представлены зависимости индикатрис рассеяния для образцов на основе карбида кремния (SiC) и электрокорунда (Al_2O_3) от размера зерна рассеивающего покрытия с напыленным золотом. Эти данные подтверждают высокую угловую равномерность рассеяния, не уступающую материалу, выпускаемому фирмой Labsphere.

В результате исследований показано, что как для ближней ИК-области спектра ($1.064 \mu\text{m}$), так и для средней ИК-области ($10.6 \mu\text{m}$) оптимальный размер зерна мелкодисперсных порошков, используемых для формирования рассеивающего покрытия, составля-

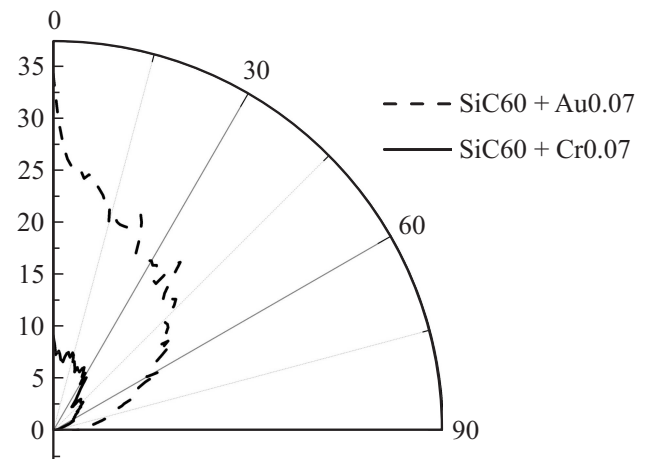


Рис. 7. Индикатрисы рассеяния излучения с длиной волны $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ на образцах на основе SiC с размером зерна $60 \mu\text{m}$ и слоями золота и хрома толщиной 70nm .

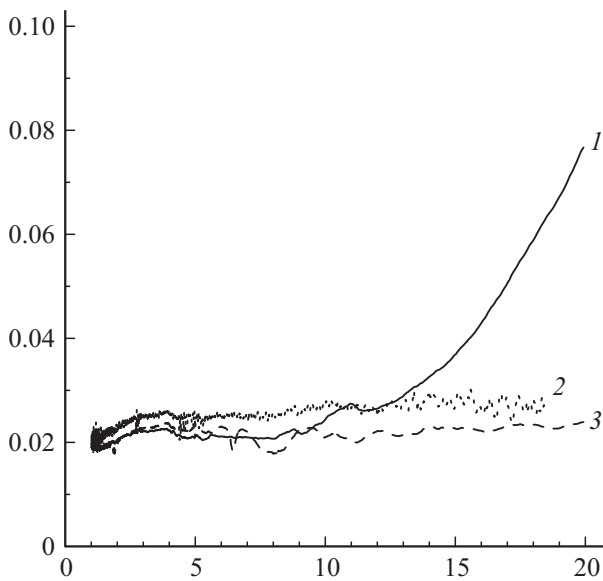


Рис. 8. Спектры зеркального отражения образцов материала на основе мелкозернистого карбида кремния и электрокорунда с золотым покрытием: 1 — SiC с размером зерна $14\ \mu\text{m}$, 2 — Al_2O_3 с размером зерна $60\ \mu\text{m}$, 3 — SiC с размером зерна $60\ \mu\text{m}$.

ет $\sim 60\text{--}80\ \mu\text{m}$. Рассеивающие поверхности с таким размером зерна обеспечивают как достаточно малое количество „бликов“, так и близкую к ламбертовской форму индикатрисы рассеяния.

Для сравнения рассеивающих свойств покрытий с различным материалом металлизации были измерены индикатрисы обратного рассеяния покрытий с одинаковым размером зерна карбида кремния и напыленными слоями золота и хрома одинаковой толщины.

Оба металла обеспечивают одинаковую форму индикатрисы рассеяния, близкую к ламбертовской. Однако отражающая способность, полученная как отношение рассчитанного пространственного интеграла к мощности падающего излучения, для образца с напылением хрома в $\sim 3\text{--}4$ раза меньше, чем для образца с золотым напылением.

Из рис. 4–8 следует, что форма индикатрис диффузного рассеяния на длинах волн 1.064 и $10.6\ \mu\text{m}$ близки между собой. Спектры диффузного отражения созданных материалов демонстрируют высокое значение диффузного отражения в диапазоне от 1 до $20\ \mu\text{m}$, а форма индикатрис обратного рассеяния подтверждает угловую равномерность рассеяния, близкую к ламбертовской, на длинах волн 1.06 и $10.6\ \mu\text{m}$. Оценка угловой равномерности диффузного отражения на других длинах волн в диапазоне длин волн $1\text{--}20\ \mu\text{m}$ была основана на исследовании спектров зеркального отражения созданных материалов.

Спектры зеркального отражения демонстрируют низкое значение коэффициента отражения ($\leq 2\text{--}3\%$) и являются плоскими в широком спектральном диапазоне вплоть до $15\ \mu\text{m}$. В сочетании с плоской формой спек-

тров диффузного отражения этот факт позволяет оценивать угловую равномерность рассеяния в спектральном диапазоне $1\text{--}15\ \mu\text{m}$ как близкую к результатам, полученным для 1.064 и $10.6\ \mu\text{m}$.

Таким образом, в работе показано, что исследование созданных модельных металлизированных рассеивающих материалов на основе микропорошков SiC и Al_2O_3 , вплавленных под давлением в полимерную подложку, подтверждает перспективность такого подхода к созданию эффективных покрытий, рассеивающих электромагнитное излучение в широком спектральном диапазоне. Показано, что такие материалы обеспечивают эффективное обратное рассеяние в ИК-диапазоне ($1\text{--}15\ \mu\text{m}$) с угловой диаграммой рассеяния, близкой к ламбертовской.

Список литературы

- [1] Blanco M., Vilarroya I. // *Trac-Trend. Anal. Chem.* 2002. N 21. P. 240–250.
- [2] Hespel L., Mainguy S., Grajjet J.-J. // *J. Quant. Spectrosc.* 2003. Vol. 77. P. 193–210.
- [3] *Optical system design* / Ed. by R.E. Fischer, B. Tadic-Galeb, P.R. Yoder. McGraw-Hill, 2008. 534 p.
- [4] Harvey E., Choi N., Krywonos A. // *SPIE* 2010. Vol. 77940. P. 77940V-11.
- [5] Михайлов М.М., Дворецкий М.И. // *Изв. вузов. Сер. физ.* 1988. № 7. С. 86–90.
- [6] Михайлов М.М., Немощенко В.В. // *Вестник АмГУ.* 2008. Вып. 41. С. 17–22.
- [7] Bennett J.M., Mattsson L. *Technical Guide to Reflectance Materials and coatings. Introduction to Surface Roughness and Scattering.* Washington DC: Optical Society of America, 1989. 22 p.
- [8] Nash Douglas B. // *Appl. Opt.* 1986. Vol. 25. N 14. P. 2427–2433.
- [9] Крыжановский В.К., Бурлов В.В. *Технические свойства полимерных материалов.* СПб.: Профессия, 2003. 240 с.
- [10] Макаров В.Г., Коптенармусов В.Б. *Промышленные термомпласты: Справочник.* М.: Колос, 2003. 208 с.