

文章编号: 1001-4322(2006)10-1629-05

宽波段的类金刚石薄膜光学窗口*

白 婷, 刘晶儒, 叶景峰, 王 晟, 叶锡生

(西北核技术研究所, 西安 710024)

摘 要: 介绍了实用化宽波段光学镀膜窗口的研制过程, 研制的光学窗口实现了从可见至远红外波段使用同一光学器件工作的目标, 主要波段透过率在 70% 以上。该产品膜层均匀性优于 95%, 可以抵抗潮热、温度变化等恶劣环境, 可耐受高功率的红外激光辐射, 通过了 GJB2485—95《光学膜层通用规范》和 Q/AF20087—2003《宽波段军用光学镀膜窗口规范》的标准检测。

关键词: 宽波段光学窗口; 类金刚石薄膜; 脉冲激光沉积; 均匀性

中图分类号: TN249 文献标识码: A

在海面、空间等野外应用环境中, 光学窗口不仅应有良好的光学特性, 而且还应具备高硬度、耐腐蚀、耐冲击等特性。常用的红外窗口材料 ZnS, ZnSe 等质地相对较软^[1], GaAs, Ge 等存在光谱范围窄、光学透过率低和耐热冲击性能差等缺点^[2], 因此, 需要研制一种在较宽光谱范围内光学透过率较高、环境耐受性良好和化学性能稳定的实用化光学窗口。本文利用脉冲准分子激光烧蚀石墨靶在 ZnS 衬底材料上沉积了实用化的类金刚石薄膜窗口, 并对其性能进行了详细分析。

1 设计原理

光学材料的透射范围由材料本身结构及性质所决定, 是材料的固有性质。ZnS 和 ZnSe 是光学性能优良的窗口材料, 但其热力学性能相对较差, 难以抵御外界恶劣的自然条件特别是大气中游离沙尘和冰雹等固体粒子以及雨滴的冲击损伤。此外, 这两种材料的抗热冲击性能差, 遇到高速运动的气流摩擦时窗口的信噪比会降低, 需要在表面镀制保护膜以改善其热力学性能。

类金刚石(Diamond Like Carbon, DLC)薄膜具有与金刚石薄膜类似的物理、化学、机械性能, 即较高的硬度、耐冲击、耐辐射、耐磨、耐腐蚀、化学性能稳定, 而且从可见至远红外几乎全波段光学透明^[3]。

脉冲准分子激光烧蚀沉积(PLD)法制备无氢类金刚石(HF-DLC)膜的激光阈值低、成膜质量好^[4], 其基本原理是: 利用高功率的脉冲激光辐照靶材使之蒸发并形成等离子体, 等离子体沿靶面法线方向向前喷射在基片表面沉积成膜。该方法沉积 DLC 薄膜可以在常温下进行。本工作采用准分子脉冲激光烧蚀沉积技术, 在已有宽波段透过的 ZnS 上镀 HF-DLC 保护膜, 在保证其原有光学性能不受影响的前提下提高整个窗口的耐冲击、耐高温、耐辐射和抗沙粒、盐雾和尘埃的磨损能力。图 1 是通过理论模拟得到的薄膜不同折射率时的 HF-DLC/ZnS 窗口透射比曲线。

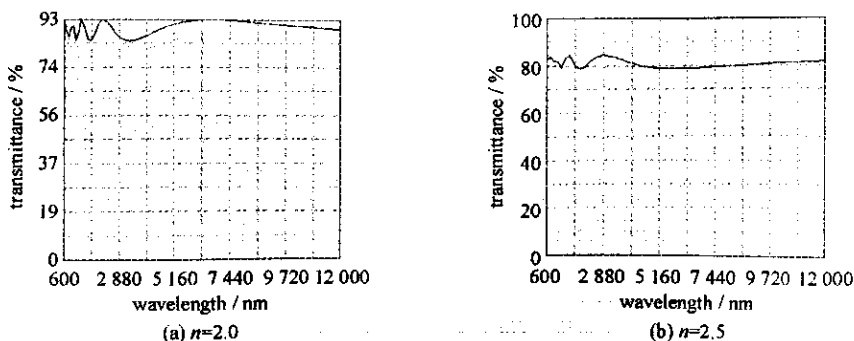


Fig. 1 Calculated transmission spectrums of DLC/ZnS film

图 1 DLC/ZnS 理论计算光谱

* 收稿日期: 2006-06-15; 修订日期: 2006-09-15

基金项目: 国家 863 计划项目资助课题

作者简介: 白 婷(1974—), 助理研究员, 硕士, 现主要从事准分子激光应用方向的研究工作; 93baiting@163.com。

2 实验技术研究

2.1 实验装置

准分子脉冲激光烧蚀沉积 HF-DLC 薄膜实验系统如图 2 所示,主要由真空室和激光器两部分组成。真空室为 $\phi 40\text{ cm} \times 40\text{ cm}$ 的不锈钢容器,极限真空可达 $6 \times 10^{-5}\text{ Pa}$;衬底支架是程控 2 维(x - y)平动旋转基片台,平动范围为 $\pm 40\text{ mm}$,并且可以绕其自身轴线旋转。激光器是由德国 LAMBDA PHYSIK 公司生产的 COMPex102 准分子激光器,工作波长 248 nm ,最大输出脉冲能量 200 mJ ,束散角 0.2 mrad ,脉冲宽度 25 ns 。激光束经焦距 400 mm 的透镜聚焦后,以 45° 入射角辐照在旋转的靶表面。

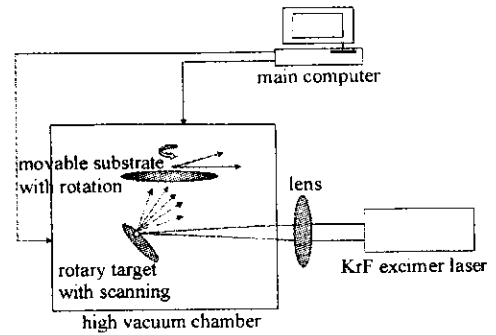


Fig. 2 Schematic diagram of the deposition system

图 2 脉冲激光沉积薄膜实验系统

利用该装置开展 ZnS 基底沉积类金刚石薄膜实验研究获得的最佳工艺条件为:基底温度为室温,辅助偏压为 -500 V ,功率密度为 $0.8 \sim 1.0\text{ GW/cm}^2$,沉积距离为 5 cm ;沉积时间为 40 min ,沉积粒子成份主要为小质量的高能碳离子。

2.2 提高 DLC 薄膜结合力的技术

ZnS 属多晶立方体结构,室温下热膨胀系数为 $7.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ^[5],而 DLC 为非晶态结构,属于无定形碳,碳原子与另外 $1 \sim 4$ 个碳原子以共价键结合,在空间形成 3 维交叉碳原子环网络,每个原子还因范德瓦耳斯力与较远的原子发生作用^[6]。DLC 膜中的化学键主要是 sp^3 键(金刚石键)和 sp^2 键(石墨键)。一般认为, sp^3 键含量越高,膜层就越坚硬致密,在宏观性质上就更类似于金刚石。DLC 薄膜热膨胀系数较低,一般和具有金刚石结构的衬底材料结合力良好。目前采用 CVD 工艺在 ZnS 等基底上直接沉积结合良好的 DLC 薄膜还存在困难。

PLD 法制备 DLC 薄膜的机理研究表明,激光等离子体离子平均能量是决定薄膜结构性能的首要因素,离子能量越高,薄膜类金刚石性能越好(最佳值在 500 eV 左右),而且真正对类金刚石结构有利的离子成份是 C^+ ,C 等质量小的碳粒子^[7]。进一步实验表明,这部分质量小的高能碳离子主要集中在等离子体区的中心轴线附近,而未经离化的低能量碳粒子主要分布在等离子体周边区域。

实验中通过对高能小质量碳离子的定向选择,我们在 ZnS 衬底上沉积了 DLC 薄膜,并通过 Raman 谱进一步对其结构成分进行了分析。测试结果如图 3 所示:等离子体不加选择全部沉积的薄膜 Raman 谱中 D 峰和 G 峰的位置分别在 1304 cm^{-1} 和 1588 cm^{-1} ,而选择小质量高能粒子沉积的薄膜的 Raman 谱中主特征 G 峰更加突出且宽度变窄,峰位也向小波数方向移动了 $20 \sim 40\text{ cm}^{-1}$,根据我们前期对纳秒激光和飞秒激光沉积 DLC 薄膜不同结构的研究结果,这些都表明了 DLC 结构中 sp^3 键含量的增加,因而可与 ZnS 基底形成更为牢固的结合^[7]。

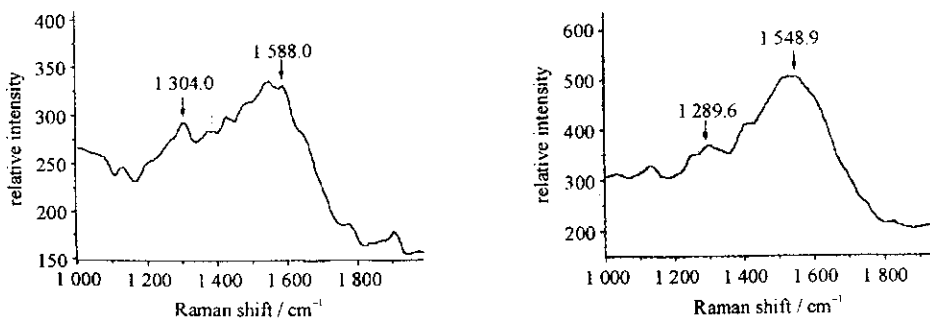


Fig. 3 Raman spectrums of DLC film with different component

图 3 不同结构成分的 Raman 谱

实验研究了对整个等离子区域附加 $0 \sim -700\text{ V}$ 不同偏压对薄膜结合力的影响。结果表明一定的负偏压对等离子体羽中的粒子流存在加速作用,有利于提高结合力,最佳值在 -500 V 左右。但单纯依靠偏压技术并不能提供给粒子流足够的能量,形成牢固的过渡层。通过在实验过程中对基底加热,研究了从 $25 \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 不同温度下薄膜的沉积情况,结果显示基底加温并不能改进 DLC 薄膜的结合力和抗高温性能,相反对薄膜的光学

性能还有不利影响。最佳沉积温度是 23 ℃。

以上结果显示,在 PLD 工艺中,通过对等离子体粒子流的选择沉积和辅助偏压以及室温沉积技术,可以有效地解决 DLC 薄膜与 ZnS 基底附着力差的难题。

2.3 提高大尺寸 DLC 薄膜均匀性技术

脉冲激光沉积技术方法沉积薄膜时,激光熔化物的绝热膨胀导致等离子体羽分布角度窄,不利于大面积均匀成膜。采用基片 2 维平动方式能够在一定程度上改善大面积薄膜的均匀性^[4],但受真空镀膜室限制平动范围有限,得到的薄膜厚度均匀性不是十分理想(实验测试 $\phi 51\text{ mm}$ 范围内约为 88%),而且再增大均匀薄膜尺寸也比较困难。

离轴基片台旋转的实验方式是利用等离子体羽粒子含量自其轴线向外逐渐减少的余旋规律,将旋转的基片台置于粒子束区域内,且使其中心位置偏离粒子束中心轴线距离,如图 4 示。适当调节基片与靶材之间的距离,使基片以一定的角速度旋转,则能够实现沉积薄膜在一定范围内的厚度均匀分布。离轴基片旋转法实验中需事先对靶和基片间距、基片离轴距离等实验参数进行模拟计算,选择最佳位置参数。图 5 为理论模拟得到的薄膜厚度分布和实验中实际测量曲线,在 $\phi 51\text{ mm}$ 范围内均匀性优于 97%。在目前的设备条件下,利用该方法最大可以在 $\phi 80\text{ mm}$ 的范围内得到厚度均匀性优于 95% 的薄膜。

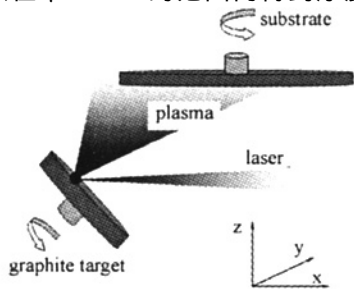


Fig. 4 Method of off-axis rotating-substrate

图 4 离轴基片台旋转法

离轴旋转法不仅提高了薄膜的均匀性,而且还提高了等离子体的利用率。实验结果表明离轴基片旋转法的薄膜沉积率要比基片平动高出约 20%(见表 1)。

3 性能测试

ZnS 基底为无色透明晶体,镀制 DLC 薄膜以后呈现淡灰色。利用显微硬度计测量得到薄膜与基底的复合硬度,再利用有限元模型计算分离得到 HF-DLC 薄膜的本征硬度为 28 GPa 左右。

光谱曲线采用 UV-3101PC 型可见至近红外分光光度计和 MAGAN750 傅里叶红外光谱仪测量,光谱范围为 0.53~12.00 μm ,其中 3.0~10.0 μm 主要波段透射率均达到 72% 以上(图 6)。

此外,根据 GJB2485—95《光学膜层通用规范》和 Q/AF20087—2003《宽波段军用光学镀膜窗口规范》,对其环境适应性进行了检验(表 2)。在本文检测条件下,检测结果均完好。

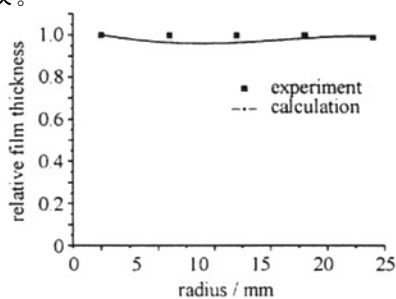
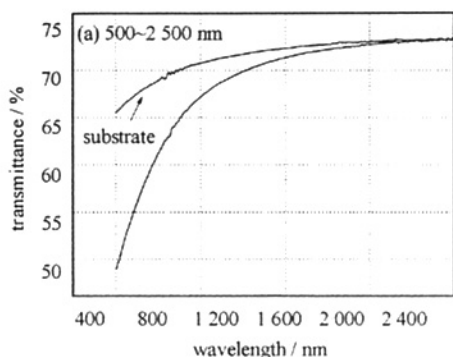


Fig. 5 Uniformity of film thickness

图 5 薄膜厚度均匀性计算和测试结果对比

表 1 不同实验方式沉积速率测量结果比较

Table 1 Contrast of deposition rates with different experiment methods

mode	thin film weight/mg
move on plane	0.536
off-axis rotate	0.656

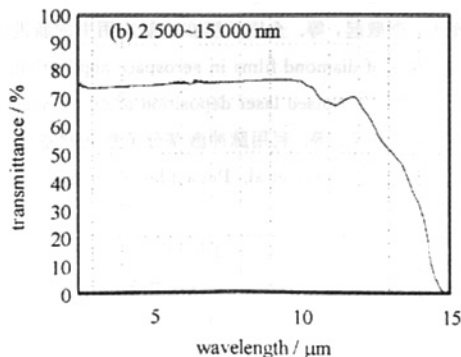


Fig. 6 Transmission spectrums of DLC/ZnS window

图 6 DLC/ZnS 窗口样品透射率测试曲线

表 2 环境适应性能检测
Table 2 Environmental testing

item	test condition	result
damp resistance at high temperature	temperature: $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, humidity: 95%~100%, keeping 24 h	remains normal
temperature shock resistance	low temperature: $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, keeping 2 h high temperature: $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, keeping 2 h	remains normal
bonding power	bonding power: peel off intensity not less than 2.74 N/cm within 2 cm width. tear on same area for 10 times by adhesive tape. rub quality: rub back and forth for 100 times in 4.9 N press by degrease cloth	remains normal
	solubility resistance: room-temperature, dip in chloroethylene, acetone and absolute alcohol for 10 minutes separately.	remains normal
	salt solubility: room-temperature, dip in 4.5% NaCl solution for 24 h	remains normal
	water solubility: room-temperature, dip in distilled water for 24 h	remains normal

依照光学表面/薄膜的激光损伤实验标准(ISO11254),对窗口的抗激光损伤性能进行了实验研究。实验中损伤激光源分别为连续 1.3, 10.6 μm 波长激光,激光作用方式采用 1-on-1 方式,通过 He-Ne 散射光强度判别法和等离子体闪光判别法进行损伤判别,损伤阈值的定义采用零几率的定义方式。实验结果在表 3 中列出(受激光器输出功率限制,部分实验无法使窗口产生损伤,此时给出的数据为实验中的激光的最大功率密度)。

表 3 激光损伤实验结果

Table 3 Result of laser induced damage to DLC/ZnS

No.	laser	facula diameter/mm	laser duration/s	phenomenon	damage threshold of zero probability / ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$)
1	1.3 μm CW Nd:YAG	0.33	30	remains normal	$>5.0 \times 10^4$
2	2.7 μm CW HF	0.10	10	remains normal	$>6.0 \times 10^5$
3	10.6 μm CW CO_2	0.47	30	remains normal	$>4.0 \times 10^4$

4 结 论

本工作基于 PLD 法沉积 DLC 薄膜技术,研制的宽波段光学窗口实现了从可见至远红外波段使用同一光学器件工作的目标,主波段透射率在 70% 以上,膜层均匀性优于 95%,可抵抗潮热、温度变化等恶劣环境,可耐受高功率的红外激光辐射。但还存在一些不足,比如现有的镀膜设备尚不能实现薄膜厚度的实时监测和薄膜折射率的调控等,需在今后加以改进,以实现薄膜厚度和折射率的精确控制,进一步提高宽波段窗口光学性能。

参考文献:

- [1] 董连和,王也. 用于红外窗口的 DLC 薄膜[J]. 长春光学精密机械学院学报, 1998, 21(2): 41-44. (Dong L H, Wang Y. DLC film for infrared windows. *J Changchun Inst Opt and Fine Mech*, 1998, 21(2): 41-44)
- [2] 孙亦宁,郭晚土,李敬起,等. 金刚石膜在宇航应用中的新进展[J]. 中国空间科学技术, 1997, (3): 27-38. (Sun Y N, Guo W T, Li J Q, et al. New progress of diamond films in aerospace application. *Chinese Space Science and Technology*, 1997, (3): 27-38)
- [3] Xiong F L, Wang Y Y. Pulsed laser deposition of amorphous diamond-like carbon films[J]. *J Mater Res*, 1993, 18: 2265-2272.
- [4] 李铁军,刘晶儒,王丽戈,等. 利用脉冲激光分子激光制备大尺寸类金刚石薄膜及其均匀性分析[J]. 光子学报, 1999, 28(12): 1080-1085. (Li T J, Liu J R, Wang L G, et al. Pulsed laser deposition of DLC films over large area and its uniformity. *Acta Photonica Sinica*, 1999, 28(12): 1080-1085)
- [5] Crystran Ltd. Crystran Ltd materials[DB/OL]. Crystran Ltd, 2001. <http://www.crystran.co.uk/products.asp>.
- [6] 梁风,严学俭. 类金刚石薄膜的性质、应用及制备[J]. 物理学报, 1999, 48(6): 1095-1102. (Liang F, Yan X J. Property, application and preparation of diamond-like film. *Chin Phys Soc*, 1999, 48(6): 1095-1102)
- [7] 姚东升,刘晶儒,俞昌旋,等. 等离子体粒子流特性对类金刚石薄膜性能的影响[J]. 中国科学, 2000, 30(5): 451-455. (Yao D S, Liu J R, Yu C X, et al. Effect of characteristics of plasma plume on the diamond-like film deposition. *Science in China*, 2000, 30(5): 451-455)
- [8] Dianem S, Michaelj M. Diamond like carbon protective coatings for optical windows[R]. NASA-TM-102111, 1989.

- [9] Chiu S, Turgeon S, Terreau B, et al. Plasma deposition of amorphous carbon films on copper[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **359**(2): 275-282.

Development of diamond like carbon film coated window with wide spectral transmission

BAI Ting, LIU Jing-ru, YE Jing-feng, WANG Sheng, YE Xi-sheng

(Northwest Institute of Nuclear Technology, P.O.Box 69-26, Xi'an 710024, China)

Abstract: The development of diamond like carbon(DLC) film coated optical windows with wide spectral transmission is presented in this paper. This DLC coated window can be used as an optical window in the spectral range of 0.53~12.00 μm with the transmission of higher than 70% in most of the spectral band. The uniformity of the film is better than 97% with the area of $\phi 60$ mm. The optical performance and environment adaptability of the DLC coated window are also tested. It can not only work well in damp, hot or cold environment but also tolerate infrared high power lasers. The windows have been tested by "general specification for optical coatings" (GJB2485—95) and "specification for the coated window with wide spectral transmission"(Q/AF20087—2003).

Key words: Wide spectral transmission coated window; DLC film; Pulsed laser deposition; Uniformity