

面向激光防护应用的金刚石/ V_2O_5 膜系设计与制备

左杨平^{1,2}, 卢文壮^{1,2}, 张圣斌¹, 余亚平¹, 冯森¹, 左敦稳¹

(1. 南京航空航天大学机电学院, 江苏南京 210016;

2. 江苏省精密与微细制造技术重点实验室, 江苏南京 210016)

摘要: 针对目前激光对红外光电传感器的威胁, 为满足红外传感器在可见光与 3~5 μm 波段高透射, 低于 3 μm 波段高反射的使用要求, 采用光学金刚石作为红外窗口材料, 采用具有热致相变特性的 V_2O_5 薄膜作为激光防护涂层, 采用 ZnS 和 YbF_3 作为高低折射率材料, 依据膜系设计理论设计具有抗激光致盲能力的红外增透膜并采用 TFCalc 优化膜系。采用离子辅助法制备增透膜, 采用磁控溅射法在实验制备增透膜上制备 V_2O_5 涂层。采用扫描探针显微镜对光学薄膜的表面三维形貌及粗糙度进行测试分析, 对薄膜进行红外光谱测试分析, 结果满足使用设计要求。

关键词: 激光防护; 膜系设计; 红外增透; V_2O_5 ; 磁控溅射

中图分类号: TN214 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)08-2491-05

Design and fabrication of diamond/ V_2O_5 films in continuous laser protection

Zuo Yangping^{1,2}, Lu Wenzhuang^{1,2}, Zhang Shengbin¹, Yu Yaping¹, Feng Sen¹, Zuo Dunwen¹

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Precision and Micro-Manufacturing Technology, Nanjing 210016, China)

Abstract: In order to satisfy the requirements of infrared detector that can penetrate in visible and 3–5 μm double wave bands, be reflected in <3 μm wave band, optical diamond was selected as infrared window material to protect infrared detector from laser beams. V_2O_5 film with thermally induced phase transition properties was selected as anti-laser blinding coating. ZnS and YbF_3 were chosen as high and low index of refraction materials respectively. Infrared anti-reflective coating applied on laser protection was designed based on design theory of films and optimized by TFCalc. Anti-reflective coatings were fabricated by ion assisted deposition and V_2O_5 coating was fabricated on anti-reflective coatings by using the method of magnetron sputtering. The surface topography and roughness of optical thin film were tested by scanning probe microscope and the infrared spectra was tested and analyzed. The results meet the requirements of design and application.

Key words: laser protection; film system design; infrared antireflection; V_2O_5 ; magnetron sputtering

收稿日期: 2014-12-05; 修订日期: 2015-01-03

基金项目: 国家自然科学基金(51275230); 南京航空航天大学研究生创新基地(实验室)开放基金(kfjj130116);

中央高校基本科研业务费专项资金(3082013NP2013505)

作者简介: 左杨平(1989-), 男, 硕士生, 主要从事激光防护技术方面的研究。Email: dyzuoyangpingjz@126.com

导师简介: 卢文壮(1972-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事金刚石及薄膜技术方面的研究。Email: meewzlu@nuaa.edu.cn

0 引言

红外窗口是红外技术的关键部位,既要保证光电传感器的光学性能,又要保护红外传感器及其光电系统不受外界因素破坏。而目前激光战术战略武器装备得到了快速的发展,同时用作激光武器的激光光谱日益增多,基于线性光学原理的激光防护已不能满足需要,人们开始探索新的激光防护原理、方法和材料^[1-2]。五氧化二钽(V_2O_5)薄膜具有热致相变的特性,当薄膜温度达到相变温度时,相变前后红外透过率发生很大变化,适于应用在激光防护领域^[3-4]。同时需要在红外窗口上镀附红外增透膜,从而提高红外信号的透过率,提高红外传感器的灵敏度和精度,并且能够适应恶劣的环境要求。

3~5 μm 是红外光电传感器较为常用的波段,应用于该波段的红外探测器在探测过程中会遇到高能激光的威胁。文中在红外窗口上设计并制备具有抗激光致盲能力的红外增透膜系,这对保护红外光电系统具有十分重要的意义。

1 膜系设计

1.1 材料的选择

金刚石薄膜具有硬度极高、远红外到紫外透波特性优良、抗激光损伤阈值极高等优良性能^[5-6]。从材料红外光学性能与机械防护综合考虑,选用光学级金刚石作为红外窗口材料,光学级金刚石的折射率满足 Herzberger 方程:

$$n=A+BL+CL^2+DL^3+EL^4 \quad (1)$$

式中: $L=1/(\lambda^2-0.028)$,波长单位为 μm 。消光系数 k 为 10^{-2} 量级。金刚石在 3~5 μm 的透射特性如图 1 所示。

从图 1 可以看出,未镀附热致相变膜的金刚石基底在 3~5 μm 波段的平均透射率在 71.5%。与大多数红外光学窗口材料的透过率相比较,例如,ZnS: $T=75\%$;ZnSe: $T=68\%$;Si: $T=53\%$;Ge: $T=47\%$,光学级金刚石的红外透射性能优异^[1]。

增透膜系选用 ZnS 作为高折射率材料。选择一种低折射率材料与 ZnS 材料进行匹配,在 3~12 μm 范围

内,可用的低折射率材料主要是一些氟化物,如 BaF_2 、 BiF_3 、 PbF_2 、 ThF_4 、 YF_3 和 YbF_3 等^[7]。其中 YbF_3 材料不仅有良好的光学机械性能,而且与 ZnS 材料有较好的应力匹配^[8]。所以选择 YbF_3 作为增透膜的低折射率材料。

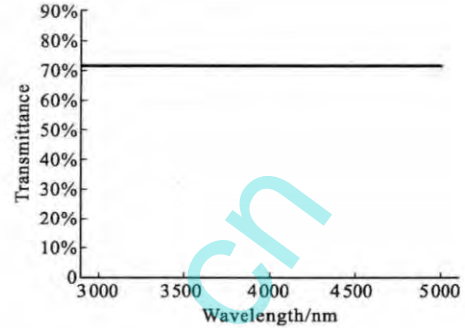


图 1 金刚石在 3~5 μm 波段的透射率曲线

Fig.1 Transmittance curve of optical diamond in 3~5 μm

抗激光致盲材料选用具有热致相变特性的 V_2O_5 。常温下 V_2O_5 薄膜在可见与中红外区都具有良好的光谱透射性能,薄膜呈橙黄色。 V_2O_5 的光学能隙在 2.24 eV 左右,对应的吸收边落在可见光波段。 V_2O_5 在 257 $^{\circ}\text{C}$ 左右能发生从半导体相到金属相的转变。相变前后 V_2O_5 薄膜的电阻率可以发生几个数量级的变化,同时伴随着光学特性的显著变化,能起到激光防护的作用。

1.2 初始膜系设计

为了使膜系在 3~5 μm 波段高透射,波长低于 3 μm 内高反射,并且在经受激光照射时起到激光致盲防护的作用,初始膜系选用长波通滤光片结构 $\text{Subl}(0.5\text{HL}0.5\text{H})^k\text{MlAir}$,其中 Sub 表示基底材料,H 和 L 分别代表高折射率材料 ZnS 和低折射率材料 YbF_3 , k 代表膜系的周期数,M 代表热致相变膜 V_2O_5 ,Air 代表空气。

对于简单的对称膜系(pqp)在数学上存在一个等效层的概念。这个对称膜系的特征矩阵为:

$$M_{pqp} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\delta_p & \frac{i}{\eta_p} \sin\delta_p \\ i\eta_p \sin\delta_p & \cos\delta_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\delta_q & \frac{i}{\eta_q} \sin\delta_q \\ i\eta_q \sin\delta_q & \cos\delta_q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\delta_p & \frac{i}{\eta_p} \sin\delta_p \\ i\eta_p \sin\delta_p & \cos\delta_p \end{bmatrix} \quad (2)$$

作矩阵的乘法运算,求得:

$$\left. \begin{aligned} M_{11} &= \cos 2\delta_p \cos \delta_q - \frac{1}{2} \left(\frac{\eta_p}{\eta_q} + \frac{\eta_q}{\eta_p} \right) \sin 2\delta_p \sin \delta_q \\ M_{12} &= \frac{i}{\eta_p} \left[\sin 2\delta_p \cos \delta_q + \frac{1}{2} \left(\frac{\eta_p}{\eta_q} - \frac{\eta_q}{\eta_p} \right) \cos 2\delta_p \sin \delta_q + \frac{1}{2} \left(\frac{\eta_p}{\eta_q} + \frac{\eta_q}{\eta_p} \right) \sin \delta_q \right] \\ M_{21} &= i\eta_p \left[\sin 2\delta_p \cos \delta_q + \frac{1}{2} \left(\frac{\eta_p}{\eta_q} - \frac{\eta_q}{\eta_p} \right) \cos 2\delta_p \sin \delta_q - \frac{1}{2} \left(\frac{\eta_p}{\eta_q} + \frac{\eta_q}{\eta_p} \right) \sin \delta_q \right] \\ M_{22} &= M_{11} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

将 0.5HL0.5H 膜层用等效单层膜来替代,从而得出通带的特性。同时截止带的范围也容易计算,首先确定截止带的宽度。截止带的边界由 $M_{11}=-1$ 确定。由公式得:

$$\cos^2\delta_e - \frac{1}{2} \left(\frac{\eta_p + \eta_q}{\eta_p} \right) \sin^2\delta_e = -1 \quad (4)$$

令 $\delta=0.5\pi g$, 其中 $g=\lambda_0/\lambda$ 。截止带边界为:

$$\delta_e = 0.5\pi(1 \pm \Delta g) \quad (5)$$

因此截止带宽度为:

$$2\Delta g = 2\Delta(\lambda_0/\lambda) \quad (6)$$

$$\Delta g = \frac{2}{\pi} \arcsin \left(\frac{\eta_p - \eta_q}{\eta_p + \eta_q} \right) \quad (7)$$

$$\Delta\lambda = \lambda_0/(1-\Delta g) - \lambda_0/(1+\Delta g) \quad (8)$$

对于初始设计膜系求得截止带宽度约为 540 nm。

由于 $2\delta_p = \delta_q$, 通带等效折射率可以简化为:

$$E = \eta_p \left[\frac{\cos\delta_q(\eta_p + \eta_q)^2 - (\eta_p^2 - \eta_q^2)}{\cos\delta_q(\eta_p + \eta_q)^2 + (\eta_p^2 - \eta_q^2)} \right] \quad (9)$$

对于设计的对称多层膜系,在透射带内膜系能够代换成一个单层膜,膜系的反射率将在两个数值之间振荡,即

$$R_1 = (\eta_0 - \eta_g)^2 / (\eta_0 + \eta_g)^2 \quad (10)$$

$$R_2 = (\eta_0 - E^2/\eta_g)^2 / (\eta_0 + E^2/\eta_g)^2 \quad (11)$$

对于初始设计膜系,求得 $R_1=16.65\%$, $R_2=31.7\%$ 和 $R_1=16.65\%$, $R_2=2.58\%$ 。

图 2 为 Sub1(0.5HL0.5H)⁴M|Air 在 550~5 000 nm 波长范围内的理论光谱曲线。

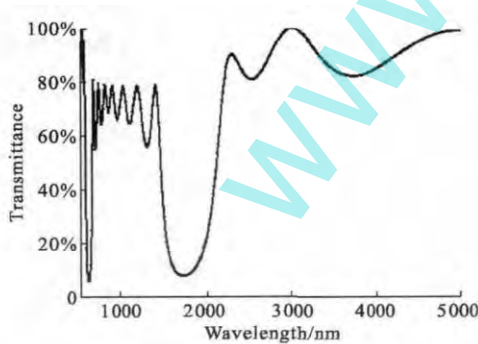


图 2 初始设计膜系的理论透射光谱曲线

Fig.2 Theoretical transmittance curve of initial films system

从膜系的光谱图 2 看出,膜系的截止带位于 1500~2 000 nm 处,宽度约为 500 nm;在 3~5 μm 波段的平均透射率为 90%,最高透射率能够达到 98.9%,在 3.72 μm 处透射率最低只有 82.23%,透射曲线比较

平滑。膜系在两个通带的反射率分别在 20%~35%和 1.1%~17.5%之间振荡,这与理论结果存在一定的误差,主要是由于初始设计膜系并不是单纯的长波通滤波片结构,在膜系的最外层镀附了一层热致相变膜。初始膜系满足 3~5 μm 波段红外增透效果,但是膜系的截止带过窄,在可见光到 3 μm 之间的仍有波段的透射率过高,这会影响到红外探测接收信号的效果,也不能有效防护 1 064 nm 波段的激光干扰,需要对膜系结构进行优化,展宽反射带。

1.3 膜系结构宽反及 TFCalc 仿真优化

初始膜系的截止带过窄,需要展宽高反射带的宽度。展宽反射带的方法是在一个 λ/4 多层膜上,叠加另一个中心波长不同的多层膜,其中多层膜都是由奇数层构成的。运用该方法经过多次分析与模拟仿真,得到的设计膜系结构 Sub1(0.35HL0.35H)⁴(0.45HL0.45H)³(0.55HL0.55H)³(0.65HL0.65H)⁴M|Air。它的透射光谱曲线如图 3 所示。

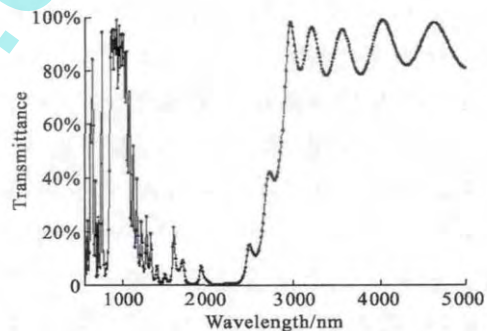


图 3 宽反后膜系的透射光谱曲线

Fig.3 Theoretical transmittance curve of films after broadening reflection band

从图 3 可以看出:截止带的宽度从原来的 1 500~2 000 nm 波段扩大到 1 100~2 900 nm 波段,提高了反射带的宽度,使得膜系在可见光到 3 μm 波段处于高反波段,从而满足膜系设计要求。在 3~5 μm 通带内曲线的波纹幅度变大,波纹曲线变得很不平滑,波纹很尖很深,随着层数的增加,波纹变得更为密集,从而对红外探测器接收信号产生不良影响。而且设计膜系的膜层总厚度为 8 407.44 nm,膜层厚度过厚不利于膜层制备时厚度控制。利用 TFCalc 软件对膜层进行优化设计,不仅可以压缩通带的波纹,而且可以减小膜层厚度。TFCalc 软件采用 Variable Metric 优化方法优化膜层厚度,得到优化曲线如图 4 所示。

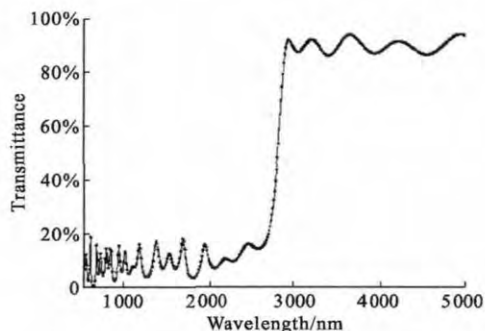


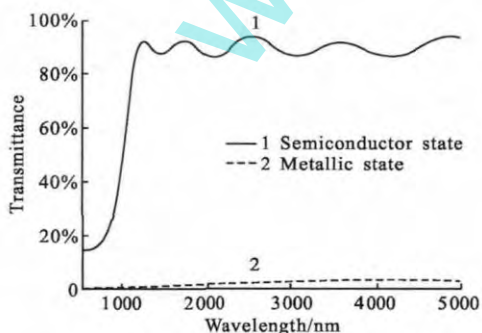
图4 TFCalc 优化透射率曲线

Fig.4 Optimization transmittance curve of films by using TFCalc

从图4可以看出:在截止带的平均反射率 $R \approx 10\%$,在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 通带内平均透射率大于 90% ,波纹曲线较优化前振幅减小,波纹也比较平滑,满足设计要求。

1.4 V_2O_5 薄膜抗激光致盲设计

理论优化设计膜系结构中可以将 ZnS 和 YbF_3 多层结构作为干涉截止滤光膜,而最后一层的 V_2O_5 薄膜起抗激光致盲的作用。由于激光的照射使得 V_2O_5 薄膜温度升高达到相变温度, V_2O_5 由透明的半导体态转化为不透明的金属态,此时 V_2O_5 折射率将发生突变。图5是理论设计膜系在 V_2O_5 薄膜相变前后的透射光谱曲线图,其中 V_2O_5 薄膜厚度为 150 nm 。从图5可以看出,在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 波段 V_2O_5 薄膜发生相变后整个膜系的透射率从原来的 90% 降到 3% 以下,相变前后透射率变化幅度达到 87% 。在红外探测器正常工作时,膜系起增透膜的作用,使得红外探测器接收到良好的红外信号;当探测器遭到强激光照射干扰时, V_2O_5 薄膜迅速发生相变,透射率下降,起到保护红外探测器的作用。当激光干扰消失, V_2O_5 薄膜重新变为透明态,红外探测器恢复正常工作。

图5 设计膜系在 V_2O_5 薄膜相变前后透射光谱曲线图Fig.5 Theoretical transmittance curve of films before and after phase transition of V_2O_5 film

2 膜系实验制备

增透膜制备在JSD-380Z多功能真空镀膜机上完成。采用离子束辅助蒸发法在基底上制备(HLH)^k增透膜系,使得膜层的机械强度明显增加,而且膜层的光学性能也更加稳定。实验室选用金刚石基片,规格为 $\Phi 30 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。首先对基底预处理,预处理方法为先用非常细的抛光粉擦拭基底表面,用乙醇乙醚混合溶液将元件擦拭干净,用喷枪吹掉表面的灰尘,装入特制的夹具中。当真空度达到所需要的压力时,对镀件进行烘烤,烘烤温度控制在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。当真空度为 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时,充入Ar气,打开考夫曼离子源对基底进行轰击,并开始蒸镀。在整个沉积过程中,采用光控和石英晶控两种方法同时进行膜厚控制。

热致相变膜(V_2O_5)的制备在JSD450-III三靶磁控溅射镀膜机上完成。射频溅射靶材选用纯金属钽靶,纯度为 99.995% 。溅射前真空度抽到 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,然后分别通过流量计控制通入高纯的Ar和 O_2 ,氧氩流量比控制在 18% ,保持工作压强为 0.8 Pa ,溅射功率为 80 W ,溅射时基片温度为 $450 \text{ }^\circ\text{C}$,溅射时间 15 min 。采用旋转平面夹具的方法来获得更好的膜厚均匀性。

3 测试分析

制备薄膜无膜层起皱、破裂、脱落等现象。粗糙度的大小对光学薄膜元件的光学特性与物理特性,如反射率、散射损耗、薄膜形成、薄膜的表面破坏阈值等有十分重要的影响^[9]。该实验采用CSPM扫描探针显微镜进行三维形貌和表面粗糙度的测试。图6为膜系表面的三维形貌。

薄膜的表面粗糙度分析结果 S_a 分别为 1.46 nm 和 1.41 nm ,具有良好的光学表面。从三维形貌看出:膜系表面较为平滑,薄膜均匀致密,薄膜颗粒很小,达纳米量级,但是在局部仍然存在缺陷。凸起的块状可能是由于灰尘、磨料喷溅引起的;薄膜表面同时也存在不是很明显的沟壑缺陷,可能是由于薄膜表面温度不均匀,制备工艺仍存在缺陷。不同薄膜微观结构对薄膜的光学性能有着重要的影响,仍需要进一步实验探索。

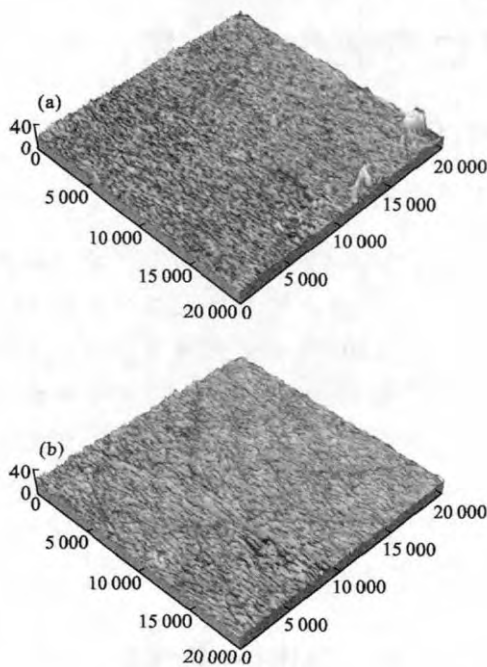
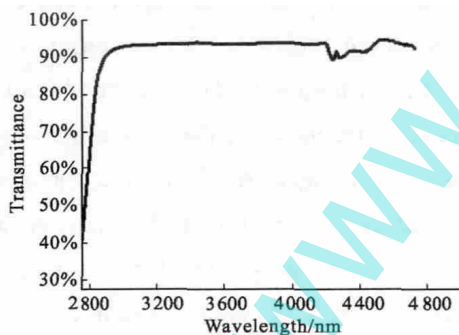


图 6 膜系表面三维形貌

Fig.6 Three-dimensional morphology of films

采用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪在室温下对制备的膜系进行光学测试。仪器的光谱范围在 $7800\sim 350\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 0.09 cm^{-1} 。在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段的膜系实测透射率曲线如图 7 所示。

图 7 薄膜在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段实测透射曲线Fig.7 Real transmittance curve of films in $3\sim 5\ \mu\text{m}$

分析结果:膜系在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 的平均透射率大于 90%,透射曲线比较平滑,其中在 $4.2\ \mu\text{m}$ 波段附近有波纹,主要是由空气中 CO_2 物质的干扰引起的。

4 结论

设计并制备金刚石/增透膜/ V_2O_5 膜系,使得膜系在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段高透射,波长低于 $3\ \mu\text{m}$ 内高反

射,在经受激光照射时能起到激光致盲防护的作用,采用 TFCalc 软件得到了优化的膜层结构和各膜层的厚度参数。实验制备薄膜表面均匀致密,表面粗糙度在 $1.4\ \text{nm}$ 左右,具有良好的光学表面,但是薄膜表面仍存在凸起块状和沟壑的缺陷。膜系在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段的实际平均透射率大于 90%。金刚石作为红外窗口材料起到了机械防护的作用,而 V_2O_5 薄膜通过热致相变特性起到抗激光致盲的作用,其中对 V_2O_5 薄膜的制备工艺仍需要进一步的探索。

参考文献:

- [1] Li Yaolong, Li Jianming, Su Xiaoping. Research trends and current status in infrared window and dome materials [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2007, 36(4): 877-884. (in Chinese)
- [2] Ostrosablina A A, Sidorov A I. Nonlinear optical properties of thick composite media with vanadium dioxide nanoparticles. I. Self-defocusing of radiation in the visible and near-IR regions [J]. *Journal of Optical Technology*, 2005, 72(7): 530-534.
- [3] Ning Yonggang, Sun Xiaoquan. Application of VO_2 thin films on laser protection [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 34(5): 530-534. (in Chinese)
- [4] Sindhu S, Sanghi S, Agarwal A, et al. The role of V_2O_5 in the modification of structural, optical and electrical properties of vanadium barium borate glasses [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2005, 365(1): 65-75.
- [5] Chen Rongfa, Shen Zhaoxia, Dai Lianggang, et al. Investigation of infrared transmittivity of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{diamond}$ films [J]. *Chinese Optics Letters*, 2010, 8:130-133.
- [6] Tossell D A, Costello M C, Brierley C J. Diamond layers for the protection of infrared windows [C]//International Society for Optics and Photonics, 1992: 268-278.
- [7] Pan Yongqiang, Zhu Chang. High performance infrared films on ZnSe substrate for $8\sim 12\ \mu\text{m}$ [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2005, 34(4): 394-396. (in Chinese)
- [8] Hao Peng, Zhang Shuyu, Li Jianming. Interlayers design and its adhesion between ZnS and diamond protective coating[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2008, 37(2): 347-351. (in Chinese)
- [9] Lattemann M, Nold E, Ulrich S, et al. Investigation and characterisation of silicon nitride and silicon carbide thin films [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 174: 365-369.