

文章编号: 1000-324X(2007)03-0529-05

SiO₂ 薄膜对蓝宝石红外透过性能的改善

冯丽萍, 刘正堂, 李 强

(西北工业大学 材料学院凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 采用射频磁控反应溅射法在蓝宝石衬底上制备了 SiO₂ 薄膜, 测试了镀膜前后蓝宝石试样的红外透过率, 测试并分析了镀膜与未镀膜蓝宝石试样在高温及雨蚀后的红外透过性能. 结果表明, 蓝宝石衬底上镀 SiO₂ 膜后红外透过率明显提高; 在高温下, SiO₂ 薄膜依然具有很好的增透作用, 镀膜蓝宝石试样的平均透过率明显高于未镀膜蓝宝石试样的平均透过率; 雨蚀测试后, 镀膜蓝宝石试样的平均透过率损失很小, 镀膜蓝宝石的红外透过率明显高于未镀膜蓝宝石的红外透过率.

关 键 词: 蓝宝石; 红外透过率; SiO₂ 薄膜; 雨蚀

中图分类号: TN213 **文献标识码:** A

Improvement of the Infrared Transmission of Sapphire by SiO₂ Films

FENG Li-Ping, LIU Zheng-Tang, LI Qiang

(State Key Lab of Solidification processes, College of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710072, China)

Abstract: Improving the infrared transmission of sapphire can increase the reliability and accuracy of infrared detector. SiO₂ coatings were prepared on sapphires by radio frequency magnetron reactive sputtering. Infrared transmissions of coated and uncoated sapphires at high temperatures and after rain erosion tests were investigated. Results show that the prepared SiO₂ films can increase the transmission of sapphire in mid-wave IR greatly. At high temperatures, SiO₂ films have an anti-reflective effect on sapphire substrates and so the coated sapphires have a higher average transmittance than the uncoated ones. After rain erosion tests, average transmission decreases a little in the wavelength range from 3 to 5 μm for coated sapphires. In addition, sapphires coated with SiO₂ films have a higher transmittance than uncoated ones after rain erosion.

Key words sapphire; infrared transmittance; SiO₂ film; rain erosion

1 引言

蓝宝石具有一系列优异的性能, 如具有高硬度、高熔点、抗摩擦、耐腐蚀、抗热震等性能. 另外, 蓝宝石具有较宽的透过波段包括从紫外光、可见光、近红外到中波红外. 这些性能决定了它是目前作为中波红外窗口与头罩最有前途的材料^[1,2]. 但是, 限于目前的材料制备和加工技术水平, 蓝宝石的高温强度大幅度下降^[3,4]. 同时蓝宝石的红外透过率也不是很理想, 并且随环境条件的恶化而不断降低. 由于高速飞行下空气动力加热所产生的高

温, 高速飞行器的前视红外窗口 / 头罩很容易达到 400°C 以上的高温, 使蓝宝石的红外透过性能呈下降趋势. 另外, 当导弹高速飞行通过雨区时, 其头罩表面受雨滴的撞击与侵蚀会产生损坏^[5], 这种现象称为雨蚀. 雨蚀也会使蓝宝石的红外透过性能下降, 从而影响到红外窗口 / 头罩的耐久性及红外探测系统的正常工作. 弥补蓝宝石性能不足的有效途径是在其表面制备涂层, 从而改善其高温强度和^[6]红外透过性能^[7].

氧化硅 (SiO₂) 膜具有熔点高、抗磨耐腐蚀、

收稿日期: 2006-06-30, 收到修改稿日期: 2006-08-24

作者简介: 冯丽萍 (1977-), 女, 博士研究生. E-mail: flperry@yahoo.com.cn

保护能力强、对光的散射吸收小等优良性能,因而 SiO_2 非常适合用作蓝宝石的增透涂层. 在国外, Linda F. Johnson 等人^[7] 在蓝宝石衬底上制备出 SiO_2 薄膜,从而提高了蓝宝石的红外透过性能,但是并没有对镀 SiO_2 薄膜蓝宝石在高温及雨蚀条件下的红外透过性能进行分析测试. 国内由于蓝宝石主要用于手表、首饰等方面,还未应用于高速、高温的环境中,所以所见报道大多是关于宝石改色、人工晶体生长等方面,而有关蓝宝石增透方面的研究报道极少. 王英剑等^[8] 利用蒸发镀膜的方法,在蓝宝石衬底上制备出了 SiO_2 薄膜,但研究的波长范围仅为 500~1500nm. 因此,对于主要应用于中红外波段的蓝宝石窗口材料,开展光学保护涂层的研究,对红外技术的发展具有重要意义.

本工作采用射频磁控反应溅射法在蓝宝石衬底上制备了 SiO_2 薄膜,旨在提高蓝宝石在中波(3~5 μm) 红外波段的透过性能,并考察了镀膜及未镀膜蓝宝石试样在高温及雨蚀测试前后的红外透过率变化情况,从而确保镀膜后蓝宝石在恶劣的环境条件下服役仍具有较好的红外透过性能.

2 实验

2.1 膜系制备

在 BMS450 型磁控溅射系统上采用射频磁控反应溅射法制备了 SiO_2 薄膜. 溅射气体高纯 Ar 和反应气体高纯 O_2 (99.995%) 经质量流量计精确控制后以不同比例通入真空室. 溅射靶材为 $\phi 100\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的单晶 Si 靶,衬底材料为 $\phi 13\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的蓝宝石圆片试样. 镀膜前,先用纯 Ar 气对 Si 靶预溅射 15min,目的是除去靶面的氧化层. 通入 O_2 气后,待靶的电流和电压充分稳定后再转开挡板进行溅射. 在 SiO_2 薄膜制备过程中,沉积参数的变化范围如下: 射频功率 50~100W,样品托背面温度 25~400 $^\circ\text{C}$, Ar 气流量固定为 8.0sccm, O_2 气流量 0~12sccm,真空室工作气压 0.2~1.0Pa,溅射靶面到基片之间的距离 50~90mm,溅射前的本底真空度优于 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$.

2.2 透过率测试

对蓝宝石衬底及镀膜后的试样,在美国 Nicolet 公司生产的 60SXR 型 FT-IR 光谱仪上进行了透射光谱测量. 其仪器参数为: 光谱范围 400~7000 cm^{-1} , 扫描次数 32,透过率重复性 $\Delta T \leq 0.5\%$.

2.3 雨蚀测试

蓝宝石试样的雨蚀测试采用旋转臂试验方法在中国空气动力研究院进行的. 旋转臂试验模拟装置,其设备外形与离心试验设备相似. 旋转臂安

放在一个钢结构的封闭空间里,臂长为 2m 左右,试样安装在旋转臂的顶端. 当臂旋转时,使试样以一定的速度通过一个降雨区来模拟头罩的雨蚀情况. 蓝宝石试样的雨蚀测试试验条件如下: 冲击速度为 211m/s 恒定不变;雨滴直径为 2mm;降雨量为 25.4mm/h;冲击角度为垂直试样表面;雨蚀作用时间为 1~8min.

3 结果和讨论

3.1 镀 SiO_2 薄膜后蓝宝石的红外透过性能

采用射频磁控反应溅射法在蓝宝石平面衬底上制备了厚度为 650nm 的 SiO_2 薄膜. 图 1 是蓝宝石衬底以及该衬底上单面制备 SiO_2 薄膜后的透射光谱曲线,从图中可以看出,镀膜后在 2000~4000 cm^{-1} 波数范围内透过率都有明显的提高. 经分析发现,在 2000~3333 cm^{-1} 的波数范围内(对应波长 3~5 μm),镀膜前的平均透过率为 87.3%,镀膜后的平均透过率为 92.0%,平均透过率净增加 4.7%.

图 2 是蓝宝石衬底以及该衬底上双面制备 SiO_2 增透薄膜后的透射光谱曲线. 从图 2 中可以看出,镀膜后在 2000~4000 cm^{-1} 波数范围内透过率都有较大幅度的提高. 在 2000~3333 cm^{-1} 的波数范围内,镀膜前的平均透过率为 87.1%,镀膜后的平均透过率为 96.2%. 与镀膜前相比,平均透过率净增加 9.1%. 在波长为 3.5 μm (对应波数为 2857 cm^{-1}) 处,对于双面制备 SiO_2 增透膜的蓝宝石其透过率可高达 99.2%. 由此可以看出,所制备的 SiO_2 增透膜系对蓝宝石的增透效果是比较理想的,镀膜后蓝宝石的红外透过性能大大提高,从而满足了实际使用中对蓝宝石红外透过率的要求.

3.2 温度对红外透过性能的影响

蓝宝石作为优异的红外窗口/头罩材料,其高温下的红外透过率对于材料的实际应用有很大的参考价值^[9]. 实验分别测试了未镀膜及镀膜蓝宝石在室温、100、200、300、400 $^\circ\text{C}$ 的红外透射光谱曲线. 图 3 为未镀膜蓝宝石在不同温度的红外透射光谱曲线. 从图 3 中可以看出,在 1500~2500 cm^{-1} 的波数范围内,随着温度的升高,透过率曲线逐渐向高波数平行偏移,表现为试样的长波截止限向短波方向移动,使得相同波数处蓝宝石试样的高温透过率不断下降;而在 2500~3500 cm^{-1} 的波数范围内,其红外透过率的变化幅度不大,透过率曲线基本保持不变. 图 4 为单面镀 SiO_2 膜蓝宝石试样在不同温度的红外透射光谱曲线. 同样,在 2500~3500 cm^{-1} 的波数范围内,其红外透过率曲线基本保持不变;

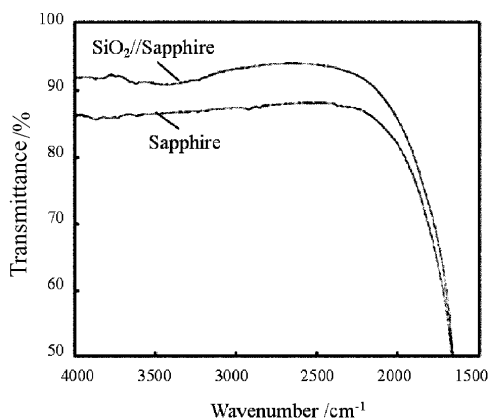


图 1 蓝宝石衬底及单面镀 SiO_2 薄膜后的透射光谱曲线

Fig. 1 Transmittance spectra of sapphire substrate and the sapphire coated with SiO_2 films on one side

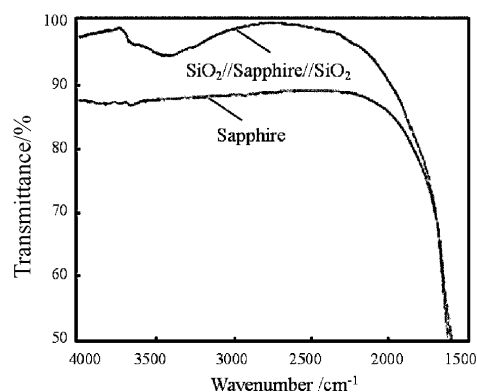


图 2 蓝宝石衬底及双面镀 SiO_2 薄膜后的透射光谱曲线

Fig. 2 Transmittance spectra of sapphire substrate and the sapphire coated with SiO_2 films on both sides

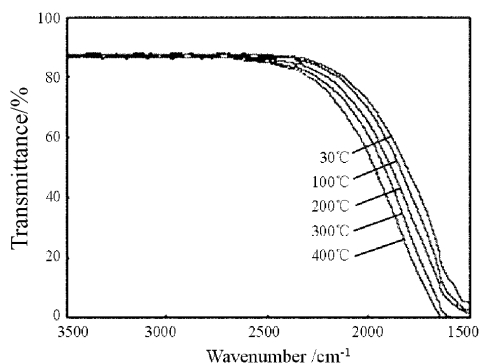


图 3 未镀膜蓝宝石不同温度的红外透射光谱曲线

Fig. 3 Transmittance spectra of uncoated sapphire tested at different temperatures

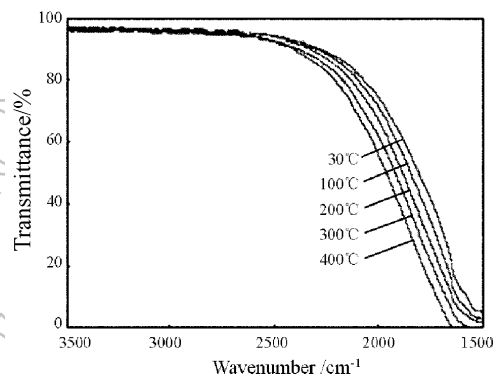


图 4 镀 SiO_2 膜蓝宝石在不同温度的红外透射光谱曲线

Fig. 4 Transmittance spectra of sapphire coated with SiO_2 film tested at different temperatures

而在 $1500\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 的波数范围内, 随着温度的升高, 透过率曲线逐渐向高波数平行偏移, 表现为试样的长波截止限向短波方向移动, 因此在相同的波数处, 试样的高温透过率降低. 比较图 3 和图 4 可以发现, 在 $3\sim 5\mu\text{m}$ 波长范围内, 由于 SiO_2 薄膜的增透作用, 在相同波数处, 相同温度下, 镀膜蓝宝石试样的透过率要明显高于未镀膜蓝宝石试样的透过率.

表 1 为未镀膜及镀膜蓝宝石试样在 $3\sim 5\mu\text{m}$ 波长范围内的平均透过率比较. 由表 1 可知: 随着温度的升高, 未镀膜及镀膜蓝宝石试样在 $3\sim 5\mu\text{m}$ 波段的平均透过率一直保持下降趋势. 室温下未镀膜试样的平均透过率为 85.24%, 400°C 时未镀膜试样较室温下的平均透过率下降了 1.97%, 平均透过率降为 83.27%. 而室温下镀膜试样的平均透过率为 90.59%, 400°C 时镀膜试样较室温下的平均透

率下降了 2.01%, 平均透过率降为 88.58%. 由此可以看出, 在相同的测试温度下, 镀膜蓝宝石试样的平均透过率要明显高于未镀膜蓝宝石试样的平均透过率. 并且随着温度的升高, 镀膜及未镀膜蓝宝石的平均透过率下降幅度基本一致, 薄膜对蓝宝石的增透效果基本上不受温度的影响.

由图 3 中未镀膜蓝宝石的透过率曲线, 可以计

表 1 未镀膜和镀膜蓝宝石试样在 $3\sim 5\mu\text{m}$ 波段的平均透过率 (%)

Table 1 Average transmittance in the wavelength range from 3 to $5\mu\text{m}$ for uncoated sapphire and sapphire coated with SiO_2 film (%)

Sample	400°C	300°C	200°C	100°C	30°C
Uncoated	83.27	83.62	84.16	84.71	85.24
Coated	88.58	89.07	89.53	90.02	90.59

算出蓝宝石衬底的吸收系数. 经计算, 在 $2500\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 的波数范围内, 蓝宝石衬底的吸收系数几乎为零, 此时温度对蓝宝石的吸收系数无影响. 因此, 对应图 3 可以看到, 在 $2500\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 的波数范围内, 随着温度的升高, 其红外透过率的变化幅度不大, 透过率曲线基本保持不变. 而在 $1500\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 的波数范围内, 随温度的升高蓝宝石的吸收不断增大. 在 1800cm^{-1} 波数处, 室温下蓝宝石的吸收系数为 2.6cm^{-1} , 而在 400°C 时蓝宝石的吸收系数可以达到 5.5cm^{-1} . 吸收的增加, 使光在穿过介质时的光能衰减增大, 从而使其在一定波段的透射光减少.

由图 4 中镀膜蓝宝石的透过率曲线, 可以计算出 SiO_2 薄膜的吸收系数. 计算结果表明, 在 1800cm^{-1} 波数处, 室温下薄膜的吸收系数为 0.026cm^{-1} , 400°C 时薄膜的吸收系数为 0.081cm^{-1} . 由此可见, SiO_2 薄膜的吸收系数很小, 并且温度对薄膜吸收系数的影响也较小, 因此 SiO_2 薄膜可视为弱吸收薄膜. 由于温度对 SiO_2 薄膜的结构及吸收系数的影响较小, 主要是影响蓝宝石衬底的吸收系数, 因此随着温度的升高, 镀膜及未镀膜蓝宝石的透过率下降幅度基本一致. 另外, 由于 SiO_2 薄膜对蓝宝石衬底具有很好的增透作用, 随着温度的升高, 镀膜蓝宝石的平均透过率要明显高于未镀膜蓝宝石的平均透过率.

3.3 雨蚀对红外透过性能的影响

图 5 是未镀膜蓝宝石试样雨蚀试验前后在 $3\sim 5\mu\text{m}$ 波段的透过率曲线. 该试样的雨蚀测试时间为 8min. 其中 (a) 是雨蚀试验前的透过率曲线, 在 $3\sim 5\mu\text{m}$ 波段的平均透过率为 85.51%. 曲线 (b) 是

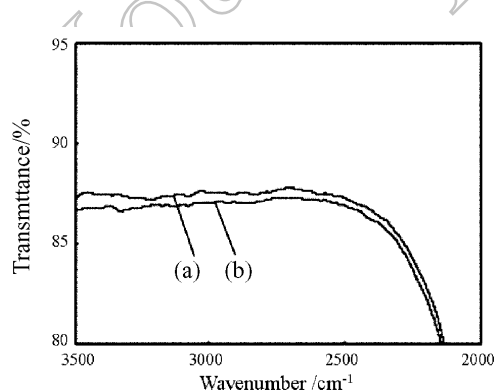


图 5 未镀膜蓝宝石雨蚀试验前 (a) 后 (b) 透过率比较

Fig. 5 Transmittance spectra of uncoated sapphire before (a) and after (b) rain erosion

雨蚀试验后的透过率曲线, 平均透过率为 85.00%, 透过率降低 0.51%. 可见, 雨蚀后蓝宝石的透过率下降量很低, 说明对蓝宝石衬底本身来说, 它具有很好的抗雨蚀作用.

由于基体和膜材之间存在着粘接性, 以及由于热膨胀系数不同造成的热应力等, 有必要研究镀膜后蓝宝石的抗雨蚀性. 图 6 是镀膜蓝宝石雨蚀测试前后的透过率曲线. 该试样的雨蚀测试时间为 8min. 图 6 中曲线 (a) 是镀膜蓝宝石在雨蚀测试前的透过率曲线, 在 $3\sim 5\mu\text{m}$ 波段, 其平均透过率为 90.20%. 曲线 b 是镀膜蓝宝石在雨蚀试验后的透过率曲线, 其平均透过率为 89.22%, 雨蚀测试后平均透过率降低约 0.98%. 通过比较图 5 和 6 可以发现, 经雨蚀测试以后, 镀膜蓝宝石的平均透过率仍要明显高于未镀膜蓝宝石的平均透过率. 这是因为 SiO_2 膜系对蓝宝石衬底起到了较好的增透作用, 并且由于 SiO_2 薄膜与蓝宝石衬底结合的较好, 经雨蚀作用后透过率下降量较小的缘故.

雨蚀测试后, 采用 Olympus PMG3 型光学显微镜观察了试样表面的损伤情况. 发现, 雨蚀后的试样表面只有少量的刻蚀坑, 大部分区域仍是光滑无衬度的, SiO_2 膜与蓝宝石衬底结合的比较牢固. 并且发现, 随雨蚀试验时间的增加, 表面损伤的区域相对增多. 雨蚀损伤主要是由于瑞利波在表面传播, 与表面缺陷相互作用引起的^[10]. 在这里, 镀膜试样表面的刻蚀坑主要是由于 SiO_2 薄膜被刻蚀掉而形成的, 因此 SiO_2 薄膜必须具有良好的硬度、断裂韧性及附着力等力学性能. 这也表明, 在薄膜制备过程中控制好各工艺参数, 从而制备出缺陷少、致密的薄膜对提高抗雨蚀性是很重要的.

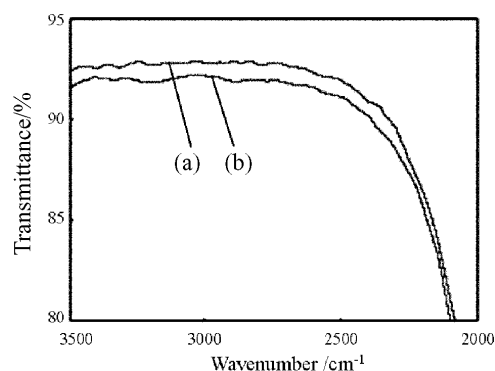


图 6 镀 SiO_2 蓝宝石雨蚀试验前 (a) 后 (b) 透过率比较

Fig. 6 Transmittance spectra of sapphire coated with SiO_2 films before (a) and after (b) rain erosion

4 结论

1. SiO₂ 薄膜对蓝宝石的增透效果比较理想, 镀膜后蓝宝石的红外透过性能大大提高.
2. 在高温下, 镀膜蓝宝石试样的平均透过率要明显高于未镀膜蓝宝石试样的平均透过率, 薄膜对蓝宝石的增透效果基本上不受温度的影响.
3. 雨蚀测试后, 镀膜蓝宝石的透过率损失很小, 镀膜蓝宝石的平均透过率要明显高于未镀膜蓝宝石的平均透过率.

参考文献

- [1] Gurjiyants P A, Starostin M Yu, Kurlov V N, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 1999, **198/199**: 227–231.
- [2] Michael R B, Askinazi J. *Proc. SPIE*, 1997, **3060**: 246–249.
- [3] Harris D C. *Proc. SPIE*, 1999, **3705**: 2–11.
- [4] Tropf W J, Thomas M E, Frazer R K. *Proc. SPIE*, 2003, **5078**: 80–89.
- [5] Field J E, Hand R J, Pickles C J, *et al.* *Proc. SPIE*, 1989, **1191**: 100–111.
- [6] 冯丽萍, 刘正堂 (FENG Li-Ping, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2006, **21 (1)**: 217–222.
- [7] Johnson L F, Moran M B. *Proc. SPIE*, 1999, **3705**: 130–141.
- [8] 王英剑, 王 靖, 宋永香, 等. 中国激光, 2001, **28 (8)**: 765–768.
- [9] Freeland C M. *Proc. SPIE*, 1988, **929**: 79–86.
- [10] Bowden F P, Field J E. *Proc Roy. Soc. Lond.*, 1964, **A282**: 331–352.