

文章编号:1007-2780(2010)03-0339-03

碳化锗双层膜作为增透保护膜的制备及性能

胡超权¹,王笑夷²,陈 红²,郑伟涛^{1*}

(1. 吉林大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012, E-mail: huchaoquan0119@yahoo.com.cn;
2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 光学系统先进制造技术重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘 要: 利用磁控溅射方法在 ZnS 基底上设计并制备了一种 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 双层膜, 研究发现双面镀 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 双层膜后, ZnS 基底在 $8\sim 11.5\ \mu\text{m}$ 远红外波段的平均透过率提高了 9.5%, 硬度提高了近 3 倍, 而且该双层膜还具有良好的热稳定性和耐热冲击能力。研究结果表明, 此 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 双层膜是一种高效的 ZnS 红外窗口增透保护膜。

关 键 词: 碳化锗; ZnS 红外窗口; 增透保护膜

中图分类号: O484.5 **文献标识码:** A

Preparation and Properties for Germanium Carbide Double-Layer Films Used as Antireflection and Protection Coatings

HU Chao-quan¹, WANG Xiao-yi², CHEN Hong², ZHENG Wei-tao^{1*}

(1. School of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China, E-mail: huchaoquan0119@yahoo.com.cn;
2. Key Laboratory of Optical System Advanced Manufacturing Technology, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: Germanium carbide ($\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$) films have numerous attractive properties, such as low stress and light absorption, good adhesion on many infrared substrates such as ZnS and Ge. In particular, their refractive index can be widely varied with composition within the range of $2\sim 4$. These excellent performances make $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ films promising candidates for applications in the field of multilayer antireflection and protection coating of IR window. Up to the present, some optical, electrical, and structural properties have already been reported for $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ films prepared by different deposition techniques. However, as regard the application of the $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ films for antireflection and protection coating of the IR ZnS window, the desired IR transmission performance has not been achieved, though the mechanical properties of ZnS substrates overcoated by these durable $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ coatings have been significantly improved. In this work, an antireflective $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ double-layer coating, deposited on ZnS substrate via magnetron sputtering, has been developed. It is found that this $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ double-layer coating can significantly enhance the infrared transmittance in the interesting band of $8\sim 12\ \mu\text{m}$ and hardness of ZnS substrate, and it exhibits the excellent thermal stability and heat shock resistance. These results suggest that such a double-layer $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ can be used as an effective antireflection and protection coating for ZnS infrared window.

Key words: germanium carbide; ZnS infrared window; antireflection and protection coatings

收稿日期: 2009-11-20; 修订日期: 2010-03-11
基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 50832001); 吉林大学科学前沿与交叉学科创新项目(No. 200903022)
作者简介: 胡超权(1977—), 男, 吉林梅河口人, 博士, 讲师, 主要从事光学和超硬薄膜材料研究。
* 通讯联系人, E-mail: wtzheng@jlu.edu.cn

1 引 言

ZnS 是目前首选的远红外(8~11.5 μm)窗口材料,但受固有光学和力学性质的限制,其表面需要镀制增透保护膜^[1]。碳化锗(Ge_{1-x}C_x)是一种理想的 ZnS 红外窗口增透保护膜材料^[2, 3],它的主要优点在于:(1)红外透明,与 ZnS 结合良好;(2)在红外波段光吸收小,应力小;(3)折射率依 Ge、C 含量的不同可在 2~4 之间大范围变化。目前已有研究者将 Ge_{1-x}C_x 膜用于 ZnS 红外窗口,但仅仅提高了 ZnS 红外窗口的力学性能,增透效果还不够理想^[4, 5]。本文为了提高 ZnS 的红外透过率,在 ZnS 基底上设计并制备了一种新型的 Ge_{1-x}C_x 双层膜,测试表明,镀膜后 ZnS 基底的红外透过率和硬度均大幅度提高。本研究结果可应用于红外探测、成像、制导等领域。

2 实验方法

实验中利用磁控溅射方法^[6-8]制备 Ge_{1-x}C_x 薄膜,基底为多晶热压 ZnS,靶材为高纯度单晶 Ge(111),靶与基底相距 80 mm,放电气体为高纯 CH₄(99.99%)和 Ar(99.99%)。ZnS 基底在实验前进行了抛光、清洗等预处理。磁控溅射系统电源的射频频率为 13.56 MHz,真空室背景真空度为 6×10⁻⁴ Pa。在射频功率为 150 W、基底温度为 200 ℃、溅射压强为 1.0 Pa、CH₄/(Ar+CH₄)流量比为 5%~40%的实验条件下制备 Ge_{1-x}C_x 薄膜样品。XRD 测试表明,所有获得的 Ge_{1-x}C_x 薄膜样品均为非晶。薄膜的厚度由美国 Veeco 公司的 Dektak3 型表面轮廓仪测得;红外透射光谱由美国 Perkin Elmer 公司生产的 Spectrum One B 型 FTIR 光谱仪测得,取值范围为 400~7 500 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹;薄膜样品的折射率根据红外透射谱和膜厚计算获得。

3 结果与讨论

3.1 碳化锗双层膜的设计和制备

为了提高 ZnS 基底在 8~11.5 μm 的红外透过率,依据 ZnS 和 Ge_{1-x}C_x 膜的折射率范围进行了多层增透膜的理论设计。在充分考虑膜系增透效果和制备工艺等问题之后,设计了一个 Ge_{1-x}C_x 双层膜,其中,第一层(内层)是高折射率 Ge_{1-x}C_x 薄膜(Ⅰ),第二层(外层)为低折射率 Ge_{1-x}C_x 薄

膜(Ⅱ)。这个双层膜系的理论红外透射光谱如图 1 所示,可以看到镀膜后 ZnS 基底在 8~11.5 μm 的红外透过率显著提高。

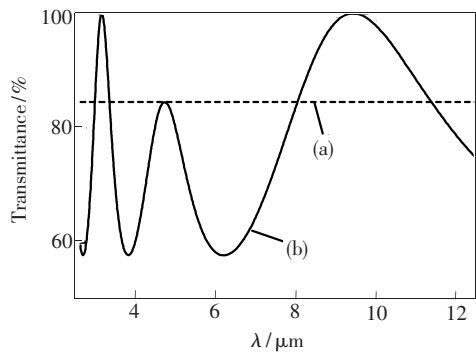


图 1 ZnS 基底在镀膜前(a)和镀膜后(b)的理论红外透射光谱
Fig. 1 Theoretical infrared transmittance spectra for (a) uncoated and (b) coated ZnS

为了验证上述理论设计的正确性,利用磁控溅射在 ZnS 基底上制备了 Ge_{1-x}C_x 双层膜。实验上制备 Ge_{1-x}C_x 双层膜的关键在于控制好每层膜的折射率和厚度。图 2(a)和 2(b)显示了不同 CH₄/(Ar+CH₄)流量比下 Ge_{1-x}C_x 薄膜的折射率和沉积速率。可以看到,Ge_{1-x}C_x 薄膜的折射率和沉积速率强烈依赖于 CH₄/(CH₄+Ar)流量比的变化。随着 CH₄/(Ar+CH₄)流量比从 5% 逐渐增大到 40%,Ge_{1-x}C_x 薄膜的折射率从 3.90 线性减小至 2.58,这归因于此时 Ge_{1-x}C_x 薄膜中 Ge/C 成分比的降低^[5]。通过控制 CH₄/(Ar+CH₄)流量比获得了理论设计中每层膜所需要的折射率(参照图 2(a)),通过调节沉积时间获得了每层膜所需要的厚度(参照图 2(b)),最终在 ZnS

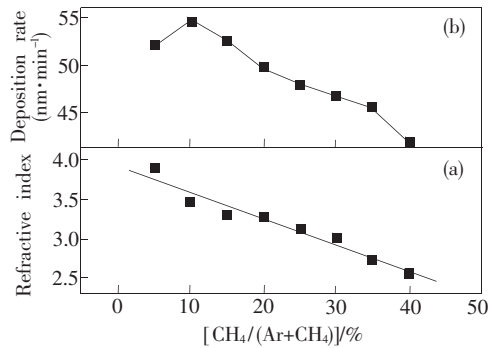


图 2 不同 CH₄/(Ar+CH₄)流量比下 Ge_{1-x}C_x 薄膜的折射率(a)和沉积速率(b)
Fig. 2 Refractive index (a) and deposition rate (b) for Ge_{1-x}C_x films as a function of the gas flow ratio of CH₄/(Ar+CH₄)

基底上成功制备了这个 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 双层膜。

3.2 碳化锗双层膜的性能

图 3(a)和(b)是 ZnS 基底双面镀 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 双层膜前后的实验透射率曲线,从图中可以看到,ZnS 基底镀膜后的实验透射光谱曲线形状与图 1 所示的理论透射光谱曲线形状很好地吻合,8~11.5 μm 的平均透射率提高了 9.5%,最高增透值已达 19.3%。此外,还对这些样品进行了维氏显微硬度测试,结果发现未镀膜 ZnS 基底的硬度为 338 kgf/mm²,而镀膜后的硬度为 1 277 kgf/mm²,增加了近 3 倍。这些结果表明此 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 双层膜不但能显著提高 ZnS 衬底的红外透光性能,而且对 ZnS 衬底本身能起到很好的保护作用。

为了评估这个 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 双层膜的热稳定性,

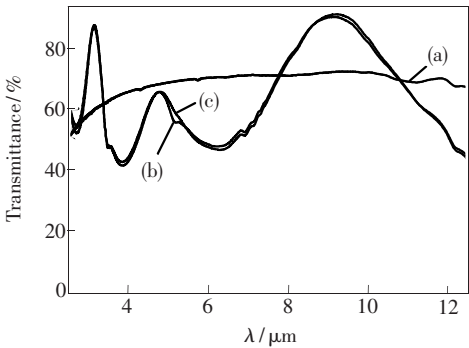


图 3 ZnS 基底在镀膜前(a)、镀膜后(b)以及再经过 700 °C 退火后(c)的实验红外透射光谱。

Fig. 3 Measured infrared transmittance spectra for (a) uncoated ZnS, (b) as-deposited coated ZnS, (c) coated ZnS annealed at 700 °C.

对此样品进行了温度为 300~700 °C 的真空退火,退火时间为 1 h。样品退火前后的红外透射谱如图 3(b)和(c)所示,可以看到,700 °C 的真空退火没有显著改变样品在 8~11.5 μm 的红外透射率,表明了此 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 双层膜具有良好的热稳定性。值得注意的是经过 700 °C 的真空退火,样品在 5.3 μm 和 3.4 μm 附近的透射率略有增加,这是因为高温导致了膜中 Ge—H 和 C—H 键的分解^[5]。

为了评估这个 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 双层膜的耐热冲击能力,对此样品进行了耐热冲击测试。以箱式炉作为恒温热源,将其温度控制在 200 °C,将样品放入炉中,保温 20 min 后,取出样品迅速放入室温 (18.5 °C) 的水中,如此反复 10 次。热冲击实验后,未发现 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 膜与 ZnS 基底脱离或膜爆裂的现象,这说明 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 膜与 ZnS 基底的结合很好,热膨胀系数接近。

4 结 论

利用磁控溅射方法在 ZnS 基底上设计并制备了一种碳化锗($\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$)双层膜,由低折射率的外层 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 和高折射率的内层 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 组成。测试结果显示双面镀此双层膜后,ZnS 基底在 8~11.5 μm 的平均透过率提高了 9.5%,硬度提高了近 3 倍,而且该双层膜还具有良好的热稳定性和耐热冲击能力。这些结果一致表明此 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 双层膜可以作为一种高效的 ZnS 红外窗口增透保护膜。

参 考 文 献:

[1] Mackowski J M, Cimma B, Pignard R, *et al.* Rain erosion behavior of germanium carbide films grown on ZnS substrates [J]. *Proc. SPIE*, 1992, 1760:201-209.
[2] Kelly C J, Orr J S, Gordon H, *et al.* Application of germanium carbide in durable multilayer IR coatings [J]. *Proc. SPIE*, 1990, 1275: 122-134.
[3] Sah R E, Wild C, Koidl P, *et al.* Amorphous hydrogenated carbon-germanium films for hard multiplayer IR optical coatings [J]. *Proc. SPIE*, 1990, 1275: 59-65.
[4] Mackowski J M, Cimma B. Optical and mechanical behavior of GeC and BP antireflection coating under rain erosion tests [J]. *Proc. SPIE*, 1994, 2286:552-560.
[5] Martin P W, Johnston J W, Bennett W D. Properties of reactively-deposited SiC and GeC alloys [J]. *Proc. SPIE*, 1990, 1323:291-298.