

氯化钠晶体保护膜

张宝仁 吴礼明

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

用实验表明在 NaCl 表面上真空蒸涂的 F46 或 202 等保护膜,除能防潮外,并能承受 $750\text{W}/\text{cm}^2$ 的 CO_2 激光的连续作用。

一、前 言

NaCl 晶体是一种比较理想的红外窗口材料,但在一般条件下容易潮解,这在实际应用中带来很大麻烦。为克服这一缺点,常在表面镀防潮膜加以保护。用于红外激光的 NaCl 晶体保护膜,不但要求具有一定的防潮能力,而且要求具有一定的抗激光损伤强度。通常用作保护膜的材料,有无机物和有机物,通常成膜方法主要有喷涂法和真空淀积法两种。

真空淀积的无机物保护膜(如 As_2S_3 膜),一般具有较高的抗激光损伤强度,但是真空淀积的膜层有多孔性,所以防潮性较差^[1]。有机薄膜比无机薄膜的致密性好得多,从而其防潮性也较好。我们采用喷涂法和真空淀积法制备了聚全氟乙丙烯(F46),甲基有机硅树脂(S731),甲基含氢硅油(203),乙基含氢硅油(202)等聚合膜。实验证明,这些保护膜,不仅防潮性能好,而且抗激光损伤强度高,满足了某些激光器件的要求。

二、制 备

1. 喷涂法

实验装置如图 1 所示,喷花枪选用 2B-1 型,喷口直径为 0.1 mm,铜网为 150 目,工作压力为 3~4 大气压。

(1) S731 膜 将精选的 NaCl 基片放在喷涂垫圈上,先喷涂其上表面和侧面,膜厚约 10μ ,成膜后,经过 100°C 、2 小时的热处理,使薄膜固化。然后按上述方法喷涂另一表面。

(2) 203 或 202 膜 其制备工艺与制备 S731 膜相同,区别在于它们成膜后的热处理温度较高,分别为 250°C 和 200°C 。

2. 真空淀积法

淀积是在高真空镀膜机中进行,用外面绕以钨丝(加热用)的石英坩埚或硬质玻璃坩埚做为蒸发源。淀积时的真空度为 10^{-5} 托量级,基片温度保持在 80°C 左右。如欲获得性能良好的保护膜,则基片需要精细抛光,不得有明显的道痕或缺陷。同时为了防止潮解,导致表面发雾现象,故在基片装入镀膜机时,环境温度应低于 60%。

(1) F46 膜 把待镀的 NaCl 基片放入镀膜室, 面包干状的 F46 料装入坩埚, 然后将镀膜室抽真空, 并加热基片。待镀膜室的真空度达到高真空时, 预熔材料。由于材料受热放气厉害, 使真空度大为下降, 因此材料加热必须缓慢, 以保持一定的真空度。当材料升温至熔点后, 开始软化、发泡(直到蒸发也不再放气), 这时应停止升温, 以防止材料过热分解。接着, 打开挡板使材料淀积于基片上, 淀积 2 小时, 膜层厚约 1000\AA , 折射率 $n_{0.328\mu\text{m}}=1.39$ 。再按上述方法, 镀好基片另一表面的保护膜。把它从镀膜室取出, 放到烘箱中进行烘烤, 对其进行 250°C 、恒温 2 小时的固化热处理。

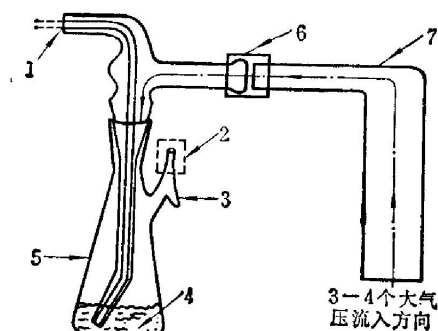


图 1 喷涂装置示意图

1—喷嘴; 2—铜网; 3—挂钩; 4—涂料;
5—涂料容器; 6—接套; 7—喷花枪方框图

Fig. 1 Diagram of the coating apparatus

1—spray nozzle; 2—copper screen;
3—hook; 4—coating material;
5—container; 6—joint sleeve;
7—spray gun

(2) 203 膜 镀制工艺与 F46 相似, 但 203 膜为液体, 加热时, 不仅会放出大量气体, 而且升温太快还会喷溅, 故升温应更加缓慢。当液面有微微沸腾时, 即可打开挡板进行淀积, 2 小时后, 便可在基片上获得膜厚约 1000\AA , 折射率 $n_{0.328\mu\text{m}}=1.38$ 的 203 膜。当两面均镀好后, 对其进行, 对其进行 250°C 、恒温 2 小时的固化热处理。

镀制 202 膜与 203 膜相同, 但固化温度只有 200°C 。

为了保证 NaCl 晶体保护膜的防潮效果, 未镀膜的侧面也必须镀保护膜, 即所谓“封边”, 侧面保护膜可用喷涂法进行, 材料可以用 S731、203 或 202 等有机膜。

三、实验结果

表 1 给出几种 NaCl 晶体保护膜的防潮能力。可以看出: 聚合膜的防潮性比无机膜好。在温度 $\approx 30^\circ\text{C}$ 、相对湿度不超过 85% 的条件下能长时间使用。真空淀积的 F46 聚合膜, 憎水角达 130° , 而防潮性却比喷涂的聚合膜差。因为, 如果真空淀积的有机膜镀得太厚其附着力将会变差, 因此其防潮性能得不到充分发挥。喷涂的有机膜, 尽管憎水角不大, 但其厚度可以达到 10μ 以上, 故保护效果显著提高了。

表 1 膜层的憎水角和防潮能力(室温 $27\sim 30^\circ\text{C}$)

Table 1 Hydrophobic angle and moisture proof of the coating ($27\sim 30^\circ\text{C}$)

样 品	憎 水 角	在 100% 湿度下经受的时间	在 85% 湿度下经受的时间
F46 膜	130°	~2 小时	~4 天
203 膜	98°	~1 小时	~2 天
202 膜	99°	~1 小时	~2 天
As_2S_3 膜	90°	~半小时	~1 天
Ge 膜	90°	~半小时	~1 天
喷涂的 S731 膜	100°	~6 小时	>4 天

表 2 给出几种防潮膜的抗激光损伤强度。可以看出: Ge 膜和 S731 膜承受损伤功率较

表 2 膜层抗 CO₂ 激光损伤的能力Table 2 Damage resistance of the coatings to CO₂ laser exposition

样 品	2×10 ⁷ W/cm ² 100 ns 脉冲激光		750 W/cm ² 连续激光	
	照 射 次 数	结 果	照 射 时 间	结 果
F46 膜	5	好	1 分钟	好
203 膜	5	好	1 分钟	好
202 膜	5	好	1 分钟	好
As ₂ S ₃ 膜	5	好	1 分钟	好
Ge 膜	5	好	2 秒	坏
喷涂的 S731 膜	5	好	1 秒	坏

低, As₂S₃ 膜和 F46 聚合膜等的抗激光损伤强度都较高。后者不仅能经受脉宽为 100 ns, 功率密度为 2×10⁷ W/cm² 的脉冲激光的作用, 且能承受 750 W/cm² 的连续激光的作用。

由图 2 所示具有保护膜 NaCl 晶体的光谱透过率曲线表明: 真空淀积法获得的 F46、203、202 等聚合膜样品, 除了在 7.9 μ 和 9.4 μ 处存在吸收峰外, 其余区域并不影响 NaCl 晶体的透过特性。厚度为 1000 Å, 折射率较 NaCl 低 0.14 的聚合膜光吸收并不明显, 而且在可见光区域对 NaCl 起增透作用^[2]。喷涂厚度为 30 μ 的 S731 膜, 在波长 8 μ 之后有明显吸收, 从而限制了它的应用。

表 3 给出 NaCl 样品有、无“封边”的二种情况对防潮性能的影响。可以看出采取“封边”措施的样品防潮性能明显提高, 使用寿命显著延长。我们的实验表明, 采用 S731 膜“封边”较好。

NaCl 保护膜的热处理, 可以改变其防潮性能。主要原因是烘烤温度对 NaCl 基片结构产生影响。如图 3、4 所示, NaCl 晶体在光学冷加工后常为多晶态, 经过 360°C~400°C, 恒温 4 小时的热处理, 可使之恢复为单晶态, 并且防潮能力提高约 10%。

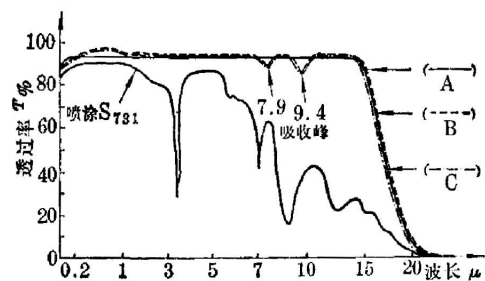


图 2 在 NaCl 基片上镀保护膜的光谱曲线
A—NaCl 基片; B—镀 202 或 203 膜的 NaCl;
C—镀 F46 膜的 NaCl

Fig. 2 Transmission curves of NaCl with the protective coating

A—NaCl flat; B—Coating 202 or 203 layer on NaCl sample; C—Coating F46 layer on NaCl sample

注: 表 1、2 和图 2 的 F46 膜, 202 或 203 膜厚度 $d=0.1\mu$, As₂S₃ 膜厚 $d=2\mu$, Ge 膜厚 $d=0.5\mu$, S731 膜厚 $d=30\mu$ 。

表 3 “封边”对膜层防潮性的改善情况

Table 3 Moisture proof of the coatings improved by “edge sealing”

两面已镀聚合膜的氯化钠	-85% 湿度下的大气环境	
	暴露时间	结 果
未“封边”	4 小时	膜层与基片之间有一层水
已“封边”	一周*	无 变 化

* 一周后中断试验。

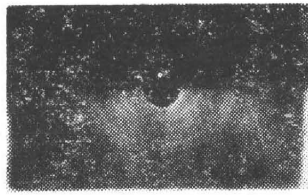


图 3 未烘烤的 NaCl 片多晶态的反射电子衍射图
Fig. 3 Reflective electron diffraction pattern of unbaked polycrystalline NaCl flat

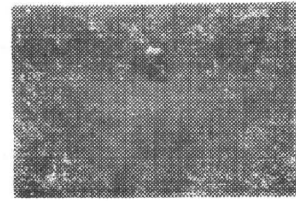


图 4 烘烤后的 NaCl 片单晶态的反射电子衍射图
Fig. 4 Reflective electron diffraction pattern of baked monocrystalline NaCl flat

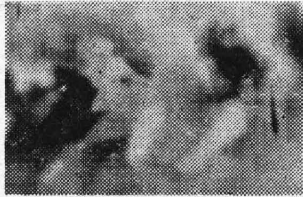


图 5 140×CW 激光对 NaCl 样品上聚合膜破坏情况显微照片
Fig. 5 Microscopic photo of damaged polymer layer on NaCl sample

图 5 给出有机聚合膜的 NaCl 样品, 在 CO_2 激光作用下保护膜损伤现象。可以看出, 热效应是破坏膜层的主要因素。由于 NaCl 本身光吸收小, 这就表明, 样品承受激光损伤的程度主要取决于聚合膜的光吸收程度^[3]。

综上所述, 我们认为聚合膜防潮性能好坏主要取决于膜层材料本身的特性。

以 F46 膜与 203 膜为例, 前者比重大, 致密性较好。且无亲水因子, 故它的防潮性好。因此, 只要选用无亲水因子且致密性好的高聚合物作为防潮膜料, 就有可能取得良好的效果。

此外, 膜层的制备工艺、成膜后的热处理以及基片表面的状态都对薄膜的防潮性有很大影响^[4]。

参 考 文 献

- [1] R. H. Hopkins *et al.*; *Appl. Opt.*, 1975, **14**, No. 11 (Nov), 2631.
- [2] J. R. Hollahan *et al.*; *Appl. Opt.*, 1974, **13**, No. 8 (Aug), 1844.
- [3] 张宝仁;《激光》, 1980, **7**, No. 11 (Nov), 48.
- [4] B. E. Neaman;《*Proc. SPIE: Opt. Coatings II*》, 1978, **140**, 62.

The protective coatings on sodium chloride crystals

ZHANG BAOREN AND WU LIMING

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 2 April 1981)

Abstract

It has been shown experimentally that the protective coatings of "F46" or "202" etc deposited on the surface of sodium chloride crystals by vacuum evaporation can endure continuous expansion of CO_2 laser at 750 W/cm^2 , in addition to its merit of moisture proof effect.