

# 金刚石近红外增透滤光保护窗口的 制备及应用\*

应萱同 沈元华 徐新民

(复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

**摘 要** 报道金刚石近红外增透滤光保护窗口的研制及其在工业中的应用。采用热灯丝化学气相沉积方法成功地制备出金刚石近红外增透滤光保护窗口, 其工作波长为  $1.3 \sim 1.8 \mu\text{m}$ , 具有良好的光学透过性和优良的物理化学性质。该窗口已在上海宝钢获得成功应用。

**关键词** 金刚石, 近红外, 薄膜, 窗口。

化学气相沉积(CVD)金刚石薄膜是近年来获得广泛重视和迅速发展的新材料。由于它集许多优良特点于一身, 在科学技术各个领域具有巨大的实际和潜在应用价值。它的禁带宽度为  $5.4 \text{ eV}$ , 因而从紫外到远红外均具有极好的光学透过性, 且具有极高的硬度和化学稳定性, 是制备红外光学保护膜和增透膜的理想材料。近年来的研究揭示: 金刚石薄膜研究在红外光学、X 光光学、热学和硬质工具领域已经获得实质性的突破, 并开始获得实际应用<sup>[1-5]</sup>。

## 1 金刚石薄膜的实验室制备

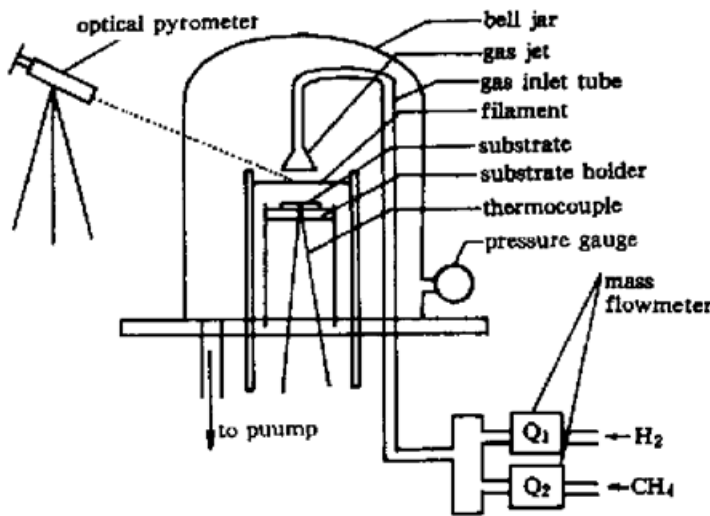


Fig. 1 Schematic diagram of hot filament chemical vapor deposition system

金刚石薄膜的热灯丝化学气相沉积系统如图 1 所示。在制备过程中, 采用二步法高密度成核优化生长工艺, 即在制备的初始  $2 \sim 10 \text{ min}$ , 保持高浓度的甲烷反应气氛 ( $2\% \sim 5\%$ ), 以保证  $10^9 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$  金刚石薄膜的成核密度, 此后, 将甲烷浓度降低至正常值。应用多光束干涉膜厚监控工艺, 严格控制金刚石薄膜的厚度, 制备出高质量低吸收具有光学镜面级表面的金刚石多晶薄膜<sup>[6]</sup>。

实践证明, 上述工艺稳定可靠, 成膜

\* 国家科委 863 高科技项目。

收稿日期: 1998-10-13; 收到修改稿日期: 1999-04-12

重复性好, 已为上海宝钢小批量生产 DIFW-1 型金刚石近红外增透滤光保护窗口, 并应用于工业生产, 获得了较好的经济效益。表 1 列出了制备过程中各工艺参数的最佳范围。

Table 1. The typical deposition parameters for diamond thin film

gas mixture	methane	nucleation period	2~ 5%
	hydrogen	growing period	0.5~ 2%
			remainder
flow rate			50~ 200 cm <sup>3</sup> /min
deposition pressure			1~ 10 kPa
temperature of filament			1900~ 2200°C
temperature of substrate			750~ 900°C
growing rate			0.1~ 1.0 μm/h

## 2 金刚石薄膜的表征

### 2.1 拉曼光谱

图 2 是样品 R0302 的拉曼光谱, 由复旦大学应用表面物理国家重点实验室测试。测试仪器型号为 JOBIN-YVON U100。图 2 中在 1332 cm<sup>-1</sup> 处有一尖锐的金刚石特征峰, 未发现明显的石墨和无定性碳峰, 说明该样品的金刚石纯度很高。

### 2.2 X 光衍射谱

样品 D-2 的 X 光衍射谱由复旦大学分析测试中心测试。测试仪器为 D/max- $\tau$ B X 光衍射仪。表 2 分别给出天然金刚石、美国国家标准局(NBS)制备的金刚石薄膜的 X 光衍射的测试数据、我们实验室样品的测试数据与之相比, 符合良好。

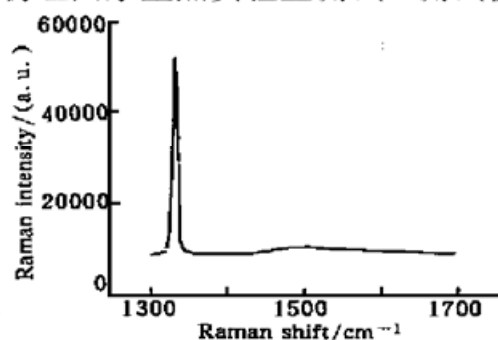


Fig. 2 The Raman shift spectrum of diamond film

Table 2. Diamond lattice spacings /nm

<i>hkl</i>	natural diamond	NBS diamond film	sample D-2
111	0.2060	0.20606	0.2058
220	0.1261	0.12620	0.1259
311	0.10754	0.10760	0.1076
400	0.08916	0.08921	0.0891

### 2.3 表面形貌

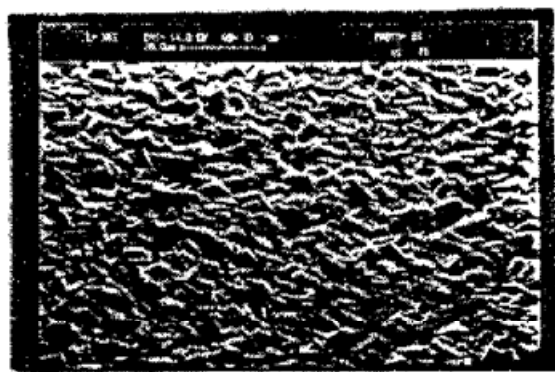


Fig. 3 SEM picture of diamond film surface

图 3 为样品 D-1 的扫描电子显微镜(SEM) 表面形貌照片, 由复旦大学国家微分析中心测试, 测试仪器型号为 HITACHI S-20。由图可见样品为排列致密的多晶金刚石薄膜, 晶面取向以 100 为主, 微晶颗粒大小均匀, 约为 5 μm 左右。

样品 D-11 的  $\alpha$ -Step 表面轮廓测试由复旦大学国家微分析中心测试, 测试仪器为 Alpha-Step Tencer Instrument, 测试结果表明, 样品的表面平均粗糙度为 9.5 nm。

综合以上各种测试结果,证明在我们实验室制备的金刚石薄膜样品为高质量多晶金刚石薄膜,表面为光学镜面级,粗糙度约为 10 nm。在近红外、红外波段具有低吸收、高透明的光学特性。

### 3 金刚石近红外增透滤光保护窗口

#### 3.1 金刚石近红外增透滤光保护窗口工作原理<sup>[7, 8]</sup>

金刚石近红外增透滤光保护窗口的结构如图 4 所示。在红外光学材料硅基板上镀上光学厚度  $n_1d = \lambda_0/4$  的金刚石薄膜,  $n_1$  为金刚石薄膜的光学折射率,  $d$  为金刚石薄膜的几何厚度,

$\lambda_0 = 1.5 \mu\text{m}$  为增透中心波长。其增透原理如下:

当入射波波长远远大于薄膜表面平均粗糙度

$\sigma$  时,薄膜的振幅反射率与振幅透过率可用下列经验公式<sup>[9]</sup>表示:

$$r'_{01} = r_{01} \exp[-2(s/\lambda)^2 n_0^2], \quad (1)$$

$$r'_{10} = r_{10} \exp[-2(s/\lambda)^2 n_1^2], \quad (2)$$

$$t'_{01} = t_{01} \exp[-(s/\lambda)^2 (n_1 - n_0)^2/2], \quad (3)$$

$$t'_{10} = t_{10} \exp[-(s/\lambda)^2 (n_0 - n_1)^2/2], \quad (4)$$

式中  $s = 2\pi\sigma$ ,  $r_{ij}$ 、 $t_{ij}$  为光从  $i$  介质入射到  $j$  介质中在光滑界面的振幅反射率和振幅透过率,  $r'_{ij}$ 、 $t'_{ij}$  为光在相应的粗糙界面的振幅反射率和振幅透过率。当光通过厚度为波长量级的金刚石薄膜时由于光线在薄膜上下表面多次反射、振幅叠加干涉的结果,通过薄膜进入硅基板的光强透射率函数为<sup>[7, 8]</sup>:

$$T(\lambda) = \frac{T'_{01} T_{12} A}{1 + R_{12} R'_{10} A^2 + 2 \sqrt{R_{12} R'_{10} A} \cos \phi}, \quad (5)$$

式中  $A = \exp(-\alpha d)$ ,  $\alpha$  为金刚石薄膜的吸收系数,

$$R_{ij} = R_{ji} = |r_{ij}|^2 = |(n_i - n_j)/(n_i + n_j)|^2, \quad T_{ij} = 1 - R_{ij} = t_{ij} t_{ji},$$

$$R'_{ij} = |r'_{ij}|^2, \quad T'_{ij} = t'_{ij} t'_{ji},$$

在光学厚度为  $n_1d$  的薄膜内,互相干涉的相邻两光线间的相位差  $\phi$  为

$$\phi = 4\pi n_1 d / \lambda. \quad (6)$$

由(5)式可知,当  $n_0 < n_1 < n_2$  且薄膜的光学厚度  $nd = (2m + 1)\lambda_0/4$  时,  $m$  为自然数,  $T$  在增透中心波长  $\lambda_0$  处达到极大值,如折射率匹配,即  $n_1^2 = n_0 n_2$ , 则  $T = 1$ , 这表明光线可无反射地完全透过金刚石薄膜及金刚石薄膜-硅基板界面,进入硅基板,从而得到明显增透效果。

由于金刚石薄膜的光学折射率  $n_1 = 2.0 \sim 2.4$ , 与硅基板的折射率比较匹配,在镀膜时精密控制金刚石薄膜的光学厚度,使  $n_1d = (2m + 1)\lambda_0/4$ , 所镀的金刚石薄膜就能起到很好的增透滤光效果。

当波长短于  $1.1 \mu\text{m}$  时,硅基板使窗口完全不透明,从而阻挡了波长短于  $1.1 \mu\text{m}$  的近红外和可见光线。

当波长长于  $1.8 \mu\text{m}$  时,红外探测器的响应曲线使探测灵敏度大大下降。

在实际设计中,为进一步提高窗口中心波长的透过率,在硅基板反面还镀了一层氧化硅增透膜,以减少光在硅基板后表面的反射率,原理同上。

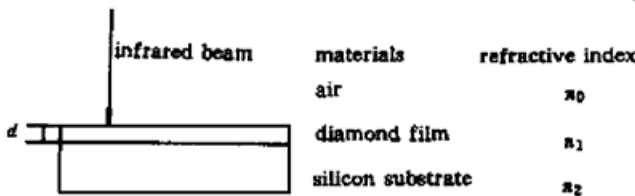


Fig. 4 Schematic diagram of a diamond antireflective filter window

### 3.2 金刚石近红外增透滤光保护窗口 DIFW-1 主要性能指标

红外透光范围: 大于  $1.1 \mu\text{m}$ ; 工作波段:  $1.3 \sim 1.8 \mu\text{m}$ , 增透中心波长  $\lambda_0$  为  $1.5 \mu\text{m}$ , 透过率高于 65%。从小批量生产的金刚石薄膜窗口中随机取出样品, 进行下述环境试验。耐温试验:  $350^\circ\text{C}$ (大气), 15 小时; 耐腐蚀试验:  $\text{HNO}_3/\text{HF}(1:3)$ , 15 小时; 耐湿试验: 压力  $17.7 \text{ N/cm}^2$ , 湿度: 100%, 温度  $125^\circ\text{C}$ , 15 小时。试验证明: 所有的样品均通过试验, 经高温(温度上限实际可达  $900^\circ\text{C}$ )、强酸、高压、高湿试验后, 样品均完好无损, 无脱落现象, 理化指标无改变。

## 4 金刚石近红外增透滤光保护窗口在工业中的应用

金刚石近红外增透滤光保护窗口 DIFW-1(以下简称金刚石窗口)是为宝钢钢管生产线的炽热钢管定位红外探测设计研制的。长期试验证明, 安装上金刚石窗口的红外探测器接收钢管信号灵敏可靠, 信噪比大大提高。以穿孔机后台三辊定心工区为例, 未用金刚石窗口接收的信号后沿中存在强烈的干扰信号, 如图 5(a), 使用金刚石窗口接收的信号后沿中的干扰信号被大大地抑制, 如图 5(b) 所示信号后沿由 3.75 s 缩短至 0.5 s 以下。在热区连续轧制流程中每根钢管可节约轧制时间 0.9 s; 由于信号干扰被抑制, 消除了机械误动作, 有效地降低了产品的废品率和停工率; 另外由于金刚石窗口的高硬度、抗腐蚀及耐高温性能, 保护了红外探测器, 可延长其寿命, 节约备件费用。

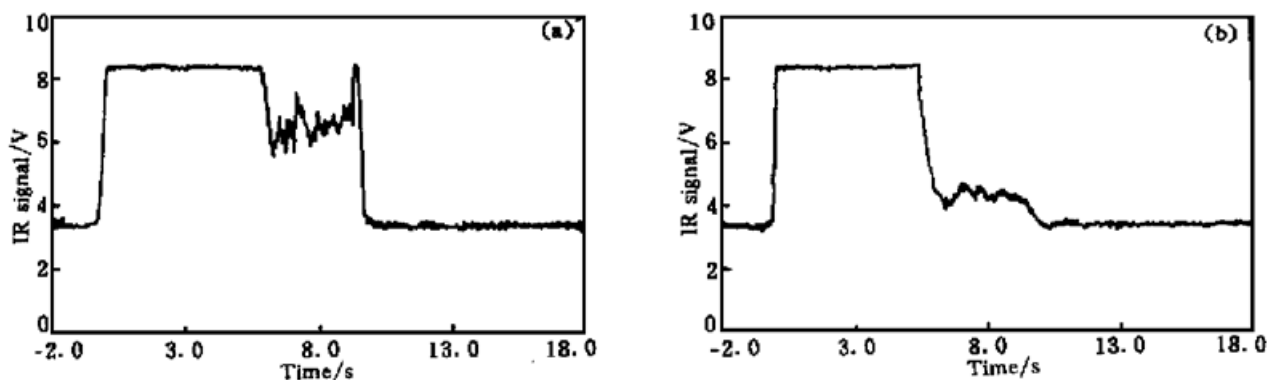


Fig. 5 The near-infrared signal detected without the diamond windows (a) and with the diamond windows (model DIFW-1) (b)

**结 论** 本文报道了金刚石近红外增透滤光保护窗口的研制及其在工业中的应用。采用热灯丝化学气相沉积方法、二步法高密度成核优化生长工艺、多光束干涉薄膜厚度监控工艺成功地制备出金刚石近红外增透滤光保护窗口。该窗口已在上海宝钢获得成功应用。

本研究成果可广泛用作于恶劣环境下的红外探测器的增透滤光保护窗口, 适用于航天、航空、军工、冶金、化工等国民经济各领域, 具有良好的应用前景和市场潜力, 深入的研究工作正在进行。

### 参 考 文 献

- [1] Angus J C, Buck F A, Sunkara M *et al.*. Diamond growth at low pressures. *Materials Research Society Bulletin*, 1989, 14(10): 38~47

- [2] Yabrough W A, Rosen N D, Pilione L J *et al.*. CVD diamond as an IR and optical materials. *Proc. SPIE*, 1989, **1146** : 2~ 11
- [3] Seal M. The current status of CVD diamond applications and prospects for the future, Applications of diamond films and relative materials: Third International Conference. *National Institute of Standards and Technology Special Publication*, 1995, **885** : 3~ 10
- [4] Feldman A, Frederikse H P R, Ying X T. Thermal wave measurements of the thermal properties of CVD diamond. *Proc. SPIE*, 1989, **1146** : 78~ 84
- [5] Peters M G, Knowles J L, Breen M *et al.*. Extra-thin diamond films for X-ray window applications. *Proc. SPIE*, 1989, **1146** : 217~ 224
- [6] Ying Xuantong, Shen Yuanhua, Xue Hang *et al.*. Determination of optical constant of diamond thin films. *Proc. SPIE*, 1992, **1759** : 218~ 223
- [7] Ying Xuantong, Feldman A, Farabaugh E N. Fitting of transmission data for determining the optical constants and thickness of optical films. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**(4) : 2056~ 2059
- [8] 宋 强, 邢中菁, 沈元华等. 类金刚石薄膜红外光学常数的计算机拟合. *光学学报*, 1995, **15**(8) : 1140~ 1143
- [9] Gatasman A J, Giles R H, Waldman J. Optical properties of polycrystalline diamond films in the farinfrared. *Proc. SPIE*, 1990, **1325** : 170~ 177

## A Diamond Near Infrared Antireflective Filter Window and Its Application

Ying Xuantong      Shen Yuanhua      Xu Xinmin

(State Key Laboratory for Material Modification by Laser, Ion and Electron Beams,  
Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 13 October 1998; revised 12 April 1999)

**Abstract** The fabrication of a diamond near infrared antireflective filter window and its application in industry are discussed. Using hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) method, a diamond near infrared antireflective filter window (model DIFW-1, working wavelength was 1.3~ 1.8  $\mu\text{m}$ ) was successfully fabricated. The detector with the diamond window DIFW-1 has been successfully used in on-line monitoring at Shanghai Baosteel Works. It is sensitive and reliable, and working very well in the high temperature corrosive environment.

**Key words** diamond, near infrared, thin film, window.