

# 红外可见兼容隐身薄膜的制备与性能

郝雷 刁训刚 顾宝霞 王天民

(北京航空航天大学,北京 100083)

**文 摘** 采用多弧离子镀制备了多彩 Al/TNO (掺氮  $\text{TiO}_2$ ) 薄膜,利用 SEM 观察了薄膜的表面、断面形貌,并测量了其膜厚。采用 XRD 研究了薄膜的相结构。利用紫外-可见分光光度计研究了 TNO 膜的可见光谱特性,用红外比辐射率测量仪测量了样品的红外发射率。结果表明:在不改变 Al 箔在 8~14  $\mu\text{m}$  波段低红外发射率的情况下,实现了其物理着色。所得薄膜为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  结构,薄膜表面平整、致密,结合力较好。TiNO 薄膜呈明显柱状生长,薄膜试样表面未出现明显缺陷,薄膜表面致密,柱状颗粒生长完好。TNO 薄膜的沉积速率达 120 nm/m in。

**关键词** 低红外发射率,多弧离子镀,二氧化钛,氮掺杂,光学性能

## Preparation and Properties of Infrared and Visible Multi-Functional Camouflage Films

Hao Lei Diao Xungang Gu Baoxia Wang Tianmin

(Beihang University, Beijing 100083)

**Abstract** The surface of Al/TNO (Nitrogen doping  $\text{TiO}_2$ ) film was prepared by Multi-arc plasma deposition technique. The surface morphology, the section morphology and the thickness of the films were observed by scanning electron microscopy (SEM). The structure of the film was analysed by X-ray diffraction (XRD). The visible spectrum was studied by use of UV-visible spectrophotometer. The samples' infrared emissivity was measured by the infrared emissivity measuring instrument. The results showed that: under the condition of unchanged infrared emissivity of Al foil in the band of 8 - 14  $\mu\text{m}$  physical coloring of the film was obtained. The film has anatase  $\text{TiO}_2$  structure. The surface of the film is plane, dense and with a good bonding. TNO film showed columnar growth, no apparent shortcomings on the surface of the sample film, dense membrane surface, and intact cylindrical particle growth. The measurement of the film thickness shows TNO films' deposition rate is 120 nm/m in.

**Key words** Low infrared emissivity, Multi-Arc ion plating,  $\text{TiO}_2$ , Nitrogen doping, Optical performance

### 1 引言

隐身材料是隐身技术的关键,是隐身武器不可缺少的物质基础,世界各发达国家都予以重点研究和开发<sup>[1~6]</sup>。红外隐身要求降低目标的红外辐射强度,主要通过降温、红外遮挡、使用低红外发射率薄膜或涂层来实现;而可见光隐身要求隐身对象的光谱反射和散射特征与背景相一致,主要通过迷彩涂料来实现,最新的发展是智能化的变色龙薄膜的使用。Al箔具有很低的红外发射率,并且已应用于工业化生产,如何在现有工艺的基础上进行表面改性处理,满足尖端

产品的需求。氮化钛薄膜以其极高的熔点和硬度、良好的耐腐性以及完美的黄金色泽,得到了广泛应用。 $\text{TiO}_2$ 薄膜具有优良的光学性质,广泛应用于光催化-光降解、太阳电池、减反射膜和防雾-防露薄膜等领域。1986年,Shinri Sato等<sup>[7]</sup>发现,通过煅烧在 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 或 $\text{NH}_4\text{OH}$ 中钛的氢氧化物,将氮引入到 $\text{TiO}_2$ 中,使 $\text{TiO}_2$ 具有可见光活性。2001年Asahi<sup>[8]</sup>在Science上报道了氮替换了少量晶格氧可使 $\text{TiO}_2$ 具有可见光活性,这样的可见光活性是不以损失紫外光激发效率而可独立存在的。Irie<sup>[9]</sup>、Clemens Burda<sup>[10]</sup>等通

收稿日期:2007-10-17;修回日期:2007-12-10

基金项目:国家自然科学基金(50471004)

作者简介:郝雷,1980年出生,博士研究生,主要从事薄膜材料的研究工作。E-mail: haolei863@163.com

过将  $\text{TiO}_2$  粒子在氩气中或与胺盐混合加热的方法, Sano<sup>[11]</sup> 加热含  $\text{Ti-N}$  有机前驱体, Yin 等<sup>[12-13]</sup> 利用机械化学法制备掺氮  $\text{TiO}_2$ , 证明氮掺杂是  $\text{TiO}_2$  产生可见光响应的一种有效途径。

本文利用多弧离子镀制备了 Al/TNO 薄膜, 有效扩展了  $\text{TiO}_2$  薄膜的光吸收范围, 获得了色彩丰富的低红外发射率 Al/TNO 薄膜。

## 2 实验

### 2.1 设备

所用多弧离子镀膜装置是在北京天瑞星公司生产的 TX-1000 型多靶复合镀膜机。

### 2.2 材料制备

薄膜的附着力反映了薄膜与基材表面的结合情况, 要把薄膜与基材表面的界面完全解析清楚, 非常困难。为了提高 TNO 薄膜与 Al 箔的结合力, 采取了如下措施: (1) 置入真空室前衬底材料分别在洗涤剂、去离子水、汽油、乙醇中超声 10 min, 烘干; (2) 置入真空室后, 100 °C 烘烤 10 min, 溅射前用多弧离子镀进行了离子轰击, 在 Al 箔表面进行等离子体清洗; (3) 在基片上施加负偏压。

真空度达到约 5 mPa 时, 升温至 200 °C 烘烤 40 min。实验本底真空为 3 mPa, 在试样沉积前, 通入氩气至 80 mPa, 阴极电流为 75 A, 800 V 直流负偏压对样品表面进行氩离子轰击, 以去除表面吸附的气体和杂质。当真空溅射室内本底真空优于 3 mPa 时引入  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  混合气体, 气压稳定后使圆筒 (衬底) 低速顺时针转动, 开始溅射沉积 TNO 薄膜, 实验工艺参数为: 溅射压强为 0.2 Pa, 靶源电流为 75 A, 轰击电压为 20 V, 负偏压为 200 V,  $\text{N}_2$  及  $\text{O}_2$  流量分别为 5 和 95 mol/min, 1<sup>#</sup> ~ 5<sup>#</sup> 样品的溅射时间分别为 0.5、1、2、3、4 min。

### 2.3 性能测试

采用美国 FEI 的扫描电镜分析了薄膜的表面形貌、膜厚度和化学成分。采用日本理学 (Rigaku) 公司的 D/max-2200 型自动 X 射线衍射仪对样品进行分析, 实验条件为: 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, Cu 靶 ( $K \alpha$  0.154 nm), 步进扫描速度为  $0.02^\circ/\text{s}$ , 扫面范围为  $20^\circ \sim 80^\circ$ 。采用紫外-可见分光光度计 (UV2550) 测试不同沉积时间 TNO 薄膜的可见光反射谱。反射谱的测试方法为: 将样品放置在硫酸钡 (能够在近红-可见光段全反射, 没有吸收) 基底上, 入射光垂直入射到样品表面, 透过样品的光在基底的反射下又重新穿过样品, 实现全反射。在样品表面以及与基底的界面之间, 测试过程中会发生多次反射、透过, 当样品不吸收时, 光学计算和实验分析均表明, 其反射率为 100%<sup>[14]</sup>。实验中薄膜的红外比辐射率宇航材料工艺 2008 年 第 2 期

使用昆明物理所研制的 HWF-1 型红外比辐射率测量仪进行测量, 该测试系统采用间接法进行测量。

为了评价 TNO 薄膜附着力, 选用 2H~6H 铅笔划道, 薄膜表面无划痕。用纱布蘸酒精用力擦拭 50 次, 薄膜表面无划痕, 表明制备出的 TNO 薄膜具有一定的硬度和较好的附着力。

## 3 结果与讨论

### 3.1 沉积速率与红外发射率

图 1 为 TNO/Al 试样红外发射率和沉积速率随沉积时间的变化关系。可以看出, Al 箔的红外发射率为 0.08, 镀 TNO 薄膜后样品的红外发射率基本上不发生变化, 红外发射率为 0.085~0.095 (每个试样测量五次取平均值)。薄膜的沉积速率可以达到 120 nm/min。

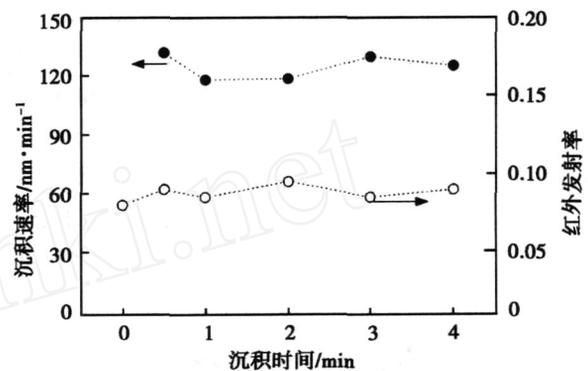
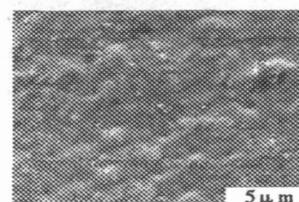


图 1 沉积时间对薄膜沉积速率和红外发射率影响

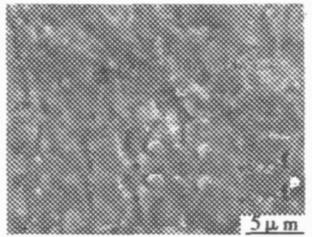
Fig 1 Deposition rate and infrared emissivity vs deposition time

### 3.2 微观结构分析

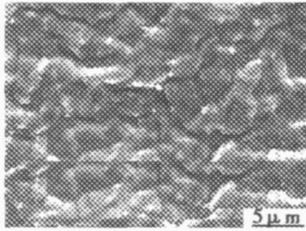
图 2 为 TNO/Al 试样的 SEM 照片。从图 2 可以看出, 薄膜试样表面未出现明显缺陷, 薄膜表面致密。多弧离子镀的弱点是膜层中含有相当多的喷射颗粒。通过改变工艺参数减少或消灭弧镀膜层的颗粒问题, 取得了明显的成效。最初到达基片表面的沉积原子是无序的, 由于后续沉积原子的轰击, 与基片表层原子发生相互作用, 在基片表面产生初始沉积原子的表面徙动, 由于多弧导致沉积温度升高很快, 沉积原子的扩散能力增强, 薄膜生长表现出岛状生长模式。



(a) 1<sup>#</sup>



(b) 2<sup>#</sup>

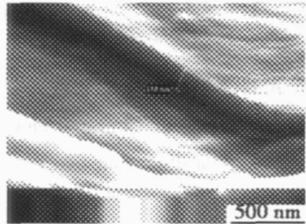


(c) 3<sup>#</sup>

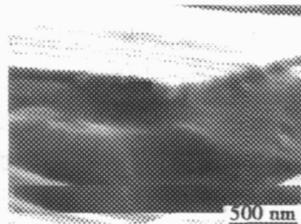
图2 TiNO 薄膜表面貌的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of surface for TiNO films

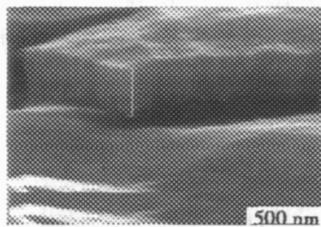
采用 SEM 测定了其几何膜厚。厚度是两个平面之间的距离,相对于薄膜厚度而言,其它两维的度量可以视为无穷大。由于 Al 衬底表面不平整,薄膜内部存在气孔、晶格缺陷等因素,要精确测量薄膜厚度非常困难。图 3 为 TNO /Al 试样的断面 SEM 照片。可以看出, TNO 薄膜呈明显柱状生长,柱状颗粒生长完好。



(a) 1<sup>#</sup>



(b) 2<sup>#</sup>



(c) 3<sup>#</sup>

图3 TiNO 薄膜断面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM of cross-section for TiNO films

图 4 是 Al/TNO 试样的 X 射线衍射谱,可以看出,薄膜都已经结晶,从 XRD 可知样品主要为锐钛矿型 (Anatase)  $\text{TiO}_2$ 。随沉积时间的增加,薄膜中存在织构现象,有很强的 (004) 择优取向,这证明随着薄膜厚度的增加,  $\text{TiO}_2$  薄膜的结晶化程度逐渐提高。2 在 46 左右还出现了一晶化峰 X,比较了所得样品的 XRD 与 TN 的标准 PDF 卡,结果表明样品中出现的这一晶化峰没能和标准 TN 匹配。在沉积的薄膜中只可能含有 Ti、O 和 N 元素,这一新结晶相尚需进一步研究确定。  $\text{N}_2$  流量较低的样品中也含有 N,只是含量较少。

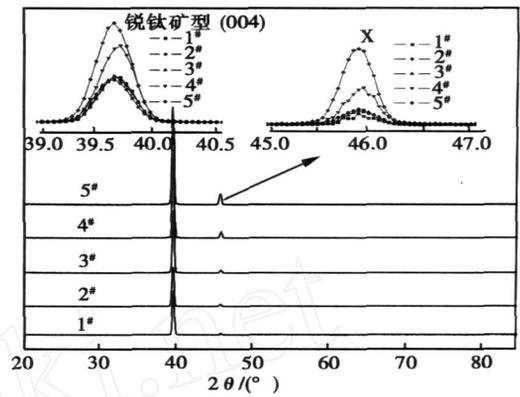
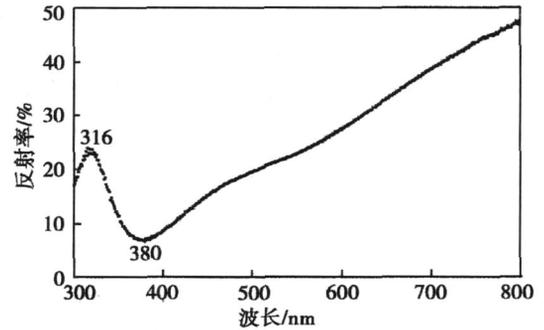


图4 TNO 薄膜的 X 射线衍射谱

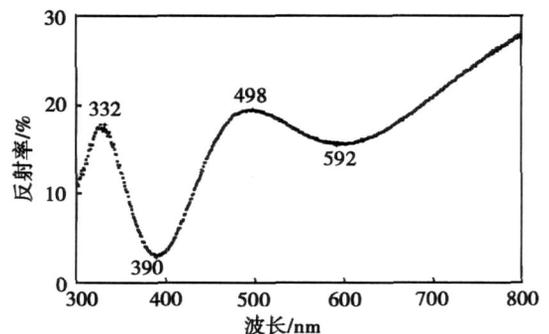
Fig. 4 XRD patterns of TNO films

### 3.3 可见光谱特性分析

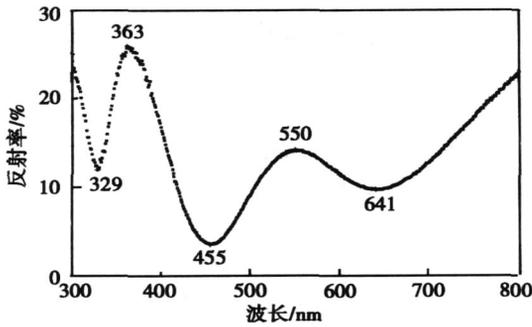
图 5 为 Al/TNO 试样的可见光反射谱。



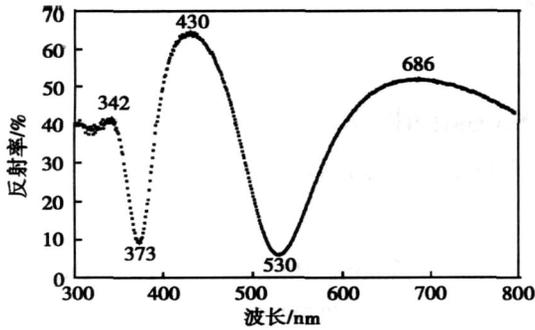
(a) 1<sup>#</sup>



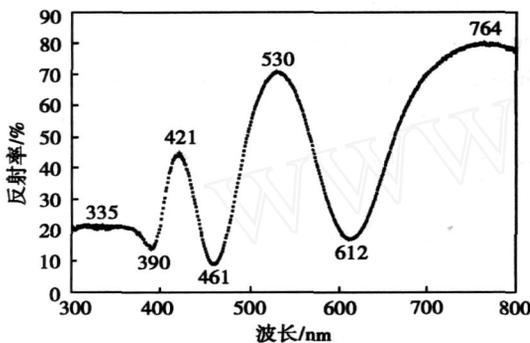
(b) 2<sup>#</sup>



(c) 3<sup>#</sup>



(d) 4<sup>#</sup>



(e) 5<sup>#</sup>

图 5 TNO 薄膜的可见光反射谱

Fig 5 Visible reflection spectrum of TNO films

图中存在明显的波峰、波谷(表 1),使得样品呈现色彩。这是因为存在薄膜干涉,由于 TNO 薄膜的光学厚度与入射光波长接近,从 TNO 表面反射的光与从 Al/TNO 界面反射的光产生叠加,当相干光相位相同时,产生干涉增强,出现最大的反射光;当相位相反时,产生增透效应。

表 1 TNO 薄膜试验结果

Tab 1 TNO film test results

编号	波峰 /nm	波谷 /nm	颜色
1 <sup>#</sup>	316	380	黄色
2 <sup>#</sup>	332, 498	390, 592	浅绿色
3 <sup>#</sup>	329, 455, 641	550	深绿色
4 <sup>#</sup>	342, 430, 686	373, 530	紫色
5 <sup>#</sup>	335, 421, 530, 764	390, 461, 612	深绿色

#### 4 结论

(1)在不改变 Al箔在 8 ~ 14 μm 波段低红外发射率的情况下,实现了其物理着色。

(2)所得薄膜为锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>结构,薄膜表面平整、致密,结合力较好。

(3)TNO 薄膜呈明显柱状生长,薄膜试样表面未出现明显缺陷,薄膜表面致密,柱状颗粒生长完好。从其断面可见其形态是定向开放式晶界的柱状结晶,膜厚测量分析表明,TNO 薄膜的沉积速率达 120 nm / min。

#### 参考文献

- 1 张卫东,冯小云,孟秀兰. 国外隐身材料研究进展. 宇航材料工艺, 2000; 30(3): 1~4
- 2 杨青真,王红梅,常泽辉. 飞行器隐身技术发展状况. 航天电子对抗, 2004; (6): 55~58
- 3 钟华,李自力. 隐身技术. 军事高技术的王牌. 北京:国防工业出版社, 1999: 129~130
- 4 夏新仁. 隐身技术发展现状与趋势. 中国航天, 2002; (1): 40~44
- 5 陈珂,曾海兵,胡辉. 雷达隐身材料技术研究. 现代防御技术, 2005; (1): 59
- 6 吴伶芝,谢国华. 红外隐身兼容涂料的前景分析. 宇航材料工艺, 2001; 31(2): 1~4
- 7 Sato S Photocatalytic activity of NO<sub>x</sub>-doped TiO<sub>2</sub> in the visible light region. Chemical Physics Letters, 1986; 123: 126~128
- 8 Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T et al Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science, 2001; 293: 269~271
- 9 Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K Nitrogen-Concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-N<sub>x</sub> powders. J Phys Chem. B, 2003; 107(23): 5483~5486
- 10 Burda C, Lou Y, Chen X et al Enhanced nitrogen doping in TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Nano Letters, 2003; 3(8): 1049~1051
- 11 Sano T, Negishi N, Koike K et al Preparation of a visible light-responsive photocatalyst from a complex of Ti<sub>4</sub> + with a nitrogen-containing ligand. J Mater. Chem., 2004; 14: 380~384
- 12 Yin S, Yamaki H, Komatsu M et al Preparation of nitrogen-doped titania with high visible light induced photocatalytic activity by mechanochemical reaction of titania and hexamethylenetetramine. J Mater Chem., 2003; 13: 2996~3001
- 13 Yin S, Zhang Q, Saito F et al Preparation of visible light-activated titania photocatalyst by mechanochemical method. Chemistry Letters, 2003; 32(4): 358~359
- 14 杨武保,杜建,赵震等. 非平衡磁控溅射法 Ti/TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备及分析. 真空科学与技术学报, 2006; 26(2): 137~141

(编辑 吴坚)