

可见光迷彩低红外发射率薄膜制备及其特性

王 丛 刁训刚 曹 晔

(北京航空航天大学,北京 100191)

文 摘 采用多弧离子镀技术,在 Al 基底上制备了 TiO_2/TiN 多层膜。通过控制基底材料的粗糙度使制备出的薄膜在可见波段具有非镜面反射效果。采用扫描电镜、红外辐射率测量仪、紫外-可见-近红外光光度计等测试手段对薄膜样品进行了表征。结果表明,采用多弧离子镀法在 Al 基底上制备了结合力良好、具有迷彩效果的低红外发射率薄膜。研究发现,随氧化层厚度增加,薄膜发射率趋向稳定(0.2 左右)。薄膜电阻随氧化层厚度的变化无明显变化。

关键词 多弧溅射,低红外发射率,迷彩

Preparation and Characterization of Visible Camouflage Films With Low Infrared Emissivity

Wang Cong Diao Xungang Cao Ye

(Beihang University, Beijing 100191)

Abstract The TiO_2/TiN films were grown by multi-arc plasma deposition on Al substrates. Through controlling the roughness of the substrate material, the prepared films possessed non-specular reflection effect in visible band. The films were analyzed and characterized by scanning electron microscopy, infrared radiation measurement instrument and the UV-visible spectrum. The results show that visible camouflage films with low infrared emission and good binding force can be grown by multi-arc plasma deposition on Al substrate. The results show also that the infrared emission tends to be stabilized at a value of about 0.2, as the thickness of the oxide-layer increased.

Key words Multi-arc sputtering, Low IR emissivity, Camouflage

0 引言

现代军事装备外表面均涂有大量迷彩,其目的是实现可见光隐身。而实际应用中红外隐身也日趋重要^[1],将两者结合起来实现可见及红外隐身是军事上的迫切需求。可见光隐身需要材料有与背景相适的色彩,红外隐身需要材料具有较低的红外发射率,一般而言,金属及其氮化物膜具有极低的红外发射率,氧化物膜厚度的不同可以获得丰富的颜色。Al 具有很低的红外发射率,并且在军事设备的覆盖层中得到广泛应用。 TiN 薄膜可制作硬质膜,具有优秀的耐腐蚀性,力学及光电学性能良好,越来越受到人们的关注^[2-4]。 TiO_2 具有独特的光学、电学等物理性能及优良的化学稳定性,在可见光和近红外波段透光性好等许多优良的光学性质^[5-8]。因而可选取以上两种材料作为外层镀膜。

本文通过调整基底粗糙度实现可见光迷彩的非镜面效果,调整氧化层薄膜厚度实现可见光迷彩效果,同时获得较低的红外发射率,以便用于军事设备

的关键部位。

1 实验

1.1 样品制备

选用北京天瑞星公司生产的 TX-1000 型多靶磁控溅射镀膜机来获得低发射率红外隐身薄膜,溅射电源为多弧磁控溅射电源,所用的靶材为直径 100 mm、纯度为 99.99% 的 Ti 靶,Ar (99.99%)、 O_2 (99.997%)、 N_2 (99.997%) 为反应气体,通过 D07-7B/ZM 型质量流量计来控制气体的流量。

Al 基底规格为 8 cm×12 cm。镀膜前对基底进行碱腐蚀处理消除镜面反射,使表面呈现亚光状态。处理过程为,首先用体积分数为 3%~5% 的 H_2SO_4 溶液,控制其温度为 60~80℃,对基底进行脱脂,时间为 5~10 min。然后采用浓度为 5%~10% 的 NaOH 与浓度为 0.1%~0.5% 葡萄糖酸钠配成混合溶液,控制其加热温度为 40~80℃,腐蚀时间为 0.5~3 min,得到均匀的亚光表面铝板。腐蚀后,基底表面会有灰色反应物沉淀,使用常温的 5% 的 H_2SO_4 溶液进行超声去灰

收稿日期:2010-05-07

作者简介:王丛,1986 年出生,硕士研究生,主要从事凝聚态物理与材料物理研究。E-mail:woco545@163.com

处理,然后用去离子水以及乙醇反复漂洗干净,最后200℃烘干待用^[9]。表1对应的是样品的主要制备工艺与相关特性。TiO₂/TiN/Al系列所有样品均始终保持本底压力<8 mPa,工作压力在0.1~0.2 Pa,弧电流在50~70 A,靶基距保持350 mm。溅射时,首先通入N₂制备低红外发射率的内层膜(TiN),然后通入

O₂制备均匀致密的外层氧化物膜(TiO₂)。N₂溅射时间均为2 min,O₂溅射时间从零开始,每隔5 s制备一个样品。通过控制外层氧化物膜层的沉积时间,得到了既有多重色彩又具有红外隐身特性的非镜面反射低红外发射率TiO₂/TiN/Al多层薄膜。

表1 样品的主要制备工艺与相关颜色特性

Tab.1 Preparation technology and characteristics of colors of samples

样品	氧化物层 镀膜时间/s	目测颜色	电阻 /Ω·□ ⁻¹	红外发 射率	样品	氧化物层 镀膜时间/s	目测颜色	电阻 /Ω·□ ⁻¹	红外发 射率
1#	0	土黄	0.2	0.1	26#	125	浅金黄色	0.2	0.13
2#	5	明黄色	1.1	0.11	27#	130	淡金色	0.2	0.14
3#	10	金黄色	0.3	0.22	28#	135	浅黄色	0.9	0.13
4#	15	深黄色	0.4	0.25	29#	140	浅黄色	1.0	0.19
5#	20	棕黄色	0.7	0.23	30#	145	金黄色	0.2	0.21
6#	25	深棕黄色	3.0	0.22	31#	150	金黄色	0.5	0.16
7#	30	黄紫色	1.0	0.24	32#	155	黄色	2.0	0.15
8#	35	淡紫色	1.2	0.42	33#	160	粉红色	0.2	0.17
9#	40	紫色	0.4	0.35	34#	165	紫红色	0.4	0.17
10#	45	深蓝色	1.2	0.14	35#	170	紫罗兰色	0.5	0.17
11#	50	深蓝紫色	0.8	0.32	36#	175	紫蓝色	0.5	0.19
12#	55	蓝色	0.8	0.14	37#	180	紫蓝色	0.4	0.20
13#	60	蓝色	2.0	0.32	38#	185	蓝紫色	0.3	0.15
14#	65	蓝色	0.8	0.14	39#	190	深蓝色	0.4	0.18
15#	70	浅蓝色	3.0	0.35	40#	195	海蓝色	2.0	0.18
16#	75	浅蓝色	0.4	0.36	41#	200	蓝绿色	0.2	0.23
17#	80	浅天蓝色	2.8	0.17	42#	205	嫩绿蓝色	1.6	0.20
18#	85	浅天蓝色	2.1	0.13	43#	210	鲜绿色	0.3	0.17
19#	90	青蓝色	0.3	0.49	44#	215	海蓝色	0.2	0.17
20#	95	青色	0.7	0.22	45#	220	绿色	0.7	0.20
21#	100	青黄色	0.3	0.4	46#	225	蓝紫色	0.3	0.29
22#	105	青黄色	0.9	0.46	47#	230	鲜绿色	1.0	0.16
23#	110	浅青黄色	2.5	0.36	48#	235	绿色	0.3	0.20
24#	115	浅黄色	0.9	0.33	49#	240	黄绿色	0.3	0.26
25#	120	浅黄绿色	0.9	0.37					

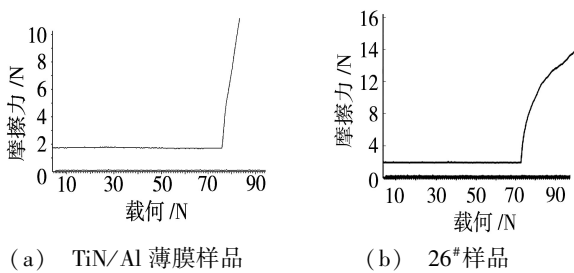
1.2 性能测试

采用日本日立公司的扫描电子显微镜对薄膜的表面形貌进行分析,用昆明物理所的HWF-1型红外辐射率测量仪测量样品8~14 μm波段的红外发射率,采用德国SD-510型标准四探针系统测试样品的方块电阻,采用Dektak IIA薄膜厚度测量仪测试样品的氧化层薄膜厚度,采用美国Cary5000型UV-VIS-NIR分光光度计测定薄膜的紫外-可见-近红外光反射光谱。

2 结果与讨论

2.1 薄膜迷彩特性与结合力

TiO₂/TiN/Al样品初步目测,薄膜颜色随镀膜时间变化,由黄色逐渐转变为紫色然后转变为蓝色之后又转变为黄色由此反复。薄膜的颜色跟镀膜时间有着直接关系。其中军绿色和土黄色属军事迷彩系列,满足可见迷彩特性。图1是样品划痕仪结合力测试实验结果,在图中可以看出TiN单层样品在载荷为76 N时发生断裂,TiO₂/TiN多层样品在载荷为73 N时发生断裂。说明薄膜与基底之间,膜层与膜层之间结合力良好。



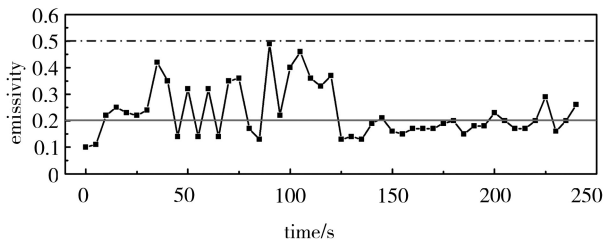
(a) TiN/Al 薄膜样品 (b) 26#样品

图1 样品划痕测试结果

Fig. 1 Scratching test results of samples

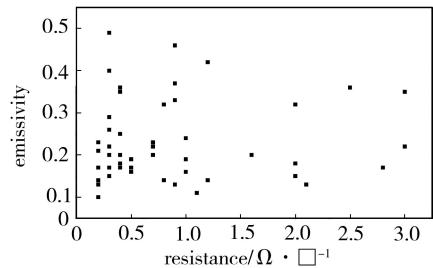
2.2 薄膜红外发射率与厚度及电阻关系

图2(a)是49个样品的红外发射率随薄膜氧化物层镀膜时间变化的曲线图,从中可以看出其红外发射率基本上在0.13-0.5,且有50%的样品的红外发射率



(a) 时间

在0.2以下,可以使军事设备达到较好的红外隐身效果。氧化层在溅射时间125 s以内,薄膜红外发射率跟镀膜时间并没有明显的关系,呈现震荡变化;而溅射时间在125-250 s,薄膜红外发射率基本稳定在0.2左右。由此可以推断在一定的氧化层厚度范围内,薄膜红外发射率随氧化层镀膜时间的增长而趋向于稳定。图2(b)是49个样品的红外发射率与薄膜表面电阻变化的散点图,可以得到,在Al基底上制备的薄膜电阻普遍低于 $3 \Omega/\square$,大多数样品的电阻小于 $1 \Omega/\square$,说明Al基底镀膜后电阻并没有发生太大的变化,其金属表面的电学性质依旧不变,对Al基底表面直接镀膜后的应用没有影响,表明此系列薄膜在较低的电阻范围内红外发射率与表面电阻没有明显关系。



(b) 电阻

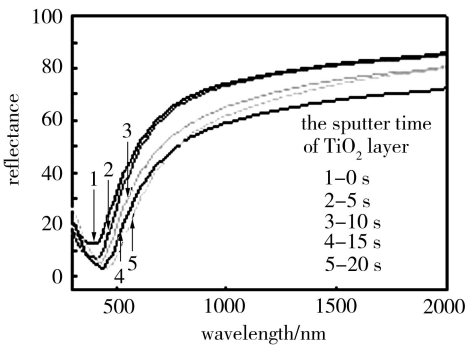
图2 红外发射率随氧化物层溅射时间以及电阻变化图

Fig. 2 Diversification of emissivity by sputtering time and resistance of oxide thin film

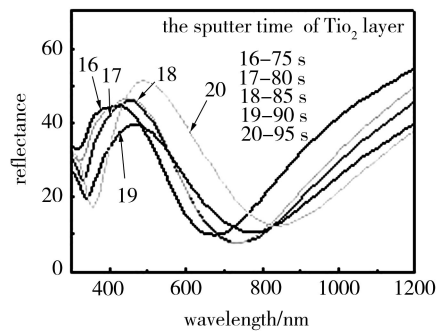
2.3 紫外-可见-近红外光谱

从图3(a)可看出在400-500 nm,4#、5#样品薄膜反射率在4%-5%,说明薄膜对于该波段波长几乎全

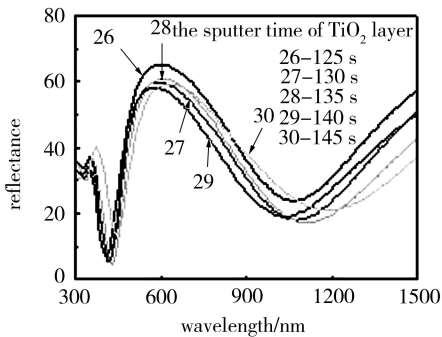
部吸收。近红外区域反射率达到50%-90%,并且随波长的变大,反射率逐渐变大,说明薄膜在该区域有很低的发射率。



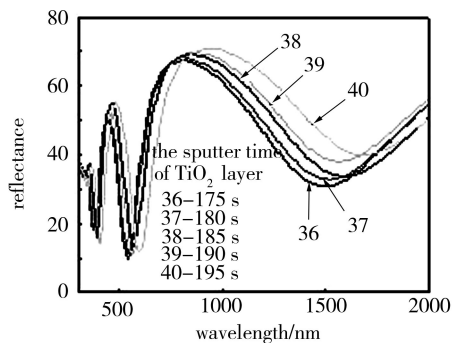
(a) 1#-5#



(b) 16#-20#



(c) 26#-30#



(d) 36#-40#

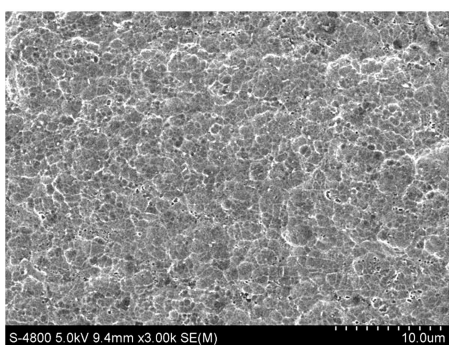
图3 不同氧化物层厚度TiO₂/TiN/Al薄膜的紫外-可见-近红外光谱图

Fig. 3 UV-visible-near infrared diffuse reflection spectra of TiO₂/TiN/PI films with different oxide thin film thickness

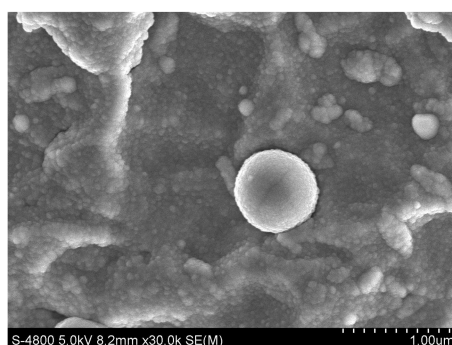
由于1[#]-5[#]样品的氧化物层厚度逐渐增加,所以薄膜光谱曲线的可见光波段的吸收峰也随其氧化物层厚度的增加而向右推移。6[#]-10[#]样品有着相同的曲线趋势。从图3(b)可以看出在300-400 nm存在小吸收峰,600-800 nm存在大吸收峰,并且随薄膜厚度增加而右移。400-600 nm存在反射峰,包含了这段波长区域的颜色,说明薄膜的颜色为反射峰对应波长的光波颜色。因此控制氧化物层厚度逐渐改变薄膜表面呈多种颜色,以达到可见光隐身的性能。从图3(c)可以看出,原来的可见光区域吸收峰,已经移动到了近红外区域,并且其吸收率也明显下降为次吸收峰,而新出现了可见光区域的主吸收峰,其反射率基本都在5%以下。并且在可见光区域,出现了两个反射峰,一主一次,说明出现了两种波长相互影响的新的颜色。从图3(d)与图3(a)对比可以发现在可见光区域出现多个吸收峰和反射峰,薄膜颜色更加多样化。且其峰值随着氧化层厚度的增加不断右移,并不断从左端开始产生新的峰。

2.4 薄膜微观形貌

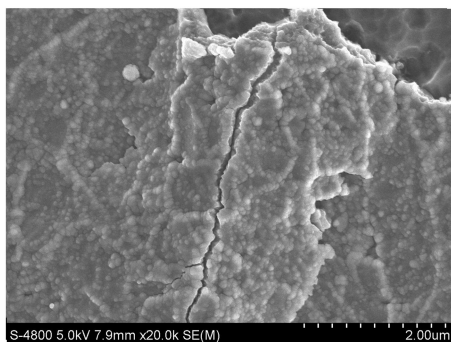
从图4(a)中可看出,基板经过腐蚀处理之后表面粗糙,薄膜镀制之后会形成非镜面的反射效果。从图4(b)可以看出,14[#]样品薄膜上分布有一个直径约为6 μm白色颗粒,说明表面存在杂散大粒子,这是多弧离子沉积过程中产生的液滴,它是由Ti的液滴直接蒸发飞溅到镀有TiO₂的表面形成的^[10]。同样证明了在对6 μm波段红外隐身效果有负面影响,有可能导致该波段红外发射率较高。这是目前多弧离子镀膜中需要解决的一个重点问题。图4(c)显示17[#]样品表面存在一条较长裂纹,有些地方有表面碎裂脱落现象。这是因为Al板基体与表面薄膜之间的内应力不相匹配,且TiO₂较脆,导致薄膜内应力较高,从而出现裂纹。图4(d)显示31[#]样品薄膜表面较为平整,均匀致密,但还是可以看出存在一些液滴。这说明在薄膜表面发射率较低的背后存在着一些可能导致薄膜缺陷的耐候性问题。



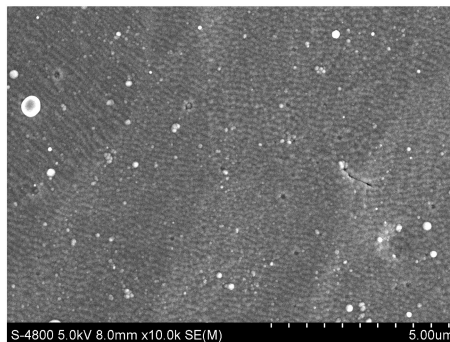
(a) 基底 3 000×



(b) 14[#]样品 30 000×



(c) 17[#]样品 20 000×



(d) 31[#]样品 10 000×

图4 基底及典型薄膜样品的SEM图

Fig. 4 Scanning electron microscope photographs of substrate and typical films

3 结论

(1)基底的表面可采用化学方法处理,消除镜面反射现象,达到亚光状态。

(2)TiO₂/TiN/Al体系薄膜具有可见红外兼容隐身的性能,在8-14 μm波段红外发射率稳定在0.2,最低发射率达到0.13。

(3)薄膜红外发射率在一定的氧化层薄膜厚度范围内,随氧化层镀膜时间的增长而趋向于稳定,并

在较低电阻范围内与薄膜表面电阻无关。

(4)制备的薄膜通过控制氧化物层的厚度可以实现多种颜色,在可见波段有非镜面反射效果,具有可见红外迷彩隐身特性。

参考文献

[1] 史旭明,张军,许仲梓. 隐身材料的研究进展[J]. 材料导报,2007,21(8):310-314

[2] 肖代红,王社权,陈康华. TiN/Ti(C, N)涂层的显微组织与力学性能[J]. 材料热处理学报,2009,30(1):119-122

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2010年 第6期

[3] 宋贵宏,杜昊,贺春林. 硬质与超硬涂层—结构、性能、制备与表征[M]. 北京:化学工业出版社,2007:52-59

[4] Fang Q,Zhang J Y. Nano-porous TiN thin films deposited by reactive sputtering method [J]. International Journal of Inorganic Materials,2001(3):1193-1196

[5] 武素梅,薛钰芝,苏梦. Ti/TiO₂多层膜的光电性能研究[J]. 真空,2007,44(4):31-34

[6] Mathews N R,Morales E R, et al. TiO₂ thin films-Influence of annealing temperature on structural,optical and photocatalytic properties [J]. Solar Energy,2009,83:1499-1508

[7] Sicha J, Musil J, Meissner M, et al. Nanostructure of

photocatalytic TiO₂ films sputtered at temperatures below 200°C [J]. Applied Surface Science,2008,254:3793-3800

[8] Pan Hui,Qiu Xiaofeng, et al. Fabrication and characterization of brookite-rich, visible light-active TiO₂ films for water splitting[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2009,93:90-95

[9] 川合惠著,朱祖方译. 铝阳极氧化膜电解着色及其功能膜的应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2005:8-13

[10] 孟凡明,周明飞,蔡琪,等. 纳米 TiO₂ 薄膜的制备与表面形貌研究[J]. 真空科学与技术学报,2008,28(1):72-75

(编辑 李洪泉)

《宇航材料工艺》征稿简则

- 1 来稿不宜过长,著作稿一般不超过 5000 字,综述稿一般不超过 7000 字(包括图表在内)。
 - 2 来稿应有 100-300 字的中、英文文摘,3-8 个关键词,并附英文文题、作者姓名的汉语拼音、对外英文单位名称,英文图题、图注、英文表题、表项等。
 - 3 来稿一律用 Word 文档,外文字母、数学符号大小写、正斜体、上下角标要清晰可辨。
 - 4 严格采用国家最新颁布的法定计量单位,数字后面单位均用符号表示(如 100 kg);参考文献按 GB/T7714-2005 标注。
 - 5 插图半栏一般为 80 mm×50 mm;通栏最大尺寸不超过 170 mm×100 mm,墨线及金相照片均为黑白图,且均放在首次提到该图的正文后面,用*.JPG 格式插入文中,在插图正下方写出图号、图题和图注。物理量坐标标目以“物理量符号/单位符号”的形式表示,例如速度的表示方法应为 $V/m \cdot s^{-1}$,表格中的量和单位也用同样的方法表示。
 - 6 表格一律用三线表,表中数据的有效数字应保持一致,表格应放在首次提到该表的正文后面。
 - 7 来稿务必在文稿的首页底注明第一作者的作者简介(姓名、出生年、学历职称、主要从事的研究工作)、E-mail 地址、联系电话(手机号码)等信息。
 - 8 来稿应附作者本人签署的《论文著作权转让书》,默认所投稿为《宇航材料工艺》享有专有出版权,可在 CA、IAA、METADEX 等国内外文摘刊物上及文摘型数据库中无偿摘录,同时附本单位保密部门审批的保密审查证明。编辑部在收到《论文著作权转让书》和保密审查证明后方进行稿件审查。
 - 9 请勿一稿两投,本编辑部收到稿件后即电邮回复作者,三个月内决定取舍再告作者,一经刊出即付一次性稿酬,并赠当期刊物 3 本。
 - 10 文稿的著作权,除《著作权法》另有规定外,属于作者,文责自负。对刊用稿,编辑部有权删改,作者若不允,请来稿时声明;未刊用者恕不退稿,请自留底稿,顺致歉意。
- 本刊一律实行在线投稿,投稿时请登录期刊网站:<http://www.yhclgy.com>,先注册再按要求填写相关信息后上传稿件。

E-mail:703@china.com 电话 010-68383269

编辑部地址:北京 9200 信箱 73 分箱 18 号,邮编 100076