

脉冲激光对类金刚石(DLC)薄膜的热冲击效应研究

牛燕雄^{1)2)†} 黄 峰¹⁾³⁾ 段晓峰¹⁾³⁾ 汪岳峰¹⁾³⁾ 张 鹏¹⁾³⁾ 何琛娟³⁾ 禹 晔¹⁾³⁾ 姚建铨²⁾

¹⁾ 解放军军械工程学院光学与电子工程系, 石家庄 050003

²⁾ 天津大学精密机械与光电子工程学院, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300072

³⁾ 中国科学院物理研究所光物理实验室, 北京 100080

(2004 年 10 月 29 日收到, 2005 年 3 月 7 日收到修改稿)

强激光辐照红外热像系统时, 可造成系统的干扰和破坏, 激光的波长不同, 对系统的破坏效果也不同. 为了保护红外系统窗口以及提高窗口的透过率, 红外窗口广泛沉淀类金刚石(DLC)薄膜. 当入射的激光波长位于红外系统响应波段外时, 激光对系统的破坏首先是激光对 DLC 薄膜的破坏. 以波长为 $1.06\mu\text{m}$ 的激光为例, 研究了脉冲激光对 DLC 薄膜的损伤机理, 建立了 DLC 薄膜的热冲击效应模型, 并通过求解热传导和应力平衡方程, 得出了薄膜的温度场和应力场分布. 理论分析表明, 热应力破坏在脉冲强激光对 DLC 膜的损伤机理中占主导地位. 当辐照能量密度为 $E_0 = 100\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 在薄膜表面距光斑中心约 $40\mu\text{m}$ 区域内的压应力明显超出其断裂强度, 将造成膜层的剥离、脱落. 理论分析与实验结果基本相符, 表明建立热冲击效应模型的正确性.

关键词: 激光辐照, 类金刚石(DLC)薄膜, 热冲击效应

PACC: 6180, 0630M, 8120V

1. 引 言

在现代军事和航空航天技术中, 红外热像系统大都工作在相对严酷的环境中, 而系统的窗口材料往往机械强度低, 难以抗拒许多外界条件对它的损伤. 类金刚石(DLC)薄膜是将碳用离子束技术、溅射法或碳氢聚合物等离子沉淀方法沉淀在各种光学材料衬底上形成的, 具有金刚石多晶结构, 有近于金刚石的坚硬度^[1,2].

DLC 是一种性能十分优良的红外光学薄膜, 广泛应用于红外系统, 具有硬度高、化学稳定性好、透过率高和良好的介电性质等特性, 可以沉淀于光学零件的外表面, 用于防潮、防腐和抗砂石等物的摩擦和冲击, 是暴露于恶劣环境下的光学零件表面的一种很好的保护膜; 另外, DLC 薄膜还起着红外增透膜的作用. 当响应波段外的激光辐照红外系统时, 导致 DLC 薄膜破坏, 从而造成红外跟踪系统、红外成像系统等的破坏. 本文以波长为 $1.06\mu\text{m}$ 的激光为例, 研

究了红外热像系统响应波段外激光对 DLC 薄膜的热冲击效应, 建立了热-力学破坏效应模型, 并分析了 DLC 薄膜的热损伤机理.

2. 热冲击效应模型的建立

2.1. 激光的热冲击效应

在辐照光学薄膜的激光功率密度不是很高的情况下, 材料吸收激光束的能量引起表面温度的升高, 并产生热应力, 当激光功率密度值足够高时, 将造成光学薄膜的温度迅速升高, 进而导致材料熔融或汽化, 从而造成光学薄膜的破坏, 而当产生的热应力超过薄膜的承受应力时, 造成膜层的开裂和脱落. 热冲击效应是激光对光学薄膜破坏的重要因素.

2.2. 薄膜的温度场

激光辐照 DLC 薄膜时, 由于光学薄膜对激光能量的吸收作用, 造成激光能量在光学薄膜的沉积, 因

[†]E-mail: td2002niu@sina.com

而导致薄膜破坏的直接原因是激光加热引起的温升. 研究薄膜的激光损伤可以通过求解有激光光源项的热传导方程. 单层膜的热传导方程为^[3]

$$\rho C_p \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} - k \nabla^2 T(r, z, t) = g(r, z, t),$$

$$\frac{\partial T(r, z=0, t)}{\partial t} = HT(r, \rho, t), \quad (1)$$

其边界条件和初始条件可表示为

$$r \rightarrow \infty \text{ 或 } z \rightarrow \infty : T \rightarrow 0$$

$$T(r, z, 0) = T_0(r, z), \quad (2)$$

式中 $T(r, z, t)$ 为圆柱坐标系下的瞬态温度场分布, r, z, t 分别表示径向、轴向与时间坐标; ρ 为材料的密度; C_p 为材料的定压比热容; $g(r, z, t)$ 为膜内沉积的激光能量; H 为表面热交换常数, 与表面热辐射、热对流的状态有关.

当激光光斑与薄膜相比远小于薄膜幅面尺寸且远大于薄膜厚度时, 可忽略膜层与衬底的热交换, 即 $H=0$, 求得薄膜中的温度场为^[4,5]

$$T(r, z, t) = T_0 + \frac{A_f}{\rho C_p h} \int_0^t K(r, z, t) dt, \quad (3)$$

式中 A_f 为膜的吸收率, h 为膜层厚度, T_0 为薄膜初始温度值. 高功率脉冲激光脉宽较窄(半脉宽一般在 10ns 以下), 激光与薄膜相互作用的时间很短, 热传导对光学薄膜的温度场的影响很小, 光学薄膜温度场的分布主要取决于激光光场的分布. 激光在膜层中的光场分布可表示为

$$K(r, z, t) = I_0 f(r) m(z) g(t), \quad (4)$$

式中 I_0 为脉冲宽度内光斑区的光强峰值; f, m 和 g 分别为与膜半径、厚度和时间相关的函数. 设入射的激光光束为基模高斯分布, 在 $t=0$ 时刻正入射到薄膜表面, 且薄膜对光能的吸收呈现指数规律, 则有

$$I_0 = \frac{E_0}{2T\pi\omega_0^2}, \quad (5)$$

$$f(r) = \exp(-2r^2/\omega_0^2), \quad (6)$$

$$m(z) = \exp(-az), \quad (7)$$

$$g(t) = \exp\left(\frac{-\chi(t-\Delta t)^2}{\Delta t^2}\right), \quad (8)$$

其中 ω_0 为激光焦斑半径 ($1/e^2$); Δt 为脉宽半宽度 ($1/e^2$); E_0 为脉冲激光能量; χ 为膜材料吸收系数. 将(4)式代入(3)式, 有

$$T(r, z, t) = T_0 + \frac{A_f I_0}{\rho c h} f(r) m(z) \int_0^t g(t) dt. \quad (9)$$

对 $g(t)$ 进行积分, 有

$$\int_0^t g(t) dt = \frac{\sqrt{2\pi}}{4} T \left\{ \operatorname{erf}\left[\frac{\sqrt{\chi}(t-\Delta t)}{\Delta t}\right] + \operatorname{erf}(\sqrt{2}) \right\}. \quad (10)$$

将(5)~(7)式和(10)式代入(9)式可得薄膜温度场分布, 表示为

$$T(r, z, t) = T_0 + \frac{\sqrt{2\pi} A_f E_0}{8\rho C_p h \pi \omega_0^2} \exp[-2(r/\omega_0)^2] \times e^{-az} \cdot \left\{ \operatorname{erf}\left[\frac{\sqrt{\chi}(t-\Delta t)}{\Delta t}\right] + \operatorname{erf}(\sqrt{2}) \right\}. \quad (11)$$

2.3. 薄膜的应力场

激光辐照光学薄膜时将产生空间非均匀的温度场, 造成不同区域材料的热膨胀不同, 从而导致材料的热应力. 对于圆形薄板靶材, 温度场轴对称分布, 且靶半径远大于厚度的理论模型, 其温度变化引起的热应力属于平面应力问题. 根据应力的平衡方程、应力应变的几何方程及应力应变的广义胡克方程, 可解出薄膜热应力分布的表达式^[6]

$$\sigma_r = \frac{\beta E}{1-\gamma} \left(\frac{1}{R^2} \int_0^R \Delta T r dr - \frac{1}{r^2} \int_0^r \Delta T r dr \right), \quad (12)$$

$$\sigma_\theta = \frac{\beta E}{1-\gamma} \left(\frac{1}{R^2} \int_0^R \Delta T r dr + \frac{1}{r^2} \int_0^r \Delta T r dr - \Delta T \right), \quad (13)$$

$$\sigma_z = 0. \quad (14)$$

式中 $\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z$ 分别为沿径向、环向、 z 轴方向的热应力分量, β 为薄膜线膨胀系数, E 为薄膜杨氏弹性模量, γ 为泊松比, R 为薄膜样品半径, ΔT 可表示为

$$\Delta T(r, z, t) = T(r, z, t) - T_0$$

$$= \frac{\sqrt{2\pi} A_f E_0}{8\rho C_p h \pi \omega_0^2} \exp[-\chi(r/\omega_0)^2] e^{-az} \times \left\{ \operatorname{erf}\left[\frac{\sqrt{\chi}(t-\Delta t)}{\Delta t}\right] + \operatorname{erf}(\sqrt{2}) \right\}. \quad (15)$$

3. DLC 薄膜的结构及其性质

3.1. 薄膜的结构及其制备

DLC 薄膜属于无定形碳, 形成的条件不同, 结构也不同, 但它们共同的特点是在空间结构上是长程无序的. 在特定的条件下, 无定形碳中的碳原子可能与另外一至四个碳原子以共价键结合, 形成一种复杂结构, 这种结构是由共价键在空间形成的三维交叉碳原子环网络, 每个原子还因范德瓦尔斯力与较

远的原子发生作用,类金刚石薄膜就是有这种结构的碳结构的薄膜.膜中的化学键主要是 sp^3 键(金刚石键)和 sp^2 键(石墨键). sp^3 键的含量越高,膜层就越坚硬致密、电阻率就越高,良好的类金刚石薄膜中的 sp^3 键可达到 85% 相应的质量密度可达到 $3.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

类金刚石薄膜的制备可以采用多种方法,如溅射、物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)以及等离子辅助沉积等.实验中所用的 DLC 薄膜,是以 Ge 材料为基底,通过化学气相沉积制备的,制备的 DLC 薄膜外观呈现黑色,有金属光泽.

3.2. 薄膜的热学性质

3.2.1. 热传导系数 κ

DLC 薄膜热传导系数 κ 与温度有关,有^[7]

$$\kappa = 9.68163 - 0.00533T + 2.48844 \times 10^{-6}T^2 - 5.82665 \times 10^{-10}T^3 + 4.7823 \times 10^{-14}T^4 \quad (16)$$

式中 T 为温度, κ 与温度 T 的关系如图 1 所示.

3.2.2. 比热 C_p

类金刚石薄膜的比热 C_p 也与温度有关,有^[7]

$$C_p = \begin{cases} \left[16.299 + 5.262 \times 10^{-3}(T + 273) - \frac{8.602 \times 10^3}{(T + 273)^2} \right] / 12.011, \\ \left[24.943 + 4.892 \times 10^{-4}(T + 273) - \frac{71.156}{(T + 273)} - \frac{3.649 \times 10^6}{(T + 273)^2} \right] / 12.011. \end{cases} \quad (17)$$

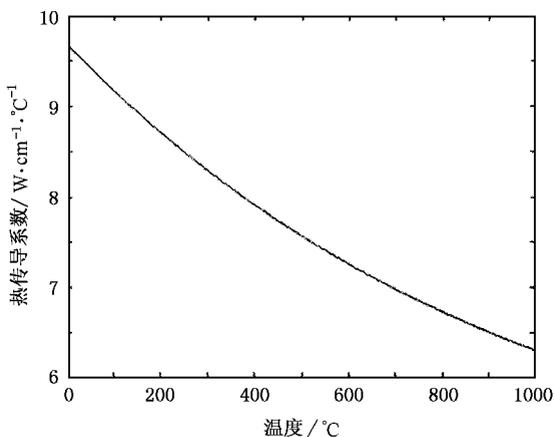


图 1 DLC 薄膜热传导系数与温度的关系

比热 C_p 与温度 T 的关系如图 2 所示.

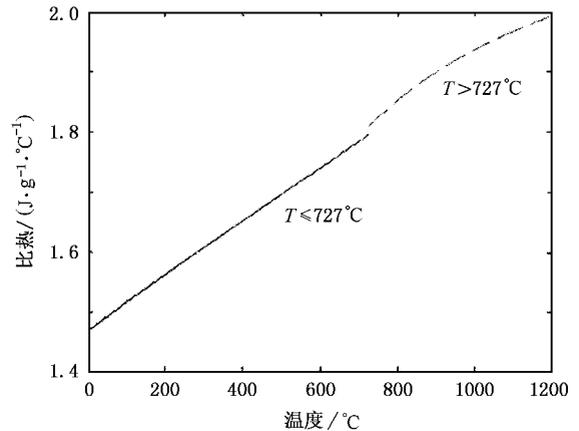


图 2 DLC 材料的比热与温度的关系

4. 数值计算与分析

4.1. 薄膜的温度场分布

表 1 DLC 薄膜计算参数

密度 $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.35
比热 $C_p/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1})$	1.605
初始温度 $T_0/\text{°C}$	20
吸收率 A_f	0.92
吸收系数 α/cm^{-1} ($\lambda = 1.06\mu\text{m}$)	1.378×10^5
光斑半径 $(1/e^2)\omega_0/\mu\text{m}$	50
薄膜样品半径 R/mm	50
薄膜厚度 $h/\mu\text{m}$	0.5
热膨胀系数 β/K^{-1}	7.9×10^{-6}
泊松率 ν	0.2
弹性模量 E/GPa	1000

假定激光辐照过程中类金刚石薄膜的热学特性参数不随温度改变,样品薄膜参数如表 1 所示.脉冲激光的辐照强度为 $E_0 = 100\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$,脉宽半宽度 $T = 10\text{ns}$.

当激光辐照薄膜时,光斑中心温度最高.由(11)式可知,在不同的辐照时间下,光斑中心($r = 0$)处不同深度 z 温度如图 3 所示.由计算结果可知:当激光辐照时间 $t = 30\text{ns}$ 时,薄膜升温基本达到稳定状态.

令 $z = 0$, $t = 30\text{ns}$ 求解温度场的空间分布,得到

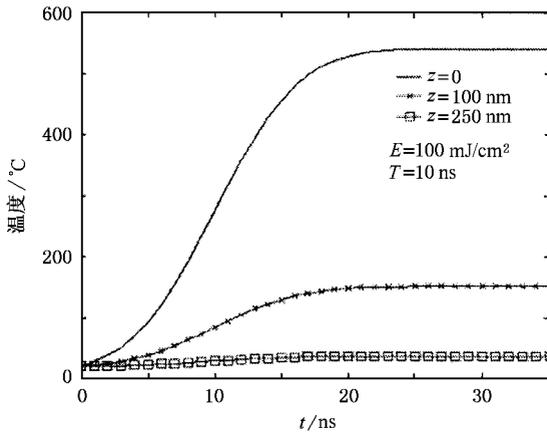


图3 光斑中心处薄膜不同深度温度随时间分布

薄膜表面温度场的径向空间分布与激光辐照能量密度关系如图4所示,在辐照时间 $t = 30\text{ns}$ 时,光斑中心($r = 0$)的纵向空间温度随分布如图5所示.

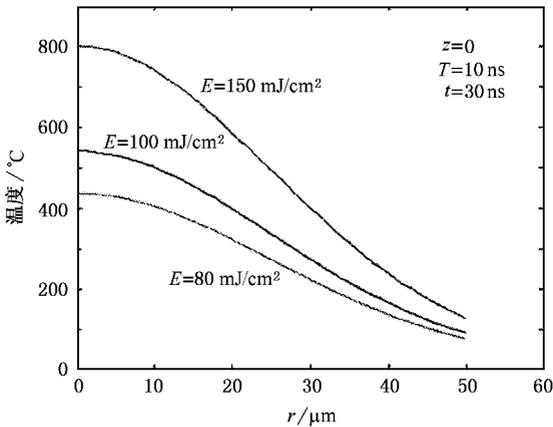


图4 不同辐照能量下薄膜表面温度场的径向空间分布

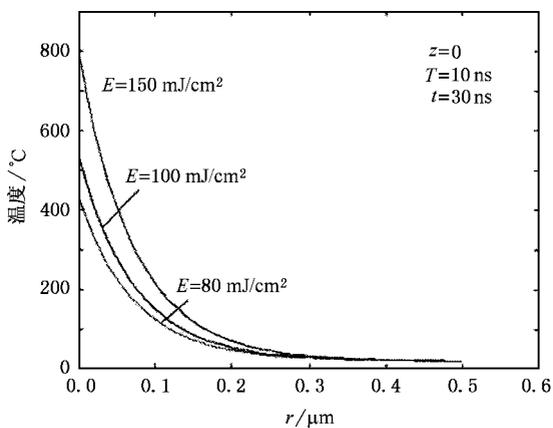


图5 不同辐照能量下薄膜温度场的纵向空间分布

4.2. 薄膜的热应力分布

根据(12)(13)和(15)式以及表1所给的DLC膜的参数,计算出激光辐照时间 $t = 30\text{ns}$ 时的热应力分布情况,如图6所示.

图6(a)和(b)分别表示径向和环向的热应力分量.由图6(a)中可知径向应力 σ_r 为负值,表现为压应力,且光斑中心为最大值;由图6(b)中可看出环向应力 σ_θ 也同样为负值,表现为压应力,同样在光斑中心达到最大值.DLC薄膜的断裂强度通常为 $200\text{--}400\text{MPa}$ ^[8].当激光的辐照强度 $E_0 = 100\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,距光斑中心 $40\mu\text{m}$ 区域内的压应力都已明显超出其断裂强度,将造成膜层的剥离、脱落,且辐照能量密度越高,应力峰值越大,造成应力破坏的区域也越大.热应力的环向分量比径向分量高大约两个数量级,因此可以确定环向热应力是造成薄膜应力破坏的主要因素.

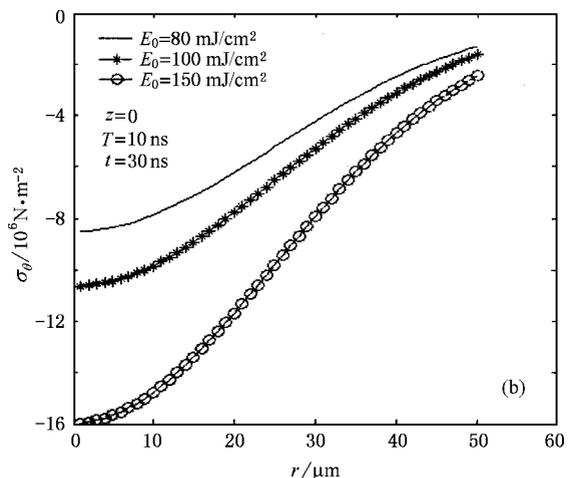
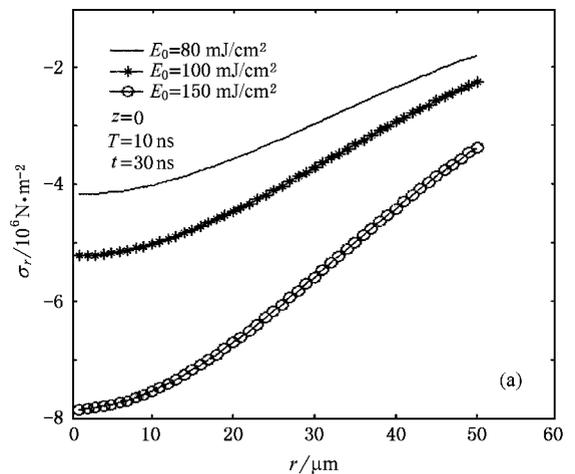


图6 薄膜表面的热应力分布

5. 实验结果及其分析

实验所用类金刚石薄膜样品是在锗基片上通过化学气相沉积(CVD)而成的,薄膜厚度约为 $0.5\mu\text{m}$,基片的大小为 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 1.5\text{mm}$,在600倍的显微状态下,沉淀的薄膜显现出蜂窝状的结构,如图7所示.实验所用激光为Nd:YAG脉冲激光器,激光波长 $1.06\mu\text{m}$,脉宽为20ns,激光脉冲能量为100mJ,其衰减和准直聚焦可调.

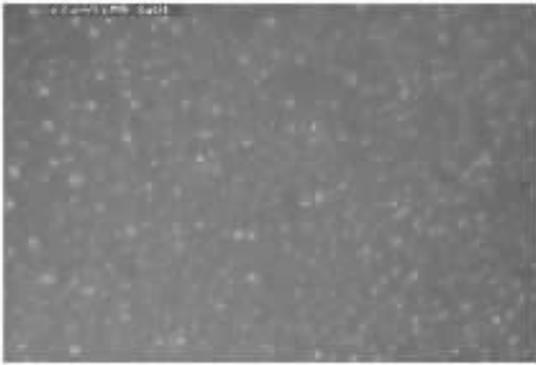


图7 类金刚石薄膜的微结构

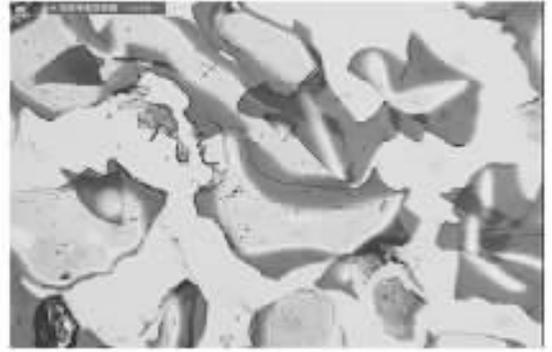


图8 DLC薄膜热应力损伤微结构

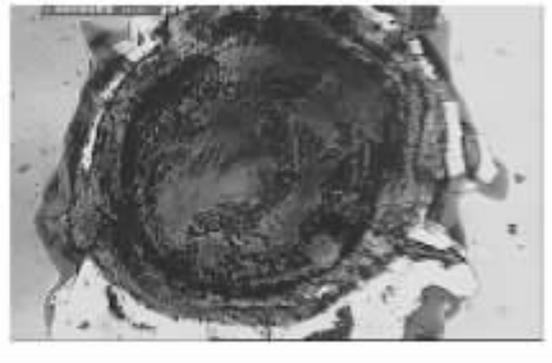


图9 DLC薄膜熔融破坏微结构图

(1) 薄膜的热应力破坏

当激光光斑半径为 $50\mu\text{m}$,激光辐照强度 $E_0 = 150\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,经理论计算,薄膜在光斑中心处的最高温度约为 800°C ,而类金刚石薄膜的熔点通常在 3000°C 以上^[8],DLC薄膜不会发生熔融破坏.而此时薄膜中热应力值已超过薄膜的断裂强度,薄膜发生应力损伤,说明热应力破坏是导致薄膜热损伤的主要因素.实验验证的结果与理论分析结论相符,如图8所示.且实验结果表明,类金刚石热应力损伤阈值约为 $60\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

(2) 薄膜的熔融破坏

当激光输出的激光能量为100mJ,激光光斑半径为3mm时,激光辐照DLC薄膜并造成薄膜熔融,如图9所示.实验结果表明,DLC薄膜的熔融阈值在 $350\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 附近.

实验中测量的热应力破坏和熔融破坏比理论计算的破坏阈值相比较低,破坏区域比理论计算的区域相比较较大,主要是由于在理论分析过程中没有考虑薄膜自身杂质、沉积缺陷等的影响.薄膜中的杂质、沉积缺陷等成为激光能量的强吸收体,造成激光能量的热沉淀,就目前的工艺水平来说,缺陷破坏仍

是介质薄膜激光损伤不可忽略的主要因素之一^[9].

6. 结 论

通过建立DLC薄膜的激光热冲击效应的模型,对热传导和热应力方程进行数值分析,与激光对薄膜的辐照实验相比,可知由温度场不均匀分布导致的热应力破坏是造成DLC薄膜激光损伤的主要因素,其中热应力的环向分量占主导地位,且表现为压应力破坏;当激光辐照能量足够强致使薄膜温升超过其熔点时会产生熔融破坏,在含有杂质缺陷的局部区域由于杂质吸收导致热沉积,因而其实际产生的熔融效应要比理论计算更加明显;而且,从计算分析中可以看出,通过改进薄膜制作技术和工艺以减小热膨胀系数、增加热容、增大薄膜断裂强度等可以增强DLC薄膜的抗激光损伤能力.实验结果与理论分析的结论取得一致,且所测得的热应力损伤阈值与相关文献[7]报道的结果相符,证实了所建模型的有效性与应用价值.

- [1] Yang W B , Fan S H and Liu C Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 140 (in Chinese) [杨武保、范松华、刘赤子 2003 物理学报 **52** 140]
- [2] Yang W B , Wang J L and Zhang G L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3099 (in Chinese) [杨武保、王久丽、张谷令 2004 物理学报 **53** 3099]
- [3] Sun C W 2002 *Laser Irradiation Effect* (Beijing : Science Press) 310 (in Chinese) [孙承伟 2002 激光辐照效应 , 北京 : 科学出版社 310]
- [4] Gong H , Li C F and Wang M L 1996 *Chin. J. Lasers.* **23** 245 (in Chinese) [龚 辉、李成富、王明利 1996 中国激光 **23** 245]
- [5] Yin Y H , Su Y and Chen Y Z 2001 *Chin. J. Lasers.* **28** 705 (in Chinese) [尹益辉、苏 毅、陈裕泽 2001 中国激光 **28** 705]
- [6] Ping X E 1984 *Thermal Stress & Thermal Tiredness* (Beijing : National Defense Industry Press p25 (in Chinese) [平修二 1984 热应力与热疲劳 (北京 : 国防工业出版社) p25]
- [7] Toshiyuki N 2001 *Diamond and Related Materials* **10** 905
- [8] Lv F X , Tang W Z and Li C M 2003 *Infrared Technology* **25** 1 (in Chinese) [吕反修、唐伟忠、李成明 2003 红外技术 **25** 1]
- [9] Gong H , Wang M L , Li C F and Cheng L 1998 *Acta Optica Sinica* **18** 677 (in Chinese) [龚 辉、王明利、李成富、程 雷 1998 光学学报 **18** 677]

Thermal shock effect on diamond-like carbon thin films induced by pulsed-laser

Niu Yan-Xiong^{1)2)†} Huang Feng¹⁾²⁾ Duan Xiao-Feng¹⁾²⁾ Wang Yue-Feng¹⁾²⁾
Zhang Peng¹⁾²⁾ He Chen-Juan³⁾ Yu Ye¹⁾²⁾ Yao Jian-Quan²⁾

¹⁾*Department of Optics & Electron Engineering , Ordnance Engineering College , Shijiazhuang 050003 , China)*

²⁾*Institute of Laser and Optoelectronics , College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering , Tianjin University , Key Laboratory of Opto-electronics Information Science and Technology of Ministry of Education , Tianjin 300072 , China)*

³⁾*Photo-Physics Laboratory , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)*

(Received 29 October 2004 ; revised manuscript received 7 March 2005)

Abstract

When high power laser irradiates the infrared imaging system , the system will be injured or destroyed. The damage to the systems varies for different laser wavelengths. The infrared windows are generally coated with diamond-like carbon(DLC) thin films to protect itself and improve the permeation rate. When the incident laser 's wavelength lies outside the infrared system response wave band , laser destroys the DLC films firstly. The DLC films ' damage mechanism induced by pulsed laser is studied with the 1.06 μ m laser. The thermal shock effect model of DLC films is proposed. The temperature and stress distributions are deduced through solving the thermal conduction equation and stress-balance equation. The theoretical analysis shows that thermal stress fracture dominants in the damage mechanism. When the irradiation energy density is $E_0 = 100\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, the pressure on the surface of DLC films at about 40 μ m from the center of laser facula exceeds the rupture intensity , the film will break and peel off. The theoretical analysis matches the experimental results basically , and the correctness of the thermal shock effect model is confirmed.

Keywords : laser irradiation , diamond-like carbon thin films , thermal shock effect

PACC : 6180 , 0630M , 8120V

[†]E-mail : td2002niu@sina.com