

常压下高低温交替实验对激光薄膜元件的影响

苏涵韩^{1,2} 黄建兵¹ 于振坤¹

(¹中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料科学与技术重点实验室, 上海 201800)

²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 在不同的实验环境条件下,对电子束蒸发制备的 ZrO_2/SiO_2 多层膜进行了高低温交替实验。扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 的测试结果显示高低温交替前后薄膜内部均无晶体形成,膜层结构也无变化。测试高低温交替前后样片的透射率光谱、面形、激光损伤阈值,并对其进行分析。结果表明,在经历高低温交替实验之后,薄膜元件中心波长处的透射率下降,损伤阈值降低,面形向凹陷方向发展。

关键词 薄膜;透射率光谱;面形;激光损伤

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.1207003

Effects of High-Low Temperature Test on Laser Films in Normal Atmosphere

Su Hanhan^{1,2} Huang Jianbing¹ Yu Zhenkun¹

(¹Key Laboratory of Material Science and Technology for High Power Lasers, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The ZrO_2/SiO_2 multilayer thin films deposited by electron beam are studied by high-low temperature alternating experiment under different environmental conditions. The results of scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) show that there is no crystal forming and no change in layer structure before and after temperature test. The transmission spectrum, surface morphology and laser induced damage threshold (LIDT) are acquired by measurement before and after the high-low temperature environmental test and then are analyzed. The results show that after high-low temperature experiment, the spectral transmissivity of thin film components at the center of wavelengths declines, as well as LIDT, and surface deformation develops sag direction.

Key words thin films; transmission spectrum; surface morphology; laser-induced damage

OCIS codes 310.6188; 310.6860; 310.6870

1 引 言

近年来空间激光器越来越广泛地应用于各种空间活动,如天文观测、对地侦查、信息传输等。而空间环境严酷复杂,存在高真空、极端温度变化、辐射、原子氧、等离子体、微流星体与空间碎片^[1]。航天器元件直接暴露于严酷的空间环境中,其在空间环境中的耐受性直接影响航天器的可靠性和工作寿命。

各国都在搭建地面真空测试系统模拟空间使用

情况。为解决真空环境下的激光损伤问题,在德国斯图加特 (Stuttgart) 的航天中心^[2,3]、美国的 NASA-Goddard 空间飞行中心^[4]、法国原子能署 (CEA) 等都开展了光学薄膜元件真空环境下激光损伤的研究。关于薄膜长期疲劳实验,欧洲空间与技术研究中心 (ESTEC) 在 50 Hz 下实验,欧洲空间局 (ESA) 在汉诺威激光中心 1064 nm 波长处以 3 Hz 实验,哥廷根激光实验室用 350 nm 激光以 900 Hz 或更高频率实验^[5]。

收稿日期: 2011-08-15; 收到修改稿日期: 2011-09-14

基金项目: 国家自然科学基金(60878045)资助课题。

作者简介: 苏涵韩(1986—),女,硕士研究生,主要从事空间激光薄膜元件方面的研究。E-mail: suikey111@siom.ac.cn

导师简介: 黄建兵(1976—),男,博士,副研究员,主要从事激光薄膜设计与制备以及激光薄膜的推广应用等方面的研究。

E-mail: laserhjb9@mail.siom.ac.cn(通信联系人)

国内,童洪建等^[6,7]进行了大量多方面的空间微小碎片冲击模拟实验并研究了原子氧防护技术。崔云等^[8~11]研究了真空环境对薄膜激光损伤影响。但在以上搭建的真空测试系统中,均没有提及到温度变化对激光薄膜元件性能的影响。

然而,由于航天器相对太阳、地球的位置及方位是不断变化的,因此其工作元件的工作环境随着距离太阳远近及方位的周期性变化而表现为极端高低温交替变化。为研究极端高低温对空间激光元件的冲击影响,本文对激光器上常规工艺的激光薄膜元件进行了高低温交替环境实验,研究其温度冲击前后其光学性能和力学性能,进而为空间激光元件的镀膜工艺和环境稳定性提供数据,减小空间激光元件失效的概率,使得空间技术更好地发展。

表 1 样品对应的镀膜工艺及表征方法

Table 1 Coating processes and representation methods for the samples

Label	Film design	Coating process	Deposition rate / (nm/s)	Rate of temperature change / (°C/min)	Sample characterization
1-1—1-12	S/H(2L2H) ² 4L/A	Initial vacuum;	0.25	3/5/8	c/d/e
2-1—2-12		2.0×10 ⁻³ Pa;	0.35		
3-1—3-6	S/(2L2H) ³ /A	Oxygen partial pressure: 1.0×10 ⁻² Pa;	0.25	5	a/b

Baking temperature:200 °C

a:SEM;b:XRD;c:transmission spectrum;d:surface morphology;e:laser-induced damage

2.2 高低温交替实验内容

以不同温度变化速率做两个周期循环实验,旨在对比不同温变速率对薄膜性能的影响。将样品放入高低温快速温变箱内,在-50 °C~140 °C温度变化范围内,分别以3、5、8 °C/min的温度变化速率,进行从室温到-50 °C(保持1 h)再到140 °C(保持1 h)再回到室温,如此循环两个周期的高低温交替实验。整个实验过程中,快速温变箱内部环境湿度随环境温度自然变化。

2.3 性能表征

用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射(XRD)仪(CuK α)测量薄膜显微结构。采用 Perkin Elmer Lambda 900 分光光度计测量薄膜高低温交替前后的透射率,测量精度为 $\pm 0.05\%$ 。用 TECHO OSI-200XP 干涉仪以 Fizeau 干涉原理 $[2d = (n + 1/2)\lambda, n$ 为条纹数; d 为空气间距; λ 为空气间光波的波长]测量镀膜前后及高低温交替前后样品表面变形峰谷(PV)值得到其面形情况,测量精度为 $\pm 0.1\lambda$ ($\lambda = 632.8$ nm)。在中国科学院上海光学精密机械研究所强激光重点材料实验室高功率激光损伤测量平台^[12]上,按照 GB11254-1 测试薄膜的抗激光破坏性能,

2 实 验

2.1 实验样品

在 $\phi 30$ mm \times 3 mm 的 K9 玻璃基底上,采用 ZZSX-550A 型真空物理气相沉积镀膜系统电子束蒸发(无离子束辅助)535 nm 波长监控沉积 ZrO₂/SiO₂ 六层分光膜,膜系为 S|H(2L2H)²4L|A,ZrO₂ 和 SiO₂ 膜料纯度为 99.99%。镀膜前,基底均经历多次高温退火以消除其残余应力。再将基底依次放在丙酮、乙醇和石油醚中超声清洗,然后烘干。本次实验所用的两种膜镀膜过程中本底真空为 2.0×10^{-3} Pa,氧分压为 1.0×10^{-2} Pa,烘烤温度为 200 °C,沉积速率分别为 0.25 nm/s 和 0.35 nm/s,具体参数详见表 1。

测试用激光波长 1064 nm,脉宽 12 ns,激光入射角度 0°,测试方法 1-on-1。用高/低真空扫描电子显微镜(SEM)JSM-6360LV 观察薄膜损伤破斑的微观形貌以及高低温交替前后样品表面形貌。实验用样品对应的表征方法见表 1。

3 实验结果与讨论

3.1 薄膜显微结构

温变实验前后,用扫描电镜观察膜层断面的微观结构,并对其进行 XRD 测试,结果如图 1 所示。图 1(a)和(b)分别为初始样品和温度测试之后的样品在扫描电镜下放大 2.5×10^3 倍所观察到的显微结构,其中可看出样品在温度实验前后其膜层均清晰可见,但其低折射率膜层(SiO₂层)厚度有明显的加厚。图 1(d)的 XRD 图谱中均无明显的衍射峰,可知样品在温度实验前后均无晶体生成。但在高低温交替实验前样片的衍射图谱[图 1(c)]中在 20°~40°范围内有一些细微突出的小尖峰,而高低温交替实验后样片的衍射图谱[图 1(d)]中则无。-50 °C~140 °C 循环交变的温度环境未造成薄膜内部晶体的形成或破坏,但对其膜层结构有影响。

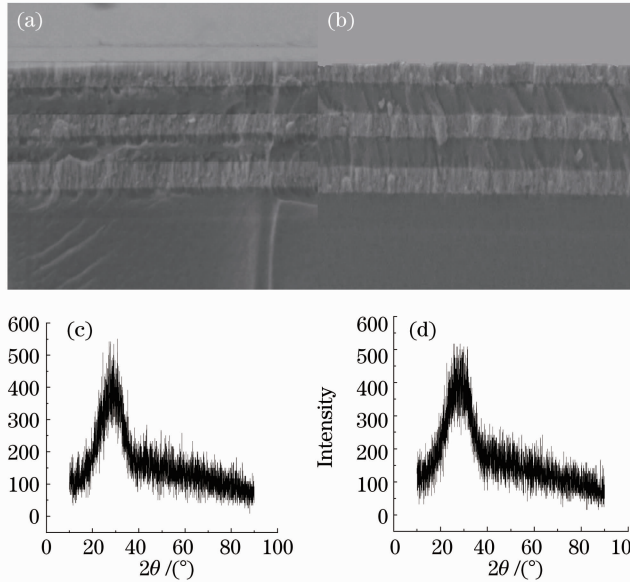


图1 样品 3-1 的 SEM 截面图和 XRD 图谱。(a)原始 SEM;(b)高低温交变后 SEM;(c)原始 XRD 衍射图谱;(d)高低温交变后 XRD 衍射图谱

Fig. 1 Graphs of SEM and XRD for the sample 3-1. (a) SEM of the initial sample; (b) SEM of the sample after high-low temperature test; (c) XRD of the Initial sample; (d) XRD of the sample after high-low temperature test

3.2 透射率光谱

图 2 表示电子枪镀制的分光膜在经历 5 °C/min 的高低温交变实验前后的光谱变化。由图 2 可知,经历高低温交变实验之后,分光膜的光谱有一定程度的变化,具体体现在中心波长处透射率下降。而不同变化速率对光谱的影响不同,详见表 2。

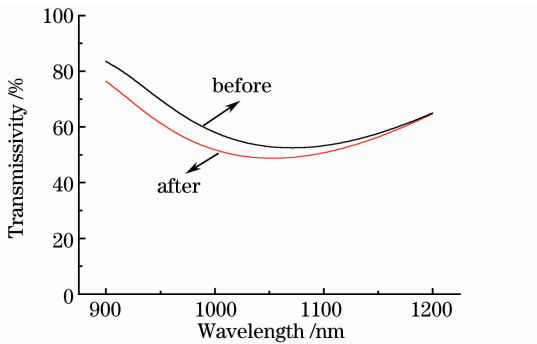


图 2 电子枪镀制的 50%分光膜高低温交变前后的光谱曲线

Fig. 2 Spectrum curve of 50% breast splitter prepared by electron beam before and after high-low temperature test

表 2 中,样品均采用 K9 $\phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 基底,1-7、1-8、1-9 沉积速率 0.25 nm/s,2-9 沉积速率为 0.35 nm/s。同种镀膜工艺相同沉积速率的薄膜 1-7、1-8、1-9 分别经历 3、5 和 8 °C/min 3 个不同温变速率的高低温交变实验后,其中心波长处透射率依次下降了 2.56%、4.89% 和 7.08%。由此可知,对

于相同沉积条件的薄膜元件,温变速率越大,薄膜光谱变化越大。而同种镀膜工艺不同沉积速率的薄膜 1-9 和 2-9(后者沉积速率快),在相同温变速率的高低温实验后,前者中心波长处透射率下降 7.08%,后者中心波长处透射率下降 3.25%。由此可知,对于不同沉积速率的薄膜元件,沉积速率较高所沉积的膜,其致密度相对较好,温变实验对其光谱影响相对较小。

表 2 不同高温变速率的高低温交变前后光谱变化数据

Table 2 Data of spectral changes before and after high-low temperature test at different rates

$R /$ (°C/min)	Label	$T_0 / (^\circ\text{C})$	$T_1 / (^\circ\text{C})$	Spectral changes	
				Value	percentage / %
3	1-7	47.191	46.509	0.682	2.56
5	1-8	51.576	49.058	2.518	4.89
8	1-9	52.502	48.782	3.720	7.08
	2-9	46.641	45.123	1.518	3.25

R : rate of temperature change; T_0 : original transmissivity at the center wavelengths; T_1 : transmissivity at the center wavelengths after high-low temperature test

3.3 面形

基底在镀膜前均经历多次高温烘烤及面形测试,直到其 PV 值保持恒定。实验所采用的 K9 基底玻璃,在低于其软化温度(相转换温度 500 °C)并处于低应变时,玻璃遵从胡克定律,即应力与应变的比值是一个常数。该实验温度范围为 -50 °C ~ 140 °C, K9

玻璃为弹性形变,故其一般物理性质基本保持不变^[13]。在最终恢复室温时,基底对整个薄膜元件基本无影响。图3中,取表面变形PV值为正时,样品为凹陷方向。如图所示,3条曲线分别表示相同材料及镀膜工艺的膜片在镀膜及高低温交变前后,其表面PV值的变化。由此可知膜片的面形在这一过程中均发生了不同程度的变化。镀膜之后,样品经高低温循环交变后均向凹陷方向发展,而温变速率因素在本实验中对面形的影响无明显区别。因此,快速高低温交变实验使得该分光膜片向凹陷方向变化。

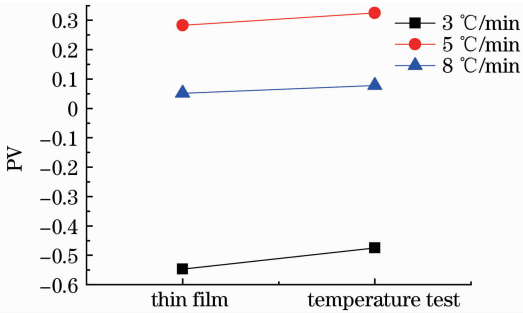


图3 不同温变速率下电子枪镀膜的形面变化

Fig. 3 Surface deformation of the thin films deposited by electron beam at different rates

3.4 激光损伤

激光辐照沉积速率为0.25 nm/s的样品1-7、1-8以及沉积速率为0.35 nm/s的样品2-7、2-8表面,进行损伤阈值测量。发现薄膜经高低温交变实验后,其激光损伤阈值(LIDT)均降低,不同沉积速率的分光膜损伤阈值降低程度不同。将不同沉积速率样品的损伤阈值变化百分比取平均值做比较,如图4所示。沉积速率较高,沉积的膜的致密度较好,温变实验对其抗激光损伤影响较小。

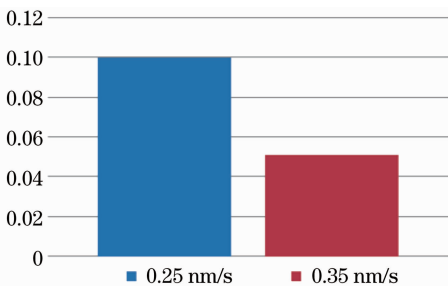


图4 不同沉积速率下薄膜损伤阈值经高低温交变后变化百分比

Fig. 4 Percentage change of samples' LIDT after high-low temperature test at different deposition rates

在高/低真空扫描电子显微镜下观察激光辐照在样品1-8表面形成的损伤形貌(10⁴倍)如图5所

示。该图为18.5 J/cm²能量的激光辐照样品表面所形成的损伤形貌。从图中可清晰地看到经激光辐照之后,样品膜层出现明显的分层破坏情况。样品膜层为: S|H(2L2H)²4L|A,利用TFCalc软件,以532 nm波长监控模拟其整个膜层的电场分布如图6所示。电磁波传递的能量密度(坡印廷矢量) $I = \text{Re}(N) |E|^2 / 2$, N 为光学导纳, E 为电场强度^[14]。因此,电场越大,传播的能量密度越大,相应的损伤几率越大,损伤破斑越明显。图6表明,电场强度最大处为第6层(即4L层)中部。而损伤概率的大小取决于该层与激光参数的对比,此处激光为1064 nm,光子能量为1.1 eV,此层材料为SiO₂,其带隙为8.9 eV。在控制薄膜缺陷密度的条件下,激光电场的增加不足以导致本膜层的破坏。而位于第4、5层的交界处的电场为次高峰,此处为两种不同材料膜层的界面处。界面处由于存在界面区,即两个界面的相互叠加的区域。该区域吸收较大,因此在激光电场增强的情况下,比较容易产生破坏。

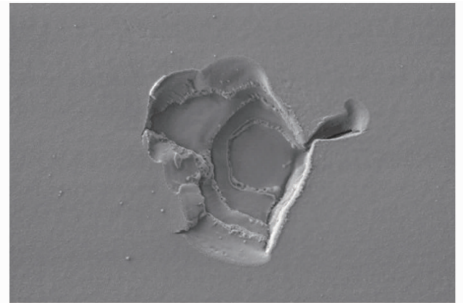


图5 样品1-8表面损伤形貌

Fig. 5 Damage morphology on the sample 1-8 surface

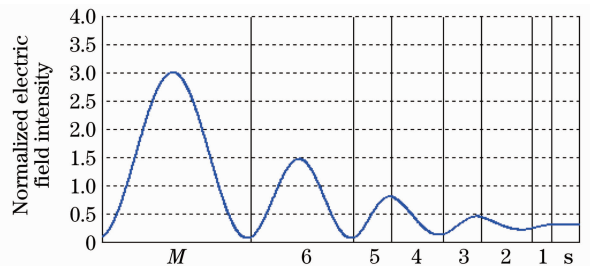


图6 样品膜系理论电场分布

Fig. 6 Normalized electric field intensity of the films

3.5 结果分析

在高低温交变过程中,环境温度发生急速变化,膜层急速热胀冷缩,而各层材料热膨胀系数不同,膜层发生塑性变形。电子束蒸发制备的柱状结构薄膜,由于温度交变实验过程的反复急速升温与降温,环境中的H₂O(g)随着温度变化不断通过薄膜微结构进出膜层。最终,部分水分子进入膜层内部与

SiO₂ 结合,改变膜层内部结构,使粒子排列向更无序方向发展。因此经历高低温交变实验前后膜层的显微结构有些微变化。而经历高低温交变实验后透射率下降,说明环境中的水分子进入薄膜内部的数量大于析出的数量,同时进入的水分子吸附在柱状体表面,占据柱状体周围空隙。由于水的折射率高于空气折射率,膜层折射率增大,对应的高低膜层折射率比减小,相应的透射率下降。

空气中的水分子通过薄膜微结构中的空隙进入薄膜内部后,吸附在柱状体表面,水分子之间的偶极子相互作用使薄膜产生膨胀或收缩的趋势,从而引发水致应力^[15,16]。水致薄膜应力改变了薄膜原有的残余应力分布,从而对元件面形施加影响。该实验中,薄膜反复从高温到低温的循环,不断进行水合作用,薄膜应力由持续的压应力向张应力变迁,这种应力变化使元件发生凹陷形变。而温变速率影响水分子进出速率,但对于高低温交变实验之后的状态无太大影响。

样品经高低温交变测试时,不同膜层材料热膨胀系数之间存在差异,不同位置材料所占比例不同,界面上各点的膨胀和收缩程度不同,高低温交替变化使得相邻不同材料膜层之间的结合力减小,经相同激光辐照所产生的损伤几率明显增大,故温度实验后薄膜的 LIDT 降低。

总之,高低温实验使得薄膜反复快速热胀冷缩,同时加热及冷却过程中环境中的水分子反复进出薄膜柱状结构,最后部分水分子留在膜层内部,改变膜层内部微结构,进而影响了薄膜的光谱、面形以及激光损伤性能。

4 结 论

本实验用电子束蒸发制备的分光膜在经历高低温交变实验前后,虽然在膜层内部结构无明显的畸变结构且无晶体生成,但温度实验后其透射率光谱、面形、LIDT 都有一定程度的变化。

1) 透射率光谱表现为中心波长处的透射率下降,而不同温变速率高低温交变实验对光谱影响不同。温变速率越大,光谱变化越大。

2) 所有实验用 K9 $\phi 30$ mm \times 3 mm 玻璃基底的膜片由于水致应力机制作用,面形均向凹陷方向发展,表现为张应力。

3) LIDT 均有不同程度的降低。高低温交变实验减小薄膜层与层之间界面的结合力,使得薄膜的抗激光损伤能力减弱。

综上所述,高低温交变环境对本实验中无离子束辅助的电子束制备薄膜元件有一定影响,造成长期工作在此种环境下的光学薄膜元件的功能衰退和寿命减少。为减弱高低温环境对元器件造成的损害,应设计并制备满足要求的更优薄膜。针对光谱透射率下降以及面形变化,为减少水分子进入膜层内部的概率,应制备致密度较高、膜层之间结合力更好的薄膜,如选择合适的高低折射率膜料、控制沉积速率、采用离子束辅助沉积等。从选材到设计以及最终制备的各个环节均需满足特定要求,这样方可制备出恶劣环境下依然能长期正常工作的光学元件。

参 考 文 献

- Huang Bencheng, Ma Youli. Space Environment Test Technology of Spacecraft [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002. 12~19
黄本诚, 马有礼. 航天器空间环境试验技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002. 12~19
- Wolfgang Riede. Laser-induced hydrocarbon contamination in vacuum[C]. SPIE, 2005, **5991**: 59910H
- Paul Allenspacher, Wolfgang Riede, Denny Wernham *et al.*. Vacuum laser damage test bench[C]. SPIE, 2005, **5991**: 599128
- Hossin A. Abdeldayem, Edward Dowdye, John Canham *et al.*. Contamination and radiation effects on space flight laser systems [C]. SPIE, 2005, **5897**: 589705
- Wolfgang Riede, Paul Allenspacher, Helmut Schröder *et al.*. Aspects of laser optics qualification for space applications[C]. SPIE, 2009, **7504**: 75040T
- Dong Hongjian, Tong Jingyu, Huang Bencheng. Impact simulation of hypervelocity space debris in vacuum environment [J]. *Vacuum Science and Technology*, 2004, **24**(2): 109~112
董洪建, 童靖宇, 黄本诚. 真空环境下空间碎片超高速撞击试验研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2004, **24**(2): 109~112
- Tong Jingyu, Liu Xiangpeng, Zhang Chao *et al.*. Study on atomic oxygen protection coating of solar cell array panel on CAST2000 satellite[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2008, **5**(6): 72~75
童靖宇, 刘向鹏, 张超等. CAST2000 卫星太阳能电池基板原子氧防护技术研究[J]. *装备环境工程*, 2008, **5**(6): 72~75
- Cui Yun. Laser-Induced Damage of Optical Coatings in Vacuum [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2008. 46~82
崔云. 真空环境中光学薄膜的激光损伤研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2008. 46~82
- Ling Xiulan. Nanosecond Pulse Laser Induced Damage of Optical Coatings in Vacuum Environments [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2011. 59~75
凌秀兰. 真空环境下纳秒脉冲激光诱导光学薄膜的损伤研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2011. 59~75
- Ling Xiulan, Li Dawei, Zhao Yuan'an *et al.*. Effects of environments and gas pressures on laser-induced damage of anti-reflection films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(11): 3055~3059
凌秀兰, 李大伟, 赵元安等. 环境气氛及气压对增透膜真空激光损伤的影响[J]. *中国激光*, 2009, **36**(11): 3055~3059
- Ma Ping, Chen Songlin, Hu Jianping *et al.*. Laser induced damage of high reflective coatings prepared by different deposition

- methods in vacuum and air[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2009, **21**(12): 1829~1832
- 马平, 陈松林, 胡建平等. 不同工艺制备的高反射薄膜在真空与大气环境下的激光损伤特性[J]. *强激光与粒子束*, 2009, **21**(12): 1829~1832
- 12 Zhao Yuan'an. Pulsed Laser-Induced Damage Mechanisms and Laser Damage Testing Techniques of Optical Thin Film Coatings [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2005. 49~62
- 赵元安. 脉冲激光对光学薄膜的损伤机理及测试技术研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2005. 49~62
- 13 Northwest University of Light Industry. Glass Technology[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2006. 4~23
- 西北轻工业学院. 玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006. 4~23
- 14 Tang Jinfu, Gu Peifu, Liu Xu *et al.*. Modern Optical Thin Film Technology[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 10~11
- 唐晋发, 顾培夫, 刘旭等. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006. 10~11
- 15 Zhu Pei, Shen Weixing, Chen Weihua *et al.*. Aging and humidity effects of optical surface deformation after deposition[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2009, **21**(6): 851~854
- 祝沛, 沈卫星, 陈卫华等. 镀膜元件面形变化的时间效应和湿度效应[J]. *强激光与粒子束*, 2009, **21**(6): 851~854
- 16 Jay F. Anzellotti, Douglas J. Smith, Robert J. Sczupak *et al.*. Stress and environmental shift characteristics of HfO₂/SiO₂ multilayer coatings[C]. *SPIE*, 1997, **2966**: 260~263

栏目编辑: 韩峰