磁控溅射制备持久性银反射镜研究

徐 旭^{1,2} 何文彦¹ 王长军¹ 魏 铭¹ 李斌成^{1,3}

¹中国科学院光电技术研究所,四川 成都 610209 ²中国科学院大学,北京 100049 ³电子科技大学光电信息学院,四川 成都 610054

摘要 研究了磁控溅射制备 Sub/NiCrN_x/Ag/NiCrN_x/SiN_x/Air 多层结构银反射镜的特性,分析了 N₂ 对 Ag 薄 膜、介质保护层及银反射镜光谱的影响。采用深度剖析 X 射线光电子能谱和透射电子显微镜分析了银反射镜短波 波段(400~500 nm)反射率偏低的原因。采用分光光度计、扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪研究了 N₂ 占比对 Ar/N₂混合气体溅射制备单层银膜光学性质、表面形貌及晶向结构的影响,比较了不同 Ar/N₂ 比例混合气体溅射制备银反射镜的反射率,并分析了对应样品 SiN_x 保护层的化学计量比。实验结果显示,溅射制备银膜时,在 Ar 中 引入一定比例的 N₂,SiN_x 保护层的化学计量比得到改善。当 N₂ 体积比由 0 上升至 40%时,Ar/N₂ 混合气体溅射制备的银反射镜在 400 nm 波长处反射率由 71.7%提高到79.3%。此外,基于 Ar/N₂ 混合气体溅射溅射制备的银反射镜样品具备优良的环境稳定性。

关键词 薄膜;银反射镜;磁控溅射;SiN_x薄膜;Ar/N₂混合

中图分类号 O484.4 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201643.1203002

Durable Silver Reflector Prepared by Magnetron Sputtering

Xu Xu^{1,2} He Wenyan¹ Wang Changjun¹ Wei Ming¹ Li Bincheng^{1,3} ¹Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Sichuan 610209, China ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

Abstract The characteristics of Sub/NiCrN_x/Ag/NiCrN_x/SiN_x/Air multilayer structure of silver reflector prepared by magnetron sputtering are studied and the influences of N₂ on the spectrums of Ag thin film, dielectric protective layer and silver mirror are analyzed. The reasons to cause low reflectance of the silver films at shortwavelength region ($400 \sim 500$ nm) are investigated via depth profiling with X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscope. The influences of N₂ proportion of Ar/N₂ on the optical properties, surface topography and crystal structure of prepared single-layer silver films are investigated during sputtering deposition via spectrophotometry, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction. Moreover, the reflectances of preparedsilver mirrors prepared by different gas flow ratios of Ar/N₂ plasma are compared and the stoichiometric ratio of SiN_x thin films is analyzed. Experimental results proves that, the stoichiometric ratio of SiN_x thin films is ameliorated when the silver target is sputtered with the plasma of mixed argon and nitrogen. The reflectance of the prepared silver mirrors at 400 nm wavelength is improved from 71.7% to 79.3% as the N₂/Ar gas flow ratio changed from 0 to 40%. Furthermore, the silver mirrors prepared by magnetron sputtering in Ar/N₂ plasma present excellent corrosion resistance and environmental stability.

Key words thin films; silver reflector; magnetron sputtering; SiN_x thin film; Ar/N_2 gas mixture

OCIS codes 310.3915; 310.1860; 310.1515; 310.6188

作者简介: 徐 旭(1989—),男,博士研究生,主要从事大口径光学薄膜方面的研究。E-mail: ioexuxu@163.com 导师简介: 李斌成(1966—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事光热技术和光学薄膜方面的研究。 E-mail: bcli@uestc.edu.cn(通信联系人)

收稿日期: 2016-08-17; 收到修改稿日期: 2016-09-29

1 引 言

天文望远镜作为人类观察宇宙的重要工具,其探测能力和空间分辨率主要受主镜口径的限制。随着科学技术的发展,天文望远镜口径越来越大,大口径主镜镀膜已成为关注焦点^[1]。一般情况下,主镜膜层需要满足两个要求^[2]:1)宽光谱带高反射率,即宽观测波段范围内薄膜具备尽可能高的反射率;2)长使用寿命, 且便于日常维护和重新脱膜镀膜。金属铝(Al)和银(Ag)是镀制主镜反射层最常用的材料。1936年,Strong 等^[3]率先采用热蒸发方式为大口径天文望远镜主镜制备了铝膜,至今已有 80 年历史,目前其仍为最常用的 主镜镀膜工艺。银膜在可见和红外波段反射率均高于铝膜,且热辐射率比铝低,是现代大口径主镜反射层的 首选材料。但与铝膜相比,银膜与玻璃基板的附着力弱,且环境稳定性差,容易受到空气中硫化物和卤化物 腐蚀而导致反射率退化^[4-5]。

如何制备光学性能优、环境稳定性好、使用寿命长的银反射镜一直是大口径主镜镀膜的技术挑战,其核 心难点是基板与银层间的粘结层和表面保护层的材料选择和镀膜工艺优化。1985年,Song 等^[6]尝试利用 热蒸发制备铜基氧化物保护银反射镜,所制备的样品在使用一年后反射率出现一定程度的退化。1992年, Jacobson 等^[7]开始对多层银反射镜的制备及退化机制进行研究,研究结果认为磁控溅射制备银反射镜更适 合于大口径主镜。经过十多年的努力,2004年,Boccas等[8-10]利用磁控溅射技术为 Gemini 望远镜 8 m 级主 镜成功镀制了使用氮化镍铬(NiCrN,)作为银与基板粘结层、NiCrN,和氮化硅(SiN,)作为保护层的多层结 构银反射镜,环境稳定性和使用寿命取得了突破性进展,在大口径主镜镀膜领域引起了广泛关注[11]。在 国内,大口径望远镜主镜镀膜仍主要采用热蒸发制备 Al 加介质保护膜工艺^[12]。磁控溅射制备 NiCrN₇/ Ag/NiCrN_{*}/SiN_{*}银反射镜时,影响样品反射率的工艺因素众多,NiCrN_{*}和化学计量比失衡的氮化硅 (Si_3N_4) 都会造成短波波段(400~500 nm)存在较强吸收,导致其反射率降低^[8];此外,Si_3N_4和 Ag 之间的扩 散也会造成银膜短波波段的吸收^[13]。这些因素使得磁控溅射制备 NiCrN_z/Ag/NiCrN_z/SiN_z 银反射镜时, 短波波段反射率偏低,在一定程度上影响了大口径望远镜在可见光波段的探测能力。本文深入分析了影响 磁控溅射制备银反射镜短波波段反射率偏低的原因,提出了一种利用氩/氮(Ar/N₂)混合气体溅射银靶制备 多层结构银反射镜的工艺方法,改善了 SiN_x 保护层的化学计量比,提高了银反射镜短波波段的反射率, Sub/NiCrN_x/Ag/NiCrN_x/SiN_x/Air 结构(Sub:基底,Air:空气)银反射镜样品在 400 nm 处反射率达 79.3%。此外,本文方法制备的银反射镜样品环境稳定性优良。

2 实 验

2.1 样品制备

实验所用镀膜设备为德国莱宝光学公司 HELIOS 400 磁控溅射镀膜机,配备三个溅射源,可放置三种 靶材。基片为 49 mm×49 mm×1 mm 和 Φ 25 mm×2 mm 的 K9 玻璃,放置于镀膜机真空室前采用有机溶 液擦洗法人工清洗。薄膜沉积前先对基片进行溅射清洗,镀膜过程中基片未加热处理。溅射靶材选取纯度 为 99.999% 的银靶、硅(Si)靶和 80 镍-20 铬(80Ni-20Cr)靶。工作气体为高纯 Ar(99.999%)和高纯 N₂ (99.999%);实验中,镀膜机真空室本底真空为 2.0×10⁻⁴ Pa,基片与靶材的距离为 100 mm,多层膜制备完 成时,基板温度由室温上升到 50 ℃左右。

利用正交实验法优化了各膜层工艺参数,制备了两种不同 SiN_x 厚度的银反射镜样品。此外,制备了三 种不同 Ar/N₂ 混合比例的单层银膜样品,分别标记为1 #、2 # 和 3 #;作为对比,采用热蒸发工艺制备了单 层银膜样品,标记为4 #,单层银膜的制备工艺参数如表1 所示。在此基础上制备银反射镜,结构为 Sub/ NiCrN_x/Ag/NiCrN_x/SiN_x,其中 NiCrN_x 和 SiN_x 采用中频反应磁控溅射,工作气体为 Ar 和 N₂。实验中磁 控溅射制备金属膜的沉积速率由测量厚度除以沉积时间来标定,介质膜沉积速率采用光学监控标定,厚度控 制采用时间监控法;热蒸发制备的银膜用晶振监控。

表 1 单层银膜的制备工艺参数 Table 1 Deposition parameters of single-layer silver films

Sample No.	Ar flow /(mL/min)	N_2 flow /(mL/min)	Thickness /nm	Deposition rate /(nm/s)
1 #	50	0	110	0.90
2 #	40	10	97	0.81
3 #	30	20	91.3	0.76
4 #	_	_	126	Maximum at 2

2.2 样品测试

实验样品在 400~1800 nm 波段的反射率采用 Lambda 1050 分光光度计(Perkin Elmer 公司)测试;单 层银膜的表面形貌采用 SU8000 型扫描电子显微镜(SEM)(日本 Hitachi 公司)表征;薄膜晶体结构采用 D/ max-γA型 X 射线衍射仪(XRD)(日本理学 Rigaku 公司)测试,扫描波长为 0.15405 nm,扫描范围为 10°~ 70°,扫描步长为 0.03°;实验样品的深度分析采用带刻蚀功能的 K-Alpha 型光电子能谱仪(XPS)(美国 Thermo Scientific 公司),刻蚀离子为 1 keV 的 Ar 离子,刻蚀厚度采用 SiO₂ 刻蚀速率标定;实验样品的横截 面采用透射电子显微镜(TEM)(美国 FEI 公司)表征;SiN₂ 薄膜的化学计量比采用 XSAM800 型(英国 Kratos 公司)XPS测量。按照 GJB 150A-2009 关于光学膜层通用规范的相关规定,对银反射镜样品进行了 如下环境实验:1) 膜层牢固度实验。用 Scotch 3M 胶带粘附在膜层表面,呈 90°拉扯观察是否有膜层被剥 落;2)湿热实验。将样品在温度 50 ℃、相对湿度 98%的条件下暴露 24 h,然后清洗干净后观察样品表面;3) 盐雾实验。在温度 35 ℃环境下使用浓度 5%的 NaCl 溶液连续喷雾 24 h,取出样品后在温度 35 ℃、相对湿 度 50%以下的干燥柜中存放 24 h。重复上述环境实验一次,然后用去离子水清洗样品表面,裸眼检查样品 表面,并用分光光度计测量其反射率。

3 结果与讨论

3.1 银反射镜短波反射率偏低原因分析

图 1 为 Sub/NiCrN_x/Ag/NiCrN_x/SiN_x 银反射镜样品光谱曲线。两种样品的银反射层均采用纯 Ar 溅 射银靶制备,但最外层 SiN_x 的厚度及溅射功率不同,分别为 21 nm、4500 W 和 10.6 nm、1200 W。在制备多 层膜样品前,已通过正交实验法对 NiCrN_x 和 SiN_x 的工艺参数进行了优化。从图 1 可以看出,两种样品在 短波反射率均偏低,400 nm 处反射率低于 60%。随着 SiN_x 保护层厚度及其溅射功率减小,银反射镜在短 波波段的反射率显著增加,但仍然较低。由此可见,SiN_x 保护层制备工艺对银反射镜在短波波段的反射率 产生明显影响。





相对于热蒸发工艺,磁控溅射制备银反射镜时,溅射原子能量通常在 10~20 eV^[14],介质保护层结构更 致密,能更好地覆盖光学元件的边缘部分,适用于任意尺寸光学元件,工艺参数稳定可控且重复性好^[15]。但 是,在银 膜表 面 生长 SiN_x 保护 层时,沉积离子能量 会对银 膜短 波 波 段 反射 率产生显著影响^[16-17]。 Eisenhammer 等^[18-19]在制备三层结构(Sub/SiN_x/Ag/SiN_x)低辐射膜时发现,在银膜表面沉积SiN_x是一个 非常复杂的物理过程,与玻璃基板上生长SiN_x 有较大差异;在银膜上直接沉积介质层时,由于薄膜状态的

银化学性质较活泼,易吸附 N 离子,使得 SiN_x 保护层化学计量比失配。

图 2 为 21 nm SiN_x 保护层样品 XPS 深度剖析图和 TEM 横截面图。可以看出,Ag 和 SiN_x 的界面处存 在溅射混合区域。此外,一定量的 Ni、Si 和 N 已经渗透到 Ag 膜内。表 2 为该样品 SiN_x 薄膜随厚度分布的 化学计量比,测量重复性误差优于±2%。NiCrN_x 过渡层厚度为 0.6 nm,呈现不连续岛状结构,对 SiN_x 保 护层化学计量比的影响很小。由表 2 可知,SiN_x 保护层的化学计量比失配,而且越接近样品表层,化学计量比 失配越严重。化学计量比失配导致 SiN_x 保护层在短波波段的吸收显著增大^[20],从而导致银镜反射率偏低。





图 2 银镜样品的各元素纵深分布图和断面结构。(a)各元素原子比的纵深分布图;(b) TEM 断面结构

Fig. 2 Element atom ratio versus sputtering depth and Cross-section micrograph of Ag mirror sample.

(a) Element atom ratio versus sputtering depth; (b) cross-section TEM micrograph

表 2 Si 和 N 原子随深度分布

Table 2 Contents of Si and N element atoms versus etching depth

Etch depth /nm	0.0	1.6	3.2	4.8	6.4	8.0	9.5	11.1	12.7	14.3	15.9	17.5
Si2p / %	42.0	46.4	47.0	47.2	47.3	47.6	47.2	46.9	46.3	45.0	41.2	34.2
N1s / %	43.5	50.6	51.6	51.5	51.8	51.7	51.7	52.0	51.9	52.2	51.3	44.3
Atomic ratio(N /Si)	1.04	1.09	1.10	1.09	1.10	1.09	1.10	1.11	1.12	1.16	1.25	1.30

以上分析表明,磁控溅射制备 Sub/NiCrN_x/Ag/NiCrN_x/SiN_x 多层结构银反射镜时,影响其短波波段反射 率的因素包括:1) SiN_x 保护层厚度对银反射镜短波波段光谱影响很大,反射率随厚度增加显著下降;2) 过高能 量的沉积粒子对银膜造成一定的轰击,导致部分元素(如 Ni 和 Si)渗透到银膜内部,改变了银膜光学常数,导致 反射率降低;3) SiN_x 薄膜在银膜表面沉积时,N 元素渗透到银膜内部,导致 SiN_x 化学计量比严重失配,使银反 射镜短波波段吸收增加,反射率降低。此外,NiCrN_x 过渡层在 400~1800 nm 宽波段内均具有很强的吸收, 0.5 nm NiCrN_x 过渡层在 470 nm 处增加的吸收为 2.7%^[9]。但是,NiCrN_x 过渡层对银镜的环境稳定性影响很 大,为了制备持久性银镜,NiCrN_x 过渡层通常控制在 1 nm 以内^[10]。

3.2 N₂ 对单层银膜特性的影响

3.2.1 光学性质和表面形貌

图 3 为 4 种单层银膜样品的反射光谱曲线。4 种样品反射率接近,磁控溅射制备的样品(1 #、2 #、3 #)在



Fig. 3 Reflectance curves of single-layer silver films

短波波段反射率较热蒸发制备的样品(4 #)略低;此外,在可见光波段,不同比例 Ar/N₂ 混合气体磁控溅射制备 的单层银膜样品(1 # 、2 # 、3 #)反射率差异很小,在可见波段引起的反射率变化小于 0.8%。这种差异主要由 Ag 原子在 Ar/N₂ 混合等离子体下的生长模式决定,Ag 原子在沉积过程中产生的 AgN₃ 很不稳定,容易分解成 Ag 和 N^[21-22];微量 N 渗透于银膜晶界处,使得银膜的微结构和光学常数发生变化。而热蒸发制备的银膜反射 率略高主要由银膜的表面形貌决定^[15]。图 4 为 4 种单层银膜样品的表面形貌。热蒸发制备的银膜呈现较大的 块状结构,晶粒边界对入射光散射影响较小,反射率更接近理论值。银膜的晶粒尺寸越大,单位体积内的晶界 越小,晶界对光波的散射作用越弱,反射率越高。但是,银膜的晶粒尺寸不能任意扩大,过大的晶粒尺寸会导致 表面粗糙度增加,引入散射损耗。



图 4 4 种单层银膜样品的表面形貌俯视 SEM 图

Fig. 4 Top-view SEM micrographs of the surface morphology of the four single-layer silver films

3.2.2 微结构

溅射银靶时,在工作气体 Ar 中引入一定比例的 N₂ 使得薄膜沉积过程中 N 与 Ag 相互作用,导致银膜晶向 结构发生变化。图 5 为 4 种银膜样品的 XRD 图谱,实验样品在测量前未经过退火处理。由图 5 可知,银膜主要 有(111)和(200)两个晶面产生的衍射特征峰。(111)面为面心立方(fcc)晶体的能量最低面,热蒸发制备银膜 (4 #)主要沿(111)面择优生长;磁控溅射银膜(1 #、2 #、3 #)随着 N₂ 比例的增加,晶粒择优生长方向逐渐由 (111)变为(200)。表 3 为 XRD 测量的单层银膜晶向的衍射峰位置、不同衍射峰的强度占比和晶粒尺寸。其中 I(111)和 I(200)分别表示(111)和(200)衍射峰的积分强度。由谢乐公式计算晶粒尺寸为

$$D = k\lambda/(\beta\cos\theta),$$

(1)

式中 $k = 0.9, \lambda = 0.154056 \text{ nm}, \beta$ 为衍射峰的半峰全宽, θ 为衍射角。通过拟合(111)衍射峰的半峰全宽获得不同 种类单层银膜的晶粒尺寸。由表 3 可知, 溅射制备单层银膜时, 随着 N₂ 体积比的增加, 其晶粒尺寸变小(与其 表面形貌结果一致), (200)衍射峰的强度增加。磁控溅射制备银膜时, 在 Ar 气中引入一定比例的 N₂, 银原子在 沉积过程中受到 N₂ 的散射几率增大, 沉积动能减小, 运动到能量最低点的几率下降。故而随着 N₂ 比例增加, Ag 膜(111)面逐渐减弱, (200)面衍射强度逐渐增加。此外, N 原子与 Ag 原子的相互作用阻止其沿(111)面择 优生长。这说明 N 原子在 Ag 膜沉积过程中与 Ag 原子发生了一定反应^[23]。N 原子在 Ag 膜表面的停留, 可以 为 SiN_x 薄膜生长提供一种富氮环境, 有利于改善 SiN_x 薄膜的化学计量比^[24]。溅射气体中引入一定比例的 N₂ 会诱导银膜出现反常的晶粒生长, 银膜微结构也会随之发生改变, 但对反射率的影响很小, 可以忽略不计。







Sample No.	(111) Location 2 θ /(°)	(200) Location 2 θ /(°)	I(200) / [I(111) + I(200)]	Grain size /nm
1#	38.199	44.738	6.06%	27.1
2 #	38.049	44.198	59.08%	23.6
3 #	38.202	44.349	74.39%	21.6
4 #	38.205	44.409	3.97%	47.5

Table 3 Microstructure parameters of single-layer silver films

3.3 N₂ 对银反射镜样品特性的影响

图 6 为 Ar/N₂ 混合气体溅射制备的三种银反射镜样品的反射光谱曲线,三种样品膜系结构均为 Sub/NiCrN_x/Ag/NiCrN_x/SiN_x/Air,但制备银膜时的溅射气体不同,其工作气体分别为 50 mL/min Ar/0 mL/min N₂、40 mL/min Ar/10 mL/min N₂和 30 mL/min Ar/20 mL/min N₂,标记为样品 A、B 和 C。由图 6 可知,随着 溅射银靶工作气体中 N₂ 比例由 0 上升到 40%,银反射镜在短波波段的反射率由 71.7%上升至 79.3%;而在近 红外波段,三种样品的反射率基本一致。这说明 Ar/N₂ 混合气体溅射银靶能减少后续沉积 SiN_x 薄膜的吸收,提高银反射镜短波波段的反射率。



图 6 Ar/N₂ 混合溅射制备的三种银镜反射率

Fig. 6 Reflectance of three silver reflectors prepared with Ar/N_2 plasma

图 7 为沉积在 K9 玻璃上的单层 SiN_x 及三种银镜 SiN_x 保护层的 XPS 分谱图,样品 a,b,c 和 d 分别对应单 层 SiN_x 及银反射镜最外层 SiN_x,标记为 SL-SiN_x、A-SiN_x、B-SiN_x 和 C-SiN_x。SiN_x 薄膜的化学计量比使用元 素灵敏度因子法确定,重复性误差优于±2%。通过计算发现,单层 SiN_x 薄膜的 N/Si 原子比为 1.36,多层结构 银反射镜的 SiN_x 保护层的 N/Si 原子比分别为 1.32、1.33 和 1.36,即样品 a 和 d 的氮元素比例高于样品 b 和 c。 上述 4 种样品的 XPS 测量均在样品表面进行,测量值偏高,测量误差主要由膜层表面吸附的 O₂,CO₂,H₂O 及 有机物等杂质引起。XPS 测量结果表明,在溅射银靶时引入一定比例的 N₂,能有效提高 SiN_x 的化学计量比; 当溅射银靶工作气体中 N₂ 的体积比达到 40%时,SiN_x 保护层的化学计量比与沉积在 K9 玻璃上的单层 SiN_x 薄膜化学计量比一致,此时银反射镜在 400 nm 处的反射率上升至 79.3%。这一结果证明溅射银靶时引入一定 比例的 N₂,会在银膜表层或晶格内部引入一定量的 N 元素,Ag 膜晶格结构的变化为 SiN_x 保护层的生长提供 了有利条件,有效改善了后续沉积 SiN_x 保护层的化学计量比,降低 SiN_x 保护层在短波波段的吸收,提高银反 射镜短波波段的反射率。

最后根据 GJB 150A-2009 的相关规定^[25],对样品 A、B 和 C 进行了湿热、盐雾等环境实验。在湿热、盐雾等 环境实验后,样品表面未发现起皮、起泡等现象,反射率曲线也未发生变化,这说明 Ar/N₂ 混合气体溅射制备的 银反射镜具有优良的环境稳定性。

4 结 论

对磁控溅射制备 Sub/NiCrN_x/Ag/NiCrN_x/SiN_x/Air 多层结构银反射镜短波波段反射率偏低的原因进行 了分析,并提出了一种 Ar/N₂ 混合气体溅射制备银镜的方法。研究结果表明,磁控溅射制备多层结构银镜时, 介质保护层沉积粒子能量过高会使一部分元素渗入到银膜内部,导致样品短波波段反射率偏低。此外,SiN_x 保 护层在银膜表面沉积生长时,易造成 SiN_x 保护层化学计量比失配,导致短波波段吸收增加。采用一定比例的





 Ar/N_2 混合气体溅射银靶时,银膜反射率未发生明显变化,但后续沉积的 SiN_x 保护层化学计量比明显改善,银 镜短波波段吸收降低。当溅射银靶时 N_2 体积比达到 40%时,SiN_x 保护层的化学计量比接近理想值,使得银反 射镜在 400 nm 处的反射率提高至 79.3%。湿热和盐雾等环境实验证明 Ar/N_2 混合气体溅射制备的银反射镜 具有良好的环境稳定性。

参考文献

- 1 Macleod A. Progress in optical coatings[C]. SPIE, 2008, 7101: 710102.
- 2 Phillips A C, Brown W E, Dupraw B, et al. Progress toward high-performance astronomical coatings[C]. SPIE, 2010, 7739: 77393Y.
- 3 Strong J. The evaporation process and its application to the aluminizing of large telescope mirrors [J]. Astrophysical Journal, 1936, 83(5): 401-423.

4 Sun Xilian, Shao Jianda. Effect of Crinterlayer on the optical properties and adhesion of Ag films[J]. Chinese J Lasers, 2006, 33 (12): 1680-1683.

孙喜莲,邵建达. 铬过渡层对银膜光学性质及附着力的影响[J]. 中国激光, 2006, 33(12): 1680-1683.

5 Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu, *et al.* Modern optical thin film technology [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006: 385-390.

- 6 Song D Y, Sprague R W, Macleod H A, et al. Progress in the development of a durable silver-based high-reflectance coating for astronomical telescopes[J]. Appl Opt, 1985, 24(8): 1164-1170.
- 7 Jacobson M R, Kneale R C, Gillett F C, et al. Development of silver coating options for the Gemnini 8-m telescopes project [C]. SPIE, 1998, 3352: 447~502.
- 8 Boccas M, Vucina T, Araya C, et al. Coating the 8-m Gemini telescopes with protected silver[C]. SPIE, 2004, 5494: 239-253.
- 9 Boccas M, Vucina T, Araya C, *et al.* Protected-silver coatings for the 8-m Gemini telescope mirrors [J]. Thin Solid Films, 2006, 502(1-2): 275-280.
- 10 Chu C T, Fuqua P D, Barrie J D. Corrosion characterization of durable silver coatings by electrochemical impedance spectroscopy and accelerated environmental testing[J]. Appl Opt, 2006, 45(7): 1583-1593.
- 11 Macleod A. Progress in optical coatings[C]. SPIE, 2011, 8168: 816802.
- 12 Lun Baoli, Qin Songnian Wang Jianguo, et al. Study of protective layer for 2.4 m telescope's Al coating[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(9): 0907001.
 - 伦宝利, 秦松年, 王建国, 等. 2.4 m 望远镜铝反射镜介质保护薄的研究[J]. 中国激光 2013, 40(9): 0907001.
- 13 Kulczyk-Malecka J, Kelly P J, West G, et al. Diffusion studies in magnetron sputter deposited silicon nitride films[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 255: 37-42.
- 14 Pulker H K. Coatings on glass (2nd, revised edition) [M]. Amsterdam: Elsevier Science Press, 1999: 265-276.
- 15 Jobst P J, Stenzel O, Schürmann M, *et al.* Optical properties of unprotected and protected sputtered silver films: Surface morphology vs. UV/VIS reflectance[J]. Advanced Optical Technologies, 2014, 3(1): 91-102.
- 16 Goto T, Seki N, Shirai Y, *et al.* Study of the reflectivity of silver films deposited by radio frequency and direct current coupled magnetron sputtering[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2011, 50(1R): 015801.
- 17 Lee C C, Lee Ta Y, Jen Y J. Ion-assisted deposition of silver thin films [J]. Thin Solid Films, 2000, 359(1): 95-97.
- 18 Eisenhammer T, Muggenthaler F, Sizmann R. In-situ measurement of reflectance and DC-resistivity of thin silver films in multilayer interference filters[C]. SPIE, 1993, 2017: 46-57.
- 19 Eisenhammer T, Muggenthaler F. Deposition of dielectric and metallic materials on thin silver films: *In-situ* measurement of reflectance and DC-resistance changes[C]. SPIE, 1994, 2255: 508-518.
- 20 Zhu Yong, Shen Weidong, Ye Hui, et al. Silcon nitride thin films deposited by R.F. magnetron sputtering[J]. Acta Photonica Sinica, 2005, 34(1): 154-157.

朱 勇, 沈伟东, 叶 辉, 等. 磁控反应溅射 SiNx 薄膜的研究 [J]. 光子学报, 2005, 34(1): 154-157.

- 21 Pierson J, Wiederkehr D, Billard A. Reactive magnetron sputtering of copper, silver, and gold[J]. Thin Solid Films, 2005, 478 (1-2): 196-205.
- 22 Grocholl L, Wang J, Gillan E G, Synthesis of sub-micron silver and silver sulfide particles via solvothermal silver azide decomposition [J]. Mater Res Bull 2003, 38(2): 213-220.
- 23 Kawamura M, Abe Y, Sasaki K. Sputter-deposition of Ag films in a nitrogen discharge[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(2): 540-542.
- 24 Ding Wanyu, Xu Jun, Li Yanqin, *et al.* Characterization of silicon nitride films prepared by MW-ECR magnetron sputtering[J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(3): 1363-1368.
 丁万昱,徐 军,李艳琴,等. 微波 ECR 等离子体增强磁控溅射制备 SiN_x 薄膜及其性能分析[J]. 物理学报, 2006, 55(3): 1363-1368.
- Commission of Science. Laboratory environmental test methods for military materials, GJB 150A-2009. [S]. Beijing: Technology and Industry for National Defense, 2009.
 科学委员会. 军用装备实验室环境实验方法, GJB 150A-2009. [S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2009.

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,2006:385-390.