

有机物沉积质量对溶胶凝胶减反膜性能的影响规律

梁成杰^{1,2}, 庞向阳^{1*}, 孙明营^{1**}, 熊怀¹, 刘文凤^{1,2}, 朱健强¹¹中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光物理重点实验室, 上海 201800;²中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049

摘要 真空环境中高功率激光装置光学元件表面的有机物污染是限制其负载能力的原因之一。针对装置中常见的有机物污染和三倍频激光溶胶凝胶减反膜,通过精确控制真空环境中污染源的挥发扩散,制备了有机物质量面密度不同的元件表面,定量研究了有机污染物质量面密度对溶胶凝胶减反膜光学性能及损伤特性的影响规律。实验结果表明:样品表面粗糙度、透过率、损伤阈值等的变化量均与有机物质量面密度成正相关。有机污染物沉积量较少时,由于膜层孔隙被填充,膜层的表面粗糙度略有减小;随着沉积量增加,有机物附着影响表面形貌,粗糙度显著增加。溶胶凝胶减反膜在 351 nm 波长处的光学透过率随着有机物质量面密度的增加而逐渐降低,这与有机物分子改变溶胶凝胶膜孔隙填充比有关。样品表面的激光损伤阈值变化量和损伤面积随着有机物质量面密度的增加而增加,而且不同有机物沉积量的光学表面的损伤形貌存在显著差异。基于实验结果讨论了有机物影响溶胶凝胶减反膜性能的机理,并探讨了高功率激光系统的洁净度控制方法。

关键词 薄膜; 有机污染物; 质量面密度; 溶胶凝胶减反膜; 透过率; 激光诱导损伤; 洁净度控制

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL220781

1 引言

惯性约束核聚变(ICF)有望解决人类面临的能源危机。随着激光驱动 ICF 研究的不断推进,人们对高功率激光驱动器输出激光能量的要求越来越高,但光学元件的激光诱导损伤阈值大大限制了激光驱动器输出能力的提高^[1-7]。有机物污染是影响激光传输效率和诱致光学元件损伤的原因之一^[8-9]。高功率激光系统内的有机污染物主要来源于非金属材料在密闭环境中产生的可凝挥发物,这些挥发物可在大气环境中形成气溶胶(AMC),同时还可在元器件表面形成不挥发残留物(NVR)^[10-11]。这些污染物可能是脉冲激光照射时导致密封圈等有机物受热分解产生的,美国国家点火装置(NIF)中的常见有机污染物来源于橡胶、塑料等非金属材料^[12],法国兆焦耳激光装置(LMJ)中的有机污染物可能来源于制造过程(溶剂、洗涤剂或者抛光残留物)、人类活动、环境(包装材料放气)以及周围材料^[13]。可见,高功率激光装置中的有机物污染普遍存在,而有机物在光学表面的沉积将对元件性能产生重要影响,尤其是对介质膜和多孔硅溶胶凝胶膜产生重要影响。多孔硅溶胶凝胶减反膜具有良好的三倍频激光抗损伤特性,因此终端系统中的三倍频光学元件表

面常用溶胶凝胶膜实现增透;但是溶胶凝胶具有多孔结构,这使得其更容易吸附环境中的有机物分子和水分子,降低膜层透过率或者增加激光吸收率,最终导致系统的透过率降低甚至发生激光损伤^[14]。因此,为了通过有机物洁净控制来提升高功率激光系统的负载能力,有必要研究有机物污染对溶胶凝胶减反膜性能的影响。

国内外在有机污染物对溶胶凝胶减反膜光学元件性能的影响方面已经取得了重要进展。Rigatti 等^[15]对 OMEGA 激光装置空间滤波器中的溶胶凝胶石英透镜进行了损伤实验研究,结果显示:滤波器中大约 50% 的透镜发生了损伤,真空泵油、润滑油等污染溶胶凝胶膜元件是诱致透镜发生损伤的主要原因。Pareek 等^[16]研究了油蒸气污染对高功率激光装置真空空间滤波器元件溶胶凝胶减反膜光学性能的影响,结果表明:油蒸气分子不仅会降低膜层的激光损伤阈值(LIDT),还会降低膜层透过率;采用氨水和六甲基二硅氮烷对镀膜层进行后处理可以减小这一影响。电子科技大学和中国工程物理研究院研究了橡胶管放气时间对溶胶凝胶减反膜透过率和激光损伤阈值的影响,结果表明:污染时间越长,透过率下降得越显著,损伤阈值越低^[17]。国内外研究均证实了高功率激光系统内有机污染物附着在溶胶凝胶

收稿日期: 2022-04-24; 修回日期: 2022-05-21; 录用日期: 2022-06-09; 网络首发日期: 2022-06-20

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA25020202, XDA25020103)、中国科学院青年创新促进会项目(2018282)

通信作者: *xiangyangpang@siom.ac.cn; **sunmy@siom.ac.cn

膜层表面将会降低光学元件的光学性能,但目前结合洁净工程中的洁净度标准,定量研究有机污染物对溶胶凝胶减反膜光学性能、激光损伤性能影响规律的研究还鲜见报道。在激光装置内部尤其是真空环境下,有机物污染无法完全消除,因此,装置研制和运行过程中需要定量监测和控制有机物污染程度。综上,光学元件表面有机污染物沉积量与元件光学性能、损伤特性之间的定量关联规律对于有机物污染控制标准以及判断其影响规律是至关重要的。

本课题组采用真空环境下加热污染源的方法,制备了有机物质量面密度不同的光学元件样品,定量研究了有机物质量面密度对溶胶凝胶减反膜光学性能(表面粗糙度、透过率)和激光损伤特性(激光损伤阈值及损伤形貌等)的影响规律。本实验结果可为控制激光装置在线洁净度和提高激光系统负载能力提供重要参考。

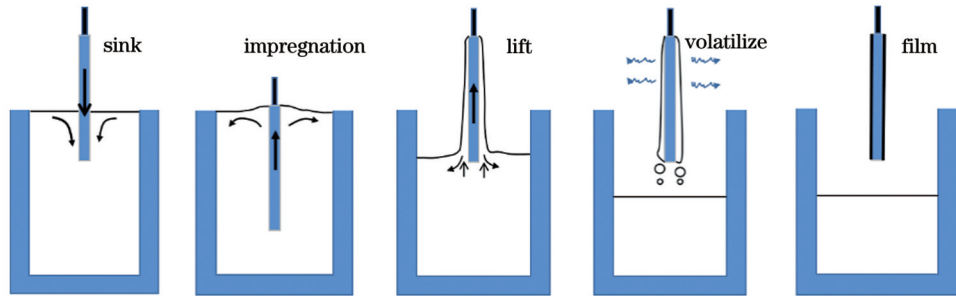


图1 溶胶凝胶减反膜的浸渍提拉法制备流程

Fig. 1 Preparing process of sol-gel antireflective coating by impregnation and drawing method

高功率固体激光装置中存在的有机污染物主要来源于非金属材料挥发扩散产生的可凝聚物、机械件材料精密切削清洗后残留的润滑液、冷却液等有机溶剂以及实验室操作人员活动产生的手套屑、汗渍等油脂类物质。有机污染物的相对分子质量从数十到数百不等,种类主要包括烷烃类、芳香烃类、氟氯烷类、酯酮类等。本实验选用高功率固体激光装置常见的有机污染物——角鲨烷($C_{30}H_{62}$)和邻苯二甲酸二辛酯($C_{24}H_{38}O_4$, DOP)的混合物^[21]作为有机污染源,混合物中角鲨烷和邻苯二甲酸二辛酯的质量比为17:3。

2.2 真空污染实验装置

为了研究高功率激光装置中放气材料产生的有机污染物挥发、扩散、沉积到光学元件表面的过程,建立了如图2所示的真空污染实验装置。该装置由真空腔体、污染源蒸发室、真空抽气系统三部分组成。真空腔体的材料是不锈钢圆柱形腔体,在腔内底部焊有托板,用于放置样品。有机物蒸发室是一个边长为5 cm的立方体,中间设有直径为3 mm、壁厚为3 mm的放气孔;加热器和热电偶连接在真空腔体内蒸发室侧壁,加热器可以实现23~250 °C的温度变化,热电偶实时监

2 实验

2.1 溶胶凝胶膜元件样品的制备

选择三倍频激光 SiO_2 溶胶凝胶减反膜作为研究对象,实验样品是直径为32 mm、厚度为7 mm的熔石英光学元件。 SiO_2 溶胶凝胶减反射膜的膜层折射率约为1.22,可以实现高增透效果^[18],同时表面膜层具有多孔特性,能够承受更高热能和力学效应的破坏作用,具有较高的激光损伤阈值^[19]。实验中采用的是浸渍提拉法制备的溶胶凝胶减反膜样品。如图1所示,通过步进电机控制基片以一定的速度缓慢浸入溶胶溶液中,待基片在溶胶中浸没一段时间后再以恒定的速度提升;提升过程中基片表面附着的溶胶不断挥发,直至表面附着的溶胶颗粒形成薄膜;最后用氨水和六甲基二硅氮烷对膜层进行后处理,以提高膜层的稳定性。由于溶胶凝胶减反膜是 SiO_2 颗粒堆积形成的疏松多孔膜,易吸收环境中的水分子和有机污染物分子^[20],故实验过程中使用聚四氟乙烯夹具对样品进行干燥封装保存。

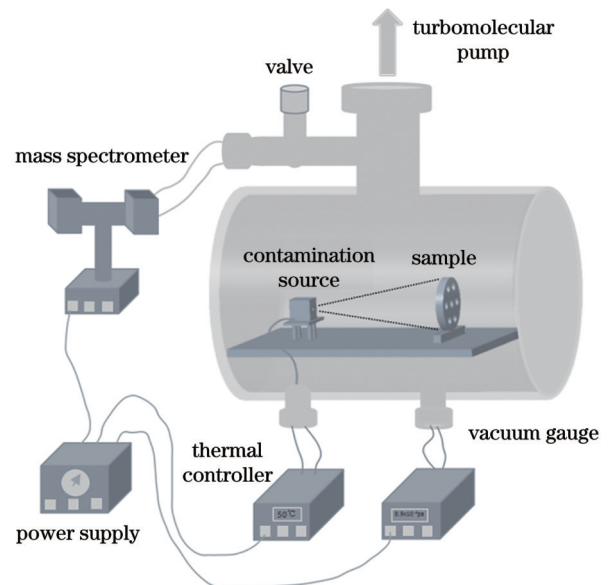


图2 真空污染研究实验装置

Fig. 2 Vacuum pollution experimental device

控蒸发室温度并反馈给温控系统精密控制温度。真空抽气系统为整个腔体提供 10^{-4} Pa的高真空环境。

2.3 实验方法

实验过程包括样品制备、光学性能表征、损伤性能测试与表征。第一步,使用真空污染实验研究装置模拟高功率激光装置中放气材料挥发的有机污染物扩散、沉积到光学元件表面的过程。通过加热蒸发室精密控制有机污染物沉降在溶胶凝胶减反膜表面,使用精密电子天平称量有机物的挥发量,通过视角因子计算获得表面沉积有机物的质量面密度。第二步,对污染前后样品的光学性能进行表征与分析。第三步,进行损伤性能测试与显微形貌表征。

1) 质量面密度定量控制的光学样品的制备

在进行真空污染实验前对实验研究装置进行洁净处理,包括对可拆卸零件进行超声波清洗、加热烘烤 120 min 以及乙醇擦拭腔体内部等。随后,将带有污染物的硅片放置在蒸发室内,将溶胶凝胶减反膜样品固定在与蒸发室放气孔垂直距离为 180 mm 的位置,通过夹具始终保持样品中轴线与放气孔中轴线的夹角是 0° ;待真空度达到 10^{-4} Pa 后,打开加热器,使蒸发室温度升至 50°C ,保温 30 min。4 组实验均保持真空度、加热温度以及加热时间等参数不变,通过精密控制污染源的质量来控制蒸发室腔体内部污染物的浓度;进一步,通过保持样品接收污染物的距离和角度来精确控制溶胶凝胶膜层表面有机物的沉积质量^[22-24]。具体操作如下:1)用精密电子天平(精度为 10^{-5} g)对加热前后的有机物进行称量,获得挥发物的质量;2)利用分子运动统计规律和角流场分布视角系数计算溶胶凝胶减反膜表面沉积的有机物的质量面密度。从蒸发室放气孔扩散的有机物分子符合角流场模型,其视角因子为

$$F_m = \frac{3.14r^2}{\cos\varphi}, \quad (1)$$

式中: r 为溶胶凝胶减反膜夹具中心到蒸发室放气孔中

心的距离; φ 为溶胶凝胶减反膜样品中轴线与放气孔中心轴线的夹角。 F_m 呈余弦分布,只要 $r > 18$ cm 且 $\varphi = 0^\circ$ 就能满足对物质质量等分 1000 的要求,故样品表面沉积的有机物的质量面密度 σ 为

$$\sigma = \frac{K \cdot m}{1000 \cdot A}, \quad (2)$$

式中: m 为有机物的挥发质量; A 为溶胶凝胶样品表面的污染面积; K 为校正因子。

2) 污染前后样品的光学性能表征与分析

为了研究高功率激光系统中沉积在光学元件表面的有机污染物对溶胶凝胶减反膜的影响,对有机污染物质量面密度不同的溶胶凝胶减反膜元件样品进行光学性能表征与分析,包括表面形貌表征和透过率测量等。利用扫描电子显微镜(SEM)对污染前后溶胶凝胶减反膜的表面形貌进行表征,利用原子力显微镜(AFM)观察污染前后溶胶凝胶减反膜表面粗糙度的变化,采用 LAMBDA 900 紫外/可见分光光度计测量污染前后溶胶凝胶减反膜在 200~800 nm 波长范围内的透过光谱。

3) 损伤性能测试与显微形貌表征

使用纳秒激光损伤平台测试溶胶凝胶减反膜的激光诱导损伤阈值,测试平台如图 3 所示。纳秒激光器输出的激光束依次经过楔形板分束器、聚焦透镜后照射在样品表面,入射角度为 5° 。通过 1/2 波片和偏振片调节激光输出能量;楔形板分束器对主光路取样,用于监测激光脉冲能量和焦斑尺寸。纳秒激光器输出波长为 355 nm 的光束,脉冲宽度为 6.3 ns,脉冲时间波形为高斯型。采用 1-on-1 方式进行损伤阈值测量,获得零概率激光损伤阈值。损伤阈值测试结束后,采用高分辨率光学显微镜对损伤形貌和损伤点面积进行详细表征。

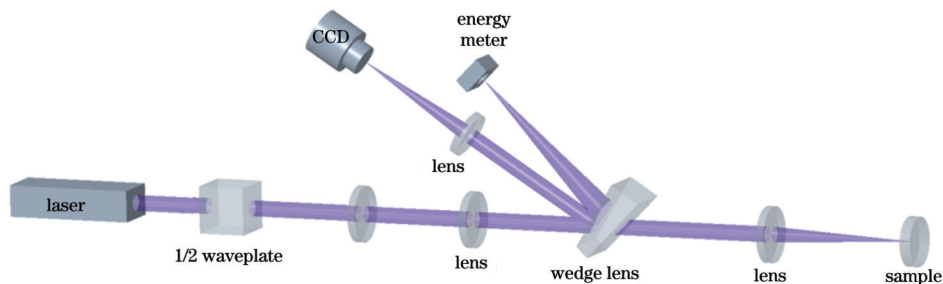


图 3 纳秒激光损伤测试平台

Fig. 3 Nanosecond laser damage testing platform

3 结果与分析

3.1 样品表面沉积有机物的质量面密度

本文共进行 4 组实验,将角鲨烷和邻苯二甲酸二辛酯的混合物放入蒸发室内,打开加热装置,有机污染物分子从放气孔扩散至真空腔,并最终沉降在光学元件表面。4 组实验中均保持真空度、加热温

度、加热时间、样品的接收距离及接收角度不变,仅精确控制污染源的挥发量。污染源挥发量的测量精度是 10^{-5} g,每组挥发量测量 5 次,计算平均值和均方根误差,最后利用分子运动统计规律和角流场分布视角系数计算溶胶凝胶减反膜表面沉积有机物的质量面密度。4 组实验中有机污染物的挥发量和质量面密度如表 1 所示。

表 1 有机污染物挥发量与光学元件表面沉积有机污染物的质量面密度

Table 1 Volatile quantity and surface mass density of organic contamination deposited on optical element surfaces

Group	Volatile quantity of organic contamination /mg	Surface mass density of organic contamination /($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$)
1	0.048 ± 0.008	1.665 ± 0.285
2	0.072 ± 0.021	2.485 ± 0.725
3	0.122 ± 0.019	4.215 ± 0.655
4	0.254 ± 0.015	8.778 ± 0.518

3.2 膜层表面形貌

使用 SEM 获得了实验前后溶胶凝胶减反膜的表面形貌,用于分析有机物分子在膜层表面的附着形态。图 4(a)和图 4(b)分别为 Group 2 污染前后样品的表面

形貌。从图 4(a)中可以清楚地观察到无污染膜层表面的 SiO_2 颗粒,而从图 4(b)中可以发现膜层表面形成了一层“薄雾”,降低了图像分辨率,这也证明蒸发室中有机污染物沉降在溶胶凝胶减反膜表面。

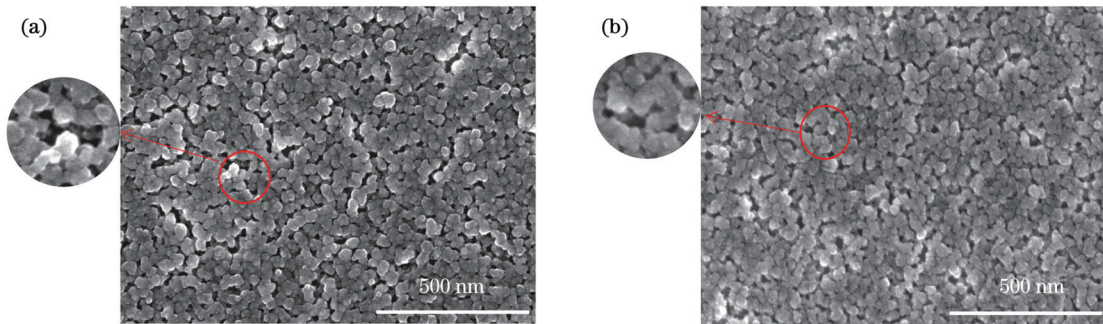


图 4 污染前后样品的 SEM 图像。(a)污染前;(b)污染后

Fig. 4 SEM images of sample before and after contamination. (a) Before contamination; (b) after contamination

使用 AFM 对污染前后的样品进行表面粗糙度表征分析,获得了样品在污染前后的表面粗糙度,如图 5(a)所示。Group 1 样品表面沉积有机物的质量面密度为 1.665 mg/m^2 ,沉积质量相对较小,表面粗糙度由 2.785 nm 降低至 2.453 nm 。对比 Group 2、Group 3、Group 4 的结果可以发现,随着样品表面有机物的质量面密度增加,表面粗糙度逐渐增加,表面粗糙度的变化量与沉积有机物的质量面密度成正相关,如图 5(b)

所示。Group 4 样品在污染前的表面粗糙度为 2.602 nm ,污染后,其表面沉积有机物的质量面密度为 8.778 mg/m^2 ,表面粗糙度增大至 4.196 nm 。针对 Group 1 样品,因为少量有机污染物分子填充在膜层的孔隙中,因此样品的表面粗糙度降低。随着样品表面有机物的沉积量增加,有机污染物分子不仅填充在溶胶凝胶减反膜孔隙中,而且在薄膜表面堆积,从而使得表面粗糙度逐渐增大。

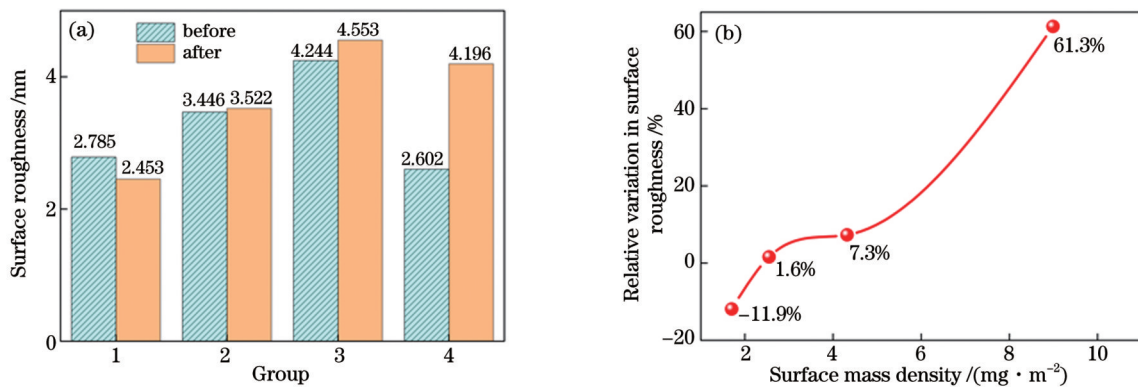


图 5 表面粗糙度分析。(a)污染前后样品的表面粗糙度对比;(b)表面粗糙度变化量与有机污染物质量面密度的关系

Fig. 5 Surface roughness analysis. (a) Comparison of sample surface roughness before and after contamination; (b) relationship between relative variation in surface roughness and surface mass density of organic contamination

为了更加直观地分析表面粗糙度,分析了 Group 1 和 Group 4 样品表面膜层的 AFM 形貌,如图 6 所示。Group 1 实验前,膜层表面轮廓中存在高低不平的“小山峰”,并且小山峰之间的距离较大;有机物污染实验

后,表面轮廓小山峰之间的距离缩短,污染物分子堆积在孔隙中。这一结果直观地证实了污染物分子对溶胶凝胶膜多孔结构进行了填充。Group 4 实验前,膜层表面轮廓中存在高低不平的“小山峰”,且峰与峰之间的

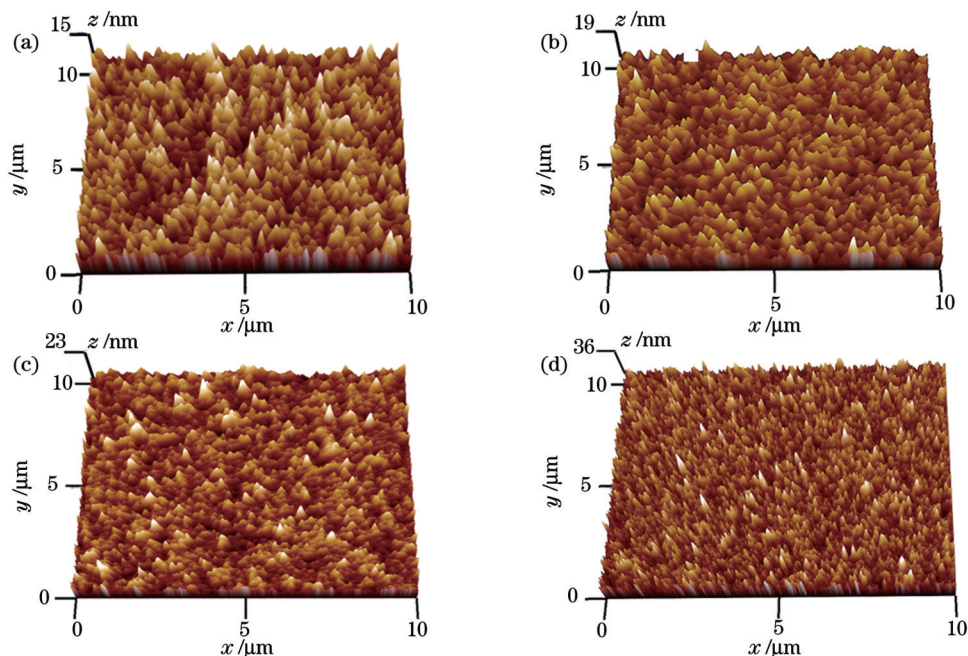


图 6 样品表面膜层的 AFM 形貌。(a)Group 1, 污染前;(b)Group 1, 污染后;(c)Group 4, 污染前;(d)Group 4, 污染后
Fig. 6 AFM images of coatings on sample surface. (a) Group 1, before contamination; (b) Group 1, after contamination; (c) Group 4, before contamination; (d) Group 4, after contamination

距离较大;污染实验后表面轮廓中出现大量的小山峰,且峰与峰之间的距离缩短了。这一结果验证了随着表面污染物的沉积量增加,有机污染分子不仅填充在膜层的孔隙中,还在薄膜表面发生了堆积。

3.3 溶胶凝胶减反膜的透过率

膜层透过率是反映溶胶凝胶减反膜光学性能的关键参数。膜层疏松多孔,容易吸收环境中的水蒸气和

有机污染物分子,从而降低孔隙率,导致剩余反射率提高,最终降低透过率。可见,有机污染物分子对溶胶凝胶减反膜的透过率具有重要影响,同时透过率的变化也可以用于表征膜层表面有机污染物的沉积量。

使用紫外/可见分光光度计对污染前后的溶胶凝胶减反膜进行 200~800 nm 波长范围的透过率测量,结果如图 7 所示。可见,在 4 组实验中,溶胶凝胶减反

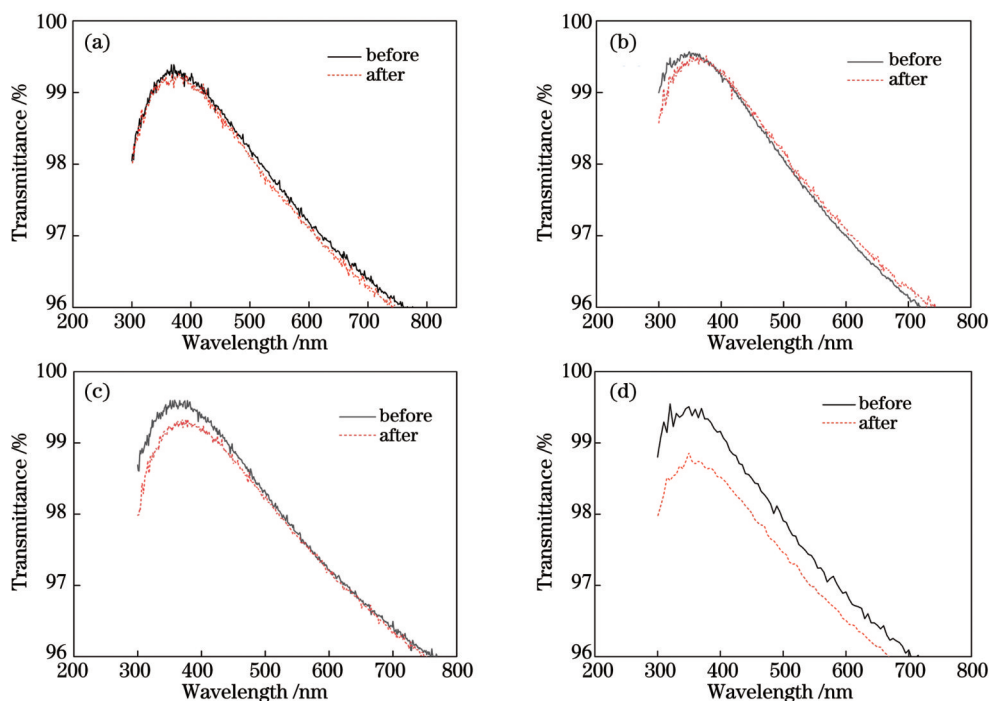


图 7 样品表面有机物对溶胶凝胶减反膜透过率的影响。(a)Group 1;(b)Group 2;(c)Group 3;(d)Group 4
Fig. 7 Influence of organic contamination on transmittance of sol-gel antireflective coating on sample surface. (a) Group 1; (b) Group 2; (c) Group 3; (d) Group 4

膜样品在有机物污染后透过率曲线整体下降。351 nm 波长处的透过率损失量与表面有机物质量面密度的定量关系如图 8 所示。随着表面沉积有机污染物质量面密度的增加,351 nm 波长处的透过率逐渐下降;当表面沉积有机物的质量面密度为 8.778 mg/m^2 时(即 Group 4),透过率的下降最显著,下降了 0.58%。4 组实验中样品的透过率均有所降低,说明有机污染物分子会减小溶胶凝胶减反膜的透过率,且沉积量越大,透过率的损失量越大。

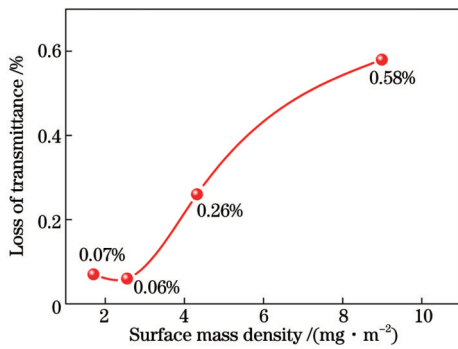
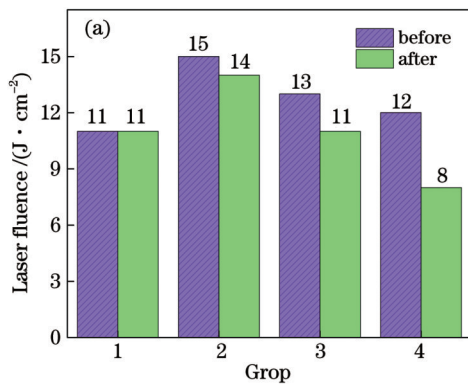


图 8 透过率损失量与有机物质量面密度的关系

Fig. 8 Relation between loss of transmittance and surface mass density of organic contamination



3.4 溶胶凝胶减反膜的激光损伤特性

采用 1-on-1 方法测试了溶胶凝胶减反膜污染前后的激光损伤阈值。4 组实验样品的激光诱导损伤阈值如图 9(a)所示,可以发现样品表面沉积的有机污染物降低了膜层在 355 nm 波段的激光损伤阈值。激光损伤阈值的相对损失量与有机物质量面密度的关系如图 9(b)所示,从图中可以观察到随着表面有机物质量面密度的增加,激光损伤阈值损失量逐渐增加。Group 1 中的样品在污染前后的激光损伤阈值没有变化,这表明样品表面沉积的有机物较少,对透过率没有影响,而且有机物对激光的吸收可忽略,因此沉积的污染物对减反膜表面的激光损伤没有产生影响。当样品表面有机物的质量面密度为 8.778 mg/m^2 时,样品表面的激光损伤阈值下降得最多,下降了 33.3%。高功率激光装置光学元件表面 NVR 洁净度等级为 A/10,即元件表面残留的不易挥发物的质量面密度应小于 1 mg/m^2 。由图 9(b)可知 Group 1 中样品表面有机物的质量面密度为 1.665 mg/m^2 ,溶胶凝胶减反膜的激光损伤阈值没有变化。这一结果证明了 NVR 洁净度等级 A/10 对应的有机物质量面密度对于控制化学膜的透过率和损伤阈值是合理的标准。

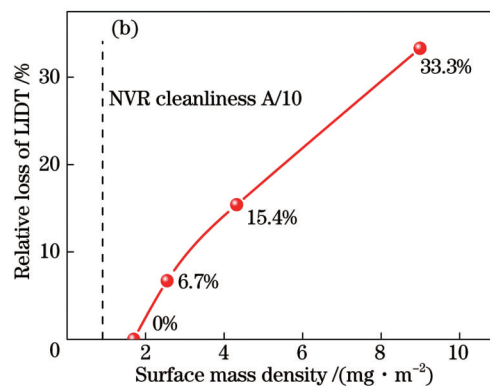


图 9 激光损伤阈值分析。(a)污染前后溶胶凝胶减反膜的激光损伤阈值;(b)激光损伤阈值的相对损失量与有机物质量面密度的关系
Fig. 9 Laser-induced damaged threshold (LIDT) analysis. (a) LIDT of sol-gel antireflective coating before and after contamination; (b) relationship between relative loss of LIDT and surface mass density of organic contamination

不同激光通量作用下溶胶凝胶减反膜表面损伤点的光学显微形貌如图 10 所示。在 Group 1 实验中,低激光通量下膜层的损伤形貌均为亚表面缺陷诱致基底损伤,而基底缺陷诱致损伤产生的结构破坏过程使得溶胶凝胶膜凸起或破裂,从而呈现图中所示的白色形貌。此外,在 Group 1 的低通量实验中,基底损伤点的尺寸较小,膜层未破裂,但可以看到基底损伤坑点的轮廓。随着激光通量增加,基底损伤坑点尺寸显著增大,膜层破裂,可以直接观察到基底上的损伤坑点。对于表面污染物沉积质量较大的 Group 4 实验,膜层的损伤形貌与 Group 1 中显著不同;有机物吸收激光能量产生了膜层损伤,主要表现为散点状的黑色损伤点,同时也能看到基底缺陷诱致的损伤点,这表明表面沉积的有机物在损伤过程中起到了重要作用。此外,在

Group 4 实验中,样品的损伤形貌为表面膜层吸收激光能量产生的热烧蚀损伤,损伤坑点呈轮廓匀滑的热扩散形貌,而不是基底亚表面缺陷诱致的炸裂式损伤坑点,这表明表面有机物污染是损伤的主要原因。因此,表面沉积有机物较多时,样品表面膜层和基底均会发生损伤,损伤点形貌不规则且边缘呈有机物诱致热烧蚀形貌。

为了分析损伤点尺寸与膜层表面污染物质量面密度之间的定量规律,使用光学显微镜对 4 组实验中污染前后样品表面膜层的损伤点面积进行统计分析,其中将膜层损伤和基底损伤的面积记为损伤点面积,结果如图 11 所示。图 11 是不同激光通量下的激光损伤点面积散点图,可见,随着激光通量增加,损伤点面积分布在 $0 \sim 6000 \mu\text{m}^2$ 范围。为了更加清晰

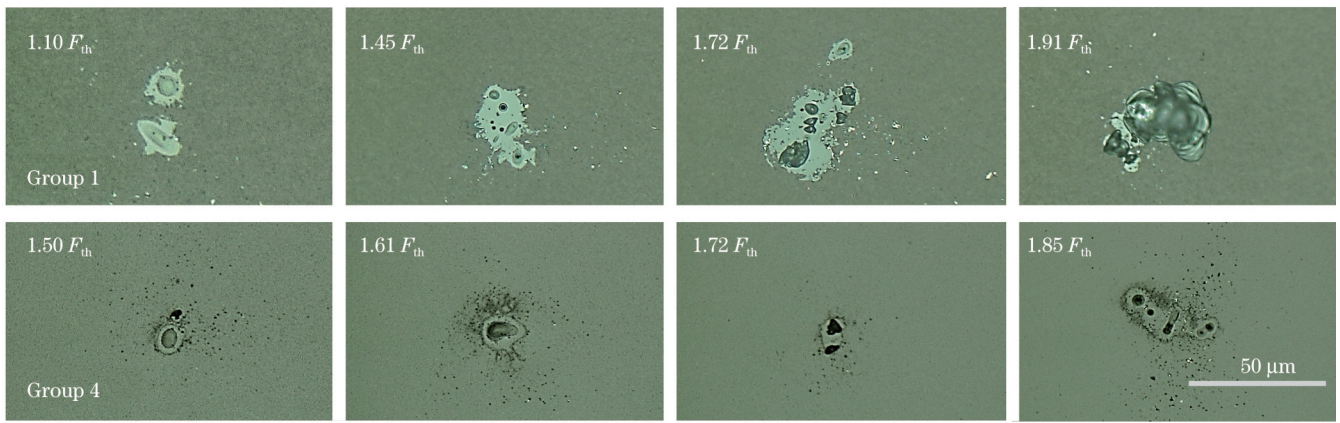
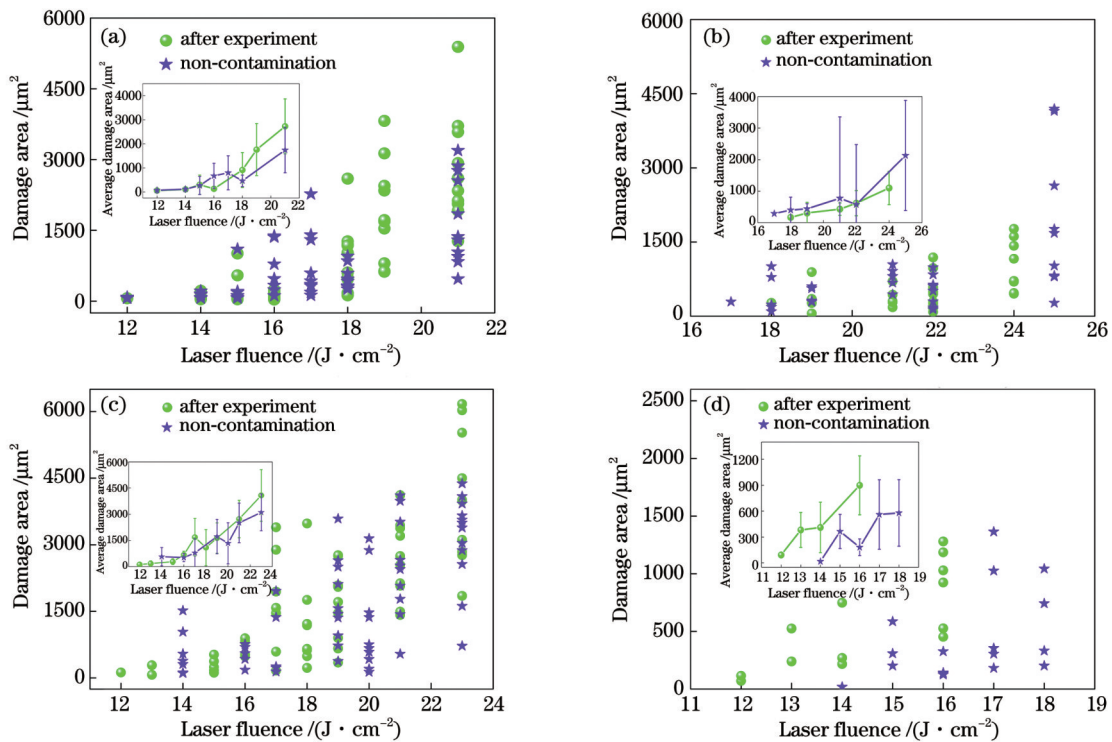
图 10 溶胶凝胶减反膜的表面损伤形貌(F_{th} 表示激光损伤阈值)Fig. 10 Surface damage morphologies of sol-gel antireflective coating (F_{th} denotes laser-induced damage threshold)

图 11 样品表面的损伤点面积。(a) Group 1; (b) Group 2; (c) Group 3; (d) Group 4

Fig. 11 Damaged area of sample surface. (a) Group 1; (b) Group 2; (c) Group 3; (d) Group 4

地分析不同表面质量面密度对损伤点面积的影响,对散点图中的数据求取平均值和误差。其中,图 11 中的子图是损伤点面积的平均值随激光通量的变化,可以发现:当样品表面污染物质量面密度一定时,随着激光通量增加,损伤点逐渐变大。对于 Group 1 和 Group 2 实验中的样品,在激光损伤阈值附近的激光通量下,其损伤点面积相对于污染前的样品几乎没有发生明显变化;对于 Group 3 实验中的样品,在激光损伤阈值附近的激光通量下,其损伤点面积略大于污染前样品的损伤点面积;对于 Group 4 中的样品,其在激光损伤阈值附近的激光通量下产生的损伤点面积明显大于污染前样品的损伤点面积。这表明 Group 4 实验中样品表面的有机污染物

沉积量足够多,有机物吸收激光能量显著增加,从而产生了更大尺寸的损伤点。

3.5 分析与讨论

溶胶凝胶减反膜表面沉积的有机污染物严重降低了其光学性能和抗激光损伤性能,其表面粗糙度、透过率、激光诱导损伤阈值的变化量均与有机物质量面密度成正相关。首先,有机污染物对膜层光学性能的影响是由有机物分子与多孔结构相互耦合引起的,与有机物分子的尺寸、折射率、沉积质量面密度有关。沉积在光学元件表面的有机污染物增加了膜层的表面粗糙度,改变了膜层形貌。此外,由于有机物分子填充到膜层的孔隙中,增加了其等效折射率,降低了其透过性能,进一步增强了杂散光的强度,形成恶性循环,最终

导致膜层发生严重的光学性能退化。其次,有机污染物对膜层的损伤与有机物的吸收系数、质量面密度、表面缺陷等有关。薄膜表面的有机物对激光具有强吸收特性,极易通过吸收激光能量引起激光损伤。损伤形貌与表面有机物的质量面密度有关:当质量面密度较小时,损伤点因基底缺陷诱致膜层凸起或破裂而呈现白色形貌;当质量面密度足够大时,损伤点呈现轮廓平滑的热扩散形貌,主要是有机物分子与膜层孔隙相互耦合后吸收激光能量产生的热烧蚀损伤。

Favrat 等^[13]研究了油蒸气污染对真空环境中溶胶凝胶减反膜光学性能的影响,认为有机物污染是降低溶胶凝胶减反膜透过率和激光损伤阈值的主要原因;电子科技大学和中国工程物理研究院研究了有机物材料放气时间对溶胶凝胶减反膜透过率和激光损伤阈值的影响,认为膜层的透过率与有机物材料的放气时间成正相关^[17]。国内外学者均定性分析了有机物污染对溶胶凝胶减反膜光学性能和激光损伤性能的影响,但定量分析光学元件表面有机物沉积质量对其性能影响规律的研究还鲜见报道。与有机物材料在常温下的挥发相比,真空污染研究装置加速了有机物的挥发、扩散、沉积过程,有助于定量研究有机物污染对溶胶凝胶减反膜光学性能和激光损伤性能的影响,为高功率激光装置在线洁净度控制提供了可靠数据。

为了提高激光系统的洁净度,减少光学元件表面沉积的有机污染物,可以采取以下两种措施:1)对精密清洗后的机械件进行表面 NVR 测量,将器件表面的 NVR 控制在洁净度 A/10 内,不符合标准的器件重新进行精密清洗。对运行一段时间的器件进行 NVR 测量,超过洁净度标准的器件需要重新进行精密清洗。2)高功率激光装置洁净工程要求真空环境中有机物气体的分压不超过 1.33×10^{-8} Pa,检测准入装置中非金属材料的挥发量,对不符合要求的材料进行真空烘烤等预处理,以减少其挥发。在综合考虑成本的前提下应选择挥发量低、高分子化合物含量少的非金属材料。

4 结 论

针对高功率激光系统中的常见有机污染物,选择角鲨烷和邻苯二甲酸二辛酯按质量比为 17:3 配制的混合物作为污染源,制备了表面沉积有不同质量面密度有机污染物的溶胶凝胶减反膜样品,并采用搭建的真空污染实验研究装置定量研究了膜层表面有机污染物质量面密度对溶胶凝胶减反膜样品光学性能、激光损伤特性的影响。表面粗糙度、透过率、损伤阈值的变化量均与样品表面有机物的质量面密度成正相关。随着样品表面沉积的有机污染物增加,样品的峰值透过率和激光损伤阈值逐渐降低,当样品表面有机物的质量面密度为 8.778 mg/m^2 时,峰值透过率下降了 0.58%,损伤阈值下降了 33.3%。沉积量相对较少时,由于膜层中的孔隙被有机物填充,膜层的表面粗糙度略有减

小;随着有机物的沉积量增加,膜层的表面粗糙度显著增加,当表面有机物的质量面密度为 8.778 mg/m^2 时,样品的表面粗糙度由 2.602 nm 增加至 4.196 nm。在激光诱导损伤阈值附近的激光通量下,有机物沉积量较少的样品的损伤点面积与污染前相比几乎没有变化,但当污染物沉积量较大时,有机物强烈吸收激光能量,产生了更大尺寸的损伤点。基于实验结果,讨论了有机污染物影响溶胶凝胶减反膜性能的机理,并基于实验结果提出了保证高功率激光系统洁净度可以采取的措施。

参 考 文 献

- [1] 张杰. 浅谈惯性约束核聚变[J]. 物理, 1999, 28(3): 142-152. Zhang J. An overview of inertial confinement fusion[J]. Physics, 1999, 28(3): 142-152.
- [2] 朱健强. 神光 II 高功率激光实验装置研制[J]. 中国科学院院刊, 2005, 20(1): 42-44, 85. Zhu J Q. Shenguang-II high power laser facility[J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences, 2005, 20(1): 42-44, 85.
- [3] Zhang X C, Jiang Y, Qiu R, et al. Concentric ring damage on the front surface of fused silica induced by a nanosecond laser[J]. Optical Materials Express, 2019, 9(12): 4811-4817.
- [4] Manes K R, Spaeth M L, Adams J J, et al. Damage mechanisms avoided or managed for NIF large optics[J]. Fusion Science and Technology, 2016, 69(1): 146-249.
- [5] 李畅, 庞向阳, 孙明营, 等. 纳秒激光辐照铝合金诱导致颗粒产生规律[J]. 中国激光, 2021, 48(14): 1402015. Li C, Pang X Y, Sun M Y, et al. Particles generation of aluminum alloy induced by nanosecond laser[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(14): 1402015.
- [6] 赵元安, 邵建达, 刘晓凤, 等. 光学元件的激光损伤问题[J]. 强激光与粒子束, 2022, 34(1): 011004. Zhao Y A, Shao J D, Liu X F, et al. Tracking and understanding laser damage events in optics[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2022, 34(1): 011004.
- [7] 蒋勇, 张远恒, 刘欣宇, 等. 纳秒激光诱导 K9 光学元件体损伤增长特性[J]. 光学学报, 2020, 40(16): 1614003. Jiang Y, Zhang Y H, Liu X Y, et al. Bulk damage growth characteristics of K9 glass induced by nanosecond laser[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(16): 1614003.
- [8] Pryatel J A, Gourdin W H. Clean assembly practices to prevent contamination and damage to optics[J]. Proceedings of SPIE, 2006, 5991: 59910Q.
- [9] Wegner P J, Auerbach J M, Biesiada T A, Jr, et al. NIF final optics system: frequency conversion and beam conditioning[J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5341: 180-189.
- [10] Guehenneux G F, Veillerot M, Toveni I, et al. Evaluation of outgassing contamination effects on optical surfaces of the LIL[J]. Proceedings of SPIE, 2005, 5647: 120-128.
- [11] Honig J. Cleanliness improvements of National Ignition Facility amplifiers as compared to previous large-scale lasers[J]. Optical Engineering, 2004, 43(12): 2904-2911.
- [12] Pryatel J A, Gourdin W H, Frieders S C, et al. Cleaning practices and facilities for the National Ignition Facility (NIF) [J]. Proceedings of SPIE, 2014, 9237: 390-410.
- [13] Favrat O, Mangote B, Toveni-Pécault I, et al. Study of organic contamination induced by outgassing materials. Application to the Laser Mégajoule optics[J]. Applied Surface Science, 2014, 293: 132-137.
- [14] Thomas I M. Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44 [J]. Applied Optics, 1992, 31(28): 6145-6149.

- [15] Rigatti A L, Smith D J, Schmid A W, et al. Damage in fused-silica spatial-filter lenses on the OMEGA laser system[J]. Proceedings of SPIE, 1999, 3578: 472-479.
- [16] Pareek R, Kumbhare M N, Mukherjee C, et al. Effect of oil vapor contamination on the performance of porous silica sol-gel antireflection-coated optics in vacuum spatial filters of high-power neodymium glass laser[J]. Optical Engineering, 2008, 47(2): 023801.
- [17] Yang L, Xiang X, Miao X X, et al. Influence of outgassing organic contamination on the transmittance and laser-induced damage of SiO₂ sol-gel antireflection film[J]. Optical Engineering, 2015, 54(12): 126101.
- [18] Yang J, Weng W J, Ding Z S. The drawing behavior of Y-Ba-Cu-O sol from non-aqueous solution by a complexing process[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1995, 4(3): 187-193.
- [19] Yoldas B E, Partlow D P. Wide spectrum antireflective coating for fused silica and other glasses[J]. Applied Optics, 1984, 23(9): 1418-1424.
- [20] 凌秀兰, 王高, 刘晓凤. 真空环境下光学薄膜的本征损伤机理研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(5): 053101.
- Ling X L, Wang G, Liu X F. Investigation of the intrinsic damage mechanisms for optical thin film in vacuum environments[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(5): 053101.
- [21] Hobbs D S, MacLeod B D, Iii E S, et al. Contamination resistant antireflection nano-textures in fused silica for laser optics[J]. Proceedings of SPIE, 2013, 8885: 61-71.
- [22] 臧卫国, 于钱. 石英晶体微量天平污染量测试准确性的试验验证[J]. 航天器环境工程, 2006, 23(6): 337-339.
- Zang W G, Yu Q. Calibration of quartz crystal microbalance for contaminated quantity measurement[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2006, 23(6): 337-339.
- [23] 赵建萍, 臧卫国, 王庆祥. 石英微量天平在环模试验中的污染监测技术[J]. 航天器环境工程, 2001, 18(4): 29-36.
- Zhao J P, Zang W G, Wang Q X. Contamination monitoring techniques using quartz crystal microbalance in space environmental simulating test[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2001, 18(4): 29-36.
- [24] 朱政豪, 郝艳飞, 孙明营, 等. 基于石英晶体天平 and 微纳光纤的有机污染物在线监测[J]. 光子学报, 2016, 45(9): 0912008.
- Zhu Z H, Hao Y F, Sun M Y, et al. Online detection of airborne molecular contamination with optical microfiber and quartz crystal microbalance[J]. Acta Photonica Sinica, 2016, 45(9): 0912008.

Effects of Organic Contamination Deposition Mass on Properties of Sol-Gel Antireflective Coating

Liang Chengjie^{1,2}, Pang Xiangyang^{1*}, Sun Mingying^{1**}, Xiong Huai¹, Liu Wenfeng^{1,2},
Zhu Jianqiang¹

¹Key Laboratory of High Power Laser and Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

²Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract

Objective Optical products are often coated with a sol-gel antireflective film that has a porous structure with a tendency to adsorb organic contamination easily. This reduces their performance in terms of transmittance and laser-induced damaged threshold (LIDT). Hence, organic contamination volatilized from non-metallic materials under a high vacuum environment poses a significant limitation on the output capacity of high-power laser systems. In this study, we investigate the influences of the surface deposition of organic contaminations on the surface morphology and roughness, transmittance and LIDT at 355 nm for 3 ω sol-gel antireflective film quantitatively. Based on the experimental results, we discuss the mechanism by which the organic contamination influences the performance of sol-gel antireflective coating. Finally, we propose two measures to reduce organic contamination in high-power laser systems, which serves as a basis for improving the cleanliness and output capacity.

Methods The experimental section was divided into three parts: sample preparation, optical properties characterization, and laser-induced damage test and characterization. First, an experimental vacuum device was set up to simulate the deposition of organic contamination released from non-metallic materials onto optical elements surface in high-power laser systems. The deposition of the organic contamination on the sol-gel antireflective coating was precisely controlled using a heating evaporation chamber. The volatilization of organics was measured using a high precision balance, and the surface mass density of organic deposition was calculated by the principle of angle factor equal division. The second step was to characterize and compare the optical properties of samples before and after contamination. The surface morphology of sample was observed using scanning electron microscope (SEM), the surface roughness was determined using atomic force microscopy (AFM) and the transmittance was measured using LAMBDA 900 UV spectrometer. The last step was the damage test and morphology characterization. Nanosecond laser damage testing platform was used to measure the LIDT at 355 nm. The damage morphology of the coating was characterized using an optical microscope.

Results and Discussions We prepared four groups of samples with different surface deposition qualities using the experimental vacuum contamination device. Based on SEM images of samples before and after contamination, we found that a “mist” was formed on the coating after contamination, which reduced the resolution of the surface topography (Fig. 4). It proves that organic molecules in the evaporation chamber were volatilized, diffused and deposited on the sol-gel antireflective coating. When the surface deposition

quantity was low, such as in Group 1, the surface roughness decreased from 2.785 nm to 2.453 nm. This may be due to the small amount of organic contamination molecules filling in the pores of the sol-gel antireflective film. As the amount of organic contamination deposited on the sample surface increased, the surface roughness also gradually increased. Here, the organic molecules not only filled the pores, but also accumulated on the film surface (Fig. 5 and Fig. 6). With the increase in deposited mass, the transmittance and LIDT at 355 nm of sol-gel antireflective coating decreased gradually [Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9(b)]. When the surface mass density of organic deposition in Group 1 was 1.665 mg/m^2 , the sample was not damaged. This indicates that the NVR cleanliness class A/10 meets the cleanliness requirements of high-power laser systems [Fig. 9(b)]. The damage morphology was observed under an optical microscope. In Group 1, the low-fluence damage morphology was all subsurface-defects induced by substrate damage, leading to film protrusion or rupture that presents as a white-color morphology. The damage morphology of Group 4 samples with the higher surface deposition was significantly different from that of Group 1, indicating that organics played an important role in the damage initiation. When the amount of deposited organic contamination was high, both the film and the substrate of the sample surface were damaged. The morphology of the damage site was irregular and the edge showed thermal ablation contours (Fig. 10). With increasing laser fluence and constant deposition quantity on the sample surface, the area of damage sites increased gradually. For Groups 1 to 3, the area of the damage sites of the sample before and after contamination hardly changed, whereas in Group 4 it was significantly larger after contamination. The deposition quantity of organic contamination on the sample surface in Group 4 was high, therefore, the absorption of laser energy by the organics caused strong thermal effect, leading to a larger damage site with smoother contours (Fig. 11).

Conclusions In this study, an organic mixture of $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ and $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ with mass ratio of 17 : 3, a common contamination in high-power laser systems, was selected as the contamination source. The influence of different contamination quantities on the properties of sol-gel antireflective coating was studied quantitatively. The interaction between organic molecules and porous structures influences the optical properties, where the size of organic molecules, refractive index and deposition quantity determine the change in properties. The extent of damage was related to the absorption of organic molecules, deposition quantity of organic contamination and surface defects. First, organic contamination deposited on the coating increased the surface roughness of the film and changed the morphology of the film. As organic molecules filled the pores of the film, the equivalent refractive index was increased, which reduced the transmittance and enhanced the intensity of stray light. Second, the organics on the surface of the thin film had stronger absorption characteristics of laser energy than the substrates. Both these factors can easily lead to laser damage. Finally, to reduce the influence of organic contamination in the high-power laser system on the performance of sol-gel antireflective film, we proposed two measures to improve the cleanliness of the high-power laser systems.

Key words thin films; organic contamination; surface mass density; sol-gel antireflection coating; transmittance; laser-induced damage; cleanliness control