

真空环境下光学薄膜的本征损伤机理研究

凌秀兰¹ 王 高¹ 刘晓凤²

¹中北大学电子测试技术重点实验室, 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 山西 太原 030051

²中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

摘要 基于光学薄膜与环境因素的耦合过程及激光与光学薄膜相互作用的热力损伤过程, 分析了真空环境下光学薄膜激光损伤的本征机制。研究显示, 真空环境下水的解析引起了电子束沉积的多孔薄膜孔隙率的释放, 使得电子束沉积的多孔薄膜折射率及热导率降低, 最终导致了薄膜热力损伤过程的加剧, 导致了电子束沉积的多孔薄膜在真空环境下损伤阈值极大地降低。

关键词 薄膜; 光学薄膜; 真空环境; 热力损伤; 损伤阈值

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.053101

Investigation of the Intrinsic Damage Mechanisms for Optical Thin Film in Vacuum Environments

Ling Xiulan¹ Wang Gao¹ Liu Xiaofeng²

¹Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement of Ministry of Education, Key Laboratory of Science and Technology on Electronic Test & Measurement, North University of China, Taiyuan, Shanxi 030051, China

²Key Laboratory of Materials for High Power Lasers, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract The intrinsic damage mechanisms for optical thin film in vacuum environments is investigated through the inter-coupling process between optical film and environment and the thermal-mechanical damage process between laser and optical film. It is found that water vapor desorption of the film layers exposed to vacuum environment results in the decrease of the refractive index and the thermal conductivity of the film layer and hence leads to the serious decrease of laser-induced damage threshold for e-beam evaporated porous coatings in vacuum.

Key words thin films; optical thin film; vacuum; thermal-mechanical damage; damage threshold

OCIS codes 310.1620; 310.3840; 310.6860; 310.6870

1 引言

空间技术的发展使得激光技术在空间和真空领域得到了越来越广泛的应用, 包括通讯、测距、测高、光侦察和测量等, 如目前国际上正在使用和研制的激光高度计有激光雷达空间技术实验(LITE)、火星轨道激光高度计(MOLA)、地球激光高度计系统(GLAS)、航天卫星高度计、大气激光多普勒仪(ALADIN)、月球卫星高度计、云层浮质雷达观测系统和红外卫星观测系统等。这样就有大量光学薄膜元件在真空环境或者特殊气氛下使用, 而光学薄膜是激光系统中非常重要而又最易损伤的关键部件。长期以来, 激光对光学薄膜的破坏是影响光学薄膜元件使用寿命的主要原因, 也是限制激光系统向高功率高能量发展的瓶颈。在空间和真空环境中其抗激光破坏能力更是关系器件运行性能和安全的因素。研究表明光学薄膜处于真空或空间环境中时, 其抗激光损伤能力会极大地降低, 使用寿命会严重降低^[1-3]。同时在空间领域的实际应用中, 光学薄膜元件的更替几乎是不可能的, 那么保证元件的安全稳定对于整个应用过程而言都是至关重要的。过去, 几种空间激光系统如MOLA和GLAS已经遭遇了运行一段时间后反常的性能丧失或失效^[4-5]。另外地

收稿日期: 2014-12-08; 收到修改稿日期: 2014-12-15; 网络出版日期: 2015-04-04

作者简介: 凌秀兰(1974—), 女, 博士, 副教授, 主要从事真空激光损伤方面的研究。E-mail: nmlxlmiao@126.com

面上一些大型的激光系统,为了传输高功率的激光,其中一些关键器件也需要工作在真空环境中,如美国国家点火设施(NIF)系统的终端光学系统和法国兆焦耳激光系统(LMJ),当这些激光系统工作在真空环境中时,其性能都出现了严重的退化,大大影响了激光系统的性能和正常运行。相比于大气环境,真空环境下光学薄膜元件的激光破坏问题具有相当的特殊性且影响光学薄膜元件激光损伤的因素大大增加,表现为损伤阈值降低、使用寿命缩短等抗激光损伤能力严重降低。这些都已经成为限制激光技术在真空或空间领域应用的重要瓶颈。

真空环境下光学薄膜抗激光损伤能力降低,是由此环境下光学薄膜损伤的内在机理以及放气有机污染分子的诱导两方面决定的。真空环境下光学元件的激光损伤问题已引起了世界各国的重视,如德国空间中心、美国国家航天局(NASA)的戈达德航天中心(GSFC)以及法国核能研究中心(CEA)都在致力于研究真空环境下光学薄膜的激光损伤问题,但是关于真空环境中光学薄膜抗损伤能力降低的本征损伤机制至今也还没有明确的定论。国内,中国科学院上海光学精密机械研究所薄膜中心最先开始了真空环境下光学薄膜激光损伤的研究,经过几年的探索和研究,该课题组对真空环境下光学薄膜激光损伤的现象和规律有了较为深刻的认识,并取得了一些有价值的研究成果。如比较研究了真空下和大气环境下两种光学薄膜单脉冲和多脉冲损伤行为和规律的差异,真空环境下有无有机污染存在时光学薄膜的损伤差异,但真空环境下损伤的内在机理还有待于深入研究。本文基于光学薄膜与环境因素的耦合过程及激光与光学薄膜相互作用的热力损伤过程分析了真空环境下光学薄膜激光损伤的本征机制。

2 理论分析

2.1 真空-空气过程对薄膜热物特性的影响

真空环境下光学薄膜的损伤有两个基本过程:1)无污染的自然真空环境下的损伤,即光学薄膜在真空环境下的本征损伤过程;2)是真空环境下由有机放气污染物诱导的光学薄膜的损伤过程。传统的电子束沉积的薄膜具有多孔特性,堆积密度低,水汽很容易被膜层吸附。当膜层放置在真空环境中时,大气环境中已经进入膜层中的水汽会发生解析,从而导致膜层光学特性、力学特性及热物特性的变化。研究表明由于水的解析,导致薄膜的张应力增大,因此在激光辐照的过程中导致薄膜损伤阈值降低,出现分层剥落的损伤形貌。图1是扫描电子显微镜(SEM)测得的电子束沉积方式制备的 ZrO_2/SiO_2 反射膜、增透膜及单层 SiO_2 的断面形貌,可以看出空隙大量存在于膜层结构中。而薄膜的多孔性将会对薄膜的热物特性有重要影响。

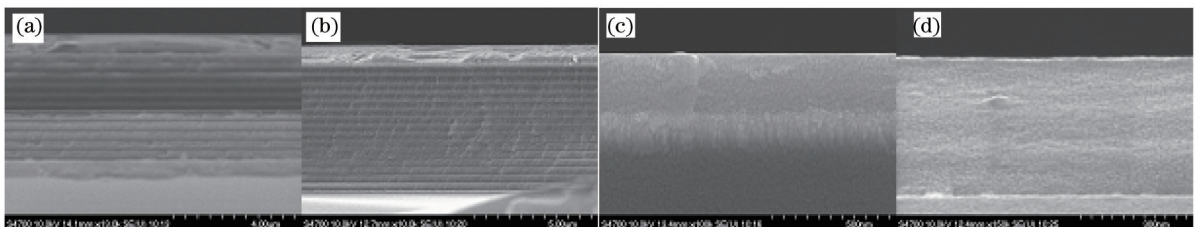


图1 SEM图。(a) 0°高反射膜;(b) 45°高反射膜;(c) 增透膜;(d) 单层膜

Fig.1 Micrographs by SEM. (a) 0° high reflection film; (b) 45° high reflection film; (c) antireflection film; (d) mono-layer film

尽管有多种机制导致光学元件的激光损伤,如热损伤过程、碰撞离化过程、多光子离化过程及等离子体爆炸冲击损伤等^[6-9],但是在纳秒脉冲辐照下热损伤过程仍然是主要的损伤过程。其主要包括三个连续的损伤过程:材料对入射激光能量的吸收,吸收的激光能量在材料中的运输和局部累积的热量引起的热-机械损伤效应。理解所吸收的激光能量的热运输过程可以更好地洞察材料的激光损伤过程,而材料的热物特性对吸收激光能量的热运输过程有着重要影响。下面作具体分析。

根据固体理论中声子的动力学理论,在常温下电介质固体的晶格导热系数可以表达为^[10-12]

$$K = \frac{1}{3}Cvl, \quad (1)$$

式中 C 为单位体积的比热容, v 为声子的平均速率, l 为声子两次散射之间的平均自由程。多孔薄膜堆积密度低,膜层中存在大量的空隙,空隙的存在使得声子的散射概率大大增加,导致声子的平均自由程,单位体积的比热容等发生变化,所有这些参数的变化都会引起材料热导率的变化。多孔材料中空隙率 $\phi = V_p/V$ (定

义为材料中所有空隙的体积 V_p 与整个材料体积 V 的比值)的多少决定了材料的堆积密度 p 的大小,堆积密度与空隙率的关系可以表达为^[13]

$$p = \frac{V - V_p}{V} = 1 - \frac{V_p}{V} = 1 - \phi. \quad (2)$$

首先讨论单位体积的比热容与堆积密度的关系。多孔材料单位体积的比热容应该为固体材料的比热容与空隙的比热容之和,与固体材料的比热容相比,气孔的比热容很小,所以多孔材料的比热容应该为固体材料的比热容,假定 C_0 为空隙率为 0 时材料单位体积的比热容,那么多孔材料的比热容 C 可以表达为

$$C = C_0(1 - \phi) = pC_0, \quad (3)$$

由上式可知随着材料堆积密度的降低,材料中空隙的增加,材料的比热容会降低。

其次考察声子的平均速率与堆积密度的关系。声子的平均速率由原子之间的相互作用决定,在介质固体材料中原子的这种相互作用为一种短程相互作用,与材料的弹性力学性质有关,所以空隙的存在不会对声子的平均群速率有太大的影响,假定无空隙材料中声子的平均群速度为 v_0 ,所以多孔材料中声子的平均速率 $v = v_0$ 。

假定多孔薄膜中气孔随机分布在膜层中,那么声子两次散射之间的平均自由程为^[13]

$$l = \frac{l_0}{\left(1 + \frac{l_0}{R_p} \phi^{1/3}\right)} = \frac{l_0}{\left[1 + \frac{l_0}{R_p} (1-p)^{1/3}\right]}. \quad (4)$$

根据以上分析可知多孔材料的热导率与材料堆积密度的关系为

$$K = \frac{1}{3} C v l = \frac{1}{3} C_0 p v_0 \frac{l_0}{\left[1 + \frac{l_0}{R_p} (1-p)^{1/3}\right]} = \frac{1}{3} C_0 v_0 l_0 \frac{p}{\left[1 + \frac{l_0}{R_p} (1-p)^{1/3}\right]} = K_0 \frac{p}{\left[1 + \frac{l_0}{R_p} (1-p)^{1/3}\right]}, \quad (5)$$

式中 R_p 为气孔的半径, $K_0 = \frac{1}{3} C_0 v_0 l_0$, 为无空隙的堆积密度 $p = 1$ 时材料的热导率。因此可知当膜层在真空环境中解析后,原来填充水的空隙被释放出来,而随着膜层空隙率的增加,膜层的堆积密度降低,膜层的热导率也会相应的降低。膜层热导率与堆积密度的关系如图 2 所示。

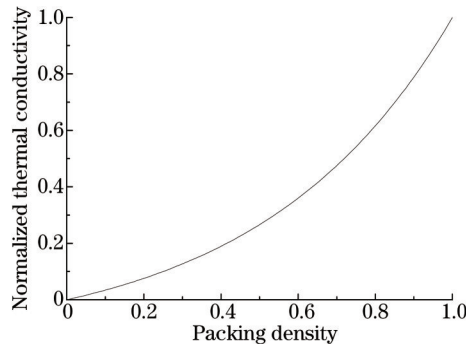


图 2 膜层热导率与堆积密度的变化关系

Fig.2 Thermal conductivity of the film layer as a function of packing density

2.2 真空-空气过程对薄膜光学特性的影响

由于真空系统中的光学薄膜是在大气环境中设计、加工和组装而使用了在真空环境中,这样的空气-真空效应不仅会导致薄膜热特性的变化而且也导致薄膜光学特性的变化。空气-真空效应引起了空隙在大气环境中所吸附的水在真空环境中解析,水的解析导致了空隙的释放,使得孔隙率增加,引起了膜层折射率的降低。膜层折射率与空隙率的关系可以表达为^[14-15]

$$\phi = 1 - \left(\frac{n_{\text{film}}^2 - 1}{n_{\text{bulk}}^2 - 1} \right), \quad (6)$$

式中 n_{film} 是薄膜材料的折射率, n_{bulk} 是体材料的折射率。

因此当膜层在真空环境中解析后,膜层的空隙率增加,从而导致膜层折射率的降低。由堆积密度与空隙率的关系可知堆积密度与膜层折射率的关系为

$$p = \frac{n_{\text{film}}^2 - 1}{n_{\text{bulk}}^2 - 1}. \quad (7)$$

由(5)式和(7)式可知膜层热导率随着膜层折射率的变化关系为

$$K_{\text{film}} = K_{\text{bulk}} \frac{n_{\text{film}}^2 - 1}{(n_{\text{bulk}}^2 - 1) \left[1 + \frac{l_0}{R_p} \left(\frac{n_{\text{bulk}}^2 - n_{\text{film}}^2}{n_{\text{bulk}}^2 - 1} \right)^{1/5} \right]}, \quad (8)$$

由(8)式可知膜层的热导率随着膜层折射率的变化而变化,当膜层在真空环境中解析后膜层的折射率变小,膜层的热导率也相应地变小,导致膜层的热输运能力降低。

3 热力损伤过程分析

在激光辐照下膜层中温升是预测薄膜激光诱导损伤阈值的关键参数。对于单层膜,如果假定入射激光能量在薄膜中均匀沉积,那么激光能量在膜层中沉积引起的膜层温升与膜层的热导率呈反比,即 $T \propto \frac{1}{K_{\text{film}}}$ 。所以在同样的激光能流辐照下,膜层热导率的降低导致膜层在真空环境局部温升增大。据 Goldenberg 和 Tranter 的结果,基于热损伤机制预测的单层膜的损伤阈值可以表达为^[16]

$$E_i \approx \frac{16T_c}{\pi} (\rho_{\text{film}} C_{\text{film}} K_{\text{film}})^{1/2}, \quad (9)$$

式中 E_i 是激光诱导损伤阈值(J/cm^2), T_c 是临界温度(膜材料的融化温度), ρ_{film} 是膜材料的密度, C_{film} 是膜材料的比热, K_{film} 为膜层的热导率,所以可知膜层热导率的降低将导致膜层损伤阈值的降低。

对于多层膜,由于各个膜层在真空环境中解析不一致,所以不能用简单的公式来衡量。为了讨论多层膜的情况,计算了多层 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 高反射膜在高折射率膜层的折射率和热导率变化时的温度场分布。其中高反射膜的膜系结构为 $\text{G}/\text{HL}(\text{2H2L})^{13}\text{2H}/\text{air}$ 。计算时考虑到膜层与膜层以及膜层与基底之间的界面是粗糙不平的非理想界面,存在着较多的杂质与缺陷,因此计算时把界面复杂的吸收状况理想化为一层均匀的超薄吸收层^[17]。计算参数如表 1 和表 2 所示,计算结果如图 3 和图 4 所示。从图 3 和图 4 可知当膜层的折射率和热导率降低时,在同样的激光能流辐照下膜层的温升增大。

表 1 模拟所用的激光参数

Table 1 Summary of laser parameters used for the calculations

Wavelength /nm	Pulse width /ns	Beam radius / μm	Laser mode	Laser energy density /(J/cm^2)
1064	12	400	TEM00	20

表 2 计算所用的薄膜的热物参数

Table 2 Thermo-physical parameters of optical thin film used for the calculations

Layer	Refractive index n (1064 nm)	Extinctive Coefficient K_E (1064 nm)	Specific Heat capacity C /($\text{J}/(\text{cm}^3 \cdot \text{K})$)	Thermal conductivity K /($\text{W}/(\text{cm}/\text{K})$)	Thickness d /nm
H(ZrO_2)	1.93~1.89	5×10^{-5}	2.7	6.6×10^{-3}	60.2
L(SiO_2)	1.46	1×10^{-5}	2	1.7×10^{-3}	85.3
B(layer/layer)	1.69	5×10^{-3}	1.5	0.5×10^{-5}	4
C(layer/subs)	1.72	5×10^{-3}	2	1.7×10^{-5}	4
G (K9)	1.52	0	2	0.014	1000

热过程最终将导致薄膜破坏,可能有两种结果:1)是加热到相当高温,直接导致热熔融;2)是热致应力超过薄膜抗拉极限而破坏。当然,热将会和多种过程相耦合并彼此激发推动,但作用的最终形态可能还是以上两条。从脉冲激光作用下薄膜的破坏过程或破坏的形貌分析来看,相当多的薄膜产生灾难性破坏的最终原因是力学破坏而不是热熔融。一般情况下,薄膜受热产生应力主要是由于膜层与基底之间的热膨胀系数和膜层之间的不一样而产生的,热应力可以表达为^[18]

$$S \propto \frac{E_i(\alpha_i - \alpha_j)}{1 - \nu} \Delta T. \quad (10)$$

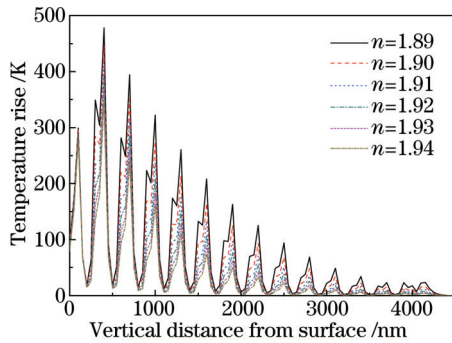


图3 反射膜高折射率膜层的折射率变化时膜层的温升分布
Fig.3 Temperature rise of ZrO₂/SiO₂ high reflective films when the refractive index of high index material ZrO₂ layers change

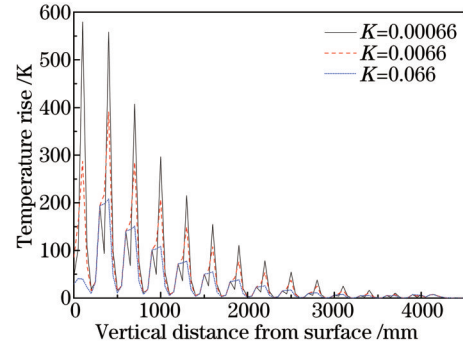


图4 反射膜高折射率膜层的热导率变化时膜层的温升分布
Fig.4 Temperature rise of ZrO₂/SiO₂ high reflective films when the thermal conductivity of high index material ZrO₂ layers change

式中 E_c 为杨氏模量, ν 为泊松比, α_i 和 α_j 为 i, j 两种材料的热膨胀系数, 可见热应力与温升和两种材料的热膨胀系数之差的乘积成正比; 当膜层的折射率和热导率降低时, 膜层的温升增大, 膜层之间的热应力也增大。

由以上分析可知, 由于电子束沉积的薄膜的多孔特性, 膜层的堆积密度低, 空气-真空效应导致膜层在真空环境中水的解析, 从而导致膜层折射率和热导率的降低, 引起了膜层的温升和热应力的增大, 导致膜层更容易损伤, 使得膜层在真空环境下的损伤阈值低于大气环境下的损伤阈值。

空气-真空效应不仅影响光学薄膜真空环境与大气环境损伤阈值的差异, 也影响两种环境下损伤破斑的大小。光学薄膜损伤破斑的大小与激光辐照下薄膜材料的热扩散长度有较大的关系, 热扩散长度标志薄膜在激光辐照下能量从光斑中心向外扩散的能力。热扩散长度的大小决定了薄膜在激光辐照过程中热损伤区域的大小, 因而决定了损伤后破斑的大小。薄膜在激光辐照下热损伤区域由下式决定^[18]:

$$a_m = a_0 + \sqrt{D_T \tau_p}, \quad D_T \propto K_{\text{film}}, \quad (11)$$

式中 D_T 为热扩散系数, K_{film} 为薄膜材料的热导率, τ_p 为入射激光脉冲的脉宽。

通过前面的研究可知相对于大气环境, 真空环境下电子束沉积的多孔薄膜的热导率会降低, 薄膜的热扩散长度减小, 所以在同样的激光能量辐照下, 真空环境下损伤破斑的大小一般小于大气环境下的损伤破斑。图5是实验测得的电子束沉积的增透膜在不同的激光能量辐照下真空环境与大气环境下的破斑大小。其中, 电离真空计测得真空环境下真空度为 7×10^{-3} Pa。实验结果与理论预测一致。

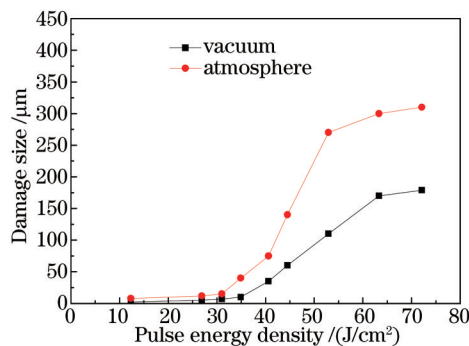


图5 增透膜在 1064 nm 激光辐照下损伤斑大小与脉冲能量密度的关系

Fig.5 Laser damage size of the anti-reflection coatings at 1064 nm as a function of pulse energy density in vacuum and atmosphere

4 结 论

基于光学薄膜与环境因素的耦合过程及激光与光学薄膜相互作用的热力损伤过程分析了真空环境下光学薄膜激光损伤的本征机制。研究显示, 真空环境下水的解析导致了光学薄膜热导率的降低, 折射率的降低, 最终导致了薄膜热力损伤过程的加剧, 导致了电子束沉积的多孔薄膜在真空环境下损伤阈值极大地降低。

参考文献

- 1 A K Burnham, M J Runkel, S G Demos, *et al.*. Effect of vacuum on the occurrence of UV- induced surface photoluminescence, transmission loss, and catastrophic surface damage[C]. SPIE, 2000, 4134: 243-252.
- 2 D N Nguyen, L A Emmert, W Rudolph, *et al.*. Studies of femtosecond laser induced damage of HfO₂ thin film in atmospheric and vacuum environments[C]. SPIE, 2009, 7504: 750403.
- 3 S Z Xu, X T Zu, X D Jiang, *et al.*. The damage mechanisms of fused silica irradiated by 355 nm laser in vacuum[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2008, 266(12-13): 2936-2940.
- 4 W Riede, P Allenspacher, Laser damage test bench for space optics[C]. ICSO, 2004: 839-843.
- 5 D Jolly. Manufacturing experience in reducing environmental induced failures of laser diodes[C]. SPIE, 1996, 2714: 679-682.
- 6 S Papernov, A W Schmid. Testing asymmetry in plasma-ball growth seeded by a nanoscale absorbing defect embedded in a SiO₂ thin-film matrix subjected to UV pulsed-laser radiation[J]. J Appl Phys, 2008, 104(6): 063101.
- 7 S Papernova, A W Schmid. Two mechanisms of crater formation in ultraviolet-pulsed-laser irradiated SiO₂ thin films with artificial defects[J]. J Appl Phys, 2005, 97(11): 114906.
- 8 C W Carr, H B Radosky, A M Rubenchik, *et al.*. Localized dynamics during laser-induced damage in optical materials [J]. Phys Rev Lett, 2004, 92(8): 087401.
- 9 S Papernova, A W Schmid. Correlations between embedded single gold nanoparticles in SiO₂ thin film and nanoscale crater formation induced by pulsed-laser radiation[J]. J Appl Phys, 2002, 92(10): 5720-5728.
- 10 M Ziman. Principles of the Theory of Solids (2nd Edition)[M]. London, New York, Melbourne: Cambridge University Press, 1979: 43-44.
- 11 D W Song, W N Shen, B Dunn, *et al.*. Thermal conductivity of nanoporous bismuth thin films[J]. Appl Phys Lett, 2004, 84 (11): 1883-1885.
- 12 Feng Xiaoli, Li Zhixin, Liang Xin'gang, *et al.*. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of nano-films[J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(19): 2113-2117.
冯晓利, 李志信, 梁新刚, 等. 纳米薄膜导热系数的分子动力学模拟[J]. 科学通报, 2000, 45(19): 2113-2117.
- 13 Tang Jingfa, Gu Peifu, Liu Xu, *et al.*. Modern Optical Thin Film Technology[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006: 296-297.
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: 296-297.
- 14 A Bananej, A assanpour, H Razzaghi, *et al.*. The effect of porosity on the laser induced damage threshold of TiO₂ and ZrO₂ single layer films[J]. Opt Laser Technol, 2010, 42(8): 1187-1192.
- 15 G Gesele, L Linsmeier, V Drach, *et al.*. Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon[J]. J Phys D: Appl Phys, 1997, 30(21): 2911-2916.
- 16 A H Guenther, J K Mciver. The role of thermal conductivity in the pulsed laser damage sensitivity of optical thin films [J]. Thin Solid Films, 1988, 163: 203-214.
- 17 Hu Haiyang. Study on Thermal-Mechanical Damage of Optical Thin Film[D]. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics of the Chinese Academy of Sciences, 2003: 50-52.
胡海洋. 光学薄膜激光热力耦合损伤研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所学位论文, 2003: 30-32.
- 18 Z L Xia, Z X Fan, J D Shao. Statistical approach to bulk inclusion initialized damage in films[J]. Opt Commun, 2006, 265 (2): 620-627.

栏目编辑: 张浩佳