

质子辐照下 Mo/Si 多层膜反射镜的微观结构状态*

关庆丰¹⁾²⁾ 吕鹏²⁾ 王孝东¹⁾ 万明珍¹⁾²⁾ 顾倩倩¹⁾²⁾ 陈波^{1)†}

1) (中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室, 长春 130033)

2) (江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

(2011年3月21日收到; 2011年4月27日收到修改稿)

利用透射电子显微镜对质子辐照前后空间太阳望远镜 Mo/Si 多层膜的微观结构进行了表征, 并对其辐照前后反射率的变化进行了测量. 研究表明, Mo/Si 多层膜经质子辐照后形成了一些缺陷结构, 局部区域 Mo/Si 的周期性遭到破坏, Mo 层与 Si 层的宽度发生了变化, 多层膜层与层之间的界面也比辐照前更为粗糙, 部分层状结构由于质子辐照发生了明显的扭曲和折断等现象; 此外, 质子辐照导致了 Mo/Si 多层膜反射率的下降, 这些微观缺陷的形成是光学性能降低的直接诱因.

关键词: 空间太阳望远镜, Mo/Si 多层膜, 微观结构, 反射率

PACS: 61.80.-x, 61.72.J-

1 引言

空间极紫外 (EUV) 太阳望远镜是人类探测太空的重要工具之一, 主要用来监测和预报影响空间天气变化的太阳活动, 专门服务于空间天气预报研究, 提供全日冕、高分辨的成像观测. 但随着使用时间的增加, 在低地球轨道条件下运行的 EUV 太阳望远镜成像质量 (图像的对比度及均匀性) 逐渐下降^[1], 关键问题是用于该波段望远镜中的两个关键光学器件即薄膜滤光片和多层膜反射镜由于空间环境下高能粒子束的辐照损伤效应引起的光学性能的退化^[2-4]而造成的.

目前 EUV 太阳成像望远镜广泛使用的多层膜反射镜通常是由 Mo 和 Si 交替沉积形成的 Mo/Si 多层膜, 膜层厚度极小 (周期小于 10 nm), 对表面和膜层界面要求很高 (如界面光滑、没有成分混合现象等). 高能粒子束辐照显然会对这种低维器件的微观结构状态产生重要的影响, 进而影响它们的使役性能. 如果仅从物理和力学性能的角度对 Mo/Si 多层膜反射镜进行研究显然存在着极大的困难, 因

此, 在原子水平上研究空间辐照对它们微观结构状态的影响成为深入理解辐照条件下 Mo/Si 多层膜性能变化的一项必不可少的重要手段和关键步骤, 同时也可为提高关键光学器件的抗辐照损伤能力提供必要的理论储备.

在空间环境下, EUV 太阳望远镜中的多层膜反射镜工作时几乎完全暴露在外层空间辐照环境下, 除来自太阳光子的影响外, 还将遭受质子、电子等高能宇宙射线束的直接辐照. 研究表明, 质子对光学器件的破坏是决定性的^[5]. 质子束的直接辐照导致太阳望远镜光学性能的退化, 进而影响其使役寿命. 从材料科学的角度看, 高能粒子束的辐照能够对光学器件的微观结构产生破坏, 产生各种类型的缺陷结构, 进而改变 Mo/Si 多层膜的界面状态, 造成望远镜成像质量的明显降低^[1-4]. 有鉴于此, 本文采用空间辐照环境模拟技术对 Mo/Si 多层膜反射镜进行模拟质子辐照, 利用透射电子显微镜 (TEM) 观察辐照前后 Mo/Si 多层膜的微观结构状态, 探讨 Mo/Si 多层膜微观结构与光学性能之间的内在联系及演化规律.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10878004, 50671042) 和应用光学国家重点实验室开放基金资助的课题.

† E-mail: bochen2000@yahoo.com.cn

2 实验材料及方法

采用磁控溅射法制备 Mo/Si 多层膜反射镜样品, 每块多层膜反射镜是由 Mo/Si 双周期层沉积在超光滑的 Si 基底上制备而成的, 其结构参数为: 周期膜厚 7.14 nm, 其中 Si 占周期厚度的 60%, 周期数为 60, Mo/Si 多层膜实验样品的膜的周期厚度为工作波长的 0.51 倍.

利用空间环境模拟装置产生的质子束对 Mo/Si 多层膜反射镜样品进行辐照, 质子辐照处理工艺参数为: 质子束能量为 100 keV, 辐照剂量为 $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 辐照时样品室内温度为 300 K, 真空度为 10^{-5} Pa , 辐照过程中质子束垂直于样品表面入射.

将辐照前后的 Mo/Si 多层膜制备成可用于 TEM 观察的横截面 TEM 样品, 微结构观

察在 JEM-2100F 型 TEM 上进行, 加速电压为 200 keV; 利用高分辨率 McPHERSON247 型掠入射软 X 射线——真空紫外单色仪测量辐照前后 Mo/Si 多层膜的反射率.

3 实验结果及分析

3.1 辐照前后 Mo/Si 多层膜表面微观结构的变化

图 1(a) 为质子辐照前 Mo/Si 多层膜的 TEM 像, 由于 Mo 的原子序数大于 Si, 因此图 1(a) 中深色条纹为 Mo 调制层, 浅色条纹则为 Si 调制层. 图 1(a) 显示 Mo/Si 多层膜呈现成分周期性变化的调制结构, 并且各调制层平直, 层与层之间的界面明晰且平滑. 图 1(b) 的高分辨 TEM 像显示 Mo/Si 多层膜由晶体的 Mo 层和非晶结构的 Si 层共同组成.

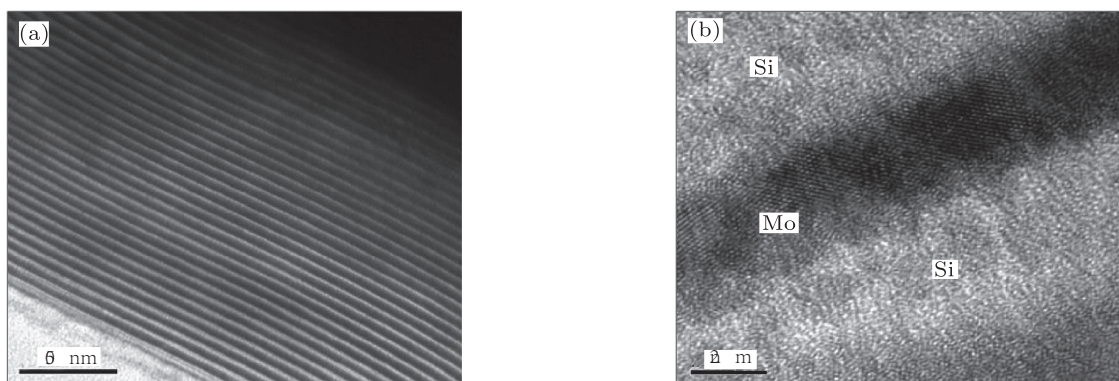


图 1 辐照前 Mo/Si 多层膜的 TEM 像

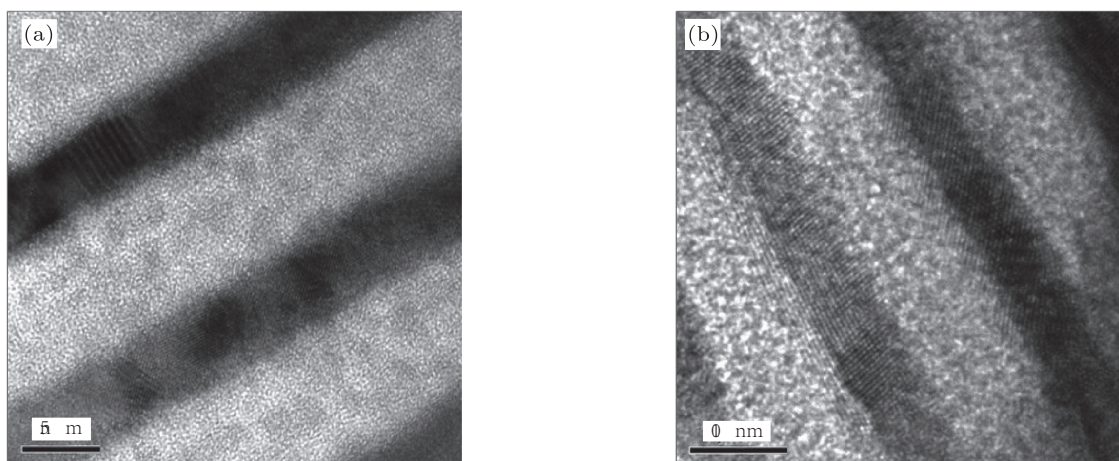


图 2 辐照前后 Mo/Si 多层膜的高分辨 TEM 像及过渡区

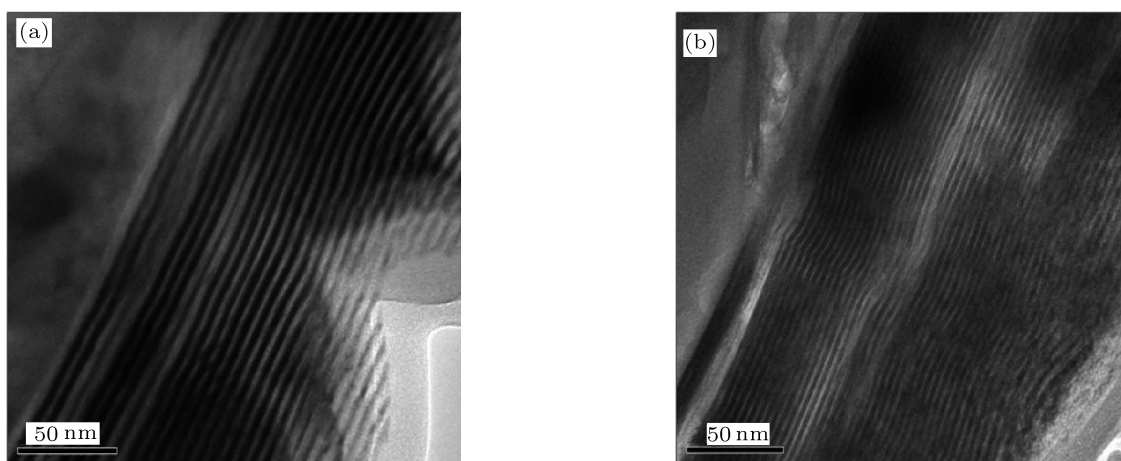


图3 辐照后 Mo/Si 多层膜局部区域的 TEM 像

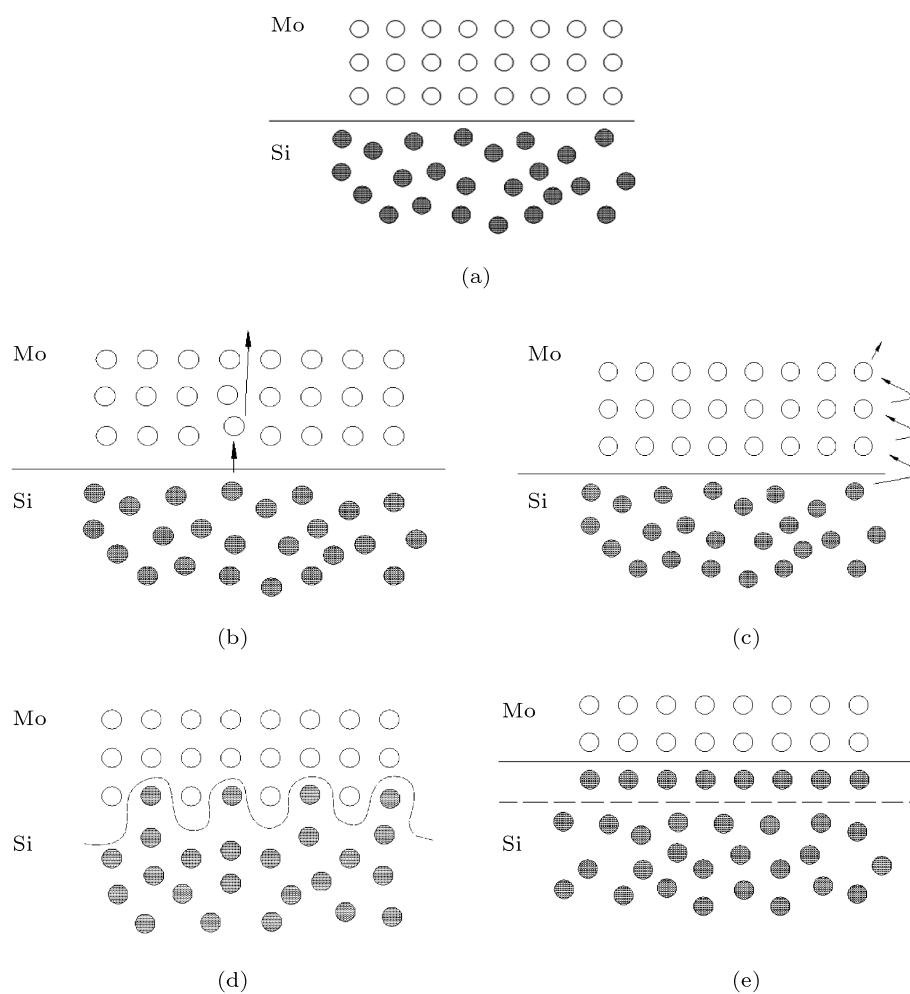


图4 Mo/Si 界面处原子扩散示意图

图 2 为辐照前后 Mo/Si 多层膜的高分辨 TEM 像. 由图 2(a) 可以看出, 尽管 Mo/Si 界面平滑且各层

相对比较平直, 但从图 2(a) 中还是可以发现在 Mo 层和 Si 层之间存在着一层很薄的较为模糊的区域,

通常将这一区域称为过渡层. 这说明 Mo/Si 界面处还是存在一定的成分混合现象. 研究表明^[6], Mo/Si 多层膜有多种制备方法, 如磁控溅射法、电子束蒸发法等, 但无论采用哪种方法, 在纯 Mo 和纯 Si 层之间总存在着一个过渡层, 且在 Si 上镀 Mo 时其内界面总比在 Mo 上镀 Si 时的内界面厚. 图 2(b) 显示 Mo/Si 多层膜经质子辐照后, Mo/Si 界面区域变得相对粗糙, 其原因在于辐照后 Mo/Si 多层膜界面过渡层的厚度相对于辐照前有所增加. 通过对高分辨 TEM 像的仔细测量, 发现辐照前界面过渡层的平均厚度约为 0.5 nm, 辐照后约为 1.2 nm, 有些区域平直的层状界面结构甚至产生了明显的弯曲(或扭曲), 这将对 Mo/Si 多层膜的反射率产生不利的影响.

图 3 为 Mo/Si 多层膜经质子辐照后某些区域典型的 TEM 像, 与辐照前 Mo/Si 多层膜(图 1(a)) 进行对比, 发现 Mo/Si 多层膜经质子辐照后整体上结构仍呈现周期性变化, 但局部区域(图 3(a)) 出现了 Mo 层较窄而 Si 层较宽的现象, 个别区域结构的周期性甚至遭到破坏, 且 Mo 层 Si 层之间的界面变得粗糙甚至弯曲. 这说明辐照后 Mo 层 Si 层之间出现了较为严重的成分混合现象. 图 3(b) 显示辐照后 Mo/Si 多层膜的层状结构发生了明显的扭曲, 产生这种扭曲现象的原因可能有两种: 一种为当质子穿过 Mo, Si 时捕获 Mo 和 Si 中的电子形成杂质氢原子, 并依托 Mo/Si 多层膜中的空位等点缺陷形成微小的气泡, 这些气泡在辐照过程中不断的吸收氢原子而长大, 当泡内的压力超过 Mo/Si 多层膜的抗张强度时, 就会使 Mo/Si 多层膜内的层状结构发生变形而造成扭曲; 另一种则可能是由于质子辐照时, 在晶体 Mo 膜中产生了大量的空位缺陷, 空位的存在将引起晶格体积的膨胀, 从而产生应变使 Mo/Si 多层膜发生扭曲. 理论计算结果表明^[7], 填隙原子引起的体膨胀约在 1—2 倍原子体积, 而空位的体膨胀则约为 0.5 倍原子体积.

由于 Mo 层为晶体结构, Si 层为非晶结构, 当质子辐照 Mo/Si 多层膜材料时, 入射质子与 Mo, Si 的原子核之间通过库仑作用发生弹性碰撞, 将一部分能量传递给 Mo 晶格原子. 当这部分能量超过 Mo 原子的位移阈能时, 将会产生所谓的离位效应, 即 Mo 原子离开其晶格位置, 在多层膜界面

和 Mo 层内部形成大量的空位或间隙原子, 其中在 Mo 层内部形成的空位占主要部分. 以往的研究工作表明, 晶体 Mo 层内部更容易形成空位缺陷^[8]. 由于 Si 原子的体积比 Mo 原子小, 因此当 Mo 和 Si 同时发生扩散时, Si 原子更容易通过迁移进入到晶体 Mo 层中的空位位置. Mo/Si 多层膜在辐照时引起的扩散可分为两种情况, 一种为空位在界面处, 另一种为空位在 Mo 层内部, 其过程示意图如图 4 所示, 其中图 4(a) 为辐照前原子排列示意图, 图 4(b) 和 (c) 分别为 Mo 原子在界面处和在 Mo 层内部形成空位时的扩散示意图, 图 4(d) 和 (e) 分别为扩散后界面处的原子排列示意图. 当较少的原子发生扩散时, 可在界面处形成类似颗粒状的结构, 增加其界面粗糙度, 如图 4(d) 和图 2(b) 所示; 当较多原子发生扩散时 Si 层变宽, Mo 层变窄, 使多层膜宽度发生改变, 如图 4(e) 和图 3(a) 所示. 在此过程中无疑都会加剧 Mo/Si 界面的成分混合, 造成 Mo/Si 界面过渡层宽度的增加.

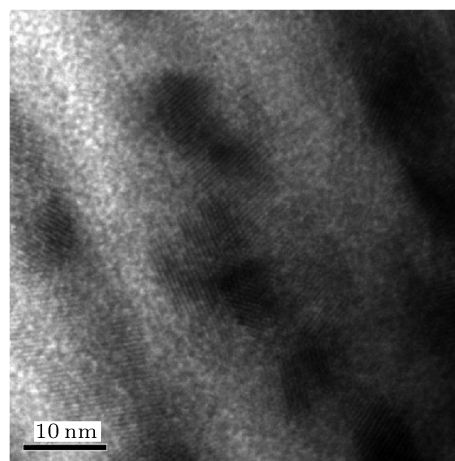


图 5 辐照后 Mo/Si 多层膜 Mo 层中的小岛结构

图 5 为辐照后 Mo/Si 多层膜另一区域获得的高分辨 TEM 像, 表明质子辐照可使某些 Mo 层区域发生断裂, 形成岛状结构. 如上所述, 质子辐照导致原子离开其正常位置而形成大量的空位缺陷, 其中空位缺陷是形式最为简单的点缺陷, 这些空位点缺陷在一定条件下往往相互凝聚而形成较大尺寸的空位簇缺陷^[9-14]. 由于 Si 层内为非晶结构, 因此辐照后非晶 Si 层内的空位扩散激活能较低, 空位更容易通过扩散逐渐聚集在一起而形成空位团簇, 随后 Mo 原子很有可能会通过空位或其他结构缺

陷为路径发生增强扩散, 逐渐迁移至已形成的空位团簇位置处, 从而形成图 5 所示岛状 Mo 层结构.

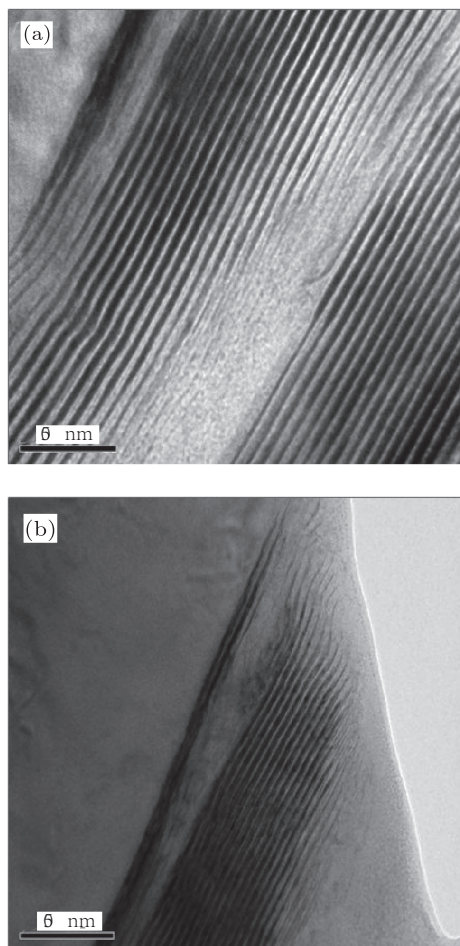


图 6 质子辐照后 Mo/Si 多层膜中的烧蚀损伤缺陷

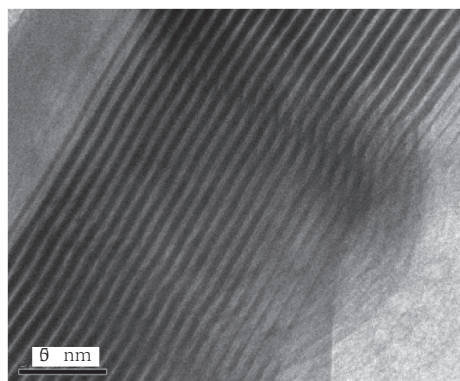


图 7 质子辐照后 Mo/Si 多层膜中节瘤缺陷的 TEM 像

Mo/Si 多层膜经质子辐照后经常出现的另一种缺陷如图 6 所示, 从图 6 中可以看出, 辐照后局部区域多层膜的成分周期性变化调制结构完全消失, 产生了类似于在高反膜和偏振膜中观察到的等离

子体烧蚀^[15]的损伤形貌. 有研究表明, 在辐照损伤过程中, 等离子体与薄膜表面相互作用即可产生表面烧蚀, 而薄膜缺陷、污染及空气击穿等都会在辐照过程中产生等离子体. 等离子体烧蚀损伤的一大特点为: 烧蚀损伤的面积较大但比较稳定, 即使以更高能量的光束辐照其面积也不会扩大, 故基本上不会改变反射光束的特性. 质子辐照 Mo/Si 多层膜时, 在 Mo/Si 多层膜内是否也会产生离子体表面烧蚀损伤以及产生这一现象的机理, 还有待于在今后的工作中进行更深入的研究加以确认.

图 7 为 Mo/Si 多层膜经质子辐照后观察到的另一种缺陷结构. 由图 7 可以看出, Mo/Si 多层膜经质子辐照后成分周期性变化的调制结构产生了错位, 从膜系的顶部开始各层薄膜变薄并由原来的平直状态逐渐向一边弯曲鼓起形成平底的圆形缺陷. 高反膜及偏振膜经激光冲击试验后, 在其内部观察到了大量的节瘤缺陷^[16], 其形貌与本文中图 7 的微观形貌相似.

薄膜缺陷可以分为本质缺陷和外因缺陷两种. 本质缺陷是由薄膜生长机制引起的, 通常表现为体内孔洞、裂纹、柱状微结构及多晶相等. 外因缺陷则可能是由外来缺陷种子所引起的, 也可能是由表面污染或基体不净所致. 节瘤缺陷则是一种外因缺陷, 其成因是膜系中含有缺陷种子, 缺陷种子的存在将在膜系中产生杂质与缺陷, 当薄膜内部小尺寸缺陷受热直至喷出膜层时就会产生节瘤缺陷. 当质子辐照 Mo/Si 多层膜时, 质子在多层膜中的 Si 原子和 Mo 原子的碰撞过程, 随着入射质子在材料中的深入其能量不断下降, 部分入射质子最后沉积在多层膜相应的射程深度处, 那么质子在 Mo/Si 多层膜中则可以被认为是一种外来的缺陷种子. 当质子在 Mo/Si 多层膜内发生如前所述的吸氢作用时将在多层膜内产生微小的气泡, 这种微小的气泡在 Mo/Si 多层膜内则作为一种杂质而存在; 而质子在碰撞过程中也会使多层膜产生大量的点缺陷, 这些杂质和缺陷的存在都可能造成 Mo/Si 多层膜产生节瘤缺陷.

3.2 辐照前后 Mo/Si 多层膜反射率的变化

图 8 为辐照前后 Mo/Si 多层膜反射镜样品的反射率曲线. 图 8 显示 Mo/Si 多层膜反射镜经质子辐

照后反射率降低了 5.7%, 说明质子辐照在 Mo/Si 多

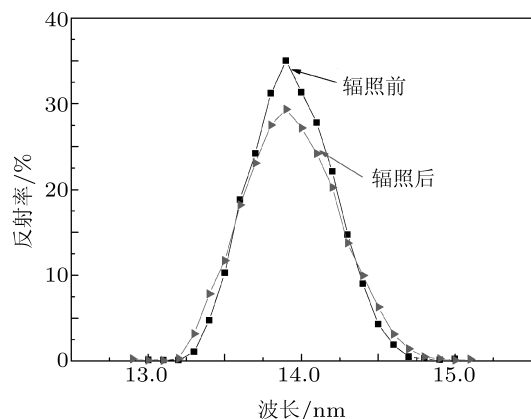


图 8 质子辐照前后 Mo/Si 多层膜的反射率

层膜中形成的各种缺陷结构确实对反射率的降低起着重要的作用. 但目前我们还不能明确地确定每一种缺陷在反射率降低的过程中扮演的角色. 这显然需要更为深入、细致的实验和理论工作才能对

该问题有更加深入的了解.

4 结论

利用透射电子显微镜 (TEM) 对质子辐照前后 EUV 太阳望远镜 Mo/Si 多层膜的微观结构进行了表征, 并对其辐照前后反射率的变化进行了测量. 实验结果表明, 质子束辐照后, Mo/Si 多层膜反射率有明显的降低, 峰值位置也会产生移动. 微结构分析结果显示, 质子辐照后 Mo/Si 多层膜周期性遭到破坏, 且 Mo 层和 Si 层之间的界面变得粗糙甚至弯曲; 在某些 Mo 层区域发生折断, 形成岛状结构; 此外质子辐照后 Mo/Si 多层膜还会形成烧蚀和瘤节结构. 质子辐照诱发的点缺陷和空位簇缺陷结构严重地影响了 Mo/Si 多层膜中原子的扩散行为和应力状态, 致使 Mo/Si 多层膜形成了各种微观缺陷, 正是这些微观缺陷的形成导致了 Mo/Si 多层膜反射镜光学性能的降低.

- [1] Gussenhoven M S, Mullon E G 1993 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **40** 221
- [2] Fan X H, Chen B, Guan Q F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1829 (in Chinese) [范鲜红, 陈波, 关庆丰 2008 物理学报 **57** 1829]
- [3] Cheng X W, Guan Q F, Fan X H, Chen B 2010 *Chin. Phys. B* **19** 016103
- [4] Fan X H, Ni Q L, Chen B 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6494 (in Chinese) [范鲜红, 尼启良, 陈波 2008 物理学报 **57** 6494]
- [5] Lauriente M, Vampola A L, Koga R, Hosken R 1999 *Spacecraft Rockets* **36** 902
- [6] Stearns G, Rosen R S, Vernon S P 1993 *Appl. Opt.* **32** 6952
- [7] Feng D 2000 *Metallography Physics* (Vol.1) (Beijing: Science Press) p223 (in Chinese) [冯端 2000 金属物理学 (第一卷) (北京: 科学出版社) 第 223 页]
- [8] Wirth B D, Caturla M J, Diaz de la R T, Khraishi T, Zbib H 2001 *J. Nucl. Mater.* **180** 23
- [9] Wang X T, Guan Q F, Qiu D H, Cheng X W, Li Y, Peng D J, Gu Q Q *Acta Phys. Sin.* **59** 7252 (in Chinese) [王雪涛, 关庆丰, 邱东华, 程秀围, 李艳, 彭冬晋, 顾倩倩 2010 物理学报 **59** 7252]
- [10] Wang X T, Guan Q F, Gu Q Q, Peng D J, Li Y, Chen B 2010 *J. Inorganic Mater.* **25** 1313 (in Chinese) [王雪涛, 关庆丰, 顾倩倩, 彭冬晋, 李艳, 陈波 2010 无机材料学报 **25** 1313]
- [11] Guan Q F, Chen D Q, Zhu J, Qiu D H, Wang X T, Chen X W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4846 (in Chinese) [关庆丰, 程笃庆, 朱健, 邱东华, 王雪涛, 程秀围 2009 物理学报 **58** 4846]
- [12] Chen D Q, Guan Q F, Zhu J, Qiu D H, Chen X W, Wang X T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7300 (in Chinese) [程笃庆, 关庆丰, 朱健, 邱东华, 程秀围, 王雪涛 2009 物理学报 **58** 7300]
- [13] Guan Q F, Chen B, Zhang Q Y, Dong C, Zou G T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 392 (in Chinese) [关庆丰, 陈波, 张庆瑜, 董闯, 邹广田 2008 物理学报 **57** 392]
- [14] Guan Q F, An C X, Qin Y, Zou J X, Hao S Z, Zhang Q Y, Dong C, Zou G T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3927 (in Chinese) [关庆丰, 安春香, 秦颖, 邹建新, 郝胜志, 张庆瑜, 董闯, 邹广田 2005 物理学报 **54** 3927]
- [15] Morawe C, Peffen J C, Hignete O 2001 *SPIE High resolution multilayer X-ray* **4145** 61
- [16] Liu X, Wang Z S, Yi K 2008 *Optical Interference Coatings* (Hangzhou: Zhejiang University Press) p215 (in Chinese) [刘旭, 王占山, 易葵 2008 光学干涉薄膜 (杭州: 浙江大学出版社) 第 215 页]

Microstructures of Mo/Si multilayer mirror after proton irradiation*

Guan Qing-Feng¹⁾²⁾ Lü Peng²⁾ Wang Xiao-Dong¹⁾ Wan Ming-Zhen¹⁾²⁾
Gu Qian-Qian¹⁾²⁾ Chen Bo^{1)†}

1) (*State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China*)

2) (*College of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*)

(Received 21 March 2011; revised manuscript received 27 April 2011)

Abstract

In this paper we characterize the microstructures of Mo/Si multilayer in space solar telescope induced by proton irradiation by transmission electron microscope (TEM). The optical performances of the Mo/Si multilayer mirror before and after proton irradiation are also determined. The experimental results show that some defect structures are introduced after proton irradiation. The Mo/Si periodic structure is destructed in some irradiation regions. The widths of Mo layer and Si layer significantly change and the Mo/Si interface is much rougher than before irradiation. Moreover, the obvious distortions of the Mo/Si interface and the formation of the small islands in Mo layer are also found. Furthermore, proton irradiation reduces the reflectivity of Mo/Si multilayer mirror. The dominant mechanism of optical degeneration of the Mo/Si multilayer induced by proton irradiation should be attributed to the formation of the defect structures.

Keywords: space solar telescope, Mo/Si multilayer film, microstructure, reflectivity

PACS: 61.80.-x, 61.72.J-

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10878004, 50671042), and the Opening Foundation of State Key Laboratory of Applied Optics, China.

† E-mail: bochen2000@yahoo.com.cn