文章编号　2095-1531(2019)04-0913-07

漫反射金膜在 1.064 μm 波长处的反射特性

吴　勇,杨鹏翎,张　磊,冯　刚,赵　军*
(西北核技术研究所 激光与物质相互作用国家重点实验室,西安 710024)

摘要:本文研究了强激光辐照下漫反射金膜在近红外波段的反射特性,建立了漫反射金膜表面反射率在线测试系统,得到了不同激光参数辐照下膜层表面反射率变化曲线。检测了金膜表面氧化产物的主要成分,给出了氧化产物的生成机理。根据氧化理论和单层膜反射理论建立了金膜表面反射率变化计算模型,并基于该模型分析了膜层氧化对激光辐照温升的影响。结果表明:强激光辐照下漫反射金膜表面生成了一层光学薄膜,组分为 NiO,生成速率满足对数定律;NiO 薄膜对入射激光的吸收是金膜表面反射率下降的主要原因,而且辐照光强越强膜层氧化越快。

关　键　词:激光;漫反射金膜;高温氧化;NiO film;扩散
中图分类号:TN247　　**文献标识码:**A　　doi:10.3788/CO.20191204.0913

Reflective characteristics for diffusing gold films at a wavelength of 1.064 μm

WU Yong, YANG Peng-ling, ZHANG Lei, FENG Gang, ZHAO Jun*
(*State Key Laboratory of Laser Interaction with Matter, Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an* 710024, *China*)
* *Corresponding author, E-mail: zhao2k3@sina.com*

Abstract: To investigate the reflective characteristics of diffusing gold film irradiated by high power lasers, an online testing system was set up to deduce the films' reflectivity variation with different laser irradiation parameters. The elements of the oxidation products were analyzed and an oxidation mechanism for a diffusing gold film was proposed. A numerical model for the reflectivity of a gold plating film under high power laser radiation was built using oxidation theory and single-layer reflection theory. With this model, the influence of film oxidation on the temperature rise from laser irradiation was analyzed. The results show that the oxidation product is NiO, the dynamic curve of the oxidation of the gold film follows the law of logarithms and the degradation of the reflectivity of the gold film results from the absorption-enhancement effects induced by the NiO film. Moreover, the stronger the intensity of the irradiation, the faster the oxidation of the film.

Key words: laser; diffusing gold film; high temperature oxidation; NiO film; diffusion

收稿日期:2018-10-25;**修订日期:**2018-11-26
基金项目:国防重点预研项目(No. 211111701)
Supported by National Defense Key Pre-research Project(No. 211111701)

1 引 言

金是一种性能优良的光学材料,在激光器、薄膜、发光材料、液晶显示等领域得到了广泛应用[1-5]。漫反射金膜一般是在粗糙表面采用电镀工艺制作的具有漫反射效果的纯金薄膜,具有工艺成熟、膜层结合力强、易维护、红外波段反射率高的优点,近年来在高能激光测试领域得到成功应用[6],成为提高材料耐激光辐照能力的有效手段。随着辐照激光能量/光强的提升,用于防护的金膜表面出现了氧化变色等现象,导致金膜温度大幅升高,甚至会导致膜层和基底材料的损伤[7]。目前,有关金膜变色现象的研究主要集中在接插件、印制电路板、集成电路等电子工业领域,大部分涉及长期自然环境下或恒定高温下金膜缓慢氧化导致的电气接触不良、焊接性能恶化等问题[8-10]。对于强光作用下金膜氧化过程及其反射特性的研究集中于定性分析[11-17],相关定量研究未见报道。

本文研究了激光作用下漫反射金膜氧化过程中表面反射率变化特性,建立了反射率计算模型,并分析了膜层氧化对激光辐照温升的影响,为金膜在强光防护领域中的应用提供一些参考。

2 激光辐照实验

2.1 实验装置

激光辐照实验原理如图 1 所示,近红外辐照光源为 2 000 W 光纤激光器(整形后为方形光斑,尺寸为 1 cm×1 cm);利用积分球和 InGaAs 探测器实现反射率在线监测,K 型热电偶用于测量样品温升;反射率测量光源为 1 064 nm 单模激光器,测量激光经斩波器后入射在被测表面,从而可以降低背景光影响。

漫反射金膜样品的基底为 LY12 硬铝,尺寸为 $\Phi 30\times 5$ mm,表面粗糙度 $R_a=2$ μm,金层厚度为 3 μm,过渡膜层为 4μm 厚的镍层,可增加金层的附着力。

为避免强光损坏积分球,辐照激光从背面辐照,背面涂覆吸收率为 0.9 的吸收膜层,测量激光从正面测试,给出反射率变化曲线。由于强光辐照金膜主要为热效应,从背面或正面辐照金膜,对建立金膜反射率计算方法并无差异。

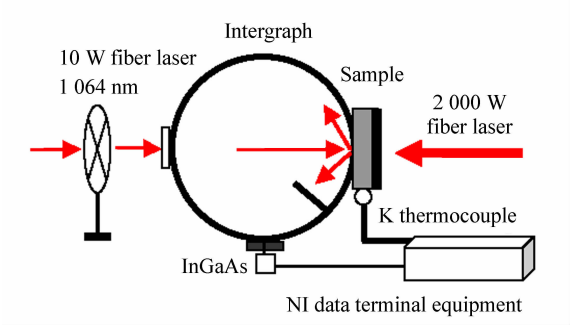


图 1 测量原理图

Fig. 1 Schematic diagram of measurement principle

热电偶给出样品侧面监测点温度,再根据预先测量得到的样品正面与侧面温差曲线,计算得到反射率测量区域的膜层温度。

2.2 实验结果

辐照激光参数分别设置为 170 W/60 s,250 W/30 s,350 W/30 s,样品辐照后的典型结果如图 2 所示(彩图见期刊电子版)。其中(a)为辐照前图片,(b)为辐照后样品(250 W/30 s),辐照后膜层表面由黄色变为红色。

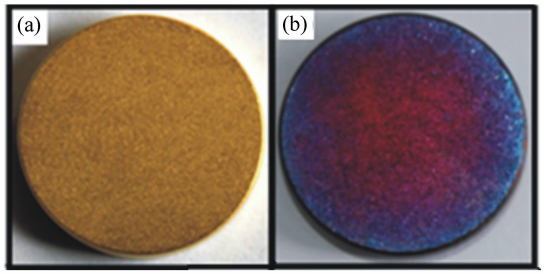


图 2 漫反射金膜辐照前后图片

Fig. 2 Images of diffusing gold film before and after irradiated by laser

输出电压和温度变化曲线如图 3 所示。可以看出,随着辐照时间增加,探测器输出信号逐渐减小,停止辐照后,信号幅值趋于稳定。相对于初始值,稳定后的信号幅值分别降低了 48%、9%、24%。

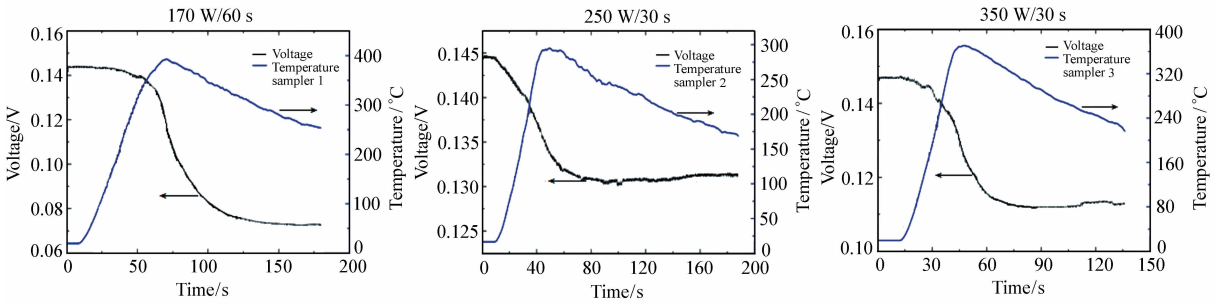


图 3　探测器输出电压及温度变化曲线

Fig. 3　Time dependence of voltage and temperature

2.3　氧化产物检测

图 4 为金膜样品表面氧化物能谱仪(Energy Disperse Spectroscopy, EDS)分析结果。可以看出,膜层表面富集了大量 Ni 元素,含量高达 16%,可能主要是 Ni 的氧化物。由于未检测到 Al 元素,表明基底材料未参与膜层氧化过程。

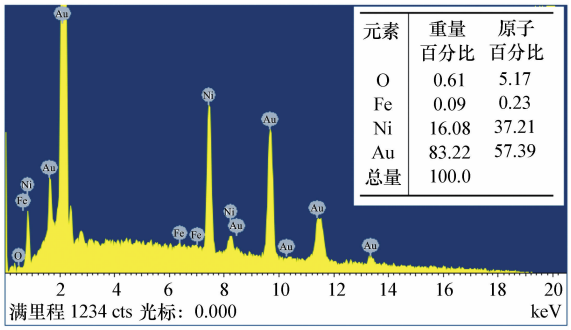


图 4　EDS 能谱图

Fig. 4　EDS spectra image

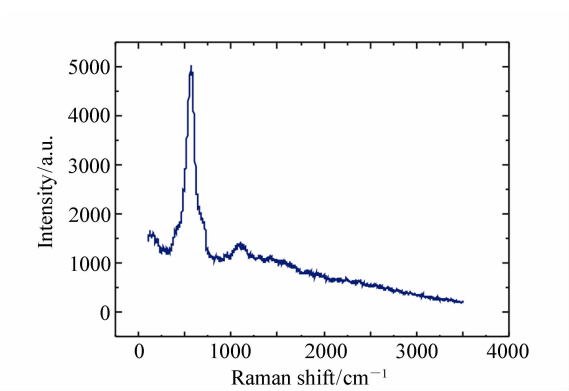


图 5　氧化膜的拉曼光谱

Fig. 5　Raman spectrum of the oxidation film

进一步采用拉曼光谱测试法对 Ni 的氧化产物成分进行了确认,结果如图 5 所示,图中拉曼谱峰线位置为 564 cm^{-1},与二价 Ni 离子拉曼峰值吻合,表明产物为 NiO,与相关文献报道结果一致[11]。

2.4　NiO 生成机理[4,7,17]

通过电镀得到的漫反射金膜,其结构比较疏松,膜层中存在大量的晶界、微孔和缺陷等微通道[7]。激光辐照下,膜层温度急剧升高,过渡层镍原子获得扩散所需能量,经金层缺陷、微孔和晶界等通道加速扩散至表面。裸露在空气中的镍原子迅速被氧化,形成 NiO 薄膜。NiO 薄膜能够将 Ni 原子与空气隔离,NiO 的生长主要依靠 Ni 原子在氧化膜层中的扩散传质来实现。Ni 原子扩散模型如图 6 所示。

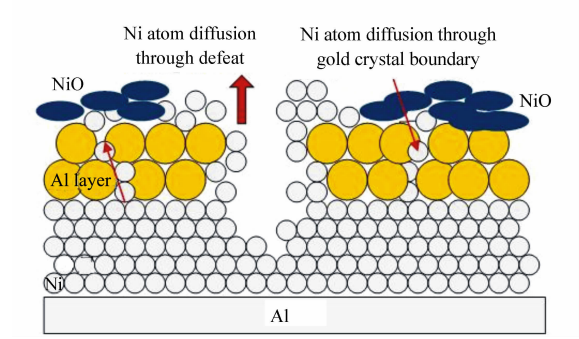


图 6　Ni 原子扩散物理模型

Fig. 6　Physical model of Ni atom diffusion

3　反射率计算

3.1　氧化模型

根据氧化机理,金膜氧化主要为 Ni 原子扩散

氧化。研究表明,当温度低于650 ℃时,镍的氧化速率遵守对数速度定律:

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{k_c}{e^{\zeta}}, \tag{1}$$

其中,e 为自然对数基数,氧化速度与膜厚 ζ 的指数函数成反比。k_c为与扩散系数相关的氧化反应速率常数。

根据 Arrhenius 定理[10](阿伦尼乌斯定理),k_c与温度 T 满足如下关系:

$$k_c = Ae^{-E_a/RT}, \tag{2}$$

其中,A 为指数前因子,E_a为活化能,一般与温度无关,为常数;R 为理想气体通用常数;T 的单位为 K。

根据式(1)和式(2)可以看出,只要确定活化能 E_a、膜层厚度 ζ 和膜层温度 T 3 个变量中的任意两个量,就能得到氧化速率表达式,实现对金膜氧化过程的定量分析。

3.2 氧化后金膜表面反射率计算模型

金膜氧化后,表面生成的 NiO 薄膜可视为单层膜,根据单层膜理论(漫反射表面可忽略多光束干涉效应),其表面反射率为[16]:

$$R_{total} = r_1 + \frac{r_2(1-r_1)^2\exp(-2\alpha_1 d_1)}{1-r_1 r_2\exp(-2\alpha_1 d_1)}, \tag{3}$$

其中,r_1为空气与氧化镍界面上的反射率;r_2为金与氧化镍界面上的反射率。α_i 为氧化镍吸收系数。d_1为氧化层的厚度。

$$\alpha_i = \frac{4\pi k_1}{\lambda_0}, \tag{4}$$

式中,k_1为氧化镍消光系数,λ_0为入射激光波长。激光正入射时,空气与 NiO 薄膜界面反射率为:

$$r_1 = \left|\frac{1-n_1}{1+n_1}\right|^2, \tag{5}$$

式中,n_1为 NiO 薄膜折射率。金与 NiO 界面的反射率为

$$r_2 = \left|\frac{n_1-(n_2-ik_2)}{n_1+(n_2-ik_2)}\right|^2, \tag{6}$$

式中,n_2为金折射率,k_2为金的消光系数。

在 1 064 nm 波段,NiO 薄膜光学常数为:折射率 $n_1 = 1.8$,消光系数 $k_1 = 0.047$;金光学常数为:$n_2 = 0.32$,$k_2 = 7.18$;计算得到 $r_1 = 0.08$;$r_2 = 0.96$。

3.3 模型校验

首先根据 170 W/60 s 的实验结果(将电压值转换为对应的反射率数值),确定计算模型中相关参数,再根据 250 W/30 s 和 350 W/30 s 实验结果对模型进行验证。图 7 为由模型计算结果与实验结果的对比,可见二者是比较吻合的,验证了氧化模型和反射率计算模型的合理性。

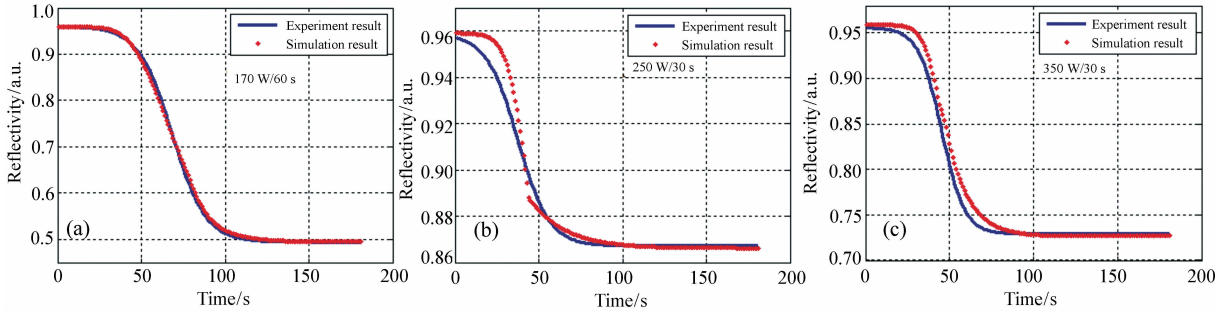


图 7 反射率变化曲线的理论模拟结果与实验结果

Fig. 7 Theoretical and experimental results of surface reflectivity of the plating Au film

4 金膜氧化对强光辐照温升的影响

4.1 激光辐照固体材料的温度场求解

假设材料热物理参数不随温度变化,且材料是均匀和各向同性的,激光辐照固体材料的温度场方程可简化为

$$\nabla^2 T = \frac{1}{K}\frac{\partial T}{\partial t}, \tag{7}$$

式中,$K = \kappa/(\rho c_p)$,为热扩散系数。

不考虑热辐射和对流换热时,激光辐照表面的边界条件为:

$$-\kappa \left.\frac{\partial T}{\partial z}\right|_{z=0} = (1-R)I_0(x,y) \ , \qquad (8)$$

式中:R 为反射率,$I_0(x,y)$ 为激光功率密度。其他边界为绝热边界。

4.2　NiO 薄膜对辐照温升的影响

计算中样品表面金膜的初始反射率为 0.96,尺寸和基底材料与前述实验中样品相同,辐照过程中对入射激光的反射率设置为两种:一种固定为 0.96,一种由 NiO 薄膜表面反射率计算公式(3)得到;辐照光强为 1 000 W/cm^2(40 s),波长为 1.064 μm,光斑与被辐照面完全重合,忽略膜层间热阻影响。计算得到的金膜温度与辐照时间的关系曲线如图 8 所示。可以看出辐照 40 s 后,膜层温升分别为 120 K 和 290 K,相差 2 倍多,表明 NiO 薄膜对膜层温升的影响显著。

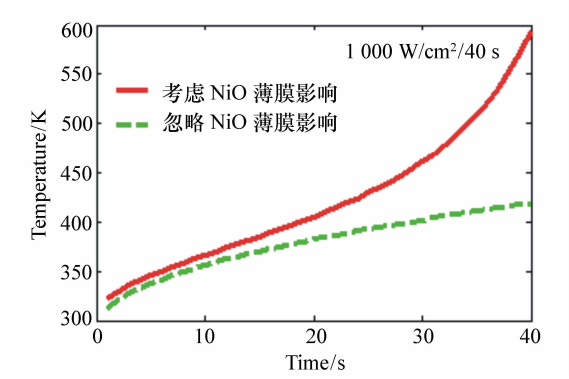


图 8　辐照光强 1 000 W/cm^2 条件下金膜温度变化曲线

Fig. 8　Temperature curves of Au film under the radiation intensity of 1 000 W/cm^2

相同条件下,计算了 NiO 薄膜厚度和表面反射率变化情况,结果如图 9 和图 10 所示。可以看出随着辐照时间的增加,NiO 膜层增厚,反射率逐渐下降。这表明辐照时间越长,NiO 薄膜对入射激光的吸收越强。对比图中两条曲线,辐照 40 s 后,NiO 薄膜厚度分别为 40 nm 和 60 nm,反射率分别为 0.938 和 0.898,表明 NiO 薄膜对入射激光的吸收会加速膜层生成。

进一步分析了光强对金膜温升的影响,计算中光强分别取 1 000、1 500 和 2 000 W/cm^2,辐照时间为 40 s,反射率由公式(3)给出。由此得到了金膜温升和反射率曲线分别如图 11 和图 12 所示。可以看出,光强越高,金膜达到相同温度和反射率的时间越短。例如,达到 500 K 时时间分别

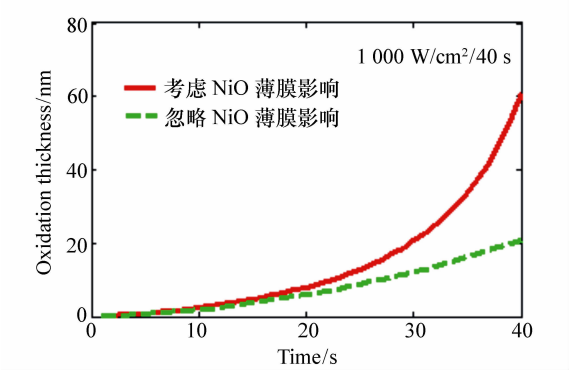


图 9　辐照光强 1 000 W/cm^2 条件下 NiO 薄膜厚度变化

Fig. 9　NiO film thickness variation under the radiation intensity of 1 000 W/cm^2

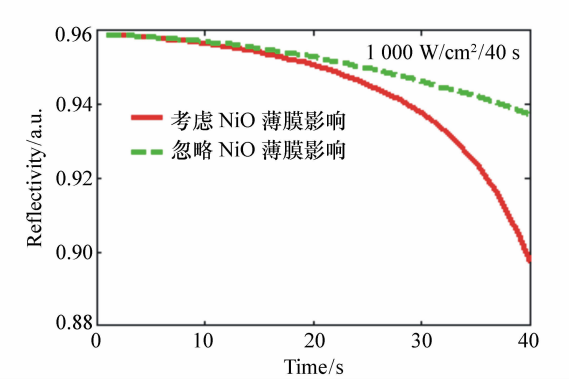


图 10　辐照光强 1 000 W/cm^2 条件下金膜表面反射率

Fig. 10　Reflectivity variation of Au film under the radiation intensity of 1 000 W/cm^2

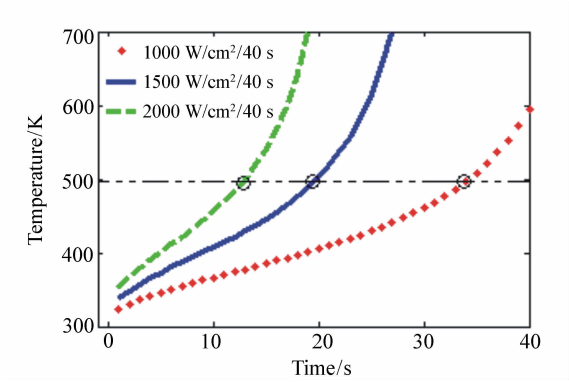


图 11　不同辐照光强下温升曲线

Fig. 11　Effects of the radiation intensity on temperature variation

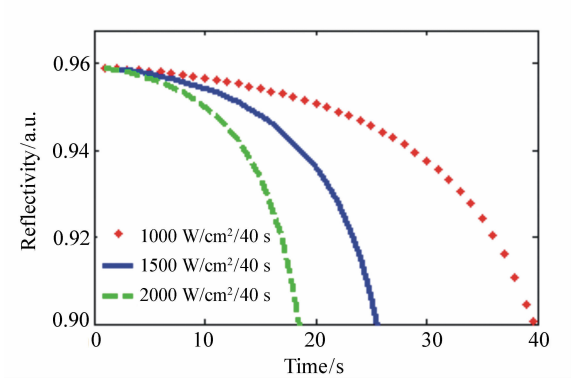


图 12 不同辐照光强下反射率变化曲线

Fig. 12 Effects of the radiation intensity on reflectivity variation

为 34、19 和 13 s,反射率由 0.96 降低到 0.9 的时间分别为 40、25 和 19 s。

5 结 论

强激光作用下,金膜表面会生成 NiO 薄膜,NiO 薄膜的生成速率遵从对数定律。相比于自然氧化过程,激光作用下的氧化过程具有反应速率快,反应时间短(一般约数十秒)的特点。根据金膜表面反射率随时间变化曲线,可以将金膜氧化过程分为氧化初期/中期/后期 3 个阶段。氧化初期为激光辐照开始时刻至金膜表面反射率开始发生显著变化时刻,该过程具有膜层温度偏低,Ni 离子扩散和 NiO 薄膜生成缓慢,金膜表面反射率变化小的特点;辐照中期为金膜反射率开始变化到最后恒定不变的阶段,该过程具有膜层温升速率快,NiO 薄膜厚度增加快,金膜表面反射率变化剧烈的特点。辐照后期为金膜表面反射率恒定不变阶段。

研究结果表明,近红外强光辐照下,金膜氧化生成的 NiO 薄膜是膜层反射率发生变化的主要原因;NiO 薄膜会增加对入射激光的吸收,进一步促进氧化膜生成;提高辐照光强会加速氧化,缩短氧化时间。对于金膜在强光中的应用来说,膜层氧化是一个不利因素,应尽可能避免氧化现象出现。

参考文献:

[1] 卫静婷,冯玉春,李炳乾,等. Ni/Au 与 p-GaN 的比接触电阻率测量[J]. 液晶与显示,2006,21(6):655-659.
WEI J T,FENG Y CH,LI B Q,*et al.*. Measurement of ohmic contact resistivity between Ni/Au and p-type GaN[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*,2006,21(6):655-659. (in Chinese)

[2] 秦志新,陈志忠,于彤军,等. 氧化对 GaN 基 LED 透明电极接触特性的影响[J]. 液晶与显示,2004,19(1):1-4.
QIN ZH X,CHEN ZH ZH,YU T J,*et al.*. Reversible effect of the thermal processing of Ni/Au ohmic contact to p-GaN [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*,2004,19(1):1-4. (in Chinese)

[3] 孙华山,刘可为,陈洪宇,等. Au 电极厚度对 MgZnO 紫外探测器性能的影响[J]. 发光学报,2015,36(2):200-205.
SUN H SH,LIU K W,CHEN H Y,*et al.*. Effect of Au electrode thickness on the performance of MgZnO UV detector[J]. *Chinese Journal of Luminescence*,2015,36(2):200-205. (in Chinese)

[4] 李志全,赵晶晶,孟晓云,等. 基于波导、金和氧化锌的随机激光器的研究[J]. 发光学报,2015,36(5):557-562.
LI ZH Q,ZHAO J J,MENG X Y,*et al.*. Research of random laser based on waveguide, Au and ZnO[J]. *Chinese Journal of Luminescence*,2015,36(5):557-562. (in Chinese)

[5] 王新,吕有明,申德振,等. Ni/Au 与 N 掺杂 p 型 ZnO 的欧姆接触[J]. 发光学报,2006,27(3):426-428.
WANG X,LV Y M,SHENG D ZH,*et al.*. Ni/Au contact to N-doped p-type ZnO[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2006,27(3):426-428. (in Chinese)

[6] PANG M,RONG J,ZHOU SH,*et al.*. Array detector for high energy laser based on diffuse transmission sampling[J]. *Review of Scientific Instruments*,2014,85(1):013105.

[7] WU Y,ZHANG L,YANG P L,*et al.*. Diffuse reflectivity of gold plating with high power laser irradiation[J]. *Proceedings of SPIE*,2014,9543:954309.

[8] ANTLER M. Gold plated contacts: effect of thermal aging on contact resistance[C]. Proceedings of the Forty-Third IEEE Holm Conference on Electrical Contacts,IEEE,1997:121-131.

[9] MENG C K, SELVAMUNIANDY T S, GURUMURTHY C. Discoloration related failure mechanism and its root cause in electroless nickel immersion gold(ENIG) pad metallurgical surface finish[C]. Proceedings of the 11th International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits, IEEE, 2004: 229-223.

[10] MISRA P, NAGARAJU J. Electrical contact resistance in thin(≤0.5 μm) gold plated contacts: effect of gold plating thickness[J]. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 2010, 33(4): 830-835.

[11] 靳惠明,陈荣发,张剑峰,等. 金属镍高温氧化机理及稀土元素效应研究[J]. 机械工程材料, 2004, 28(5): 7-10.
JIN H M, CHEN R F, ZHANG J F, *et al.*. High temperature oxidation mechanism of nickel and rare earth effect[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2004, 28(5): 7-10. (in Chinese)

[12] WANG ZH H, SHEN ZH SH, MU D B. Effects of gold plating on the resistance to high temperature discoloration of the cavity for ceramic packages[J]. *Journal of Beijing University of Science and Technology*, 2004, 11(1): 52-56.

[13] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京:化学工业出版社, 2003: 51-61.
LI T F. *Metal High Temperature Oxidation and Thermal Corrosion*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 51-61. (in Chinese)

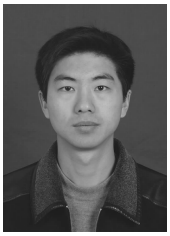
[14] 韦成华,王立君,刘卫平,等. 基于多层氧化膜演化的 45#钢激光辐照热响应[J]. 光学 精密工程, 2014, 22(8): 2061-2066.
WEI CH H, WANG L J, LIU W P, *et al.*. Thermal response of 45# steel coupling with multi-layer oxide film evolution by laser radiation[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22(8): 2061-2066. (in Chinese)

[15] 赵学庄. 化学反应动力学原理[M]. 北京:高等教育出版社, 1984: 19-29.
ZHAO X ZH. *Chemical Reaction Kinetic Principle*[M]. Beijing: Higher Education Press, 1984: 19-29. (in Chinese)

[16] 彭国良,闫辉,刘峰,等. 金属氧化膜对激光辐照效应的影响[J]. 红外与激光工程, 2013, 42(5): 1253-1257.
PENG G L, YAN H, LIU F, *et al.*. Oxidation effect for laser irradiating the metal[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(5): 1253-1257. (in Chinese)

[17] 王新,刘楠,向嵘,等. 溅射功率对 NiO 薄膜性质的影响[J]. 液晶与显示, 2011, 26(2): 158-160.
WANG X, LIU N, XIANG R, *et al.*. Influence of sputtering power on properties of NiO thin film[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(2): 158-160. (in Chinese)

作者简介:



吴　勇(1979—),男,湖北钟祥人,博士,副研究员,2003 年于西安交通大学获得学士学位,2006 年、2018 年于西北核技术研究所分别获得硕士、博士学位,主要从事激光参数测试方面的研究。E-mail: wuyong@ nint. ac. cn

赵　军(1955—),男,山东济南人,博士,研究员,博士生导师,2000 年于北京航空航天大学获得硕士学位,2004 年于国防科技大学获得博士学位,主要从事激光及应用方面的研究。E-mail: zhao2k3@ sina. com