

文章编号 1004-924X(2007)10-1463-06

阶段离子束辅助法制备基频减反膜

张大伟^{1,2}, 黄元申¹, 贺洪波², 邵建达², 范正修²

(1. 上海理工大学 光学与电子工程学院, 上海 200093;

2. 中国科学院 上海光学精密机械研究所 光学薄膜中心, 上海 201800)

摘要:在研究阶段离子束辅助制备方式对薄膜性质影响的基础上,采用电子枪蒸发及离子束辅助沉积制备了氧化铪及氧化硅单层膜,采用阶段离子束辅助沉积及全程非离子束辅助沉积制备了基频减反膜。测量了所有样品的弱吸收、残余应力和激光损伤阈值。结果发现,相对电子枪热蒸发制备的样品,离子束辅助沉积的单层膜具有大的弱吸收、低的激光损伤阈值,且张应力减小,压应力增加;阶段离子束辅助沉积制备的减反膜残余应力变小,弱吸收稍微增加,激光损伤阈值从 10.91 J/cm^2 增加到 18 J/cm^2 。分析表明,离子束辅助沉积在引入提高样品激光损伤阈值有利因素的同时,也引入了不利因素,阶段离子束辅助沉积在引入有利因素的同时,有效减少了不利因素的引入,从而提高了样品的激光损伤阈值。

关键词:离子束辅助沉积;激光损伤阈值;减反膜;弱吸收;应力

中图分类号:O484.4 文献标识码:A

Antireflective film prepared by periodic ion beam assisted deposition

ZHANG Da-wei^{1,2}, HUANG Yuan-shen¹, HE Hong-bo², SHAO Jian-da², FAN Zheng-xiu²

(1. *College of Optics and Electron Information Engineering, Shanghai University for Science and Technology, Shanghai 200093, China;*

2. *Research & Development Center for Optical Thin Film Coatings, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

Abstract: The HfO_2 and SiO_2 films were coated using ion beam assisted deposition and e-beam deposition, and the antireflective films were coated by periodic ion beam assisted deposition and e-beam deposition also. The weak absorption, residual stress and Laser-Induced Damage Thresholds (LIDT) were measured. Comparing with e-beam deposition, the measured results show that the films coated by ion beam assisted deposition have a higher weak absorption, lower tensile stress and lower LIDT, and the antireflective films prepared by periodic ion beam assisted deposition have a lower residual stress also, but the weak absorption of the films increases a little, and LIDT increases from 10.91 J/cm^2 to 18 J/cm^2 . The results indicate the periodic ion beam assisted deposition can improve the LIDT effectively, which provides a new way for application of ion beam assisted deposition to preparation of high threshold laser films.

Key words: ion assisted deposition; Laser-Induced Damage Threshold (LIDT); antireflective film; weak absorption; stress

收稿日期:2007-02-25;修订日期:2007-06-29.

基金项目:“上海高校选拔培养优秀青年教师科研专项基金”资助项目(No. 351182);上海市教委07年一般科研基金项目资助(No. 06EZ011)

1 引 言

薄膜的激光损伤阈值是激光薄膜特别是高功率激光薄膜最重要的性能。作为大部分光学元件中不可缺少的组成部分,光学薄膜是激光系统中非常重要而又最易损伤的薄弱环节。高功率激光系统如神光系列装置等,包含有大量激光器件和光学元件,这些元件对激光薄膜的抗激光损伤性能有极高的要求^[1-3]。制备高激光损伤阈值的高功率激光薄膜是该领域的研究热点之一。基频减反膜在高功率激光系统中具有重要作用,但激光损伤阈值却极难提高,因此提高基频减反膜的激光损伤阈值更是该项研究的重要课题。对于减反膜,光场对整个膜堆都是透射的,整个膜层都处在电场的非零场区域,因此,减反膜的每一层都可能成为损伤的薄弱环节,对每一层的缺陷吸收以及应力的控制要求都比对高反膜的要求高许多。这也是在神光Ⅲ系统设计中面临的困难。目前对于减反膜多采用 SOL-GEL 膜作为主要的制备方式^[4],但 SOL-GEL 膜本身对环境条件要求较高,维护比较困难,因此提高物理汽相沉积制备的减反膜的抗激光损伤阈值即成为一个重要的研究方向^[5-6]。离子束辅助沉积技术被认为是提高物理汽相沉积制备的高功率激光薄膜损伤阈值的主要手段之一,但以往的研究都集中在离子束辅助制备单层膜性能的研究^[5-8],本文进行了阶段离子束辅助沉积制备基频减反膜的探索。

2 实 验

在基频减反膜的膜系设计方面,选用氧化铪、氧化硅为薄膜材料,Φ30 mm×3 mm 的 K9 玻璃为基片材料。考虑到增透膜在受到激光辐照时,基片与膜交界处电场较强,因此用抗激光损伤能力较强的氧化硅膜层作膜系的底层,膜系为 4LH2.5L,其中 H 代表光学厚度为 λ/4 的氧化铪膜层,L 代表光学厚度为 λ/4 的氧化硅膜层,控制波长为 525 nm。镀膜机型号为 ZZSX-800,扩散泵配有挡油装置。

在离子束辅助沉积的设计中,有全程离子束辅助(即整个沉积过程都使用离子束辅助)、阶段离子束辅助(部分膜层沉积中使用离子束辅助)以

及全程非离子束辅助三种设计方案。为确定方案,首先进行了离子束辅助与电子枪热蒸发沉积制备单层氧化铪薄膜和氧化硅薄膜的实验,比较了离子束辅助沉积样品 B、D 与没有离子束辅助沉积样品 A、C 的弱吸收、面形及应力、激光损伤阈值情况。监控采用光学极值法,监控波长为 525 nm,样品厚度均为 5λ/4 光学厚度。样品具体制备条件如表 1 所示。根据样品 A、B、C、D 的测量结果和分析,确定在制备减反膜的时候,使用阶段离子束辅助,即只在沉积氧化铪层时使用离子束辅助,而在沉积氧化硅膜层时,不使用离子束辅助,得到了样品 E。为了进一步验证阶段离子束辅助的效果,全程不使用离子束辅助制备了同样膜系的样品,得到了样品 F。E、F 制备过程中各膜层的制备条件同表 1。同样对样品 E、F 进行了弱吸收、面形及应力、激光损伤阈值的测量。

表 1 样品的制备条件

Tab. 1 Preparation conditions of samples

样品编号	A	B	C	D
基片	K9 Φ30	K9 Φ30	K9 Φ30	K9 Φ30
靶材	HfO ₂	HfO ₂	SiO ₂	SiO ₂
烘烤设定(°C)	300	300	300	300
电子枪束流(mA)	150	150	80	80
真空压强(Pa)	5×10 ⁻³	2×10 ⁻²	5×10 ⁻³	2×10 ⁻²
离子束辅助	无	有	无	有
离子气体种类	—	O ₂	—	O ₂
离子源阳极电压(V)	—	300	—	300
离子源阳极电流(A)	—	2	—	2

样品的弱吸收采用表面热透镜技术测量^[11],抽运光为 1 064 nm YAG 连续激光器,其最大输出功率为 100 W,输出模式为 TEM₀₀,探测光为 1 064 nm 波长的 He-Ne 连续激光器,输出功率为 10 mW。为保证测试数据的准确性,每个样品在不同位置处测量 20 个点。

用 ZYGO MarkⅢ-GPI 数字波面干涉仪测量了样品的剩余应力。测量原理是:当薄膜沉积在基片上时,由于应力的作用基片将发生弯曲。利用干涉仪测量出基片镀膜前后的曲率半径,通过 Stoney 公式^[12](1)可计算出薄膜的应力:

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\gamma_s) t_f} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right), \quad (1)$$

式中, t_s 和 t_f 分别为基底和薄膜的厚度, E_s

(81 GPa)和 $\gamma_s(0.208)$ 分别为基底的弹性模量和泊松比, R_1 、 R_2 分别是镀膜前、后基片的曲率半径。

样品的激光损伤阈值采用“1-on-1”模式^[13], 其中幅照光源为 Nd:YAG 脉冲激光器(Max Laserkids Laser), 输出波长为 1 064 nm, 模式为 TE₀₀, 脉宽(FWHM)为 12 ns。采用刀口扫描法测得作用在靶面的光斑直径为 406 μm , 最大脉冲能量为 1 J, 能量稳定度 $\leq \pm 5\%$ 。取 0 损伤几率时的能量密度作为样品的损伤阈值。

3 测量结果和分析

样品 A、B、C、D 的弱吸收测量情况如图 1 所示。从样品弱吸收的数据来看, 离子束辅助沉积的氧化铪和氧化硅样品的吸收都大于未用离子束辅助沉积的样品。这是由于离子束辅助沉积过程中, 离子束在碰撞薄膜的同时也溅射起了夹具上的吸附物或污染物, 这些物质混入到薄膜里, 形成杂质缺陷^[14]。课题组曾用二次离子质谱方法深度分析了离子束辅助沉积的薄膜成份, 分析表明, 离子束辅助过程中, 离子源中灯丝的蒸发会造成

薄膜的污染^[15]。另外, 离子束的轰击引起了晶界间缺陷^[17]。这些引入的杂质缺陷和晶界缺陷, 导致了薄膜弱吸收的增加^[6]。

根据面形测量数据, 由式(1)计算氧化铪和氧化硅单层膜的剩余应力, 结果如图 2 所示。样品 A、B 的残余应力的数据说明, 未施加离子束辅助(电子枪蒸发沉积)氧化铪的残余应力表现为张应力, 而离子束辅助氧化铪样品的残余应力明显地表现为压应力。样品 C、D 的残余应力都表现为张应力, 但样品 D 的张应力较样品 C 小。这说明离子束辅助沉积具有使样品的张应力减小、压应力增加的趋势。这是由于携带能量的离子在轰击生长中的薄膜时产生了以下作用:

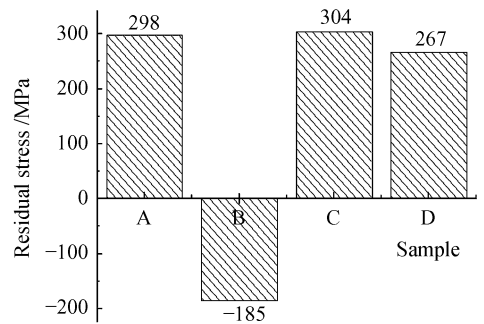


图 2 样品 A、B、C、D 的剩余应力

Fig. 2 Residual stresses of samples

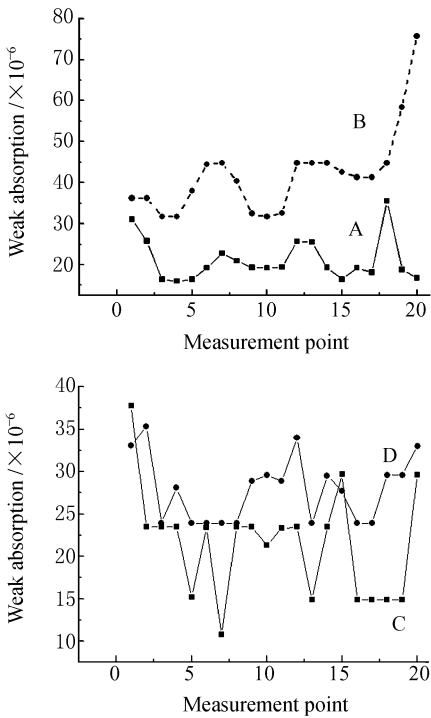


图 1 样品 A、B、C、D 的弱吸收测量结果

Fig. 1 Weak absorptions of samples

(1)生长中的薄膜原子在动量传递和级联碰撞的作用下, 向薄膜内部行进, 撞入生长薄膜的原子间隙中, 如果这些间隙原来的尺寸小于挤进原子的尺寸, 则引起薄膜产生压应力。

(2)携能离子按不同深度贯穿进入薄膜, 挤压薄膜原子, 产生了压应力^[16-17]。

对样品激光损伤阈值的测量结果进行拟合计算, 样品 A、B 的激光损伤阈值分别是 1.3 J/cm² 和 1.65 J/cm², 样品 C、D 分别是 1.97 J/cm² 和 3 J/cm², 如图 3 所示。该结果说明, 离子束辅助沉积氧化铪薄膜的激光损伤阈值略小于未用离子束辅助的样品, 离子束辅助沉积氧化硅薄膜的激光损伤阈值则远小于未用离子束辅助的样品。这是因为离子束辅助沉积样品弱吸收比较大。从图 1 可知, 离子束辅助沉积样品的弱吸收都小于未用离子束辅助沉积的样品。

对样品 E、F 的激光损伤阈值的测量结果进

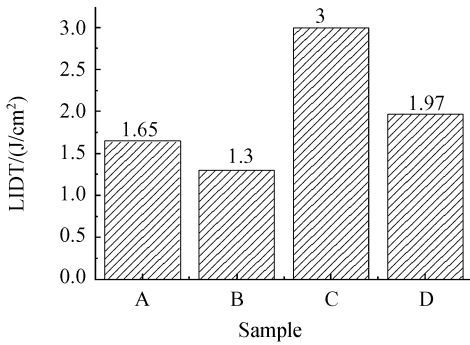


图 3 样品 A、B、C、D 的激光损伤阈值
Fig. 3 LIDTs of samples

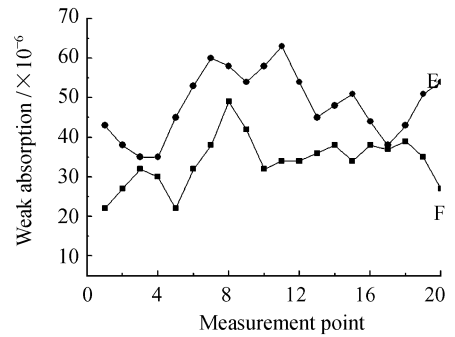


图 5 样品 E、F 的弱吸收测量结果
Fig. 5 Weak absorption of samples

行拟合计算,其值分别为 18 J/cm^2 和 10.91 J/cm^2 ,如图 4。这说明,阶段离子束辅助沉积手段可以制备出激光损伤阈值高于全程非离子束辅助制备的减反膜。对样品 E、F 同样进行了弱吸收测量以及面形测量和残余应力计算,图 5 是弱吸收测量结果,图 6 是残余应力计算结果。

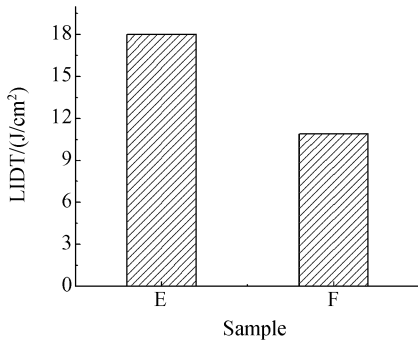


图 4 样品 E、F 的激光损伤阈值
Fig. 4 LIDTs of samples

沉积)制备氧化硅层,得到了张应力趋势的膜层。因此样品 E 的氧化铪层和氧化硅层之间得到了应力匹配。另外,阶段离子束辅助过程中携能离子对生长中薄膜的碰撞也增强了界面之间的应力补偿作用,因此样品 E 的应力数值较小。样品 E 表现出压应力,说明样品中离子束辅助沉积的氧化铪层,受到携能离子的碰撞,表现出强烈的压应力,氧化硅层所具备的张应力不足以弥补该压应力,因此整体表现出压应力。

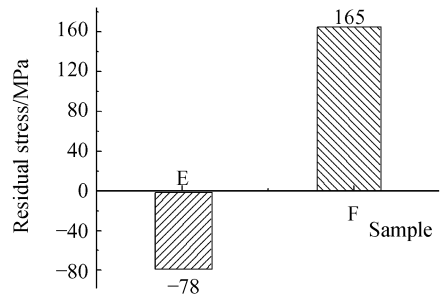


图 6 样品 E、F 的剩余应力
Fig. 6 Residual stresses of samples

图 5 中样品 E 的弱吸收仍略高于样品 F,这说明阶段离子束辅助过程同样不可避免引入了缺陷等对提高激光损伤阈值的不利因素,但由于使用了阶段离子束辅助,因此相对全程离子束辅助而言,减少了缺陷。

图 6 中样品 E、F 的残余应力数值相对单层膜样品 A、B、C、D 而言,都相对较小。这说明,多层膜界面之间的应力对最终应力起到了补偿作用^[18],从而使残余应力降低。比较样品 E、F 可以看出,样品 E 的残余应力小于样品 F,说明在阶段离子束辅助沉积样品 E 的过程中,样品 E 的氧化铪层采用了离子束辅助沉积制备,得到了压应力趋势的膜层;而电子枪热蒸发沉积(非离子束辅助

综合以上分析,阶段离子束辅助沉积可制备高阈值减反膜的原因是:

(1)膜层的应力匹配有助于使薄膜在受到激光辐照时抵抗热应力的破坏,从而提高薄膜的抗激光损伤能力。

(2)采用了离子束辅助沉积制备减反膜的氧化铪层,而采用了电子枪热蒸发沉积(非离子束辅助沉积)制备氧化硅层,减少了全程使用离子束辅助带来的缺陷。

4 结 论

通过离子束辅助及非离子束辅助氧化铪、氧化硅层的实验发现,离子束辅助的氧化铪及氧化硅层都存在着弱吸收增加、激光损伤阈值略下降、压应力增加的特点。针对离子束辅助的优点和缺点,设计了氧化铪层采用离子束辅助沉积而氧化硅层不采用的阶段离子束辅助方案,得到了高激光损伤阈值的基频减反膜。经过分析,得到如下结论:

(1)离子束辅助沉积制备高功率激光薄膜,在引入提高激光损伤阈值有利因素的同时,也引入了一些不利因素,如弱吸收增加、压应力增加等。

(2)阶段离子束辅助方式,可以在引入离子束

辅助应力匹配等有利因素外,减小不利因素的影响,从而得到高激光损伤阈值的减反膜。

(3)本文工作中,激光损伤阈值从 10.91 J/cm^2 增加到 18 J/cm^2 。说明合理使用离子束辅助沉积,可以制备出高激光损伤阈值的激光薄膜。

在离子束辅助沉积技术是否可以应用在高激光损伤阈值的激光薄膜中的问题上,国外学者的研究大都集中在离子束辅助沉积制备单层膜的范围内,因此有些研究得到的离子束辅助沉积不适宜制备高阈值的激光薄膜^[8-10]。本文的研究,突破了传统单层膜的思维习惯,创新性地提出了阶段离子束辅助沉积方式,为离子束辅助沉积应用在高激光损伤阈值激光薄膜的制备方面提供了新的思路和探索路径,是有意义的工作。

参考文献:

- [1] 王成,张贵彦,肖孟超,等. 应力变化对多层薄膜窄带滤光片透射光谱的影响[J]. 光学精密工程, 2004,12(4):393-397.
WANG CH, ZHAN G Y, XIAO M CH, *et al.*. Influences of stress changes on transmission characteristics of multilayer thin film narrow band-pass filters [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2004,12(4):393-397. (in Chinese).
- [2] KOZLOWSKI M R, THOMAS I M, CAMPBELL J H, *et al.*. High-power-optical coatings for a mega-joule class ICF laser[J]. *Thin Film for Optical Systems, SPIE*,1992, 1782: 105-119.
- [3] 何春风,路国光,单肖楠,等. 高功率 980 nm 垂直外腔面发射激光器(VECSEL)的理论研究[J]. 光学精密工程, 2005,13(3): 247-252.
HE CH F, LU G G, SHAN X N, *et al.*. Theoretical analysis of 980 nm high power vertical external cavity surface emitting semiconductor laser (VECSEL) [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005,13(3):247-252. (in Chinese)
- [4] 李海元,唐永兴. 掺入有机硅提高溶胶-凝胶二氧化硅减反膜的稳定性研究[J]. 中国激光, 2006, 33(1): 116-119.
LI H Y, TANG Y X. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by sol-gel processing dash with organic Silica[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2006, 33(1): 116-119. (in Chinese)
- [5] ERICH H, HANS L H, PETER W. Review of structural influences on the laser damage thresholds of oxide coatings [J]. *SPIE*, 1996, 2717: 316-330.
- [6] FRINK M E, ARENBERG J W, MORDAUNT D W, *et al.*. Temporary laser damage threshold enhancement by laser conditioning of antireflection coated glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51 (6) :415-417.
- [7] ALVISI M, GIULIO M D, MARRONE S G, *et al.*. HfO₂ films with high laser damage threshold [J]. *Thin Solid Films*, 2000, (1/2):250-258.
- [8] ANDRE B, POUPINET L, RAVEL G. Evaporation and ion assisted deposition of HfO₂ coatings- some key points for high power laser applications [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000, 18(5): 2372-2377.
- [9] GILO M, CROITORU N. Study of HfO₂ films prepared by ion-assisted deposition using a gridless end-hall ion source [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 350(1): 203-208.
- [10] ALVISIA M, TOMASI F D. Ion assistance effects on electron beam deposited MgF₂ films [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2002,20(3):714-720.
- [11] 范树海,贺洪波,范正修,等. 表面热透镜技术应用于薄膜微弱吸收测量的理论和实验[J]. 物理学报, 2005, 54(12): 5774-5777.

- FAN SH H, HE H B, FAN ZH X, *et al.*. Theory and experiment of surface thermal lens technique used in absorption measurement of thin films [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(12): 5774-5777. (in Chinese)
- [12] TAMULEVICIUS S. Stress and strain in the vacuum deposited thin films [J]. *Vacuum*, 1998, 51 (2): 127-138.
- [13] ZHAO Y A, WANG T, ZHANG D W, *et al.*. Laser conditioning and multi-shot laser damage accumulation effects of HfO₂/SiO₂ antireflective coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 245(1-4): 335-339.
- [14] 高卫东, 张伟丽, 范树海, 等. HfO₂ 薄膜的结构对抗激光损伤阈值的影响[J]. *光子学报*, 2005, 24(2): 176-179.
GAO W D, ZHANG W L, FAN SH H, *et al.*. Effects of the structure of HfO₂ thin films on its laser-induced damage threshold [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, 24(2): 176-179. (in Chinese)
- [15] 胡海洋, 范正修, 刘晔, 等. 杂质对光学薄膜激光损伤阈值的影响[J]. *中国激光*, 1999, 26(6): 489-492.
HU H Y, FAN ZH X, LIU Y, *et al.*. Effect of impurities on laser induced damage to 1.06 μm optical coatings [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 1999, 26(6): 489-492. (in Chinese)
- [16] 王成, 高延军, 肖孟超, 等. 介质多层膜热处理分析[J]. *光学精密工程*, 2005, 13(3): 247-252.
WANG CH, GAO Y J, XIAO M CH, *et al.*. Annealing analysis of dielectric thin film [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005, 13(3): 247-252. (in Chinese)
- [17] ALVISI M, TOMASI F D, PERRONE M R, *et al.*. Laser damage dependence on structural and optical properties of ion-assisted HfO₂ thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 396(1/2): 44-52.
- [18] 邵淑英, 范正修, 邵建达. ZrO₂/SiO₂ 多层膜中膜厚组合周期数及基底材料对残余应力的影响[J]. *物理学报*, 2005, 54(7): 3312-3316.
SHAO SH Y, FAN ZH X, SHAO J D. Influences of the period of repeating thickness on the stress of alternative high and low refractivity ZrO₂/SiO₂ multilayers [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(7): 3312-3316. (in Chinese).

作者简介: 张大伟(1977—), 男, 上海理工大学讲师, 主要研究方向为薄膜制备和离子束技术。E-mail: dwzhang@siom.ac.cn