

激光薄膜的设计与制备

徐均琪, 郭芳, 苏俊宏, 邹逢

(西安工业大学 陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室, 西安 710032)

摘要: 目的 研究激光薄膜的膜系结构及提高激光损伤阈值的制备工艺。方法 基于场强优化分布, 设计 Si 基底上 3~5 μm 增透、1064 nm 截止的激光薄膜, 对镀后的薄膜进行激光辐照处理和真空退火处理, 分析薄膜的相关性能。结果 薄膜内部不同的场强分布会对其激光损伤特性产生不同的影响。在满足光学性能的情况下, 采用适当的膜系结构, 使膜层/膜层界面处的电场强度降低, 或者使最大电场强度存在于激光损伤阈值较高的材料中, 可有效提高整个膜系的激光损伤阈值。采用激光辐照处理和真空退火处理, 也可以提高薄膜的激光损伤阈值。结论 经过优化设计、激光辐照和真空退火处理, 最终可使 Si 基底上红外减反薄膜的激光损伤阈值提高到 6.2 J/cm^2 。

关键词: 薄膜; 激光损伤阈值; 优化; 退火

中图分类号: TB43; O484

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)02-0075-04

Design and Preparation of Thin Films for Laser System

XU Jun-qi, GUO Fang, SU Jun-hong, ZOU Feng

(Shaanxi Province Thin Film Technology and Optical Test Open Key Laboratory,
Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

ABSTRACT: Objective To study the laser film stacks and the methods for improving the film's laser-induced damage threshold. **Methods** Based on the optimization distribution of electric field intensity, film stacks with high anti-reflection in the band of 3~5 μm and cut-off in the wavelength of 1064 nm on silicon substrates were designed. All these films were deposited by thermal evaporation techniques, and then the as-deposited thin films underwent a treatment process of laser irradiation and vacuum annealing. **Results** The results indicated that the various distribution of electric field intensity caused different laser damage properties of thin films. The laser-induced damage threshold (LIDT) could be improved by designing suitable film stacks to lower the electric field intensity in the interface between layers, or putting the electric field peak in layers with high laser damage ability. The LIDT could also be improved by laser irradiation and vacuum annealing. **Conclusion** The final laser-induced damage threshold was improved from 3 J/cm^2 to 6.2 J/cm^2 by the process of design optimization, laser irradiation and vacuum annealing.

KEY WORDS: film; laser-induced damage threshold (LIDT); optimization; annealing

收稿日期: 2013-12-04; 修订日期: 2013-12-24

Received: 2013-12-04; Revised: 2013-12-24

基金项目: 国家国际科技合作专项资助(2013DFR70620); 国家自然科学基金资助(61378050)

Fund: Supported by the International Science & Technology Cooperation Program of China (2013DFR70620), the National Nature Science Foundation of China (61378050)

作者简介: 徐均琪(1973—), 男, 陕西西安人, 博士, 教授, 主要从事光学薄膜研究。

Biography: XU Jun-qi (1973—), Male, from Xi'an, Shaanxi, Ph. D., Professor, Research focus: optical films.

应用于大功率、高能量激光系统中的薄膜元件是整个激光系统的重要组成部分,其抗激光性能的优劣直接关系到系统的有效运转,关系到窗口的激光防护能力大小,这成为阻碍强激光系统发展和广泛应用的巨大障碍^[1-2]。探索激光薄膜的膜系设计与制备工艺,对于提高光学薄膜的抗激光损伤能力具有重要意义,因此国内外学者近年来越来越重视光学薄膜的激光损伤性能研究^[3-5]。

已有研究发现,膜系高折射率材料中的电场强度分布是引起偏振薄膜抗激光能力不同的主要原因^[6]。有人在研究光学窄带滤光片时发现,采用单脉冲激光辐照薄膜时,热应力耦合是激光损伤的主要原因,就是说,滤光片的激光损伤能力最终由驻波场确定^[7]。因此,如能明确电场强度与整个膜系激光损伤阈值的关系,就能从设计着手,使设计的膜系本身具有强的激光防护潜力。另一方面,提高薄膜的抗激光损伤性能还有很多方法,例如材料选取、制备工艺参数优化、激光辐照处理及退火处理等^[8-10]。Hassanpour 等人认为,通过改变退火参数,可以改变薄膜的结构及光学特性,进而影响到薄膜的激光损伤阈值^[9]。然而,已有的研究基本上是针对可见光区应用的光学薄膜展开的。红外薄膜由于总厚度增加,且材料大多易于吸潮,因此激光损伤阈值的提高非常困难。基于以上考虑,文中设计了一种 1064 nm 波长截止且 3 ~ 5 μm 波段减反的激光薄膜,并研究激光预处理和真空退火处理对薄膜激光损伤特性的影响。

1 膜系设计

薄膜制备在 Si 基底上,要求 3 ~ 5 μm 波段峰值透射率达到 98%,平均透射率 96.5%,1064 nm 的激光损伤阈值达到 5 J/cm² 以上(激光脉宽 10 ns)。如果采用常规的膜系设计,只考虑 3 ~ 5 μm 波段的光学性能,膜系比较简单,光学性能指标也容易实现,但由于 Si 材料的本征吸收在 1 μm 附近,对于波长 1064 nm 激光的吸收比较严重,薄膜的激光损伤阈值很难提高。因此,整个膜系除达到 3 ~ 5 μm 波段增透的要求外,还应该对 1064 nm 波长实现高反射,以阻止 1064 nm 的光波透射。设计中,高、低折射率材料分别选择 ZnSe 和 BaF₂。设计的膜系为 G | (0.5HL 0.5H)⁶ | A(膜系 1),其中 G 为 Si 片,H 代表 ZnSe,L 代表 BaF₂,理论设计的光谱如图 1 中曲线 a 所示。该膜系虽然在 1064 nm 的透射率仅为 1% 左右,但是在

3 ~ 5 μm 波段透射波纹较大,需要进行膜系优化。根据薄膜光学理论,透射波纹大主要归因于入射介质/膜层以及基底/膜层的折射率不匹配。针对这一情况,文中采用计算机分别对里侧四层膜和最外侧三层膜的厚度进行了优化,最终得到的膜系结构为 G | 0.44H0.26L3H1.24LHLHLHL0.44H1.83L0.44H | A(膜系 2),其理论光谱如图 1 中曲线 b 所示。由曲线 b 可见,膜系 2 透射区的波纹度得到明显改善,能够满足使用要求。

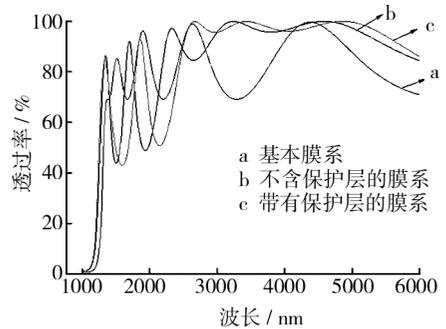


图 1 几种膜系的理论透射率曲线

Fig. 1 The theoretical transmittance curves of several film stacks

然而对于激光薄膜而言,我们不仅关心整个膜系的光谱性能,更重要的是要从设计上着手,使获得的膜系在理论上具备强的抗激光损伤能力,这就要考虑强激光作用时,电场强度在整个薄膜中的分布。当激光入射到薄膜时,一部分进入薄膜内部继续传播,另一部分则经过薄膜与基底界面反射回来,正向和反向传输的这两束光会在薄膜内部形成驻波场,这就意味着薄膜内部的不同位置存在不同的电场强度。基于麦克斯韦电磁波理论的光学薄膜膜系设计软件(TF-Calc)可以计算出薄膜内部的电场强度分布。图 2 为采用 TFcalc 软件计算的膜系 2 的 1064 nm 光波电场强度分布(用归一化电场强度 $|E/E_0|^2$ 表示),可见总体来说,薄膜内部越靠近基底一侧,其电场强度越小;越靠近空气一侧,其电场强度越大。此外在薄膜内部,出现多个场强极大值。薄膜内部电场强度越大,损伤就越容易发生,而且空气/膜层间界面、膜层之间的界面、膜层/基底间界面都是整个膜系的薄弱环节,激光破坏最容易发生在这些位置。因此,设计的膜系要尽可能降低这些位置电场强度的大小^[11]。由图 2 可以看到,由于膜系 2 的最外两层 BaF₂ 和 ZnSe 界面处的相对电场强度约为 0.8,这一数值较大,因此需要在不改变设计波段光学特性的情况下,降低该处电场强度的大小。

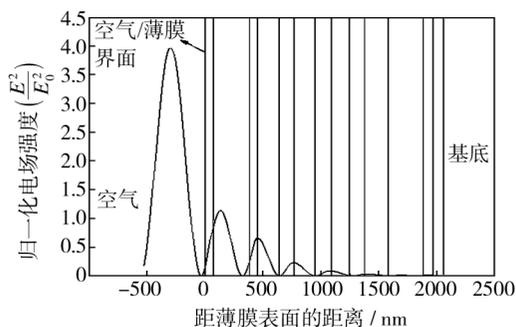


图 2 膜系 2 的电场强度分布

Fig. 2 Electric field distribution of stack 2

在膜层最外面增加低折射率半波保护层,并不改变 1064 nm 波长的光学特性(1064 nm 的虚设层),对 3~5 μm 光学特性的影响也不大,而且会使电场强度最大峰值点落在 BaF₂ 材料中。由于材料内部的抗激光能力远远高于界面处,因此通过膜系设计,使场强峰值点落在薄膜材料内部而非界面处,就可以提高薄膜的损伤阈值。采用增加半波保护层(虚设层)进行场强优化后的膜系为:G | 0.44H0.26L2.9H1.4LHLHLH 0.51L1.28H1.45L0.44H2L | A(膜系 3),其光谱特性曲线如图 1 曲线 c 所示,电场强度的分布如图 3 所示。由图 3 可见,电场强度极值点有效避开了膜层间的界面,基本都落在低折射率材料 BaF₂ 中,从而可提高薄膜的激光损伤能力。

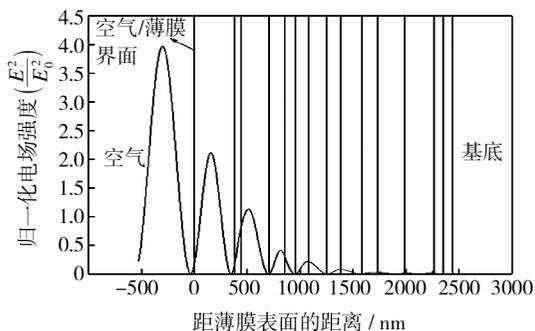


图 3 膜系 3 的电场强度分布

Fig. 3 Electric field distribution of stack 3

2 膜系性能分析

2.1 不同膜系的实测光谱曲线

采用 Spectrum GX 型傅里叶变换红外光谱仪(PE 公司)测试膜系 2 和膜系 3 在 2.5~5.5 μm 波段的透射率曲线,见图 4。膜系 2(曲线 a)在 3~5 μm 波段的平均透射率为 96.2%,透射率峰值是 99.7%;膜系

3(曲线 b)的平均透射率为 96.8%,透射率峰值为 98.5%。这两组膜系的光学透射率能够满足实际使用要求。在波长 1064 nm,采用光度计测得两种薄膜的透射率分别为 1.5% 和 1.6%,可见两种薄膜对 1064 nm 的激光起到了较好的截止作用。

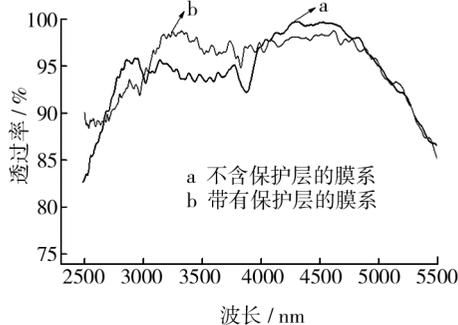


图 4 膜系 2 和膜系 3 的实测透射光谱

Fig. 4 The measurement transmission spectra of stack 2 and stack 3

2.2 两组膜系的激光损伤阈值

测得两组膜系的激光损伤阈值(LIDT)如图 5 所示。由图 5 可以看到,加镀半波保护层经过场强优化的膜系 3 要比未加镀保护层只进行普通设计的膜系 2 的抗激光能力高,实测膜系 2 的 LIDT 为 3.2 J/cm²,膜系 3 的 LIDT 达到了 3.8 J/cm²。因此在光谱性能满足要求的前提下,经过场强优化设计,有效避免最大场强位于膜层界面间,是提高整个样品激光损伤阈值的可能途径。

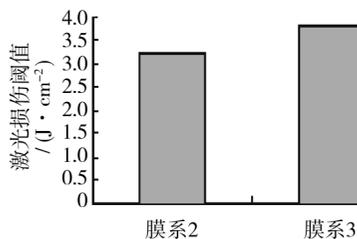


图 5 两组膜系损伤阈值比较

Fig. 5 The LIDT comparison of two groups of stacks

2.3 后续处理对薄膜性能的影响

对镀制的薄膜进行后续处理,也可以有效提高薄膜的激光损伤阈值^[12]。激光预处理、热处理或者离子后处理,都是常用的薄膜后续处理手段^[13]。前期研究发现,BaF₂ 的损伤阈值远大于 ZnSe^[14-15],所以对于 ZnSe 和 BaF₂ 组合的膜系,以 ZnSe 的激光预处理参数为基础,对薄膜进行单脉冲辐照,处理所用的脉冲激光能量密度分别为 0.8,1.5,2.3,3.0 J/cm²。经过激光辐照处理后,测试薄膜的损伤阈值,结果如

图6所示。从图6可以看出,经过不同能量的激光预处理后,样品的激光损伤阈值均有所提高,但提高幅度不同。其中,2.3 J/cm²激光处理对薄膜损伤阈值的提高效果最明显,使薄膜的激光损伤阈值从3.8 J/cm²提高到4.7 J/cm²。不过一旦激光能量密度超过3.0 J/cm²(ZnSe薄膜激光损伤阈值的80%),处理后样品的损伤阈值提高幅度有下降的趋势。

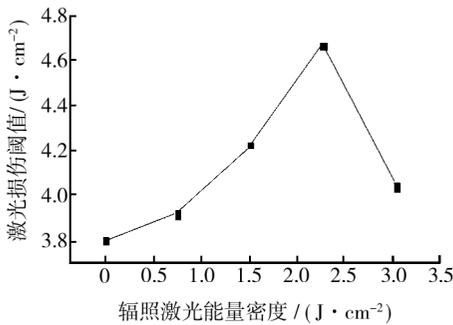


图6 激光能量密度对薄膜损伤阈值的影响

Fig. 6 Influence of laser energy density on damage threshold of films

薄膜经过激光辐照处理后,再进行退火处理,抗激光能力可进一步获得提高。实验中在低真空环境下对薄膜进行退火处理,真空度为5 Pa,恒温时间2 h。因为薄膜的沉积温度为200℃,因此退火温度选择200,250,300,350℃。图7是退火温度对薄膜激光损伤阈值的影响。可以看出,退火处理可以明显提高薄膜的抗激光能力,随着退火温度不断升高,经处理后,薄膜的损伤阈值也得到提高。当进行250℃真空退火后,薄膜的激光损伤阈值达到了6.2 J/cm²;但当温度超过300℃以后,样品的损伤阈值较处理前虽有提高,但提高的幅度有所下降。这主要是因为当温度升高时,薄膜内部会产生两种变化:一方面膜料颗粒的迁移率会增加,从而膜层内的缺陷减少;另一方

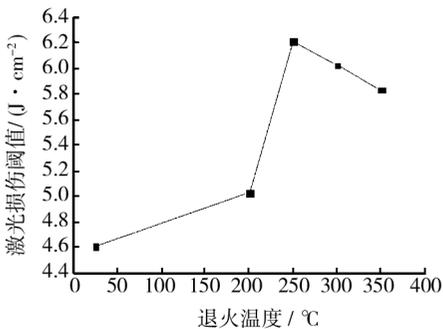


图7 退火温度对薄膜损伤阈值的影响

Fig. 7 Influence of annealing temperature on damage threshold of films

面,薄膜更加致密,折射率升高,这反而会使薄膜吸收激光后的热应力增加,激光损伤阈值降低。因此,只有选择合适的退火温度,才能取得最佳的处理效果。

图8是未作任何处理和经过激光辐照/真空退火后的多层薄膜在单激光脉冲能量为60 mJ(能量密度为12 J/cm²)的条件下被损伤后,在100倍显微镜下观察到的表面损伤图。显而易见,在相同能量下,未经任何处理的薄膜损伤区域比经过处理的薄膜要大得多,前者的损伤已经到达下一层或更深层,而后者只是表层出现损伤。由此可见,选择适当的激光辐照和真空退火条件,的确可以提高薄膜损伤阈值。

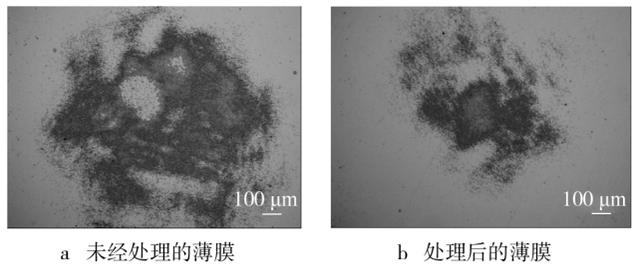


图8 薄膜的损伤形貌

Fig. 8 Damage morphology of the films

3 结论

1) 在光谱性能满足要求的前提下进行场强优化,避免场强峰值位于膜层界面间,可增强整个膜系的激光损伤阈值。

2) 经过2.3 J/cm²激光辐照后,薄膜的激光损伤阈值提高最为明显,从3.8 J/cm²提高到4.7 J/cm²。再在250℃进行退火处理,可以使薄膜的激光损伤阈值提高到6.2 J/cm²。

3) 要提高红外薄膜的激光防护能力,优化场强设计、进行适宜的激光辐照处理和真空退火处理,是行之有效的措施和方法。

参考文献

[1] DETLEV R, MARCO J, KAI S. Laser Damage Thresholds of Optical Coatings[J]. Thin Solid Films, 2009, 518(5): 1607—1613.

[2] 占美琼. 提高光学薄膜激光损伤阈值的途径[J]. 上海第二工业大学学报, 2010, 27(4): 304—308.

ZHAN Mei-qiong. Enhancement of the LIDT of Optical Coatings[J]. Journal of Shanghai Second Polytechnic University, 2010, 27(4): 304—308.

- Technology on AZ91D Magnesium Alloy Via Sol-Gel Method[D]. Chongqing:Southwestern University,2009.
- [14] JIN H L, YANG X J, PENG W Y, et al. Effects of Magnetic Fields on the Phosphate Conversion Coating of AZ91D Magnesium Alloy [J]. Science, 2010, 200(8):6588—6596.
- [15] ZHAO M, ZHU L, HE G P. Characterization and Corrosion Studies of Amorphous/Nano Crystal Line Conversion Coatings Formed by Applying Static Magnetic Field on AZ91D Magnesium Alloy [J]. Advanced Materials Research, 2011, 189—193; 805—809.
- [16] 邱春阳, 张克铮. 二氧化硅溶胶稳定性的研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2005, 25(2):2—4.
QIU Chun-yang, ZHANG Ke-zheng. The Stability of SiO₂ Sol [J]. Journal of Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, 2005, 25(2):2—4.
- [17] 温玉清, 尚伟, 李晓晓, 等. pH 值对氧化硅溶胶在 AZ91D 镁合金表面沉积的影响 [J], 腐蚀与防护, 2011, 32(6):477—479.
- WEN Yu-qing, SHANG Wei, LI Xiao-xiao, et al. Influence of pH on Performance of SiO₂ Film Prepared by Sol-Gel [J]. Corrosion and Protection, 2011, 32(6):477—479.
- [18] 胡晓丽. AZ60 镁合金钙系磷酸盐膜层成膜与腐蚀机制研究[D]. 吉林:吉林大学, 2010.
HU Xiao-li. Investigation on the Formation and Corrosion Mechanism of Calcium Phosphate on AZ60 Magnesium Alloy [D]. Jilin: Jilin University, 2010.
- [19] ZHOU W Q, SHAN D Y, HAN E H, et al. Structure and Formation Mechanism of Phosphate Conversion Coating on Die-cast AZ91D Magnesium Alloy [J]. Corrosion Science, 2008, 50(2):329—337.
- [20] HU J Y, LI Q, ZHONG X K, et al. Composite Anticorrosion Coatings for AZ91D Magnesium Alloy with Molybdate Conversion Coating and Silicon Sol-Gel Coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 66:199—205.
- ~~~~~
- (上接第 78 页)
- [3] XIA Zhi-lin, XU Qi, GUO Pei-tao, et al. Laser-induced Damage Characteristic of Porous Alumina Optical Films [J]. Optics Communications, 2011, 284(16/17):4033—4037.
- [4] LING Xiu-lan, ZHAO Yuan-an, SHAO Jian-da, et al. Effect of Two Organic Contamination Modes on Laser-induced Damage of High Reflective Films in Vacuum [J]. Thin Solid Films, 2010, 519(1):296—300.
- [5] YAN Liang-hong, LYU Hai-bing, WANG Cheng-cheng, et al. Hydro-oleophobic Silica Antireflective Films with High Laser-damage Threshold [J]. Optics & Laser Technology, 2011, 43(1):232—236.
- [6] ZHU Mei-ping, YI Kui, FAN Zheng-xiu, et al. Theoretical and Experimental Research on Spectral Performance and Laser Induced Damage of Brewster's Thin Film Polarizers [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(15):6884—6888.
- [7] GAO Wei-dong, ZHAN Mei-qiong, FAN Shu-hai, et al. Laser-induced Damage of Ta₂O₅/SiO₂ Narrow-band Interference Filters under Different 1064 nm Nd:YAG Laser Modes [J]. Applied Surface Science, 2005, 250(1/2/3/4):195—202.
- [8] WANG Gao, LING Xiu-lan, LIU Xiao-feng, et al. Effects of Deposition Temperature on Characterization and Laser-induced Damage Threshold of YbF₃ Films [J]. Optics & Laser Technology, 2013, 49:274—278.
- [9] HASSANPOUR A, BANANEJ A. The Effect of Time-Temperature Gradient Annealing on Microstructure, Optical Properties and Laser-induced Damage Threshold of TiO₂ Thin Films [J]. Optik—International Journal for Light and Electron Optics, 2013, 124(1):35—39.
- [10] GUO Y J, ZU X T, YUAN X D, et al. Influence of Porosity on Laser Damage Threshold of Sol-Gel ZrO₂ and SiO₂ Monolayer Films [J]. Optik—International Journal for Light and Electron Optics, 2012, 123(6):479—484.
- [11] XU Jun-qi, SU Jun-hong, HANG Ling-xia, et al. Influence of Electric Field on Laser Damage Properties of DLC Films by Unbalanced Magnetron Sputtering [J]. Applied Surface Science, 2013, 265:234—238.
- [12] DAI W, XIANG X, JIANG Y, et al. Surface Evolution and Laser Damage Resistance of CO₂ Laser Irradiated Area of Fused Silica [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2011, 49(2):273—280.
- [13] 王聪娟, 晋云霞, 邵建达, 等. 三种不同后处理方式对 ZrO₂ 薄膜性能的影响 [J]. 中国激光, 2008, 35(10):1600—1604.
WANG Cong-juan, JIN Yun-xia, SHAO Jian-da, et al. Influence of Three Post-Treatment Methods on Properties of ZrO₂ Thin Films [J]. Chinese Journal of Lasers, 2008, 35(10):1600—1604.
- [14] 邹逢, 徐均琪, 苏俊宏, 等. 激光预处理对 BaF₂ 薄膜损伤性能的影响 [J]. 表面技术, 2012, 41(5):4—6.
ZOU Feng, XU Jun-qi, SU Jun-hong, et al. Influence of Laser-conditioning on Laser Induced Damage Capability of BaF₂ Thin Films [J]. Surface Technology, 2012, 41(5):4—6.
- [15] ZOU Feng, XU Jun-qi, SU Jun-hong, et al. Influence of Laser-conditioning on Laser-induced Damage Properties of ZnSe Thin Films [J]. Advanced Materials Research, 2013:1437—1433.