几种紫外薄膜材料的光学及损伤特性分析

张 乾[1,2],焦宏飞[1,2],程鑫彬[1,2],马 彬[1,2],季一勤[3]

(1. 先进微结构材料教育部重点实验室 同济大学,上海 200092 ;
2. 精密光学工程技术研究所 同济大学 物理科学与工程学院,上海 200092;
3. 天津市薄膜光学重点实验室 天津津航物理技术研究所,天津 300192)

摘 要:为进一步改善大型固体激光器 3 倍频用薄膜的光学及损伤特性,利用不同的测试方法系统对比研究了电子束蒸发方式制备的几种紫外薄膜的光学常数、晶体结构、表面粗糙度以及弱吸收和其激光损伤特性间的相互关系。研究表明:薄膜的弱吸收和其禁带宽度共同制约了其激光损伤阈值,而薄膜因晶相结构的产生而增大的表面粗糙度对其激光损伤阈值无影响。大弱吸收的薄膜其损伤表现为非常微小的吸收点向外扩张构成的较大的破坏点,而低弱吸收的薄膜其损伤则表现为瞬间吸收引起大的损伤。

关键词:薄膜; 光学性能; 激光损伤; 355 nm

中图分类号:O484 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-2276(2014)04-1230-05

Analysis of optical and damage properties for several ultraviolet thin film materials

Zhang Qian[1,2], Jiao Hongfei[1,2], Cheng Xinbin[1,2], Ma Bin[1,2], Ji Yiqin[3]

(1. Shanghai Key Laboratory of special Artificial Microstructure Materials and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China
2. Institute of Precision Optical Engineering, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China
3. Tianjin Jinhang Institute of Technology Physics, Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin 300192, China)

Abstract: For further improvement of optical and laser induced damage properties of the thin films equipped on three harmonic of YAG laser system, different test methods were used to analysis the correlations between optical constant, crystalline structures, surface roughness, weak absorption and laser induced damage threshold of several thin films fabricated by reactive electron beam deposition process with different ultraviolet materials. The weak absorption and the bandgap limited the laser-induced damage threshold, rather than the surface roughness increased by the appearance of crystalline structures. Two laser damage processes were observed as that in higher weak absorption material, small damage expanded step by step when it absorbed the pulse laser energy, while in lower weak absorption material, a sudden damage occurred when the absorbed laser energy were higher enough.

Key words: thin films; optical property; laser induced damage; 355 nm

收稿日期:2013-08-05; **修订日期**:2013-09-03

基金项目:国家自然科学基金青年基金(61008030,61108036)

作者简介:张乾(1987-),男,硕士生,主要从事紫外-可见-近红外光学薄膜方面的研究。Email:96zhangqian@tongji.edu.cn

导师简介:焦宏飞(1982-),男,博士,讲师,主要从事薄膜光学及光子晶体相关方面的研究。Email:jiaohf@tongji.edu.cn

0 引　言

在 NIF、LMJ、神光 III 等由激光驱动的惯性约束核聚变系统中，光学元件的激光损伤特性是限制激光系统向更高能量发展的瓶颈之一。尤其是工作在系统终端用来控制激光“打靶”的三倍频元件的损伤特性的优劣更是限制这些大型激光装置最终“点火”成功与否的关键因素。为了进一步提升三倍频光学元件的光学及激光损伤特性，有必要对工作在 355nm 处不同材料的激光薄膜进行更加详细的研究。

目前，在众多对工作在紫外波段不同材料薄膜的研究中，人们总是独立研究其光学特性[1-2]或者其损伤特性[3-4]，但薄膜的光学特性和其抗激光损伤特性是密切相关的，文中针对紫外光学薄膜在强激光装置中特殊的应用，利用电子束蒸发的沉积手段获得了几种不同紫外薄膜材料的单层膜：SiO_2、Al2O3、MgF_2、HfO_2，通过不同的测试分析手段研究这些单层膜的光学常数、微观结构、弱吸收等光学特性[5-8]和其损伤特性间的相互关系，为全面理解这些薄膜的光学特性及提升其损伤特性提供了参考。

1 实　验

1.1 样品制备

使用光驰 OTFC-1300 型镀膜机利用电子束蒸发方式在融石英基底上制备光学厚度为 355 nm 的 SiO_2、MgF_2、Al_2O_3 和 HfO_2 单层膜。镀膜前基底用超声波清洗，并用高纯氮气吹干，基底加热温度为250 ℃并恒温 2 h，本体真空 9×10^{-5} Pa，充氧量分别为 10、0、17 和 70 SCCM。为保证薄膜的均匀性，在薄膜镀制过程中基片是旋转的，同时为提高结果的可靠性，每种薄膜都同时制备多个样品。

1.2 测试方式

用 CARY5000 型分光光度计测量薄膜的透过率和反射率，依据测试光谱利用 OptiLayer 软件拟合得到薄膜的色散曲线。用 X 射线衍射仪(XRD)表征薄膜的晶相结构，同时利用原子力显微镜(AFM)表征薄膜的表面粗糙度，用均方根(RMS)值表示。薄膜的弱吸收利用光热透镜的方式测量得到，最终利用实验室自行搭建的激光损伤测试平台[9]研究这些薄膜在 355 nm 处的激光损伤特性。

2 结果与讨论

2.1 折射率与消光系数

图 1 给出了未镀膜的融石英基板及四种材料在 300~800 nm 范围内的反射率曲线。从图中可以看出，MgF_2、Al_2O_3、SiO_2 三种薄膜反射率的极小值点都和融石英基底反射率完全相切，而 HfO_2 薄膜的反射率曲线的极小值点则在融石英基底反射率之下，这意味着 HfO_2 薄膜在此种工艺条件下存在负的非均质性，其折射率随着厚度的增加而呈现变小的趋势，这可能是由于氧化铪薄膜在热蒸发的条件下容易以柱状晶粒结构生长[10]，此种特性类似于热蒸发得到的氧化锆薄膜。而 MgF_2、Al_2O_3 和 SiO_2 三种薄膜则没有非均质性存在。

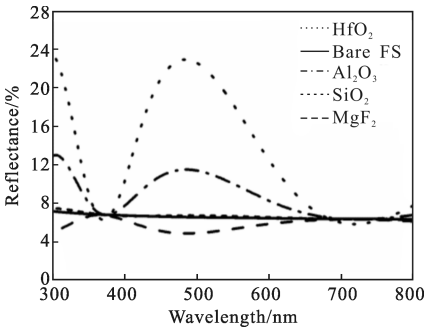

图 1 $SiO_2/MgF_2/Al_2O_3/HfO_2$ 单层膜和融石英基板的反射率

Fig.1 Reflectance of $SiO_2/MgF_2/Al_2O_3/HfO_2$ monolayer and fused silica substrate

图 2 给出了利用 Optilayer 软件分析拟合，基于 Sellmeier 色散关系得到的三种材料折射率的实部曲线。在 355 nm 处，SiO_2、MgF_2、Al_2O_3 和 HfO_2 薄膜的折射率分别为 1.48、1.38、1.68 和 2.07，未给出图的消光系数分别为 1×10^{-8}、1.4×10^{-8}、1.3×10^{-4} 以及 2.8×10^{-4}。

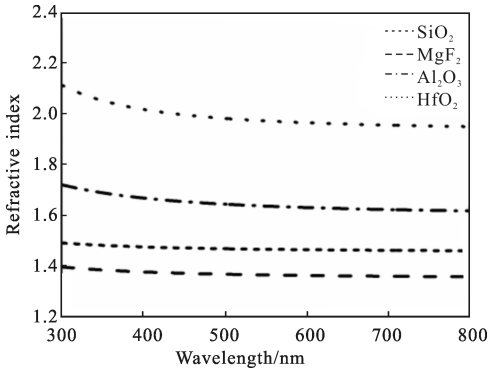

图 2 $SiO_2/MgF_2/Al_2O_3/HfO_2$ 的折射率曲线

Fig.2 Refractive index of $SiO_2/MgF_2/Al_2O_3/HfO_2$ monolayer

2.2 晶相结构

图 3 给出了利用 XRD 测试四种材料单层膜的晶相结构情况。图中 SiO_2、Al_2O_3 和 MgF_2 分别增加了 500、1000 和 1500 个密度数以示区别。由图可知，MgF_2 薄膜在 为 27.449°、40.633°和 53.679°时有晶相峰出现，其对应的 值分别为 3.2467、2.2185 和 1.7055，对应的晶相分别为(1 1 0)、(1 1 1)和(2 1 1)，通过计算可以求得其晶粒尺寸范围在 20~30 nm 左右，可以推断此种薄膜的表面粗糙度将会比较大；反观 SiO_2、Al_2O_3 和 HfO_2 薄膜，曲线中没有晶相峰的出现，可以确定在文中所采用的工艺条件下，它们都是是非晶结构。

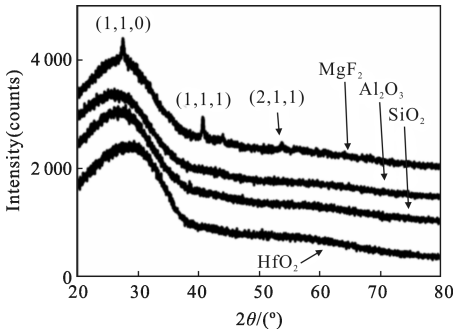

图 3 $SiO_2/MgF_2/Al_2O_3/HfO_2$ 单层膜的 X 射线衍射谱

Fig.3 XRD patterns of $SiO_2/MgF_2/Al_2O_3/HfO_2$ monolayer

2.3 表面粗糙度

图 4 给出了四种材料单层膜表面粗糙度的对比图，从图(a)~(d)分别是 SiO_2、MgF_2、Al_2O_3 和 HfO_2 薄膜。从图中可以看到，SiO_2、Al_2O_3 和 HfO_2 三种材料的表面粗糙度在数值上十分接近，分别为 0.541 nm、0.540 nm 和 0.543 nm；MgF_2 材料的薄膜的粗糙度较其他三种材料大了一个数量级，其 RMS 值为 2.930 nm。制备这些薄膜所用的基底是同一批次的融石英，经历过相同工艺的清洗工艺，在薄膜制备前应有着类似的表面粗糙度，造成薄膜粗糙度差异的主要原因在于 MgF_2 薄膜是结晶结构，而其他几种材料都为非晶结构，薄膜结晶在微观上表现为薄膜晶粒尺寸的增加，而在宏观上则表现为整体粗糙度的增加。

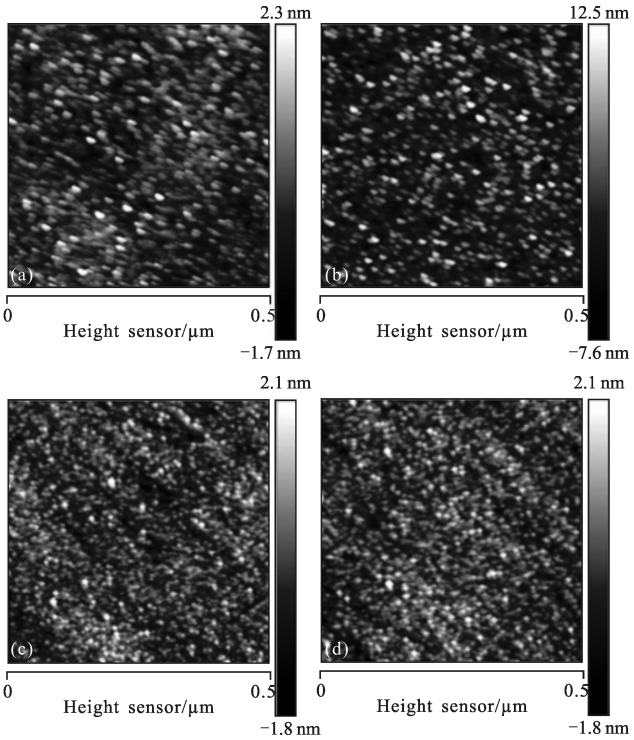

图 4 $SiO_2/MgF_2/Al_2O_3/HfO_2$ 单层膜的表面粗糙度

Fig.4 Surface roughness of $SiO_2/MgF_2/Al_2O_3/HfO_2$ monolayer

2.4 弱吸收和损伤阈值

薄膜的弱吸收利用热透镜的方式测得，此方法是一种对散射不敏感的弱吸收测试方法[11]，因此能够不受样品表面粗糙度的影响来表征薄膜整体弱吸收的大小。表 1 给出了由此种方式测得的四种不同材料在 355 nm 处的弱吸收数值，单位 ppm 表示 10^{-6}。SiO_2、MgF_2、Al_2O_3 和 HfO_2 薄膜的吸收分别为10 ppm、16 ppm、178 ppm 和 510 ppm。

薄膜弱吸收的大小和其在相应工艺条件下薄膜的禁带宽度和消光系数有直接关系。消光系数小，其对应的弱吸收也较小，相应的其禁带宽度则应该较大。在文中，SiO_2 薄膜和 MgF_2 薄膜根据光谱拟合出它们的消光系数都在 10^{-8} 的量级，可以认为其在 355 nm 处的消光系数为 0；同时，它们在 355 nm 处的弱吸收仅有 10 ppm 和 16 ppm，利用能带计算理论[1,3,12]，可以得到它们的禁带宽度分别 9 eV 和 10.3 eV。而对于 Al_2O_3 和 HfO_2 薄膜而言，它们的弱吸收分别为 178 ppm 和 510 ppm，比 SiO_2 薄膜和 MgF_2 薄膜大了 1 个数量级，同时从光谱中拟合得到它们的消光系数分别为 1.3×10^{-4} 和 2.8×10^{-4}，禁带宽度分别为 8.8 eV 和 5.6 eV。

薄膜在 355 nm 处的损伤特性在实验室自主搭建的损伤阈值测量平台上进行测量，激光器为 Spectra-Physics 的 Nd:YAG 激光器，工作频率为10 Hz，在 355 nm 处脉宽为 8 ns，测试方式为 R-on-1，同一样品上随机选择 10 个点进行测试，取其平均值为损伤阈值(LIDT)，其结果在表 1 中给出。

表 1 四种材料光学结构性能数据

Tab.1 Optical and structural data of SiO_2/MgF_2/Al_2O_3/HfO_2 monolayer

Material	Refractive index	Extinction coefficient ($\times10^{-4}$)	Surface roughness /RMS·nm^{-1}	Weak absorption /ppm	Bandgap energy[3,12] /eV	LIDT/J·cm^{-2}
SiO_2	1.48	0	0.541	10	9	26.9
MgF_2	1.38	0	2.930	16	10.3	26.4
Al_2O_3	1.68	1.3	0.540	178	8.8	14.2
HfO_2	2.07	2.8	0.543	510	5.6	12.4

对于紫外波段的激光薄膜而言，薄膜禁带宽度越大，那么薄膜的本征吸收对损伤的贡献越小，薄膜应越不容易损伤。对比表中各个薄膜的禁带宽度，可以推测这四种薄膜的损伤阈值按照由大到小的顺序应该是：SiO_2，MgF_2，Al_2O_3，HfO_2，但是薄膜损伤阈值的测试结果并非严格遵循禁带宽度大小的规律。在该实验中，基板的损伤阈值是 27 J/cm^2 左右，而 SiO_2 和 MgF_2 薄膜的损伤阈值分别为 26.9 J/cm^2，26.4 J/cm_2，三者的损伤阈值几乎相等。虽然 SiO_2 和 MgF_2 薄膜的禁带宽度相差了 1.3 eV，但是表现出的损伤阈值却相差无几。这主要是因为对于单层膜而言，导致薄膜损伤的诱因主要是基板亚表面和薄膜中的纳米吸收中心。SiO_2 和 MgF_2 的弱吸收值相当，都为十几个 ppm，此时导致其损伤的主要因素则是基板亚表面的纳米吸收中心，因此，两者损伤阈值的测试结果并没有明显的区别。但是对于 Al_2O_3 薄膜和 HfO_2 薄膜而言，两者的弱吸收都到了几百 ppm 的量级，此时导致其激光损伤的主要因素是由薄膜中的纳米吸收中心决定的，此时由薄膜禁带宽度决定的损伤阈值的差异便能够体现出来，它们的损伤阈值分别为 14.2 J/cm^2 和 12.4 J/cm^2。从这四种薄膜损伤阈值的测试结果可以得到，决定薄膜 355 nm 损伤阈值高低的主要因素是由薄膜的吸收和禁带宽度共同决定的，数量级差别的吸收决定着薄膜的激光损伤阈值，而吸收处于同量级下，薄膜的禁带宽度则起了决定作用。

同时，从图 5 的薄膜损伤形貌也可以看出两者由于吸收不同而引起的差别，SiO_2 和 MgF_2 薄膜损伤的形貌都是独立的破斑，而 Al_2O_3 和 HfO_2 薄膜则是由非常微小的吸收点向外扩张构成的较大的破坏点。对于相对吸收更小的 SiO_2 和 MgF_2 薄膜，由于其吸收中心密度较小，在能量较低的激光辐照下并不容易产生大的破斑，因此当辐照能量逐渐升高时，吸收中心处便因瞬间吸收到足够的能量造成大范围的损伤。而当薄膜的吸收较大时，意味着膜层中纳米尺度吸收中心的密度也较大，经过一定能量激光辐照时，纳米吸收中心吸收一定能量后很容易瞬间达到使周围 Al_2O_3、HfO_2 膜层熔融的温度，但并不足以产生大面积损伤，随着激光能量的增强，吸收中心收到的能量越来越多，其温度场也逐渐向外呈梯度扩张，膜层向外熔融，逐步造成大范围损伤，因此其损伤形貌主要是由密度较大的微小吸收点向外扩张构成的大的破斑。

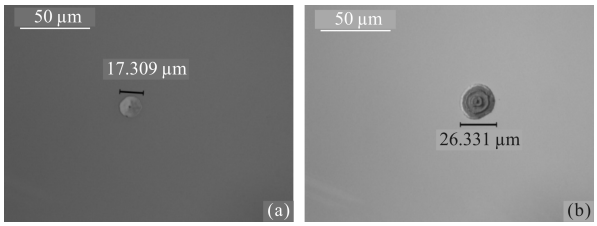

图 5 MgF_2 单层膜和 Al_2O_3 单层膜的激光损伤形貌

Fig.5 Laser induced damage morphology of MgF_2 monolayer and Al_2O_3 monolayer

从前面XRD 和 AFM 测试的结果可以得到，在文中所采用的工艺条件下，SiO_2，Al_2O_3，HfO_2 具有相同的晶相结构和相似的表面粗糙度，但是它们的损伤阈值却相差较大，主要是由不同数量级的吸收和不同的禁带宽度引起的。同时可以得到，虽然 MgF_2 薄膜因结晶导致具有较大的表面粗糙度，但是其损伤阈值并不低于具有较好表面粗糙度的 Al_2O_3 和 HfO_2 薄膜。可见，决定薄膜损伤阈值高低的关键因素是薄膜的吸收和禁带宽度，但是为了获得优良的光学特性，也需要在保证薄膜损伤阈值的前提下，尽可能的降低薄膜的表面粗糙度以减少薄膜的损耗。

3 结　论

利用电子束蒸发方式在融石英基底上制备了 SiO_2、MgF_2、Al_2O_3 和 HfO_2 单层膜，通过分析这些薄膜不同的光学性能和激光损伤性能，得到了在一定的工艺条件下，薄膜的光学性能和其损伤性能间的关系。数量级差别的吸收决定着薄膜的激光损伤阈值，

而吸收处于同量级下，薄膜的禁带宽度则起了决定作用。从 X 射线衍射图中可以看到 MgF_2 薄膜有其他三种材料没有的晶相结构，其表面粗糙度也较其他三种材料高了一个数量级，但没有影响激光损伤阈值。SiO_2 和 MgF_2 薄膜与 Al_2O_3 和 HfO_2 薄膜有着不同的损伤过程，前者表现为直接损伤，后者表现为损伤初始呈现熔融状态，后向四周形成梯度扩张引发的损伤。

参考文献：

[1] Yuan Jingmei, Tang Zhaosheng, Qi Hongji, et al. Analysis of optical property for several ultraviolet thin film materials [J]. ***Acta Optica Sin***, 2003, 23(8): 984-988. (in Chinese)
袁景梅, 汤兆胜, 齐红基, 等. 几种紫外薄膜材料的光学常数和性能分析[J]. 光学学报, 2003, 23(8): 984-988.

[2] Ji Yiqin, Liu Huasong, Zhang Yanmin. Test and analysis of optical film constants [J]. ***Infrared and Laser Engineering***, 2006, 35(5): 513-518. (in Chinese)
季一勤, 刘华松, 张艳敏. 光学薄膜常数的测试与分析[J]. 红外与激光工程, 2006, 35(5): 513-518.

[3] Stolz C, Caputo M, Griffin A, et al. BDS thin film UV antireflection laser damage competition [C]//SPIE, Laser-Induced Damage in Optical Materials, 2010, 7842: 784206-784206.

[4] Ji Yiqin, Cui Yuping, Liu Huasong, et al. Test and analysis of optics thin film loss[J]. ***Infrared and Laser Engineering***, 2008, 37(3): 505-508. (in Chinese)
季一勤, 崔玉平, 刘华松, 等. 光学薄膜的损耗测试与分析[J]. 红外与激光工程, 2008, 37(3): 505-508.

[5] Stenzel O, Wilbrandt, Yulin S, et al. Plasma ion assisted deposition of hafnium dioxide using argon and xenon as process gases [J]. ***Optical Material Express***, 2011, 1(2): 278-292.

[6] Thielsch R, Gatto A, Heber J, et al. A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO_2, Al_2O_3, and HfO2 single layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition [J]. ***Thin Solid Films***, 2002, 410(1-2): 86-93.

[7] Liu M, Lee C, Kaneko M, et al. Influence of ion assistance on LaF3 films deposited by molybdenum boat evaporation [J]. ***Applied Optics***, 2012, 51(15): 2865-2869.

[8] Thielsch R, Duparre A, Schulz U, et al. Properties of SiO2 and Al2O3 films for use in UV optical coatings [C]//SPIE, Optical Thin Films V, 1997, 3133: 183.

[9] Ma B, Ding T, Jiao H, et al. LIDT of HfO_2/SiO_2 HR films by different test modes at 1064nm and 532 nm [C]//SPIE, Laser-Induced Damage in Optical Materials, 2010, 7842: 78420E-11.

[10] Jiao H, Cheng X, Lu J, et al. Effects of substrate temperatures on the structure and properties of hafnium dioxide films[J]. ***Applied Optics***, 2011, 50(9): C309-C315.

[11] Lu Jiangtao, Cheng Xinbin, Shen Zhengxiang, et al. Volume and interface absorptions of single layer [J]. ***Acta Phys Sin***, 2011, 60(4): 047802. (in Chinese)
鲁江涛, 程鑫彬, 沈正祥, 等. 单层膜体吸收与界面吸收研究[J]. 物理学报, 2011, 60(4): 047802.

[12] Tian Junlin, Shen Lin, Zhang Yundong, et al. Research progress of deep-ultraviolet optical coatings [J]. ***Optical Manufacture***, 2009(3): 50-56. (in Chinese)
田俊林, 申林, 张云洞, 等. 深紫外波段光学薄膜研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2009(3): 50-56.