

文章编号: 100124322(2004)1121389204

真空退火对 355nm Al₂O₃/ MgF₂ 高反射薄膜性能的影响^X

占美琼, 黄建兵, 尚淑珍, 贺洪波, 邵建达

(中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要: 采用电子束蒸发沉积技术制备了 355nm Al₂O₃/ MgF₂ 高反射薄膜,并在真空中进行不同温度梯度的退火,用 X 射线衍射(XRD)观察了薄膜微结构的变化,用 355nm Nd:YAG 脉冲激光测试了薄膜的激光损伤阈值,用 Lambda 900 光谱仪测试了薄膜的透过和反射光谱。结果表明在工艺条件相同的条件下真空退火过程对薄膜的性能有很大的影响,退火温度梯度越小的样品,吸收越小,阈值越大,并且是非晶结构。选择合适的真空退火过程可以减少 355nm Al₂O₃/ MgF₂ 高反射膜的膜层吸收,提高薄膜的激光损伤阈值。

关键词: 退火; 结构; 激光损伤阈值; 吸收

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

在高功率激光系统中,光学薄膜作为光学元件的一个重要组成部分,在激光应用和发展中发挥越来越重要的作用^[1,2],随着各种高功率激光系统输出功率的不断增加,光学介质薄膜抗激光损伤的问题已经越来越突出,它限制了激光功率的进一步提高。近年来对不同材料在不同波长、不同脉宽激光辐照下的薄膜损伤方面,开展了大量的理论和实验研究工作。与长波段相比,紫外薄膜的损伤阈值较低,其原因是材料在紫外波段的本征吸收大。因此紫外薄膜的损伤阈值越来越引起关注^[3~6]。紫外薄膜的抗激光损伤能力,主要与薄膜的制备工艺、镀膜材料的选取、膜系设计等因素有关^[7,8],同时也与薄膜的热处理有关。退火是减少高反射薄膜吸收的一种常用的、有效的方法^[9]。本文探讨了真空退火过程对 355nm Al₂O₃/ MgF₂ 高反射薄膜的激光损伤阈值、结构性能和光学性能的影响。

1 实 验

1.1 膜料的选择

紫外波段可选择的高反射膜膜料主要有^[5]:几种高折射率氧化物(Al₂O₃, Y₂O₃, Sc₂O₃ 和 HfO₂)与 SiO₂ 的组合,宽能隙氟化物膜料(MgF₂, Na₃AlF₆, LaF₃, AlF₃, NdF₃ 和 GdF₃)的组合,以及氧化物和氟化物膜料的组合。宽能隙膜料是制备紫外高损伤阈值薄膜的首选材料。因为如果材料的能隙窄,在紫外波段,很高的多光子吸收会导致薄膜阈值降低。对于确定的波长,薄膜的损伤阈值随膜料能隙的增大而迅速增大^[10]。研究表明^[8]对 355nm 的高反膜,膜料能隙高于 7eV 的材料是首选膜料。表 1 给出了几种有应用潜力的氧化物和氟化物膜料的能隙。同时由于 HfO₂, SiO₂, Al₂O₃, MgF₂ 在 355nm 的本征吸收很小^[11],所以本实验中选用 Al₂O₃ 和 MgF₂ 分别作为高低折射率膜料。

表 1 紫外高阈值薄膜的可选膜料的能隙^[8]和折射率

Table 1 Energy gap and refractive index of potential material suitable for high damage threshold UV coating

oxides	<i>n</i> (355nm)	<i>E_g</i> / eV	fluorides	<i>n</i> (355nm)	<i>E_g</i> / eV
HfO ₂	2	4.2	CeF ₃	1.6	4.2
ZrO ₂	2	5	LaF ₃	1.6	9
Sc ₂ O ₃	2	6	YF ₃	1.55	—
MgO	1.8	7.5	LiF	1.4	11.8
Al ₂ O ₃	1.7	8.8	MgF ₂	1.4	11
SiO ₂	1.5	7.8	AlF ₃	1.38	—

1.2 薄膜的制备

实验样品均在北京真空仪器厂生产的 DMD2450 型光学镀膜机上制备,采用传统的电子束蒸发沉积技术。沉积温度均为 280 (经过优化的)。本底真空均为 4.0 × 10⁻³ Pa。膜系(HL)^{A17}H。H 表示光学厚度为 λ/4 的 Al₂O₃,L 表示光学厚度为 λ/4 的 MgF₂(λ 为参考波长)。镀膜后样品就地在镀膜机的真空室中退火 3h,退火温

X 收稿日期:2004204215; 修订日期:2004207223

基金项目:国家 863 计划项目资助课题(863280422)

作者简介:占美琼(1978—),女,博士研究生,主要从事膜厚监控和高功率激光薄膜的研究;E2mail:hbhmzmjq@mail.siom.ac.cn。

度 280 (薄膜的沉积温度)。样品 1, 2, 3 和 4 分别采用不同温度梯度退火, 其具体的退火过程见表 2。

表 2 不同样品的退火温度梯度(均在 280 下退火 3h)

Table 2 Samples annealed for three hours with different temperature gradient

sample	temperature gradient of annealing (begin with 280)
1	Samples were kept at 220 ,120 and 60 for 1h, respectively
2	In the first 80 minutes , temperature was decreasing 30 per 20 minutes ; then samples were kept at 100 and 50 for 50 minutes , respectively
3	Temperature was decreasing 30 per 20min until it was room temperature , then kept at room temperature (total time was 3h)
4	No annealing

1.3 XRD 测试

用 X 射线衍射仪测量不同样品的微结构。衍射角(2)变化范围为 10~80°,步长为 0.02°。由 XRD 谱图拟合,得出衍射峰的半高宽(FWHM)。晶面间距 d 和晶粒的平均尺寸 D 分别由下面的公式求出

$$2 d \sin \theta = \lambda \tag{1}$$

$$D = k / \cos \theta \tag{2}$$

式中:常数 k=0.9; 为衍射峰半高宽; λ=0.154 18nm, 为 Bragg 衍射角。

1.4 阈值测试

薄膜损伤阈值测量装置是由 355nm Nd:YAG 激光系统(脉宽 8ns)、He2Ne 准直光源、分光镜、聚焦凸透镜、二维可移动样品平台、CCD 和能量计等组成,用衰减片来实现激光脉冲能量的调整,同时每次测量都利用激光能量计实时监测脉冲能量,以消除激光能量输出随机起伏的影响。整套系统用电脑进行控制,如图 1 所示。激光损伤阈值测试按照 ISO1125421.2 国际标准,采用 12ON21 方式,取零损伤几率时的能量密度作为样品的损伤阈值(J/cm²)。这种方法表征了损伤的临界行为,排除了实验过程中样品不均匀性、环境不稳定等偶然因素的影响,从而使实验结果更可靠。阈值的计算方法如图 2 所示,图中给出样品 2 的零损伤几率的激光损伤阈值为 4.03 J/cm²。

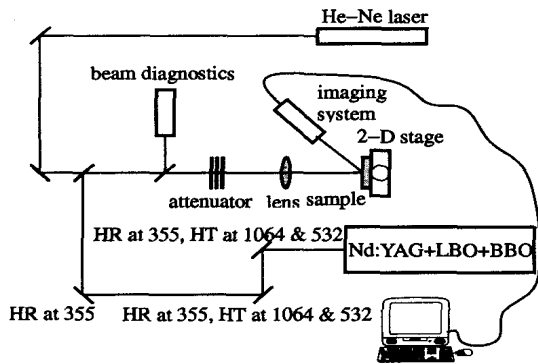


Fig.1 Experimental setup of laser damage testing

图 1 阈值测试示意图

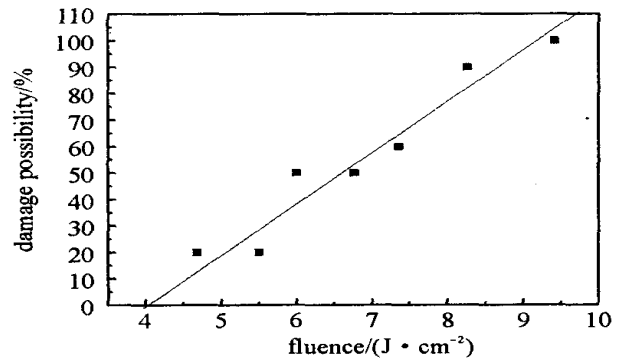


Fig.2 Damage possibility w fluence of sample 2

图 2 样品 2 的激光损伤测试阈值与损伤几率的关系

1.5 吸收计算

用 Lambda 900 光谱仪测量薄膜的透过率(T)和高反射率(R),则样品的吸收率(A)可以用公式

$$A = 1 - T - R \tag{3}$$

估算得到(忽略散射)。

2 结果和讨论

用 Leica2DMRXE 显微镜(放大 100 倍)观察样品表面形貌,发现没有退火的样品 4 表面均有一些裂纹,退火的样品 1, 2 和 3 表面则没有。在同样的条件下,表面有裂纹的薄膜在激光辐照下容易吸收更多的能量,从而更加容易导致抗激光损伤能力下降,因此在激光系统中没有实际应用价值,所以对样品 4 没有作进一步的分析,下面就主要讨论样品 1, 2 和 3。

2.1 退火对薄膜结构的影响

用 XRD 对不同样品进行微结构分析,图 3 给出了 XRD 图谱,不难发现在本实验条件下,退火过程对薄膜的微结构有很大的影响。样品 3 没有出现衍射峰,表明薄膜是以非晶状态存在。样品 1 和 2 都出现了明显的晶态衍射峰,都具有沿 MgF₂ 四方相(110)晶面择优生长特征,而且除了 MgF₂(110)晶面的强衍射峰外,还出现了对应于 MgF₂ 四方相(111)、(210)、(211)和(220)晶面的弱衍射峰。样品 1 和 2 的 XRD 计算结果见表 3。

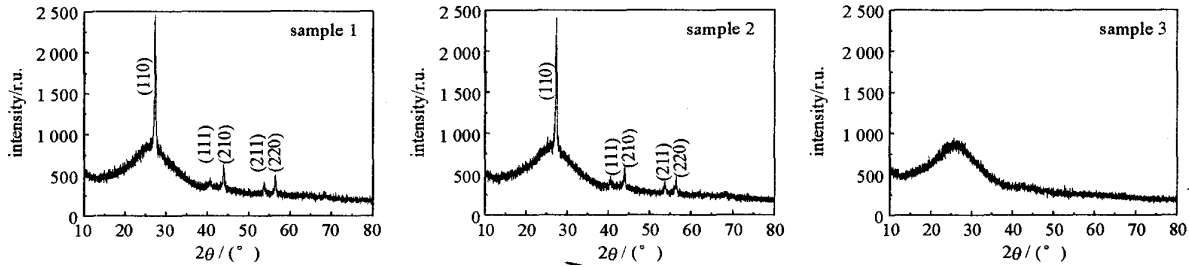


Fig. 3 XRD patterns of the samples

图 3 样品的 XRD 图谱

表 3 MgF₂(110) 晶面的 XRD 衍射峰的计算结果

Table 3 Details of the XRD results by resolving preferred orientation (110) of MgF₂

sample number	$2\theta / (^\circ)$	d / nm	D / nm		peak intensity/ r. u.
1 (polycrystalline)	27.32	0.326 05	17.033 90	0.48	2 463
2 (polycrystalline)	27.3	0.326 28	16.351 85	0.5	2 407

2.2 退火对薄膜的激光损伤阈值的影响

图 4 给出了样品的阈值,样品 1~3 的阈值变化范围从 2.83J/cm²,4.03J/cm² 到 18.5J/cm²,其中样品 3 的阈值最大,样品 1 的最小。样品 1 由于结晶程度最高,相应的阈值最低。这是因为如果薄膜中存在结晶,由于晶体的各向异性,导致薄膜内局部受热的不均匀,进而使薄膜内部产生许多小裂纹,而这些裂纹的产生会导致薄膜后继吸收的增加和内部应力的增大,从而加速了薄膜的破裂,最后导致薄膜损伤阈值降低。

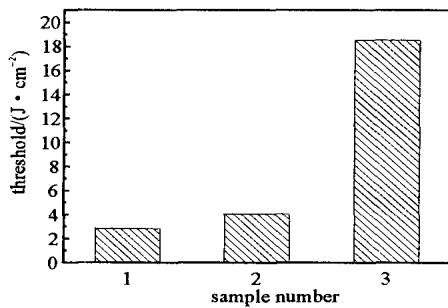


Fig. 4 Damage thresholds of different samples

图 4 不同样品的阈值

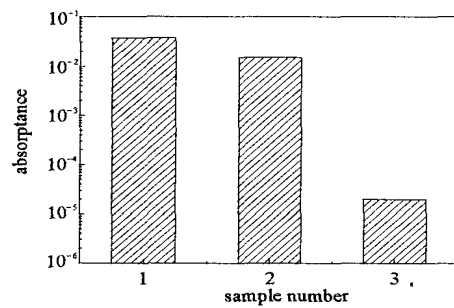


Fig. 5 Absorbance of different samples

图 5 不同样品的吸收

2.3 退火对膜层吸收的影响

3 个样品的吸收率依次为 0.037 84,0.015 12,0.000 05,如图 5 所示。图 5 表明样品的退火方式不同,吸收也有很大的差别,样品的吸收率随退火温度梯度的减小而减小。

结合图 4 和图 5 可以看出,吸收大的样品对应的阈值小。这是由于当薄膜受强激光辐照时,强吸收区局部升温快,随着温度的急剧增加,引起薄膜的破坏。文献^[12]也指出,材料对光能量的吸收愈少,其损伤阈值就愈大。Goldenberg 和 Tranter^[13]用下面的关系式来说明损伤是由于杂质吸收能量升温引起的,

$$E = (16 T_m / \rho) \sqrt{\rho \cdot ck} \quad (4)$$

式中: E 为阈值能量密度; T_m 为材料熔化温度; ρ 是膜料的密度; c 为质量热容; k 为热导率; τ 为激光脉宽。所以要提高薄膜的阈值,关键是减少膜层的吸收。

3 结 论

真空退火过程对 355nm Al₂O₃/MgF₂高反射薄膜的阈值和结构均有很大的影响,相同条件下制备的薄膜由

于退火温度梯度的不同可以得到多晶或非晶结构。样品 1 和 2 为多晶结构。退火过程最慢的样品 3 为非晶结构,而且其吸收最小、阈值最大。选择合适的退火过程可以减少膜层吸收,提高薄膜阈值。

参考文献:

- [1] 倪晓武,陆建,贺安之,等. 高功率激光对光学介质薄膜破坏机理的研究进展[J]. 激光技术,1994,18(6):348—352. (Ni X W, Lu J, He A Z, et al. Study of damage mechanism of optical dielectric film by high power laser. *Laser Technology*, 1994,18(6):348—352)
- [2] Rahe M, Kunze R, Schmidt H. Absorption and damage threshold of KCl and KBr at 10.6 μ m[A]. Proc of SPIE[C]. 1992,1624:1.
- [3] Gao H L, Wang N Y. Possible damage mechanism of the dielectric coatings for a KrF laser[J]. *Applied Optics*, 1993, 32(34):7084—7088.
- [4] Reichling M, Bodemann A, Kaiser N. Defect induced laser damage in oxide multilayer coatings for 248 nm[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 320(2): 264—279.
- [5] Kaiser N, Uhlig H, Schallenberg U B, et al. High damage threshold Al₂O₃/SiO₂ dielectric coatings for excimer lasers[J]. *Thin Solid Films*, 1995, 260(1): 86—92.
- [6] Yoshida K, Ohya M, Hatooka K, et al. Optical properties of porous fluoride coatings for UV and deep UV lasers[A]. Proc of SPIE[C]. 2002, 4679: 429—434.
- [7] Carniglia C K, Tuttle Hart T. Recent damage results on high reflector coatings at 355 nm[A]. Damage in Laser Materials:1983[C]. Nat Bur Stand(U. S.) Spec Publ,1985. 688.
- [8] Dijon J, Quesnel E, Rolland B, et al. High damage threshold fluoride UV mirrors made by ion beam sputtering[A]. Proc of SPIE[C]. 1998, 3244: 406—416.
- [9] Wang W H, Chao S. Annealing effect on ion beam sputtered titanium dioxide film[J]. *Optics Letters*, 1998, 23(18):1417—1419.
- [10] 李丹,朱自强,付雄鹰,等. 光学薄膜的激光诱导损伤与材料带隙的关系[J]. 光电工程,1999,29(4):58—63. (Li D, Zhu Z Q, Fu X Y. Relations between the laser induced damage to optical thin film and the material bandgap. *OptoElectronic Engineering*, 1999,29(4):58—63)
- [11] Dijon J, Hue J, Disgecmez A, et al. Thin films laser damage mechanisms at the YAG third harmonic[A]. Proc of SPIE[C]. 1996, 2714:416—425.
- [12] 潘英俊,封君. 强激光对光学薄膜的损伤机理[J]. 半导体光电,1997,18(1):61—65. (Pan Y J, Feng J. Damage mechanism of optical films by high power laser. *Semiconductor Optoelectronics*, 1997, 18(1):61—65)
- [13] Goldenberg H, Tranter M A. Heat flow in an infinite medium heated by a sphere[J]. *Br J Appl Phys*, 1952, 3(2): 296—301.

Effects of vacuum annealing on the performance of 355nm Al₂O₃/MgF₂ high reflectance coatings

ZHAN Mei2qiong, HUANG Jian2bing, SHANG Shu2zhen, HE Hong2bo, SHAO Jian2da

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Sciences,

P. O. Box 8002211, Shanghai 201800, China)

Abstract: The effects of vacuum annealing with different temperature gradient on 355nm Al₂O₃/MgF₂ HR coatings were investigated. A number of samples had been prepared by electron beam evaporation using the same deposition process at optimal deposition temperature of 280 . After deposition samples were annealed in the coating chamber for three hours with different temperature gradient. The structure of samples had been characterized by X-ray diffraction (XRD). Laser-induced damage threshold (LIDT) was measured by a 355 nm pulsed laser with a pulse width of 8 ns. Transmittance and reflectance of the samples were measured by Lambda 900 Spectrometer. It is found that different temperature gradient of annealing leads to different structures, LIDT and absorption of samples. Decreasing the temperature gradient of annealing process is not only associated with the decreasing of absorbance and the increasing of LIDT but also associated with the appearance of amorphous phase.

Key words: Annealing process; Structure; Laser-induced damage threshold(LIDT); Absorbance