

文章编号: 0258-7025(2007)11-1557-05

沉积速率对热舟蒸发 LaF₃ 薄膜性能的影响

余 华^{1,2}, 崔 云^{1,2}, 申雁鸣^{1,2}, 齐红基¹, 邵建达¹, 范正修¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; ² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 用热舟蒸发方法在不同的沉积速率下制备了 LaF₃ 单层膜, 并对部分单层膜进行了真空退火。分别采用 X 射线衍射 (XRD), Lambda 900 光谱仪和 355 nm Nd:YAG 脉冲激光测试了薄膜的晶体结构、透射光谱和激光损伤阈值 (LIDT), 并通过透射光谱计算得到样品的折射率和消光系数。实验结果表明, 增大沉积速率有利于 LaF₃ 薄膜的结晶和择优生长, 可以提高薄膜的致密性和折射率, 但薄膜的抗激光损伤能力有所下降; 沉积速率太大, 又会恶化薄膜的结晶性能, 同时薄膜中产生大量孔洞, 薄膜的机械强度降低, 导致薄膜的折射率减小和抗激光损伤能力降低。真空退火对薄膜的抗激光损伤能力有不同程度的提高。

关键词 薄膜; LaF₃ 单层膜; 沉积速率; 退火; 折射率; 激光损伤阈值

中图分类号 O 484.4 **文献标识码** A

Deposition Rate's Effects on Properties of LaF₃ Films Prepared by Thermal Boat Evaporation

YU Hua^{1,2}, CUI Yun^{1,2}, SHEN Yan-ming^{1,2},
QI Hong-ji¹, SHAO Jian-da¹, FAN Zheng-xiu¹

(¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)
(² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract LaF₃ single-layer coatings were prepared by thermal boat evaporation at different deposition rates. Some of these films were annealed in vacuum. X-ray diffraction (XRD), Lambda 900 spectrophotometer and 355 nm Nd:YAG laser system were employed to measure crystal structure, transmittance spectra and laser-induced damage threshold (LIDT) of the samples. Moreover, refractive index and extinction coefficient were obtained from the measured transmittance spectra. The results show that the crystallization and the preferential growth are benefited from the increase of the deposition rate, moreover, the refractive index is increased and the film gets more compact. But the defect makes the LIDT of the coating decline. In the other hand, the crystallization status will worsen if the deposition rate is too high. Meanwhile, a lot of pores appear in the film and the mechanical intensity of the film is deteriorated. Consequently, the refractive index and the LIDT are decreased. The LIDTs of the films after annealing are increased with different degree.

Key words thin films; LaF₃ single-layer coatings; deposition rate; annealing; refractive index; laser-induced damage threshold

1 引言

低损耗、高激光损伤阈值 (LIDT) 的紫外薄膜元件的抗激光损伤的问题越来越突出, 成为限制激光向高能量、高功率方向发展的“瓶颈”, 也是影响整个

激光系统使用寿命的决定因素之一。所以紫外光学薄膜的激光损伤阈值越来越受到人们的重视^[1~3]。由于大的带隙, LaF₃ 成为紫外波段尤其是远紫外和真空紫外波段备受关注的材料, 不仅有高的折射率,

收稿日期: 2007-05-15; 收到修改稿日期: 2007-07-12

基金项目: 国家自然科学基金 (60678004) 资助项目。

作者简介: 余 华 (1978—), 女, 湖北人, 博士研究生, 主要从事高损伤阈值三倍频激光薄膜的研究。

E-mail: yuhua5101@163.com

导师简介: 邵建达 (1964—), 男, 浙江人, 研究员, 博士生导师, 主要从事光学薄膜的研究。E-mail: jdshao@opfilm.com

而且可以和低折射率的氟化物组合得到具有高的紫外激光损伤阈值的反射膜^[4,5]。不同沉积条件下得到的薄膜性能有很大差异,研究表明沉积速率对薄膜的性能有较大的影响^[6,7]。通常认为沉积速率的提高有利于薄膜性能的改善,比如提高薄膜的折射率和致密性^[8]。但如果沉积速率太大,情况可能有所不同^[9]。

退火是改善薄膜性能的重要后处理方法^[10,11]。合适温度下对薄膜进行退火处理可以提高其抗激光损伤能力^[12]。本文初步研究了退火对薄膜损伤阈值的影响,并着重研究较高沉积速率对 LaF₃ 薄膜晶体结构、光学性能和抗激光损伤性能的影响,为更加有效地利用这种材料提供一些参考。

2 实验方法

LaF₃ 薄膜样品采用传统的钨舟热蒸发沉积技术,在北京真空仪器厂生产的 DMDE-450 型光学镀膜机上制备。采用的基底材料为 JGS1 型熔融石英,基底尺寸为 $\phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,原材料为 CERAC 公司生产的纯度标定为 99.9% 的 LaF₃。本底真空为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,沉积温度为 277 °C,薄膜的沉积速率分别为 0.7 nm/s, 0.9 nm/s, 1.1 nm/s, 2.7 nm/s, 6.9 nm/s。采用光控法进行薄膜厚度监控,监控波长为 540 nm,膜层的目标光学厚度为 9 个 1/4 波长。为了防止氟化物薄膜在高温下被氧化,在真空为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的条件下对部分样品进行了退火实验。以 5 °C/min 的速率缓慢升温至 300 °C,保温 30 min,然后真空下自然冷却至室温。

薄膜的晶体结构由 Panalytical X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)进行测试分析。衍射角 (2θ) 变化范围为 20°~65°,步长为 0.02°。薄膜的平均晶粒尺寸用谢乐(Scherrer)公式^[13]估算

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta, \quad (1)$$

式中 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, θ 为布拉格角, β 为衍射峰半高宽。

透射率曲线由 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 900 光谱测试仪测量,仪器的透射率测量精度为 $\pm 0.08\%$,测试的波长范围为 200~400 nm。薄膜的光学常数通过光度法^[14~16]获得,即根据薄膜透射率光谱曲线的极值点数值 $T_{\lambda/2}$ 和 $T_{\lambda/4}$ 来计算薄膜的折射率和消光系数。

薄膜的激光损伤阈值测试按照 ISO11254-1^[17,18] 国际标准,采用 1-ON-1 方式。损伤阈值测量

装置是由 355 nm Nd:YAG 激光系统(脉宽 8 ns)、氩氦激光准直光源、分光镜、聚焦凸透镜、两维可移动样品平台、能量计和 CCD 等组成,用衰减片来实现激光脉冲能量的调整。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。整套系统用电脑控制,如图 1 所示。样品的损伤阈值 (J/cm^2) 取零损伤概率时的能量密度。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和环境不稳定等偶然因素的影响,实验结果更可靠。

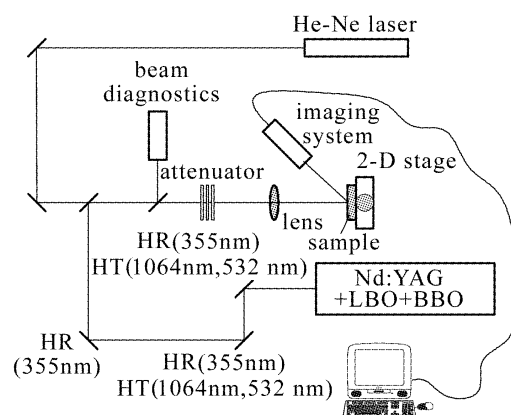


图 1 激光损伤阈值测试装置示意图

Fig. 1 Experimental setup of laser damage threshold testing

3 实验结果及分析

3.1 晶体结构

图 2 是不同沉积速率下制备的 LaF₃ 薄膜的 X 射线衍射图谱。薄膜的衍射峰和六方相 LaF₃ (JCPDS 32-483) 的衍射峰非常匹配。2 θ 为 24.7°, 27.6°, 50.5°, 52.4° 的衍射峰分别对应六方相的 (110), (111), (302), (221) 晶面。当沉积速率从 0.7 nm/s 增大到 1.1 nm/s 时,最强峰 (111) 的强度

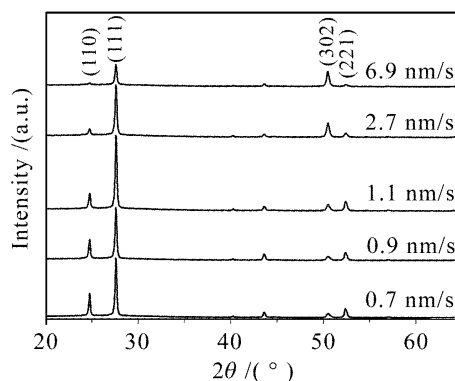


图 2 不同沉积速率下 LaF₃ 薄膜的 X 射线衍射图谱
Fig. 2 XRD patterns of LaF₃ coatings deposited at different rates

逐渐变大,而(110)峰的强度逐渐减弱。衍射峰的强度比 $I_{(111)}/I_{(110)}$ 增大,其他峰的强度变化不大。说明当沉积速率增大时薄膜的结晶性能逐渐变好,并且有沿(111)方向择优生长的趋势;当沉积速率继续增大时,衍射峰(110),(111)和(221)的强度迅速减弱,结晶状况变差。这是因为适当大的沉积速率可以提供较高的能量,有助于薄膜中分子的迁移和定向结晶;但沉积速率太大,又会由于材料的快速沉积,阻碍已经沉积到基底上的膜料分子的充分扩散,从而导致结晶状况的恶化。

表 1 不同沉积速率制备的 LaF₃ 薄膜的平均晶粒尺寸

Table 1 Average grain sizes of LaF₃ films prepared at different deposition rates

Deposition rate / (nm/s)	$2\theta / (^{\circ})$	$\beta / (^{\circ})$	D / nm
0.7	27.5841	0.148	55
0.9	27.5830	0.148	55
1.1	27.5924	0.1496	55
2.7	27.5859	0.164	50
6.9	27.5823	0.148	55

不同沉积速率制备的样品的平均晶粒尺寸如表 1 所示。从表中可以看到,随着沉积速率的增大,薄膜的平均晶粒尺寸并没有发生很大的变化。除了 2.7 nm/s 时平均晶粒尺寸稍小些以外,其他沉积速率下的平均晶粒尺寸相同。可以认为在本实验条件和沉积速率范围内,平均晶粒尺寸的大小与沉积速率没有明显对应关系。

3.2 折射率和消光系数

图 3 为样品的透射率光谱曲线,图 4 为由透射光谱计算得到的 LaF₃ 薄膜在典型波段处的折射率随沉积速率的变化关系曲线。由图 4 可见,在各典型波段,随着沉积速率的增大,折射率都先变大,然后又逐渐减小。沉积速率为 0.9 nm/s 时折射率最

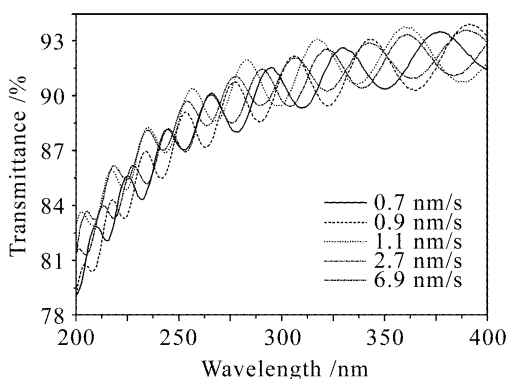


图 3 LaF₃ 薄膜的透射率光谱曲线

Fig. 3 Transmittance spectra of the LaF₃ samples

大,1.1 nm/s 时次之,薄膜在高速沉积时折射率很低。这主要是由于当沉积速率较小时,沉积分子的能量相对较小,表面迁移的能力较弱,使得膜料分子不能到达较临近的空缺位置上,沉积阴影效应明显,薄膜中的孔洞数量增加,膜层结构疏松,折射率偏低;当沉积速率增大时,相应的蒸发电流也较大,沉积分子的能量增加。另外同一时间到达基底的分子数量也增多,从而有大量的分子进行充分的表面扩散,减小了沉积阴影效应的影响,薄膜致密性提高,折射率变大;当沉积速率过大时,由于单位时间内到达基底的分子数量太大,先到达的分子还来不及扩散到临近的空缺位置就被后来到达的分子覆盖,大大降低了迁移率;由于分子的动能太大,到达基底表面时,沿法线方向可能仍有相当大的动能,使得入射分子在基底表面短暂停留后就被“反射”或再蒸发。这些因素共同导致薄膜中大量孔洞的形成,减小了薄膜的堆积密度,大大降低了折射率^[19]。

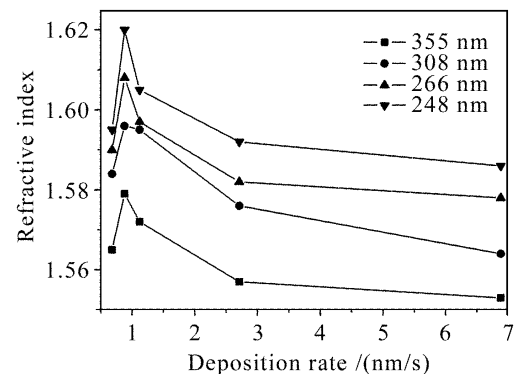


图 4 LaF₃ 薄膜在典型波长处折射率与沉积速率的关系

Fig. 4 Influence of deposition rate on refractive index at special wavelengths for LaF₃ coatings

图 5 是沉积速率分别为 0.7 nm/s (a) 和 0.9 nm/s (b) 时制备的 LaF₃ 薄膜的时效比较,可以发现光谱都发生了不同程度的长漂。这是由于薄膜中存在一些孔洞,当暴露于空气中时,由于毛细管作用,水蒸气会填充到孔洞中,使折射率增大,进而光学厚度增加,光谱发生长漂。分析已知,沉积速率为 0.7 nm/s 时沉积的薄膜比 0.9 nm/s 下的薄膜具有更小的折射率和堆积密度,因而孔洞更多,光谱漂移相对更明显。

图 6 为不同沉积速率下 LaF₃ 薄膜的消光系数随波长的变化曲线。可以看到,沉积速率为 0.7 nm/s 时薄膜的消光系数最大,吸收最严重,0.9 nm/s 和 2.7 nm/s 时消光系数也较大,1.1 nm/s 时消光系数相对较小,吸收弱。综合以上对不同沉

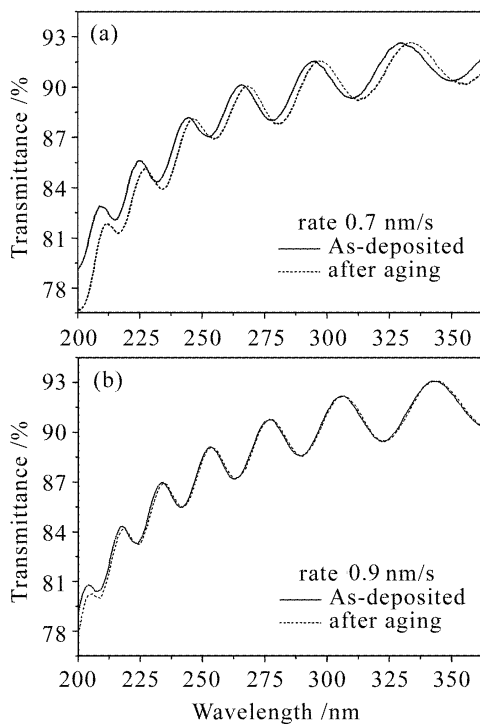


图5 LaF₃ 薄膜的时效比较

Fig. 5 Aging effect of LaF₃ coatings

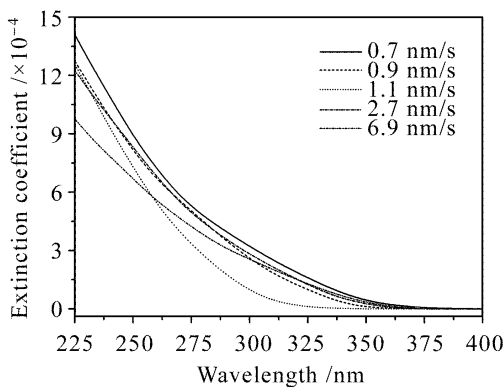


图6 不同沉积速率下 LaF₃ 薄膜的消光系数

Fig. 6 Extinction coefficients of LaF₃ coatings deposited at different rates

积速率下折射率和消光系数的分析可以看出,太小和太大的沉积速率(0.7 nm/s和2.7 nm/s)制备的薄膜不仅折射率小而且吸收大,适当大的沉积速率(如1.1 nm/s)可以提高折射率,减小吸收。

3.3 激光损伤阈值

LaF₃ 单层膜的激光损伤阈值如图7所示。沉积速率最慢时的薄膜阈值最大,达到6.6 J/cm²,中间速率沉积的薄膜阈值差别不大,都在5 J/cm²左右,薄膜高速沉积的阈值较低,只有4 J/cm²。由前面的分析可知,当沉积速率增大时,薄膜结晶性能变好,并且出现明显的择优生长趋势。这将大量增加薄膜中的各种结晶缺陷,降低薄膜的粘附力,增加吸收中心,使得薄膜受到激光辐照时,容易发生破坏,

减弱了薄膜的抗激光损伤能力;继续增大沉积速率到较大值时,虽然薄膜结晶较弱,晶体缺陷少,但由于快速沉积而形成的大量孔洞严重降低了薄膜的机械强度,从而大大削弱了其抗激光损伤能力。

真空退火后薄膜的激光损伤阈值变化情况如图8所示。可以看出真空退火后薄膜的损伤阈值都有不同程度的提高。这主要归咎于真空退火促使薄膜进行进一步的扩散,从而减少了薄膜中的缺陷和孔洞,提高了薄膜的抗激光损伤能力。

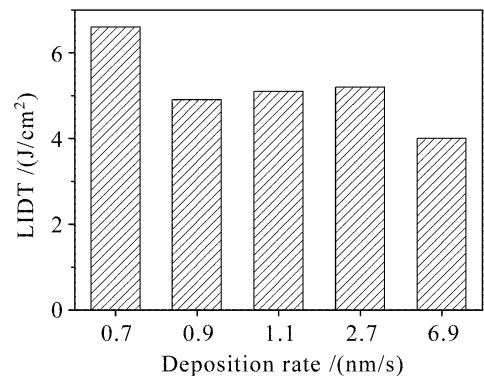


图7 不同沉积速率下 LaF₃ 薄膜的激光损伤阈值

Fig. 7 LIDTs of LaF₃ films at different deposition rates

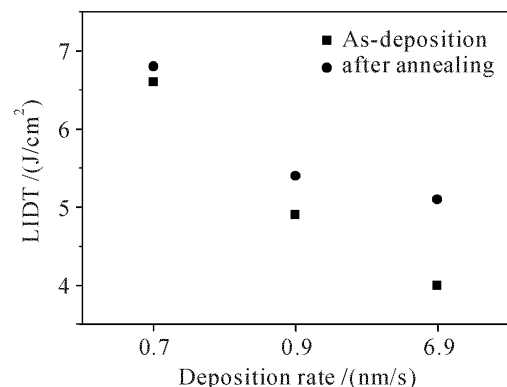


图8 真空退火后 LaF₃ 薄膜的激光损伤阈值

Fig. 8 LIDTs of LaF₃ films after annealing

4 结论

增大沉积速率可以提高沉积粒子的能量,使到达基底的分子具有较高的能量进行充分的迁移,有利于 LaF₃ 薄膜的结晶和择优生长;同时膜料分子有足够的能量扩散到达临近的空缺位置,减少阴影效应的影响,提高薄膜的致密性,增大薄膜折射率;然而薄膜的结晶另一方面会导致晶体缺陷的增加,削弱薄膜的抗激光损伤能力。沉积速率继续增大到较大值时,由于材料的快速沉积,会使到达基底的分子没有充分的时间进行扩散,从而恶化了薄膜的结晶性能,并且导致薄膜中大量孔洞的产生,降低薄膜

的机械强度,最终减小薄膜的折射率和削弱薄膜的抗激光损伤能力。真空退火促使薄膜进一步扩散,有利于减少薄膜中的缺陷和孔洞,对薄膜的抗激光损伤能力有不同程度的提高。

参 考 文 献

- 1 M. Reichling, A. Bodemann, N. Kaiser. Defect induced laser damage in oxide multilayer coatings for 248 nm [J]. *Thin Solid Film*, 1998, **320**(2):264~279
- 2 N. Kaiser, H. Uhlig, U. B. Schallenberg *et al.*. High damage threshold Al₂O₃/SiO₂ dielectric coatings for excimer lasers [J]. *Thin Solid Film*, 1995, **260**(1):86~92
- 3 K. Yoshida, M. Ohya, K. Hatooka *et al.*. Optical properties of porous fluoride coatings for UV and deep UV lasers [C]. *SPIE*, 2002, **4679**:429~434
- 4 T. Izawa, N. Yamamura, R. Uchimura *et al.*. Damage threshold of fluoride HR coatings at 352 nm [C]. *SPIE*, 1992, **1848**:322~329
- 5 E. Eva, K. Mann, N. Kaise *et al.*. Laser conditioning of LaF₃/MgF₂ dielectric coatings at 248 nm [J]. *Appl. Opt.*, 1996, **35**(28):5613~5619
- 6 E. T. Hutcheson, G. Hass, J. T. Cox. Effect of deposition rate and substrate temperature on the vacuum ultraviolet reflectance of MgF₂- and LiF-overcoated aluminum mirrors [J]. *Appl. Opt.*, 1972, **11**(10):2245~2248
- 7 Shao Shuying, Fan Zhengxiu, Fan Ruiying *et al.*. Study of residual stress in ZrO₂ thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(4):437~441
邵淑英,范正修,范瑞英等. ZrO₂ 薄膜残余应力实验研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(4):437~441
- 8 Zhan Meiqiong, Zhang Dongping, He Hongbo *et al.*. Influence of process condition on properties of ZrO₂ coatings prepared by electron beam evaporation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(11):1356~1360
占美琼,张东平,贺洪波等. 电子束蒸发沉积工艺条件对 ZrO₂ 薄膜性能的影响[J]. *中国激光*, 2004, **31**(11):1356~1360
- 9 R. B. Sargent. Effects of surface diffusion on thin-film morphology: a computer study [C]. *SPIE*, 1990, **1324**:13~31
- 10 George Atanassov, James Turlo, Ji Kai Fu *et al.*. Mechanical, optical, and structural properties of TiO₂ and MgF₂ thin films deposited by plasma ion assisted deposition [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **342**:83~92
- 11 D. G. McCulloch, A. R. Merchant. The effect of annealing on the structure of cathodic arc deposited amorphous carbon nitride films [J]. *Thin Solid Films*, 1996, **290-291**:99~102
- 12 Cheng Chung Lee, Ming Chung Liu, Masaaki Kaneko *et al.*. Characterization of AlF₃ thin films at 193 nm by thermal evaporation [J]. *Appl. Opt.*, 2005, **44**(34):7333~7338
- 13 T. K. Song, J. Kim, S. I. Kwun. Size effects on the quantum paraelectric SrTiO₃ nanocrystals [J]. *Solid State Commun.*, 1996, **97**(2):143~147
- 14 Joseph F. Hall, Jr., W. F. C. Ferguson. Optical properties of cadmium sulfide and zinc sulfide from 0.6 micron to 14 microns [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1955, **45**(9):714~718
- 15 J. C. Manifacier, J. Gasiot, J. P. Fillard. A simple method for the determination of the optical constant n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film [J]. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1976, **9**(11):1002~1004
- 16 Yuan Jingmei, Tang Zhaosheng, Qi Hongji *et al.*. Analysis of optical property for several ultraviolet thin films materials [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(8):984~988
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
- 17 ISO 11254-1: 2000, Lasers and laser-related equipment-determination of Laser-induced Damage Threshold of Optical Surfaces. Part 1; 1-on-1 test, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2000
- 18 Laser-induced damage threshold and certification procedure for optical materials, NASA Reference Publication 1395, June 1997
- 19 Shen Yanming, He Hongbo, Shao Shuying *et al.*. Influence of deposition temperature on residual stress of HfO₂ films prepared by electron beam evaporation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(6):827~831
申雁鸣,贺洪波,邵淑英等. 沉积温度对电子束蒸发 HfO₂ 薄膜残余应力的影响[J]. *中国激光*, 2006, **33**(6):827~831