

文章编号: 0258-7025(2008)10-1595-05

不同方法制备的 Ta_2O_5 薄膜光学性能和激光损伤阈值的对比分析

许程^{1,2} 董洪成^{1,2} 肖祁陵^{1,2} 麻健勇^{1,2} 晋云霞¹ 邵建达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 采用电子束蒸发(EBE)和离子束溅射(IBM)制备了不同的 Ta_2O_5 薄膜,同时对电子束蒸发制备的薄膜进行了退火处理。研究了制备的 Ta_2O_5 薄膜的光学性能、激光损伤阈值(LIDT)、吸收、散射、粗糙度、微缺陷密度和杂质含量。结果表明,退火可使电子束蒸发制备的薄膜的光学性能得到改善,接近离子束溅射的薄膜的光学性能。电子束蒸发制备的薄膜的损伤阈值较低的主要原因在于吸收大,微缺陷密度和杂质含量高,而与薄膜的散射和粗糙度关系不大。退火后薄膜的吸收和微缺陷密度都明显降低,损伤阈值得到提高。退火后的薄膜损伤阈值仍然低于溅射得到的薄膜损伤阈值是因为退火并不能降低膜内的杂质含量,因此选用高纯度的蒸发膜料和减少电子束蒸发过程中的污染有可能进一步提高薄膜的损伤阈值。

关键词 薄膜;激光损伤阈值;吸收;退火

中图分类号 O 484 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20083510.1595

Optical Properties and Laser-Induced Damage Threshold of Ta_2O_5 Films Deposited by Different Methods

Xu Cheng^{1,2} Dong Hongcheng^{1,2} Xiao Qiling^{1,2}
Ma Jianyong^{1,2}, Jin Yunxia¹ Shao Jianda¹

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

Abstract Ta_2O_5 films were prepared on BK7 substrates using electron-beam evaporation (EBE) and ion-beam sputtering (IBM), and the films deposited by EBE were also annealed. The optical properties, laser-induced damage threshold (LIDT), absorption, scattering and root-mean square (RMS) roughness, microdefect density and impurity content of the prepared films were investigated. The results show that the optical properties of the annealed Ta_2O_5 films deposited by EBE can be improved near to that by IBM. The LIDT of Ta_2O_5 films deposited by EBE is lower than that by IBM, which is due to the larger absorption, microdefect density and impurity content and has nothing with the scattering and RMS roughness. The films prepared by EBE after being annealed show lower absorption and microdefect density, and improved LIDT. The LIDT after being annealed is still lower than that by IBM, which can be attributed to that the annealing cannot decrease the impurity content of the films. Therefore, the higher LIDT would be achieved by using high purity starting material and reducing the contaminant in the evaporation course.

Key words thin films; laser induced damage threshold; absorption; annealing

1 引言

Ta_2O_5 材料有着较高的折射率和较宽的光谱透过范围(300 nm~10 μ m),因此 Ta_2O_5 薄膜被广泛应用于光学领域^[1,2]。制备 Ta_2O_5 薄膜的方法很

多,有电子束蒸发(EBE)、反应磁控溅射、离子辅助和离子束溅射(IBM)等。电子束蒸发技术应用较广,价格较低,但由于蒸发粒子动能较低(0.01~0.1 eV),制备的薄膜呈现柱状结构,不够致密,折

收稿日期:2008-01-07;收到修改稿日期:2008-01-28

作者简介:许程(1981—),男,江苏人,博士研究生,主要从事光学薄膜的激光损伤研究。E-mail: xucheng@siom.ac.cn

导师简介:邵建达(1964—),男,浙江人,研究员,博士生导师,主要从事激光薄膜方面的研究。E-mail: jdshao@opfilm.com

射率较低,光学稳定性较差。通过退火处理易使薄膜致密,达到改善薄膜性能的目的。采用离子束溅射方法,由于沉积粒子动能较高(约比电子束蒸发大两个数量级),制备的薄膜具有较高的堆积密度,折射率接近体材料,薄膜光学性能稳定性好。

激光系统中对薄膜元件激光损伤阈值的要求越来越高,薄膜的激光损伤问题已成为限制激光向高功率和高能量方向发展的主要瓶颈之一^[3~5]。如何提高薄膜的激光损伤阈值是当今光学薄膜领域一个重要的研究课题。影响薄膜激光损伤阈值的因素相当复杂,大量实验表明,除了激光本身的性质外,损伤的发生与薄膜自身性质如吸收、散射、粗糙度、微缺陷密度及杂质含量也具有一定的相关性。

本文对不同方法制备的 Ta₂O₅ 薄膜的光学性能和激光损伤阈值进行了对比研究,并通过对薄膜吸收、散射、粗糙度、微缺陷和杂质含量等性质的分析,研究了影响 Ta₂O₅ 薄膜激光损伤阈值的因素。

2 实 验

2.1 样品制备

采用 BK7 玻璃作为衬底,分别采用电子束蒸发和离子束溅射的方法制备了 Ta₂O₅ 薄膜。电子束制备采用纯度 99.99% 的 Ta₂O₅ 膜料,本底真空 2×10^{-3} Pa,烘烤温度 300 °C,烘烤时间为 2 h。沉积过程中,不同的样品是保持其他条件一定,只改变氧分压来实现的。实验中氧分压采用 HY9940C 型复合压强控制仪进行测量和控制。样品 EBE1 和 EBE2 的氧分压分别为 1.2×10^{-2} Pa 和 2.2×10^{-2} Pa。样品 EBE3 和 EBE4 是分别对这两种条件下制备的薄膜在 400 °C 下退火 12 h 得到的。离子束溅射的样品采用双射频(RF)离子束溅射镀膜机制备,溅射源和辅助源分别为 16 cm 和 12 cm。Ar 和 O₂ 供给射频离子源和靶材,溅射源的 Ar 流量为 48 mL/min,射频中和器的 Ar 流量为 5 mL/min,辅助源的 Ar 和 O₂ 的流量比为 1:4。溅射靶材是纯度 99.999% 的 Ta,本底真空 4.0×10^{-5} Pa,烘烤温度为 136 °C。样品 IBS1 和 IBS2 在制备过程中的充氧分别为 3.6×10^{-2} Pa 和 4.8×10^{-2} Pa。

2.2 实验装置及参数

用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 分光光度计(仪器透射率测量精度 $\pm 0.08\%$)测量了样品的透射谱,波长分辨率为 1 nm,根据透射谱拟合出薄膜的折射率和消光系数。采用波长为 1064 nm 的

Nd:YAG 电光调 Q 单模激光对薄膜的激光损伤阈值进行测量,垂直入射,重复频率 1 Hz,脉冲宽度 12 ns,样品表面光斑尺寸为 0.467 mm。激光在样品表面的辐照间隔为 1.5 mm,采用 1-on-1 的方式进行测试,共计测量 10×10 点。实验中用 CCD 显微摄像头对损伤情况进行实时监测,并通过计算机对激光能量自动采集,然后根据不同能量密度下的损伤概率,采用线性拟合的方法得出零损伤概率时的能量密度,作为薄膜的激光损伤阈值^[6~8]。采用表面热透镜技术对薄膜的弱吸收进行测量^[6]。抽运光为功率 50 W,波长 1064 nm 的连续激光束,由透镜聚焦至样品表面,光斑直径约为 60 μm 。探测光为功率 20 mW 的 He-Ne 激光,它经过透镜会聚至样品表面,光斑直径约为 400 μm 。采用总积分散射仪^[9]测量了薄膜样品表面的总积分散射(TIS)分布,根据标量散射理论得到了样品的表面均方根(RMS)粗糙度。在 Leica-DMRXE 显微镜暗场下对处理前后的样品表面微缺陷密度进行测量,每个样品表面随机测量 10 点,测量中以直径大于 5 μm 的缺陷为准。采用 VG9000 辉光放电质谱仪(GDMS)对不同方式制备的薄膜内的杂质含量进行了测试。

3 实验结果及分析

图 1 分别为样品的透过率曲线、折射率和消光系数曲线。在电子束蒸发条件下,EBE2 折射率比 EBE1 大并且消光系数低,表明充氧 2.2×10^{-2} Pa 时获得了光学性能较优的薄膜。离子束溅射条件下,IBS1 和 IBS2 折射率均较高,这是由于溅射过程中粒子动量大,膜层较为致密。此外,消光系数也较低,表明 IBS 制备的薄膜光学性能最为优异。电子束制备的薄膜退火后透过率得到提高,同时折射率增大并且消光系数降低,接近离子束溅射薄膜的光学性能。

图 2 示出了各种样品的激光损伤阈值,可以看出电子束制备的薄膜损伤阈值较低,分别为 4.2 J/cm^2 和 5.3 J/cm^2 ,退火后分别提高至 8.5 J/cm^2 和 8.7 J/cm^2 。离子束溅射制备的薄膜获得了最高的损伤阈值,为 15.2 J/cm^2 和 16.8 J/cm^2 。

从表 1 可以看出,采用电子束蒸发制备的两种薄膜,散射和粗糙度变化都不明显,并且退火后都有所提高。而采用离子束溅射制备的薄膜,散射和粗糙度均较大,这可能是由于溅射条件下烘烤温度(136 °C)低于电子束蒸发条件下的烘烤温度(300 °C),薄膜表面粒子的热扩散效应减弱而导致

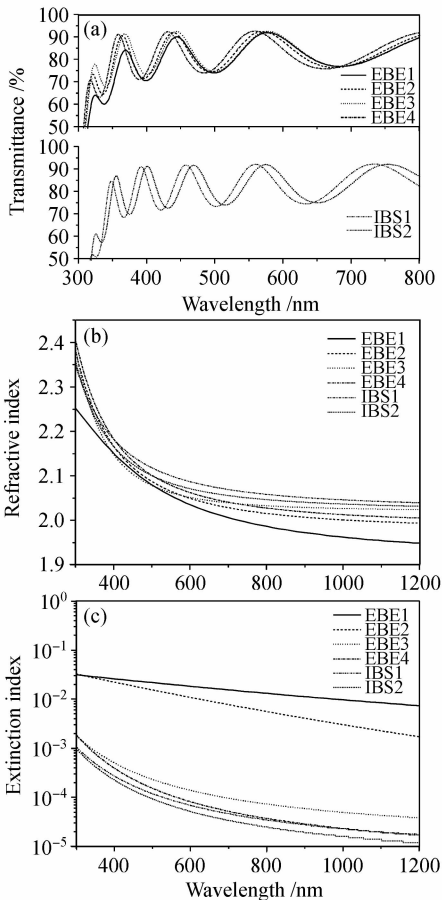


图1 样品的透过率曲线(a),折射率(b)和消光系数(c)
Fig.1 Transmittance spectra (a), refractive index (b)
and extinction coefficient (c) of the samples

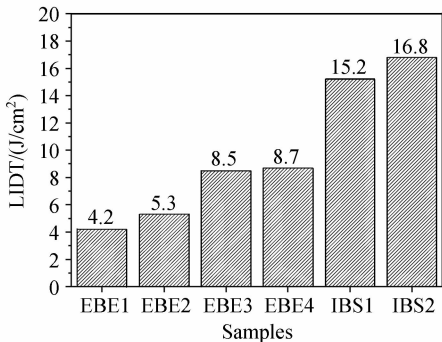


图2 样品的激光损伤阈值

Fig.2 LIDT results of the samples

的。根据实验中的损伤阈值测试结果,认为本实验中散射和粗糙度对损伤阈值的影响不占主导作用。此外可明显看出,电子束蒸发制备的薄膜退火后微缺陷降低了一倍多,与离子束溅射制备的薄膜微缺陷相近,表明微缺陷的降低有利于损伤阈值的提高^[10]。

吸收是影响薄膜损伤阈值的一个重要因素,吸收增大有利于材料吸收激光能量,从而导致损伤

表1 样品的散射、粗糙度和微缺陷密度
Table 1 Scattering, RMS roughness and microdefect
density of the samples

| Samples | EBE1 | EBE2 | EBE3 | EBE4 | IBS1 | IBS2 |
|---|------|------|------|------|------|------|
| Scattering / $\times 10^{-4}$ | 1.9 | 1.8 | 2.2 | 2.1 | 6.9 | 12.8 |
| RMS roughness / nm | 1.7 | 1.4 | 1.8 | 1.6 | 2.6 | 3.7 |
| Microdefect density / mm^{-2} | 12.0 | 11.7 | 5.0 | 5.5 | 5.7 | 5.3 |

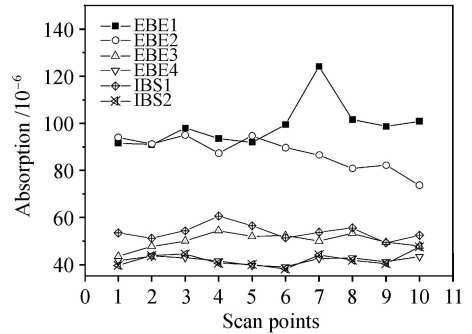


图3 样品的吸收

Fig.3 Absorbance of the samples

的发生。从图3可以看出,EBE1和EBE2吸收较大,并且不同点之间吸收率大小的起伏较大。吸收较大是由于作为高价氧化物的氧化钽,在电子束蒸发沉积过程中很容易因失氧而产生非化学计量比的亚微缺陷,而这些亚微缺陷一般具有较大的吸收。同时电子枪镀膜容易产生喷溅,产生一些吸收较强的结瘤缺陷。退火处理之后的样品吸收明显降低,与IBS制备的薄膜相近,并且表面各处的吸收率比较均匀,不同点之间吸收率大小波动很小。这主要是退火处理降低了薄膜的微缺陷(见表1),由于有的微缺陷也是具有吸收作用的热缺陷,微缺陷的降低可以使平均吸收率减小;同时退火处理时,存在氧气从膜层表面向内部扩散和氧化效应,可以使氧化钽薄膜的化学计量比得到有效改善,从而使薄膜的吸收减小。退火前后EBE薄膜的损伤阈值与吸收的大小呈现一种反比关系,表明吸收的降低有利于损伤阈值的提高。

表2 主要的杂质含量(质量分数)

Table 2 Primary impurity content of the samples
(mass fraction)

| Elements / 10^{-6} | Ni | Fe | Mo | Ti | Nb | W |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| EBE2 | 12.2 | 30.0 | 15.6 | 18.9 | 19.2 | 15.1 |
| IBS2 | <1 | <1 | 2.5 | <1 | 2.4 | <1 |

表2分别给出了EBE2和IBS2两种薄膜中的杂质元素含量。可以看出,IBS2中的杂质含量远低于EBE2中的杂质含量,这主要是由于溅射用的Ta

靶杂质含量低于 Ta_2O_5 膜料中的杂质含量。此外电子束蒸发过程中的真空度较低,对杂质含量也有一定影响。杂质元素对损伤阈值的影响是不可忽略的。以杂质元素 Fe 为例,假设在制备的薄膜中以 FeO 的形式存在^[11,12]。这种吸收性介质杂质的情况和金属杂质的情况不同,因为介质材料有很小的热扩散系数,很难在短时间内将热量传给周围的材料,当其吸收热量后,会在杂质内部形成热量积累,从而导致材料的熔融甚至气化。采用吸收性介质的球形杂质模型来模拟该情况,具体的热传导方程为^[13]

$$\frac{d^2(r\bar{T}')}{dr^2} - \frac{s r \bar{T}'}{D_p} = -\frac{rQI}{K_p s}, \quad 0 < r < a, \quad (1)$$

$$\frac{d^2(r\bar{T}')}{dr^2} - \frac{s r \bar{T}'}{D_h} = 0, \quad r > a, \quad (2)$$

$$\bar{T} = \bar{T}', \quad (3)$$

$$K \frac{d\bar{T}'}{dr} = K_h \frac{d\bar{T}}{dr}, \quad r = a, \quad (4)$$

式中 a 为杂质半径, D_p 为杂质的热扩散系数, D_h 为薄膜的热扩散系数, Q 为吸收截面, I 为入射激光光强, K_p 为杂质的热导率, K_h 为薄膜的热导率, \bar{T} 为拉普拉斯变换温度, s 为拉普拉斯变量。该方程的解为

$$T = \frac{3QI}{4\pi K_p a} \left\{ \frac{1}{3} \frac{K_p}{K_h} + \frac{1}{6} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) - \frac{2ab}{r\pi} \int_0^\infty \exp\left(\frac{-y^2 t_p}{\gamma_1}\right) \times \frac{(\sin y - y \cos y)(\sin(ry/a) dy}{y^2 [(c \sin y - y \cos y)^2 + b^2 y^2 \sin^2 y]} \right\}, \quad (5)$$

式中 t_p 为激光脉宽, $\gamma_1 = a^2/D_p$, $c = 1 - K_h/K_p$, $b = (K_h/K_p) \sqrt{D_p/D_h}$ 。采用以上的模型进行计算,在不考虑吸收截面变化的情况下,假设在 400 nm 厚的 Ta_2O_5 单层膜内分别含有半径 10 nm, 5 nm 和 2 nm 的 FeO 杂质颗粒,在输出波长为 1064 nm, 脉宽为 12 ns, 输出能量密度为 10 J/cm² 的激光照射下,得出温度升高分别为 5.55×10^4 K, 2.50×10^4 K 和 0.92×10^4 K, 如图 4 所示。这说明只需极少量杂质的存在,就会在内部形成高温,从而使材料熔融甚至气化,导致薄膜迅速损坏。当然,由于该模型并未考虑到薄膜的热物理参数在激光辐照过程中会随着温度升高而发生变化,同时忽略了杂质与外界的热传导以及杂质自身的相变也会吸热,所以在实际情况下,杂质难以升高到理论计算的温度,或在远小于该温度前就导致薄膜损伤^[12]。此外,实验结果也表明,尽管电子束蒸发制备的薄膜退火后吸收和微缺

陷密度与离子束溅射制备的膜相近,但损伤阈值仍然低一倍,原因可能是膜层内的杂质元素含量较多。当然究竟何种杂质对损伤阈值的影响占主导作用,还有待进一步研究。

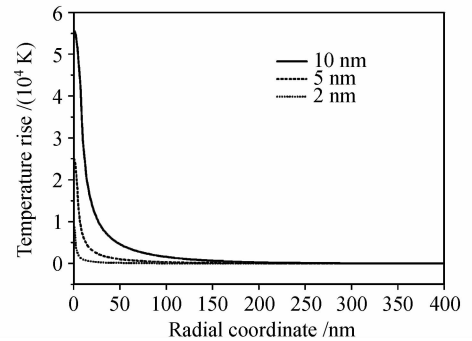


图 4 FeO 杂质的温度升高曲线

Fig. 4 FeO impurity temperature rising curve in Ta_2O_5 film

4 结 论

通过对制备的 Ta_2O_5 薄膜的光学性能、激光损伤阈值、吸收、散射和粗糙度的研究表明,尽管电子束蒸发制备的薄膜光学性能劣于离子束溅射的薄膜,但是如果进行优化条件下的退火处理,可以获得接近于离子束溅射的薄膜的光学性能。此外,电子束蒸发制备的薄膜无论退火前后损伤阈值均低于离子束溅射的薄膜。因此,在对薄膜的光学性能要求不是很严格的情况下,可以选择价格较为低廉的电子束蒸发方法制备,并进行退火处理。如果需要高损伤阈值的 Ta_2O_5 薄膜,则需采用价格较为高昂的离子束溅射方法。实验中还发现,退火使电子束蒸发制备的薄膜的损伤阈值提高主要在于降低了薄膜的吸收和微缺陷密度,然而薄膜的损伤阈值仍低于离子束溅射制备的薄膜,则在于退火并没有降低薄膜中的杂质含量。所以选用高纯度的 Ta_2O_5 膜料和减少电子束蒸发过程中的污染有可能会使损伤薄膜的阈值进一步提高。

参 考 文 献

- 1 G. N. Strauss, W. Lechner, H. K. Pulker. Gas pressure influence on the optical and mechanical properties of Ta_2O_5 films produced by reactive low voltage ion plating (RLVIP) [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **351**(1-2): 53~56
- 2 H. Szymanowski, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha *et al.*. Optical properties and microstructure of plasma deposited Ta_2O_5 and Nb_2O_5 films [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2005, **23**(2): 241~247
- 3 Meiqiong Zhan, Tianya Tan, Dawei Zhang *et al.*. Influence of deposition temperature on the properties of high-reflectivity

- coatings [J]. *Opt. Eng.*, 2006, **45**(6):063801
- 4 Cui Yun, Zhao Yuan'an, Jin Yunxia *et al.*. Laser damage characteristic of third harmonic separator at 1064 nm [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(6):1129~1134
崔云,赵元安,晋云霞等.三倍频分光膜在1064 nm的破斑特性研究[J].*光学学报*, 2007, **27**(6):1129~1134
- 5 Li Chengbin, Jia Tianqing, Shun Haiyi *et al.*. Femtosecond laser-induced damage and ultrafast dynamics in high reflection coating [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(3):458~462
李成斌,贾天卿,孙海轶等.飞秒激光对高反膜的破坏及其超快动力学过程[J].*光学学报*, 2006, **26**(3):458~462
- 6 Yuan'an Zhao, Yingjian Wang, Hui Gong *et al.*. Annealing effects on structure and laser-induced damage threshold of Ta₂O₅/SiO₂ dielectric mirrors [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **210**(3-4):353~358
- 7 Wang Congjuan, Jin Yunxia, Wang Yingjian *et al.*. High laser-induced damage threshold antireflection coatings of 1053 nm deposited by ion assisted deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5):683~686
王聪娟,晋云霞,王英剑等.离子束辅助技术获得高激光损伤阈值的增透膜[J].*中国激光*, 2006, **33**(5):683~686
- 8 Ling Bo, Liu Shijie, Yuan Lei *et al.*. Influence of metal contamination in vacuum chamber on properties of optical thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(7):988~991
凌波,刘世杰,袁磊等.真空室内金属杂质污染对光学薄膜性能的影响[J].*中国激光*, 2007, **34**(7):988~991
- 9 Haihong Hou, Kui Yi, Shuzhen Shang *et al.*. Measurements of light scattering from glass substrates by total integrated scattering [J]. *Appl. Opt.*, 2005, **44**(29):6163~6166
- 10 Dongping Zhang, Jianda Shao, Dawei Zhang *et al.*. Employing oxygen-plasma posttreatment to improve the laser-induced damage threshold of ZrO₂ films prepared by the electron-beam evaporation method [J]. *Opt. Lett.*, 2004, **29**(24):2870~2872
- 11 Thomas W. Walker, Arthur H. Guenther, Philip E. Nielsen. Pulsed laser-induced damage to thin-film optical coatings — part 2: theory [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1981, **QE-17**(10):2053~2065
- 12 Wu Shigang, Shao Jianda, Yi Kui *et al.*. Effects of impurities on the damage and property for HfO₂ coating material [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, **35**(5):757~760
吴师岗,邵建达,易葵等.HfO₂膜料中的杂质对薄膜损伤及性能的影响[J].*稀有金属材料与工程*, 2006, **35**(5):757~760
- 13 R. W. Hopper, D. R. Uhlmann. Mechanism of inclusion damage in laser glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**(10):4023~4037