

# 不同工艺条件下 TiO<sub>2</sub> 单层膜的吸收和损伤阈值测试

徐俊海<sup>1,2</sup> 赵元安<sup>1</sup> 邵建达<sup>1</sup> 范正修<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)  
<sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要** 利用电子束热蒸发技术在不同氧分压和烘烤温度下镀制了一系列 TiO<sub>2</sub> 单层膜,采用表面热透镜技术测量了样品在 1064 nm 处的弱吸收值,并用激光损伤测试平台测量了样品的抗激光损伤阈值(LIDT)特性。实验结果表明较高的氧分压和较低的烘烤温度能显著减小薄膜的吸收值。不过薄膜在基频下的损伤阈值除了受到薄膜吸收值的影响外,还取决于基底表面的杂质密度,当薄膜吸收较大时,本征吸收对损伤破坏起到主要作用;随着薄膜的吸收逐渐减小,基底表面处的缺陷吸收逐渐取代本征吸收成为影响薄膜损伤阈值的主导因素。

**关键词** 薄膜;吸收测量;光热效应;氧化钛;抗激光损伤阈值;烘烤温度;氧分压

中图分类号 O484.5 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.0407001

## Absorption and Laser Induced Damage Threshold of TiO<sub>2</sub> Single Films under Different Process Conditions

Xu Junhai<sup>1,2</sup> Zhao Yuan'an<sup>1</sup> Shao Jianda<sup>1</sup> Fan Zhengxiu<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)  
<sup>2</sup>Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** A series of TiO<sub>2</sub> single films with different oxygen partial pressures and baking temperatures are prepared by electron beam evaporation. Both the absorption and the laser induced damage threshold (LIDT) at the wavelength of 1064 nm are measured. The results show that by improving oxygen partial pressure or reducing baking temperature, the film absorption can be reduced obviously. As for the LIDT of the TiO<sub>2</sub> films at 1064 nm, it is affected by not only the absorption but also the quality of the substrate surface. When the absorption of the coating is high, the intrinsic absorption is dominant in the laser damage process. However, when the absorption of the coating is low enough, even bits of impurities at the surface of the substrate lead to a sharp decline of the LIDT.

**Key words** thin film; absorption measurement; photothermal effect; titanium dioxide; laser induced damage threshold; baking temperature; oxygen partial pressure

**OCIS codes** 310.6870; 160.3380; 140.3330; 140.3380

## 1 引 言

在强激光系统中,光学薄膜的吸收是导致其抗激光损伤能力下降的一个重要因素。准确测量薄膜的吸收值,并探索其与损伤阈值的关系,对于优化镀膜工艺具有十分重要的意义。然而,对于现阶段的激光薄膜来说,其吸收已经达到 10<sup>-6</sup> 量级,远远低

于光度计可以测量的范围,因此需要采用更高精度的测量方式来进行测量。本文所利用的基于表面热透镜原理的弱吸收测量方法<sup>[1-5]</sup>,能够准确测量 10<sup>-6</sup> 量级的吸收值<sup>[6]</sup>,是测量光学薄膜弱吸收的重要方法之一。

TiO<sub>2</sub> 在可见和近红外波段范围内具有较高的

收稿日期: 2011-10-21; 收到修改稿日期: 2011-11-29

基金项目: 国家自然科学基金(60878045)资助课题。

作者简介: 徐俊海(1987—),男,硕士研究生,主要从事光学薄膜弱吸收测量技术方面的研究。

E-mail: jhxu2010@siom.ac.cn

导师简介: 赵元安(1976—),男,博士,副研究员,主要从事光学材料激光损伤方面的研究。

E-mail: yazhao@siom.ac.cn(通信联系人)

折射率和介电常数以及良好的化学稳定性和机械性能,在光学薄膜方面得到了广泛的应用。目前,国内外已经有不少针对于 TiO<sub>2</sub> 薄膜的研究团队,但其研究重点多放在薄膜的结构以及透射、反射等常规的光学性质<sup>[7~9]</sup>。为了镀制出更高损伤阈值的薄膜以应用到强激光系统之中,还需要研究不同的工艺条件对薄膜的吸收值和损伤阈值的影响,目前国内尚没有这方面系统的研究数据。因此本文基于本实验室的 1064 nm 弱吸收平台和激光损伤测试平台,以 TiO<sub>2</sub> 单层膜为例,通过对 TiO<sub>2</sub> 单层膜的吸收和阈值测试,比较分析了在电子束镀膜中氧分压和烘烤温度对薄膜吸收值以及损伤阈值的影响,并总结了提高薄膜激光损伤阈值(LIDT)的工艺改进方向。

## 2 实验过程

利用南光 660 镀膜机,分别镀制了不同氧分压和烘烤温度下的 TiO<sub>2</sub> 单层膜。首先利用透射光谱拟合出薄膜的厚度,之后对各批薄膜样品分别进行 1064 nm 的弱吸收测量,最后再进行损伤测试。

1064 nm 的弱吸收测量装置见图 1,抽运激光发出波长为 1064 nm 的连续光,经过斩波器被调制为频率 10 Hz、占空比 50% 的周期脉冲,聚焦到样品表面引起形变。探测激光器采用波长为 633 nm 的 He-Ne 激光器,用以检测薄膜表面形变的大小,进而计算出薄膜的吸收值。测量样品时,在每个样品中心区域水平扫描 10 个点,取测量平均值作为样品的弱吸收值。

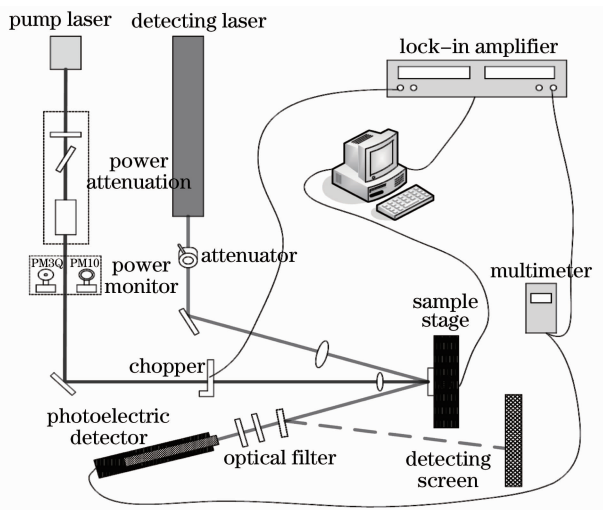


图 1 1064 nm 弱吸收测量平台

Fig. 1 Experimental setup of 1064 nm weak absorption measurement

Nd:YAG 激光器可输出 1064 nm 的激光脉冲,脉宽为 12 ns。由 1/2 波片以及偏振片组成的能量调节系统可调节样品的脉冲能量。脉冲的空间能量分布成高斯型,样品表面上的光斑直径为 575 μm。样品固定于二维步进电机驱动样品台上,通过计算机控制可选择不同的测试区域。由电荷耦合元件 (CCD) 以及透镜组成的在线观测系统可对样品表面进行实时检测,以判断损伤是否产生。采用 1-on-1 的损伤测试方式,按照零损伤几率进行损伤阈值的拟合。

## 3 结果与讨论

首先利用电子束蒸发方法,在不同的氧分压 (OPP) 和烘烤温度条件下镀制了几个批次的 TiO<sub>2</sub> 薄膜,各批次工艺条件整理于表 1。

表 1 不同工艺条件下的 TiO<sub>2</sub> 单层膜

Table 1 TiO<sub>2</sub> films under different process conditions

Sample No.	Oxygen partial pressure / (10 <sup>-3</sup> Pa)	Baking temperature / °C	Thickness / nm	Other conditions
1	7	150	586	
2	10	150	591	
3	13	150	593	
3 *	13	150	593	Substrate is exposed in the air for 30 min
4	10	180	590	
5	10	210	595	
6	15	150	313	
6 *	15	150	313	Substrate is exposed in the air for 30 min

表 1 中第 1,2,3 批的样品主要是为了比较氧分压对薄膜的影响;2,4,5 批次的样品主要是为了对比烘烤温度对薄膜的影响,而 3 和 3 \* 以及 6 和 6 \* 是为了比较基底表面质量对薄膜性质的影响。

### 3.1 氧分压对薄膜吸收值的影响

首先,测量了几组样品的吸收值。从图 2 可以看出,随着氧分压的升高,薄膜的吸收值明显降低,这与文献[11]报道的结论一致。

分析认为,在电子束蒸发沉积过程中,由于温度很高,材料发生分解并被蒸发,在基底表面附近重新生成固态薄膜。由于氧化钛在沉积过程中十分容易

损伤测试装置<sup>[10]</sup>按照 ISO-11254 标准建立。

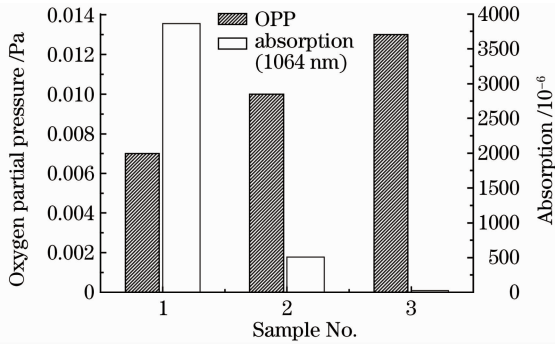


图2 TiO<sub>2</sub> 单层膜的氧分压和在 1064 nm 处的吸收值比较

Fig. 2 Comparison between absorption at 1064 nm and the oxygen partial pressure of TiO<sub>2</sub> single film

产生失氧现象,因此通常所谓的 TiO<sub>2</sub> 薄膜中都会含有二价、三价以及四价的钛离子,而各价离子所占的比例取决于真空室中氧气的含量。当氧分压较低时,沉积过程中氧化过程不够充分,低价钛离子所占的比例就会增大,最终造成 TiO<sub>2</sub> 薄膜的失氧并使薄膜具有很大的吸收值;当氧分压逐渐升高,钛离子在沉积过程中就能够得到更加充分的氧化,减小低价钛离子在薄膜中所占的比率,最终则能够显著减小薄膜的吸收率。归根结底,氧化不充分的低价钛离子是薄膜中吸收的根源所在,以目前的实验结果来看,当氧分压不超过  $1.4 \times 10^{-2}$  Pa 时,适当增加氧分压,能够较为明显地减小薄膜的本征吸收值。

### 3.2 烘烤温度对薄膜吸收值的影响

图3说明随着烘烤温度的增加,薄膜在基频的吸收值显著增加。

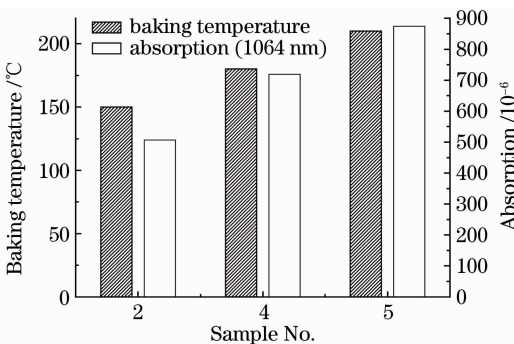


图3 TiO<sub>2</sub> 单层膜的烘烤温度和 1064 nm 处的吸收值比较

Fig. 3 Comparison between absorption at 1064 nm and the baking temperature of TiO<sub>2</sub> single film

基底温度对薄膜沉积过程的影响主要体现在以下两个方面。1) 当基底温度升高之后,膜料粒子在基底表面处与氧气的反应速率会增加,这意味着在薄膜沉积的过程中,有更多的氧参与到反应之中,使

得薄膜中高价钛离子的比率增加;2) 基底温度升高,同样会引起沉积物质的反蒸发,使一部分已经反应完成的高价钛氧化物重新失氧变为低价氧化物,这又会使薄膜中高价钛离子的比率减小。在薄膜的沉积过程中,这两方面因素始终存在,维持着一个动态的平衡。而由于氧化钛是一种极易失氧的高价氧化物,因此基底温度升高后,反蒸发所起到的作用大于钛氧结合的作用,因此造成薄膜中高价钛离子比率的减小,吸收率增加,实验结果也与此结论相符。

考虑到理想气体状态方程  $PV = nRT$ ,镀膜室的容积  $V$  是始终不变的,在镀膜过程维持着相同的氧分压  $P$ ,当温度  $T$  升高时, $n$  自然会减少,这同样会引起 TiO<sub>2</sub> 膜料的失氧现象,造成薄膜样品的吸收增强。在这里  $n$  是指真空室内氧气的物质的量,因为真空室体积是一定的,因此  $n$  与单位体积内氧气含量是成正比的。

### 3.3 薄膜吸收值和损伤阈值的关系

在研究了工艺对薄膜吸收值的影响后,进一步比较了薄膜样品的吸收值和损伤阈值之间的关系。

从图4可以看到,1064 nm 的损伤阈值与其吸收值并不是简单的线性关系。比较样品1和样品2,薄膜的吸收值由  $3863 \times 10^{-6}$  下降到  $508 \times 10^{-6}$ ,其损伤阈值则由  $2.5 \text{ J/cm}^2$  上升到  $5.3 \text{ J/cm}^2$ ,这说明在薄膜吸收值较大的情况下,吸收值直接影响了薄膜的损伤阈值,激光脉冲引起的薄膜损伤主要缘于薄膜的本征吸收;再比较样品2和样品3,薄膜的吸收值由  $508 \times 10^{-6}$  继续下降到  $26 \times 10^{-6}$ ,但是薄膜的损伤阈值却没有继续升高,反而降低到了  $2.8 \text{ J/cm}^2$ ,这说明当薄膜的本征吸收下降到一个较低的水平之后,主导损伤阈值的因素将产生变化。在薄膜本征吸收较小的前提下,界面处微小的杂质颗粒将取代薄膜的本征吸收,成为引起激光损伤破

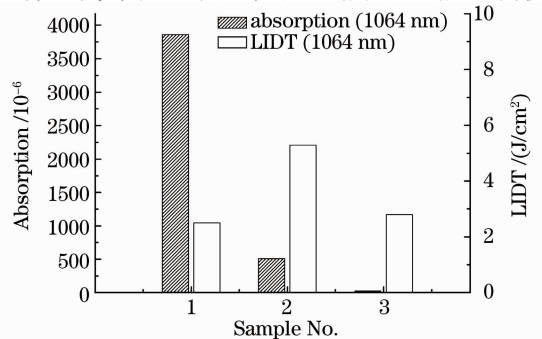


图4 薄膜的吸收值和损伤阈值的比较

Fig. 4 Comparison between absorption and LIDT at 1064 nm

坏的主导因素。尤其对于单层薄膜或减反射膜来讲,由于基底和薄膜界面处存在比较大的电场强度,基底表面的缺陷以及表面的污染状况会极大地影响薄膜的破坏阈值。因此,此时薄膜的 LIDT 将不再决定于薄膜本征吸收值的大小,而取决于在镀膜过程中引入杂质缺陷的多少,特别是基底表面的缺陷和污染。样品 3 比样品 2 的损伤阈值更低,可能是因为镀制样品 3 的过程中,充氧量的增加带入了更多的杂质,污染了基底表面,在本征吸收已经较小的情况下,这些引入的杂质将成为主导损伤过程的重要因素。

为了验证这一说法,比较了样品 3 和 3\* 以及 6

和 6\* 在 1064 nm 的损伤阈值,对于相同编号的样品,它们的镀膜工艺和厚度完全相同,只是 \* 号样品的基底镀膜之前在超净室中暴露了 30 min,这会在基底表面引入少量杂质。通过测量薄膜的吸收值发现,这少量的杂质对薄膜的整体的吸收值几乎没有任何影响,因为表面热透镜方法的抽运光斑较大,难以探测到微小的杂质颗粒,所测得的值是薄膜的本征吸收。不过在显微镜下可以清楚看到,经过清洗的基底表面比较光洁,没有明显的杂质颗粒,然而在超净室中暴露 30 min 之后,基底之上存在明显的颗粒杂质,这些杂质的尺寸大多在几个微米量级,具体见图 5。

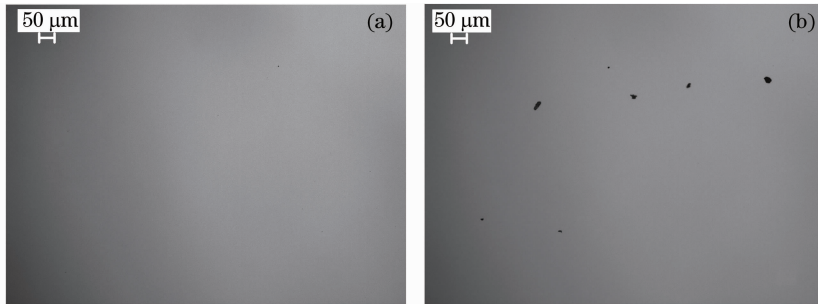


图 5 手工清洗(a)以及手工清洗后在空气中暴露 30 min 后(b)的基底表面质量比较

Fig. 5 Comparison between the surface quality of the substrate after manual cleaning (a) and exposed in the air for 30 min after manual clearing (b)

图 6 表明,基底引入杂质后,薄膜的损伤阈值显著降低,因此基底表面的质量确实是影响其 1064 nm 损伤阈值的重要因素之一,进一步说明了在薄膜本征吸收较低的情况下,薄膜损伤的主要因素是基底与薄膜界面处缺陷杂质的吸收。要想进一步提高器件在 1064 nm 的损伤阈值,不仅要改变工艺减小薄膜的吸收,更重要的是尽可能地减少镀膜过程中引入的杂质。

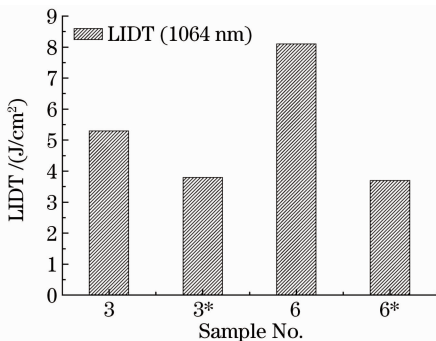


图 6 基底质量对 TiO<sub>2</sub> 薄膜基频损伤阈值的影响

Fig. 6 Effect of the substrate on 1064 nm LIDT of TiO<sub>2</sub> single film

## 4 结 论

通过测量 TiO<sub>2</sub> 单层膜在基频的吸收值以及损伤阈值,结合相关的镀膜工艺参数,重点分析了烘烤温度和氧分压对薄膜吸收值的影响,讨论了影响薄膜在基频激光作用下损伤阈值的因素。结果表明:适当增加氧分压或者降低烘烤温度,都会使薄膜的吸收值减小。对于 1064 nm,薄膜损伤阈值不仅和薄膜的吸收值有关,同样与基底表面的质量有很大关系,尽管镀膜过程中引入的杂质不会对薄膜整体的吸收值产生较大影响,但在薄膜本征吸收较小的情况下,会使其基频下的损伤阈值明显降低。上述结果间接反映了薄膜在不同情况下损伤机理不同,即当薄膜吸收较大时,本征吸收对损伤破坏起到主要作用;随着薄膜的吸收逐渐减小,基底表面的缺陷吸收逐渐取代本征吸收成为影响薄膜损伤阈值的主导因素。

## 参 考 文 献

1 J. F. Power. Pulsed mode thermal lens effect detection in the near-field via thermally induced probe beam spatial phase modulation; a theory[J]. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(1): 52~63

- 2 Fan Shuhai, He Hongbo, Fan Zhengxiu *et al.*. Theory and experiment of surface thermal lens technique used in absorption measurement of thin films [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(12): 5774~5777  
范树海, 贺洪波, 范正修等. 表面热透镜技术应用于薄膜微弱吸收测量的理论和实验[J]. *物理学报*, 2005, **54**(12): 5774~5777
- 3 Z. L. Wu, M. Thomsen, P. K. Kuo *et al.*. Photothermal characterization of optical thin film coatings[J]. *Opt. Engng.*, 1997, **36**(1): 251~262
- 4 Z. L. Wu, P. K. Kuo, Y. S. Lu *et al.*. Laser-induced surface thermal lensing for thin film characterizations[C]. *SPIE*, 1996, **2714**: 294~304
- 5 Hu Haiyang, Fan Zhengxiu, Zhao Qiang. Measuring weak absorbance of thin film coatings by surface thermal lensing technique[J]. *Acta Optical Sinica*, 2001, **21**(2): 150~154  
胡海洋, 范正修, 赵强. 表面热透镜技术探测光学薄膜的微弱吸收[J]. *光学学报*, 2001, **21**(2): 150~154
- 6 Fan Shuhai. High Sensitive Weak Absorption Apparatus for Optical Coatings[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, 2005. 88~97  
范树海. 高灵敏度光学薄膜弱吸收测量仪的研制[D]. 上海: 上海光学精密机械研究所, 2005. 88~97
- 7 Pan Yongqiang, Hang Lingxia, Wu Zhensen *et al.*. Influence of ion beam post-treatment on surface roughness of TiO<sub>2</sub> thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(4): 1108~1113  
潘永强, 杭凌侠, 吴振森等. 离子束后处理对 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面粗糙度的影响[J]. *中国激光*, 2010, **37**(4): 1108~1113
- 8 Zhang Yun, Shen Yue, Gu Feng *et al.*. Influence of ions doping on the optical properties of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films[J]. *Acta Optical Sinica*, 2010, **30**(6): 1841~1845  
张贇, 沈悦, 顾峰等. 掺杂离子对介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜光学性能的影响[J]. *光学学报*, 2010, **30**(6): 1841~1845
- 9 Yang Chen, Fan Huiqing, Hui Yingxue. Effect of deposition temperature on structure and optical property of TiO<sub>2</sub> film prepared by reactive electron beam evaporation[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, **35**(22): 175~178  
杨陈, 樊慧庆, 惠迎雪. 沉积温度对反应电子束蒸发 TiO<sub>2</sub> 薄膜结构和光学性能的影响[J]. *红外与激光工程*, 2006, **35**(22): 175~178
- 10 Hu Haiyang, Fan Zhengxiu, Fu Luo. Laser-induced damage of a 1064-nm ZnS/MgF<sub>2</sub> narrow-band interference filter[J]. *Appl. Opt.*, 2001, **40**(12): 1950~1956
- 11 Li Shuhong, He Hongbo, Liu Xiaofeng *et al.*. Absorption and laser-induced damage threshold of single-layer HfO<sub>2</sub> film [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22**(11): 2596~2598  
李淑红, 贺洪波, 刘晓凤等. HfO<sub>2</sub> 单层膜的吸收和激光损伤阈值测试[J]. *强激光与粒子束*, 2010, **22**(11): 2596~2598

栏目编辑: 韩峰