杂质诱导磷锗锌晶体光学薄膜激光损伤的研究

郝明明1 路国光1* 汪丽娜2 秦 莉3 朱洪波3 刘 夏1

¹工业和信息化部电子第五研究所电子元器件可靠性物理及其应用技术重点实验室,广东广州 510610 ²工业和信息化部电子第五研究所可靠性研究分析中心,广东广州 510610 ³中国科学院长春光学精密机械与物理研究所发光学及应用国家重点实验室,吉林长春 130033

摘要 对磷锗锌晶体光学薄膜激光损伤的机理进行了实验和理论研究。将同一批生长的磷锗锌晶体切割为6块, 并利用相同的工艺对这些晶体进行抛光;对其中4只样品镀制双波段多层增透膜,利用扫描电子显微镜观察这4只 样品的光学薄膜形貌,发现薄膜的大部分区域成膜质量较好,但也有小部分区域形成团簇;利用二次离子质谱仪分 析了薄膜的组成成分,发现在该薄膜的ZrO₂层含有Pt元素;利用波长为2μm、脉宽为31ns的固体激光器对磷锗锌 晶体样品进行激光损伤阈值测试,得出4只镀膜样品的激光损伤阈值平均值为0.68 J/cm²,其他2只未镀膜样品的损 伤阈值平均值为1.1 J/cm²。利用有限元仿真方法计算了杂质作用下薄膜的激光损伤阈值,研究了杂质颗粒的半径 和填埋深度对损伤阈值的影响,计算了薄膜的理论激光损伤阈值,证明了Pt杂质颗粒的存在对磷锗锌晶体表面增 透膜的激光损伤阈值有很大影响,所以控制该杂质的浓度对提高薄膜的损伤阈值具有重要意义。

关键词 薄膜;激光损伤;杂质诱导;磷锗锌晶体;有限元仿真

中图分类号 0436 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201542.0607001

Study on Laser Damage of Optical Thin Films on Zinc-Germanium Diphosphide Crystal Induced by Inclusion

Hao Mingming¹ Lu Guoguang¹ Wang Lina² Qin Li³ Zhu Hongbo³ Liu Xia¹

 ¹Key Laboratory on Reliability Physics and Application of Electronic Component, The 5th Electronics Research Institute of the Ministry of Industry and Information Technology, Guangzhou, Guangdong 510610, China
²Reliability Research and Analysis Center, The 5th Electronics Research Institute of the Ministry of Industry and Information Technology, Guangzhou, Guangdong 510610, China

³State Key Laboratory of Luminescence and Application, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China

Abstract The laser damage mechanism for thin films on zinc-germanium diphosphide (ZGP) crystal is studied experimentally and theoretically to enhance the laser induced damage threshold (LIDT). ZGP which grows at one time is cut into 6 pieces, and is grinded and polished simultaneously. Four of the samples are coated with anti-reflection multi-layer optical thin film and are analyzed by scanning electron microscope (SEM), it is found that the thin film is rather smooth while some clusters still exist on some areas of the thin film. Secondary ion mass spectrometer (SIMS) is also used to ascertain that the clusters contain platinum. Laser whose wavelength is 2 µm and pulse width is 31 ns is used to test the thin film on ZGP according to the 1-on-1 method of ISO11254 standard to measure the LIDT of the thin film. The results show that the average LIDT of those coated samples is 0.68 J/cm². The LIDT is also calculated by finite element method and the result is 3.2 J/cm². The study shows that platinum impurity has significant impact on the LIDT of optical thin film on ZGP and therefore decreasing the impurity density will increase LIDT of the thin film.

收稿日期: 2014-11-28; 收到修改稿日期: 2015-02-15

基金项目:重点实验室基金(9140C030902130C03014)、工业和信息化部电子第五研究所发展基金(13C05)

作者简介:郝明明(1984—),男,博士,工程师,主要从事激光器件可靠性方面的研究。E-mail: ciomp2007@163.com *通信联系人。E-mail: luguog@126.com

Key words thin films; laser damage; inclusion induced; zinc-germanium diphosphide crystal; finite element simulation

OCIS codes 310.6860; 140.2010; 140.3298; 140.3325

1 引 言

3~5 μm中红外固体激光在激光雷达、遥感、医疗诊断、环境监测、空间光通信、激光光谱学研究以及光电 对抗等领域均有重要的应用^[1]。目前可以实现 3~5 μm中红外激光高效率和稳定输出的技术方案就是利用 2 μm激光作用于磷锗锌晶体(ZGP),通过光参量振荡器(OPO)方式实现高重复频率、高功率、多波长的中波激 光输出。通过前期研究发现影响中红外固体激光器可靠性最重要的因素就是磷锗锌晶体表面光学薄膜的 抗激光损伤能力。所以针对 ZGP 的激光损伤机理进行了深入的研究。

国内外很多研究者很早就重视激光对光学薄膜损伤机理的研究。Walker等^[2]总结了激光脉冲对光学薄膜的损伤机理,将光学薄膜的激光损伤机理归结为雪崩电离、多光子吸收、杂质诱导损伤等。通过该研究可以得出,在纳秒脉冲的情况下,如果薄膜中存在杂质,则可以忽略雪崩电离和多光子吸收对光学薄膜损伤的影响。1970年,Hopper等^[3]提出了杂质诱导损伤模型,分析了杂质引起材料的热损伤、应力损伤,定性地研究了杂质种类、形状、大小的影响。1973年,Sparks等^[4]研究杂质的吸收截面、吸收深度以及温度对吸收的影响。国内很多研究机构也对光学薄膜的激光损伤进行了深入研究^[5-9]。中国科学院上海光学精密机械研究所范正修等^[10]认为杂质对光学薄膜的损伤阈值有重要影响,并且提出在镀膜过程中控制杂质的含量是提高薄膜损伤阈值的有效方法。本文首先利用微观形貌分析的方法对光学薄膜进行分析,结果发现薄膜大部分区域的成膜质量较好,在小部分区域有针孔和团簇;利用二次离子质谱仪(SIMS)分析了薄膜的组成成分,在高折射率的ZrO₂层中发现了Pt杂质;测试了样品的激光损伤阈值(LIDT);在上述分析的基础上建立有限元仿真模型并计算薄膜的激光损伤阈值,并对实验测试和有限元仿真计算结果进行了讨论。

2 样品分析

实验所采用的ZGP晶体是同一批生长的,将它们切割成6只样品,并进行同批抛光,以保证样品一致性。 对其中4只样品的表面镀双波段多层增透膜,由于该晶体的抽运波长为2μm,并且输出的激光为3~5μm,所以 要求薄膜对以上波段高透,通过优化设计可得到膜系结构为G/0.634H0.400L0.422H1.367L/Air,所用的高折 射率材料为ZrO₂,低折射率材料为SiO₂。采用电子束蒸镀的方法镀制该薄膜,具体过程是利用加速电子轰击 镀膜材料,电子的动能转换成热能使镀膜材料加热蒸发并成膜,该方法的优点是速度快并且容易镀制多层 膜。镀膜后对薄膜的剩余反射率进行测试,得到如图1所示的剩余反射率曲线,发现该薄膜对上述两个波段 的反射率均小于5%,满足应用需求。





Fig.1 Reflectance of the multilayer high transmission coatings

2.1 磷锗锌晶体基底的微观形貌及微量成分分析

利用实验室的微观和微量成分分析技术对ZGP晶体进行分析。图2(a)所示为利用扫描电子显微镜 (SEM)观测的ZGP晶体表面形貌,从图2(b)可以看出该晶体大部分区域的表面质量较好,但在部分区域也发 现了一些直径约为3 µm的小针孔。对该晶体进行微量成分分析,实验中采用SIMS,它在检测轻原子量的元 素方面比俄歇电子能谱(AES)或X射线光电子谱(XPS)更灵敏。其分辨率较高,深度分辨率为1nm,横向分辨 率为1000nm,原子百分数的灵敏度优于10⁻⁴。图2(c)即该晶体的成分分析曲线,从图中可以看出该晶体除了 包括构成晶体的P、Ge和Zn元素以外,还包括微量的H、C、Fe、Si和Zr等元素。一般而言H和C元素主要来 源于空气,Fe、Si和Zr则主要是制备晶体时由于原料不纯而引入的杂质。



图 2 磷锗锌晶体微观形貌及微量成分分析。(a) 2500倍 SEM 下观察的 ZGP 晶体表面形貌; (b) 2500倍 SEM 下发现 ZGP 晶体 部分区域存在着微小的孔洞; (c) 利用 SIMS 对 ZGP 晶体进行成分分析

Fig.2 Micrograph and trace component analysis of the ZGP crystal. (a) Micrograph profile on the surface of ZGP crystal observed at magnification of 2500× SEM; (b) some micro-holes observed on the surface of ZGP crystal at magnification of 2500× SEM; (c) component analysis for the ZGP crystal by using SIMS

2.2 光学增透膜的微观形貌及微量成分分析

与2.1节分析步骤相同,利用 SEM 对薄膜表面形貌进行分析,如图 3(a)所示,薄膜的大部分表面区域比较 光滑,但还存在着一些孔洞,这是由于 ZGP 晶体基底存在着针孔,在薄膜生长过程中有些针孔继续生长;同 时在部分区域还发现了一些团簇,如图 3(b)所示,这些团簇很可能是镀膜过程中由于高温导致的材料析出。 图 3(c)所示是利用 SIMS 进行薄膜成分分析的分布曲线,共进行了 2500次剥离。测试结果表明除了组成薄膜 的元素以外还发现了 H、O、Fe 和 Pt。在 SiO2 膜层中没有发现 Pt 元素的存在,然而在 ZrO2 膜层中却发现了 Pt 元素,之后对 ZrO2 膜料进行了化学成分分析,也发现了 Pt 的存在,所以该薄膜中的 Pt 来源于镀膜材料的杂 质,Pt 的化学性质极不活泼,在薄膜中仍然以金属单质的形态存在,所以它对激光具有强烈的吸收,影响了 薄膜的激光损伤阈值。

3 激光损伤阈值测试

实验所用损伤阈值测试系统如图4所示。实验中Tm:YAP激光器的激射波长为2μm,脉冲宽度为31ns, 单脉冲能量最大可达10mJ。半波片和偏振分光棱镜组成可变衰减器,可以连续调节激光的单脉冲能量。He-Ne激光器用于调节光路,通过二向色镜将它和不可见的2μm激光合为同向传输的激光束。分光镜的表面镀 有高透射率低反射率的薄膜,它可以对部分激光取样从而测试激光的脉冲能量。聚焦镜将激光会聚在磷锗锌 晶体上,聚焦镜之后的分光镜将部分激光反射到光束轮廓仪内部,以实时测量样品表面光斑的大小,实验中由 于采用了各向异性的Tm:YAP激光器,光斑为椭圆形状,大小为1.01mm×1.39mm。样品固定在三维位移台上, 从而调节光斑在晶体上的位置,在测试过程中,利用显微镜实时观察样品是否发生损伤。







图4 激光损伤实验装置

Fig.4 Experimental setup for the laser induced damage measurement

激光损伤阈值测试是按照 ISO11254标准进行的^[11],采用的是 1-on-1测试方法,在该测试方案中,每个样品点只接受一个激光脉冲辐照,不管出现损伤与否,样品移至下一个未辐照点,最后得出损伤的次数,求出该能量下发生损伤的几率。测出多个能量值下的损伤几率,包含损伤几率为零和损伤几率为100%的能量点。再用直线或曲线拟合,求出损伤阈值。

4 实验结果

4.1 损伤阈值测试结果

按照标准 ISO11254, 通过 1-on-1 损伤实验测得了 6 块样品 12 个面的激光损伤阈值, 如表 1 所示。通过 计算可知对于镀膜的样品激光损伤阈值平均值为 0.68 J/cm², 未镀膜样品的激光损伤阈值平均值为 1.1 J/cm²。 在 Zawilski 等¹¹²的研究中测试得到镀膜的磷锗锌晶体的损伤阈值为 2.0 J/cm², 未镀膜样品的激光损伤阈值为 1.4 J/cm², 镀膜样品损伤阈值要比非镀膜样品高很多。而在该实验中未镀膜的磷锗锌晶体损伤阈值和文献 [12]比较接近,但是镀膜后损伤阈值要比未镀膜时小很多,所以实验排除了基底材料对LIDT的影响,说明这些镀膜样品损伤阈值低主要是由镀膜工艺所导致的。

表1 1-on-1 激光损伤阈值测试结果

Table 1 1-on-1 laser induced damage threshold					
Number	Coating or not	LIDT $/(J/cm^2)$	Number	Coating or not	LIDT /(J/cm ²)
1	Yes	0.66	7	Yes	0.70
2	Yes	0.68	8	Yes	0.72
3	Yes	0.69	9	No	1.1
4	Yes	0.61	10	No	0.9
5	Yes	0.68	11	No	1.3
6	Yes	0.69	12	No	1.1

图 5 所示是利用 SEM 观察到的损伤斑形貌,从图 5 可以看出薄膜损伤椭圆斑的长轴长度为 548 μm,并 且损伤的模式是由于杂质吸收激光能量发生熔化甚至剧烈气化,从表面喷射出来然后再结晶,从而形成类 似菜花的形状。



图 5 磷锗锌晶体薄膜激光损伤的 SEM 图

Fig.5 SEM image of laser induced damage for ZGP thin films

4.2 有限元方法计算磷锗锌晶体薄膜激光损伤阈值

4.2.1 模型建立

利用有限元仿真软件 COMSOL 对薄膜的激光损伤机理进行研究,在软件中建立如图 6 所示的几何模型, 增透膜共有 4 层,高折射率材料为 ZrO₂,低折射率材料为 SiO₂,并且在图 6 中标出了每层膜的厚度。由于薄膜 的杂质浓度一般小于 10⁻⁴ cm⁻³,可以忽略杂质之间相互作用的影响,所以在该模型中只设定了一个杂质颗 粒。由于该模型是轴对称的,为了缩短计算时间,只需计算如图 6 所示的 1/4 结构。



图6 杂质嵌入薄膜的几何模型

Fig.6 Geometrical model of impurity embedded thin films

4.2.2 热源函数及边界条件的设置

假设杂质为球形,则它在激光作用下的热源函数可表示为[13]

$$A(t) = \begin{cases} \alpha \frac{3}{2r_{q}} I_{0} \exp\left[-\frac{(t-t_{0})^{2}}{t_{p}^{2}}\right] & 0 < t < t_{p} \\ 0 & t > t_{p} \end{cases}$$
(1)

式中 α 为Pt对2 μ m激光的吸收率,根据相关文献[14]可知, α =0.25; r_{α} 为杂质半径; I_{0} 为峰值功率密度,可通过 计算得出; t_{p} 为激光的脉冲宽度,根据测量, t_{p} =31 ns; t_{0} 为激光强度达到峰值的时刻,对于高斯分布, t_{0} = $t_{p}/2$ 。

将所有与空气接触的面设置为对流冷却,根据经验可将热交换系数设定为6W/(m²·K),然后将仿真所涉 及到的材料物理参数输入到软件中,并将模型剖分网格,即可在瞬态求解器中计算。 4.2.3 计算结果

在 COMSOL 软件中设置激光的能量密度为 3 J/cm²,杂质半径 r_q=20 nm,改变杂质球心到表面的距离 Z_d,研究不同 Z_a下杂质最高温度 T_m随时间的变化规律,根据 SIMS分析可知只在第二层和第四层的 ZrO₂中发现了 Pt杂质,所以 Z_a的范围设定为 636~676 nm 和 955~1075 nm。计算结果如图 7 所示,从图中可以看出在同一层内,随着深度的增加,杂质所能达到的最高温度 T_m在不断减小,并且第二层的 T_m稍高于第四层,在单个激光脉冲的作用下,杂质均在 16 ns 附近温度达到最高值。

利用 COMSOL 有限元分析软件对杂质半径和 T_m的关系进行研究。设置 Z₄=683.5 nm(即第二层薄膜的中央),激光脉冲能量密度 Q=3 J/cm²,得到图 8 所示的杂质半径和 T_m的关系曲线图。从图 8 可以看出当杂质半径从 10 nm 增加到 60 nm 时,杂质的最高温度 T_m从 524.9 K 增加到了 1850.7 K,可见随着杂质尺寸的增加,杂质所能达到的最高温度也在增加。









Fig.8 Dependence of maximum impurity temperature on its radius

为了求出薄膜的损伤阈值,在软件中设定杂质的深度 Z_d=683.5 nm,半径为65 nm,然后不断增加激光的能量密度,直到杂质的最高温度 T_m达到其熔点1773 ℃时便认为达到损伤阈值,最终求出其损伤阈值为3.2 J/cm²。图 9(a)所示为该能量密度下杂质中心温度随时间的变化曲线,图 9(b)则是杂质达到最高温度时的温度分布云图。



图 9 杂质深度为 683.5 nm、半径为 65 nm、能量密度为 3.2 J/cm²时杂质的温度计算。(a)杂质中心的温度变化曲线; (b)杂质在 20 ns时的温度分布云图

Fig.9 Impurity temperature when its depth Z_d is 683.5 nm, radius is 65 nm and energy density is 3.2 J/cm². (a) Temperature change curve at the center of impurity; (b) impurity temperature distribution at 20 ns

5 结 论

磷锗锌晶体表面光学薄膜的LIDT对中红外固体激光器的工作性能和可靠性有重要影响,本文对该问题进行了深入研究。将同一批生长的磷锗锌晶体切割为6块并进行同批抛光;然后对其中4只样品镀了双波段多层增透膜;利用SEM对薄膜表面进行微观形貌分析,结果发现大部分区域的成膜质量较好,在部分区域也发现了团簇;采用SIMS对ZGP晶体及其表面薄膜进行微量成分分析,结果表明该薄膜的高折射率ZrO2膜层中含有Pt元素,对该ZrO2膜料进行分析也发现含有微量的Pt,所以膜层Pt主要来源于膜料的杂质;之后对6只磷锗锌晶体按照ISO11254标准中的1-on-1方法进行了损伤阈值测试,测试得出镀膜样品的LIDT平均值为0.68 J/cm²,未镀膜样品的LIDT为1.1 J/cm²;最后利用有限元软件COMSOL计算了杂质诱导薄膜激光损伤阈值,得出薄膜的损伤阈值为3.2 J/cm²。

在相关研究中¹¹²,磷锗锌晶体镀膜后的损伤阈值高于未镀膜晶体,而该实验的结果相反,可见杂质对光 学薄膜的抗激光损伤性能有重要影响。由于 Pt 的化学性质不活泼,导致它在薄膜中以金属单质的形态存 在,而金属对光的吸收很强,所以导致 LIDT 较低。通过对激光损伤斑的 SEM 研究发现,损伤主要是由于热 熔融导致的。通过有限元分析发现薄膜中杂质的最高温度 T_m和杂质的填埋深度有关,杂质填埋越深 T_m也就 越小;T_m还和杂质半径有关,由于膜厚的限制,只计算了杂质半径为10~60 nm 的范围,结果发现随着杂质半 径的增加,T_m也不断增加。计算了杂质填埋深度为683.5 nm(即第二层薄膜的中央)、半径为65 nm 时杂质达到 熔点的激光能量密度为3.2 J/cm²,该值也可以认为是理论计算得到的损伤阈值,实验测得 LIDT 为0.68 J/cm², 可见理论计算值高于实验结果,其原因可能是还没有考虑到薄膜中其他缺陷,比如团簇、针孔和节瘤缺陷等对 损伤阈值的贡献。所以优化镀膜工艺,减小薄膜中杂质的含量是一种提高光学薄膜损伤阈值的有效方法。

参考文献

1 Wei Lei, Xiao Lei, Han Long, *et al.*. ZGP optical parametric oscillator pumped by Tm: YAP laser[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(7): 0702006.

魏 磊,肖 磊,韩 隆,等.Tm:YAP激光抽运ZGP晶体光参量振荡器[J].中国激光,2012,39(7):0702006.

2 T W Walker, A H Guenther, P E Nielsen. Pulsed laser-induced damage to thin film optical coatings - part I: Experimental and part II:Theory[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1981, 17(10): 2041-2052.

3 R W Hopper, D R Ublmann. Mechanism of inclusion damage in laser glass[J]. Journal of Applied Physics, 1970, 41(10): 4023-4037.

- 4 M Sparks, C J Duthler. Theory of infrared absorption and material failure in crystal containing inclusion[J]. Journal of Applied Physics, 1973, 44(7): 3038-3045.
- 5 Fan Xingnuo, Jang Youen, Li Xuechun. Technology for rapid detection of laser-induced damage on optical components using linescan phase differential imaging[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(9): 0908005.

范星诺,姜有恩,李学春.基于线扫描相位差分成像的光学元件激光损伤快速检测技术[J].中国激光,2013,40(9):0908005.

6 Zhang Xuejiao, Ye Qing, Qu Ronghui, *et al.*. Research on damage on transparent electro-optic ceramic surface induced by nanosecond and femtosecond pulses[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0706002.

张学娇, 叶 青, 瞿荣辉, 等. 纳秒激光和飞秒激光对透明电光陶瓷表面损伤研究[J]. 中国激光, 2014, 41(7): 0706002.

7 Chang Yanhe, Jin Chunshui, Li Chun, *et al.*. Laser induced damage of fluoride coatings at 193 nm[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40 (7): 0707001.

常艳贺,金春水,李 春,等. 193 nm 氟化物薄膜的激光诱导损伤[J]. 中国激光, 2013, 40(7): 0707001.

8 Zhang Yingcong, Shen Hua, Zhu Rihong. Model of temperature field caused by the impurity defect absorption in KDP crystal[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(2): 021602.

张英聪, 沈 华, 朱日宏. KDP晶体中杂质缺陷吸收引起的温度场模型[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(2): 021602.

- 9 Z Zhang, Y Xu, B Zhang. SEM observation and Raman analysis on 6H-SiC wafer damage irradiated by nanosecond pulsed Nd: YAG laser[J]. Chinese Optics Letters, 2015, 13(s1): S12203.
- 10 Hu Haiyang, Fan Zhengxiu, Liu Ye, et al.. Effect of impurities on laser induced damage to 1.06 μm optical coatings[J]. Chinese J Lasers, 1999, 26(6): 489-492.

胡海洋,范正修,刘 晔,等.杂质对光学薄膜激光损伤阈值的影响[J].中国激光,1999,26(6):489-492.

11 International Organization for Standardization. ISO11254-1:2000(E). Laser and laser-related equipment - Determination of laser-

induced damage threshold of optical surface - Part 1: 1-on-1 test[S]. Switzerland, 2000.

- 12 K T Zawilski, S D Setzler, P G Schunemann, *et al.*. Increasing the laser-induced damage threshold of single-crystal ZnGeP₂[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2006, 23(11): 2310-2316.
- 13 Yang Fangfang. Study on Laser Damage of Optical Thin Film Induced by Inclusion Absorption Based on ANSYS[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2008: 37-38.

杨芳芳.基于ANSYS的杂质诱导光学薄膜激光损伤的研究[D].武汉:武汉理工大学,2008:37-38

14 M J Weber. Handbook of Optical Material[M]. London: CRC Press, 2003: 370.

栏目编辑: 吴秀娟