

文章编号: 0253-2239(2009)06-1729-05

氧化钪/氧化硅反射薄膜的 355 nm 激光损伤特性

马 平^{1,2,3} 陈松林² 潘 峰² 王 震² 罗 晋² 吴 倩² 邵建达¹

(¹中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 2018000
²成都精密光学工程研究中心, 四川 成都 610041; ³中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 采用电子束蒸发法制备了 Sc_2O_3 单层薄膜和 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层反射膜。利用原子力显微镜、X 射线衍射仪等方法对薄膜的表面和结构进行了研究。采用 355 nm 激光研究了 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层薄膜的损伤特性和预处理效应, 并对 Sc_2O_3 的损伤原因进行了分析。实验发现, Sc_2O_3 具有较宽的带隙, 薄膜结构为立方相, 影响 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层反射膜抗损伤能力的主要因素是材料的纯度。

关键词 薄膜光学; 激光损伤; 氧化钪; 高反射薄膜

中图分类号 O484.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092906.1729

Laser-Induced Damage Performance of $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ High-Reflection Coatings at 355 nm

Ma Ping^{1,2,3} Chen Songlin² Pan Feng² Wang Zhen²
Luo Jin² Wu Qian² Shao Jianda¹

¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
² Chengdu Fine Optical Engineering Research Center, Sichuan, Chengdu 610041, China
³ Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract Sc_2O_3 single layer and $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ coatings were prepared by electron beam evaporation. The surface and the microstructure of the film were characterized by AFM and X-ray diffraction, respectively. The laser-induced damage threshold and laser conditioning effect at 355 nm were investigated. The results show that the Sc_2O_3 film has wide optical band-gap and cubic phase structure. The laser-induced damage resistance of $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ coatings is limited by the impurity of the source materials.

Key words thin film; laser induced damage; Sc_2O_3 ; high-reflection coating

1 引 言

紫外激光器广泛用于半导体工艺、光刻、光化学、分析化学等领域, 因此, 国际上在制备高性能高强度的紫外介质反射薄膜方面开展了大量的研究^[1~13]。目前满足紫外波段光学特性和抗激光损伤能力的可选择材料很少, 一般选择氟化物和氧化物。通常情况下氟化物如 MgF_2 和 LaF_3 需要较高的沉积温度, 这给工艺带来较大的困难, 而且氟化物一般有较大的应力^[7~10]。在氧化物中, ZrO_2 和 HfO_2 等高折射率材料具有从紫外 (UV) 到红外

(IR) 较宽的透明区域, 有良好的热稳定性、机械强度、较高的折射率和抗激光损伤阈值 (1064 nm), 研究和报道较多^[14~20]。

Sc_2O_3 是具有优良特性的紫外材料^[7], 但是相关的研究较少。本文用电子束蒸发法制备了 Sc_2O_3 单层薄膜和多层反射膜, 采用 355 nm 紫外激光研究了多层薄膜的损伤特性和预处理效应, 并用原子力显微镜、X 射线衍射仪 (XRD) 等方法对薄膜的表面和结构进行了分析, 对 Sc_2O_3 的损伤原因进行了分析。

收稿日期: 2008-10-08; 收到修改稿日期: 2008-10-28

作者简介: 马 平 (1974—), 男, 博士研究生, 主要从事激光薄膜方面的研究。E-mail: map@263.net

导师简介: 邵建达 (1964—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: jdshao@mail.shcnc.ac.cn

2 实 验

Sc₂O₃ 单层薄膜和 Sc₂O₃/SiO₂ 反射膜是在 Leybold APS1504 真空镀膜机上采用电子束蒸发法沉积而成,源材料为 Sc₂O₃ 颗粒。基底材料采用 φ40 mm 的 K9 基片和石英基片,基片表面粗糙度小于 1 nm。镀膜时的本底真空度为 10⁻⁴ Pa, Sc₂O₃ 和 SiO₂ 的沉积速率为 0.2~1.0 nm/s,真空室温度为 200 ℃。Sc₂O₃/SiO₂ 反射膜采用标准膜系 sub/(HL)¹⁷L。用于损伤对比的 HfO₂/SiO₂ 反射膜制备方法与 Sc₂O₃/SiO₂ 反射膜相同。样品的光谱曲线采用 P-E 公司的 λ950 测量。样品表面采用 Normaski 显微镜和原子力显微镜观测。

损伤阈值是在激光损伤阈值测量系统上进行。调 Q Nd:YAG 激光器的主激光波长为 1064 nm,脉宽 5 ns,经过两次倍频后输出 355 nm 激光用于损伤测试。薄膜的损伤测量根据 ISO11254 国际标准采用 1:1 测试和 R:1 测试。光学元件的激光损伤由 Normaski 显微镜观察,放大倍率为 100 倍。在此倍率下,若测试样品表面产生任何可以观察到的永久性改变,即认为发生了激光损伤。激光损伤阈值采用零几率法定义,即把不同激光能量密度的损伤概率数据作图,采用线性外插法,找出零损伤概率能量密度,即是元件的损伤阈值。

3 实验结果

3.1 Sc₂O₃ 光学带隙

图 1 是 Sc₂O₃ 单层薄膜的透过率光谱。从图中可见,Sc₂O₃ 具有良好的紫外透光性,截止波长小于 200 nm。

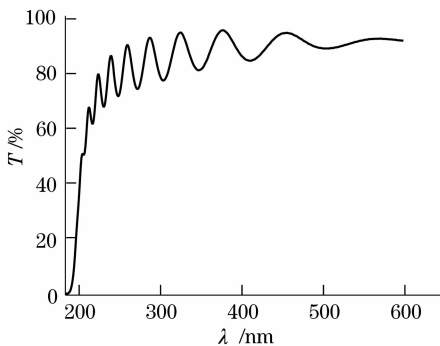


图 1 Sc₂O₃ 单层薄膜的透射比光谱曲线

Fig. 1 Transmittance spectrum of Sc₂O₃ film

薄膜的光学带隙和本征损伤阈值有关,对其光学带隙进行了计算。

薄膜的消光系数^[11]

$$k = \frac{\lambda}{2\pi d} \times \frac{n_f(n_s + 1)}{n_f^2 + n_s} \times (T - 1). \quad (1)$$

薄膜的吸收系数

$$\alpha = 4\pi\kappa/\lambda, \quad (2)$$

其中 n_f 、 n_s 为膜层和基底的折射率; d 为薄膜的厚度,可以直接测得; T 为单面透过率。

由于大多数材料物质导带底和价带顶的态密度函数按抛物线分布,使得公式

$$\alpha(\omega) \hbar\omega = B(\hbar\omega - E_{opt})^2 \quad (3)$$

成立,其中 E_{opt} 为光学带隙, $\hbar\omega$ 为光子能量, B 为与材料本身的特征有关的常数。

将(1)、(2)、(3)式计算得到的 $[\alpha(\omega) \hbar\omega]^{1/2}$ 和 $\hbar\omega$ 作图,曲线线性部分的延长线在 $\hbar\omega$ 轴上的截距即为光学带隙的大小。计算得到 Sc₂O₃ 薄膜的光学带隙为 6.61 eV。

对比 HfO₂, ZrO₂, Y₂O₃ 等氧化物,Sc₂O₃ 薄膜的光学带隙具有明显优势^[11]。

3.2 Sc₂O₃ 薄膜结构

图 2 是 Sc₂O₃ 薄膜的 XRD 衍射图谱,分析表明,Sc₂O₃ 介质膜为立方相结构。激光薄膜常用的 HfO₂ 介质膜为单斜相结构。在激光辐照过程中,薄膜由于吸收热量,随着温度升高,产生低温相到高温相的转变。由于相变导致体积膨胀,如 HfO₂ 由于单斜相向立方相变化体积变化约 4%,容易导致应力诱导损伤。因此高温立方相结构在抗激光热力损伤方面是更有利的薄膜结构。

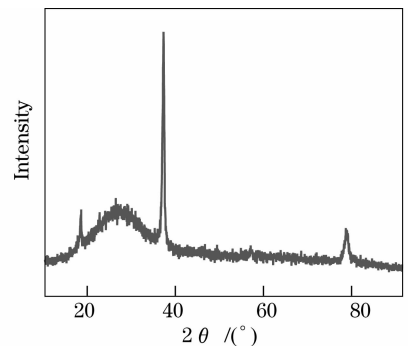


图 2 Sc₂O₃ 薄膜的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of Sc₂O₃ film

3.3 Sc₂O₃ 薄膜表面

采用 XE-150 显微镜对样品表面进行了观测。样品观测范围为 5 μm × 5 μm。从图 3 中可以明显看到,Sc₂O₃ 呈柱状生长,多晶结构明显,薄膜表面较为平整。

3.4 光谱曲线

图 4 为 Sc₂O₃/SiO₂ 反射膜的光谱曲线,中心波

长 351 nm, 由于 Sc_2O_3 的折射率较低, 所以反射带窄, 约 30 nm, 中心波长透射比小于 0.1%。

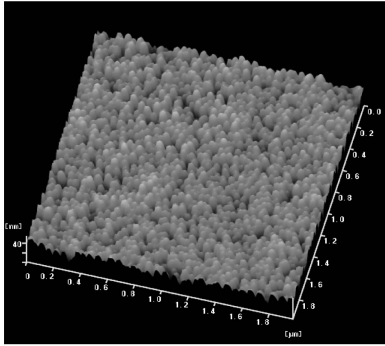


图 3 原子力显微镜观测 Sc_2O_3 薄膜表面形貌
Fig. 3 AFM image of the Sc_2O_3 film

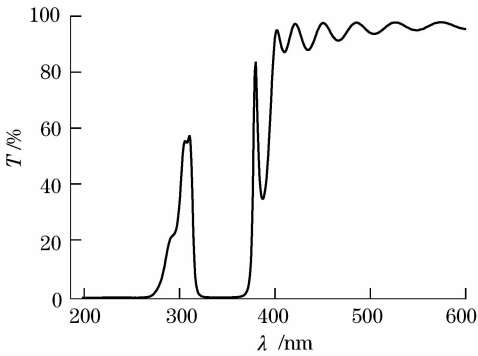


图 4 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 反射膜的透射光谱

Fig. 4 Transmittance spectrum of the $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ coating

3.5 损伤阈值

从损伤测量的结果来看, $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 损伤阈值比 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 的损伤阈值低。R : 1 的方式测量结果表明, $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 在采用 355 nm 激光进行预处理对于提高薄膜的损伤阈值没有明显效果, 如图 5 所示。

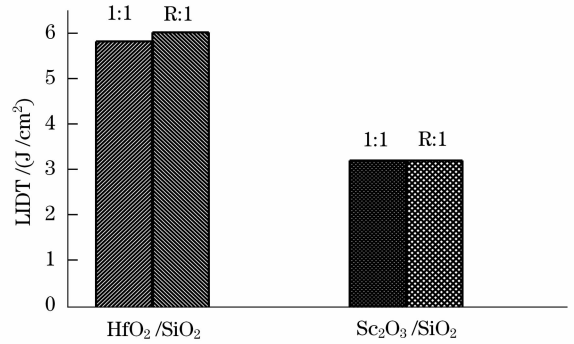


图 5 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 和 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 的 355 nm 损伤阈值
Fig. 5 Laser-induced damage threshold (LIDT) of $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ coating and $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ coating

3.6 损伤形貌

采用 Normaski 显微镜在放大 100 倍的情况下对薄膜的损伤形貌进行了观测。 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 在 355 nm 激光辐照下的 1 : 1 损伤形貌和 R : 1 损伤形貌见图 6。

$\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的损伤形貌均为融斑状, 随着能量密度的增加, 融斑呈扩大趋势, R : 1 测量方式下薄膜

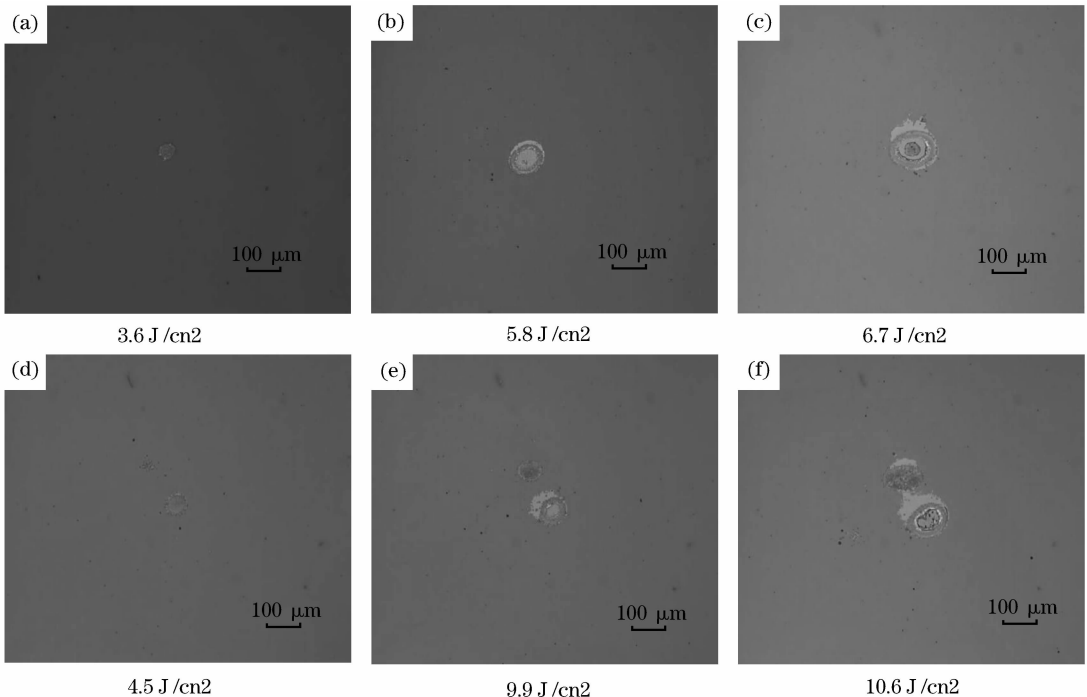


图 6 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层膜 R-on-1 表面损伤形貌 1 : 1 (a, b, c), R : 1 (d, e, f)

Fig. 6 Damage morphologies of $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ coatings at 1 : 1 test mode (a, b, c) R : 1 test mode (d, e, f)

的损伤也是熔融状损伤,其特点和薄膜在 1064 nm 的激光损伤形貌不同。HfO₂/SiO₂ 介质膜在 1064 nm 激光辐照后既有缺陷导致的破裂、层裂损伤,也有以及熔融烧蚀状损伤,其原因是节瘤缺陷导致的破坏和热力学损伤。而 Sc₂O₃/SiO₂ 在 355 nm 的损伤没有发现破裂损伤,其损伤形貌均为融斑状,损伤机制可能是膜层中的吸收杂质在紫外强吸收导致局部温度升高,产生熔融状损伤。

4 分析与讨论

Sc₂O₃ 薄膜的带隙宽,但是损伤阈值低的原因并不清晰。对 Sc₂O₃ 镀膜材料采用辉光放电质谱纯度进行了分析。检测结果显示含量较高的元素分布见表 1。

表 1 Sc₂O₃ 材料的杂质含量

Table 1 Element percentage of major impurity

Element	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe	Zr
Mass fraction /10 ⁻⁶	72	341	130	46	21	21	16

从结果中可见,材料的杂质含量较高。其中 Si 的质量分数达到 341×10^{-6} ,过高的 Si 含量可能会导致各种缺陷态的产生。比如 Si 和 O 结合的化学计量平衡失配的 Si 和氧缺陷中心等等。此外,较高含量的 S 和 Cl 等杂质也会对薄膜的抗损伤能力带来影响,负离子杂质对薄膜抗激光损伤的影响文献已有报道^[20]。另外,Fe 的质量分数为 21×10^{-6} ,而 Fe 杂质在 355 nm 的吸收很强,也易导致损伤。因此,虽然 Sc₂O₃ 的带隙较宽,发生多光子电离的几率低。但是由于杂质的存在,却使薄膜的损伤阈值大大降低。由于薄膜采用电子束蒸发,沉积后材料中的杂质均匀分布在膜层中,因此,1:1 和 R:1 测试的损伤形貌没有明显的差别。从预处理的实验结果分析,由于预处理主要作用是可以去除节瘤缺陷等吸收点,使薄膜损伤阈值提高。但是对于材料纯度导致的均匀分布杂质,激光预处理在提高薄膜损伤阈值方面的作用不大,因此几乎未观测到预处理效应。这表明,镀膜源材料的杂质含量过高是影响 Sc₂O₃ 多层膜紫外损伤性能的主要因素之一。

5 结 论

本文对 Sc₂O₃ 单层膜和 Sc₂O₃/SiO₂ 多层反射薄膜的光学性质和损伤特性进行了研究。Sc₂O₃ 具有较宽的带隙,薄膜结构为立方相,多层反射薄膜表面平整。表明 Sc₂O₃ 在制备抗激光损伤薄膜方面具有潜力。损伤测量的结果表明,Sc₂O₃/SiO₂ 在

355 nm 的损伤阈值没有达到较好的结果,同时 355 nm 预处理效果不明显。结合材料纯度分析结果,认为其原因可能是镀膜材料的杂质含量过高导致;要提高 Sc₂O₃/SiO₂ 在 355 nm 的抗激光损伤能力,必须进一步提高 Sc₂O₃ 材料的纯度。

参 考 文 献

- 1 Heber J, Mühligh C, Triebel W *et al.*. Luminescence of UV thin films[C]. *SPIE*, 2003, **4932**: 269~274
- 2 Schröder S, Uhlig H, Duparré A *et al.*. Nanostructure and optical properties of fluoride films for high-quality DUV/VUV optical components[C]. *SPIE*, 2005, **5963**: 59630R: 1~10
- 3 P. Jonnard, G. Dufour, J. L. Rullier *et al.*. Surface density enhancement of gold in silica film under laser irradiation at 355 nm[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**: 591~593
- 4 peifu Gu and Jinfa Tang. Excimer laser reflectors[C]. *SPIE*, 1989, **1166**: 533~541
- 5 Dijon J, Garrec P, Kaiser N *et al.*. Influence of substrate cleaning on LIDT of 355nm HR coating [C]. *SPIE*, **2966**: 178~196
- 6 Chaoyang Wei, Hongbo He, Jianda Shao *et al.*. Effects of CO₂ laser conditioning of the antireflection Y₂O₃/SiO₂ coatings at 351 nm[J]. *Applied Surface Science*, 2005, **252**: 336~343
- 7 F. Rainer, W. Lowdermilk, D. Milam *et al.*. Materials for optical coatings in the ultraviolet [J]. *Appl. Opt.*, 1985, **24** (4): 496~500
- 8 Uhlig H, Thielsch R, Heber J *et al.*. Lanthanide tri-fluorides: a survey of the optical, mechanical and structural properties of thin films with emphasis of their use in the DUV - VUV-spectral range[C]. *SPIE*, 2005, **5963**: 59630N-1~59630N-12
- 9 Josep Ferre-Borrull, Angela Duparre, Etienne Quesnel. Roughness and light scattering of ion-beam-sputtered fluoride coatings for 193 nm[J]. *Appl. Opt.*, 2000, **39**(31): 5854~5864
- 10 Muamer Zukic, Douglas G. Torr, James F. Spann *et al.*. Vacuum ultraviolet thin films. 1: Optical constants of BaF₂, CaF₂, LaF₃, MgF₂, Al₂O₃, HfO₂, and SiO₂ [J]. *Appl. Opt.*, 1990, **29** (28): 4284~4292
- 11 Yuan Jingmei, Tang Zhaosheng, Qi Hongji *et al.*. Analysis of optical property for several ultraviolet thin film 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
- 12 Tan Tianya, Huang Jianbin, Zhan Meiqiong *et al.*. Design of 1064 nm, 532 nm, 355 nm Frequency-Tripled Antireflection Coating for LBO [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27** (7): 1327~1332
谭天亚, 黄建兵, 占美琼 等. 三硼酸锂晶体上 1064 nm, 532 nm, 355 nm 三倍频增透膜的设计[J]. *光学学报*, 2007, **27**(7): 1327~1332
- 13 Yu Hua, Cui Yun, Shen Yanming *et al.*. Deposition rate's effects on properties of LaF₃ Films prepared by thermal boat evaporation[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(11): 1557~1561
余 华, 崔 云, 申雁鸣 等. 沉积速率对热舟蒸发 LaF₃ 薄膜性能的影响[J]. *中国激光*, 2007, **34**(11): 1557~1561
- 14 F. Rainer, F. P. De Marco, M. C. Staggs *et al.*. A historical perspective on fifteen years of laser damage thresholds at LLNL [C]. *SPIE*, 1994, **2114**: 9~23
- 15 Yanming Shen, Zhaoxia Han, Jianda Shao *et al.*. Annealing effects on residual stress of HfO₂/SiO₂ multilayers[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(3): 224~227
- 16 Dvid Reicher, Paul Black, Kenneth Jungling, Defect formation in hafnium dioxide thin films[J]. *Appl. Opt.*, 2000, **39**(10): 1589

~1599

- 17 Qi Hongji, Chen Chuanfu, Yuan Jingmei *et al.*. Morphology analysis and growth mechanism of zirconium dioxide thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(8):974~979
齐红基,程传福,袁景梅等. 沉积工艺对二氧化锆薄膜生长特性影响的研究[J]. 光学学报, 2003, **23**(8):974~979
- 18 Congjuan Wang, Zhaoxia Han, Yunxia Jin *et al.*. Enhanced laser induced damage threshold of dielectric antireflection coatings by the introduction of one interfacial tayer[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(10):773~775
- 19 Jianping Hu, Ping Ma, Qiao Xu *et al.*. Effect of $\lambda/2\text{SiO}_2$ overcoat on the laser damage of $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ high-refelector coatings[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **2**(6):340~342
- 20 Wu Shigang, Shao Jianda, Fan Zhengxiu *et al.*. Negative-ion element impurities breakdown model[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(4):1987~1990
吴师岗,邵建达,范正修等. 负离子元素杂质破坏模型[J]. 物理学报, 2006, **55**(4):1987~1990