

文章编号: 1001-4322(2005)01-0009-04

氧分压对 ZrO_2 薄膜激光损伤阈值的影响*

张东平^{1,2}, 赵元安^{1,2}, 范树海^{1,2}, 高卫东^{1,2}, 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薄膜中心, 上海 201800; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 在不同的氧分压下用电子束热蒸发的方法制备了 ZrO_2 薄膜。分别通过 X 射线衍射、光学光谱、热透镜技术、抗激光辐照等测试, 对所制备样品的微结构、折射率、吸收率及激光损伤阈值进行了测量。实验结果表明, 薄膜中晶粒主要是四方相为主的多晶结构, 并且随着氧分压的增加, 结晶度、折射率以及弱吸收均逐渐降低。薄膜的激光损伤阈值开始随着氧分压增加从 18.5 J/cm^2 逐渐增加, 氧分压为 $9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时达到最大值, 为 26.7 J/cm^2 , 氧分压再增加时则又降低到 17.5 J/cm^2 。由此可见, 氧分压引起的薄膜微结构变化是 ZrO_2 薄膜激光损伤阈值变化的主要原因。

关键词: ZrO_2 薄膜; 氧分压; 激光损伤阈值; 电子束热蒸发

中图分类号: O484.5 **文献标识码:** A

在激光技术的发展中, 薄膜在其中扮演着重要的角色。薄膜是激光系统中最易损伤的薄弱环节, 随着高功率激光的发展, 薄膜的激光损伤问题变得越来越突出, 成为影响各种激光系统稳定性和使用寿命的重要因素^[1,2]之一。薄膜的损伤不但会使光束质量降低, 阻碍系统的最优化性能发挥, 严重时还会发生连锁反应, 导致其他光学元件的损伤, 从而使整个系统崩溃。 ZrO_2 是最常用的强激光薄膜材料之一, 它通常作为高折射率材料与其他低折射率材料一起设计成符合各种不同要求的激光多层膜^[3,4]。作为高价金属氧化物的 ZrO_2 , 在采用电子束热蒸发沉积过程中, 由于温度很高, 一般都会出现失氧现象, 这时如果蒸发气氛中氧的含量不足, 就会使 ZrO_2 的化学计量比发生改变, 薄膜的吸收随之增加; 另一方面, 由于氧分压的不同, 薄膜的光学性质和微结构也随之发生变化, 所以 ZrO_2 沉积中的氧分压是影响薄膜结构和性能的重要沉积参数。在国外, 相关文献中已经报道了反应磁控溅射法生长氧化物薄膜时氧氩比对薄膜的微结构、光学性质等影响均比较大。从大量文献实验的结果来看, 薄膜的损伤主要是由于吸收引起的应力增加和温度升高所致, 而在相同激光辐照下, 应力增加和温度升高又与薄膜的微结构有着密切的关系, 所以 ZrO_2 薄膜的激光损伤阈值与氧分压有着密切的关系^[5]。

本文将通过对不同氧分压下生长的 ZrO_2 薄膜的微结构、光学性质、弱吸收及激光损伤阈值等性质较为系统的研究, 分析氧分压对于 ZrO_2 薄膜激光损伤阈值的影响。

1 样品制备

采用 $\phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的 K9 玻璃作为衬底, 在 ZZSX-800F 真空镀膜机上采用电子束热蒸发的方法制备了 ZrO_2 薄膜。设定烘烤温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 烘烤时间为 2 h。本底真空为 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 用光控极值法对膜厚进行控制, 设计膜厚为 400 nm。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。实验中氧分压是采用 HY9940C 型复合压强控制仪进行测量和控制的。样品 A 为在本底真空为 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 情形下沉积的, 样品 B、C、D 为不同充氧的情况下沉积的, 其氧分压分别为 7×10^{-3} 、 9×10^{-3} 、 $11 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。所有样品的沉积速率是用总厚度除以沉积时间得到的, 其大小平均约为 0.3 nm/s 。

2 实验过程

用 RIGAKU/MAX-3C 型 X 射线衍射仪对样品进行了微结构分析, 采用 Cu 的 K_α 线 (波长为 154.06 nm) 激发。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 , 测量范围为 $350 \sim 1500 \text{ nm}$ 。根据透射谱算出薄膜的折射率。

采用表面热透镜技术对薄膜的弱吸收进行测量^[6]。泵浦光为功率 50 W , 波长 1064 nm 的连续激光束, 由

* 收稿日期 2004-02-24; 修订日期 2004-08-16

基金项目 国家 863 计划项目资助课题

作者简介 张东平 (1972—), 男, 安徽合肥人, 博士研究生, 主要从事强激光薄膜的研制, E-mail: zdp@siom.ac.cn。

透镜聚焦至样品表面,光斑直径约为 $\phi 60\mu\text{m}$ 。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 $\phi 400\mu\text{m}$ 。实验中在每个样品表面的不同部位测量 25 个点,然后取平均作为该样品的弱吸收大小。

采用波长为 1 064 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。采用刀口扫描法测得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,共计测量 10×10 点。采用 1 - ON - 1 的方式进行测试,即在样品上每点激光只作用一次。实验中用 CCD 显微摄像头对损伤情况进行实时监测,并在实验后用 Leica-DMRXE 多功能光学显微镜做进一步观察确认。对每次作用在样品上的激光能量通过计算机进行实时采集,然后根据在每个能量段的损伤几率,通过作图线性拟合的方法得出零几率损伤时薄膜的激光损伤阈值。

3 结果与讨论

通常 ZrO_2 有三相:单斜相、四方相和立方相^[7]。 ZrO_2 薄膜的微结构与薄膜的沉积条件密切相关。图 1 所示为在不同氧分压下得到的样品的 X 射线衍射谱。可以看到,氧分压为 $3 \times 10^{-3} \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa 下生长的薄膜样品均在 2θ 为 34° 附近处有一较强的衍射峰,在 50° 和 60° 附近分别也有比较微弱的衍射峰。与标准衍射卡比较可以知道,这些衍射峰分别对应着 ZrO_2 的四方相 T(002)和立方相 C(220),C(311)。随着氧分压的增大,四方相 T(002)衍射峰强度逐渐减弱,半高宽也逐渐增加,说明晶粒线条逐渐变小;对于立方相 C(220)和 C(311)的衍射峰,在样品 A 中较为明显,而其他几个样品中都非常微弱,这说明低的氧分压下生长的 ZrO_2 薄膜其结晶比较明显,并且是多相共存的,主要以四方相为主,随着氧分压的增加,立方相逐渐消失,四方相也逐渐减少。当氧分压达到 11×10^{-3} Pa 时,已经没有明显的特征峰,样品基本上完全变成了非晶。

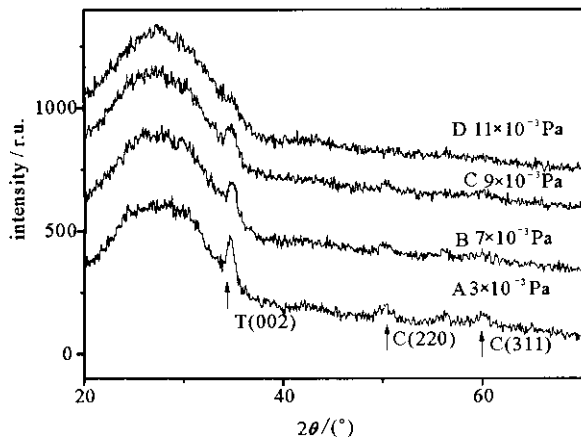


fig. 1 X-ray diffraction spectra of the samples

图 1 样品的 X 射线衍射谱

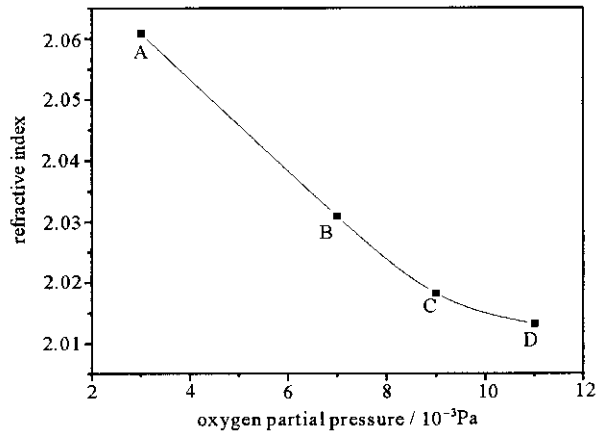


fig. 2 relations of the refractive indexes and oxygen partial pressure

图 2 薄膜折射率随氧分压的变化关系

沉积过程中的氧分压对薄膜的光学性质影响也是很大的。如图 2 所示为根据薄膜的透射率算得的在 550 nm 处薄膜的折射率与氧分压的关系。我们看到薄膜的折射率随着氧分压的增加而逐渐降低的。在高的氧分压下,由于分子的平均自由程较小,分子间碰撞频繁,膜料分子能量损失严重,其到达衬底表面时的迁移率较低,薄膜的生长呈现出三维岛状生长机制,这样易于形成空隙率高的柱状结构;同理,在低的氧分压下,膜料分子在衬底表面的迁移率较大,薄膜的生长呈现出准二维生长机制,一般是生长完一层后再生长下一层,所以这样可达到较高的堆积密度^[8]。堆积密度的差异引起折射率的差异。另外我们从图中看到,折射率随氧分压的变化刚开始时几乎是线性的,而在 $9 \times 10^{-3} \sim 11 \times 10^{-3}$ Pa 时变化明显减缓,这说明此时氧分压对薄膜的折射率影响变得越来越小。

薄膜在激光辐照下会由于吸收光能而使温度升高,当薄膜温度过高时薄膜就会产生损伤,所以薄膜吸收率的大小是影响薄膜激光损伤阈值的重要因素。图 3 是根据表面热透镜原理测得的样品薄膜的弱吸收与氧分压的关系,其大小均在 10^{-4} 左右,并且随着氧分压的增加而降低,说明 ZrO_2 薄膜的氧化越来越充分,吸收较大的亚化学计量比成分逐渐减少。图 4 给出四个样品的损伤阈值与氧分压的关系。从图中可知,随着氧分压的增加,开始时损伤阈值逐渐升高,从未充氧 (3×10^{-3} Pa) 的 18.5 J/cm^2 升高到 9×10^{-3} Pa 时的最大值 26.7 J/cm^2 ,当氧分压再增加到 11×10^{-3} Pa 时,发现损伤阈值则迅速降至 17.5 J/cm^2 。由此可见薄膜的激光损伤阈

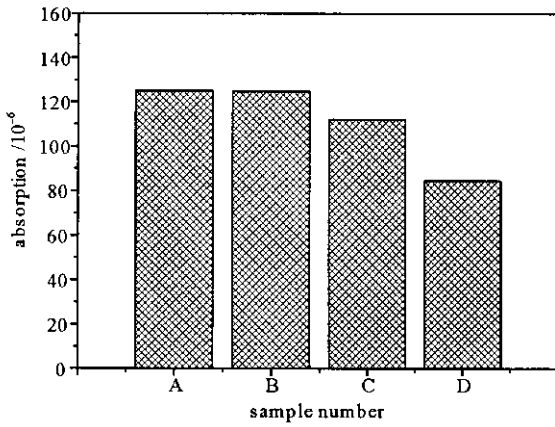


Fig. 3 Wear absorption comparison of the samples at different oxygen partial pressure

图 3 在不同的氧分压环境下沉积的薄膜样品的弱吸收大小比较

值随着氧分压的变化不是单调变化的,其中存在一个最佳值。

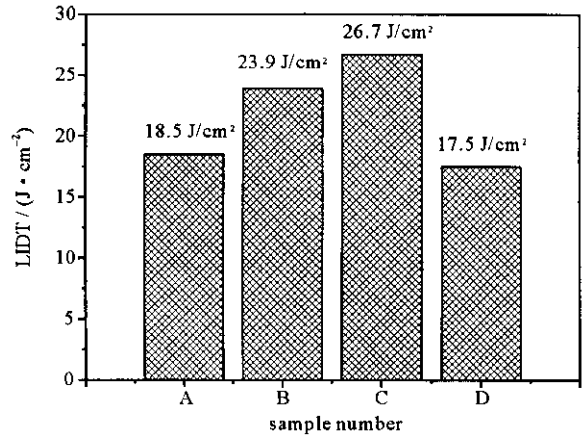


Fig. 4 LIDT comparison of the samples at different oxygen partial pressure.

图 4 在不同氧分压环境中沉积的薄膜的激光损伤阈值比较

薄膜的激光损伤一般是由两方面效应共同作用的结果^[9],一方面,由于在激光辐照下,薄膜吸收光能从而使温度升高,热膨胀引起的应力迅速增加,当应力大于薄膜本身的断裂强度时便产生损伤;另一方面,当热量来不及散失而使温度升高超过材料的熔点时,薄膜会产生熔融性损伤。薄膜吸收产生的应力增加可以表示为^[10]

$$\Delta p = \alpha \frac{E}{3(1-2\nu)} \Delta T \quad (1)$$

式中 α 为热膨胀系数, ν 为泊松比, E 为杨氏模量, ΔT 为激光辐照时由于吸收引起的温度升高,它与激光的性质和薄膜的结构有着密切的关系。

由前面的实验结果我们知道,随着氧分压的升高,薄膜堆积密度越来越低,热膨胀系数 α 逐渐减小;另一方面,由于氧分压改变引起薄膜微结构发生变化,晶粒大小随着氧分压的增加逐渐减小,热量传到自由表面所需的时间减小,所以薄膜吸收引起的温升 ΔT 也逐渐减少^[11]。综合以上两方面原因,由上式可以推断出,在同样激光辐照下,在高的氧分压下沉积的薄膜其应力增加 Δp 和温度升高 ΔT 均比低的氧分压下沉积的薄膜小。另外,折射率的增加,可以导致带隙的减小和电子迁移的增强,同样可以降低薄膜的激光损伤阈值^[12]。另一方面,在高的氧分压下沉积的薄膜由于氧化非常充分,吸收较大的亚化学计量比成分减少,这也是其激光损伤阈值较高的原因。

但是当氧分压过高时,薄膜呈现出非常疏松的非晶结构,薄膜的空隙率非常大,在空气中吸水严重,水分的进入可以将使薄膜晶粒的表面能降低近一个量级,同时,由于晶粒间是以短程力相互作用的,水分的进入使这种作用减弱,甚至受到阻隔,所以薄膜本身的机械稳定性大大降低^[13],此时薄膜的激光损伤阈值会大幅下降。

5 结 论

在电子束热蒸发沉积 ZrO_2 薄膜中,氧分压是影响薄膜各项性能的重要沉积参数。随着氧分压的增加,薄膜结构逐渐由多晶转变为非晶,薄膜折射率逐渐降低,堆积密度逐渐减小。同时由于氧化越来越充分,亚化学计量比成分逐渐减少,薄膜吸收系数降低。激光损伤测量显示,随着氧分压的升高,开始时其阈值逐渐升高,当氧分压大于某个值时激光损伤阈值则迅速下降,所以应该存在一个使 ZrO_2 薄膜激光损伤阈值最高的最佳氧分压值。在本实验中,样品的吸收系数虽然随氧分压升高而降低,对薄膜的激光损伤阈值有一定的影响,但是由于其值均在 10^{-4} 左右,差别不大,由此我们可以推断,氧分压引起的 ZrO_2 薄膜微结构的变化可能是影响其激光损伤阈值的主导因素。

参考文献:

- [1] Wang Y J, Li Q G, Fan Z X. Anti-reflection films coated on sapphire for high power laser system[J]. *High Power Laser and Particle Beams* 2004, **16** (1) 55—58.
- [2] 胡建平, 马平, 许乔, 等. 用 1 064 nm 激光增强 HfO_2/SiO_2 薄膜的抗激光损伤能力的实验研究[J]. *强激光与粒子束* 2003, **15**(11): 1053—1056. (Hu J P, Ma P, Xu Q, et al. Damage threshold improvement of HfO_2/SiO_2 coating by 1 064 nm laser conditioning. *High Power Laser and Par-*

icle Beams ,2003 ,**15**(11) :1053—1056.

- [3] Shao S Y , Fan Z X , Shao J D , et al. Evolutions of residual stress and microstructure in ZrO₂ thin films deposited at different temperatures and rates [J]. *Thin Solid Films* , 2003 , **445**(2) 59—62.
- [4] Koski K , Holsa J , Juliet P. Properties of zirconium oxide thin films deposited by pulsed reactive magnetron sputtering [J]. *Surface and Coating Technology* , 1999 , **120-121**(2-3) 303—312.
- [5] Hacker E , Lauth H , Weibrod P. Review of structural influence on the laser damage thresholds of oxide coatings [A]. Proc of SPIE [C]. 1996 **2714** : 316—330.
- [6] Zhao Y A , Wang Y J , Gong H , et al. Annealing effects on structure and laser induced damage threshold of Ta₂O₅/SiO₂ dielectric mirrors [J]. *Applied Surface Science* , 2003 **210**(3-4) 353—358.
- [7] Exarhos G J , Hess N J , Wood S M. Surface morphology , phase characterization and stability of solution-deposited zirconia films [A]. Proc of SPIE [C]. 1992 , **1848** : 299—311.
- [8] Gao P T , Meng L J , Santos M P. Influence of sputtering pressure on the structure and properties of ZrO₂ films prepared by RF reactive sputtering [J]. *Applied Surface Science* 2001 **173**(1-2) 84—90.
- [9] Walker T W , Guenther A H , Nielsen P E. Pulsed laser induced damage to thin film optical coatings : Part II Theory [J]. *IEEE J of Quant Electro* , 1981 **17**(10) : 2053—2065.
- [10] Shaw L J , Burns S J , Jacobs S D. Model for laser damage dependence on thin film morphology [J]. *Appl Opt* , 1993 **32**(21) 3925—3929.
- [11] Scaglione S , Sarto F , Alvisi M , et al. Correlation between the structural and optical properties of ion assisted hafnia thin films [A]. Proc of SPIE [C]. 2000 , **3092** : 194—203.
- [12] Macleod H A. Thin films for optical systems [M]. New York : Marcel Dekker , 1995. 1—39.
- [13] Pulker H K. Stress , adherence , hardness and density of optical films [A]. Proc Soc Photo-Opt instrumentation Eng [C]. 1982 **325** 84—92.

Influences of oxygen partial pressure on the laser induced damage threshold of ZrO₂ film

ZHANG Dong-ping^{1,2} , ZHAO Yuan-an^{1,2} , FAN Shu-hai^{1,2} ,
GAO Wei-dong^{1,2} , SHAO Jian-da¹ , FAN Zheng-xiu¹

(1. R&D Center for Optical Thin Film Coatings , Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics ,
Chinese Academy of Sciences , P. O. Box 800-211 , Shanghai 201800 , China ;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

Abstract : ZrO₂ films were prepared by electron beam evaporation method at different oxygen partial pressures. Through the measurement of XRD , surface thermal lensing technique , optical spectra and laser irradiate resistance testing , the microstructure , refractive index , absorption and laser induced damage threshold were measured. The experiment results indicate that the films are multi-crystal , and the tetragonal is dominant. With the oxygen partial pressure increasing , the crystalline , refractive index and weak absorption are all decreasing. The laser induced damage threshold (LIDT) increase with the oxygen partial pressure increase at first , and the LIDT reaches the maximum value 26.7 J/cm² nearby oxygen partial pressure of 9×10^{-3} Pa , but the LIDT decreases when oxygen partial pressure continues increasing. So the oxygen partial pressure induced microstructure changing is the main factor that leads to the LIDT variation.

Key words : ZrO₂ films ; Oxygen partial pressure ; Laser induced damage threshold (LIDT) ; Electron beam evaporation