

激光薄膜的设计与制备

徐均琪, 郭芳, 苏俊宏, 邹逢

(西安工业大学陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室, 陕西 西安 710032)

摘要: **目的** 研究激光薄膜的膜系结构及提高激光损伤阈值的制备工艺。**方法** 基于场强优化分布, 设计了 Si 基底上 3-5 μm 增透、1064nm 截止的激光薄膜, 并对镀后的薄膜进行了激光辐照处理和真空退火处理。**结果** 研究表明, 薄膜内部不同的场强分布, 会对其激光损伤特性产生不同的影响。在满足光学性能的情况下, 采用适当的膜系结构, 使膜层-膜层界面处的电场强度降低, 或者使最大电场强度存在于激光损伤阈值较高的材料中, 可有效提高整个膜系的激光损伤阈值。采用激光辐照处理和真空退火处理, 可以提高薄膜的激光损伤阈值。**结论** 经过优化设计、激光辐照和真空退火处理, 最终使薄膜的激光损伤阈值从 3J/cm² 提高到 6.2J/cm²。

关键词: 薄膜; 激光损伤阈值; 优化; 退火

中图分类号: TN249; O484 **文献标志码:** A

Design and preparation of thin films for laser system

XU Jun-qi, GUO Fang, SU Jun-hong, ZOU Feng

(Shaanxi Province Thin Film Technology and Optical Test Open Key Laboratory,
Xi'an Technological University, Xian, 710032, China)

Abstract: Objective To study the laser film stacks and the methods for improving the film's laser-induced damage threshold. **Methods** Based on the optimization distribution of electric field intensity, film stacks with high anti-reflection in the band of 3-5 μm and cut-off in the wavelength of 1064nm on silicon substrates were designed. All these films were deposited by thermal evaporation techniques, and then the as-deposited thin films were undertaken a treatment process by laser irradiation and vacuum annealing, respectively. **Results** The results indicated that the various distribution of electric field intensity causes different laser damage properties of thin films. The laser-induced damage threshold (LIDT) can be improved by designing suitable film stacks to lowering the electric field intensity in the interface between layers, or putting the electric field peak in layers with high laser damage ability. The LIDT can also be improved by laser irradiation and vacuum annealing. **Conclusion** The final laser-induce threshold is improved from 3J/cm² to 6.2J/cm² by the process of optimization design, laser irradiation and vacuum annealing.

Key Words: film; laser-induced damage threshold (LIDT); optimization; annealing

应用于大功率、高能量激光系统中的薄膜元件是整个激光系统的重要组成部分, 它的抗激光性能优劣直接关系到系统的有效运转, 关系到窗口的激光防护能力大小, 这成为阻碍强激光系统不断发展和广泛应用的巨大障碍^[1,2]。探索激光薄膜的膜系设计与制备工艺, 对于提高光学薄膜的抗激光损伤能力具有重要意义。

正因如此, 国内外的学者近年来越来越重视光学薄膜的激光损伤性能研究^[3-5]。已经发现, 膜系中高折射率材料中的电场强度分布是引起偏振薄膜抗激光能力不同的主要原因^[6]。当研究光学窄带滤光片时发现, 采用单脉冲激光辐照薄膜时, 热应力耦合是激光损伤的主要原因, 就是说, 滤光片的激光损伤能力最终由驻波场确定^[7]。因此, 如能明确电场强度与整个膜系激光损伤阈值的关系,

则能从设计着手，使设计的膜系本身具有强的激光防护潜力。另一方面，提高薄膜的抗激光损伤性能还有很多方法，例如材料选取、制备技术、工艺参数优化，激光辐照处理及退火处理等^[8-10]。Hassanpour 等人认为，采用不同的退火参数，可以改变薄膜的结构及其光学特性，进而影响到薄膜的激光损伤阈值^[11]。然而，已有的研究基本针对可见区应用的光学薄膜展开，红外薄膜由于总厚度增加，且材料大多易于吸潮，这给提高红外薄膜的激光损伤阈值带来了很大的挑战。本文基于以上考虑，设计了一种 1064nm 波长截止，同时 3-5 μm 波段减反的激光薄膜，并研究了激光预处理和真空退火处理对薄膜激光损伤特性的影响。

1 膜系设计

薄膜在 Si 基底上制备，要求 3-5 μm 波段峰值透射率达到 98%，平均透射率 96.5%，1064nm 的激光损伤阈值达到 5J/cm² 以上（激光脉宽 10ns）。如果采用常规的膜系设计，只考虑 3-5 μm 波段的光学性能，膜系比较简单，光学性能指标也容易实现，但由于 Si 材料的本征吸收在 1 μm 附近，对于波长 1064nm 激光的吸收比较严重，薄膜的激光损伤阈值很难提高。因此，整个膜系光学特性除实现 3-5 μm 波段增透的要求外，还应该对 1064nm 波长实现高反射以阻止 1064nm 的光波透射。设计中，选择高低折射率材料分别为 ZnSe 和 BaF₂。设计的膜系为：G | (0.5HL0.5H)⁶ | A（膜系 1），其中 G 为 Si 片，H 代表 ZnSe，L 代表 BaF₂，理论设计的光谱如图 1 中曲线 a 所示，虽然该膜系在 1064nm 透射率仅为 1% 左右，但是在 3-5 μm 波段透射波纹较大，需要进行膜系优化。根据薄膜光学理论，透射波纹大的主要原因归于入射介质与膜层，以及基底与膜层的折射率不匹配。针对这一情况，本文采用计算机分别对里侧四层膜和最外侧三层膜的厚度进行了优化，最终得到的膜系结构为：G | 0.44H0.26L3H1.24LHLHLHL 0.44H1.83L0.44H | A（膜系 2），其理论光谱如图 1 中曲线 b 所示，由图中可见，此时透射区的波纹度得到明显改善，能够满足使用要求。

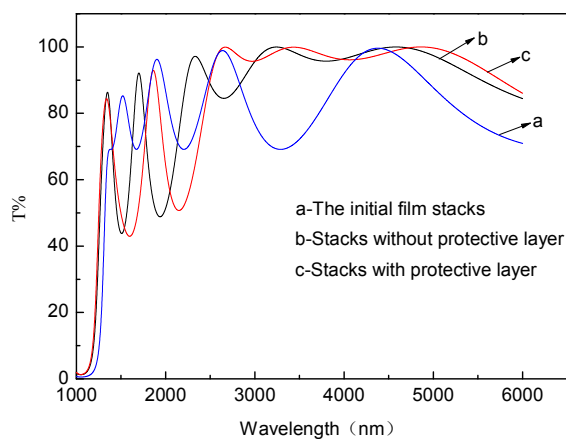


图 1 几种膜系的理论透射率曲线

Fig.1 The theory design curves of several film stacks

然而，对于激光薄膜而言，我们不仅关心整个膜系的光谱性能，更重要的是要从设计上着手，使获得的膜系在理论上具备强的抗激光损伤能力，这就要考虑强激光作用时，电场强度在整个薄膜中的分布。当激光入射到薄膜时，一部分进入薄膜内部继续传播，另一部分则经过薄膜与基底界面反射回来，正向和反向传输的这两束光会在薄膜内部形成驻波场，这就意味着薄膜内部的不同位置具有不同的电场强度。基于麦克斯韦电磁波理论的光学薄膜膜系设计软件（TFCalc）可以计算出薄

膜内部的电场强度分布。图 2 为采用 TFCalc 软件计算的经过优化的膜系 2 的 1064nm 光波电场强度分布（用相对电场强度 $|E/E_0|^2$ 表示），图中可见，总体来说，薄膜内部越靠近基底一侧，其电场强度越小，越靠近空气一侧，其电场强度越大。而且，在薄膜内部，出现多个场强极大值。薄膜内部电场强度越大，损伤越容易发生，而且空气-膜层间界面，膜层之间的界面，膜层与基底之间的界面都是整个膜系的薄弱环节，激光破坏最容易发生在这些位置。因此，设计的膜系要尽可能降低这些位置电场强度的大小^[12]。图 2 可以看到，由于膜系 2 的最外两层 BaF₂ 和 ZnSe 界面处的相对电场强度约为 0.8，这一数值较大，因此需要在不改变设计波段光学特性的情况下，降低该处电场强度的大小。

通过在膜层最外面增加低折射率半波保护层，这并不改变 1064nm 波长的光学特性（1064nm 的虚设层），对 3-5μm 光学特性的影响也不大，而且会使电场强度最大峰值点落在 BaF₂ 材料中。由于材料内部的抗激光能力远远高于界面处，因此通过膜系设计，使场强峰值点落在薄膜材料内部，而不是界面处，就可以提高薄膜的损伤阈值。采用增加半波保护层（虚设层）进行场强优化后的膜系为：G | 0.44H 0.26L 2.9H 1.4LHLHLH 0.51L 1.28H 1.45L 0.44H 2L | A（膜系 3），其光谱特性曲线如图 1 曲线 c 所示，电场强度的分布如图 3 所示。

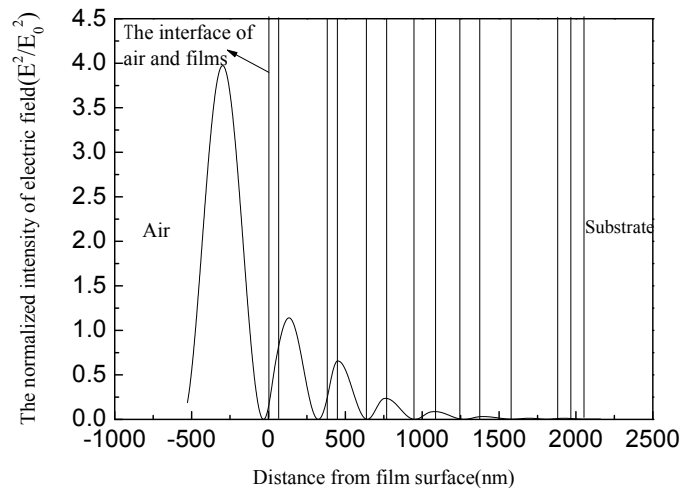


图 2 膜系 2（G/0.44H0.26L3H1.24LHLHLHL0.44H1.83L0.44H/A）内部的电场分布

Fig.2 Electric field distribution of the film stack 2 (G/0.44H0.26L3H1.24LHLHLHL0.44H1.83L0.44H/A)

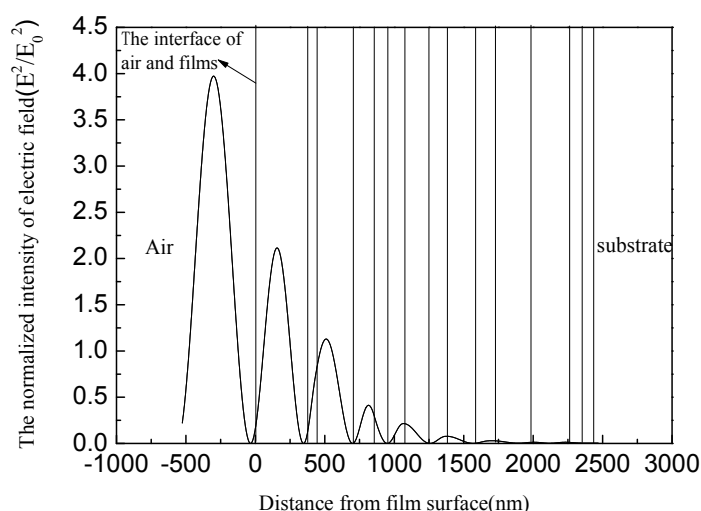


图3 膜系3 的电场强度分布（膜系结构为：G/0.44H0.26L2.9H1.4LHLHLH0.51L1.28H1.45L0.44H2L/A）

Fig.3 Electric field distribution of stack 3 (G/0.44H 0.26L2.9H1.4LHLHLH0.51L1.28H1.45L0.44H2L/A)

由图中可见，电场强度极值点有效避开了膜层间的界面，基本都落入在低折射率材料 BaF_2 中，从而可提高薄膜的激光损伤能力。

2 实验结果与分析

2.1 不同膜系的实测光谱曲线

图4 为 PE 公司 Spectrum GX 型傅里叶变换红外光谱仪测得膜系2 和膜系3 在 $2.5\text{-}5.5\mu\text{m}$ 波段的透射率曲线，曲线 a（膜系2）在 $3\text{-}5\mu\text{m}$ 波段的平均透射率为 96.2%，透射率峰值是 99.7%。曲线 b（膜系3）的平均透射率为 96.8%，透射率峰值为 98.5%，这两组膜系的光学透射率能够满足实际使用要求。在波长 1064nm，采用光度计测量的两种薄膜的透射率分别为 1.5%和 1.6%，对 1064nm 的激光起到了较好的截止作用。

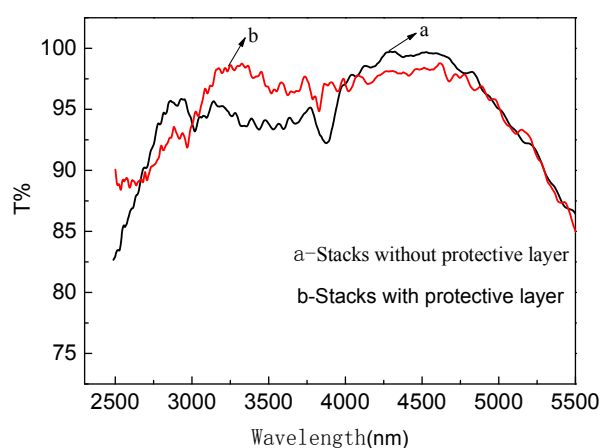


图4 膜系2 和膜系3 的实测透射光谱

Fig.4 The measurement transmission spectra of stack 2 and stack 3

2.2 两组膜系的激光损伤阈值

实验测得两组膜系的激光损伤阈值如图 5 所示。由图中可以看到，加镀半波保护层经过场强优化的膜系 3 要比未加镀保护层只进行普通设计的膜系 2 的抗激光能力高，实测膜系 2 的 LIDT（激光损伤阈值）为 $3.2\text{J}/\text{cm}^2$ ，膜系 3 的达到了 $3.8\text{J}/\text{cm}^2$ 。因此，在光谱性能满足要求的前提下，经过场强优化设计，有效避免最大场强置于膜层界面间是提高整个样品激光损伤阈值的可能途径。

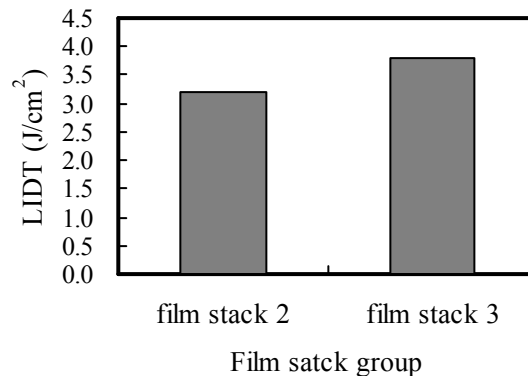


图 5 两组膜系损伤阈值的比较图

Fig.5 The LIDT comparison of two groups of stacks

2.3 后续处理对薄膜性能的影响

对镀制后的薄膜进行后续处理，也可以有效提高薄膜的激光损伤阈值^[13]。采用激光预处理，或者采用热处理和离子后处理，这些都是常用的薄膜后续处理手段^[14]。前期研究发现， BaF_2 的损伤阈值远大于 ZnSe ^[15,16]，所以对于 ZnSe 和 BaF_2 组合的膜系，以 ZnSe 的激光预处理参数为基础，对薄膜进行单脉冲辐照，处理所用的脉冲激光能量密度为 $0.8\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $2.3\text{J}/\text{cm}^2$ 和 $3.0\text{J}/\text{cm}^2$ 。经过激光辐照处理后测试得到薄膜的损伤阈值如图 6 所示。从图中可以看出，经过不同能量的激光预处理后，样品的激光损伤阈值均有所提高，但提高幅度不同。其中，采用 $2.3\text{J}/\text{cm}^2$ 激光处理对薄膜损伤阈值的提高效果最明显，使薄膜的激光损伤阈值从 $3.8\text{J}/\text{cm}^2$ 提高到 $4.7\text{J}/\text{cm}^2$ 。一旦激光能量密度超过 $3.0\text{J}/\text{cm}^2$ （ ZnSe 薄膜激光损伤阈值的 80%）以后，处理后样品的损伤阈值提高的幅度有下降的趋势。因此，采用 $2.3\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量对所镀薄膜进行激光辐照处理，可使样品的激光损伤阈值得到有效提高。

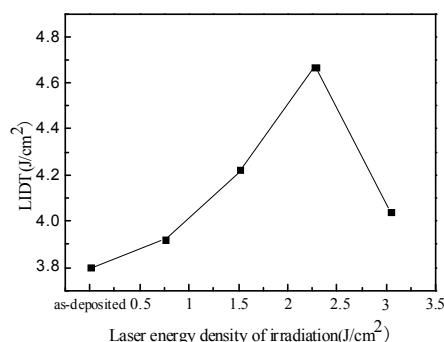


图 6 激光预处理对损伤阈值的影响

Fig.6 Influence of laser preconditioning on damage threshold of films

薄膜经过激光辐照处理后，再进行退火处理，也能进一步提高薄膜的抗激光能力。本文在低真空环境下对薄膜进行退火处理，真空度为 5Pa ，恒温时间 2h 。因为薄膜的沉积温度为 200°C ，因此退火温度具体选择 200°C 、 250°C 、 300°C 和 350°C 。图 7 是退火温度对薄膜激光损伤阈值的影响，可以看出，退火处理可以明显提高薄膜的抗激光能力，随着退火温度不断升高，经处理后薄膜的损伤

阈值也得到提高，当采用 250℃ 的真空退火后，薄膜的激光损伤阈值达到了 $6.2\text{J}/\text{cm}^2$ ，但当温度超过 300℃ 以后，样品的损伤阈值较处理前虽有提高，但提高的幅度有一定的下降趋势。这主要是因为，当温度升高时会在薄膜内部产生两种变化，一方面会增加膜料颗粒的迁移率，从而减少膜层内的缺陷，另一方面，却会使薄膜更加致密，折射率升高，这反而会使薄膜在吸收激光后的热应力增加，具有降低激光损伤阈值的趋势，因此，只有在合适的退火温度下才具有最佳的处理效果。

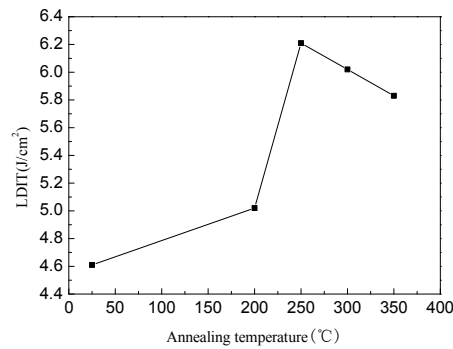
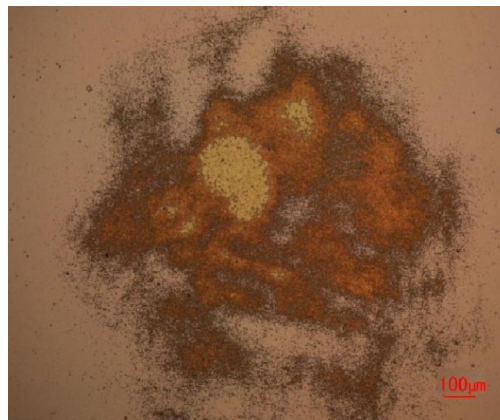


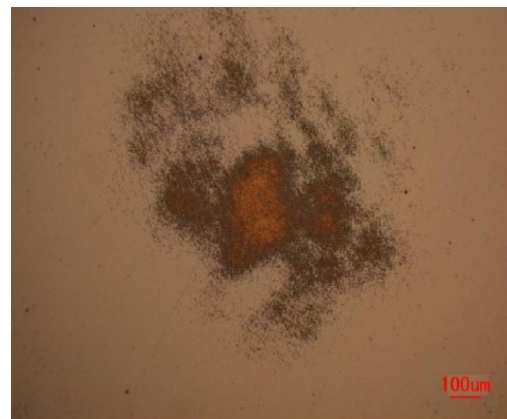
图 7 退火温度对损伤阈值的影响

Fig.7 Influence of annealing temperature on damage threshold of films

图 8 是单激光脉冲能量为 60mJ（能量密度为 $12\text{J}/\text{cm}^2$ ），将未经过任何处理和经过激光辐照/真空退火后的多层薄膜损伤后，在 100 倍显微镜下观察的薄膜的表面损伤图。显而易见，在相同能量下，未经任何处理的薄膜损伤区域比处理后的要大得多，表明这种薄膜损伤更严重，未经任何处理的薄膜的损伤已经到达下一层或更深层，而经过激光辐照/真空退火处理后的薄膜只是表层出现损伤。由此可见，选择适当的激光辐照和真空退火条件，的确可使薄膜的薄膜损伤阈值得到提高。



(a)



(b)

图 8 薄膜的损伤形貌 (a) 未经处理的薄膜被损伤后的形貌 (b) 处理后薄膜被损伤后的形貌

Fig. 8 Damage morphology of the films (a) Damage morphology the as-deposited films (b) Damage morphology the laser-conditioned films

3 结论

针对 3-5 μm 增透薄膜, 本文结合实际需求, 分别从膜系设计、激光辐照处理及真空退火处理等三个方面提高了多层膜的激光损伤阈值。

考虑了电场强度优化分布, 设计了 1064nm 波长处截止, 3-5 μm 波段减反的激光薄膜, 分别以 ZnSe 和 BaF₂ 为高低折射率材料, 制备了两种具有不同场强分布的薄膜, G | 0.44H0.26L3H1.24LHLHLHL0.44H1.83L0.44H | 和经过场强优化的最终膜系结构为 G | 0.44H0.26L2.9H1.4LHLHLH0.51L1.28H1.45L0.44H2L | A。结果表明, 未进行场强优化设计薄膜的激光损伤阈值为 3.2J/cm², 经过场强优化设计加镀半波保护层后薄膜的激光损伤阈值为 3.8J/cm²。因此, 在光谱性能满足要求的前提下, 进行场强优化, 避免将场强峰值置于膜层界面间, 可增强整个膜系的激光损伤阈值。经过 2.3J/cm² 激光辐照后薄膜损伤阈值的提高最为明显, 从 3.8J/cm² 提高到 4.7J/cm²。采用温度 250℃ 进行退火处理, 可以使薄膜的激光损伤阈值从 4.7J/cm² 提高到 6.2J/cm²。

由此可见, 要提高红外薄膜的激光防护能力, 优化场强设计、进行适宜的激光辐照处理和真空退火处理, 是使之有效的措施和方法。

参考文献:

- [1] Detlev Ristau, Marco Jupé, Kai Starke. Laser damage thresholds of optical coatings [J]. Thin Solid Films, 2009, 518(5): 1607-1613.
- [2] 占美琼. 提高光学薄膜激光损伤阈值的途径[J]. 上海第二工业大学学报, 2010, 27(4):304-308.
Zhan Meiqiong. Enhancement of the LIDT of Optical Coatings [J]. Journal of Shanghai Second Polytechnic University, 2010, 27(4):304-308.
- [3] Zhilin Xia, Qi Xu, Peitao Guo, et al. Laser-induced damage characteristic of porous alumina optical films [J]. Optics Communications, 2011, 284(16-17):4033-4037.
- [4] Xiulan Ling, Yuanan Zhao, Jianda Shao, et al. Effect of two organic contamination modes on laser-induced damage of high reflective films in vacuum [J]. Thin Solid Films, 2010, 519(1): 296-300.
- [5] Lianghong Yan, Haibing Lv, Chengcheng Wang, et al. Hydro-oleophobic silica antireflective films with high laser-damage threshold [J]. Optics & Laser Technology, 2011, 43(1):232-236.
- [6] Meiping Zhu, Kui Yi, Zhengxiu Fan, et al. Theoretical and experimental research on spectral performance and laser induced damage of Brewster's thin film polarizers [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(15):6884-6888.
- [7] Weidong Gao, Meiqiong Zhan, Shuhai Fan, et al. Laser-induced damage of Ta₂O₅/SiO₂ narrow-band interference filters under different 1064 nm Nd:YAG laser modes [J]. Applied Surface Science, 2005, 250(1-4): 195-202.
- [8] Gao Wang, Xiulan Ling, Xiaofeng Liu, Zhengxiu Fan. Effects of deposition temperature on characterization and laser-induced damage threshold of YbF₃ films [J]. Optics & Laser Technology, 2013, 49: 274-278.
- [9] Amir Hassanpour, Alireza Bananej. The effect of time-temperature gradient annealing on microstructure, optical properties and laser-induced damage threshold of TiO₂ thin films [J]. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 2013, 124(1):, 35-39.
- [10] Y.J. Guo, X.T. Zu, X.D. Yuan, X.D. Jiang. Influence of porosity on laser damage threshold of sol-gel ZrO₂ and SiO₂ monolayer films [J]. Optik - International Journal for Light and Electron

Optics, 2012, 123(6): 479-484.

[11] Amir Hassanpour, Alireza Bananej. The effect of time-temperature gradient annealing on microstructure, optical properties and laser-induced damage threshold of TiO₂ thin films [J]. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 2013, 124(1):35-39.

[12] Junqi Xu, Junhong Su, Lingxia Hang, et al. Influence of electric field on laser damage properties of DLC films by unbalanced magnetron sputtering [J]. Applied Surface Science, 2013, 265: 234-238.

[13] W. Dai, X. xiang, Y. Jiang, et al. Surface evolution and laser damage resistance of CO₂ laser irradiated area of fused silica [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2011, 49(2): 273-280.

[14] 王聪娟, 晋云霞, 邵建达, 等. 三种不同后处理方式对 ZrO₂ 薄膜性能的影响[J].中国激光, 2008, 35(10): 1601-1404.

Wang Congjuan Jin Yunxia Shao Jianda Fan Zhengxiu. Influence of Three Post-Treatment Methods on Properties of ZrO₂ Thin Films [J]. Chinese Journal of Lasers, 2008, 35(10): 1601-1404.

[15] 邹逢, 徐均琪, 苏俊宏, 等. 激光预处理对BaF₂薄膜损伤性能的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(5):4-6+24.

Zou Feng, Xu Junqi, Su junhong, et al. Influence of laser-conditioning on laser induced damage capability of BaF₂ thin films [J]. Surface Technology, 2012, 41(5):4-6+24.

[16] Feng Zou, Junqi Xu, Junhong Su, et al. Influence of Laser-conditioning on Laser-induced Damage Properties of ZnSe Thin Films [J]. Advanced Materials Research, 2013:1437-1433.