

中国科学院上海光学精密机械研究所

博士研究生毕业论文

论文题目 光学薄膜的应力控制与激光损伤研究

专 业 光学工程

研究生姓名 马平

导师姓名 邵建达研究员

研究生入学时间 2004 年 9 月

2008 年 12 月 26 日

光学薄膜的应力控制与激光损伤研究

马平

指导老师：邵建达 范正修

摘 要

激光系统对薄膜的性能要求越来越高。薄膜的应力对激光器的性能和可靠性有极大影响，本文研究了薄膜的应力特性和大口径薄膜元件的应力控制技术。针对薄膜在紫外的需求，本文开展了氧化铪和氧化钪薄膜的紫外损伤特性研究。随着薄膜向空间应用的发展，真空下薄膜的特性也受到更多关注，本文研究分析了真空环境下薄膜性能的变化和抗激光损伤特性。

研究了不同沉积工艺下氧化钪、氧化硅和氧化钪单层薄膜的残余应力变化规律，实验发现通过氧化硅的充氧量变化可以调节薄膜的应力。薄膜的应力控制可以通过控制热应力以及不同薄膜间张应力和压应力的匹配来实现多层膜的应力控制。在应力优化的同时还需实现薄膜的高抗激光损伤阈值和高反射率。实验结果表明，对口径为 600mm 的反射镜，镀膜后的面形可以优于 $1/2\lambda$ ，平均控制在 $1/3\lambda$ ($\lambda=633\text{nm}$)。

建立了一套可用于进行 1064nm、355nm 的激光损伤测量的系统，可以实现损伤测量过程的自动化。研究了氧化铪/氧化硅反射膜和氧化钪/氧化硅反射膜的 355nm 紫外损伤特性，研究表明，镀膜材料的纯度可能是影响薄膜抗紫外破坏阈值提高的重要因素。

设计并建立了用于进行薄膜在真空环境下激光损伤研究的测量系统。开展了薄膜在即时真空下和长期放置于真空中后的性能变化研究。实验表明，反射薄膜处于真空中后的激光损伤阈值较大气中有明显的下降。而薄膜在真空中长期放置后，氧化硅和氧化钪薄膜会受到来自于真空系统的污染；薄膜的透过率等性能会发生退化；损伤测量表明，真空中薄膜由于受到污染其损伤阈值将有大幅度的下降。

关键词：光学薄膜、激光损伤、应力、真空、污染、紫外激光

The controlling of stress and laser-induced damage of optical coatings

Ma Ping

Directed by: Shao Jian-da, Fan Zheng-xiu

Abstract

The request of the high quality laser coatings for laser systems has been higher and higher. Excessive residual stress can limit the reliability and function of thin films-based structures, and the high power laser system will develop to ultra-violet wavelength and operate in the vacuum of space. The paper study the stress in the coatings and investigate the controlling method of large aperture film-based optics. The laser induced damage of Sc_2O_3 and HfO_2 coatings have been studied, and the performances of $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ coatings in vacuum were investigated.

The residual stress in the SiO_2 films, ZrO_2 films and HfO_2 films prepared by electron beam evaporation was investigated. The influences of deposition temperatures, oxygen partial pressure had been studied. The results showed that the residual stress in the films SiO_2 can be adjusted by changing the oxygen pressure. The residual stress in the multilayer can be controlled by matching the thermal stress, compressive and tensile stress of each layers. The laser induced damage threshold and optical performance should be remained at the same time. The result showed that the flatness of 600mm size reflectors after being coated can reach $1/2 \lambda$, with an average of $1/3 \lambda$ ($\lambda=633\text{nm}$, P-V).

The laser induced damage threshold measurement system with 1064nm and 355nm damage wavelengths has been set up, the testing process can be controlled by computer automatically. The laser-induced damage threshold and laser conditioning effect at 355nm of Sc_2O_3 and HfO_2 coatings were investigated. The result showed that the laser-induced damage resistance was limited by the impurity of the source materials.

A vacuum laser induced damage experiment system was designed and constructed. The change of the performance after placing in vacuum with short time and long time was investigated. The result showed that the damage threshold of the high reflective coatings decreased after being in vacuum immediately. After storing in vacuum for several days, the hafnia and silica films will be contaminated by organic substance coming from vacuum system, the optical property will decrease, and the damage resistance of the coatings will decrease largely due to the organic contamination.

Key words: Optical Thin Film, Laser-induced Damage, Stress, Vacuum, Contamination, Ultra-violet Laser

目 录

1 前言	9
1.1 高强度激光薄膜研究的背景	9
1.2 高强度激光薄膜研究进展	10
1.2.1 1064NM 激光薄膜	10
1.2.2 紫外薄膜	14
1.2.3 薄膜的应力与面形	18
1.2.4 薄膜的真空损伤研究	21
1.3 光学薄膜激光损伤机理	24
1.3.1 本征吸收	25
1.3.2 雪崩离化	25
1.3.3 多光子离化	26
1.3.4 杂质缺陷诱导机制	27
1.3.5 光学薄膜的热力破坏	30
2 薄膜的激光损伤测量	32
2.1 前言	32
2.2 损伤测试	32
2.2.1 损伤测试方法	32
2.2.2 损伤测试流程	33
2.2.3 损伤的判定	34
2.3 损伤阈值定义	34
2.4 激光测量系统	36
2.4.1 激光装置	36
2.4.2 计算机自动控制	37
2.5 主要参数的测量	39
2.5.1 激光光斑尺寸测量	40
2.5.2 分光比测量	41
2.6 损伤形貌观察	42
2.7 本章小结	42
3 薄膜的应力控制	43
3.1 应力的测量	43
3.2 单层薄膜实验	44
3.2.1 氧化硅薄膜	44
3.2.2 氧化锆薄膜	47

3.2.3 氧化铅薄膜	52
3.3 多层薄膜的应力控制	55
3.3.1 理论模型	55
3.3.2 实验结果	56
3.4 本章小结	60
4 紫外薄膜制备与损伤	61
4.1 紫外激光损伤测量	61
4.2 氧化铈氧化硅薄膜	61
4.2.1 样品制备	62
4.2.2 实验结果	62
4.3 氧化铈氧化硅薄膜与氧化铅氧化硅薄膜的比较	66
4.3.1 样品制备	66
4.3.2 实验结果	66
4.4 本章小结	68
5 薄膜的真空损伤研究	69
5.1 真空系统与真空损伤测量装置	69
5.1.1 真空测量腔室	69
5.1.2 真空系统	70
5.1.3 真空损伤测量光路及光束参数	71
5.2 即时真空下的高反射膜损伤	73
5.2.1 样品制备	73
5.2.2 实验结果	73
5.3 真空中长期使用的性能退化与激光损伤	76
5.3.1 单层薄膜的性能退化与激光损伤	76
5.3.2 多层薄膜的性能退化与激光损伤	79
5.4 本章小结	82
6 全文总结与展望	83
6.1 主要研究成果	83
6.2 创新点	84
6.3 对今后工作的建议	84
参考文献	85
攻读博士学位期间发表论文目录	92
个人简历	93

致谢	94
----------	----

1 前言

1.1 高强度激光薄膜研究的背景

目前, 激光系统已经广泛应用于各个领域, 如激光加工、高密度光盘存储等民用领域和强激光武器等军事领域。作为激光系统中不可缺少的基本元件, 光学薄膜是非常重要的而又最易损伤的薄弱环节。激光薄膜元件的抗激光破坏的耐受强度, 是决定激光功率水平的最大障碍。长期以来, 激光对光学薄膜元件的破坏一直是限制激光向高功率、高能量方向发展的“瓶颈”, 也是影响高功率激光薄膜元件使用寿命的主因。提高激光薄膜的水平, 将直接提升激光系统的输出能力。另一方面, 应用强激光武器对光学薄膜元件的破坏会造成航天飞行器的致眩、致盲、失控, 甚至于系统的整体失效, 因此, 研究光学薄膜的强激光损伤, 对于研制与发展战略防卫武器也具有重要意义^{[1][2]}。

高强度激光薄膜的发展必然要深入了解激光对薄膜的破坏过程和破坏机理。然而, 激光对光学薄膜的损伤是一个复杂的过程, 它由作用激光的参数(包括波长、脉宽、偏振态、模式、光斑、辐照方式等)和光学薄膜的性质(薄膜光学特性、膜料、制备工艺、薄膜结构、缺陷密度等)以及使用环境等决定^[3]。激光的破坏是一个短暂的过程, 和使用的激光相关, 对于高峰值功率激光器, 作用时间短暂至纳秒或飞秒时间, 其破坏过程难以监测。整个破坏过程不仅涉及到热、力、光、激光参数和薄膜材料性质, 往往还会涉及到非线性吸收和等离子体的产生等物理过程。因此, 迄今为止, 激光对薄膜的破坏机理仍然没有定论。

高强度激光薄膜的制造一般采用物理气相沉积(PVD)方式, 如电子束蒸发、离子束辅助和离子束溅射等方式。由于物理气相沉积(PVD)过程中高速生长的非均衡性和表面摹形效应, 薄膜呈特殊的柱状生长结构, 膜层与膜层之间以不同的方式连接, 形成微观结构和宏观性质都不相同的界面^[4], 这使得膜状材料的结构和性质都明显区别于体材料, 并且容易受到诸多因素的影响。不同的沉积方式和生长参数的导致不同的结构特性。近年来的实验研究表明, 薄膜的激光损伤与薄膜微缺陷有着密切的关系^{[5][6][7][8]}, 微缺陷是薄膜产生激光损伤的重要诱因, 大多数的激光损伤都是从薄膜中缺陷点处开始发生并逐渐向外发展的。认识到缺陷对薄膜抗损伤性能的影响是高强度薄膜发展的重要突破。缺陷的产生和薄膜的制备过程密切相关, 如果薄膜沉积中微缺陷能够得到有效抑制, 薄膜的激光损伤阈值将会上一个新台阶。近些年, 国内外也开始探索多种新型的沉积工艺和新型材料, 以抑制薄膜缺陷的产生。

随着空间技术的发展, 激光系统的应用正在向外空间扩展。光学薄膜尤其是高反射薄膜是激光系统中极其重要的部分, 这些薄膜光学元件不仅工作在真空环境中,

还需要满足激光高通量要求。薄膜在真空环境下的抗损伤能力更是一个急待研究的领域。德国航天中心、美国国家航天局(NASA)等研究机构也已经开始了该方面的研究^[9~16]。

激光薄膜应用于激光系统中,不仅要有高的抗激光损伤能力,还要有好的综合性能。在大型激光装置中,玻璃元件由于镀制薄膜,其产生的应力导致元件面形产生变化。变化的面形在应用中导致传输的波前畸变,严重影响系统的光束质量和性能^[17]。此外,激光薄膜的光学特性、表面质量等对于系统也很重要,直接决定系统的损耗和效率。随着对激光系统认识的深入,对薄膜的指标要求也必定会越来越多。

高强度激光薄膜的研究涉及薄膜与强激光相互作用的过程,因此,提高激光薄膜的抗损伤强度和性能,对于促进激光材料科学、激光物理科学、激光薄膜光学等新学科的形成与完善都将具有非常重要的指导意义和学术价值。

1.2 高强度激光薄膜研究进展

自1964年前苏联科学家和我国的王淦昌教授提出激光惯性约束核聚变(Inertial Confinement Fusion, ICF)的思想后,国际和国内都开始了高功率激光系统的研制工作,美国、日本、法国、英国等国家已经建成的和在建的激光驱动器有NOVA、GekkoXII、LMJ、LULI等^[18]。与此同时,对薄膜的抗激光强度也提出越来越高的要求。

1.2.1 1064nm 激光薄膜

1064nm波长的激光系统应用极为广泛,而在高功率激光系统中,采用钕玻璃作为放大介质,其主波长激光为1054nm,因此该波长的激光薄膜研究受到很大关注。由于两个波长相隔很近,相关问题可以相同考虑。美国在发展ICF的过程中,建造了一系列的激光系统,从Long Path(1970), Janus(1974), Cyclops9(1975), Argus(1976), Shiva(1977), Novette(1982), Nova(1984), Beamlet(1994), 以及国家点火装置NIF(2010)。

1978~1983年,在NOVA激光系统的建造中,首先遇到的障碍是减反射膜的抗损伤问题。物理沉积的介质减反射膜破坏阈值为 $4\sim 6\text{ J/cm}^2$,但NOVA系统所需的峰值功率约 17 J/cm^2 ,为了解决这个矛盾,LLNL以及相关的薄膜公司在以下方面开展研究工作:优化物理沉积减反膜的工艺,改进膜系设计,优选镀膜材料等。从1984~1991年,开展了新的制膜工艺的研究,采用表面相分离、中性溶液等化学方法制备减反射膜。其中溶胶——凝胶法制备的减反射膜取得突破进展,其破坏阈值达到 20 J/cm^2 以上。这一新技术不仅用于玻璃表面的减反膜,而且用于倍频晶体的保护;不仅确保了减反膜的抗激光强度,而且工艺简单、价格低廉。尽管其机械强度较差,但不妨碍在实验室内正常进行,且由此带来更新膜层不用抛光的优点。

在高反射薄膜的研制上,从1978至1986年,LLNL和薄膜供货商主要在材料选择,膜系设计等方面改进。损伤研究的深入使LLNL把重心放在新材料的研究上。

1986~1991 的重复频率脉冲损伤, 不仅提出了“寿命”的概念, 也发现了激光预处理效应。在制备技术上, 从 1980 年开始, 离子辅助制膜、离子溅射沉积、磁控溅射技术、化学气相沉积薄膜以及离子镀都得到广泛的研究。这些技术都在不同类型的光学薄膜中显示了优越性, 其中离子溅射技术极大地降低了光学薄膜的散射损耗, 成为超高反射率薄膜的主要制备手段, 离子束辅助技术则可显著的提高薄膜的致密性, 从而成为制备 DWDM 超窄带滤光片的首选技术路线。然而, 在阈值提高方面, 最为重要的是薄膜材料的改进。低折射率材料方面, 超低损耗的 SiO_2 几乎是不可替代的, 但高折射率材料方面则经受了从 TiO_2 、 Ta_2O_5 向 ZrO_2 、 HfO_2 转化的变革。其中 HfO_2 是一种常见的薄膜材料, 它具有从紫外(UV)到红外(IR)较宽的透明区域, 易于蒸发, 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, 但是存在蒸发缺陷较多的缺点。

从 1995 年开始, LLNL 发展了金属 Hf 反应蒸发技术, 解决了由于材料喷溅带来的薄膜缺陷问题, 使薄膜的抗激光损伤特性得到突破性进展。2000 年, 法国 CEA 的科学家报道了用紫外级 HfO_2 和 SiO_2 搭配制备的高反射膜, 其破坏阈值可达 $100\text{J}/\text{cm}^2$ [19]。尽管选用优质材料、采用优化的电子束制膜工艺获得超高破坏阈值的激光反射膜具备可行性, 但都非常困难。同时, 对镀制大口径薄膜的过程来说, 仍然不可避免的产生缺陷, 而缺陷是影响薄膜寿命的重要因素。因此, 在 90 年代初期, 美国 LLNL 等开展了激光预处理的研究, 并得到了突破。激光预处理是以低于阈值的激光辐照薄膜元件, 使其阈值得到提高, 人们将这种亚阈值照射称之为“激光预处理”或“激光退火”。采用斜坡式能量递增的方式处理一般的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 反射膜, 其破坏阈值可提高 2.7 倍, 达到 $20\text{J}/\text{cm}^2$ 以上, 从而满足了点火装置对薄膜破坏阈值的要求。为了使激光预处理技术实用化, 他们提出了小光斑扫描和大尺寸薄膜实时处理两种方式, 都获得成功, 图 1-1 是小光斑扫描预处理示意图 [20][21][22]。

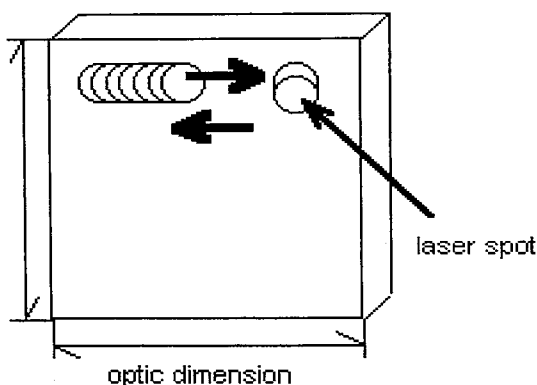


图 1-1 小光斑扫描预处理示意图

LLNL 在激光薄膜研究中最为关键的进展即金属钪技术是在 NIF 的原型—Beamlet 的研制中发展起来的。

通过对激光诱导损伤的微观形貌的研究, C.J.Stolz、D.J.Smith (LLNL—America)

和 J.Dijon、E.Quesnel (SAGEM—France) 等人确定了薄膜的起始损伤主要由污染物和结瘤缺陷所引起。由此, 可以认为, 污染物和结瘤缺陷的数目影响着 LIDT 的高低^{[23][24][25]}。结瘤缺陷可以利用聚焦离子束 (FIB) 观察, 如图 1-2 所示。可以看到种子是由蒸发时喷射的熔融粒子或固体颗粒所形成, 由种子边缘粗糙情况可以分辨种子类型。研究表明, 缺陷主要来自高折射率材料 HfO_2 。

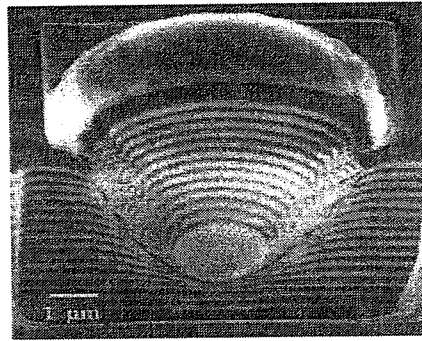


图 1-2 由熔融 HfO_2 种子形成的结瘤缺陷

而当初始蒸发材料用金属 Hf 代替了氧化物 HfO_2 后, 其主要优点是 HfO_2 膜层中的缺陷密度减小了 3~10 倍。同时改善了沉积的稳定性, 提高了膜层厚度控制的精确性^[26]。其原因在于, HfO_2 原料为大小形状不规则的颗粒, 预融后会残留许多小孔, 导致气体诱陷在其中, 电子束蒸发时气体喷溅, 带出熔体粒子和固体颗粒, 吸附在基体或膜层上形成结瘤缺陷种子; 金属 Hf 原料通过熔融, 热压成型, 可以避免气体的残留, 蒸发时不会因为遇到小孔而急剧改变蒸发速率。另外, 电子束蒸发时, 蒸发表面的温度超过 2200°C , 纯的 HfO_2 在 1700°C 存在单斜相到四方相的转变, 伴随着 3.8% 的体积改变, 正是因为温度诱导相变的存在, 在蒸发过程中水冷坩埚的底部、边缘和材料熔化界面处经常出现剧烈的喷溅现象, 大大增加了膜层内的结瘤缺陷数量。

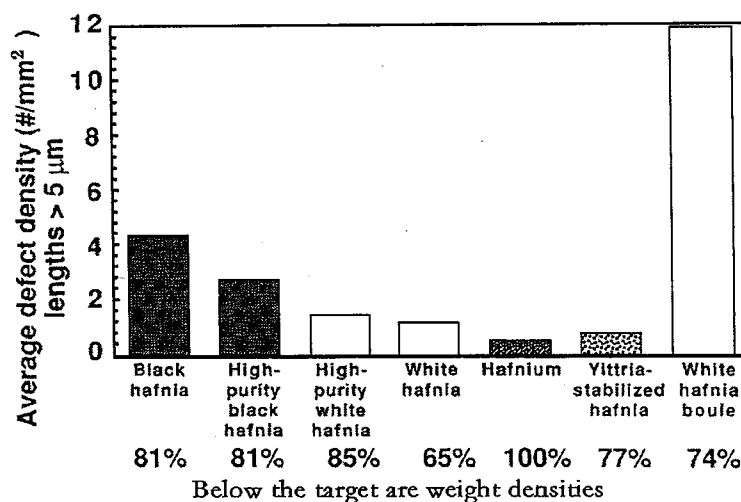
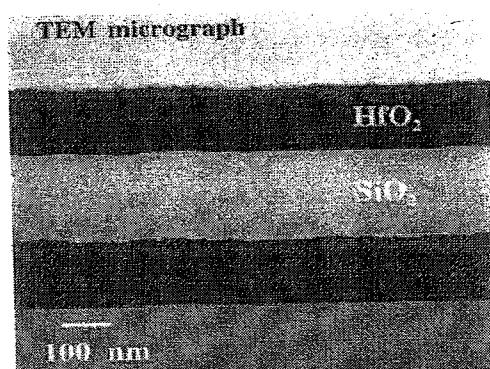


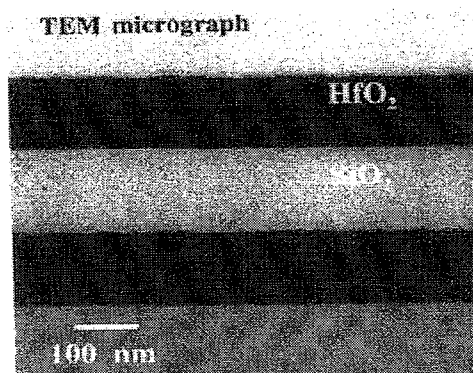
图 1-3 不同初始蒸发源材料的缺陷密度分布

LLNL 的研究人员广泛研究了不同初始蒸发源材料对膜层中缺陷数量的影响, 如图 1-3 所示。由图可见, 金属 Hf 源材料最致密, 用它镀制的膜层其平均缺陷密度最少。

从截面 TEM 观察结果显示, 高低介质膜层的界面情况也得到很大改善, 从而减小了驻波电场峰值引起的界面损伤^[27], 如图 1-4 所示。



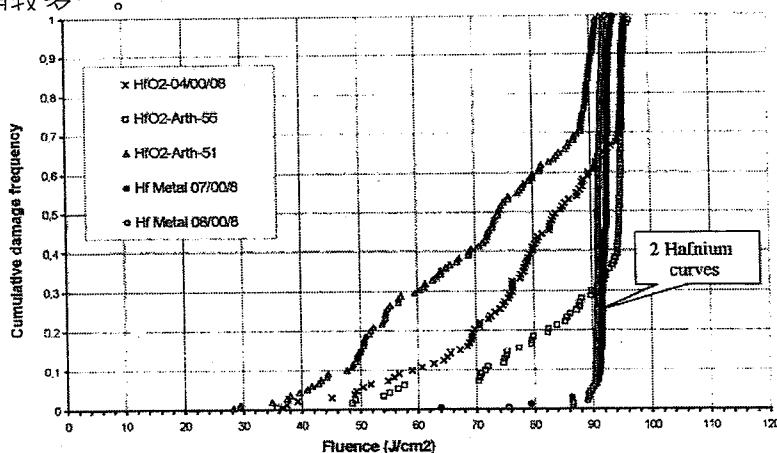
a 用 HfO₂ 做为初始材料的膜层截面 TEM 图



b 用 Hf 做为初始材料的膜层截面 TEM 图

图 1-4 薄膜截面的 TEM 图象

法国 SAGEM 比较了用 HfO₂ 和金属 Hf 做初始材料的两种工艺, 图 1-5 为它们的损伤几率同辐照通量的关系图。可以看出, 金属 Hf 制备的薄膜在较高的辐射通量下(>70 J/cm²)才会出现损伤, 而 HfO₂ 制备的薄膜在较低通量下就会出现损伤 (35 J/cm²), 它对应的损伤几率曲线并不陡峭且略有不同, 这说明镀膜的稳定性和膜层中的缺陷较多^[28]。



The Hafnium process curves show the best coating damage uniformity, and the lower probability to have damages on large size mirrors.

Averaged thresholds : minimum values > Metal = 70 J/cm² Oxide = 35 J/cm²
10% probability > Metal = 90 J/cm² Oxide = 55 J/cm²

图 5 初始源材料 (金属 Hf 和 HfO₂) 对损伤的影响

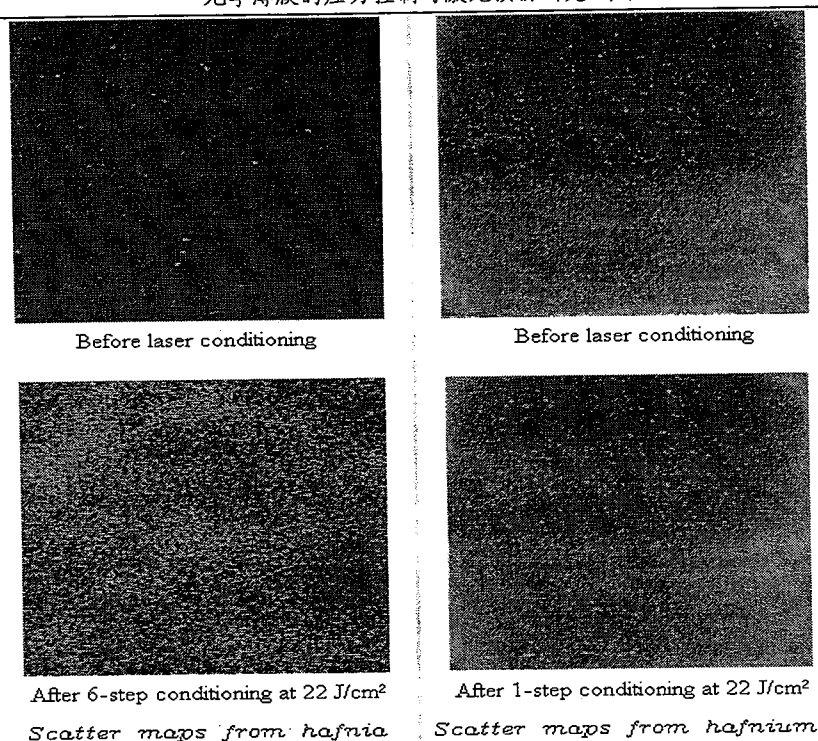


图 1-6 激光预处理前后测量的散射图 (初始材料 左- HfO_2 /右-Hf)

激光预处理的研究结果有力支持了这一结论, 激光预处理时两类样品产生的等离子体数目相差 3~10 倍。图 1-6 为不同初始材料镀制的高反射镜激光预处理前后的散射图。缺陷数量越多, 产生的等离子体数目越多, 激光辐照时缺陷喷溅形成的小坑也越多, 对散射光的影响则越明显^[29]。

1.2.2 紫外薄膜

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^[30-40]。而在 ICF 研究的过程中, 人们认识到利用短波长倍频高功率激光打靶的优越性^[41], 它不仅大幅度提高靶对激光的吸收率, 大大减少超热电子的影响, 而且受激 Raman 散射和 Brillouin 散射等现象都将随激光波长变短而减弱。为了将高功率固体激光装置由基频光打靶升级到三倍频紫外 (351 nm) 光打靶, 需要对光路系统中的光学薄膜元件提出了更高的要求, 其中三倍频薄膜的光学性能和抗激光损伤阈值对整个系统的性能有重大的影响。

由于已处于紫外区, 材料的本征吸收较大, 紫外激光薄膜设计时不得不考虑材料吸收和色散^[42]。目前, 制备高抗激光损伤阈值的紫外薄膜是国际上面临的难题, 主要的问题有: 可选用的薄膜材料很少; 膜系设计困难; 原料的纯度要求极高; 工艺过程控制精度极难; 基片清洗工艺影响薄膜最终性能; 紫外破坏机理没有完全明确。我们重点介绍材料和沉积工艺的进展。

薄膜材料的选择是提高紫外薄膜光学性质的关键因素之一。目前可用做薄膜材料的化合物或元素不下百余种, 这些材料可适合于不同的光学波段。但是就其光学性质、力学性质、化学稳定性及其热稳定性全面考虑, 适用的材料并不多, 特别是适合高功率激光薄膜的材料更少。

紫外薄膜的材料除了具有一般介质薄膜的要求以外, 还要强调以下两个重要特性: 高低折射率物质的折射率差尽可能大, 用尽可能少的膜层实现需要的光谱参数, 从而有效地减少制备的难度, 减少膜层中的缺陷; 材料的带隙要尽可能的宽, 最好能达到 7.0eV 以上, 有效地抑制 355nm 光子 (3.49eV) 的双光子离子化。

满足紫外波段光学特性和抗激光损伤能力的材料一般选择氟化物和氧化物。HfO₂ 是一种常见的薄膜材料, 它具有从紫外(UV)到红外(IR)较宽的透明区域, 易于蒸发, 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 (1064nm) [9][43-46]。但是带隙较小, 在 355nm 激光作用下很容易产生两光子离子化。

氟化物如 MgF₂ 和 LaF₃ 需要较高的沉积温度^[47], 这给工艺带来较大的困难。而且氟化物一般有较大的应力^[48]。但是氟化物的带隙优势明显, 1997 年, Jean DiJon 等报道^[49], 分别以 YF₃ 和 LiF 为高低折射率材料, 制备的三倍频高反膜的 LIDT 高达 20J/cm² (355nm, 3ns), 反射率达 98.5%。

因此, 适合制备抗紫外激光损伤薄膜的材料主要有以下几种, 如表 1-1 所示 [36][50]。

表 1-1 紫外激光薄膜材料

氧化物	折射率 (355nm)	带隙 (eV)	氟化物	折射率 (355nm)	带隙 (eV)
HfO ₂	2	4.2	CeF ₃	1.6	4.2
ZrO ₂	2	5	LaF ₃	1.6	9
Sc ₂ O ₃	2	6	YF ₃	1.55	
MgO	1.8	7.5	LiF	1.4	11.8
Al ₂ O ₃	1.7	8.8	MgF ₂	1.4	11
SiO ₂	1.5	7.8	AlF ₃	1.38	

制备紫外薄膜的方法较多, 主要采用物理气相沉积 (PVD) 方法: 包括电子束蒸发 (Electron Beam Deposition, EBD)、离子束辅助沉积 (Ion Assisted Beam Deposition, IBAD)、离子束溅射沉积 (Ion Beam Sputtering Deposition, IBSD)、双离子束溅射 (Dual Ion Beam Sputtering Deposition, DIBSD)、磁控溅射 (Magnetron Sputtering, MS) 等。

EBD 是最常用的方法, 影响薄膜特性主要是基片温度、氧分压和沉积速率。Zhan M.Q 研究了沉积温度对三倍频高反膜性质的影响^[51], 沉积温度分别为 200℃、250℃、280℃和 320℃, 在其它工艺参数相同的条件下用电子束蒸发法在 UBK7 基片上镀制了 Al₂O₃/MgF₂ 高反膜。实验发现 280℃沉积温度条件获得的样品阈值高达 18.5J/cm² (355nm, 8ns), 比其它样品高出三倍左右。其原因是样品的吸收最少, 其中 MgF₂ 是引起吸收的主要原因。

离子束技术是推动近代薄膜制造技术发展的核心技术之一，目前也广泛应用于制备高激光损伤阈值的光学薄膜中。离子束沉积的定义是采用定向离子束制取材料薄膜的过程，其方法有多种。无论采用何种方法，衬底和生长薄膜都将受到一定能量的粒子轰击，而在该过程中，产生离子注入、沉积原子迁移、气体原子掺入、表面材料损伤、沉积原子增强扩散、表面结构再造等多种现象，改变薄膜的结构和性质^[52]。

离子束辅助沉积方法 (IBAD) 由离子源发射惰性气体离子 (Ar^+ 等) 直接轰击薄膜表面，辅助离子能有效的抑制薄膜的柱状生长，同时也增加了薄膜的致密度^[70]。光学薄膜通常采用低能量、高通量的离子辅助轰击方式，形成了反应或非反应增强型 IBAD 薄膜技术。IBAD 方法可以使薄膜的致密化，因而可有效改善多项光学性能。对于 IBAD 光学薄膜工艺过程来说，衬底不用加热或低温加热。反应离子束辅助方法 (Reactive Ion Assisted Beam Deposition, RIBAD) 除了具备 IBAD 薄膜的性能外，还提供更多的功能，如离子源发射低能量的 O_2^+ 或 O^+ 离子具有最高的氧化效率，可以最大限度的减少氧化物薄膜中的亚氧化物分子或金属原子的含量，使其光吸收率达到最小。

离子束溅射技术 (IBSD) 通常采用常规宽束离子源或聚焦宽束离子源向靶面发射离子束，从靶面产生溅射原子沉积于表面形成和生长薄膜的过程。IBSD 薄膜方法可用于制取单层或多层薄膜、进行薄膜材料改性、常温或低温外延生长薄膜和研究薄膜性质及其微结构相关性，特别适合于开发新功能的薄膜材料和膜系，用于制造金属、合金、介质、半导体、超导、高温超导及各种声、光、电和磁等器件。IBSD 薄膜的密度几乎可以达到靶材标准，薄膜生长速率及厚度控制精度高，具有改变薄膜晶粒尺寸、内应力性质及大小、成分相对含量、含气量等的特殊能力。此外，在 IBSD 薄膜的工作参数中，增加了可改变离子束对靶材的溅射角或溅射原子通量对衬底的沉积角，对生长薄膜结构和性质产生特殊的控制作用，这是其它方法难以具备的能力。

双离子束溅射薄膜 (DIBSD) 技术则有以下两个要点：主源发射离子束轰击材料靶，向基片发送具有一定能量的溅射原子通量，溅射原子沉积在衬底表面形成或生长薄膜；辅源发射不同类型的气体离子束可预先轰击清洗基片，或轰击基片表面处于形成生长阶段的薄膜，用于增强薄膜生长。

此外，磁控溅射法 (MS)、舟热蒸发 (boat evaporation) 技术、离子镀 (IP) 技术也用于制备紫外光学薄膜。

法国非涅耳研究所的 Laurent Gallais 等^[53]分别用 EBD、IP (Ion Plating)、IBAD、DIBSD 法在 Herasil 玻璃上制备 SiO_2 单层膜 (每种方法分别镀制两种膜厚 200nm 和 1000nm)，对不同方法制备的薄膜性能进行了研究。355nm 激光的损伤阈值如图 1-7 所示。他们认为 IBAD 和 IP 法制备的薄膜在 355nm 的抗激光损伤能力最强，并认为破坏首先是有薄膜的微缺陷引起的。

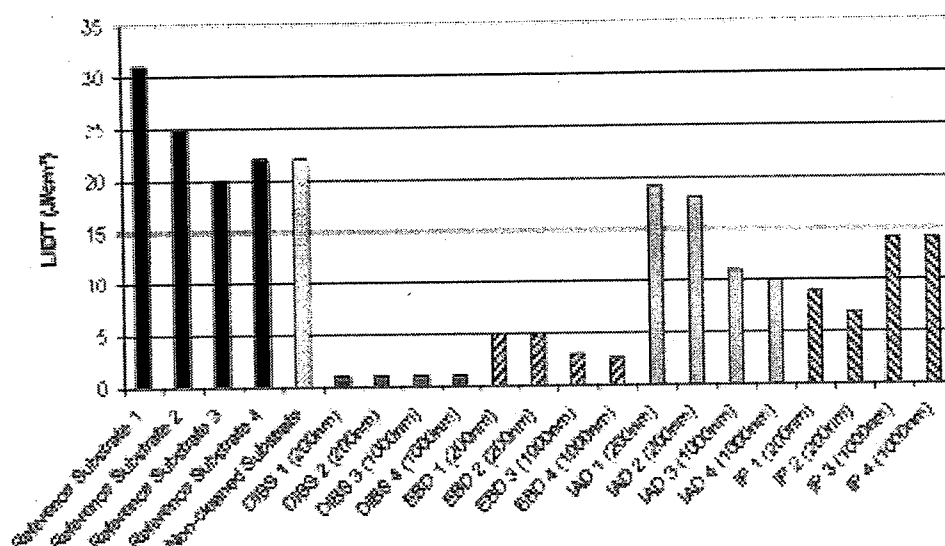


图 1-7 EBD、IP、IBAD、DIBSD 的损伤阈值 (1-on-1, 355nm, 5ns)

立陶宛维尔纽斯大学激光研究中心(Laser Research Centre, Vilnius University) A.Melninkaitis 等^[54], 在 LiB_3O_5 (LBO)基片上分别用 MS 和 IBSD 法制备出 355nm 高反膜, 薄膜材料是 Al_2O_3 和 SiO_2 。LIDT 测试结果表明 (355nm, 1000-on-1, 3.5ns), MS 和 IBS 薄膜阈值相当, 分别为 5.8 ± 2.0 、 $5.0 \pm 1.0 \text{ J/cm}^2$ 。该实验组^[55]对 IBAD 和 EBD 法制备的高反介质膜 (BK7 , $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$) 的性能进行了比较。LIDT 实验结果表明, 在 fs 量级 LIDT 变化不大, 但是在 ns 量级, IAD 得到薄膜的阈值明显低于 EBD 薄膜的阈值。他们认为产生的原因, 一是在 IAD 高致密薄膜中复杂的不同晶相增加了膜层压应力, 二是离子源可能带来污染增加了薄膜的缺陷。该实验组还研究了不同工作气氛条件对 IAD 和 EBD 制备的薄膜的影响^[77], 其结果发现气氛对于 IAD 的影响更大, 而基片温度对 IAD 薄膜的 LIDT 的影响较小。

德国光学所的 Roland Thielsch 等^[56]分别用反应蒸发 (reactive evaporation, RE, 电子束加热)、IBAD 和等离子体辅助沉积 (plasma-assisted deposition, PAD) 等方法制备 HfO_2 紫外 (248nm, 熔石英基片) 单层膜, 对几种方法进行了比较。其中 PAD 是 Leybold 公司开发的一种离子束辅助技术。实验发现用 IBAD 法制备的薄膜折射率最高, 薄膜成立方相, 而且折射率不随着厚度的变化而变化。PAD 法薄膜尽管其折射率比 IBAD 略低, 折射率也不随厚度的变化而改变。RE 制备的薄膜折射率比 PAD 高, 但比 IBAD 低, 当膜厚足够大时, 随着密度的减小, 反应蒸发膜为柱状的颗粒结构, 这将导致折射率偏低, 并对于一些高折射率材料产生非均匀的折射率分布。RE 薄膜的消光系数最低, IBAD 法次之, 而 PAD 法吸收强烈, 可能是因为缺氧, 使得 Ar^+ 进入到薄膜层中。IBAD 薄膜的密度与 HfO_2 体材料的密度基本相同, 但是 PAD 薄膜的密度就低的多。IBAD 薄膜的表面光滑, 接近于熔石英基底的表面, 但是 RE 薄膜粗糙度较大。LIDT(248nm, 30ns)测试结果表明, 不管 1-on-1 还是 1000-on-1, RE 薄膜阈值最大, IBAD 阈值次之, PAD 最小。

德国耶拿 Sven Laux 等^[57]也用离子辅助 IAD 法制备了 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ (248nm) 多层膜堆, 离子源为 Leybold 的 APS (Advance Plasma Source)。他们认为 PAD 与传统

的 EBD 比较具有沉积温度低、薄膜折射率稳定、光谱频移很小、可重复性高、薄膜表面平滑以及低的吸收等优点, 并且被激发的氧在等离子体中, 使得氧化物层的化学计量比得到改善, 但是 PAD 有可能产生较多的杂质离子。

德国汉诺威激光中心 (Laser Zentrum Hannover) 的 St.Günster 等^[58]用 IBSD 法制备了 MgF_2 和 LaF_3 薄膜 (193nm), 基片先经手擦洗后用紫外光照射清洗, 沉积过程基片不加热。K.Starke 等^[59]研究表明, EBD 法制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜, 忽略外加保护层的影响, 其阈值只有 IBSD 的一半 (400nm, 100fs), 并认为 IBS 法制备的薄膜有较高的致密度, 对于超短脉冲激光的领域也同样适用。

D.R.Gibson 等^[60]研究了近场磁控溅射法 (Closed Field Magnetron Sputtering, CFMS) 制备光学薄膜的特性。他们认为该方法具有高的灵活性和生产能力, 它用两个或多个金属靶来沉积多层膜堆, 可以是电介质、金属或半导体。而且, CFMS 可实现室温下具有高离子束流密度, 低的偏压和完全氧化的沉积过程。对于反应磁控溅射法, 不同的氧分压或基片温度得到的薄膜结构不同。氧分压较低或基片温度较高时, 得到的 TiO_2 薄膜成金红石晶体结构, 当氧分压较高时容易制备锐钛矿的晶体结构^[64]。沈自才等^[61]对反应磁控溅射法制备折射率逐渐变化的光学薄膜的过程模型进行了分析和讨论, 认为只要控制氧分压的逐渐变化, 就可以实现薄膜折射率的逐渐变化, 从而制备出折射率逐渐变化的薄膜。

从近年的研究可以看出, 紫外薄膜的研究首先是发展新型材料, 提高薄膜的本征特性; 其次是发展新的沉积技术, 其中离子束技术特别是离子束辅助沉积 (IBAD) 和离子束溅射沉积 (IBSD) 具有极大的潜力。离子束技术不仅可以增加薄膜的聚集密度, 消除薄膜的柱状结构, 提高薄膜的致密性, 还可以提高薄膜光学常数的稳定性和均匀性, 改善薄膜的化学计量比, 在解决紫外薄膜的抗破坏能力方面有望发挥重要作用。

1.2.3 薄膜的应力与面形

薄膜由它所附着的基底支撑, 薄膜的结构和性能受到基底材料的重要影响。大量的实验表明, 薄膜应力是薄膜生产、制备中的普遍现象, 各种制备方法如物理气相沉积和化学气相沉积方法, 各种膜料包括金属、陶瓷、半导体和有机物, 薄膜都处于某种应力状态之中。当薄膜应力较大而基底刚度较小时, 基底就会产生一定程度的宏观弯曲变形, 从而使通过薄膜组件传输的光电信息发生畸变, 影响传输特性; 如果薄膜在基底上附着不牢, 应力的存在将使薄膜脱落。应力的存在对各种微电子电路、薄膜电子元器件、薄膜光学元器件及薄膜磁介质的成品率、稳定性和可靠性有着极其不利的影响, 因此, 薄膜的应力问题变得愈来愈突出和重要。在激光薄膜的应用中, 应力的存在容易导致两大问题的产生, 一是应力导致的基片和薄膜系统弯曲, 是传输激光发生波前畸变, 使激光系统的光束质量变坏^[17]; 二是薄膜在激光辐照下^[62], 由于预应力的存在, 加速了薄膜的热力耦合作用, 使其成为薄膜破坏的敏感因素。因此, 控制应力的存在, 不仅可以改善薄膜的性能, 还能够提高薄膜的抗损伤性能。

薄膜应力与其微观结构有密切关系, 由于薄膜制备工艺的多样性及结构的复杂性, 应力起源的理论模型也较多, 但是没有哪一种模型能够对薄膜中所有的压应力

及张应力状态做出解释。对内应力的成因主要有以下观点：

(1) 热收缩效应

热收缩产生应力的模型最早是由 Murbach 和 Wilman 提出来的^[63]。在薄膜形成过程中，沉积到基体上的蒸发气相原子具有较高的动能，基体的温度较高；沉积过程结束后，薄膜冷却到周围环境温度过程中，原子逐渐地变成不能移动状态产生的热收缩就是产生应力的原因。

(2) 相变效应

在薄膜形成过程中发生从气相到固相的转变。掘越等人在 Sb 薄膜中发现由相变而产生应力的现象^[64]。在常温下蒸发的 Sb 薄膜，当膜厚在某一临界厚度之前它是非晶态的，而且内应力也非常小；当膜厚增加而发生结晶时，内应力就会急剧地增大，出现相变导致的应力变化。

(3) 表面张力和晶粒间界弛豫

Finegan 和 Hoffman 提出了表面张力与晶界弛豫模型^[65]。薄膜形成的最初期即核生成和其成长阶段，由于小岛中的原子和小岛本身是容易移动的，故不能产生内应力。当岛增大时，它和基片之间的结合增强了，这时不但原子或小岛的运动受到抑制，而且由于表面张力，岛的结晶也受到了抑制，从而产生了压应力。当小岛再进一步增大时，岛与岛之间的距离变近从而引力增大，故产生了张应力。当岛与岛接近形成了晶界时，张应力达到最大。之后，如果晶界状态不变，那么，应力就保持一定。

(4) 界面失配

当与基体晶格结构有较大差异的薄膜材料在这种基体上形成薄膜时，若两者之间相互作用较强，薄膜的晶格结构会变的接近基体的晶格结构，于是薄膜内部产生大的畸变而形成内应力。若失配程度比较小，会产生均匀的弹性变形；相反，如失配程度较大，则会产生界面位错以松弛薄膜中的大部分应变。这一模型在解释单晶薄膜外延生长过程中应力的产生比较有效^{[66][67]}。

(5) 杂质效应

在薄膜形成过程中，环境气氛中的氧气、水蒸气、氮气等气体的存在会引起薄膜结构的变化，如杂质气体原子的吸附或残留的膜中形成间隙原子，造成点阵畸变。另外还可能在薄膜内扩散、迁移甚至发生晶界氧化等化学反应。残留气体作为一种杂质在薄膜中掺入愈多则愈易形成大的压应力。另外由于晶粒间界扩散作用，即使在低温下也能产生杂质扩散从而形成压应力。

(6) 原子、离子钉轧效应

在溅射沉积薄膜过程中，一般得到处于压应力状态的薄膜^[68]。对此，Hoffman 和 Thornton 等提出了原子钉轧效应模型^[69]，这种压应力一般是溅射薄膜中固有的应力。在阴极溅射过程中入射到薄膜上的溅射离子都具有一定的能量，它比真空蒸发

时的能量大约大 1-2 个数量级。因此,在薄膜形成时可能形成空位或填隙原子等缺陷,使薄膜体积增大。另外,在溅射过程中的加速离子或加速中性原子常以很高的能量冲击薄膜。他们除了作为杂质被薄膜捕获之外,薄膜表面原子也向内部移动导致薄膜体积增大,在薄膜中形成了压应力。

Thornton 的内应力模型,将沉积原子反弹注入与薄膜内应力建立了因果关系。Thornton 认为,当惰性气体离子轰击金属靶时,其中相当一部分离子在撞击靶原子时发生俄歇中和过程,转变为具有一定能量的快速气体原子。这些从靶面散射的快速气体原子在接近衬底或薄膜时,部分快速气体原子遭遇本底气体原子碰撞而改变其飞行方向,形成一定比例的快速气体原子以小角度入射生长薄膜表面,撞击金属薄膜表面的沉积原子导致发生多种表面过程,其中涉及内应力的过程包括受撞击的沉积金属原子反弹注入到薄膜内部形成填隙原子,在内部的沉积原子之间产生挤压力。

在薄膜内部如何产生压缩应力还有一种解释,称之为原子喷射硬化效应。过程之一是,当携带一定能量的工质气体粒子轰击生长薄膜时,按不同深度贯穿进入薄膜,挤压薄膜原子产生压缩应力;过程之二是,带能粒子击中薄膜表面的沉积原子时,可将该原子撞入生长薄膜的原子间隙中,如果间隙尺寸小于挤进原子的尺寸,则引起压缩应力。

在薄膜形成以后,外部环境的变化同样也可能使薄膜内应力发生改变,如热退火效应。在真空中,薄膜的应力也会发生变化,甚至产生张应力和压应力的反转。另外,薄膜结构的弛豫还可能产生应力松弛。因此,薄膜应力的起源涉及到复杂的物理、化学过程,与薄膜的成核、生长及微观结构密切相关。

1858 年英国化学家 Gore 发现了镀层从阴极脱落并发生卷曲的现象,这也许是薄膜应力的最早实验观察^{[70][71]}。1909 年,Stoney 将长方形金属薄片(基片)做成一段固定的悬臂梁,通过测量镀膜后基片曲率半径的变化,进而计算出应力,他的实验方法和计算公式至今仍被广泛应用。从此以后,薄膜应力的定量研究进展到一个新阶段。

随着真空物理学及真空工艺学的蓬勃发展,薄膜物理学这一新学科逐渐形成。薄膜应力在薄膜基础理论研究和应用研究中所起的重要作用日益为人们所认识,并吸引了众多研究者。此后,对薄膜内应力的测定又有了新进展^[72~76],Hoffman 研究了磁控溅射铬镀膜中沉积速率,气体压力和气体(氩、氮)性质对薄膜内应力的影响,指出在溅射过程中,如采取低压和缓慢沉积时,铬薄膜具有较高的压应力。提高沉积速率和工作压力,将使薄膜的压应力减小。并认为镀膜的压应力是由于被加速的高能离子或原子在沉积成膜时,由它们的撞击而产生。人们研究了在玻璃基体上采用磁控溅射生成的氧化铝、碳化钛和铜膜的内应力,得到氧化铝和碳化钛具有压应力而铜膜具有张应力。在 $ZrO_2-Y_2O_3$ 膜的微观结构和应力的关系研究中,人们发现随负偏压的增加,膜的应力由张应力变为压应力,且不断增加;当负偏压值增加时,膜的形态由疏松的柱状变为致密,它的变形和压应力的增加是相一致的。

应力最突出的难题在于大口径元件上镀制膜层较厚的介质薄膜。NIF 作为目前世界上最大的光学工程,需要大量的大口径光学元件^[77]。其光路中的传输反射镜对

角线约 900mm,表面镀制介质高反射膜以传输 1054 nm 的大光束激光。为了控制光束质量,镀膜后的波前要优于 $1/2 \lambda$ ($\lambda=1054\text{nm}$) 甚至更高。因此,镀膜工艺与过程的应力控制是一项极为重要的工作。该传输镜的反射波前由波长 1064nm 的 18 英寸红外相移干涉仪测量。图 1-8 所示典型的干涉仪装置和实际镀制的元件的反射波前图。其关键技术是在沉积 SiO_2 层时,通过控制背景氧压,调节薄膜应力以适应湿度的湿度环境工作。

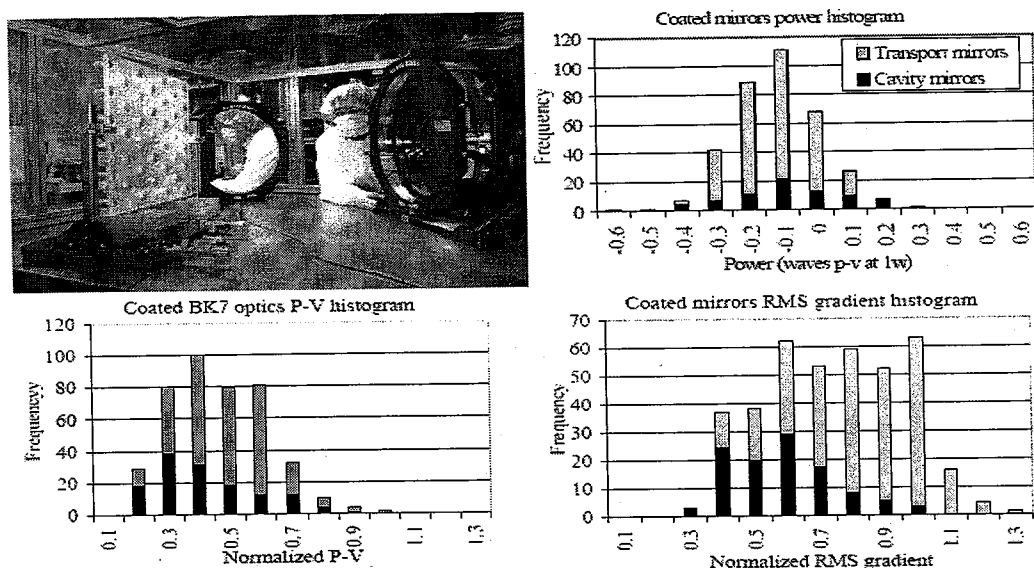


图 1-8. 大口径元件干涉仪测量图 (上排左图). 反射波前柱状图; power (上排右图); P-V (下排左图), 和 RMS 梯度 (下排右图)

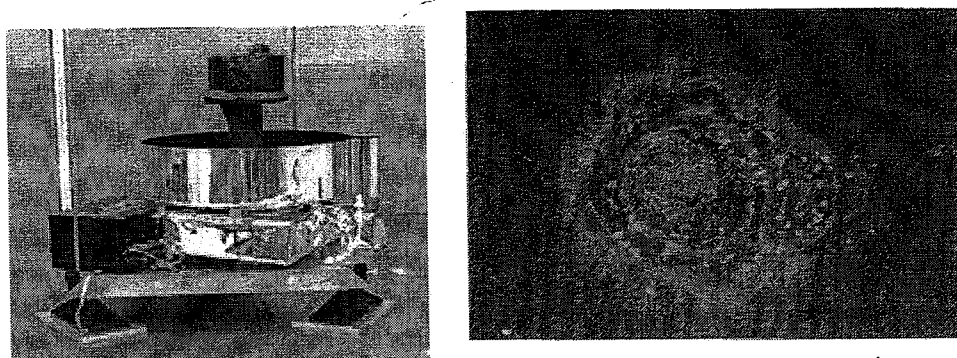
NIF 大传输镜的反射波前受很多因素影响。比如环境湿度的不同会导致应力的变化^[78]。薄膜的应力还随时间改变。需要对薄膜的特性及其环境稳定性问题进行研究。在 NIF 的研究中还发现,薄膜沉积好以后,偶尔还会观察到 NIF 传输镜的反射波前发生未能预测的改变。通过对基底热冲击研究,显示反射波前有不稳定变化,而且这些改变是没有规律的变化。因此,对于薄膜、基底以及相互之间产生的应力变化还有很多工作需要研究。

1.2.4 薄膜的真空损伤研究

激光技术近些年向更高功率发展,激光系统的应用也扩展到空间中。由于光学薄膜是激光系统的重要组成部分,因此,薄膜在空间的性能和抗激光损伤强度受到越来越多的关注。在空间探测中的重要仪器之一就是激光高度计。激光高度计技术从本质来说是从激光测距中演化而来的,其原理是通过测量以光速往返于卫星到照射表面激光脉冲的穿行时间,来获得卫星到照射表面的距离。因为具有很高的精确度和分辨率,激光高度计被广泛应用于深空探测、地球遥感等领域。

目前国际上正在使用和研制的激光高度系统有 LITE(LIDAR In-Space Technology

Experiment, 1994)火星轨道激光高度计 MOLA1(Mars Orbiter Laser Altimeter1996,)地球激光高度系统 GLAS(Geoscience Laser Altimeter System, 2003)、航天飞机高度计、大气激光多普勒仪 ALADIN(Atmospheric Laser Doppler Instrument)、月球卫星高度计等。在这些系统中特别是 MOLA1 和 GLAS 等都发生了由于薄膜在空间的激光损伤从而导致整个探测系统的失效。图 1-9 是 MOLA 系统和 MOLA 在测试时由于污染导致石英基底上减反膜发生损伤的照片,照片在显微镜下放大了 320 倍^[79]。



(a)MOLA 系统

(b)减反膜由于污染导致的损伤

图 1-9 火星轨道激光高度计及其减反膜损伤图象

而在大型激光系统中,为了传输高功率的激光,一些关键元件需要工作在真空中。如美国 NIF 系统的终端光学系统的减反膜,法国兆焦耳激光系统(Laser Mega Joule)的光束反转器等。由于工作于真空中,其性能都出现了严重的退化,大大的影响了激光器的性能和运行。

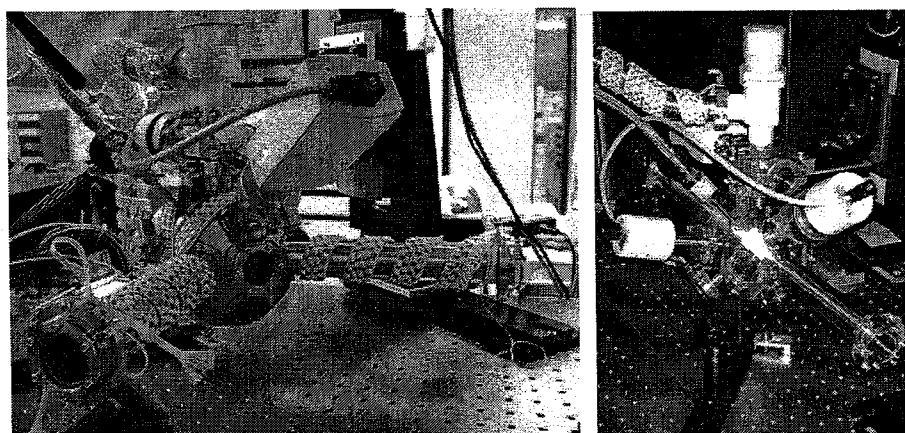


图 1-10 德国斯图加特的真空测量系统

因此,近年来国际上多家研究机构在地面建立了真空环境模拟系统,开展了相关的实验研究。包括德国斯图加特的欧洲航天中心、美国国家航天局 NASA 的空间飞行中心、法国原子能署 CEA 都开展了光学薄膜在真空下的激光损伤研究。

德国斯图加特的欧洲航天中心建立了真空测量系统,该系统能够实现入射角 0 度、45 度和 56.5 的激光损伤研究^{[9][80]}。其装置如图 1-10。实验表明,真空下的损伤

阈值明显下降。减反膜的损伤形态在大气和真空下有明显不同。由图 1-10 可见，空气中损伤点发出的微小融滴会返回表面，而真空中损伤点附近则是自由的碎片。

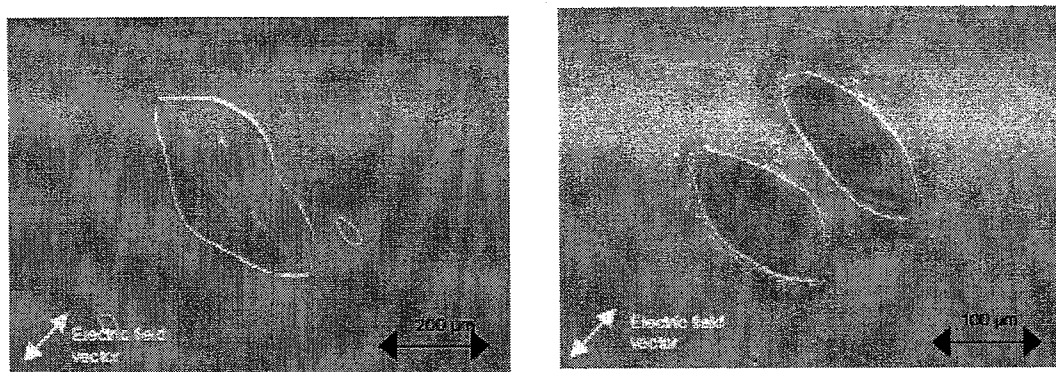


图 1-10 减反膜真空损伤图象

在损伤的原因上，近些年也有明显的进展。德国航天中心的 Riede 在研究 MgF_2 损伤的过程中发现激光辐照会在表面形成含碳污染层，导致损伤阈值降低；在有甲苯的真空中，激光辐照会在 BK7 基底表面形成污染层^[9]，损伤图片见图 1-11。美国 Genesis Engineering Solutions 的 Scurlock 则发现随甲苯污染物含量的增加，熔石英窗口发生损伤的次数逐渐减少。Scurlock 教授还发现真空室内的硅树脂和碳氢化合物会导致元件的损伤^[11]，其结果见图 1-12。Chad Y. Sheng 研究了空间激光器使用的粘合剂对元件抗损伤能力的影响^[81]。此外，NASA 还采用热电石英晶振微量天平来研究来源于激光系统的污染物以及它们对元件激光损伤阈值的影响^[82]。

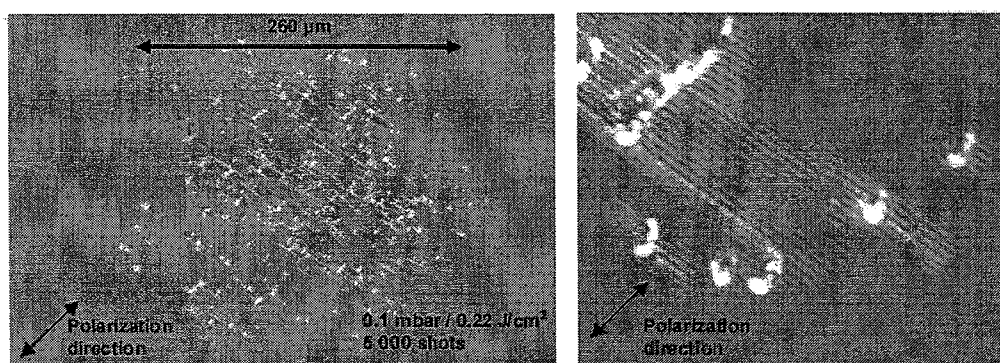


图 1-11 激光辐照基片表面的损伤与污染物

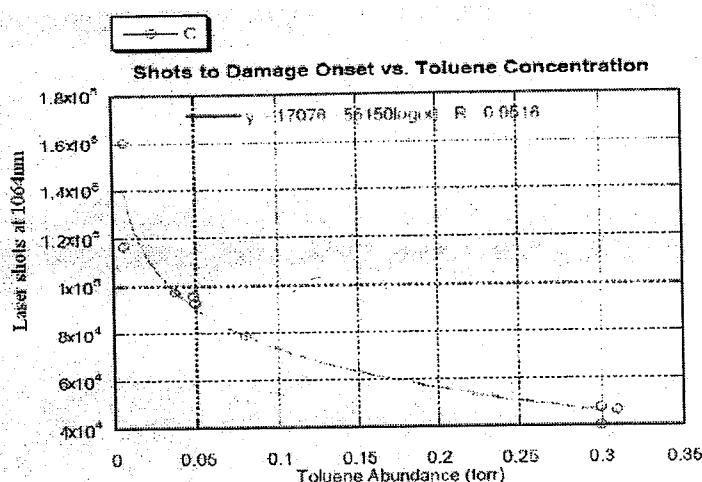


图 1-12 真空室内的硅树脂和碳氢化合物会导致元件的损伤

在损伤机制上, 法国 CEA 提出损伤是由部分激光束的聚焦引起^{[83][84]}。污染物的聚合形成微透镜, 产生光束聚焦, 局部功率增加, 从而使损伤阈值大大降低。污染物的聚合则是由于光学力通过沉积球产生指向光强中心的梯度机械力, 导致沉积向光强最大处迁移。美国 NASA 则建立了一个污染物诱导损伤模型^[82]。该模型认为入射激光与污染物作用导致分子裂解形成自由基, 自由基的碰撞形成亚稳激发态的增加机制, 产生诱导损伤的条件。

尽管国际上建立了真空损伤研究条件, 对损伤的起因和损伤机制有了一定发展, 但却局限于实验现象的描述; 关于薄膜在真空中的性能退化、损伤发展过程以及损伤机理还有待深入研究。

1.3 光学薄膜激光损伤机理

薄膜损伤机理的研究是制备高质量光学薄膜的必要工作, 只有深入理解光学薄膜激光损伤过程以及这个过程如何随着光学薄膜制备参数(如薄膜材料、淀积手段及膜系设计等)和激光参数(如激光波长、工作模式、脉宽、光斑等)以及环境因素(如温度、湿度等)而发生变化, 才能指导工艺的改进和提高。

几十年来, 科学家们在激光损伤机理方面所展开的多方面的探索, 但是至今仍未有满意的结论。在各种影响损伤的原因方面国内外开展了大量的工作, 比如膜料的选择、膜系的改进、缺陷的抑制以及预处理技术的应用等等。美国国家标准局(NBS)等 5 个单位从 1969 年发起组织的一年一度的 Boulder 破坏会议, 集中反映了这方面的进展和成果, 这个会议迄今仍在继续, 表明损伤机理的研究需要不断的深入和发展。

光学薄膜的激光损伤过程尽管复杂, 但最基本的原因和过程还是得到了国际上专家学者的一些共识。如光的本征吸收、非线性吸收和杂质缺陷吸收, 以及由热熔或热力耦合和等离子体吸收导致薄膜的最终损伤。以下就对光学薄膜最基本的激光损伤机制进行介绍。

1.3.1 本征吸收

当光通过固体时，由于光与固体中电子、原子、离子间的相互作用，可以发生光的吸收。本征吸收是对应于价带电子吸收光子跃迁至导带，产生电子-空穴对的过程，是和材料的能带结构有关。由于各类材料能带结构的差异，本征吸收区可以处于紫外、可见或红外。然而对任何材料，还有其它固有特性的吸收。如自由载流子吸收：自由载流子吸收是材料产生破坏的根本原因之一，在激光辐照时，正是材料导带的自由载流子可以吸收光子从而产生能量沉积，当能量增加最终形成等离子体，在后续激光的作用下产生等离子体爆炸而发生材料破坏。在红外区，有与晶格振动相联系的吸收，此外还有激子吸收等。对本征吸收而言，当入射光子能量小于材料的能带带隙时，电子不能直接由价带跃迁至导带，却可能因多光子吸收机制由价带跃迁到导带，但是多光子吸收产生的跃迁和非线性机制有关，需要另外讨论。

1.3.2 雪崩离化^{[84][85]}

Yablonocitch 和 Bloembergen 从早期的直流电子崩击穿概念引入了光学材料破坏的雪崩离化模型。其物理图象是在强场作用下，一个电子被加速到足够高的能量去电离第二个电子，这样的过程不断重复下去，电子数按指数规律增长。

$$n = n_0 \exp[\alpha(E)t] \quad (1-1)$$

式中 n_0 是初始自由电子数， $\alpha(E)$ 是单位时间单个电子的电离速率，如果在适当的时间内雪崩产生的自由电子数达到临界值，材料就会被击穿。

在激光诱导光学材料中：由于光场是不断变化的，故自由电子数

$$n = n_0 \exp\left[\int_0^t \alpha\{E(t')\} dt'\right] \quad (1-2)$$

自由电子对光 能量的吸收为 $J \cdot E$ ，电流 J 可根据熟知的交流电导率写出，因此电子吸收能量速率为：

$$\frac{dW}{dt} = \frac{ne^2\tau}{m(1+\omega^2\tau^2)} E^2 \quad (1-3)$$

式中 τ 是电子碰撞时间， m 是电子质量， ω 是光频率。自由电子吸收激光能量，并以很大的能量碰撞其它原子（离子）而电离，放出更多的电子。这样循环往复，瞬间形成了电子雪崩过程。这些高能电子将一部分能量交给光学材料基质（通过碰撞），使之温度升高至数千度以上，在光学材料中造成很大的热应力，当此应力超过光学材料的机械强度时，即造成材料的破坏。

雪崩离化模型首先假设存在少量的自由电子，电介质材料内含有的金属杂质、缺陷、杂质离子或电子缺陷等都能提供自由电子。这个理论的半定量处理方法是在适当的近似条件下，通过求解 Epshteln 方程得到材料中电子密度分布函数和电子崩电离率，然后以临界导带电子密度（ $\approx 10^{18}/\text{cm}^3$ ）为阈值判据获得理论上的激光损伤阈值。利用这一方法，Epifanov 对宽带隙介质得出损伤时的激光电场强度阈值 E_{th} 表达式如下：

$$E_{th}^2 = \frac{6E_g m_e^2 c_s}{k_b T e^2} \left(\omega^2 + \frac{E_g}{m_e L_{ac}} \right) \frac{1}{\ln(t_p / L\theta)} \quad (1-4)$$

式中 m_e 为电子质量, E_g 为材料带隙能量, c_s 为样品中的声速, L 为再生电子数, k_b 为玻尔茨曼常数, T 为温度, e 为电子电荷, L_{ac} 为电子一声子碰撞的平均自由程, t_p 为损伤激光束脉冲宽度(FWHM), ω 为损伤激光束频率, θ 为与材料特性及电场强度有关的参数。在材料特性变化不大的情况下, 这一参数对损伤行为的影响较小。上式如写成能量密度表达式, 则有

$$J_{th} = 0.5 \omega E_{th}^2 t_p \propto \frac{t_p}{\ln t_p} \quad (1-5)$$

式中 ε 为电子能量, c 为光速, J_{th} 为发生损伤时的临界激光能量密度, 即通常所说的能量损伤阈值。显然可以看出损伤阈值几乎与脉宽成线性的依赖关系。这样一个雪崩过程如此强烈地依赖于激光能量地沉积速率的现象说明了能量的损耗机制的重要性。

从上式我们同样可以看出, 当电子一声子碰撞频率的平方 $E_g / m_e L_{ac}^2$ 远小于 ω^2 时, 阈值随激光频率的增加而增加。当上述假设不满足时, 这种依赖关系就比较微弱了。

1.3.3 多光子离化^[86]

多光子离化的主要过程是: 导带电子通过光电场加速作用或自由载流子吸收被激发至更高能态, 随后多余能量通过雪崩转移到晶格或产生电子-声子效应即晶格加热, 薄膜被加热至某些临界温度, 如熔点、沸点等而产生破坏。Bloembergen 指出: 当入射光子能量约为带宽的 1/3 时, 多光子吸收是造成损伤的主要原因。

围绕多光子离化所作的众多理论分析计算中, Keldysh^[87]理论是被广泛接收的, 它对于一阶或更高阶光子过程给出了富有意义的结果

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = & \frac{2\omega}{9\pi} \left(\frac{m\omega}{h} \right)^{3/2} \Phi \left[\left(2 \left(\frac{\mathcal{E}_g^0}{h\omega} + 1 \right) \left(-2 \frac{\mathcal{E}_g^0}{h\omega} \right)^{1/2} \right) \right] \\ & \times \exp \left\{ 2 \left(\frac{\mathcal{E}_g^0}{h\omega} + 1 \right) \left(\left(1 - \frac{e^2 E^2}{4m\omega^2 E_g} \right) \right) \cdot \left(\frac{e^2 E^2}{16m\omega^2 E_g} \right)^{\left(\frac{\mathcal{E}_g^0}{h\omega} + 1 \right)} \right\} \end{aligned} \quad (1-6)$$

其中

$$\mathcal{E}_g^0 = \frac{2}{\pi} E_g \frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{\gamma} E^* \left(\frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}} \right)$$

其中 $\gamma = \omega(\sqrt{mE_g})/eE$, E_g 为带宽, E^* 为第二类椭圆积分。

破坏阈值可取为

$$\frac{1}{\tau}(t_p) = \text{Critical electron density} \quad (1-7)$$

其中 t_p 为激光脉宽, τ 为电子转换率。考虑到 $e^2 E^2 / 4m\omega^2 E_g$ 远小于 1, 式 (1-6) 可以简化, 则阈值能量对脉宽的依赖公式可导出

$$(\text{energy/area})_{cr} \propto \frac{(t_p)}{(t_p)(E_g/h\omega)+1} = (t_p)^{(1-1/(E_g/h\omega)+1)} \quad (1-8)$$

可见, 若 E_g 小于 $\eta\omega$, 则阈值是独立于脉宽的; 而对于高阶光子过程, E_g 远大于 $\eta\omega$, 阈值几乎线性地依赖于脉宽。

从 (1-8) 中难以直接看出阈值与波长的关系。经计算机数值求解, 可预测阈值随波长降低而降低。

1.3.4 杂质缺陷诱导机制

实际制备的薄膜中存在缺陷, 缺陷的种类和构成非常复杂, 因此也很难对缺陷进行明确的分类。按照缺陷的形貌来分, 大致有节瘤缺陷、针孔、裂纹、大颗粒集聚、凹凸缺陷和杂质颗粒等等。而按缺陷的性质, 则可分为杂质缺陷、电子缺陷、结构缺陷、化学缺陷、力学缺陷以及热缺陷等等。鉴于缺陷的组分形状千变万化, 为了便于实际研究中分析处理, 我们常常把缺陷简单地分为吸收性缺陷和结构性缺陷。下面着重针对薄膜中常见的杂质缺陷、结构缺陷和薄膜最特征存在的节瘤缺陷进行讨论。

1.3.4.1 吸收杂质缺陷

薄膜暴露于空气中产生的表面吸附杂质或者在淀积过程中引入的体内杂质吸收入射激光能量而升温至临界温度, 从而造成热融损伤或热力耦合损伤^{[88][89]}。目前应用较多的理论模型是包容于薄膜主体材料中的球体杂质模型。

在这种模型中首先提出一个基本假设, 杂质的最大尺寸由膜厚所限制。对于杂质是金属的情况, Hopper 与 Uhlmann 给出了热传导方程的近似解, 并进而求解出了薄膜主体材料的升温

$$\rho_k c_k \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \frac{\chi_k}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right) + Q \quad (1-9)$$

其中 C_p 为半径为 a 的杂质的比热, K_h 为主体材料的热导率, D_h 为主体材料的热扩散系数, Q 为吸收截面, I 为入射激光光强, C_h 为主体材料的比热, t_p 为脉宽,

$q = 3C_h / C_p$, $m = [q(q-4)]^{1/2}$, r 为距杂质边界的径向距离。

对于杂质为介质材料的情况, Hopper & Uhlmann 理论不再有效, 需要对球形杂质的热传导方程进行精确的求解。

杂质缺陷的急剧加热可能发展成热爆炸过程, 当缺陷迅速升温到数千度的高温时, 将激发出大量的自由电子, 这些自由电子强烈吸收激光能量; 吸收的能量一方面传给晶格, 使材料温度进一步升高; 另一方面由于电子雪崩使电子密度迅速增加, 并且向四周迅速扩散, 从而导致薄膜的热力破坏。可见, 杂质缺陷不仅是直接热源, 而且还是非线性过程的薄弱环节, 缺陷区域是初始电子易于发射的区域, 这些电子构成雪崩离化的初始电子从而大大降低薄膜的击穿阈值。

1.3.4.2 结构性缺陷^[90]

由于薄膜材料和沉积工艺的影响, 在薄膜表面和薄膜内部总是包含许多针孔、裂纹、大颗粒集聚、凹凸缺陷和杂质颗粒, 如图 1-13 所示。在这种情况下, 缺陷和杂质所在位置将发生局部集中和光吸收的增强。由电介质物理可以知道, 在折射率为 n 的电介质内, 如果有均匀的场分布 E_0 , 而在这电介质内有一空气小腔, 则在腔体内的场

$$E_{\text{内}} = E_0 \left\{ 1 / [1 + (1 - n^2) / n^2 L] \right\} \quad (1-10)$$

式中 L 为脱极化系数, 它随着腔体的几何形状的不同而不同, 对球体 $L=1/3$; 对柱体 $L=1/2$; 对狭长的椭球体; $L=1$ 。

在介质膜内的针孔、裂纹等缺陷, 实际上可以看成是膜内的空气腔, 当然它们的形状很难是规则的几何体。薄膜缺陷内部的场分布与折射率有很大关系:

$$\text{对球状缺陷} \quad E_{\text{内}}^{\text{球}} = [3n^2 / (2n^2 + 1)] E_0$$

$$\text{对柱状缺陷} \quad E_{\text{内}}^{\text{柱}} = [2n^2 / (n^2 + 1)] E_0 \quad (1-11)$$

$$\text{对窄椭球状缺陷} \quad E_{\text{内}}^{\text{椭球}} = n^2 E_0$$

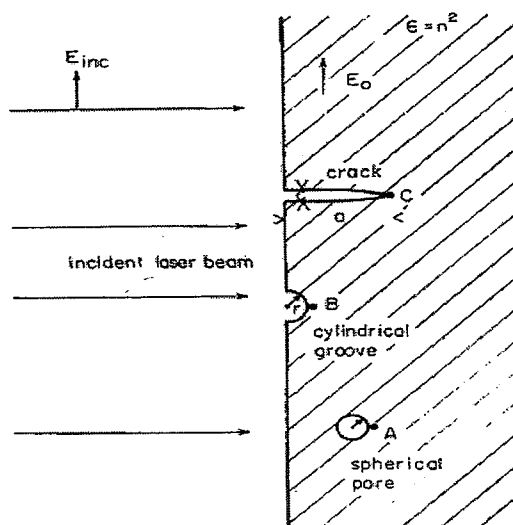


图 1-13 薄膜内典型缺陷示意图

缺陷典型尺寸是 $r = 0.1\mu\text{m}$, $c = 0.1\mu\text{m}$ 和 $a = 0.1\mu\text{m}$

一般的缺陷形状可以看成是这三种形状的组合体。结构性缺陷常常会导致局部场强的集中和吸收的增加，增加雪崩离化和薄膜破坏的几率。

1.3.4.3 节瘤缺陷

节瘤缺陷是电子束蒸发沉积中常常出现的缺陷形态，LLNL 对其的产生、对薄膜抗破坏的影响进行了深入研究。

在薄膜沉积过程中在基体表面或薄膜内部形成某种种子源，薄膜在种子上继续沉积而形成节瘤缺陷。其形状在薄膜内部形成一个锥体，在薄膜表面形成凸起，锥体的形状和取向，凸起的高低与形态与种子源密切相关，也与沉积工艺和沉积条件有关。

简单的多层膜节瘤缺陷几何模型如图 1-14 所示，其中缺陷高度和种子的直径已经被实验证明满足下面的关系：

$$d = h, \quad D = (8hT)^{1/2} \quad (1-12)$$

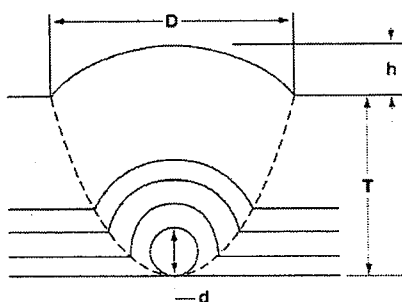


图 1-14 多层膜节瘤缺陷几何模型

节瘤种子源的形成因素很多。基体加工和清洗过程中的残存物，进入真空室前后的污染、灰尘，真空泵排气过程中扬起的污染物，油雾，真空夹具表面污染物，喷溅等，都会成为种子源。其中最重要的种子源是沉积过程中由蒸发材料产生的。R.H.Sawicki^{[91][92]}等人采用AMOS以及COSMOS/M算法，根据上述几何模型分别计算了节瘤缺陷对HfO₂/SiO₂多层高反膜驻波场、温度场以及热应力响应的分布影响，发现在节瘤缺陷前后驻波场、温度场分别出现3个峰值，另外一个峰值出现在节瘤中心。受此影响，薄膜的热应力分布也在这些区域出现强区，从而成为薄膜损伤的最薄弱环节。根据这种认识，人们提出各种方法克服节瘤缺陷的产生，以获得较高损伤阈值的高功率激光薄膜。

1.3.5 光学薄膜的热力破坏^[93]

薄膜在激光作用下，由各种因素产生吸收引起温升，而温升的结果可以导致热熔破坏或热力破坏。

热力过程可由热力耦合方程描述

$$\rho_k c_k \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \frac{\chi_k}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right) + Q \quad (1-13)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[r^{-2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u_r) \right] = \alpha_k \frac{1 + \gamma_k}{1 - \gamma_k} \frac{\partial \theta(r,t)}{\partial r} \quad (1-14)$$

这里 u_r 表示位移量， α_k 为热膨胀系数， γ_k 为泊松比，求解以上方程可以得到薄膜中应力和温度分布的完整图像，当温度和应力达到导致破坏的标准时便可以发生薄膜损伤。

对于热应力破坏可以由以下判据

$$\alpha_k T_{cr} \geq \varepsilon_s^{th} \quad (1-15)$$

ε_s^{th} 为薄膜的极限强度， T_{cr} 是达到极限压力时的温度极值。

如果破坏是杂质破坏引起的

$$\text{对于热爆炸模型: } \varepsilon_s^{th} = 0.3(E_i / E_h)(1 - \gamma_h) \quad (1-16)$$

$$\text{对于线性热弹模型: } \varepsilon_s^{th} = 0.6(E_i / E_h)(1 - \gamma_h) \quad (1-17)$$

E 为杨式模量， γ 为泊松比， i 和 h 分别代表杂质和基质

$$\text{对于内破坏机制: } \varepsilon_s^{th} = 0.3(1 - \gamma_h) \quad (1-18)$$

此外,除了热力耦合过程之外薄膜热过程的发展还会导致薄膜热物参数、光学吸收乃至离化参数的变化,热非线性过程将使激光损伤的实际过程更为复杂。

1.4 本论文的研究目的和内容

激光与薄膜的相互作用极为复杂,不仅和薄膜的特性有关,也和作用激光的参数,以及使用的环境密切相关。同时,应用与激光系统的薄膜,不仅要满足抗激光破坏的要求,作为光路系统的重要元件还有一些特定的指标,如波前畸变、光谱特性等,因此,形成了高强度激光薄膜的综合要求。

围绕高功率激光系统中高强度激光薄膜的综合要求这个基本出发点,本论文系统研究了元件的应力特性、真空损伤特性以及紫外损伤特性,解决了困扰高功率激光系统的一些关键问题。本论文主要包括以下几方面的内容:第一章介绍了高功率激光薄膜的一些研究背景;针对 1064 nm 波长和 355nm 紫外波长的激光损伤研究以及真空下薄膜元件的损伤研究总结了近年的进展;围绕光薄膜激光损伤理论体系,对光学薄膜激光损伤的基本过程和不同效应进行综述;第二章讨论了光学薄膜激光损伤测量平台的建立,以及关键参数的实验测量方法;第三章研究了薄膜应力的应力及其变化规律,讨论了应力平衡实现大口径元件面形控制的方法;第四章研究了紫外薄膜的激光损伤,重点探讨了氧化铪和氧化钪多层膜的特性;第五章研究了薄膜在真空下的损伤以及性能退化现象,分析了破坏机制;第六章是总结和展望。

2 薄膜的激光损伤测量

2.1 前言

激光损伤测量装置是研究薄膜激光损伤机理的重要手段。尽管国际上开展了多轮名为“Round-Robin Test”^[94]的联合损伤测试对标实验,并已有国际损伤测试标准 ISO11254,但是不同实验室测得的损伤阈值可比性仍然很差,严重影响激光损伤研究的交流和激光薄膜制备水平的提高。其原因主要有:

- (1) 薄膜损伤机制的复杂性和薄膜本身结构的复杂性;
- (2) 损伤的定义差别;

损伤指薄膜表面发生的可观测的不可逆物理变化是通用的定义,但是对薄膜的使用来说,功能性损伤是更有意义的定义。当损伤的存在不影响整个激光系统的运作和光束的传输特性,并且在后续激光作用下不发生扩展时,可以认为未发生功能性损伤。功能性损伤概念在重复率激光损伤以及激光预处理过程中有着重要的意义。

- (3) 测试装置和相关参数的差别

激光工作模式、偏振态、入射角、波长、脉冲宽度、脉冲重复频率、光斑尺寸以及温度湿度等都将影响样品的损伤阈值测量结果。由于装置的不同和参数监测的困难使损伤测量结果难以统一。

- (4) 损伤的探测手段差异

目前一般采用光学显微镜观察薄膜表面形貌的微小变化,但是只能由 Nomarski 偏振光干涉显微镜等离线观测。Z.L.Wu 等将光热技术引入到对薄膜激光损伤的实时监控中^[95],以光热信号的不可逆突变作为损伤的判据,但考虑到该法需要前后信号的比较等因素,该技术不能用于单脉冲损伤。

此外,损伤测试流程是否精确也将影响测试结果。

因此,针对损伤测试技术,我们开展了相关工作。我们建立了激光损伤测量平台,对光束参数进行了测量;编制了计算机控制软件,实现对损伤测量过程的标准

2.2 损伤测试

2.2.1 损伤测试方法

激光损伤分脉冲激光损伤阈值和连续激光损伤。在脉冲激光损伤中,根据激光辐

照方式的不同，光学薄膜激光损伤阈值的测试方法主要有以下四种：

(1) 1-on-1：又称为单脉冲损伤，体现的薄膜样品的初始状态，这是薄膜制备者比较关心的问题。在 1-on-1 测试中，每个样品点只接受一个激光脉冲辐照，不管出现损伤与否，样品移至一个未辐照点。

(2) S-on-1：又称为多脉冲损伤，表现的是薄膜样品在重复率激光作用下的累积损伤效果，这是薄膜使用方比较关心的问题。在 s-on-1 测试中，同样能量的多个脉冲在较短时间内作用于同一区域，脉冲个数以及激光重复频率应根据具体情况约定。

(3) R-on-1：对每个位置进行能量密度以斜坡式渐增的多次辐照。

(4) N-on-1：每个位置多次辐照，每次辐照之间的能量密度增量比 r-on-1 大，其它方面相同。

对于这四种方法，阈值本身的概念及确定方法都基本相同，唯一不同的只是激光辐照的方式不同而已。首先我们将以 1-on-1 测试为例介绍各种测试方法的共同点。

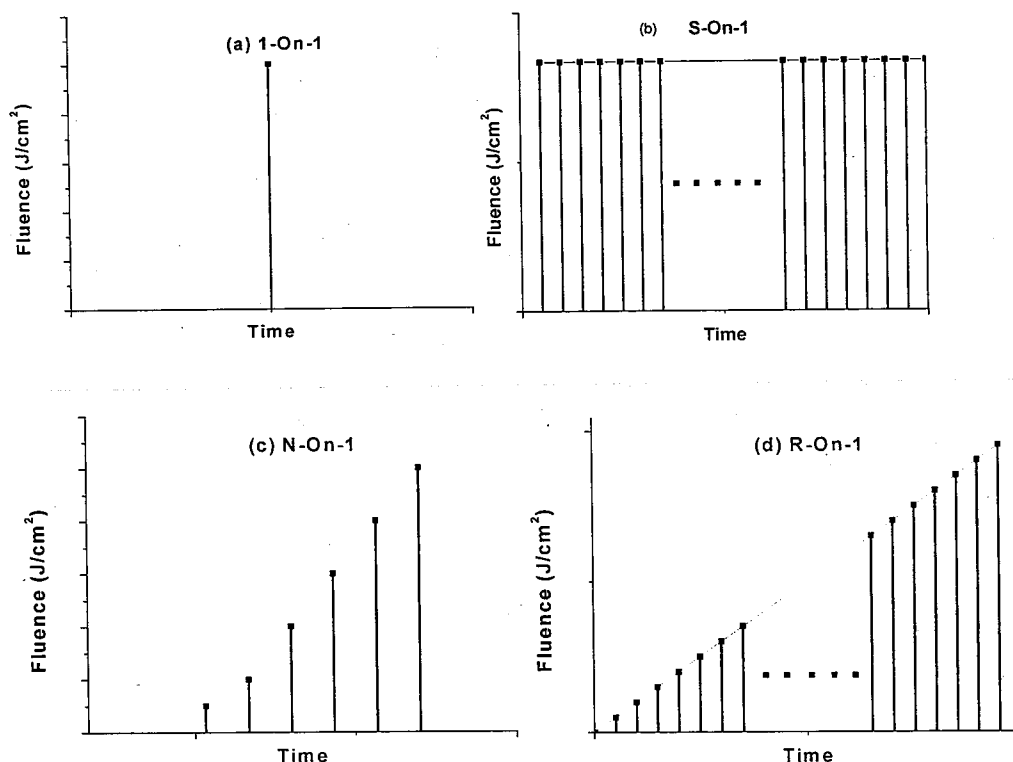


图 2-1 用于测量损伤阈值的四种方法

2.2.2 损伤测试流程

在测试之初，首先要粗测出损伤阈值的大概范围，这时每次辐照的激光能量由大到小分成若干台阶，直到阈值附近（即不出现损伤为止），每个台阶能量密度大约降低 $2\text{--}5\text{J}/\text{cm}^2$ 。

在确定的阈值的大概范围后，就要较为精细的测出阈值的确切值。此时在粗测阈值的附近更细地分出 4-5 个台阶（在我们的实际测试中，为了增大数据的可信度，我们常常取 10 个台阶），每个台阶辐照 5 到 10 个点，各台阶的能量密度增幅为 $0.25\text{J}/\text{cm}^2$ ，重复测试直到测试数据中包含：连续两个台阶能量密度辐照不引起样品损伤（即零破坏几率），以及至少一个能量密度台阶上损伤几率在 60%以上终止。

测试时每个辐照点之间的间隔至少是 3 倍于激光的光束直径，以保证任何辐照点的损伤状况不受相邻辐照点影响，辐照各点的阵列排列以及能量密度分级排列图 2-2 所示。同时，每一个测试点都应在光学元件的通光孔径范围内。

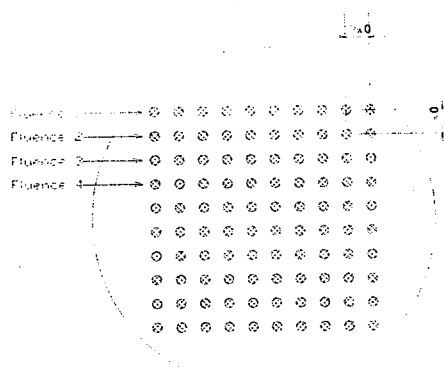


图 2-2 激光损伤测量流程图

2.2.3 损伤的判定

在 Nomarski 显微镜（ ≥ 100 倍）下观察，是否出现永久性（不可恢复性）损伤（如：小坑或膜层剥落）。Normaski 显微镜为莱卡公司产品。其放大倍数为 50X，100X，200X，500X，1000X。在显微倍数 100X 时，其分辨率为 $10\mu\text{m}$ ，用于光学元件激光损伤的观察及判定。

2.3 损伤阈值定义

损伤阈值是指光学元件发生临界损伤时的激光能量密度。损伤阈值的定义通常有两种^[95]：50%几率破坏阈值和 0 几率破坏阈值。50%几率破坏阈值 F_{th} 定为不出现损伤的最高激光功率或能量值 $F_{th(ND)}$ 与出现损伤的最低激光能量或功率值 $F_{th(D)}$ 的平均。该值对应于 50%的激光破坏概率。相应地，有下式

$$F_{th} = \frac{F_{\max(ND)} + F_{\min(D)}}{2}; \quad (2-1)$$

$$S = \frac{F_{\max(ND)} - F_{\min(D)}}{F_{th}}$$

式中定义了激光损伤阈值的扩散度 S 。 S 值的大小主要地取决于薄膜中的杂质和缺陷分布状况以及不均匀程度，因而也反映了薄膜样品的杂质、缺陷密度。损伤数据的表示方法参见图 2-3。

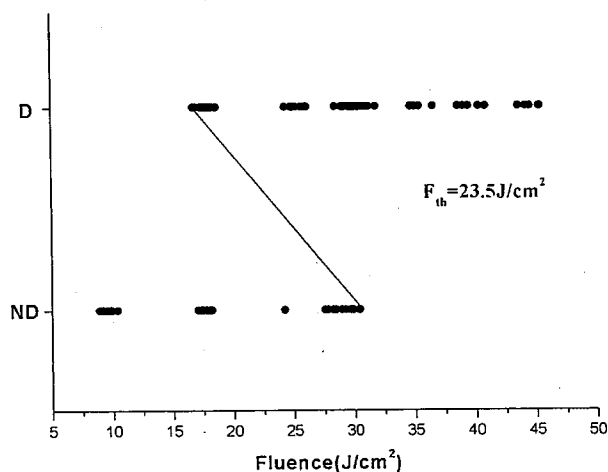


图 2-3 50%几率损伤阈值示意图(D-损伤，ND-未损伤)

80 年代中期以前破坏阈值普遍采用 50%几率破坏阈值。80 年代末 90 年代初，破坏阈值的定义由 50%几率破坏阈值变为 0 几率破坏阈值，并在 90 年代中期提出了光学元件损伤阈值的检测标准。0 几率损伤阈值是对损伤几率为 0%—60%之间的测试点进行线性拟合并外推至与能量轴相交，交点处的能量密度值即为 0 几率损伤阈值。其表示方法见 图 2-4。

两种取值方法各有其特点，视需要而选择。对于用户而言，通过 0%损伤阈值可以确定激光的安全工作限；而对于薄膜制备人员来说，50%损伤阈值可以反映出该薄膜样品中的杂质、缺陷情况，以及可能获得的最佳的薄膜主体的抗激光强度。在本论文中，除非特别声明，所标注的损伤阈值均为 0 几率损伤阈值。

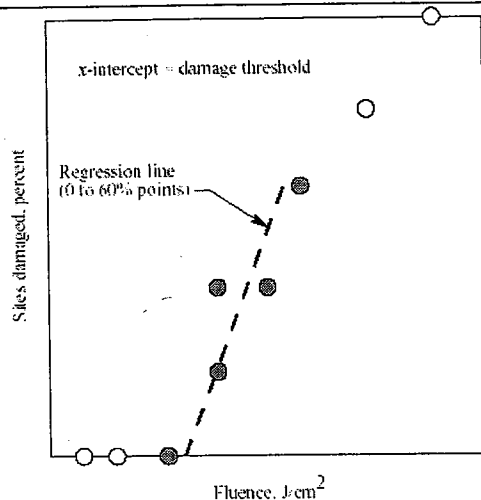


图 2-4 光学薄膜激光损伤测试阈值与损伤机率关系曲线

2.4 激光测量系统

2.4.1 激光装置

激光损伤测量装置主要由以下几部分构成：激光光源，提供用于破坏研究的激光；光路系统，用于将激光传输至待测样品的表面；样品台，使样品可以精确移动以测量不同位置的损伤阈值。同时还需要检测系统，以对主要参数进行测量，从而可以计算出薄膜的损伤阈值。

激光光源系统由 Nd:YAG 振荡器和两级 Nd:YAG 放大器组成，振荡器采用电光调 Q，输出波长为 1064nm，激光脉宽为 10ns、5ns、3ns、1ns 可调，在本论文中，激光测量系统采用 5ns 脉宽进行测量。工作在单纵模状态，输出频率 1-20Hz 之间可调。激光最大输出能量大于 1J。

装置能量采用 1/2 波片及偏振片组成的衰减器进行调节。激光经反射镜后由焦距为 3.5 米的聚焦透镜会聚至样品上进行损伤测量。样品放在三维数控精密移动样品平台上，可以进行三维精密移动。激光能量和光斑由经过分光光楔的激光来监测。装置的示意图见图 2-5。

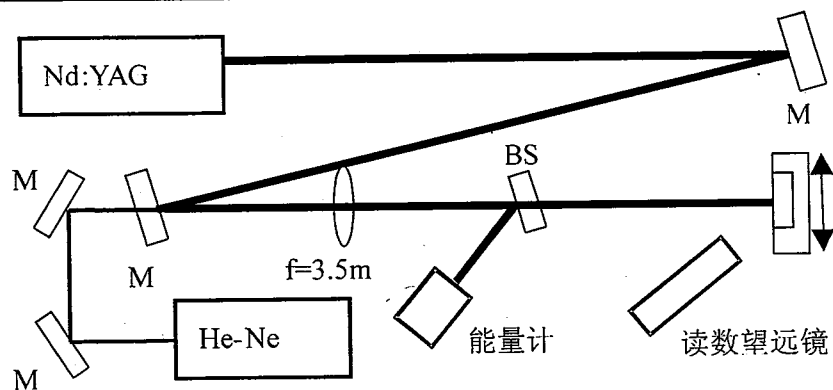


图 2-5 激光损伤测量装置图

2.4.2 计算机自动控制

2.4.2.1 控制软件设计

损伤测量过程中，由于需要进行激光轰击的发射次数较多，输出能量的要求有较多的变化，测试时间长，因此，采用人工方式来实现整个测试操作，不仅复杂，而且容易出错，影响测试结果的准确性。我们采用计算机控制系统，实现了系统操控全自动、激光器出光数完全可控制、激光能量自动记录与存储等功能。

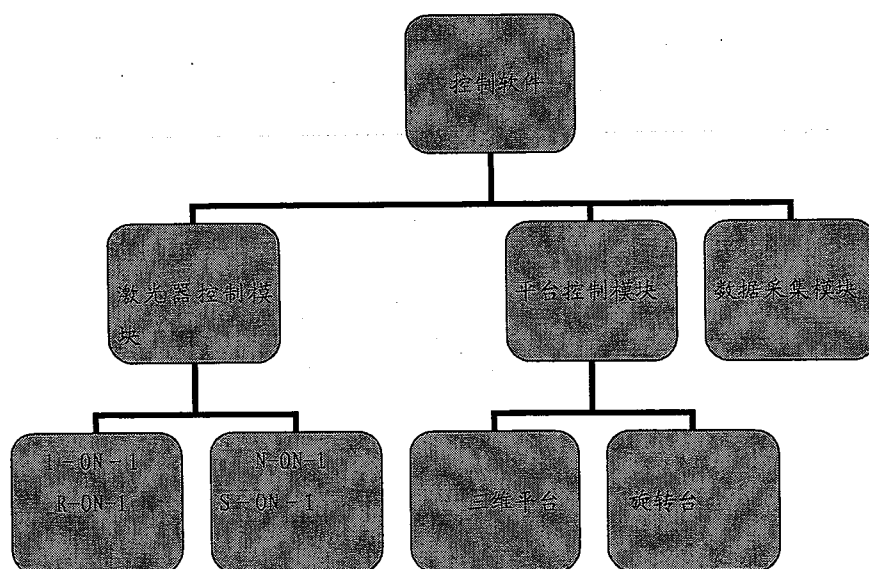


图 2-6 控制软件流程图

系统主要由以下几个部份组成：激光器、三路激光器控制电源、光路、能量检测器、三轴步进电机控制平移台（靶台）及控制器、光波片旋转台及控制器、工控机、DA 及 DO 卡、通讯卡、控制软件等。控制系统的设计中面临的主要问题就是：需要用一个外部同步窄脉冲触发源控制激光器输出激光，并须保证自动时程序中多项工作需同时可靠稳定的运行。我们通过程序结构及控制方式优化，解决了以上问题，保证了程序可靠稳定的运行。

控制软件由以下几个功能模块组成：激光器控制模块、三轴平移台控制模块、数据采集模块等几个部份，控制软件流程图如图 2-6 所示。为方便使用，并根据功能模块所执行的功能的不同，设计了四个主要的人机操作界面，分别为：激光器与能量计、平移台、联动控制等。如图 7 所示，控制软件具有良好的操作界面，对系统能进行可靠稳定的控制，能对数据进行采集和处理。它的功能具有模块化，窗口化，图形化的特点。

2.4.2.2 主要功能

控制软件功能模块见图 2-7。测量系统不仅可以实现 1-on-1 测量，还可以提供几种测量方式供研究使用：可以进行联动（或手动）的 1-on-1 测量；可以进行联动（或者手动）s-on-1 测量；进行联动（或者手动）n-on-1 测量；进行联动（或者手动）r-on-1 测量。

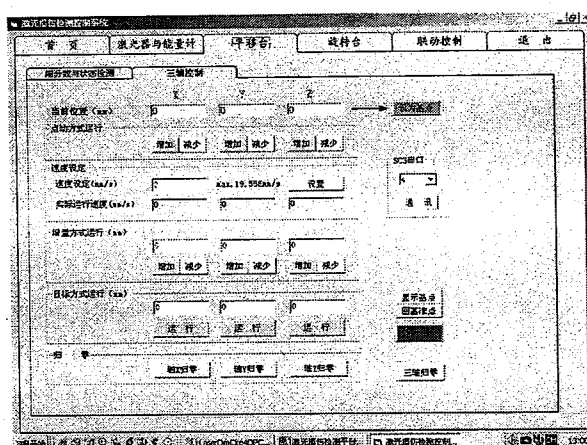


图 2-7 控制软件功能模块界面

上述四种测量功能是激光损伤测量中最重要的四种测量方式。除此之外，还具备以下功能：

- (1) 可以进行激光小光斑扫描预处理。
- (2) 可以模拟生成打点过程的具体图像，对激光斑点进行监测，见图 2-8。

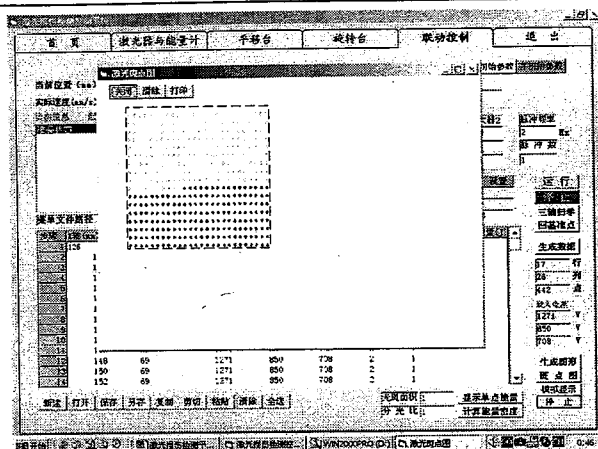


图 2-8 激光斑点监测图

- (3) 可记录各点位置及其对应的能量值,并能存储成数据文件形式以供分析或调用数据生成及处理功能较为完备。
- (4) 自动控制与手动控制兼容。系统也提供了丰富的手动控制功能。激光器、能量计、三轴平移台、旋转台均可单独进行手动控制,为操作提供了方便与灵活性。
- (5) 较好的安全性。系统对手动输入或自动生成的数据均可自动检测其正确与否,以避免数据错误(如电压超限)对系统造成损害。同时,故障下(如板卡出错、通讯故障、初始化有错等)系统均会给出错误报警提示信息以供处理。建立的激光损伤测量装置见图 2-9。

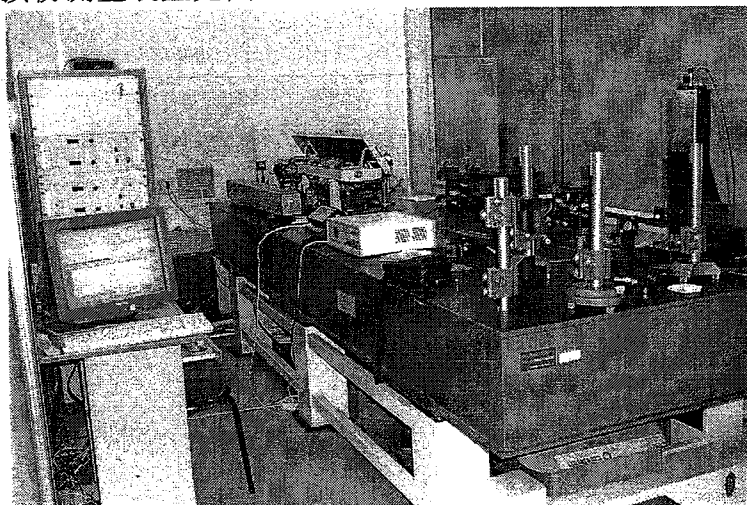


图 2-9 激光损伤测量装置

2.5 主要参数的测量

在激光破坏阈值的测量中,有两个参数将对元件最终阈值数值起主要作用,一是激光光斑面积的大小,它的准确性直接影响着损伤阈值的测量值;二是激光能量,由于能量较大,在平台中采用光楔分光测量,因此分光比也是系统的重要参数之一。

2.5.1 激光光斑尺寸测量

高斯光束的能量分布曲线如图 2-10，其能量分布见式(3-1)。

$$E(r) = E_0 \exp[-2(r/\omega_0)^2] \quad (3-1)$$

式中 E_0 为光斑中心峰值能量， ω_0 即为光斑尺寸。高斯直径内包含的激光能量占总的激光能量的百分比可由下式算出，其值为 86.47%。

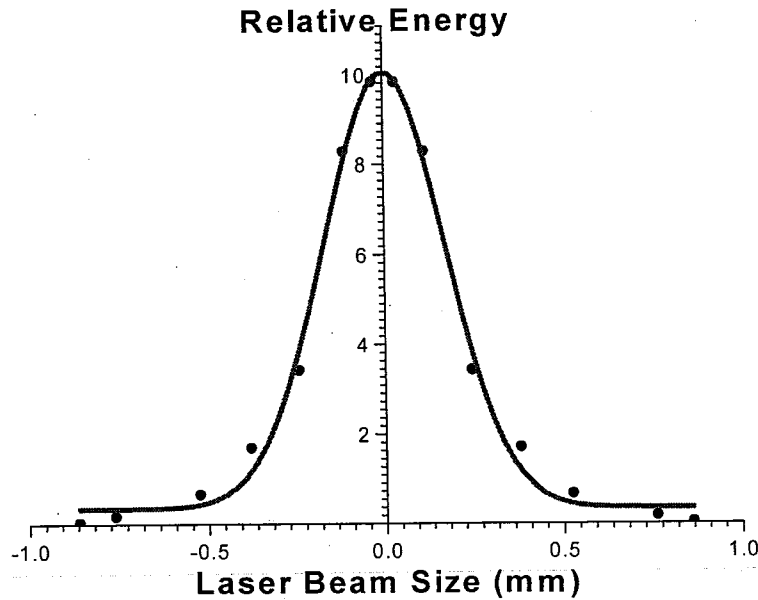


图 2-10 高斯光束的能量分布曲线

2.5.1.1 刀口扫描测量法

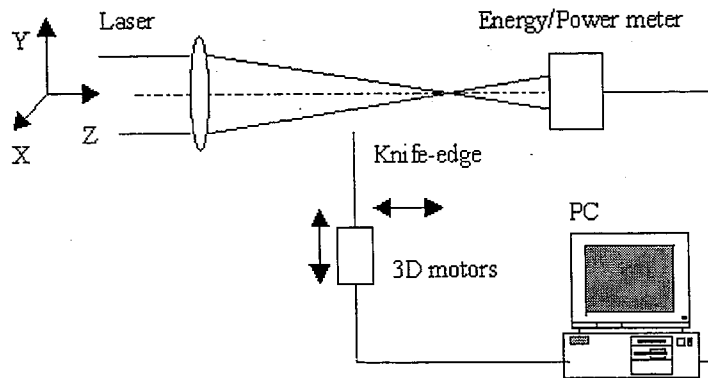


图 2-11 激光光斑的刀口扫描测量装置

刀口扫描测量法[97]是实现光斑尺寸精确测量的另一种重要手段，实验装置见图 2-11。刀口紧贴样品表面，由精密电机驱动可作三维扫描，从而不仅可获得 XY 平面内的光强分布曲线，也可得到 YZ 和 XZ 平面内的光强分布。激光经过刀口后

由能量/功率计测量, 数据送至计算机进行处理后得到激光在样品表面的能量分布, 从而可以通过拟合得到光束直径。刀口扫描测量法可获得样品表面的激光光斑的准确的尺寸, 当光斑尺寸远大于激光波长从而衍射效应可忽略时, 该法不失为一个实用的测量方法。然而, 该方法对实验装置要求很高, 尤其是对精密电机的扫描精度直接影响到要求非常高, 同时高能量密度或高功率密度的强激光对刀刃造成的残缺会影响测量的精度, 测量中应予注意。

其测量过程为: 在样品台上装上不锈钢刀片, 对光斑进行扫描。在水平方向每次移动 0.005mm, 记录每次的位置和对应的能量值。理论可以证明, 相对功率为 0.25 和 0.75 的点分别位于高斯分布曲线极大值两侧, 其距离等于可几误差 e_p , 从而可以利用 e_p 的值计算光斑的大小。

$$w = 1.4826 * (2e_p)$$

其中 w 为光斑半径, 定义为光强衰减到中央最大光强的 $1/e^2$ 的位置与 z 轴之间的距离。

2.5.1.2 光束分析仪测量

激光焦斑处的有效面积可以由 CCD 光束分析仪测量。CCD 光束分析仪可测激光的光斑直径及有效面积, 最小可信测量直径为 300um。

1064nm 激光的有效面积测量采用 250 次脉冲一组, 测量了 10 组, 得到 1064nm 激光平均有效面积为 0.4245mm²

2.5.2 分光比测量

由于激光的能流密度相对于能量计的饱和能流密度要大得多, 所以在光路中布置了一个分光光楔, 用一束从分光光楔上反射的光来测算照到样品上的能量, 能量计只是探测从分光光楔前表面上反射光束的能量。

测算分束比可以采用两种方法。

方法一: 计算方法

由菲涅耳公式得反射比 $R = (n/\cos \theta - 1)^2 / (n/\cos \theta + 1)^2$, 再由 $2R + T = 1$, 算出 T 值, 可得透射反射比值 T/R 。分光光楔由融石英制造, 其折射率在 355nm 处约为 1.47, 入射夹角约 15 度, 则可算出 $T/R = 22.34$

方法二: 实验法方法

用能量计同时测量反射光和透射光能量值, 其比值为分光光楔分束比, 多组测量结果得到平均值为 $T/R_{\text{avg}} = 22.01$

我们取实测值进行能量计算的依据。

2.6 损伤形貌观察

在光学薄膜的激光损伤实验过程中, 光学薄膜在受到激光尤其是强激光的辐照时, 膜层中往往出现裂纹或损伤斑点, 甚至造成膜层的炸裂、脱落, 导致薄膜元件的性能下降和光学系统的功能失效。

通过对各种破斑进行包括表面和深度的三维显微分析^[98], 由破斑的形状^[99]、大小、颜色、成份和结构等信息, 可以提供激光辐照导致光学薄膜损伤原因的重要依据^{[100][101]}, 这对于光学薄膜的激光诱导损伤机理研究和提高光学薄膜的激光损伤阈值有着非常重要的实际意义。

此外, 还可以采用如透射电镜 (TEM)、扫描电镜 (SEM)、表面轮廓仪、光学干涉仪和原子力显微镜 (AFM) 等材料表面或结构分析仪器来观测光学薄膜的激光损伤斑点的形貌^[102]。光学显微镜、表面干涉仪或原子力显微镜可以显示破斑的二维表面形貌, 而轮廓仪 (即台阶仪) 或原子力显微镜可以获得破斑的截面 (指深度方向) 的形貌信息, 由此可以获得三维的破斑形貌分布图。通过研究破斑的表面起伏、缺陷变化情况、分层结构和深度信息等, 可以推断在极短时间内发生的激光损伤的起始原因、发展过程和损伤机理等等^[103]。

2.7 本章小结

激光损伤测量系统是薄膜激光损伤研究的最重要平台。本章主要探讨了目前国际上在损伤测量方面的进展和问题; 针对光学薄膜激光损伤测量方法、测量流程、损伤阈值的定义、损伤的判定进行了详细的讨论。在此基础之上, 建立了一套标准的 1064 nm 激光损伤测试系统, 对主要参数进行了测量。并且采用计算机自动控制软件对测量进行全过程监测, 为科学、客观、深入研究光学薄膜的激光损伤现象及其损伤机理奠定了坚实的基础。

3 薄膜的应力控制

3.1 应力的测量

薄膜中的应力是由于基底对其变形趋势的约束作用引起的，为了减小自身受到的约束，对基片有一个反作用力，这一反作用力使得薄膜-基底复合体发生了弯曲，如图。该弯曲导致基片和薄膜构成的元件产生形变，产生元件的面形变化。如果元件面形过大，用于激光系统中，将会导致光束质量的下降，因此对薄膜的应力进行控制，获得更好的面形非常重要。

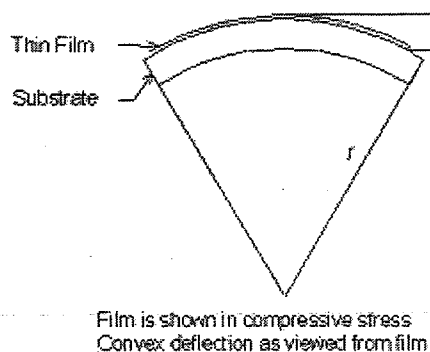


图 3-1 薄膜与基底组合由于应力发生的弯曲

根据 Stoney 公式，薄膜应力 σ 和基底中心弯曲变化量的关系为：

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\gamma_s)t_f} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (3.1)$$

式中 t_s 和 t_f 分别为基底和薄膜的厚度， E_s 和 γ_s 分别为基底的弹性模量和泊松比， R_1 、 R_2 分别为镀膜前后基片的曲率半径。这一公式假定应力为平面应力，材料具有等效的弹性特性，还假定膜层处于弹性状态，具有良好的附着力。

样品的弯曲量可以由干涉仪测量。下图为 WYKO 公司生产的 24 英寸相移干涉仪。大口径元件的面形由该设备测量。此外，通过干涉测量，可以计算出膜层中心曲率半径的变化量，从而计算出薄膜中的残余应力。



图 3-2 用于面形测量和应力分析的大口径干涉仪

3.2 单层薄膜实验

3.2.1 氧化硅薄膜

SiO_2 不仅是用于高强度激光薄膜的主要低折射率材料, 在电子领域也有非常广泛的应用。其沉积方法有化学气相沉积、热氧化、射频磁控溅射及等离子体增强化学气相沉积等方法, 所制备 SiO_2 薄膜的应力数据也有报道^{[104][105][106][107][108]}。这些研究表明, 沉积条件及沉积后的存放条件对薄膜结构有很大影响, 从而影响了薄膜的力学、光学及其它性质。要实验薄膜的应力控制, 首先必须掌握不同薄膜的应力变化规律。在电子束蒸发工艺中, 为了反应完全, 减小薄膜的光学吸收, 需要较高的氧分压, 而氧分压太高又会导致沉积薄膜的微观结构非常疏松, 这种疏松的微观结构使得薄膜在存放过程中容易吸湿, 又会改变薄膜的力学及光学等性质。因此, 对薄膜性质及沉积条件要做综合考虑。

3.2.1.1 样品制备

SiO_2 薄膜样品是在 Leybold1504 真空镀膜机上用电子束蒸发方法沉积而成。基底材料为 $\phi 50 \times 5 \text{ mm}$ 的 K9 玻璃片。基片经过抛光, 表面粗糙度优于 1 nm , 反射面形为 $1/6 \lambda$ ($\lambda = 633 \text{ nm}$)。镀膜时本底真空度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 充氧量分别为 5 sccm , 12 sccm , 20 sccm , 28 sccm 。镀膜时沉积温度稳定在 220°C 左右。在镀膜时改变工件盘的倾角, 分别为 20° 和 45° , 对不同倾角下沉积的薄膜的应力也做了分析。

3.2.1.2 结果讨论

(1) 不同充氧量下薄膜的应力

我们计算了在不同工艺参数下沉积的薄膜的残余应力。

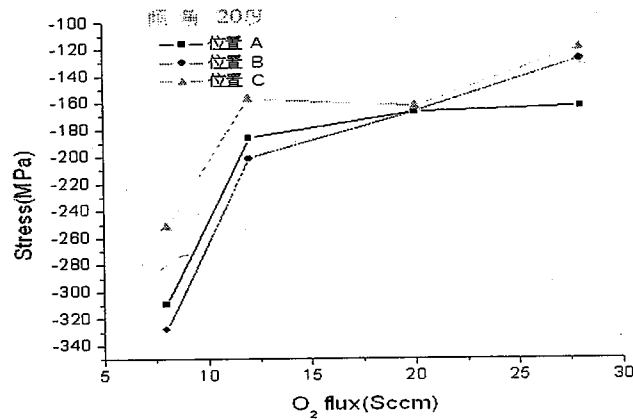


图 3-3 倾角为 20 度时不同充氧量镀制薄膜的残余应力

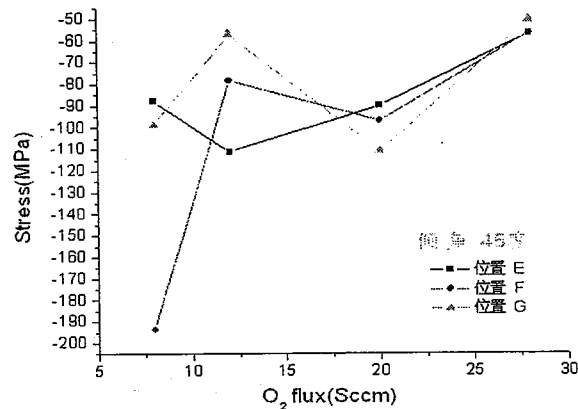


图 3-4 倾角为 45 度时不同充氧量镀制薄膜的残余应力

图 3-3 是倾角为 20 度时不同充氧量镀制薄膜的残余应力。图 3-4 是倾角为 45 度时不同充氧量镀制薄膜的残余应力。从结果可以看出 SiO₂ 单层薄膜的残余应力都呈现压应力；膜层残余应力随着充氧量的增加具有逐渐减小的趋势。

由于 SiO₂ 本身的热膨胀系数 ($0.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 比玻璃基底的热膨胀系数 ($7.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 小的多，而沉积时的温度又高于室温，根据热应力计算公式，热应力性质为压应力，这和实验结果相符。当充氧量较低时，沉积粒子从蒸发源到沉积表面过程中，与气体分子的碰撞较少，能耗很少，沉积所得到的薄膜比较致密，应力相对较大。而当充氧量较大时，情况正好相反，得到的薄膜疏松多孔，这一结构变化与残余应力的变化趋势是一致的。

(2) 不同沉积条件下薄膜的表面形貌

我们采用 XE-150 原子力显微镜观测了不同沉积条件下的薄膜表面。

图 3-5 和图 3-6 是 SiO₂ 表面形貌。

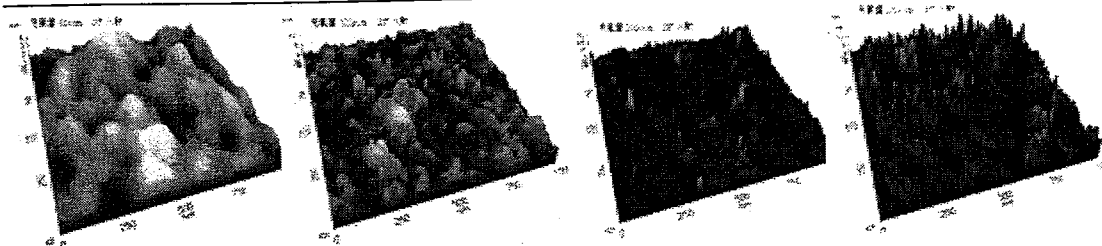


图 3-5 不同充氧量条件下 SiO₂ 单层膜的 AFM 图

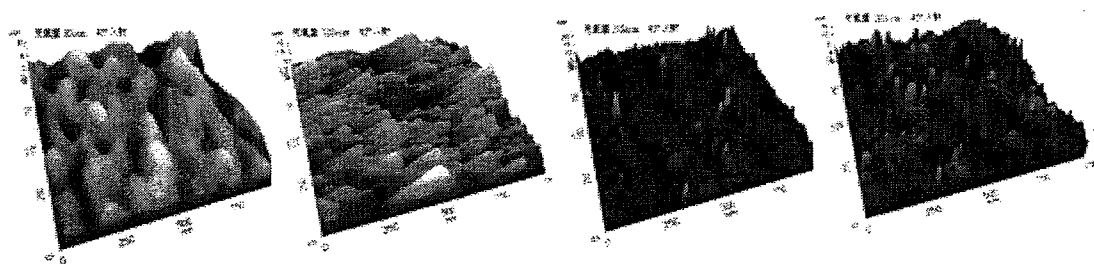


图 3-6 不同充氧量条件下 SiO₂ 单层膜的 AFM 图

从图中可见，随着充氧量的增大，薄膜表面粗糙度逐渐变大，而平均颗粒逐渐减小。其原因和沉积粒子的入射动能变化有关。当充氧量较低时，由于本底真空较高，真空室中残余的气体分子非常少，沉积粒子从蒸发源运动到沉积表面的过程中，与其它粒子碰撞的次数比较少，动能损耗少，当到达沉积表面时仍具有较大的表面能而进行表面扩散，因此形成的薄膜颗粒比较大，薄膜比较致密、平整；相反地，当充氧量增大时，真空室里分布着较多的氧分子，沉积粒子在从蒸发源运动到沉积表面的过程中，与氧分子的碰撞机会增大，能量损耗也相应的变大，当沉积粒子到达沉积表面时，已没有足够的能量进行充分的表面扩散，因此形成的颗粒比较小，而且薄膜的结构比较疏松、粗糙。

(3) 激光损伤阈值

不同倾角和充氧量下的薄膜进行了 1064nm 激光损伤阈值测量。其结果见下图。

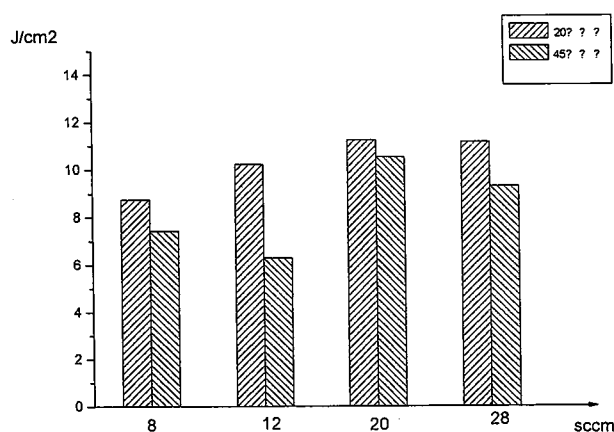


图 3-7 不同工艺下 SiO₂ 的损伤阈值

从结果可见,不管在何种倾角下沉积薄膜,随着充氧量的增加,损伤阈值增加,但是当过量充氧后,损伤阈值有下降的趋势。其原因在于, SiO_2 薄膜在电子束蒸发时,由于电子枪作用,仍然有失氧产生,充氧量低时,薄膜反应不完全,产生非化学计量比的吸收中心,降低损伤阈值;而充氧过高时,蒸发粒子因为碰撞损失动能,造成膜层疏松,杂质和缺陷增多,也会影响薄膜的抗破坏能力,造成损伤阈值降低。

因此,尽管 SiO_2 薄膜的应力可以随着充氧的变化而变化,提供了薄膜应力调控的方法,但是也必须考虑该工艺参数下的激光损伤阈值,进行综合优化。

3.2.2 氧化锆薄膜

ZrO_2 薄膜因具有高折射率、从深紫外到中红外波段的低吸收及很高的脉冲激光破坏阈值等优良特性而被广泛应用于光学薄膜中, ZrO_2 已成为相应波段中高功率激光薄膜最重要的高折射率材料^[109]。另外, ZrO_2 薄膜具有很好的热稳定性、化学稳定性和机械特性,在气敏传感器^[110]、固体氧化物燃料电池、抗腐蚀和耐高温的光学和电化学器件制备等方面都有很广泛的应用。 ZrO_2 薄膜的制备方法很多,有电子束蒸发、磁控溅射、离子束溅射、溶胶凝胶、电化学沉积^{[111][112][113][114][115][118][116][117][119]}等方法。在不同的沉积工艺下生长的薄膜由于微结构的不同,二氧化锆薄膜力学性能也有很大的差异。为了控制 ZrO_2 薄膜中应力的发展,稳定其性能,M. Boulouz 等对反应溅射法^[120]、Pengtao Gao 等对溅射法^[121]、A. Mehner 等对溶胶-凝胶法^[122]制备的 ZrO_2 薄膜中的应力特性进行了研究。本文采用电子束蒸发法,在不同温度和不同氧压下制备了 ZrO_2 薄膜,并对其微结构和损伤特性进行了研究。

3.2.2.1 样品制备

ZrO_2 薄膜用电子束蒸发沉积法在 ZZS-1100 箱式镀膜机上制备,膜料为 99.99% 的高纯 ZrO_2 颗粒,基片均为表面抛光后的 K9 玻璃。镀膜时本底真空度小于 $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$,充氧时向真空室通入纯度大于 99.99% 的氧气。改变氧压的实验参数见表 3-1,实验中基底温度为 250°C 。改变沉积温度的实验参数见表 3-2,实验中氧压为 $1.2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 。两次实验中蒸发速率为 0.6nm/s 。薄膜光学厚度为 2λ ($\lambda = 1064 \text{nm}$)。

表 3-1 不同氧压下的薄膜沉积参数

氧压 (Pa)	1.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}	9.0×10^{-3}	1.5×10^{-2}	2.5×10^{-2}	3.2×10^{-2}
样品	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6

表 3-2 不同基底温度的薄膜沉积参数

基底温度($^\circ\text{C}$)	30	100	150	200	250
样品	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5

样品 XRD 测试在 DX1000 衍射仪上进行测量,其表面粗糙度用 WYKO RST Plus 测量仪测量。

3.2.2.2 实验结果与讨论

图 3-8 是不同充氧条件下获得的 ZrO_2 薄膜 XRD 衍射图谱, 可见, 除氧压为 $3.2 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时没有衍射峰外, 其余氧压下都出现了明显的衍射峰, 说明除了氧压为 $3.2 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 的薄膜为非晶态结构外, 其余薄膜都呈现多晶结构。从对比图上我们还可以发现, 随着充氧的增加, 谱峰强度逐渐减弱, 半峰全宽逐渐增加, 到氧压为 $3.2 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时, 薄膜由多晶结构转变为非晶态结构。

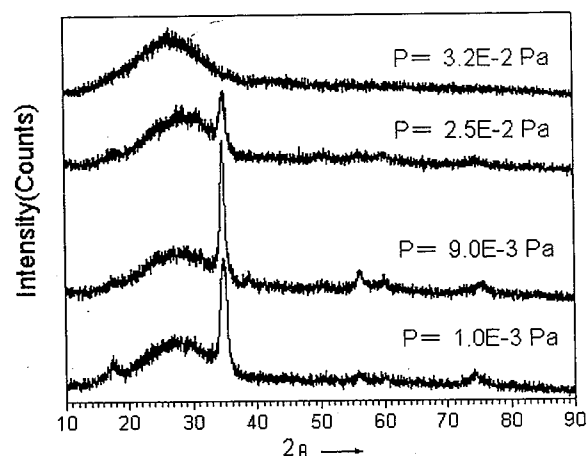
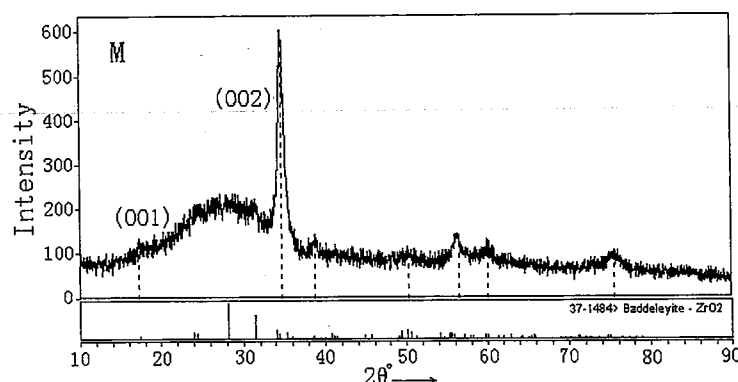
图 3-8 不同氧压下 ZrO_2 的 XRD 图谱

图 3-9 样品 1-1 的 XRD 图谱

我们注意到, 所有样品都只有一个明显的主峰。图 3-9 是对氧压为 $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 样品 1-1 的 XRD 衍射图谱的主峰分析。可见在 2θ 角为 17.5° 附近有一小峰, 通过与标准 PDF 卡片仔细比较, 再结合主峰峰位, 我们确定该膜结构中主要为单斜相 ZrO_2 , 主峰对应 (002) 面。但我们同时发现这个单斜相的标准衍射峰不能与所有峰位很好的吻合, 在高角度方向有些偏差, 可能是应力或其它因素造成的。因此, 氧压的不同, 能够改变薄膜的结构, 随着氧压的增加, 薄膜由单斜相多晶结构逐渐向非晶态结构转变。

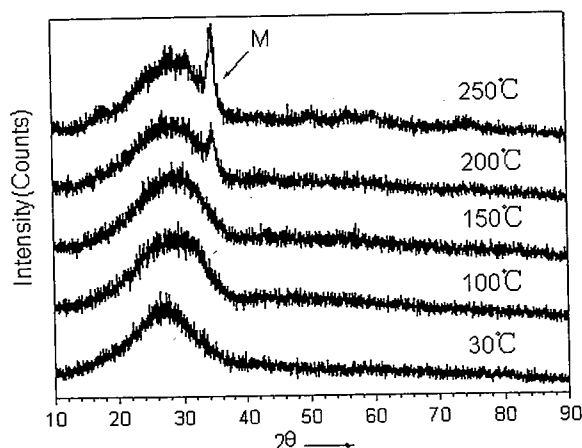
图 3-10 不同基片温度下 ZrO_2 的 XRD 图谱

图 3-10 是不同温度下 ZrO_2 薄膜 XRD 衍射图谱。如图可见，沉积温度为 30°C 时，只有非晶包谱峰，这说明室温下沉积的 ZrO_2 薄膜为非晶态结构。当基体温度增加到 100°C 、 150°C 时，衍射图谱上的非晶包谱峰发生了变化，其谱峰加宽，对称性降低，并且谱峰中心向高角度方向偏移。当基体温度增加到 200°C 时，衍射图谱上出现一较弱的标识峰，说明此时 ZrO_2 薄膜已开始呈现多晶化。进一步增加基体温度时，原先较弱的标识峰得到加强，其半峰全宽减小，多晶结构择优取向明显，同时其它次级峰开始显现。通过对比 PDF 卡片，可以判断多晶薄膜以单斜相 ZrO_2 为主。可见，随着基体温度的升高， ZrO_2 薄膜由非晶态结构逐渐向多晶结构过渡。

为了得到薄膜的晶粒尺寸，我们采用 X 射线衍射技术进行了分析。该技术是利用 X 射线在晶体非晶体中衍射与散射效应，进行物相的定性及定量分析、结构类型和不完整性分析的技术。X 射线物相分析是多种物相分析方法中最重要的一种，其鉴定物相的主要依据是物体的晶面距值，通常晶面距值不易受实验条件影响，所以 X 射线衍射物相分析在鉴定物相时相对比较可靠。X 射线物相分析的原理主要为：任何结晶物质都有其特定的化学组成和结构参数（包括点阵类型、晶胞大小、晶胞中质点的数目及坐标等），当 X 射线通过晶体时，产生特定的衍射图谱，对应一系列特定的面间距和相对强度值。其中晶面间距与晶胞形状及大小有关，相对强度与质点种类及位置有关。所以，任何一种结晶物质的晶面间距和相对强度是其晶体结构的必然反映。不同物质混在一起时，各自的衍射数据将同时出现，互不干扰的迭加在一起，因此，可根据各自的衍射数据来鉴定不同的物相^[123]。

当入射线与晶面之间的夹角 θ 满足 Bragg 方程 (3.2) 时，衍射光束将得到干涉加强。

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda \quad (3-2)$$

d_{hkl} 为 (hkl) 晶面在法线方向的晶面间距， θ 也叫半衍射角， λ 为 X 射线的波长。

对于多晶的情况，根据衍射峰的半高宽还可以求出晶粒的大小，其值由式 (3-3) 给出^[124]：

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-3)$$

式中 k 为常数, 大小为 $0.8 \sim 1$; β 为衍射峰的半高宽, 单位为弧度。

根据测量条件, 我们先将测得的衍射峰进行拟合, 如图 3-11 所示, 再用谢乐公式

$$D = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta} \quad (3-4)$$

计算单斜相主峰对应的平均晶粒大小。式中 λ 为 $\text{CuK}\alpha 1$ 线的波长 $1.54056\text{\AA}$, B 为半峰全宽, θ 为衍射角, D 为平均晶粒尺寸。在拟合单斜主峰时, 扣除了杂相对半峰全宽的影响。

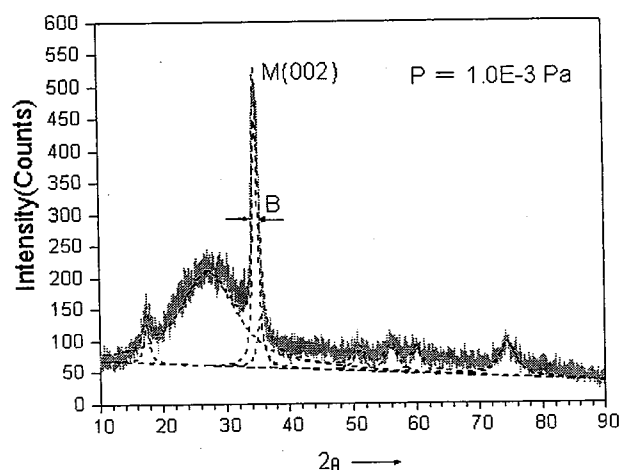


图 3-11 主峰的拟合

计算得到的 ZrO_2 薄膜随氧压增加时晶粒尺寸的变化见表 3-3。可见随着氧压的升高, 单斜相的平均晶粒尺寸有减小的趋势。在氧压较低时, 在基底表面沉积的蒸发粒子具有较大的表面迁移率, 有利于晶核长大; 而当氧压过高时蒸发粒子由于碰撞损失动能, 降低了表面迁移率, 因此, 晶粒尺寸减小。

表 3-3 不同氧压下主峰的晶粒尺寸

样品	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
晶粒尺寸 (nm)	9.89	9.32	8.03	7.80	7.76	非晶态

而当基体温度增加时, 由图 4 可见, 谱峰中间尖锐, 半峰全宽减少, 晶粒尺寸有增大的趋势。其原因在于基底温度升高, 提高了基底表面沉积的蒸发粒子的表面迁移率, 因此有利于形成较大的晶粒尺寸。

表 3-4 是不同氧压下基体和 ZrO_2 薄膜的表面粗糙度变化情况。表 3-5 是不同沉积温度下基体和薄膜的表面粗糙度变化情况。可见, 当氧压增加时, 沉积工艺对薄膜的表面粗糙度的改善程度有增加的趋势, 由粗糙度加大 0.1nm 变为减少 0.132nm 。而沉积温度升高, 工艺对表面粗糙度的改善程度逐渐降低。

结合上述晶粒大小与氧压和沉积温度的关系分析结果, 我们认为, 晶粒尺寸大小变化可能与表面粗糙度变化存在某种对应关系。氧压增加, 晶粒尺寸减少, 薄膜

表面趋于光滑，工艺对表面粗糙度有一定程度的改善；而沉积温度升高，晶粒尺寸增大，薄膜表面趋于粗糙，工艺对表面粗糙度的改善不明显。这表明，晶粒尺寸小有助于改善 ZrO_2 薄膜的表面粗糙度状况。

表 3-4 不同氧压工艺下沉积前后表面粗糙度

Sample	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
surface roughness of substrates (nm)	0.648	0.647	0.674	0.663	0.676	0.688
surface roughness of films (nm)	0.748	0.674	0.608	0.536	0.612	0.556
variety of roughness (nm)	0.100	0.030	-0.066	-0.127	-0.064	-0.132

表 3-5 不同基片温度下沉积前后表面粗糙度

Sample	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
surface roughness of substrates (nm)	0.742	0.738	0.776	0.756	0.743
surface roughness of films (nm)	0.582	0.608	0.634	0.673	0.680
variety of roughness (nm)	-0.160	-0.130	-0.142	-0.083	-0.060

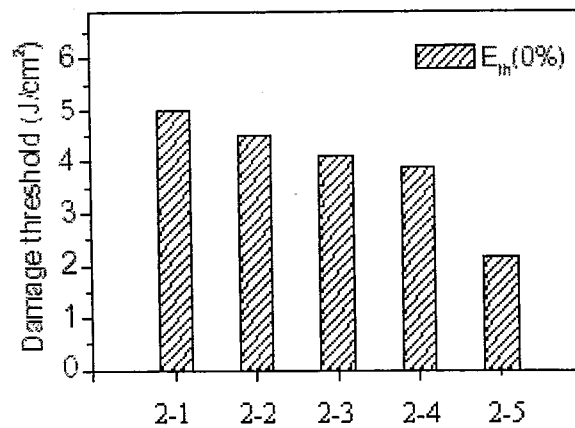


图 3-12 不同基片温度沉积薄膜的损伤阈值

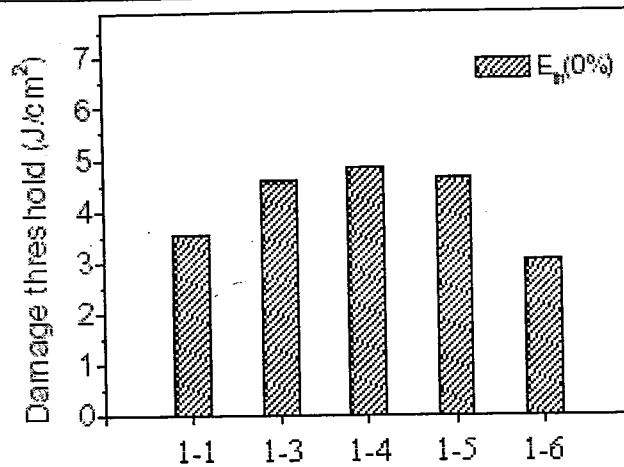


图 3-13 不同氧压沉积薄膜的损伤阈值

图 3-12 是不同沉积温度下 ZrO_2 薄膜的损伤阈值。可见, 随着沉积温度的升高, 薄膜的结构由非晶向多晶态过渡, 同时晶粒尺寸增加, 表面粗糙度增加, 薄膜的损伤阈值有逐渐降低的趋势。

图 3-13 是不同氧压下 ZrO_2 薄膜的损伤阈值。由图可见, 充氧条件影响着 ZrO_2 薄膜的抗激光损伤能力, 最高为样品 1-4, 而样品 1-6 最低。随着氧压升高, 薄膜的结构由多晶向非晶态过渡, 同时晶粒尺寸减少, 表面粗糙度降低, 而薄膜的损伤阈值并未呈现逐渐变高的规律。对此现象, 我们认为, 可能存在其它影响损伤阈值的因素: 在氧压较低时, 薄膜反应不完全, 未完全氧化的 Zr 离子会产生吸收中心, 降低损伤阈值; 而氧压过高时, 蒸发粒子因为碰撞损失动能, 造成膜层疏松, 杂质和缺陷增多, 也会影响薄膜的抗破坏能力, 因而出现了一个最佳的充氧量值。

损伤测量结果表明, 工艺对 ZrO_2 薄膜的损伤阈值有较大的影响。对比实验结果, 在图 7 中我们发现非晶态结构的损伤阈值相对多晶结构低, 而图 6 中的结果却是非晶态结构的损伤阈值最高。同样, 在图 6 的结果中表明, 晶粒尺寸增加, 阈值降低, 而图 7 的结果未支持该结论。这表明, 不仅是晶态结构和晶粒尺寸大小影响着薄膜损伤阈值, 同时还存在其它影响因素, 薄膜的损伤机制和结构的关系的研究, 还需要对薄膜的微结构进行更深入的分析。

3.2.3 氧化铪薄膜

HfO_2 是广泛应用的薄膜材料。具有折射率高, 透过谱带宽, 力学稳定性和化学稳定好等优点, 特别是在抗激光损伤领域有着重要用途。国内外很多学者采用电子束蒸发、离子辅助蒸发、磁控溅射、离子束溅射等沉积技术进行 HfO_2 薄膜的制备技术研究。但是到目前为止, 对 HfO_2 的研究多集中在电学及光学性质, 对结构与力学性能关系很少深入研究。为了解决薄膜的应力同时使薄膜兼高抗激光损伤特性, 研究该薄膜的应力特性非常重要。

3.2.3.1 样品制备

HfO₂ 薄膜用电子束蒸发沉积法在 APS1504 真空镀膜机上制备,膜料为北京有色金属研究总院提供的高纯 HfO₂ 颗粒,基片均为表面抛光后的 K9 玻璃。镀膜时本底真空度小于 1.0×10^{-3} Pa,充氧时向真空室通入纯度大于 99.99% 的氧气。实验中基底温度为 250℃。蒸发速率为 0.6nm/s。在镀膜时改变工件盘的倾角,分别为 20 度和 45 度,对不同倾角下沉积的薄膜的应力也做了分析。

3.2.3.2 实验结果

我们首先研究了不同充氧量和不同沉积倾角下 HfO₂ 薄膜的表面粗糙度变化。其结果见表 3-6。

表 3-6 单层 HfO₂ 薄膜不同充氧量下单层膜粗糙度变化特性

充氧量	沉积倾角	镀膜前 RMS (单位: nm)	镀膜后 RMS (单位: nm)	ΔRMS
8Sccm	20°	1.042	0.93	-0.112
	45°	0.82	0.834	0.014
12Sccm	20°	0.88	0.856	-0.024
	45°	0.84	0.958	0.14
20Sccm	20°	0.85	0.854	0.004
	45°	1.022	0.936	-0.086

从结果可见,随着充氧量的增加,同一倾角的元件镀膜前后粗糙度变化没有明显的规律性;不同倾角镀制的元件,其镀膜前后的粗糙度变化也没有明显的趋势。因此,充氧量对 HfO₂ 单层薄膜粗糙度变化的影响不是很明显。

表 3-7 不同充氧量下 HfO₂ 单层膜面形变化

充氧量	沉积倾角	镀膜前 p-v	镀膜前	镀膜后 p-v	镀膜后	ΔPV
		(WV)	Power	p-v (WV)	Power	
8	20°	0.09	0	0.08	0.04	-0.01
8	45°	0.12	-0.051	0.1	-0.024	-0.02
12	20°	0.06	-0.01	0.06	0.007	0
12	45°	0.12	0.067	0.11	0.065	-0.01
20	20°	0.11	0.055	0.08	0.04	-0.03
20	45°	0.09	0.015	0.13	0.03	0.04

从表 3-7 可以看出,镀膜前后基片的面形变化不是很明显。说明 HfO_2 单层薄膜的应力对充氧量的变化不敏感。 45° 倾角下的元件面形变化比 20° 倾角下的元件面形变化稍大,可能是该倾角下沉积的薄膜应力相对较大。总体看来,充氧量相同的情况下,沉积倾角不同,单层 HfO_2 薄膜镀膜前后的面形变化量也没有太大的不同。因此,充氧量和沉积倾角的改变对单层 HfO_2 薄膜的面形控制没有明显的影响作用。我们对不同倾角下沉积薄膜的截面进行了分析。

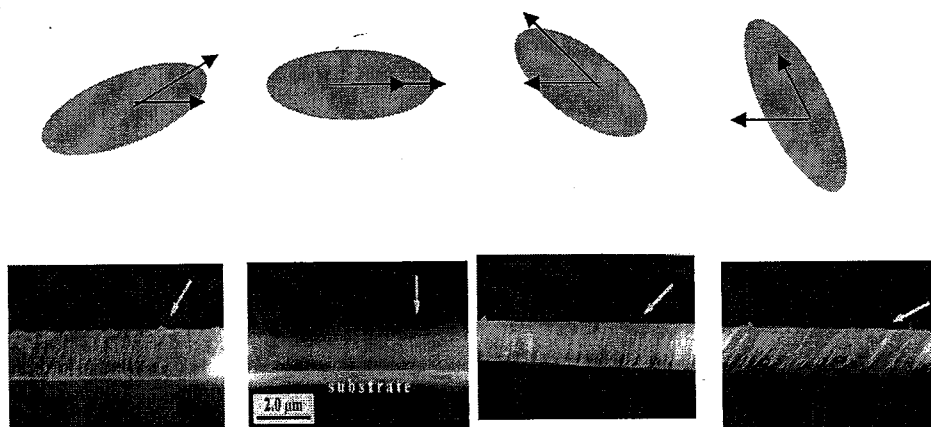


图 3-14 不同沉积倾角及其膜层柱状结构的生长方向

图 3-14 是不同沉积倾角及其膜层柱状结构的生长方向,图上部是不同沉积倾角的示意图,下部是对应的膜层截面扫描图。由图可见,沉积倾角对薄膜柱状结构的取向有着直接的影响,它不但改变了表面的微观形貌,同时也改变了薄膜的致密度。

我们对两种倾角下薄膜的结构进行了分析。图 3-15 为两种不同沉积倾角对应的 XRD 衍射图谱,绿色曲线对应 60° 沉积倾角,红色曲线对应 45° 沉积倾角,图中标注了一个峰的衍射角。从 XRD 衍射图谱可以看到,当沉积倾角从 45° 过渡到 60° 时,虽然薄膜的晶相结构没有发生改变,但谱峰发生向右的漂移,说明膜层的应力在改变。膜层应力

$$\sigma_{tot} = -\frac{E_f}{\gamma_f} \left(\frac{d - d_0}{d_0} \right) \quad (3-5)$$

公式中 E_f 、 γ_f 代表薄膜的杨氏模量和泊松系数, d 和 d_0 则分别代表着薄膜样品和固体样品的晶面间距, σ_{tot} 代表膜层应力,其值为‘正’意味着张应力,为‘负’则是压应力。根据该公式可以推知膜层张应力在增大。

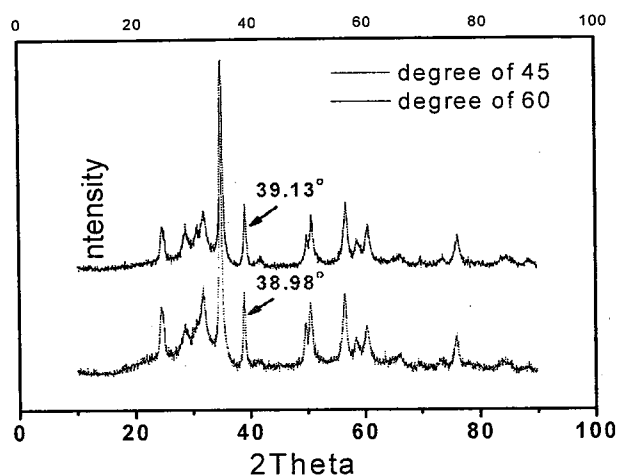


图 3-15 60° 和 45° 倾角对应的 XRD 衍射图谱

因此，在不同倾角的实验得到的 45° 倾角下的元件面形变化比 20° 倾角下的元件面形变化稍大，可能是和薄膜的结构变化有关。氧化铪的应力可以通过调节薄膜的结构来进行微调，当结构确定后，氧化铪的应力相对稳定。

3.3 多层薄膜的应力控制

3.3.1 理论模型

多层介质反射膜一般由两种材料交替沉积而成。假设多层膜中的膜层在平行于基底的平面上为各向同性，而且膜层之间的界面是互不相湿的，在已知单层膜中平均应力的条件下，由 A、B 两组元膜层交替沉积而成的多层膜中的沉积应力可表示为：

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_B + \sigma_{AB} + \sigma_{th} \quad (3-6)$$

其中 σ_A 是材料 A 产生的应力， σ_B 是材料 B 产生的应力， σ_{AB} 是材料 A 和 B 产生的界面应力， σ_{th} 是沉积时产生的热应力。

设多层膜膜系为 $(HL)^n$ ，则由高折射率材料 A 引起的平均应力可表示为：

$$\sigma_A = n \frac{\int_0^H \sigma_i dt}{H} \quad (3-7)$$

H 为单个高折射率材料膜层的厚度。由材料 B 引起的平均应力可表示为

$$\sigma_B = n \frac{\int_0^L \sigma_{ib} dt}{L} \quad (3-8)$$

L 为单个低折射率材料膜层的厚度。

假设每个高低折射率材料的界面应力为 f_{AB} , 那么总的界面应力为

$$\sigma_{AB} = n f_{AB} \quad (3-9)$$

热应力为 A、B 两种材料与基底之间热应力的和, 表示为:

$$\sigma_{th} = (\sigma_{thA} + \sigma_{thB}) = \left[\left(\frac{E_A}{1 - \nu_A} \right) (\alpha_A - \alpha_s) + \left(\frac{E_B}{1 - \nu_B} \right) (\alpha_B - \alpha_s) \right] (T_1 - T_0) \quad (3-10)$$

其中 E_A 、 E_B , ν_A 、 ν_B , α_A 、 α_B 分别为材料 A 和材料 B 的弹性模量、泊松比及热膨胀系数。

根据上述模型, 通过调节多层膜的沉积条件、各组元膜层的厚度、界面应力, 就可以控制多层膜总的应力。

3.3.2 实验结果

3.3.2.1 工艺要求与设计

我们实验所用的基片主要有两种: 元件尺寸 540mm×340mm×60mm、400mm×340mm×60mm, 基片材质 K9 玻璃。反射镜的入射波长为 1064 nm, 入射角为 0° 入射至 45° 入射。

镀膜时采用 SiO_2 和 HfO_2 两种材料, 反射镜的基本膜系为 $G/(HL)^n L$ 。设计时考虑膜系中两种材料的总厚度和应力匹配, 实现总应力的控制。由于考虑到满足反射镜的光学特性, 因此, 主要对 H 和 L 的系数进行改变。图 3-16 是改变系数下的反射率, 可见, 膜系设计为 $G/(1.5H0.5L)^{19} L$, 在中心波长仍然可以获得 99.5% 以上的反射率。

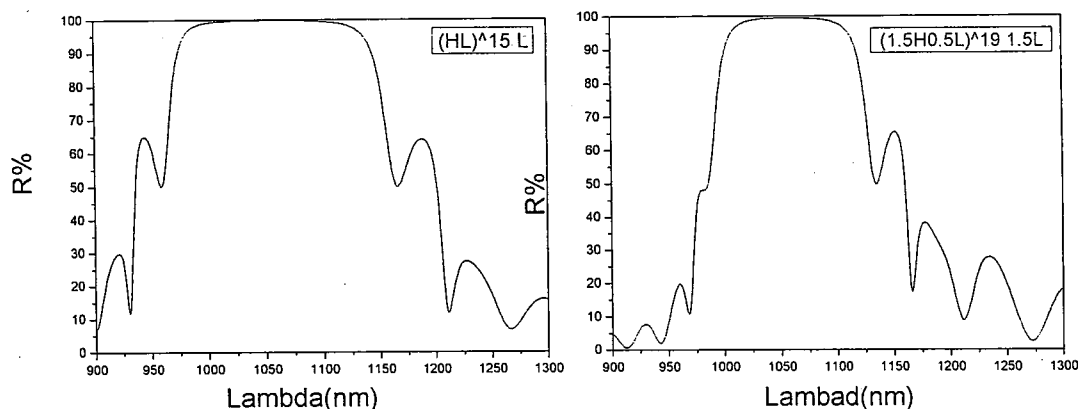


图 3-16 改变膜系设计与薄膜的光学特性

3.3.2.2 实验结果

反射镜用电子束蒸发沉积法在 APS1504 真空镀膜机上和 VPT 72 英寸镀膜机上制备。膜料为高纯 HfO_2 颗粒。大口径基片材料为 BK7，表面经抛光后粗糙度小于 1.2nm，面形优于 0.5λ ($\lambda=633\text{nm}$)。镀膜时本底真空度小于 $1.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ ，充氧时向真空室通入纯度大于 99.99% 的氧气。实验中基底温度为 $160\sim 250^\circ\text{C}$ 。 SiO_2 蒸发速率为 $0.6\sim 1.0\text{nm/s}$ ， HfO_2 蒸发速率为 $0.2\sim 0.6\text{nm/s}$ 。面形测量时，每边去除 10 mm 以避免夹具带来的阴影效应。

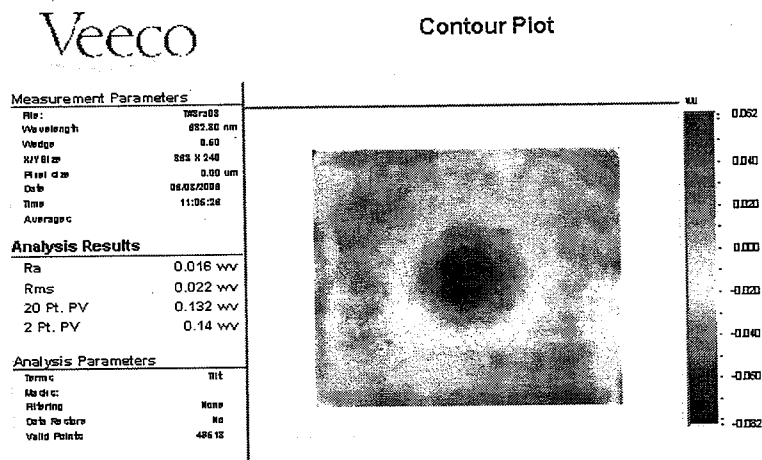
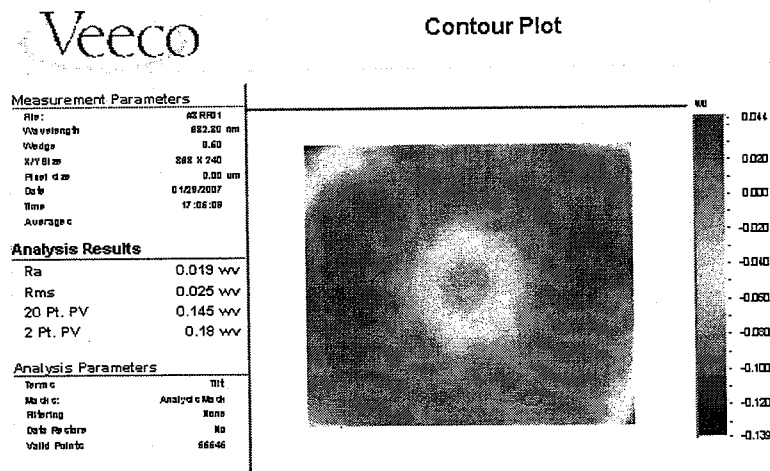
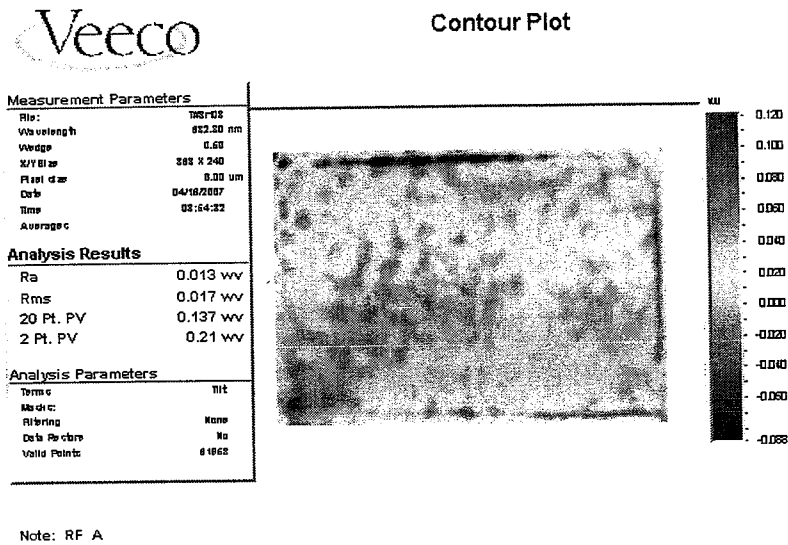
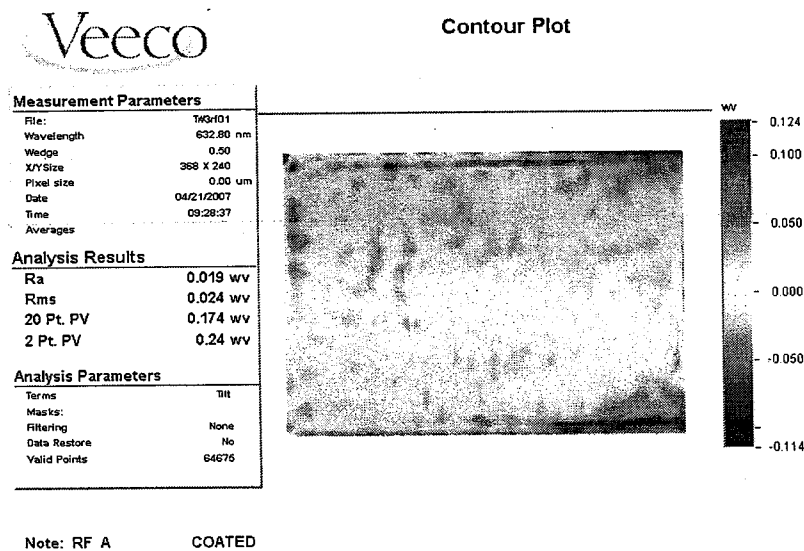
(a) 镀膜前 0.14λ ($\lambda=633\text{nm}$)(b) 镀膜后 0.18λ ($\lambda=633\text{nm}$)

图 3-17 400mm×340mm×60mm 规格反射镜镀膜前后大口径元件面形变化

图 3-17 是镀膜前后 400mm×340mm×60mm 规格反射镜反射面形变化。镀膜前后的面形变化为 0.04λ ($\lambda=633\text{nm}$)。



(a) 镀膜前 0.21λ ($\lambda=633\text{nm}$)



(b) 镀膜后 0.24λ ($\lambda=633\text{nm}$)

图 3-18 540mm×340mm×60mm 规格反射镜镀膜前后大口径元件面形变化

图 3-18 是镀膜前后 540mm×340mm×60mm 规格反射镜反射面形变化，镀膜前后的面形变化为 0.03λ ($\lambda=633\text{nm}$)。

实验结果表明，应力导致的波前畸变得到了有效控制。镀膜前后元件表面的变化不大，形状也得到保持。

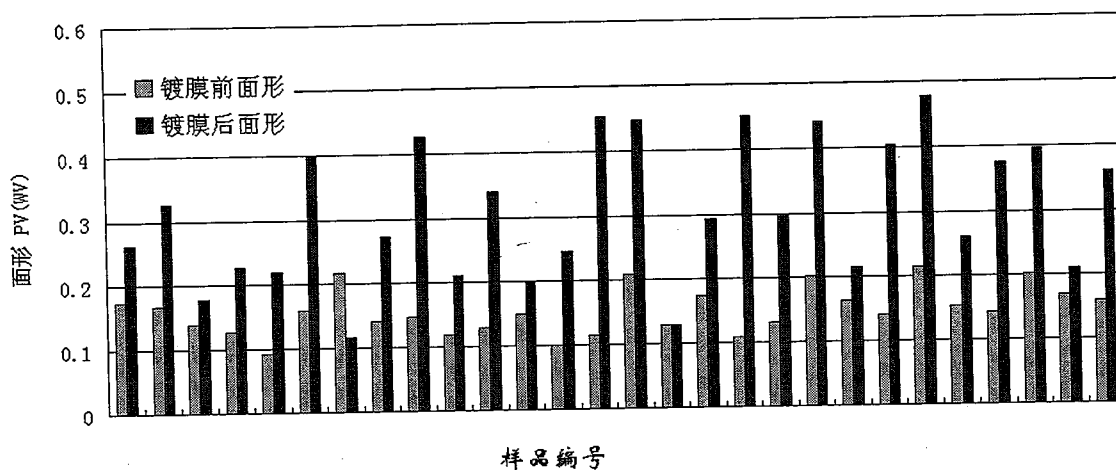


图 3-19 大口径反射镜镀膜前后面形分布

批量镀制后 400mm×340mm×60mm 和 540mm×340mm×60mm 规格反射镜的反射面形都小于 $1/2\lambda$ ，最佳达到约 $1/9\lambda$ ，平均为 $1/3\lambda$ ($\lambda=633\text{nm}$)，其分布见图 3-19。

反射镜的光谱特性采用两种方式测量，一种是大口径透反仪对元件进行直接测量，另一种是用 PE 公司的 Lambda 950 分光光度计对陪镀片进行测量。两种方法的测量结果都满足要求。图 3-20 是分光光度计的测量结果。

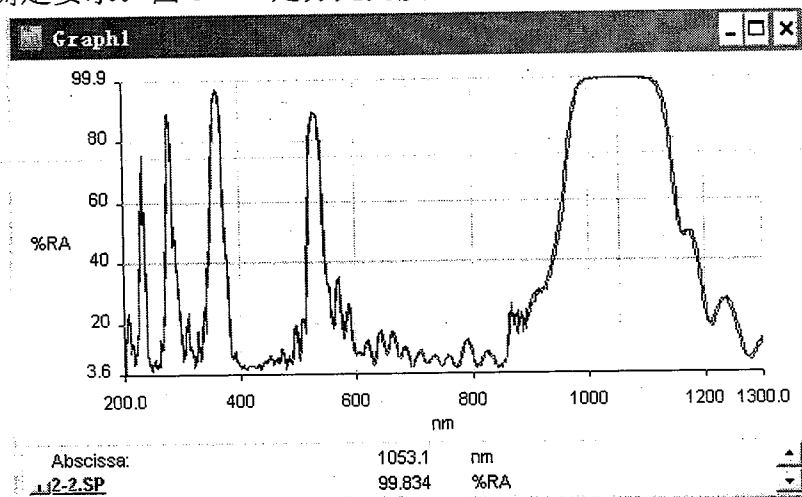


图 3-20 分光光度计测得的反射率

图 3-21 是多块样品反射镜反射率的分布。可见，在应力得到有效控制的同时，膜系的设计可以满足光学特性的要求，反射率大于 99.5%。

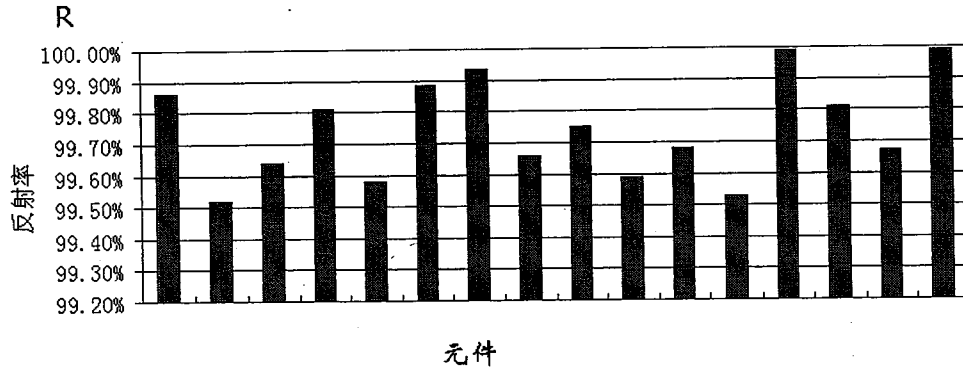


图 3-21 大口径反射镜的反射率分布

图 3-22 是大口径反射镜镀膜后表面 AFM 图,从图中可以看出镀膜后反射镜表面呈典型的电子束蒸发薄膜形貌——表面多孔柱状结构。

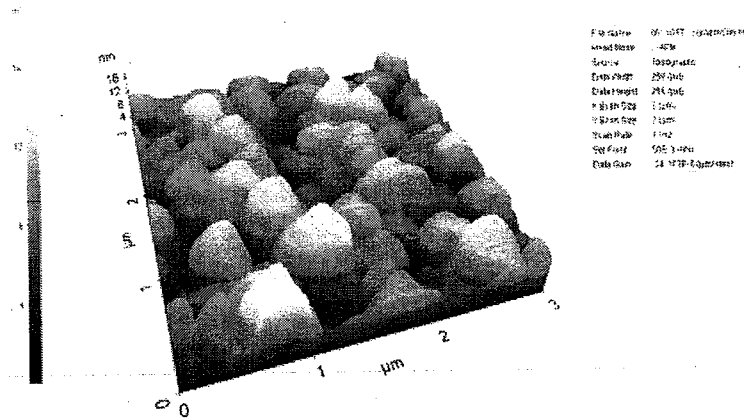


图 3-22 大口径反射镜镀膜后表面 AFM 图

薄膜表面吸水和薄膜表面的结构有着必然的联系,薄膜表面越稀疏越容易吸水,越致密则相反。薄膜吸水后面形会有相应的变化,这也表明应力将对环境的湿度敏感。因此,测量条件和使用条件应保持一致。

3.4 本章小结

本章主要开展了两个工作:(1)对几种重要的薄膜的沉积工艺和性能进行了研究,得到了薄膜的应力特性和工艺的关系,考察了与之相关的损伤特性,以便对工艺进行综合优化;(2)针对大口径薄膜元件的应力控制,采用应力匹配的思路进行工艺调节和膜系设计,实验结果达到了预期设计,使 600mm 口径的元件镀膜膜后面形控制在 $1/2\lambda$ ($\lambda=633\text{nm}$)。薄膜的应力控制是一个复杂的工作,其难点在于相关因素较多,应力产生的机制还需要更深入的研究。

4 紫外薄膜制备与损伤

4.1 紫外激光损伤测量

为了测量 355nm 的损伤阈值，激光损伤测量系统还必须获得足够能量的和稳定的三倍频激光，用于对元件的破坏测量。我们采用的方案是将基频激光通过两次倍频后获得，其光路如下所示：

具体过程为：Nd: YAG 产生线偏振的 1064nm 激光经过 II 类匹配的 KTP 晶体倍频后，形成偏振方向垂直于 1064nm 激光的 532nm 倍频光，然后 532nm 和 1064nm 激光经 II 类匹配的 LBO 晶体混频，产生与 1064nm 激光偏振方向一致的 355nm 紫外激光。

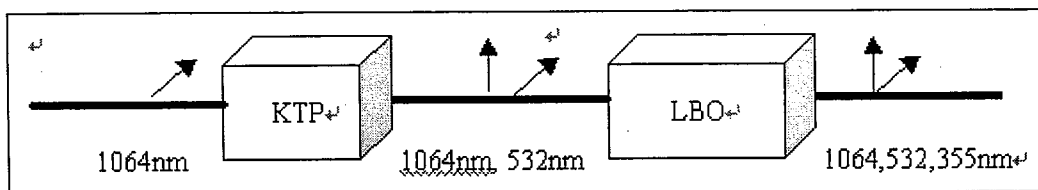


图 4-1 紫外激光的产生

要使 355nm 激光出光，且使倍频效率高，需仔细调节晶体的匹配角，在我们的系统中倍频效率达 25% 以上，获得的 355nm 激光的光斑直径为 8mm，最大能量达 200mJ，激光模式为单纵 TEM₀₀，获得了可用于损伤测量的合适的 355nm 激光。激光损伤测量光路采用系列分光滤波元件将 1064nm 和 355nm 的激光根据测量需要分别导入样品测量位置。

光斑有效面积的计算中，考虑到整个激光光路系统和 1064nm 测量光路一样，相对 1064nm 激光，355nm 激光只是波长相差 3 倍，由公式 $w = 1.22 \lambda f / D$ 可知，其面积相差 9 倍。因此，可以 355nm 激光的有效面积为 0.0472mm²。

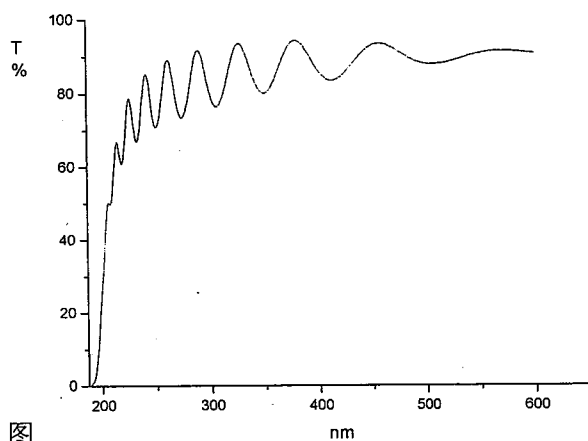
4.2 氧化钪氧化硅薄膜

Sc₂O₃ 是具有优良特性的紫外材料，但是相关的研究较少。本文用电子束蒸发法制备了 Sc₂O₃ 单层薄膜和多层反射膜，采用 355nm 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 射线衍射仪等方法对薄膜的表面和结构进行了分析，对 Sc₂O₃ 的损伤原因进行了分析。

4.2.1 样品制备

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 Φ40mm 的 K9 基片和石英基片, 基片表面粗糙度小于 1nm。镀膜时的本底真空度为, Sc₂O₃和 SiO₂的沉积速率为 0.2~1.0nm/s, 真空室温度为 200℃。Sc₂O₃/SiO₂反射膜采用标准膜系 sub/(HL)17L, 中心波长为 355nm。样品的光谱曲线采用 P-E 公司的 λ 950 测量。样品表面采用 Normaski 显微镜和原子力显微镜观测。

4.2.2 实验结果



图

图 4-2 Sc₂O₃单层薄膜的透过率光谱曲线

图 4-2 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 200nm。

薄膜的光学带隙和本征损伤阈值有关, 因此我们对其光学带隙进行了计算。

$$k = \frac{\lambda}{2\pi d} \times \frac{n_f(n_s + 1)}{n_f^2 + n_s} \times (T - 1) \quad (4-1)$$

薄膜的消光系数[11]

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (4-2)$$

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

$$\alpha(\omega)h\omega = B(h\omega - E_{opt})^2 \quad (4-3)$$

成立, 其中 B 为与材料本身的特征有关的常数。

我们将(1)、(2)、(3)式计算得到的 $[\alpha(\omega)h\omega]^{1/2}$ 和 $h\omega$ 作图, 曲线线形部分的延长线在 $h\omega$ 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 6.61eV。

对比 HfO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 等氧化物, Sc_2O_3 薄膜的光学带隙具有明显优势[11]。

图 4-3 是 Sc_2O_3 薄膜的 XRD 衍射图谱, 分析表明, Sc_2O_3 介质膜为立方相结构。激光薄膜常用的 HfO_2 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 HfO_2 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, 我们认为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。

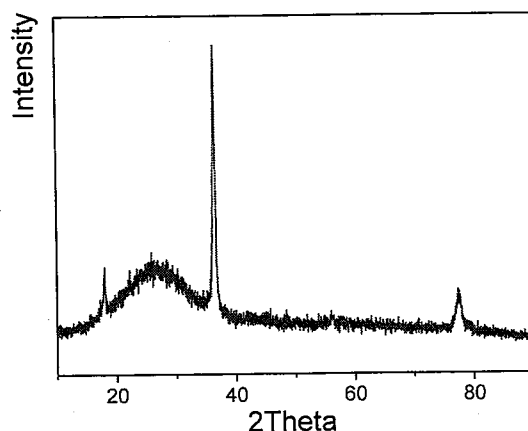


图 4-3 Sc_2O_3 薄膜的 XRD 衍射图谱

我们采用 XE-150 显微镜对样品表面进行了观测。样品观测范围为 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 。从图中可以明显看到, Sc_2O_3 呈柱状生长, 多晶结构明显, 薄膜表面较为平整。

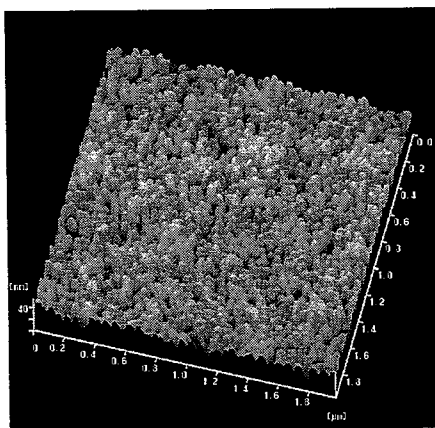


图 3 原子力显微镜观测 Sc_2O_3 薄膜表面形貌

图 4-4 为 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 反射膜的光谱曲线, 中心波长 351, 由于 Sc_2O_3 的折射率较低, 所以反射带窄, 约 30nm, 中心波长透过率小于 0.1%。

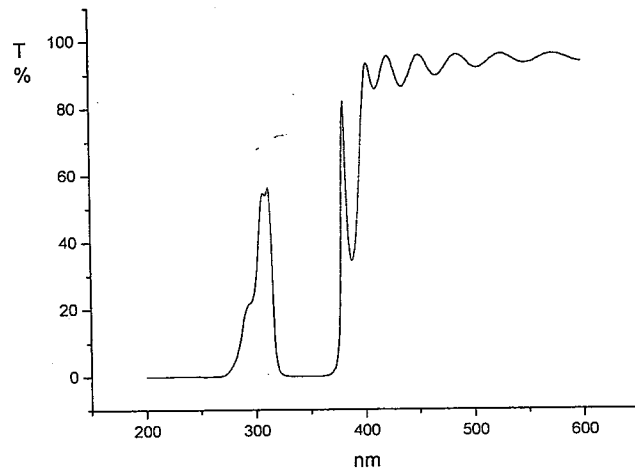


图 4-4 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 反射膜的透射光谱。

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

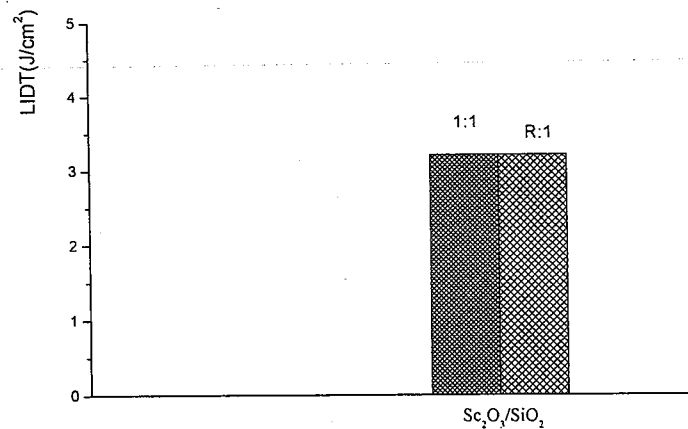


图 4-5 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 和 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 的 355nm 损伤阈值

我们采用 Normaski 显微镜在放大 100 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 355nm 激光辐照下的 1:1 损伤形貌和 R:1 损伤形貌见图 4-6 和 4-7。

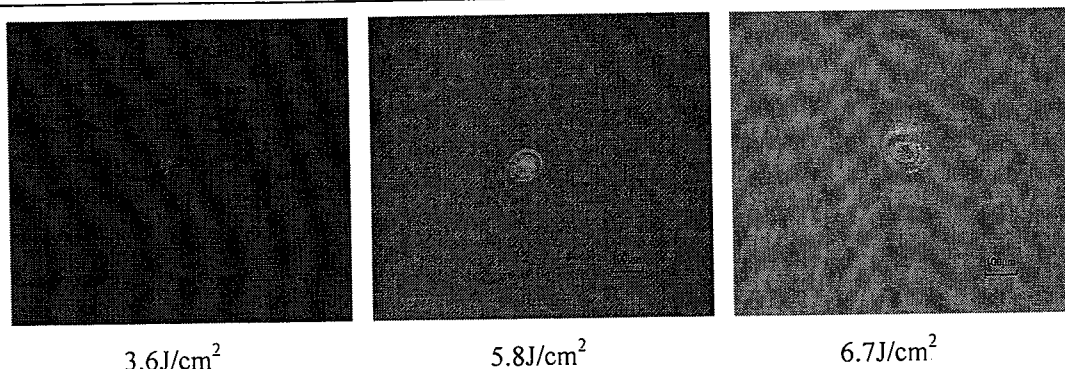


图 4-6 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层膜 1-on-1 表面损伤形貌

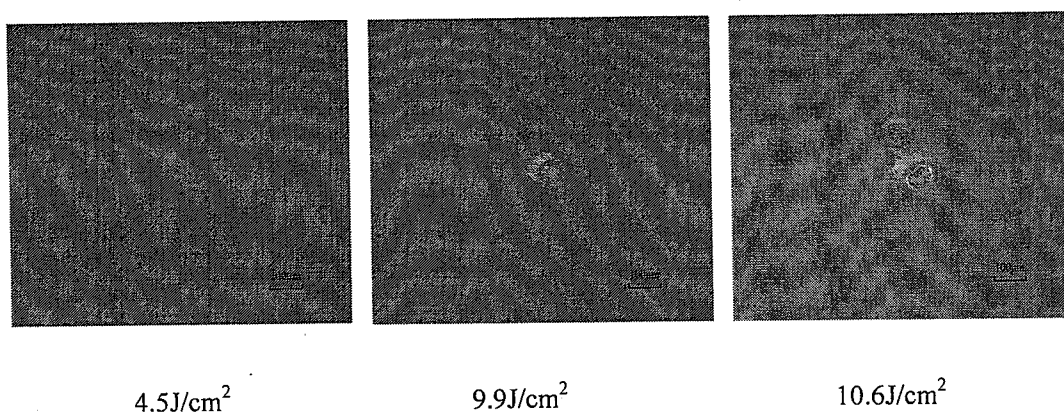


图 4-7 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层膜 R-on-1 表面损伤形貌

如图, $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 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 测量方式下薄膜的损伤也是熔融状损伤, 其特点和薄膜在 1064nm 的激光损伤形貌不同。文献表明, $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 介质膜在 1064nm 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[8], 其原因是节瘤缺陷导致的破坏和热力学损伤。而 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 在 355nm 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。

从结果看, Sc_2O_3 薄膜的带隙宽, 但是损伤阈值的有时并不明显. 为分析原因我们对 Sc_2O_3 镀膜材料采用辉光放电质谱纯度进行了分析。检测结果中含量较高的元素分布见下表:

表 4-1 Sc_2O_3 材料的杂质含量

Element	Al	Si	S	cl	Ca	Fe	Zr
Weight/ppm	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 的含量达到 341ppm, 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[17]。另外, Fe 的含量为 21ppm, 而 Fe 杂质在 355nm 的吸收很强, 也易导致损伤。因此, 虽然 Sc_2O_3 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, 从 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 Sc_2O_3 多层膜紫外损伤性能的主要因素之一。

4.3 氧化钪氧化硅薄膜与氧化钪氧化硅薄膜的比较

我们制备了 HfO_2 单层薄膜和 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 反射膜, 并和 Sc_2O_3 的单层膜和 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层膜进行对比研究。

4.3.1 样品制备

HfO_2 单层薄膜和 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 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 HfO_2 颗粒。基底材料采用 $\Phi 40\text{mm}$ 的 K9 基片和石英基片, 基片表面粗糙度小于 1nm。镀膜时的本底真空度为, HfO_2 和 SiO_2 的沉积速率为 $0.2 \sim 1.0\text{nm/s}$, 真空室温度为 200°C 。 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 反射膜采用标准膜系 sub/(HL)17L, 中心波长设计为 355nm。样品的光谱曲线采用 P-E 公司的 $\lambda 950$ 测量。样品表面采用 Normaski 显微镜和原子力显微镜观测。 Sc_2O_3 的单层膜和 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层膜制备同上节介绍。

4.3.2 实验结果

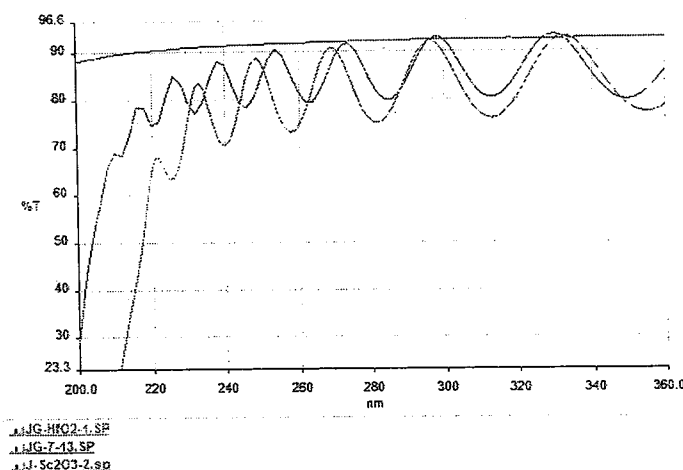


图 4-8 石英空白基片、单层 HfO_2 和单层 Sc_2O_3 膜层的透射率

图 4-8 三条曲线分别对应石英空白基片(JG-7-13#)、单层 HfO_2 (JG-HfO₂-1#)和

单层 Sc_2O_3 (JG- Sc_2O_3 -2#) 膜层的透过率, 由图可见, Sc_2O_3 材料吸收限对应的波长更短, 说明 Sc_2O_3 材料有利于制备高阈值三倍频薄膜。

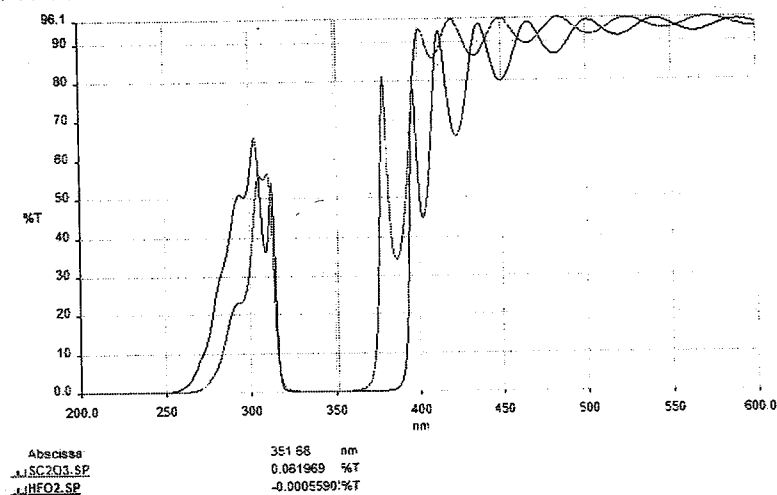


图 4-9 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层膜三倍频透过率

图 4-9 为 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层膜紫外反射镜剩余透过率检测结果。由于两个系设计结构相同, 由图可见, $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 膜堆得到的反射带宽较窄, 剩余透过率较高。而由于 HfO_2 的折射率比 Sc_2O_3 高, 其多层膜的带宽更宽, 达到相同反射率需要的膜堆数可以更少。

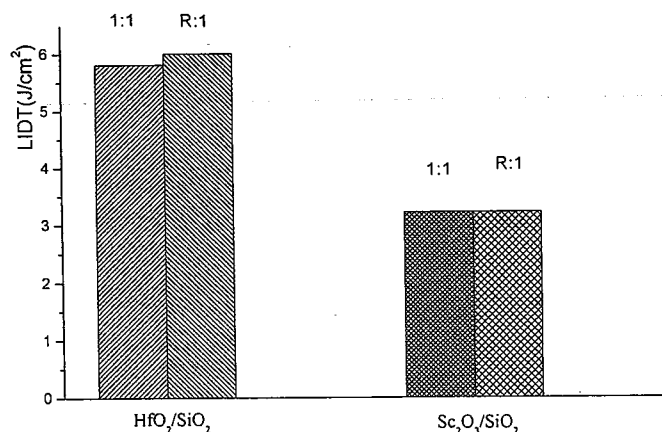
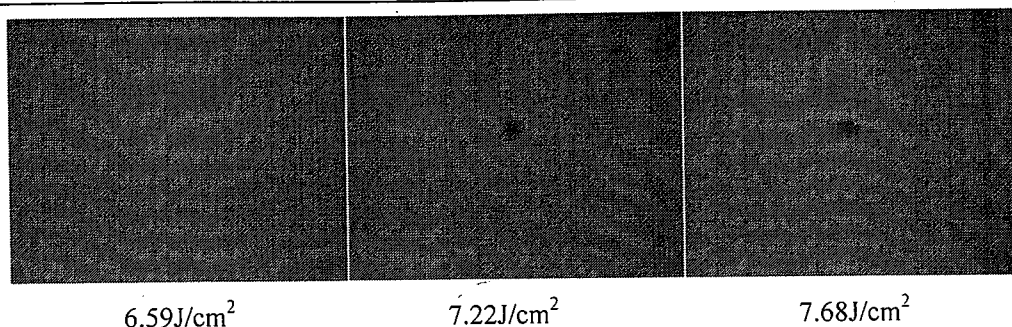
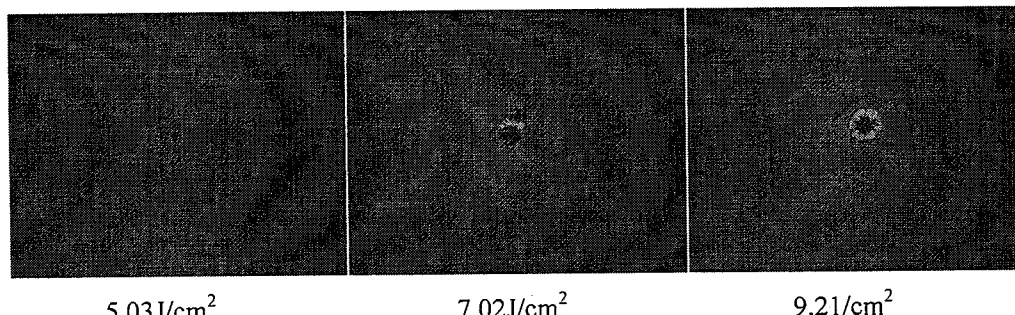


图 4-10 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层膜三倍频

从 4-10 的损伤测量结果可见, $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 反射膜比 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层膜的紫外损伤阈值更高。从上节分析, 我们认为 Sc_2O_3 的材料纯度是最大的影响因素之一。对此, 我们分析了 HfO_2 源材料的纯度。结果表明, 其杂质含量控制在 300ppm 以内, 也没有 Sc_2O_3 所有的大量杂质, 如 Si, Fe 等。

我们采用 Normaski 显微镜在放大 100 的情况下对 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层薄膜的损伤形貌进行了观测。图 4-11 和图 4-12 分别是 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜 1-on-1 和 R-on-1 损伤后的表面形貌。

6.59J/cm²7.22J/cm²7.68J/cm²图 4-11 HfO₂/SiO₂多层膜 1-on-1 表面损伤形貌5.03J/cm²7.02J/cm²9.21J/cm²图 4-12 HfO₂/SiO₂多层膜 R-on-1 表面损伤形貌

从损伤形貌可见, HfO₂/SiO₂多层膜的损伤也有烧蚀的现象, 表明损伤原因和强吸收杂质有关。但是和 Sc₂O₃/SiO₂多层膜对比可见, 在相同能量下 HfO₂/SiO₂多层膜的损伤情况要轻微, Sc₂O₃/SiO₂多层膜在能量较高时, 损伤深入到基片表面, 膜层有发生剥离, 程度与激光强度空间分布相对应; 而 HfO₂/SiO₂多层膜损伤轻微时, 形成麻点状损伤形貌, 这是不均匀烧蚀的结果。这表明, 两种膜层的杂质吸收情况存在区别, 可能和镀膜源材料有关。紫外损伤阈值的提高需要从材料开始, 解决杂质的吸收问题; 在工艺过程中避免任何吸收缺陷的产生, 过程控制应更严格。

4.4 本章小结

本章针对紫外损伤问题, 首先完善了紫外损伤测量平台。针对两种重要的氧化物, 制备了多层反射膜, 开展了损伤特性研究。从光学特性、光学带隙、表面形貌以及紫外激光损伤等方面进行了对比研究。尽管氧化铪在紫外有诸多优良特性, 但是却没有表现出抗激光损伤方面的优势, 我们的分析表明, 很可能和源材料的特性有很大关系。两种材料制备的多层膜的损伤形貌都有烧蚀现象, 表明损伤和杂质吸收有关, 紫外损伤阈值的提高需要严格控制工艺过程, 从材料开始, 解决杂质的吸收问题; 在工艺过程中避免任何吸收缺陷的产生。

5 薄膜的真空损伤研究

5.1 真空系统与真空损伤测量装置

5.1.1 真空测量腔室

真空腔体主要用于测试光学元件样品的激光损伤阈值，因此设计主要考虑无油，防震、真空窗口的激光损伤，以及样品损伤的测量观察等。真空腔室规格尺寸应满足样品及样品装夹平台的要求。能将三维移动平台装入该真空腔室内，且样品能在真空室内沿三轴自由运动。三维移动平台最大移动尺寸为：宽 500mmX 高 650mmX 深 410mm；移动范围：宽度、高度方向为 200mm，深度方向为 150mm；因此真空室的尺寸应大于三维平台最大移动范围。

为了实现上述设计要求，主要采取以下技术措施：选用无油分子泵抽高真空，以避免真空返油；真空泵的安装考虑防震措施，以避免地面震动对光学平台及光路的影响；机械泵和分子泵以及真空腔体的连接采取隔震及减震措施。采取上述技术措施后，真空腔体的震动小于 10 μ m，满足激光损伤测量要求。

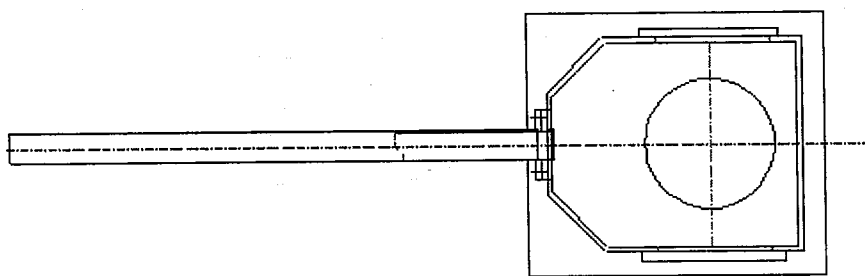


图 5-1 真空腔室设计图

真空腔体设计的尺寸为 W510mm×D560 mm×H650mm，如图 5-1 所示，用于安装电控高精度三维样品平台。为避免真空窗口玻璃的激光损伤，采用 2m 长的真空光路导管，以使窗口玻璃远离激光聚焦区域。真空室正面开孔，直径 Φ 100mm，该开孔上通过法兰安装一个内径 Φ 100mm 长 2m 的金属圆筒，圆筒前端装透镜，用于正面入射光之用；真空室正面两侧 45 度角方向开两个窗口，用于氦氖光以 45 度角入射与反射。

5.1.2 真空系统

真空度要能够模拟真实环境，因此要求小于 $1 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 。真空样品腔的真空由机械泵和分子泵组成的二级抽真空系统形成，如图 5-2 所示，其分子泵为无油系统，配高低真空规管及真空计，真空计带 RS232 通讯接口，可以与计算机进行通讯与数据交换。真空首先由机械泵抽低真空，抽到 10^{-1}Pa 量级时，开启无油分子泵，20 分钟可以达到 10^{-3}Pa 量级，最高真空度可达 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 。

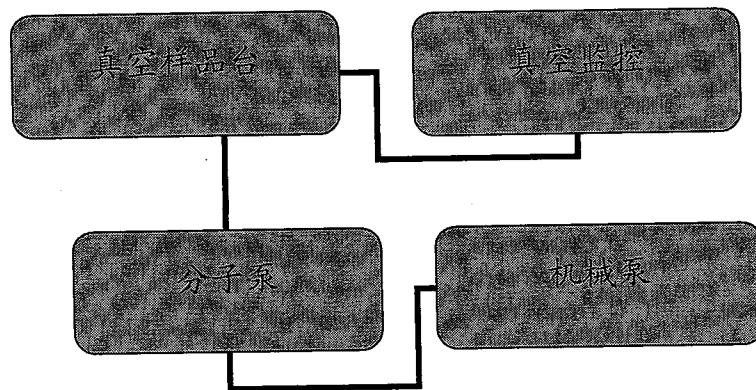


图 5-2 真空系统示意图

加工和安装完成后，实际真空系统如 5-3。

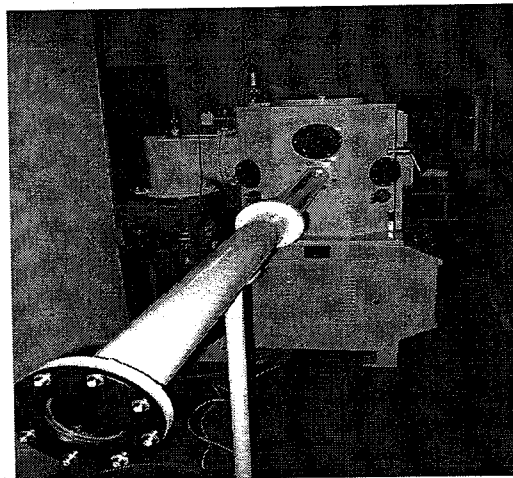


图 5-3 真空测量腔室与真空系统

5.1.3 真空损伤测量光路及光束参数

5.1.3.1 真空损伤测量光路

激光损伤测试光路如图 5-4 所示, 主要由 Nd: YAG 调 Q 激光器, 传输反射镜, 采样光劈和 2m 聚焦透镜组成, 激光器可输出模式 TEM_{00} 的 1064nm、355nm 的激光, 在样品表面形成聚焦损伤测试光斑, 样品装夹在三维电控移动平台上, 三维电控平台置于真空腔体内, 由计算机程序控制样品测试位置。样品位置处的光斑有效面积由科学 CCD 测量, 样品损伤由 100x 的显微镜判定。

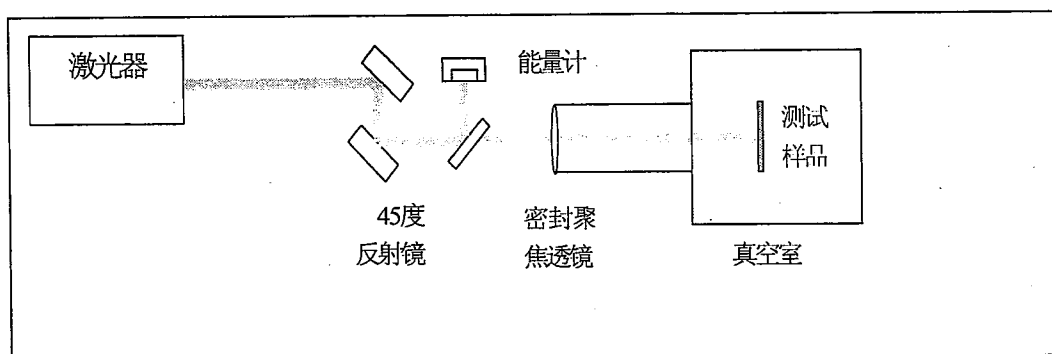


图 5-4 真空损伤测量光路

5.1.3.2 激光参数测量

元件的真空损伤阈值和测试激光的参数密切相关, 主要有三个参数将对元件的阈值数值起主要作用, 一是激光的时间分布及脉宽, 二是激光光斑的空间分布及有效面积大小, 其准确性直接影响着损伤阈值测量的准确性; 三是激光脉冲能量, 由于能量较大, 在平台中采用光楔分光测量, 因此分光比也是系统的重要参数之一。真空损伤系统的光路发生了变化, 因此, 我们对上述参数进行了测量。

(1) 时间分布及脉宽

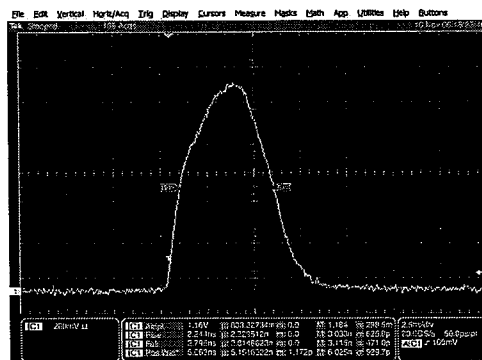


图 5-5 激光脉冲时间分布及脉宽

激光脉冲的时间分布由泰克高速示波器和快响应光电探头测量，时间分布如图 5-5 所示，可以看出，激光时间分布为类高斯分布，脉冲半宽为 5ns。

(2) 空间分布及有效面积

激光的空间分布和样品处光斑的有效面积由科学 CCD 组成的光束分析仪测量，光束空间分布如图 5-6 所示，从 CCD 光斑图像可以看出，激光光斑为 TEM_{00} 模，高斯匹配度大于 95%。

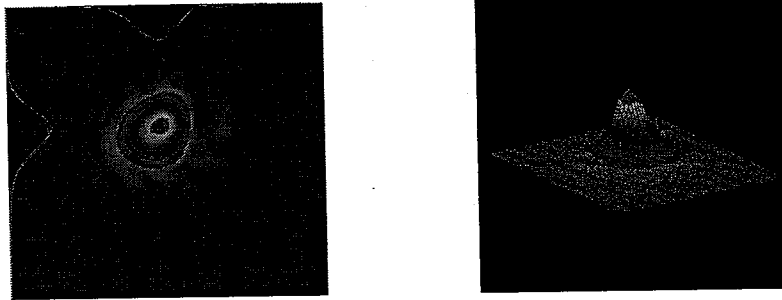


图 5-6 激光光斑空间分布

激光光斑的有效面积由 CCD 感应激光光束，然后由光束图像处理程序处理。有效面积测量测量程序为，测量激光脉冲 250 次为一组，测量 5 组，可以得到激光光斑的有效面积平均为 0.203mm^2 ，均方根差为 0.02mm^2 。

(3) 分光比

用激光能量计同时测量反射光和透射光能量值，其比值为分光光楔分束比，测量结果见表 5-1：

表 5-1 分光比测量

150 次平均	1	2	3
透过光	4.71mj	4.83mj	4.66mj
反射光	181uj	180uj	179.5uj
分光比	26.02	26.83	26.03

计算中取分光比为平均值 26.29。

5.2 即时真空下的高反射膜损伤

即时真空是指将样品放入真空室中，当真空室内的真空度达到测量要求时，即开始测量样品的真空损伤阈值。即时真空的研究目的是了解样品在短期真空中，样品的本征损伤特性。而与之对应的长期真空实验，是了解真空环境中多种影响因素对薄膜的作用。两种方法结合，能够对真空损伤有更全面的了解。长期真空中薄膜的损伤将在下节介绍。

考虑到反射膜是应用较多的元件，因此，即时真空采用 1064 nm 高反射膜作为实验对象。

5.2.1 样品制备

我们在 Leybold APS1504 镀膜机上制备了反射镜样品。反射镜基底材料为 K9，尺寸为 $\Phi 50\text{mm}$ ，表面经过抛光后粗糙度小于 1nm，基片表面粗糙度由 WYKO 轮廓仪测量。镀膜时高折射率材料为 HfO_2 ，低折射率材料为 SiO_2 。

我们采用标准膜系 G/(HL) 18H2L，分别利用电子束蒸发和离子辅助技术制备了 6 个样品，样品制备的参数见表 5-2。离子束辅助采用的是 APS 源 (Advanced Plasma Source)，其主要原理是 LaB6 阴极高压放电产生等离子体，在磁场和电场作用下引出，到达基片表面，使薄膜在离子辅助下生长。离子源主要参数是偏压 U_{bias} 、放电电流 $I_{\text{discharge}}$ 和放电电压 $U_{\text{discharge}}$ 。

表 5-2 样品制备主要工艺参数

编号	制备技术	主要工艺参数	沉积温度 ($^{\circ}\text{C}$)
1-4	电子束蒸发	HfO_2 与 SiO_2 蒸发速率 0.2-1.0nm/s	200
5	离子辅助	$U_{\text{bias}}=140\text{eV}, I_{\text{discharge}}=40\text{mA}, U_{\text{discharge}}=220\text{V}$	100
6	离子辅助	$U_{\text{bias}}=140\text{eV}, I_{\text{discharge}}=40\text{mA}, U_{\text{discharge}}=220\text{V}$	200

5.2.2 实验结果

5.2.2.1 损伤阈值测量结果

对样品分别进行了 1: 1 和 R: 1 测试，测试结果如图 5-7 所示。真空损伤测量时，真空腔内真空度小于 10^{-3}Pa 。

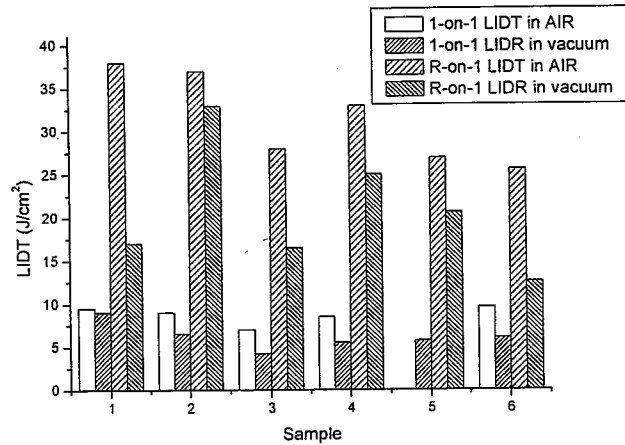


图 5-7 样品损伤阈值测试结果

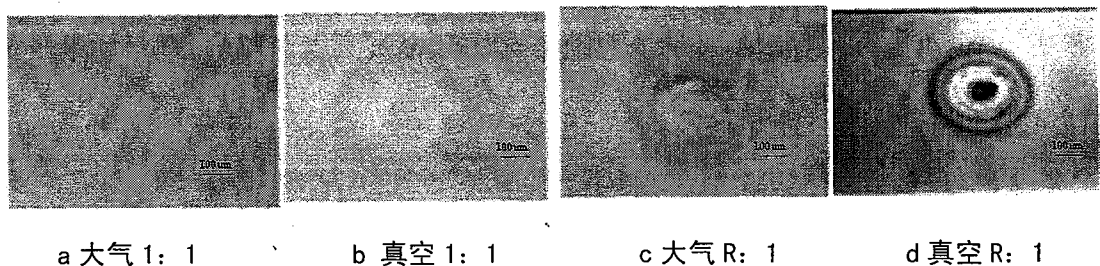
从测量结果可见, 无论 1: 1 还是 R: 1 测试, 高反射膜在大气中的损伤阈值都要高于在真空中的损伤阈值。在 1: 1 测试下, 真空中的损伤阈值比大气中要低 30% 左右, 在 R: 1 测试下, 真空中的损伤阈值比大气中要低 35% 左右。

R: 1 测试表明, $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 结构的反射膜在真空中也有明显的激光预处理效应, 阈值可提高 2 至 3 倍左右, 相对大气中的预处理效应, 真空中预处理效应并没有明显降低。

离子辅助制备的薄膜的阈值相对电子束蒸发制备的薄膜损伤阈值要低。其原因可能为: 我们所采用的离子源阴极是 LaB6 材料, 在产生等离子体时有部分阴极材料由于离子轰击从阴极剥离, 在镀膜时随蒸发气流进入膜层内, 成为诱导薄膜损伤的杂质, 使损伤阈值降低。

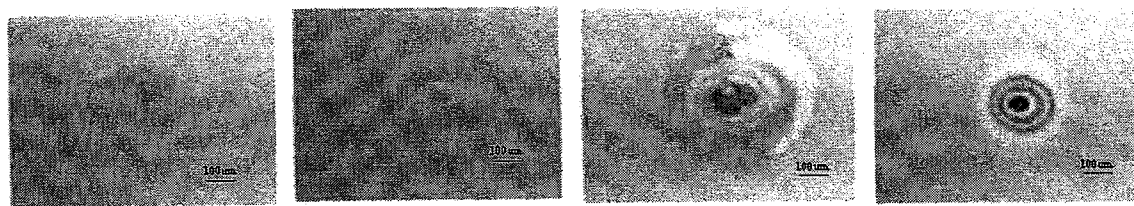
5.2.2.2 损伤形貌

样品的典型损伤形貌见图 5-8 和图 5-9。电子束蒸发制备的样品在 1: 1 测试条件下, 大气和真空环境下的损伤为颜色变化。而 R: 1 测试条件下, 大气条件下损伤斑面积比真空状态下的要大, 但损伤深度要比真空状态下的浅。从损伤形貌上看, 大气和真空环境下的损伤都是由缺陷诱导产生的。而离子辅助沉积的样品, 真空环境下薄膜的损伤要比大气状态下的更强烈, 但是损伤斑的相对较小。对于等离子体辅助镀制的薄膜, 在大气下的 R: 1 损伤出现了明显的膜层脱落现象, 可能是离子辅助使膜层应力加大, 激光辐照产生的热应力所致。



a 大气 1: 1 b 真空 1: 1 c 大气 R: 1 d 真空 R: 1

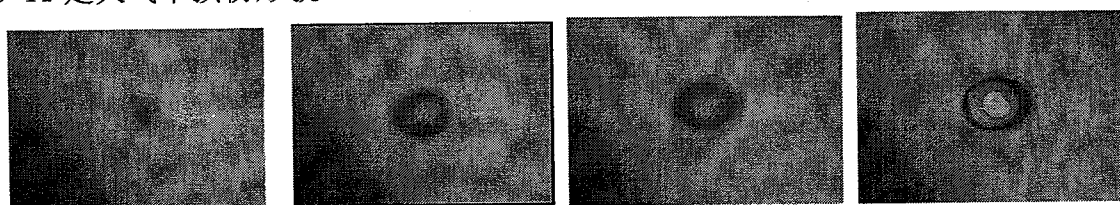
图 5-8 电子束蒸发制备样品在真空和大气环境下的典型损伤形貌



a 大气 1: 1 b 真空 1: 1 c 大气 R: 1 d 真空 R: 1

图 5-9 离子辅助制备样品在真空和大气环境下的典型损伤形貌

对不同轰击能量下的损伤形貌也进行了观测。如图 5-10 是真空中损伤形貌，图 5-11 是大气中损伤形貌。



8.5J/cm² X10

14.6J/cm² X10

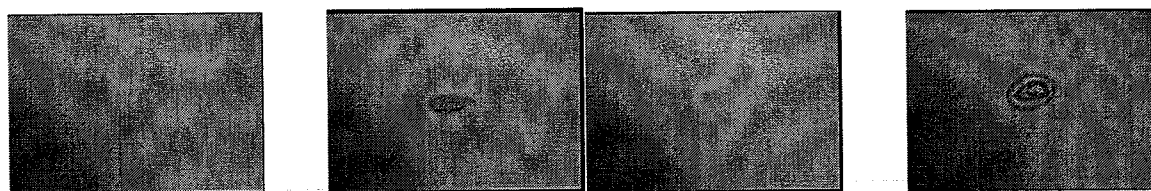
21.5J/cm² X10

27.5J/cm² X10

1-on-1 激光损伤

R-on-1 激光损伤

图 5-10 高反膜真空环境中不同能量下损伤形貌



10J/cm² X10

26.9 J/cm² X5

45 J/cm² X5

62J/cm² X5

1-on-1 激光损伤

R-on-1 激光损伤

图 5-11 高反膜大气环境中不同能量损伤形貌

损伤形貌可见，当轰击能量增加时，大气中反射膜的激光损伤边缘模糊，有明显热扩散的痕迹，而真空中激光损伤边缘较清晰，可能是热扩散效应不明显造成。

5.2.2.3 分析讨论

从损伤形貌分析，大气激光损伤边缘模糊，有明显热扩散的痕迹，而真空激光损伤边缘清晰，热扩散效应不明显，可以推断，真空损伤阈值下降的原因之一是真空环境下，由于缺乏大气的热传导，造成激光辐照区域的温度梯度和上升速率均比大气环境下高，从而造成易于激光损伤。

Shaw-klein 等人认为激光损伤是由于吸收导致的应力破坏^[9]。激光辐照产生的应力

$$\Delta P = \alpha * E / 3 (1 - 2\nu) * \Delta T \quad (1)$$

其中 α 为热扩散系数， E 为杨氏模量， ν 为泊松系数， ΔT 是吸收激光后导致的温升。

而温升可以由下式表达：

$$\Delta T(t) = (M/K) \ln(1 + QKt) \quad (2)$$

式中 M 和 Q 与激光光束质量及膜层厚度有关, K 是热传导系数, t 是应力释放导致损伤的时间。

由于在真空中的热传导效应比大气中差, 从 (2) 式中可见, 膜层在真空中由于激光辐照导致的温升比大气中更高, 因此, 更容易由于应力导致损伤。同时, 真空中更高的温升也导致损伤的深度更强, 这和实验的结果也较为符合。

实验也发现, $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 结构的反射膜在真空中也有明显的激光预处理效应, 损伤阈值甚至可提高 4 倍左右。由于真空中, 薄膜吸附的水分会从膜层中逃逸出来, 同时离子束辅助沉积的薄膜在真空中也有明显的预处理效应, 这表明关于激光预处理机制是薄膜中水分去除而使阈值提高的假说可能不成立, 预处理效应更多的和材料特性等有关。虽然离子束辅助沉积 (IBAD) 方法可以增加薄膜的聚集密度, 消除薄膜的柱状结构, 提高薄膜的致密性, 但在真空中阈值并不理想, 其结果表明, 仅仅提高薄膜的致密性对于提高真空下的阈值效果并不显著。

由于当真空室封闭抽空后, 无法对光束质量进行监测, 因此, 是否存在光束质量的变化需要进一步研究。另外, 即时真空能否规避污染的影响, 也需要更细致而深入的研究。

5.3 真空中长期使用的性能退化与激光损伤

对于空间中使用或其它真空中应用的薄膜, 都必须考虑长期应用的问题。特别是空间激光系统中的薄膜元件, 如果发生损伤, 将无法更换, 从而导致激光系统失效甚至整个空间器的故障, 并且难以恢复。即使薄膜发生性能退化, 也将对激光系统和空间器带来无法估量的损失。因此, 研究薄膜在真空中的性能变化规律和损伤特性, 提高薄膜的空间品质, 对于改进激光系统和空间器的设计和性能, 有着非常重要的意义。

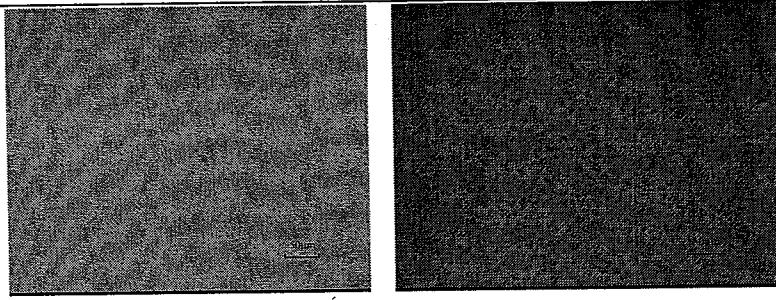
5.3.1 单层薄膜的性能退化与激光损伤

5.3.1.1 样品制备

HfO_2 薄膜和 SiO_2 薄膜以及 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层薄膜是在 Leybold APS1504 真空镀膜机上采用电子束蒸发法沉积而成。基底材料采用 $\Phi 40\text{mm}$ 的 K9 基片和石英基片, 基片表面粗糙度小于 1nm 。镀膜时的本底真空度为 10^{-3}Pa , HfO_2 和 SiO_2 的沉积速率分别为 0.2 nm/s and 1.0 nm/s 。本底真空度为 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 镀膜时真空室内的氧压为 $6.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。基底温度为 200°C 。

5.3.1.2 实验结果

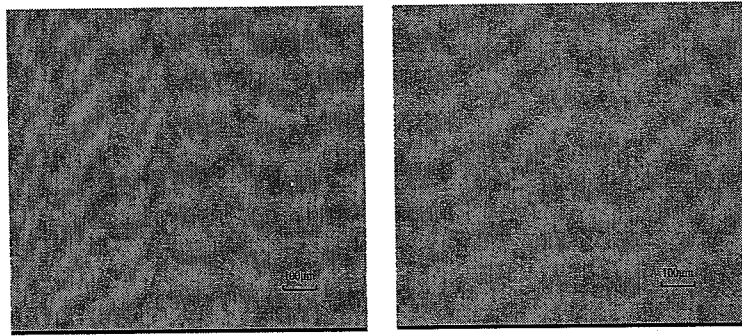
图 5-12 是氧化钪薄膜在未放入真空以及在真空放置 7 天和 14 天后的表面状况。图 5-13 是氧化硅薄膜在未放入真空以及在真空放置 7 天和 14 天后的表面状况。从图中可见, 在真空放置后, 薄膜表面明显吸附有污染物。



7 天

14 天

图 5-12 氧化铈单层膜真空中表面吸附情况变化

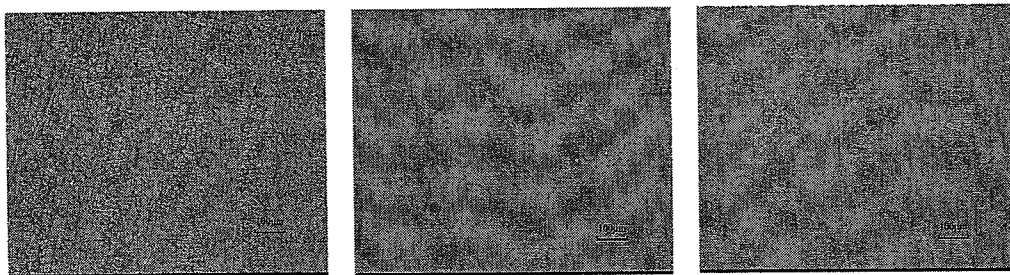


7 天

14 天

图 5-13 氧化硅单层膜单层膜真空中表面吸附情况变化

从薄膜吸附污染物的情况看，两种薄膜吸附的形态有所不同：氧化硅单层膜吸附的污染呈珠状均匀分布，氧化铈单层膜吸附的表面规律不明显，部分呈条纹状分布，其原因可能和材料的吸附特性有关。



2 天

7 天

14 天

图 5-14 氧化铈氧化硅层膜真空中表面吸附情况变化

图 5-14 是多层薄膜在真空中的表面污染形貌，由图可见，多层膜在真空放置数天后，表面吸附污染物明显，而且吸附物的积聚程度有加强的趋势。

为研究薄膜吸附程度的变化，我们对薄膜的透过率光谱变化进行了测量。图 5-15 是单层氧化硅和单层氧化铈随放置时间改变的透过率光谱。

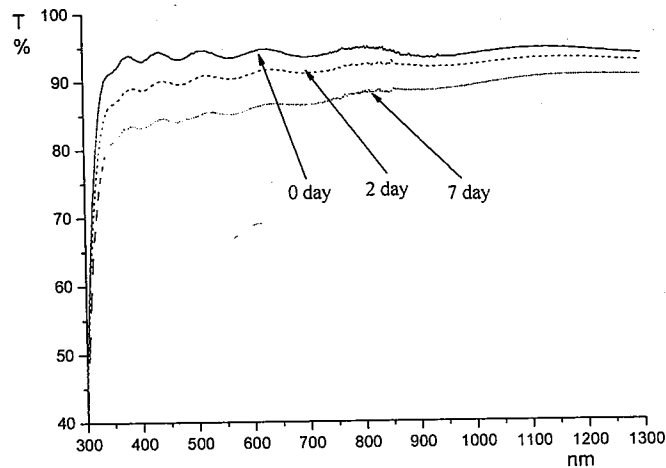


图 5-15 SiO_2 薄膜在真空中的透过率光谱变化

从图 5-15 可见, 随着在真空内放置时间的增加氧化硅的透过率逐渐下降。这表明, 吸附物从可见至近红外波段有明显的光吸收, 而且吸附层厚度随时间逐渐增加。

而图 5-16 则表明, 而氧化钬薄膜随时间增加, 出现了明显的波长向长波漂移的现象, 即“红移”, 同时透过率也有下降, 但没有氧化硅薄膜下降的明显。波长红移的原因我们认为这是由于电子束蒸发薄膜是柱状生长, 膜层中具有孔隙, 在真空中吸附的污染物由于毛细管作用进入薄膜体内, 由于污染物的折射率大于空气, 使膜层的有效折射率增加, 导致中心波长向长波方向移动。

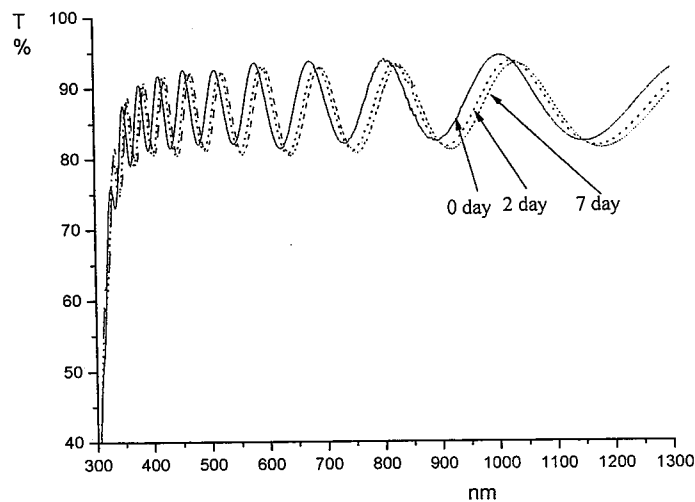


图 5-16 HfO_2 薄膜在真空中的透过率光谱变化

我们对单层薄膜的损伤阈值进行了测量。测量分为大气中的损伤阈值, 在真空

中放置表面受到污染后在大气中的损伤阈值，以及在真空放置后在真空中的损伤阈值，其结果见图 5-17。

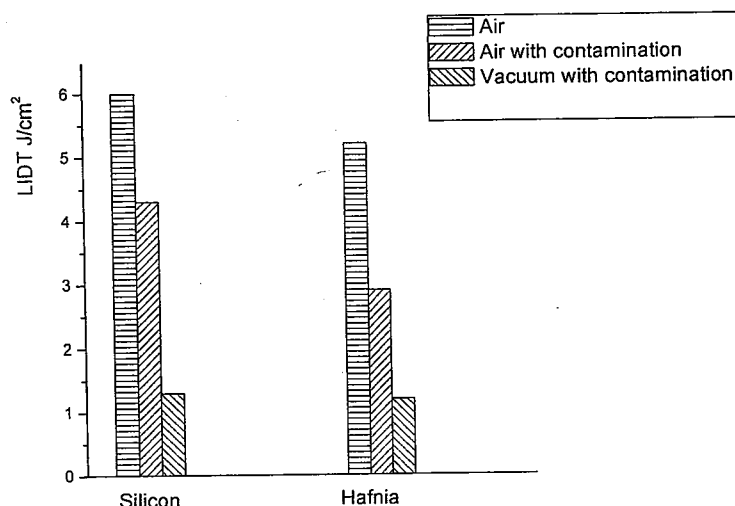


图 5-17 不同条件下单层膜的损伤阈值对比

从结果可见，薄膜表面受到污染后，即使在大气中，薄膜的损伤阈值也有明显下降；如果在真空中测量，损伤阈值将有更大的下降。

5.3.2 多层薄膜的性能退化与激光损伤

5.3.2.1 膜系设计

1064 波长损伤测量激光作用于 1064 反射膜，其电场强度的分布的强区主要是表面几层。如图 5-18，是标准膜系 G/(HL) 15L (0 度入射，中心波长 1064 nm) 在 1064nm 波长激光处的电场分布，可见电场在膜层内的强度急剧下降。因此，在研究反射膜受污染后损伤性能的变化，很可能只受到最外层的影响，而不能反映整个膜层的变化。

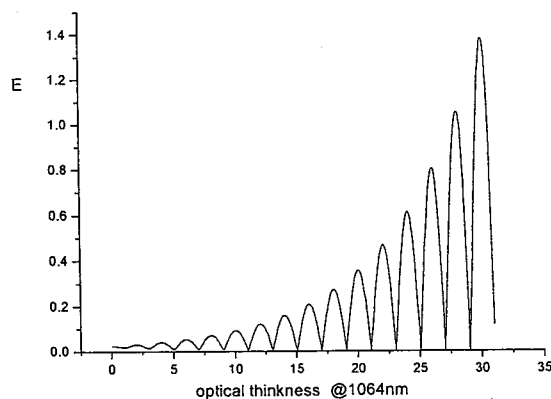


图 5-18 标准膜系的电场分布

为研究整个膜层在污染后的抗损伤能力变化，设计的多层膜在 1064 波长处于

通带。多层薄膜是采用 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 反射膜设计, 膜系 sub/(HL)15L, 中心波长 950nm, 920 nm 至 980 nm 截止, 损伤测量波长 1064 nm 处于通带。膜系的电场分布见图 5-19, 可见, 对于 1064nm 的损伤测量波长, 在整个膜层中, 电场都处于较强的分布, 而不是仅仅最外几层。

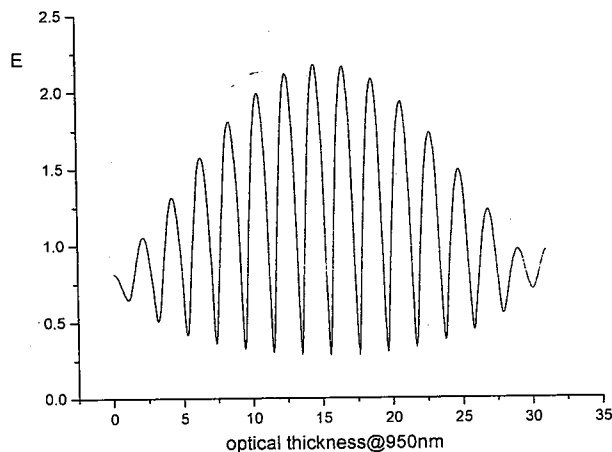


图 5-19 设计膜系在损伤测量处的电场分布

5.3.2.2 样品制备

多层薄膜是在 Leybold APS1504 真空镀膜机上采用电子束蒸发法沉积而成。基底材料采用 $\Phi 40\text{mm}$ 的 K9 基片和石英基片, 基片表面粗糙度小于 1nm。镀膜时的本底真空度为 10^{-3}Pa , HfO_2 和 SiO_2 的沉积速率为 $0.2\sim 1.0\text{nm/s}$, 真空室温度为 200°C 。

5.3.2.3 实验结果

(1) 透过率谱变化

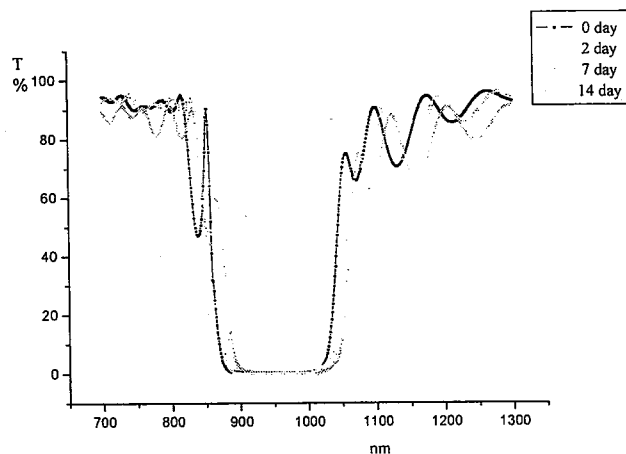


图 5-20 氧化钪氧化硅多层膜真空中透过率光谱变化

图 5-20 是多层薄膜在真空放置 2 天、7 天和 14 天后分别测得的透过率光谱。分析可见, 薄膜光谱曲线在污染后逐渐向长波段方向移动, 7 天后的漂移量达到了

约 30nm。波长红移的原因是真空中吸附的污染物进入氧化铪薄膜体内，使膜层的有效折射率增加，导致中心波长向长波方向移动。在放置 14 天后，由于吸附油污过多，在薄膜外层堆积，导致多层膜的透过率显著降低，下降约 50%。同时我们发现，在污染吸附的同时，也存在解吸附现象，14 天后，中心波长相对 7 天有回移。因此，长期放置在真空中，薄膜的污染是一个复杂的动态变化过程。

(2) 有机污染物分析

样品在真空腔室放置后表面吸附的污染物采用色谱和质谱联用仪 (GC-MS) 进行了分析，分析结果见分析结果表明，其成分主要是双乙基己基邻苯二甲酸酯，以及含 C24-28 的烷烃。其中双乙基己基邻苯二甲酸酯来自于增塑剂，是真空密封用的真空脂的组成部分，而烷烃则可能来源于获取真空的机械泵的泵油。

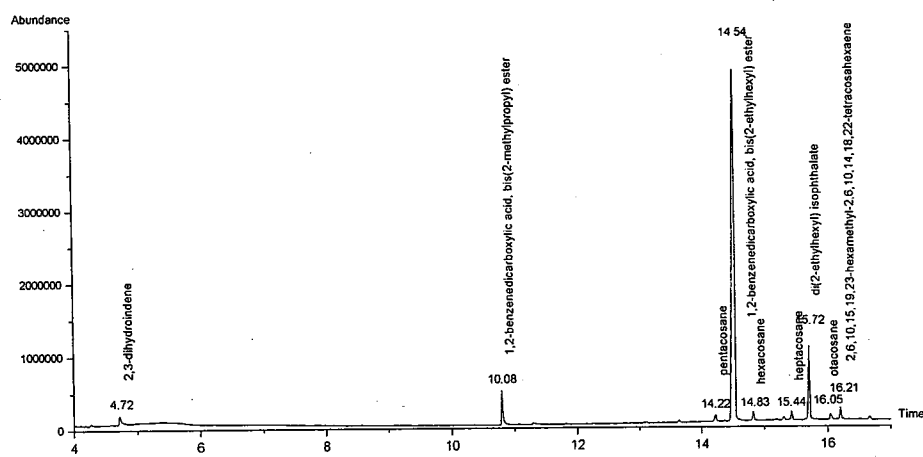


图 5-21 真空中有机污染物的成分

(3) 损伤阈值

我们对氧化硅、氧化铪单层薄膜和多层薄膜在大气下的损伤阈值、在真空放置后有污染物后的损伤阈值以及在真空放置后在真空环境下的损伤阈值进行了测量。如图 5-22。可见，氧化硅、氧化铪单层薄膜在真空放置后，由于吸附污染物，导致损伤阈值大幅降低，而在真空放置后在真空环境下的损伤阈值相对于大气下无污染时的损伤阈值则要下降数倍；对于多层薄膜，其阈值降至仅有大气下的 1/10。

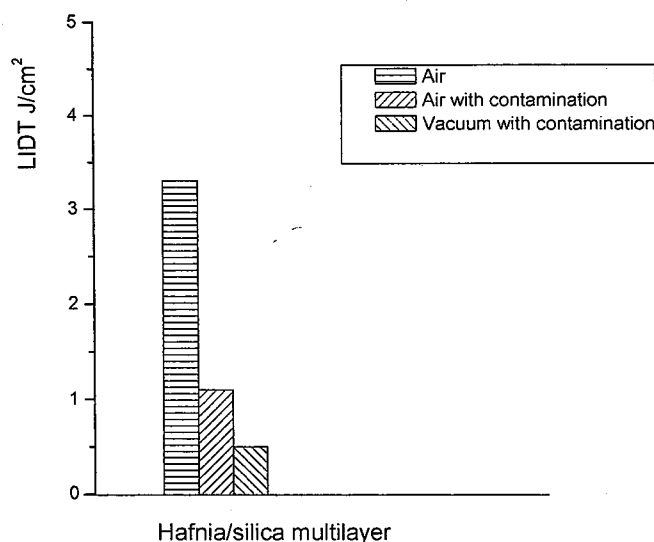


图 5-22 多层薄膜在不同环境的激光损伤阈值

薄膜的损伤是由于激光辐照在薄弱处如缺陷处时，缺陷吸收激光能量，温度升高，当温度达到材料的熔点时，发生应力破坏。由于真空中有机污染物的存在，使薄膜表面和体内积聚了吸收系数较大的污染物，这些污染物吸收激光的能力更强，产生的温升更高，使薄膜的缺陷更容易达到熔点，导致薄膜的损伤阈值大大降低。

5.4 本章小结

我们建立了真空环境下的激光损伤测量系统，对薄膜在真空中的长期和短期行为进行了研究。

采用电子束蒸发和离子束辅助制备了高反射薄膜，在短期真空下高反射薄膜元件的抗破坏能力研究表明，薄膜在真空中阈值无论是 1:1 还是 R:1 都下降约 30% 左右。损伤形貌上，大气条件下损伤和真空状态下的损伤存在差别。介质薄膜在真空环境下的损伤阈值下降，可能和热传导不同有关。

在长期真空的研究表明，真空环境下薄膜的性能会发生变化，其原因和真空中的污染吸附有关。通过对污染物的分析发现，其主要来源于真空密封脂和真空抽气系统的泵油。随着在真空中放置时间的增加，氧化硅薄膜和氧化钪薄膜的透过率会退化，而这表明两种薄膜的吸附机制存在差别。多层薄膜在真空放置后也会出现“红移”现象，波长漂移可达 30nm 左右，因此，对于真空中使用的薄膜在设计时必须考虑漂移量。实验还发现，长期放置在真空中，薄膜的污染是一个复杂的动态变化过程。薄膜在大气下和真空污染后的激光损伤测量表明，真空放置后薄膜的损伤阈值相对于大气下无污染时的损伤阈值则要下降数倍，对于多层薄膜，其阈值甚至可降至大气下阈值的 1/10。

6 全文总结与展望

6.1 主要研究成果

本文研究了薄膜的应力特性和大口径薄膜元件的应力控制技术,实现镀膜后薄膜面形的高精度保持。针对薄膜在紫外的需求,本文开展了氧化铈和氧化铪薄膜的紫外损伤特性研究。研究分析了真空环境下薄膜性能的变化和抗激光损伤特性。

(1)研究了不同沉积工艺下氧化铈、氧化硅和氧化铪单层薄膜的残余应力变化规律,掌握了薄膜在不同基片温度和氧压下薄膜应力和损伤阈值的变化规律。在应力调节上,实验发现通过氧化硅的充氧量变化可以调节薄膜的应力。在应力控制的同时还需实现薄膜的高抗激光损伤阈值和高反射率,而工艺参数和损伤有密切的关系,需要综合考虑。

(2)多层薄膜的应力控制可以通过控制热应力以及不同薄膜间张应力和压应力的匹配来实现多层膜的应力控制。400mm×340mm×60mm 和 540mm×340mm×60mm 两种口径的大口径基片在镀膜后都实现了应力的有效控制。实验结果表明,对口径为 600mm 的反射镜,镀膜后的面形可以优于 $1/2\lambda$, 平均控制在 $1/3\lambda$ ($\lambda=633\text{nm}$)。

(3)建立了一套可进行 1064nm、355nm 的激光损伤测量的系统,可以实现两个波长的损伤研究。通过控制软件和硬件的设计,实现了损伤测量过程的自动化。对主要光束参数的测量进行了分析。

(4)针对性的对比研究了氧化铈/氧化硅反射膜和氧化铪/氧化硅反射膜的 355nm 的光学特性和紫外损伤特性。氧化铈和氧化铪相比在抗损伤方面具有潜在的优势,但是在实验中并未体现出来。研究表明,紫外损伤形貌以烧蚀为主,损伤和紫外的杂质吸收有很大关系。通过对材料的深入分析,我们认为,研究表明,镀膜材料的纯度可能是影响薄膜抗紫外破坏阈值提高的重要因素。

(5)设计并建立了真空环境下激光损伤研究的测量系统,对该光路的主要光束参数进行了准确测量。该真空提供了用于研究薄膜和光学元件在真空环境下的损伤研究平台。

(6)开展了薄膜在即时真空下或短期处于真空中的损伤研究。以 1064nm 高反射膜为主要研究对象,以电子束蒸发法和离子束辅助法作为主要制备工艺进行了对比研究。实验表明,反射薄膜处于真空中后的激光损伤阈值无论是 1-on-1 还是 R-on-1 的损伤阈值较大气中都有明显的下降。从损伤形貌分析表明,真空中损伤和大气中损伤有明显的区别。我们认为,真空中阈值下降的原因和热传导机制有关。真空中热传导性能的下降,可能会导致损伤阈值的下降和损伤的深度加深。

(7)开展了长期放置于真空中后的性能变化研究。随着在真空中放置时间的增加,

氧化硅薄膜和氧化铪薄膜的透过率会退化,但表面形貌和光谱变化存在区别,而这表明两种薄膜的吸附机制存在差别。多层薄膜在真空放置后会出现波长移动现象。实验还发现,长期放置在真空中,薄膜的污染是一个复杂的动态变化过程。真空环境下薄膜的性能会发生变化,其原因和真空中的污染吸附有关。通过对污染物的分析发现,其主要来源于真空密封脂和真空抽气系统的泵油。薄膜在大气下和真空污染后的激光损伤测量表明,真空放置后薄膜的损伤阈值相对于大气下无污染时的损伤阈值则要下降数倍,对于多层薄膜,其阈值甚至可降至大气下阈值的 1/10 左右。

6.2 创新点

- 1 通过研究薄膜的应力变化规律,掌握了薄膜应力调节的工艺方法;采用应力匹配的控制技术,实现了 600mm 口径大口径反射膜的面形高精度保持;
- 2 对比研究了氧化铪和氧化铪的光学性能,分析了多层薄膜的损伤特性,发现源材料纯度对紫外损伤具有重要影响;
- 3 研究了薄膜在即时真空和长期真空中的性能。发现薄膜在短期真空中阈值的下降,其原因和热传导不同有关;在长期真空研究中发现不同薄膜的性能退化存在差别,且损伤阈值在长期真空中大幅下降;实验发现性能退化和损伤阈值降低和污染有关,而污染主要来自于真空系统。

6.3 对今后工作的建议

激光薄膜性能的提升还有大量的工作需要研究,本论文研究了应力控制、紫外损伤和真空损伤,此三方面进一步的建议有:

- 1 应力产生的机理有待进一步深入,从应力匹配技术向低应力制备技术发展,使应力控制的水平继续提高;
- 2 本论文紫外薄膜重点研究了氧化物,下一步需要对氟化物进行研究,在材料的分析上,需要和机制的研究更紧密结合;
- 3 真空性能退化的机制需要深入;同时对于改善真空中抗损伤的性能的提升以及提高寿命的方法需要开展进一步研究。