

文章编号: 1001-3806(2008)01-0057-04

## 离子束辅助沉积制备高功率激光薄膜的研究

张大伟<sup>1,2</sup>, 贺洪波<sup>2</sup>, 邵建达<sup>2</sup>, 范正修<sup>2</sup>

(1 上海理工大学 光学与电子工程学院, 上海 200093; 2 中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要:** 综述了离子束辅助沉积技术在高功率激光薄膜制备中的应用研究进展。指出该技术在制备高激光损伤阈值的薄膜中存在的问题, 即出现过高的堆积密度, 会给薄膜带来杂质缺陷、化学计量比缺陷、损伤缺陷、晶界缺陷, 制备薄膜的残余应力存在着压应力增加的趋势, 会改变薄膜的晶体结构等。并指出了该研究领域的研究方向。

**关键词:** 薄膜; 离子束辅助沉积; 高功率激光薄膜; 激光损伤阈值

中图分类号: O484.1 文献标识码: A

### Preparation of high power laser films based on ion beam assisted deposition

ZHANG Da-wei<sup>1,2</sup>, HE Hong-bo<sup>2</sup>, SHAO Jian-da<sup>2</sup>, FAN Zheng-xiu<sup>2</sup>

(1. College of Optics and Electron Information Engineering University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract** The progress in the application of ion beam assisted deposition on the preparation of high laser films was reviewed. Some key problems of this project were analyzed such as too high packing density, new defects introduced by ions, increased compressive stress etc., and some ways of this project for the future were presented.

**Key words** thin films; ion beam assisted deposition; high power laser films; laser induced damage threshold

### 引 言

随着高功率激光器及其应用范围的日益扩大, 光学薄膜的抗激光损伤性能的重要性日益突出<sup>[2]</sup>。高功率激光薄膜的抗激光损伤性能取决于薄膜材料、膜系设计和薄膜制备技术。在制备技术方面, 高功率激光薄膜通常采用的是电子束蒸发、溶胶-凝胶方法。电子束蒸发有着沉积速率快、制备简便、容易控制、设备维护方便、适合大规模生产等优点。但该制备方式也存在着一些缺点。由于沉积能量低, 蒸发粒子在基底表面的能量在 0.1eV 左右, 迁移速率低。实验和计算机模拟结果都表明, 这样低的迁移速率下, 膜层堆积疏松并具有柱状结构, 从而带来了薄膜的折射率低、容易吸附水汽使光谱发生漂移以及吸附杂质使薄膜抗激光损伤性能下降等缺点。溶胶-凝胶可以在室温下以浸泡或自旋的方式进行, 它是一种在大体积光学基底上镀膜的技术, 成本很低。该方式能够制备高损伤阈值薄膜<sup>[3]</sup>, 但它也存在着本性强脆弱, 难于对光学元件的表面进行清洁等缺点<sup>[4]</sup>。因此, 发展新的制备技术成

为重要的研究课题。这些新技术包括离子束辅助沉积技术、离子束溅射沉积技术、磁控溅射沉积技术等。其中离子束溅射沉积技术的优点是可以在低温或常温环境下制备出致密度高的薄膜, 但该技术存在着沉积速度慢、应力大等问题; 磁控溅射也具备能量沉积方式的优点, 如致密度高附着力好等优点, 但也存在着沉积速度慢的缺点。

离子束辅助沉积技术 (ion beam assisted deposition, IBAD) 是众多技术中较为看好的一种技术, 也是国内外在高功率激光薄膜制备领域研究较多的技术。和离子辅助沉积技术 (ion assisted deposition, IAD) 相比较, IBAD 中使用的离子是由离子源发射的定向离子束, 具有强的方向性。该技术可以破坏热蒸发的柱状结构, 增加薄膜的附着力, 提高薄膜的堆积密度, 提高薄膜在外界环境下的稳定性<sup>[5]</sup>。此外, 它还可广泛与原有的蒸发方式如电子枪蒸发方式配合使用, 具有使用和移植方便的优点。IBAD 的优越性吸引着人们将该技术应用于高功率激光薄膜的制备中, 为此人们进行了广泛的研究。但由于离子与薄膜相互作用的复杂性, 以及影响激光薄膜抗激光损伤性能的因素较多, 从目前的研究来看, 离子束辅助技术是否可以以及如何应用于高功率激光薄膜制备中去, 尚无定论。因此, 高功率激光薄膜制备中的离子束辅助沉积技术研究是一

作者简介: 张大伟 (1977-), 男, 讲师, 研究方向是薄膜及离子束技术。

Email: dwzhang@siom.ac.cn

收稿日期: 2006-10-20 收到修改稿日期: 2007-01-17

个值得继续探讨和深入研究的重要课题。下面将对人们进行过的探索做一归纳整理,希望揭示该课题研究中的问题及下一步研究的方向。

## 1 离子束辅助沉积技术在制备高功率激光薄膜中的问题

### 1.1 堆积密度

提高薄膜的堆积密度是离子束辅助沉积技术最突出的特点。对于热蒸发方式,从靶材里蒸发逃逸出的分子的动能极小( $0.1\text{eV}$ )<sup>[5]</sup>,因此薄膜是疏松的柱状结构<sup>[1]</sup>。柱状结构一个重要的后果是使薄膜产生疏松的结构,这种结构容易吸收环境气氛里的水蒸气,从而导致薄膜在环境气氛下光谱偏移以及薄膜脱落等现象<sup>[5]</sup>。此外,这种结构的薄膜附着力也比较小。

离子束辅助沉积技术则可以破坏热蒸发的柱状结构,增加薄膜的附着力,提高薄膜的堆积密度,提高薄膜在外界环境下的稳定性。文献[5]中所给出的使用和未使用离子束辅助沉积的 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 薄膜在湿/干环境下的光谱偏移量表明,离子束辅助沉积的样品,其湿/干环境下的光谱偏移量很小,几乎是未使用离子束辅助沉积的1%。ZHANG等人<sup>[6]</sup>指出,离子束辅助沉积薄膜过程中,离子束流密度对提高薄膜的堆积密度起重要作用,在一定范围内,离子束流密度与薄膜的堆积密度是线性正比关系。

从对环境的稳定性来看,薄膜堆积密度的提高,对其抗激光损伤性能的稳定是有利的;从薄膜的柱状结构容易吸附空气中的水蒸气及污染物来看,薄膜堆积密度的提高,对其抗激光损伤性能的提高也是有利的<sup>[7]</sup>,但ALVSI的研究结果与此相反。他在2000年用Mark I无栅离子源进行了离子束辅助沉积制备氧化钽单层膜的抗激光损伤性能研究,结果发现,离子束辅助沉积制备薄膜的激光损伤阈值较低<sup>[8]</sup>。他的解释是,由于离子束辅助沉积的薄膜堆积密度较高,因此薄膜对热应力的缓冲能力就差,一旦有缺陷中心受到激光辐照产生热应力,则薄膜就容易被破坏。他认为,离子束辅助沉积制备薄膜的高堆积密度可能是导致激光损伤阈值较低的一个因素。

### 1.2 缺陷

现在大量的实验研究表明,薄膜的激光损伤与薄膜中的微缺陷有着密切的关系<sup>[9-11]</sup>,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。离子束辅助沉积技术是在传统热蒸发过程中,额外对沉积中的薄膜施加了离子束的作用。因此,离子束辅助沉积技术与薄膜的缺陷之间的关系,成为了高

功率激光薄膜制备中的离子束辅助沉积技术研究的重要内容。

1.2.1 杂质缺陷 离子束辅助沉积制备的样品,经常会出现杂质缺陷增多的现象。研究表明,缺陷的来源是多方面的。

来源之一是由于离子源中发射电子的灯丝在高温下挥发,挥发的物质掺杂到生长中的薄膜中,变成杂质缺陷。HU比较了电子束蒸发沉积与离子束辅助沉积制备的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 高反膜的激光损伤阈值<sup>[12]</sup>,并用二次离子质谱法测定了样品的杂质及含量。结果表明,离子束辅助沉积制备的样品具有低的激光损伤阈值,并含有杂质钨。对于该杂质来源,可以通过采用先进的污染少的离子源,如文献[13]中报道了使用EH1000无灯丝离子源得到了高损伤阈值的 $\text{HfO}_2$ 薄膜。

来源之二是离子束轰击到真空室的夹具或器壁上时,会把附着在其上的污物溅射出来;或者离子源工作时部件之间放电造成溅射物。这些污染物掺杂到生长中的薄膜中,变成杂质缺陷<sup>[14-15]</sup>。FU等人用等离子体源(advanced plasma source, APS)辅助沉积了 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 减反、高反光学薄膜<sup>[16-17]</sup>。实验结果表明,电子束蒸镀比离子束辅助沉积的反射膜阈值高得多。他们认为,APS源的灯丝与阳极圆筒之间放电造成的溅射物进入了膜层,因此这种方式镀制的膜层阈值较低。对于该杂质来源,可以通过加强清洗镀膜机来达到消除的目的。

来源之三是离子束的作用可能导致薄膜表面粗糙度增加,而粗糙度的增加导致了薄膜表面附着了更多的污染物,这些污染物成为表面的杂质缺陷<sup>[18]</sup>。对于该杂质来源,可以通过在超净环境下存放薄膜、对薄膜进行离子后处理等去吸附物处理手段来达到消除杂质缺陷的目的<sup>[19]</sup>。还可以通过优化离子束参数来达到降低薄膜表面粗糙度的目的,例如THIELSCH等人<sup>[20]</sup>使用离子束辅助沉积制备的薄膜粗糙度在 $1\text{nm}$ 以下。

1.2.2 化学计量比缺陷 有时薄膜分子中原子间的正常比例会受到破坏,出现非正常比例的薄膜分子,这类薄膜分子就称为化学计量比缺陷。例如,对于 $\text{HfO}_2$ 薄膜,那些 $\text{O:Hf} < 2:1$ 的配位薄膜分子,就属于化学计量比缺陷。当薄膜受到激光辐照时,这些化学计量比缺陷就成为严重的吸收点,从而导致薄膜的损伤。在离子束辅助沉积过程中,离子与薄膜作用过程中的优先溅射作用会导致薄膜中化学计量比缺陷的产生。携能离子作用到沉积中的薄膜上时,离子与组成薄膜的各原子发生能量传递。当获得的能量达到一定程度时,薄膜组分原子就有脱离束缚离开薄膜的可能,获得

能量大的原子可优先脱离薄膜。这种现象称为优先溅射。优先溅射作用过程中,薄膜组分里的哪种原子被溅射出去,是由动量传递系数决定的<sup>[21]</sup>。当离子束参数选择不当,比如能量过大或束流密度过大,或离子源工作气体种类选择不当,都可能产生优先溅射现象,而造成薄膜的化学计量比缺陷,降低薄膜的抗激光损伤性能。因此,在离子束辅助沉积过程当中,合理选择离子工作气体种类和设计离子的参数是重要的。

**1.2.3 损伤缺陷** 当离子束能量和束流密度等参数选择不当时,携能的离子束在生长中的薄膜里将造成损伤缺陷。FAN 对不同能量离子束辅助沉积的  $\text{TiO}_2$  薄膜进行了研究和分析<sup>[22]</sup>,发现 200eV 的离子束辅助样品具有最高的破坏阈值,其阈值约是不加离子束辅助样品的 2 倍,而 600eV 和 800eV 辅助的样品的破坏阈值最低,大约是未加离子束辅助样品的 30%。她指出,太高能量的离子束轰击会对薄膜带来损害,例如对于  $\text{TiO}_2$  薄膜,800eV 的离子就会给薄膜带来损害。ALV ISI 用 Mark I gridless 离子源进行了类似的研究,结果表明,离子的能量太高会给薄膜引入缺陷从而降低薄膜的损伤阈值<sup>[8]</sup>。WILLEY 的研究也表明,在离子束辅助中,辅助离子的能量应谨慎选择,不同材料对应不同的辅助离子能量最高值,否则将会给薄膜带来损伤。例如沉积  $\text{TiO}_2$  薄膜时,辅助离子能量不应超过 300eV,而  $\text{SiO}_2$  可以用 600eV 能量的离子辅助<sup>[23]</sup>。

**1.2.4 晶粒间缺陷** ALV ISI 用 Kaufman 离子源进行了离子束辅助沉积  $\text{HfO}_2$  的研究<sup>[24]</sup>,结果表明,没有使用离子辅助或者在辅助沉积中离子传递动量较小的样品具有高的损伤阈值。他认为离子辅助沉积给薄膜的抗损伤能力带来负效应的原因可能是:离子辅助的样品由于在生长沉积中受到能量离子的作用,其结构由非晶变成多晶,而晶粒间存在着的缺陷导致薄膜抗损伤能力下降。

### 1.3 应力

离子束辅助沉积属于能量沉积方式,携带能量的离子束作用到薄膜上时,会对薄膜的面形及应力造成一定影响。很多情况下,离子对薄膜的轰击导致压应力增加<sup>[25]</sup>。这是由于离子轰击生长中的薄膜时,产生了以下作用:(1)生长中的薄膜原子在动量传递和级联碰撞的作用下,向薄膜内部行进,撞入生长薄膜的原子间隙中,如果这些间隙原来的尺寸小于挤进原子的尺寸,则引起薄膜产生压应力;(2)离子按不同深度贯穿进入薄膜,挤压薄膜原子,产生压应力。压应力过大,会导致薄膜附着力降低。当受到激光辐照时,压应力过大的薄膜释放热应力的能力极小,因此容易损坏<sup>[24,25]</sup>。ANDRE 用射频离子源进行了离子束反应沉

积制备氧化钨薄膜与离子束辅助沉积制备氧化钨薄膜的实验研究<sup>[26]</sup>,他指出,在离子束技术制备高功率激光薄膜的时候,必须考虑离子束轰击而导致的应力效果。

在多层膜的沉积过程当中,要考虑到膜层之间的应力匹配。合理使用离子束辅助沉积,比如阶段离子束辅助沉积,可以得到较好的应力匹配效果,从而得到损伤阈值高的薄膜。

### 1.4 晶体结构

离子束辅助沉积过程中,离子的高能轰击,会导致薄膜的晶相发生变化<sup>[24-27]</sup>。MARTIN 在室温下分别用离子辅助和不用离子辅助沉积了  $\text{ZrO}_2$  薄膜,实验中离子是 2keV~35keV 的  $\text{Kr}$  离子。结果表明,无离子辅助的没有看到衍射峰,但是离子辅助的薄膜出现立方晶相。

薄膜晶相的改变,会使其抗激光损伤性能发生变化。不同晶相薄膜的导热模式和系数不同,当激光辐照的时候,薄膜在缺陷点处将吸收激光的能量,但由于导热模式和系数的不同,薄膜所建立起来的温度场也不同,因此,样品的抗激光损伤也不同。例如,GAO 等在分析离子束辅助沉积氧化钨薄膜的时候提出,非晶薄膜的热传导一般比较均匀,而多晶结构的薄膜则传导不均匀,因此非晶结构的薄膜有助于得到高的激光损伤阈值<sup>[15]</sup>。

## 2 今后的研究方向

根据以上对离子束辅助沉积制备高功率激光薄膜的分析,可以总结出以下几个该研究领域今后的研究方向:(1)在堆积密度方面,为得到高损伤阈值的薄膜,使用离子束辅助沉积技术的时候,在薄膜的堆积密度和热应力的缓冲性能这两个指标之间,要进行均衡考虑和选择,如何进行均衡考虑和选择,将是今后的一个研究方向;(2)在缺陷方面,如何消除离子束辅助沉积引入的缺陷,如何表征损伤缺陷,将是今后的一个研究方向;(3)在应力方面,如何通过离子束辅助沉积技术来进行膜层应力的匹配,将是今后的一个研究方向;(4)在晶体结构方面,进一步研究不同晶体结构的薄膜在受到激光辐照时的温度场,研究离子束辅助沉积过程中的薄膜晶体结构的控制技术,将是今后的一个研究方向;(5)鉴于薄膜的激光损伤阈值是薄膜诸多因素综合的结果,因此,在该领域的研究中,要对能引起薄膜激光损伤阈值变化的因素一起综合考虑。

## 3 小结

IBAD 技术可以制备结构致密、环境稳定性好的薄

膜,因此,是制备高功率激光薄膜较为看好的一种技术,但在使用该技术提高薄膜的激光损伤阈值方面,还存在着诸多问题需要研究,作者根据综述前人的研究工作,指出 IBAD 技术制备的薄膜会出现对提高激光损伤阈值不利的过高的堆积密度,IBAD 技术会给薄膜带来杂质缺陷、化学计量比缺陷、损伤缺陷、晶界缺陷,IBAD 技术制备薄膜的残余应力存在着压应力增加的趋势,IBAD 技术会改变薄膜的晶体结构。此外,作者还指出了该研究领域今后的研究方向。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] ZHU Y N. Discussion of the measurement methods for laser induced damage threshold of optical coating [ J ]. *Laser Technology*, 2006, 30 ( 5 ): 532-535 ( in Chinese ).
- [ 2 ] MA Z, LÜ B D, XIAO Q. Laser damage mechanisms of optical coating under near threshold energy [ J ]. *Laser Technology*, 2000, 24 ( 3 ): 145-147 ( in Chinese ).
- [ 3 ] SHEN J W, ANG J W, U G M, *et al*. Techniques and applications of soft gel derived coatings [ J ]. *Atomic Energy Science and Technology* 2002, 36 ( 4/5 ): 305-308 ( in Chinese ).
- [ 4 ] KOECHNER W. Solid state laser engineering [ M ]. Beijing Science Press 2002 601 ( in Chinese ).
- [ 5 ] ZORCH, SNOWDON K, JOHNSON R L, *et al*. A comparative study of the stability of hard oxide coatings produced with and without ion assisted [ C ] // 41st Annual Technical Conference Proceedings Boston Society of Vacuum Coaters 1998 243-247.
- [ 6 ] ZHANG D W, HONG R J, FAN S H, *et al*. The effect of ion current density in ion beam assisted deposition [ J ]. *Acta Photonica Sinica* 2005, 34 ( 3 ): 477-480 ( in Chinese ).
- [ 7 ] ZHANG D P, SHAO J D, ZHAO Y A, *et al*. LIDT of  $ZrO_2$  thin films prepared at different oxygen partial pressure by e-beam evaporation [ J ]. *J Vacuum Sci & Technol* 2005, A23 ( 1 ): 197-200.
- [ 8 ] ALVISIM, GULDMD, MARRONE S G, *et al*.  $HfO_2$  films with high laser damage threshold [ J ]. *Thin Solid Films* 2000, 358 ( 1-2 ): 250-258.
- [ 9 ] REICHLING M, BODEMANN A, KAISER N. Defect induced laser damage in oxide multilayer coatings for 248nm [ J ]. *Thin Solid Films* 1998, 320 ( 20 ): 264-279.
- [ 10 ] WELSCH E, ETTRICH K, BLASCHKE H, *et al*. Investigation of absorption induced damage in ultraviolet dielectric thin films [ J ]. *Opt Engng* 1997, 36 ( 2 ): 504-514.
- [ 11 ] REICHLING M, WELSCH E, LAN T, *et al*. Photothermal absorption microscopy of defects in  $ZrO_2$  and  $MgF_2$  films [ J ]. *Opt Engng* 1994, 33 ( 4 ): 1334-1342.
- [ 12 ] HU H Y, FAN Z X, LIU Y, *et al*. Effect of impurities on laser induced damage to 1.06 $\mu$ m optical coatings [ J ]. *Chinese Journal of Lasers* 1999, A26 ( 6 ): 489-492 ( in Chinese ).
- [ 13 ] ZHANG D W, FAN S H, ZHAO Y A, *et al*. High laser damage threshold  $HfO_2$  films prepared by ion-assisted electron beam evaporation [ J ]. *Applied Surface Science*, 2005, 243 ( 1-4 ): 232-237.
- [ 14 ] TANG X F, FAN Z X, WANG Z J. Laser induced damage and optical properties of dual ion beam sputter deposited coatings [ J ]. *Acta Optica Sinica* 1995, 15 ( 2 ): 217-224 ( in Chinese ).
- [ 15 ] GAO W D, ZHANG W L, FAN S H. Effects of the structure of  $HfO_2$  thin films on its laser induced damage threshold [ J ]. *Acta Photonica Sinica* 2005, 24 ( 2 ): 176-179 ( in Chinese ).
- [ 16 ] FU X Y, KONG M D, MA P. Deposition of  $HfO_2/SiO_2$  antireflective and high reflective optical thin film by plasma-IBAD [ J ]. *Optical Technique* 1998, 24 ( 3 ): 91-93 ( in Chinese ).
- [ 17 ] FU X Y, KONG M D, HU J P, *et al*. Deposition of multilayer for pulse laser mirror with high laser induced damage threshold [ J ]. *High Power Laser and Partical Beams* 1999, 11 ( 4 ): 413-417 ( in Chinese ).
- [ 18 ] GILLOM, CROITORU N. Study of  $HfO_2$  films prepared by ion assisted deposition using a gridless end-hall ion source [ J ]. *Thin Solid Films* 1999, 350 ( 1 ): 203-208.
- [ 19 ] ZHANG D P, SHAO J D, ZHANG D W, *et al*. Employing oxygen plasma post treatment to improve LIDT of  $ZrO_2$  films prepared by electron beam evaporation method [ J ]. *Opt Lett* 2004, 29 ( 24 ): 2870-2872.
- [ 20 ] THIELSCH R, GATTO A, HEBER J, *et al*. A comparative study of the UV optical and structural properties of  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , and  $HfO_2$  single layers deposited by reactive evaporation ion assisted deposition and plasma ion assisted deposition [ J ]. *Thin Solid Films* 2002, 410 ( 1-2 ): 86-93.
- [ 21 ] MOHAN S, KRISHNA M G. A review of ion beam assisted deposition of optical thin films [ J ]. *Vacuum*, 1995, 46 ( 7 ): 645-659.
- [ 22 ] FAN R Y, LU Y M. Ion-assisted deposition of optical thin films at different ion beam energies [ J ]. *Chinese Journal of Lasers* 1991, 18 ( 5 ): 353-356 ( in Chinese ).
- [ 23 ] WILLEY R R, MELBOURNE F L. Improvements in gridless ion source performance [ C ] // 38th Annual Technical Conference Proceedings Boston Society of Vacuum Coaters 1995: 232-236.
- [ 24 ] ALVISIM, TOMASIF D, PERRONE M R. Laser damage dependence on structural and optical properties of ion assisted  $HfO_2$  thin films [ J ]. *Thin Solid Films* 2001, 396 ( 1-2 ): 44-52.
- [ 25 ] ROBC J Y, LEPLAN H, PAULEAU Y. Residual stress in silicon dioxide thin films produced by ion-assisted deposition [ J ]. *Thin Solid Films* 1996, 290-291: 34-39.
- [ 26 ] ANDRE B, POUPNET L, RAVEL G. Evaporation and ion assisted deposition of  $HfO_2$  coatings: some key points for high power laser applications [ J ]. *J Vacuum Sci & Technol* 2000, A18 ( 5 ): 2372-2377.
- [ 27 ] RAFAEL R M, TAKANORIM, IPPEIS. Growth and structure control of  $HfO_2$  film with cubic and tetragonal structures obtained by ion beam assisted deposition [ J ]. *J Vacuum Sci & Technol* 2002, A20 ( 2 ): 549-554.