

退火温度对宽带脉冲压缩光栅载体金属/介质多层 高反膜的影响

吴建波^{1,2}, 晋云霞¹, 关贺元^{1,2}, 孔钒宇^{1,2}, 刘文文^{1,2}, 刘世杰¹, 易 葵¹

(1. 中国科学院 上海光学精密机械研究所, 中国科学院强激光材料重点实验室, 上海 201800; 2. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘 要: 分别以金(Au)作为金属层材料, 氧化铪(HfO₂)与氧化硅(SiO₂)作为高低折射率层材料, 利用物理气相沉积方法制备了用于宽带脉冲压缩光栅制作的金属/介质多层高反膜, 研究了退火温度对其表面均方根粗糙度、反射率及抗化学清洗破坏能力的影响。实验结果表明: 退火前后样品表面均方根粗糙度变化很小; 提高退火温度能提高金属/介质多层膜的抗化学清洗破坏能力, 但反射率会随之下降。250℃退火 10 h 后金属/介质多层膜不仅可以承受住化学清洗过程, 而且反射率下降也比较小, 可以作为金属/介质多层膜的最佳退火工艺。

关 键 词: 金属/介质多层膜; 脉冲压缩光栅; 退火; 化学清洗; 反射率

中图分类号: TG174 文献标识码: A

Effect of Annealing Temperature on Metal/Dielectric Multilayers for Fabricating Broadband Pulse Compression Gratings

WU Jian-Bo^{1,2}, JIN Yun-Xia¹, GUAN He-Yuan^{1,2}, KONG Fan-Yu^{1,2}, LIU Wen-Wen^{1,2}, LIU Shi-Jie¹, YI Kui¹

(1. Key Lab. of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Metal/dielectric multilayers were prepared by physical vapor deposition process using gold as the metal material, HfO₂ and SiO₂ as high and low refractive index materials, respectively. These stacks were used to fabricate broadband pulse compression gratings. Influences of annealing temperature on the surface root-mean-square roughness, reflectivity and resistance to chemical cleaning damage were investigated. The experimental results indicated that surface root-mean-square roughness of these multilayers changed only slightly after annealing. Their resistance to chemical cleaning damage improved with the annealing temperature increase, whereas their reflectivity decreased. The metal/dielectric multilayers annealed at 250℃ for 10 h could not only endure the process of chemical cleaning, but also slightly decrease the reflectivity, suggesting that it is an optimal annealing process for metal/dielectric multilayers.

Key words: metal/dielectric multilayers; pulse compression gratings; annealing; chemical cleaning; reflectivity

啁啾脉冲放大技术是获得超短超快高功率激光的关键技术之一^[1-3]。光栅作为啁啾脉冲放大过程中常用的色散元件, 在为系统提供色散的同时不能引入材料自身的色散^[4]。为了获得较高的功率, 用于脉

冲展宽和压缩的光栅必须具有很高的衍射效率和足够宽的衍射带宽及良好的抗激光损伤能力。镀金光栅虽然具有较宽的衍射带宽, 但金存在吸收, 镀金光栅的衍射效率和损伤阈值都较低^[5-6]。多层介质

膜光栅通过优化介质膜层结构和槽形设计可以获得较高的衍射效率与损伤阈值,但是它的衍射带宽比较受限,目前主要用于高能皮秒激光的压缩^[7-10],无法满足飞秒激光对光谱带宽的要求^[11]。金属/介质膜光栅兼具了金属的宽带特性和介质膜光栅的高衍射效率和良好抗激光损伤能力^[12]的优点,成为宽带脉冲压缩光栅设计和制备工作的主要技术途径^[11-14]。

为了获得高衍射效率和宽衍射带宽,用于脉冲压缩光栅制作的多层高反膜必须具有尽可能高的反射率和尽量宽的反射带宽。2009 年 Martz 等^[15]制备了非周期性的 $(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 的多层介质膜,它在中心波长 800 nm 处反射率超过了 99%,反射率高于 90%的波长范围约 100 nm。2013 年,本课题组利用 Ta_2O_5 、 SiO_2 和 HfO_2 制备的多层高反膜在中心波长 800 nm 处的反射率高于 99%,并能在约 160 nm 的波长范围内获得超过 90%的反射率^[16]。虽然多层介质高反膜层数一般比较多,但是介质材料之间的粘附力比较强,采用合适的制备工艺及沉积参数可以实现良好的应力匹配^[17]。Neauport 等^[18]研究工作表明使用金属代替介质可以减少介质膜的层数,降低多层高反膜内的应力。但相关制备工艺的报导却很少。高性能金属/介质宽带光栅刻蚀形成光栅后表面会有光刻胶、刻蚀剩余物、金属离子及有机物分子等残留物,这些不仅会影响光栅衍射效率,还会在激光辐照下成为强吸收源引起激光损伤^[19]。通过化学清洗祛除表面残留物^[19-21]是提高光栅抗激光损伤阈值和衍射效率的关键工艺之一^[19]。但是常规工艺制备的金属/介质多层膜化学清洗时会与清洗溶液反应(主要是金属层)或受应力作用而使介质膜脱落(主要是因为金属与介质粘附力比较差)。为此,可以从两方面出发:一是采用特定的金属层,避免其与清洗溶液发生反应;二是设法降低膜层中的应力,并提高金属层和邻近介质层之间的粘附力以增强其抗化学清洗破坏的能力。金既具有很好的抗腐蚀特性,又能提供较高的反射率,是金属/介质膜光栅中金属层材料的理想选择。但是金膜与介质膜的粘附力很差,并且多层膜中存在着随介质膜层数增加而增大的内应力^[17-18],表面的氧化物介质膜也比较容易受环境影响而产生附加应力^[22],因此金膜表面的介质膜很容易受环境影响而被破坏。可以尝试采用退火工艺来改善这种状况。

为了使金属/介质多层膜刻蚀成 1740l/mm 光栅后能为入射角为 53°中心波长 800 nm 的 S 偏振光,在带宽超过 140 nm 的范围内提供超过 90%的-1 级衍射效率和高于 95%的峰值衍射效率,金属/介质多层膜必须具有尽量高的反射率。本工作利用物理气

相沉积法制备了膜层结构为 $\text{Glass/Cr/Au/SiO}_2/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Air}$ 的金属/介质多层高反膜,并对制备的样品进行不同温度退火。研究了退火温度对金属/介质多层膜表面均方根粗糙度、反射率及抗化学清洗能力的影响。

1 实验方法

1.1 金属/介质多层膜的制备

实验所有样品均沉积在 50 mm×50 mm×1.5 mm 双面抛光的 BK7 玻璃基片上,实验前将基片超声清洗半小时,烘干后放入真空室,然后利用热舟蒸发技术,在 200℃、真空室压力为 4.5×10^{-3} Pa 的条件下先后在基片上沉积铬膜和金膜。镀膜时电流为 200 A,并使用光学膜厚控制仪监测金属膜厚度。随后利用电子束蒸发方法在金膜上交替沉积氧化硅和氧化铪的多层介质膜,镀膜时真空室的工作压力为 1.0×10^{-3} Pa,烘烤温度为 200℃,沉积过程中使用石英晶体监测每层介质膜的厚度。

1.2 退火与化学清洗

为了研究退火温度对样品的影响,实验中进行了不同温度的退火。首先,在空气气氛中将金属/介质多层膜以 4.4 °C/min 的升温速率加热到 200、250、300、350 和 400℃,并保温 10 h,然后自然冷却至室温。

样品在化学清洗过程中介质膜不脱落是金属/介质多层膜刻蚀成光栅后能够承受化学清洗的必备条件,为此实验对不同温度退火样品的抗化学清洗破坏能力进行了考察。化学清洗实验中,使用的清洗试剂为盐酸(100 mL)、双氧水(100 mL)和去离子水(700 mL)的混合溶液,其中盐酸质量分数为 36%,双氧水的质量分数为 30%,去离子水的电阻率为 17.6 MΩ·cm。清洗前先在室温下用夹具将样品固定并完全浸没在盛有清洗液的容器中,并将盛有清洗液的容器放入清洗池内水浴加热至 40℃,然后恒温清洗 20 min 后将样品取出,置于超净台上自然冷却至室温,最后用去离子水冲洗样品 10 min,并将样品置于超净台上烘干。

1.3 样品表征方法

利用德国 Zeiss 公司的 Auriga 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察样品的形貌;使用参考文献[23]中的光栅衍射效率平台测量样品的反射光谱;采用德国 Bruker Nano Inc 公司的 Demension 3100 型原子力显微镜(AFM)和 DektakXT 型表面探针式探针扫描台阶仪来表征样品的表面粗糙度和扫描样品的轮廓;采用美国 Thermo Scientific 公司的 K-Alpha 型 X

射线光电子能谱仪(XPS)分析样品表面的化学成份。

2 结果与讨论

2.1 退火前 SEM 观察和光谱测量

图 1 为实验制备样品断面的 SEM 照片, 从图中可以看出, 样品呈清晰的金属/介质多层膜结构。由于铬膜比较薄, 图中无法显示。由 SEM 反复测量并取平均, 金膜和各层介质膜(图 1 中从下到上)厚度分别为 270、100、119、57、149 和 81 nm。实验制备的金属/介质多层膜样品反射光谱(53°, S 偏振入射)如图 2 所示, 样品在中心波长 800 nm 处的反射率超过了 99%, 反射率高于 98% 的带宽大于 200 nm, 表明其在 700~900 nm 的波长范围内具有较高的反射率。

2.2 退火前后样品粗糙度变化

图 3 为经不同温度退火后样品的 AFM 形貌。图 3(a~f)对应的表面均方根粗糙度分别为 3.294、3.817、3.722、3.572、3.620 和 3.504 nm, 这表明虽然退火后样品的粗糙度有所变化, 但变化幅度比较小。

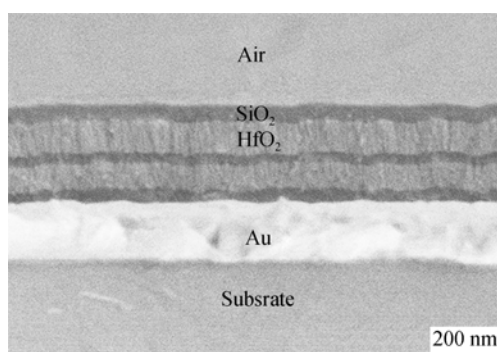


图 1 退火前金属/介质多层膜断面的 SEM 照片

Fig. 1 Cross section SEM image of the as-deposited metal/dielectric multilayers

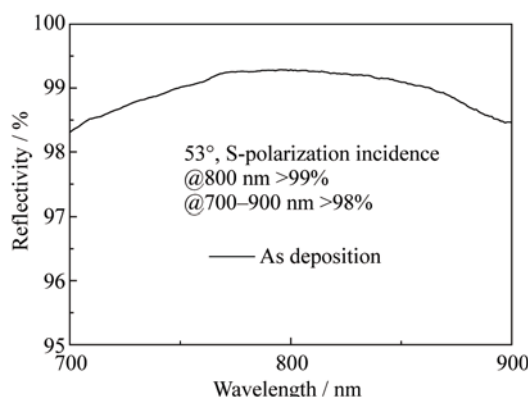


图 2 退火前金属/介质多层膜的反射率

Fig. 2 Reflectivity of the as-deposited metal/dielectric multilayers

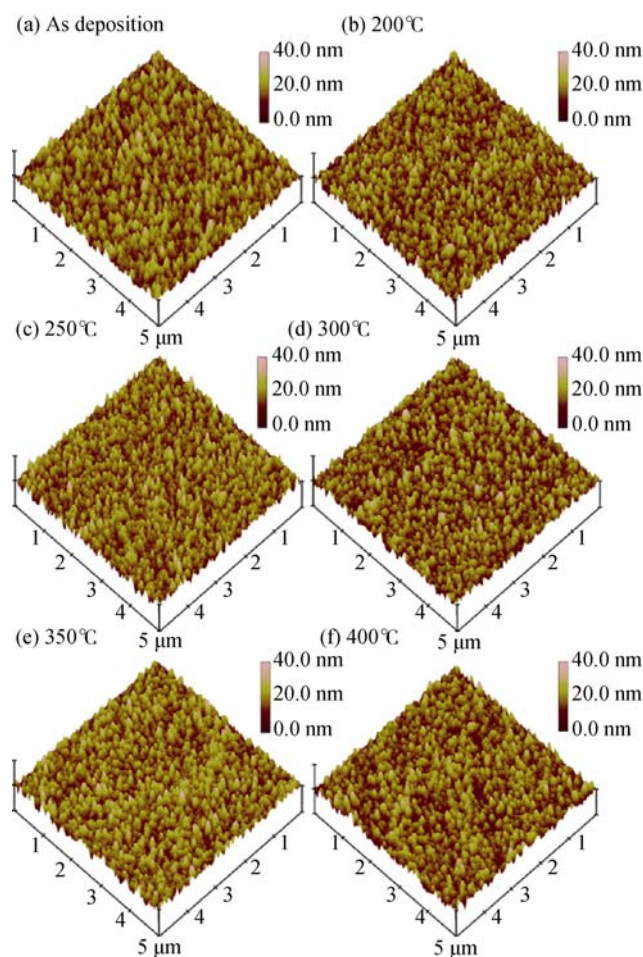


图 3 不同温度退火后样品的 AFM 形貌

Fig. 3 AFM morphologies of samples annealed at different temperatures

2.3 退火后样品反射率变化

经不同温度退火后样品在 700~900 nm 波长范围内 53°S 偏振光的反射率光谱如图 4 所示, 从图中可以看出, 退火后金属/介质多层膜样品的反射率会下降, 并且退火温度越高反射率下降越大, 这与过渡层中金含量的升高有关。由于金是密堆积结构, 而氧化硅薄膜中存在很多间隙, 其大小与金原子的尺寸相当, 金原子可在这些间隙中扩散^[24]。然而金原子需要通过热涨落获得大于迁移势垒的能量才能发生扩散, 一般而言样品中金原子获得能量大于 E 涨落的几率可以表示为:

$$W(E) \propto \exp(-E/k_B T) \quad (1)$$

式(1)中 $W(E)$ 为金原子获得能量大于 E 涨落的几率, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为样品所处环境的热力学温度。根据式(1), 体系中金原子获得能量大于 E 涨落的几率会随着温度升高而增大, 因此当退火温度升高时, 体系中的金原子通过热涨落获得超过迁移势

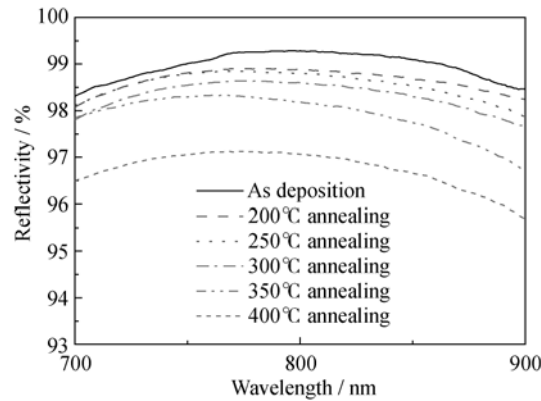


图 4 不同温度退火后金属/介质多层膜样品的反射率
Fig. 4 Reflectivity of metal/dielectric films after being annealed at different temperatures

垒能量的几率也会变大,并加速金在氧化硅间隙中的无规则迁移。迁移速率的变大加速了金原子在氧化硅中的扩散,过渡层中金的含量也会因此升高,从而导致样品的反射率下降量变大。

这里将过渡层近似成一个成分均匀并且折射率也均匀的薄层,并将该层的折射率 n_l 取为^[25]:

$$n_l = n_{Au}f + (1 - f)n_{SiO_2} \quad (2)$$

式(2)中 f 为填隙率(即过渡层中氧化硅的间隙被金占据的百分比),其值会随着金与氧化硅过渡层中金含量的增加而变大; n_{Au} 为金的折射率,取值如表 1 所示^[26]; n_{SiO_2} 为氧化硅的折射率,计算时取为 1.44,并取氧化钨的折射率为 1.96。

理论计算的反射率曲线与过渡层中金的填隙率关系如图 5 所示,计算结果表明填隙率越大,样品反射率下降的就越多。但由于理论模型仅考虑了金与氧化硅的二相系统,而实际的过渡层则是金、氧化硅和间隙组成的三相系统;理论模型假定金均匀分布在过渡层中,而实际的过渡层不可能满足此条件,所以理论计算结果与实验值之间存在一定的偏差。

表 1 金在波长 700~900 nm 的光学常数
Table1 Optical constants of gold in the wavelength range of 700~900 nm

λ/nm	n	k
689	0.160	3.80
730	0.164	4.35
775	0.174	4.86
827	0.188	5.39
886	0.210	5.88
954	0.236	6.47

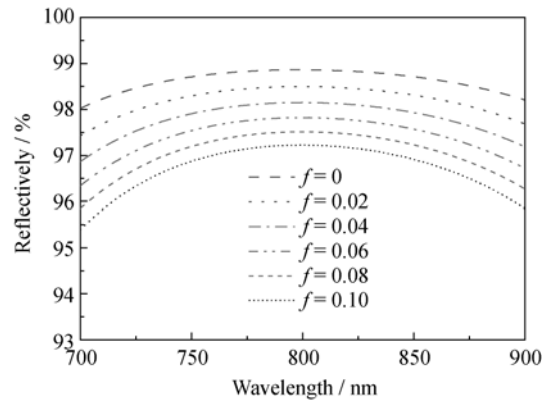


图 5 理论计算的金属/介质多层膜反射率与过渡层中金填隙率的关系
Fig. 5 Theoretical arithmetic relationship between reflectivity of metal/dielectric multilayers and interstitial rate of gold in the interfacial layers

2.4 化学清洗实验结果

退火温度高于 250℃的样品均能承受住化学清洗,烘干后的金膜表面的介质膜基本完好,但是 200℃退火样品表面的介质膜则完全脱落。介质膜脱落前表面会先出现很多如图 6 所示裂纹,这些裂纹不断延伸并与其它裂纹交汇(图 6 中虚线框所示),当表面的裂纹交汇形成闭合的环(图 6 中实线框所示)后,环内介质膜就会收缩并发生切应变;当金与氧化硅界面处的剪切力超过粘附力的承受极限时,介质膜就会从金膜表面脱落。图 6 中 A 区域为介质膜脱落后形成的边缘,台阶仪测得的边缘轮廓如图 7 所示,边缘的高度差为 508 nm,与样品中介质膜的总厚度基本一致,这也证实了样品中介质膜的脱落发生在金膜与介质膜的界面处。A 区域的 SEM 照片表明

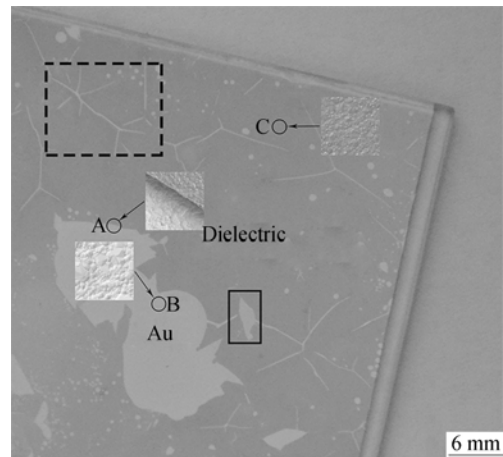


图 6 200℃退火样品经化学清洗后表面出现的裂纹
Fig. 6 Craze on surface of the sample after being annealed at 200℃ and chemical cleaning

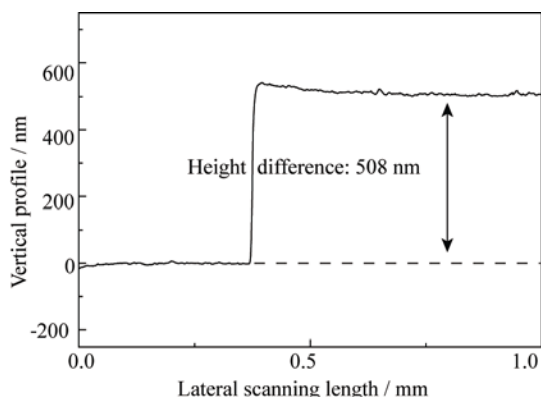


图 7 介质膜脱落后边缘的轮廓

Fig. 7 Profile of the edge after the dielectric film peeling off

在同一观测条件(亮度和对比度均相同)下金膜和介质膜形貌存在一定的差异, 介质膜的颗粒比较小而且比金膜暗。图 6 中 B 区域(金膜)和 C 区域(介质膜)的 SEM 照片也证实了这一点。

图 8 为退火温度高于 250℃ 的样品经化学清洗后表面的典型形貌(与图 6 观测条件一致), 图 8 所示的显微形貌与图 6 中 C 区域的形貌基本一致, 表明退火温度高于 250℃ 后相应样品表面的介质膜均能承受住化学清洗而不脱落。

此外, 为了证实这一点, 实验中用 XPS 对化学清洗后的样品表面进行了分析, 结果如图 9 所示。退火温度高于 250℃ 的样品表面的全谱与图 6 中 B 区域表面全谱峰的位置存在较大差异, 但与图 6 中 C 区域表面全谱峰的位置及强度基本相同。这表明退火温度高于 250℃ 样品表面的元素组成与图 6 中 C 区域基本一致, 同时也证实退火温度高于 250℃ 的所有样品表面介质膜均未脱落(介质膜的脱落发生在金与氧化硅界面处)。结合光谱测量结果, 250℃

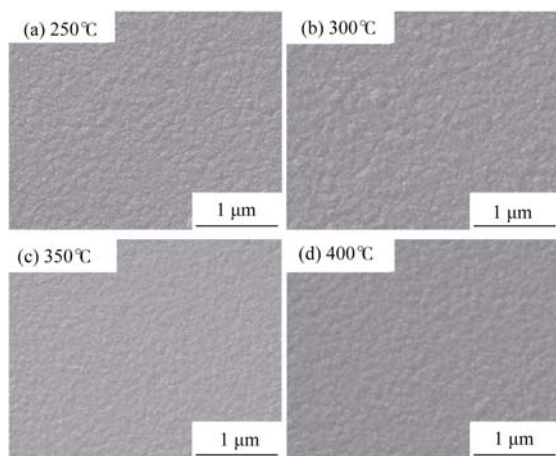


图 8 不同温度退火样品经化学清洗后典型的 SEM 照片

Fig. 8 Typical SEM images of samples after being annealed at different temperatures and chemical cleaning

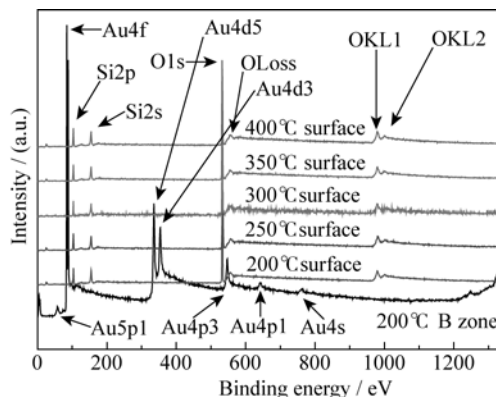


图 9 化学清洗后样品表面 XPS 全谱

Fig. 9 XPS survey spectra of samples after chemical cleaning

退火 10 h 后样品既可以经受住化学清洗, 又能获得较高的反射率, 可以作为样品的最佳退火工艺。

由于样品中除了铬以外, 没有能与清洗试剂反应的物质, 但是铬位于薄膜的底层基本不会与清洗液接触, 所以导致样品中介质膜脱落的原因不是化学反应, 应该是其它机制。清洗时, 试剂中的分子及离子会在样品表面不断地吸附并脱附, 薄膜表面微观应力会因此发生变化, 而样品表面如图 10 所示的微小起伏结构会诱导这些微观应力并使其集中, 进而导致介质膜脱落。图 10 插图 of 样品表面结构部起伏的示意图, AB 段为薄膜表面凹陷的部分, 它与清洗液的相互作用将使这部分区域被拉伸, 并在样品中该区域产生局域的附加压应力; BC 段为薄膜表面凸起的部分, 这部分区域会被压缩, 并在样品中产生局域的附加张应力。这些微观的应力会被表面的结构起伏诱导至 B 区域并集中, 并向附近微观应力比较大的区域发展。介质膜会在这种附加微观应力与膜内残余应力作用下发生局部应变, 当这种应变超过样品的承受极限时, 介质膜就会裂开甚至脱落。退火能释放样品的残余应力, 降低金属/介质多

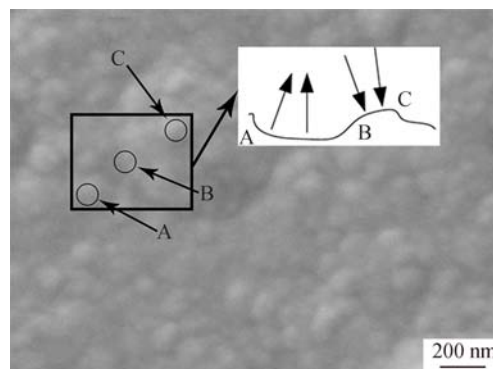


图 10 表面起伏与附加应力分布示意图

Fig. 10 Schematic of relationship between additional stress distributing and surface undulation

层膜因微观应力集中并发展进而被破坏的可能性。此外,随着退火温度的升高,金与氧化硅之间的粘附力增强,提高了样品的承受极限,也进一步降低了金属/介质多层膜因应力而被破坏的可能性。但是,200℃退火后样品中残余应力仍然比较大,化学清洗时表面的介质膜还是会由于应力过大而裂开甚至脱落。

3 结论

利用物理气相沉积法制备了金属/介质多层高反膜,研究了退火温度对表面粗糙度、反射率及抗化学清洗能力的影响。实验结果表明:退火后样品的表面均方根粗糙度变化比较小,反射率随退火温度升高而下降,退火温度高于 250℃时,所有样品均能承受住化学清洗过程。并且,250℃退火 10 h 后样品还保持有较高的反射率,可以作为样品的最佳退火工艺。该工艺简单易行,所制备的样品有望用于制作金属/介质多层膜光栅。

参考文献:

- [1] STRICKLAND D, MOUROU G. Compression of amplified chirped optical pulses. *Opt. Commun.*, 1985, **56**: 219–221.
- [2] KESSLER TJ, BUNKENBURG J, HUANG H, *et al.* Demonstration of coherent addition of multiple gratings for high-energy chirped-pulse-amplified lasers. *Opt. Lett.*, 2004, **29**(6): 635–637.
- [3] TIBULEAC S, MAGNUSSON R. *J. Opt. Soc. Am. A*, 1997, **14**(7): 1617–1626.
- [4] 石顺祥, 陈国夫, 赵卫, 等. 非线性光学. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2003: 467–469.
- [5] BOYD R D, BRITTEN J A, DECKER D E, *et al.* High-efficiency metallic diffraction gratings for laser applications. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(10): 1697–1706.
- [6] POOLE P, TREDAFILOV S, SHVETS G, *et al.* Femtosecond laser damage threshold of pulse compression gratings for petawatt scale laser systems. *Opt. Express*, 2013, **21**(22): 26341–26351.
- [7] MANIE P, STRICKLAND D, BADO P, *et al.* Generation of ultra-high peak power pulses by chirped pulse amplification. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1998, **24**(2): 398–403.
- [8] ROSS I N, MATOUSEK P, TOWRIE M, *et al.* The prospects for ultrashort pulse duration and ultrahigh intensity using optical parametric chirped pulse amplifiers. *Opt. Commun.*, 1997, **144**: 125–133.
- [9] SHORE B W, PERRY M D, BRITTEN J A, *et al.* Design of high-efficiency dielectric reflection gratings. *J. Opt. Soc. Am. A*, 1997, **14**(5): 1124–1136.
- [10] PERRY M D, BORD R D, BRITTEN J A, *et al.* High-efficiency multilayer dielectric diffraction grating. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(8): 940–942.
- [11] KONG Wei-Jing, Wang Shu-Hao, WEI Shi-Jie, *et al.* Diffraction property of broadband metal multi-layer dielectric gratings based on rigorous coupled-wave analysis. *Acta Phys. Sin.*, 2011, **60**(11): 114214–1–7.
- [12] NEAUPORT J, BONOD N, HOCQOET S, *et al.* Mixed metal dielectric gratings for pulse compression. *Opt. Express*, 2010, **18**(23): 23776–23783.
- [13] KONG W, ZHANG W, YUN M, *et al.* Broadband and high efficiency metal-multilayer dielectric grating based on non-quarter wave coatings as reflective mirror for 800 nm. *Journal of Modern Optics*, 2012, **59**(19): 1680–1685.
- [14] WANG J, JIN Y, MA J, *et al.* Design and analysis of broadband high-efficiency pulse compression gratings. *Appl. Opt.*, 2010, **49**(16): 2969–2978.
- [15] MARTZ D H, NGUYEN H T, PATEL D, *et al.* Large area high efficiency broad bandwidth 800nm dielectric gratings for high energy laser pulse compression. *Opt. Express*, 2007, **17**(26): 23809–23816.
- [16] KONG F, CHEN S, JIN Y, *et al.* Investigation of fs-laser induced damage on high reflection mirrors used for 800 nm broadband pulse compression gratings. *Optics & Laser Technology*, 2013, **54**: 45–49.
- [17] 唐晋发, 顾培夫, 刘旭, 等. 现代光学薄膜技术. 杭州: 浙江大学出版社, 2006: 336–337.
- [18] PALMIER S, NEAUPORT J, BACLET, *et al.* High reflection mirrors for pulse compression gratings. *Opt. Express*, 2009, **17**(22): 20430–20439.
- [19] HOWARD H P, AIELLO A F, DRESSLER J G, *et al.* Improving the performance of high-laser-damage threshold multilayer dielectric pulse-compression gratings through low-temperature chemical cleaning. *Appl. Opt.*, 2013, **52**(8): 1682–1692.
- [20] CHEN S, SHENG B, XU X, *et al.* Wet-cleaning of contaminants on the surface of multilayer dielectric pulse compressor gratings by the Piranha solution. *Proc. SPIE*, 2010, **7655**: 765522–1–7.
- [21] ASHE B, GIACOFEI C, MYHRE G, *et al.* Optimizing a cleaning process for multilayer-dielectric(MLD) diffraction grating. *Proc. SPIE*, 2007, **6720**: 67200N–1–8.
- [22] STOLZ C J, TAYLOR J R, EICKELBERG W K, *et al.* Effects of vacuum exposure on stress and spectral shift of high reflective coatings. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(28): 5666–5672.
- [23] HE K, WANG J, HOU Y, *et al.* High-spectral-resolution characterization of broadband high-efficiency reflection gratings. *Appl. Opt.*, 2013, **52**(4): 653–658.
- [24] 施敏著, 赵鹤鸣, 钱敏等译. 半导体器件物理与工艺, 2 版. 苏州: 苏州大学出版社, 2002: 360–361.
- [25] MACLOAD H A. Thin-Film Optical Filters, Third Edition. London: Institute of Physics Publishing, 2001: 463–464.
- [26] LYNCH, DAVID W, HUNTER W R. Handbook of Optical Constants of Solids, First Edition. New York: Academic Press, 1985: 286–295.