

文章编号: 0258-7025(2006)Supplement-0330-04

## 单层溶胶-凝胶化学膜的损伤机理

黄祖鑫<sup>1</sup>, 蒋晓东<sup>2</sup>, 任 寰<sup>2</sup>, 吕海兵<sup>2</sup>, 张 磊<sup>2</sup>, 何钱军<sup>2</sup>, 彭 勇<sup>1</sup>, 胡晓阳<sup>1</sup>

(中国工程物理研究院<sup>1</sup>应用电子学研究所,<sup>2</sup>激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

**摘要** 从单层 ZrO<sub>2</sub> 薄膜和单层 SiO<sub>2</sub> 薄膜的两种主要损伤形貌出发, 分析产生这两种损伤形貌的原因, 说明了这两种膜料的单层溶胶-凝胶化学膜损伤机理, 即单层 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的损伤主要由热冲击造成, 而单层 SiO<sub>2</sub> 薄膜的损伤主要由热吸收造成。还提出了提高这两种膜料的溶胶-凝胶化学膜激光损伤阈值的方法。

**关键词** 薄膜; 溶胶-凝胶; 损伤机理; 损伤形貌; 热冲击; 热吸收

**中图分类号** O484 **文献标识码** A

## Mechanism Laser Induced Damage for Sol-Gel Single Layers Optical Coatings

HUANG Zu-xin<sup>1</sup>, JIANG Xiao-dong<sup>2</sup>, REN Huan<sup>2</sup>, LÜ Hai-bing<sup>2</sup>,  
ZHANG Lei<sup>2</sup>, HE Qian-jun<sup>2</sup>, PENG Yong<sup>1</sup>, HU Xiao-yang<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Applied Electronics, <sup>2</sup> Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China)

**Abstract** According to the damage appearances of single layer of ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> thin films, the causing was analyzed. The damage mechanisms of two kinds of materials on sol-gel thin films can be made out that heat shocking leads to the damage of ZrO<sub>2</sub> thin film and heat absorption is mostly the damage cause of SiO<sub>2</sub> thin films. The method was taken out to improve the damage threshold of two kinds of materials.

**Key words** thin films; sol-gel; damage mechanism; damage appearance; thermal shock; thermal absorbing

### 1 引 言

激光系统各器件中的光学薄膜是耐激光损伤的一个薄弱环节。光学薄膜的激光损伤是高功率设计的主要限制因素, 特别是具有极限脉冲形状的惯性约束聚变(ICF)激光器。传统的物理方法较难满足 ICF 工程项目需求的大口径光学元件膜层, 且镀膜成本高、表面缺陷多、膜层应力大。溶胶-凝胶化学镀膜法弥补了物理镀膜方法的不足。它制备的光学膜已在一些光学器件甚至在一些高能激光装置上<sup>[1,2]</sup>都得到了较好的应用, 在高功率激光领域被认为是需要重点研究和发展的方向之一。

目前, 国内外许多大学和研究机构已对电子束蒸镀的物理膜的损伤机理开展了大量的实验和研究, 并取得了许多研究结果, 但对溶胶-凝胶化学膜的损伤机理报道不多。本文针对单层 ZrO<sub>2</sub> 化学膜

和单层 SiO<sub>2</sub> 化学膜开展了激光损伤的实验研究, 并从这两种薄膜所出现的主要的、典型的损伤形貌出发, 分析产生这两种损伤形貌的原因, 从实验角度说明了这两种膜料的损伤机理, 并提出了提高这两种膜料的溶胶-凝胶化学膜激光损伤阈值的方法。

### 2 化学膜样品的制备

实验中测试的 SiO<sub>2</sub> 薄膜样品由本课题组制备, ZrO<sub>2</sub> 薄膜样品由山西煤化所提供。SiO<sub>2</sub> 薄膜样品的制备过程如下: 将经二次蒸馏的分析纯正硅酸乙酯、无水乙醇、分析纯聚乙烯吡咯烷酮、氨水、二次蒸馏水, 在室温下按照摩尔比为 TEOS:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:2:38混合, 搅拌一定时间后, 将溶液密封, 室温下陈化 15~20 天后, 得到二氧化硅溶胶。取定量二氧化硅溶胶, 用同等重量的 2-丁醇稀释, 采用旋转镀膜方

**基金项目:** 国家 863 高技术 804-8-3(2004AA848030)资助课题。

**作者简介:** 黄祖鑫(1976-), 男, 中国工程物理研究院应用电子学研究所助理研究员, 主要从事光学检测与激光技术等方面的研究。E-mail: huangzuxin76@yahoo.com.cn

法在空白 K9 基片上制备单层  $\text{SiO}_2$  薄膜。

### 3 损伤实验

#### 3.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。实验中使用 Nd:YAG 单横单纵模调 Q 激光器,输出激光波长为  $1.064 \mu\text{m}$  的近高斯光束,脉宽约 3 ns,运行频率为 1 Hz,输出单脉冲最大能量 500 mJ,光斑直径约 6 mm。采用 EPM2000 型能量卡计+J25 能量探头测量并记录

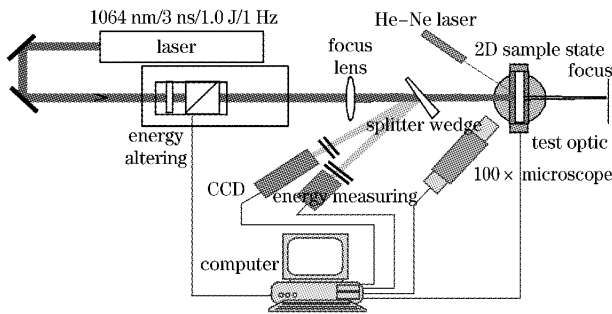


图 1 激光损伤测试装置示意图

Fig. 1 Schematic of laser damage testing setup

激光脉冲能量,具有实时测量并自动存储的能力;用快光电系统(TDS644A 数字示波器+快光电管(响应时间 250 ps))测光束脉宽;用科学级 CCD 测量并记录激光在靶面处光束的空间分布,并测量测试光斑的有效面积。系统采用焦距为 1500mm 的透镜将激光聚焦,可以灵活地选择测试元件损伤阈值的光斑口径。待测元件放置于可精密程控、分辨率为  $10 \mu\text{m}$  的二维移动平台上。膜层损伤后的表面形貌由 NIKON E600W 型 NOMASKI 显微镜观察和记录。

#### 3.2 实验结果

实验测试了两片单层  $\text{ZrO}_2$  薄膜元件和三片单层  $\text{SiO}_2$  薄膜元件。膜层损伤阈值测试方法是 R:1 测试方法,初始辐照激光能量密度约  $2 \text{ J/cm}^2$ ,步进激光能量密度约  $0.5 \text{ J/cm}^2$ 。每片元件均有 20 个有效测试点。用 NOMASKI 显微镜观察膜层损伤后的典型损伤形貌如图 2 所示。实验中发现,在所测试的两类共 5 片样品中,观察到的损伤形貌绝大部分都是图 2 中的三种损伤形貌之一。损伤阈值检测及损伤形貌的观察结果见表 1。

表 1 损伤阈值检测及损伤形貌的观察结果统计表

Table 1 Statistics results of damage threshold testing and damage appearance

Samples	Damage threshold $/( \text{J/cm}^2 )$	Statistics of damage appearance			
		Stress damage	Melting pit	Pit	Other
$\text{ZrO}_2$ -1#	25.3	10	3	5	2
$\text{ZrO}_2$ -2#	27.6	13	2	4	1
$\text{SiO}_2$ -1#	28.7	2	12	3	3
$\text{SiO}_2$ -2#	31.2	1	15	4	2
$\text{SiO}_2$ -3#	23.6	2	11	5	2

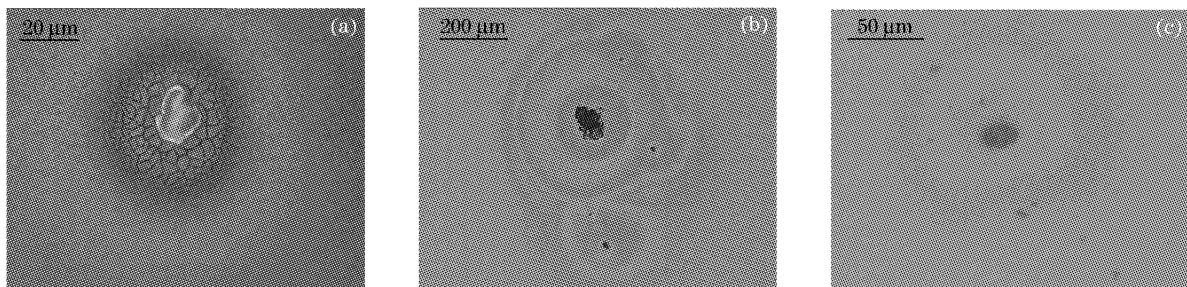


图 2 显微镜观察到的三种化学膜典型损伤形貌。(a)应力破坏型损伤形貌;  
(b)熔融型损伤形貌;(c)坑型损伤形貌

Fig. 2 Three typical damage micrographas of sol-gel thin films. (a) Stress damage; (b) melting pit; (c) pit

可以看到,对于单层  $\text{ZrO}_2$  薄膜,应力破坏型损伤形貌占了近 60%,坑型损伤形貌占 20%,而对于单层  $\text{SiO}_2$  薄膜,熔融型损伤形貌占了近 65%,坑型损伤形貌占 20%。这说明对于单层  $\text{ZrO}_2$  薄膜,应力型破坏占主导作用,而对于单层  $\text{SiO}_2$  薄膜,热吸

收导致破坏占主导作用。对于两种单层化学膜,坑形损伤都占了一定的比例,说明膜层表面缺陷在这两种化学膜中都存在,且分布相似。同类样品中出现的损伤形貌与该片样品的损伤阈值无明显关系。

## 4 损伤机理分析

### 4.1 热冲击的影响

元件膜层在任何使用状态下都存在机械应力,由外应力、热应力和内应力三个分量组成。外应力由外力作用引起,热应力由温度变化引起,而内应力则是薄膜的一种结构的和微结构的灵敏性质,由膜生长模式和微结构的相互作用造成的。对于机械应力来说,膜与基底间附着力的减少是很重要的。由于高功率脉冲激光对光学薄膜的急剧加热,将使其产生剧烈的温度变化,产生冲击热应力。它对破坏的抵抗能力取决于薄膜的特性。膜与基底的附着力可分为:物理吸附、化学吸附和化学键合,其附着力强度大约在  $10^4 \sim 3 \times 10^7 \text{ N/cm}^2$  [3]。

根据文献[3]的分析,激光为基模输出,场强轴对称的情况下,光强分布为

$$I(r, t) = \frac{E_0}{2T\pi r_0^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{r_0^2}\right) \exp\left[-\frac{2(t-T)^2}{T^2}\right], \quad (1)$$

式中  $r_0$  为焦斑半径( $1/e^2$ ),  $T$  为脉宽半宽度( $1/e^2$ ),  $E_0$  为脉冲激光能量。

假设薄膜热参量不随温度变化,且不考虑薄膜表面散热,薄膜截面温度场分布为

$$T(r, t) = \alpha \int_0^t I(r, t) dt / (h\rho C) + T_0, \quad (2)$$

式中  $\alpha$  为膜吸收率,  $\rho$  为膜堆积密度,  $h$  为膜厚,  $C$  为薄膜热容,  $T_0$  为膜初始温度。

由于激光作用时间很短(纳秒级),求解热应力时,可以看作准静态变化,对于热弹性位移势  $\phi$  的径向应力为

$$\delta_r = \frac{8G}{r_0^2} t K T_1 \cdot \exp\left(-\frac{2r^2}{r_0^2}\right), \quad (3)$$

式中  $G = E/2(1+\nu)$ ,  $E$  为薄膜杨氏弹性模量,  $\nu$  为泊松比,

$$K = \frac{(1+\nu)K_1\beta}{\rho C(1-\nu)},$$

$K_1$  为热传导系数,  $\beta$  为薄膜线膨胀系数。此时,径向应力为压应力。

利用(2), (3)式,可作出不同入射激光能量下  $\text{ZrO}_2$  单层薄膜截面温度场和应力场的分布,如图3,图4所示( $t=3 \text{ ns}$ ,  $E_{th}$  为损伤阈值)。从图3中可以看到,在激光焦斑中心处温度最高,随着焦斑半径  $R$  的变大,温度迅速下降,形成很大梯度。不同入射激光能量下,温度峰值不同。激光入射能量为损伤阈值时,薄膜中心温度为  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , 而  $\text{ZrO}_2$  薄膜熔点

为  $2950 \text{ }^\circ\text{C}$ , 说明薄膜损伤不是热熔破坏。由图4可见,径向应力在光斑中心区达到  $10^5 \text{ N/cm}^2$  量级 [4], 足以克服薄膜的附着力,使薄膜形成应力破坏。

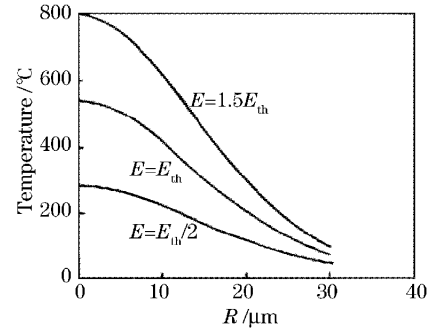


图3  $\text{ZrO}_2$  单层薄膜的截面温度场分布  
Fig. 3 Temperature distribution of  $\text{ZrO}_2$  single layer coating

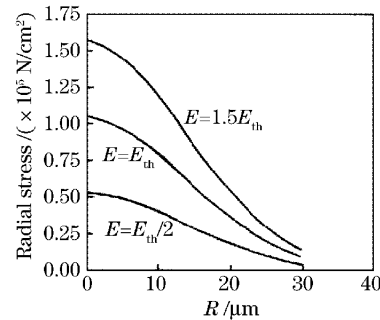


图4  $\text{ZrO}_2$  单层薄膜的应力场分布  
Fig. 4 Stress distribution of  $\text{ZrO}_2$  single layer coating

### 4.2 热吸收的影响

损伤过程起始于样品吸收入射激光束的能量,这是入射光波与材料之间的一种强烈的相互作用。然后,吸收的能量通过热传导作用或材料热特性所支配的某些其他过程,从隔离的损伤区域迁移出去。最后,如果辐射能的吸收率高于吸收能的扩散速率,而且达到临界热量时,样品则发生损伤。尽管激光损伤是一个非常复杂的过程,但是可以将其看成是这三种基本机理的综合。

$\text{SiO}_2$  薄膜吸收率较  $\text{ZrO}_2$  薄膜高许多,为高吸收膜。在高功率强激光照射下,膜层材料吸收能量后热传递,从而在薄膜内部形成一定的温度梯度,当中心温度高于  $\text{SiO}_2$  薄膜材料熔点时,产生熔融状态的损伤斑。

## 5 结 论

光学薄膜的激光损伤是一个重要而复杂的问题,它不仅涉及薄膜本身的结构、损耗、折射率、热物

性、膜内的杂质和缺陷等特性,而且与激光的波长、脉宽、焦斑大小等密切相关。热冲击效应在高功率脉冲激光对  $ZrO_2$  薄膜的损伤过程中占主导作用,而热吸收效应在高功率脉冲激光对  $SiO_2$  薄膜的损伤过程中占主导作用。欲提高薄膜的损伤阈值,应减少薄膜热膨胀系数、增加热容、提高膜层附着强度等,对薄膜进行激光预处理也是提高薄膜损伤阈值的有效方法。

### 参 考 文 献

- 1 R. Roux. High-energy lasers sol-gel coating benefits megajoule laser [J]. *Laser Focus World*, 1995, **31**(5): 53~55
- 2 I. M. Thomas. High laser damage threshold porous silica antireflective coating [J]. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(9): 1481~1483
- 3 Gong Hui, Li Chengfu, Wang Mingli. Thermal shock effect on optical films damage induced by high power laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 1996, **A23**(3): 245~248  
龚 辉,李成富,王明利. 激光对光学薄膜损伤的热冲击效应 [J]. *中国激光*, 1996, **A23**(3): 245~248
- 4 H. L. Gao, N. Y. Wang. Possible damage mechanism of the dielectric coatings for a KrF laser [J]. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(34): 7084~7088