

# 纳秒激光表面改性对 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 介质膜飞秒激光诱导损伤行为的影响

陈顺利<sup>1,2</sup> 赵元安<sup>1\*</sup> 高鹏鹏<sup>1,2</sup> 李大伟<sup>1</sup> 贺洪波<sup>1</sup> 邵建达<sup>1</sup> 范正修<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800)

<sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要** 利用中心波长 1064 nm、脉宽 12 ns、重复频率 5 Hz 的 Nd:YAG 激光系统,对 800 nm、0° Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 高反膜进行三种能量台阶数的激光预处理扫描改性;控制扫描速度使辐照脉冲能量重叠 70% 的峰值能量,辐照模式 1-on-1。利用 Ti:sapphire 激光系统输出 800 nm、135 fs 超短脉冲激光进行损伤测试。结果表明,纳秒激光表面改性并未提高 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 膜飞秒激光诱导损伤阈值,三种台阶数的预处理改性均使 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 膜的阈值降低 20% 以上。说明缺陷(本征的或激光诱导产生的,如带间电子态)对氧化物介质膜的飞秒损伤过程有重要贡献,而这种贡献在样品经过纳秒激光改性后得以体现。

**关键词** 薄膜;缺陷;表面改性;Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 介质膜;飞秒激光诱导损伤

中图分类号 TN249;O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201138.s103002

## Influence of Nanosecond Laser Surface Modification on the Femtosecond Laser-Induced Damage of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> Dielectric Film

Chen Shunli<sup>1,2</sup> Zhao Yuan'an<sup>1</sup> Gao Pengpeng<sup>1,2</sup> Li Dawei<sup>1</sup> He Hongbo<sup>1</sup>  
Shao Jianda<sup>1</sup> Fan Zhengxiu<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China  
<sup>2</sup>Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** The influence of nanosecond laser surface modification on the femtosecond laser-induced damage of 800 nm Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> dielectric film is investigated in this paper. Surface modification of samples is performed by Raster-scanning with scanning mode of 1-on-1 and scanning velocities timed such that there is a beam overlap at 70% of the peak fluence by 5 Hz-1064 nm-12 ns Nd:YAG fundamental lasers. Femtosecond laser damage of samples is carried out by 1 kHz-800 nm-135 fs Ti:sapphire laser system with 1-on-1 mode test. The result indicates the femtosecond laser-induced damage thresholds (LIDTs) of all the samples with various modification fluence steps are reduced by about 20%, which seems to be closely related with the contribution of the microscopic electronic defects (native or laser-induced trapping states) in the band gap.

**Key words** thin films; defects; surface modification; Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> dielectric film; femtosecond laser-induced damage

**OCIS codes** 320.2250; 320.4240; 230.4170; 310.0310; 140.3330

收稿日期: 2011-08-11; 收到修改稿日期: 2011-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(60878045)资助课题。

作者简介: 陈顺利(1987—),男,博士研究生,主要从事超短脉冲激光与光学材料相互作用机理等方面的研究。

E-mail: chensl@siom.ac.cn

导师简介: 邵建达(1964—),男,研究员,博士生导师,主要从事高功率激光薄膜、激光与薄膜相互作用机理等方面的研究。E-mail: jdshao@mail.shnc.ac.cn

\* 通信联系人。E-mail: yazhao@siom.ac.cn

## 1 引言

在长脉冲(纳秒脉宽)范围内,激光预处理是一种提高应用于高功率激光系统中光学薄膜阈值的重要方法<sup>[1~4]</sup>。对薄膜材料,尤其是电子束蒸发制备的薄膜,由于工艺特点而造成其含有一定浓度的电子缺陷<sup>[5,6]</sup>。基于这个事实,电子缺陷消除机制被提出,来解释纳秒激光预处理效应的物理机制问题,并将介质膜的破坏分为四个过程<sup>[2]</sup>:1)处于禁带中间较浅缺陷能级的电子被光激发至导带;2)自由电子在光电场中被加速,或通过自由载流子吸收被激发至高能态;3)随后高能电子通过碰撞离化或电子-声子相互作用(晶格热化)将剩余的能量传递给晶格;4)晶格温度不断升高,当达到材料的临界破坏温度即熔点或沸点时,材料即发生破坏。

预处理效应的电子缺陷消除机制可表述为:介质材料在较低的亚阈值能量辐照下,处于缺陷能级的电子将被光子激发至导带;由于亚阈值能量的光电场强度较低,不足以诱导材料的破坏发生,导带电子又弛豫到较深的能级,导致在后续的激光辐照下难以被再激发至导带;从而造成在较高的能量下可被激发至导带的电子数密度处于较低水平,因此传递给晶格的净能量减少使得材料难以损伤,比处理之前的样品表现出较高的阈值。

在超短脉冲激光(飞秒脉宽)辐照下,纯的材料破坏主要由非线性离化和等离子体的自由载流子吸收两种方式进行,可理解为:飞秒脉冲激光因其极强的峰值功率而诱导材料中价带电子通过一系列非线性过程,如多光子吸收、雪崩离化和电子弛豫等,被激发至导带;随着脉冲持续作用,导带电子数密度急剧增长,当达到临界电子数密度时便通过逆轆致辐射过程而强烈吸收激光能量,最终导致激光能量沉积到物质中而造成的材料的永久结构变化和最终破坏<sup>[7,8]</sup>。

由于实际获得的材料,如电子束蒸发制备的薄膜材料,含有一定浓度的电子缺陷,因此电子缺陷作为导带种子电子的起源而对材料的激光诱导损伤产生影响。有研究表明,在超短脉宽范围内,电子缺陷的存在,无论是本征电子缺陷还是激光诱导产生,都显著降低了材料的飞秒激光诱导损伤阈值(LIDTs)<sup>[9,10]</sup>。

如果纳秒激光预处理可消除材料中的电子缺陷,则有望提高材料的飞秒激光损伤阈值。本文的出发点,即是考查纳秒激光预处理表面改性是否对Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>高反膜飞秒激光诱导损伤行为造成影

响。实验采用Nd:YAG激光系统输出波长1064 nm基频激光,对800 nm、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>高反膜进行改性处理,以研究其在Ti:sapphire激光系统输出的波长800 nm激光辐照下的损伤行为。

## 2 实验

### 2.1 样品制备及性能表征

实验所用800 nm、0° Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>高反膜样品均由Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和SiO<sub>2</sub>材料在相同沉积条件下利用光控法通过电子束蒸发(EBE)制备。制备过程中,对Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和SiO<sub>2</sub>膜料电子束流分别控制在260 mA和60 mA;基底温度恒定在约140 °C;Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和SiO<sub>2</sub>膜料的沉积速率分别为0.4 nm/s和0.6 nm/s;真空室背景气体O<sub>2</sub>压力约3×10<sup>-2</sup> Pa。样品膜系结构:G|| (HL)<sup>15</sup> H4L|| Air,其中G代表基底BK7玻璃(φ30 mm×3 mm),H和L分别指四分之一波长光学厚度(QWOT)的高折射率材料Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和低折射率材料SiO<sub>2</sub>。

样品的设计谱和制备谱如图1所示。由于样品制备过程中厚度控制存在±0.5%的波动,而造成膜层总厚度16.1 nm偏差,致使获得光谱曲线反射率优于99.5%的高反带出现近20 nm的压缩。

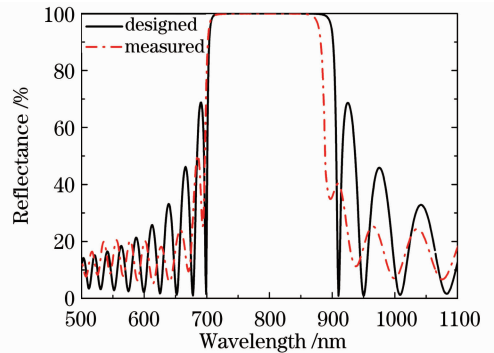


图1 实验用Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>高反膜的设计和制备谱

Fig. 1 Measured and designed spectra of experimental Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> films

### 2.2 纳秒激光表面改性

利用中心波长1064 nm、脉宽12 ns、重复频率5 Hz的Nd:YAG激光系统,对样品进行激光预处理表面改性。光路示意图如图2所示,细节描述见文献<sup>[11]</sup>。系统输出线偏振近高斯型脉冲激光;经过透镜(焦距 $f \approx 1$  m)聚焦后,获得靶面的有效光斑直径约为550 μm(1/e<sup>2</sup>)的光斑垂直入射到样品表面;样品置于自动化控制的二位移动平台上;测试过程中由CCD进行在线检测样品表面被辐照区域散射光强的变化,以判断损伤是否发生,测试后借助

Leica 显微镜确定损伤发生。

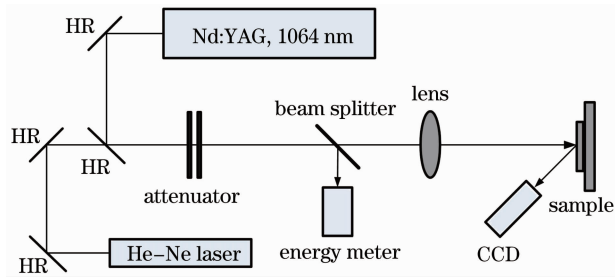


图 2 纳秒激光实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of nanosecond laser test setup

首先依据标准 ISO11254-1<sup>[12]</sup> 对 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 高反膜样品的单脉冲损伤阈值进行测试和拟合。将 0%~100% 范围内(主要在 20%~80% 之间)损伤几率数据线性外推至 0% 损伤几率处, 获得样品在 1064 nm、12 ns 激光辐照下、1-on-1 模式阈值为 3.5 J/cm<sup>2</sup>。阈值测定的相对误差为 ±15%, 主要来自于光斑尺寸测量和激光能量测量重复性的不稳定性。

参照样品的阈值数据, 实验选定三种能量台阶对样品表面执行纳秒激光预处理扫描改性(见图 3)。扫描过程中, 样品 S3 和 S4 表面出现少量微米量级的坑点(见图 4)。

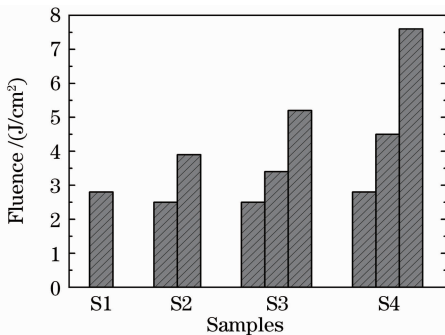


图 3 表面改性选用的能量台阶

Fig. 3 Energy steps chose for surface modification

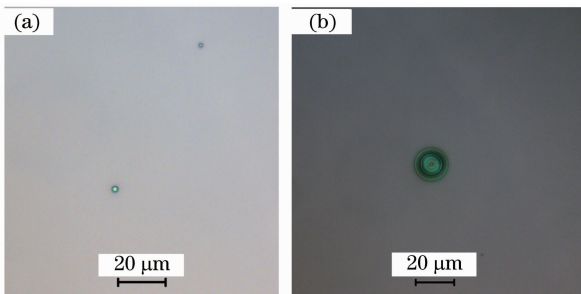


图 4 显微镜下样品 S4 表面改性引入的坑点缺陷形貌。

(a) 小尺寸坑点; (b) 大尺寸坑点

Fig. 4 Crater-shape defects on the surface of sample S4 by optical microscope. (a) Tiny crater defects; (b) large crater defects

实验中, 控制 1064 nm 激光的扫描速度使得相邻光斑能量重叠高斯脉冲峰值能量的 70%。扫描方式采用常用的 *Raster-scanning* 方式<sup>[13]</sup>。需要注意的是, 与常用的预处理扫描不同的是, 实验采用的扫描能量并非都是亚阈值能量, 而是将亚阈值能量台阶与高于阈值的台阶相结合来考查。

### 2.3 飞秒激光损伤测试

实验利用基于啁啾脉冲放大(CPA)的 Ti:sapphire 激光系统输出中心波长 800 nm、脉宽 135 fs、重复频率 1 kHz 的线偏光进行飞秒损伤测试, 光路示意图如图 5 所示, 细节阐述见文献[14]。系统在基横模式 TEM<sub>00</sub> 运转输出近高斯型脉冲, 经焦距  $f \approx 50$  cm 的透镜聚焦以后, 垂直入射到样品表面, 焦斑有效直径约为 140 μm(1/e<sup>2</sup>)。测试过程中损伤的发生依靠等离子体闪光判断, 而最终由离线 Leica 光学显微镜来确定。破坏的精细结构通过扫描电子显微镜观察。

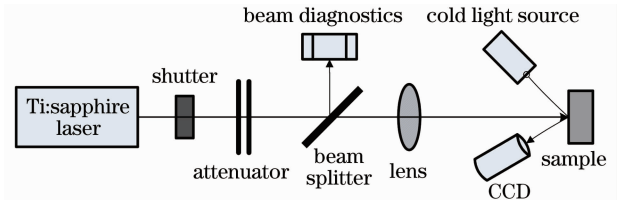


图 5 飞秒激光损伤测试装置示意图

Fig. 5 Schematic diagram of femtosecond laser damage test setup

为获得样品的单脉冲飞秒损伤阈值, 样品表面单个点只辐照一个脉冲。产生的破坏的辐照激光能量台阶数大于 5 个, 每个能量台阶辐照 5~6 个样品点。相邻辐照点的间距大于 3 倍的光斑直径, 以避免破坏干扰。

测得不同能量台阶下破斑的尺寸, 通过损伤面积外推法拟合阈值<sup>[15]</sup>。即借助破斑面积  $S$  和辐照能量  $F_i$  的对应关系, 将破斑面积外推至  $S=0$  处的能量密度值即为阈值。实验用这种方法确定阈值的相对误差 ±9%, 主要来自于损伤面积测量的不稳定性。

## 3 结果与讨论

800 nm、0° Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 高反膜样品在改性处理前(S0)、后(S1~S4)飞秒损伤测试阈值如图 6 所示。数据显示, 纳秒激光预处理并未提高样品的单脉冲阈值, 三种能量台阶改性均使 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 膜的飞秒损伤阈值降低 20% 以上。

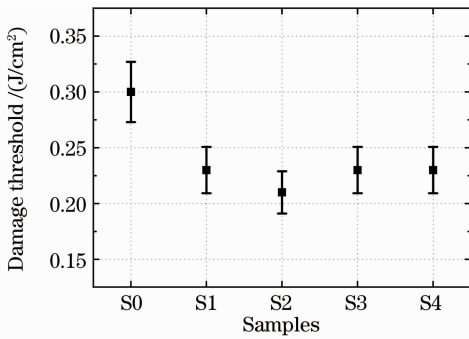


图 6 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 高反膜的单脉冲损伤阈值 (辐照激光波长 800 nm, 脉宽 135 fs)

Fig. 6 LIDTs of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> films by 1-on-1 test with incident laser wavelength of 800 nm and pulse width of 135 fs

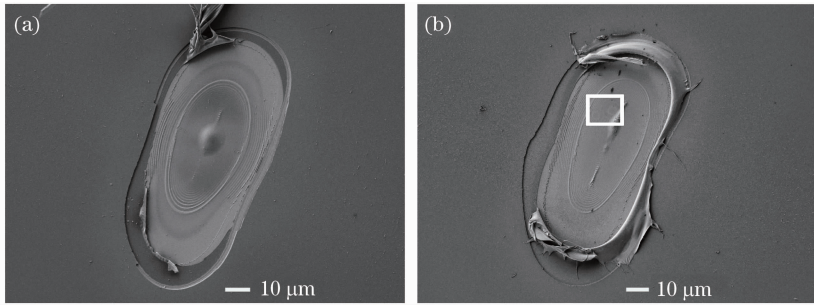


图 7 扫描电镜下样品表面改性前后典型的破坏形貌 (辐照激光波长 800 nm, 脉宽 135 fs, 能量密度 1.04 J/cm<sup>2</sup>) (a) 改性前样品 S0; (b) 改性后样品 S4

Fig. 7 Typical damage morphologies of samples before and after modification with incident laser wavelength of 800 nm, pulse width of 135 fs and pulse fluence of 1.04 J/cm<sup>2</sup>. Samples (a) before modification S0; (b) after modification S4

由于实验过程中,发现样品表面即使有少量的微米量级的宏观缺陷,包括制备过程中引入的及纳秒激光诱导产生的,如平底坑、锥形坑等,因此首先讨论微米量级的宏观缺陷对样品飞秒激光损伤的影响。纳秒脉宽下,微米量级的缺陷对介质多层膜的纳秒激光损伤影响显著<sup>[16,17]</sup>。而在本实验中,未发现样品表面微米量级的宏观缺陷对其飞秒激光损伤有明显影响。辐照区域平底坑、锥形坑的存在并未明显加强破斑尺寸的扩展,从借助损伤面积外推法进行拟合阈值的角度来分析,对损伤阈值的降低无明显贡献。

将阈值降低的诱因归于微观的电子缺陷的作用,涵盖本征的和纳秒激光诱导产生的电子缺陷,在材料破坏过程中以带间缺陷态的形式发挥作用。已经证实,对于标准  $\lambda/4$  波推多层介质膜,在飞秒激光辐照下趋向于在保护层 SiO<sub>2</sub> 中首先发生破坏<sup>[18]</sup>。因此侧重于分析最外层 SiO<sub>2</sub> 保护层中电子缺陷状态的贡献。

从飞秒损伤测试结果来看,样品 S3 和 S4 表面通过改性引入的微米量级的坑点缺陷,对其飞秒激光诱导损伤行为并无明显影响,可能与其较低的缺陷密度有关。图 7 给出样品预处理前后典型的破坏形貌,辐照激光能量 1.04 J/cm<sup>2</sup>, 模式 1-on-1。图 7(b) 中方框内为纳秒激光改性时引入的坑点缺陷,可以看出坑点缺陷的出现对飞秒损伤破斑的整体形貌并无明显影响。

样品阈值降低的现象表明,样品的表面(尤其是外层 SiO<sub>2</sub> 层)发生了某种不可逆的改性变化,而这种变化涉及到诱导材料飞秒损伤的起源,如缺陷。纳秒激光扫描改性,一方面可以使材料内本征缺陷的特性发生变化,另一方面则可诱导产生一部分新缺陷。

在 SiO<sub>2</sub> 层薄膜材料中,以顺磁结合的电子缺陷态的存在已被证明<sup>[6,19]</sup>。其中文献[19]采用中心波长 1064 nm 的纳秒激光对电子束蒸发制备的 SiO<sub>2</sub> 单层膜进行亚阈值辐照预处理,并使用电子顺磁共振(EPR)对 SiO<sub>2</sub> 膜中预处理前后的电子缺陷浓度进行测试。测得 SiO<sub>2</sub> 膜层中纳秒激光辐照前后的电子缺陷,包括 E'([O3≡Si·])和氧空位中心,浓度约达 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>量级。多层介质膜中的电子缺陷,尤其是邻近导带底的缺陷能级,作为导带电子的起源即种子电子而对损伤过程产生重要贡献。

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 高反膜在纳秒激光预处理后的飞秒激光损伤阈值并未得到提高,反而降低。一方面,表明关于激光预处理的电子缺陷消除机制对飞秒脉宽范围并不能直接适用;另一方面,材料中的电子缺陷经过 1064 nm 纳秒(光子能量约为 1.17 eV)激发改性后,可能对 800 nm 飞秒激光(光子能量约为 1.55 eV)变得更加敏感,比如从较深的缺陷能级被激发至浅缺陷能级的位置,而更容易被飞秒激光激

发以提供导带种子电子,从而导致其飞秒损伤阈值的降低。

## 4 结 论

利用中心波长 1064 nm 纳秒脉冲激光,对 800 nm、0° Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 高反膜进行激光预处理扫描改性。样品的飞秒损伤结果表明,纳秒激光表面改性并未提高 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 膜的飞秒激光诱导损伤阈值,三种台阶数的预处理改性均使 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 膜的阈值降低 20% 以上。经分析得出结论:

1) 本征或激光诱导产生的电子缺陷,对 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 介质膜的飞秒激光损伤过程有重要贡献;

2) 缺陷对 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 介质膜飞秒损伤的贡献,在样品经过纳秒激光处理改性以后得以体现。

## 参 考 文 献

- 1 M. E. Frink, J. W. Arenberg, D. W. Mordaunt *et al.*. Temporary laser damage threshold enhancement by laser conditioning of antireflection-coated glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **51**(6): 415~417
- 2 C. R. Wolfe, M. R. Kozlowski, J. H. Campbell *et al.*. Laser conditioning of optical thin films [C]. *SPIE*, 1989, **1438**: 360~375
- 3 Y. Zhao, J. Shao, T. Wang *et al.*. Laser conditioning of dielectric oxide mirror coatings at 1064 nm [C]. *SPIE*, 2004, **5774**: 599~602
- 4 Y. Zhao, T. Wang, D. Zhang *et al.*. Laser conditioning of ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> mirror coatings prepared by E-beam evaporation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **239**(2): 171~175
- 5 W. T. Beauchamp, B. P. Hichawa, M. H. Innus. Systematic design approach leads to better optical coatings [J]. *Laser Focus/Electra-Optics*, 1988, **24**(5): 109~112
- 6 R. N. Schwartz, M. D. Gark, W. Thamultrat *et al.*. Electron Paramagnetic Resonance studies of intrinsic bonding defects and impurities in SiO<sub>2</sub> thin solid films [C]. *Mat. Res. Soc. Symp.*,

- 1986, **61**: 359
- 7 B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman *et al.*. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **53**(4): 1749~1761
- 8 L. Yuan, Y. Zhao, G. Shang *et al.*. Comparison of femtosecond and nanosecond laser-induced damage in HfO<sub>2</sub> single-layer film and HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> high reflector [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2007, **24**(3): 538~543
- 9 M. Mero, L. A. Emmert, W. Rudolph. The role of native and photoinduced defects in the multi-pulse subpicosecond damage behavior of oxide films [C]. *SPIE*, 2008, **7132**: 713209
- 10 L. A. Emmert, M. Mero, W. Rudolph. Modeling the effect of native and laser-induced states on the dielectric breakdown of wide band gap optical materials by multiple subpicosecond laser pulses [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**(4): 043523
- 11 Y. Wang, H. He, Y. Zhao *et al.*. Single- and multi-shot laser-induced damage of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> dielectric mirrors at 1064 nm [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2011, **9**(2): 023013
- 12 ISO 11254-1, Laser and laser-related equipment-determination of laser-induced damage threshold of optical surfaces-Part 1: 1-on-1 test [S]. 2000
- 13 L. M. Sheehan, M. R. Kozlowski, F. Rainer *et al.*. Large area conditioning of optics for high-power laser systems [C]. *SPIE*, 1994, **2114**: 559~568
- 14 S. Chen, M. Zhu, D. Li *et al.*. Effects of electric field distribution and pulse duration on the ultra-short pulse laser damage resistance of laser coatings [C]. *SPIE*, 2010, **7842**: 78420D
- 15 J. M. Liu. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes [J]. *Opt. Lett.*, 1982, **7**(5): 196~198
- 16 M. C. Staggs, M. Balooch, M. R. Kozlowski *et al.*. In Situ Atomic Force Microscopy of laser-conditioned and laser-damaged HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> dielectric mirror coatings [C]. *SPIE*, 1992, **1624**: 375~385
- 17 M. R. Kozlowski, R. Chow. The role of defects in laser damage of multilayer coatings [C]. *SPIE*, 1994, **2114**: 640~649
- 18 L. Yuan, Y. Zhao, C. Wang *et al.*. Effect of SiO<sub>2</sub> protective layer on the femtosecond laser-induced damage of HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> multilayer high-reflective coatings [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(7): 3450~3454
- 19 M. R. Kozlowski, M. Staggs, F. Rainer *et al.*. Laser conditioning and electronic defect measurements of HfO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> thin films [C]. *SPIE*, 1991, **1441**: 269~282

栏目编辑:马 沂