基底亚表面裂纹对减反射膜激光损伤阈值的影响

杨明红^{1,2} 赵元安¹ 苏涵韩^{1,2} 单海洋^{1,2} 易 葵¹ 邵建达¹

(¹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、 ²中国科学院研究生院,北京 100049

摘要 利用化学沥滤技术,分析了亚表面裂纹对基底表面和减反射膜激光损伤阈值(LIDT)的影响。通过去除或 保留研磨裂纹,获得了亚表面裂纹数密度有明显区别的两类基底。为了凸出亚表面裂纹层的作用,基底采用化学 沥滤去除另外一种可能的影响因素,即再沉积层中的抛光杂质。然后采用电子束蒸发镀制 HfO₂/SiO₂ 减反射膜。 355 nm 激光损伤阈值测试结果和损伤形貌分析证实了基底亚表面裂纹对减反射膜抗激光损伤能力的负面影响。 根据熔石英基底抛光表面的烘烤现象,提出了亚表面缺陷影响膜层激光损伤的耦合模型。

关键词 薄膜;激光损伤;化学沥滤;减反射膜;亚表面缺陷;研磨裂纹

中图分类号 TG356.28 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.0807001

Influence of Subsurface Cracks on the Laser Damage Resistance of Anti-Reflection Coated Fused Silica

Yang Minghong^{1,2} Zhao Yuan'an¹ Su Hanhan^{1,2} Shan Haiyang^{1,2} Yi Kui¹ Shao Jianda¹

⁽¹Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

 $^{\rm 2}\,Graduate$ University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China

Abstract The impact of subsurface cracks on the laser damage resistance of bare and anti-reflection (AR) coated fused silica are experimentally investigated using chemical leaching. Two kinds of substrates with the subsurface cracks number density of obviously different are obtained by retaining or removing the grinding cracks. To highlight the effect of the subsurface cracks, the photoactive impurities in the polishing layer, as a competing damage mechanism, are minimized by chemical leaching. Then the HfO_2/SiO_2 anti-reflection coatings are deposited by electron beam evaporation. 355 nm laser-induced damage threshold (LIDT) test results and damage morphology analysis verifie the negative effect of subsurface cracks on the LIDT of AR coated surfaces. According to the heating morphology of polished fused silica surface, a coupling model between the subsurface defects of substrate and the laser damage of coatings is proposed.

Key words thin films; laser damage; chemical leaching; anti-reflection coating; subsurface defects; grinding cracks

OCIS codes 310.6870; 140.3330; 220.5450

1 引 言

研磨和抛光过程中形成的亚表面缺陷,主要包 括再沉积层中的吸收性杂质及再沉积层覆盖下的划 痕或裂纹等亚表面机械损伤,是限制熔石英抗激光 损伤能力的主要因素。基底亚表面缺陷对基底薄膜 系统抗激光损伤能力的影响与膜系有关^[1]。对于减 反射膜(AR),由于在膜层和基底界面及基底亚表面 处存在强电场分布,基底亚表面缺陷对基底和薄膜

E-mail: yangmh@siom.ac.cn

收稿日期: 2012-04-06; 收到修改稿日期: 2012-04-27

基金项目:国家自然科学基金(60878045)资助课题。

作者简介:杨明红(1980—),男,博士研究生,主要从事激光材料损伤和亚表面缺陷等方面的研究。

导师简介: 邵建达(1964—),男,研究员,博士生导师,主要从事光学薄膜技术方面的研究。E-mail: jdshao@siom.ac.cn

系统的抗激光损伤能力可能有严重影响。

国内外文献中,关于基底对减反射膜抗激光损 伤能力影响的研究主要集中在基底抛光表面或再沉 积层^[1~5],包括基底采用不同抛光技术的对比^[2],不 同抛光粉的对比^[3,4],不同清洗技术的对比^[3],及通 过 HF 蚀刻或离子束刻蚀等后处理技术去除再沉积 层前后的对比^[1,5]。这些对比主要为了(或客观上) 突出抛光引入的基底表面或近表面杂质污染的影 响,而亚表面机械损伤(以裂纹为主要特征)对减反 射膜的影响还没有详细的研究报道。亚表面裂纹层 通常被再沉积层所覆盖,尽管在减反射膜和基底系 统中有强光电场通过基底亚表面,但鉴于目前条件 下物理方法沉积的介质减反射膜激光损伤阈值 (LIDT)要比基底表面的LIDT 要低,所以亚表面裂 纹层对减反射膜 LIDT 是否有影响需要进一步地 研究。

与HF蚀刻相比,化学沥滤可以选择性地滤除 再沉积层中抛光杂质而不破坏基底表面质量^[6],因 而对亚表面裂纹影响很小,也不会带来表面质量变 差的负面影响。利用化学沥滤技术去除再沉积层中 可能的激光损伤诱导源,可以突出在其覆盖下的亚 表面裂纹的影响。本文利用这种技术,分析了亚表 面裂纹对基底表面和减反射膜LIDT的影响。通过 去除或保留研磨裂纹获得了亚表面裂纹数密度有明 显区别的两类基底,然后用 HF 蚀刻和光学显微镜 观察法对这些基底的亚表面裂纹数密度进行了抽样 表征。为了对比基底化学沥滤处理的效果,部分基 底只进行超声清洗。然后各取一片不同加工和处理 的基片,用电子束蒸发镀制 HfO₂/SiO₂ 减反射膜。 采用脉宽为 8 ns 的 355 nm 激光对这些镀膜和未镀 膜的基底进行 LIDT 测试,并用扫描电镜和原子力 显微镜(AFM)对损伤形貌进行了分析。实验结果 证实了基底亚表面裂纹对减反射膜抗激光损伤能力 的负面影响。为了解释这些实验现象,结合熔石英 抛光表面的烘烤现象,提出了一个耦合模型用来解 释亚表面缺陷影响膜层激光损伤的作用机制。

2 实 验

2.1 样品制备

通过改进传统抛光工艺,可以获得亚表面损伤控 制很好的熔石英基底^[7]。取这样的基底(\$50 mm× 5 mm)12 片,其中6 片编为A 系列,重新用 W14 金 刚砂研磨,然后控制后续抛光的去除量,使得这些样 品表面质量即粗糙度和表面疵病达到研磨前水平的 同时,保留尽可能多的研磨裂纹。为了保证亚表面 裂纹残留密度一致,样品采用拼盘方式加工,确保它 们经历完全相同的研磨和抛光过程。另外6 片编为 B 系列,不做处理。这样,获得了亚表面裂纹密度明 显不同的两类基底。

所有基底抛光后均用超声清洗去除表面杂质或 污物。然后从两类基底中各取2片用 HNO₃/H₂O₂ 混合溶液进行化学沥滤(浸泡),其中 HNO₃的体积 分数为40%,H₂O₂的体积分数为20%。浸泡前, 样品用超声清洗工艺清洗干净;浸泡时,盛放溶液和 样品的容器一起放入水浴加热装置中以保持温度恒 定在60℃,浸泡时间为48h;取出后用去离子水漂 洗去除残留酸液,然后再用有机溶剂擦洗。

基底的亚表面裂纹密度采用 HF 蚀刻法进行抽 样表征,每类基底各取 2 片用 HF 缓冲溶液(体积分 数为 1% HF 和 15% NH₄F)蚀刻去除 500 nm。HF 蚀刻后,用光学显微镜表征亚表面裂纹密度。图 1 给出了两类基底蚀刻后的典型形貌对比。



图 1 两类基底蚀刻 500 nm 后的典型形貌。(a) A 系列;(b) B 系列

Fig. 1 Typical morphology of two kinds of substrate after etching 500 nm. (a) Series A; (b) series B

从图中可以看出,A 系列亚表面损伤密度很高, 以随机分布研磨裂纹为主,而 B 系列基底亚表面损 伤数目极少。亚表面裂纹数密度(ρ_{crack})的统计方法 如下:样品蚀刻后,用光学显微镜 200×模式,沿样 品某一直径方向,等间距拍取 10 幅照片,照片尺寸 为 655 µm×492 µm;然后根据照片统计其中裂纹总 数目,除以图像总面积即可得到裂纹数密度。统计结果表明,A系列基底亚表面裂纹数密度约为 10⁵/cm²,而B系列基底亚表面裂纹数密度则均小 于10/cm²。表1给出了各种基底的制备参数。

表1 基底的制备参数

Table 1 Preparation parameters of substrate

	Number density	
S/N	of subsurface	Surface treatments
	cracks $/(cm^{-2})$	
A1	$\sim 10^{5}$	Standard cleaning
A2	$\sim \! 10^5$	$\mathrm{HNO}_3/\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$ leaching
B1	<10	Standard cleaning
B2	<10	$\mathrm{HNO}_3/\mathrm{H_2O_2}$ leaching

表1中每种编号熔石英基底均有两片,采用完全 相同的制备或处理工艺。各取1片,用电子束蒸发的 方法镀制351 nm和527 nm双波长减反射膜,膜系为 G|2L1.8H0.34L0.25H0.95L1.74H0.84L|A,其 中,G为玻璃基底,A为空气层,H为光学厚度为 0.25 λ 的HfO₂层,L为光学厚度为 0.25 λ 的SiO₂ 层。根据膜系可以算出减反射膜的理论厚度约为 580 nm。

2.2 激光损伤测试

图 2 为激光损伤测试平台的示意图。LIDT 测 试依据 ISO11254 标准,采用"1-on-1"模式进行。 Nd:YAG 激光器输出的1064 nm 激光,经三倍频晶 体转换成波长为 355 nm 的激光,脉宽约为 8 ns,脉 冲间输出能量波动为±5%。激光束以约 5°的入射 角倾斜入射在样品表面上,以避免反射光的干扰;通 过透镜的会聚作用,使其在入光面的光斑直径为 0.4 nm。损伤区用与测试激光共线的 He-Ne 激光 照明,并用 CCD 摄像机实时监控。同一激光通量辐 照 20 个位置,然后记录发生损伤的几率;改变激光 通量,重复上述步骤直到通量范围包括零损伤几率 和 100%损伤几率,最后画出损伤几率随激光通量 的变化曲线。损伤破斑形貌用高分辨双束场发射电 子显微镜(Zeiss Auriga)来观察,典型损伤点深度用





原子力显微镜(VECCO Dimension 3100)来测量。

3 结 果

3.1 抛光表面

未镀膜基底的激光损伤几率曲线如图 3 所示。 从图中可以看出,对于两类亚表面损伤残留密度不 同的基底,化学沥滤均能大幅提高其抗激光损伤能 力。同样采用沥滤处理的基底,当亚表面裂纹数密 度从 10⁵/cm² 降低到小于 10/cm² 时,LIDT 从约 15 J/cm²增加到 31 J/cm²。这说明亚表面裂纹对基 底表面的抗激光损伤能力有严重的制约作用。





3.2 减反射膜

基底镀膜后的激光损伤几率曲线如图 4 所示。 从图中可以看出,无论何种基底,采用化学沥滤处理 也能明显提高其减反射膜的抗激光损伤能力。基底 同样采用沥滤处理的样品,当亚表面裂纹数密度从 10⁵/cm² 降低到小于 10/cm² 时,减反射膜 LIDT 从 约 5 J/cm² 增加到约 7.5 J/cm²。这说明基底亚表 面裂纹对减反射膜的抗激光损伤能力有明显的制约 作用。



图 4 镀减反射膜基底的损伤几率-激光通量曲线 Fig. 4 Damage possibilities versus laser fluence of AR-coated fused silica

3.3 典型损伤形貌

CeO₂ 抛光熔石英表面的典型损伤形貌是包含 大量针点损伤的雾状破斑,研究表明这种损伤形貌 是由抛光再沉积层中的抛光杂质(如 CeO₂ 等)引起 的^[6]。基底经化学沥滤或 HF 蚀刻处理均能有效去 除这种损伤形貌。与此类似,基底只采用标准清洗时,减反射膜的损伤破斑中也包含大量的损伤点,如图 5(a)和(c)所示;当基底采用化学沥滤处理后,损伤斑中的损伤点数目大幅减少,如图 5(b)和(d)所示。这种减少应该归因于沥滤对抛光杂质的去除。



图 5 减反射膜典型损伤形貌。(a) 样品 A1, 5 J/cm²; (b) 样品 A2, 9 J/cm²; (c) 样品 B1, 5 J/cm²; (d) 样品 B2, 9 J/cm²

Fig. 5 Typical damage morphology of AR. (a) Sample A1, 5 J/cm²; (b) sample A2, 9 J/cm²; (c) sample B1, 5 J/cm²; (d) sample B2, 9 J/cm²

用 AFM 分析了基底超声清洗的样品近阈值附 近的损伤点深度,发现 60%的损伤点深度超过了膜 层总厚度,如图 6 所示,其中能量密度为 3.7 J/cm²。





值得指出的是,尽管还有较多的损伤点深度小 于膜层总厚度,即它们是由膜层内部的损伤源诱导 的,但基底沥滤后,特别是亚表面裂纹密度极少的样 品,这种典型的损伤点也有大幅减少,单个损伤位置 中往往只有一个或少数几个损伤点。这说明膜内损 伤诱导中心密度也与基底亚表面缺陷的存在有关。 基底同样采用化学沥滤处理的两个样品损伤形 貌也有明显区别。对于基底亚表面裂纹极少的样 品,损伤往往发生在基底膜层界面上,且膜层多为整 体剥落,很少有损伤点深入基底内部,如图 5(b)所 示。对于基底亚表面裂纹残留严重的样品,深入基 底的损伤点数目明显增多,且有部分损伤点中间伴 随裂纹的出现,如图 5(d)所示。因此,这些损伤点 的诱导源可能与亚表面残留裂纹的存在有关。

4 讨 论

阈值测试结果和损伤形貌分析都表明,尽管在 目前的实验条件下,351 nm 减反射膜的 LIDT 比未 镀膜基底至少低 50%以上,基底亚表面缺陷,包括 抛光杂质及亚表面裂纹,仍然对膜层基底系统的抗 激光损伤能力有重要影响。抑制基底亚表面缺陷可 以使减反射膜 LIDT 提高将近 2 倍,从 2.8 J/cm² 提高到 7.5 J/cm²。

减反射膜与基底的界面及基底亚表面处附近存 在着较强的电场强度分布,如图7所示。这为基底亚 表面缺陷诱导激光损伤发生,从而影响膜层基底系统 的 LIDT 提供了可能。尽管减反射膜使得透过的光 强增加,进而增强亚表面缺陷处的电场强度,但这种 增强(<4%)并不能使得亚表面缺陷诱导激光损伤的 阈值通量降低这么多。如亚表面裂纹残留严重的样 品,LIDT 从未镀膜的 14.5 J/cm² 降低到镀膜后的 5. 1 J/cm²,降低了 64%。在镀膜后的低阈值通量下,基 底亚表面裂纹基本不可能直接诱导激光损伤发生。 因此,在亚表面缺陷和膜层之间必然存在某种耦合机 制,使得亚表面缺陷能够间接影响膜层的 LIDT。

在用电子束蒸发镀膜时,基底一般要经过烘烤, 且在镀膜过程中并保持较高的温度。基底经过高温 烘烤后,表面会出现高密度点状和线状凸起,如图8 所示。分析表明这些凸起与抛光杂质和亚表面裂纹





的存在相关^[8],是再沉积层或裂纹中的颗粒状抛光 杂质向表面迁移,析出或聚集于近表面处形成的。



图 8 传统抛光熔石英表面烘烤(a)前和(b)后的 AFM 形貌对比

Fig. 8 AFM-mapped morphology comparison of conventional polished fused silica (a) before and (b) after heating

因此,可以认为基底亚表面缺陷之所以能影响 膜层 LIDT,是因为亚表面缺陷在镀膜过程中发生 了变化——再沉积层或裂纹中的颗粒状抛光杂质向 表面迁移,析出或聚集于近表面处。这导致激光损 伤诱导源头大量集中在基底膜层界面附近,直接诱 导损伤或通过界面效应形成膜内缺陷,进而降低减 反射膜的 LIDT。基底沥滤后烘烤凸起密度也大幅 降低,因而减反射膜的 LIDT 明显提高。抛光引入 的杂质污染不但存在于再沉积层中,也可能包裹在 亚表面裂纹中,而沥滤对于亚表面裂纹中的杂质颗 粒去除效果有限,因而基底沥滤处理后,亚表面裂纹 对膜层的影响得以突出出来。因此,对于减反射膜而 言,控制基底的亚表面机械损伤的密度也非常必要。

5 结 论

利用化学沥滤技术,从实验上证实了亚表面缺陷,包括抛光杂质和基底亚表面裂纹,对 351 nm 减反射膜的抗激光损伤能力均有严重的负面影响。根据熔石英抛光表面的烘烤现象,提出了亚表面缺陷影响减反射膜 LIDT 的耦合模型,即再沉积层或裂

纹层中的抛光杂质在镀膜过程中向基底表面迁移, 聚集在基底膜层界面上,直接诱导薄膜损伤或通过 界面效应形成膜内缺陷,进而降低减反射膜的激光 损伤阈值。对于提高减反射膜抗激光损伤能力而 言,不但去除再沉积层中的抛光杂质效果显著,控制 基底亚表面机械损伤的密度也非常必要。实验结果 同时表明,基底采用化学沥滤可以大幅提高减反射 膜的抗激光损伤能力。

参考文献

- 1 Guohang Hu, Shuying Shao, Minghong Yang *et al.*. Influence of subsurface defects on 355 nm laser damage resistance of monolayer and multilayer coatings [C]. SPIE, 2009, 7504: 75040D
- 2 Robert Chow, Michael D. Thomas, Robert C. Bickel *et al.*. Comparison of antireflective coated and uncoated surfaces figured by pitch-polishing and magnetorheological processes[C]. *SPIE*, 2003, **4932**: 112~118
- 3 Hélène Krol, Laurent Gallais, Catherine Grèzes-Besset. Influence of polishing and cleaning on the laser-induced damage threshold of substrates and coatings at 1064 nm [J]. Opt. Engng., 2007, 46(2): 023402
- 4 John Bellum, Damon Kletecka, Mark Kimmel *et al.*. Laser damage by ns and sub-ps pulses on hafnia/silica anti-reflection coatings on fused silica double-sided polished using zirconia or

ceria and washed with or without an alumina wash step[C]. SPIE, 2010, **7842**: 784208

- 5 Kunio Yoshida, T. Hirao, Tomosumi Kamimura *et al.*. In-situ optical coatings on subsurface damage-removed substrate [C]. *SPIE*, 1996, **2714**: 340~350
- 6 P. E. Miller, T. I. Suratwala, J. D. Bude *et al.*. Laser damage precursors in fused silica [C]. SPIE, 2009, 7504: 75040X
- 7 Minghong Yang, Hongji Qi, Yuanan Zhao et al.. Reduction of

the 355-nm laser-induced damage initiators by removing the subsurface cracks in fused silica[C]. SPIE, 2011, **8206**: 82061C 8 Yang Minghong, Zhao Yuan'an, Shan Haiyang *et al.*. Surface structure features of polished fused silica revealed by etching and thermal treating[J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(8): 0803004 杨明红,赵元安,单海洋等. 熔石英抛光表面结构特征的蚀刻和 热处理表征[J]. 中国激光, 2012, **39**(8): 0803004

栏目编辑:韩 峰

Yb,Ho 共掺氧化镧钇陶瓷首次实现激光运转

倍半氧化物 Y₂O₃ 属于立方晶系,具有较高的 热导率,适合掺杂稀土离子后制备激光增益介质。 随着透明陶瓷工艺的发展,Y₂O₃ 透明陶瓷引起了 研究者的广泛关注,已获得 1 μ m 波段的高效率连 续和锁模及 2 μ m 波段的连续激光输出。上海大学 材料学院采用高纯度的 Ho₂O₃,Yb₂O₃,Y₂O₃ 和 La₂O₃ 纳米粉作为原料,通过固态反应法及氢烧结 技术,成功制备出了 Yb,Ho 双掺的氧化镧钇透明 陶瓷。本课题组采用 5% Yb(原子数分数)和 1% Ho(原子数分数)共掺的(Y_{0.9} La_{0.10})₂O₃ 陶瓷作为 增益介质,实现了 Yb,Ho 共掺氧化镧钇陶瓷激光 的连续运转。

Yb,Ho 共掺氧化镧钇陶瓷在 940、970、1900 nm 附近均有吸收峰,考虑到抽运光波长与激光波长较近 时具有较高的量子效率,实验中选用本课题组搭建的 1.9 μ m Tm:YLF 激光器对样品进行腔内抽运。样品 尺寸 5 mm×3 mm×2.7 mm,抽运源为中心波长 790 nm的半导体激光器(国科激光),通过 1:1的耦 合系统聚焦在 Tm:YLF 晶体上。采用两镜腔系统平 面输出镜输出耦合率为 1.5%。输出镜后放置滤波 片滤掉抽运光,然后用棱镜将 1.9 μ m 和 2.1 μ m 激 光分开。

经过优化后,2.1 μm 激光输出功率随着 Tm:YLF吸收抽运光功率的曲线如图1所示。采用 1.5%输出耦合率时,2.1 μ m 激光经过平面高反镜 和棱镜对损耗后,最大输出功率为 138 mW,对应斜 效率为 2.7%。采用 Oceanoptics 公司光谱仪(分辨 率为 6 nm)测量输出光谱,为双波长运转,波长分别 为 2077 nm 和 2095 nm。考虑到样品两端没有镀 膜,腔内损耗较大,所以得到 2.1 μ m 激光的功率及 转换效率均较低。如果采取镀膜后的 Yb,Ho 共掺 氧化镧钇陶瓷进行实验,并对掺杂浓度、陶瓷长度进 行优化后,这种新型陶瓷优良可望输出更高的激光 功率。



图 1 连续运转时的输出功率曲线。插图为最大 输出功率时激光光谱

Fig. 1 Output power curve under continuous wave running. The inset is laser spectrum at the maximum ouput power

```
B 亮<sup>1</sup> 邹育婉<sup>2</sup> 王兆华<sup>2</sup> 魏志义<sup>2*</sup> 杨秋红<sup>3</sup> 黄栋栋<sup>3</sup> 杨军红<sup>4</sup> 麻云凤<sup>4</sup>
<sup>1</sup>西安电子科技大学技术物理学院,陕西西安710071
<sup>2</sup>中国科学院物理研究所光物理重点实验室,北京凝聚态物理国家实验室,北京100190
<sup>3</sup>上海大学材料学院,上海200072
<sup>4</sup>北京国科世纪激光技术有限公司,北京100192
<sup>*</sup>E-mail: zywei@iphy.ac. cn
收稿日期: 2012-05-15;收到修改稿日期: 2012-06-11
```