

# 飞秒激光作用下金膜的微观特性变化

崔云\*, 张晗宇, 赵元安, 晋云霞, 朱美萍, 邵建达\*\*

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薄膜光学实验室, 上海 201800

**摘要** 用磁控溅射的方法在石英基底上制备了金(Au)膜,研究了 Au 膜在近激光损伤阈值(LIDT)飞秒脉冲激光辐照下的物相结构和表面形貌。结果表明:所制备的 Au 膜为(111)面取向生长的薄膜;近 LIDT 的激光辐照使辐照区的 Au 膜形成大晶粒,并由(111)单一取向变为多晶结构;Au 膜晶粒尺寸的增大会导致表面粗糙度增加。实验结果为明确 Au 膜在飞秒激光作用下的损伤过程及后期应用提供了依据。

**关键词** 薄膜; 飞秒激光; 激光损伤阈值; 损伤形貌

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0203001

## Microscopic Properties Changes of Au Film Under Action of Femtosecond Laser

Cui Yun\*, Zhang Hanyu, Zhao Yuan'an, Jin Yunxia, Zhu Meiping, Shao Jianda\*\*

Laboratory of Thin Film Optics, Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

**Abstract** Au films are deposited on fused silica substrates using the magnetron sputtering technique. The phase structure and surface morphology of the Au film after femtosecond pulse laser irradiation near laser induced damage threshold (LIDT) are investigated. The results show that the Au film prepared by magnetron sputtering is (111) oriented growth film. Laser irradiation energy near LIDT causes Au film to form large grains in the irradiated area and become polycrystalline structure from (111) single orientation. The increase of grain size leads to the increase of surface roughness. The experimental results provide a certain basis for exploring the damage process and later application of Au film under femtosecond laser.

**Key words** thin films; femtosecond laser; laser induced damage threshold; damage morphology

**OCIS codes** 240.0310; 140.7090; 310.3915; 350.1820

## 1 引言

金(Au)膜在激光系统中的使用十分普遍,其具有反射带宽宽、膜层数量少、膜层内部应力小的特点,被广泛用于半导体法布里-珀罗激光镜、红外激光高反镜、飞秒激光加工基材、脉宽压缩光栅等<sup>[1-4]</sup>。其中,镀 Au 脉宽压缩光栅因具有明显的带宽优势,在数十飞秒领域的脉宽压缩中占据了主导地位。拍瓦高功率激光装置的发展对镀 Au 光栅的抗激光损伤能力提出了更高的要求,因而明确 Au 膜的飞秒损伤过程和机理,对提升 Au 膜的飞秒激光损伤阈值(LIDT)具有非常重要的意义。

金属在飞秒激光超短脉冲作用下发生损伤的理

论基础主要是双温模型<sup>[5]</sup>。双温模型将超短激光脉冲与金属材料发生相互作用的能量传递过程分为电子和晶格两步加热的双温过程<sup>[6]</sup>:在第一个过程中,电子迅速吸收激光光子能量,此过程的时间约为几个飞秒;在第二个过程中,通过电子与晶格之间的碰撞进行能量交换,最终,电子-晶格达到热平衡,此过程持续几十皮秒。国内外许多学者<sup>[7-11]</sup>都使用双曲双温模型来分析 Au 膜的损伤机制,但均未从微观结构变化方面进行分析。本文主要采用双束场发射扫描电镜、X 射线衍射仪微区分析模块、原子力显微镜对临近损伤阈值的飞秒激光辐照点进行定点研究,获得 Au 膜微观结构的变化规律。此结果对于进一步明确镀 Au 元件的损伤过程具有重要的实际意义。

收稿日期: 2018-07-13; 修回日期: 2018-08-22; 录用日期: 2018-10-24

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 B 类(XDB1603)

\* E-mail: cuiyun@siom.ac.cn; \*\* E-mail: jdshao@mail.shenc.ac.cn

## 2 样品准备及测量条件

### 2.1 样品准备

磁控溅射镀膜技术的优点<sup>[12-13]</sup>是能够获得致密性好、与基底结合牢固的薄膜。因此本课题组采用磁控溅射的方法制备 Au 膜。在镀膜之前,先依次用石油醚与去离子水清洗基底,基底为  $\Phi 30\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  的熔石英基底。采用自行研制的磁控溅射镀膜设备镀膜,镀膜本底真空度为  $8 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ ;工作气体采用纯度为 99.999% 的高纯 Ar 气;镀膜真空度为  $8 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ ;溅射功率为 1500 W,膜厚为 130 nm。

### 2.2 测量条件

#### 1) 飞秒激光辐照装置

实验中使用的飞秒激光辐照损伤测试平台如图 1 所示,其中:CCD 为电感耦合器件,HR 为高反射。实验在标准大气环境下进行。激光器为美国相干公司(Coherent)型号为 Astrella 的 Ti:sapphire 激光系统,激光波长为  $(800 \pm 10)\text{ nm}$ ,啁啾脉冲谱

带半峰全宽(FWHM)为 70 nm,工作模式为 TEM<sub>00</sub>,光斑呈近高斯分布,脉宽取 30 fs,长期能量稳定性为 3%。飞秒激光的重复频率为 1 kHz,采用机械式快门(UNIBLITZ-LS6T2)对输出激光的脉冲数目进行控制,以达到不同脉冲数目实验的要求。该型号机械式快门的主要参数如下:通光孔径为 6 mm,时间控制精度为 1 ms。飞秒激光经聚焦透镜聚焦后辐照于固定在三维实验平台上的待测样品表面。

#### 2) 性能表征条件

使用 X 射线衍射仪微区分析模块进行微区晶相分析。在荷兰 Panalytical 公司型号为 Empyrean 的全自动 X 射线衍射仪(XRD)上,搭建一套微光束发射定位装置。采用单毛细管装置将 X 射线光束直径缩减至  $300\text{ }\mu\text{m}$ ,如图 2 所示,进而采用高分辨相机、激光高度调节感应器等部件构建一套精准的定位系统,将百微米量级的 X 射线光束精确地定位于样品表面,进行微区物相分析。

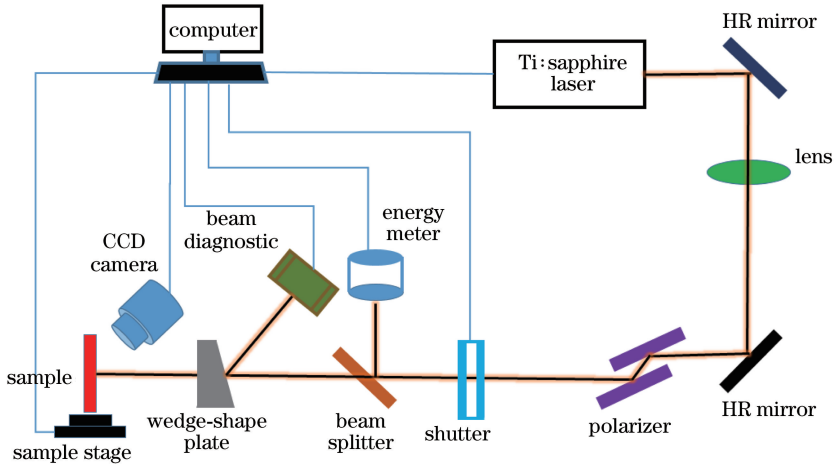


图 1 激光损伤测试实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental setup for laser damage test

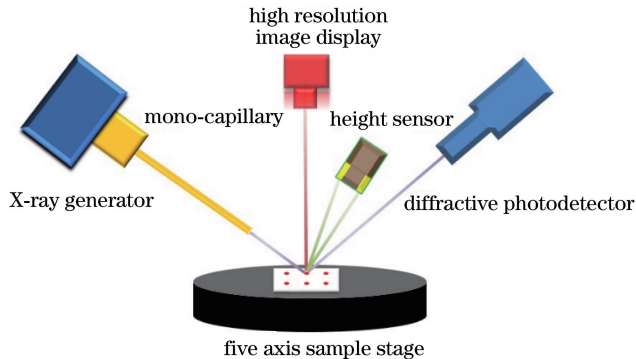


图 2 微光束发射定位装置示意图

Fig. 2 Schematic of micro beam emission positioning device

采用德国 Bruker Nano Inc.公司的 Dimension-3100 型原子力显微镜(AFM)测量飞秒激光辐照点表面粗糙度的变化。该原子力显微镜的最大成像范围为  $90\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$ , 横向最高分辨率为  $0.1\ \text{nm}$ , 纵向最高分辨率为  $0.01\ \text{nm}$ 。

使用德国 Zeiss 公司型号为 Auriga 的超高分辨双光束场发射扫描电镜(SEM)观测样品的表面形貌和截面形貌。该扫描电镜的分辨率可达  $1.9\ \text{nm}$  @  $1\ \text{kV}$ , 其附带的聚焦离子束(FIB)附件可对样品进行 FIB 切割, 从而获得样品的截面形貌。

### 3 实验结果

#### 3.1 激光损伤阈值的确定及损伤形貌

所涉及的损伤实验均在 1-on-1 模式下进行, 通

表 1 Au 膜在  $800\ \text{nm}$  飞秒激光辐照下的 LIDT

Table 1 LIDT of Au film under the irradiation of  $800\ \text{nm}$  femtosecond laser

Sample type	Thickness /nm	Test method	Laser wavelength /nm	Pulse width /fs	Beam size / $\mu\text{m}$	LIDT /( $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Au film	130	1-on-1	800	300	500	0.61

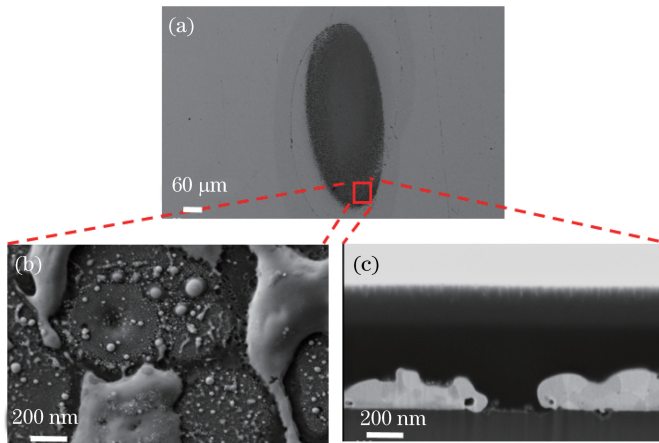


图 3 标记点的损伤形貌。(a)标记点俯视图;(b)标记点表面形貌的局部放大;(c)标记点局部 FIB 切割截面形貌  
Fig. 3 Damage topography of mark point. (a) Top-view of mark point; (b) partial enlarged surface morphology of mark point; (c) cross-section view of mark point by FIB milling

目标点(辐照能量密度近  $0.70\ \text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ )的损伤形貌如图 4(a)所示,沿损伤斑半径对 6 个不同位置进行观察,如图 4(b)所示。6 个位置的高分辨损伤形貌如图 4(c)所示,可以看出:损伤斑中心处有熔融再结晶现象(位置 1);整个损伤斑内均出现了结晶大颗粒(位置 2 和位置 3);距离损伤斑边界外  $50\ \mu\text{m}$ 处(位置 5)仍可观察到晶粒增大的现象;距离损伤斑边界外  $100\ \mu\text{m}$ 处(位置 6)的形貌与 Au 膜激光未辐照区相同。

对损伤斑内的位置 2、3、4 进行截面分析,如图 5 所示,可以看出:越靠近中心位置,大晶粒表面和截面的晶界越明显,且大晶粒贯穿整个膜层。

过调整快门的工作参数,实现单脉冲输出。辐照方式为定点辐照。首先,将 P 光以  $53^\circ$  入射,测试  $800\ \text{nm}$  飞秒激光辐照下的损伤阈值,测试结果如表 1 所示,损伤阈值为  $0.61\ \text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ;然后,以高能量密度激光( $0.95\ \text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ )在元件表面打出一排标记点,在标记点旁  $2\ \text{mm}$  的位置处以高于损伤阈值 15% 的激光能量(近  $0.70\ \text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ )对 Au 表面进行单点辐照,将该辐照点作为目标点,进行分析研究。

标记点损伤形貌如图 3 所示,可以看出:对于呈高斯分布的光斑,其中心能量密度较大,光斑中心的 Au 膜被烧蚀掉。对中心烧蚀区残留的 Au 膜的表面和截面进行观察,结果分别如图 3(b)和图 3(c)所示:表面为熔融状,内部存在气化孔洞;截面显现出不同的颜色,是由不同取向的晶粒造成的。

对位置 4 和位置 6 进行表面粗糙度分析,结果如图 6 所示,可以看出:由于位置 4 出现了大晶粒,表面晶界明显,表面粗糙度由辐照前的  $0.911\ \text{nm}$  增加到辐照后的  $1.237\ \text{nm}$ 。

使用扫描电镜对位置 3 和位置 4 的晶粒大小进行了测量,结果如图 7 所示,可以看出:激光辐照区的晶粒尺寸大小不一,集中在  $25\sim 200\ \text{nm}$  范围内。

综合以上测试结果,可以得出以下结论:

- 1) 当激光能量密度较小时,激光能量首先使被辐照区的 Au 膜形成大晶粒,说明电子与晶格碰撞进行能量交换后,首先消除位错缺陷;
- 2) 随着激光能量密度增加,需要考虑非傅里叶

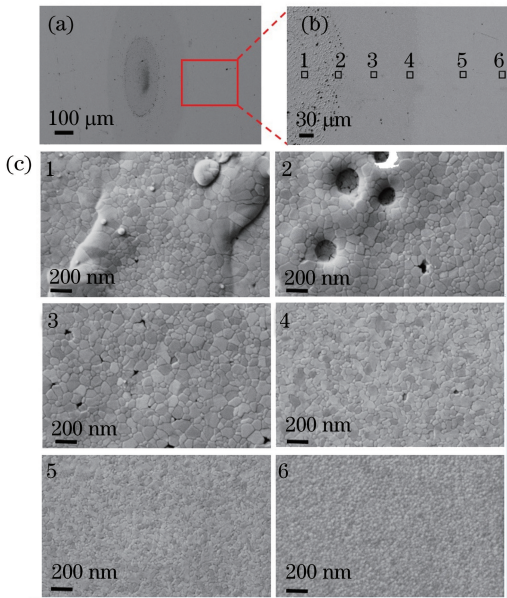


图 4 损伤形貌。(a)目标点的损伤全图;(b)6个观测点在损伤斑半径方向上的位置;(c)6个位置的高分辨 SEM 图  
Fig. 4 Damage topography. (a) Damage view of target point; (b) positions of six observation points along radius of damage area; (c) high resolution SEM images of six positions

效应的影响<sup>[8]</sup>, Au 膜的变化过程是:形成大晶粒—部分小点气化穿孔—大面积区域快速熔化、凝固—大面积区域气化。

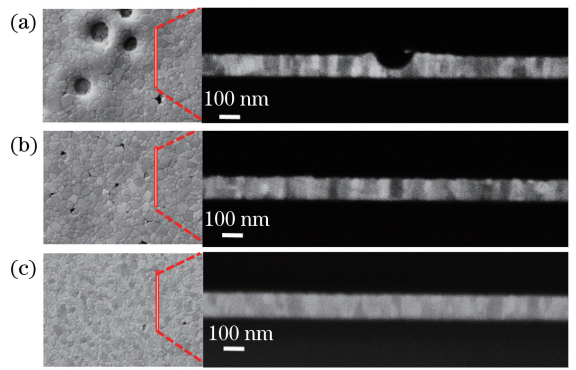
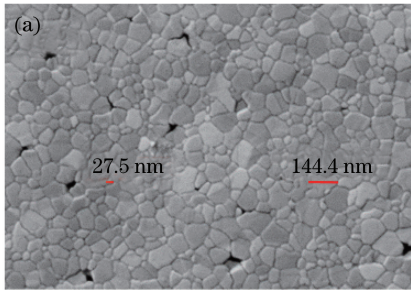


图 5 使用 FIB 切割获得的截面形貌。  
(a)位置 2;(b)位置 3;(c)位置 4  
Fig. 5 Cross-section topography obtained by FIB milling.  
(a) Position 2; (b) position 3; (c) position 4

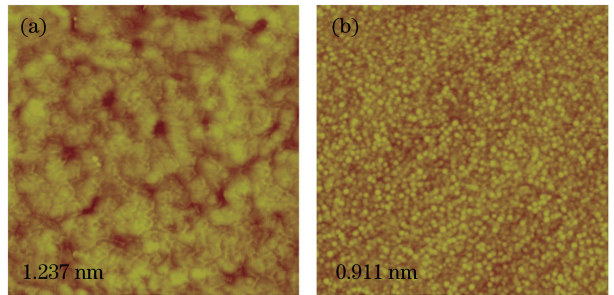


图 6 表面粗糙度。(a)位置 4;(b)位置 6  
Fig. 6 Surface roughness.  
(a) Position 4; (b) position 6

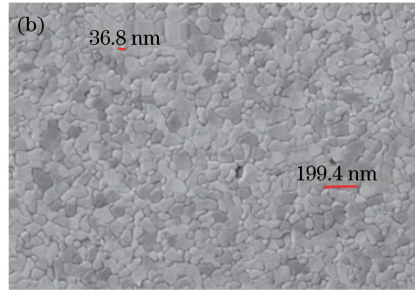


图 7 晶粒尺寸。(a)位置 3;(b)位置 4  
Fig. 7 Grain size. (a) Position 3; (b) position 4

### 3.2 激光辐照区 Au 膜晶相的变化

为了进一步分析 Au 膜晶相的变化,使用 XRD 微区分析装置对非辐照区和目标点(辐照能量密度近  $0.70 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ )进行对比分析。采用微光束发射装置对非激光辐照的 3 个不同位置进行了  $\theta \sim 2\theta$  衍射峰采集,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出:3 条曲线基本重合,表明 Au 膜的一致性良好,不同位置的结晶状态一致;衍射谱仅出现(111)和(222)衍射峰,表明磁控溅射制备的 Au 膜是平行于基片表面沿(111)面单一取向生长的膜层,这归因于磁控溅射制

备的 Au 的晶体类型为面心立方晶相,(111)面是面心立方结构的最密排面,具有低的表面自由能,在生长过程中优先长大<sup>[14]</sup>。

对近损伤阈值激光辐照点进行  $\theta \sim 2\theta$  衍射峰采集,对比后发现近损伤阈值激光辐照点为多晶结构,如图 9 所示,这与双束场发射扫描电镜观察到的结果一致。激光辐照后,(111)和(222)衍射峰明显偏大,表明激光辐照引起了 Au 膜内部晶格参数的变化,垂直膜面方向的(111)面的晶面间距  $d$  减小。这是由于薄膜内部的残余应力主要由于其微观结构决

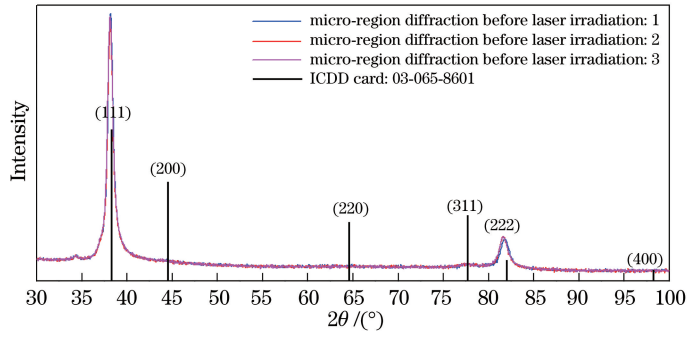


图 8 Au 膜上 3 个非激光辐照微区的 XRD 衍射谱

Fig. 8 XRD diffraction spectra of three micro-regions in Au film without laser irradiation

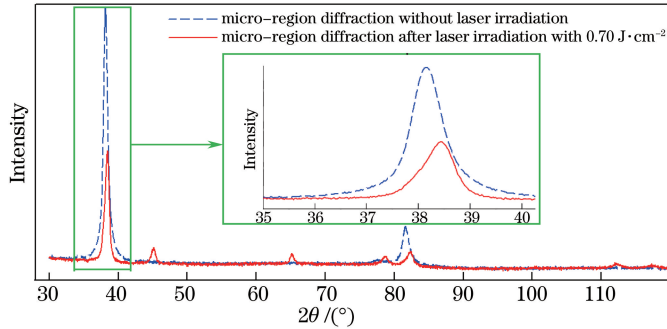


图 9 非辐照点和激光辐照点的 XRD 衍射谱, 插图为 (111) 峰位的放大图

Fig. 9 XRD diffraction spectra of micro-regions without laser irradiation and with laser irradiation, the insert figure is enlarged view of (111) peak

定,不同于外界施加的负载力。通常,可把薄膜中的应力分为张应力与压应力,如果薄膜处于一种沿膜面膨胀的趋势但又受到基底或临近膜层的约束,则薄膜的内部应力为压应力;当薄膜处于一种沿膜面收缩的趋势时,则薄膜的内部应力为张应力。Au 膜在激光辐照过程中,由于位错的消除、大晶粒的产生,会形成张应力,压应力释放,从而导致衍射峰偏大。

## 4 结 论

通过磁控溅射的方法制备了 Au 膜,通过对比分析非激光辐照区和激光辐照区的形貌变化、晶相可以发现,以较高功率溅射制备的 Au 膜为单一取向薄膜,这归因于(111)面是面心立方结构的最密排面,其具有低的表面自由能。激光辐照能量最先消除 Au 膜的位错,使辐照区 Au 膜形成大晶粒,晶粒尺寸大小不一,集中在 25~200 nm 范围内,表面粗糙度也随之增大。随着激光能量密度由小变大,Au 膜的损伤过程依次为:形成大晶粒—气化穿孔—熔化、凝固—气化。以上研究结果对进一步明确镀 Au 膜厚度为百纳米级元件的损伤过程,提升其损伤阈值具有实际意义。

## 参 考 文 献

- [1] Danson C, Hillier D, Hopps N, *et al.* Petawatt class lasers worldwide[J]. High Power Laser Science and Engineering, 2015, 3: e3.
- [2] Yu T J, Lee S K, Sung J H, *et al.* Generation of high-contrast, 30 fs, 15 PW laser pulses from chirped-pulse amplification Ti:sapphire laser [J]. Optics Express, 2012, 20(10): 10807-10815.
- [3] Wang Z H, Liu C, Shen Z W, *et al.* High-contrast 1.16 PW Ti:sapphire laser system combined with a doubled chirped-pulse amplification scheme and a femtosecond optical-parametric amplifier[J]. Optics Letters, 2011, 36(16): 3194-3196.
- [4] Bonod N, Neauport J. Diffraction gratings: from principles to applications in high-intensity lasers[J]. Advances in Optics and Photonics, 2016, 8(1): 156-199.
- [5] Qiu T Q, Tien C L. Heat transfer mechanisms during short-pulse laser heating of metals[J]. Journal of Heat Transfer, 1993, 115(4): 835-841.
- [6] Chen J K, Beraun J E, Grimes L E, *et al.* Modeling of femtosecond laser-induced non-equilibrium deformation in metal films[J]. International Journal of Solids and Structures, 2002, 39(12): 3199-3216.

- [7] Xu P, Hao Q L, Qi W Z. Microcosmic theory of heat exchange study on gold films irradiated by femtosecond laser[J]. *Laser & Infrared*, 2007, 37(11): 1149-1152.  
徐攀, 郝秋龙, 齐文宗. 飞秒激光辐照纳米金膜的导热机制研究[J]. *激光与红外*, 2007, 37(11): 1149-1152.
- [8] Zhao S Q, Li L. Numerical investigation of phase change during thermal ablation of gold films induced by femtosecond laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(12): 1214001.  
赵士强, 李凌. 飞秒脉冲激光烧蚀金膜的相变传热研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(12): 1214001.
- [9] Wang L L, Kong F Y, Xia Z L, *et al.* Evaluation of femtosecond laser damage to gold pulse compression gratings fabricated by magnetron sputtering and e-beam evaporation [J]. *Applied Optics*, 2017, 56(11): 3087-3095.
- [10] Huang H P, Kong F Y, Xia Z L, *et al.* Ultrashort pulses-driven dynamics of blisters in Au-coated gratings[J]. *Optical Materials*, 2017, 72: 130-135.
- [11] Huang H P, Wang L L, Kong F Y, *et al.* Effects of substrate on the femtosecond laser-induced damage properties of gold films[J]. *Optical Materials*, 2018, 81: 115-121.
- [12] Xi Y X, Fan H Q, Liu W G. The effect of annealing treatment on microstructure and properties of TiN films prepared by unbalanced magnetron sputtering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 496(1/2): 695-698.
- [13] Xu J Q, Fan H Q, Liu W G, *et al.* Large-area uniform hydrogen-free diamond-like carbon films prepared by unbalanced magnetron sputtering for infrared anti-reflection coatings [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(2): 194-198.
- [14] Yi T M, Xing P F, Zheng F C, *et al.* Preparation of continuous gold nano-films by magnetron sputtering [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2010, 44(4): 479-483.  
易泰民, 邢丕峰, 郑凤成, 等. 磁控溅射制备纳米厚度连续金膜[J]. *原子能科学技术*, 2010, 44(4): 479-483.