

文章编号: 0253-2239(2006)03-0458-5

飞秒激光对高反膜的破坏及其超快动力学过程*

李成斌 贾天卿 孙海轶 李晓溪 徐世珍 冯东海 王晓峰 徐至展

(中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800)

摘要: 研究了 800 nm 飞秒激光照射下 45°高反膜 ZrO_2-SiO_2 的破坏及其超快动力学过程。利用原子力显微镜和扫描电镜观察了材料的烧蚀形貌, 测量了破坏阈值与脉冲宽度、烧蚀深度与脉冲能量的依赖关系。随着脉冲宽度从 50 fs 增加到 900 fs, 其烧蚀阈值从 0.35 J/cm² 增加到 1.78 J/cm²。烧蚀深度与激光能流密度近似成对数关系。当激光强度略高于烧蚀阈值时, 材料很快被烧蚀到几百纳米, 烧蚀深度表现出明显的层状特性。同时, 利用建立的抽运-探针实验系统, 测量了高强度抽运脉冲作用下材料对探针光的反射率随延迟时间的变化, 揭示了薄膜烧蚀的超快动力学过程。实验结果表明高反膜表层的材料对烧蚀特性有重要影响。

关键词: 薄膜光学; 45°高反膜; 超快动力学; 飞秒激光; 烧蚀阈值; 烧蚀深度

中图分类号: O437.5 文献标识码: A

Femtosecond Laser-Induced Damage and Ultrafast Dynamics in Highs Reflection Coating

Li Chengbin Jia Tianqing Sun Haiyi Li Xiaoxi Xu Shizhen Feng Donghai
Wang Xiaofeng Xu Zhizhan

(State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract: The damage and ultrafast dynamics processes induced by 800 nm femtosecond laser in ZrO_2/SiO_2 800 nm 45° high-reflection coating are studied. The damage morphology, and threshold fluence as a function of pulse duration and the dependence of ablation depths on the pulse fluences are measured. The damage threshold increases from 0.35 J/cm² to 1.78 J/cm² with pulse duration enlarged from 50 fs to 900 fs. The ablation depth is linearly proportional to the logarithm of pulse fluence, which suddenly reaches hundreds of nanometers once the laser fluence is above the threshold, and the layered ablation shows. By using of a pump and probe experimental system, the time-resolved reflectivity irradiated by high intensity laser pulses in the reflector ZrO_2/SiO_2 is measured. The results indicate that the optical properties of the surface layer of high-reflection coating play a very important role during the damage process.

Key words: thin film optics; 45° high-reflection coating; ultrafast dynamics; femtosecond laser; damage threshold; ablation depth

1 引 言

激光与薄膜材料的相互作用是一个非常重要的研究领域^[1~4]。高低折射率材料 ZrO_2-SiO_2 由于优越的物理特性, 被广泛用于制备 800 nm 高反膜。随着 800 nm 飞秒激光技术的飞速发展, 激光功率密度的不断提高, 在实验中常常发现各种光学薄膜被破坏的现象, 因此研究激光对薄膜破坏的物理机

理具有重要意义。

随着超短脉冲激光和抽运-探针实验技术的迅速发展, 我们能够探测材料中发生在皮秒, 飞秒甚至阿秒时间内的超快过程^[5~14], 其中包括激光辐照导致的相变、损伤、烧蚀以及微加工和微制备的微观过程和物理机制。目前大量的研究集中在低激发强度下半导体材料的超快载流子的动力学过程, 而高强

* 国家自然科学基金(60108002)资助课题。

作者简介: 李成斌(1973~), 男, 沈阳人, 中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理国家重点实验室博士研究生, 主要从事飞秒激光与材料的相互作用方面的研究。E-mail: vlchb@siom.ac.cn

收稿日期: 2005-04-30; 收到修改稿日期: 2005-06-27

度激光激发的超快过程尽管也有大量的研究,但主要集中在 Si、GaAs、InP 等窄带隙半导体材料上^[15,16],对于光学薄膜研究的较少。

本文利用 800 nm 飞秒激光,研究了 45°高反膜 ZrO₂-SiO₂ 的烧蚀形貌,以及在不同脉冲宽度、不同脉冲能量的激光作用下的破坏阈值和烧蚀深度。利用建立的抽运-探针实验系统,研究了高强度抽运脉冲作用下材料的超快动力学过程。

2 实验

实验使用掺钛蓝宝石激光器,其输出的脉冲宽度为 50 fs,波长 800 nm,脉冲能量 600 μJ,重复频率 1000 Hz,千赫兹和单赫兹可以相互调节。利用 800 nm 单脉冲激光激发,测定了高反膜的烧蚀阈值与烧蚀深度。测定烧蚀阈值时,激光脉冲聚焦后以 45°入射角打在靶的表面,测定烧蚀深度时垂直地打在靶的表面,脉冲宽度采用压缩光栅调节。样品装在三维移动靶台上,靶面上每点打一个脉冲。

抽运-探针实验装置如图 1 所示,800 nm 激光束首先经过一个 BBO 晶体倍频,然后分成 400 nm 探针光和 800 nm 抽运光。抽运光的脉冲宽度 τ_p 用非线性材料 ZF6 玻璃展宽到约 700 fs,经过延时线后与探针光共路。共路后的两束激光以 15°的入射角打到样品表面。反射的探针光经棱镜分光,用测量精度至 nJ 量级的能量计测量其反射率,能量计与计算机控制的数据自动采集系统相连接。为了减小抽运光探测信号的空间平均,我们使探测光的焦斑

位于抽运光焦斑的中心区域。抽运光与探针光的焦斑面积比为 9:1,另外,由于所用的抽运光能量远大于探测光能量(50 倍),足够保证探测光所探测区域的均匀性。探测过程中靶面上每点打一个脉冲。

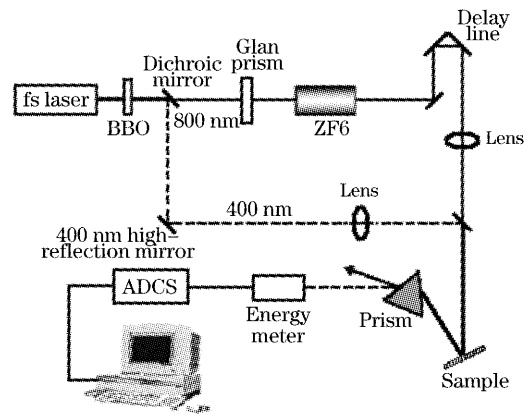


图 1 实验装置示意图。ADCS 为数据自动采集系统
Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup.

ADCS: automatic data acquisition system

45°高反膜 ZrO₂-SiO₂ 的结构是 G(HL)²(2H2L)¹⁵2H,其中 G 代表石英玻璃基底,(HL)代表高低折射率材料 ZrO₂-SiO₂。每层的厚度为 $\lambda/4$,其 15 对层和 2 对层的中心波长分别为 428 nm 和 800 nm。样品采用电子束蒸发方法制备。在入射角 45°,0°和 15°时测量了样品的透射谱,结果如图 2(a)和图 2(b)所示,发现高反膜在 45°入射角下的高反带隙位于 735~840 nm,对抽运激光的反射率高于 95%。在 15°入射角下样品对 400 nm 波长光的反射率约为 30%。

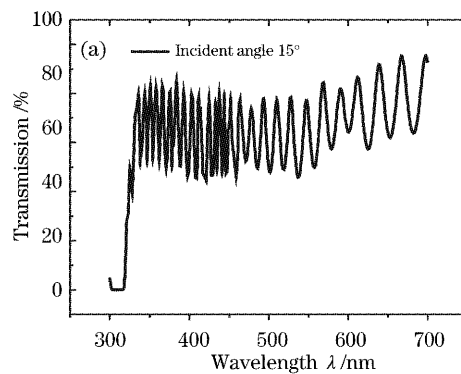
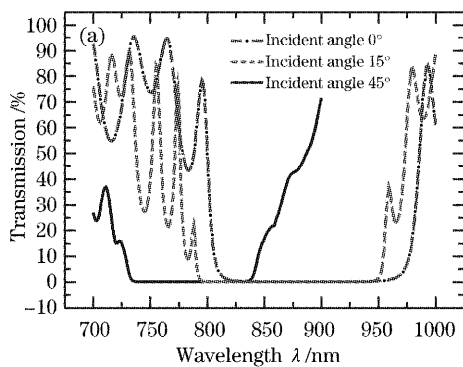


Fig.2 45°高反镜的透射谱。(a)15对层,(b)2对层

Fig.2 Transmission of 45° high-reflection mirror. (a) 15-double layer, (b) 2-double layer

3 实验结果

图 3(a)和图 3(b)分别是用原子力显微镜和扫描电镜测量的烧蚀斑形貌。发现烧蚀坑边缘没有明显的热扩散痕迹,而且膜是被一层一层烧掉的,这与

激光在材料中的传输特性有关。图 4 是计算得到的激光强度 I 在材料中的分布, I_0 是初始的入射光强度。在每个界面处的激光强度相对较强,因而材料很容易被烧蚀到界面附近,形成层状结构。

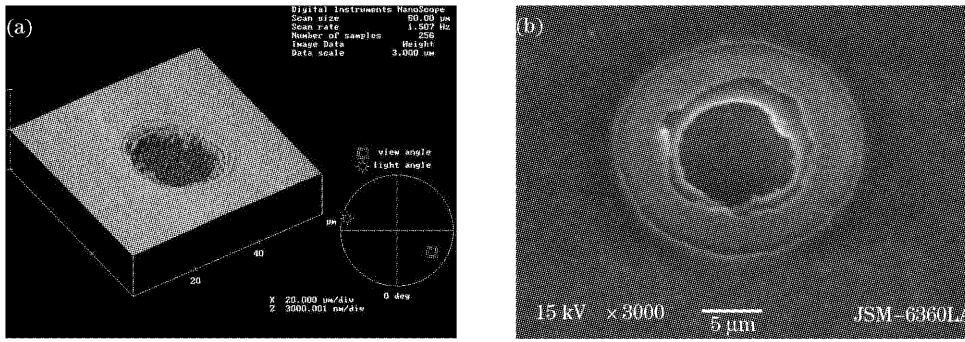


图 3 材料表面烧蚀斑的形貌图。(a) 原子力显微镜图片, 0.93 J/cm^2 , 50 fs , (b) 扫描电镜图片, 0.83 J/cm^2 , 50 fs
 Fig. 3 Morphology of the material surface after ablation. Atomic force microscope image (a) and scanning electronic microscope image (b) of damage spots in 45° high-reflection coating after a single shot ablation with a laser pulse of 50 fs and a fluence of 0.93 J/cm^2 (a) and 0.83 J/cm^2 (b)

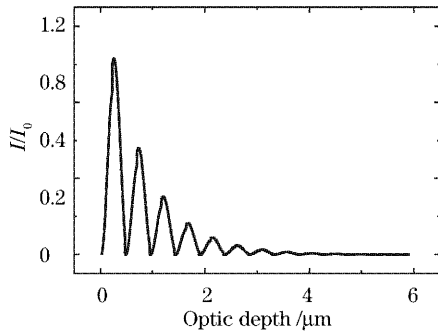


图 4 激光强度在薄膜中的分布
 Fig. 4 The distribution of laser intensity in 45° high-reflection coating

利用光学显微镜测量了样品的烧蚀斑面积,发现烧蚀斑面积 S 与激光能流密度 F 成对数关系。通过测量 $S-F$ 的依赖关系可以确定激光的束腰半径和烧蚀阈值^[17,18]。图 5 为 45° 高反膜 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (空心菱形) 的烧蚀阈值 F_{th} 与脉冲宽度 τ_p 的依赖关系。随着脉冲宽度从 50 fs 增加到 900 fs , 其烧蚀阈值从 0.35 J/cm^2 增加到 1.78 J/cm^2 , 我们的测量误差小于 $\pm 15\%$ 。

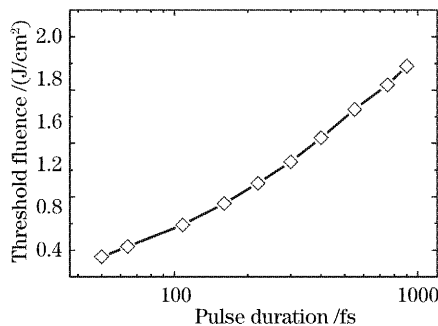


图 5 破坏阈值随脉宽的变化, 测量误差小于 $\pm 15\%$
 Fig. 5 Threshold fluences versus pulse widths. The measurement error is less than $\pm 15\%$

用原子力显微镜测量了 45° 高反膜的烧蚀深度 (见图 6), 发现它与激光能流密度近似成对数关系。当激光强度略高于烧蚀阈值时, 材料很快被烧蚀到几百纳米。烧蚀深度表现出明显的层状特性, 进一步验证了图 3 的结果。在石英玻璃等透明块体介质材料的烧蚀实验中, 也发现了烧蚀深度与激光能流密度近似成对数关系的规律^[19,20], 但层状的烧蚀特性是多层膜特有的, 这与多层膜的设计结构有关。

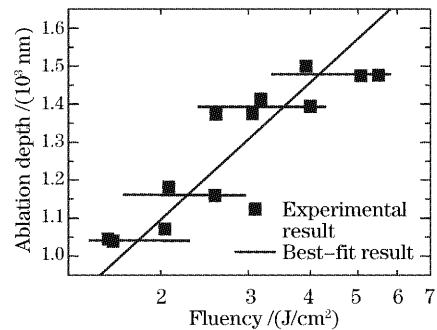


图 6 烧蚀深度随能量的变化关系
 Fig. 6 Ablation depth vs laser fluence

图 7(a) 和图 7(b) 为抽运光照射 45° 高反膜 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 的过程中探针光反射率的演化。 $\Delta R/R = [R(t) - R_0]/R_0$, R_0 是材料未激发时 400 nm 探针光的反射率。曲线在 0 fs 附近有一个先下降后上升的过程, 小插图是这一过程的放大。类似的现象在许多半导体的超快反射率实验中也观察到了^[21~24], 结论指出在高载流子密度条件下, 起始的下降过程反映了载流子通过碰撞弛豫到导带边的速率, 相应的时间称作德鲁德(Drude)衰减时间 τ_D ^[21]。导带电子被激发的能态越高, 相应的 τ_D 越大, 而导带电子的激发过程与抽运光的能量、波长、材料的带隙宽度都有直接关系。当抽运光激发窄带隙材料时, 价带电子在短时间内更容易被激发到导带的高能态。此

时,材料的等离子频率增大,由德鲁德模型可以知道材料的介电常量将会下降,导致反射率下降。当这些高能电子弛豫到导带边时,材料的等离子频率下降,反射率便会再一次增加^[22,23]。从图 4 激光场在

多层膜中分布可知,激光对多层膜的激发主要集中于膜的表层。因此对于膜 ZrO_2-SiO_2 ,表层 ZrO_2 (带隙约 3.5 eV) 对激光激发烧蚀过程的影响较大。

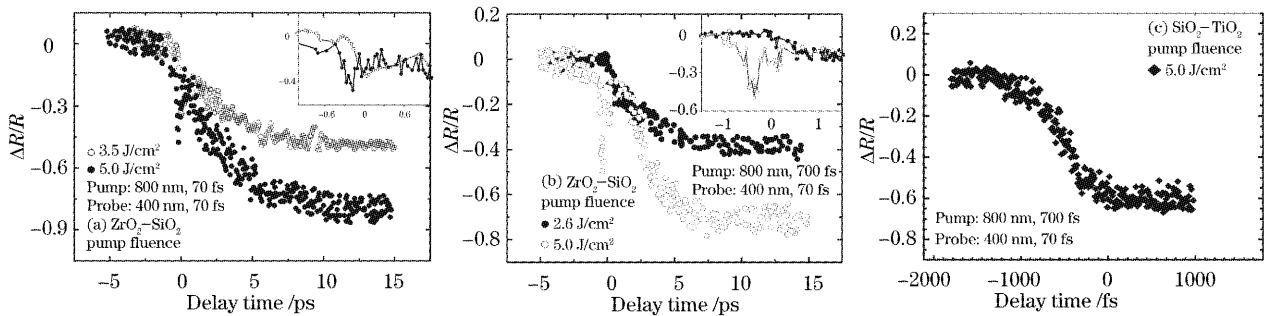


图 7 探针光的反射率随延迟时间的演化

Fig. 7 Normalized surface reflectivity changes with the delay time between pump beam and probe beam

在同样的实验条件下,测量了全向高反膜 SiO_2-TiO_2 反射率的超快演化^[25],如图 7(c)所示。没有观察到明显的反射率先下降后上升的现象。对激光场强在高反膜 SiO_2-TiO_2 分布进行了模拟,发现膜表面 (SiO_2) 的激光场强最高;次层 TiO_2 的带隙尽管很窄,但是激发的激光场强也很低。由于激光对膜的激发主要集中于表层宽带隙的 SiO_2 ,因此在观察到的反射率变化与高反膜 ZrO_2-SiO_2 不同。这进一步证实了我们的结论,说明高反膜表层的材料对烧蚀特性有重要影响。对于宽带隙材料,价带电子在短时间内不太容易被激发到导带的高能态,因此载流子衰减的很快,材料的介电常量未发生大的变化,故而该过程表现的不是很明显。从曲线我们也可以看出 ZrO_2 材料的德鲁德衰减时间为 100 fs 左右。

在抽运光脉冲过后,反射率曲线[图 7(a)和图 7(b)]的上升过程不再单单归于载流子效应,还有材料发生的非热结构性相变过程。大量超快 X 射线的实验结果表明材料在一定强度的超短脉冲激光的作用下,当价带电子的 10 % 被激发到导带时,晶格的稳定性就会被削弱,从而发生结构性相变^[5,24,26]。该过程往往发生在抽运脉冲过后的几百飞秒内,而且与抽运光能量的大小关系很大。对比图 7(b)中能量一大一小的两条反射率曲线,可以看出能量越大,带隙塌陷的越快,转变成类金属相的过程越快。在常压下, ZrO_2 有三种热力学结构相。当温度不超过 1400 K 的时候属于单斜晶系,随着温度的升高,其结构将转变为四面体,这一结构一直稳定到 2570 K 的高温,当温度进一步升高但不超过熔化温度 (2980 K) 时,四面体结构又转变成立方体结

构^[27,28]。这种晶格结构的转变对材料的高频介电常量几乎没有什么影响,但材料的声子模会发生大的变化。由此可以推断出材料由于强激光作用诱导发生的结构性相变对声子模及其他光学特性必定会产生影响,如果仍用静态的光学参量去描述烧蚀的超快动力学过程,是不合适的。这方面的理论和实验仍需做大量的工作。曲线的第二个下降过程意味着烧蚀的开始,即等离子体通过电子-声子散射衰减的过程。可以从曲线中估计出等离子体的寿命为 5 ps 左右,说明 ZrO_2 在高强度激光作用下的电-声耦合还是比较强的。在烧蚀的初始阶段,部分高能电子将克服材料的功函数从表面飞出^[29,30],真正形成烧蚀坑是在 10 ps 左右的时间^[5,29],材料最终的反射率刚好等于单抽运光烧蚀材料后对 400 nm 波长激光的反射率。

4 结 论

我们利用 800 nm 飞秒激光,研究了 45° 高反膜 ZrO_2-SiO_2 的烧蚀形貌,以及它在不同脉冲宽度下的破坏阈值,不同脉冲能量激光作用下的烧蚀深度。此外我们利用建立的抽运-探针实验系统,测量了高强度抽运脉冲激发材料的瞬态反射率曲线,揭示了材料的超快动力学过程。实验结果表明高反膜表层的材料对烧蚀特性有重要影响。

致谢 感谢同济大学物理系李杰、朱国栋对实验结果的原子力显微镜分析所给予的帮助,同时也感谢强光实验室陆海鹤、葛晓春提供稳定的激光光源和实验条件。

参 考 文 献

- 1 L. L. Chase, A. V. Hamza, H. W. H. Lee. Investigation of optical damage mechanisms in hafnia and silica thin films using pairs of subnanosecond laser pulses with variable time delay[J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(3): 1204~1208
- 2 Ma Yurong, Wang Xin, Zhang Jiangquan *et al.*. A study of optical refractivity in diamond-like carbon films prepared by YAG laser technique[J]. *Acta Optica Sinica*, 1994, **14**(12): 1294~1297 (in Chinese)
马玉蓉,王 昕,张江泉等. 用 YAG 激光制备类金刚石薄膜及其光学折射率研究[J]. 光学学报, 1994, **14**(12): 1294~1297
- 3 Tang Xuefei, Fan Zhengxiu, Wang Zhijiang. Laser-induced damage and optical properties of dual ion beam sputter deposited coatings[J]. *Acta Optica Sinica*, 1995, **15**(2): 217~224 (in Chinese)
汤学飞,范正修,王之江. 双离子束溅射沉积薄膜的光学特性与激光损伤研究[J]. 光学学报, 1995, **15**(2): 217~224
- 4 Ni Xiaowu, Lu Jian, He Anzhi *et al.*. Study of damage mechanism of optical dielectric film by high power laser[J]. *Laser Technology*, 1994, **18**(6): 348~351 (in Chinese)
倪晓武,陆 建,贺安之等. 高功率激光对光学介质薄膜破坏机理的研究进展[J]. 激光技术, 1994, **18**(6): 348~351
- 5 S. K. Sundaram, E. Mazur. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses[J]. *Nature Materials*, 2002, **1**(4): 217~224
- 6 Anthony B. Bullock, Paul R. Bolton. Laser-induced back ablation of aluminum thin films using picosecond laser pulses[J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(1): 460~465
- 7 A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek *et al.*. Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses[J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **61**(17): 11437~11450
- 8 A. J. Sabbah, D. M. Riffe. Femtosecond pump-probe reflectivity study of silicon carrier dynamics[J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**(16): 165217-1~165217-11
- 9 J. Bonse, S. M. Wiggins, J. Solis. Ultrafast phase transitions after femtosecond laser irradiation of indium phosphide[J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(5): 2628~2631
- 10 B. Rethfeld. Unified model for the free-electron avalanche in laser-irradiated dielectrics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**(18): 187401-1~187401-4
- 11 F. Quéré, S. Guizard, Ph. Martin. Time-resolved study of laser-induced breakdown in dielectrics[J]. *Europhysics Lett.*, 2001, **56**(1): 138~144
- 12 M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania *et al.*. Femtosecond optical breakdown in dielectrics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**(18): 4076~4079
- 13 Paul B. Corkum. Attosecond pulses at last[J]. *Nature*, 2000, **403**(6772): 845~846
- 14 Yaron Silberberg. Physics at the attosecond frontier[J]. *Nature*, 2001, **414**(6863): 494~495
- 15 J. Paul Callan, Albert M. Tim, L. Huang *et al.*. Ultrafast electron and lattice dynamics in semiconductors at high excited carrier densities[J]. *Chem. Phys.*, 2000, **251**: 167~179
- 16 K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Boing *et al.*. Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation[J]. *Phys. Rev. B*, 1998, **58**(18): 11805~11808
- 17 J. Bonse, S. Baudach, W. Kautek *et al.*. Femtosecond laser damage of a high reflecting mirror[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **408**(1~2): 297~301
- 18 X. C. Wang, G. C. Lim, H. Y. Zheng *et al.*. Femtosecond pulse laser ablation of sapphire in ambient air[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **228**(1~4): 221~226
- 19 S. Guizard, A. Semerok, J. Gaudin *et al.*. Femtosecond laser ablation of transparent dielectrics: measurement and modelisation of crater profiles[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **186**(1~4): 364~368
- 20 T. Q. Jia, Z. Z. Xu, X. X. Li *et al.*. Microscopic mechanisms of ablation and micromachining of dielectrics by using femtosecond lasers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(24): 4382~4384
- 21 K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde. Generation of dense electron-hole plasmas in silicon[J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(4): 2643~2650
- 22 C. V. Shank, D. H. Auston, E. P. Ippen *et al.*. Picosecond time resolved reflectivity of direct gap semiconductors[J]. *Solid State Communication*, 1978, **26**(9): 567~570
- 23 D. H. Auston, S. Mcafee, C. V. Shank *et al.*. Picosecond spectroscopy of semiconductors [J]. *Solid-State Electronics*, 1978, **21**(1): 147~150
- 24 K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, D. von der Linde. Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors[J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **51**(20): 14186~14198
- 25 Sun Haiyi, Jia Tianqing, Li Xiaoxi *et al.*. Ultrafast electronic dynamics during femtosecond laser-induced damage in omnidirectional reflector [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(10): (4736~4740) (in Chinese)
孙海轶,贾天卿,李晓溪等. 飞秒激光作用下全向高反膜破坏的激发过程[J]. 物理学报, 2005, **54**(10): (in press)
- 26 A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux *et al.*. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution [J]. *Nature*, 2001, **410**(6824): 65~68
- 27 Xinyuan Zhao. David Vanderbilt. Phonons and lattice dielectric properties of zirconia [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**(7): 075105-1~075105-10
- 28 Jiguang Cai, Constantine Raptis, Yannis S. Raptis *et al.*. Temperature dependence of Raman scattering in stabilized cubic zirconia[J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **51**(1): 201~209
- 29 Tae Y. Choi, Costas P. Grigoropoulos. Plasma and ablation dynamics in ultrafast laser processing of crystalline silicon[J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(9): 4918~4925
- 30 Mengqi Ye, Costas P. Grigoropoulos. Time-of-flight and emission spectroscopy study of femtosecond laser ablation of titanium[J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(9): 5183~5190