

文章编号: 0253-2239(2010)08-2284-06

激光预处理 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 1064 nm 高反射膜的机理

李 笑^{1,2} 刘晓凤^{1,2} 单永光^{1,2} 赵元安¹ 邵建达¹ 范正修¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 中国科学院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 分析了激光预处理对 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 1064 nm 高反射膜激光损伤阈值以及引起损伤缺陷的影响。在以缺陷损伤阈值和缺陷密度表征缺陷的基础上, 研究了预处理前后薄膜中引起损伤缺陷的变化情况。研究了激光预处理能量和预处理效果的关系。结果表明, 激光预处理可以清除 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 1064 nm 高反射膜中低阈值的缺陷, 但预处理能量密度较高时, 可以使薄膜中高阈值缺陷转化成低阈值缺陷。因此扫描预处理应采用相对较低的能量密度。

关键词 激光技术; 激光预处理; 缺陷阈值; 缺陷密度; $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$; 预处理效果

中图分类号 TN249; O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS20103008.2284

Mechanism of Laser-Conditioning $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ High Reflective Thin Film at 1064 nm

Li Xiao^{1,2} Liu Xiaofeng^{1,2} Shan Yongguang^{1,2} Zhao Yuanan¹

Shao Jianda¹ Fan Zhengxiu

(¹ Key Laboratory of High Power Laser Materials, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The influence of laser-conditioning scanning process on the damage threshold and the initiating defects of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 1064 nm high reflective (HR) coatings is analyzed. The changes of initiating defects in films are investigated before and after laser-conditioning scanning process based on that defects damage and density are used to characterize the initiating defects. The relation between the laser-conditioning energy density and the laser-conditioning effect is also investigated. It is found that the defects with lower threshold can be removed by laser-conditioning process. However, the defects with higher threshold can be transformed to defects with lower threshold when the scanning energy density is higher. So the laser energy density used in the laser-conditioning scanning process should be relatively lower.

Key words laser technique; laser-conditioning; defects threshold; defects density; $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$; laser-conditioning effects

1 引 言

激光预处理很早以前就被许多的研究者发现可以用来提高光学元件的激光损伤阈值, 它是以亚阈值的激光通量即低于薄膜损伤阈值的激光能量作用于光学元件, 从而改善光学元件的抗激光损伤能力, 提高其损伤阈值的一种方法; 或者是在一定的激光能量作用后, 光学元件产生微小的损伤, 而在后续的高能量激光作用下, 这些微小的破坏不会继续发展的过程^[1~7]。经过几十年的研究, 光学元件特别是

光学薄膜的激光预处理机制有了很大的发展, 由最初的激光清洗机制^[7]发展到激光加热退火模型^[8], 到缺陷清除机制再发展到电子杂质缺陷机制^[1~9]等。这些理论的提出对后续研究激光预处理的应用起到了很大的推动作用。激光预处理机制的研究方法也很多, 包括分析预处理前后损伤形貌的分析^[6], 用电子顺磁共振(EPR)和 X 射线衍射(XRD)分析预处理前后薄膜中缺陷能级和薄膜结构或应力的变化^[1]等。

收稿日期: 2009-09-20; 收到修改稿日期: 2009-10-30

基金项目: 国家 863 计划(2006AA804908)资助课题。

作者简介: 李 笑(1983—), 男, 博士研究生, 主要从事激光预处理方面的研究。E-mail: sanxiaoli@siom.ac.cn

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@opfilm.com

本文在对 ZrO_2-SiO_2 1064 nm 高反射膜进行多光斑损伤阈值测试的基础上,实验研究了预处理扫描前后不同光斑下的损伤阈值,理论分析了该薄膜中引起损伤缺陷的特征的变化,包括缺陷阈值和缺陷密度。在这个基础上,研究预处理扫描能量密度对预处理效果的影响。分析表明激光预处理可以清除薄膜中低阈值缺陷,从而可以提高该薄膜的损伤阈值。

2 实验过程

2.1 样品制备

实验采用的样品是电子束蒸发方法制备的 1064 nm 波长的 ZrO_2-SiO_2 高反射膜。采用的基底材料是 K9 玻璃。图 1 是样品的透射率曲线,表明所制备的样品在 1064 nm 波长处为高反射膜。

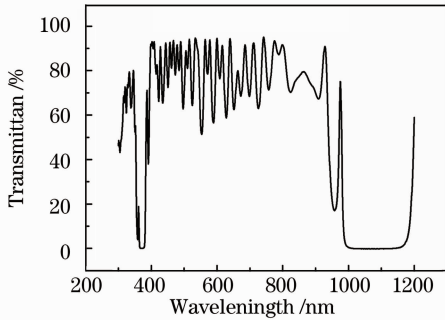


图 1 样品的透射率曲线

Fig. 1 Transmittance curve of sample

2.2 多光斑损伤测试

薄膜的损伤测试依照 1-on-1 损伤测试国际标准进行^[10],损伤的测试装置如图 2 所示。以 Nd:YAG 激光器作为激光光源,它输出的为脉冲激光,波长为 1064 nm 的基频光,脉宽为 12 ns. 激光束通过多个反射镜和能量衰减系统到达样品台。样品台由三维步进电机控制,可以移动样品,使激光束辐照到样品不同的位置。在光路中设置一个分光镜,使一部分激光进入能量计,从而监控和记录到达样品

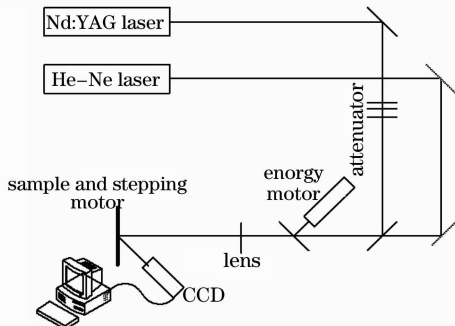


图 2 实验装置

Fig. 2 Experimental setup

表面的激光束的能量。He-Ne 激光器输出的光作为诊断光束,它和 Nd:YAG 脉冲激光在样品表面重合,样品散射的 He-Ne 激光进入到 CCD 中,用来判断样品是否破坏。光路中透镜用来控制样品台面上的光斑大小。选用不同焦距的透镜,可以得到不同的光斑尺寸。光斑尺寸采用刀口法测量得到。在实验中选择三个光斑尺寸,其光斑直径分别为 300, 245 和 202 μm 。

2.3 激光预处理过程及发生的现象

激光预处理采用栅扫描方法,栅扫描过程示意图如图 3 所示。其实验装置采用 1-on-1 损伤测试的同一装置。为了提高预处理栅扫描的速度,采用较大的扫描光斑尺寸,光斑直径为 650 μm 。预处理时步进电机的步长为 300 μm 。为了研究激光预处理能量密度对激光预处理的效应的影响,预处理采用的能量密度以缺陷阈值 I_d 为基础,采用三种不同的预处理能量密度分别为 $0.2I_d$, $0.4I_d$ 和 $0.6I_d$ 。

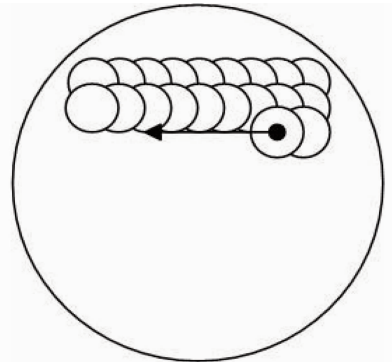


图 3 激光预处理栅扫描示意图

Fig. 3 Schematic diagram of laser-conditioning scanning process

预处理扫描过程中,会出现一些轻微的损伤和轻微的等离子体闪光现象,不同的栅扫描能量密度发生这些现象的几率是不同的。经过统计分析,把这两种现象出现的几率和预处理栅扫描预处理能量密度之间的关系列于表 1 所示。可以看出,随着扫描能量密度的增多大,轻微损伤和轻微等离子体闪光的几率也增大。当扫描能量密度小到一定程度时,轻微损伤和轻微等离子体闪光现象就会消失。

表 1 栅扫描能量密度和轻微损伤及轻微等离子体闪光几率的关系

Table 1 Relation between the scanning energy density and the probability of slight damage and plasma

	$0.2I_d$	$0.4I_d$	$0.6I_d$
Probability of slight plasma / %	0	1.7	10
Probability of slight damage / %	0	1	5

3 结果与讨论

3.1 预处理前后多光斑损伤阈值分析

首先分析预处理前后 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 1064 nm 高反射膜预处理前后的多光斑测试损伤阈值(LIDT)结果。其结果列表于表 2。

表 2 预处理前后多光斑损伤阈值测试结果

Table 2 Results of LIDT under different spot diameters before and after laser-conditioning

Spot diameters/ μm	300	245	202
LIDT before laser-conditioning (J/cm^2)	21.2	24.8	40.0
LIDT after laser-conditioning with $0.2I_d$ (J/cm^2)	30.8	33.4	59.6
LIDT after laser-conditioning with $0.4I_d$ (J/cm^2)	26.0	32.3	54.8
LIDT after laser-conditioning with $0.6I_d$ (J/cm^2)	24.9	32.8	67.6

有研究表明,在长波长宽脉宽的脉冲激光作用下,薄膜损伤主要是由缺陷引起的^[11~14]。由表 2 可以看出,预处理前后该薄膜的损伤阈值都具有明显的光斑效应。即光斑尺寸越大,其损伤阈值就越小;反之,其损伤阈值就越大。由于这种损伤是由缺陷引起的,当光斑的尺寸比较大时,由于光斑中包含的缺陷的数目比较多,光斑碰到缺陷的几率就越大,则薄膜发生破坏的几率也就越大;反之,光斑尺寸较小时,由于其包含缺陷的数目较少,光斑碰到缺陷的几率就越小,此时,缺陷引起的损伤对薄膜损伤的贡献较小,损伤主要以薄膜的本征损伤为主,所以薄膜的损伤阈值就越高。

3.2 预处理前后薄膜中缺陷分析

由以上分析表明, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 1064 nm 高反射膜在预处理前后都具有光斑效应,这是缺陷引起的损伤的一个典型的特征。对于该薄膜中引起损伤的缺陷,假设在薄膜损伤阈值附近引起损伤的缺陷属于同一种类型的缺陷,用缺陷阈值 I_d 和缺陷密度 ρ 来表征。研究表明^[15],薄膜损伤阈值 I 和缺陷特征存在以下的关系:

$$I = I_d P(\omega_0) + I_i P(\omega_0), \quad (1)$$

$$P(\omega_0) = 1 - \exp\left[-\frac{1}{8}\pi\ln^2(\omega_0/d)^2\right], \quad (2)$$

式中 P 为光斑覆盖缺陷的几率, d 为缺陷之间的平均距离, I_i 为本征损伤阈值, ω_0 为光斑的直径。由这两个公式可以拟合出缺陷的特征 I_d 和 d ,假设这些缺陷在薄膜中是均匀分布的,则缺陷密度

$$\rho = (10^4/d)^2, \quad (3)$$

为了得到缺陷阈值 I_d ,以薄膜损伤阈值作为拟合的结果,通过拟合阈值 I_t 和实验测得损伤阈值 I_e 的标准偏差 σ^2 的大小来判断拟合参数设置的合理性。

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n (I_{ti} - I_{ei})^2 / n, \quad (4)$$

当 σ^2 最小时,就认为所采用的拟合参数是合理的,即是薄膜中缺陷的参数。

通过以上的分析,可以得到预处理前薄膜缺陷的拟合结果,如图 4 所示。 σ^2 最小时,缺陷阈值为 $20.0 \text{ J}/\text{cm}^2$,缺陷之间的平均距离为 $35 \mu\text{m}$,其密度为 $8.16 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 。

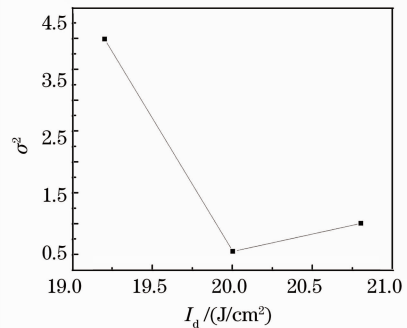


图 4 预处理前 σ^2 的最小值与 I_d 的关系

Fig. 4 Relation between the minimum value of σ^2 and I_d before laser-conditioning

预处理栅扫描后,由于采用的扫描的能量密度不同,预处理对缺陷的影响不同,所以拟合得到的缺陷的特征也不同,预处理后的拟合结果如图 5~图 7 所示。 $0.2 I_d$ 扫描预处理能量处理后的薄膜中缺陷特征的拟合结果如图 5 所示。从图中可以看出,此时,薄膜中引起损伤的缺陷的特征为缺陷的平均距离为 $24 \mu\text{m}$,相应的缺陷的密度为 $1.74 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$,缺陷的阈值为 $30.8 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。

对于 $0.4 I_d$ 扫描预处理能量处理后的薄膜中缺陷特征的拟合结果如图 6 所示。由图 6 可以得到,此时薄膜中引起损伤的缺陷的平均距离为 $31 \mu\text{m}$,相应的缺陷的密度为 $1.04 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$,缺陷的阈值为 $25.6 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。

对于 $0.6 I_d$ 扫描预处理能量处理后的薄膜中缺陷特征的拟合结果如图 7 所示。由图 7 可以得到,此时薄膜中引起损伤的缺陷的平均距离为 $31 \mu\text{m}$,相应的缺陷的密度为 $1.04 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$,缺陷的阈值为 $24.4 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。

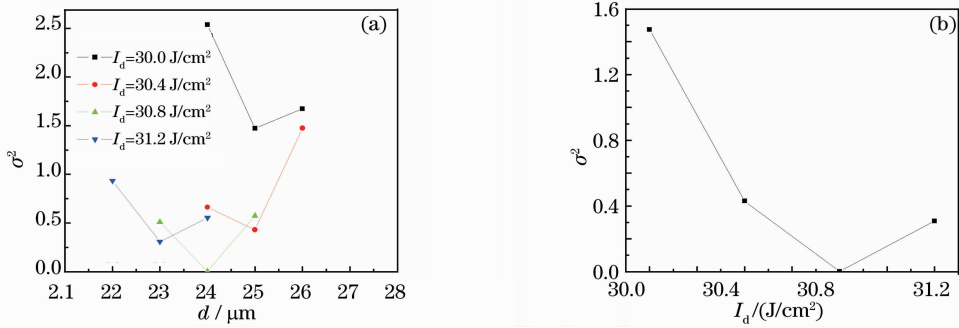


图 5 栅扫描能量密度为 $0.2 I_d$ 时的拟合结果。(a) σ^2 与 d 的关系;(b) σ^2 与 I_d 的关系

Fig. 5 Fitting results when scanning energy density is $0.2 I_d$. (a) Relation between σ^2 and d ; (b) relation between σ^2 and I_d

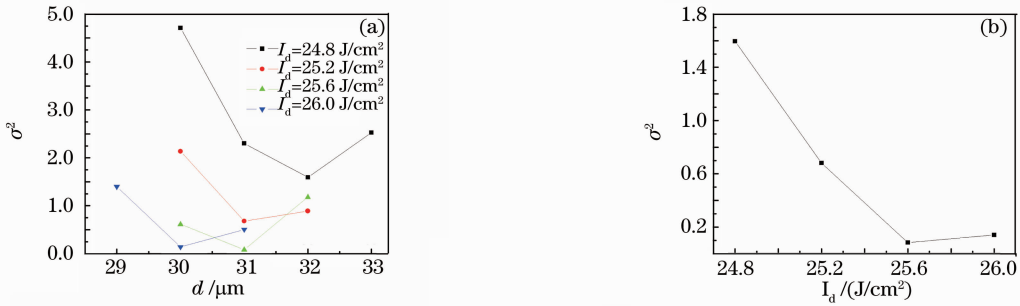


图 6 栅扫描能量密度为 $0.4 I_d$ 时的拟合结果。(a) σ^2 与 d 的关系;(b) σ^2 与 I_d 的关系

Fig. 6 Fitting results when scanning energy density is $0.4 I_d$. (a) Relation between σ^2 and d ; (b) relation between σ^2 and I_d

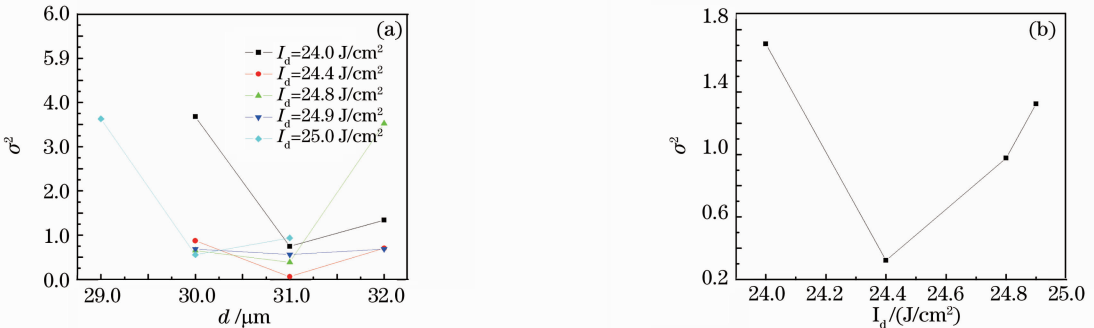


图 7 栅扫描能量密度为 $0.6 I_d$ 时的拟合结果。(a) σ^2 与 d 的关系;(b) σ^2 与 I_d 的关系

Fig. 7 Fitting results when scanning energy density is $0.6 I_d$. (a) relation between σ^2 and d ; (b) relation between σ^2 and I_d

由以上分析可以看出, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 1064 nm 高反射膜在预处理栅扫描以后, 其中的缺陷特征发生了变化: 缺陷阈值提高了, 说明低阈值缺陷在预处理过程中被清除出薄膜, 或者是低阈值缺陷转化为了高阈值缺陷。缺陷之间的平均距离发生了变化, 即薄膜中缺陷的密度发生了变化。相对于预处理前的缺陷密度, 缺陷密度增大。这是由于缺陷阈值提高了, 缺陷的种类发生了变化。有文献表明^[17,18], 薄膜中缺陷的阈值和密度之间遵循高斯分布规律:

$$g(I) = \frac{2\rho}{\Delta I_d \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{I - \bar{I}_d}{\Delta I_d/2}\right)^2\right], \quad (5)$$

式中 $g(I)$ 是缺陷分布函数, ρ 为缺陷的密度, \bar{I}_d 为缺陷的平均阈值, I 为缺陷阈值, ΔI_d 为缺陷阈值的标准偏差。与此相对应的分布规律如图 8 所示^[18]。由图 8 可以看出, 当薄膜中缺陷的阈值小于缺陷平均阈值时, 高阈值缺陷密度高于低阈值缺陷密度。而预处理后薄膜中缺陷密度的提高, 也说明低阈值缺陷被清除了。

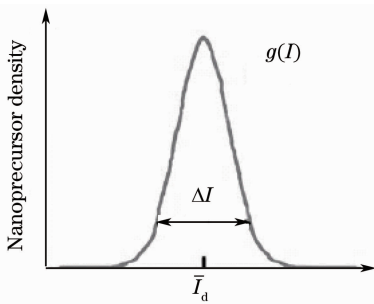


图 8 薄膜中引起损伤的缺陷遵循的高斯分布
Fig. 8 Gaussian distribution of initiating defects in the films

3.3 预处理能量密度对预处理效果的影响

3.3.1 预处理能量密度对预处理后缺陷特征的影响

由以上的拟合结果,可以看出,不同的预处理能量密度处理后,薄膜中缺陷的特征也不相同。把预处理能量密度和预处理后缺陷特征列于表 3。

表 3 缺陷特征和预处理能量密度之间的关系

Table 3 Relation between the characteristics of defects and energy density of laser-conditioning

	$I_d / (\text{J}/\text{cm}^2)$	$\rho / (10^5 \text{ cm}^{-2})$
0.2 I_d laser-conditioning	30.8	1.74
0.4 I_d laser-conditioning	25.6	1.04
0.6 I_d laser-conditioning	24.4	1.04

由表 3 可以看出,随着预处理能量密度的提高,预处理后缺陷阈值逐渐减小,缺陷密度也随之减小。值得注意的是,0.4 I_d 和 0.6 I_d 预处理后,缺陷阈值不同,但缺陷密度却相同。假设 30.8 J/cm^2 低于薄膜中缺陷平均阈值。则 25.6 J/cm^2 和 24.4 J/cm^2 也应该低于缺陷的平均阈值,此时,高阈值缺陷密度和低阈值缺陷密度相同,一方面可以解释为高阈值的缺陷也可以在预处理过程中得到清除,并且较高阈值缺陷被清除的程度更大;另一方面,预处理过程不仅可以使低阈值缺陷得到清除,还可以使薄膜中缺陷发生相互转化。由预处理分析表明,较高的预处理能量密度时,由于高阈值的能量密度使薄膜中高阈值缺陷转化为低阈值缺陷,所以采用较高预处理能量密度对该薄膜进行预处理时,薄膜的损伤阈值提高的程度比较小。通过表 3 还可以看出,较低的预处理扫描能量密度对缺陷的清除能力最强,说明,相对较低的预处理能量密度,对该薄膜的预处理效果是比较好的。这与下面分析的预处理能量密度对预处理增长因子的影响是一致的。

3.3.2 预处理能量密度对预处理阈值增长因子的影响

定义以所测得的最大光斑处的预处理前后的损

伤阈值的比值为预处理增长因子 f 可以表示为

$$f = I_a / I_b. \quad (5)$$

图 9 为预处理增长因子和预处理能量密度之间的关系。由图 9 可以看出激光预处理增长因子随着预处理扫描能量密度的增大而减小,薄膜中的低阈值的缺陷在比较低的扫描能量密度时可以有效地从薄膜中被清除,而当能量较高时,低阈值的缺陷也可以被清除,但预处理可能对阈值较高的缺陷具有负面效应,把一部分高阈值的缺陷转化为相对较低的缺陷,从而使预处理阈值增长因子减小。从损伤阈值增长因子的变化可以得出这样的结论:对于 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 基频高反射膜来说,激光预处理可以清除低阈值的缺陷,还可以使高阈值的缺陷转化为低阈值的缺陷。所以,对于 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 基频高反射膜的激光预处理扫描台阶不能采用较高的激光通量。

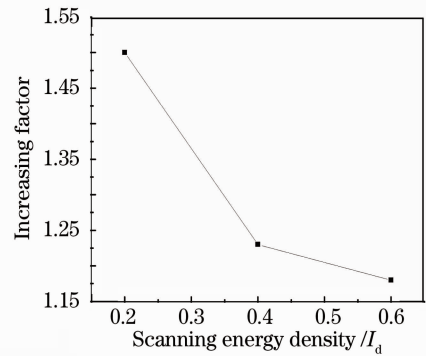


图 9 损伤阈值增长因子和预处理扫描能量密度之间的关系曲线

Fig. 9 Relationship between the laser induced damage threshold increasing factor and the laser-conditioning scanning energy density

4 结 论

通过多光斑损伤阈值测试和损伤阈值多光斑效应的分析,研究了激光预处理对 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 1064 nm 高反射膜损伤阈值和其中缺陷的影响。研究表明,激光预处理可以提高该薄膜的损伤阈值,在所采用的最大光斑的情况下,损伤阈值最大可以提高 1.6 倍左右,并且薄膜中低阈值缺陷得到清除。不同能量密度激光预处理研究表明,预处理能量密度较低时,薄膜中低阈值缺陷可以得到最彻底的清除;而当预处理能量密度较高时,不仅可以使低阈值缺陷得到清除,并且可以使高阈值缺陷转化成为低阈值的缺陷,所以预处理该薄膜时,应采用较低的预处理能量密度。通过预处理损伤阈值增长因子的分析,也证

明了这一点。

参 考 文 献

- 1 M. R. Kozlowski, M. Staggs, F. Rainer *et al.*. Laser conditioning and electronic defect of HfO_2 and SiO_2 thin films[C]. *SPIE* 1990, **1441**: 269~282
- 2 C. R. Wolfe, M. R. Kozlowski, J. H. Cambell *et al.*. Laser conditioning of optical thin films [C]. *SPIE*, 1989, **1438**: 360~375
- 3 M. R. Kozlowski, C. R. Wolfe, M. C. Staggs *et al.*. Large area laser conditioning of dielectric thin film mirrors[C]. *SPIE*, 1989, **1438**: 360~375
- 4 L. Sheehan, M. R. Kozlowski, F. Rainer *et al.*. Large-area conditioning of optics for high-power laser systems[C]. *SPIE*, 1994, **2114**: 559~568
- 5 E. Eva, K. Mann, N. Kaiser *et al.*. Laser conditioning of $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ dielectric coatings at 248nm [C]. *Appl. Opt.* 1996, **35**: 5613~5619
- 6 Liu Xiaofeng, Li dawei, Li Xiao *et al* 1064 nm laser conditioning effect of $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ high reflectors deposited by E-beam[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(6):1545~1549
刘晓凤, 李大伟, 李 笑等. 电子束蒸发制备 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 高反射 1064 nm 激光预处理效应[J]. *中国激光*, 2009, **36**(6): 1545~1549
- 7 Li Dawei, Zhao Yuanan, Shao Jianda *et al.*. 0.532 μm laser conditioning of $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ third harmonic separator fabricated by electron-beam evaporation [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(5): 386~387
- 8 J. W. Arenberg, D. W. Mordaunt. Experimental investigation on the role of wavelength in the laser conditioning effect[C]. *Laser Induced Damage in Optical Materials*; 1988, NBS Spec. Pub., 1989, **775**: 516~519
- 9 A. Stewart, A. H. Guenther *et al.*. The properties of laser annealed dielectric films[C]. *Laser Induced Damage in Optical Materials*; 1987, NBS. Spec. Pub., 1988, **756**: 369~387
- 10 Wei Chaoyang, Zhao Yuanan, He Hongbo *et al.*. Laser conditioning on optical thin film components [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, **42**(5): 51~55
魏朝阳, 赵元安, 贺洪波等. 光学薄膜元件的激光预处理技术 [J]. *激光与光电子学进展*, 2005, **42**(5): 51~55
- 11 ISO 11254-1, Lasers and laser-related equipment-determination of laser-induced damage threshold of optical surfaces - part 1: 1-on-1 test [S], 2002
- 12 Wei Chaoyang, He Hongbo, Shao Jianda *et al.*. Thermodynamics damage of optical coatings induced by absorbing inclusion thermal irradiation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(4):809~812
魏朝阳, 贺洪波, 邵建达等. 吸收杂质热辐射诱导光学薄膜破坏的热力机制[J]. *光学学报*, 2008, **28**(4): 809~812
- 13 Yao Jianke, Fan Zhengxiu, He Hongbo *et al.*. Influence of coating material on laser damage threshold of TiO_2 films [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(9): 556~558
- 14 Zhang Dawei, Fan Shuhai, Gao Weidong *et al.*. Study on absorbance and laser damage threshold of HfO_2 films prepared by ion-assisted reaction deposition [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(5): 305~307
- 15 Hu Jianping, Chen Mei, Fu Xiongying *et al.*. Relation between laser damage and defects of $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ HR coatings [J]. *High Power Laser & Particle Beams*, 2001, **13**(5): 529~532
胡建平, 陈 梅, 付雄鹰等. $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 高反射膜的缺陷及其激光损伤 [J]. *强激光与粒子束*, 2001, **13**(5): 529~532
- 16 L. G. Deshazer, B. E. Newnam, K. M. Leung. Role of coating defects in laser-induced damage to dielectric thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1973, **23**(11):607~609
- 17 J. Capoulade, L. Gallais, J. Y. Natoli *et al.*. Multiscale analysis of the laser-induced damage threshold in optical coatings [J]. *Appl. Opt.* 2008, **47**(29):5272~5280
- 18 H. Krol, L. Gallais, C. Grezes-Besset *et al.*. Investigation of nanoprecursors threshold distribution in laser-induced damage testing [J]. *Optic Commun.*, 2005, **256**(1~3): 184~189