

光学学报

激光薄膜吸收损耗控制研究进展

温家慧^{1,2}, 朱美萍^{1,2,3*}, 孙建¹, 李静平¹, 邵建达^{1,2,3}

¹中国科学院上海光学精密机械研究所薄膜光学实验室, 上海 201800;

²中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049;

³国科大杭州高等研究院, 浙江 杭州 310024

摘要 激光技术的不断发展对激光薄膜的光学性能、激光损伤阈值、机械性能等提出了越来越高的要求。具有低吸收损耗的激光薄膜在强激光、精密测量等领域有十分重要的应用。从电子束蒸发和离子束溅射沉积工艺、薄膜材料两个方面,对激光薄膜在吸收损耗控制方面的研究进展进行综述,详细介绍了制备过程中多个环节对薄膜吸收损耗的调控方法,以及单一材料和混合物薄膜的吸收机理、吸收调控方法。

关键词 薄膜; 吸收损耗; 混合材料; 电子束蒸发; 离子束溅射

中图分类号 O484

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202242.0700001

Research Progress on Absorption Loss Control of Laser Coating

Wen Jiahui^{1,2}, Zhu Meiping^{1,2,3*}, Sun Jian¹, Li Jingping¹, Shao Jianda^{1,2,3}

¹Laboratory of Thin Film Optics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

²College of Materials Science and Optoelectronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou, Zhejiang 310024, China

Abstract The continuous development of laser technology has put forward higher requirements for the optical properties, laser-induced damage threshold, and mechanical properties of laser coatings. Laser coatings with low absorption loss have very important applications in the fields of high-power laser and precision measurement. In this paper, the research progress of laser coatings in absorption loss control is reviewed from two aspects, including the deposition processes of E-beam evaporation and ion beam sputtering and coating materials. The absorption loss control methods in different manufacture processes during deposition, as well as the absorption mechanism and control methods of pure material and mixture material coating are introduced in detail.

Key words thin films; absorption loss; mixture material; E-beam evaporation; ion beam sputtering

1 引言

激光薄膜通常用于引导激光束按光路设计要求在激光装置中传输、减少基底表面杂散光,在惯性约束聚变激光^[1]和高端激光装备^[2]等强激光领域,以

及激光陀螺^[3]和引力波测量^[4]等精密测量领域的激光装置中起着至关重要的作用。自 1960 年第一台激光器诞生以来^[5],激光技术的不断发展一直牵引并推动着激光薄膜技术的发展。近年来,激光技术的迅速发展给激光薄膜技术带来了前所未有的机遇

收稿日期: 2021-09-26; 修回日期: 2021-10-26; 录用日期: 2021-11-03

基金项目: 国家自然科学基金(61975215)、中国科学院青年创新促进会、中国科学院战略性先导科技专项(A类)(XDA25020206)

通信作者: *bree@siom.ac.cn

和挑战^[6]。激光薄膜需要具备优异的光谱性能、波面质量和激光耐受能力,激光薄膜的具体性能要求因激光装置的应用领域和场景而异。其中,强激光系统和精密测量系统等使用的激光装置对薄膜的吸收控制提出了很高的要求。对于惯性约束聚变等高功率激光系统,薄膜吸收会使薄膜在激光辐照下产生温升,成为激光损伤的源头^[1];对于引力波测量等系统,薄膜吸收使得镜面温度升高并产生形变^[7]。因此,激光薄膜的吸收损耗控制一直是强激光、激光陀螺、引力波测量等领域研究人员共同关注的热点研究。

影响薄膜吸收损耗的因素有很多,包括采用的镀膜材料^[8]、薄膜沉积方法^[9]、后处理技术^[10]等。本文将从薄膜沉积工艺和镀膜材料两个方面,简述基于电子束沉积和离子束溅射技术的低吸收激光薄膜技术研究进展。

2 常用的激光薄膜沉积方法

常用的激光薄膜沉积技术包括电子束沉积技术、离子束溅射技术和溶胶-凝胶技术等。近年来,原子层沉积技术也开始在激光薄膜领域得到关注^[11]。电子束沉积技术具有所制得的膜层均匀性好、激光损伤阈值高、易扩展至大尺寸(对角线大于 1 m)等优势^[12],是最受青睐的大尺寸强激光薄膜制备技术。离子束溅射技术制备的薄膜具有高致密度、低吸收、低散射等优点^[13],在激光陀螺、引力波测量等需要超高反射率激光薄膜的应用中备受关注。溶胶-凝胶法制备的减反射薄膜具有低的损耗和大的激光损伤阈值,该技术制备的紫外减反射薄膜在如美国国家点火装置(NIF)^[14]、神光^[15]等大型高功率激光及其光学元件回收处理^[16]研究中得到广泛应用。但国内外基于溶胶-凝胶制备光学薄膜的报道更多关注其激光损伤阈值^[17-18],与吸收损耗相关的报道较少。本文着眼于电子束沉积和离子束溅射技术,简述激光薄膜吸收控制研究进展。

2.1 电子束蒸发沉积

电子束蒸发沉积技术利用电子枪发出高速运动的电子流,在电磁场的作用下轰击材料表面,加热并蒸发靶材,使材料沉积到被镀元件表面^[19]。近年来,研究者不断尝试改进沉积方法,如电子束共蒸发沉积、离子束辅助电子束蒸发沉积等,以减少电子束蒸发薄膜的吸收损耗。

电子束共蒸发沉积(图 1)通过同时打开两把电子枪、同时蒸发两种镀膜材料,并通过分别独立控制

两把电子枪旁边的石英晶振探测并反馈控制两种材料的沉积速率,实现不同混合比例的混合物膜层^[20]。研究人员还利用电子束共蒸发实现两种交替镀膜材料界面的渐变^[21],结合电子束共蒸发沉积的混合薄膜材料^[22],减少了多层膜吸收,显著提升了薄膜的激光损伤阈值。

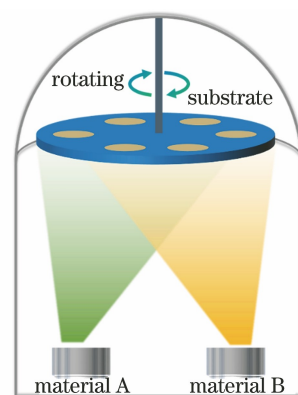
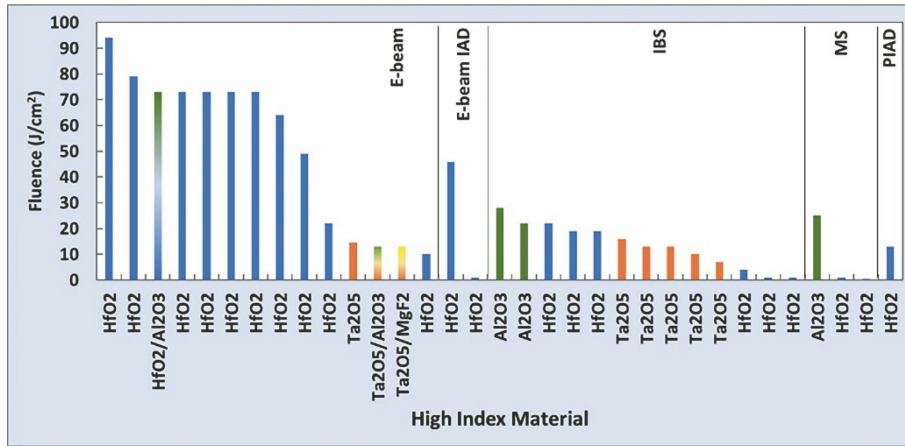


图 1 共蒸发沉积技术示意图

Fig. 1 Schematic diagram of co-evaporation deposition technology

在离子束辅助电子束蒸发沉积方面,研究人员研究了 APS(Advance Plasma Source)离子源、RF(Radio Frequency)离子源等的离子辅助工艺参数对薄膜的堆积密度和化学计量比等性能的影响。研究表明,适当增加 APS 偏压可以增加单层膜的折射率、降低表面粗糙度、改善膜层化学计量比^[23];基于氧气和氩气的离子束辅助沉积能够获得比电子束沉积薄膜更小的消光系数^[24]。进一步地,通过优化离子束辅助和薄膜沉积工艺参数,实现了 248 nm 波长处反射率高达 99.5% 的高性能反射薄膜^[25],以及在 556 nm 波长处反射率为 99.8%、278 nm 波长处透射率为 98.82% 的倍频分离膜^[26]。2018 年,研究人员基于 RF 离子源在 1319 nm 波长处获得吸收低至 $(3 \sim 5) \times 10^{-6}$ 、反射率高达 99.992% 的高反膜,这是在电子束蒸发技术镀制高反膜领域的一个突破^[27]。

2008 年, SPIE Laser Damage 会议主办方在 50 周年之际发起了一场国际性的激光薄膜损伤阈值竞赛以评估最先进的激光薄膜损伤阈值水平^[28],此后每年组织一次。多年的激光损伤阈值竞赛结果表明,电子束蒸发沉积的近红外波段激光薄膜在纳秒脉冲激光辐照下表现出明显的优势^[28-30]。图 2 所示为 2018 年 1064 nm 纳秒激光高反膜损伤阈值竞赛中参赛样品采用的薄膜沉积方法与激光损伤阈值^[30]。

图 2 根据沉积方法分组的竞赛样品的抗激光损伤性能^[30]Fig. 2 Laser damage resistance of competition samples grouped by deposition method^[30]

2.2 离子束溅射沉积

离子束溅射沉积技术利用功率较大的溅射离子源产生的高密度高能离子轰击固体靶材表面,从而使固体原子或分子射出并附着在被镀材料表面^[19]。离子束溅射技术因光学损耗低,在超高反射率薄膜领域表现出明显的优势,目前最常用的离子束溅射沉积技术是基于 RF 离子源的双离子束溅射技术。超高反射率薄膜元件的制备需从基片抛光、化学清洗、镀膜前的预处理、薄膜沉积过程、后处理等各个环节进行控制^[31]。超抛光的基片及后处理技术被认为是实现高反射率($>99.998\%$)和低损耗($<10^{-5}$)的高性能光学薄膜的基础。镀膜过程工艺参数优化是研究热点之一。材料禁带宽度在一定程度上影响薄膜吸收,研究表明,在氧气流量、基底温度、离子束电压等几个工艺参数中,氧气流量对 Ta_2O_5 的禁带宽度影响最大^[32],基底温度对 HfO_2 的禁带宽度影响最大^[33]。充足的氧气流量可以使材料充分氧化、优化晶体结构^[34]、减小材料消光系数^[35],从而提高薄膜质量。通过优化氧气流量将 632.8 nm 高反膜的反射率从 99.9869% 提升到 99.99686% 以上^[36]。目前离子束溅射技术达到的最高反射率为 99.99984%^[13]。

部分研究工作致力于改进离子束溅射沉积技术以降低薄膜吸收损耗,例如改进离子源技术和发展离子束共溅射沉积技术。基于新型 ECR(electron cyclotron resonance)离子源的离子束溅射技术^[37],将非晶硅(a-Si)的消光系数从 10^{-3} 减小至 1.7×10^{-5} 。离子束共溅射沉积(Co-IBS)技术是将传统离子束溅射沉积系统中的单一材料靶材换成多区域的靶材,如图 3 所示,每个区域的材料不同,通过控制

离子束溅射区域实现混合薄膜的沉积。近十年,Co-IBS 技术广泛应用于引力波探测器薄膜中,2021 年国际上多家研究机构对多种溅射方法镀制的应用于引力波探测器的 $ZrO_2-Ta_2O_5$ 混合薄膜进行光学性能的比较,最终认为采用离子束共溅射沉积的光学薄膜具有最低损耗^[9]。

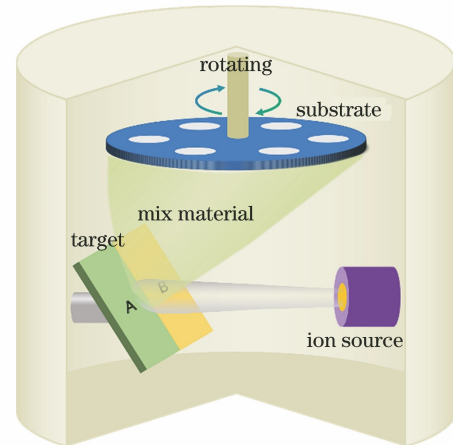


图 3 离子束共溅射沉积示意图

Fig. 3 Schematic diagram of Co-IBS

除了超低损耗薄膜应用领域之外,离子束溅射技术在低吸收损耗、高损伤阈值的激光薄膜领域也有应用。例如,研究人员基于离子束溅射沉积发展了节瘤缺陷平坦化技术,有效抑制节瘤缺陷的形成,进而抑制节瘤缺陷引起的电场增强和激光辐照引起的温升^[38]。

3 激光薄膜材料的吸收研究

在镀膜材料方面,紫外近红外波段超低吸收的 SiO_2 几乎是不可替代的低折射率材料,而 Ta_2O_5 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 、 Al_2O_3 等高折射率材料因激光薄膜

的性能要求和应用领域不同而各显千秋。例如, HfO_2 得益于其出色的抗激光损伤能力和相对较高的折射率, 是近红外波段强激光薄膜最常用的高折射率材料; Ta_2O_5 则在要求具有超高反射率的应用领域更具优势。在中长红外波段, 氟化物和硫硒化物是良好的低吸收激光薄膜材料^[39-40]。近年来, 薄膜沉积设备的技术进步使得电子束共蒸发沉积和离子束共溅射沉积成为可能, 混合材料相关研究成为目前国内外镀膜研究人员高度关注的热点研究之一, 混合材料以其出色的调谐能力和性能优势, 正在逐步登上激光薄膜研究的舞台。

3.1 薄膜材料吸收机制和表征方法

薄膜的吸收损耗主要包含材料本征的吸收损耗和镀膜过程引入的吸收损耗。固体物理的理论体系常被用于解释材料的吸收机理, 光吸收与材料、波长、外加电场强度和温度(材料能隙、结合能等是温度的函数)等息息相关^[41]。在不同的应用波段, 材料的吸收机制各不相同, 如图 4 所示。一般而言, 在材料的光学透明波段, 本征吸收相对于镀膜过程引入的吸收损耗小得多。薄膜成膜过程受工艺影响极大, 减小薄膜成分非化学计量比、薄膜结构引起的吸附性吸收及缺陷吸收等是降低薄膜损耗的研究重点。

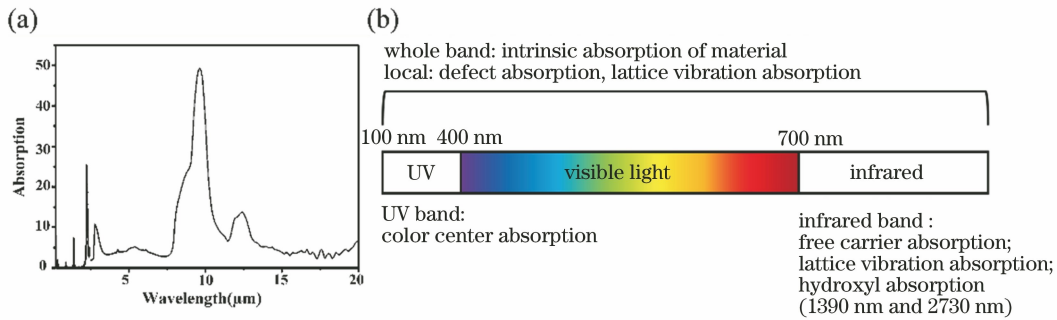


图 4 薄膜材料的吸收。(a) SiO_2 全谱段吸收示意图^[3]; (b) 不同波段的光吸收机理

Fig. 4 Absorption of coating materials. (a) Schematic diagram of SiO_2 full spectrum absorption^[3]; (b) light absorption mechanism for different bands

大量的研究工作致力于通过不同的测试手段对薄膜吸收、缺陷、晶相结构等性能进行研究, 进而提出减少薄膜吸收的技术途径, 以获得性能优异的激光薄膜。涉及薄膜吸收损耗的测量手段也趋于多样化。例如: 采用激光量热法、光热辐射法和光热偏转

法^[4]等测量薄膜的吸收损耗; 采用光腔衰荡法^[42]、频率扫描法^[36]等测量薄膜的总损耗; 采用光学显微镜、光学轮廓仪、原子力显微镜等测量薄膜表面形貌, 获得薄膜点缺陷信息^[43]; 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 等表征薄膜晶相结构^[44]。图 5 为吸收测量

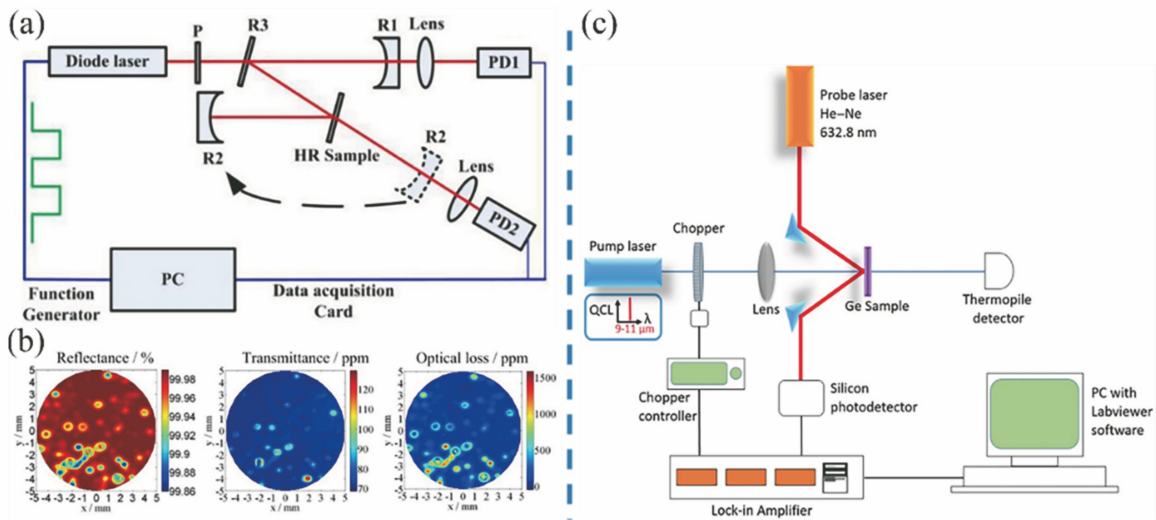


图 5 吸收测量技术。双通道光腔衰荡法的 (a) 实验装置示意图和 (b) 测量结果^[42]; (c) PCI 实验装置示意图^[45]

Fig. 5 Absorption measurement technology. (a) Schematic diagram of experimental setup and (b) measurement results of two-channel optical cavity ring-down technique^[42]; (c) schematic diagram of PCI experimental setup^[45]

装置及结果。

测量技术的进步使得吸收损耗测量精度不断提高。传统的测量技术基于分光光度计法测量光谱,采用包络法拟合得到的消光系数在 10^{-4} 量级,通过改进粒子群算法代替包络法可进一步提高光学常数精度^[46];目前,普遍应用于测量薄膜吸收损耗的激光量热测量技术的测量精度在 10^{-6} 量级,经过适当校准,灵敏度可以达到 2×10^{-8} ^[47];灵敏度更高的光热共路干涉法(PCI)测量的吸收系数可以达到 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ^[45];基于光腔衰荡法发展而来的双通道光腔衰荡法可以测量 10^{-6} 量级的吸收^[42]。

3.2 单一材料

大量的工作致力于研究不同材料的吸收机理并降低其吸收。材料的吸收与波长、沉积方式、能带结构等密切相关。

1) SiO_2 材料

SiO_2 薄膜材料的吸收研究主要包括体材料(熔融石英玻璃)和薄膜态材料(SiO_2 单层膜)两方面的研究工作。

针对石英玻璃的研究结果表明,诱导其产生吸收的原因因波长而异。如图 6 所示,石英玻璃在近红外波段的吸收主要是羟基吸收,吸收波长为 $1.39 \mu\text{m}$ 和 $2.73 \mu\text{m}$ 。而在紫外波段的吸收主要由三个吸收带^[48]引起,吸收中心波长分别为 163 nm (过氧自由基)、 215 nm (E' 中心)和 265 nm (非桥接氧孔中心),这些吸收带改变了材料的透过率。

虽然 SiO_2 薄膜材料的吸收原因可以参考紫外级熔融石英,但薄膜材料的缺陷密度远高于体材料。这在对结构和缺陷敏感的紫外波段表现得尤为明显,例如,紫外熔融石英的短波截止波长为 170 nm ,远短于离子束溅射 SiO_2 薄膜材料的短波截止波长($\sim 230 \text{ nm}$)^[49]。电子束沉积的 SiO_2 薄膜中,除了材料本征吸收之外,还存在化学计量比失衡(氧空位

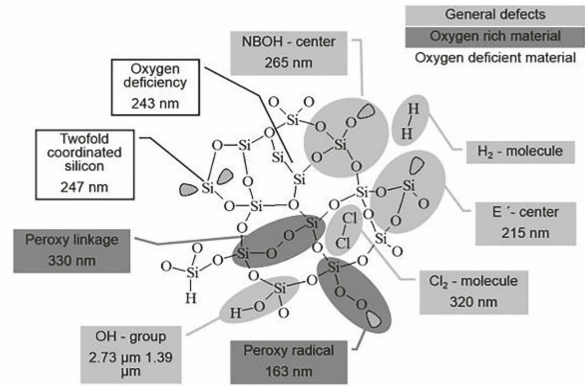


图 6 石英玻璃的缺陷中心及其吸收中心波长^[48]

Fig. 6 Defect centers and center wavelengths of absorption of fused silica^[48]

缺陷、过氧自由基)和羟基吸收等。如表 1 所示,紫外和可见光波段的吸收主要表现为氧缺陷吸收,氧缺陷引起的吸收被认为是电子束沉积 SiO_2 薄膜的主要吸收^[44]。近红外波段的吸收主要表现为水吸收和羟基吸收。水吸收与镀膜方式密切相关,电子束蒸发沉积的 SiO_2 薄膜结构疏松,易吸附水,离子束溅射沉积薄膜中则无明显的水吸收峰。羟基吸收来源于镀膜中 SiO_2 材料和真空室残余气体中的 H_2O 反应生成 Si-OH 的过程。研究表明,热退火处理^[10]有利于减少 SiO_2 薄膜因氧空位缺陷、过氧自由基引起的吸收,使样品的光学特性更加均匀和稳定。有研究表明,当热退火温度为 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, SiO_2 薄膜的短程有序范围最大、最近邻原子平均距离最小、无序程度最小,因而薄膜吸收损耗最小^[3]。退火对点缺陷数量和尺寸的影响也得到关注^[43],结果表明,在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 10 h ,可以减少 SiO_2 薄膜中 40% 的点缺陷,但会使得 SiO_2 薄膜缺陷尺寸增加。离子体轰击和热退火相结合的两步法可有效去除电子束蒸发薄膜的表面缺陷以及减少膜内氧空位缺陷^[50]。

表 1 电子束蒸发沉积的 SiO_2 薄膜吸收特性^[44]

Table 1 Absorption characteristics of SiO_2 coating deposited by electron-beam evaporation^[44]

Band	Absorption type (center wavelength of absorption)	Characteristic	Approach
UV and visible bands	Oxygen defect	Main absorption source	
Infrared band	Water absorption ($2.95 \mu\text{m}$)	Magnitude of k is 10^{-2}	Thermal annealing
	Hydroxyl defect ($2.73 \mu\text{m}$)	Magnitude of k is 10^{-3}	

与电子束蒸发技术相比,离子束溅射技术制备的 SiO_2 薄膜一般具有较高的化学计量比,吸收损耗较小,但由于其吸收峰与熔融石英结构缺陷产生的吸收峰不对应,这类高能量沉积技术在紫外波段的吸收机理有待进一步研究^[49]。在近红外波段,离子

溅射沉积技术制备的薄膜基本没有水吸收峰,羟基的含量也很低,因此在 $1.39 \mu\text{m}$ 和 $2.73 \mu\text{m}$ 没有明显的羟基特征吸收峰。

2) Ta_2O_5 薄膜材料

Ta_2O_5 作为重要的高折射率薄膜材料之一,其

吸收机理相关研究始于20世纪80年代^[51]。缺陷是导致Ta₂O₅薄膜吸收的主要原因,但目前研究在其机理表述上存在两种观点。一部分研究认为乌尔巴赫带尾宽度反映了薄膜中的缺陷密度和薄膜内部结构的无序程度,缺陷密度越高则带尾宽度越大^[32]。因此,应使用结合了乌尔巴赫带尾吸收模型的带间跃迁介电常数模型来表征薄膜吸收。另一部分研究认为应当使用缺陷能级的概念,即缺陷在薄膜禁带产生缺陷能级,较低能量的激光被吸收,从而增加薄膜的吸收损耗。研究人员认为Ta₂O₅薄膜禁带中存在由氧空位产生的三个缺陷能级,分别位于低于导带能级的1.5, 0.5, 0.2 eV的位置,这导致薄膜在宽波段范围内存在吸收损耗^[44]。综合其他材料在吸收方面的研究,认为乌尔巴赫带尾宽度可以更准确地量化吸收损耗大小,而缺陷能级概念更适合定性解释其吸收机理。

研究表明,通过掺杂的技术途径可以减少这类能级缺陷。研究人员在通过金属无机分解沉积技术(MOD)制备应用于半导体领域的Ta₂O₅薄膜时,测试到薄膜禁带中存在浅能级缺陷,并发现通过混入TiO₂或WO₃能够将该缺陷完全抑制^[52]。通过离子束共溅射沉积技术在Ta₂O₅薄膜中混合少量的TiO₂^[4],将薄膜的消光系数从 2×10^{-7} 减小到 4×10^{-8} 。

除了掺杂技术以外,研究人员还通过优化沉积工艺和后处理技术来控制乌尔巴赫带尾,以降低薄膜缺陷密度。研究人员利用正交实验法研究获得影响带尾宽度的IBS工艺参数的权重从大到小依次是基底温度、氧气流量、离子束电流、离子束电压,即吸收最小的方案为降低基底温度、增加氧气流量并减小离子束电流^[32]。

退火后处理技术可以降低离子束溅射Ta₂O₅薄膜的吸收损耗。研究结果表明,在150℃和350℃之间存在退火温度的转折点,使用高于该转折点的温度进行退火能够降低薄膜消光系数^[53]。在500℃退火10h,可减少Ta₂O₅薄膜50%的点缺陷并且使得Ta₂O₅薄膜的点缺陷尺寸变小^[43]。Prasai等^[54]通过原子建模进一步研究非晶薄膜的中程原子有序性与退火的关系,研究结果表明退火可以改变局部原子间的连接。

3) HfO₂ 薄膜材料

HfO₂从20世纪90年代开始登上高功率激光

薄膜的舞台,经历了三十余年的发展历程,已成为大尺寸高功率激光薄膜领域最受青睐的高折射率镀膜材料。由SPIE Laser Damage年会主办方组织的国际性激光薄膜损伤阈值竞赛结果表明,低吸收的HfO₂/SiO₂多层膜是可见光至近红外波段纳秒脉宽激光损伤阈值最大的镀膜材料组合^[28-30]。

HfO₂薄膜的吸收主要包括杂质缺陷和氧空位缺陷。与SiO₂和Ta₂O₅相比,HfO₂膜更容易在电子束蒸发过程中出现材料喷溅,进而在HfO₂薄膜中引起杂质缺陷。研究人员认为氧空位缺陷使得禁带中产生新的陷阱能级,从而更容易捕获光子、增加光吸收损耗,并且为脉冲激光辐射的材料电离提供额外的通道,进而促进等离子体的形成和加剧薄膜损伤^[55]。这种解释与半导体相关研究结果相对应,如图7所示,始于3.27 eV和2.33 eV的小能带产生的可能原因是三配位氧空位(V_{O-III})和四配位氧空位(V_{O-IV})的存在会引入内部应力,导致单斜相晶体变形,在Hf 5d、6s和O 2p组成的带隙中诱导局部子带^[56],即单斜相晶体中氧原子的消失留下未配对的金属电子,从而导致了局部电子。早有研究表明通过掺杂可以抑制这种缺陷。研究人员通过在HfO₂中掺入Mg,减少与氧空位有关的电荷缺陷,使用第一性原理的综合研究表明取代Hf的Mg原子在负电荷MgHf⁻²中稳定并与VO⁺²牢固结合,从而中和缺陷^[57]。

大量研究工作致力于通过制备工艺来降低HfO₂薄膜中的缺陷及其引起的吸收。采用的沉积技术包括电子束蒸发^[58]、离子束辅助^[59]、离子束溅射^[33]等技术。在镀膜过程中研究优化基底温度^[49]、充氧量、沉积速率^[55]等镀膜工艺参数。优化基底温度可以提高镀膜材料的氧化程度;当充氧量不足时,近紫外和可见光波段的吸收损耗增大,含氧量不足的IBS薄膜中紫外波段的吸收损耗甚至数倍高于高含氧量薄膜。优化薄膜沉积工艺参数,能够在一定程度上调控HfO₂薄膜的禁带宽度和乌尔巴赫带尾宽度,从而影响薄膜的吸收和激光损伤阈值^[33]。激光预处理^[60]、热退火^[49]等镀膜后处理技术也得到大量的关注。研究人员利用355 nm的连续激光照射将薄膜吸收降低70%;借助热退火处理可以氧化重组氧空位,减少HfO₂膜层沉积过程中失氧引起的化学计量比缺陷,还可以控制HfO₂薄膜的晶相变化^[61]。

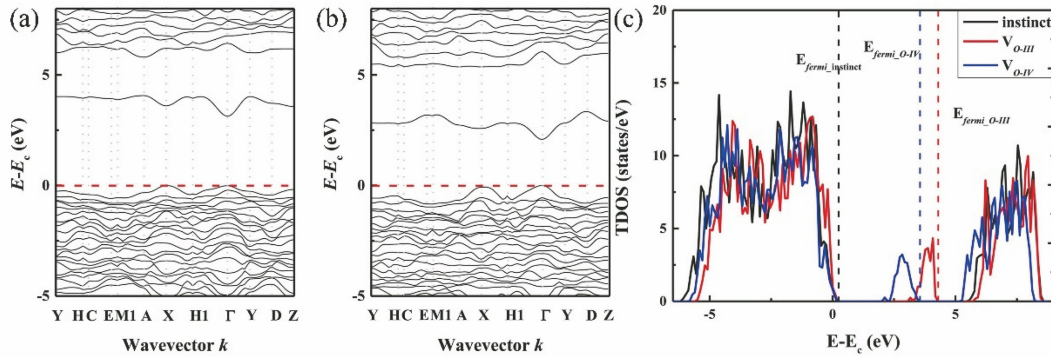


图 7 含氧空位的氧化铪能带结构及其总态密度^[56]。(a)(b)计算的氧化铪与 V_{O-III} 和 V_{O-IV} 的能带结构(虚线显示价带边缘设置为零能级);(c)纯氧化铪以及含有三配位氧空位和四配位氧空位的氧化铪总态密度图
Fig. 7 Calculated band structures and total density of hafnium oxide with oxygen vacancy^[56]. (a) (b) Calculated band structures of hafnium oxide with V_{O-III} and V_{O-IV} (valence band edge is set at zero energy level, as displayed by dash lines); (c) total density of state (TDOS) of pure hafnium oxide and hafnium oxide with V_{O-III} and V_{O-IV}

4) 其他薄膜材料

TiO_2 是一种常用的镀膜材料,广泛应用于可见光和近红外波段。 TiO_2 存在多种晶型,如锐钛矿型、金红石型、板钛矿型、青铜矿型等。较为特别的一点是, TiO_2 薄膜体内可能同时存在着无定形晶相结构和不同晶相^[62],且退火会造成 TiO_2 薄膜的晶相发生变化,这使得分析 TiO_2 薄膜吸收更为困难。近年来,大量研究致力于分析不同晶相以及混合晶相的 TiO_2 薄膜的光学特性^[63-64]。2021 年,研究人员研究了离子源偏压、沉积速率、沉积温度和氧流量对等离子体辅助沉积的 TiO_2 薄膜吸收的影响。其中偏压与吸收呈强负线性关系,其余三个参数的吸收函数存在极值,即吸收极小值^[46]。

Nb_2O_5 兼具比 TiO_2 更高的折射率和更低的光学损耗^[62]。磁控溅射技术已被证明能够镀制高质量的 Nb_2O_5 薄膜。近年来,退火^[65]、离子轰击^[66]等影响磁控溅射 Nb_2O_5 薄膜吸收损耗的技术均得到关注。值得一提的是, TiO_2 和 Nb_2O_5 广泛用于其他材料的掺杂,并使其他材料呈现出更好的光学特性和更低的损耗。

3.3 新材料的探索——硅基材料

近年来,非晶硅(a-Si)因具有低热噪声而得到关注,其机械损耗可以比 Ta_2O_5 薄膜低一个数量级^[67]。研究人员对非晶硅的光学吸收机制进行研究^[32],提出 $4 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-3}$ 的未配对电子数密度是一个临界值,当未配对电子数密度高于该值时,非晶硅的消光系数随着未配对电子数密度的减小而线性减小,通过热处理和高温沉积可以降低未配对电子数密度。然而,未配对电子数密度低于该值时不会

出现进一步的下降,这证明还存在另外一种主宰吸收的机理,即电子带间转移能量。这种能量的增加可以使得原子间距减小,进而进一步减小消光系数。

有研究认为非晶硅薄膜的热噪声可以低于当前最好的薄膜(分别以 $Ta_2O_5-TiO_2$ 混合物膜层和 SiO_2 膜层作为高、低折射率膜层),是降低热噪声的可能途径。2015 年,研究人员通过非晶硅、 Ta_2O_5 和 SiO_2 的组合薄膜设计,将布朗热噪声降低了 25%,该薄膜在 1550 nm 处的光学吸收值为 5.3×10^{-6} ^[67]。2020 年,研究人员通过类似结构在 2 μm 处实现的光学吸收值为 8.1×10^{-6} ,透过率小于 10^{-5} ^[68],薄膜结构和光谱分别如图 8(a)和(b)所示。

具有低机械损耗和低吸收损耗等优良特性的 Si_3N_4 在引力波探测器领域也得到关注。 Si_3N_4 薄膜可以探测辐射压力噪声(PRN)——第二代和第三代引力波探测器的限制噪声源。2017 年,研究人员发现低应力下的 Si_3N_4 薄膜在 1550 nm 处的吸收系数为在 1064 nm 处的 1/7^[69],并将其应用于高反膜设计(图 9)。与典型的应用于引力波探测器的膜系结构相比, Si_3N_4 和 a-Si 的引入使得薄膜热噪声降低了 41%,较 2015 年提出的非晶硅、 Ta_2O_5 和 SiO_2 的组合薄膜进一步下降了 16%。 Si_3N_4 材料在 1550 nm 波段展现了诱人的应用潜力,应力、温度等影响 Si_3N_4 薄膜在 1550 nm 处吸收的因素也因此受到关注^[70]。

3.4 混合物薄膜材料

早在 20 世纪 80 年代,研究人员就开始了混合物薄膜的探索研究,利用电子束双源共蒸法制备混合均匀介质膜^[71]。但受薄膜沉积设备等因素的

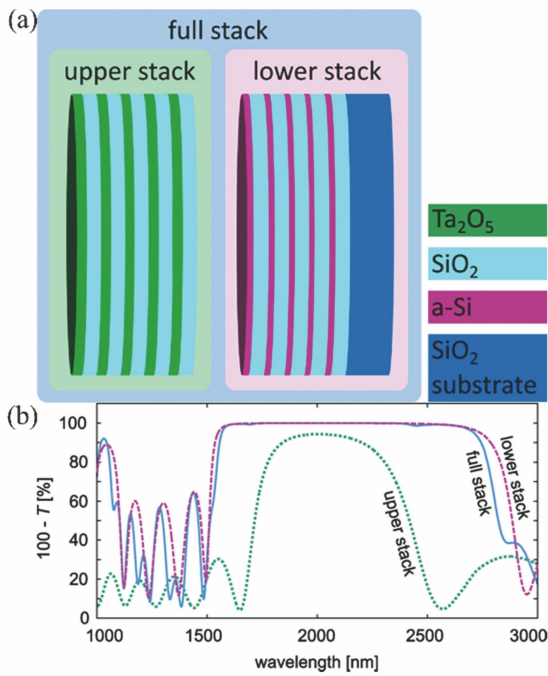


图 8 多材料组合薄膜^[68]。(a)薄膜结构示意图;(b)三种薄膜的光谱图

Fig. 8 Multimaterial combination coating^[68]. (a) Schematic of multimaterial coating; (b) spectra of three coatings

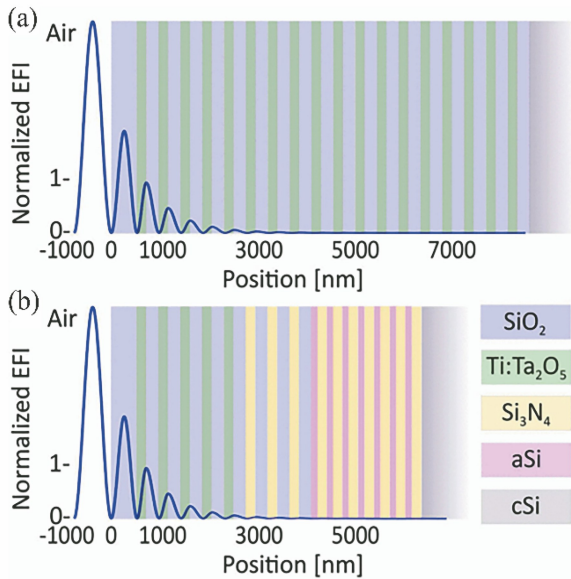


图 9 高反(HR)膜系结构示意图^[69]。(a)典型的引力波探测器高反膜系结构;(b)4种材料组成的组合薄膜

Fig. 9 Schematic diagrams of HR coating stack^[69]. (a) Schematic of typical high-reflection coating stack of gravitational wave detector; (b) schematic of four-material coating

限制,直到 21 世纪初才出现大量关于混合物薄膜相关的工作,这些研究旨在通过优化材料参数的途径

提升薄膜性能。

混合物薄膜在消光系数、折射率、光学带隙^[72]等参数上具有可调谐特性,能够灵活地适应薄膜设计需求。混合物薄膜可以获得更低的光学损耗^[73]、更高的激光损伤阈值^[74-76]、更低的膜层应力,以及有效降低热噪声。高折射率材料与 SiO₂ 等具有更大光学带隙的材料形成混合物薄膜时会出现紫外吸收边的蓝移^[77]。近二十年来,混合物薄膜在高功率激光领域和引力波探测器领域的应用得到了大量的关注。

在高功率激光薄膜领域,基于低折射率材料 SiO₂、高折射率材料 HfO₂/Ta₂O₅/ZrO₂/Nb₂O₅ 的混合物薄膜是研究热点,在激光损伤阈值、表面粗糙度、折射率、应力方面表现出更优越的性能。研究表明,ZrO₂-SiO₂ 和 Nb₂O₅-SiO₂ 混合物薄膜的激光损伤阈值比相应单一材料的激光损伤阈值更高^[73];SiO₂ 的压应力还可以与 Nb₂O₅ 等材料产生的张应力中和^[78];TiO₂-SiO₂ 混合物薄膜表现出比纯 TiO₂ 薄膜更低的表面粗糙度^[79]。

SiO₂ 和 HfO₂ 在高功率激光领域的成功应用,使得 HfO₂-SiO₂ 混合物薄膜得到了尤为广泛的关注。HfO₂-SiO₂ 混合物薄膜同样具有上述混合物薄膜的优势,研究人员通过在 HfO₂ 薄膜中掺杂 SiO₂,得到吸收值接近 1.51×10^{-5} 、激光损伤阈值(LIDT)为 67 J/cm² 的 Hf_{0.7}Si_{0.3}O₂/SiO₂ 混合物薄膜^[80];当 SiO₂ 含量在一定范围内时,HfO₂-SiO₂ 混合物薄膜甚至能够获得比纯 HfO₂ 薄膜更高的折射率^[81]。科研人员还对 HfO₂-ZrO₂、HfO₂-Al₂O₃、HfO₂-TiO₂ 等混合物材料进行了研究。2011 年,德国 3 家科研机构和 12 家公司共同参与“TAILOR: Tailored nanocomposite coatings for optics”项目,研究不同沉积技术制备的 HfO₂-ZrO₂、HfO₂-Al₂O₃ 混合物薄膜的应力、折射率与光学带隙的关系^[72]。通过应用 HfO₂-Al₂O₃ 混合物薄膜,科研人员成功将二向色镜在两个波段的激光损伤阈值均提升了接近 1 倍^[22]。HfO₂-TiO₂ 混合物薄膜的微结构、光学特性以及界面变化等性能也得到关注^[82],与 HfO₂ 薄膜相比,HfO₂-TiO₂ 混合物薄膜的结晶温度和有序性都在增加。

在引力波探测器薄膜领域, TiO₂-Ta₂O₅ 混合物薄膜近年来被认为是该领域性能最佳的高折射率材料,具有极低机械损耗 (2×10^{-4}) 和光学吸收损耗 ($< 0.5 \times 10^{-6}$)^[47],薄膜平均吸收值为

0.25×10^{-6} , 如图 10 所示。根据公开报道, TiO_2 掺杂比例在 20% 左右时, $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 混合薄膜具有较低的光学损耗^[83-84]。

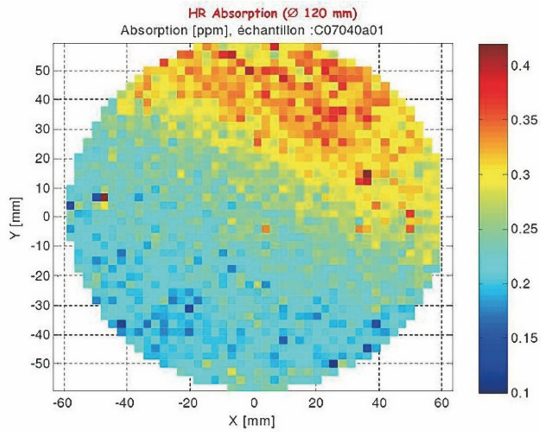


图 10 120 mm 直径的 Ti 掺杂 Ta_2O_5 薄膜样品的吸收测量图^[47]

Fig. 10 Map of absorption of Ti doped Ta_2O_5 coating measured over 120 mm diameter^[47]

$\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 混合薄膜被认为是下一代引力波探测器的理想薄膜材料。 Nb_2O_5 薄膜相较于 TiO_2 薄膜和 Ta_2O_5 薄膜具有更高的折射率, 较 TiO_2 薄膜具有明显更低的光学损耗, 且 Nb_2O_5 薄膜的杨氏

模量与硅基底更加匹配, 可以减小薄膜的布朗噪声^[47]。科研人员对 Nb_2O_5 和 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 薄膜的光学性能、机械性能和布朗热噪声进行了研究^[85], 并尝试将其应用于未来的引力波探测器中; $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 混合薄膜的折射率比现有用于引力波探测器中的 $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 混合薄膜大 9%。

3.5 薄膜材料研究进展

综上所述, 研究人员针对多种激光薄膜材料的吸收机理展开大量研究, 并通过薄膜沉积工艺参数优化、材料混合等途径降低薄膜吸收损耗。总体而言, 材料带隙、薄膜内部原子的有序程度、原子间距、未配对电子数等都会影响薄膜吸收。对于薄膜态材料, 镀制过程引入的非化学计量比吸收和杂质吸收是主要吸收源头。它们使禁带中产生新的中间能级, 从而更容易捕获光子, 增加吸收损耗。研究人员从基底温度、氧气流量、离子束辅助和离子束溅射等沉积工艺参数优化, 新型混合物薄膜沉积技术, 以及热退火、等离子体处理、激光处理后处理技术方面开展了大量的研究工作, 有效地降低了薄膜材料的吸收损耗。消光系数是衡量薄膜材料吸收的直接指标之一, 表 2 给出了目前研究中部分薄膜材料的小消光系数及对应的镀膜方式。

表 2 部分薄膜材料的小消光系数及其对应的镀膜方式

Table 2 Low extinction coefficients of some materials and corresponding coating method

Material	Deposition process	Wavelength / nm	Extinction coefficient
SiO_2	E-Beam ^[86]	355	1×10^{-8}
	IBS ^[7]	1064	4×10^{-7}
	PIAD E-Beam ^[46]	1064	1.27×10^{-6}
HfO_2	E-Beam ^[86]	355	2.8×10^{-4}
	E-Beam ^[44]	1064	9.3×10^{-7}
Nb_2O_5	PIAD E-Beam ^[46]	1064	6.05×10^{-6}
Al_2O_3	IBS ^[31]	635	5×10^{-6}
Ta_2O_5	IBS ^[7]	1064	4.5×10^{-7}
a-Si	IBS ^[37]	1550	1.2×10^{-5}
TiO_2	IAD E-Beam ^[46]	—	10^{-5}
$\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	IBS ^[47]	1064, 1550	$10^{-7}\text{-}10^{-6}$
$\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$	Co-IBS ^[87]	1550	2.35×10^{-4}
Si_3N_4	LPCVD ^[69]	1550	10^{-5}
ZnSe	Resistive heating ^[35]	1064	2.15×10^{-5}
YbF_3	Resistive heating ^[35]	1064	8.1×10^{-6}

4 结束语

薄膜的吸收损耗主要包括镀膜过程引入的吸收损耗和材料的吸收损耗。从这两个方面介绍了两种沉积方法——电子束蒸发沉积和离子束溅射沉积与

吸收损耗相关的工艺进展以及薄膜材料吸收机理和吸收控制的研究进展。沉积工艺上的改进包含沉积方法改进以及工艺参数调整, 研究者通过使用辅助离子源、新型离子源或采取共沉积技术改进沉积方法并通过控制变量法和正交实验法改善工艺参数,

以达到降低薄膜吸收损耗的目的。薄膜材料的吸收损耗与波长、能带结构等密切相关。近年来,研究者基于固体物理理论体系,在 SiO_2 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 、 TiO_2 等常用薄膜材料的吸收机理方面开展了大量研究,并据此进行镀制工艺上的改善和薄膜性能上的提升。同时,研究人员还在硅基材料以及混合材料方面开展研究,与传统镀膜材料相比,硅基材料在降低热噪声方面更具优势;混合材料在消光系数、折射率等多个参数上具有可调谐性并展示出低光学损耗、高激光损伤阈值等优异性能,两者在高功率激光器、引力波探测器等方面具有良好的应用前景。

尽管研究人员在激光薄膜的沉积方法、沉积工艺、吸收机理方面进行了大量研究,但由于薄膜是多孔的低维材料,其比表面积远大于体材料,在结构和材料物性方面与体材料有明显区别,存在局域原子结构并且受沉积工艺、基底、环境影响极大,这些复杂性使得建立相应的固体物理模型极为困难,从而使薄膜在吸收机理上未形成如体材料这样完整的研究理论。建立多种材料相应的吸收理论体系并据此改善薄膜性能的研究以及新材料和混合材料的研究将成为今后激光薄膜吸收损耗控制的研究重点。

参 考 文 献

- [1] Stolz C J, Qiu S R, Negres R A, et al. Transport mirror laser damage mitigation technologies on the national ignition facility [J]. *Proceedings of SPIE*, 2018, 10691: 106910W.
- [2] Chen F, Ma J, Wei C, et al. 10 kW-level spectral beam combination of two high power broad-linewidth fiber lasers by means of edge filters [J]. *Optics Express*, 2017, 25(26): 32783-32791.
- [3] Ji Y Q. Research on high performance SiO_2 thin films characteristics prepared by ion beam sputtering [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013: 1-2, 94.
季一勤. 离子束溅射高性能 SiO_2 薄膜特性研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013: 1-2, 94.
- [4] Pinard L, Sassolas B, Flaminio R, et al. Toward a new generation of low-loss mirrors for the advanced gravitational waves interferometers [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(8): 1407-1409.
- [5] Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby [J]. *Nature*, 1960, 187(4736): 493-494.
- [6] Wang Z S, Huang Q S, Zhang Z, et al. Extreme ultraviolet, X-ray and neutron thin film optical components and systems [J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(1): 0131001.
- 王占山, 黄秋实, 张众, 等. 极紫外、X射线和中子薄膜光学元件与系统 [J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 0131001.
- [7] Beauville F, Buskalic D, Flaminio R, et al. Low-loss coatings for the VIRGO large mirrors [J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5250: 483-492.
- [8] Fazio M, Yang L, Vajente G, et al. Optical properties of Ta_2O_5 -based mixed oxide thin films grown by reactive sputtering [C] // *Frontiers in Optics/Laser Science*, September 14-17, 2020, Washington, DC. Washington, DC: OSA, 2020: FM5E.5.
- [9] Abernathy M, Amato A, Ananyeva A, et al. Exploration of co-sputtered Ta_2O_5 - ZrO_2 thin films for gravitational-wave detectors [J]. *Classical and Quantum Gravity*, 2021, 38(19): 195021.
- [10] Jerman M, Mergel D. Post-heating of SiO_2 films for optical coatings [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(23): 8749-8751.
- [11] Liu Z C, Chen S L, Ma P, et al. Characterization of 1064 nm nanosecond laser-induced damage on antireflection coatings grown by atomic layer deposition [J]. *Optics Express*, 2012, 20(2): 854-863.
- [12] Shao J D, Zhu M P, Li J P, et al. Research progress on large size polarizer coating for inertial confinement fusion laser application [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(10): 1000001.
邵建达, 朱美萍, 李静平, 等. 惯性约束聚变激光驱动装置用大尺寸偏振薄膜研究综述 [J]. *光学学报*, 2019, 39(10): 1000001.
- [13] Rempe G, Lalezari R, Thompson R J, et al. Measurement of ultralow losses in an optical interferometer [J]. *Optics Letters*, 1992, 17(5): 363-365.
- [14] Spaeth M L, Manes K R, Bowers M, et al. National ignition facility laser system performance [J]. *Fusion Science and Technology*, 2016, 69(1): 366-394.
- [15] Zheng W G, Wei X F, Zhu Q H, et al. Laser performance of the SG-III laser facility [J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2016, 4: e21.
- [16] Jiang X L, Liao W, Li B, et al. Removal of antireflection sol-gel SiO_2 coating based on Ar ion beam etching [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2020, 156: 111578.
- [17] Xu Y, Jia H B, Zhang C. Sol-gel method and high-power laser optical film [M]. Beijing: Science Press, 2018: 198-206.
徐耀, 贾红宝, 张策. 溶胶-凝胶法与高功率激光光学薄膜 [M]. 北京: 科学出版社, 2018: 198-206.
- [18] Khatiri M, Hajiesmaeilbaigi F, Razaghi H, et al.

- The effect of different drying methods on band gap energy and femtosecond LIDT of nano-porous anti-reflective silica thin films[J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2018, 50(8): 1-14.
- [19] Tang J F, Gu P F, Liu X. Modern optical thin film technology [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006: 211-222.
唐晋发, 顾培夫, 刘旭. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006: 211-222.
- [20] Xu N. Study on the properties and applications in laser films of HfO_2 - SiO_2 mixture coatings base on E-beam co-evaporated deposition [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020: 2-3.
许诺. 基于双源共蒸的 HfO_2 - SiO_2 混合薄膜特性及其在激光薄膜中的应用研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020: 2-3.
- [21] Xing H B, Zhu M P, Chai Y J, et al. Improving laser damage resistance of 355 nm high-reflective coatings by co-evaporated interfaces [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(6): 1253-1256.
- [22] Zeng T T, Zhu M P, Chai Y J, et al. Dichroic laser mirrors with mixture layers and sandwich-like-structure interfaces[J]. *Photonics Research*, 2021, 9(2): 229-236.
- [23] Zhu M P, Yi K, Arhilger D, et al. Effect of advanced plasma source bias voltage on properties of HfO_2 films prepared by plasma ion assisted electron evaporation from metal hafnium [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 540: 17-22.
- [24] Stenzel O, Wilbrandt S, Du S, et al. Optical properties of UV-transparent aluminum oxide/aluminum fluoride mixture films, prepared by plasma-ion assisted evaporation and ion beam sputtering[J]. *Optical Materials Express*, 2014, 4(8): 1696-1707.
- [25] Deng W Y, Jin C S, Li C, et al. Plasma-ion-assisted deposition of HfO_2 films with low UV absorption[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 395: 125691.
- [26] Fu X H, Chen C, Hu Z G, et al. Development of separation film for frequency doubling in 278 nm all-solid-state laser system [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(12): 1203002.
付秀华, 陈成, 胡章贵, 等. 278 nm 全固态激光系统倍频分离膜的研制[J]. *中国激光*, 2019, 46(12): 1203002.
- [27] Deng S W, Li G, Wang F, et al. Study on the properties of 1319 nm ultra-high reflector deposited by electron beam evaporation assisted by an energetic RF ion source[J]. *Coatings*, 2018, 8(2): 74.
- [28] Stolz C J, Thomas M D, Griffin A J. BDS thin film damage competition[J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 7132: 71320C.
- [29] Stolz C J, Runkel J. Brewster angle polarizing beamsplitter laser damage competition: P polarization [J]. *Proceedings of SPIE*, 2012, 8530: 85300M.
- [30] Negres R A, Stolz C J, Thomas M D, et al. 1064-nm, nanosecond laser mirror thin film damage competition[J]. *Proceedings of SPIE*, 2018, 10805: 108050Y.
- [31] Li Q T, Xiong C X, Li D. Study and development of 1080 nm low loss mirrors for high power laser[J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2019, 17(4): 97-102.
李钱陶, 熊长新, 李定. 低损耗 1080 nm 高功率激光高反膜元件的研制[J]. *光学与光电技术*, 2019, 17(4): 97-102.
- [32] Liu H S, Yang X, Wang L S, et al. Characteristics of optical band gap of tantalum oxide thin film deposited by ion beam sputtering [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2017, 25(1): 21-27.
刘华松, 杨霄, 王利栓, 等. 离子束溅射氧化钽薄膜的光学带隙特性[J]. *光学精密工程*, 2017, 25(1): 21-27.
- [33] Liu H S, Wang L S, Yang X, et al. Energy band properties of hafnium oxide thin films fabricated by ion beam sputtering technique [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(2): 0231001.
刘华松, 王利栓, 杨霄, 等. 离子束溅射氧化铪薄膜的能带特性[J]. *光学学报*, 2017, 37(2): 0231001.
- [34] Wang L S, Jiang Y G, Jiang C H, et al. Effect of oxygen flow rate on microstructure properties of SiO_2 thin films prepared by ion beam sputtering [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 482: 203-207.
- [35] Jiang Y G, Liu H S, Chen D, et al. Ultraviolet absorption film technology based on ion beam sputtering Ta_2O_5 thin films[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2019, 27(3): 527-532.
姜玉刚, 刘华松, 陈丹, 等. 基于离子束溅射 Ta_2O_5 薄膜的紫外吸收膜技术[J]. *光学精密工程*, 2019, 27(3): 527-532.
- [36] Ji Y Q, Cui Y P, Liu H S, et al. Test and analysis of optics thin film loss [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2008, 37(3): 505-508.
季一勤, 崔玉平, 刘华松, 等. 光学薄膜的损耗测试与分析[J]. *红外与激光工程*, 2008, 37(3): 505-508.
- [37] Birney R, Steinlechner J, Tornasi Z, et al. Amorphous silicon with extremely low absorption: Beating thermal noise in gravitational astronomy[J].

- Physical Review Letters, 2018, 121(19): 191101.
- [38] Stolz C J, Wolfe J E, Adams J J, et al. High laser-resistant multilayer mirrors by nodular defect planarization [J]. Applied Optics, 2014, 53 (4): A291-A296.
- [39] Zhang Y H. Research on preparation of low absorption infrared coatings and its environmental stability and reliability [D]. Chengdu: Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, 2019: 6, 50-51.
张殷华. 低吸收红外薄膜制备及其环境稳定性可靠性研究 [D]. 成都: 中国科学院光电技术研究所, 2019: 6, 50-51.
- [40] Liu C Y, Jin Y X, Cao H C, et al. Large thickness yttrium fluoride thin films deposited at room temperature [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48 (21): 2103001.
刘畅洋, 晋云霞, 曹红超, 等. 室温下大厚度氟化钇薄膜的制备 [J]. 中国激光, 2021, 48(21): 2103001.
- [41] Fan Z X, Shao J D, Yi K, et al. Optical film and its application [M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2014: 7-11.
范正修, 邵建达, 易葵, 等. 光学薄膜及其应用 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2014: 7-11.
- [42] Cui H, Li B C, Xiao S L, et al. Simultaneous mapping of reflectance, transmittance and optical loss of highly reflective and anti-reflective coatings with two-channel cavity ring-down technique [J]. Optics Express, 2017, 25(5): 5807-5820.
- [43] Sayah S, Sassolas B, Degallaix J, et al. Point defects in IBS coating for very low loss mirrors [J]. Applied Optics, 2021, 60(14): 4068-4073.
- [44] Kong M D. The research of low-loss absorption in oxide optical coatings [D]. Chengdu: Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, 2019: 78-95.
孔明东. 低吸收氧化物光学薄膜研究 [D]. 成都: 中国科学院光电技术研究所, 2019: 78-95.
- [45] Lee Y J, Das A, Mah M L, et al. Long-wave infrared absorption measurement of undoped germanium using photothermal common-path interferometry [J]. Applied Optics, 2020, 59 (11): 3494-3497.
- [46] Jing J X. Study on ion assisted deposition low loss TiO_2 optical thin film [D]. Chengdu: Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, 2021: 39-64.
荆建行. 离子束辅助低损耗 TiO_2 光学薄膜研究 [D]. 成都: 中国科学院光电技术研究所, 2021: 39-64.
- [47] Flaminio R, Franc J, Michel C, et al. A study of coating mechanical and optical losses in view of reducing mirror thermal noise in gravitational wave detectors [J]. Classical and Quantum Gravity, 2010, 27(8): 084030.
- [48] Nürnberg F, Kühn B, Langner A, et al. Bulk damage and absorption in fused silica due to high-power laser applications [J]. Proceedings of SPIE, 2015, 9632: 96321R.
- [49] Ji Y Q, Liu H S. Silicon dioxide optical thin film materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2018: 17, 89-95.
季一勤, 刘华松. 二氧化硅光学薄膜材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2018: 17, 89-95.
- [50] Mao S D, Fan J, Zou Y G, et al. Effect of two-step post-treatment on optical properties, microstructure, and nanosecond laser damage threshold of $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ multilayer high reflection films [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2019, 37(6): 061503.
- [51] Demiryont H, Sites J R, Geib K. Effects of oxygen content on the optical properties of tantalum oxide films deposited by ion-beam sputtering [J]. Applied Optics, 1985, 24(4): 490-495.
- [52] Salam K M A, Fukuda H, Nomura S. Reduction of defect states of tantalum oxide thin films with additive elements [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2003, 6(5/6): 531-533.
- [53] Wang L S, Yang X, Liu D D, et al. Annealing effect of the optical properties of tantalum oxide thin film prepared by ion beam sputtering [J]. Infrared and Laser Engineering, 2018, 47(3): 0321004.
王利栓, 杨霄, 刘丹丹, 等. 离子束溅射氧化钽薄膜光学特性的热处理效应 [J]. 红外与激光工程, 2018, 47(3): 0321004.
- [54] Prasai K, Jiang J, Mishkin A, et al. High precision detection of change in intermediate range order of amorphous zirconia-doped tantala thin films due to annealing [J]. Physical Review Letters, 2019, 123 (4): 045501.
- [55] Papernov S, Brunsman M D, Oliver J B, et al. Optical properties of oxygen vacancies in HfO_2 thin films studied by absorption and luminescence spectroscopy [J]. Optics Express, 2018, 26 (13): 17608-17623.
- [56] Wu J B. Impact of oxygen vacancies on monoclinic hafnium oxide and band alignment with semiconductors [J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101482.
- [57] Umezawa N, Sato M, Shiraiishi K. Reduction in charged defects associated with oxygen vacancies in hafnia by magnesium incorporation: first-principles study [J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(22):

- 223104.
- [58] Yu Z, Zhang W L, Zhu R, et al. Structural, optical, chemical and laser damage resistant properties of HfO₂ films deposited by reactive electron beam evaporation[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(4): 0403002.
余振, 张伟丽, 朱瑞, 等. 反应电子束蒸发 HfO₂ 薄膜的结构、光学、化学和抗激光损伤特性[J]. 中国激光, 2020, 47(4): 0403002.
- [59] Tang Y, Jiang J, Jiang Y R, et al. Research on the UV optical and surface property of HfO₂ film by ion-assisted deposition[J]. Optical Technique, 2015, 41(6): 502-505.
唐义, 蒋静, 蒋玉蓉, 等. 离子束辅助沉积二氧化铪薄膜紫外光学特性研究[J]. 光学技术, 2015, 41(6): 502-505.
- [60] Papernov S, Kozlov A A, Oliver J B, et al. Near-ultraviolet absorption-annealing effects in HfO₂ thin films subjected to continuous-wave laser irradiation at 355 nm [J]. Proceedings of SPIE, 2013, 8885: 888504.
- [61] Na H, Jeong J, Lee J, et al. Effect of thermal annealing sequence on the crystal phase of HfO₂ and charge trap property of Al₂O₃/HfO₂/SiO₂ stacks [J]. Current Applied Physics, 2017, 17(10): 1361-1366.
- [62] Stenzel O. Optical coatings: material aspects in theory and practice[M]. Zhang L C, Cai X K, Shi G, et al., Transl. Beijing: National Defense Industry Press, 2017: 174-176.
斯腾泽尔·奥拉夫. 光学薄膜材料的理论与实践[M]. 张立超, 才玺坤, 时光, 等, 译. 北京: 国防工业出版社, 2017: 174-176.
- [63] Möls K, Aarik L, Mändar H, et al. Influence of phase composition on optical properties of TiO₂: dependence of refractive index and band gap on formation of TiO₂-II phase in thin films[J]. Optical Materials, 2019, 96: 109335.
- [64] Zhao L R, Zhao C J, Wang L S, et al. Preparation and optical properties of TiO₂/SiO₂ bilayer antireflection film[J]. Optical Materials, 2021, 121: 111594.
- [65] Atta A A, El-Nahass M M, Hassanien A M, et al. Effect of thermal annealing on structural, optical and electrical properties of transparent Nb₂O₅ thin films [J]. Materials Today Communications, 2017, 13: 112-118.
- [66] Ai W J, Xiong S M. Effect of ion bombardment on the properties of Nb₂O₅ films deposited in large coating chamber[J]. Optik, 2021, 231: 166376.
- [67] Steinlechner J, Martin I W, Hough J, et al. Thermal noise reduction and absorption optimization via multimaterial coatings[J]. Physical Review D, 2015, 91(4): 042001.
- [68] Tait S C, Steinlechner J, Kinley-Hanlon M M, et al. Demonstration of the multimaterial coating concept to reduce thermal noise in gravitational-wave detectors [J]. Physical Review Letters, 2020, 125: 011102.
- [69] Steinlechner J, Krüger C, Martin I W, et al. Optical absorption of silicon nitride membranes at 1064 nm and at 1550 nm [J]. Physical Review D, 2017, 96(2): 022007.
- [70] Fletcher M, Tait S, Steinlechner J, et al. Effect of stress and temperature on the optical properties of silicon nitride membranes at 1,550 nm [J]. Frontiers in Materials, 2018, 5: 1.
- [71] Farabaugh E N, Sanders D M. Microstructure of dielectric thin films formed by E-beam coevaporation [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1983, 1(2): 356-359.
- [72] Stenzel O, Wilbrandt S, Schürmann M, et al. Mixed oxide coatings for optics[J]. Applied Optics, 2010, 50(9): C69-C74.
- [73] Melninkaitis A, Tolenis T, Mažule L, et al. Complex study of zirconia-silica and niobia-silica composite coatings produced by ion beam sputtering [J]. Proceedings of SPIE, 2010, 7842: 784203.
- [74] Grineviciute L, Buzelis R, Mažulė L, et al. Enhancement of high reflectivity mirrors using the combination of standard and sculptured thin films[J]. Optics & Laser Technology, 2020, 129: 106292.
- [75] Abromavičius G, Grinevičiūtė L, Buzelis R, et al. High LIDT mirrors for 355 nm wavelength based on combined ion beam sputtering and glancing angle deposition technique[J]. Proceedings of SPIE, 2017, 10447: 1044728.
- [76] Balasa I, Neiers X, Mende M, et al. Investigation of binary coating material mixtures using grazing incidence EUV-reflectometry [J]. Proceedings of SPIE, 2014, 9237: 92371Y.
- [77] Mende M, Jensen L O, Ehlers H, et al. Laser-induced damage of pure and mixture material high reflectors for 355 nm and 1064 nm wavelength [J]. Proceedings of SPIE, 2011, 8168: 816821.
- [78] Kičas S, Gimževskis U, Melnikas S. Post deposition annealing of IBS mixture coatings for compensation of film induced stress [J]. Optical Materials Express, 2016, 6(7): 2236-2243.
- [79] Chen J S, Chao S, Kao J S, et al. Mixed films of TiO₂-SiO₂ deposited by double electron-beam coevaporation [J]. Applied Optics, 1996, 35(1): 90-96.

- [80] Jiao H F, Niu X S, Zhang J L, et al. $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ nanocomposite coatings prepared by ion-assisted co-evaporation process for low-loss and high-LIDT optics[J]. *Materials*, 2021, 14(10): 2606.
- [81] Xing H B, Zhu M P, Chai Y J, et al. Study of hafnia-silica mixed coatings with different compositions prepared by E-beam co-evaporation[J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9532: 953226.
- [82] Zhang J W, He G, Zhou L, et al. Microstructure optimization and optical and interfacial properties modulation of sputtering-derived HfO_2 thin films by TiO_2 incorporation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 611: 253-259.
- [83] Granata M, Amato A, Balzarini L, et al. Amorphous optical coatings of present gravitational-wave interferometers [J]. *Classical and Quantum Gravity*, 2020, 37(9): 095004.
- [84] Amato A, Cagnoli G, Canepa M, et al. High-reflection coatings for gravitational-wave detectors: state of the art and future developments [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, 957: 012006.
- [85] Amato A, Cagnoli G, Granata M, et al. Optical and mechanical properties of ion-beam-sputtered Nb_2O_5 and $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ thin films for gravitational-wave interferometers and an improved measurement of coating thermal noise in advanced LIGO[J]. *Physical Review D*, 2021, 103(7): 072001.
- [86] Zhang Q, Jiao H F, Cheng X B, et al. Analysis of optical and damage properties for several ultraviolet thin film materials [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(4): 1230-1234.
张乾, 焦宏飞, 程鑫彬, 等. 几种紫外薄膜材料的光学及损伤特性分析 [J]. *红外与激光工程*, 2014, 43(4): 1230-1234.
- [87] Tang H L. Development of thin film filters in hybrid wavelength division multiplexing system [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2014: 37.
唐昊龙. 混合型波分复用系统中薄膜滤光片的研究 [D]. 长春: 长春理工大学, 2014: 37.