

doi: 10.3788/gzxb20164504.0414004

激光诱导击穿光谱在薄膜损伤分析中的应用

葛锦蔓^{1,2}, 苏俊宏^{1,2}, 徐均琪², 陈磊¹, 吕宁², 吴慎将²

(1 南京理工大学 电子工程与光电技术学院, 南京 210094)

(2 西安工业大学 光电工程学院, 西安 710021)

摘要:提出了应用激光诱导击穿光谱技术对薄膜损伤特性进行表征的方法,研究了纳秒脉冲激光作用下薄膜损伤时的等离子体光谱特征,并应用该技术对薄膜的抗激光损伤特性进行了测量.实验测得, HfO_2 单层膜在 78 mJ 的激光能量的辐照下,薄膜损伤时的等离子体温度为 2 807.4 K,且电子密度为 $7.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.利用识别薄膜损伤时的等离子体光谱的特征,准确地判断了薄膜是否损伤,避免了薄膜损伤的误判现象.结果表明,激光诱导击穿光谱技术适用于薄膜的激光损伤测试中,并且是一种非常有效的测试分析方法.

关键词:激光诱导击穿光谱; 薄膜; 激光烧蚀; 激光诱导损伤; 等离子体; 光谱分析; 温度

中图分类号: O43

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)04-0414004-6

Application of Laser-induced Breakdown Spectroscopy to Analysis of Thin-film Damage

GE Jin-man^{1,2}, SU Jun-hong^{1,2}, XU Jun-qi², CHEN Lei¹, LV Ning², WU Shen-jiang²

(1 School of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(2 School of Optical and Electronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: A method for characterization of thin-film damage by using laser-induced breakdown spectroscopy was proposed. The innate information of plasma spectrum when film damaged under the nanosecond pulse laser irradiation was investigated. In experiment, the temperature and electronic density of plasma were separately 2807.4 K and $7.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ when the HfO_2 film was irradiated by 78 mJ laser energy. And whether the film was damaged or not has been identified exactly through identifying the characteristics of the plasma spectrum, which avoid the phenomenon of misjudgement. The results show that the application of laser-induced breakdown spectroscopy is fully applicable to the measurement of laser damage of the films, and is a highly effective method of test analysis on thin-film laser damage.

Key words: Laser-induced breakdown spectroscopy; Film; Laser ablation; Laser-induced damage; Plasma; Spectrum analysis; Temperature

OCIS Codes: 140.3440; 300.6365; 240.0310

0 引言

光学元器件作为光学系统的核心部分,被广泛地应用于激光武器、激光制导、激光打标、激光测距等众多领域.而薄膜是光学元器件上的一个必不可少的重要组成部分,它的质量优劣直接影响着光学元器件是否可以正常工作.随着大功率、高能量激光器的发展,

薄膜较易受到强激光的损伤而造成整个系统瘫痪,这已成为强激光发展的瓶颈之一^[1].因此,对于薄膜激光损伤的研究已成为人们关注的焦点.

近年来,对于薄膜的激光损伤研究主要集中在损伤机理以及薄膜激光损伤阈值测试两个方面.研究表明,薄膜的激光损伤从宏观角度来说,是热效应以及热-力耦合的作用^[2],从微观角度来讲,是多光子电离

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 61378050, 61205155)和科技部国际科技合作项目(No. 2013DFR70620)资助

第一作者:葛锦蔓(1984-),女,博士研究生,主要研究方向为薄膜的强激光损伤测量. Email: gjm129@163.com

导师(通讯作者):苏俊宏(1963-),男,教授,博士,主要研究方向为薄膜激光损伤及干涉测量. Email: sujunhong@xatu.edu.cn

收稿日期:2015-10-19;录用日期:2016-01-27

<http://www.photon.ac.cn>

和雪崩电离引起的^[3].但这些理论都是以薄膜激光损伤的最终现象推导建模得到的,目前并没有一种方法可以对薄膜的激光损伤过程进行实时监测.薄膜的激光损伤阈值测试方法有很多,包括显微镜法、散射法、图像法、等离子体闪光法等等^[4],但这些方法的测试精度都受到不同因素的影响,测试精度差异很大.

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术以其可以对元素的定性定量分析和具有可选性、分辨率高、破坏性小的优势,已被广泛地应用于合金、陶瓷、玻璃等行业中元素的实时分析中,该技术目前已成为在元素定性定量分析中的重要工具^[5].翟洋等人已利用LIBS技术对激光等离子体进行了精确的测试分析^[6].由于薄膜在发生激光损伤时也会产生激光等离子体,因此,将LIBS技术应用于薄膜的激光损伤测试分析中是可行的.

本文以 HfO_2 单层介质薄膜为例,通过对比LIBS技术的原理和薄膜的激光损伤机理,研究LIBS技术在薄膜激光损伤分析中的应用,包括对薄膜激光损伤过程的表征以及薄膜损伤阈值测试方法的探讨.

1 理论

LIBS的工作示意图见图1.该技术的原理是将脉冲激光器输出的激光经透镜聚焦到被测样品表面,达到样品表面的激光功率通常在 10^9 W/cm^2 以上,被测样品表面材料在激光功率作用下,瞬间吸收激光能量后温度迅速上升.因此,被测样品表面会出现材料熔化或直接气化,并有少量的物质喷溅,同时产生寿命很短的高温高压的等离子体.在激光脉冲结束后,等离子体迅速向外膨胀冷却,挤压周围空气,同时伴随着基态和激发态的原子和离子之间相互碰撞,通过向外辐射光子而释放部分能量,发生等离子体闪光.利用灵敏的光谱仪对等离子体闪光进行探测,便可以分析出辐射光谱中的元素种类以及该元素的浓度^[7].

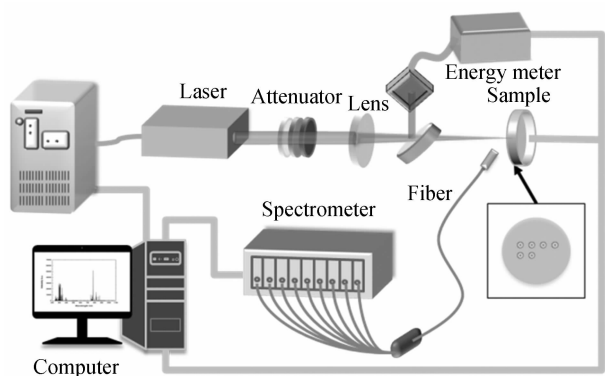


图1 激光诱导击穿光谱技术原理及激光损伤测试装置

Fig. 1 Schematic diagram of laser-induced breakdown spectroscopy technique and set-up of laser damage measurement

在强激光辐照下,薄膜材料吸收激光能量,由于激光辐照时间很短并且薄膜又很薄,因此热量得不到很好的传导,从而导致被辐照区域的薄膜材料迅速升温,直接发生汽化.有研究表明,薄膜在吸收激光能量后,温度可达几千K,甚至瞬间温度可超过 10^4 K ^[8].在如此高的温度下,已变成气体的薄膜材料中的部分原子会被预电离,形成初始的电子和离子.这些被预电离的粒子通过逆韧致吸收机制继续吸收激光中的光子,并与其他粒子发生雪崩式电离,使电子密度以雪崩的形式增加,最终使得被激光辐照区域的薄膜材料形成等离子体,即为薄膜激光等离子体.该等离子体继续吸收激光能量后,形成高温高压的等离子体,这表明薄膜即发生了不可逆的损伤.同时,等离子体中各种粒子之间发生碰撞,基态和激发态的粒子之间发生能级跃迁,必然伴随等离子体闪光现象.这种高温高压的等离子体自身体积向外膨胀,最终破裂,将薄膜材料喷溅出去.由此可以看出,薄膜的损伤过程与LIBS技术的测试原理几乎一致.因此,LIBS技术完全适用于薄膜激光损伤的探测分析.

2 实验

实验使用的高功率Nd:YAG固体激光器的激光输出波长为 1064 nm ,最大输出能量为 400 mJ ,脉冲宽度为 10 ns .如图1所示,输出的激光先经过一个衰减器,再经一个焦距为 50 mm 的透镜聚焦到被测薄膜样品的表面上.实验样品为 HfO_2 单层膜,基底材料是直径 $\Phi 30 \text{ mm}$,厚度 2 mm 的K9玻璃,薄膜厚度是 $1/4$ 光学厚度(中心波长为 1064 nm),采用真空热蒸发法进行沉积,镀膜前用酒精和乙醚的混合液将基底进行擦拭,镀膜时的本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,工作真空度为 $2.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$,烘烤温度为 $175 \text{ }^\circ\text{C}$.将样品置于一个二维移动工作台上,根据国际标准ISO21254的规定,采用1-on-1的方式对薄膜样品进行激光辐照,即采用单脉冲激光对样品进行损伤测试,并且相同位置仅辐照一次,辐照的同时对薄膜激光损伤特性进行测量.为了保证激光器输出能量的稳定性,本实验中激光器的输入电压保持不变,通过多个衰减片的排列组合,调节激光器的输出能量.对强激光作用下薄膜表面产生的激光等离子体光谱,采用Avantes-ULS3648型9通道的光谱仪进行采集,测试范围为 $240 \sim 1075 \text{ nm}$,平均分辨率为 0.12 nm .

3 结果及分析

由于激光等离子体光谱具有很强的连续背景光谱,而这种连续背景光谱的持续时间很短,衰减速度快.因此,为了减小连续背景光谱的影响,在实验中对不同延时时间下的光谱谱线,得出在延时时间为 $3 \mu\text{s}$ 时

所得的光谱信号信噪比最大.同时,为了保证光纤光谱仪能接收到足够的光谱信息,本实验选取积分时间为 5 ms.

3.1 LIBS 技术分析光谱特征

薄膜在损伤过程中会形成高温高密度的等离子体,而等离子体是一种由自由电子、自由离子和中性原子组成的宏观上呈中性的一种物质,它通常用离子体中的电子温度 T_e 和电子密度 N_e 来表征.因此,通过对等离子体光谱的分析,便可以得到薄膜损伤时的吸热后的温度以及所形成等离子体的电子密度.

根据半经典光谱理论和局部热力学平衡(Local Thermodynamic Equilibrium, LTE)理论,假设薄膜激光损伤时产生的激光等离子体处于局部热平衡状态,则等离子体中的各个粒子在各个能级的分布符合玻尔兹曼方程^[9],即

$$\frac{N_q}{N_0} = \frac{g_q}{g_0} e^{-(E_q - E_0)/kT_e} \quad (1)$$

式中, N_q 为粒子处于激发态 q 能级的浓度; N_0 为粒子处于基态的浓度; g_q 、 g_0 分别为粒子激发态和基态的统计权重; E_q 和 E_0 分别为粒子处于激发态和基态的激发能; k 为玻尔兹曼常数; T_e 为等离子体的热力学温度.由式(1)可以看出,等离子体温度主要由粒子的浓度和热力学温度所决定.目前公认的普遍应用的等离子体温度测量的方法之一就是玻尔兹曼绘图法^[9],它主要是通过线性拟合光谱中的原子或者离子的特征谱线来测出等离子体温度的,其计算方程为

$$\log\left(\frac{\lambda^3 I}{gf}\right) = -\frac{0.6246 E}{T_e} \quad (2)$$

式中, λ 为入射激光的波长,单位是 nm; I 为光谱谱线的强度; g 为上能级的统计权重; f 为振子强度; E 为上能级的能量,单位是 cm^{-1} ; T_e 为等离子体的温度,单位是 K.从式(2)中可以看出,通过直线拟合出该公式中的斜率 $(-\frac{0.6246}{T_e})$,即可计算得到等离子体的温度 T_e .

实验中,以计算分析 78mJ 的激光能量辐照下的 HfO_2 薄膜为例,并用 ECLIPSE150 型尼康光学显微镜对此能量下的薄膜的激光损伤斑进行了测试,结果如图 2,薄膜在此激光能量的作用下发生了不可逆损伤.实验中选用 7 条 Hf II 离子的谱线(如图 3),表 1 中列出了 Hf II 离子的 251.688nm、264.141nm、277.335nm、282.023 nm、313.472 nm、325.370 nm 和 339.979 nm 的 7 条谱线的激发能量、上能级、统计权重和跃迁几率等相关参数^[10].由式(2)计算得到在激光能量为 78 mJ 的作用下,薄膜的等离子体温度为 2 807.4 K,如图 4.

在 LTE 条件下,等离子体中不同离化度的离子和不同激发态的原子主要是有碰撞过程决定的,因此要求等离子体中电子的密度要很高,根据 Mc Whirter 提出的最小电子密度判定准则^[9],电子密度至少要满足

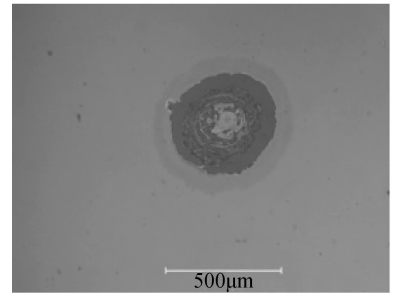


图 2 HfO_2 薄膜在 78mJ 的激光能量辐照下的损伤斑形貌
Fig. 2 Damage morphology of HfO_2 film under laser irradiation with laser energy at 78 mJ

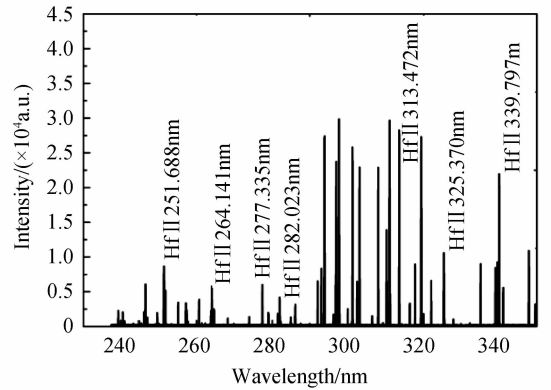


图 3 HfO_2 薄膜在 78 mJ 的激光能量辐照下的 Hf II 离子谱线
Fig. 3 Hf II lines of HfO_2 film under laser irradiation with laser energy at 78 mJ

表 1 Hf II 谱线的相关计算参数

Table 1 Related computing parameters of Hf II lines

Wavelength/nm	Upper level energy/ cm^{-1}	$\log(gf)$
251.688	42,771	0.039
264.141	46,209	0.57
277.335	42,391	0.3
282.023	38,499	-0.044
313.472	34,942	-0.458
325.370	33,776	-0.828
339.979	29,405	-0.612

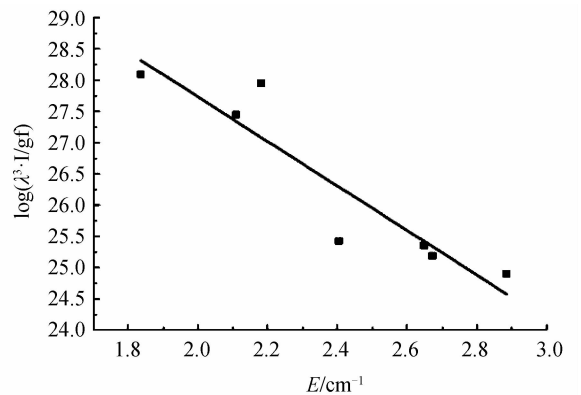


图 4 玻尔兹曼斜线法拟合计算等离子体温度

Fig. 4 Boltzmann plot to calculating plasma temperature
 $N_e \geq 1.6 \times 10^{12} E^3$ (3)

式中 T_e 为等离子体的温度, E 为上能级能量.经计算,

实验中等离子的电子密度至少要达到 $4.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。基于光谱展宽的斯塔克(Stark)展宽效应^[11], 依照式(4)计算得到, 在激光能量为 78 mJ 的作用下, 薄膜损伤时的等离子体的电子密度为 $7.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 这个数值远远高于 $4.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

$$\Delta \lambda_{1/2} = 2\bar{\omega} \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) \quad (4)$$

式中, $\bar{\omega}$ 为电子碰撞参数, 可由 Griem 计算得到^[12]。因此, 薄膜激光损伤时所生成的激光等离子体处于局部热平衡状态的假设成立, 且电子密度的计算可信。

因此, 应用 LIBS 技术, 可以对任意激光能量辐照下的薄膜激光损伤时的激光等离子体的温度以及电子密度进行测量, 实时表征薄膜的激光损伤特性, 为薄膜损伤机理的研究提供必要的实验依据。

3.2 LIBS 识别薄膜损伤

利用 LIBS 技术, 测得不同激光能量辐照下, HfO_2 薄膜激光等离子体光谱如图 5。从图 5 可以看出, 随着激光能量的不断增大, 光谱仪所探测的光谱谱线不断增多, 并且光谱谱线的峰值也不断增大。这是因为随着激光能量的增大, 薄膜吸收的能量越大, 所产生的激光等离子体的温度越高, 等离子体中粒子间的碰撞更加迅速, 原子电离成离子的几率更大, 从而表现为等离子体闪光更加强烈, 这与文献^[13]是一致的。图 6 为激光输出能量为 78 mJ 时, HfO_2 薄膜在激光辐照下产生激光等离子体的光谱图, 光谱范围为 240~1 075 nm。研究发现, 在激光单脉冲作用下, 光纤光谱仪不仅探测到了 Hf II 的离子谱线, 还有 N I 和 O I 的原子谱线, 这首先说明薄膜材料受到了破坏, HfO_2 材料被电离成了 Hf II 离子, 同时被激光辐照的区域内存在大气击穿, 这是由于薄膜瞬间吸热形成等离子体后发生膨胀, 挤压周围空气从而造成的大气击穿^[14]。但图 6 中并没有探测到 Si 谱线, 这表明在 78 mJ 的激光能量的辐照下, 薄膜虽然遭到破坏, 但并没有损伤到基底。

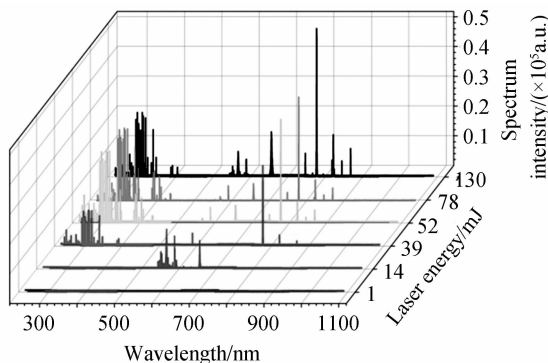


图 5 不同激光能量辐照下的光谱线对比

Fig. 5 Comparison among spectral lines of film under laser irradiation with different laser energies

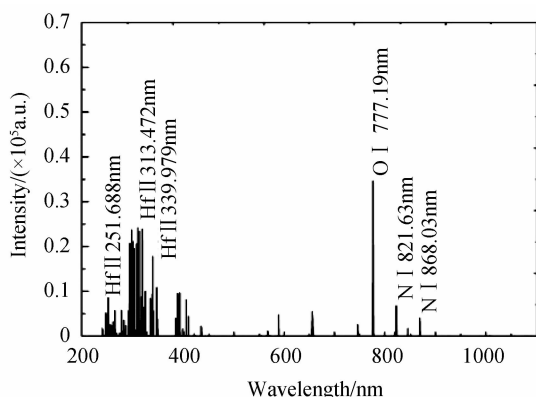


图 6 薄膜损伤时的光谱(78 mJ 激光辐照作用下)
Fig. 6 Spectral lines of film under laser irradiation (laser energy at 78 mJ)

因此, 利用 LIBS 技术, 通过诊断薄膜损伤时的等离子体光谱中是否含有薄膜材料元素的谱线, 即可判断薄膜是否损伤是可行的。图 7 给出了 Hf II 离子在 339.95nm 处的谱线, N I 在 821.58 nm 处的谱线, O I 在 777.32 nm 处的谱线, 以及 H_2 在 588.16 nm 处这四条谱线随激光能量的降低, 谱线峰值的变化趋势。可以看出, 随着激光能量的降低, 激光等离子体中的分子、原子以及离子的强度逐渐降低。在图 7 中 A 和 B 的位置上, Hf II 离子, N I 原子以及 O I 原子的强度均已降到了零, 但 H_2 分子的谱线仍然存在, 这说明, 实验中在不同激光能量的辐照下, 薄膜样品均出现了激光等离子体, 即均发生了等离子体闪光现象。若采用等离子体闪光法判别薄膜是否损伤, 则会认为在所有激光能量辐照下薄膜均为已损伤, 这一结论显然与实际不符, 即产生误判。为了证明这一点, 根据 ISO21254 的激光损伤测试标准, 实验中采用相衬显微法对薄膜样品表面的辐照区域进行观测, 用 ECLIPSE150 型尼康光学显微镜放大 100 倍观察薄膜损伤斑的形貌, 其结果如图 8。从图中可以看出, 薄膜在 7 mJ 和 14 mJ 激光能量辐照下并没有损伤, 与图 5 中最后两条光谱线中不

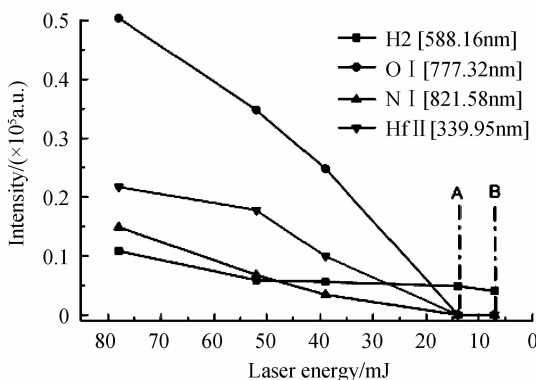


图 7 谱线峰值随激光能量的变化趋势

Fig. 7 Trend diagram of the value of spectral lines with the change of laser energies

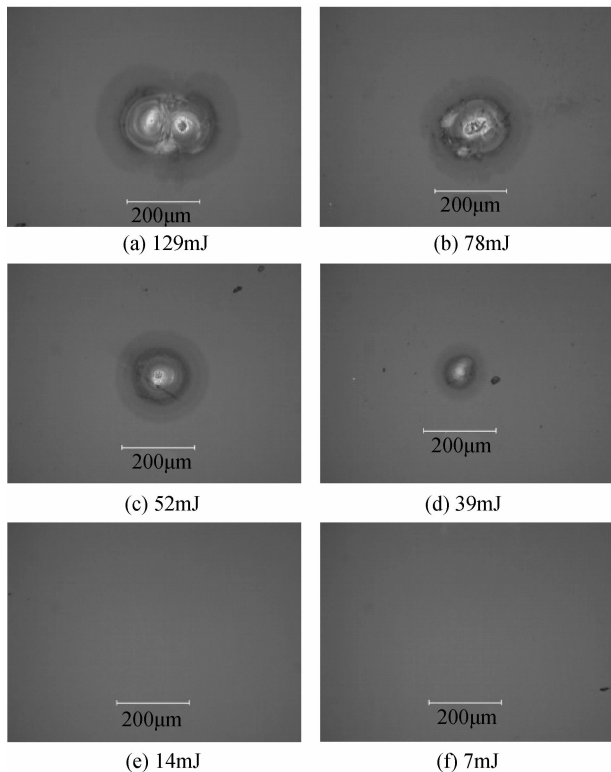


图8 不同激光能量辐照下损伤斑的形貌

Fig. 8 Morphologies of laser damage spots by laser irradiation with different laser energies

存在 Hf 元素的谱线所得到的结果是一致的,即薄膜在这两种激光能量的辐照下并没有发生损伤,由此说明此时所产生的等离子体闪光实际上仅仅是辐照区域内的大气击穿造成的,这即是薄膜激光损伤测试中的误判现象,严重影响了薄膜激光损伤阈值的测试精度。因此,利用 LIBS 技术,通过诊断等离子体闪光中是否存在薄膜材料元素来判断薄膜是否损伤,可以提高薄膜损伤判别的精度,与文献[15]的结果一致。

4 结论

以薄膜材料 HfO_2 为例,利用热蒸发沉积法镀制了 HfO_2 的单层介质薄膜,光学厚度为 $\lambda/4@1\ 064\ \text{nm}$ 。用大功率 Nd:YAG 固体激光器(波长为 $1\ 064\ \text{nm}$)对 HfO_2 单层介质薄膜进行不同激光能量下的辐照,采用 LIBS 技术,利用光谱仪对不同激光能量辐照下薄膜损伤的等离子体特征进行了测试和分析。

当薄膜发生损伤时,利用 LIBS 技术测到了薄膜损伤所产生的激光等离子体光谱中存在 Hf、N、O、H 等元素的原子或离子谱线。基于等离子体理论和局部热平衡理论,通过光谱谱线的相关参数,计算得到不同激光能量辐照下激光等离子体的温度和电子密度,并对薄膜的激光损伤过程进行实时表征,为薄膜激光损伤机理的研究提供了有力证据。实验表明,当 Hf 元素的原子或离子的谱线出现时,薄膜必然已经发生了损伤,

因此可以利用光谱仪测试等离子体光谱中是否存在薄膜材料元素的谱线来判断薄膜是否损伤,这样可以很好地避免由于离子体膨胀引起的周围大气击穿现象所带来的误判,从而提高薄膜激光损伤的判别精度。

综上,LIBS 技术完全适用于薄膜的激光损伤测试分析,并且是一种行之有效的测试分析方法,测试简便且具有实时性。

参考文献

- [1] RISTAU D, JUPÉ M, KAIS. Laser damage thresholds of optical coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2009, **518**(5): 1607-1613.
- [2] ZHOU Ming, FAN Zheng-xiu, SHAO Jian-da, *et al.* Thermal effects of optical film with the combined irradiation of different wavelength lasers[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(10): 2608-2612.
周明,范正修,邵建达,等.不同波长激光同时辐照薄膜热效应研究[J]. *光子学报*, 2009, **38**(10): 2608-2612.
- [3] XIA Zhi-lin, ZHAO Yuan-an, XUE Yi-yu, *et al.* The influence of inherent seed electron on laser induced damage mechanism of optical films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(10): 2619-2623.
夏志林,赵元安,薛亦渝,等.初始电子密度对光电薄膜光损伤机制的影响[J]. *光子学报*, 2009, **38**(10): 2619-2623.
- [4] ZHU Yao-nan. Discussion of the measurement methods for laser induced damage threshold of optical coating[J]. *Laser Technology*, 2006, **30**(5): 532-535.
朱耀南.光学薄膜激光损伤阈值测试方法的介绍和讨论[J]. *激光技术*, 2006, **30**(5): 532-535.
- [5] REZAEI F, TAVASSOLISH. Quantitative analysis of aluminum samples in He ambient gas at different pressures in a thick LIBS plasma[J]. *Applied Physics B*, 2015, **120**: 563-571.
- [6] ZHAI Yang, ZHU Ri-hong, SHEN Hua, *et al.* Influence of laser power and incident angle as well as testing distance on laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology for spectroscopy diagnosis and multi-element analysis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(10): 2634-2638.
翟洋,朱日宏,沈华,等.激光诱导击穿光谱(LIBS)光谱诊断与元素分析及激光功率、入射角度以及测试距离的改变对结果影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, **31**(10): 2634-2638.
- [7] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy, second edition[M]. 2nd ed. Hoboken: A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2013: 289-322.
- [8] WU Shi-gang, XIA Zhi-lin, SHAO Jian-da, *et al.* Laser induced defect damage on optical thin film[C]. SPIE, 2007, **62749**: 1-6.
- [9] MIZIOLEK A W, PALLESCHI V, SCHECHTERI. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications[M]. Cambridge University Press, 2006.
- [10] BOUAZZA S, QUINET P, PALMERI P. Semi-empirical studies of atomic transition probabilities, oscillator strengths and radiative lifetimes in HfII[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2015, **163**: 39-49.
- [11] HEGAZY H, ABDEL-RAHIM F M, ALLAM S H. Evolution of Al plasma generated by Nd-YAG laser radiation at the fundamental wavelength [J]. *Applied Physics B*, 2012, **108**(3): 665-673.
- [12] GRIEM H R, SCOTT F R. Plasma spectroscopy [J].

American Journal of Physics, 1964, **1**(10):864-865.

- [13] LUO W F, ZHAO X X, SUN Q B, *et al.* Characteristics of the aluminum alloy plasma produced by a 1064 nm Nd:YAG laser with different irradiances [J]. *Journal of Physics, Indian Academy of Sciences*, 2010, **74**(6): 945-959.
- [14] XIA Zhi-lin, ZHAO Yuan-an, XUE Yi-yu, *et al.* The

influence of inherent seed electron on laser induced damage mechanism of optical films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(10): 2619-2623.

- [15] ZHAO Dan, SU Jun-hong, XU Jun-qi. Plasma spectrum peak extraction algorithm of laser film damage [C]. SPIE, 2012, **8417**: 1R-1-1R-7.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (Nos. 61378050, 61205155) and the Ministry of Science and Technology's International Science and Technology Cooperation Project (No. 2013DFR70620)