

## 高反 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 膜内超快激光预损伤动力学过程

袁伟<sup>1,4</sup>, 邢昕<sup>1,4</sup>, 韩冬佳<sup>1,4</sup>, 李泽汉<sup>2,4</sup>, 薛冰<sup>3</sup>, 小林孝嘉<sup>3</sup>, 杜鹃<sup>1</sup>, 赵元安<sup>2</sup>, 冷雨欣<sup>1</sup>, 邵建达<sup>2</sup>

- (1. 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;
2. 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, 上海 201800;
3. 日本电气通信大学 先端超高速激光研究中心, 日本 东京 182-8585;
4. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 利用紫外飞秒激光光谱技术研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反射膜内的超快载流子动力学。通过实验, 发现该反射膜  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层的载流子动力学在紫外反射膜的激光诱导损伤中起着至关重要的作用。通过泵浦-探测实验, 发现紫外飞秒激光与光学薄膜作用后, 光学薄膜反射率有所下降, 且探测光反射率变化的峰值在约 2.3 ps 的时间内从 417 nm 左右转移到 402 nm 左右。为了更好的解释激光诱导载流子动力学, 一个具体的理论模型被提出来, 该模型指出导带自由电子弛豫过程中与晶格相互作用, 产生距导带一个光子能量的中间缺陷态, 其初始电子密度影响了材料损伤阈值高低。通过该理论模型得出的激光损伤阈值数据和实验数据吻合得很好。

**关键词:** 激光诱导损伤; 多光子过程; 光学材料; 超快激光光谱; 飞秒激光

**中图分类号:** O437 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.1206013

## Ultrafast laser pre-damage dynamics process in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ high reflectors

Yuan Wei<sup>1,4</sup>, Xing Xin<sup>1,4</sup>, Han Dongjia<sup>1,4</sup>, Li Zehan<sup>2,4</sup>, Xue Bing<sup>3</sup>, Kobayashi Takayoshi<sup>3</sup>,  
Du Juan<sup>1</sup>, Zhao Yuanan<sup>2</sup>, Leng Yuxin<sup>1</sup>, Shao Jianda<sup>2</sup>

- (1. State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;
2. Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;
3. Advanced Ultrafast Laser Research Center, University of Electro-Communications, Tokyo 182-8585, Japan;
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Ultrafast carrier dynamics in  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  high reflectors was investigated by UV femtosecond laser. It was identified by laser spectroscopy that, the carrier dynamics contributed from the front few layers of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  played a dominating role in the initial laser-induced damage of the UV reflector. Time-resolved reflection decrease after the UV excitation was observed by pump-probe experiment, and the

收稿日期: 2016-04-12; 修订日期: 2016-05-14

基金项目: 国家自然科学基金(61475169; 61521093; 11127901)

作者简介: 袁伟(1991-), 男, 硕士生, 主要从事超短超强激光薄膜损伤方面的研究。Email: weiyuan@siom.ac.cn

导师简介: 杜鹃(1981-), 女, 研究员, 博士, 主要从事紫外到可见到红外波段超短激光脉冲的产生及应用方面的研究。

Email: dujuan@mail.siom.ac.cn

peak value of the variation of the reflectivity of the probe light changed from 417 nm to 402 nm in 2.3 ps. To interpret the laser induced carrier dynamics further, a specific theoretical model including multiphoton ionization(MPI), avalanche ionization(AI), and the mid-gap defect state was built to simulate the evolution process of the electron density in the conduction band, it pointed out that during the conduction band free electron relaxation process, the mid-gap defect state locating about one photon below the conduction band was formed because of the interaction between electrons and lattice. The initial electron density effect of the mid-gap defect state has important influence to the damage threshold of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  high reflectors. This model agrees very well with the experimental results.

**Key words:** laser-induced damage; multiphoton process; optical materials; ultrafast laser spectroscopy; femtosecond laser

## 0 引言

随着超快激光系统向更高平均能量和更高峰值功率方向的发展<sup>[1]</sup>,对光学薄膜、晶体等光学材料的抗激光损伤特性提出了更高的要求<sup>[2]</sup>。作为超快激光系统中不可缺少的基本元件,光学薄膜是激光系统中最薄弱的环节之一。研究超快激光作用下光学薄膜元件的抗激光破坏问题,对于阐释超快激光与光学薄膜作用的物理机制、以及探索改善薄膜材料抗超短脉冲激光损伤能力的途径具有非常重要的实际意义。对于光学薄膜损伤问题的研究,无论是损伤阈值的确定还是损伤形貌的表征,大多都是离线进行的,测试数据直接反映了激光脉冲作用结束后样品表面的特性。飞秒激光引起的薄膜材料损伤过程具有较强的本征损伤特性,不同于纳秒脉冲,作为飞秒损伤诱因的各种电子态无法显微镜观测。因此要进一步提升高能量、高功率激光系统中相关薄膜元件针对超短脉冲的抗损伤能力,必须从更深层次的微观角度挖掘。文中利用泵浦-探测技术<sup>[3]</sup>研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反射膜内的超快载流子动力学过程,克服了无法显微镜观测飞秒损伤诱因的各种电子态的困难。

相比于 800 nm 激光脉冲,400 nm 激光脉冲更容易将光学材料进行电离,材料中电离化速率将会提高好几个量级,这使得该工作波段下激光诱导损伤很容易发生<sup>[4]</sup>。在紫外光波段,只有很少种类的材料被用于制造干扰涂层,而该波段中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是最重要的几种氧化物薄膜材料之一。

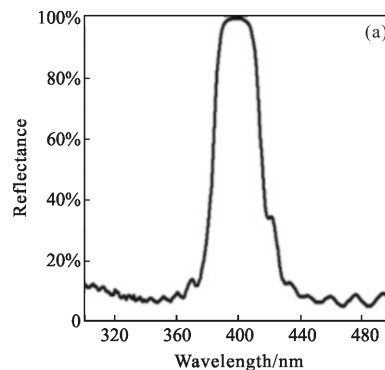
当超短激光脉冲与光学材料相互作用时,光学材料的本征损伤特性起着决定性的作用,相应的非

线性过程主要包括多光子电离、雪崩电离以及导带电子弛豫等<sup>[4]</sup>。因此,在超短激光脉冲作用于介电材料光学薄膜时,研究材料自身的激子动力学具有重要的意义<sup>[5]</sup>。到目前为止,已有一些关于飞秒激光和材料的相互作用的研究,但这些研究大部分集中于 800nm 波长范围<sup>[6]</sup>,而在 400nm 波段只有少量的研究。为了更好地理解超快动力学过程,用紫外飞秒脉冲激光激发  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜中的载流子。观察到了由于激光诱导而发生的反射率下降以及反射光谱的漂移,通过自由载流子动力学可以很好地解释这些现象。

## 1 实验装置

### 1.1 样品制作

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  反射镜在 400 nm 入射角为 30°时反射率为 99.2%,如图 1(a)所示。反射膜表面涂层设计为 G|(LH)<sup>30</sup>L|A,H 和 L 分别代表高折射率( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )材料和低折射率材料( $\text{SiO}_2$ ),光学薄膜为四分之一光学波长厚度,G 为 K9 基板 (Ø50 mm×5 mm),A 代表入射介质(空气)。



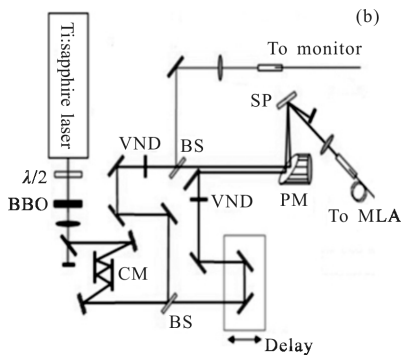


图 1  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  反射光谱(a)和泵浦-探测实验装置(b)

Fig.1 Measured spectrum of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  reflectance spectroscopy (a) and pump-probe experimental setup (b)

### 1.2 飞秒紫外激光装置

实验中的激光光源是重复频率为 1 000 Hz、中心波长为 800 nm、脉宽为 35 fs 的脉冲激光。该脉冲激光经过厚度为 200  $\mu\text{m}$  的 BBO 晶体(I 类,  $\theta=29.2^\circ$ )倍频后产生紫外光波段的脉冲。选用较薄的 BBO 晶体,尽量保持激光光源的光谱宽度。在经过啁啾镜色散补偿后,脉宽为 70 fs、波长为 400 nm 的激光脉冲入射到  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  反射镜表面。如图 1(b)所示,该光路既可以用来测定激光损伤阈值,又可以用来进行泵浦-探测光实验。在泵浦-探测光实验中,泵浦光和探测光的光强分别为 6 600 nJ 和 150 nJ。信号由多模光纤收集后,经过多色仪分光,最后被引入和 128 通道锁定放大器相连的光电探测器,整个系统的光谱分辨率约为 0.75 nm。

## 2 实验结果与讨论

该实验中,测量薄膜损伤阈值采用的是 ISO 21254 标准<sup>[7]</sup>,以商用钛宝石飞秒激光器为激光源,最终产生波长为 400 nm、脉宽为 70 fs 的紫外光聚焦于薄膜表面测量薄膜损伤阈值,实验测得的薄膜损伤阈值为 0.59  $\text{J}/\text{cm}^2$ 。

该研究中,探测光光强只有泵浦光的几十分之一,从而不能在材料中产生非线性多光子吸收效应,所以由泵浦光产生的自由载流子可以很容易地被探测到。所探测的泵浦-探测光信号是  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  反射镜反射率的变化。实验中所用的探测光光强远小于损伤阈值光强,当泵浦光不存在时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  反射镜对探测光的反射率为  $R$ 。然而,当泵浦光入射到反射镜表面时,将会发生多光子电离效应和碰撞电离

效应,产生导带电子。如果探测光在导带电子完全弛豫到价带之前入射到反射镜表面,探测光将会被导带电子吸收,此时反射掉的探测光强度相比于没有导带电子时明显减弱,从而在现象上导致反射率降低。因此,反射镜发射率的降低和导带电子的弛豫动力学相关。该实验中使用的泵浦光能量仅为激光损伤阈值的 1/6 左右,因此样品可以在同一位置重复测量而不会造成永久性的光学损伤,但实验测得的损伤阈值是基于永久损伤得到的结果。

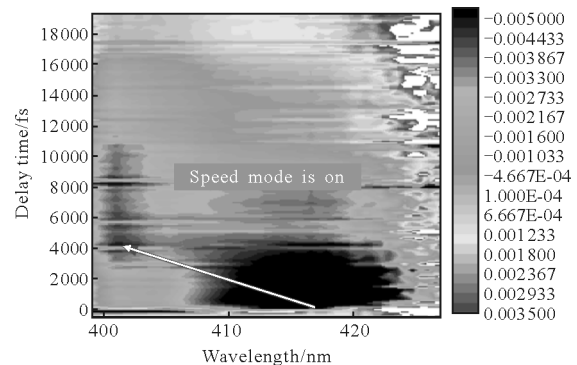
图 2(a)显示了归一化的反射率变化( $\Delta R/R$ )和延迟时间以及波长的关系,图中横坐标表示波长,纵坐标为探测光相对于泵浦光的延迟,颜色较深部分表示薄膜反射率的变化  $\Delta R/R$  为负,且颜色越深,变化率越大。由图可知, $\Delta R/R$  为负,表示在泵浦激光入射后反射镜的反射率降低。相比于  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的带隙要小得多。因此,反射率的降低主要是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层的载流子对泵浦光的光子吸收引起的。

如图 2(a)所示,最初反射率的变化在 417 nm 左右,这说明导带电子吸收峰在 417 nm 左右。图 2(b)表示吸收峰的变化,初始时由于导带电子吸收,吸收峰处于 417 nm 的位置,在经过约 4 ps 后,吸收峰值变为 402 nm,即  $\text{Al}_2\text{O}_3$  导带内的自由电子在约为 4 ps 的时间内弛豫到吸收峰值为 402 nm 的中间电子缺陷态。中间缺陷态距导带约有一个光子能量。

为了更好地描述导带电子的弛豫过程,用一个指数函数方程来描述实验结果:

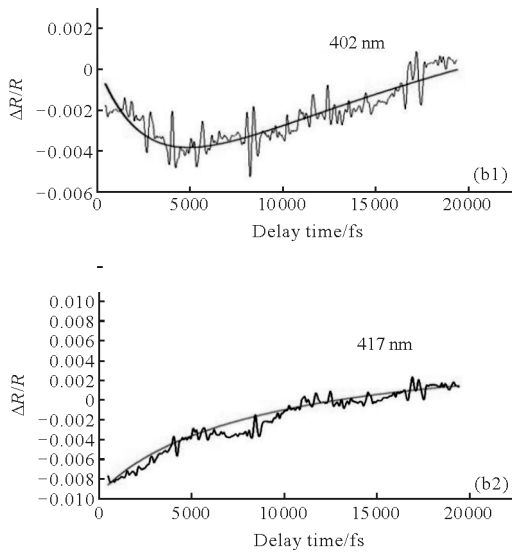
$$\Delta A(t, \omega) = a(\omega)e^{-t/\tau_1} + b(\omega)e^{-t/\tau_2} + c(\omega) \quad (1)$$

式中: $t$  表示探测光的延迟时间; $\omega$  表示探测光的频率; $a(\omega), b(\omega), c(\omega)$  代表放大参数; $\tau_1$  和  $\tau_2$  代表寿命。如图 2(b)所示,在 417 nm 左右的电子弛豫时间



(a) 二维伪色彩显示反射率变化图

(a) Two-dimensional pseudo-color display of the reflectance changes



(b) 402 nm 和 417 nm 实时  $\Delta R/R$  变化曲线  
(b) Real-time  $\Delta R/R$  traces at 402 nm and 417 nm

图 2 泵浦探测实验中高反膜反射率的变化

Fig.2 Reflectance change of high reflector in pump-probe experiment

常数分别为  $\tau_1=2.3\pm 0.3$  ps、 $\tau_2=11\pm 2$  ps。考虑到其他同类金属氧化物( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{HfO}_2$ )薄膜自陷态激子形成时间在 1 ps 左右<sup>[8]</sup>, 有理由认为  $\tau_1$  可代表电子从导带弛豫到缺陷态的时间,  $\tau_2$  可代表电子从导带弛豫到禁带的时间。

### 3 理论分析

为了能够很好地解释上述实验现象, 建立了一套包含多光子电离、雪崩电离以及中间间隙缺陷态的模型来模拟导带电子密度的演化过程, 具体示意图如图 3(a)所示。在泵浦光作用下, 在材料的导带和禁带之间产生了中间缺陷态。同时, 超短飞秒激光脉冲导致的多光子电离和雪崩电离效应使得价带电子被激发到导带, 在导带电子完全弛豫之前, 探测光到达反射镜表面, 导带电子对探测光的吸收导致探测光反射率的下降, 这对应于图 2(a)中最初时间内 417 nm 左右处探测光反射率的下降。由于缺陷态的存在, 导带电子在向下弛豫的过程中会有部分电子弛豫到缺陷态, 缺陷态电子对探测光也将有一定的吸收(对应于 402 nm), 这也导致了探测光吸收峰值的变化, 如图 2(b)所示, 探测光反射率变化的峰值在约 2.3 ps 的时间内从 417 nm 左右转移到 402 nm 左

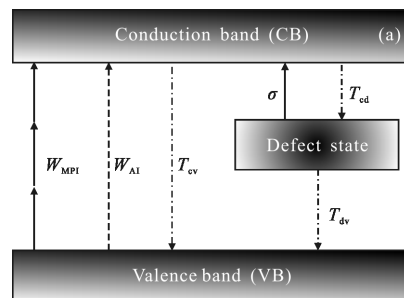
右, 2.3 ps 也可被认为是电子从导带到缺陷态的弛豫时间。禁带和激光脉冲导致的中间缺陷态都会对导带贡献种子电子, 影响到导带电子数密度, 从而影响到后续跃迁。以导带电子数密度达到一定的阈值作为薄膜损坏的判断标准, 当导带电子数密度达到该阈值时, 等离子体频率与激光频率相当, 引发强烈吸收, 大量能量瞬间积聚导致材料破坏。

相应的导带电子数密度和缺陷态电子数密度速率方程如下所示:

$$\frac{dn}{dt} = (W_{\text{MPI}}(q \cdot I(t)) + W_{\text{AI}}(q \cdot I(t))) \cdot n(t) - \frac{n(t)}{T_{\text{cv}}} + \sigma n_d(t) \left( \frac{q \cdot I(t)}{h\nu} \right) - \frac{n(t)}{T_{\text{cd}}} \left( 1 - \frac{n_d(t)}{n_{d,\text{max}}} \right) \quad (2)$$

$$\frac{dn_d}{dt} = \frac{n(t)}{T_{\text{cd}}} \left( 1 - \frac{n_d(t)}{n_{d,\text{max}}} \right) - \sigma n_d(t) \left( \frac{q \cdot I(t)}{h\nu} \right) - \frac{n_d(t)}{T_{\text{dv}}} \quad (3)$$

式中:  $W_{\text{MPI}}$  为基于 Keldysh 理论的多光子电离项<sup>[4]</sup>;  $W_{\text{AI}}$  为基于 Drude 电离模型的雪崩电离项<sup>[8-9]</sup>;  $q$  为多层反射膜内能量分布修正因子;  $\sigma$  代表缺陷态吸收截面积;  $n_{d,\text{max}}$  指的是缺陷态最大电子数密度; 导带到价带 ( $T_{\text{cv}}$ ) 及到缺陷态 ( $T_{\text{cd}}$ ) 的弛豫时间均由实验数据提供。缺陷态初始电子数密度为  $n_{d0}=1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。公式(2)和公式(3)分别代表导带电子和缺陷态电子数密度的变化, 公式(2)中右边第一项代表多光子电离和雪崩电离项, 第二项代表导带电子向价带的弛豫, 第三项代表中间缺陷态电子向导带的跃迁, 最后一项代表导带向中间缺陷态的弛豫。与之对应的是, 公式(3)中第一项代表导带向中间缺陷态的弛豫, 第二项代表中间缺陷态电子向导带的跃迁, 第三项代表中间缺陷态向价带的弛豫。根据公式(2)和公式(3)可以求出导带和中间缺陷态电子数密度的变化以及相应的激光损伤阈值。如图 3(b)所示, 当缺陷态吸收截面积小于  $6.3 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  时, 激光损伤阈值和缺陷态吸收截面积的关系并不大, 激光损伤阈值也一直维持在  $0.579 \text{ J/cm}^2$ , 与笔者的实验数据吻合得很好。



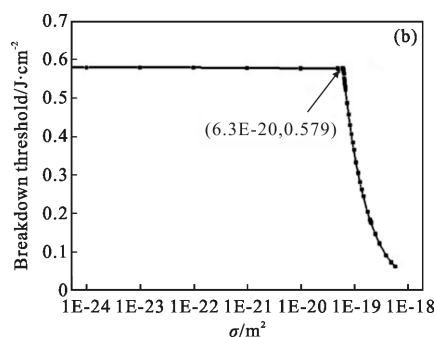


图 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜内电子激发和弛豫示意图(a)及理论计算的损伤阈值和缺陷态电子吸收截面之间的关系(b)

Fig.3 Simplified energy diagram for electron excitation and relaxation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer(a) and the calculated breakdown threshold as a function of the absorption cross section of the defect state electrons (b)

当缺陷态吸收截面面积大于  $6.3 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  时, 激光损伤阈值将会迅速下降, 表明初始时就存在于中间缺陷态中的电子不能再被忽略。

## 4 结 论

文中以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 高反膜为例, 研究了紫外反射膜内的损伤前载流子动力学。实验表明低带隙层 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 对激光诱导的最初破坏过程起主导作用。探测光反射率变化的峰值在约 2.3 ps 的时间内从 417 nm 左右转移到 402 nm 左右, 2.3 ps 也可被认为是电子从导带到缺陷态的弛豫时间。导带自由电子弛豫过程中与晶格相互作用, 产生距导带一个光子能量的中间缺陷态, 其初始电子密度影响了材料损伤阈值的高低。禁带和激光脉冲导致的中间缺陷态都会对导带贡献种子电子, 影响导带电子数密度, 从而影响到后续跃迁。当导带电子数密度达到该阈值时, 等离子体频率与激光频率相当, 引发强烈吸收, 大量能量瞬间积聚导致材料破坏。同时, 基于多光子

电离效应、碰撞电离效应和导带电子弛豫等非线性过程的理论模拟结果与实验结果符合完好, 进一步证实了笔者对损伤机理的诠释。

## 参 考 文 献:

- [1] Choudhury D, Macdonald J R, Kar A K, Ultrafast laser inscription: perspectives on future integrated applications [J]. *Laser Photonics Rev*, 2014, 8(6): 827-846.
- [2] Jasapara J, Nampoothiri A V V, Rudolph W, et al. Femtosecond laser pulse induced breakdown in dielectric thin films [J]. *Phys Rev B*, 2001, 63: 045117.
- [3] Fischbach S, Gorbach A V, Nuzzo D D, et al. Near infrared ultrafast pump-probe spectroscopy with ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF fiber supercontinuum [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107: 021103.
- [4] Chen S, Zhao Y, Yu Z, et al. Femtosecond laser-induced damage of HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mirror with different stack structure [J]. *Appl Opt*, 2012, 51(25): 6188-6195.
- [5] Mouskeftaras A, Guizard S, Fedorov N, et al. Mechanisms of femtosecond laser ablation of dielectrics revealed by double pump-probe experiment [J]. *Appl Phys A*, 2013, 110: 709-715.
- [6] Puerto D, Siegel J, Gawelda W, et al. Dynamics of plasma formation, relaxation, and topography modification induced by femtosecond laser pulses in crystalline and amorphous dielectrics [J]. *J Opt Soc Am B*, 2010, 27: 1065-1076.
- [7] Li Z H, Du J, Zhao Y A, et al. Modeling the effect of nanosecond laser conditioning on the femtosecond laser-induced damage of optical films [J]. *Optics Express*, 2015, 23(11): 14775-14783.
- [8] Sudrie L, Couairon A, Franco M, et al. Femtosecond laser-induced damage and filamentary propagation in fused silica [J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 186601.
- [9] Starke K, Ristau D, Welling H, et al. Investigations in the nonlinear behavior of dielectrics by using ultrashort pulses [C]//SPIE, 2004, 5273: 501-514.