

杂质微粒对薄膜的损伤效应

周成虎¹, 张秋慧^{1,2}, 黄明明¹, 黄全振¹

(1. 河南工程学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 451191;

2. 四川大学 电子信息学院, 四川 成都 610065)

摘要: 激光对光学薄膜的损伤仍然是限制高能激光系统的主要挑战。对杂质诱导薄膜损伤的激励进行了研究: 首先对损伤形貌进行了观测, 在此基础上对杂质对薄膜的作用效应进行了分析。研究表明: 杂质粒子对薄膜产生的各种效应, 主要分为热力学效应、散射引起干涉效应和激光等离子体破坏效应, 这三种效应的共同作用效果决定了损伤的特点。这些作用效应与粒子的半径密切相关: 当粒子较小时, 激光的沉积量较少, 引起邻近材料的温升较低, 扩散范围较小, 主要是熔化破坏; 当粒子较大时, 激光沉积量较多, 会引起邻近光学材料的汽化和电离, 形成激光等离子体而造成大的烧蚀坑。

关键词: 光学薄膜; 杂质粒子; 热力学效应; 激光等离子体

中图分类号: TN215 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.0721004

Damage effects of impurity particles on film

Zhou Chenghu¹, Zhang Qiuhui^{1,2}, Huang Mingming¹, Huang Quanzhen¹

(1. College of Electrical Information and Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China;

2. College of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Laser-induced damage in optical film remains a great challenge in high power laser systems. The mechanism of inclusion damage to film had been studied: firstly, the film damage morphologies had been observed and then the effects of inclusions on film had been analyzed. The research results show that the damage effects of inclusions on film can be divided into thermodynamic effects, interference effects due to scattering and laser plasma effects, the combined action of those damage effects determine the characteristics of damage points. The effects above are closely related to the particles radius: for smaller radius, the deposited laser energy is less and temperature is lower, as the heat diffusion range is smaller and damage points are mainly due to the melting. While for larger radius, the energy deposition and temperature are higher, and the laser plasma can be formed easily and cause big ablated pits.

Key words: optical thin films; impurity particles; thermodynamic effects; laser plasma

收稿日期: 2015-11-07; 修订日期: 2015-12-08

基金项目: 国家自然科学基金(61403123); 郑州市科技局民生科技进步工程(131PZDGC136)

作者简介: 周成虎(1973-), 男, 讲师, 硕士, 主要从事激光技术、非接触电能传输技术应用方向的研究。Email: 68695331@163.com

通讯作者: 张秋慧(1982-), 女, 副教授, 博士, 主要从事新型激光技术、光与物质相互作用、新型激光材料方面的研究。

Email: newyear1234@163.com

0 引言

高功率激光系统中光学元件损伤问题严重限制了输出功率/能量的提升^[1],其中薄膜是光学元件中最脆弱的部分^[2],因此研究其损伤机理对高阈值薄膜的研制具有很重要的指导意义^[3-4]。对此,人们展开了大量的研究工作,并提出很多物理模型,其中杂质微粒诱导薄膜损伤的模型可以成功解释薄膜的损伤阈值随脉宽以及脉冲个数的变化^[5]、损伤的形貌特点^[6]、损伤阈值随杂质微粒密度的变化规律^[7]等,可以认为是纳秒激光脉冲诱导薄膜损伤的主要机理。这个损伤模型主要是基于窄带隙的杂质微粒对激光的吸收效应,引起材料的热破坏效应、电离效应等^[8-9]。除此之外,还有微粒对激光具有反射和散射效应等^[10]。

以往的研究主要是集中在单一的物理效应研究,而实际损伤过程是多种效应共同作用的结果。杂质微粒的大小会直接影响其对激光脉冲能量的吸收、邻近材料的温升^[11]以及反射或散射效应^[12],所以有必要进行综合效应研究。文中首先观测了产生损伤的 SiO₂ 薄膜的各种损伤形貌,该薄膜是采用磁控溅射沉积(Magnetron Sputtering Deposition)镀制在 K9 玻璃上。在此基础上系统研究了微粒大小对热破坏效应、激光等离子体的破坏效应以及散射和干涉破坏效应的影响,得到了损伤效应随微粒大小的变化规律,为实际镀膜工艺制造中的杂质微粒控制提供指导。

1 损伤形貌的观测

对 SiO₂ 增透薄膜进行实验,所用激光器为镭宝公司(Beamtech Optronics Co., Ltd.)生产的 SGR-10 固体 Nd:YAG 激光器,输出的激光脉冲为高斯脉冲,波长是 1 064 nm,重复频率为 1 Hz。实验中,单脉冲激光能量控制在 50 mJ,入射光斑半径为 7 mm,每一个辐照点的激光个数为 10,共辐照 15 个点。然后对辐照点进行显微镜观测,并对其典型的损伤形貌进行分类,下面是不同损伤程度的损伤点形貌。

1.1 较小损伤的形貌特征

观测的薄膜损伤的微观形貌如图 1 所示。由图 1 可见,薄膜上出现微小损伤点,所观测较小的破坏点为鼓包状微点(见图 1(a)),较大的损伤则是烧蚀坑周围环绕了隆起的喷溅物(见图 1(b));此外,还发

现有环状的损伤点,是围绕缺陷点的损伤环,环的数目从一个环到多个环不等,但环与环之间的距离相近,大约为 1 μm(见图 1(c)和 1(d))。

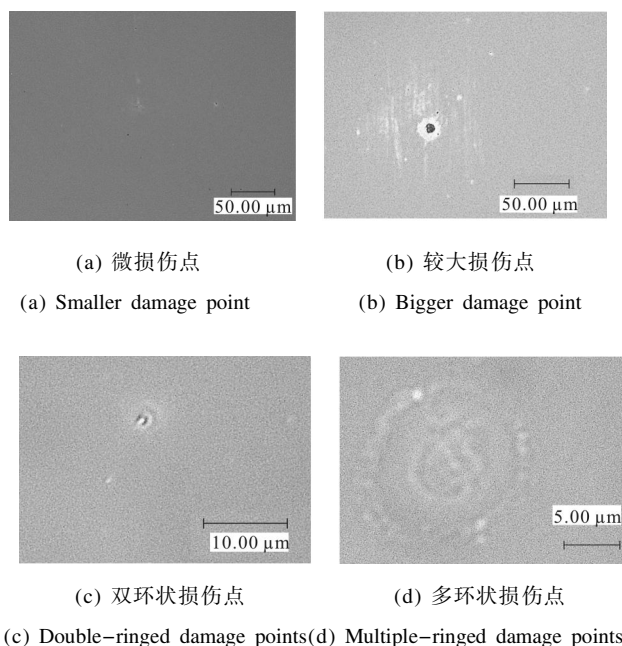


图 1 较小薄膜损伤点形貌

Fig.1 Morphologies of the smaller damage points for film

1.2 较大损伤点的损伤特征

除了损伤程度较轻的薄膜熔化点外,还有损伤范围和损伤程度都较大的烧蚀坑,如图 2 所示。

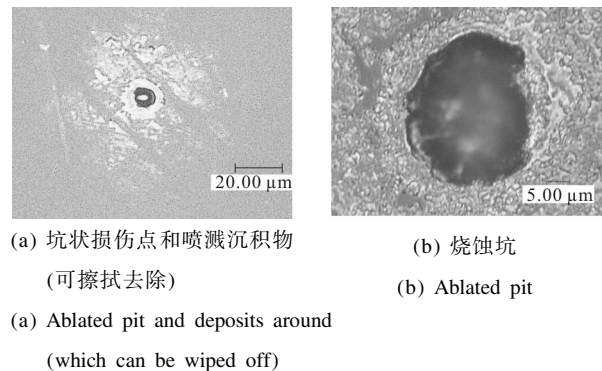


图 2 较大坑状损伤点形貌

Fig.2 Morphologies of the bigger damage points for film

由图 2 可见,损伤点的范围很大,半径达到 10 μm 左右,从内到外可以分为点坑凹陷区以及周围的喷溅物沉积区。损伤点烧蚀坑外边缘有明显的凸起,周围是烧蚀物沉积到薄膜表面上。因为擦拭后可以看到明显的覆盖物去除痕迹,且露出与原薄膜的本底颜色(见图 2(a)),说明是材料喷溅形成的覆盖物。纳秒

激光脉冲诱导薄膜损伤的主要机理是薄膜里的杂质微粒,这种杂质微粒不同于薄膜的粒子,具有窄带隙等特征,对入射激光脉冲有强吸收效应以及散射和干涉效应,这些效应共同决定了薄膜损伤的形貌特征。光学材料损伤点的产生是基于激光脉冲能量的沉积以及光强分布被调制后产生的不均匀性,激光脉冲能量沉积越多或光强调制度越大则产生的损伤范围和程度就越大^[8]。

同样的薄膜在相同的激光脉冲辐照条件下,产生的激光损伤点形貌却有很大的差异,说明诱导薄膜损伤的缺陷或杂质的特性有很大的差异。以往研究表明,杂质是诱导薄膜损伤的主要因素。其间的杂质微粒来源于镀膜的各个工艺环节,包括基底加工、清洗、镀膜过程以及后期处理过程,尤其是薄膜镀制过程中,膜料的分解、喷溅及真空系统中结构材料的引入等^[11]。金属微粒的大小直接影响到其对激光热量的吸收、温度的增加以及后续物态变化甚至激光等离子体的形成等,所以只有系统研究杂质微粒的尺寸效应才能对上述损伤形貌的特点深入理解^[12]。

下面从微粒尺寸对激光效应的影响入手,分析各种效应共同作用下薄膜损伤点特征的形成机理。

2 理论分析

薄膜里的金属杂质微粒强烈吸收入射激光脉冲能量,使得能量快速沉积引起微粒温度剧增,且随着热量向外扩散,引起周围薄膜介质的温升。当温度达到熔化或汽化温度时,就会引起周围介质的熔化或汽化破坏,随着温度进一步增加,将引起汽化物电离,形成激光等离子体。激光能量沉积量以及扩散规律与微粒的粒径大小密不可分,下面进行详细分析。

2.1 杂质微粒的热效应

这里假设杂质微粒均为球状,半径为 R ,微粒吸收激光能量后,会把热量向周围扩散,则距离杂质微粒表面距离 L 处温度为^[12-13]:

$$T(L) = \frac{3\xi_\lambda J R^2}{2C_{vi}(R+x)D} \left[(q-m)^{-1} \operatorname{erfc} \frac{L}{2(Dt)^{1/2}} \times \right. \\ \left. - (q-m)^{-1} \exp\left(\frac{(q-m)L}{2R} + \frac{(q-m)^2 D_g t}{4R^2}\right) \times \right. \\ \left. \operatorname{erfc}\left(\frac{L}{2(Dt)^{1/2}} + \frac{(q-m)(D_g t)^{1/2}}{2R}\right) \right] \quad (1)$$

式中^[14]: ξ_λ 为光谱发射率, $\xi_\lambda=0.3$; D 为薄膜的热扩散系数, C_{vi} 为杂质单位体积的比热容, $C_{vi}=0.66 \text{ calcm}^{-3}\text{K}^{-1}$; $D_g=3\times 10^{-3} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$; $q=3C_v/C_{vi}$; C_v 为薄膜单位体积的比热容, $C_v=0.9 \text{ calcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ($1 \text{ cal}=4.18 \text{ J}$); $m=[q(q-4)]^{1/2}$ 。 T_s 为薄膜的软化温度, $T_s=1800 \text{ K}$; T_M 为薄膜的熔化温度, $T_M=2020 \text{ K}$; T_B 为薄膜的汽化温度, $T_B=4100 \text{ K}$ 。

L 表示距离杂质微粒表面的距离,当 $L=0$ 时,则表示微粒表面温度, t 是激光脉冲作用时间,这决定于激光脉冲宽度。根据公式(1)就可以得到微粒表面温度随微粒半径的变化规律,如图 3 所示。

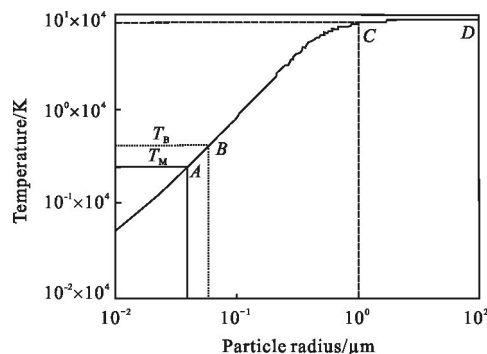


图 3 杂质微粒的表面温度随微粒大小的变化规律
Fig.3 Changing law of temperature on the surface of impurity particles with the radius

由图3可见,在相同的激光辐照强度下,微粒的大小对微粒表面温度的影响很大:微粒越小,相应的微粒表面温升也比较小;随着粒径的增加,表面温度逐渐升高,当微粒达到一定程度,其引起微粒的温升则趋于常值。微粒表面温升不但与吸收激光脉冲能量有关,还与微粒的大小有关:粒径越小,吸收激光脉冲能量越少,加之热量向周围介质的扩散,会使得微粒的温升很小。随着微粒尺寸的增大,相应吸收的激光脉冲能量会逐步增加,相应引起的温升越高,但随着微粒粒径的增加,所吸收的激光脉冲能量和扩

散的热量趋近平衡时,微粒的温升就趋近于常数。当微粒半径小于 60 nm, 其温度小于熔化温度, 不会造成薄膜的熔化损伤。在粒径大约为 1 μm 时, 其温升会趋向最大值, 也就是最易造成薄膜的损伤。下面分析半径为 1 μm 的微粒引起临界温升介质的温升规律, 如图 4 所示。

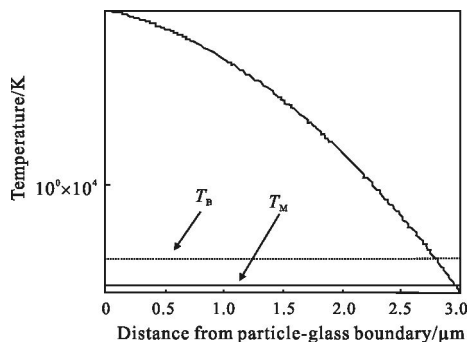


图 4 微粒吸热引起临界介质温度变化的规律(半径为 1 μm)

Fig.4 Changing law of temperature rise around particle with radius of 1 μm

由图 4 可见,微粒周围的温度最高,在微粒的边缘(L=0)处,高达 6×10⁴ K;自微粒边缘(L=0)延伸至半径 3 μm 的范围内,温度都超过气化温度,所以属于气化区域。

如果以杂质粒子为中心,汽化和熔化的温度范围就达到了 6 μm,略小于实验中损伤凹陷坑,但是由于实际等离子体冲击波效应的影响,会使得烧蚀坑增加。薄膜的高温区远远大于微粒的尺寸,高温状态下,薄膜材料会迅速地熔化、汽化,并在高强度激光脉冲作用下发生电离,形成激光等离子体。激光等离子体向外膨胀就会形成冲击波,把熔化、气化以及电离物冲击到周围,从而形成烧蚀坑以及沉积到周围的烧蚀产物。从沉积厚度来看,越靠近杂质微粒的位置,混合物的浓度越高,形成的冷却层厚度越厚,在向外扩散中,逐渐变薄^[14-15]。

2.2 杂质微粒引起的干涉效应

杂质微粒会对入射激光进行散射,采用简化的物理模型进行分析,激光束垂直照射到薄膜上,薄膜内的杂质微粒受热膨胀,引起薄膜形变而产生鼓包。杂质微粒对激光的吸收率和反射率远大于薄膜材料,则当一部分激光束辐照到金属半球表面后,反射或散射光会辐照到微粒周围薄膜领域,与入射激光进行干涉,产生干涉叠加破坏。为了研究方便,假设是球型的金属粒子,如图 5 所示。

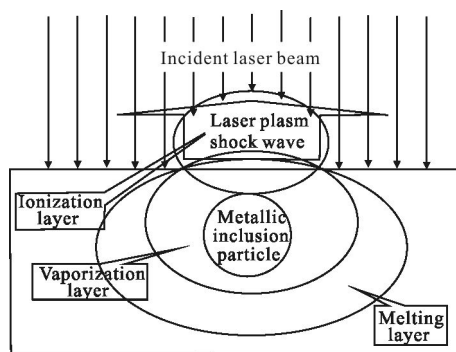


图 5 杂质微粒的干涉效应

Fig.5 Interference effects caused by the impurity particles

散射(反射光)辐照到杂质微粒侧面的位置决定于入射角度 θ 和微粒的半径 R,其关系可以推导为:

$$L=2[2\sin\theta/(\tan^2\theta-1)+\sin\theta-1] \quad (2)$$

由此可以模拟 L 与入射角度和微粒半径的关系,如图 6 所示。

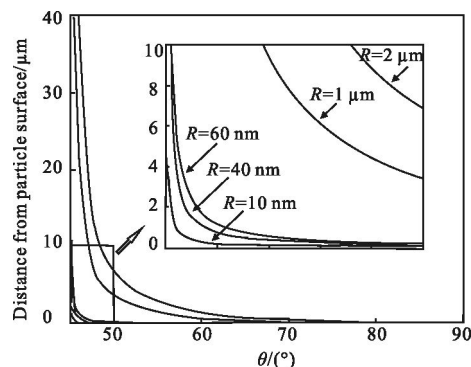


图 6 干涉的距离和角度关系

Fig.6 Relationship of the interference distance with angle

如图 6 可见,散射光辐射点 L 随着入射角度 θ 的增大而减小,在趋近于 45°时,趋近于无穷大,说明在远离微粒表面的位置;在趋近 90°时,趋近于 0,说明接近于微粒的表面。在相同入射角时,微粒的半径越大,辐射点距离微粒表面越远,但是在趋近于 90°时,其差别并不明显。根据双光束的相干条件,以及散射光强的分布,可以计算干涉光强 I 的相对值与入射角度 θ 的关系。

$$I \propto \cos[(\Delta_{n-p}/1.064 \mu\text{m})\pi](1+\cos^2\theta) \quad (3)$$

由公式(3)可以得到相对叠加强度随入射角度 θ 的关系,如图 7 所示。由图 7 可见,当 θ=45°时,干涉条纹随角度的变化非常密集,这是因为此时对应于

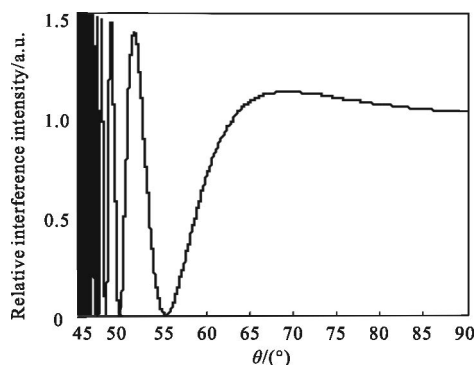


图 7 干涉强度与入射角度的关系

Fig.7 Relationship of the interference intensity with incident angle

距离微粒表面无穷远处,当 θ 变化很小的角度,光程差就会发生剧烈的变化。根据通过入射角度 θ 与微粒半径 R 的关系,可以进一步模拟相对光强的变化与微粒表面的距离变化规律,如图 8 所示。

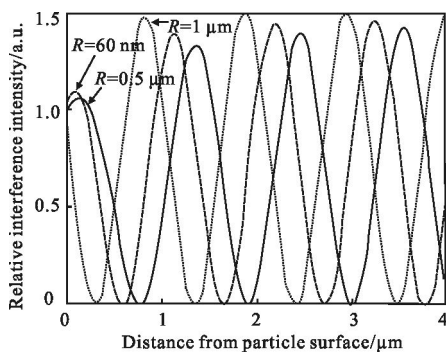


图 8 干涉条纹的间距

Fig.8 Interference fringe distance

由图 8 可见,相对光强的变化与微粒的半径大小关系不大,从半径为 $1 \mu\text{m}$ 到 60 nm ,其变化周期大约为 $1 \mu\text{m}$,这与实验结果基本一致(见图 1)。当散射光与入射激光相干叠加后,在材料表面上形成了干涉光场,形成了温度不均匀的分布。当薄膜被熔化后,由于液体的表面张力随温度的升高而减小,而且液体有从较热的区域向较冷的区域扩张的趋势^[6],从而产生形变,后经过重新固化,形变也随之“冻结”。因此脉冲激光辐照材料表面形成凹凸状形变波纹。

2.3 激光等离子体的损伤效应

杂质微粒被熔化和汽化后,在高强度激光作用下会被电离,产生激光等离子体羽辉。由于激光等离子体的逆韧致作用,会使得后续激光脉冲能量绝大部分都沉积到其中,这样就会导致等离子体的温度

剧烈上升,向外辐射出频谱很宽的光^[7],如图 9 所示。

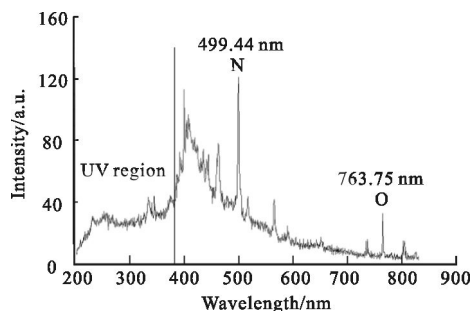


图 9 激光击穿空气产生等离子体的辐射光谱

Fig.9 Radiation spectrum of the laser plasma of the air

图 9 是波长为 1064 nm 激光击穿空气时所产生等离子体辐射光谱。可见其辐射波长从紫外到红外都有分布。辐射光对材料的电离效应与波长紧密相关,波长越短,光子能量越大,对材料的电离效应越强,越容易造成材料的电离破坏。而激光等离子体的辐射波长在很大范围内小于入射激光的波长(特别是紫外波段和软 X 光波段),所以对材料的电离破坏效应更加明显,即加速了材料的电离。

激光辐照下,薄膜的烧蚀产物也极其复杂:热效应会导致材料的熔化、汽化;电离效应则会造成材料的电离,这样就形成了熔化的液态物、汽化的原子或分子以及电离的离子等组成的复杂物态结构混合物。由于等离子体的强吸收会使得这些混合物具有较高的高能,即处于高温高压状态。其向外膨胀会形成冲击波,这样混合物就是向外喷溅,在杂质微粒所处位置的周围冷却,而在杂质微粒处留下烧蚀坑^[8]。由于微粒在向外膨胀时,起初的速度最大,所以越临近坑点,所沉积物的厚度越厚。这可以通过对沉积的擦拭痕迹来证明。

3 结论

杂质微粒对薄膜损伤的效应可以分为散射(干涉)效应、热力学破坏效应和激光等离子体破坏效应。三种效应中,热破坏效应和散射光的干涉效应是任何大小的杂质微粒都存在的,而激光等离子体效应则对应于较高温升的条件。当微粒较小(小于 60 nm)时,其主要破坏效应为热效应和在此基础上的散射光与入射光的干涉效应,损伤特性为微小的隆起包和间隔大约为 $1 \mu\text{m}$ 的环状破坏。只有当微粒尺寸增加到一定的程度(大于 60 nm),微粒的温度剧增,会

引起邻近介质大范围的熔化、气化和电离,激光等离子体的损伤效应开始出现。激光等离子体的电离效应会把气化、电离等混合物排到周围很大的范围,从而使损伤程度大大增加。所以在激光诱导薄膜破坏的因素中,微米量级杂质微粒是诱导薄膜损伤的主要根源,应该加以控制。

参考文献:

- [1] Zhan Guangda, Ma Bin, Zhang Yanyun, et al. Influence of laser conditioning effects on intrinsic damage property of high reflection film at 1064 nm [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(6): 1715–1721. (in Chinese)
詹光达, 马彬, 张艳云, 等. 预处理效应对 1064nm 反射膜本征损伤性能的影响 [J]. 红外与激光工程, 2014, 43(6): 1715–1721.
- [2] Zhang Qian, Jiao Hongfei, Cheng Xinbin, et al. Analysis of optical and damage properties for several ultraviolet thin film materials [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(4): 1230–1234. (in Chinese)
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.
- [3] Ye Xin, Ni Ruifang, Huang Jin, et al. Sub-wavelength nanoporous silica anti-reflection coatings fabricated by dip coating method[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2015, 23(5): 1233–1239. (in Chinese)
叶鑫, 倪锐芳, 黄进, 等. 自组合法制备的亚波长纳米多孔二氧化硅薄膜[J]. 光学精密工程, 2015, 23(5): 1233–1239.
- [4] Yan Yadong, He Junhua, Wang Feng, et al. Optical system for full aperture backscatter diagnosis [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2014, 22(12): 3191–3198. (in Chinese)
闫亚东, 何俊华, 王峰, 等. 全孔径背向散射诊断光学系统 [J]. 光学精密工程, 2014, 22(12): 3191–3198.
- [5] Mende M, Balasa I, Ehlers H, et al. Relation of optical properties and femtosecond laser damage resistance for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite coatings [J]. *Applied Optics*, 2014, 53(4): A383–A391.
- [6] Du Y, Liu S, He H, et al. Laser-induced damage properties of antireflective porous glasses [J]. *Optics Communications*, 2012, 285(24): 5512–5518.
- [7] Shen N, Bude J D, Carr C W. Model laser damage precursors for high quality optical materials [J]. *Optics Express*, 2014, 22(3): 3393–3404.
- [8] Duchateau G, Feit M D, Demos S G. Strong nonlinear growth of energy coupling during laser irradiation of transparent dielectrics and its significance for laser induced damage[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(9): 093106.
- [9] Wu Xiaoye, Zhang Lichao, Shi Guang. Optimal-thermal and optical-acoustics detecting techniques applied for the characterizations of high performance optical thin films [J]. *Chinese Optics*, 2014, 7(5): 701–711. (in Chinese)
武潇野, 张立超, 时光. 应用于高性能光学薄膜表征的光热光声检测技术[J]. 中国光学, 2014, 7(5): 701–711.
- [10] Liu Q, Wang F, Hong H, et al. Investigation of UV laser-induced damage by precursors at the surface of LBO crystal [J]. *JOSA B*, 2014, 31(2): 189–194.
- [11] Wei Yaowei, Liu Zhichao, Chen Songlin. Optical characteristics of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ thin film and their atomic layer depositions[J]. *Chinese Optics*, 2011, 4(2): 188–195. (in Chinese)
卫耀伟, 刘志超, 陈松林. $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的原子层沉积和光学性能分析[J]. 中国光学, 2011, 4(2): 188–195.
- [12] Hopper R W, Uhlmann D R. Mechanism of inclusion damage in laser glass[J]. *Journal of Applied Physics*, 1970, 41(10): 4023–4037.
- [13] Carslaw H S, Eger D. Theory of the Conduction of Heat in Solids[M]. London: OUP, 1959.
- [14] Singh R K, Narayan J. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model [J]. *Physical Review B*, 1990, 41(13): 8843.
- [15] Ho J R, Grigoropoulos C P, Humphrey J A C. Gas dynamics and radiation heat transfer in the vapor plume produced by pulsed laser irradiation of aluminum[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79(9): 7205–7215.
- [16] Genin F Y, Feit M D, Kozlowski M R, et al. Rear-surface laser damage on 355-nm silica optics owing to Fresnel diffraction on front-surface contamination particles [J]. *Applied Optics*, 2000, 39(21): 3654–3663.
- [17] Long E, Suzuki C, Sheil J, et al. Laser-produced plasma spectroscopy of medium to high-Z elements in the 2 to 9 nm spectral region [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2015, 635(9): 092090.
- [18] Courapiéd D, Berthe L, Peyre P, et al. Laser-delayed double shock-wave generation in water-confinement regime [J]. *Journal of Laser Applications*, 2015, 27(S2): S2910.