

2017.5.28

Y3252748

密级: \_\_\_\_\_



**中国科学院大学**  
University of Chinese Academy of Sciences

# 博士学位论文

## 三倍频激光薄膜的损伤特性研究

作者姓名: \_\_\_\_\_ 王虎 \_\_\_\_\_

指导教师: \_\_\_\_\_ 齐红基 研究员 \_\_\_\_\_

中国科学院上海光学精密机械研究所

学位类别: \_\_\_\_\_ 工学博士 \_\_\_\_\_

学科专业: \_\_\_\_\_ 材料学 \_\_\_\_\_

研究所: \_\_\_\_\_ 中国科学院上海光学精密机械研究所 \_\_\_\_\_

2017年5月

密级: \_\_\_\_\_



**中国科学院大学**  
University of Chinese Academy of Sciences

## 博士学位论文

### 三倍频激光薄膜的损伤特性研究

作者姓名: \_\_\_\_\_ 王虎

指导教师: \_\_\_\_\_ 齐红基 研究员

\_\_\_\_\_ 中国科学院上海光学精密机械研究所

学位类别: \_\_\_\_\_ 工学博士

学科专业: \_\_\_\_\_ 材料学

研究所: \_\_\_\_\_ 中国科学院上海光学精密机械研究所

2017年 5 月



**Damage mechanisms of optical coatings induced by  $3\omega$  laser**

**By**

**Hu Wang**

**A Dissertation Submitted to  
The University of Chinese Academy of Sciences  
In partial fulfillment of the requirement  
For the degree of  
Doctor of Philosophy**

**Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Chinese Academy of Sciences**

**May, 2017**

中国科学院上海光学精密机械研究所

## 博士学位论文

论文题目 三倍频激光薄膜的损伤特性研究

专 业 材料学

研究生姓名 王虎

导师姓名 齐红基

研究生入学时间 2012年9月

2017年5月

## 独创性声明

本人声明所呈的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院上海光学精密机械研究所或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究工作所做的任何贡献，均已在论文中做了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 王虎

签字日期：2017年5月25日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解中国科学院上海光学精密机械研究所有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子文件，允许论文被查阅和借阅。本人授权中国科学院上海光学精密机械研究所可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 王虎

签字日期：2017年5月25日

指导教师签名： 齐心基

签字日期：2017年5月25日

学位论文作者毕业去向： \_\_\_\_\_

工作单位： \_\_\_\_\_ 电话： \_\_\_\_\_

通信地址： \_\_\_\_\_ 邮编： \_\_\_\_\_

电子邮件地址： \_\_\_\_\_

## 三倍频激光薄膜的损伤特性研究

王虎

导师：齐红基 研究员

### 摘 要

全固态高功率激光系统是实现惯性约束聚变的重要途径,为获得更高的功率输出与良好的光束质量控制,需要大量关键激光元器件(诸如透镜、薄膜、晶体、光栅等)在时域、空域和频域上调控激光脉冲的能量密度、脉宽、波长和空间分布等性质。由频率转换晶体与谐波分离系统构成的终端元器件系统是承受三倍频激光的主要部分,其特点是负载激光通量高、谐波成分复杂,终端元器件的三倍频激光损伤成为限制打靶通量提升的重要瓶颈。同传统的楔形透镜与聚焦光栅相比,谐波分离膜制备简单,但是较低的激光损伤阈值限制了谐波分离膜在兆焦激光系统中的应用。大量研究工作表明,元器件承受多波长同时辐照时损伤主要由三倍频激光诱发,而基频或者二倍频更多地表现为在三倍频激光的基础上促进损伤的生长与发展。因此,关于三倍频薄膜的损伤是目前迫切需要攻克的难题。本论文主要针对三倍频激光薄膜的损伤特性进行研究,通过大量的实验与理论分析,开展了以下研究工作:

回顾了损伤概率数据的测试与分析基本原理,总结了概率误差的分析方法,结合缺陷系综模型与蒙特卡洛方法模拟了损伤概率测试过程,模拟得到的损伤概率分布与系综模型理论曲线的吻合说明了模拟算法的合理性。研究表明,利用系综模型可以有效地基于小区域损伤概率测试提取缺陷系综参数,并评估小区域到大区域的损伤特性变换,在获得缺陷系综参数的基础上,使用蒙特卡洛模拟方法可以评估同批样品的实际抗激光损伤能力的分布区间。

基片表面缺陷结构对电场调制作用明显,将缺陷简化为基本的矩形结构,不同高度的矩形结构对电场及能流分布做了严格的计算分析,并将结果与时域有限差分方法做比较,确定了能在保持精度的同时减少计算量的收敛参数。提出了模式密度谱的概念,可以有效地分析基片表面纳米结构的谐振效应。新引入了模式参数,根据模式参数以及水平与垂直界面全内反射条件将总场分解成四个模式区域,研究了不同区域的模式对近场与能流的贡献。研究表明,近场增强明显依赖于侧壁全内反射引起的谐振效应。根据能流分析,尽管电场增强在结构侧壁与根部并不明显,但是入射电场以及低级次散射谐波被矩形结构的侧壁诱导并从结构根部进入结构内部。该特征意味着通过优化结构侧壁尺寸与根部轮廓可以调控与抑制矩形结构内部的电场与能流分布。此外,讨论了结构的高度对近场调制与能流分布的影响,谐振效应会随着结构高度的增加而变得更复杂,进而引起更显著的场与能量的局域化,更容易诱导激光损伤。

对三倍频激光辐照下基片与薄膜耦合损伤问题展开研究,利用缺陷系综模型提取了缺陷密度与损伤阈值等信息,并基于缺陷信息对损伤测试过程进行了蒙特卡洛模拟,分析讨论了当前测试点数对不同样品损伤阈值准确性的影响程度。对比酸洗样品镀膜与未镀膜情况下的损伤形貌差异,总结了不同损伤阈值层次的缺

陷种类。最后基于杂质热传导模型讨论了镀膜后阈值降低的可能因素，发现缺陷在镀膜过程中受热向表面迁移凝聚是使阈值降低的主要原因。

总结了薄膜材料的基频与三倍频激光损伤差异，分别讨论了基频与三倍频激光辐照下介质薄膜的烧蚀机制。根据损伤概率曲线的形状与损伤形貌将三倍频高反膜的缺陷分为纳米吸收中心与亚微米节瘤缺陷，前者对于驻波场非常敏感并且容易引起激光损伤，而后的激光性能取决于节瘤轮廓边界以及氟化物与氧化物的界面结合强度。组合膜可以通过抑制纳米吸收中心而有效提升激光损伤阈值。当前结果指出了氧化物膜层中节瘤缺陷的重要性以及将来进一步提升三倍频高反膜损伤阈值的努力方向。

关键词：三倍频激光损伤，高反膜，缺陷

# Damage mechanisms of optical coatings induced by $3\omega$ laser

Hu Wang

Directed by: Prof. Hongji Qi

## Abstract

All-solid-state high power laser system is the most promising method to realize the inertial confinement fusion. Abundant key optical components such as lens, coatings, crystals and gratings are required to control the energy, pulse duration, wavelength and spatial properties of laser beam. The final optical systems containing the frequency crystals and harmonic separation components are the major segment to suffer the  $3\omega$  laser. Comparing with the traditional wedged prism and focusing grating, the harmonic separation coatings are relatively simple to fabricate and can arrange the  $3\omega$  laser efficiently due to the perpendicular reflection. However, the poor laser-induced damage threshold (LIDT) limits their application in the megajoule system. Abundant investigations indicate that the damage initiation is much more affected by  $3\omega$  whereas the  $1\omega$  simply adds to the  $3\omega$  in enhancing damage growth. Therefore, damage issues about the  $3\omega$  mirrors are the prior target to be resolved. In this thesis, various works on the damage mechanisms of optical coatings induced by  $3\omega$  laser are implemented with sufficient experimental and theoretical efforts, as stated below:

The basic principles on damage probability are reviewed and concluded as well as the probability error. With ensemble model, the Mont-Carlo method is applied to simulate the damage testing process. The simulated damage curves are consistent with the theoretical curved given by the ensemble model, which verifies the reasonability of the Mont-Carlo method. The results indicate that, the precursors inferred from the small-area test can be extrapolated to the large-area of the optics. Based on the ensemble parameters, the distribution of damage threshold of the sample can be assessed by Mont-Carlo method.

The near-field and energy flow of rectangle structure on the substrate are analyzed rigorously dependent on the structure height. The parameters are optimized to compare with the Finite-Difference Time-Domain Method so that the consumption of calculation can be decreased. The mode amplitude density spectra are proposed to analyze the resonance due to nano-structure. With the introduce of the new mode parameters, the total field is decomposed into four parts and the contribution of different parts are evaluated. The results indicate that the enhancement of near-field is dependent on the resonance of sidewall. According to the energy analysis, The incident and lower order field is directed into the structure from the root of the rectangle structure although the enhancement of the near-field is not obvious around the sidewall. Moreover, the influence of the height on near field and energy flow is discussed to reveal the localized of near field as well as energy.

The coupling mechanisms between the  $3\omega$  coatings and substrates are investigated and the defect information is extracted according to ensemble model. Based on the defect information, the damage testing processes are simulated with the Mont-Carlo method. Therefore, the accuracy of damage threshold for different samples can be evaluated. The damage morphologies between the coatings and bare substrates are investigated, so the defect level or category is divided. Various factors reducing the damage threshold are discussed and the defect agglomeration during annealing is the mostly possible reason to reduce the damage threshold.

Different damage mechanisms between the  $3\omega$  and  $1\omega$  laser are discussed as well as the surface ablation. The damage precursors in  $3\omega$  high reflective coatings are divided into nano-absorbing defects and sub-micrometer nodules according to the damage probability curve or morphologies. The former is sensitive to the electric field while the latter can destroy the standing wave electric field. The nano-absorbing defects can be suppressed with the design of double stack. The damage resistance of double stack is limited by the mechanical strength of both the nodular and interface between the oxides and fluorides, which predicts a promising method to further improve the damage threshold.

**Key words:**  $3\omega$  laser-induced damage, high reflective coatings, defects

# 目 录

<b>1 绪论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 课题背景与研究意义</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 国内外研究进展</b> .....	<b>2</b>
1.2.1 早期研究.....	2
1.2.2 元器件损伤研究.....	3
1.2.3 缺陷表征技术.....	5
<b>1.3 损伤模型</b> .....	<b>7</b>
1.3.1 人工植入金纳米粒子.....	7
1.3.2 杂质吸收热传导模型.....	11
1.3.3 热爆炸模型.....	13
<b>1.4 影响纳秒激光薄膜损伤的因素</b> .....	<b>15</b>
<b>1.5 薄膜沉积方法与损伤形貌表征</b> .....	<b>17</b>
1.5.1 薄膜沉积方法.....	17
1.5.2 损伤形貌表征.....	18
<b>1.6 本文的研究目标与内容</b> .....	<b>20</b>
<b>2 缺陷统计模型</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1 引言</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2 概率测试</b> .....	<b>21</b>
<b>2.3 损伤概率曲线</b> .....	<b>26</b>
2.3.1 系综模型.....	26
2.3.2 简并分布.....	28
2.3.3 高斯分布.....	29
2.3.4 小结.....	30
<b>2.4 蒙特卡洛模拟</b> .....	<b>31</b>
2.4.1 基本原理.....	31
2.4.2 简并系综.....	32
2.4.3 高斯系综.....	34
<b>2.5 本章小结</b> .....	<b>35</b>
<b>3 缺陷结构诱导近场增强的严格分析</b> .....	<b>37</b>
<b>3.1 引言</b> .....	<b>37</b>
<b>3.2 理论基础</b> .....	<b>38</b>
3.2.1 定义与模型.....	38
3.2.2 近场分布.....	38
3.2.3 能流分析.....	40
3.2.4 模式振幅密度谱.....	40
<b>3.3 结果与讨论</b> .....	<b>42</b>

3.3.1 收敛分析 .....	42
3.3.2 近场计算 .....	42
3.3.3 模式振幅密度谱下近场与能流分解 .....	44
3.3.4 高度对近场调制的影响 .....	46
3.3.5 小结 .....	48
<b>3.4 本章小结 .....</b>	<b>48</b>
<b>4 基片与薄膜耦合 .....</b>	<b>49</b>
4.1 引言 .....	49
4.2 样品制备 .....	49
4.3 损伤测试 .....	50
4.3.1 阈值测试及缺陷拟合 .....	50
4.3.2 蒙特卡洛模拟 .....	52
4.4 损伤形貌 .....	54
4.5 基片与薄膜的耦合损伤机制 .....	56
4.6 本章小结 .....	58
<b>5 三倍频高反膜的损伤研究 .....</b>	<b>59</b>
5.1 引言 .....	59
5.2 三倍频与基频高反膜损伤差异 .....	59
5.3 氧化物高反膜与组合膜损伤特性 .....	65
5.4 本章小结 .....	69
<b>6 总结与展望 .....</b>	<b>71</b>
6.1 主要研究成果 .....	71
6.2 本文创新点 .....	72
6.3 对后续工作的建议 .....	72
<b>参考文献 .....</b>	<b>73</b>
<b>王虎在攻读博士学位期间发表的论文目录 .....</b>	<b>81</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>83</b>
<b>王虎个人简历 .....</b>	<b>85</b>

# 1 绪论

## 1.1 课题背景与研究意义

全固态高功率激光系统是实现惯性约束聚变的重要途径,为获得更高的功率输出与良好的光束质量控制,需要大量关键激光元器件(诸如透镜、薄膜、晶体、光栅等)在时域、空域和频域上调控激光脉冲的能量密度、脉宽、波长和空间分布等性质。随着高功率激光系统打靶技术的发展,短波长激光在打靶方面的优势逐渐被认识与采用。目前全球主流的高功率激光系统(例如美国的 National Ignition Facility、法国的 Laser MegaJoule 和中国的神光系列装置等)都采用由氙灯泵浦的 Nd:YAG 玻璃输出基频激光( $1\omega$ , 1053nm),经频率转换晶体输出三倍频激光( $3\omega$ , 351nm)并通过谐波分离系统实现打靶。由频率转换晶体与谐波分离系统构成的终端元器件系统是承受三倍频激光的主要部分,其特点是负载激光通量高、谐波成分复杂,终端元器件的三倍频激光损伤成为限制打靶通量的重要瓶颈。同传统的楔形透镜与聚焦光栅相比<sup>[1,2]</sup>,谐波分离膜(对三倍频高反,对基频与二倍频高透)制备简单,并且通过对光束垂直反射可以有效减少终端系统体积<sup>[3]</sup>,但是较低的激光损伤阈值限制了谐波分离膜在兆焦激光系统中的应用。大量研究工作表明,元器件受到多波长辐照时损伤主要由三倍频激光诱发,而基频或者二倍频更多地表现为在三倍频激光的基础上促进损伤的生长与发展<sup>[2,4]</sup>。因此,关于三倍频薄膜的损伤是目前迫切攻克的难题。

构成终端系统的激光元器件主要是由透明介质材料构成,在纳秒激光辐照下,亚带隙光子的能量可以通过纳米尺度吸收性缺陷的辅助而被透明介质材料吸收,并引起后续地材料相变与喷溅,进而诱导元器件发生激光损伤。损伤点不仅会在后续激光辐照下继续生长扩大,还能通过调制激光电场分布来影响下游光学元器件的稳定运行。随着激光波长从近红外波段向紫外发展,光子能量逐渐接近透明材料的本征带隙及其缺陷能级。同基频激光相比,不仅能吸收三倍频激光的缺陷种类与密度大大增加,缺陷升温诱导透明基质相变过程更容易与三倍频激光发生进一步的耦合,使得损伤过程涉及热传导、相变、冲击波、等离子体形成与传播等多种物理现象,复杂的物理过程使得材料处于 1eV 量级的高温与 10GPa 量级的高压,成为近二十年来国际上持续关注的前沿领域。

近年来关于熔融石英与 KDP/DKDP 等体材料的三倍频激光损伤虽然开展了大量的研究,但薄膜材料的三倍频激光损伤特性的工作报道与认识依然较少。因此,理解激光薄膜三倍频损伤的基本物理过程不仅对于改善终端元器件的抗激光损伤能力具有重要的工程指导意义,而且在激光与透明材料相互作用领域具有重要的科学意义。

## 1.2 国内外研究进展

透明材料的纳秒激光损伤研究具有鲜明的时代特色,从世界上第一台激光器的发明(1960年)开始,损伤问题主要以科学研究的形式受到世界各地学者们的关注,探索材料激光损伤的共性机理。进入90年代以后,随着为实现惯性约束聚变而建设的高功率全固态激光器的发展,激光损伤的科学研究紧密围绕实际的工程问题而开展,研究群体逐渐浓缩于国内外少数高功率激光装置及相关元器件研究机构,材料损伤的研究对象与方法也逐步细化。按材料存在形式可以分为:薄膜(氧化物、氟化物)、玻璃(K9、熔融石英)、晶体(DKDP/KDP);按加工工艺与后处理研究可以分为:薄膜沉积工艺与节瘤缺陷控制、基片抛光与酸洗工艺研究、晶体生长技术、激光与处理技术;按缺陷与损伤坑点的表征技术发展可以分为:无损检测、损伤测试标准、损伤测试方法、缺陷统计分析、人工植入缺陷研究、多尺度在线检测、泵浦-探测技术。以上各方面的研究内容相互交织,使得发展到今天的激光损伤研究依赖于以上各种技术的共同发展。

### 1.2.1 早期研究

伴随着世界上第一台激光器的发明,材料的激光损伤问题就开始受到普遍关注,开展了大量关于碱金属卤化物、聚合物与玻璃等透明材料的损伤阈值测试与机理探索<sup>[5]</sup>。早期关于纳秒激光损伤机理的认识主要有以下几种:直接吸收激光引起的热效应、辐射压力或者冲击波、声子诱导的击穿、电子雪崩、电致伸缩力等<sup>[6]</sup>。大量的透明材料损伤阈值测试实验表明,纳秒激光辐照时透明材料的后表面更容易损伤,并且对同种材料而言前后表面损伤阈值的比值非常稳定。Boling等人根据玻璃基底前后表面菲涅尔反射不对称解释了实验上前后表面损伤阈值差异,并基于干涉原理计算了透明介质前后表面电场比值与折射率之间的关系<sup>[7]</sup>。为了证明前后表面菲涅尔反射导致的电场不对称是引起透明介质前后表面损伤阈值差异的主要原因,使用p偏振平面波以布儒斯特角入射到前表面,这种情况下前后表面都不存在菲涅尔反射。实验结果表明以布儒斯特角入射时前后表面在相同的激光能密度下发生破坏,从而有力的证明了关于菲涅尔反射的推断<sup>[7]</sup>。更深入的研究表明,除了损伤阈值,透明元件前后表面的损伤形貌也不对称,这种不对称主要归因于损伤过程中前后表面等离子体对电场的反射差异<sup>[8]</sup>。此外,关于损伤阈值与激光脉宽的标度关系也是研究激光损伤机理也是学者们努力探索的另一条途径<sup>[9,10]</sup>。在短脉冲范围内阈值与 $\tau^{-1}$ 成正比,在长脉冲范围内阈值与 $\tau^{0.5}$ 成正比,反映了不同脉冲范围内的损伤机制差异<sup>[11]</sup>。

随着空间高分辨表征技术的发展与进步,上个世纪70年代到80年代,学者们通过扫描电镜下的损伤形貌特征已经认识到纳秒脉冲作用下透明材料的激光损伤是由局部吸收性缺陷所诱导<sup>[12-14]</sup>。Deshzer等人通过研究薄膜损伤阈值与光斑尺寸的关系揭示了薄膜损伤的缺陷本质与分布特性<sup>[15]</sup>,并以光斑尺寸的依赖性来区分本征损伤与缺陷主导的外在损伤过程。为了研究缺陷在损伤过程扮演的角色,学者们研究了透明介质中的杂质吸收及其热传导引起的温度分布,并基于杂质的尺寸或者吸收强弱做了不同近似,推导出各种简单易用的温度解析表达式<sup>[13,16-18]</sup>,并由此获得了实验上观察到的损伤阈值与脉宽之间的标度率<sup>[9]</sup>。

这个阶段美国 Air Force 与欧洲国家通过大量的基础工作完成了紫外薄膜材料(主要是氧化物与氟化物)的筛选工作<sup>[19]</sup>。通过筛选发现许多材料由于其毒性、放射性以及不稳定性,难以实际应用,部分性能友好的材料由于带隙原因也淡出研究范畴。

## 1.2.2 元器件损伤研究

以服务于全固态高功率激光装置为目的,90年代以后激光损伤研究主要是围绕实现不同功能的激光元器件损伤展开的。九十年代初期,利弗莫尔实验室使用  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  材料制备了 10ns 下损伤阈值为  $14\text{J}/\text{cm}^2$  的高反膜<sup>[19]</sup>。Izawa 的团队利用氟化物材料制备的紫外高反膜在波长为 248nm 的损伤阈值普遍高于相应的氧化物材料高反膜<sup>[20]</sup>,包括上面提到的  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反膜,通过与  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  材料组合可以进一步提升损伤阈值。Izawa 团队进一步研究了  $\text{LaF}_3/\text{AlF}_3$  高反膜在 352nm 的损伤阈值,激光预处理后阈值高达  $30\text{J}/\text{cm}^2$ <sup>[21]</sup>。基于 Izawa 团队的工作,Chow 与 Kozlowsk 等人研究了氟化物材料制备的高反膜的三倍频损伤阈值,发现激光预处理后的  $\text{LaF}_3/\text{Na}_3\text{AlF}_6$  高反膜在三倍频激光作用下阈值可以高达  $20\text{J}/\text{cm}^2$ <sup>[22]</sup>。但是由于氟化物材料容易出现裂纹的特点限制了反射率的提高,通过加入组合膜堆(例如  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ )可以改善这一问题。Czigany 等人利用断面透射电镜研究了激光辐照前后 248nm 的  $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$  高反膜界面生长,分析了散射损耗<sup>[23]</sup>。国内关于三倍频高反膜的研究相对较晚,上海光机所作为主要研究单位自 2006 年以来持续开展三倍频高反膜的研制及其损伤机理研究,取得了显著进展。占美琼系统地对  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{HfO}_2$  单层膜进行了工艺探索,讨论了工作气压、膜层数、沉积温度、退火方式对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$  高反膜激光性能的影响,可重复地制备出损伤阈值达  $18.5\text{-}20.6\text{J}/\text{cm}^2$  (355nm, 7ns) 的三倍频高反膜,但是由于材料折射率差异较小导致所需膜层数多、应力大<sup>[24]</sup>。经过余华<sup>[25]</sup>、刘光辉<sup>[26]</sup>、李煦<sup>[27]</sup>等人的努力与延续,成功研制了阈值高达  $18\text{J}/\text{cm}^2$  的  $\text{LaF}_3/\text{AlF}_3 / \text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  组合高反膜。尽管通过长期研究得到的三倍频高反膜性能已经接近国际上报道的结果,但是损伤性能的可重复性与稳定性成为限制其走向实际工程应用的瓶颈,这一瓶颈的突破需要对三倍频高反膜的损伤机制有着充分的理解与认识。刘光辉与李煦等人利用温度场界面吸收模型研究了薄膜材料的本征吸收及界面吸收对激光损伤阈值的影响,但随后于振坤<sup>[28]</sup>在紫外损伤方面的研究工作指出高密度的局部缺陷破坏是三倍频高反膜的主要破坏特征,表明温度场界面吸收模型已经不适合于描述三倍频高反膜的损伤。

进入 21 世纪以来,国内外关于透明材料三倍频激光损伤特性的研究重点转移到熔融石英与 DKDP/KDP 晶体等体材料上。针对熔融石英,研究人员围绕缺陷表征与后处理缺陷抑制两方面开展了大量研究工作。在 3ns 的三倍频高斯脉冲作用下熔融石英本征损伤阈值高于  $150\text{J}/\text{cm}^2$ ,鉴于目前熔融石英实际的阈值水平,诱导熔融石英破坏的依然是外部过程引入的缺陷。目前关于诱导熔融石英三倍频激光损伤的亚表面缺陷基本上分为三类:分布在表面 50~100nm 以内的抛光残留杂质、分布深度为 1~20 微米左右抛光研磨过程中产生的微裂纹、酸洗沉淀物<sup>[29]</sup>,如图 1 所示。当辐照通量低于  $10\text{J}/\text{cm}^2$  时,抛光粉或者其它藏匿在抛光层中的杂质是主要的缺陷<sup>[30,31]</sup>,大多数这类抛光残留缺陷都可以通过 HF 刻蚀或沥滤的方法去除。Neauport 等人利用 ICP-AES 技术分析了几中主要金属杂质

(Ce, La, Zr, Hf, Al, Fe, Cu) 在抛光层内的深度分布, 并将损伤密度与某些缺陷浓度关联起来<sup>[31]</sup>。抛光研磨过程中的法向负载会使亚表面产生力学裂纹<sup>[32]</sup>, 大量实验表征与理论计算表明, 裂纹产生过程会使裂纹表面留下强吸收电子缺陷层, 可以强烈吸收能量低于带隙宽度的三倍频光子<sup>[33-35]</sup>。Suratwala 等人通过建立有效的清洗方案可以同时去除抛光残余物与裂纹表面的电子缺陷层, 损伤初始的平均阈值从  $7 \text{ J/cm}^2$  提高到  $41 \text{ J/cm}^2$ <sup>[36]</sup>, 酸洗过程的沉淀物成为限制损伤阈值进一步提升的主要缺陷。国内中国工程物理研究院、成都精密光学工程研究中心、北京理工大学、上海光机所、同济大学等单位也对熔融石英亚表面缺陷表征与抑制做了大量研究工作, 目前主要还停留在优化酸洗方案去除亚表面裂纹的阶段, 距离利弗莫尔实验室还存在一定的差距<sup>[37-40]</sup>。此外, 离子束抛光也被作为一种高效的方法去除亚表面裂纹的同时提高元器件表面光学质量<sup>[41]</sup>。KDP/DKDP 晶体主要应用于高功率激光器的两个方面: 组成普克尔盒和实现频率转换。一般认为 KDP/DKDP 晶体的激光损伤来源于生长过程中引入的杂质或缺陷。主要是存在晶体中的金属杂质(如  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ )、有机杂质、细菌微生物等。日本大阪大学发现溶液中引入晶体的杂质(细菌和微生物)会造成激光损伤阈值的降低<sup>[42]</sup>, 但通过紫外光辐照可以将损伤阈值提高 2~3 倍<sup>[43]</sup>。此外, 晶体错位、生长条件、金属离子络合剂以及包裹体等对 KDP/DKDP 晶体的损伤阈值也会造成一定程度的影响。

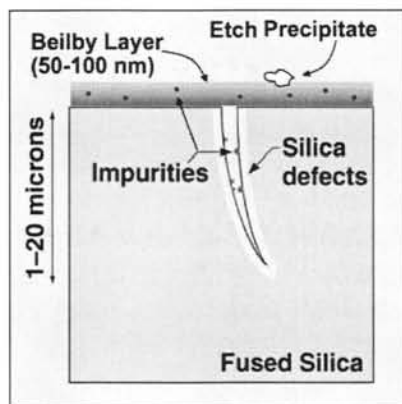


图 1 诱导熔融石英损伤的亚表面缺陷<sup>[36]</sup>

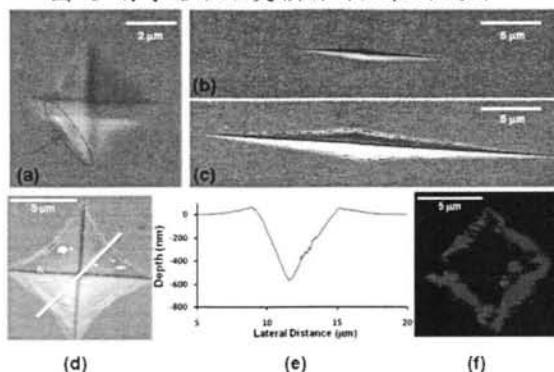


图 2 熔融石英表面人造压痕及其共聚焦荧光-快速光致发光信号<sup>[35]</sup>。

熔融石英与 KDP/DKDP 晶体在实际应用中需要在表面镀制增透膜, 由于薄

膜与基片的耦合作用<sup>[28,44]</sup>，薄膜的阈值会明显受到基片的影响，物理气相沉积法制备的减反膜损伤阈值同基片相比会降低一倍以上，而溶胶凝胶这类化学膜拥有较高的激光损伤阈值，结合高效的抛光与酸洗技术可以提高到目前基片自身所能达到的水平<sup>[45]</sup>。目前把溶胶-凝胶优秀的抗激光损伤能力归因于其疏松结构<sup>[46]</sup>，因此当前高功率激光器上所使用的增透膜主要是溶胶-凝胶膜，但由于溶胶-凝胶膜的环境稳定性与老化问题，物理气相沉积法制备的增透膜依然有其应用前景，尤其是在空间元器件领域。

### 1.2.3 缺陷表征技术

由于缺陷的尺度小、浓度低，各种无损检测技术与有损检测技术也随着激光元器件的研究有了长足的发展。有损检测也被称为激光损伤测试，是一种对材料具有破坏性的统计方法，通过损伤阈值与损伤概率曲线来评估元器件的缺陷分布特性与抗激光损伤能力。由于受到可破坏材料区域的限制，对于整个元器件的抗激光损伤性能的评估需要做小区域到大区域的变换，这个变换过程存在各种系统误差与统计误差，非常依赖于小区域内损伤测试的精度与测试标准。但由于其低成本以及暂时缺乏可靠的无损检测手段，目前有损测试依然是检测与评估激光元器件的抗激光损伤性能的主要技术。无损检测技术主要包括：全内反射显微镜<sup>[47]</sup>、光热弱吸收与成像<sup>[48,49]</sup>、荧光成像与散射成像<sup>[50]</sup>等。Natoli 等人将光热成像、荧光成像、散射成像等技术集成，识别并区分了不同种类的缺陷，例如在  $\text{HfO}_2$  薄膜表面识别了三类缺陷：同时具有散射与荧光信号、散射与光热吸收信号、只有荧光信号，如图 4 所示。根据散射信号可以区分缺陷是位于材料的表面还是亚表面，而荧光与光热信号则是代表吸收性缺陷。通过将这类无损检测技术与有损测试方法在线集成，可以将 X 射线衍射 (XRD)、荧光信号与损伤密度关联起来，在 KDP 晶体的条纹密集区，荧光信号最强，损伤密度也最高<sup>[50]</sup>。

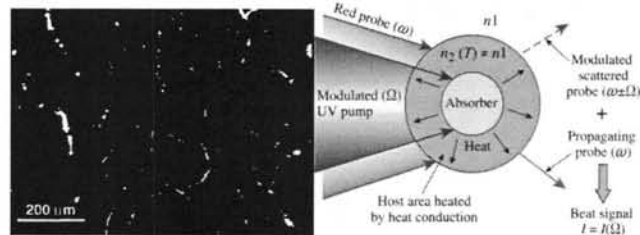


图 3 (左) 熔融石英亚表面裂纹全内反射显微镜示意图<sup>[47]</sup> (右) 光热弱吸收测试示意图<sup>[51]</sup>

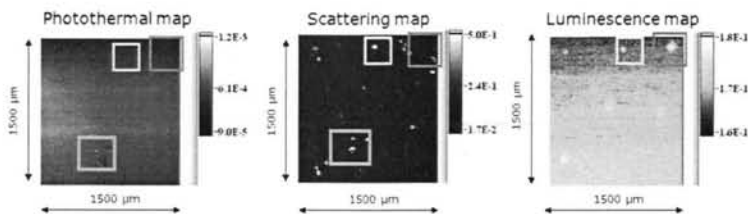


图 4 同时使用光热、散射、荧光成像技术识别  $\text{HfO}_2$  薄膜表面不同种类缺陷 (体缺陷与表面缺陷、吸收性缺陷)<sup>[50]</sup>。

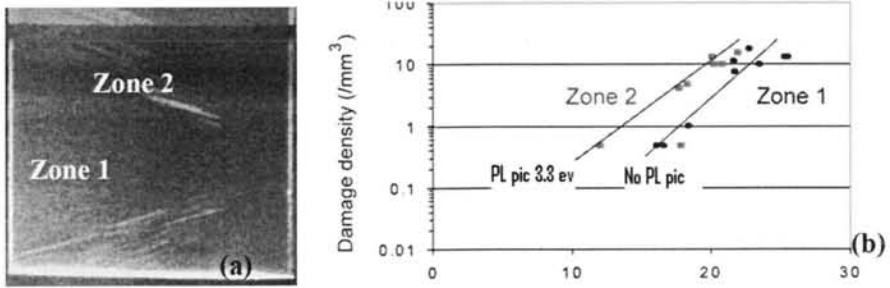


图 5 KDP 晶体中 XRD 均匀性、荧光信号、损伤测试之间的关联<sup>[50]</sup>。

早期关于亚表面裂纹对三倍频激光的吸收普遍归因于藏匿于亚表面裂纹内部的抛光残余杂质(如图 1 所示),这类杂质在沥滤与常规酸洗过程中很难去除。通过 HF 深刻蚀可以去除这类缺陷,但是掩埋较深的亚表面微裂纹依然可以引起破坏。Fournier 与 Neauport 等人通过研究酸洗过程中共聚焦荧光的变化识别与刻蚀过程关联的 2.25eV 的绿色荧光带,随着刻蚀时间的变化亚表面裂纹的荧光信号越来越弱,进而推测出亚表面裂纹可能是某种电子缺陷层<sup>[33,34]</sup>。Laurence 等人利用压痕仪在经过先进酸洗方案清洗<sup>[36]</sup>过的熔融石英表面制造压痕,发现裂纹区域有着强烈的共聚焦荧光信号。将损伤坑与负载过度的压痕仪破坏的石英表面作对比,共聚焦荧光信号具有相似的特征,如图 6 所示。对压痕进行 HF 刻蚀,发现刻蚀后共聚焦荧光的快速发光成分显著下降,相应的损伤阈值大大提升,并建立了损伤阈值与共聚焦荧光快速发光信号之间的关联,如图 7 所示<sup>[52]</sup>。在后续研究过程中,他们将共聚焦荧光快速发光信号作为评估酸洗工艺性能的评估指标并总结了一套先进酸洗方案,熔融石英后表面损伤阈值提升至 40 J/cm<sup>2</sup> 左右<sup>[30,36]</sup>。

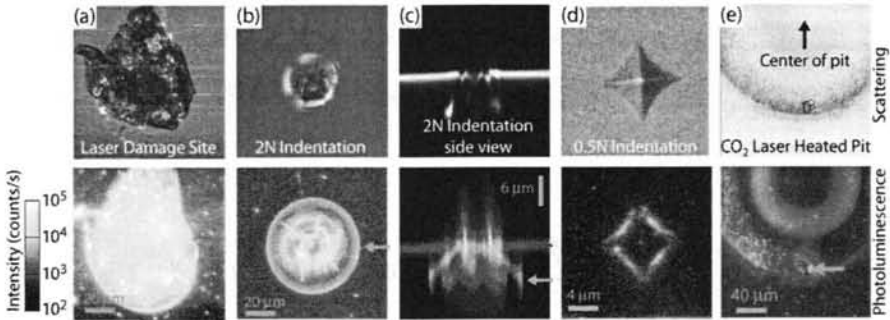
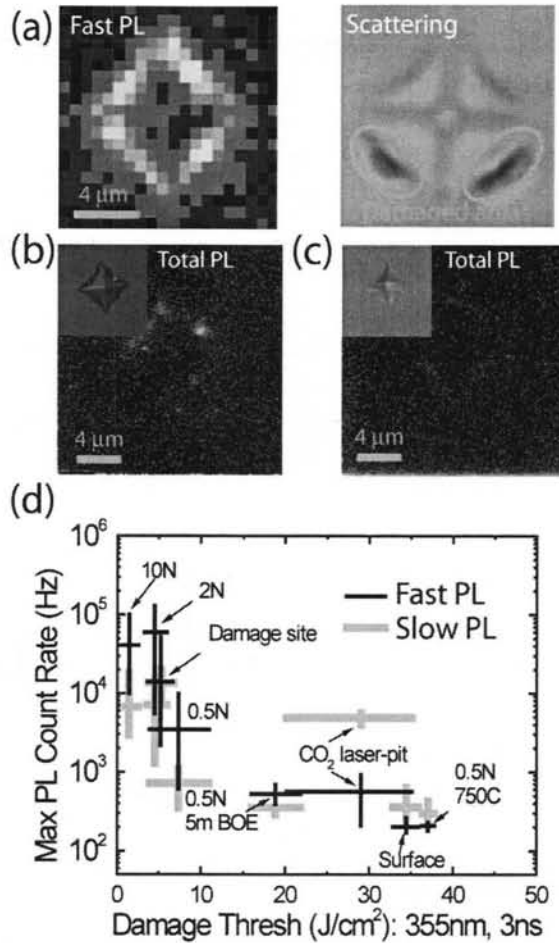


图 6 熔融石英表面人工压痕及损伤坑的共聚焦荧光信号(绿色箭头代表损伤区域)<sup>[52]</sup>

相对于熔融石英与 DKDP/KDP 晶体,进入 21 世纪以来关于三倍频薄膜的研究工作非常少,相应的表征技术也十分缺乏。目前已有的少量关于三倍频薄膜的研究内容主要是通过薄膜内部种植人工吸收性缺陷来推动光热技术的研究与发展,由此发展起来的光热技术可以识别激光辐照过程中 Hf 团簇<sup>[48]</sup>、金纳米粒子的状态变化<sup>[53,54]</sup>以及高温下材料吸收特性的转变<sup>[55]</sup>。

图 7 熔融石英表面压痕酸洗前后共聚焦荧光成像<sup>[52]</sup>

## 1.3 损伤模型

### 1.3.1 人工植入金纳米粒子

紫外激光作用下，透明材料的激光损伤表现为高密度的小尺寸损伤坑，在短于 1ns 的脉冲作用下，损伤坑的尺寸可以小至 100nm<sup>[56]</sup>，表明诱导三倍频激光的损伤主要是由纳米级别的吸收性缺陷导致的。缺陷尺寸小、分布浓度低这一特征使得直接对缺陷的检测与测试面临着前所未有的挑战。例如，尽管学者们普遍猜想金属氧化物薄膜中的吸收性缺陷是金属团簇，但是缺乏直接的实验证据来支持这一猜想。此外，如果不能完全了解缺陷的几何形状、吸收特性、热力学性质，想要对任何关于局部缺陷诱导损伤的理论进行实验论证是不可能的。这两方面的困难促使研究者们建立已知缺陷的人工吸收性缺陷-薄膜模型，通常大多数这类模型都采用金纳米粒子作为人工吸收性缺陷，并将其包裹在熔融石英基片表面的

SiO<sub>2</sub> 薄膜中。由于金的胶体或者粉末形式都有着明确的光学、热学性质，其化学稳定性好，金纳米粒子成为人工缺陷体的最好选择。SiO<sub>2</sub> 薄膜是紫外激光器中典型的高阈值激光材料，同时可以避开 SiO<sub>2</sub> 薄膜自身损伤因素的干扰。SiO<sub>2</sub> 薄膜与熔融石英基片的折射率差异也非常小，电场干涉效应也可以忽略。由此构成的缺陷-薄膜模型可以尽可能地接近熔融石英亚表面缺陷诱导损伤的基本结构，从而揭示缺陷诱导透明材料损伤的主要物理过程，并通过理论与实验的阈值及损伤形貌比较对理论进行验证<sup>[51]</sup>。

Papernov 与 Schmid 在 SiO<sub>2</sub> 薄膜中人工植入金纳米粒子的模型如图 8 所示，在基片表面镀制 120nm 的单层膜，通过旋涂等方式在膜层顶部分别沉积不同尺寸的金纳米粒子，根据粒子尺寸调节分布密度以防止金纳米粒子凝聚，然后再沉积一层厚度在 10nm 到 5000nm 之间变化的覆盖层，由此得到尺寸、密度、掩埋深度确定的缺陷模型。利用原子力显微镜可以建立单个金纳米粒子与激光辐照后的损伤形貌之间的关联。

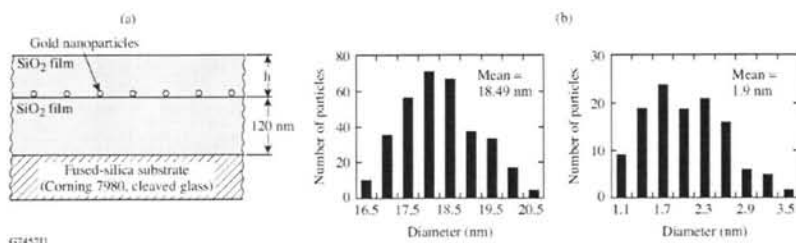


图 8 (a) 人工植入金纳米粒子模型示意图 (b) 平均直径为 1.9nm 与 18.5nm 的金纳米粒子尺寸分布<sup>[51]</sup>

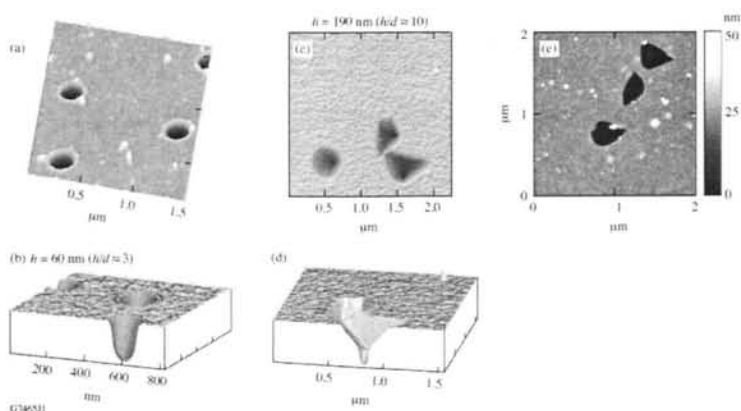


图 9 不同掩埋深度下 18.5nm 的金纳米粒子的损伤形貌：(a) 常规损伤坑，60nm 掩埋深度<sup>[57]</sup> (b) 常规损伤坑的断面图<sup>[58]</sup> (c) 复杂损伤坑，190nm 掩埋深度<sup>[58]</sup> (d) 复杂坑的断面图<sup>[57]</sup> (e) 复杂坑的俯视图<sup>[57]</sup>

大多数金纳米粒子诱导 SiO<sub>2</sub> 薄膜的损伤坑尺度在亚微米量级，常规的损伤坑形貌表现为光滑的碗状结构，边缘凸起，如图 9 所示，表明损伤坑主要是由材料熔化及其再凝固形成的。以 18.5nm 的金纳米粒子为例，随着掩埋深度从 30nm 到 240nm 的变化，损伤形貌发生显著性的突变，表明损伤坑的形成机制发生转变。典型的实验结果之一是阈值会随着金纳米尺寸发生非常明显的变化，如图 10

所示，阈值测试是利用 351nm-0.5ns 的激光作用在掩埋深度为 60nm 的金纳米粒子上得到的。没有金纳米粒子时  $\text{SiO}_2$  薄膜的阈值为  $27.1\text{J}/\text{cm}^2$ ，掺入平均尺寸为 1.9nm 的金纳米粒子后阈值为  $9.7\text{J}/\text{cm}^2$ ，阈值降低了约三倍。然而，将实验阈值同理论损伤模型直接作比较尚存在困难，因为实验测试的阈值取决于损伤判断过程中仪器可辨别的最小损伤坑尺寸。理论上损伤阈值是以材料的熔点作为判据，要使直观的比较理论阈值与实验阈值，需要从实验中探测到材料内部熔化现象。

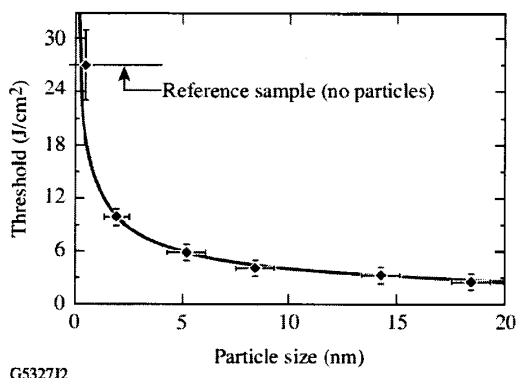


图 10 损伤阈值与金纳米粒子尺寸之间的关系<sup>[51]</sup>

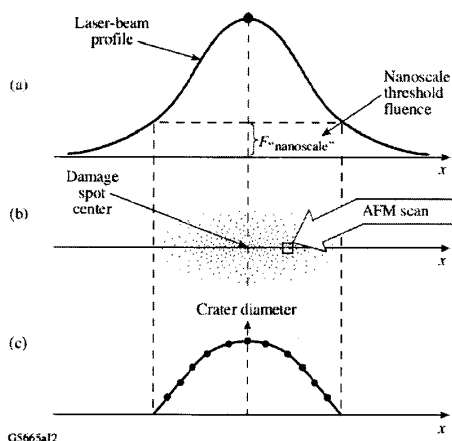


图 11 基于损伤坑直径与能量定义损伤阈值：(a) 激光光斑  $x$  方向轮廓 (b) 损伤坑面分布 (c) 损伤坑直径沿  $x$  方向的分布<sup>[57]</sup>

利用原子力显微镜研究损伤坑尺寸与激光能量之间的关系可以找出损伤坑直径趋于 0 时的激光轮廓位置，对应着最大的可以使材料熔化但又恰好不发生材料烧蚀的能量，此即“损伤坑形成阈值”。这样定义的损伤阈值可以得到与损伤模型理论阈值比较接近的结果，如图 11 所示。

平均尺寸为 8.4nm 的金纳米粒子在 48nm 的掩埋深度下的损伤坑尺寸与激光能量之间的关系如图 12 所示，光学探测阈值（常规损伤测试的阈值定义）明显高于损伤坑尺寸定义的阈值。随着掩埋深度的增加，损伤阈值逐渐增加，损伤坑的深度与直径也越大，从物理上来讲，烧蚀迁移的材料质量越多，要求沉积的激光能量也越多。

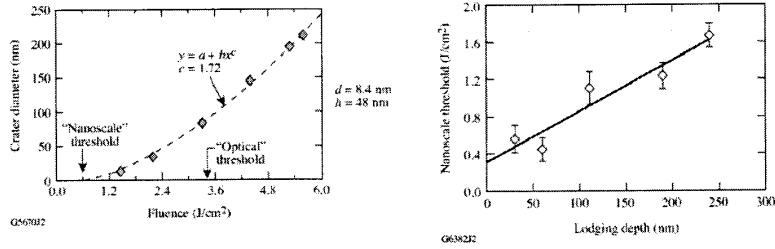


图 12 (a) 损伤坑直径与能量之间的关系 (b) 损伤阈值与掩埋深度之间的关系<sup>[59]</sup>

为了解释随掩埋深度变化的两种损伤形貌, Papernov 与 Schmit 统计了不同掩埋深度下损伤坑半径与掩埋深度之间的关系, 并与陨石坑理论模型作比较, 如图 13 所示, 定性上与理论曲线一致。当掩埋深度超过 110nm 后, 损伤坑的形貌从单锥形状(常规损伤坑)转变为双锥形状(复杂损伤坑), 坑的横向尺寸发生突变。双锥损伤坑中上半部的形状不对称并伴随着尖角, 下半部的形状与常规损伤坑非常相似, 表明双锥坑的下半部与单锥坑发生了类似的物理过程。通过原子力显微镜分析单锥坑体积可以计算熔化这些材料所需要的能量, 与理论计算特定尺寸金纳米粒子吸收的激光能量对比可以发现, 金纳米粒子沉积的能量不足以熔化损伤坑体积的材料, 因此损伤过程的发生伴随着氧化硅材料在高温下吸收增强并转化为等离子体。双锥坑的可能形成过程如下: 首先激光能量在下半部金纳米粒子内部沉积、伴随着等离子体球形成、基质熔化、锥形区域内材料过热, 这个过程伴随着内压的建立与冲击波的形成, 在稀疏波形成之后会产生张应力使得上半部材料的力学碎裂。当张应力超过基质的力学强度时, 锥形的上部分散裂并伴随着下半部熔融材料的喷溅, 如图 9 所示。

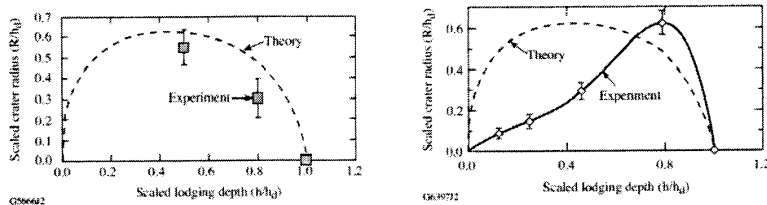


图 13 (左) 直径为 8.4nm, 掩埋深度  $h_d=60\text{nm}$  (右) 直径为 18.5nm, 掩埋深度  $h_d=240\text{nm}$  下损伤半径与掩埋深度之间的关系。

人工金纳米粒子实验的另一个突出成果是揭示了激光辐照透明材料前后表面损伤阈值损伤形貌的差异。早期 Boling 等人根据前后表面各自的菲涅尔反射波与入射波的叠加解释了前后表面电场的差异<sup>[7]</sup>, 然而掩埋深度为 500nm 直径为 60nm 的金纳米粒子在前后表面辐照时 (355nm, 7.6ns) 损伤阈值发生非常大的差异<sup>[60]</sup>, 前表面阈值为  $5\text{J}/\text{cm}^2$ , 后表面阈值低于  $0.7\text{J}/\text{cm}^2$ 。如果将等离子体形成视为损伤过程的关键环节, 比较前后表面激光电场的入射方向可以发现等离子体会趋向电场辐照的方向生长, 在前表面等离子体球向空气中膨胀并屏蔽部分后续激光能量, 在后表面等离子体球向基质内部扩展, 导致前后表面等离子体形成区域的不对称, 如图 14 所示。这种对称性的差异影响着沉积到损伤坑内部的能量, 空气侧的等离子体球会倾向于加热熔化靠近表面的材料促使损伤坑的形成。

相反，基片侧的等离子体球将能量沉积到薄膜深处，需要消耗更多的能量来形成损伤坑，损伤坑的范围也更大。

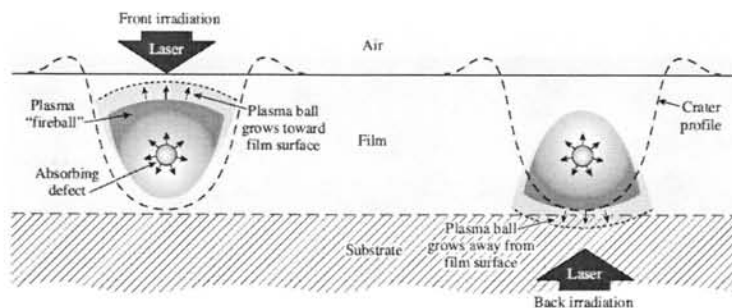


图 14 前后表面等离子体球生长不对称<sup>[61]</sup>

### 1.3.2 杂质吸收热传导模型

激光元器件加工过程杂质的出现是不可避免的，例如熔融石英表面的抛光残余物、薄膜材料体内的铂金及金属团簇，杂质吸收热传导模型研究了包裹在透明基质内部的吸收性杂质沉积激光能量的过程。早期被用于研究生物材料受到局部小球加热，主要解决的是无穷介质被小球加热的热流分布问题<sup>[62]</sup>，后来被 Hopper 引入到激光辐照包含铂金杂质的玻璃中<sup>[13]</sup>，建立了激光元器件杂质吸收热传导模型的基本思路，其主要思想一直沿用至今，后续研究人员们的努力主要集中在针对杂质具体的光热性质做若干简化以及阈值标准的调整。Chan 等人将其用于研究气溶胶中杂质的吸热效应<sup>[17]</sup>，并通过假设杂质具有非常高的热传导性质而视为温度均匀，将热传导方程简化得到简单的解析解。Feit 等人在 Chan 的基础上进一步简化并与损伤阈值的判定标准（基质材料达到熔点）联系起来得到损伤阈值与缺陷尺寸的关联以及阈值与脉宽的标度律<sup>[18]</sup>。

杂质吸收热传导模型假设在各向同性的材料中放置一颗半径为  $a$  吸收性质均匀的杂质小球，在恒定的加热速率  $A$  作用下温度在小球内部与基质中重新分布。若下标 1 指小球，2 指基质，并用  $V$ 、 $K$ 、 $k$  分别表示温度、热导率与热扩散系数，则材料的温升所服从的热传导方程为

$$\frac{1}{k_1} \frac{\partial V_1}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial V_1}{\partial r} \right) + \frac{A}{K_1}, 0 \leq r < a \quad (1-1)$$

$$\frac{1}{k_2} \frac{\partial V_2}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial V_2}{\partial r} \right), r > a \quad (1-2)$$

初始条件为  $V_1 = V_2 = 0$ ，边界条件为

$$\left. \begin{aligned} V_1 &= V_2 \\ K_1 \frac{\partial V_1}{\partial r} &= K_2 \frac{\partial V_2}{\partial r} \end{aligned} \right\} \text{当 } r = a \quad (1-3)$$

$$r \rightarrow 0 \text{ 时 } V_1 \text{ 为无穷, } r \rightarrow \infty \text{ 时 } V_2 \text{ 为有限值} \quad (1-4)$$

由此可以解出小球与基质界面处的温升为

$$T(r=a) = \frac{Aa^2}{K_1} \left\{ \frac{1}{2} \frac{K_1}{K_2} - \frac{2b}{\pi} \int_0^\infty \frac{\exp\left(-\frac{y^2 t}{\gamma_1}\right)}{y^2} \frac{(\sin y - y \cos y) \sin y}{(c \sin y - y \cos y)^2 + b^2 y^2 \sin^2 y} dy \right\} \quad (1-5)$$

上式中

$$b = \frac{K_2}{K_1} \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}, c = 1 - \frac{K_2}{K_1}, \gamma_1 = r^2/k_1 \quad (1-6)$$

Hopper 等人将上述热传导求解过程引入包裹铂金的玻璃中, 以铂金的相变点作为激光损伤阈值, 计算评估了一定激光功率辐照下铂金的温升以及相变时对周围基质的内压。Chan 等人为了简化求解过程假设小球的热导率远高于基质进而将小球内的温度视为均匀分布, 进而将小球的温升求解简化为

$$T(a, t) = T_0 + T_\infty [1 - \exp(-\frac{t}{\tau})] \quad (1-7)$$

小球周围的基质温升为

$$T(r, t) = T_0 + \frac{2aT_\infty}{r\sqrt{\pi}} \int_{\beta}^{\infty} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau} \left(1 - \frac{\beta^2}{\mu^2}\right)\right] \right\} \exp(-\mu^2) d\mu \quad (1-8)$$

其中

$$T_\infty = \frac{IQ_{abs}a}{4k_a} \quad (1-9)$$

其中  $\tau = a^2 \rho_p c_p / 3k_a$ ,  $\beta = (r - a)(4\kappa t)^{0.5}$ , 而  $Q_{abs} = \alpha \pi a^2$  可以根据小球的米氏散射计算得到。当小球的尺寸远小于波长时吸收截面  $\alpha$  可以简单按以下公式求得

$$\alpha = -\frac{12n\omega a}{c} \text{Im} \frac{n^2}{\varepsilon + 2n^2} \quad (1-10)$$

其中  $n=1.5$  为玻璃基质的折射率,  $\varepsilon$  为小球的介电常数, 从这里可以看出吸收截面随小球尺寸的增加而增加。当小球尺寸与波长可比拟时, 表达式(1-10)已经不适用了, 这时候需要严格按照米氏散射理论<sup>[37]</sup>计算。根据图 15 可以看出, 当杂质的尺寸超过 100nm 后吸收截面可以视为常数, 对于强吸收或者氧缺陷团簇, 常数吸收截面可以认为是比较合理的。对于弱吸收杂质, 吸收截面会随着小球尺寸的增加而增加 (甚至在微米尺度)。

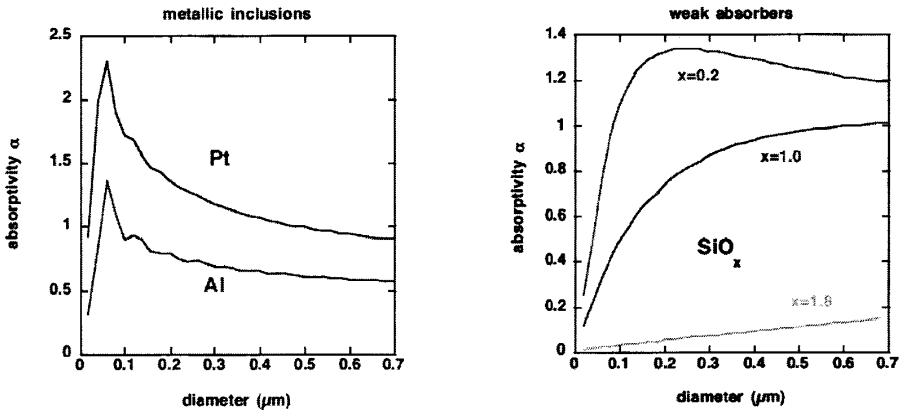
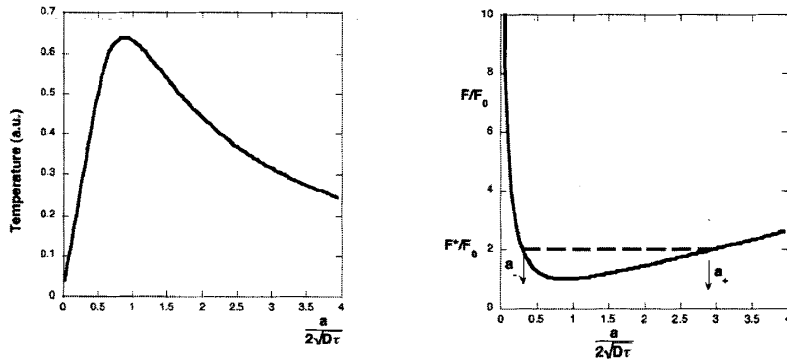


图 15 在 355nm 波长下 (左) 金属杂质 (右) 氧缺陷团簇的吸收截面与尺寸之间的关系<sup>[18]</sup>


 图 16 (左) 杂质温升和 (右) 阈值与杂质尺寸之间的关系<sup>[18]</sup>

杂质的温升随尺寸的分布如图 16 所示, 可以看出对于给定的脉宽与能量, 有最敏感的杂质尺寸使得温度最高。小球尺寸太小, 由于过高的表体比, 以热传导的形式流失到周围基质中的能量远远大于小球中沉积的能量。小球尺寸太大, 质量效应明显, 升高同样的温度小球需要沉积的激光能量更多。从图 16 可以看出当杂质尺寸满足  $a^2/4D=0.81\tau$  时温度达到最大值, 这意味着最危险的缺陷尺寸为  $2a/4D=3.6(D\tau)^{0.5}$ 。在这个关系式中, 有效热扩散系数  $D$  对于具体的基质材料并不敏感。例如, 对于 3ns 的矩形脉冲, 非化学计量比缺陷  $\text{SiO}_x$  中最能引起破坏的缺陷尺寸为 152nm, 对 Al 而言则为 124nm, 对 Zr 而言则为 144nm, 这些尺寸分布与前面所述关于缺陷尺寸与损伤坑尺寸的描述基本一致。尽管这里是通过假设矩形脉冲得到温度表达式, 对于高斯脉冲只需要对上述温度与尺寸的系数做细微调整即可, 尺寸与脉宽的标度系数与脉冲形状无关。

假设只要小球温度达到基质的熔点时损伤过程就能发生, 将达到熔点所需要的阈值能量表达出来

$$F_0 = \frac{6.3T_c\kappa\sqrt{\tau}}{\alpha\sqrt{D}} \quad (1-11)$$

得到了阈值与脉宽之间的标度律, 标度系数为 0.5, 与实验上测量得到的脉宽标度律一致<sup>[11]</sup>。

### 1.3.3 热爆炸模型

当杂质周围的温度达到临界值时, 热爆炸过程会发生, 小球区域过热的物质会迅速膨胀进入透明基质内部并使基质离化<sup>[63]</sup>。当初始小球的温升足以产生等离子体时, 高温等离子体辐射的紫外线会被周围基质强烈吸收, 导致基质的温度与吸收系数上升。这个过程与激光驱动离化波的概念非常相似, 主要差别在于, 尺寸非常小的杂质其离化波前是球对称的。在这里假设等离子体球的介电系数可以用 Drude 模型描述:

$$\varepsilon = 1 - \frac{n_e}{n_c \left(1 + \frac{i\nu}{\omega}\right)} \approx -\frac{n_e}{n_c} \left(1 - \frac{i\nu}{\omega}\right) \quad (1-12)$$

其中  $n_e$  为电子密度,  $n_c$  为三倍频波长下的临界电子密度,  $\nu$  为电子碰撞频率。

在等离子体球中, 等离子体密度接近临界密度, 电子散射频率小于光波频率,

假设小球吸收的大多数能量被用来离化基质材料, 只有少量能量被用来加热材料, 则等离子体球的生长速度可以根据能量守恒得到:

$$n_e I_0 4\pi a^2 \frac{da}{dt} = \sigma I(t) \quad (1-13)$$

这里  $I_0$  是离化势, 若使用米氏散射理论确定等离子体球的吸收界面  $\sigma$ , 则等离子体球的半径会指数增长

$$a = a_0 \exp G \quad (1-14)$$

其中

$$G = 10 \frac{F\omega}{n I_0 c} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon + 2} \quad (1-15)$$

可以看出生长因子与脉宽无关, 只与辐照的能量有关。由于较大的辐射损耗, 这种稠密等离子体的温度一般不会高于几个电子伏特。Carr 等人的实验数据表明  $10\text{J}/\text{cm}^2$  的激光能量辐照下, 等离子体的温度低于 1 个电子伏特<sup>[64]</sup>。这个温度下的平衡电子密度可以根据沙哈方程求得, 发现远低于平衡密度, 并不能提供有效地吸收。额外的非平衡离化过程可以由激光辐照提供, 激光电场中自由电子的振荡可以获得能量并产生新的电子, 由碰撞离化产生的离化速率可以表达为

$$\frac{dn_e}{dt} = \alpha n_e \quad (1-16)$$

对于熔融石英而言, 碰撞离化系数约为  $10\text{cm}^2/\text{nscGW}$ , 对于稠密等离子体碰撞离化系数也在这个量级。激光强度为  $2\text{GW}/\text{cm}^2$  时, 离化时间约为  $50\text{ps}$ , 可以看出碰撞离化能够使电子密度在脉冲作用器件迅速达到临界密度。这种情况下等离子体球的吸收深度降低, 导致火球的尺寸与吸收效率下降。对于三倍频而言, 固态密度大约是临界密度的十倍, 离化势约为 10 电子伏特, 在  $10\text{J}/\text{cm}^2$  的激光能量辐照下, 电子散射频率为 0.5 倍的光波频率, 此时生长因子  $G$  的值约为 10。考虑到等离子体球的吸收会随着尺寸的增加而增加, 一旦等离子体形成, 等离子体球会迅速生长到  $ka > 1$  的尺寸, 其吸收截面为

$$\sigma = 6\pi a^2 n \operatorname{Re} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \quad (1-17)$$

与等离子体球的几何面积成正比, 由此可以得到激光脉冲结束时等离子体球的半径为

$$a = 3.5 \operatorname{Re} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{F}{n I_0} \quad (1-18)$$

由于横向的热传导与光散射, 等离子体球的生长尺寸不会超过入射波长, 对于这样的火球, 其吸收的激光能量可以近似表达为

$$E \sim F\pi\lambda^2 \quad (1-19)$$

当三倍频激光能量为  $5\text{J}/\text{cm}^2$  时, 总的沉积能量约为  $20\text{nJ}$ , 能量密度为  $110\text{kJ}/\text{cm}^3$ , 比通常的蒸发能量密度高 10 倍。

当脉冲结束时沉积在等离子体球内部的能量密度远大于蒸发能量密度, 这意味着损伤事件主要取决于火球内的总能量而不是火球的尺寸与结构, 由此产生的激光损伤坑类似于地下爆炸或者陨石撞击<sup>[65]</sup>。这种微爆炸会产生强烈的冲击波, 随着冲击波的传播, 被冲击的材料可以视为不可压缩的流体。根据材料的力学强度可以定义临界速度  $c$ , 满足  $\rho c^2 = G$ , 其中  $G$  为材料的压缩强度。对熔融石英而言, 其压缩强度为  $1\text{GPa}$ , 相应的临界速度  $c$  为  $670\text{m}/\text{s}$ , 远低于材料声速  $5.8\text{km}/\text{s}$ 。

若掩埋深度为  $h$  的部位爆炸释放能量  $E$  而产生的损伤坑半径为  $R$ , 则这几

个参数比较可能的关系为

$$R = hf\left(\frac{E}{Gh^3}\right) \quad (1-20)$$

其中函数  $f$  需要根据模拟或者实验数据拟合出来。因此，对于同样深宽比  $R/h$  的损伤坑，损伤坑的尺寸将与  $E^{1/3}$  成正比，这个标度律在实际的爆炸实验中观测到过，标度指数约在  $1/3$  到  $1/4$  之间<sup>[66]</sup>。公式(1-20)表明在力学强度较弱的材料中产生同样大小的损伤坑需要沉积的能量较少。根据标度律做流体动力学模拟得到的损伤坑尺寸与掩埋深度之间的理论曲线与实验数据吻合的非常好，如图 17 所示。结果表明，对于固定的爆炸能量  $E$ ，存在最大的能形成损伤坑的掩埋深度  $h_d$ ，还存在能使损伤坑半径最大的掩埋深度  $h_m$ ，可以表达为

$$h_m = \frac{h_d}{3^{3/4}} \approx 0.44h_d \quad (1-21)$$

损伤坑半径作为掩埋深度的表达式可以表达为<sup>[67]</sup>

$$R^2 = h^{2/3} (h_d^{4/3} - h^{4/3}) \quad (1-22)$$

最大的损伤坑半径为

$$R_m = \sqrt{2}h_m \approx 0.6h_d \quad (1-23)$$

对于非常高的爆炸能量或者较浅的杂质，损伤坑半径随掩埋深度  $h^{1/3}$  而增加

$$R = (h_d^2 h)^{1/3} \quad (1-24)$$

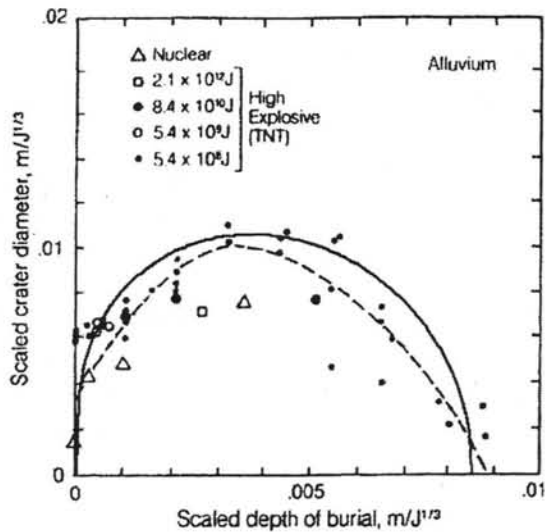


图 17 爆炸坑尺寸与掩埋深度之间的关系<sup>[67]</sup>

## 1.4 影响纳秒激光薄膜损伤的因素

光学器件在强激光辐照下非常容易发生损伤，尤其是应用于激光惯性约束聚变或者高功率激光系统中的光学元件。基于大量实验研究与理论分析，纳秒激光辐照下，影响薄膜损伤的因素主要可以分为以下几类：

#### 1.4.1.1 激光参数的影响

同样的样品，其损伤阈值随着激光参数的变化将发生改变。主要表现为以下几个方面：

1. 波长效应：随着激光波长的变短，其损伤阈值相应的降低；
2. 脉宽效应<sup>[68]</sup>：同一激光波长作用下，损伤阈值与脉宽的关系表现有 $\propto t^x$  ( $x < 1$ )；
3. 累积效应<sup>[69]</sup>：多脉冲作用下，同一区域激光辐照的次数越多，其损伤阈值越低；
4. 光斑尺寸效应<sup>[70]</sup>：随着激光光斑的变小，薄膜的损伤阈值增大。

其中，光斑尺寸效应与材料中能造成损伤发生的缺陷密度有关，通过改变光斑尺寸可以识别不同种类的缺陷。其他对损伤结构有影响的因素还包括：激光工作模式、偏振态以及脉冲重复频率。

#### 1.4.1.2 材料性能的影响

薄膜材料对损伤阈值的影响程度不仅取决于材料带隙与对应的激光光子能量之间的关系，还与材料自身的热力学性质相关。

制备激光薄膜所选用的材料一般为介质材料，其带隙宽度决定相应的吸收边。同时由于材料在镀膜过程中的化学稳定性差异，有的材料会产生缺陷能级，使得薄膜可以吸收亚带隙光子。因此，薄膜材料的带隙与相应的缺陷能级位置成为限制制备高损伤阈值薄膜的关键因素。此外，实现薄膜的光学性能需要选择合适的折射率。通常，材料的折射率与带隙的变化趋势相反。激光薄膜制备需要同时满足光学性能和抗激光损伤性能。 $\text{SiO}_2$  通常作为典型的低折射率氧化物薄膜，高折射率材料的选择取决于激光波长的选择： $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 。对于三倍频激光薄膜而言，较大的光子能量限制了高折射率的材料的选择范围，通常选择  $\text{HfO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为高折射率材料。此外氟化物材料也成为三倍频薄膜大量使用的薄膜材料。

材料的热力学性能也会对薄膜损伤的发生有着重要影响，例如热导率、热膨胀系数、熔点、沸点、杨氏模量、泊松比等、抗张强度，将决定薄膜损伤的发生及其相应的损伤类型（熔融或应力损伤）。取决于缺陷的深浅以及薄膜界面的结合强度，损伤形貌可以以简单的熔融坑的形式出现，也可以以复杂的火山坑的形式出现。

#### 1.4.1.3 镀膜工艺的影响

即便是同种材料，镀膜工艺的差异也会引起损伤阈值的变化。主要原因是镀膜过程改变了材料的热力学性能甚至造成带隙（包括缺陷能级）的变化。通常，镀膜过程中以下参数的变化容易引起损伤阈值的改变：

1. 蒸发手段：不同的蒸发手段造成薄膜沉积过程中粒子的动能不同，影响薄膜材料与基底或者薄膜材料之间的结合方式，进而造成薄膜的热力学性能发生变化<sup>[71]</sup>。
2. 工艺参数：同一种镀膜设备中，改变镀膜过程中的工艺参数也将对损伤阈值造成影响。这些参数主要包括：真空度、基板温度、镀膜速率、冷

却方式、行星盘转动速度以及膜料预处理方式等。不同材料、不同设备下各个条件对损伤阈值的影响各不相同。因此,需要根据具体的设备进行设计,找出最佳的镀膜工艺条件。

3. 基片种类:基片冷加工方法以及基片与薄膜的结合方式都将对最终薄膜的损伤阈值产生影响。前者主要引入了不同类型的基底缺陷;后者则对薄膜的整体热力学性能有影响。
4. 膜系结构:不同材料具有不同的抗激光损伤能力和光学性能。同时,不同材料之间由于晶格常数差异不同,结合后造成的应力形变也有很大差异。选择合适的镀膜材料以及合适的搭配,有利于提高薄膜的抗激光损伤能力。
5. 后处理方法:常见的后处理方法包括退火、激光预处理以及紫外辐照等。这些方法主要通过去除薄膜内部不同种类的缺陷来达到提高损伤阈值的目。由于不同薄膜中的缺陷种类各不相同,而各个方法能去除的缺陷具有一定的局限性,因此各个后处理方法并不是对所有的薄膜都适用,选择何种后处理方法需要根据具体材料的特性。

## 1.5 薄膜沉积方法与损伤形貌表征

### 1.5.1 薄膜沉积方法

目前比较成熟的镀膜制备技术包括:热舟蒸发、电子束蒸发、离子束溅射、磁控溅射等,不同的镀膜沉积技术具有不同的优缺点。从每年 SPIE 举行的 Boulder 会议展示的激光薄膜损伤阈值测试结果来看,电子束蒸发仍然是目前制备技术中最成熟的一个。实验中为获得高损伤阈值的薄膜,需要根据镀膜材料的特点选择对应的镀膜技术。本文中根据镀膜的实际需要,主要选择了以下几种镀膜方式:电子束蒸发,热舟蒸发和离子束溅射。本节将对这几种镀膜方法的优缺点以及实验中采用的相关镀膜参数进行介绍。

电子束蒸发的优点在于可以蒸发高熔点材料;由于升温较快,避免了合金材料的分馏;电子束蒸发一般发生在被镀材料表面,采用水冷系统冷却坩埚,可以得到纯度非常高的薄膜;同时,被镀材料的动能较大,容易得到致密的薄膜。但电子束蒸发由于速度较快,容易造成氧化物材料的失氧,因此制备过程中需要充入一定的氧气,用于减少失氧情况的发生。对于部分中间价态比较复杂的氧化物(例如  $TiO_2$ ),充氧并不能完全保证被镀材料的充分氧化。另外,电子束蒸发过程中,氟化物的失氟现象尤其严重(熔点低)。因此氟化物薄膜的制备更多采用热舟蒸发。

氟化物由于熔点较低,通常采用热舟蒸发:利用金属钼作为热舟的主体,利用铜作为电极提供电源。热舟采用双层设计,即在被镀材料的上面盖有一层具有孔状点阵的挡片。这样既可以为被镀材料的分子提供蒸发扩散的途径(小孔),又可以避免蒸发过程中喷溅物对镀膜质量的影响。另外,由于热量被盖板阻隔,不容易扩散到外界,被局限在热舟内部,进一步保证蒸发源的均匀性。

电子束蒸发和热舟蒸发通常采用晶控或者光控作为薄膜沉积速率监控和最

终单层薄膜厚度控制的监控设备。晶控主要根据石英晶体的压电效应设计。石英晶体自身存在一个固定频率（6MHz），当薄膜附着晶体后，在一定范围内（>5.9MHz），晶体的振荡频率与膜厚的厚度具有线性关系。通过检测石英频率的变化就可以测量对应的薄膜厚度。

光控主要根据多层膜干涉原理：光学薄膜对光的透反射率随着光学厚度的变化呈正弦周期性变化。当基底上沉积的薄膜的光学厚度刚好为四分之一参考波长时，控制片的透过率或者反射率将达到极值。目前，市面上多采用透过极值法测量设备。具体是极大值还是极小值，由镀膜材料的折射率与基底材料的折射率的关系以及薄膜厚度有关。一般而言，对于监测波长四分之一光学厚度的薄膜，当薄膜材料的折射率大于基底材料的折射率时，反射率为极大值；反之，反射率为极小值。这样通过控制光学控制片的透反射率，可以得到需要的薄膜厚度。目前，常用的光学控制方法有：波峰法、波前法以及波后法。

晶控或者光控检测片由于和镀膜基底不在同一高度，因此需要对镀膜后的样品进行光谱测量，修正产品与监控片两者之间的差异。同时，采用行星型载物盘和挡板来减小不同位置薄膜样品之间的差异。

另外，为了减少镀膜的不均匀和减少失氧的发生，膜料一般需要进行预热处理。不同的镀膜机可以根据自身特点设置不同的预热模型。

离子束溅射的主要特点是用一个大功率的溅射离子源产生高密度离子轰击靶材，从而实现被镀材料高速飞向基底。同时，离子束溅射采用辅助离子源改善膜的致密性和反应度。离子束溅射制备的薄膜具有高应力、高致密度等特点。同时，离子束溅射可以实现低温条件下致密薄膜的制备。制备介质膜时，一般采用反应溅射的方法，即在氧气氛围下制备对应的氧化物薄膜。因此，对一些容易氧化的材料（Al），离子束溅射具有先天的优势；反之，则很难控制（Si）。另外，离子束溅射受靶材材料的限制；但同时一些自然界不常见的化合物则可以通过这种方法合成（氮化物）。离子束溅射镀膜速度非常稳定，主要通过调整沉积时间调整实现膜厚控制。

## 1.5.2 损伤形貌表征

早期国内外主要使用光学显微镜、扫描电镜与原子力显微镜技术观测损伤形貌并分析损伤机制，后来逐渐采用泵浦-探测技术对熔融石英或 DKDP/KDP 观测激光作用期间以及结束之后缺陷周围的材料响应<sup>[64,72]</sup>，并分析总结了不同损伤事件发生先后的时间线，如图 18 所示。在脉冲峰值前 2ns 左右，透明基质颜色开始暗淡，表明材料的吸收特性发生了转变；在接近脉冲峰值时观察到吸收变性区的膨胀以及表面的凸起；脉冲峰值过后开始观察到裂纹的产生，直到脉冲结束后径向裂纹逐渐转变为环向裂纹。约 20ns 过后裂纹停止生长并发生表面碎裂，1~2 微米的材料碎片开始以 2km/s 的速度喷溅。直到 50ns 后凸起的表面才瓦解并以大块团簇的形式喷溅，材料喷溅过程要再持续 4 微秒之后才停止。国内中国工程物理研究院以及电子科技大学使用阴影成像方法分析三倍频激光作用过程中熔融石英体内及空气中冲击波的传输<sup>[73]</sup>，划分了冲击波前沿与离化波前沿，测定了冲击波传输速度<sup>[74]</sup>。同济大学近几年来发展了时间泵浦-探测技术观测人造缺陷诱导损伤的过程，发现缺陷在其位置附近形成局部的小损伤区域，随后以一定的速度向四周膨胀，使得最后损伤坑的横向尺寸与纵向尺寸都远大于缺陷诱导损伤

的初始尺寸<sup>[75]</sup>。随后他们利用该装置对熔融石英亚表面裂纹诱导的损伤进行了探测，确定了裂纹产生的初始时间以及裂纹的传播速度<sup>[76]</sup>。

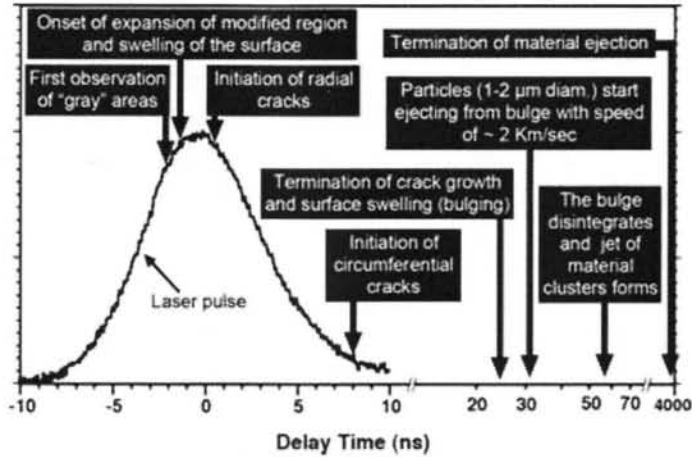


图 18 三倍频激光作用下熔融石英后表面不同损伤过程的时间线<sup>[72]</sup>。

实验中，一般采用光学显微镜、表面干涉仪或原子力显微镜来显示破斑的二维表面形貌，而采用轮廓仪（即台阶仪）或原子力显微镜来显示破斑截面（指深度方向）的形貌信息，以此获得三维的破斑形貌分布图。根据检测到的实验数据，可以根据破斑的表面起伏、分层结构和深度信息等推断激光损伤的起始原因、发展过程和损伤机理。下面将对实验室中常用的几种分析测试设备以及实验方法进行介绍。

光学显微镜（Leica DMR）是一种常规的检测手段。实验室所使用的光学显微镜的放大倍数为 50~1000。可以方便快速的观测材料表面形貌及损伤位置的发生。但受限自身景深的影响，不具有分辨具体细节（小于微米量级）的能力。因此，光学显微镜通常作为一种快速观测表面形貌的手段。对材料的表面形貌、缺陷、划痕以及损伤斑的位置做出定位，以便后续利用其它测试手段进行更系统地观测和分析。

光学轮廓仪（Veeco）是一种根据光的干涉原理提供了一种非接触式、高速、高精度的表面测量仪器。实验中的光学轮廓仪提供两种测试模式：5 倍和 20 倍，主要用来测量基底的粗糙度以及损伤斑的深度。由于测量深度时，仪器是根据入射光的光程差来判断深度的大小，对部分结构复杂的薄膜存在由于相位突变造成的误差。因此要获得准确的损伤斑深度信息，往往需要 AFM 或者台阶仪进行进一步测量。

AFM（Dimension-3100 Veeco）是利用原子之间的范德华力作用来呈现样品的表面特征的一种测试仪器。它通过待测样品表面和一个微型力敏感元件之间的极微弱的原子间相互作用力来研究物质的表面结构和性质<sup>[77]</sup>。实验中采用的 AFM 具有三种测试模式：接触式，非接触式和轻敲式，最大扫描区域为  $90\mu\text{m}\times 90\mu\text{m}$ ，最小分辨率为 0.05nm。AFM 的测量范围非常小，可用于测量小型破斑的形貌。若所需测量范围过大（ $>90\mu\text{m}$ ）或深度过深（超出探针测量范围），则 AFM 无法获得准确数据。对于这两种情况，若破斑区域过大，则可采用台阶仪进行测量；若破斑区域较小且深，可以选择 SEM 进行切割测量。同时，探针

的磨损也是测试过程中不容忽略的。测量前，需要根据探针的使用情况，考虑是否需要更换。

SEM (ZEISS Auriga) 是利用聚焦电子束在样品表面逐点扫描成像。成像信号包括：二次电子、背散射电子和吸收电子。不同的测试模式对应不同的测试原理。结合不同模式的测试特点，可以对测试区域进行快速且准确地定位和测量，大大缩减测量时间。通常，针对破斑的测量可采用如下方法：观测形貌时采用场发射扫描方式，寻找测试位置时可选择背散射方式。

表面探针式台阶仪 (DektakXT, Bruker Nano) 是采用差动变压器式位移传感器，通过探针对样品表面进行机械扫描，处理传感输出和被测表面高度差形成的电信号来模拟被测材料的表面形貌，其主要用于测量破斑较大的深度信息。台阶仪提供两种扫描方式：线性扫描和 3D 扫描。线性扫描主要测量设定好的一条线。通常损伤坑内的形貌并不是处处相同的（即损伤坑不是平底坑），这种测试方法对最终的结果判断存在很大的误差。后者的测量类似 AFM 的成像方法，通过无数条线组成一个区域的三维形貌。这种方法能更精确的得到损伤区域的损伤特点，但测试时间很长。实际中可根据具体需求选择不同的模式。实验中所用台阶仪最大问题在于显微镜的分辨率不够，不便于寻找损伤位置和测量位置的精确定位。

分光光度计用来测量样品的透反射率。实验中使用的分光光度计的有效测量范围为 180~3000nm，测量精度为 $\pm 0.08\%$ 。

光学干涉仪利用干涉原理通过测量光程差从而测定材料的相关物理量。光学干涉仪主要用来测量样品镀膜前后由薄膜应力带来的光学元件曲率变化，然后根据斯托尼公式<sup>[78]</sup>计算镀膜造成的应力大小。

## 1.6 本文的研究目标与内容

本章综述了激光元器件的三倍频激光损伤研究进展及相关损伤模型，国内外在体材料的三倍频激光损伤方面已经开展了大量的研究工作，而关于三倍频激光薄膜的研究工作在进入 21 世纪以来比较少，实验室的持续研究是推动三倍频激光薄膜发展的主要动力。本论文在实验室历年的研究基础上继续推动三倍频激光薄膜的研究工作，主要包括以下内容：

1. 阐述总结损伤概率的基本概念，完善与概率误差相关的置信区间推导，并基于系综模型建立蒙特卡罗方法模拟损伤测试过程，评估损伤测试以及损伤阈值的统计误差；
2. 建立缺陷诱导近场增强的严格耦合波分析方法，提出模式密度振幅谱的概念，并根据模式密度振幅谱分解近场与能流，提取影响电场增强与能量局域化的主要因素；
3. 对三倍频激光辐照下基片与薄膜耦合损伤问题展开研究，讨论物理法制备的薄膜阈值相对于基片降低的可能因素；
4. 研究了介质薄膜基频与三倍频高反膜损伤差异，根据损伤概率曲线提取了缺陷种类并与损伤形貌关联，结合组合膜方法抑制了低阈值缺陷，并分析了造成不同损伤形貌的损伤机制。

## 2 缺陷统计模型

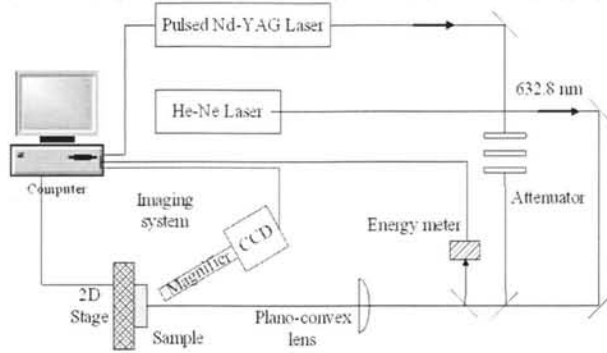
### 2.1 引言

脉冲激光系统的输出能量受限于光学元件器的抗激光损伤能力,尤其是镀膜光学元件表面。光学元器件的纳秒激光损伤主要是由位于基片或薄膜的体内、界面以及表面的缺陷引起的。大量的理论与实验研究表明,纳米尺度的吸收中心是诱导损伤的重要源头,存在于薄膜内部的局部微缺陷结构导致其损伤阈值远低于相应的体材料。由于缺陷的尺寸约在几十到几百纳米的量级,分布浓度低于现有谱学与化学分析手段的检测极限<sup>[79]</sup>,目前尚缺乏可靠的无损检测手段来识别与检测缺陷,因此把能诱导激光损伤的缺陷统称为“纳米前驱”。缺陷的尺寸、位置与吸收性质的随机性使得透明材料的纳秒激光损伤表现出明显的统计特性,激光损伤测试过程作为一种有损探测手段,通过系统地辐照随机分布的缺陷点并判断损伤事件进而确定损伤阈值。基于测试效率以及尽可能避免不必要的大范围材料破坏,通常通过局部区域的损伤测试来外推大口径光学元件的损伤特性,这对激光损伤测试与数据分析提出了更高的要求。

激光损伤测试关于损伤阈值的统计性定义非常重要。如果损伤事件的发生已经确定,任何关于损伤阈值的定义都可以通过损伤概率(阈值强度辐照下,测试点中出现损伤点的比例)来表征。通常先测试不同辐照能量台阶下的损伤概率,然后“外推”得到相应于0损伤概率的能量密度。由于低损伤概率的测试精度低,外推需要基于某种形式上的曲线拟合或者参数模型。相对于拟合的任意性,采用参数模型可以更好地描述与分析损伤概率数据。基于参数模型对损伤概率数据进行拟合得到损伤概率曲线,建立缺陷系综(缺陷损伤阈值分布)。根据缺陷系综不仅可以外推损伤阈值,还可以提取缺陷密度与识别缺陷种类。此外,在获得缺陷系综的基础上可以对损伤测试过程进行蒙特卡洛模拟,进一步探索提高损伤阈值测试精度的方法,并实现小区域到大区域的损伤特性外推。

### 2.2 概率测试

激光损伤阈值是评价高功率激光系统元器件性能的主要指标之一,“1-on-1”激光损伤测试模式主要是指每个测试点只辐照一次,是研究缺陷诱导激光损伤机制与元器件抗激光损伤能力评估的重要手段。目前国际上针对这一测试模式已经形成了ISO21254标准<sup>[80]</sup>。实验室激光损伤测试装置如图19所示,基于Nd:YAG的电光调Q激光器以及倍频混频晶体输出波长为355nm脉宽为8ns的脉冲激光,激光能量通过由可以旋转的半波片和偏振片组成的能量衰减系统控制调节。通过力学快门从输出频率为5Hz的激光脉冲中提取分离的脉冲链,利用在线CCD评估激光辐照前后样品表面的变化,损伤测试完毕后使用Leica光学显微镜观察辐照点表面形貌变化,样品表面任何可观测的变化均视为损伤事件发生。

图 19 1-on-1 激光损伤测试装置示意图<sup>[81]</sup>

测量某个事件的概率总是通过重复、独立的进行  $n$  次相同条件的实验并记录事件发生的次数  $k$ 。我们按 ISO21254 标准对样品表面进行 1-on-1 测试, 在第  $i$  个能量密度  $F_{0i}$  台阶的辐照下, 以完全相同的辐照条件对  $n_i$  个独立的测试点进行损伤测试, 若有  $k_i$  个点发生损伤事件, 把这样的测试结果记为  $(n_i, k_i)$ , 如图 20 所示。显然, 概率的测量精度随着测试点数的增加而提高, 但是为了避免对材料造成过多不必要的破坏需要尽可能减少每个能量台阶下的测试点数。有时变化测试点数会非常有意义, 例如在低能量台阶下辐照更多的测试点可以更精确地获得损伤阈值。在任何时候, 正确的评估概率测试的误差是非常重要的。

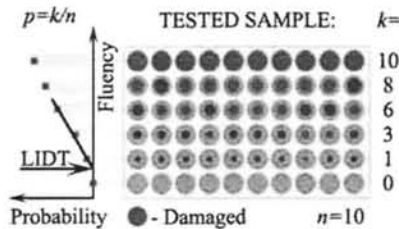


图 20 1-on-1 测试损伤概率示意图。颜色标记: 绿色 - 能量  $F_0/e^2$  所限定的光斑区域; 内环 - 能量密度高于阈值的区域; 蓝色 - 辐照后还存活的测试点; 红色 - 损伤点<sup>[82]</sup>

从统计上讲, 损伤测试过程相当  $n$  重伯努利实验, 每个测试点辐照后只有损伤与未损伤两种结果, 服从二项分布。如果知道测试点的损伤概率  $p$ , 就可以计算  $n$  个测试点中有任何  $k$  个点发生损伤的概率  $p_M$ , 由如下的二项分布决定<sup>[83]</sup>

$$p_M(p) = C_n^k p^k (1-p)^{n-k} \quad (2-1)$$

其中

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad (2-2)$$

因此,  $p_M$  是假设了某个损伤几率  $p$  后在出现测试结果  $(n, k)$  的概率分布。实际测量中我们只知道各能量台阶下的测试结果  $(n, k)$ , 需要从仅有的测试结果  $(n, k)$  中找出损伤概率  $p$  的估计值  $p_{est}$  及其相应于某设定的置信水平  $c$  的误差棒或置信区间。最简单的方法是, 在每个能量台阶下, 直接测试所有位于  $[0, 1]$  之间的可能  $p$  值, 找到能够生成最接近测试结果  $(n, k)$  的概率值 (极大似然估计法的原理)。换

言之， $p=p_{est}$  应使  $p_M$  有极大值。图 21 给出了 10 个测试点下得到不同损伤点数下的概率分布，每种测试结果下的概率分布曲线都在  $p=k/n$  处存在极大值，因此可以将  $k/n$  视为测试结果  $(n, k)$  的最概然概率并记为  $p_{est}$ 。

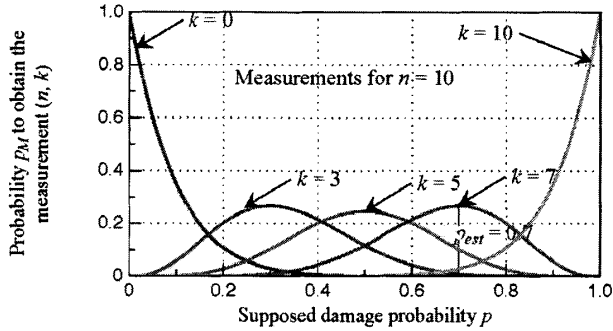


图 21 假设任意可能的损伤几率  $p$  下，在  $n$  个测试点中有  $k$  个点发生损伤的概率  $p_M(p)$ 。 $p_M(p)$  在  $p=p_{est}=k/n$  处获得极大值

根据伯努利大数定律<sup>[84]</sup>，如果测试点数足够多，在  $n$  次相互独立重复的试验过程后损伤频率  $k/n$  将收敛到极限值  $p$ 。然而，实际的测试点数有限，相同条件下每次测试得到的损伤频率  $k/n$  将会在一定的范围内偏离极限值  $p$ ，因此确定损伤概率的置信区间是最重要的。显然，最概然概率  $p_{est}$  位于区间  $[0, 1]$  内的置信水平为 100%，但是足够精确的置信区间是更为关心的。置信区间的长度代表估计的精度，区间越小意味着精度越高，然而置信度越低，置信度与置信区间精度是相互克制的<sup>[84]</sup>。因此我们可以将  $p_M(p)$  归一化来计算最概然概率附近的误差棒与置信区间。归一化形式的  $p_M$  表达式为

$$p_{M,norm}(p) = (n + 1)p_M(p) \tag{2-3}$$

使得

$$\int_0^1 p_{M,norm}(p) dp = 1. \tag{2-4}$$

概率估计值  $p_{est}$  附近某区间  $[p_{est} - \Delta p_-, p_{est} + \Delta p_+]$  的置信水平是通过将对归一化概率分布函数  $p_{M,norm}$  在该区间积分得到。图 22 给出了误差棒  $\Delta p_-$ ,  $\Delta p_+$  与相应置信水平  $c$  之间的关系。通过对损伤概率  $p$  做最概然估计并指定置信水平  $c$ ，我们就可以确定损伤概率及其相应的置信区间  $[p_{est} - \Delta p_-, p_{est} + \Delta p_+]$ 。

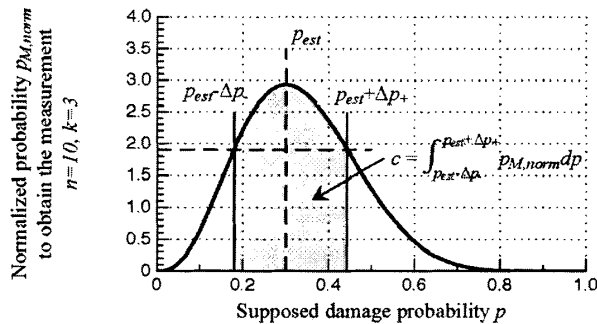


图 22 测试结果  $(n=10, k=3)$  正负误差棒  $\Delta p_-$ ,  $\Delta p_+$  之间的示意图及相应的置信水平  $c=67.4\%$

对图 21 与图 22 进一步分析可以发现, 概率分布  $p_M(p)$  只在  $p_{est}=0.5$  附近才对称, 在  $p_{est}$  偏离 0.5 的情况下表现出不对称。 $p_{est}<0.5$  时, 负误差棒将比正误差棒短;  $p_{est}>0.5$  时, 正误差棒将比负误差棒短。在极端情况下, 例如  $p_{est}=0$  时将只有正的误差棒, 或者  $p_{est}=1$  时将只有负的误差棒), 这正好可以满足概率大于 0 小于 1 的数学意义。根据经验, 基本不可能直接通过输入  $n, k, c$  而显式求解误差棒, 但是, 通过调整图 22 中水平线的高度直到阴影面积达到置信水平  $c$  就可以非常方便的求出正负误差棒。因此, 在下文中我们统一将损伤测试的结果与数学分析过程按以下定义:

1. 第  $i$  次辐照下的能量台阶记为  $F_{0i}$ , 以  $F_{0i}$  的能量台阶对独立的  $n_i$  个测试点进行辐照, 记录发生损伤的测试点数  $k_i$ , 将第  $i$  个能量台阶的测试结果记为  $(n_i, k_i)$ ;
2. 根据公式(2-1)估计出最概然概率  $p_{est,i}=k_i/n_i$ , 为了表达方便并与其他研究工作对比, 下文将用  $P_i$  来代指  $p_{est,i}$ ;
3. 指定置信水平  $c_i$ , 根据公式(2-1)及图 22 中的阴影区域分析方法可以计算相应的正负误差棒  $\Delta p_{i-}, \Delta p_{i+}$  或者置信区间  $[p_{i,est} - \Delta p_{i-}, p_{i,est} + \Delta p_{i+}]$ 。为了统一, 也将  $\Delta p_{i-}$  与  $\Delta p_{i+}$  统一表达为  $\Delta P_{i-}$  与  $\Delta P_{i+}$ ;

得到最终实验数据点集合  $\{F_{0i}, P_i, \Delta P_{i-}, \Delta P_{i+}\}$ 。

表 1 测试点数为 20 时损伤概率及相应于 90% 置信度的误差棒与置信区间

损伤点数	损伤概率	负误差棒	正误差棒	置信区间左	置信区间右
0	0	0	0.107	0	0.107
1	0.05	0.045	0.128	0.005	0.178
2	0.1	0.076	0.146	0.024	0.246
3	0.15	0.099	0.16	0.051	0.31
4	0.2	0.117	0.168	0.083	0.368
5	0.25	0.133	0.176	0.117	0.426
6	0.3	0.144	0.177	0.156	0.477
7	0.35	0.154	0.18	0.196	0.53
8	0.4	0.164	0.181	0.236	0.581
9	0.45	0.17	0.178	0.28	0.628
10	0.5	0.174	0.174	0.326	0.674
11	0.55	0.178	0.17	0.372	0.72
12	0.6	0.181	0.164	0.419	0.764
13	0.65	0.18	0.154	0.47	0.804
14	0.7	0.177	0.144	0.523	0.844
15	0.75	0.176	0.133	0.574	0.883
16	0.8	0.168	0.117	0.632	0.917
17	0.85	0.16	0.099	0.69	0.949
18	0.9	0.146	0.076	0.754	0.976
19	0.95	0.128	0.045	0.822	0.995
20	1	0.107	0	0.893	1

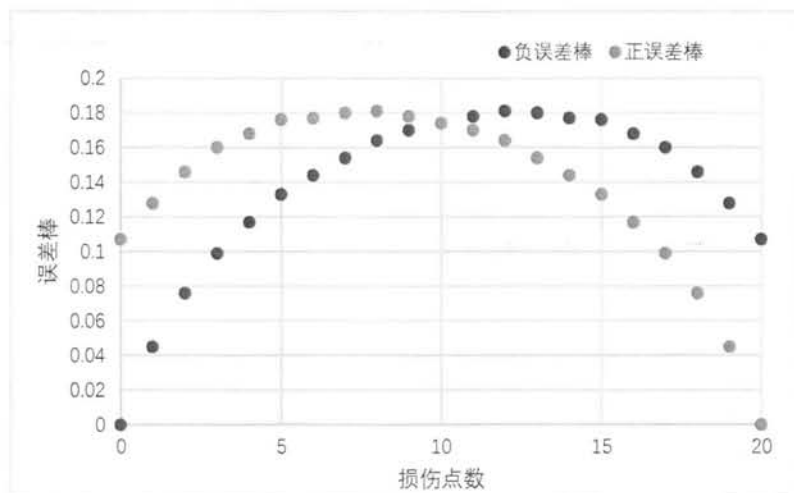


图 23 测试点数为 20 时不同损伤点数对应的正负概率误差棒

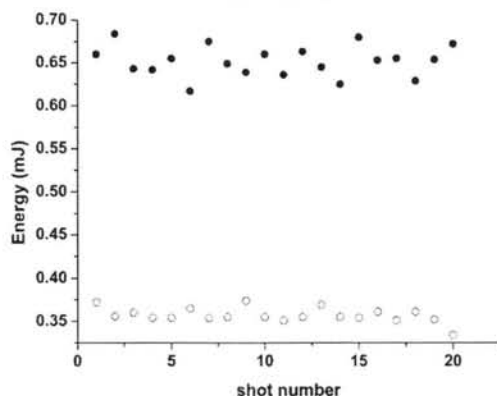


图 24 两个不同能量台阶下辐照能量随辐照次数的变化

为方便后续章节损伤概率分析，这里给出测试过程中使用 20 个测试点可能出现的 21 中结果的损伤概率及其概率误差与置信区间，如表 1 所示，在后续损伤数据分析中可以直接根据表 1 选取相应的损伤概率及误差棒。正负误差棒随损伤点数的变化如图 23 所示，整体上以一半的测试点数为中心对称分布。

除了概率本身的统计误差外，激光损伤测试过程中还包含着各种随机误差与系统误差，例如脉冲-脉冲能量稳定性、光束空间和时间形貌误差、能量密度测量重复性等误差等将决定整个测量误差。以脉冲-脉冲能量稳定性为例，如图 24 所示，同样的能量台阶下激光辐照能量随辐照次数的变化在平均值附近波动，能波动的标准差与平均值的比值约为 3%。考虑上述提及的随机误差与系统误差主要取决于具体的损伤测试装置，缺乏普遍性，因此下文中主要考虑概率本身的统计误差。

## 2.3 损伤概率曲线

### 2.3.1 系综模型

缺陷系综  $g(T)$  是指缺陷密度随损伤阈值的变化, 即每次辐照过程中出现在光斑内的缺陷的阈值具有随机性,  $g(T)dT$  在数学上定义为阈值分布在  $T \rightarrow T+dT$  之间的单位面积缺陷数, 积分  $d = \int_0^\infty g(T) dT$  表示整个能量范围内的缺陷密度。通常, 缺陷系综包含若干个参数  $\alpha_p$ , 每组不同的参数  $\alpha_p$  可以视为一类缺陷, 若总的缺陷系综由多组参数  $\alpha_{pi}$  构成, 那么可认为样品表面的损伤由多种缺陷诱导。为了简单而不失一般性, 下面先只考虑存在一类缺陷的情形。

如果缺陷位置处的局部能量密度超过缺陷损伤阈值  $T$ , 损伤事件就可以发生, 如所示, 超过缺陷阈值  $T$  的区域面积  $S_T(F_0)$  会随着光斑的峰值能量密度  $F_0$  变化。则在能量密度为  $F_0$  的辐照光斑内可能出现的平均缺陷数为

$$N(F_0) = \int_0^{F_0} S_T(F_0) g(T) dT \quad (2-5)$$

若同时存在多种缺陷, 只需将  $N(F_0)$  表达为

$$N(F_0) = \sum_i N_i(F_0) \quad (2-6)$$

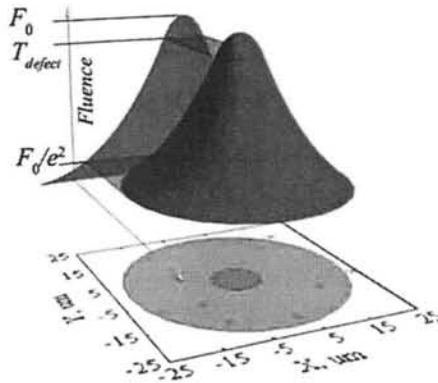


图 25 高斯光斑辐照缺陷随机分布的表面<sup>[82]</sup>

通常认为, 在一次脉冲辐照下, 遇到  $n$  个缺陷的概率服从平均缺陷点数为  $N(F_0)$  的泊松分布<sup>[85]</sup>, 即

$$\Pr(n) = \frac{N^n}{n!} \exp(-N) \quad (2-7)$$

根据公式(2-7)可以推出不发生损伤的概率为

$$\Pr(n=0) = \exp(-N) \quad (2-8)$$

则在辐照能量密度  $F_0$  下的损伤概率为

$$P(F_0) = 1 - \Pr(n=0) = 1 - \exp(-N) \quad (2-9)$$

或者

$$-\ln(1-P) = N = \sum_i N_i \quad (2-10)$$

在正入射高斯光斑辐照下，局部的能量密度可以表达为

$$F(r) = F_0 \exp \left[ -2 \left( \frac{r}{w} \right)^2 \right] \quad (2-11)$$

其中  $r$  为径向坐标， $w$  为能量密度等于  $F_0/e^2$  处的高斯光斑半径，与之相应的光斑面积  $S_0 = \pi w^2$ ，可以解出超过缺陷阈值  $T$  的区域面积为

$$S_T(F_0) = 0.5 S_0 \ln \left( \frac{F_0}{T} \right) \quad (2-12)$$

在斜入射辐照下，光斑呈椭圆形，局部的能量密度可以表达为

$$F(x, y) = F_0 \exp \left[ -2 \left( \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} \right) \right] \quad (2-13)$$

其中  $x, y$  为直角坐标， $a, b$  为能量密度等于  $F_0/e^2$  处的坐标轴截距，与之相应的光斑面积  $S_0 = \pi ab$ ，可以解出超过缺陷阈值  $T$  的区域面积为

$$S_T(F_0) = 0.5 S_0 \ln \left( \frac{F_0}{T} \right) \quad (2-14)$$

因此无论是正入射还是斜入射，利用相应于  $F_0/e^2$  的光斑面积定义

$$N(F_0) = \int_0^{F_0} 0.5 S_0 \ln \left( \frac{F_0}{T} \right) g(T) dT \quad (2-15)$$

结合公式(2-9)可以对测得的损伤数据集合  $\{F_{0i}, P_i, \Delta P_i, \Delta P_{i+}\}$  进行拟合分析，提取系综参数  $\alpha_p$ ，反馈到缺陷系综分布  $g(T)$  可以分析缺陷阈值、密度，以及根据光斑尺寸变换实现大区域表面损伤性能评估。

利用最小二乘法 (Weighted Least-Squares Method) 可以结合系综模型对损伤概率数据做进一步拟合分析。将相应于测试变量  $F_{0i}$  的模型概率  $P(F_{0i})$  与测试的损伤概率  $P_i$  作差并平方求和，如公式(2-16)所示，对求和表达式求最小值就可以求解使和最小的模型参数。

$$V(\alpha_p; \{F_{0i}, P_i\}) = \sum_{i=1}^n [P(F_{0i}) - P_i]^2 \quad (2-16)$$

或

$$V(\alpha_p; \{F_{0i}, P_i\}) = \sum_{i=1}^n [N(F_{0i}) + \ln(1 - P_i)]^2 \quad (2-17)$$

其中  $\alpha_p$  是可以决定缺陷系综  $g(T)$  的  $p$  个参数。为了使公式(2-16)或公式(2-17)具有数学意义，参与拟合的有效损伤概率数据集合应满足  $0 < P_i < 1$ ，从统计学的角度来看， $P_i = 1$  和  $P_i = 0$  均为必然事件，已经不具备统计意义。为了使  $V$  最小化，模型参数由以下条件决定

$$\frac{\partial V}{\partial \alpha_p} = 0 \quad (2-18)$$

系综模型通过对损伤概率数据拟合可以提取系综参数，进而反映缺陷的阈值分布信息，结合系综模型可以从理论上外推测试参数以及小区域到大区域变换的损伤特性。

### 2.3.2 简并分布

简并分布假设所有的缺陷都有相同的损伤阈值<sup>[82,85]</sup>, 缺陷系综只包含两个参数: 缺陷密度  $d$  与损伤阈值  $T_0$ , 可以表达为  $\delta$  函数的形式

$$g(T) = d\delta(T - T_0) \quad (2-19)$$

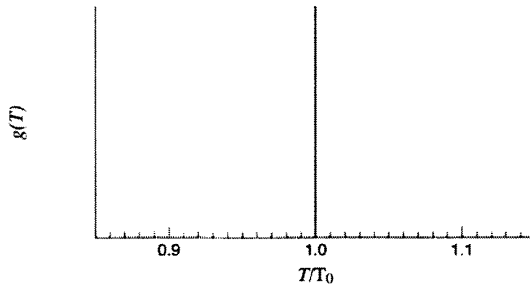


图 26 缺陷系综的简并分布示意图

因此, 根据公式(2-9)与公式(2-19)可以推出  $F_0$  的能量密度辐照下平均缺陷数为

$$N(F_0) = 0.5dS_0 \ln\left(\frac{F_0}{T_0}\right) \quad (2-20)$$

相应的损伤概率曲线为

$$P(F_0) = \begin{cases} 0, & F_0 \leq T_0 \\ 1 - \left(\frac{F_0}{T_0}\right)^{-0.5dS_0}, & F_0 > T_0 \end{cases} \quad (2-21)$$

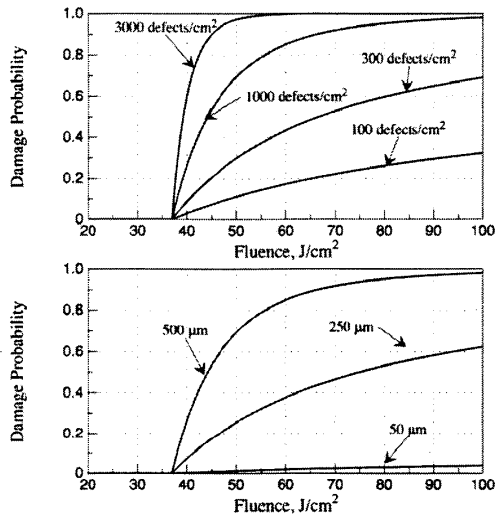


图 27 简并分布下缺陷密度(上)与光斑尺寸(下)对损伤概率曲线的影响(阈值参数  $T_0=37.0\text{J}/\text{cm}^2$ )

在简并分布假设的缺陷系综下,可以根据公式(2-21)分析系综参数( $T_0, d$ )及光斑尺寸  $w$  对损伤概率曲线的影响。如图 27 所示随着缺陷密度与光斑尺寸的增加,损伤概率曲线越来越陡峭,这个趋势具有普遍性,对基于其它系综分布的损伤概率模型也是类似的。同时,作为选定的系综参数,损伤阈值不随图中条件变化,但是曲线的形状变化非常明显,这说明当前评估元器件抗激光性能时仅仅使用损伤阈值是不够的,需要充分利用整条损伤概率曲线所反映的信息。此外,由简并分布得到的损伤概率曲线在由 0 过渡到非 0 值是非常陡峭的,而实际的实验损伤测试数据点随能量变化呈光滑的 S 型分布,在低概率部分并不能很好的描述损伤概率数据。

现在分析使用简并分布拟合损伤概率数据的主要过程,根据公式(2-10)及(2-20)有

$$-\ln(1-P) = 0.5dS_0(\ln F_0 - \ln T_0) \quad (2-22)$$

令  $X = \ln F_0, Y = -\ln(1-P)$ , 则可以使用  $Y = kX + b$  做线性拟合得到斜率与截距,进而可以求出缺陷密度与阈值

$$d = \frac{2k}{S_0}, T = e^{-\frac{b}{k}} \quad (2-23)$$

若同时存在多种缺陷,以常见的双缺陷为例,可根据公式(2-10)将公式(2-22)改写为

$$-\ln(1-P) = (k_1 + k_2) \ln F_0 + (b_1 + b_2) \quad (2-24)$$

其中

$$k_1 = 0.5d_1S_0, k_2 = 0.5d_2S_0, b_1 = -k_1 \ln T_{01}, b_2 = -k_2 \ln T_{02} \quad (2-25)$$

概率曲线表现为两段不同斜率的曲线,在其交点处对应的能量为  $F_i$ , 当  $F_0 < F_i$  时只有第一类缺陷决定的斜率曲线,当  $F_0 > F_i$  时只有由两类缺陷共同决定的斜率曲线。因此,双缺陷下的损伤概率曲线分两部分进行拟合,进而求得两类缺陷的密度与阈值

$$d_1 = \frac{2k_1}{S_0}, T_1 = e^{-\frac{b_1}{k_1}}, d_2 = \frac{2k_2}{S_0}, T_2 = e^{-\frac{b_2}{k_2}} \quad (2-26)$$

### 2.3.3 高斯分布

物理上讲,由于实际的缺陷尺寸与吸收具有分布,给定的缺陷类型中不可能所有的缺陷都在相同的能量下发生破坏。2005年, Krol 等人提出了高斯分布缺陷系综,假设每个缺陷都有自己的阈值  $T$ , 缺陷系综包含三个参数:平均阈值  $T_0$ , 阈值标准差  $\Delta T$ , 缺陷密度  $d$ , 如图 28 所示,相应的表达式为

$$g(T) = \frac{2d}{\Delta T \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{T - T_0}{\Delta T/2} \right)^2 \right] \quad (2-27)$$

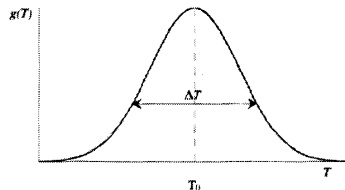


图 28 缺陷系综的高斯分布示意图

结合公式(2-27), 公式(2-9), 公式(2-15)就可以在给定系综参数下计算损伤概率曲线, 或者反过来对损伤概率测试数据进行拟合并提取系综参数。

对损伤概率  $P(F)$  做数值计算可以讨论分析系综参数及光斑尺寸对损伤概率曲线的影响。关于缺陷密度与光斑尺寸对损伤概率曲线的影响基本与简并分布的情况一致, 这两个参数的增大会使概率曲线的斜率更陡。为了研究参数  $\Delta T$  对损伤概率曲线的影响, 选取与简并分布相同的缺陷密度、平均阈值和光斑尺寸 ( $T_0=37.0\text{J}/\text{cm}^2$ ,  $d=1000$  缺陷数/平方厘米) 做理论计算, 结果如图 29 所示。阈值标准差主要对损伤概率曲线的下半部分有影响, 对损伤概率由 0 过渡到非 0 值有非常好的平滑效果, 与大多数实验测试概率趋势更吻合。在实际的拟合过程中, 高斯分布包含复杂的积分会使得拟合效率降低, 此外更多的参数也会使拟合参数容易出现多解情况。为了提高拟合效率与精度, 可以先用简并分布模型进行拟合确定损伤概率曲线的大体趋势, 利用公式(2-24)到公式(2-25)提取阈值与缺陷密度作为高斯分布拟合的初值, 进而使用共轭梯度算法优化阈值标准差, 利用高斯分布模型单独对低损伤概率数据部分进行拟合。

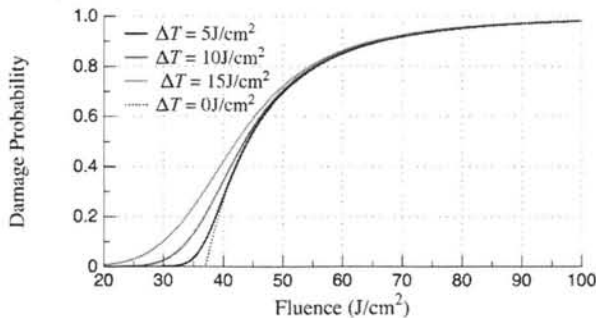


图 29 阈值标准差对概率曲线的影响

由高斯分布分布推出的损伤概率曲线在数学上永远不会为 0, 为了能反映实验测试的损伤概率, 需要人为定义判据。在统计上通常将概率低于 0.3% 的事件称为小概率事件, 因此这里可以将 0.3% 损伤概率对应的能量定义为损伤阈值。

### 2.3.4 小结

本小结回顾了系综模型与两种缺陷系综分布。基于简并分布的损伤概率曲线形式简单, 通过对数变化后具有线性形式, 利用线性拟合可以非常简单的确定缺陷密度与损伤阈值, 缺陷密度反映了损伤概率曲线的斜率趋势。简并分布最大的缺点在于描述 0 损伤概率附近的曲线变化不够准确, 从 0 过渡到非 0 值时曲线非常陡峭, 不符合实际测试数据的 S 型分布。基于高斯分布的损伤概率曲线可以比较完美的描述损伤概率测试数据, 但其表达形式复杂, 包含了三个参数, 在实际的优化求解过程中存在多解。由于缺陷表征信息有限, 只要是具有物理意义的解都可以被认为是能够描述缺陷分布的合理解, 为了避免歧义与方便对比, 重点在于解的选取标准与统一。显然, 高斯分布可以在简并分布使用的缺陷密度与损伤阈值的基础上通过调节阈值标准差获得符合实验数据分布的 S 型曲线。因此, 在后续各章的损伤概率曲线拟合过程中, 均先使用简并分布确定体系的缺陷密度与损伤阈值, 以此作为高斯分布的两个关键参数的固定值, 单独使用共轭梯度算法优化阈值标准差的取值, 使损伤概率曲线与实验测试数据点的残差最小。

## 2.4 蒙特卡洛模拟

### 2.4.1 基本原理

精确的损伤阈值测量需要通过损伤概率测试获取大量的统计数据,该过程中很难避免人为错误,此外为了尽可能减少不必要的材料破坏面积,损伤测试所辐照的点数也非常有限,也会影响损伤概率的统计性。基于小区域测试获得的缺陷系综信息可以对损伤概率测试过程进行蒙特卡洛模拟,分析多次重复测试的损伤概率统计性,评估测试参数的损伤概率的影响以及尽可能真实地实现小区域到大区域的损伤性能外推。

要对损伤概率测试过程做蒙特卡洛模拟,首先要考虑缺陷的随机性来源。缺陷的随机性主要包括两方面:样品表面位置随机分布与损伤阈值随机分布。利用缺陷系综模型对小区域的损伤概率测试数据拟合可以提取缺陷密度及阈值分布。根据缺陷密度在单个辐照点区域内生成若干个随机分布的缺陷点,缺陷的坐标服从均匀分布,根据选取的能量台阶数  $n_f$  与单个台阶的辐照点数  $n_p$  重复、独立的生成  $n_f \times n_p$  个上述测试点,如图 30 所示。在单个测试点中分布的每个缺陷都有自己的阈值,在特定的能量台阶辐照下对应不同的阈值面积或阈值半径(中红色圆圈)。若缺陷位于其自身相应的阈值半径内,该缺陷就会诱导破坏,我们就认为该缺陷是有害的。因此,只要辐照点包含至少一个有害缺陷,就可以判定损伤事件的发生,该辐照点被记录为辐照点。统计每个能量台阶辐照下的损伤点数  $k_i$ ,进而统计相应的损伤概率  $p_i = k_i/n_i$ 。在相同缺陷系综参数下重复缺陷生成与测试过程,可以分析讨论损伤概率曲线及损伤阈值的统计性质,使得缺陷统计模型尽可能接近真实的损伤概率测试。

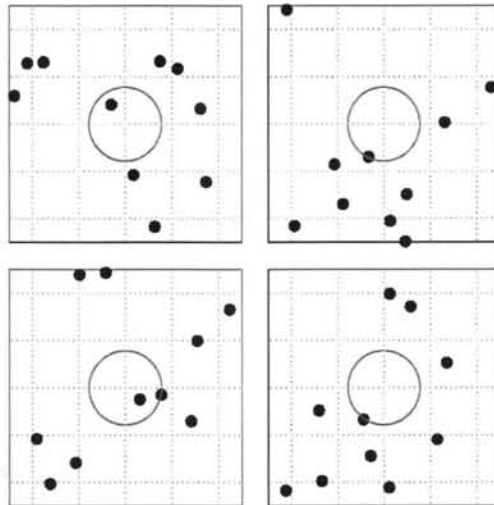


图 30 蒙特卡洛方法模拟样品表面缺陷位置随机分布(阈值为  $37\text{J}/\text{cm}^2$ , 缺陷密度  $1000$  缺陷数/立方厘米, 光斑半径  $500$  微米), 黑点代表随机生成的缺陷位置, 红色圆圈表示相应于辐照能量为  $45\text{J}/\text{cm}^2$  的阈值半径

## 2.4.2 简并系综

为了简单而不失一般性,展示主要的损伤测试蒙特卡罗模拟过程,首先针对服从简并分布系综的缺陷进行损伤概率蒙特卡罗模拟,这种情况下所有的缺陷都有相同的阈值。辐照能量的台阶范围选取为  $20 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ , 增量为  $0.5 \text{ J/cm}^2$ , 共 160 个能量台阶, 每个台阶选取 50 个测试点, 共 8000 个测试点。按照图 30 所示的缺陷参数与光斑尺寸进行蒙特卡罗模拟, 可以获得如图 31 所示的黑色数据点分布, 同相同参数下简并分布系综的理论损伤概率曲线(红色)相比较可以发现, 在 0.5 的概率值附近数据点与理论曲线的偏差比较对称, 在 0 的概率值附近未出现小于 0 的偏差, 在 1 的概率值附近, 偏差越来越向 1 收敛, 这与图 21 所示的理论误差分布趋势一致。但由于数据点是按照能量的均分来选取的, 在概率高于 0.5 的情况下损伤概率与辐照能量之间并不具备线性关系, 这导致低能量下的数据点较少, 高能量下的数据点较多。因此, 目前的模拟更好地反映了高损伤概率下的误差分布, 低概率下的偏差由于过少的数据点并不能很好的体现, 需要对低概率部分进行单独的讨论。

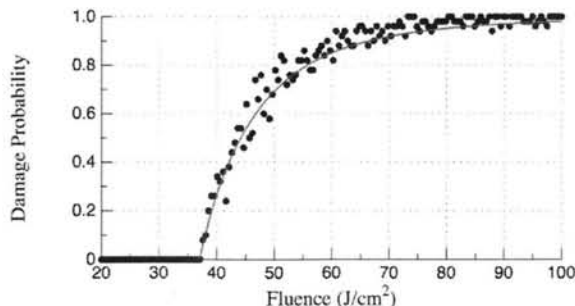


图 31 蒙特卡罗方法模拟损伤概率测试(黑点), 包含 160 个能量台阶, 每个台阶包含 50 个测试点, 红色曲线为根据简并分布系综的理论损伤概率曲线

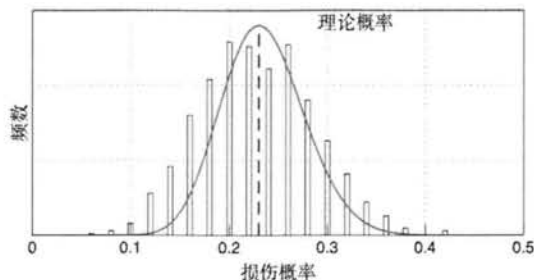


图 32 辐照能量密度为  $39.5 \text{ J/cm}^2$  下概率直方图

实际的损伤概率测试过程中最为关心的是 0 概率附近的概率分布情况, 实验过程较少的数据点往往会降低这部分概率数据的统计性及其相应的精度, 在这里使用同样的缺陷系综与测试条件将上述蒙特卡罗模拟过程独立、重复的进行 1000 次。对辐照能量密度为  $39.5 \text{ J/cm}^2$  下的概率分布做统计分析, 其相应的简并分布理论概率值为 0.23, 蒙特卡罗模拟直方图如图 32 所示, 概率分布基本在理论概率曲线覆盖范围内, 距离理论概率极大值位置的偏差在 0.12 左右, 反映了实际的损伤概率测试过程中的不确定性范围。在概率偏高的部分, 统计分布与理

论概率曲线比较符合，但在低概率部分与理论曲线偏差比较明显，这是由简并分布这一基本假设的局限性决定的。简并分布假设了所有的缺陷具有相同的阈值，使得相应的理论损伤概率曲线从 0 变化到非 0 值时非常陡峭，无法精确地描述低概率部分的损伤概率及其误差区间。

实际损伤阈值测试过程中会根据 ISO21254 标准测到离散的损伤概率数据 ( $F_{0i}$ ,  $P_{0i}$ )，并对落在 0 到 0.5 之间的概率数据使用线性拟合外推拟合直线与能量轴的交点，此即损伤阈值。为了研究在给定理论缺陷系综的情况下实际测得的可能损伤阈值分布情况，这里使用蒙特卡洛方法研究了图 30 所示的缺陷参数与光斑尺寸下的损伤阈值，在同等条件下独立、重复的进行了 1000 次损伤阈值模拟，结果如图 33 所示。可以看出，在这样的缺陷分布情况下实际能测到的最概然阈值约为  $36.0 \text{ J/cm}^2$ ，可能测得的损伤阈值分布范围为  $34.0$  到  $37.0 \text{ J/cm}^2$ 。图 33 还反映出损伤阈值的分布范围并不对称，尤其是低于最概然阈值的部分占据了更多的比例，反映了实际通过少量取样评估批量元器件损伤阈值时的风险。因此，基于少量取样测试获取的缺陷系综信息对损伤概率测试过程进行蒙特卡洛模拟可以有效地评估同等工艺条件下元器件的损伤阈值分布区间，具有现实的指导意义。

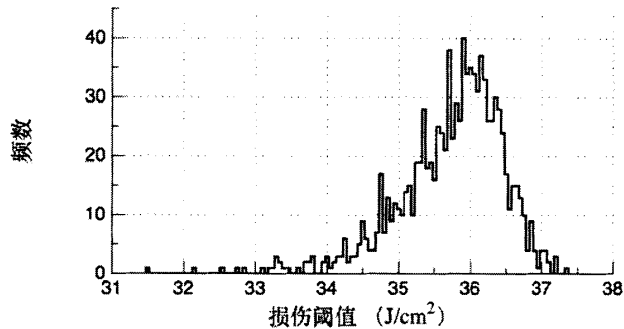


图 33 实际测量可能的损伤阈值分布直方图

损伤测试过程中每个台阶选取的辐照点数的增加一方面可以提高概率数据的统计性，另一方面增大了损伤测试过程中探测到缺陷的概率，辐照光斑的尺寸也会影响每次辐照探测到缺陷的概率，因此这里使用蒙特卡洛方法研究了辐照光斑尺寸与辐照点数对损伤概率数据的影响。每台阶选取 50 个测试点，缺陷系综参数与图 30 相同，如图 34 所示，分别使用不同的光斑尺寸研究了损伤概率的分布，离散数据点的分布趋势基本与相应的理论曲线吻合（如图 27 所示），唯一不同的是在研究小光斑情况下光斑尺寸的选择。当光斑尺寸为  $50 \mu\text{m}$  时理论曲线所反映的能量范围内损伤概率基本都在 0 附近，可用的统计数据非常少，统计性不够充分，在进行蒙特卡洛模拟时，当前能量范围内损伤概率基本为 0。从另一个角度来看，过小的光斑探测到缺陷的概率非常低，更多反映的是材料本征损伤信息。

将光斑尺寸固定为  $500 \mu\text{m}$ ，利用蒙特卡洛模拟研究每个台阶不同测试点数下损伤概率数据分布，如图 35 所示。总体上来看，每个台阶测试的数据点越多，损伤概率数据分布越逼近系综模型理论曲线，这是因为损伤测试过程数学上讲是一个  $N$  重伯努利试验，当实验次数  $N$  趋于无穷时，该实验就从离散的二项分布演变为泊松分布，而系综模型的数学基础正是泊松分布。因此，在研究测试参数

与系综参数对损伤概率曲线以及小区域到大区域损伤特性变化影响等方面,系综模型的理论计算与蒙特卡洛模拟在数学本质上是等效的,而系综模型在实际应用在更加简单直观。每个台阶的测试点数对高概率部分数据离散程度影响最为明显,增大测试点数可以明显减少数据的离散程度,提高利用系综模型对测试数据的拟合准确度。当每个台阶测试点数增加到 50 时概率数据的离散程度基本较弱,尤其是低损伤概率部分。从研究损伤阈值的角度来讲,每个台阶 20 个测试点已经可以满足需求了,为了避免不必要的材料破坏与测试更多的能量台阶,本文中每个损伤概率测试数据部分均使用 20 个测试点。

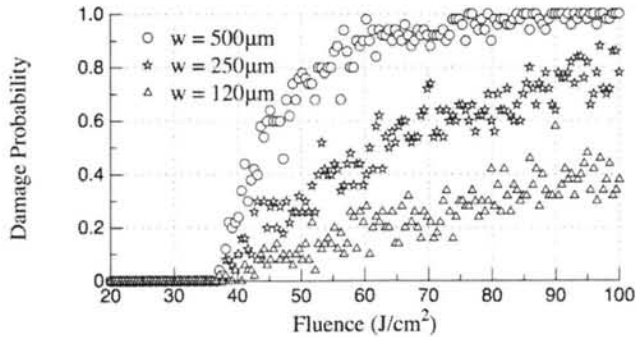


图 34 蒙特卡洛模拟光斑尺寸对损伤概率数据的影响

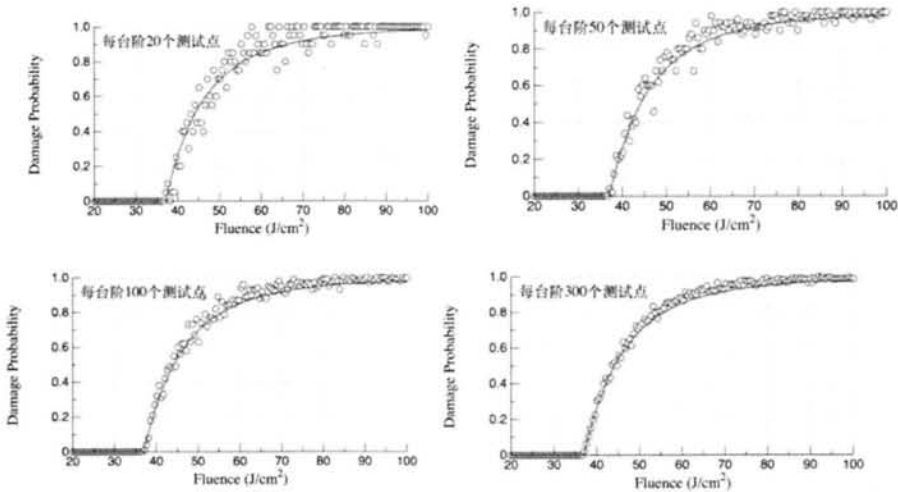


图 35 蒙特卡洛模拟每台阶测试点数对损伤概率数据的影响

### 2.4.3 高斯系综

使用高斯系综可以解决简并模型在低概率部分描述不准确的问题,前面利用简并分布缺陷讨论了蒙特卡洛方法模拟损伤测试过程的主要结果,简并分布在缺陷阈值分布方面简单假设所有的缺陷具有相同的阈值,高斯分布缺陷系综蒙特卡洛模拟主要是在缺陷阈值分配方面做补充。根据缺陷系综的平均阈值与阈值标准差可以生成一组服从  $(T_0, \Delta T/2)$  正态分布的随机变量作为缺陷阈值,每个阈值对应的阈值半径有相应的随机分布。缺陷的位置随机分布与阈值随机分布共同决

定了损伤概率分布，按照缺陷参数 ( $d = 1000 \text{ defects/cm}^2$ ,  $T_0 = 37.0 \text{ J/cm}^2$ ,  $\Delta T = 5.0 \text{ J/cm}^2$ ,  $w = 500 \mu\text{m}$ ) 做了蒙特卡洛模拟，如图 36 所示，损伤概率数据点分布基本与理论曲线一致，说明所使用的蒙特卡洛模拟算法是合理准确的。通过模拟得到的损伤概率点在 0 概率附近的光滑分布反映了实际光学元器件表面缺陷阈值确实存在一定的分布。

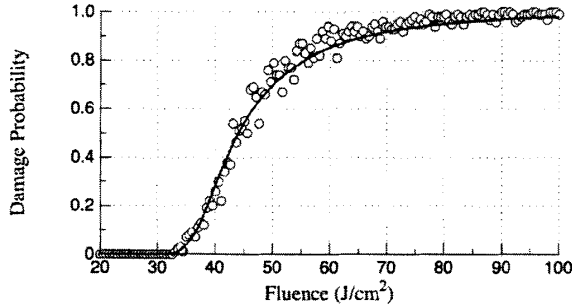


图 36 蒙特卡洛方法模拟损伤概率测试 (黑圈)，包含 160 个能量台阶，每个台阶包含 100 个测试点，黑色曲线为根据高斯分布系综的理论损伤概率曲线 ( $d = 1000 \text{ defects/cm}^2$ ,  $T_0 = 37.0 \text{ J/cm}^2$ ,  $\Delta T = 5.0 \text{ J/cm}^2$ ,  $w = 500 \mu\text{m}$ )

基于缺陷系综模型拟合出缺陷参数可以对损伤测试过程做蒙特卡洛模拟，这里模拟了固定缺陷参数下独立、重复地进行 1000 次高斯分布蒙特卡洛模拟，对概率分布在 0 到 0.5 之间的数据使用线性拟合，将拟合直线与能量轴的交点作为阈值并做统计直方图分析，如图 37 所示。可以看出，在这样的缺陷分布情况下实际能测到的最概然阈值约为  $34.0 \text{ J/cm}^2$ ，可能测得的损伤阈值分布范围为  $33.0$  到  $35.0 \text{ J/cm}^2$ 。

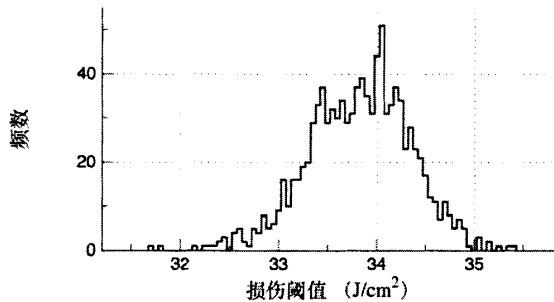


图 37 实际测量可能的损伤阈值分布直方图

## 2.5 本章小结

本章回顾了损伤概率数据测试与分析的基本原理，总结了概率误差的分析方法，结合缺陷系综模型与蒙特卡洛方法模拟了损伤概率测试过程，模拟概率分布与系综模型理论曲线的一致性说明了模拟算法的合理性。研究表明，利用系综模型可以有效地基于小区域损伤概率测试提取缺陷系综参数并评估小区域到大区域的损伤特性变换，在获得缺陷系综参数的基础上使用蒙特卡洛模拟方法可以评估同批样品的实际抗激光损伤能力的分布区间。



## 3 缺陷结构诱导近场增强的严格分析

### 3.1 引言

自激光器发明以来,激光与物质相互作用研究大大促进了激光烧蚀、激光元器件破坏等应用领域的发展。为了更好的描述纳秒脉冲作用下透明材料的能量沉积机制,首先要充分理解名义上的透明材料是如何影响与吸收辐照能量。目前,大量的研究人员已经通过利用透明材料的亚表面纳米结构的谐振效应来研究太阳能电池的吸收增强效应<sup>[86]</sup>与介质材料激光损伤过程中的电场增强效应<sup>[87]</sup>。根据辐射场频率与介质的几何结构<sup>[88]</sup>,电磁场谐振现象可以分为形貌共振(morphology-dependent resonance)与回音壁模式(whispering gallery modes),其中形貌共振可以在结构附近以全内反射的形式汇聚约束辐射场而大大增强近场。

过去二十年,国内外基于电动力学理论对高功率激光辐照下包裹在透明材料中的缺陷结构诱导电场增强已经开展了大量的研究工作。Bloembergen最早假设缺陷的尺寸远小于波长并忽略了裂纹与介质表面的反射、折射、衍射与干涉现象,求解缺陷结构附近电场的精确解并量化了光强增强倍数<sup>[89]</sup>。Deford随后基于时域有限差分算法(finite-different time domain)开发了AMOS计算程序,并基于旋转对称假设分析了介质反射镜中节瘤缺陷诱导的电场增强效应<sup>[90]</sup>。Gruzdev和Libenson的研究工作表明,包裹在透明介质中的无吸收缺陷结构可以通过共振而引起高功率电磁场不稳定现象,进而导致电场进一步的非线性增强<sup>[91]</sup>。Genin等人利用时域有限差分算法系统地分析了不同入射角下前后表面平面裂纹与锥形裂纹诱导的电场增强因子,指出裂纹与表面附近的全内反射可以使近场达到最强<sup>[87]</sup>。近年来,Stolz与Roger等人利用时域有限差分方法系统地分析了高反膜中不同节瘤形状对电场的调制效应,他们还采用同样的方法讨论了近场分布与介质多层膜中损伤坑修复轮廓的关系<sup>[92,93]</sup>。通常而言,透明材料中缺陷结构诱导电场增强是一个半无穷空间问题,在实际求解过程中通常需要在无穷的那个维度上使用周期性边界条件包围住足够大的区域,诸如时域有限差分或者有限元方法需要实现开展大量的准备工作来测试网格精度与周期尺寸,使得在实际近场计算中在不明显损失精度的前提下减少计算量。最近,陈明军等人使用在表面浮雕光栅中非常流行的傅立叶模式法这一严格分析方法计算分析了KDP晶体的亚表面缺陷或者球形修复坑的近场调制效应<sup>[94]</sup>。结果表明,缺陷结构附近的全内反射是引起晶体内部近场增强的主要原因,但是关于全内反射如何引起近场增强的物理机制并未进一步讨论。

在本章中,我们进一步将光栅结构领域中的严格耦合波分析方法拓展为求解透明介质中包裹纳米缺陷结构的半无穷空间问题。通过严格耦合波分析可以获取所有谐波信息的优势,深入讨论与分析了局部近场增强以及能量局域化机制。

## 3.2 理论基础

### 3.2.1 定义与模型

为了尽可能简单地展示严格耦合波分析在介质材料包裹缺陷结构问题中的应用方法,我们主要围绕半无穷熔融石英基片表面的矩形凸起这一基本模型展开讨论,如图 38 所示。尽管矩形结构过于简单,但通过不同尺寸矩形结构的叠加组合原则上可以组合任意轮廓的结构,因此以矩形结构为基本单元可以递推复杂形状的近场分布。矩形结构与基片材料完全相同,折射率均为  $n=1.46$ ,入射激光波长  $\lambda$  为  $355\text{nm}$ 。自由空间的波矢强度记为  $k_0$ ,矩形的宽度与高度分别为  $w_0$  和  $h_0$ ,在这里宽度与高度均简单取值为波长,垂直入射的平面波传输通过基片表面的结构时引起近场调制。这里只考虑电场矢量与入射面垂直振动的偏振模式,另一种偏振模式可以通过交换麦克斯韦方程中电场与磁场即可获得。为了近似半无穷空间,通过赋予周期性边界条件可以将缺陷结构视为光栅的基本单元,为了尽量减少不同周期单元中缺陷之间的相互作用,周期应尽可能大。在近场计算之前,需要先对周期  $\Lambda$  与谐波数  $M$  做收敛性分析。反射区域 I 和透射区域 II 中第  $i$  个反射与透射归一化电场振幅定义为  $r_i$  与  $t_i$ 。关于  $r_i$  与  $t_i$  的求解过程在文献中已经有了比较成熟的描述,本章中将直接  $r_i$  与  $t_i$  将当成已知的起始条件来进行近场与能流分析。这里的时谐因子定义为  $e^{i\omega t}$ 。

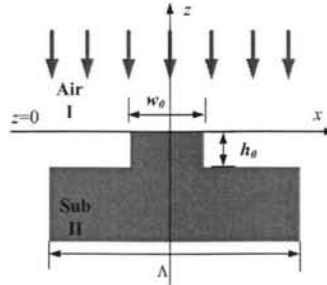


图 38 熔融石英表面矩形凸起结构

### 3.2.2 近场分布

以角度  $\theta$  入射的归一化电场可以表达为

$$E_{in,y} = \exp[-j(k_{x0} - k_{I,z0}z)] \quad (3-1)$$

其中  $k_{x0} = k_0 n_l \sin(\theta)$ ,  $k_{I,z0} = k_0 n_l [1 - \sin^2 \theta]^{1/2}$ 。由于结构散射而产生的第  $i$  个切向波矢分量为

$$k_{xi} = k_0 \left[ n_l \sin \theta + i \left( \frac{\lambda}{\Lambda} \right) \right], i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3-2)$$

由于真空介电常数  $\epsilon_0$  与真空磁导率  $\mu_0$  相差若干个数量级,电场矢量  $\mathbf{E}$  与磁场矢量  $\mathbf{H}$  也相差好几个数量级,为了使这两个矢量在同一数量级,对磁场做一标度变换

$$\mathbf{H} = \eta_0 \bar{\mathbf{H}} \quad (3-3)$$

其中  $\eta_0 = (\epsilon_0/\mu_0)^{1/2}$  为真空导纳。根据麦克斯韦方程,磁场可以表达为

$$\bar{\mathbf{H}} = -\frac{1}{jk_0} \nabla \times \mathbf{E} \quad (3-4)$$

因此，第 I 个区域的近场可以表达为入射电场与所有反射谐波的叠加

$$E_{I,y} = E_{in,y} + \sum_i r_i \exp[-j(k_{xi}x + k_{I,zi}z)] \quad (3-5)$$

$$\bar{H}_{I,y} = \frac{k_{I,z0}}{k_0} E_{in,y} - \sum_i \frac{k_{I,z0}}{k_0} r_i \exp[-j(k_{xi}x + k_{I,zi}z)] \quad (3-6)$$

$$\bar{H}_{I,z} = \frac{k_{x0}}{k_0} E_{in,y} + \sum_i \frac{k_{xi}}{k_0} r_i \exp[-j(k_{xi}x + k_{I,zi}z)] \quad (3-7)$$

第 II 个区域的电场可以表达为

$$E_{II,y} = \sum_i t_i \exp\{-j[k_{xi}x - k_{II,zi}(z + h_0)]\} \quad (3-8)$$

$$\bar{H}_{II,x} = \sum_i \frac{k_{II,zi}}{k_0} t_i \exp\{-j[k_{xi}x - k_{II,zi}(z + h_0)]\} \quad (3-9)$$

$$\bar{H}_{II,z} = \sum_i \frac{k_{xi}}{k_0} t_i \exp\{-j[k_{xi}x - k_{II,zi}(z + h_0)]\} \quad (3-10)$$

其中变量  $k_{l,zi}$  可以由下式决定

$$k_{l,zi} = \begin{cases} +k_0 \sqrt{n_l^2 - (k_{xi}/k_0)^2}, k_0 n_l > k_{xi} \\ -jk_0 \sqrt{\left(\frac{k_{xi}}{k_0}\right)^2 - n_l^2}, k_0 n_l < k_{xi} \end{cases}, l = I, II \quad (3-11)$$

结构区域的电场可以表达为

$$E_{gy} = \sum_i S_{yi}(z) \exp(-jk_{xi}x) \quad (3-12)$$

$$\bar{H}_{gx} = -j \sum_i U_{xi}(z) \exp(-jk_{xi}x) \quad (3-13)$$

$$\bar{H}_{gz} = \sum_i \frac{k_{xi}}{k_0} S_{yi}(z) \exp(-jk_{xi}x) \quad (3-14)$$

其中，

$$\mathbf{S}_y = \mathbf{W}(\mathbf{X}_0 \mathbf{c}^+ + \mathbf{X}_d \mathbf{c}^-) \quad (3-15)$$

$$\mathbf{U}_x = \mathbf{V}(\mathbf{X}_0 \mathbf{c}^+ - \mathbf{X}_d \mathbf{c}^-) \quad (3-16)$$

公式中  $\mathbf{W}$  与  $\mathbf{V}$  是电场与磁场本征矢量集合， $\mathbf{X}_0$  与  $\mathbf{X}_d$  是由对角元  $\exp(-k_0 q_m z)$  与  $\exp(-k_0 q_m (z - d))$  构成的对角阵，其中  $q_m$  是电磁矢量的本征值， $\mathbf{c}^+$  与  $\mathbf{c}^-$  是与边界条件相关的未知常数。关于这些参数更详细的描述可以参考 Moharam 等人的工作<sup>[95]</sup>。

### 3.2.3 能流分析

能流密度的时间平均值可以根据坡印廷理论求得

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2} \eta_0 \text{Re}(\mathbf{E}^* \times \bar{\mathbf{H}}) \quad (3-17)$$

按照归一化入射电场的定义, 平均入射能流密度为 $\eta_0/2$ , 因此将 $\eta_0/2$ 视为能流密度的基本单位可以简化表达。平均能量密度的分量可以表达为

$$S_x = \text{Re}(E_y^* \bar{H}_z) \quad (3-18)$$

$$S_z = -\text{Re}(E_y^* \bar{H}_x) \quad (3-19)$$

### 3.2.4 模式振幅密度谱

如 3.2.1 部分所描述, 反射界面与透射界面处的反射振幅与透射振幅可以计算得到, 但经过探索与讨论发现, 采用密度谱的概念可以消除收敛周期与谐波数不同选择的影响。在这里, 我们将其定义为反射模式振幅密度谱 (RMADS) 与透射模式密度谱 (TMADS)

$$\text{RMADS} = \frac{|r_i|}{\Delta k/k_0} \quad (3-20)$$

其中 $\Delta k/k_0 = \lambda/\Lambda$ 。由于周期较大, 凸起结构尺寸与波长接近, 高级次散射与 0 级谐波相比差较多的数量级, 为了避免这种差异并能够直观的在图中画出不同级次模式的分布, 0 级谐波的振幅采用 $\pm 1$ 级谐波的振幅平均值替代。

有了模式振幅密度谱的概念, 所选择区域的电场与能流密度分布可以非常方便地进行计算。通过分析矩形周围的全内反射形成机制 (也被成为形貌共振), 可以量化所有模式中全内反射对总场的贡献。

矩形结构附近的近场形成机制首先采用射线追迹法进行了初步讨论。通常, 满足条件 $|k_x/k_0| \geq 1$ 的谐波会在水平界面上发生全内反射, 取决于图 38 中凸起结构的尺寸, 满足条件 $|k_x/k_0| \leq 1.0638$ 的谐波将在垂直界面上发生全内反射。如图 39 (a) 所示, 入射的平面波在均匀的水平壁面上会按照斯涅耳透反射定律重新分配电磁场能量, 但是会被结构的不均匀部分 (例如矩形结构的顶角) 散射出各种不同的高级次谐波。针对满足条件 $|k_x/k_0| < 1$ 的谐波, 还需要结构的尺寸足以让谐波达到侧壁才能实际发生全内反射。

为了更加系统地描述主要分析过程, 这里引入一个新的模型参数 $k_c$ 来表示能达到侧壁临界谐波, 具体值取决于材料的深宽比。满足条件 $|k_x/k_0| \leq k_c/k_0$ 的谐波将会直接从反射与透射界面穿透出去, 这个范围的谐波对应着结构顶角的小角度散射, 如图 39 (b) 中品红色箭头所示。此时谐振效应并不会发生, 衍射所带来调制较弱, 近场分布整体上比较均匀, 不会出现比较明显的近场增强。当结构顶角处的散射角度进一步增大, 谐波满足条件 $k_c/k_0 \leq |k_x/k_0| < 1$ 时, 辐照到侧壁的光场将发生全内反射并通过反射界面与透射界面而离开结构区域, 如图 39 (b) 所示。在光场离开结构区域之前, 全内反射的光束与其它光束干涉叠加会引起电场与能流密度的共振增强, 这种共振增强的幅度取决于发生全内反射的侧壁范围, 与结构区域的高度有关。随着结构顶角处散射角度的进一步增大, 谐波落在 $1 \leq |k_x/k_0| < 1.0638$ 的范围内时, 谐波将同时在水平壁面与侧壁发生全

内反射，之后只能从透射界面传输离开，如图 39 (c) 所示，这种模式下光束被大量限制在结构内部并会聚，干涉叠加效应强，场的增强倍数也会增大。尽管如此，位于这个范围内的谐波级次相对很高，在干涉之前这些谐波本身的强度就较低，综合考虑这些影响因素，这部分对场的调制效果并不能简单直接的与图 39 (b) 所示的情况比较判断。对于非常高的那些级次，也就是落在  $|k_x/k_0| > 1.0638$  范围内的谐波，它们会被水平壁面全内反射并从侧壁泄漏出去，同样由于较高的散射级次其散射强度也相应较弱，因此该部分谐波引起的谐振效应将比图 39(c) 所示的情况弱。

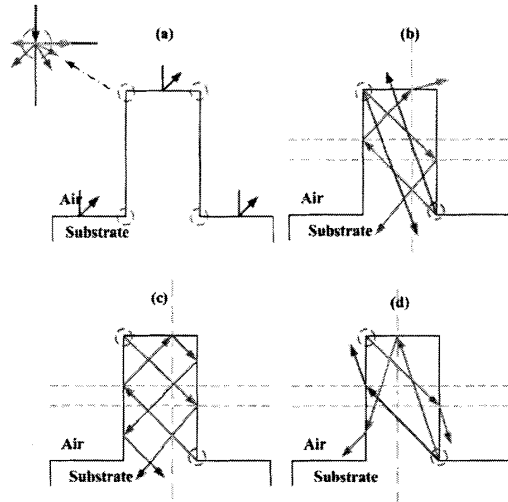


图 39 射线追迹法谐振分析：(a) 入射场被均匀的结构散射，(b) 谐波直接从反射界面或透射界面出射以及在侧壁上发生全内反射，(c) 谐波在所有的水平壁与侧壁上发生全内反射，(d) 谐波直接从侧壁出射或者在水平壁面上发生全内反射

基于上述讨论，模式参数  $k_c$  的取值对于研究近场的谐振效应非常重要，是界定能在侧壁上发生全内反射谐波的关键参数。射线追迹法的分析表明， $k_c/k_0$  的取值趋于 1 意味着大部分谐波将直接从反射界面与透射界面泄漏出去，近场的谐振效应的弱，场增强主要是由常规衍射以及水平壁面上微弱的全内反射引起的。与此相反， $k_c/k_0$  的取值趋于 0 意味着大部分谐波将会被侧壁全内反射，微结构内部的传输光程大大增加，干涉叠加效应更加明显，由侧壁全内反射引起的近场增强效应非常明显。

尽管本节利用射线追迹法唯象地分析了不同谐波级次的谐振效应，但更精确地讨论将使用严格分析方法在下面展开。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 收敛分析

为了使用足够大的周期近似半无穷空间,首先对周期数的选择做了收敛性测试,测试过程中谐波数固定为 301 个(足够多以使各周期计算下结果稳定),测试结果如图 40 所示。当周期达到入射波长的 30 倍时(约  $10.65\mu\text{m}$ ),镜像反射率基本达到稳定值,达到收敛所需要的周期倍数基本与 Stolz 等人模拟 1064nm 高反膜中节瘤缺陷诱导电场增强所设置的周期长度相似。

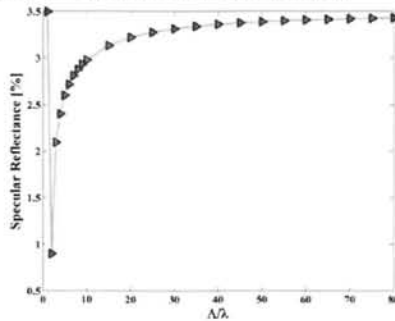


图 40 周期收敛测试

通过选择不同的周期(例如  $30\lambda$ ,  $40\lambda$ ,  $50\lambda$ ,  $60\lambda$ ,  $70\lambda$ ,  $80\lambda$ )分析了谐波数收敛特性,如图 41 所示,当谐波数足够多时镜像反射率达到稳定值。此外,所选择的周期数越大,不同曲线之间的差别越小,曲线最后达到的稳定值越精确。尽管如此,较大的周期数意味着模式间隔小,计算达到收敛所需要的谐波数多,这会大大增加计算负担。因此,选择合适的周期与谐波数组合对于在保持精度的同时减少计算量是非常重要的。

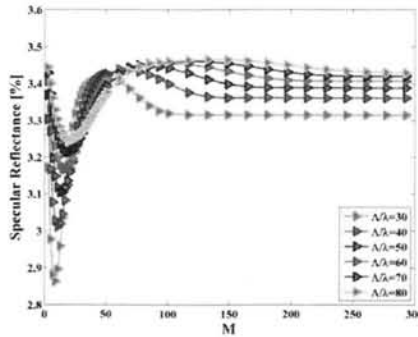


图 41 不同周期下谐波数收敛测试

#### 3.3.2 近场计算

根据前面的分析,谐波数为 117 时可以达到较好的收敛效果,分别选用周期数为  $30\lambda$ ,  $60\lambda$ ,  $80\lambda$  使用严格耦合波分析与时域有限差分方法对图 38 所示结构

进行计算,结果如图 42 所示。图 42 (a) 至图 42 (c) 中电场的最大值分别为 1.7447, 1.7479, 1.7476, 而时域有限差分计算的电场最大值为 1.7493, 周期为  $30\lambda$  时最大电场与时域有限差分计算的差别为 0.0046。这些微弱的误差来源于时域有限差分模拟尺寸与网格精度的选择,使用严格耦合波分析方法不需要网格划分,唯一的误差来源是周期的尺寸,周期越大则模型越接近真实孤立缺陷的情况。因此,选择谐波数为 117,周期为  $30\lambda$  可以获得足够的精度同时使计算量足够小,这个条件下无论是与时域有限差分相比还是与更大的周期下严格耦合波分析相比,误差都非常小,电场分布整体上差异很小。分析图 42 (a) 可以看出电场的最大值位于矩形结构的正下方,这类类似于聚焦效果。根据公式  $P_{abs} = \omega \varepsilon'' |\mathbf{E}|^2 / 2$  可以分析材料内局部吸收分布,其中  $\varepsilon''$  为介电常数的虚部,  $\omega$  为入射光角频率。如果没有矩形凸起结构,基片与空气两侧电场分布比较均匀,基片中的电场约为 0.813,根据上述矩形结构中最大电场值,电场增强倍数为 2.146,进而结构诱导的吸收增强倍数越为 4.6,这将大大增加损伤概率并降低基片的损伤阈值。此外,如果矩形结构下面藏匿有吸收性缺陷,吸收将会进一步增强。

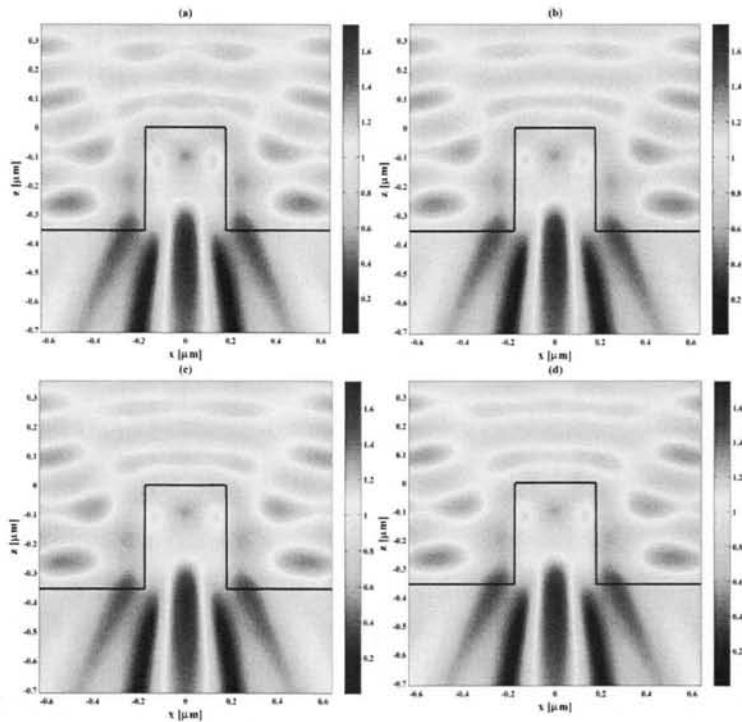


图 42 近场 $|E|$ 分布,严格方法计算:(a)  $30\lambda$  (b)  $60\lambda$  (c)  $80\lambda$ , (d) 时域有限差分

为了进一步研究结构周围的能量运输情况,根据公式 (3-12)到 (3-19)计算了  $x$  方向与  $z$  方向的能流密度分布,如图 43 所示,能流密度的符号与坐标轴的正方向定义一致,正的能流密度值表示能流向  $x$  正方向与  $z$  正方向流动,负的能流密度值表示能流向  $x$  负方向与  $z$  负方向流动。根据图 43 (a) 可以看出,结构周围的能量通过侧壁进入矩形结构,根据图 43 (b) 可以看出,进入矩形结构的能量在矩形结构内会聚并从下部输出。基片上的矩形结构扮演的角色类似于光学透

镜，但是电场的增强机制及聚焦效应需要进行更进一步的讨论。

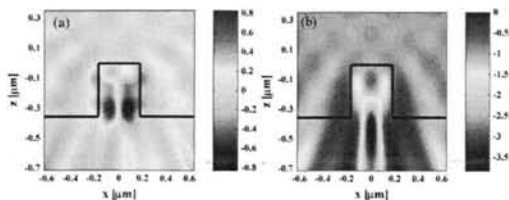


图 43 能流分布: (a)  $S_x$  (b)  $S_z$

### 3.3.3 模式振幅密度谱下近场与能流分解

针对不同的周期选择,对反射界面处的模式振幅密度分布进行了分析,如图 44 所示。图 44 (a) 表明不同周期计算的模式振幅密度谱有着相似的变化趋势,主要差别在于强度,利用密度谱的概念,强度的差别可以被消除,如图 44 (b) 所示。因此,只要满足了收敛条件,反射模式振幅密度谱可以反映与计算周期无关的本征性质。当谐波模式满足  $|k_x/k_0| > 1$  时会成为水平界面处的倏逝波,根据图 44 中第一个极值点可以推出第 3.3.3 部分提及的模型参数  $k_c$  的值约为  $0.3333k_0$ ,在  $|k_x/k_0| \leq k_c/k_0$  的区域并没有共振现象。因此,谐波模式对近场的贡献可以分为四个区域:  $|k_x/k_0| \leq k_c/k_0$ ,  $k_c/k_0 \leq |k_x/k_0| < 1$ ,  $1 \leq |k_x/k_0| < 1.0638$  以及  $|k_x/k_0| > 1.0638$ 。

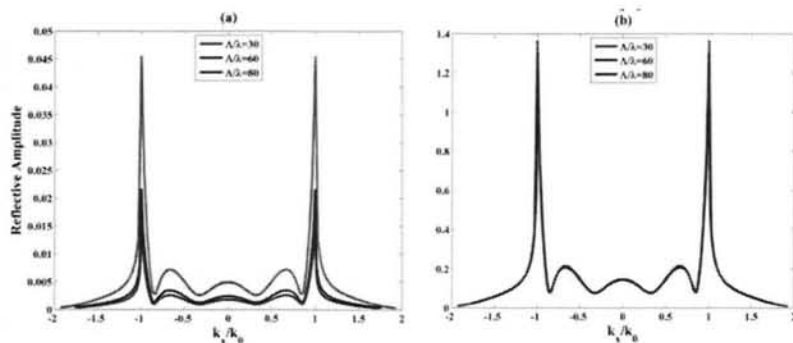


图 44 反射界面模式振幅密度谱: (a) 反射振幅 (b) 反射振幅强度

根据公式(3-12),公式(3-13),公式(3-14)可以对上述划分的不同区间的谐波模式做选择性的叠加,由此计算的部分模式诱导的近场以及能流密度。相应于  $|k_x/k_0| \leq k_c/k_0$  范围的谐波模式对近场与能流的贡献如图 45 所示,这里已经计入了入射波与 0 级谐波模式的影响。对于平坦的基片,空气与基片中的最大电场强度应分别为 1.187 与 0.813,  $z$  方向的能流应为 -0.965。图 45 (a) 表明,近场只被结构微弱的调制,在基片下面只有入射场与低级次模式之间的衍射效应。从图 45 (b) 可以看出,结构根部周围能量被引导向结构内部,但是在图 45 (c) 中并未观察到能量在结构内的汇聚以及向下传输。根据能量守恒的原理,这部分被引导进入矩形结构的入射场与低级次谐波能量将在结构内部经过多次反射与顶角的散射被转化为高级次。

为了进一步探索能量传输的共振效应,还研究了区域  $k_c/k_0 \leq |k_x/k_0| < 1$  的

模式贡献。由于入射场的贡献在第一个区域已经被考虑了，在这个区域入射场的贡献不被计算，这个范围内的谐波模式诱导的近场增强效应非常明显，如图 46 (a) 所示。电场的最大值足以与入射场比拟，这个区域的模式在结构侧壁上的全反射引起的共振很强，使得电场在矩形结构的中下部汇集中。结合图 45 的分析，图 46 (b) 与图 46 (c) 表明来源于  $|k_x/k_0| \leq k_c/k_0$  范围的谐波模式能量将从矩形的根部被引导入结构内部并在中下部汇聚。因此，从这部分分析可以看出通过优化矩形结构的根部轮廓可以改变能量进入结构的方式进而调控电场分布。

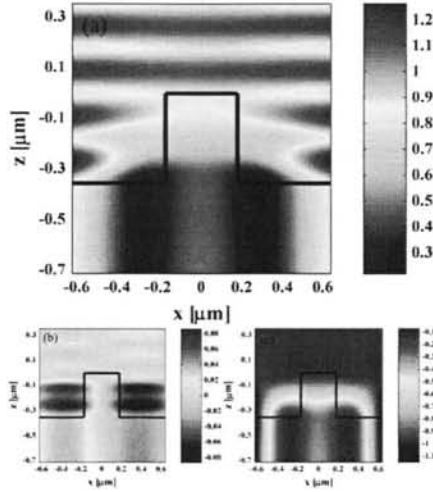


图 45  $|k_x/k_0| \leq k_c/k_0$  区域的谐波模式对 (a) 近场与能流 (b)  $S_x$  (c)  $S_z$  的贡献

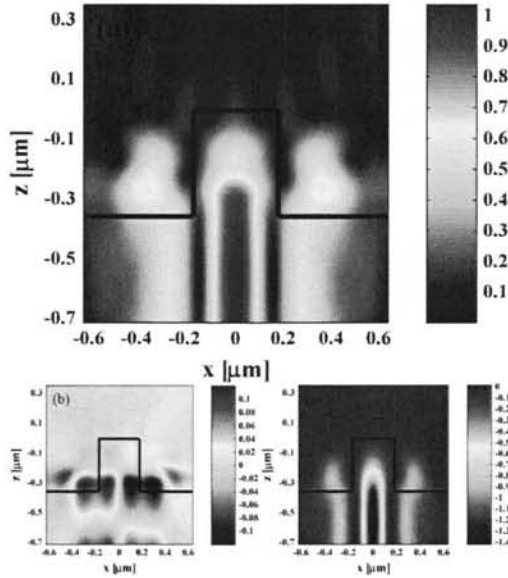


图 46  $k_c/k_0 \leq |k_x/k_0| < 1$  区域的谐波模式对 (a) 近场与能流 (b)  $S_x$  (c)  $S_z$  的贡献

由于  $1 \leq |k_x/k_0| < 1.0638$  和  $|k_x/k_0| > 1.0638$  范围的谐波模式诱导的近场调制与能流分布非常弱, 这里只给出这部分模式诱导的电场分布, 如图 47 所示, 这些模式只在矩形的水平界面下部引起微弱的调制。

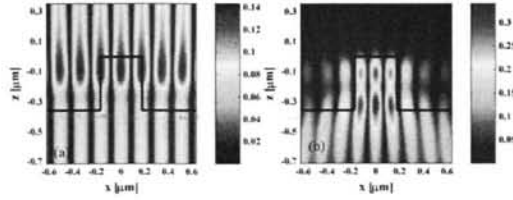


图 47 (a)  $1 \leq |k_x/k_0| < 1.0638$  与 (b)  $|k_x/k_0| > 1.0638$  区域的谐波模式对近场的贡献

### 3.3.4 高度对近场调制的影响

结构高度对近场调制与谐振效应的影响如图 48 所示。当结构的高度非常小时模式参数  $k_c$  的值接近 1, 这与 3.2.4 部分的分析基本一致。这种情况下, 较小的高度使得光束很难达到侧壁, 降低了侧壁全内反射的发生概率, 大部分光束将直接从水平界面按照常规的斯涅耳透反射定律出射。根据菲涅尔透反射系数公式可以计算出平坦基片电场强度约为 0.86, 这个值正与这里高度较低时电场强度接近。随着高度的增加,  $k_c/k_0$  的值迅速下降并在达到某个临界点后趋于稳定。当高度超过临界值后, 大量模式可以到达侧壁, 谐振效应与电场极大值会越来越强。

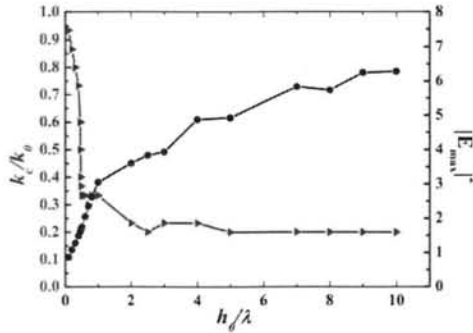


图 48 高度对 (a) 模式参数  $k_c$  (b) 电场强度最大值的影响

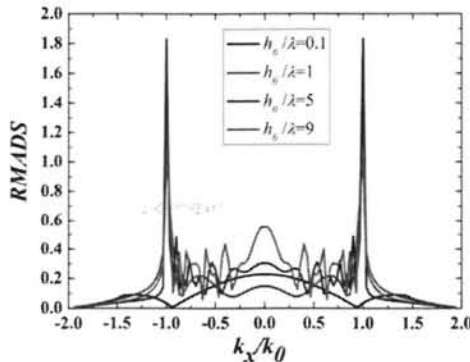


图 49 不同高度的反射模式振幅密度谱

不同高度的反射模式密度谱如图 49 所示。当  $h_0/\lambda = 0.1$  时，导模区域的谐振效应可以忽略，模式参数  $k_c$  为  $0.9333k_0$ 。当高度达到  $\lambda$  时，导模区域内开始出现谐振，谐振效应开始变得复杂，模式参数变小。

为了进一步研究高度的影响，分别计算了  $h_0/\lambda = 0.1$ ,  $h_0/\lambda = 5$ ,  $h_0/\lambda = 9$  对电场分布的影响，作为特别举例，相应于  $h_0/\lambda = 0.1$  的总场与能流分布如所示。由于缺乏来自于侧壁全反射的共振，近场调制非常微弱，场及能流的各分量与平坦基片的分布非常相似。

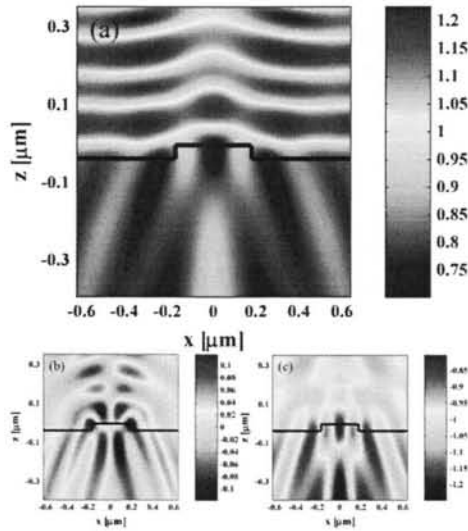


图 50 相应于  $h_0/\lambda = 0.1$  的 (a) 近场分布与能流密度分布: (b)  $S_x$  (c)  $S_z$

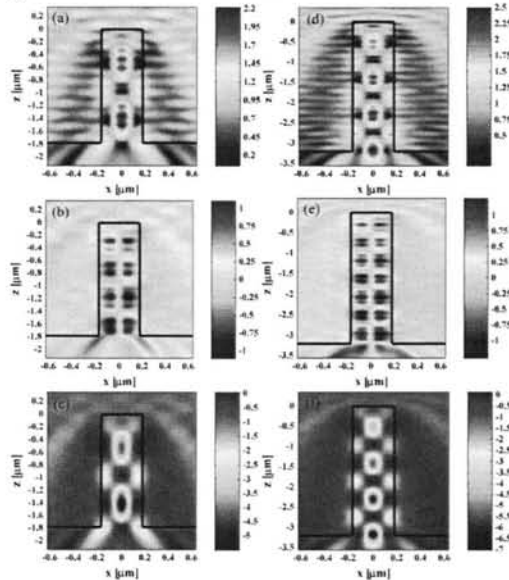


图 51 相应于  $h_0/\lambda = 5$  的 (a) 近场分布与能流密度分布: (b)  $S_x$  (c)  $S_z$ ;  
相应于  $h_0/\lambda = 9$  的 (d) 近场分布与能流密度分布: (e)  $S_x$  (f)  $S_z$ 。  
对  $h_0/\lambda = 5$  与  $h_0/\lambda = 9$  的极端高度，近场与能流密度分布如图 51 所示，显

然,来自于侧壁的全内反射是矩形结构内部近场增强的主要机制。结构周围的能量被侧壁引导进入结构并俘获,在结构内部相互干涉与耦合。根据图 51(c)与图 51(f)可以看出,能流密度的  $z$  分量在若干个局部点俘获汇聚。随着结构高度的增加,能量的局部汇聚点越来越多,近场也越来越强,这意味着在激光辐照过程中,深宽比大的缺陷更容易引起激光损伤。对比图 51(a)、图 51(c)、图 51(d)、图 51(f)可以发现电场与能流局部增强点在矩形结构内部等间距分布,这意味着在纳米结构内部形成了驻波电场,能量在矩形结构内以波导的形式向下传输。对比图 51(b)与图 51(e)的  $x$  方向能流分量,可以发现被矩形结构俘获并重新分配为两种与侧壁关联的波导模式。图 51(b)中两种模式被全反射了两次,而在图 51(e)中两种模式被反射了 3 次,并沿竖直方向传播。因此,图 49 中的谐振峰可以认为与矩形结构内部波导模式的本征激发相关。

### 3.3.5 小结

尽管这一部分的研究工作主要集中在熔融石英表面的矩形结构,但该分析方法非常容易推广到其它材料表面的任意结构。此外,模式密度谱的概念可以反映近场的谐振增强机制,通过严格耦合波分析方法可以迅速求解模式密度谱,在某种程度上可以减少电场计算量。

## 3.4 本章小结

针对不同高度的矩形结构对电场及能流分布做了严格的计算分析,并将结果与时域有限差分方法做比较,确定了能在保持精度的同时减少计算量的收敛参数。提出了模式密度谱的概念,可以有效地分析基片表面纳米结构的谐振效应。新引入了模式参数,根据模式参数以及水平与垂直界面全内反射条件将总场分解成四个模式区域,研究了不同区域的模式对近场与能流的贡献。研究表明,近场增强明显依赖于侧壁全内反射引起的谐振效应。根据能流分析,尽管电场增强在结构侧壁与根部并不明显,但是入射电场以及低级次散射谐波被矩形结构的侧壁诱导并从结构根部进入结构内部。该特征意味着通过优化结构侧壁尺寸与根部轮廓可以调控与抑制矩形结构内部的电场与能流分布。此外,讨论了结构的高度对近场调制与能流分布的影响,谐振效应会随着结构高度的增加而变得更复杂,进而引起更显著的场与能量的局域化,更容易诱导激光损伤。

## 4 基片与薄膜耦合

### 4.1 引言

应用于高功率激光系统中的激光元器件普遍存在镀膜后损伤阈值降低的问题,尤其是物理气相沉积方法制备的减反膜。减反膜的损伤多源于基片与薄膜的界面,除了损伤阈值低于基片外,大部分损伤特征与基片相似。在三倍频波段,减反膜主要使用的基片是熔融石英,大量的研究工作表明,熔融石英的三倍频激光损伤主要是由抛光研磨过程中形成的亚表面层引起的,主要包含抛光粉与微裂纹<sup>[36]</sup>。熔融石英表面减反膜层的引入使得抛光层缺陷在低于未镀膜损伤阈值的情况下诱导破坏,基片-薄膜界面处的某种耦合作用大大降低了镀膜元器件的抗激光损伤能力,早期实验室通过设计特殊膜系的激光损伤实验指出基片-薄膜界面存在强的吸收性缺陷使得三倍频激光辐照下损伤阈值大大降低<sup>[96]</sup>。基片与薄膜耦合损伤过程中不仅涉及到亚表面缺陷,还包含膜层与基片的材料匹配、基片表面微结构对膜层生长的调制、膜层结合、膜层材料与体材料热物性质的差异性。为了尽可能减少不必要的复杂因素,考虑到减反膜在基片与薄膜界面附近的电场与单层膜差异,本章选用与熔融石英基片相同材料的  $\text{SiO}_2$  单层膜作为研究对象,分析不同清洗工艺下基片亚表面缺陷与薄膜的耦合作用损伤,所涉及到的影响因素主要包括镀膜过程基片表面缺陷的变化、膜层材料与体材料的差异。

### 4.2 样品制备

选用同批次的  $\phi 50\text{mm} \times 5\text{mm}$  的熔融石英 (JGS1, Corning 7980) 分别做超声清洗与 HF 蚀刻。酸洗样品在 1 wt% HF 和 15 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液中垂直浸泡 8 分钟,根据早期实验室在熔融石英酸洗方面的工作积累与速率标定<sup>[39,40]</sup>,该溶液对熔融石英表面的刻蚀速率约为  $25\text{nm}/\text{min}$ ,通过 HF 蚀刻可以有效去除约 200nm 的再沉积层,有效抑制亚表面缺陷。分别在超声清洗与酸洗的基片上采用电子束蒸发方法沉积厚度约 700nm 的单层膜。利用第 2.2 部分图 19 所示的激光装置进行波长为 355nm 激光 1-on-1 损伤测试,  $0^\circ$  入射,光斑有效面积为  $0.041\text{mm}^2$ ,并对比了薄膜与基片的损伤阈值及损伤形貌。

## 4.3 损伤测试

### 4.3.1 阈值测试及缺陷拟合

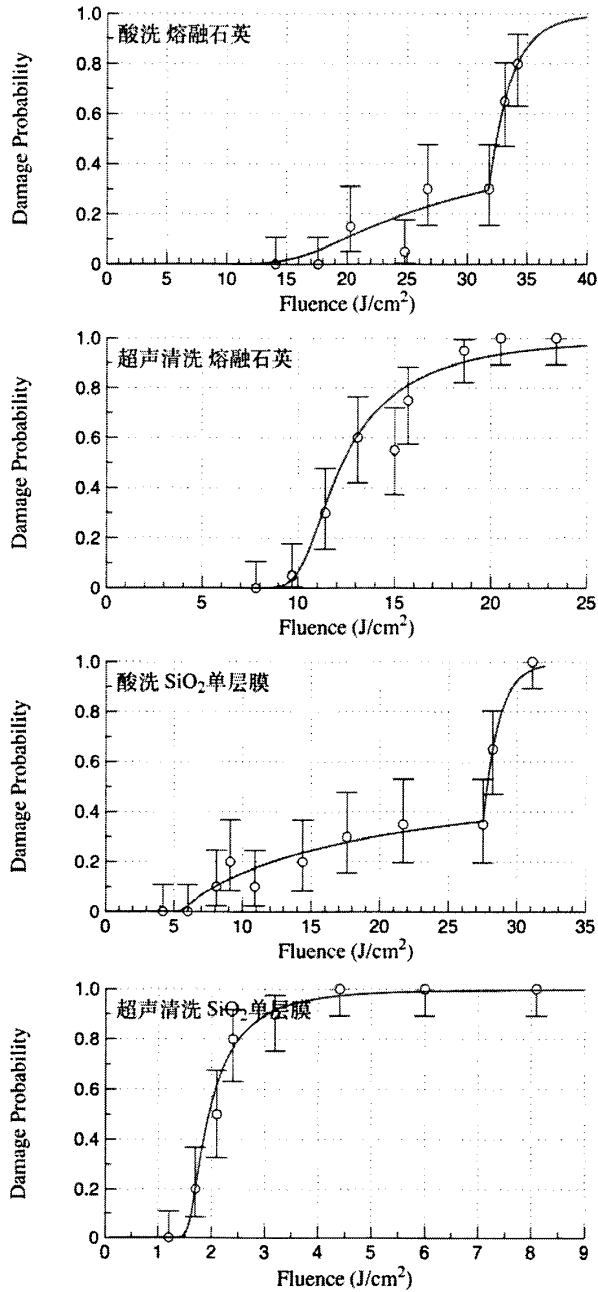


图 52 不同清洗方式的基片与  $SiO_2$  单层膜的损伤概率曲线。

不同清洗方式的基片与 SiO<sub>2</sub> 单层膜的阈值测试结果如图 52 所示，黑色圆圈为实验测试数据，红色曲线为拟合结果。从宏观上来讲，除了堆积密度有些许差异外，SiO<sub>2</sub> 单层膜与熔融石英材料的差异并不明显，但镀制 SiO<sub>2</sub> 单层膜后阈值整体上均低于基片。对比超声清洗与 HF 酸洗的样品可以发现，酸洗去除亚表面层不仅可以提高基片的损伤阈值，还可以提高薄膜的损伤阈值。除了阈值，单层膜与基片在损伤概率分布趋势或者拟合曲线形状方面也保持很好的一致性。因此，基片亚表面缺陷的抑制程度直接决定了单层膜的抗激光损伤能力，提高单层膜的损伤阈值首先任务还是在于进一步改善基片酸洗工艺与提高基片的损伤阈值。

利用第 2.3.1 部分讲述的系综模型对测试的损伤概率数据进行拟合，由于高斯分布与简并分布在描述样品表面的缺陷密度与损伤阈值方面差异性比较小，先采用简并分布系综对损伤概率曲线做拟合，再使用简并分布系综描述的对数变换及线性拟合方法确定拟合参数：缺陷密度与损伤阈值，以此作为高斯分布的两个关键参数的固定值，使用共轭梯度算法单独优化参数 $\Delta T$ 的取值。根据损伤概率分布的斜率变化情况可以判断存在单一缺陷或者双缺陷。若损伤概率分布表现为单一缺陷，如超声清洗的基片与单层膜，直接使用“简并分布 + 高斯分布”的方法确定缺陷密度  $d$ 、损伤阈值  $T_0$  与阈值标准差 $\Delta T$ 。若损伤概率表现为双缺陷，如 HF 酸洗的基片与单层膜，则使用双缺陷的简并分布拟合方法提取出两种缺陷密度 ( $d_1, d_2$ ) 和损伤阈值 ( $T_{01}, T_{02}$ )，针对低阈值的那一类缺陷，采用高斯分布获得第一类阈值标准差 $\Delta T_1$ 。超声清洗的样品只具有一类斜率，在亚表面抛光残余物的作用下发生破坏，由于损伤概率达到 100%所需的能量比较低，高阈值的亚表面裂纹并未能诱导损伤；酸洗的样品具有两类斜率，表明存在两类缺陷，即酸洗尚未能完全去除的亚表面缺陷以及高阈值的酸洗再沉积物<sup>[36,97]</sup>。基于这种方法得到的缺陷密度、阈值及阈值标准差如表 2 所示，酸洗在大大降低第一类缺陷的密度同时还暴露了第二类高阈值缺陷（为获得 100%概率损伤需要辐照更高的激光能量密度）。镀膜前后对比，损伤阈值降低了约 3 倍，说明除了基片的清洗工艺外，膜层与基片的耦合损伤也是影响阈值的重要因素。比较分析镀膜与未镀膜的缺陷密度，可以发现单层膜与相应的基片在同一量级，说明镀膜过程并未引入比较明显的新缺陷，在缺陷不变的情况下，薄膜的阈值降低有两种可能：

1. 镀膜过程中基片亚表面缺陷状态发生变化<sup>[96]</sup>；
2. 薄膜材料与体材料之间的性质差异<sup>[51]</sup>。

表 2 缺陷拟合提取缺陷信息

		第一类			第二类	
		$d_1$	$T_{01}$	$\Delta T_1$	$d_2$	$T_{02}$
		defects/cm <sup>2</sup>	J/cm <sup>2</sup>	J/cm <sup>2</sup>	defects/cm <sup>2</sup>	J/cm <sup>2</sup>
酸洗	熔融石英	1284	16.41	0.49	41028	31.78
	单层膜	689	5.5	0.46	59821	27.52
超声清洗	熔融石英	9807	10.37	1.55		
	单层膜	8843	1.61	0.20		

### 4.3.2 蒙特卡洛模拟

前面已经根据系综模型提取了酸洗与超声清洗的镀膜及未镀膜基片的缺陷系综参数,现在根据缺陷系综参数对各样品做第 2.4 部分所介绍的损伤概率测试蒙特卡洛模拟。每次模拟选取的能量台阶数为 160,每个台阶按照实验测试所选取的点数测试 20 个点,得到的损伤概率数据共包括 3200 个数据点,每个样品的能量测试范围根据实验测试的能量范围选择,各样品的测试模拟结果用空心数据点表示,实验测试的数据点用实心数据点表示,如图 53 损伤概率测试蒙特卡洛模拟(空心点为模拟概率,实心点为实验测试概率)所示。可以看出实验测试过程中出现的一些反常测试点(比如能量增大时概率不变或者概率反而降低)是完全正常的,由缺陷随机出现在辐照的阈值光斑内这一统计特性决定的,当模拟的点数足够多时所有的实验测试点都落在蒙特卡洛模拟概率点的范围内,而反常点多位于模拟概率点的散点分布边界。此外,对比超声清洗与酸洗样品,我们可以发现蒙特卡洛模拟的概率数据点分散的部位是正好相反的。对于超声样品,低概率部分数据点发散比较小,表明当前的实验测试点数对于损伤阈值的描述与检测是合理的,对高损伤概率部分测试结果不够精确,需要进一步提升实验测试点数,但从工程应用的角度来讲 20 个测试点数已经足够了。与此相反,酸洗样品在高损伤概率部分的发散度较小,反而在低概率部分发散度比较大,这增加了损伤阈值测试的不确定性,使得同种酸洗工艺的基片或者同一基片的不同部位的实验损伤阈值测试可能会有显著的波动性。因此,对于这一类样品,每个台阶 20 个测试点并不足够准确的反映损伤阈值。为了判断测试点数增多是否可以提高酸洗样品的损伤阈值测试的准确性,这里进一步研究了每个台阶 50 个测试点的蒙特卡洛测试,如图 54 所示。可以看出提高测试点后,低损伤概率部分的数据点发散度大大降低,数据点整体的走势像系综模型理论拟合曲线靠拢。鉴于 20 个实验测试点下酸洗样品的损伤阈值准确度低,这里指对超声样品做阈值分布统计,将每个超声样品的蒙特卡洛模拟过程独立、重复地运行 1000 次,对低于 50% 损伤概率的数据做线性拟合,外推 0 损伤阈值,结果如图 55 所示。超声清洗的熔融石英样品阈值集中分布在 9.0J/cm<sup>2</sup> 附近,而超声清洗的单层膜样品阈值集中分布在 1.5 J/cm<sup>2</sup> 附近。

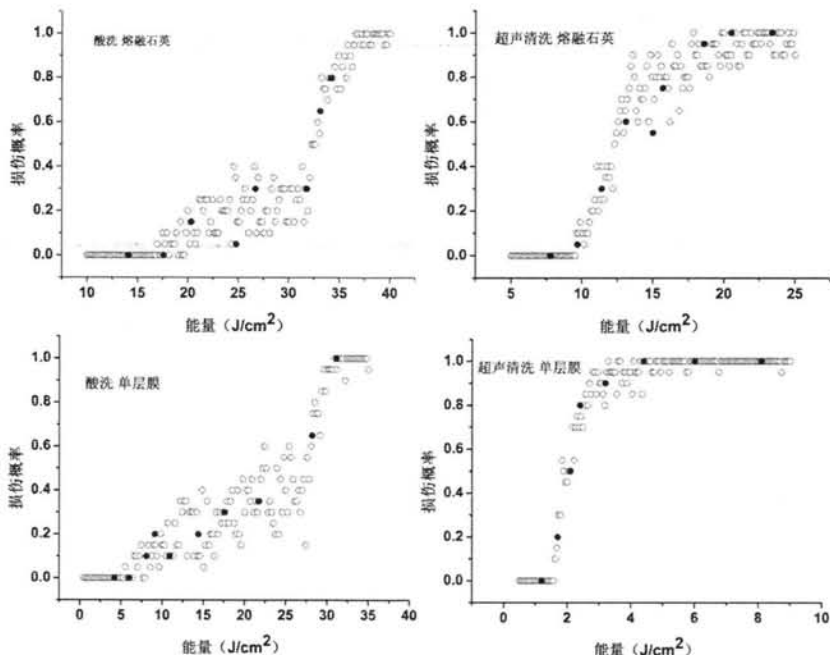


图 53 损伤概率测试蒙特卡洛模拟（空心点为模拟概率，实心点为实验测试概率）

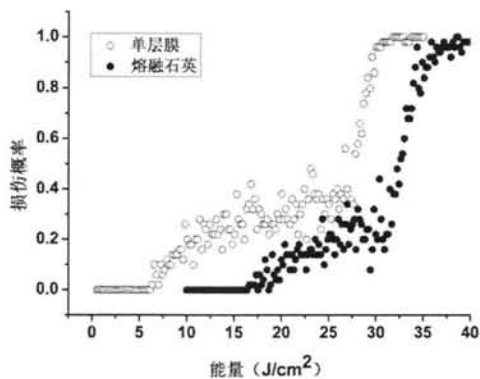


图 54 酸洗样品蒙特卡洛损伤概率模拟（每个台阶 50 个点）

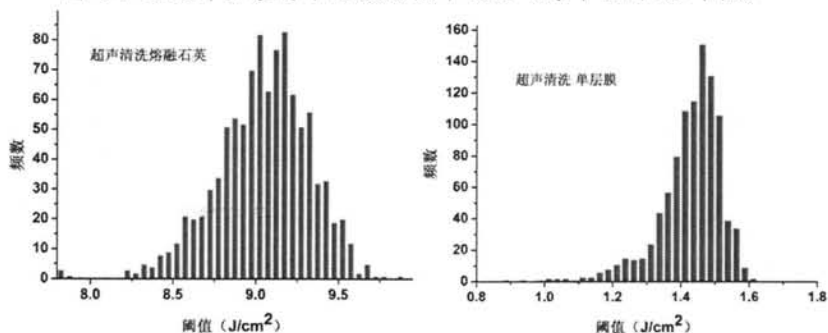


图 55 超声清洗样品阈值分布

## 4.4 损伤形貌

由于熔融石英前表面与  $\text{SiO}_2$  单层膜的单个三倍频损伤坑的尺寸在 3 微米以下, 常规的光学显微镜对其分辨能力不够, 因此本节只给出酸洗  $\text{SiO}_2$  单层膜、熔融石英前后表面的扫描电镜所拍摄的损伤形貌。鉴于三倍频激光辐照下大部分损伤形貌的尺寸与辐照能量的关系不大, 损伤坑尺寸大小更依赖于缺陷的类型及其掩埋深度, 损伤形貌的变化反应损伤源头的变化, 增大激光辐照能量只会激发更多的缺陷类型以及损伤坑密度, 下面描述各形貌时略去激光能量, 只在特定的内容处补充激光能量的描述。

酸洗基片上镀制的  $\text{SiO}_2$  单层膜受到三倍频激光辐照时会出现多种损伤形貌, 第一类典型的损伤形貌是比较光滑对称的碗状熔融损伤坑, 如图 56 所示。根据第 1.3.1 部分两种典型损伤坑机制的介绍, 这类损伤形貌对应着掩埋深度较浅的缺陷, 从形貌上看, 坑的底部光滑, 并未看到典型的玻璃碎片痕迹, 因此判断这类损伤形貌是由位于薄膜内部的缺陷诱导的。尤其是在三倍频激光诱导的高反膜损伤形貌中(见下一章)也会出现图 56(a)所示的损伤形貌, 这类形貌常出现在高反膜的保护层内部。对于分布最浅的缺陷诱导的损伤形貌如图 56(b)与(d)所示, 这类损伤坑内材料烧蚀引起的质量迁移较少, 也能反映缺陷的位置非常浅, 靠近薄膜表面。这种分布较浅的缺陷沉积激光能量后将周围薄膜材料熔化, 由于较浅的掩埋深度, 缺陷周围的熔融材料可以在很短的时间内到达自由面释放能量, 因此材料烧蚀效应弱, 烧蚀的材料与剩余脉冲相互作用在熔融坑表面以冲击波的形式传播, 在图 56(b)与(d)中损伤坑的周围可以看到冲击波作用后留下的痕迹。在能量密度为  $8.1\text{J}/\text{cm}^2$  的激光辐照下, 损伤概率为 10%; 在能量密度为  $31.1\text{J}/\text{cm}^2$  的激光辐照下, 损伤概率为 100%, 这类损伤形貌都可以出现, 在高能量辐照下出现的频率更高, 说明这类缺陷的阈值本身较低, 高能量下探测到的几率更高。

当激光能量高于  $21.7\text{J}/\text{cm}^2$  时, 酸洗的单层膜表面会出现大量麻点损伤形貌, 如图 57 所示, 此时对应的损伤概率为 35%。当激光能量达到  $31.1\text{J}/\text{cm}^2$  时, 样品表面大部分损伤坑表面都覆盖这类麻点, 麻点的尺寸小于  $300\text{nm}$ , 麻点内部非常光滑, 周围伴随着微弱的冲击波痕迹。因此可以认为  $\text{SiO}_2$  单层膜表面存在一种高密度高阈值的缺陷。在  $31.1\text{J}/\text{cm}^2$  的激光能量辐照下, 麻点损伤形貌不再稳定, 可进一步生成径向裂纹, 径向裂纹发展到一定程度会出现熔融石英后表面通常出现的贝壳状损伤坑。这表明, 尽管麻点缺陷的损伤阈值较高, 但是在高能量密度辐照下很容易发展成灾难性损伤, 如图 58 所示。

酸洗  $200\text{nm}$  可以有效去除抛光残余物, 并抑制部分亚表面裂纹, 但残留的亚表面裂纹会随着镀膜过程覆形到薄膜表面, 这类裂纹在激光能量高于  $14.1\text{J}/\text{cm}^2$  时可以诱导薄膜损伤, 对应的损伤概率为 20%, 如图 59 所示的两种损伤形貌正好位于同一条裂纹上, 损伤坑的底部有裂纹通过。与图 52 相比较可以发现酸洗的基片损伤阈值在  $15\text{J}/\text{cm}^2$  附近, 这说明亚表面裂纹这类结构缺陷与薄膜之间的耦合作用较弱, 并未显著降低损伤阈值, 因此可以判断, 对于酸洗样品, 薄膜阈值低于基片的主要原因还是在于镀膜过程中引入的薄膜内部缺陷导致的。

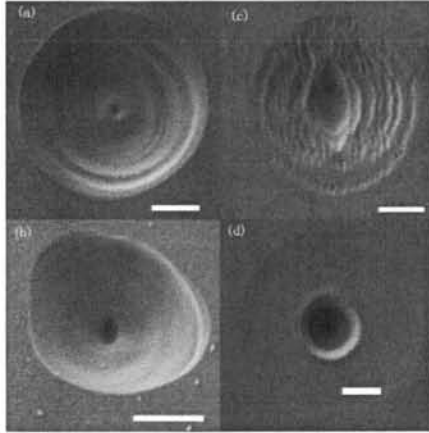


图 56 薄膜内部缺陷诱导损伤形貌 (图中比例尺均对应 1 微米, (a) (c) (d) 的辐照能量均为  $31.1\text{J}/\text{cm}^2$ , (b) 的辐照能量为  $8.1\text{J}/\text{cm}^2$ )

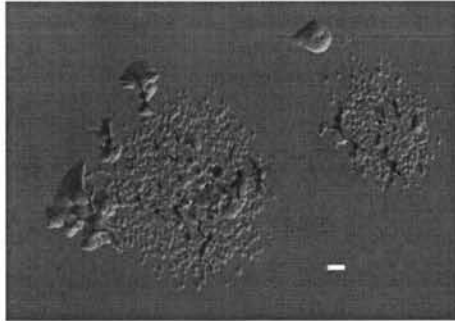


图 57 单层膜表面麻点形貌 (图中比例尺对应 2 微米)

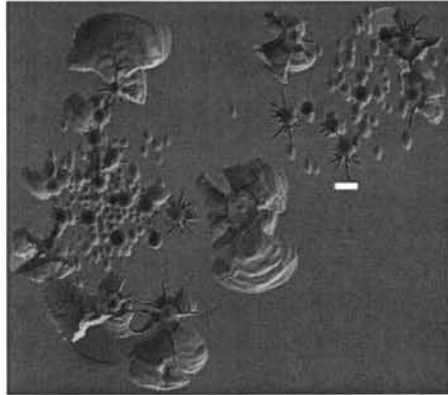


图 58 高能量密度辐照下部分麻点产生径向裂纹并可能形成贝壳状损伤坑 (图中比例尺为 2 微米)

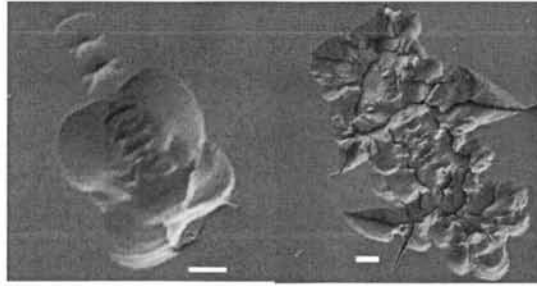


图 59 基片亚表面裂纹诱导薄膜损伤 (图中比例尺为 2 微米)

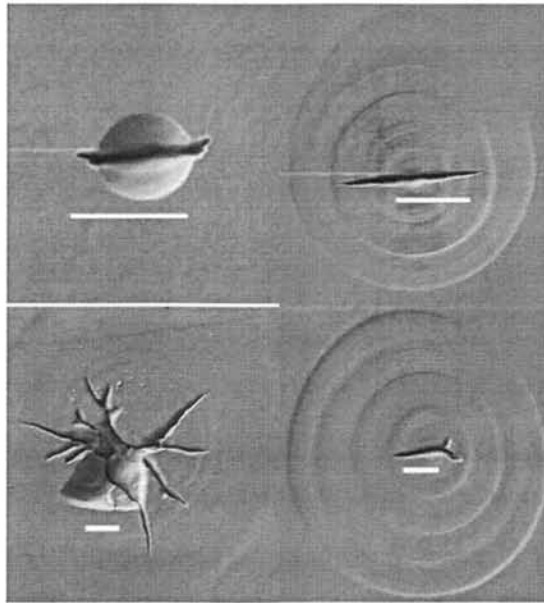


图 60 熔融石英前表面损伤形貌 (图中比例尺为 2 微米)

尽管熔融石英前表面的损伤阈值只有  $15 \text{ J/cm}^2$  左右,但扫描电镜下寻找其损伤形貌非常困难,只观察到少数损伤形貌,如图 60 所示。前表面的损伤主要由亚表面裂纹引起,但是损伤过程启动后会迅速将能量传递到表面以冲击波的形式在表面传输,损伤过程带来的材料烧蚀效应弱,损伤坑尺寸与面积非常小,这也是表征困难的原因,在某种程度上也是影响阈值判断的因素。镀膜后亚表面裂纹诱导的材料烧蚀体积非常大。镀制的薄膜使得亚表面裂纹相对于自由面的嵌入深度更深,在某种程度上延长了激光能量在材料内部沉积的时间,当能量以热爆炸的形式释放时造成的破坏效应更加显著。

#### 4.5 基片与薄膜的耦合损伤机制

如图 52 所示,超声清洗基片上镀制的薄膜损伤阈值远远低于基片,100%概率损伤对应的激光能量不到  $5 \text{ J/cm}^2$ ,也就是还达不到基片的 0 概率损伤阈值,在这种情况下,基片抛光残余物原则上不足以引起损伤。根据第 4.4 部分的分析, $\text{SiO}_2$  单层膜自身缺陷的损伤阈值高于  $8.1 \text{ J/cm}^2$ ,因此,基片与薄膜的界面处必然

出现了某种耦合作用使得缺陷的吸收性能大大增强。损伤几率曲线的倾斜程度是缺陷密度与缺陷阈值光斑面积共同作用的结果，根据表 2 的缺陷信息，超声清洗的薄膜缺陷密度与基片相比量级接近，但阈值也大大降低，由此可推断诱导薄膜破坏的缺陷主要源自基片。

实验室早期的杨明红与杨俊在基片酸洗及热处理方面做了大量工作，他们发现，超声清洗的熔融石英退火之后再表面会析出大量原子力显微镜可观测的凸起与颗粒，酸洗样品不会出现这种现象。因此他们将其归因为退火使得亚表面抛光粉向表面迁移并且凝聚<sup>[39,40]</sup>。于振坤等人也研究了基片表面退火的抛光残余物积聚的问题，并指出基片与薄膜界面存在强烈的耦合作用。

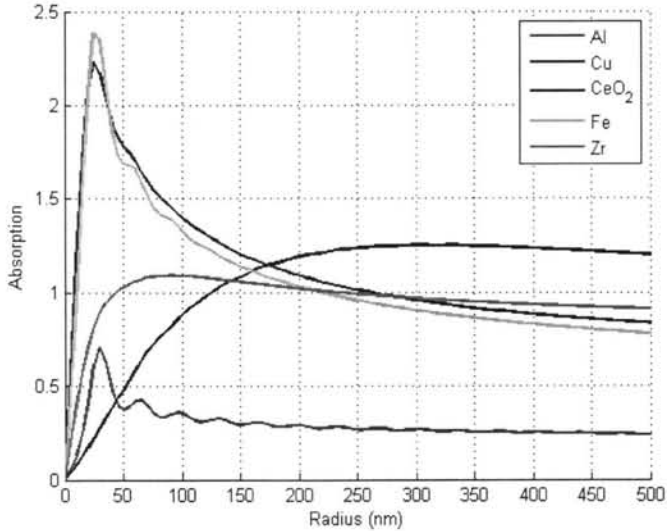


图 61 米氏散射计算不同杂质的吸收截面与半径之间的关系

基片亚表面抛光层可能的残余物包括 Al, Cu, CeO<sub>2</sub>, Fe, Zr 等，首先利用米氏散射理论计算了这几类杂质的吸收界面随杂质半径的变化，如图 61 所示。以 CeO<sub>2</sub> 为例，根据第 1.3.2 部分所介绍的杂质热传导模型可以计算其阈值与半径之间的关系，如图 62 所示，阈值会随着缺陷的尺寸增大而迅速减小。若按照镀膜后损伤阈值降为 1.6 J/cm<sup>2</sup> 左右，则缺陷的凝聚尺寸应在 11nm 左右。根据杨俊熔融石英热退火研究的结果，表面凸起的尺度约为 1nm 到 10nm<sup>[39]</sup>。由于抛光层中不仅仅只有这一种 CeO<sub>2</sub> 杂质，其余杂质的阈值与尺寸之间的关系都可以用类似的方法推出，这里计算所反映的 CeO<sub>2</sub> 能凝聚的最大尺寸约为 11nm，与实验结果非常接近。对于图 61 所示的各种杂质的吸收截面曲线而言，像 Cu 和 Fe 这样的杂质对三倍频激光的吸收更强，达到超声清洗薄膜的阈值所限制的杂质凝聚尺寸更低。因此，超声清洗后薄膜阈值的显著性降低主要可以归因于镀膜过程中基片的加热作用使得缺陷向薄膜内部迁移凝聚。

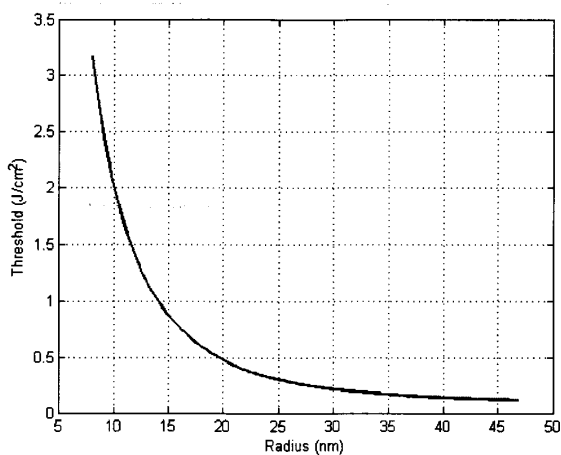


图 62 阈值与杂质半径之间的关系

## 4.6 本章小结

本章对三倍频激光辐照下基片与薄膜耦合损伤问题展开研究,利用系综模型提取了缺陷密度与损伤阈值等信息,并基于缺陷信息对损伤测试过程进行了蒙特卡洛模拟,分析讨论了当前测试点数对不同样品损伤阈值准确性的影响程度。对比酸洗样品镀膜与未镀膜情况下的损伤形貌差异,总结了不同损伤阈值层次的缺陷种类。最后基于杂质热传导模型讨论了镀膜后阈值降低的可能因素,发现缺陷在镀膜过程中受热向表面迁移凝聚是使阈值降低的主要原因。

## 5 三倍频高反膜的损伤研究

### 5.1 引言

为实现惯性约束聚变而建设的高功率激光装置需要谐波分离系统来阻止残余的基频(1064nm)与二倍频(532nm)激光进入靶室<sup>[22,98]</sup>。同传统的楔形透镜与聚焦光栅相比<sup>[1,2]</sup>,谐波分离膜(对三倍频高反,对基频与二倍频高透)制备简单,并且由于其对光束垂直反射可以有效减少三倍频终端系统体积<sup>[3]</sup>,但是较低的激光损伤阈值限制了谐波分离膜在兆焦激光系统中的应用。大量研究工作表明,元器件承受多波长同时辐照时损伤主要由三倍频激光诱发,而基频或者二倍频更多地表现为在三倍频激光的基础上促进损伤的生长与发展<sup>[2,4]</sup>。因此,关于三倍频高反膜的损伤是目前最迫切攻克的问题。近来,高损伤阈值的氟化物多层膜成功研制再次激发了研究人员对谐波分离膜的兴趣<sup>[20-23,99]</sup>。然而,氟化物材料比较突出的应力容易使薄膜开裂,限制了膜层对数(影响反射率)与薄膜口径。与此同时,应用于紫外固态激光器中的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 高反膜表现出优异的抗激光损伤能力<sup>[100]</sup>,研究人员开始结合氟化物材料与氧化物材料的优势提出组合膜堆结构来同时获得高反与高损伤阈值,进而表现出在高功率激光领域卓越的应用前景<sup>[21,99,101]</sup>。尽管已经有大量针对紫外高反膜损伤阈值与工艺参数之间关系的研究工作,但紫外高反膜的损伤机制依然十分复杂与晦涩。理解紫外高反膜的缺陷特征与基本损伤过程对于制备大口径高阈值的谐波分离膜具有至关重要的意义。

### 5.2 三倍频与基频高反膜损伤差异

基频高反膜的损伤问题在20世纪90年代通过大量的实验与仿真研究,其损伤源头主要归因于节瘤缺陷<sup>[102]</sup>,通过激光预处理技术可以有效地去除力学结合性能薄弱的节瘤,目前基频高反膜的激光损伤性能已经可以满足高功率激光系统的需求。在基频激光辐照下高反膜发生损伤破坏时,除了微米尺寸的节瘤喷溅坑外,喷溅坑周围的覆盖层会呈现着色现象,这是光受到烧蚀表面纳米蜂窝组织结构的散射导致的,如图63所示。这种烧蚀斑尺寸高达数百微米,并且会随着入射激光能量的提升而增大。此外,烧蚀斑的形状还与入射激光电场的方向有关,正入射时烧蚀斑呈现圆形,斜入射时呈椭圆形,表明烧蚀斑的形成依赖于激光损伤诱导的等离子体与剩余激光脉冲的相互作用<sup>[44]</sup>。尽管烧蚀斑是一种良性损伤形貌,但烧蚀斑在光学元件表面的覆盖比例可以通过光束调制或者光散射影响光学元件性能。

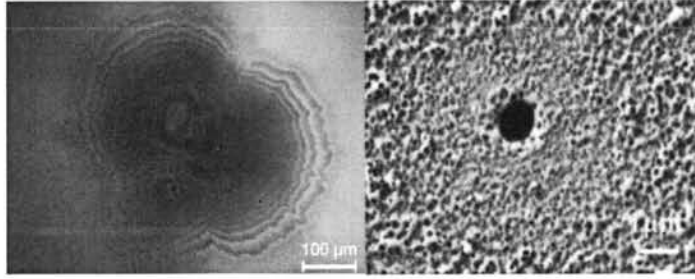


图 63 介质膜基频等离子体烧蚀及其局部放大示意图

取决于激光强度与脉宽,等离子体烧蚀斑的尺度可以高达数百微米,高分辨损伤形貌表明,在烧蚀斑中心存在一个或多个缺陷诱导的局部爆炸坑点,这些坑点源于节瘤喷溅或者基片亚表面缺陷。此外,近几年的研究表明,不可见纳米吸收中心或者表面污染物也可以诱导等离子体烧蚀。这些有趣的结果表明,等离子体烧蚀的出现对缺陷源头种类不敏感,但对缺陷破坏激发后的一系列物理过程敏感。此外,等离子体烧蚀对激光能量与光束入射方向的依赖性呈现出熔融石英后表面同心环烧蚀的情况。缺陷诱导初始爆炸为等离子体的产生提供了种子电子,这类种子电子在空气中吸收激光电场能量并以电子雪崩的形式诱导空气击穿形成离化波前。如果激光脉宽大于缺陷诱导爆炸的时间尺度,则离化波前将强烈吸收剩余激光能量形成热等离子体,以高于 20km/s 的速度在薄膜表面传播。自由电子从激光脉冲中能沉积的最大能量为

$$E_m = \frac{Me^2 I}{2\epsilon_0 cm_e^2 \omega^2} \quad (5-1)$$

其中  $M$  为空气分子原子的平均质量,  $e$  为电子元电荷,  $I$  为激光高功率密度,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $c$  为真空光速,  $m_e$  为电子质量,  $\omega$  为激光频率。空气中的中性粒子的平均离化能约为 12eV, 根据公式(5-2)可以计算出基频激光辐照时自由电子击穿空气所需的最小功率密度为 2.14GW/cm<sup>2</sup> (阈值功率密度)。对于 12ns 的高斯脉冲, 上述阈值功率密度对应的能量密度为 27.34J/cm<sup>2</sup>。

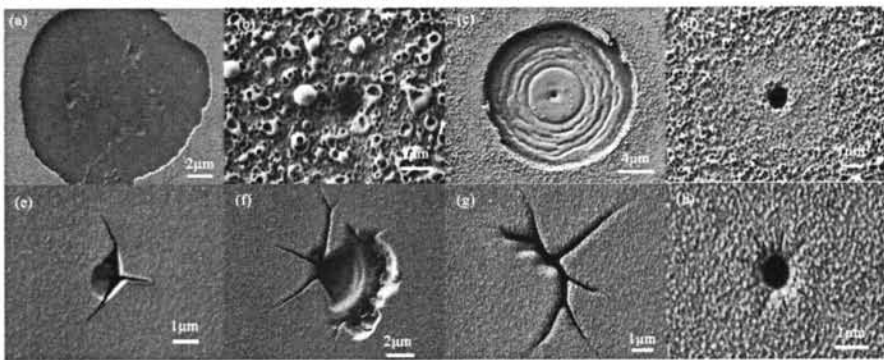


图 64 氧化锆薄膜烧蚀形貌 (a) 7 J/cm<sup>2</sup> (b) 10.7 J/cm<sup>2</sup> (c) 17.5 J/cm<sup>2</sup> (d) 20.5 J/cm<sup>2</sup>; 氧化硅烧蚀形貌 (e) 6.9 J/cm<sup>2</sup> (f) 10.3 J/cm<sup>2</sup> (g) 13.7 J/cm<sup>2</sup> (h) 20.5 J/cm<sup>2</sup>。

在实际的损伤过程中,初始缺陷被入射激光加热到非常高的温度并将周围透明基质以带隙塌缩、热传导、黑体辐射等形式转化为吸收态<sup>[104]</sup>。形成的固态吸

收波前强烈地吸收与反射入射光束，吸收足够强时反射率趋于 1，此时空气中的电场强度会得到 4 倍增强，相应的空气击穿阈值降低为  $6.84 \text{ J/cm}^2$ 。对单层氧化铪与氧化硅薄膜做基频激光损伤测试，其表面烧蚀形貌按照能量高低顺序排列如图 64 所示，激光能量接近理论烧蚀阈值时，薄膜表面烧蚀效应非常微弱。

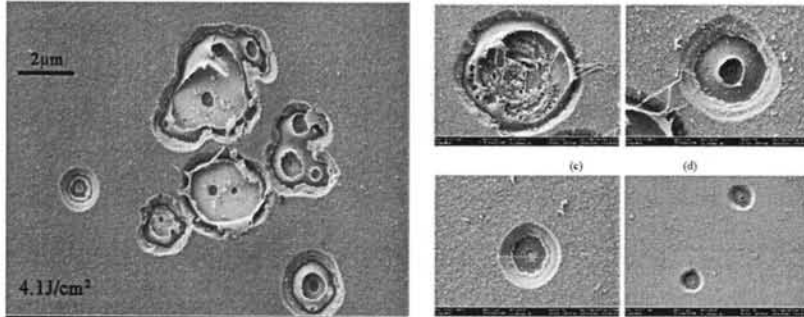


图 65  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  高反膜典型损伤形貌

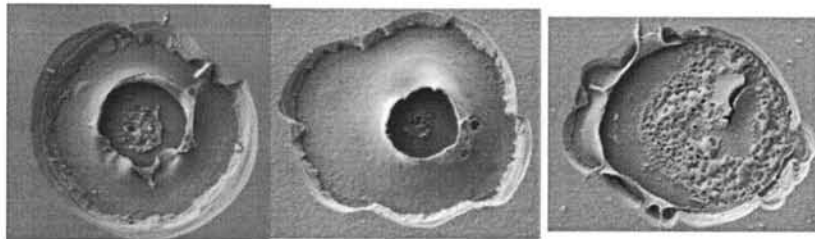


图 66  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反膜典型损伤形貌

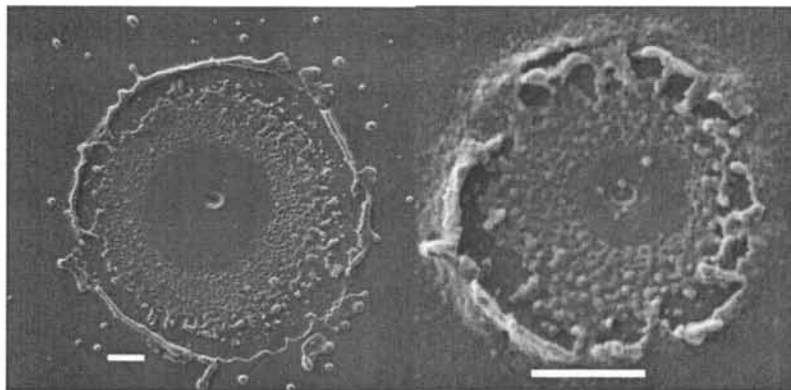


图 67 氟化物高反膜典型损伤形貌（图中比例尺为 1 微米）

在当前辐照能量范围内，三倍频激光与薄膜相互作用时最鲜明的特征是损伤密度高、损伤尺度小、无等离子体烧蚀。根据公式(5-3)，自由电子达到同样的空气击穿能量所需要的激光功率强度与激光频率成正比，三倍频所需的阈值功率密度为基频的 9 倍，即  $19.26 \text{ GW/cm}^2$ ，考虑到损伤过程固态吸收波前对光束的反射与三倍频激光脉宽，相应的烧蚀阈值能量密度约为  $40 \text{ J/cm}^2$ ，远高于当前三倍频激光能量的辐照范围，所以目前三倍频激光损伤测试过程中观察不到等离子体烧蚀形貌。

对比图 65 与图 66 可以发现，氧化物的损伤形貌普遍比较相似，材料差异

性小,主要表现为高能量密度辐照下呈多缺陷共同作用诱导损伤。单个损伤坑形貌则主要根据坑的深浅及局部薄膜结合力情况可以分为两类。第一类如图 66 所示的前两幅图,坑的边缘切口完整,表现为脆性断裂,说明损伤破坏时坑的边缘温度较低,距离损伤中心较远,这种情况下损伤坑的深度一般比较深。在损伤坑中心非常小范围的熔融烧蚀区代表缺陷吸收中心,可以看出热累积效应较弱。由于高反膜特有的驻波场分布,缺陷位置越深,电场越弱,分布较深的缺陷即使在激光作用下诱导破坏过程,其与后续激光能量的耦合也比较弱,因此整体上表现为热应力破坏,缺陷所在膜层受热挤压周围较冷的区域,周围材料对受热区域形成压应力,促使损伤区域鼓包直到鼓包周边发生脆性断裂。第二类典型的损伤形貌如图 66 的第三幅图所示,损伤坑的底部呈现大面积熔融烧蚀,说明为损伤区域大面积与激光能量耦合,损伤坑的边缘呈现塑性,表明损伤坑边缘的温度也足够高,说明诱导缺陷的初始位置比较浅。缺陷位置较浅时所承受的高反膜电场强,缺陷与电场的耦合效应更加突出,热传导与温度均非常明显。通过聚焦离子束切割技术对这两类损伤坑进行断面分析,对比损伤坑底部的位置可以验证上述关于两种损伤形貌的推断以及相应的物理过程,如图 68 所示。

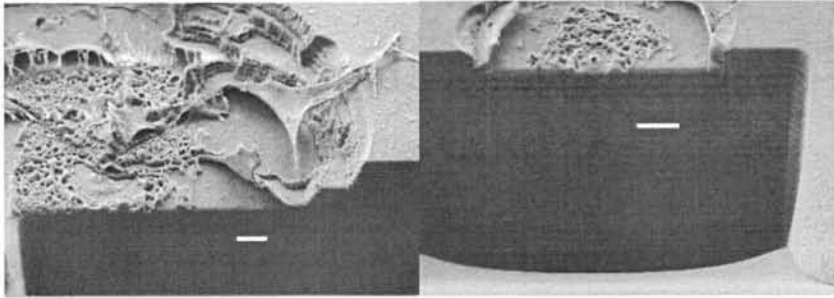


图 68 氧化物高反膜两种典型损伤坑聚焦离子束切割断面(图中比例尺为 1 微米)

氟化物高反膜的典型损伤形貌如图 67 所示,氟化物材料损伤坑的典型特征是不存在类似氧化物的塑性变形及脆性断裂过程,整体表现为亚微米级别的损伤中心与周围 5 微米左右的表面烧蚀。但这种表面烧蚀不同于基频薄膜的表面等离子体烧蚀,氟化物的表面烧蚀范围远小于基频高反膜烧蚀范围,从能量的传递速度来讲,基频高反膜等离子体烧蚀斑的形成速度在 20km/s 的量级,这正是等离子体介质中激光诱导离化波的传播速度。此外,无论是正入射还是斜入射,氟化物高反膜的单个烧蚀坑都表现为对称的圆形,这表明氟化物的表面烧蚀并未涉及到等离子体与激光场的相互作用,其形成过程属于纯粹的机械作用。氟化物高反膜与氧化物高反膜的损伤特征差异主要是因为氟化物材料熔点低、脆性高,在初始损伤中心爆破后,表层氟化物材料在表面冲击波的作用迅速熔化并且碎裂。根据点爆炸冲击波理论,爆炸中心能量  $E$  在空气中传输距离  $R$  与时间  $t$  的关系可以按照 Sedov-Taylor 关系给出<sup>[110]</sup>

$$R = \lambda \left( \frac{E}{\rho} \right)^{1/(2+\beta)} t^{2/(2+\beta)} \quad (5-4)$$

其中  $\rho$  为未扰动空气密度,  $\lambda$  为近似等于 1 的无量纲数。参数  $\beta$  代表爆炸波传播的维度 ( $\beta = 3$  代表球面传播,  $\beta = 2$  代表柱面传播,  $\beta = 1$  代表平面传播)。通过时

间分辨阴影成像技术可以记录损伤过程中冲击波前位置与时间的关系,确定参数 $\beta$ 以及时间因子前面的系数,进而确定沉积在爆炸中心的能量 $E$ 。Lawrence Berkeley National Laboratory 的 Zeng 与 Russo 等人利用时间分辨阴影成像方法测试了熔融石英表面纳秒激光诱导冲击波的传输过程,如图 69 所示,确定了冲击波在空气中以球面波的形式传播。

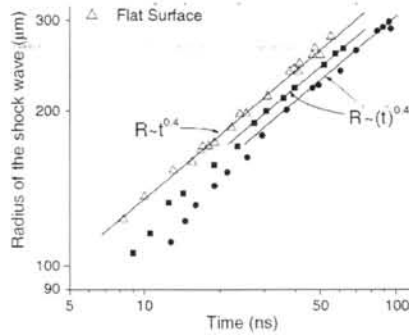


图 69 熔融石英表面冲击波随时间的传播距离<sup>[109]</sup>

冲击波波前附近的空气压强 $P_2$ 、密度 $\rho_2$ 与温度 $T_2$ 如以下公式所示<sup>[110]</sup>:

$$\rho_2 = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \rho_1 \left[ 1 + \frac{2}{\gamma - 1} \frac{a_1^2}{c^2} \right]^{-1} \quad (5-5)$$

$$P_2 = \frac{2}{\gamma + 1} \rho_1 c^2 \left[ 1 - \frac{\gamma - 1}{2\gamma} \frac{a_1^2}{c^2} \right] \quad (5-6)$$

$$T_2 = \frac{P_2}{R\rho_2} \quad (5-7)$$

其中空气的比热 $\gamma = 1.4$ , 密度 $\rho_1 = 1.2 \text{ kg m}^{-3}$ , 声速 $a_1 = 333 \text{ m s}^{-1}$ 。冲击波波前速度 $c$ 可以根据公式(5-8)求微分得到。

根据以上公式可以按照爆炸中心的能量计算在空气中传播的冲击波的前沿温度与压强。由于目前缺乏时间分辨阴影成像技术,无法确定损伤过程中沉积在爆炸中心的能量,这里假定沉积的激光能量为 $18 \text{ nJ}$ ,计算出冲击波前的温度与压强如图 70 与图 71 所示。可以看出冲击波的传输产生高温高压,这是除了热传导与辐射输运外的另一种能量转移形式。由于氟化物材料较低的熔点与力学强度,在冲击波的高温高压下表层材料非常容易发生表面烧蚀,但是这种烧蚀不同于等离子体烧蚀,是纯粹的热力学过程,烧蚀形貌呈圆对称分布与激光入射方向无关。图 72 所示的聚焦离子束切割断面表面,损伤初始中心小于 $200 \text{ nm}$ ,表面缺陷尺寸也小于 $200 \text{ nm}$ ,表面有明显的冲击波作用后熔融以及碎裂的痕迹。

通过调整爆炸中心能量,并以氟化物熔点或力学强度作为损伤半径的判定可以求出形成对应损伤尺寸坑所需的爆炸中心能量,但由于实际的损伤形貌边缘处熔融与力学碎裂同时存在,任何一种判定都无法得到正确的沉积能量,因此开展泵浦-探测技术研究冲击波在氟化物表面传输过程是确定沉积能量与推测缺陷信息的重要途径。

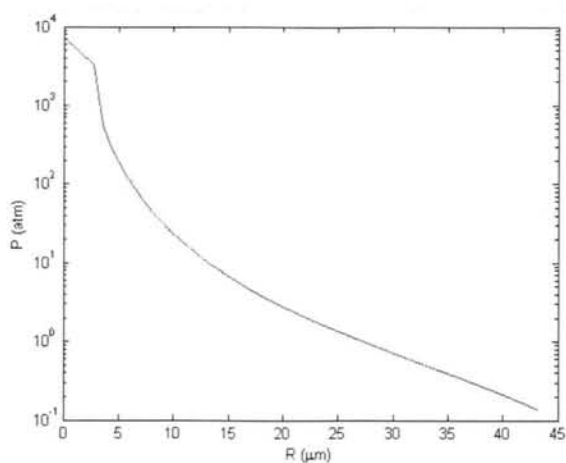


图 70 爆炸中心能量为 18nJ 时冲击波前沿的压强分布

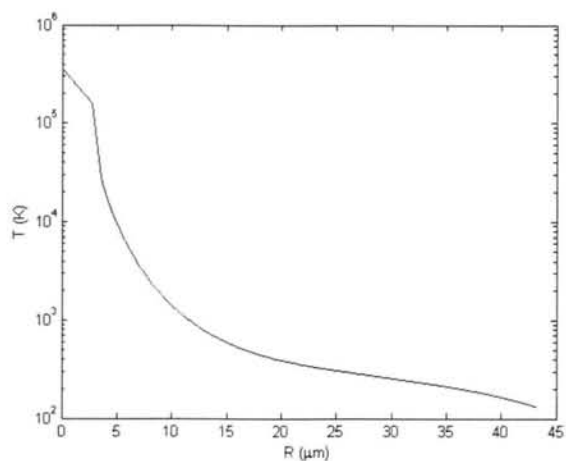


图 71 爆炸中心能量为 18nJ 时冲击波前沿的温度分布

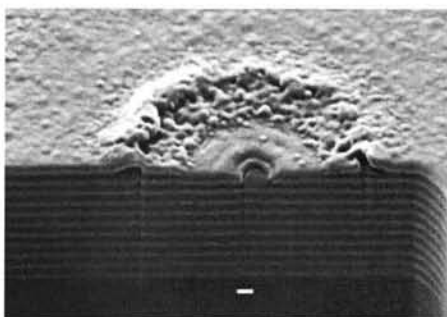


图 72 氟化物损伤坑的聚焦离子束切割断面分析 (图中比例尺为 200nm)

### 5.3 氧化物高反膜与组合膜损伤特性

实验室过去关于三倍频高反膜的研究表明,氟化物高反膜的损伤阈值高于氧化物,但是氟化物材料的应力限制了其反射率提升。通过组合氟化物与氧化物膜系可以同时实现高阈值与高反射,但是在研究过程中发现了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  与  $\text{LaF}_3/\text{AlF}_3$  组合时存在独特的损伤特征。

采用电子束蒸发技术制备了  $\text{Sub}|6\text{L}(\text{HL})^{20}\text{H4L}|\text{Air}$  与  $\text{Sub}|6\text{L}(\text{HL})^6\text{H4L}(\text{AM})^{11}|\text{Air}$  两种高反膜,其中 H 代表  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n=1.64$ ), L 代表  $\text{SiO}_2$  ( $n=1.46$ ), A 代表  $\text{AlF}_3$  ( $n=1.35$ ), M 代表  $\text{LaF}_3$  ( $n=1.58$ ), 每种符号均表示参考波长为 400 纳米的四分之一光学厚度, 括号内的数值代表相应材料的折射率。将氧化物与氟化物的组合膜定义为 double stack, 氧化物薄膜采用电子束蒸发技术制备, 氟化物薄膜采用热舟蒸发技术制备。损伤测试之前使用 PerkinElmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR 分光光度计测试透射谱, 两种三倍频高反膜都在  $45^\circ$  处表现出高反射性能, 如图 73 所示。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反膜主要用来揭示三倍频高反膜的典型损伤特质, double stack 组合膜主要用来抑制对驻波场敏感的纳米吸收中心。如图 74 所示, 组合膜中  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  堆栈所承受的电场如此之小以至于氧化物中典型的纳米吸收中心会被抑制。

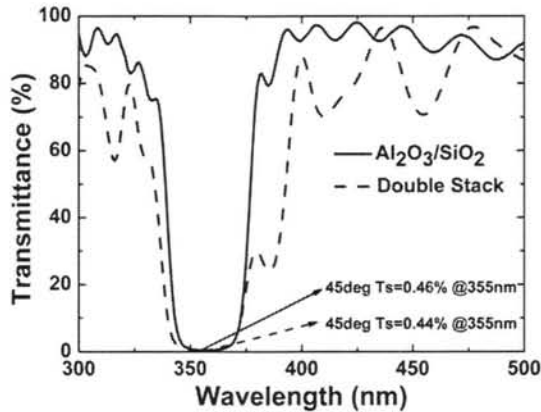


图 73 三倍频高反膜  $45^\circ$  透射谱

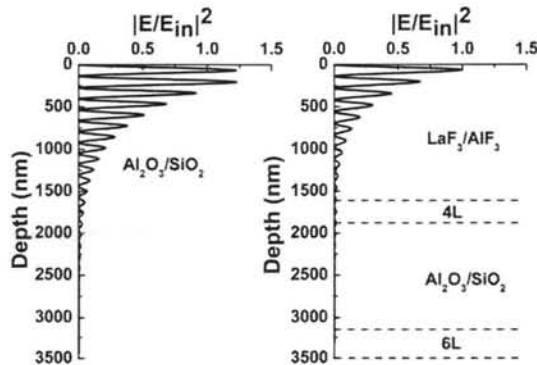


图 74 归一化驻波场分布

两种高反膜的损伤概率曲线如图 75 (a) 所示,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反膜与组合膜的损伤阈值分别为  $9.7\text{J}/\text{cm}^2$  与  $15.8\text{J}/\text{cm}^2$ 。组合膜拥有较高的损伤阈值并不惊讶, 在过去许多工作都报道过这一现象<sup>[21,99,101]</sup>, 但除了电场其余关于三倍频高反膜的基本损伤机制很少有人讨论。紫外波段损伤主要是由纳米吸收中心引起的, 为了反映缺陷信息, 这里使用第 2.3.1 部分所介绍的高斯分布系综对损伤概率数据进行拟合分析。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反膜采用了双缺陷假设, 因为在当前能量范围内双缺陷假设可以获得最好的拟合效果, 但关于双缺陷的实际意义将在后面部分进一步讨论。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反膜的缺陷系综 (图 75 (b) 中的实线) 表达为两类缺陷系综 (图 75 (b) 中的虚线) 的叠加。在 Krol 方法中, 缺陷拟合主要包含三个参数: 缺陷密度 ( $d$ )、平均阈值 ( $T$ ) 与阈值标准差 ( $\Delta T$ )。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反膜损伤概率曲线拟合效果最好的情况下, 缺陷系综参数为:  $d_1=40\text{defects}/\text{mm}^2$ ,  $T_1=17\text{J}/\text{cm}^2$ ,  $\Delta T_1=2\text{J}/\text{cm}^2$  (虚线);  $d_2=80\text{defects}/\text{mm}^2$ ,  $T_2=21\text{J}/\text{cm}^2$ ,  $\Delta T_2=10\text{J}/\text{cm}^2$  (点线)。组合膜拟合最好时系综参数为:  $d=80\text{defects}/\text{mm}^2$ ,  $T_1=20.3\text{J}/\text{cm}^2$ ,  $\Delta T_1=7.1\text{J}/\text{cm}^2$ 。使用拟合参数计算的缺陷系综分布如图 75 (b) 所示,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反膜中阈值较高的那一类缺陷的系综分布与组合膜非常相似, 表明是同种缺陷类型。因此, 可以推断氧化物中低阈值缺陷系综对驻波场敏感并且被组合膜设计所抑制, 而高阈值缺陷并不能被抑制, 说明高阈值缺陷是一类结构缺陷, 可以破坏驻波场模式。

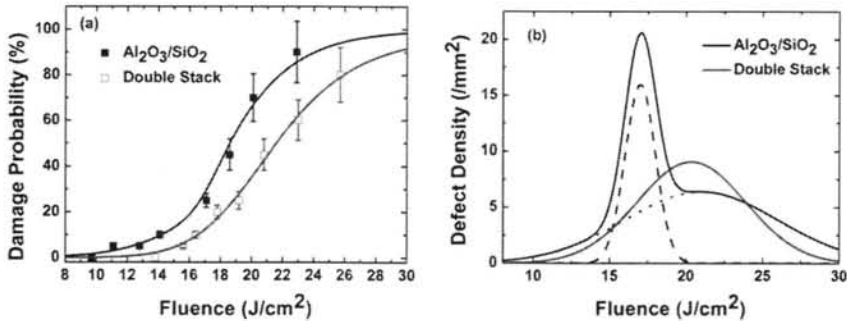


图 75 (a) 损伤概率 (b) 缺陷系综

为了进一步揭示损伤机制, 所有的坑点都是用扫描电镜进行检测。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  之间较低的对比度是由于硅与铝元素的原子序数相邻。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反膜的拐点大约在  $17\text{J}/\text{cm}^2$  左右, 在这个能量以下,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反膜的损伤坑主要是由纳米吸收中心引起的, 如图 76 (a) - (c) 所示。能量高于  $17\text{J}/\text{cm}^2$  后可以观察到由亚微米尺寸的节瘤诱导的损伤坑, 如图 76 (d) 所示, 以及多个缺陷损伤连成一片形成的整体剥落, 如图 76 (e) 所示。激光辐照区域还存在部分未喷溅的亚微米节瘤, 如图 76 (f) 所示。图 76 (a) 中所示的损伤坑点与 Dijion 所描述的第一类损伤坑非常相似<sup>[103]</sup>, 环形区域边缘的脆性断口意味着覆盖层的刚性鼓包断裂, 只有近邻缺陷的那一层薄膜由于热传导升温而软化, 此外, 缺陷周围熔融与蒸发的材料很少。因此, 这类损伤坑的形成过程如下: (1) 缺陷吸收激光能量并熔化周围的薄膜材料 (2) 界面结合强度较差使得当熔融材料热膨胀产生的应力超过 Griffith 判据时产生初始裂纹并沿沿界面扩展 (3) 加热区域受到周围较冷的薄膜材料挤压而使界面裂纹区域发生鼓包直到鼓包边缘应力达到临界断裂强度<sup>[103]</sup>。原则上, 如果已知覆盖层的泊松比与杨氏模量, 鼓包层的临界应力可

以通过损伤半径与损伤深度计算出来。图 76 (b) 所示的损伤坑尺寸小, 并且侧壁与底部光滑, 这是由于缺陷的位置比较浅, 损伤坑内材料熔融时迅速靠近自由面, 是熔化波前运动的结果, 这个形貌与基片-薄膜耦合章节中酸洗基片镀制单层  $\text{SiO}_2$  薄膜的损伤形貌非常相似, 如图 56 所示, 这种损伤坑的形成机制在金纳米粒子实验中已经有过证实<sup>[51]</sup>。图 76 (c) 中环向区域的丝状残余物表明了热爆炸过程的发生, 损伤坑底部存在大量的气化材料意味着缺陷周围的透明材料发生吸收转变, 这正是温度激活吸收以及固态吸收波前传播的结果<sup>[104]</sup>。这样的过程需要界面结合强度足够强, 可以维持足够长的时间使得激光能量尽可能地沉积在离化材料中。图 76 (a) - (c) 所示损伤形貌本质上是纳米吸收缺陷中心诱导的, 这种缺陷尺寸太小, 不会破坏薄膜驻波场结构, 对驻波场的变化非常敏感, 它们诱导的不同损伤形貌主要取决于它们的掩埋深度与局部界面结合性质。这类缺陷在较低的激光能量下就可以发生破坏, 而结构缺陷相对而言可以承受更高的激光通量。由损伤形貌所反映的纳米吸收中心与结构缺陷可以有力的支持前面  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反膜缺陷拟合的双缺陷假设。

组合膜屏蔽强电场后,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反膜中纳米吸收缺陷对应的损伤形貌消失, 主要剩下一类与结构缺陷相关的缺陷类型, 这也可以对应前面拟合组合膜损伤概率曲线时所用到的单缺陷假设。尽管如此, 组合膜依然表现出三种典型损伤形貌, 并且这三种损伤形貌均源于  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  膜层中的亚微米节瘤种子。图 77 (a) 所示的平底坑形成于氟化物与氧化物的界面上, 在近阈值附近发生破坏。根据聚焦离子束断面分析, 该平底坑是由掩埋于  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  膜层中的亚微米节瘤种子导致的, 节瘤种子并未完全喷溅, 节瘤轮廓与界面处残余裂纹表明, 氟化物与氧化物界面的结合强度比节瘤种子的轮廓边界更脆弱。在图 77 (b) 中, 损伤坑的半边是平底坑, 另一半表现为表面烧蚀。聚焦离子束断面分析表明,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  膜层中存在较大的节瘤, 旁边较小的节瘤已经发生喷溅, 未喷溅节瘤左边的氟化物与氧化物界面裂纹非常清晰, 由此可推测平底坑的初始过程。但是, 由于未喷溅节瘤附近力学性质的不对称, 小节瘤优先喷溅释放了许多能量, 减缓了界面裂纹的传播速度。尽管辐照的激光能量更高, 并且还同时存在两个节瘤, 平底坑只有一半, 说明该部分的局部界面结合强度比较好。图 77 (c) 中激光辐照能量最高, 此时平底坑消失, 只在节瘤喷溅的周围留下圆形烧蚀区域。聚焦离子束断面分析并未观察到界面裂纹, 表明界面结合强度非常好, 使得该节瘤缺陷的阈值大大提高。

已经有大量的研究工作报道了高反膜中基频激光作用下节瘤缺陷如何破坏驻波场并引起电场增强<sup>[102,105-108]</sup>, 而组合膜的损伤特征表明, 当三倍频高反膜损伤阈值达到  $17\text{J}/\text{cm}^2$  以上, 亚微米节瘤缺陷将成为限制高反膜阈值提升的重要因素, 此外氟化物与氧化物的界面结合强度不均匀分布也是限制损伤阈值的关键因素。

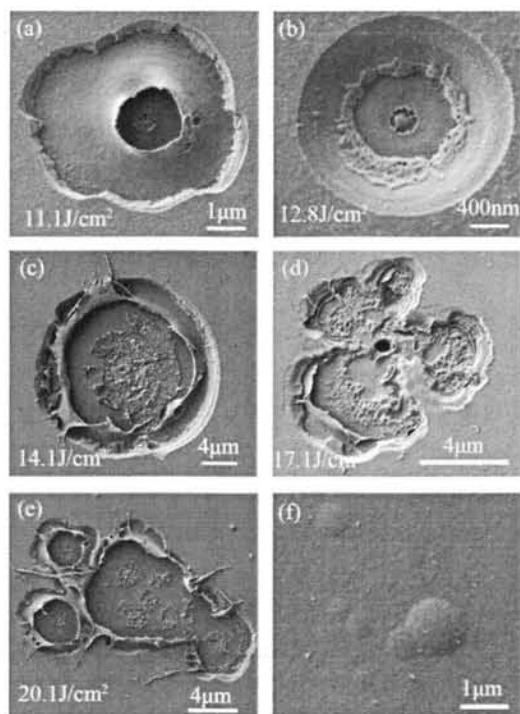


图 76  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  高反膜典型损伤坑点

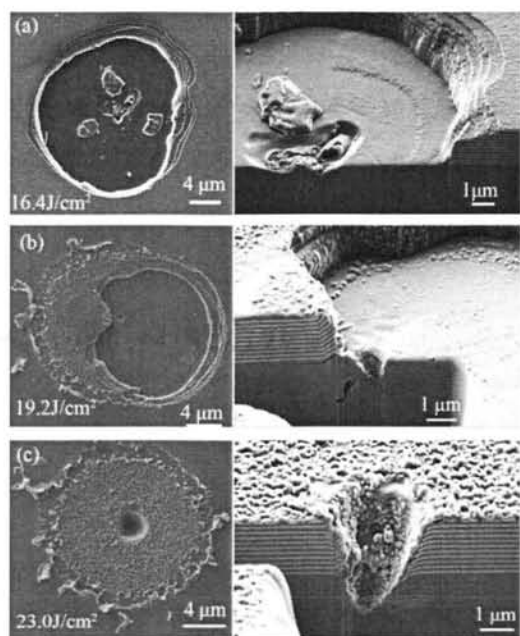


图 77 组合膜典型损伤形貌及聚焦离子束断面分析

## 5.4 本章小结

总结了薄膜材料的基频与三倍频激光损伤差异,分别讨论了基频与三倍频激光辐照下介质薄膜的烧蚀机制。根据损伤概率曲线的形状与损伤形貌将三倍频高反膜的缺陷分为纳米吸收中心与亚微米节瘤缺陷,前者对于驻波场非常敏感并且容易诱导激光损伤,而后者的激光性能取决于节瘤轮廓边界以及氟化物与氧化物的界面结合强度。组合膜可以通过抑制纳米吸收中心而有效提升激光损伤阈值。当前结果指出了氧化物膜层中节瘤缺陷的重要性以及将来进一步提升三倍频高反膜损伤阈值的努力方向。



## 6 总结与展望

### 6.1 主要研究成果

本论文主要针对三倍频激光薄膜的损伤特性进行研究,通过大量的实验与理论分析,本文获得的主要结论如下:

1. 回顾了损伤概率数据的测试与分析基本原理,总结了概率误差的分析方法,结合缺陷系综模型与蒙特卡洛方法模拟了损伤概率测试过程,模拟概率分布与系综模型理论曲线的吻合说明了模拟算法的合理性。研究表明,利用系综模型可以有效地基于小区域损伤概率测试提取缺陷系综参数,并评估小区域到大区域的损伤特性变换,在获得缺陷系综参数的基础上使用蒙特卡洛模拟方法可以评估样品的实际抗激光损伤能力的统计特性。
2. 针对不同高度的矩形结构对电场及能流分布做了严格的计算分析,并将结果与时域有限差分方法做比较,确定了能在保持精度的同时减少计算量的收敛参数。结合模式密度谱的概念,可以有效的分析基片表面纳米结构的谐振效应。新引入了模式参数,根据模式参数以及水平与垂直界面全内反射条件将总场分解成四个模式区域,研究了不同区域的模式对近场与能流的贡献。研究表明,近场增强明显依赖于侧壁全内反射引起的谐振效应。根据能流分析,尽管电场增强在结构侧壁与根部并不明显,但是入射电场以及低级次散射谐波被矩形结构的侧壁诱导并从结构根部进入结构内部。该特征意味着通过优化结构侧壁尺寸与根部轮廓可以调控与抑制矩形结构内部的电场与能流分布。此外,讨论了结构的高度对近场调制与能流分布的影响,谐振效应会随着结构高度的增加而变得更复杂,进而引起更显著的场与能量的局域化,更容易诱导激光损伤。
3. 对三倍频激光辐照下基片与薄膜耦合损伤问题展开研究,利用系综模型提取了缺陷密度与损伤阈值等信息,并基于缺陷信息对损伤测试过程进行了蒙特卡洛模拟,分析讨论了当前测试点数对不同样品损伤阈值准确性的影响程度。对比酸洗样品镀膜与未镀膜情况下的损伤形貌差异,总结了不同损伤阈值层次的缺陷种类。基于杂质热传导模型讨论了镀膜后阈值降低的可能因素,发现缺陷在超声样品镀膜过程中受热向表面迁移凝聚是造成阈值降低的主要原因,而酸洗去除抛光层后,低阈值的膜内缺陷是降低薄膜阈值的原因。
4. 总结了薄膜材料的基频与三倍频激光损伤差异,分别讨论了基频与三倍频激光辐照下介质薄膜的烧蚀机制。根据损伤概率曲线的形状与损伤形貌将三倍频高反膜的缺陷分为纳米吸收中心与亚微米节瘤缺陷,前者对于驻波场非常敏感并且容易引起激光损伤,而后的激光性能取决于节瘤轮廓边界以及氟化物与氧化物的界面结合强度。组合膜可以通过抑制纳米吸收中心而有效提升激光损伤阈值。当前结果指出了进一步提升三倍频高反膜损伤阈值的努力方向。

## 6.2 本文创新点

1. 研究了损伤概率及概率误差的统计意义, 提出了蒙特卡洛模拟方法对损伤测试过程及阈值分布进行评估, 其方法和结果对于大口径光学元器件损伤性能检测与评估具有重要的指导意义;
2. 基于严格耦合波方法提出模式振幅密度谱的概念, 对缺陷诱导的近场增强进行了严格分析, 讨论了近场增强与能流局域化的主要机制, 该方法可以用于复杂结构缺陷的电磁场分布分析;
3. 总结了薄膜材料的基频与三倍频激光损伤形貌与破坏机制差异, 基于缺陷统计模型与组合膜方案将目前限制三倍频高反膜阈值的缺陷分类为低阈值的纳米吸收中心与高阈值的亚微米节瘤。纳米吸收中心对于驻波场敏感并容易引起激光损伤, 亚微米节瘤缺陷主要取决于节瘤轮廓边界以及氟化物与氧化物界面结合强度, 为进一步提升损伤阈值指出了方向。

## 6.3 对后续工作的建议

通过对缺陷统计与损伤形貌的深入研究, 我们对三倍频激光薄膜的损伤有了比较深刻的认识, 但受限于表征手段与样品制备过程, 工作仍存在许多不足之处, 因此对该领域的后续工作提出如下建议:

1. 集成损伤测试平台与显微表征设备, 实现缺陷诱导损伤的在线监测与损伤形貌实时分析;
2. 量化并细化若干基片酸洗指标, 实现酸洗工艺的重复性与稳定性;
3. 利用时间分辨技术探测损伤时间发生的先后顺序与时间尺度, 为建立流体动力学模型提供拟合参数。

## 参考文献

- [1] WEGNER P J, AUERBACH J M, BIESIADA T A Jr, et al. NIF final optics system: frequency conversion and beam conditioning[J]. Proc. SPIE, 2004, 5341: 180–189.
- [2] LAMAIGNÈRE L, REYNÉ S, LOISEAU M, et al. Effects of wavelengths combination on initiation and growth of laser-induced surface damage in SiO<sub>2</sub>[J]. Proc. SPIE, 2007, 6720: 67200F.
- [3] GUARDALBEN M J, WAXER L J. Improvements to long-pulse system performance and operational efficiency on OMEGA EP[J]. Proc. SPIE, 2011, 7916: 79160G.
- [4] YAN L, WEI C, LI D, et al. Coupling effect of multi-wavelength lasers in damage performance of beam splitters at 355 nm and 1064 nm[J]. Applied Optics, 2012, 51(16): 3243–3249.
- [5] OLNESS D. Laser-Induced Breakdown in Transparent Dielectrics[J]. Journal of Applied Physics, 1968, 39(1): 6–8.
- [6] GIULIANO C R. Laser-induced damage to transparent dielectric materials[J]. Applied Physics Letters, 1964, 5(7): 137–139.
- [7] BOLING N L, CRISP M D, E G D. Laser Induced Surface Damage[J]. Applied Optics, OSA, 1973, 12(4): 650–660.
- [8] BOLING N L, DUBÉ G, CRISP M D. Morphological asymmetry in laser damage of transparent dielectric surfaces[J]. Applied Physics Letters, 1972, 21(10): 487–489.
- [9] CAMPBELL J H, RAINER F. Optical glasses for high-peak-power laser applications[J]. Proc. SPIE, 1993, 1761: 246–255.
- [10] CARR C W, TRENHOLME J B, SPAETH M L. Effect of temporal pulse shape on optical damage[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(4): 041110–4.
- [11] DU D, LIU X, KORN G, et al. Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO<sub>2</sub> with pulse widths from 7 ns to 150 fs[J]. Applied Physics Letters, 1994, 64(23): 3071–3073.
- [12] BOLING N L, DUBÉ G. Laser-induced inclusion damage at surfaces of transparent dielectrics[J]. Applied Physics Letters, 1973, 23(12): 658–660.
- [13] HOPPER R W, UHLMANN D R. Mechanism of Inclusion Damage in Laser Glass[J]. Journal of Applied Physics, 1970, 41(10): 4023–4037.
- [14] MILAM D, BRADBURY R A, BASS M. Laser damage threshold for dielectric coatings as determined by inclusions[J]. Applied Physics Letters, 1973, 23(12): 654–657.

- [15] DESHAZER L G, NEWNAM B E, LEUNG K M. Role of coating defects in laser-induced damage to dielectric thin films[J]. Applied Physics Letters, 1973, 23(11): 607–609.
- [16] SPARKS M, DUTHLER C J. Theory of infrared absorption and material failure in crystals containing inclusions[J]. Journal of Applied Physics, 1973, 44(7): 3038–3045.
- [17] CHAN C H. Effective absorption for thermal blooming due to aerosols[J]. Applied Physics Letters, 1975, 26(11): 628–630.
- [18] FEIT M D, RUBENCHIK A M. Implications of nanoabsorber initiators for damage probability curves, pulse length scaling, and laser conditioning[J]. Boulder Damage Symposium, SPIE, 2004, 5273: 74–82.
- [19] BRADLEY D K. Laboratory for Laser Energetics review[R]. DONALDSON W R. 1990.
- [20] IZAWA T, YAMAMURA N, UCHIMURA R, et al. Highly damage-resistant reflectors for 248 nm formed by fluorides multilayers[G], Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1990. ASTM International, 1991.
- [21] IZAWA T, YAMAMURA N, UCHIMURA R, et al. Damage threshold of fluoride HR coatings at 352 nm[C], Laser-Induced Damage in Optical Materials:1992, 1848: 3222329.
- [22] CHOW R, KOZLOWSKI M R, LOOMIS G E, et al. Damage thresholds of fluoride multilayers at 355 nm[J]. Optical Materials for High Power Lasers, SPIE, 1993, 1848: 312–321.
- [23] CZIGANY Z, ADAMIK M, KAISER N. 248 nm laser interaction studies on LaF<sub>3</sub>/MgF<sub>2</sub> optical coatings by cross-sectional transmission electron microscopy[J]. Thin Solid Films, Elsevier, 1998, 312(1): 176–181.
- [24] 占美琼. 三倍频高损伤阈值激光高反膜的研制[D]. 中国科学院上海光学精密机械研究所博士学位论文, 2006.
- [25] 余华. 高损伤阈值Nd: YAG三倍频激光薄膜的研制[D]. 中国科学院上海光学精密机械研究所博士学位论文, 2008.
- [26] 刘光辉. 355nm高功率激光薄膜的研制[D]. 中国科学院上海光学精密机械研究所博士学位论文, 2011.
- [27] 李煦. 高性能紫外光学薄膜元件研制[D]. 中国科学院上海光学精密机械研究所硕士学位论文, 2013.
- [28] 于振坤. 紫外激光薄膜损伤阈值特性研究[D]. 中国科学院上海光学精密机械研究所博士学位论文, 2014.
- [29] BUDE J, MILLER P, BAXAMUSA S, et al. High fluence laser damage precursors and their mitigation in fused silica[J]. Opt. Express, 2014, 22(5): 5839–5851.
- [30] MILLER P E, SURATWALA T I, BUDE J D, et al. Laser damage precursors in fused silica[C], Proc. SPIE, 2009, 7504: 75040X–14.

- [31] NEAUPORT J, LAMAIGNÈRE L, BERCEGOL H, et al. Polishing-induced contamination of fused silica optics and laser induced damage density at 351 nm[J]. *Opt. Express*, 2005, 13(25): 10163–10171.
- [32] NEAUPORT J, AMBARD C, CORMONT P, et al. Subsurface damage measurement of ground fused silica parts by HF etching techniques[J]. *Opt. Express*, 2009, 17(22): 20448–20456.
- [33] FOURNIER J, NEAUPORT J, GRUA P, et al. Green luminescence in silica glass: A possible indicator of subsurface fracture[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(11): 114103–4.
- [34] FOURNIER J, AUPT J N E, GRUA P, et al. Evidence of a green luminescence band related to surface flaws in high purity silica glass[J]. *Opt. Express*, 2010, 18(21): 21557–21566.
- [35] MILLER P E, BUDE J D, SURATWALA T I, et al. Fracture-induced subbandgap absorption as a precursor to optical damage on fused silica surfaces[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(16): 2702–2704.
- [36] SURATWALA T I, MILLER P E, BUDE J D, et al. HF-Based Etching Processes for Improving Laser Damage Resistance of Fused Silica Optical Surfaces[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, Blackwell Publishing Inc, 2010, 94(2): 416–428.
- [37] GAO X, FENG G, HAN J, et al. Investigation of laser-induced damage by various initiators on the subsurface of fused silica[J]. *Opt. Express*, 2012, 20(20): 22095–22101.
- [38] BIN MA, LU M, ZHAN G, et al. Effect of etching morphology of artificial defect on laser-induced damage properties under 355nm laser irradiation[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(11): 3365–3371.
- [39] 杨俊. 熔石英亚表面缺陷的蚀刻与热处理研究[D]. 中国科学院上海光学精密机械研究所硕士学位论文, 2014.
- [40] 杨明红. 基底亚表面缺陷的表征、控制及对激光损伤的影响[D]. 中国科学院上海光学精密机械研究所博士学位论文, 2012.
- [41] GIULIANO C R. Laser-induced damage in transparent dielectrics: ion beam polishing as a means of increasing surface damage thresholds[J]. *Applied Physics Letters*, 1972, 21(1): 39–41.
- [42] SCHMID A, KELLY P, BR AUNLICH P. Optical breakdown in alkali halides[J]. *Physical Review B*, 1977, 16(10): 4569–4582.
- [43] NISHIDA Y, YOKOTANI A, SASAKI T, et al. Improvement of the bulk laser damage threshold of potassium dihydrogen phosphate crystals by reducing the organic impurities in growth solution[J]. *Applied Physics Letters*, 1988, 52(6): 420–421.
- [44] 孙卫. 激光薄膜耦合损伤问题研究[D]. 中国科学院上海光学精密机械研究所硕士学位论文, 2014.

- [45] LI X, GROSS M, GREEN K, et al. Ultraviolet laser-induced damage on fused silica substrate and its sol-gel coating[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(12): 2364–2366.
- [46] YOSHIDA K, YABE T, YOSHIDA H, et al. Mechanism of damage formation in antireflection coatings[J]. *Journal of Applied Physics*, 1986, 60(4): 1545–1546.
- [47] SHEEHAN L M, KOZLOWSKI M R, CAMP D W. Application of total internal reflection microscopy for laser damage studies on fused silica[J]. *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1997*, SPIE, 1998, 3244: 282–295.
- [48] PAPERNOV S, SHIN E, MURRAY T, et al. 355nm absorption in HfO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> monolayers with embedded Hf nanoclusters studied using photothermal heterodyne imaging[C]. *Proc. SPIE*, 2012, 8530: 85301H–9.
- [49] PAPERNOV S, TAIT A, BITTLE W, et al. Near-ultraviolet absorption and nanosecond-pulse-laser damage in HfO<sub>2</sub> monolayers studied by submicrometer-resolution photothermal heterodyne imaging and atomic force microscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(11): 113106.
- [50] NATOLI J Y, WAGNER F, CIAPPONI A, et al. Multiscale analysis: a way to investigate laser damage precursors in materials for high power applications at nanosecond pulse duration[C]. *Proc. SPIE*, 2010, 7842: 784217–784212.
- [51] PAPERNOV S, SCHMID A W. Correlations between embedded single gold nanoparticles in SiO<sub>2</sub> thin film and nanoscale crater formation induced by pulsed-laser radiation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(10): 5720–5728.
- [52] LAURENCE T A, BUDE J D, SHEN N, et al. Metallic-like photoluminescence and absorption in fused silica surface flaws[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(15): 151114–4.
- [53] MUTO H, MIYAJIMA K, MAFUNÉ F. Mechanism of Laser-Induced Size Reduction of Gold Nanoparticles As Studied by Single and Double Laser Pulse Excitation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(15): 5810–5815.
- [54] JONNARD P, DUFOUR G, RULLIER J L, et al. Surface density enhancement of gold in silica film under laser irradiation at 355nm[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(4): 591–593.
- [55] SAITO K, IKUSHIMA A J. Absorption edge in silica glass[J]. *Physical Review B*, 2000, 62: 8584–8587.
- [56] CARR C W, CROSS D A, NORTON M A, et al. The effect of laser pulse shape and duration on the size at which damage sites initiate and the implications to subsequent repair[J]. *Opt. Express*, 2011, 19(S4): A859–A864.

- [57] PAPERNOV S, SCHMID A W. Two mechanisms of crater formation in ultraviolet-pulsed-laser irradiated SiO<sub>2</sub> thin films with artificial defects[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(11): 114906–10.
- [58] KUDRYASHOV S I, ALLEN S D, PAPERNOV S, et al. Nanoscale laser-induced spallation in SiO<sub>2</sub> films containing gold nanoparticles[J]. *Applied Physics B*, 2006, 82(4): 523–527.
- [59] PAPERNOV S, SCHMID A W. Damage behavior of SiO<sub>2</sub> thin films containing gold nanoparticles lodged at predetermined distances from the film surface[J]. *Boulder Damage Symposium, SPIE*, 2003, 4932: 66–74.
- [60] HAMZA A V, SIEKHAUS W J, RUBENCHIK A M, et al. Engineered defects for investigation of laser-induced damage of fused silica at 355 nm[J]. *Boulder Damage, SPIE*, 2002, 4679: 96–107.
- [61] PAPERNOV S, SCHMID A W. Testing asymmetry in plasma-ball growth seeded by a nanoscale absorbing defect embedded in a SiO<sub>2</sub> thin-film matrix subjected to UV pulsed-laser radiation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(6): 063101–6.
- [62] GOLDENBERG H, TRANTER C J. Heat flow in an infinite medium heated by a sphere[J]. *British Journal of Applied Physics*, 1952, 3(9): 296.
- [63] RUBENCHIK A M, FEIT M D. Initiation, growth, and mitigation of UV-laser-induced damage in fused silica[J]. *Boulder Damage, SPIE*, 2002, 4679: 79–95.
- [64] CARR C W, RADOUSKY H B, STAGGS M C, et al. Time-resolved spectroscopic investigation of emission observed during damage in the bulk of fused silica and DKDP crystals[J]. *Boulder Damage, SPIE*, 2002, 4679: 360–367.
- [65] MELOSH H J. Impact ejection, spallation, and the origin of meteorites[J]. *Icarus*, 1984, 59(2): 234–260.
- [66] NORDYKE M D. An analysis of cratering data from desert alluvium[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1962, 67(5): 1965–1974.
- [67] FEIT M D, HRUBESH L W, RUBENCHIK A M, et al. Scaling relations for laser damage initiation craters[J]. *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2000, SPIE*, 2001, 4347: 316–323.
- [68] STUART B C, FEIT M D, HERMAN S, et al. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics[J]. *Physical Review B*, 1996, 53(4): 1749–1761.
- [69] KOLDUNOV M F, MANENKOV A A, POCOTILO I L. Multishot laser damage in transparent solids: theory of accumulation effect[J]. *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1994, SPIE*, 1995, 2428: 653–667.
- [70] PORTEUS J O, SEITEL S C. Absolute onset of optical surface damage using distributed defect ensembles[J]. *Applied Optics*, 1984, 23(21): 3796–3805.
- [71] 韩彬. 8 $\mu\text{m}$  - 12 $\mu\text{m}$ 红外减反膜镀制的工艺研究[D]. 南京理工大学硕士学位论文, 2014.

- [72] DEMOS S G, NEGRES R A, RAMAN R N, et al. Material response during nanosecond laser induced breakdown inside of the exit surface of fused silica[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(3): 444–452.
- [73] 蒋勇. 熔石英光学元件表面损伤修复的理论和实验研究[D]. 电子科技大学博士学位论文, 2012.
- [74] QIANG Z, RONG Q, YONG J, et al. Ultra-fast diagnosis of shock waves and plasma at front and rear surfaces in the bulk of fused silica induced by an Nd: YAG pulse laser[J]. *Chinese Optics Letters*, 2016, 5: 012.
- [75] BIN MA, LU M, WANG K, et al. Depth position recognition-related laser-induced damage test method based on initial transient damage features[J]. *Opt. Express*, 2016, 24(16): 17698–17710.
- [76] BIN MA, WANG K, LU M, et al. Transient features and growth behavior of artificial cracks during the initial damage period[J]. *Applied Optics*, 2017, 56(4): C123–C130.
- [77] 王春. 中频磁控溅射制备氮化硅薄膜及其性能的研究[D]. 大连理工大学硕士学位论文, 2011.
- [78] 邵淑英. 薄膜应力的产生机理与控制技术研究[D]. 中国科学院上海光学精密机械研究所博士学位论文, 2004.
- [79] DEMOS S G, DEMANGE P, NEGRES R A, et al. Investigation of the electronic and physical properties of defect structures responsible for laser-induced damage in DKDP crystals[J]. *Opt. Express*, 2010, 18(13): 13788–13804.
- [80] ISO21254-1. Lasers and laser-related equipment - Test methods for laser-irradiation-induced damage threshold-Part 1: Definitions and general principles[J]. 2011.
- [81] 刘文文. 光学薄膜重频多脉冲损伤实验和机制研究[D]. 中国科学院上海光学精密机械研究所博士学位论文, 2015.
- [82] BATAVIČIUTĖ G, GRIGAS P, SMALAKYS L, et al. Revision of laser-induced damage threshold evaluation from damage probability data.[J]. *The Review of scientific instruments*, 2013, 84(4): 045108.
- [83] HILDENBRAND A, WAGNER F R, AKHOUAYRI H, et al. Accurate metrology for laser damage measurements in nonlinear crystals[J]. *Optical Engineering*, 2008, 47(8): 083603–083603–7.
- [84] 冯敬海, 沈玉波, 宋立新等. 概率论与数理统计[M]. 大连理工大学出版社, 2007.
- [85] O'CONNELL R M. Onset threshold analysis of defect-driven surface and bulk laser damage[J]. *Applied Optics*, 1992, 31(21): 4143–4153.
- [86] FAHR S, ROCKSTUHL C, LEDERER F. Engineering the randomness for enhanced absorption in solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(17): 171114.

- [87] GENIN Y, SALLEO A, PISTOR T V, et al. Role of light intensification by cracks in optical breakdown on surfaces[J]. *J. Opt. Soc. Am. A*, 2001, 18(10): 2607–2616.
- [88] LEZ J R A-G A, NIETO-VESPERINAS M. Near-field distributions of resonant modes in small dielectric objects on flat surfaces[J]. *Optics Letters*, 2000, 25(11): 782–784.
- [89] BLOEMBERGEN N. Role of Cracks, Pores, and Absorbing Inclusions on Laser Induced Damage Threshold at Surfaces of Transparent Dielectrics[J]. *Applied Optics*, 1973, 12(4): 661–664.
- [90] DEFORD J F, KOZLOWSKI M R. Modeling of electric-field enhancement at nodular defects in dielectric mirror coatings[J]. *Proc. SPIE*. 1993, 1848: 455–472.
- [91] GRUZDEV V E, LIBENSON M N. Field instability in high-quality dielectric sphere and disk: implication to the problem of laser-induced damage of microsphere and microdisk resonators[J]. *Proc. SPIE*. 1999, 3578: 784–791.
- [92] STOLZ C J, FEIT M D, PISTOR T V. Laser intensification by spherical inclusions embedded within multilayer coatings[J]. *Applied Optics*, 2006, 45(7): 1594–1601.
- [93] QIU S R, WOLFE J E, MONTERROSA A M, et al. Searching for optimal mitigation geometries for laser-resistant multilayer high-reflector coatings[J]. *Applied Optics*, 2011, 50(9): C373–C381.
- [94] CHEN M, LI M, JIANG W, et al. Influence of period and amplitude of microwaviness on  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  crystal's laser damage threshold[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(4): 043109.
- [95] MOHARAM M G, GAYLORD T K, GRANN E B, et al. Formulation for stable and efficient implementation of the rigorous coupled-wave analysis of binary gratings[J]. *J. Opt. Soc. Am. A*, 1995, 12(5): 1068–1076.
- [96] YU Z, HE H, SUN W, et al. Damage threshold influenced by the high absorption defect at the film-substrate interface under ultraviolet laser irradiation[J]. *Optics Letters*, 2013, 38(21): 4308–4311.
- [97] LAURENCE T A, BUDE J D, LY S, et al. Extracting the distribution of laser damage precursors on fused silica surfaces for 351 nm, 3 ns laser pulses at high fluences (20–150 J/cm<sup>2</sup>) [J]. *Opt. Express*, 2012, 20(10): 11561–11573.
- [98] HU D, DONG J, XU D, et al. Generation and measurement of complex laser pulse shapes in the SG-III laser facility[J]. *Chin. Opt. Lett*, 2015, 13(4): 041406.
- [99] LI X, LIU J, HOU Y, et al. Improvement of the laser-induced damage threshold of oxide/fluoride double stack high reflective coatings at 355nm by introducing interlayers[J]. *Appl. Surf. Sci*, 2013, 280: 772–775.
- [100] GRILLI M L, MENCHINI F, PIEGARI A, et al.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  and  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  dichroic mirrors for UV solid-state lasers[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(5): 1731–1735.

- [101] YU H, WU L, LIU C, et al. Study on the feasibility of double stack high reflector coating at 355nm[J]. *Opt. Laser Technol.*, 2012, 44(4): 810–814.
- [102] STOLZ C J, FEIT M D, PISTOR T V. Laser intensification by spherical inclusions embedded within multilayer coatings[J]. *Applied Optics*, 2006, 45(7): 1594–1601.
- [103] DIJON J, RAVEL G, ANDRE B. Thermomechanical model of mirror laser damage at 1.06  $\mu\text{m}$ : II. Flat bottom pits formation[J]. *Proc. SPIE*, 1999, 3578: 398–407.
- [104] CARR C W, BUDE J D, DEMANGE P. Laser-supported solid-state absorption fronts in silica[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(18): 184304.
- [105] STOLZ C J, HAFEMAN S, PISTOR T V. Light intensification modeling of coating inclusions irradiated at 351 and 1053 nm[J]. *Applied Optics*, 2008, 47(13): C162–C166.
- [106] SMALAKYS L, BATAVIČIŪT E G E, PUPKA E, et al. Comprehensive studies of IR to UV light intensification by nodular defects in  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  multilayer mirrors[J]. *Proc. SPIE*, 2014, 9237: 923711.
- [107] GALLAIS L, CHENG X, WANG Z. Influence of nodular defects on the laser damage resistance of optical coatings in the femtosecond regime[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(6): 1545–1548.
- [108] CHENG X, TUNIYAZI A, WEI Z, et al. Physical insight toward electric field enhancement at nodular defects in optical coatings[J]. *Opt. Express*, 2015, 23(7): 8609–8619.
- [109] XIANGZHONG Z, XIANGLEI M, SY-BOR W, et al., Energy deposition and shock wave propagation during pulsed laser ablation in fused silica cavities[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 1132-1136.
- [110] Sedov L I 1959 *Similarity and Dimensional Methods in Mechanics* (London: Cleaver Hume).

## 王虎在攻读博士学位期间发表的论文目录

1. **Hu Wang**, Hongji Qi\*, Jiaoling Zhao, Bin Wang, Yingjie Chai, Zhen Yu, and Jianda Shao\*, "Origin of the plasma scalds in dielectric coatings induced by  $1\omega$  laser," **Appl. Phys. Lett.** **108**(14), 141603(2016).
2. **Hu Wang**, Hongji Qi\*, Bin Wang, Yingjie Chai, Meng Guo, Kui Yi, and Jianda Shao, "Beam modulation caused by the plasma scalds in the multilayer dielectric films," **Opt. Lett.** **40**(12), 2925-2928(2015).
3. **Hu Wang**, Hongji Qi\*, Bin Wang, Yanyan Cui, Meng Guo, Jiaoling Zhao, Yunxia Jin, and Jianda Shao, "Defect analysis of UV high-reflective coatings used in the high power laser system," **Opt. Express** **23**(4), 5213-5220 (2015).
4. **Hu Wang**, Hongji Qi\*, Weili Zhang, Jian Sun, Yingjie Chai, Feifei Tu, Jiaoling Zhao, Zhen Yu, Bin Wang, Meiping Zhu, Kui Yi, and Jianda Shao\*, "Suppression of nano-absorbing precursors and damage mechanism in optical coatings for  $3\omega$  mirrors", **Opt. Lett.** **41**(6), 1209-1212 (2016).
5. **Hu Wang**, Hongji Qi\*, Jiaoling Zhao, Yingjie Chai, Bin Wang, and Jianda Shao\*, "Intra-film separation of sol-gel film under nanosecond irradiation", **Appl. Opt.** **54**(35), 10504-10509 (2015).
6. **Hu Wang**, Hongji Qi\*, Bin Wang, Yanyan Cui, Yingjie Chai, Yunxia Jin, Kui Yi, and Jianda Shao, "Near field enhancement of the nanostructure on the fused silica with rigorous method," **Appl. Opt.** **54**(14), 4318-4326 (2015).
7. 齐红基, **王虎**, 王斌, 王胭脂, 易葵, "高吸收率太阳能薄膜", 专利号: ZL 2014 1 0268647.2, 授权日: 2016年4月13日。
8. 齐红基, 王斌, **王虎**, 易葵, "全介质 F-P 窄带消偏振滤光片", 专利号: ZL 2014 1 020 6535.4, 授权日: 2016年4月12日。



## 致谢

时光匆匆，转眼间度过了五年的硕博生涯，五年的探索与思考使我得到了前所未有的收获与感悟。衷心感谢范正修研究员在科研上的关心与指导，从范老师身上我看到了作为一名优秀科研工作者所具备的深刻的洞察力和一丝不苟的工作态度，特别是即使年事已高仍执着坚守实验室一线、坚持参加学生组会、培养指导学生的精神让我受益匪浅，其严谨治学与淡泊名利的心态使我受益终身。衷心感谢我的导师齐红基研究员对我的悉心培养与鼓励，齐老师的信任和引导让我在激光与物质相互作用这一重要研究领域初窥门径，他对文献调研的执着与工作上艰苦奋斗的精神深深影响着我。

感谢薄膜中心易葵老师、晋云霞老师、赵元安老师、张伟丽老师、朱美萍老师、王胭脂老师、李大伟老师、邵淑英老师、魏朝阳老师、刘世杰老师、肖祈陵老师在这几年对我学习与生活的关照。感谢崔云老师与已毕业的方周师兄、孙卫师姐、赵娇玲师姐在实验测试方面的给予的帮助。感谢徐佳老师和顾思思在发票报销和日常办公方面给予的帮助。

感谢同时进来实验室的李泽汉、郭猛、何俊、符燕燕、柴英杰、王岳亮、王斌这几年陪伴我一起学习生活。感谢已经毕业的于振坤、单海洋、孙建、关贺元、孔钒宇、章瑛、刘文文、杨俊等师兄师姐对我的帮助与支持。同时感谢陈宇、赵家、谢晓义、崔岩岩、郭佳露、邢焕彬、黄昊鹏、涂飞飞、张洪、郑如玺、侯晴、王磊磊、马啸、陈俊明、李林欣、彭小聪、曹珍、贺婷、白明成、袁佳丽、余振、朱茂东、陈端阳、郭可升、罗阳、李成、单尧、徐姣、许诺、单翀等师弟师妹对我的关心与陪伴。薄膜中心的307大家庭在科研之余为我单调枯燥的生活增添了欢声笑语。

非常感谢舍友王斌五年来对我的陪伴与包容，对我经常深夜晚归影响他睡眠的行为表示抱歉。

最后感谢年迈的父母与兄弟姐妹们一直以来对我的理解、支持和鼓励。



## 王虎个人简历

王虎，男，1989年11月19日出生于湖北省天门市。

2007年9月~2011年6月，大连理工大学，物理与光电工程学院，应用物理专业，获得学士学位；

2012年9月~2013年7月，中国科学技术大学，光学与光学工程系，基础课学习；

2013年8月~2017年6月，中国科学院上海光学精密机械研究所，强激光重点材料实验室，硕博连读，攻读材料学专业博士学位。

