

文章编号:1000-582X(2005)08-0089-03

# 几种紫外薄膜材料的阈值场强分析\*

胡江川<sup>1,2</sup>, 王万录<sup>2</sup>, 马平<sup>1</sup>, 陈松林<sup>1</sup>

(1. 成都精密光学工程研究中心, 四川 成都 610041; 2. 重庆大学数理学院, 重庆 400030)

**摘要:**采用多光子吸收、雪崩电离模型和多光子吸收与雪崩电离相结合的联合模型计算了几种紫外光学薄膜材料的激光诱导损伤阈值场强, 得出雪崩电离模型在紫外部分已不再适用, 联合模型的理论结果可用作实验参考. 分析了薄膜阈值电场与入射激光频率脉宽的关系, 定性地说明了材料带宽与阈值场强的关系.

**关键词:**光学薄膜; 阈值电场; 紫外

**中图分类号:** O484.4

**文献标识码:** A

光学薄膜的激光损伤问题一直是高功率激光工程发展的瓶颈. 人们对各种材料的阈值问题已进行了很多研究, 但大多数是从实验上得到其结果, 而且报道的材料也比较单一. 在国内还没有从理论上对常用的激光薄膜材料的阈值场强进行过系统的计算.

高功率激光与光学介质薄膜相互作用的物理过程, 主要是膜层吸收入射激光能量的热效应和入射激光诱导的场效应的过程. 理论上处理光学介质薄膜激光诱导损伤问题主要是在大量实验和理论分析基础上建立的3个理论模型: 电子雪崩电离模型, 多光子吸收电离模型, 杂质诱导模型. 笔者主要讨论理想介质薄膜材料, 不讨论介质薄膜中含有杂质的情况, 即不考虑杂质诱导模型. 因此以雪崩电离模型、多光子吸收电离模型和两模型联合模型3种模型为理论基础进行分析. 一般来说, 波长越短, 可用的膜材料越少, 因此在紫外可用的薄膜材料非常有限. 所以针对这些少量的、符合镀膜制倍频激光紫外薄膜元件需要的紫外薄膜材料进行阈值场强分析.

## 1 3个理论模型

### 1.1 雪崩电离模型

雪崩电离模型假设导带电子从交变电场  $E = E_0 \cos \omega t$  中获得能量的速率为<sup>[1]</sup>:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_E = \frac{e^2 E_0^2 \tau_k}{m^* (1 + \omega^2 \tau_k^2)}, \quad (1)$$

这里  $\tau_k$  是只考虑大角散射的电子-光子碰撞驰豫时

间,  $m^*$  是导带电子有效质量. 电子-声子碰撞引起电子能量损失的速率为:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_L = \frac{\hbar \omega_p}{\tau_L}, \quad (2)$$

其中  $\omega_p$  是声子平均频率,  $\tau_L$  是考虑大小角度散射的驰豫时间. 如果导带电子在时间  $\tau_L$  内获得的净能量等于带隙能量  $E_g$  时,

$$\left[\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_E - \left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_L\right] \tau_L = E_g, \quad (3)$$

雪崩倍增就发生一次, 重复这样的过程, 雪崩倍增又发生一次. 这样电子的倍增过程就建立起来. 假设在脉宽  $\tau_p$  的脉冲结束时, 异常电子数密度达到引起损伤的临界值  $n_c$ , 有:

$$n_c = n_0 2^{\tau_p / \tau_L}, \quad (4)$$

雪崩倍增率表示为

$$n_c = n_0 \exp(\omega_i \tau_p), \quad (5)$$

这里  $\omega_i$  是雪崩电离率, 由式(1)-(5)得:

$$\omega_i = \frac{0.693 e^2 E_0^2 \tau_k}{m^* E_g (1 + \omega^2 \tau_k^2)} - \frac{0.693 \hbar \omega_p}{E_g \tau_L}. \quad (6)$$

当导带电子密度达到  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  时损伤发生, 这将作为计算阈值场强的临界值. 进一步假设最初导带电子密度  $10^9 \text{ cm}^{-3}$ , 由这些假设, 得到阈值场强的表达式:

$$E_c \approx \left[ \frac{m^* (1 + \omega^2 \tau_k^2)}{e^2 \tau_k} \left( \frac{E_g \ln 10^9}{0.693 \tau_p} + \frac{\hbar \omega_p}{\tau_L} \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

\* 收稿日期: 2005-04-16

基金项目: 国家 863 项目资助课题 (863-804-2)

作者简介: 胡江川 (1979-), 女, 四川达州人, 重庆大学硕士研究生, 研究方向: 光电子材料.

1.2 多光子吸收模型

Keldysh 理论表示强电磁辐射下,单位体积内电子从价带顶跃迁到导带顶的几率.其电子跃迁几率的一般表达式<sup>[2]</sup>为式(8).Keldysh 模型假定光子能量小于带宽能量,跃迁发生在 Stark 漂移带之间.

$$W = \frac{2\omega}{9\pi} \left( \frac{\sqrt{1+\gamma^2} u^* \omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} Q \left( \gamma, \frac{\dot{E}_g}{\hbar\omega} \right) \cdot \exp \left\{ \frac{-\pi \langle \frac{\dot{E}_g}{\hbar\omega} + 1 \rangle \left[ K \left( \frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}} \right) - E \left( \frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}} \right) \right]}{E \left( \frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}} \right)} \right\} \quad (8)$$

其中,  $u^*$  是导带电子和价带空穴减小的有效质量,  $\dot{E}_g$  是辐照场强下的有效带宽,

$$\dot{E}_g = \frac{2E_g}{\pi} \frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{\gamma} E \left( \frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}} \right), \quad (9)$$

函数 K, E 分别是第一、第二类完全椭圆积分,  $\gamma$  是辐照频率和跃迁频率的比值  $\gamma = \frac{\omega \sqrt{u^* E_g}}{eE_0}$ , 符号  $\langle \dots \rangle$  表示取整数部分, 在式(8)中函数 Q 为:

$$Q(\gamma, x) = \left[ \frac{\pi}{2K \left( \frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}} \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left( \Phi \left\{ \left[ \frac{\pi^2 (2\langle x+1 \rangle - 2x + n)}{2K \left( \frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}} \right) E \left( \frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}} \right)} \right]^2 \right\} \right) \cdot \exp \left\{ \frac{-n\pi \left[ K \left( \frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}} \right) - E \left( \frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}} \right) \right]}{E \left( \frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}} \right)} \right\} \quad (10)$$

函数  $\Phi$  是 Dawson 积分:

$$\Phi(z) = \int_0^z e^{x^2 - z^2} dx. \quad (11)$$

因为阈值场强  $E \sim 10^6$  V/cm,  $\gamma \gg 1$ , 所以式(8)可以简化为

$$W = \frac{2\omega}{9\pi} \left( \frac{u^* \omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} Q \left[ \left( 2 \langle \frac{\dot{E}_g}{\hbar\omega} + 1 \rangle - 2 \frac{\dot{E}_g}{\hbar\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \cdot \exp \left\{ 2 \langle \frac{\dot{E}_g}{\hbar\omega} + 1 \rangle \left( 1 - \frac{e^2 E^2}{4m\omega^2 E_g} \right) \right\} \left( \frac{e^2 E^2}{16m\omega^2 E_g} \right)^{\left( \frac{\dot{E}_g}{\hbar\omega} + 1 \right)} \quad (12)$$

多光子吸收电离导致薄膜损伤的条件<sup>[2]</sup>:

$$W\tau_p \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (13)$$

1.3 雪崩电离模型和多光子吸收模型联合模型

Vinogradov 和 Faizullof 假设雪崩电离和多光子吸收过程相互独立, 联合这两个理论模型得到导带电子密度的表达式为:

$$n_c = \left( n_{\omega} + \frac{W}{\omega_i} \right) \exp(\omega_i \tau_p) - \frac{W}{\omega_i}, \quad (14)$$

这里,  $W$  和  $\omega_i$  分别是多光子吸收和雪崩电离率. 用式(13)、(6)和(8)计算紫外材料的阈值场强.

2 计算

用式(6)、(7)、(9) - (14) 计算  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  Mixture、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{YbF}_3$ 、 $\text{NdF}_3$ 、 $\text{MgF}_2$  和  $\text{LaF}_3$  在不同波长和脉宽的激光损伤电场. 其带宽结构参数见表 1<sup>[3]</sup>.

表 1 材料带隙参数

材料	光学带隙/eV	材料	光学带隙/eV
HfO <sub>2</sub>	4.900	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[4]</sup>	5.700
ZrO <sub>2</sub>	4.900	NdF <sub>3</sub>	5.358
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.020	YF <sub>3</sub>	5.390
LaF <sub>3</sub>	4.940	YbF <sub>3</sub>	5.510
ZrO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.440	MF <sub>2</sub>	5.760
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.516		

计算中, 1) 假定雪崩电离简化模型中电子碰撞频率和能量损失为常量, 多光子吸收电离模型中多光子电离率发生在材料直接带宽中. 2) 式中  $u^*$  和  $m^*$  都很难准确得到, 假设  $u^* \approx m^* \approx m_e$ <sup>[5]</sup>. 3)  $\tau_x = 1.36 \times 10^{-15}$  s,  $\tau_L = 8.77 \times 10^{-16}$  s,  $\hbar\omega_p = 1/40$  eV<sup>[1]</sup>. 用雪崩电离模型得到结果见表 2.

表 2 计算出的损伤阈值电场强度

材料	光学带宽 /eV	脉宽 /ns	波长 / $\mu\text{m}$	电场/MV · cm <sup>-1</sup>			$\langle \dot{E}_g/\hbar\omega + 1 \rangle$	
				多光子吸收	雪崩电离	联合模型		
HfO <sub>2</sub> / ZrO <sub>2</sub>	4.900	100	0.532	16.872	17.008	16.574	3	
			10	0.355	4.770	25.194	4.770	2
			0.248	1.099	35.890	1.099	1	
			0.532	36.315	17.621	35.017	3	
			0.355	14.888	26.103	14.590	2	
			0.248	1.099	37.185	1.099	1	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.020	10	0.532	50.004	20.788	49.607	3	
			15	0.355	23.816	30.793	23.518	2
			0.248	2.190	43.866	2.091	1	
			0.532	17.070	17.008	16.872	3	
			0.355	4.869	25.194	4.770	2	
			0.248	5.762	35.890	5.662	2	
ZrO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.440	10	0.532	17.566	17.008	17.368	3	
			10	0.355	5.067	25.195	4.968	2
			0.248	5.960	35.891	5.861	2	
			0.532	17.864	17.009	17.765	3	
			0.355	5.166	25.196	5.067	2	
			0.248	6.059	35.892	5.861	2	
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.700	10	0.532	41.771	17.011	41.275	4	
			0.355	26.296	25.199	26.196	3	
			0.248	6.754	35.897	6.654	2	

续表 2

材料	光学 带宽 /eV	脉宽 /ns	波长 /μm	电场/MV·cm <sup>-1</sup>			$\langle E_g/h\omega + 1 \rangle$		
				多光子 吸收	雪崩 电离	联合 模型			
LaF <sub>3</sub>	4.940	100	0.532	16.971	17.008	16.773	3		
			10	0.355	4.869	25.194	4.770	2	
				0.248	1.099	35.890	1.099	1	
				0.532	36.414	17.626	36.315	3	
				0.355	14.987	26.110	14.789	2	
				0.248	1.099	37.195	1.099	1	
				0.532	50.202	20.816	50.040	3	
				15	0.355	23.915	30.835	23.816	2
					0.248	2.389	43.925	2.290	1
NdF <sub>3</sub>	5.358	10	0.532	17.467	17.008	17.269	3		
				0.355	4.968	25.195	4.869	2	
				0.248	5.861	35.891	5.762	2	
YF <sub>3</sub>	5.390	10	0.532	17.467	17.008	17.269	3		
				0.355	4.968	25.195	4.869	2	
				0.248	5.960	35.891	5.762	2	
YbF <sub>3</sub>	5.510	10	0.532	17.566	17.008	17.467	3		
				0.355	5.067	25.195	4.968	2	
				0.248	5.960	35.892	5.861	2	
MgF <sub>2</sub>	5.76	10	0.532	17.963	17.009	17.665	3		
				0.355	5.166	25.196	5.067	2	
				0.248	6.059	35.892	5.960	2	

### 3 讨论

理论预言的结果是理想薄膜材料的阈值场强,然而因为杂质和缺陷的影响使得许多实验阈值场强偏低,再加上前面 3 点假设,故要与实验值作精确的比较是困难的,但仍然可得到下面的一些规律,指导今后的实验工作。

#### 3.1 雪崩电离模型

由表 2 知,薄膜的损伤阈值与材料带隙无关,但薄膜的损伤阈值随着入射激光频率的增大而增大和入射脉宽的减小而增大,这与众多实验结果不符。但雪崩电离模型在波长 1 064 nm 附近得到成功的应用<sup>[6-7]</sup>,定性地解释了一些激光诱导现象。这说明雪崩电离模型在长波长范围是适用的,在紫外光部分与实验相悖。因此,参考紫外薄膜阈值场强时,对雪崩电离模型的值不予考虑。

#### 3.2 多光子吸收模型与联合模型

多光子吸收模型和联合模型对同一种材料发现:薄膜的损伤阈值随入射激光频率的增大而迅速降低,随入射激光脉宽的减小而增大,如表 2。材料的吸收阶数 $\langle E_g/h\omega + 1 \rangle$ 与脉宽无关,随波长的减小而减小。ZrO<sub>2</sub> 发生三光子吸收时阈值场强为 16.872 MV/cm,而发生二光子吸收时却是 4.769 5 MV/cm,在数量级上发

生了跃变。这说明吸收阶数不同,薄膜的损伤阈值变化很大,尤其是单光子吸收和多光子吸收之间的变化。对同一波长,薄膜的损伤阈值场强随材料带隙的增大而迅速增大。在波长 355 nm 时 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的带宽 5.020 eV,阈值场强为 4.868 7 MV/cm。Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的带宽为 5.700 eV,薄膜阈值场强为 5.067 1 MV/cm。虽然阈值没有数量级的差别,但是这已能说明材料带宽与阈值场强的趋势。因此,一般而言,选择高折射率膜料时,能满足系统光学参数后尽可能选择带隙大的材料。联合模型的阈值场强比多光子吸收和雪崩电离模型的阈值都要低。处理雪崩和多光子吸收机理时,认为它们之间相互独立,实际上雪崩电离率依靠多光子吸收的跃迁几率。实验表明联合模型理论计算结果更接近实验值<sup>[1]</sup>。

### 4 结束语

通过 3 种理论模型的定性数值计算,得到几种紫外光学薄膜阈值场强的数值解。说明了雪崩电离模型在紫外部分已不再适用,联合模型的理论结果可用作实验参考。对同一种材料,薄膜的损伤阈值随入射激光频率的增大而迅速降低,随入射激光脉宽的减小而增大。对同一波长薄膜损伤阈值与材料带宽成正向增长关系。这些结论对倍频激光紫外薄膜元件的选材具有实际指导意义。

#### 参考文献:

- [1] VAIDYANATHAN A, WALKER T W, GUENTHER A H. The Relative Roles of Avalanche Multiplication and Multiphoton Absorption in Laser Induced Damage of Dielectrics[J]. IEEE J Quant Electr, 1980, QE - 16(1):89 - 93.
- [2] THOMAS W WALKER, ARTHUR H GUENTHER. Pulsed Laser Induced Damage to Thin Film Optical Coatings Part II: Theory[J]. IEEE, 1981, 17(10):2 053 - 2 065.
- [3] 袁景梅,汤兆胜,齐红基,等. 几种紫外薄膜材料的光学常数 and 性能分析[J]. 光学学报, 2003, 23(8):984 - 988.
- [4] GROSSO D, SERMON P A. Scandia Optical Coatings for Application at 351 nm[J]. Thin Solid Films, 2000, 368:116 - 124.
- [5] VINOGRADOV AN V, FAIZULLOV F S. Role of Many-photon and Impact Ionization in the Breakdown of Dielectrics by Picosecond Laser Pulses[J]. Sov J Quantum Electron, 1977, 17(5):650 - 652.
- [6] SMITH W L. Laser Induced Breakdown in Optical Materials[J]. Opt Eng, 1978, 17:489 - 503.
- [7] BLOEMBERGEN N. Laser Induced Electric Breakdown in Solids[J]. IEEE J Quantum Electron, 1974, QE - 10: 375 - 386.

## Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction & Its Applications in the Study of Chinese Traditional Medicine

YAN Jia<sup>1</sup>, TONG Ming-wei<sup>1</sup>, LIN Kur<sup>2</sup>

(1. College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Guangdong Kelon Air Conditioner Co. Ltd, Shunde 528303, China)

**Abstract:** For the high-speed developing technology of supercritical CO<sub>2</sub> extraction since recent thirty years, this paper summarizes its typical craft flows, and compared the advantages and disadvantages of those craft flows, which provides references for the similar studies. And then the authors discuss its major merits and the actuality of applications applied in the study of Chinese traditional medicine, and also discuss the key solving problems needed that Chinese traditional medicine walked into international medicine market in the future.

**Key words:** Chinese traditional medicine; supercritical CO<sub>2</sub>; extraction

(编辑 陈移峰)

---

(上接第 91 页)

## Analysis of the Damage Electric Field Strengths for Several Ultraviolet Thin Film Materials

HU Jiang-chuan<sup>1,2</sup>, WANG Wan-lu<sup>2</sup>, MA Ping<sup>1</sup>, CHEN Song-ling<sup>1</sup>

(1. Chengdu Fine Optical Engineering Research Center, Chengdu 610041, China;

2. College of Math and Physics, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:** The laser induce damage threshold electric field intensity strengths of different materials used in the ultraviolet region, have been calculated by the model of multiphoton absorption ionization, avalanche model and a combination of the two. Avalanche model can not be used in the ultraviolet region, the result of the combination model can be used as reference. The authors analyze the relations between the laser induce damage electric field strengths to optical thin film and laser frequency, pulse duration. The relations between materials band gap and damage threshold electric field strengths is analyzed.

**Key words:** optical thin films; damage threshold electric field intensity; ultraviolet

(编辑 张 革)