Advances in Material Chemistry 材料化学前沿, 2023, 11(1), 7-17
Published Online January 2023 in Hans. https://www.hanspub.org/journal/amc
https://doi.org/10.12677/amc.2023.111002

Hans汉斯

氧化物光学薄膜吸收特性的研究进展

孔惠颖，郑照轩，孙康迅，邱美叶，汤　婷，张朝茹，赵春杰，张美阳，李再金*，乔忠良，徐东昕，李　林，曲　轶

海南省激光技术与光电功能材料重点实验室，海南省院士团队创新中心，海南师范大学物理与电子工程学院，海南 海口

收稿日期：2023年4月24日；录用日期：2023年6月19日；发布日期：2023年6月25日

摘　要

本文主要对氧化物光学薄膜吸收特性的国内外研究进展进行了综述，并介绍了相关吸收特性测量技术。光学吸收损耗是光学系统中不可忽视的重要一环，它严重影响了光束的传输质量，器件的寿命等，因此低吸收损耗的薄膜在大型光学系统、强激光系统中发挥着很重要的作用。氧化物薄膜具有带隙宽、硬度高、性能稳定、耐腐蚀等优点，大多数光学系统都采用氧化物材料制备薄膜以提高其光学功能。光学薄膜的吸收是光与薄膜中的电子、激子、晶格振动、杂质缺陷等相互作用的过程，目前光学薄膜的沉积工艺包括电子束沉积技术、离子束溅射技术和溶胶－凝胶技术等，其工艺参数的选择是影响光学薄膜吸收的重要因素，其他因素还包括温度、热处理等后处理技术。此外，测量吸收系数的方法也越来越精进，对于吸收损耗的控制也起了关键的作用。随着越来越多薄膜材料的出现，选择合适的薄膜材料及研究其结构、光学性能等是控制吸收损耗的重要一环。

关键词

氧化物薄膜，吸收损耗，激光

Research Progress on Absorption Properties of Oxide Optical Films

Huiying Kong, Zhaoxuan Zheng, Kangxun Sun, Meiye Qiu, Ting Tang, Chaoru Zhang, Chunjie Zhao, Meiyang Zhang, Zaijin Li*, Zhongliang Qiao, Dongxin Xu, Lin Li, Yi Qu

Key Laboratory of Laser Technology and Optoelectronic Functional Materials of Hainan Province, Academician Team Innovation Center of Hainan Province, College of Physics and Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou Hainan

Received: Apr. 24th, 2023; accepted: Jun. 19th, 2023; published: Jun. 25th, 2023

*通讯作者 Email: lizaijin@126.com

文章引用: 孔惠颖, 郑照轩, 孙康迅, 邱美叶, 汤婷, 张朝茹, 赵春杰, 张美阳, 李再金, 乔忠良, 徐东昕, 李林, 曲轶. 氧化物光学薄膜吸收特性的研究进展[J]. 材料化学前沿, 2023, 11(1): 7-17. DOI: 10.12677/amc.2023.111002

Abstract

In this paper, the research progress of absorption properties of oxide optical films at home and abroad is reviewed, and the relevant absorption measurement techniques are introduced. Optical absorption loss is an important part of optical system, which can not be ignored. It seriously affects the transmission quality of the beam, the life of the device, etc. Therefore, the thin film with low absorption loss plays a very important role in large optical system and strong laser system. Oxide films have the advantages of wide band gap, high hardness, stable performance and corrosion resistance. Most optical systems use oxide materials to prepare films to improve their optical functions. The absorption of optical film is a process of interaction between light and electrons, excitons, vibration and impurity defects in the film. At present, the deposition process of optical film includes electron beam deposition technology, ion beam sputtering technology and sol-gel technology. The selection of process parameters is an important factor affecting the absorption of optical film, and other factors include temperature, heat treatment and other post-treatment technology. In addition, the measurement method of absorption coefficient is becoming more and more advanced, which also plays a key role in the control of absorption loss. With the appearance of more and more thin film materials, selecting suitable thin film materials and studying their structure and optical properties is an important link to control absorption loss.

Keywords

Oxide Thin Film, Absorption Loss, Laser

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

薄膜材料是相对于块体材料而言的，是人们采用特殊的方法，在块体材料的表面沉积或制备的一层性质与块体材料性质完全不同的物质层。制备特殊性能的功能薄膜是薄膜研究的主要方向，并且具有广阔的应用前景，在众多的功能薄膜中，氧化物薄膜具有带隙宽、硬度高、性能稳定、耐腐蚀等优点而被广泛应用于各种光学器件，特别是制备耐久性薄膜和承受高能量的激光薄膜更有意义[1]。激光薄膜需要具备优异的光谱性能、波面质量和激光耐受能力，激光薄膜的具体性能要求因激光装置的应用领域和场景而异。其中，强激光系统和精密测量系统等使用的激光装置对薄膜的吸收控制提出了很高的要求。对于惯性约束聚变等高功率激光系统，薄膜吸收会使薄膜在激光辐照下产生温升，成为激光损伤的源头；对于引力波测量等系统，薄膜吸收使得镜面温度升高并产生形变。因此，激光薄膜的吸收损耗控制一直是强激光、激光陀螺、引力波测量等领域研究人员共同关注的热点研究[2]。

吸收是光学薄膜损耗的其中一种方式，主要与薄膜的微观结构、化学计量比、吸潮、杂质污染等因素有关。低损耗的光学薄膜在激光系统中有着广泛的应用，光学薄膜的吸收会严重影响到激光系统的光束质量、传输效率、光学元件损伤阈值等重要指标。在大多数应用中，光学镀膜系统被认为是质量链中最薄弱的环节，必须对其进行优化以确保组件的可靠性能，因此，高功率激光元件的研究主要集中在光学薄膜及其精确表征上。在激光输出功率和光束参数的巨大改进过程中，对光学镀膜的质量、稳定性和精度提出了越来越高的要求[3]。

薄膜中存在非化学计量比物质和大量缺陷导致光学薄膜的吸收损耗可能比块体材料大几个数量级，并且导致光学薄膜的吸收因数也比块体材料多。总之，光学薄膜的吸收机理比块体材料复杂得多。光学薄膜一般应用在其材料的透明波段，对于远离本征吸收的波段，薄膜吸收很小[4]。光学薄膜的绝大部分吸收损耗是其成份和结构(杂质和缺陷)的影响结果。因此，从杂质和缺陷方面研究光学薄膜的吸收损耗机理，找出影响光学薄膜吸收损耗的主要因数，采取相应的措施，优化镀膜工艺参数减少薄膜的吸收损耗，才能制备出低吸收损耗的光学薄膜。

2. 国内外氧化物光学薄膜吸收特性研究进展

多年以来，世界各国科学家对光学薄膜的吸收损耗问题开展了大量的研究工作。从紫外、可见到红外几乎所有波段光学薄膜的吸收都是科技工作者的研究热点，在很多大的光学工程系统中，对光学薄膜吸收的研究一直没有停止，科技工作者一直在追求不断的减少光学薄膜的吸收，希望光学薄膜的吸收损耗能够达到或优于块体材料的水平。

2.1. 国内研究进展

早期氧化物薄膜的制备方法大多是直流反应磁控溅射沉积，早在 1988 年叶志镇和唐晋发两位学者[5]通过研究氧化物薄膜的成膜机理，使用改进的磁控 S 枪，采用调节溅射功率的控制方法，成功的反应溅射沉积了透明的 TiO_2、ZnO_2 和 Al_2O_3 薄膜，证明氧化物薄膜具有良好的光学和机械性能，其具有一定的应用价值。

随着薄膜沉积工艺技术的不断发展，研究者们利用不同的工艺制备氧化物薄膜来研究其吸收特性也越来越多，1992 年汤雪飞等[6]采用离子束溅射沉积技术制备了 TiO_2、ZrO_2 薄膜，研究表明薄膜的光吸收损耗与传统的热蒸发和离子辅助沉积的薄膜相比明显降低，此后他们[7]通过改善离子辅助沉积工艺参数，得到辅助离子的类型影响了膜的吸收特性，用含氧量较高的离子轰击薄膜能降低吸收系数，为此后研究吸收损耗的影响因素提供了研究方向。

2011 年常艳贺等[8]通过离子束溅射方法制备了深紫外波段的 Al_2O_3 和 SiO_2 薄膜，并以这两种氧化物材料作为高低折射率材料进行组合，经过 400℃退火后，非化学计量比的 Al 原子或离子优先与 O_2 发生反应，能够让局部失氧的薄膜进一步氧化，化学计量比趋于正常，从而降低 Al_2O_3 薄膜在深紫外波段的吸收。通过一系列的研究发现，镀膜过程中的基片温度，氧气流量以及退火处理都会影响到薄膜的吸收损耗，在后续的研究中，进一步改进镀膜工艺参数来降低吸收是研究的重点，而且对于不同应用波段的薄膜要进行不同的优化。

2014 年刘华松、季一勤等[9]利用电子束蒸发沉积技术，在超光滑的硅表面制备了 TiO_2、HfO_2、Ta_2O_5 和 Y_2O_3 4 种氧化物薄膜，研究结果表明：4 种氧化物均有少量的水分子、羟基，水含量从少到多的薄膜依次为 TiO_2、HfO_2、Ta_2O_5 和 Y_2O_3，在远离水吸收的位置，消光系数从小到大的薄膜分别为 TiO_2、HfO_2、Ta_2O_5 和 Y_2O_3，证明氧化物薄膜的吸收与其水分子含量和结构有关。

随着激光技术的发展，对薄膜的激光损伤阈值提出了越来越高的要求，氧化物薄膜具有良好的机械特性以及环境稳定性，并且通过改善工艺参数以及测量手段的多元化可以使得氧化物薄膜显示出更加优良的光学性能，使其在激光系统中发挥出更加重要的作用，氧化物薄膜的应用也越来越广泛。2014 年姜玉刚等[10]采用离子束溅射沉积技术制备了 SiO_2 薄膜，研究了热处理温度对离子束溅射 SiO_2 薄膜折射率特性、弱吸收特性等光学特性的影响，研究表明当热处理温度为 550℃时，获得的 SiO_2 薄膜弱吸收最小仅为 1.1 ppm。因此想要获得具有最小吸收损耗的 SiO_2 薄膜，应选择 550℃作为热处理温度。

2015 年崔云等[11]采用电子束蒸发法和双离子束溅射法在不同基底上制备 SiO_2 薄膜。在加热过程中

测量了 SiO_2 涂层的相对透过率，研究了 SiO_2 涂层的微观结构。结果表明，吸收强度和吸收峰位置与薄膜的微观结构密切相关，研究薄膜材料的微观结构对于吸收特性的研究也起着至关重要的作用。

2019 年孔明东[12]在其硕士论文中对 SiO_2、HfO_2、Ta_2O_5 的吸收机理进行研究分析，通过优化镀膜工艺减少薄膜的吸收损耗，研究表明光学薄膜的吸收原因有共性，但是每种光学薄膜的吸收机理又有其特殊性，只有研究清楚其吸收机理，才能改进镀膜技术和镀膜工艺参数，制备出超低吸收损耗的光学薄膜，对于不同的氧化物薄膜吸收的研究可以使其更广泛的被应用于光学系统中以此来推动光学产业的发展。

2020 年余振等[13]采用反应电子束蒸发技术在不同氧分压下制备了 HfO_2 薄膜，采用 1064 nm 弱吸收测试仪测量了其吸收性能，结果表明随氧分压的升高而下降，影响 1064 nm 膜弱吸收的主要缺陷类型为非化学计量比缺陷。随着技术的发展，我们发现对于氧化物薄膜的深入研究成为了研究者关注的重点，通过各种仪器对薄膜的结晶程度、化学态、损伤阈值、吸收以及损伤形貌的测量，从而更深入的剖析薄膜的内部结构，影响因素等，推动了氧化物薄膜的发展。

2022 年温家慧等[2]从电子束蒸发和离子束溅射沉积工艺、薄膜材料两个方面对激光薄膜吸收损耗控制的研究进行了综述，材料带隙、薄膜内部原子的有序程度、原子间距、未配对电子数等都会影响薄膜吸收。研究者可通过使用辅助离子源、新型离子源或采取共沉积技术改进沉积方法并通过控制变量法和正交实验法改善工艺参数以达到降低薄膜吸收损耗的目的。

2023 年吕晓成等[14]采用离子束辅助沉积制备了掺杂 Nb_2O_5 的 HfO_2 薄膜，研究表明 Nb_2O_5 的掺杂有效地抑制了 HfO_2 的结晶，改善了其表面质量，降低了膜表面粗糙度，从而有效减少了薄膜的吸收和散射损耗，对于混合薄膜的研究是未来研究的一个重要方向，对于拓展光学器件的应用也起着重要的作用。

综上所述，国内主要使用多种不同的制备工艺制备氧化物薄膜，其制备方法主要有离子束溅射沉积、电子束蒸发沉积以及离子束辅助沉积等，针对不同的薄膜特性，其工艺参数的设置也有所不同，在离子束溅射沉积工艺中主要控制的是氧气流量以及基片温度。离子束溅射技术对薄膜的吸收影响较大，其原因可能是溅射靶为纯金属或非金属的单质，在真空条件下生成相应的氧化物薄膜，保持严格的化学计量比相对比较困难，而电子束和离子辅助由于是直接蒸镀氧化物材料，化学计量比保持的较好，所以吸收可以控制在很低的水平上。由于降低吸收是光学薄膜追求的主要目标，因此用离子束溅射技术制备光学薄膜特别是强激光薄膜的工艺要受到限制。

2.2. 国外研究进展

1985 年 Demiryont 等[15]研究了离子束溅射的 Ta_2O_5 薄膜，发现薄膜中存在低价态的氧化物导致薄膜的乌尔巴赫(Urbach)带尾能量变化，从而导致薄膜在可见，近红外波长的吸收增加，此观点的提出表明对于薄膜材料微观结构的研究来降低吸收损耗应该成为学者研究的重点。

1995 年 R. Henking 等[16]采用不同工艺参数的离子束溅射制备了波长为 544 nm 的高反射镜，对单层 SiO_2 和 Ta_2O_5 的结果进行了评估，并对沉积过程进行了优化，优化后的反射镜在 514 nm 处的吸收值小于 5 ppm，通过工艺参数的优化可以使得氧化物薄膜在更多的器件中被应用，实现其更大的使用价值。

2004 年 Pulker 等[17]采用反应低压离子镀(RLVIP)制备的 Ta_2O_5 薄膜 511 nm 的消光系数为 $k = 9.0 \times 10^{-5}$，此项研究对于紫外器件的研究有重要的借鉴意义，但是未考虑更多波长的实际应用，没有体现出 Ta_2O_5 薄膜的多元化和实用性。

2007 年 Price 等[18]采用 ALD 制备 HfO_2 薄膜，通过光谱椭偏测试硅基片上的薄膜发现在 2.9 ev、3.3 eV、3.4 eV、4.25 eV、4.75 eV 出现吸收峰，而在石英基片上测试结果却没有吸收峰，他们认为吸收峰来自薄膜和基片的界面，不同的基片对于薄膜的吸收也不同，在研究中要选择更多不同的基片测试其吸收

特性，从而对比出更加合适的基片。

2015 年 Justin W. Cleary 等[19]通过实验沉积的 GZO 薄膜经过后续的蚀刻步骤，在 2.1 μm 波长处具有 99%的吸收率，并且在 1.5~4.7 μm 范围内可以实现近乎完美的吸收，可应用于红外器件当中实现更高的市场价值。

2019 年 Tunc Sertel 等[20]采用射频磁控溅射在不同的衬底上制备了 Ta_2O_5 薄膜，经过不同温度下的的退火处理，随着温度的升高折射率升高，反射率降低，在 500℃的退火温度下薄膜有最佳的光学透过率，此项研究表明选择合适的热处理温度对于降低薄膜的吸收损耗非常重要。

2019 年 Hossein Shahrokhabadi 等[21]采用电子束蒸发技术在熔融 SiO_2 衬底上合成了 Al_2O_3、ZrO_2 和 Al_2O_3-ZrO_2 薄膜，测量结果显示退火温度的提高和沉积速率的降低可以降低薄膜的折射率和消光系数。

2023 年 Fateme Hassan-Aghaei 等[22]采用连续旋涂法沉积三层多孔 SiO_2 薄膜，研究了膜层排列对透光率和吸水率的影响，在 400~800 nm 波长范围内，涂层的平均透过率约为 96%。结果表明，多层涂层的光学性能和吸水性取决于每层的孔隙率和层间的相互连接，从而可以定制所需的性能。在 400~800 nm 波长范围内，当孔隙率较低的薄膜靠近玻璃时，三层薄膜的恒定透过率最大。这篇文献中制备的样品具有光洁度高、透光率高、吸水率低等特点，具有良好的应用前景。

2023 年 Mohan Raj Krishnan 等[23]采用溶剂纳米结晶诱导相分离技术制备了非晶介孔聚苯乙烯(PS)薄膜模板。以介孔 PS 薄膜为模板，采用溶胶－凝胶法制备纳米多孔 SiO_2 薄膜，然后在高温下去除模板。测量显示在可见光光谱范围内，薄膜反射率低至 6.9%，透射率高达 96.5%。除了对薄膜进行优化来提高薄膜的透射率，未来还可在制备过程中利用更多的技术手段实现更好的吸收结构。

综上所述，国外利用离子束溅射制备氧化物薄膜起源较早，近几年来多采用磁控溅射法和溶胶－凝胶法，主要针对薄膜的微观结构以及应用于特定的波长范围进行研究，可以更加深入的了解氧化物薄膜的结构，从而降低吸收损耗，但是应用波段范围有些局限，可能会限制薄膜的应用市场。

3. 氧化物光学薄膜材料吸收机制研究

氧化物光学薄膜材料的应用波段从紫外到中红外，其吸收机制主要考虑电子跃迁吸收、吸收边缘、杂质和缺陷吸收、晶体振动吸收。薄膜的吸收包括源材料杂质吸收、材料本征吸收和镀膜过程引入的吸收。由于目前镀膜源材料都有很高的纯度，源材料杂质的吸收相对很小，可以忽略。又因为光学薄膜应用的波段一般是远离材料的电子跃迁或晶格振动区，本征吸收相对于镀膜工艺产生的吸收损耗一般来说要小得多，因此不作重点研究，光学薄膜产生吸收损耗的主要机制总结为：

1) 薄膜材料成份非化学计量比。真空物理气相沉积光学薄膜一般采用热蒸发、溅射等方式将镀膜材料转变为气相后在光学基片上沉积形成薄膜。薄膜气相沉积易于形成非化学计量比的化合物膜层。各种镀膜方式都可能使待镀膜的化合物材料分解导致形成非化学计量比的化合物膜层。例如，蒸发或溅射 TiO 薄膜，薄膜很容易失氧而在基片上生成 TOx，并不是希望得到的 TO_2 薄膜，这种薄膜在使用的波段可能产生很大的吸收损耗，因此人们一般在薄膜沉积过程中在真空中充入氧气来氧化 TOx 薄膜得到 TO_2 薄膜。

2) 薄膜中吸附的其它材料。在真空中镀制的薄膜大多是柱状结构，一般来说，薄膜的密度小，表面积大。因此薄膜放置在大气环境下，可能会吸附大气中的水汽和其它气体成分，这些水汽和其它气体成分可能增加薄膜的吸收损耗。

3) 薄膜中的吸收缺陷。薄膜从气相到固相的生长是一个非平衡过程，从结构方面看必然会保留大量的缺陷。而且缺陷比块体材料中多得多，往往含有更多的孔洞，纤维组织，层错，位错等，这些缺陷对薄膜性能有重要影响。薄膜中的缺陷可分为宏观缺陷和微观缺陷，宏观缺陷指孔洞，结瘤等尺寸大于微米量级的缺陷，一般在光学显微镜下能够观测到。微观缺陷指薄膜的原子或分子量级的缺陷，一般不容

易直接观测到，需要通过其它方式间接表征，对薄膜吸收影响的主要是微观缺陷。薄膜中的不同结构的微观缺陷对不同波段的光会产生吸收，因此需要分别研究和分析。

4) 表面和界面效应。作为材料二维形态的薄膜，表面和界面所占比例很大，表面和界面原子弛豫，重排，断键造成的薄膜的吸收损耗不容忽视。

以上是薄膜产生吸收损耗的几个主要因素，对于不同的薄膜材料和不同的镀膜工艺参数，影响吸收损耗的主要因素不一样，需要具体分析薄膜产生吸收损耗的机制。中国科学院大学孔明东[24]在其博士论文中对于几种常用氧化物薄膜的吸收机理进行了详细的阐述，总结如下：

3.1. SiO_2 吸收机理研究

SiO_2 具有高损伤阈值和低吸收损耗在激光系统中被广泛应用，主要作为低折射率材料制备多层薄膜，可应用于紫外、可见到近红外波段的光学系统，其结构大多是无定形结构。在不同的镀膜工艺下制备 SiO_2 薄膜研究其吸收机制主要为：

1) 水吸收：此前 Hale 等[25]测试了纯水的消光系数与波长的关系，测得水的消光系数峰值在 2.95 μm 附近，从硅基片上 SiO_2 薄膜的透射率测试数据可以看出电子蒸发薄膜在 2.95 μm 吸收明显，离子辅助和磁控溅射薄膜基本没有水吸收峰，可能是由于电子束热蒸发薄膜结构疏松而吸附水使薄膜在 2.95 μm 透射率明显降低。

2) 羟基吸收：从透射光谱曲线中可以看出电子束蒸发和离子辅助 SiO_2 薄膜中还存在有-OH 吸收峰(2.73 μm)。

季一勤[26]在离子束溅射高性能 SiO_2 薄膜特性研究一文中通过离子束溅射 SiO_2 薄膜，对其光学特性进行了详细的研究分析，研究发现退火温度为 550℃时，SiO_2 薄膜吸收损耗最小，应用于激光系统中激光输出的光强稳定性最好，对于薄膜吸收的研究来说，后处理技术也起着关键的作用，通过对薄膜适当的处理可以有效地减少薄膜的吸收损耗。

3.2. Ta_2O_5 吸收机理研究

Ta_2O_5 材料被广泛应用于近红外波段的低损耗(吸收、散射)光学薄膜制备，例如：激光干涉引力波测试系统中的光学薄膜，激光陀螺低损耗反射膜等。Ta_2O_5 主要作为高熔点材料，吸收机理主要为：

1) 氧空位缺陷吸收：电子束蒸发沉积的 Ta_2O_5 薄膜从紫外到近红外波段都有较大的吸收，将薄膜放置一个月后薄膜的透射率明显增加，显示薄膜的吸收减少，说明电子束蒸发薄膜存在有大量的氧空位缺陷。

2) 红外振动吸收：Haruhiko 等[27]分别测量了在氧气和氮气氛围下退火薄膜的红外吸收曲线，发现在氧气氛围下退火的 Ta_2O_5 薄膜在 2340 cm^{-1} 附近有吸收峰，而在氮气氛围下退火的样品没有。很可能氧气下退火使薄膜中出现 Ta-O 键，从而导致薄膜吸收减少。从薄膜的远红外振动谱看到薄膜中形成 Ta=O 键能够极大减少薄膜在短波的吸收损耗。

3) 水吸收：水对 2.95 μm 波段的吸收是薄膜主要的吸收原因，不同波段的吸收原因可能完全不同，需要具体分析。同时增加薄膜的堆积密度能够减少薄膜中的附着水对 2.95 μm 附近入射光的吸收损耗。

3.3. HfO_2 吸收机理研究

HfO_2 主要应用于近红外波段脉冲强激光领域(HfO_2/SiO_2 材料组合)，其吸收机理主要为氧空位缺陷——从电子束蒸发、离子辅助 HfO_2 薄膜空气中退火后的吸收减少和薄膜在 Ar 气氛下再次退火后薄膜吸收增加，证明了薄膜中的氧空位缺陷是薄膜紫外、可见、近红外(1064 nm)产生吸收的主要原因。

4. 测量光学薄膜吸收特性的相关技术

高能激光技术的发展需要非常高质量的光学薄膜，而光学薄膜的吸收损耗是限制高能激光技术发展的主要因素之一。因为吸收损耗不仅会影响薄膜的光学质量，还会引起薄膜的热沉积。特别是对于高功率激光系统，即使是微弱的吸收也足以对光学镀膜造成损坏。为了检测和提高光学薄膜的质量，提高损伤阈值，有许多方法被用来检测镀层的吸收系数。

4.1. 激光量热技术

激光量热法[28]是目前薄膜光学领域主流的弱吸收测试技术，在测量时采用一束较小功率激光辐照薄膜样品并使用热敏电阻(或热电偶)测量受辐照及冷却时样品温度的变化过程，用函数拟合方法计算得到样品吸收率的数值。在众多的检查光学吸收的方法中，激光量热法是国际光学元件吸收损耗检测标准(ISO1155l)推荐的测量标准，该方法可以直接测量光学薄膜的吸收损耗绝对值而不需要定标，装置简单，重复性好，德国汉诺威激光中心的激光量热计的吸收测量灵敏度可以达到 10^{-7}。激光量热法其原理图如图 1 所示，样品与测试温度的温度传感器都被放置于绝热的保温箱内，以防止因外界的温度变化导致的测量误差。每次放入样品时，保温箱会与环境存在热量交换，所以每次样品置入后都需要一段时间，以保证样品及探测传感器达到与环境热量平衡。测量时，打开激光，先使得高反镜关闭，采集一段时间的背景温度变化；然后，高反镜打开，激光从光学元件镀膜一侧进光，直接照射样品，此时样品温度开始升高，计算机通过热敏传感器记录辐照过程的薄膜温度变化；关闭高反镜，辐照结束，计算机继续采集薄膜在保温箱内的自然冷却过程。然后记录样品在一段时间的辐照升温过程中的温度变化曲线，采用数值拟合方法拟合可以得到样品的绝对吸收率。

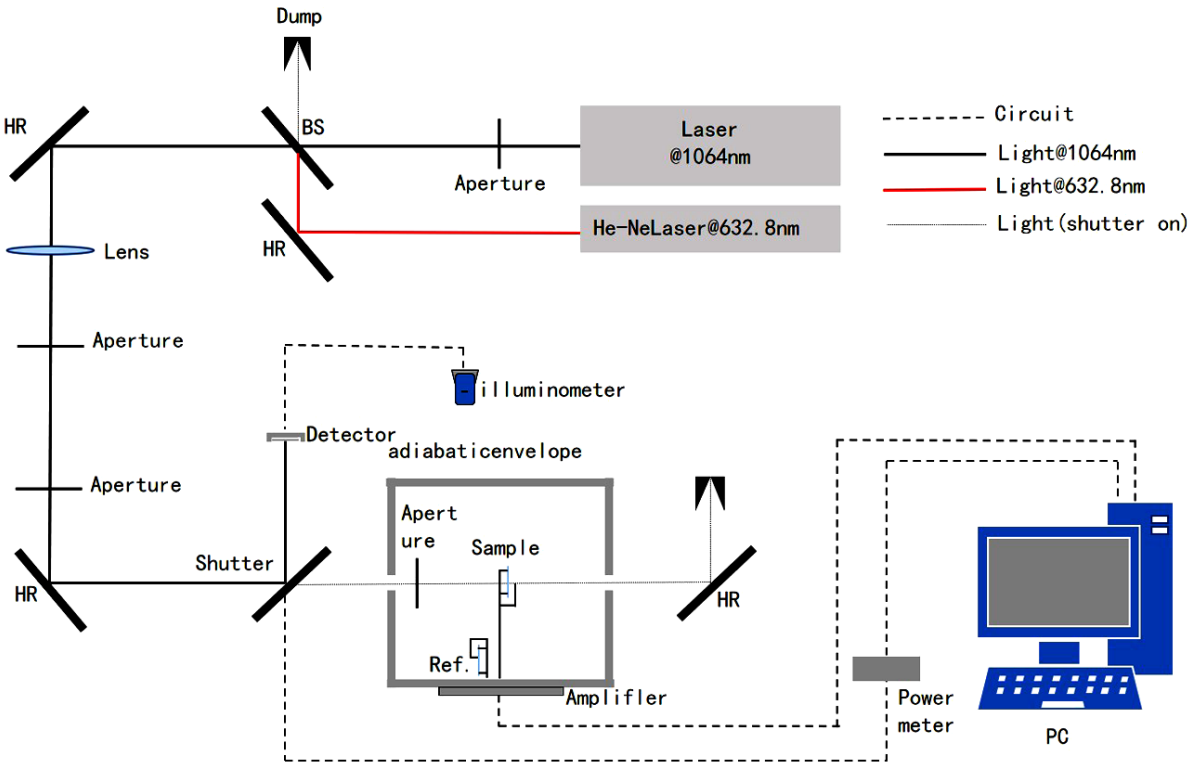

Figure 1. Optical path diagram of laser calorimetry testing
图 1. 激光量热法测试光路图

激光量热法作为光学元件吸收率的检测方法，测试时需要长时间的稳定以达到可靠的实验精度；高灵敏温度传感器对称贴合在激光辐照点的两侧，激光辐照光学元件时，由于散射光的存在，会使得部分杂散光照射到高灵敏度的温度传感器，造成测量得到样品的吸收率偏大，对于散射较大的光学薄膜需要新的测试方法测试光学薄膜吸收损耗。

4.2. 光热共路干涉法(PCI)

测量高透明光学中损耗的最佳技术之一是光热共路干涉法(PCI) [29]，如图 2 所示。在这种方法中，将泵浦光束聚焦在待测透明光学器件上的一个点上，同时将较低功率的探测光束聚焦在具有较大光斑的相同区域上。在重叠光束的中心区域，泵浦略微加热光学元件，提高表面的水平并改变局部折射率。这会在探测光束中心和边缘之间产生相移，当探测光束聚焦到探测器上时，可以检测到这种相移的强度变化。泵浦波束斩波器和锁相放大器通常用于产生周期性加热信号，以提高信噪比(SNR)。该技术通常用于近红外，特别是 1064 nm，或 1071 nm 泵浦激光源。该技术的一个缺点是报告的吸收值高度依赖于待测样品的局部热传递。因此，每种新样品类型，例如，熔融石英衬底与蓝宝石，都需要一个重新校准因子，该因子最好使用该材料的已知吸收数据点获得。

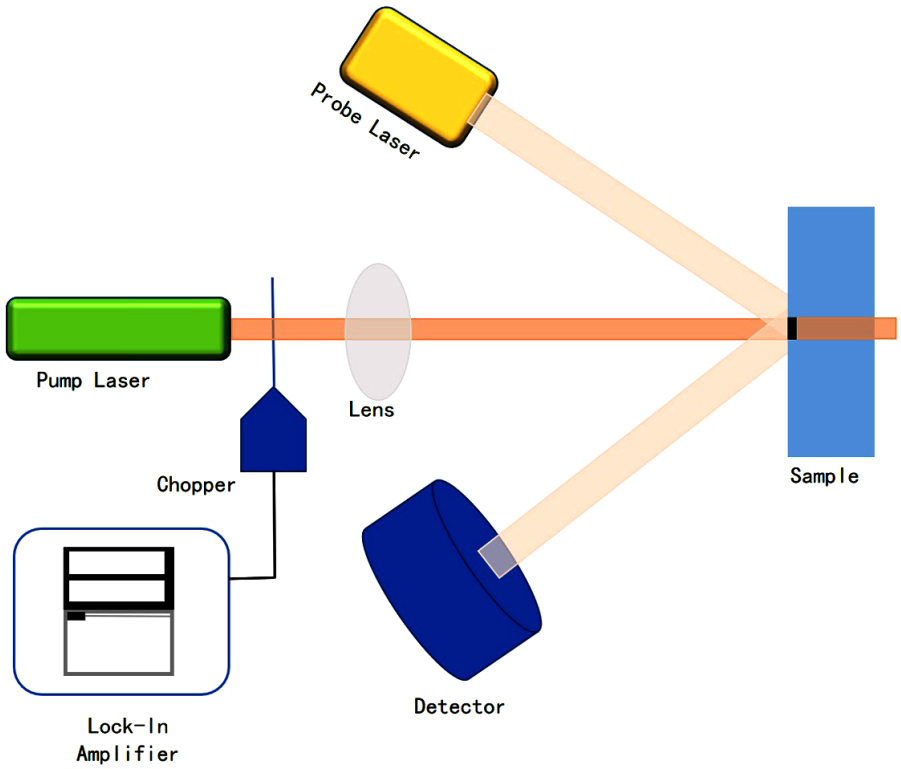

Figure 2. Typical PCI system schematic diagram
图 2. 典型 PCI 系统原理图

4.3. 基于红外热像仪的光学薄膜吸收测试方法

红外热像仪[30]通过对目标物的红外热辐射探测、光电转换、信号处理、计算机图像显示等技术将目标物的温度场分布的图像转换成可视图像，可实现直接对大功率激光系统中使用的光学薄膜器件实时非接触精准测温，整个温度测试过程中不受光学薄膜的散射影响，将测试的光学薄膜温度变化数据和有限

元方法结合，可以仿真计算得到光学薄膜的吸收率，为光学薄膜的吸收测试提供了一种新方法。测量薄膜吸收的实验装置如图 3 所示，激光输出后经过透镜聚焦，待测样品放置于焦点前，在样品平行一侧放置一片与待测样品相同的参考样品，用于测试环境温度变化和热像仪噪声引起的温度变化。待测样品和参考样品与夹持工装之间使用低热传导材料间隔，减少样品与工装之间的热传导。测量时计算机控制激光器的输出，激光束经过目标物和高反镜后到达光功率计，热像仪位于测试样品的法线方向。激光辐照前，打开热像仪记录两个样品的温度信息，激光辐照 60 s 左右，温度变化变缓，停止激光辐照；继续使用热像仪记录样品冷却过程中的温度变化直至温度变化速率较小。激光辐照光学薄膜样品时，由于光学薄膜吸收中心吸收光能转化为热能会导致被测样品的温度升高；停止辐照后因热对流温度又降低，采用热像仪记录其温度变化过程。通过辐照时和辐照后的温度变化可以计算光学薄膜的吸收。

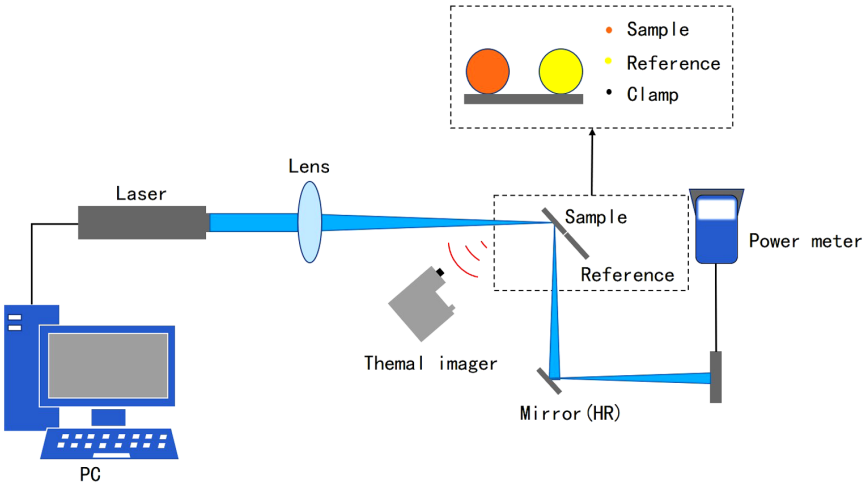

Figure 3. Schematic diagram of infrared imager measurement absorption device
图 3. 红外成像仪测量吸收装置示意图

5. 展望

薄膜的吸收损耗的控制对于光学系统来说是极为重要的一个环节，研究者们对于氧化物薄膜的沉积工艺、吸收机理等方面做了大量的研究，影响薄膜吸收的因素包括材料带隙、薄膜内部原子的有序程度、原子间距以及镀制过程中引入的非化学计量比和杂质吸收等，而且对于不同的薄膜材料需要选择合适的沉积工艺参数以及后处理技术等以达到低吸收损耗，此外随着测量吸收技术的不断发展和精进，对于吸收系数的测量也更加精准，进而研究出减少薄膜吸收的技术途径。尽管前人在氧化物薄膜吸收特性方面已经有了大量的研究，但是对比体材料来说，薄膜在制备过程中受到沉积工艺、环境的影响极大，这使得薄膜在吸收机理的研究方面未能达到如体材料的完整的研究理论，对于不同氧化物薄膜材料吸收机理的研究来制备性能更加良好的薄膜是未来研究的重点。

基金项目

项目资助信息：海南省自然科学基金高层次人才项目(622RC671)、海南省自然科学基金项目(120MS031)和国家自然科学基金项目(62174046, 62064004, 61964007, 61864002)。

参考文献

[1] 公衍生, 王传彬, 沈强, 等. 氧化物功能薄膜材料的研究新进展[J]. 中国表面工程, 2004(4): 10-14.

[2] 温家慧, 朱美萍, 孙建, 等. 激光薄膜吸收损耗控制研究进展[J]. 光学学报, 2022, 42(7): 9-22.

[3] 范正修, 魏朝阳. 高功率激光系统中光学薄膜的现状及发展趋势[J]. 激光与光电子学进展, 2009, 46(7): 14-17.

[4] 黄一芮. 光学薄膜激光损伤阈值快速测量关键技术研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 长春理工大学, 2022.

[5] 叶志镇, 唐晋发. 直流反应磁控溅射淀积氧化物光学薄膜和成膜过程的反应动力学[J]. 激光与红外, 1988(8): 28-32.

[6] 汤雪飞, 范正修. 离子辅助沉积氧化物薄膜的光学特性[J]. 强激光与粒子束, 1992(2): 245-250.

[7] 汤雪飞, 范正修, 王之江. 氧化物薄膜的离子束溅射沉积[J]. 光学学报, 1992(5): 473-475.

[8] 常艳贺, 金春水, 李春, 等. 深紫外氧化物薄膜的光学特性[J]. 中国激光, 2011, 38(12): 163-167.

[9] 刘华松, 季一勤, 张锋, 等. 金属氧化物薄膜在中波红外光谱区内光学常数色散特性[J]. 光学学报, 2014, 34(8): 345-350.

[10] 姜玉刚, 王利栓, 刘华松, 等. 热处理对 SiO_2 薄膜折射率和吸收特性的影响分析[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(10): 3334-3337.

[11] Cui, Y., Li, H., Yi, K. and Shao, J. (2015) Moisture Absorption Characteristics of a SiO_2 Film from 2 to 3 μm. *Chinese Optics Letters*, **13**, Article ID: 023101. https://doi.org/10.3788/COL201513.023101

[12] 孔明东. 低吸收氧化物光学薄膜研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 中国科学院光电技术研究所, 2019: 78-95.

[13] 余振, 张伟丽, 朱瑞, 等. 反应电子束蒸发 HfO_2 薄膜的结构、光学、化学和抗激光损伤特性[J]. 中国激光, 2020, 47(4): 170-176.

[14] Lv, X., Wei, Y., Liu, G., *et al*. (2023) Effect of Doped Niobium Pentoxide on Structure and Properties of Hafnium Oxide Films Deposited by Ion Beam Assisted Deposition. *Ceramics International*, **49**, 10395-10401. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.221

[15] Demiryont, H., Sites, J.R. and Geib, K. (1985) Effects of Oxygen Content on the Optical Properties of Tantalum Oxide Films Deposited by Ion-Beam Sputtering. *Applied Optics*, **24**, 490-495. https://doi.org/10.1364/AO.24.000490

[16] Henking, R., Ristau, D., Alvensleben, F.V., *et al*. (1995) Optical Characteristics and Damage Thresholds of Low Loss Mirrors. *Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering*, **27**, 281-292. https://doi.org/10.1117/12.213744

[17] Pulker, H.K. and Schlichtherle, S. (2004) Density-Related Properties of Metal Oxide Films. *Proceedings Advances in Optical Thin Films*, Vol. 5250, 1-12. https://doi.org/10.1117/12.513891

[18] Price, J., Lysight, P.S., Song, S.C., Li, H.-J., *et al*. (2007) Identification of Sub-Band-Gap Absorption Features at the HfO_2/Si(100) Interface via Spectroscopic Ellipsometry. *Applied Physics Letters*, **91**, Article ID: 061925. https://doi.org/10.1063/1.2769389

[19] Cleary, J.W., Nader, N., Leedy, K.D., *et al*. (2015) Tunable Short-To Mid-Infrared Perfectly Absorbing Thin Films Utilizing Conductive Zinc Oxide on Metal. *Optical Materials Express*, **5**, 1898-1909. https://doi.org/10.1364/OME.5.001898

[20] Sertel, T., Sonmez, N.A., Cetin, S.S., *et al*. (2019) Influences of Annealing Temperature on Anti-Reflective Performance of Amorphous Ta_2O_5 Thin Films. *Ceramics International*, **45**, 11-18. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.237

[21] Shahrokhabadi, H., *et al*. (2019) Effect of Deposition Rate and Heat Treatment on Microstructural, Morphological, Optical Properties and Ultra-Fast Laser-Induced Damage Threshold of Al_2O_3-ZrO_2 Pure and Mixed Thin Films Prepared by Electron Beam Evaporation. *Thin Solid Films*, **669**, 162-168. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.10.048

[22] Hassan-Aghaei, F. and Mohebi, M.M. (2023) Synthesis and Characterization of Novel Multi-Layer Silica Thin Films with Tailored Mesostructure as Anti-Reflective Coatings. *Optical Materials*, **135**, Article ID: 113246. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113246

[23] Krishnan, M.R., Rajendran, V. and Alsharaeh, E. (2023) Anti-Reflective and High-Transmittance Optical Films Based on Nanoporous Silicon Dioxide Fabricated from Templated Synthesis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **606**, Article ID: 122198. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122198

[24] 孔明东. 低吸收氧化物光学薄膜研究[D]: [博士学位论文]. 成都: 中国科学院光电技术研究所, 2019: 78-95.

[25] Hale, G.M. and Query, M.R. (1973) Optical Constants of Water in the 200-nm to 200-miarom Wavelength Region. *Applied Optics*, **12**, 555-563. https://doi.org/10.1364/AO.12.000555

[26] 季一勤. 离子束溅射高性能 SiO_2 薄膜特性研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.

[27] Ono, H. and Koyanagi, K. (2000) Infrared Absorption Peak Due to Ta=O Bonds in Ta_2O_5 Thin Films. *Applied Physics Letter*, **77**, 1431-1433. https://doi.org/10.1063/1.1290494

[28] 荆建行. 离子束辅助低损耗 TiO_2 光学薄膜研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 中国科学院大学(中国科学院光电技术研究所), 2021.

[29] Lee, Y.J., Das, A., Mah, M.L., *et al.* (2020) Long-Wave Infrared Absorption Measurement of Undoped Germanium Using Photothermal Common-Path Interferometry. *Applied Optics*, **59**, 3494-3497. https://doi.org/10.1364/AO.390374

[30] 荆建行, 孔明东, 王强, 等. 基于红外热像仪的光学薄膜吸收测试方法[J]. 光电工程, 2021, 48(6): 87-93.