

多重分形谱研究溶胶-凝胶 SiO_2 疏水减反膜的激光预处理作用^{*}

张 磊¹⁾²⁾³⁾ 徐 耀^{1)†} 蒋晓东²⁾ 梁丽萍¹⁾³⁾ 吕海滨²⁾
李绪平²⁾ 魏晓峰²⁾ 吴 东¹⁾ 孙予罕¹⁾

1) 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室 太原 030001)

2) 中国工程物理研究院激光聚变研究中心 绵阳 621900)

3) 中国科学院研究生院 北京 100049)

(2006 年 8 月 10 日收到 2006 年 9 月 8 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶提拉技术制备了 SiO_2 疏水减反膜. 使用 Nd:YAG 激光(波长为 1064 nm, 脉宽为 7.5 ns)采用“R on 1”方式对所得膜层进行了激光预处理. 在预处理前后采用“1 on 1”方式考察了薄膜的激光损伤阈值的变化. 使用原子力显微镜(AFM)观察了薄膜的表面形貌的变化, 并使用多重分形谱(MFS)方法分析了薄膜分形结构的变化. 结果表明经过激光预处理后薄膜的抗激光损伤阈值有了明显提高. 均方根表面粗糙度(R_q)稍有减小, 膜面变平整. 多重分形谱宽度收缩, 分形区间的分布均匀性改善. 这说明经过激光预处理后薄膜表面微结构趋向规整, 使之能够承受更强的激光的辐照. 同时也说明借助多重分形谱可以获得更多薄膜表面结构变化的信息. 多重分形谱是探索强激光对光学薄膜辐照作用机理的一个十分有用的方法.

关键词: SiO_2 疏水减反膜, 激光预处理, 多重分形谱, 激光损伤阈值

PACC: 0555, 6116P, 7870, 8115L

1. 引言

光学薄膜的微结构决定了薄膜的物理和光学性能. 薄膜的表面形貌也直接影响到薄膜对激光的吸收和散射. 对薄膜的抗激光损伤性能有重要影响. 不过对于多数薄膜来说, 其表面均具有复杂的分形特征. 统计研究表明, 70% 以上的各种薄膜表面在纳米范围内有分形结构. 自 20 世纪 70 年代以来, 曼德耳布罗特创立了分形几何^[1]后, 解决了描述不规则的复杂的具有分形结构的难题. 分形具有不依赖于观察尺度的标度不变性和自相似性, 它已被广泛用于复杂图形和复杂过程的表征. 在实际的分形结构中, 存在一个分形维数的分布, 而并非一个单值的分形维数. 为此人们提出了多重分形的概念^[2]. 多重分形是定义在分形结构上的有无穷多个标度指数所组成的一个集合, 是通过一个谱函数来描述分形结构上

不同的局域条件、或在演化过程中不同层次所导致的特殊的结构行为与特征, 是从系统的局部出发来研究其整体的特征, 并借助统计物理学的方法来讨论特征参量的概率测度的分布规律. 多重分形理论是现今分形理论研究的热点^[3-9]. 薄膜的多重分形谱(multi-fractal spectrum, MFS)已经被用在最近的薄膜表面结构表征上, 来描述薄膜更为复杂的结构^[10-17]. 建立在分形理论基础之上, 基于薄膜的表面形貌的原子力显微镜(AFM)图像的计算可以得到薄膜表面分形的多重分形谱. 由溶剂-凝胶法^[18]制备的胶体颗粒本身有内在的分形结构, 由它们构成的薄膜在成膜过程中也可以有分形形成过程. 这样薄膜的分形结构就会比较复杂, 难以用单一的分形维数表示. 在不同的尺度上观察溶胶-凝胶光学薄膜的表面形貌, 显示不同的分形维数, 这就构成多重分形谱.

本文使用 Nd:YAG 激光(波长为 1064 nm, 脉宽

^{*} 国家自然科学基金重点项目(批准号: 20133040)和中国工程物理研究院预研基金(批准号: 421020607)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xuyao@sxice.ac.cn (Y. Xu); E-mail: zl2008@sxice.ac.cn

为 7.5 ns)采用“R on 1”方式对溶胶-凝胶 SiO_2 疏水减反膜进行了激光预处理实验,使用 AFM 考察了预处理前后薄膜的表面形貌变化,并借助多重分形谱(MFS)分析了薄膜表面分形结构的变化并与薄膜抗激光损伤性能的变化相关联.

2. 多重分形谱计算

为了计算 MFS,必须考虑一个最基本的数学处理方法.假设一个连续的三维薄膜表面是一个由三维立方盒子组成的阵列,盒子的大小 $l \times l \times l$ 是可变的.用 AFM 图像代表薄膜表面,那么图像的尺寸 $L \times L$ 就作为所研究的薄膜范围,因此在图像的每边就有 $N(l) = L/l$ 个盒子.现在可以定义一个归一化测量长度 ϵ ($\epsilon < 1$) 为

$$\epsilon = 1/N(l) = l/L, \quad (1)$$

假设薄膜上一个特定盒子 $B_{i,j}$ 中的某一个离散点 $A_{m,n}$ 的高度为 $h(m,n)$,那么盒子 $B_{i,j}$ 的高度就被定义为盒子中所有离散点高度的平均值

$$h_{i,j}(\epsilon) = \frac{1}{(\epsilon + 1)^2} \sum_{i=1}^{i\epsilon+1} \sum_{j=1}^{j\epsilon+1} h(m,n), \quad (2)$$

那么盒子 $B_{i,j}$ 在整个薄膜中的高度分布概率由下式计算:

$$P_{i,j}(\epsilon) = h_{i,j}(\epsilon) \sum_{i=1}^{N(l)} \sum_{j=1}^{N(l)} h_{ij}(\epsilon). \quad (3)$$

在多重分形表面的情况下, $P_{i,j}(\epsilon)$ 遵循一个规律^[6]:

$$P_{i,j}(\epsilon) \propto \epsilon^\alpha, \quad (4)$$

这里 α 叫做 Hölder 指数,表明 $P(i,j)$ 随观察尺度而改变的快慢.在 $P(i,j)$ 的基础上,统计配分函数由下式给出:

$$\chi_q = \sum_i \sum_j P_{i,j}(\epsilon)^q = \epsilon^{\tau(q)}, \quad (5)$$

变量 q 为权重因子, $\tau(q)$ 是一个过程函数.计算时,必须把 AFM 图像的灰度数据转化为每点的相对高度数据,随后 $P_{i,j}(\epsilon)$ 就由 (3) 式得到. χ_q 的计算对 MFS 是关键的因素.权重因子在 q_{\max} 和 $-q_{\max}$ ($q_{\max} > 0$) 之间取值.理论上讲, q_{\max} 越大, χ_q 的计算结果就越精确^[5,6].对 (5) 式进行 Legendre 变换,参数 α 就可以由 $\alpha = d[\tau(q)]/dq$ 来确定.最终,多重分形函数 $f(\alpha)$ 采取以下形式:

$$f(\alpha) = \alpha q - \tau(q). \quad (6)$$

曲线 $f(\alpha)$ - α 就是多重分形谱. $f(\alpha)$ 和 $N_\alpha(\epsilon)$ 有如下关系:

$$N_\alpha(\epsilon) \propto \epsilon^{f(\alpha)}. \quad (7)$$

$N_\alpha(\epsilon)$ 指的是在一定 α 下,分形表面上具有相同高度分布概率 $P(\epsilon)$ 的盒子数量.

$f(\alpha)$ 的物理意义是对分形结构上的复杂程度、不规则程度以及不均匀程度的一种量度,不同的 α 反映了不同概率测度区域的性质;从多重分形谱中能够获得比简单分维更丰富的结构信息.根据 (4) 式可以发现, $P_{\max}/P_{\min} \propto \epsilon^{-\Delta\alpha}$, 这里 P_{\max} 和 P_{\min} 分别代表膜中最大高度和最小高度的分布概率,而且 $\Delta\alpha = \alpha_{\max} - \alpha_{\min}$, 多重分形谱的宽度 $\Delta\alpha$ 的大小就反映了整个分形结构概率测度分布的不均匀性的程度,即描述了分形结构上不同局域或不同层次的物理特性. $\Delta\alpha$ 越大,表面的相对起伏越大,薄膜的表面均匀性就越差^[15,16].同样根据 (7) 式可以发现, $N_{\max}/N_{\min} \propto \epsilon^{-\Delta f}$, 这里 N_{\max} 和 N_{\min} 分别是膜中具有最大高度和最小高度的盒子数量, $\Delta f = f(\alpha_{\min}) - f(\alpha_{\max})$, 概率最大和最小子集维数 $f(\alpha_{\min})$, $f(\alpha_{\max})$ 分别反映了薄膜表面粒子沉积在峰、谷位置的数目. Δf 的大小就反映了概率测度最小子集的数目和概率测度最大子集的数目的差异,即描述了薄膜表面结构分布的规则性特点和规律. Δf 越大,薄膜表面高点的数目越多,膜中高点对薄膜整体结构的影响就越大^[15,16].

3. 实 验

在洁净空气条件(百级)下,采用提拉法在洁净的 K9 玻璃基底上制备溶胶-凝胶 SiO_2 疏水减反膜,薄膜厚度约 200 nm.镀膜所用溶胶是以正硅酸乙酯 (TEOS) 和甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 为前驱体在碱性条件下进行共水解-缩聚反应制备.在 Nd:YAG 激光(波长为 1064 nm,脉宽为 7.5 ns,重复频率为 1 Hz)采用“R on 1”方式对所得膜层进行了激光预处理实验,并采用“1 on 1”方式测定了薄膜的激光损伤阈值 (LIDT),使用 Normaski 光学显微镜 (Nikon 600) 观察了薄膜的损伤形貌.实验所用光路如图 1 所示.用 AFM (XE-100, PSIA, Korea) 观察了预处理前后薄膜表面形貌,扫描模式为 Non-contact,扫描范围为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

4. 结果与讨论

4.1. 预处理前后薄膜表面形貌的 AFM 图像

表 1 为激光预处理前后薄膜表面形貌的相关数

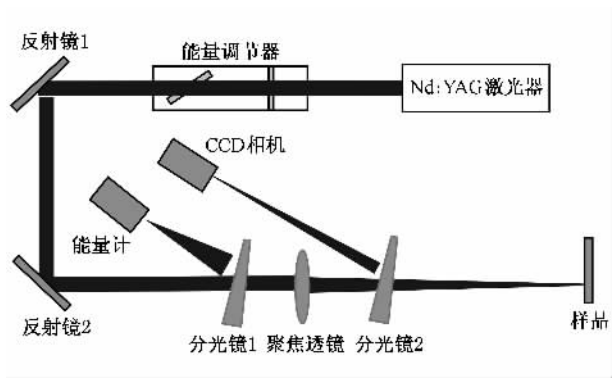


图1 薄膜激光预处理及损伤阈值测量实验光路示意图

据,其中表面形貌相关数据均由 AFM 离线数据处理软件 XEI2.0 计算所得, R_q 为均方根表面粗糙度, R_{pv} ($R_{pv} = \max - \min$)为薄膜表面峰谷高度差.经过激光预处理后薄膜的 R_q 从 3.597 nm 到 3.3 nm 有所减小, R_{pv} 也从 28.346 nm 减小到 25.153 nm.这说明经过激光预处理后薄膜表面的平整度得到了改善.

表1 溶胶-凝胶 SiO₂ 疏水减反膜表面形貌的原子力显微镜分析数据

样 品	AFM 数据			
	min/nm	max/nm	R_{pv} /nm	R_q /nm
激光预处理前	0	28.346	28.346	3.597
激光预处理后	0	25.153	25.153	3.300

图 2(a)(b)分别为激光预处理前后溶胶凝胶 SiO₂ 疏水减反膜在 AFM 下观察到的表面形貌 3D 图像,其对应的平面图像如图 3(a)(b)所示.从图 1 中可以看出薄膜表面是由不同尺寸的无规律分布的岛屿联结而成.岛屿之间有较多的孔隙形成的深谷和突起形成的高峰,在薄膜的表面形成了高低起伏的复杂形貌.和图 2(a)相比,图 2(b)中岛屿数量减少,峰和谷也有所减少,膜面在一定程度上变得平

整.这一点从图 3 中可以看得更加明显,图中的位置越亮,表明该处的高度越高,点越暗,表明该点所处高度越低.可以看到,图 3(a)和(b)相比,两者亮点数目没有明显的差异,但是(a)中有较多的暗点.这就说明经过激光预处理后薄膜的表面结构发生了改变,薄膜表面上部分深谷被填平,膜层表面高低起伏程度下降,膜层表面因而变得平整.这和表 1 中薄膜表面粗糙度 R_q 下降, R_{pv} 减小的结果相符合.也与文献 [17,19] 相符.

4.2. 预处理前后薄膜表面形貌的多重分形谱

镀膜溶胶颗粒的生长具有分形特性,且溶胶颗粒在基底表面沉积并形成薄膜的过程也存在分形特征,这使薄膜的表面的分形结构十分复杂,单一依靠 AFM 的直接观察和分析不足以表征溶胶-凝胶薄膜表面的复杂结构.为了进一步考察激光预处理对薄膜表面分形结构的影响,定量比较激光预处理前后薄膜的表面形貌的变化,我们计算了它们 AFM 图像的多重分形谱($f(\alpha)-\alpha$),如图 4 所示.同时在表 2 中列出了相应的薄膜表面多重分形谱参数.

从图 4 中可以看到在激光预处理前薄膜的多重分形谱较宽且不对称,经过激光预处理后多重分形谱明显收缩且对称性变好,分形区间的分布均匀性改善.从表 2 中可见薄膜经过激光预处理后 α_{\max} 变化不大,但 α_{\min} 有明显的增大,多重分形谱宽度 $\Delta\alpha$ ($\Delta\alpha = \alpha_{\min} - \alpha_{\max}$)减小,这表明经过激光预处理后薄膜表面高低起伏程度减小,表面形貌趋向平整.激光预处理前薄膜的 $f(\alpha_{\min})$ 小于 $f(\alpha_{\max})$,故 $\Delta f < 0$ ($\Delta f = f(\alpha_{\min}) - f(\alpha_{\max})$);但激光预处理后薄膜的 $f(\alpha_{\min})$ 增大, $f(\alpha_{\max})$ 减小, $f(\alpha_{\min})$ 大于 $f(\alpha_{\max})$,故 $\Delta f > 0$.这表明经过激光预处理后薄膜表面深谷数目减少和深度的下降,使膜层中高点对薄膜表面整体结构的影

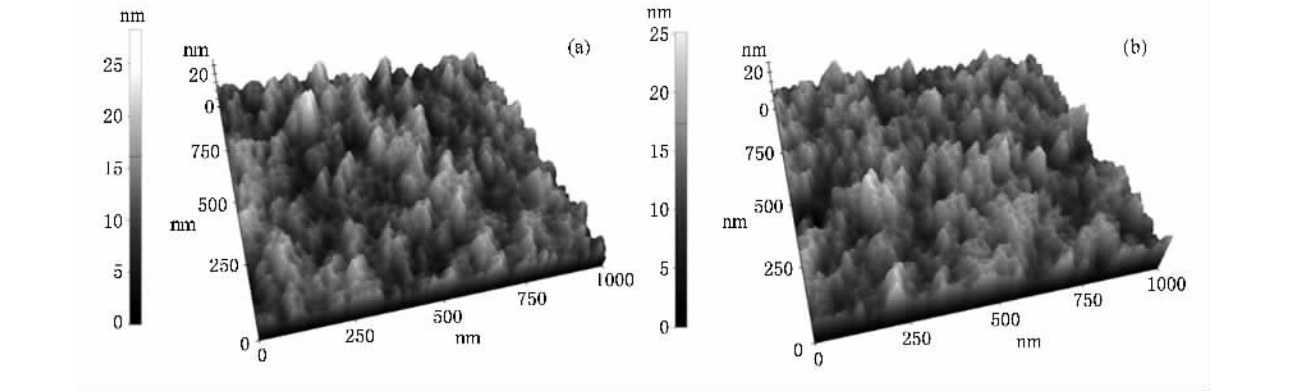


图2 溶胶-凝胶 SiO₂ 疏水减反膜表面形貌的原子力显微镜 3D 图像 (a)激光预处理前 (b)激光预处理后

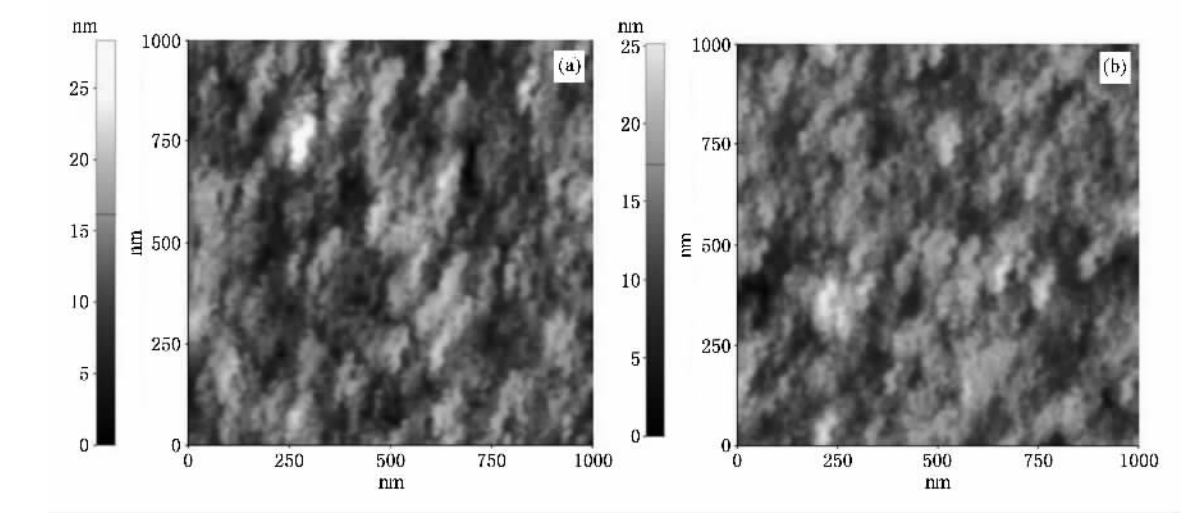


图3 溶胶-凝胶 SiO₂ 疏水减反膜表面形貌的原子力显微镜平面图像 (a)激光预处理前 (b)激光预处理后

响变大,薄膜表面峰、谷分布趋向均匀.

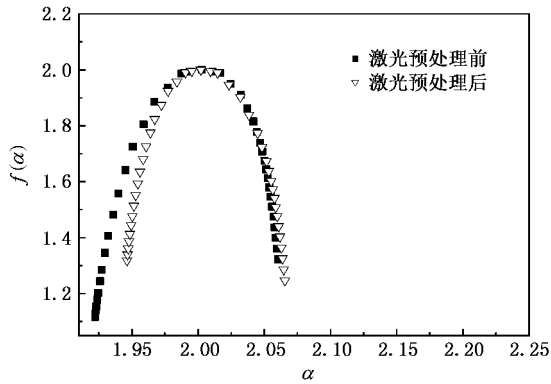


图4 溶胶-凝胶 SiO₂ 疏水减反膜的多重分形谱

4.3. 激光预处理前后薄膜表面结构特性与抗激光损伤性能

表2列出了激光预处理前后薄膜的表面多重分形谱参数与抗激光损伤阈值变化的对比实验数据. 从中能够看到经过激光预处理作用后薄膜的抗激光损伤阈值从 25.8 J·cm⁻² 升高到 29.6 J·cm⁻², 这表明经过激光预处理作用薄膜抗激光损伤性能有明显增强, 能够承受更强激光辐照. 图5(a)(b)分别为激

光预处理前后薄膜激光损伤斑的典型损伤形貌. 两者均为近圆形损伤, 有明显的损伤中心, 这和辐照激光的近高斯空间分布相符合. 但和激光预处理后薄膜相比, 激光预处理前薄膜的损伤斑较大且从损伤区域向周围也有明显扩散. 这说明激光预处理前的薄膜发生了很严重的损伤, 而经过激光预处理后的薄膜结构变得更规整也稳定, 以致于发生损伤时很少向周围扩散. 同样从表2中还可以看到薄膜表面多重分形谱宽度 $\Delta\alpha$ 从 0.1382 减小到 0.1193, 说明经过激光预处理作用薄膜的表面高低起伏程度减小, 薄膜表面结构变得规整; Δf 从 -0.2055 变化到 0.0722, 又说明薄膜表面部分低谷被填平, 薄膜表面分形结构分布均匀性得到改善. 这和激光预处理前后薄膜表面形貌的 AFM 分析结果的变化相一致. 也就是说, 经过激光预处理作用薄膜表面多重分形谱宽度减小, 表面高度起伏程度减小, 分形结构分布均匀性得到改善并获得更好的抗激光损伤性能. 对于溶胶-凝胶 SiO₂ 疏水减反膜来说, 在激光预处理作用过程中不仅薄膜表面吸附的水汽和杂质被去除^[20], 而且薄膜表面分形结构和表面形貌也被改变, 膜层结构变得更规整能够经受更高能量激光的辐照.

表2 溶胶-凝胶 SiO₂ 疏水减反膜表面多重分形谱参数及抗激光损伤阈值

样 品	MFS 参数						LIDT/J·cm ⁻²
	α_{\min}	α_{\max}	$f(\alpha_{\min})$	$f(\alpha_{\max})$	$\Delta\alpha$	Δf	
激光预处理前	1.9222	2.0604	1.1169	1.3224	0.1382	-0.2055	25.8±0.2
激光预处理后	1.9463	2.0656	1.3186	1.2464	0.1193	0.0722	29.6±0.2

注 $\Delta\alpha = \alpha_{\max} - \alpha_{\min}$; $\Delta f = f(\alpha_{\min}) - f(\alpha_{\max})$.

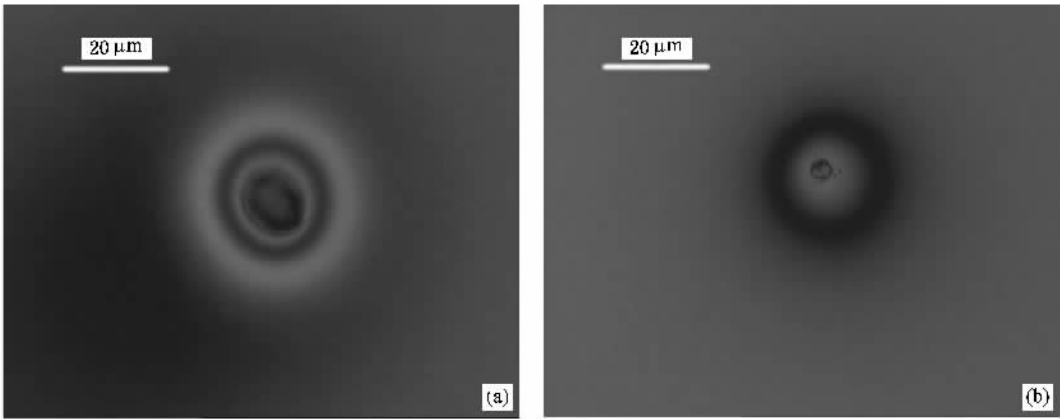


图 5 溶胶-凝胶 SiO₂ 疏水减反膜的损伤形貌的 Normaski 显微镜照片 (a)激光预处理前 (b)激光预处理后

5. 结 论

激光预处理后溶胶-凝胶 SiO₂ 疏水减反膜的激光损伤阈值明显提高,通过原子力显微镜观察比较发现,经过激光预处理后薄膜的表面粗糙度稍有下降,表面深谷减少.对所获 AFM 图像进行多重分形谱分析表明,激光预处理后薄膜的表面分形结构发

生了比较明显的改变,分形谱宽度明显收缩,分形区间的分布均匀性改善.说明经过激光预处理,不仅薄膜表面吸附的水汽和杂质被去除,而且薄膜表面结构趋向规整,使之能够承受更强激光辐照.同时表明多重分形谱分析可以获得更多表面结构复杂程度的信息,能够很好辅助 AFM 进行精确表面分析,是深入探索强激光对光学薄膜辐照作用机理的一个十分有用的方法.

[1] Mandelbrot B B ,Passoja D E ,Paullay A J 1984 *Nature* **308** 721

[2] Rassberger P 1983 *Physics Letters A* **97** 227

[3] Chhabra R V A 1989 *Jensen . Phys . Rev . Lett .* **62** 1327

[4] Wang B ,Wang Y ,Wu Z Q 1995 *Solid State Commun* **96** 69

[5] Li H ,Ding Z J ,Wu Z Q 1996 *Phys . Rev . B* **53** 16631

[6] Malcai O ,Lidar D ,Biham O ,Avnir D 1997 *Phys . Rev . E* **56** 2817

[7] Avnir D ,Biham O ,Lidar D ,Malcai O 1998 *Science* **279** 39

[8] Stanley H E ,Meakin P 1998 *Nature* **335** 405

[9] Sun X ,Wu Z Q 2001 *Acta Phys . Sin .* **50** 2126 (in Chinese)
[孙霞、吴自勤 2001 物理学报 **50** 2126]

[10] Shao Y Z ,Zhong W R ,Ren S ,Cai Z S ,Gong L 2005 *Acta Phys . Sin .* **54** 3290 (in Chinese)
[邵元智、钟伟荣、任山、蔡志苏、龚雷 2005 物理学报 **54** 3290]

[11] Xagas A P ,Androulaki E ,Hiskia A ,Ferras P 1999 *Thin Solis Films* **357** 173

[12] Wang X P ,Zhou X ,He J ,Liao L S ,Wu Z Q 1999 *Acta Phys . Sin .* **48** 1911 (in Chinese)
[王晓平、周翔、何钧、廖良生、吴自勤 1999 物理学报 **48** 1911]

[13] Xiong G ,Sun X ,Liu W H ,Wu Z Q 2000 *J . Chin Electr Microsc . Soc .* **19** 437 (in Chinese)
[熊刚、孙霞、刘文汉、吴自勤 2000 电子显微学报 **19** 437]

[14] Sun X ,Wang X P ,Wu Z Q 2001 *J Chin Electr Microsc . Soc .* **20** 354 (in Chinese)
[孙霞、王晓平、吴自勤 2001 电子显微学报 **20** 354]

[15] Sun X ,Xiong G ,Fu Z X ,Wu Z Q 2000 *Acta Phys . Sin .* **49** 854 (in Chinese)
[孙霞、熊刚、傅竹西、吴自勤 2000 物理学报 **49** 854]

[16] Yu H S ,Sun X ,Luo S F ,Wang Y R ,Wu Z Q 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 999 (in Chinese)
[于会生、孙霞、罗守福、王永瑞、吴自勤 2002 物理学报 **51** 999]

[17] Kozlowski M R ,Staggs M ,Rainer F ,Stathis J H 1990 *Proc SPIE* **1441** 269

[18] Liang L P ,Xu Y ,Zhang L ,Wu D ,Sun Y H ,Li Z H ,Wu Z H 2006 *Acta Phys . Sin .* **55** 4371 (in Chinese)
[梁丽萍、徐耀、张磊、吴东、孙予罕、李志宏、吴忠华 2006 物理学报 **55** 4371]

[19] Sheehan L ,Kozlowski M ,Full T B 1995 *Proc SPIE* **2633** 457

[20] Huang Z X ,Jiang X D ,Ren H ,Zhong W ,Ye L ,Li K ,Li H B 2004 *High Power Laser and Particle Beams* **16** 23 (in Chinese)
[黄祖鑫、蒋晓东、任襄、钟伟、叶琳、李珂、吕海兵 2004 强激光与粒子束 **16** 23]

Study of multi-fractal spectrum of sol-gel hydrophobic anti-reflective SiO_2 coating after laser-conditioning^{*}

Zhang Lei^{1)✉} Xu Yao^{1)†} Jiang Xiao-Dong²⁾ Liang Li-Ping^{1)✉} Lü Hai-Bin²⁾

Li Xu-Ping²⁾ Wei Xiao-Feng²⁾ Wu Dong¹⁾ Sun Yu-Han¹⁾

¹⁾ *State Key Laboratory of Coal Conversion, Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China*

²⁾ *Research Center of Laser Fusion, CAEP, Mianyang 621900, China*

³⁾ *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

(Received 10 August 2006 ; revised manuscript received 8 September 2006)

Abstract

Hydrophobic AR SiO_2 coating was deposited on the K9 substrate with sol-gel dipping technique, and laser-conditioning was done in “*R* on 1” mode with Nd:YAG laser (1064 nm, 7.5 ns). Laser-induced damage thresholds (LIDT) were measured by “1 on 1” mode, and fore-and-aft changes of the surface morphology and fractal structure of the coating caused by laser conditioning were investigated with atomic force microscope (AFM) and multi-fractal spectrum (MFS), respectively. The results showed that after laser-conditioning the LIDT of the coating increased obviously, the mean-square roughness decreased slightly and the surface of the coating became more smooth, and that width of MFS shrunk and the uniformity of distribution of fractal framework was improved. It means that the micro-structure of the surface of the coating became, so regular that the coating could resist more powerful laser irradiation. Further more, MFS is an effective method to research mechanism of high power laser irradiation on optical coating because we can acquire more information about the change of the surface structure of the coating.

Keywords: SiO_2 AR coating, laser-conditioning, MFS, LIDT

PACC: 0555, 6116P, 7870, 8115L

^{*} Project supported by the National Key Native Science Foundation (Grant No. 20133040), and the National Defense Preliminary Research Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 421020607).

[†] Corresponding author. E-mail: xuyao@sxicc.ac.cn (Y. Xu)