

钬激光器用高反膜的制备及其工艺研究

宋永香 黄建兵 于振坤 齐红基

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 采用红外石英作为基底材料, 利用 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 膜系制备 2100 nm 波段钬激光器 0° 高反膜。提出一套完整的优化工艺, 解决了薄膜的材料(膜料和基底)本身的水吸收, 克服了薄膜表面光洁度差、散射吸收损耗大、容易破裂等问题, 镀制出的薄膜在激光使用波长透射率小于 0.1%, 粗糙度小于 1 nm, 并且具有长期稳定性好, 可靠性高等特点。

关键词 薄膜; 钬激光器; 高反膜; 优化

中图分类号 O438.1; O484.4⁺¹

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201138.1107003

Preparation and Technical Study of High-Reflectance Mirrors for Holmium Laser System

Song Yongxiang Huang Jianbing Yu Zhenkun Qi Hongji

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ multilayer mirrors at normal incidence are deposited on the infrared quartz substrates for the application of holmium laser. The deposition process is optimized to overcome the water intrinsic absorption, surface scattering loss, mechanical stress of thin film materials. The transmittance and the surface roughness of mirror is less than 0.1% at the wavelength of 2.1 μm and 1nm, respectively. The deposited mirrors show long-term stability and high reliability in the application of holmium-laser system.

Key words thin film; Holmium lasers; high-reflectance film; optimization

OCIS codes 310.1860; 310.2785; 310.6860

1 引言

自 1800 年英国天文学家赫歇尔发现红外辐射至今, 红外技术经历了两个多世纪的发展。起初, 红外技术被应用于军事领域, 在二次世界大战中发挥了重要作用, 然后应用于民用领域。红外技术的广泛应用使其成为国际上一门新兴行业, 已经成为现代光电子技术的重要组成部分, 得到世界各国越来越多的重视。

在近红外区, 2 μm 波段的光波对水蒸气和液体水有强烈吸收, 而人体组织中水的比例大约占 70%。因此, 当 2 μm 波段激光与机体组织作用时, 强大的能量瞬间被水吸收。吸收能量可以实现组织气化切割而且不伤及深层肌体, 具有很高的外科手术精度, 在医疗诊断和治疗上有很高的应用价值^[1~4]。

另外, 由于 2 μm 波段固态激光处于人眼安全

区, 同时对大气和烟雾具有较强的穿透能力, 成为激光雷达和激光测距的首选光源; 以 2 μm 固体激光器为抽运源, 可以实现高平均功率、高重复频率 3~5 μm 光源的输出, 成为光电对抗最理想的干扰源。正是基于其强大的应用背景, 世界各国纷纷致力于 2 μm 固体激光器的研究开发。因此作为核心部件的激光谐振腔的 2 μm 高反射(HR)光学薄膜的研制成为实现激光输出的关键技术之一, 国内外开展了大量研究工作^[5~9]。

对于 2 μm 波段的薄膜, 由于工作波长比较长, 膜层较厚, 使得其抗冲击和经受环境考验的能力差。在镀制和使用过程中容易产生龟裂, 甚至脱落等问题, 严重影响薄膜的正常使用, 成为限制 2 μm 红外激光器发展的瓶颈。本文通过对材料选择、膜系优化和薄膜制备等方面的研究, 采用电子束蒸发沉积

收稿日期: 2011-07-15; 收到修改稿日期: 2011-08-11

作者简介: 宋永香(1966—), 女, 工程师, 主要从事红外薄膜制备方面的研究。E-mail: smallmaque@yahoo.com

技术,提出一套完整的优化工艺,解决了薄膜材料(膜料和基底)本身的水吸收,克服了表面光洁度差、散射吸收损耗大和容易破裂等问题,镀制出了具有长期稳定性好、可靠性高、性能优异的 2100 nm 0°全反膜。

2 材料及膜系的选择

图 1 给出了 Lambda900 分光光度计测量得到的 K9、普通石英、远红外石英等基片在 1700~2700 nm 波长范围内的透射光谱,基片的厚度均为 3 mm。对于普通石英基片,在 2200 nm 附近处都有一个本征水吸收;K9 基片在 2100 nm 波长以上吸收严重;而红外石英基片在该波段表现出良好的光线性能。鉴于吸收对于反射薄膜性能的影响,在制备薄膜时通过选择红外石英作为基片材料和低折射率镀膜材料,降低材料自身损耗带来的影响。

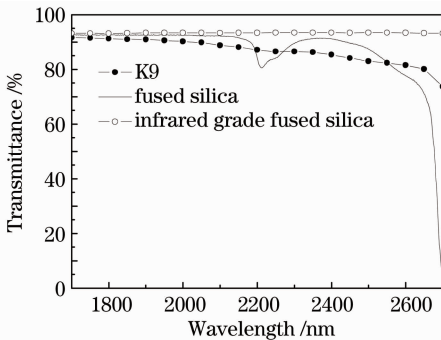


图 1 K9、石英基片及远红外石英基底的光谱测试曲线
Fig. 1 Measured spectra of K9, quartz and infrared quartz

为了实现 2 μm 波段的高反射,需要制备高低折射率交替的多层薄膜。常规膜系结构为 G/4H(4L4H)^m/AIR,其中 G 为红外石英基底,H 和 L 分别代表高低折射率薄膜材料,其光学厚度为参考波长 λ₀ 的 1/4。对于 2 μm 的高反射薄膜,考虑到光学膜厚控制系统探测器的敏感范围,选择波长为 525 nm 的绿光作为参考波长。在近红外区域,常用的氧化物镀膜材料为 TiO₂, ZrO₂ 和 HfO₂,其中 TiO₂ 作为高折射率材料制备的薄膜反射带宽,达到同样的反射率所需要的膜层最少,但先期的实验表明, TiO₂ 薄膜抗激光损伤能力较 ZrO₂, HfO₂ 低^[10,11]。对于 HfO₂ 薄膜材料,由于制备过程中材料预熔困难,薄膜沉积时存在明显的喷溅现象;另外电子枪加热材料时很容易产生钻坑,影响蒸发过程中材料的特性,对薄膜特性和厚度均匀性产生负面影响,同时该材料价格昂贵。考虑到激光系统对薄

膜损伤阈值的要求,因此选择较高损伤阈值的 ZrO₂ 作为高折射率材料是较为合适的选择。

由于石英基底与高折射率材料 ZrO₂ 之间热膨胀系数差异,在基底与 ZrO₂ 之间必须加镀一层 SiO₂ 过渡层,使之应力平衡。同时这层 SiO₂ 还起到改善基底本身缺陷的影响。最后,为提高薄膜的抗激光损伤阈值,最外层加镀一层 8L 厚的 SiO₂,最终的膜系为 G/4L(4H4L)¹⁵4H 8L/AIR。

3 薄膜制备

薄膜的制备是在国产 ZZSX-500A 上进行的,采用光电极值法监控,270°电子枪蒸镀,极限真空度为 3×10⁻³ Pa,设备自然均匀性好。

为了减少因薄膜表面粗糙引起的散射损耗,提高薄膜质量,在镀膜前进行了一些相关测试和处理。采用 Wyko 公司的 NT1100 轮廓仪测试基片的表面粗糙度,如图 2 所示。1~5 位置分别表示在基片表面的四角及中心各随机取一点。可以看到元件的 5 点平均粗糙度为 0.594 nm。图 3 给出了其中一个

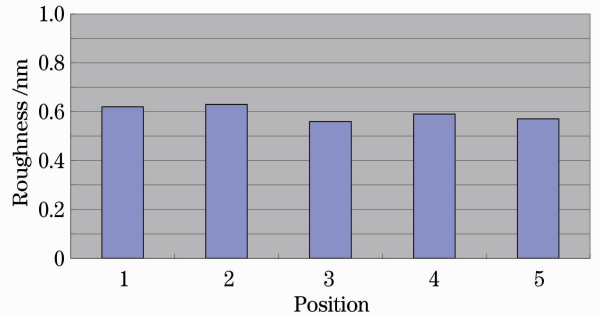


图 2 红外石英材料表面 5 点粗糙度测试结果
Fig. 2 Five points surface roughness of infrared quartz

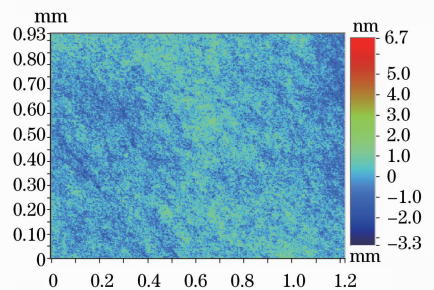


图 3 采用 NT1100 轮廓仪测试红外石英材料表面高度起伏
Fig. 3 Measured surface roughness of infrared quartz by NT1100 profiler

测试位置基片表面的高度起伏。另外,在镀膜前用石油醚、乙醇等有机溶液进行擦洗,确保基片表面洁净。

对于中心波长在 $2.1 \mu\text{m}$ 的红外反射薄膜而言,如果采用直接控制方法,监控波长在 $2.1 \mu\text{m}$ 左右,需要专门的信号探测系统。采用高级次监控,即用短波控制长波是一种较为简便实用的方法:选用 $2100 \text{ nm } 0^\circ$ 的 $\lambda/4$ 波长,即 525 nm 来控制,每层膜制备 4 个周期。对于低折射率材料而言,由于低折射率材料的折射率与基片较为接近,造成薄膜沉积过程中光控信号的变化量较小,控制精度差。为了解决这一问题,需要对监控波长 525 nm 处有一定反射率的基片作为监控片,此处只有采用制备 HLHL 多层膜的监控片作为控制片。

由于 2100 nm 全反膜膜层太厚,很容易破裂,因此所制备的薄膜必须致密性好、结合力好、膜质细腻。经过多次试验优化选择,采用下述制备工艺取得了较

为满意的效果:镀制前基底温度加热至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$,恒温 2 h ,真空度为 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,为了提高薄膜材料的致密性,整个镀制过程中不充氧;为避免镀膜过程中飞溅,在蒸镀前对膜料进行充分的预溶;严格控制电子枪焦斑的大小和位置,以减少二次电子对膜面的损伤,主要采用点焦斑和点动的方式;为确保产品的一致性,工件的转速比较快,大约 50 r/min ;制备一层高折射膜层需要的时间约为 1 min ,制备一层低折射率膜层需要时间为 30 s ,完成正入射 2100 nm 全反膜镀制时间为 45 min 。

由于镀制工艺的特殊性,因此镀制完的薄膜一定存在着较多如吸收、应力等方面的问题,它们的出现不但影响薄膜光学性能和激光损伤阈值,而且可能直接导致薄膜的破裂,如图 4 所示。可以看到,在薄膜元件表面不同位置薄膜的破裂程度不同,元件边沿破裂严重而中间区域相对完好。

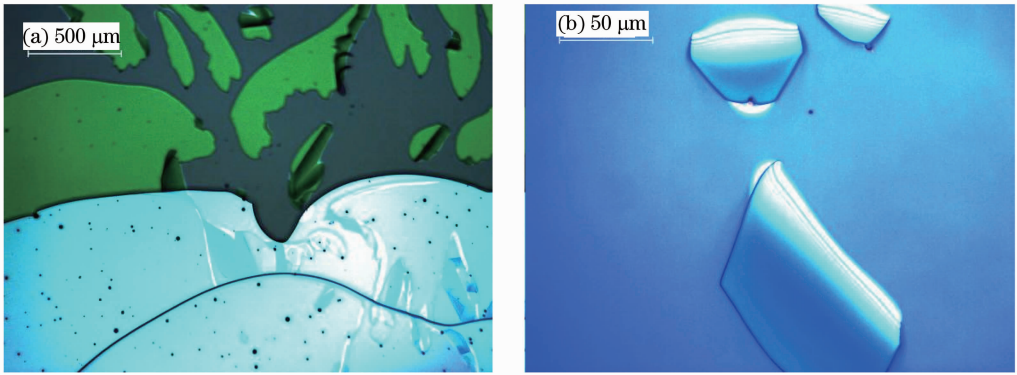


图 4 光学显微镜下薄膜的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of thin films by optical microscope

为了解决镀膜后元件因应力过大造成的破裂问题,镀膜完成后需要在真空室里进行一系列的处理。首先充氧 $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$,烘烤温度升至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$,恒温 2 h ,以缓解高价氧化锆在电子束高温蒸发时因失氧而生成吸收较大的非化学计量比成分,使之进一步氧化重组氧空位,从而使得吸收降低;同时,退火前由于薄膜中缺陷较多,激光在缺陷区域就会损伤,退火后,由于很多缺陷得到修复,缺陷密度降低;为使镀好的样品应力均衡、稳定性能好,采取慢降温,以 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 为一个阶梯,降至室温。样品取出后直接用聚光灯检查,无明显裂纹。在显微镜下观测,如图 5 所示,可以看到薄膜表面无破裂现象出现,采用真空后处理技术有效地解决了元件应力过大造成薄膜破裂问题。另外,使用 WYKO NT1100 轮廓仪对元件表面粗糙度进行了测试,结果如图 6 所示,5 点平均

粗糙度为 0.834 nm ,相对于基片粗糙度增加了 0.3 nm 左右,但仍小于 1 nm ,对于红外薄膜的散射影响较小。

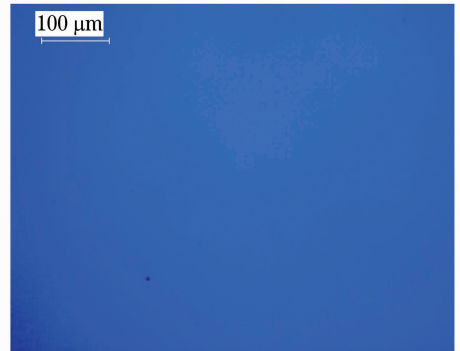


图 5 退火后光学显微镜下薄膜的表面形貌

Fig. 5 Surface morphology of thin film by optical microscope after annealing

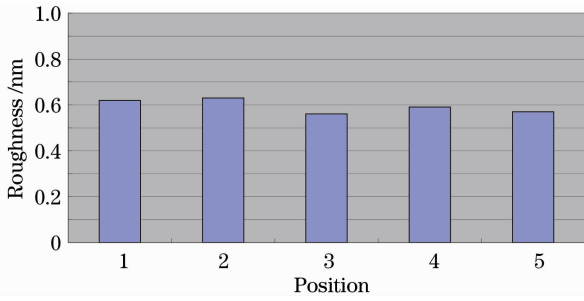


图 6 2.1 μm 高反射薄膜表面 5 点粗糙度测试结果

Fig. 6 Five points surface roughness of 2.1 μm HR film

另外,使用美国 PEKIN-ELMER 公司制造的 Lambda-900UV/UIS/NIR 分光光度计测量薄膜的透射光谱,如图 7 细实线所示。另外,图 7 中用点划线给出了理论设计结果。可以看出实际制备的反射薄膜光谱曲线比理论设计结果偏短 30 nm 左右,且反射区域略宽 10 nm。反射光谱的整体偏移是由于制备过程中两种材料的工具因子与实际结果有偏差造成的。理论设计与测试结果中反射区域宽度的差异可能有 2 个原因造成:1)实际镀制薄膜时,它的高低折射材料之比大于设计;2)镀制薄膜每层的膜厚不是完全标准的 1/4,存在着一定的膜系误差,这样会造成反射区域加宽。对于反射薄膜而言,由于反射带范围较宽,光谱曲线的轻微漂移或是反射区域的加宽均不影响实际应用。

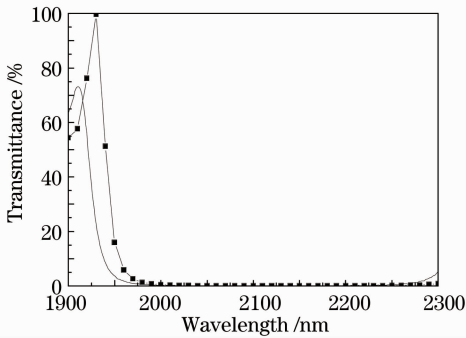


图 7 使用分光光度计测量正入射 2.1 μm 高反射薄膜的透射光谱曲线

Fig. 7 Design and measured transmittance spectra of HR mirror with spectrophotometer

4 结 论

通过选择材料、优化膜系及采用真空室内特殊

处理的镀膜工艺,在红外石英基片上镀制了正入射 2100 nm 钬激光薄膜,解决了材料水吸收,克服了薄面表面光洁度差、散射吸收损耗大、容易破裂等问题,制备的薄膜长期稳定性好,可靠性高。

参 考 文 献

- H. C. Ludwig, C. Bauer, P. Fuhrberg *et al.*. Optimized evaluation of a pulsed 2.09 microns holmium: YAG laser impact on the rat brain and 3D-histomorphometry of the collateral damage[J]. *Minimally Invasive Neurosurgery*, 1998, **41**(4): 217~222
- J. Placer, C. Salvador, E. Trilla *et al.*. Influence of holmium laser enucleation of the prostate (holep) on sexual function[J]. *European Urology Supplements*, 2011, **10**(2): 88~88
- N. J. Rukin, A. Abbas, N. Talbot *et al.*. Holmium: YAG laser treatment for superficial bladder carcinoma under local anaesthesia[J]. *European Urology Supplements*, 2011, **10**(2): 178~179
- Lü Tao, Xiao Qing, Li Zhengjia. Cavitation effect of pulsed holmium laser and dynamic characteristics of hard tissue ablation underwater[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3558~3562
吕涛,肖青,李正佳. 脉冲钬激光水下空化效应及消融生物硬组织动态特性[J]. *光学学报*, 2010, **30**(12): 3558~3562
- Liu Na, Wang Yingjian, Jing Xufeng *et al.*. 2 μm femtosecond-laser pulse damage of the wavelength separation multilayer[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(1): 0107003
刘娜,王英剑,井绪峰等. 波长分离膜在 2 μm 飞秒激光作用下的损伤特性[J]. *中国激光*, 2011, **38**(1): 0107003
- Zhang Xiurong, Fan Ruiying, Wu Guangzhao *et al.*. The damage of dielectric mirrors from 2.94 μm laser beams in YAG:Er³⁺ crystal[J]. *Laser Technology*, 1991, **15**(6): 382~384
张秀荣,范瑞英,吴光照等. 波长为 2.94 μm 激光束对腔膜的损伤[J]. *激光技术*, 1991, **15**(6): 382~384
- J. R. Milward, K. L. Lewis, A. M. Pitt *et al.*. Laser damage issues for mid-IR optical parametric oscillator mirrors[C]. *SPIE*, 1993, **2114**: 220~230
- Jin Yunxia, Fan Ruiying, Shao Jianda *et al.*. Optical coatings on laser crystal emitting at 2 μm wavelength region[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, **43**(10): 59~63
晋云霞,范瑞英,邵建达等. 2 μm 波段激光薄膜的研制[J]. *激光与光电子学进展*, 2006, **43**(10): 59~63
- Jin Tao, Jiang Shaoji. Laser damage issues of optical coating for the mid-infrared[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, **36**(5): 680~683
金涛,江绍基. 中红外高激光破坏阈值薄膜的研究[J]. *红外与激光工程*, 2007, **36**(5): 680~683
- Melninkaitis D, Miksys, V. Sirutkaitis, G. Abromavicius *et al.*. Laser-induced damage threshold measurements of high reflecting dielectric layers, advanced optical materials[C]. *SPIE*, 2007, **6596**: 65961I
- M. Mero, J. Liu, W. Rudolph *et al.*. Scaling laws of femtosecond laser pulse induced breakdown in oxide films[J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**(11): 115109

栏目编辑:韩峰