

激光与光电子学进展

用于全固态 355 nm 紫外激光器的三波长高反膜

庄秋慧^{1*}, 王三强²

¹重庆理工大学机械工程学院, 重庆 400050;

²国网重庆市电力公司营销服务中心, 重庆 400020

摘要 为了提高激光损伤阈值,采用离子束辅助电子束成膜的方法制备具有 355, 532, 1064 nm 三个波长的高反膜。首先使用 Lambda950 型分光光度计对薄膜样品的光谱性能进行测试,然后验证不同的基底材料及不同的基底清洗工艺对薄膜激光损伤阈值的影响,最后在不同的工作真空度下对薄膜的弱吸收能力和激光损伤阈值等进行较为系统的研究,分析薄膜的弱吸收能力与激光损伤阈值之间的联系。结果表明,三个波长下的反射率均满足全固态 355 nm 紫外激光器所要求的光学性能指标,当工作真空度增加到一定程度时,薄膜的激光损伤阈值与弱吸收值不再是对应的关系,而是存在一个最佳值,说明该高反膜可以用于全固态 355 nm 激光器中的反射镜。

关键词 表面光学; 薄膜光学; 355 nm 紫外激光器; 离子束辅助电子束; 激光损伤阈值; 三波长高反膜

中图分类号 O484.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1924002

Three-Wavelength High-Reflectivity Film for All-Solid-State 355-nm Ultraviolet Laser

Zhuang Qiuhui^{1*}, Wang Sanqiang²

¹College of Mechanical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China;

²State Grid Chongqing Electric Power Company Marketing Service Center, Chongqing 400020, China

Abstract To increase the laser damage threshold, an ion-beam assisted electron-beam formation method is used for preparing high-reflection films with three wavelengths of 355, 532, and 1064 nm. First, Lambda 950 spectrophotometer is used to test the spectral performance of the film sample. Then, the influence of different substrate materials and substrate cleaning processes on the laser damage threshold of the film are verified. Finally, the weak absorption capacity of the film and the laser damage threshold under different working vacuum degrees are studied systematically, and the relationship between the weak absorption capacity of the film and the laser damage threshold is analyzed. Additionally, the relationship between the weak absorption of the thin film and the laser damage threshold value is analyzed. The results show that the reflectance at the three wavelengths meets the requirement of optical performance indicators for the solid-state 355-nm ultraviolet laser. The laser damage threshold of the film and weak absorption value do not correspond to each other when the working vacuum increases to a certain level. However, an optimal value indicates that the high-reflection film can be used as the mirror in an all-solid-state 355-nm laser.

Key words optics at surfaces; thin film optics; 355 nm ultraviolet laser; ion beam assisted electron beam; laser damage threshold; three wavelength high reflective film

OCIS codes 240.6490; 240.0310

收稿日期: 2020-12-31; 修回日期: 2021-02-03; 录用日期: 2021-03-02

基金项目: 重庆理工大学科研启动基金(2017ZD20)

通信作者: *zqh@cqut.edu.cn

1 引言

随着全固化激光技术的发展,全固态 355 nm 紫外激光器已成为当前引人瞩目的亮点之一。与传统的准分子紫外激光器相比,全固态 355 nm 紫外激光器具有体积小、寿命长、光束质量好、工作效率高、无需更换特殊气体和价格便宜等诸多优点,已成为激光研究中的热点之一。光学薄膜是全固态 355 nm 紫外激光器的重要组成部分之一,并且起着不可替代的作用。反射镜是激光器谐振腔中的关键元件之一,在反射镜上镀制反射膜后的性能优劣将会影响激光器输出功率和光束质量,这也成为影响激光器寿命和整体性能的重要因素之一。

本文主要研究在 355 nm 紫外激光系统中垂直放置的凹面反射镜上镀制三波长高反膜后的光学性能。在 355 nm 紫外激光系统中,凹面反射镜的作用主要是为实现波长为 1064 nm 的基频光和波长为 532 nm 的倍频光能够往返两次,并通过 LBO(三硼酸锂, LiB_3O_5) 晶体进行和频,从而提高和频的转换效率,因此需要在 355 nm 和 532 nm 波长处实现高反射。为了实现往返和频所产生的 355 nm 光从输出镜输出,同时满足对 355 nm 光的高反射,因此反射镜需要在 355, 532, 1064 nm 三个波长处实现高反射。对于激光器谐振腔中的反射镜,系统要求其反射率更高且损耗必须足够低^[1],原因在于反射镜的反射率越大,激光器的平行平面腔中的品质因子也越大^[2]。所以,当薄膜的反射率达到 99.9% 时,哪怕反射率提升 1/100,这对输出功率也将会产生巨大影响^[3]。制备三波长高反膜的难点在于,其膜层厚度大于一般的单波长反射膜,而且需要控制膜层的吸收率和内应力,这对制备工艺有很高的要求。膜系是由三个反射堆叠而成的,所以设计出来的反射膜的膜层数较多,因此需充分考虑由膜层增多而引起的缺陷,同时也要考虑由膜层累计的吸收损耗而导致激光损伤阈值

(LIDT)降低的问题。为此选用高、低折射率差值较大的光学材料组合以减少薄膜的膜层数,降低膜层累积所引起的缺陷和吸收,从而达到提高激光损伤阈值的目的,进而制备出高质量的三波长高反膜。将这些薄膜良好地应用在全固态 355 nm 激光器中,对提高激光系统的稳定性以及实际应用具有重要价值。

2 膜系设计

在 355 nm 紫外激光系统中的凹面反射镜上镀制高反膜,其具体设计要求如下。基底选用 K9 玻璃或 JGS1 型石英,对 355, 532, 1064 nm 三个波长的光实现高反射(反射率均大于 99.5%)。

反射镜在 355, 532, 1064 nm 三个波长处都能实现高反射,而对于全介质结构的反射膜堆,其反射的带宽受中心波长和高、低折射率比值的影响而难以覆盖三个工作波长。较理想的方案是根据反射镜的工作波长分别给出相应的反射堆,然后实现多个反射堆的叠加,从而满足多波长高反射的要求。

对于高反膜来说, $(\text{HL})^x$ 和 $(\text{H}_2\text{L})^y$ 的基本结构中的周期性多层膜是一种常用的设计方案。由于反射波段较宽,单一的反射堆显然无法满足带宽的要求,为此需要具有不同中心波长的反射堆的叠加来实现宽波段的反射。通过调整参考波长并且改变三个反射堆的比例系数,获得了 $\text{Sub}/(\text{HL})^{14}(0.48\text{H}0.48\text{L})^{14}(0.32\text{H}0.32\text{L})^{14}\text{H}/\text{Air}$ 的膜系结构,其中 Sub 为 K9 玻璃基底, H 为 ZrO_2 高折射率材料, L 为 SiO_2 低折射率材料,膜系的总层数为 86 层,膜层厚度为 8.58 μm 。图 1 为膜系的光谱曲线。从图 1 可以看到,设计的膜系在理论上能够在 355, 532, 1064 nm 处实现反射率大于 99.9%, 而且在 355, 532, 1064 nm 处的反射带都非常平坦,设计结果非常理想,因此选用此膜系进行制备。

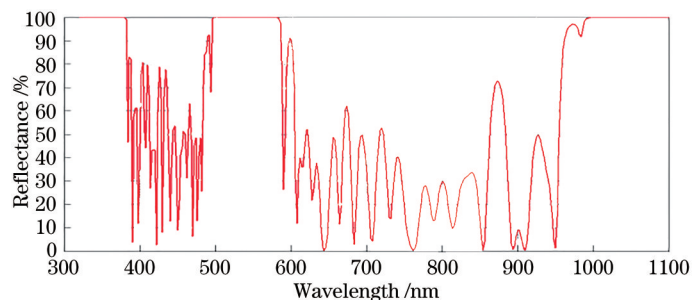


图 1 膜系的光谱曲线

Fig. 1 Spectral curve of membrane system

3 三波长高反膜的制备

在日本光驰 OTFC1300 型的镀膜机上采用离子束辅助电子束成膜的方法制备样品,其中 H 与 L 分别代表高折射率材料 ZrO_2 和低折射率材料 SiO_2 。

真空条件下,由于 ZrO_2 和 SiO_2 在加热蒸发的过程中会进行分解作用而失去氧离子,因此在蒸镀的过程中需要对真空室补充氧气。考虑到膜厚监控的准确性与工艺的重复性,通过多次实验研究,最终确定 ZrO_2 的沉积速率为 0.3 nm/s, SiO_2 的沉积速率为

0.8 nm/s,并且膜层在离子束轰击的作用下更为致密,进而改善了薄膜的光学性能和机械特性。为了改善膜层的强度以及减少内应力,镀制后的薄膜样品还需要进行退火处理,退火温度为 250 °C,恒温 3 h 后自然冷却。为了后续工作的研究,即验证不同的基底材料、清洗工艺以及不同压强对薄膜激光损伤阈值的影响,共制备了两组三波长高反膜的样品,每组有 4 个薄膜样品,其中第 II 组在其他条件相同的情况下,只改变工作真空度。每个薄膜样品的具体情况如表 1 和表 2 所示,其中 S_{ij} 为第 i 组第 j 个样品。

表 1 第 I 组样品的制备方法

Table 1 Method for preparing group I samples

Method	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{14}
Cleaning method	Sconcentration of acidoaking in certain	Deionized water heating ultrasonic cleaning	Sconcentration of acidoaking in certain	Deionized water heating ultrasonic cleaning
Substrate material	Quartz	Quartz	K9	K9

表 2 第 II 组样品的制备方法

Table 2 Method for preparing group II samples

Method	S_{21}	S_{22}	S_{23}	S_{24}
Working vacuum /Pa	7×10^{-3}	9×10^{-3}	2×10^{-2}	3×10^{-2}

4 三波长高反膜的光谱特性测试结果与分析

使用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Lamda950 型

分光光度计(仪器的透射率测量精度为 $\pm 0.1\%$)来测试 S_{23} 薄膜的光谱反射率,测定的波长范围为 300~1200 nm,波长的分辨率为 1 nm。图 2 为薄膜的反射率光谱曲线。从图 2 可以看到,355 nm 处的反射率 $R_{355}=99.6\%$,532 nm 处的反射率 $R_{532}=99.6\%$,1064 nm 处的反射率 $R_{1064}=99.6\%$,薄膜的反射率均大于 99.5%,满足了 355 nm 全固态紫外激光器所要求的光学性能指标。

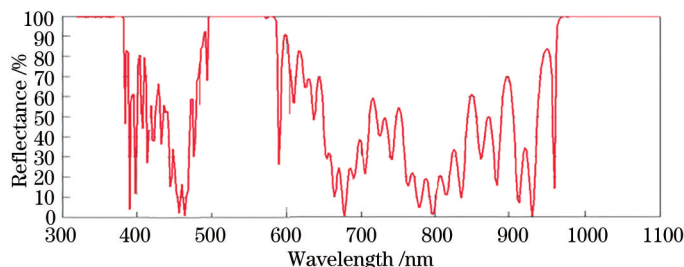


图 2 薄膜的测试光谱曲线

Fig. 2 Test spectral curve of thin film

5 薄膜激光损伤阈值的分析

薄膜的激光损伤阈值采用 1-on-1 的测试方法(即元件的每一个测试点上只辐照一个单脉冲)进行测试。对于样品上的每个测试点,激光只作用一次,该操作过程符合 ISO 11254-1.1 的测试标准。测量装置中,激光波长为 1064 nm,脉冲的重复频率为 1 Hz 或 10 Hz,靶平面上的有效光束半径为 0.3 mm,脉宽为 13 ns。每个试样上测试点的数目

为 100,测试点按照 10×10 的规格进行排列,测试点之间的最小距离为 1.5 mm,试样直径为 30 mm。通过 100 个测试点的测试可以绘制出以激光能量为横轴、损伤几率为纵轴的关系曲线。采用数学回归法可以计算得到激光能量与损伤几率的线性关系直线,该直线与能量轴的交点代表激光辐射能量损伤几率为 0 的最大能量值,由此可以计算出损伤阈值。

5.1 优化基底材料和基底清洗工艺

为了验证不同的基底材料及不同的基底清洗

工艺对薄膜激光损伤阈值的影响,通过激光损伤阈值测试系统测得第 I 组中各个薄膜样品的损伤阈值如图 3 所示,其中 S_{11} 和 S_{12} 为石英基底的薄膜样品, S_{13} 和 S_{14} 为 K9 基底的薄膜样品, S_{11} 和 S_{13} 使用一定浓度酸浸泡的清洗方式,而 S_{12} 和 S_{14} 使用去离子水加热和超声波清洗的清洗方式。从图 3 可以看到,石英基底上的薄膜激光损伤阈值与 K9 玻璃很接近,说明损伤阈值与基底材料没有明显的关联性。本文制备的三波长反射膜的膜层厚度达到 $8.58 \mu\text{m}$,当膜层达到一定厚度时,基底的表面质量就会影响三波长反射膜的损伤阈值。分析原因可能是当选用一定浓度酸浸泡的清洗工艺时,基底的表面上会有一些磨损,即留下较深的坑点和划痕,在其上沉积一定厚度的薄膜后,膜层中会产生一些缺陷,从而导致薄膜样品的激光损伤阈值下降。基底经过去离子水加热和超声波清洗后,基底的磨损状况及表层会得到改善,进而间接地调整了薄膜激光损伤阈值,使损伤阈值提高^[4]。但是如果薄膜的沉积工艺不尽完善,那么薄膜样品的损伤阈值大多是由薄膜自身的质量决定的,其基底的清洗方式并不会对薄膜样品的损伤阈值造成多大影响。

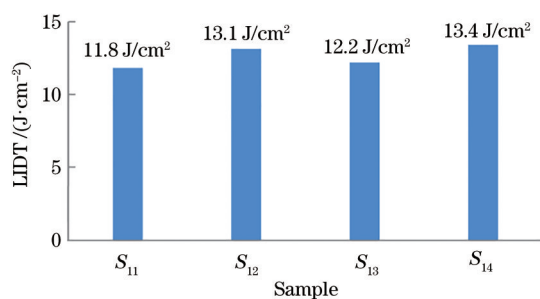


图 3 不同基底材料及清洗工艺的激光损伤阈值

Fig. 3 Laser damage threshold of different substrate materials and cleaning process

因此,优化基底材料和清洗工艺对薄膜的抗激光损伤有着重要的影响。基体材料决定了薄膜中过渡层的好坏,还决定了薄膜与基体结合的好坏,而基体的清洗状况又决定了薄膜表面缺陷的大小和类型^[5]。

5.2 不同工作真空度对激光损伤阈值的影响

本文设计的薄膜样品是一个采用 ZrO_2 和 SiO_2 作为高、低折射率材料,而且具有 86 层的三波长高反膜。制备过程中,由于薄膜的吸收和散射能力的提高,使反射膜的反射率有所降低,并且造成激光损伤阈值的降低,从而影响激光系统的性能。大量参

考文献和实验研究表明,薄膜的损伤主要是由吸收损耗造成应力增加和温度升高导致的^[6]。在相同的激光辐照能量的照射下,应力增加和温度升高又与薄膜的微结构有着密不可分的联系,因此 ZrO_2 薄膜的激光损伤阈值与工作真空度具有紧密的相互关系^[7]。

保持其他条件一定,在不同的工作真空度下制备 4 个薄膜样品,样品编号分别为 S_{21} 、 S_{22} 、 S_{23} 和 S_{24} ,工作真空度分别为 7×10^{-3} 、 9×10^{-3} 、 2×10^{-2} 、 3×10^{-2} Pa。因此,本节对不同样品的弱吸收能力及激光损伤阈值等进行较为系统的研究,分析薄膜弱吸收能力与激光损伤阈值之间的联系。

首先使用表面热透镜测量装置测量第 II 组所有样品在 1064 nm 波长处的弱吸收值,接着使用激光损伤阈值测量装置测试 4 个薄膜样品(波长为 1064 nm,激光脉宽为 13 ns)的激光损伤阈值,最后使用 NIKON 型显微镜观测薄膜样品的损伤形貌。不同的工作真空度下制备的 4 个薄膜样品的损伤形貌如图 4 所示,其中 7×10^{-3} Pa 的工作真空度下的激光损失阈值为 $9.8 \text{ J}/\text{cm}^2$, 9×10^{-3} Pa 的工作真空度下的激光损失阈值为 $13.3 \text{ J}/\text{cm}^2$, 2×10^{-2} Pa 的工作真空度下的激光损失阈值为 $13.5 \text{ J}/\text{cm}^2$, 3×10^{-2} Pa 的工作真空度下的激光损失阈值为 $10.7 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。从图 4 可以看到,4 个样品的破斑表现相似,都是一种熔融状态,激光烧伤痕迹明显,这是因为激光辐照能量大部分通过了薄膜,所以能量累积效应十分明显;而较低的激光辐照能量都有可能造成薄膜很大的缺陷损伤,这主要是由缺陷的强吸收导致的^[8]。仔细观察,无论破斑的大小,在其中心都存在一个非常小的吸收作用中心,这是因为基底

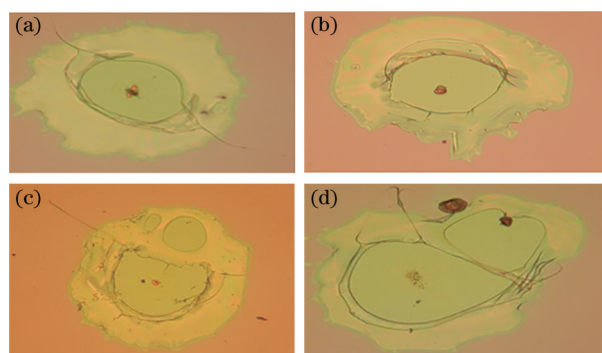


图 4 不同工作真空度下的损伤形貌。(a) 7×10^{-3} Pa; (b) 9×10^{-3} Pa; (c) 2×10^{-2} Pa; (d) 3×10^{-2} Pa

Fig. 4 Damage morphology under different working vacuum. (a) 7×10^{-3} Pa; (b) 9×10^{-3} Pa; (c) 2×10^{-2} Pa; (d) 3×10^{-2} Pa

和膜层的界面位置通常都是薄膜结构中最薄弱的部分,而缺陷点对辐照激光能量具有吸收作用,从而造成膜层的脱落。

4 个样品的弱吸收值与工作真空度的关系如图 5 所示。从图 5 可以看到,当工作真空度从 7×10^{-3} Pa 增加到 3×10^{-2} Pa 时,薄膜样品的弱吸收值逐渐降低,这是因为在低氧环境下,薄膜容易产生化学计量比失配的缺陷,但是随着工作真空度的增加,薄膜的氧化越来越充分,所以吸收较大的亚化学计量比成分逐渐减少,因此造成了弱吸收有所降低^[9]。

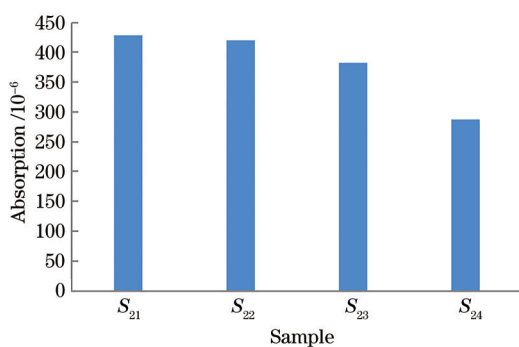


图 5 不同工作真空度环境下薄膜样品的弱吸收值

Fig. 5 Weak absorption values of film samples under different working vacuum

图 6 为薄膜损伤阈值与不同工作真空度的关系。从图 6 可以看到,随着工作真空度从 7×10^{-3} Pa 增加到 2×10^{-2} Pa,激光损伤阈值从 9.8 J/cm^2 逐渐升高到 13.5 J/cm^2 ;当工作真空度继续增加到 3×10^{-2} Pa 时,损伤阈值则不再增加,而是降低到 10.7 J/cm^2 。由此可见,当工作真空度增加到一定程度时,薄膜的激光损伤阈值与弱吸收值不再是对应的关系,而是存在一个最佳值,值约为 2×10^{-2} Pa。

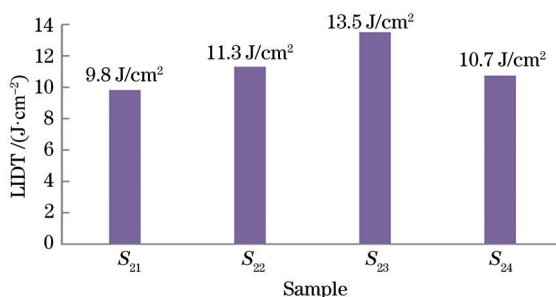


图 6 不同工作真空度下薄膜样品的激光损伤阈值

Fig. 6 Laser damage threshold of thin film samples under different working vacuum

6 结 论

本文采用离子束辅助电子束成膜的方法制备了具有 355, 532, 1064 nm 三个波长的高反膜,并用于全固态 355 nm 激光器中的反射镜。首先使用分光光度计对薄膜样品的光谱性能进行测试,结果表明 $R_{355}=99.6\%$, $R_{532}=99.6\%$, $R_{1064}=99.6\%$, 满足全固态 355 nm 紫外激光器所要求的光学性能指标(反射率均大于 99.5%)。然后验证不同的基底材料及不同的基底清洗工艺对薄膜激光损伤阈值的影响,最后在不同的工作真空度下对弱吸收能力及激光损伤阈值等进行较为系统的研究。结果表明,石英基底上的薄膜激光损伤阈值与 K9 玻璃相近,说明损伤阈值与基底材料没有明显的关联性;当膜层达到一定厚度时,基底经过超声波清洗后,磨损状况得到了改善,进而使损伤阈值提高;当工作真空度增加到一定程度时,薄膜的激光损伤阈值与弱吸收值不再是对应的关系,而是存在一个最佳值,值约为 2×10^{-2} Pa。

参 考 文 献

- [1] Stolz C J, Sheehan L M, von Gunten M K, et al. Advantages of evaporation of hafnium in a reactive environment for manufacture of high-damage-threshold multilayer coatings by electron-beam deposition[J]. Proceedings of SPIE, 1999, 3738: 318-324.
- [2] Neauport J, Lampaignere L, Bercegol H, et al. Polishing-induced contamination of fused silica optics and laser induced damage density at 351 nm[J]. Optics Express, 2005, 13(25): 10163-10171.
- [3] Yuan J M, Tang Z S, Qi H J, et al. Optical constants and properties of several kinds of ultraviolet thin film materials[J]. Acta Optica Sinica, 2003, 23(8): 984-988.
袁景梅, 汤兆胜, 齐红基, 等. 几种紫外薄膜材料的光学常数和性能分析[J]. 光学学报, 2003, 23(8): 984-988.
- [4] Ashe B, Marshall K L, Giacofei C, et al. Evaluation of cleaning methods for multilayer diffraction gratings [J]. Proceedings of SPIE, 2006, 6403: 64030O.
- [5] Li T T, Zhang M J, Tian K Z, et al. Femtosecond laser-induced damage on Ge-Sb-S chalcogenide glass [J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(10): 1016001.
李铜铜, 张鸣杰, 田康振, 等. Ge-Sb-S 硫系玻璃的飞秒激光诱导损伤研究[J]. 光学学报, 2019, 39(10): 1016001.

- [6] Zong H W, Zhao J S, Song X L, et al. Development of research on damage characteristics of calcium fluoride crystal under deep ultraviolet laser irradiation [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(19): 190002.
宗慧雯, 赵江山, 宋兴亮, 等. 氟化钙晶体深紫外激光辐照损伤特性研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(19): 190002.
- [7] Mu W, Shen W D, Yang C Y, et al. Preparation of anti-reflection coatings on quartz tube surfaces based on atomic layer deposition[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(3): 0324001.
沐雯, 沈伟东, 杨陈楹, 等. 基于原子层沉积技术的石英管表面减反射膜的制备[J]. *光学学报*, 2019, 39(3): 0324001.
- [8] Wang Y, Hang L X. Study on the relationship between gradient of antireflection film and laser damage threshold[J]. *Applied optics*, 2019, 40(1): 151-157
王燕, 杭凌侠. 减反膜的梯度化与激光损伤阈值之间的关系研究[J]. *应用光学*, 2019, 40(1): 151-157.
- [9] Yi P. Preparation and properties of laser damage resistant films[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2015.
义鹏. 抗激光损伤薄膜的制备与性质研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015.