

激光处理对光学薄膜和激光玻璃损伤的影响*

李仲伢 李成富 龚 辉

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 用准分子激光和 CO₂ 激光分别对光学薄膜和掺钕磷酸盐激光玻璃进行激光预辐照处理, 研究激光预辐照对损伤阈值的影响, 并对相关的机理作了分析.

关键词 激光预辐照, 损伤阈值

1 引 言

提高光学薄膜和激光材料的损伤阈值, 一直是从事激光研究和材料制备的学者所共同关心的问题. 对光学薄膜和材料用低于损伤阈值的激光能量进行辐照处理, 来提高它们的损伤阈值是很有实用意义和理论研究价值的工作. 这方面的工作虽然有过一些报道^[1~3], 但由于激光与材料相互作用, 涉及到许多方面的问题, 如光热作用、激光参数, 还与薄膜和材料的性质有关, 因此还有许多问题有待人们去研究. 不同的薄膜和材料需要用不同波长的激光辐照, 才能获得最佳的效果. 辐照效果的好坏不仅与样品本身的特性有关, 还与激光辐照条件有关. 激光辐照对提高光学薄膜和激光材料抗激光损伤的机理还有待进一步研究.

2 实验条件

用 308 nm XeCl 脉冲准分子激光和 10.6 μm CO₂ 连续激光分别对光学薄膜和掺钕磷酸盐激光玻璃进行激光预辐照处理. 样品在进行 1.06 μm 脉冲激光损伤实验前先用低于单脉冲损伤阈值的激光能量对样品进行辐照, 激光辐照在远场进行, 选取远场光斑中强而均匀部分的光束辐照样品, 以使样品各部分的辐照剂量相等. 准分子激光输出为多模, 单次输出能量 250 mJ, 脉宽 45 ns. 辐照能量 50 mJ/cm², 峰值功率为 1.1 mW/cm², 激光频率 1 Hz. 对薄膜样品先后进行了二轮辐照. 对一组玻璃样品选用了不同的辐照次数.

CO₂ 激光器输出功率 500~1500 W 连续可调, 辐照薄膜样品的功率密度为 25 W/cm², 辐照时间为 2 sec, CO₂ 激光对薄膜样品也辐照了二轮. 第二次辐照的功率和时间与第一次相同. 对玻璃样品选用不同的辐照时间和辐照功率进行辐照.

薄膜样品为 TiO₂, ZrO₂ 和 Ti₃O₅ 三种单层膜, 准分子激光辐照的一组膜, 其光学厚度为 $\lambda/2$ ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$). CO₂ 激光辐照的一组膜, 厚度 $\lambda/4$ ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$).

收稿日期: 1992 年 12 月 11 日; 收到修改稿日期: 1993 年 3 月 6 日.

* 国家高技术基金资助项目.

损伤实验用 $1.06 \mu\text{m}$ 的脉冲激光,脉宽 10 ns , TEM_{00} 模, 光强分布为高斯型. 光斑直径 $d(1/e^2)$ 为 $55 \mu\text{m}$. 实验装置与文献[4]基本相同. 损伤阈值的定义和测量方法与文献[5]相同. 需要指出的是损伤阈值后面的数值并非表示实验误差,而是损伤阈值的扩展^[6],这个数值的大小主要取决于样品本身质量的好坏.

3 实验结果和分析

3.1 光学薄膜

3.1.1 准分子激光辐照

用准分子激光对光学薄膜进行辐照处理,对 $1.06 \mu\text{m}$ 损伤阈值影响的实验结果如表 1 所示,经辐照处理可以使 TiO_2 膜的损伤阈值提高 $20\% \sim 30\%$,损伤阈值随着辐照次数的增加而有所增加. ZrO_2 膜辐照 40 次损伤阈值略有增加,辐照 80 次损伤阈值反而有所下降. 总的来说变化不大. Ti_3O_5 膜无效果.

Table 1 Damage thresholds of optical thin-films by excimer laser pre-irradiation

Sample	Irradiation condition				Damage threshold (J/cm^2)
	Irradiation	Power level (MW/cm^2)	Times	Total energy (J/cm^2)	
ZrO_2	NOT	—	—	—	17.8 ± 4.3
	XeCl	1.1	40	2	18.8 ± 2.1
	XeCl	1.1	80	4	15.5 ± 3.7
TiO_2	NOT	—	—	—	15.6 ± 3.7
	XeCl	1.1	40	2	19.3 ± 3.1
	XeCl	1.1	80	4	20.1 ± 3.3
Ti_3O_5	NOT	—	—	—	9.7 ± 0.8
	XeCl	1.1	20	1	10.2 ± 0.8
	XeCl	1.1	60	3	9.8 ± 2.7

3.1.2 CO_2 激光辐照

经 CO_2 激光辐照处理的光学薄膜的损伤实验结果如表 2 所示, CO_2 激光辐照可使 ZrO_2 膜的损伤阈值提高 80% ,效果较好,并且随着辐照时间的增加有较快的增长. TiO_2 膜第一次辐照使损伤阈值提高 20% 左右,第二次辐照没有提高还略下降了一点. Ti_3O_5 膜二次辐照对损伤阈值的影响都不大.

3.2 钕磷酸盐玻璃

3.2.1 准分子激光辐照

准分子激光辐照掺钕磷酸盐玻璃的表面损伤阈值的实验结果如表 3 所示. 从样品 S_1 到 S_3 随着辐照次数的增加,损伤阈值也有所增加. 样品 S_4 辐照 120 次,损伤阈值反而稍有下降. 表 3 结果说明准分子激光辐照磷酸盐玻璃,提高损伤阈值的效果不明显.

3.2.2 CO_2 激光辐照

CO_2 激光对磷酸盐激光玻璃辐照处理的实验结果如表 4 所示. 从表中可以看出,磷酸盐激光玻璃经 CO_2 激光辐照处理后,对 $1.06 \mu\text{m}$ 激光表面损伤阈值提高有很好的效果. 辐照功率为 $33 \text{ W}/\text{cm}^2$,即总的输出功率为 800 W ,辐照时间为 3 sec ,可以获得最佳的效果. 使损伤阈值提

高 1 倍多. 辐照功率大于 33 W/cm^2 , 辐照时间超过 3 sec 时, 在辐照的过程中样品的边缘部分出现一些小裂纹, 表 4 中的样品 S_8 和 S_9 均如此, 即为辐照过度的情况, 因此它们的损伤阈值反而没有 S_7 高. 不同的处理条件对损伤阈值提高的幅度也不一样. 如何选择合适的处理条件是很重要的. 辐照功率过高或时间太长容易使样品炸裂. 辐照功率太低效果不佳. 从表 4 可以看出经过 CO_2 激光辐照的样品, 其损伤阈值均有一定程度的提高.

相同的辐照时间 2 sec, 不同的辐照功率. 损伤阈值与辐照功率的关系如图 1 所示. 随着辐照功率的增加呈线性上升趋势.

Table 2 Damage thresholds of optical thin-films by CW CO_2 laser pre-irradiation

Sample	Irradiation condition				Damage threshold (J/cm^2)
	Irradiation	Power level (W/cm^2)	Time(s)	Total energy (J/cm^2)	
ZrO_2	NOT	—	—	—	24.1 ± 7.8
	CO_2	25	2	50	29.3 ± 7.9
	CO_2	25	4	100	43.8 ± 12.7
TiO_2	NOT	—	—	—	28.2 ± 6.8
	CO_2	25	2	50	33.2 ± 5.3
	CO_2	25	4	100	27.6 ± 6.4
Ti_3O_5	NOT	—	—	—	20.6 ± 4.5
	CO_2	25	2	50	18.5 ± 4.6
	CO_2	25	4	100	22.2 ± 6.6

Table 3 Damage threshold of phosphate glasses by excimer laser pre-irradiation

Sample	Irradiation condition				Damage threshold (J/cm^2)
	Irradiation	Power level (MW/cm^2)	Times (s)	Total energy (J/cm^2)	
S_1	Not	—	—	—	384
S_2	XeCl	1.1	40	2	396
S_3	XeCl	1.1	80	4	426
S_4	XeCl	1.1	120	6	373

Table 4 Damage threshold of phosphate glasses by CW CO_2 laser pre-irradiation

Sample	Irradiation condition				Damage threshold (J/cm^2)
	Irradiation	Power level (W/cm^2)	Time(s)	Total energy (J/cm^2)	
S_5	NOT	—	—	—	343
S_6	CO_2	25	5	125	492
S_7	CO_2	33	3	99	728
S_8	CO_2	33	5	165	574
S_9	CO_2	42	3	126	584

3.3 电子显微镜和光谱测试的结果

为了分析玻璃表面和薄膜经过激光辐照处理后损伤阈值提高的原因. 作者做了用 CO_2 激

光辐照处理的掺钕磷酸盐玻璃样品和 TiO₂ 膜的透射电镜 (TEM) 分析实验, 样品选用了表 2 的 TiO₂ 和表 4 的 S₅ 和 S₈. TEM 分析试样用复型法制备. 实验结果如图 2、图 3 所示. 从图 2 可以看出, 经过辐照处理的磷酸盐玻璃样品, 表面形貌发生了很大的变化, 表面变得均匀、光洁和细腻. 表面缺陷得到的修复.

从图 3 可以看出经过辐照的 TiO₂ 膜的表面形貌也发生变化, 变得均匀细致. 然而由于薄膜样品激光辐照的功率较低, 因此表面形貌的变化较小. 作者也曾试过采用较高激光功率辐照, 但是, 这样会使薄膜发生破坏.

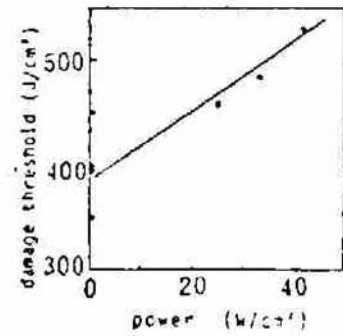


Fig. 1 Dependence of phosphate glass of damage threshold on irradiation power

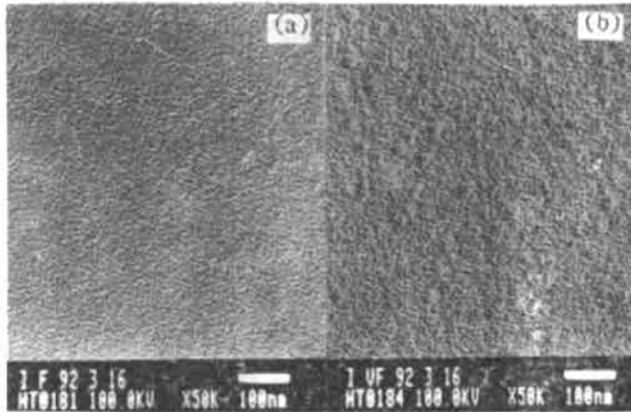


Fig. 2 TEM of phosphate glass surface morphologies, (a) CO₂ irradiation; (b) Non-irradiation

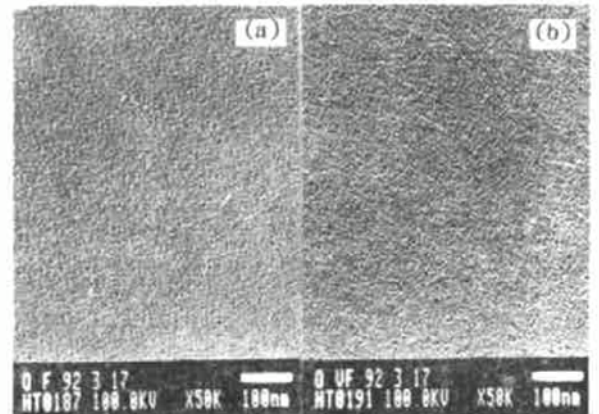


Fig. 3 TEM of TiO₂ film surface morphologies, (a) CO₂ irradiation; (b) Non-irradiation

用 Lambda-9 分光光度计测试了薄膜和玻璃样品辐照前后的光谱曲线. 大部分样品的光谱曲线没有明显的变化, 有的样品光谱曲线有一些变化, 如 CO₂ 激光辐照的 ZrO₂ 膜, 如图 4 所示. 这种变化有可能是因薄膜经过辐照后膜的微观结构发生了微小变化所引起的.

3.4 CO₂ 激光辐照产生剩余应力

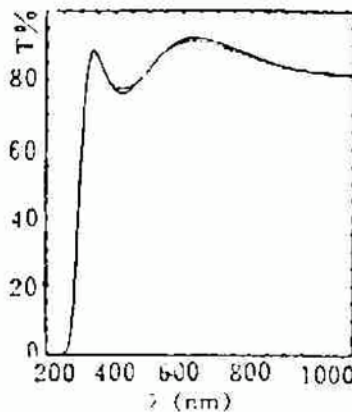


Fig. 4 Transmission spectrograph of ZrO₂ film.

--- Non-irradiation, · · · Irradiation



Fig. 5 Stress photograph

CO₂ 激光辐照是一种不同于一般加热的退火机制. 适当的辐照功率和剂量可以消除样品本身的余应力和修复缺陷, 起到提高磷酸盐玻璃激光破坏强度的作用. 然而辐照功率过大时就会在样品上引起新的剩余应力, 应力的大小随着 CO₂ 激光辐照的增加而增加, 当辐照功率大于 33 W/cm², 辐照时间超过 2 sec, 便出现明显的剩余应力. 表 4 中样品 S₈ 和 S₉ 均属于这种情

况. 图 5 为样品 S₃ 在偏振光场中的应力分布图, 从图中可以看出 CO₂ 激光辐照过的样品, 表面层产生了应力, 在 DPY-1 大型偏光应力仪上测得应力为 5 nm/cm, 相当于 2.5 级应力. 应力与损伤阈值成相反趋势, 应力大损伤阈值就降低. 由此可见, 如何选择适当的辐照功率和辐照剂量是非常重要的. 产生应力的原因, 是由于玻璃样品吸收了 CO₂ 激光的能量, 表层温度迅速升高, 冷却时, 热的表面有较大幅度的收缩, 其余基体收缩较小, 因此使得表面处于张应力状态.

3.5 损伤形貌

未经 CO₂ 激光辐照的玻璃样品, 在进行损伤实验时出现炸裂的情况较多, 主要是线炸裂, 有时线炸裂和点炸裂同时出现, 如图 6(a) 和 (b) 所示. 经过激光辐照处理的样品出现小点破坏的情况较多. 如图 6(c) 所示.

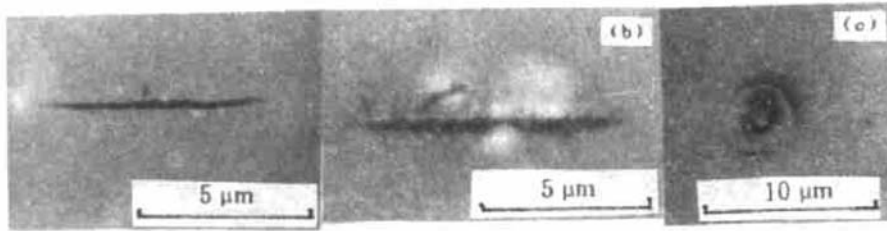


Fig. 6 Damage morphologies of phosphate glass.

薄膜样品的损伤形貌辐照前后也有些差别, 如图 7 所示. 经过辐照的样品由于损伤阈值提高了, 要用较高的激光能量才能使其产生破坏. 从损伤形貌可以看出经过辐照的样品其损伤程度比未辐照的要严重, 损伤光斑也大.

3.6 分析和结论

由以上的结果可以看出, 用 CO₂ 激光辐照掺铈磷酸盐玻璃可以获得很好的效果, 其原因是 CO₂ 激光为连续激光, 对样品的辐照时间长. 玻璃样品在该波长有很强的吸收, 随之温度升高, 并达到软化温度, 对玻璃表面起到了激光抛光的作用, 使表面变得光洁、均匀、细致等, 并对表面缺陷有修复作用, 使玻璃表面的缺陷减少, 因此 CO₂ 激光辐照处理可以提高磷酸盐激光玻璃的表面损伤阈值. 而准分子激光辐照虽然功率很大可以达到 1.1 MW/cm², 但因为辐照能量小, 作用时间短, 因此对提高损伤阈值的效果不明显. 可以认为激光辐照, 是一种不同于一般加热的退火机制.

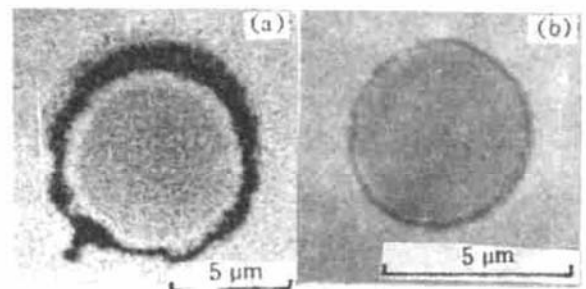


Fig. 7 Damage morphologies of ZrO₂ film
(a) CO₂ irradiation; (b) Non-irradiation

光学薄膜 TiO₂ 和 ZrO₂ 经 CO₂ 激光辐照处理后, 损伤阈值有提高, 除了通常的原因激光辐照可去除膜层表面的污染和吸附而使损伤阈值有所提高外, 还有另一种原因, 即在较高的温度下膜的表面微观结构发生了变化, 变得更加均匀、细致, 因此, 提高了抗激光损伤的能力.

Ti₃O₅ 膜无论是用准分子激光辐照还是用 CO₂ 激光辐照均无明显的效果. 其原因是 Ti₃O₅ 在成膜过程中仍有少部份未氧化成 TiO₂. 由电镜分析的结果得到证实. 由于 Ti₃O₅ 有较强的吸收. 光吸收对 Ti₃O₅ 膜的损伤起了主导作用. 因此激光辐照处理变得不起作用.

用透射电镜的方法对样品进行微观结构分析, 揭示了激光预辐照提高薄膜和玻璃样品抗

损伤的机理. 激光预辐照除了可以去除表面吸附的 H_2O 、 CO_2 和灰尘外, 还可以对样品表面起激光抛光的作用, 使表面变得光洁、均匀、细致. 更重要的是, 使表面微观结构发生了变化和对表面缺陷有修复作用. 使样品的表面结构变得更加完整, 因而提高了抗激光损伤的能力.

参 考 文 献

- [1] P. A. Temple, W. H. Lowdermilk, D. Milam Carbon dioxide laser polishing of fused silica surfaces for increased Laser-damage resistance at 1064 nm, *Appl. Opt.*, 1982, **21**(18):3249~3255
- [2] A. J. Weber, A. F. Stewart An investigation of laser processing of thin film coatings, *NBS Spec. Publ.*, 1986, 752 :289~296
- [3] N. C. Kerr, D. C. Emmong The effect of laser annealing on laser induced damage threshold, NIST SP801, 1989 :164~179
- [4] 李仲伢, 李成富, 范正修等 不同膜系结构的光学薄膜的激光损伤研究, *光学学报*, 1991, **11**(1):93~96
- [5] 李仲伢, 邓 和, 范正修, 1.06 μm 激光对钛、锆光学薄膜的损伤, *中国激光*, 1989, **16**(7):413~416
- [6] K. H. Guenther, T. W. Humpherys, J. Balmer *et al.*, 1.06 μm laser damage of thin film Optical coatings :a round-robin experiment involving various pulse lengths and beam diameters, *Appl. Opt.*, 1984, **23**(21):3743~3753

Effect of Laser Treatment on Laser Induced Damage of Optical Thin-Film and Laser Glass

Li Zhongya Li Chengfu Gong Hui

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800*)

(Received 11 December 1992; revised 6 March 1993)

Abstract Optical thin-films and Nd-doped phosphate glass surfaces were processed by excimer laser and CW CO_2 laser pre-irradiation. Effect of laser pre-irradiation on laser induced damage threshold is investigated. The related mechanisms are analyzed.

Key words laser pre-irradiation, damage thseshold