

文章编号: 0253-2239(2010)01-0272-05

# 缓冲层对 $\text{LiB}_3\text{O}_5$ 晶体上 1064 nm, 532 nm 倍频增透膜性能的影响

谭天亚<sup>1,2</sup> 于撼江<sup>1,2</sup> 吴 炜<sup>1,2</sup> 郭永新<sup>1,2</sup> 邵建达<sup>3</sup> 范正修<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 辽宁大学物理学院, 辽宁 沈阳 110036

<sup>2</sup> 辽宁省光电子功能器件与检测技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110036

<sup>3</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所光学薄膜技术研发中心, 上海 201800

**摘要** 采用电子束蒸发方法在  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) 晶体上制备了无缓冲层和具有不同缓冲层的 1064 nm, 532 nm 倍频增透膜。利用 Lambda900 分光光度计、MTS Nano Indenter 纳米力学综合测试系统以及调 Q 脉冲激光装置对样品的光学性能、附着力和激光损伤阈值进行了测试分析。结果表明, 所有样品在 1064 nm 和 532 nm 波长的剩余反射率都分别小于 0.1% 和 0.2%。与无缓冲层样品相比, 预镀  $\text{Al}_2\text{O}_3$  缓冲层的样品的附着力提高了 43%, 具有  $\text{SiO}_2$  缓冲层的样品的附着力显著提高。激光损伤阈值分析表明, 采用  $\text{SiO}_2$  缓冲层改进了薄膜的抗激光损伤性能, 但是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  缓冲层的插入却导致薄膜的激光损伤阈值降低。

**关键词** 薄膜光学; 倍频增透膜; LBO 晶体; 附着力; 激光损伤阈值; 缓冲层

中图分类号 O484.4<sup>+</sup>1 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103001.0272

## Influence of Buffer Layer on Performances of 1064 nm, 532 nm Frequency-Doubled Antireflection Coating for $\text{LiB}_3\text{O}_5$

Tan Tianya<sup>1,2</sup> Yu Hanjiang<sup>1,2</sup> Wu Wei<sup>1,2</sup> Guo Yongxin<sup>1,2</sup> Shao Jianda<sup>3</sup> Fan Zhengxiu<sup>3</sup>

<sup>1</sup> College of Physics, Liaoning University, Shenyang, Liaoning 110036, China

<sup>2</sup> Liaoning Key Laboratory of Photoelectronic Devices and Detection Technology, Shenyang, Liaoning 110036, China

<sup>3</sup> R and D Center for Optical Thin Film Coatings, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

**Abstract** 1064 nm, 532 nm frequency-doubled antireflection coating with out buffer layer or with different buffer layers were fabricated by using electron beam evaporation technique on LBO. The optical property, adhesion and laser-induced damage threshold (LIDT) were investigated by Lambda900 spectrometer, MTS nano Indenter and Q-switched pulsed laser, respectively. The results showed that the reflectance of all samples was below 0.1% and 0.2% at wavelength of 1064 nm and 532 nm, respectively. Comparing with the sample without buffer layer, the critical adhesion of the sample with buffer layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was increased by 43% and that of the coating with buffer layer of  $\text{SiO}_2$  was improved significantly. LIDT of the coatings were improved by using buffer layer of  $\text{SiO}_2$  and that of the coating with buffer layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was decreased.

**Key words** thin film optics; frequency-doubled antireflection coating; LBO crystal; adhesion; laser-induced damage threshold; buffer layer

## 1 引 言

三硼酸锂 ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , LBO) 晶体是我国发现的一

种性能优良的非线性光学晶体<sup>[1]</sup>, 其最大的优点是具有很高的激光损伤阈值<sup>[2]</sup>。因此在近红外、可见光和

收稿日期: 2008-10-07; 收到修改稿日期: 2009-03-26

基金项目: 辽宁省教育厅科研项目计划 (2008224)、辽宁省科技厅科研项目计划 (20081030) 和沈阳市科技局项目 (1071115-1-00) 资助课题。

作者简介: 谭天亚 (1976—), 女, 博士, 副教授, 主要从事功能薄膜方面的研究。E-mail: tantianya@126.com

紫外波段高功率激光的倍频、和频、参变振荡和放大器件以及腔内倍频器件等领域中具有广泛的应用前景<sup>[3~8]</sup>。全固态激光器由于具有效率高、体积小、寿命长、光束质量好、输出谱宽、输出光强动态范围大等优势<sup>[9]</sup>, 已经成为新一代的优质相干光源, 广泛应用于军事、工业、医疗以及科学研究等领域。为了减少菲涅耳反射引起的损耗、提高激光系统的效率, 必须在 LBO 晶体表面沉积光学薄膜<sup>[10~17]</sup>。随着全固态激光器小型化、集成化的发展, 要求直接在 LBO 晶体上研制光学薄膜, 除了要求薄膜具有良好的光学性能外, 根据 LBO 晶体的应用领域和运作状态, 还要求薄膜具有高的激光损伤阈值和好的牢固度。

基于 LBO 晶体上 1064 nm, 532 nm 倍频增透膜的设计与误差分析<sup>[18]</sup>, 采用电子束蒸发方法制备了无缓冲层和具有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  不同缓冲层的薄膜样品, 对样品的光学性能、附着力、激光损伤阈值及其形貌进行了表征, 并对缓冲层对薄膜的附着力和激光损伤阈值的影响机制进行了分析。

## 2 实 验

镀膜在北京真空仪器厂生产的 DMD-450 型光学镀膜机上进行, 采用传统的电子束蒸发沉积技术。薄膜沉积温度为 200 °C, 本底真空均为  $4 \times 10^{-3}$  Pa。单层膜工艺实验确定沉积  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜层时分别充  $\text{O}_2$  至  $2 \times 10^{-2}$  Pa、 $5 \times 10^{-3}$  Pa, 沉积  $\text{SiO}_2$  膜层时不充  $\text{O}_2$ 。镀膜前 LBO(001) 晶体 (10 mm × 10 mm × 3 mm) 依次用石油醚、丙酮超声清洗并擦干。

使用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 分光光度计 (仪器透射率测量精度  $\pm 0.08\%$ , 相对反射率测量精度  $\pm 0.3\%$ ) 测量样品的剩余反射率, 波长分辨率为 1 nm, 测量范围为 400~1200 nm。

薄膜的附着力测试采用 MTS Nano Indenter 系统的划入横向力测量 (LFM) 组件, 用金刚石玻氏划针对样品进行纳米划入。控制参数为线性增加的法向力, 最大值为 200 mN, 划针以  $10 \mu\text{m/s}$  横向匀速移动, 垂直作用在样品上的载荷在长 500  $\mu\text{m}$  (即从 100~600  $\mu\text{m}$ ) 范围从 100  $\mu\text{N}$  线性增至 200 mN, 得到相应的划入深度随划入位置的变化。当划入深度曲线剧烈波动, 说明薄膜破裂, 有碎片剥落。此处的法向力定义为薄膜附着失效的临界附着力。

采用 1-on-1 激光损伤测试方法进行激光损伤阈值测试。测试采用激光波长为 1064 nm, 入射角为 0, 重复频率为 1 Hz, 脉冲宽度为 12 ns, 靶面有效光斑直径为 0.4 mm, 模式为  $\text{TE}_{00}$ , 最大脉冲能量为

100 mJ, 能量稳定度误差小于 5%。脉冲激光经过能量衰减系统以及透镜聚焦到样品表面, 并用能量计记录入射到样品的激光能量。激光在样品表面的辐照间隔为 1.5 mm, 共计测量  $5 \times 5$  个点。损伤阈值定义为 0 损伤概率时的入射脉冲能量密度。用最小二乘法线性拟合外推得到 0 概率损伤阈值, 误差范围  $\pm 15\%$ 。

激光损伤阈值测试完毕后采用 Leica-DMRXZ 偏光显微镜观测破斑形貌, 用 Veeco 公司的 WYKO 表面轮廓仪获得破斑的深度信息。

## 3 结果和讨论

图 1 为 LBO 晶体上 1064 nm, 532 nm 倍频增透膜的反射率测量曲线, 在 1064 nm 和 532 nm 波长的剩余反射率如表 1 所示。结果表明, 样品在 1064 nm, 532 nm 波长的剩余反射率均小于 0.1% 和 0.2%, 表明缓冲层的插入没有影响膜系的光学性质, 能满足实际应用对薄膜器件的光学性能的要求。

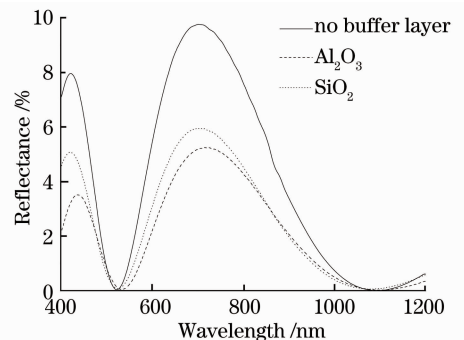


图 1 LBO 晶体上 1064 nm, 532 nm 倍频增透膜的反射率曲线

Fig. 1 Reflectance of 1064 nm, 532 nm frequency-doubled antireflection coating for LBO

表 1 1064 nm 和 532 nm 波长的剩余反射率

Table 1 Residual reflectance at wavelength of 1064 nm and 532 nm

Buffer layer	$R_{1064} / \%$	$R_{532} / \%$
No buffer layer	0.07	0.16
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.08	0.05
$\text{SiO}_2$	0.07	0.11

样品的纳米划入附着力测试结果如图 2 所示。由图 2 (a) 可见, 没有缓冲层的样品从位置为 443.2  $\mu\text{m}$  开始, 划入曲线剧烈波动, 说明薄膜发生破裂, 有碎片剥落, 表明该位置对应于薄膜和基底的分离, 对应的法向力为 137.4 mN, 为该样品薄膜与基底之间粘附失效的临界附着力。图 2 (b) 表明, 当插入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为缓冲层时, 划针位置从 590.8  $\mu\text{m}$  开始, 划

入曲线剧烈波动,对应的法向力为 196.6 mN,即为该样品对应的临界附着力。同时发现,以  $\text{SiO}_2$  作为缓冲层的样品,当载荷加到 200 mN 即对应的法向力为 200 mN 时也未出现薄膜破裂,但由于已到了测量仪器的极限,因此判定该样品的附着力大于 200 mN。可见,加入缓冲层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  改进了 LBO 晶体与薄膜之间的附着力,与没有缓冲层的膜系相比,预镀  $\text{Al}_2\text{O}_3$  缓冲层样品的附着力提高了 43%,预镀  $\text{SiO}_2$  缓冲层样品的附着力显著提高。应用全塑性压痕与剪切理论,可以推导出膜层剥落的临界剪切应力  $\tau_c$  与临界载荷  $L_c$  的满足关系式:

$$\tau_c = \sqrt{2KH_s^{1/2}L_c^{1/2}\pi^{1/2}R}$$

式中  $H_s$  为基体硬度, $R$  为压头前端球半径, $K$  为与摩擦有关的系数。从式中可知, $H_s$  和  $L_c$  增高都会使膜层剥落的临界剪切应力  $\tau_c$  增大。由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  过渡层提高了基体硬度  $H_s$ ,给予了缓冲层以上的薄膜有力的支持,从而使  $\tau_c$  提高。另外, $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  与 LBO 之间可形成界面化合物层,并且  $\text{SiO}_2$  薄膜呈非晶态可减小由于薄膜与基底之间晶格不匹配而产生的界面应力,因此提高了  $L_c$ ,从而进一步增大了  $\tau_c$ 。

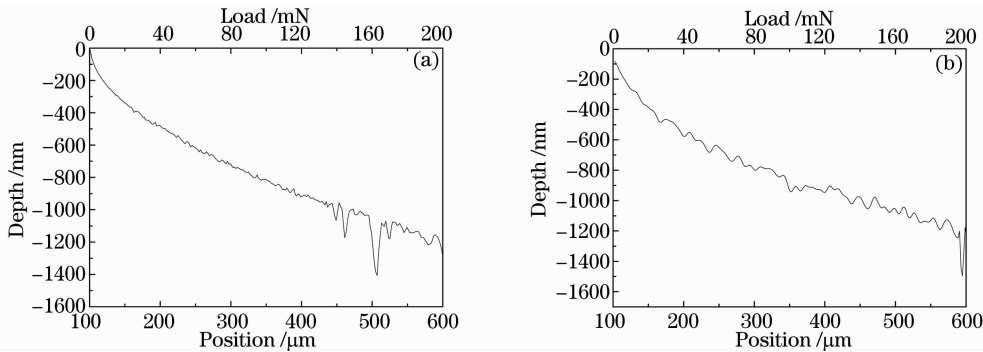


图 2 无缓冲层(a)和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为缓冲层(b)的 LBO 晶体上 1064 nm,532 nm 倍频增透膜的纳米划痕曲线  
Fig. 2 Nano-scratch of 1064 nm, 532 nm frequency-doubled antireflection coating for LBO without buffer layer (a) and with buffer layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b)

图 3 分别为无缓冲层、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为缓冲层和  $\text{SiO}_2$  作为缓冲层的 LBO 晶体上 1064 nm,532 nm 倍频增透膜的激光损伤阈值测量结果,它们的激光损伤阈值分别为 15.14,3.02 和 18.63  $\text{J}/\text{cm}^2$ 。比较发现,采用  $\text{SiO}_2$  作为缓冲层,薄膜的损伤阈值提高了 23%,但  $\text{Al}_2\text{O}_3$  缓冲层却导致薄膜损伤阈值降低。相应的薄膜样品的典型损伤形貌和薄膜破斑的深度信息分别如图 4 和图 5 所示。由图 4 可见,样品的损伤形貌表现为薄膜成片鼓起,当激光能量继

续增加,鼓起的膜层或者炸裂,呈现尖锐的裂痕,有些膜屑崩飞,有些仍残留在样品表面,或者鼓起的膜层整块剥落。从图 5 可见,薄膜损伤深度约为 150 nm,对应于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜层。根据光学薄膜的热力破坏机理<sup>[19]</sup>,光学薄膜在激光作用下,由杂质吸收或基质吸收(本征、电子雪崩、多光子离化)引起击穿或温升,而温升的结果可以导致两种破坏结果:1)加热到相当高温,直接导致热熔融;2)热致应力超过薄膜抗拉极限而破坏。从 LBO 晶体上倍频增透膜

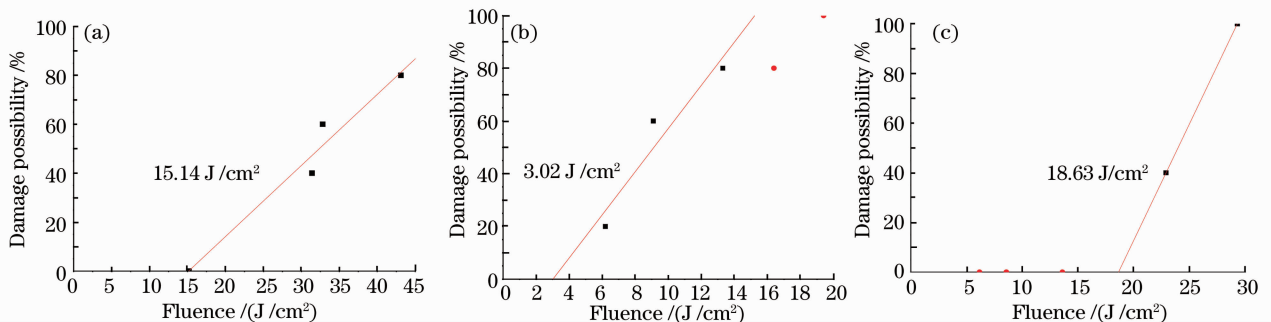


图 3 无缓冲层(a),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为缓冲层(b)和  $\text{SiO}_2$  作为缓冲层(c)的 LBO 晶体上 1064 nm,532 nm 倍频增透膜的激光损伤阈值

Fig. 3 Laser-induced damage threshold of 1064 nm, 532 nm frequency-doubled antireflection coating for LBO without buffer layer (a), with buffer layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) and with buffer layer of  $\text{SiO}_2$  (c)

的损伤形貌和破斑的深度信息分析可见,薄膜破坏主要表现为反充塞力学破坏,激光产生的热冲击应力使薄膜应力发生很大变化,超过膜层之间的附着力而引起薄膜层之间的分离。因此,在 LBO 晶体上

1064 nm,532 nm 倍频增透膜的制备过程中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜层的质量对薄膜的激光损伤阈值具有决定性影响,采用缓冲层技术改进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜层的质量有利于提高薄膜的激光损伤阈值。

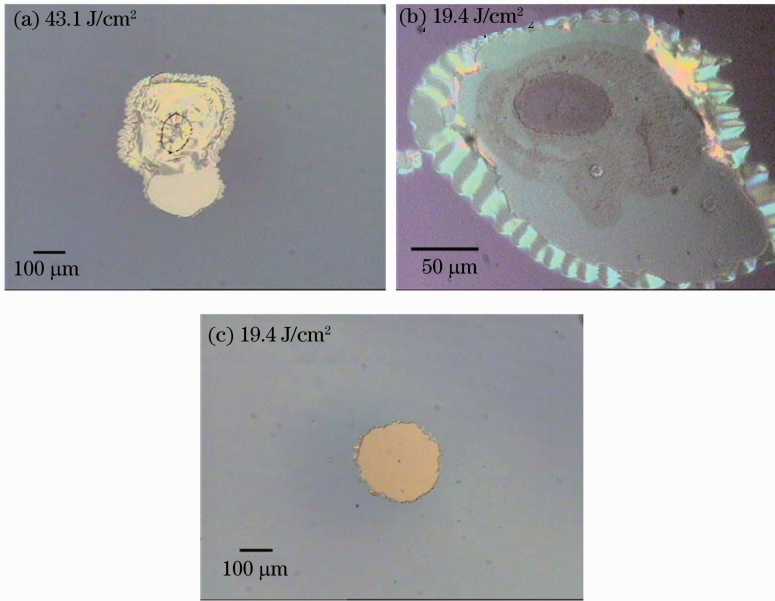


图 4 无缓冲层(a), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为缓冲层(b)和 SiO<sub>2</sub> 作为缓冲层(c)的 LBO 晶体上 1064 nm,532 nm 倍频增透膜激光损伤形貌图

Fig. 4 Laser-induced damage morphological image of 1064 nm, 532 nm frequency-doubled antireflection coating for LBO with out buffer layer (a), with buffer layer of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) and with buffer layer of SiO<sub>2</sub> (c)

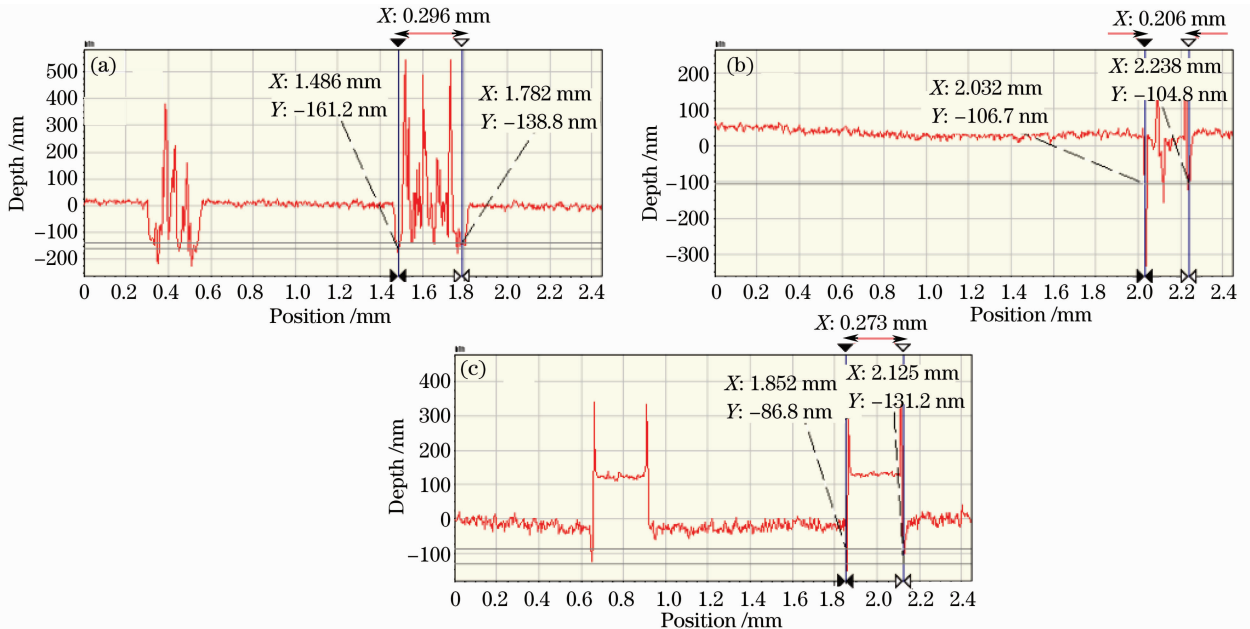


图 5 无缓冲层(a), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为缓冲层(b)和 SiO<sub>2</sub> 作为缓冲层(c)的 LBO 晶体上 1064 nm,532 nm 倍频增透膜的损伤破斑的深度信息

Fig. 5 Depth information of laser-induced damage zone of 1064 nm, 532 nm frequency-doubled antireflection coating for LBO with out buffer layer (a), with buffer layer of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) and with buffer layer of SiO<sub>2</sub> (c)

## 4 结 论

根据矢量法设计的膜系,采用电子束蒸发方法制备了无缓冲层、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为缓冲层和  $\text{SiO}_2$  作为缓冲层的 LBO 晶体上 1064 nm,532 nm 倍频增透膜,并对缓冲层对薄膜光学、力学和抗激光损伤性能的影响进行了测试分析。基底与膜系之间缓冲层的插入没有影响整个薄膜器件的光学性质,1064 nm 和 532 nm 波长的剩余反射率均分别小于 0.1% 和 0.2%。在 LBO 晶体上预镀缓冲层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ ,与没有缓冲层的膜系相比,前者使薄膜的附着力提高了 43%,后者显著提高了薄膜的附着力,并对附着力的强化机理进行了分析。但  $\text{Al}_2\text{O}_3$  缓冲层降低了薄膜的激光损伤阈值,而  $\text{SiO}_2$  缓冲层使薄膜的激光损伤阈值提高了 23%。总之,采用  $\text{SiO}_2$  缓冲层可获得光学、力学和抗激光损伤等综合性能优异的 LBO 晶体上 1064 nm,532 nm 倍频增透膜。

## 参 考 文 献

- Chen Chuangtian, Wu Yicheng, Jiang Aidong *et al.*. New nonlinear optical crystal  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1989, **B6**(4): 616~621
- Tang Dingyuan. Research progress on growth of UV nonlinear optical borate crystals [J]. *Chinese J. Struct. Chem.*, 1995, **14**(5-6): 454~462  
唐鼎元. 紫外非线性光学材料硼酸盐晶体生长的研究进展[J]. 结构化学, 1995, **14**(5-6): 454~462
- Chen Yahui, Hou Wei, Peng Haibo *et al.*. Generation of 2.1 W continuous wave blue light by intracavity doubling of a diode-end-pumped Nd:YAG laser in a 30 mm LBO [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2006, **23**(6): 1479~1481
- Haibo Peng, Wei Hou, Yahui Chen *et al.*. Generation of 7.6-W blue laser by frequency tripling of a Nd:YAG laser in LBO crystals [J]. *Opt. Express*, 2006, **14**(14): 6543~6549
- Yikun Bu, Quan Zheng, Qinghua Xue *et al.*. Diode-pumped 593.5 nm cw yellow laser by type-I CPM LBO intracavity sum-frequency-mixing [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2006, **38**(8): 565~568
- Xiuwei Fan, Haitao Huang, Jijian Jiang *et al.*. Generation of UV radiation at 335.5 nm based on frequency-quadrupling of a diode-pumped Nd:YVO<sub>4</sub> laser [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(3): 192~194
- Wang Wei, Liu Xingang, Liu Yingtong. Laser diode pumped Nd:NYW/LBO green laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(5): 646~648  
王 巍, 刘忻钢, 刘英同. 激光二极管抽运的 Nd:NYW/LBO 绿光激光器 [J]. 中国激光, 2007, **34**(5): 646~648
- Chang Dongxia, Liu Xia, Wang Yu *et al.*. All-solid-state CW intracavity frequency-doubled and frequency-stabilized Nd:YVO<sub>4</sub>/LBO red laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(3): 323~327  
常冬霞, 刘 侠, 王 宇等. 连续波 Nd:YVO<sub>4</sub>/LBO 稳频倍频红光全固态激光器 [J]. 中国激光, 2008, **35**(3): 323~327
- Zheng Quan, Chen Yinxin, Qian Longsheng. Industrial development trends of all solid lasers [J]. *OME Information*, 2001, (2): 17~20  
郑 权, 陈颖新, 钱龙生. 全固态激光器产业发展的趋势 [J]. 光机电信息, 2001, (2): 17~20
- Y. Chen, H. Peng, W. Hou *et al.*. 3.8 W of cw blue light generated by intracavity frequency doubling of a 946-nm Nd:YAG laser with LBO [J]. *Appl. Phys. B (Lasers and Optics)*, 2006, **B83**(2): 241~243
- Zhipai Sun, Ruining Li, Yong Bi *et al.*. Generation of 4.3-W coherent blue light by frequency-tripling of a side-pumped Nd:YAG laser in LBO crystals [J]. *Opt. Express*, 2004, **12**(26): 6428~6433
- J. C. Bienfang, C. A. Denman, B. W. Grime *et al.*. 20 Watt CW all-solid-state 589-nm sodium beacon excitation source based on doubly resonant sum-frequency generation in LBO [J]. *Trends in Optics and Photonics Series* [2003 OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics (ASSP)], 2003, **83**: 111~120
- Tan Huiming, Zheng Quan, Chen Yinxin *et al.*. Double frequency 671 nm laser with type I critical phase matching LBO [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(4): 289~292  
檀慧明, 郑 权, 陈颖新等. LBO I 类临界相位匹配倍频 671 nm 激光器 [J]. 中国激光, 2002, **A29**(4): 289~292
- Nicolai Pavel, Jiro Saikawa, Takunori Taira. Diode end-pumped passively Q-switched Nd:YAG laser intra-cavity frequency doubled by LBO crystal [J]. *Opt. Commun.*, 2001, **195**: 233~240
- Jie Jiang, Toshifumi Hasama. High repetition-rate femtosecond optical parametric oscillator based on  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  [J]. *Opt. Commun.*, 2002, **211**: 295~302
- Z. X. Deng, H. H. Gao, L. J. Xiao *et al.*. Design and preparation of frequency doubling antireflection coating with different thicknesses of interlayer for  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  crystal [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(1): 60~62
- Deng Zhenxia, He Hongbo, Song Yongxiang *et al.*. Fabrication and performance evaluation of 1064, 532 nm frequency-doubled antireflection coating for LBO crystal [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(8): 1325~1328  
邓震霞, 贺洪波, 宋永香等. LBO 晶体上 1064,532 nm 倍频增透膜的镀制及性能分析 [J]. 强激光与粒子束, 2007, **19**(8): 1325~1328
- Tan Tianya, Huang Jianbing, Zhan Meiqiong *et al.*. Design and error analysis of 1064 nm, 532 nm frequency-doubled antireflection coating for LBO [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(2): 242~247  
谭天亚, 黄建兵, 占美琼等. LBO 晶体上 1064 nm,532 nm 二倍频增透膜的设计及误差分析 [J]. 中国激光, 2006, **33**(2): 242~247
- Zhao Yuanan. Pulsed Laser-Induced Damage Mechanisms and Laser Damage Testing Techniques of Optical Thin Film Coatings [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2005, 16~17  
赵元安. 脉冲激光对光学薄膜的损伤机理及测试技术研究 [D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2005, 16~17