

## 宽带啁啾镜的制备及其损伤特性研究

谢雨江<sup>1,2</sup>, 张锦龙<sup>1,2</sup>, 王占山<sup>1,2</sup>, 刘华松<sup>3</sup>, 焦红飞<sup>1,2</sup>

(1. 先进微结构材料教育部重点实验室, 上海 200092;

2. 同济大学精密光学工程技术研究所, 上海 200092;

3. 天津航技术物理研究所天津市薄膜光学重点实验室, 天津 300192)

**摘要:** 基于损伤特性、应力特性较好的电子束蒸发技术, 制备了  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  和  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  两种带宽不同、电场分布不同的啁啾镜, 利用中心波长为 1 030 nm, 脉宽为 350 fs 的激光脉冲对两种样品进行了损伤测试。实验结果表明: 材料特性及电场分布是影响啁啾镜损伤阈值的主要因素, 通过膜系设计降低电场分布可以制备带宽更宽、损伤阈值与  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  啁啾镜相近的  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  啁啾镜。利用基于导带电子数密度的理论模型对此现象进行了解释, 同时对啁啾镜的损伤形貌进行了观测、分析。

**关键词:** 啁啾镜; 激光诱导损伤; 飞秒激光; 离化作用; 电场

**中图分类号:** O484 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)05-1544-05

## Preparation and damage of wideband chirp mirrors

Xie Yujiang<sup>1,2</sup>, Zhang Jinlong<sup>1,2</sup>, Wang Zhanshan<sup>1,2</sup>, Liu Huasong<sup>3</sup>, Jiao Hongfei<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Micro-Structure Materials, Ministry of Education, Shanghai 200092, China;

2. Institute of Precision Optical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Tianjin 300192, China)

**Abstract:** The  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  chirped mirrors with different electric field distribution were fabricated by electron beam evaporation with good damage characteristics and stress features. The laser-induced damage test of samples was performed by laser pulses with duration 350fs, center wavelength 1 030 nm. The results show that the material characteristics and electric field distribution are the key factors which can influence the damage threshold.  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  chirped mirror, which has much wider GDD bandwidth and has the same damage threshold as  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  chirped mirror can be fabricated by reducing the peak intensity of field in the film stack. This phenomenon was illustrated by the theoretical model of conduction band electron density while the breakdown mechanism of chirped mirrors was explained and damage morphologies of samples were analyzed.

**Key words:** chirp mirrors; laser induced damage; femtosecond laser; ionization; electric field

收稿日期: 2014-09-21; 修订日期: 2014-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(61235011)

作者简介: 谢雨江(1988-), 男, 硕士生, 主要从事薄膜光学相关方面的研究。Email: xieyujiang123@163.com

导师简介: 王占山(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事极紫外、软 X 射线和 X 射线光学与光学薄膜等方面的研究。

Email: wangzs@tongji.edu.cn

通讯作者: 张锦龙(1982-), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事薄膜光学及激光与物质相互作用等方面的研究。Email: jinlong@tongji.edu.cn

## 0 引言

飞秒激光脉冲具有极短的持续时间、超强的瞬时功率,在超快光谱学、医学诊断、强场与物质相互作用等研究领域发挥着不可替代的作用<sup>[1]</sup>。啁啾镜可以在很宽的波段范围内同时对二阶色散和高阶色散进行充分的补偿,在亚 20 fs 超短脉冲高功率激光装置中具有不可替代的地位。啁啾镜概念从提出到现在经过近 20 年的发展不断地被创新、改良,目前已经能制备带宽大于一个倍频程、色散达 $-2000 \text{ fs}^2$  的各类啁啾镜<sup>[2-4]</sup>,在超短脉冲激光获得及啁啾脉冲放大系统中取得了重大应用<sup>[5-6]</sup>。

随着飞秒脉冲激光功率的不断提升,光学元件的超短脉冲激光诱导损伤逐渐成为了激光损伤领域的研究热点,十余年前研究人员就进行了超短脉冲激光对常用光学薄膜损伤的研究,其后对飞秒激光作用下高反射薄膜的损伤也进行了一系列的研究。其损伤阈值、损伤形貌和损伤机理都有了深入的理解,认为飞秒激光对材料的损伤主要是本征作用,杂质和缺陷并不起主导作用<sup>[7-8]</sup>。啁啾镜作为飞秒激光系统中不可或缺的部分,也是光学元件中较易被损伤的部分,成为制约飞秒激光功率提升的关键因素之一。然而对于飞秒脉冲激光作用下啁啾镜损伤的研究报道并不多见<sup>[9]</sup>,因此随着飞秒激光不断向更短更强的方向发展,对啁啾镜损伤特性研究具有重要的作用和意义。

文中用电子束蒸发、离子束辅助的方法在 K9 基板上制备了  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  和  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  两种啁啾镜,对他们进行了飞秒激光辐照的损伤实验,得到了这两种样品在单脉冲飞秒激光作用下的阈值。对两种啁啾镜的阈值、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  与  $\text{HfO}_2$  单层膜的阈值进行了分析对比,研究了他们在飞秒激光作用下的损伤行为,利用基于导带电子数密度的理论模型讨论了啁啾镜的损伤机制,最后对比了两种样品激光作用后的损伤形貌,并对形貌特点进行了分析。

## 1 样品设计与制备

实验样品设计选用的高折射率材料分别为  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{HfO}_2$ ,基板为 K9 玻璃,他们的折射率根据镀膜机实际制备工艺进行标定,在 1064 nm 波长处

的折射率分别为 2.108 和 1.90。低折射率材料为  $\text{SiO}_2$ ,在 1064 波长折射率为 1.48,利用 optilayer 软件进行优化设计。 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  啁啾镜的初始结构是一个标准的 1/4 波长膜堆,它在反射带中具有变化较小、接近于 0 的 GDD,在优化过程中只需要改变最外边的部分膜层厚度,这样可以保证在工作波长范围内具有非常高的反射率( $>99.7\%$ )。优化目标值只考虑 GDD,在 980~1080 nm 波长设定为 $-50 \text{ fs}^2$ ,并利用限制性优化方式,得到了每层薄膜厚度易于监控的啁啾反射镜结构。由于  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  材料折射率较大,能够设计更大带宽的啁啾镜,然而由于其材料禁带宽度较小,损伤阈值相对较低,在  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  啁啾镜的设计中同样保证最内侧的 1/4 波长膜堆,对外部膜层进行优化,但采用了较为复杂的目标函数,将高折射材料膜层中的电场峰值与 GDD 结合,并给予不同的权重系数,优化后得到了入射电场分布较低并且色散带宽达到 150 nm 的啁啾镜,但相对来说色散震荡较大。图 1 为两种啁啾镜设计的 GDD 分布图, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  啁啾镜的群延迟色散带宽大于  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  啁啾镜。

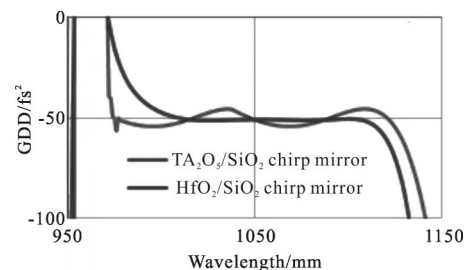


图 1 两种啁啾反射镜的 GDD 计算曲线

Fig.1 Simulated curves of GDD of two samples

样品采用电子束蒸发、离子束辅助方式进行制备,有利于控制薄膜应力,提高薄膜环境稳定性。使用 OPTRORUN 公司的 OTFC 1300 设备进行镀制, $\text{SiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜分别采用高纯石英、金属 Hf、金属 Ta 作为初始蒸发材料,详细制备参数见参考文献<sup>[10]</sup>。为了提高薄膜制备精度,制备过程中采用单波长间接监控方式监控高折射率膜层,晶振监控控制低折射率材料膜层相结合的方式。制备后样品的光谱曲线由 Cary 5000 分光光度计测试得到,图 2 为测试的  $0^\circ$  透射光谱与计算光谱对比,可以看到两者非常接近,表明样品制备达到了较高精度,利用逆向

拟合的方法分析得到薄膜误差在 0.8% 左右。

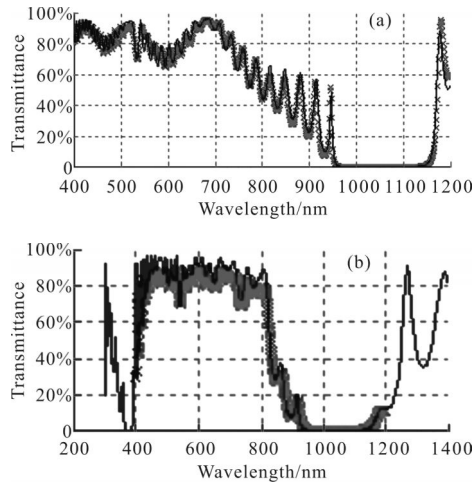


图 2 HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 啁啾镜测试和计算透射率曲线  
Fig.2 Measured and calculated curves of transmissivity of HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> CM

## 2 测试与分析讨论

### 2.1 阈值测试

样品损伤实验在法国菲涅耳实验室测试,测试平台光源为二极管泵浦掺镱激光器,测试波长为 1 030 nm,脉宽 350 fs,脉冲的空间能量分布呈高斯型,样品表面上的光斑直径( $1/e^2$ )为 30  $\mu\text{m}$ ,测试方式为 1-on-1。样品固定于三维步进电动机,通过计算机控制用于选择不同测试区域,由 CCD 和 Normaski 显微镜组成在线观测系统对样品进行实时观测以判断损伤情况<sup>[11]</sup>。

用不同能量密度、相同能量密度梯度的脉冲激光对样品进行辐照,每个能量密度辐照 10 个测试点,每个测试点只接受一个激光脉冲辐照后,不论是否发生损伤,移至下个测试点,继续进行相同能量密度的辐照,然后提升能量进行下一轮辐照测试。对相同能量密度的损伤概率进行统计,将 0 几率损伤概率的最高能量密度定为样品的阈值。经过测试, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 啁啾镜的损伤阈值为 0.47 J/cm<sup>2</sup>, HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 啁啾镜的损伤阈值为 0.50 J/cm<sup>2</sup>, 图 3 为样品阈值、TA<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 单层膜和 HfO<sub>2</sub> 单层膜及高反膜的阈值对比,纵坐标为相应样品的电场相对峰值,TA<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 HfO<sub>2</sub> 单层膜的结果来自实验室制备的相同工艺单层膜与样品同时测试。HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 啁啾镜内部电场峰值最

大, HfO<sub>2</sub> 和 TA<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 单层膜峰值电场相近,并且啁啾镜的阈值远低于相应的单层膜,两种啁啾镜的阈值相近。

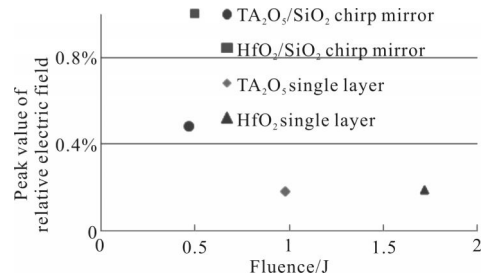


图 3 啁啾镜与单层膜的阈值和相对电场峰值

Fig.3 Damage threshold and peak value of relative electric field of chirped mirrors and single layers

### 2.2 分析与讨论

一般认为,飞秒激光脉冲超短超强的特性,对介质造成的损伤多是非线性的过程<sup>[12-13]</sup>。这些非线性过程包括多光子离化、碰撞离化和隧穿离化,离化作用激发电子跃迁至导带,导带中的电子密度达到阈值密度时,形成等离子体,对入射能量具有强吸收作用,最终导致材料的破坏。因此飞秒激光对薄膜的作用类似于对体材料的本征作用,而不是在纳秒作用下由杂质和缺陷主导的外部机制<sup>[14]</sup>。

研究人员认为,飞秒激光脉宽的范围不同,上述三种主要离化作用所占的比重也不一样。在相对较长的飞秒激光脉冲作用时,多光子和碰撞离化起主要作用;在极短的飞秒脉冲作用下,多光子离化过程就能提供足够多的电子跃迁至导带;在更短脉冲情况下,隧穿离化起主要的作用<sup>[15]</sup>。文中实验样品测试的飞秒激光脉宽是 350 fs,所以考虑多光子离化与碰撞离化共同作用,价带中的电子受激跃迁至导带,从而形成自由电子。当自由电子密度达到临界时,形成电子等离子体从而通过轫致辐射吸收足够的激光能量,导致材料的烧蚀或结构变化,因此对啁啾镜的损伤阈值采用电子密度的速率方程进行分析<sup>[16]</sup>:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \alpha N(t) q I(t) + \beta_m [q I(t)]^m - \frac{N(t)}{T} \quad (1)$$

公式右边第一项代表碰撞电离,第二项代表光致电离,第三项代表电子损耗(弛豫作用),其中, $\alpha$  代表碰撞电离系数; $\beta_m$  代表多光子吸收系数; $I(t)$  代表入射光强度; $m$  为电子跃迁至导带需要吸收的光子

数;  $q$  为电场分布修正因子。为了简化分析,认为飞秒激光对样品作用过程中,多光子电离仅产生初始的种子电子,然后通过碰撞离化作用产生足够的导电电子,形成等离子体,同时忽略电子的弛豫作用。

对高斯激光光束,光强随时间演化关系为:

$$I(t) = I_0 \exp(-4 \ln 2 t^2 / \tau^2) \quad (2)$$

式中:  $I_0$  为峰值光强;  $\tau$  为激光脉冲的脉宽。

对于  $m$  为 4 个光子的  $\text{HfO}_2$  材料而言,因为脉冲作用时间很短,不考虑电子弛豫时间,综合公式(1)和(2)可以得出电子密度为:

$$N = \frac{\tau}{4} \beta q^4 I_0^4 \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{\alpha q I_0 \tau}{4} \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right)^{1/2}\right] \quad (3)$$

对于不同的材料,电子跃迁至导带需要吸收的光子数  $m$  不同,并且  $\text{SiO}_2$  带隙(7.7 eV)比  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  的带隙(4.1 eV)和  $\text{HfO}_2$  的带隙(5.5 eV)宽,对于波长 1 030 nm (1.204 eV)的激光作用, $\text{SiO}_2$  至少需要 7 个光子才能激发一个电子到导带,而  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{HfO}_2$  仅分别需要 4 个和 5 个光子<sup>[1]</sup>。从公式(1)和公式(3)可以看出,光子数  $m$  对电子密度影响很大,这是导致  $\text{SiO}_2$  薄膜阈值远高于  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜和  $\text{HfO}_2$  薄膜的原因。并且电子的激发与局部的光强有很大关系,图 4 为两种啁啾镜的电场分布图,可以看出:薄膜内部存在局部的场增强效应,电场峰值越大、电子密度越大、导致薄膜阈值越低。对于  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  啁啾镜电场峰值在高折射率材料  $\text{HfO}_2$  膜层,  $\text{HfO}_2$  薄膜的阈值低于  $\text{SiO}_2$  薄膜,因此损伤会首先发生在  $\text{HfO}_2$  膜层。对于  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  啁啾镜,  $\text{SiO}_2$  膜层峰值电场为  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜层的 200%,但  $\text{SiO}_2$  膜层的本征阈值远高于  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜层,通过公式(1)和公式(2)计算比较  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜的阈值更低,因此损伤也是首先发生在高折射率材料  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜层。

从公式(3)可以看出:电场峰值与电子密度(即阈值)存在一定比例关系,对于  $\text{HfO}_2$  单层膜本征阈值为  $1.81 \text{ J/cm}^2$ ,  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  啁啾镜测试损伤阈值为  $0.5 \text{ J/cm}^2$ ,  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  啁啾镜与单层膜相比  $\text{HfO}_2$  膜层中峰值电场提高了 550%左右,阈值下降了大约 230%。对于  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  单层膜本征阈值为  $0.98 \text{ J/cm}^2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  啁啾镜测试阈值为  $0.47 \text{ J/cm}^2$ , 电场峰值提高了 330%左右,阈值降低了大约 50%。可以看出:啁啾镜的阈值与单层膜相比低很多,电场峰值远高于单层膜是导致啁啾镜阈值降低的重要因素,电场峰值下降与阈

值提高的比例并不一致,这是因为理论模型存在假设和简化,在公式(3)的计算中忽略了电子的弛豫时间。但是电场峰值越高阈值降低的比例越大的规律与公式(3)反应的结果是一致的。

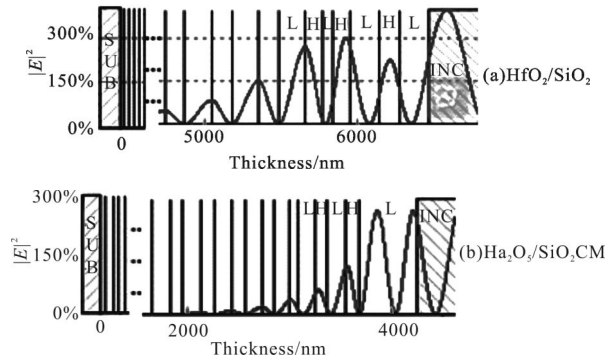


图 4 两种啁啾镜在 1 030 nm 处电场分布

Fig. 4 Distribution electric field of two samples at 1 030 nm

对于单层膜而言,  $\text{HfO}_2$  薄膜的阈值比  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  的阈值高出了 40%,但是  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  啁啾镜的阈值与  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  的阈值却很接近,这证实了改变啁啾镜内部电场的分布会影响阈值的高低。并且  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  啁啾镜的电场峰值与  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  啁啾镜相比降低了近 40%,与提高的阈值比例接近一致。因此对于制备带宽更宽的啁啾镜,可以选择带隙更窄但折射率更高的材料,通过降低啁啾镜内部电场的峰值提高损伤阈值。

图 5 为两种啁啾镜在 Nomarski 显微镜下观察到的损伤形貌,从图中可以看到:啁啾镜的损伤没有表现出纳秒激光下杂质和缺陷主导的损伤特征,即损伤不是以缺陷为中心向外扩展的特征。同时,破斑的边缘比较清晰,这说明热传导和热扩散在损伤中不起主导作用。并且破斑形貌的中心损伤严重,这个中

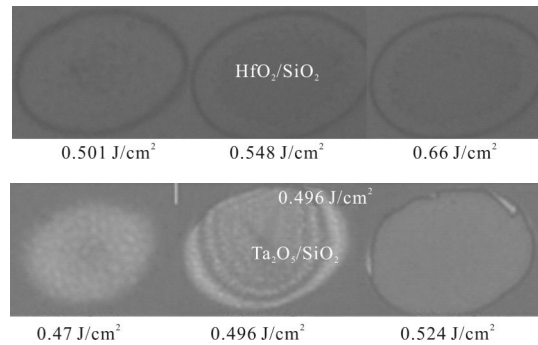


图 5  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  啁啾镜损伤形貌

Fig. 5 Laser damage morphology of  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  CM and  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  CM

心应该正是高斯激光脉冲的中心,即能量分布最集中的地方,这也反应了损伤是由于场激发的电子等离子体引起的。随着脉冲能量增强中心损伤更加严重,这也说明了激光场越强,电子等离子体密度越大,对啁啾镜的损伤越严重。这与前面的讨论是一致的。

### 3 结 论

利用飞秒脉冲激光对电子束蒸发、离子束辅助制备的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  和  $\text{TA}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  啁啾镜进行了损伤测试,实验结果发现啁啾镜的阈值比单层膜低很多,并且电场峰值对啁啾镜的阈值有重要的影响,电场峰值与啁啾镜的阈值存在一定比例关系。 $\text{TA}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  啁啾镜电场降低与  $\text{HfO}_2$  单层膜阈值高出  $\text{TA}_2\text{O}_5$  单层膜阈值的比例一致时,两种样品阈值相近。对损伤形貌的分析证实啁啾镜的损伤是飞秒激光对薄膜的本征作用,与杂质和缺陷等外部因素无关。

### 参考文献:

- [1] Keller U. Recent developments in compact ultrafast lasers nature[J]. *Nature*, 2000, 25(4): 275-277.
- [2] Golubovic B, Austin R R, Steiner-Shepard M K, et al. Double Gires-Tournois interferometer negative-dispersion mirrors for use in tunable mode-locked lasers[J]. *Opt Lett*, 2000, 25(4): 275-277.
- [3] Pervak V, Teisset C, Sugita A, et al. High-dispersive mirrors for femtosecond lasers[J]. *Opt Express*, 2008, 16(14): 10220-33.
- [4] Steinmeyer G. Femtosecond dispersion compensation with multilayer coatings: toward the optical octave[J]. *Appl Opt*, 2006, 45(7): 1484-1490.
- [5] Pervak V, Tikhonravov A V, Trubetskov M K, et al. 1.5-octave chirped mirror for pulse compression down to sub-3 fs[J]. *Appl Phys*, 2007, 87(1): 5-12.
- [6] Pervak V, Ahmad I, Trushin S A, et al. Chirped-pulse amplification of laser pulses with dispersive mirrors[J]. *Opt Express*, 2009, 17(21): 19204-19212.
- [7] Stuart B C, Feit M D, Herman S, et al. Ultrashort-pulse optical damage[C]//SPIE, 1996, 2714: 617-626.
- [8] Joern Bonse, Steffen Baudach, Joerg Krueger. fs laser damage in dielectric coatings[C]//SPIE, 2000, 4373: 24-34.
- [9] Starke K, Grob T, Ristau D. laser-induced damage investigation in chirped mirrors for ultrashort pulse laser systems[C]//SPIE, 2001, 4347: 28-534.
- [10] Zhang jinlong, Chen xinbin, Wang zhanshan, et al.  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  chirped mirrors manufactured by electron beam evaporation [J]. *Appl Opt*, 2011, 10: 1364.
- [11] Mangote B, Institut Fresnel, CNRS, et al. A high accuracy femto-/picosecond laser damage test facility dedicated to the study of optical thin films[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2012, 83: 013109.
- [12] Tie A C. Ultrafast electron dynamics in femtosecond laser dielectric breakdown[D]. Ann Arbor: University of Michigan, 1999: 7-20.
- [13] Mero M, Liu J, Rudolph W. Scaling laws of femtosecond laser pulse induced breakdown in oxide films [J]. *Physical Review B*, 2005, 71: 115109.
- [14] Laurent Gallais, Benoît Mangote, Mireille Commandre, et al. Transient interference implications on the subpicosecond laser damage of multidielctrics[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(5): 051112-051112-3.
- [15] Marco Jupe, Lars Jensen, Andrius Melninkaitis, et al. Calculations and experimental demonstration of multi-photonabsorption governing fs laser-induced damage in titania[J]. *Optics Express*, 2009, 17: 12269.
- [16] Jasapara J, Nampoothiri A V V, Rudolph W. Femtosecond laser pulse induced breakdown in dielectric thin films [J]. *Physical Review B*, 2001, 63(4): 045117.