铥激光器腔镜用高损伤阈值氧化物薄膜的研制

赵阳1.2,何宇1.2,焦宏飞1.2,张锦龙1.2,程鑫彬1.2,刘华松1.3,李刚正4,吴晓鸣5

(1. 同济大学 先进微结构材料教育部重点实验室,上海 200092;

2. 同济大学 物理科学与工程学院 精密光学工程技术研究所,上海 200092;

3. 天津津航技术物理研究所 天津市薄膜光学重点实验室,天津 300192;

4. 光驰科技(上海)有限公司,上海 200444; 5. 中航工业洛阳电光设备研究所,河南 洛阳 471000)

摘 要:2μm 波段激光器在环境探测、测风雷达、生物组织切割、光电对抗等领域都有重要的应用价 值和前景。而此波段的薄膜通常采用折射率较高的硫化物、砷化物等软膜材料来制备,为了提升该波 段薄膜的损伤性能,采用折射率相对较低但能带隙更宽的氧化物材料来制备。利用傅里叶红外光谱仪 和弱吸收测试仪分析表征了薄膜中OH基含量的多少和薄膜整体吸收的大小,通过优化工艺,成功制 备出了满足2020 nm 的铥(Tm)激光器使用要求的多层介质薄膜。利用微分干涉显微镜观察了经过激 光损伤测试薄膜的损伤形貌,结合薄膜中电场分布和应力测试结果,分析探讨了此薄膜的损伤机理, 提出进一步优化薄膜损伤特性的方案。

关键词:氧化物薄膜; 2μm 波段; 激光损伤 中图分类号:O484 文献标志码:A DOI: 10.3788/IRLA201645.0521001

Preparation of oxide films in TM laser cavity mirrors with high damage threshold

Zhao Yang^{1,2}, He Yu^{1,2}, Jiao Hongfei^{1,2}, Zhang Jinlong^{1,2}, Cheng Xinbin^{1,2}, Liu Huasong^{1,3}, Li Gangzheng⁴, Wu Xiaoming⁵

(1. Key Laboratory of Advanced Micro-structure Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Institute Precision Optical Engineering, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

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

4. Optorun(Shanghai) CO., LTD, Shanghai 200444, China;

5. Luoyang Institute of Electro-optical Devices, Aviation Industry Corporation of China, Luoyang 471000, China)

Abstract: Infrared lasers at 2 μ m wavelength have great application value and good prospects in the environmental detection, wind-measuring radar, tissue ablation as well as optoelectronic countermeasure. The films at 2 μ m wavelength were often prepared by sulphide, arsenide and other soft material which have high refractive index. In order to promote the damage performance of these films, the oxide material was used whose refractive index was relatively lower but the bandgap was wider to prepare the film. The content of OH and the absorption of the film were characterized by using Fourier infrared spectrometer

收稿日期:2015-09-17; 修订日期:2015-10-21

基金项目:国家自然科学基金(61108036,61235011);国家 863 计划;中央高校基本科研业务费专项资金

作者简介:赵阳(1988-),男,硕士生,主要从事激光损伤薄膜方面的研究。Email:10zhaoyang@tongji.edu.cn

导师简介: 焦宏飞(1982-), 男, 副教授, 博士, 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: jiaohf@tongji.edu.cn

and the weak absorption tester. By optimizing the fabrication process, the multilayers dielectric thin films which satisfy the requirements of the 2 020 nm Tm laser were successfully prepared. The damage morphologies of the films after the laser damage testing were observed by the differential interference microscope, combining with the electric field distribution and the stress in the film, the damage mechanism of the films were analyzed and further optimization method of damage character was put forward. **Key words:** oxide film; 2 µm waveband; laser damage

0 引 言

2μm 波段的高能激光由于其波长的特殊性,水 分子对其有强烈的吸收,并且对人眼安全,它被广泛 用于光电对抗、激光雷达、激光成像、环境监测、激光 医疗、光学通信等领域^[1-2]。其中,中心波长为2μm 的连续铥(Tm)激光器非常适合应用在生物组织切割 和疼痛神经刺激研究领域,近年来更是受到众多学 者的重视,引起广泛关注^[3]。

这些 2 µm 波段激光器最终输出性能的优劣以 及使用寿命的长短都和其光学元件上所镀制光学薄 膜的性能状态息息相关,因此,研究此波段薄膜的损 伤机制和损伤性能提升策略具有重要的应用价值和 意义。张秀荣等^[4]通过对 2.94 μm 激光介质膜的损伤 研究发现引起损伤的主要原因是 2.94 µm 波段对水 的吸收太大(α吸=8000 cm⁻¹)。江绍基等^[5]发现镀制 在蓝宝石上的 SiO₉/ZnS 薄膜在 2.94 μm 激光作用下 损伤阈值非常低,主要是因为蓝宝石与 SiO₂/ZnS 薄 膜结合能力欠佳,出现孔隙,吸附水汽。Lewis⁶⁰通过 对中红外光学材料的研究发现,在硅基板上制备的 SiO₂薄膜的激光损伤阈值明显低于硅基板,分析得 到降低损伤阈值的因素主要是膜层的水吸收。 Milward^[7]通过实验发现 TiO₂ 薄膜的镀制必须使用 低价氧化物如 Ti₂O₃ 作为蒸发源, 如果直接使用 TiO₂ 进行蒸发镀制则生成的薄膜密度低,容易吸附水汽, 薄膜的损伤阈值相对较低。由以上诸多研究可知,造 成 2 µm 波段薄膜激光损伤的主要机制是薄膜中水 的存在,由于2µm 波段的激光处于水和水蒸气的强 吸收区,且包含 1.94 µm \2.09 µm 和 2.94 µm 等水吸 收峰[8],水对激光的强吸收造成薄膜内部激光能量 瞬间聚集而导致薄膜的灾难性破坏。因此控制薄膜 中 OH 基的含量,进而控制薄膜中水对激光的强吸 是提升 2 μm 波段薄膜本征损伤阈值的必要条件和

有效手段。

对于 2 µm 波段激光薄膜而言,控制薄膜中水的 含量是提升其本征损伤阈值的必要条件,在此基础 上,采用能带隙更宽的材料是提升其本征损伤阈值 的有效途径之一。制备激光薄膜时,选择薄膜材料主 要考虑的因素是折射率、光学能带隙等。在中红外波 段,出于折射率的考虑,以往大家使用较多的材料是 硫化物和氟化物以及少量折射率较高的氧化物[5-7,9], 即使在氧化物中,使用 HfO2 和 SiO2 作为高、低折射 率材料制备中红外激光薄膜的实例也较少。但鉴于 HfO₂和 SiO₂相对较宽的能带隙及其优良的损伤性 能[10-12], 文中采用 HfO2 和 SiO2 来制备 2 µm 波段激 光薄膜,并研究其损伤特性。对于此两种材料制备工 艺的选择目前常用有电子束蒸发(EB)和离子辅助沉 积(IAD)两种工艺。电子束蒸发制备的薄膜整体吸收小、 但多为柱状结构,孔洞较多,薄膜容易含有水分[13-15]; 离子辅助沉积制备的薄膜致密,水分较少,但薄膜整 体吸收较大^[16-17]。2 µm 波段高反射膜的损伤阈值受 基底、弱吸收影响相对较小,受薄膜聚集密度(即水 吸收)影响最大18,因此文中通过采用离子辅助沉积 工艺制备致密的 HfO₂/SiO₂ 激光薄膜来控制其水吸 收,通过不同的测试表征手段,最终制备出满足 Tm 激光器腔镜用的高损伤阈值氧化物薄膜,并探索当 前条件下造成薄膜损伤的主要诱因和机理,为进一 步优化提升激光薄膜的损伤特性提供技术途径和理 论支撑。

1 实验方法

文中采用光驰公司生产的 OTFC-1300 镀膜机 制备薄膜。针对 2 μm 薄膜主要的损伤机制特性,薄 膜制备时采用离子辅助沉积技术,基板选用熔融石 英 JGS1 和硅片,基板大小为 Φ30 mm,其中熔融石 英主要用来测量透射率、损伤阈值、弱吸收和应力; 硅片用来测量傅里叶红外光谱;薄膜源材料为金属 Hf、石英环 SiO₂。镀膜前基板先在超声波清洗机中用 去离子水清洗,然后用无水乙醇清洗,以除去表面的 有机污染和颗粒,经高纯氮气吹干后迅速放入镀膜 机真空室内,抽真空至约 3×10⁻³ Pa;将基板加热至 300℃,并恒温 80 min;镀膜开始前,先用离子源对基 板表面进行 3 min 时间轰击,氧离子流量为 40 sccm, 氩离子流量为 30 sccm。蒸镀 HfO₂ 时的氧分压为 4.0E⁻² Pa,速率为 0.15 nm/s,蒸镀 SiO₂ 时的氧分压为 1.0E⁻² Pa,速率为 1 nm/s。

采用傅里叶红外光谱仪对单层和多层介质膜的OH 基进行测试,用来表征薄膜中水含量的多少; 用 cary5000 光谱仪测量评价薄膜的光谱;由于目前 国内还没有可以直接测量 2 μm 波段弱吸收的仪器,文中采用斯坦福大学研制的 SPTS 弱吸收仪测 量 1064 nm 处的弱吸收数据作为参考来评价薄膜整 体弱吸收的大小;采用输出波长为 2 020 nm 的 Tm 激光器比较测试了腔镜薄膜的损伤阈值,并用 Nomarski 显微镜对损伤形貌进行观察分析,结合损 伤形貌和电场分布及应力测试,探究 Tm 激光器腔 镜用薄膜的损伤机制。

2 实验结果与讨论

2.1 HfO2、SiO2单层膜

鉴于 IAD 工艺镀制的薄膜整体吸收比 EB 工艺 条件下要大,同时为了兼顾薄膜的致密度,因此首先 选用离子源 Beam 电压为 300 V 的弱电压工艺来保 持HfO2薄膜低弱吸收的特性,此条件下其弱吸收为 12 ppm,相对较小,但是镀制在硅片上的 HfO₂ 薄膜 在利用傅里叶红外光谱仪测量后发现在 3 400 cm⁻¹ 处存在羟基,即薄膜内含有水,如图1所示,证明采 用 IAD 工艺 300 V 电压的条件下制备的 HfO2 薄膜 致密度不够,为了进一步提高薄膜的致密性,需要进 一步增加离子源的加速电压,同时为了避免过高的 加速电压造成薄膜化学键断裂而引起薄膜整体吸收 的增加,综合以上两种因素,采用加速电压为600V 的工艺, 镀制的 HfO2、SiO2 单层膜在 3 400 cm⁻¹ 处都 无水吸收,如图1所示。表1为单层膜的1064nm激 光波长的弱吸收数据;从图1和表1数据可以得到, IAD600V 镀制的 HfO2、SiO2 单层膜没有水吸收且弱 吸收较小,因此可以用此工艺制备 Tm 激光器腔镜

薄膜。



图 1 HfO2、SiO2 单层膜的傅里叶红外光谱

Fig.1 Fourier infrared spectrum of HfO2, SiO2 monolayer film

表 1 HfO_2 、SiO₂ 单层膜的弱吸收

Tab.1 Absorption of the HfO₂, SiO₂ monolayers

Monolayers	Absorption/ppm
HfO ₂ -IAD300V	12
HfO ₂ -IAD600V	26
SiO ₂ -IAD600V	3

2.2 Tm 激光器腔镜薄膜

Tm 激光器腔镜的两个端面,要求其中一个腔镜 在 2 020 nm 处高反, 另一个输出耦合镜在 2 020 nm 处透过率为10%。利用 optilayer 软件进行优化设计, 高反射腔镜初始膜系结构为 Subl(H L)ⁿ LlAir,输出 耦合镜初始膜系结构为 SublL(H L)ⁿ LlAir,其中 H, L分别表示光学厚度为1/4中心波长的HfO2、SiO2 膜层,为了提高激光损伤阈值,最外层都镀制了1/2 波长光学厚度的 SiO₂;同时为了优化输出耦合镜的 损伤特性,在基板和多层膜之间添加了氧化硅缓冲 层。利用上述工艺、参数和膜系制备的 HfO₂/SiO₂ 多 层介质膜,经 cary5000 光谱仪测量得到的光谱如 图 2 所示;在 2 020 nm 处,高反射腔镜的反射率大于 99.7%,输出耦合镜的透射率为9.98%,光谱仪的测 试误差为 0.3%, 可以认为光谱完全满足 Tm 激光器 腔镜薄膜需求。除了光谱测试外,同时测试了薄膜 的傅里叶红外光谱和它们在1064 nm 处的弱吸收。 图 3 给出了 Tm 激光器用输出耦合镜和高反射腔镜 的傅里叶红外光谱,从图中可以看出这两种介质多 层膜在3400 cm⁻¹ 处都没有水吸收峰存在,意味着这 两种薄膜中都不存在 OH 基,表明薄膜中不存在水

<u> 第5</u>期

吸收。通过 SPTS 弱吸收仪测试得到的高反射腔镜和 输出耦合镜在 1064 nm 处的吸收分别为 27 ppm 和 36 ppm,都具有相对较低的吸收,如表 2 所示。



图 2 Tm 激光器腔镜薄膜的光谱

Fig.2 Spectra of Tm laser cavity mirror film





Fig.3 Tm Fourier infrared spectra of Tm laser cavity mirror films



Tab.2 Absorption of the HfO₂/SiO₂ multilayer films

Multilayer film	Absorption/ppm
Output coupler	36
High reflector mirror	27

2.3 腔镜薄膜的损伤阈值

在该实验中,损伤测试的 Tm 激光器波长为 2020 nm,输出平均功率最高 24 W,重复频率 1 kHz, 脉冲宽度 700 ns,经过 f50 透镜后聚焦,在高斯光峰 值 1/e² 处光斑的半径为 0.08 nm。采用 S-on-1 的测试方式来评价薄膜的损伤阈值,测试的点与点间隔 1 nm;随着能量的增加,损伤几率也在增加,在出现 损伤的镜片上只进行一种能量测试,取零损伤几率 时的能量密度作为样品的损伤阈值。损伤测试结果 如图 4 所示,拟合得到高反射腔镜与输出耦合镜的 损伤阈值分别为 105 MW/cm² 和 82 MW/cm²。



Fig.4 Damage threshold of the Tm laser cavity mirror films

2.4 结果分析

薄膜的损伤是众多因素综合作用的结果,为了 探索此两种薄膜的损伤破坏机制,从多个方面进行 分析。

从图 3 得知,两种腔镜薄膜中都不含有 OH 基, 由薄膜中水吸收引起的损伤因素可以忽略;实现了文 中最初的目的,即通过控制薄膜中水含量来提高2 μm 波段激光薄膜的损伤阈值。图 5 为两种腔镜薄膜在 Nomarski显微镜下观察到的损伤形貌图,可以看出 两类薄膜都具有大规模的区域性损伤,损伤主要是以 膜层脱落为主,破斑中心区域膜层全部脱落,可直接 观测到基板,形状呈台阶结构,图 5(a)和图 5(b)



(a) 高反射腔镜损伤形貌
 (b) 输出耦合镜损伤形貌
 (a) Damage morphology of the
 (b) Damage morphology of the
 high reflection mirror
 output coupler
 图 5 Tm 激光器腔镜薄膜的损伤形貌

Fig.5 Damage morphology of the Tm laser cavity mirror films

分别为高反射腔镜和输出耦合镜损伤图,放大 50倍。 应力是引起薄膜脱落的重要因素,测得高反射腔镜 和输出耦合镜的应力分别为 260 MPa 和 120 MPa,从 结果上看,两种薄膜的应力都比较大。高反射腔镜薄 膜的透射率为 0.3%,而输出耦合镜薄膜的透射率为 10%,所以,当同样的激光能量辐照到薄膜上时,更 多的能量会进入输出耦合镜薄膜内部,同时两种薄 膜都有一定的弱吸收,且输出耦合镜的弱吸收略高于 高反射腔镜,并且两种薄膜的电场强度分布类似,如 图 6 所示,在膜层应力、电场和弱吸收的共同作用下, 导致高反射腔镜薄膜的损伤阈值高于输出耦合镜。



(a) 高反射腔镜电场图

(a) Electric field of the high reflection cavity mirror



图 6 Tm 激光器腔镜薄膜电场强度分布曲线

Fig.6 Electric intensity distribution curve of the Tm laser cavity mirror films

2.5 抗损伤性能的优化

从以上的结果可以看出,造成两种薄膜发生损 伤并且脱落的因素是薄膜中存在一定的电场、弱吸 收及较大的应力。二者的弱吸收相差不大,但是应力 值相差了一倍的量值。对于中红外薄膜来说,薄膜的 总厚度通常都比较大,且薄膜应力是无法从根本上 去除的,但是可以通过调整工艺条件,如镀膜温度、 沉积速率等,使高、低折射率层应力相互匹配,也可 以引入带隙较宽的 Al₂O₃ 或 MgF₂ 等膜层来调节应 力,从而减少整个多层膜系的累计应力。同时改变膜 系设计来调整薄膜内的电场分布,使低折射率材料 SiO₂承受更多的电场。从以上两步出发,来进一步提 高薄膜的损伤阈值。

3 结 论

利用离子辅助沉积技术镀制了 HfO₂、SiO₂ 单层 膜,通过对单层膜进行光学特性的表征,发现采用 600 V 的离子源电压可以制备出无水的单层氧化物 薄膜。在此参数的基础上,镀制了不含有水的 Tm 激 光器腔镜用薄膜,通过弱吸收测试和激光损伤测 试得到高反射腔镜与输出耦合镜的弱吸收分别为 27 ppm 和 36 ppm,损伤阈值分别为 105 MW/cm² 和 82 MW/cm²,得到了损伤阈值高、弱吸收小的 Tm 激 光器腔镜用薄膜,实现了该论文最初的目的。同时借 助于损伤形貌发现,造成薄膜损伤脱落的主要因素 是薄膜中存在较大的应力,测得高反射腔镜和输出 耦合镜的应力分别为 260 MPa 和 120 MPa。在以后的 工作中,主要考虑如何减少多层膜的应力,从而进一 步提高 Tm 激光器腔镜薄膜的损伤阈值。

参考文献:

- Singh U N, AByrd J, Williams-Byrda N P, et al. Diode pumped 2 -μm solid state lidar transmitter for wind measurements[C]//SPIE, 1997, 3104: 173-178.
- [2] Koch G J, Dharamsi A N, Fitzgerald C M, et al. Frequency stabilization of Ho:Tm:YLF laser to absorption lines of carbon dioxide[J]. *Applied Optics*, 2000, 39(21): 3664–3669.
- [3] Liu Peipei, Bai Yang, Ren Zhaoyu, et al. Research and progress of 2 μm fiber lasers [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2009, 38(1): 45-49. (in Chinese) 刘沛沛, 白杨, 任兆玉, 等. 2 μm 光纤激光器的研究进展 [J]. 红外与激光工程, 2009, 38(1): 45-49.
- [4] 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. (in Chinese)
 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.
- [5] Jin Tao, Jiang Shaoji. Laser damage issues of optical coating for the mid-infrared [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 36(5): 680-683. (in Chinese)
 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.
- [6] Lewis K L, Pitt A M, Corbett M, et al. Progress in optical coatings for the mid-infrared [C]//SPIE, 1997, 2966: 166-

177.

- [7] Milward J R, Lewis K, Pitt A M, et al. Laser damage issues for mid-IR optical parametric oscillator mirrors [C]//SPIE, 1994, 2114: 220–230.
- [8] 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. (in Chinese)

晋云霞, 范瑞瑛, 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.

- [9] Wang Ying. Research on the fabrication of mid-infrared dielectric coatings for laser system [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009: 9-10. (in Chinese)
 王颖. 中红外激光薄膜的研究与制备 [D]. 杭州: 浙江大 学, 2009: 9-10.
- [10] Li Dan, Zhu Ziqiang, Fu Xiongying, et al. Relations between the laser induced damage to optical thin film and the material band-gap[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 1999, 26 (4): 58-62. (in Chinese)
 李丹,朱自强,付雄鹰,等.光学薄膜的激光诱导损伤与材 料带隙的关系[J]. 光电工程, 1999, 26(4): 58-62.
- [11] Mero M, Liu Jianhua, Zeller J, et al. Femtosecond pulse damage behavior of oxide dielectric thin films [C]//SPIE, 2004, 5273: 8–16.
- [12] Hu Jianping, Ma Zi, Li Wei, et al. 1 064 nm pulse laser damage of oxide coatings [J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, 20 (2): 262–266. (in Chinese)
 胡建平,马孜,李伟,等. 氧化物薄膜抗 1 064 nm 脉冲激光 损伤的特性研究[J]. 光学学报, 2000, 20(2): 262–266.
- [13] Ye Xiaowen, Ding Tao, Cheng Xinbin, et al. Contrastive

investigation of the residual stress of SiO₂ films prepared by electron beam evaporation in different relative humidity environments [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41 (3): 713–717. (in Chinese)

叶晓雯,丁涛,程鑫彬,等.电子束蒸发 SiO₂ 薄膜残余应
力在不同湿度环境下的对比 [J]. 红外与激光工程, 2012,
41(3): 713-717.

- [14] Liu Huasong, Wang Lishuan, Jiang Chenghui, et al. Dispersive properties of optical constants of SiO₂ films in the visible and infrared regions[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33 (10): 308-313. (in Chinese)
 刘华松, 王利栓, 姜承慧, 等. SiO₂ 薄膜的可见光与红外波段 光学常数的色散特性[J]. 光学学报, 2013, 33(10): 308-313.
- [15] Liu Huasong, Ji Yiqin, Zhang Feng, et al. Dispersive properties of optical constants of some metallic oxide thin films in the mid-infrared regions [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(8): 0831003. (in Chinese)
 刘华松,季一勤,张锋,等. 金属氧化物薄膜在中波红外光 谱区内光学常数色散特性 [J]. 光学学报, 2014, 34(8): 0831003.
- [16] Rahe M, Ristau D, Schmidt H. The effect of hydrogen concentration in conventional and IAD coatings on the absorption and laser induced damage at 10.6 μm [C]//SPIE, 1992, 1848: 335–348.
- [17] Ai Wanjun, Xiong Shengming. Characterization of hafnia thin films made with different deposition technologies [C]// SPIE, 2011, 8190: 81900J.
- [18] Gross T, Dreschau F, Ristau D, et al. Characterization of laser components for high-power Ho:YAG lasers [C]//SPIE, 1998, 3244: 111–117.