

飞秒激光作用下啁啾镜膜层内损伤相关动力学

邢 昕^{1,4}, 袁 伟^{1,4}, 李泽汉², 薛 冰³, 小林孝嘉³, 杜 鹃¹, 赵元安², 冷雨欣¹, 邵建达²

- (1. 中国科学院上海光学精密机械研究所 强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800;
2. 中国科学院上海光学精密机械研究所 中国科学院强激光材料重点实验室, 上海 201800;
3. 电气通信大学 先端超高速激光研究中心, 日本 东京; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 光学元器件的激光损伤问题, 一直以来都困扰着超短激光系统的进一步发展。飞秒激光领域, 激光脉冲引起的光学器件损伤主要由材料的本征特性决定。光学材料内的多光子电离、雪崩电离、导带电子弛豫等一系列非线性过程, 与材料的激光损伤过程密切相关。利用泵浦探测技术, 采用中心波长为 800 nm, 重复频率 1 kHz 的飞秒激光脉冲, 对 Nb₂O₅/SiO₂ 啁啾镜介质膜的内部与飞秒激光损伤相关的超快动力学进行了研究。发现强的泵浦光脉冲辐照结束后飞秒乃至几十皮秒的范围内, 啁啾镜对探测光的反射率有一定程度的下降。反射率降低的主要原因是泵浦光在介质膜的 Nb₂O₅ 层内激发的大量的自由电子对探测光吸收所致, 且该过程对激光诱导损伤过程起主导作用。通过反射率的变化, 对其介质膜内导带电子弛豫过程进行探究, 测定得到其衰减寿命, 分别为 1.31、6.88、22.34 ps。

关键词: 激光诱导损伤; 啁啾镜; 多光子电离; 电子弛豫

中图分类号: O437 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.1106005

Pre-damage dynamics of dielectric chirped mirror film layer excited by femtosecond laser

Xing Xin^{1,4}, Yuan Wei^{1,4}, Li Zehan², Xue Bing³, Takayoshi Kobayashi³, Du Juan¹,
Zhao Yuan'an², Leng Yuxin¹, Shao Jianda²

- (1. State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 3. Advanced Ultrafast Laser Research Center, University of Electro-Communications, Tokyo; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Femtosecond laser-induced damage of optical components seriously restricts the development of ultrashort and ultra-intense laser systems with ever higher average powers and peak intensities. In the ultrashort pulse regime, the damage of optical materials is closely related to the nonlinear ionization processes inside the materials, such as the multiphoton ionization, the avalanche ionization, and the decay

收稿日期: 2017-03-10; 修订日期: 2017-04-20

基金项目: 中国科学院百人计划; 国家自然科学基金(61475169, 11127901); 国家自然科学基金创新群体项目(61521093)

作者简介: 邢昕(1994-), 女, 硕士生, 主要从事激光与物质相互作用方面的研究。Email: xing@siom.ac.cn

通讯作者: 杜鹃(1980-), 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事激光与物质相互作用方面的研究。Email: dujuan@mail.siom.ac.cn

冷雨欣(1975-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事超短超短激光发展及前沿应用方面的研究。Email: lengyuxin@mail.siom.ac.cn

process of electrons in the conduction band. In other word, the femtosecond laser induced damage in optical components display highly deterministic damage performance. To investigate the laser induced damage inside the chirped mirrors, ultrafast carrier dynamics in $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ chirped mirrors excited by 800 nm, 1 kHz femtosecond laser had been investigated by pump-probe technique. Reflectance of dielectric chirped mirrors was found reduced after pump pulse excitation femtosecond and dozens of picosecond range. The reduction is mainly ascribed to the absorption of conduction electrons inside the Nb_2O_5 layers in dielectric chirped mirror film, which plays an important role in laser induced damage. To investigate the ultrafast dynamics in dielectric film in detail, the relaxation lifetimes of electrons in the conduction band has been measured as 1.31 ps, 6.88 ps, and 22.34 ps, respectively.

Key words: laser induced damage; chirped mirror; multiphoton ionization; electron relaxation

0 引言

随着激光技术的飞速发展,具有极高峰值强度和极短脉冲时间的超强超快激光逐渐在各领域凸显出越来越多的优势^[1]。特别是在化学、生物材料和光学材料内超快过程的研究中,超快激光因其极高的时间分辨率优势,为探测载流子的弛豫、实时化学反应、超快电子传递、能量传输等过程提供了有效的工具^[2-4]。然而,激光损伤问题一直阻碍着超强超短激光系统及其在一系列应用领域内的进一步发展。有研究表明,在飞秒脉冲作用下,材料内部的超快载流子动力学过程直接决定了光学材料的抗激光损伤能力^[5-6]。与纳秒激光和材料间相互作用下以杂质缺陷主导的热破坏为主的线性损伤机制不同,超强超短激光脉冲导致的激光损伤主要作用机制为光致电离、碰撞电离以及电子弛豫等非线性机制,受薄膜带隙影响很大^[7]。即飞秒激光导致的光学材料损伤是一种本征损伤,与光学材料的一系列本征特性密切相关。

作为超快激光系统中不可缺少的基本元件,光学薄膜是激光系统中最薄弱、最易损伤的环节之一。即使其出现十分微小的瑕疵,也会直接导致输出光束质量的大幅下降,对整个激光系统的运行造成不可预估的影响^[8-9]。因此,应用于大能量、高功率超快激光系统中的光学薄膜材料,其抗损伤特性将直接影响到整个系统的设计方案及运行性能,所以研究超快激光作用下光学薄膜材料的抗激光破坏问题,具有非常重要的实际意义。为了压缩脉宽,获得具有超短脉冲的激光,色散补偿

元件是超快激光系统中不可或缺的部分,其中啁啾镜因其低损耗、较为简便的调节过程、能够补偿高阶色散等特性从其他色散补偿元件中脱颖而出,在超快激光系统的设计中,尤其是低于 10 fs 的激光系统中成为重要的组成部分^[10]。然而,由于超快激光系统一般伴随着极高的脉冲强度,对材料的抗损伤特性具有更高的要求,以介质膜为主要作用材料的啁啾镜也面临新的考验,激光与其相互作用过程的研究也具有重要的意义^[11]。目前为止,国内外关于啁啾镜的损伤研究主要集中在对其损伤阈值的研究^[12-13]。与其他标准膜系材料相比,啁啾镜具有复杂的膜系结构以及由此带来的复杂电场调制,且其内部载流子动力学并未得到有效研究。介质膜内部的碰撞电离、多光子电离等过程的作用时间主要在飞秒及皮秒量级,利用具有高分辨率的飞秒激光可以对其进行较为精确的探测。

在该项研究中,选择采用 800 nm、1 kHz 的飞秒激光脉冲研究 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 啁啾镜的飞秒激光损伤机理。文中利用 800 nm 的飞秒激光作为激发及探测工具,对 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 薄膜材料的啁啾镜进行泵浦探测实验,进行啁啾镜介质膜内部超快动力学的研究。泵浦光的主要作用是激发薄膜内的导带自由电子,经过一定延时后,探测光对导带自由电子一系列弛豫过程进行记录,并围绕这些结果深入开展研究。根据实验结果,分析探测光反射率下降及恢复原因,结合自由电子吸收理论进行相应的解释。利用实验所得反射率变化数据,对介质膜内部导带电子弛豫过程进行探究,并测定其能级间衰减寿命。

1 实验装置

1.1 样品制备

采用 Veeco 公司的双离子束溅射镀膜机, 在硅基底上制备啁啾镜介质膜, 分别选用 Nb_2O_5 和 SiO_2 作为高、低折射率材料。介质膜的设计层数为 50 层, 总厚度约为 $6.2 \mu m$ 。其涂层设计为 G || ... 0.88H0.90L 0.87H2.79L 0.39H0.82L 0.88H0.63L 1.06H0.43L 0.40H0.96L 0.94H1.85L 0.99H0.89L ||A, 此处 G 表示基底, A 表示空气层, H、L 分别表示高、低折射率材料的四分之一光学厚度, 相应的数字分别代表膜层厚度与光学厚度的倍数关系, 前 16 层的结构分布如图 1 所示。该啁啾镜设计波长为 873 nm, 在 500~1 200 nm 的反射率分布如图 2 所示, 在 650~900 nm 的范围内, 反射比均大于 99.4%, 在 800 nm 处具有 $-60 fs^2$ 的色散补偿。

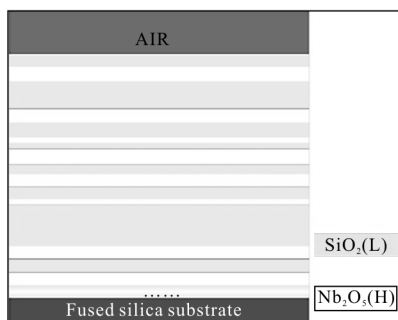


图 1 啁啾镜介质膜结构图

Fig.1 Schematic diagram of the dielectric chirped mirror coating

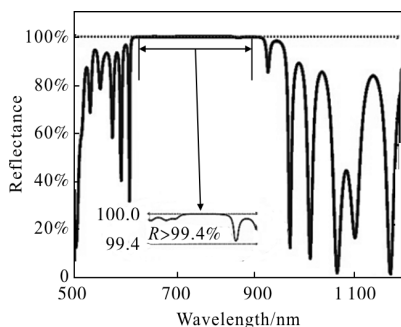


图 2 Nb_2O_5/SiO_2 啁啾镜在 500~1 200 nm 的反射率分布

Fig.2 Reflectance of Nb_2O_5/SiO_2 chirped mirror from 500 to 1 200 nm

1.2 实验光路

实验采用的泵浦探测光路如图 3 所示。激光光

源是脉宽为 35 fs, 中心波长为 800 nm, 重复频率为 1 kHz 的钛宝石 CPA 激光系统 (Spectra Physics)。激光脉冲经啁啾镜补偿色散后, 经分束片 BS1 分成两路。其中反射的光作为较强的一束, 用作实验过程中的泵浦光; 透射的光束较弱, 被用作探测光。二者最终均通过抛物面镜汇聚在介质膜上, 在样品表面实现空间上完全重合, 二者的相对延时可通过泵浦光光路部分的电动平移台进行调节。此外, 利用分束片 BS2, 从泵浦光分出一束弱光至光束稳定系统, 以保证测量过程中光束的稳定性。探测光经样品反射后, 携带相关测量信息, 经光纤传输到多色仪 (Princeton Instruments), 分光后经光电探测器 (Hamamatsu) 转换为电信号, 然后传输至多通道锁相放大器 (AMETEK) 进行数据采集。

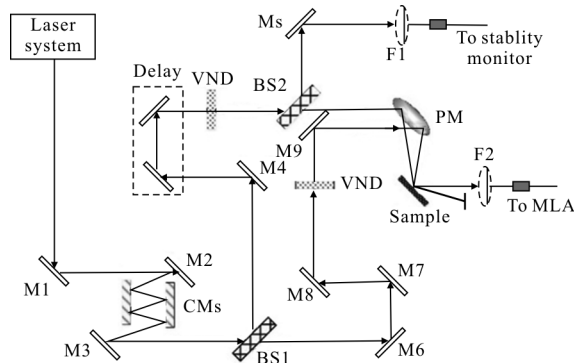


图 3 泵浦探测实验设备。Laser system: 中心波长为 800 nm 的钛宝石激光系统; CMs: 啁啾镜对; BS1, BS2: 厚度为 0.5 mm 的分束片; Delay: 电动平移台; VND: 厚度为 0.1mm 的可调型阶梯滤波片; PM: 抛物面镜; MLA: 128 通道锁相放大器; F1, F2: 聚焦透镜

Fig.3 Pump-probe experimental set up. Laser system:

Ti: sapphire laser system operating at 800 nm; CMs: chirped mirrors; BS1, BS2: 0.5 mm-thick beam splitter; Delay: motorized precision translation stage; VND: 0.1 mm-thick variable step filter; PM: parabolic mirror; MLA: 128-channel lock-in amplifier; F1, F2: focusing lens

2 实验结果

实验过程中, 通过调节光路, 作用到介质膜表面的泵浦光能量为 $26.02 mJ/cm^2$, 探测光能量为 $4.7 mJ/cm^2$, 分别为该膜系损伤阈值的 1/4 和 1/24^[12]。

泵浦光与探测光光谱如图 4 所示, 在测量范围内可以保证实验所需的足够能量。实验中采用的泵浦光与探测光均远低于损伤阈值, 不足以造成膜系损伤。

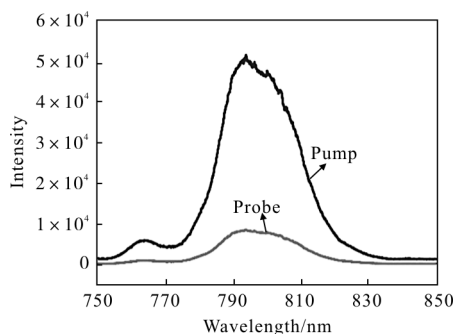


图 4 泵浦光及探测光光谱图

Fig.4 Pump and probe laser spectroscopy

利用上述激光系统输出中心波长为 800 nm 的激光, 选取 775~820 nm 为探测信号光谱范围, 以 20 fs 为步长, 探测光相对于泵浦光的延迟时间范围为 0~30 ps, 得到探测光反射率的变化, 如图 5 所示, 选取 400 fs 以后的不同积分时间内归一化反射率变化的平均值。

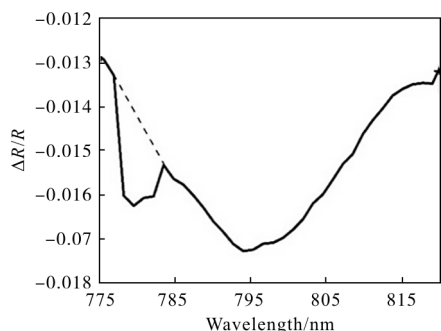


图 5 介质膜在 400~28 ps 范围反射率平均值的变化图

Fig.5 Mean reflectance changes of dielectric film time in 400~28 ps

从图 5 可以看出, $\Delta R/R$ 变化均为负值, 换言之, 紧随泵浦光后作用到样品表面的探测光的反射率是下降的, 且随延时增加逐渐恢复。当飞秒激光与物质相互作用时, 在整个脉冲持续范围内, 仅考虑电子的吸收过程对激光能量变化的贡献。探测光单独作用于样品时, 反射率为 R , 其能量较弱, 无法诱导材料产生自由载流子, 对其携带的样品信息不构成干扰。而当泵浦光入射到样品表面时, 材料内部会通过多光子电离和碰撞电离产生

导带电子, 且在飞秒激光范畴多光子电离为主要过程^[11]。泵浦光脉冲作用结束后, 电子从导带逐渐弛豫至最初状态。如果探测光在这一过程完成前到达样品表面, 导带电子将吸收相应的探测光, 导致反射光能量降低, 即反射率下降。改变探测光相对于泵浦光的延迟时间, 可以得到携带了不同信息的探测光, 并可依此进行材料内部电子弛豫过程分析。

3 结果分析

根据 $E=hc/\lambda$, 800 nm 单光子的能量为 1.55 eV。该实验中介质膜包含的两种材料 Nb_2O_5 和 SiO_2 的带隙分别为 3.5 eV 和 8.3 eV, 电子从价带跃迁到导带分别需吸收 3 个、6 个单光子。由于离子化进程对带隙的宽度依赖很大, 因此 Nb_2O_5 层较 SiO_2 层更容易被多光子电离, 是该介质膜中最为脆弱的部分, 也是最初发生多光子电离过程的地方。当激光以此强度入射时, 几乎可以认为 SiO_2 层是透明的, 而 Nb_2O_5 层刚好可以发生离子化, 该层对泵浦光光子的吸收过程是造成反射率下降的主要原因。其后, 随着探测光相对于泵浦光延时的增加, 多光子电离和碰撞电离逐渐完成, 导带电子逐渐弛豫到价带或者缺陷态, 数量减少, 对探测光的吸收能力减弱, 反射率逐渐恢复。当这一弛豫过程完成后到达的探测光反射率将不会发生变化。

在激光辐照的电介质材料中, 电子最初被激发到导带, 并通过自由载流子吸收过程被进一步激发, 同时由于电子-空穴对的相互作用产生自获陷激子。图 5 表明了归一化发射率随探测光与泵浦光延迟时间改变而变化的情况, 曲线在 780 nm 和 795 nm 处产生了两个低谷, 这表明 Nb_2O_5 具有两个吸收带。因图中表示为反射率平均值的变化, 与某一时刻的反射率变化存在一定差异, 将这一吸收带位置的变化理解为自由电子弛豫到中间缺陷态的过程^[5]。为了更准确地分析其动力学过程, 在 795 nm 附近各选取了几个典型的波长, 其归一化反射率($\Delta R/R$)随探测光与泵浦光延迟时间改变而变化的情况如图 6 所示。

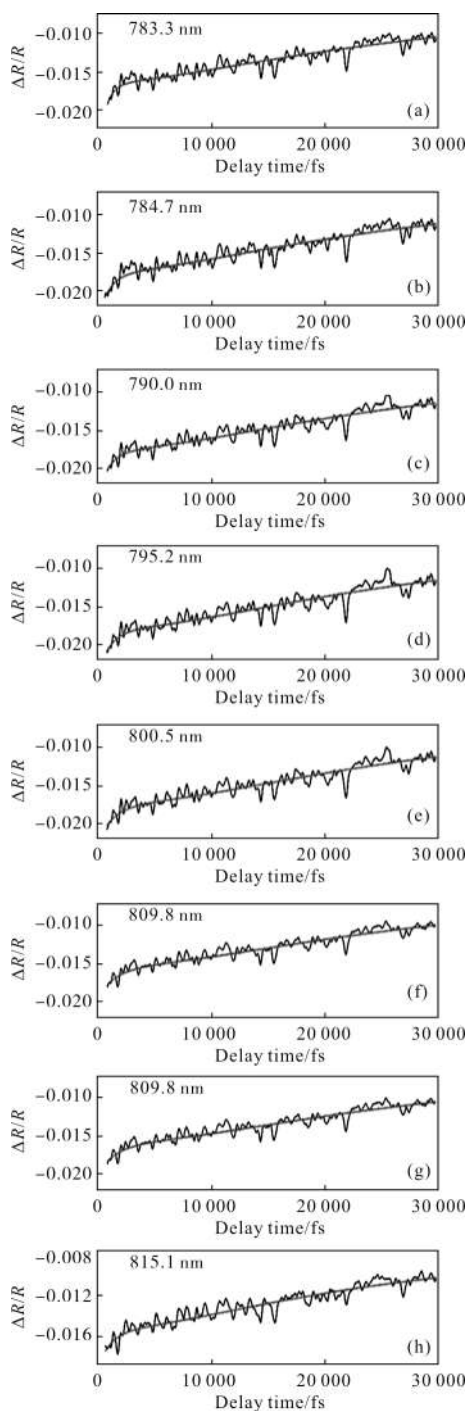


图 6 795 nm 附近典型波长 $\Delta R/R$ 的实时变化曲线

Fig.6 Real-time $\Delta R/R$ traces of typical wavelengths nearby 795 nm

利用如下所示指数函数方程对实验结果进行数据拟合^[6]:

$$\Delta A(t, \omega) = a(\omega)e^{-t/\tau_1} + b(\omega)e^{-t/\tau_2} + c(\omega)e^{-t/\tau_3} + d(\omega) \quad (1)$$

式中: $\Delta A = \Delta R/R$ 为归一化反射率; t 为探测光相对泵浦光的延迟时间; ω 为探测光频率; $a(\omega)$ 、 $b(\omega)$ 、 $c(\omega)$ 、 $d(\omega)$

均为放大参数; τ_1 、 τ_2 和 τ_3 代表相应的衰减寿命。对 795 nm 附近的曲线进行拟合, 拟合曲线为图 6 圆点连线, 可以得到相应的衰减寿命分别为 $\tau_1 = (1.31 \pm 0.22)$ ps、 $\tau_2 = (6.88 \pm 0.78)$ ps、 $\tau_3 = (22.34 \pm 1.69)$ ps, 对应不同波长的分布如图 7 所示。

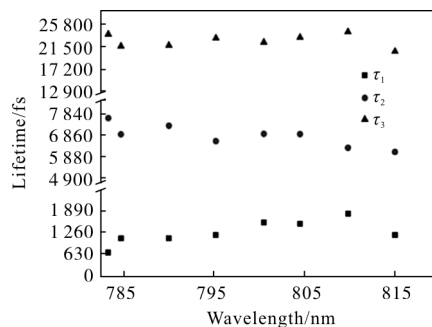


图 7 拟合所得载流子寿命 τ_1 、 τ_2 、 τ_3 随波长的分布

Fig.7 Fitting carrier lifetime τ_1 , τ_2 , and τ_3 function with wavelength dependence

根据图 7 可以看出, 795 nm 附近不同波长对应的衰减寿命分布较为稳定, 没有太大偏差。根据对其他氧化物材料的研究^[14], 可以合理推断 τ_1 是在最初的电子-声子散射过程中载流子弛豫到导带边缘的时间, τ_2 为电子由导带弛豫到自获陷激子态过程的衰减时间, τ_3 表示电子由导带向价带跃迁的弛豫时间, 相应的电子激发过程和弛豫过程的简化图如图 8 所示。

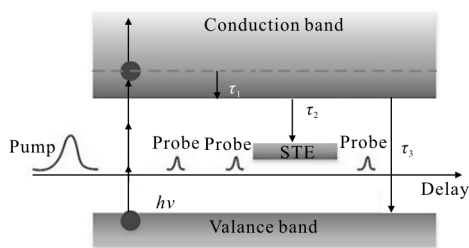


图 8 电子激发和弛豫过程简化图(τ_1 、 τ_2 和 τ_3 分别表示相应的能级寿命)

Fig.8 Simplified electron excitation and relaxation process,

τ_1 , τ_2 , and τ_3 are electron lifetime between corresponding energy levels

4 结束语

通过对 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 介质膜的研究, 探讨了飞秒激光作用下啁啾镜膜层内激光损伤相关的载流子动力学过程。利用飞秒泵浦探测技术, 在中心波长

800 nm 附近得到了泵浦激光作用后介质膜反射率变化, 得出了反射率下降主要是由于泵浦光激发的载流子对探测光的吸收导致的结论。基于多光子电离、自由载流子吸收与弛豫等非线性过程, 通过拟合得出了 Nb_2O_5 材料中电子在各能带间的衰减寿命, 分别为 $\tau_1=(1.31\pm 0.22)$ ps、 $\tau_2=(6.88\pm 0.78)$ ps、 $\tau_3=(22.34\pm 1.69)$ ps。并对各衰减寿命进行了相应的解释, 即分别代表不同能级间的弛豫时间。

文中研究了光学薄膜受超快激光诱导损伤机理, 将对进一步阐释超快激光与光学薄膜材料作用的物理机制、理清超快激光作用下光学材料的瓶颈问题提供有效帮助。以此为基础探索寻找可以提高材料抗激光损伤能力的方法, 从而可为探索改善光学薄膜材料抗超短脉冲激光损伤能力提供有效途径。

参考文献:

- [1] Keller U. Recent developments in compact ultrafast lasers[J]. *Nature*, 2003, 424(6950): 831–838.
- [2] Sugioka K, Cheng Y. Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials processing[J]. *Light Sci Appl*, 2014, 3: e149.
- [3] Qiao Ziwen, Gao Bingrong, Chen Qidai, et al. Ultrafast spectroscopy techniques and their complementary usages [J]. *Chinese Optics*, 2014, 7(4): 588–599. (in Chinese)
乔自文, 高炳荣, 陈岐岱, 等. 飞秒超快光谱技术及其互补使用[J]. 中国光学, 2014, 7(4): 588–599.
- [4] Cheng Ping, Wei Di, Wu Benke, et al. Femtosecond laser precision machining of biodegradable heart stent [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2014, 22 (1): 63–68. (in Chinese)
程萍, 位迪, 吴本科, 等. 可降解心脏支架的飞秒激光精密加工[J]. 光学 精密工程, 2014, 22(1): 63–68.
- [5] Li Z, Du J, Zhao Y, et al. Modeling the effect of nano-second laser conditioning on the femtosecond laser-induced damage of optical films[J]. *Opt Express*, 2015, 23(11): 14774–14783.
- [6] Du J, Li Z, Xue B, et al. Ultrafast pre-breakdown dynamics in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ reflector by femtosecond UV laser spectroscopy [J]. *Opt Express*, 2015, 23 (13): 17653–17658.
- [7] Trticia M S, Gakovic B M, Radak B B, et al. Material surface modification by ns, ps and fs laser pulses [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2011, 19(2): 221–227.
- [8] Zhao Yingwei, Fu Xiuhua, Li Shan, et al. Anti-laser-induced damage high reflectance film with multifunction [J]. *Chinese Optics*, 2010, 3(3): 274–278. (in Chinese)
赵缨慰, 付秀华, 李珊, 等. 多功能抗激光损伤高反射膜[J]. 中国光学, 2010, 3(3): 274–278.
- [9] Bu Yikun, Zhao Li, Zheng Quan, et al. Design method of high damage threshold laser mirror [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35(2): 183–186. (in Chinese)
卜轶坤, 赵丽, 郑权, 等. 高损伤阈值激光反射镜的设计方法[J]. 红外与激光工程, 2006, 35(2): 183–186.
- [10] Nisoli M, de Silvestri S, Svelto O, et al. Compression of high-energy laser pulses below 5 fs [J]. *Opt Lett*, 1997, 22(8): 522–524.
- [11] Mouskeftaras A, Guizard S, Fedorov N, et al. Mechanisms of femtosecond laser ablation of dielectrics revealed by double pump-probe experiment [J]. *Applied Physics A*, 2012, 110(3): 709–715.
- [12] Chen S, Gao P, Zhao Y, et al. Thermal-dynamical analysis of blister formation in chirped mirror irradiated by single femtosecond lasers [J]. *Appl Opt*, 2014, 53(15): 3347–3354.
- [13] Xie Yujiang, Zhang Jinlong, Wang Zhanshan, et al. Preparation and damage of wideband chirp mirrors [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(5): 1544–1548. (in Chinese)
谢雨江, 张锦龙, 王占山, 等. 宽带啁啾镜的制备及其损伤特性研究[J]. 红外与激光工程, 2015, 44(5): 1544–1548.
- [14] Mero M, Sabbah A J, Zeller J, et al. Femtosecond dynamics of dielectric films in the pre-ablation regime [J]. *Applied Physics A*, 2005, 81(2): 317–324.