

# 10.6 $\mu\text{m}$ 高能激光高反镜的研制

王 启 平

**摘要:** 本文从膜系设计、材料选择、制备工艺及测量,较全面地论述了10.6 $\mu\text{m}$ 高能激光高反膜的研制过程。研制成一种性能良好的三元混合氟化物( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{CeF}_3$ )低折射率材料,并对由此材料蒸镀的膜层进行了晶体结构分析。已研制出反射率分别达99.0%、99.3%和99.5%的保护银膜、增强银膜和高增强银膜等三种高能激光高反膜,反射率是用自行研制的测量装置测定的。

## 一、引 言

随着国内 $\text{CO}_2$ 激光加工工业的兴起,对该系统中元器件也提出了更高的指标。高反镜作为谐振腔和光学引导系统的核心元件,对整个系统起着举足轻重的作用。目前,国内常用的抛光铜镜上镀一层金膜,反射率至多为98.9%,已经不能满足需要了,急需研制能在高能系统中使用,反射率在99%以上的高反镜。尽管国外已有此类产品,因使用了具有放射性的低折射率材料 $\text{ThF}_4$ <sup>[1,2]</sup>,国内不便仿效。故国内 $\text{CO}_2$ 高能系统反射率在99%以上的高反镜还是空白,且也没有现成能测量10.6 $\mu\text{m}$ 绝对反射率的装置。本文开发了一种新的三元混合氟化物( $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{CeF}_3$ )低折射率材料,并已研制出反射率分别达99.0%、99.3%和99.5%三种高能高反镜,反射率是在自行研制的测量装置上测得的。

## 二、高能高反膜的膜系设计

常规的高反膜系有单层金属膜、金属介质混合膜和全介质膜三种。根据10.6 $\mu\text{m}$ 波长处的特殊情况,只有单层金属膜和金属介质混合膜这二种是可行的,实际需要设计的内容就只有金属介质混合膜。由于膜层在10.6 $\mu\text{m}$ 都有一定的吸收,故在设计中要考虑介质的吸收。

膜系的特征矩阵:

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \left\{ \prod_{j=1}^k \begin{pmatrix} \cos \delta_j & \frac{i}{\eta_j} \sin \delta_j \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{pmatrix} \right\} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ n - ik \end{pmatrix}$$

$n - ik$ 是金属膜的导纳

$\eta_j$ 是第  $j$  层介质的导纳,  $\delta_j$ 是第  $j$  层介质的光学厚度

$\eta_j = n_j - ik_j$ , 其中  $n_j$ 是介质的折射率,  $k_j$ 是介质的消光系数

$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} (n_j - ik_j) d_j = \delta_{j1} - i\delta_{j2}$  ( $d_j$ 是膜层的几何厚度)

$$\cos \delta_j = \cos \delta_{j1} \cdot \operatorname{ch} \delta_{j2} + i \sin \delta_{j1} \cdot \operatorname{sh} \delta_{j2}$$

$$\sin \delta_j = \sin \delta_{j1} \cdot \operatorname{ch} \delta_{j2} - i \cos \delta_{j1} \cdot \operatorname{sh} \delta_{j2}$$

膜系的组合导纳  $Y = C/B$

$$\text{反射率 } R = \left( \frac{1 - Y}{1 + Y} \right) \cdot \left( \frac{1 - Y}{1 + Y} \right)^*$$

膜层内  $j$  界面的电场强度  $E_j$

$$|E_j| = \left[ \frac{R_s(B_j C_j^*)}{R_s(Y_j)} \cdot \frac{2(1 - R)}{R_s(BC^*)} \right]^{1/2}$$

$R$ 、 $B$ 、 $C$  分别是整个膜系的反射率和特征矩阵的元素

$B_j$ 、 $C_j$ 、 $Y_j$  分别为  $j$  界面到基底的特征矩阵元素和导纳

设计是用无约束最优化的直接方法之一单纯形法<sup>[3]</sup>进行, 此优化法的优点在于不必求导。根据最大限度地提高反射率和牺牲部分反射率减小界面电场强度, 而设计了二个方案。

设计时用的参数:  $n_H = 2.34$ ,  $\alpha_H = 8.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $n_L = 1.25$ ,  $\alpha_L = 30 \text{ cm}^{-1}$ ,  $N_{0.5} = 10.69 - i69.0$ 。

若高、低折射率膜层厚度均为  $QW$ :

二层  $R = 0.9938$ , 四层  $R = 0.9945$ , 六层  $R = 0.9948$

优化反射率, 各层厚度为非  $QW$

二层  $R = 0.9943$ , 四层  $R = 0.9956$ , 六层  $R = 0.9960$

根据以上的设计可见, 二层或四层为佳。本文设计了四层介质金属混合膜系, 二种方案的几何厚度分布:(单位:  $\mu\text{m}$ )

I. (优化反射率) Ag1.6960( $n_L$ ) 1.1325( $n_H$ ) 1.5101( $n_L$ )1.3448( $n_H$ )  $R = 0.9956$

II. (减小界面电场) Ag1.6960( $n_L$ ) 1.1325( $n_H$ )0.9039( $n_L$ ) 1.6480( $n_H$ )  $R = 0.9950$

### 三、材料的选择

评价基底材料的指标是其保持表面面形的能力。这跟材料的热导率、热膨胀系数和泊松系数等有关, 一般来说热导率大, 热膨胀系数小, 泊松系数也小为佳。有文献<sup>[4]</sup>使用有限元的方法, 进行计算机模拟, 对高能系统中最常用的Si和Cu基底进行比较, 认为在激光系统中Si镜比Cu镜好。本文也选用Si片作高反膜的基底。

通过比较金膜和银膜各方面的性质, 最后选择银膜, 其中关键的因素就是银膜的反射率比金膜高。致于银的保护膜, 因公认的几种对银膜有较好保护作用的介质如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 等在  $10.6 \mu\text{m}$ 处有较大的吸收, 而用另一种膜层质量很好, 吸收不太大的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 作保护膜。

通过全面地比较筛选, 选择  $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 和  $\text{BaF}_2$ 作介质膜。其中  $\text{BaF}_2$ 材料只能勉强可用, 因为在低折射率材料中, 不是溶解度太大, 就是吸收太大, 或者就是放射性, 目前尚未找到比它更实用的, 所以这种材料在使用之前, 还需要做些探索。

### 四、低折射率材料的初步研究

$\text{BaF}_2$ 材料镀制的膜层有严重的雾状散射, 膜面发暗等现象。致密度低, 防潮性也不

好, 因此用纯BaF<sub>2</sub>材料镀制的膜, 几乎无法在高速系统中使用。经分析认为以上现象是蒸发BaF<sub>2</sub>时, 化学计量的失配、结构松散、晶粒大等原因引起的。本文试图通过掺杂全面提高BaF<sub>2</sub>膜层的性能。为保证掺杂效果全部选择氟化物作为掺杂材料, 进行了六种样品的比较实验, 实验在相同的蒸发条件下进行, 并均镀了大约10.6μm/4的光学厚度。这六种样品分别: 1\*由纯BaF<sub>2</sub>粉料蒸发的, 2\*由BaF<sub>2</sub>晶体镀制的, 3\*由BaF<sub>2</sub>与CaF<sub>2</sub>以9:1的质量比配制蒸发的, 4\*由BaF<sub>2</sub>与CaF<sub>2</sub>以8:2的质量比配制蒸发的, 5\*由BaF<sub>2</sub>掺入部分SrF<sub>2</sub>蒸发的, 6\*由在5\*料中再加入少量CeF<sub>3</sub>蒸得的。

实验结果, 1\*、2\*严重散射, 膜面发暗; 3\*、4\*散射现象有所减弱, 5\*散射现象明显减弱, 6\*散射现象彻底消除, 膜面光亮, 透光性好。用X射线衍射仪对以上六个样品进行了晶体结构分析, 结果: 1\*、2\*、3\*、4\*基本上仍为BaF<sub>2</sub>结构, 掺入的CaF<sub>2</sub>只是减弱了结晶化趋向, 有明显的结构特性。5\*、6\*大体上仍为BaF<sub>2</sub>结构, 但晶面间距缩小, 6\*更甚, 6\*另一特性是<200>取向的衍射峰特强。

根据实验结果, 得出以下结论: 因CaF<sub>2</sub>与BaF<sub>2</sub>的物理、化学性质相差甚远, 掺入效果不明显。而SrF<sub>2</sub>与BaF<sub>2</sub>的性质相近, 掺入的SrF<sub>2</sub>对BaF<sub>2</sub>的结构有较明显的影响, 最直观的就是提高了结构致密度, CeF<sub>3</sub>的加入更加强了这一效果。此外, SrF<sub>2</sub>和CeF<sub>3</sub>的防潮性都远比BaF<sub>2</sub>好, 特别是CeF<sub>3</sub>还能对膜层的应力起到调节作用, SrF<sub>2</sub>和CeF<sub>3</sub>在10.6μm的吸收系数并不比BaF<sub>2</sub>大多少, 因此这是一种很有潜力的低折射率材料。

## 五、高反射率测量装置的设计与调试

根据要测量高反射率的特点, 选择多次反射的方式。测量的核心部分是以Mahlein多次反射原理<sup>[5]</sup>自行设计的, 整个测量装置布置如图1。

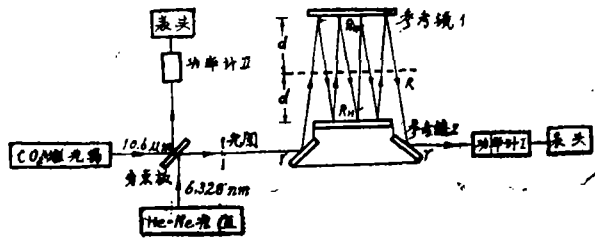


图1 测量反射率装置的布置图

测量分二次进行, 第一次用作参考光路测量从光源经两参考镜之间的  $k-1$  次反射后的光强,  $I_1 = I_{01} r^2 R_N^{k-1}$ ; 第二次作测量光路, 样品置于两参考镜之间的虚线处, 测量从光源经参考镜2与样品之间的  $2k-1$  次反射后的光强  $I_2 = I_{02} r^2 R_N^{k-1} R^k$ , 样品的反射率  $R$

$$R = \left( \frac{I_{01}}{I_{02}} \right)^{1/k} \cdot \left( \frac{I_2}{I_1} \right)^{1/k}$$

测量的精度主要取决于光源的稳定性 ( $I_{01} \sim I_{02}$ ) 和判读精度。经对光源稳定性所作的实验, 可知在不长的时间间隔内, 光源的稳定性较好, 能够满足测量精度的要求, 为确保光源一定的相对稳定性, 特用功率计II监测。综合考虑各方因素, 本装置的测量精度基本保证在0.2%~0.4%之间。

## 六、高反镜的制备及测量

本文共研制了银加单层 $Y_2O_3$ 的保护银膜，银加一对 $(ZnSe/BaF_2)$ 介质的增强银膜及银加二对介质的高增强银膜等三种。

### 1. 保护银膜

膜系： $Si/Ni-Cr$  (约40nm)/ $Ag$  (约80nm)/ $Y_2O_3$  (约80nm)/ $A$

制备过程：基底加温至 $200^\circ C$ ，淀积粘结层 $Ni-Cr$ ，退去基底加热，冷却45分钟左右，淀积 $Ag$ 膜，然后基底再加热至 $200^\circ C$ ，充氧蒸镀 $Y_2O_3$ 。膜厚以光学控制为主，结合计时，以及通过对镀制的膜层实测其物理厚度加以判断和调节。测得保护银膜的反射率是99.0%。

### 2. 增强银膜

膜系： $Glass/Ni-Cr/Ag/L(BaF_2)/H(ZnSe)/A$

制备过程：冷基底蒸镀 $Ni-Cr$ ， $Ag$ 膜，基底加温至 $230^\circ C$ 左右，蒸发 $BaF_2$   $10.6\mu m/4$ 的光学厚度，然后蒸发 $ZnSe$ 也为 $10.6\mu m/4$ 的光学厚度。测得反射率为99.3%。

### 3. 高增强银膜

膜系： $Glass/Ni-Cr/Ag/(L-BaF_2/H-ZnSe)^2/A$

制备过程基本同2，只是再增加二层介质膜。测得反射率为99.5%。

以上三种高反膜均进行过牢固度和抗潮性的初步试验。经纱布的一般擦试没有划痕，在膜面贴透明胶纸再揭下，膜层无剥落现象。保护银膜经浸水，后二种在膜面滴水后膜的物理和光谱性能没有变化。

本文在PE-683红外分光光度计上测过保护银膜PS，增强银膜ES和高增强银膜SES与仪器原配的铝镜的相对反射率：

Al: 83.4; PS: 84; ES: 84.3; SES: 84.6

若假定PS:  $R = 99.0\%$  则ES:  $R = 99.4\%$ ; SES:  $R = 99.7\%$

这些数据基本上与本文在自制装置上测得的反射率相符，且与理论值也基本上相吻合。

## 七、结 束 语

本文中研制的保护银膜完全可以取代目前中、低功率激光器中常用的金膜，不仅提高了反射率，还节省了资金，有较高的实用价值。本文中研制的玻璃基底的高增强银膜，在没有水冷的情况下，经连续 $CO_2$ 激光器输出功率为80W的光束聚焦至 $\phi 1mm$ 以下，辐照十几分钟，基片微热膜面毫无损伤。若用Si片作基底再加水冷，肯定能满足国内目前激光加工系统的需要。国外一般的高能高反膜的反射率也是99.5%<sup>[2]</sup>。

本文中高反膜的反射率水平与国外还有0.2%的差距，但也有没使用放射性材料的优势。要继续提高反射率，就必须对材料开展更深入的研究。根据本文中制备的高反膜的反射率推测 $ZnSe$ 膜层的吸收系数大约在 $10cm^{-1}$ ， $BaF_2$ 膜层的吸收系数大约在 $25cm^{-1}$ ，完全有进一步减小的可能，特别是 $BaF_2$ ，找出三元混合氟化物( $BaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $CeF_3$ )三者的配比与吸收系数和结构的关系，定会取得更好的效果，而 $ZnSe$ 的问题是在膜料的制作工艺上。

参 考 文 献

- [1] A. M. Ledger, Appl. Opt., 18, No. 17, 2979, 1979
- [2] G. DeBell, L. Mott, M. Von Gunten, SPIE, 895, 254, 1988
- [3] 陈宝林, 最优化理论与算法, 清华大学出版社, 414, 1989
- [4] Gary L. Herriot Herman E. R. Reedy, SPIE, 1047, 35, 1989
- [5] H. F. Mahlein, Optik Band, 43, 249(1975)

## Development of 10.6 $\mu$ m High Power Laser Mirror

Wang Qiping

### Abstract

This paper systematically describes the development of 10.6 $\mu$ m high power laser mirror, consisting of designing metal-dielectric coatings, selecting materials, the technique of preparation and measurement. A poly-fluoride (BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, CeF<sub>3</sub>) low-index coating material of fine performance has been studied, and the crystal structure of the thin films prepared by using the new coating material has been analyzed. Three kinds of high power laser mirrors have been prepared, including protected silver coating R=99.0%, enhanced silver coating R=99.3%, super enhanced silver coating R=99.5%. The reflectivity is measured with the instrument designed by ourself.