

# 用化学法增透激光晶体

中国人民解放军后字 419 部队 304 组

本文以钇铝石榴石 (YAG) 晶体为例, 叙述了化学溶液离心水解成膜法的原理、膜厚控制以及增透激光材料的实验结果。用这种方法镀制的减反射膜, 牢固而稳定, 反射率较低; 所用设备和工艺操作都比较简单, 因而成本低廉, 易于实现。

## 引 言

在一般的固体激光器中, 要求尽量减小激光棒的端面反射损失。特别是在高功率行波激光放大器中, 激光棒端面的微小反射, 会形成反馈振荡, 使工作效率极度降低。此外, 用作电光调  $Q$  的晶体, 也要求消除其工作面的反射损失。

给激光棒端面镀以减反射膜, 原则上可以完全消除端面反射。对这类减反射膜的要求是: 机械强度高, 化学稳定性好, 能承受一定的激光功率; 也就是要求镀制出经得起清洗、能抗大气腐蚀的使用寿命长的减反射膜。

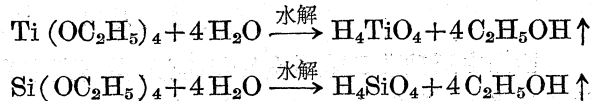
镀制光学薄膜通常使用三种方法, 即阴极溅射法、真空蒸发法和化学法。从膜的机械强度和化学稳定性来讲, 用阴极溅射法一般可以得到最好的结果, 而且, 这种方法原则上可以“溅射”各种金属和介质。但是, 阴极溅射法的设备比较复杂, 对“射频溅射”介质尤其如此, 而用“三极反应溅射”系统, “溅射”速率又很低<sup>[1]</sup>, 致使“溅积”薄膜的周期很长。真空蒸发法是目前使用最为广泛的镀膜方法, 其突出优点是生产效率高, 产品重复性好, 并可通过光电方法实现膜层厚度的精确控制。不过, 真空蒸镀的薄膜, 一般说机械强度和化学稳定性较差; 而且适于真空阻热式蒸发的实用膜料非常有限。例如, 常用的低折射率膜料为氟化镁 ( $MgF_2$ ) 和冰晶石 ( $Na_3AlF_6$ ), 高折射率膜料为硫化锌 ( $ZnS$ )。由这些材料制成的膜很软, 经不起擦洗。虽然将镀件用辉光放电彻底“气洗”并加热至  $250^\circ C$  左右, 可以得到格外牢固的单层氟化镁膜, 但这个方案只能用来完全增透一种晶体, 即要求其折射率恰好等于  $MgF_2$  的折射率底平方; 况且由于单层减反射膜的有效增透区 (反射率接近零) 较窄, 这就要求膜厚控制必须非常精确, 才会得到对于预定波长的接近完全的消反射; 再有, 某些被镀晶体的物理性质也不容许加热到  $250^\circ C$ 。由于这些原因, 使真空蒸镀单层氟化镁膜的增透方法受到限制。当然, 改用电子束蒸发可以大大扩展实用膜料的范围。例如, 用电子束真空蒸发二氧化钛 ( $TiO_2$ ) 和二氧化硅 ( $SiO_2$ )<sup>[2]</sup>, 可以形成坚硬、稳定的薄膜。

在光学薄膜的工业生产中, 与真空蒸发法并行地使用着化学溶液离心水解成膜法, 用以增透玻璃零件。我们把这种方法移用来增透激光晶体, 得到了牢固、稳定的减反射膜, 其反射率较低。这种方法的设备、工艺操作都比较简单, 易于实现和普遍采用。

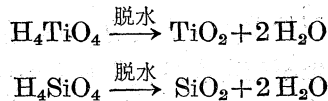
## 成膜原理和膜厚控制

化学溶液离心水解成膜法,是将预先配制好的浓度一定的成膜溶液,滴镀在按预定转速旋转的镀件表面,溶液水解而展成薄膜。目前使用最为广泛的成膜材料,是正钛酸乙酯  $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$  和正硅酸乙酯  $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$  的酒精溶液(还可用其他材料,如  $\text{ThNO}_3, \text{HfOCl}_2^{[3]}$ )。这些溶液的成膜过程可分为两步:

1. 溶液滴镀在旋转镀件表面的瞬时,离心水解,形成正钛酸和正硅酸薄膜(湿膜)



2. 镀有湿膜的镀件在空气中加热至  $120^\circ\text{C}$  左右,湿膜脱水,最后形成透明牢固的二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 膜和二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 膜



化学溶液离心水解成膜法的一个首要问题,是如何控制膜层厚度,以便得到预定的光学特性。可以直观地想到,离心水解成膜的厚度依赖于滴镀条件以及继后的脱水温度。就滴镀条件来说,显然,成膜厚度与溶液浓度、镀件转速和镀件尺寸有着内在的关系。资料[4]的作者用孤立因素法,从大量实验数据中推得每个因素与膜厚的定量关系,最后得到如下的关于成膜厚度的经验公式:

$$(nd)_{\text{TiO}_2} = 13800 w^{-0.455} D^{-0.155} C \quad (1)$$

$$(nd)_{\text{SiO}_2} = 95500 w^{-0.714} D^{-0.243} C \quad (2)$$

式中  $(nd)_{\text{TiO}_2}$ ——在  $120\sim 140^\circ\text{C}$  下烘烤脱水形成的  $\text{TiO}_2$  膜的光学厚度,单位为埃( $\text{\AA}$ )

$(nd)_{\text{SiO}_2}$ ——在  $120\sim 140^\circ\text{C}$  下烘烤脱水形成的  $\text{SiO}_2$  膜的光学厚度,单位为埃( $\text{\AA}$ )

$w$ ——镀件转速(转/分)

$D$ ——镀件直径(毫米)

$C$ ——成膜溶液的百分浓度(据实验校核,应指体积百分浓度)

镀件直径范围为  $5\sim 250$  毫米;被镀表面可以是平面,也可以是球面,只要表面与其曲率半径构成的立体角小于  $4.5$ 。值得注意的是,上述公式与镀件玻璃牌号无关,与被镀表面有否膜层无关,推广说来,就是与镀件材料无关,只要是光学抛光的表面都适用。成膜溶液是:正硅酸乙酯酒精溶液,加入  $0.1\sim 0.25\%$  的盐酸,每一克分子乙酯含  $2\sim 4$  克分子水;正钛酸乙酯酒精溶液,加入  $0.075\sim 0.25\%$  的盐酸,酒精浓度为  $98.5\sim 99.5\%$ 。

据原文的实验验证,我们的实验检验以及用化学镀膜生产的工艺规范校核,上述公式的精确度为  $\pm 5\%$ ,是可资利用的。

## 钇铝石榴石(YAG)的增透实验及其结果

激光晶体钇铝石榴石(YAG),在波长  $\lambda_0 = 10648\text{\AA}$  处的折射率  $n_s = 1.8182^{[5]}$ ,因此,YAG

棒在空气中每个端面的反射率为 8.5%。若在端面镀以两层减反射膜，每层厚度为  $\lambda_0/4$ ，即  $n_1 d_1 = n_2 d_2 = \lambda_0/4$ ，如图 1 所示，则端面反射率变为<sup>[6]</sup>

$$R = \left( \frac{n_1^2 n_s - n_2^2 n_0}{n_1^2 n_s + n_2^2 n_0} \right)^2 \quad (3)$$

式中  $n_0$ 、 $n_1$ 、 $n_2$  和  $n_s$  分别为空气、顶层膜、底层膜和基底材料的折射率，并且  $n_0=1$ 。完全消除反射的条件为

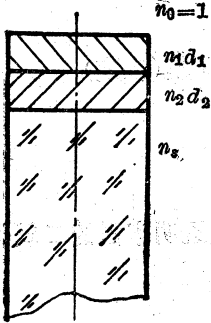


图 1

即

$$n_1^2 n_s - n_2^2 = 0$$

$$n_2 = n_1 \sqrt{n_s} \quad (4)$$

已知由正硅酸乙酯形成的  $\text{SiO}_2$  膜，其折射率为 1.45。若令  $n_1=1.45$ ，并同时令  $n_s=1.82$  代入公式(4)，则可算出为了完全消除反射，底层膜应有的折射率值

$$n_2 = 1.96 \quad (5)$$

又知由正钛酸乙酯形成的  $\text{TiO}_2$  膜，其折射率为 2.0~2.1，接近式(5)的数值，但不完全满足。假如以  $n_1=1.45$ ， $n_2=2.1$ ， $n_s=1.82$  代入式(3)，那末可能得到的最小反射率为

$$R_{\min} = 0.5\%$$

为要得到尽可能低的反射率，就应使底层膜的折射率尽可能接近或等于式(5)的数值。为此，用  $\text{TiO}_2$  膜作底层，但在正钛酸乙酯酒精溶液中按 4:1 的体积比混以浓度相同或相近的正硅酸乙酯酒精溶液，使其成膜后的折射率低于 2.0，并可非常接近数值 1.96\*，从而得到接近完全的增透。

这样，我们就确定两层减反射膜的结构

顶层： $\text{SiO}_2$  膜，其光学厚度为

$$n_1 d_1 = (nd)_{\text{SiO}_2} = \lambda_0/4 = \frac{1}{4} \times 10648 \text{ \AA}$$

底层： $\text{TiO}_2$  膜(混有少量  $\text{SiO}_2$ )，其光学厚度为

$$n_2 d_2 = (nd)_{\text{TiO}_2} = \lambda_0/4 = \frac{1}{4} \times 10648 \text{ \AA}$$

下面，我们就利用公式(1)和(2)来确定获得膜层规定厚度的各个参数。

首先，实验用的 YAG 晶体棒的端面直径常为 5~6 毫米，为使薄膜的“边框”尽量窄，应采用很高的转速，故我们取  $w=10^4$  转/分。假定镀膜晶体的端面直径  $D=5.5$  毫米，那末将上述数据代入公式(1)和(2)，便求得正钛酸乙酯和正硅酸乙酯酒精溶液的浓度分别为 16.4% 和 30.1%。这就是说，为要得到光学厚度为  $\frac{1}{4} \times 10648$  埃的  $\text{TiO}_2$  膜，滴镀条件应当是

晶体棒直径	$D=5.5$ 毫米
晶体棒转速	$w=10^4$ 转/分
正钛酸乙酯酒精溶液浓度	$C_{\text{Ti}}=16.4\%$

\* 这种按比例混合以调节膜层折射率的方法，在光学工业中已成定型操作。

而获得光学厚度为  $\frac{1}{4} \times 10648$  埃的  $\text{SiO}_2$  膜, 滴镀条件应当是

晶体棒直径	$D=5.5$ 毫米
晶体棒转速	$w=10^4$ 转/分
正硅酸乙酯酒精溶液浓度	$C_{\text{Si}}=30.1\%$

并且湿膜脱水温度均为  $120\sim 140^\circ\text{C}$ 。

根据上面的讨论和计算, 涂镀一根直径  $D=5.5$  毫米的 YAG 晶体棒, 其具体工艺过程如下:

1. 预先配制好浓度为  $30.1\%$  的正硅酸乙酯酒精溶液, 酒精浓度为  $94\sim 96\%$ , 即含水量为  $4\sim 6\%$ ; 镀膜前临时配制浓度为  $16.4\%$  的正钛酸乙酯酒精溶液, 酒精浓度为  $98\sim 98.5\%$ , 视镀膜室的温度和湿度而定。

2. 将晶体棒竖直夹持于离心机上, 用细软抹布蘸酒精—乙醚混合液细心擦洗被镀端面, 然后以  $w=10^4$  转/分的转速使晶体旋转起来。

3. 镀第一层(底层)。按体积比  $4:1$ , 在 4 份浓度为  $16.4\%$  的正钛酸乙酯酒精溶液中, 混以 1 份浓度为  $16\%$  的正硅酸乙酯酒精溶液, 用玻璃管搅匀后, 滴镀在旋转着的晶体端面; 湿膜呈光亮的浅兰色。

4. 镀第二层(顶层)。接着, 在第一层湿膜上滴镀浓度为  $30.1\%$  的正硅酸乙酯酒精溶液, 湿膜呈深金黄, 略反橙红色。

5. 将镀好膜的晶体在空气中于  $120\sim 140^\circ\text{C}$  的温度下, 烘烤  $2\sim 3$  小时以上, 使湿膜脱水。干膜呈浅金黄色。

为了检验所镀膜系的减反射效果, 而薄膜又镀在直径仅  $5\sim 6$  毫米的晶体棒端面, 要直接测量  $1\%$  以下的反射率相当困难, 所以我们做了以下检验实验。

1. 自激振荡实验。如图 2 所示, 在普通的实验激光器的聚光腔中, 安置细而长的晶体 ( $D=4$  毫米,  $L=47$  毫米), 用纸片  $MM'$  挡住全反射镜  $R_1$ 。在晶体不镀减反射膜的情况下, 由于晶体端面具有  $8.5\%$  的反射率, 故当闪光灯泵浦能量接近 40 焦耳时, 便形成自激振荡, 接收器即有明显的输出指示。按照上述工艺过程, 用化学法在晶体端面镀以两层减反射膜之后, 则当闪光灯泵浦能量高达 150 焦耳时, 接收器仍无输出指示, 表明尚未形成可观察到的自激振荡。这说明减反射膜的效果是很明显的。

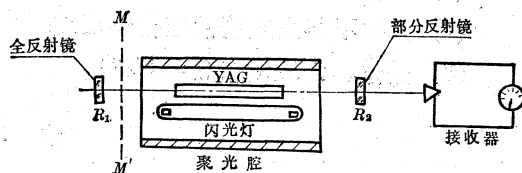


图 2 激光检验镀膜晶体(YAG)示意图  
 $R_1 > 99\%$   $R_2 = 30\%$   $MM'$ —纸片

2. 镀膜前后晶体激光输出比较实验。实验装置如图 2 所示, 此时去掉挡片  $MM'$ 。在其他条件相同时, 镀膜前后晶体的输出能量同泵浦能量之间的关系如图 3 所示。可见, 晶体镀膜后输出能量大有提高。

## 结 论

1. 化学溶液离心水解成膜法, 可用来增透激光晶体; 用正钛酸乙酯和正硅酸乙酯酒精溶

液作为成膜材料,可使 YAG 晶体的表面反射率显著降低。

2. 化学法形成的  $\text{TiO}_2$  膜和  $\text{SiO}_2$  膜,分别在 0.35~12 微米和 0.2~8 微米波段是透明

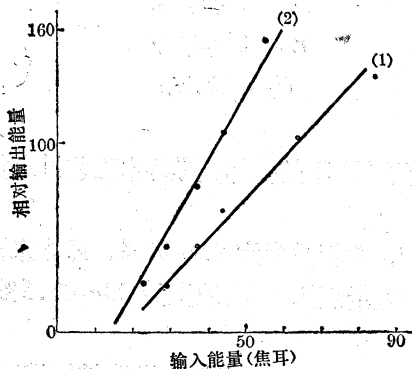


图3 晶体激光输出与抽运能量之关系  
晶体尺寸:  $D=5.5$  毫米,  $L=28$  毫米  
(1) 未镀晶体; (2) 镀膜晶体

无吸收的,膜牢固而稳定,经得起水泡,在使用中可用酒精、丙酮多次清洗。目前我们在 YAG 晶体棒端面镀制的两层减反射膜,长期使用在峰值约 10 兆瓦、脉冲宽度约 70 毫微秒、每秒重复 5 次的激光功率下而未破坏。若需进一步提高膜的牢固性,可在镀膜之前用苛性碱水溶液“激活”(即搽洗)被镀表面,并使湿膜脱水温度升高到  $400\sim 500^\circ\text{C}$  [当然,此时成膜厚度公式(1)和(2)须作相应修正]。

3. 确定  $\text{TiO}_2$  膜和  $\text{SiO}_2$  膜光学厚度的公式(1)和(2),其精确度满足实用要求;根据公式给定的关系,可以灵活地选择成膜参量  $w$  (转速)和  $C$  (浓度)。

4. 在推出 YAG 晶体棒端面两层减反射膜的零反射条件时,利用了公式(3),这里是把 YAG 当作纯粹无吸收的透明媒质处理,其折射率为实数  $n_s$ 。事实上,在光泵的作用下,YAG 是具有放大能力,即具有负吸收系数的媒质,其折射率为复数  $N_s = n_s + i \left( \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \right)$ ,式中  $\alpha$  是增益系数或负吸收系数。因之,零反射条件应作相应的修正<sup>[8]</sup>。不过,当激光晶体的增益系数  $\alpha$  不太大时(例如不大于  $10^6$ /米),这种修正可以略去。YAG 晶体就正属于这种情形。

5. 用化学法可以保护或增透各种激光应用晶体。例如,用单层  $\lambda/4$  厚的  $\text{SiO}_2$  膜增透作电光调 Q 的铌酸锂 ( $\text{LiNbO}_3$ ) 晶体,得到了满意的结果。若以正钛酸乙酯和正硅乙酯酒精溶液作为成膜材料,原则上,可以增透或保护满足下述条件的各种晶体:

- (1) 晶体折射率在  $1.45 < n_s \leq 4$  的范围;
- (2) 晶体不与成膜溶液起化学反应;
- (3) 晶体容许缓慢加热至  $80^\circ\text{C}$ 。

### 参 考 资 料

- [1] R. L. Ganev, H. J. Segnin; *Rev. Scient. Instrum.*, 1970, **43**, No. 3, 427. *Vacum* 19, NO11, 485~511. *Sputtering Meeting J. J. Bessot Suppl to le vide*, 23, (136), 57~61.
- [2] J. T. Cox, H. Nass, J. B. Ramsey; *J. de phys.*, 1964, **25**, 250 (France).
- [3] A. К. Девдариани, А. И. Свиридова, Л. Ю. Куртц; *ОМП*, 1970, № 3, 41.
- [4] Т. А. Александров; *ОМП*, 1958, № 1, 25.
- [5] R. F. Belt; *Laser Focus*, 1970, **6**, No. 4, 44.
- [6] Antonin Vasicek; *Optics of Thin Films*.
- [7] H. A. Macleod; *Thin Film Optical Filters*.
- [8] Vern N. Smiley; *JOSA*, 1968, **58**, No. 11, 1469.