

一种激光器用的新型滤紫外光材料 —UL—涂料的研究

石道钧 刘奎文 朱英华 刘殿友 徐国璋 栾京海 郭 础 郑广霖

(中国科学院化学研究所)

查贵根 姜爱宝 钱剑明

(中国科学院上海光机所)

提要: 研究了一种新型滤紫外激光材料——UL—涂料。涂料可以方便地涂在玻璃管表面及固体激光工作物质的侧面。紫外区($\leq 360\text{nm}$)透过率 $\leq 1\%$, 可见光区透过率 $\geq 99\%$ 。在中小功率固体激光器上, 经氙灯 100 万次辐照, 涂料的性质不变。

Study of a new UV-filtering material for lasers— UL-coating

Shi Daojun, Liu Kuiwen, Zhu Yinghua, Liu Dianyou, Xu Guozheng

Luan Jinghai, Guo Chu, Zheng Guanglin

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

Cha Guigen, Jiang Aibao, Qian Jianming

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: This paper presents the results on study of a new UV-filtering material for lasers — UL-coating. It can be used on the surfaces of the glass tubes and the solid laser media. Its transmittance is less than 1% in the range beyond 360nm and over 99% in the visible range. The properties of the coating do not change after being irradiated for one million shots by xenon lamps of low and moderate power solid lasers. It is a new UV-filtering material which can replace sodium nitrite, potassium dichromate and UV-filtering glass etc. It can also be used as a protective coating for excimer lasers.

一、引言

Nd:YAG 激光器大多数采用脉冲氙灯

作光泵。众所周知, 氙灯的发射光谱中含有部分紫外光, 并且随着氙灯电流密度的增加, 紫外成份也将迅速增加。

收稿日期: 1984年10月3日。

1) Nd:YAG激光工作物质在紫外区(200~400 nm)存在色心吸收。在这个光谱带内,氙灯的辐照将使激光工作物质迅速产生色心退化,降低输出,直至不能使用。

为了消除氙灯紫外光对激光工作的影响,已采用一些滤紫外光材料。镀介质增透膜是在聚光腔内壁或激光工作物质侧面镀上对紫外光、可见光能选择性吸收及反射的材料。但是,镀介质膜的设备以及工艺均较复杂,推广普及都比较困难。化学滤光液是在冷却水中加入一定浓度吸收紫外光的物质,如亚硝酸钠或重铬酸钾等的溶液^[1]。它既是冷却液,也是滤光液。但它在紫外光辐照下会逐渐分解,产生黄色固体物质,沉积在腔内壁及工作物质侧面,使可见区透过率很快降低。这就需要经常拆洗器件,十分麻烦。同时,亚硝酸钠是致癌物质,重铬酸钾有一定的腐蚀性,污染环境。掺硒、硫化镉的黄色玻璃管及掺铈或铈的石英玻璃管是最近发展起来的滤紫外光材料^[2],但由于这些材料加工困难,价格较贵,且不易得到,故推广使用尚存在一定困难。

综合上述各种滤紫外光材料的优缺点,我们研制了UL-滤紫外激光涂料(以下简称UL-涂料),它具有多种优点,适合于中小功率重复频率激光器使用。

二、涂料的化学成份

UL-涂料由 DPU 紫外吸收剂、高分子成膜剂、添加剂及溶剂组成。DPU 在苯中的吸收光谱见图 1(用民德UV-Vis Specord 分光光度计测量)。

由图看到, DPU 存在两个吸收峰,一个为 290 nm, 消光系数

$$\epsilon_{290} = 1.4 \times 10^4 (\text{L/mol, cm}),$$

另一个峰为 330 nm,

$$\epsilon_{330} = 1.0 \times 10^4 (\text{L/mol, cm}).$$

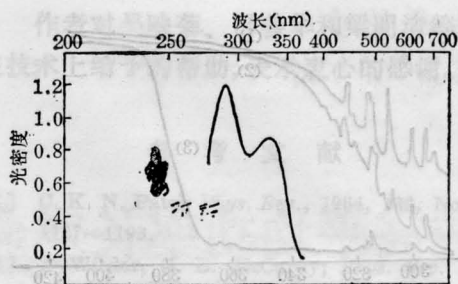


图 1 DPU 紫外吸收剂的吸收光谱
溶剂: 苯 1 cm 池

这表明它在紫外区有比较强的吸收。成膜剂为苯乙烯与丙烯酸酯的共聚物。

三、涂料的性质

1. 吸收光谱

涂料涂在石英片及玻璃片上, 约 5 分钟干燥后, 测其透过率曲线, 见图 2。

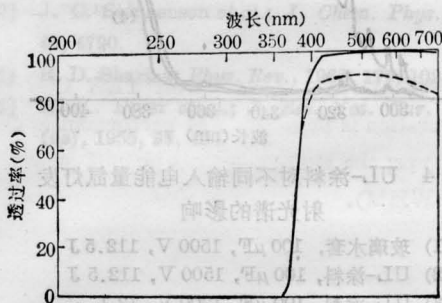


图 2 UL-涂料的透过率曲线

实线——涂料涂在石英片上干后形成的涂层
(石英片作参考)

虚线——玻璃片上涂料的干涂层(无参考)

由图可以看到, 涂料的截止波长在 360 nm 左右, 可见区透过率 $\geq 99\%$ 。

2. 氙灯的发射光谱

把涂料涂在氙灯水套的玻璃管外侧面上, 拍摄氙灯的发射光谱, 与水套外侧面未涂 UL-涂料时氙灯发射光谱对比见图 3。

由图 3 可以看到, 有 UL-涂料的玻璃管把氙灯 360 nm 以下紫外辐射基本吸收了, 这与前面吸收光谱结果是相符合的。

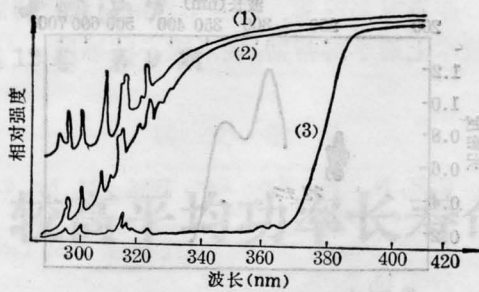


图3 不同条件下氙灯的发射光谱(紫外部分)
(1)——石英水套; (2)——玻璃水套;
(3)——玻璃水套上涂 UL-涂料

3. 涂料的能量适用范围

我们对不同输入电能量 50、72 及 112.5 J 的脉冲氙灯紫外辐射进行拍谱, 观察涂料在不同能量下的滤紫外光性能, 结果见图 4。

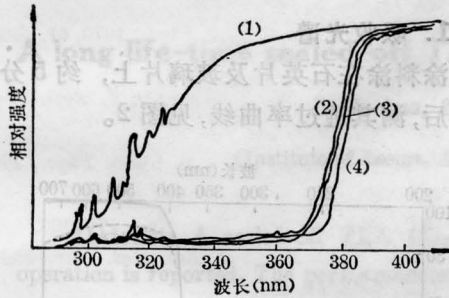


图4 UL-涂料对不同输入电能量氙灯发射光谱的影响

- (1) 玻璃水套, 100 μF , 1500 V, 112.5 J
- (2) UL-涂料, 100 μF , 1500 V, 112.5 J
- (3) UL-涂料, 100 μF , 1200 V, 72 J,
- (4) UL-涂料, 100 μF , 1000 V, 50 J。

由图 4 看到, 在本实验条件下, UL-涂料都可以起到滤紫外光的作用。

4. 涂料的寿命

把涂料涂在 Nd:YAG 棒套管外面, 在能量为 50~112 J ($8\sim 18 \text{ J/cm}^2$), 频率 1~40 次/s, 脉宽 120 μs , 经 100 万次辐照后激光输出的变化见表 1。

由表 1 看到, 涂料经氙灯 100 万次寿命辐照实验条件下, 激光输出无明显变化。

为了测量涂料在 100 万次辐照前后的吸收光谱, 我们采用图 5 的寿命实验装置。把涂料涂在石英片上。氙灯输入能量 32 J, 重

表 1 UL-涂料对 Nd:YAG 激光输出的影响

辐照次数(万)	0	30	70	100	
激光输出	1 次/s	28.5	31	28	30
(检流计偏转格数)	10 次/s	60	62	59	62

复频率 10 次/s。在 100 万次辐照后, 涂料的吸收光谱变化见图 6。

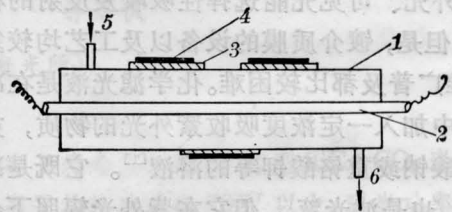


图5 寿命实验装置

- 1—腔体; 2—脉冲氙灯; 3—石英片; 4—UL-涂料; 5—进水口; 6—出水口

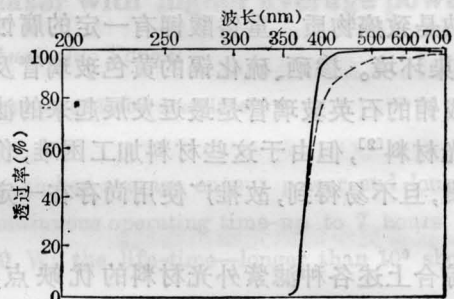


图6 UL-涂料在氙灯 100 万次辐照前(实线)后(虚线)的吸收光谱

由图 6 可以看到, 在经 100 万次辐照后, 涂料的滤紫外光性能无变化, 可见区透过率略有降低。但是, 从最后激光输出的功率来看, 这点下降对输出无明显影响。

5. 涂料的耐温性

在 +100 $^{\circ}\text{C}$ 4 小时, -40 $^{\circ}\text{C}$ 2 小时及黑龙江冬天自然存放 93 天, 吸收光谱无变化。

6. 耐水性

涂料涂在玻璃管上, 水冲刷 30 天, 浸泡 60 天以上, 涂层无脱落及起层现象。

四、与其它一些滤紫外光材料比较

图 7 为 UL-涂料及其它一些滤紫外光

材料的吸收光谱。

由图看到, UL-涂料的滤紫外光性及透明性都是比较好的。

UL-涂料与亚硝酸钠、重铬酸钾溶液对 Nd:YAG 激光输出的影响见表 2、3。

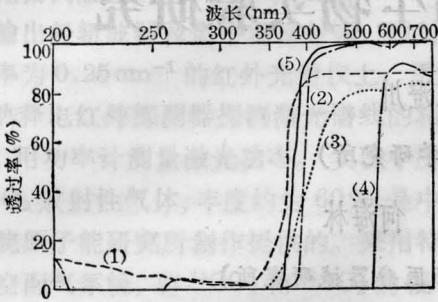


图 7 UL-涂料及其它滤紫外光材料的吸收光谱

- (1) 掺铈玻璃; (2) 亚硝酸钠溶液(1.3%);
(3) 黄色玻璃; (4) 重铬酸钾溶液(2%);
(5) UL-涂料

表 2 UL-涂料与重铬酸钾溶液对 Nd:YAG 激光输出的影响

滤光材料		重铬酸钾溶液	UL-涂料
激光输出 (检流计偏转格数)	1次/s	24	28
	10次/s	54	60

表 3 UL-涂料与亚硝酸钠溶液对 Nd:YAG 激光输出的影响

滤光材料	亚硝酸钠溶液	UL-涂料
激光输出 (检流计偏转格数)	73	76

由表 2、3 可以看到, 使用 UL-涂料比使用重铬酸钾溶液提高激光输出 10% 以上。这是由于重铬酸钾溶液的截止波长约 540 nm, 降低了 Nd:YAG 在 480、530 nm 的吸收所致。UL-涂料与亚硝酸钠溶液对激光输出的影响无明显差别。

五、工 艺

涂料涂在玻璃管(片)上, 室温下自然凉

干 5 分钟即可干燥使用。涂料干后的涂层厚度对吸收光谱的截止波长有较大的影响。结果见表 4 及图 8、9。

表 4 UL-涂料不同涂层干厚度的截止波长

涂层干厚度 (μm)	1.6	2.2	3.8	4.7	7.2	9.2	14.8
截止波长 (nm)	345	347	350	355	358	362	367

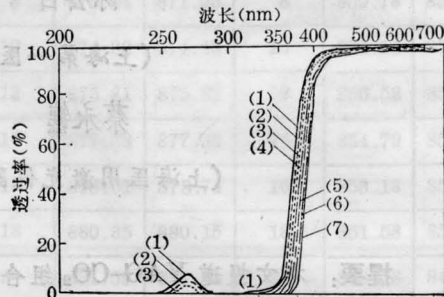


图 8 UL-涂料不同涂层干厚度的吸收光谱

- (1) 1.6 μm ; (2) 2.2 μm ; (3) 3.8 μm ;
(4) 4.7 μm ; (5) 7.2 μm ; (6) 9.2 μm ;
(7) 14.8 μm

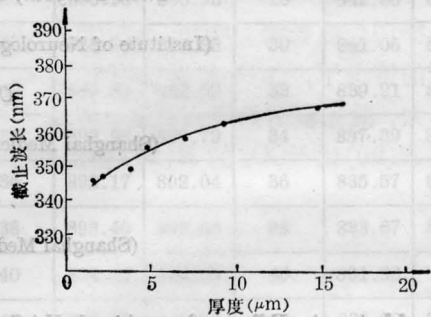


图 9 UL-涂料涂层干厚度与截止波长的关系

由上列资料可见, 当涂层的干厚度在 8 μm 以上时, 能把 360 nm 以下的紫外光有效地切除。厚度再增加, 对截止波长影响逐渐变小。为保证这个厚度, 涂料配成了合适的浓度。涂一次就可达到厚度要求。

参 考 文 献

- [1] 激光晶体编写组;《激光晶体》, 上海人民出版社, 1976年, p.90.
[2] 查贵根等;《激光》, 1981, 8, No. 8, 39.
[3] W. 克希奈尔著, 华光译;《固体激光工程》, 科学出版社, 1983年, p. 54, 62, 68.