

高激光负载多孔二氧化硅增透膜的研制

张伟清 朱从善 章泉兴 管富义

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

提要 本文报道利用二氧化硅微粒胶体溶液在玻璃和 KDP 晶体基质上制备多孔二氧化硅薄膜。测试表明薄膜具有优良的光学特性, 高的激光破坏阈值和宽带增透特性。

关键词 增透膜, 二氧化硅微粒胶体溶液

Investigation on porous silica anti-reflective coatings with high laser damage threshold

ZHANG Weiqing, ZHU Congshan, ZHANG Quanzing, GUAN Fuyi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Abstract We report herein about the investigation on porous silica coatings prepared from colloidal silica solution on optical glasses and KDP crystal substrates. Measurements show that the coatings are of excellent optical performance, high laser damage threshold and broad bandwidth anti-reflection.

Key words anti-reflective coating, colloidal silica solution

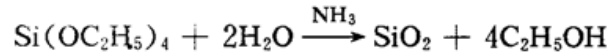
1 引 言

大型高功率激光装置具有很多光学元件, 各元件表面的菲涅尔反射造成极其严重的激光输出能量的损耗。在光学元件的光学表面上涂制增透薄膜是减少损耗的重要途径, 但真空镀制的多层氧化物增透薄膜的激光破坏阈值较低, 约 6 J/cm^2 , 它限制了高功率激光系统的发展。近年来, 多孔的二氧化硅和一氧化硅单层薄膜既能达到增透的目的, 又有较高的抗激光破坏阈值, 用于水溶性生长的 KDP 晶体上还有保护防潮解的功能, 已经用于放大型高功率激光装置^[1~4]。

美国洛仑兹·利弗莫尔国家实验室经多年筛选, 选定了球形二氧化硅粒子胶体溶液法, 该法较先前的中性溶液法、凝胶溶液法减少了涂膜后的复杂后处理^[5~8], 大大简化了加工工艺, 可方便地得到具有高激光破坏阈值的宽带增透薄膜。

在一般光学元件上要得到单层增透膜, 膜材料应满足 $n_2 = \sqrt{n_1 \cdot n_3}$, 其中 n_1 为光学元件的

折射率, n_3 为空气的折射率, 通常 $n_3 = 1$ 。由于光学玻璃和石英玻璃的折射率为 1.5 左右, 则 $n_2 = 1.22$, 多孔二氧化硅薄膜是合适的选择。从文献[9]可知, 利用无水乙醇稀释的正硅酸乙酯, 在氨的催化作用下与水发生水解过程, 反应生成球形二氧化硅粒子, 反应式如下



球形粒子的尺寸与反应物中的正硅酸乙酯、水和氨的浓度有关, 改变其中任意一种成份的浓度都会影响粒子尺寸。粒子尺寸可从 5 nm~2 μm 的范围内改变。约 20 nm 直径的二氧化硅粒子正适合作为玻璃元件的单层增透膜, 其折射率接近 1.22, 可用于从红外至紫外光谱的任意波段。

2 实验与结果

2.1 二氧化硅胶体溶液的配制

使用上海试剂一厂白鹤分厂生产的化学纯正硅酸乙酯, 上海振兴化工厂生产的无水乙醇和浓度为 28% 的氨水, 按上述反应式的配方, 添加适当的无水乙醇形成 wt3% 浓度的二氧化硅的乙醇溶液, 在室温下静置三天, 成膜溶液成熟形成浓度为 wt3% 悬浮的二氧化硅粒子的乙醇胶体溶液。

2.2 膜的制备

利用医用 6×15 ml 的离心机改装的旋转涂膜机, 旋转速度为 500 r/min, 1000 r/min, 4000 r/min, 也可用调压变压器连续改变马达的转速。 ϕ 50 mm 光学元件固定在与马达转轴相连的夹具上, 成膜溶液轻轻加在旋转的光学元件的中心上, 从而形成一层厚度均匀的薄膜。薄膜的厚度与溶液浓度、溶液用量和马达转速都密切相关。薄膜在室温下干燥。

薄膜除了用旋转法制备外, 还可以用浸入法、提拉法制备。光学元件垂直放入溶液中, 溶液匀速流出或光学元件匀速从溶液中移出均可。改变溶液浓度和移动速度都能改变膜的厚度。

2.3 溶液浓度的选择

选择等量的无水乙醇和氨水, 配以不同量的正硅酸乙酯, 配制出二氧化硅浓度分别为 wt2, 2.5, 3 和 3.79% 的胶体溶液, 放置三天后, 可用它们在光学元件上涂膜, 分别测定它们的透过曲线, 定出透过率的极大值。并用椭圆偏振测厚仪测定薄膜的折射率, 结果列于表 1。

Table 1 Comparison of parameters of porous coatings made of solution with four SiO_2 concentrations

Concentration	wt%	2.0	2.5	3.0	3.79
Transmittance	%	94.7	95.2	95.5	95
Refractive index		1.10	1.15	1.22	1.28

从表 1 可知, 在四种浓度不同的样品中, 3% 浓度的结果比较好, 在其附近选择了 wt2.84, 3.04 和 3.18% 三种浓度, 分别用 0.2 ml 的液量, 在马达电压为 110V, 旋转速度为 5600 r/min 涂膜。1, 2 和 3 三条曲线分别给出了三种浓度制备薄膜的透过率曲线, 它们示于图 1 上。结果表明, 随着二氧化硅浓度的增加, 膜折射率也加大, 是因为粒子尺寸加大提高了在薄膜中所占的份额。图 1 显示, 浓度在 wt3% 附近变化的二氧化硅胶体溶液, 对薄膜的透过率影响不大。

以 wt3% 浓度的二氧化硅胶体溶液用无水乙醇稀释成 wt2.5, 2, 1.5, 1 和 0.5% 不同浓度

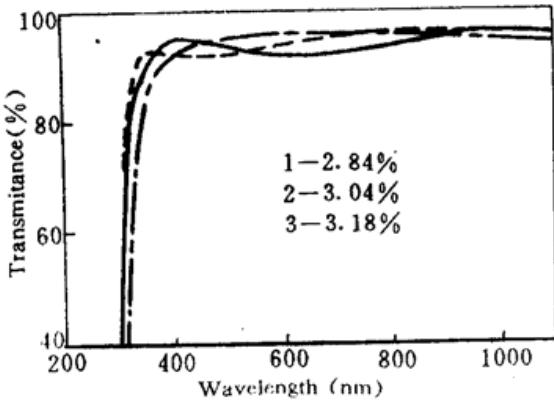


Fig. 1 Transmittance of coating of K₉ glass substrate made of solutions with different SiO₂ concentrations

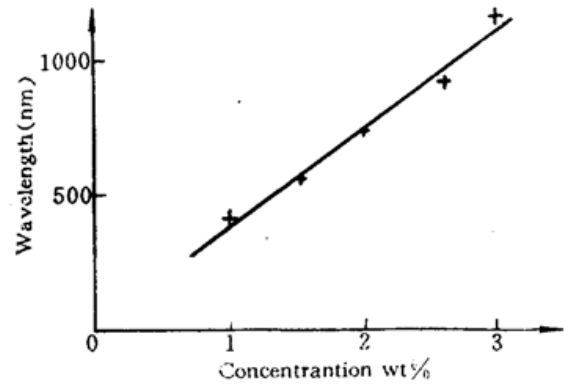


Fig. 2 Wavelength of maximum transmittance against concentrations of the colloidal silica solution

的溶液,都以 0.15 ml 的液量在马达电压为 110V,旋转速度为 5600 r/min 制备薄膜。通过透过率测量,得出增透波长与溶液浓度呈线性的关系,随着浓度增加,增透波长往长波方向发展,如图 2。

在相同的马达转速条件下(如 7500 r/min),相同的浓度 wt1.5%,不同溶液用量也可改变薄膜透过率的光谱分布,如图 3。随着用量增加,增透波长往长波移动。

将二氧化硅微粒胶体溶液通过旋转涂膜法涂于 KDP 晶体的通光面上,KDP 晶体尺寸 40 × 40 × 40 mm³,溶液浓度分别为 wt1.5,1.6%,旋转速度为 3200 r/min,其透过率曲线见图 4。

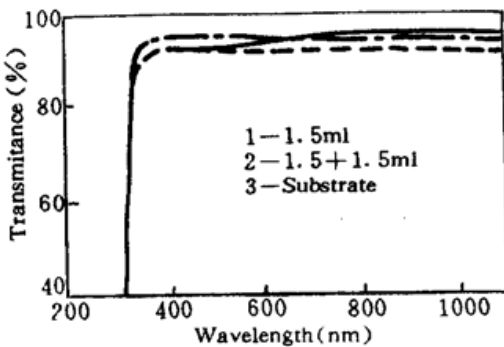


Fig. 3 Transmittance of coatings made of one (1) and two (2) portions of the solution, respectively; (3) shows transmittance of substrate

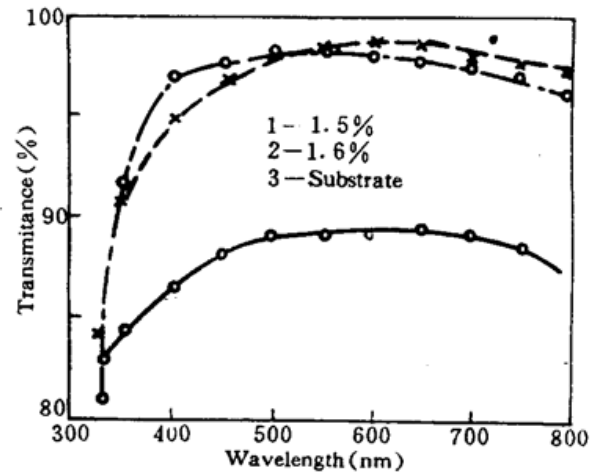


Fig. 4 Transmittance of coatings on KDP crystals

2.4 薄膜测试

为了更准确地测定薄膜的透过率曲线特性,使用本所研制的剩余反射率测量装置对膜进行测试。图 5(a) 和 (b) 分别给出两样品在不同波段的反射率曲线。

薄膜的均匀性测试是将涂制了薄膜的光学平板插入马赫干涉仪测量臂光路中,结果干涉条纹是直的,表明膜层的均匀性良好。

我们在本所高功率激光装置(12" 装置)的 φ70 mm 器件输出端分光后的光路上进行薄膜破坏阈值的测试,在 2 m 焦距的平凸透镜焦前 40 cm 处放置被测平板,平板的双面涂 1.054 μm 增透膜。激光脉冲宽度为 1 ns,波长为 1.054 μm。当激光负载达到 10 J/cm² 时,在光斑边沿的衍射环部位出现膜层损伤。用分光法测出该处的光强为中心光强的 3~5 倍,故实际膜层的

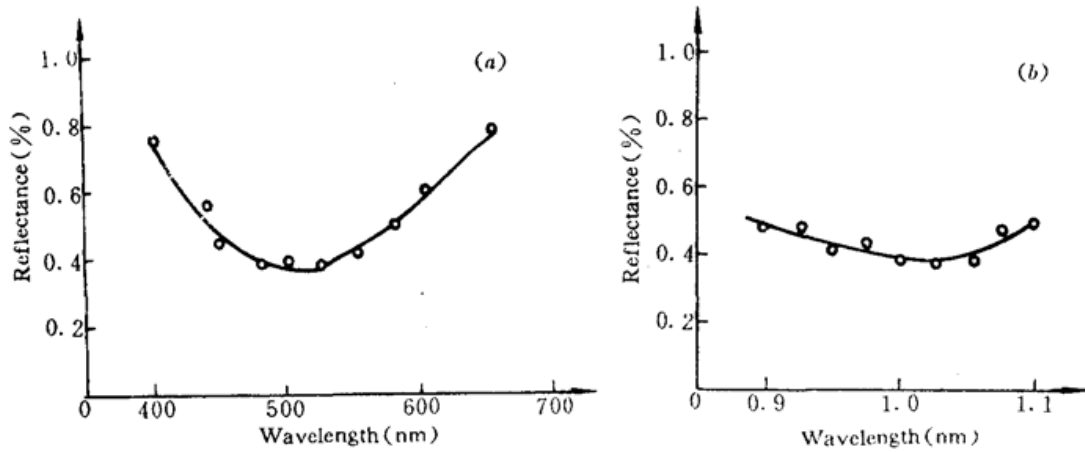


Fig. 5 Reflectance of the AR coating at 530 nm (1) and 1.06 μm (2)

破坏阈值大于 10 J/cm^2 。膜层在平均负载为 7 J/cm^2 时经数十次辐照,膜层未出现变化,负载强度接近介质膜的破坏阈值的 2 倍。

当化学纯的正硅酸乙脂经真空减压蒸馏提纯,用它配制的溶液制备的薄膜,在 $1.06 \mu\text{m}$,脉宽 300 ps 的激光作用下,破坏阈值大于 5 J/cm^2 。

将测量过透过率的涂膜平板放入真空靶室,120 h 后取出,再测透过率,结果由图 6 给出,显示出增透效应严重退化。其原因是多孔疏松的二氧化硅薄膜中空隙部分被污染,折射率变得大于 1,致使膜层折射率偏离 1.22,增透失效,在真空中工作还可以恢复。

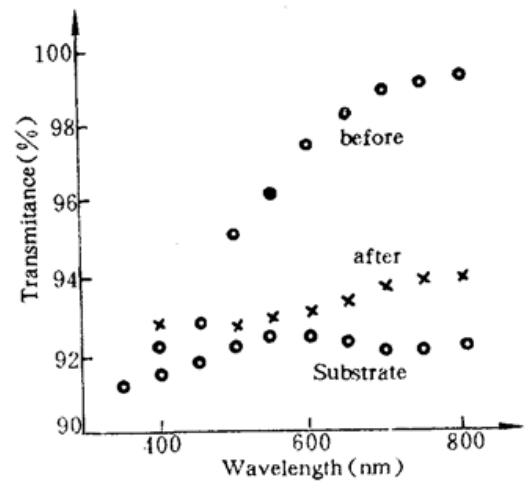


Fig. 6 Transmittance of coatings (1) before putting and (2) after putting in a vacuum chamber, (3) transmittance of the substrate only

3 讨 论

大量的实验结果表明,在光学玻璃和 KDP 晶体上涂制多孔二氧化硅单层增透膜是十分有效的。选择 wt3% 的二氧化硅浓度的凝胶悬浮液,即选择直径为 20 nm 的二氧化硅粒子,薄膜折射率为 1.22,二氧化硅粒子在薄膜中的占有率约为 50%。

二氧化硅在紫外至红外光谱范围内有良好的透过率,因而由它们组成的薄膜在上述光谱范围内都有良好的透过率。从实验数据表明,只要改变溶液浓度、溶液用量、基质旋转或移动速度,就可以改变薄膜的厚度,即改变增透波长的峰值位置。我们方便地得到 $1.06 \mu\text{m}$ 基波和它的谐波 530, 350 和 265 nm 波长位置的增透膜。

从实验得到的薄膜的光谱透过率曲线得知,薄膜是宽带增透膜,不是窄带膜,在一定的波长范围内,有着较好的兼容性。

多孔二氧化硅增透薄膜有高的激光破坏阈值,接近真空多层介质膜的破坏阈值的二倍。因为该膜层有较高的激光破坏阈值,决定了它可在高功率激光系统中得到广泛的应用。

多孔二氧化硅薄膜如果是用旋转涂膜,只需极少的用量,故涂膜费用花费极少,是价廉质优的工艺。

多孔二氧化硅薄膜可涂在光学玻璃、KDP 晶体上,还可涂于聚乙烯等材料的光滑表面上。

在 KDP 晶体上涂制了该膜,已在实验室无防潮措施的条件下放置一年,涂膜表面没有起雾,没有出现潮解的迹象,多孔二氧化硅薄膜还具有保护 KDP 晶体在潮湿大气条件下不潮解的功能。

该薄膜是多孔疏松的,机械强度差,有不能碰擦的限制,但又因为如此,可以容易清除,重新涂制。

该薄膜在真空系统中易污染,只要不是真空泵油之类的污染,是容易恢复的。

作者感谢范正修、杨本琪同志对工作的热心支持和帮助。

参 考 文 献

- 1 Lan M. Thoms, *Appl. Opt.*, **25**(9), 1481(1986)
- 2 F. O' Neill, I. N. Ross *et al.*, *Appl. Opt.*, **26**(5), 828(1987)
- 3 K. Yoshida, *Laser und Optoelektronik*, **18**(3),194(1986)
- 4 J. G. Wilder, *Appl. Opt.*, **23**(10), 1448(1984)
- 5 L. M. Cook, W. H. Lowdermilk *et al.*, *Appl. Opt.*, **21**, 1482(1982)
- 6 S. P. Mukherjee, W. H. Lowdermilk, *Appl. Opt.*, **21**, 293(1982)
- 7 S. E. Stokowski, F. T. Marchi *et al.*, 1982 Laser Program Annual Report, Lawrence Livermore National Laboratory, 2~17 2~19
- 8 R. W. Hopper, *Appl. Opt.*, **23**(16), 2763(1984)
- 9 W. Stopber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid and Interface Science*, **26**, 62(1986)