

文章编号: 0258-7025(2005)01-0127-04

钛宝石强激光负载的有机硅复合凝胶 增透膜研究

贾巧英, 乐月琴, 严海华, 唐永兴, 姜中宏

(中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光物理国家实验室, 上海 201800)

摘要 以硅酸四乙酯 (TEOS) 和甲基三乙氧基硅烷 (MTEOS) 为前驱材料, 用溶胶-凝胶 (sol-gel) 方法在钛宝石表面制备得到均匀性良好且具有高激光损伤阈值的有机硅复合凝胶增透膜。膜层在钛宝石激光器输出波段 (750~850 nm) 的增透效果显著, 其平均透过率超过 98.6%; 激光破坏阈值为 2.2 J/cm^2 (800 nm, 300 ps); 膜层表面均匀性达到激光波面的要求, 在皮秒、飞秒超短脉冲高功率激光领域具有应用价值。溶胶的性能测试结果表明, 溶胶粘度和成膜折射率均随溶液中 $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ 溶胶体含量的增加而增大, 而膜层折射率受烘烤温度影响较小。

关键词 薄膜; 溶胶-凝胶方法; 激光破坏阈值; 增透膜; 钛宝石

中图分类号 O 484.1; O 484.4⁺1 **文献标识码** A

Study on Organosilicone Composite Antireflective Coating with High Laser Damage Threshold for Ti-Sapphire

JIA Qiao-ying, LE Yue-qin, YAN Hai-hua, TANG Yong-xing, JIANG Zhong-hong

(National Laboratory on High Power Laser and Physics, Shanghai Institute of Optics and
Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Organosilicone composite antireflective (AR) coating was successfully prepared for Ti-sapphire crystals by sol-gel process from precursors of tetraethoxysilane [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS] and methyltriethoxysilane [$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, MTEOS]. This AR coating possessed prominent AR effect within the output waveband (750~850 nm) of Ti-sapphire laser with average transmission above 98.6%, and its surface homogeneity met the requirements of the laser wavefront. The laser induced damage threshold (LIDT) of 2.2 J/cm^2 was obtained at 800 nm with the pulse duration of 300 ps for this AR coating on Ti-sapphire crystals, which made it suitable for the optics of ultrashort pulse pico- and femtosecond high power lasers. Further, investigations on the performance of coating solution showed that the viscosity and coating refractive index both increased along with MTEOS prepolymer content, and effect of bake temperature on the latter was very small.

Key words thin films; sol-gel process; laser induced damage threshold; antireflective coating; Ti-sapphire

1 引 言

为实现惯性约束核聚变 (ICF) 的“点火”目标, 采用超短脉冲皮秒、飞秒高功率钛宝石激光器驱动达到“快点火”目的, 可能是一种高效途径, 与纳秒级“神光”装置相比可以节约大量资金。钛宝石是飞秒

激光器的激光工作物质, 其折射率较高 ($n = 1.76$), 表面反射引起的能量损失约 15%, 有必要进行表面增透处理。所需增透膜除了具有较好的增透效果、表面均匀性和化学稳定性外, 还必须具有较高的激光负载能力。

真空法镀膜可实现钛宝石的表面增透处理, 受

收稿日期: 2003-08-20; 收到修改稿日期: 2003-10-23

基金项目: 国家 863-804-2 计划 (2004AA842050) 资助项目。

作者简介: 贾巧英 (1975—), 女, 陕西韩城人, 中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事高性能光学薄膜的改性研究。E-mail: filmsolgel@siom.ac.cn

原材料限制一般需要多层膜才能获得较好的增透效果。文献[1]报道表明,真空增透膜和溶胶-凝胶(sol-gel)增透膜相比激光破坏阈值较低。对于超短脉冲激光器中的激光工作物质钛宝石,若采用真空法镀制的增透膜,其破坏阈值限制了激光器功率和能量的进一步提高。用 sol-gel 法制备薄膜,薄膜的折射率可通过工艺条件控制,且膜层的激光负载能力高。Thomas^[2]通过 SiO₂ 悬胶体制备的多孔 SiO₂ 膜具有很高的激光负载能力,其激光破坏阈值接近未涂膜基片的激光破坏阈值。在氨气氛下处理这种多孔 SiO₂ 膜,膜层的破坏阈值升高,强度有所增强^[3]。膜层制备过程中添加聚乙二醇(PEG),也可较大幅度提高凝胶膜层的激光破坏阈值^[4,5]。Thomas^[6]利用 SiO₂ 悬胶体与聚硅氧烷溶胶制得了折射率在 1.22~1.44 间连续可调的凝胶膜,使折射率在 1.45~2.1 之间的任意基片均可实现单层高效增透。吴广明等^[7]采用 sol-gel 方法制备得到了折射率在 1.18~1.41 范围连续可调的纳米多孔 SiO₂ 膜。我们研制的 sol-gel 多孔 SiO₂ 增透膜和 MeSiO_{1.5} 防潮膜^[8~11],在我国“神光-II”激光装置上使用三年的结果证明,sol-gel 增透膜比真空法增透膜的破坏阈值约高一倍。

本文旨在采用 sol-gel 法制备一种用于钛宝石的高激光破坏阈值有机硅复合凝胶增透膜,并将其用于超短脉冲飞秒高功率激光器中。

2 实 验

2.1 胶体涂膜液制备

1) SiO₂ 悬胶体涂膜液:将原材料分析纯级正硅酸四乙酯(TEOS)、氨水、无水乙醇和分子量为 200 的聚乙烯醇(PEG)按摩尔比 $n(\text{TEOS}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{NH}_3) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{PEG}200) = 1 : 2.0 : 0.6 : 34 : 0.08$ 混合,在室温磁力搅拌条件下加入容器,加液完毕后继续搅拌 3 h,40℃密封陈化 10 天,溶液达到涂膜要求,回流除氨得到平均粒径 20 nm 的半透明状 SiO₂ 悬胶体,室温放置待用。膜层折射率为 1.23~1.25。

2) CH₃SiO_{1.5} 溶胶体涂膜液:将工业纯甲基三乙氧基硅烷(MTEOS)减压蒸馏提纯后,按摩尔比 $n(\text{MTEOS}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 : 4 : 5$ 混合,加入少量盐酸,采用合成的方法得到除水的 MTEOS 预聚体涂膜液,涂膜液无色透明,室温放置待用。膜层折射率为 1.42。

3) 复合胶体涂膜液:将 SiO₂ 悬胶体涂膜液和 CH₃SiO_{1.5} 溶胶体涂膜液按一定比例混合搅拌均匀,目的是得到折射率为 1.33 的膜层以满足钛宝石($n = 1.76$)的单层膜增透要求。

2.2 薄膜制备

以经超声波洁净处理的 $\phi 35 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ K9 玻璃片和 $40 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$ 的钛宝石作为基片,在自制提拉涂膜机或旋转涂膜机上涂膜。凝胶膜厚度通过提拉或旋涂速度控制,凝胶膜在净化空气中放置 10 min 后放进预定温度的烘箱中烘烤。

2.3 性能测试

溶胶粘度用 NDJ-1 型旋转式粘度计的 0# 转子测试;凝胶膜透过率用 Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR 分光光谱仪测试;膜层均匀性用 Maxim 3D 5700 表面轮廓仪测试;膜层的抗激光破坏性能用中国工程物理研究院第八研究所的超短高功率飞秒激光器测试。

3 结果与讨论

3.1 涂膜溶液性能

钛宝石理论上需要折射率为 1.32~1.33 的单层增透膜。由 SiO₂ 悬胶体涂膜液涂膜只能得到折射率 1.23~1.25 的多孔氧化物膜层,向 SiO₂ 悬胶体涂膜液中引入膜层折射率较高的溶胶是增加膜层折射率的有效途径,如加入酸催化 TEOS 的水解溶胶^[6]。考虑到增透膜要有较高抗激光损伤性能,选用 CH₃SiO_{1.5} 溶胶(MTEOS 预聚体)作为膜层折射率调节剂^[9]。在 SiO₂ 悬胶体涂膜液与 CH₃SiO_{1.5} 溶胶体涂膜液混和前,需要分别作适当调整,以保证在提拉速度相同条件下的膜层厚度相等,两者再按不同比例混合得到膜层的折射率见图 1,膜层折射率由光度法计算得到。从图 1 可以看出,膜层折射率随预聚物含量的增加而增大,在预聚物含量体积分数 φ 低于 20% 和高于 60% 时,折射率增加缓慢,而当其含量处于两者之间时,折射率迅速增加。原因可能是,由 SiO₂ 悬胶体得到的多孔膜是由纳米颗粒堆积形成的,当复合溶胶中链状预聚体分子的含量较低时,它们或者包附于纳米粒子周围或者零散地分布于孔隙间,但不足以明显改变复合膜层折射率;随着其含量的增加,颗粒间的孔隙逐渐为预聚体分子所填充,膜层折射率发生显著变化;预聚体含量增加到一定水平,膜层的孔隙率被完全填充,膜层折射率趋于稳定。另外,从图 1 还可发现,膜层折射率

受烘烤温度影响较小,同组成膜层在 100~200℃ 温度范围内的折射率基本保持不变。这可能是由于烘烤前成膜物质水解缩聚程度较高,所以在整个烘烤过程中,膜层物质的进一步聚合和收缩均不明显。根据图 1 的结果确定钛宝石涂膜液配方:即由体积分数 ϕ 40%~45% MTEOS 预聚体与体积分数 ϕ 55%~60% SiO₂ 悬胶体组成的复合溶胶。

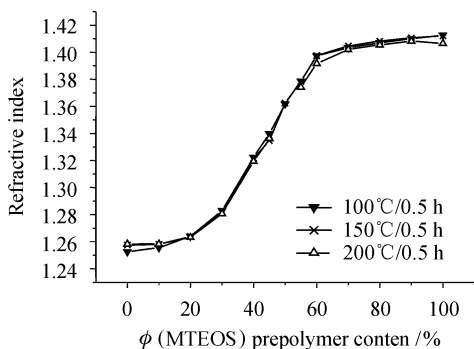


图 1 膜层折射率与涂膜溶胶中 MTEOS 含量的相互关系

Fig. 1 Dependence of composite sol-gel coating refractive index on the content of MTEOS prepolymer

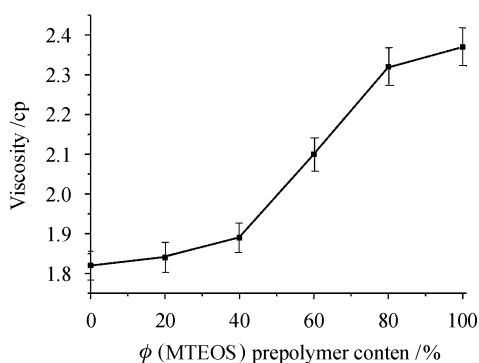


图 2 涂膜溶胶中粘度与溶胶中 MTEOS 含量的相互关系

Fig. 2 Dependence of composite sol viscosity on the content of MTEOS prepolymer

SiO₂ 悬胶体与 MTEOS 预聚体不同比例混合形成复合溶胶,复合溶胶静止 2 h 后的粘度测试结果见图 2。与图 1 比较可以发现,复合溶胶的粘度变化趋势与其凝胶膜折射率的变化趋势相似,即随预聚物含量的增加均呈现先缓慢再快速最后趋于缓慢的增大趋势。此外,对钛宝石涂膜液的时效性能作了分析研究,发现其粘度在 100 h 内的增幅较小,说明其时效性能稳定。

3.2 增透膜的增透性能

采用旋涂法将钛宝石涂膜液涂覆到钛宝石表

面,膜层经 120℃/0.5 h 处理后的光学性能见图 3。对比钛宝石涂膜前后的透过率曲线可以发现,这种增透膜使钛宝石的光透过率大幅度提高,将 650~950 nm 波段范围的光透过率从涂膜前的 85% 提高到 98% 以上,特别在钛宝石激光器的输出波段(750~850 nm),其透过率提高显著,峰值透过率达 99.298%,激光器输出峰值功率处的光透过率为 99.10%,大大降低了激光的能量损失。涂膜钛宝石的反射率测试结果表明,增透膜的峰值反射率为 0.166%,在激光器输出峰值功率处的反射率也仅仅为 0.38%,具有很好的增透效果。此外,该增透膜还具有明显的宽光谱增透性能,可能适用于其他要求宽带增透的场合。

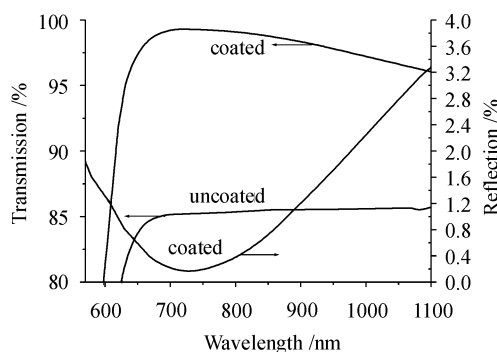


图 3 涂膜与未涂膜的钛宝石透过率曲线

Fig. 3 Optical transmission and reflection spectra of an uncoated and a coated Ti:sapphire

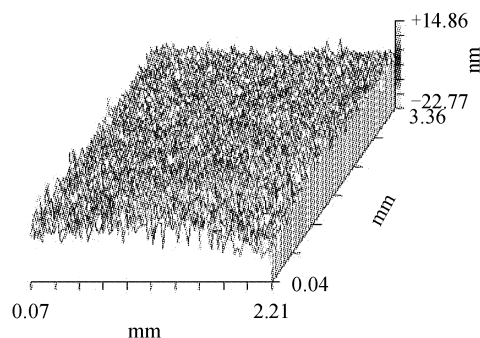


图 4 涂膜钛宝石膜表面粗糙度

Fig. 4 Morphology of coating on Ti:sapphire

3.3 膜层的表面均匀性

增透膜的表面均匀性由膜层的表面粗糙度表示,如图 4 所示。该增透膜具有优异的表面均匀性,其均方根表面粗糙度(rms)为 2.032 nm,完全满足激光波面对于膜层均匀性的要求。

3.4 增透膜层的激光破坏阈值

膜层破坏阈值的测试光路如图 5 所示。具体方

法如下:将 800 nm 的宽带激光用单透镜缩束打到晶体上,慢慢将透镜远离晶体,直到晶体表面膜层被破坏,此时测出激光能量和晶体表面上激光直径,即可得到膜层的损伤阈值。由于晶体较长,测试过程中当后表面很靠近焦点时,前表面膜层还未被破坏,后表面已被破坏。根据后表面破坏时,测得的激光能量和晶体表面激光直径得到膜层的损伤阈值为 2.2 J/cm^2 ,功率密度为 7.3 GW/cm^2 。可以认为钛宝石晶体表面膜层的激光破坏阈值在激光波长 800 nm,脉冲宽度 300 ps 时不小于 2.2 J/cm^2 。

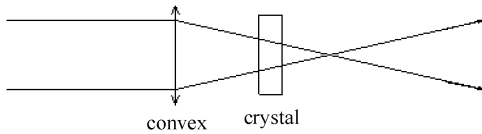


图 5 破坏阈值测量光路示意图

Fig. 5 Schematic chart of optical measurement of laser induced damage threshold

4 结 论

用 sol-gel 旋涂法在钛宝石表面制备得到综合性能优异的有机硅复合增透膜。涂膜溶液的配比组成根据钛宝石表面增透需要确定。涂膜液的测试结果表明,其性能稳定,在 100 h 的粘度变化很小,且成膜折射率受烘烤温度影响较小。该增透膜的表面均匀性良好。在激光器激光输出波段(750~850 nm)具有显著的增透效果,其中在激光输出峰值功率处的透过率和反射率分别为 99.10% 和 0.38%;膜层在激光波长 800 nm,脉冲宽度 300 ps 时的激光破坏阈值为 2.2 J/cm^2 ,在超短脉冲(皮秒、飞秒)高功率激光领域具有应用价值。

参 考 文 献

- 1 W. H. Lowdermilk, D. Milam. Graded-index contireflection surfaces for high-power laser applications [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **36**(11):891~893
- 2 I. M. Thomas. High laser damage threshold porous silica antireflective coating [J]. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(9):1481~1484
- 3 P. F. Belleville, H. G. Floch. Ammonia-hardening of porous silica antireflective coatings [C]. *SPIE*, 1994, **2288**:25~32
- 4 P. A. Sermon, M. S. Vong, N. Bazin *et al.*. Recent developments in silica sol-gel antireflection (AR) coatings [C]. *SPIE*, 1995, **2633**:464~474
- 5 Zhang Weiqing, Tang Yongxing, Liu Xiaolin *et al.*. Protective coatings for large size KDP crystals [C]. *SPIE*, 1997, **3175**:94~97
- 6 I. M. Thomas. Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44 [J]. *Appl. Opt.*, 1992, **31**(28):6145~6149
- 7 Wu Guangming, Wang Jue, Shen Jun *et al.*. Effect of experimental conditions on the structure and properties of nanoporous silica films [J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, **50**(1):175~181
吴广明,王 珏,沈 军等. 实验条件对纳米多孔 SiO₂ 薄膜结构及特性的影响[J]. *物理学报*, 2001, **50**(1):175~181
- 8 Zhang Weiqing, Zhu Congshan, Zhang Quanxing *et al.*. Investigation on porous silica anti-reflective coatings with high laser damage threshold [J]. *Chinese J. Lasers*, 1993, **A20**(12):916~920
张伟清,朱从善,章泉兴等. 高激光负载多孔二氧化硅增透膜的研制[J]. *中国激光*, 1993, **A20**(12):916~920
- 9 Tang Yongxing, Zhang Weiqing, Zhou Weiping *et al.*. Study of organic silicon resin protective coating with high laser damage thresholds for KDP crystal [J]. *Chinese J. Lasers*, 1994, **B3**(5):469~474
- 10 Zhang Weiqing, Tang Yongxing, Le Yueqin *et al.*. Study on the preparation performances of antireflective and protective coatings of KDP crystals [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 1999, **11**(2):220~224
张伟清,唐永兴,乐月琴等. KDP 晶体增透膜和保护膜性能研究[J]. *强激光与粒子束*, 1999, **11**(2):220~224
- 11 Tang Jiamiao, Zhu Congshan. Study on the strengthened antireflective coatings prepared from sol-gel process [J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(2):242~246
汤加苗,朱从善. 溶胶-凝胶法制备高强度二氧化硅增透膜的研究[J]. *光学学报*, 1998, **18**(2):242~246