

文章编号: 0253-2239(2005)11-1577-4

## 磷酸盐激光玻璃聚 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 防潮膜\*

刘瑞军 李海元 唐永兴 朱健强

(中科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 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  为前驱体, 采用溶胶-凝胶与有机合成相结合的方法, 制得稳定性良好的涂膜液。采用旋转涂膜法在掺钕磷酸盐激光玻璃棒端面涂制防潮膜, 膜层固化后透过率达 96.5%, 获得的膜层表面粗糙度优良, 均方根表面粗糙度(RMS)为 1.659 nm, 平均粗糙度(RA)平均为 1.321 nm; 在激光波长 1053 nm, 脉冲宽度 1 ns 条件下膜层的激光破坏阈值可达 10~14 J/cm<sup>2</sup>。经过“神光 II”高功率激光器物理实验运行, 膜层使用期为五年, 并且已经在我国“神光 III”原型装置上试用。

**关键词:** 薄膜光学; 溶胶-凝胶; 有机硅; 防潮膜; 激光破坏阈值

中图分类号: O484.4<sup>+</sup>1 文献标识码: A

## Moistureproof Film of Polymeric $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ on Phosphate Laser Glass

Liu Ruijun Li Haiyuan Tang Yongxing Zhu Jianqiang

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

**Abstract:**  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  as precursor, a sol of good stability is prepared by sol-gel method and organic synthesization. After the sol is coated it on phosphate laser glass by rotating way, moistureproof film is worked out, having a transmittance of 96.5% after heated. The film has a good morphology, roughness of mean square (RMS) of 1.659 nm and roughness of average (RA) of 1.321 nm. The damaged threshold of the moistureproof film is high to 10~14 J/cm<sup>2</sup>, tested by a laser of wavelength of 1053 nm and pulse width of 1 ns. In the period of 5 years on “Shenguang II” high power laser equipment, it behaves good moistureproof performance, and tryouts on “Shenguang III” model.

**Key words:** thin films optics; sol-gel; organic silicon; moistureproof film; laser-damaged threshold value

### 1 引 言

与其他方法相比,溶胶-凝胶(sol-gel)工艺具有生产成本低,工艺简单,便于大尺寸光学元件批量生产,光学性能好,膜层的激光损伤阈值高等优点<sup>[1]</sup>,已成为惯性约束聚变(ICF)光路透过膜层的主要涂膜方法。

20 世纪 80 年代以来,溶胶-凝胶膜层在惯性约束聚变领域取得了很大进展。1986 年,美国利弗莫尔国家实验室的 Thomas 首次制得高激光破坏阈值的多孔 SiO<sub>2</sub> 减反膜<sup>[2]</sup>;1991 年,Thomas 在磷酸二

氢钾晶体(KDP)表面制备防潮膜和减反膜<sup>[3]</sup>;法国 Lemeil 国家实验室 Floch 研究了溶胶-凝胶方法制备 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 多层反射膜层<sup>[4]</sup>。从 1993 年开始,用溶胶-凝胶方法制备高激光破坏阈值膜层的工作在中科院上海光机所开始进行,并取得了相应的进展,投入使用<sup>[5~7]</sup>。现在溶胶-凝胶方法已在该领域广泛应用多年。

我国的惯性约束聚变激光驱动器——“神光 II”高功率激光器及研制中的“神光 III”原型中,大口径光学元件的需求量大,随着激光器功率的提高,对于

\* 国家 863 计划(863-804-2)资助课题。

作者简介: 刘瑞军(1975~),湖北襄樊人,博士研究生,主要从事溶胶-凝胶法制备激光应用膜层的研究。

E-mail: liu\_ruijun@163.com

收稿日期: 2004-09-29; 收到修改稿日期: 2005-04-29

膜层的激光破坏阈值也提出了很高的要求。膜层应用的范围也越来越广。掺钕磷酸盐激光玻璃具有激光效率高等优点,但是磷酸盐玻璃易潮解,在使用过程中需要采取防护措施。

棒状放大器玻璃棒两个端面应用时暴露在空气中。采用溶胶-凝胶旋转涂膜法在掺钕磷酸盐激光玻璃棒端面制备了聚 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (二甲基二乙氧基硅, Climethyl-diethoxyl-silicate, DMDEOS)防潮膜,膜层除具有较高的透过率和高激光损伤阈值外,还具有良好的防潮功能。

## 2 实 验

**涂膜液制备:**将摩尔比 DMDEOS: $\text{H}_2\text{O}$ : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ : $\text{HCl}$ =1:4:1:0.01 的混合液,在 100~110 °C 条件回流反应,再蒸馏除水。蒸馏过程中因为首先蒸出乙醇,进一步促进了水解缩聚反应。制备得到高浓度的 DMDEOS 涂膜预聚体。预聚体呈粘稠和无色透明。取适量的预聚体与乙醇按 1:4 的体积比混合,得到浓度适当的涂膜液,目的是涂制所需厚度的膜层。磁力搅拌 30 min,密封储存于 20 °C 的环境,取出部分用于涂膜。剩余部分继续搅拌,并对粘度和电导率进行定期跟踪测试。

**薄膜制备:**经超声洁净处理的  $\phi 35\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  的掺钕磷酸盐激光玻璃和 K9 光学玻璃作为基片,在自制的旋转式涂膜机上涂膜,凝胶膜厚度由提拉速度或旋转速度控制。获得的凝胶膜经密封干燥后放入烘箱,加热到 150 °C,保温 2 h,使膜层固化。

**性能测试:**涂膜液粘度由上海化学试剂公司生产的品式毛细管粘度计测试;胶体电导率用上海雷磁仪器厂生产的 DDS-IIA 型电导率仪测试;凝胶膜透过率采用 Perkin Elmer Lanbad 900 UV/VIS/NIR 分光光谱仪测试;膜层表面粗糙度采用 Maxim 3D 5700 表面轮廓仪测试;膜层的结构用美国 Phermo Nicolep 公司制造的 NEXUS FT-IR 光谱仪测试;激光破坏阈值用中科院上海光机所破坏阈值测试专用激光器测试;防潮性能用上海圣欣科学仪器有限公司生产的 DL-302B 型调温调湿箱及上海彼爱姆光学仪器厂生产的 BM xsp-12ca 型光学显微镜测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 涂膜胶体的粘度与电导率

涂膜胶体的粘度稳定性是衡量胶体涂膜工艺的

一个常规性参量,影响粘度的因素除温度和湿度之外,主要是胶体内部涂膜物质分子尺寸和形状。涂膜大分子或者颗粒都是带电粒子,为保持电荷平衡,胶体中还存在着一些带相反电荷的小分子或基团。采用测试胶体电导率变化规律性来研究胶体的电性质,用胶体粘度和电导率的稳定性来判断胶体实际寿命期。

图 1 表示陈化时间对涂膜液粘度的影响。由图 1 可看出,涂膜液的粘度在制备后数天内(三至五天),有上升趋势,此后趋于稳定,50 多天内基本不变。

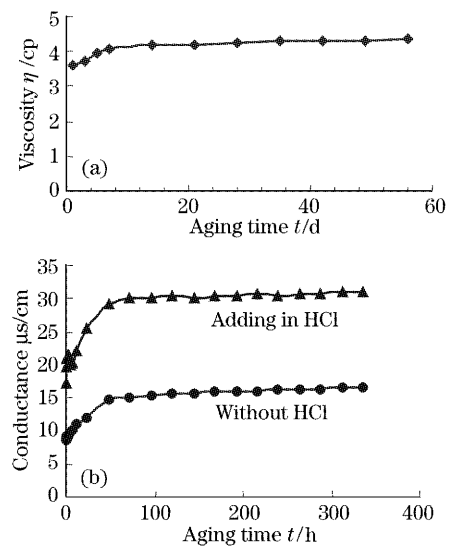


图 1 粘度与电导率随时间变化趋势图

Fig. 1 Dependence of sol viscosity and sol conductance on aging time

在 100 ml 涂膜液中加入 1 ml 去离子水。使用了两种组分进行对比,一种添加一滴(约 0.2 ml) 1.0 mol/L 的 HCl 溶液,另一种未添加,观察涂膜液电离的情况。结果表明,电导率也有先上升然后趋于稳定的变化趋势。引入 HCl 溶液的涂膜液中电导率增加幅度较大。

两种实验条件比较可知,HCl 作为强电解质和水解缩聚反应的催化剂,加入后胶体电导率明显增大,但是没有改变胶体电导率先上升后平稳的变化规律,说明涂膜预聚体已经做到了较高的聚合程度,所以 HCl 的催化特性没有显示出来。

由粘度和电导率反应出来的涂膜液稳定性变化趋势,可能是由于预聚体与醇类之间相互扩散所致。刚混合时,预聚体与乙醇二液相之间还没有相互溶解,二者呈分离状态;因为乙醇量较多,此时涂膜液的测量粘度值接近于乙醇的粘度值;随着搅拌的进行,二者之间互相渗透扩散和溶解,逐步达到一个均

匀的相,粘度也逐渐增大,最后趋于相对稳定。

### 3.2 防潮膜的结构

溶胶成膜后的结构变化对膜层的性能影响很大,尤其是 DMDEOS 的聚合方式尤为重要。对获得的膜在热处理前后的官能团的变化情况用红外光谱(IR)方法分析,观察到热处理前后的官能团变化情况如图 2 所示。

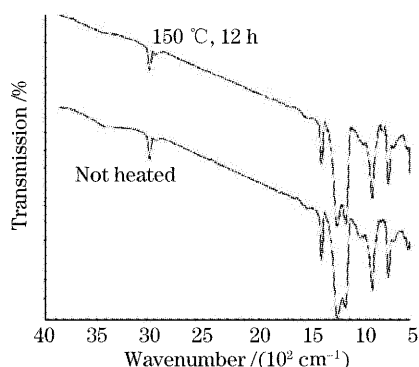


图 2 热处理前后膜层的红外吸收光谱图

Fig. 2 IR absorption spectra of the film before and after heat treatment

在傅里叶变换红外光谱中,2800~3000 cm<sup>-1</sup>间的 -CH<sub>3</sub> 特征峰,3600~3000 cm<sup>-1</sup>间的宽光谱吸收峰为 OH 振动吸收峰,1080 cm<sup>-1</sup>处的强吸收峰对应 Si-O-Si 伸缩振动特征峰<sup>[8]</sup>。由图中可以看出,在未热处理的膜层中,有较强的 OH 吸收峰,经过 150 °C 热处理 12 h 后的膜层中 OH 吸收峰基本消失,缩聚反应使得膜层结构中 Si-O-Si 吸收峰明显增强。

Si-CH<sub>3</sub> 基团热处理后仍然保留在膜层结构中,膜层防潮的机理主要是由于膜层结构中保留了疏水性 Si-CH<sub>3</sub> 基团。因为 -CH<sub>3</sub> 在结构中是一个悬挂基团,在膜层热处理后,表面的 -CH<sub>3</sub> 基团可能呈倒挂锥体形状,使空气中的水分子难以渗透膜层达到磷酸盐玻璃表面,从而达到缓解玻璃潮解的目的。-CH<sub>3</sub> 防潮结构示意图如图 3 所示。

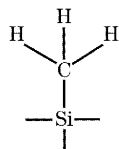


图 3 -Si-CH<sub>3</sub> 的结构示意图

Fig. 3 Sketch of -Si-CH<sub>3</sub> in the moistureproof film

### 3.3 防潮膜的防潮性能

掺钕磷酸盐激光玻璃长时间暴露于空气中,会自然潮解。对同一片  $\phi 35 \times 4$  的掺钕磷酸盐激光玻璃一

半涂膜,另一半不涂膜,放置于调温调湿箱中。箱内的环境设置为温度 80 °C,湿度 92%。在该环境中静置 21 天后,裸露的未涂膜部分出现了肉眼可见、大小不等的潮解斑。而涂膜部分则变化不明显,用蘸过无水酒精的绸布将膜层擦拭掉,用光学显微镜观察一切正常,没有明显可见的潮解斑。图 4 为放置 21 天后在光学显微镜下拍得的潮解斑(放大 16 倍)。

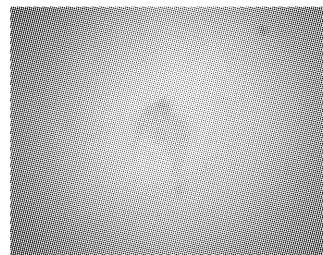


图 4 激光玻璃上的潮解斑

Fig. 4 Deliquescence scar photo

### 3.4 防潮膜的减反性能

光学透过率测试时涂膜的基片由 K9 玻璃代替了掺钕磷酸盐激光玻璃。原因是掺钕磷酸盐激光玻璃在可见光范围内有强烈的吸收带,而 K9 玻璃则没有,K9 玻璃和掺钕磷酸盐激光玻璃的折射率基本相同(1.51~1.52)。图 5 为获得防潮膜的透过率曲线。涂膜后 K9 玻璃片峰值透过率达到 96.5%,比基片的透过率提高了 4.5%。因为掺钕磷酸盐玻璃棒在光路中使用端面加工有 5° 的劈角,所以两个面的剩余反射光不会对激光器造成反向激光。实际使用时不需要再涂减反膜。

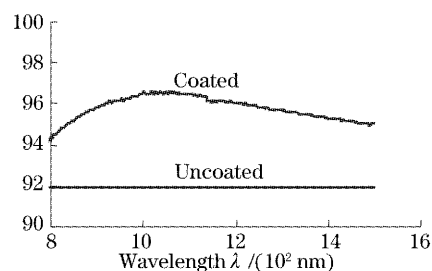


图 5 膜层的透过率曲线

Fig. 5 Transmittance of coating film

### 3.5 防潮膜的表面粗糙度

膜层表面粗糙度是影响激光束光学质量的重要因素。平滑的表面有利于光束质量的提高和激光器的精密化。图 6 为固化后膜层表面粗糙度测试结果。图 6(a)为膜层的微观表面形貌,图 6(b)为膜层中某剖面的断面图。防潮膜的均方根表面粗糙度为 1.659 nm,平均粗糙度为 1.321 nm,该数据优于激光器对膜层的要求。

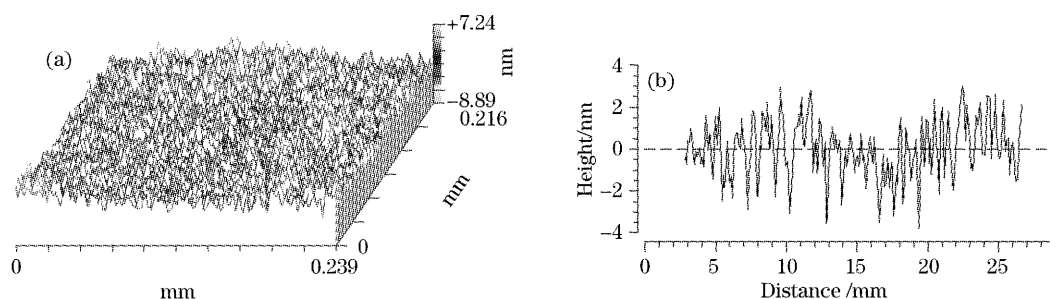


图 6 膜层的表面形貌及剖面图

Fig. 6 Morphology of the film; surface and surface cross section

### 3.6 防潮膜的激光破坏阈值

对获得的防潮膜采用中科院上海光机所破坏阈值测试专用激光器进行了激光破坏实验,测试方法采用几率法,即通过衰减片将激光器的输出能量控制在不同的能量等级然后辐照到测试样品上,每个能量等级发射 20 发次。其中每一发激光都落在膜层层样的不同部位。将各个能量等级的激光,在样品上的破坏发次除以 20 就是该能量激光对膜层的破坏几率,最后对于破坏几率-能量作图,用外推法得到膜层的零几率破坏阈值,通常称为破坏阈值。

测试时激光波长为 1053 nm,脉冲宽度为 1 ns,获得防潮膜的激光破坏阈值在  $10 \sim 14 \text{ J/cm}^2$ 。该膜层已经在我国激光器“神光 II”运行使用五年,正在研制的“神光 III”原型试用效果也很好。

## 4 结 论

以  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  为前驱体,采用溶胶-凝胶过程制得的防潮涂膜液,具有良好的稳定性和较长的时效性,有效期可达 50 天;采用该涂膜液用旋转涂膜法在掺铈磷酸盐激光玻璃棒端面涂制防潮膜,具有 96.5% 的较高透射率,膜层表面粗糙度好,均方根表面粗糙度为 1.659 nm,平均粗糙度平均为 1.321 nm;在激光波长为 1053 nm,脉冲宽度 1 ns 条件下激光破坏阈值可达  $10 \sim 14 \text{ J/cm}^2$ 。在“神光 II”高功率激光器

运行使用五年以上,防潮性能良好。

**致谢:** 本论文的测试工作得到了黄美英老师、沈卫星和杨镜新老师的帮助,在此表示衷心感谢。

### 参 考 文 献

- 1 I. M. Thomas, A. K. Burnham, J. R. Ertel *et al.*. Method for reducing the effect of environmental contamination of sol-gel optical coatings[C]. *Proc. SPIE*, **3492**: 220~229
- 2 Ian M Thomas. High laser damage threshold porous silica antireflective coating[J]. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(9): 1481~1483
- 3 Ian M Thomas. Optical and environmentally protective coatings for potassium dihydrogen phosphate (KDP) harmonic converter crystals [C]. *Proc. SPIE*, 1991, **1561**: 70~82
- 4 Philippe F. Belleville, Herve G. Floch. Ammonia-hardening of porous silica antireflective coatings[C]. *Proc. SPIE*, 1994, **2288**: 25~32
- 5 Tang Jiamiao, Zhu Congshan. Study on the strengthened antireflective coatings prepared from sol-gel process[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(2): 242~246 (in Chinese)  
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
- 6 Jia Qiaoying, Le Yueqin, Tang Yongxing *et al.*. Broadband and scratch-resistant antireflective coating composed of  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  prepared from sol-gel processing[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1): 65~69 (in Chinese)  
贾巧英,乐月琴,唐永兴等. 溶胶-凝胶法制备耐磨宽带  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  增透膜[J]. *光学学报*, 2004, **24**(2): 65~69
- 7 Lü Haibing, Wei Yun, Jiang Xiaodong *et al.*. Study of broadband antireflective coating for high power lasers[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(Suppl.): 468~470 (in Chinese)  
吕海兵,魏芸,蒋晓东等. 高功率激光宽谱增透膜的研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(Suppl.): 468~470
- 8 Rui M. Almeida, Carba G. Pantano. Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy[J]. *Appl. Phys.*, 1990, **68**(8): 4225~4232