

磷酸盐激光玻璃凝胶防潮膜和减反膜

唐永兴, 熊 怀, 李海元, 刘瑞军

(高功率激光物理联合实验室中科院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 采用溶胶-凝胶方法制备 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 预聚体涂膜液以及掺入 SiO_2 悬胶体涂膜液改性, 采用旋转法在掺钕磷酸盐激光玻璃棒端面涂制防潮膜, 热处理后膜层固化。 SiO_2 改性的 CH_3O 防潮膜, 热处理后的膜层耐摩擦性能明显改善。然后旋转涂制第二层多空性 SiO_2 减反膜, 涂膜胶体通过硅酸乙酯碱催化水解缩聚制得, 减反膜的折射率为约 1.25, 玻璃棒涂膜后激光波长 1 053 nm 减少表面反射率 6.5%—7.5%, 双层膜激光破坏阈值 12 J/cm^2 , 1 053 nm/1 ns, 膜层表面粗糙度 (RMS) 2.523 nm。直径 20—70 mm 长 380 mm 的玻璃棒涂膜后, 在高功率激光装置制中使用期为 5 年。

关键词: 溶胶-凝胶; 有机硅; 防潮膜; 激光破坏阈值

中图分类号: TQ 171

文献标志码: A

文章编号: 1671-4431(2007)专辑 I -0215-04

Sol-gel Moisture-resistant and Antireflective Coatings for Laser Phosphate Glasses

TANG Yong-xing, XIONG Huai, LI Hai-yuan, LIU Rui-jun

(High Power Laser Physics National Laboratory, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Shanghai 201800, China)

Abstract: The sol-gel organic modified silica ($\text{SiO}_2:(\text{CH}_3)_2\text{SiO}=1:1$) moisture-resistant (MR) and porous silica antireflective (AR) coatings were studied and developed for laser phosphate glasses in the national high laser systems. The stability of viscosity of MR coating solution and AR colloidal suspension was researched. The surface reflection of coated phosphate glasses decreases 6.5%—7.5%. The laser damage threshold of coatings was 12 J/cm^2 , 1 053 nm/1 ns. The coatings roughness (RMS) was 2.523 nm.

Key words: porous silica antireflective coating; organic modified silica moisture-resistant coating; laser phosphate glass; high laser damage threshold

掺钕磷酸盐激光玻璃是惯性约束聚变 (ICF) 激光装置中放大器工作物质, 长期在空气环境中使用玻璃表面会发生潮解, 破坏玻璃表面的光学面形并降低激光的透过率。为延长钕玻璃棒使用期, 提高激光器稳定性, 必须涂制具有较高激光破坏阈值和良好防潮解功能的保护膜。Thomas 采用 stober^[1] 方法制备的多孔增透膜^[2], 在美国 Livermore 国家实验室 (LLNL) 使用 sol-gel 减反膜防潮膜^[3,4] 已有 20 多年; 法国 Lemeil 国家实验室也发展了该技术^[5]。

现在应用于我国“神光”系列激光驱动器的掺钕磷酸盐激光玻璃棒状放大器上的 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ (即聚 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) 防潮膜, 具有较高的激光破坏阈值和良好的防潮解性能, 至今已使用多年。但该膜层主要是由一维链状聚合物构成的结构, 因而机械抗摩擦性能很差, 长期使用后激光破坏阈值有所下降。

在聚 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (简称 DMDEOS) 为前驱体制得的防潮涂膜液中加入碱催化的 SiO_2 悬胶体, 采用旋转涂膜法在掺钕磷酸盐激光玻璃基板上涂制改性的防潮膜。这种有机无机复合的膜层结构, 是由一

收稿日期: 2007-03-20.

基金项目: 国家高技术 863 计划 (863-804).

作者简介: 唐永兴 (1963-), 男, 硕士, 研究员. E-mail: yxtang@siom.ac.cn

维链状聚合物和三维固体颗粒组成的复合结构。希望通过 SiO_2 颗粒引入结构,在保持膜层高破坏阈值和良好防潮性能的同时,能够改善膜层强度增强耐磨擦性能。为了进一步提高激光效率,减少钕玻璃棒端面反射损失,在防潮膜表面再涂制一层多孔性 SiO_2 增透膜。

1 实验

分析纯的正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水,按照摩尔比 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1.8:0.6:37$,室温搅拌混和,连续搅拌 6—10 h,烘箱内 40—50 $^\circ\text{C}$ 陈化 15 d,然后回流 24 h 除氨,便可制得所需的 SiO_2 悬胶体。取摩尔比 $\text{DMDEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:4:1$ 的比例混和,少量 HCl 作为催化剂,在 100—110 $^\circ\text{C}$ 条件下回流反应,蒸馏除去体系中绝大部分水和醇。得到高浓度的 DMDEOS 涂膜预聚溶胶体。再取预聚体与正丁醇、乙醇按 1:1:4 摩尔比混合搅拌,得到所需浓度的 DMDEOS 防潮涂膜液。将制备好的 SiO_2 悬胶体和 DMDEOS 防潮涂膜液按不同摩尔比混和,磁力搅拌 30 min,取出部分用于涂膜,涂膜前通过 0.22 μm 滤膜过滤掉大颗粒胶团,不同浓度的涂膜液可制得不同厚度的膜层。剩余的涂膜液密封储存于 20 $^\circ\text{C}$ 的环境,对粘度进行定期跟踪测试。经无水乙醇清洗后的 $\Phi 35 \times 4$ mm 掺钕磷酸盐玻璃、 $\Phi 35 \times 4$ mm K9 光学玻璃和 $\Phi 30$ mm 的单晶硅作基片,其中单晶硅基片用于红外光谱测试用。在自制的旋转或提拉涂膜机上涂膜,膜厚度通过转速或提拉速度控制。干燥后放入烘箱或马弗炉热处理。

2 结果与讨论

2.1 涂膜液的粘度

涂膜液的稳定性是溶胶-凝胶技术制备薄膜的重要因素之一。该文以涂膜液的粘度的变化情况来研究其稳定性。图 1 为 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 防潮涂膜液和 SiO_2 悬胶体摩尔比为 1:1 的改性涂膜液内粘度变化趋势,图 2 为 SiO_2 悬胶体回流除氨后粘度变化规律。图 1 结果表明:防潮膜涂膜液的粘度在制备后 3 d 内均有上升趋势,此后在 60 d 内基本不变。对于多孔 SiO_2 悬胶涂膜液,实验采用了减压回流方法除去涂膜悬胶体中的氨气,在没有催化剂存在的情况下可以大大降低悬胶体中水解缩聚反应的速度。图 2 结果说明除去氨后的涂膜悬胶体具有很好的粘度稳定性。

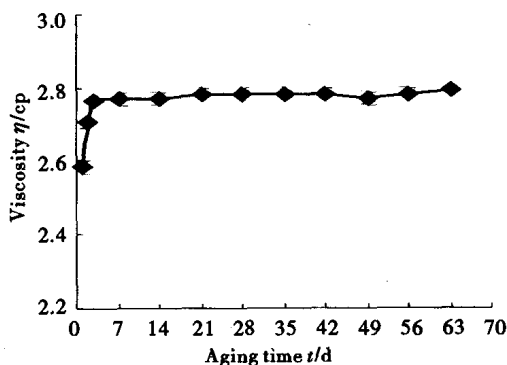


图1 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}:\text{SiO}_2=1:1$ 防潮膜涂膜液的粘度稳定性

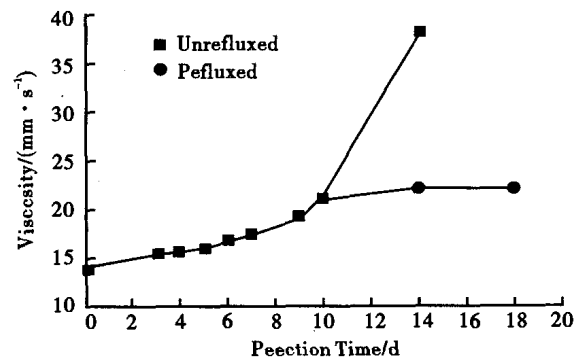


图2 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1.8:0.6:37$ 回流除氨后悬胶体的粘度稳定性

在涂膜液存放期内,不同时间进行了涂膜实验,发现涂膜、热处理条件相同的情况下,膜层的透射光谱曲线和防潮性能都基本相同,说明改性后的涂膜液在存放期内是稳定的。

2.2 膜层结构

取 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 涂膜液和 SiO_2 溶胶摩尔为 1:1 的涂膜液,用旋转涂膜法,转速为 3 000 r/min,在单晶硅片上制得防潮膜层,干燥后在不同温度下固化,用 IR 方法考察获得膜层的结构及固化过程中的官能团变化情况,如图所示 3。其中 a 为 150 $^\circ\text{C}$ 固化后的 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 防潮膜层的 IR 图,b 和 c 为改性 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ 防潮膜在 150 $^\circ\text{C}$ 和 500 $^\circ\text{C}$ 热处理后的 IR 图。图中 3 300 cm^{-1} 处是 $-\text{OH}$ 基团,在加温过程中, $\text{Si}-\text{OH}$ 基团互相反应,脱出 H_2O ,有利于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 网络的加强以及膜和基片表面 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 链络的形成,图中可以看出, $-\text{OH}$ 基团随着烘烤温度的增加而减少,但在在 500 $^\circ\text{C}$ 固化后的膜层中,仍然有极少量 $-\text{OH}$ 基团。2 967 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 吸收峰,2 967 cm^{-1} 处是 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 峰,在 500 $^\circ\text{C}$ 固化后的膜层中,1 050 cm^{-1} 处是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动峰,960 cm^{-1} 处是 $\text{Si}-\text{OH}$ 的伸缩振动峰。图中可以看出,膜层在热处理后,代表 $\text{Si}-$

O—Si 峰的强度增加了,而 Si—OH 的振动峰几乎消失了。这表明,膜层经过热处理后 Si—O—Si 网络加强,膜层强度增加。

2.3 膜层的防潮性能

实验考察了使用过程中膜层防潮膜性能变化情况。取 $(CH_3)_2SiO:SiO_2 = 1:1$ 的涂膜液在 K9 玻璃上涂制防潮膜,放置于密闭的 20 ℃ 饱和 K_2SO_4 溶液蒸气(平衡相对湿度为 $97.6 \pm 0.6\%$ RH)中,隔 7 天取出,测量膜层的接触角及透过率,结果见图 4。60 d 内在相对湿度远远大于工作状态(50—60% RH)的封闭环境中,膜层透过率变化很小,接触角变化范围处于测量允许的误差范围之内,说明膜层具有稳定的疏水结构和较好的防潮性能。

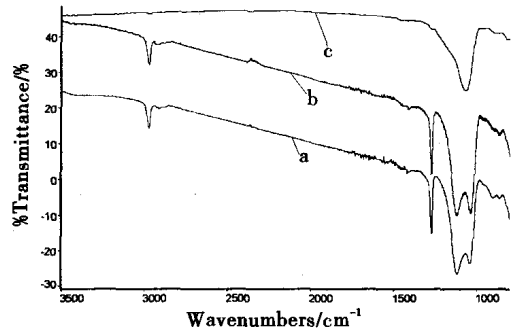


图3 膜层的IR吸收光谱

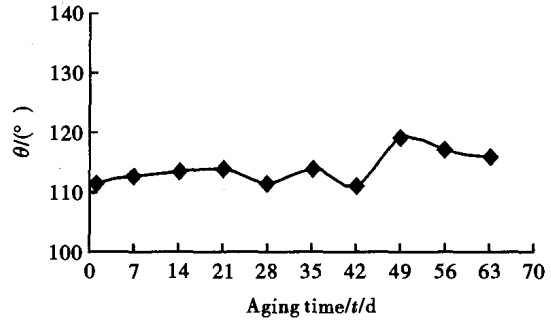
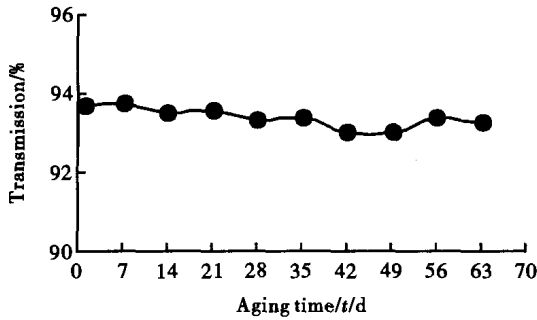
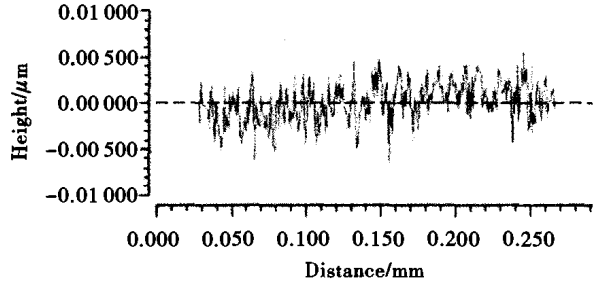
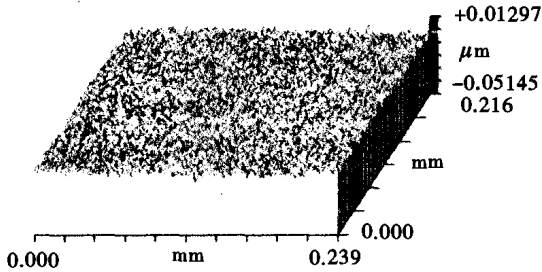


图4 涂制 $(CH_3)_2SiO:SiO_2=1:1$ 防潮膜的掺铈磷酸盐玻璃片

2.4 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 5 为掺铈磷酸盐玻璃片涂制防潮减反膜表面粗糙度测试结果。其中图 5(a)为膜层的微观表面形貌,图 5(b)为膜层中某剖面的断面图。测试结果如下:防潮减反膜的均方根表面粗糙度(RMS)为 2.523 nm,平均粗糙度(RA)为 1.959 nm,满足激光器对于精密光学元件的要求指标。



(a) 膜层的微观表面形貌

(b) 膜层中某剖面的断面图

图5 涂制掺铈玻璃涂制防潮反膜后表面形貌和剖面的断面图

2.5 光学透过率

掺铈磷酸盐激光玻璃片先涂制改性后组分为 $(CH_3)_2SiO:SiO_2 = 1:1$ 防潮膜,再涂制多孔 SiO_2 减反膜,其透过率曲线见图 6。与未涂膜的铈玻璃片透过率比较,在激光波长 1 053 nm 处,涂膜后(99%)相比未涂膜(92%)的铈玻璃片,透过率增加了约 7%。

2.6 激光破坏阈值

应用于高功率激光驱动器的光学膜层要求具有规定指标的激光破坏阈值。如果膜层破坏就要更换器件,重新进行光学加工和涂膜。用双面涂有防潮增透膜层的掺铈磷酸盐激光玻璃片在激光破坏阈值测试专用激光器上进行测试,激光波长为 1 053 nm,脉冲宽

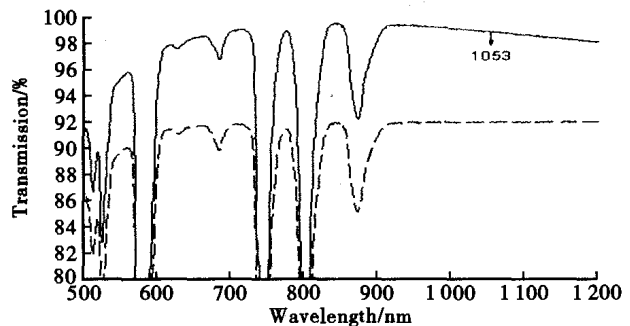


图6 Transmission curve

度为 1 ns,测试结果表明激光破坏阈值达到 12 J/cm^2 。

3 结 语

研究了应用于掺钕磷酸盐激光玻璃棒的 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ 防潮膜和多孔性 SiO_2 减反膜。涂膜后玻璃棒透过率可达 99% (1 053 nm),涂膜后透过率提高了 7%,较好地提高了激光效率。防潮减反膜的均方根表面粗糙度(RMS)为 2.523 nm,平均粗糙度(RA)为 1.959 nm,满足激光器对于精密光学元件的要求指标。膜层激光破坏阈值为 12 J/cm^2 ,1 053 nm/1 ns。涂膜后的玻璃棒在我国高功率激光驱动器上使用时寿命 5 年。

参 考 文 献

- [1] Stober W, Fink A. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range[J]. J Colloidal and Interface Science, 1968,26:62.
- [2] Thomas I M. High Laser Damage Threshold Porous Silica Antireflective Coating[J]. Appl Opt, 1986,25:1481.
- [3] Thomas I M. Sol-gel Coatings for High Power Laser Optics-past, Present and Future[J]. Proc SPIE, 1993,2114:232.
- [4] Thomas I M. Optical and Environmental Protective Coating for Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP) Harmonic Converter Crystals[J]. Proc SPIE, 1991,1561:72.
- [5] Belleville P F, Floch H G. Ammonia-hardening of Porous Silica Antireflective Coatings[J]. Proc SPIE, 1994,2288:25.