

染料片上 $1.06\mu\text{m}$ 的高效增透膜

朱跃南 缪金义

一、引言

在高功率脉冲激光器中,通常使用染料片作为调Q开关。染料片则是经某一种染料染色后的醋酸纤维薄片或聚甲基丙烯酸甲酯薄片。它的厚度约为 0.125mm ,其基质材料的折射率 $n_s = 1.49$ 。根据公式:

$$R = \left(\frac{1 - n_s}{1 + n_s} \right)^2$$

染料片每个面上的反射率为 3.87% ,于是未经染色的基质薄片的透射率 $T = 92.3\%$ 。经染料染色后,由于染料的吸收作用,在 $1.06\mu\text{m}$ 处的透射率就下降了。在染料片的成品中有对 $1.06\mu\text{m}$ 光各种不同透射率的规格,以供激光器选用。

鉴于染料片的表面还存在着约 4% 的反射率,在激光器中使用不镀膜的染料片必然要降低粒子反转数及损失能量。有人在调试激光器时将染料片与激光束的垂直面成一角度放置,虽然情况有所改善,但最好的方法还是在染料片上镀增透膜。

目前,国外不少YAG激光产品中所应用的染料片都镀上了 $1.06\mu\text{m}$ 增透膜,其要求是每个面上的剩余反射率 $R < 0.25\%$ 。我们研制出的染料片上的 $1.06\mu\text{m}$ 增透膜,每个面上的剩余反射率 $R < 0.15\%$ 。

二、膜料的选择和膜系的确定

为了得到比较稳定和牢固的膜层,低折射率材料选用二氧化硅,高折射率材料选用二氧化锆。它们吸收小容易获得抗激光阈值较高的膜层。膜系采用工艺上较为成熟的非四分之一波长的两层增透膜系。

由于染料片的基质材料软化点低,并且染料受热也容易挥发,所以染料片上的镀膜只能在冷基片上进行。众所周知,二氧化锆膜层的折射率与基片的温度有着密切的关系。通过试验和计算我们得到了二氧化锆膜层在 $1.06\mu\text{m}$ 处的折射率 $n_H = 1.91$ 。二氧化硅膜层的折射率变化很小, $n_L = 1.46$ 。把这些参数输入电子计算机进行自动优选得到的膜系为:

$$A | 1.23L, 0.5H | n_s$$

收稿日期:1986年5月3日。

式中, L: 二氧化硅, $n_L = 1.46$ (对 $1.06\mu\text{m}$),
 H: 二氧化锆, $n_H = 1.91$ (对 $1.06\mu\text{m}$),
 $\lambda_0 = 1.06\mu\text{m}$, $n_s = 1.49$.

其理论曲线见表1。

三、镀膜中的工艺要点

染料片既薄、又软, 还容易带上静电而吸附灰尘。因此, 清洁染料片应充分给予注意。通常用干燥的空气来清洁染料片。如达不到目的, 可用无水乙醇或石油醚冲洗, 但不能擦拭。冲洗后必须迅速干燥。注意在操作时一定要使用装有塑料头的镊子, 切勿用手, 因一旦染上指印就很难除去了。如有条件, 最后再用带有离子发生器的无油压缩空气吹一下, 则效果更好。

染料片的软化点低, 在蒸镀时应尽量减少蒸发源的辐射热对基片的影响。在二氧化硅和二氧化锆这两种膜料中, 主要是二氧化锆蒸发时的辐射热。通常可采用规格较大的真空镀膜机来蒸镀, 这样蒸发源与基片之间的距离较大, 辐射热的影响也就大大地减小了。我们是在巴尔蔡司 (Balzers) BAK760型真空镀膜机上蒸镀的, 基片与蒸发源之间的距离约为75cm。

需要指出的是蒸镀时的辐射热并非都是有害的。只要在基片许可的情况下, 辐射热还可以提高膜层的牢固性。

为了提高膜层的牢固性, 镀膜时应保持较高的真空度 (10^{-5} mbar数量级)。这就需要对膜料预先除气, 以及尽量地减少真空室内的水蒸汽成分。使用液氮冷阱可以最有效地降低气体中的水分, 但由于液氮昂贵, 以及不少地区在本地没有液氮供应, 故也难以普及。我们采取了一些行之有效的简便方法, 如降低工房内湿度, 缩短真空室打开的时间等。

表1 染料片上 $1.06\mu\text{m}$ 增透膜理论曲线

波长 λ (Å)	反射率R (%)
9600	0.858
9700	0.675
9800	0.518
9900	0.384
10000	0.273
10100	0.182
10200	0.111
10300	0.0594
10400	0.0248
10500	0.00638
10600	0.00300
10700	0.0135
10800	0.0369
10900	0.0721
11000	0.118
11100	0.174
11200	0.239
11300	0.311
11400	0.392
11500	0.478
11600	0.570



四、测试工作

按照要求, 染料片上的增透膜需要测量其表面的剩余反射率, 我们采用了两种测试方法: 间接测量和直接测量。

所谓间接测量就是用一块折射率与染料片折射率相接近的试验玻璃, 将它与染料片一起镀膜, 然后测量试验玻璃来代替染料片的测量。我们使用了两种试验玻璃: 一种是k₉玻璃,

其折射率 $n_s = 1.5163$ 。另一种是石英玻璃，其折射率 $n_s = 1.46$ 。图1为这两种试验玻璃镀膜后在分光光度计UV-365上的实测反射率曲线。由于试验玻璃不是楔形玻璃，仅是背面磨毛的平板玻璃，故背面对测试值仍有贡献，使数值偏大。

这种方法的优点是测量方便，并可以在分光光度计上进行扫描测量。测量数值基本上能反映这一罩内染料片上膜层的情况，适用于工艺基本稳定的批量生产。但由于在玻璃上成膜的情况与在染料片上成膜的情况不一样，同时其折射率也有差别，所以要想了解染料片上膜层的确切情况，尤其是在开始研制时，最好同时采用直接测量方法。

顾名思义，直接测量方法就是直接测量染料片本身。染料片很薄，又有吸收，测试其表面反射率时，其背面反射率对测试值影响很大，并且这种影响与染料片的吸收情况有关。

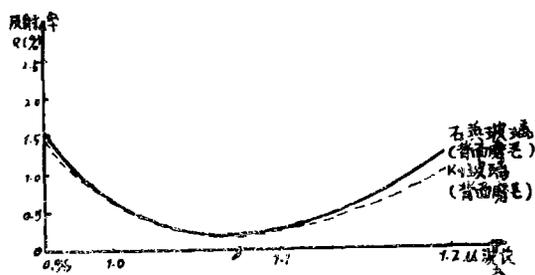


图1 试验玻璃的反射率曲线

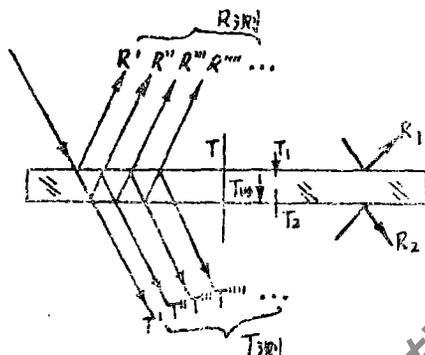


图2

如图2，设染料片镀膜后两个面的剩余反射率分别为 R_1 、 R_2 。染料片内的初始光强为 I_0 ，由于吸收的存在，则 $I = I_0 e^{-kd}$ 。其中， k 为吸收系数， d 为光线在染料片内通过的距离。于是染料片内的透射率 $T_{内} = I/I_0 = e^{-kd}$ 。显然染料片的实际透射率 $T = T_1 \cdot T_2 \cdot T_3$ 。由图可知：

$$R_{测} = R' + R'' + R''' + R'''' + \dots \quad (\text{假设测量时通光口径足够大})$$

由于 $R' = R_1$

$$R'' = (1 - R_1)e^{-kd} \cdot R_2 e^{-kd}(1 - R_1) = (1 - R_1)^2 \cdot R_2 e^{-2kd}$$

$$R''' = (1 - R_1)^2 \cdot R_2 e^{-2kd} \cdot R_1 \cdot R_2 e^{-2kd} = (1 - R_1)^2 \cdot R_1 \cdot R_2^2 e^{-4kd}$$

$$R'''' = (1 - R_1)^2 \cdot R_1 \cdot R_2^2 e^{-4kd} \cdot R_1 \cdot R_2 e^{-2kd} = (1 - R_1)^2 R_1^2 \cdot R_2^3 e^{-6kd}$$

$$\text{则 } R_{测} = R_1 + (1 - R_1)^2 \cdot R_2 e^{-2kd} + (1 - R_1)^2 \cdot R_1 \cdot R_2^2 e^{-4kd} + (1 - R_1)^2 \cdot R_1^2 \cdot R_2^3 e^{-6kd} + \dots$$

$$= R_1 + (1 - R_1)^2 \cdot R_2 e^{-2kd} (1 + R_1 \cdot R_2 e^{-2kd} + R_1^2 \cdot R_2^2 e^{-4kd} + \dots)$$

$$= R_1 + (1 - R_1)^2 \cdot R_2 e^{-2kd} \frac{1}{1 - R_1 \cdot R_2 e^{-2kd}}$$

因为 $R_1 \ll 1$ ， $R_1 \cdot R_2 e^{-2kd} \ll 1$ 故：

$$R_{测} \approx R_1 + R_2 e^{-2kd} \quad (1)$$

从(1)式可以看到反射率测量值 $R_{测}$ 包含两项：一项是正面(测试面)的反射率，另一项是背面反射率乘以一个因子 e^{-2kd} 。这就是背面对测试值的贡献，贡献的大小与这因子有关。

• e^{-2kd} 可根据透射率来计算。由图 2:

$$\begin{aligned} T_{\text{测}} &= T' + T'' + T''' + T'''' + \dots \quad (\text{假设测量时的透光口径足够大}) \\ &= (1-R_1) \cdot (1-R_2)e^{-kd} + (1-R_1)(1-R_2)R_1 \cdot R_2 e^{-3kd} + (1-R_1)(1-R_2)R_1^2 \cdot \\ &\quad R_2^2 \cdot e^{-5kd} + (1-R_1)(1-R_2)R_1 \cdot R_2 e^{-7kd} \\ &= (1-R_1) \cdot (1-R_2)e^{-kd} \frac{1}{1-R_1 \cdot R_2 e^{-2kd}} \end{aligned}$$

$$\text{同样, } T_{\text{测}} \doteq (1-R_1) \cdot (1-R_2)e^{-kd} \quad (2)$$

由于 $1-R_1 = T_1$, $1-R_2 = T_2$ 以及 $e^{-kd} = T_{\text{内}}$, 故

$$T_{\text{测}} = T_1 \cdot T_2 \cdot T_{\text{内}} = T$$

即透射率的测试值近似地等于真实透射率。由(2)式可得到:

$$\begin{aligned} e^{-kd} &= \frac{T}{(1-R_1)(1-R_2)}, \text{ 则} \\ e^{-2kd} &= \left[\frac{T}{(1-R_1)(1-R_2)} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

对于未镀膜的染料片来说, $T_{\text{测}}$ 即 T 在染料片成品中是一个标称值(已知的)。如嫌不够精确, 可在分光光度计上重新测量得到。 R_1 和 R_2 则近似为4%。所以 e^{-2kd} 也是已知的。

$$e^{-2kd} = 1.1774 T^2$$

将此值代入(1)式得:

$$R_1 = R_{\text{测}} - 1.1774 T^2 R_2 \quad (4)$$

对于(4)式, 我们可以分两种情况来讨论染料片的直接测量。

第一种情况是一面镀膜一面未镀膜的染料片的测试。

设 R_1 是测试面的剩余反射率, R_2 为未镀膜面, $R_2 \doteq 4\%$, 则

$$R_1 = R_{\text{测}} - 0.047 T^2 \quad (5)$$

从(5)式可清楚地看到, 反射率的测试值要比真实的反射率偏高。其原因主要是背面反射率对测试值的贡献, 贡献的大小与染料片本身的透射率有关。透射率越高, 这意味着染料片内吸收越小。因此背面反射率对测试值的影响也就越大。透射率越低, 则反之。

第二种情况是两个面均镀膜的染料片的测试。

这时就需要正、反测两次, 由(4)式可得到一组连列方程。

$$\begin{cases} R_1 = R_{\text{测}1} - 0.047 T^2 \cdot R_2 \\ R_2 = R_{\text{测}2} - 0.047 T^2 \cdot R_1 \end{cases}$$

解方程组得:

$$\begin{cases} R_1 = \frac{R_{\text{测}1} - 0.047 T^2 \cdot R_{\text{测}2}}{1 - 0.0022 T^4} \\ R_2 = \frac{R_{\text{测}2} - 0.047 T^2 \cdot R_{\text{测}1}}{1 - 0.0022 T^4} \end{cases} \quad (6)$$

即:

$$\begin{cases} R_1 = R_{\text{测}1} - 0.047 T^2 \cdot R_{\text{测}2} \\ R_2 = R_{\text{测}2} - 0.047 T^2 \cdot R_{\text{测}1} \end{cases}$$

在一般正常的情况下, R_1 和 R_2 已降得很小, 如果 T 又不很大, 这时背面反射率对测试值的贡献基本可以忽略不计。于是(6)式就简化为:

$$\begin{cases} R_1 = R_{1测} \\ R_2 = R_{2测} \end{cases} \quad (7)$$

我们在北京光学仪器厂生产的WFF30型低反射率测试仪上的实测结果如表2。

表2

样品号	测试值	由(6)式的计算值	由(7)式的计算值	T
1*	R ₁	0.07%	0.069%	50%
	R ₂	0.06%	0.059%	
2*	R ₁	0.05%	0.049%	50%
	R ₂	0.08%	0.079%	
3*	R ₁	0.04%	0.039%	50%
	R ₂	0.09%	0.09%	

从表中可看出，按(6)式的计算值与按(7)式的计算值相差甚微。所以在一般情况下，直接测量均可按(7)式计算。

为了解膜层的增透性能，有时还需要直接测量其透射率。

由(2)式可知染料片在镀前的实际透射率：

$$T_{\text{镀前}} = (1 - R_{1\text{镀前}})(1 - R_{2\text{镀前}})e^{-kd}$$

同样：

$$T_{\text{镀后}} = (1 - R_{1\text{镀后}})(1 - R_{2\text{镀后}})e^{-kd}$$

则镀膜增透膜后，染料片透射率的增加值为：

$$\Delta T = T_{\text{镀后}} - T_{\text{镀前}}$$

对于未镀膜的染料片来说， $R_{1\text{镀前}} = R_{2\text{镀前}} = R_{\text{镀前}}$ 。而镀膜后，通常 $R_{1\text{镀后}} = R_{2\text{镀后}} = R_{\text{镀后}}$ ，因为镀制工艺相同，机器的状态相仿。故

$$\Delta T = (R_{\text{镀前}} - R_{\text{镀后}})(2 - R_{\text{镀前}} - R_{\text{镀后}})e^{-kd} \quad (8)$$

在镀膜正常的情况下， $R_{\text{镀后}} \ll R_{\text{镀前}}$ ， $R_{\text{镀前}} \approx 0.04 \ll 1$ ，则(8)式为：

$$\Delta T = 2R_{\text{镀前}}e^{-kd} \approx 0.08T \quad (9)$$

由此可见，镀膜后染料片在 $1.06\mu\text{m}$ 处透射率的增加，主要与它本身的透射率有关，透射增加率大的，其值也大。若透射率为92%即不渗染料的基质薄片，则与普通的 k_0 玻璃一样，镀膜后的透射率可增加8%左右。

图(2)为染料片在镀膜前、后的透射率曲线之比较，由于它的 $T = 50\%$ ，所以镀膜后的透射率可增加约4%。

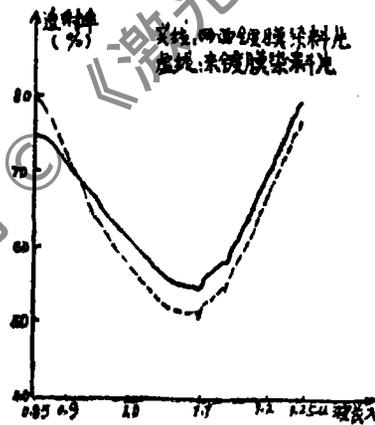


图3 染料片透射率曲线

掺钛蓝宝石的生长、光谱学和激光作用

讨论了掺钛蓝宝石的生长、光谱学和激光作用。特别着重于有关获得高质量激光材料的问题,以及鉴别和消除目前影响 $Ti:Al_2O_3$ 激光性能的缺陷问题。

前 言

掺钛蓝宝石具有高效、宽带调谐激光效应的报导^[1]已经引起大量的工作,在NRL^[2]和其他地方^[3]的实验都成功地用闪光灯和激光泵浦获得了激光脉冲。然而,因为材料损耗比预计的高质量蓝宝石要大一个数量级,所以晶体质量还需要大大改进。本文讨论了与材料生长有关的一些问题。同时也指出了材料光谱学上未被很好理解的一些地方,并对这些光谱特性作了一些解释。

一、生 长

已用热交换法,焰熔法和恰克拉斯基法生长了掺钛蓝宝石($Ti:Al_2O_3$)。本工作所用样品,是用恰克拉斯基法生长的。采用感应加热钨坩埚氧化锆保温材料。坩埚上方是纯 N_2 气氛,使定向蓝宝石籽晶接触熔体液面,晶体就开始生长。提拉速率一般为 $0.5cm/h$,根据连续测量生长的晶体重量来控制晶体直径。

生长 $Ti:Al_2O_3$ 所用的坩埚中原料,一般由 TiO_2 和 Al_2O_3 组成。把 Al_2O_3 压成小球或呈碎块状(白宝石用焰熔法生长)。

大约在 $1750^\circ C$ 以上, TiO_2 分解为 Ti_2O_3 ,反应式为



当温度达到 $2050^\circ C$ 时,液态 Ti_2O_3 与熔融的 Al_2O_3 反应和混合。 Ti_2O_3 在熔融的 Al_2O_3 中的互溶性很小,按重量计,不超过百分之一,这是获得高浓度优质晶体的主要困难。 Ti^{3+} 在晶体和熔体间的分配模式可用

顺便需要指出的是,在直接测量染料片时必须有一个良好的夹具,因为染料片的平整与否对测试值也有影响。

五、结 束 语

我们试制染料片上 $1.06\mu m$ 的高效增透膜还不久,膜层的一些环境试验以及抗激光性能试验还没有很好地进行,尤其是没有经历在实际使用中的长期考验。镀膜工艺也有待于不断完善。