

文章编号: 1001-3806(2016)01-0038-04

## 用于高功率激光放大器的单层宽谱增透膜

吕海兵, 赵松楠, 严鸿维, 王 韬, 晏良宏

(中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

**摘要:** 为了获得用于高功率激光放大器的单层宽带增透膜, 采用有机聚合物聚乙烯吡咯烷酮掺杂调控二氧化硅胶体生长制备了粒度分布更宽广的稳定胶体体系, 通过提拉镀膜工艺, 制备了单层增透膜。采用粒度仪和粘度计监测胶体的性质, 用分光光度计测量了膜层透过率, 并用 X 射线能谱分析了膜层结构。结果表明, 聚乙烯吡咯烷酮引入胶体中使得胶体粒度分布更宽, 所得膜层具有折射率渐变特性, 因而膜层具有宽带增透的效果; 膜层在 550nm ~ 950nm 连续波段内透射率不低于 99%。单层宽谱增透膜层不需后处理就可投入使用, 膜层性能稳定, 满足了激光装置片状放大器的运行要求。

**关键词:** 薄膜; 二氧化硅; 宽谱增透膜; 放大器; 高功率激光器

**中图分类号:** O484.4<sup>+</sup>1

**文献标志码:** A

**doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2016.01.009

## Single-layer broadband antireflective coating for high power laser amplifier

LÜ Haibing, ZHAO Songnan, YAN Hongwei, WANG Tao, YAN Lianghong

(Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** In order to obtain broadband antireflective single layer coating for high power laser amplifiers, stabilized SiO<sub>2</sub> sol system with more widely particle size distribution was prepared from silica sol doped and regulated by organic polymer polyvinylpyrrolidone (PVP). Single-layer broadband antireflective coating was developed by sol-gel dipping method. The properties of sol were measured by nanoparticle analyzer and viscometer, the transmittance was measured by spectrophotometer and the coating structure was measured by X-ray spectrometer. The results indicate that the introduction of PVP into silica sol leads to wider distribution of silica sol particles, which makes the coatings have the graded characteristics of refractive index. Thus the coating is broadband and antireflective. The inside transmittance of coatings is higher than 99% in the 550nm ~ 950nm. The single-layer broadband antireflection coating has the stable film performance and can be put to use without post-processing. The single-layer anti-refractive coating meets the requirement of high power laser amplifiers.

**Key words:** thin films; SiO<sub>2</sub>; broadband antireflection coating; amplifier; high power laser

### 引 言

增透膜能够减少光的反射、增加光的透射, 因而广泛地用于各种光学系统<sup>[1-5]</sup>。增透膜是激光器中必不可少的光学元件, 激光技术的发展对增透膜的要求越来越高<sup>[6-10]</sup>。在高功率固体激光装置中, 放大器的增益能力和运行稳定性是装置基频段输出能力和稳定运行的关键。隔板玻璃安放在氙灯与激光玻璃(钕玻璃)之间, 是钕玻璃的保护屏障, 但是未镀膜的隔板玻璃(材料为 B33 或者 B270)在波长 550nm ~ 900nm 范围内透射为 92% 左右。提高隔板玻璃透射性能对降

低能源系统风险和提高放大器工作能力具有很重要的意义。美国、法国等<sup>[11-13]</sup>发达国家在 20 世纪 90 年代就研制出了放大器隔板玻璃双层宽谱带增透膜, 其中, 美国采用 SiO<sub>2</sub>/有机硅聚合物的双层膜系, 法国采用 SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 的双层膜系结构, 在使用波段(550nm ~ 900nm)内膜层透射均在 99% 以上, 并成功应用在美国国家点火装置和法国兆焦耳装置的放大器隔板玻璃上。我国也研制了类似美国的双层宽谱增透膜系, 但是双层膜在氙灯长期辐照下, 膜层因为吸热和热膨胀系数不一致等原因容易出现破裂或脱落现象<sup>[14-16]</sup>; 而且因为膜层中还有较强的吸收成分, 在氙灯辐照下容易产生“色心”, 因此双层宽谱膜在性能稳定性和使用寿命上还不能满足装置使用要求; 另外, 双层膜制备工艺较复杂、周期长、成本较高, 而且膜层退化后维护困难。

采用单层增透膜可以有效避免双层膜性能稳定性

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61405180)

作者简介: 吕海兵(1971-), 男, 副研究员, 主要从事激光薄膜技术的研究。

E-mail: haibinglv@163.com

收稿日期: 2014-10-20; 收到修改稿日期: 2014-12-04

和寿命问题,但是在增透宽度上还需大幅度提高。本文中采用二次分散技术制备胶体,增加了胶体粒度分布范围,并采用提拉镀膜工艺制备了满足激光装置要求的单层宽谱增透膜,膜层性能稳定可靠。

### 1 折射率渐变理论分析

通常宽谱增透膜可以采用多层膜或者双层膜的结构设计来实现,即折射率由高到低依次向外排列,也就是形成折射率梯度变化的膜层结构。对于单层增透膜而言,要实现宽谱增透则意味着折射率必须由里至外依次渐变递减,在结构上可以将单层宽谱增透膜细分为多层膜体系。因此按照多层膜光学理论,其特征矩阵如下<sup>[17]</sup>:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^k \begin{bmatrix} \cos\delta_j & i\sin\delta_j/\eta_j \\ i\eta_j\sin\delta_j & \cos\delta_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_{k+1} \end{bmatrix} \quad (1)$$

式中,  $B, C$  表示薄膜和基片组合的特征矩阵;  $\delta_j$  表示第  $j$  层膜的位相厚度;  $\eta_j$  为第  $j$  层膜的有效光学导纳。理论上可以得到每一层膜的折射率和膜厚,同时膜层符合  $1/4$  波长膜系理论。对于溶胶-凝胶二氧化硅单层增透膜而言,膜层折射率渐变意味着孔隙率由里至外依次递增,即膜层中胶体颗粒排列逐渐疏松,这样对单层增透膜的胶体粒度分布必须进行调控。

## 2 实验过程

### 2.1 胶体制备

普通二氧化硅胶体的制备方法为:将正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)、去离子水、氨水、乙醇按物质的量比  $1:2:0.5:38$  进行混合,然后在室温下搅拌 3h,并在室温下陈化 40d 待用。聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP) 改性二氧化硅胶体的制备方法与普通二氧化硅胶体的制备方法基本相同,主要区别在于配制胶体时加入质量分数为 0.001 的 PVP。调节胶体的陈化时间,将普通二氧化硅胶体与改性二氧化硅胶体混合,可以得到混合二氧化硅胶体。

### 2.2 膜层制备

采用提拉法在 B33 样片上镀制单层增透膜层,对于提拉镀膜而言,膜层厚度  $h_f$  与提拉速率  $v$  和胶体性质有关,见下式:

$$h_f \propto \left( \frac{\eta v}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2)$$

式中,  $\eta$  为胶体的粘度,  $\rho$  为密度。对于相同的胶体,膜层厚度与提拉速率的平方根成正比关系,因此,在单层增透膜的制备中可以根据所需膜层厚度来确定提拉速率。在实际的膜层制备中,作者根据各种胶体的性质制备了一系列增透峰在 700nm 附近的膜层,膜层厚

度在 140nm 左右。

## 3 结果与讨论

### 3.1 胶体性质分析

普通  $\text{SiO}_2$  胶体是以正硅酸乙酯为前驱体在乙醇溶剂中碱催化水解制备的,其中催化剂为氨水,其主要组分的配比为:  $n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1:2:38$ ,胶体中  $\text{SiO}_2$  质量分数为 0.03。在普通  $\text{SiO}_2$  胶体中添加 PVP 进行掺杂改性可以明显改善胶体性质,限制胶体粒子生长速率,不同的 PVP 掺杂量对胶体粒子的生长调控程度是不同的,即胶体粒度的分布可以通过 PVP 的掺入量来进行控制。在每升胶体中分别添加不同质量的 PVP 进行掺杂,在陈化 15d 后得到 a, b 和 c 3 种胶体,测得 3 种胶体中心粒度分别约为 20nm, 15nm 和 10nm,分别对应图 1a、图 1b 和图 1c,胶体粒度分布宽度均为 30nm 左右,与不掺杂的普通胶体粒度分布宽度相当。

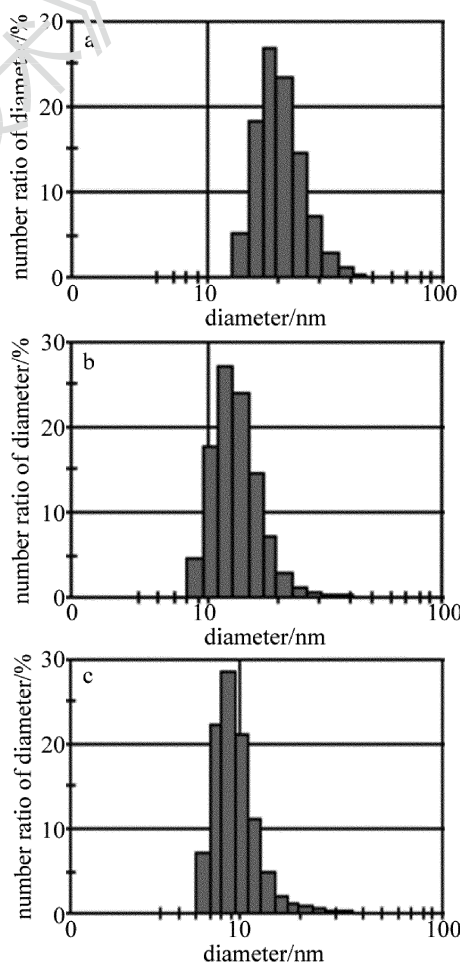


Fig. 1 Effect of PVP on particle size distribution of silica sol

将上述 a, b 和 c 3 种胶体混合后重新分散,在混合过程中胶体粒子间会出现了短暂的团聚现象,由于每种胶体的平衡体系被破坏,混合后胶体很容易出现凝胶化,因此,在分散过程中加入适量的乙醇等分散剂

缓解粒子间的团聚,3种胶体混合分散后 Zeta 电位几乎没有变化,胶体中心粒径在 35nm 左右(见图 2),胶体粒度分布宽度达到 60nm,粘度为 2.5mPa·s,胶体适合镀膜。二次分散后的胶体在储存半年后性质变化很小。

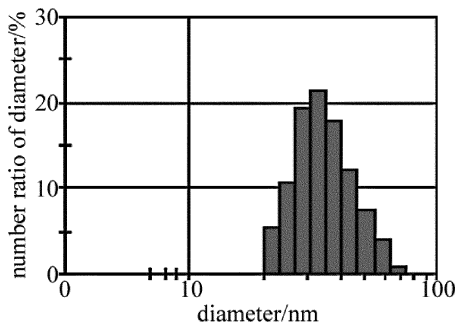


Fig. 2 Particle size distribution of the mixed sol

### 3.2 膜层增透性能

对于普通二氧化硅胶体和 PVP 掺杂的二氧化硅胶体,其粒度分布宽度基本相同,均为 30nm 左右,而经过二次分散的胶体粒度分布宽度达到 60nm,在成膜过程中,因为粒子间的互补作用,粒度分布宽的胶体所制备的膜层,折射率渐变的跨度更大,这样膜层的增透宽度也随之增大,对于厚度相同的膜层,其增透宽度与粒子分布宽度呈类正比关系,采用二次分散后的胶体制备的单层宽谱膜层增透宽度最大,普通增透膜和单层宽谱增透膜透射谱图的对比如图 3 所示,可见经过胶体二次分散后,膜层的透射率大于 99% 的增透宽度提高近 40%,满足了激光装置片状放大器隔板玻璃的增透需求。

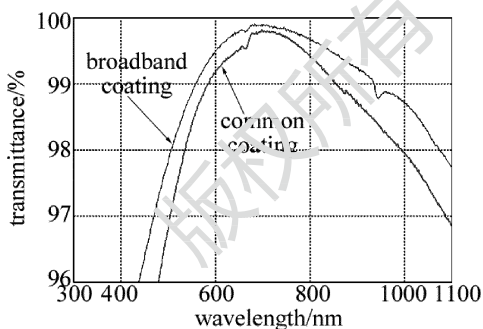


Fig. 3 Transmission spectra of common coating and broadband coating

### 3.3 膜层折射率渐变

为了掌握单层宽谱增透膜层在不同厚度下的折射率变化情况,采用粒子束刻蚀将膜层进行分层剥离,并结合 X 射线光电子能谱仪逐层分析其硅氧比。膜层在不同深度(厚度)下的二氧化硅含量见图 4,计算出的折射率变化情况见图 5。从图中可以看出,膜层折射率随膜层厚度是不均匀渐变的,根据折射率渐变状况,将膜层视为 19 层多层膜,采用膜层模拟软件拟合了膜层透射谱,拟合的结果与实际膜层的透射谱较接

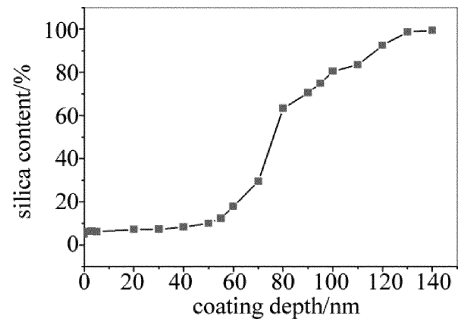


Fig. 4 Silica content vs. coating depth

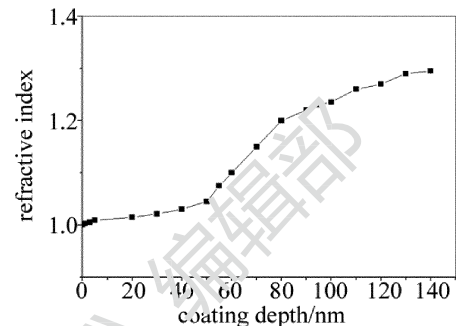


Fig. 5 Refractive index vs. coating depth

近,如图 6 所示,因为在模拟过程中假定基片为理想表面,并且没有考虑吸收和散射损失,所以实际的测量谱线与拟合的还有细微的差别,但是膜层折射率渐变的状况和趋势与计算的结果是接近的,这也是胶体二次分散的理论基础之一。

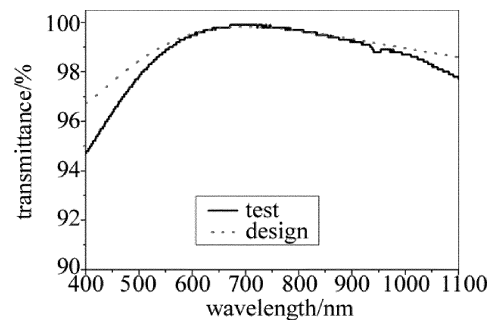


Fig. 6 Theoretical and experimental transmission of coatings

基于上面的实验和理论模拟的结果可以推断,膜层在形成初期,液膜中引力大的胶体粒子首先附着在基片上,后续粒子进一步填充,并且随着溶剂挥发形成的剪切力的进一步作用,靠近基片的粒子排列更加有序而紧密,因而孔隙率小,折射率大;而靠外的粒子重排机会少,溶剂挥发即刻形成凝胶,因此孔隙率大,折射率更小,最后液膜在溶剂挥发过程中因为胶体粒子随厚度的排列差异而形成了折射率渐变的膜层。

## 4 结论

采用 PVP 掺杂和胶体二次分散技术制备了粒度分布较宽的胶体,研究表明,胶体粒度分布越宽,膜层增透宽度越大;通过提拉镀膜工艺制备的膜层满足了

原型装置放大器隔板玻璃的宽谱增透需求;另外,采用X射线光电子能谱逐层分析,结合膜系理论模拟验证了单层宽谱增透膜的折射率渐变模型,为单层宽谱增透膜的制备技术和工艺提供了实验数据和理论支撑。

参 考 文 献

- [1] XUE Ch R, YI K, SHAO J D. 193nm fluoride antireflection coatings [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2011, 23(3): 675-680 (in Chinese).
- [2] YE X, JIANG X D, XIAO L, *et al.* Transmission of silica sub-wavelength nano-microstructure [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2010, 22(9): 1987-1990 (in Chinese).
- [3] LIU H S, WANG Zh Sh, JI Y Q, *et al.* Fabrication of broadband antireflection coating based on ion beam sputtering deposition technique with time-power monitoring [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2011, 23(2): 407-411 (in Chinese).
- [4] YANG W, HUI H H, MA H J, *et al.* KDP crystal antireflective coatings prepared by spin coating method [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2013, 25(12): 3348-3352 (in Chinese).
- [5] ZHANG Ch L, LI X B, LÜ H B, *et al.* Influence of impurities on laser-induced damage of sol-gel SiO<sub>2</sub> films [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2011, 23(5): 1267-1271 (in Chinese).
- [6] SHEN Z C, KONG W J, SONG Y X, *et al.* The optimum design and preparation of ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> polarizing film [J]. Laser Technology, 2005, 29(1): 101-103 (in Chinese).
- [7] GAO X D, WEI Ch. Manufacture of interference edge filter film on the end of fiber for optical communication [J]. Laser Technology, 2013, 37(3): 314-316 (in Chinese).
- [8] WANG R H, LIU X M, ZHU L, *et al.* Improvement of antireflective coating on KTP crystal [J]. Laser Technology, 2009, 33(3): 249-251 (in Chinese).
- [9] YAN L H, ZHAO S N, LÜ H B, *et al.* Preparation of durable hydrophobic and antireflective silica coating [J]. Laser Technology, 2010, 34(4): 463-465 (in Chinese).
- [10] DAI G, LU J, WANG B, *et al.* Analysis and comparison of coating damage induced by laser at 1ms and 10ns pulse widths [J]. Laser Technology, 2011, 35(4): 477-480 (in Chinese).
- [11] THOMAS I M. High laser damage threshold porous silica antireflective coating [J]. Applied Optics, 1986, 25(9): 1481-1483.
- [12] PRENE P, PRIOTTON J J, BEAURAIN L, *et al.* Preparation of a sol-gel broadband antireflective and scratch-resistant coating for amplifier blastshields of the French laser LIL [J]. Journal of Sol Gel Science and Technology, 2000, 19(13): 533-537.
- [13] THOMAS I M. A two layer broadband antireflective coatings prepared from a methyl silicon and porous silica [J]. Proceedings of The International Society for Optical Engineering, 1997, 3136: 215-219.
- [14] PANG J, WANG Y Q, HU X Y, *et al.* Preparation of broadband and high-transmissivity nano-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> anti-reflection coating via sol-gel method [J]. Electronic Components and Materials, 2009, 28(9): 1-4 (in Chinese).
- [15] JIA Q Y, LE Y Q, ZHANG Y X. Broadband and scratch-resistant antireflective coating composed of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> prepared from sol-gel processing [J]. Acta Optical Sinica, 2004, 24(1): 65-69 (in Chinese).
- [16] YE L Q, ZHANG Q H, ZHANG Y L, *et al.* Design and preparation of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> antireflective coatings with excellent abrasion-resistance and transmittance via sol-gel process [J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(8): 871-875 (in Chinese).
- [17] FU T, WU G M, SHEN J, *et al.* Preparation of nanoporous broadband antireflective coatings by sol-gel method [J]. Functional Materials, 2003, 34(5): 579-584 (in Chinese).