

# 熔石英表面损伤修复点上烧蚀碎片的分类与去除

蒋 勇<sup>1,2</sup> 向 霞<sup>1</sup> 刘春明<sup>1</sup> 袁晓东<sup>2</sup> 杨 亮<sup>1,2</sup> 晏中华<sup>1,2</sup>

王海军<sup>2</sup> 廖 威<sup>2</sup> 吕海兵<sup>2</sup> 郑万国<sup>2</sup> 祖小涛<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>电子科技大学物理电子学院, 四川 成都 610054  
<sup>2</sup>中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

**摘要** 熔石英光学元件表面损伤修复点周围的烧蚀碎片是诱导元件损伤的一个主要因素。根据烧蚀程度将修复点周围的烧蚀物质分为两类,然后针对不同类型的烧蚀采取大光斑 CO<sub>2</sub> 激光钝化和氢氟酸缓冲溶液刻蚀清洗两种方法对其进行去除处理,并且得到具体的优化处理参数。实验结果表明,两种方法都可以有效地去除修复点周围的烧蚀碎片,达到有效提升修复点抗激光损伤能力的目的。

**关键词** 激光光学;熔石英;CO<sub>2</sub> 激光;修复点;烧蚀

**中图分类号** O434.14 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.1203003

## Classification and Elimination of Ablation Debris on the Mitigated Damage Site in Fused Silica Surface

Jiang Yong<sup>1,2</sup> Xiang Xia<sup>1</sup> Liu Chunming<sup>1</sup> Yuan Xiaodong<sup>2</sup> Yang Liang<sup>1,2</sup>

Yan Zhonghua<sup>1,2</sup> Wang Haijun<sup>2</sup> Liao Wei<sup>2</sup> Lü Haibing<sup>2</sup> Zheng Wanguo<sup>2</sup> Zu Xiaotao<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

<sup>2</sup> Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 629100, China

**Abstract** The ablation debris around the mitigated damage site on the surface of fused silica is one of the major factors inducing the damage of optics. The debris are classified into two types based on the ablation degree. The large-beam CO<sub>2</sub> laser passivation and the buffered hydrofluoric acid solution etching method are used to eliminate the debris according to its types. Meanwhile, the corresponding optimal condition parameters are also obtained. The results show that the two methods can effectively eliminate the debris and improve the resistance damage capability of mitigated sites.

**Key words** laser optics; fused silica; CO<sub>2</sub> laser; mitigated site; ablation debris

**OCIS codes** 140.3470; 140.3390; 160.4670; 140.3330

## 1 引 言

熔石英光学元件是高功率固体激光装置中的重要组成部分。然而,在高通量激光的辐照下,由于划痕、污染物等各类因素都会导致光学元件的损伤<sup>[1,2]</sup>。一旦发生损伤,则会在后续的激光辐照中

呈指数形式增长<sup>[3]</sup>,可能造成极大的损失。为抑制元件在使用时损伤的形成及增长,多种方法被应用于提升光学元件的初始损伤阈值及抑制损伤增长。这些方法主要包括改进抛光工艺<sup>[4]</sup>,减少元件表面缺陷的数量,提升表面质量;在元件使用前通过激光

收稿日期: 2012-06-15; 收到修改稿日期: 2012-08-15

基金项目: 国家 863 计划(2008AA8040508)、国家自然科学基金(61178018)、NSAF 联合基金(11076008)、中央高校基本科研经费(ZYGX2011J043)和电子科技大学青年基金重点项目(L08010401JX0806)、资助课题。

作者简介: 蒋 勇(1982—),男,博士研究生,主要从事强激光和材料相互作用方面的研究。E-mail: jyuestc25@163.com

导师简介: 向 霞(1974—),女,博士,教授,主要从事强激光、粒子束与材料相互作用方面的研究。

E-mail: xiexiang@uestc.edu.cn

预处理引爆低阈值点,并加以修复<sup>[5~7]</sup>;及时撤换装置中已损伤的光学元件,并通过后处理修复损伤点<sup>[8~11]</sup>。对于损伤点的修复,目前最实用的方法就是采用 CO<sub>2</sub> 激光进行修复。但是采用 CO<sub>2</sub> 激光修复损伤点会带来残余应力、气泡和烧蚀等问题,如何有效地控制或解决这些问题是目前的一个研究热点。

Bass 等<sup>[10]</sup>首次采用较大光斑尺寸的 CO<sub>2</sub> 激光处理利用振镜扫描修复损伤点后在其周围形成的烧蚀碎片,并取得较好的结果。Cormont 等<sup>[12]</sup>在研究如何减少修复过程中产生的应力的同时也提到采用大光斑钝化能去除烧蚀碎片。但是对于大光斑去除烧蚀的具体方法及处理参数,以及其他去除方式均未做具体的研究。

本文正是基于如何消除修复过程中产生的烧蚀碎片的这一问题展开的研究。为选择更有效的消除措施,本文对修复点周围形成烧蚀的类型进行分类,再研究相应类型烧蚀的去除方式,得到具体的处理参数。最后对比各消除方法的优劣及适用范围。为完全消除修复点周围的烧蚀提供了一个具有实际意义的参考。

## 2 实验过程

熔石英样品为 Corning 7980 远紫外光学玻璃,尺寸为 60 mm×40 mm×5 mm。采用质量分数为 1%,PH 值为 5 的氢氟酸(HF)缓冲腐蚀液,其中缓冲剂为固体氟化铵(NH<sub>4</sub>F),质量分数为 15%,刻蚀样品 10 min 去除样品表面的重沉积层和污染物。然后利用去离子水清洗刻蚀后的样品,再利用酒精对其进行脱水处理后,放置待用。

采用波长为 351 nm、半峰全宽为 6.3 ns 的 Nd:YAG 激光器在样品上人为地制造横向尺寸小于 400 μm,深度小于 200 μm 的损伤点。其中激光光斑为空间高斯分布,在样品后表面处 1/e<sup>2</sup> 光斑面积为 0.23 mm<sup>2</sup>。然后采用波长为 10.6 μm 的 CO<sub>2</sub> 激光在不同参数组合下对损伤点进行修复。修复的具体参数参见文献<sup>[13]</sup>。为便于得到烧蚀以进行下一步的研究,损伤修复过程中功率都相应地增加 2~3 W。

实验中采用 Nikon ECLIPSE E600 光学显微镜和暗场成像观察每个修复点及其处理前后烧蚀碎片的变化情况;采用 PSIA XE-100 原子力显微镜测量烧蚀碎片的具体形貌及尺寸;采用 Ambios XP-200 型接触式轮廓仪测量修复点在烧蚀去除前后的二维轮廓形貌图。

## 3 烧蚀的分类

由图 1 熔石英的相图<sup>[14]</sup>可以看出,CO<sub>2</sub> 激光修复损伤点的基本原理为采用一定光斑尺寸的 CO<sub>2</sub> 激光在一定功率下辐照损伤点,使损伤点的温度超过熔融点温度,即 2300 K,并保持一定的时间,使得损伤材料得以充分熔融。同时在材料张应力的作用下不断移动,裂纹得到不断地愈合,从而达到修复目的<sup>[15]</sup>。由图 1 可以看出,如果表面温度超过 3000 K 时,必然会发生气化现象,造成熔石英材料的质量迁移。在激光作用结束后,由于自然对流的作用,气化的材料会在修复坑周围冷凝,最终形成烧蚀碎片。由图 1 亦可看出,温度越高,CO<sub>2</sub> 激光作用区域的熔石英材料的黏度越低,蒸气压越高,从而导致烧蚀更严重。

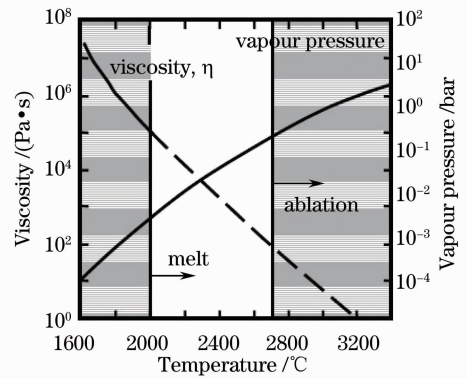


图 1 黏度和蒸气压与温度的关系

Fig. 1 Curves of viscosity and vapor pressure versus temperature

根据烧蚀的程度,可以将烧蚀大致分为两种类型,即轻度烧蚀和重度烧蚀,分别如图 2(a),(b)所示。图中方框对应的局部放大显微图分别如图 2(c),(d)所示。对于轻度烧蚀而言,烧蚀颗粒物仅仅是气化材料冷却后沉积在修复点周围,且烧蚀的密度相对较小。而对于重度烧蚀而言,气化的熔石英材料不仅密集地聚集在修复点周围,而且有些烧蚀物被熔融凝结在修复点表面,且粒径尺寸较大。同时可以看出,这些熔融烧蚀物的熔融程度随着离中心距离的增大而减弱。图 3 为两种烧蚀情况下的原子力显微镜(AFM)图像。测量结果表明轻度烧蚀情况下颗粒高度小于 200 nm,如图 3(a)所示,而重度烧蚀情况下颗粒物的直径超过 4 μm,高度超过 1.2 μm,如图 3(b)所示。同时,重度烧蚀造成气化材料沉积的范围更为集中,这导致其表面粗糙度比轻度烧蚀的表面粗糙度更大。两图中 AFM 测量范围都是 20 μm×20 μm,对重度烧蚀而言,粗糙度达到 386.591 nm;而

对轻度烧蚀而言,其粗糙度为 79.54 nm。

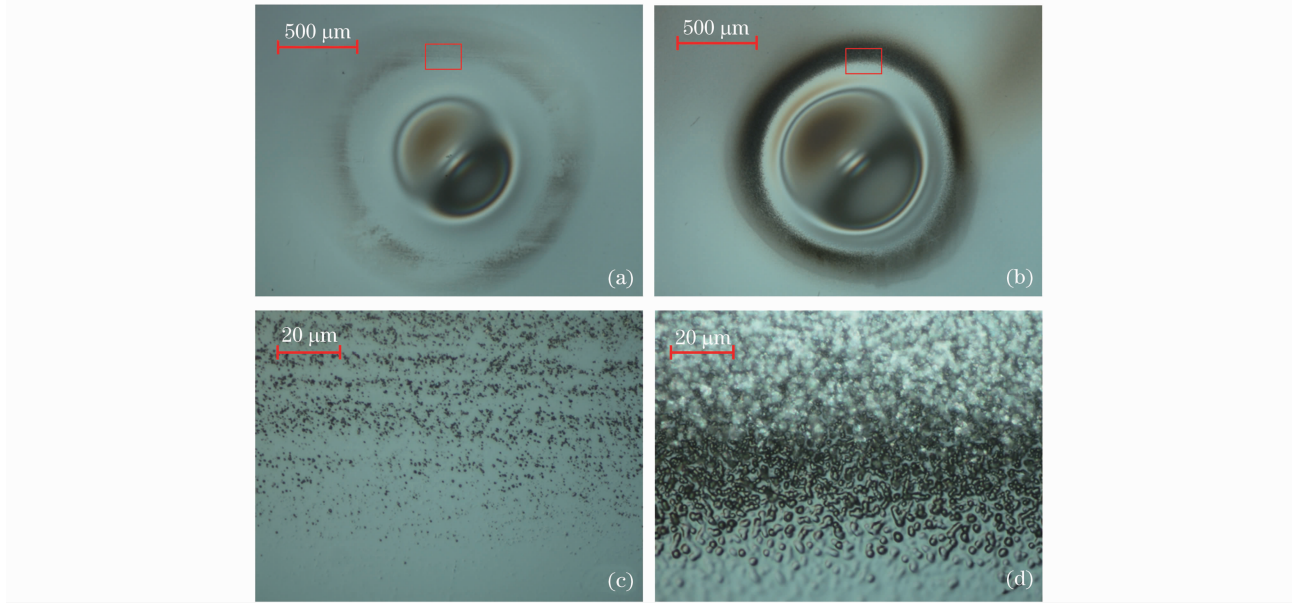


图 2 两种类型烧蚀的(a),(b)光学显微图及(c),(d)局部放大图

Fig. 2 (a), (b) Optical micrographs and (c), (d) localized magnified images of two types of debris

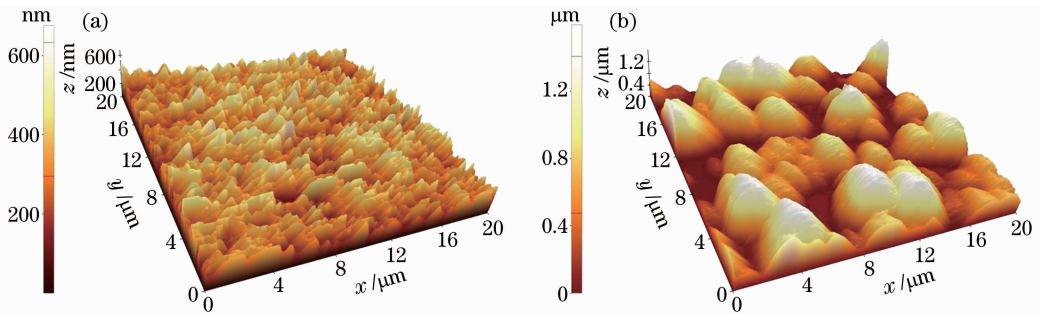


图 3 烧蚀的原子力显微图。(a)轻度烧蚀;(b)重度烧蚀

Fig. 3 AFM images of debris. (a) Light-ablated; (b) heavy-ablated

## 4 烧蚀的去除

在去除烧蚀的过程中,首要任务是确保烧蚀碎片的完全去除,但同时又要尽量减小去烧蚀过程中对修复点形貌(主要是修复点的深度和宽度)的影响,减小处理过程对熔石英光学元件表面质量的二次影响。

### 4.1 大光斑钝化去烧蚀

相对于大尺寸光斑的  $\text{CO}_2$  激光修复损伤点而言,小尺寸光斑(直径小于 2 mm)的  $\text{CO}_2$  激光修复损伤点时对功率更为敏感,即功率的波动对熔石英表面温度影响更大,更容易观察到烧蚀现象<sup>[16]</sup>。对于小尺寸光斑的  $\text{CO}_2$  激光辐照的损伤点,得到的变形区域(高温导致材料流动或迁移并产生较大变形的区域)尺寸相对较小。因此,在对修复点不会造成

太大影响的基础上,采用大于修复损伤点时的  $\text{CO}_2$  激光光斑再次辐照修复点,同时控制温度在高于熔融点低于气化温度范围内,使得烧蚀碎碎片再次熔融,最终达到去烧蚀目的。

图 4 为光斑直径为 1 mm 的  $\text{CO}_2$  激光辐照损伤点后得到含有烧蚀碎片的修复点的光学显微图,可以看出修复点周围的烧蚀程度属于轻度烧蚀。为更好地对比钝化前后效果,拍摄如图 4(b)所示处理前的暗场图像。然后采用光斑直径为 3 mm 的  $\text{CO}_2$  激光对此修复点进行钝化处理,辐照功率为 18.9 W,辐照时间为 2 s,辐照 2 次。钝化后的效果如图 5 所示,在光学显微镜[图 5(a)]和暗场[图 5(b)]下均已观察不到烧蚀物质的存在,这表明此大光斑钝化处理已经有效地去除了这些烧蚀碎片。

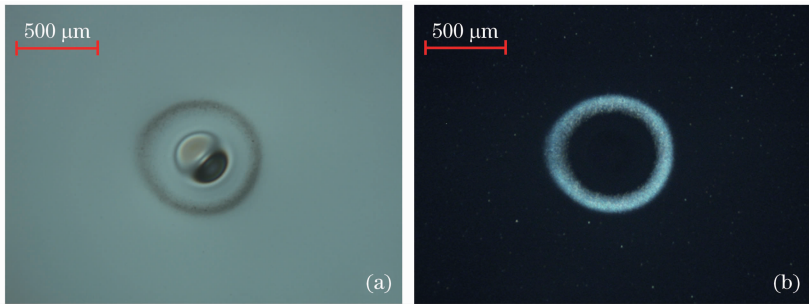


图 4 有烧蚀的修复点的(a)光学显微图及(b)相应的暗场图

Fig. 4 (a) Optical micrographs and (b) corresponding dark-field image of mitigated sites with debris

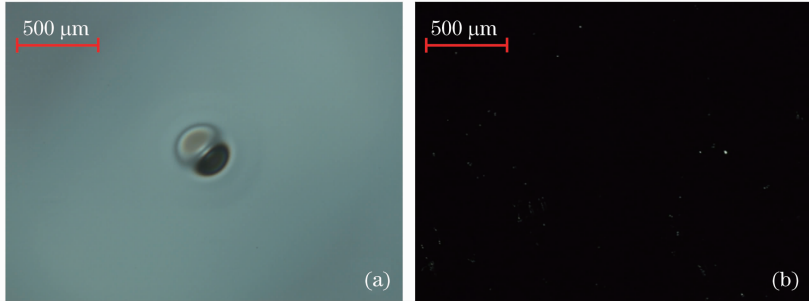


图 5 钝化后修复点的(a)光学显微图及(b)相应的暗场图

Fig. 5 (a) Optical micrographs and (b) corresponding dark-field image of mitigated site after passivation

图 6 为采用接触式轮廓仪测得图 4 和图 5 所示修复点钝化前后的二维轮廓图及相应区域的局部放大图,红色实线为钝化前修复点的轮廓,黑色虚线为钝化后修复点的轮廓(彩图请见网络电子版)。由于在修复损伤点的过程中温度已经超过气化温度,导致修复点周围形成凸起状形貌。经过钝化处理后,修复点深度相对于与钝化前的深度稍微增大,增大尺寸大约为 387 nm。但是由图 6 可见,凸起的形貌得到一定程度的抑制,钝化前后凸起最大位置处的差异大约为 80 nm。这是一个非常令人满意的钝化结果。从光调制的角度而言,修复点存在凸起状的形貌会加大对光束的调制作用,很可能对后续光学元件产生负面影响。如果调制度太大,会造成后续光学元件的损伤<sup>[10,17]</sup>。而钝化处理减小了修复点凸起的高度,这必然减小其对光场的调制作用,降低了对后续光学元件的影响。可见,大光斑钝化是一个非常有效的方法。

由于对修复点的钝化处理是采用 CO<sub>2</sub> 激光对修复点进行二次辐照处理,所以在选择钝化光斑时,应尽量不对修复点的深度和宽度产生太大影响,同时又能有效地去除烧蚀碎片,达到钝化的效果。经过多次实验优化,对于直径为 1 mm CO<sub>2</sub> 激光修复的损伤点则采用直径为 3 mm 的 CO<sub>2</sub> 激光对其进行钝化,钝化参数如上所述。而对于直径为 2 mm 的 CO<sub>2</sub>

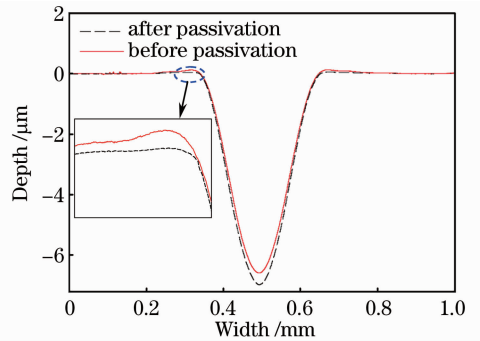


图 6 钝化前后修复点的轮廓形貌

Fig. 6 Profile of mitigated site before and after passivation

激光修复的损伤点则采用直径为 4 mm 的 CO<sub>2</sub> 激光对其进行钝化。钝化的激光功率为 38.03 W,辐照时间为 2 s,辐照 2 次。对于重度烧伤情况下的烧蚀钝化则在此功率基础上增加 1~3 W 才能达到效果。

然而,大光斑钝化方法也有一定的局限性。这个方法仅能钝化光斑尺寸小于等于 2 mm 的 CO<sub>2</sub> 激光辐照损伤点后在修复点周围形成的烧蚀。对于去除直径超过 3 mm 的 CO<sub>2</sub> 激光辐照的损伤点后在修复点形成的烧蚀,大光斑钝化的效果不太理想。其主要原因是在需求更大尺寸光斑的同时,需要更高的功率才能保证烧蚀碎片的重新熔融。Feit 等<sup>[18]</sup>给出了熔石英径向方向的熔融速度:

$$v_r = \frac{\pi^{3/2} r_0^2 T(r)^2 U}{2\eta E^3} P, \quad (1)$$

式中  $r_0$  为  $\text{CO}_2$  激光光斑半径,  $T(r)$  为  $\text{CO}_2$  激光辐照熔石英时的表面温度,  $U$  为蒸发潜热,  $E$  为活化能,  $\eta$  为黏度,  $P$  为蒸气压。由(1)式可知, 在恒定的温度下, 黏度和蒸气压为一定值, 熔融速度仅与光斑尺寸有关。熔融速度会随光斑尺寸的增大而增大。这意味着大光斑会更大程度地引起熔融材料的移动, 从而导致熔石英表面更大范围的变形, 这样的钝化是得不偿失的。因此必须采取其他手段去除大光斑  $\text{CO}_2$  激光辐照损伤点后修复点上的烧蚀碎片。

#### 4.2 HF 刻蚀去烧蚀

相对于小光斑而言, 在大光斑情况下功率的轻微波动对辐照时表面温度的影响不是太大<sup>[16]</sup>。即使由于功率的波动造成在修复过程中产生烧蚀, 这类烧蚀也是属于轻度烧蚀类型。在分类讨论中已经知道, 对于轻度烧蚀类型, 烧蚀碎片都是沉积在修复

点周围。从一定程度上说, 这些烧蚀碎片可以视为污染物。HF 缓冲刻蚀液不但可以消除熔石英元件表面的重沉积层, 钝化或者消除亚表面缺陷, 而且可以消除隐藏在缺陷内的污染物<sup>[19]</sup>。故可以利用 HF 溶液对熔石英具有清洁作用这一特点来去除烧蚀。

图 7(a) 为采用直径为 7 mm 的  $\text{CO}_2$  激光辐照损伤点后得到修复点的暗场图。可以看出每个修复点周围都存在烧蚀。采用质量分数为 1% 的 HF 缓冲溶液(缓冲剂为  $\text{NH}_4\text{F}$ , 质量分数为 15%)刻蚀此样品 5~10 min。为避免由于刻蚀过程对熔石英表面粗糙度和划痕等缺陷的深度和宽度造成影响, 选择低浓度 HF 缓冲溶液对其进行短时间刻蚀。刻蚀后的样品如图 7(b) 所示, 可以看出, 这些烧蚀物质已经完成被去除。这说明 HF 溶液刻蚀已经达到去除污染物的目的。同时, 测量结果表明, 刻蚀过程并未对熔石英表面产生较大影响, 亦未观察到对划痕的宽度和深度产生较大的影响。

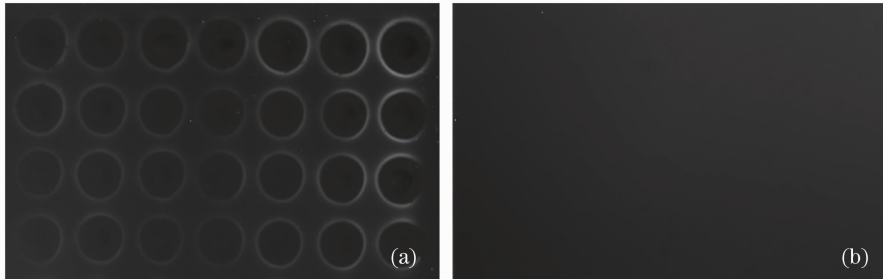


图 7 HF 处理(a)前(b)后修复点的暗场图

Fig. 7 Dark filed image of mitigated sites (a) before and (b) after HF etching

值得注意的是, 虽然 HF 缓冲刻蚀液可以有效地去除修复点周围的烧蚀碎片。但是这种方法不能像大光斑钝化那样减小修复点周围的凸起状的高度。同时, 如图 8 所示, 在重度烧蚀情况下, 烧蚀物质已经被熔融, 与熔石英表面结合在一起。HF 缓冲溶液并不能去除这部分烧蚀, 只能去除沉积在修

复点周围的部分烧蚀。换言之, HF 溶液只能去除轻度烧蚀情况下修复点上的烧蚀物。但是, 从去除烧蚀的角度而言, HF 缓冲刻蚀液是最简单、最便捷的一种去除烧蚀的方式。

#### 5 损伤阈值测试

采用与制造损伤点时相同的激光参数测试修复点的 R-on-1(采用等比例增加的激光能量脉冲以相同的时间间隔在测试元件同一点上辐照多次)的损伤阈值, 最后换算为 1 ns 时对应的值。测试结果表明, 存在烧蚀的修复点的平均损伤阈值为  $4.52 \text{ J/cm}^2$ 。如图 9(a) 所示, 损伤都发生在存在烧蚀的区域上。而无烧蚀的修复点和经大光斑钝化以及 HF 缓冲溶液处理后的修复点的平均损伤阈值为  $10.4 \text{ J/cm}^2$ , 其损伤形貌如图 9(b) 所示。在没有烧蚀的情况下, 损伤发生在修复点的中心区域。由此可见烧蚀会直接导致修复点在紫外激光辐照下更容易损伤, 去除烧

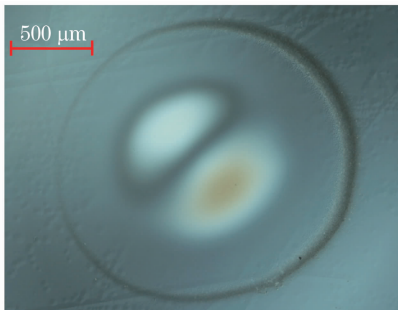


图 8 HF 刻蚀重度烧蚀的修复点后的光学显微镜图

Fig. 8 Optical micrographs of heavy-ablated mitigated site after HF etching

蚀后的修复点的损伤阈值得到大幅度的提升。

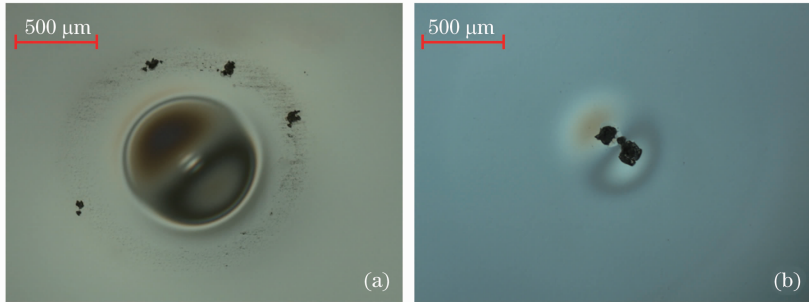


图 9 (a)有烧蚀和(b)无烧蚀时修复点的损伤形貌

Fig. 9 Damage morphology of mitigated sites (a) with and (b) without debris

## 6 结 论

根据烧蚀的程度将损伤修复点上的烧蚀分为轻度烧蚀和重度烧蚀两类,然后采用大光斑钝化法和 HF 缓冲溶液刻蚀法对烧蚀进行去除。研究表明,大光斑钝化只能钝化直径小于 2 mm 的 CO<sub>2</sub> 激光辐照损伤点后得到的修复点上的烧蚀。而 HF 缓冲熔融可以去除任何光斑尺寸 CO<sub>2</sub> 激光辐照损伤点后得到修复点上的烧蚀。但是大光斑钝化法可以去除重度烧蚀情况下的烧蚀物,而且在一定程度上降低修复点上凸起的高度,减少凸起状对光的调制度。而 HF 缓冲溶液仅能去除修复点上轻度烧蚀的烧蚀物。通过这两种方法处理后的修复点的抗激光损伤能力都得到大幅度的提升。

## 参 考 文 献

- 1 A. Salleo, F. Y. Genin, J. M. Yoshizawa *et al.*. Laser-induced damage of fused silica at 355 nm initiated at scratches[C]. *SPIE*, 1998, **3244**: 341~347
- 2 Wang Libin, Ma Weixin, Ji Lailin *et al.*. Influence of metal particles on damage threshold of fused silica at 3 ω[J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(5): 0502004  
王立斌, 马伟新, 季来林等. 三倍频激光下金属颗粒对熔石英元件损伤阈值的影响[J]. *中国激光*, 2012, **39**(5): 22~26
- 3 M. A. Norton, E. E. Donohue, M. D. Feit *et al.*. Growth of laser damage on the input surface of SiO<sub>2</sub> at 351 nm[C]. *SPIE*, 2007, **6403**: 64030L
- 4 J. A. Menapace, P. J. Davis, W. A. Steele *et al.*. MRF applications: measurement of process-dependent subsurface damage in optical materials using the MRF wedge technique[C]. *SPIE*, 2005, **5991**: 39~49
- 5 J. Menapace, B. Penetrante, P. Miller *et al.*. Combined advanced finishing and UV-laser conditioning for producing UV-damage-resistant fused silica optics [C]. *SPIE*, 2002, **4679**: 56~68
- 6 R. R. Prasad, J. R. Bruere, J. Halpin *et al.*. Design of a production process to enhance optical performance of 3 ω optics [C]. *SPIE*, 2004, **5273**: 296~302
- 7 Yang Minghong, Zhao Yuan'an, Yi Kui *et al.*. Subsurface

- damage characterization of ground fused silica by HF etching combined with polishing layer by layer[J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(3): 303007
- 杨明红, 赵元安, 易 葵等. HF 蚀刻+逐层抛光法表征熔石英亚表面损伤层深度[J]. *中国激光*, 2012, **39**(3): 303007
- 8 S. Palmier, L. Gallais, M. Commandré *et al.*. Optimization of a laser mitigation process in damaged fused silica[J]. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(10): 5532~5536
- 9 Huang Jin, Zhao Songnan, Wang Haijun *et al.*. Local CO<sub>2</sub> laser treatment for repair surface defect in fused silica[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1282~1286  
黄 进, 赵松楠, 王海军等. 熔石英表面缺陷的 CO<sub>2</sub> 激光局部修复技术[J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1282~1286
- 10 I. L. Bass, G. M. Guss, M. J. Nostrand *et al.*. An improved method of mitigating laser induced surface damage growth in fused silica using a rastered, pulsed CO<sub>2</sub> laser[C]. *SPIE*, 2010, **7842**: 784220
- 11 J. J. Adams, J. D. Bude, M. Bolourchi *et al.*. Results of applying a non-evaporative mitigation technique to laser-initiated surface damage on fused-silica[C]. *SPIE*, 2010, **7842**: 784223
- 12 P. Cormont, L. Gallais, L. Lamagnère *et al.*. Effect of CO<sub>2</sub> laser annealing on residual stress and on laser damage resistance for fused silica optics[C]. *SPIE*, 2010, **7842**: 78422C
- 13 Y. Jiang, X. Xiang, C. M. Liu *et al.*. Two localized CO<sub>2</sub> laser treatment methods for mitigation of UV damage growth in fused silica[J]. *Chin. Phys. B*, 2012, **21**(6): 064219
- 14 E. Mendez, H. J. Baker, K. M. Nowak *et al.*. Highly localised CO<sub>2</sub> laser cleaning and damage repair of silica optical surfaces[C]. *SPIE*, 2005, **5647**: 165~176
- 15 E. Mendez, K. M. Nowak, H. J. Baker *et al.*. Localized CO<sub>2</sub> laser damage repair of fused silica optics[J]. *Appl. Opt.*, 2006, **45**(21): 5358~5367
- 16 M. D. Feit, A. M. Rubenchik. Mechanisms of CO<sub>2</sub> laser mitigation of laser damage growth in fused silica [C]. *SPIE*, 2003, **4932**: 91~102
- 17 M. J. Matthews, I. L. Bass, G. M. Guss *et al.*. Downstream intensification effects associated with CO<sub>2</sub> laser mitigation of fused silica[C]. *SPIE*, 2007, **6720**: 67200A
- 18 M. D. Feit, A. M. Rubenchik. Modeling of laser induced damage in NIF UV optics[R]. Lawrence Livermore National Lab., CA (US), 2001, UCRL-ID-142596
- 19 C. L. Battersby, L. M. Sheehan, M. R. Kozlowski. Effects of wet etch processing on laser-induced damage of fused silica surfaces[C]. *SPIE*, 1998, **3578**: 446~455