

10.6 μm 连续激光对 Ge-Sb-Se 硫系玻璃 损伤特性的研究

吴丽华 戴世勋 张培晴 刘自军 王训四 沈 祥 徐铁峰 聂秋华

宁波大学高等技术研究院红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211

摘要 基于热传导理论和实验相结合研究了连续 CO_2 激光辐照 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 硫系玻璃作用下的损伤特性和机理。研究表明: $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 玻璃在高功率密度的 CO_2 激光作用下, 会出现陨石凹坑、微裂纹和空洞等损伤特征, 其原因在于杂质吸收和多声子过程引起的热积累作用导致样品表面温度急剧升高, 使得玻璃中熔点较低的 Se 元素组分气化蒸发, 导致玻璃材料分解。当样品的光吸收系数为 0.013 cm^{-1} , 厚度为 3 mm 时, 玻璃损伤阈值为 74.3 kW/cm^2 , 实验结果与数值分析基本相符。

关键词 材料; 连续 CO_2 激光; 硫系玻璃; 激光损伤; 热传导

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0706005

Study on Damaging Characteristic of 10.6 μm CW Laser to Ge-Sb-Se Chalcogenide Glass

Wu Lihua Dai Shixun Zhang Peiqing Liu Zijun Wang Xunsi

Shen Xiang Xu Tiefeng Nie Qiuhua

*Laboratory of Infrared Materials and Devices, The Research Institute of Advanced Technologies,
Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China*

Abstract Damaging characteristic of continuous wave (CW) CO_2 laser to Ge-Sb-Se chalcogenide glass is studied based on the thermal conduction and experimental study. Studies show that the laser induced damage is mostly damage when heat accumulation causing temperature rising exceeds decomposition temperature of glass. Damage characteristics include meteorite pits, micro-cracks and holes. Se substance is vaporized because of its low melting points, accordingly glass is decomposed in irradiation area. For a Ge-Sb-Se glass of 3 mm thickness, its absorption coefficient is 0.013 cm^{-1} , the sample may be induced damage by a laser irradiation of 74.3 kW/cm^2 , which is basically consistent with numerical analysis results.

Key words materials; continuous wave CO_2 laser; chalcogenide glasses; laser damage; heat conduction

OCIS codes 160.4670; 160.2750; 140.3330

1 引 言

硫系玻璃是一种以硫族元素 S、Se、Te 并引入一定量其他元素如 As、Ga 之类电负性较弱的元素形成的玻璃, 它具有折射率高(2.0~3.5)、声子能量低($150\sim 380 \text{ cm}^{-1}$)和良好的中远红外透过性能($0.5\sim 20 \mu\text{m}$)等特性。硫系玻璃光纤可传输红外激光, 在医疗和军事领域具有广泛的用途^[1-4]。20 世纪 80~90 年代, 国外众多的研究机构纷纷开展了含 As 的硫系玻璃光纤的 CO 和 CO_2 红外激光传输实验, 并取得了很大的研究进展^[5-6]。例如: Sato 等^[5]在 1 m 长的 As_2S_3 光纤中实现了 226 W 的 $5.3 \mu\text{m}$ CO 连续(CW)激光传输, 其可承受的激光功率密度

收稿日期: 2015-01-23; 收到修改稿日期: 2015-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(61435009, 61377099)、宁波市新型光电功能材料及器件创新团队项目(2009B21007)、宁波大学王宽诚幸福基金

作者简介: 吴丽华(1991—), 女, 硕士研究生, 主要从事红外特种光纤方面的研究。E-mail: wlh1470400@163.com

导师简介: 戴世勋(1974—), 男, 博士, 研究员, 主要从事光电信息功能玻璃及器件等方面的研究。

E-mail: daishixun@nbu.edu.cn

为 104 kW/cm²;Nishii 等^[6]在 1 m 长的 Ge-As-Se 硫系玻璃光纤中实现了 19.4 W 的 10.6 μm CO₂连续激光传输, 输出激光功率密度为 6.7 kW/cm²。但含 As 的硫系玻璃材料在制备和使用过程中存在明显的安全隐患。

Ge-Sb-Se 体系硫系玻璃是一种近年来开始应用于商用红外光学系统的环保型硫系玻璃材料,已逐步取代 Ge-As-Se 玻璃并开始被广泛应用于红外热像仪的光学系统^[7]。随着光子前沿技术的发展,亟需新型的硫系玻璃材料以满足各类光子器件需要。研究新型硫系玻璃材料在激光作用下的损伤机理对于后期光器件应用的稳定性和可靠性具有重要意义。以实验室自制的 Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ 硫系玻璃为对象,测量了在连续 CO₂激光辐照下硫系玻璃的损伤特性,并利用热传导理论对其损伤机理进行了分析。

2 物理模型及实验装置

2.1 理论模型

连续激光对透明介质的损伤机理为热损伤^[8],表现为温度达到熔点时出现熔融破坏,非均匀温升引起的热应力或者残余拉伸应力超过玻璃抗拉强度形成裂纹^[9],因此确定激光辐照后玻璃表面的温升情况对探究损伤特性至关重要。假设样品半径为 a ,厚度为 b ,考虑腰束半径为 ω_0 高斯型分布的连续激光垂直辐照样品表面($z=0$),初始时样品温度均匀,假定为 20 °C,热对流和热辐射流失的能量和激光能量相比可以忽略,故假定 $t>0$ 样品表面、侧面绝热。在不考虑相变的情况下,因此连续激光辐照均匀各向同性介质引起瞬态温升转化为求解柱坐标下的热传导方程^[10]:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{Q}{k} = \frac{\rho C}{k} \frac{\partial T}{\partial t}, t > 0 \\ T = 20 \text{ } ^\circ\text{C}, t = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial r} = 0, Z = 0, b, t > 0 \\ \frac{\partial T}{\partial z} = 0, r = a, t > 0 \end{cases}, \quad (1)$$

式中 T 为材料温度, ρ 为材料密度, k 为热导率(导热系数), C 为材料比热容,热源为均匀分布的高斯柱体热源:

$$Q = \alpha(1 - R)I_0 \exp(-2r^2/\omega_0^2 - \alpha z), \quad (2)$$

式中 α 为材料吸收系数, R 是非涅耳反射系数, r 是玻璃表面任一点距入射中心处的距离。

2.2 实 验

激光损伤实验装置如图 1 所示,采用美国新锐公司 TI100 型连续 CO₂激光器,工作波长为 10.6 μm,连续可调,最大输出功率为 100 W,激光功率稳定性为 ±7%;光束强度近高斯分布,腰束半径 ω_0 为 1.0 mm,光束全角发散角 $2\theta=7$ mrad。采用硫系玻璃样品尺寸为 $\Phi 300$ mm × 3 mm。CO₂激光经 ZnSe 透镜($f=50.8$ mm)聚焦到样品前表面,聚焦后腰束半径 ω_0 约为 0.17 mm。采用美国 Coherent 公司 PowerMax 型功率计测量激光功率,其精度为 ±0.01 mW。采用日本 KEYENCE 公司 VHX1000 型超景深显微镜和带有能谱元素分析仪(EDS)的捷克 Tescan 公司 S-3400 型扫描电镜(SEM)对样品损伤部位的形貌进行观察,其中元素质量测量误差为 ±1%。

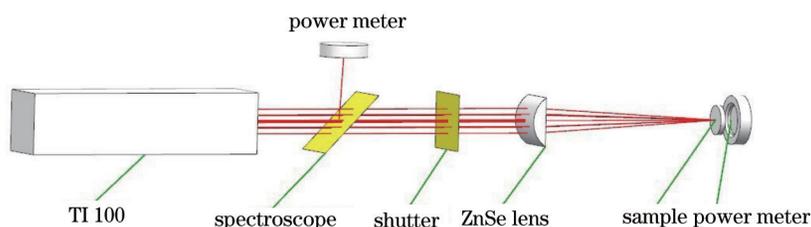


图 1 激光损伤实验装置图

Fig.1 Experimental setup for testing laser induced damage

3 激光损伤实验

3.1 硫系玻璃材料性能参数

实验所用的 Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ 硫系玻璃采用高纯原料通过熔融淬冷法制得,具体制备方法详见文献[11],其相

关的参数如表 1 所示。样品表面经过精细抛光,光学加工参数为:光圈 $N=2$,表面粗糙度 $R_z=0.025$ 。

表 1 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 硫系玻璃的热物性参数

Table 1 Thermo physical parameters of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ glass

Density $\rho / (\text{Kg}/\text{m}^3)$	Specific heat capacity $C / [\text{J}/(\text{Kg} \cdot \text{K})]$	Heat conductivity coefficient $k / [\text{W}/(\text{mK})]$	Melting point / $^\circ\text{C}$
4720	340	0.23	440

图 2 为厚度约为 3 mm 的样品红外透射光谱曲线,可看出其红外透射区域可达 14 μm 以上,在 5~11 μm 区域的平均透射率约为 67%,在 10.6 μm 处不存在明显 Ge-O 杂质吸收,样品在 10.6 μm 处透射率为 67%,对应光吸收系数 α 为 0.013 cm^{-1} 。

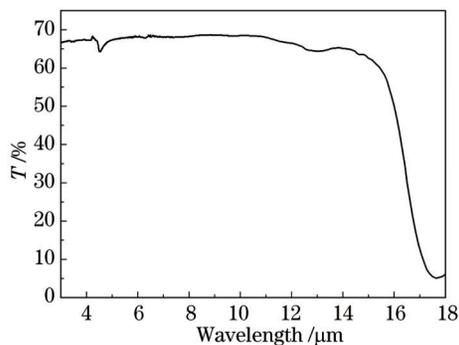


图 2 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 玻璃红外透射光谱

Fig.2 Infrared transmission spectrum of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ glass

3.2 激光损伤结果

在实验中采取了在光路中不放置和放置 ZnSe 聚焦透镜两种方案进行激光损伤实验,具体方法为:逐步增加入射激光的功率,并在同样功率下保持激光辐照时间为 90 s,测量激光光束经过样品后输出的激光功率大小,然后关闭光闸 5 min,确保无热效应积累,实验中同一功率密度下进行三次不同样品部位重复测量,以确保实验数据的准确性,其结果分别如下:

1) 光路中不放置 ZnSe 聚焦透镜情况下,入射样品前端激光功率与后端输出功率如图 3(实线)所示,当入射功率为最大值 100 W 时(对应功率密度为 $2.2 \text{ kW}/\text{cm}^2$),输出功率为 62.5 W,经显微镜下观察,未见到样品表面出现激光损伤的现象,说明 CO_2 激光功率密度不高的情况下,被辐照的硫系玻璃样品不会出现激光损伤。

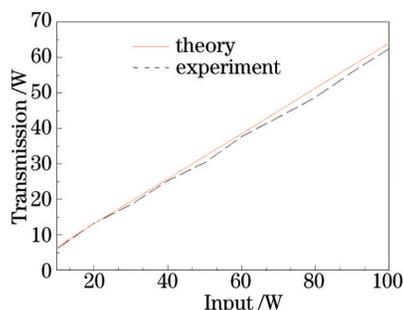


图 3 玻璃样片入射和透射激光功率关系

Fig.3 Relationship of input and transmission power

在不考虑热传递情况下,光在通过均匀性良好的厚度为 d 、折射率为 n 、吸收系数为 α 光学材料后,透射率为^[12]

$$T_0 = \left[1 - \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \right]^2 \exp(-\alpha d), \quad (3)$$

根据(3)式理论计算入射和透射的激光功率如图 3(实线)所示,结果可以看出,当特定入射激光功率作用下,理论计算的输出功率和实验中输出功率值基本吻合;

2) 光路中放置 ZnSe 聚焦透镜情况下,激光聚焦后光斑半径约为 0.17 mm,当入射激光功率低于 67 W(对应的功率密度为 $74.3 \text{ kW}/\text{cm}^2$),长时间辐照在显微镜下未发现到损伤。当作用激光功率为 67 W 时,样品表明

开始出现激光损伤,采用超景深显微镜放大倍数为200时拍摄的损伤形貌如图4所示,可以清楚看出样品表面损伤形貌呈现陨石凹坑特征,这与入射激光的高斯光束光斑区温度分布中心高、边缘低有关。

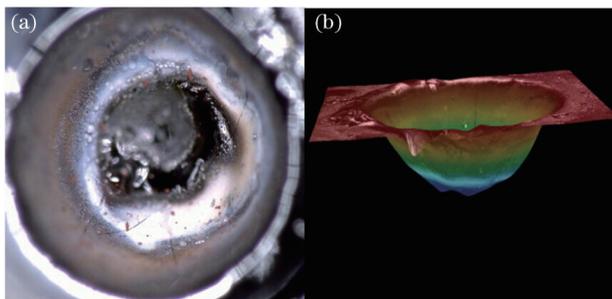


图4 (a) 超景深显微镜放大倍数200时损伤形貌图; (b) 对应的三维(3D)损伤形貌图

Fig.4 (a) Damage topography photographed; (b) corresponding three dimensional (3D) picture by Super depth of field microscope with mag of 200

图5在不同功率激光作用下硫系玻璃样品损伤部位SEM图,可以清楚地看到,当激光功率为64 W时未出现可见损伤[图5(a)],当激光功率为67 W时(功率密度为 74.3 kW/cm^2),样品表面出现凹坑特征[图5(b)],表明样品激光作用部分的材料发生溶解挥发;当入射功率为70 W(功率密度为 77.1 kW/cm^2),被作用部位不但出现凹坑,而且开始出现微裂纹[图5(c)],这可能因为在激光停止辐照后产生的热积累导致残余拉伸应力超过玻璃抗拉强度所形成^[13];当入射功率为72和74 W(功率密度分别为 79.3 、 81.5 kW/cm^2)时,凹坑位置中心和周围出现了很多颗粒点,并发生了空洞击穿现象[图5(d)和(e)],这是因为随着激光入射功率的增加,玻璃表面温度过高导致中心位置材料分解损伤造成玻璃表面部分出现喷溅,辐照区愈加严重。

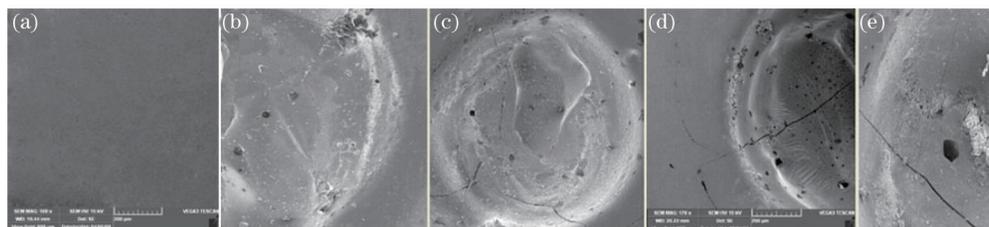


图5 在不同功率连续CO₂激光辐照下硫系玻璃表面损伤形貌SEM图。(a) 64 W (mag: 168); (b) 67 W (mag: 201); (c) 70 W (mag: 148); (d) 72 W (mag: 176); (e) 74 W (mag: 146)

Fig.5 SEM pictures of damage areas induced by different powers of CW CO₂ laser. (a) 64 W (mag: 168); (b) 67 W (mag: 201); (c) 70 W (mag: 148); (d) 72 W (mag: 176); (e) 74 W (mag: 146)

进一步对损伤部位选取10个不同部位,进行EDS元素含量测量,结果显示损伤区域材料物质组成的元素仍为Ge、Sb和Se三种,各元素的原子数分数平均值为:Ge=30.4%,Sb=19.4%,Se=50.2%,(样品激光辐照前各组成元素为:Ge=22.7%,Sb=12.9%,Se=64.4%),说明损伤区域Se元素挥发较多,造成Ge、Sb的含量增加。查阅相关手册^[14]表明Se、Ge、Sb单质的熔点分别为217℃、938℃和630℃,其中Se单质最低,这也证明了Se元素物质在温度达到一定时,最易挥发,导致材料分解损伤。

3.3 数值分析

为了进一步了解连续CO₂激光对Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅玻璃损伤机制,建立了高斯型连续激光垂直辐照硫系玻璃的物理模型,结合表1中玻璃的相关热物性参数,利用有限元相关软件数值求解了相关的热传导方程。图6为CO₂激光功率为67 W(对应激光功率密度为 74.3 kW/cm^2), $t=52 \text{ s}$ 时,玻璃样品前表面温度分布曲线,从图中可知,激光辐照玻璃表面位置的的中心点温度可达461℃,高于玻璃熔点温度(440℃),使其玻璃熔化,造成Se元素物质气化分解,玻璃破坏;此外,随着径向距离增大,温度相应低,且变化趋势呈近高斯分布,与作用的CO₂激光光束的空间分布类似。图7为数值计算的当光斑尺寸不变, $\omega_0=0.17 \text{ mm}$ 的情况下,激光功率分别为60.0、74.3、90.0 kW/cm^2 时,玻璃表面中心点温升随时间的变化关系,可以看出,随着激光功率和作用时间的增加,造成温升急剧增大。

图8为当激光功率密度为 74.3 kW/cm^2 时, $t=52 \text{ s}$,玻璃中心点处温度随厚度(z轴)的分布曲线,可以看出

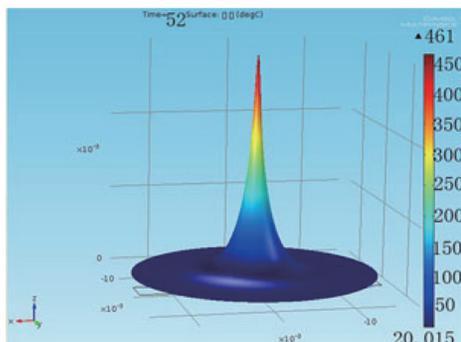


图6 玻璃前表面温度分布示意图
($I=74.3 \text{ kW/cm}^2, t=52 \text{ s}$)

Fig.6 Temperature distribution of the front surface of the glass

($I=74.3 \text{ kW/cm}^2, t=52 \text{ s}$)

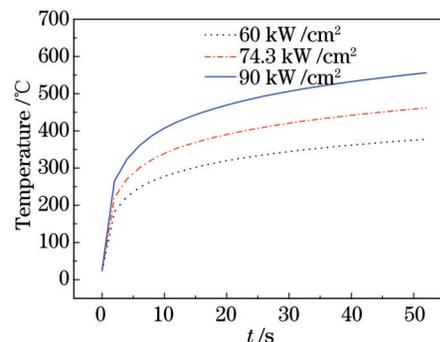


图7 玻璃表面中心点温升随时间变化曲线
($I=60, 74.3, 90 \text{ kW/cm}^2, t=52 \text{ s}$)

Fig.7 Temperature distribution of the center spot on glass with

time ($I=60, 74.3, 90 \text{ kW/cm}^2, t=52 \text{ s}$)

温度沿 z 轴方向变化不明显,原因是实验中 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 玻璃在 $10.6 \mu\text{m}$ 处对 CO_2 激光的吸收系数较小,吸收深度 ($1/\alpha$) 较深^[15],加之样品厚度较薄,导致温升随厚度方向变化不明显。

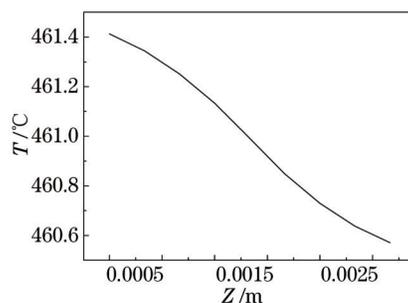


图8 玻璃中心点处温度随厚度(z 轴)的分布曲线($I=74.3 \text{ kW/cm}^2, t=52 \text{ s}$)

Fig.8 Temperature distribution of the center spot on glass down the direction of depth ($I=74.3 \text{ kW/cm}^2, t=52 \text{ s}$)

以上数值分析结果与实验损伤结合基本吻合,说明所建立的模型适用于高斯型连续激光辐照透明介质的温升模型。

4 结 论

通过对 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 玻璃 CO_2 激光辐照实验,发现在高功率密度的 CO_2 激光作用下,样品会出现陨石凹坑、微裂纹和空洞击穿等损伤特征,其原因在于杂质吸收和多声子过程引起的热积累作用导致样品表面温度急剧升高,使得玻璃中熔点较低的 Se 元素组分气化蒸发,导致玻璃材料分解。当样品的光吸收系数为 0.013 cm^{-1} ,厚度为 3 mm 时,样品开始出现损伤所对应的激光功率密度为 74.3 kW/cm^2 ,实验结果与理论数值分析基本相符。

参 考 文 献

- 1 Zakery A, Elliott S R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: A review[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 330(1): 1-12.
- 2 Sanghera J S, Aggarwal I D. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review[J]. Journal of non-crystalline solids, 1999, 256: 6-16.
- 3 Sanghera J S, Shaw L B, Aggarwal I D, et al.. Applications of chalcogenide glass optical fibers[J]. Comptes Rendus Chimie, 2002, 5 (12): 873-883.
- 4 Zhang X H, Ma H A, Adam J L, et al.. Thermal and optical properties of the Ga-Ge-Sb-Se glasses[J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40(10): 1816-1821.
- 5 Nishii J, Morimoto S, Inagaw I, et al.. Recent advances and trends in chalcogenide glass fiber technology: a review[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, 140: 199-208.
- 6 Shunichi S, Kaoru I, Manabu T, et al.. Multihundred-watt CO laser power delivery through chalcogenide glass fibers[J]. Appl Phys Lett, 1993, 62(7): 669-671.

- 7 Dai Shixun, Chen Huiguang, Li Maozhong, *et al.*. Chalcogenide glasses and their infrared optical applications[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(4): 847–852.
戴世勋, 陈惠广, 李茂忠, 等. 硫系玻璃及其在红外光学系统中的应用[J]. *红外与激光工程*, 2012, 41(4): 847–852.
- 8 Chen Fei, Meng Shaoxian. Damage mechanism of optical materials[J]. *Progress in Physics*, 1998, 18(2): 187–206.
陈 飞, 孟绍贤. 光学材料破坏机理[J]. *物理学进展*, 1998, 18(2): 187–206.
- 9 Gong H, Li C F, Li Z Y. CW-laser-induced thermal and mechanical damage inoptical materials[C]. *SPIE* , 1998, 357B: 576.
- 10 俞昌铭. 热传导[M]. 北京: 高等教育出版社, 1983: 866–867.
- 11 Lan Jianhua, Xu Tiefeng, Nie Qihua, *et al.*. The influence of cesium chloride on the crystallization and infrared performance of GeSe₂-Sb₂Se₃ glass[J]. *Ceramic Society*, 2009, 37(4): 568–573.
兰建花, 徐铁峰, 聂秋华, 等. 氯化铯对 GeSe₂-Sb₂Se₃玻璃的析晶及红外透过性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(4): 568–573.
- 12 Huang Chenghui, Huang Jianhong, Zhang Ge, *et al.*. A method for accurate calculation of the absorption of optical materials[J]. *Laser Journal*, 2001, 22(6): 45–46.
黄呈辉, 黄见洪, 张 戈, 等. 一种精确计算光学材料吸收系数的方法[J]. *激光杂志*, 2001, 22(6): 45–46.
- 13 Gong Hui, Li Chengfu. CW CO₂ laser induced damage to infrared window materials[J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, 16(3): 332–335.
龚 辉, 李成富. 连续 CO₂激光对红外窗口材料损伤研究[J]. *光学学报*, 1996, 16(3): 332–335.
- 14 Anonymous. Portland's handbook of chemistry(2)[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, (4): 339–339.
佚 名. 兰氏化学手册(第2版)[J]. *科学通报*, 2004, (4): 339–339.
- 15 Bi Juan, Jing Guangyong, Ni Xiaowu, *et al.*. Analysis of 532 nm long pulse laser-induced thermal decomposition damage to GaAs by semi-analytical method[J]. *Acta Phys Sin*, 2012, 61(24): 244209.
毕 娟, 金光勇, 倪晓武, 等. 532 nm长脉冲激光致 GaAs热分解损伤的半解析法分析[J]. *物理学报*, 2012, 61(24): 244209.

栏目编辑: 张浩佳