



·强激光物理与技术·

有机氟酸蚀刻提高熔石英的抗激光损伤性能*

匙芳廷, 李啸宇, 李园利, 吕丽娜, 彭豪, 杜志远

(西南科技大学 核环境安全技术创新中心, 四川 绵阳 621010)

摘要: 熔石英元件的抗激光损伤性能对高能激光器的稳定运行具有重要意义。为了提升熔石英元件抗激光损伤性能, 针对传统氢氟酸蚀刻产生再沉积物的缺点, 提出了采用有机氟酸蚀刻提升熔石英元件抗激光损伤性能的方法。有机氟酸蚀刻的优势在于产物具有较好的溶解性, 因而产生再沉积物的可能性降低。采用有机氟酸溶液静态蚀刻熔石英元件, 并对元件的表面质量、透过率和激光损伤密度进行了表征分析。表面质量和透过率的结果一致显示熔石英元件经有机氟酸蚀刻后, 元件表面的再沉积物和污垢较少, 表明有机氟酸具有较好的抑制再沉积物生成的效果。激光损伤密度结果显示, 有机氟酸蚀刻熔石英的深度为 6 μm 时, 元件的平均激光损伤密度为 0.26 cm^{-2} , 接近先进缓释处理 2(AMP2) 工艺的水平。基于有机氟酸蚀刻提高熔石英元件的抗激光损伤性能为激光负载能力的提升开辟了一条新途径。

关键词: 有机氟酸; 静态蚀刻; 激光损伤; 再沉积物; 熔石英

中图分类号: O434

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202335.230131

Improving laser damage resistance of fused silica by organic fluoric acid etching

Chi Fangting, Li Xiaoyu, Li Yuanli, Lü Lina, Peng Hao, Du Zhiyuan

(Innovation Center for Nuclear Environmental Safety, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The laser damage resistance of fused silica optics is of great significance for the stable operation of high-power laser systems. To improve the laser damage resistance of fused silica optics, and to solve the problem of deposition formed by traditional hydrofluoric acid etching, a method based on organic fluoric acid etching is developed. The advantage of organic fluoric acid etching is that the etching product has good solubility, thus reducing the possibility of forming deposition. Organic fluoric acid solution was used for static etching of fused silica optics, and the surface quality, transmittance, and laser damage density of the optics were characterized and analyzed. The results of surface quality and transmittance show that the fused silica optics after organic fluoric acid etching have less deposition and impurity, indicating that the organic fluoric acid etching is effective in preventing the formation of deposition. The laser damage tests show that the fused silica optics after 6 μm etching have the average laser damage density of 0.26 cm^{-2} , which is close to those treated by advanced mitigation process (AMP2). Organic fluoric acid based etching for improving the laser damage resistance of fused silica optics has opened up a new pathway in enhancing laser loading capacity.

Key words: organic fluoric acid, static etching, laser damage, deposition, fused silica

能源问题是关乎人类生存和发展的重大问题^[1]。人类对能源的利用, 是人类历史发展的动力。随着社会经济的发展, 能源问题日益突出。在地球上实现惯性约束聚变, 将为人类提供安全可靠、用之不竭的能源^[2]。惯性约束聚变是用高能激光器作为驱动能源, 引爆靶球内燃料(氘、氚), 从而实现核聚变, 产生能源^[3]。惯性约束聚变的关键之一是高能激光器^[4]。高能激光器在运行时, 光学元件要经受高功率激光的辐照, 容易诱发激光损伤。激光诱导损伤是制约高能激光器激光输出能力(负载)提升的瓶颈, 特别是紫外波段三倍频的熔石英光学元件的激光诱导

* 收稿日期: 2023-05-14; 修订日期: 2023-09-27

基金项目: 龙山学术人才科研支持计划项目 (17LZX610, 18LZX553, 18 LZXT0303)

联系方式: 匙芳廷, chifangting@swust.edu.cn

损伤,因此国内外科学家在此领域开展了大量研究^[5-13]。

熔石英材料在三倍频的本征激光损伤阈值极高,为 100 J/cm^2 以上^[6];但在激光器的实际运行过程中,在 2 J/cm^2 以上的激光能量辐照下,熔石英就容易诱发损伤^[14]。熔石英实际损伤阈值低的主要原因是熔石英的表面存在缺陷^[15-19]。熔石英元件在磨削、研磨和抛光等冷加工过程中,由于受到刀具和磨料的机械化学作用,在元件表面产生划痕、裂纹和金属污染等表面^[20]。这些表面缺陷导致熔石英在激光辐照时极易发生激光诱导损伤。消除表面缺陷是提高熔石英激光损伤阈值的有效手段。

目前,国内外科学家已经提出了众多消除表面缺陷来提高激光损伤阈值的方法,包括但不限于氢氧化钾溶液蚀刻^[21-23]、离子束抛光^[24-26]、氢氟酸静态蚀刻^[27]和兆声波/氢氟酸蚀刻^[5,28]等。其中兆声波/氢氟酸蚀刻的效果最佳,称之为先进缓释处理(AMP)技术,成为主流技术^[29]。AMP技术由美国利弗莫尔实验室2010年报道,目前已研发了两代技术,早期的称之为AMP2,后期效果更好的称之为AMP3。AMP技术的核心设备是兆声波系统^[6,30]。AMP技术是利用氢氟酸与二氧化硅发生化学反应,溶解熔石英元件表面和亚表面的金属杂质,同时钝化元件表面的划痕和微裂纹。由于氢氟酸与二氧化硅反应会产生再沉积物,再沉积物是一种不溶产物,吸附于元件表面损害元件激光损伤阈值,因此需要兆声波系统将反应产生的再沉积物从元件表面消除,从而提高蚀刻效果。

我国科学家深入开展AMP技术的研究,取得了可喜成果^[31-39]。与此同时,我国科学家发现了AMP技术的一些不足:(1)兆声波技术受制于他国,兆声波发生器的供应和维护受中外关系的影响,存在不确定性;(2)氢氟酸蚀刻对熔石英元件的入口条件较高,少量的指纹和油脂都有可能在蚀刻后的熔石英光学元件上留下痕迹;(3)氢氟酸蚀刻对蚀刻液纯度的要求较高,导致新鲜蚀刻液效果好,而重复使用的蚀刻液效果会打折扣;(4)兆声场的不均匀性可能会导致蚀刻的不均匀,降低元件质量。针对AMP技术的不足,我们研发了一种有机氟酸,用于蚀刻熔石英元件来提高元件的激光损伤阈值。有机氟酸的优点在于提高了蚀刻产物的溶解性,降低了产生再沉积物的可能性,因此蚀刻过程中减少了对兆声波的依赖。有机氟酸的优势在于当兆声波不可用时,有机氟酸可以达到接近AMP工艺的水平;当兆声波可用时,有机氟酸与兆声波结合,可以使得AMP工艺更加稳定可靠,效果更好。

本文将熔石英元件置于有机氟酸溶液进行静态蚀刻,并与氢氟酸静态蚀刻进行比较,分析了蚀刻对元件透过率、表面状态和激光损伤阈值的影响。结果显示,有机氟酸静态蚀刻的效果优于氢氟酸静态蚀刻的效果。熔石英元件经有机氟酸蚀刻后,激光损伤性能接近AMP2水平。

1 实 验

1.1 样品制备

蚀刻元件为熔石英元件,用于透过率和表面质量检测的元件为国产熔石英元件(JGS2),用于激光损伤密度测试的元件为进口熔石英元件(Heraeus)。蚀刻液为有机氟酸溶液(实验室自制)。蚀刻条件为静态,即蚀刻过程不外加超声波、兆声波或其它机械搅拌。蚀刻过程如图1所示。将抛光后的熔石英元件置于有机氟酸溶液中进行静态蚀刻;蚀刻一定时间后,将熔石英元件从蚀刻液中取出,用高纯水冲洗。作为参比试验,在同样的条件下,用氢氟酸作为蚀刻液进行蚀刻。采用更为精细的工艺蚀刻用于激光损伤考核的熔石英元件:将熔石英元件垂直放置在盛装有机氟酸的PFA烧杯中,完全浸没在有机氟酸中,蚀刻30 min至60 min。蚀刻完成后,先用超纯水冲洗5 min,然后进行超声波漂洗,漂洗工艺参考文献报道^[6]。

1.2 透过率检测

采用紫外/可见/近红外分光光度计对熔石英元件的透过率进行检测。首先将标准模块安装到分光光度计上,依据检测要求设定仪器的测试参数、波长范围和波长间隔等。然后仪器对空气进行基线校正,此时光路上不要放置样品。基线校正后,将熔石英元件放置于光度计的样品仓,元件表面与光路垂直,进行检测。此时将获得元件透过率数值 T ,波长间隔为 1 nm ,波长范围为 $300 \sim 900 \text{ nm}$ 。

1.3 表面质量观测

在暗处下拍摄了熔石英元件的照片,观察了元件整体的表面质量。采用共聚焦光学显微镜仔细观察了元件表

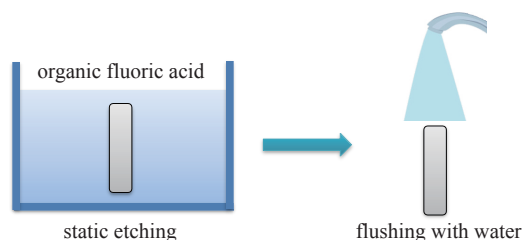


Fig. 1 Schematic diagram of organic fluorine acid statically etched fused silica optics

图1 有机氟酸静态蚀刻熔石英元件示意图

面的划痕、污渍和瑕疵等分布情况。采用共聚焦光学显微镜的反射式和白光光源进行观察。光学显微镜配备了数码相机, 可以拍照存储电子显微照片。

1.4 激光损伤密度测试

采用紫外激光损伤测试系统对熔石英进行激光损伤密度测试, 激光损伤测试系统详见文献报道^[40]。熔石英元件的尺寸为 50 mm×50 mm, 在元件中心区域选取四个区域进行测试, 每个区域的尺寸为 30 mm×0.4 mm。激光器输出激光的通量为 15 J/cm², 波长为 351 nm, 光斑直径为 1.4 mm。采用 raster-scan 的方式进行激光损伤密度测试, 每个位点辐照 2 次, 统计其损伤点数, 并计算损伤密度。

2 结果与讨论

2.1 蚀刻速率

在静态蚀刻过程中, 采用电位滴定仪对蚀刻液的成分和质量分数进行精确标定, 结果显示 pH 值和有机氟酸的质量分数在蚀刻过程中的变化极其微弱。质量分数为 10%±0.5% 的有机氟酸蚀刻后的质量分数依然为 10%±0.5%; 质量分数为 20%±0.5% 的有机氟酸蚀刻后的质量分数依然为 20%±0.5%。由于蚀刻前后蚀刻液的质量分数几乎保持不变, 因此, 由蚀刻液质量分数波动引起的元件蚀刻速率的变化可以忽略不计。通过测量熔石英样品质量同蚀刻时间的关系, 得到熔石英的蚀刻速率。图 2(a) 为有机氟酸质量分数为 10%, 蚀刻速率随深度的变化。熔石英元件在最初的 2 μm 深度内的蚀刻速率较高, 这可能与熔石英元件近表层(Beilby 层, 表层以下几十只几百纳米)的物理化学性质有关。据文献报道, Beilby 层含微裂纹^[41-43], 蚀刻液容易渗透, 因此蚀刻速率较高。随着蚀刻深度的增加, 元件的蚀刻速率逐渐下降, 最后保持恒定。元件的蚀刻速率主要受有机氟酸质量分数的影响。有机氟酸的质量分数越高, 蚀刻速率越大, 如图 2(b) 所示。这是因为在蚀刻条件一定时, 蚀刻基团质量分数与有机氟酸的质量分数呈正比; 增加了有机氟酸质量分数, 就增加了蚀刻基团质量分数, 单位时间内蚀刻基团与熔石英表面的有效碰撞次数也随之增多, 因而蚀刻速率加快。有机氟酸质量分数增加提高蚀刻速率的结果与氢氟酸蚀刻的效果类似^[44]。重复蚀刻结果表明, 蚀刻速率的误差为 ±3%, 在可接受范围内。

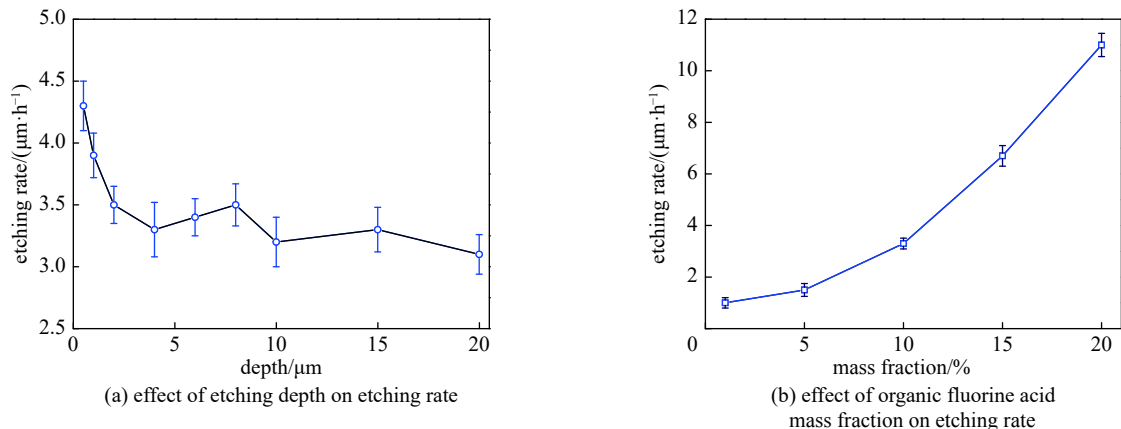


Fig. 2 Etching rate of organic fluorine acid on fused silica optics

图 2 有机氟酸对熔石英元件的蚀刻速率

2.2 蚀刻元件的表面质量

在静态蚀刻过程中, 采用电位滴定仪对蚀刻液的成分和质量分数进行精确标定, 结果显示 pH 值和有机氟酸的质量分数在蚀刻过程中的变化极其微弱。熔石英元件分别在氢氟酸和有机氟酸溶液中蚀刻相同深度(10 μm)后, 在强光照射下呈现不同的表面质量。图 3 显示, 熔石英经氢氟酸静态蚀刻后, 表面轻微发雾, 可能由再沉积物和其它污垢引起; 而熔石英经有机氟酸静态蚀刻后, 表面亮净, 说明再沉积物较少。如图 4 所示, 光学显微镜观察显示氢氟酸蚀刻后元件表面再沉积物和污垢的形貌多样, 呈点状和片状等形状, 尺寸在 1 μm 左右; 有机氟酸蚀刻后元件表面很难发现再沉积和污垢。再沉积物和污垢可能是激光损伤的前驱体^[6, 29], 有机氟酸蚀刻后元件再沉积物和污垢较少, 因而元件预计具有较高的抗激光损伤性能。同时, 有机氟酸蚀刻具有钝化划痕的效果, 如图 5 所示。蚀刻后, 元件表面的碎片被消除, 粗糙表面变得圆滑, 微裂纹逐渐演化成钝化表面, 裂纹尺寸变大, 相邻的裂纹甚至彼此混合。这主要是由于溶液蚀刻具有各向同性的性质, 划痕边缘等与蚀刻液接触面积较大的部位较划痕底部蚀刻速率更快, 导致划痕逐渐平滑。划痕平滑后可以减少对光的调制^[39], 因此有利于元件抗激光损伤性能的提高。

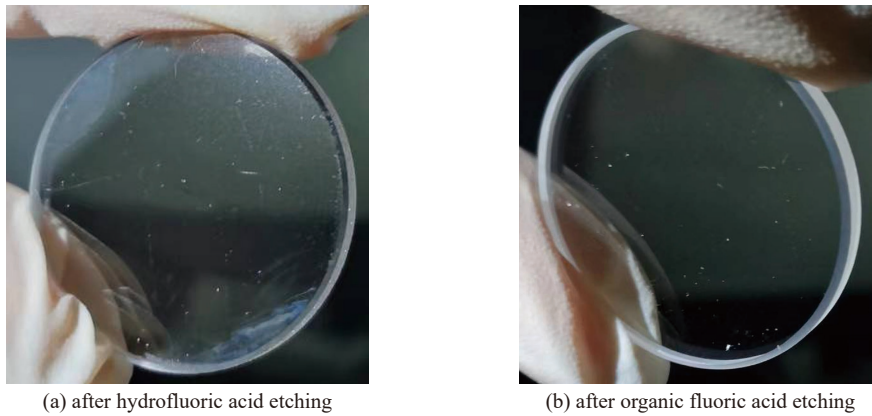


Fig. 3 Dark field images of fused silica after etching

图 3 熔石英蚀刻后的暗场照片

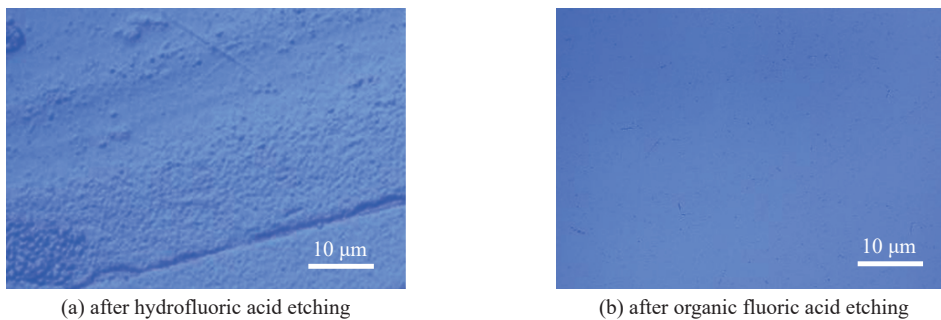


Fig. 4 Optical microscope images of fused silica after etching

图 4 熔石英蚀刻后的光学显微镜照片

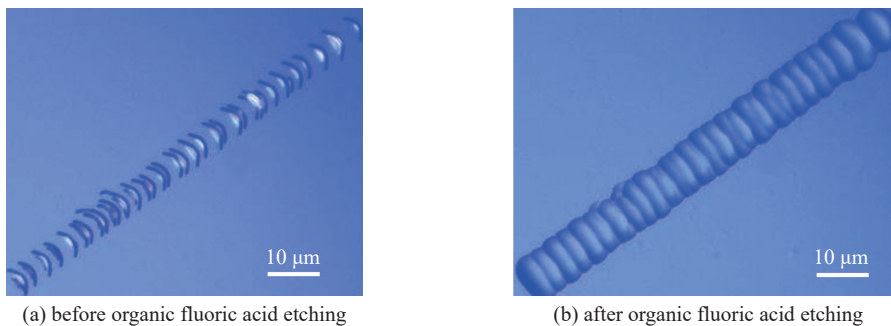


Fig. 5 Optical microscope images of scratches on the fused silica surface

图 5 熔石英表面划痕蚀刻前后的光学显微镜照片

熔石英元件蚀刻后的透过率如图 6 所示。氢氟酸静态蚀刻后,元件的透过率在 200~900 nm 范围内有所下降,下降了约 1%。这可能与氢氟酸蚀刻后元件表面的再沉积物和污垢有关。由于再沉积物和污垢易造成光的散射和吸收,受再沉积物和污垢影响后元件的透过率将有所下降。有机氟酸蚀刻后,元件的透过率与蚀刻前基本不变,这与有机氟酸蚀刻后元件表面再沉积物和污垢较少的结果一致。暗场、光学显微镜和透过率的结果一致显示熔石英元件经有机氟酸蚀刻后,元件表面的再沉积物和污垢较少,表明有机氟酸具有较好的抑制再沉积物生成的效果。

2.3 蚀刻元件的抗激光损伤性能

激光损伤密度测试采用 raster-scan 的方式,在元件中心区域选取四个区域进行测试。激光器输出能量为 15 J/cm²,波长为 351 nm,光斑直径为 1.4 mm。由于元件的激光损伤性能不仅与蚀刻工艺有关,还受熔石英元件本身的质量,以及元件蚀刻后的漂洗工艺的影响,因此,在激光损伤性能考核时,选用了进口熔石英,并且元件蚀刻后采用了 AMP2 的漂洗工艺进行漂洗。有机氟酸蚀刻后元件的激光损伤密度如图 7(a) 所示。元件蚀刻深度为 3 μm 时,元件在四个区域的激光损伤密度分别为 1.66、44.16、5.83 和 5.0 cm⁻²,平均为 14.16 cm⁻²。如果考虑 44.16 cm⁻² 为异常区域,则平均为 4.16 cm⁻²。熔石英元件不同区域的激光损伤密度有些差异,说明了熔石英元件激光损伤性能的复杂性,蚀刻后元件激光损伤性能可能不是单一因素决定,而是受多重因素影响。元件蚀刻深度为 6 μm 时,元件的平均激光损伤密度为 0.26 cm⁻²。文献报道^[6],AMP2 工艺后,熔石英的激光损伤密度大约为 1 cm⁻²;有机氟酸静态蚀刻

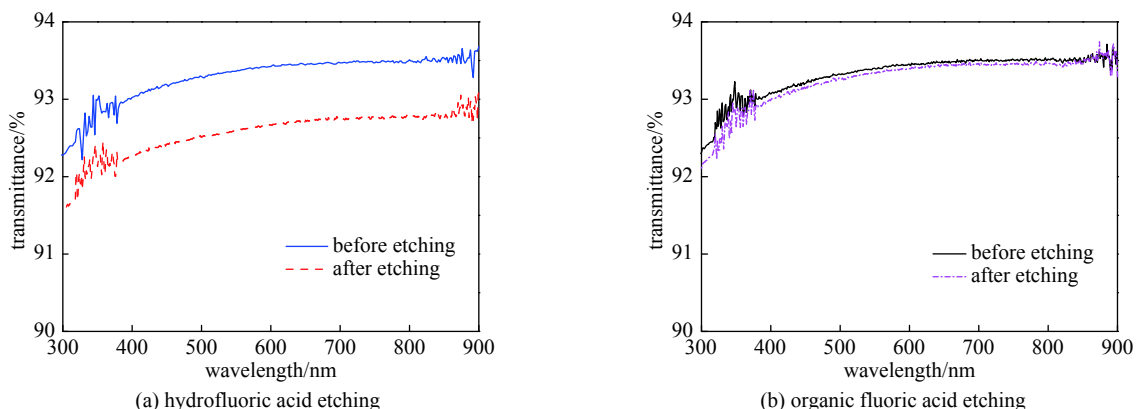


Fig. 6 Transmittance spectra of fused silica

图 6 熔石英蚀刻前后透过率的变化

后元件的激光损伤性能接近 AMP2 水平。两次激光损伤性能测试结果表明, 蚀刻 6 μm 石英元件的抗激光损伤性能优于蚀刻 3 μm 的石英元件; 这可能是由于蚀刻较深时, 元件表面的杂质和缺陷去除较彻底, 也可能是由于两次测量的误差造成。同时, 有机氟酸蚀刻熔石英元件损伤坑形貌如图 7(b) 所示。元件的损伤坑形貌与文献报道类似^[45-46], 为典型的火山坑型损伤; 损伤坑由中间的高温熔融区和四周的裂纹区组成。损伤坑没有发生在划痕处, 说明经过有机氟酸蚀刻, 划痕得到了有效钝化, 可能已经不是诱导熔石英激光损伤的主因。在静态蚀刻中, 有机氟酸展现了明显的优势; 预计有机氟酸与超声波或兆声波相结合后, 熔石英的抗激光损伤性能将得到更大的提升。

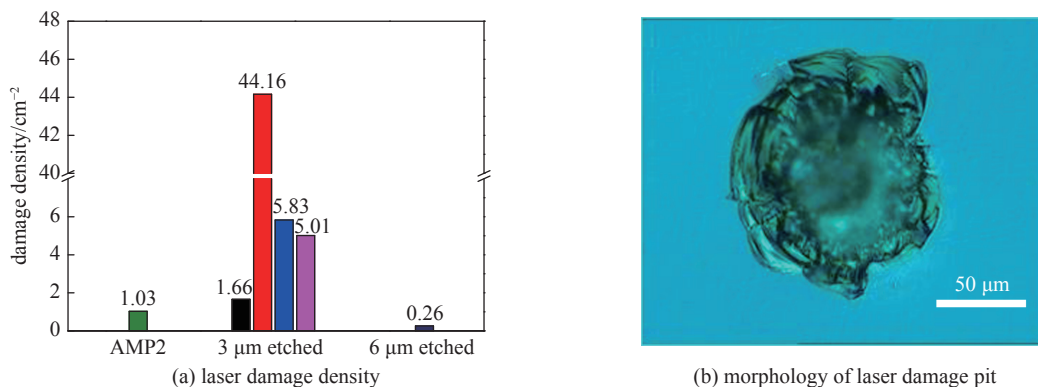


Fig. 7 Laser damage of fused silica

图 7 熔石英的抗激光损伤性能

2.4 理论分析

再沉积物本质上是一种在蚀刻过程中产生的不溶的沉淀物。有机氟酸的优点在于提高了蚀刻产物的溶解性, 因此降低了产生再沉积物的可能性。再沉积物的产生和消除主要与沉淀-溶解平衡相关。沉淀-溶解平衡是当溶解和沉淀速度相等时建立的平衡^[47], 是一种动态平衡, 表示为



式中: $A_m B_n(s)$ 为再沉积物沉淀, A^{n+} 和 B^{m-} 为沉淀物溶解后产生的离子。

溶度积是难容电解质溶解-沉淀平衡常数, 是难溶电解质溶于水形成的水合离子(已经配平的)溶解平衡方程式中系数为幂的质量分数的连乘积, 一般用 K_{sp} 表示。

$$K_{sp} = [A^{n+}]^m \times [B^{m-}]^n \quad (2)$$

离子积是某时刻溶液中离子质量分数以系数为幂的连乘积, 一般用 J 表示。

$$J = (A^{n+})^m \times (B^{m-})^n \quad (3)$$

在溶解-沉淀平衡中, 当 $J > K_{sp}$ 时, 平衡左移, 生成沉淀, 沉淀逐渐增多; 当 $J < K_{sp}$ 时, 平衡右移, 沉淀溶解, 不产生沉淀; $J = K_{sp}$ 时, 沉淀溶解处于平衡状态。

因此, 控制再沉积物的技术手段为创造条件满足 $J < K_{sp}$ 。常用的技术手段为减小 J , 即降低溶液中离子的质量

分数,如采用高纯试剂,控制入口元件质量,频繁更换蚀刻液等。有机氟酸的原理是增大 K_{sp} ,即增大反应产物本身的溶解度。因此,有机氟酸蚀刻对溶液中的杂质离子有较高的容忍度,不需要高纯的蚀刻液,有望减少频繁更换蚀刻液的麻烦,降低产生再沉积物的可能性,减少对兆声波的依赖程度。

3 结 论

本文采用有机氟酸静态蚀刻熔石英元件,分析了元件的蚀刻速率、表面质量、透过率和抗激光损伤性能。有机氟酸的显著优势是蚀刻产物具有较好的溶解性,产生再沉积物的可能性降低,因而蚀刻元件具有较好的抗激光损伤性能。有机氟酸蚀刻熔石英的深度的调节可以通过改变蚀刻时间或有机氟酸的质量分数实现。暗场结果显示熔石英经有机氟酸静态蚀刻后,表面亮净,说明再沉积物较少。光学显微镜观察显示有机氟酸具有钝化划痕的效果。透过率结果显示有机氟酸蚀刻后元件的保持了较高的透过率。表面质量和透过率的表征验证了机氟酸具有较好的抑制再沉积物生成的效果。有机氟酸蚀刻熔石英的深度为 $6\ \mu\text{m}$ 时,元件的平均激光损伤密度为 $0.16\ \text{cm}^{-2}$,接近AMP2处理工艺的水平。本研究将进一步将开展有机氟酸与超声波或兆声波相结合蚀刻熔石英的研究,预计与超声波或兆声波相结合后,熔石英的抗激光损伤性能将得到更大的提升。

参考文献:

- [1] Tong Dan, Zhang Qiang, Zheng Yixuan, et al. Committed emissions from existing energy infrastructure jeopardize 1.5 C climate target[J]. *Nature*, 2019, 572(7769): 373-377.
- [2] Atzeni S, Batani D, Danson C N, et al. Breakthrough at the NIF paves the way to inertial fusion energy[J]. *Europhysics News*, 2022, 53(1): 18-23.
- [3] Lan Ke, Dong Yunsong, Wu Junfeng, et al. First inertial confinement fusion implosion experiment in octahedral spherical hohlraum[J]. *Physical Review Letters*, 2021, 127: 245001.
- [4] Jiang Shaoen, Wang Feng, Ding Yongkun, et al. Experimental progress of inertial confinement fusion based at the ShenGuang-III laser facility in China[J]. *Nuclear Fusion*, 2019, 59: 032006.
- [5] Bude J, Miller P, Baxamusa S, et al. High fluence laser damage precursors and their mitigation in fused silica[J]. *Optics Express*, 2014, 22(5): 5839-5851.
- [6] Suratwala T I, Miller P E, Bude J D, et al. HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(2): 416-428.
- [7] Liu Hongjie, Huang Jin, Wang Fengrui, et al. Subsurface defects of fused silica optics and laser induced damage at 351 nm[J]. *Optics Express*, 2013, 21(10): 12204-12217.
- [8] Cao Zhen, Wei Chaoyang, Cheng Xin, et al. Ground fused silica processed by combined chemical etching and CO₂ laser polishing with super-smooth surface and high damage resistance[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(21): 6014-6017.
- [9] Zhang Chuanchao, Zhang Lijuan, Jiang Xiaolong, et al. Influence of pulse length on heat affected zones of evaporatively-mitigated damages of fused silica optics by CO₂ laser[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2020, 125: 105857.
- [10] Wang Hongxiang, Wang Chu, Zhang Mingzhuang, et al. Investigation of subsurface damage density and morphology impact on the laser-induced damage threshold of fused silica[J]. *Applied Optics*, 2019, 58(36): 9839-9845.
- [11] Zhao Linjie, Cheng Jian, Chen Mingjun, et al. Formation mechanism of a smooth, defect-free surface of fused silica optics using rapid CO₂ laser polishing[J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2019, 1: 035001.
- [12] Li Bo, Hou Chunyuan, Tian Chengxiang, et al. Layer by layer exposure of subsurface defects and laser-induced damage mechanism of fused silica[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 145186.
- [13] Sun Laixi, Huang Jin, Shao Ting, et al. Effects of combined process of reactive ion etching and dynamic chemical etching on UV laser damage resistance and surface quality of fused silica optics[J]. *Optics Express*, 2018, 26(14): 18006-18018.
- [14] Manes K R, Spaeth M L, Adams J J, et al. Damage mechanisms avoided or managed for NIF large optics[J]. *Fusion Science and Technology*, 2016, 69(1): 146-249.
- [15] Dahmani F, Lambropoulos J C, Schmid A W, et al. Crack arrest and stress dependence of laser-induced surface damage in fused-silica and borosilicate glass[J]. *Applied Optics*, 1999, 38(33): 6892-6903.
- [16] Bertussi B, Cormont P, Palmier S, et al. Initiation of laser-induced damage sites in fused silica optical components[J]. *Optics Express*, 2009, 17(14): 11469-11479.
- [17] Suratwala T, Wong L, Miller P, et al. Sub-surface mechanical damage distributions during grinding of fused silica[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(52/54): 5601-5617.
- [18] Miller P E, Bude J D, Suratwala T I, et al. Fracture-induced subbandgap absorption as a precursor to optical damage on fused silica surfaces[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(16): 2702-2704.
- [19] Bloembergen N. Role of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser induced damage threshold at surfaces of transparent dielectrics[J]. *Applied Optics*, 1973, 12(4): 661-664.
- [20] Li Yaguo, Yuan Zhigang, Wang Jian, et al. Laser-induced damage characteristics in fused silica surface due to mechanical and chemical defects during manufacturing processes[J]. *Optics & Laser Technology*, 2017, 91: 149-158.

- [21] Sun Laixi, Shao Ting, Zhou Xinda, et al. KOH-based shallow etching for exposing subsurface damage and increasing laser damage resistance of fused silica optical surface[J]. *Optical Materials*, 2020, 108: 110249.
- [22] Pfiffner M, Cormont P, Fargin E, et al. Effects of deep wet etching in HF/HNO₃ and KOH solutions on the laser damage resistance and surface quality of fused silica optics at 351 nm[J]. *Optics Express*, 2017, 25(5): 4607-4620.
- [23] Zhong Yaoyu, Dai Yifan, Tian Ye, et al. Effect on nanoscale damage precursors of fused silica with wet etching in KOH solutions[J]. *Optical Materials Express*, 2021, 11(3): 884-894.
- [24] Sun Laixi, Liu Hongjie, Huang Jin, et al. Reaction ion etching process for improving laser damage resistance of fused silica optical surface[J]. *Optics Express*, 2016, 24(1): 199-211.
- [25] Kamimura T, Mori Y, Sasaki T, et al. Ion etching of fused silica glasses for high-power lasers[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1998, 37: 4840.
- [26] Zhong Yaoyu, Dai Yifan, Shi Feng, et al. Effects of ion beam etching on the nanoscale damage precursor evolution of fused silica[J]. *Materials*, 2020, 13: 1294.
- [27] Neauport J, Ambard C, Cormont P, et al. Subsurface damage measurement of ground fused silica parts by HF etching techniques[J]. *Optics Express*, 2009, 17(22): 20448-20456.
- [28] Laurence T A, Bude J D, Ly S, et al. Extracting the distribution of laser damage precursors on fused silica surfaces for 351 nm, 3 ns laser pulses at high fluences (20-150 J/cm²) [J]. *Optics Express*, 2012, 20(10): 11561-11573.
- [29] Ye Xin, Huang Jin, Liu Hongjie, et al. Advanced mitigation process (AMP) for improving laser damage threshold of fused silica optics[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 31111.
- [30] Ye Hui, Li Yaguo, Yuan Zhigang, et al. Ultrasonic-assisted wet chemical etching of fused silica for high-power laser systems[J]. *International Journal of Applied Glass Science*, 2018, 9(2): 288-295.
- [31] Liu Hongjie, Ye Xin, Zhou Xinda, et al. Subsurface defects characterization and laser damage performance of fused silica optics during HF-etched process[J]. *Optical Materials*, 2014, 36(5): 855-860.
- [32] Zheng Zhi, Zu Xiaotao, Jiang Xiaodong, et al. Effect of HF etching on the surface quality and laser-induced damage of fused silica[J]. *Optics & Laser Technology*, 2012, 44(4): 1039-1042.
- [33] Shi Feng, Tian Ye, Peng Xiaoqiang, et al. Combined technique of elastic magnetorheological finishing and HF etching for high-efficiency improving of the laser-induced damage threshold of fused silica optics[J]. *Applied Optics*, 2014, 53(4): 598-604.
- [34] Ye Hui, Li Yaguo, Yuan Zhigang, et al. Laser induced damage characteristics of fused silica optics treated by wet chemical processes[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 498-505.
- [35] Cheng Jian, Wang Jinghe, Hou Jing, et al. Effect of polishing-induced subsurface impurity defects on laser damage resistance of fused silica optics and their removal with HF acid etching[J]. *Applied Sciences*, 2017, 7: 838.
- [36] Sun Laixi, Huang Jin, Liu Hongjie, et al. Combination of reaction ion etching and dynamic chemical etching for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(19): 4464-4467.
- [37] Ye Hui, Li Yaguo, Zhang Qinghua, et al. Post-processing of fused silica and its effects on damage resistance to nanosecond pulsed UV lasers[J]. *Applied Optics*, 2016, 55(11): 3017-3025.
- [38] Liu Taixiang, Yang Ke, Zhang Zhuo, et al. Hydrofluoric acid-based etching effect on surface pit, crack, and scratch and laser damage site of fused silica optics[J]. *Optics Express*, 2019, 27(8): 10705-10728.
- [39] Ye Hui, Li Yaguo, Xu Qiao, et al. Effects of wet chemical etching on scratch morphology and laser damage resistance of fused silica[J]. *Silicon*, 2020, 12(2): 425-432.
- [40] Li Changpeng, Sun Yuancheng, Song Xuefu, et al. Capping a glass thin layer on the etched surface via plasma chemical vapor deposition for improving the laser damage performance of fused silica[J]. *Optics Express*, 2019, 27(3): 2268-2280.
- [41] 王洪祥, 李成福, 朱本温, 等. 光学元件亚表面缺陷的损伤性检测方法[J]. *强激光与粒子束*, 2014, 26: 122008. (Wang Hongxiang, Li Chengfu, Zhu Benwen, et al. Destructive methods for detecting subsurface defects of fused silica optics[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2014, 26: 122008)
- [42] 何祥, 谢磊, 赵恒, 等. 熔石英元件抛光表面的亚表面损伤研究[J]. *强激光与粒子束*, 2016, 28: 101007. (He Xiang, Xie Lei, Zhao Heng, et al. Characterization of polishing induced subsurface damages in fused silica optics[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2016, 28: 101007)
- [43] 项震, 聂传继, 葛剑虹, 等. 光学元件亚表面缺陷结构的蚀刻消除[J]. *强激光与粒子束*, 2007, 19(3): 373-376. (Xiang Zhen, Nie Chuanji, Ge Jianhong, et al. Eliminating of subsurface damage structure[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, 19(3): 373-376)
- [44] 李雨菡, 肖华攀, 王海容, 等. 湿法刻蚀处理熔石英光学元件研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58: 1516026. (Li Yuhan, Xiao Huapan, Wang Hairong, et al. Review on wet etching technique of fused silica optical elements[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58: 1516026)
- [45] 郭袁俊, 祖小涛, 蒋晓东, 等. 物理法和化学法制备的单层 ZrO₂ 膜的激光损伤行为差异[J]. *强激光与粒子束*, 2007, 19(11): 1849-1852. (Guo Yuanjun, Zu Xiaotao, Jiang Xiaodong, et al. Comparison of laser-induced damage of monolayer ZrO₂ films prepared by PVD and sol-gel methods[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, 19(11): 1849-1852)
- [46] 苗心向, 袁晓东, 王海军, 等. 熔石英表面铜膜污染物诱导损伤实验研究[J]. *强激光与粒子束*, 2008, 20(9): 1483-1486. (Miao Xinxiang, Yuan Xiaodong, Wang Haijun, et al. Experiment of laser induced damage threshold for fused silica initiated at thin film contamination of Cu on surface[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, 20(9): 1483-1486)
- [47] 朱丹, 林灿生. 硝酸溶液中铅锆沉淀溶度积的研究[J]. *核化学与放射化学*, 2002, 24(2): 77-83. (Zhu Dan, Lin Cansheng. Study of solubility product on precipitate of molybdenum and zirconium in nitric acid[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2002, 24(2): 77-83)