

中国科学院研究生院

博士学位论文

KDP/DKDP晶体和熔石英激光损伤及抑制技术研究

姓名：胡国行

申请学位级别：博士

专业：光学工程

指导教师：邵建达；赵元安

20110607

KDP/DKDP 晶体和熔石英激光损伤及抑制技术研究

胡国行

导师: 邵建达 赵元安

摘 要

KDP/DKDP 晶体和熔石英的紫外激光损伤问题一直是制约高功率激光系统运行通量的重要因素。本文在大量实验基础上研究了 KDP/DKDP 晶体和熔石英激光损伤特性,在细致分析损伤点三维结构和物质成分的基础上结合元件生长和加工过程中可能引入的杂质或缺陷,从脉冲激光与光学元件相互作用出发,建立杂质或缺陷诱导损伤模型,并解释实验现象,同时探索去除杂质或缺陷提高元件抗损伤能力以及抑制损伤发展的方法。具体开展了以下几方面的研究:

研究了 KDP/DKDP 晶体的激光损伤特性,确定晶体抗损伤能力与晶体切向、激光参数、测试方法、生长方法的关系。首次采用湿法刻蚀将体内激光损伤点呈现在表面,然后采用扫描电镜等微观手段细致分析微细结构,并从三个相互垂直角度观察损伤点截面,从而重构出三维形貌。在此基础上建立损伤模型,杂质或缺陷吸收光子能量为碰撞电离提供初始自由电子,形成等离子体,致使局部区域温度骤升,材料气化使得内部压力骤然增大,产生“微爆炸”形成损伤点。利用第一性原理计算研究了纯 KDP 晶体和激光损伤产物的晶格参数和电子结构,从微观角度分析了 KDP 晶体损伤特性,计算得出表面激光损伤产物的带隙小于纯 KDP 晶体带隙,且氢键易于断裂,是表面损伤生长的吸收源。采用激光预处理技术研究了提高 KDP 晶体抗损伤能力的效果,确定了预处理能量、能量台阶、脉冲数目对预处理效果的影响,在此基础上,提出了一套高效、切实可行的激光预处理方案。

研究了熔石英不同类型激光损伤的形成和发展特性,细致分析横向和纵向拓扑结构,并确定不同类型微损伤物质成分差别。结合熔石英加工过程可能引入的吸收性杂质或缺陷,建立损伤形成和发展模型。光学加工过程中引入的亚表面缺陷是引起损伤的吸收源,麻点损伤源于热熔融破坏,坑点损伤源于“热爆炸”破坏;坑点损伤中氧的缺失、裂纹出现是引起坑点损伤生长的主要因素,氧的缺失使材料吸收激光能量,而裂纹的出现增强了局域电场、减弱材料韧性,加剧损伤发展。采用湿法刻蚀和激光预处理技术研究了提高熔石英抗损伤能力的效果,结果表明湿法刻蚀能有效表征和去除亚表面缺陷,大幅度提高负载能力,同时湿法刻蚀也能提高在石英基底上镀制的单层膜、增透膜抗损伤能力。激光预处理技术能有效抑制麻点损伤的产生,但对于坑点损伤却没有作用。采用 CO₂ 激光熔融修复技术研究了抑制损伤生长的效果,结果表明熔融修复能有效抑制损伤生长。细致分析了修复斑的横向和纵向拓扑结构,并与坑点损伤比较,建立损伤修复机理。

关键词: KDP/DKDP 晶体、熔石英、激光损伤、第一性原理、激光预处理、湿法刻蚀、CO₂ 激光熔融修复

Laser induced damage and suppression techniques for KDP/DKDP crystal and fused silica

Hu Guohang

Directed by: Shao Jianda and Zhao Yuan'an

Abstract

KDP/DKDP crystal and fused silica suffer from UV laser damage that becomes a significant deterrent to the high power laser system performance. In this thesis, a great deal of experiments was carried out to study their laser damage property. Based on the interaction of laser pulse with optical material, by analyzing the experimental data, laser induced damage mechanism and process was established. The damage suppression and mitigation techniques were set up to increase laser damage resistance and mitigate damage growth. In detail, efforts were made in the following aspects:

Laser induced damage characteristics of KDP/DKDP crystal were investigated, the relationship between laser induced damage threshold (LIDT) and laser irradiation direction, laser parameter, test method, crystal growth method was established. Wet etch process was applied to expose the bulk damage site to the surface for the examination of scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy. The 3D laser damage morphology was constructed from 2D projections. A simple model was proposed to explain the damage behavior. During laser irradiation, the precursor absorbed the photon energy, free electron was generated as the initiating electron for impact ionization, electron density was sharply increased, and then the plasma was formed. Plasma absorbed the laser energy, and heated to a very high temperature. An "explosion" was occurred, macroscopic damage was formed. First principle

calculation was carried out for the KDP crystal and the dehydrated product formed during laser damage process. The calculation revealed that the dehydrated product was more likely to be damaged, which would be responsible for the surface damage growth. Multi-parametric experiments were carried out to investigate laser conditioning efficiency for KDP crystals as a function of fluence step, laser fluence, and pulse number. Then an optimized, practical laser conditioning process was put forward.

The initiation and growth characteristics for different types of UV laser induced damage in fused silica were investigated. The micro-structure and composition of damage site was detailed analyzed. Grey haze was formed by hot melt, and the crater was formed by “micro-explosion”. Oxygen deficient and crack could be responsible for the damage growth. Fused silica with oxygen deficient could absorb the laser energy, and the crack led to the electronic field enhancement, lowering laser damage resistance. Wet etch process was applied to characterize and eliminate the subsurface defect. It's found that removing the subsurface defect improved the damage resistance of fused silica. And it also increased the LIDTs of monolayer and antireflection coatings. Laser conditioning was applied to improve LIDT of fused silica. It's disclosed that laser conditioning could suppress the occurrence of grey haze, but it did not affect the crater. CO₂ laser was used to on-line mitigate the damage site in fused silica. It proved that CO₂ laser mitigation treatment successfully inhibited the damage growth. Atomic force microscopy (AFM) and profiler were applied to observe the micro-structure of damage and mitigation spots. It provided useful information to understand the mitigation mechanisms.

Key words: KDP/DKDP crystal, Fused silica, Laser Induced Damage, First Principle, Laser Conditioning, Wet Etch, CO₂ Laser Mitigation

1 综述

随着惯性约束聚变(Inertial Confinement Fusion, 简称 ICF)研究的深入, 光学元件损伤问题是制约激光通量的主要因素, 特别是那些需要承受紫外激光的光学元件更容易损伤。熔石英材料主要用于制作聚焦透镜、窗口、取样光栅、防溅射屏等光学元件, KDP/DKDP 晶体是大口径高功率激光系统中不可缺少的倍频和混频器件。它们都必须能够承受紫外激光的辐照, 但是在 355nm, 6ns 激光辐照下, 小口径 KDP/DKDP 晶体的损伤阈值却只有 $\sim 5\text{J}/\text{cm}^2$, 而熔石英的损伤阈值只有 $\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 。并且在多脉冲激光作用下, 损伤点数量可能会增多, 尺寸也会增大。这些都限制了系统的激光通量。所以近年来对于熔石英和 KDP/DKDP 晶体的损伤产生、发展机制以及采用各种方法提高抗损伤能力已经成为研究热点。

1.1 KDP/DKDP 晶体激光损伤研究进展

1.1.1 KDP/DKDP 晶体在激光器中的应用^[1,2,3]

磷酸二氢钾(KDP)、磷酸二氢钾(DKDP)晶体是 20 世纪 40 年代发展起来的一类优良的非线性光学晶体材料, 尤其是到了 20 世纪 60 年代初, 激光技术出现后, 由于 KDP 和 DKDP 晶体具有较大的非线性光学系数和较高的激光损伤阈值, 从近红外到紫外波段都有较高的透过率, 可对 $1.064\mu\text{m}$ 激光实现二倍频、三倍频和四倍频, 也可对燃料激光实现二倍频, 而被广泛地应用于制作各种激光倍频器材料; 70 年代到 80 年代, KDP 和 DKDP 晶体作为一种多功能晶体材料(特别是作为一种性能优良的电光晶体材料), 在各个领域得到了广泛应用, 成为一种经久不衰的水溶性晶体。近些年来, 随着高功率激光系统在 ICF 等重大技术上的应用, 高激光损伤阈值、特大尺寸 KDP 和 DKDP 晶体的研究, 在国际上又进入了一个新的阶段。尽管目前新型的非线性光学晶体材料不断涌现, 但综观其光学性能和生长条件, 到目前为止, 能满足 ICF 研究所需要的高激光损伤阈值大尺寸晶体, 也仅有 KDP/DKDP 晶体。

KDP/DKDP 晶体在高功率激光器中主要有两种应用: (1) 组成普克尔盒; (2) 实现变频。如图 1-1 所示为美国里弗莫尔实验室(LLNL)点火装置(NIF)光路图,

从图中可以看出 KDP/DKDP 晶体在 NIF 激光光路中的位置以及相对于毛坯的晶体切向。LLNL 变频器设计如图 1-2 所示，它采用 I 类匹配 KDP 作为倍频元件，采用 II 类匹配 DKDP 晶体作为三倍频元件^[4,5]。三倍频使用 DKDP 晶体的原因是在 KDP 晶体中强的 SRS(Spontaneous Raman Scattering)带出现在 915cm^{-1} 附近，并在传播过程中进一步增强，引起晶体损伤，而在 DKDP 晶体中该带分裂为两个较弱的 SRS 带，降低了强度，使三倍频器件不易受损伤。

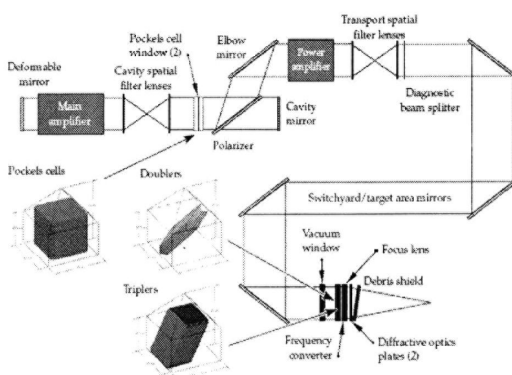


图 1-1 KDP 和 DKDP 晶体在 NIF 激光光路中的位置以及相对于毛坯的晶体切向

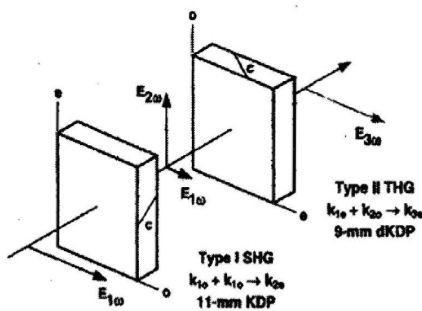


图 1-2 NIF 激光器中变频器设计光路图

1.1.2 KDP/DKDP 晶体结构和性质^[1]

晶体的许多特性都是由晶体的某种特殊结构所决定的，因此研究晶体结构成为晶体材料研究的永恒主题。KDP 晶体在 123K 以上属于四方晶系，点群为 $D_{2d} - \bar{4}2m$ ，空间群为 $D_{2d}^5 - I\bar{4}2d$ ，KDP 晶体的理想外形为一个四方柱单形与上下四对板面相聚合而成的聚形，如图 1-3 所示^[3]，晶胞参数 $a=b=7.4529$ ， $c=6.9751$ ， $z=4$ 。

它以离子键为主，混有氢键和共价键，可以把晶体结构看作 PO_4 通过氢键连接起来的三维骨架型氢键体系，如图 1-4 所示^[6]。如果将 KDP 晶体中的氢原子用氘(D)原子置换，晶体中的氢键就变成氘键。这时 KDP 晶体就变成 DKDP 晶体。DKDP 常温下有两种晶型，一种为四方相，对称性属于 KDP 型，这种类型的晶体具有优良的电光性能，并能生长为大尺寸的晶体；另一种为单斜相，迄今未发现单斜相晶体的实用价值。KDP/DKDP 晶体的结构和特性参数如表 1-1 所示。实验测得 KDP 晶体的本征带隙是 7.8eV ^[7]，第一性原理计算得到它的带隙为 5.96eV ^[6]。

表 1-1 KDP/DKDP 晶体的材料参数

参数	KDP		DKDP			
晶格结构	$\bar{4}2m$		$\bar{4}2m$			
晶格参数	a=b=7.4529 c=6.9751		a=b=7.4697 c=6.9766			
密度 (g/cm^3)	2.332		2.355			
莫氏硬度 (Mohs)	2.5		2.5			
透光波段 (nm)	180~1550		200~2150			
居里温度 ($^{\circ}\text{C}$)	~396		~495			
热传导系数 (W/cm/K)	$k_{11}=1.9 \times 10^{-2}$		$k_{11}=1.9 \times 10^{-2}$ $k_{33}=2.1 \times 10^{-2}$			
热扩散系数 (K^{-1})	$a_{11}=2.5 \times 10^{-5}$ $a_{33}=4.4 \times 10^{-5}$		$a_{11}=1.9 \times 10^{-5}$ $a_{33}=4.4 \times 10^{-5}$			
折射率	@1064nm	n_o	1.4942	@1064nm	n_o	1.4931
		n_e	1.4603		n_e	1.4583
	@532nm	n_o	1.5129	@532nm	n_o	1.5074
		n_e	1.4709		n_e	1.4683
	@355nm	n_o	1.5317	@355nm	n_o	1.5257
		n_e	1.4846		n_e	1.4833
非线性系数(pm/V)	0.43		0.4			
电光系数(pm/V)	$\gamma_{41}=8.8, \gamma_{63}=10.3$		$\gamma_{41}=8.8, \gamma_{63}=25$			
潮解特性	易潮解		易潮解			

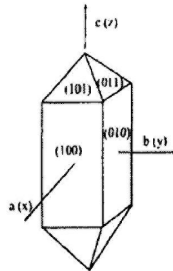


图 1-3 KDP 晶体的理想外形

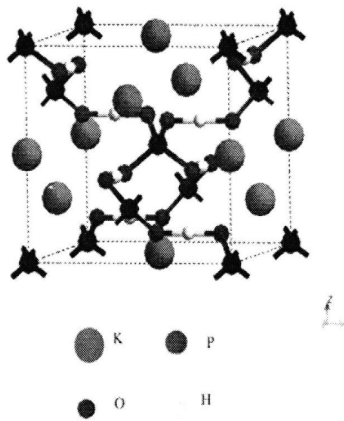


图 1-4 KDP 晶体的晶格结构

1.1.3 KDP/DKDP 晶体生长方法^[1,3,4,7]

KDP/DKDP 晶体的生长方法有传统降温法、循环流动法、快速生长法、蒸发法等，目前国际上生长大尺寸 KDP 晶体的主要方法是降温法和流动法。

1.1.3.1 降温法

降温法(传统方法)是通过生长溶液的缓慢降温获得晶体生长所需要的过饱和度从而进行晶体生长的方法，是从溶液中生长晶体的一种常用的方法。降温法生长晶体常用的装置如图 1-5 所示(Holden 育晶器)。在降温过程生长晶体的整个过程中，必须严格控制温度，并按一定程序降温。微小的温度波动就足以在生长的晶体中造成某些不均匀区域。为提高晶体生长的完整性，要求控温精度尽可能高($\pm 0.001\text{ }^{\circ}\text{C}$)。在降温法生长晶体的过程中，不再补充溶液或溶质。因此整个育晶器在生长过程中必须严格密封，以防溶剂蒸发和外界污染。为增加温度的稳定性，育晶器的容量都比较大，并将其置于水浴中或加上保温层。育晶器顶部经常保持有冷凝水回流，育晶器底部最好有加热器，使得溶液表面和底层都有不饱和层保护，以避免自发晶核的形成。为使溶液温度均匀并使生长中的各个晶面

在过饱和溶液中能得到均匀的溶质供应,要求晶体对溶液作相对运动(最好是杂乱无章的运动)。这种运动可采取多种形式,其中以晶体在溶液中自转或公转最为常用。

1.1.3.2 恒温流动法

恒温流动循环法(或称温差法)利用恒温流动的过饱和溶液作为晶体生长驱动力,可向系统中补充原料,生长大尺寸晶体,有效地提高了生长效率。恒温流动法的设备主要由饱和槽、过热槽和结晶槽组成,也称三槽循环流动法。三缸通过接管连接在一起,通过泵使溶液进行循环流动,晶体可以在恒温恒饱和度下生长。过饱和度由饱和槽和结晶槽的温差产生。如图 1-6 所示, A 槽的原料在不断搅拌下融解,使溶液在较高的温度下饱和,然后经过滤器进入过热槽 B。经过加热后的溶液用泵打回 C 槽。溶液在 C 槽所控制的温度下,进入过饱和状态,使析出的溶质在晶种上生长。因消耗而变稀的溶液流回 A 槽重新溶解原料,并在较高的温度下达到饱和。这种方法的优点是生长温度和过饱和度固定,而且调节也很方便,使晶体始终在最有利的生长温度和最合适的过饱和度下恒温生长。另一个优点是利用这种方法生长大批量的晶体和培养大单晶并不受溶解度和溶液体积的限制,而只受容器大小的限制,生长速度快 2-5mm/天。缺点是这种设备设计比较复杂,溶液接管容易过冷结晶堵塞。针对这种问题,山东大学晶体材料国家重点实验室设计出了四槽溶液循环流动法,提高了生长温度和溶液稳定性,使晶体生长速度比传统降温法提高了 3-5 倍,现在已经生长出了 700mm × 700mm × 650mm 的特大尺寸 KDP 晶体。

1.1.3.3 快速生长法

由于传统降温法生长速度比较慢,多年来,人们在保证晶体质量的前提下,开展了 KDP 晶体快速生长的研究。KDP 晶体快速生长宜选择降温法,因为降温法比恒温法生长技术简便,恒温法生长一般需要较复杂的多个容器生长设计。影响晶体生长速度的因素主要有两个,其一是过饱和度,其二是温度。研究表明最主要的影响因素是过饱和度,而影响过饱和度难以进一步提高的主要限制因素是自发成核的产生。理想情况下均匀成核过饱和度可以超过 100%,然而实际情况下,只有在几个百分比的过饱和溶解度的情况下不出现自发成核。Zaitseva 等通过过热处理溶液使它高于饱和溶液温度,用亚微米过滤器过滤溶液,保持密封度高的育晶器,保持外水槽的温度低于内溶液槽的温度等方法实现控制溶液的稳定性,从而得到了超过 100%的过饱和溶液而没有自发成核的产生。

相对于传统生长方法,快速生长晶体采取以下四个措施:

(a) 点状籽晶生长 KDP 晶体,采用点状籽晶全方位生长,就可避免传统方法生长所遇到的困难(由于杂质阻塞效应,柱面不生长),高纯材料的高过饱和度和生长,可克服杂质的阻塞效应,锥面和柱面都能够均匀生长,这样晶体生长的最终尺寸不再局限于初始籽晶的尺寸,从而简化了晶体生长过程,同时降低了

晶体中的缺陷含量，提高了晶体的利用率。

(b) 溶液稳定性和溶液处理。采用的晶体材料要高纯，并不受实验环境的第二次污染。同时由于不溶性杂质的存在是导致自发成核的重要原因之一，为此要将配制的溶液采用孔径为 $0.02\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤，以除去不溶性杂质，若进行优质大尺寸 KDP 晶体生长时，晶体的生长溶液需要进行连续过滤，Zaitseva 等在 1999 设计成功的连续过滤系统装置，大大提高了溶液纯度，增强了溶液的稳定性。

(c) 点状籽晶的准备和再生。优选籽晶，然后将其固定在载晶台，置入空的育晶器，缓慢加热到 80°C ，使其达到与过热溶液温度相同，随后将籽晶引入过热生长液的育晶器中，密封，溶液温度保持在 80°C 约 $10\sim 15$ 分钟，这时籽晶微溶以消除表面微晶。然后按设定程序降温与控温。

(d) 晶体生长程序。当籽晶再生过程完成后，以拟定的生长程序，按照稳定的生长程序，连续降低温度，任何一温度的溶液过饱和度可以通过公式计算得出。

如图 1-7 所示，是 NIF 采用的晶体快速生长图。它由双槽组成，内槽开了个闸口插入生长平台和旋转轴，外槽接一个搅拌器和冷却装置，外槽的温度要低于内槽的温度，这样就使得溶液顶部容器壁比溶液温度要低，保证了内槽容器内壁被闸口的冷凝水冲洗，阻止了壁上形成干的 KDP，同时这样也可以消除室温的影响，使其降温下限不受室温限制。根据文献报道，快速生长法已经为 NIF 生长 KDP 晶体，生长速度提高了一个量级。

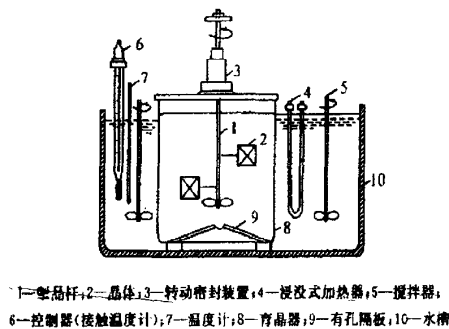
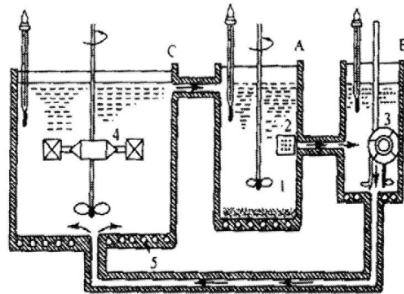


图 1-5 降温法生长晶体的装置图



1—原料;2—过滤器;3—泵;4—晶体;5—加热电阻丝

图 1-6 循环流动晶体生长装置图 A: 饱和槽, B: 过热槽 C: 结晶槽

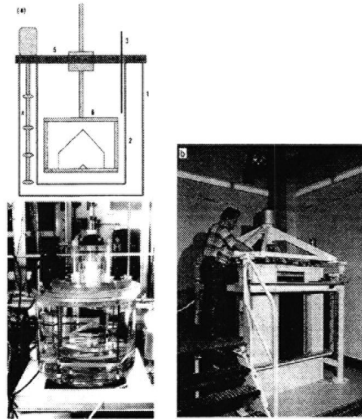


图 1-7 NIF 所采用的晶体快速生长的框架图和实际图

1.1.4 引起 KDP/DKDP 晶体激光损伤的吸收源

激光损伤阈值是 ICF 工程对 KDP/DKDP 晶体提出的重要指标之一，也是衡量光学元件性能的一个重要参数。在研究激光损伤特性的同时，研究激光损伤机理，探索提高 KDP/DKDP 晶体抗激光损伤能力的手段都具有实际意义。一般认为 KDP/DKDP 晶体的激光损伤来自于生长过程中引入的杂质或缺陷。

一般认为杂质和晶体缺陷是引起 KDP 晶体激光损伤阈值比理论值低的原因^[8]。存在于 KDP/DKDP 晶体的杂质主要有金属杂质（如 Fe^{3+} ， Cr^{3+} 等）、有机杂质（如二氯乙烷）、细菌微生物。缺陷包括点缺陷和线缺陷，点缺陷主要是空位、间隙、Frenkel 缺陷等（如氢空位和间隙），线缺陷主要是位错。

日本 Osaka 大学的研究人员认为，溶液中的细菌和微生物进入晶体会造成激光损伤阈值的降低^[9]，通过加 H_2O_2 和用紫外光照射可将晶体的激光损伤阈值提高 2~3 倍^[10]。Azarav 报道说晶体激光损伤阈值的降低是由于晶体中位错的影响

[11]。然而 Newkirk 等人认为位错和激光损伤阈值之间并没有直接的关系^[12]。Montgomery 等认为晶体的激光损伤阈值与无机、有机杂质和细菌都有关系^[13]。Singleton 研究了有机物,如脂肪酸、苯酚、乙醇等对 KDP 晶体激光损伤阈值的影响,得出脂肪酸等有机物对晶体抗激光损伤能力有明显影响的结论^[14]。而根据 Setzler 所提供的光谱证据,认为 KDP 晶体由 K^+ 和 $H_2PO_4^-$ 离子形成,迁移一个质子,形成 $(HPO_4)^{2-}$, 该基团的一个质子空位和 PO_4 四面体的 O 离子捕获一个空穴形成 $(HPO_4)^-$ 激活中心^[15]。刘长松用基于密度泛函理论的从头计算方法研究了中性及荷电状态的间隙及空位氢原子缺陷反应及稳定性。发现虽然中性的间隙氢原子与周围原子没有相互作用,但是电子的加入会使氢键上的氢脱离氢键轨道而与间隙氢原子形成间隙 H_2 , 同时在氢键轨道上形成一个氢空位。而空穴的引入则导致羟基的形成。因而间隙氢原子处只要荷电便会将此处的氢键网络割断。而对于氢空位,引入空穴则形成过氧化氢桥^[16,17]。他们同时计算出当一个质子从氢键上迁移从而形成 $(H_2PO_4)^-$ 构型时,带隙降低值对应于 355nm 的光吸收,即可以推测这种构型可能降低了激光损伤阈值。

此外,生长条件、金属离子络合剂、包裹体等对 KDP/DKDP 晶体的激光损伤阈值都会产生一定影响。正因为诸多因素共同影响了晶体的激光损伤阈值,对其研究变得十分困难。

1.1.5 KDP/DKDP 晶体激光损伤机制研究进展

近年来,对于 KDP/DKDP 晶体激光损伤机制研究从来没有停止过,在大量实验结果和理论分析的基础上,基本上形成了几种主要的理论模型,如杂质诱导热破坏模型,缺陷诱导损伤模型,多光子吸收模型等。

1.1.5.1 杂质诱导热破坏模型

晶体生长过程中很有可能会引入杂质,杂质吸收激光能量,并将其转化为热能,使得杂质温度升高,同时又通过热传导的方式传递给周围基质材料,引起基质材料温度升高,杂质和周围基质材料急剧加热可能发展成热熔融、热应力或热爆炸过程,最终引起破坏。热效应模型是目前最被普遍接受的模型,它能解释很多实验现象。温升模型首先于 1970 年由 Hopper 和 Uhlmann 提出^[18],这个模型建立在以 Pt 颗粒吸收的基础上,以杂质颗粒达到临界温度作为损伤起始点。Feit 和 Rubenchik 在 Chan 模型^[19]基础上建立热效应模型^[20,21,22],模型如下所述:

当激光辐照在晶体上时,晶体中的吸收性颗粒强烈吸收激光能量,这些能量一部分被杂质直接吸收,另一部分则通过热传导的方法传递给基质材料,引起周围基质材料温度升高,为了便于处理把杂质当作小球处理,杂质的热传导系数很大,假设杂质内部温度相等,热传导方程为:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T \quad (1-1)$$

其中 $\kappa = k_m / \rho_m C_m$, (κ , k_m , ρ_m 和 C_m 分别为基质材料的热扩散系数、热传导系数、密度、比热)。

边界条件为:

$$\begin{cases} T_p = T_h = 0, & (t = 0) \\ T_h = 0, & (r \rightarrow \infty) \\ IQ_{abs} \pi a^2 = -4\pi a^2 k_m \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=a} + \frac{4\pi}{3} a^3 \rho_p C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{r=a} \end{cases} \quad (1-2)$$

ρ_p 和 C_p 是杂质颗粒的密度和比热, I 表示激光能量, Q_{abs} 表示吸收系数, 解 (1-1) 方程可得:

$$T(r, t) = T_0 + \frac{2aT_\infty}{r\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left[1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_p} \left(1 - \frac{\beta^2}{\mu^2}\right)\right] \right] \exp(-\mu^2) d\mu \quad (1-3)$$

其中 $T_\infty = IQ_{abs}a/4k_m$, $\tau_p = a^2 \rho_p C_p / 3k_m$, $\beta = (r-a)(4\kappa t)^{1/2}$ 。

可以计算出 $r=a$ 处的温度 (即杂质与基质材料的交界处):

$$T(a, \tau) = T_0 + \frac{FQ_{abs}a}{4k_m\tau} \left[1 - \exp\left(-\frac{3\tau k_m}{a^2 \rho_p C_p}\right) \right] \quad (1-4)$$

由(1-3)和 (1-4) 可以计算出杂质及其周围基质材料的温度, 杂质急剧加热可能发展成热熔融、热应力或热爆炸过程, 最终引起破坏。

1.1.5.2 缺陷诱导激光损伤模型

KDP 晶体中常会出现氢空位和间隙氢原子, 这两种缺陷是 KDP 晶体激光损伤的重要原因。2003 年刘长松用基于密度泛函理论的从头计算方法研究了中性及荷电状态的间隙及空位氢原子缺陷反应及稳定性, 在原子层次上解释了实验所建议的缺陷反应机制, 如图 1-8 所示。

他们发现虽然中性的间隙氢原子与周围原子没有相互作用, 但是电子的加入会使氢键上的氢脱离氢键轨道而与间隙氢原子形成间隙 H_2 , 同时在氢键轨道上形成一个氢空位。而空穴的引入则导致羟基的形成。因而间隙氢原子处只要荷电

便会将此处的氢键网络切断。而对于氢空位，引入空穴则形成过氧化氢桥结构 (peroxyl bridge)。中性间隙氢原子及正电性氢空位将减小带隙。KDP 晶体中的本征缺陷很多，除了以上提到的以外，还有 K, P, O 引起的本征缺陷，这些本征缺陷在电子或空穴的辅助下肯定也会发生特定的缺陷反应，同时也会引起特定波段的光吸收。

中性间隙氢和带正电荷氢空位的能带宽度分别为 2.6eV 和 2.5eV，如图 1-9 所示，它小于 355nm 激光的光子能量 (3.5eV)，因此这些缺陷的引入将使 KDP 晶体的吸收系数大大增加，所以缺陷很有可能成为引起激光损伤的吸收源。

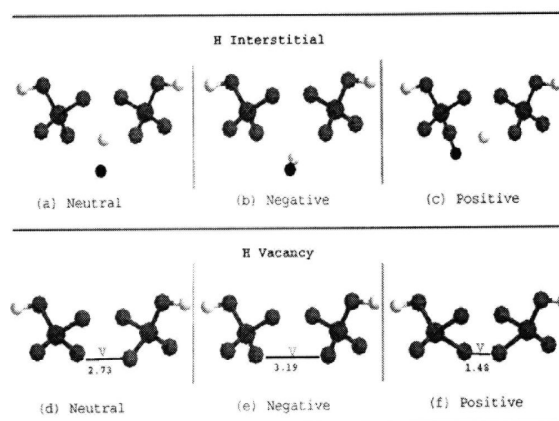


图 1-8 晶体中存在氢间隙和氢空位时的结构图。(a)中性，(b)负电荷，(c)正电荷氢间隙的原子结构图；(d)中性，(e)负电荷，(f)正电荷氢空位的原子结构。

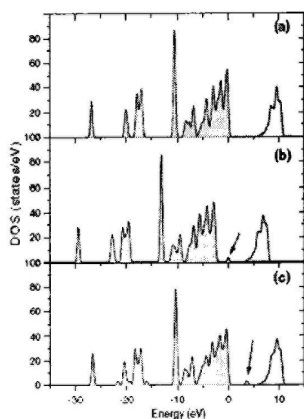


图 1-9 (a)纯 KDP 晶体，(b)带中性氢间隙缺陷的 KDP 晶体，(c)带正电荷氢空位的 KDP 晶体的态密度图

1.1.5.3 多光子吸收激光损伤模型

2003年, C.W. Carr 采用光参量振荡激光器测试了从近紫外到可见光波段 DKDP 晶体的损伤阈值 [23], 实验结果如图 1-10 所示, 结果表明随着入射激光光子能量的增加, DKDP 晶体激光损伤阈值降低, 在降低的过程中有两个明显的台阶分别位于 2.55eV (487nm) 和 3.90eV (318nm)。这两个数值恰好分别为 7.8eV (实验测得的 KDP 晶体的带隙宽度 7.8eV) 的二分之一和三分之一。因此 C.W. Carr 推断在这两个位置发生了多光子吸收过程。

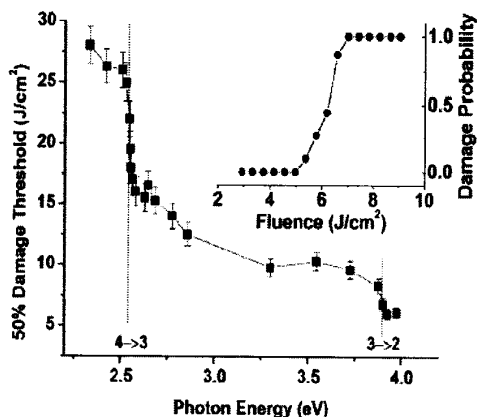


图 1-10 DKDP 晶体激光损伤阈值的波长依赖性

当激光电场强度足够高时, 多光子吸收可以使其吸收比较明显。假设材料带隙为 E_g , 入射光子能量是 $h\omega$, 电子跃迁需要一次性吸收至少 $n = \langle E_g / (h\omega) \rangle + 1$ 个光子才能获得足够的能量, 尖括号是数值取整运算符。多光子吸收引起的激光能量损耗, 可由 Beer-Lambert 的唯象速率方程给出 [24,25]:

$$dI/dx = -\sum_{n=1} \alpha_n I^n \quad (1-5)$$

x 为光束传输方向的坐标, α_n 为 n 级多光子吸收系数, I 为激光强度。

在激光强度一定的情况下, 电子跃迁需要一次性吸收的光子数目是确定值, 假设为 n , 那么, 光强的衰减速率可表示为:

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{c}{\sqrt{\epsilon_\infty}} \sum_n \alpha_n I^n \quad (1-6)$$

c 为光速, ϵ_∞ 为材料的高频介电常数。单位体积内的光子吸收速率为:

$$\frac{dN_{ph}}{dt} = \frac{\alpha_n}{\hbar\omega} I^n = -n \frac{dN_e}{dt} \quad (1-7)$$

N_e 为被 n 光子离化所产生的自由载流子密度, 方程右面的 n 反映了吸收过程中的能量平衡条件, 即 n 级离化消耗光子的速率必须比产生自由载流子的速率大 n 倍。令 $W=dN_e/dt$ 为多光子跃迁速率, 则:

$$\alpha_n = \frac{2n\hbar\omega(2Z)^n W(E_0^{2n})}{\epsilon_\infty^{n/2} E_0^{2n}} \quad (1-8)$$

这样, 求解多光子吸收系数 α_n 的问题便转化成求解多光子跃迁几率的问题。按照 Keldysh 的处理方法^[26], 多光子吸收作为由激光的电磁场引起的时间相关隧道效应与电磁振荡的频率之间的关系处理。另一方面, 不论是在强度很低的低频作用下的自动离化过程还是在高强度的高频光引起的多光子离化过程, 可以统一进行描述, 这种处理不论对个别原子的杂质能级还是对结晶态固体都是有效的, 他给出的跃迁几率为:

$$W = \frac{2}{9\pi} \omega \left(\frac{m^* \omega}{\hbar} \right) \Phi \left[2(2 < \chi + 1 > - 2\chi)^{1/2} \right] \times \left(\frac{e^2 E_0^2}{16m^* \omega^2 E_g} \right)^{<\chi+1>} \exp \left[2 < \chi + 1 > \left(1 - \frac{e^2 E_0^2}{4m^* \omega^2 E_g} \right) \right] \quad (1-9)$$

m^* 为电子空穴的约化有效质量, $1/m^* = 1/m_e^* + 1/m_0^*$, (电子质量单位), E_g 为带隙 (eV), λ (μm), 电场 $E_0(MV\text{m}^{-1})$

$\Phi(z) = e^{-z^2} \int_0^z e^{y^2} dy$ 为 Dawson 积分

$$\chi = E_g / \left[\hbar\omega(1 + e^2 E_0^2) / (4m^* \omega^2 E_g) \right] \quad (1-10)$$

1.1.6 体内损伤在线监测技术

针对元件表面损伤的检测技术已经运用的比较成熟^[27], 但是体内激光损伤检测技术在国内还没有建立起来, 而体内损伤检测系统是研究 KDP/DKDP 晶体激光损伤特性的硬件基础, 因此搭建体内损伤系统非常必要。LLNL 主要使用以下两种体内损伤在线检测方法。

1.1.6.1 散射光强度检测法^[28]

图 1-11 是 Zeus 体散射激光损伤检测光路图, 通过一个孔径光阑和一个视场光阑过滤去除前、后表面的散射光, 仅让体内散射光进入光电探头。通过测量激光作用前后散射光强度变化来判断激光损伤情况。这套系统的灵敏度为 $\sim 3 \text{pinpoints/mm}^3$ 。这套系统的难度在于如何彻底去除表面散射信号的影响, 因为表面散射光信号比较强, 彻底去除有一定难度。这套系统的优点是能实现自动化, 消除人为因素的影响。

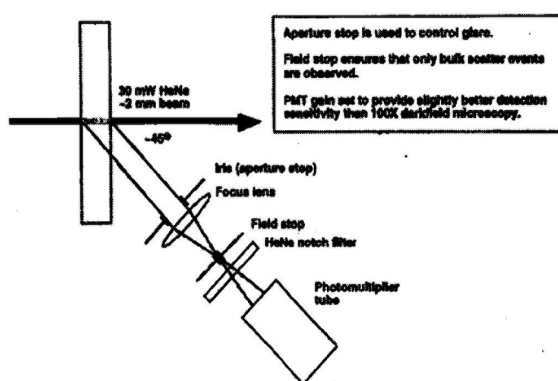


图 1-11 Zeus 体散射检测系统光路图

1.1.6.2 在线 CCD 观测^[29]

图 1-12 是在线 CCD 观测法结构图, 通过对体内激光作用区域在线成像, 比较激光作用前后图像变化判断损伤是否产生。这种方法的优点是灵敏度很高, 缺点是很难实现自动化, 损伤检测结果受人为因素的影响。

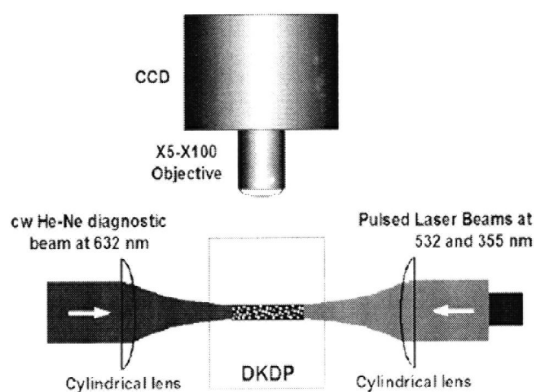


图 1-12, 在线 CCD 观测法结构图

1.2 熔石英激光损伤研究进展

1.2.1 熔石英在激光器中的应用^[30]

熔石英材料具有良好的光学、热学、力学性能，是强激光光学元件的首选材料，主要用于制造聚焦透镜、窗口元件、取样光栅、防溅射屏等。以美国国家点火装置为例，光路如图 1-1 所示，表 1-2 列出了 NIF 实验装置中的各种光学元件数量，其中熔石英光学元件占相当大的比重^[31]。从光路中可以看出熔石英元件必须能够承受紫外激光的辐照，因此研究紫外激光辐照下熔石英元件的激光损伤特性和机理非常重要。

表 1-2 NIF 中大口径光学元件数目类型统计

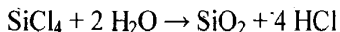
光学元件	需求数目	主要材料
片状放大器玻璃	3072	钨玻璃
反射镜和偏振片	1600	BK7
窗口和透镜	1728	熔石英
晶体	576	KDP/DKDP
取样光栅	192	熔石英
防溅射屏	192	熔石英
总共：7360		

1.2.2 熔石英结构和性质^[32,33,34]

石英玻璃是 SiO_2 单一组分玻璃，其中 SiO_2 含量可达 96%~99.999% 以上，实验测得它的本征带隙为 9eV。具有优越的物理、化学性能：高纯度、化学稳定、光谱透过宽、抗热冲击、耐高温、耐射线辐照、电绝缘等。在非晶态材料中，只有高硅氧玻璃与石英玻璃性能接近，其它任何玻璃材料都不具有如此全面的应用性能。石英玻璃是以 $[\text{SiO}_2]$ 为基本结构单元，Si-O 键是极性共价键，硅氧键强度相当大，整个硅氧四面体正负电荷重心重合，不带极性，硅氧四面体之间是以角相连形成一种向三维空间发展的架状结构。

1.2.2.1 熔石英的制备方法和性质

石英玻璃的制备方法有：天然水晶和石英砂的相转变、 SiCl_4 水解或者高温分解、熔化 SiO_2 凝胶或其它合成硅化合物。目前，我们所研究的熔石英(fused silica)是通过四氯化硅气体原料在氢-氧火焰中水解熔制而成，其化学式为：

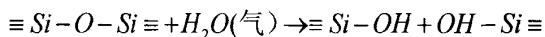


(注: fused quartz 是指天然水晶为原料熔制的透明石英玻璃; fused silica 是以天然石英砂为原料熔制的半透明石英玻璃; synthetic fused silica 是指合成硅化合物熔制的透明石英玻璃, 而我们所研究的就是 synthetic fused silica)。

此类石英玻璃的金属杂质含量低于 1ppm, 但羟基含量超过 1000ppm, 而且含 100ppm 以上的 Cl。它的材料参数如表 1-3 所示。

国产光学石英玻璃有三个牌号: JGS₁ 远紫外光学玻璃, 应用光谱波长范围为 185~2500nm, 以 SiCl₄ 为原料, 用合成石英法制造; JGS₂ 紫外石英玻璃, 应用光谱波长范围为 220~2500nm, 用水晶做原料, 气炼法生产。JGS₃ 红外光学石英玻璃, 应用波长范围 260~3500nm, 用优质水晶或优质硅石为原料, 真空加压法生产, 经退火加工成各种光学部件, 由于羟基含量较低, 因此红外透过率较好。

远紫外石英玻璃由于含有羟基, 在红外光谱中有吸收峰, 远紫外石英玻璃的光谱曲线如图 1-13, 可以看出在 2.78μm、1.38μm、2.22μm 处有吸收峰, 这是由于(OH⁻)的存在, 波长在 2.78μm、1.38μm 会有吸收峰, 而(OH⁻)与 Si-O 振动相互作用的吸收带在 2.22μm(注: Si-O 振动的谐波波长为 4.45μm)。石英玻璃中的(OH⁻)是在生产过程中引入的, 羟基在石英玻璃中的溶解机理如下:



氢键很弱, 所以产生未缔合的自由羟基。为了减少羟基, 在工艺上可以采用无氢火焰、气相沉积法制造无羟基的石英玻璃。

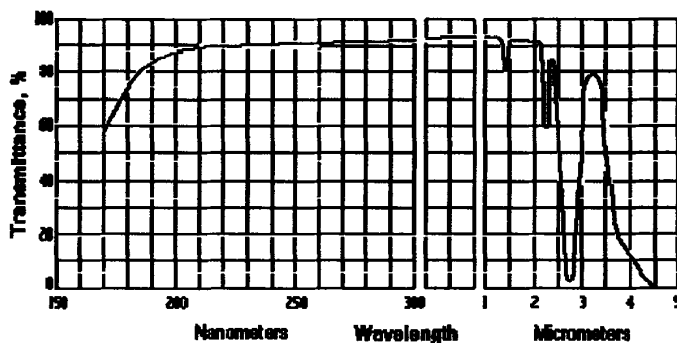


图 1-13 远紫外熔石英的透过率光谱曲线

表 1-3 熔石英的材料参数

参数	熔石英
密度 (g/cm^3)	2.2
透光波段 (nm)	180~2500
阿贝数	67.8
努普硬度 (kg/mm^2)	522
莫氏硬度(Mohs)	5.3-6.5
泊松比	0.17
热传导系数 (W/m/K)	1.3
热扩散系数(K^{-1})	5.5×10^{-7}
杨氏模量(Gpa)	71.7
软化温度($^{\circ}\text{C}$)	1665
退火温度($^{\circ}\text{C}$)	1140
屈服温度($^{\circ}\text{C}$)	1070
比热($\text{J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	703
OH 含量(ppm)	> 1000
抗拉强度(Mpa)	48.3
抗压强度(Gpa)	>1.1
折射率	$n(355\text{nm}) = 1.47529$; $n(532\text{nm}) = 1.46008$; $n(656\text{nm}) = 1.4492$
化学稳定性	除 HF 酸外, 对其它的酸和水都具有较高的抗腐蚀性

1.2.2.2 熔石英结构

玻璃结构是指离子或原子在空间的几何配置以及它们在玻璃中形成的结构形成体。人们对玻璃结构的认识是一个不断深化的过程, 在近百年的玻璃研究史中, 先后提出了晶子学说、无规则网络学说、凝胶学说、五角形对称学说以及高分子学说等, 但由于玻璃结构的复杂性, 至今没有一致的结论。目前能较好地解释玻璃性质, 同时也被人们普遍接受的玻璃结构假说是晶子学说和无规则网络学说。

(1) 晶子学说, 玻璃是由无数的“晶子”组成, 是高分散晶子的集合体。晶子不同于一般的微晶, 而是带有晶格变形的有序区域; 晶子分散在无定形介质中, 从晶子部分到无定形部分的过渡是逐步完成的, 两者之间无明显的界限。晶子学说的成功之处在于它揭开了玻璃的微不均匀性和近程有序性的结构特征。晶子学说为 X 射线衍射分析所证实。如图 1-14 所示, 玻璃 X 射线衍射谱一般为宽

而弥散的衍射峰，与相应晶体强烈尖锐的衍射峰有明显的不同，但两者峰值所处的位置基本是相同的。同时实验也证明，当把石英晶体磨细到粒度小于 0.1mm 时，其 X 射线图与玻璃类似，也是一种宽广的衍射峰，而且粒度越小，峰值宽度越大。

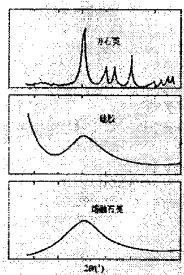
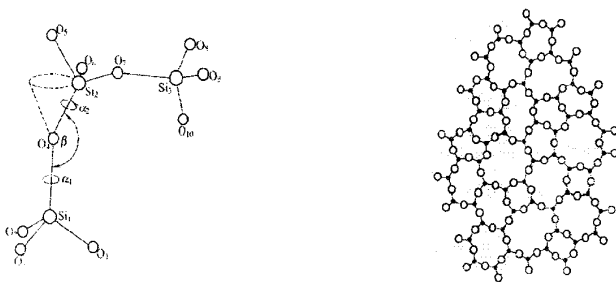


图 1-14 方石英、硅胶、熔石英的 XRD 衍射图

(2) 无规则网络学说，它认为，熔融石英玻璃的结构与石英晶体结构类似，也是以硅氧四面体为结构单元，由氧离子多面体以顶角相连的形式在三维空间形成网络，无规则的引入使 Si-O-Si 键角可以对平均值产生偏离，键长也可以相应地予以伸缩，如图 1-15 为无规则网络学说的玻璃结构模型。晶体结构网络是由多面体规律性的周期排列而成，而玻璃体结构网络中多面体的排列是拓扑无序的。无规则网络学说强调了玻璃体中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性及无序性等方面，其结构特征可以在玻璃体的各向同性、内部性质均匀性以及性质变化的连续性等方面得以体现，能够解释一系列玻璃体性质的变化。因此，无规则网络学说一直占据玻璃结构学说的主流。



(a) Si-O 四面体由共顶点氧原子连接 (b) 网络结构模型

图 1-15 无规则网络学说的玻璃结构模型

石英玻璃是由硅氧四面体 $[SiO_4]$ 以顶角共用氧的形式连接而形成的连续三维网络，其与石英晶体的区别在于这些网络是无序的，在石英玻璃的网络结构中，Si-O-Si 键角分布在 $120^\circ \sim 180^\circ$ 的范围内，中心在 145° ，其键角分布比石英晶体宽得多。由于 Si-O-Si 键角变动范围大，使石英玻璃中 $[SiO_4]$ 四面体排列成无规则

网络。同时，在该网络中密度和结构会有局部起伏，石英玻璃的有序度大约为 0.7~0.8nm。

1.2.3 熔石英加工方法^[35,36,37,31]

图 1-16 是制备光学元件所要经历的步骤，而决定光学元件表面及亚表面质量的主要是粗磨、精磨和抛光三个基本工序。

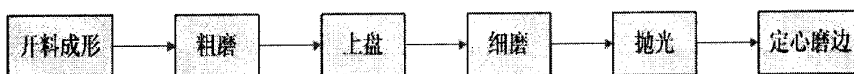


图 1-16 光学元件加工步骤

1.2.3.1 粗磨

粗磨是将块料和型料毛坯加工成具有一定几何形状、尺寸精度和表面粗糙度的工序。粗磨的方式，根据生长批量和加工条件的不同，可以选择散粒磨料手工操作；也可以采用固着的金刚石磨具，在铣磨机上进行自动或半自动的机械加工。后者具有加工周期短，机械化程度高，磨具磨损低，加工质量稳定等优点。

(1) 散粒磨料粗磨

散粒磨料研磨，是指用磨料加水配成的悬浮液对玻璃进行研磨加工。散粒磨料研磨加工的示意图如图 1-17 所示，分布在磨具 1 和工件 2 之间的磨料颗粒 3，借助磨盘的法向力和磨盘与工件的相对运动，首先使玻璃表面形成交错的裂纹，其裂纹角大约是 $90^\circ \sim 150^\circ$ ，然后磨料继续滚动，再加上水渗入裂纹的水解作用，就加剧了玻璃的破碎，由于切向冲击力的作用，磨料将玻璃进行微量破碎，形成破坏层 n ，它由凸凹层 k 和裂纹层 m 组成。

散粒磨料研磨过程中，玻璃表面产生划痕的原因主要是两点：其一：有个别的磨料长时间粘固在磨具上，相当于一把刀在玻璃表面滑动，则会产生划痕；其二，若有 5% 以上的磨粒尺寸大于基本尺寸的 3 倍时，它们在玻璃表面滑动或滚动留下的痕迹很深，不易被正常尺寸的磨粒去掉。

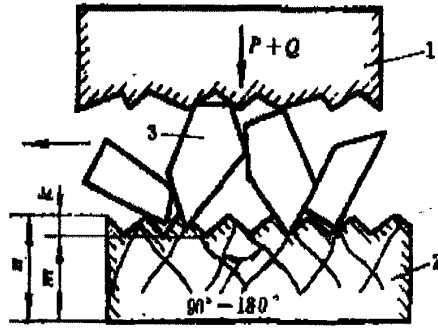
散粒粗磨过程中的化学作用主要是水参与了玻璃表层的水解反应，在裂纹缝隙中形成硅酸凝胶膜，硅酸凝胶膜的体积膨胀，使玻璃裂缝加深变宽，促进了玻璃碎屑的脱落。

散粒粗磨过程主要是尖硬的磨料颗粒对玻璃表面破坏的过程。水解作用虽然起一定的作用，但这是次要的。

(2) 固着磨料粗磨

铣削加工，是采用固着磨料的金刚石磨具研磨玻璃。在磨具表面上固着的金刚石颗粒，具有锋利的棱角，就像用扁铲削铸铁那样，又像车刀进行切削加工。如图 1-18 所示。

在铣削加工中，磨具和工件的相对运动产生的切削力可分解为水平分力和垂直分力。在垂直分力作用下，磨粒进入玻璃的深处破坏玻璃，形成相互交错的锥形裂纹，水平分力与加工表面平行。磨具磨削的结果是使玻璃表面出现起伏的凸凹层 k 。加工产生的破坏层 n 是由凸凹层 k 和裂纹层 m 构成。



1——磨具，2——玻璃，3——磨粒
图 1-17 散粒磨料研磨示意图

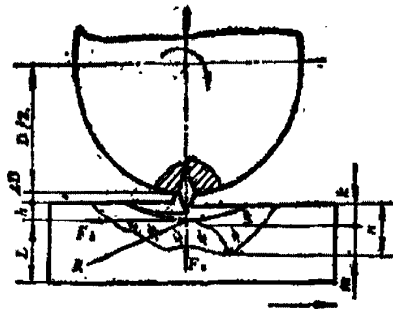


图 1-18 固着磨料的研磨

1.2.3.2 精磨

精磨的目的是保证工件达到抛光前所需要的面形精度、尺寸精度和表面粗糙度。因此精磨的质量对抛光的影响是非常重要的。精磨的方法分为散粒磨料精磨和金刚石精磨。前者称为古典法精磨，或称自由研磨，后者称为高速精磨。这两种方法的工作原理与粗磨相同。

关于精磨表面结构对抛光的影响，人们往往误认为表面粗糙度愈小对抛光越有利，其实不然。衡量精磨的表面结构，主要有两项指标：最大裂纹层和表面凸凹层。前者决定抛光要去除材料的厚度，影响抛光时间；后者作用是防止抛光模釉化，已提供较高的抛光速率。抛光过程基本上可分为两个阶段：首先是抛去凸

凹层，然后是抛去裂纹层。

在抛光第一阶段开始，抛光模仅与工件表面凸凹层的峰顶接触，这时抛光的玻璃表面承受相当大的单位压力，同时，粗糙表面的凹坑，使抛光液能充分地布满整个表面，因此抛光效率较高。随着抛光过程的继续，抛光模与工件表面接触面积增加，工件表面单位压力减小，同时抛光液在加工表面的附着作用降低，因此抛光过程减缓。

抛光进入第二阶段，抛光达到裂纹层时，整个玻璃表面与抛光模完全接触，抛光过程趋于稳定化，这时大多数抛光模开始釉化。随着抛光的继续，釉化加剧，抛光效率进一步降低，釉化程度取决于第二阶段抛光的持续时间。即抛光模的釉化程度直接取决于精磨表面的裂纹层深度，这是因为第二阶段的持续时间取决于裂纹层深度的大小。鉴于此，精磨后的工件表面应具有较小的裂纹深度为好。

综上，精磨的工件表面结构应具有较小的裂纹深度和较为粗糙的表面，表面凸凹层应不大于裂纹深度为限。

1.2.3.3 抛光

光学零件的抛光是获得光学表面最主要的工序。其目的：一是去除精磨的破坏层，达到规定的表面疵病要求；二是精修面形，达到图纸要求的光圈和局部光圈，最后形成透明规则的表面。

抛光过程是非常复杂的，关于光学玻璃抛光机理，很早就引起人们的重视，特别是近半个世纪以来，各国对抛光机理的研究，提出了很多见解。迄今为止，关于抛光的本质，虽然还没有一个统一看法，但大致可以归纳为两种理论：机械磨削理论，化学作用理论。基于二者的综合作用又提出了第三种看法，即抛光的本质是机械、化学两种作用的错综复杂的过程。

关于抛光本质的两种基本说法，概述如下：

(1) 机械磨削理论

机械说认为：抛光是研磨的继续，抛光与研磨的本质是相同的，都是用尖硬的磨料颗粒对玻璃表面进行微小切削作用的结果。但由于抛光是用较细颗粒的抛光剂，所以微小切削作用可以在分子大小范围内进行。由于抛光模与工件表面相当吻合，因此抛光时切向力特别大，从而使玻璃表面凸凹的微痕结构被切削掉，逐渐形成光滑的表面。

这一理论的主要实验依据：(a) 抛光后的零件重量明显减轻；(b) 抛光表面有起伏层和机械划痕；(c) 抛光剂的粒度和硬度对抛光速率有重要影响；(d) 抛光速率与压力、速度成线性关系；(e) 磨料也能用作抛光剂。

但是它不能解释 (a) 如果抛光过程只是机械磨削，那么抛光速率应与玻璃

硬度有关，愈软的玻璃抛光愈快。可是这并不适用于硅酸盐玻璃 ZK9 和所有硼酸盐玻璃。(b) 机械磨削理论不能解释各种化学因素对抛光速率所产生的影响。

(2) 化学作用理论

化学说认为：抛光过程是在玻璃表层、抛光剂、抛光模和水的作用下，发生的错综复杂的化学过程。主要是玻璃表面发生的水解过程。纯粹的化学理论，力图把抛光过程都归结于化学作用，这当然是不全面的，但水解作用确实存在于抛光过程的始终，并起重要作用。这一理论的主要实验依据：

(a) 抛光介质水的侵蚀作用。光学玻璃的表面结构和内部结构不相同，表面结构往往处于不稳定状态，这是由于表面上每个阳离子所需要的氧离子数得不到满足，就出现不平衡，产生表面力。这个力决定了玻璃表面的张力和吸湿性，而最普遍最容易吸引的便是水。实验表明，水分子与玻璃表面的亲和力是相当大的，要从玻璃表面消除水迹，需要 800°C 的高温。因此，处于室温下的玻璃表面，很容易吸附空气中的水分。况且，光学零件在加工过程中，时刻在与水接触，这更加剧了水对玻璃的侵蚀作用——水解作用。许多学者在研究水对玻璃的侵蚀作用时，基本观点是一致的。认为水与玻璃表面的硅酸盐发生水解反应，结果玻璃表面的碱金属与碱土金属溶解出来，生成氢氧化物，使溶液变成碱性。同时玻璃表面形成硅酸凝胶薄膜，从而减缓水的侵蚀作用。但由于硅胶层往往是多孔的或龟裂而产生裂纹，于是在水溶液中的碱性离子 OH^- 就会进一步侵蚀玻璃的网络内体，使玻璃主体遭致破坏，大量 SiO_2 转入抛光液中，一部分沉积在玻璃表面。玻璃表面在水的作用下发生水解，形成胶态硅酸层，在正常情况下，胶态硅酸层能保护玻璃表面，大大减缓侵蚀速度。但在抛光粉的作用下，胶层不断被刮去，露出新的表面又被水解，如此往复循环，构成抛光过程。因此，水解作用是非常重要的。

(b) 光学玻璃化学稳定性与抛光速度的关系。实验表明：玻璃的抛光速度与玻璃的硬度和软化点无关，而与化学稳定性有关。是否容易抛光取决于表面水解后形成的腐蚀层，抛光速度则取决于破坏腐蚀层的难易程度。因此稳定性不好的 ZK9 玻璃易抛光，而稳定性好的 BK7 等不易抛光。

(c) 抛光液 pH 值影响。大多数光学玻璃是不耐碱的；至于耐酸的程度，则视光学玻璃的牌号不同而异。但总的来说，酸度较大时，对玻璃的侵蚀严重。光学加工中，大多数光学玻璃在弱酸性抛光液中抛光 ($\text{pH}=5.5\sim 6.5$)，具有较高的速度和表面质量。

(d) 抛光剂的作用。在抛光过程中抛光剂基本上以两种作用参与抛光，其一是以抛光剂颗粒的坚硬特性，对玻璃表面的硅胶层进行微小的切削，使玻璃露出新表面，进而得以水解；其二是以抛光剂颗粒表面的吸附特征，使硅胶层以分子级程度被抛光剂吸附而剥落。大颗粒的抛光剂虽然有利于机械磨削作用，但由

于有效表面积小,所以抛光效率并不高;反之抛光剂颗粒太小,虽然有效表面大,但不利于微小切削作用,所以抛光速率亦不高。

(e) 添加剂对抛光过程的影响。在抛光液中加入少量的其它物质,以达到提高速率和改善表面疵病的目的,这种物质称为抛光液的添加剂。比如:在氧化铈抛光液中,加入 5%的硝酸铟,使火石玻璃抛光速率提高一倍多。

综上所述,抛光过程是极其复杂的,至今没有得到完善而统一的结论。但是普遍公认的观点是:机械磨削作用是基本的,化学作用是重要的。

目前针对熔石英的抛光主要有三种方法:传统沥青抛光、聚氨酯高速抛光、磁流体抛光。

(1) 传统沥青抛光

传统沥青抛光技术是在单轴机上实现的,如图 1-19 所示。抛光盘与主轴相连,工件盘与工件轴相连。工件通过胶粘或夹持的方式固定在工件盘上,通过施加一定压力使得工件的抛光面与抛光盘紧密接触。工作时,主轴带动抛光盘转动,而紧密位于其上的工件轴则带动工件左右摆动。将抛光粉混合剂均匀涂抹在抛光盘上,在工件与抛光盘的相对运动中,利用抛光颗粒对工件表面的机械摩擦作用达到去除材料实现抛光。在沥青抛光技术中,有众多影响因素制约着抛光效果,其中一个重要因素来自于抛光盘本身。光学玻璃的抛光,经历了从古典抛光到高速抛光的发展过程。与此相适应的抛光材料也经历了由天然高分子材料到混合抛光材料及合成高分子材料的发展过程。在传统的沥青抛光技术中的抛光盘由沥青制成,它的强度、刚性和硬度主要由沥青材质决定。沥青是一种黑色可塑性的物质,具有极为复杂的化学成分。沥青抛光盘虽然具有良好的吻合性和一定的机械性能,但是它不能承受较大的压力和较高的转速,在高速抛光条件下易变形,因此必须选择合适沥青抛光盘配方。调节抛光盘原料中沥青同松香的比例能改善抛光盘机械性能的作用。一般当室温增高或由于加工引起的发热量增大时,应增加松香的含量,提高抛光胶硬度;反之,则减少松香含量,降低硬度。

尽管可以通过调节抛光盘原料组分比实现对抛光盘机械性能的改善,但沥青的物理化学性能限制了在运用单轴机沥青抛光时,工件盘的压力不能过大转速不能过高。这样传统的沥青抛光的材料去除效率是 $1\mu\text{m}/\text{h}$ (熔石英)或 $2\mu\text{m}/\text{h}\sim 3\mu\text{m}/\text{h}$ (K9)。同时,对于传统沥青抛光,抛光过程可以看成是塑性材料去除过程,不仅其去除速率较低,而且水解层生成速率较高,水解层掩盖表面缺陷成为亚表面缺陷,降低元件抗激光损伤能力。

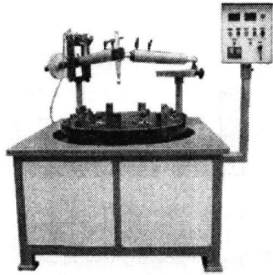


图 1-19 单轴机沥青抛光盘

(2) 聚氨酯快速抛光技术

聚氨酯快速抛光技术的发展很好地解决传统沥青抛光效率低、精度差、稳定性差等问题。聚氨酯抛光技术原理和系统如图 1-20 所示。在此抛光系统中，抛光盘和工件轴可以独立转动，减少被动转动所带来的不同步的缺点，抛光盘由花岗岩构成，保持一定的面形精度和刚度，修正轴在抛光盘表面变光滑时或聚氨酯表面面形较差时对其进行修正。

快速抛光采用聚氨酯作为抛光材料。聚氨酯由于其高的软化温度及杨氏模量，可以施以大压力和高速率而不致抛光盘面形有太大的变化，从而实现材料的高去除率。快速抛光去除效率可以达到 $3\mu\text{m}/\text{h}\sim 5\mu\text{m}/\text{h}$ （熔石英）或大于 $10\mu\text{m}/\text{h}$ （K9）。而且聚氨酯耐磨，相对于沥青有较好的表面面形保持特性，因此可以长时间不用修正而保持较好的表面面形，有利于缩短加工周期，提高加工效率。

聚氨酯抛光技术采用过滤装置将过大颗粒的抛光粉和杂质滤掉，避免了加工过程中划痕的出现，使抛光粉分布更加趋向均匀，有利于超光滑表面，同时调节抛光液的 pH 值，减小加工过程中抛光粉团聚而形成的大颗粒杂质。在快速抛光中，由于聚氨酯表面性质，其化学性质较沥青而言不活泼，因此抛光过程中的水解层生成速率较小，同时由于抛光过程中大压力作用使得水解层的去除速率较高，因此表面缺陷会较难转化为亚表面缺陷。所以快速抛光加工的元件，亚表面缺陷得以极大地降低。

(3) 磁流体抛光技术

尽管聚氨酯快速抛光技术较传统沥青抛光技术更有效地去除亚表面缺陷并且具有更高的抛光效率，但由于其抛光过程均采用加抛光粉采用正压力抛光的方式，受实际环境影响，在去除研磨/磨削过程中产生的表面/亚表面缺陷的同时，不可避免地在材料亚表面再次产生缺陷，它们同样对材料抗激光损伤能力构成威胁。磁流变抛光技术 (Magnetorheological Finishing, MRF) 是近十年新兴的一种先进光学制造技术，它将电磁学、流体动力学理论、分析化学与光学零件加工理论相结合，提供了一种可以准确控制去除量的确定性抛光策略。MRF 中使用的

磁流变液不同于传统抛光液，是由高磁导率、低磁滞性的微小软磁性颗粒和非导磁性液体混合而成的悬浮体。这种悬浮体在零磁场条件下呈现出低粘度的牛顿流体特性；而在强磁场作用下，则呈现出高粘度、低流动性的 Bingham 体特性。图 1-21 给出了磁流体抛光原理图，经过泵浦环流的抛光液被送到抛光轮上，在直流电磁场作用下，抛光液会变硬，接触光学元件表面以抛光。抛光液表面与抛光头并非垂直，而是有一定的角度，故 MRF 采取的抛光方式为剪切力抛光，图中液面法向与抛光旋转夹角为 θ 。不同于传统抛光的正压力方式，MRF 造成的亚表面缺陷大大减少。

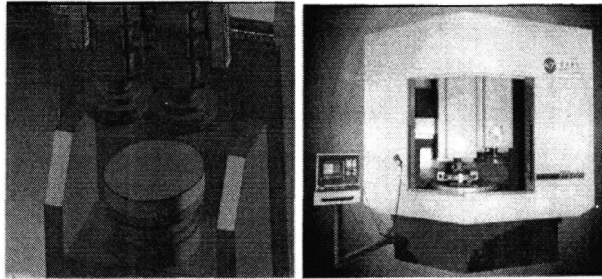


图 1-20 快速抛光法的原理图和实物图

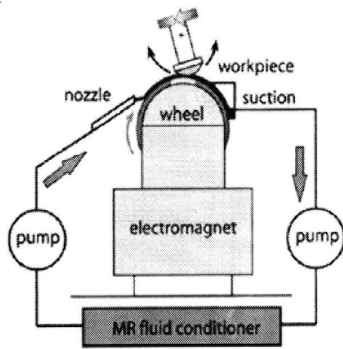


图 1-21 磁流体抛光原理图

1.2.4 引起熔石英激光损伤的吸收源

一般认为亚表面层中的杂质、缺陷和裂纹是引起熔石英激光损伤的吸收源。研磨通过物理作用在逐渐收敛元件面形的同时，不可避免的对材料表面造成了可见的机械性破坏和不可见的残余应力。而抛光则是通过物理和化学作用，对研磨后的材料表面做进一步修复和面形收敛的过程时，同样不可避免的引入了抛光颗粒杂质和残余裂纹。这样，在经过了研磨、抛光后元件表面到体材料呈现了如图 1-22 所示的分层结构。

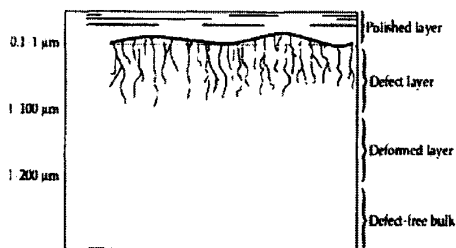


图 1-22 熔石英亚表面层的结构图

从表面到 $1\mu\text{m}$ 左右是抛光过程中由抛光过程中引入的一层致密、杂质浓度较高的再沉积层，该层化学成分复杂由 $\text{Si}(\text{OH})_x$ 、 Si_xO_y 和大量抛光颗粒(如 CeO_2) 等构成；再往下到 $1\sim 100\mu\text{m}$ 左右的深度主要是裂缝和夹杂其中的研磨抛光颗粒杂质，即亚表面层，该层的结构特性直接决定了元件抗激光辐照能力；继续往下即为熔石英本体，本体的结构特性和化学组分由熔石英生长工艺所决定，它对损伤影响甚微。

1.2.4.1 吸收性杂质颗粒

吸收性杂质颗粒可以存在于再沉积层，也可以藏匿于亚表面层的裂纹中。普遍认为抛光粉(如 CeO_2) 是存在亚表面层的主要杂质，这些吸收性杂质对激光有着强烈的吸收，它们对能量的吸收在损伤形成中起到了起始作用；而它们释放能量与周围材料相互作用则构成了损伤发展趋势的核心因素。

1.2.4.2 石英玻璃结构缺陷

吸收性缺陷可以存在于亚表面层中，主要是指玻璃结构网络中的缺陷。玻璃结构网络缺陷主要是点缺陷类型^[38]。石英玻璃结构缺陷是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体网络结构自身缺陷，包括由于氧移位引起的氧缺陷和 Si-O 键断裂类缺陷。

氧移位发生在非氧化气氛下 SiO_2 熔体的热分解， O^{2-} 在平衡位置热振动的能量达到一定程度后，移动到其它位置，Si-O-Si 网络连接中缺少氧，形成氧空位缺陷 ($\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$)，也称为氧空位 (Oxygen vacancy defect)，吸收 5.0eV 的紫外激光^[39,40]。

Si-O 键断裂产生两类缺陷，一类缺陷是与三个氧配位的硅 ($\equiv\text{Si}\cdot$)，带有一个未成对电子，称为 E' 心缺陷^[41]， E' 心缺陷可分为 E'_α 、 E'_β 、 E'_γ 、 E'_δ 四种类型。另一缺陷是与一个 Si 配位的氧 ($-\text{O}\cdot$)，带有一个未成对电子，称为非桥氧缺陷^[42]。石英玻璃中的 E' 心缺陷、非桥氧缺陷都能与氢结合，形成 Si-H 或 OH 基团。羟基既是杂质缺陷又具有网络结构缺陷的特性。在石英玻璃的制备工艺中，氢气是主要的热量来源和发热体保护气体，也是羟基中氢的主要来源，因此制备工艺决定石英玻璃中含有大量羟基，羟基也成为石英玻璃的主要结构缺

陷。

1.2.4.3 亚表面裂纹

对于裂纹而言,可能通过三种途径来造成或者加剧高通量损伤:裂纹使局部电磁场加强;由于裂纹中嵌入吸收物质而造成对激光吸收加强;裂纹的存在降低了光学材料表面的机械强度。近来的研究成果表明裂纹所造成的激光吸收加强效应是影响熔石英表面损伤的因素之一。Hamza 等人通过在材料表面人为制造裂纹证实了损伤阈值的大小与裂纹数量的多少存在直接联系。

表 1-4 石英玻璃结构缺陷

名称	结构	特征吸收	备注
E'_α	$\equiv\text{Si}\cdot$		存在于<200K
E'_β	$\equiv\text{Si}\cdot$	5.41eV	$\text{O}_3\equiv\text{Si}\cdot\text{H}-\text{Si}\equiv\text{O}_3$
E'_γ	$\equiv\text{Si}\cdot$	5.79eV 5.71eV	$\text{O}_3\equiv\text{Si}\cdot+\text{Si}\equiv\text{O}_3$
E'_δ	$\equiv\text{Si}\cdot$		与 Cl 相邻
氧空位	Si-Si	4.99eV	还原气氛
非桥氧	Si-O·	2.0eV 4.75eV	
羟基	SiOH	3672cm^{-1}	
硅氢键	Si-H	2250cm^{-1}	

1.2.5 熔石英激光损伤机制研究进展

近年来,对于熔石英的损伤研究从来没有停止过,在大量实验结果和理论分析的基础上,基本上形成了几种主要的理论模型,如杂质或缺陷诱导损伤模型,裂纹诱导损伤模型,自聚焦效应等。杂质或缺陷诱导激光损伤模型详见 1.1.5.1 节,这里不再冗述,主要介绍另外两种模型。

1.2.5.1 裂纹诱导激光损伤模型

熔石英亚表面层中存在裂纹,裂纹的存在从三方面降低了元件抗激光损伤能力:(1)引起电场增强;(2)引起吸收增强;(3)降低元件机械性能,如屈服系数。

(1) 电场效应

裂纹引起电场增强,最初是由 Bloembergen 提出^[43],它将裂纹假设为一个宽度远小于波长的一个狭缝,此时可以将裂纹内的电场视为静电场,因此可以得出材料内部电场 E_0 与裂纹处电场 E_l 的关系,即:

$$E_1 = \varepsilon E_0 \quad (1-11)$$

$\varepsilon=n^2$ 表示材料的介电常数。熔石英的折射率为 1.5，因此裂纹处光场强度是材料内光场强度的~5 倍。但这不足以引起本征材料破坏。

Genin 等人提出更为有趣的电场增强效应机理^[44]。Genin 等人认为裂纹能反射激光并与主光束形成干涉，导致在某处出现电场强区。并且有些区域会形成全内反射，干涉更加明显，电场增强效应也更加明显。

假设裂纹如图 1-23 所示，当裂纹内形成全内反射并与入射光束发生干涉时，它的电场强度增强了 3 倍，那么光场强度就会增加 9 倍。但是这还是不足以引起本征材料损伤，（理论计算得到的激光本征损伤阈值约为实验测定损伤阈值的~30 倍）。因此这样可以说明裂纹引起的电场增强不能引起材料本征破坏，但是它会增强电场，促进损伤形成，降低损伤阈值。

(2) 吸收增强

抛光过程中摩擦引起了足够张应力就会打开裂纹，当应力消失，裂纹合上，在张开和合上这段时间，杂质就会嵌入其中。目前普遍认为抛光粉如氧化铈是嵌入在裂纹内的主要杂质，这些杂质会吸收激光导致破坏。

另外，裂纹的出现也引起了材料破坏，形成全新的自由表面，引起化学键断裂，形成如 1.2.4.2 节所示的缺陷，这些缺陷很可能强烈吸收激光引起激光损伤。另外全新的自由表面也有可能带电荷，带电荷的自由表面很容易从环境中吸引杂质，形成新的吸收中心。

(3) 降低元件机械性能

裂纹降低了材料的机械性能，使得损伤扩展。在高压作用下，材料可能发生两种变化：(1) 脆性断裂；(2) 塑性变形。根据 Griffith 理论^[45]，脆性断裂的出现是因为作用于裂纹尖端的力达到了临界值，这个临界值取决于形成新表面的能量与释放应变的能量达到平衡。所以裂纹的存在是导致脆性断裂的源头。



图 1-23 半硬币状的裂纹模型图

1.2.5.2 熔石英后表面损伤阈值低于前表面的原因^[46]

熔石英后表面的抗损伤能力低于前表面，这主要是由于当激光通过熔石英元

件时在前表面引起的电场强度 (E_f) 不同于后表面的电场强度 (E_b)。激光电场会在前、后表面形成驻波场, 在前表面由于激光是从光疏介质入射进入光密介质, 它的入射电场 (E_{fi}) 和反射电场 (E_{fr}) 方向相反, 所以电场减弱, 如图 1-24 所示; 而在后表面由于激光是从光密介质入射进入光疏介质, 它的入射电场 (E_{bi}) 和反射电场 (E_{br}) 方向相同, 所以电场增强。如果熔石英折射率为 1.5, 那么 $E_r/E_i=0.2$, 前、后表面的电场为:

$$\begin{aligned}
 E_f &= E_{fi} + E_{fr} = E_{fi} - 0.2E_{fi} = 0.8E_{fi} \\
 E_{bi} &= |E_{fi}| - |E_{fr}| = 0.8E_{fi} \\
 E_b &= E_{bi} + E_{br} = E_{bi} + 0.2E_{bi} = 1.2E_{bi} = 0.96E_{fi}
 \end{aligned}
 \tag{1-12}$$

所以 $E_b/E_f=1.2$, 后表面所承受的激光能量密度是前表面的 1.44 倍, 这与前表面的损伤阈值是后表面的 ~ 1.5 倍这一实验结果基本相符。

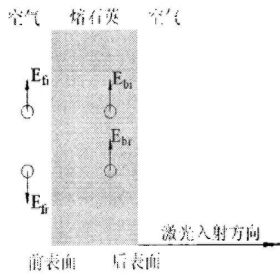


图 1-24 激光作用下, 前、后表面电场强度不同

1.2.5.3 自聚焦效应^[47,48]

熔石英激光损伤主要发生在后表面, 但是在大口徑光学元件中也会在体内形成丝状破坏, 如图 1-25 所示, 丝状破坏一旦产生将彻底摧毁光学元件, 因此研究丝状破坏也是现在的一个热点问题。目前普遍认为丝状破坏是由于自聚焦效应引起, 同时也有学者认为自聚焦效应是引起后表面激光损伤阈值低于前表面的一个重要因素。

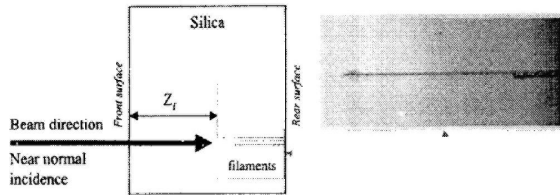


图 1-25 丝状破坏现象

自聚焦效应描述如下：

在强激光作用下，材料的介电常数 ε （或折射率 n ）与激光电场 E 有关，即

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \varepsilon_2 |E|^2 \quad (1-13)$$

或者

$$n = n_0 + \frac{1}{2} n_2 |E|^2 \quad (1-14)$$

其中 ε_0 、 n_0 分别是材料的线性介电常数和线性折射率， ε_2 、 n_2 分别是材料的非线性介电常数和非线性折射系数。

由于式(1-13)和(1-14)，入射强度分布为高斯型的激光束，造成介质的折射率也有类似的分布，因此光束中心部分的相速度变小，而在边缘部分则较大，使光波的等相位面变成凹面，光束逐渐会聚成很细的光丝，这就是所谓的自聚焦现象。事实上，激光束功率必须超过某临界值时才会产生明显的自聚焦现象。平行入射激光束的临界自聚焦功率为：

$$P_{cr} = \frac{c\lambda_0^2}{64\pi^2 n_2} \quad (1-15)$$

据此可估算出激光束在玻璃材料中发生自聚焦的阈值功率约为 10^8W/cm^2 ，这是用中等功率激光器就能实现的。激光束发生自聚焦后，中心处功率密度可以很高，自聚焦光束的焦点在向前运动过程中会引起丝状破坏，单模激光出现一条自聚焦丝，多模激光同时出现多条细丝。焦点向前运动，如遇到杂质或缺陷，就会出现炸裂破坏和丝状破坏。在高功率激光对材料的损伤实验中，这是常见的实验现象。一旦自聚焦光束的功率密度大到一定程度，使内部场强达到 10^8V/cm ，对应光强大于 10^{13}W/cm^2 ，就会引起电子雪崩和多光子电离，使得材料产生丝状和炸裂破坏。

1.3 主要研究任务和研究目标

国际上关于 KDP/DKDP 晶体和熔石英的激光损伤研究已经开展了很多年。国内 KDP/DKDP 晶体和熔石英已经有了相当多的应用，但是在国内由于受到各种因素的限制，这方面的研究还刚刚起步。由于对两种光学元件的激光损伤缺乏认识，所以我们首先研究了它们的损伤特性，然后探究损伤点的微细结构和物质成分，分析损伤机理，在此基础上探索抑制损伤形成和发展的方法，具体从以下

几方面开展工作：

(1) 搭建光学元件激光损伤测试平台

根据国际标准 ISO11254-1.2 建立 KDP/DKDP 晶体和熔石英元件激光损伤测试系统，在线监测元件体内和前、后表面激光损伤产生和发展情况，并可进行 I-ON-1, S-ON-1, R-ON-1, Raster Scan 等损伤阈值测试。

(2) 研究 KDP/DKDP 晶体损伤特性和损伤机理

探索单脉冲、多脉冲激光作用下，KDP/DKDP 晶体的损伤形成和发展现象；探索晶体损伤特性与激光参数、晶体参数、测试方法的关系；深入细致分析损伤点形貌和成分，以此分析损伤形成过程，探究引起激光损伤的吸收源，建立损伤模型，为抑制损伤形成和发展提供理论依据。

(3) 探究提高 KDP/DKDP 晶体抗损伤能力的方法

深入研究 KDP/DKDP 晶体的损伤特性和机理，就是为了抑制损伤，提高负载能力，应当从优化晶体生长过程和后处理这两方面出发提高晶体抗损伤能力。通过测试不同生长条件制备的晶体损伤阈值，寻找最佳生长条件，同时研究激光退火提高负载能力的效果。

(4) 研究熔石英的损伤特性和损伤机理

探究单脉冲、多脉冲激光作用下，熔石英表面损伤形成和发展现象；探究熔石英损伤特性与激光参数、玻璃加工参数、测试方法的关系；深入细致分析损伤形貌和成分，从损伤微细结构出发分析损伤形成和生长过程，探索引起激光损伤形成和发展的吸收源，建立损伤模型，为抑制损伤形成和发展提供理论依据。

(5) 探究抑制熔石英损伤形成和发展的方法

目前普遍认为亚表面缺陷是引起熔石英激光损伤的原因，因此必须深入分析光学加工对亚表面缺陷的影响，优化加工方法减少亚表面缺陷，同时探究去除亚表面缺陷的后处理方法，如湿法刻蚀、激光预处理等。损伤产生后，由于表面损伤会在后续激光作用下生长，因此必须探究引起损伤发展的源头，寻找修复方法，比如湿法刻蚀、激光修复等，通过大量实验确定修复效果，同时探究修复机理。

2 体材料激光损伤测试系统

2.1 引言

研究 KDP/DKDP 晶体和熔石英激光损伤特性及抑制技术, 需要深入探讨脉冲激光作用下光学元件激光损伤现象、准确测定损伤阈值, 这就必须建立一套满足需求的测试系统。

本实验室已经建立了光学薄膜激光损伤测试平台, 但是这套系统很难满足 KDP/DKDP 晶体和熔石英元件的测试要求。因为相对于光学薄膜而言, 晶体和熔石英的损伤产生位置更复杂, 光学薄膜激光损伤只可能发生在表面, 而晶体与熔石英激光损伤则有可能发生在前、后表面和体内。因此要求损伤探测装置能同时监测前、后表面和体内的激光损伤情况。另外还要求激光通过光学元件前、后表面及体内时, 光斑尺寸基本相同, 这样才能合理评价前、后表面和体内的负载能力, 也更符合实际应用要求。

本章我们在光学薄膜损伤测试平台的基础上搭建了 KDP/DKDP 晶体和熔石英元件激光损伤测试装置。

2.2 体材料激光损伤测试系统

KDP/DKDP 晶体和熔石英激光损伤测试系统如图 2- 1 所示。测试光束由 Nd:YAG 激光器输出脉宽为 9ns 的 1064nm 激光, 通过倍频和混频晶体获得 532nm (7.5ns) 和 355nm (6ns) 的激光。能量调节器调节激光器输出的光束能量, 使激光脉冲能量符合测试要求。待测样品放置在聚焦系统的焦点处, 聚焦系统的焦点深度大于样品厚度, 使辐照在前、后表面和体内的激光能量密度相同。待测样品固定在三维移动平台上, 根据测试需要移动平台, 可调整样品使激光辐照时获得不同的测试点, 入射角为 0°。分束器将激光束取样至光束参数测量设备, 同时对光束脉冲空间分布、光束脉冲时间分布和脉冲能量进行测量。装置中的在线成像系统可以同时观察待测样品前、后表面和体内的变化情况, 并可在激光脉冲辐照前后进行图像采集, 通过图像变化判断损伤是否产生。CCD1#用于观察体内激光损伤情况, CCD2#用于观察前表面激光损伤情况, CCD3#用于观察后表面激光损伤情况。

(1) 激光器与激光束特性

测试光源由 Nd:YAG 激光器输出。基频 1064nm 激光单脉冲能量稳定输出可达 1.8J；通过倍频和混频晶体产生 532nm 及 355nm 激光输出，稳定输出单脉冲能量分别达到 1J 及 0.73J。脉冲能量空间分布是高斯型，光束质量分析系统测出其远场（波长为 355nm、焦距分别为 5m）空间能量分布如图 2- 2(a)所示。能量输出的时间分布呈高斯型，如图 2- 2(b)所示。1064nm、532nm、355nm 的脉宽分别为 9ns、7.5ns、6ns。

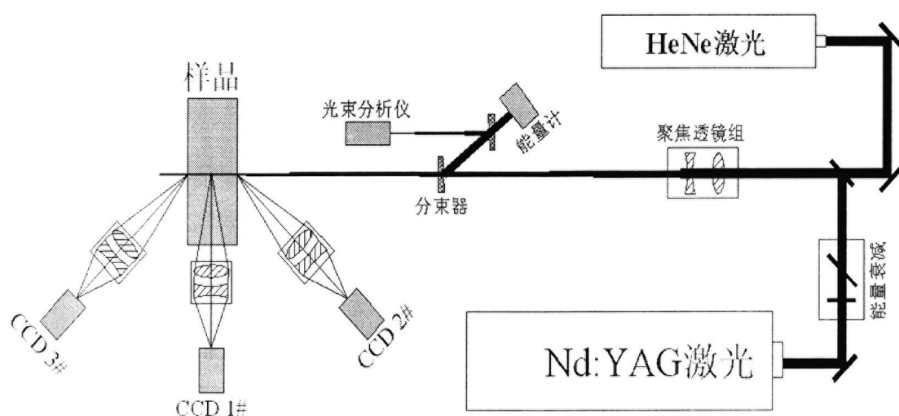


图 2- 1 KDP/DKDP 晶体和熔石英激光损伤测试平台

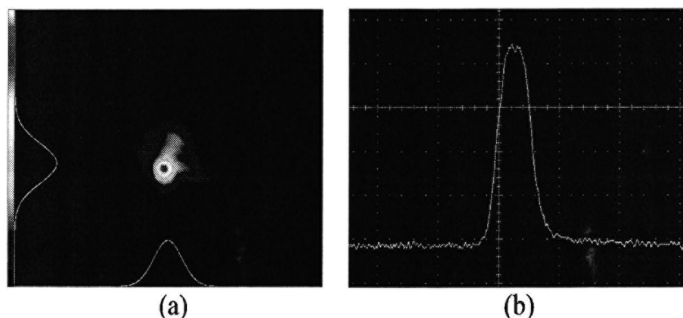


图 2- 2 355nm 激光脉冲的(a)远场空间分布(焦距为 5m)；(b)时间分布

(2) 能量调节系统

能量调节系统由 $\frac{1}{2}\lambda$ 波片及偏振片组成，其中前者改变光束偏振方向从而改变偏振片允许透过的能量。实际操作中偏振片位置固定，通过计算机控制步进电机带动二分之一波片转动进行能量调整。

该装置允许通过的最大及最小能量比值取决于偏振片消光比以及 $\frac{1}{2}\lambda$ 波片吸收系数。其缺点是通过机械传动，多次运转后由于误差积累可能偏离目标角度较大，因此我们引入了绝对值编码器来监测其实际运行情况。

(3) 光束会聚系统

光束会聚由一块透镜实现。由于透镜表面反射光可能对其它元件及激光器造成破坏，因此需要对透镜进行特殊设计、加工。我们主要采取了两点措施，其一是采用平凸透镜，并让凸面迎光，从而避免了虚焦点对其它元件造成破坏；二是在透镜表面镀制相应波长的增透膜，降低反射率。

(4) 光束质量监测系统

通过分束器分出部分能量，监测该部分光束特性即可得知主光路光束质量。光束质量监测包括能量、脉冲空间分布和时间分布。脉冲能量通过能量计测量得出。脉冲空间分布由光束质量分析仪测量得到，包括空间分布及光斑尺寸测量等。脉宽时间分布由光电探头监测，由于该光电探头的响应度一般为 $\sim 1\text{nJ}$ ，因此需要注意衰减激光能量，否则很容易打坏探头；也可以采用散射光测试法监测时间分布，这种测试方法相对比较安全，适合于激光能量较高时的脉宽测量。

2.3 损伤在线监测系统

损伤在线监测系统是体材料损伤测试装置区别于薄膜损伤测试装置的最大不同之处，它需要能同时在线监测前、后表面和体内损伤。通过 3 个 CCD 将样品体内和前、后表面的测试区域成像在监测系统上，就能同时判断这 3 个区域的损伤情况。

2.3.1 表面损伤探测结构

采用在线图像监测法观测表面损伤是否产生。由于损伤测试光束的直径一般为 $0.5\sim 2\text{mm}$ ，而 $1/3$ 英寸 CCD 的尺寸为 $4.8\text{mm}\times 3.6\text{mm}$ ，因此为了能监视表面损伤情况，同时又使图像清晰，光学设计的倍率选择为 1.6 倍，光学设计如图 2-3 所示，通光孔径为 14mm ，波像差为 0.1173λ ，点列图和 MTF 曲线如图 2-4 所示。

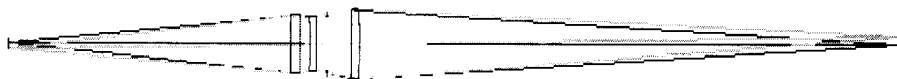


图 2-3 表面损伤探测结构的光学结构示意图

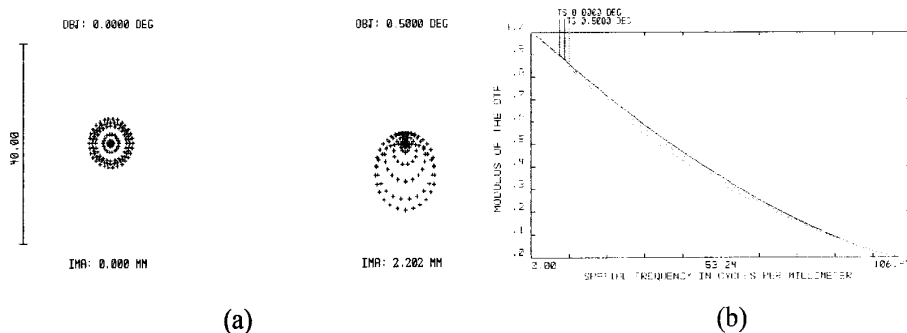


图 2-4 表面损伤探测结构的(a)点列图和(b)MTF 曲线

2.3.2 体损伤探测结构

采用在线图像监测法观测体内损伤是否产生。由于 KDP/DKDP 晶体厚度为 $\sim 10\text{mm}$ ，而 1/3 英寸 CCD 的尺寸为 $4.8\text{mm} \times 3.6\text{mm}$ ，因此为了能监视晶体体内的损伤情况，成像结构的倍率为 1/3 倍，光学设计如图 2-5 所示，为了能最大限度的提高光学结构的景深，通光口径选择为 8mm 。波像差为 0.5λ ，点列图和 MTF 曲线如图 2-6 所示。从点列图可以看出，该系统存在一定的慧差，但是由于实际运用过程中，视场很小，所以慧差可以不予考虑。

由于样品移动过程中，测试区域与成像 CCD 之间的光程会发生变化，致使离焦现象出现，影响损伤测试的准确度。为了消除离焦我们采用体内损伤装置整体移动法消除样品移动带来的光程变化，提高损伤判断的准确度。

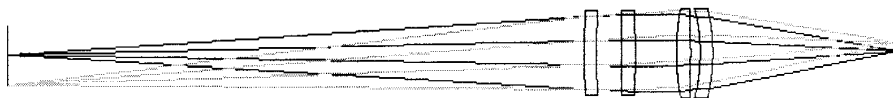
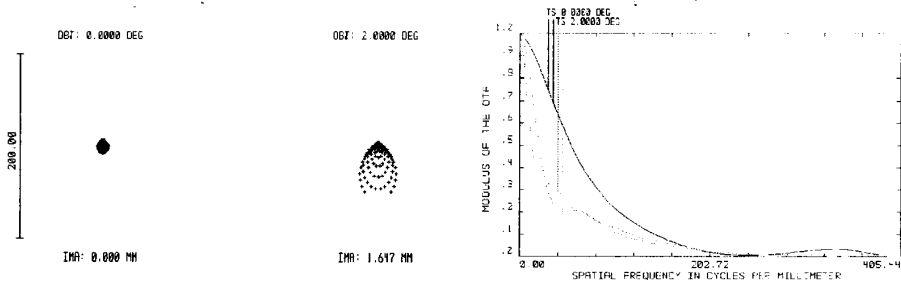


图 2-5 体损伤探测系统中光学结构示意图



(a) (b)
图 2-6 体损伤探测结构的(a)点列图和(b)MTF 曲线

2.4 本章小结

本章介绍了 KDP/DKDP 晶体和熔石英激光损伤测试平台，该套系统能进行 1-ON-1、S-ON-1 和 R-ON-1 等测试方式的损伤阈值测定。损伤测试平台的建立为后续光学元件激光损伤特性研究打下了坚实的基础。

3 KDP/DKDP 晶体激光损伤及抑制技术

3.1 引言

KDP/DKDP 晶体是大口径高功率激光系统中不可缺少的倍频和混频器件，晶体中由于存在着杂质或缺陷降低了它的抗激光损伤能力，使得实际损伤阈值远小于理论值。为了提高晶体负载能力，必须深入研究高功率激光作用下晶体损伤特性，细致分析损伤点三维拓扑结构和物质成分，探讨晶体损伤过程以及该过程如何随着生长条件发生变化。

近年来，对于 KDP/DKDP 晶体激光损伤机制研究从来没有停止过，在大量实验结果和理论分析的基础上，基本上形成了几种主要的理论模型，如杂质诱导损伤模型^[49,50]，缺陷诱导损伤模型^[16,17]，多光子吸收模型^[51]等。尽管这些理论能够合理解释部分实验现象，但在其他方面却存在着相当大的局限性。由于影响晶体激光损伤的因素众多，由单一的物理机制难以获得对实验现象的圆满解释，目前激光损伤研究人员更加倾向于考虑上述多种损伤机制的耦合效果。

研究 KDP/DKDP 晶体损伤特性和机理的最终目的是为了提高晶体负载能力，提高晶体负载能力主要从以下两方面着手：(1) 改进材料纯度和生长条件提高晶体质量，通过选用高纯度材料、过滤溶液等技术减少杂质的引入，通过优化生长环境从而减少生长过程中引入杂质缺陷。材料纯度和生长条件的改善需要付出很高的代价；(2) 通过后处理技术提高抗激光损伤能力，目前针对 KDP/DKDP 晶体的后处理技术主要是热退火^[52,53]和激光预处理^[54,55]，美国 LLNL 和法国 CEA 实验主要采用热退火和激光预处理技术提高晶体抗激光损伤能力^[56,57,58,59]。

本章将研究 KDP/DKDP 晶体激光损伤特性，确定晶体抗损伤能力与晶体切向、激光参数、测试方法、生长方法的关系。细致分析激光损伤点三维微细结构，从损伤形貌出发，结合晶体生长过程中可能引入的杂质或缺陷，建立晶体激光损伤模型。采用第一性原理计算纯 KDP 晶体、激光损伤产物的晶格参数和电子结构，明确激光损伤产物与 KDP 晶体的区别，进一步探讨引起损伤的吸收源。采用激光预处理技术探索提高晶体抗损伤能力的效果，深入分析激光参数对预处理效果的影响，探索高效、可行的预处理方案。

3.2 KDP/DKDP 晶体激光损伤特性

3.2.1 单脉冲激光作用下 KDP/DKDP 晶体激光损伤现象

采用如图 2-1 所示的激光损伤测试系统测定了脉冲激光辐照下 KDP/DKDP 晶体损伤现象。KDP/DKDP 晶体激光损伤分为体内损伤和前、后表面损伤。体内损伤如图 3-1 所示，体内损伤表现为几个或一连串的针点。表面损伤如图 3-2 所示，表面损伤表现为坑状损伤。KDP/DKDP 晶体体内抗损伤能力明显低于表面，同时后表面的抗损伤能力也明显低于前表面，如图 3-3 所示，所以我们更关注体内损伤特性，本文也主要研究了晶体体内损伤特性、机理及抑制技术。

图 3-4 统计了在 355nm, 25.3J/cm² 激光作用下，针点尺寸分布，可以看出针点尺寸并不是固定的，主要集中在直径为 0~40 μm 范围内。针点密度也会随着激光能量的增加而增加，如图 3-5 所示，通过曲线拟合后发现针点密度随着激光能量增加而指数增长。

3.2.2 多脉冲激光作用下 KDP/DKDP 晶体激光损伤现象

多脉冲激光作用下，通过在线探测体内针点损伤数目和尺寸变化，研究体内损伤发展情况。通过记录每个激光脉冲作用后，激光作用区域内的变化，发现针点尺寸并不会增长，但是针点数目会增加，如图 3-6 所示。统计每个脉冲作用后针点数目，发现针点数目会随着脉冲数的增加而台阶式增加，如图 3-7 所示。

多脉冲激光作用下，通过在线探测表面损伤尺寸的变化研究表面损伤发展情况。如图 3-8 所示，经过 17 个激光脉冲作用后，表面损伤尺寸从 150 μm 增加到 1500 μm 。统计每个脉冲作用后损伤点尺寸，发现表面损伤点尺寸随着脉冲数的增加呈指数增大，如图 3-9 所示。

体内损伤尺寸并不会在后续激光作用下生长，但是损伤点数目会增加，如果针点数目过多将调制光束造成后续元件破坏，因此针对体内损伤点应该尽量抑制损伤产生，降低损伤点数目。表面损伤点会在后续激光作用下生长，因此除了改进加工工艺抑制损伤产生外，还应当探索修复工艺抑制损伤发展。

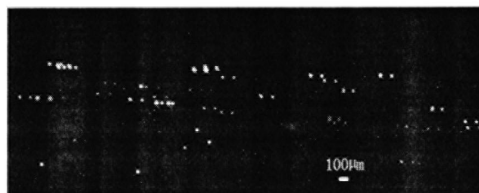


图 3-1 KDP 晶体体内激光损伤

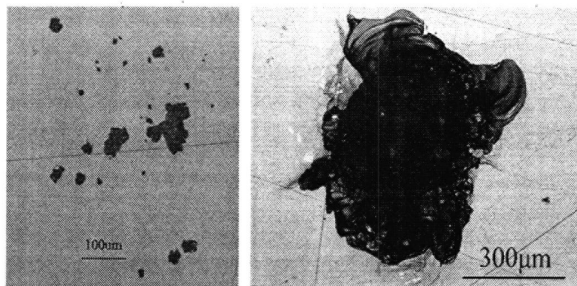


图 3-2 KDP 晶体表面激光损伤形貌

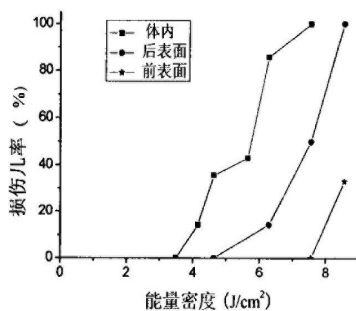


图 3-3 KDP 晶体的体内与前、后表面的激光损伤几率对比

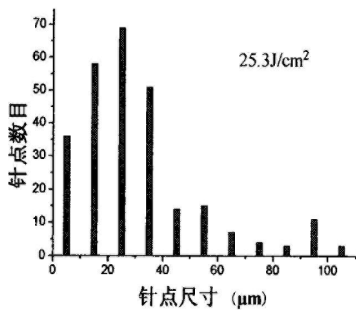


图 3-4 针点尺寸分布 (激光能量密度 $25.3J/cm^2$)

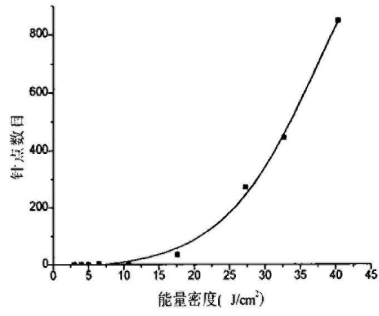


图 3-5 针点密度随着激光能量的增加而增加

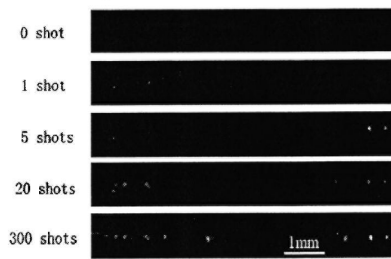


图 3-6 针点的数目随着脉冲数的增加而增加 (能量密度为 $17.0\text{J}/\text{cm}^2$)

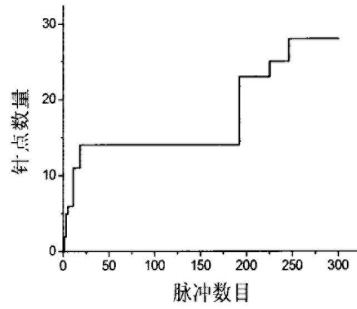


图 3-7 针点的数目随着脉冲数目的增加而台阶式的增加(能量密度 $17.0\text{J}/\text{cm}^2$)

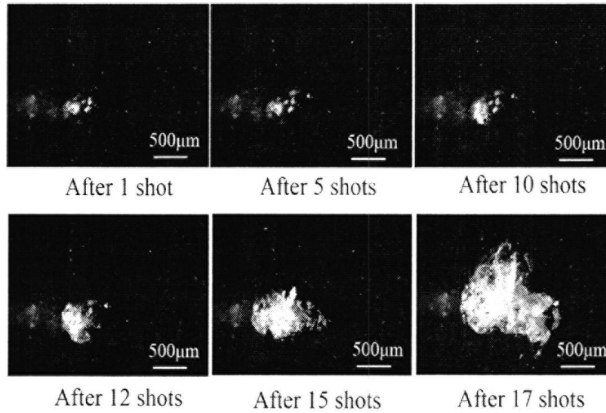


图 3-8 表面损伤点尺寸随着激光脉冲数的增加而增加 (能量密度 $19.0\text{J}/\text{cm}^2$)

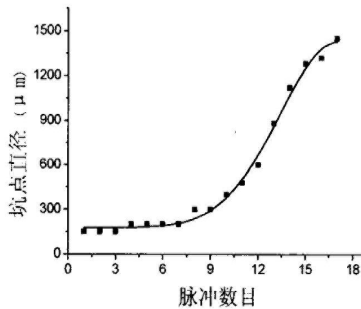


图 3-9 表面损伤点的尺寸随着脉冲数的增加而指数增大 (能量密度 $19.0\text{J}/\text{cm}^2$)

KDP/DKDP 晶体抗激光损伤能力与很多因素有关，这也是日前很难用一种理论模型完全解释损伤机理的原因。通过研究晶体负载能力与激光波长、测试方法、生长方法等的关系能帮助我们深入认识晶体损伤特性，明确激光损伤的主导因素以及提高晶体抗损伤能力的方法。

3.2.3 KDP/DKDP 晶体激光损伤阈值与激光波长的关系

采用 1-on-1 测试方法测定了 355nm、532nm、1064nm 激光作用下 KDP/DKDP 晶体的抗损伤能力，如图 3-10 所示为其中一块 KDP 晶体在不同波长作用下的损伤几率图，图 3-11 统计了 18 块 II 类切割 KDP 晶体的损伤阈值，可以看出 1064nm 激光作用下的损伤阈值最高，532nm 次之，355nm 激光作用下最低。355nm 激光作用下，II 类切割 KDP 晶体的损伤阈值为 $3\sim 5\text{J}/\text{cm}^2$ ；532nm 激光作用下，II 类切割 KDP 晶体的损伤阈值为 $7\sim 9\text{J}/\text{cm}^2$ ；1064nm 激光作用下，II 类切割 KDP 晶

体的损伤阈值为 $16\sim 22\text{ J/cm}^2$ 。因此, 355nm 激光作用下 KDP/DKDP 晶体抗激光损伤能力是制约运行通量的主要因素, 是必须着重解决的问题。

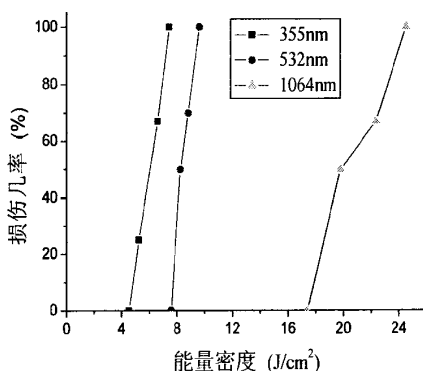


图 3-10 KDP 晶体在 1064nm 、 532nm 和 355nm 激光作用下的损伤几率

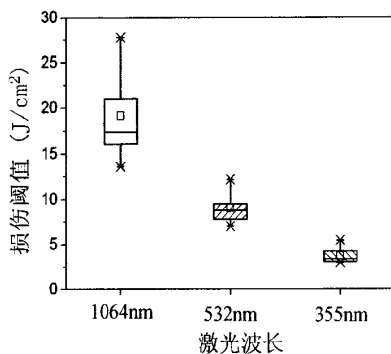


图 3-11 18 块 II 类切割 KDP 晶体分别在 1064nm 、 532nm 、 355nm 激光作用下的损伤阈值统计图

3.2.4 KDP/DKDP 晶体激光损伤阈值与测试方法的关系

分别采用 1-ON-1 和 R-ON-1 测试方法测试了 KDP/DKDP 晶体的损伤阈值, 图 3-12 所示为采用 1-ON-1 和 R-ON-1 测试方法测得的 II 类切割 KDP 晶体损伤几率图, 由此可见 R-ON-1 损伤几率明显低于 1-ON-1 损伤几率。图 3-13 给出了 5 块低氧 DKDP 晶体的损伤阈值统计图, 1-ON-1 的损伤阈值为 $4.5\sim 6\text{ J/cm}^2$, 而 R-ON-1 的损伤阈值约为 $8\sim 10\text{ J/cm}^2$ 。由此可见, R-ON-1 损伤阈值明显高于 1-ON-1 损伤阈值, R-ON-1 损伤阈值约为 1-ON-1 损伤阈值的 $1.6\sim 2.0$ 倍。因此可以得出激光预处理技术可以显著提高晶体的抗激光损伤能力, 是一种有效的后

处理技术。

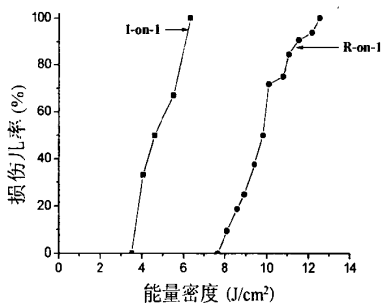


图 3-12 II 类切割 KDP 晶体的 1-ON-1 和 R-ON-1 损伤几率对比 (355nm, 6ns)

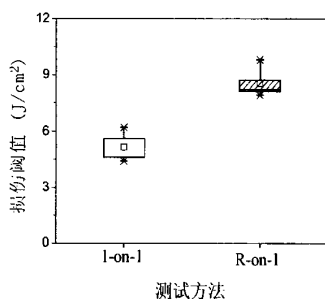


图 3-13 5 块 II 切割低氘 DKDP 晶体分别采用 1-ON-1 和 R-ON-1 测试方法测得的损伤阈值统计图 (355nm, 6ns)

3.2.5 KDP/DKDP 晶体激光损伤阈值与晶体切向的关系

采用 1-ON-1 测试方式测定了 Z-cut, I 类和 II 类切割 KDP 晶体的损伤阈值, 图 3-14 给出了三种切向 KDP 晶体在 355nm 激光作用下的损伤几率, 可以看出 Z-cut 晶体的损伤阈值最高, I 类和 II 类切割的损伤阈值较低。图 3-15 给出了 5 块 Z-cut 和 I 类切割 KDP 晶体在 1064nm 激光作用下的损伤阈值统计图, 可以看出 Z-cut 晶体的损伤阈值约为 I 类切割 KDP 晶体损伤阈值的 1.5 倍。

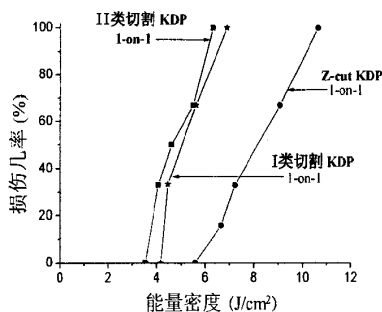


图 3-14 Z-cut、I 类、II 类切割的 KDP 晶体在 355nm 激光作用下的损伤几率

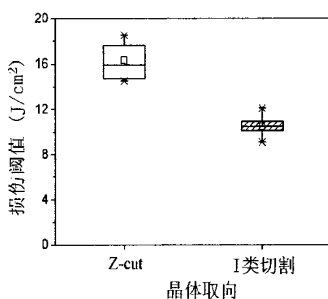


图 3-15 5 块 Z-cut 和 I 类切割 KDP 晶体在 1064nm 激光作用下损伤阈值统计图

3.2.6 KDP/DKDP 晶体激光损伤阈值与生长方法的关系

采用 1-ON-1 和 R-ON-1 测试方法测定了快速生长和传统生长 I 类切割 KDP 晶体的抗激光损伤能力，图 3-16 给出了采用两种不同方法生长的 KDP 晶体在 532nm 激光作用下的损伤阈值统计图。可以看出快速生长 KDP 晶体的 1-ON-1 和 R-ON-1 损伤阈值均低于传统生长的 KDP 晶体。目前国内快速生长工艺还刚刚起步，晶体纯度、过滤手段、籽晶选取等方面还没有取得比较突破性的发展，这也是导致快速生长法制备的 KDP 晶体负载能力较低的原因。

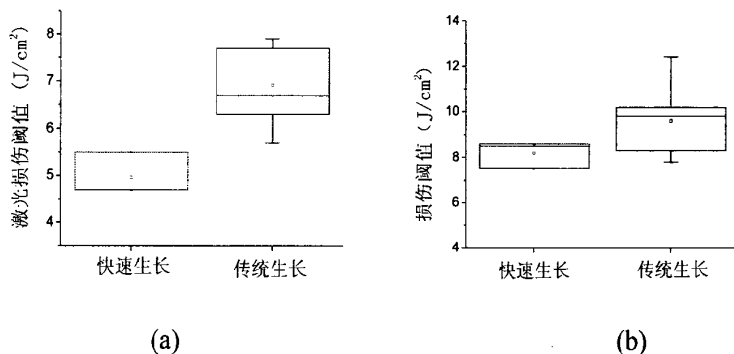


图 3-16 快速生长和传统生长 KDP 晶体的 532nm 激光作用下的 (a) 1-ON-1 和 (b) R-ON-1 损伤阈值统计图

3.2.7 KDP 和 DKDP 晶体抗激光损伤能力的差别

高功率脉冲激光辐照下，KDP 与 DKDP 晶体表现出的损伤特性基本相同，它们对于激光参数、晶体切向、测试方法、生长方法的依赖性基本一致，但是激光损伤阈值却又所区别。

我们统计了 24 块 II 类切割 KDP 和 DKDP 晶体的损伤阈值，如图 3-17 所示，可以看出 355nm 激光作用下，KDP 晶体的 1-ON-1 损伤阈值为 3~6J/cm²，DKDP 晶体的损伤阈值为 4~8J/cm²。KDP 晶体的 R-ON-1 损伤阈值为 5~9J/cm²，DKDP 晶体的损伤阈值为 7~13J/cm²。由此可见，355nm 激光作用下，KDP 晶体的损伤阈值略小于 DKDP 晶体。

虽然上述统计中，不同掺氙量 DKDP 晶体都统计在内，掺氙量影响着 DKDP 晶体抗激光损伤能力。但这也说明 DKDP 晶体更具有潜力，它更有可能达到更高的抗激光损伤能力。

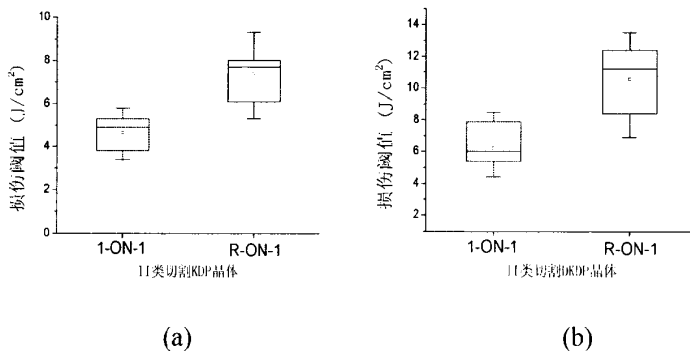


图 3-17 II 类切割(a)KDP 和(b)DKDP 晶体 355nm 激光损伤阈值统计图

从上述结果可以看出晶体抗损伤能力与很多因素有关,这导致了某一种理论模型很难解释全部现象。关于晶体切向影响损伤阈值这一点目前还没有合适的理论解释,有学者曾尝试使用非球形吸收性杂质去解释这一现象,非球形吸收性杂质在某一方向上吸收较强,比如垂直于光轴方向上吸收最强。但是如果是这样那么损伤阈值就应该与激光偏振态有关,实验结果却表明抗损伤能力与偏振态无关。

3.3 KDP/DKDP 晶体激光损伤形貌分析

为了深入研究 KDP/DKDP 晶体体内激光损伤过程,必须细致分析损伤点微观结构和物质成分,从损伤形貌可以推测损伤形成过程以及吸收源,为损伤机理建立可靠依据。然而晶体损伤发生在体内,目前很多的微区分析手段都只能分析表面或近表面的结构和成分,因此必须将体内损伤呈现在表面这样才能细致分析损伤点。

3.3.1 体内损伤形貌分析方法

由于晶体损伤主要发生在体内,体内损伤形貌比较难于分析,一方面是由于光学显微镜难于对体内损伤成清晰的像,另一方面不能采用扫描电镜、原子力显微镜等微观分析手段分析体内形貌,因此将体内损伤点呈现在表面对于分析损伤形貌非常必要,我们主要采用湿法刻蚀缓慢去除表面层将体内损伤点呈现在表面,同时从三个相互垂直的角度观察损伤点,获得截面图,从而重构出三维形貌。

3.3.1.1 湿法刻蚀呈现体内损伤点

采用湿法刻蚀缓慢去除 KDP 晶体表面层,将体内损伤呈现在表面。湿法刻蚀溶液为 60%蒸馏水和 40%无水乙醇,刻蚀速率为 $\sim 5\mu\text{m}/\text{min}$ 。经刻蚀后,晶体表面粗糙度增大,刻蚀之前表面粗糙度约为 $\sim 10\text{nm}$,刻蚀后表面粗糙度为 $50\sim 80\text{nm}$ 。虽然表面粗糙度增大,但是这并不影响形貌分析。经刻蚀后,采用光学显微镜和扫描电镜分析 KDP 晶体的损伤形貌。

3.3.1.2 三维形貌分析方法

通过湿法刻蚀将损伤点三个相互垂直截面呈现在表面,观察这三个截面的形貌图,从而重构出损伤点三维形貌。如图 3-18 所示,从角度 1 观察可以获得损伤点在 OAC 平面内的截面图,从角度 2 观察可以获得损伤点在 OBC 平面内的截面图,从角度 3 观察可以获得损伤点在 OAB 平面内的截面图。根据这三个截面图可以重构出损伤点的三维形貌。

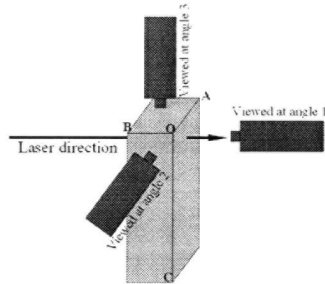


图 3-18 从三个互相垂直角度观察 KDP 晶体损伤形貌以获取三维视图

3.3.2 1064nm 激光作用下晶体损伤形貌

如图 3-19 所示，1064nm 激光作用下，损伤点是由中心点、定向裂纹和周围微变化区域组成。中心点的尺寸为 $5\sim 30\mu\text{m}$ ，中心一般是空洞，偶尔也存在一些熔融物，如图 3-20 所示。损伤点密度约为 $\sim 3/\text{mm}^3$ （激光能量密度为 $40.5\text{J}/\text{cm}^2$ ）。

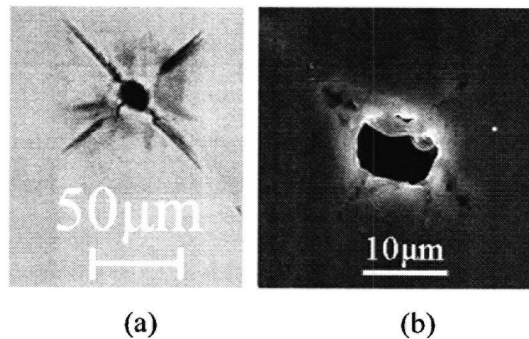


图 3-19 1064nm 激光作用下 KDP 晶体体内损伤形貌图：(a) 光学显微镜 (b) 扫描电镜

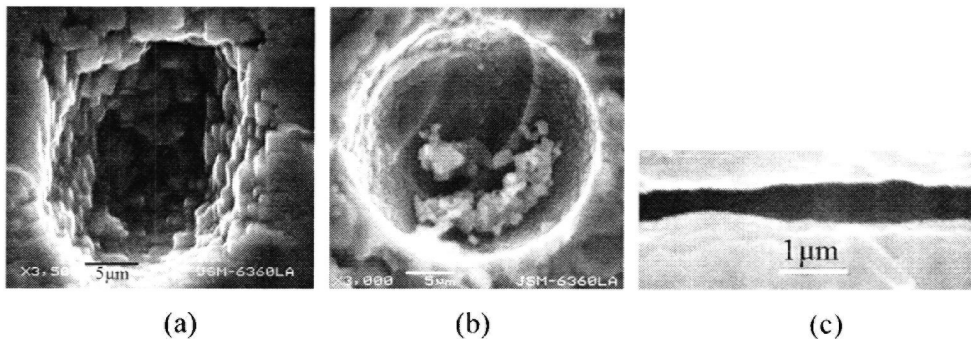


图 3-20 扫描电镜观察到的中心点和裂纹形貌，(a) 中心空点；(b) 中心点中有熔融物；(c) 裂纹

3.3.3 355nm 激光作用下晶体损伤形貌

如图 3-21 所示, 355nm 激光作用下, 损伤点是由中心点、周围微变化区域组成, 偶尔会存在定向裂纹。中心点的尺寸为 $1\sim 10\mu\text{m}$, 损伤点密度为 $\sim 100/\text{mm}^3$ (激光能量密度为 $40.7\text{J}/\text{cm}^2$)。

比较 1064nm 和 355nm 激光作用下的损伤形貌, 可得 355nm 激光作用下损伤点密度高, 但是损伤点中不存在裂纹, 且中心点尺寸小。

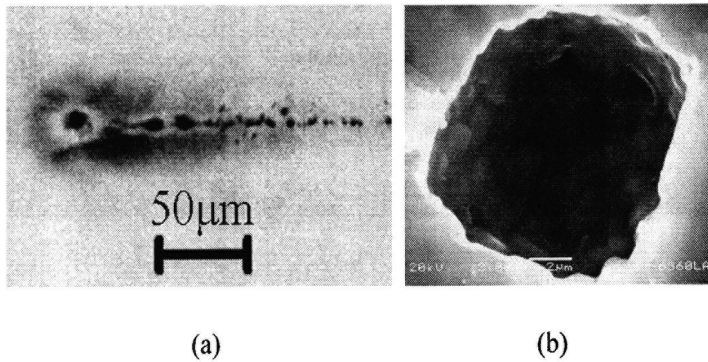


图 3-21 355nm 激光作用下 KDP 晶体内损伤形貌图: (a) 光学显微镜 (b) 扫描电镜

3.3.4 三维形貌分析

通过观察数以千计 KDP/DKDP 晶体损伤形貌后, 我们发现裂纹相对于光轴方向的角度是固定的, 研究裂纹方向可以比较晶体各个方向上的韧性。我们从三个相互正交的角度观察晶体损伤形貌, 获得损伤点截面图, 从而重构出三维结构。

如图 3-22 所示, 我们从三个不同角度观察 Z-cut KDP 晶体的损伤形貌, 可以看出垂直于光轴的投影面内裂纹是相互垂直且相交的两条裂纹, 它们从中心点向外延伸; 平行于光轴的投影面内的裂纹是相交的四条裂纹, 它们从中心点向外延伸, $\angle EOF$ 约为 65° , $\angle GOH$ 约为 $15\sim 35^\circ$ 。

如图 3-23 所示, 我们从三个不同角度观察 X-cut KDP 晶体的损伤形貌, 可以看出垂直于光轴的投影面内的裂纹是相互垂直且相交的两条裂纹; 平行于光轴的投影面内的裂纹是相交的四条裂纹。它的形貌与 Z-cut KDP 晶体的损伤形貌完全一致。由此可得, KDP 晶体内损伤点中的裂纹取向与晶体切向没有关系, 它的裂纹取向相对于光轴方向是固定的。

根据三个不同角度所观察到的损伤形貌截面图, 可以重构出损伤点的三维形貌, 如图 3-24 所示。裂纹 MM' 和 NN' 位于平面 $MNM'N'$ 的对角线上, 它们相互

垂直。其它裂纹如 PP' , QQ' , SS' 和 RR' 位于立方体 $PQRSR'S'P'Q'$ 的体对角线上。 $\angle SOP$ 约为 56.7° , 长方体 $PQRSR'S'P'Q'$ 是由两个正方体 $PQRSNM'N'M$ 和 $NM'N'MR'S'P'Q'$ 组成。此三维形貌在平面 $MNM'N'$ 上的投影是两条相互垂直的裂纹, 它与图 3-22(a) 及图 3-23(c) 相符。三维形貌在平面 $SRP'Q'$ 和 $PSQ'R'$ 上的投影也与实验结果相符合。

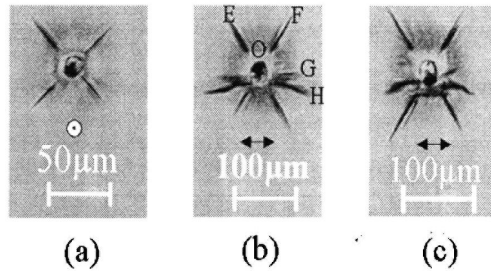


图 3-22 从三个不同角度观察到的 Z-cut KDP 晶体损伤形貌, (a) 从角度 1 观察, (b) 从角度 2 观察, (c) 从角度 3 观察。(注: \odot 表示此截面垂直于晶体光轴, \leftrightarrow 表示此截面平行于晶体光轴)。

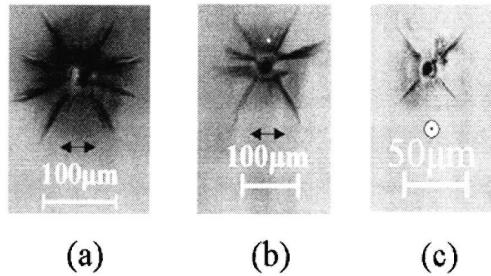


图 3-23 从三个不同角度观察到的 X-cut KDP 晶体损伤形貌, (a) 从角度 1 观察, (b) 从角度 2 观察, (c) 从角度 3 观察。(注: \odot 表示此截面垂直于晶体光轴, \leftrightarrow 表示此截面平行于晶体光轴)。

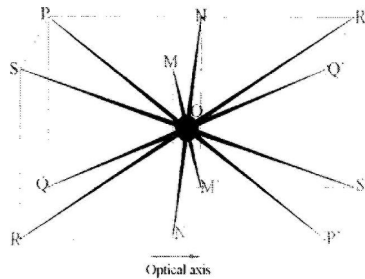


图 3-24 体内损伤的三维示意图

3.4 KDP/DKDP 晶体激光损伤机理研究

从损伤点形貌可以看出损伤过程中存在“微爆炸”过程，同时为了解释抗损伤能力的波长依赖性，我们建立了如下损伤模型。由于晶体体内存在吸收性杂质或缺陷，当激光辐照于 KDP 晶体上时，吸收性杂质或缺陷的电子吸收光子能量跃迁到导带，这些电子就为碰撞电离提供了初始自由电子。自由电子通过碰撞离化使得电子数密度急剧增加，当电子数密度超过临界值时就会形成等离子体。等离子体具有较大的吸收系数，它能吸收激光能量，使得温度升高，同时扩展等离子体。等离子体扩展的同时也增大了吸收激光量，温度也会进一步升高。温度升高使得区域内气化，气化的物质急剧增加使得内部压力越来越大，当压力达到所不能承受的程度时就会产生“微爆炸”。伴随着“微爆炸”产生，瞬间巨大的冲击力导致定向裂纹的形成。

3.4.1 等离子体形成

3.4.1.1 杂质吸收光子能量跃迁到导带

由于 KDP/DKDP 晶体体内存在杂质或缺陷，当这些杂质或缺陷的能带宽度 $E_g < h\nu$ ，杂质吸收光子，电子激发到导带，它的速率为：

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\alpha_p I}{\hbar\omega} \quad (3-1)$$

这里 α_p 为杂质的吸收系数， n 为自由电子密度， α_p 可以表述为：

$$\alpha_p \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (3-2)$$

355nm 激光单光子能量为 3.5eV，而 1064nm 激光单光子能量为 1.17eV。由此可见对于同一种类的杂质而言，355nm 激光作用下的吸收系数要大于 1064nm 激光作用下的吸收系数，因此跃迁到导带中的电子数目也要大很多。对于带隙 E_g 介于 3.5eV 与 1.17eV 之间的杂质，它能引起 355nm 激光损伤，但是在 1064nm 激光辐照下，它跃迁几率相对小很多。因此能引起 355nm 激光损伤的杂质密度较多，杂质在 355nm 激光作用下跃迁速率也较高，更容易引起碰撞电离，导致损伤。这与实验中观察到 355nm 损伤点密度高于 1064nm 这一结果相符合。

3.4.1.2 碰撞电离

杂质吸收激光使得价带电子跃迁到导带，导带电子吸收入射激光束能量而加速，如果吸收的能量足够大，这个导带电子就有可能与价电子发生碰撞而使其离化。这样，一个导带电子就变成了两个。这两个电子继续重复上述步骤，最终将使导带电子数急剧增加，达到足够高的电子密度，离化率为：

$$\frac{dn}{dt} = \beta In \tag{3-3}$$

这里 n 为自由电子密度, I 为激光电场强度。碰撞离化系数 $\beta \sim 10^2 \text{cm}^2/\text{nsGW}^{[60]}$ 。假设初始电子密度为 $10^2/\text{cm}^3$ 。不同激光强度作用下碰撞离化产生的自由电子密度随时间的演化如图 3- 25 所示, 可以看出纳秒脉冲激光作用下, 极短时间范围内电子数密度急剧增加。激光功率越高电子数密度增加得越快。

在 355nm 激光波长作用下, 临界等离子体密度约为 $\sim 8 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 。要达到这一临界值, 不同激光强度下离化时间如表 3- 1 所示, 通过碰撞离化在纳秒量级就能达到临界等离子体密度, 从而形成等离子体, 激光强度越大, 达到临界等离子体密度所需的时间越短。

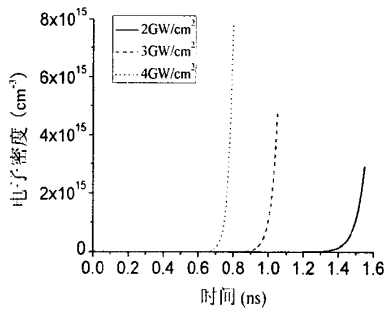


图 3- 25 不同激光强度下碰撞离化产生自由电子密度随时间的演化

表 3- 1 不同激光强度下的碰撞离化时间

激光强度	2GW/cm ²	3GW/cm ²	4GW/cm ²
离化时间	2.3ns	1.53ns	1.15ns

3.4.2 等离子体发展

等离子体一旦产生, 它将吸收激光能量, 这些能量一部分转化为热能, 使得等离子体处于高温状态, 另一部分则用于等离子体扩展, 于是它的尺寸越来越大, 并且随着尺寸的增大, 等离子吸收激光能量也越来越多。

T.Ditmre 等人认为等离子体在两个压力的作用下扩展, 一类是与电子热运动造成的, 其值为:

$$P_e = n_e k T_e \tag{3-4}$$

其中 n_e 是电子密度, k 是玻尔兹曼常数, T_e 是电子温度。另一类是与等离子体所带净电荷量 Q 相关的, 其值为:

$$P_{coul} = \frac{Q^2 e^2}{8\pi r^4} \quad (3-5)$$

其中 e 是基本电量, r 是等离子体区域半径。

扩展的压力为:

$$P = P_e + P_{coul}$$

假设等离子体区域内的电子密度是 10^{23}cm^{-3} , 电子温度为 1000eV , 那么等离子体的半径随着时间的演化如图 3-26 所示。由此可见, 在电子热运动和电荷两个压力的作用下, 等离子体能在很短的时间内从纳米量级扩展到微米量级。学者们普遍认为, 吸收性杂质的尺寸非常小, 在纳米甚至是埃的量级, 但是我们所观察到的破斑尺寸一般都是微米量级。因此由杂质吸收引起破坏过程中必然还存在一个重要的步骤, 这个步骤很可能就是等离子体的扩展过程。如图 3-26 所示, 等离子体尺寸可以在纳秒量级内从纳米量级增加到微米量级。

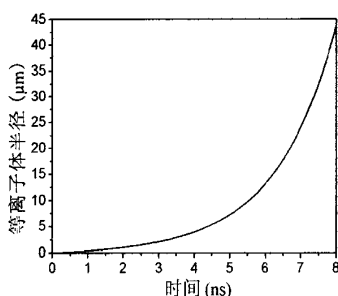


图 3-26 等离子体半径随时间的演化

3.4.2.1 355nm 和 1064nm 激光损伤特性及形貌不同的原因

40J/cm^2 激光能量作用下, 355nm 激光损伤点的密度是 $\sim 100/\text{mm}^3$, 1064nm 激光损伤点密度约为 $\sim 3/\text{mm}^3$, 由此可见能引起 355nm 激光损伤的杂质密度大于能引起 1064nm 激光损伤的杂质密度, 这可以由公式 (3-2) 推出。但是根据公式 (3-2), 355nm 激光作用下杂质所产生的初始自由电子密度远大于 1064nm 激光作用下的初始自由电子密度, 因此 355nm 激光作用下的等离子体尺寸也相应大许多。但是实验结果确是 355nm 激光作用下中心点尺寸为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$, 1064nm 激光作用下中心点尺寸为 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 。为了解决这个矛盾, 我们认为等离子体间存在排斥力, 由于能引起 355nm 激光损伤的杂质密度很高, 而能引起 1064nm 激光损

伤的杂质密度相对较低。所以，在 1064nm 激光作用下，杂质密度低，等离子体之间的距离较大，它们之间的排斥力可以忽略不计；但是在 355nm 激光作用下，杂质密度相对较高，它们之间的排斥力不可忽略。

假设相同杂质均匀分布在 KDP/DKDP 晶体内，在脉冲激光作用下，等离子体分布如图 3-27 所示，等离子体受到最邻近 6 个等离子体的排斥作用，排斥力为：

$$P_{repel} = \frac{(\frac{1}{6}Qe)^2}{8\pi r^2(d-2r)^2 / 6} \quad (3-6)$$

由上式可知，当 $d-2r \gg r$ 时， P_{repel} 非常小，可以忽略，这与 1064nm 激光作用下的情况相似，但是在 355nm 激光作用下排斥力 P_{repel} 与 P_{coul} 相近，此时不能忽略排斥力。

考虑到排斥力的存在，等离子体在三个力的作用下扩展，

$$P = P_e + P_{coul} + P_{repel} \quad (3-7)$$

此时，等离子体尺寸随时间的演化如图 3-28 所示，可以看出，等离子体尺寸不能无限制增大，它的尺寸必然小于杂质之间的距离。这与 355nm 激光作用下的情况相似，由于杂质密度较高，等离子体由于排斥力的存在不能无限制的增长，会在排斥力的作用下停止甚至缩小等离子体尺寸。这合理解释了 1064nm 和 355nm 激光损伤形貌不同。

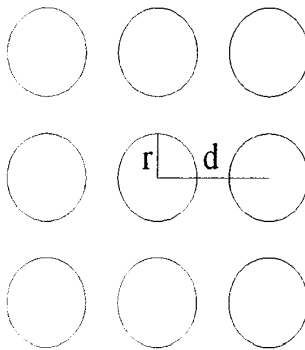


图 3-27 等离子体的均匀分布在晶体内

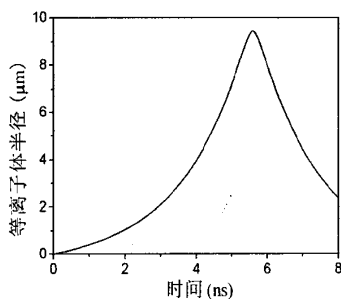
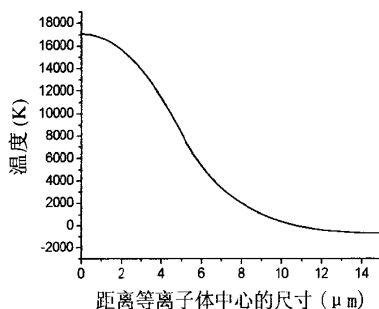


图 3-28 等离子体半径随时间的演化

3.4.3 “微爆炸”产生

当温度升高时，等离子体内的物质就会在瞬间变成气态。根据热传导方程可以计算出 355nm, 1GW/cm³ 激光作用下, 0.1ns 激光作用后等离子体温度（假设吸收系数为 0.1）就能达到 17000 度，如图 3-29 所示。相比于纳米量级杂质而言，等离子体区域较大，可以达到微米量级，它吸收的激光能量也很大，因此温度可以升高很快，瞬间达到 1 万度。

图 3-29 355nm, 1GW/cm³ 激光作用下, 0.1ns 后等离子体周围的温度分布

C.W.Carr 通过实验证明了 3ns 脉冲激光作用于 DKDP 晶体上产生激光损伤时，它的温度瞬间可以达到 11800K。在这个温度下，等离子体区域内的物质已经气化。气化的物质可以根据理想气体状态方程计算此时气化区域的压力，理想气体状态方程为：

$$PV=nRT \quad (3-8)$$

其中 P 为压力， V 为气化区域的体积， n 为摩尔数， T 为温度， R 为比例常

数, $R=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。这里假设等离子体尺寸为 $1\mu\text{m}$, $T=11800\text{K}$ 。由此可以计算出气化区域的压力为:

$$P=1.7\times 10^9\text{ Pa}$$

这相当于 1.7 万个大气压。在瞬间如此高的压力作用下,“微爆炸”随之产生。

3.4.4 定向裂纹形成

由于“微爆炸”的产生在晶体体内局部区域产生很大的内压力,这个压力在各个方向上可以看成是均匀的。定向裂纹的出现是由于晶体在各个方向上的劲度系数和化学键不同,可以从劲度系数和化学键断裂这两方面解释定向裂纹的形成。

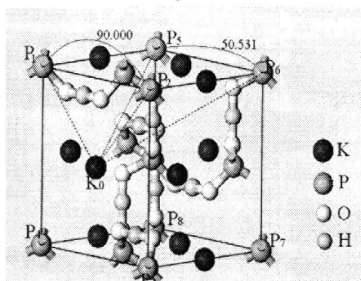
(1) 化学键

如图 3-24 所示,主要存在两种裂纹:其一:裂纹 MM' 和 NN' 位于平面 $MNM'N'$ 的对角线上,它们相互垂直。其二:裂纹如 PP' , QQ' , SS' 和 RR' 位于立方体 $PQRSR'S'P'Q'$ 的体对角线上, $\angle SOP$ 约为 56.7° 。

KDP/DKDP 晶体结构可以看作是 PO_4 通过氢键连接起来的三维骨架型氢键体系,它是一种以离子键为主的多键型晶体。KDP 晶体中存在氢键、离子键和共价键, PO_4 由共价键组成,键能很大,很难断裂; $O-H-O$ 相对较弱,氢键的断裂可以在局部形成缺陷,但是很难形成宏观裂纹; PO_4-K-PO_4 以离子键相连接,它的断裂将使晶体出现破坏形成裂纹。我们通过第一性原理计算了 KDP 晶体的晶体结构和 PO_4-K-PO_4 离子键的角度,如图 3-30 所示。 $\angle P_1K_0P_2$ 的角度为 90° ,这与裂纹 MM' 和 NN' 相对应; $\angle P_5K_0P_6$ 角度为 50.5° ,这与裂纹 PP' , QQ' , SS' 和 RR' 相对应。因此定向裂纹与断键方向是可以联系起来,可以看出由于离子键的断裂使 KDP 晶体出现裂纹。

(2) 劲度系数

采用第一性原理计算了 KDP 晶体的劲度系数如图 3-31 所示,从数值上可以看出 S_{66} 的数值最小,因此相同应力作用下, xy 方向上的应变最大,因此在垂直于 Z 轴平面的对角线上最容易形成裂纹。这与裂纹 MM' 和 NN' 相对应。

图 3-30 KDP 晶体结构和 $P_1K_0P_2$ 和 $P_5K_0P_6$ 的角度

143.69	-6.59469	12.84914	0	0	0
-6.59469	143.69	12.84914	0	0	0
12.84914	12.84914	49.68055	0	0	0
0	0	0	9.21879	0	0
0	0	0	0	9.21879	0
0	0	0	0	0	6.5004

图 3-31 KDP 晶体的劲度系数

3.5 利用第一性原理计算 KDP 晶体及损伤产物的结构和性质

为进一步理解激光损伤过程，需要深入了解损伤前、损伤过程中和损伤后 KDP 晶体局部晶格结构和化学成分，并比较晶胞参数、电子结构、带隙和键能等发生的变化。通过分析这些变化为深入认识损伤吸收源、理解损伤过程、建立损伤模型提供理论依据。

晶体的任何特性都是由晶体的某种特殊结构所决定的，因此研究晶体结构成为晶体材料研究的永恒主题。由于实验手段的限制，要想全面正确地了解某种晶体结构是很困难的，尤其是晶体的内部精细结构、缺陷结构等。

随着计算机技术的进步和人类对物质不同层次的结构及动态过程理解的深入，可以用计算机精确模拟的对象日益增多。在许多情况下，用计算机模拟比进行真实的实验要快、要节省，因此可根据计算机模拟结果预测有希望的实验方案，可以提高实验效率。材料是由许多相互接近的原子排列而成。排列可以是周期性的，也可以是非周期性的。固体材料中离子和电子的数目均达到 $10^{24}/\text{cm}^3$ 的数量级。这是一个复杂的多粒子系统，虽然原则上可以通过量子力学对系统进行求解，但由于过于复杂，必须采取合理的简化和近似才能用于实际材料的计算。

第一性原理方法是在电子层次上研究材料的性能。所谓第一性原理，即从最基本的物理规律出发，求解体系的薛定谔方程以获取材料性能方面的信息，从而

理解材料中出现的一些现象,预测材料的性能。除原子构型外,它不需要任何其他经验参数,因此,第一性原理方法是一种真正意义上的预测。第一性原理方法的基本计算结果是体系总能量以及电荷分布(电荷密度,态密度),很多更加实用的量如弹性常数、缺陷的形成能均可从这些量推演而来。

我们采用第一性原理计算纯 KDP 晶体、激光损伤产物的晶格参数和电子结构,确定带缺陷 KDP 晶体和损伤过程物质变化对损伤形成的影响,明确激光损伤产物对损伤生长的作用。

3.5.1 第一性原理方法^[3,7,61,62]

众所周知,固体材料中离子和电子的数目均达到 $10^{24}/\text{cm}^3$ 的数量级,研究如此复杂的系统,严格意义上的从头计算是不可能的,必须进行简化。首先,由于电子质量远远小于原子核质量,而其运动速度又远远高于原子核的运动速度,因此可以将它们的运动分开来考虑,即采用绝热近似。进一步的简化是单电子近似:每一个电子都在由其它电子和离子产生的平均有效场中运动。密度泛函理论就建立在单电子近似的理论基础之上,它的理论基础是 Hohenberg-Kohn 定理。

3.5.1.1 密度泛函理论

1964年, Hohenberg 和 Kohn 考虑到电子相关作用的 Thomas-Fermi 模型,发展了用电子密度作为体系自变量这一想法,提出了著名的 Hohenberg-Kohn 定理。证明了不计自旋的非均匀多电子系统的基态能量和位势,不依赖于近似模型,由系统的基态电子密度唯一确定,是基态电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 的泛函。这就是现代的密度泛函理论。

Hohenberg-Kohn 定理

HK 定理的核心认为:相互作用多体系统的粒子数密度 $\rho(\mathbf{r})$ 是决定该系统基态物理性能的基本变量。考虑 N 个电子的相互作用系统,其哈密顿量为:

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,j} \frac{Ze^2}{|r_i - R_j|} \quad (3-9)$$

若将 H 划分为下列两部分:

$$H = H_{\text{int}} + V_{\text{ext}} \quad (3-10)$$

其中

$$H_{int} = T + V_{ee} = \sum_i \left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (3-11)$$

代表系统的动能 T 加上电子间的库伦相互作用 V_{ee} , 总和为 H_{int} 。

$$V_{ext} = \sum_i V(r_i) = \sum_i \int d^3r V(r) \delta(r - r_i) \quad (3-12)$$

代表 N 个电子系统的外扰势, 其中 $V(r)$ 是单个电子的定域外势

$$V(r) = \sum_l v(r - R_l) \quad (3-13)$$

描述单电子在离子实的晶格周期势场中运动。当假设总电子数 N 和电子间相互作用的形式以及电荷和质量均不改变时, 外扰势自然成为控制多电子系统性的唯一变量。1964 年, HK 首先证明了一个外势仅仅对应于一个基态密度 $\rho(r)$, 这是 HK 定理的核心部分。因此, 多粒子系统的所有基态性质, 能量, 波函数以及所有算符的期待值等, 都是密度函数的唯一泛函, 都由密度函数唯一确定。这时系统的基态能量可表示为下列泛函形式:

$$\begin{aligned} E[\rho, V] &= \langle \Psi(\rho) | T + V_{ee} + V_{ext} | \Psi(\rho) \rangle \\ &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int d^3r V(r) \rho(r) \\ &= F[\rho] + \int d^3r V(r) \rho(r) \end{aligned} \quad (3-14)$$

HK 定理说的是: 仅当 ρ 取严格的基态密度时, 能量泛函 $E[\rho, V]$ 才可能取极小值, 并代表多电子系统的基态能。

密度泛函理论基础是建立在 H 和 K 关于非均匀电子气理论上, 它可归结为两个基本定理^[63,64]:

定理一: 不计自旋的全同费米子系统的基态能量是粒子数密度函数 $\rho(r)$ 的唯一泛函。

定理二: 能量泛函 $E(\rho)$ 在粒子数不变条件下对正确的粒子数密度泛函 $\rho(r)$ 取极小值, 并等于基态能量。

上述泛函 $F[\rho]$ 是未知的, 为说明 $F[\rho]$, 现从中分出与无相互作用粒子相当的项:

$$F[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho] \quad (3-15)$$

上述第一和第二项分别与无相互作用粒子模型的动能项和库伦排斥项相对应，第三项 $E_{xc}[\rho]$ 成为交换关联相互作用，代表了所有未包含在无相互作用粒子模型中的相互作用项，包含了相互作用的全部复杂性。（电子-电子之间的相互作用不止只有库伦排斥项，还有满足交换反对称性，还有其他的都定义为关联能）

Kohn-Sham 方程

KS 方程原则上由 HK 能量泛函对 $\rho(r)$ 的变分极值求得，为了将此变分过程明确作出，可以将相互作用电子体系的基态态度 $\rho(r)$ 写成下列 N 个独立的轨道贡献：

$$\rho(r) = \sum_i \phi_i^*(r)\phi_i(r) \quad (3-16)$$

其中 $\{\phi_i(r)\}$ ($i=1,2, \dots, N$) 构成正交归一的完备函数组。这一分解可认为是严格的，并且对于给定的基态密度是唯一的，在物理上相当于设想有一个“虚拟的无相互作用电子系统”，其基态密度 $\rho_0(r)$ 恰好等于相互作用系统的基态密度 $\rho(r)$ 。

在利用变分法处理 HK 泛函式之前，最好先从 V_{ee} 中扣除电子在 Hartree 近似时的直接库伦项，和具有相同基态密度的无相互作用电子系统的动能项，可改写为

$$E(\rho, V) = T_0[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d^3r V(r)\rho(r) \quad (3-17)$$

其中 $E_{xc}[\rho]$ 称为交换关联能泛函，它定义为

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= F[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] \\ &= (T[\rho] - T_0[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - V_H[\rho]) \end{aligned} \quad (3-18)$$

超出哈特利近似的全部多体效应均已概括到交换关联能泛函 $E_{xc}[\rho]$ 之中。因此 HK 能量泛函表示式可写为：

$$E[\rho, V] = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(r) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_i \phi_j \rangle + E_{xc}[\rho] \quad (3-19)$$

作为 HK 定理的一个简单例子，先讨论无相互作用的独立电子系统，这是 HK 泛函为：

$$E[\rho, V] = \int d^3r V(r)\rho(r) + T_0(\rho) \quad (3-20)$$

其中 $T_0[\rho]$ 由独立动能项, 变分极值方程为

$$\int d^3r \left\{ \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(r)} + V(r) - \varepsilon \right\} \delta \rho(r) = 0 \quad (3-21)$$

当取 $\delta \phi_i^*$ 的变分时, 上式简化为

$$\int d^3r \sum_i \left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(r) - \varepsilon \right] \phi_i(r) \delta \phi_i^*(r) = 0 \quad (3-22)$$

因此, 可求得方程

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (3-23)$$

上面是无相互作用系统的方程, 我们回到相互作用系统, 变分的极值方程可写为:

$$\int d^3r \left\{ \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{\text{eff}}(r) - \varepsilon \right\} \delta \rho(r) = 0 \quad (3-24)$$

上式与独立电子系统的极值方程及其相似, 差别仅在于其中

$$V_{\text{eff}} = V(r) + V_c(r) + V_{\text{xc}}(r) \quad (3-25)$$

$$\text{其中 } V_c(r) = \int d^3r' \rho(r') \frac{e^2}{|r-r'|}, \quad V_{\text{xc}}(r) = \delta E_{\text{xc}}(\rho) / \delta \rho(r) \quad (3-26)$$

当取 $\delta \phi_i^*$ 的变分时, 上式简化为

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (3-27)$$

相当于在有效势 V_{eff} 中的独立电子运动方程，但由于这个有效势又依赖于基态密度 $\rho_0(r)$ 。K-S 方程核心是用无相互作用的粒子模型代替有相互作用粒子哈密顿中的相应项，而将有相互作用粒子的全部复杂性归入交换关联相互作用 E_{xc} 中去，从而导出单电子方程。

3.5.1.2 局域密度近似(LDA)与广义梯度近似 (GGA)

对于空间 r 处电子密度 ρ 的任意微小变化，它将不仅引起 r 处能量密度泛函的变化，同时也将改变整个相互作用体系中各处能量泛函的变化。这就是说 Kohn 所说的泛函式依赖于整个密度分布。由此可知， $E_{xc}[\rho]$ 对 ρ 的依赖也是非定域的，只是当电子密度的空间变化足够缓慢时，才可以对 r 处的能量泛函展开：

$$g_r[\rho] = g_0[\rho(r)] + g_1[\rho(r)]\nabla\rho(r) + \dots \quad (3-28)$$

这里的 g_0 与 g_1 等系数只是电子密度 $\rho[r]$ 的定域函数，而非泛函式依赖关系。当仅取展开式的首项时，就是 Kohn 和 Sham 提出的交换关联泛函局域密度近似 (LDA)，是在具体计算中常用的一个简单可行而又富有成效的近似。其基本想法是假定某处的交换关联能只与该处附近的密度有关，可利用该处的均匀电子气密度来得到非均匀电子气的交换关联泛函。也只有在 LDA 情况下，才可以将交换关联能泛函写成定域积分的形式

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \varepsilon_{xc}(\rho(r))\rho(r) \quad (3-29)$$

其中 $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ 中密度等于定域密度， $\rho(r)$ 的相互作用均匀电子系统中每个电子的多体交换关联能。这时 LDA 交换关联能泛函式所对应的交换关联势简化为

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho(r))}{d\rho(r)} \quad (3-30)$$

总之，密度泛函理论认为，固体的基态性质是由其电子密度唯一地确定的。在局域密度近似下，可从求解一组单粒子在有效势场中运动的方程而得到此电子密度分布，在此基础上计算固体的有关特性。它比哈特里-福克自洽场近似更为严格、更为准确，因此，LDA 是研究固体能带、表面、界面、超晶格材料和低维材料的强有力工具。

由于使用 LDA 计算分子时会高估分子间的键能，一种对 LDA 的修正逐渐发展起来，它可以大大修正在低电荷密度的指数公式形式。它引入了电荷梯度的相关性，这一类新的交换相干泛函修正被称为梯度修正 (Generalized Gradient Approximation, 简称 GGA)。GGA 比 LDA 给出更精确的能量和结构。

目前, 利用密度泛函理论进行全能量电子结构计算的方法主要有以下几种:

平面波赝势近似方法^[65,66,67]:

在计算晶体的电子结构时, 必须使用 Bloch 定理, 即晶体中的波函数是一个随倒格子矢量变化的周期性函数, 因此电子的波函数可以展开成为一系列分立的平面波矢量的加权之和。然而由于对于紧束缚内核轨道来说, 需要非常巨大数目的平面波矢量来展开, 而且会导致核内区域价电子的波函数快速振荡, 因此平面波基矢通常很难用于展开全部的电子波函数。而赝势位能近似方法就可以使用少得多的平面波基矢来展开电子波函数, 这是因为固体的绝大部分物理化学性质只与核外区域的价电子有关, 因此可以将核内电子作用和离子势能去除, 取而代之以赝势位能, 其作用于一系列赝势波函数而非真实的价电子波函数。在核内区域, 电子波函数用赝势波函数代替, 而在核外区域, 使用真实的电子波函数。在接下来的内容中, 我们将用这种方法对晶体的能带和电子结构进行计算。

分子动力学和共轭梯度法^[68]

Car 和 Parrinello 等发展的分子动力学方法改变了我们通常所见的量子力学计算方法。他们不是通过矩阵方法求解分立的偏微分方程以寻找自洽场的解, 而是利用模拟退火的方法来求解一个简单函数的最小值。Carr-Parrinello 方法用来计算单胞内少于一百个原子的电子结构。但是当利用这种方法处理更大的系统时将遇到一些困难。为解决这一困难, 发展出了共轭梯度方法。它是利用完全自洽的二阶方法而不是使用模拟退火的方法来搜索最小值。使用这种方法可以计算包含几百上千个原子的系统的电子结构。

其它方法

(1) OLCAO 方法^[69]

原子轨道的正交线性组合(OLCAO)方法是从紧束缚方法的基础上发展起来的。在 OLCAO 方法中, Bloch 波函数由原子或类原子轨道组成, 因为这种方法认为固体中的能级和原子能级基本类似。这一方法特别适用于研究绝缘体的能带结构。

(2) LAPW 和 LMTO 方法

线性叠加平面波函数(LAPW)方法和线性丸盒(Muffin-tin)轨道(LMTO)方法都需要引入 Muffin-tin 势能^[70,71]。J.C. Slater 认为 Muffin-tin 势能将简化全能带计算。其主要方法是将晶体的原胞(为简单起见假设原胞中只有一个原子)分成两个区域, 一个是以原子为中心的球形区域, 另一个为外部区域。球形区域内的势能假设是球形对称的, 而球形区域外的势能为一常数。在 LAPW 方法中, Muffin-tin 球和单胞边界的交界区域的波函数用平面波表示, 而 LMTO 方法是用球形 Hankel 函数表示。LAPW 方法适用于研究金属的电子结构, 但是不适用于半导体。

3.5.2 Materials Studio 软件简介^[72]

Materials Studio 是 Accelrys 公司专为材料科学领域开发的新一代材料计算软件, 采用 Client/Server 结构。该软件包括 Materials Visualizer、Discover、DMol3、CASTEP、VAMP 等功能模块。它能方便地建立 3D 分子模型, 深入分析有机、无机晶体、无定形材料以及聚合物, 可以在催化剂、聚合物、固体化学、结晶学、晶粉衍射以及材料特性等材料科学研究领域进行性质预测、聚合物建模和 X 射线衍射模拟。模拟的方法包括量子力学的密度泛函理论、半经验的量化计算方法、分子力学、分子动力学以及介观模拟方法等。CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) 软件包是 Materials studio 大型材料计算软件中的一个模块, 它采用密度泛函理论来模拟大多数材料的同态特性、界面及表面。基于总能量平面波赝势的方法, CASTEP 软件可以设定体系中原子的种类和数量, 预测晶格常数, 分子几何, 能带结构, 态密度, 电荷密度, 光学及波函数等特性, 有效的可视化面板可以很容易的用来模拟包含数百个原子的大型体系。

CASTEP 可以完成以下三方面的工作:

- (1) 单点能的计算。
- (2) 结构几何优化, 分子动力学计算。
- (3) 通过对每种计算的设置完成特定的物理特性计算。此外还可以添加新的的任务并重新开始完整计算。

要运行 CASTEP 计算必须进行一下几个步骤:

- (1) 晶体结构确定: 在计算前必须创建包含所需结构的周期性 3D 模型, 利用 “Build Crystal” 和 “Build Vacuum Slab” 工具构建, 也可以从一个已有的结构文件中调用或者通过对已有的结构进行修改来构建。
- (2) 计算参数设置: 确定了合适的 3D 模型后, 需要选择计算类型并且设置相关参数。只有设定完参数和初始化 CASTEP 任务后才能开始计算。
- (3) 结果分析: 当计算完成后, 与运行任务相关的文件被返回到 “Project Explorer” 对话框里的任务栏, 对这些文件进一步处理获得可视化结果。

C.S. Liu 等人从 2003 年起, 在 Physical Review Letter 和 Physical Review B 等高水平杂志上相继发表与 KDP 晶体模拟有关的文章^[16,17,73]。山东大学晶体材料研究所搭建了用于晶体材料模拟的先进平台, 王鲲鹏^[74,75,76]、李良^[77]、刘伟良^[3]等研究生都采用第一性原理进行 KDP 晶体理论模拟。他们均采用 Material Studio 中的 CASTEP 计算模块对 KDP 晶体进行理论模拟。

3.5.3 纯 KDP 晶体结构和基本性质

我们首先采用第一性原理计算了纯 KDP 晶体的基本性质。在晶体学数据库

中查找 KDP 晶体的参数,采用这些参数构建了 KDP 晶体晶胞。应用 CASTEP 执行程序 and 超软赝势法(ultra soft pseudo-potentials),采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 梯度关联校正函数评价电子交换相关势,每个计算模型包含 32 个原子,平面波的动能截断能选取为 680eV, K 点选取 $4 \times 4 \times 4$ 。

3.5.3.1 纯 KDP 晶体结构

经计算后, KDP 晶体的结构如图 3-32 所示, KDP/DKDP 晶体是一种以离子键为主的多键型晶体,在其结构中, P 原子和 O 原子之间存在强烈的极化作用,并以共价键结合成为 PO_4 集团,每个 P 原子被位于近似正四面体顶角的四个 O 原子所包围。这种近似正四面体形的基团是这样排列的: P 原子与 K 原子沿 c 轴以 $c/2$ 的间隔交替地排列,每个 PO_4 基团又以氢键与邻近并在 c 轴方向相差从 $c/4$ 距离的其他 4 个 PO_4 基团相联。图 3-33 示出晶胞在 c 平面上的投影,每个四面体的上氧原子都是与邻近四面体的下氧原子相联接的。由于 PO_4 近似为正四面体, c 轴近似等于 4 个四面体的高度,所以由氢键联系的 2 个氧原子近似在同一平面内,即氢键与 z 轴近似垂直。 PO_4 集团是绕 c 轴相对于 a 轴旋转 16 度。

我们计算分析了 KDP 晶体的晶胞参数和键长,如表 3-2 所示。比较 KDP 晶体的计算数值和实验数值,可以看出计算值与实验值能很好地匹配,主要的区别在于 O-H-O 键。计算结果表明 H 原子位于两个 O 原子中间,而实验中发现 H 原子占据了两个平衡态的位置,这两个位置对称分布于两个 O 原子的中间位置。我们也计算了 DKDP 晶体的晶胞参数和键长,得出 KDP、DKDP 晶体两者并没有多大差异,所以从第一性原理出发去区分两者的差异较难,因此我们主要计算了 KDP 晶体的性质。

图 3-34 给出了 KDP 晶体在 a 平面、b 平面和 c 平面上的投影, a, b 平面投影图与 c 平面投影区别较大。在 c 平面投影图中,氢键都平行于投影图;在 a、b 平面投影图中,有一半的氢键垂直于此投影图,另一半平行于投影图。第二章的实验结果表明 Z-cut KDP 晶体的抗损伤能力最强,当激光以 0 度角入射到 Z-cut KDP 晶体上时,氢键的方向均垂直于入射方向。而当激光以 0 度角入射到 X-cut KDP 晶体上时,有一半氢键的方向垂直于入射方向,而另一半氢键的方向平行于入射方向。图 3-35 给出了 O-H-O 键中电子运动轨道与激光入射方向的关系,如果入射光平行于氢键方向(如图 3-35 所示的光束方向 1),那么光子与 O-H-O 中电子发生正面碰撞,而当入射光垂直于氢键方向时(如图 3-35 所示的光束方向 2),光子与 O-H-O 中的电子一般不会发生正面碰撞,基本都是侧面碰撞。当发生正面碰撞时,能量转换的机会更大,因此更容易形成碰撞电离,所以 X-cut KDP 晶体的抗损伤能力低于 Z-cut KDP 晶体的抗激光损伤能力,从这点可以解释 Z-cut KDP 晶体负载能力大于 I 类和 II 类切割 KDP 晶体。

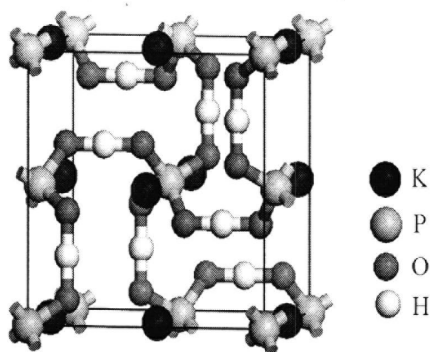


图 3-32 (a)KDP 晶体晶胞

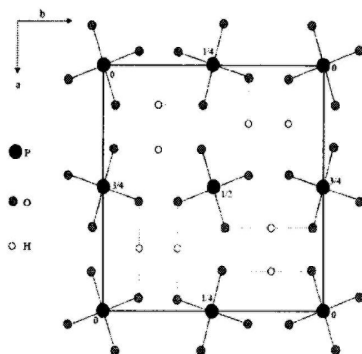


图 3-33 KDP 晶体结构在 c 平面上的投影抽象图

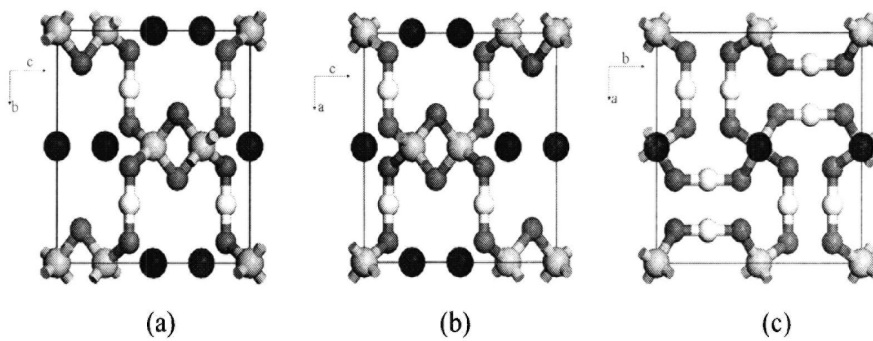


图 3-34 KDP 晶体结构在 (a) a 平面, (b) b 平面, (c) c 平面上的投影图

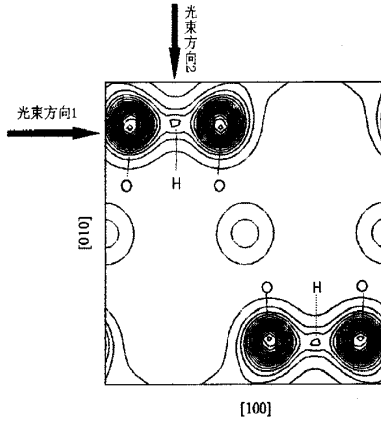


图 3-35 KDP 晶体 O-H-O 键中电子运动轨道与激光入射方向的关系图

表 3-2 由第一性原理计算得出的 KDP 和 DKDP 晶体晶胞参数、键长和键角, 与实验测试的结果进行比较

晶胞结构	KDP 晶体 计算值	KDP 晶体 实验值	DKDP 晶体 计算值
a	7.47762	7.4264	7.48455
b	7.47762	7.4264	7.48455
c	6.98415	6.931	6.96682
V	390.518		390.271
O(1)-H	1.203	1.4120	1.203
O(2)-H	1.203	1.0712	1.203
O(1)-O(2)	2.405	2.4829	2.406
$\angle O(1)HO(2)$	179.465		179.734
P-O	1.519	1.5429	1.519
$\angle OPO$	108.945 110.528	110.52	109.017 110.383

3.5.3.2 纯 KDP 晶体的电子结构

我们计算了 KDP 晶体的能带和态密度, 如图 3-36 所示。理论模拟结果得到 KDP 晶体的带隙为 5.96eV, 这与其他研究者得到的模拟结果一致^[16,3,7]。这个带隙宽度大于 3.5eV (355nm) 和 1.17eV (1064nm), 可见本征吸收是很难引起 355nm

和 1064nm 激光损伤的。纯 KDP 晶体的反射和吸收如图 3-37 所示。

从计算结果来看，理想完整的 KDP 晶体可以用一系列完全填满的价带和完全空着的导带来描述电子能量分布。在价带和导带之间存在着一个较宽的禁带，要借助于外界很大的能量才会有电子从价带激发到导带中。

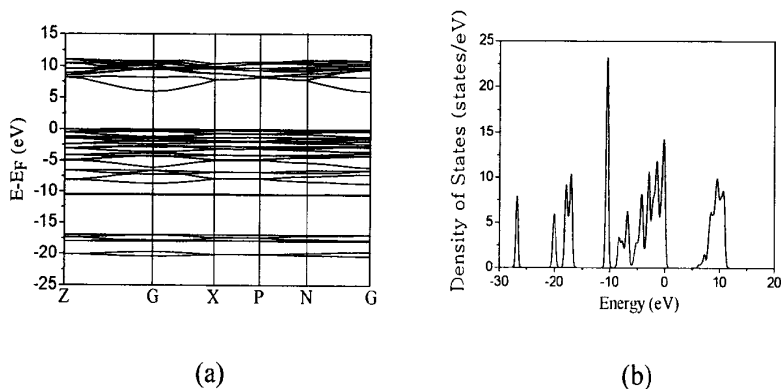


图 3-36 纯 KDP 晶体的(a)能带图, (b)态密度

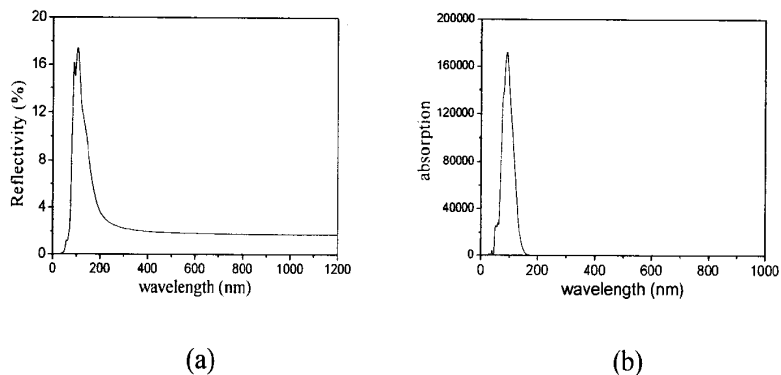


图 3-37 纯 KDP 晶体的(a)反射率, (b)吸收

3.5.3.3 纯 KDP 晶体中各原子的态密度

分别计算 K、H、O、P 四元素的态密度，如图 3-38 所示。低于费米能 E_F 的价带态密度主要是由 O_p 决定。导带最低处主要由 H_s , P_s 和 K 决定。 K_p 主要决定 -10eV 处的态密度； P_p 主要决定 -6eV 处的态密度。

由图 3-38 中 P_s 和 O_s 电子的态密度，可以看出 P_s 和 O_s 具有非常相似的特征。这说明 P 和 O 之间存在强烈的共价作用，也就是说 P 和 O 之间存在强烈的轨道杂化。 P_s 电子态密度在 -22eV 与 -16eV 之间时小于 O_s 的态密度，这说明部分 P_s

电子转移到价带并且 P 和 O 之间存在强烈的共价作用；相反地， P_s 电子态密度在导带范围内要比 O_s 的电子高得多，这表明有部分的 O_s 电子转移到导带，并与 P_s 电子轨道杂化。 P_s 和 O_s 的态密度表明 P 原子和 O 原子为共价作用。从 P、O、H 的局域态密度可以看出，三者之间存在强烈的轨道杂化。可发现 P、O 原子间 P 轨道的电子在价带和导带中相互转移。综合比较 H、P 和 O 原子的态密度分布表明三原子间为共价作用。

低于-25eV 的能带主要来自 K_s 的电子，而-12eV 到-10eV 的价带主要是 K 的内部电子的贡献；-22eV 到-15eV 和-10eV 到费米能级主要来自 P、O 和 H 原子的电子，5eV 以上的导带主要是 K 原子中的电子的贡献，这些能带相互重叠并且具有高度弥散性。

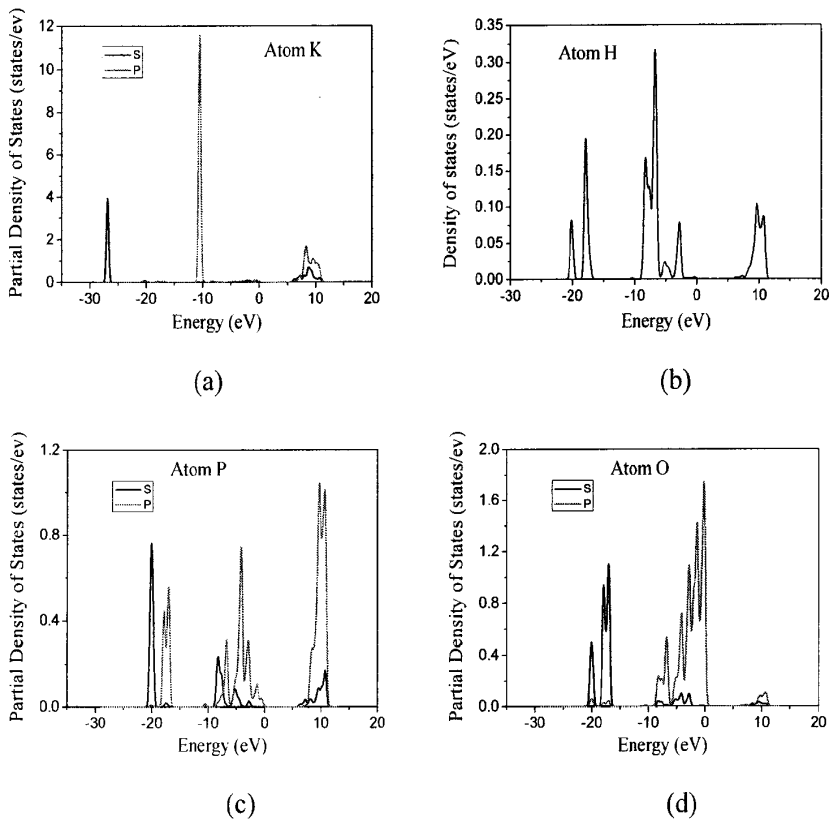


图 3-38 纯 KDP 晶体中各种原子的态密度(a)K 原子, (b)H 原子, (c)P 原子, (d) O 原子

3.5.3.4 KDP 晶体劲度系数分析

对该模型进行结构优化后，计算了该 KDP 模型的弹性常数，

弹性顺服系数为:

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} 0.00716 & 0.000506 & -0.00198 & 0 & 0 & 0 \\ 0.000506 & 0.00716 & -0.00198 & 0 & 0 & 0 \\ -0.00198 & -0.00198 & 0.021154 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.108474 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.108474 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.153837 \end{bmatrix}$$

劲度系数为:

$$S_{ij} = \begin{bmatrix} 143.69 & -6.59469 & 12.84914 & 0 & 0 & 0 \\ -6.59469 & 143.69 & 12.84914 & 0 & 0 & 0 \\ 12.84914 & 12.84914 & 49.68055 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 9.21879 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 9.21879 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6.5004 \end{bmatrix}$$

根据广义胡克定律:

即:

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & & & & & s_{26} \\ s_{31} & \dots & \dots & & & s_{36} \\ s_{41} & \dots & \dots & & & s_{46} \\ s_{51} & & & & & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{pmatrix}$$

假设各个方向上受到的应变相同, 根据已计算出的劲度系数和胡克定律可以得出若要得到相同应变所需的应力 x_6 的值最小, x_6 即 x_{xy} , 所以在相同作用力下, xy 方向上的应变最大, 所以在 xy 方向上最容易破坏, 这与实验中所观察到的裂纹取向相符合。

3.5.4 激光损伤产物的结构和性质

A.Surmin 等人采用 X 射线衍射技术分析了 KDP 晶体表面激光损伤点的物质成分, 结果表明表面损伤点是由多晶相 KDP 晶体和部分水解物质组成, 如 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 或者 $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$ 。分析 KDP 晶体的多晶结构和部分水解产物对于理解激光损伤过程, 以及分析损伤点在后续激光作用下的生长情况有很大的帮助。因此我们首先分析了 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 的晶胞参数、能带结构和态密度。

我们首先在文献中查找到 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体的参数, 采用这些参数构建

了 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体的晶胞。应用 CASTEP 执行程序 and 超软赝势法 (ultra soft pseudo-potentials), 采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 梯度关联校正函数评价电子交换相关势, 每个计算模型包含 58 个原子, 平面波的动能截断能选取为 340eV, K 点选取 $4 \times 4 \times 2$ 。

$K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体的晶胞结构如图 3-39 所示, 它在 (100) 面上的投影如图 3-40 所示, $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体的晶胞参数和键长计算值与实验值比较, 可以看出实验值与计算值匹配的很好。离子 $H_2P_2O_7^{2-}$ 中 P-O-P 的键角为 135.601° , P(1)-O(4) 和 P(2)-O(4) 的键长为 1.603 Å, P(1)-O(1) 和 P(1)-O(2) 键长为 1.549 Å 和 1.492 Å, P(1)-O(3) 键长为 1.465 Å, 可见 P-O 的键长取决于 O 原子与其它原子的连接。离子 $H_2P_2O_7^{2-}$ 之间通过 O-H-O 键连接在一起, 成螺旋状往外延伸。水分子位于由两个 K^+ 离子和氢键组成的四面体的两重对称轴上。表 3-3 给出了 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体的晶胞参数和各个键长。

比较 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体和 KDP 晶体在结构上的区别, 如图 3-40 所示, 可以看出这两者之间存在很大的差异。而氢键的变化是导致晶体结构发生变化的主导因素。 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体中的 P-O-P 键源于 KDP 晶体中氢键和 P-O 键的断裂, P-O-P 键与 P-O-H-O-P 键相比, 少了 OH; P(1)-O(3) 的出现是由于 KDP 晶体中氢键的断裂, 少了 H。于是出现了 H_2O 分子。一部分的水分子蒸发消失在空气中, 而另一部分水分子与两个 K^+ 离子以及两个氧原子连接成键。在 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体中存在两种氢键, 一种是 P-O-H-O-P, 另一种是 P-O-H-O(W)-H-O-P。O-H-O 的键长为 2.55~2.58, 而 O-H-O (W) 的键长为 2.8。在 KDP 晶体中 O-H-O 的键长为 2.4。也就是说 KDP 晶体中的氢键键能大于 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体中的氢键键能, 特别是 O-H-O (W) 键能最小, 它是最容易被破坏的。

$K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体的能带结构和态密度如图 3-41 所示, 计算得到 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体的禁带宽度为 5.4eV。而 KDP 晶体的禁带宽度为 5.96eV。所以 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体的禁带宽度小于 KDP 晶体。

当材料带隙大于光子的能量时, 它的吸收系数计算如下:

$$\alpha(h\omega) \propto \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_e^*}}{3|e|\hbar\varepsilon}(E_g - h\omega)^{3/2}\right)$$

$K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体的 355nm (3.5eV) 吸收系数是 KDP 晶体的 $\exp\left(\frac{4\sqrt{2m_e^*}}{3|e|\hbar\varepsilon} \times 1.24\right)$ 倍。

由于 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体中的氢键更加脆弱，更容易在 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体内产生缺陷，所以它很可能成为表面损伤生长的吸收源，又由于 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体的吸收系数大于 KDP 晶体材料的吸收系数，所以与 KDP 晶体相比， $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶体更容易形成损伤，这点能较好的解释表面损伤生长现象。

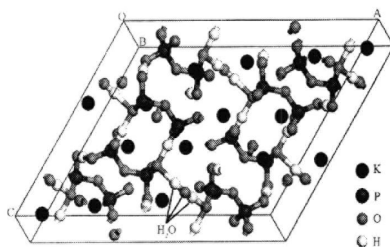


图 3-39 损伤产物 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 的晶胞结构图

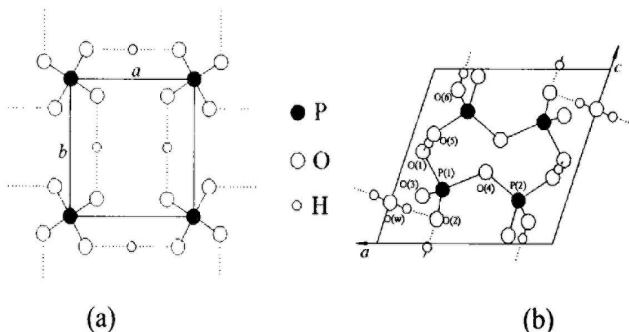


图 3-40 (a) KDP 晶体投影于(001)面上的结构图; (b) $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 投影于 b 平面上的结构图

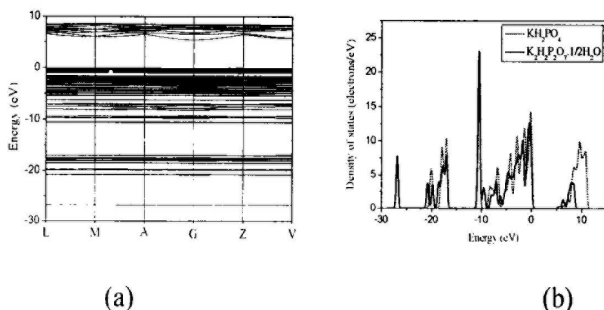


图 3-41 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 的(a)能带和(b)态密度图

表 3-3 采用第一性原理计算的 $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 晶胞参数和键长值, 与实验结果比较。Distances are in Å, and angles are in degrees.

	Calculated	experiment
a	18.2886	17.96
b	6.99439	6.958
c	14.6540	14.24
β	119.988	120.9
O(1)-O(5)	2.577	2.583
H-O(5)	1.034	1.08
O(2)-O(6)	2.551	2.547
H-O(6)	1.031	1.08
O(2)-O(w)	2.813	2.857
H-O(w)	0.987	1.0
P(1)-O(4)-P(2)	135.601	129.3
P(1)-O(1)	1.549	1.579
P(1)-O(2)	1.492	1.505
P(1)-O(3)	1.465	1.477
P(1)-O(4)	1.602	1.617
晶胞体积		

通过采用第一性原理计算分析 KDP 晶体的晶格参数、键长、电子结构、劲度系数进一步认识了 KDP 晶体的基本性质。计算分析激光损伤产物, 确定了损伤产物的带隙和氢键强度, 它很有可能是激光损伤发展的吸收源。

3.6 激光预处理技术提高 KDP/DKDP 晶体抗激光损伤能力

研究 KDP/DKDP 晶体损伤特性和机理的最终目的是为了提高晶体抗激光损伤能力。随着高功率激光系统研究的深入, 对光学元件的负载能力提出了更高的要求, 因此提高晶体抗损伤能力非常必要。

美国 LLNL 实验室和法国兆焦实验均已采用激光预处理技术提高 KDP/DKDP 晶体的抗激光损伤能力, 使得晶体负载能力达到 ICF 驱动器对光学元件的要求。美国 LLNL 实验室研究了各种脉宽激光作用下预处理效果, 确定了脉宽为 500ps 激光作用时, 预处理效果最佳, 并在 2007 年搭建了亚纳秒激光预处理平台, 使得激光预处理能将晶体抗激光损伤能力提高 2.5X^[78]。

本节将采用激光预处理技术研究提高 KDP/DKDP 晶体抗激光损伤能力的效果。深入分析激光参数对预处理效果的影响, 寻找影响预处理效果的主导因素,

并探索高效、可行的预处理方案。

3.6.1 激光预处理平台

激光预处理技术是采用较低能流密度的激光光束辐照光学元件，并逐步提高辐照强度达到提升元件负载能力的后处理技术。小光斑扫描激光预处理系统是采用小光斑激光高斯光束对大口径光学元件进行全口径光栅扫描，扫描间距满足覆盖扫描区域的激光能量为最高能量的 90%，工作原理如图 3-42 所示。

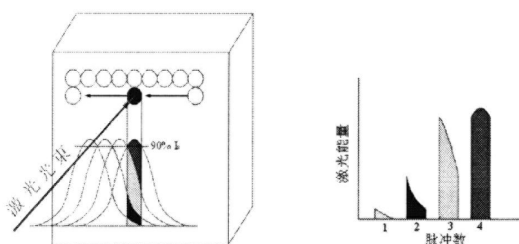


图 3-42 光栅扫描激光预处理工作原理

在激光损伤测试系统的基础上通过改变运作方式完成激光预处理实验，装置原理如图 2-1 所示。激光光束由 Nd:YAG 激光器输出脉宽为 9ns 的 1064nm 激光，通过倍频和混频晶体获得 532nm (7.5ns) 和 355nm (6ns) 的激光。能量调节器调节激光器输出的激光光束能量，使激光脉冲能量符合预处理要求。激光偏振态由 $\lambda/2$ 波片控制。样品放置在聚焦系统的焦点处，并固定在三维移动平台上，根据需要移动或转动平台，移动样品使激光辐照时获得不同的预处理位置，转动样品可获得预处理要求的入射角。分束器将激光束取样至光束参数测量设备，同时对光束脉冲空间分布、光束脉冲时间分布和脉冲能量进行测量。损伤探测系统在线探测激光辐射前后 KDP/DKDP 晶体体内损伤情况。

在激光预处理过程中，重要的是需要对元件进行均匀处理。为了满足激光预处理对硬件的要求，需要保证以下两点：(1) 保证激光输出能量的稳定性，(2) 精确控制扫描步长。

3.6.2 激光参数对预处理效果的影响

为了使激光预处理能在最短时间内达到最佳预处理效果，我们测试了预处理激光能量、能量台阶、脉冲个数对预处理效果的影响，确定各个参数的重要性。

3.6.2.1 预处理激光能量

通过改变预处理激光能量研究了激光能量对预处理效果的影响。如图 3-43 所示，在没有引起损伤的情况下，我们发现激光能量越大，预处理效果就越好。

因此在预处理的过程中应当尽量提高预处理能量。同时也可以发现只有当预处理激光能量高于某个阈值时才能达到预处理效果,图 3-43 中预处理激光能量为 $2.2\text{J}/\text{cm}^2$ 时并不能提高晶体的抗损伤能力。

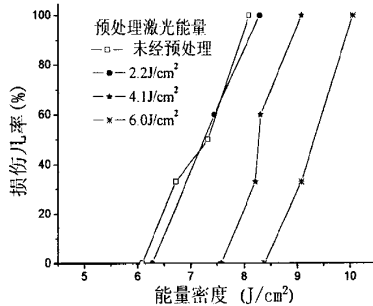


图 3-43 不同预处理激光能量对预处理效果的影响

3.6.2.2 能量台阶

通过改变预处理能量台阶数研究能量台阶对激光预处理效果的影响。如图 3-44 所示,不同的台阶数影响着预处理效果。1 个台阶的预处理效果(激光能量为 $5.2\text{J}/\text{cm}^2$)明显低于 2 个台阶的预处理效果(激光能量为 2.6 和 $5.2\text{J}/\text{cm}^2$)。而 2 个台阶的预处理效果与 3 个台阶的预处理效果(激光能量为 $1.8, 3.6, 5.2\text{J}/\text{cm}^2$)基本相同。由此可见能量台阶并不是越细越好,为了提高激光预处理的效率需要选择一个适当的能量台阶,这样既能达到效果,又能提高效率,使激光预处理成为一种切实可行的提高负载能力的手段。

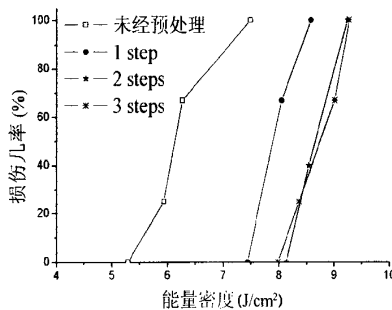


图 3-44 不同能量台阶对预处理效果的影响

3.6.2.3 脉冲数

通过改变预处理激光脉冲数研究脉冲数对激光预处理效果的影响。激光能量为 $4.5\text{J}/\text{cm}^2$ 时,预处理后的损伤几率如图 3-45 所示。2 个脉冲的预处理效果优于

单脉冲，但是 2、3、4 个脉冲的预处理效果相似，可以看出脉冲数也不是越多越好，我们需要选择一个适当的脉冲数来提高预处理效果和效率。

多脉冲激光作用下，激光损伤的累积效应就会表现出来，但是从我们的实验结果可以看出适当的脉冲数并没有使晶体产生损伤，反而提高了预处理效果，增强了晶体负载能力，这说明适当的脉冲数是可以起到进一步稳定杂质或缺陷、抑制损伤产生的。

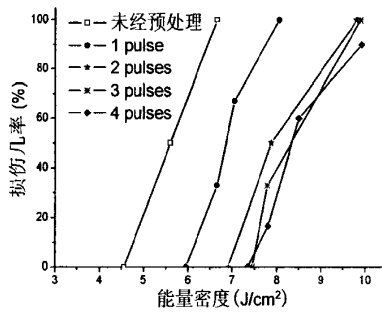


图 3-45 不同脉冲数对激光预处理效果的影响

由此可见，激光能量是决定激光预处理效果的主要因素，因此在激光预处理过程中应当尽可能提高预处理能量，能量台阶和重复脉冲数应当选择恰当，这样才能保证在最短时间内达到最佳预处理效果。

3.6.3 一种高效的激光预处理方案

通过研究激光参数对预处理效果的影响，我们提出了一种高效的预处理方案。由于预处理激光能量越高，预处理效果就会越好，为了保证在较高的激光能量作用下晶体不产生破坏，首先采用 N-ON-1 处理方法提高抗损伤能力，这个台阶数一般在 2~4 个左右，因为台阶数过多也不能进一步提高它的抗损伤能力。在采用 N-ON-1 的方法达到较高预处理激光能量后，采用 S-ON-1 的处理方法用最高预处理激光能量再次对晶体进行预处理，这时的脉冲数一般也设在 2~4 个左右。适当的脉冲数可以提高预处理的效果和效率。通过找到适当的最高预处理激光能量、台阶数和脉冲数可以在保证预处理效率的基础上最大限度的提高预处理效果。图 3-46 就是采用这种方案得到的预处理效果。可以看出每一步预处理过程都提高了它的抗激光损伤能力。最终我们将它的损伤阈值提高到了 1.8 倍。

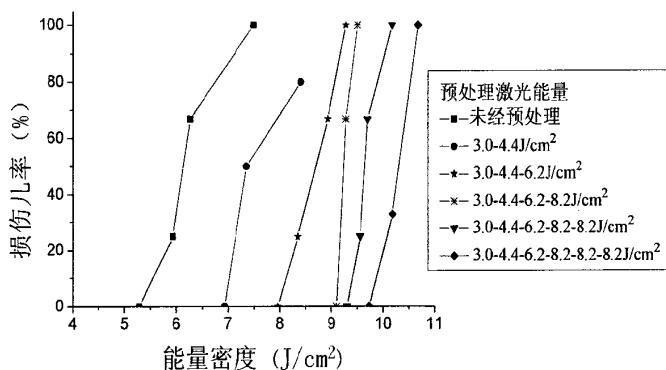


图 3-46 采用高效方案预处理 KDP 晶体后它的损伤几率

3.7 本章小结

本章采用 KDP/DKDP 晶体激光损伤测试系统研究了晶体激光损伤现象、特性,分别探讨了单脉冲和多脉冲激光作用下晶体表面和体内损伤现象,明确体内损伤和表面损伤形成和发展情况的差异,为提高损伤能力指明了方向。通过统计分析晶体抗激光损伤能力与激光参数、晶体切向、测试方法、生长方式的关系,深入认识晶体负载能力的影响因素,对损伤模型建立提出了要求。

通过酸法刻蚀将体内损伤点呈现在表面,采用扫描电镜和光学显微镜细致分析 1064nm 和 355nm 激光损伤点微细结构。同时,从三个正交角度观察损伤点二维截面图,重构出损伤点三维形貌图。在此基础上提出 KDP/DKDP 晶体的激光损伤模型,解释了不同波长损伤形貌存在差异的原因,以及定向裂纹的形成机理。

采用第一性原理计算了纯 KDP 晶体、激光损伤产物的晶格参数和电子结构。通过计算纯 KDP 晶体,深入认识晶体带隙、吸收系数、劲度系数等,理解晶体的各种光学和力学性质。通过计算表面损伤产物的晶格参数和电子结构表明表面激光损伤产物的带隙小于 KDP 晶体带隙,且氢键易于断裂,是表面损伤生长的吸收源。

采用激光预处理技术研究了提高 KDP/DKDP 晶体抗激光损伤能力的效果,明确激光预处理技术的可行性。深入分析预处理能量、能量台阶、脉冲个数对预处理效果的影响,寻找影响预处理效果的主导因素,并提出了一套高效、可行的预处理方案。

4 熔石英激光损伤及抑制技术

4.1 引言

熔石英材料具有良好的光学、热学、力学性能，是强激光光学元件的首选材料，主要用于制造聚焦透镜、窗口元件、取样光栅、防溅射屏等，它是大口径高功率激光系统中不可缺少的光学元件，但是它们的紫外激光损伤问题一直制约着高功率激光系统的运行通量，特别是有些损伤点尺寸会在后续激光作用下生长，损伤点一旦生长将不得不更换元件，这大幅度降低了熔石英元件的使用寿命，也造成了极大的损耗。

为了提高熔石英元件的抗激光损伤能力，必须深入研究高通量激光作用下熔石英元件的损伤特性，分析损伤点三维结构和物质成分，深入剖析熔石英元件的损伤过程，探索引起激光损伤的吸收源，为生长加工提供可靠依据，最终改进工艺提高负载能力。

近年来，对于熔石英的损伤研究从来没有停止过，在大量实验结果和理论分析的基础上，基本上形成了几种主要的理论模型，如杂质或缺陷诱导损伤模型^[79,80]，裂纹诱导损伤模型^[81]，自聚焦效应^[82]等。尽管这些理论能够合理解释部分实验现象，但都存在很大的局限性。目前国际学术领域已经公认，亚表面缺陷是诱导激光损伤的吸收源，因此深入认识亚表面缺陷的存在形式对于分析损伤形成机制非常必要。

研究熔石英损伤特性和机理的最终目的是为了提高晶体抗激光损伤能力，提高熔石英激光负载能力主要从以下几方面着手：（1）改进加工工艺，特别是改进抛光工艺，从根本上减少亚表面缺陷，如磁流体加工工艺^[83,84]；（2）后处理方法提高元件抗激光损伤能力，如湿法刻蚀^[85,86]和激光预处理^[87]技术等，并可以使用多种方法结合，如结合 HF 酸刻蚀和激光预处理^[88,89]。

在加工工艺和后处理技术达到极限的情况下，很多损伤点还有可能会出现，并且有些损伤点会在后续激光作用下发展，因此探索抑制损伤发展的修复技术非常重要。LLNL 实验室探索了酸法刻蚀、机械磨削、飞秒激光修复、CO₂ 激光熔融修复等技术修复损伤点抑制损伤发展，结果表明 CO₂ 激光熔融修复的效果最好，经修复后 90% 的损伤点不会发展^[90,91,92]。

本章将研究熔石英激光损伤形成和生长特性, 深入分析损伤点的三维微细结构和物质成分, 并结合熔石英元件的生长和加工条件, 建立损伤形成和发展机理。采用湿法刻蚀研究了亚表面缺陷的存在形式, 明确了亚表面层结构为损伤机制分析提供可靠依据。采用湿法刻蚀和激光预处理技术研究了提高元件负载能力的效果, 采用 CO₂ 激光熔融修复技术研究了抑制损伤发展的修复效果。

4.2 熔石英激光损伤特性

4.2.1 单脉冲激光作用下熔石英激光损伤现象

采用如图 2- 1 所示的损伤测试平台研究高通量激光作用下熔石英激光损伤现象。熔石英激光损伤主要发生在前、后表面, 前表面为激光入射面, 后表面为激光出射面。同时测量前、后表面的抗损伤能力, 结果表明前表面的损伤阈值是后表面的~1.5 倍, 如图 4- 1 所示, 并且在较高通量作用下损伤点尺寸生长主要发生在后表面, 所以主要关注熔石英后表面的损伤特性。

在 355nm 高通量激光作用下, 氧化铈抛光的熔石英典型损伤形貌主要分有 两种: (1) 麻点损伤, 它是由高密度针点组成, 一个破斑内有几百甚至几千个针点, 如图 4- 2 所示; (2) 坑状损伤, 如图 4- 3 所示。采用扫描电镜和原子力显微镜分析了针点和坑点的横向和纵向尺寸: 针点直径为~1 μ m, 深度是 50nm~200nm; 坑点直径为几十微米, 深度是 1 μ m~5 μ m。采用 1-ON-1 损伤测试方式研究了这两种形貌的形成阈值, 结果表明产生麻点损伤的阈值在 8~10J/cm², 产生坑状结构的阈值在 22~24J/cm²。8~22J/cm² 激光能量作用下, 损伤形貌主要表现为麻点结构。

不同激光能量作用下, 麻点损伤内所包含的针点数目如图 4- 4 所示, 表明随着激光能量的增加针点数目呈指数增长。

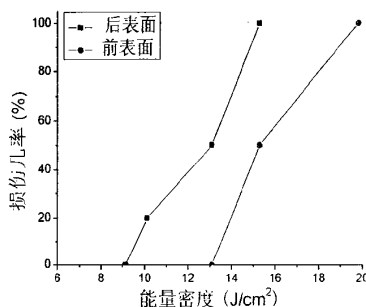
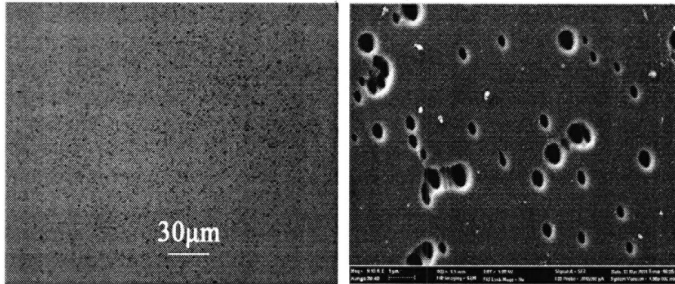
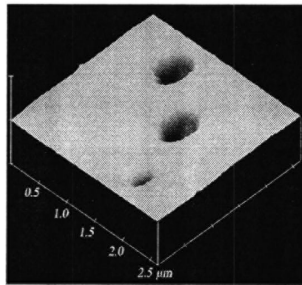


图 4-1 熔石英前、后表面损伤几率对比图



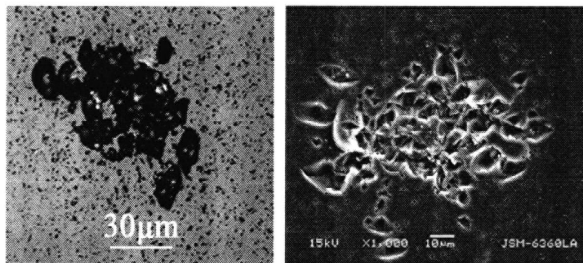
(a)

(b)



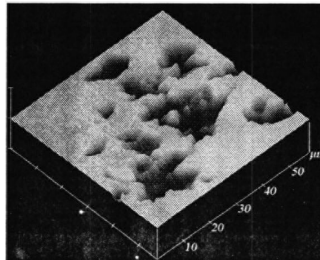
(c)

图 4-2 采用 (a) 光学显微镜, (b) 扫描电镜, (c) 原子力显微镜观察麻点损伤



(a)

(b)



(c)

图 4-3 采用 (a) 光学显微镜, (b) 扫描电镜, (c) 原子力显微镜观察坑状损伤

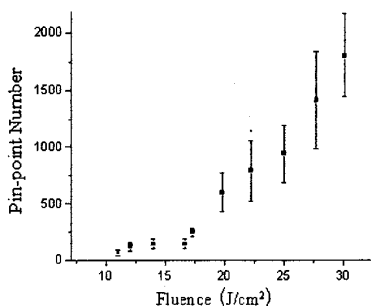


图 4-4 不同激光能量作用下，麻点损伤内所包含的针点数目

4.2.2 多脉冲激光作用下熔石英激光损伤现象

采用 S-ON-1 测试方式测量了熔石英材料在多脉冲激光作用下的累积特性。比较不同脉冲激光作用下的损伤几率，结果表明 1-ON-1, 10-ON-1, 100-ON-1 和 1000-ON-1 测试得出的损伤阈值相近，但是采用单脉冲测试得到的损伤几率明显低于多脉冲测试得到的几率，特别是在激光能量大于 $15\text{J}/\text{cm}^2$ ，多脉冲的损伤几率都是 100%，但是单脉冲的损伤几率却明显低于 100%。如图 4-5 所示。比较采用不同脉冲数测试得出的损伤几率图可以看出，多脉冲激光作用下的累积效应主要出现在前 10 个脉冲。

在多脉冲作用下熔石英的两种典型损伤形貌所表现出的累积效应是不同的。麻点损伤产生后，在后续激光作用下针点的尺寸并没有增长，但是针点的数目会继续增长，如图 4-6 所示，方框内的针点就是在后续激光作用下产生的，在后续 300 个激光脉冲作用下针点个数从 1200 点增长到 1600 点。

坑状损伤产生后，在后续激光脉冲下它的尺寸会很快增大。测试熔石英的损伤生长阈值，如图 4-7 所示，它的生长阈值在 $\sim 24\text{J}/\text{cm}^2$ ，这个生长阈值与 1-ON-1 作用下坑状损伤点的产生阈值相近。如图 4-8 所示，经过 21 个脉冲作用后，坑状损伤直径从 $100\mu\text{m}$ 增大到 $2200\mu\text{m}$ 。测量每个脉冲作用后的损伤点尺寸，结果如图 4-9 所示，曲线拟合后表明坑点尺寸随脉冲数增加而指数增长。我们也测试了不同能量作用下的生长速度，结果表明激光能量越大，尺寸增长就越快。

麻点损伤是由高密度针点组成，这些针点虽然不会再后续激光作用下生长，但是它们会调制光束破坏后续光学元器件，因此必须去除、抑制或减少麻点损伤的产生。而坑点损伤会在后续激光作用下生长，因此在尽量减少坑点损伤的同时，也要发展损伤修复技术抑制坑点损伤生长。由此可见损伤现象的研究为提高抗损伤能力指明了方向。

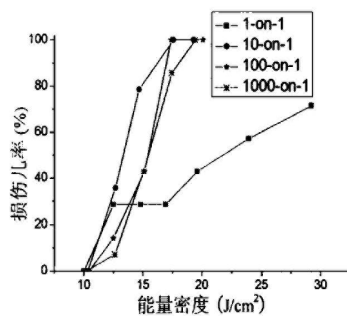


图 4-5 不同数量的激光脉冲作用下的激光损伤几率

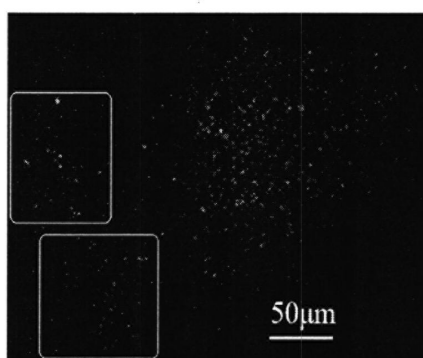


图 4-6 麻点损伤在后续脉冲作用下针点数目增加(从 1200 点增加到 1600 点)(激光能量密度 $21.8J/cm^2$)

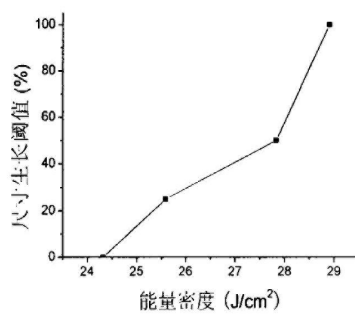


图 4-7 熔石英材料的损伤点尺寸生长阈值

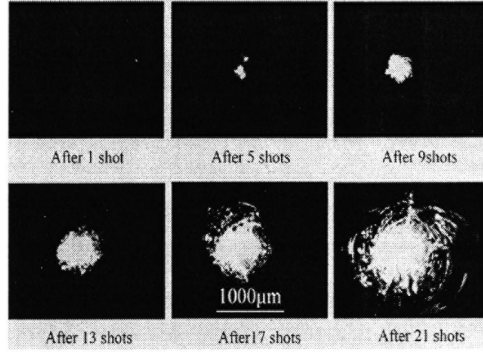
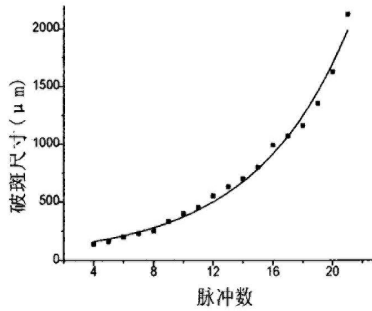


图 10

图 4-8 坑状损伤在后续脉冲作用下尺寸增大(激光能量密度为 $29.9\text{J}/\text{cm}^2$)图 4-9 多脉冲激光作用下坑状损伤尺寸指数增大(激光能量密度为 $29.9\text{J}/\text{cm}^2$)

4.3 熔石英激光损伤形成机制分析

实验结果表明,麻点损伤中的针点深度为 $50\sim 200\text{nm}$,坑状损伤深度为 $1\sim 5\mu\text{m}$ 。可见熔石英表面损伤主要是由表面或亚表面杂质或缺陷引起。国际上目前普遍认为亚表面缺陷是引起熔石英表面损伤的主要原因^[93,94]。

亚表面缺陷是熔石英在切割、研磨、抛光等光学加工过程中引入的,研磨和抛光是引入亚表面缺陷的主要过程。图 4-10 是前人总结实验结果提出的亚表面层结构。亚表面结构的最上面一层是再沉积层,它是由于抛光过程中已被抛去材料再沉积到样品表面引起的,再沉积层的厚度为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 。亚表面结构的第二层为亚表面缺陷层,由于抛光或研磨过程中,与样品碰撞会产生划痕或者裂纹,这些划痕或裂纹为吸收性杂质提供了匿藏处。

根据上述分析不难看出，麻点损伤和坑状损伤与亚表面结构紧密相连。麻点损伤来自于再沉积层中的吸收性杂质，而坑状损伤来自于亚表面层中藏匿于裂纹或划痕中的吸收性杂质。下面分析麻点损伤和坑状损伤的形成机理。

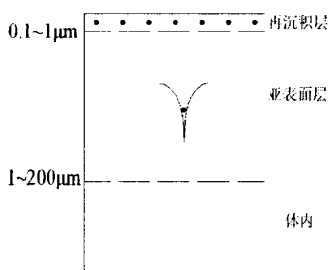


图 4-10 亚表面层结构

4.3.1 麻点损伤产生机理

为了进一步了解麻点损伤的形成机理，采用扫描电镜观察针点横向和纵向结构，如图 4-11 所示。图 4-11(a)所示为针点横向形貌图，图中小颗粒为碳颗粒（为了提高扫描电镜的放大倍率，在熔石英表面镀制了一层碳）。图中可以看出针点底部光滑，并没有凹凸不平的表面。同时采用聚焦离子束切割针点，得到了针点的截面图，如图 4-11(b)所示，坑点截面光滑，并不存在坑坑洼洼的表面，也不存在裂痕。根据这样的形貌，我们认为麻点损伤产生于热熔融破坏，针点表面附近一层白色区域就是由于熔融引起，这也证明了热熔融破坏机理的正确性。具体模型如下：

当激光辐照在熔石英元件上时，吸收性杂质或缺陷的电子吸收光子能量跃迁到导带，这些电子就为碰撞电离提供了初始自由电子。自由电子通过碰撞离化使得电子数密度急剧增加，当电子数密度超过临界值时就会形成等离子体。等离子体具有较大的吸收系数，它能吸收激光能量，使得温度瞬间升高，同时扩展等离子体。等离子体扩展的同时也增大了吸收激光量，温度也会进一步升高。

由于引起麻点损伤的吸收性杂质或缺陷距离表面很近，基本上在 200nm 之内，当吸收性杂质吸收激光能量形成等离子体时，等离子体的尺寸也已经大于 200nm，此时等离子体完全暴露于表面，因此不存在压力致使其发生“微爆炸”。所以它是在热熔融和热蒸发的方式下引起麻点损伤。蒸发速度可以表述为^[95,96]：

$$V = V_0 e^{-U/kT} \quad (4-1)$$

其中 U 是指每个原子的蒸发潜热，对于熔石英而言，它的蒸发潜热 $U=3.6\text{eV}$ ， $V_0=3.8 \times 10^5 \text{cm/s}$ 。C.W. Carr 已经探测到 SiO_2 玻璃损伤产生时的温度 $T=11500\text{K}$ ，

此时 $V=1.0 \times 10^4 \text{ cm/s}$, 1ns 的时间内蒸发去除的物质深度为 $d=V \times 1\text{ns}=100\text{nm}$ 。

我们也计算了不同温度下蒸发速率, 以及 1ns 时间内的蒸发值, 如表 4-1 所示, 纳秒时间内蒸发去除厚度与温度的关系如图 4-12 所示。从图中可以看出随着温度的升高, 纳秒时间内去除厚度也大大增加。

根据热传导方程可知, 等离子体吸收激光能量使得温度升高的同时, 也会因为热传导的存在将热量传递给周围的介质材料, 引起温度梯度。不同温度下其蒸发速率会发生变化, 因此就出现了如麻点损伤这样的平滑坑。

表 4-1 不同温度作用下熔石英蒸发速率和蒸发厚度

温度	5000	10000	15000	20000
蒸发速率(cm/s)	9.0×10^1	5.7×10^3	2.35×10^4	5.5×10^4
蒸发厚度(nm)	0.9	57	235	550

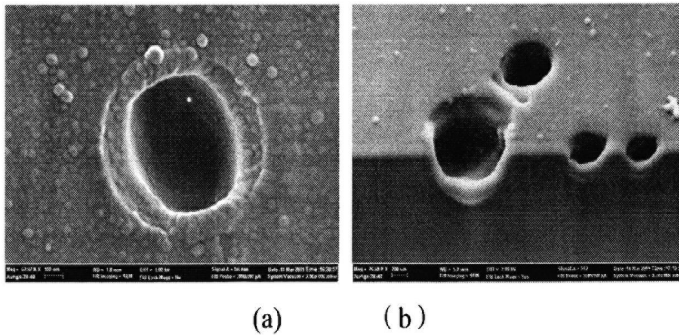


图 4-11 麻点损伤 (a) 横向和 (b) 纵向扫描电镜图

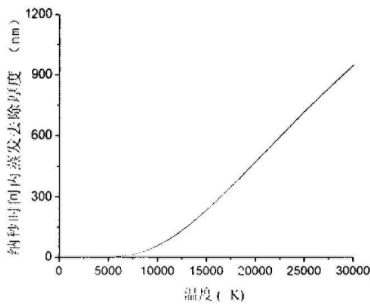


图 4-12 纳秒时间内去除长度与温度的关系图

4.3.2 坑状损伤产生机理

如图 4-13(a)所示,坑点损伤一般由两部分组成,中心区域为熔融区,周围为剥落区。细致观察熔融区和剥落区如图 4-13(b)和(c)所示。可以看出熔融区的物质有明显被熔化的痕迹,而剥落区内的物质并没有被熔化,而是有被剥离痕迹。根据这样的形貌,我们认为坑点损伤产生于“热爆炸”破坏,具体模型如下:

当激光辐照在熔石英元件上时,吸收性杂质或缺陷的电子吸收光子能量跃迁到导带,这些电子就为碰撞电离提供了原始的自由电子。自由电子通过碰撞离化使得电子数密度急剧增加,当电子数密度超过临界值时就会形成等离子体。等离子体具有较大的吸收系数,它能吸收激光能量,使得温度瞬间升高,同时扩展等离子体。等离子体扩展的同时也增大了吸收激光量,温度也会进一步升高。

由于引起坑点损伤的吸收性杂质或缺陷距离表面较远,基本上在 $2\mu\text{m}$ 之上,当吸收性杂质吸收激光能量形成等离子体时,等离子体的尺寸虽然开始扩展但是还没有被暴露于表面,因此当等离子体急剧升温,气化产生很高的压力(如第 2 章所述, $1\mu\text{m}$ 的物质气化后可以产生 1 万个大气压的压力)。瞬间的压力增大致使“微爆炸”的产生,巨大的压力把表面层掀去,于是就产生了“剥落区”。

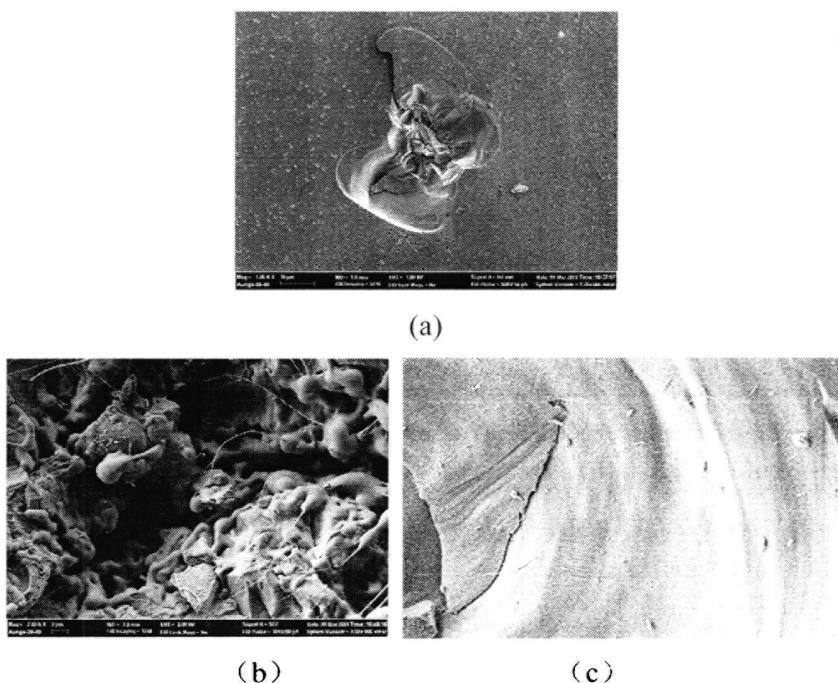


图 4-13 坑点损伤形貌图, (a)全貌, (b)熔融区, (c)剥落区

4.4 熔石英激光损伤发展机理分析

如 3.3 节所述, 麻点损伤在后续激光作用下, 它的尺寸不会继续生长, 而坑点损伤会在后续激光作用下生长。对比麻点损伤和坑点损伤在形貌和物质成分方面的差异, 可以找出损伤生长机理。

4.4.1 麻点和坑点损伤形貌差异

通过扫描电镜和聚焦离子束切割坑点损伤, 获得了坑点损伤的横向和纵向结构, 如图 4-14 所示。与图 4-11 所示的麻点损伤横向和纵向结构相比较, 可以发现, 麻点损伤表面光滑, 而坑点损伤表面坑坑洼洼凹凸不平; 并且坑点损伤在横向和纵向都存在裂纹。

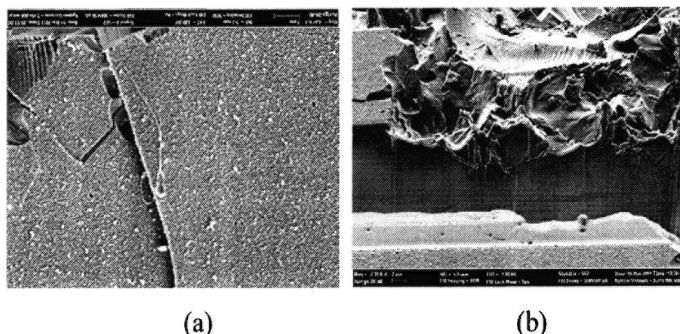


图 4-14 坑点损伤 (a) 横向和 (b) 纵向上存在的裂纹

4.4.2 麻点和坑点物质成分差异

通过能谱分析了麻点损伤、坑点损伤以及无损伤区域的 Si:O 原子数之比。针对坑点损伤, 分别测试熔融区和剥落区的 Si:O 原子数比。如图 4-15 所示, 熔融区内的 Si:O 个数比为 34.7:65.3; 如图 4-16 所示, 剥落区内的 Si:O 个数比为 27.25:72.75。如图 4-17 所示, 麻点损伤中针点区域的 Si:O 个数比为 29.45:70.55。如图 4-18 所示, 无损伤处的 Si:O 个数比为 27.38:72.62。检测 5 处麻点损伤、坑点损伤和无损伤区域的 Si:O 个数比, 如表 4-2 所示, 可以看出坑点损伤熔融区内的失氧率最高, 针点区域的 Si:O 个数比也超过了无损伤区域的比值, 可见坑点损伤熔融区和针点区域都存在一定的失氧。而坑点损伤剥落区的 Si:O 个数比与无损伤区域的比值相当, 它并不存在失氧问题。

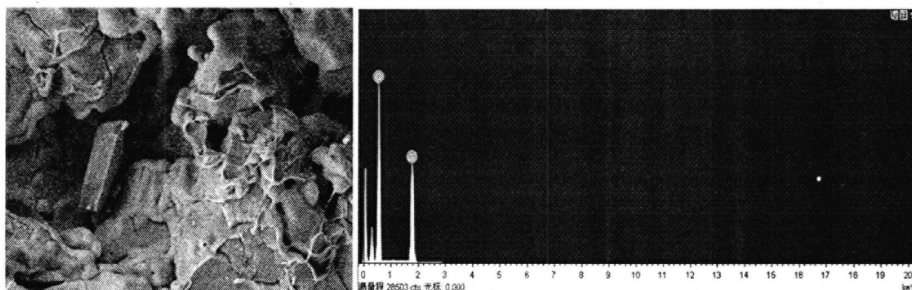


图 4-15 坑点损伤熔融区的 Si:O 个数比为 34.7:65.3

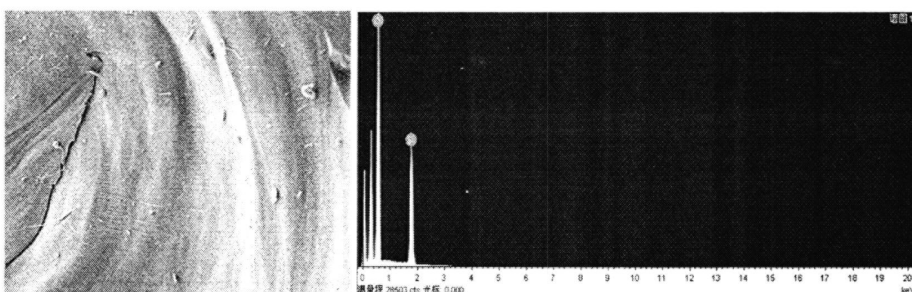


图 4-16 坑点损伤剥落区的 Si:O 个数比为 27.25:72.75

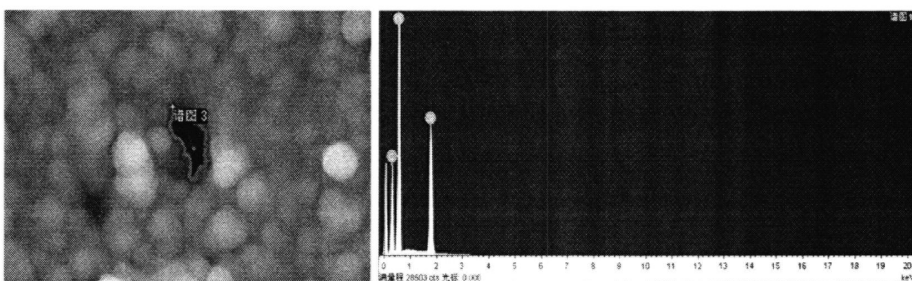


图 4-17 麻点损伤中针点（途中红圈内）的 Si:O 个数比为 29.45:70.55

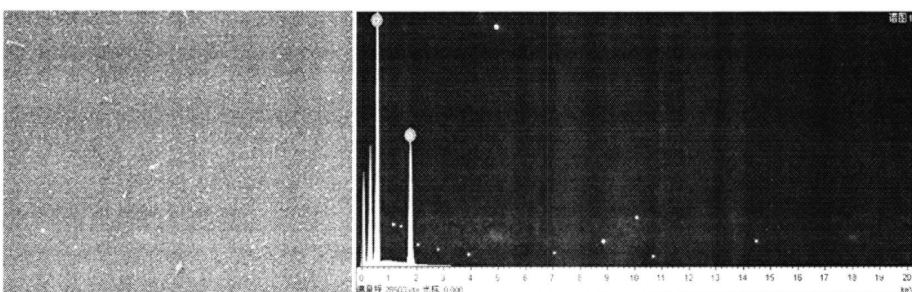


图 4-18 无损伤区域内的 Si:O 个数比为 27.38:72.62

表 4-2 麻点损伤、坑点损伤和无损伤处的 Si:O 个数比统计值

区域		最大值	最小值	平均值
坑点损伤	熔融区	34.7	30.57	32.1
	剥落区	28.03	26.22	27.2
麻点损伤		30.56	29.35	29.8
未损伤处		27.38	27.04	27.3

4.4.3 损伤发展机理分析

麻点损伤和坑点损伤的区别主要有两点：(1) 麻点损伤表面光滑，而坑点损伤表面凹凸不平，并且坑点损伤中存在裂纹而麻点损伤没有；(2) 坑点损伤熔融区物质失氧率大于麻点损伤处物质失氧率。

4.4.3.1 氧的缺失

由于氧的缺失会形成氧空位缺陷 ($\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$)，并且氧的缺失必然伴随着 Si-O 键的断裂，Si-O 键的断裂会形成两类缺陷，即 E' 心缺陷 ($\equiv\text{Si}\cdot$) 和非桥氧缺陷 ($\text{Si}-\text{O}\cdot$)。由表 1-4 可知，这些缺陷的特征吸收远小于熔石英的带隙，特别是非桥氧缺陷它的特征吸收为 2.0eV，在 355nm (3.5eV) 激光作用下，该缺陷将强烈吸收激光能量。

坑点损伤中熔融区的失氧率最高，它所形成的缺陷最大，也最有可能形成非桥氧缺陷，而麻点损伤中的失氧率相对较小，麻点损伤内的缺陷相对较少。因此坑点损伤中的物质更有可能吸收激光能量引起损伤点生长。

4.4.3.2 裂纹的影响

采用时域有限差分方法计算麻点损伤和坑点损伤周围的光强分布，为了简化模型，假设麻点损伤和坑点损伤如图 4-19 所示，坑点损伤的径向尺寸为 90 μm ，纵向深度为 5 μm ，麻点损伤中针点的径向尺寸为 1 μm ，纵向深度为 200nm，针点密度为 350 个/mm (二维)。入射光为具有高斯分布的激光束，振幅为 1.0V/m，波长为 1064nm，脉宽为 3ns，熔石英折射率为 1.5，光垂直于样品表面入射，模拟区域周围采用完全匹配吸收 (PML) 边界。图 4-20 为麻点损伤和针点损伤附近的电场分布，从图中可以看出坑点损伤周围的电场增强效应明显，而麻点损伤周围的电场相对较弱，麻点损伤周围的峰值电场强度为 0.74V/m，而坑点损伤的峰值电场强度为 1.35V/m；坑点损伤周围的峰值光强是麻点损伤周围峰值光强的 3.3 倍。由此可见麻点损伤周围的光强分布远小于坑点损伤，因此坑点损伤更容易在后续激光脉冲作用下生长。

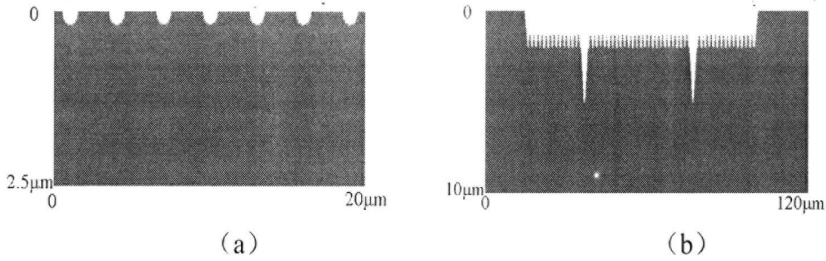


图 4-19 (a) 麻点损伤和 (b) 坑点损伤的二维模型示意图

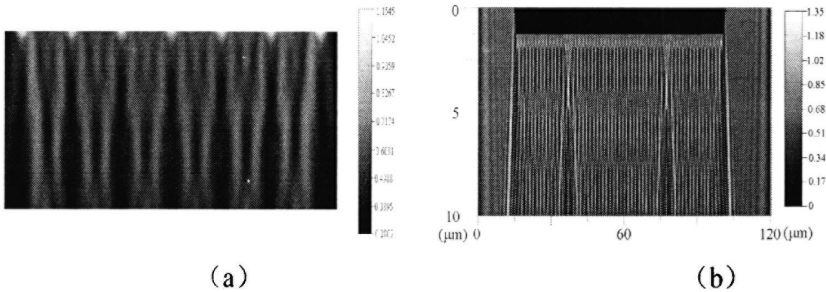


图 4-20 (a) 麻点损伤和 (b) 坑点损伤附近电场分布示意图

同时裂纹的存在也降低了材料的韧性，并且在外力作用下裂纹会扩展，这都将导致损伤点尺寸增长。

综上所述，由于氧的缺失引起的缺陷很可能是损伤生长的吸收源，而裂纹的存在导致了电场增强、材料韧性降低，促成了损伤点生长。

4.5 湿法刻蚀技术提高熔石英及光学薄膜抗损伤能力

熔石英表面麻点损伤会影响透过率，并调制光束破坏后续光学元件；坑点损伤会在后续激光作用下生长，降低元件的使用寿命。细致分析熔石英的损伤特性和损伤点结构及成分，就是为了去除或抑制损伤点，提高玻璃抗激光损伤能力。

通过对熔石英元件表面损伤特性、损伤形貌和物质成分的分析已经确定了亚表面缺陷是引起激光损伤的主要因素。国际学术领域已经公认，亚表面缺陷是诱导激光损伤最重要因素，因此对于亚表面缺陷的研究非常必要。

亚表面缺陷是指在研磨、抛光等加工过程中产生的部分或完全隐藏于抛光再沉积层下的微裂纹和划痕。亚表面缺陷的结构如图 4-10 所示，抛光层以下 1~100 μm 深度由微裂纹和少量杂质或缺陷组成，它被抛光再沉积层所覆盖的缺陷层，即亚表面缺陷层。

控制或消除熔石英亚表面缺陷主要采用以下两方面措施。第一，定量研究亚表面缺陷的形貌、缺陷形成机理及相关参数。第二，改进加工工艺去除亚表面层的微裂纹、划痕、杂质等缺陷从而提高光学元件抗激光损伤能力。LLNL 近年来在亚表面缺陷诱导激光损伤的理论研究及改进生产工艺研究上取得了大量成果，主要包括：

(1) 确定了熔石英激光损伤主要来源于亚表面缺陷，包括划痕和杂质，导致损伤的缺陷主要尺寸在 $100\text{nm}\sim\mu\text{m}$ 量级，特别是大量的吸收性杂质易诱导灾难性损伤^[93, 97]；

(2) 主要就膜层中的颗粒模型，设计计算流程并编写了若干基于数值计算方法的计算机模拟程序，较成功地模拟了损伤产生过程^[98]。典型的数值方法是时域有限差分法 (FDTD) ^[99]；

(3) 提出了从根本上减少亚表面缺陷的有效方法：(1) 改进加工工艺，特别是改进抛光工艺，从根本上减少亚表面缺陷，如磁流体加工工艺；(2) 后处理方法提高元件抗激光损伤能力，如湿法刻蚀和激光预处理技术等，并可以使用多种方法结合，如结合 HF 酸刻蚀和激光预处理。

本节将研究亚表面缺陷的表征技术，深入理解亚表面缺陷的存在形式。探索亚表面缺陷去除方法，明确去除亚表面缺陷对熔石英元件抗损伤能力的影响，并进一步分析基底亚表面缺陷对激光薄膜抗损伤能力的影响。

4.5.1 湿法刻蚀表征亚表面缺陷

4.5.1.1 湿法刻蚀流程

湿法刻蚀是表征亚表面缺陷及消除亚表面缺陷的一种重要手段。由于易于实现，所以在工程及科研中得到广泛应用。

我们所采用的湿法刻蚀步骤如下：

- (1) 配制低浓度的氢氟酸溶液（溶液浓度为 1% HF 和 15% NH_4F ）。
- (2) 清洗元件，采用手工清洗。
- (3) 观察元件表面的划痕和凹坑数目，并记录划痕和凹坑的大致位置。
- (4) 刻蚀，将基片完全浸泡在溶液中，保持通光面与溶液充分接触，刻蚀时环境温度为 23°C ，保持温度不变，通过控制刻蚀时间来控制刻蚀深度（熔石英元件的酸蚀速率约为 $25\text{nm}/\text{min}$ ）。
- (5) 刻蚀完成后取出元件，立即用去离子水冲洗 3 分钟，然后采用超声清洗 5 分钟，去除残留在元件表面的 HF 酸溶液，然后晾干。

(6) 观察元件表面的划痕和凹坑数目，并记录划痕和凹坑的大致位置。

(7) 对比刻蚀前后熔石英表面情况，确定亚表面缺陷的形貌、尺寸等。

4.5.1.2 湿法刻蚀对表面粗糙度的影响

采用轮廓仪测试了熔石英元件刻蚀前后表面均方根粗糙度，刻蚀深度为 200nm，如图 4-21 所示，对刻蚀前后的元件表面分别测试 10 次均方根粗糙度，图 4-22 给出了粗糙度统计图。可以看出酸蚀去除 200nm 对基片表面均方根粗糙度的影响很小，但由于划痕等缺陷被暴露的影响，同一基片不同测量位置粗糙度的起伏会略微增大。

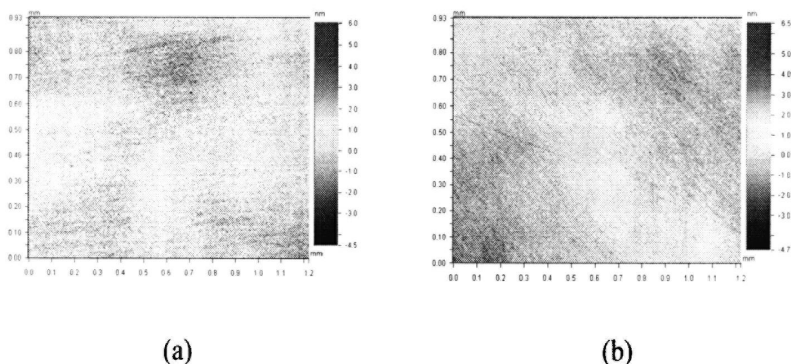


图 4-21 熔石英 (a) 刻蚀前, (b)刻蚀后的表面粗糙度

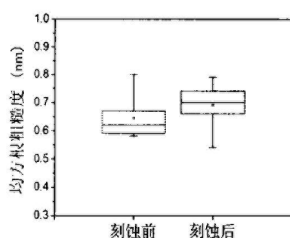


图 4-22 熔石英 (a) 刻蚀前, (b)刻蚀后表面粗糙度统计图

4.5.1.3 亚表面缺陷形貌

比较刻蚀前后熔石英样品表面发生的变化，发现酸蚀后样品表面主要出现两种典型形貌：连续划痕和不连续划痕，如图 4-23 所示。连续划痕一般较长，但宽度相对较窄；不连续划痕由一个个小凹点连续排列而成，它长度较短，但宽度相对较宽。连续划痕长度一般为几十微米到几百微米，宽度一般 $\sim 1\mu\text{m}$ ；不连续划痕长度一般为几十微米，宽度一般为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。这样的划痕为吸收性杂质提供了藏匿处，很多学者认为引起激光损伤的吸收性杂质尺寸为纳米量级，它完全可

以藏匿于连续划痕和不连续划痕内。

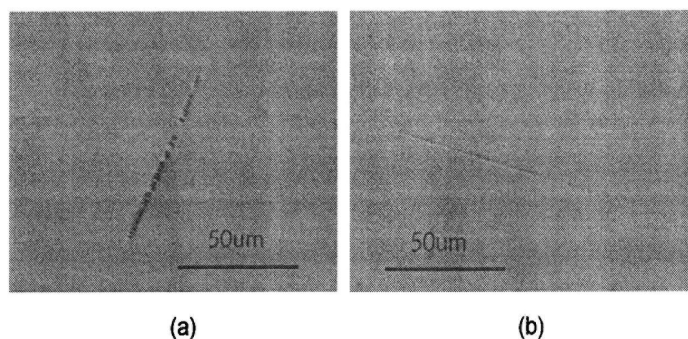


图 4-23 刻蚀后出现的两种典型形貌: (a)不连续划痕, (b)连续划痕

4.5.2 去除亚表面缺陷提高熔石英抗损伤能力

采用湿法刻蚀去除一定厚度的表面层,然后测试刻蚀之后熔石英的损伤情况(刻蚀深度为 100nm、200nm),结果表明刻蚀去除 100nm 表面层后,偶尔会有麻点损伤出现;当刻蚀去除 200nm 表面层后,麻点损伤已经不存在,但是坑状损伤依然存在,如图 4-24 所示。因为麻点损伤被去除,所以刻蚀后熔石英损伤阈值得到了大幅度提高,如图 4-25 所示。刻蚀去除 200nm 后的损伤阈值为 $22\sim 25\text{J}/\text{cm}^2$,它大幅度提高了熔石英元件的抗激光损伤能力;刻蚀去除 100nm 后的损伤阈值相对低一些。这与未刻蚀熔石英的坑点损伤阈值基本一致。因此可以看出引起麻点损伤的吸收性杂质存在于深度小于 200nm 的亚表面层内,去除这一部分的亚表面层可以去除大部分吸收性杂质,从而提高样品抗损伤能力。

我们也测试了刻蚀去除 200nm 表面层后熔石英的激光损伤生长阈值,对比刻蚀前后激光损伤生长阈值,发现刻蚀对损伤生长阈值并没有影响。由于引起坑点损伤的吸收源并没有被去除,而坑点损伤会在后续激光作用下生长,因此刻蚀不会对损伤生长阈值产生影响。

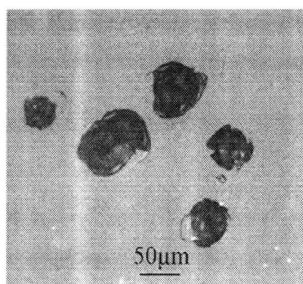


图 4-24 经 HF 酸刻蚀去除 200nm 表面层后的 355nm 激光损伤形貌

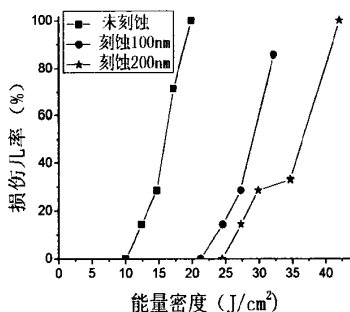


图 4-25 刻蚀前后熔石英的损伤阈值比较

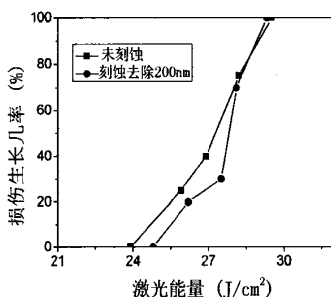


图 4-26 刻蚀前后熔石英损伤生长阈值比较

4.5.3 亚表面层结构分析

未刻蚀的熔石英在 355nm 高通量激光作用下的典型损伤形貌主要分为两种：(1) 麻点损伤，它是由高密度的针点组成，一个破斑内有几百甚至几千个针点，如图 4-2 所示；(2) 坑状损伤，如图 4-3 所示。针点深度为~200nm；坑点深度是 1 μ m~5 μ m。刻蚀去除熔石英 200nm 表面层后发现麻点损伤已经不存在，但是坑状损伤依然存在。因此可以看出引起麻点损伤的吸收性杂质或缺陷已经被去除，所以刻蚀后的熔石英损伤阈值得到了大幅度提高。因此可以得出致使出现麻点损伤的吸收性杂质存在于深度小于 200nm 的亚表面层内，去除这一部分的亚表面层可以去除大部分吸收性杂质，从而提高样品的抗损伤能力。

通过分析刻蚀前后损伤情况的变化，结合玻璃的加工过程，提出了亚表面层的缺陷结构。在光学加工过程由于抛光粉并不是完全圆滑的，而是存在较锐利的角，所以在与玻璃接触摩擦过程中会形成划痕或裂纹。同时在抛光过程中，被抛光去除的物质又会重新再沉积到玻璃表面上形成再沉积层。分析麻点和坑状损伤

的深度可以看出,引起麻点损伤的吸收性杂质主要来自深度 $<200\text{nm}$ 的亚表面层,而引起坑点损伤的吸收杂质主要来自深度为 $1\sim 5\mu\text{m}$ 的亚表面层。刻蚀去除 200nm 后,麻点损伤被去除,这也证明了麻点损伤主要来自深度 $<200\text{nm}$ 的亚表面层,而这一深度的亚表面层是再沉积层。由此可以看出抛光过程中的再沉积物是引起麻点损伤的主要原因,也是降低玻璃抗损伤能力的主要原因。

麻点损伤在后续激光作用下不生长,而坑点损伤却会生长。通过扫描电镜可以看到坑状损伤的周围有很多的裂纹,如图 4-14 所示,然而麻点损伤的周围并不存在裂纹。结合刻蚀后所观察到的划痕,我们得出一个结论:引起坑状损伤的吸收性杂质是藏匿于亚表面缺陷层的划痕中,在高通量激光作用下,吸收性杂质吸收了激光能量并将其转化热量,在温度达到一定程度时产生“热爆炸”,同时巨大的压力使杂质周围的划痕开裂,致使损伤点周围产生裂纹。然而,在再沉积层中的吸收性杂质或缺陷是在再沉积过程中引入的,它的周围并不存在划痕或裂纹,相对比较光滑。

基于以上的分析,我们提出了亚表面层的缺陷结构模型,如图 4-27 所示。吸收性杂质或缺陷可以存在于再沉积层中,也可以存在于亚表面缺陷层的划痕中。再沉积层的深度约为 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$,亚表面缺陷层的深度为 $0.2\sim 200\mu\text{m}$ 。再沉积层中吸收性杂质的周围并没有裂纹或划痕存在,所以它与介质材料的接触面是光滑的;亚表面缺陷层的吸收性杂质存在于裂纹或划痕中,它与介质材料的接触面取决于划痕。绝大多数的吸收性杂质主要存在于再沉积层中,这可以从麻点损伤中针点密度看出,并且这部分杂质是熔石英在 $8\sim 22\text{J}/\text{cm}^2$ 激光辐照下产生损伤的主要吸收源。

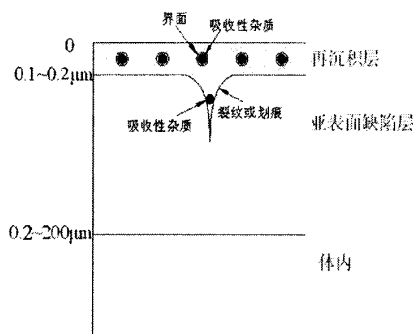


图 4-27 亚表面层结构示意图

4.5.4 采用湿法刻蚀提高光学薄膜抗激光损伤能力

通过分析刻蚀前后熔石英的激光损伤情况,可以得出刻蚀去除 200nm 再沉积层可以大幅度提高熔石英元件抗损伤能力。那么,这样的刻蚀的处理是否也会

影响光学薄膜的抗损伤能力？我们分别在刻蚀前、后的熔石英基底上镀制了单层膜、增透膜和高反膜，然后测定薄膜的抗损伤能力，比较刻蚀前、后薄膜抗损伤能力的差别。结果表明，基底亚表面缺陷对不同光学薄膜的影响不同。

首先我们用浓度为 1% HF 和 15% NH_4F 的溶液将熔石英刻蚀去除 200nm，然后在刻蚀过的熔石英上镀制单层膜、增透膜和高反膜。单层膜的膜系为 $\text{G}|12\text{H}|A$ ，增透膜的膜系为 $\text{G}|0.46\text{H}1.25\text{L}|A$ ，高反膜的膜系为 $\text{G}|(\text{HL})^6\text{H}4\text{L}|A$ ，其中，G 表示基底玻璃，A 表示空气层，H 是光学厚度为 0.25λ 的 HfO_2 层，L 是光学厚度为 0.25λ 的 SiO_2 层。单层膜的总厚度为 $\sim 520\text{nm}$ ，增透膜总厚度为 $\sim 100\text{nm}$ ，高反膜的总厚度为 $\sim 1000\text{nm}$ 。采用 1-ON-1 测试方式测定了薄膜的抗损伤能力。图 4-28 给出了测试结果，可以看出刻蚀光学基底可以提高单层膜和增透膜的损伤阈值。对于单层膜，损伤阈值提高了 ~ 1 倍；对于增透膜，损伤阈值提高了 ~ 0.5 倍；但是对于高反膜，刻蚀光学基底并不能提高抗损伤能力。

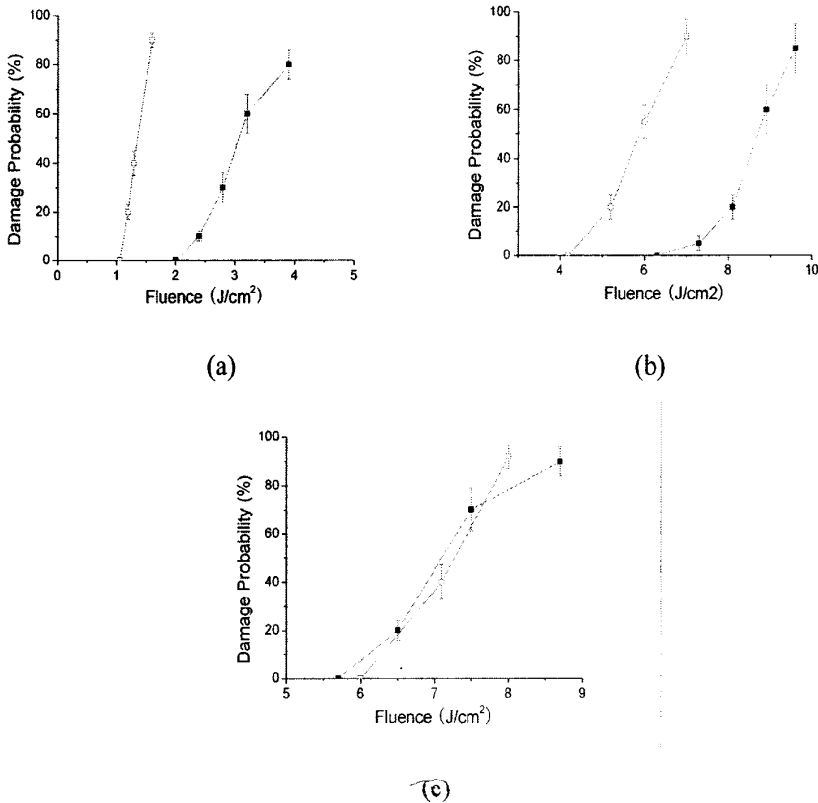


图 4-28. 不同光学薄膜 (a) 单层膜, (b) 增透膜, (c) 高反膜镀制在刻蚀前和刻蚀熔石英基底上的抗损伤能力比较。刻蚀深度为 200nm

采用台阶仪测量了不同能量作用下激光损伤点的深度，图 4-29 给出了三种薄膜的激光损伤点深度。增透膜的损伤点深度已经超过了薄膜的物理厚度，单层膜的损伤点深度与薄膜的物理厚度相近，而高反膜的损伤点深度远小于薄膜的物理厚度。由此可得，增透膜和单层膜的激光损伤很有可能来源于基底与薄膜界面上的吸收性杂质，或者来源于基底的亚表面缺陷。由于 HF 酸刻蚀去除表面层 200nm 厚度可以去除亚表面缺陷提高增透膜和单层膜的抗激光损伤能力，因此引起激光损伤的吸收性杂质不是来源于基底与薄膜界面处的吸收性杂质，而是来源于基底的亚表面缺陷。

计算单层膜、增透膜和高反膜的电场分布，高反膜中电场在薄膜与基底的界面处几乎为 0，因此基底对高反膜激光损伤的影响不大，所以即使有亚表面缺陷存在也不会影响高反膜的激光损伤阈值。但是在单层膜和增透膜中，薄膜与基底界面处的电场并不为零，因此基底亚表面缺陷会影响薄膜抗激光损伤能力。

4.6 激光预处理技术提高熔石英抗损伤能力

研究熔石英激光损伤特性和机理的最终目的是为了提高熔石英抗激光损伤能力。随着高功率激光系统研究的深入，对光学元件的负载能力提出了更高的要求。在光学元件加工技术没有取得突破性进展的情况下，寻找各种抑制损伤的后处理技术非常必要。

美国 LLNL 实验室已经研究过激光预处理技术提高熔石英元件抗激光损伤能力的效果，并认为预处理技术在一定程度上能提高熔石英元件的抗激光损伤能力。本节将探究激光预处理技术抑制损伤形成和发展的功效，并确定预处理参数对预处理效果的影响，明确预处理技术抑制各类微损伤的效果。

4.6.1 S-ON-1 和 R-ON-1 损伤阈值对比

对比熔石英元件的 S-ON-1 和 R-ON-1 损伤阈值，如图 4-31 所示，R-ON-1 损伤阈值是 S-ON-1 阈值的~1.5 倍，由此可见，激光预处理可以提高熔石英元件抗损伤能力。

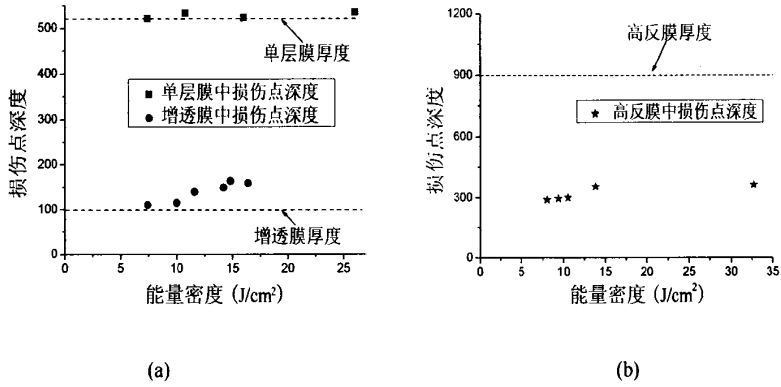


图 4-29 (a)单层膜、增透膜 (b)高反膜的激光损伤点深度与激光能量关系 (基底为未刻蚀熔石英)

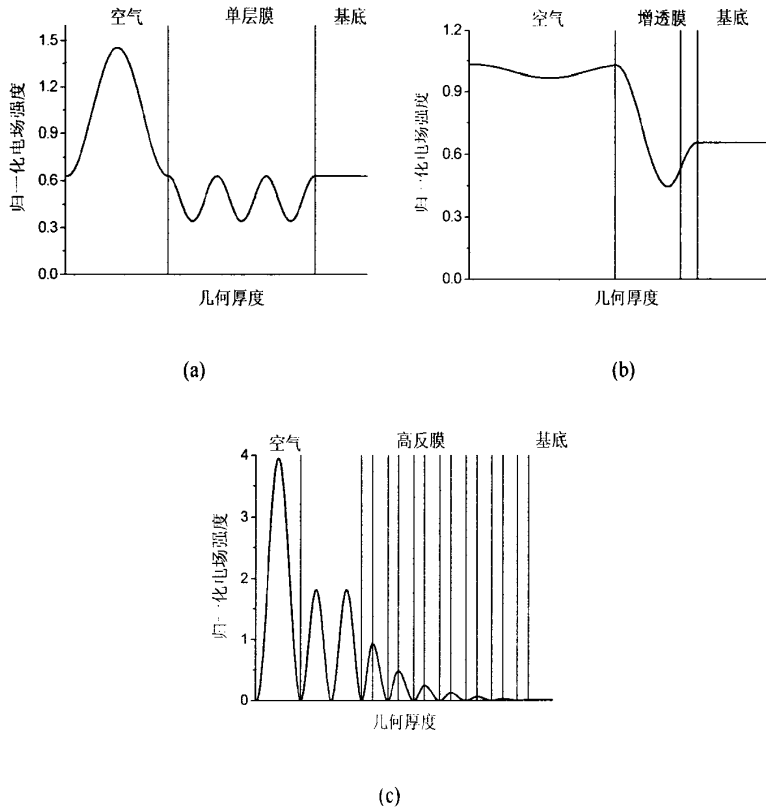


图 4-30 355nm 激光作用下 (a) 单层膜, (b) 增透膜 (c) 高反膜的归一化电场分布图

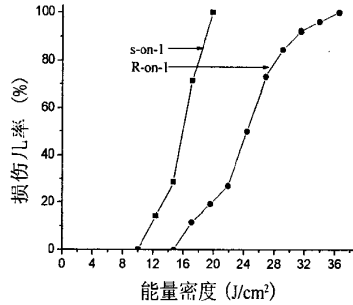


图 4-31 熔石英的 S-ON-1 和 R-ON-1 损伤几率对比

4.6.2 激光参数对激光预处理效果的影响

从 S-ON-1 和 R-ON-1 损伤阈值对比可得激光预处理可以提高熔石英元件的抗损伤能力, 为了提高激光预处理效率, 需要寻找最佳预处理参数。我们研究了激光能量、能量台阶、脉冲数对预处理效果的影响。

4.6.2.1 预处理激光能量

通过改变预处理激光能量研究了激光能量对预处理效果的影响。如图 4-32 所示, 在没有引起损伤的情况下, 发现激光能量越大预处理效果就越好。因此在预处理的过程中应当尽量提高预处理能量。同时也发现只有当激光能量高于某个阈值时才能达到预处理效果, 图中 $1.6\text{J}/\text{cm}^2$ 的预处理激光能量并不能提高熔石英元件的抗损伤能力。

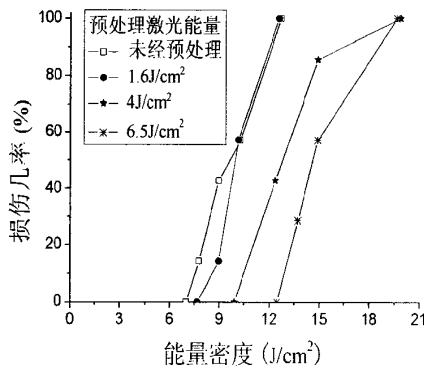


图 4-32 不同预处理激光能量对预处理效果的影响

4.6.2.2 能量台阶

通过改变预处理的激光能量台阶数研究能量台阶对激光预处理效果的影响。

如图 4-33 所示, 1 个台阶的预处理效果 (激光能量为 $6.5\text{J}/\text{cm}^2$) 与 2 个台阶的预处理效果 (激光能量为 3.5 和 $6.5\text{J}/\text{cm}^2$) 基本相同。由此可见能量台阶对预处理效果的影响不大, 为了提高预处理效率, 可以只用一个能量台阶进行激光预处理扫描。

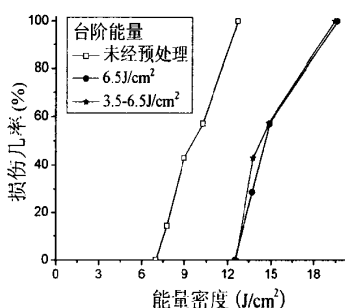


图 4-33 不同能量台阶对预处理效果的影响

4.6.2.3 脉冲数

通过改变预处理激光脉冲个数研究脉冲数对激光预处理效果的影响。激光能量为 $6.5\text{J}/\text{cm}^2$, 预处理后的损伤几率如图 4-34 所示。可以看出激光脉冲数并不能改变预处理的效果, 因此为了提高预处理效率, 可以只用一个脉冲进行激光预处理扫描。

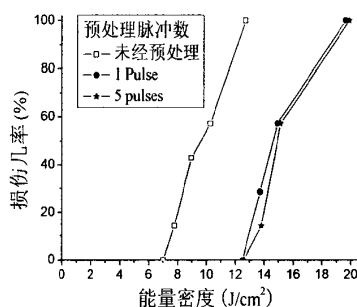


图 4-34 不同脉冲数对激光预处理效果的影响

从上述分析可以得出, 激光能量是决定激光预处理效果的主要因素, 因此在激光预处理过程中应当尽可能提高预处理能量, 能量台阶和重复脉冲数并不会对预处理效果产生影响, 因此预处理过程中应当恰当选择激光能量使预处理效果最大化。

4.6.3 激光预处理抑制损伤发展效果

我们也研究了激光预处理对生长阈值的影响，结果如图 4-35 所示，经预处理后的损伤生长阈值并没有得到提高，所以激光预处理并不能抑制损伤生长。由于只有坑点损伤才会在后续激光作用下发展，因此可以得出这样一个结论，激光预处理并不能抑制坑点的形成（因为坑点一旦产生就会生长）。

由此可见，激光预处理技术能抑制麻点损伤的产生，但是对于坑点损伤却并没有效果。

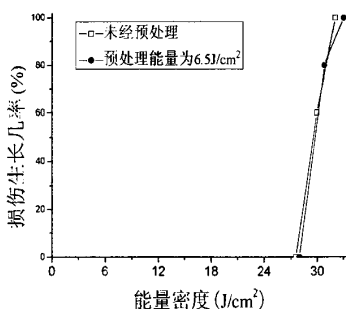


图 4-35 激光预处理对生长阈值的影响

4.6.4 激光预处理结果分析

通过 $6.5\text{J}/\text{cm}^2$ ，1 个脉冲激光预处理后就能将熔石英负载能力提高 1.5 倍，这已经接近 R-on-1 和 S-on-1 的差异倍数。这说明 $6.5\text{J}/\text{cm}^2$ 、1 个脉冲的激光预处理已经基本达到预处理效果的极限。所以对熔石英进行预处理将是一种非常高效的方法，因为只需要进行一次扫描就可以将负载能力提高 1.5 倍。同时也应当指出，预处理只是对针点损伤有抑制效果，对坑点损伤并没有抑制效果。

4.7 CO₂ 激光熔融修复抑制损伤生长

通过对熔石英元件损伤生长特性的研究（如第 4.2 节所述），发现损伤点一旦开始生长，它的尺寸呈指数式增长，这将不得不更换元件，大幅度降低熔石英元件的使用寿命。在 355nm，6ns 多脉冲激光辐照下，国内采用传统抛光加工的小口径熔石英元件的损伤发展阈值只有 $\sim 22\text{J}/\text{cm}^2$ ，大口径熔石英元件的损伤发展阈值则更低，这限制了激光器的运行通量^[100]。

为了抑制损伤点在后续激光作用下生长，美国利弗莫尔实验（LLNL）和法

国光焦实验室 (LMJ) 分别使用酸法刻蚀、机械磨削、飞秒激光修复、CO₂ 激光熔融修复等技术修复损伤点抑制损伤发展, 结果表明 CO₂ 激光熔融修复的效果最好, 经修复后 90% 的损伤点不会发展。

本节将采用 CO₂ 激光在线修复损伤点, 探索抑制损伤生长的效果。并分析损伤点以及修复斑的微细结构, 探索抑制损伤生长机理。通过分析 CO₂ 激光作用下熔石英表面的温度分布, 讨论修复坑的形成过程, 并确定激光参数对修复效果的影响, 寻找达到最佳效果的激光参数。

4.7.1 CO₂ 激光熔融修复平台

CO₂ 激光在线修复平台如图 4-36 所示, 损伤测试光束由 Nd:YAG 激光器通过混频晶体输出脉宽为 6ns 的 355nm 激光。光束通过焦距为 5m 的透镜组聚焦在样品上, 它通过样品前、后表面和体内的光斑面积是相同的。修复光束由 CO₂ 激光器输出波长为 10.6μm 的连续激光, 修复光束通过焦距为 50mm 的 ZeSn 透镜聚焦在样品后表面。测试光束和修复光束分别通过 HeNe 激光准直, 准直光束也用于修复定位, 使得修复光束与损伤测试光束在样品后表面完全重合。损伤产生、发展以及修复过程通过一套在线成像系统实现在线监测。

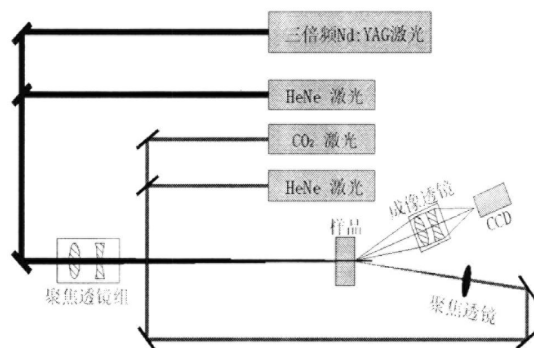


图 4-36 CO₂ 激光在线修复平台示意图

4.7.2 修复技术抑制损伤生长效果分析

首先采用测试光束辐照在熔石英元件的后表面, 形成坑状损伤点。根据破斑的损伤严重程度, 设定修复参数; 采用 CO₂ 激光作用于损伤点, 局部修复形成一个光滑的高斯斑; 然后使用测试光束测试修复斑再次产生损伤的情况。如此重复修复 30 个损伤点, 测试修复斑在 355nm 激光作用下再次产生损伤的几率。结果表明修复斑的抗损伤能力大于熔石英元件本身的抗激光损伤能力, 如图 4-37 所示, 修复斑再次产生损伤的几率小于损伤点的生长几率。修复斑再次产生损伤的阈值为 $\sim 34\text{J}/\text{cm}^2$, 而熔石英元件的损伤生长阈值为 $\sim 22\text{J}/\text{cm}^2$ 。由此可见损伤

点经 CO_2 激光修复后能有效抑制损伤发展。

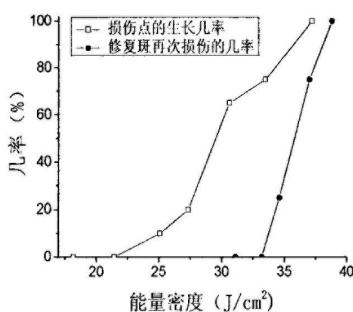


图 4-37 修复斑再次产生损伤的几率和熔石英元件损伤生长几率。

4.7.3 修复斑形貌分析

采用原子力显微镜测试损伤点修复前和修复后的微细结构，结果如图 4-38 所示。损伤点原本凹凸不平，起起伏伏的表面经 CO_2 激光修复后形成一个光滑的高斯坑。采用轮廓仪测试它们的二维结构，结果如图 4-39 所示，损伤点存在很多裂纹，而修复斑非常光滑，不存在裂纹。从图 4-39 中可以看出，修复斑的直径大于损伤点的横向尺寸，但是修复斑的纵向深度小于损伤点的裂纹深度，由此可见修复斑深度并不需要大于裂纹深度，深度大于修复斑纵向尺寸的裂纹也可以被去除。

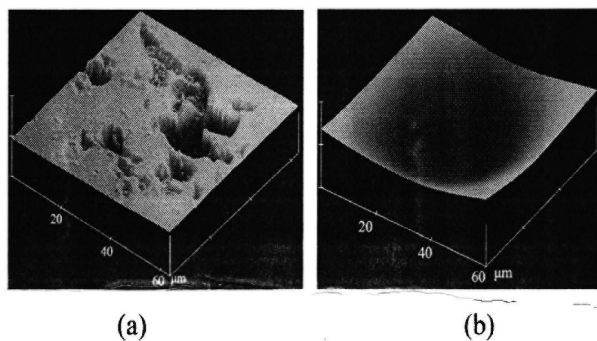


图 4-38, 损伤点经 CO_2 激光熔融修复前后的原子力显微镜测试图, (a) 修复前, (b) 修复后

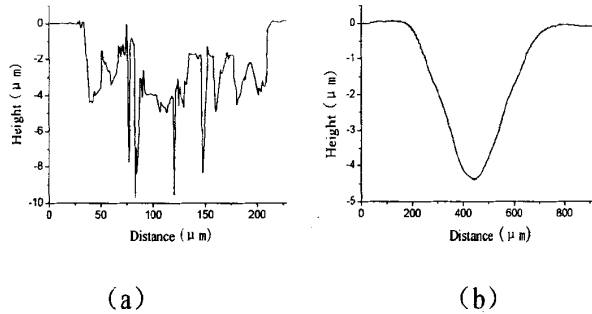


图 4-39 损伤点经 CO₂ 激光熔融修复前后的轮廓仪测试图, (a) 修复前, (b) 修复后

4.7.4 CO₂ 激光作用下熔石英表面温度分布

CO₂ 激光修复损伤点的过程如下: 在 CO₂ 激光光束辐照下, 熔石英材料吸收激光能量, 在局部形成很高的温度, 达到了熔石英材料的软化点, 于是局部材料被融化, 损伤点坑坑洼洼的表面被抹平, 形成一个光滑表面, 损伤点内的裂纹也随着材料融化而被去除。同时由于温度较高时部分材料也会升华形成气体离开表面, 温度越高, 材料蒸发越快, 所以在高斯光束作用下就形成了高斯型光滑的修复斑。因此, 计算 CO₂ 激光作用下熔石英表面温度分布对于深入探讨修复机理、分析激光参数对修复效果的影响至关重要。

在 CO₂ 高斯型激光光束辐照下, 假设材料的热物参数不随温度变化, 那么熔石英表面的温度分布为^[101]:

$$T(r, z, t) = \frac{A I a^2}{\kappa} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{\exp(-\frac{z^2}{a^2})}{\sqrt{\tau}(4D\tau + a^2)} \exp(-\frac{r^2}{4D\tau + a^2}) d\tau \quad (4-2)$$

这里 A 为吸收率, I 为光斑的峰值强度, κ 为热导率, D 为热扩散系数, a 为高斯光束半径, r 为距离光束中心位置的横向尺寸, z 为距离熔石英表面的纵向尺寸。由(4-2)式可得光斑中心处温升为:

$$T = \frac{A I a}{\kappa \sqrt{\pi}} \arctan \sqrt{\frac{4Dt}{a^2}} \quad (4-3)$$

光斑中心温度最高可以达到:

$$T_{\max} = \frac{A I a \sqrt{\pi}}{2\kappa} \quad (4-4)$$

对于熔石英元件而言, A , κ , D 分别为 0.85, 1.38W/mK, 0.0075cm²/sec, 那么 $T_{max}=1.28Ia$ 。由此可见, 中心处所能达到的最高温度取决于激光能量和高斯光束半径, 并不取决于激光作用时间, 所以如果激光能量不够高, 那么即使激光作用时间很长, 中心温度也可能达不到熔石英材料的软化温度, 此时就不能起到修复效果。

由 (4-2) 式可以得出熔石英表面径向温升分布为:

$$T(r) = \frac{A I a^2}{\kappa} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{r^2}{4D\tau + a^2}\right)}{\sqrt{\tau(4D\tau + a^2)}} d\tau \quad (4-5)$$

由(4-5)式可以计算出熔石英表面的温度分布。假设 $a=1\text{mm}$, $t=1\text{sec}$, 峰值功率为 20W 的 CO₂ 激光辐照下, 熔石英表面的温度分布如图 4-40 所示。此时距光束中心 610 μm 圆周内的温度都大于熔石英材料的软化温度, 这个区域内的材料都将被熔化。图 4-41 (a) 给出了光斑中心温度随着激光作用时间的变化 ($a=1\text{mm}$, $I=20\text{W}$), 可以看出随着激光作用时间的增大, 光斑中心温度逐步增大最后趋于稳定。图 4-41 (b) 给出了光斑中心温度随着激光能量的变化 ($a=1\text{mm}$, $t=1\text{s}$), 可以看出中心温度随着激光能量线性增大。由 (4-5) 式可以看出, 调节激光能量、辐照时间、光斑尺寸可以调节径向软化区域范围。

由 (4-2) 式可以得出光束中心处熔石英元件轴向温升分布为:

$$T(z) = \frac{A I a^2}{\kappa} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{z^2}{4D\tau}\right)}{\sqrt{\tau(4D\tau + a^2)}} d\tau \quad (4-6)$$

由 (4-6) 式可以计算出熔石英元件的轴向温度分布。假设 $a=1\text{mm}$, $t=1\text{sec}$, 峰值功率为 20W 的 CO₂ 激光辐照下, 熔石英轴向温度分布如图 4-42 所示。此时距元件表面 238 μm 内的温度都大于熔石英材料的软化温度, 这个区域内的材料都将被熔化。实验中发现深度大于修复斑纵向尺寸的裂纹也在修复过程中被去除, 这是由于在轴向上也有熔石英材料被熔化, 裂纹在熔化的过程中被融合、填平。由 (4-6) 式可以看出通过调节激光能量、辐照时间、光斑尺寸可以调节轴向软化区域范围, 从而修复不同深度的裂纹。

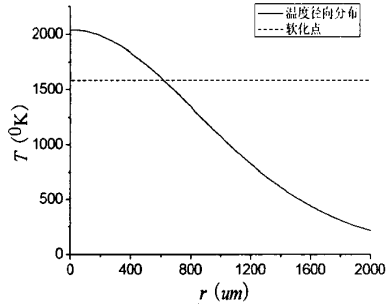


图 4-40 熔石英表面的径向温度分布

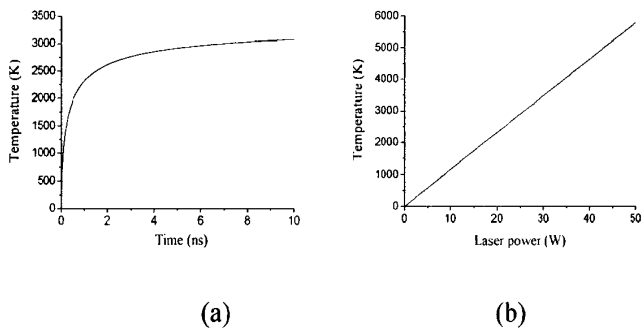


图 4-41 光斑中心温度与 (a) 激光作用时间和 (b) 激光能量的关系图

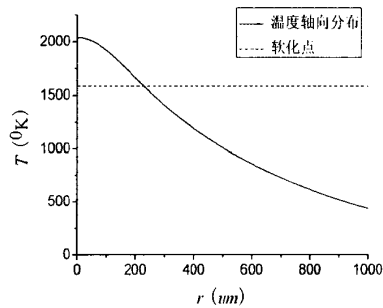


图 4-42 熔石英表面的轴向温度分布

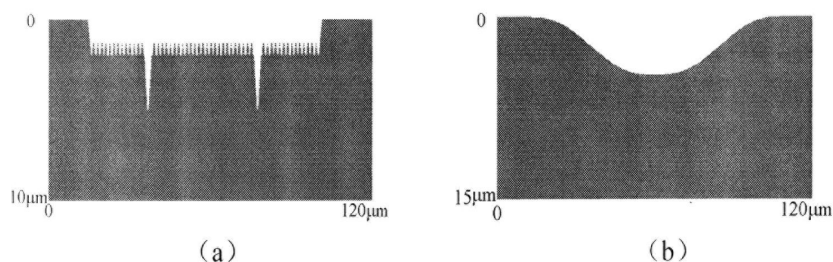
4.7.5 CO₂ 激光熔融修复机理分析

由于 CO₂ 激光与光学表面相互作用过程中会有热应力产生，如果 CO₂ 激光大面积辐照熔石英元件表面会在表面产生一定的热应力。由于热应力的存在会降

低元件激光损伤阈值，容易产生表面裂痕，所以 CO_2 激光修复过程中应尽量减小修复面积，实现局部修复。由 (4-5)，(4-6) 式可以看出修复过程中可以通过调节激光能量、辐照时间、光斑尺寸调节径向和轴向的软化区域范围，尽量缩小修复范围，达到最佳修复效果。

CO_2 激光修复损伤点能有效抑制激光损伤点发展，这是有几方面的因素决定，(1) 熔融修复能去除裂纹，增强材料的韧性；(2) 损伤点表面凹凸不平，而修复斑的表面光滑，这两种形状的电场增强效应不同。

采用时域有限差分方法计算损伤点和修复斑周围的光强分布，为了简化模型，假设损伤点和修复斑如图 4-43 所示，损伤点的径向尺寸为 $90\mu\text{m}$ ，纵向深度为 $5\mu\text{m}$ ，修复斑的深度为 $5\mu\text{m}$ ，径向尺寸为 $90\mu\text{m}$ 。入射光为具有高斯分布的激光束，振幅为 1.0V/m ，波长为 1064nm ，脉宽为 3ns ，熔石英折射率为 1.5，光垂直于样品表面入射，模拟区域周围采用完全匹配吸收 (PML) 边界。图 4-44 为损伤点和修复斑附近的电场分布，从图中可以看出损伤点周围的电场增强效应明显，而修复斑周围的电场分布比较均匀，高斯型修复斑内的峰值电场强度为 0.6V/m ，而损伤点的峰值电场强度为 1.35V/m ；损伤点周围的峰值光强是修复斑周围峰值光强的 5.1 倍。由此可见修复斑周围的光强分布远小于损伤点；因此修复斑具有更强的抗激光损伤能力。



(a) 图 4-43 (a) 损伤点和 (b) 修复斑的二维模型示意图

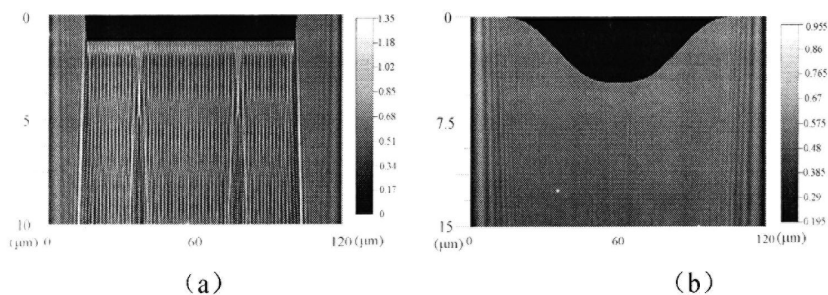


图 4-44 (a) 损伤点和 (b) 修复斑附近电场分布示意图

4.8 本章小结

本章采用熔石英激光损伤测试系统研究了熔石英元件的激光损伤现象和损伤特性,分别探讨了单脉冲和多脉冲激光作用下熔石英表面不同类型微损伤的形成和发展特性,通过深入分析损伤点的三维微细结构和物质成分,并结合熔石英元件的生长和加工条件,确定亚表面缺陷是引起激光损伤的主导因素。

通过细致分析麻点损伤的横向和纵向拓扑结构,提出了麻点损伤是由热熔融破坏引起,并建立热熔融破坏模型;通过细致分析坑点损伤的熔融区和剥落区,确定了坑点损伤源于“热爆炸”。坑点损伤中氧的缺失是引起损伤生长的吸收源,裂纹的出现增强电场、减弱材料韧性促进损伤发展,这两者是引起损伤生长的主导因素。

采用湿法刻蚀和激光预处理技术研究了提高熔石英元件抗损伤能力的效果,实验证明湿法刻蚀能有效去除再沉积层,并不影响表面粗糙度,使得熔石英元件的抗激光损伤能力从 $8\text{J}/\text{cm}^2$ 提高到 $\sim 22\text{J}/\text{cm}^2$ 。激光预处理技术能有效抑制麻点损伤出现,将负载能力提高到 1.5X,但是对于坑点损伤却并没有效果。同时我们也发现采用湿法刻蚀不仅能提高熔石英基底的抗激光损伤能力,也能提高在其上镀制的单层膜和增透膜的抗激光损伤能力。

采用 CO_2 激光修复技术探索了抑制损伤生长的效果。经修复后形成一个光滑的高斯坑,它消除了损伤点中的裂纹和凹凸不平的表面,并且在紫外脉冲激光作用下,修复斑再次产生损伤的阈值高于熔石英元件的损伤生长阈值,因此 CO_2 熔融修复技术能有效的抑制损伤发展。通过分析 CO_2 激光作用下熔石英表面的温度分布,确定激光能量、辐照时间、光斑尺寸等激光参数对修复效果的影响。通过计算损伤点和修复斑周围光强分布,得出了修复斑周围光强分布远小于损伤点,因此修复斑具有更强的抗激光损伤能力。

5 全文总结

5.1 主要研究成果

本文从脉冲激光与光学材料相互作用出发,针对 KDP/DKDP 晶体和熔石英的激光损伤过程进行了详细的实验研究,探讨了引起激光损伤的吸收源,分析了晶体和玻璃的损伤形成和发展机制,并进一步探索了损伤抑制技术,全文主要研究结论如下:

(1) KDP/DKDP 晶体和熔石英激光损伤测试技术发展

根据国际标准 ISO11254-1.2 建立了 KDP/DKDP 晶体和熔石英元件激光损伤测试系统,实现同时在线监测元件体内和前、后表面激光损伤产生和发展情况,并可进行多种方法的阈值测试。

(2) KDP/DKDP 晶体激光损伤特性、机理及抑制技术

通过实验研究了 KDP/DKDP 晶体在高功率激光作用下的损伤行为、损伤现象;确定了晶体抗损伤能力与晶体切向、激光参数、测试方式、生长方法的关系;细致分析了体内损伤点的三维微细结构。在此基础上结合晶体生长过程中可能引入的杂质或缺陷探讨了吸收源,初步建立损伤模型,解释了定向裂纹和波长依赖性等问题。利用第一性原理计算研究了纯 KDP 晶体和激光损伤产物晶格参数和电子结构,从微观角度分析了 KDP 晶体损伤特性,计算得出表面激光损伤产物的带隙小于 KDP 晶体的带隙,且氢键易于断裂,是表面损伤生长的吸收源。采用小光斑扫描激光预处理技术研究提高 KDP 晶体抗损伤能力的效果,并提出了一套高效、切实可行的激光预处理方案。

(3) 熔石英激光损伤特性、机制及修复技术

通过实验研究熔石英在高功率激光作用下的损伤行为,细致分析了麻点损伤和坑点损伤的横向和纵向拓扑结构,并确定了这两种微损伤物质成分差别。结合熔石英加工过程中可能引入的吸收性杂质或缺陷,提出了损伤形成和发展模型,麻点损伤源于热熔融破坏,坑点损伤源于“热爆炸”破坏;坑点损伤中氧的缺失、裂纹出现是引起坑点损伤生长的主要因素。采用湿法刻蚀和激光预处理技术研究了提高熔石英抗损伤能力的效果,结果表明湿法刻蚀能有效表征和去除亚表面缺

陷,提高负载能力,同时湿法刻蚀也能提高在石英基底上镀制的单层膜、增透膜的抗损伤能力。激光预处理技术能有效抑制麻点损伤的产生,但对于坑点损伤却没有作用。采用 CO₂ 激光熔融修复技术研究了抑制损伤生长的效果,结果表明熔融修复能有效抑制损伤生长,细致分析了修复斑的横向和纵向拓扑结构,并与坑点损伤比较,建立损伤修复机理。

5.2 本文创新点

(1) 首次采用湿法刻蚀将 KDP/DKDP 晶体体内激光损伤点呈现在表面,通过扫描电镜和光学显微镜细致分析损伤点微细结构。从三个相互垂直角度观察损伤点二维投影,成功重构出三维形貌,揭示了体内激光损伤过程,由此建立损伤模型,并从应力和化学键断裂这两方面成功地解释了定向裂纹的形成机制。采用激光预处理技术抑制损伤产生,有效提高了晶体抗激光损伤能力,并且建立了一套高效、切实可行的预处理方案。

(2) 细致分析了熔石英元件典型损伤形貌麻点和坑点的横向、纵向微细结构及物质成分,明确了氧的缺失、裂纹出现对损伤发展的影响,揭示了熔石英表面不同类型微损伤的形成和发展机理。采用湿法刻蚀有效地去除了亚表面缺陷,麻点损伤不再出现,大幅度提高了熔石英负载能力;采用 CO₂ 激光熔融修复技术成功抑制了损伤发展,通过比较分析损伤点与修复斑的结构差异,揭示了修复机理。

(3) 在国内首次分析了基底亚表面缺陷对激光薄膜抗损伤能力的影响,证明了去除亚表面缺陷能够大幅度提高单层膜和增透膜的抗激光损伤能力,找到了一条提高增透膜紫外激光损伤阈值的有效技术途径。

5.3 对今后工作的建议

通过 4 年对 KDP/DKDP 晶体和熔石英激光损伤特性、机理及抑制技术的研究,我们对这两种元件的损伤机制有了较深的认识,但存在一些不足之处,比如:缺少对损伤点物质成分分析,缺乏对损伤过程中材料特性变化的认识,没有建立系统的损伤模型等,因此对该研究领域的进一步工作提出如下建议:

(1) 深入分析激光损伤点的物质成分,明确损伤后物质的存在形式。这可以为分析损伤过程提供可靠依据,同时也可以细致分析引起损伤生长的吸收源。通过对损伤点三维结构和物质成分分析可以建立较为系统的损伤模型。

(2) 搭建平台研究损伤过程中材料特性变化,比如搭建弱吸收与损伤测试联合平台、荧光在线探测平台、快速照相技术等。通过分析损伤过程中材料特性

的变化可以深入了解损伤过程，从而建立系统的损伤模型。

(3) 进一步探索引起激光损伤的吸收源物质成分。通过深入分析生长和加工过程中可能引入的杂质和缺陷，结合物质成分分析方法，从实验上寻找吸收源。深入探讨吸收源成分，可以为生长和加工技术改进指明方向，也可以为后处理技术提供理论依据。

(4) 进一步探索后处理技术和修复技术，在生长和加工技术很难改进的情况下，后处理技术和修复技术必然是提高元件使用寿命的有效手段。可以尝试采用机械磨削技术修复 KDP/DKDP 晶体表面损伤点，抑制表面损伤点生长；采用皮秒脉冲激光预处理 KDP/DKDP 晶体，探索激光预处理技术的最佳效果；采用飞秒激光、湿法刻蚀、CO₂ 激光等修复技术探索光学薄膜、熔石英元件激光损伤生长抑制技术。

参考文献

- [1] J.J. D.Yoreo, A.K. Burnham and P.K. Whitman “Developing KH_2PO_4 and KD_2PO_4 crystals for the world's most powerful laser” *International material reviews* 47 113~152 2002
- [2] 张克从, 王希敏, “非线性光学晶体材料科学”, 科学出版社, 2005
- [3] 刘伟良, “功能材料(D)KDP晶体、BTO薄膜和纳米晶的制备和特性研究”, 山东大学博士毕业论文, 2005
- [4] A.K. Burnham, H.F. Robey, N.P. Zaitseva, *et al.* “Optics Technology for the National Ignition Facility” *ICF Quarterly Report* 9(2) 1999
- [5] P.J. Wegner, J. M. Auerbach, C. E. Barker, *et al.* “Frequency converter development for the National Ignition Facility” *Proc. SPIE* 3492 392~405 1998
- [6] Q. Zhang, F. Chen, and N. Kioussis “*Ab initio* study of the electronic and structural properties of the ferroelectric transition in KH_2PO_4 ” *Physical Review B* 65 024108 2001
- [7] 李良, “KDP晶体激光损伤阈值与理论模拟的研究”, 山东大学硕士毕业论文, 2007
- [8] A. Vaidyanathan, T. Walker and A. Guenther “The relative roles of avalanche multiplication and multiphoton absorption in laser-induced damage of dielectrics” *IEEE Journal of Quantum Electronics* 16 89~93 1980
- [9] A. Schmid, P. Kelly, and P. Braunlich “Optical breakdown in alkali halides” *Phys. Rev. B* 16, 4569~4582,1977
- [10] A. Yokotani, T. Sasaki, K. Yoshida *et al.* “Improvement of the bulk laser damage threshold of potassium dihydrogen phosphate crystals by ultraviolet irradiation” *Appl. Phys. Lett.* 48(16) 1030~1032 1986
- [11] B. Dam, P. Bennema and WJP van Enckevort “The mechanism of tapering on KDP-type crystals” *J. Crystal Growth* 74 118~128 1986
- [12] Y. Nishida, A. Yokotani, T. Sasaki *et al.* “Improvement of the bulk laser damage threshold of potassium dihydrogen phosphate crystals by re-ducing the organic impurities in growth solution” *Appl. Phys. Lett.* 52 420~421 1988
- [13] K.E. Montgomery, F.P. Milanovich, “High-laser-damage-threshold potassium dihydrogen phosphate crystals” *J. Appl. Phys.* 68 3979 1990

- [14] M.F. Singleton, J.F. Cooper, B.D. Andresen *et al.* “Laser-induced bulk damage in potassium dihydrogen phosphate crystal” *Appl. Phys. Lett.* 52(11) 857~859 1988
- [15] S. Setzler, K. Stevens, “Hydrogen atoms in KH_2PO_4 crystals” *Phys. Rev. B* 57 2643~2646 1998
- [16] C.S. Liu, N. Kioussis, S.G. Demos *et al.* “Electron- or Hole-Assisted Reactions of H Defects in Hydrogen-Bonded KDP” *Phys. Rev. Lett.* 91 015505 2003
- [17] C.S. Liu Q. Zhang and N. Kioussis “Electronic structure calculations of intrinsic and extrinsic hydrogen point defects in KH_2PO_4 ” *Phys. Rev. B* 68 224107 2003
- [18] R.W. Hopper and D.R. Uhlmann, “Mechanism of inclusion damage in laser glass”, *J. Appl. Phys.* 41(10) 4023~4037 1970
- [19] C. H. Chan, “Effective absorption for thermal blooming due to aerosols” *Applied Physics Letters* 26 628~630 1975
- [20] M. D. Feit, and A. M. Rubenchik, “Implications of nanoabsorber initiators for damage probability curves, pulselength scaling and laser conditioning” *Proc. SPIE* 5273 74~81 2004
- [21] A. Dyan, M. Pommies, G. Duchateau, *et al.* “Revisited thermal approach to model laser-induced damage and conditioning process in KH_2PO_4 and $\text{D}_{2x}\text{K}_{2(1-x)}\text{PO}_4$ crystals” *Proc. SPIE* 6403 640307 2007
- [22] M.D. Feit, A.M. Rubenchik, and J.B. Trenholme “Simple model of laser damage initiation and conditioning in frequency conversion crystals” *Proc. SPIE* 5991 59910W~59911 2005
- [23] C.W. Carr, H.B. Radousky, and S.G. Demos “Wavelength dependence of laser-induced damage: Determining the damage initiation mechanisms” *Physical Review Letters* 91(12) 127402 2003
- [24] N. Bloembergen “Laser induced electric breakdown in solids”, *IEEE J. Quantum Electron* QE-10 375~386 1974
- [25] 赵元安, “脉冲激光对光学薄膜的损伤机理及测试技术研究”, 中国科学院上海光机所博士毕业论文, 2005
- [26] L.V. Keldysh, “Ionization in the field of a strong electromagnetic wave” *Sov.Phys.-JETP* 20(8) 1307~1314 1965
- [27] 李大伟, “光学薄膜的长脉冲激光损伤机制及其测试技术”, 中科院上海光机所博士毕业论文, 2008
- [28] R. Sharp, and M. Runkel, “Automated damage onset analysis techniques applied to KDP damage and Zeus small area damage test facility” *Proc. SPIE* 3902 361~368 2000
- [29] P. DeMange, R.A. Negres, C.W. Carr, *et al.* “A new damage testing system for detailed evaluation of damage behavior of bulk KDP and DKDP” *Proc. SPIE* 5647

343~354 2004

- [30] D.M. Aikens and H.D. Bissinger, "Overview of small optics for the National Ignition Facility" Proc. SPIE 3782 476~487 1999
- [31] 王毅, "亚表面缺陷诱导损伤的机理与实验技术研究" 中国工程物理研究院硕士毕业论文, 2005
- [32] 赵彦钊, 殷海荣, "玻璃工艺学", 化学工业出版社, 2006
- [33] 王玉芬, 刘连城, "石英玻璃", 化学工业出版社, 2007
- [34] 王承遇, 陈敏, 陈建华, "玻璃制造工艺", 化学工业出版社, 2006
- [35] 蔡立, 田守信, "光学零件加工技术", 华中工学院出版社, 1987
- [36] 刘志超, "熔石英紫外激光初始损伤形态研究", 中国工程物理研究院硕士毕业论文, 2009
- [37] C.J. Evans, E. Paul, D. Dornfeld, *et al.* "Material removal mechanisms in lapping and polishing"
- [38] 黄昆、韩汝琦, "固体物理学" 高等教育出版社 1997
- [39] Ryoichi Tohmon, Y. Yamasaka, K. Nagasawa, *et al.* "Cause of the 5.0eV absorption band in pure silica glass" J. Non-Cryst. Solids 95&96 671~678 1987
- [40] H. Nishikawa, R. Nakamura, Y. Ohki, "Enhanced photogeneration of E' center from neutral oxygen vacancies in the presence of hydrogen in high purity silica glass" Physical Review B 48(5) 2968~2973 1993
- [41] H. Nishikawa, F. Watanabe, D. Ito *et al.* "Kinetics of enhanced photogeneration of E' centers in oxygen-deficient silica" J. Non-Cryst. Solids 179 179~184 1994
- [42] L.D. Bogomolova, Y.G. Teplyyakov, A.A. Deshkovskaya *et al.* "Some peculiarities of EPR spectra of E'-centers in ion-implanted silica glasses" J. Non-cryst. Solids Physical Review B 54(14) 457~462 1997
- [43] N. Bloembergen "Role of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser induced damage threshold at surfaces of transparent dielectrics" Applied Optics 12(4) 661~674 1973
- [44] Y. Génin, A. Salleo, T. V. Pistor, *et al.* "Role of light intensification by cracks in optical breakdown on surfaces" J. Opt. Soc. Am. A 18 2607~2616 2001
- [45] A.A. Griffith "The phenomenon of rupture and flow in solids" Phil. Trans. Roy. Soc. London Ser. A 221 163-198 1920
- [46] M.D. Crisp "Some aspect of surface damage that can be explained with linear optics" Nat. Bur. Stand. 387 80~83 1973
- [47] H. Bercegol, L. Lamaignere, B. Le Garrec *et al.* "Self-focusing and rear surface damage in a fused silica window at 1064nm and 355nm" Proc. SPIE 4932 276~283 2003
- [48] 孙承伟, 陆启生, 范正修等, 激光辐照效应, 国防工业出版社, 2002

- [49] M.D. Feit, and A.M. Rubenchik, "Implications of nanoabsorber initiators for damage probability curves, pulselength scaling and laser conditioning" Proc. SPIE 5273 74~81 2004
- [50] A. Dyan, M. Pommies, G. Duchateau, *et al.* "Revisited thermal approach to model laser-induced damage and conditioning process in KH_2PO_4 and $\text{D}_{2x}\text{K}_{2(1-x)}\text{PO}_4$ crystals" Proc. SPIE 6403 640307 2007
- [51] C.W. Carr, H.B. Radousky, and S.G. Demos, "Wavelength dependence of laser-induced damage: Determining the damage initiation mechanisms" Physical Review Letters 91 127402 2003
- [52] L.J. Atherton, F. Rainer, J.J. De Yoreo, *et al.* "Thermal and laser conditioning of production- and rapid growth KDP and KD^*P crystals" Proc. SPIE 2114~2123 1994
- [53] M. I. Kolybayeva, I.M. Pritula, V.M. Puzikov, *et al.* "The increase of the laser damage threshold of KDP single crystals by their heat treatment" Proc. SPIE 2428 84~87 1995
- [54] M. Staggs, M. Yan and M. Runkel "Laser raster conditioning of KDP and DKDP crystals using XeCl and Nd:YAG lasers" Proc. SPIE 4347 400~407 2001
- [55] B. Bertussi, D. Damiani, A. Dyan *et al.* "Laser conditioning of KDP crystals using excimer and Nd: YAG lasers" Proc. SPIE 6403, 64031N 2007
- [56] M.Runkel, J. De Yoreo, Wall Sell *et al.* "Laser conditioning study of KDP on the optical sciences laser using large area beams" Proc. SPIE 3244 51~63 1998
- [57] B. Bertussi, H. Piombini, D. Damiani *et al.* "SOCRATE: an optical bench dedicated to the understanding and improvement of a laser conditioning process" Applied Optics 45(33) 8506~8526 2006
- [58] J.J. Adams, J.A. Jarboe, C.W. Carr *et al.* "Results of sub-nanosecond laser-conditioning of KD_2PO_4 crystals," Proc. SPIE Proc. SPIE 6403 64031M 2007
- [59] J. J. Adams, J.A. Jarboe, M.D. Feit *et al.* "Comparison between S/I and R/I tests and damage density vs. fluence results for unconditioned and sub-nanosecond laser-conditioned KD_2PO_4 crystals" Proc. SPIE 6720 672014 2007
- [60] C.W.Carr, H.B.Radousky,A.M.Rubenchik *et al.* "Localized dynamics during laser-induced damage in optical materials" Physical Review Letter 92 087401 2004
- [61] 谢希德, 陆栋编, "固体能带理论", 复旦大学出版, 1998
- [62] "铁电体的第一性原理研究" 山东大学博士毕业论文
- [63] P. Hohenberg and W. Kohn "Inhomogeneous Electron Gas" Phys. Rev. B 136 864~871 1964

- [64] W. Kohn and L.J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects” Phys. Rev. 140 A1133~A1138 1965
- [65] J.C. Phillips, “Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential”, Phys. Rev. 112 685~695 1958
- [66] M.T. Yin and M.L. Cohen, “Theory of *ab initio* pseudopotential calculations”, Phys. Rev. B 25 7403~7412 1982
- [67] M.T. Yin and M.L. Cohen “Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge” Phys. Rev. B 26 5668~5687 1982
- [68] F.E.A. Melo, S.G.C. Moreira, A.S. Chaves, *et al.* “Temperature-uniaxial pressure phase diagram of KH_2PO_4 ”, Phys. Rev. B 59 3276~3279 1999
- [69] M.Z. Huang and W.Y. Ching “A minimal basis semi-*ab initio* approach to the band structures of semiconductors”, J. Phys. Chem. Solids 46(8) 977~995 1985
- [70] K. Krakauer, M. Posterna and A.J. Freeman, “Linearized augmented plane-wave method for the electronic band structure of thin films”, Phys. Rev. B 19 1706~1719 1979
- [71] E. Wimmer, H. Krakauer and M. Weinert “Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O_2 molecule”, Phys. Rev. B 24 864 1981
- [72] “Material Studio 培训教程” 创腾科技有限公司
- [73] C. S. Liu, C. J. Hou, N. Kioussis, *et al.* “Electronic structure calculations of an oxygen vacancy in KH_2PO_4 ” Physical Review B 72 134110 2005
- [74] K. Wang, C. Fang, J. Zhang *et al.* “First-principles study of interstitial oxygen in potassium dihydrogen phosphate crystals” Physical Review B 72 184105 2005
- [75] 王坤鹏, 张建秀, 房昌水等, “KDP 晶体中点缺陷Na 取代K的电子结构研究” 强激光与粒子束 18 1311~1314 2006
- [76] 王坤鹏, 张建秀, 房昌水等, “KDP晶体本征中性点缺陷的第一性研究” 强激光与粒子束 17 1523~1527 2005
- [77] Li Liang, Zhao Xian, Sun Xun, *et al.* “Sulfate may play an important role in the wavelength dependence of laser induced damage” Optics Express 14(25) 12196~12198 2006
- [78] J.J. Adams, J.A. Jarboe, C.W. Carr, *et al.* “Results of sub-nanosecond laser-conditioning of KD_2PO_4 crystals” Proc. SPIE 6403 64031M 2007
- [79] M.D. Feit, and A.M. Rubenchik, “Implications of nanoabsorber initiators for damage probability curves, pulselength scaling and laser conditioning” Proc. SPIE 5273 74~81 2004
- [80] S. Papernov and A. W. Schmid “Laser-induced surface damage of optical

- materials: Absorption sources, initiation, growth, and mitigation” Proc. SPIE 7132 71321J (2008).
- [81] H. Bercegol and P. Grua “Fracture related initiation and growth of surface laser damage in fused silica” Proc. SPIE 7132 71321B 2008
- [82] H. Bercegol, L. Lamaignere, B. Le Garrec *et al.* “Self-focusing and rear surface damage in a fused silica windows at 1064nm and 355nm” Proc. SPIE 4932 276~285 2003
- [83] G. Don, “Precision optics manufacturing using magnetorheological finishing (MRF)” Proc. SPIE 3739 78~85 1999
- [84] G. Donald, K.I. William, “Magnetorheological finishing (MRF) in commercial precision optics manufacturing” Proc. SPIE 3782 80~91 1999
- [85] J. Yoshiyama, F.Y. Genin “A study of the effects of polishing, etching, cleaving, water leaching on the UV laser damage of fused silica” Proc. SPIE 2744 220~225 1997
- [86] C.L. Battersby “Effects of wet etch processing on laser-induced damage of fused silica surfaces” Proc. SPIE 3578 446~455 1999
- [87] L. Laurent, B. Herve, B. Philippe, *et al.* “Enhanced optical damage resistance of fused silica surfaces using UV laser conditioning and CO₂ laser treatment” Proc. SPIE 5448 952~960 2004
- [88] M.B. Raymond, M.P. Bernie, “UV laser conditioning for reduction of 351-nm damage initiation in fused silica” Proc. SPIE 4679 48~55 2002
- [89] B. Philippe, G. Pierre, P. Gatherine “Wet etching for the mitigation of laser damage growth in fused silica” Proc. SPIE 4932 103~111 2003
- [90] L.W. Hrubesh, M.A. Norton, W.A. Molander *et al.* “Methods for mitigating surface damage growth in NIF final optics”, Proc. SPIE 4679 23~33 2002
- [91] E. Mendez, K.M. Nowak, H.J. Baker, *et al.* “Localized CO₂ laser damage repair of fused silica optics”, Appl. Optics 45(21) 5358~5367 2006
- [92] A. During, P. Bouchut, J. Coutard, *et al.* “Mitigation of laser damage on fused silica surfaces with a variable profile CO₂ laser beam” Proc. SPIE 6403 640323 2007
- [93] D.W. Camp, M.R. Kozlowski, L.M. Sheehan *et al.* “Subsurface damage and polishing compound affect the 355-nm laser damage threshold of fused silica surfaces” Proc. SPIE 3244 356~364 1998
- [94] A.A. Tesar, N.J. Brown, J.R. Taylor *et al.* “Subsurface polishing damage of fused silica: Nature and effect on laser damage of coated surfaces” Proc. SPIE 1441 154~172 1990
- [95] M.D. Feit and A.M. Rubenchik “Mechanisms of CO₂ laser mitigation of laser

- damage growth in fused silica” Proc. SPIE 4932 91~102 2003
- [96] S.I. Anisimov and V.A.Khokhlov, “Instabilities in Laser-matter interaction” CRC Press 1999
- [97] F.Y. Genin “Catastrophic failure of contaminated fused silica optics at 355nm, Proc. SPIE 3047 987~999 1997
- [98] J.F. Deford “Modeling of electric field enhancement at nodular defects in dielectric mirror coatings” Proc. SPIE 1578 1992
- [99] K.S. Yee “Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell equations in isotropic media” IEEE Trans. Antennas Propagation 14(3) 302~307 1966
- [100] M.A. Norton, L.W. Hrubesh and *et al.* “Growth of laser initiated damage in fused silica at 351nm” Proc.SPIE 4347 468~473 2000
- [101] M.D. Feit and A.M. Rubenchik, “Mechanisms of CO₂ laser mitigation of laser damage growth in fused silica” Proc. SPIE, 4932 92~102 2003

胡国行攻读博士学位期间发表论文目录

- [1] Guohang Hu, Yuanan Zhao, Dawei Li, Qiling Xiao, Jianda Shao and Zhengxiu Fan “Studies of laser damage morphology reveal subsurface feature in fused silica”, *Surface and Interface Analysis* 42(9) 1465~1468 (2010)
- [2] Guohang Hu, Hongji Qi, Hongbo He, Dawei Li, Yuanan Zhao, Jianda Shao, Zhengxiu Fan, “3D morphology of laser-induced bulk damage at 355 and 1064nm in KDP crystal with different orientations” *Proc. SPIE* 7842 78420Y (2010)
- [3] Guohang Hu, Shuying Shao, Minghong Yang, Jianda Shao, Yuanan Zhao, Kui Yi and Zhengxiu Fan “Influence of subsurface defects on 355nm laser damage resistance of monolayer and multilayer coatings” *Proc. SPIE* 7504 75040D (2009)
- [4] HU Guo-Hang, ZHAO Yuan-An, SUN Shao-Tao, LI Da-Wei, SUN Xun, SHAO Jian-Da, FAN Zheng-Xiu “One-on-One and R-on-One Tests on KDP and DKDP Crystals with Different Orientations” *Chinese Physics Letter* 26(8) 087801 (2009)
- [5] HU Guo-Hang, ZHAO Yuan-An, SUN Shao-Tao, LI Da-Wei, LIU Xiao-Feng, SUN Xun, SHAO Jian-Da, FAN Zheng-Xiu “Growth Characteristics and Mechanism of Surface and Bulk Damage in KDP and DKDP Crystals” *Chinese Physics Letter* 26(8) 087805 (2009)
- [6] HU Guo-Hang, ZHAO Yuan-An, SUN Shao-Tao, LI Da-Wei, LIU Xiao-Feng, SUN Xun, SHAO Jian-Da, FAN Zheng-Xiu “Characteristics of 355nm Laser Damage in KDP and DKDP Crystals” *Chinese Physics Letter* 26(9) 097802 (2009)
- [7] HU Guo-Hang, ZHAO Yuan-An, SUN Shao-Tao, LI Da-Wei, LIU Xiao-Feng, SUN Xun, SHAO Jian-Da, FAN Zheng-Xiu “A Thermal Approach to Model Laser Damage in KDP and DKDP Crystals” *Chinese Physics Letter* 26(9) 097803 (2009)
- [8] 胡国行, 赵元安, 李大伟, “抑制损伤生长的 CO₂ 激光熔融修复技术”, *光学学报* (接收)

胡国行个人简历

胡国行，男，1983年4月生于浙江省淳安县。

2002年10月~2006年7月，浙江大学，光电信息工程，学士

2006年9月~2007年7月，中国科学技术大学，物理系，学习基础课

2007年9月~2011年6月，中国科学院上海光学精密机械研究所，光学工程，攻读博士学位

致 谢

古有十年寒窗而饱学识，今已二十余载埋头苦读却只窥得冰山一角，为之奈何？惟有收起这颗浮躁的心，沉溺於书海之中，相信乘长风终能破万里浪，挂上云帆必能横渡沧海，到达梦想的天堂。

五年学习生涯，弹指一挥间，往事如昨，历历在目。我的每一步成长离不开老师的悉心指导、师兄的慷慨相助和亲友的相互陪伴。一路上有你们，我才能不顾雨打风吹，虽有艰难与险阻，却也乐在其中，心存感激。只希望下面这点只言片语能或多或少表达我内心的一份感激之情！

首先诚挚地感谢我的导师邵建达研究员和赵元安副研究员，是你们将我引领进入高功率激光损伤的大门，导师的悉心指导使我能一窥该领域的深奥。两位导师宏观的思维、渊博的知识、严谨的科研态度、精益求精的工作作风都使我受益匪浅。导师的谆谆教导才使我从原本对专业知识的一无所知到现在略微精通，导师还在生活上给予无微不至的关心，使我得以完成学业，在此，请允许我向两位恩师表示最诚挚的谢意！

衷心感谢范正修研究员在理论方面的悉心指导，范老师一次又一次对我的论文反复修改令我感激万分。范老师平易近人、淡泊名利，知识渊博，思想精辟，使我终生受益，是我学习的榜样。

衷心感谢易葵老师、贺洪波老师对我的指导，非常感谢齐红基老师、张伟丽老师、晋云霞老师、邵淑英老师对我的帮助，感谢肖祁陵师姐、葛建忠工程师、孙珍敏、张蕾、徐佳、维修组同志对我的鼎力支持，感谢薄膜中心所有老师几年来的关心。

特别感谢李大伟师兄在实验方面的悉心指导。大伟师兄卓越的动手能力、灵活的思维方式、乐于助人的品格给我留下了深刻的印象，师兄的指导才使我在实验方面有了长足的进步。

五年的日子，共同生活的点点滴滴，平日里的谈笑风生，乒乓球台上的挥汗如雨，都仿佛还在昨昔。非常有幸能与同窗汪剑鹏、刘光辉、朱冠超、刘晓凤、卢宝文、张东一起度过这段美好的日子；有幸能与王胭脂、王营、单永光、邓淞文、袁磊、王晴云、李笑、孙天玉、董洪成、陶春先、肖秀娣、薛春荣、王宁、吕国暖、申雁鸣、杨明鸿、高鹏鹏、陈顺利、张俊超、于振坤、邵宇川、严磊等

师兄师姐、师弟师妹一起分享美好时光，在上光的日子，我们朝夕相处亲如一家，你们的陪伴才让这枯燥的研究生活变得丰富多彩。

感谢我最挚爱的家人，“谁言寸草心，报得三春晖！”，感谢你们对我求学生涯的理解和支持，感谢你们在精神和物质上的支持，你们是最可靠的后盾、最温暖的港湾。

仅以此文献给所有关心和帮助过我的朋友们！