文章编号:1001-5078(2014)09-0987-04

· 激光应用技术 ·

HF 酸处理对石英玻璃 355 nm 激光损伤影响研究

迟海军¹,高 勋¹,赵东峰²,林景全¹
(1. 长春理工大学理学院,吉林长春 130022;
2. 上海光学精密机械研究所高功率激光物理联合实验室,上海 201800)

摘 要:利用 HF 酸处理提高石英玻璃 355nm 激光诱导损伤阈值,通过优化 HF 溶液浓度以及 石英玻璃表面的酸处理时间,石英玻璃的透过率和损伤阈值均有所提高,均随 HF 酸浓度以及 酸处理时间的增加呈现先增加后下降变化。实验结果表明质量分数 10% 的 HF 浓度刻蚀 60 min 后石英玻璃的激光损伤阈值为 15.17 J/cm²,相比酸处理前提高了 167.5%。对比分析 了相同激光能量密度作用下有无 HF 酸处理石英玻璃表面损伤面积变化,最后给出了 HF 酸处 理提高石英玻璃的激光诱导损伤阈值机制。

关键词:激光损伤阈值;石英玻璃;HF 酸处理 中图分类号:TN204 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-5078.2014.09.006

Study on influence of HF acid treatment on 355 nm laser damage of quartz glass

CHI Hai-jun¹, GAO Xun¹, ZHAO Dong-feng², LIN Jing-quan¹

(1. School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;
 2. Joint Laboratory for High Power Laser Physics, Shanghai Institute
 of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: In this paper, 355nm laser induced damage threshold of the quartz glass was improved by HF acid treatment, optical transmissivity and damage threshold of quartz glass were improved by optimizing the HF concentration and acid etched time, which show that optical transmissivity and damage threshold were increased then decreased with the increase of the HF concentration and acid etched time. The experimental results show that the laser induced damage threshold of quartz glass at the experiment conditions of the 10% HF concentration and etched time 60 minutes is 15. 17 J/cm² and improves 167. 5% compared to damage threshold before the acid treatment. The surface damage area change of quartz glass induced by the same 355nm laser energy density with/without HF acid etching was comparatively analyzed. Finally, the improvement mechanisms of 355nm laser induced damage threshold of quartz glass after the HF acid treatment are given.

Key words: laser induced damage threshold; quartz glass; HF acid treatment

1 引 言

石英玻璃是一种非晶态、各向同性的物质,具有 耐高温、低膨胀系数、光谱透过率高、化学性能稳定 等优点,是紫外和中红外理想的窗口材料。在激光 惯性约束核聚变(Inertial Controlled Fusion)研发 中,用于光学窗口材料的石英玻璃抗紫外355 nm的 激光损伤问题成为制约高功率激光装置发展的重要 瓶颈。因此,研究355 nm 激光对石英玻璃的损伤以 及损伤加固对高功率激光技术的发展具有重要

收稿日期:2014-03-25

基金项目:教育部博士点基金 - 新教师(No. 20112216120006)资助项目。

作者简介:迟海军(1985-),男,硕士研究生,主要进行激光与物质相互作用。E-mail:chihaijun126@126.com

意义[1]。

激光诱导损伤是受激光参数、材料性质、实验条件等多种因素影响的过程。近年来在355 nm 激光 对熔石英玻璃损伤研究方面有很多报道^[2-5],研究 激光脉宽、环境气体、外加电场等对损伤行为的影 响^[6-8],开展了石英玻璃制作工艺、激光预处理、酸 蚀刻、粒子束抛光、激光修复^[5,9-11]等方式去除石英 玻璃表面缺陷提高激光损伤阈值研究。本文开展 HF 酸处理石英玻璃表面提高355 nm 激光损伤的研 究,优化 HF 溶液浓度以及石英玻璃表面的酸处理 时间,结合激光辐照石英玻璃损伤形貌,表明 HF 蚀 刻石英玻璃表面较大程度上提高了石英玻璃 355 nm 激光损伤阈值,对损伤阈值提高机制进行了 分析。

2 实验装置

参考国际标准 ISO - 11254 和国家标准 GB/ T-16601,355 nm 脉冲激光诱导石英玻璃的光学损 伤阈值测试装置如图1 所示。





Nd:YAG激光器(德国 Innolas 400) 三倍频输 出波长为355 nm,脉宽8 ns,光斑直径5 mm 的激光 光束,355 nm 二分之一波片和激光格兰棱镜组成能 量衰减系统用来连续改变激光脉冲能量,在实验光路 上放置一石英玻璃分束片,分出的激光能量用激光能 量计(探头:FieldMaxLL - TOP,型号:J-25MB-LE) 进行测量,计算给出聚焦到石英玻璃的激光脉冲能 量,经平凸石英透镜(f=200 mm)聚焦到石英玻璃 表面上,石英玻璃固定在三维平移台,在石英玻璃表 面位置的激光光束直径为108 μm。He-Ne激光经 透镜(f=150 mm)聚焦在石英玻璃355 nm 激光光 斑位置,利用功率计实时测量玻璃片分出的 He-Ne 激光功率,石英玻璃表面反射的 He-Ne 激光经过 透镜(f=150 mm)聚焦在光电二极管探测器表面, 示波器对反射的 He-Ne 激光功率值进行测量,比 较 355 nm 激光脉冲辐照石英玻璃前后的示波器数 值的变化,从而初步判断石英玻璃是否损伤。石英 玻璃的损伤形貌由金相显微镜(OLYMPUS,型号: DP72)对进行测量。实验样品石英玻璃(江苏海安 恒星光学元件厂生产,型号:JGS2)尺寸为 30 mm × 30 mm × 6 mm,双面抛光。

3 实验结果和分析

实验过程中 355 nm 激光对石英玻璃辐照为间 距4 mm 的6 ×6 点阵。采用国际 ISO - 11254 中 1 - on - 1方法,实验测得 HF 酸未处理的石英玻璃 100% 损伤阈值(laser induced damage threshold, LIDT)为5.67 J/cm²。为了提高石英玻璃 355 nm 激光损伤阈值,利用 HF 酸处理石英玻璃表面,需要 考虑 HF 酸浓度以及酸刻蚀时间,HF 浓度太高容易 导致酸腐蚀掉石英玻璃表面质量^[12]。分别用 5%、 10%、15% 质量分数的 HF 酸溶液对石英玻璃进行 15 min 的蚀刻,HF 酸处理后的石英玻璃在 355 nm 处透过率用分光光度计(日本岛津,型号: MPC -3100)测量。5%、10%、15% 质量分数的 HF 酸刻蚀 15 min 后的石英玻璃透过率和激光损伤阈值测量 结果如图 2 所示,质量分数浓度 0% 表示为 HF 酸未 刻蚀的石英玻璃。





从图 2 可以看出经 5%、10%、15% 质量分数的 HF 酸进行 15 min 刻蚀后石英玻璃的透过率和损伤 阈值均有明显提高,均随 HF 酸浓度的增加呈现先 增加后下降变化,分别在 HF 酸浓度 5% 和 10% 质 量分数时达到最大值。经 5%、10%、15% 质量分数 的 HF 酸处 理后 石英 玻璃 的损伤阈值分别为 6.12 J/cm²、10.34 J/cm²、9.18J/cm²,相对于未经酸 处理而言分别提高了 7.9%、82.4%、61.9%,实验 结果表明在 HF 酸浓度为 10% 时刻蚀 15 min 的 355 nm 激光损伤阈值提高最大。以 10% 质量分数 浓度的 HF 酸分别对 4 块石英玻璃样品蚀刻 10 min、30 min、60 min 和 120 min 后的透过率和激 光损伤阈值测量结果如图 3 所示,刻蚀时间为 0 表示为未经 HF 酸刻蚀的石英玻璃。



从图 3 可知在质量分数 10% 浓度的 HF 酸分别 对 5 块石英玻璃样品刻蚀 10 min、15 min、30 min、 60 min 和 120 min 后石英玻璃的透过率和损伤阈值 均有明显提高,整体上均随 HF 酸处理时间增加呈现 先增加后下降变化,分别在 HF 酸刻蚀时间 15 min 和 60 min 时达到最大值。经 HF 酸刻蚀时间 15 min 和 60 min 时达到最大值。经 HF 酸刻蚀 10 min、15 min、 30 min、60 min 和 120 min 后石英玻璃的 355 nm 激光 损 伤 阈 值 分 别 为 12.88 J/cm²、10.34 J/cm²、 13.82 J/cm²、15.17 J/cm²、10.15 J/cm²,相对于未经 酸处理而言分别提高了 127.2%、82.4%、143.7%、 167.5%、79.0%,实验结果表明在 HF 酸浓度为 10% 时刻蚀 60 min 的 355 nm 激光损伤阈值提高最大。



Fig. 4 quartz glass surface damage morphology induced by 355 nm pulse laser with/without HF acid etching

图 4 为相同能量密度 355 nm 激光诱导有/无酸 蚀刻的石英玻璃的损伤形貌。图4(a)和(c)是无 HF 酸处理石英玻璃表面损伤形貌,激光能量密度 分别为21.47 J/cm²和289.08 J/cm²,损伤面积分别 为 $2.3 \times 10^3 \mu m^2$ 和 $4.8 \times 10^4 \mu m^2$ 。图 4(b) 和 (d) 为 10% 质量分数浓度的 HF 酸刻蚀 60 min 后的石英玻 璃表面损伤形貌,激光能量密度分别为21.47 J/cm² 和 289.08 J/cm², 损伤面积分别为2.7 × 10^2 μ m²和 7.1×10⁴ μm²。对比 355 nm 激光诱导有/无酸刻蚀 的石英玻璃的损伤形貌可知,在小激光能量密度时, 经过 HF 酸处理过的石英玻璃激光损伤阈值提高, 与未处理的石英玻璃相比较而言损伤面积小,这是 因为 HF 酸处理后,石英玻璃表面杂质、污染物等减 少,从而对355 nm 激光脉冲吸收减弱,从而激光损 伤面积较小;当高激光能量密度时,经 HF 酸处理过 的石英玻璃激光损伤面积与未处理的石英玻璃相比 较而言损伤面积变大,这是由于激光损伤过程中产 生的冲击波横向传输未受到杂质缺陷等约束,冲击 力诱导产生表面损伤,从而使损伤面积变大,另外对 比还可发现 HF 酸处理后的样品表面炸裂现象 减弱。

石英玻璃的 355 nm 激光诱导损伤是由多光子 吸收导致的雪崩电离机制造成,损伤过程中冲击波 作用下产生拉应力和压应力超过石英玻璃本身的抗 拉和抗压强度产生裂纹出现,由于玻璃介质的非线 性效应出现小尺寸自聚焦效应,石英玻璃的激光毁 伤表现为以炸裂形式破坏。石英玻璃表面切割、研 磨、抛光工艺过程中,在亚表面及表面产生微裂纹、 划痕等,石英玻璃表面附着抛光粉一层重沉积层,这 些缺陷形成入射 355 nm 激光的光吸收中心,导致石 英玻璃的激光损伤阈值较本征石英玻璃降低。HF 酸刻蚀石英玻璃,有效去除了表面的重沉积层,消除 或钝化了样品在机械加工过程中产生的微裂纹^[13], 去除了亚表面缺陷,从而提高石英玻璃的激光诱导 损伤阈值^[14],因而 HF 酸化学处理对提高石英玻璃 抗激光损伤是相当有效的。

4 结 论

本文开展了基于 HF 酸刻蚀方法对石英玻璃 表面进行处理,提高了 355 nm 的激光诱导损伤阈 值,并且 355 nm 的光学透过率增加。石英玻璃的 透过率和损伤阈值在质量分数 5%、10%、15% 的 HF 浓度蚀刻石英玻璃 15 min 时均有提高,且在质 量分数 10% 的 HF 浓度 355 nm 激光损伤阈值提高 了 82.4%。在质量分数 10% 的 HF 浓度下刻蚀 10 min、30 min、60 min、120 min,发现蚀刻 60 min 后石英玻璃的激光损伤阈值提高 167.5%。在相 同激光能量密度作用下情况下,小能量密度时 HF 酸处理石英玻璃表面损伤损伤面积比无酸处理的 损伤形貌小,而大能量密度时 HF 酸处理石英玻璃 表面损伤损伤面积比无酸处理的损伤形貌大。HF 酸刻蚀石英玻璃,消除或钝化了样品在机械加工 过程中产生的微裂纹,去除了亚表面缺陷,从而提 高石英玻璃的激光诱导损伤阈值,因而 HF 酸化学 处理对提高石英玻璃抗激光损伤能力是相当有效 的。经 HF 酸处理后的石英玻璃表面出现了玻璃 加工痕迹,造成表面平滑度降低,需要二次加工才 能进行使用。

参考文献:

- Bass I L, Guss G M, Nostrand M J, et al. An improved method of mitigating laser – induced surface damage growth in fused silica using a rastered pulsed CO2 laser
 [C]. Laser Damage Symposium XLII: Annual Symposium on Optical Materials for High Power Lasers. International Society for Optics and Photonics, 2010:784220 – 784220 – 12.
- [2] Wong J, Ferriera J L, Lindsey E F, et, al. Morphology and microstructure in fused silica induced by high fluence ultraviolet $3\omega(355nm)$ laser pulses [J]. Journal of non-crystalline solids, 2006, 352(3); 255 272.
- [3] XU Shizhen, LÜ Haibing, TIAN Dongbin, et al. Effects of acid-etching depth on 355 nm laser induced damage threshold of fused silica[J]. Hihg Power Laser and Particle Beams, 2008, 20(5):760 764. (in Chinese) 徐世珍, 吕海兵, 田东斌, 等. 酸蚀深度对熔石英三倍频激光损伤阈值的影响[J]. 强激光与粒子束, 2008, 20(5): 760 764.
- [4] LIU Hongjie, ZHOU Xinda, HUANG Jin, et al. Comparison of damage between front and rear surfaces under nanosecond 355nm laser irradiation on fused silica[J]. Journal of Physics, 2011,60(6):453 458. (in Chinese) 刘红婕,周信达,黄进,等. 355nm 纳秒紫外激光辐照下熔石英前后表面损伤的对比研究[J]. 物理学报, 2011,60(6):453 458.
- [5] Yang M, Qi H, Zhao Y, et al. Reduction of the 355 nm laser-induced damage initiators by removing the subsurface cracks in fused silica [C]. SPIE, 2011, 8206: 82061C.

- [6] Bulgakova N M, Bourkov I M. Phase explosion under ultashort pulsed laser ablation: modeling with analysis of metastable state of melt [J]. Applied surface science, 2002,197;41-44
- [7] XU Shizen, ZHAMG Wanguo, SUN Jiuxun, et al. Effect of gas atmosphere and pressure on 351 nm laser- induced damage threshold of fused silica[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2008, 20(10): 1649 - 1652. (in Chinese) 徐世珍,郑万国,孙久勋,等. 环境气氛压强对熔石英 紫外激光损伤阈值的影响[J]. 强激光与粒子束, 2008, 20(10): 1649 - 1652.
- [8] Liao Xing, Zhang Xiaozhong, Kazuyuki Takai, et al. Electric field induced sp - to - sp conversion and nonlinear electron transport in iron - doped diamond - like carbon thin film [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107: 013709.
- [9] YAN Lianghong, LÜ Haibing, WANG Haijun, et al. Laser-induced damage of sol gel coating[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2009, 21 (11): 1601 1603. (in Chinese)
 晏良宏, 吕海兵, 王海军, 等. 化学 膜激光损伤行为[J]. 强激光与粒子束, 2009, 21(11): 1601 1603.
- [10] Gallais L, Cormont P, Rullier J L. Investigation of stress induced by CO2 laser processing of fused silica optics for laser damage growth mitigation [J]. Opt. Express, 2009, 17(26): 23488 - 23501.
- [11] FANG Zhou, ZHAO Yuanan, CHEN Shunli, et al. Mitigation of ultraviolet laser damage on fused silica surface with femtosecond laser system [J]. Chinese J. Laser, 2013, 40 (4): 403001. (in Chinese)
 方周,赵元安,陈顺利,等. 熔石英表面紫外损伤点的 飞秒 激 光 修 复 技 术 [J]. 中 国 激 光, 2013, 40 (4): 403001.
- [12] SU Ying, ZHOU Yongheng, HUANG Wu, et al. Study on reaction kinetices between silica glasses and hydrofluoric acid[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32 (3): 287 293. (in Chinese)
 苏英,周永恒,黄武,等. 石英玻璃与 HF 酸反应动力学的研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(3): 287 293.
- [13] Suratwala T I, Miller P R, Bude J D, et al. HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011,94(2):416-428.
- [14] M D Feit, T I Suratwala, L L Wong, et al. Modeling wet chemical of surface flaws on fused silica [J]. Proc. Of SPIE, 2009, 7504:75040L.