紫外元件损伤动力学实验研究

巨新^{*}

北京科技大学物理系, 北京 100083

*联系人, E-mail: jux@ustb.edu.cn

收稿日期: 2021-04-09; 接受日期: 2021-07-30; 网络出版日期: 2021-08-20

摘要 对于大型强激光装置的光学系统, 尤其是终端光学组件(FOA), 其紫外激光损伤问题始终是制约负载能力提升的关键问题, 该过程基于激光与物质相互作用及而后发生的材料效应, 涉及元件材料的制备与生长、加工、环境、修复和工作参数等多种因素. 为此, 在长期的研究中, 我们总结并定义了紫外元件损伤动力学概念和研究体系. 本文着重介绍利用同步辐射及其他核技术方法开展实验研究的结果, 对于熔石英元件, 利用同步辐射 μ -CT技术获得了损伤图像, 结合同步辐射XRD确定了损伤过程和结构, 解释了相应的材料效应; 结合拉曼光谱, 利用光热显微技术研究了损伤内部结构和发展过程, 定义了激光损伤可视面积(LDAVR)的含义. 利用同步辐射XRF及正电子湮灭技术对其光学加工制造影响负载能力的因素进行了物理分析; 对于KDP晶体, 利用同步辐射XRF-XRD的单独或联合测试, 对退役元件和实验样件进行了对比研究, 分析了不同运行功率下的激光损伤过程, 明确了损伤坑的构成和定义, 获得了损伤图像. 值得指出: 依据上述研究结果, 针对工程上的问题, 本文提出了解决或改善的方法和途径及其应用.

关键词 紫外激光损伤, 激光与物质相互作用, 熔石英, KDP晶体, 同步辐射

PACS: 61.80.Ba, 61.66.Fn, 61.82.Rx, 61.80.Cb, 61.12.Ex

1 引言

惯性约束核聚变(Inertial Confinement Fusion, ICF)研究的长远目标是为人提供干净的聚变能源, 彻底解决人类的能源问题. 所谓“激光惯性约束核聚变”则是用高能激光束均匀照射靶丸表面形成等离子体, 等离子体向外喷溅产生反向冲力压缩靶丸, 靶丸内被高速均匀对称地压缩到热核燃烧需要的高温高密度态, 在惯性约束时间内完成反应, 同时释放出巨大的能量^[1]

(图1). 其中, 高能激光器是整个反应过程的核心.

激光核聚变的构想最初由苏联巴索夫在1963年和中国王淦昌在1964年分别独立提出^[2]. 1972年, 美国纳科尔斯等人提出的向心爆聚原理解密, 规避了单一技术上无法满足核聚变物理判据要求的难点, 随着固体激光器的研究取得了极大进步, 使之成为在受控热核聚变研究与磁约束聚变平行发展的研究途径. 事实上, 与其他大型科学装置相似, 大型激光器的建造反映一个国家的综合国力, 代表了其在高科技领域的总

引用格式: 巨新. 紫外元件损伤动力学实验研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 092005

Ju X. Experimental research on the dynamics of ultraviolet laser-induced damage (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 092005, doi: 10.1360/SSPMA-2021-0109

图 1 (网络版彩图) 激光惯性约束核聚变示意图

Figure 1 (Color online) The schematic of Laser ICF.

体水平. 目前, 世界上主要国家均投入巨大人力和物力予以支持研究, 主要的代表性装置有美国的国家点火装置(NIF)^[3]、中国的“神光”系列^[4]、法国的兆焦耳激光(LMJ)^[5]等.

从广义上理解, 大型科学装置的负载能力体现了装置设计、制造、运行和管理的综合效应. 具体到大型高功率激光驱动器的光学设计、建造和运行上, 则是一个科学技术问题. 首先, 由于物理设计的要求, 各类光学元件(特别是紫外元件)必须在强场下运行, 在满足物理需求的前提下, 选择和使用抗辐照损伤性质符合要求的元件, 其负载能力取决于在各种特定条件下激光与物质相互作用的物理过程以及材料效应. 此外, 从工程的角度看, 则必须建立元件材料的制备或生长、元件的光学加工制造、装校、使用环境、修复技术和运行参数与元件负载能力之间的关联, 从而选择最优的工作状态.

因此, 从微观出发研究紫外元件的损伤机理, 通过全流程上多尺度和多参数的关联关系, 可直接反映紫外元件宏观损伤特征, 进而寻找破解难点、提升性能的手段, 这是元件负载能力提升的科学基础, 在工程上是完全必要的.

基于上述原因和意义, 十余年来, 本研究团队及其合作者立足于中国大型高功率激光器建设的全流程分析, 以建立损伤物理图像为要, 对熔石英和磷酸二氢钾(Potassium Dihydrogen Phosphate, KDP)晶体元件的紫外损伤开展了系统的研究, 定义并建立了紫外元件损伤动力学研究体系. 本文侧重于介绍利用同步辐射及核技术方法开展研究的一些重要成果.

2 紫外元件损伤动力学

2.1 紫外元件损伤动力学是一个在有限目标下的长期研究工作

紫外元件损伤动力学的研究对象是限定的, 即工程应用或备选材料: 熔石英、KDP晶体、钕玻璃和膜层及其他各种备选的新型材料, 重点研究在紫外光照射下材料的损伤效应, 优先解决工程中的“瓶颈”元件——熔石英、KDP晶体及新型材料. 与此同时, 伴随驱动器系统设计的更新和完善以及运行过程中出现的新现象, 元件材料的选择和光学加工也将适应新的需求, 紫外元件损伤动力学研究也将不断深入, 贯穿始终.

通过对退役晶体元件的分析和流程分解实验, 着重研究在“真实条件”下“科研样件”的紫外损伤的规律和原理, 提出解决问题的技术路线和方案, 支撑实验验证. “真实条件”下“科研样件”的含义是: 材料和加工的真实性、对应NIF之 8 J/cm^2 损伤概率要求($100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$)和可复制大口径元件损伤规律的科研样件.

晶体退役元件的损伤形貌和统计学研究对损伤模型尚无定论的元件是十分重要的出发点, 它代表了真实条件下最终损伤形态和规律, 如KDP晶体和新型材料等. 即便对熔石英这一类损伤模型较为明晰的研究对象, 同样是验证的重要判据之一.

2.2 紫外元件损伤动力学研究的定义

光学材料在极端负载条件下的响应行为具有普遍的科学意义. 紫外损伤动力学在时间、空间多尺度视野下, 关注“瓶颈”元件缺陷诱导损伤的动力学过程, 关注元件的全流程加工和使用, 具有开放交叉、微观、动态、实时和多尺度的研究特点. 它是装置概念设计的重要基础, 发展与完善了负载能力提升的研究体系.

紫外元件损伤动力学主要研究内容是元件在紫外光照射下损伤的起源、发展、材料效应和控制方法. 在空间尺度和应用两个层面上展开.

(1) 损伤起源和发展是在原子水平上对损伤过程中的材料结构、电子结构和形貌变化进行表征, 厘清损伤起源的多种过程和种类, 发现损伤自发或受激(后续发次照射下)发展的规律, 建立损伤起源和发展模型, 特别对材料制备或晶体生长和光学加工制造过程

中导致损伤的因素进行分类研究, 预测元件的工作状态, 提出改善方向和途径.

(2) 材料效应则是着重研究微观结构变化导致的宏观光学性质的变化的关联关系, 以及材料热熔化、热爆及喷溅的动力学过程与元件失效的关联. 控制方法则是在元件状态预测的基础上, 首先是在元件材料制备和光学加工及其他过程中的初始损伤控制因素和方法的确定, 然后是建立合适的元件工作状态与损伤发展参数的关联, 选择元件的修复节点及相关技术, 建立判断元件的失效标准.

3 关于熔石英元件

3.1 熔石英元件的损伤机理和图像

用同步辐射 μ -CT结合XRD方法研究激光辐照下熔石英损伤机理.

如图2所示, 观察到了熔石英的激光诱导损伤形貌

具有3D结构, 即局限于损伤坑底部下方的空洞团簇和裂纹网络, 此外, 损伤结构的尺度远大于以前认为的 $\sim 100\ \mu\text{m}$. 其损伤演化方式则是这些空洞团簇和裂纹网络可以与后续激光脉冲之间产生了强烈的相互作用, 促进相邻空洞或微裂纹之间的耦合, 加速了损伤增长, 极大地降低了损伤阈值.

我们观察到大量冲击波诱导损伤结构的出现, 如空洞、空腔、裂纹和人字型裂纹. 众所周知, 上述损伤结构的出现正是高速冲击波在固体材料内传播的特点和结果.

另一方面, 在原位实验中还观察到了在ns脉冲激光驱动下高压相的产生: 从非晶到金红石结构的超石英相($>10\ \text{GPa}$)和d-NiAs型超石英相($>30\ \text{GPa}$)的相变. 由于高压相的产生, 材料的带隙也大大降低, 折射率变大.

在此以前, ns脉冲激光辐照下熔石英损伤机制一直被认为是热累积效应和传统的傅里叶热传导理论主

图 2 (网络版彩图)熔石英损伤的X射线成像^[6]. (a) 重构损伤坑的3D形貌(1 Hz, 355 nm激光10发通量为 $10\ \text{J}/\text{cm}^2$); (b) 重构损伤坑的3D形貌(10 Hz, 355 nm激光10发通量为 $10\ \text{J}/\text{cm}^2$); (c) 重构损伤坑的3D立体图像(1 Hz, 355 nm激光10发通量为 $10\ \text{J}/\text{cm}^2$); (d) 重构损伤坑的3D立体图像(10 Hz, 355 nm激光10发通量为 $10\ \text{J}/\text{cm}^2$)

Figure 2 (Color online) X-ray μ -CT images of laser-induced damage of fused silica [6]. (a) The 3D morphology of reconstructed damage pit ($f=1\ \text{Hz}$, 355 nm; 10 shots; $F=10\ \text{J}/\text{cm}^2$); (b) the 3D morphology of reconstructed damage pit ($f=10\ \text{Hz}$, 355 nm; 10 shots; $F=10\ \text{J}/\text{cm}^2$); (c) the stereoscopic images of reconstructed damage pits ($f=1\ \text{Hz}$, 355 nm; 10 shots; $F=10\ \text{J}/\text{cm}^2$); (d) the stereoscopic images of reconstructed damage pits ($f=10\ \text{Hz}$, 355 nm; 10 shots; $F=10\ \text{J}/\text{cm}^2$).

导. 而我们在实验中观测到的冲击波诱导的损伤结构和超石英相清楚地表明, 损伤演化过程由冲击波的传播而非热传导主导.

在冲击波传播诱导相变、空洞团簇和网络裂纹的基础上, 我们建立了新的损伤模型, 如图3所示. 进一步讲, 一个直接的应用就是: 上述结果使元件修复参数(如抛光面积和深度)的选择有了直接的数据支撑. 显然, 这类研究对理解其他网状玻璃材料的激光诱导损伤研究也有重要价值.

3.2 熔石英元件辐照前后的缺陷分布和演化行为

用低于样品实测激光诱导损伤阈值的脉冲UV激光辐照实验样品, 本实验中实测阈值 $F_{th}=(28\pm2)$ J/cm², 辐照激光功率 $\leq 50\%F_{th}$, 用正电子湮灭技术对损伤过程进行非破坏性研究^[7]. 如图4所示, 研究揭示空位团簇的空间尺寸伴随激光功率的提升成指数型增长. 经过355 nm脉冲激光14 J/cm² ($50\%F_{th}$)辐照后, 体材料中的空位团簇尺寸变化尤为显著, 增加了14.5%, 与此同时, 空洞尺寸仅变化2%. 此外, UV激光激发拉曼光谱结果指出: Si-O-Si桥键的键长和平均键角略微减小, 因此, 体材料的(Si-O)_n多重环的重排以及Si-O桥键的破坏发生在激光辐照过程中. 事实上, 在红外光谱的研究中发现了同样的微结构修饰. 而高分辨X射线光电子谱的研究还发现激光辐照将导致熔石英光解, 产生低价Si³⁺和非桥氧^[8].

图 3 (网络版彩图)熔石英损伤图像

Figure 3 (Color online) Picture of laser-induced damage of fused silica.

我们还用微区拉曼光谱研究在脉宽为6.8 ns的355 nm脉冲激光辐照的熔石英实验样品^[9], 当激光功率在阈值以上($F_{th}\sim 3.9$ J/cm²), 存在4条激光诱导缺陷相关的拉曼谱线, 分别是1363, 1557, 1605.9和2330 cm⁻¹, 其中1363, 1557和2330 cm⁻¹分别归属于Si=O、间隙O₂和Si-H键, 1605.9 cm⁻¹则未知. 结果表明: 在激光诱导熔石英击穿的过程中, 可导致Si-H键合间隙O₂的形成.

需要指出: 在大的损伤坑出现前, 即便激光功率处

图 4 (网络版彩图)基于正电子湮灭寿命谱学推导的空位团簇和空洞尺寸的增加^[7]. 红色线为数据点的最小二乘法拟合. (a) 空位团簇尺寸随通量增加; (b) 空位半径随通量增加

Figure 4 (Color online) Deduced size increase of the vacancy cluster and voids radius based on the positron lifetime results [7]. Red lines drawn through the points are least-squares fits to the data. (a) The size vacancy cluster increase as laser fluence; (b) the voids radius increase as laser fluence.

于阈值以下, 辐照后就可导致熔石英微结构的变化, 从而影响其稳定性. 这类实验为研究材料稳定性以及控制高功率激光系统中熔石英光学系统的寿命有重要价值.

结合XRF和正电子谱学等技术, 如图5和6所示, 对不同重频数的低功率(2 J/cm^2)激光辐照下熔石英微结构变化进行研究^[10]. 激光辐照后, 金属浓度显著减低, 归结于金属包裹体强烈吸收激光能量并被蒸发或微爆, 导致元件表面纳米空洞的尺寸和数目伴随重频数增加而增加. 此外, 高重频激光辐照可加剧能量吸收和微结构的修饰.

3.3 光学加工制造过程中的损伤去除和演化

基于洁净环境在光学加工制造过程中的重要性, 我们用3D扫描XRF研究了体材料中或加工引入金属包裹体的分布以及与损伤之间的关联, 扫描面积为 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, 步长 $50 \mu\text{m}$ ^[11]. 研究表明: 无论辐照功率是高于或低于阈值, 钠、铝、铁和铜的分布与激光通量和脉冲密切相关, 图7是激光共聚焦显微镜拍摄的在不同功率辐照下的损伤坑照片. 图8显示空间分布与激光功率和脉冲数紧密相关, 但主要依赖于功率,

尤以铁最甚, 铜最小. 对光学系统寿命影响最大的是高功率下的铁元素, 同时, Fresnel衍射的强度调制也导致元素分布的准周期分布.

深度分析表明: Fe元素富集于 $6 \mu\text{m}$ 左右, 与前级加工强相关; Ce元素富集于 $3 \mu\text{m}$ 以内表面层, 与最终处理工艺强相关, Ce和Fe在体内的深度可以表征加工样件的抗损伤水平. 因此, 对于“好”的熔石英, 光学加工过程中引入的金属杂质元素残留在元件表面的赋存深度一般不超过 $3 \mu\text{m}$. 其强吸收特性决定了其损伤是在浅表面的点状特征.

我们结合缺陷诱导荧光和红外光谱研究了熔石英的动态酸洗(特别是兆声酸洗)结合小去除量抛光的循环工艺^[12,13]. 研究数据揭示如下现象: 伴随加工工序的转移, 点缺陷诱导荧光的强度减小, 但类型不变, 在打磨和抛光过程中会导致Si-O-Si键扭曲, 但经过酸洗刻蚀后, 可有效去除表面和亚表面加工残留, 使键的扭曲逐渐减缓, 即所谓分子结构改善, 最终导致激光诱导损伤阈值(LIDT)增加. 表明该方法是去除光学加工过程引入的表面杂质元素污染的关键工艺. 经过大量数据分析, 我们认为: 工程上采用低氢氟酸浓度的大深度刻蚀更加有效、安全和实用.

图 5 (网络版彩图)熔石英缺陷的正电子谱学研究结果

Figure 5 (Color online) Positron annihilation spectroscopy of laser-induced damage of fused silica.

图 6 (网络版彩图) 基于XRF实验获得Ce, Fe, Ni和Cu含量变化的半定量分析^[10]. 红色点线可以辅助观察规律

Figure 6 (Color online) Semi-quantitative analysis for Ce, Fe, Ni and Cu variation under elevating repetition frequency laser irradiation. Red dot lines were used to aid the eyes [10].

图 7 (网络版彩图) 355 nm 4脉冲激光辐照下熔石英损伤坑的激光共聚焦显微镜图像^[11]. (a) $F=25 \text{ J/cm}^2$; (b) $F=40 \text{ J/cm}^2$

Figure 7 (Color online) Laser scanning confocal images of damage craters induced by 355 nm laser by four pulses at $F=25 \text{ J/cm}^2$ (a) and $F=40 \text{ J/cm}^2$ (b) [11].

3.4 熔石英元件损伤结构演化及工程判据

结合光热显微技术和光学显微镜研究了不同激光参数下熔石英的损伤行为, 讨论了相应损伤行为的变化, 研究了损伤坑的光热吸收信号及其稳定性, 定义了激光损伤区域可见度比, 并获得其随激光参数的变化规律, 指出该比值可以作为工程中表征损伤程度的宏观参数^[14]. 图9显示的是同一损伤坑分别用光学显

微镜(OM)和光热显微镜(PT)拍摄的照片.

如图10所示, 在断裂区包围的中心熔化损伤区出现之前, 可见损伤区占总损伤区的50%以下; 在断裂区包围的中心熔化损伤区出现之后, 可见损伤区占总损伤区的80%左右. 因此, 可见损伤面积与总损伤面积之比对于受损的石英光学元件具有重要意义. 因此, 我们用光学显微镜和光热显微镜测量的损伤面积之比来表征损伤发展规律, 定义为激光损伤面积可视比(LDAVR). 355 nm@6.8 ns激光辐照熔石英的LDAVR随激光参数的变化如图11所示.

据此可以发现当LDAVR比值达到0.8时, 辐照石英表面的断裂区域周围会出现一个熔池. 我们的研究表明: 在比率达到0.5之前, 将光学元件从高功率激光系统中取出进行修复是有价值的, 可延长大体积熔石英光学元件的使用寿命, 降低维修成本, 如果该比率超过0.5, 激光损伤尺寸将指数增加, 并且由断裂区域包围的中心熔化损伤区域将出现在材料的出口表面上. 当比率达到0.8时, 光学元件将失效. 已建议将光热光谱技术和光学显微镜方法相结合定义的LDAVR作为工程修复熔石英光学元件的参数.

图 8 (网络版彩图)图7损伤坑内Na, Al, Fe和Cu元素分布图^[11]

Figure 8 (Color online) Elemental distribution maps of Na, Al, Fe, and Cu for the crater displayed in Figure 7 [11].

我们利用光热光谱和光学显微镜研究了高频355 nm 激光辐照下熔石英的预损伤和可视损伤过程^[15]。在该研究中, 定义熔石英的激光损伤阈值为单次辐照即导致可视损伤的功率值。当激光功率略低于损伤阈值时, 产生可视损伤的激光照射时间随激光功率的增加而缩短。如果激光功率太小, 即使照射时间太长, 也不会对熔石英表面造成可视损伤。

图12描绘了5.3 W高频激光辐照熔石英的光热吸收信号峰值强度的时间依赖性。实验结果表明, 刚开始用激光辐照熔石英时, 样品没有损伤, 光热吸收信号没有变化。随着激光照射时间的增加, 当照射时间为5/8T (T 为激光辐照时间)时, 熔石英表面无可见光损伤, 但光热吸收信号强度逐渐增大。当照射时间为7/8T时, 光热吸收信号的强度达到最大值。随着激光对熔石英的持续照射, 光热吸收信号强度逐渐减弱。当辐照时间为80 s时, 熔石英样品表面出现可视损伤。激光照射熔

石英一段时间后, 发现其光热吸收信号强度持续下降。随着激光照射功率的增加, 激光照射引起的视觉损伤时间越来越短。可以认为: 在工程中, 如果熔石英的出射表面上的光热光谱吸收信号的强度增加到一定值达到拐点转为降低, 那么元件将产生视觉损伤。因此, 上述现象可能作为工程中判断光学元件使用寿命或修复节点的一种方法。

3.5 熔石英元件损伤图像及工程对策

在过往研究中, 我们获得了材料内部损伤结构演化增长的数据, 发展了一套以三维动态和微区为主的损伤特性研究方法, 建立了完整的损伤图像和在工程中全流程控制缺陷的路径和对策(图13), 简述如下。

(1) 损伤产生和发展的“两个阶段”: 主要表现为后表面“初始损伤”和“损伤增长”两大阶段。

(2) 损伤发展的“两个方向”: 在“损伤增长”阶段,

图 9 (网络版彩图) 给定 355 nm@6.8 ns 激光功率下由光学显微镜和光热显微技术测量损伤坑形貌的比较. 上: 1 发 & 4.2 J/cm²; (a1) 光学显微镜图; (b1) 光热光谱图; 下: 50 发 & 4.2 J/cm²; (a2) 光学显微镜图; (b2) 光热光谱图^[14]

Figure 9 (Color online) Comparison of the morphology of the damage pits irradiated by a 355 nm@6.8 ns UV laser with a given laser intensity of 4.2 J/cm² measured by OM and PT. Upper: (a1) OM-1 shot, (b1) PT-1 shot; Bottom: (a2) OM-50 shots, (b2) PT-50 shots [14].

初始损伤点在正向稀疏波和反向压力波的共同作用下, 不断扩大, 并成为系统循环污染和再生损伤的源头.

(3) 提升元件抗损伤能力的“两道防线”: 一是采取有效技术与工艺措施, 全程控制元件表面各类“缺陷”, 抑制“初始损伤”; 二是一旦产生“初始损伤”, 应实时检测, 确保损伤增长在可修复的范围之内, 延长元件寿命.

图 11 (网络版彩图) LDAVR 随激光参数的变化^[14]. (a) 激光通量; (b) 辐照次数; (c) 脉冲重复频率. 比值是由两种不同方法测量平均面积的比值得到

Figure 11 (Color online) The LDAVR varies with laser parameters [14]. (a) Laser fluence; (b) the number of shots; (c) PRF. The ratio is obtained by the ratio of the average area measured by two different methods.

图 10 (网络版彩图) 光学显微镜和光热显微镜分别测量的损伤坑面积比较^[14]. (a) 激光通量(辐照 1 次-1 Hz); (b) 辐照数量(4.2 J/cm²-1 Hz); (c) 脉冲重复频率(4.2 J/cm²-辐照 50 次); (d) 脉冲重复频率(18 J/cm²-辐照 10 次). 每个区域的损伤点测量 4 次取平均值. 结果的不确定性小于 0.03

Figure 10 (Color online) Comparison of the area of the damage pits measured by OM and PT [14]. (a) Laser fluence (1 shot-1 Hz); (b) the number of shots (4.2 J/cm²-1 Hz); (c) pulse repetition frequency (PRF) (4.2 J/cm²-50 shots); (d) PRF (18 J/cm²-10 shots). The areas of each damage point were measured four times to get the average value. The uncertainty of the results is less than 0.03.

图 14 和 15 则解释了紫外损伤动力学的空间与时间的多尺度特征, 也为我们进一步开展研究提供了指导.

4 关于 KDP 晶体元件

4.1 KDP 退役元件的损伤统计和分类

我们对 KDP 和 DKDP 退役元件的表面损伤进行统计和分类, 通过分段拍摄、图像拼合、损伤点记录、统计与归纳等, 并利用统计学方法以及类似实验对

图 12 光热吸收信号峰值强度随辐照时间的变化. (a) 5 W; (b) 5.3 W^[15]

Figure 12 Variation of peak intensity of photothermal absorption signal with irradiation time. (a) $P=5$ W; (b) $P=5.3$ W [15].

图 13 (网络版彩图)熔石英元件全流程缺陷控制图

Figure 13 (Color online) Schematic of the defect controlling in the whole process for fused silica components.

图 15 (网络版彩图)紫外损伤动力学的时间多尺度特征图示

Figure 15 (Color online) Characteristic of time multiscale of the dynamics of ultraviolet laser-induced damage.

图 14 (网络版彩图)紫外损伤动力学的空间多尺度特征图示

Figure 14 (Color online) Characteristic of spatial multiscale of the dynamics of ultraviolet laser-induced damage.

比的方式对损伤点分类和分布与样品辐照环境特性之间的关联进行分析。

如图16所示, 分析统计数据表明以下几点。

(1) $D < 100 \mu\text{m}$ 损伤点通常在低通量密度光束 ($< 3 \text{ J/cm}^2$) 辐照下产生。

(2) $100 \mu\text{m} < D < 1000 \mu\text{m}$ 损伤点的分布特性与中通量密度辐照光束 ($3 \sim 6 \text{ J/cm}^2$) 的能量分布有着较为密切的关联; 对于测试样品所处的工作环境而言, 辐照密度 $3 \sim 6 \text{ J/cm}^2$ 的光束能量分布比较均匀, 但光束下半部的能量密度高于上半部, 左上半部的辐照能量高于右上半部。

(3) $D > 1000 \mu\text{m}$ 的损伤点的分布特性与高通量密度辐照光束 ($> 6.7 \text{ J/cm}^2$) 能量密度分布密切相关。测试

图 16 (网络版彩图) 损伤点数量及面积-占比统计

Figure 16 (Color online) Statistics of number and area of damage pit.

样品所处的工作环境下, 只有中心部分的辐照能量密度明显高于平均值, 其余部分的能量则低于平均值; 与中通量密度辐照光束相比, 光束的能量密度分布严重不均, 呈现明显的高斯状态。

(4) 元件右上角无法观测到任何 $D > 5 \mu\text{m}$ 的损伤点, 与该元件的实际工作环境有密切关联, 可以推测该位置所受到的辐照能量密度非常低。

根据以上结论, 说明不同类型的损伤在元件表面的分布与元件受到的辐照光束能量密度分布有着直接的关联。通过对元件表面不同种类的损伤分布特性的研究, 可以有效地分析系统光束的实际能量分布, 特定元件工作环境与损伤特性。从而为相应的元件寿命评估提供有价值的参考资料与依据。

我们采用同步辐射XRF方法开展了损伤坑的特征和分类统计^[16]。实验获得了退役元件中Cu, Zn和Fe的终态分布和特征, 结果表明: 由于这些金属原子在能量吸收以致产生损伤并扩大的过程中起主要作用, 其含量迅速减少。

此外, 我们利用K元素的分布确定了每个损伤坑的尺寸, 且证明了每个可视损伤皆有数个较小的pinpoint构成, 且残留的金属包裹体富集在这些pinpoint的边缘(图17)。上述结论对定义修复策略和参数有重要参考价值。

4.2 高通量激光辐照下的KDP晶体电子结构

利用同步辐射XANES谱对高通量辐照下的实验样件和退役元件进行了细致的比较研究^[17]。

图18显示了紫外激光辐照下KDP晶体中磷 $L_{2,3}$ 边的XANES光谱, 光谱特征归属于芯能级电子向高阶轨

道的跃迁。低能量边的A和B峰源于2p轨道电子向3s轨道的跃迁, 由于自旋s轨道耦合, 2p轨道分裂为 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$, 对化学环境比较敏感。C峰源于2p轨道电子向3p态反键轨道的跃迁, 这个跃迁与 $2p \rightarrow 3s$ 的跃迁不同, 由耦极选择定则 $\Delta l = \pm 1$ ^[18,19]可知, 电子向p态的跃迁是禁止的, 但是3p态反键轨道是磷的3s、氧的2p轨道杂化形成的, 具有s态的类p未占有轨道。E峰为2p轨道电子向3d轨道的跃迁, 它对磷原子周围的化学环境很敏感, 称为峰型共振^[20]。

用高斯拟合分析高通量辐照实验样件和退役元件的P $L_{2,3}$ 边的XANES谱, 表1总结了所有样品的A/B, A/C比, 可以看出A/B值接近于2:1, 与2p轨道分裂的理论值一致。Yin等人^[21]认为A/C值代表了多磷酸链的长度, 和未损伤样品相比, 其他样品的A/C值增加, 但是不同通量下的A/C值也有变化。高通量辐照下样品的A/C值随着通量的增加而增加。通量为 11.5 J/cm^2 时, 在损伤坑中存在中链结构化合物。退役元件的A/C值不同, 最大可达0.9, 其中有长链、中链、短链结构, 说明退役元件样品表面的损伤不均匀。退役元件的通量很低, 但是经历了400个脉冲, 在多脉冲激光辐照下电子储存能量并向高能量级跃迁, 晶体在损伤过程中形成长链结构。A/C值增加说明2p轨道电子向3p轨道跃迁的概率减小, 这是由于损伤过程中链长增加, 形成多个桥氧键反过来使P-O键长增加, 较长的P-O键使磷3s轨道与氧2p轨道重叠减少, 因此探测到p特征态的概率减小, 使A/C值增加。上述现象意味着在惯性约束核聚变中晶体元件在不同通量条件辐照下光谱特征是不同的, 正如工作在较低通量辐照下的退役元件与在相对高通量辐照下实验样件之间的差别。

图 17 (网络版彩图)不同损伤点K和Fe元素分布及高斯拟合曲线^[16]. (a) 损伤坑长度 $L=195\ \mu\text{m}$ 处; (b) 损伤坑长度 $L=230\ \mu\text{m}$ 处
Figure 17 (Color online) The distribution of K and Fe at different damage sites and their Gaussian fitted curves [16]. (a) The length of damage craters is $L=195\ \mu\text{m}$; (b) the length of damage craters is $L=230\ \mu\text{m}$.

图 18 (网络版彩图) P $L_{2,3}$ -edge XANES 谱^[17]. (a) 全谱图; (b) 虚线选中区域的放大图
Figure 18 (Color online) P $L_{2,3}$ -edge XANES spectra of KDP samples irradiated by different fluences [17]; the full spectra (a) and the expanded region in a selected area by dotted line (b).

4.3 KDP晶体在不同激光功率辐照下的光解产物和结构的演化

我们采用同步辐射 μ -XRF和 μ -XRD技术的联合测试对退役元件和高通量辐照下样品损伤点的金属元素分布及结构变化进行关联研究. 实验在上海同步辐射光源BL15U1线站完成^[22].

图19和20选取了通量为 $11.54\ \text{J}/\text{cm}^2$ 辐照下样品水平测试的实验结果进行展示. 进一步的数据分析表明:

对高通量辐照下的样品, 在损伤点出现脱水产物, KDP晶体失去水后分解为 $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 KPO_3 晶体, 这个过程可以用化学反应式表示:

总的热分解式为

实验指出了晶体出现脱水产物处的元素分布较集

图 19 (网络版彩图)在通量为 11.54 J/cm^2 辐照下样品表面的水平方向扫描线(a)以及沿水平方向不同元素分布(b)^[22]
Figure 19 (Color online) Position of scanning line for horizontal direction (a) and distribution of different elements (b) along the horizontal direction on the surface of sample irradiated by 11.54 J/cm^2 [22].

表 1 P $L_{2,3}$ 边XANES谱的相对峰强度

Table 1 Relative peak intensities of P $L_{2,3}$ edge XANES spectra

样品号	A/B	A/C	相对链长 ^{a)}
未损伤	2.000	0.143	短
9 J/cm^2	2.000	0.214	短
11.5 J/cm^2	2.169	0.494	中等
退役1	1.999	0.258	短
退役2	2.000	0.493	中等
退役3	2.000	0.912	长

a) 短, < 0.4 ; 中等, $0.4-0.7$; 长, > 0.7

中, 则元素分布对应于晶体结构的变化。

对于退役元件, 晶体则在脱水过程中产生 $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\text{K}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 晶体。

其中, 晶体中的P-O键断裂, 在形成 $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的过程中失去-OH, 过程如下:

$\text{K}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 晶体的结构为 $\text{K}_2[\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}-\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{H}-\text{H}_2\text{PO}_4]$, 可以看出, 一个 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 基团连接两个 H_2PO_4 基团, 形成一个长链结构的复合物, 和之前的研究结果相符^[17]。

综上所述, KDP晶体在高低通量辐照下的损伤过程不同, 有助于对未来装置运行策略及模式的选择。

图 20 (网络版彩图)通量为 11.54 J/cm^2 辐照下样品表面水平方向典型的 μ -XRD图及衍射峰分析^[22]. 星形、方形、三角形分别代表KDP, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, KPO_3 晶体. 黑色、紫色和红色分别代表KDP, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, KPO_3 晶体的密勒指数

Figure 20 (Color online) Integrated μ -XRD pattern matching the point of μ -XRF and the attribution of diffraction peaks [22]. The star, square, and triangle represent KDP, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, and KPO_3 crystals, respectively. The black, magenta, and red Miller indices represent diffractive planes of KDP, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, and KPO_3 crystals, respectively.

此外, 通过 μ -XRF和 μ -XRD联合测试的方法可同时测得KDP晶体损伤区的元素分布和结构变化, 直接给出了激光诱导损伤过程中金属元素与相变之间的关系, 是研究KDP晶体及其他备选晶体激光诱导损伤机制的有效方法。

4.4 KDP晶体在不同激光功率辐照下的损伤反应通道

在紫外损伤研究领域, 尚未见到关于不同通量辐照下KDP晶体的缺陷演化规律报道. 我们结合时间分辨荧光光谱和寿命谱研究了KDP晶体不同损伤坑的荧光带的起因, 并对比了高通量辐照下KDP晶体与退役元件中缺陷的异同^[23]. 对实验获得的不同通量辐照下KDP晶体及退役元件的重叠荧光光谱拟合, 引入寿命谱分析, 从而有效地解释了重叠荧光带. 我们发现: 591 nm处的荧光带是由激光诱导磷氧空穴中心引起的, 635 nm处的荧光缺陷可能源于磷氧电子中心. 这两种缺陷在退役元件中出现的概率位于11.5, 9 J/cm²辐照KDP晶体中缺陷出现概率的中间位置. 这两种缺陷可能是由两种不同的方式形成的, 而且在一定条件下可以相互转换. 可知退役元件中缺陷的含量与高功率辐照下晶体中缺陷的含量不同. 上述结果为KDP晶体中缺陷演化规律的研究提供了新角度, 也使认识更加深入.

我们还用同步辐射真空紫外光致发光发射谱研究了不同通量辐照下KDP晶体的缺陷^[24]. 与11.5 J/cm²辐照下的晶体及退役元件相比, 9 J/cm²辐照下晶体的荧光光谱中在231.55 nm处出现了一个新峰. 它可能源于自捕获激子的辐照湮灭. 9 J/cm²辐照晶体中主要是短链结构, 而退役元件的损伤较复杂, 有短链、中链和长链结构. 短链中的P-O键比长链中的短, 磷的3s轨道与

氧的2p轨道重叠增加, 则自捕获激子的辐照湮灭增强. 结果显示退役元件与9 J/cm²辐照下晶体的结构不同. 对研究磷酸二氢钾晶体的激光诱导损伤机制有重要意义.

5 结论

对用于ICF研究的大型高功率激光器而言, 强场辐照下的光学元件损伤是必须克服的困难, 正确的思路是跟踪全流程寻找影响损伤的因素, 从基础研究做起是从根本上解决问题的必要环节. 紫外元件损伤动力学研究体系的建立和发展顺应了需求, 试图从工程中寻找关联的物理问题, 并加以深入研究, 反复迭代, 形成可应用实践的技术途径. 本文归纳了近年来的研究成果. 在未来研究中, 我们希望针对各个工序中缺陷种类、分布和发展规律积累数据, 建立数据库, 在以下三个方面形成损伤判据: 第一, 在元件材料制备过程中以正电子湮灭和缺陷诱导荧光光谱学方法为主; 第二, 在光学加工制造过程中以光学显微、光热显微和缺陷诱导荧光光谱学方法为主; 第三, 在元件修复过程中以光学显微和光热显微光谱学方法为主. 此外, 根据运行功率与损伤规律的关联设计装置运行规则和策略是非常必要的. 最后, 需要指出的是以同步辐射和中子技术为代表的大型科学装置具有强大的研究能力, 特别是晶体和电子结构分析和成像技术可广泛应用于激光损伤研究领域.

致谢 感谢参与上述研究的年轻学子, 他们的名字分别列于本文引用的论文中; 感谢与本课题组长期合作的做出过和正在做出贡献的同事和同行, 感谢SSRF, BSRF和CMRR提供机时和运行保障.

参考文献

- 1 Lin Z Q. Progress of laser fusion (in Chinese). *Chin J Lasers*, 2010, 37: 2202–2207 [林尊琪. 激光核聚变的发展. *中国激光*, 2010, 37: 2202–2207]
- 2 Wang G C, Wang N Y. New development of laser inertial confinement fusion (in Chinese). *Expl Nat*, 1990, 9: 1–15 [王淦昌, 王乃彦. 激光惯性约束核聚变的新进展. *大自然探索*, 1990, 9: 1–15]
- 3 Haynam C A, Wegner P J, Auerbach J M, et al. National ignition facility laser performance status. *Appl Opt*, 2007, 46: 3276–3303
- 4 Zheng W G, Zhang X M, Wei X F, et al. Status of the SG-III solid-state laser facility. *J Phys-Conf Ser*, 2008, 112: 032009
- 5 André M L. The French Megajoule Laser Project (LMJ). *Fusion Eng Des*, 1999, 44: 43–49
- 6 Ju X, Li C H. Laser-induced 3D damage structure evolution & materials modification in fused silica by ns pulses at 355 nm (invited talk). In: *Pacific-rim Laser Damage 2013*, Shanghai, China

- 7 Li C H, Zheng W G, Zhu Q H, et al. Microstructure variation in fused silica irradiated by different fluence of UV laser pulses with positron annihilation lifetime and Raman scattering spectroscopy. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B*, 2016, 384: 23–29
- 8 Li C H, Ju X, Huang J, et al. Structural modification in amorphous silica after exposure to low fluence 355 nm laser irradiation. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B*, 2011, 269: 544–549
- 9 Yan C Y, Liu B A, Li X C, et al. Interstitial O₂ and Si-H defects produced in fused silica during laser-induced damage. *Opt Mater Express*, 2018, 8: 2863
- 10 Li C H, Ju X, Jiang X D, et al. High resolution characterization of modifications in fused silica after exposure to low fluence 355 nm laser at different repetition frequencies. *Opt Express*, 2011, 19: 6439
- 11 Li C H, Ju X, Wu W D, et al. Synchrotron micro-XRF study of metal inclusions distribution and variation in fused silica induced by ultraviolet laser pulses. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B*, 2010, 268: 1502–1507
- 12 Li Y, Yan H W, Yang K, et al. Surface molecular structure defects and laser-induced damage threshold of fused silica during a manufacturing process. *Sci Rep*, 2017, 7: 17870
- 13 Li Y, Yan H W, Yang K, et al. Improvement of laser damage thresholds of fused silica by ultrasonic-assisted hydrofluoric acid etching. *Chin Phys B*, 2017, 26: 118104
- 14 Yan C Y, Liu B A, Li X C, et al. Photothermal spectroscopy study of fused silica irradiated by a 355 nm wavelength and 68 ns pulse duration laser. *Opt Mater Express*, 2019, 9: 3439
- 15 Yan C Y, Liu B A, Li X C, et al. Time-dependent photothermal characterization on damage of fused silica induced by pulsed 355-nm laser with high repetition rate. *Chin Phys B*, 2020, 29: 027901
- 16 Cao Z Q, Ju X, Yan C Y, et al. Synchrotron micro-XRF study of metal inclusions distribution in potassium dihydrogen phosphate (KDP) induced by ultraviolet laser pulses. *Opt Mater Express*, 2015, 5: 2201
- 17 Li X C, Liu B A, Yan C Y, et al. Investigating the surface electronic structures of retired components and irradiated KDP crystals with different fluences by XANES spectroscopy. *Opt Mater Express*, 2018, 8: 816
- 18 Meisel A, Leonhardt G, Szargan R. X-ray spectra and chemical binding. *Appl Phys B*, 1991, 49: A6
- 19 Barinski R, Nefedov V. X-ray Spectroscopic Determination of Charges in Molecules (in German). Weinheim: Verlag Chemie, 1968
- 20 Johansen H. SCF LCAO MO calculations for the iso-electronic series ClO₄⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻. *Theoret Chim Acta*, 1974, 32: 273–278
- 21 Yin Z, Kasrai M, Bancroft G M, et al. X-ray-absorption spectroscopic studies of sodium polyphosphate glasses. *Phys Rev B*, 1995, 51: 742–750
- 22 Li X C, Liu B A, Yan C Y, et al. Structures of retired components and KDP crystals irradiated by high fluence using synchrotron μ -XRF and μ -XRD. *Opt Mater Express*, 2019, 9: 845–858
- 23 Li X C, Liu B A, Yan C Y, et al. Defects of laser-irradiated KDP crystals with different fluences studied by photoluminescence spectroscopy. *Matter Radiat at Extremes*, 2020, 5: 035402
- 24 Li X C, Liu B A, Li M, et al. Photoluminescence spectrum study of defects of potassium dihydrogen phosphate crystals irradiated by different laser fluences (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2020, 69: 174208 [李香草, 刘宝安, 李猛, 等. 用光致发光研究不同通量辐照磷酸二氢钾晶体的缺陷. *物理学报*, 2020, 69: 174208]

Experimental research on the dynamics of ultraviolet laser-induced damage

JU Xin^{*}

Department of Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

For a high-power laser, especially its final optics assembly (FOA), the ultraviolet (UV) laser-induced damage (LID) is always the key factor to restrict the loading capacity of the laser. The LID processes are based on the laser-matter interaction and their subsequent materials effect, involving all processes in the whole process, such as material preparation, crystal growth, processing, environment, repairing, and operation parameters. For this reason, we established the concept and research frame of the UV LID dynamics with our long-term research. This review mainly introduces our experimental results in the field used by synchrotron radiation and other nuclear techniques. For fused silica, the LID pictures were acquired by the synchrotron radiation μ -CT technique, in which the mechanism of the LID and the evolution of structures were determined by synchrotron radiation X-ray diffraction (XRD), and then explored the corresponding material effects. Combined with Raman spectroscopy and photo-thermal microscopy, the internal structure and evolution of the LID were studied, and the Laser Damage Area Vision Ratio (LDAVR) was defined. Using synchrotron radiation X-ray fluorescence (XRF) and positron annihilation spectroscopy, the factors affecting the loading capacity in optical fabrication were physically investigated. For potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystals, the retired components and experimental samples were studied by synchrotron radiation XRF-XRD joint measurement. The LID processes under different fluences were analyzed, the structure and definition of the damaged pit were revealed, and the damage picture was explicit. Based on the above research results, it is worth pointing out that the methods and approaches to solve the problems in engineering were put forward and applied.

ultraviolet laser-induced damage, laser-matter interaction, fused silica, KDP, synchrotron radiation

PACS: 61.80.Ba, 61.66.Fn, 61.82.Rx, 61.80.Cb, 61.12.Ex

doi: [10.1360/SSPMA-2021-0109](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0109)