

## 激光辐照下金纳米缺陷诱导光学玻璃损伤特性

蒲云体, 王刚, 乔翌, 胡江川, 马平

(成都精密光学工程研究中心, 四川 成都 610041)

**摘要:** 采用离子束溅射的方式, 在 K9 玻璃基片表面引入金纳米杂质缺陷, 通过原子力显微镜 (AFM) 测得金纳米尺寸直径在 50~100 nm 之间。采用不同能量密度的激光对样品进行点阵式的单脉冲辐照(1-on-1)并且对损伤阈值及典型损伤形貌进行了实验及理论分析。损伤阈值采用零几率处的损伤密度。结果表明: 引入金纳米杂质缺陷后其抗激光损伤阈值由裸基片的  $26.6 \text{ J/cm}^2$  下降为  $15.5 \text{ J/cm}^2$ 。通过微分干涉显微镜, 随着激光能量的增加, 损伤呈爆炸坑形貌, 主要呈现纵向加剧损伤。金纳米杂质缺陷在 K9 玻璃基片上形成了强吸收中心 (引入金纳米杂质 K9 玻璃基片的弱吸收 ( $47.33 \text{ ppm}$ ,  $1 \text{ ppm}=10^{-6}$ ) 是裸 K9 玻璃基片 ( $3.57 \text{ ppm}$ ) 的 13 倍) 造成局部高温, 这是造成损伤的诱因。通过计算, 金纳米杂质对 K9 玻璃基片的作用包括两部分: 当激光辐照在 K9 玻璃基片上, 首先是热应力引起玻璃的破裂; 随后杂质汽化产生的蒸汽压加剧材料的破坏, 引起局部炸裂。

**关键词:** K9 玻璃; 激光损伤阈值; 金纳米缺陷; 弱吸收

**中图分类号:** TN24; O484.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)11-3229-05

## Damage mechanisms of optical glass with gold nano-defects under laser irradiation

Pu Yunti, Wang Gang, Qiao Zhao, Hu Jiangchuan, Ma Ping

(Chengdu Fine Optical Engineering Research Center, Chengdu 610041, China)

**Abstract:** Gold nano-defects (diameter=50–100 nm, AFM) were embedded in K9 optical glass by ion beam sputtering. The Laser-Induced Damage Threshold (LIDT) under 1-on-1 laser irradiation of the glass were investigated according to ISO 11254-1, respectively. The LIDT was defined as the incident pulse's energy density when the damage probability started to increase from zero (in joules per square centimeter), and it could be obtained by linear extrapolation of the damage probability data to zero damage probability. By analyzing the LIDTs, the LIDTs with optical glass embedded gold nano-defects were decreased from  $26.6 \text{ J/cm}^2$  to  $15.5 \text{ J/cm}^2$ . Typical damage micrographs of optical glass embedded gold nano-defects were obtained by Nomarski microscope, showing vertical damage morphologies (explosion craters). Through the results of weak absorption (the weak absorption of optical glass embedded gold nano-defects was  $47.33 \text{ ppm}$ , 13 times to that of bare K9 optical glass), gold nano-defects formed strong absorption centers and caused local high temperature. Through theoretical calculation and simulation,

收稿日期: 2015-03-05; 修订日期: 2015-07-20

基金项目: 国家 863 计划(2009AA8044022)

作者简介: 蒲云体(1987-), 男, 硕士, 主要从事高阈值激光薄膜方面的研究。Email:cdpyt@163.com

damage mechanisms of optical glass with gold nano-defects under laser irradiation consisted two parts: (1) while in the optical glass embedded gold nano-defects, before the nano-defects boils, thermal stress exceeds the materials' mechanical strength, leading to mechanical damage. (2) If the nano-defects are vaporized, steam pressure intensified the destruction of the material and caused local crack.

**Key words:** K9 glass; laser-induced damage threshold(LIDT); gold nano-defects; weak absorption

## 0 引言

高功率激光系统中光学元件抗激光性能的强弱在很大程度上决定了激光系统运行负荷强度可靠性和光束质量的好坏,而如何提高光学元件的抗激光损伤性能已经成为强激光系统研究的重要方向。K9 玻璃具有优良的光学热学性能和较强的化学稳定性,它在可见光、近红外波段具有高透过率,被广泛用作光学仪器的窗口、棱镜、反射镜以及滤光片的基体。强激光辐照光学材料 K9 玻璃时,由于诱发损伤因素的不同(划痕、麻点、亚表面层缺陷等)导致了不同的损伤形态。同时脉冲激光对光学材料的损伤与连续激光有所不同,其单个脉冲作用时间短,很容易因光学材料的热吸收引起温升不均匀,进而产生热应力超过强度极限发生破裂。在脉冲激光光强较强的情况下,如果温度超过光学材料的熔融温度甚至汽化温度,不仅会发生热应力损伤,还会产生熔融、汽化等现象,对材料造成更为严重的破坏<sup>[1-5]</sup>。

光学材料在加工制备过程中不可避免的带有杂质,如光学玻璃往往含有制备容器材料纳米级的金属杂质。在强激光的作用下,这些浅表层或表层的杂质缺陷对激光的吸收比材料的本征吸收高出几个数量级,并且剧烈扩展,导致材料表面形成弹坑状(爆炸坑)的损伤。爆炸坑的损伤尺寸由缺陷的大小和位于基底表面的深度决定,一般为 1~100  $\mu\text{m}$  不等,而爆炸坑在基底表面的分布通常是随机的。

目前已有多家科研机构开始着手研究光学材料中的纳米缺陷对材料的抗激光性质的影响。Hopper 和 Uhlmann 用半定量的方法研究了光学玻璃的杂质损伤机理,涉及杂质的吸收截面、尺寸、形状、热扩散系数等参数;Papernov 等人指出纳米尺度在 2~19 nm 的金杂质会使光学材料的抗激光损伤能力显著降低<sup>[6]</sup>。但是金属纳米杂质作为激光损伤中诱导源所起的具体作用,目前国际上还尚未达成一致。

文中主要通过离子束溅射的方式在 K9 玻璃表面引入了金纳米缺陷,分析了金纳米缺陷对 K9 玻璃抗激光损伤性能及弱吸收的影响,同时利用微分干涉显微镜对损伤形貌进行了研究。针对 K9 玻璃典型的损伤形貌进行了理论分析,建立了由温度梯度引起的热炸裂损伤模型。

## 1 实验

### 1.1 样品制备与表征

采用离子溅射在 K9 玻璃基片上制备了金纳米颗粒,基底材料表面粗糙度小于 1 nm。镀膜时的本底真空度为 2 Pa,沉积时间为 3 s。利用原子力显微镜(AFM)观察样品表面形貌。

### 1.2 弱吸收与损伤表征

采用不同能量密度的激光对样品上一排点利用单脉冲辐照(1-on-1)方式进行了激光损伤阈值测试,损伤测试平台如图 1(a)所示。测试采用 1 064 nm 基频光,入射角  $0^\circ$ ,重复频率 5 Hz,脉冲宽度为 5 ns,有效光斑面积 0.35  $\text{mm}^2$ 。损伤阈值定义为零损伤几率时的入射脉冲能量。损伤测试后,采用微分干涉(Normaski)显微镜观察损伤形貌。

弱吸收的测量采用根据 ISO11551 规定搭建的激光量热计平台,如图 1(b)所示。测试采用 1 064 nm 基频光,入射角  $0^\circ$ ,绝热箱温度波动小于 55  $\mu\text{K}$ ,激光平均功率 9 W。

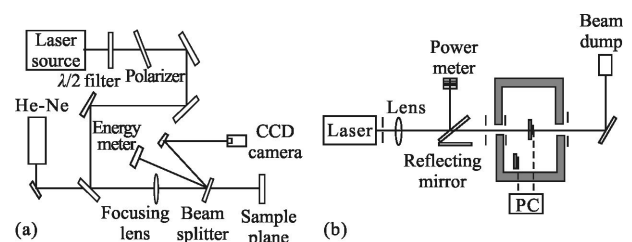


图 1 激光量热计平台装置及三维移动样品激光测试系统  
Fig.1 Laser calorimeter set up (a) and experimental setup of laser damage testing system (b)

### 2 结果与讨论

图 2 为沉积的金纳米缺陷表面形貌的 AFM 结果。可以看出,K9 玻璃表面的金纳米缺陷的直径为 50~200 nm、高度为 15~80 nm。

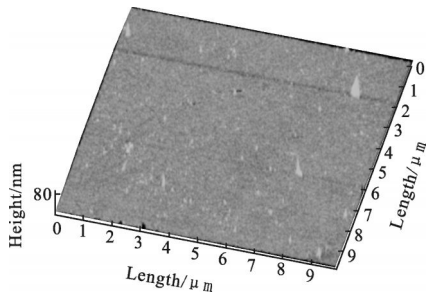


图 2 离子束溅射沉积金点阵的 AFM 图

Fig.2 AFM image of gold lattice by ion beam sputtering deposition

图 3 为 K9 玻璃基片和引入金纳米缺陷杂质 K9 玻璃基片的激光损伤阈值拟合结果。含有金纳米缺陷杂质的玻璃基片的激光阈值为 15.5 J/cm<sup>2</sup>,比未镀金玻璃基片的激光阈值 26.6 J/cm<sup>2</sup>降低了 42%。从阈值结果可以看出,玻璃基片引入金纳米缺陷杂质后其损伤阈值下降明显。

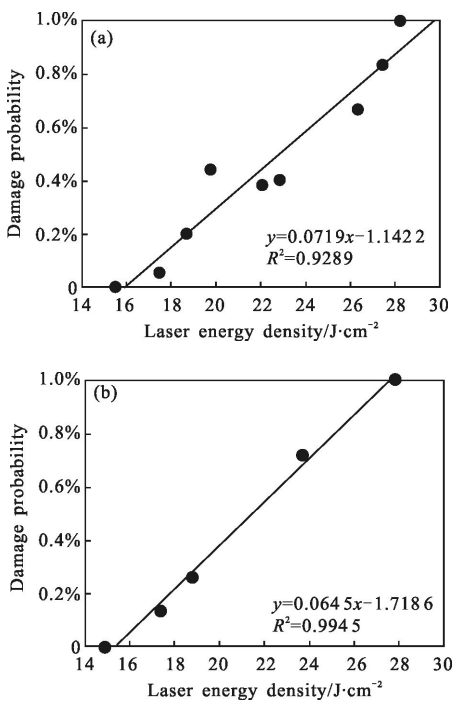


图 3 引入金纳米杂质玻璃基片(a)及玻璃基片(b)的激光损伤阈值拟合结果

Fig.3 Laser damage threshold fitting results of glass substrates cited nano-gold impurities (a) and glass substrates (b)

为了进一步研究引入金纳米缺陷杂质的 K9 玻璃基片抗激光损伤能力下降的原因,对其损伤形貌进行了分析,如图 4 所示。

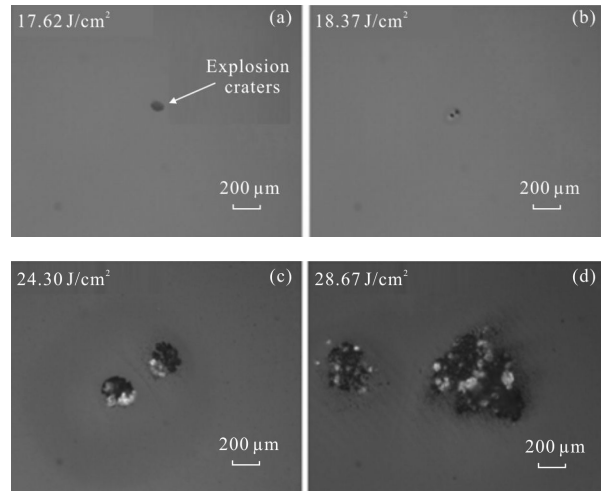
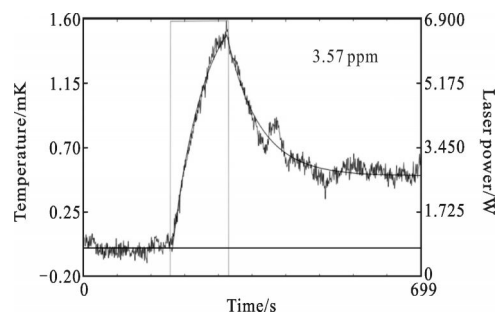


图 4 引入金纳米杂质玻璃基片表面典型损伤形貌

Fig.4 Nomarski optical micrographs of typical damage on the surface of glass substrates cited nano-gold impurities

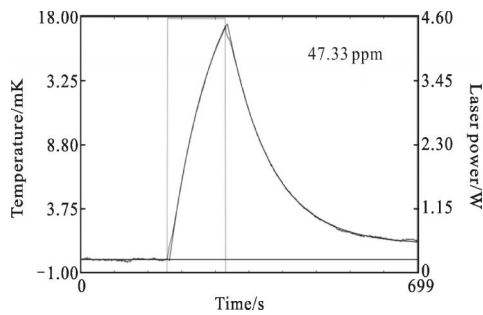
从图中可以看出,引入金纳米杂质的 K9 玻璃基片在激光辐照下其损伤形貌为爆炸坑形貌,随着激光能量的加大,主要呈现纵向加剧损伤。为了更好地解释引入金纳米杂质 K9 玻璃基片损伤阈值的降低以及这样特殊损伤形貌的形成,建立了由温度梯度引起的热炸裂损伤模型。

热炸裂损伤模型的基础条件如下:(1) 金纳米缺陷杂质在基片上的分布为点状离散,相比于激光辐照光斑的面积,其数量是很少的,这点从 AFM 形貌图可以看出;(2) 当激光辐照 K9 玻璃基片时,处于激光光斑内金纳米杂质的吸收远大于基片的本征吸收,可以忽略基体吸收,对引入金纳米杂质 K9 玻璃基片和裸 K9 玻璃基片进行了弱吸收测试(如图 5 所



(a) K9 玻璃基片的弱吸收

(a) Weak absorption spectrum of K9 glass substrates



(b) 引入金纳米杂质 K9 玻璃基片的弱吸收

(b) Weak absorption spectrum of K9 glass substrates cited nano-gold impurities

图 5 1064 nm 激光弱吸收图谱

Fig.5 Weak absorption spectrum of 1064 nm laser

示), 测试结果发现引入金纳米杂质 K9 玻璃基片的弱吸收(47.33 ppm)是裸 K9 玻璃基片(3.57 ppm)的 13 倍。由此也说明金纳米缺陷杂质在 K9 玻璃基体上形成了强吸收中心。

胡鹏等人的研究表明: 当假设杂质性质为球形, 其尺寸为纳米量级<sup>[7]</sup>。只考虑离杂质较近的基体影响, 即将杂质看做处于无限大的基体中。同时, 只考虑杂质吸收而忽略基体吸收时, 基体的径向应力和环向应力分别为:

$$\sigma_r = -\frac{2aE}{1-\nu} \frac{1}{r^3} \int_a^r Tr^2 dr + \frac{EC_1}{1-2\nu} - \frac{2EC_2}{1+\nu} \frac{1}{r^3}$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{aE}{1-\nu} \frac{1}{r^3} \int_a^r Tr^2 dr + \frac{EC_1}{1-2\nu} - \frac{EC_2}{1+\nu} \frac{1}{r^3} - \frac{aET}{1-\nu} \quad (1)$$

式中:  $E$  为基体材料 Young 模量;  $\nu$  为 Poisson 比;  $a$  为热膨胀系数; 下标  $a$  为杂质颗粒半径。当杂质汽化时, 假设杂质汽化压强为  $p$ ,  $r \rightarrow \infty$  时,  $\sigma_r = 0$ , 得  $C_1 = 0$ ;  $r = a$  时,  $\sigma_r = -p$ , 得  $C_2 = [p(1+\nu)/2E]a^3$ , 代入公式(1)中可以得到:

$$\sigma_r = -\frac{2aE}{1-\nu} \frac{1}{r^3} \int_a^r Tr^2 dr - p \frac{a^3}{r^3}$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{aE}{1-\nu} \frac{1}{r^3} \int_a^r Tr^2 dr + \frac{p}{2} \frac{a^3}{r^3} - \frac{aET}{1-\nu} \quad (2)$$

考虑气体压力为静压, 假设杂质汽化时其体积不变, 从而杂质在汽化时密度等于其初始密度。那么三项物态方程可简化为<sup>[8]</sup>:

$$p = p_{\text{IN}} = \frac{\gamma(V)}{V} \cdot \frac{3RT}{\mu} \quad (3)$$

式中:  $\gamma$  为 Gruneisen 常数;  $V$  为质量体积;  $R$  为摩尔气体常数;  $\mu$  为摩尔质量。由方程得出, 玻璃的损伤来源于玻璃本征热应力和杂质汽化的蒸汽压两方面。K9 玻璃的抗拉强度为 0.028 GPa, 抗压强度为 0.69 GPa<sup>[9]</sup>。根据胡鹏等人的理论计算, 当基片表面温度达到 2113.2°时, 玻璃基片受到的应力  $\sigma_r = -0.825$  GPa,  $\sigma_{\theta\theta} = -1.387$  GPa。金的沸点为 2807°, 当玻璃温度尚未达到金的沸点温度时, 玻璃基片受到的热应力早已达到其损伤应力。所以金纳米杂质对 K9 玻璃基片阈值的影响应该看成两部分: 当激光辐照在 K9 玻璃基片上时, 首先是热应力引起玻璃的破裂; 随后杂质汽化产生的蒸汽压加剧材料的破坏, 引起局部炸裂。这与在图 4 中观察到的热炸裂损伤相吻合。

### 3 结论

K9 光学玻璃作为高功率激光器重要的薄膜元件的基底材料, 其抗激光损伤性能的好坏直接关系到激光器功率输出的大小和光束质量。通过实验及结果分析可以看出, 当在 K9 光学玻璃表面引入金纳米缺陷后, 其抗激光损伤阈值下降为未引入金纳米缺陷光学玻璃的 58%。通过对样品弱吸收实验的分析, 发现金纳米缺陷对基频激光形成强烈吸收, 其弱吸收值增加了 13 倍。通过对典型损伤形貌的分析, 建立了由温度梯度引起的热炸裂损伤模型。对于热膨胀系数较大, 抗拉、抗压强度小的 K9 玻璃, 缺陷附近的不均匀温度场导致的热应力就能使其压碎, 随后杂质汽化产生的蒸汽压加剧材料的破坏, 引起局部炸裂。因此, 在光学玻璃材料的加工中应特别注意避免金属杂质, 以提高光学材料的抗激光损伤阈值。

### 参考文献:

- [1] Yang Ningning, Ya Jing, Hu Fengjiao, et al. Effects of different substrates on the optical properties of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> films[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 31 (7): 1315-1320. (in Chinese)  
杨宁宁, 雅菁, 胡凤娇, 等. 不同基底对 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 薄膜的光学性能的影响 [J]. *无机化学学报*, 2015, 31 (7): 1315-1320.
- [2] Wang Xi, Fang Xiaodong. Analysis of thermal stress in K9 glass irradiated by pulsed CO<sub>2</sub> laser [J]. *High Power Laser*

- and Particle Beams*, 2014, 26 (5): 051006–051010. (in Chinese)  
王玺, 方晓东. K9 玻璃在脉冲 CO<sub>2</sub> 激光作用下的热应力分析[J]. 强激光与粒子束, 2014, 26(5): 051006–051010.
- [3] Li Xiaoguang, Zhang Qinghua, Shen Jun. Preparation of transmissive optics coated by sol-gel method with high laser-induced damage threshold [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2014, 48 (4): 764–768. (in Chinese)  
李晓光, 张清华, 沈军. 高激光损伤阈值化学膜透射元件的研制[J]. 原子能科学与技术, 2014, 48(4): 764–768.
- [4] Guo Fang, Xu Junqi, Su Junhong, et al. Effect of irradiation energy on optical properties and morphology of SiO<sub>2</sub> films [J]. *Journal of Applied Optics*, 2014, 35 (2): 349–352. (in Chinese)  
郭芳, 徐均琪, 苏俊宏, 等. 辐照激光能量对 SiO<sub>2</sub> 薄膜特性及结构的影响[J]. 应用光学, 2014, 35(2): 349–352.
- [5] Han Yutao, Bi Juan, Chen Guibo. Numerical simulation on thermal stress of anti-reflection film produced by multiple pulse laser irradiation [J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2015, 38 (4): 53–56. (in Chinese)  
韩玉涛, 毕娟, 陈桂波. 多脉冲激光辐照增透膜产生热应力的数值模拟[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2015, 38 (4): 53–56.
- [6] Papernov S, Schmid A W. Correlation between embedded single gold nanoparticles in SiO<sub>2</sub> thin film and nanoscale crater formation induced by pulsed-laser radiation[J]. *J Appl Phys*, 2002, 92(10): 5720–5728.
- [7] Hu Peng, Chen Faliang. Inclusion damage mechanisms of optical glass under laser irradiation [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, 17(7): 962–965. (in Chinese)  
胡鹏, 陈发良. 激光辐照下杂质诱导光学玻璃损伤的两种机理[J]. 强激光与粒子束, 2005, 17(7): 962–965.
- [8] Iida S, Sinzen H, Ono K, et al. Physics Common Data Sheet [M]. Beijing: Science Press, 1979. (in Chinese)  
饭田修一, 大野和郎, 神前熙, 等. 物理学常用数表[M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [9] Luo Fu, Sun Chengwei, Du Xiangwan. Stress relaxation damage in K9 glass plate irradiated by 1.06 μm CW laser [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2001, 13 (1): 19–22. (in Chinese)  
罗福, 孙承伟, 杜祥琬. 1.06 μm 连续激光辐照下 K9 玻璃板的应力松弛破坏[J]. 强激光与粒子束, 2001, 13(1): 19–22.