

紫外脉冲激光退火发次对 KDP 晶体 抗损伤性能的影响*

郭德成¹⁾²⁾ 蒋晓东²⁾ 黄进²⁾ 向霞¹⁾ 王凤蕊²⁾
刘红婕²⁾ 周信达²⁾ 祖小涛^{1)†}

1) (电子科技大学物理电子学院, 成都 610054)

2) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2013年1月30日收到; 2013年4月7日收到修改稿)

在 R-on-1 的辐照模式下, 利用 355 nm 的紫外脉冲激光以低于 KH_2PO_4 (KDP) 晶体零概率损伤阈值的通量对其进行不同发次的全域扫描, 目的是为了研究 KDP 晶体在接受不同发次的紫外激光辐照后其抗损伤能力的变化规律及机制. 辐照后的 1-on-1 损伤测试表明, 适当的紫外激光退火可以有效地提升 KDP 晶体的抗损伤能力, 提升的幅度与其接受激光扫描的次数有关. 通过荧光和紫外吸收检测深入探讨了晶体内缺陷对激光退火的影响, 结果表明: 紫外脉冲激光辐照后 KDP 晶体内的氧空位电子缺陷的存在与否是导致其抗损伤能力变化的主要原因; 通过拉曼和红外光谱的测量表明, 辐照后 KDP 晶体内的 PO_4 , P—OH 和 P=O 基团的极化变形也导致了其抗损伤能力的改变.

关键词: 激光退火, 荧光, 拉曼, 红外

PACS: 78.70.-g, 78.55.-m, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.62.147803

1 引言

磷酸二氢钾 KH_2PO_4 (KDP), 具有很好的非线性光学性质和电-光特性, 特别是可生长大尺寸的单晶, 使其成为目前惟一可用于各种高功率大口径激光系统的非线性晶体^[1-3]. 但其较高的损伤阈值仍不能满足高功率激光系统的要求^[4]. 亚阈值激光退火可以有效地提高 KDP 晶体的抗损伤性能^[5,6], Feit 和 Rubenchik^[7] 研究了脉宽对激光退火的影响, 提出了纳米尺度的光吸收体 (杂质或缺陷) 造成了材料的激光损伤并对激光退火过程有重大影响. Stagg 等^[8] 使用 Nd:YAG 固体激光器 (355 nm) 和准分子激光器 (XeCl, 308 nm), 利用光栅扫描的方法激光退火 KDP 晶体, 得到了不同的退火效能. 赵

元安等^[9] 采用 N/1 和 S/1 模式, 利用光栅扫描的方法研究了激光通量、发次和能量台阶对退火过程的影响. 王坤鹏和闫石^[10] 采用第一性原理计算了硫取代磷替位缺陷的电子结构, 指出该缺陷降低了 KDP 晶体的带隙, 提高了晶体的光吸收能力, 从而造成晶体阈值的降低. 但目前的研究都没有明确给出晶体缺陷在激光退火过程中的变化及与激光损伤的直接联系.

本工作重点研究了激光扫描发次对 KDP 晶体抗损伤性能的影响, 并利用荧光、拉曼、红外光谱等无损检测技术表征了 KDP 晶体内缺陷随扫描发次的变化而改变的情况, 试图建立 KDP 晶体缺陷与激光退火的直接关系, 进一步探讨了激光预处理的微观物理机制.

* 中国工程物理研究院发展基金 (批准号: 2011B0401065)、国家自然科学基金 (批准号: 61178018) 和教育部博士点基金 (批准号: 20110185110007) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xtzu@uestc.edu.cn

2 实验方法

2.1 实验装置

实验中的紫外脉冲激光辐照光源使用 Nd:YAG 脉冲激光器, 激光波长为 355 nm, 近场为近高斯分布, 脉宽约为 7 ns. 聚焦后, 激光在样品表面光斑直径约为 1 mm, 重复频率为 1 Hz. 利用透镜调节辐照到样品上的激光通量, 以使激光辐照到样品时的能量密度满足实验要求. 所有样品为二类匹配三倍频切割的 KDP 晶体, 尺寸为 50 mm×50 mm×5 mm, 实验时放置于二维移动平台上, 利用 CCD 监测扫描过程中晶体内部是否出现损伤. 实验装置排布如图 1 所示, 主要由 YAG 激光器、准直光源、分光劈板、聚焦透镜、能量卡计、二维移动载物平台、CCD 等组成.

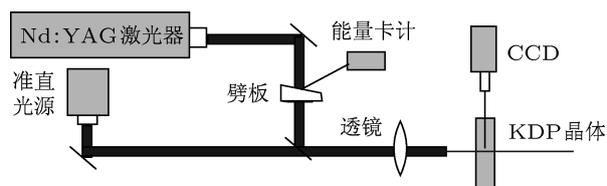


图 1 实验光路示意图

2.2 扫描过程

为防止辐照能量超过晶体损伤阈值, 辐照前利用 R-on-1 的方法测量其零概率损伤阈值为 5.5 J/cm², 扫描能量密度低于此阈值水平. 采用光栅式扫描的方法对样品进行平移扫描, 并根据激光器输出频率和光斑大小来设定扫描速度, 保证扫描到样品上的相邻两光斑至少有 1/2 面积的叠加, 即 90% 的光束能量. 全域小光斑扫描过程如图 2 所示. 光斑大小为 2 mm, 固定 y 轴移动距离为 1 mm, 沿 x 轴的扫描速度为 1 mm·s⁻¹. 为了研究扫描发次对 KDP 晶体抗损伤性能的影响, 固定扫描方式为 R-on-1, 最大扫描通量远小于其零概率损伤阈值, 每个通量分别扫描 2 次, 3 次和 4 次. 损伤测试波长为 355 nm, 采用 1-on-1 的损伤测试方法, 每个通量打 10 个点, 统计损伤的次数.

2.3 表征

为研究 KDP 晶体在紫外脉冲激光退火时的体

内缺陷变化情况, 每个扫描分区都使用型号为 Shimadzu RF-5301PC 的荧光分光光度计测量其荧光光谱, 氙灯作为激发光源; 使用 Shimadzu UV-2550 紫外可见分光光度计测量吸收和透射光谱; 使用 Nicolet 950 拉曼光谱仪测量其拉曼光谱, 分辨率为 0.1 cm⁻¹, 光谱范围 100—4000 cm⁻¹; 使用 Nicolet 5700 FT-IR 光谱仪测量其红外光谱, 光谱范围 400—4000 cm⁻¹, 谱线偏差 1 cm⁻¹.

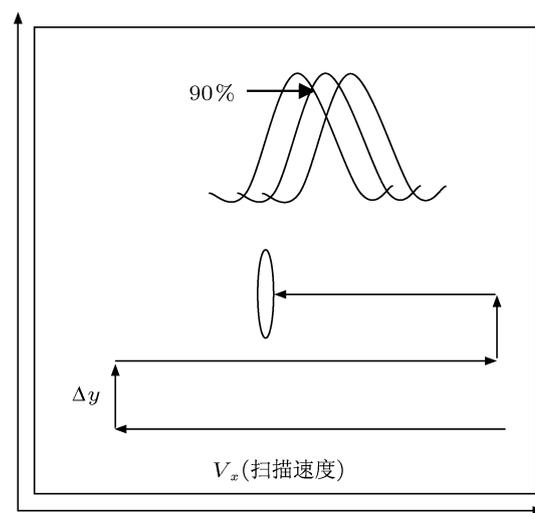


图 2 光栅扫描示意图

3 结果与讨论

3.1 相同激光通量下扫描发次的影响

由图 3 可看出, 固定扫描方式 R-on-1, 以远低于零概率损伤阈值的激光通量辐照 KDP 晶体, 在扫描三次时, 损伤阈值最高, 提升了约 2.15 倍, 扫描四次时, 损伤阈值提升的幅度有所降低, 说明了一

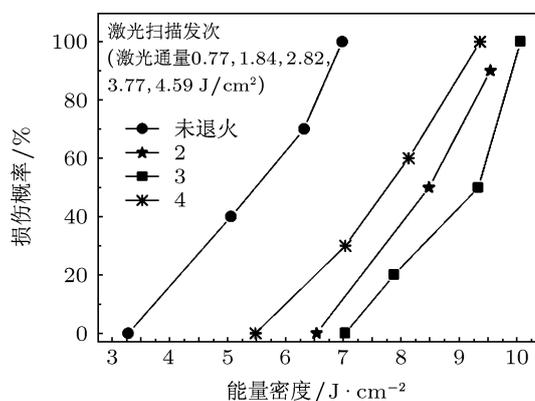


图 3 相同通量下不同扫描发次的零概率损伤阈值示意图

定的扫描发次可以提高 KDP 晶体的损伤阈值, 但更多发次的激光辐照并不能进一步提升其抗损伤能力. 这一现象可由 Feit 和 Rubenchik^[7] 提出的纳米吸光体模型来解释, 当扫描发次较小时, 样品体内吸光体温度升高较慢, 其周围晶格振动不剧烈, 使材料已有的结构缺陷得以修复, 因此损伤阈值提升较高; 而扫描发次较大时, 样品体内吸光体因为积累大量能量, 使其周围温度急剧升高, 晶格剧烈振动引发了体内微损伤, 从而导致损伤阈值提升较低.

3.2 不同扫描发次下荧光光谱的测量结果

为了得到激光扫描预处理过程中 KDP 晶体缺陷的变化情况, 利用荧光分光光度计测量了不同扫描发次下的荧光缺陷强度, 在 240 nm 的光激发下, 样品在 400 nm 附近产生了荧光特征峰, 该峰的强弱反映了不同扫描发次时的荧光缺陷的变化. 如图 4 所示, KDP 晶体在接受紫外脉冲激光扫描 2 次后, 400 nm 附近产生了特征峰, 扫描 3 次后, 该特征峰消失, 而扫描 4 次后, 该特征峰又重新产生, 且强度增加. 结合 3.1 部分的讨论, 扫描 3 次后, 样品的损伤阈值最高, 扫描 4 次后, 损伤阈值下降, 且低于扫描 2 次时的阈值, 符合上述损伤阈值提升的变化规律, 说明了 400 nm 附近的荧光缺陷对 KDP 晶体的激光退火效果起到了重大的影响. 同样, 300 nm 附近的荧光特征峰在扫描三次时也发生了偏移, 而 EPR 实验结果表明^[11,12], 激光辐照后 KDP 晶体内存在五种类似 PO_3^- 基团的氧空位电子缺陷, 它们可在室温下长期存在, 并在 200—400 nm 范围内有光学吸收. 据此, 可推断 300 nm 和 400 nm 附近的荧光特征峰很可能是由氧空位相关的缺陷引起的. 在扫描三次时, 400 nm 荧光峰的消失, 说明在退火过程中发生了电子和缺陷的复合; 300 nm 荧光峰的偏移, 说明这些氧缺陷之间发生了转化. 这两个过程都有利于提高 KDP 晶体的抗损伤性能.

3.3 紫外 - 可见吸收光谱

为了进一步说明 KDP 晶体内氧空位电子缺陷对损伤阈值提升的影响, 利用紫外 - 可见分光光度计测量了样品在 200—1000 nm 范围的光吸收, 结果如图 5 所示. 从图中可以看出, 在扫描 3 次后, 样

品的光吸收最弱, 而扫描 4 次后, 样品的光吸收最强. 由此可见, 扫描 3 次时, 晶体内的氧空位电子缺陷发生了有利的变化, 从而提高了晶体的抗损伤性能, 再次证明了氧空位电子缺陷直接影响了 KDP 晶体的激光退火效果.

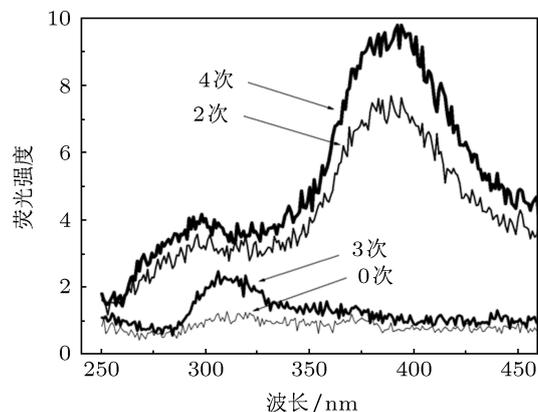


图 4 不同扫描发次下的荧光光谱图

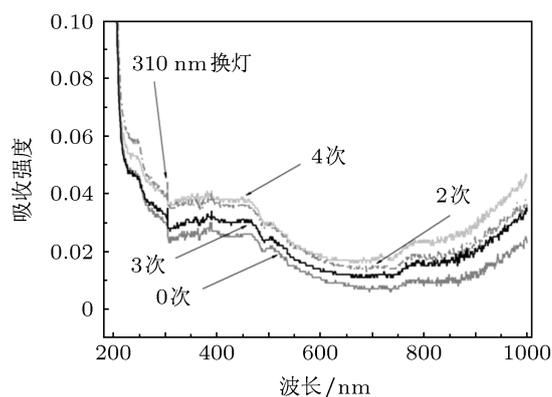


图 5 不同扫描发次下的紫外 - 可见吸收光谱

3.4 拉曼和红外光谱

为研究不同扫描发次的激光退火对 KDP 晶体分子结构的影响, 测量了样品室温时的拉曼和红外光谱, 分别如图 6 和图 7 所示, 得到的拉曼和红外活性峰分别如表 1 和表 2 所示. Agrawal 和 Perry^[13] 以及 Serra 等^[14] 详细研究了室温下的拉曼光谱, 本文的结果与其符合得很好, 模式 B 和 E 同时代表着拉曼和红外活性模式. 从图 6 可以看出, 各拉曼活性峰没有发生偏移, 而只是强度不同, 这与文献^[15] 的结果一致. 同时, 356, 391, 475, 557 和 916 cm^{-1} 拉曼活性峰强度随激光扫描预处理发次的变化趋势是与图 4 和图 5 相一致的. 114 cm^{-1} 和 181 cm^{-1}

拉曼活性峰强度随发次的变化规律相同, 扫描三次时, 两峰的强度都是最低. 而 916 cm^{-1} 拉曼活性峰表示 PO_4 的内部振动模式 [16], 说明激光退火效果是与 PO_4 有关的.

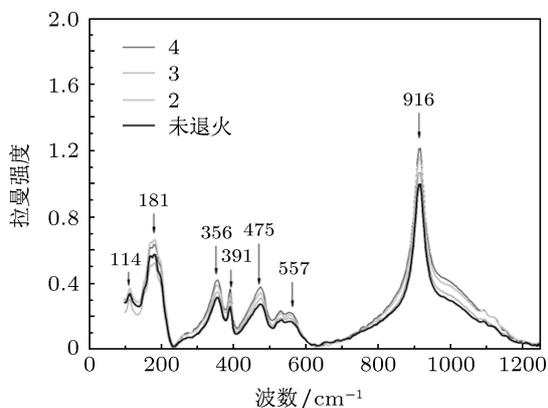


图 6 不同扫描发次的拉曼光谱

表 1 拉曼光谱的振动模式对比图

模式	本文结果	文献 [14]	文献 [13]
A1	356	363.9	360
A1	916	916.9	918
B1	475	474.5	479
B1	557	564.1	570
B2	181	179.5	174
B2	391	394	386
E	114	114	113

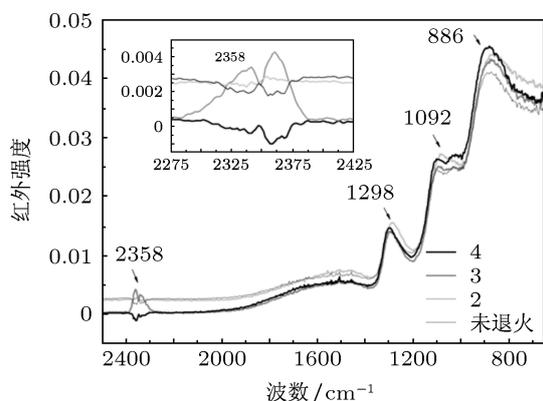


图 7 不同扫描发次的红外光谱

从图 7 中可以看到, 样品的红外光谱主要由四个振动峰组成, 各个峰的振动模式如表 2 所示 [17]. 随着激光扫描发次的不同, 振动峰 1092 cm^{-1} 和

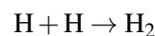
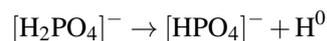
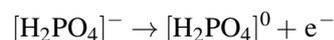
2358 cm^{-1} 发生了明显的变化, 其中 2358 cm^{-1} 振动峰在扫描三次的时候表现出明显的不同, 而此时的预处理效果最好, 说明 P-OH 的拉伸振动是影响激光扫描退火效果的关键模式.

表 2 红外光谱的振动模式

波数/ cm^{-1}	基团振动模式
2358	P-OH 拉伸振动
1298	P-O 拉伸振动
1092	P=O 拉伸振动
886	P-O-H 拉伸振动

3.5 紫外脉冲激光的退火行为

KDP 晶体接受紫外脉冲激光辐照后可能发生如下过程 [18]:



其中, 自由电子 e^- , 原子 H^0 和基团 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^0$, $[\text{HPO}_4]^-$ 室温下是不稳定的, 在接受一定条件的紫外脉冲激光辐照后, 它们可能部分地与晶体晶格作用, 形成新的晶格缺陷; 部分的与晶体晶格缺陷复合, 形成稳定的缺陷结构. 如 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^0$ 基团就很容易脱去一个 H_2O , 并在辐照期间束缚一个电子形成 PO_3^{2-} 氧空位电子缺陷 [11], 此缺陷对 KDP 晶体抗损伤性能的提升有重大的影响. 因此, 不同扫描发次的激光退火可以分为两个过程: 当发次较小时, 辐照产生的自由电子含量较少, 其先和晶格缺陷发生复合, 从而使晶体内的氧缺陷消失或是 PO_4 基团的含量降低, 表现在荧光峰的消失和拉曼光谱强度的降低; 当增加发次后, 辐照产生的自由电子和 H^0 都急剧增加, 多余的 H^0 相互结合形成中性氢原子. 一旦形成, 中性的氢原子很容易从规则的晶格位置离开, 形成 PO_4 基团或氧空位, 表现在荧光峰的出现和拉曼光谱强度的增加.

KDP 晶体激光退火提高其抗激光损伤的机理还不是十分清楚, 经过多年的研究, 一般认为既与材料本身的特性有关, 又与预辐照的激光参数有关. 基于本文的实验结果, 我们认为激光退火是晶体内缺陷与预辐照激光相互作用的过程. 激光退火使样品局域升温, 在辐照发次较小时, 通过热退火使部

分晶体生长过程中产生的点缺陷复合, 色心消失, 或者转变成其他有利的缺陷. 因此, 发光中心浓度减小, 荧光强度下降, 随着发次增多, 局域温升过高导致自由电子数量增多, 复合后多余的自由电子与晶格作用, 重新形成点缺陷. 因此, 荧光强度升高, 降低了晶体的抗损伤性能. 同时除了温升增大以外, 多发次的能量累积, 可能使晶体发生了微损伤, 增加了缺陷的数目, 从而降低了晶体的抗损伤性能. 因此, 激光退火发次对晶体抗损伤性能的影响是一个复杂的综合作用结果. 最后, 我们清楚地看到, 对上述实验结果的解释还不够完全, 理论依据不足. 今后我们将开展纳秒时间内激光脉冲能量累积的动力学过程的研究, 进一步探讨激光退火提升晶体抗损伤能力的物理机理.

4 结论

在 R-on-1 的作用方式下, 用低于零概率损伤阈值通量的紫外脉冲激光辐照 KDP 晶体, 讨论了辐照发次对激光退火效能的影响. 结果表明: KDP 晶体的抗损伤能力会随着其激光扫描发次的增加而提高, 但更多发次的辐照并不能进一步提升其抗损伤性能. 几种光谱测试结果表明: 接受紫外激光辐照后的 KDP 晶体内氧空位电子缺陷的变化是影响 KDP 晶体激光退火效能的主要原因; 辐照后 KDP 晶体内的 PO_4 , $\text{P}-\text{OH}$ 和 $\text{P}=\text{O}$ 基团都发生了极化变形, 也将导致激光损伤特性发生改变.

-
- [1] Koechner W 1999 *Solid State Laser Engineering* (Berlin: Springer-Verlag) p620
- [2] De Yoreo J J, Burnham A K, Whitman P K 2002 *Int. Mater. Rev.* **47** 113
- [3] Mu X M, Wang S L, Wang B, Xu X G, Sun X, Gu Q T, Li Y P, Liu B, Sun S T, Lu Y Q, Sun Y 2008 *J. Synth. Cryst.* **37** 5 (in Chinese) [牟晓明, 王圣来, 王波, 许心光, 孙洵, 顾庆天, 李毅平, 刘冰, 孙绍涛, 卢永强, 孙云 2008 人工晶体学报 **37** 5]
- [4] André M L 1999 *Fusion Eng. Design* **44** 43
- [5] DeMange P, Negres R, Carr C, Radousky H, Demos S 2005 *Proc. SPIE* **5991** 599107
- [6] Swain J, Stokowski S, Milam D, Rainer F 1982 *Appl. Phys. Lett.* **40** 350
- [7] Feit M D, Rubenchik A M 2003 *Proc. SPIE* **5250** 74
- [8] Staggs M, Yan M, Runkel M 2000 *Proc. SPIE* **4347** 400
- [9] Zhao Y A, Hu G H, Shao J D, Liu X F, He H B, Fan Z X 2009 *Proc. SPIE* **7504** 75041L
- [10] Wang K P, Yan S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 097401 (in Chinese) [王坤鹏, 闫石 2011 物理学报 **60** 097401]
- [11] Garces N Y, Stevens K T, Halliburton L E, Demos S G, Radousky H B, Zaitseva N P 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 47
- [12] Chirila M M, Garces N Y, Halliburton L E, Demos S G, Land T A, Radousky H B 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6456
- [13] Agrawal D K, Perry C H 1971 *In Light Scattering in Solids* (Paris: Flammarion) p429
- [14] Serra K C, Melo F E A, Mendes Filho J, Germano F A, Moreira J E 1988 *Solid State Commun.* **66** 575
- [15] Negres A, Kucheyev S O, DeMange P, Bostedt C, van Buuren T, Nelson A J, Demos S G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 171107
- [16] Lu G W, Xia H R, Guan J T, Zhang S Q, Chen Y, Zhou Y Q 2002 *Chin. J. Light Scatter.* **14** 26
- [17] Delci Z, Shyamala D, Karuna S, Senthil A, Thayumanavan A 2012 *Int. J. Chem. Tech. Res.* **4** 816
- [18] McMillan J A, Clemens J M 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 3627

Effect of raster scan number on damage resistance of KDP crystal irradiated by ultraviolet pulse laser*

Guo De-Cheng¹⁾²⁾ Jiang Xiao-Dong²⁾ Huang Jin²⁾ Xiang Xia¹⁾ Wang Feng-Rui²⁾
Liu Hong-Jie²⁾ Zhou Xin-Da²⁾ Zu Xiao-Tao^{1)†}

1) (*School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

2) (*Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 30 January 2013; revised manuscript received 7 April 2013)

Abstract

The raster scanning experiments for KDP crystal are carried out in R-on-1 mode at energy density below zero probability damage threshold to investigate the damage resistance capability as a function of pulse number after ultraviolet (UV) laser irradiation by using a tripled Nd:YAG laser. The 1-on-1 damage measurements after laser irradiation indicate that the damage resistance of KDP is obviously enhanced and the increment is dependent on scanning number. The optical absorption and photoluminescence spectra show that the evolution of oxygen-vacancy centers in KDP crystal is important to the damage resistance capability. The Raman and infrared spectra show that the polarization distortions of PO₄, P—OH and P=O groups induced by UV laser irradiation also contribute to the changes of damage resistance.

Keywords: laser conditioning, fluorescence, Raman spectra, infrared spectra

PACS: 78.70.—g, 78.55.—m, 78.30.—J

DOI: 10.7498/aps.62.147803

* Project supported by the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2011B0401065), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61178018), and the Ph. D. Funding Support Program of Education Ministry of China (Grant No. 20110185110007).

† Corresponding author. E-mail: xtzu@uestc.edu.cn