

负离子元素杂质破坏模型

吴师岗^{1,2)} 邵建达¹⁾ 范正修¹⁾

1) 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100039)

(2005 年 6 月 16 日收到, 2005 年 10 月 28 日收到修改稿)

探讨了 HfO_2 薄膜中负离子元素杂质破坏模型, 并得出薄膜中的杂质主要来源于镀膜材料. 用电子束蒸发方法沉积两种不同 Cl 元素含量的 HfO_2 薄膜, 测定薄膜弱吸收和损伤阈值来验证负离子元素破坏模型. 结果表明, 随着 Cl 元素含量的增加, 薄膜的弱吸收增加, 损伤阈值减小. 这主要是因为负离子元素在蒸发过程中形成挥发性的气源中心而产生缺陷, 缺陷在激光辐照过程中又形成吸收中心. 因此负离子元素的存在将加速薄膜的破坏.

关键词: 负离子元素杂质, 缺陷, 吸收

PACC: 7155, 8115G, 8110B

1. 引言

HfO_2 镀膜材料具有折射率高、吸收系数低、良好的热稳定性和机械强度以及高的抗激光损伤特性, 成为目前优选的激光薄膜镀膜材料^[1,2]. 但是杂质的存在会影响光学薄膜的机械和光学性能, 尤其是严重降低薄膜的激光损伤阈值^[3,4]. 杂质会比周围物质具有更高的吸收特性从而成为薄膜中的吸收中心. 在激光作用的情况下, 杂质以及杂质周围热量迅速积累, 温度上升, 导致薄膜熔融、汽化以及应力破坏^[5], 最终导致薄膜的损毁.

国外对光学薄膜中杂质的破坏理论研究有很多^[6-9], 其中最著名的是球形杂质模型^[5]. 通常认为光学薄膜中的杂质主要有两种类型: 一种是金属, 另一种是吸收性的介质. 当杂质是金属的情况下, 认为金属杂质内部热导率无限大, 且在杂质内部相同. 当杂质吸收外部能量时, 在吸收区域出现热积累, 温度迅速升高, 并且激光薄膜材料都是热的不良导体, 在短时间内吸收的巨大能量无法迅速扩散出去, 当热积累超过薄膜材料的热力学响应所承受的极限时, 损伤就发生了. Hopper 和 Uhlman^[10] 给出了金属杂质热传导方程的近似解, 并求出了薄膜材料和杂质的温升. 对于杂质是吸收性介质材料的情况, 则与金属杂质的情况不同, 因为介质材料有很小的热扩散系数, 很难在短时间内将热量传给周围的材料. 当这种杂质吸收热量后, 会在杂质内部形成热量积累,

从而使材料熔融甚至汽化, 这就会在材料中出现大量非连续的损毁区域. 文献 [11] 得出了薄膜材料和杂质的温升.

目前研究人员采取了多种方式来减少薄膜中的杂质, 但主要集中在薄膜本身, 如退火^[12,13] 和激光预处理^[14] 等. 我们认为探寻薄膜中杂质的起源比改善薄膜的性能更有效, 所以将我们的研究方向集中在寻求薄膜中杂质的起源上. 薄膜中杂质的来源主要是膜料中引入的杂质、基片表面的残余物以及镀膜过程真空室的污染. 在制备过程和操作过程一定的情况下, 我们认为薄膜中的杂质主要是从膜料中引入的. 因此有必要对膜料中的元素进行分析, 找出影响薄膜性能的主要杂质.

2. 杂质含量测定

由于一般用来进行组分分析的电子能谱测量精度及元素种类的局限性, 无法对镀膜材料的微量杂质进行准确分析. 辉光放电质谱 (GDMS) 法作为一种固体样品的直接分析方法, 被认为是同时具有最广泛的分析元素范围和足够灵敏度的元素分析方法, 已成为固体材料多元素分析尤其是高纯材料分析的强有力工具. 该方法对大多数元素的检测限为 $0.1\text{--}0.001\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 而且样品的分析面积大, 所得数据结果有好的代表性. 因此我们采用 GDMS 法作为测定 HfO_2 膜料中杂质含量的方法. 试验中采用 VG9000 型 GDMS 仪对膜料杂质种类及含量进行了

测试. 表 1 为典型的 HfO_2 膜料 GDMS 半定量分析. 因为每一种 HfO_2 膜料 GDMS 分析都有差别, 表 1 列出的元素只作为参考数据, 不作具体的定量分析数据. GDMS 半定量分析的元素一般多达 60 种, 表 1 只列出了大于 $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的元素含量.

通过 GDMS 半定量分析得出 HfO_2 膜料中的杂质元素主要有三种. 第一种是金属杂质元素, 如 Pt; 第二种是吸收性介质元素, 如 Na_2O , FeO 等; 第三种是负离子元素, 如 Cl S 等. 膜料中前两种杂质和薄膜中的杂质是一致的, 这也证实了薄膜中的主要杂质是由膜料中引入的. 由于对金属杂质和吸收性介质杂质已经有了比较充分的研究, 所以本文主要研究负离子元素杂质对薄膜性能的影响. 作者至今尚未见有关薄膜中负离子元素杂质讨论的报道.

表 1 HfO_2 膜料的 GDMS 半定量分析

元素	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V
含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	5.8	5.3	7.5	23	3.8	171	4	10	4.5	3.9	1.4
元素	W	Gd	Nd	Mo	Ir	Pt	Nb	Mn	Fe	Y	Zr
含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	10	3.3	1.1	32	1.2	75	3.1	1.1	12	29	3029

3. 负离子元素杂质破坏模型

在 HfO_2 膜料的提纯和 Zr 和 Hf 分离过程中, 要用到大量的硫酸或盐酸, Cl S 等负离子元素一般是以络合物的形式存在的, 在烧结过程中很难将这些负离子完全除去, 所以 HfO_2 膜料中一般都含有 Cl S 等负离子元素. 在电子束蒸发过程中, 电子束的温度比镀膜材料的烧成温度高很多, 由于镀膜材料中的负离子元素的存在, 材料状态不稳定, 会成为挥发性的气源中心, 气体将一些颗粒带到基底从而发生喷溅, 在薄膜中形成缺陷. 当薄膜与激光相互作用时缺陷又会成为吸收中心, 使薄膜温度迅速升高, 导致薄膜瞬间损毁, 并且负离子元素通过化学反应变成气体, 比一般的内嵌气体具有更高的动能, 容易产生大量的缺陷.

4. 实验测量

4.1. 样品制备

为了验证负离子杂质破坏模型, 在 BK7 玻璃基底上用电子束热蒸发的方法沉积了两种不同 Cl 含

量 HfO_2 膜料(膜料 A 和膜料 B)制备的薄膜样品 A 和样品 B. 膜料 A 和膜料 B 的 GDMS 分析见表 2. 基底温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 1 h. 本底真空为 $3.0\times 10^{-3}\text{ Pa}$, 充氧至 $2.0\times 10^{-2}\text{ Pa}$, 电子束流为 130 mA. 对制备的样品进行弱吸收和激光损伤阈值的测定.

表 2 膜料 A 和膜料 B 的元素含量

	Cl/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Zr/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	其他元素/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
膜料 A	289	5902	< 190
膜料 B	52	5928	< 204

这里 Zr 元素不作为杂质元素, Hf 和 Zr 是同一主族的元素, 在 Zr 和 Hf 分离过程中体现出来的性质相似性使得很难将两者完全分离, 生产厂家也不将 ZrO_2 作为 HfO_2 的杂质.

4.2. 弱吸收测量

采用表面热透镜技术探测薄膜的微弱吸收^[15], 实验装置如图 1 所示. 输出为 1064 nm 连续激光束被一光学机械调制器进行振幅调制成方波, 占空比为 1:1; 然后经过由一对衰减片组成的连续可调的功率调节器, 最后由透镜聚焦至样品表面, 光斑直径在 50—70 μm 之间可调(通过刀口法测量). 探测光为 20 mW 的 He-Ne 激光, 由正负透镜组成的透镜对会聚至样品表面(光斑直径 300—500 μm 可调), 经样品表面反射后由位于前置狭缝后的单象限光电探测器接收. 为防止抽运光源散射光的干扰, 在探测器前放置干涉滤光片, 信号最后送到锁相放大器与从调制器送来的标准参考信号进行相关运算放大. 该信号在一定范围内正比于样品的吸收率, 与已知吸收率的定标样品比较后得到被测样品吸收的绝对

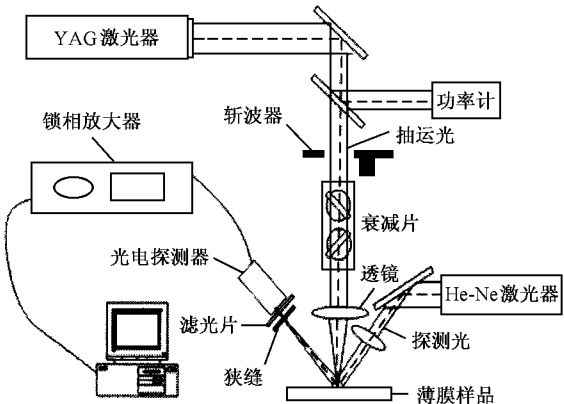


图 1 薄膜弱吸收的测量装置

值. 测量的两种 HfO_2 薄膜的吸收率曲线如图 2 所示.

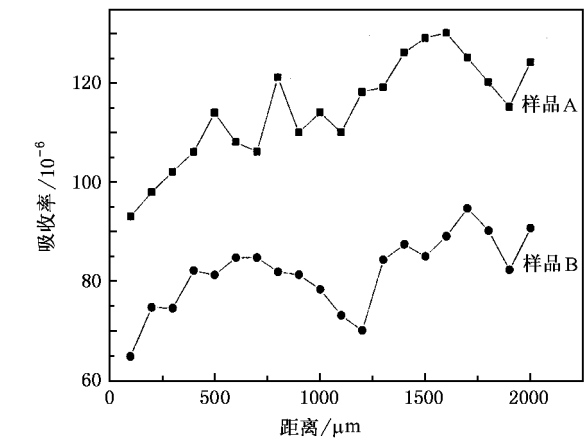


图 2 样品 A 和样品 B 的吸收率测量结果

4.3. 损伤阈值的测量

损伤阈值测试按照 ISO 标准 11254-1 采用 1-on-1 方式进行激光损伤实验, 实验装置如图 3 所示. 电光调 Q 振荡器组成 Nd :YAG 激光系统, 输出波长为 1064 nm ,工作模式为 TEM₀₀ 模式, 脉冲宽度为 12 ns , 激光能量呈高斯分布. 入射光经一焦距为 210 nm 的消相差非球面透镜聚于样品靶面. 实验中通过偏振衰减器来实现激光脉冲能量的调整. 同时每次测量时都利用激光能量计实时监测脉冲的能量, 以消除激光能量输出随机起伏的影响. 损伤的探测以人眼在 100 倍显微镜下观察到单次激光照射所造成膜表面不可逆形貌变化为准. 阈值为零概率损伤下入射到薄膜表面的激光能量密度. 这种取值可真实地反映出薄膜样品的激光抵抗强度, 测量结果如图 4

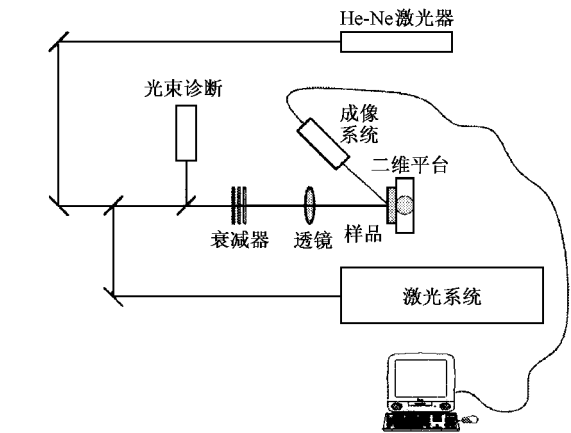


图 3 激光损伤测量装置

所示.

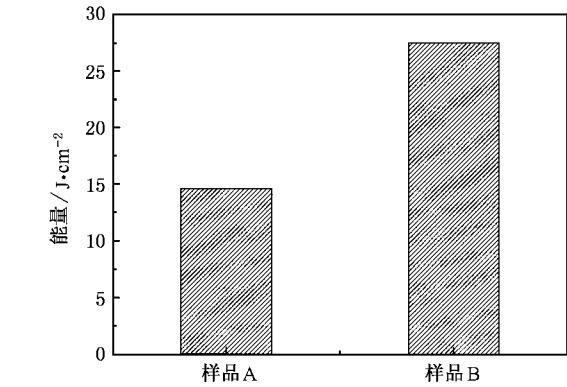


图 4 样品 A 和样品 B 的损伤阈值测量结果

4.4. 缺陷密度

两种薄膜样品的缺陷密度通过 Nomarski 显微镜的暗场测定, 放大倍数为 100 倍, 缺陷大小为微米量级. 随机选取 20 个区域, 样品 A 和样品 B 平均缺陷密度分别为 15.3 和 9.8/mm².

5. 结果分析及讨论

从图 2 用热透镜技术测量的样品吸收曲线可以看出, 样品 A 和样品 B 的平均吸收率分别为 114.4×10^{-6} 和 81.6×10^{-6} . 结果表明当 Cl 元素含量高时薄膜的吸收大. 这与样品 A 和样品 B 平均缺陷密度一致, Cl 元素含量高的样品表面缺陷密度大, 这很好地符合了负离子杂质破坏模型. 负离子元素在电子束蒸发过程中, 会成为挥发性的气源中心并发生喷溅, 从而将一些颗粒带到薄膜中. 颗粒的存在阻断了薄膜的生长, 形成了缺陷^[16]. 当激光辐照到薄膜时, 缺陷又会成为吸收中心, 使薄膜的吸收增大. 另一方面, 负离子元素如果进入薄膜材料中会形成填隙原子或者取代氧原子的位置形成带电的离子缺陷, 导致吸收增大. 由此可以看出, 随着负离子元素含量的增大吸收也随之增大, 所以应该严格控制负离子元素的引入.

从图 4 的损伤阈值测试结果可以看出, 样品 A 和样品 B 的损伤阈值分别为 14.6 和 27.6 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这表明 Cl 元素含量高的样品损伤阈值低. Cl 元素含量高, 蒸发过程中就容易产生喷溅, 使薄膜中的缺陷密度增大, 在激光辐照过程中缺陷又成为破坏的起始点和中心点, 因此薄膜的损伤阈值低.

6. 结 论

理论分析和试验结果都较好地支持了负离子元素杂质破坏模型。随着 HfO_2 薄膜中负离子元素含

量的增加,薄膜的吸收增加而损伤阈值降低。这主要是因为负离子元素在热蒸发过程中成为挥发性气源中心形成缺陷,缺陷在与激光作用过程中又成为吸收中心,从而导致薄膜的损毁。目前对负离子的机理研究还不是很成熟,有待于进一步深入探讨。

[1] Lehan J P , Mao Y , Bovard B G *et al* 1991 *Thin Solid Films* **203** 227

[2] Fournet C ,Pinot B , Geenen B 1992 *Proc . SPIE* **1624** 282

[3] Giuliao R 1972 *Appl . Phys . Lett .* **21** 39

[4] Papernov S , Schmid A W 1997 *Proc . SPIE* **2996** 283

[5] Walker T W , Guenther A H , Nielsen P E 1981 *IEEE J . Quantum Electron .* **17** 2041

[6] Milam D , Bradburv R A , Bass M 1973 *Appl . Phys . Lett .* **23** 654

[7] Picard R H , Milam D , Bradbury R A 1977 *Appl . Opt .* **16** 1563

[8] Zverev G M 1978 *Sov . J . Quantum Electron .* **8** 20

[9] Salo V I , Atroschenko L V , Gamov S V 1996 *Proc . SPIE* **2714** 197

[10] Hopper R W , Uhlmann D R 1970 *Appl . Phys .* **41** 4023

[11] Goldenberg H , Tranter M A 1952 *Brit . J . Appl . Phys .* **2** 296

[12] Zhao Y , Wang Y J , Gong H *et al* 2003 *Appl . Surf . Sci .* **210** 353

[13] Fang Z B , Gong H X , Liu X Q *et al* 2003 *Acta Phys . Sin .* **52** 1748 (in Chinese)[方泽波、龚恒翔、刘雪芹等 2003 物理学报 **52** 1748]

[14] Zhao Y , Wang T , Zhang D W *et al* 2005 *Appl . Surf . Sci .* **245** 335

[15] Hu H Y , Fan Z X , Zhao Q 2000 *Laser Phys .* **10** 633

[16] Reicher D , Black P , Jungling K 2000 *Appl . Opt .* **39** 1589

Negative-ion element impurities breakdown model

Wu Shi-Gang^{1,2)} Shao Jian-Da¹⁾ Fan Zheng-Xiu¹⁾

1 *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)*

2 *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)*

(Received 16 June 2005 ; revised manuscript received 28 October 2005)

Abstract

Negative-ion element impurities breakdown model of HfO_2 optical thin film is reported. We believe the main impurity element in thin film comes from the coating material. The weak absorption and laser induced damage threshold(LIDT) of HfO_2 thin film are measured to testify the negative-ion element impurities breakdown model. These results indicate that the LIDT would decrease and the absorption of the films would increase with the increase of the content of negative-ion element. The main reason is the negative-ion elements become the center of volatile gas source and form defects , which in turn become the center of absorption during laser irradiation. So negative-ion elements are harmful impurities , their existence will speed up the damage of the thin film.

Keywords : negative-ion element impurities , defects , absorption

PACC : 7155 , 8115G , 8110B