中国海光

第14卷 第7期

He-Ne 激光管反射镜膜层的表面分析

郁继荣 罗宗南 杨正名 钟 嫄

(南京工学院)

提要:用 XPS、AES、SEM 等表面分析方法对 He-Ne 激光管反射镜膜的元素 成分、浓度、价态以及表面形态在寿命过程中的变化作了研究,证明镜膜的损伤和沾 污是激光管失效的重要因素。

Surface analysis of the films for He-Ne laser mirrors

Yu Jirong, Lu Zhongnan, Yang Zhengming, Zhong Yuan

(Nanjing Institute of Technology, Nanjing)

Abstract: The change of chemical composition, concentration, valence and image of thin films for He-Ne laser mirrors within the lifetime have been studied with surface analysis methods such as XPS, SEM, and AES, etc., The results show that the damage and contamination of thin films lead to the failure of the lasers.

研究 He-Ne 管的失效机理不仅有利于 提高器件质量,而且对建立器件的质量标准 也有重要意义。我们对光学谐振腔的损耗、 特别是反射镜膜层在寿命过程中的变化进行 了研究。

He-Ne激光管反射镜膜层 表面的 AES 和 XPS 分析

He-Ne 激光管使用的反射镜膜层,是在 真空条件下由 ZnS 和 MgFa 二种材料交替蒸 镀而成。当表面元素组份和化学结构发生变 化时,无疑将改变镜膜的反射率。我们利用 光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)^{[21}, 对未经使用的反射镜(简称新膜)和从失效激 光管上取下的反射镜(简称旧膜)进行膜层表 面分析。通过分析多个样品研究了镜膜在激 光管工作过程中的变化。

1. 镜膜表面元素成份

图 1、图 2 是用 XPS 技术获得的新膜和 旧膜典型的能谱图,反应膜层表面的元素成 份。因为 XPS 的分析厚度小于膜系 每层的 厚度 λ₀/4,因此膜层表面应只有 S 和 Zn 二 种元素。图 1 所示的新膜表面有 S、Zn、C、O 四种元素,而图 2 所示的旧膜除此之外还有 F、Mg、Fo等杂质。表面分析中出现的 C 和 O 是由于样品真空室中残余 CO 气体在电子 束作用下分解的结果,而旧膜表面出现的其 它元素则是膜层被破坏的特征。因为 ZnS 的 破坏阈值较低,在高速电子、离子、受激原子 和真空紫外光子的轰击下,容易打伤,甚至出 收稿日期: 1986 年 7 月 14 日。



现微溅射,使内层 MgF₂ 露出表面。被严重 打伤的膜片, AES 和 XPS 分析都发现表面 存在 F 和 Mg,且浓度较高。

另外膜片由于长期受到激光照射,内层 MgF₂ 吸收能量缓慢向表面扩散和渗透,也导 致表面出现少量的F和Mg。将镜膜作纵向 溅射,跟踪分析F和Mg二种元素的含量,得 到F和Mg纵向浓度分布,图3证明了MgF₂ 确实存在向表面渗透的过程。

XPS 分析还表明 旧 膜表 面 发 现 Fe 元素。Fe 的来源有三种可能:

(1) 阳极钨杆中含有铁;

(2) 玻璃中含 Fe₂O₃,在放电作用下分解;

(3) 玻璃洗液或管子制作中可能混入铁 杂质。这样一来,在管子工作过程中,铁缓慢 凝聚在膜层表面,改变了表面化学组份。

2. 表面 S、Zn、O 元素浓度

表1列出了部分旧膜表面 Zn/S 和含氧 百分比,并和新膜作了比较。

膜层表面 ZnS 中的 Zn 和 S 的比例应该 为 1:1, 由表 1 可见, 旧膜 S 大量逸出, 并且 含氧量普遍升高。用 AES 分析膜层 范围 以 外的玻璃基板及镜片附近管壳, 发现大量 Zn 和 S, 并且 S 比 Zn 的量多。因为 ZnS 膜在 放电作用下分解, Zn 和管内杂质如 O 形成 ZnO, 还能部分留在表面, 而单态 S 较易升 华, 从而使表面 S 的损失更为严重。Zn 和 S 二种元素的 AES 纵向浓度跟踪分析 也表明 表面 2.0 nm 范围内 ZnS 的比例确实发生了 严重变化(见图 4)。表 1 中所示旧膜中过量 的氧是毛细管在放电过程中分解析出, 并被

表1	膜层	表面	Zn/S	和含	氧量
----	----	----	------	----	----

管号	82203-	82203+	80145-	80145+	80146-	80146+	812-	812+	80150-	80150+	8268+	3132+	新膜
含氧量	61.5	58.2	58.8	73.3	50.6	68.7	61.3		50.8	48.8	66.3	53	32
Zn/S	2.85	3.62	3.91	1.67	4.04	1.59	6.15	6.28	4.16	1.84	3.84	2.08	1.13

注: (1) "-"表示输出镜,"+"表示全反镜;

(2) 所有数据都经三次平均



镜膜吸附所致^[3]。

3. 表面元素的化合价分析

用 XPS 分析表面元素的化合价,进一步 研究了表面的化合物结构和氧等其它杂质对 镜膜表面化合物的影响。

(1) 表面 Zn 的化合物

图 5、图 6 是新膜和旧膜典型的 Zn 的化 合价分析能谱图。查能谱分析 手册 可得 到 •438• Zn 形成的化合物类型。除新膜为ZnS 以 外,旧膜表面的Zn 还和氧或其它物质反应 生成Zn 的其它化合物,如图6所示形成 ZnO_a。并且化合物的种类与激光管工作电流 和工作时间的乘积以及管子品质因素有关。 随乘积的增大,其变化顺序为:

 $ZnS \rightarrow ZnO \rightarrow ZnO_z \rightarrow ZnF_2$ 说明O等杂质对表面膜层的化学结构变化 起着重要作用。

(2) 表面 S 的化合物

图 7、图 8 是新膜和旧膜典型的 S 的化 合价分析能谱图。分析发现,除了新膜以外, 旧膜表面一般都出现二个峰,位于 162 eV 处 的峰对应 ZnS,而位于 169 eV 左右 的峰对 应形成 SO⁴⁻ 的化合物,查能谱手册表明是 Fe₂SO₄ 和 Na₂SO₄等物质,这与表面元素成 份分析中检测到的 Fe 元素正好 吻合。并且





随激光管工作电流和工作时间乘积的 增加, 代表 ZnS 的峰也逐渐降低, 而代表 SO₄⁻ 的 峰逐渐升高,直至表面2.0nm左右深的区域 内 ZnS 完全变成 S 的其它化合物, 以至于表 征 ZnS 的峰完全消失, 如图 8 所示该膜表面 S主要以Fe2SO4形式存在。

根据以上分析,证明镜膜表面在 He-Ne 管工作过程中,受到 Fe O 等杂质的沾污,内 层的 MgF₂ 也通过渗透或表面溅射而出现在 膜层表面,改变了表面元素成份。ZnS 膜层 在放电产生的粒子轰击下分解,S大量逸出, Zn和O等杂质形成ZnO、ZnO。ZnF2等化 合物, 而 S 也形成 Fe₂SO₄ 等化合物, 破坏了 表面的化学结构,增加了光学谐振腔的损耗。 使激光功率下降而失效。

二、He-Ne 激光管反射镜 膜层表面 SEM 分析

利用扫描电子显微镜(SEM)进一步研究 了膜层表面形态。

1. 膜层表面污染

如图9所示为铝阴极溅射物污染的膜层 表面。 铝阴极长期受到各种粒子的轰击, 逐 渐破坏表面致密的氧化层,特别是当管内存 在微量的氢气时,它和阴极表面的 Al₂O₃ 发 生反应,加剧了破坏过程,使铝阴极产生溅 射, 溅射出来的铝原子进入放电空间和毛细 管中, 随放电等离子体内部的带电粒子一起



图 9 膜片表面铝沾污的典型照片

喷向反射镜膜层表面,形成沾污。管内残存的 有机物分子也是形成表面污染的重要原因。

2. 反射镜膜层的损伤

从 SEM 所获得的照片可见, 镜膜受到破 坏最严重的是表面损伤。激光管工作过程中 产生的高速电子、离子流、受激原子以及真空 紫外光子等对膜层表面不断作用的结果, 使 表面甚至用肉眼就能观察到伤痕。典型的照 片见图 10。由于膜层表面的粗糟度增加,必 然使散射损耗增大。铝原子或有机物对光的 吸收的增加,也增大了膜层的吸收损耗,形成 导致激光管失效的重要原因。





图 10 反射镜膜层表面损伤的 SEM 照片 (e) 工作 10100 小时, 放大 150 倍, (b) 工作 6500 小时, 放大 1500 倍

胡建栋同志参加了部分实验及分析工 作。

> 考文 献

- [1] 罗宗南; 《中国激光》, 1987, 14, No. 3, 159.
- [2] T. W. Humpherys, R. L. Lusk; J. Vac. Sci Tech., 1981, 18, No. 2, 296.
- [3] J. V. Martinez; J. Appl. Phys., 1966, 37, 4477.

. 439 .