

文章编号: 0258-7025(2004)03-0367-04

化学清洗对玻璃表面层光学特性的影响

顾铮堯¹, 梁培辉², 张伟清²

(¹ 上海理工大学理学院凝聚态物理研究所, 上海 200093; ² 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 利用 p -偏振双面反射法、原子力显微术及激光损伤实验, 对经不同化学清洗的 K9 平板玻璃基片表面的光学特性进行了综合表征。实验结果表明, 经酸洗的玻璃表面, 其消光系数明显减小, 而光洁度和激光损伤阈值明显提高; 通过进一步的碱洗, 玻璃表面的光学性能仍可得到一定的改善。另外, 随玻璃基片清洗程序的不断深入, p -偏振双面反射法测得的玻璃表面层光学参量的变化趋势, 与观测的表面粗糙度及激光损伤阈值的的变化趋势一致。

关键词 材料科学; 玻璃表面层; p -偏振光; 化学清洗; 光学参量; 激光损伤阈值

中图分类号 O 484.5 文献标识码 A

Influence of Chemical Cleaning on Glass Surface Optical Performance

GU Zheng-tian¹, LIANG Pei-hui², ZHANG Wei-qing²

¹ Institute of Condensed Physics, College of Science, University of
Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

² Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract The surface optical performances of K9 glass plate through different chemical cleaning procedures were synthetically characterized by p -polarized reflectance method, atomic force microscopy and laser damage test. The results show that the extinction coefficient of glass surface with acid erosion decreases clearly, and its fineness and laser-induced damage threshold increase accordingly. Further the glass surface optical performances can be improved through alkaline cleaning. In addition, with the development of cleaning program of glass plate, the changing trend of glass surface optical parameters measured by p -polarized reflectance, accord with that of observed surface roughness and damage threshold.

Key words material science; glass surface layer; p -polarized light; chemical cleaning; optical parameter; laser-induced damage threshold

1 引言

玻璃表面特性在薄膜物理、光电子功能器件的研究和设计中是至关重要的。由于玻璃熔制加工、表面处理及使用老化等, 造成了种种不同的玻璃表面结构, 从而导致表面物理参量不同于玻璃体内。长期以来, 人们对玻璃表面的物理、化学性质进行了广泛、深入的研究^[1~3]。如扫描探针显微术 (SPM)^[4], 光热偏转法 (PD)^[3], X 射线光电子能谱法 (XPS)^[2], 俄歇电子分光法 (AES)^[5,6] 及椭圆偏振

法等。玻璃表面层的客观存在, 势必对薄膜参量的精确测量产生很大的影响, 并直接影响功能薄膜性能的优劣。

为了研究化学清洗对表面吸收的影响, 必须对玻璃表面的光学参量进行准确的表征。光学参量的测量主要采用椭圆偏振法。Dugouille 等曾利用椭圆偏法测定了浮法玻璃表面的光学参量分布^[7], 当表面层消光系数小于 10^{-4} 时, 采用以上方法进行测量是极为困难的。 p -偏振光双面反射法是一种高灵敏的薄膜光学参量测量方法, 且结构简单, 测量方便,

收稿日期: 2002-10-31; 收到修改稿日期: 2003-01-07

基金项目: 上海市教委发展基金 (编号: 01F01) 及曙光计划 (02SG32) 资助项目。

作者简介: 顾铮堯 (1965—), 男, 上海人, 副教授, 博士, 主要从事光学薄膜、光学传感器、光电功能材料、光学测量及工程等方面的研究。E-mail: zhengtiangu@163.com

尤其适合于极弱吸收膜及多层膜系的测量,即便对消光系数小于 10^{-4} 的吸收膜,其反射比角分布也有明显的差异^[8]。

本文将 p -偏振光双面反射法用于玻璃表面层的分析,给出了不同清洗条件下玻璃表面层的光学参量分布。通过玻璃表面的形貌分析及激光损伤实验,进一步证实了清洗程序对表面层分布及表面吸收的影响,为制备高质量的薄膜提供了有效的工具。

2 实 验

2.1 玻璃基片的化学清洗

实验样品采用 $\phi 35$ mm,厚 3.5 mm 的 K9 平行平板光学玻璃,表面经光学抛光,平行度优于 $1'$ 。

样品 1 测量前用去离子水进行超声清洗 30 min,酒精冲洗后经烘箱烘干。

样品 2 测量前置于 10% 的 HCl 溶液中超声清洗 30 min,用去离子水进行超声清洗 30 min,酒精冲洗后经烘箱烘干。

样品 3 测量前置于 10% 的 HCl 溶液中超声清洗 30min,去离子水冲洗后,置于 7% 的 NaOH 溶液中超声清洗 30 min,再经去离子水超声清洗 30 min,酒精冲洗后经烘箱烘干。

2.2 样品测试方法

利用 p -偏振光双面反射法,测量玻璃表面层的光学参量。方法简述如下:一束强度为 I_0 的入射光以 θ_i 角入射到镀膜平板玻璃上,其前后表面反射光强 I_a 和 I_b 之比表示为

$$\gamma = I_a/I_b = R_{13}/T_{13}R_{31}T_{31} \quad (1)$$

式中, R, T 分别表示反射率和透射率,下标 1,2,3 分别代表入射介质、膜层和基质材料,根据多层吸收膜的光学导纳递推关系可计算 $\gamma-\theta_i$ 的关系。文献^[8]详

细考察了 p -偏振光反射比的角度调制曲线 $\gamma-\theta_i$ 的性状与膜层参量的依赖关系。 $\gamma-\theta_i$ 曲线的极值位置、大小及形状对膜层折射率 n_f ,膜层消光系数 k_f 及膜层厚度非常灵敏,从而为数据拟合时迅速确定膜层光学参量提供了方便。根据表面层的物理模型,通过简单的数据拟合,即可确定玻璃表面层的光学参量。

利用 AutoProbe CP 多功能原子力显微镜拍摄三种样品的表面形貌并给出了表面粗糙度。

采用调 Q Nd:YAG 激光(波长 $1.06 \mu\text{m}$,脉宽 10 ns,单模 TEM₀₀)对不同化学清洗的玻璃表面辐照,激光用焦距为 60 cm 的透镜聚焦在样品表面,光斑面积为 $50.24 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$,激光破坏以样品表面出现闪光为限^[9]。

3 结果与讨论

玻璃表面层的光学参量不同于玻璃体内,折射率相差约 1%,其厚度因玻璃品种和使用环境的不同相差较大^[10,11]。另外,玻璃表面层是一种多孔表层,易于进行离子交换,不能简单地视为一均质层。为此,可以把它看成折射率呈跳跃递增(或递减)方式分布的多层膜,利用多层吸收薄膜理论来处理表面层。

我们采用

$$\left. \begin{aligned} n_f &= n_{f0} + a \exp(bz) \\ k_f &= k_{f0} \exp(cz) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

这种连续变化形式的表面层模型(z 为表面层深度, n_{f0}, k_{f0}, a, b, c 为待定参量)进行计算,计算过程中,整个表面层按每层厚度仅为分子尺寸量级即把表面层看成是“准连续”变化的结构来处理。通过与实验结果的数值拟合,得到各样品的光学参量如图 1 所示。

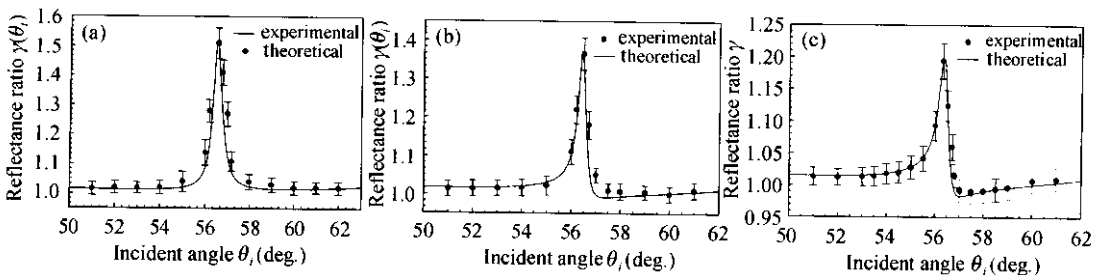


图 1 化学清洗后 K9 玻璃表面层测量结果
(a) 水洗; (b) 酸洗; (c) 酸碱洗

Fig. 1 Experimental and theoretical results for surface layers on K9 glass substrates with different cleaning treatments

(a) water cleaning; (b) acid cleaning; (c) acid-alkaline cleaning

样品 1 表面层参量分布如下：

$$n_f = 1.5283 - 0.0303\exp(-0.0014z); k_f = 0.00082\exp(-0.0005z); d_f = 128.0 \text{ nm}$$

样品 2 表面层参量分布如下：

$$n_f = 1.5255 - 0.0281\exp(-0.0014z); k_f = 0.00059\exp(-0.0004z); d_f = 97.2 \text{ nm}$$

样品 3 表面层参量分布如下：

$$n_f = 1.5236 - 0.0275\exp(-0.0013z); k_f = 0.00043\exp(-0.0004z); d_f = 78.6 \text{ nm}$$

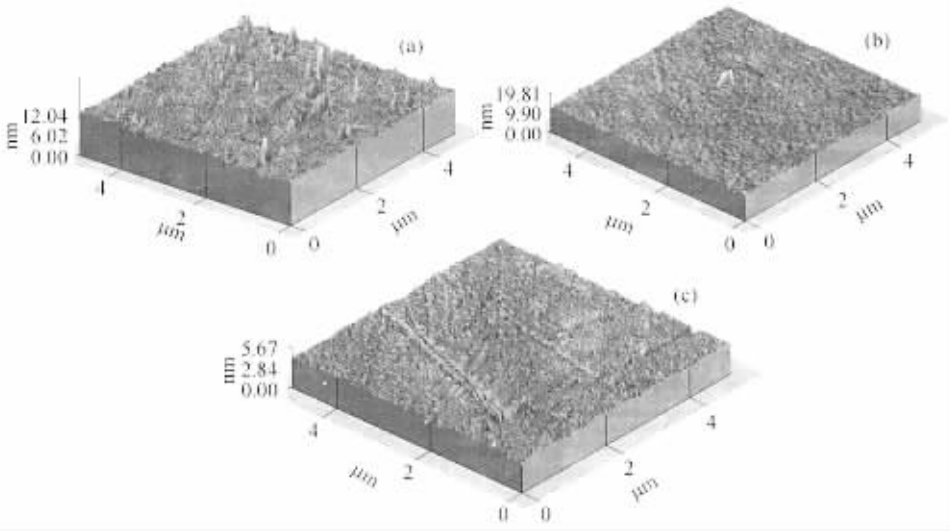


图 2 化学清洗后 K9 玻璃基底的原子力显微镜三维形貌

(a) 水洗；(b) 酸洗(有尘埃)；(c) 酸碱洗(有划痕)

Fig. 2 AFM three-dimensional images of surfaces on K9 glass substrates with different cleaning treatments

(a) water cleaning; (b) acid cleaning; (c) acid-alkaline cleaning

由此可见,随着清洗程序的不断深入,玻璃表面层的厚度、消光系数明显减小,膜层的折射率则更接近于体内折射率。

为了进一步验证上述结果,首先考察玻璃样品的表面形貌。利用 AutoProbe CP 多功能原子力显微镜拍摄了三种样品的表面形貌并测量了样品的表面粗糙度。图 2 为三种样品的三维形貌图。

显然,未经酸、碱洗的玻璃表面凹凸不平,存在着大量加工过程中遗留的尖锐的杂质峰、微裂纹及结构缺陷,因而表面粗糙度大,实验测得的表面均方根粗糙度的平均值为 0.4715 nm;经酸洗的玻璃,由于去除了表面杂质及各种吸附污染物,表面粗糙度明显降低,其数值减少至 0.3165 nm;通过碱洗,可消除酸洗难以去除的油脂类等形成的表面薄层,从而进一步降低了表面粗糙度,其数值为 0.1645 nm。可见,玻璃表面层厚度的减少与表面粗糙度的降低是一致的。

其次是考察表面的抗激光损伤能力。表 1 列出了各样品的 0% 损伤阈值及 50% 损伤阈值。0% 损伤阈值即能够使光学元件发生损伤的最小能量密度

值;50% 损伤阈值即不造成破坏的最大能量密度与造成破坏的最小能量密度值的平均值。

表 1 不同化学清洗的玻璃样品表面激光损伤阈值

Table 1 Damage threshold of the glass samples with different chemical cleaning

Treatment	0% damage threshold	50% damage threshold
Water-cleaning	≤290 J/cm ²	≤421 J/cm ²
Acid-cleaning	≤394 J/cm ²	≤524 J/cm ²
Acid and alkaline-cleaning	≤458 J/cm ²	≤642 J/cm ²

可以看出,经过化学清洗的玻璃表面激光损伤阈值明显增强,这是与其表面结构密切相关的。根据以上的表面形貌分析可知,酸处理的结果,使样品表面变得光洁,结构完整,降低了粗糙度,去除了杂质及微裂纹,消除了产生破坏的隐患,因而提高了抗激光损伤的能力;碱处理则可去除表面的油脂,减小其对激光的吸收,表面层厚度的减小,使玻璃表面激光损伤阈值进一步提高。

玻璃表面层的消光系数的变化,与表面粗糙度、损伤阈值的变化也是一致的。未经酸碱洗的玻璃表

面粗糙度大,杂质多,光散射与光吸收大,对应的消光系数也高。通过酸碱处理,表面光洁度明显提高,表面杂质、油脂等各种吸附物明显减少,大大降低了玻璃表面对光的吸收,消光系数也随之减小。

4 结 论

通过对经不同化学清洗的 K9 平板玻璃基片表面的光学特性,如光学参量、表面粗糙度及激光损伤阈值的综合测定,分析了化学清洗对玻璃表面光学特性的影响。实验结果表明,经酸洗的玻璃表面,与经水洗的玻璃表面相比,其消光系数明显减小,而光洁度和激光损伤阈值明显提高;经过进一步的碱洗,可使玻璃表面的光学性能得到进一步改善,消光系数继续减小的同时,光洁度和激光损伤阈值得到相应的提高。另外,利用 p -偏振双面反射法测得的玻璃表面层光学参量的变化趋势,与观测的表面粗糙度及激光损伤阈值的变化趋势一致,说明该方法可作为玻璃表面层光学特性分析的可靠手段。综上所述,化学清洗对提高玻璃表面的质量,诸如光洁度、激光损伤阈值等,是相当有效的。但必须控制好酸碱度的大小及清洗时间,避免清洗过度影响玻璃表面的光学质量,以获得最佳效果。

参 考 文 献

1 A. Alvarez-Herrero, R. L. Heredero, E. Bernabeu *et al.*.

Adsorption of water on porous vycor glass studied by ellipsometry [J]. *Appl. Opt.*, 2001, **40**(4):527~532

2 J. Gregory Couillard, Dieter G. Ast, Christopher Umbach *et al.*. Chemical treatment of glass substrates [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, **222**:429~434

3 P. Roche, M. Commandré, L. Escoubas *et al.*. Surface effects on absorption of coated surfaces [J]. *Appl. Opt.*, 1996, **35**(25):5059~5066

4 E. Rädlein, G. H. Frischat. Atomic force microscopy as a tool to correlate nanostructure to properties of glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, **222**:69~82

5 K. H. Guenther. The influence of the substrate surface on the performances of optical coatings [J]. *Thin Solid Films*, 1981, **77**:239~251

6 H. Schicht, M. Emonds, J. Esser. Pin-pointed modification of glass surfaces by using specific washing compounds [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, **218**:210~217

7 B. Dugaille, O. Vilet. Optical profile of surface layers on a float glass determined by ellipsometry [J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(25):5853~5858

8 Zhengtian Gu, Peihui Liang, Xiaolin Liu *et al.*. A novel sensitive scheme of determining the optical parameters of the thin films by p -polarized reflectance [J]. *Measurement Sci. & Technol.*, 2000, **11**(4):N56~N61

9 Li Zhongya, Li Chengfu, Gong Hui. Effect of laser treatment on laser induced damage of optical thin-films and laser glass [J]. *Acta Optica Sinica*, 1994, **14**(3):281~286

李仲伢,李成富,龚 辉. 激光处理对光学薄膜和激光玻璃损伤的影响[J]. *光学学报*, 1994, **14**(3):281~286

10 A. G. Afanaseva, O. F. Gavrilenko, N. P. Matshina *et al.*. Determination of the damaged-layer parameters and the degree of polished-surface contamination for transparent materials [J]. *Opt. Spectrosc.*, 1990, **69**(5):679~682

11 G. E. Jellison, Jr., B. C. Sales. Determination of the optical functions of transparent glasses by using spectroscopic ellipsometry [J]. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(30):4310~4315