

# 真空镀膜的压电石英任意厚度控制及工艺

赵遂武 卢昌义

## 引言

在真空镀膜中采用压电石英控制薄膜厚度，可以达到精度高、重复性好，还能实现任意膜层厚度的控制。曾利用此方法制备了相位滤频片，紫外窄带干涉滤光片， $1.06\mu$ 消反射、高反射和具有特定反射率等膜系。还曾应用于有机化学材料（乙基含氢硅油）的薄膜厚度控制。

## 控制原理

一片AT切割的压电石英晶体，当其几何尺寸和切割方式，磨制工艺确定之后，则晶体便有一固定的频率（亦称压电石英晶体的谐振频率）。在晶体片两面再镀上金属电极。在具体镀膜过程中，随着蒸镀在电极上的膜层厚度增加，在压电石英晶体两面电极所测得晶体的频率呈线性变化。变化的斜率与镀膜材料的密度有关，从而实现膜层的厚度及任意厚度的精确控制。

## 理论计算

根据压电石英晶体的特性，其谐振频率与晶体的几何尺寸关系由下式表示：

$$f = \frac{N}{d} \quad (1)$$

这里， $f$ ：压电石英晶体频率  
 $d$ ：压电石英晶体厚度

$N$ ：压电石英晶体的频率常数

对于旋光率为右旋晶体来说，切割面是通过或平行于电轴，与光轴成顺时针特定夹角，则称之为AT切割，其频率常数 $N$ 为167000赫芝/秒厘米；反之逆时针夹角，则称之为BT切割，其频率常数 $N$ 为254050赫兹/秒厘米。如果是左旋晶体，则正好相反。我们所用的是AT切割的压电石英晶片。

对(1)式进行微分：

$$\Delta f = - \frac{N \Delta d}{d^2} \quad (2)$$

这公式的物理意义是：第一，在这片厚度为 $d$ 的压电石英晶体上再增加厚度 $\Delta d$ （即镀膜所相应造成晶体厚度的增加），则晶体的谐振频率相应要发生 $\Delta f$ 的改变。第二，式中 $\frac{N}{d^2}$ 是常数，则厚度与频率是线性变化关系。第三，负号表明这频率改变是向减少的方向变化。

再根据物质密度的定义：——单位体积里的质量， $\rho = \frac{M}{V}$ 经过微分可得到公式为：

$$\Delta d = \frac{\Delta m}{K \rho Q \Lambda} \quad (3)$$

其中： $K = \rho M / \rho Q$

$\Lambda$ ：为受镀的电极面积，

$\rho M$ ：膜层的密度

$\rho Q$ ：石英晶体的密度

$\Delta M$ ：质量的增量（即由于镀膜而负载在晶体上的质量增加）。

$\Delta d$ ：由于 $\Delta M$ 所相应的厚度增量。

将(1)式和(3)式代入到(2)式去。

$$\text{则, } \Delta f = - \frac{N \cdot \frac{\Delta M}{K\rho QA}}{N^2} = \frac{\Delta M f^2}{KN\rho QA} \quad (4)$$

一般情况  $f \gg \Delta f$ , 即压电石英晶体片的谐振频率(几百万赫兹)远大于膜层厚度所造成频率的改变(几千赫兹到上万赫兹)。因此  $B = - \frac{f^2}{NK\rho QA} \sim \text{常数}$ 。代入(4)式便可得到:

$$\Delta f = B \cdot \Delta M \quad (5)$$

因此,膜层厚度增加所相应的质量增加和压电石英晶体频率改变完全是线性变化关系。不管镀膜材料如何改变都适用。也就是说要控制某种镀膜材料的一个任意厚度,只须要精确的控制压电石英晶体的频率下降数值即可。而此下降的数值可以根据不同的蒸发材料,具有不同的密度值;不同的蒸发条件,具有不同的薄膜光学性质,通过计算和实验而得知。

## 仪器装置

采用 ZD-450 型镀膜机。抽气机组改装为  $2 \times 5$  型机械泵和 KY-12 型扩散泵,以此提高抽气速率和极限真空度,并保持在蒸

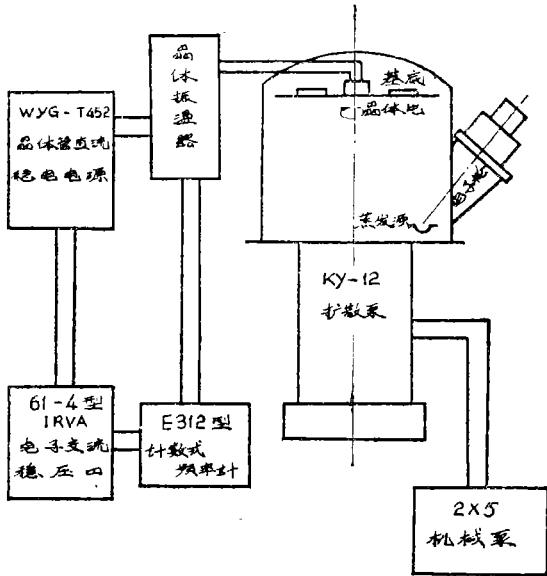


图1 仪器装置示意图

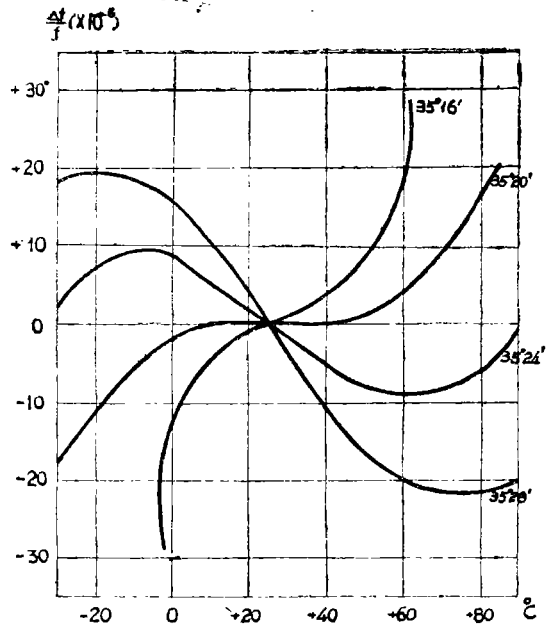


图2 对不同切割角度晶体温度频率变化曲线

发状态有较好的真空度。并带有转动卡具,采用电子枪蒸发技术,和压电石英晶体控制膜层厚度,如图1所示:

### (1) 压电石英晶片制作

前面已经叙述要正确的选择压电石英晶体的切割方式和磨制工艺。具体要求便是所制作的压电石英晶体片能够承受较多的镀膜质量负载,即能够承受很厚的膜层,以便能做较复杂的膜系。而不至于在尚未完成一个膜系之前晶体片就停振或跳频。除此还须要考虑选择晶体在镀膜过程中,由于热辐射而造成频率漂移要小。对于不同的切割角度,晶体所造成的温度漂移是不同的,如图2所示:为了保持在镀膜过程中,尽量减少由于热辐射所造成频率漂移,采用水冷套装置,保护压电石英晶体片随温度改变而产生频率漂移见图3所示。

综上所述:我们采用右旋晶体,AT切割,其切割面是平行于或通过电轴而与光轴成顺时针 $35^{\circ}24'$ 夹角。为了减少停振或跳频(即晶体从谐振频率向寄生频率跳跃)采用平凸型晶片,凸面的曲解半径约300毫米,

晶片直径12毫米，16毫米，20毫米三种，厚度为0.5毫米，0.3毫米两种。

### (2) 电极的制作与装卡

在制作电极前，先用显微镜盖板玻璃（现改用金属），加工出电极的外形，作为制作晶体电极的模板。如图4所示。然后把压电石英晶体片与模板固定好相对位置，放入真空室，在  $1 \times 10^{-5}$  托真空度下镀制铝膜，

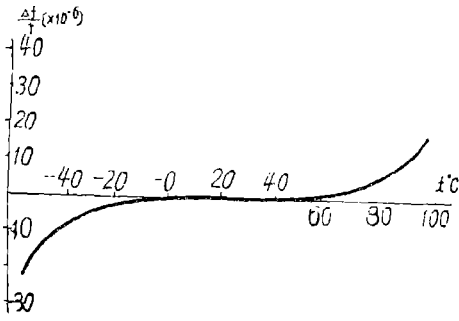


图3 AT切割晶体频率随温度的变化关系曲线。

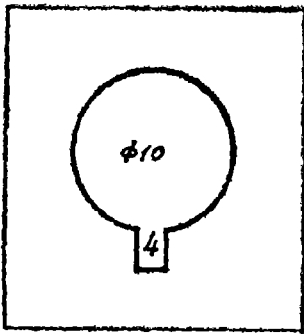


图4 晶体电极模板（材料为显微镜盖板玻璃）

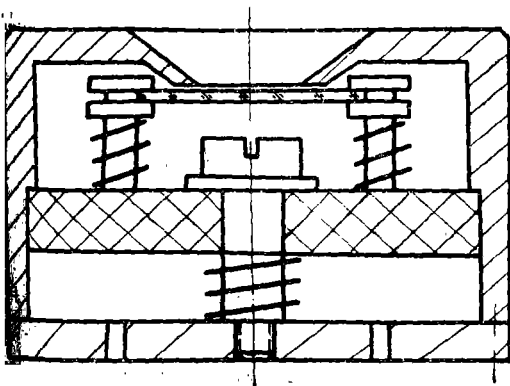


图5 晶体支持架和晶体装卡示意图

其厚度约为1200埃。两面都要镀制电极，而使电极引线头正好方向相反即可。

把压电石英晶体片装在晶体架上。如图5所示，在装卡过程中要注意戴手套，手指套，以免沾污晶体片和晶体电极；由于压电石英晶体片质脆，不能用力过度，致使压电石英晶体片破碎；晶体片装卡平稳，接触良好，尽量减少或消除外界力的影响，致使晶体停振。

当晶体使用一段时间后，压电石英晶体片由于镀膜而使质量负载过大出现停振或跳频等现象。可将压电石英晶体片取下，放入浓度为10%的氢氧化钠溶液中加热，将铝电极和膜层洗掉，清洗干净后重新制作电极，以便再次使用。

### (3) 仪器布置及线路

目前所采用的压电石英晶体膜层厚度的控制是直接控制测量法，直接读出真空室内压电石英晶体片受其膜层厚度的增加所带来的频率减少值。具体线路如图6所示。从数字频率计直接读出频率下降的数值，从而来实现任意膜层厚度的控制。一般国外常用的压电石英晶体监控装置，大部分是间接控制测量法。它本身有一个频率源，作为基准频率，当真空室内压电石英晶体片由于膜层厚度增加而使频率减少，致使与基准频率产生一个频率差值，从表头来指示此差值。日本的TVF-1型水晶式膜厚监控仪，便是间接

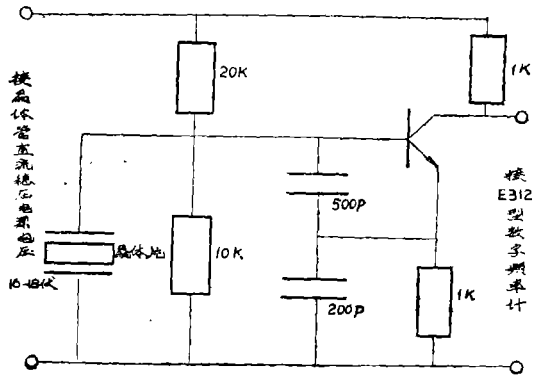


图6 晶体振荡线路图

控制测量法。经过两种方法使用对比认为：直接测量比间接测量具有精度高，直观，便于观察等优点。而间接法由于受到表头读数精度限制而带来的误差极大。

这里举一例子，说明具体控制膜层的厚度。要在YAG激光材料上镀制 $1.06\mu$ 消反射薄膜， $n_{YAG}=1.92$ 。根据单层消反射膜公式：

$$n_{膜} = \sqrt{n_A n_G} = \sqrt{1.92} = 1.385$$

为此，我们选用氟化镁，作为YAG在 $1.06\mu$ 处的消反射膜材料。而氟化镁的密度为 $\rho_{MgF_2}=3.1766$ ，

我们根据镀膜材料的密度，查图7的表尺便能得到频率厚度的比值。图表中K值便是公式(5)里的B值。当晶体的面积，晶体电极面积确定后，当切割方式，磨制工艺一定，此值为 $0.474 \times 10^8$  (赫兹厘米<sup>2</sup>克<sup>-1</sup>)。

对于密度为3.1766的氟化镁膜，其频率

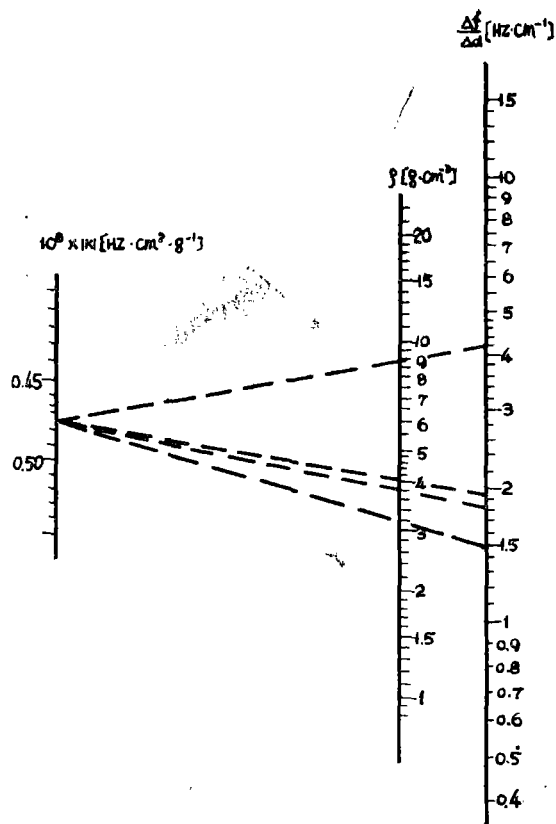


图7 晶体密度和频率厚度比值的关糸

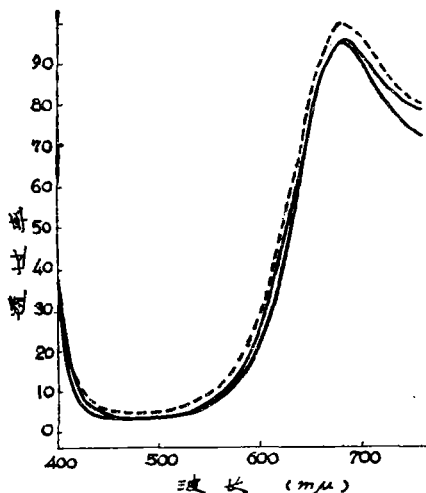


图8 垂直入射于七层AHLHLHLHG膜系上的反射率  $n_H=2.3$ ,  $n_L=1.38$ , 计算和实验曲线  $\lambda_0=4880$  埃虚线为理论计算值,

厚度比值为1.5, 即  $\frac{\Delta f}{\Delta d} = 1.5$ 。

要求消反射膜主峰在 $1.06\mu$ 处，则氟化镁膜的厚度为 $\lambda_0/4=0.265\mu$ 。则几何厚度为 $0.192\mu$ 。经过计算的结果，要在YAG激光材料上镀氟化镁消反射膜，在 $1.06\mu$ 处，需要使压电石英晶体频率下降2880赫兹。这样消反射效果最好。

再如硫化锌，氧化铝，它们折射率分别为2.3, 1.67；密度分别为4.105, 3.97；通过查表可知其频率厚度比值为1.95和1.85，对于中心波长为 $1.06\mu$ 处须镀硫化锌和氧化锆的几何厚度分别为1587埃和1178埃；通过计算便可知道对于硫化锌膜须要改变2246赫兹，而氧化铝则要变化2837赫兹。

## 实验结果及分析

### (1) 高反射膜系

经过实验验证和使用，证明压电石英晶体使用来控制任意厚度的光学薄膜，单层膜，多层膜，有机材料膜，无机材料膜，加热蒸发，电子枪蒸发均可适用，控制膜厚度

重复性好。如图 8 所示：具体监控的结果和理论计算值见图表 1，采用电子枪蒸发硫化

锌和氟化镁膜。两次实验证明，重复性好。实验表明硫化锌折射率可能高于 2.3。

表 1

膜系	频率下降变化值 (赫兹)			真 空 度
	理论计算	实 验 1	实 验 2	
H	1165	1169	1182	$1.5 \times 10^{-5}$ 毛 2
L	1495	1499	1490	$9 \times 10^{-6}$ 毛 1
H	1165	1162	1164	$1.5 \times 10^{-5}$ 毛 2
L	1495	1499	1490	$8 \times 10^{-6}$ 毛 1
H	1165	1160	1159	$1.3 \times 10^{-5}$ 毛 1.8
L	1495	1508	1504	$7 \times 10^{-6}$ 毛 9
H	1165	1155	1155	$1 \times 10^{-5}$ 毛 1.5

从反射率实验数据与理论计算比较接近，并足以说明压电石英晶体控制膜层，厚度，制备多层膜系，不仅精确，而且重复性好。

利用压电石英晶体控制多层高反射膜系，中心波长为  $1.06 \mu$  处。其反射率如下式表示：

$$R_H = \left( \frac{n_1^2 n_3^2 \cdots n_H^2 - n_0 n_2 n_4^2 \cdots n_{H-1} n_L^2}{n_1^2 n_3^2 \cdots n_H^2 + n_0 n_2 n_4^2 \cdots n_{H-1} n_L^2} \right)^2 \quad (6)$$

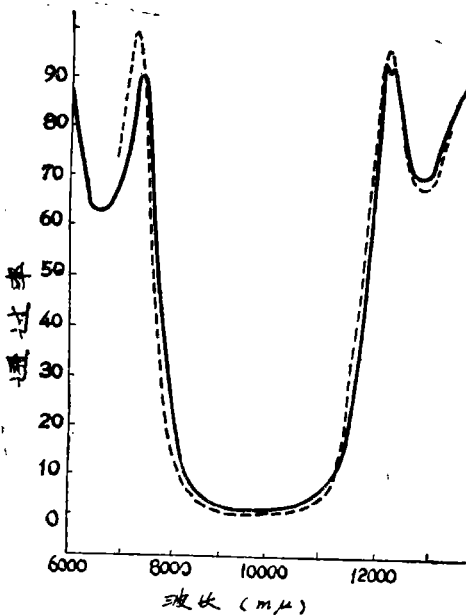


图 9 垂直入射于九层 AHL HL HL HL HL HG膜系上的计算，实验反射率曲线。虚线为理论计算值，实线为实验值。

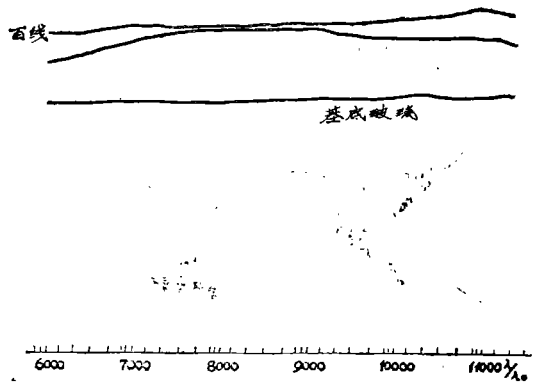


图10 在KD\*P上镀制双层消反射膜的透过率  
 $n_H=1.67, n_C=1.38, \lambda_0=1.06 \mu$

高折射率材料是硫化锌，低折射率材料是氟化镁。 $n_H=2.3, n_L=1.38$ 。实验结果如图 9 所示。为了提高膜层牢固性，采用电子枪蒸发技术，得到了较好的结果。具体九层高反射膜系的实验控制数据见表 2，根据控制的实验数据，作简单的数据处理，得到如下结果：对于硫化锌膜，由于剩余蒸发所产生的每层厚度的误差约为 10 埃；而在每层镀光后由于时效而产生厚度变化约为 16 埃。对于氟化镁膜，由于剩余蒸发所产生的厚度误差约为 6 埃；而在每层

镀完后，由于时效而产生厚度误差约为 25 埃。

### (2) 消反射膜系

对于 YAG 棒就如前面所叙述过的镀单层氟化镁膜。对于 YAG 棒，其折射率为

1.92，则每面剩余反射率 R 约为 10%，经过镀消反射膜后在  $1.06\mu$  处对于 YAG 棒的透过率不小于 99%。

对于 KD\*P 棒，其折射率为 1.48。我们选用双层膜来实现消反射膜。我们采用氧化铝和氟化镁膜。经使用证明膜层牢固性较

表 2

膜系	频率变化下降值 (赫兹)				真空度
	理论计算值	实验	剩余蒸发量	时效变化量	
H	$4728857 - 2297 = 4726560$	4726539	+ 21		$2.6 \times 10^{-5}$ 托
L	$6535 - 2880 = 3655$	3653	+ 2	+ 4	$2 \times 10^{-5}$ 托
H	$3631 - 2297 = 1344$	1284	+ 60	+ 22	$1.6 \times 10^{-5}$ 托
L	$21216 - 2880 = 18936$	8944	- 8	+ 68	$1.6 \times 10^{-5}$ 托
H	$8939 - 2297 = 6642$	6637	+ 5	+ 5	$1.6 \times 10^{-5}$ 托
L	$6620 - 2880 = 3740$	3750	- 10	+ 17	$1.8 \times 10^{-5}$ 托
H	$3640 - 2297 = 1340$	1349	- 9	+ 110	$2 \times 10^{-5}$ 托
L	$11340 - 2880 = 8460$	8406	+ 54	+ 9	$1.8 \times 10^{-5}$ 托
H	$8387 - 2297 = 6090$	6074	+ 16	+ 19	$1.8 \times 10^{-5}$ 托

好，比一氧化硅，氟化镁，二氧化锆，二氧化硅膜系有明显的提高。经消反射膜镀制后的 KD\*P 棒，在  $1.06\mu$  处透过率可达到 99%，即每面剩余反射率不大于 0.5%，具体数据可见图 10。控制厚度数据见表 3。对表 3 的膜层频率变化作数据处理，通过简单计算，对于三氧化二铝膜所产生的剩余蒸发量约为 42 埃；而时效所带来的厚度改变约为 22 埃。用同样办法还制备了具有反射率为 30% 和 15% 的部分反射率膜系，供激光器使用。

### (3) 紫外窄带干涉滤光片

采用单半波法卜里-白路干涉型膜系。要做好这种滤光片的关键：第一，精确控制膜系中间半波夹层的光学厚度。第二，尽量设法提高两端两个反射膜系的反射率。归结到一点还是要精确控制滤光片膜系的每层厚度，从而提高滤光片的透过率，减小半宽度和中心波长的位移。

曾用氟化铅作为紫外高折射率材料，氟

表 3

膜系	频率变化下降值 (赫兹)				真空度
	理论计算值	实验	剩余蒸发量	时效变化量	
H	$4735370 - 3040 = 4732330$	4732251	79		$7 \times 10^{-5}$ 托
L	$4732210 - 2880 = 4729330$	4729295	35	41	$2 \times 10^{-5}$ 托

化镁为低折射率材料作15层紫外全电介质法卜里一白珞干涉滤光片。中心波长为2500埃。采用电阻加热蒸发的方式，用压电石英晶体来控制膜层厚度。氟化铅的密度为8.73，频率厚度通过查图7便知是4.2。经过计算便知：对于中心波长为2500埃，须要频率下降1155赫兹。具体控制结果见表4。实验曲线见图11。

#### (4) 相位滤频片

光学信息处理技术的发展对光学薄膜提出了新的要求，为此须要制备各种用途的滤频片，如阻滞滤频片，简单移去变换的特定部份，把空间某一位置的光阻拦掉；振幅滤频片，以连续的方式将振幅发生变换，即径向变密，按照特定光透过曲线；相位滤频片，改变空间各个不同位置的相位；复滤频片，即改变振幅又改变相位的滤频片。

下面着重叙述相位滤频片的制作工艺。它具体要求是在一块平行度极高，面形极好

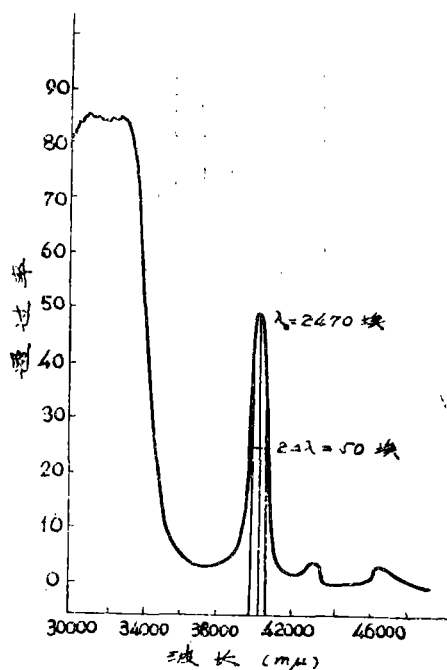


图11 紫外窄带滤光片的曲线。膜系为 AHL HL HL HL HLL HL HLH G.  $n_H=2.0$  氟化铅,  $n_L=1.38$ , 氟化镁中心波长为2500埃

表 4

膜系	频率变化下降值(赫兹)		真空度
	理论计算值	实验值	
H	$4990546 - 1155 = 4989391$	4989401	$7 \times 10^{-5}$ 托
L	$4989402 - 598 = 4988804$	4988800	$7 \times 10^{-6}$ 托
H	$4988797 - 1155 = 4987642$	4987642	$7 \times 10^{-6}$ 托
L	$4987639 - 589 = 4987041$	4987045	$8 \times 10^{-6}$ 托
H	$4987029 - 1155 = 4985874$	4985879	$1 \times 10^{-5}$ 托
L	$4985873 - 598 = 4985277$	4985216	$1.4 \times 10^{-5}$ 托
H	$4985191 - 1155 = 4984036$	4984040	$1.8 \times 10^{-5}$ 托
L	$4984040 - 598$	4982845	$1.8 \times 10^{-5}$ 托
L	$- 598 = 4982844$		
H	$4982821 - 1155 = 4981668$	4981684	$1.8 \times 10^{-5}$ 托
L	$4981666 - 598 = 4981068$	4981068	$2 \times 10^{-5}$ 托
H	$4981055 - 1155 = 4979900$	4979904	$1.8 \times 10^{-5}$ 托
L	$4979904 - 598 = 4979306$	4979254	$1 \times 10^{-5}$ 托
H	$4979222 - 1155 = 4978067$	4978074	$1 \times 10^{-5}$ 托
L	$4978071 - 598 = 4977473$	4977469	$2 \times 10^{-5}$ 托
H	$4977463 - 1155 = 4976308$	4976311	$1 \times 10^{-5}$ 托

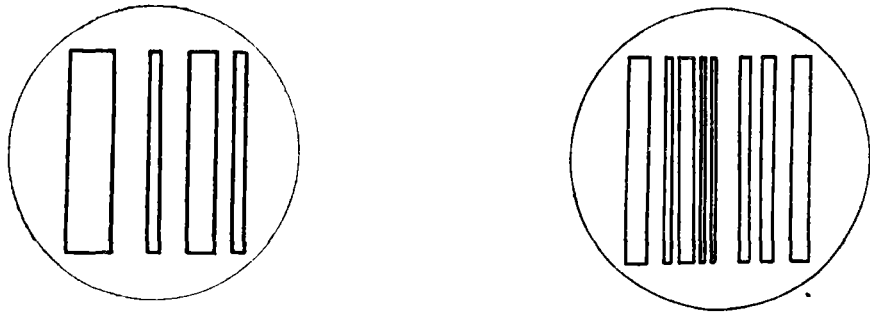


图12 15位、31位相位滤频片

表 5

膜 系	频率变化下降值(赫兹)		真 空 度
	理 论 计 算 值	实 验 值	
L	$3104750 - 12500 = 3092250$	3092230	$4 \times 10^{-6}$ 毛

的玻璃片上,运用真空镀膜,使其空间频谱(周/毫米)的相位发生变化。见图12所示。即光通过镀膜与不镀膜时产生兀位相的改变。其膜层厚度满足下式:

$$h = \left(\frac{1}{n-1}\right) \left(K + \frac{1}{2}\right) \lambda, \text{ 其中 } K = 0, 1,$$

2……取零为最好,  $\lambda = 6328$  埃,  $n =$  膜层的折射率。

根据上述要求,兀相位滤频片的外形用照相腐蚀的办法制作模板;其兀相位改变,用精确控制膜层厚度的办法来实现。我们考虑选用折射率低于玻璃基片的单层氟化镁膜,便于控制位相的变化。为了满足上述指标,经过简单计算,须镀 12500 赫兹的氟化镁膜。见表 5。这样制备出来的相位滤频片,满足使用要求,效果较好。

### (5)任意厚度制备的短波道滤光片

此种滤光片亦称后截止滤光片,我们采用  $(0.5LH\ 0.5L)^*$  的基本膜系作修正后,实现非四分之一波长膜系。具体实验曲线见图 13。通过曲线证明经过修正以后其实验结果有明显的改善,透过率提高,减少透过区域

的干涉峰,反射波段范围也有所增宽。因此说压电石英晶体用于任意厚度控制方面是有重要价值的方法。

非四分之一波长膜系的研究,我们仅仅是开始,特别是用于多层消反射,高反射,带通滤光片还有待于今后的努力工作。

现将实验结果的控制情况列于表 6 中。

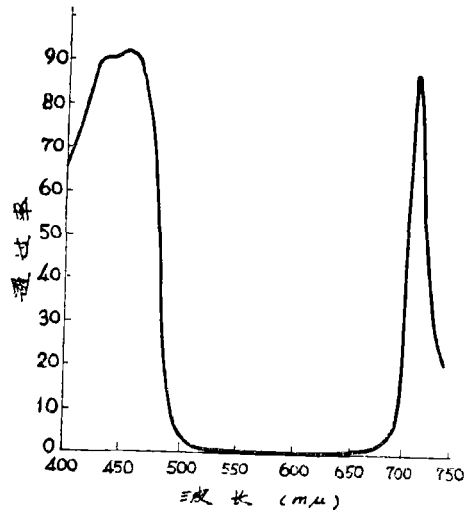


图13 选用的高折射率是硫化锗<sup>(2,3)</sup>, 低折射率是冰晶石(1,35)的非四分之一波长膜系的实验曲线。

膜系	频率变化值(赫兹)			真 空 度
	理论计算	实验	误差	
L	777	805	32	$5 \times 10^{-5}$ 毛
H	1850	1865	15	$3 \times 10^{-5}$ 毛
L	1512	1513	1	$2.5 \times 10^{-5}$ 毛
H	1733	1775	2	$1.8 \times 10^{-5}$ 毛
L	1450	1443	7	$2 \times 10^{-5}$ 毛
H	1668	1663	5	$1.8 \times 10^{-5}$ 毛
L	1390	1383	7	$2.4 \times 10^{-5}$ 毛
H	1598	1598	0	$2 \times 10^{-5}$ 毛
L	1330	1333	3	$2.5 \times 10^{-5}$ 毛
H	1598	1612	14	$2 \times 10^{-5}$ 毛
L	1390	1415	25	$1.5 \times 10^{-5}$ 毛
H	1668	1678	10	$1.5 \times 10^{-5}$ 毛
L	1450	1487	37	$1.7 \times 10^{-5}$ 毛
H	1733	1740	7	$1 \times 10^{-5}$ 毛
L	1512	1511	1	$1.7 \times 10^{-5}$ 毛
H	1850	1851	1	$1.5 \times 10^{-5}$ 毛
L	777	769	8	$1.8 \times 10^{-5}$ 毛

从上述实际控制中发现氟化镁和冰晶石膜的剩余蒸发是比较不容易控制,有待今后作更多的实验。我们的工作结果毕竟还是初步,但压电石英晶体膜厚精确控制的优越性已经充分显示出来了。

经过几年来的研究和实验应用,压电石英晶体用于光学薄膜厚度,实现非四分之一波长膜系都是完全适用的,并且不受光谱范围的限制(即同时适用于紫外、可见、红外光谱的膜系控制)并取得了一定的结果。其中图8,图13是使用CФ-10光谱仪测量的,图9、图10、图11是使用SP-700光谱测量的。

## 参 考 文 献

- (1) 利用压电石英晶体速度控制器进行电介质薄膜真空淀积工艺, Appl. Opt. 1965, №8, P.993;
- (2) 用石英谐振器检查在真空中获得的薄膜厚度, Приборы и Техника Эксперимента. 1963, №1. P152—154;
- (3) 在最近阶段淀积测量的新方法, The Review of Scientific Instruments, 1961, Vol. 32, 1—6, P133;
- (4) 最新发展真空淀积薄膜的控制仪器, Vacuum 1971, Vol21, №11, P529;
- (5) 真空淀积的控制和模拟仪器, Vacuum-Technik 1971, №11, P139;
- (6) 薄膜光学滤光器,  
H.A.Macleod.