

在光学薄膜涂镀中应力的发展

引言

众所周知,很多真空蒸发淀积的材料是处在凝结过程所产生的应力状态中。应力可以是这样的高以致在某些情形下它可以引起基底变形,在其他情形下它能使膜层本身破裂并且从基底上起皮。测量各种不同制备条件下金属和电介质两种薄膜的应力大小是很有意义的,并同时对于特别用来制造薄膜电阻和电容的某些材料进行过详细的研究。现在的研究则是企图测量在单层与多层两种光学薄膜中所产生的应力的量级,目的是为了估计它对高精度光学元件面型和多层膜结构的机械稳定性的影响。借助一个装在真空室

面或球面的金属反射镜,同时也能制造复杂零件,如轴锥、圆锥体、圆环甚至非球面。此外,这种加工方法可使零件小局部变硬,这样制造出来的反射镜并不用镀膜。铝和铜、银、金比起来更容易作到这点。经过很好加工的铜、银、金元件在波长10微米时反射率可超过99%,并具有良好的光学图形。目前采用金刚石加工法制造出的光学元件大部分是在 Livermore, California 和 Oak Ridge, Tennessee 先前的原子能委员会试验室。目前,正在建造一些新的制造厂,包括 Michelson 的试验室的一个实验模型,它计划采用干涉控制来操作,这可大大减轻震动和丝杠带来的问题,加工更好的光学表面。

结论

对于使用许多零件和涉及到大量能量的红

中的激光干涉仪进行应力测量的新方法被采用了。这使得淀积过程能详细地跟随记录下来。我们发现用于光学膜层的不同材料在其应力性能方面变化很广,同时多层膜的合成应力不能期望从单个膜层的应力组合而必然得到。

薄膜应力的测量

薄膜的应力从淀积在它上面的基底的弯曲显示得最明显。一系列不同的方法被用来测量弯曲,坎贝尔^[1](Campbell)曾经给出一种好的精确的计算。最普通的装置是用一个薄玻璃长条,夹住其一端形成一个横梁,薄膜就淀积在它上面。在长条弯曲

外系统的光学图形要求抵得上或超过通常在可见光谱区所使用的高质量的光学元件。此外,经常要求仪器商采用满足一些其它要求和光学图形的方法来抛光一些非普通材料。所使用的抛光技术严重地影响着表面吸收和激光损伤抗力,因此,激光仪器商必须了解这些限制。红外激光系统和对散射光是主要要求的一般应用中所采用的另件,对其最小的微型粗糙度和划痕密度也常提出要求。因此,为了满足这些常常是互相矛盾的要求我们研制了上述加工技术。

译自 "Optical Engineering" Volume.
15/Number 5

(志中译,和平校)

时，自由端的偏转是用这样一些方法进行测量的。使用的主要方法是：(1)用一显微镜对自由端直接进行光学观察^[3]。(2)测量由一可弯曲的薄长条和与他平行且很靠近的固定导体板之间所形成的电容^[2]。和(3)用一拾音器描画笔接触自由端作偏转的电机机械测量^[3]。后面的方法证明到目前为止对探测应力的发生与发展来说是最灵敏的。

现在的工作是用干涉法来测量偏转，在这里被涂层所弯曲的基底形成迈克尔逊(Michelson)干涉仪的一个镜子。这个方法具有一固有的高灵敏度，因为镜子在光线的方向移动四分之一波长时干涉条纹的图形就移动一个完整的条纹。他也具有没有弯曲基底所引起的机械干扰的优点。如同以前所采用的方法一样，代替夹住其一端的薄长条，现在薄条是自由地支持在任何一端并对其中心部分的偏转进行测量。用这个方法可以避免能够改变干涉条纹空间的移动镜的角偏转。

对于一长 L 厚 d 杨氏(Young)模数为 Y 又自由地支持在它的端点的薄条来说，由于厚度为 t 的薄膜具有应力 S ，在它中心部分所引起的偏转 Δ 由下式给出^[4]：

$$\Delta = \frac{3L^2t}{4d^2Y} \cdot S \quad (1)$$

如果薄膜的厚度以及在薄膜淀积的任何时候所引起的偏转都是已知的话，那末应力就能够计算出来。

用氦-氖气体激光来照明干涉仪，大大简化了它的设计和调整。由于光的高度相干性，这里不需要调整干涉仪的两臂为等长，倘若需要只需对镜子作倾斜调整。激光器也为用分开且同时镀膜的监控玻璃的反射来测量膜厚提供了一种合适的单色光。

薄膜应力干涉仪

图1示出干涉仪的图，它主要由两部分所组成：(1)一个提供分束表面和一个固定

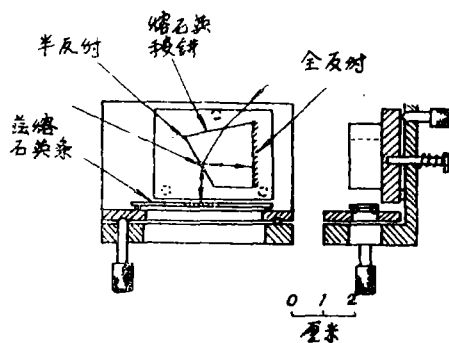


图1 薄膜应力干涉仪

镜子的熔石英棱镜；和(2)一个薄的熔石英长条，它自由地支持在其端点并在其下表面有一中心镀铝的盘，这个盘形成另一个镜子，这个长条的下部分在镀膜时是暴露在蒸汽流中。

真正平行且具有很小截面的激光束射向棱镜的半反射面并分成两束。进入棱镜的一束被全反射的棱镜面又向自己反射回来，另一束落在熔石英条上并且被镀铝的盘沿其原来轨迹反射回来。两束光重新合在一起时发生干涉并在棱镜上表面处出现。它是处在布鲁士特(Brewster)角以消除不希望的反射(当然激光光束是平面偏振光同时取向近似在方位内)对棱镜和薄条的装配合都做了单独的倾斜调整机构，因此两个反射表面能够使其有效的平行。

熔石英条(4.45厘米×7.6毫米)两面磨平与抛光，厚度接近0.18毫米，用其作为基底。熔石英比玻璃的优点是没有显示弹性滞阻或老化效应。同时它的低热膨胀系数使得由于两表面温度差所引起的弯曲缩至最小程度，而它被误解为是由于薄膜应力所产生的。这个长条在使用前曾经进行过退火以消除其在抛光过程中所形成的应变。在条中心的反射盘不是光学平面，但是因为激光光束的有效直径仅仅是2毫米，因而合理的正确的干涉条纹能够得到。

熔石英条安置在一可倾斜的装置中的三个小滚珠上，两个在一端，主要的一个在另一端。这种安装法允许薄条弯曲的全自由度。

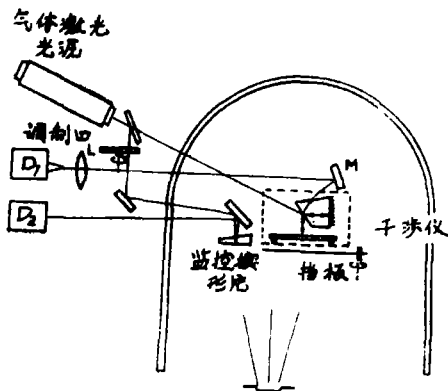


图2 当蒸发时连续测量薄膜应力的实验装置

图2表示在镀膜室内（一个带有派勒克斯玻璃钟罩的46厘米 Veeco 镀膜装置）干涉仪与监控系统的配置。干涉仪装在镀膜机的水平面上，在它下面有一挡板，附近有一监控玻璃。装在钟罩外面的氦氖气体激光器（Perkin-Elmer 5200型）经过派勒克斯钟罩指向干涉仪同时镜子M把射出的光再以合适的方向反射出去。强会聚透镜L使光束聚焦并把它发散成合适的视场尺寸后射到探测器D（一个硅光电池装在一宽狭缝后面）上。实际上干涉仪的镜子是这样调整的，以致在视场内出现四或五条宽条纹并平行于探测器的狭缝，从探测器出来的信号经过放大以后进到记录仪。

干涉图形在取第一级近似值时是与光源的运动无关的，当钟罩上升时干涉仪能够调整，当钟罩降下后，干涉图形的最后调整可以通过变换在装置上的整个激光器来完成。当抽空以后不可能也不需要重新调整干涉仪。派勒克斯钟罩差的光学质量发现并没有妨碍，任凭入射光束通过它但高质量的干涉图形还是被得到。

薄膜厚度的监控是靠通过测量镀膜时玻璃表面反射率的标准方法来完成的。图2示出这一装置，它只借用了激光光束的一小部分。光在直射到楔形监控玻璃之前是被调制的。反射光束被光电池D₂所接受并调谐放大，被整流的讯号应用双线记录仪记录下来。用一个楔形监控器是重要的，因为当用一高

度相干的激光光源时从一平行平板反射的两个光束将互相干涉。激光强度是不稳定的，但是因为它最大的变化仅仅是3%的数量级，反射率的最大与最小值能够以足够的精度进行控制。

应力干涉仪的操作和灵敏度

记录曲线的型式表示在图3中，它是在蒸发时所得到的，当研究单层膜时，干涉仪被一挡板所遮盖，直到蒸发开始稳定后把挡板打开。条纹移动的方向被标记下来并依照干涉仪开始调整时是作为张应力或压应力来进行说明。随后条纹方向的反转可以从曲线上看出并被视觉所证实。从所记录的条纹，薄条中心移动的大小可以估计出来。灵敏度是这样的，即移动一个全条纹相应于薄膜表面张力近似为570达因/厘米。如果现在薄膜厚度是1000埃，这个力相当于-57公斤/厘米²的薄膜应力。

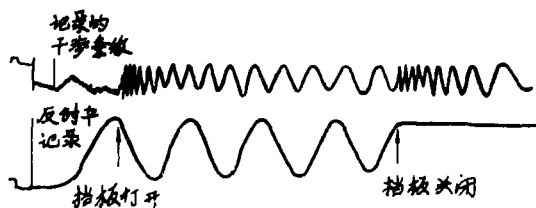


图3 条纹位移和薄膜反射率的记录轨迹。

保守的估计，十分之一的条纹是能够检测出来，它相当于5.7公斤/厘米²的应力。较大的灵敏度能够用一更薄的条来得到，但是在实际上，这种数值的应力与薄膜在小温度变化时所产生的应力作比较是可以忽略的。

当基底第一次暴露在蒸发源中时，由于表面温度的上升辐射热可以引起条纹的移动。这种效应是用一个没有任何蒸发物的热源来进行实验研究。能够观察到的很小量的条纹移动是慢慢地产生的并且与由于薄膜应力所引起的条纹迅速移动相比是可以忽略的。

在开始生长阶段由于蒸气凝结所释放出

来的热而产生的基底热效应也可以引起测量误差。然而简单的计算指出这种效应可以忽略，除非这里以很高温度的蒸汽以非常高的速率来进行蒸发。当然熔石英的低膨胀系数对这些热效应的低灵敏度来说是可靠的。

被自由支持的薄条的振动能够引起条纹可见对比度的损失，如果振动振幅超过半波长，条纹将完全消失。因此使干涉仪隔离外界的振动是极为重要的。机械系所引起的振动要通过把它装在远离装置处并将真空管道经由橡皮软管引到一有坚固壁的底座上再由另一橡皮软管接到镀膜装置上去的方法来减至最小。其他的振动源，比如大电流灯丝变压器，装在隔绝振动的垫子上。

薄膜的应力根据每个薄条和它中心偏转的大小用关系式(1)计算出来。然而，一个薄条的直接校准是通过在其中附加一可变质量(用一链环)来进行。同时测量每单位质量变化所引起的条纹的移动，位移的实验与计算值之间的一致性在1%以内。

实验结果——单层膜

对常用于光学镀膜中的一些材料的应力作了研究。这里测量的报告是限制在能够用电阻加热直接蒸发或间接辐射加热蒸发的那些材料。在所有情况下基底温度就是围绕它的环境温度(基底薄条加热，用简单的干涉仪是不实际的。对于将来的实验干涉仪的特殊设计是被构成了，在这种干涉仪中被加热的条是要与主体隔绝的。)石英条在使用前应该小心清洁同时在蒸发之前进行离子轰击。用一具有液氮冷阱的扩散泵使真空室的压力在 5×10^{-6} 托到 5×10^{-5} 托之间。

硫化锌 ZnS

用一钨丝摆在装有粉末的皿上辐射加热而淀积的硫化锌具有一压应力，图4指出在快与慢蒸发速率的情况下应力建立的过程，始终有张应力的初始阶段，它在第一个50—

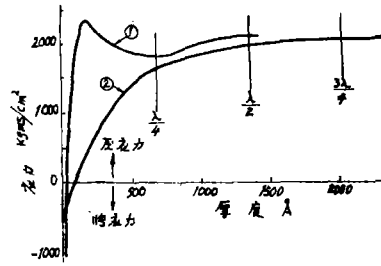


图4 在环境温度下在熔石英条蒸发硫化锌薄膜的应力，蒸发速率：(1)2.5埃/秒(2)22埃/秒

100埃被淀积以后变为压应力。对于快与慢蒸发速率的两种情形在淀积到四分之一光学厚度时应力都达到接近于最大值。对于两种情形应力以后都保持一个相同的恒定值。对于慢速蒸发，在比快速蒸发薄得多的厚度时就达到最大值，所得到的最大应力值(~ 2000 公斤/厘米²)比坎贝尔(Campbell)^[1]所采取的值要稍微高一点，并且好像与蒸发速率无关，这大概可用所使用的较低的基底温度来解释。在停止淀积后没有应力起伏发生。

氟化镁 MgF₂

对于慢速和快速蒸发，直接或辐射加热两种蒸发方法，氟化镁都具有非常高的张应力，在第一个四分之一波长时应力达到一巨大的恒定值(~ 5000 公斤/厘米²)(图5)在

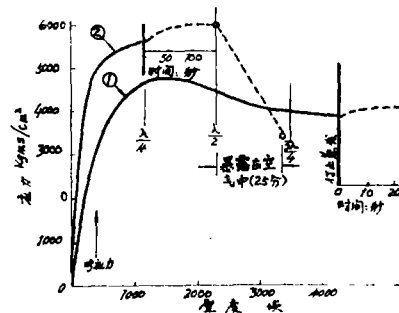


图5 在氟化镁中薄膜的应力：1.从钼舟中直接蒸发，蒸发速率42埃/秒；2.间接辐射加热，蒸发速率12埃/秒。

淀积后应力稍微增加，当膜层暴露在大气时重大的应力起伏发生。最后的值在3400公

斤/厘米²附近。应力测量的值比起以前刊登的要高，但是在现在的实验中基底温度是比较低的。

氟氧化钍 ThOF₂

靠辐射加热蒸发的这种材料，淀积成黏附性很强的薄膜，折射率近似1.45。薄膜的精确化学成份是有疑问的，因为原始材料具有折射率为1.51的测量值。它显示出一种高的张应力（~1400—1600公斤/厘米²）（见图6）。对于慢的蒸发速率当薄膜仅仅是200埃数量级厚度时，这种应力的数值很快就达到。对于较快的蒸发速率应力的建立比起同样状态的硫化锌还慢，但是达到同样的极限值。在淀积停止后应力发生某些增加。

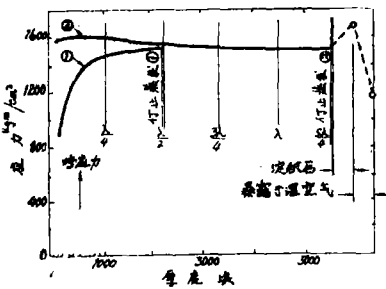


图6 氟氧化钍，间接辐射加热，蒸发速率(1)24埃/秒，(2)12埃/秒。

氟氧化钍膜层暴露于大气的效应是有趣的。应力减少是可观的。很明显折射率上升到大约1.52。当空气放入真空室以后，后面的效应可以从监控玻璃上λ/4膜层的反射率的增加来看出。为了找到光学与机械性质变化的原因，曾经进行了很多实验，同时发现这种效应只是当大气中包含水蒸汽时才产生，假定水化物形成了，与膜层表面相结合的附加的分子减少了在薄膜中的张应力。这个水化层渗入的深度可以靠测量在薄膜与玻璃界面上的薄膜折射率来得到。它可以靠修改阿贝(Abbelès)偏振方法来得到^[5]。对于少于1000埃的薄膜，很明显折射率是高的(~1.52)。对于较厚的薄膜它是低的(~1.45)。因而指出化学变化渗入的深度大约是四分之一波长的光学厚度。

氟化铅 PbF₂

用一铂舟直接蒸发所形成的薄膜在可见区域折射率大约为1.74。在紫外区域它具有高透过率同时由于它在这区域有较大的折射率它适用作紫外多层膜系的高折射率材料。应力行为(图7)是罕有的，它开始是压应力，但对更大的厚度它就变成成为张应力。老化效应是这样的，即通常产生十分小数量的张应力。对于四分之一波长厚的膜层，合应力是可以忽略的。当非常厚的膜层被淀积时，它能够看到应力连续增加，对于很大厚度直到破裂的氟化铅膜层应力数值都是可以估计的。正如两条曲线所示，应力的建立与蒸发速率无关。

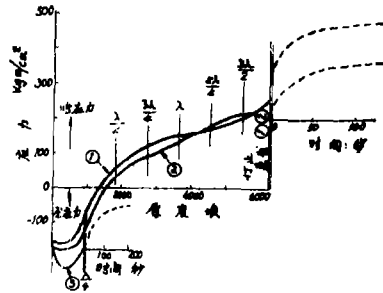


图7 从铂舟蒸发的氟化铅，蒸发速率：(1)82埃/秒 (2)38埃/秒 (3)70埃/秒 表示的在四分之一波长的薄膜中应力起伏。

冰晶石 Na₃AlF₆

这种材料的低折射率对于多层膜的应用是有用的，尽管它是稍有吸潮性质。用辐射加热蒸发，它产生一随厚度连续增加的张应力(见图8)。在停止淀积后有一很大的老化效应。对于四分之一和半波长膜层，合应力是十分低(~300公斤/厘米²)

锥冰晶石 5NaF·3AlF₃

这种材料类似于冰晶石的组成，产生一同样情形的张应力(图8)。然而应力值稍高些。

氟化钙 CaF₂

在红外与紫外区域具有很好的透过像它的低折射率性质一样都是很有用的。氟化钙

一氧化硅 SiO

这种材料的薄膜所产生的应力已经被很多工作者详细地进行了研究。依照蒸发条件（速率，蒸发源温度，压力与剩余气体成分等等），压应力或张应力都可以形成。为了完全的目的和在一定条件下示出应力增长的形式，这种一氧化硅是在低压力的条件下用辐射加热迅速蒸发材料而成（这就产生一纯棕色的高折射率的一氧化硅薄膜）。在一个半波长的光学厚度内所产生的张应力迅速下降到很小的数值（图11）。老化效应增加应力，但是暴露在大气后它重新下降

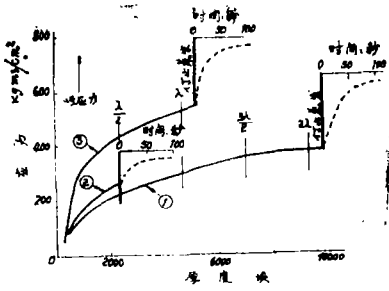


图8 间接辐射加热蒸发的冰晶石与冰锥石。(1)冰晶石速率35埃/秒；(2)冰晶石，蒸发速率23埃/秒；(3)冰锥石，蒸发速率40埃/秒。

淀积成比块状晶体(1.434)低得多的折射率(~1.23—1.26)的薄膜。它显示出很高的初始的张应力，当厚度增加时张应力便迅速地降低到很低值。老化时应力发生很小的增加(图9)

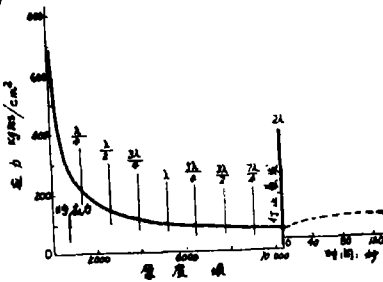


图9 从铂舟蒸发的氟化钙，蒸发速率54埃/秒。

氟化铈 CeF₃

当蒸发到冷基底上时，氟化铈甚至是很薄的膜层时都会逐渐显露出一很高的张应力值(~2300公斤/厘米²) (图10) 由于膜的破裂光学厚度为一个波长的膜层已经显示出很细的裂纹。



图10 间接辐射加热蒸发的氟化铈，蒸发速率23埃/秒。

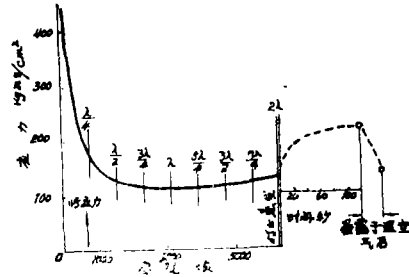


图11 间接辐射加热蒸发的一氧化硅(在低压条件下),蒸发速率23埃/秒。

红外透明材料

氯化铅 PbCl

尽管它的溶解性和散射可见光倾向，氯化铅(在可见光区域折射率~2.3)仍被用作红外透明薄膜。一个高的初始应力随厚度增加而下降逐渐接近于1000公斤/厘米²值，这值有点依赖于蒸发速率。淀积完以后应力没有减少(图12)。

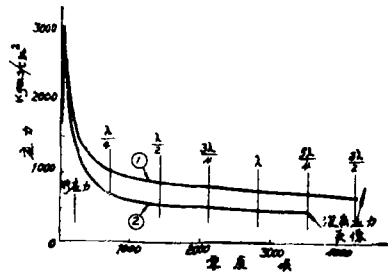


图12 从铂舟蒸发的氯化铅，蒸发速率：(1)7埃/秒；(2)21埃/秒。

氯化铊 $TlCl$

这种红外透明材料淀积成具有很小应力的薄膜（最大是30公斤/厘米²），〔图13(a)〕。它是水溶解的，同时薄膜散射可见光。

碘化铊 TlI

与氯化物性质相似，它产生一重大的压应力（~300公斤/厘米²），对于非常厚的膜层压应力降到很小值，淀积完后发生应力起伏。〔图13(b)〕。

KRS-5（一个溴化铊和碘化铊的混合晶体）

这种薄膜与块状材料成分类似也是可溶于水的。它的应力性能类似于碘化铊，但是给出较低的应力值〔图13(c)〕。

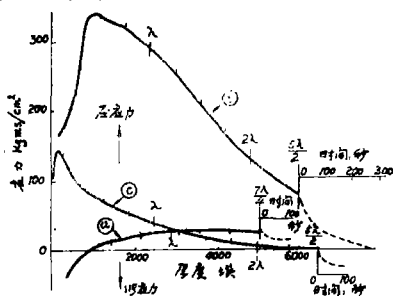


图13 铊的化合物：a) 氯化铊蒸发速率40埃/秒；b) 碘化铊，蒸发速率28埃/秒；c) KRS 5（溴-碘化铊）蒸发速率26埃/秒。

锗 Ge

从钨蒸发的锗膜给出具有张应力的坚硬且光滑的膜层，这个应力值在大约1000埃（相当于在1.6微米处的四分之一波长）。厚度时达到最大值2400公斤/厘米²。对于较厚的膜层它保持适当的常数值，但是暴露在空气后，它有某种程度的减少（图14）。

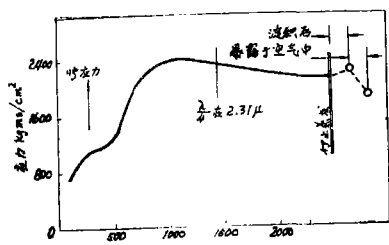


图14 用钨蒸发锗；蒸发速率8埃/秒。

碲 Te

碲膜不是像锗膜那样硬，最初所产生的张应力在厚膜时迅速下降到零（图15）。

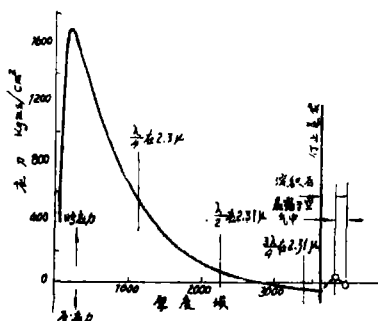


图15 从石英坩埚中蒸发的碲；蒸发速率10埃/秒。

碲化镉 $CdTe$

碲化镉蒸发薄膜的折射率在近红外区好像与块状材料的2.6相反大约是3.05。最可能的是由于部分分解，蒸发薄膜是由碲和碲化物混合物所组成。在快速蒸发时是压应力并比慢速蒸发时要高。对于较厚的膜层应力减少（图16）。

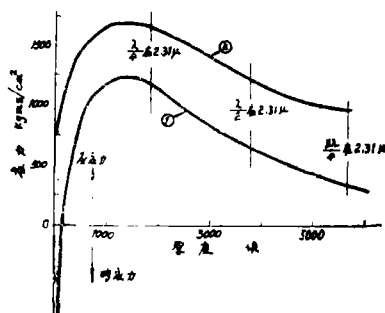


图16 从钨舟蒸发的碲化镉；蒸发速率（1）6.6埃/秒（2）28埃/秒。

用于光学薄膜的金属

金属薄膜的应力曾经广泛地进行过研究〔17〕。同时发表了薄膜应力的数据。例如，众所周知铝膜具有一相对小的张应力。因为铝膜在光学中广泛应用，这种金属薄膜应力的实验测量是用干涉仪来作的。铬也用在光学薄膜中，而以前没有进行过研究，对它也要作测量，因为从经验来看相信应力是高的。

铝 Al

图17示出在薄的铝膜(最终厚度420埃,几乎完全不透明)中应力发展情况。在最初高的张应力之后,它减少到一个小的压应力值,在淀积停止后它进一步被消除,暴露在空气中时剩余应力不受影响。

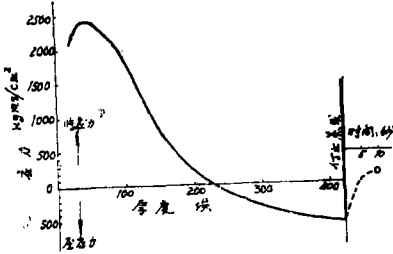


图17 从钨丝蒸发的铝,蒸发速率18埃/秒。

铬 Cr

这种金属淀积成所遇到的最高的应力(对1000埃以上的膜层是10,000公斤/厘米²)。图18表示应力与厚度之间的近似关系。如同铝膜一样薄膜厚度的严格控制是不可能的。最后的厚度是靠测量薄膜边缘台阶的厚度来确定的,同时假定淀积时速率恒定。淀积后当暴露在空气中时发生小的应力起伏。

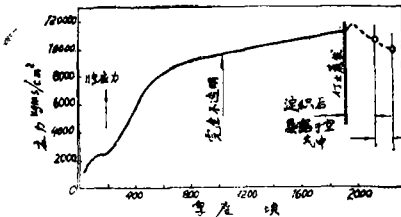


图18 用钨蒸发粉状铬,蒸发速率10埃/秒。

实验结果——多层膜

多层膜系是薄膜的主要应用,同时多层膜系的成功结构和性能不仅仅依赖其光学性质也依赖于其机械强度和黏附性以及抵抗大气条件的能力。在多层膜系(它可以是几十层膜)中产生的应力明显地是确定膜层在极端条件下(例如温度或高的光能流)失败还是不失败的一个因素。邱尔勒(Turner)^[8]曾

经指出,设计这样的多层膜滤光片在这种特殊的膜系中应力互相抵销是可能的。然而,因为很多多层膜的设计不能做到这一点,寻找各种形式的膜系所存在的应力以及合成应力和单层薄膜应力值的互相关系是有益的。

当多层膜的每一层都落在它上面时测量石英薄条的弯曲,全部结构的平均应力就能得到。全多层膜系的一部分加热和冷却时由于薄膜的热膨胀将产生大的暂时的应力效应。但是最后的应力在每一相继的膜层淀积后按照一致的模型将如何发展,这是值得注意的。

硫化锌—冰晶石多层膜

这些材料如同在单层实验情况一样都是用钨丝辐射加热蒸发的,每次蒸发后下一次开始之前对大部分发生的应力起伏来说时间是允许的。图19表示21层膜的应力,点代表每镀 $\lambda/4$ 膜层后应力的最后值。硫化锌的压应力比冰晶石的张应力占优势。虚线表示当开始蒸发之前渐渐变暖时所达到的应力上限值。可以看出对于早期膜层强烈波动的平均应力当很多膜层淀积时趋向于一个~900公斤/厘米²的恒定值。完整多层膜系暴露于大气后应力稍微减少。

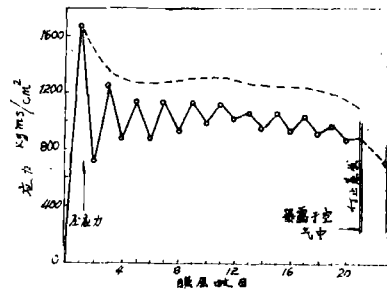


图19 硫化锌—冰晶石多层膜系,二十一层(HL)¹⁰ H 实线为每次蒸发以后的结果平均应力,虚线表示当变暖时所能达到的薄膜应力的上限值。

这种多层膜系是用一个挡板来停止淀积。在预蒸发期间这个挡板是不关闭的,所以基底每次都被辐射稍微加热便引起大应力波动的上升。第二个硫化锌—冰晶石多层膜制作时蒸发开始之前挡板是使用了。而这引

起各种显而易见的应力变化，在每次淀积薄膜以后，最后应力值是最理想的。

硫化锌—氟氧化钍

用这些材料能达到更严格的应力平衡。图20表示一个二十五层膜系的行为（最后一层是低折射材料半波镀层，所有其他膜层都是四分之一波长）。由于在硫化锌中有较高的应力因此直到倒数第二层的纯平均应力都是压应力。氟氧化物的最后膜层则与此相反。多层膜接着暴露在空气中发生很小的应力变化。

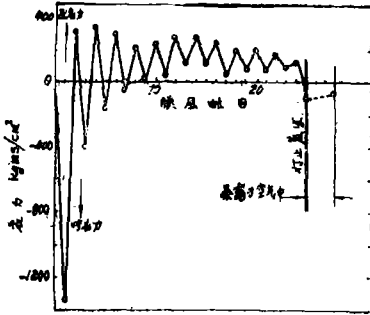


图20 氟氧化钍—硫化锌多层膜系；二十五层膜系(LH)²L²，最后一层是半波。

氟化铅—冰晶石

这是不能产生补偿应力但能形成厚膜的两种材料的一个例子。如图21所示，纯张应力形成~800公斤/厘米²的值，在大约十层后开始下降然后对于剩下的二十一层膜应力实际上保持恒定。如同第一种情形，由于加热与冷却循环发生很大的应力波动，虚线表示在加热时所发生的应力起伏的范围。然而最后的值不受影响，暴露在大气只稍微减少完

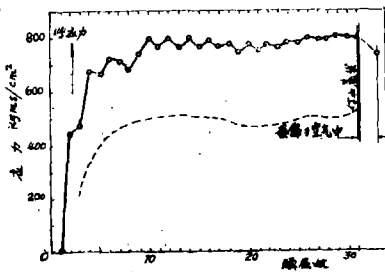


图 1 氟化铅—冰晶石多层膜系三十一层(HL)¹⁶H。虚线表示当变暖时应力起伏的极限。

整多层膜系的平均应力。第二个十三层薄膜大体上给出同样的应力建立曲线。

单层和多层的应力比较

对于一厚度为 $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ 的 n 层膜系来说其中每一个所产生的应力为 $s_1, s_2, s_3, \dots, s_n$ ，平均应力应由下式给出：

$$s = (s_1 t_1 + s_2 t_2 + \dots + s_n t_n) / (t_1 + t_2 + \dots + t_n) \quad (2)$$

如果在膜系中仅仅使用了两种材料。同时他们是 p 对。一个偶数层多层膜应有的应力

$$S_p = \frac{p(S_1 t_1 + S_2 t_2)}{p(t_1 + t_2)} = \frac{S_1 t_1 + S_2 t_2}{t_1 + t_2} \quad (3)$$

一个具有 $(p + \frac{1}{2})$ 对的奇数层多层膜系将产生应力

$$S_{p+\frac{1}{2}} = \frac{p(S_1 t_1 + S_2 t_2) + S_1 t_1}{p(t_1 + t_2) + t_2} \quad (4)$$

随着膜层数目增加，后者趋向于 S_p 。

将多层膜的应力实验结果与从单层膜测量所计算出的值作比较。对后者我们是从表I取值。

计算和测量值之间的很差的—致性指出，他们不可能从发生在单个膜层中的应力外推出多层膜中所期望的应力来（见表II）这个差异在类似于氟化铅和冰晶石这样的材料中最明显。他们的应力曲线当四分之一波长时不能达到最大值同时显示出很强的老化效应。最可能的物理解释是，材料是软的并且作成薄膜的个别结晶能被发生在相邻膜层中的大应力所变形。对于硬膜这种矛盾就较小，同时可以从薄膜中应力分布不均匀来说明。另外一个重要因素是在所有的多层膜的结构中薄膜表面比玻璃基底表面更粗糙，对于附加的膜层产生不同的成核条件，它们可以影响应力的发展。

表 I 在单层 $\lambda/4$ 薄膜中的应力

材 料	厚度 (埃)	应力(公斤/厘米)
ZnS	675	+1800
冰晶石	1170	-250
ThOF ₂	1090	-1600
PbF ₂	910	+50

表 II 在多层膜中的应力

型 式	计 算 S_p (公斤/厘米)	测 量 S_p (公斤/厘米 ²)
ZnS—冰晶石	+500	+900
ZnS—ThOF ₂	-300	+100
PbF ₂ —冰晶石	-140	-800

薄膜应力引起的光学表面变形

在薄膜中应力的发展在一些情形下足以引起被淀积的那些元件表面轮廓的重大变形。例如考虑一个直径为 D 厚度为 d 的圆玻璃平板, 能够指出, 如果厚度为 t 并淀积在它的一面的薄膜具有一均匀的各向同性的应力 S , 那么板的表面将从一个平坦的情形变成抛物面。中心平度的偏差 Δ 将被下式所给出:

$$\Delta = \frac{3(1-\nu)tD^2S}{4Yd^2}$$

这里 ν 是基底材料的泊松 (Poisson) 比率, 同时 Y 是基底材料的杨氏 (Young) 模数。

可以看出变形与 $(D/d)^2$ 成正比的, 所以正如所期望的那样, 与直径有关的平板变厚将大大减少这个效应。

作为一个特例, 考虑一具有直径/厚度为 16:1 比率的玻璃平板。如果一面镀上一层消反射氟化镁膜层 (暴露在空气以后) 具有一个 3400 公斤/厘米² 的应力。中心相对于

圆周的凹陷将是

$$\Delta = \frac{3(1-0.25) \times 3.4 \times 10^3 \times 10^{-5}}{4 \times 6.5 \times 10^5}$$

$$(10)^2 = 7.5 \times 10^{-6} \text{ 厘米} = 0.15 \lambda$$

(对于玻璃 $Y = 6.5 \times 10^5$ 公斤/厘米², $\nu = 0.25$)

这个表面轮廓变化结果在高精度光学表面的情形下是重大的。这里可以允许的数字可以取为 0.05λ 。

对于铬金属, 这个效应将是很大的, 如果一个 1000 埃厚度的膜层被淀积的话, 这最后的应力将近似为 9000 公斤/厘米², 在相同的例子中中心位移将是 0.4λ , 或者近似一个全干涉条纹。

实际上对透过元件例如窗口, 薄透镜, 等等, 经常碰到的仅仅是直径/厚度为 16:1 或更大的比率, 这里只有一个很小的表面变形, 对透过波没有显著的影响。此外, 在很多情形, 例如当应用消反射膜时, 他们镀在窗口或透镜元件的两边, 因而应力的影响可以消除。然而, 在组成多元系统中之一元的薄透镜情形下, 改变元件间隔的变形的影响必须记住。

对于光学镜子, 从机械刚度考虑通常指出空白镜子的直径/厚度比为 8:1 或更小。蛋筐形空白镜的有效厚度也具有同样的数量级。由于在膜层中应力引起的变形至少是比上面所采取的例子少四倍。对于所有四分之一波长厚度的单层薄膜 (铬膜除外) 所产生的变形将比镜子的表面轮廓的公差要小。实际上, 当镀有铬膜时, 蛋筐形表面轮廓的变形能够观察到。

多层镀膜

多层镀膜所引起的变形将正比于平均应力和全部膜层厚度的乘积。正如先前所指出的那样, 不可能从单个膜层所得到的应力预示多层膜的平均应力, 但是对某些特殊结构用这些值可以得到测量值, 它可能表明, 这些多层膜在某些情况下能够产生重大的影响。给出两个例子:

(1) 在一具有直径/厚度为 6 : 1 比率的空白镜上的氟化铅—冰晶石 N 层多层膜系, 当 $N > 11$ 平均应力是 750 公斤/厘米²。这些值给出 $\Delta = 2.3 \times 10^{-7} N$ 厘米。当 $N = 11$ 时变形大约是 2.5×10^{-6} 厘米, 或者是波长的二十分之一。对于一较多的膜层来说, 变形将比这容许值大。

(2) 干涉仪平板上的硫化锌—冰晶石多层膜系, 工作于 $1/200$ 波长。这些平板通常作成直径/厚度为 2 : 1 的比率 (有时更高些, 直到 2.5 : 1), 对于一 N 层膜系 ($N > 5$) 在暴露于大气后, 取其平均应力为 900 公斤/厘米²。代入这些数字, 便给出 $\Delta = 4 \times 10^{-8} N$ 厘米。这个平板的容许值是 5×10^{-8} 波长 = 2.5×10^{-7} 厘米。

因此对于近似 6 层膜系, 容许的值是达到。实际上对于这样型式的膜系用七层或更多层是十分普通的, 所以甚至对于一个用于这种目的厚基底来说薄膜的应力都是很大的。

这些例子指出在某些情况下多层膜系使光学表面在容许的范围内变形的事实是可能的。它不可能笼统地说某种多层膜结构会有重大影响或者没有。但是这个报告所提出的应力测量是能够作为行动指南。

讨 论

从蒸发在冷却基底上的各种材料的薄膜, 其应力厚度曲线性质的差异很明显地看出这是不同形态所产生的行为。尽管从薄膜到薄膜蒸发条件有难免的变化, 然而这些曲线的较好的重复性说明, 材料的结晶性质及其生长方法是最主要的因素。除了最普通的说法外, 如果不用电子显微镜与电子衍射同时观察薄膜生长要解释应力建立过程的性质是不可能的。实际上, 邱尔勒 (Turner)⁽⁸⁾ 企图得出应力大小和方向 (是压应力还是张应力) 与晶体原子的结合型式之间的关系。但是除了定性以外这种关系没有得到。

这里所提出的结果表明应力建立过程是非常复杂的: 一些材料开始生长时是压应力然后转为张应力, 一些材料仅仅很小厚度时就达到一恒定的应力, 在其他情形应力则随着厚度连续上升。因为熔融石英条的使用实际上消除了基底热膨胀的影响。能够得到有关各种材料薄膜生长的一般结论是:

(1) 重大应力的出现是在 30~50 埃那样小的厚度的薄膜中。众所周知, 在这样的厚度时多数薄膜是不连续的, 亦即在单个分子上生长的晶体还没大到使其结合起来。

(2) 多数所研究的材料显出張应力。这是从薄膜材料所预测到的, 当他开始凝结时, 必然比基底热得多。在冷却时热收缩将引起张应力。材料所以显出压应力 (a) 因为它具有特殊的晶体生长特性, 或 (b) 因为它们与剩余气体分子反应并增加分子直径。后者的一个例子是一氧化硅在低压氧气中蒸发时得到的压应力。本文所提出的 CdTe 的压应力可能是由于材料的分解和在表面上的部分重新结合, 暴露在湿空气中的氟氧化钍的张应力的减少也是由于同样的效应。

(3) 对于在开始生长后瞬时就产生一恒定应力的这些材料 (例如 ZnS, MgF₂, ThOF₂), 假定是一种稳定平衡的应力在薄膜中建立起来。对于这种薄膜随着厚度的增大内部碎裂是没有理由的, 由于在薄膜—基底的分界面上有大的反向应力, 发生的任何破损将在这里开始。注意到这点是有意义的, 即对于 ZnS 并在较小的范围内对于氟氧化钍, 当快速蒸发时应力随着厚度增加是慢的, 而慢速蒸发时则是快的。可以断定, 当新鲜材料在顶部正在淀积时, 结晶生长过程在其下层以有限速率还在连续进行。

这些材料是硬的, 淀积完后在真空中没有显示出大的应力起伏, 同时多层膜组合中所给出的净应力与从求和中所预期的没有多大差别。

(4) 在一些随着厚度应力值变化很大的材料必需考虑结构的不均匀性。在所有的时

间都发生结晶中的原子重新排列这是被淀积完后应力发生很大变化的事实所证实(例如冰晶石, 氟化铅铊盐)。这些材料是软的, 在这一类中它们的多层膜不能产生像从单层膜值所期望的同样的应力, 亦即, 复盖的硬膜将改变其弹性性质。

在淀积完后应力的某些明显变化是由于薄膜的冷却。如果薄膜具有一高的热膨胀系数并且薄膜在开始蒸发时是被加热的话, 那么这个效应可以是很大的。虽然在多数情形下在淀积后有一应力变化, 变化方向与预想的方向是一致的, 但在许多情况下其大小似乎比单独由温度效应所计算出来的大得多。在其他一些情形, 例如硫化锌和氟化铅没有可探测出来的应力变化发生。直到可以作薄膜热膨胀系数和基底温度的测量, 冷却效应的意义还是不能估价出来。

在考虑由于破裂, 剥皮等等所引起的薄

膜损坏的时候能够作出某些评论。从这些测量很明显的看出, 即在薄膜中高应力的存在不是必需意味着它就将破裂, 压应力比张应力更容易承受, 例如如果在压应力下膜损坏的话, 薄膜的大部面积将变成分离的。事实上, 在损坏的过程中包含三个因素(a)在薄膜中应力及其方向。(b)单独的薄膜材料的破裂强度。(c)薄膜和基底之间的结合力强度。后者能产生很大的影响。例如一个具有很破裂强度的薄膜仅仅当薄膜与基底之间的剪切力变得比黏附力大时才会破裂, 而它将在薄膜变厚时才可能发生。另一方面, 一个具有很小破裂强度的薄膜在其超过黏附力以前, 内部就可能破裂。这可能以膜的发雾而不是全破裂来出现。

译自 <Appl. Optical> 5卷1期

51页1966年

(李懋廉译 施评治校)

(上接第70页)

- ce. 科委情报所x-14357 .
56. 激光外差探测
Laser heterodyne detection.
AD-AO20468.
57. 功率为几千瓦的CO₂激光器的设计
The design of a high-pressure multi-kilowatt CO₂ laser.
AD-AO 28234F
58. 苏联激光器进展目录 No.22
Bibliography of soviet laser developments No. 22.
AD-AO25913 F
59. 欧美的激光加工研究和技术
欧米におけるレーザー加工の研究と技術をたずおて
机械と工具 1978.22.No.6 p 49—56
60. 10.6微米通信系统
10.6-micro communication system
NASA-TM-X-524-65-461