

# 在镀制多层电介质膜系的过程中 膜层在真空中折射率的测定

李懋廉 贾淑芝

## 一、前 言

众所周知,测量薄膜折射率通常都是在空气中进行的,一般所说的薄膜折射率也是指薄膜在空气中的折射率。我们知道绝大多数的薄膜都是多孔性结构。真空中制备好的薄膜,其微观结构中的空洞是真空( $n = 1$ )。当暴露于大气中时,由于大气中包含水蒸汽( $n = 1.33$ )等,空洞就被包含水蒸汽等的大气所充满,从而引起薄膜折射率等光学性质的变化。因而一般说来,薄膜在大气中的折射率和真空中的折射率是有显著的不同。

当研究薄膜多孔性结构时,为了描述薄膜结构的紧密程度我们常常应用疏松度这一概念。它定义为材料在薄膜形式下的密度 $\rho_f$ 和大块材料的密度 $\rho_m$ 之比值。它和薄膜在真空中的折射率 $n_f$ 、及大块材料的折射率 $n_m$ 之间存在如下的关系<sup>[1]</sup>:

$$P = \frac{\rho_f}{\rho_m} = \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \cdot \frac{n_m^2 + 2}{n_m^2 - 1} \quad (1)$$

我们只要知道薄膜在真空中的折射率就可算出薄膜的疏松度,对我们研究薄膜多孔性结构和吸附水气后所引起的光学性质的变化有很大的作用。

另外,在膜系制备过程中,我们要想分析膜系光谱透过(或反射)性能不好的原因时,也需要测出各层薄膜在真空中的折射率和光学厚度,算出其光谱透过(或反射)曲线,从而确定究竟是由于对薄膜折射率或光学厚度控制不准还是其他别的什么原因。因此薄膜在真空中的折射率和在大气中的折射率一样都是非常重要的基本参数。

但是,测量薄膜在大气中的折射率的方法很多也较容易,而测量薄膜在真空中的折射率的方法较少也较困难。用迅速扫描光谱光度计测量薄膜制备过程中光谱反射曲线的极小值来定出薄膜在真空中的折射率的方法<sup>[2]</sup>,精度较高但设备较复杂。本文所介绍的是一种比较简单方便的方法。

## 二、原 理

根据光的干涉原理,波长 $\lambda_0$ 的光垂直入射到光学厚度为 $\lambda_0/4$ 的多层电介质膜系上时,若层数 $K$ 为奇数,其反射率为

$$R_K = \left( \frac{n_1^2 n_3^2 \cdots n_{K-2}^2 n_K^2 - n_0 n_g n_2^2 n_4^2 \cdots n_{K-1}^2}{n_1^2 n_3^2 \cdots n_{K-2}^2 n_K^2 + n_0 n_g n_2^2 n_4^2 \cdots n_{K-1}^2} \right)^2 \quad (2)$$

式中 $n_0$ 为最外层媒质空气的折射率, $n_g$ 为基底的折射率。 $n_1, \dots, n_K$ 为各层薄膜的折射率。

若为  $K-1$  偶数层时, 其反射率则为

$$R_{K-1} = \left( \frac{n_0 n_1^2 n_3^2 \cdots n_{K-2}^2 - n_g n_2^2 n_4^2 \cdots n_{K-1}^2}{n_0 n_1^2 n_3^2 \cdots n_{K-2}^2 + n_g n_2^2 n_4^2 \cdots n_{K-1}^2} \right)^2 \quad (3)$$

$$\text{若令 } M = \frac{n_0 n_g n_2^2 n_4^2 \cdots n_{K-1}^2}{n_1^2 n_3^2 n_5^2 \cdots n_{K-2}^2 n_K^2} \quad (4)$$

$$N = \frac{n_g n_2^2 n_4^2 \cdots n_{K-1}^2}{n_0 n_1^2 n_3^2 \cdots n_{K-2}^2} \quad (5)$$

则方程式 (2) 和 (3) 可改写为:

$$R_K = \left( \frac{1 - M}{1 + M} \right)^2 \quad (6)$$

$$R_{K-1} = \left( \frac{1 - N}{1 + N} \right)^2 \quad (7)$$

当奇数膜层选择高折射率材料, 偶数膜层选择低折射材料时, 对于大的膜层数来说,  $M$  及  $N \ll 1$ , 则  $R_K, R_{K-1}$  近似为:

$$R_K = 1 - 4M \quad (8)$$

$$R_{K-1} = 1 - 4N \quad (9)$$

如果将电介质薄膜中的损耗忽略不计, 则  $T = 1 - R$ 。因而

$$T_K = 4M \quad (10)$$

$$T_{K-1} = 4N \quad (11)$$

因  $n_0 = 1$  (真空或空气), 则

$$T_{K-1}/T_K = n_K^2 \quad (12)$$

这即是说若有  $-\lambda_0/4$  的高低折射率相互交替的电介质多层膜系, 在其层数较多时, 若在这膜系的基础上再增加一层高折射率  $\lambda_0/4$  膜层, 增加前后膜系透过率的比值将等于该膜层折射率  $n_H$  的平方。即

$$T_{K-1}/T_K = n_H^2 \quad (13)$$

同样, 当在膜系上再增加一层  $\lambda_0/4$  低折射率材料膜层时, 增加前后透射率比值的倒数亦等于该膜层折射率  $n_L$  的平方。即

$$T_{K+1}/T_K = n_L^2 \quad (14)$$

近似式(12)一(14)只可用于高反射即低透过的多层膜系。适用于测量的膜层数通过如下的原则加以限制: 即透射随着膜层数的增多而越来越小, 以致最后不能再准确地测量。

### 三、实 验

#### 〈一〉实验装置和实验过程。

实验是在普通的镀制多层反射膜系的装置中进行的。实验装置如图 1 所示。光源  $S$  为 100 瓦的溴钨灯, 探测器为光电倍增管, 单色仪为  $WDS-J_2$  型圆盘反射式棱镜单色仪。光电信号通过  $MHY-2$  型膜厚控制仪的直流放大器放大后, 用 0.5 级的直流微安表来进行指示。

测量过程如下: 开始时因控制片透过率高控制光强度大, 因而让溴钨灯在小功率 (例如

8 伏50瓦) 下, 放大器在较大的量程 (例如 500 毫伏以上挡) 下工作。光电倍增管的高压电源的高压则保持不变 (约1300伏)。随着膜层层数的增加控制片的反射率增加, 因而透过控制片的控制光束强度逐渐降低。这时用加大溴钨灯的功率 (例如12伏 100 瓦) 的方法来增加控制光束的光强。镀最后几层时如果讯号太弱, 可将放大器放在量程较小 (100或 50毫伏挡) 的挡来进行测量。

因我们是通过测量膜层镀前和镀后透过率的比值来测定折射率的。为了减少各种不必要的因素对测量所带来的误差。因此必须使在镀每层膜时让光源的功率、倍增管的高压等工作条件都保持不变。亦即在镀高折射率材料时, 通过调节光源的功率使讯号在微安表上指示为最大。随着膜层的蒸镀, 讯号逐渐变小, 将讯号放大 1 倍, 然后让讯号达到极小值时停止蒸发。在镀低折射率材料时使讯号处于微安表全量程约一半处, 随着膜层的蒸镀讯号逐渐变大达到极大值时停止蒸发, 不让其超出量程。

根据镀前和镀后透过讯号大小, 先算出  $T_{K-1}/T_K$ , 或  $T_{K+1}/T_K$ , 再进一步计算出膜层折射率  $n_H$  和  $n_L$ , 并作出  $n_H$  和  $n_L$  随膜层层数的关系曲线。从这些曲线可以看出随着膜层层数增加到一定程度后 (例如对硫化锌是第11或13层, 氟化镁是第10或12层) 逐渐趋向一极限值。在这以前的膜层, 因其不满足  $M, N \ll 1$  的条件, 其数据不能采用, 只能采用接近极限值的最后几层的折射率数据, 最后给以平均即可得到所要测定的膜层的折射率。

作为一个例子我们用硫化锌和氟化镁作为高、低折射率材料镀制了十五层高反射膜系。对于每层膜实验所测出的镀前和镀后透过率的比值以及由此所计算出的折射率等列于表 1 中。各层膜的折射率及其和层数的关系曲线如图 2 所示。

表 1 硫化锌—氟化镁15层高反射镜每层透过率和折射率等数值表

编号	膜层	微安表读数		放大倍数	膜系透过率(%)		$T_{K-1}/T_K$	$T_{K+1}/T_K$	折 射 率	
		镀 前	镀 后		镀 前	镀 后			$n_H$ (ZnS)	$n_L$ (MgF <sub>2</sub> )
1	H	96	72	1	96	72	1.33		1.16	
2	L	72	89	1	72	89		1.24		1.11
3	H	89	35	1	89	35	2.54		1.60	
4	L	35	52	1	35	52		1.49		1.22
5	H	52	13	1	52	13	4.00		2.00	
6	L	52	86	4	13	21.5		1.69		1.29
7	H	86	18.5	4	21.5	4.6	4.65		2.16	
8	L	55.5	96	12	4.6	8.0		1.73		1.31
9	H	96	18.8	12	8.0	1.6	5.11		2.26	
10	L	38	66	24	1.6	2.8		1.74		1.32
11	H	99	18.8*	36	2.8	0.5	5.27		2.29	
12	L	50	89.5	96	0.5	0.9		1.79		1.34
13	H	100	18.4*	107	0.9	0.17	5.43		2.33	
14	L	50	89.5	291	0.17	0.31		1.79		1.34
15	H	100	18.4*	325	0.31	0.06	5.43		2.33	

\* 读数时将讯号放大 1 倍后再进行读数, 因此实际读出的数值是其 2 倍。

其中: H— $\lambda_0/4ZnS$ 膜。 L— $\lambda_0/4MgF_2$ 膜      蒸发速率: 氟化镁22埃/秒。  
蒸发条件: 真空度  $1 \sim 2 \times 10^{-5}$ 托, 室温,      硫化锌13埃/秒。

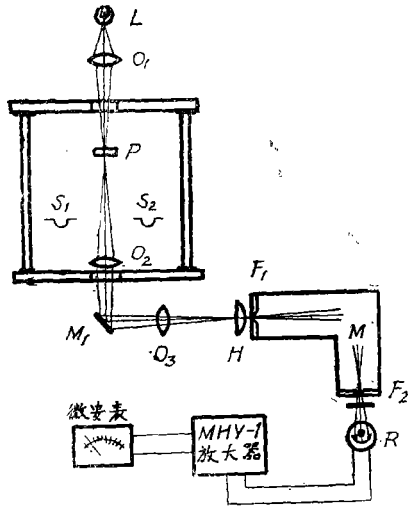


图1 实验装置示意图

L—光源 P—比较片  $S_1, S_2$ —蒸发源  
 $M_1$ —反射镜 M—单色仪  $F_1$ —入射狭缝  
 $F_2$ —出射狭缝 F—单色滤光片  
 $O_1, O_2, O_3$ —会聚圆透镜 H—柱面透镜  
 R—光电倍增管

〈二〉提高测量精度的几项措施和误差估计。

〈1〉增加光和电讯号的强度。

由于10层以后反射膜系的透过率降低到1%以下，在这种情况下为了得到较好的讯噪比就必须加大光和电讯号的强度。光源我们采用灯丝面积只有 $1.5 \times 3$ 毫米<sup>2</sup>的100瓦溴钨灯作为大功率点光源。同时在单色仪入射狭缝前加一柱面透镜就可使通过单色仪的控制光束大为增强。为了增大电讯号的强度我们采用灵敏度高暗电流又小的EMI—6256B型光电倍增管，高压采用1300伏左右的干电池，并经过放大器加以放大。就可使膜系透过率很小时控制讯号强度仍可达到较大的程度。例如在镀15层硫化锌—氟化镁高反射膜系时，第十四层氟化镁，镀前讯号强度可达约50毫伏，镀后可达约90毫伏。第十五层硫化锌膜镀前讯号强度约100毫伏，镀后讯号强度仍可达到约20毫伏。

〈2〉减少杂光。

杂光的存在给我们测量带来较大的误差，特别是蒸发源的辐射影响更为严重。避免杂光的通用方法是将控制光束调制后再将调制后的光电讯号通过选频放大器加以选频放大。我们在缺乏此种设备的情况下，在膜厚控制的光路中用遮光筒屏蔽，同时在控制光束会聚截面最小处加上光栏的方法，也可以做到使普通杂光和由蒸发源所引起的杂光大大降低。例如我们镀15层硫化锌—氟化镁高反射膜系时，杂光引起的光讯号强度小于100微伏。

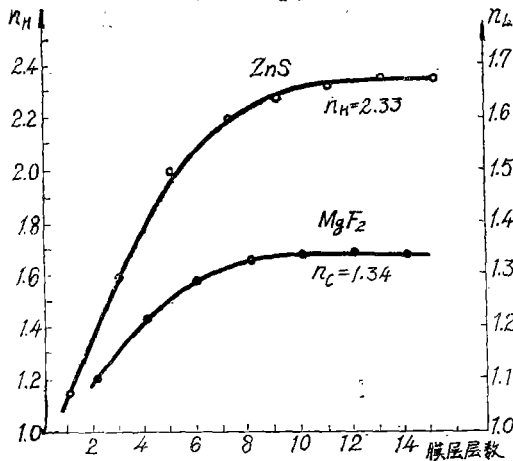


图2 ZnS折射率 $n_H$ ,  $MgF_2$ 折射率 $n_L$ 随膜层层数变化曲线

〈3〉电噪声。

电噪声的主要来源有三。一为放大器本身的噪声其输入噪声小于10微伏。二为光电倍增管暗电流等所引起的噪声，我们选用EMI—6256B型光电倍增管，其暗电流可小于2毫微安，在其负载电阻为50千欧的情况下其所产生的噪声小于100微伏。三为外界干扰噪声，只要我们倍管输出到放大器输入端之间小心屏蔽好后，就可降到10微伏以下。

我们曾将整个控制系统的光路（从钟罩出来的光路到单色仪和光电倍增管）全部用黑纸和黑布蒙起来不让光射入，而将倍增管加上高压连接放大器一起进行实际测定，得到噪声约

为80微伏。

#### 〈4〉提高讯号稳定度。

首先是光电倍增管高压电源的稳定问题。因为它的稳定程度对讯号的稳定影响特别大。例如当高压电源不稳定性在0.01%时光讯号不稳定性为0.1%。通常的高压稳压电源很难达到这个要求。因此我们是采用干电池作为高压稳压电源来解决这一问题的，其次是光源的稳定问题。我们利用 WY10A—1 型晶体管直流稳压电源来对100瓦的溴钨灯供电，电源不稳定性小于1%。此外放大器和直流稳压电源所需的220伏交流电源也都经过电子管交流稳压电源来稳压。

通过上述措施后，经过实验测定，从光源、探测器到放大器整个测量系统其讯号稳定程度在20分钟内可达1%。因为我们测量的是在镀某一膜层时镀前和镀后透过率的比值，因此只要考虑镀一层膜的时间内（约2分钟）讯号的稳定程度。在2分钟之内讯号稳定程度约0.1%，因此由于不稳定引起透过率比值测定所产生的误差约为0.2%。

#### 〈5〉光电倍增管和放大器的非线性度及微安表的读数误差。

我们镀10层以后的各膜层时，放大器是处在50；100；和500毫伏三挡。因此我们将放大器和微安表连起来在这三个量程挡进行了测定，得到由于非线性和读数误差所引起的误差在满量程时小于0.6%，在半量程时小于1%，而在五分之一量程时小于2.5%。光电倍增管在1300伏的高压下，当以  $2 \times 10^{-10}$  到  $1 \times 10^{-9}$  流明的光照射在其上时，输入和输出讯号偏离线性程度约为0.5%。

#### 〈6〉非控制波长对薄膜透过率的影响。

在蒸镀10层以后的几层薄膜时，由于控制片已形成反射率高达98%以上的高反射板。因此在透过控制片的光束中非控制波长的杂光比控制波长  $\lambda_0$  的光强要大上百倍。这样一来虽然经过单色仪的滤光将非控制波长的光削减百倍以上，但非控制波长的光在控制光束中仍然占了很大的比重。这就使后面几层实际控制的膜层厚度已不再是控制波长  $\lambda_0$  的四分之一，因而影响膜系透过率，从而也影响折射率的测量值。为了消除这一因素的影响，我们在单色仪后光电倍增管前又加上一个主峰透过波长正好等于控制波长  $\lambda_0$  的狭带滤光片（最大透过率约80%，半宽度约100埃）。这样就可将控制波长的杂光进一步消除。通过这一措施后非控制波长杂光对透过率测量值的影响降低到0.1%以下。对透过率比值测量的相对误差也可减到0.2%以下。

综合上述分析，我们就可对测量折射率的误差估计如下：

#### 第十四层氟化镁膜：

〈1〉杂光对透过率  $T_{13}$  引起的相对误差约为0.2%，对  $T_{14}$  约为0.1%，对透过率比值 ( $T_{14}/T_{13}$ ) 的相对误差约为0.3%。

〈2〉电噪声对透过率  $T_{13}$  引起的相对误差约为0.16%，对  $T_{14}$  约为0.08%，对透过率比值 ( $T_{14}/T_{13}$ ) 的相对误差约为0.24%。

〈3〉稳定性不好对透过率比值所引起的相对误差约为0.2%。

〈4〉光电倍增管非线性对透过率比值所引起的相对误差约为1%。

〈5〉放大器非线性和微安表读数误差引起透过率的相对误差：满量程 ( $T_{14}$ ) 时约为0.6%，半量程 ( $T_{13}$ ) 时约为1.1%。

镀前和镀后透过率比值 ( $T_{14}/T_{13}$ ) 的相对误差约为3.4%，折射率相对误差约为1.7%。如果对多层薄膜的数值予以平均，则受透射测量所限的（偶然的）误差约为1%。

#### 第十五层硫化锌膜:

<1> 杂光引起透过率 $T_{14}$ 的相对误差约为0.1%，对 $T_{15}$ 约为0.5%，对透过率比值( $T_{14}/T_{15}$ )的相对误差约为0.6%。

<2> 由于电噪声所引起的透过率 $T_{14}$ 的相对误差约为0.08%，对 $T_{15}$ 约为0.4%，对透过率比值( $T_{14}/T_{15}$ )的相对误差约为0.48%。

<3> 稳定性不好对透过率比值引起的相对误差约为0.2%。

<4> 光电倍增管非线性对透过率比值所引起的相对误差约为1%。

<5> 放大器非线性和微安表读数误差引起透过率的相对误差: 满量程( $T_{14}$ )时约为0.6%，半量程时( $T_{15}$ )约为1.1%。

镀膜前和镀膜后透过率比值( $T_{14}/T_{15}$ )的相对误差约为4.0%，折射率的相对误差约为2%。

如果取多层薄膜的数值予以平均，则受透射测量所限的(偶然的)误差约为1.4%。

## 四、讨 论

<一> 这种方法比较简单方便，不需要另外再弄一套设备，利用现成的极值法的膜层厚度控制装置就可进行。特别是在制备高反射镜时可以在镀制过程中同时进行真空折射率的测量，一举两得。而且这样测出的数值最为真实。因为用其他方法时需要另外制备测量样品，由于蒸发参数对膜层性能的影响较大，在镀制测量样品时其蒸发条件很难控制得和实际样品时一样，因此测量样品的膜层性能和实际研究的膜层性能不同，这样就不利于规律性的寻找。

<二> 此项工作刚开始，上述结果只是初步的，误差较大，准备进一步提高。从分析中可以看出，误差的主要来源第一是微安表的读数误差，其次是光电倍增管的非线性度和暗电流所产生的噪声，再次是杂光。如果采用硅光电管加高读数精度的静电检流计，或用调制光加选频放大器最后用数字电压表来进行读数，精度都可以有较大的提高。

<三> 由于蒸发参数对薄膜真空折射率影响较大，严格控制这些参数，使制备出来的薄膜性能稳定，才能使测出的数值更准。

## 参 考 文 献

- [1] W. Heitmann und G. Koppelman,  
Z. Angew. Phys. 23 Band 1967. Heft 4 S 221—224.
- [2] R. Hirago, et al.,  
proc. 6 th Inter. Vac. Congr. 1974. Japan. Appl. Phys. Suppl. 2. pt. 1 (1974) 689.