

# 反应性离化团束制备光学薄膜新技术\*

林开华 郑宣明

**摘要:** 本文叙述了离化团束淀积光学薄膜的基本概念及特性, 研制了离化团束淀积光学薄膜装置, 开展了光学薄膜晶体结构与性能关系的研究。所研制的光学薄膜的牢固性相当好。基底不加温就可以得到ZnS、MgF<sub>2</sub>的硬膜。反应性离化团束淀积的ZnO光学薄膜具有优良的织构, SiO<sub>2</sub>光学薄膜呈现多晶结构。

## 一、引 言

制备光学薄膜技术目前发展得相当迅速, 种类也不少。在制备光学薄膜时可根据光学薄膜元件的技术要求来选择镀膜技术。目前光学镀膜技术可分为如下几种:

1. 常规真空镀膜技术。有电阻加热法、电子束加热法、激光束加热法;
2. 溅射技术。有高频磁控、阴极溅射等;
3. 离子镀膜技术;
4. 离化团束技术;
5. 溶胶——凝胶法。

离化团束淀积薄膜技术是一个新的方法<sup>[1]</sup>, 在基底不加温情况下可制备具有高结晶度薄膜。国外采用该技术制备半导体Si、GaAs、GaP等薄膜<sup>[2]</sup>, 近来已用来研制II—IV族半导体薄膜<sup>[3]</sup>, 1985年报导了采用该技术研制光学薄膜<sup>[4]</sup>。我们在国家自然科学基金的资助下开展了离化团束制备光学薄膜新技术及用该新技术开展光学薄膜晶体结构的研究。

## 二、离化团束淀积原理

离化团束淀积过程见图1

### 1. 团束的形成

蒸发材料装在带有细小喷咀的石墨坩锅中, 在电子枪的轰击下被加热至汽化点, 材料蒸汽由喷咀经绝热膨胀喷出, 形成松散的集团。

### 2. 团束的离化

在坩锅喷口的上方有一个离化区, 当原子团经过该区时, 受到电子轰击而部分离化, 离化团带正电。

### 3. 加速及淀积

被离化的原子团在基底负高压的加速下获得动能, 到达基底后原子团破裂, 其动能转化为热能、迁移能、化学能、溅射能……。

\* 注: 国家自然科学基金资助课题。

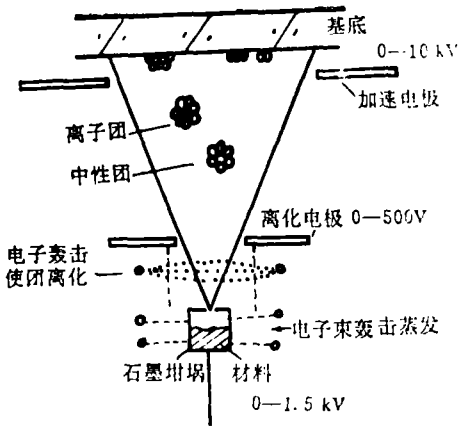


图1 离化团束源和淀积系统

#### 4. 理论依据

众所周知，光学薄膜是用来改善光学元件光性的，因此必须是镀在光学元件表面，其质量好坏首先要看其与被镀元件的结合是否牢固。从吸附能的角度来考虑，物质的表面物理吸附能是(0.1~0.5)eV，化学吸附能(1~8)eV。只有达到化学吸附才能结合得牢固。目前通用的热蒸发手段，即使蒸发源加热到2300K时，粒子也只带有0.2eV能量。因此常规方法都采用加热基底来提高化学活性，同时也纷纷将溅射技术、离子镀技术等应用到光学镀膜领域。可是这些方法都有一定的问题和局限性，如对

光学基底加热往往不能超过400℃，溅射技术中被溅射粒子所带能量约10eV，而离子镀中粒子所带能量约10~1k eV，从供给能量角度来看是够大了。但是，光学薄膜是要镀在光学元件表面的，镀膜时不能损伤到该表面。据实验得知，粒子所带能量>5eV时，已开始对被镀表面有损伤。因此如何调和牢固性和表面损伤这一对矛盾是光学镀膜技术中的重大课题。

离化团束技术在关键技术环节上很好地解决了上述问题，它使得蒸发粒子在一定范围内能量可调。

如前所述，离化团束淀积时，假设每个团中有N个粒子，离化后带有电荷Z，基底加速电压为U，则到达基底时，每个粒子平均所带能量为

$$\bar{E} = ZU/N$$

它可以通过控制U来控制粒子的能量，使制备的薄膜相当牢又不会对被镀表面产生损害。

从原理上讲，只经过绝热膨胀的分子所带的能量也比热蒸发的大。理论计算表明蒸气通过坩埚喷咀的喷射速度为：

$$v_0^2 = \frac{2\gamma p_1}{(\gamma - 1)\rho_0} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]$$

式中 $\rho_0$ 为坩埚中蒸气密度，常用下式表示

$$\rho_0 = \left( \frac{T_1}{Q_{,r}} \right) \left( \frac{dp_1}{dT_1} \right)$$

其中 $Q_{,r}$ 是蒸发热， $p_1$ 是蒸气压。

例如对于Cu,  $Q_{,r} = 72.8 \text{ kcal/mol}$ ,  $\frac{dp_1}{dT_1} = 0.01 \text{ Torr/k}$ , 当  $p_1 = 1 \text{ Torr}$ ,  $p_2 = 10^{-6} \text{ Torr}$ ,  $T_1 = 1890 \text{ k}$ 时，含有 $10^8$ 个原子的团的漂移速度等效于受到400V电压加速所得到的速度，即0.4eV/原子。

我们知道，淀积原子在到达衬底表面时会发生徒动。表面徒动的强弱和状态会受到原子间、原子与衬底之间相互作用，以及衬底温度的影响，从而生长出不同形态的膜，如非晶态、多晶态及单晶态的薄膜。离化团束技术的特点就是淀积原子在衬底表面的徒动效应相当强。见图2。从图中可知，在常规真空蒸发成膜时，表面吸附原子的最大迁移距离约为

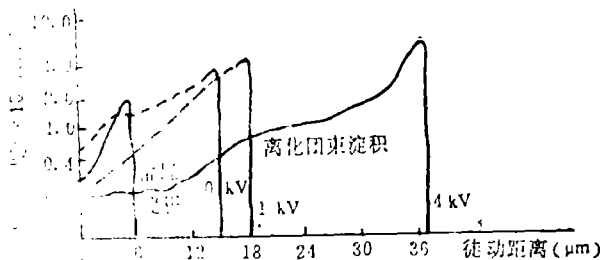


图2 成核密度是徒动距离的函数, Au/SiO

6  $\mu\text{m}$ , 在离化团束成膜时, 观察到吸附原子的最大迁移距离为30~40 $\mu\text{m}$ , 而且每单位体积内原子数也比常规真空蒸发膜增加约20%, 更接近大块材料的密度。

### 三、实验内容与结果

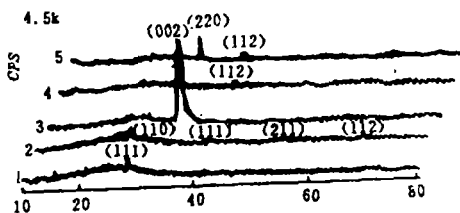
我们用研制的单坩埚离化团束淀积装置制备了ZnS、MgF<sub>2</sub>、SiO、SiO<sub>2</sub>、ZnO和Al、Cu膜, 进行了晶体结构、薄膜牢固性、潮解实验等研究。

#### (一) 晶体结构分析

薄膜的晶体结构分析使用日本理学电机公司D/max III B粉末X射线衍射仪进行。

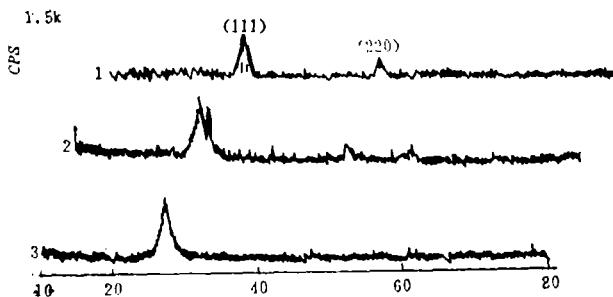
##### 1. 无机光学薄膜

图3是淀积在玻璃衬底表面的ZnS、MgF<sub>2</sub>、ZnO、SiO<sub>2</sub>等光学薄膜的X射线衍射图。从图中可以看到这些化合物的薄膜具有不同的晶型结构。曲线1是ZnS/玻璃的X射线衍射曲线, 在 $2\theta = 28.55^\circ$ 有衍射峰。图4是淀积在Ge片上的ZnS薄膜的X射线衍射图, 从中可看到在 $2\theta = 28.55^\circ$ 有衍射峰。我们知道ZnS是一种具有同一成份两种不同结晶构造的同素异构材料, 即 $\alpha$ -ZnS和 $\beta$ -ZnS。其中 $\beta$ 在常温下稳定而 $\alpha$ 在高温下稳定,  $\alpha$ -ZnS在常



5 S 657100 SiO<sub>2</sub> 4 S 655100 SiO<sub>2</sub>  
3 ZN 98100 ZnO 2 M 128100 MgF  
1 4773100 ZnS

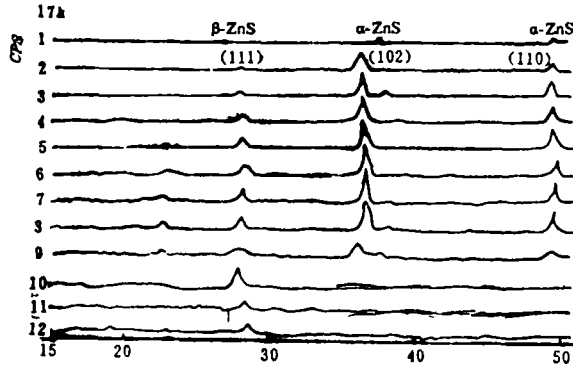
图3 淀积在玻璃表面的无机光学薄膜的X射线衍射图



1 ZZ100 ZnS 2 Z100 Ge·ZnS 3 ZZZ100 Ge

图4 淀积在Ge表面的ZnS膜的X射线衍射图

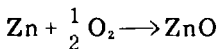
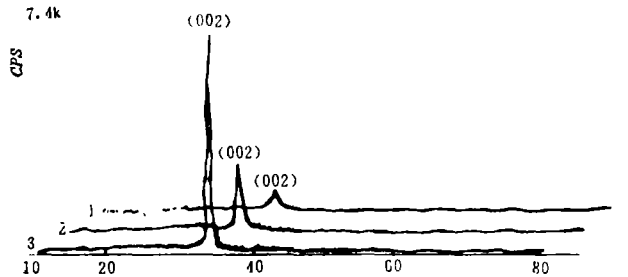
温下易转变为 $\beta$ -ZnS, 在转化过程中要吸附水汽, 从而导致膜层的潮解脱落。 $\beta$ -ZnS 在常温下则是很稳定的。因此从薄膜角度看, 我们希望得到的是 $\beta$ -ZnS 膜。那么我们用离子束技术制备的ZnS膜属于哪个晶系呢? 从标准卡上看两种晶系在 $2\theta = 28.55^\circ$ 都有衍射峰, 我们不能从上面的曲线中确定ZnS的晶系, 因此我们开展了不同温度条件下光学薄膜的X射线衍射分析研究。图5是ZnS膜在不同温度条件下X射线衍射曲线, 我们得出结果是, 用离子束技术制备的ZnS膜是属于 $\beta$ -ZnS\*。 $a = 5.4060 \text{ \AA}$ ,  $n = 2.30$ 。



No	No	t(°C)	No	No	t(°C)	No	No	t(°C)
1	1250	1251	5	999	999	9	749	752
2	1202	1202	6	950	981	10	648	648
3	1101	1101	7	850	960	11	495	497
4	1032	1032	8	849	851	12	23	21

图5 ZnS膜在不同温度下的衍射图

图3中的曲线2是 $\text{MgF}_2$ 薄膜的X射线衍射曲线, 经与标准卡分析对照, 是属于四方晶系结构,  $a = 4.623 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.052 \text{ \AA}$



$\phi 0.3\text{mm}$

1.  $U_a = 0.4\text{kV}$       $I_a: (2.5-3.2)\text{mA}$
2.  $U_a = 0.4\text{kV}$       $I_a: (2.3->5)\text{mA}$
3.  $U_a = 0$              $I_a = 0$

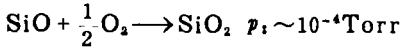
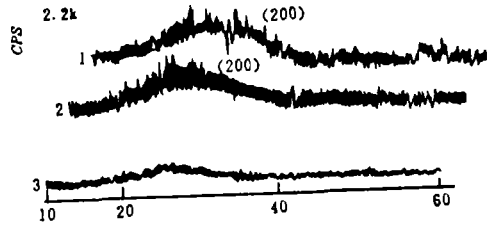
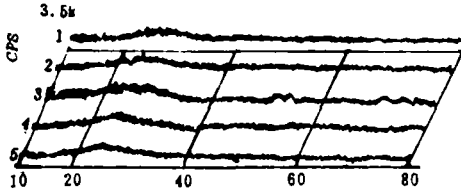
1 N128100            2 ZN98102            3 N118100

图6 不同 $U_a$ 条件下制备的ZnO膜的衍射图

\*注: 林开华, 光机所内部资料。

图3中曲线3是反应性离子团束淀积的ZnO薄膜的X射线衍射曲线,从图中得知,ZnO膜是属于六方晶系结构。 $a = 3.249 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.205 \text{ \AA}$ 。图6是在不同加速电压 $U_a$ 的条件下制备的ZnO薄膜的衍射图。从图中可知,当 $U_a = 0.4 \text{ kV}$ 时,具有(002)取向, $U_a = 0$ 时,(002)取向更明显,并有(004)面出现,取向随 $U_a$ 的变化十分敏感。这一结果表明通过控制加速电压可以控制薄膜的结晶结构,这是离子团束技术的主要特点,这个特点将十分有利于制备功能膜。我们的结果和K. Masubara等人的结果相一致<sup>[5]</sup>。ZnO的 $n = 1.95 \sim 2.00$ 。

图3中曲线4、5是反应性离子团束淀积SiO<sub>2</sub>薄膜的衍射曲线,图7~11是在不同条件下的SiO<sub>2</sub>衍射图,以无晶型结构为主,产生的衍射峰是属于人工合成的二氧化硅多晶膜,属



$I_i$ : 50mA

$\phi$ : 1.0mm

No	$U_a$	样品编号
1	4 kV	S 489100
2	3 kV	S 441100
3	2 kV	S 589100
4	1 kV	S 400100
5	0 kV	S 328100

$p_i \sim 10^{-4} \text{ Torr}$

$U_a$ : 2kV

$I_i$ : 50mA

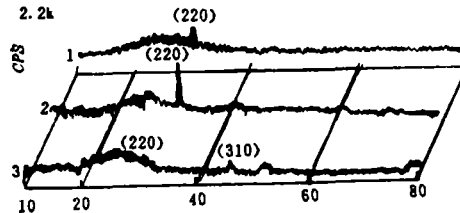
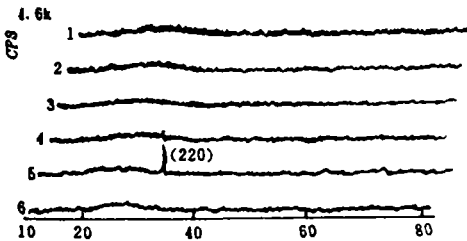
1.  $\phi 1.0 \text{ mm}$  S 589100

2.  $\phi 0.6 \text{ mm}$  S 601100

3.  $\phi 0.3 \text{ mm}$  S 172100

图7 淀积在玻璃表面,在不同 $U_a$ 条件下SiO<sub>2</sub>膜的衍射图

图8 在玻璃基底上,不同喷嘴尺寸( $\phi$ )条件下SiO<sub>2</sub>的衍射图



$p_i \sim 2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ;  $I_i$ : 50mA

$\phi$ : 1.0mm

$U_a$ : 1. 5kV S822100; 2. 4kV S840100;

3. 3kV S193100; 4. 2kV S273100;

5. 1kV S266102; 6. 0kV S505100

$p_i$ :  $2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ;  $U_a$ : 2kV;

$I_i$ : 50mA

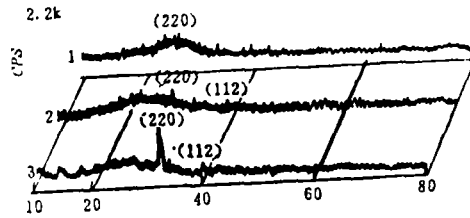
1.  $\phi 1.0 \text{ mm}$  S273100;

2.  $\phi 0.6 \text{ mm}$  S795100;

3.  $\phi 0.3 \text{ mm}$  S903100

图9 淀积在玻璃基底上,不同 $U_a$ 条件下SiO<sub>2</sub>的衍射图

图10 在玻璃基底上,不同( $\phi$ )条件下SiO<sub>2</sub>的衍射图



$p: 2 \times 10^{-5} \text{Torr}; U_a: 2 \text{kV}; \phi: 1.0 \text{mm}$

$I_i: 1. 75 \text{mA S761700}; 2. 50 \text{mA S273100}; 3. 25 \text{mA S657100}$

图11 淀积在玻璃表面, 不同离化电流( $I_i$ )条件下 $\text{SiO}_2$ 的衍射图

于单斜晶系,  $a = 7.23 \text{ \AA}; b = 12.52 \text{ \AA}; c = 7.23 \text{ \AA}, \beta = 120^\circ, n = 1.752 \sim 1.55$ 。

### 2. 金属反射膜

图12是Al和Cu膜的衍射图, 以图中可知, Al是无晶型结构, Cu是立方晶系结构,  $a = 3.6150 \text{ \AA}$ 。



1. Al14100 Al膜; 2. Cu49100 Cu膜; 3. 7100 Glass

图12 在玻璃基底上, Cu和Al的衍射图

### (二) 膜层强度试验

我们使用318厂制造的MG—1型光学零件膜层强度测定仪进行测试, 转速为 220rpm, 摩擦头砝码重量为200g。

我们在冷基底上镀制的ZnS膜经测定可耐3000转未破坏, 而用电子束在同样条件下制备的膜只能耐3~5转。用离子束制备的提高了近千倍。1989年有报导采用离子辅助方法制备的ZnS膜, 其机械牢固性可提高几十倍<sup>[6]</sup>。

在冷基底上制备的 $\text{MgF}_2$ 的强度较同样条件下电子束制备的 $\text{MgF}_2$ 膜强度提高几百倍。用离子束制备的Al和Cu膜的机械强度也有明显提高。

### (三) 潮解实验

我们所研制的光学薄膜放置在实验室的环境下进行了自然环境实验。以ZnS为例, 从1989年6月至今始终未见异常, 而常规蒸发的ZnS膜1个月后才龟裂。

## 四、结 束 语

离子束 (ICB) 和反应性离子束 (RICB) 淀积技术是一种很有发展前途的新技术。它介于常规真空淀积和外延之间。用离子束技术制备的ZnS、 $\text{MgF}_2$ 、Cu、Al等光学薄膜以及用反应性离子束制备的ZnO、 $\text{SiO}_2$ 等光学薄膜都具有优越的特性。该法所制备的薄膜其强度比以往方法强几十到几百甚至千倍, 且耐潮解。以往定义下的软膜如ZnS, 在使离子束技术制备后, 在某种意义上已不再是软膜了。离子束技术的应用范围非常广

泛, 由于原子集团的独特物理性质, 以及在淀积过程中可以控制淀积参数从而控制薄膜的晶体结构, 所以利用该技术特别适宜于制备各种功能膜, 如具有良好择优取向的 ZnO 膜可用于声光波导器件, ZnS:Mn 薄膜可制做高效电致发光器件, GaN/玻璃可制做低价的发光二极管, 以及在超导膜、磁化膜、能量转换膜、红外器件、超薄膜等方面都能应用。国外目前又用该技术开展了制备超晶格结构薄膜和抗激光损伤薄膜<sup>[4]</sup>, 并已开展了多坩埚的离子团束淀积。

#### 参 考 文 献

- [1] T.Takagi et al., J.V.S.T., 12(1975)1128
- [2] T.Takagi et al., T.S.F., 45(1975)569
- [3] Yasushi O.Hakawa et al., Jpn.J.Appl.Phys., 21.9(1982)L551—L552
- [4] T.Takagi et al., Appl.Opt., 24.6(1985)879
- [5] K.Matsubaka et al., Surface Sci., 86(1979)29
- [6] 顾培夫等, Appl. Opt., 16 (1989) 3318

## Reactive Ionized-cluster Beam Technique for Optical Films Deposition

Lin Kaihua    Zheng Xuanming

### Abstract

The principle of the ionized-cluster beam(ICB) technique and the main characteristics of optical films deposited by ICB are described. ICB deposition apparatus has been fabricated. The films of ZnS and MgF<sub>2</sub> at low substrate temperatures deposited by ICB become hard films. The optical film of ZnO has preferential orientation. The optical film of SiO<sub>2</sub> has polycrystalline structure.