

离化团束淀积光学薄膜实验 装置的研制和性能实验

林开华 郑宣明 曹甲策

摘要：研制了离化团束淀积装置。目前的实验结果，使用离化团束淀积技术在玻璃冷基底上镀制的 ZnS 膜 MgF₂ 膜的机械牢固性较电子束在同样条件下制备的 ZnS 膜和 MgF₂ 膜较强。用反应性离化团束技术制备的 ZnO 膜具有优良的取向结构。通过控制参数可以控制 ZnO 膜的结晶结构。

一、前 言

近年来，随着光学薄膜技术的不断发展，膜系的理论设计已趋逐步完善，人们正越来越多地把注意力放在淀积薄膜的新技术上面。

我们知道真空淀积的薄膜具有柱状结构^[1]，这种结构产生了薄膜和大块物质的根本区别，带来了诸如堆积密度减小、抗激光阈值降低、折射率不稳定、附着强度低、易潮解等一系列问题。解决这些问题的根本办法是要消除薄膜和大块物质在结构上的差别。具体表现为在镀膜技术中要适当提高淀积分子的能量，增大其横向迁移率，形成致密的膜。

理论和实践证明对薄膜来说淀积分子的能量为 1~几个 eV 最好^[2]。在热蒸发时，即使蒸发温度达到 2300℃ 时，淀积分子的热动能也只有大约 0.2eV，电子束蒸发的淀积分子能量约为 0.5eV，这两种方法的淀积分子能量太小，横向迁移率不够，形成的膜结构较为松散。溅射的分子能量为 10~100eV，离子镀的能量则在几十~几 keV 范围内，它们的能量过大，产生对基底和前一层膜的不同程度的损伤，对光学干涉薄膜来说这一点是致命的。由日本东京大学 T. Takagi 教授倡导发展起来的离化团束技术是近年来才新兴起来的新型技术。它的淀积分子的能量可控制在 1~几个 eV，从而很好的解决了前面所提到的能量过小或过大产生的问题。这种技术目前世界上大多是用用于制备半导体膜，应用于光学薄膜的很少，在我国则更是首次尝试用它来制备光学薄膜。

二、基 本 原 理

1. 团束的形成

离化团束淀积装置的示意图见图 1。

在坩埚中装有镀膜材料，坩埚在电子枪的轰击下被加热。当材料被加热到气化点时（设其温度为 T_0 ，压强为 p_0 ），从小孔 N 经绝热膨胀进入高真空区，设高真空区压强为 p_1 ，一般为 10^{-6} Torr，则在高真空区材料的温度 T_1 由下式给出：

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (1)$$

其中 γ 是泊松系数,

$$\gamma = C_p / C_v = 1 + 2f \quad (2)$$

其中 C_p 、 C_v 分别是定压、定容热容量, f 是 1 个气体分子的自由度数。对单原子分子 $\gamma = \frac{5}{3}$, 双原子分子 $\gamma = \frac{9}{7}$ 。若坩埚上小孔开得足够小, 使得其中的 p_0 为 10^{-2} Torr, 则 p_1/p_0 约为 10^{-8} , 从而推出 T_1/T_0 约为 10^{-1} 量级, 若 T_0 满足

$$T_0 \geq T_{沸} \quad (3)$$

通常 $T_{沸}$ 为 $1000 \sim 2600^\circ\text{C}$, 则在 T_1 温度下材料蒸汽将凝结, 形成松散的集团^[3]。每个团中原子数大约为 $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 个^[2]。从小孔喷出的原子具有两部分能量, 一部分是分子的热运动能, 另一部分是喷射速度带来的动能, 仅此一点已使离化团束淀积优于常规蒸发手段。

2. 团束的离化

从坩埚中喷出的原子集团在其上升的过程中受到离化源灯丝发射出的电子的轰击而离化, 带有正电荷。这里除了离化团以外, 还有中性原子团, 两种原子集团共同向基底运动。

3. 离化团束的淀积

在离化团离化后, 带有正电荷的原子团受到基底负高压电场的加速而进一步获得能量。假设每个原子团含 10^3 个原子, 它们共同拥有 1 个正电荷 $+e$, 加速电压为 1kV ,

则到达基底时整个团从电场中获取的这部分能量为 1keV , 每个原子平均 1 个 eV , 通过控制加速电压在 $0 \sim 10\text{kV}$ 范围内, 则原子的能量将为 $0.2 < E \leq 10\text{eV}$ 。

被加速的离化团在基底上破碎成单个原子, 其动能转变为横向迁移能、热能、溅射能^[4]……, 这种薄膜形成的机制赋予该技术以下主要特点:

(1) 淀积分子横向迁移率的增大使膜层的堆积密度增大, 结构趋向大块固体, 并在本质上影响膜的结构。

(2) 由动能转化成的热能在基底和膜层表面上起到即使表面加温, 同时又不对基底整体加热的作用, 即可使生长结构改变并加快化学反应速度, 又保持了光学元件的面型。

(3) 离子轰击对基底表面的清洁作用使膜层的附着力增强。

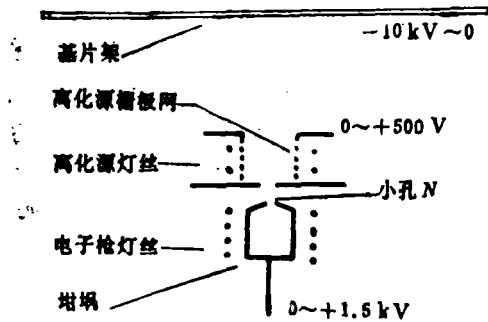


图1 离化团束淀积装置示意图

三、装置设计

离化团束淀积装置安置在真空室内, 真空系统为油扩散泵和机械泵。离化团束淀积具体装置如图 2。

坩埚为石墨材料, 为方便装料坩埚分为两部分如图 3, 为保证整体的密封性, 使材料在汽化时不致于从侧面逸出, 底部和上部用螺纹连接。盖子的中心有一个小孔, 当坩埚中的材

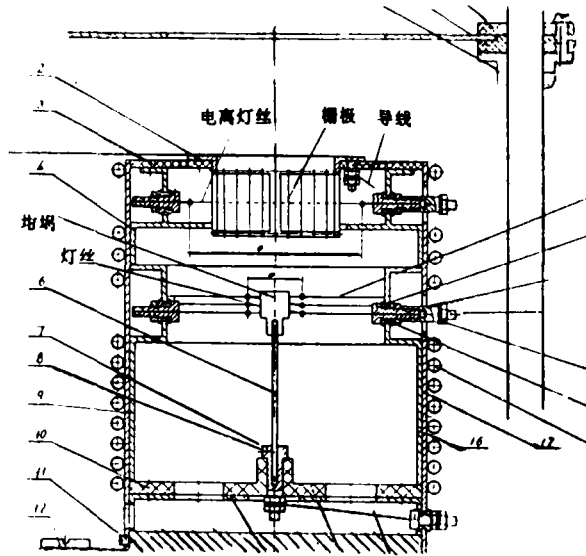


图2 离化团束淀积装置设计图

料汽化时经小孔喷出。我们制做的坩埚的喷口尺寸分别为0.3、0.6、1.0mm。

坩埚由直线加速式电子枪加热，电子枪电压为1.5kV，束流为0~500mA。因灯丝距坩埚很近，所以极易使灯丝绝缘子受到污染产生高压短路，为避免这个问题，我们采用了在坩埚上加正高压，灯丝为低压大电流，而不是通常所使用的灯丝上加负高压的做法。

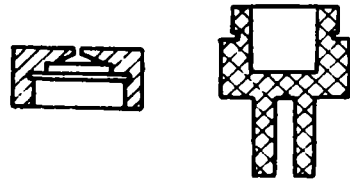


图3 石墨坩埚

在坩埚喷嘴的正上方安置有一套离化装置。由灯丝发射出的电子在网状栅极的作用下往复运动产生振荡，在和原子团碰撞时使其离化。

蒸发源和离化源的灯丝在工作时产生大量的热辐射，使真空系统的密封易受破坏，所以我们将这两部分用水冷罩屏蔽起来。

我们在基片架上直接加负高压，使离化团受到加速。

四、性能实验

(一) 参数关系

使用离化团束淀积技术淀积薄膜时，可控制的淀积参数较多，蒸发电子束流 I_e ，相应于控制蒸发速度；离化团束束流；离化电压 V_i ，控制离化率；基底加速电压 V_s ，控制淀积分子能量。这些参数互相影响、牵扯，共同影响着最终形成的薄膜的特性。通过实验我们发现这些参数之间有如下关系：

1. I_e 与 I_s 的关系

使用电子束加热坩埚时，在电子枪电压 V_e 、 V_i 一定的情况下， I_e 越大（蒸发速度越快）， I_s 也越大。如图4是SiO₂的情形。

这里分两部分进行分析。（1）当 I_e 从150mA变化到300mA时， I_s 与 I_e 的关系基本保

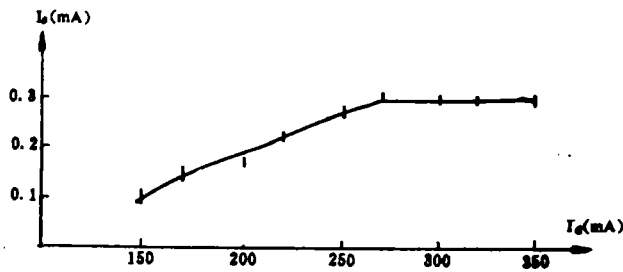


图4 SiO/玻璃的 $I_e - I_i$ 关系

持线性，这说明当 I_i 增大时，蒸发速率也增大，在离化率不变的条件下，由于单位时间到达基底的离化团增多，所以 I_e 增大。

(2) 当 I_i 继续增大时，由于离化团束蒸发技术采用的是间接加热，而SiO的熔点又较高，所以只有靠近坩埚壁的材料才蒸发，而中间的材料则一下子还达不到熔点，使得蒸发速率的增加与 I_i 的增加是非线性的，所以导致 I_e 的非线性变化。对低熔点材料如ZnS是没有上述现象的，当 I_i 很大时，坩埚中的材料会急剧汽化，造成喷溅。喷溅形成的膜层表面颗粒粗糙。

2. V_i 与 I_e 的关系

如图5，对应 V_i 从100—500V区间， V_i 与 I_e 具有明显的线性关系，这是不难理解的。 $V_i = 0$ 时，对应的 $I_e \neq 0$ 说明这时也有离化团，我们认为大概是被蒸发源电子轰击所致。

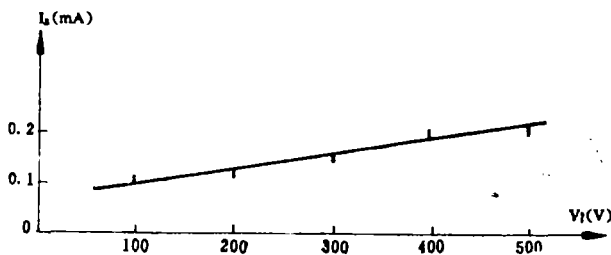


图5 SiO/玻璃的 $I_e - V_i$ 关系

$$V_x = 1.5 \text{ kV} \quad V_i = 230 \text{ mA} \quad I_e = 4 \text{ kV}$$

3. V_e 与 I_e 的关系如图6。

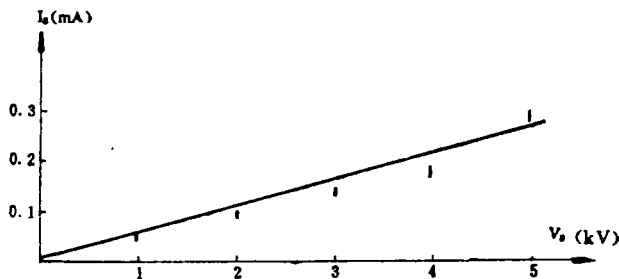


图6 SiO/玻璃的 $I_e - V_e$ 关系

$$\text{SiO } V_x = 1.5 \text{ kV} \quad I_e = 220 \text{ mA} \quad V_i = 500 \text{ V}$$

(二) 薄膜的性质

1. 机械牢固性实验

我们使用离化团束淀积技术在玻璃冷基底上镀制了ZnS膜和MgF₂膜, 实验条件是 $p = 1 \times 10^{-6}$ Torr, V_0 为 0 ~ 5 kV, $V_i = 500$ V, 并与电子束蒸发, 在玻璃冷基底上制备的 ZnS、MgF₂膜进行了机械牢固性比较实验。

我们使用 MG-1 型光学零件膜层强度测定仪, 转速为 220rpm, 摩擦头的重力砝码为 200g, 各种条件下的膜层强度如表 1 (离化团束简称为ICB)

表 1 各种条件下的膜层强度

材 料	沉淀方法	ICB	电 子 枪
ZnS		0 kV 800转	3 ~ 5 转
		2 kV > 3000转	
		4 kV > 3000转	
MgF ₂		1 kV > 3000转	~10转
		2 kV > 3000转	
		3 kV > 3000转	

从表 1 中可以看出使用离化团束淀积技术制备的膜的强度较常规蒸发的膜强度提高几百甚至千倍, 这是很重要的, 从机械的意义上来说用离化团束技术制备的 ZnS、MgF₂膜均已脱离了“软膜”的范畴, 并暗示着对这两种材料今后也许会有更广泛的应用领域。

从表 1 中我们还可以看到, 当 $V_0 \geq 1$ kV 以后, 膜的强度都有很大的增加。即使 $V_0 = 0$, 这时膜形成时淀积分子只有喷射速度, 膜层强度也提高了许多。 $V_0 \geq 5$ kV, 对金属膜来说仍是有益的, 但对介质膜来说则产生一些问题, 如这时 ZnS 膜具有明显的彩色花纹, 呈放射状。

2. 膜层结构分析

使用离化团束技术, 通过控制基底的加速电压可以控制膜层的结晶结构。图 7 是反应离化团束淀积的 ZnO 膜的 X 射线衍射花样, 实验条件是 $p_{\text{氧}} = 5 \times 10^{-4}$ Torr, $V_i = 500$ V。如图, 当 $V_0 = 0.4$ kV 时, 具有 (002) 取向, 当加速电压 $V_0 = 0$ 时, (002) 取向更为明显, 但除 (002) 面外尚有微弱的 (004) 峰, 当 $V_0 > 1$ kV 时, (002) 峰消失, 这说明随着 V_0 的变化, 膜层的结晶结构变化十分敏锐, 我们可以通过控制 V_0 , 从而控制膜层结构这一点十分有利于制做功能膜。

图 8 是在 K₉ 玻璃上镀制的 SiO₂ 膜的衍射图, $V_0 = 1$ kV, 具有明显的 (220) 面择优取向。图 9 是在 $V_0 = 6$ kV 时镀制的 ZnS 膜的衍射花样。图 10 是 MgF₂ 膜的衍射曲线, 显示出它具有多种取向。

3. 潮解实验

我们将离化团束技术制备的 ZnS 膜与电子束蒸发的 ZnS 膜一起暴露在大气中, 一个月后, 电子束制备的膜完全潮解龟裂, 而用离化团束技术淀积的膜则始终完好无损。

4. 不同喷嘴尺寸的情况比较

从前面的理论推导中我们知道只有当坩埚内外的压强差达到一定比值时, 才能形成原子

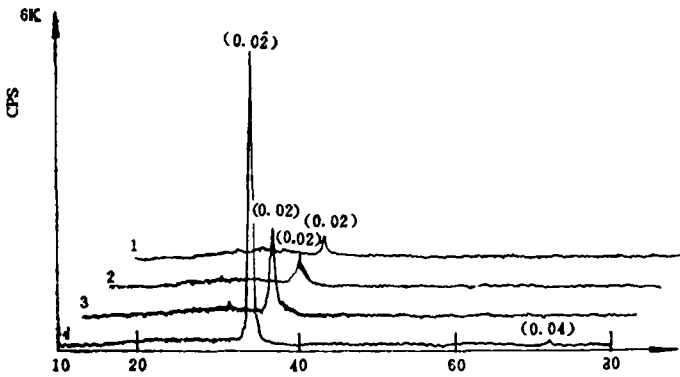
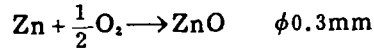


图 7 ZnO/玻璃的X射线衍射图



p_1 : $1.5 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-4} \text{Torr}$ (O_2) 或 $5 \times 10^{-4} \text{Torr}$ (O_2)

$V_i = 500\text{V}$, $V_B = 0.5\text{kV}$

- 1. $V_B = 0.4\text{kV}$ $I_B = (4 \sim >5)\text{mA}$ $I_S = (35 \sim 65)\text{mA}$
- 2. $V_B = 0.4\text{kV}$ $I_B = (2.5 \sim 3.2)\text{mA}$ $I_S = (30 \sim 45)\text{mA}$
- 3. $V_B = 0.4\text{kV}$ $I_B = (2.3 \sim >5)\text{mA}$ $I_S = (25 \sim 65)\text{mA}$
- 4. $V_B = 0$ $I_B = (30 \sim 55)\text{mA}$

1. NI51100	2. NI128100	3. ZN98100	4. NI18100
d 2.665	2.652	2.662 2.621	1.309

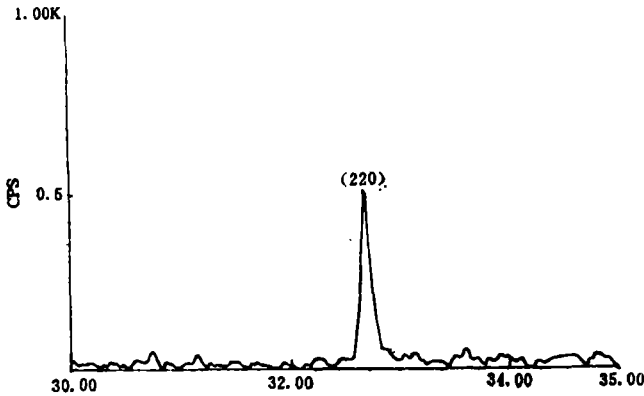


图 8 SiO₂/玻璃的X射线衍射图

Sample Name S2262



No.	2-Theta	INTEN	d	WIDTH	1/10
1	32.68	588	2.738	***	100
FEP:	32.38			2.762	
ϕ :	1.0mm,	p :	$2.2 \times 10^{-6} \text{Torr}$	V_i :	500V,
I_i :	50mA	V_B :	1 kV,	I_B :	0.1mA

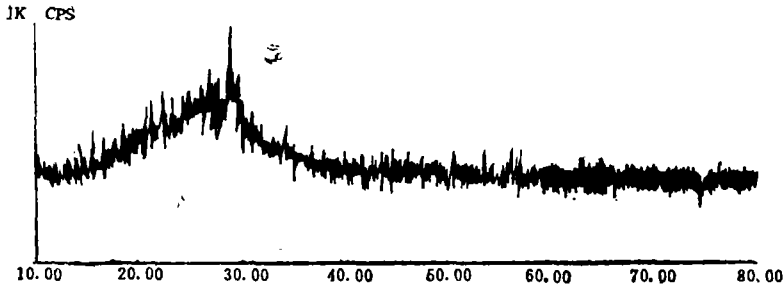


图9 ZnS玻璃的X射线衍射图

1. Range 2. Scale 3. Type 4. End
 Full scale = 800 ZnS
 ϕ : 0.3mm p : 1.5×10^{-6} Torr
 V_s : 6kV I_s 0.3mA
 V_i : 500V I_i 50mA
 V_x : 1.5kV I_x 150mA

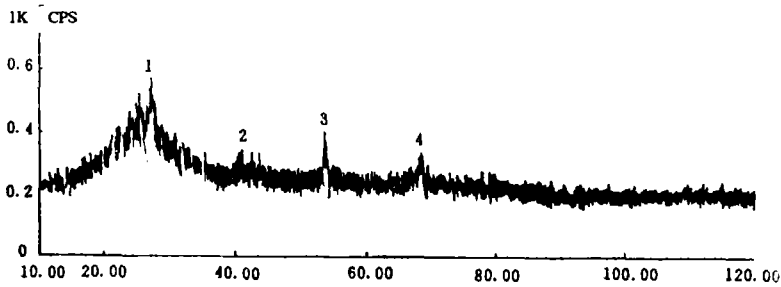


图10 MgF₂/玻璃的X射线衍射曲线

1. Range 2. Scale 3. Type 4. End =
 MgF₂ ϕ 0.6mm 2.5×10^{-6} Torr
 V_s : (1-2)kV I_s : (0.2-1.0)mA
 V_i : 500V I_i : 50mA
 V_x : 1.5kV I_x : 300mA

团。从理论上讲喷口的尺寸越小越容易达到压强差的要求，因此在电源功率有限的条件下，喷口尺寸要尽可能小。不过这一点也不是绝对的，事物总是一分为二，有一利必有一弊。喷口尺寸过小首先使蒸发速率减慢，其次在使用某些低熔点金属如Al时还容易造成坩埚的破裂。

反之，如果喷口尺寸过大则可能造成电源满负荷时尚不能形成有效的原子聚合，从而也就失去了离化团束技术的特点。

五、结 论

综上所述，我们认为离化团束淀积新技术具有以下优点：

1. 离化团的动能可由加速电压来控制，动能的增加使原子的横向迁移能增加，从而在

薄膜的形成机制上产生积极作用。附着强度的大幅度提高,使过去的“软膜”变硬,从而使一些光学薄膜材料的应用范围可能得到新的开拓。

2. 通过控制 V_s ,可以控制薄膜的结晶结构,离化团束的技术特点类似于外延,而淀积速率又比外延快,这就使该技术制备光学功能膜如光双稳态声光膜、场致发光器件等的前景远大。

3. 离化团束淀积技术可在低基底温度下镀膜,从而可保持基片的面型,这对精密光学元件来说是十分重要的。

使用离化团束技术制备光学薄膜在我国还刚刚开始,由于我们技术、资金及水平有限,以上所述许多问题尚有待于继续深入细致的研究。

我们对在我们的研制工作中给予我们许多建议和帮助的孙连春、王永才同志表示感谢,同时还要感谢在X光测试中给予我们支持的裴舒同志。

参 考 文 献

- [1] H. A. 麦克劳德,《光学薄膜技术》国防工业出版社,1974
- [2] T. Takagi et al, J. Vac. Sci. Technol., 12, No. 6, 1128, 1976
- [3] J. B. Theeten et al, J. Crys. Growth, 37(1977)317
- [4] T. Takagi et al, Thin Solid Films, 39(1976)207

Investigation of Ionized-cluster Beam Deposition Apparatus and Experiments

Lin Kaihua Zheng Xuanmin Cao Jiace

Abstract

The ionized-cluster beam (ICB) deposition apparatus has been developed and some optical coatings deposited by ICB are investigated. The scratch test shows that the ZnS film and MgF_2 film deposited at the cold substrates by ICB are nearly thousand times and hundreds times, respectively, as hard as that deposited by electronics at the same conditions, and possess excellent orientation characteristics.