

中国科学院上海光学精密机械研究所

研究报告集

第三集

光学薄膜

(内部资料)

1976

中国科学院上海光学精密机械研究所

研究报告集

光学薄膜

(内部资料)

1976

毛主席语录

搞社会主义革命，不知道资产阶级在哪里，就在共产党内，党内走资本主义道路的当权派。走资派还在走。

要搞马克思主义，不要搞修正主义；要团结，不要分裂；要光明正大，不要搞阴谋诡计。

无产阶级文化大革命是使我国社会生产力发展的一个强大的推动力。

我们的方针要放在什么基点上？放在自己力量的基点上，叫做自力更生。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

前 言

根据毛主席“**要认真总结经验**”的教导，我们选编了我所的第三集研究报告“光学薄膜”。收集在本集里的文章共24篇，大体可以分为三个部分：第一部分讨论了光学薄膜的性质及其在激光器和一般光学仪器中的应用；第二部分介绍几种薄膜蒸镀技术和薄膜的检验技术；第三部分讨论了激光对光学薄膜的破坏作用。

光学薄膜是光学仪器中的重要部件，也是激光技术中不可缺少的组成部分。所以光学薄膜技术的发展，是与我国光学事业特别是激光事业的发展密切相关的。无产阶级文化大革命前，在刘少奇反革命修正主义路线的干扰和破坏下，我们的工作发展缓慢，成绩不大。无产阶级文化大革命，摧毁了刘少奇、林彪两个资产阶级司令部，批判了他们所推行的反革命修正主义路线，大大促进了科研和生产的发展。收集在本集里的文章都是文化大革命以后我们的工作总结，这就充分说明，“**无产阶级文化大革命是使我国社会生产力发展的一个强大的推动力。**”

目前，我们不仅可以制备各种波段、各种要求的激光薄膜，而且还承担了电影、电视工业中急需的其他光学薄膜的试制任务。在蒸镀工艺方面，在毛主席“**独立自主、自力更生**”方针的指引下，普遍采用了电子束蒸镀技术，溅射技术也取得了一定成果，反应蒸发、反应溅射、离子氧蒸镀等技术也在不同的工作中得到了应用。由于蒸镀技术的改进，所能采用的薄膜材料也大大增加。从一九七〇年开始，还对薄膜材料的光学性质、力学性质以及激光破坏状况进行了普查，取得了一定结果。为了适应不断发展的激光事业的需要，在兄弟单位的大力协助下，也相继开展了薄膜的激光破坏、薄膜应力测量、薄膜结构应力分析等基本研究工作，取得了一定进展。

伟大领袖毛主席教导我们：“**在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。**”今天的总结是为了明天的提高。我们决心努力学习马列主义、毛泽东思想，狠批刘少奇、林彪的反革命修正主义路线，积极贯彻科学研究为无产阶级政治服务，为工农兵服务，与生产劳动相结合的方针，克服过去在研究和试制光学薄膜中的弱点，努力把科研工作往高里提，为我国的光学镀膜和激光事业作出应有的贡献。

收集在本集内的报告，除个别署名的以外，均为我所光学镀膜组整理编写。

限于编者的水平，在报告集的编辑出版中，有错误和不当之处，望读者批评指正。

编 者

1976年6月

目 录

多层介质膜牢固性的研究(综述).....	(1)
二氧化锆(ZrO_2)—二氧化硅(SiO_2)反射膜的制备.....	(8)
激光器件的增透膜.....	(14)
10.6微米减反射膜和二氧化碳激光器窗口的镀膜.....	(18)
电介质窄带干涉滤光片的制备.....	(26)
用 Ge 和 ZnS 镀制 10.6 微米滤光片	(35)
反射型激光防护镜.....	(42)
彩色电视摄像机镜头的增透膜.....	(48)
TiO_2-SiO_2 冷光膜的制备	(55)
钠分光棱镜的镀制.....	(64)
透射型冷镜的制备.....	(69)
在真空镀膜中使用的环形电子枪.....	(75)
阴极溅射在薄膜蒸镀上的应用.....	(81)
用高频溅射法在 NaCl 上镀制硒保护膜	上海冶金所三室高频溅射组 上海光机所镀膜组 (85)
用波长扫描法控制窄带滤光片的厚度.....	(90)
离子氧反应蒸发试验.....	(98)
用电子显微镜分析光学介质膜的结构.....	上海光机所镀膜组 上海计量测试管理局三室电镜组 (103)
薄膜的应力测量.....	(111)
多层介质膜的应力测量.....	(117)
激光对介质薄膜的破坏.....	(120)
激光与光学薄膜作用过程的分析.....	(129)
高速照相机在研究薄膜破坏过程中的应用.....	(141)
薄膜结构与激光破坏阈值的关系.....	上海光机所镀膜组 上海计量测试管理局三室电镜组 (146)
薄膜应力与激光破坏阈值的关系.....	(159)

多层介质膜牢固性的研究

(综 述)

在多层介质膜的制备和应用过程中,牢固性的问题是一个非常重要的问题。一块介质膜不论它的光学性质有多么理想,但是碰不得潮气,经不起擦试,受不住高温,抗不了光照,那么它还是不能在实际工作中发挥它的作用。对于应用于激光器件的激光薄膜来说,除了一般机械牢固性的要求之外,还要求它能经受高能激光的作用,否则激光器件的设计和应用就会受到限制。因此,研究光学薄膜,首先必须研究光学薄膜的牢固性。

一、薄膜材料内部的矛盾运动是决定薄膜牢固性的物质根据

对于真空镀膜来说,影响膜层牢固性的因素是很多的,例如:基体材料、基体结构、基体温度、基体的表面状况、基体的清洁程度、真空度、剩余气体成份、蒸气源的方式、蒸发温度、蒸发速率、淀积速率、薄膜材料的选择、薄膜材料的成份和结构、薄膜结构、薄膜应力、薄膜结合力、薄膜凝结方式,以及薄膜的热处理条件等等,都会在不同程度上影响薄膜的牢固性。要提高膜层的牢固性究竟从何着手呢?毛主席教导我们:**“研究任何过程,如果是存在着两个以上矛盾的复杂过程的话,就要用全力找出它的主要矛盾。”**但是在这些相互关联相互影响经常变化着的因素当中那一些是主要的呢?哪一些是影响膜层牢固性的关键因素呢?想要回答这个问题,首先必须按照毛主席的教导,对薄膜的发生、发展、形成、破坏的全过程进行辩证的分析。

薄膜材料被蒸气源气化之后,以一定的速度穿过真空室到达基体。在基体上,薄膜材料的分子可能出现两种情况,一种是在基体分子与材料分子形成的势阱里被基体吸附,由于已经吸附了材料分子的势阱具有比原来更大的吸附势,所以被吸附的材料分子就可能成为新的凝结中心。当新的材料分子到达之后,就会沿着这些凝结中心外延生长,从而按一定的排列凝结成膜。可见,薄膜材料的分子能否在基体上凝结成牢固的膜层,取决于基体与薄膜分子之间的吸附方式和结合力,而薄膜本身机械性能的优劣,则由薄膜材料以及薄膜本身的结构、薄膜分子的结合方式和结合能力所决定。另一方面,在薄膜分子结晶的过程中,薄膜材料的分子总是力图处于相合势阱的最低部,使薄膜分子之间的引力和斥力达到平衡。但是,由于各种因素的影响,薄膜分子在基体或上层薄膜上的凝结位置,总是或多或少地偏离平衡位置。在这种情况下,薄膜就会呈现应力状态。如果薄膜分子之间的距离大于平衡距离,分子之间具有剩余引力,基体或上层薄膜就会产生一个使薄膜伸张的力,这种力叫做张应力,在相反的情况下,就会出现压应力。这样,在薄膜的凝结过程中,将有两种力同时对薄膜发生作用,一种是分子与分子之间的结合力,一种是把分子相互分开的内应力。所以说薄膜的凝结过程,就是薄膜的结合力和薄膜的内应力在薄膜内部矛盾运动的过程。

当结合力大于应力时,薄膜就会顺利地生长,当应力大于结合力时,薄膜就会被破坏。

在薄膜应用的过程中, 可以导致薄膜破坏的不仅是薄膜的内应力, 外部的温度、摩擦、水气、光照, 都可以强迫薄膜本身内部的结构发生变化, 当这种变化超过薄膜本身所能承受的限度时, 薄膜也会破坏。所谓薄膜的牢固性, 实际上就是薄膜与基体之间, 膜层与膜层之间, 膜层本身的结合力与各种类型的破坏力矛盾运动的结果。对于激光薄膜来讲, 除了一般条件之外。还应当考虑激光对薄膜的特殊作用。激光是一种高亮度的光源, 它对薄膜的作用, 不外乎三种, 其一是热, 其二是场, 其三是机械力。热效应通过薄膜的吸收起作用, 场效应通过薄膜的介电特性起作用, 机械效应通过薄膜的内部结构起作用。所以, 不论什么样的薄膜, 不管使用条件怎样, 薄膜的牢固性总是薄膜内部矛盾运动的结果。正如毛主席所指出的那样: **“事物发展的根本原因, 不是在事物的外部而是在事物的内部, 在于事物内部的矛盾性。”**对于薄膜的牢固性来讲, 薄膜本身是变化的根据, 而淀积条件和使用条件则是变化的条件, 它们通过薄膜的本身的矛盾运动发生作用。基于以上认识, 我们在研究薄膜牢固性时, 首先必须研究薄膜材料本身的特性, 研究薄膜本身的生长和运动规律。然后才有可能搞清楚淀积条件和使用条件对薄膜牢固性的影响。

为了搞清薄膜牢固性与薄膜材料之间的关系, 我们曾对几十种材料构成的单层薄膜以及十几种不同组合的多层反射膜的牢固性进行综合分析, 并对其中若干种薄膜进行了结构分析和应力测量。根据初步研究的结果, 我们认为, 要制备牢固性比较好的多层介质膜, 应对薄膜材料有如下要求:

1. 薄膜材料本身应具有适宜的、机械强度良好的化学稳定性和热稳定性。

上面已经说过薄膜牢固性的主要矛盾方面是薄膜本身的结合力, 而薄膜的结合力主要取决于薄膜材料分子结合键力的性质和强弱以及薄膜的结构。薄膜的结构虽然与薄膜淀积条件有很大关系, 但是, 淀积条件只能通过薄膜内部的矛盾运动起作用, 每一种薄膜都有它特有的结构, 并且按照它特有的规律随着外界条件的变化而变化。由薄膜的结构分析可以看出, 对于大多数材料的薄膜来说, 薄膜的晶系结构有向大块材料的晶系结构发展的趋势。所以想要得到机械强度高, 化学稳定性和热稳定性好的薄膜, 首先应当选择可能具有这些特性的薄膜材料。

从对薄膜机械性能和化学性能的要求出发, 很自然地要求薄膜要具有理想的结构。薄膜结构, 可以从两方面进行分析, 一个是薄膜的晶系结构, 一个是薄膜晶粒生长的状况、晶粒大小和表面形貌, 对多种薄膜的结构和牢固性进行分析比较, 可以发现以下特点:

从晶系结构方面来看, 多晶比单面好, 无定形比结晶膜好, 从表面形貌方面来看, 柱状生长比片状生长好, 颗粒小的比颗粒大好, 网络状比颗粒状好。把两个方面综合起来则得到无定形网络状结构的薄膜一般具有较好的牢固性。 SiO_2 薄膜就是这种结构。

根据薄膜机械强度的优劣, 人们常把薄膜分成硬膜和软膜两类。 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 膜属于硬膜, ZnS 、 ThOF_2 、 Na_3AlF_6 属于软膜。然而事物总是一分为二的, 对于软膜和硬膜来讲, 也是如此, 这不仅因为软膜和硬膜本身就是相比较而存在的, 而且还因为他们一定条件下能各自向相反的方面转化。这里的条件既可以是薄膜的淀积条件, 也可以是薄膜的使用条件。有关这一方面问题, 我们将在后面专门论及。

2. 薄膜与基体、薄膜与薄膜之间要有良好的结合力

关于结合力的本质在前面的论述中已经提及, 这里所不同的, 不是指一种材料本身的结合问题, 而是指不同材料之间的结合问题。薄膜在基体上的淀积过程, 一般理解为薄膜分子

被基体吸附而凝结的过程。所以薄膜与基体是靠范德瓦尔斯力也就是二种分子之间的统计净引力而相互结合的。从这种认识出发可以得出,薄膜与基体的结合力比薄膜本身的结合力小,所以薄膜破坏时,比较容易从基体上脱落。这种认识虽然反映了一部份事实,但是却并不全面。事实上,薄膜在基体上淀积时,既存在物理吸附,也存在化学结合。也可能开始是物理吸附,而后逐渐向化学结合过渡。当物理吸附占优势时薄膜与基体的结合就不牢,当化学结合占优势时薄膜与基体的结合就牢。究竟是哪种结合强些哪种结合弱些,首先取决于材料。一般来说,和基体的晶系结构及分子相类似的薄膜与基体有更大的结合力。由 Ge 基体上淀积 ZnS 膜的剖面结构分析可以看出,某些 ZnS 的晶粒可以渗入到 Ge 基体的内部,这就是说 ZnS 和 Ge 形成了固溶体。薄膜在基体中形成固溶体并不是 Ge 基体上 ZnS 膜的特有现象,原则上说,只要薄膜在基体上淀积都可能形成固溶体,薄膜与基体的结合力越大,基体对薄膜分子的溶解度越大,薄膜的附着性也就越好。

薄膜与薄膜之间的结合是和薄膜与基体之间的结合相类似的。事实上,当某一种材料的薄膜在另一种材料的薄膜上淀积时,后一种材料的薄膜就是新的基体。所不同的是新淀积的薄膜还是一个不稳定的结晶体,结合力与破坏力的矛盾运动在这里表现得更为突出了。初步的研究表明,一般的软膜与软膜,硬膜与硬膜都能较好地结合,而硬膜与软膜之间的结合却是困难的,例如 SiO_2 与 TiO_2 可以配制成机械牢固性非常好的多层反射膜,而 SiO_2 和 ZnS 配制的反射膜,牢固性就较差。这个现象是不难理解的,事实上,硬膜之所以硬,软膜之所以软,主要是由薄膜的内部结构决定的。不同结构的膜层之间很容易形成自然的分界面而影响它们之间的相互作用。

3. 薄膜材料要有适宜的应力性质和应力大小。

应力对于薄膜的某一分子层来说,可以看成是一种外力,但是作为薄膜的整体而言,应力则是一种内部破坏力。所以薄膜应力的性质和大小随着薄膜的不同而不同。由薄膜的应力测量可以看出,一般情况下,一种薄膜的应力性质总是一样的,而且应力的的大小随淀积条件的变化规律,也随材料的不同而不同。

薄膜的应力,是薄膜分子层之间的作用力,由于每相邻分子层之间都有应力产生,所以由内应力所产生的薄膜破坏力,随着膜厚的增大而增大,当膜层厚到一定程度时,这种破坏力就会超过薄膜分子之间的结合力而导致薄膜的破坏,这时的薄膜厚度叫做破裂厚度。不同的薄膜有不同的破裂厚度, MgF_2 只有 6~7 千埃,而 ZnS 可以超过 5 微米而不坏。

正因为随着薄膜厚度的增大薄膜的应力有导致薄膜破坏的可能,所以在用不同材料配制多层反射膜时,应选取应力性质相反的材料,这样,由于张应力和压应力的相互抵消而降低了整个膜层的剩余破坏力,从而大大增加多层膜的破坏厚度,薄膜的牢固性也就可能提高。当然这种选择不是绝对的,因为在研究薄膜结合力和膜层应力的矛盾运动中,膜层结合力是处于主导地位的,只要膜层之间具有足够大的结合力,薄膜就很少被破坏,例如 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜都是呈现张应力的,但是由它们组合配制的反射膜却仍然可能有很好的牢固性。

4. 在应用光波段没有明显的光吸收。

对于光学薄膜特别对于激光薄膜来说,这一个要求是非常明显的。此外,对于不同的应用还有其他一些要求,这里就不一一例举了。

考虑到以上要求和薄膜的光学性质对薄膜材料的要求,我们针对不同的需要,目前主要采用三种膜系组合来做高反射介质膜。

$\text{ZiO}_2\text{-SiO}_2$ 高反射膜——主要用于高能激光器；

ZnS-MgF_2 高反射膜——用于低能激光器；

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 高反射膜——用做耐高温反射板。

总之，对薄膜材料及薄膜内部运动规律进行研究是改善薄膜的牢固性的基础。在研究薄膜的牢固性时首先应该把这方面问题搞清楚，以便选择相应的材料，制备不同类型的薄膜。然而，随着薄膜工作的发展，现有的薄膜材料越来越不能满足需要，为了开阔薄膜材料领域，积极改进薄膜的力学和光学性质，采用混合材料是一条很重要的途径，因为这项工作我们刚开始接触，还谈不出什么，但是可以预言，随着各种各样具有奇异特性的固溶体薄膜的出现，薄膜工作会出现一种丰富多彩的新局面。

二、薄膜淀积工艺是决定薄膜牢固性的重要条件

以上我们主要研究了薄膜材料在薄膜牢固性中的作用，阐明了薄膜材料的内部矛盾运动是薄膜牢固性变化的根据。但是辩证唯物主义在突出内因作用的同时也十分重视外因的作用。因为任何事物的矛盾运动无不是在一定条件下进行的，也只有在一定条件下才能促进事物向着有利的方向转变。

温度虽然不能把石头变成鸡子，但是没有适当的温度鸡蛋也不可能变成鸡子。前者强调了内因的作用，后者便说明了条件的重要。前面已经说过，薄膜的淀积过程是薄膜内部的结合力与破坏力矛盾运动的过程，为了得到牢固性良好的薄膜，就要积极创造条件发展薄膜的结合力，控制薄膜的破坏力，促进这种矛盾运动向着增强薄膜牢固性的方向发展。

良好的薄膜材料，只是说明有可能得到牢固的光学薄膜，但是要把这种可能变成现实，那就必须选择适当的淀积条件。薄膜工作者不可能脱离开薄膜材料的可能而企图获得非常理想的光学薄膜，但是他们却可以凭借材料所给出的可能性，创造各种工艺条件，制备出比较优质的光学薄膜来。从某种意义上说，这后面一点正是薄膜工作者的主要责任。下面我们简单地叙述一下，淀积条件是怎样通过薄膜内部的矛盾运动对薄膜的牢固性发挥作用的。

1. 蒸汽源对薄膜牢固性的作用

采用一定的工艺措施使薄膜材料挥发变成高速定向运动的蒸汽的部份统称为蒸汽源，目前常用的蒸汽源基本可以分为溅射蒸汽源、热蒸发蒸汽源以及把它们结合起来的离子喷镀蒸汽源三类。阴极溅射、射频溅射等属于第一类，电阻加热、高频加热、电子束加热都属于第二类。作为蒸汽源，首先要求它能够保持材料的纯度，这就是说，蒸汽源既不能把杂质引入薄膜材料，又不能使材料分解变质。此外，蒸汽源应使薄膜材料蒸发部位的各部份受热均匀，也就是说使材料蒸汽的速度分布维持大体一致。在以上条件都能满足的情况下，蒸汽源所能产生的就是以一定初速度运动的材料蒸汽。这就是说，不同类型的蒸汽源，除了产生的蒸汽的功能可能不同之外，不应有更本质的区别。所以说，蒸汽源对薄膜牢固性的影响，实际上就是薄膜材料蒸汽的功能对薄膜牢固性的影响。对于电子束加热蒸汽源来讲，还有一个二次电子对膜面的轰击作用，这个作用也会改变薄膜结构，甚至会使膜面受到破坏，但这种情况仅是在把电子的动能转变成热能时的一种附带现象，它是可以消除的，并不是这种蒸汽源的必然规律。

当材料蒸汽的分子以较高的速度到达基体时，它们就有可能冲破基体表面的气体吸附层

而深入到基体内部与基体形成更紧密的结合，与此同时，材料分子在基体表面的迁移率降低，增加了结晶团粒的数量，减少了大颗粒结晶的几率。所以，一般来说，材料分子垂直方向的动能越大，淀积薄膜的机械牢固性越好，薄膜的质密性也越高。正因为溅射蒸汽源所获得的蒸汽比热蒸发蒸汽源有更大的动能，所以，溅射膜的机械牢固性一般都比热蒸发膜好。另一方面，在材料分子以较高的动能进行淀积时，它们在基体表面的迁移率降低，薄膜分子之间偏离平衡位置的可能性就越大，这时，薄膜的应力就有可能增加。

以上考虑的是材料蒸汽垂直入射基体时的情形，当材料蒸汽斜入射基体时，蒸汽速度可以分解为垂直分量和水平分量。对于水平分量来讲，速度越高迁移率越大，它所起的作用与垂直分量恰好相反。所以材料蒸汽斜入射基体时薄膜牢固性与蒸发速度的关系比较复杂，必须对具体情况进行具体分析。

增加材料蒸汽的动能是靠提高源的温度（热蒸发）或提高放电离子的动能（溅射）来实现的。所以其动能的增加是有限的。同时，材料蒸汽的动能增加到一定程度，就可能有大的分子集团脱离蒸汽源到达基体表面，这时就有可能形成结晶缺陷，薄膜表面也由于大颗粒的淀积而变粗糙，从而使薄膜的光学和力学性能降低。

2. 真空度和剩余气体成份对薄膜牢固性的影响。

真空镀膜是在真空中进行的，所以，真空度和剩余气体的成份对薄膜的牢固性是有很大影响的。真空度对薄膜的作用可以表现为两个过程，一是材料蒸汽分子在真空室内运行时会受到剩余气体分子的碰撞而改变运行的速度和方向，严重时会使它们蜕变成无方向性的混乱运动气体，使薄膜或者不能淀积，或者淀积成松散粗糙的附着物。所以，在真空镀膜时，一定要求一定的真空度。当真空度高到一定程度，以致气体分子的平均自由程比蒸汽源到基体间的距离大很多时，这种碰撞作用实际上是可以忽略的，例如，在剩余气体的压力为 10^{-5} 托时，气体分子的平均自由程为 4.5 米，对于蒸发距离为 10~20 厘米的镀膜装置来说，材料分子受到剩余气体分子的碰撞几率仅为百分之一左右。这时气体碰撞对薄膜质量的影响已经很小了。第二个过程发生在基体表面上。按照气体动力学原理，理想气体与容器表面的碰撞几率与压强成正比。在真空度为 10^{-5} 托的情况下，一秒钟内可能在基体表面形成一个剩余气体的单分子层，这就是说，在基体表面上参加淀积过程的矛盾运动的不仅有材料蒸汽分子，而且还有剩余气体分子。剩余气体的分子不仅可能为基体所吸附，而且可能进入薄膜内部，和材料分子相互作用，从而影响薄膜的化学成份和结晶构造。严重时会使薄膜的性质完全发生变化。这种矛盾运动的具体过程，既和参加运动的剩余气体分子的数量有关，也和它们的成份有关。例如，当剩余气体内包含一定数量的扩散泵油蒸汽时，会大大降低薄膜的牢固性，甚至会导致薄膜破裂。此外，剩余气体还可能和蒸发材料发生化学反应而改变蒸发材料的成份。一般来讲，当薄膜的淀积速率比剩余气体的附着率大很多或者有害气体的成份降低到很低时，剩余气体与蒸发材料或薄膜之间的相互作用，也可以变得很小。超高无油真空系统，正是为了消除这种作用而采用的真空镀膜设备。

但是，剩余气体分子参加薄膜淀积过程的矛盾运动，并非完全是坏事。在某些情况下，正是用控制剩余气体的成份和数量的办法来蒸镀我们理想的薄膜。反应蒸发技术、离子氧蒸发技术等镀膜工艺，都是在这个基础上发展起来的。实验证明，在薄膜淀积的过程中，并不是所有的薄膜都是真空度越高越好的。例如大多数氧化物材料都适于在 1×10^{-4} 托真空度下进行蒸发，更高的真空度反而不好。

3. 基体温度对薄膜牢固性的影响

薄膜是在基体上淀积的,所以,基体的状况对薄膜的淀积影响很大。其中基体温度就是一个重要的淀积条件。当基体温度提高时,基体的熵降低而自由能增加,因而薄膜分子在薄膜表面的迁移率增加且反蒸发几率增加。这时,只有更大的结晶颗粒才有可能在基体上淀积,所以,薄膜的结晶颗粒变大。同时,由于材料分子迁移率的提高,使得薄膜分子有可能在更接近平衡位置的地方凝结,薄膜的内应力也就相应降低。从另一方面来说,由于基体的自由能随着基体温度的提高而提高,这时薄膜分子可以深入到基体内部与基体构成紧密结合的固溶体。由于以上原因,在基体温度较高的情况下淀积的薄膜,一般的机械牢固性都比较好,但结晶颗粒比较大。

提高基体温度对提高薄膜的牢固性是比较有效的。例如,在较低的基体温度下淀积的 MgF_2 膜比较松软,而基体温度提高后则变得比较坚硬, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 多层反射膜在低的基体温度下很容易破裂,在适当的基体温度下却变得非常牢固。然而,不少薄膜在基体温度高到一定程度后,由于结晶颗粒的变大会使膜层发雾,从而降低薄膜的光学质量和抗激光强度。例如较厚的 ZnS 膜和一些软性的氧化物膜都很容易出现这种情况。所以,在选择薄膜的基体温度时,掌握这个适当的温度是很重要的。

基体温度的变化不仅会引起结晶颗粒的变化,而且还会引起晶系的变化。在室温下淀积的 ZrO_2 膜是无定型结构,但在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 的基体温度下, ZrO_2 膜就转化为立方晶系结构。

基体温度对薄膜牢固性的影响不仅表现在真空淀积的过程中,而且还表现在大气中的退火处理中。事实上,薄膜在大气中的退火过程,是薄膜与大气相互作用的过程,也是薄膜进行再结晶的过程,实验证明,退火温度严重地影响着某些薄膜的结晶构造。以室温淀积的 ZrO_2 膜为例,不进行退火处理的是无定型结构,退火温度为 450°C 时为立方结构,退火温度在 600°C 以上时则变成单斜结构。薄膜的这种性质,可用来改进它们的牢固性。例如,不进行退火处理的 $\text{ZnS} \cdot \text{MgF}_2$ 膜,机械牢固性不好,防潮能力也很差,但是经过 300°C 以上的高温处理后,机械牢固性和防潮能力都有很大改进。

4. 淀积速率对薄膜牢固性的影响

淀积速率一般指的是薄膜厚度的增长速率。但是,作为薄膜淀积的一个条件,应理解为单位时间内到达基体表面的薄膜材料分子数。

上面已经讲过,薄膜淀积的过程是薄膜材料分子在基体上吸附、运动、凝结、反蒸发的综合平衡过程。一般来讲,单个材料分子或个别分子对在基体上吸附时是不会形成稳定的结构的,只有当若干分子对组成大的分子群之后,才可能形成稳定的结构。这样的分子群可能形成凝结中心,薄膜正是沿着这些凝结中心外延发展而成的。当淀积速率较低时,凝结过程只能在大的凝结中心上形成,所以,薄膜的结晶颗粒比较大,缺陷也比较多。当淀积速率比较大时,凝结中心密度增加,使得结晶颗粒变得较为细密,薄膜牢固性也有所提高。但是随着薄膜淀积率的提高,薄膜分子的迁移率会降低,这样会使薄膜的应力增加。

提高淀积速率可以采用两种措施,一种是增加蒸发速率,一种是扩大蒸汽源蒸发面积。前者 and 材料蒸汽分子的动能增加一起发挥作用,后者比较符合我们现在讨论的情况。

讨 论

在上面的讨论中，我们既分析了薄膜本身的运动规律，也研究了影响薄膜力学性质的几个主要的淀积参量。毛主席教导我们：“世界上的事情是复杂的，是由各方面的因素决定的。看问题要从各方面去看，不能只从单方面看。”在研究薄膜的牢固性时，我们分清主次，把影响薄膜牢固性的几个矛盾着的侧面孤立起来，逐一地进行分析是必要的。但是，与此同时，我们还必须注意到它们之间的相互联系，注意它们之间在一定条件下的矛盾运动。就拿几个主要的淀积参量来说吧，它们虽然各自有着不同的特点，对薄膜的牢固性也有不同的贡献，但是，它们之间又是相互联系、相互影响、相互制约的。例如，材料蒸汽分子动能的增加作用在基体上之后就会引起基体温度的升高，薄膜淀积速率的降低也会导致真空度对薄膜性质影响的加强，基体温度不但会影响薄膜的结晶生长，而且也会影响剩余气体和薄膜之间的相互作用，淀积速率又往往和蒸汽源的温度联系在一起，等等。这一切都说明，如果只注意矛盾运动的各个侧面而不注意研究它们之间的相互联系，就可能堕入机械论或形而上学的泥坑，使研究工作步入歧途。

此外，薄膜的牢固性既然是薄膜内部的结合力与各种破坏力矛盾运动的综合结果，那么，在分析薄膜牢固性时，不仅要看到薄膜本身的特点，而且还要注意分析薄膜的应用条件对薄膜的作用。例如，如果把薄膜暴露在潮湿的空气中，就要看到水汽对薄膜的作用；如果把薄膜应用于海上，就要考虑酸、碱、盐对薄膜的作用；如果应用于高寒和高温，就要分析温度对薄膜的影响；如果应用于激光，就要研究激光与薄膜的相互作用过程。总之，我们既要研究一般规律，又要分析特殊矛盾，既要看到薄膜内部的矛盾运动对薄膜牢固性的影响，又要了解外界条件是怎样发生作用的。只有这样，我们才能充分了解影响薄膜牢固性的因素，也只有这样，才有可能制备出适用于各种不同应用的光学薄膜来。

二氧化锆(ZrO_2)-二氧化硅(SiO_2)反射膜的制备

电子枪技术在真空镀膜中的应用, 解决了过去一般用热舟蒸发方法所不能解决的高熔点材料的蒸发问题。我们采用电子枪蒸涂的二氧化锆-二氧化硅反射膜, 自 1970 年试用以来, 在一般中、小型激光器件中已显示出一些特有的优越性(如能防潮、防酸碱腐蚀、耐高温、机械强度高), 颇受兄弟单位欢迎, 但这种膜散射损失较大, 实际反射率一般却比较低, 有待进一步提高。

一、反射膜的简单原理

在基板上(如玻璃)交替地涂制光学厚度均为 $\lambda/4$ 的高折射率及低折射率的介质若干层, 由于光的干涉原理, 使得所有界面的反射光在离开最上层界面时均同位相, 所以获得了在某一波长范围内反射最大值的膜层。这种膜系的制备方法最简单, 而且具有高反射率, 所以一般均采用这种膜系来涂制反射膜, 这种膜系可以用下列形式表示:

$$GHLHLHL\cdots HA$$

式中, G 为基板, H 为高折射率(n_2)的 $\lambda/4$ 薄膜, L 为低折射率(n_1)的 $\lambda/4$ 薄膜, A 为空气。

当光线垂直入射时, 计算多层膜各层反射率的公式如下(n_g 为玻璃基板的折射率):

$$R_{2N+1} = \left[\frac{1 - \frac{n_g}{n_2^2} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}}{1 + \frac{n_g}{n_2^2} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}} \right]^2 \cdots \cdots (1)$$

$$R_{2N} = \left[\frac{1 - n_g \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}}{1 + n_g \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}} \right]^2 \cdots \cdots (2)$$

$$N=1, 2, 3, \cdots$$

在 1.06μ 处, 二氧化锆的折射率 $n_2=1.9$, 二氧化硅的折射率 $n_1=1.46$, 基板为 K_8 玻璃, 折射率 $n_g=1.51$ 。

经过计算, 得到各层的反射率, 单层反射率是 16.6%, 23 层的反射率是 99.5%, 25 层的反射率可达 99.7%。

下面将我们计算的结果列入表 1。

表 1 各 层 薄 膜 的 反 射 率

层 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
反 射 率(R%)	16.6	0.34	36.5	9.7	55.8	27.7	70.9	47.7	81.7	64.8	88.7	77.4
层 数	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	25
反 射 率(R%)	93.2	86.1	95.8	91.6	97.6	94.9	98.6	97.0	99.2	98.2	99.5	99.7

二、实 验 条 件

蒸涂设备

我们所用的镀膜机是由上海曙光机械厂制造的(GDM—300B)。经过改装,安置了两只简易环形电子枪,它的阳极部分通水冷却,阴极等部分不通水冷却。枪头采取交替使用的方法。这两只枪头合用一台高压电源,电源功率是20千伏×200毫安=4千瓦。

蒸涂材料

二氧化锆是一种白色物质,我们用的是一般工业纯,纯度为99.5%。经过处理,压成块状的材料。二氧化硅是一种无色固体,我们用的是高纯石英玻璃,它们的性能见表2。

表 2 二 氧 化 锆、二 氧 化 硅 的 特 性

材 料 名 称	分 子 式	熔 点(℃)	折 射 率	透 明 范 围(微米)	特 性
二 氧 化 锆	ZrO ₂	2677	1.90*	0.3~7	溶于浓硫酸、氢氟酸
二 氧 化 硅	SiO ₂	1728	1.46	0.2~8	溶于氢氟酸,稍溶于强碱

* 这是指在1.06μ位置测得的折射率。

蒸涂参数

利用电子枪蒸发时,不能用聚焦后的焦点打在被蒸材料上面,以免过热而产生分解现象,另一方面,由于焦斑过分集中,也会导致淀积率的减低,所以在保证蒸发功率的前提下,尽可能使焦斑大一些。我们蒸发二氧化锆—二氧化硅材料时的数据列入表3。

表 3 蒸 发 二 氧 化 锆—二 氧 化 硅 材 料 的 有 关 参 数

材 料 名 称	灯 丝 电 流 (安培)	负 电 压 (千伏)	电 子 流 (毫安)	功 率 (瓦)	焦 斑 面 积 (毫米 ²)	功率密度 (瓦/毫米 ²)	蒸 涂 λ/4 层 的 时 间 (分)
二 氧 化 锆	20	4	100	400	50	8	1.5~2
二 氧 化 硅	18	3	100	300	60	5	1~1.5

三、实 验 结 果

为了搞清二氧化锆—二氧化硅反射膜的基本特性,提高膜层质量,我们对二氧化锆—二氧

化硅的蒸涂条件和膜系组合，作了一些实验，现将一些初步的实验结果归纳如下：

1. 基板温度对二氧化锆单层膜光学性质及抗激光强度的影响。

基板温度对膜层结构和膜层的光学性质，都有较大的影响。为了探明 ZrO_2 膜的特性，我们在不同的基板温度下，蒸涂了 ZrO_2 单层膜，并把它们的光学特性和抗激光强度进行了比较，所得结果列入表 4 和图 1、2。

表 4 基板烘烤温度对 ZrO_2 单层膜的影响

样 品 编 号	烘烤温度(℃)	折 射 率 (n)	透 过 率 T (%)	阈 值 (焦耳/毫米 ²)
1	15	1.78	83.5	22
2	60	1.80	81.8	55
3	100	1.88	81.0	31
4	150	1.88	81.0	35
5	200	1.93	79.3	52
6	250	1.89	80.8	34
7	300	1.88	81.0	32

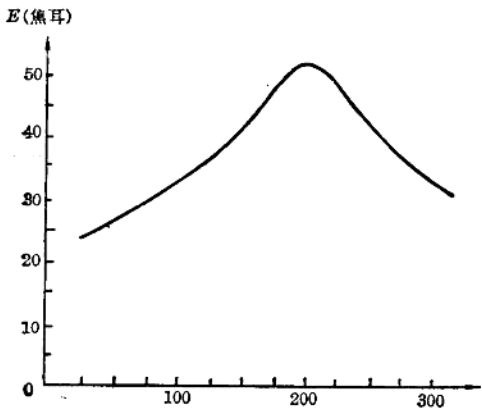


图 1 基板温度对阈值的影响

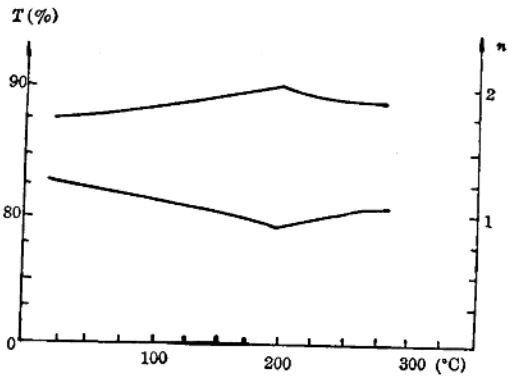


图 2 基板温度对透过率折射率的影响

由上图表我们可以看出， ZrO_2 膜的光学性质和抗激光强度与基板温度的关系比较复杂。基板不加热时， ZrO_2 膜折射率较低，抗激光强度也比较低，随着基板温度的提高， ZrO_2 膜的折射率增加，抗激光强度也相应增加，当基板温度升到 200°C 左右时，折射率达 1.9 以上，破坏阈值大于 50 焦耳/毫米²，进一步提高基板温度，我们发现 ZrO_2 膜的折射率下降，破坏阈值也随着下降。

破坏阈值随着折射率的提高而提高，这个结果是十分有意义的，我们选择适当的蒸涂条件，不仅可以改进 ZrO_2 膜的光学性质，也可以提高它的抗激光强度。

2. 基板温度和在空气中烘烤对 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 多层膜光学性质及抗激光强度的影响。

为了进一步研究烘烤条件对 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 膜组特性的影响，我们在不同基板温度下制备了

$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 15 层膜, 并以不同的温度在空气中进行烘烤, 然后对其光学性质和抗激光强度进行比较, 所得结果列入表 5。

表 5 15 层多层膜与烘烤温度的关系

样 品 编 号	基 板 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	空气中烘烤温度 ($^{\circ}\text{C}$)	中 心 波 长 $\lambda_0(\mu)$	透 过 率 $T_0(\%)$	阈 值 (焦耳/毫米 ²)
1	不加烘烤*	室 温**	1.127	4.5	11
1	不加烘烤	100	1.121	4	10
1	不加烘烤	200	1.119	4	15
1	不加烘烤	300	1.086	3.8	9
2	120	室 温	1.124	4	17
2	120	100	1.111	3.5	13
2	120	200	1.114	3.8	18
2	120	300	1.111	3.9	9
3	200	室 温	1.117	5	11
3	200	100	1.117	5	10
3	200	200	1.117	4.7	12
3	200	300	1.111	4.8	8

* 表示在真空室内对基板不加烘烤时, 基板由于受电子枪的强热辐射作用, 所以它的本身温度竟可升到 72°C 。

** 当时房间内的温度为 15°C

由表 5 可知:

(1) 涂好以后, 再放入空气中烘烤, 若烘烤温度低于基板预先加热温度, 则无影响, 若超过预先加热温度, 则可以使中心波长向短波方向移动, 温度越高, 时间越长, 移动亦越多。一般说来, 温度升高 200°C , 波长约有 200 埃的偏移。

(2) 在聚光灯下观察, 烘烤温度过高, 若超过 300°C 以上, 则会对膜层的透明度有所影响(看来膜层的晶格发生了变化, 间隙变大), 散射有所增加, 所以阈值亦相应地减低了。

(3) 当基板烘烤温度为 120°C , 涂好之后, 放入空气中烘烤, 温度为 200°C 时, 阈值可达 18 焦耳/毫米², 但一般小于 10 焦耳/毫米²。根据以往的实验结果, 得出这样的体会: 蒸涂之前的基板烘烤温度在 150°C 左右, 涂好之后, 放在空气中烘烤, 烘烤温度以 200°C 为宜。我们认为, 这个时候, 材料之间的内应力消除得最佳, 和基板的结合力亦最强, 因此, 涂出来的高反射膜性能是好的。

实验证明: 基板不加热时, 膜层内应力较大, 特别对大面积基板, 有时会形成破膜(即没有涂完, 膜层就破裂了), 所以选择适当的基板温度, 对制备 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 膜是非常重要的。

3. 层数与阈值之间的关系

我们知道, 二氧化锆的单层膜抗激光强度较高, 而由二氧化锆与二氧化硅制成的多层膜, 则抗激光强度显著减弱。

为了寻出 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 的奇数层的递增与激光破坏阈值之间的变化关系, 我们做了数次实验, 从这些结果中, 可以得出这样的看法: 阈值大小随着奇数膜层数量的递增而减小。

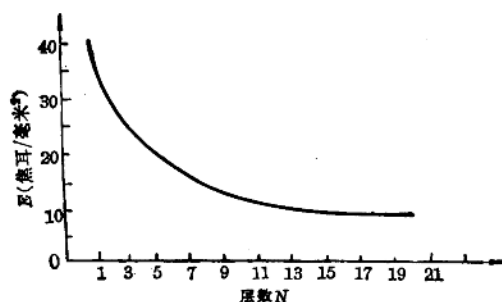


图3 奇数层的变化对阈值的影响

图3说明,在这条 $E-N$ 曲线里,它的开始几层的阈值变化率较大,到了11层以后,阈值变化率就很缓慢,这时的曲线显得很平坦了。这说明,层数增加到一定数值后,抗激光能力就差不多了。

四、讨 论

我们采用的材料,二氧化锆是一种高温陶瓷,二氧化硅是熔融石英玻璃。它们本身就有很好的耐热、耐磨、热膨胀系数小等特点。在制备高反射膜的过程中,基板温度选择在 $120\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之间,并在空气中烘烤到 200°C 左右,使膜层的内应力得以很好地消除,则可以得到满意的高反射膜。

我们制备的高反射膜有以下几个特点:

- (1) 23层反射膜透过率小于0.5%,基本上满足了激光器件的使用要求;
- (2) 能适应恶劣的外界条件,即使浸在水中,其性能也不受影响;
- (3) 机械牢固性很强,用力擦拭时,膜面不会出现任何伤痕;
- (4) 能经受温度剧变的考验,若从数百度的高温内取出立即投入冰水中,膜层也不会发生破裂;
- (5) 能经受较大功率和较高重复频率的激光的作用。

但是,二氧化锆-二氧化硅膜的蒸涂工作,我们做的还不够多,对这种膜的了解还很肤浅。为了进一步提高膜层质量,适应激光工作发展的需要,就必须做更深更细的探讨:

1. ZrO_2 微量热分解,对膜层质量影响很大,为了改进膜层性能,想办法防止热分解或对分解的成分进行再氧化是必要的。要做到这一点,首先就得对材料分解的情况和膜层的成分进行精确的分析。这个工作我们虽然做过一些,但受到仪器精度限制,没有得到满意的结果。

2. 随着激光器件能量的提高,激光对膜层的破坏是个很大的问题。激光对物质破坏的机理我们了解得还不多。这里需要考虑的问题是引起激光对膜层破坏的主要因素是什么?如果是杂质,那么哪几种杂质起主要作用?如果是蒸涂工艺,那么蒸涂工艺怎样影响破坏性能的?什么样的工艺过程会获得最好的结果?如果是物质的本征特性,那么这种膜抗激光强度的极限值是多少?

3. 由于蒸涂过程中的大颗粒喷溅和二次电子效应,对于全反射膜来说,层数又比较多,所以这种膜散射比较大,实际反射率较低,使这种膜的应用受到一定限制。所以减少膜层的