双源共蒸法制备非均匀膜的模型分析

沈自才120 王英剑10 范正修10 邵建达10

1(中国科学院上海光学精密机械研究所,上海 201800)

²(中国科学院研究生院,北京 100039)

(2004年5月31日收到2004年7月16日收到修改稿)

探讨了双源共蒸法制备非均匀薄膜的堆积模型,并给出了非均匀膜的沉积速率与两种膜料沉积速率的关系. 当两种膜料的沉积单分子大小近似相等或者小分子沉积速率远大于大分子时,可以近似认为混合介质膜的沉积速 率等于两种膜料的沉积速率之和;当两种膜料的沉积单分子大小不满足近似相等且两种膜料的沉积速率可比较 时,非均匀膜的沉积速率不能简单地用两种膜料的沉积速率之和来近似,它将随两种膜料沉积单分子的大小不同 和沉积速率比不同按照不同的规律变化,并在文中给出了不同情况下的非均匀膜的沉积速率变化规律.

关键词:非均匀膜,共蒸法,模型 PACC:6855,8115G,8110B

1.引 言

渐变折射率薄膜,又称为非均匀膜,其主要特 征为沿着膜层表面的法线方向折射率连续变化,而 在垂直于法线的水平方向上折射率保持不变¹¹.传 统光学薄膜是基于分层介质理论模型来设计的,但 是,由于膜层之间存在界面,界面的跃变特性及其不 稳定性,使得某些特定的光谱性能很难实现,且膜层 间的界面是形成损伤或性能退化的薄弱环节;而非 均匀膜既消除了膜层间的界面,又极大地增加了膜 系设计的调控度,因此,越来越受到科研工作者的重 视并得到了应用.

渐变折射率薄膜的研究起步虽然较早,但是与 均匀薄膜相比,研究的并不是很多.在应用上,目前 主要是用在减反射膜、太阳能玻璃吸收膜、啁啾介质 激光镜^[23]和 rugate 滤光片^[45]等.

非均匀薄膜的制备方法可以分为三大类:一是 多源共蒸法,即同时从几个源蒸发不同的膜料,通过 不同膜料蒸发速率的变化来实现混合介质膜的折射 率的渐变;二是反应沉积法,即通过逐渐改变反应沉 积条件来实现折射率的渐变;三是沉积参数(如沉积 温度,基底温度,气压)的变化来实现折射率的变化, 但这仅仅带来折射率的微小改变.目前研究的主要 是反应沉积法和多源共蒸法.

多源共蒸法制备光学薄膜,关键是要精确控制

不同膜料的沉积速率,从而来实现混合介质膜的折 射率的逐渐变化^[6],但是通常是利用梯度模型等效 连续变化的渐变折射率薄膜^{7,8]}.而对多元共蒸法制 备渐变折射率薄膜,为了简单考虑,一般假设总的沉 积速率不受单分子体积大小的影响,为各膜料的沉 积速率之和,从而带来很大的误差.

杨宁等^{9,00}对薄膜生长的动力学模型已经进行 过一些探讨.本文以双源共蒸法为例,不考虑薄膜沉 积的动力学过程,从不同膜料的单分子体积大小之 比和沉积速率之比入手,建立了不同沉积模型,来探 讨膜料单分子体积比不同的情况和沉积速率之比不 同的情况下,总的沉积速率与各膜料的沉积速率的 关系,从而为设计和制备渐变折射率薄膜提供理论 上的指导,并对实现计算机自动控制具有重要意义.

2. 双源共蒸法制备非均匀膜的制备 机理

在利用双源共蒸镀法制备渐变折射率薄膜时, 可采用高、低折射率两种膜料,通过连续改变沉积膜 料的沉积速率比,进而改变沉积混合介质膜中的不 同膜料的分子数密度比,从而实现混合介质膜的折 射率在两种膜料的折射率大小范围内连续变化;优 点是两源相对于多源更容易控制且可实现折射率的 逐渐变化;方法是分别用两个蒸发源同时蒸发,通过 连续改变其中一种膜料的沉积速率或者同时改变两 种膜料的沉积速率 ;膜料沉积速率可通过速率控制 器来控制 ,目前主要是采用石英晶体振荡控制 ,可以 通过计算机来控制沉积速率 ,基本示意图见图 1.



图 1 共混合蒸镀混合介质膜示意图

3. 渐变折射率薄膜的堆积模型

对双源共蒸法制备渐变折射率薄膜,可以将膜料的沉积单分子看成是具有一定大小的球体,假设两种高低折射率膜料的折射率分别为 n_1 , n_2 ,两种 膜料的单分子的体积分别为 v_1 , v_2 ,两种膜料的单 分子的半径分别为 r_1 , r_2 ,并且满足 $r_1 > r_2$.

在共蒸法沉积混合介质膜的过程中,当膜料的 沉积单分子大小近似相等时,可以认为膜料的单分 子是逐层堆积生长的,不同的膜料在基底上的堆积 遵从球体紧密堆积原理^[11],在第一层沉积完后,第 二层沉积在第一层的空隙上,第三层沉积分子的排 列有两种方式,其一是从垂直于图面观察,正好于第 一层重复,如图 ((a),称为六方紧密堆积;其二是第 三层落在穿透两层的空隙上,如图 ((b),称为立方 紧密堆积.在材料科学中,紧密堆积原理常用来解释 晶体的微观结构,在薄膜科学中,也可用它来描述沉 积模型.当膜料沉积单分子半径大小近似相等时,可 近似按六方紧密堆积或者立方紧密堆积来处理,随 着沉积的进行,膜料的分子逐层的堆积上去,如图 3.由分析可知,若有 n 个等大球体单分子作紧密堆 积时,必定有 n 个八面体空隙和 2n 个四面体空隙. 若两种沉积膜料的单分子体积大小不同,则可以看成不等大球体堆积,较大的球体成等大球体紧密堆积方式,较小的球体按其本身的大小,充填在八面体或者四面体空隙中,形成不等大球体的紧密堆积.



图 2 紧密堆积方式



图 3 两层球体紧密堆积方式

若小分子恰好填充在大分子的四面体空隙时, 如图 4(a),由计算可以得到 $r_2/r_1 = 0.225$;若小分子 恰好填充在大分子的八面体空隙中,如图 4(b),由 计算可以得到 $r_2/r_1 = 0.414$.



图 4 三种空隙结构简图

若小分子的半径继续增大,大分子的排列将变 形 当小分子的半径与大分子半径比达到 r₂/r₁ = 0.732 时,可将大分子的排列看作是立方体堆积,小 分子填充在大分子的立方体空隙中,如图 4(c),此 时大分子将不按照紧密堆积原理排列,可以分析知 道有 n 个大分子将有n 个立方体空隙.

由以上分析可知:

1)若 0 < r₂/r₁ < 0.225,则小分子可位于四面体
 空隙中与大分子并不完全接触,当然也就可以位于
 八面体空隙中;

2)若 0.225 < r₂/r₁ < 0.414,则小分子将把大分 子的四面体空隙撑开,而在八面体空隙中与大分子 并不完全接触;

3)若 0.414 < r₂/r₁ < 0.732,则小分子将把八面 体空隙撑开,当然也将四面体可以撑开,但是在立方 体空隙中不与大分子完全接触;

4) 若 0.732 < r₂/r₁ < 1,则小分子将把立方体堆 积大分子撑开,并在半径比趋向于 1 时,趋向于按照 等大球体的紧密堆积排列.

4. 混合介质膜的沉积速率与两种膜料 的沉积速率的关系

在用双源共蒸法沉积混合介质膜时,通常假设 混合介质膜的总的沉积速率 v 为两种膜料的沉积 速率 v_1 , v_2 之和,即满足 $v = v_1 + v_2$,同理可得到在 混合介质膜的膜厚为 x 处的总的沉积速率与各膜 料的沉积速率的关系为

 $t(x) = v_1(x) + v_2(x).$ (1) 由分析可知,当 $r_2/r_1 \approx 1$ 时,即两种膜料的沉积单分 子大小近似相等时,可以近似混合介质膜的沉积速 率为两种膜料的沉积速率之和,此外,当沉积膜料中 小分子占绝大多数,而大分子相对很少时,也可以近 似成立.

当两种膜料的单分子大小不能近似相等时,假 设体积为 V_1 的大分子在混合介质膜的膜厚为 x 时 的沉积速率为 $N_1(x)$,单位为分子/米³;体积为 V_2 的小分子在混合介质膜的膜厚为 x 时的沉积速率 为 $N_2(x)$,单位为分子/米³ 则有

$$N_{2}(x)/N_{1}(x) = \frac{v_{2}(x)/V_{2}}{v_{1}(x)/V_{1}} = \frac{v_{2}(x)/V_{1}}{v_{1}(x)/V_{2}}.$$
 (2)

此时混合介质膜的沉积速率不能用(1)式来表示,因 为两种膜料对混合介质膜的有效贡献的沉积速率 $v'_1(x) \neq v_1(x), v'_2(x) \neq v_2(x)$,此时混合介质膜的 总的沉积速率应表示为

同时的混合介质膜的沉积速率与各膜料沉积速率的 关系.

1)若 0 < r₂/r₁ ≤ 0.225,此时小分子将可完全填入大分子的四面体和八面体空隙中,由于 n 个大分子紧密堆积将产生 n 个八面体空隙和 2n 个四面体空隙,所以每 n 个大分子沉积可以产生 3n 个空隙 来填充小分子,则有

a) $0 \leq N_2(x) N_1(x) \leq 3$ 时, 由(2)式知, $v_2(x)v_1/v_1(x)v_2 \leq 3$ 即 $v_2(x) v_1(x) \geq 3v_2/v_1$,这时 小分子将完全填入大分子的空隙中,此时,两种膜料 对混合介质膜的的有效沉积速率分别为

$$v'_{1}(x) = v_{1}(x), v'_{2}(x) = 0.$$
 (4)

由(3)式知

$$v(x) = v_1(x).$$
 (5)

b)当 N₂(x)N₁(x)>3时,小分子完全填入大 分子的空隙中,剩下的小分子可以作紧密堆积,可以 推导得到两种膜料的对混合介质膜的有效沉积速率 分别为

$$v'_1(x) = v_1(x),$$

 $v'_2(x) = [1 - 3v_1(x)V_2/v_2(x)V_1]v_2(x).$ (6)
可以推导得到混合介质膜的沉积速率为

$$v(x) = v_1(x) + \left[1 - \frac{v_1(x)\mathcal{B}V_2}{v_2(x)V_1}\right]v_2(x), (7)$$

可以看到满足临界条件:

当 $N_2(x)/N_1(x) = 3 时$,

 $v(x) = v_1(x).$

当 N₂(x)N₁(x)≫3 时,即单位时间内沉积的 小分子数目远远大于沉积的大分子数目,则混合介 质膜的沉积速率满足

 $v(x) \rightarrow v_1(x) + v_2(x).$

总沉积速率与两种膜料的沉积速率比可以用图 5 表示.



图 5 r₂/r₁ ≤ 0.225 时 t(x)与 v₂(x) v₁(x)的关系图

2)若 0.225 < r₂/r₁ ≤ 0.414,则小分子将把大分
 子的四面体空隙撑开,而在八面体空隙中与大分子
 并不完全接触.因此,有

a) $0 \leq N_2(x) N_1(x) \geq 1$ 时, $v_2(x) V_1/v_1(x) V_2$ ≤ 1 即 $v_2(x) V_1(x) \leq V_2/V_1$,这时小分子可看作将 完全填入大分子的八面体空隙中,两种膜料对混合 介质膜的沉积速率有效贡献的沉积速率分别为

 $v'_{1}(x) = v_{1}(x), v'_{2}(x) = 0.$

所以总的沉积速率可近似为 $v(x) = v_1(x)$.

b)当 N₂(x)N₁(x)>1时,同理可以推导得到 混合介质膜的总的沉积速率近似为

$$v(x) = v_1(x) + \left[1 - \frac{v_1(x)V_2}{v_2(x)V_1}\right]v_2(x), \quad (8)$$

可以看到满足临界条件:

当 $N_2(x)/N_1(x) = 1$ 时,

$$v(x) = v_1(x).$$

当 $N_2(x)/N_1(x) = 3$ 时,有

$$v(x) = v_1(x)(1 + 2V_2/V_1).$$
 (9)

此时小分子可以完全填入大分子堆积空隙中, 但将四面体空隙撑开,而由紧密堆积原理可以推导 得到

$$v(x) = v_1(x \mathbf{I} 1 + (V_2/V_1)^{1/3} \mathbf{I}.$$
 (10)
由于(V_2/V_1)^{1/3} = (r_2/r_1)≤0.414,因此可以推
导得到(9)武和(10)武近似相等.

当 $N_2(x) N_1(x) ≫1$ 时,混合介质膜的沉积速 率也满足

 $v(x) \rightarrow v_1(x) + v_2(x).$

因此,混合介质膜的沉积速率(8)式近似成立, 混合介质膜的沉积速率与两种膜料的沉积速率比可 以用图6表示。



图 6 0.225 < r₂/r₁ ≤ 0.414 时 1(x)与 v₂(x)v₁(x)的关系图

3)若 0.414 < $r_2/r_1 \leq 0.732$,则小分子将把大分 子的八面体空隙撑开,而在立方体空隙中与大分子 并不完全接触.因此有 a) 0 ≤ $N_2(x)/N_1(x) ≤ 1$ 时 , $v_2(x)/V_1/v_1(x)/V_2$ ≤1 ,即 $v_2(x)/v_1(x) ≤ V_2/V_1$.

此时可以推导得到混合介质膜的总的沉积速率 可近似表示为

$$v(x) = v_1(x) \left[1 + (\sqrt{2} - 1) \frac{v_2(x)V_1}{v_1(x)V_2} \right] , (11)$$

满足临界条件:

当 $N_2(x)/N_1(x) = 0$ 时是完全的大分子紧密堆 积 此时 $v(x) = v_1(x)$.

当 $N_2(x) N_1(x) = 1$ 时是完全的大分子立方体 堆积 小分子完全位于立方体心中间 ,此时 $v(x) = \sqrt{2}v_1(x)$.

b)当 N₂(x)N₁(x)>1时,大分子的立方体空隙将被小分子完全填满,可以推导得到混合介质膜的沉积速率可近似表示为

$$v(x) = \sqrt{2}v_1(x) + \left(1 - \frac{v_1(x)V_2}{v_2(x)V_1}\right)v_2(x) (12)$$

满足临界条件:

当 $N_2(x)/N_1(x) = 1$ 时是完全的大分子立方体 堆积 小分子完全位于立方体心中间 ,此时 $v(x) = \sqrt{2}v_1(x)$.

当 N₂(x) N₁(x)≫1 时,单位时间内沉积的小 分子数目远远大于大分子的数目,混合介质膜的沉 积速率满足

 $v(x) \rightarrow v_1(x) + v_2(x).$

总的沉积速率与各膜料沉积速率比 v₂(x) v₁(x)的关系可以用图 7 表示.



图 7 0.414 < r₂/r₁ ≤ 0.732 时 1(x)与 v₂(x) v₁(x)的关系图

4) 若 0.732 < r₂/r₁ < 1,则小分子将把大分子的 立方体体心空隙撑开,而且在立方体空隙中与大分 子完全接触.因此,当

a) 0 ≤ N₂(x) N₁(x) ≤ 1 时, v₂(x) V₁/v₁(x) V₂ ≤1 即 v₂(x) v₁(x) ≤ V₂/V₁.此时可认为所有的小 分子完全填入大分子的立方体空隙中,把大分子撑 开,剩余的大分子将按紧密堆积排列,按立方体紧密 排列的这部分大分子假设其按紧密堆积排列时沉积 速率为 v_i(x),则其按立方体排列且在被撑开的情 况下,其贡献的有效沉积速率为

$$v'_1(x) = \frac{\sqrt{6}}{9}(1 + r_2/r_1)^3 v_1(x).$$
 (13)

所以可推导出

$$v(x) = \frac{N_1 - N_2}{N_1} v_1(x) + \frac{\sqrt{6}}{9} (1 + r_2/r_1)^3 v_1(x).$$
(14)

进一步推导得到

$$v(x) = v_1(x) + V_1/V_2 \left[\frac{\sqrt{6}}{9} (1 + r_2/r_1)^3 - 1 \right] v_2(x),$$
(15)

满足临界条件:

当 $N_2(x)/N_1(x) = 0$ 时,仅大分子存在,即 $v(x) = v_1(x)$.

当 N₂(x)N₁(x)=1时,是完全的立方体堆积, 是被小分子撑开的立方体堆积,满足

$$v(x) = \frac{\sqrt{6}}{9}(1 + r_2/r_1)^3 v_1(x).$$
 (16)

b)当 $N_2(x)/N_1(x)>1$ 时,可以认为是不规整 的立方体堆积和紧密堆积的组合,即大分子的立方 体空隙完全被小分子填满,剩余的小分子按紧密堆 积排列,则监控速率为 $v_1(x)$ 的大分子对混合介质 膜贡献的有效沉积速率为

$$v'_{1}(x) = \frac{\sqrt{6}}{9}(1 + r_{2}/r_{1})^{3}v_{1}(x).$$
 (17)

监控沉积速率为 v₂(x)的小分子对混合介质膜 贡献的有效沉积速率为

$$v'_{2}(x) = \frac{N_{2} - N_{1}}{N_{1}}v_{2}(x).$$
 (18)

所以可以推导出混合介质膜的沉积速率近似为 $v(x) = \left(\frac{\sqrt{6}}{9}(1 + r_2/r_1)^3 - V_2/V_1\right)v_1(x) + v_2(x).$ (19)

满足临界条件: 当 $N_2(x) N_1(x) = 1$ 时是完全立方体堆积 ,有 $u(x) = \frac{\sqrt{6}}{9}(1 + r_2/r_1)^3 v_1(x).$

当 N₂(x)N₁(x)≫1时,单位时间内沉积的小 分子数目远远大于大分子数目,混合介质膜的沉积 速率满足

$$v(x) \rightarrow v_1(x) + v_2(x).$$

混合介质膜的沉积速率与各膜料沉积速率比 v₂(x)v₁(x)的关系可以用图 8 表示.



图 8 0.732 < r₂/r₁ < 1 时 1(x)与 v₂(x) v₁(x)的关系图

5. 折射率分布与沉积速率的关系

在利用双源共蒸法制备渐变折射率薄膜时,假 设两种膜料的介电常数分别为 ϵ_1 , ϵ_2 ,沉积单分子 的大小分别为 V_1 , V_2 ,混合介质膜料的介电常数为 ϵ_{12} ,两种膜料的分子数密度百分比分别为 c_1 , c_2 ,空 气的介电常数 ϵ_0 ,混合介质膜的填充系数为p.

由德鲁德理论,不考虑周围介质极化对单分子 介电常数的影响,可以推导得到两种膜料的混合介 质膜料的介电常数表达式为

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2. \qquad (20)$$

在混合介质膜膜厚为 x 时 ,假设两种膜料的沉 积速率分别为 $v_1(x), v_2(x)$,混合介质膜的沉积速 率为 v(x),则有

$$c_{1}(x) = \frac{v_{1}(x)V_{1}}{v_{1}(x)V_{1} + v_{2}(x)V_{2}}, \quad (21)$$

$$c_{2}(x) = \frac{v_{2}(x)V_{2}}{v_{1}(x)V_{1} + v_{2}(x)V_{2}}.$$
 (22)

由于紧密堆积时,薄膜的填充系数为74.05%, 即膜料占据整个薄膜的空间为74.05%,所以混合 介质膜的填充系数为

$$p = \frac{[v_1(x) + v_2(x)] \times 74.05\%}{v(x)}.$$
 (23)

对混合介质膜 在膜厚为 x 时的介电常数为

$$\varepsilon(x) = p\varepsilon_{12}(x) + (1 - p)\varepsilon_0. \qquad (24)$$

又由于

299

质膜的折射率分布与膜料的沉积速率的关系式

$$n^{2}(x) = \frac{\left[v_{1}(x) + v_{2}(x) \right] \times 74.05\%}{v(x)}$$

$$\times \frac{\varepsilon_{1} V_{2} + \varepsilon_{2} V_{1} v_{2}(x) v_{1}(x)}{V_{2} + V_{1} v_{2}(x) v_{1}(x)}$$

$$+ \left(1 - \frac{\left[v_{1}(x) + v_{2}(x) \right] \times 74.05\%}{v(x)} \right) \varepsilon_{0}.$$
(26)

由(26)式可知,当假设混合介质膜的总的沉积 速率为一常数或者两种膜料中的一种膜料的沉积速 率为一常数,根据上面推导得到的混合介质膜的沉 积速率与两种膜料的沉积速率的关系,即可求解出 两种膜料的沉积速率或者一种膜料的沉积速率和混 合介质膜的沉积速率,从而可以制得按一定规律分 布的非均匀膜.虽然在实际制备过程中由于设备等 客观因素而存在误差,但对较理想情况下薄膜的制

- [1] Lin Y C and Lu W Q 1990 The principle of optical films (Beijing: Science press) p139 (in Chinese) [林永昌、卢维强 1990 光学薄膜原理(北京 科学出版社)第 139页]
- [2] Sankur H and Southwell W H 1984 Appl. Opt. 23 2770
- [3] Szip"ocs R and K"oházi-Kis A 1997 Appl. Phys. B 65 115
- [4] Linkens D A , Abbod M F , Metcalfe J and Nichols B 2001 ISA Transactions 40 3
- [5] Bovard B G 1993 Appl. Opt. 32 5427
- [6] Jacobsson R 1968 Electrochemical society Inc (New York: Aceademic) p169

备具有重要指导意义.

6.结 论

在利用双源共蒸法制备渐变折射率薄膜时,可 以将混合膜料的堆积用球体紧密堆积模型来近似模 拟,根据两种膜料单分子的大小比率不同按不同的 堆积模型来近似模拟.对混合介质膜的沉积速率与 两种膜料的沉积速率的关系分析知道:当两种膜料 的沉积单分子大小近似相等或者小分子数目远大于 大分子的数目时,可以认为混合介质膜的沉积速率 近似等于两种膜料的淀积速率;当不满足两种膜料 的单分子大小近似相等和混合介质膜中小分子数目 远大于大分子数目时,混合介质膜的沉积速率将随 两种膜料单分子的大小比率不同和沉积速率不同按 不同的规律变化.

- [7] Wang X R et al 2001 Appl. Opt. 40 3746
- [8] Gunning W J et al 1989 Appl. Opt. 28 2945
- [9] Yang N, Chen G H, Zhang Y, Gong W B and Zhu H S 2000 Acta Phys. Sin. 49 2225 (in Chinese)[杨 宁、陈光华、张 阳、公 维宾、朱鹤松 2000 物理学报 49 2225]
- [10] Wei H L, Liu Z L and Yao K L 2000 Acta Phys. Sin. 49 792 (in Chinese J 魏合林、刘祖黎、姚凯伦 2000 物理学报 49 791]
- [11] Lu P W 1996 Foundation of abio-materials science(Wuhan:Wuhan University of Industry Press)p22(in Chinese] 陆佩文 1996 无机 材料科学基础 武汉:武汉工业大学出版社)第22页]

Modeling analysis of inhomogeneous coatings prepared by double-source co-evaporation

Shen Zi-Cai^{1,2}) Wang Ying-Jian¹) Fan Zheng-Xiu¹) Shao Jian-Da¹)

¹⁾ (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

²) (Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

(Received 31 May 2004; revised manuscript received 16 July 2004)

Abstract

A practical modeling for inhomogeneous coatings, which are prepared by double-source co-evaporation, is proposed in this paper, and then, the relationship between the deposition rate of inhomogeneous coatings and that of double-sources co-vaporation is discussed. The deposition rate of inhomogeneous coatings is close to the sum of the evaporation of the two materials when their bulks are close to or the amount of small molecules is far more than big ones. When the bulks of molecules of the two materials is different, the deposition rate of inhomogeneous coatings will vary with the ratio of their bulks and their deposition rates. Some deposition rates of inhomogeneous coatings in different situations are also detailed in this paper.

Keywords : inhomogeneous coatings , co-evaporation , modeling PACC : 6855 , 8115G , 8110B