

文章编号 1674-2915(2013)06-0900-06

特定折射率材料及光学薄膜制备

申振峰

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所
中国科学院光学系统先进制造技术重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要:根据太阳能电池阵激光防护膜性能优化的需要,应用离子辅助电子束双源共蒸工艺方法制备了优化设计所需的特定折射率的薄膜材料并用于制备激光防护膜。测试结果显示:用该工艺方法制备的掺杂材料薄膜的折射率 $n = 1.75$, 与优化设计所需数值相符;激光防护膜性能优良,太阳辐射能透过率提高 6% 以上,实现了对该激光防护膜性能的进一步优化。为了使该双源共蒸方法适于大面积薄膜的制备,应用均匀性挡板技术来提高该方法制备大面积薄膜的膜厚均匀性,使制备的掺杂材料薄膜在口径为 400 mm 时的不均匀性小于 2.1%。该双源共蒸方法制备工艺简单、可靠,适于实际工程应用。薄膜性能测试结果与理论优化结果相符,达到预期优化目标。

关键词:薄膜材料;激光防护膜;折射率;掺杂;双源共蒸

中图分类号:O484.1 文献标识码:A doi:10.3788/CO.20130606.0900

Preparation of specific refractive index material and optical thin films

SHEN Zhen-feng

(Key Laboratory of Optical System Advanced Manufacturing Technology,
Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding author, E-mail: zf_shen@163.com.cn

Abstract: A material with specific refractive index is prepared according to the requirement for the preparation of the laser protective coating for solar arrays. In this method, we apply the electron beam co-evaporation technique based on doped material preparation methods. Tests show that the refractive index of the doped material is 1.75, according with the result of optimized scheme. The material is then used in the preparation of optical thin films to achieve a further optimization of the laser protective coating properties. Obtained laser protective coating has excellent properties and its solar radiation transmittance is increased by more than 6%. The film thickness mask technology is applied to improve the film thickness uniformity of large area thin films prepared

收稿日期:2013-09-13;修订日期:2013-11-16

基金项目:科技部国际合作资助项目(No. 2010DFR10720)

by co-evaporation method. The thickness nonuniformity of doped material film prepared by this method within $\Phi 400$ mm area is less than 2.1%. It is showed that the technical process of electron beam co-evaporation technique is simple, reliable and suitable for practical applications. Test results of the film performance are consistent with the theoretical optimized results.

Key words: thin film material; laser protective coating; refractive index; doping; co-evaporation

1 引言

光学薄膜的透过率、反射率和带宽等性能与材料的性能特别是折射率密切相关,在优化光学薄膜设计时,为了达到最佳性能,往往需要特定折射率材料。但自然界中可直接利用的材料是有限的,往往找不到优化设计所需的最佳的特定折射率材料。即使找到折射率接近的某种材料,也有可能因为该材料的其它性能(如消光系数、透明区等)不好而无法使用。应用等效折射率的方法,可以实现对某种特定折射率材料的等效替换,但这种方法会大大增加薄膜的层数,尤其是对于膜层较多的设计方案来说,会使膜系设计和优化更加复杂,而且可能会增加制备工艺的难度^[1-2]。因此,如何通过简单可靠的手段得到想要的特定折射率材料是光学薄膜研究的热点之一。

在实际应用中,为了获得现实不存在的某种特殊功能的材料,人们往往会想到用两种或多种材料掺杂的方法来实现。制备掺杂材料的方法也不尽相同,最早期的是把两种材料粉末进行简单的物理混合,这种方法虽然简单,但制备出的掺杂材料的性能往往不佳。以后,人们不断尝试用其它物理方法(如混合蒸镀法、反应沉积法等)进行掺杂材料的制备,混合蒸镀法就是其中一种相对比较成熟的方法,包括材料混合蒸镀,分层蒸镀和双源蒸镀等。这种方法多用于半导体掺杂材料的制备,探测器用特殊功能材料的制备等方面,并已得到较好的实验效果。该方法在光学镀膜领域方面用的较少,主要用于梯度折射率材料的制备,但基本上停留在理论探索层面,很少有实际工程上的应用^[7-17]。

本文借鉴掺杂材料制备方法,利用离子束辅助电子束双源共蒸工艺制备了特定折射率材料激

光防护膜,利用膜厚均匀性挡板技术提高了薄膜的膜厚均匀性,薄膜性能测试结果与理论优化结果相符。

2 特定折射率材料的需求

在光学薄膜设计过程中,为了得到最佳的设计结果,往往需要用到某种特定折射率的材料。本文以太阳能电池阵激光防护膜为例,对特定折射率材料的制备进行研究。航天器太阳能电池阵由硅太阳能电池板拼接而成,其工作波段为 380 ~ 1 100 nm,而对于激光防护而言,在该波段防护任务目标为波长 532 和 1 064 nm 的强激光辐射。激光防护膜的性能要既能保证电池阵有较高的太阳辐射能利用率,还要对两处强激光有效截止。图 1 中曲线 a 为选用抗激光损伤阈值高且制备工艺成熟的材料 ZrO_2 和 SO_2 进行的膜系设计方案。

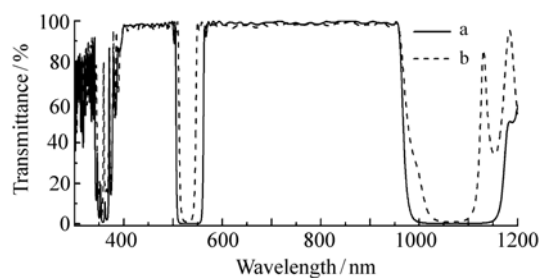


图 1 激光防护膜设计方案透过率曲线

Fig. 1 Transmittance curves of the protective coating design

从图中可以看出,虽然在 532 和 1 064 nm 两波长处的强激光得到有效截止,但由于两波长处的截止带较宽,阻碍了相当部分太阳辐射能的进入,尤其是 532 nm 附近的太阳辐射,因为太阳辐射能在 532 nm 附近最强,这就会大大降低太阳辐射能的利用率,因此应适当缩减截止带宽以提高

太阳辐射能的利用率。

经典薄膜理论中,多层介质反射膜的反射带宽计算公式为:

$$\Delta g = \frac{2}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{n_H - n_L}{n_H + n_L} \right). \quad (1)$$

式中: n_H 和 n_L 分别为两种材料的折射率。公式表明反射带宽只与两种材料折射率 n 有关, n 相差越大,反射带宽越宽。本方案中截止带宽与之相仿,由于 ZrO_2 ($n = 2.05$) 和 SiO_2 ($n = 1.46$) 两种材料折射率相差较大,因此截止带较宽。为了缩减截止带宽,应减小两种材料的折射率差值。经过理论分析和计算,如果选用一种 $n = 1.75$ 材料替代 SiO_2 与 ZrO_2 配合进行膜系设计结果较好。图1中曲线 b 为应用这一特定折射率材料改进设计后的膜系透过率曲线,可以看到截止带宽得到明显缩减,大幅提高了太阳辐射能的利用率。

3 特定折射率材料的制备

3.1 以往掺杂材料制备

为了优化薄膜性能,需要采用 $n = 1.75$ 的特定折射率材料,但现实中没有合适的材料可以直接利用。对此,本文借鉴掺杂材料的制备思想,找到人工制造特定折射率材料的方法,以满足应用要求。以往掺杂材料的制备主要是采用单源混蒸法,即把要掺杂的两种材料进行物理混合,制成均匀的块体材料,用一个蒸发源蒸发制备出掺杂材料薄膜。这种方法的不足是有些材料不易直接混合成块体材料;混合材料的蒸发特性可能不好;掺杂材料薄膜的成分比例与材质材料块体的成分比例不一定相同;不易实现任意配比的掺杂材料薄膜等。

3.2 双源共蒸法

在单源混蒸法的基础上,本文开发了利用双源共蒸法制备特定折射率材料薄膜的方法。图2所示为双源共蒸法示意图。其原理是两台电子枪同时工作,分别蒸发 A、B 两种需要掺杂的膜料,通过控制两种材料的蒸发速率实现 A、B 两种材料的掺杂配比,并在镀膜基片上生长出性能介于 A、B 两种掺杂材料之间的薄膜材料。该方法的

难点在于对两种材料蒸发速率的精确控制。为了实现此目的,在两个晶控头上分别安装了相应的挡板,防止两种材料之间的相互影响,同时调整蒸发工艺,尽量保证两种材料蒸发速率的稳定性,以确保实验结果的可靠性。

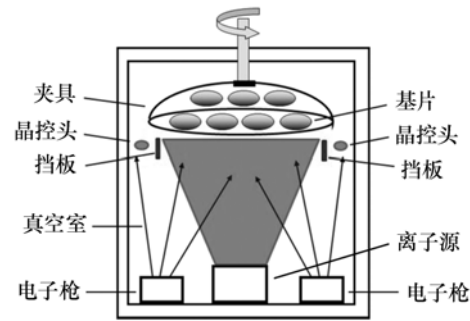


图2 双源共蒸法示意图

Fig. 2 Framework of the co-evaporation system

同样选择制备工艺比较成熟的 SiO_2 与 ZrO_2 两种材料进行掺杂,希望得到折射率 $n = 1.75$ 的且抗激光损伤阈值同样较高的材料用于该激光防护膜的制备。为了得到较高质量的掺杂薄膜材料,还引入了离子辅助沉积手段,在蒸发膜料的同时,利用射频离子源进行辅助沉积,它可以使两种材料掺杂得更加均匀,膜层更加致密,从而提高成膜质量。

双源共蒸法虽然对设备(如蒸发系统和膜厚控制系统等)要求较高,但很容易通过控制两种材料的蒸发速率实现控制两种材料的掺杂比例,从而得到理想折射率的掺杂薄膜材料。因此,借助双源共蒸法可以实现对该太阳能电池阵激光防护膜性能的进一步优化。

3.3 均匀性保证

双源共蒸法的技术难点在于对工艺过程的精确控制。除了要求对材料的蒸发速率和膜厚进行精确控制外,还要保证蒸发材料膜厚具有较高的均匀性。一般来说,任意两种材料的蒸发特性是不同的,也就是说两种材料膜厚的空间分布不同,这种情况会造成在工件盘上不同的空间位置处两种材料的掺杂比例不一致,导致无法实现预期的设计结果。因此,必须严格控制两种材料蒸发的膜厚均匀性。

应用数学分析和拟合的方法,借助行星夹具薄膜沉积无量纲模型理论,对行星夹具模型转动过程以及基片运动轨迹进行拟合分析,建立了材料蒸发特性和薄膜厚度均匀性的模型,分别针对 SiO₂ 与 ZrO₂ 两种不同材料合理设计出膜料蒸发的均匀性挡板,通过改进相应的工艺辅助手段提高薄膜制备的均匀性,从而最终保证运用双源共蒸法制备掺杂材料具有较好的膜厚均匀性。

4 结果与讨论

为了制备出介于 SiO₂ 与 ZrO₂ 两种材料之间

的中间折射率材料,精心设计了实验方案。首先保持 ZrO₂ 的蒸发速率为 0.2 nm/s 不变,逐渐增加 SiO₂ 的蒸发速率,得到不同速率比条件下的掺杂材料。表 1 为测得的各种速率比情况下制备的掺杂材料的折射率值。从表中可以看出,随着 SiO₂ 成分掺杂比例的增加,掺杂材料的折射率值有逐渐变小的趋势。当速率比低于 0.8 时,掺杂材料的折射率已经低于 1.75 的预期值。根据这一规律,在掺杂比例 1 和 0.8 之间找到了合适的条件并最终得到了折射率近似等于 1.75 的掺杂材料薄膜。

表 1 不同速率比情况下掺杂材料的折射率

Tab.1 Refractive indexes of doped materials at different velocity ratios

序号	ZrO ₂ 速率/(nm·s ⁻¹)	SiO ₂ 速率/(nm·s ⁻¹)	速率比	掺杂材料的折射率
1	0.2	0	-	2.01
2	0.2	0.05	4	1.94
3	0.2	0.1	2	1.87
4	0.2	0.15	1.3	1.80
5	0.2	0.2	1	1.77
6	0.2	0.25	0.8	1.72
7	0.2	0.22	0.9	1.75

把上述实验获得的特定折射率材料应用于太阳能电池阵激光防护膜制备工艺中,制备出优化后的激光防护膜样品。图 3 为优化制备方案后实测的防护膜样品的光学透过率曲线。从曲线中可以看出在 532 nm 处的反射带宽缩减 25 nm,太阳辐

射能透过率提高 6% 以上,与优化方案的设计结果基本相符,已达到了预期的激光防护膜性能优化目的。

图 4 所示为应用均匀性挡板技术前后相关薄膜的膜厚均匀性分布曲线。其中曲线 1、2 分别为

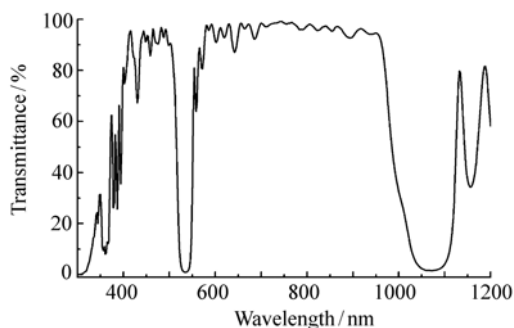


图 3 激光防护膜透过率测试曲线

Fig. 3 Transmittance test curves of laser protective coating

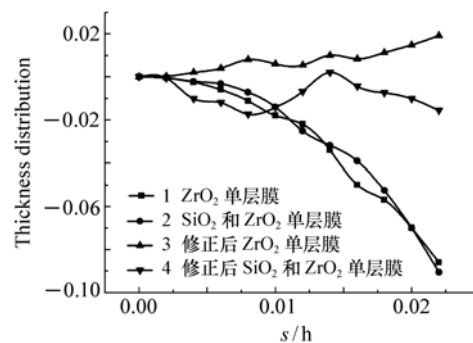


图 4 相关薄膜膜厚分布曲线

Fig. 4 Thickness distribution curves of the related materials

无均匀性挡板情况下 ZrO_2 单层膜与 SiO_2 和 ZrO_2 掺杂薄膜的膜厚均匀性分布,可以看出其膜厚不均匀性接近 10%。曲线 3、4 分别为应用均匀性挡板技术后 ZrO_2 薄膜与 SiO_2 和 ZrO_2 掺杂薄膜的膜厚均匀性分布, ZrO_2 单层膜膜厚不均匀性小于 1.9%, SiO_2 和 ZrO_2 掺杂薄膜的膜厚不均匀性小于 2.1%。

应用 1 064 nm 激光以 1-on-1 的方式对该太阳能电池阵激光防护膜进行了激光损伤实验,测试结果显示该防护膜激光损伤阈值为 1.5 J/cm^2 。

实验结果表明,虽然应用双源共蒸方法实现了对该激光防护膜光谱透过性能优化的目的,但反射带宽以及整个光谱曲线的性能与理论设计结果还存在一定的差距,激光损伤阈值偏低。这可能是由多层膜制备工艺控制的稳定性,以及双源共蒸法带来的膜层界面情况变得复杂所致。在后续试验中,将通过改进工艺方法,提高工艺控制稳

定性,减小膜层界面影响,进一步提高该太阳能电池阵激光防护膜的综合性能。

5 结 论

本文借鉴掺杂材料的制备思想,应用离子辅助电子束双源共蒸的工艺方法和膜厚均匀性挡板技术,在较大面积上成功制备出了折射率 $n = 1.75$ 的薄膜材料,并用于太阳能电池阵激光防护膜的优化设计和制备,得到了较好的性能优化效果。实验结果说明,离子辅助电子束双源共蒸法是一种可行的制备特定折射率薄膜材料的有效方法。由于时间有限,在掺杂材料性能方面的测试还不知,例如该方法是否对任意两种材料的掺杂都适用,以及掺杂材料的稳定性等还有待进一步的实验和测试去验证探究。

参考文献:

- [1] 麦克劳德. 光学薄膜技术[M]. 北京:国防工业出版社,1974.
MACLEOD H A. *Thin-film Optical Filters*[M]. Beijing:National Defense Industry Press,1974. (in Chinese)
- [2] 唐晋发,顾培夫,刘旭,等. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州:浙江大学出版社,2006.
TANG J F, GU P F, LIU X, *et al.*. *Modern Optical Thin Film Technology*[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. (in Chinese)
- [3] 孙芳芳,贺蕴秋,李一鸣,等. 透明导电 ZnO 薄膜的电化学制备及性能研究[J]. 发光学报,2013,34(2):218-224.
Sun F F, He Y Q, Li Y M, *et al.*. Transparent conductive properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2013, 34(2):218-224. (in Chinese)
- [4] 刘邦武,钟思华,何静,等. 液相沉积法制备的二氧化硅薄膜及其钝化性能[J]. 发光学报,2012,33(11):1264-1267.
LIU B W, ZHONG S H, HE J, *et al.*. SiO_2 film synthesized by liquid phase deposition and its passivation performance[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2012, 33(11):1264-1267. (in Chinese)
- [5] DONG Y, WANG P, NIE L F, *et al.*. Sol-gel preparation and up-conversion luminescence properties of Er^{3+} , Yb^{3+} co-doped TiO_2 films[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2012, 33(2):1006-1011.
- [6] WANG X J, SONG H, LI D B, *et al.*. Deposition of AlN films on nitrided sapphire substrates by reactive DC magnetron sputtering[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2012, 33(2):227-232.
- [7] TESFAMICHAEL T, MOTTA N, BOSTROM T, *et al.*. Development of porous metal oxide thin films by co-evaporation[J]. *Appl. Surface Sci.*, 2007, 253:4853-4859.
- [8] BARTHELEMY E, ALBERT S, VIGREUX C, *et al.*. Effect of composition on the properties of Te-Ge thick films deposited by co-thermal evaporation[J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2010, 356:2175-2180.
- [9] TSAI R Y, HUA M Y. Microstructural, optical, and mechanical properties of reactive electron-beam-coevaporated TiO_2 - MgF_2 composite films[J]. *Appl. Opt.*, 1996, 35(25):5073-5079.
- [10] NIKLASSON G A, CRAIGHEAD H G. Optical properties of codeposited aluminum-silicon composite films[J]. *Appl. Opt.*, 1983, 22(8):1237-1240.
- [11] 宫大为,付秀华,耿似玉,等. 红外双波段激光滤光膜的研制[J]. 中国光学,2011,4(3):293-298.
GONG D W, FU X H, GENG S Y, *et al.*. Design and manufacture of infrared double waveband laser filter films[J]. *Chi-*

- nese Optics*,2011,4(3):293-298. (in Chinese)
- [12] 贾洁,郑华,耿涛,等. PHEMT 欧姆接触的双源共蒸技术[J]. 电子与封装,2007,7(11):35-38.
JIA J,ZHENG H,GENG T, *et al.*. The co-evaporation technology of ohmic contact in GaAs PHEMT[J]. *Electronics Packaging*,2007,7(11):35-38. (in Chinese)
- [13] 沈自才,王英剑,范正修,等. 线性共蒸法制备渐变折射率薄膜的光学特性分析[J]. 中国激光,2005,32(6):829-834.
SHEN Z C,WANG Y J,FAN ZH X, *et al.*. Analysis of optical characteristics of gradient refractive index coatings prepared by linear co-evaporation[J]. *Chinese J. Lasers*,2005,32(6):829-834. (in Chinese)
- [14] 张立超,高劲松. 长春光机所深紫外光学薄膜技术研究进展[J]. 光学精密工程,2012,20(11):2395-2401.
ZHANG L CH,GAO J S. Developments of DUV coating technologies in CIOMP[J]. *Opt. Precision Eng.*,2012,20(11):2395-2401. (in Chinese)
- [15] 赵妙,周代兵,谭满清,等. 双源电子束蒸发制备 Si/SiO₂ 光学薄膜的工艺[J]. 半导体学报,2006,27(9):1586-1589.
ZHAO M,ZHOU D B,TAN M Q, *et al.*. Preparation of Si/SiO₂ optical thin film by double source electron beam evaporation technology[J]. *Chinese J. Semiconductors*,2006,27(9):1586-1589. (in Chinese)
- [16] 宁晓阳,杭凌侠,郭峰,等. SiO₂/TiO₂ 变折射率光学薄膜制造技术研究[J]. 表面技术,2011,40(6):58-61.
NIN X Y,HANG L X,GUO F, *et al.*. Research the deposition of SiO₂/TiO₂ nonlinear refractive-index optical thin films [J]. *Surface Technology*,2011,40(6):58-61. (in Chinese)
- [17] 卫耀伟,刘志超,陈松林. TiO₂/Al₂O₃ 薄膜的原子层沉积和光学性能分析[J]. 中国光学,2011,4(2):188-195.
WEI Y W,LIU ZH CH,CHEN S L. Optical characteristics of TiO₂/Al₂O₃ thin films and their atomic layer depositions [J]. *Chinese Optics*,2011,4(2):188-195. (in Chinese)

作者简介:



申振峰(1977—),男,吉林省吉林市人,博士,副研究员,2000年于东北师范大学获得学士学位,2009年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事光学薄膜理论和制备以及 SiC 表面改性方面的研究。E-mail:zf_shen@163.com.cn