

# ZnS/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 干涉滤光片的电场辅助淀积

顾培夫  
(浙江大学光仪系)

## 提 要

在制备窄带干涉滤光片时,施加适当的电场,稳定性可望得到改善。本文采用交流和直流两种电场镀制的硫化锌和冰晶石滤光片,即使在100%相对湿度的条件下,峰值波长亦基本上保持不变。之中对增进稳定性的某些原因也作了分析。

## 一、引 言

窄带干涉滤光片的光谱不稳定性给实际应用带来了许多困难。因此,很多年来,人们对它进行了大量的研究。Schildt等<sup>[1]</sup>很早就提出,滤光片的波长漂移与水汽压强有关,并归因于潮气对间隔层的渗透作用。Livina和Furman<sup>[2]</sup>也指出,由于潮气渗透滤光片,当温度改变时,滤光片的特性出现滞迟现象。他们还认为,除非滤光片仔细地封边,否则即使胶合的滤光片,潮气渗透仍是不可避免的。最有说服力的或许是Macleod等<sup>[3]</sup>的实验,他们仔细地观察了滤光片潮气的渗透过程,从而剖析了潮气吸附与透射峰变化的关系。

当人们认识到潮气渗透是滤光片波长漂移的主要原因后,相继出现了许多稳定滤光片特性的措施。例如,考虑到间隔层对漂移的影响最敏感,所以选用聚集密度较高的ZnS作为间隔层;或者从胶合封边着手,使膜层与大气保持良好的隔离。但是这些方法毕竟没有解决其根本。Martin等<sup>[4]</sup>则直接从提高膜层聚集密度出发,在淀积过程中,对膜层不断进行离子轰击,使得ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>组成的滤光片漂移从8nm减小到0.6nm。我们采用另一种途径,即在淀积过程中引进适当的水平电场,使最常用的ZnS/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>干涉滤光片的峰值波长稳定在仪器测量的极限精度( $\pm 5 \text{ \AA}$ )范围内。

## 二、实验描述

本实验是在DMD-450镀膜机上完成的。利用离子轰击变压器引入3200~3400V的交流

高压或2500V左右的直流高压。电极置于镜盘下方大约40mm处,如图1所示。高流高压电极为两个铝制半环,直流电极是一个直径大约为180mm的铝环。

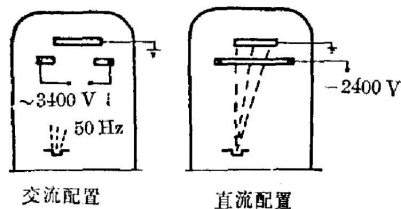


图1 真空中电极的配置  
Fig. 1 Arrangement of the electrodes in the vacuum chamber

考虑到目前应用最广的窄带干涉滤光片是由ZnS/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>镀制而成的,而且,滤光片中心波长的漂移随级次和反射堆的层数而异,在一般情况下,低折射率间隔层的漂移要比高折射率至少大几倍。为了便

于观察比较效果,选择滤光片的结构为

$$G(HL)^2H4LH(LH)^2A, \quad (1)$$

其中  $H$ ——ZnS,  $L$ ——Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>。ZnS 为气相块料,冰晶石为热压块料,并分别用电子束蒸发。基板温度为室温。蒸发时,动态真空度为  $5 \times 10^{-5}$  托。对控制波长 560 nm 的 1/4 波长膜,蒸发时间大约为 40 秒钟左右。

滤光片的分光曲线用 UV-VIS 分光光度计测量。放气时真空室充入干燥空气,为了对滤光片实行加速试验,选择最恶劣的环境,即把未经胶合的滤光片直接暴露于相对湿度为 100% 的容器内,然后定时测量其分光透射特性。

### 三、实验结果

在淀积过程中,真空室内施加上述两种形式的电场后,制备的滤光片是极其稳定的。

重要的是和无电场时的滤光片相比较。从肉眼观察发现,这种滤光片即使在 100% 的相对湿度中也观察不到吸潮花斑。图 2 是用一个简单的装置拍摄的未加电场时制备的滤光片在 100% 相对湿度中的潮气渗透花斑变化。根据渗透斑的变化,可以估读出最长与最短波长之差大约为  $500 \sim 600 \text{ \AA}$ 。但是在电场作用下淀积的滤光片,直至膜层损坏,透射率降低,无法观测为止,始终观察不到这种渗透花样。

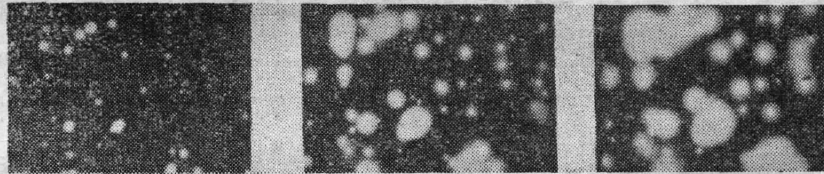


图 2 用常规工艺制备的滤光片的水汽渗透花斑

Fig. 2 Penetration patterns of water vapour of the conventional filter

用分光光度计测量透射率曲线,在空气中放置几个星期的滤光片未发现峰值波长有任何漂移。当然,更苛刻的条件是在高湿中试验,在 100% 相对湿度下,滤光片经受了少则几十小时,多则一百小时以上的考验,用分光光度计测量基本上测不出波长的漂移。表 1 是电

表 1 典型样品的结果比较(在 100% RH 中)

Table 1 Results of the typical samples (in 100% RH)

常规工艺	$t$ (小时)	空气中	2	5	30	50		
	$\lambda$ (nm)	561	562	563	$\sim 615$ (双峰)	$\sim 620$ (双峰)		
	$T$ (%)	88	86.5	75	43	44.5		
交流电场 ( $\sim 3400 \text{ V}, 50 \text{ Hz}$ )	$t$ (小时)	空气中	3	19	47	66	99	120
	$\lambda$ (nm)				561			
	$T$ (%)	88.5	88.5	88	86	84	84	80
直流电场 (2400V)	$t$ (小时)	空气中	3	27	42	67	96	
	$\lambda$ (nm)				561			
	$T$ (%)	88	88	88	88	87	78	

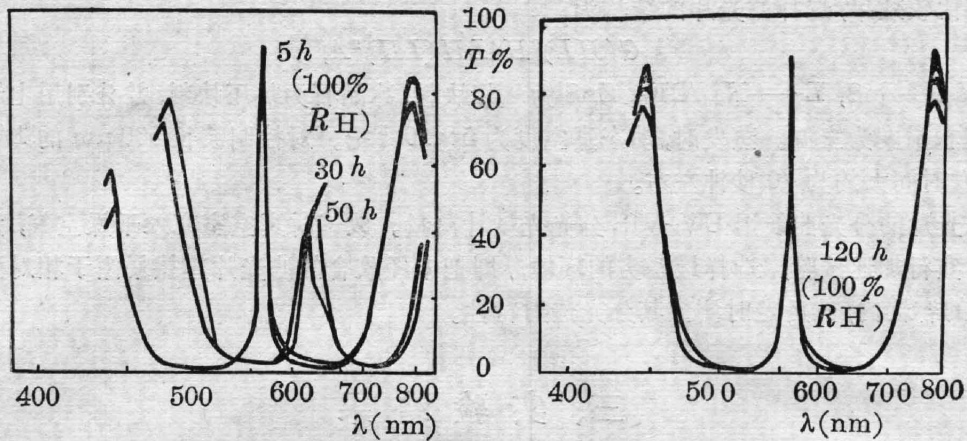


图3 室温衬底上淀积的 ZnS/冰晶石滤光片  $A|(HL)^2H4LH(LH)^2|G$  的实测曲线  
 Fig. 3 Measured transmission curves of a ZnS/cryolite filters  $A|(HL)^2H4LH(LH)^2|G$  glass deposited on a substrate at room temperature

场辅助制备的滤光片与常规工艺的测量结果比较。可以看出在常规工艺下制备的滤光片波长漂移是惊人的。但是,引入辅助电场后,几乎看不到漂移现象。图3是实测的分光曲线比较,由图可见,潮气侵蚀使得常规工艺制备的滤光片最终的透射率变得十分离奇。施加电场的滤光片虽然两侧也可看到一些分离的曲线,但峰值波长的漂移几乎很难分辨出来。

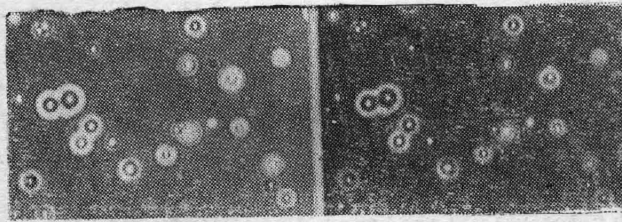


图4 在滤光片中心波长和长波侧拍摄的损伤照片  
 Fig. 4 Photographs of damage wave taken at the peak wavelength and at the longer wavelength of the filter

在电场作用下制备的滤光片,除了光谱稳定性提高外,膜层的牢固性也得到了一定的改善。特别应该指出的是,两种滤光片的损坏形式是不同的。用辅助电场制备的滤光片损坏时,表面出现密集的小点,在透射光中观察它们是亮点,它不随波长变化而变化。图4是两个不同波长下拍摄的已经损坏的滤光片。显然这些损伤点与吸潮花斑是不同的。测量这种滤光片的透射曲线,中心波长仍然不变,但是峰值透射率下降。

#### 四、分析与讨论

为了进一步了解滤光片稳定性得到改善的原因,我们作了如下实验。

先从测量聚集密度入手,取三次实验的平均值, ZnS 在常规工艺和加电场两种条件下的聚集密度分别为 0.93 和 0.98; 而  $Na_3AlF_6$  为 0.82 和 0.9。根据测量的聚集密度,取  $P_{ZnS}=1$ ,  $P_{Na_3AlF_6}=0.9$ , 假设滤光片在 100% RH 中经过几天吸潮后,全部孔隙被水填充,用计算机模拟得到 560 nm 波长上的漂移大约为 19 nm。可见仅用聚集密度来解释是不成的。当然,这里也存在着另一种可能,因为 ZnS 的聚集密度很度,以致它能成为潮气渗透的阻挡层。



冰晶石膜是一种非常奇怪的材料。据报道,大块材料的折射率是 1.365, 而膜层的折射率几乎均在 1.28~1.36 之间。可是,我们在表面电磁波法、椭圆法和光度法测量中发现,冰晶石膜在 100%RH 中有时折射率可高达 1.45,这说明在冰晶石膜中可能存在着某种反应。为此我们对冰晶石膜及大块材料作了俄歇谱分析。比较图 5 常规工艺下蒸发的冰晶石膜和大块材料的俄歇谱图发现,膜层中的 F 和 Na 明显降低,Al 峰的位置漂移,并大大增加了 O 的俄歇信号。这可能是因为在较高的蒸发速率下(如 25 Å/秒以上),由于蒸气中存在大量的 AlF<sub>3</sub> 分子,因而引成 NaAlF<sub>4</sub> 膜所致。施加电场后,F、Na 峰,特别是 F 峰比常规工艺的膜层有了较大的提高,而 O 峰有所降低。换句话说,它更接近于大块材料的成份。因为 NaAlF<sub>4</sub> 膜中的 AlF<sub>3</sub> 高于 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>,已经知道,AlF<sub>3</sub> 的聚集密度比 NaF 低得多,而且,它还可能引成 AlF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O。AlF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 的折射率为 1.49<sup>[5]</sup>。因此,NaAlF<sub>4</sub> 膜显示出很大的不稳定性,它的折射率甚至可能高于大块冰晶石材料。

测量 3 μm 水吸收带的特性或许可以进一步了解滤光片的水吸附特性。将滤光片(1)镀于室温蓝宝石基板上,然后置于 100%RH 中,并测量 3 μm 处的特性。发现常规工艺下镀制的滤光片吸水后在 3 μm 附近出现一个小的水吸收峰。与此相反,电场辅助的滤光片未观察到这种现象(如图 6)。

我们对不同的材料也作了一些实验,发现在同样的电场作用下,不同材料组成的滤光片稳定性在程度上有很大的差异。例如,对相同结构的 ZnS/MgF<sub>2</sub> 滤光片,效果就不明显。对 ZnSe/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 滤光片在 100%RH 中漂移一般为 100 Å 左右,但是奇怪的是,这种滤光片的峰值波长随后又会慢慢地短移,甚至接近于初始波长,而且膜层耐潮性能十分优良,在 100%RH 中已经放置了二个月的样品仍然完好。这说明,把 ZnS 和 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 分别用于不同膜系就产生了不同的结果,看来 ZnS/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 滤光片的稳定性是两种材料共同贡献的结果。更有甚者,采用粉料冰晶石与块料效果也不尽然相同,用粉料镀制的滤光片仍可观测到 0.2~0.3 nm 的漂移。

材料在重发过程中,存在着复杂的分解、分馏和复合的过程。在蒸发冰晶石时,我们在蒸发源两侧分别安上两个正负电极,开在上方对应地放置两个电荷收集极,发现在正电极上方有较大的负电荷,而在负电极上方虽然收集不到正电荷,但负电荷很少。这说明,在真空中通常除了中性粒子外。还有大量的荷电粒子。这与 Pulker 等人用质谱仪测量的结果

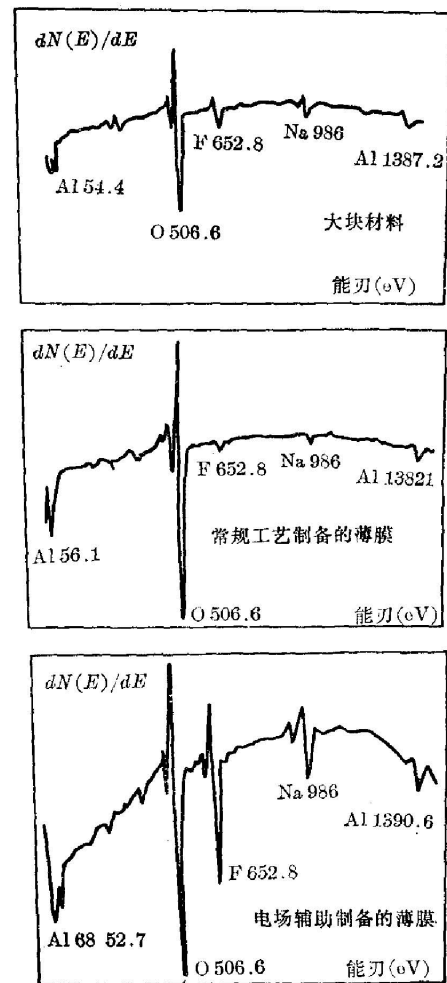


图 5 大块冰晶石和薄膜的俄歇谱  
Fig. 5 Auger spectra of cryolite in bulk and thin films

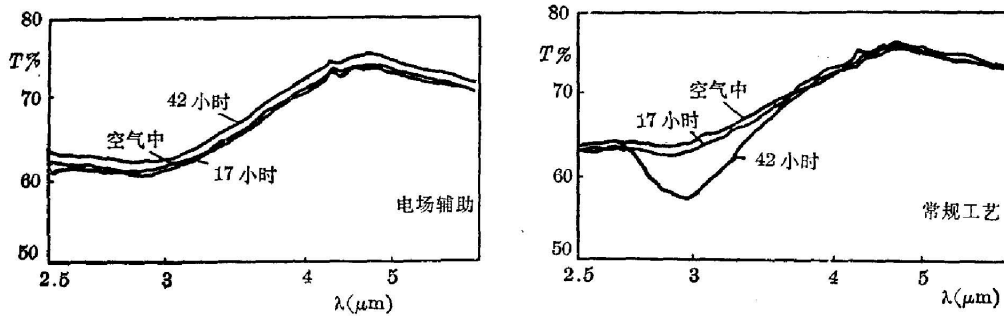


图6 滤光片  $A|(HL)^2H^4LH(LH)^2|G$   $\lambda_0=560\text{nm}$  在红外  $3\mu\text{m}$  水吸收带测量的透射特性  
 Fig. 6 Measured transmission of filter  $\text{Air} |(HL)^2H^4LH(LH)^2| \text{Al}_2\text{O}_3$   
 ( $\lambda_0=560\text{nm}$ ) in  $3\mu\text{m}$  water absorption band

是一致的, 即  $\text{ZnS}$  伴随着分解成单原子和热离子化,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  分解成  $\text{NaF}$  和  $\text{AlF}_3$  等。在电场作用下, 离子或极化分子可能得到一定的动能, 并增进化学计量的一致性。由于不同材料的蒸发-凝聚特性是不一样的, 所以在其它材料组成的滤光片中效果不甚显著是可以理解的。

最后, 对唐晋发老师的指导和俄歇组同志的帮助一并表示感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] J. Schild, A. Steudel and H. Walther; *J. De Physique*, 1967, **28**, No. 3~4, (Mar-Apr), C<sub>2</sub>, 276.
- [2] M. D. Livina and Sh. A. Furman; *Sov. J. Opt. Tech.*, 1973, **4**, No. 3 (Mar), 264.
- [3] H. A. Macleod and D. Richmond; *Thin Solid Films*, 1976, **37**, No. 2 (Sep), 163.
- [4] P. J. Martin, H. A. Macleod, R. P. Netterfield, C. G. Pacey and W. G. Sainty; *Appl. Opt.*, 1983, **22**, No. 1, (Jan) 178.
- [5] Walter Heitmann; *Thin Solid Films*, 1970, **5**, No. 1 (Jan), 61.

### Electric field assisted deposition of $\text{ZnS}/\text{cr Na}_3\text{AlF}_6$ interference optical filters

GU PEIFU

(Optical Engineering Department, Zhejiang University Hangzhou)

(Received 24 April 1984)

#### Abstract

If an electric field is introduced during deposition, it is possible to improve optical stability of narrow band filters. We applied Acoor DC electric field have been used to prepare  $\text{ZnS}/\text{cryolite}$ . As a result, the measured peak transmission Wavelength keeps basically constant even in 100% RH. Some reasons for improvement of the filter stability are also analysed.