

# 實驗七 鍍硫化鋅(ZnS)及包絡法

## 一. 實驗目的

認識硫化鋅之材料特性，學習其鍍法及以包絡法分析薄膜資訊

## 二. 實驗儀器

真空鍍膜系統、適量的硫化鋅、光譜儀、Essential Macleod

## 三. 實驗原理

本實驗用的鍍膜系統為熱電阻式蒸鍍系統，以電阻器做為加熱源進行鍍膜材料熱蒸發（熱電阻式蒸發法）。此方法具有低設備成本、操作與維護簡單的優點，故被廣泛地應用在金屬反射薄膜、眼鏡鍍膜、光學元件、濾光薄膜、裝飾膜等領域，迄今仍是鍍膜的主流技術。由於使用熱蒸發的方式鍍膜，所以蒸發的數目多寡則與溫度及壓力有關。其逸出的原子或分子的平均動能為  $3/2kT$ ， $k$  為波茲曼常數( $8.62 \times 10^{-5} \text{eV/K}$ )，對常見的蒸發溫度 1000 至 2500°C 而言，分子或原子的平均動能僅約 0.1 至 0.2eV，而這些分子或原子會在溫度低於蒸鍍源的任何地方沉積。

### ※材料特性(ZnS)

1. ZnS的透光區從380nm至25 $\mu\text{m}$ ，是電子槍還未發展前常用的高折射率材料 ( $n=2.35$ )
2. ZnS 為一昇華材料，蒸發時先分解為 Zn 與 S 再沉基於板上結合而成 ZnS，若基板溫度過高則 Zn 跟 S 結合不了，而產生薄膜上嚴重的吸收。

當光於薄膜中來回反射時，會產生建設性干涉和破壞性干涉，薄膜反射率在薄膜之光學厚度  $nd$  累積至  $1/4\lambda$  的奇數倍時會出現最大值(如圖一)。

若我們將一單層膜以光譜儀進行穿透率量測，可得到一波浪狀曲線，以圖二為例，此薄膜材料折射率大於基板，為高折射率材料，而包絡線即是將穿透曲線上極值連接起的線段，極大值為  $T_M$ ，極小值為  $T_m$ ，並可視為  $\lambda$  的連續函數。

首先穿透率  $T$  可寫為：

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2}$$

$$\begin{aligned}
A &= 16n_s(n^2 + k^2) \\
B &= [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+n_s^2) + k^2] \\
C &= 2[(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)] \cos(2\delta) \\
&\quad - 2k[2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] \sin(2\delta) \\
D &= [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-n_s^2) + k^2] \\
\delta &= \frac{2\pi nd}{\lambda} \\
x &= e^{-\alpha d} \\
\alpha &= \frac{4\pi k}{\lambda}
\end{aligned}$$

先以公式： $n_s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2}\right)^{\frac{1}{2}}$ ，( $T_s$  = 基板穿透率) 求出基板折射率 $n_s$ ，再來可以分成 2 種情況求出**薄膜折射率 n**及**消光係數 k**：

(1)  $k=0$ ， $n > n_s$ ， $\lambda = \text{constant}$

$$\begin{aligned}
&\rightarrow \begin{cases} T_M = T_s = \frac{2n_s}{n_s^2 + 1} \\ T_m = \frac{4n^2 n_s}{n^4 + n^2(n_s^2 + 1) + n_s^2} \end{cases} \\
&\rightarrow n = \left[ n_s(B + \sqrt{B^2 - 1}) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad B = \frac{2}{T_m} - \frac{1}{T_s}
\end{aligned}$$

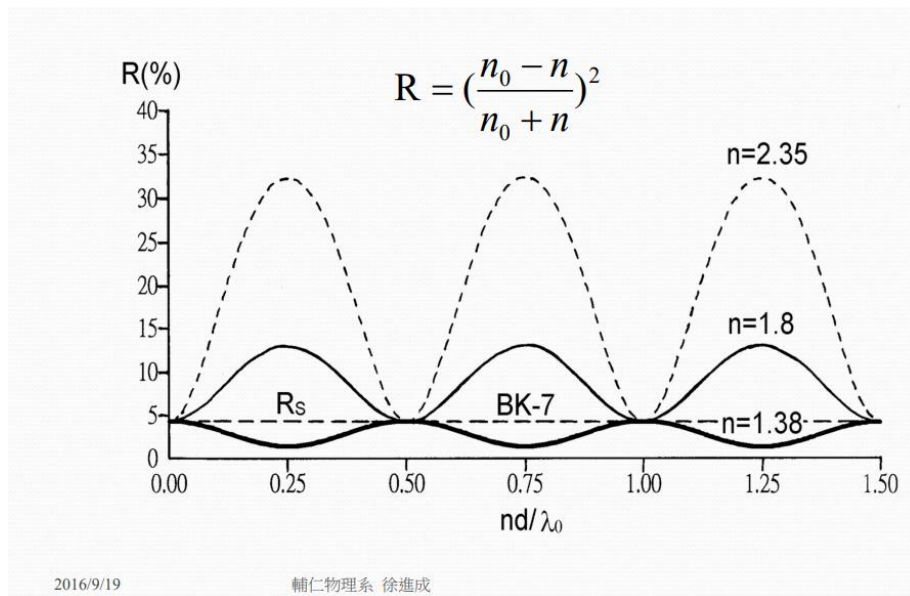
若 $n < n_s$ ，將式中 $T_M$ 與 $T_m$ 對調即可。

(2)  $k \neq 0$ ， $k \ll n$ ， $n > n_s$ ， $\lambda = \text{constant}$

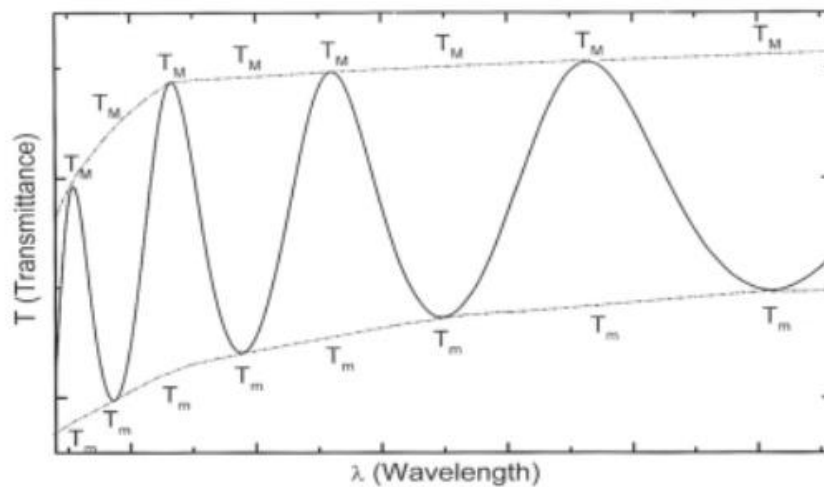
$$\begin{aligned}
&\text{set } \delta = \frac{\pi}{2}, \pi \\
&\rightarrow \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \approx \frac{(n^2 - 1)(n^2 - n_s^2)}{4n_s n^2} \\
&\rightarrow n = \left[ Q + (Q^2 - n_s^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad Q = 2n_s \left( \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \right) + \frac{n_s^2 + 1}{2} \\
&\rightarrow k = -\frac{\lambda}{4\pi d} \ln x, \quad x \text{ 為 } T_M \text{ 和 } T_m \text{ 倒數和}, \\
&x = \frac{F - [F^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - n_s^4)]^{\frac{1}{2}}}{(n-1)^3(n-n_s^2)}, \quad F = \frac{8n^2 n_s}{T_i}, \quad T_i = \frac{2T_M T_m}{T_M + T_m}
\end{aligned}$$

而**物理厚度 d**則可從穿透光譜中相鄰 2 個最大值或最小值計算。若薄膜折射率 $n > n_s$ 且取 2 最大值之波長為 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ ( $\lambda_1 > \lambda_2$ )，折射率為 $n_1$ 、 $n_2$ ，則可寫成聯立式：

$$\begin{cases} n_1 d = N \frac{\lambda_1}{2} \\ n_2 d = (N+1) \frac{\lambda_2}{2} \end{cases}, \quad N \in \text{正整數} \rightarrow d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_2 \lambda_1 - n_1 \lambda_2)}$$



圖一 光學厚度與反射率關係圖



圖二 包絡線與穿透曲線

#### 四. 實驗步驟

##### (1) 鍍硫化鋅(ZnS)

1. 一開始要先清理真空腔的O-ring的部份，用無塵紙加酒精把原來的真空膏擦拭乾淨再均勻地塗上新的真空膏，真空膏的量要盡可能地減少。最好是讓O-ring的表面看起來亮亮的，摸起來不會感覺到油的存在。
2. 把適量的ZnS放在鉬舟上，最好在鉬舟上放置一個表面具有數個小洞的蓋子。

3. 玻璃基板要用標準的清潔程序清潔。
4. 將基板放好後，蓋上真空腔依照標準程序抽氣。
5. 抽氣完成後，打開電熱絲開關，開始加熱。一開始溫度要慢慢地加上去，等到材料都熔的差不多時，再把電流突然開大讓材料蒸發。蒸發的過程約4分鐘左右可使膜厚達600Å左右，再突然地把電流降下來，關掉加熱器。

## (2)包絡法

1. 打開 Essential Macleod → 開啟 Files 中的 News → 點選 Optic constant
2. 點選跳出視窗中的 Transmittance → 開啟 Files 中的 Imports
3. 選取數據檔後設置電腦讀取參數 → 依材料折射率對光譜圖極值定義 $\frac{1}{4}\lambda$ 及 $\frac{1}{2}\lambda$
4. 點選 calculate → 輸入材料折射率及基板數據 → 得出薄膜數據 n、k、d

## 五. 問題與討論

1. 加熱基板可使材料動能增加，增加薄膜均勻度，但ZnS 卻不讓基板溫度過高，為何？
2. 氟化鎂在一般工業界的主要用途及其實際的例子？
3. ZnS的穿透光譜和未鍍膜基板光譜圖有何明顯差異？

## 六. 參考資料

1. 薄膜製程上課講義
2. 薄膜光學與鍍膜技術