

〈红外光学材料〉

汽车用硫系玻璃元件红外双波段增透膜的研制

薛浙瀛¹, 陶长虎², 陶 欣³, 周 凯⁴

(1. 浙江农业商贸职业学院 浙江 绍兴 312000; 2. 江苏省射阳中等专业学校, 江苏 盐城 224300;
3. 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083; 4. 江铃汽车股份有限公司产品研发中心, 江西 南昌 330001)

摘要: 基于硫系玻璃 IRG206 ($\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$) 基底, 研制了 $3.7\sim4.8 \mu\text{m}$ 及 $7.5\sim9.5 \mu\text{m}$ 双波段增透膜, 可用于汽车红外夜视成像系统。采用电子束和电阻蒸发离子辅助沉积技术, 结合化学键分析选取连接层材料, 提高基底与膜层之间的结合力; 利用离子辅助应力调控技术, 优化膜层应力, 实现膜层应力的匹配, 解决硫系玻璃表面脱膜问题。测试结果表明, 该膜层在 $3.7\sim4.8 \mu\text{m}$ 波段平均透过率为 98.31%, 在 $7.5\sim9.5 \mu\text{m}$ 波段平均透过率为 97.43%, 通过了牢固度、盐雾、高低温、摩擦等环境测试, 能够满足汽车红外夜视成像系统的使用要求。

关键词: 薄膜; 硫系玻璃; 应力调控; 连接层技术; 红外夜视成像系统

中图分类号: O484 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2024)06-0728-07

Infrared Dual-band Antireflection Coating for Automotive Chalcogenide Glass Elements

XUE Zheying¹, TAO Changhu², TAO Xin³, ZHOU Kai⁴

(1. Zhejiang Agricultural Business College, Shaoxing 312000, China;
2. Jiangsu Sheyang Secondary Vocational School, Yancheng 224300, China;
3. School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
4. Jiangling Motors Co. Ltd. Product R & D Center, Nanchang 330001, China)

Abstract: Based on the chalcogenide glass IRG206 ($\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$) substrate, 3.7–4.8 μm and 7.5–9.5 μm dual-band antireflection coatings were developed, which can be used in automotive infrared night-vision imaging systems. Using electron beam and resistance evaporation ion-assisted deposition technology, combined with chemical bond analysis, the connecting layer material was selected to improve the adhesion between the substrate and film layer. Ion-assisted stress control technology was used to optimize the stress of the film layer and realize the matching of the stress of the film layer, to solve the problem of chalcogenide glass stripping. In test results, the average transmittance of the film layer in the 3.7–4.8 μm and 7.5–9.5 μm bands was 98.31% and 97.43%, respectively, passing environmental tests such as firmness, salt spray, high and low temperature, and abrasion, thereby satisfying the requirements of the automotive infrared night-vision imaging system.

Key words: thin film, chalcogenide glass, stress regulation, connection layer technology, infrared night vision imaging system

0 引言

随着红外技术的发展, 红外成像系统在航空、航天、军民等领域应用越来越广泛, 特别是红外成像技术在汽车夜视系统中的应用颇受关注^[1]。在光学系统设计中, 自由曲面元件为光学设计提供更高的自由度, 能提

高系统的分辨率, 减少系统像散和像差, 有利于系统畸变的矫正, 受到设计者的喜爱。然而常规红外光学基板材料, 如 Ge、Si、ZnS、ZnSe 受加工的限制, 难以加工成自由曲面。硫系玻璃可以采用精密模压成型技术, 很容易实现自由曲面的加工。此外, 硫系玻璃元件具有良好的消热差特性, 具有较小的折射率温度系数, 成为

收稿日期: 2023-06-10; 修订日期: 2023-10-10。

作者简介: 薛浙瀛(1981-), 女, 硕士, 主要研究方向: 机械电子工程、新能源汽车技术。E-mail: XUEZY@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金(12002320); 浙江省教育厅一般课题项目(KY201905)。

红外成像系统无热化设计的首选材料。然而,硫系玻璃 T_g (玻璃化温度)点低、质地软、热膨胀系数大及模压成型等导致硫系玻璃表面还存在诸多问题^[2],特别表面膜层附着力差,膜层易脱落。

2017年,金扬利等^[3]在硫系玻璃(As₄₀Se₆₀)基底表面实现了8~12 μm平均反射率为1%的减反射膜。2019年,Kim J. I.等^[4]在Ge-Se-Sb硫系基底上采用等离子体刻蚀升高基板温度缓解应力,解决类金刚石(diamond-like carbon, DLC)脱膜问题,通过了盐雾实验。2020年,付秀华等^[5]在硫系玻璃As₄₀Se₆₀研制8~12 μm增透保护膜,反射率平均为3.0%,能够满足国军标GJB2485-1995测试中的高低温、盐雾和重摩擦等测试^[6],环境适应性能良好。2021年付秀华等^[7]在非球面硫系玻璃基底制备3.7~4.8 μm波段增透膜,光谱透过率平均为99.12%,能够满足美军标MIL-C-48497A标准中的湿度、附着力、中度摩擦等测试^[8]。

综上所述,硫系玻璃表面镀膜技术已经成为研究的热点,并且也取得了一定成果,但是针对红外双波段增透膜的研究鲜有报道。本文在IRG206硫系玻璃基底上研制了中远红外双波段增透膜,主要研究如何改善IRG206表面牢固度,解决IRG206基底脱膜问题。

1 膜系设计

针对汽车红外成像系统需求,双波段增透膜的技术参数要求如表1所示。

表1 增透膜技术参数

Table 1 The technical parameters of antireflection coating

Item	Parameters
Substrate	IRG206(As ₄₀ Se ₆₀)
Incident angle/°	0
Spectral range/μm	3.7 to 4.8 7.5 to 9.5
Transmittance/%	>97.5% >97%
	Adhesion test
Environmental test	Humidity test
	Moderate abrasion test

硫系玻璃根据组成元素和成分不同,各项特性有很大差异,本文采用IRG206化学成分为As₄₀Se₆₀,透明区1~12 μm、折射率2.7764(波长10.6 μm)、转化温度 T_g 180℃、密度4.49 g/cm³、热膨胀系数2.05×10⁻⁵/K(温度-40℃/55℃)。

1.1 材料选取

根据Willey经验公式^[9],宽带减反射膜的剩余反射率R可以表示为:

$$R(B,L,T,D)=(4.37/D)(1/T)^{0.31}[\exp(B-1.4)-1](L-1)^{3.5} \quad (1)$$

式中:B代表反射带宽;T代表总光学厚度;L代表最外层薄膜的折射率;D代表高低折射率的差值。为了降低剩余反射率R,D值越大越好,结合表1中技术参数要求,选择Ge和ZnS作为高低折射率材料,能够满足透明区范围的要求。另外,为实现D值增大,引入更低折射率材料YbF₃,实现双波段增透膜的设计。结合镀膜实验,采用Macleod软件反演获得Ge、ZnS和YbF₃薄膜的折射率色散分布如图1所示。

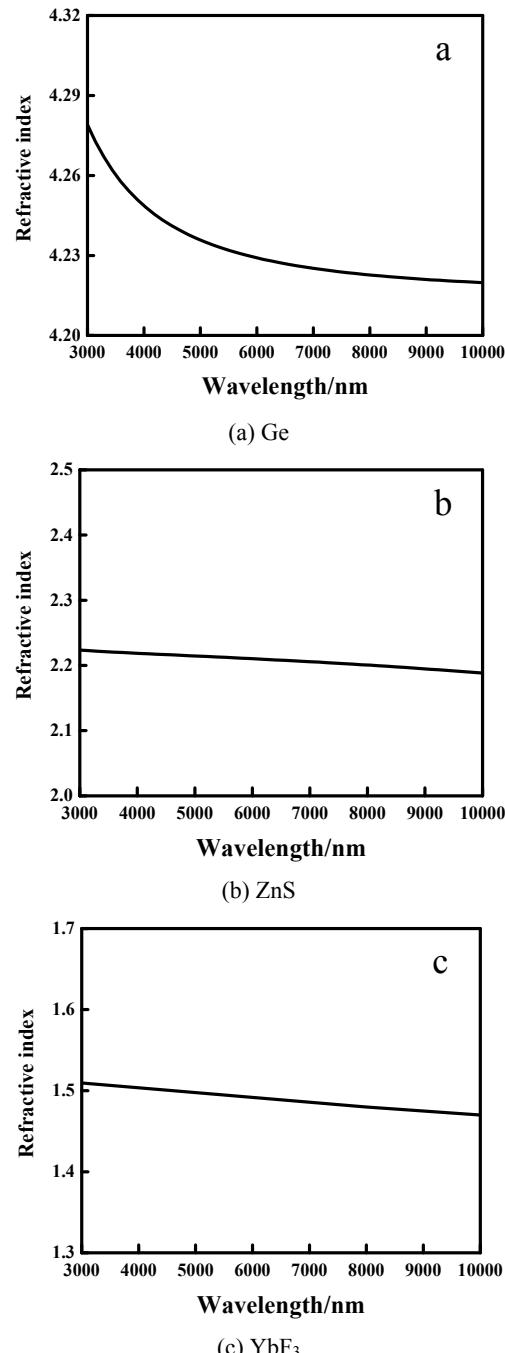


图1 三种材料的折射率色散分布

Fig.1 Refractive index dispersion distribution of three materials

1.2 膜系设计

采用Macleod软件进行膜系设计,膜系初始结构

为 Sub|HMHMHM HMHMLM |Air，其中 Sub 代表 IGR206 基底，H 代表 Ge，M 代表 ZnS，L 代表 YbF₃，基于 simplex、optimax 等优化方法，综合各种优化方法的特点，优化后膜系结构为 Sub| 0.08H1.68M0.13H0.61M0.25H0.12M1.16H0.38M0.17H0.38M0.30L0.22M |Air。理论设计双面增透膜的透过率光谱曲线如图 2 所示，在 3.7~4.8 μm 平均透过率为 98.89%，在 7.5~9.5 μm 平均透过率为 98.02%，满足技术要求。

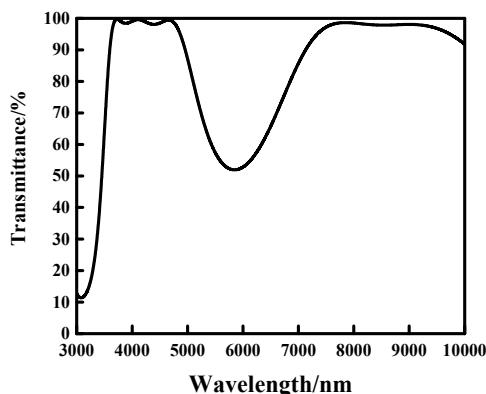


图 2 双面理论设计光谱透过率曲线

Fig.2 The spectral transmittance curve of double-sided theoretical design

2 制备工艺研究

本实验采用 OTFC-1300 型箱式真空镀膜机，该机配有干泵和低温泵无油真空系统、一个 6 点位旋转阻蒸、一把“e”型电子枪和霍尔离子源。

镀膜前，为了避免残留水汽、灰尘等导致膜层附着力差，采用擦纸棉蘸取抛光液、丙酮、乙醇进行表面擦拭处理，之后将样片放到镀膜伞架上，设定公转速度 30 r/min，根据文献[7]烘烤温度的选择方法及对膜层性能的影响规律并结合实际镀膜设备的情况，确定烘烤温度为 150℃；当真空度达到 4.0×10^{-4} Pa 时，采用中空阴极霍尔源对 IRG 基底进行清洗 5 min；镀膜过程中采用离子源辅助沉积，离子源电压 200 V，电流 1 A；Ge 采用电子枪蒸发，设定沉积速率为 0.4 nm/s；ZnS 和 YbF₃ 采用电阻蒸发，设定沉积速率分别为 1.5 nm/s 和 0.7 nm/s。制备完成后，目测表面膜层完好，采用 3M 胶带粘在样件表面，然后垂直迅速拉起，反复 3 次，出现脱膜现象如图 3 所示，并测得脱膜后的基底光谱透过率曲线如图 4 所示。

从图 4 可以看出，硫系玻璃基底透过率曲线和脱膜后元件光谱透过率曲线几乎一致，表明基底上的薄膜完全脱落，膜层附着力很差。

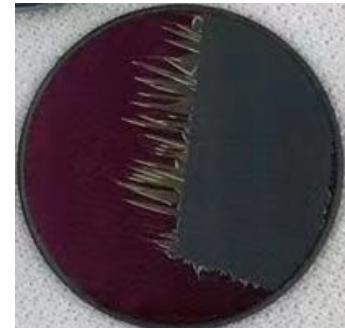


图 3 附着力测试结果

Fig.3 The results of adhesion test

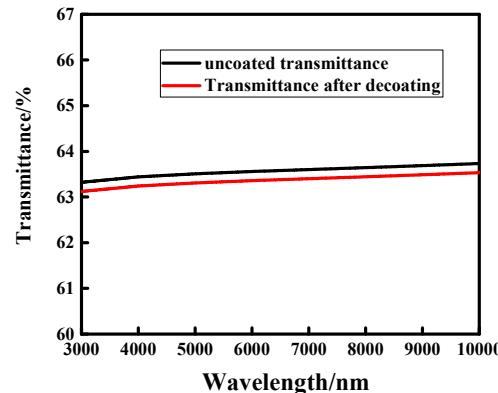


图 4 基板镀膜前和脱膜后光谱曲线对比

Fig.4 The comparison of spectral curves before and after substrate coating

2.1 理论分析

导致膜层附着力差的主要因素有：①基板清洗不干净；②镀膜材料选择不合理；③膜层应力不匹配。由于基板镀膜前采用多道擦拭工艺，并采用离子源辅助清洗，因此可以保证基板表面干净；Ge、YbF₃ 和 ZnS 三种材料为常见的红外镀膜材料，广泛被使用，因此第二点原因也可以忽略。故引起该膜层附着性差的主要原因是膜层之间应力不匹配，通常情况下薄膜存在张应力和压应力两种状态，如图 5 所示。

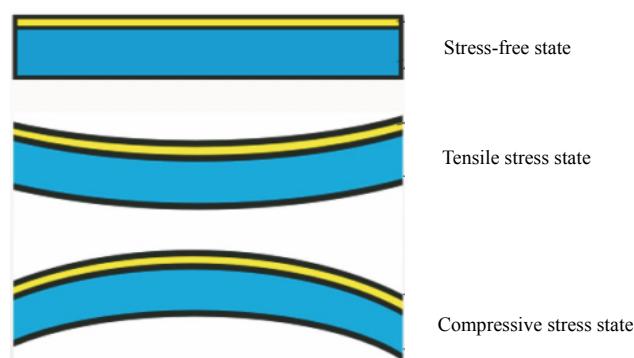


图 5 薄膜应力状态示意图

Fig.5 The schematic diagram of the film stress state

为提高膜层附着力，理想状态是膜层无应力，但是实际制备的薄膜会存在一定的应力，当应力积累到

一定程度时，会发生膜层破裂，Moore 和 Jarvis^[10]提出可以用力矩判断薄膜是否发生破裂或分层。通常情况下，薄膜的应力大小会受到沉积工艺的影响，通过优化沉积工艺能够改善膜层的应力大小。

采用干涉仪测得镀膜前后，基板的面型变化如图6所示。

由图 6 可知, 膜系整体呈现很大压应力, 压应力过大是导致脱膜的主要原因之一, 因此需要减小压应力, 使得膜层应力匹配。在相同工艺条件下, 分别制备 300 nm 厚的单层 Ge 膜、单层 ZnS 膜和单层 YbF_3 膜, 采用干涉仪测得前后面型变化如图 7 所示。

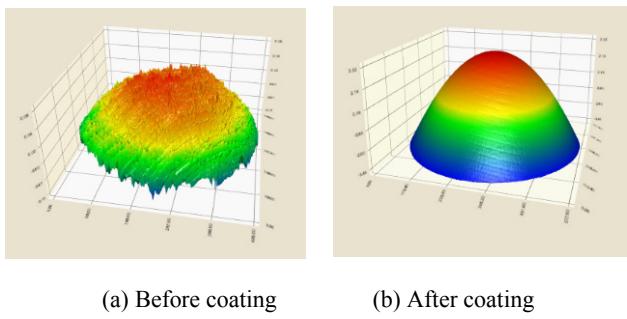
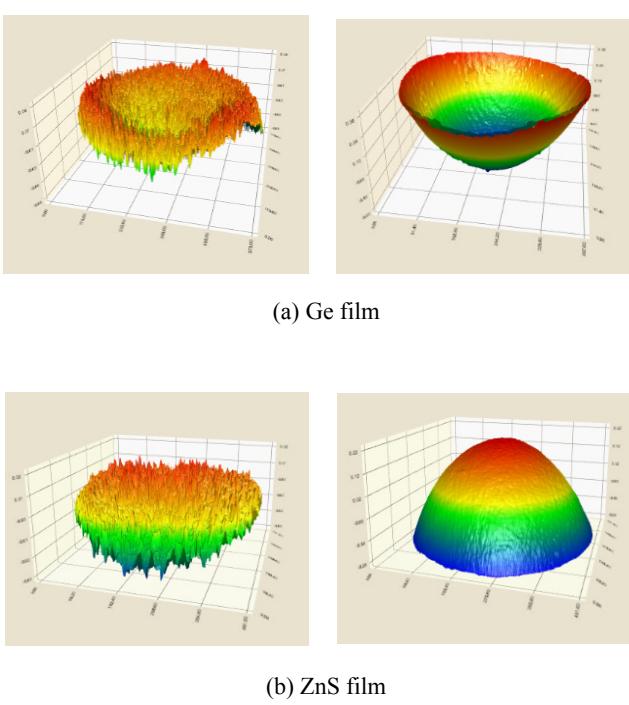


Fig.6 The surface shape changes of the substrate before and after coating

由图 7 所示, Ge 膜呈现张应力, ZnS 膜呈现压应力, YbF₃ 呈现张应力。故需要优化工艺使得 Ge 膜和 YbF₃ 膜张应力增大, ZnS 膜压应力减小, 使得膜系整体应力匹配。



The figure displays a 3D surface plot of a YbF₃ film. The vertical axis represents the measured value, ranging from 0.00 to 0.20. The horizontal axes represent two spatial dimensions, both ranging from 0.00 to 1.00. The surface shows a prominent, smooth, rounded peak centered at approximately (0.5, 0.5) with a maximum value slightly above 0.20.

图 7 镀单层膜前(左)后(右)面型变化
 Fig.7 The shape changes of before(left) and after(right) single layer film coating

2.2 工艺优化

2.2.1 离子辅助工艺调控应力

膜层的应力计算可以由 Stoney 公式^[11]求得：

$$\sigma = \frac{4E_s}{3(1-r_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \frac{A_{\text{power}}}{D_s^2} \quad (2)$$

式中: D_s 表示测试口径 (30 mm); E_s 为 IGR026 的杨氏模量 (21.7 GPa); r_s 为 IGR026 泊松比 (0.27); t_s 为 IGR026 的厚度 (2.5 mm); t_f 为沉积膜层的厚度; Δ_{power} 镀膜前后 IGR026 基底 Power 的变化量, Power 值可以采用干涉仪测得。

在烘烤温度 150°C, 本底真空度 4.0×10^{-4} Pa 情况下, 基底直径 32 mm, 厚度 2.5 mm。分别采用不同能量的离子辅助工艺沉积 300 nm 薄膜, 并计算单层膜的应力大小, 具体数据如表 2 所示。

对比实验编号 2#和 3#、7#和 8#及 12#和 13#这三组应力变化可知，霍尔离子源辅助沉积薄膜时，对应力的影响主要是由离子束能量决定的，即电流和电压的乘积相同则对膜层应力影响基本一样；对于 Ge 膜和 YbF₃ 膜，在一定范围内随着离子束能量的增大，张应力逐渐减小；对于 ZnS 薄膜，在一定范围内随着离子束能量的增大，压应力逐渐增大。因此，为了膜系应力匹配，需要减小压应力，增大张应力，整体而言需要采用低能量离子束辅助沉积。

2.2.2 连接层技术

由图 4 可以看出, 脱膜后基底光谱曲线几乎与原基底基板透过率曲线几乎一致, 表明除了应力失配外, 脱膜的另一个原因是打底层与基底之间结合力差, 故可以考虑基底与薄膜之间增加连接层, 提高膜层结合力。 ZnSe 光谱特性好、吸收系数小且折射率对温度不敏感^[12], 并且与 IRG206 有相同元素 Se, 同原子之间可以形成非极性共价键^[13]其化学键能远大于基底和 ZnS 之间的范德瓦耳斯结合力, 因此选用 ZnSe 材料作为连接层, 有利于提高膜层与基底的结合力。

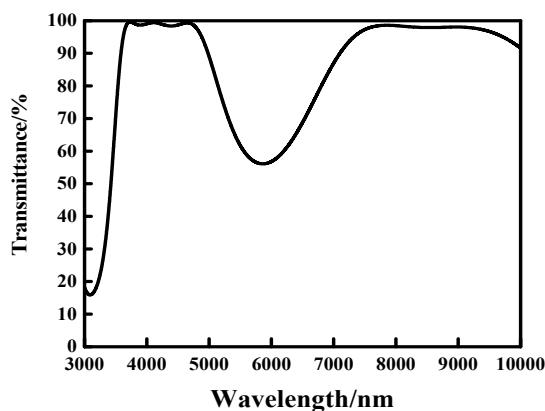
2.3 膜系修正

根据以上分析优化结果，添加连接层技术，并采

表2 不同离子辅助工艺膜层的应力
Table 2 The stress of different ion-assisted process coating

No.	Material	Deposition rate/(nm/s)	Ion source current/A	Ion source voltage /V	Δ Power	Stress/Mpa
1#	Ge	0.4	0.5	100	0.314	182
2#			0.5	200	0.254	147
3#			1	100	0.250	145
4#			1	200	0.197	125
5#			1.5	300	0.152	88
6#	ZnS	1.5	0.5	100	-0.261	-151
7#			0.5	200	-0.453	-263
8#			1	100	-0.456	-264
9#			1	200	-0.627	-379
10#			1.5	300	-0.756	-439
11#	YbF ₃	0.7	0.5	100	0.561	326
12#			0.5	200	0.423	246
13#			1	100	0.420	244
14#			1	200	0.357	207
15#			1.5	300	0.261	152

用新沉积工艺时获得材料的折射率色散数据, 对膜系结构做微调优化, 膜系初始结构为 Sub|N|H|M|H|M|H|M|H|M|L|Air, 其中 Sub 代表硫系玻璃 IGR206 基底, N 代表 20 nm 厚的 ZnSe 连接层, H 代表 Ge, M 代表 ZnS, L 代表 YbF₃, 优化后的膜系为 Sub|0.03 N|0.05 H|1.64 M|0.13 H|0.57 M|0.23 H|0.13 M|1.22 H|0.37 M|0.17 H|0.39 M|0.30 L|0.21 M|Air。理论设计的双面增透膜光谱透过率曲线如图 8 所示, 在 3.7~4.8 μm 光谱透过率平均为 98.92%, 在 7.5~9.5 μm 光谱透过率平均为 98.01%。

图 8 理论设计双面增透膜光谱透过率曲线
Fig.8 The spectral transmittance curve of double-sided theoretical design

结合离子辅助工艺研究, 为实现应力匹配需采用

低能离子束辅助沉积, 但是由于全程采用低能离子束辅助会造成膜层致密性差及耐摩擦性能差, 为此研究了一套凹型离子束能量辅助工艺, 既能保证膜层应力匹配, 又能提高膜层致密性和耐摩擦特性, 具体工艺参数如表 3 所示。

3 测试结果与分析

3.1 光谱透过率测试

采用 PerkinElmer Spectrum 3 傅里叶红外光谱仪测得镀膜后光谱透过率曲线如图 9 所示, 在 3.7~4.8 μm 波段平均透过率为 97.91%, 在 7.5~9.5 μm 波段平均 97.12%, 与理论设计光谱曲线相比仍有一定差异, 且整体向短波飘移, 经过反演分析, 透过率光谱曲线变化的主要原因是由于石英晶体监控过程中残余蒸镀误差引起, 选取 3 次实验的残余蒸镀量, 求出平均残余蒸镀量如表 4 所示。

薄膜制备时, 用理论设计的膜层物理厚度减去对应层的平均残余蒸镀值, 再次实验, 测得样品光谱透过率曲线如图 10 所示。

3.2 环境测试

参考国军标 GJB2485-1995 作为环测标准。

由图 10 可以看出, 在 3.7~4.8 μm 波段平均透过率为 98.31%, 在 7.5~9.5 μm 波段平均透过率为 97.43%, 平均透过率比减去残余蒸镀之前有一定提高, 满足技术要求。

表3 沉积工艺参数
Table 3 The parameters of deposition process

Number of layer	Material	Substrate temperature/°C	Deposition rate / (nm/s)	Ion source current / A	Ion source voltage/V
1	ZnSe	150	1.5	1	200
2	Ge	150	0.4	1	200
3	ZnS	150	1.5	0.5	100
4	Ge	150	0.4	0.5	100
5	ZnS	150	1.5	0.5	100
6	Ge	150	0.4	0.5	100
7	ZnS	150	1.5	0	0
8	Ge	150	0.4	0	0
9	ZnS	150	1.5	0.5	100
10	Ge	150	0.4	0.5	100
11	ZnS	150	1.5	0.5	100
12	YbF ₃	150	0.7	1.5	100
13	ZnS	150	1.5	1.5	100

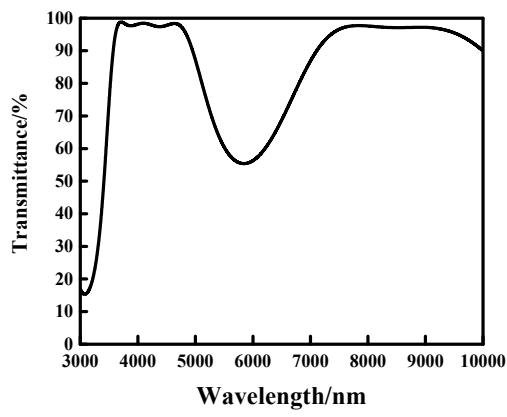


图9 实测光谱透过率曲线

Fig.9 The curve of measured spectral transmittance

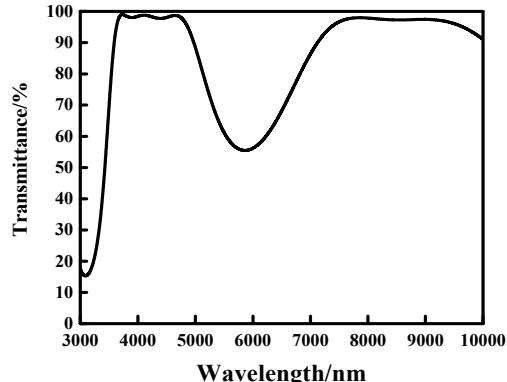


图10 实际制备双面增透膜光谱透过率曲线

Fig.10 The measured spectral transmittance curve of double-sided antireflecion coating

3.2.1 膜层牢固度测试

表4 三次实验的残余蒸镀量

Table 4 The residual evaporation amount of three experiments

Number of layer	Residual evaporation amount/nm			
	Experiment 1	Experiment 2	Experiment 3	Average value
1	1.18	1.22	1.23	1.21
2	0.81	0.82	0.83	0.82
3	1.21	1.25	1.23	1.23
4	0.92	0.91	0.93	0.92
5	1.36	1.33	1.33	1.34
6	0.97	0.96	0.92	0.95
7	1.40	1.42	1.41	1.41
8	0.98	0.97	0.93	0.96
9	1.44	1.45	1.37	1.42
10	0.99	0.97	0.95	0.97
11	1.48	1.45	1.45	1.46
12	1.24	1.21	1.24	1.23
13	0.97	0.93	0.98	0.96

采用粘度力为 $10 \pm 1 \text{ N/cm}^2$ 、宽度为 3 mm 的 3M 胶带，粘贴在膜层表面，然后垂直迅速拉起，重复 5 次，膜层无脱落。

3.2.2 盐雾实验

将无包装样品，放置于盐雾实验箱，在温度 $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、pH 值为 6.5~7.2、体积百分比 4.9%~5.1% 的氯化钠溶液中连续喷雾 24 h，在 24 W 白炽灯下进行检验，膜层无脱膜、气泡、裂纹及起皮等缺陷。

3.2.3 高低温测试

将无包装样品，放置于高低温实验箱中， -60°C 保持2h、 80°C 保持2h，室温后取出，在24W白炽灯下进行检验，膜层无脱膜、气泡、裂纹及起皮等缺陷。

3.2.4 摩擦测试

橡皮头上施加9.8N的力，在膜层表面摩擦50次，之后采用20倍显微镜观察，膜层表面无划痕。

4 结论

基于硫系玻璃IGR206基底，采用Ge、ZnS及YbF₃作为镀膜材料，利用膜系设计软件完成红外双波段增透膜的设计。基于连接层技术，采用ZnSe作为连接层，提高基底与膜层的结合力，并通过离子辅助工艺调控膜层应力，提高应力匹配，解决了硫系玻璃IGR206表面膜层附着力差的问题。最终制备的膜层在3.7~4.8μm波段平均透过率为98.31%，在7.5~9.5μm波段平均透过率为97.43%，并通过了牢固度、盐雾、高低温、摩擦等环境测试。该工艺改善了IGR206表面膜层附着力特性，可以广泛应用于各种红外光学成像系统。

参考文献：

- [1] 芦雅静, 宋宝安, 董伟, 等. 硫系玻璃在汽车夜视系统中的应用[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(9): 2815-2818.
LU Yajing, SONG Baoan, DONG Wei, et al. Application of chalcogenide glass in car night-vision system[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(9): 2815-2818.
- [2] 朱科军, 许博文, 张高峰, 等. 玻璃透镜模压成形工艺实验研究[J]. 湘潭大学: 自然科学学报, 2017, 39(2): 71-75.
ZHU Kejun, XU Bowen, ZHANG Gaofeng, et al. Experimental study on molding process of glass lens[J]. *Journal of Xiangtan University: Natural Science*, 2017, 39(2): 71-75.
- [3] 金杨利, 伏开虎, 赵华, 等. As₄₀Se₆₀硫系玻璃基底减反射膜研制[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(5): 94-97, 121.
JIN Yangli, FU Kaihu, ZHAO Hua, et al. Design and manufacture infrared antireflection coating on As₄₀Se₆₀ chalcognide glass[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(5): 94-97, 121.
- [4] Kim J I, Kim J K, Jang Y J. Stress relaxation through thermal gradient structure of tetrahedral amorphous carbon thin film deposited on Ge-Se-Sb-baesd chalcogenide glass[J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 100: 107547.
- [5] 付秀华, 黄宏宇, 张静, 等. 硫系玻璃基底减反射膜及耐环境适应性的研究[J]. 光学学报, 2020, 40(21): 2131002-1-7.
FU Xiuhua, HUANG Hongyu, ZHANG Jing, et al. Anti-reflection protective film of chalcogenide glass and its environmental adaptability[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(21): 2131002-1-7.
- [6] 国防科学技术工业委员会. 光学膜层通用规范: GJB2485-1995[S]. [1996-06-01]
The Commission of Science, Technology and Industry for National Defense. General Specification for Optical Coating: GJB2485-1995[S]. [1996-06-01].
- [7] 付秀华, 王海峰, 张静, 等. 模压硫系玻璃元件红外增透膜的研制[J]. 光学学报, 2021, 41(20): 2031003-1-10.
FU Xiuhua, WANG Haifeng, ZHANG Jing, et al. Development of infrared antireflection coating for molded chalcogenide glass elements[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(20): 2031003-1-10.
- [8] Coating, single or multilayer, Interference: Durability Requirements: MIL-C-48497A [S]. [1980-09-08]
- [9] Willey R R. Predicting achievable design performance of broadband antireflection coating[J]. *Applied Optics*, 1993, 32(28): 5447-5451.
- [10] Moore T D, Jarvis J L. The peeling moment—a key rule for delamination resistance in IC assemblies[J]. *Electron Packaging*, 2004, 126(1): 106-109.
- [11] Stoney G G. The tension of metallic films deposited by electrolysis[J]. *Royal Society*, 1909, 82: 172-175.
- [12] 刘正堂, 张贵锋, 许念坎, 等. 新型红外增透膜和保护膜[J]. 材料工程, 1995, 23(2): 6-8.
LIU Zhengtang, ZHANG Guifeng, XU Niankan, et al. Advanced antireflection and protection for IR materials[J]. *Journal of Materials Engineering*, 1995, 23(2): 6-8.
- [13] Chapman B N. Thin-film adhesion[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1974, 11(1): 106.