

文章编号: 0258-7025(2009)Supplement 2-0368-04

热蒸发和离子辅助淀积氟化镱红外薄膜特性研究

王 刚^{1,2} 黄 伟¹ 张殷华¹ 张云洞¹

(¹ 中国科学院光电技术研究所, 四川 成都 610209; ² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 研究了热蒸发法和 80, 120 V 偏压下的氩离子辅助淀积的氟化镱(YbF₃)红外薄膜的光学特性和微观结构, 用光度计和椭偏仪分别测量了 YbF₃ 薄膜在中红外波段的透射率、折射率以及消光系数色散曲线, 并用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)谱仪研究了薄膜的断面结构和晶相结构。实验发现, 两种沉积技术淀积的 YbF₃ 薄膜均为无定形结构, 且氩离子辅助较未加氩离子辅助的阻热蒸发淀积的 YbF₃ 薄膜聚集密度更高, 水吸收峰明显减小, 与基板结合的更优。120 V 偏压下所获取的高能量氩离子辅助淀积的 YbF₃ 薄膜聚集密度接近 1, 几乎完全消除了水吸收损耗。

关键词 薄膜; 离子辅助; 红外薄膜; 水吸收; 消光系数; 微观结构

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200936s2.0368

Study of Properties of YbF₃ Infrared Thin Films by Thermal Evaporation and Ion-Assisted Deposition

Wang Gang^{1,2} Huang Wei¹ Zhang Yinhua¹ Zhang Yundong¹

(¹ Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Sichuan 610209, China)
(² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The optical properties and microstructures of YbF₃ thin films by thermal evaporation and argon ion-assisted deposition are studied. The transmittance, refractive index and extinctive coefficient of YbF₃ thin films are measured by photometer and ellipsometer, respectively the cross-section and crystalline phase structure are characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) meter. The experimental results show that the structures of YbF₃ thin films deposited by the two methods are all amorphous; YbF₃ thin films deposited by ion-assisted have a higher packing density, the packing density of YbF₃ thin films increases and the peak of water absorption decreases more significantly than that by resistance-heating evaporation, and the adhesion is better. Moreover, the higher-energy argon ion-assisted deposition under 120 V bias voltage can get YbF₃ thin films with higher packing density close to 1 and almost completely eliminating the loss of water absorption.

Key words thin films; ion-assisted; infrared thin film; water absorption; extinctive coefficient; microstructure

1 引 言

在光学薄膜材料中,作为低折射率材料,氟化物有着相当的优势,从紫外到远红外具有很好的透明性,可以与其他材料制备中远红外多层膜系。大多数氟化物薄膜可以通过热蒸发的方法制备。其中四氟化钍(ThF₄)具有很低的折射率,膜层与基板以及其他高折射率材料结合牢固,并且能形成无定形结构,基本上没有吸潮,吸收非常低,特别适合做中红外光学薄膜的低折射率材料^[1,2]。但是 ThF₄ 有放

射性,没有良好的防护设备,无法使用。因此寻找可替代 ThF₄ 的低折射率材料,成为中远红外薄膜材料选择的关键。已有文献^[3~5]表明稀土族元素氟化物氟化镱(YbF₃)与 ThF₄ 有相近的光学和物理性质,且无毒害作用,引起广泛关注。作为 ThF₄ 的替代品, YbF₃ 是最有潜质的材料之一,并在中远红外光学增透膜和高反膜的制备上得到了成功应用^[6~8]。

在中红外波段,水的吸收光谱峰值有 2.7, 3.2 和

作者简介: 王 刚(1983—),男,硕士研究生,主要从事红外光学薄膜方面的研究。E-mail: gangww@126.com

导师简介: 黄 伟(1967—),男,研究员,博士,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: huangweiff@sohu.com

6.27 μm , 尤其是以 2.7~2.9 μm 波段吸收最为强烈, 因此在这个波段的红外薄膜由于水吸收会引起较大的吸收损耗。而且在 YbF_3 薄膜制备方面, 常规热蒸发制备的薄膜聚集密度较低, 易吸潮, 从而降低了薄膜的性能和质量, 因此在上述 3 个中红外波段的 YbF_3 光学薄膜的制备工艺要求更高, 如何减少或消除 YbF_3 薄膜的水吸收是一个需要亟待解决的问题。20 世纪 80 年代以来, 离子束辅助淀积(IAD)的光学薄膜取得了用一般方法淀积薄膜所没有的特性^[9,10]。如介质膜的离子辅助淀积表明, 它增加了薄膜的填充密度, 改善了膜层粘附性。中远红外光学薄膜的研究引起了越来越多的关注, 但关于这些波长的透明薄膜光学吸收和其他性能研究得不多, 薄膜本身的光学常数报道更少。鉴于此, 本文对阻热蒸发和氙离子辅助淀积的 YbF_3 红外薄膜的特性进行了研究, 并比较了一般阻热蒸发膜与氙离子辅助淀积膜的光学特性, 得到一些重要数据和实验结果。

2 实验技术

实验采用的镀膜机为德国 Leybold APS SYRUSpro1110 型高真空镀膜机, 配有氙等离子体源。实验过程控制真空度为 0.13 Pa, 基板温度为 90 $^{\circ}\text{C}$, 淀积速率为 0.2 nm/s, 通过阻热蒸发和氙离子束辅助淀积 YbF_3 薄膜, 其中离子束流密度为 1300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 偏置电压分别为 80 V 和 120 V。实验分别采用 K9 基板、单光硅(Si)基板和双光硒化锌(ZnSe)基板来满足不同的测试技术要求, 基板用乙醇和乙醚混合液清洗, 镀膜前再用氙离子束流轰击基板 30 s, 进一步祛除表面微观杂质。为了确保实验数据的可对比性, 所使用的基板均为同一生产批次的基板, 且淀积的 YbF_3 薄膜厚度相同, IC/5 晶控仪显示均为 1000 nm。

使用 Lambda900 光度计测量薄膜的透射率曲线; 采用美国 J. A. Woollam 公司生产的 IR-VASE 椭圆偏振仪测量折射率和消光系数色散曲线, 用 VASE 椭圆偏振仪测量 YbF_3 薄膜在 1.5 μm 处的折射率, 并根据测量结果计算聚集密度; 用荷兰 PHILIP 公司的 X'pert PRO MPD 多晶体 X 射线衍射(XRD)仪测定薄膜的晶相结构; 用日本电子株式会社 JSM-5900LV 型扫描电镜(SEM)表征薄膜断面形貌。

3 实验结果分析

测量的 YbF_3 薄膜在中红外波段的透射率曲线

及所用 ZnSe 基板的透射率曲线如图 1 所示。可以看出, 2.98 μm 和 6.15 μm 两处存在明显的吸收峰, 均为水吸收峰。氙离子束辅助淀积的 YbF_3 薄膜在 2.98 μm 和 6.15 μm 处的吸收峰明显减小, 而且 120 V 偏置电压(较高离子能量)下氙离子束辅助淀积的 YbF_3 薄膜几乎消除了这两个波长处的吸收峰, 这说明在一定范围内, 辅助离子的能量越高, 淀积的 YbF_3 薄膜水吸收越小, 甚至有可能完全消除水吸收。

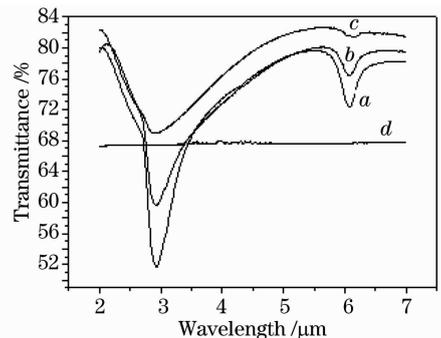


图1 不同制备工艺淀积的 YbF_3 薄膜及基板中红外波段的透射率曲线。(a)阻蒸;(b) 80 V 偏压(IAD);(c) 120 V 偏压(IAD);(d) ZnSe 基板

Fig. 1 Transmission curve of YbF_3 thin films in mid-infrared wave band at different preparation conditions. (a) resistance-heat evaporation; (b) 80 V bias voltage (IAD); (c) 120 V bias voltage (IAD); (d) ZnSe substrate

为了更精确地获取制备的 YbF_3 薄膜的折射率和消光系数, 实验使用 IR-VASE 型椭圆偏振仪测量薄膜的 Φ 和 Δ , 并借助 WVASE32 配套软件, 选取恰当的模型进行反演计算获取折射率和消光系数。从图 1 可以看出, 在中红外波段 YbF_3 薄膜也存在两个较大的水吸收带, 因此为了获取更精确的光学常数, 在数据反演的过程中采用 4~6 个高斯吸收模型进行叠加拟合。

用椭圆偏振仪测量的 YbF_3 薄膜折射率和消光系数色散曲线如图 2 所示。可以看出, 在中红外波段, 阻热蒸发淀积的 YbF_3 薄膜折射率出现负色散的现象, 且在 2.98 μm 和 6.15 μm 两个波长附近, 消光系数较大, 很明显是由薄膜的水吸收引起的。加以氙离子束辅助, 可以减小在这两个波段的消光系数。而且用更高离子能量(120 V 偏压)的氙离子辅助已完全消除了 YbF_3 薄膜在 6.15 μm 波长的吸收峰, 且在 2.98 μm 波长的消光系数由 6.8×10^{-2} 降至 8×10^{-3} 。

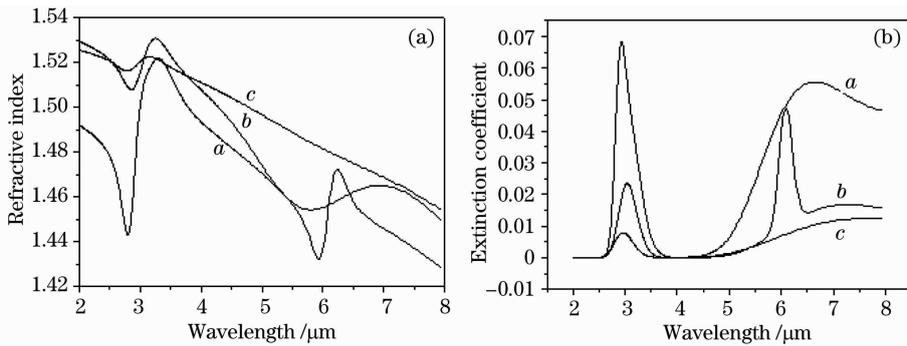


图2 不同制备工艺下淀积的 YbF_3 薄膜中红外波段折射率及消光系数色散曲线
(a)阻蒸;(b) 80 V 偏压(IAD);(c)120 V 偏压(IAD)

Fig. 2 Refractive index and extinctive coefficient dispersion curve of YbF_3 thin films in mid-infrared wave band at different preparation conditions. (a)resistance-heat evaporation;(b) 80 V bias voltage(IAD);(c)120 V bias voltage (IAD)

对于低折射率 YbF_3 薄膜聚集密度的计算,由低折射薄膜的线性插值公式,即 Kinosita 公式

$$n_f = (1 - p)n_w + pn_s, \quad (1)$$

可求得薄膜的聚集密度

$$p = \frac{n_f - n_w}{n_s - n_w}, \quad (2)$$

式中 p 为薄膜的聚集密度, n_s 为薄膜体材料的折射率, n_w 为水的折射率, n_f 为薄膜的折射率。

YbF_3 在 $1.5 \mu\text{m}$ 处的 n_s 为 1.55, n_w 为 1.312^[11]。测量 YbF_3 薄膜在 $1.5 \mu\text{m}$ 波长处淀积的 YbF_3 薄膜折射率 $n_f = 1.497, 1.536, 1.541$, 由(2)式可求得相应的 YbF_3 薄膜的聚集密度,见表1。由此可见,常规阻热蒸发淀积的 YbF_3 薄膜的聚集

密度相当低,而加以离子辅助,能够显著增加 YbF_3 薄膜的聚集密度至 0.9 以上,而且辅助离子能量越高,淀积的 YbF_3 薄膜聚集密度越高。

表1 不同制备工艺下淀积的 YF_3 薄膜的聚集密度
Table 1 Packing density of YbF_3 thin films at different preparation conditions

	Resistance-heat evaporation	IAD(80 V)	IAD(120 V)
Packing density	0.777	0.941	0.962

图3为淀积的 YbF_3 薄膜的 XRD 特征。从图3中可以看出,采用阻热蒸发和氙离子辅助淀积的 YbF_3 薄膜也均为无定形结构,无定形结构的薄膜较之单晶、多晶结构的薄膜具有更低的散射损耗。

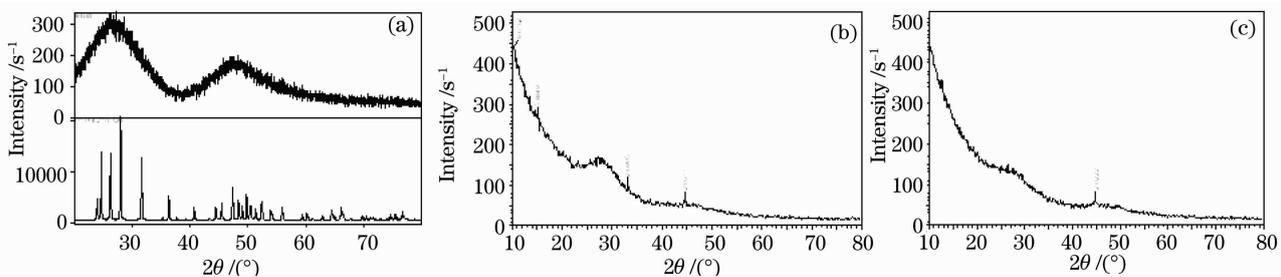


图3 不同制备工艺下淀积的 YbF_3 薄膜的 XRD 特征。(a)阻蒸;(b) 80 V 偏压(IAD);(c)120 V 偏压(IAD)

Fig. 3 XRD properties of YbF_3 thin films at different preparation conditions. (a)resistance-heat evaporation;
(b) 80 V bias voltage(IAD);(c)120 V bias voltage (IAD)

图4为淀积的 YbF_3 薄膜的 SEM 断面形貌特征。从图4中可以看出,采用阻热蒸发淀积的 YbF_3 薄膜与基板结合得不牢固,界面处有缝隙,而加以氙离子辅助后,薄膜的附着性变得更佳。这可能是由于镀膜前的氙离子轰击基板减少了基板表面的微观杂质粒子,减小了淀积薄膜的缺陷,而且离子轰击给到达基板的膜料粒子提供了足够的动能,引起膜料

粒子更好地粘附到基板表面。

4 结 论

通过阻热蒸发和氙离子辅助淀积 YbF_3 红外薄膜,并对其光学特性和微观结构进行了研究分析。实验发现,制备的 YbF_3 红外薄膜均为无定形结构,且在不改变基板温度和沉积速率的前提下,加以氙

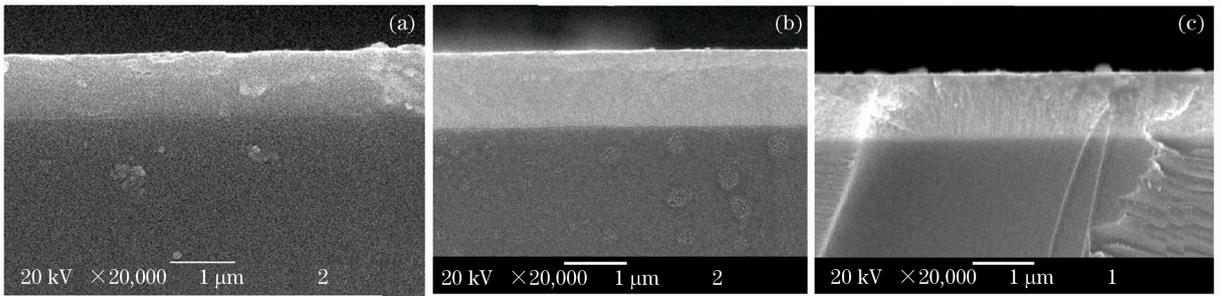


图4 不同制备工艺下淀积的 YbF_3 薄膜的扫描电子显微断面形貌。(a)阻蒸;(b) 80 V 偏压(IAD);(c)120 V 偏压(IAD)

Fig. 4 SEM properties of YbF_3 thin films at different preparation conditions. (a)resistance-heat evaporation;
(b) 80 V bias voltage(IAD);(c)120 V bias voltage (IAD)

离子束辅助可以显著增加 YbF_3 薄膜的聚集密度,减少 YbF_3 薄膜水吸收以及消光系数,改善薄膜与基板间的结合牢固性。在特定范围内,更高的氩离子能量,有可能完全消除 YbF_3 薄膜的水吸收,克服常规热蒸发法技术无法消除 YbF_3 薄膜水吸收的瓶颈。

参 考 文 献

- 1 J. Earl Rudisill, Will Lohneiss. Ultra low absorption coatings for mid-infrared cw lasers[C]. *SPIE*, 1994, **2253**: 802~808
- 2 Antonio R. Marrujo, Christopher Lieto. Deuterium-fluoride optics at HELST[J]. *Critical Rev.*, 1996, **CR67**: 373~392
- 3 A. Schnellbügel, H. Hagedorn, R. Anton. Ion-assisted deposition of non-toxic coatings for high power CO_2 optics[C]. *SPIE*, 1994, **2253**: 375~381
- 4 R. Anton, H. Hagedorn, A. Schnellbügel *et al.*. Ion-assisted deposition of high-quality, thorium-free antireflection coatings for high-power CO_2 lasers[C]. *SPIE*, 1994, **2114**: 88~96
- 5 G. Doubinina, B. Poirier, E. Strouse *et al.*. Non-radioactive IR anti-reflective coating [C]. Annual Technical Conference Proceedings, 1998, **0737-5921**: 310~312
- 6 Xiong Shengming, Zhang Yundong. High threshold thorium-free dielectric multilayer reflector for high-power middle infrared lasers[C]. *SPIE*, 1998, **3549**: 241~245
- 7 J. E. Rudisill, J. A. Harrington, M. Braustein. Low-loss antireflection coatings for DF chemical lasers[J]. *Appl. Opt.*, 1979, **18**: 1220~1225
- 8 J. R. Milward, K. L. Lewis, A. M. Pitt *et al.*. Laser damage issues for mid-IR optical parametric oscillator mirrors[C]. *SPIE*, 1993, **2114**: 220~231
- 9 A. Schnellbügel, B. Selle, R. Anton. Determination of the stoichiometry and the $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ ratio in YbF_x optical IAD films by RBS and in situ XPS analysis[J]. *Microchimica Acta*, 1997, **125**(1~4): 239~243
- 10 M. Kennedy, D. Ristau, H. S. Niederwald. Ion beam-assisted deposition of MgF_2 and YbF_3 films[J]. *Thin. Solid Films*, 1998, **333**: 191~195
- 11 Edward D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids[M]. San Diego: Academic Press, 1985