

热蒸发紫外 LaF₃ 薄膜光学性能和结构表征

常艳贺^{1,2} 金春水¹ 李 春¹ 靳京城^{1,2}

(¹中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)
²中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 在不同的沉积温度下,用热蒸发方法在熔融石英(JGS1)上制备了 LaF₃ 单层薄膜。分别采用分光光度计测量了薄膜样品的透射率和反射率光谱,反演得出薄膜的折射率和消光系数;采用原子力显微镜(AFM)观察了样品的表面形貌,并通过表面粗糙度计算得出总积分散射损耗;采用 X 射线衍射仪(XRD)测试了薄膜的晶体结构,由衍射谱图拟合得到衍射峰的半峰全宽,进而计算出薄膜晶粒的平均尺寸。实验结果表明,随着沉积温度的升高,LaF₃ 薄膜的结晶状况明显变好,晶粒尺寸逐渐变大,膜层变得更加致密,薄膜的光学常数和折射率不均匀性均呈线性变化。沉积温度的增加对薄膜表面粗糙度的影响不明显,散射损耗在光学损耗中所占比例较小,所以光学损耗的变化主要由吸收损耗引起。

关键词 薄膜;沉积温度;热蒸发;LaF₃;光学损耗

中图分类号 O484 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.1007002

Optical Characterization and Structure Properties of Ultraviolet LaF₃ Thin Films by Thermal Evaporation

Chang Yanhe^{1,2} Jin Chunshui¹ Li Chun¹ Jin Jingcheng^{1,2}

(¹ Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China
² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract LaF₃ single layers are prepared by thermal evaporation at different deposition temperatures on JGS1. Refractive index and extinction coefficient are obtained from the measured transmittance and reflectance spectral curve. Atomic force microscopy (AFM) is used to measure the surface morphology and roughness. The crystal structures and grain size of the thin films are evaluated by X-ray diffraction (XRD). It is found that the crystallization status becomes more compact and the refractive index increases with the deposited temperature. The optical constants and refractive index inhomogeneity of the thin films present linearity. The increasing total optical loss with deposited temperature is attributed to the absorption because the scattering occupies a very low percent in the whole loss.

Key words thin films; deposition temperature; thermal evaporation; LaF₃; optical loss

OCIS codes 310.1620; 310.1860; 310.3840; 310.6860

1 引 言

随着 ArF 准分子激光在许多应用领域中显示出的巨大优势^[1],迫切需求在紫外(UV)/深紫外(DUV)/真空紫外(VUV)范围内制备出低损耗、高

聚集密度及长寿命的光学薄膜。但薄膜的性能强烈依赖于沉积方法和沉积条件^[2,3],掌握和控制薄膜的特性是制备出性能优异薄膜光学元件的重要条件。

收稿日期: 2012-06-12; **收到修改稿日期**: 2012-07-10

作者简介: 常艳贺(1982—),男,博士研究生,主要从事深紫外光学薄膜制备与表征技术等方面的研究。

E-mail: yanhe007@163.com

导师简介: 金春水(1964—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事短波光学和薄膜技术等方面的研究。

E-mail: Jin_chunshui@yahoo.com.cn(通信联系人)

LaF₃ 材料是紫外波段最具潜力的高折射率材料之一,已经有许多研究人员采用不同的沉积方法对其进行了研究^[4~6]。结果表明,采用离子束溅射(IBS)、磁控溅射(MS)和离子束辅助沉积(IAD)制备的氟化物薄膜散射损耗都明显下降,但高能量的沉积方法使氟化物中的氟元素优先溅射,导致薄膜的化学计量比失衡,吸收损耗增大。而传统热蒸发工艺制备薄膜的吸收损耗优于 IBS,MS 和 IAD,散射损耗又在制备薄膜的光学损耗中占较小比例,所以真空热蒸发沉积方法是比较适合制备紫外波段低损耗薄膜的方法之一^[7,8]。

在与 MgF₂ 等低折射率材料组成的高反射薄膜中,LaF₃ 膜层主导着多层膜的光学性能^[9,10],因此有必要进一步降低用热蒸发方法制备 LaF₃ 薄膜的光学损耗。LaF₃ 薄膜的性能受基底材料、基底表面粗糙度、沉积温度和沉积速率等诸多因素的影响^[11],其中沉积温度变化对 LaF₃ 薄膜的性能有较大影响,不同沉积温度下得到的 LaF₃ 薄膜性能有很大差异^[12,13]。因此本文研究了沉积温度与 LaF₃ 薄膜性能之间的关系,在 150 °C,250 °C,300 °C 和 350 °C 的沉积温度下用热蒸发方法制备了 LaF₃ 薄膜,采用一系列方法对沉积 LaF₃ 薄膜的光学性能和结构进行测试,目的是对沉积温度这一主要工艺参数进行优化。

2 样品制备与测量装置

2.1 样品制备

LaF₃ 薄膜样品采用钨舟蒸发方法在高真空镀膜系统中沉积而成。制备时本底真空度高于 2×10^{-4} Pa,沉积温度分别选为 150 °C,250 °C,300 °C 和 350 °C,薄膜厚度和沉积速率采用石英晶振探测器控制,监控的薄膜厚度均为 70 nm,薄膜的沉积速率控制在 0.6 nm/s 左右。LaF₃ 薄膜材料采用 Merck 公司产品,纯度标定为 99.99%。基底为直径 25.4 mm、厚度 1.5 mm 双面抛光的熔融石英(JGS1),表面均方根粗糙度为 0.5 nm。为了减小不同基底透射率差异对薄膜光学性能造成的影响,镀制前先进行了基片的超声清洗、紫外光照射处理、透射率光谱测量和筛选等工作,使选择的不同基底在 185~450 nm 波段的透射率偏差小于 0.3%,因此不同基底透射率产生的影响可以忽略不计。

2.2 测量装置

薄膜样品的透射率和反射率光谱测试采用 PerkinElmer 公司生产的 Lambda950 型分光光度计

及其反射附件,测量误差小于 $\pm 0.2\%$,波长分辨率为 ± 0.08 nm。为了避免空气中氧气和水蒸气在低于 190 nm 波段产生吸收,系统在高纯氮气的环境下进行测试,直到测试系统的 100% 线光谱测量结果完全稳定,才开始进行样品的光谱测量,光谱扫描步长为 1 nm。

薄膜样品的表面形貌和均方根粗糙度测试采用 Nanosurf 公司生产的 EASYSCAN 2 原子力显微镜(AFM),测试精度小于 0.06 nm,采样数为 512×512 ,视场范围选为 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 。

薄膜样品的微观结构测试由 Panalytical 公司生产的 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)进行测量分析。衍射角 2θ 变化范围为 $20^\circ \sim 60^\circ$,步长为 0.05° ,由 XRD 谱图拟合得出衍射峰的半峰全宽(FWHM),晶粒的平均尺寸 D 可由 Scherrer 公式 $D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$ 求出,式中 β 为衍射峰的 FWHM, $\lambda = 0.15418$ nm, θ 为布拉格衍射角。

3 实验结果与讨论

3.1 光学常数

图 1 给出利用钨舟蒸发工艺在不同沉积温度下制备 LaF₃ 单层薄膜的透射率光谱曲线。从图中可以看出沉积温度的变化对薄膜样品的透射率光谱影响较大,膜层 $\lambda/2$ 厚度处对应的透射率大于裸基底透射率。表明薄膜的折射率已经呈现出负不均匀性现象^[14],同时随着沉积温度的升高,折射率不均匀性有减小的趋势。

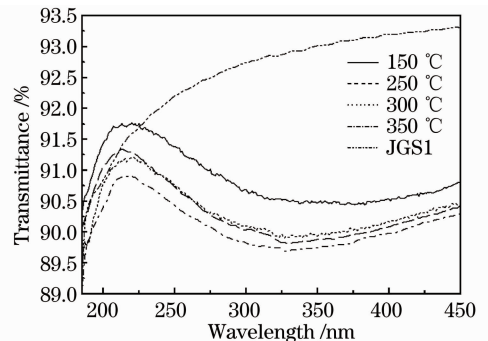


图 1 不同沉积温度下 LaF₃ 薄膜的透射率曲线
Fig. 1 Transmittance curves of LaF₃ thin films deposited at different temperatures

薄膜光学常数的表征采用光度法计算得出^[15],考虑到在 200 nm 以下,JGS1 基底本身存在微弱的吸收,计算 LaF₃ 薄膜光学常数时应该考虑基底弱吸收对膜层的影响。对于 JGS1 的光学常数,通过

测试基底的透射率和反射率光谱,根据文献[16]中所提供的方法或使用薄膜分析软件 Optilayer 中的子模块 Optichar 部分计算得出,解析的 JGS1 在 193 nm 波段的消光系数为 10⁻⁷ 量级,计算得到 JGS1 在 185~450 nm 范围内折射率 n 和消光系数 k 的色散曲线如图 2 所示。

在求得基底 JGS1 光学常数的基础上,针对 LaF₃ 薄膜折射率表现出的负不均匀性现象,在求解过程中选用不均匀模型,基于色散关系对不同沉积温度下薄膜透射率和反射率同时进行拟合,计算得到薄膜在不同温度下的折射率 n 和消光系数 k 的色散曲线及数据如图 3 和表 1 所示。

薄膜的吸收系数由 $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ 求得。由图 3 可以看出,随着沉积温度的增加,薄膜的消光系数和吸收也同时变大。当沉积温度较高时,到达基底的分子或原子之间的化学键更加不稳定或容易断裂,造成薄膜中化学计量比失衡,导致薄膜的吸收增加。这

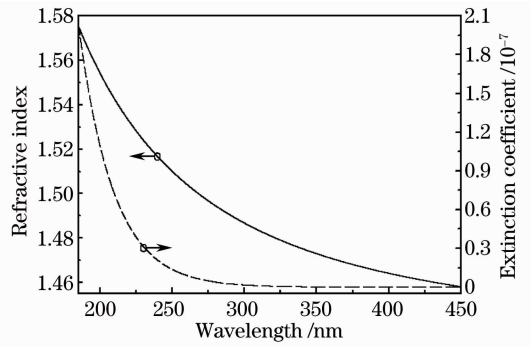


图 2 JGS1 基底的光学常数

Fig. 2 Optical constants of JGS1 substrate

与薄膜透射率光谱的变化趋势吻合。折射率的变化则是随沉积温度的增加而增加,这主要是由于随着沉积温度的提高,蒸发分子或原子的表面迁移能力增强,可以充分进行更大距离的扩散,使沉积后的分子或原子调整最佳位置到临近的空隙中,使得薄膜中的空隙率下降,薄膜致密度上升,折射率变大。

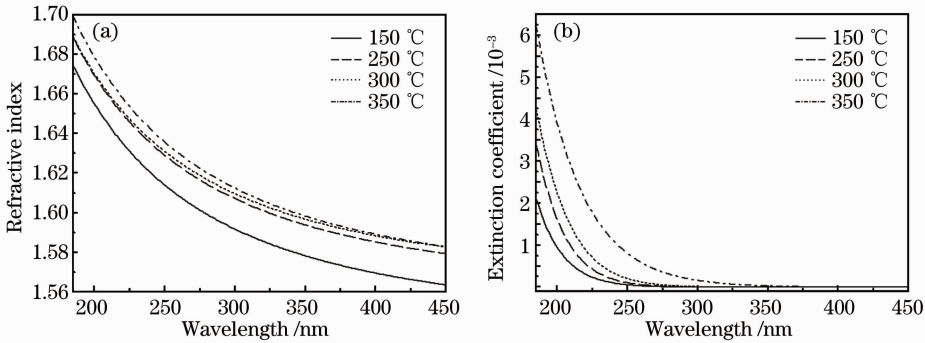


图 3 不同沉积温度下 LaF₃ 薄膜的(a)折射率和(b)消光系数

Fig. 3 (a) Refractive index and (b) extinction coefficient of LaF₃ thin films deposited at different temperatures

表 1 不同沉积温度下 LaF₃ 薄膜的光学属性

Table 1 Optical properties of LaF₃ thin films deposited at different temperatures

Deposition temperature / °C	150	250	300	350
Refractive index ($\lambda=193$ nm) n	1.663	1.677	1.678	1.687
Extinction coefficient ($\lambda=193$ nm) k	0.00138	0.00229	0.00303	0.00485
Inhomogeneity δ / %	-4.30	-4.04	-2.56	-2.45

3.2 光学损耗

薄膜的光学损耗主要由薄膜的吸收损耗和散射损耗组成,还可以应用 $L = 1 - T - R$ 计算得出,其中 L 表示薄膜光学损耗, T 为薄膜的透射率, R 为薄膜的反射率。通常总积分散射与表面粗糙度密切相

关,在理想条件下为

$$S = \left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda} \right)^2, \quad (1)$$

式中 σ 表示表面粗糙度, λ 表示对应的波长。样品在不同沉积温度下的表面粗糙度如表 2 所示。由于膜层的厚度较薄,不同沉积温度下 LaF₃ 薄膜的表面粗糙度变化幅度不明显,几乎是基底表面粗糙度的再现。计算得到不同沉积温度下薄膜在 193 nm

表 2 不同沉积温度下 LaF₃ 薄膜的光学损耗

Table 2 Optical loss of LaF₃ thin films deposited at different temperatures

Deposition temperature / °C	150	250	300	350
Roughness / nm	0.52	0.53	0.59	0.62
Scattering loss / %	0.114	0.119	0.148	0.163
Optical loss / %	0.554	0.632	0.923	1.164

波长处的散射损耗和光学损耗如表 2 所示。从表中可以看出,不同沉积温度下 LaF₃ 薄膜的散射损耗变化较小。因此在短波长范围内,随着沉积温度的升高,样品增加的光学损耗主要由吸收损耗所引起。

3.3 微观结构

在不同沉积温度下,薄膜样品的微观结构测试曲线如图 4 所示。从图中可以看出所有样品均表现出明显的不同取向的衍射峰,说明制备的薄膜呈现出多晶态结构。衍射峰的强度逐渐由弱变强,表明薄膜的结晶状况随温度的升高逐渐变好,并且有沿(111)方向择优生长的趋势,使薄膜的结构更加完美。

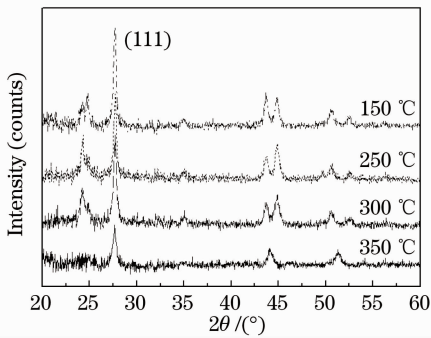


图 4 不同沉积温度下 LaF₃ 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of LaF₃ thin films deposited at different temperatures

通过拟合薄膜晶向衍射峰的 FWHM,并扣除基底 JGS1 背景衍射峰的影响,利用 Scherrer 公式计算出了不同沉积温度下 LaF₃ 薄膜的平均晶粒尺寸大小,其变化情况如图 5 所示。

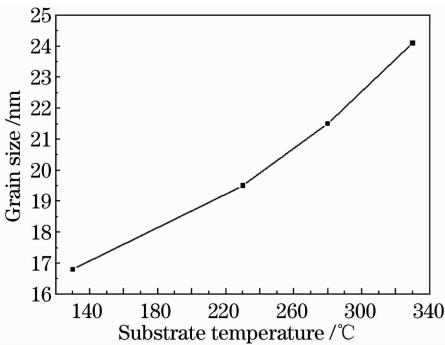


图 5 不同沉积温度下 LaF₃ 薄膜的平均晶粒尺寸

Fig. 5 Average grain sizes of LaF₃ thin films deposited at different temperatures

从图 5 可以看出,随沉积温度升高,薄膜晶粒平均尺寸不断增大。这是由于沉积温度的升高,所需的临界核心尺寸变大,有利于形成较大的晶粒,这样薄膜体内散射减小,使得散射损耗降低。因此,沉积温度的变化是影响薄膜结晶状况非常重要的因素,

沉积温度越高,沉积粒子所拥有的能量和迁移扩散能力越强,薄膜的结晶程度和晶粒尺寸均有不同程度的改善,进而使得薄膜致密性增强、折射率变大,这与解析得到薄膜折射率随温度的变化趋势一致。

根据经典薄膜微观结构区域模型^[17],该模型的划分由基底温度 T_s 与蒸发物熔点温度 T_m 之比确定,比值不同可以分为以下 4 个区域:

$$\text{Zone I} : T_s/T_m \leq 0.15,$$

$$\text{Zone T} : 0.15 < T_s/T_m \leq 0.30,$$

$$\text{Zone II} : 0.3 < T_s/T_m \leq 0.5,$$

$$\text{Zone III} : T_s/T_m > 0.5,$$

其中 T_m 为 LaF₃ 的熔点 1493 °C,计算区域结构时采用的热力学温度。当沉积温度为 150 °C 和 250 °C 时, T_s/T_m 值分别为 0.239 和 0.296,它们都属于区域 T。模型认为在区域 T,加热导致的热能会引起分子迁移和表面扩散,从而使薄膜生长时出现圆锥形的柱状结构,随着薄膜生长,柱状结构的尺寸增大,形成具有更多空隙的不连续柱状结构,这样生长的结构会使得薄膜折射率出现不均匀性现象,这与测量得到的透射率曲线和解析得到的折射率不均匀性有相同的趋势。当沉积温度为 300 °C 和 350 °C 时, T_s/T_m 值分别为 0.324 和 0.352,它们都属于区域 II。在区域 II,除了表面扩散之外,开始出现体扩散和晶界迁移,柱状结构变得更大,并且从基底到薄膜表面持续进行。因此与区域 IV 相比,薄膜微观结构中空隙密度较小,而且薄膜折射率不均匀性现象有了明显改善。

4 结 论

采用热蒸发方法在 JGS1 基底上分别制备了沉积温度为 150 °C, 250 °C, 300 °C 和 350 °C 的 LaF₃ 单层薄膜,实验研究了沉积温度对 LaF₃ 薄膜光学性能和结构的影响,并应用一系列方法对沉积的 LaF₃ 薄膜光学性能和结构进行测试。结果表明沉积温度的提高有利于 LaF₃ 薄膜结晶性能变好和晶粒尺寸的增大,使体内散射变小,膜层致密性变好,薄膜的光学常数和折射率不均匀性均呈线性变化。沉积温度的增加对薄膜表面粗糙度的影响不明显,散射损耗在光学损耗中所占比例较小,所以光学损耗的变化主要由吸收损耗引起。因此在制备过程中,要根据具体的性能需求来选择合适的 LaF₃ 薄膜工艺条件,使薄膜的综合性能达到实际要求的最佳状态。

参 考 文 献

- 1 Yu Yinshan, You Libing, Liang Xu *et al.*. Progress of excimer lasers technology [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(9): 2253~2270
余吟山, 游利兵, 梁 勳 等. 准分子激光技术发展[J]. *中国激光*, 2010, **37**(9): 2253~2270
- 2 M. Bischoff, D. Gabler, N. Kaiser *et al.*. Optical and structural properties of LaF₃ thin films[J]. *Appl. Opt.*, 2008, **47**(13): C157~161
- 3 Y. Taki, K. Muramatsu. Hetero-epitaxial growth and optical properties of LaF₃ on CaF₂ [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **420-421**: 30~37
- 4 D. Ristau, S. Günster, S. Bosch *et al.*. Ultraviolet optical and microstructural properties of MgF₂ and LaF₃ coatings deposited by ion-beam sputtering and boat and electron-beam evaporation [J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(16): 3196~3204
- 5 Y. Taki. Film structure and optical constants of magnetron-sputtered fluoride films for deep ultraviolet lithography [J]. *Vacuum*, 2004, **74**(3-4): 431~435
- 6 M. Bischoff, O. Stenzel, K. Friedrich *et al.*. Plasma-assisted deposition of metal fluoride coatings and modeling the extinction coefficient of as-deposited single layers[J]. *Appl. Opt.*, 2011, **50**(9): C232~238
- 7 Liu Mingchung, Lee Chengchung, Kaneko Masaaki *et al.*. Microstructure and composition related characteristics of LaF₃ thin films at 193 nm[J]. *Opt. Engng.*, 2006, **45**(8): 083801
- 8 T. Roland, H. Joerg, U. Hein *et al.*. Optical, structural, and mechanical properties of gadolinium tri-fluoride thin films grown on amorphous substrates[C]. *SPIE*, 2005, **5963**: 596300
- 9 W. Arens, D. Ristau, J. Ullmann *et al.*. Properties of fluoride DUV-Excimer laser optics; influence of the number of dielectric layers[C]. *SPIE*, 2000, **3902**: 250~259
- 10 J. Ullmann, M. Mertin, Z. Carl *et al.*. Coated optics for DUV-excimer laser applications[C]. *SPIE*, 2000, **3902**: 514~527
- 11 Yu Hua, Shen Yanming, Cui Yun *et al.*. Characterization of LaF₃ coatings prepared at different temperatures and rates[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**(6): 1783~1788
- 12 Yu Hua, Cui Yun, Shen Yanming *et al.*. Influence of deposition temperature on properties of LaF₃ coating[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(9): 1507~1511
余 华, 崔 云, 申雁鸣 等. 沉积温度对 LaF₃ 薄膜性能的影响 [J]. *强激光与粒子束*, 2007, **19**(9): 1507~1511
- 13 Shang Shuzhen, Shao Jianda, Fan Zhengxiu *et al.*. The study of ultraviolet properties of resistant-boat evaporated LaF₃ films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(3): 1941~1945
尚淑珍, 邵建达, 范正修 等. 热舟蒸发 LaF₃ 薄膜的紫外性能研究[J]. *物理学报*, 2008, **57**(3): 1941~1945
- 14 Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu *et al.*. Modern Optical Thin Film Technology[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 330~332
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. 330~332
- 15 Chang Yanhe, Jin Chunshui, Li Chun *et al.*. Characterization of optical constants of ultraviolet LaF₃ films by thermal evaporation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(8): 0807002
常艳贺, 金春水, 李 春 等. 热蒸发紫外 LaF₃ 薄膜光学常数的表征[J]. *中国激光*, 2012, **39**(8): 0807002
- 16 Guo Chun, Lin Dawei, Zhang Yundong *et al.*. Determination of optical constants of LaF₃ films from spectrophotometric measurements[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(7): 0731001
郭 春, 林大伟, 张云洞 等. 光度法确定 LaF₃ 薄膜光学常数 [J]. *光学学报*, 2011, **31**(7): 0731001
- 17 Liu Mingchung, Lee Chengchung, Kaneko Masaaki *et al.*. Microstructure related properties of lanthanum fluoride films deposited by molybdenum boat evaporation at 193 nm[J]. *Thin Solid Films*, 2005, **492**(1-2): 45~51

栏目编辑: 韩 峰