

热蒸发紫外 LaF₃ 薄膜光学常数的表征

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 薄膜光学常数的精确测定对于设计和制备多层薄膜具有重要意义。在 JGS1 型熔融石英基底上, 采用热蒸发沉积方法制备了不同厚度的 LaF₃ 单层薄膜样品, 利用光度法来获取弱吸收薄膜和基底的光学常数, 计算得到其在 185~450 nm 范围内折射率 n 和消光系数 k 的色散曲线。实验结果表明, 当膜层厚度较薄时, LaF₃ 薄膜折射率表现出非均匀性现象。随着薄膜厚度的增加, 薄膜折射率非均匀性减小。在求解过程中选用非均匀模型后, 拟合结果与实际测试光谱曲线吻合得很好, 提高了薄膜光学常数的计算精度。

关键词 薄膜; 光学常数; 热蒸发; LaF₃; 折射率; 非均匀性

中图分类号 O484.41 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.0807002

Characterization of Optical Constants of Ultraviolet LaF₃ 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 To obtain the precise optical constants of thin films, LaF₃ thin films of different thickness are deposited by Mo-boat evaporation on fused silica (JGS1). A model for extracting the optical constants of weak absorbing film is applied, which is based on spectrophotometry. The refractive index n and extinction coefficients k of the thin films and substrate are obtained in the range of 185~450 nm. It is found that the refractive index inhomogeneity of LaF₃ thin films decreases as the film thickness becomes thick. The calculated optical performances curves fits the experimental ones well when the inhomogeneous model is employed, which can improve the precision of thin film's optical constants determination.

Key words thin films; optical constants; thermal evaporation; LaF₃; refractive index; inhomogeneity

OCIS codes 310.1620; 310.1860; 310.3840; 310.6860

1 引 言

随着 ArF 准分子激光在材料精细加工、深紫外光刻、材料处理和准分子激光医疗等诸多领域越来越广泛的应用^[1], 迫切需要在研制出短波范围内低损耗、高聚集密度及长寿命的光学薄膜。为了制备出满足上述性能要求的薄膜光学元件, 必须准确确定出所用薄膜材料在相应波段范围内的光学常数

(折射率和消光系数)^[2]。

材料的光学常数在薄膜状态下和块状状态下差别很大, 并强烈依赖所采用的沉积方法^[3]。因此, 在各个具体的制备条件下, 精确解析薄膜的光学常数是制备出高性能薄膜光学元件的重要一环。

解析薄膜材料光学常数的方法有很多, 由于近年来高精度分光光度计的快速发展^[4], 使得光度法

收稿日期: 2012-03-23; 收到修改稿日期: 2012-05-04

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, 主要从事短波光学与薄膜技术等方面的研究。

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

成为深紫外波段确定光学薄膜材料光学常数精确、可靠的方法之一。光度法是通过测量薄膜样品的透射率和反射率,基于色散关系对其透射率和反射率进行拟合的一种方法。采用光度法确定薄膜材料的光学常数,必须选择正确的理论模型。若薄膜材料的折射率不随其厚度变化,可选用均匀模型拟合;若薄膜材料的折射率随其厚度的变化而变化,则需采用非均匀模型进行处理^[5]。本文通过热蒸发方法在JGS1型熔融石英基底上沉积不同厚度的LaF₃薄膜,利用光度法计算了弱吸收薄膜的光学常数色散曲线,准确地得到了薄膜材料在深紫外波段的光学常数。

2 理论模型

图1为介质薄膜折射率随膜层厚度的变化关系。其中 n_s 和 n_a 分别表示基底和空气的折射率, n_i 和 n_o 分别为薄膜在基底和空气界面的折射率, z_a 表示薄膜的总厚度。

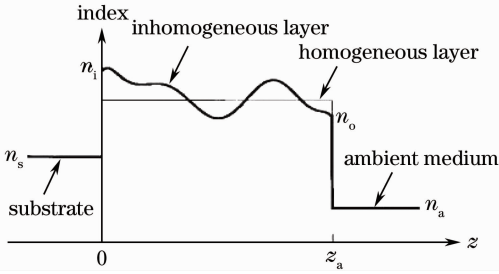


图1 介质薄膜折射率示意图

Fig. 1 Schematic of dielectric layer refractive index

根据薄膜的等效界面法^[6],薄膜振幅反射系数表示为

$$r(\lambda) = \frac{(n_a - n_s) \cos \varphi + i \left[\frac{n_a n_s}{(n_o n_i)^{1/2}} - (n_o n_i)^{1/2} \right] \sin \varphi}{(n_a + n_s) \cos \varphi + i \left[\frac{n_a n_s}{(n_o n_i)^{1/2}} + (n_o n_i)^{1/2} \right] \sin \varphi}, \quad (1)$$

式中相位 φ 表示为

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^{z_a} n(z) dz, \quad (2)$$

式中 λ 表示入射光波长, $n(z)$ 表示折射率随膜层厚度变化的函数。(1)式只考虑到薄膜界面折射率的不连续性,为了更准确地表述折射率的变化关系,这里用平均折射率代替折射率的不连续性,计算出的薄膜折射率为该厚度下的平均折射率。这里假设薄膜只是稍微不均匀,折射率的积分均值接近其几何平均值,并定义平均折射率 n 为

$$n = \frac{1}{z_a - z_o} \int_{z_o}^{z_a} n(z) dz, \quad (3)$$

薄膜的折射率随厚度的变化称为薄膜折射率的不均匀性。如变化趋势为线性变化,称为薄膜一阶折射率不均匀性;如变化趋势为非线性变化,则称为薄膜高阶折射率不均匀性。薄膜折射率的不均匀性可表示为

$$\delta = \frac{n_o - n_i}{n}. \quad (4)$$

在这种情况下,可以将(1)式中的 $(n_o n_i)^{1/2}$ 用 n 替代:

$$r(\lambda) = \frac{(n_a - n_s) \cos \varphi + i \left(\frac{n_a n_s}{n} - n \right) \sin \varphi}{(n_a + n_s) \cos \varphi + i \left(\frac{n_a n_s}{n} + n \right) \sin \varphi}. \quad (5)$$

光线正入射时光谱的透射率 $T(\lambda)$ 和反射率 $R(\lambda)$ 分别表示为

$$T(\lambda) = \frac{n_s}{n_a} |t(\lambda)|^2, \quad (6)$$

$$R(\lambda) = |r(\lambda)|^2, \quad (7)$$

式中透射系数 $t(\lambda)$ 表示为

$$t(\lambda) = \frac{2n_a}{(n_a + n_s) \cos \varphi + i \left(\frac{n_a n_s}{n} + n \right) \sin \varphi}. \quad (8)$$

因为薄膜的弱吸收影响着薄膜的透射率和反射率,所以在正入射时薄膜复折射率的变化导致透射 δT 和反射 δR 的微小变化,函数式的一阶导数表示为

$$\delta R(\lambda) = -\frac{4\pi}{\lambda} \frac{n}{n_s} T(\lambda) \int_0^{z_a} \text{Im} \left[r'(\lambda) \left(\cos \frac{2\pi n z}{\lambda} + i \frac{n_s}{n} \sin \frac{2\pi n z}{\lambda} \right)^2 \bar{n}(z) \right] dz, \quad (9)$$

$$\delta T(\lambda) = -\delta R(\lambda) + \frac{4\pi}{\lambda} \frac{n}{n_s} T(\lambda) \int_0^{z_a} \left(\cos \frac{2\pi n z}{\lambda} + i \frac{n_s}{n} \sin \frac{2\pi n z}{\lambda} \right)^2 \text{Im} [\bar{n}(z)] dz, \quad (10)$$

式中 $\bar{n}(z)$ 表示薄膜的复折射率, $\text{Im}[\cdot]$ 表示虚部,公式的详细推导在文献^[7]中已给出。最终,在应用均匀模型计算薄膜光学常数时,可通过色散关系对薄膜的透射和反射光谱同时进行拟合^[8],而应用不均匀模型计算薄膜光学常数时,光学常数的获得则需利用(9)式和(10)式与均匀模型一起拟合。

3 实验与装置

LaF₃是一种在深紫外和真空紫外波段常用的高

折射率薄膜材料。一般来说,制备的 LaF₃ 薄膜,其折射率随厚度变化可能是均匀或非均匀的,这取决于 LaF₃ 薄膜的制备条件^[9,10]。LaF₃ 薄膜样品采用钼舟蒸发方法在高真空镀膜系统中沉积而成,薄膜厚度分别为 55.76、64.15、94.80、240.48 nm。LaF₃ 薄膜材料采用 Merck 公司的产品,纯度为 99.99%,基底直径为 25.4 mm、厚度为 1.5 mm、双面抛光的 JGS1 型熔融石英,镀制前先将基片放在不同频率下的水溶液中进行超声清洗,经乙醇蒸气脱水烘干后再用紫外光照射处理 30 min。紫外光辐照能有效地分解基底表面残留或吸附的碳氢等有机污染物分子,形成易挥发的 CO₂ 和 H₂O 随管道排出^[11]。

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,测量的误差小于 ±0.2%,波长精度为 ±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。

4 拟合结果

图 2 给出利用钼舟蒸发沉积厚度为 55.76 nm 的 LaF₃ 薄膜材料对应的透射和反射光谱曲线以及未镀膜 JGS1 基底的透射率和反射率。如果膜层是均匀的,λ/2 厚度处对应的反射率等于裸基底的反射率。若膜层反射率小于裸基底反射率,薄膜呈现出负不均匀性;反之,膜层反射率大于裸基底反射率时,薄膜呈现出正不均匀性^[12]。从图 2 中可以看出,在该工艺条件下沉积的 LaF₃ 薄膜折射率已表现出负不均匀性现象,并在 200 nm 以下,JGS1 基底本身存在微弱的吸收,计算膜层光学常数时应该

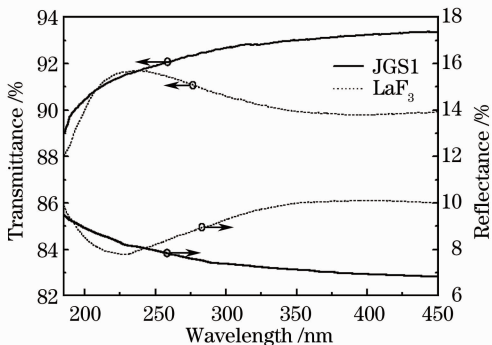


图 2 LaF₃ 薄膜在 JGS1 基底上的光谱测试曲线
Fig. 2 Measured optical performances of LaF₃ thin films on JGS1

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,根据文献^[5]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 3 所示。

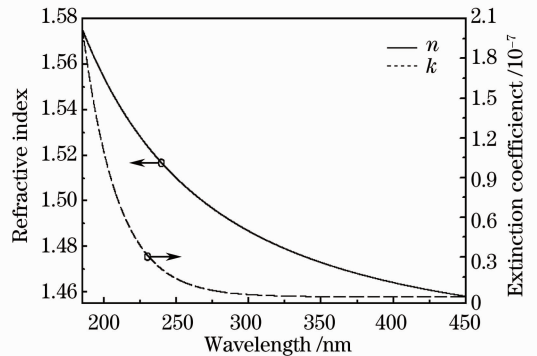


图 3 JGS1 基底的光学常数

Fig. 3 Optical constants of the JGS1

在求得基底 JGS1 光学常数的基础上,利用均匀模型或不均匀模型及色散关系,对 LaF₃ 薄膜的透射和反射光谱进行拟合^[13],其中模型的选择对薄膜反射光谱拟合有较大影响,拟合曲线如图 4 所示。

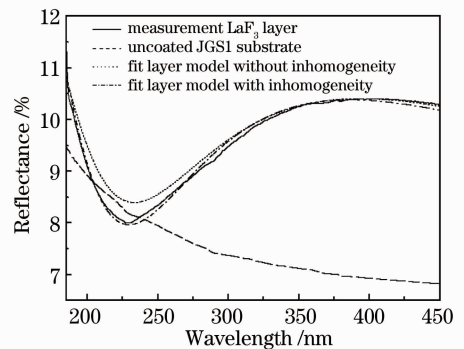


图 4 LaF₃ 薄膜在 JGS1 基底上的反射率光谱拟合曲线

Fig. 4 Reflective index spectral fitting curves of LaF₃ thin films on JGS1

当沉积的 LaF₃ 薄膜表现出折射率负不均匀性现象时,采用不均匀模型拟合得到的结果与实际测试光谱曲线吻合得较好,使得解析精度比均匀模型有了较大的提高,计算得到 LaF₃ 薄膜在 185~450 nm 范围内折射率 n 和消光系数 k 的色散曲线如图 5 所示。

厚度分别为 55.76、64.15、94.80、240.48 nm 的 LaF₃ 薄膜折射率由(3)式计算得到,在 193 nm 处薄膜的折射率随厚度的变化曲线如图 6 所示。从图中可以看出,薄膜的折射率随膜层厚度的增减呈

5 结 论

采用热蒸发沉积方法制备了在 JGS1 基底上不同厚度的 LaF₃ 单层薄膜样品,利用光度法来获取弱吸收薄膜和基底的光学常数,计算得出其在185~450 nm 范围内的光学常数。运用平均折射率概念,计算得出薄膜折射率不均匀性是随厚度的增加而减小,当膜层厚度较厚时,薄膜平均折射率的斜率变化趋于直线,薄膜折射率的不均匀性便可以忽略。在求解过程中选用不均匀模型后,使得相应的膜层厚度条件下拟合的结果与实际测试光谱曲线吻合得很好,提高了薄膜光学常数的计算精度,为低损耗紫外薄膜的设计与制备提供理论基础。

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 Chunrong Xue, Kui Yi, Chaoyang Wei *et al.*. Optical constants of DUV/UV fluoride thin films[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(5): 449~451
- 3 Shang Shuzhen, Lu Guimin, Zhao Zuxin. Calculation of optical constants for weak absorption coatings on weak absorption substrate[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22**(5): 1026~1030
尚淑珍, 路贵民, 赵祖欣. 弱吸收基底上弱吸收薄膜的光学常数计算方法[J]. *强激光与粒子束*, 2010, **22**(5): 1026~1030
- 4 P. Kadhoda, H. Blaschke, J. Kohlhaas *et al.*. Investigations of transmittance and reflectance in the DUV/VUV spectral range [C]. *SPIE*, 2000, **4099**: 311~318
- 5 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
- 6 J. P. Borgogno, B. Lazarides, E. Pelletier. Automatic determination of the optical constants of inhomogeneous thin films [J]. *Appl. Opt.*, 1982, **21**(22): 4020~4029
- 7 Alexander V. Tikhonravov, K. Michael, T. Brian *et al.*. Influence of small inhomogeneities on the spectral characteristics of single thin films[J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(28): 7188~7198
- 8 Chang Yanhe, Jin Chunshui, Li Chun *et al.*. Optical properties of oxide thin films for Deep Ultraviolet[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(12): 1207004
常艳贺, 金春水, 李 春 等. 深紫外氧化物薄膜的光学特性[J]. *中国激光*, 2011, **38**(12): 1207004
- 9 Y. Taki, K. Muramatsu. Hetero-epitaxial growth and optical properties of LaF₃ on CaF₂ [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **420-421**: 30~37
- 10 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
- 11 Lee Chengchung, Liu Mingchung, Kaneko Masaaki *et al.*. Influence of thermal annealing and ultraviolet light irradiation on LaF₃ thin films at 193 nm[J]. *Appl. Opt.*, 2005, **44** (32): 6921~6926

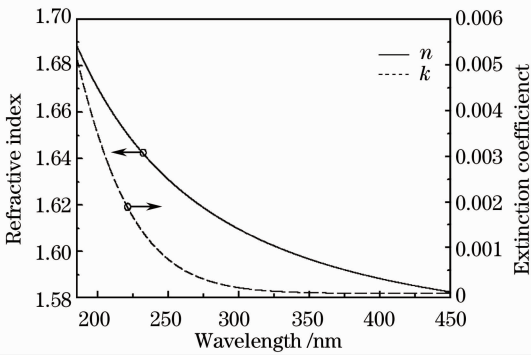


图 5 LaF₃ 薄膜在 JGS1 基底上的光学常数

Fig. 5 Optical constants of LaF₃ thin films on JGS1

线性变化,运用平均折射率概念后,使解得的薄膜折射率为该厚度下的平均折射率。随着膜层厚度的增加,薄膜折射率不均匀性 δ 减小,薄膜的平均折射率也减小,即线性变化的斜率变小,所以图 1 中边界 $z=0$ 处,从基底的折射率到薄膜的折射率发生突变这是在解析过程中拟合平均折射率反推的结果,当薄膜厚度发生变化时,边界 $z=0$ 处附近的起点值有所不同。当膜层厚度较厚时,薄膜平均折射率的斜率变化趋于直线,薄膜折射率的不均匀性便可以忽略。

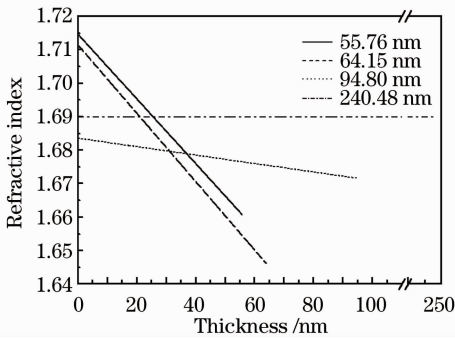


图 6 LaF₃ 薄膜在 193 nm 处折射率随膜层厚度的变化曲线

Fig. 6 Curves of refractive index of LaF₃ thin films varies with thickness at 193 nm

造成薄膜折射率不均匀性的主要原因是由于沉积的 LaF₃ 薄膜在不同厚度情况下柱状生长方向不同所致。当沉积的薄膜厚度较薄时,薄膜柱状生长方向为倾斜生长;当沉积的薄膜厚度较厚时,薄膜柱状生长方向则为竖直向上生长^[14]。所以针对热蒸发沉积的 LaF₃ 薄膜折射率不均匀性随厚度变化的特点,在求解过程中正确地选用不均匀模型,运用薄膜平均折射率概念,使得 LaF₃ 薄膜光学常数的解析更为精确。

- 12 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
- 13 Alexander V. Tikhonravov, Michael K. Trubetskov, T. Amotchkina *et al.*. Reliable determination of wavelength dependence of thin films refractive index [C]. *SPIE*, 2003, **5188**: 331~342
- 14 M. Bischoff, D. Gabler, N. Kaiser *et al.*. Optical and structural properties of LaF₃ thin films[J]. *Appl. Opt.*, 2008, **47**(13): C157~C161

栏目编辑: 韩峰