

## 室温下大厚度氟化钇薄膜的制备

刘畅洋<sup>1,2,3</sup>, 晋云霞<sup>1,3,4\*</sup>, 曹红超<sup>1,3</sup>, 孔钊宇<sup>1,3</sup>, 王勇禄<sup>1,3</sup>, 邵建达<sup>1,3,4</sup><sup>1</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所薄膜光学实验室, 上海 201800;<sup>2</sup>中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049;<sup>3</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800;<sup>4</sup>中国科学院超强激光科学卓越创新中心, 上海 201800

**摘要** 氟化钇薄膜由于具有优良的光学性能常被用于红外波段,通过优化磁控溅射工艺,成功地在锗基底上实现了厚度大于  $1\ \mu\text{m}$  的氟化钇薄膜的制备,并分析了溅射功率对于氟化钇薄膜光学性能的影响。采用 X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪、傅里叶红外光谱仪和原子力显微镜对样品的物相结构、化学成分、光学常数和表面粗糙度进行了表征和系统分析。研究表明在 200 W 的溅射功率下能够制备出氧原子数分数低于 6%,在  $2\sim 8\ \mu\text{m}$  波长范围内折射率高于 1.6 的低吸收氟化钇薄膜。

**关键词** 薄膜; 氟化钇薄膜; 磁控溅射; 溅射功率; 折射率

中图分类号 O484

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.2103001

## 1 引言

随着红外材料和红外技术在新研究和应用领域的发展<sup>[1-3]</sup>,迫切需要红外波段稳定高质量的薄膜。氟化钇( $\text{YF}_3$ )材料由于具有优异的光学性能被广泛用于红外波段,尤其是宽带隙使它在紫外到红外宽波段内均具有高透射率,因此,氟化钇材料成为干涉滤光片及红外光学镀膜元件中低折射率材料的首选<sup>[4-6]</sup>。然而,现有的制备样品经常存在膜层结构松软、吸收强和易潮解的问题<sup>[7]</sup>,同时用于红外波段的低折射率材料薄膜通常需要较大的物理厚度,使得大厚度高性能的红外薄膜成为研制关键。

采用不同的沉积方法可以获得不同光学性能的氟化钇薄膜<sup>[8-10]</sup>。由于具有较高的生产效率,电子束蒸发沉积技术是目前最常用的技术,但是电子束蒸发的薄膜通常疏松多孔、堆积密度低<sup>[11]</sup>,疏松的结构不仅会造成薄膜在水吸收波段具有较强的吸收效应,而且会影响薄膜结构的稳定性<sup>[12-14]</sup>。Quesnel 等<sup>[12]</sup>采用电子束蒸发技术制备氟化钇薄膜,发现薄

膜结构疏松多孔,在红外波段尤其是  $2.9\ \mu\text{m}$  处具有强烈的水吸收效应;Yang 等<sup>[13]</sup>通过对比具有不同堆积密度的氟化钇薄膜透射光谱,发现具有低堆积密度的氟化钇薄膜在  $400\sim 500\ \text{nm}$  波长范围内有更强的吸收。采用磁控溅射技术沉积的薄膜通常具有堆积密度高、光学稳定性好、吸收弱、散射低等优点,但已报道文献中采用磁控溅射技术制备的氟化钇薄膜存在膜层脱落、氧含量偏高<sup>[15-17]</sup>的问题,并不能很好地发挥磁控溅射技术的优势。如 Lei 等<sup>[16]</sup>采用磁控溅射技术在本底真空度为  $10^{-4}\ \text{Pa}$ ,基底温度分别为  $200\ ^\circ\text{C}$ 、 $400\ ^\circ\text{C}$  和  $600\ ^\circ\text{C}$  时,制备了厚度小于  $300\ \text{nm}$  的氟化钇薄膜,其氧的原子数分数分别达到 18.65%、17.37%、25.33%;Wang 等<sup>[17]</sup>使用  $150\ \text{W}$  溅射功率在  $2\times 10^{-3}\ \text{Pa}$  本底真空度的条件下,并在  $400\sim 700\ ^\circ\text{C}$  范围内改变基底温度,制备得到的氟化钇薄膜中氧的原子数分数高达 32%。已有研究表明高温能提高成膜速率,但是容易使氩气轰击氟化钇靶材得到的  $\text{YF}_3$  分子与腔内 O 原子结合形成氧化物<sup>[16-17]</sup>,导致钇间隙增多,造成  $\text{YF}_3$  结构不稳

收稿日期: 2021-02-04; 修回日期: 2021-03-11; 录用日期: 2021-04-09

基金项目: 国家重点研发计划“变革性技术关键科学问题”重点专项(2020YFA0714500)、国家自然科学基金重点项目(61875212)

通信作者: \*yxjin@siom.ac.cn

定。同时溅射过程中高能量的分子在基底上重新组合,并不断被其他分子覆盖,薄膜内部应力不断叠加,导致薄膜厚度增大后容易裂开甚至脱落,因此难以制备低氧含量、大厚度的氟化钇薄膜。

本文通过提高本底真空度到  $5 \times 10^{-5}$  Pa 以减少溅射腔内的氧含量,同时在不加烘烤的条件下进行镀膜,降低溅射过程中 Y 和 O 原子结合的概率,结果表明该方法可以有效降低氟化钇薄膜中的氧含量,并通过调节溅射功率、减小应力,成功制备出微米量级的大厚度、氧原子数分数低于 6%、 $2 \sim 8 \mu\text{m}$  波段内折射率参数高于 1.6 的氟化钇薄膜。

## 2 氟化钇薄膜的制备与表征

### 2.1 制备

本实验使用的氟化钇靶材纯度为 99.9%,直径为 100 mm、厚度为 3 mm;镀膜基底为  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  规格的锗片,靶基距为 150 mm。镀膜前用丙酮和无水乙醇溶液擦拭 Ge 基底,并将其在去离子水中超声清洗 30 min,最后在氮气中吹干。采用射频(13.56 MHz)磁控溅射技术,溅射气体为高纯度氩气(99.995%),流量为 40 mL/min。本底真空度为  $5 \times 10^{-5}$  Pa,工作压强为 1.0 Pa,溅射功率分别为 150 W、200 W 和 250 W。

### 2.2 表征

在基底材料上粘贴高温胶带,镀膜完毕后撕去胶带形成台阶。本实验使用的是德国 Bruker Nano 公司生产的 DektakXT 型台阶仪,多次测量薄膜厚度并取平均值,氟化钇薄膜厚度如表 1 所示;使用荷兰 PANalytical 公司生产的 Empyrean 型多功能 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer)分析样品的物相结构;使用 Thermo Scientific 公司生产的型号为 K-Alpha 的 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectrometer)检测样品化学成分;使用 Thermo Scientific 公司生产的型号为 Is50 FTIR 光谱仪测试样品红外透射光谱;使用 Veeco 公司生产的 Dimension-3100 型号原子力显微镜(Atomic force microscopy)测量样品的表面粗糙度。

表 1 氟化钇薄膜厚度

Table 1 Thickness of  $\text{YF}_3$  thin film

Power /W	Time /h	Thickness /nm
150	5	1203
200	4	1141
250	3	1012

## 3 分析与讨论

### 3.1 XRD 测试

图 1 所示为氟化钇靶材和 150 W、200 W 和 250 W 溅射功率下在 Ge 基底上溅射氟化钇薄膜的 XRD 图谱。图 1 底部的垂直线条描述的是  $\text{YF}_3$  标准 PDF 卡片(JCPDS 卡文件编号为 74-0911)<sup>[16]</sup>;底部实线描述的是氟化钇靶材的 XRD 图谱,其峰值和斜方晶氟化钇标准卡一致,表明被溅射靶材是斜方晶氟化钇材料;划线、点划线、双点划线分别表示 150 W、200 W、250 W 功率下溅射样品的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,制备的薄膜样品能够对应上氟化钇标准卡,但是不同溅射功率对薄膜生长晶向有不同的影响。150 W 溅射的氟化钇薄膜的优先取向(101)晶向,而 200 W 和 250 W 溅射的氟化钇薄膜优先取向(020)晶向,结果表明不同的溅射功率会形成不同择优取向的斜方晶  $\text{YF}_3$  晶体结构。这是因为溅射功率增大时,靶材溅射电压升高,使得撞击靶材的氩离子数量和入射粒子的能量增加,溅射出更多具有较大动能的分子,致使沉积分子束流增大,分子表面扩散能力增强,薄膜成核的模型改变,择优取向发生变化。

从图 1 还可以看到,样品的 XRD 图谱中没有出现  $\text{YF}_3$  材料之外的晶相,对比 Wang 等<sup>[17]</sup>的报道中提及的利用磁控溅射技术制备氟化钇薄膜过程容易产生  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,本实验制备的薄膜中氧含量明显降低,但不确定是否有氧元素引入,因此后续开展了薄膜样品的 XPS 检测,进行进一步的检测和分析。

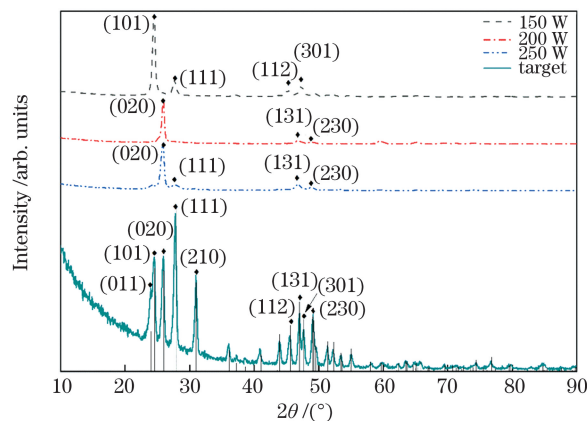


图 1 150 W、200 W 和 250 W 功率下溅射的氟化钇薄膜和溅射靶材的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the yttrium fluoride films deposited under 150, 200, and 250 W and target

### 3.2 XPS 测试

使用 Thermo Scientific 公司生产的型号为 K-Alpha 的 X 射线光电子能谱仪检测薄膜元素含量,

碳的结合能以 284.8 eV 作为参考。

图 2 为 0~1400 eV 范围内在不同溅射功率下制备的氟化钇薄膜表面的 XPS 测量全谱图,图谱中主要元素为 Y、F 和 O,扫描图谱中没有出现其他元素的峰。Y 和 F 元素来源于氟化钇薄膜,O 元素可能是在溅射过程中引入的。

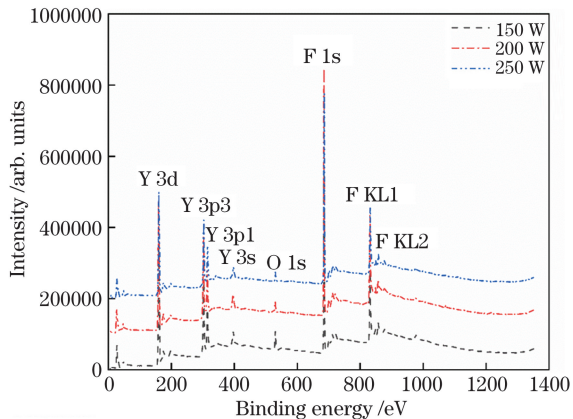


图 2 150 W、200 W 和 250 W 功率下溅射的氟化钇薄膜表面的 XPS 全谱

Fig. 2 XPS spectra for the surface of the yttrium fluoride films deposited under 150, 200, and 250 W

从表 2 可看出,采用 150 W 功率溅射时,F 的原子数分数  $R_F$  与 Y 的原子数分数  $R_Y$  之比最小,为 2.03,O 的原子数分数  $R_O$  最高,为 9.59%;在 200 W 和 250 W 溅射功率情况下, $R_F/R_Y$  接近理论值,薄膜的  $R_O$  分别为 5.74% 和 5.19%,由此可知,随着溅射功率增加, $R_F/R_Y$  增大, $R_O$  降低。

表 2 氟化钇薄膜中元素分布

Table 2 Distribution of element in the deposited  $YF_3$  films

Power / W	$R_F/\%$	$R_Y/\%$	$R_O/\%$	$R_F/R_Y$
150	59.52	29.27	9.59	2.03
200	68.19	23.50	5.74	2.90
250	69.13	23.59	5.19	2.93

进一步分析不同溅射功率下的 Y 3d 精细谱,发现图谱在峰值左半部箭头所指的左能包络部分略有差异,见图 3(a)。图 3(b)~(d) 所示分别为在 150 W、200 W 和 250 W 功率下溅射薄膜的 Y 3d 能级的 XPS 光谱。在 XPS PEAKFIT 软件中使用具有高斯线与洛伦兹线形比例最佳的曲线进行分峰处理。在图 3(b) 所示的 Y 元素拟合的 XPS 能谱中,两个峰分别代表了 Y 的两种结合键,即 Y 3d 峰分裂成一对双峰 Y 3d<sub>5/2</sub> 和 Y 3d<sub>3/2</sub> [18],间隔为 2 eV。

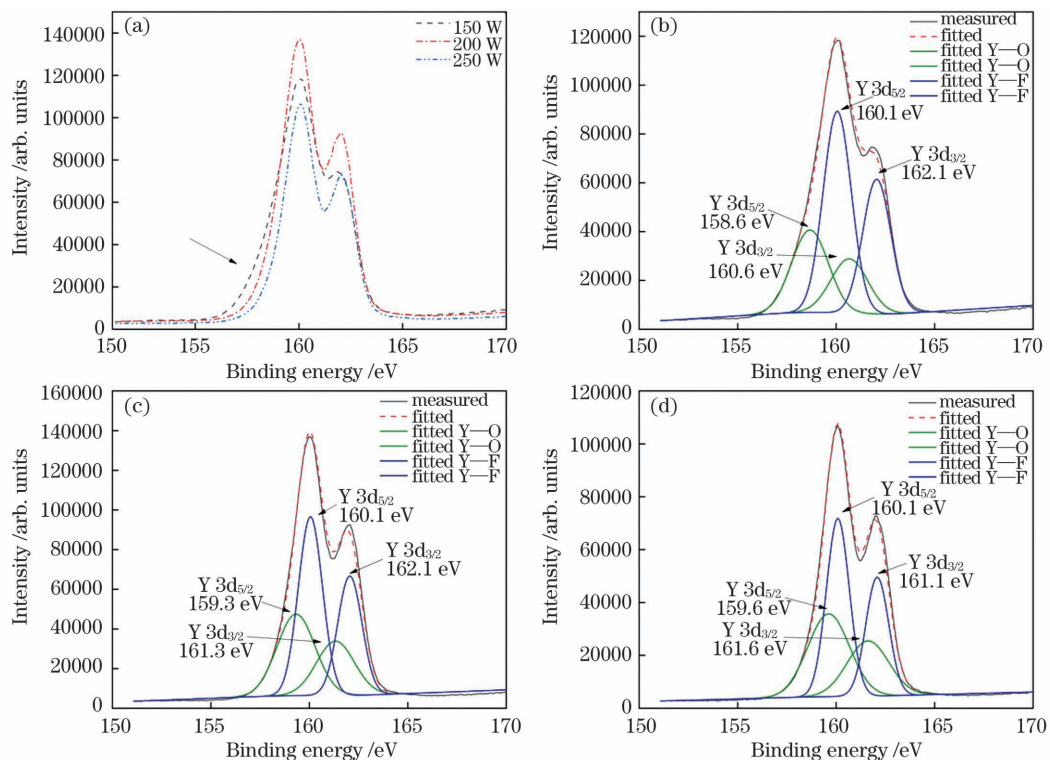


图 3 所有样品的 Y 3d 精细谱及不同溅射功率下的拟合图。(a) 薄膜的精细谱;(b) 150 W 时的拟合图;(c) 200 W 时的拟合图;(d) 250 W 时的拟合图

Fig. 3 Fine spectra of the Y 3d core level for the films and the fitted XPS spectra of the Y 3d core level under different powers. (a) Fine spectra of thin films; (b) fitted spectra under 150 W; (c) fitted spectra under 200 W; (d) fitted spectra under 250 W

位于较高结合能处(160.1 eV 和 162.1 eV)的两个强峰对应于氟化钇薄膜中的 Y—F 键<sup>[19]</sup>,位于较低结合能处(157.9 eV 和 159.2 eV)的两个弱峰对应于薄膜中的 Y—O 键<sup>[20]</sup>。Y—F 键结合能高于 Y—O 键,是因为氟原子的电负性比氧原子高(4.0 vs 3.5),较高的电负性促使电子向氟转移,从而降低了阳离子周围的电子密度,增加了结合能<sup>[21]</sup>。如图 3(c)所示,随着溅射功率的增大,具有较高结合能的 Y—F 键能没有变化,仍然是 160.1 eV 和 162.1 eV;较低结合能的 Y—O 键能有所提高,分别为 159.3 eV 和 161.3 eV。图 3(d)中 Y—F 键能没有变化,Y—O 键能略微提高。图 3(b)~(d)所示的精细谱中拟合峰位移的变化与图 3(a)箭头所指包络部分变化一致,即随着溅射功率的增加,低结合能处的 Y—O 键右移,造成 Y 元素结合能整体提高,说明更多的 Y 和 F 结合形成 Y—F 键,Y—O 键数量减少,氧含量降低。这是因为在可成膜的 150~250 W 范围内,溅射功率越高,轰击靶材的氩离子能量越大,被溅射出来的 YF<sub>3</sub> 分子以更快的速度沉积到基底上,其与氧结合的可能性降低;同时高功率使更多的 YF<sub>3</sub> 分子从靶材中溅射出来,Y—F 键数量增多,表现为薄膜中氧元素含量下降。该分析结果与表 2 中元素的原子数分数的变化规律一致。

### 3.3 光学常数表征

光学常数是研究氟化钇在红外波段应用的核心参数,通过测量氟化钇薄膜透射光谱曲线并经过反演可以获得其光学常数。本研究采用 Optilayer 软件中 Optichar 模块对氟化钇薄膜在 2~8 μm 波段的光谱曲线进行拟合反演。

使用傅里叶变换红外光谱仪测量了在不同溅射功率下制备的氟化钇薄膜样品和衬底 Ge 的透射光谱。图 4 所示的三条划线分别对应于采用 150 W、200 W 和 250 W 溅射功率制备的样品透射光谱曲线,实线为 Ge 基底的透射光谱曲线。随着溅射功率的增加,样品透射光谱曲线的第一个透射峰出现了蓝移,这是由不同样品薄膜的光学厚度不同导致的。200 W 溅射样品的透射率整体高于基底 Ge 的透射率,并在 3.62 μm 的极小值点与基底透射光谱曲线相切。150 W 溅射样品的透射率在 3.5~4.5 μm 波段低于 Ge 基底的透射率,250 W 溅射样品的透射率在 2.8~4.0 μm 波段低于 Ge 基底的透射率。图 5 所示的三条点划线分别对应于 150 W、200 W 和 250 W 样品的消光系数曲线,250 W 溅射样品在 2~8 μm 范围内都存在较强的吸收,200 W

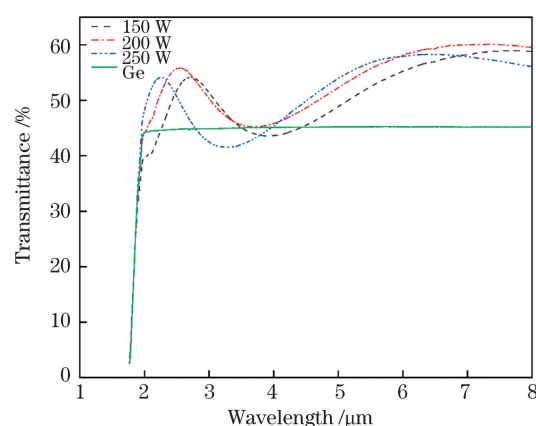


图 4 氟化钇薄膜样品和锗基底的透射光谱

Fig. 4 Transmittance spectra of the deposited yttrium fluoride films and germanium substrate

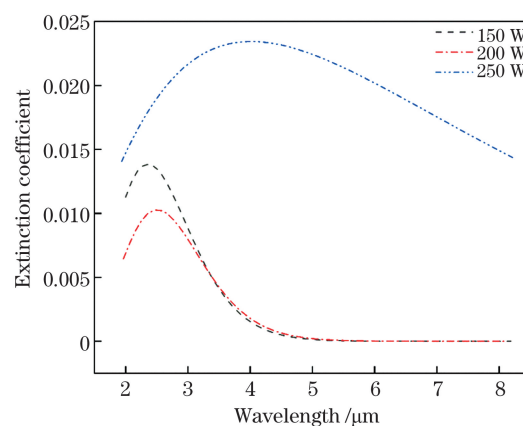


图 5 150 W、200 W 和 250 W 功率下溅射的氟化钇薄膜的消光系数曲线

Fig. 5 Extinction coefficient curves of yttrium fluoride films deposited under 150, 200, and 250 W

溅射样品的消光系数最小,整体低于  $10^{-2}$  量级。

图 6 所示的三条点划线分别对应于 150 W、200 W 和 250 W 溅射样品的折射率色散曲线。在

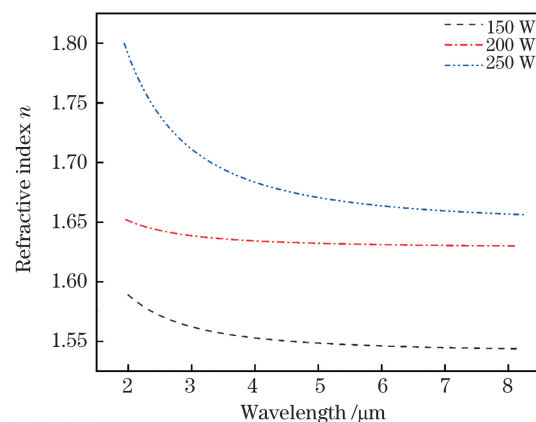


图 6 150 W、200 W 和 250 W 功率下溅射的氟化钇薄膜的折射率色散曲线

Fig. 6 Refractive index curves of yttrium fluoride films deposited under 150, 200, and 250 W

4.6  $\mu\text{m}$  处, 3 个溅射功率的样品折射率分别为 1.549、1.633、1.674。随着溅射功率的增加, 氟化钇薄膜的折射率增大, 这是因为随着溅射功率的增加, 分子的能量变大, 从而提高了薄膜的堆积密度, 表现为薄膜折射率提高, 膜结构更致密。图 7 所示为实测的透射光谱曲线与拟合的光谱曲线对

比情况, 可以看到实测曲线与拟合曲线基本重合, 证明了拟合结果的准确性。结合 Liu 等<sup>[14]</sup>使用电子束蒸发技术沉积的氟化钇薄膜在 2~8  $\mu\text{m}$  波段的折射率参数为 1.49~1.48, 表明采用工艺优化的溅射参数能够得到更为致密的氟化钇薄膜结构。

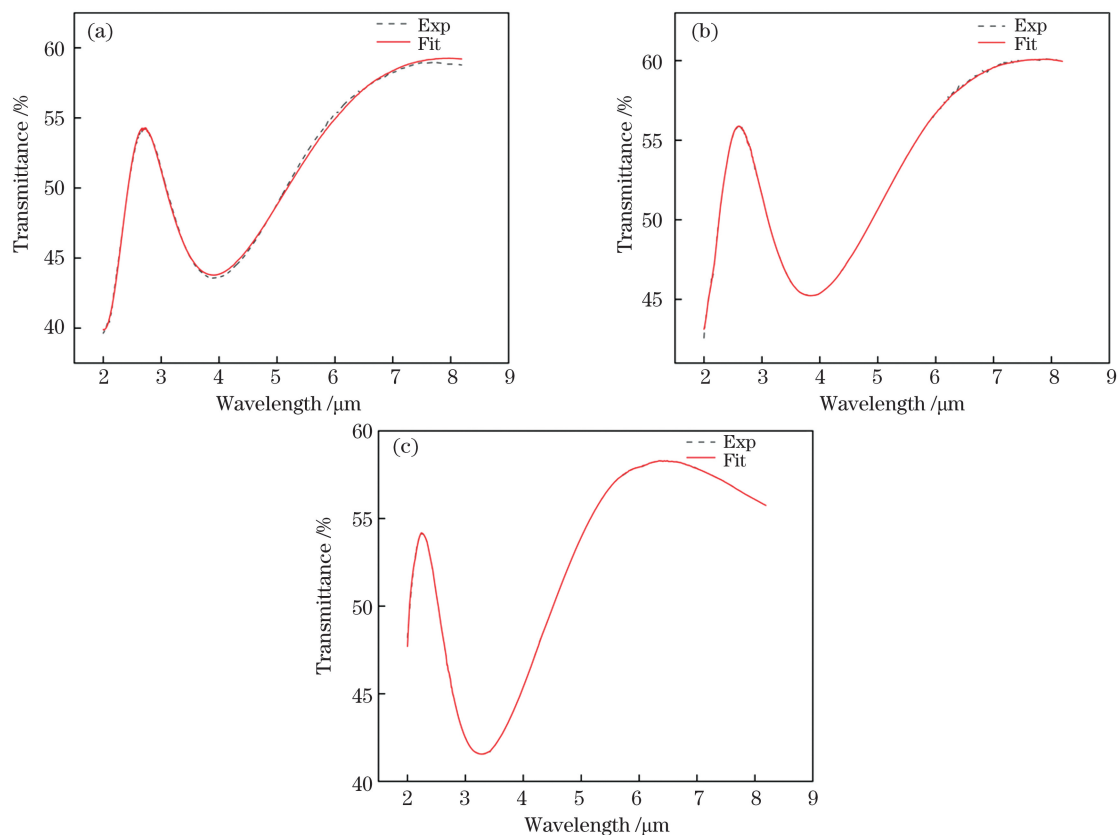


图 7 在不同溅射功率下制备的氟化钇薄膜的实验透射光谱和拟合光谱。(a) 150 W;(b) 200 W;(c) 250 W

Fig. 7 Transmittance spectra of experimental and fitted data for yttrium fluoride films deposited under different powers.

(a) 150 W; (b) 200 W; (c) 250 W

### 3.4 表面粗糙度测试

薄膜的散射可分为体散射和表面散射, 表面散射与薄膜的表面粗糙度有密切关系, 对于大厚度的介质薄膜, 散射限制了其光学性能的提高。

图 8(a)~(c)所示分别为 150 W、200 W 和 250 W 溅射功率下氟化钇薄膜在  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  扫描区域的二维 AFM 图像, 均方根(RMS)粗糙度分别为 1.57 nm、1.27 nm 和 1.16 nm, 表面粗糙度随着

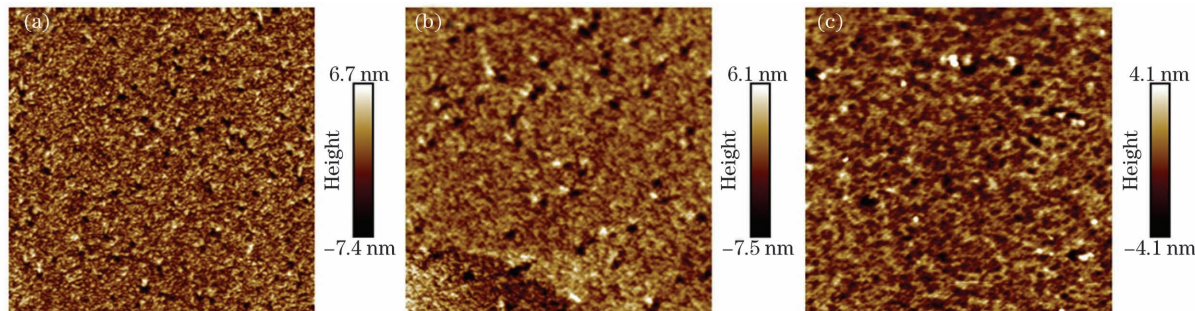


图 8 不同溅射功率下氟化钇薄膜的表面形貌。(a) 150 W;(b) 200 W;(c) 250 W

Fig. 8 Surface morphologies of yttrium fluoride films deposited under different powers. (a) 150 W; (b) 200 W; (c) 250 W

溅射功率的增大而减小。根据标量理论可以推导出表面均方根粗糙度与表面总积分散射 (TIS) 的关系<sup>[22]</sup>

$$f_{\text{TIS}} = R_0 \left( \frac{4\pi\sigma n_0}{\lambda} \right)^2 + T_0 \left[ \frac{2\pi\sigma}{\lambda} (n_f - n_0) \right]^2, \quad (1)$$

式中:  $R_0$ 、 $T_0$  分别为理想光滑表面的反射率和透射率;  $n_f$ 、 $n_0$  分别为薄膜和入射介质的折射率;  $\sigma$  为界面的均方根粗糙度。表 3 为不同样品均方根粗糙度根据(1)式计算得到的总积分散射值。综合图 8 和表 3 可以发现, 室温下采用磁控溅射技术制备的大厚度氟化钇薄膜具有较高的表面质量和极低的散射损耗。

表 3 薄膜的表面均方根粗糙度和总积分散射值

Table 3 RMS roughness and TIS values of films

Power /W	RMS roughness /nm	TIS ( $\lambda=4.6 \mu\text{m}$ )
150	1.57	$1.84 \times 10^{-6}$
200	1.27	$1.73 \times 10^{-6}$
250	1.16	$0.91 \times 10^{-6}$

## 4 结 论

利用优化溅射工艺成功制备了微米级大厚度氟化钇薄膜, 并有效降低了薄膜中的氧含量, F 和 Y 的原子数分数之比达到 2.9 以上。氧含量的减少有效提高了氟化钇薄膜结构的稳定性, 并通过比较不同溅射功率对氟化钇薄膜性质的影响, 发现: 150 W 时溅射速度慢, 氧含量偏高; 250 W 时在中红外波段存在较强吸收; 溅射功率大于 300 W 时沉积薄膜应力大、容易碎裂。综合考虑, 溅射功率为 200 W 较为合适, 这为红外波段大厚度、高堆积密度的氟化钇薄膜的制备与使用指明了一个技术方向。

## 参 考 文 献

- [1] Li X X, Deng Z, Li J, et al. Hybrid nano-scale Au with ITO structure for a high-performance near-infrared silicon-based photodetector with ultralow dark current [J]. *Photonics Research*, 2020, 8(11): 1662-1670.
- [2] Zhang H Y, Cui Y, Sun Y, et al. Fabrication of environmentally adaptive mid-infrared broadband antireflection components [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(3): 0301006.  
张晗宇, 崔云, 孙勇, 等. 环境适应性中红外宽带减反射元件的研制 [J]. *中国激光*, 2020, 47(3): 0301006.
- [3] Cheng H J, Dong M, Tan Q W, et al. Broadband mid-IR antireflective Reuleaux-triangle-shaped hole array on germanium [J]. *Chinese Optics Letters*, 2019, 17(12): 122401.
- [4] Kruschwitz J D T, Pawlewicz W T. Optical and durability properties of infrared transmitting thin films [J]. *Applied Optics*, 1997, 36(10): 2157-2159.
- [5] Stephens N F, Lightfoot P. An organically templated yttrium fluoride with a 'Super-Diamond' structure [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180(1): 260-264.
- [6] Lemarquis F, Marchand G, Amra C. Design and manufacture of low-absorption ZnS-YF<sub>3</sub> antireflection coatings in the 3.5-16- $\mu\text{m}$  spectral range [J]. *Applied Optics*, 1998, 37(19): 4239-4244.
- [7] Pan Y Q, Hang L X, Liang H F, et al. Ultrabroad band and hard infrared antireflection coatings on ZnSe for 2-16  $\mu\text{m}$  [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(4): 1201-1204.  
潘永强, 杭凌侠, 梁海峰, 等. 硒化锌基底 2~16 $\mu\text{m}$  超宽带硬质红外增透膜的研制 [J]. *光学学报*, 2010, 30(4): 1201-1204.
- [8] Barrioz V, Irvine S J C, Jones D P. *In situ* and *ex situ* stress measurements of YF<sub>3</sub> single layer optical coatings deposited by electron beam evaporator [J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 14(9): 559-566.
- [9] Robic J Y, Muffato V, Chaton P, et al. Optical and structural properties of YF<sub>3</sub> thin films prepared by ion-assisted deposition or ion-beam sputtering techniques [J]. *Proceedings of SPIE*, 1994, 2253: 195-207.
- [10] Zhao C J, Ma C, Liu J C, et al. Sputtering power on the microstructure and properties of MgF<sub>2</sub> thin films prepared with magnetron sputtering [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(9): 1064-1070.
- [11] Chindaudom P, Vedam K. Characterization of inhomogeneous transparent thin films on transparent substrates by spectroscopic ellipsometry: refractive indices  $n(\lambda)$  of some fluoride coating materials [J]. *Applied Optics*, 1994, 33(13): 2664-2671.
- [12] Quesnel E, Berger M, Cigna J, et al. Near-UV to IR optical characterization of YF<sub>3</sub> thin films deposited by evaporation and ion beam processes [J]. *Proceedings of SPIE*, 1996, 2776: 366-372.
- [13] Yang L F, Xiong C X, Zhu M. Deposition and applications of high performance YF<sub>3</sub> thin films [J]. *Proceedings of SPIE*, 2007, 6722: 67223Q.
- [14] Liu H S, Li S D, Chen D, et al. Study on broadband optical constants of yttrium fluoride thin films deposited by electron beam evaporation [J]. *Optik*, 2020, 205: 163548.
- [15] Martin P M, Olsen L C, Johnston J W, et al. Investigation of sputtered HfF<sub>4</sub> films and application to interference filters for thermophotovoltaics [J].

- Thin Solid Films, 2002, 420/421: 8-12.
- [16] Lei P, Zhu J Q, Zhu Y K, et al. Preparation and optical properties of sputtered-deposition yttrium fluoride film [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 2013, 307: 429-433.
- [17] Wang W K, Lin Y X, Xu Y J. Structural and fluorine plasma etching behavior of sputter-deposition yttrium fluoride film [J]. Nanomaterials, 2018, 8 (11): 936.
- [18] Condorelli G G, Anastasi G, Fragalà I L. MOCVD of  $YF_3$  and  $Y_{1-x}Er_xF_3$  thin films from precursors synthesized *in situ* [J]. Chemical Vapor Deposition, 2005, 11(6/7): 324-329.
- [19] Zhong H X, Hong J M, Cao X F, et al. Ionic-liquid-assisted synthesis of  $YF_3$  with different crystalline phases and morphologies [J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44(3): 623-628.
- [20] Barve S A, Jagannath, Mithal N, et al. Microwave ECR plasma CVD of cubic  $Y_2O_3$  coatings and their characterization [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(20): 3167-3172.
- [21] Wang W K, Wang S Y, Liu K F, et al. Plasma etching behavior of  $SF_6$  plasma pre-treatment sputter-deposited yttrium oxide films [J]. Coatings, 2020, 10 (7): 637.
- [22] Li D, Xiong S M. Mid-infrared properties of oxide coatings prepared by ion beam sputtering deposition [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(1): 0107002. 李定, 熊胜明. 离子束溅射氧化物薄膜的中红外特性 [J]. 中国激光, 2015, 42(1): 0107002.

## Large Thickness Yttrium Fluoride Thin Films Deposited at Room Temperature

Liu Changyang<sup>1,2,3</sup>, Jin Yunxia<sup>1,3,4\*</sup>, Cao Hongchao<sup>1,3</sup>, Kong Fanyu<sup>1,3</sup>,  
Wang Yonglu<sup>1,3</sup>, Shao Jianda<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup>Thin Film Optics Laboratory, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

<sup>2</sup>Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

<sup>3</sup>Key Laboratory of High Power Laser Materials, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

<sup>4</sup>CAS Center for Excellence in Ultra-intense Laser Science, Shanghai 201800, China

### Abstract

**Objective** Fluoride film is used in infrared bands because of its excellent optical properties, including a large bandgap that results in increased transparency. Particularly, yttrium fluoride ( $YF_3$ ) has a broad transmission range, from ultraviolet (UV) to infrared (IR). Different deposition methods are used to obtain different optical properties for  $YF_3$  thin films. Electron beam deposition is the most popular technique owing to its high productivity. However, this film is porous and has a low packing density. Therefore, it absorbs much IR energy in the water absorption bands and its optical properties are likely to be unstable. Alternatively, sputtering creates films with a high packing density. However,  $YF_3$  thin films are easily contaminated with oxygen and crumbled. Unfortunately, to our knowledge, little work has been done to address the issue. Therefore, investigating how the deposition affects the material's composition, structure, and optical properties is important.

**Methods** The sputtering material was  $YF_3$  ceramic target (99.9% purity, 100-mm diameter, 3-mm thickness). All  $YF_3$  thin films were deposited on germanium wafers at room temperature by radio frequency magnetron sputtering at different deposition power in a vacuum chamber. Sputtering power of 150, 200, 250, 300, and 350 W were selected to deposit  $YF_3$  films. However, the thin films easily crumbled when sputtering power was more than 300 W. Therefore, three power parameters of 150, 200, and 250 W were selected. The vacuum chamber was evacuated to a  $5 \times 10^{-5}$  Pa base pressure with turbomolecular and mechanical pumps. Presputtering was performed for approximately 10 min with a shutter covering the substrate before film deposition. The target-substrate distance is 15 cm. Under 1.0 Pa at room temperature, the deposited power changed step by 50 W from 150 W to 250 W. To maintain the film thickness at 1000 nm, deposition time lasted for 5, 4, and 3 h at 150, 200, and 250 W,

respectively. The sputtering deposition conditions of the  $\text{YF}_3$  films are listed in Table 1.

The crystalline structure of the films was identified using glancing incident X-ray diffraction (GIXRD, Philips X'Pert-Pro) with  $\text{Cu K}\alpha$  source (40 kV, 40 mA). The incidence angle was  $1.5^\circ$  and samples were scanned in a  $2\theta$  range of  $10^\circ$ – $90^\circ$  with a scan step size of  $0.05^\circ$ . The sample compositions were examined using X-ray photoelectron spectroscopy using a monochromatized  $\text{Al K}\alpha$  X-ray source with a step size of 0.8 eV. In addition, these coating samples' surface morphology and spectrum transmittance were analyzed using atomic force microscopy and Fourier transform infrared spectrometer.

**Results and Discussions** Fig. 1 shows the XRD patterns of as-deposited  $\text{YF}_3$  films grown on Ge wafers at 150, 200, and 250 W, and  $\text{YF}_3$  ceramic target, respectively. Different deposition power contributes to forming the orthorhombic  $\text{YF}_3$  crystal structure with different preferential orientations, and no evident peak belonging to cubic yttrium oxide appears in the samples. Fig. 2 shows the XPS survey spectra for the surface of the  $\text{YF}_3$  thin films using different deposition power in the 0–1400 eV range, no peaks from other elements appear in the scan except yttrium (Y), fluorine (F), oxygen (O), and carbon (C). Besides Y and F elements, all samples contained O. When deposited by 150 W, the ratio of atomic number fraction between F and Y elements is the smallest ( $\sim 2.03$ ), and the oxygen atomic number fraction is 9.59%, which is the highest. The atomic concentrations of Y and F are close to the theoretical values for the stoichiometry of the  $\text{YF}_3$  at 200 W and 250 W. Simultaneously, the films have an oxygen atomic number fraction of 5.74% and 5.19% from Table 2. The refractive index of  $\text{YF}_3$  thin film was fitted from 2000 nm to 8000 nm using OptiChar software; the refractive index parameter increases with power. To ensure the accuracy of refractive index fitting, the refractive index parameters obtained through fitting were substituted into OptiChar for transmittance parameters. The black line in Fig. 7 represents experimental transmittance, whereas the red dot line represents fitted transmittance, indicating that the refractive index is accurate. Film RMS and TIS values are listed in Table 3.

**Conclusions** Some work has been done with more than 200 °C, the thickness of the thin films was less than 300 nm, and oxygen atomic number fraction was more than 15%. In this work, we successfully deposited 1000-nm-thick  $\text{YF}_3$  films through radio frequency magnetron sputtering on germanium substrates at room temperature by adjusting the deposition process. The research shows that  $\text{YF}_3$  thin films deposited using 200 W had less than 6% oxygen atomic number fraction, low absorption, and a refractive index are higher than 1.6 from 2  $\mu\text{m}$  to 8  $\mu\text{m}$ .

**Key words** thin films; yttrium fluoride films; magnetron sputtering; sputtering power; refractive index

**OCIS codes** 160.4670;160.4760;310.6860