

文章编号: 0253-2239(2003)08-0984-5

几种紫外薄膜材料的光学常数和性能分析

袁景梅 汤兆胜 齐红基 邵建达 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所光学薄膜技术与研究发展中心, 上海 201800)

摘要: 分别采用电阻热蒸发和电子束热蒸发的方法,在石英基底上制备了十几种用于紫外光区的氧化物和氟化物单层膜,通过测其在 200~2000 nm 波段内的透射率,计算出了这些膜材料在从紫外到红外波段内的折射率 n 和消光系数 k 的色散曲线,并由 Tauc 作图法求出了材料的带隙。

关键词: 薄膜光学; 折射率; 消光系数; 带隙; 截止波长

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

1 引 言

薄膜材料是制备光学薄膜的基础,了解薄膜材料的光学性能对于设计和制造高性能的光学薄膜元件有非常重要的意义。目前,人们进行膜系设计一般都要用计算机辅助的方法,但通常所设计的结果与实际镀制的结果都有一定的差别,特别是在紫外波段,材料的色散和吸收现象都比较严重,理论计算与实际镀制结果差别更大,这主要是由于所引用的数据库中材料的光学常数的不准确性造成的。人们对各种薄膜材料的光学特性虽然进行过很多的研究^[1~12],但由于各自工艺条件不同,报道结果比较分散^[3,6,9,10]。在国内,到目前为止,还没有可靠的紫外材料光学常数的相关报道。因此研究紫外薄膜材料的光学性质是非常重要的。

本文针对实际镀制倍频激光和准分子激光系统所需要的紫外薄膜元件的需求,选取了十几种紫外材料,通过不同的沉积手段,获取了这些材料从紫外到近红外波段的折射率 n ,消光系数 k 以及它们各自的带隙和截止波长,为设计和研制相应的光学薄膜元件打下了基础。

2 样品的制备

氧化物和氟化物的镀制分别在 H44550 型和 GDM-450B 型镀膜机上实现。为保证膜厚的均匀性,在薄膜镀制过程中基片是旋转的,为提高结果的可靠性,每种材料至少都做两次重复实验。根据材料各自的特性,要选用不同的沉积条件,每种材料具体的蒸镀参量如表 1 所示。

Table 1 Deposition parameters for various evaporation materials

Material	Substrate temperature / °C	P_{base}^* ($\times 10^{-3}$ Pa)	P_{work}^* ($\times 10^{-3}$ Pa)	Deposition rate/ (nm/s)	Film thickness/ nm	Technique of evaporation
ZrO ₂	220	3.5	8	0.475	770	electron beam
Y ₂ O ₃	210	4	5	0.593	605	electron beam
ZrO ₂ + Y ₂ O ₃	220	4	8	0.651	860	electron beam
Mixture						
HfO ₂	200	3	4	0.293	791	electron beam
Al ₂ O ₃	200	8	1	0.385	509	electron beam
YF ₃	100	4	6	0.532	638	Mo boat
YbF ₃	100	5	6	0.3	630	Mo boat
NdF ₃	100	4	5	0.41	492	Mo boat
MgF ₂	100	5	1	0.417	751	Mo boat
LaF ₃	100	6	9	0.23	553	Mo boat
Na ₃ AlF ₆	100	4	5	0.476	714	Mo boat
BaF ₂	100	9	1	1.427	685	Mo boat

其中 P_{base} 为本底真空, P_{work} 为工作气压。

E-mail: seajing@opfilm.com

收稿日期: 2002-06-28; 收到修改稿日期: 2002-09-05

所有材料都是镀制在 JGS1 型石英基片上的。镀制前要对基片进行纯净水浸泡、超声波处理、酒精乙醚混合液清洗等工序。所镀制材料的纯度分别为 ZrO_2 (99.99%), Y_2O_3 (99.99%), $ZrO_2 + Y_2O_3$ 混合料, HfO_2 (99.99%), Al_2O_3 (99.9%), YF_3 (99.99%), YbF_3 (99.99%), NdF_3 (99.9%), MgF_2 (99.9%), LaF_3 (99.99%), Na_3AlF_6 (99.99%), BaF_2 (99.99%)。

3 光学常数的获得

本文通过光度法获得薄膜的光学常数,即根据薄膜样品的透过率来计算膜材料的折射率 n 和消光系数 k 。透过率均由 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 光谱测试仪获得(仪器的透射率测量精度为 $\pm 0.08\%$)。为保证在被测波段内有足够的极值点出现,薄膜要有足够的厚度。

3.1 由透射率包络法计算薄膜材料的折射率

透射率包络法^[11]即是利用透射率光谱曲线的极值点数值 $T_{\lambda/2}$ 和 $T_{\lambda/4}$ 来计算弱吸收薄膜的光学常数。

如果薄膜的吸收很小,可以满足 $k^2 \ll (n_f - n_0)^2$ 和 $k^2 \ll (n_f - n_s)^2$ 的条件,则其透射率公式可以写为

$$T = \frac{16n_0n_s n_f^2 \alpha}{C_1^2 + C_2^2 \alpha^2 + 2C_1C_2 \alpha \cos(4\pi n_f d/\lambda)}, \quad (1)$$

其中 $C_1 = (n_0 + n_f)(n_f + n_s)$, $C_2 = (n_0 - n_f)(n_f - n_s)$, $\alpha = \exp(-4\pi kd/\lambda)$ 为膜层的吸收系数, d 为薄膜的几何厚度, n_0, n_s, n_f 分别为空气、基底、膜层的折射率。

在透射率的极值位置上,若 $n_f d = \frac{\lambda}{4}$, 则

$$T_{\lambda/4} = \frac{16n_0n_s n_f^2 \alpha}{(C_1 - C_2 \alpha)^2}, \quad (2)$$

若 $n_f d = \frac{\lambda}{2}$, 则

$$T_{\lambda/2} = \frac{16n_0n_s n_f^2 \alpha}{(C_1 + C_2 \alpha)^2}. \quad (3)$$

对极值点做包络线,在薄膜折射率大于基底折射率时,极大值包络对应 $T_{\lambda/2}$,极小值包络对应 $T_{\lambda/4}$,如图 1 所示。从这两条包络线上,我们可以得到对应于每个波长的 $T_{\lambda/2}$ 和 $T_{\lambda/4}$ 。

以下,我们可利用从包络线上得到的对于同一波长的 $T_{\lambda/2}$ 和 $T_{\lambda/4}$ 求解折射率 n 。

令

$$Q = \frac{1}{T_{\lambda/4}} - \frac{1}{T_{\lambda/2}} = -\frac{C_1 C_2}{4n_0 n_s n_f^2}, \quad (4)$$

将上式展开后记 $2N = n_0^2 + n_s^2 + 4n_0 n_s Q$, 可解出

$$n_f = \sqrt{N \pm \sqrt{N^2 - n_0^2 n_s^2}}. \quad (5)$$

从(5)式可以看出,只要知道了 $n_0, n_s, T_{\lambda/2}, T_{\lambda/4}$, 便可求出膜层的折射率,其中 $n_0 = 1$ 为空气的折射率, $T_{\lambda/2}$ 和 $T_{\lambda/4}$ 可以从以上所说包络线中用插值法得到, n_s 为基底的折射率,也可以由光度法得到。

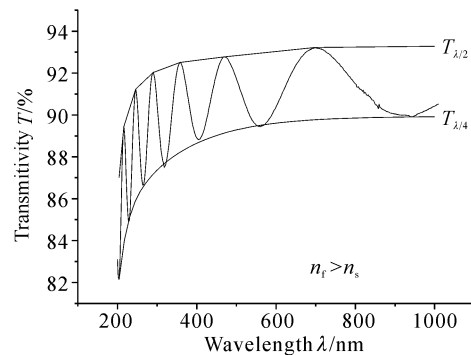


Fig. 1 Description of $T_{\lambda/2}$ and $T_{\lambda/4}$ for the transmittance spectrum (in the case of $n_f > n_s$)

将基底的双面透射率 T_0 代入下式

$$T_s = \frac{2T_0}{1 + T_0}, \quad (6)$$

换算成单面透射率(也就是光由入射媒质到基底的透射率),求得基底的单面反射率 $R_s = 1 - T_s$,由(7)式

$$n_s = \frac{1 + \sqrt{R_s}}{1 - \sqrt{R_s}}, \quad (7)$$

求得基底的折射率 n_s 。

由柯西色散公式 $n(\lambda) = A_1 + A_2/\lambda^2 + A_3/\lambda^4$ 对所得到的这些极值点波长处膜层折射率的值用最小二乘法进行拟合,便可得到薄膜材料在 200 ~ 2000 nm 波段内的折射率。

3.2 用弱吸收薄膜的极值法计算薄膜材料的消光系数

对于弱吸收薄膜,若其满足 $k^2 \ll (n_f - 1)^2$ 的条件,则在其波长是 $\lambda/4$ 的偶数倍处,透射率可写为

$$\sqrt{T_{\lambda/2}} = \frac{2n_f \cdot \sqrt{n_s}}{(n_f^2 + n_s) \operatorname{sh}\left(\frac{2\pi kd}{\lambda}\right) + n_f(n_s + 1) \operatorname{ch}\left(\frac{2\pi kd}{\lambda}\right)}. \quad (8)$$

空白基板的单面透射率可写为

$$T_s = \frac{4n_s}{(n_s + 1)^2}.$$

记 $T = T_s/T_{\lambda/2}$, 表示无膜基板和有膜基板的单

表面透射率之比,则(8)式可进一步写为

$$\sqrt{T} = \frac{n_i^2 + n_s}{n_i(n_s + 1)} \operatorname{sh}\left(\frac{2\pi kd}{\lambda}\right) + \operatorname{ch}\left(\frac{2\pi kd}{\lambda}\right). \quad (9)$$

这样,我们将上面求出的 n_f 值,从透射率曲线得到的 $T_{\lambda/2}$ 的值以及薄膜的几何厚度

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]}$$

代入(9)式,便可得到消光系数 k 的值。

在实际计算中,如果薄膜满足 $2\pi kd/\lambda < 0.05$ 的条件,则(9)式可进一步简化为

$$k = \frac{\lambda}{2\pi d} \times \frac{n_f(n_s + 1)}{n_f^2 + n_s} \times (T - 1). \quad (10)$$

注意这里所说的透射率指的都是单面透射率,测量

值 T_{IM} 要由(11)式

$$T_f = \frac{2T_0}{2T_0/T_{IM} - 1 + T_0}, \quad (11)$$

换算成单面透射率。

由色散公式 $k(\lambda) = A_1 \exp(A_2/\lambda)$ 对所得到的这些 $T_{\lambda/2}$ 波长处的消光系数的值用最小二乘法进行拟合,即可求出薄膜材料在 200~2000 nm 波段内的消光系数。

在这里我们选择了这些材料在几个比较有代表性的波长处的 n 值和 k 值列于表 2 中。

具体每种材料的折射率及消光系数在 200~2000 nm 波波分复用内的色散曲线由图 2 给出。

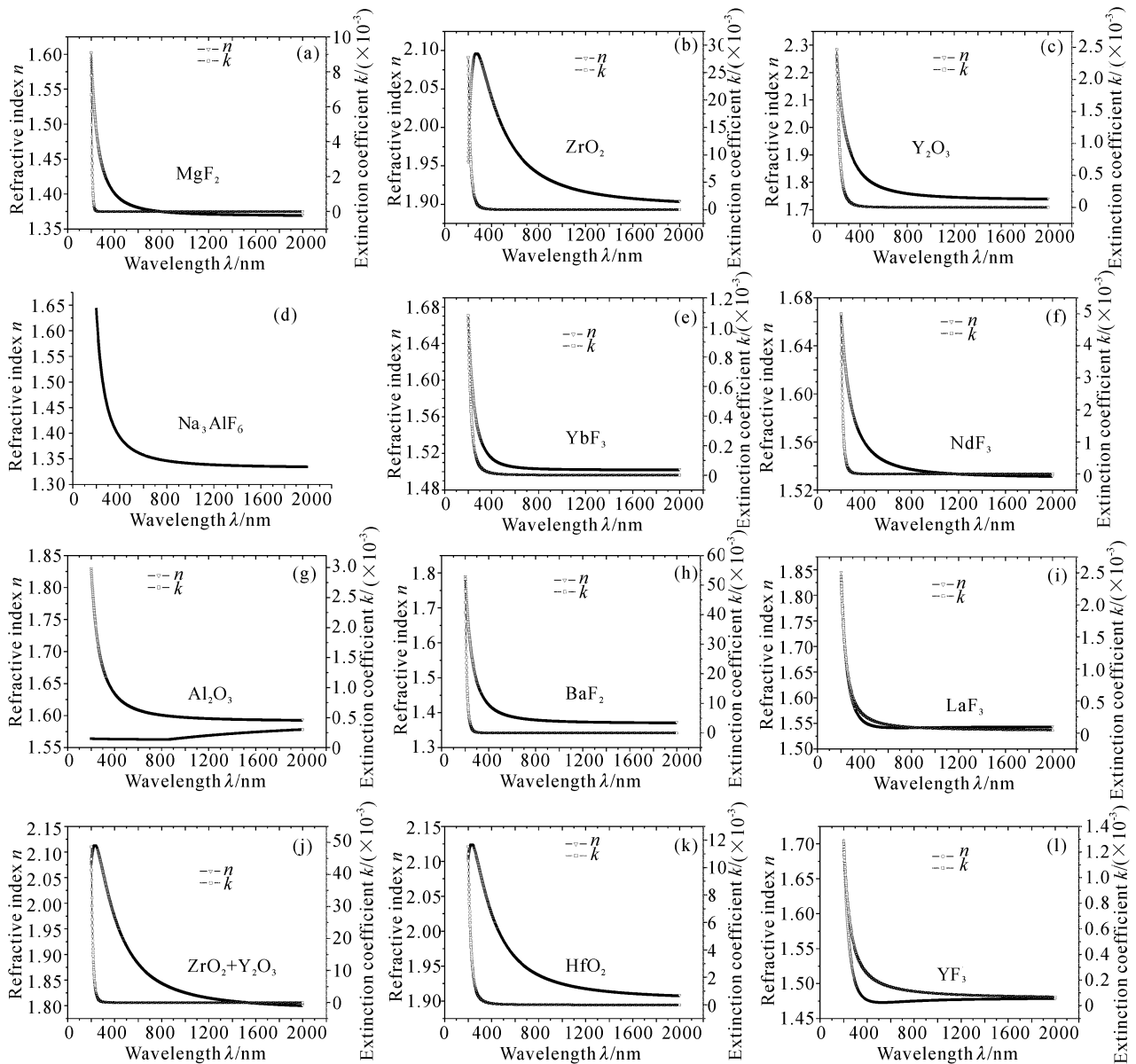


Fig. 2 Dispersive curve of five oxides and seven fluorides' optical constants

Table 2 Calculated optical constants at several typical wavelengths for various thin films

Material	532 nm		355 nm		351 nm		248 nm	
	n	$k/10^{-4}$	n	$k/10^{-4}$	n	$k/10^{-4}$	n	$k/10^{-4}$
ZrO ₂	1.987	0	2.062	1.7	2.064	1.8	2.089	29.0
Y ₂ O ₃	1.792	0	1.868	0	1.872	0	2.042	4.0
ZrO ₂ + Y ₂ O ₃ mixture	1.903	0	2.008	0	2.012	0	2.108	20.5
HfO ₂	1.977	0	2.049	1.9	2.051	2.0	2.12	18.6
Al ₂ O ₃	1.614	1.4	1.647	1.4	1.648	1.4	1.725	1.5
YF ₃	1.473	1.7	1.483	3.1	1.483	3.2	1.554	6.8
YbF ₃	1.507	0	1.521	0	1.522	0	1.575	2.1
NdF ₃	1.546	0	1.568	0	1.569	0	1.613	3.0
MgF ₂	1.385	0	1.412	0	1.413	0	1.485	0
LaF ₃	1.544	1.6	1.562	3.6	1.564	3.7	1.658	10.4
Na ₃ AlF ₆	1.365	0	1.411	0	1.413	0	1.514	0
BaF ₂	1.396	0	1.442	0	1.445	0	1.579	21.1

求出此光学能隙所对应的截止波长,其中 h 为普朗克常量。

4 薄膜材料的光学能隙的获得

将薄膜的消光系数 k 代入公式 $\alpha = 4\pi k/\lambda$, 求出该材料的吸收系数, 然后根据不同的模型, 用 Tauc 作图法推出薄膜的光学能隙。

对于大多数材料, 物质导带底和价带顶的态密度函数都是按抛物线规律分布的, 使得公式 $\sqrt{h\nu\alpha} = B(h\nu - E_{\text{opt}})$ 成立, 其中 B 为与材料本身的特征有关的常量, E_{opt} 为光学能隙。这样, 我们只要将吸收光谱重新按 $\sqrt{h\nu\alpha}$ 对 $h\nu$ 作图, 曲线线性部分的延长线在 $h\nu$ 轴上的截距即决定了光学能隙 E_{opt} (吸收边) 的大小, 如图 3 所示。

但并不是所有的材料的态密度函数都是按抛物线规律分布的, 这时就要用不同的模型, 改变 $h\nu\alpha$ 的指数值对 $h\nu$ 作图, 以求得光学能隙的大小。然后由

$$h\nu = h(c/\lambda), \quad (12)$$

Table 3 Absorption edge of different materials using different definition

Material	Model	Optical gap/ eV	Cut-off wavelength/ nm	Wavelength at E_{03} / nm	Wavelength at E_{04} / nm
HfO ₂	$(\alpha h\nu)^{1/2} \rightarrow h\nu$	4.900	253.50	333	246
ZrO ₂	$(\alpha h\nu)^{1/2} \rightarrow h\nu$	4.900	253.50	332	257
Y ₂ O ₃	$(\alpha h\nu)^{1/2} \rightarrow h\nu$	5.020	247.47	270	208
ZrO ₂ + Y ₂ O ₃ mixture	$(\alpha h\nu)^{1/2} \rightarrow h\nu$	5.440	228.49	296	248
Al ₂ O ₃	$(\alpha h\nu)^3 \rightarrow h\nu$	7.516	165.30	<200	<200
NdF ₃	$(\alpha h\nu)^{1/2} \rightarrow h\nu$	5.358	231.90	256	215
YF ₃	$(\alpha h\nu)^2 \rightarrow h\nu$	5.390	230.48	367	<200
YbF ₃	$\alpha h\nu \rightarrow h\nu$	5.510	225.46	249	<200
MgF ₂	$(\alpha h\nu)^{1/2} \rightarrow h\nu$	5.76	215.80	228	211
LaF ₃	$\alpha h\nu \rightarrow h\nu$	4.940	251.62	380	217
BaF ₂	$(\alpha h\nu)^{1/2} \rightarrow h\nu$	5.367	231.47	296	249
Na ₃ AlF ₆				<<200	<<200

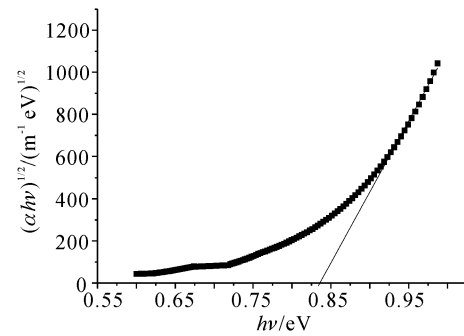


Fig. 3 Optical band gap derived from Tauc plot

还有人直接将测试样品在 $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 或 $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 时的光子能量定义为样品材料的光吸收边, 分别用 E_{03} 和 E_{04} 表示。表 3 所示为用不同的定义方法得出的各种材料的截止波长。

5 实验分析

在实验中我们发现,烘烤基底的环境、时间长短以及镀膜时基体的温度对膜层折射率都有影响,蒸发速率的变化对于膜层折射率的厚度均匀性也有影响。所以在薄膜制备过程中,要保持沉积条件的高度稳定性,保证蒸发速率的前后一致性。同时,膜层厚度对于其折射率的大小也有一定的影响,但相差不是很大,并且变化趋势是一定的。由实验结果我们发现 LaF_3 、 YF_3 、 NdF_3 、 YbF_3 、 Na_3AlF_6 、 MgF_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 等材料在直到200 nm的紫外区本征吸收都很小,可作为镀制紫外膜优先选用的膜材。而 ZrO_2 、 $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ 混合物、 HfO_2 等材料的吸收限波长都比较长,以至它们的折射率色散曲线分别在268 nm、237 nm、226 nm的地方出现拐点,说明这些材料在这些波长以后已经进入了强吸收区,镀制相应的紫外膜时已无法胜任了。

结论 我们在这篇文章中避开了那些含有很多伪解的多解方程的计算方法,采用了一种相对简单而又精确的光度法来计算薄膜的光学常数,得出了十几种紫外光学材料在200~2000 nm波段内的折射率 n 、消光系数 k 以及截止波长 λ ,填补了国内在这一方面的空白,为以后镀制出高性能的紫外光学薄膜元件打下了良好的基础。

参 考 文 献

- 1 Hass G, Ritter E. Optical film materials and their applications. *J. Vacuum Science and Technol.*, 1966, **4**(2):71~79
- 2 Arndt D P, Azzam R M A, Bennett J M *et al.*. Multiple determination of the optical constants of thin-film coating

- materials. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(20):3571~3596
- 3 Zukic M, Torr D G, Spann J F *et al.*. Vacuum ultraviolet thin films. 1: Optica constants of BaF_2 , CaF_2 , LaF_3 , MgF_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , and SiO_2 . *Appl. Opt.*, 1990, **29**(28):4284~4292
- 4 Bennett J M, Booty M J. Computational method for determining n and k for a thin film from the measured reflectance, transmittance, and film thickness. *Appl. Opt.*, 1966, **5**(1):41~43
- 5 Ward L. A survey of the accuracies of some methods for the determination of the optical constants of thin films. *Opt. Acta*, 1985, **32**(2):155~167
- 6 Wood II O R, Craighead H G, Sweeney J E *et al.*. Vacuum ultraviolet loss in magnesium fluoride films. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(20):3644~3649
- 7 Gupta M C. Optical constant determination of thin films. *Appl. Opt.*, 1988, **27**(51):954~956
- 8 Aqili A K S, Maqsood A. Determination of thickness, refractive index, and thickness irregularity for semiconductor thin films from transmission spectra. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(1):218~224
- 9 Rainer F, Lowdermilk W H, Milam D *et al.*. Materials for optical coatings in the ultraviolet. *Appl. Opt.*, 1985, **24**(4):496~500
- 10 Alvisi M, Scaglione S, Martelli S *et al.*. Structural and optical modification in hafnium oxide thin films related to the momentum parameter transferred by ion beam assistance. *Thin Solid Films*, 1999, **354**(1,2):19~23
- 11 Manificier J C, Gasiot J. A simple method for the determination of the optical constant n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *J. Phys. E. Scientific Instruments*, 1976, **9**(11):1002~1004
- 12 Hall J F, Ferguson J W F C. Optical properties of cadmium sulfide and zinc sulfide from 0.6 micron to 14 microns. *J. Opt. Soc. Am.*, 1955, **45**(9):714~718
- 13 Chen Zhiming, Wang Jiannong. *Basic Material Physics for Semiconductor Devices* (半导体器件的材料物理学基础). Beijing: Science Press, 1999. 326~327 (in Chinese)

Analysis of Optical Property for Several Ultraviolet Thin Film Materials

Yuan Jingmei Tang Zhaosheng Qi Hongji Shao Jianda Fan Zhengxiu

(Research and Development Center for Optical Thin Film Coatings, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 28 June 2002; revised 5 September 2002)

Abstract: Some single-layer films of different materials used in the ultraviolet region, which include oxide and fluoride, have been made on the fused silica substrate by resistive heating evaporation or electron beam bombardment technique. According to their transmissivity in 200~2000 nm, dispersion curves of these materials' refractive index n and extinction coefficient k are obtained. Then their band gap through Tauc plot method and cut-off wavelengths are got.

Key words: film optics; refractive index; extinction coefficient; band gap; cut-off wavelength