

极紫外-真空紫外薄膜光学元件研究

齐润泽, 张锦龙, 吴佳莉, 李双莹, 黄秋实, 张众, 王占山*

同济大学物理科学与工程学院先进微结构材料教育部重点实验室, 精密光学工程技术研究所, 上海 200092

摘要 极紫外-真空紫外高性能薄膜光学元件大幅提升了高精度观测能力, 助力了天文、材料、物理等学科发展。同济大学精密光学工程技术研究所根据不同应用需求以及薄膜材料自身的物理化学特性, 开展了针对高性能极紫外-真空紫外薄膜光学元件的广泛深入研究, 成功研制了诸如 Mg/SiC、Sc/Si、Yb/Al、Al+LiF+eMgF₂、LaF₃/MgF₂ 等多种高性能薄膜反射镜, 以满足极紫外-真空紫外(25~200 nm)全波段的应用需求, 这些高性能薄膜反射镜已在诸多国内大型地面科学装置及空间天文观测设备中得到应用。简要介绍同济大学精密光学工程技术研究所在极紫外-真空紫外薄膜光学元件研制工作中取得的进展。

关键词 X 射线光学; 极紫外-真空紫外; 薄膜元件; 窄带宽; 稳定性; 高反射率

中图分类号 O434.2

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1134003

Thin Film Optical Elements in Extreme Ultraviolet and Vacuum Ultraviolet

Qi Runze, Zhang Jinlong, Wu Jiali, Li Shuangying, Huang Qiushi,
Zhang Zhong, Wang Zhanshan*

Key Laboratory of Advanced Micro-Structured Materials, Ministry of Education, Institute of Precision Optical Engineering, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract Extreme ultraviolet (EUV) and vacuum ultraviolet (VUV) high-performance thin film optical elements greatly improve the capability of high-precision observation, and contribute to the development of astronomy, materials, physics, and other disciplines. According to the different application requirements as well as physical and chemical properties of materials, the Institute of Precision Optical Engineering (IPOE) in Tongji University has successfully developed amounts of high-performance thin film mirrors, such as Mg/SiC, Sc/Si, Yb/Al, Al+LiF+eMgF₂, and LaF₃/MgF₂, which can meet the requirements of application in whole EUV and VUV wavelength ranges (25–200 nm). These mirrors are already applied to domestic large-scale scientific instrument (from ground to space). This paper briefly introduces the research progress obtained by IPOE during the development of EUV and VUV thin film optical elements.

Key words X-ray optics; extreme ultraviolet and vacuum ultraviolet; thin film elements; narrow bandwidth; stability; high reflectivity

1 引言

极紫外-真空紫外(25~200 nm)光具有特殊的性质, 受到了国内外科学家的广泛关注^[1]。首先, 极

紫外-真空紫外光波长较短, 利用这一特点衍生出了极紫外显微技术^[2-5]和极紫外光刻技术^[6-9]。其次, 极紫外-真空紫外波段包含了大量元素的原子共振线, 易于物质发生相互作用, 产生特征谱线, 由此发

收稿日期: 2022-03-01; 修回日期: 2022-03-27; 录用日期: 2022-04-07

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA15018400)、国家自然科学基金(12003016)、上海市教育委员会的创新计划(2017-01-07-00-07-E00063)

通信作者: *wangzs@tongji.edu.cn

展出了极紫外发射光谱^[10]、吸收光谱^[11-12]、光电子谱^[13-14]等多种谱学分析方法,并在材料分析^[15]、等离子体诊断^[16-17]、极紫外天文学^[18-19]等领域得到广泛应用。

有别于可见光波段,极紫外-真空紫外波段材料具有强吸收特性,传统的折射式成像元件无法工作,因此反射式光学元件成为了该波段最为重要的光学元件。早期的成像系统只能采用掠入射形式^[20-21]获得较高反射率(R),然而掠入射系统存在两个明显不足:1)产生的像差大,影响成像质量;2)集光效率低,元件尺寸大,增加了制备难度和成本。为了克服掠入射成像系统带来的不足,Spiller^[22]在1972年通过镀制折射率交替变化的多层膜来提高光学元件在真空紫外波段正入射条件下的反射率,使得多种常规反射系统得以应用于真空紫外波段,而极紫外-真空紫外薄膜光学元件就成为了极紫外-真空紫外薄膜光学系统中的核心组成部分。

极紫外-真空紫外波长较短,薄膜反射镜的薄膜厚度为纳米量级,周期结构较小,制备难度极大。在纳米膜层界面处,原子扩散、化合、结晶等造成的界面缺陷是影响反射率的主要问题,也是国际上该领域的研究热点^[23-25]。为研制高性能极紫外-真空紫外薄膜光学元件,同济大学精密光学工程技术研究所在近二十年的研究过程中,揭示了造成膜层界面缺陷的不同物理化学机制,针对性地发展了引入界面阻隔层^[26]、不互溶材料^[27]、反应溅射^[28]和重离子溅射^[29]多种界面的生长调控方法,实现了反射率的显著提升。而通过镀膜工艺的优化,如本底真空、真空退火、增加的保护层等实验参数的选择,也可以进一步获得更高的反射效率和稳定性。

极紫外-真空紫外薄膜反射镜作为重要的光学元件,已广泛应用于大型地面科学装置以及空间天文观测设备,而结构优化、效率提升是推进极紫外-真空紫外光学发展的重要因素。极紫外25~40 nm波段存在多条重要的太阳谱线,包括He II(30.4 nm)线。Mg/SiC多层膜在该波段显示了其优异的光学性能,不仅具有高反射率,还具有时间稳定性、热稳定性、辐照稳定性等特性^[30-32]。但Mg/SiC多层膜存在界面问题以及潮湿环境下的光学性能退化问题^[33]。35~50 nm波段包含了Ne VII(46.5 nm)线等谱线,也包含了Sc的吸收边,因此Sc/Si多层膜在该波段具有高反射率,除此之外,Sc/Si多层膜还具有时间稳定性^[34]。而50~90 nm波段包含了Ne VIII(77 nm/78 nm)、O V(76 nm)

等多条谱线^[35],热蒸发制备的Yb/Al多层膜在80 nm波长处实现了27.6%的反射率^[36],但时间稳定性较差,且制备精度有待提高。

真空紫外波段包含一系列生命元素的重要谱线,例如O VI双重峰(103.2 nm和103.8 nm)、H Lyman β (102.6 nm)、H Lyman α (121.6 nm)和N V(123.8 nm和124.2 nm)等^[37-38]。通过对该波段的观测可获得太阳大气色球、过渡区和日冕层的密度、温度和速度等信息,得到相关等离子体的动力学信息,这对太阳物理学界的研究有重要意义^[39]。在真空紫外波段,常用的光学元件有氟化物保护的Al基反射镜和窄带滤光器,并在哈勃空间望远镜(HST)和远紫外光谱探测器(FUSE)中有相关应用^[40-41]。为了提高氟化物保护的Al基反射镜的反射率,国内外都进行了许多相关研究^[42-44]。其中Quijada等^[45]提出的分布沉积制备方式使得Al+MgF₂和Al+LiF的反射率显著提升,并已广泛得到验证^[46]。Zukic等^[47]采用高低折射率的比值 H/L (H 为高折射率, L 为低折射率)为1/4的 π 膜堆叠的方式,制备出中心波长在135.6 nm处的LaF₃/MgF₂窄带反射滤光器,和Al/MgF₂窄带透射滤光器相比,其效率大幅度提升,这为反射滤光器的研究打下了基础。国内Wang等^[48]完成了中心波长在121.6 nm处的窄带高反滤波器设计。

本文将从极紫外-真空紫外光学的需求出发,以同济大学精密光学工程技术研究所近年来在该领域的研究工作为主,介绍不同波段薄膜材料的特性研究与工艺优化的研究进展。

2 极紫外-真空紫外波段用多层膜

2.1 25~40 nm 波段用 Mg/SiC 多层膜

Mg基多层膜是25~40 nm波段理论光学性能最理想的多层膜,其中Mg/SiC多层膜是目前光学性能最好的多层膜组合。同济大学精密光学工程技术研究所在与Jonnard等合作中,通过使用X射线发射谱的方法分析了沉积在硅基板的Mg/SiC多层膜退火后的化学状态,发现其损坏原因为Mg与SiC反应生成Mg₂Si^[49]。同时还发现制备时残余气体中的氧和水对多层膜的性能影响较大,确定了高本底真空制备Mg/SiC多层膜的工艺要求,如图1所示^[50]。尽管SiC与Mg之间可以形成相对清晰的界面,但界面宽度较大仍是实际反射率与理论反射率存在差距的主因。因此同济大学精密光学工程技术研究所开展了针对Mg/SiC多层膜界面结构的

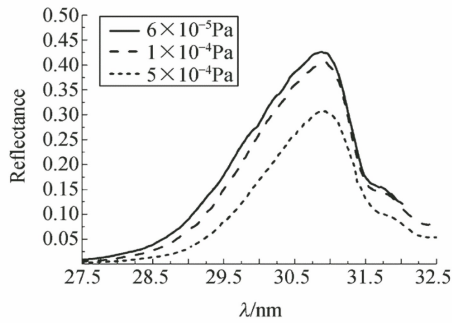


图 1 不同本底真空的 Mg/SiC 多层膜的极紫外反射率曲线^[50]

Fig. 1 EUV reflectivity curves of Mg/SiC multilayer with different background vacuum^[50]

研究,发现 Mg/SiC 多层膜的界面缺陷以扩散为主,且多层膜内两种界面的扩散存在较大的不对称性,如图 2 所示^[51]。SiC-on-Mg 界面的扩散程度远大于 Mg-on-SiC 界面,前者的界面扩散层厚度约为

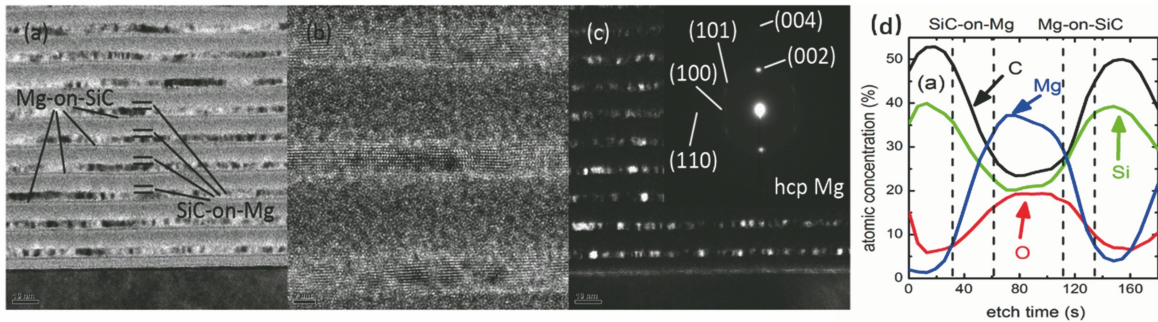


图 2 Mg/SiC 多层膜的 TEM 图像与 XPS 测试结果^[51]。(a)明场像;(b)高分辨像;

(c)暗场像(插图为选区电子衍射);(d) XPS 深度分析中元素含量沿深度的分布图

Fig. 2 TEM images and XPS test results of Mg/SiC multilayer^[51]. (a) Bright field image; (b) high resolution image; (c) dark field image (inset is selected area electron diffraction); (d) element content depth distribution in XPS depth analysis

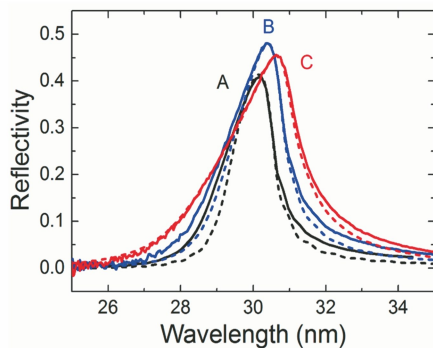


图 3 引入不同厚度 Zr 阻隔层的 Mg/SiC 多层膜的极紫外反射率曲线^[52]

Fig. 3 EUV reflectivity curves of Mg/SiC multilayer introducing Zr barrier layers with different thicknesses^[52]

尽管 Mg/SiC 多层膜在干燥环境下的性能不易退化^[30-31,53],且具有一定的热稳定性^[54],但其仍不能满足使用环境稳定性及工作寿命的需求,尤其是

2.5 nm,而后的界面扩散层厚度仅约为 1.0 nm。通过使用掠入射 X 射线反射(GIXR)、X 射线衍射(XRD)、透射电子显微术(TEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等多种微结构分析方法,对 Mg-SiC 界面进行了研究,并建立了 Mg-SiC 界面扩散模型,分析发现 Mg-SiC 界面的不对称性是由 SiC 中较强的共价键造成的。SiC-on-Mg 是 Mg/SiC 多层膜扩散相对严重的界面,而金属 Zr 作为阻隔层材料可以与 Mg 形成较清晰的界面。因此展开引入不同厚度的阻隔层 Zr 对 Mg/SiC 多层膜光学性能影响的研究,如图 3 所示^[52],其中 A、B、C 分别为引入 0、0.5、1.0 nm 厚度的 Zr 阻隔层的 Mg/SiC 多层膜样品,其峰值反射率分别达到 41.1%、48.0%和 45.6%。Zr 的引入有效抑制了界面的扩散,提高了 Mg/SiC 的反射率。

在潮湿环境中,空气中的水汽能通过表层 SiC 薄膜中的孔洞等缺陷进入膜层内部与 Mg 发生化学反应,导致薄膜损坏。同济大学精密光学工程技术研究所尝试使用 Al-Mg 合金作为保护层来有效提升 Mg/SiC 多层膜的长期稳定性,如图 4 所示^[55]。基于一种在固体状态下自发进行的无定形化现象,即 Solid-State Amorphization(SSA)反应,将 Mg 和 Al 依次镀制在多层膜表面后,经过一定的时间,单独的 Mg 层和 Al 层会融合在一起,两层之间的界面完全消失,然后以无定形态存在,这种 Al-Mg 合金层在极紫外波段的吸收小,且极为致密,适合作为 Mg/SiC 多层膜保护层。通过减小 Mg 或 Al 的单层厚度能有效加快 Mg-Al 二元体系中 SSA 反应,从而加速无定形态保护层的合成,能够更早期地将 Mg/SiC 薄膜保护起来,避免 Mg/SiC 薄膜在保护层形成期间受到环境侵蚀。

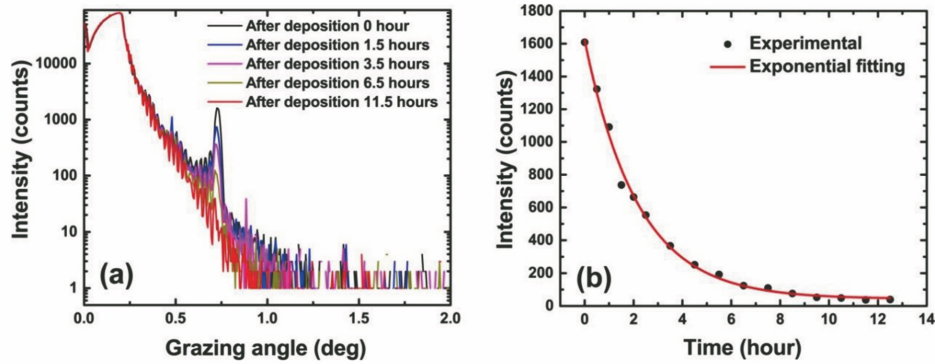


图 4 Al-Mg 混合层镀制结束后不同时间间隔下的 GIXR 反射率曲线图和一级布拉格峰强度随时间的衰减^[55]。

(a) GIXR 反射率曲线图; (b) 一级布拉格峰强度随时间的衰减

Fig. 4 GIXR reflectivity and decay of the first Bragg peak intensity over time after plating of Al-Mg mixing layer at different time intervals^[55]. (a) GIXR reflectivity; (b) decay of the first Bragg peak intensity over time

2.2 35~50 nm 波段用 Sc/Si 多层膜

Sc/Si 多层膜反射镜是 35~50 nm 极紫外波段中重要的正入射反射元件,具有较高的极紫外反射率和时间稳定性,在毛细管放电 46.9 nm Ne-Ar 实验装置^[56]、太阳光谱仪^[57]等方面得到了重要应用。基于 5×10^5 °C 太阳高过渡区的动态成像观测项目需求^[58],Sc/Si 多层膜反射镜成为 46.5 nm 窄带多层膜反射镜的研究对象。

以往 Sc/Si 多层膜的研究主要追求高反射率。目前,Yulin 等^[59]通过直流磁控溅射技术制备的 Sc 层厚度与周期厚度的比值 $\gamma_{Sc} = 0.4$ 的 Sc/Si 多层膜在 45.9 nm 处获得的最大反射率为 52%,带宽 (FWHM) 为 4.4 nm。反射带宽与材料的吸收系数、散射系数相关,改变间隔层厚度占比是常规减小带宽的方式^[60],因此通过改变 Sc 层厚度占比可以实现反射带宽的减小。根据目标波长 46.5 nm,设计周期对数为 20、 γ_{Sc} 分别为 0.37 和 0.67 的 Sc/Si 多层膜,其在 4.6° 近正入射下的理论极紫外反射率如图 5 所示。在满足带宽条件和保证较高反射率的前提下,同济大学精密光学工程技术研究所通过直流磁控溅射技术制备了不同占比的 Sc/Si 多层膜反射镜,基底为硅基板,并对样品进行性能表征研究。首先对制备的样品进行 GIXR 测试,并以 4 层膜系 (Sc/Sc_xSi_{1-x}/Si/Sc_xSi_{1-x}) 结构进行拟合,得到一致的峰位和峰形结果。实测 γ_{Sc} 分别为 0.40 和 0.65 的 Sc/Si 多层膜中 Sc-Si 界面存在扩散,总界面宽度约为 3~4 nm。根据 Sc-Si 的相图,扩散的界面可能形成 Sc₅Si₃、ScSi、Sc₃Si₅ 等化合物。

通过 TEM 测试进一步研究了 Sc/Si 多层膜内部结构。图 6 为 $\gamma_{Sc} = 0.40$ 和 $\gamma_{Sc} = 0.65$ 的 Sc/Si

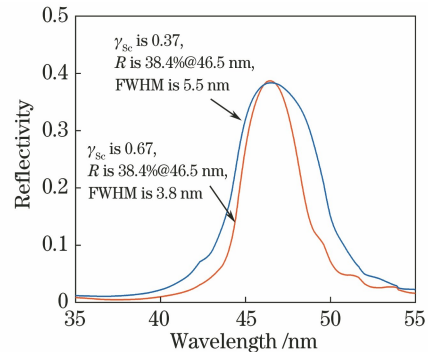


图 5 $\gamma_{Sc} = 0.37$ 和 $\gamma_{Sc} = 0.67$ 的 Sc/Si 多层膜的理论极紫外反射率曲线

Fig. 5 Theoretical EUV reflectivity curves of Sc/Si multilayers with $\gamma_{Sc} = 0.37$ and $\gamma_{Sc} = 0.67$

多层膜的高分辨 TEM 明场图像。两个样品周期结构中,界面平滑,即使 Sc 占比增加至 0.65,Sc/Si 多层膜依然保持良好的周期性层状结构。多晶 Sc 呈六方密堆结构。从 $\gamma_{Sc} = 0.40$ 样品的明场图像中可以看到清晰的界面呈现不对称性,其中 Si-on-Sc 界面宽度略大于 Sc-on-Si 界面,这与 GIXR 结果吻合,也与其他文献结果类似^[61]。 $\gamma_{Sc} = 0.65$ 样品的明场图像中,Sc-on-Si 界面宽度减小,其主要原因是形成的 Sc 晶粒在扩散层上方富含的 Sc 原子上持续生长,部分 Sc 晶体进入扩散层,随着 Sc 层结晶度的增加,最终 Sc-on-Si 界面宽度减小。达到设计要求的 $\gamma_{Sc} = 0.65$ 的 Sc/Si 多层膜内部结构稳定。对该样品在德国 BESSY 线站进行了 4.6° 正入射下 35~55 nm 波段的极紫外反射率测试,如图 7 所示。实测得到 Sc/Si 多层膜的峰值反射率为 37.9%,对应峰位为 45.5 nm,带宽为 3.68 nm,小于 4 nm 的目标带宽要求。

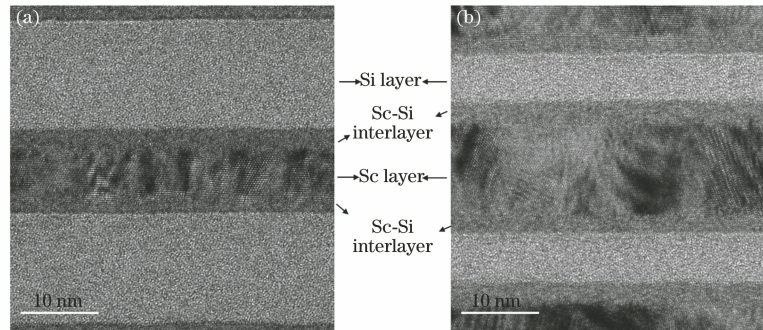


图 6 Sc/Si 多层膜的高分辨 TEM 明场图像。(a) $\gamma_{\text{Sc}}=0.40$;(b) $\gamma_{\text{Sc}}=0.65$

Fig. 6 High resolution TEM bright field images of Sc/Si multilayers. (a) $\gamma_{\text{Sc}}=0.40$; (b) $\gamma_{\text{Sc}}=0.65$

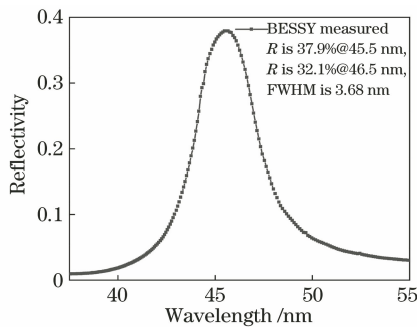


图 7 $\gamma_{\text{Sc}}=0.65$ 的 Sc/Si 多层膜的极紫外反射率曲线

Fig. 7 EUV reflectivity curve of Sc/Si multilayer with $\gamma_{\text{Sc}}=0.65$

2.3 50~90 nm 波段用 Yb/Al 多层膜

在天文观测领域尤其是太阳观测中, 50~90 nm 太阳谱线的探测有助于获取太阳过渡区域的物理信息, 如: 利用 Ne VIII 77 nm/78 nm 频谱移动可以观测太阳大气中的物质流动, 研究日冕和太阳风的物质来源^[62-64]; 利用 O V 76 nm 多重态和多普勒频移可以表征太阳等离子体的电子密度和运动方向, 研究太阳黑子区域的变化情况^[35]。因此 50~90 nm 用极紫外多层膜反射镜作为光学成像/光谱探测的核心光学元件, 其研制是极为重要的。

在 50~90 nm 波段, 绝大多数材料都有很强的

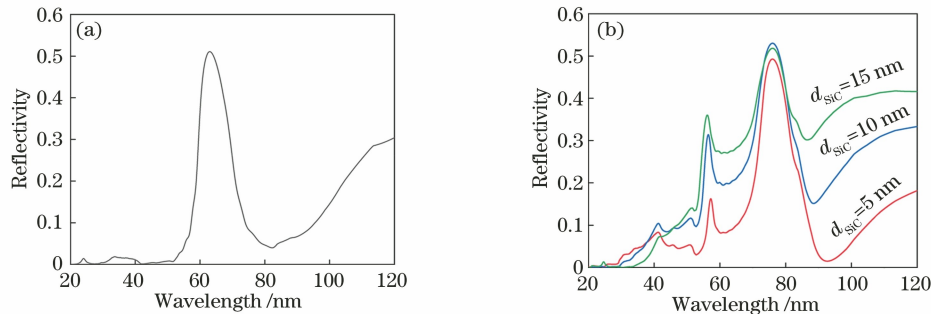


图 8 Yb/Al 多层膜在真空紫外波段的理论反射率曲线。(a) 未引入 SiC 表层的理论反射率曲线;

(b) 引入不同厚度的 SiC 表层的理论反射率曲线

Fig. 8 Theoretical reflectivity curves of Yb/Al multilayer in VUV wavelength range. (a) Theoretical reflectivity curve without SiC surface layers; (b) theoretical reflectivity curves when introducing SiC surface layers of different thicknesses

吸收, 而小吸收系数的镧系元素成为主要研究对象。科研工作者们基于镧系等材料制备了 Si/Tb、SiC/Tb 和 Si/Gd 等多层膜^[65-69], 这些多层膜在 55~90 nm 波段内的峰值反射率达到了 11%~27%。尽管通过在多层膜中引入间隔层在一定程度上提升了实际制备的膜层的反射率, 但仍不能满足高性能光谱探测的要求。通过对多种材料光学常数的进一步测定, 研究者们发现 Yb 在这一波段的吸收最小, 于是将研究的重心放在了 Yb 基多层膜反射镜上。使用热蒸发的方式制备 Yb/Al 多层膜^[37,70-71], 并引入 SiO 阻隔层和保护层, 可提升 Yb/Al 的稳定性, 但由于热蒸发在薄膜制备精度调控方面和降低结构复杂程度的能力相对较弱, Yb/Al 多层膜仅在 80 nm 波长处获得了 27.6% 的反射率。为解决 50~90 nm 多层膜反射镜的研制难题, 同济大学精密光学工程技术研究所尝试使用磁控溅射方法提升 Yb/Al 多层膜的制备精度, 以制备出性能更好的 50~90 nm 多层膜反射镜。通过使用遗传算法优化膜系结构, 当入射角为 5°、入射光波长为 63.00 nm 时, 周期对数为 10, 周期厚度为 38 nm, 膜厚比 $\gamma_{\text{Yb}}=0.5$, 理论反射率最高, 达到 51.08%, 如图 8(a) 所

示。选用 SiC 作为保护层,分析了 SiC 保护层厚度对反射率的影响,如图 8(b)所示,图中 d_{SiC} 为 SiC 的厚度。随后研究了本底真空对沉积在硅基板的 Yb/Al 多层膜微观结构的影响,分析了在不同本底真空条件下薄膜的界面宽度、表面粗糙度、结晶情况,并依次对多层膜制备工艺进行了优化^[72]。图 9 为 4×10^{-5} Pa 本底真空下制备的 Yb/Al 多层膜的理论反射率,以及经过实验室搭建的极紫外反射率测量系统下的实测反射率。

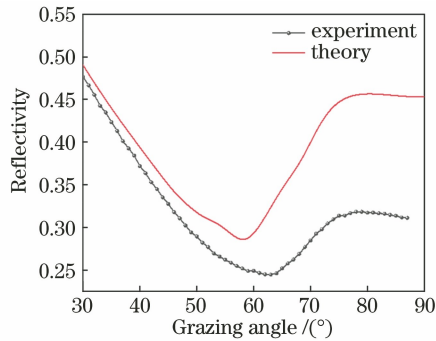


图 9 Ne I 73.59 nm、 4×10^{-5} Pa 本底真空下制备的 Yb/Al 多层膜的理论反射率和实测反射率曲线

Fig. 9 Theoretical and measured reflectivity curves of Yb/Al multilayer prepared under 4×10^{-5} Pa background vacuum at 73.59 nm wavelength of Ne I

2.4 105~200 nm 波段用 Al+氟化物膜

C III(97.7 nm)、H Lyman β (102.6 nm)和 O VI(103.2 nm 和 103.8 nm)都是重要的原子示踪剂,与许多天体物理目标相关^[37]。通过对该谱线进行观测成像,有望揭示太阳色球层、过渡区和日冕中的科学现象。铝是真空紫外波段反射镜的首选材料^[73-74],但纯铝膜因其表面氧化的作用,在真空紫外波段尤其是 160 nm 以下波段的反射率很低,其时间稳定性依赖于氧化程度。氟化物在真空波段的本征吸收小、透明度高,是保护层的首选材料,常用材料有氟化锂(LiF)、氟化镁(MgF_2)、氟化镧(LaF_3)和氟化铝(AlF_3)等^[42,75-76]。氟化物保护的 Al 膜已在众多光学仪器中得到了应用。通过改变薄膜厚度、蒸发速率和基板温度等因素提高反射率的效果不明显,通过分步沉积法提升反射率的研究取得重要进展^[45]。

研究人员对在氟化物上的 Al 膜保护层也进行了许多研究。在超高真空复合镀膜机上采用分步沉积的方式制备了 Al+e MgF_2 反射镜(e 表示高温基板沉积方式)^[77],基板为石英,研究了基板温度对反

射率的影响,国家同步辐射实验室的测试结果如图 10 所示。当基板温度为 200 °C 和 300 °C 时,Al+e MgF_2 薄膜能获得较高反射率,115 nm 以上的波段反射率超过 80%,甚至 121.6 nm 附近的反射率接近 90%,由于 MgF_2 的吸收边在 115 nm 处^[78],Al+e MgF_2 薄膜在 110 nm 以下波段的反射率较低,在 105 nm 处的反射率仅为 40%。为了在 105 nm 附近获得高反射率,采用吸收边在 102.5 nm 的 LiF^[79]代替 MgF_2 制备了 Al+eLiF 反射镜,其反射率测试结果如图 11 所示。

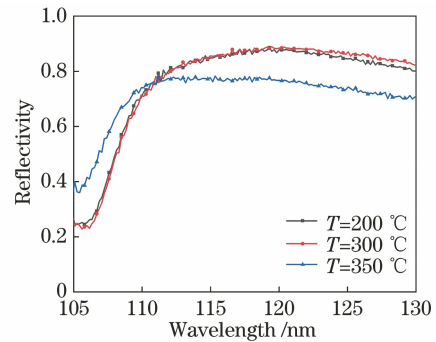


图 10 不同基板温度(T)下制备的 Al+e MgF_2 镜的反射率曲线

Fig. 10 Reflectivity curves of Al+e MgF_2 mirrors prepared at different substrate temperature T

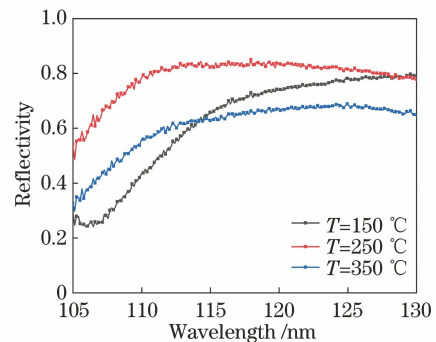


图 11 不同基板温度下制备的 Al+eLiF 镜的反射率曲线
Fig. 11 Reflectivity curves of Al+eLiF mirror prepared at different substrate temperatures

Al+eLiF 薄膜在 105 nm 处的反射率约为 50%,105~110 nm 波段的反射率也比 Al+e MgF_2 的高,所以 Al+eLiF 是 110 nm 以下波段实现高反射的首选结构。由于 LiF 在潮湿环境中的不稳定性使其实际应用复杂化,考虑采用保护层减缓反射率下降。研究表明 Al+ MgF_2 薄膜暴露在大气中,其在真空紫外波段的光学性质通常被认为是稳定的^[80]。采用分步沉积的方式在 Al+LiF 反射镜上制备了一层 e MgF_2 保护层,具体做法是在室温基板上沉积 Al+LiF 层,然后将基板加热至 250 °C,再

沉积一层 5 nm 厚的 $e\text{MgF}_2$ 。该方法制备的 $\text{Al}+\text{LiF}+e\text{MgF}_2$ 反射镜在 105~130 nm 波段上都获得了 60% 以上的反射率。将样品分别存储在相对湿度 (RH) 为 20%、40%、80% 和 90% 的环境中, 研究湿度对 MgF_2 保护的 $\text{Al}+\text{LiF}$ 镜表面的影响, 其中 40% RH 中样品的反射率测试结果如图 12 所示。实验结果表明, 储存环境的相对湿度越大, $\text{Al}+\text{LiF}+e\text{MgF}_2$ 镜的反射率下降越快, 其中 40% RH 中样品反射率的下降速度为文献[81]中报道的 $\text{Al}+\text{LiF}$ 的 1/2 左右, 这进一步证明 MgF_2 是 $\text{Al}+\text{LiF}$ 的可靠的保护层。

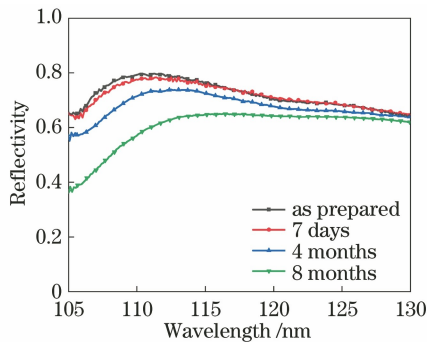


图 12 $\text{Al}+\text{LiF}+e\text{MgF}_2$ 镜在 105~130 nm 波段的反射率曲线

Fig. 12 Reflectivity curves of $\text{Al}+\text{LiF}+e\text{MgF}_2$ mirrors in 105–130 nm wavelength range

2.5 105~130 nm 波段用 $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ 多层膜

H Lyman α (121.6 nm) 是真空紫外波段内最亮的谱线, 为偏振测量提供了大的信噪比, 且对高达 100 Gs ($1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$) 的磁场强度非常敏感, 可用于测量太阳高层大气 (例如色球和过渡区) 中的磁场。汉勒 (Hanle) 效应引起 Lyman α 谱线的线性极化分布, 理论预测的线性极化度仅为 0.5%, 且精确极化测量必须在太阳特征发生变化之前迅速完成, 这使得 Lyman α 谱线的测量具有挑战性^[82-83]。为了保证检测光谱的纯度, 太阳望远镜中通常采用窄带滤光薄膜。Zukic 等^[47] 采用高低折射率的比值 $H/L=1/4$ 的 π 膜堆叠加沉积 35 层 $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ 薄膜, 制备了中心波长在 135.6 nm 的窄带反射滤波器, 峰值反射率达到 88%, FWHM 为 7.2 nm。该结构的 Lyman α 窄带反射薄膜在里奇-克莱琴 (R-C) 望远镜中得到了应用^[84]。

本课题组对 Lyman α 窄带反射薄膜也进行了相关研究。通过改变膜堆数和高低折射率的比值 H/L 进行优化设计, 采用电子束蒸发的方式在 200 °C 基板上制备 $\text{Sub}/(HL)^{17}$ (H 代表高折射率

层, L 代表低折射率层) 结构的薄膜, 基板 Sub 为石英。其中 0.67 高折射率对应 8.96 nm 的 LaF_3 膜层厚度, 1.34 高折射率和 0.66 低折射率分别对应 23.86 nm 和 11.74 nm 的 MgF_2 膜层厚度。在国家同步辐射光源进行测试, 入射角为 5°, 结果如图 13 所示, 中心波长处的反射率接近 65%, 带宽为 8 nm。研究了单层 MgF_2 、 LaF_3 薄膜和 $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ 多层膜的应力, 分别为 598 MPa、203 MPa 和 224.7 MPa, 这与文献[82]中的结果基本保持一致, 为解决 $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ 膜层开裂问题提供理论依据。受同步辐射反射率测试范围 (105~134 nm) 的限制, 无法测试 135.56 nm 处的反射率。通过优化薄膜厚度和比例, 还制备出了中心波长在 133 nm 附近的 $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ 膜层, 其中心反射率超过 75%, 预测 135.56 nm 处的反射率为 75% 左右。

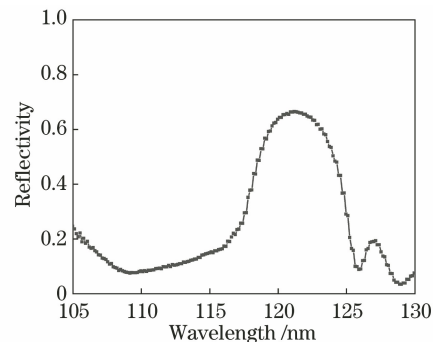


图 13 $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ 膜在 105~130 nm 波段的反射率曲线

Fig. 13 Reflectivity curves of $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ film in 105–130 nm wavelength range

3 结 论

高性能极紫外-真空紫外薄膜光学元件是极紫外-真空紫外薄膜光学应用中的核心组成, 同济大学精密光学工程技术研究所针对不同应用需求, 通过对薄膜内部微结构的综合表征及其物理化学机制的研究, 形成了一套完备的极紫外-真空紫外薄膜光学元件的表征、优化、制备技术体系, 成功提升了多场景下 Mg/SiC 多层膜、 Yb/Al 多层膜、 $\text{Al}+\text{LiF}+e\text{MgF}_2$ 薄膜、 $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ 多层膜的稳定性, 并减小了 Sc/Si 多层膜的带宽。目前我国的极紫外-真空紫外薄膜光学元件研制能力已赶超国际先进水平, 未来将致力于进一步提升极紫外-真空紫外薄膜光学元件的自主研制能力, 以为我国极紫外-真空紫外光学技术及应用的发展提供完备的技术支持。

参 考 文 献

- [1] Larruquert J I, Keski-Kuha R A M. Sub-quarter-wave multilayer coatings with high reflectance in the extreme ultraviolet [J]. *Applied Optics*, 2002, 41(25): 5398-5404.
- [2] Brewer C A, Brizuela F, Wachulak P, et al. Single-shot extreme ultraviolet laser imaging of nanostructures with wavelength resolution [J]. *Optics Letters*, 2008, 33(5): 518-520.
- [3] Wachulak P W, Bartnik A, Fiedorowicz H. Sub-70 nm resolution tabletop microscopy at 13.8 nm using a compact laser-plasma EUV source [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(14): 2337-2339.
- [4] Wachulak P W, Bartnik A, Fiedorowicz H, et al. A 50 nm spatial resolution EUV imaging-resolution dependence on object thickness and illumination bandwidth [J]. *Optics Express*, 2011, 19(10): 9541-9550.
- [5] Vaschenko G, Brewer C, Brizuela F, et al. Sub-38 nm resolution tabletop microscopy with 13 nm wavelength laser light [J]. *Optics Letters*, 2006, 31(9): 1214-1216.
- [6] Wagner C, Harned N. EUV lithography: lithography gets extreme [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(1): 24-26.
- [7] Gwyn C W, Stulen R, Sweeney D, et al. Extreme ultraviolet lithography [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1998, 16(6): 3142-3149.
- [8] Ito T, Okazaki S. Pushing the limits of lithography [J]. *Nature*, 2000, 406(6799): 1027-1031.
- [9] Wood O, Koay C S, Petrillo K, et al. Integration of EUV lithography in the fabrication of 22-nm node devices [J]. *Proceedings of SPIE*, 2009, 7271: 727104.
- [10] Nordgren J, Bray G, Cramm S, et al. Soft X-ray emission spectroscopy using monochromatized synchrotron radiation (invited) [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1989, 60(7): 1690-1696.
- [11] Loh Z H, Khalil M, Correa R E, et al. Quantum state-resolved probing of strong-field-ionized xenon atoms using femtosecond high-order harmonic transient absorption spectroscopy [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(14): 143601.
- [12] Goulielmakis E, Loh Z H, Wirth A, et al. Real-time observation of valence electron motion [J]. *Nature*, 2010, 466(7307): 739-743.
- [13] Bauer M. Femtosecond ultraviolet photoelectron spectroscopy of ultra-fast surface processes [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, 38(16): R253-R267.
- [14] Winter B, Weber R, Widdra W, et al. Full valence band photoemission from liquid water using EUV synchrotron radiation [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(14): 2625-2632.
- [15] Winter B, Weber R, Hertel I V, et al. Electron binding energies of aqueous alkali and halide ions: EUV photoelectron spectroscopy of liquid solutions and combined *ab initio* and molecular dynamics calculations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(19): 7203-7214.
- [16] Dwivedi B N. EUV spectroscopy as a plasma diagnostic [J]. *Space Science Reviews*, 1993, 65(3/4): 289-316.
- [17] Key M H, Barbee T W, Jr., da Silva L B, et al. New plasma diagnostic possibilities from radiography with x. u. v. lasers [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1995, 54(1/2): 221-226.
- [18] Bowyer S, Drake J J, Vennes S. Extreme ultraviolet astronomy [J]. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 2000, 38: 231-288.
- [19] Barstow M A, Holberg J B. Extreme ultraviolet astronomy [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.
- [20] Kirkpatrick P, Baez A V. Formation of optical images by X-rays [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1948, 38(9): 766-773.
- [21] Wolter H. Mirror systems with grazing incidence as image-forming optics for X-rays. Mirror systems with grazing incidence as image-forming optics for X-rays [J]. *Annals of Physics*, 1952, 6(10): 94-114.
- [22] Spiller E. Low-loss reflection coatings using absorbing materials [J]. *Applied Physics Letters*, 1972, 20(9): 365-367.
- [23] Bajt S, Stearns D G, Kearney P A. Investigation of the amorphous-to-crystalline transition in Mo/Si multilayers [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(2): 1017-1025.
- [24] Kuznetsov D, Yakshin A, Sturm M, et al. High-reflectance La/B-based multilayer mirror for 6x-nm wavelength [J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9588: 958806.
- [25] Ghafoor N, Eriksson F, Aquila A, et al. Impact of B₁C co-sputtering on structure and optical performance of Cr/Sc multilayer X-ray mirrors [J]. *Optics Express*, 2017, 25(15): 18274-18287.
- [26] Huang Q S, Fei J N, Liu Y, et al. High reflectance Cr/V multilayer with B₁C barrier layer for water window wavelength region [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(4): 701-704.
- [27] Huang Q S, Yi Q, Cao Z D, et al. High reflectance

- nanoscale V/Sc multilayer for soft X-ray water window region [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 12929.
- [28] Xu D C, Huang Q S, Wang Y W, et al. Enhancement of soft X-ray reflectivity and interface stability in nitrated Pd/Y multilayer mirrors [J]. *Optics Express*, 2015, 23(26): 33018-33026.
- [29] Ni H J, Huang Q S, Liu G C, et al. Comparative study of Pd/B₁C X-ray multilayer mirrors fabricated by magnetron sputtering with Kr and Ar gas [J]. *Materials*, 2020, 13(20): 4504.
- [30] Kondo Y, Ejima T, Saito K, et al. High-reflection multilayer for wavelength range of 200–30 nm [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2001, 467/468: 333-336.
- [31] Takenaka H, Ichimaru S, Ohchi T, et al. Soft-X-ray reflectivity and heat resistance of SiC/Mg multilayer [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2005, 144/145/146/147: 1047-1049.
- [32] Soufli R, Windt D L, Robinson J C, et al. Development and testing of EUV multilayer coatings for the atmospheric imaging assembly instrument aboard the Solar Dynamics Observatory [J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 5901: 59010M.
- [33] Soufli R, Fernández-Perea M, Baker S L, et al. Spontaneously intermixed Al-Mg barriers enable corrosion-resistant Mg/SiC multilayer coatings [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(4): 043111.
- [34] Vinogradov A V, Pershin Y P, Zubaryev E, et al. Structure, thermal stability, and reflectivity of Sc/Si and Sc/W/Si/W multilayer X-ray mirrors [J]. *Proceedings of SPIE*, 2001, 4505: 230-235.
- [35] Rakić A D. Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum [J]. *Applied Optics*, 1995, 34(22): 4755-4767.
- [36] Vidal-Dasilva M, Fernández-Perea M, Méndez J A, et al. Narrowband multilayer coatings for the extreme ultraviolet range of 50–92 nm [J]. *Optics Express*, 2009, 17(25): 22773-22784.
- [37] Green J C, France K. SubLymE: the sub-Lyman alpha explorer [J]. *Proceedings of SPIE*, 2014, 9144: 914405.
- [38] Cunningham N J, Wilkinson E. Holographic telescope design for wide-field imaging of O VI 1032, 1038 Å [J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5166: 296-306.
- [39] 章敏. 太阳过渡区爆发事件的紫外谱线学研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010: 1-21.
- Zhang M. Ultraviolet spectroscopic study on solar transition region explosive events [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010: 1-21.
- [40] Bianchi L, Efremova B, Hodge P, et al. A Treasury study of star-forming regions in the local group. I. HST photometry of young populations in six dwarf galaxies [J]. *The Astronomical Journal*, 2012, 143(3): 74.
- [41] Osterman S N, Erik W, Green J C, et al. Cosmic origins spectrograph FUV grating performance [J]. *Proceeding of SPIE*, 2002, 4485: 361-369.
- [42] Fernández-Perea M, Larruquert J I, Aznárez J A, et al. Vacuum ultraviolet coatings of Al protected with MgF₂ prepared both by ion-beam sputtering and by evaporation [J]. *Applied Optics*, 2007, 46(22): 4871-4878.
- [43] 干蜀毅, 徐向东, 洪义麟, 等. 真空紫外 X 射线反射膜研究现状 [J]. *真空科学与技术学报*, 2006, 26(6): 459-468.
- Gan S Y, Xu X D, Hong Y L, et al. Review on highly reflecting mirrors for vacuum ultraviolet and X-ray [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2006, 26(6): 459-468.
- [44] 林大伟, 郭春, 张云洞, 等. 真空紫外波段铝反射膜制备 [J]. *光学学报*, 2012, 32(2): 0231001.
- Lin D W, Guo C, Zhang Y D, et al. Preparation on vacuum ultraviolet reflective aluminum films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(2): 0231001.
- [45] Quijada M A, Stephen R, Eric M. Enhanced MgF₂ and LiF over-coated Al mirrors for FUV space astronomy [J]. *Proceedings of SPIE*, 2012, 8450: 84502H.
- [46] de Marcos L V R, Larruquert J I, Méndez J A, et al. Optimization of MgF₂-deposition temperature for far UV Al mirrors [J]. *Optics Express*, 2018, 26(7): 9363-9372.
- [47] Zukic M, Torr D G. Multiple reflectors as narrow-band and broadband vacuum ultraviolet filters [J]. *Applied Optics*, 1992, 31(10): 1588-1596.
- [48] Wang X D, Chen B, Liu Y, et al. Design and fabrication of narrowband 121.6 nm minus filters [J]. *Proceeding of SPIE*, 2018, 10691: 106911K.
- [49] Maury H, Jonnard P, Le Guen K, et al. Thermal cycles, interface chemistry and optical performance of Mg/SiC multilayers [J]. *The European Physical Journal B*, 2008, 64(2): 193-199.
- [50] 朱京涛, 黄秋实, 白亮, 等. 不同本底真空度下 SiC/Mg 极紫外多层膜的制备和测试 [J]. *光学精密工程*, 2009, 17(12): 2946-2951.
- Zhu J T, Huang Q S, Bai L, et al. Manufacture and

- measurement of SiC/Mg EUV multilayer mirrors in different base pressures [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2009, 17(12): 2946-2951.
- [51] Li H C, Zhu J T, Wang Z S, et al. Asymmetrical diffusion at interfaces of Mg/SiC multilayers [J]. *Optical Materials Express*, 2013, 3(5): 546-555.
- [52] 李浩川. Mg 基多层膜光学性能、界面结构及热稳定性研究[D]. 上海: 同济大学, 2013: 48-49.
Li H C. Optical performance, interface structure, and thermal stability of Mg-based multilayers [D]. Shanghai: Tongji University, 2013: 48-49.
- [53] Ejima T, Yamazaki A, Banse T, et al. Aging and thermal stability of Mg/SiC and Mg/Y₂O₃ reflection multilayers in the 25–35 nm region [J]. *Applied Optics*, 2005, 44(26): 5446-5453.
- [54] Rousseau A D, Windt D L, Winter B, et al. Stability of EUV multilayers to long-term heating, and to energetic protons and neutrons, for extreme solar missions [J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 5900: 590004.
- [55] 张哲. 极紫外辐照损伤用大数值孔径聚光系统研究[D]. 上海: 同济大学, 2021: 87-89.
Zhang Z. The study of high-numerical aperture focusing system for extreme ultraviolet radiation induced damage [D]. Shanghai: Tongji University, 2021: 87-89.
- [56] Rocca J J, Frati M, Benware B, et al. Capillary discharge tabletop soft X-ray lasers reach new wavelengths and applications [J]. *Comptes Rendus De l' Académie Des Sciences-Series IV-Physics*, 2000, 1(8): 1065-1081.
- [57] Seely J F, Uspenskii Y A, Pershin Y P, et al. Skylab 3600 groove/mm replica grating with a scandium-silicon multilayer coating and high normal-incidence efficiency at 38-nm wavelength [J]. *Applied Optics*, 2002, 41(10): 1846-1851.
- [58] Tian H. Probing the solar transition region: current status and future perspectives [J]. *Research in Astronomy and Astrophysics*, 2017, 17(11): 110.
- [59] Yulin S A, Schaefer F, Feigl T, et al. Enhanced reflectivity and stability of Sc/Si multilayers [J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5193: 155-163.
- [60] Lim Y C, Westerwalbesloh T, Aschentrup A, et al. Fabrication and characterization of EUV multilayer mirrors optimized for small spectral reflection bandwidth [J]. *Applied Physics A*, 2001, 72(1): 121-124.
- [61] Gautier J, Delmotte F, Bridou F, et al. Characterization and optimization of magnetron sputtered Sc/Si multilayers for extreme ultraviolet optics [J]. *Applied Physics A*, 2007, 88(4): 719-725.
- [62] Tian H, Marsch E, Curdt W, et al. Upflows in funnel-like legs of coronal magnetic loops [J]. *The Astrophysical Journal Letters*, 2009, 704(1): 883-890.
- [63] Wilhelm K, Dammasch I, Marsch E, et al. On the source regions of the fast solar wind in polar coronal holes [J]. *Astronomy and Astrophysics*, 2000, 353: 749-756.
- [64] Aiouaz T, Peter H, Lemaire P. The correlation between coronal Doppler shifts and the supergranular network [J]. *Astronomy & Astrophysics*, 2005, 435(2): 713-721.
- [65] Windt D L, Seely J F, Kjornrattanawanich B, et al. Terbium-based extreme ultraviolet multilayers [J]. *Optics Letters*, 2005, 30(23): 3186-3188.
- [66] Kjornrattanawanich B, Windt D L, Seely J F, et al. SiC/Tb and Si/Tb multilayer coatings for extreme ultraviolet solar imaging [J]. *Applied Optics*, 2006, 45(8): 1765-1772.
- [67] Kjornrattanawanich B, Windt D L, Seely J F. Normal-incidence silicon-gadolinium multilayers for imaging at 63 nm wavelength [J]. *Optics Letters*, 2008, 33(9): 965-967.
- [68] Windt D L, Bellotti J A, Kjornrattanawanich B, et al. Performance optimization of Si/Gd extreme ultraviolet multilayers [J]. *Applied Optics*, 2009, 48(29): 5502-5508.
- [69] Müller D, Cyr O C S. The solar orbiter mission [J]. *Proceedings of SPIE*, 2013, 8862: 88620E.
- [70] Vidal-Dasilva M, Fernández-Perea M, Larruquert J I, et al. Narrowband multilayer mirrors for the extreme ultraviolet spectral range of 50 to 95 nm [J]. *Proceedings of SPIE*, 2009, 7448: 74480N.
- [71] Larruquert J I, Vidal-Dasilva M, García-Cortés S, et al. Multilayer coatings for the far and extreme ultraviolet [J]. *Proceedings of SPIE*, 2011, 8076: 80760D.
- [72] 肖两省, 齐润泽, 来搏, 等. 不同本底真空制备的 Yb/Al 多层膜结构和反射率研究 [J]. *光子学报*, 2021, 50(11): 1131001.
Xiao L S, Qi R Z, Lai B, et al. Study on the structure and reflectivity of Yb/Al multilayers prepared by different base pressure [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(11): 1131001.
- [73] Hass G. Filmed surfaces for reflecting optics [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1955, 45(11): 945-952.
- [74] Keski-Kuha R A M, Osantowski J F, Blumenstock G M, et al. High-reflectance coatings and materials for the extreme ultraviolet [J]. *Proceedings of SPIE*,

- 1995, 2428: 294-306.
- [75] Hass G, Tousey R. Reflecting coatings for the extreme ultraviolet[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1959, 49(6): 593-602.
- [76] Bradford A P, Hass G, Osantowski J F, et al. Preparation of mirror coatings for the vacuum ultraviolet in a 2-m evaporator[J]. *Applied Optics*, 1969, 8(6): 1183-1189.
- [77] Wang F L, Li S Y, Zhang Z Z, et al. Effect of MgF_2 deposition temperature on Al mirrors in vacuum ultraviolet[J]. *Proceedings of SPIE*, 2019, 11064: 110640O.
- [78] Canfield L R, Hass G, Waylonis J E. Further studies on MgF_2 -overcoated aluminum mirrors with highest reflectance in the vacuum ultraviolet [J]. *Applied Optics*, 1966, 5(1): 45-49.
- [79] Wilbrandt S, Stenzel O, Nakamura H, et al. Protected and enhanced aluminum mirrors for the VUV[J]. *Applied Optics*, 2014, 53(4): A125-A130.
- [80] Fernández-Perea M, Aznárez J A, Calvo-Angós J, et al. Far ultraviolet reflectance variation of MgF_2 -protected aluminum films under controlled exposure to the main components of the atmosphere[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 497(1/2): 249-253.
- [81] Oliveira C M, Retherford K, Conard S J, et al. Aging studies of LiF-coated optics for use in the far ultraviolet[J]. *Proceedings of SPIE*, 1999, 3765: 52-60.
- [82] Bueno J T, Štěpán J, Belluzzi L. The $Ly\alpha$ lines of H I and He II: a differential Hanle effect for exploring the magnetism of the solar transition region[J]. *The Astrophysical Journal Letters*, 2012, 746(1): L9.
- [83] Ishikawa R, Ramos A A, Belluzzi L, et al. On the inversion of the scattering polarization and the Hanle effect signals in the hydrogen $ly\alpha$ line [J]. *The Astrophysical Journal Letters*, 2014, 787(2): 159.
- [84] Ullmann J, Keck H G, Thielsch R, et al. Mechanical stress in fluoride coatings [J]. *Proceedings of SPIE*, 1999, 3738: 136-147.