

YbF₃ 和 YF₃ 薄膜在 0.4~14 μm 超宽光谱内光学常数反演

郑志奇, 潘永强*, 刘欢, 杨伟荣, 何子阳, 李栋, 周泽林

(西安工业大学光电工程学院, 陕西西安 710021)

摘要: 为了获得红外低折射率材料的光学常数, 采用电子束热蒸发技术在多光谱硫化锌基底上以不同的基底温度分别制备了单层氟化钇 (YF₃) 和氟化镱 (YbF₃) 薄膜。通过分光光度计和傅里叶变换红外光谱仪分别测试其在可见至远红外波段的透射率光谱曲线, 使用包络法和色散模型拟合相结合的方法对其在可见至红外波段的光学常数进行了反演, 得到了其在 0.4~14 μm 波段内的折射率与消光系数。采用椭圆偏振测试结果验证了 YF₃ 和 YbF₃ 薄膜在 0.4~1.6 μm 波段内的光学常数正确性; 将拟合得到的光学常数代入 TFCalc 膜系设计软件, 计算得到的单层薄膜的透射率光谱曲线与实测的光谱曲线吻合较好。实验结果表明, 该方法获得的在超宽光谱 0.4~14 μm 范围内的光学常数准确、可靠。

关键词: 光学常数; 超宽光谱; 色散模型; 包络法; 椭圆偏振法

中图分类号: O484 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20210371

Inverting optical constants of YbF₃ and YF₃ thin films in the ultra-wide spectrum from 0.4 to 14 μm

Zheng Zhiqi, Pan Yongqiang*, Liu Huan, Yang Weirong, He Ziyang, Li Dong, Zhou Zelin

(School of Optoelectronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to obtain the optical constants of infrared low refractive index materials, single-layer yttrium fluoride (YF₃) and ytterbium fluoride (YbF₃) thin films were prepared on multispectral zinc sulfide substrates by electron beam thermal evaporation technique at different substrate temperatures. Spectrophotometer and Fourier transform infrared spectrometer were used to test the transmittance spectra of the optical parameters from visible to far-infrared bands, and the refractive index and extinction coefficient in the band of 0.4-14 μm were obtained by using the combination of envelope method and dispersion model fitting. The accuracy of the optical constants of YF₃ and YbF₃ films in the band of 0.4-1.6 μm was verified by the ellipsometry test results. The obtained optical constants were substituted into the TFCalc film design software, and the calculated transmittance spectrum curve of the monolayer film was in good agreement with the measured spectrum curve. The experimental results show that the optical constants obtained by this method are accurate and reliable in the ultra-wide spectral range of 0.4-14 μm.

Key words: optical constant; ultra-wide spectrum; dispersion model; envelope method; elliptical polarization method

收稿日期: 2021-06-03; 修订日期: 2021-08-08

基金项目: 陕西省教育厅重点科学研究计划 (18JS054)

作者简介: 郑志奇, 男, 硕士生, 主要从事光学薄膜设计及工艺方面的研究。

导师(通讯作者)简介: 潘永强, 男, 教授, 硕士生导师, 博士, 主要从事薄膜工艺与薄膜检测技术方面的研究。

0 引言

高精度红外滤光片是空间光谱成像仪、红外探测器等精密光学仪器光谱选择的重要组成部分,其光谱特性是衡量滤光片性能优劣的重要指标^[1-4]。在红外滤光片研制过程中,氟化钇(YF₃)和氟化镱(YbF₃)是最常用的低折射率薄膜材料,如何能快速、准确地获取其在可见至远红外波段内的光学常数已成为超宽波段滤光片设计的关键,其对滤光片的光谱性能都有重要影响^[5]。

目前,测量光学常数的常用方法有椭圆偏振测量法、外差干涉测量法、等厚干涉法、光度测量法、棱镜耦合法、反射光谱法及透射光谱法等。其中椭圆偏振法和光度法最为常用,椭圆偏振法虽然具有高灵敏度、高精度、高适应性等突出优点,但是常用的可见至近红外椭圆偏振仪测量范围为 0.25~1.7 μm,不能达到测试超宽光谱的要求^[6-7]。光度法中反射光谱法利用分光光度计测量反射率时测量稳定性和准确性较差,而透射率的测量值则稳定且精确得多^[8]。因此,在实际应用中,国内外研究人员多采用透射光谱法对薄膜的光学常数进行研究,通常研究的光谱范围较短,多是可见至近红外的光学常数的研究,并没有对 0.4~14 μm 的超宽光谱进行研究^[9-11]。

文中利用包络法和色散模型拟合相结合的方法对超宽光谱内的光学常数进行研究,通过包络法计算效率高、透射光谱拟合反演法计算准确性高的优点取长补短,结合实际镀膜经验提出了用于获得红外超宽带光谱光学常数的方法。

1 光学常数反演基本原理

包络法是一种根据薄膜在一定光谱范围内的透射光谱曲线及其包络线计算薄膜光学参数的方法,由 Manificier J C 提出,并由 Swanepoe R 加以修正和发展^[12-13]。该方法可根据薄膜的透射率光谱同时计算出薄膜的折射率和厚度以及消光系数。通过测试样片的透射率光谱曲线,然后用包络法计算薄膜厚度和折射率。在透射率光谱曲线中,最大透射率值由 T_{\max} 表示,最小值由 T_{\min} 表示,基底的折射率用 n_s 表示,空气折射率用 n_0 表示,当薄膜没有吸收 ($k=0$) 时,有:

当 $n_f > n_s$ 时,

$$T_{\max} = T_{\lambda/2} = T_s = \frac{2n_s}{n_s^2 + 1} \quad (1)$$

当 $n_f < n_s$ 时,

$$T_{\min} = T_{\lambda/2} = T_s = \frac{2n_s}{n_s^2 + 1} \quad (2)$$

当 $k \neq 0$ 时,考虑到基底后表面反射的影响,有:

$$\frac{1}{T_{\max}} - \frac{R_s}{T_s} \left[1 + \frac{\chi}{16n_0n_s n_f^2 \alpha} \right] = \frac{(C_1 + C_2 \alpha)^2}{16n_0n_s n_f^2 \alpha} \quad (3)$$

$$\frac{1}{T_{\min}} - \frac{R_s}{T_s} \left[1 + \frac{\chi}{16n_0n_s n_f^2 \alpha} \right] = \frac{(C_1 - C_2 \alpha)^2}{16n_0n_s n_f^2 \alpha} \quad (4)$$

式中: R_s 为基底的反射率; T_s 为基底的透射率; α 为吸收系数; n_0 为空气折射率; n_f 为薄膜折射率。

$$\chi = 4n_s n_f (n_0 + n_f)^2 - 4n_s n_f (n_0 - n_f)^2 \alpha^2 - 16n_0 n_s n_f^2 \alpha$$

$$c_1 = (n_0 + n_f)(n_f + n_s)$$

$$c_2 = (n_0 - n_f)(n_f - n_s)$$

然后可以求得薄膜的初始折射率:

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

式中: $N = 2n_s \left(\frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} \right) + \frac{n_s^2 + 1}{2}$ 。

根据极值点处的折射率和波长可求得膜层厚度:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (6)$$

$$2nd = m\lambda \quad (7)$$

式中: d 为厚度平均值; m 为极值个数; n 为薄膜的折射率。然后利用这些值进一步验证每对极值点处的 λ 和 n 。最后采用不同的色散模型进行反演拟合获得全波段的 n 。公式 (8) 用于计算薄膜的吸收系数 α , 其中 d 表示沉积薄膜的厚度, x 由公式 (9) 给出:

$$\alpha = -\frac{\ln|x|}{d} \quad (8)$$

$$x = \frac{\sqrt{E_m^2 - (n^2 - 1)(n^2 - n_s^2)}}{(n - 1)^2 (n - n_s^2)} \quad (9)$$

式中: n 为薄膜的折射率。

$$E_m = \frac{8n^2 n_s}{T_{\max}} + (n^2 - 1)(n^2 - n_s^2) \quad (10)$$

并且可以通过公式 (11) 计算出薄膜的消光系数:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (11)$$

包络法用于计算薄膜光学常数的初始值,它只能准确计算出薄膜极值点处的折射率和消光系数,无法计算出整个波段的光学常数,所以需要经过选择色散模型对计算出来的初始值进行一个全波段的拟合,拟合出全波段的光学常数。文中运用包络法进行前期的数据计算,从而得到色散模型拟合的初始值。

2 薄膜的制备及检测

薄膜基底采用进口的 20 mm×20 mm×1 mm 多光谱硫化锌基底,镀制前在超净光学平台进行清洗。薄膜制备是在 ZZS700-1/G 箱式光学镀膜机安装自行研制的宽束冷阴极离子源进行的。镀前用 800 eV 左右的 Ar⁺离子束进行约 5 min 的轰击,然后采用离子束进行辅助沉积,本底真空度为 5.0×10⁻³ Pa,充入氩气后的工作真空度在 8×10⁻³~9×10⁻³ Pa 之间,在其他工艺参数保持不变的情况下,分别在基底温度为 50、100、150 °C 的条件下,用电子束热蒸发技术以 0.3 nm/s 和 0.4 nm/s 的沉积速率沉积 0.9 μm 的 YF₃ 单层薄膜以及 1.1 μm 的 YbF₃ 单层薄膜。可见光光谱特性运用日立公司生产的 U-3501 紫外可见分光光度计对 0.4~2.5 μm 波段进行测量,红外光谱特性的测试采用美国 Perkinelmer 公司生产的 SpectrumX 型傅里叶变换红外光谱仪,测试了 2.5~14 μm 透射率光谱曲线,椭圆测试运用美国 J.A.WOOLLAM 公司生产的 M-2000UI 型变角度宽光谱椭圆偏振仪,测量 0.25~1.6 μm 波段内的光学常数。

3 单层薄膜实验结果与分析

3.1 YbF₃ 薄膜

通过数据处理将分光光度计和傅里叶变换红外光谱仪测得的光谱曲线整合到一张图内,得到 YbF₃ 单层薄膜在 0.4~14 μm 光谱范围内的透射率光谱曲线,如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,在 3 μm 和 6 μm 处有两个明显的吸收峰,根据其他文献可知,这是由于存在水汽吸收峰导致的^[14],所以在进行光学参数反演时对吸收峰处的数据进行处理,去除异点数据,然后再进行反演拟合,这样可以得到较为准确的光学常数。采用包络法计算得到色散模型拟合的初始值,折射率拟合采用 Cauchy 色散关系。

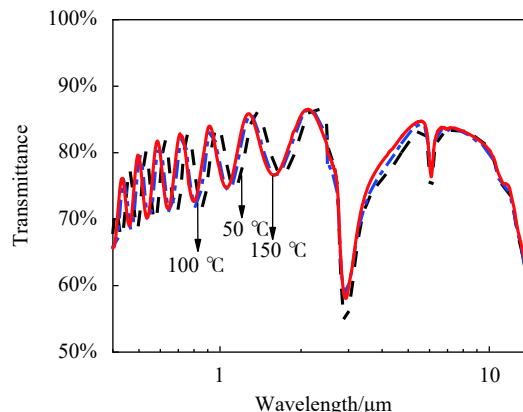


图 1 不同基底温度下沉积的 YbF₃ 薄膜实测透射率光谱曲线
Fig.1 Transmittance spectra curves of YbF₃ thin films deposited at different substrate temperatures

$$n(\lambda) = A_0 + \frac{A_1}{\lambda^2} + \frac{A_2}{\lambda^4} \quad (12)$$

式中: A₀、A₁、A₂ 为无量纲参数; λ 以 μm 为单位。消光系数拟合采用 Exponential 负指数函数拟合表达式: $k(\lambda) = B_1 \exp\left(\frac{B_2}{\lambda}\right)$ 。拟合柯西参数为 A₀=1.4809, A₁=4.2256×10⁻³, A₂=-6.8813×10⁻⁵, B₁=2.65218×10⁻⁴, B₂=-4.628332×10⁻¹。反演计算不同基底温度下 YbF₃ 薄膜的光学常数如图 2 所示。

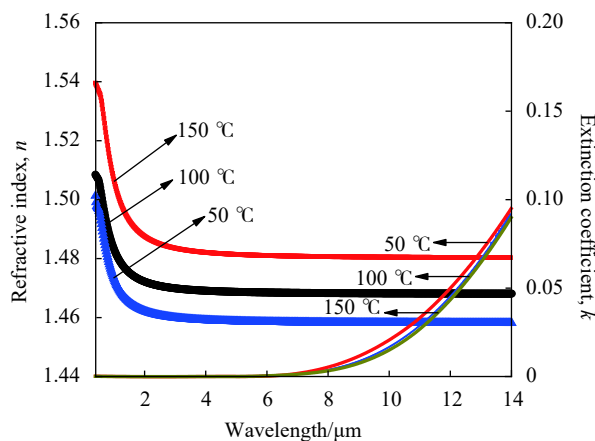


图 2 不同基底温度下沉积的 YbF₃ 薄膜的光学常数
Fig.2 Optical parameters of YbF₃ thin films deposited at different substrate temperatures

由图 2 可知,基底温度对 YbF₃ 薄膜光学常数有一定影响,随着基底温度的升高,薄膜折射率略有增加。

为了验证色散模型拟合的光学常数的准确性,对基底温度为 100 °C 条件下得到的 YbF₃ 薄膜样片进行椭圆测试,测试得到的光学常数 (0.4~1.6 μm) 与色散

模型拟合的光学常数 (0.4~14 μm) 进行对比, 如图 3 所示。

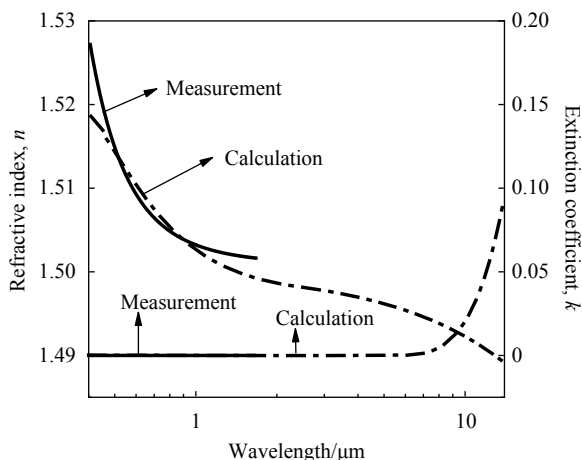


图 3 不同方法下获得的 YbF₃ 薄膜的光学常数

Fig.3 Optical constants of YbF₃ thin films obtained by different methods

由图 3 可知, 运用两种方法得到的光学常数曲线基本一致, 为了进一步对色散模型得到的光学常数进行验证, 将其代入 TFCalc 光学薄膜设计软件中, 计算其在 0.4~14 μm 内的透射率光谱曲线, 并将计算得到的透射率光谱曲线与实测的透射率光谱曲线进行对比, 如图 4 所示。

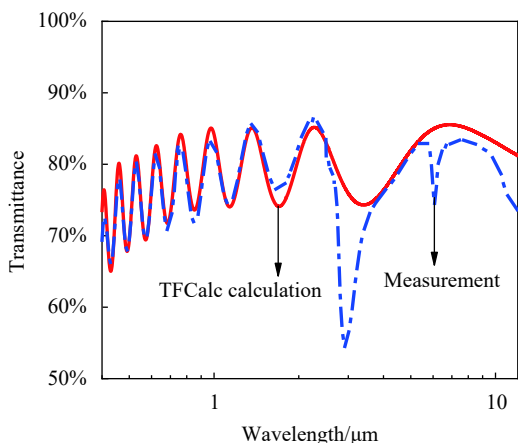


图 4 TFCalc 计算的透射光谱曲线与实测透射率曲线比较

Fig.4 Comparison of the transmission spectrum curve calculated by TFCalc and the measured transmission curve

从图 4 中可以看出, 计算得到的透射率光谱曲线与实测的透射率光谱曲线仅在 3 μm 和 6 μm 左右处有微小差别, 在其余波段均吻合较好, 其中在 3 μm 和 6 μm 左右处存在水汽吸收峰, 证明了色散模型拟合

得到的光学常数的准确性。

3.2 YF₃ 薄膜

同样, 通过处理分光光度计和傅里叶变换红外光谱仪进行测量的透射率光谱曲线, 可以得到 YF₃ 单层薄膜在 0.4~14 μm 光谱范围内的透射率光谱曲线, 如图 5 所示。

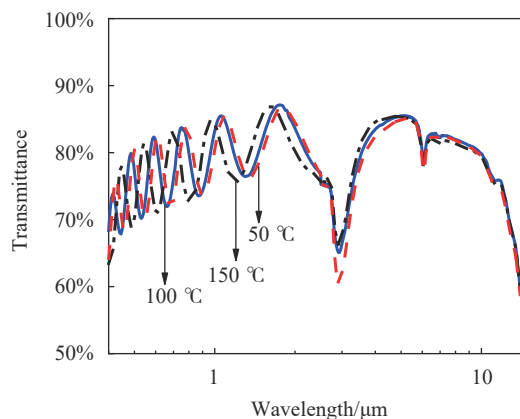


图 5 不同基底温度下沉积的 YF₃ 薄膜实测透射率光谱曲线

Fig.5 Transmittance spectra of YF₃ thin films deposited at different substrate temperatures

从图 5 中可以看出, 在 3 μm 和 6 μm 处有两个吸收峰, 这是由于存在水吸收峰导致的, 同样在优化反演时将水吸收峰处的异点数据排除, 不予进行计算。

由色散模型反演计算可以得到不同基底温度下 YF₃ 薄膜的光学常数, 如图 6 所示。

由图 6 可知, 沉积温度对 YF₃ 薄膜光学参数有一

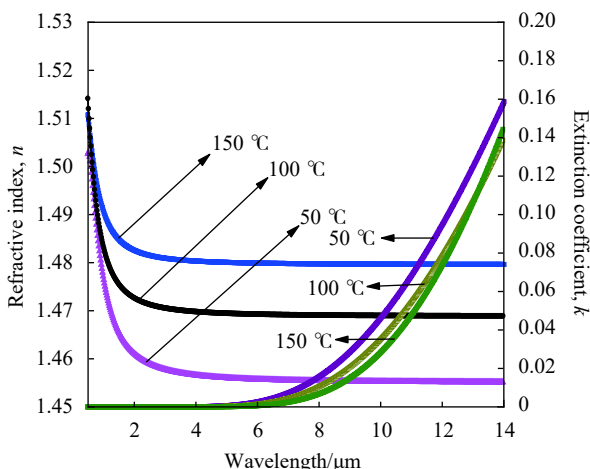


图 6 不同基底温度下沉积的 YF₃ 薄膜的光学参数

Fig.6 Optical parameters of YF₃ thin films deposited at different substrate temperatures

定影响,随着基底温度的升高,折射率也会略有增加。

为了验证色散模型拟合的光学常数的准确性,对基底温度为 100 °C 条件下得到的 YF₃ 薄膜样片进行椭圆偏测试,测试得到的光学常数 (0.4~1.6 μm) 与色散模型拟合的光学常数 (0.4~14 μm) 进行对比,如图 7 所示。

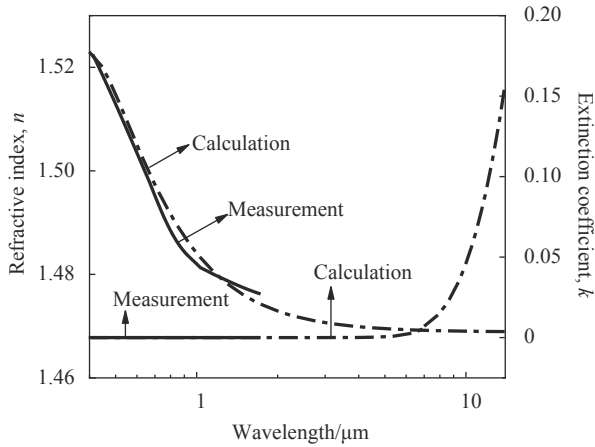


图 7 不同方法下获得的 YF₃ 薄膜的光学常数

Fig.7 Optical constants of YF₃ thin films obtained by different methods

由图 7 可知,运用两种方法得到的光学常数曲线基本一致,同样将色散模型得到的光学常数代入 TFCalc 光学薄膜设计软件中,计算其在 0.4~14 μm 内的透射率光谱曲线,如图 8 所示。

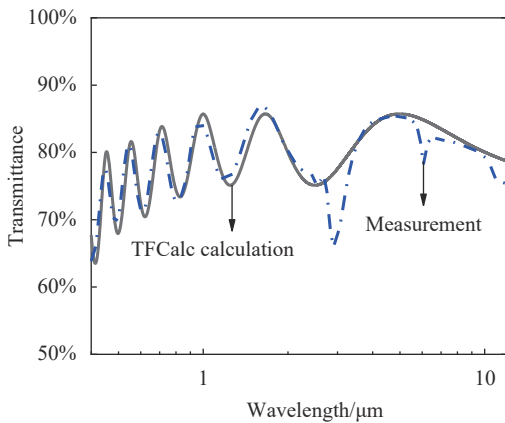


图 8 TFCalc 计算的透射光谱曲线与实测透射率曲线比较

Fig.8 Comparison of the transmission spectrum curve calculated by TFCalc and the measured transmission curve

从图 8 中可以看出,计算得到的透射率光谱曲线与实测的透射率光谱曲线仅在 3 μm 和 6 μm 左右处有微小差别,在其余波段均吻合较好,其中在 3 μm 和 6 μm 左右处存在水汽吸收峰。证明了色散模型拟合得到的光学常数的准确性。事实证明,运用包络法和

色散模型结合的方法求解宽光谱范围内的光学常数是可行的。

3.3 薄膜表面形貌

用原子力显微镜 (AFM) 在非接触模式下分别测量了两种红外低折射率薄膜的表面粗糙度,对于每种材料至少检查四个不同的位置。图 9 显示了两种红外低折射率薄膜表面的形貌。膜层表面形貌比较均匀,当镀制束流较大时膜层表面会有溅射点。总体而言,薄膜的均方根粗糙度仍然较低,只有某些点显示出最大峰值。对于红外薄膜而言,使用电子束热蒸发法制备的薄膜可以有很好的表面形貌。

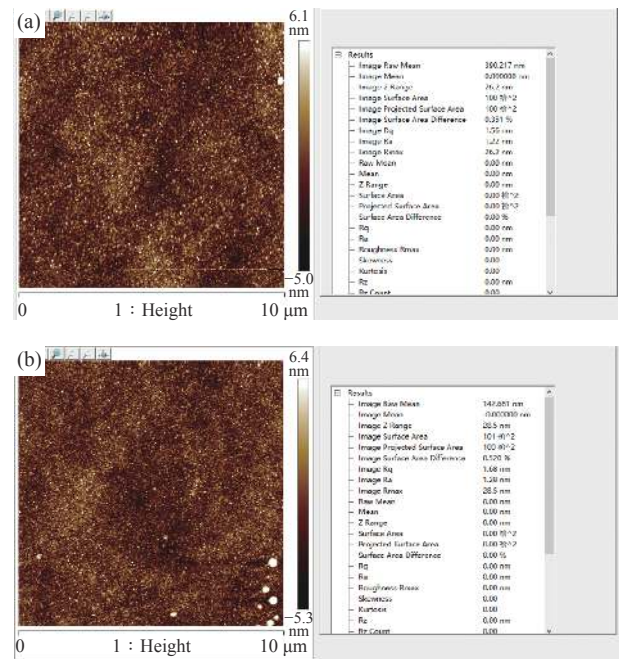


图 9 (a) YF₃ 薄膜; (b) YbF₃ 薄膜的 AFM 图

Fig.9 (a) AFM diagram of YF₃ thin films; (b) AFM diagram of YbF₃ thin films

4 结论

文中使用电子束热蒸发技术在不同基底温度的多光谱硫化锌基底上沉积了氟化钇 (YF₃)、氟化镱 (YbF₃) 薄膜。(1) 薄膜的折射率与基底温度有一定的关系,随着基底温度的升高,薄膜的折射率也会略有增加;(2) 通过薄膜的透射光谱曲线用包络法和色散模型拟合相结合的方法获得了 0.4~14 μm 超宽带光谱范围内薄膜的光学常数 (折射率 n, 消光系数 k)。并通过椭圆偏测量对 0.4~1.6 μm 光谱范围内进行了验证以及 TFCalc

膜系设计软件计算进行了透射率光谱曲线验证,充分证明了运用包络法和色散模型拟合相结合的方法获得的光学常数的准确性。对于低折射率红外薄膜材料存在一定的水吸收性。用电子束蒸发技术镀制的薄膜均匀性良好。

参考文献:

- [1] Liu Huasong, Fu Xuan, Wang Lishuan, et al. Characterization of optical properties of weak absorption thin film [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(8): 2108-2114. (in Chinese)
- [2] Feng Yidong, Yu Tianyan, Liu Dingquan. Influence of deposition process on reliability of YbF₃ thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(7): 0731002. (in Chinese)
- [3] Xu Lingmao, He Yanchun, Zheng Jun, et al. Infrared optical properties of yttrium fluoride thin films at low temperature [J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(4): 151-155. (in Chinese)
- [4] Zhang Yaoping, Zhang Yundong, Ling Ning, et al. Effect of substrate temperature on defects and optical properties of YbF₃ thin films [J]. *Optical Instruments*, 2006(1): 93-96. (in Chinese)
- [5] Ling Xiulan, Huang Wei. Effects of process parameters and deposition methods on defects of ZnS/YbF₃ thin films [J]. *Optical Instruments*, 2006, 28(5): 71-74. (in Chinese)
- [6] Wang Duoshu, Li Youlu, Li Kaipeng, et al. Research method of the temperature characteristic of infrared thin-films [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(4): 0404006. (in Chinese)
- [7] Li Wei, Jin Chengyu. Elliptic polarization data analysis method for thin film materials [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2010, 27(1): 66-76. (in Chinese)
- [8] Amotchkina T, Trubetskov M, Hahner D, et al. Characterization of e-beam evaporated Ge, YbF₃, ZnS, and LaF₃ thin films for laser-oriented coatings [J]. *Applied Optics*, 2020, 59(5): A40.
- [9] Liu H, Li S, Chen D, et al. Study on broadband optical constants of yttrium fluoride thin films deposited by electron beam evaporation [J]. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 2019, 205: 163548.
- [10] Ji Yiqin, Liu Huasong, Zhang Yanmin. Measurement and analysis of optical film constants [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35(5): 513-518. (in Chinese)
- [11] Li Kaipeng, Wang Duoshu, Li Chen, et al. Study on optical thin film parameters measurement method [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(3): 1048-1052. (in Chinese)
- [12] Zhong Disheng, Wang Luqhuan, Yu Yingzhi. Measurement of optical constants of thin films by spectrophotometry [J]. *Journal of Liaoning University (Natural Science Edition)*, 1996(2): 1-13. (in Chinese)
- [13] Shen Weidong, Liu Xu, Zhu Yong, et al. Determination of optical constants and thickness of semiconductor thin films using transmittance test curve [J]. *Acta Semiconductors*, 2005(2): 335-340. (in Chinese)
- [14] Qin Yang, Zhang Rongfu. Preparation of ytterbium fluoride films at different temperatures [J]. *Optical Instruments*, 2018(3): 40-94. (in Chinese)