

氟化铒薄膜晶体结构与红外光学性能的关系*

苏伟涛† 李 斌 刘定权 张凤山

(中国科学院上海技术物理研究所光学薄膜与材料实验室, 上海 200083)

(2006 年 6 月 19 日收到, 2006 年 8 月 7 日收到修改稿)

使用热蒸发技术在钎(111)衬底上制备了氟化铒(ErF_3)薄膜. XRD 衍射结果表明, 随着衬底温度的增加, 氟化铒薄膜发生了从非晶状态到结晶状态的转变, 薄膜的表面形貌和红外光学性能也发生了显著的变化, 部分结晶的氟化铒薄膜的远红外透射谱和完全非晶的薄膜基本一致, 但是与结晶薄膜则没有相似之处. 晶格常数计算表明薄膜中存在压应力. 使用洛伦兹谐振子模型对薄膜的透射率曲线进行拟合计算, 得到 ErF_3 薄膜的折射率和消光系数. 在 $10\ \mu\text{m}$ 处非晶薄膜的折射率和消光系数最小值分别为 1.38 和 0.01, 结晶薄膜的折射率和消光系数最小值分别为 1.32 和 0.006.

关键词: 氟化铒, 红外光学性质, 光学常数, 洛伦兹谐振子模型

PACC: 0765G, 7820D, 7865M

1. 引 言

在空间光学、光通信、光谱仪、激光等大型光学系统中, 光学薄膜和器件的作用至关重要, 同时, 这些领域的应用也对光学薄膜的光学、物理、化学等性能提出了许多严格要求. 比如, 在光学性能中, 要求镀膜材料有合适的光谱透光范围和折射率, 在透光范围内有足够小的吸收等. 在机械和化学稳定性方面要求镀膜材料机械性能稳定, 对环境变化不敏感, 内应力小, 内部缺陷少. 在目前使用的红外光学薄膜材料中能满足上述要求的材料有限, 特别是长波红外区, 性能稳定的低折射率薄膜材料更少. 氟化钍(ThF_4)光学性能优异, 机械性能好, 作为膜堆中的低折射率材料得到了广泛的应用^[1-3]. 但是, ThF_4 的放射性对人和环境危害严重, 所以在滤光片的生产中受到越来越多的限制. 因此, 寻找一种可以替代 ThF_4 , 却没有放射性的低折射率红外透光材料成了许多透光材料研究的主题.

稀土氟化物从真空紫外到远红外区都是很好的透光材料, 在真空紫外区, 稀土氟化物材料可作为紫外薄膜器件中的高折射率层, 而在远红外区, 稀土氟化物又可作为红外薄膜器件中的低折射率层. 近年

来, 稀土氟化物在真空紫外光学薄膜器件的应用引起了很多科研工作者的关注, 关于这方面的研究可见文献 [4-8]. 在远红外区, 稀土氟化物材料, 如氟化钇(YF_3)^[9,10]、氟化镧(LaF_3)、氟化铈(CeF_3)、氟化铪(HfF_4)、氟化钕(NdF_3)等材料^[9]的光学常数都有报道, 但是, 由于测量技术的限制, 稀土氟化物材料从近红外到 $10\ \mu\text{m}$ 处的折射率和消光系数数据非常匮乏, 在光学薄膜器件应用方面的报道则更少.

氟化铒属于镧系中的重稀土氟化物, 近十年来的文献资料中, 氟化铒薄膜的红外光学常数以及在薄膜器件方面的研究还未见报道, 目前关于氟化铒的研究主要集中在含氟化铒的红外透光玻璃. Pisarska 的研究^[11]表明, 含氟化铒的氟化物玻璃红外截至波长可达 $21.74 \pm 0.05\ \mu\text{m}$, 远远超出其他氟化物玻璃的截至波长. 该研究结果表明, 氟化铒是一种很有潜力的长波红外低折射率透光材料. 本研究的主要目的是用洛伦兹模型计算氟化铒薄膜从 $2-10\ \mu\text{m}$ 的光学常数, 并研究沉积工艺参数对薄膜的结构和光学性能的影响, 为氟化铒薄膜在空间红外光学薄膜器件的应用提供详实的设计数据.

2. 样品制备与测试

氟化铒的熔点为 $1350\ ^\circ\text{C}$ ^[12], 使用传统的钼舟

* 国家自然科学基金(批准号: 60678058)资助的课题.

† E-mail: freyalovers@hotmail.com

蒸发即可以方便地进行薄膜样品制备. 在蒸发过程中, 我们使用纯度为 99.99% 的颗粒状氟化铒作为蒸发源材料. 为了研究薄膜的远红外光学性能, 我们使用 0.2 mm 厚的锗(111)基片作为衬底材料. 在蒸发过程中, 真空室的本底真空小于 3×10^{-3} Pa, 监控波长 $2 \mu\text{m}$. 常规的镀膜机温控系统中, 由于受工件盘旋转的制约, 测温热电偶的安装位置与衬底有一定的距离, 因此沉积温度的控制精度有限. 为了准确的控制衬底的温度, 我们把铂电阻压在衬底的背面, 温度信号经导流环从旋转的工件架上导出(如图 1 所示)经过温控系统, 从而实现了衬底温度的准确测量与控制.

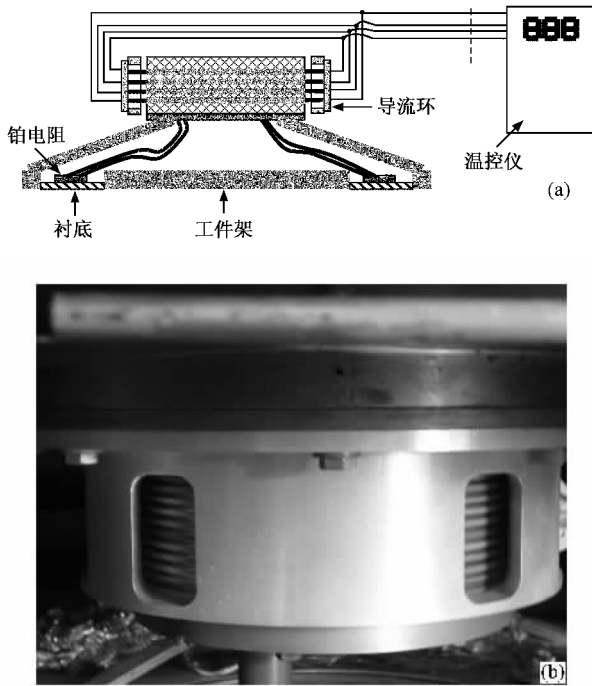


图 1 (a) 导流环装置示意图 (b) 导流环装置实物照片

在对氟化铒薄膜的光学性能进行测试时, 使用 Perkin-elmar GX90 型傅里叶变换红外光谱仪对样品的红外透射光谱进行测试, 测量范围 5000 cm^{-1} — 500 cm^{-1} , 光谱分辨率 2 cm^{-1} . 使用洛伦兹谐振子模型对透射谱进行拟合, 光学常数的计算范围为 2 — $10 \mu\text{m}$. 氟化铒薄膜的晶体结构则用 D/max 2550V 型 X 射线衍射仪(XRD)进行测量, 激发波长 $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 扫描范围 20° — 70° , 扫描步长为 0.02° . 另外, 为了得到薄膜的表面形貌信息, 使用 Veeco nanoscope 4 型原子力显微镜对薄膜的表面形貌和表面粗糙度进行了测试.

3. 试验结果和讨论

3.1. 沉积温度对氟化铒薄膜结构的影响

在薄膜的沉积过程中, 衬底温度、本底真空、蒸发速度等因素都会对薄膜的结构产生影响, 其中衬底温度对薄膜结构的影响最大. 为了消除薄膜厚度效应对衍射峰强的影响, 在不同温度下沉积的氟化铒薄膜物理厚度都在 $2.3 \mu\text{m}$ 左右, 图 2 为不同衬底温度下沉积的氟化铒薄膜的 XRD 衍射. 在 100°C 下沉积的薄膜成非晶状态, 如图 2 曲线 a 所示. 当沉积温度升高到 150°C , 薄膜开始出现少量的结晶, XRD 衍射图中出现了弱的(101)衍射峰, 但是薄膜主要还是非晶状态(101)衍射峰的峰宽并没有明显的宽化, 这说明结晶区尺寸已经比较大, 如图 2 曲线 b 所示. 当沉积温度上升到 200°C , 沉积的薄膜则为完全结晶状, 此时出现了(002)衍射峰, 但是此时制备的氟化铒薄膜没有出现明显的织构现象, 如图 2 曲线 c 所示. 当沉积温度上升到 250°C , 氟化铒薄膜出现了很强的(002)衍射峰, 其他的衍射峰则相对很弱, 这表明 250°C 下制备的氟化铒薄膜呈现呈现(002)择优取向, 如图 2 曲线 d 所示.

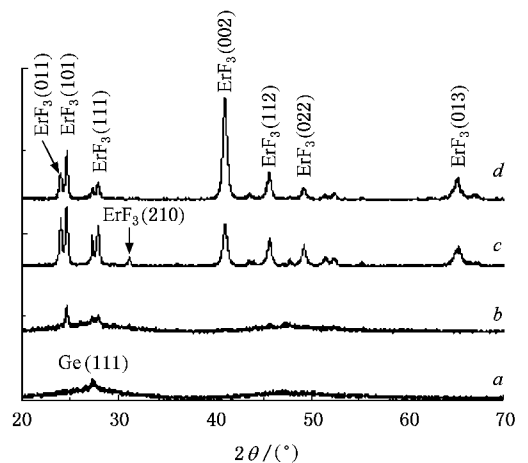


图 2 不同沉积温度下沉积的氟化铒薄膜的 XRD 衍射谱 曲线 a 为 100°C ; 曲线 b 为 150°C ; 曲线 c 为 200°C ; 曲线 d 为 250°C

织构系数可以用来对薄膜的择优生长演化进行分析. 氟化铒薄膜的织构系数 $P(hkl)_i$ 可以用 Harris 方法^[13]进行计算, 见下式:

$$P(hkl)_i = \frac{I_0(hkl)_i}{I_0(hkl)_i} \left[\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{I_0(hkl)_i}{I_0(hkl)_i} \right]^{-1}, \quad (1)$$

其中 $I_0(hkl)_i$ 是第 i 个 (hkl) 峰的标准 (JCPDS # 32-

0361) 衍射强度, $I(hkl)_i$ 是第 i 个 (hkl) 峰的测量衍射强度, m 为衍射峰的个数.

随着沉积温度的升高 (101) 和 (111) 的织构系数减小, 而 (002) 的衍射强度则增大, 如表 1 所示. 这表明在衬底温度升高的过程中, 氟化铟薄膜除了发生从非晶到结晶的转变之外, 同时还发生了择优生长取向的变化, 相应地薄膜的光学性能也会发生明显的变化, 本文 3.3 节将进行更深入地讨论.

表 1 不同沉积温度下氟化铟薄膜的织构系数

沉积温度/°C	结构系数		
	$P(101)$	$P(111)$	$P(002)$
100	—	—	—
150	2.18	0.81	—
200	0.796	0.365	1.84
250	0.336	0.091	2.57

注: — 表示没有检测到该衍射峰.

另外, 我们对结晶氟化铟薄膜的 XRD 衍射谱进行了进一步分析, 得到了结晶状态的氟化铟薄膜的

晶格常数数据, 如表 2 所示. 与标准衍射卡片相比, 氟化铟薄膜的晶格常数 a 轴、 b 轴都有不同程度的压缩, 而 c 轴则都增长了, 对于 (002) 织构的氟化铟薄膜, 压应力的存在必将导致 a 轴、 b 轴压缩, c 轴增长, 这表明在 250°C 下沉积的氟化铟薄膜中存在压应力, 200°C 下沉积的薄膜也有相同的结果.

表 2 结晶氟化铟薄膜的晶格常数

温度/°C	晶格常数		
	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$
200	6.3451	6.8262	4.3901
250	6.3255	6.8382	4.3935
标准晶格常数(JCPDS # 32-0361)	6.348	6.842	4.382

3.2. 不同衬底温度下沉积的薄膜的表面形貌

热蒸发过程中, 到达衬底表面的粒子能量很低, 粒子在薄膜表面的迁移距离很短, 这就导致薄膜的表面状况较差. 沉积温度为 100°C 下制备的非晶薄膜的粗糙度为 0.47 nm , 如图 3(a) 所示. 当沉积温度

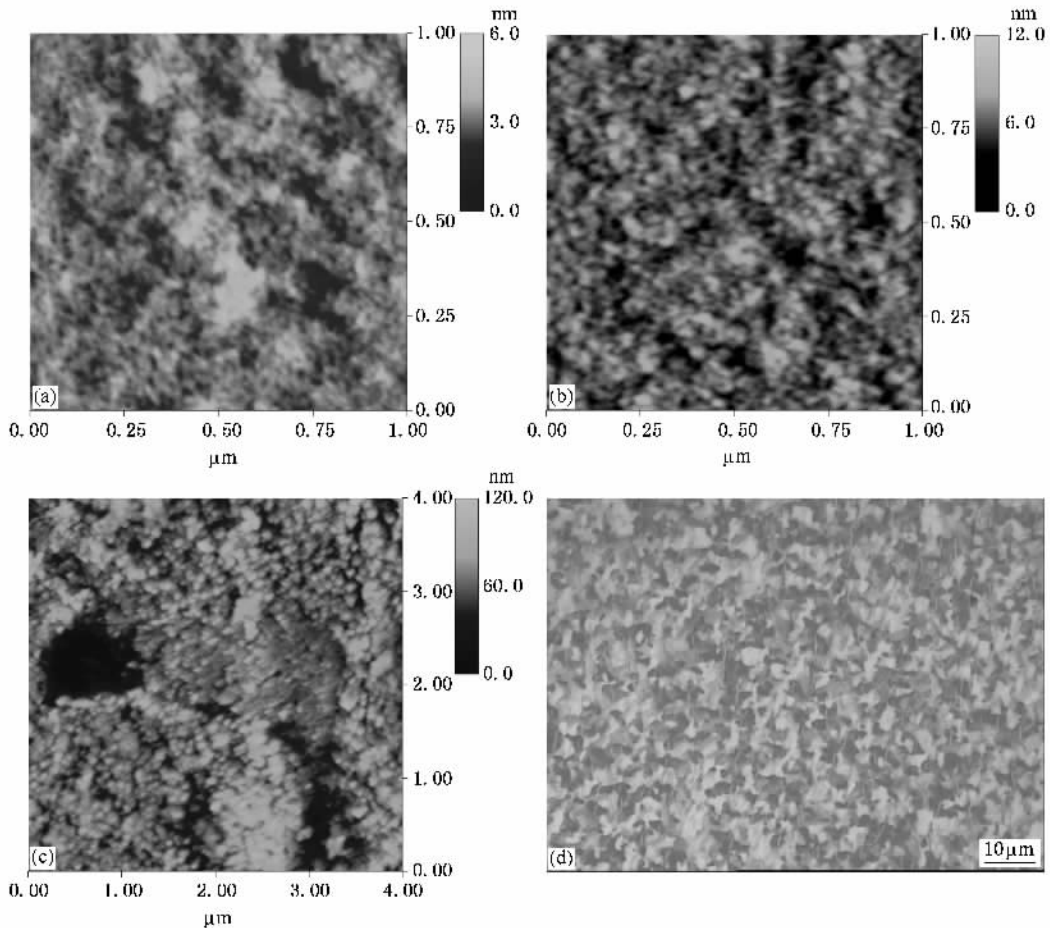


图 3 不同沉积温度下沉积的薄膜的表面形貌 (a) 100°C ; (b) 150°C ; (c) 200°C ; (d) 250°C (光学显微镜照片)

上升到 150℃, 因为薄膜部分结晶, 所以薄膜的表面粗糙度增大到 1.28 nm, 但是晶粒却很难看到. 200℃下沉积的完全结晶薄膜粗糙度则增大到数十纳米, 晶粒尺寸大约为 100 nm, 结晶对氟化钬薄膜的表面粗糙度有严重的影响. 250℃下制备的薄膜, 表面的突起比较多, 如图 3(d) 的光学显微镜图片所示. 由于薄膜的厚度很大, 薄膜与衬底之间热膨胀系数差别又大, 高温下制备的薄膜内应力必然会比低温下制备的薄膜大很多, 薄膜中出现了少量微裂纹, 如图 3(c) 和图 3(d) 所示, 但是并没有发生脱膜. 在滤光片的设计和生产中, 膜堆中的低折射率层的物理厚度很少超过 1 μm, 而且通过优化膜系设计以及退火处理, 多层膜的内应力可以限制在许可的范围内, 所以内应力并不会影响氟化钬在光学薄膜中的应用.

3.3. 沉积温度对氟化钬薄膜红外光学性能的影响

我们对氟化钬薄膜样品的红外透射率进行了测量, 测量范围为 2—20 μm, 如图 4 所示. 在不同温度下沉积的样品都存在吸水峰, 表现为 O-H 键在 2800—3200 nm 的拉伸振动强吸收带和 6000—7400 nm 处的弯曲振动带的弱吸收带. 在低的沉积温度下, 非晶氟化钬薄膜的红外吸收从 14 μm 开始剧烈增加, 但是对于结晶的氟化钬薄膜样品, 红外吸收从 16 μm 以后才开始剧烈增加, 这可以归因于非晶中程无序所导致的吸收带的宽化. 在非晶固体中, 由于没有平移对称, 布里渊区和临界点的概念变得模糊, 全部的红外振动模都有可能参与红外吸收^[14], 因此非晶的氟化钬薄膜红外吸收带的宽度就会比结晶氟化钬薄膜的要宽很多, 相应的折射率和消光系数也会有很大的差异. 从图 4 中我们还发现, 部分结晶的氟化钬薄膜的红外透射率谱和完全非晶的薄膜几乎完全重合, 而与完全结晶的薄膜则没有相似之处, 这说明小范围内的长程有序并不能对红外振动起到决定作用, 只有结晶区超过某一个临界尺寸, 红外振动模式才能表现出晶体所具有的特征, 关于临界尺寸的大小需要做进一步的试验和理论研究.

由于稀土氟化物材料的在红外区折射率低, 薄膜的厚度过厚则非常容易脱膜, 所以光学厚度都比较小, 相应的在中远红外区干涉峰数目很少. 在此波长区域内, 如果使用包络线法^[15], 则很难保证计算精度. 本文使用洛伦兹谐振子模型作为材料的色

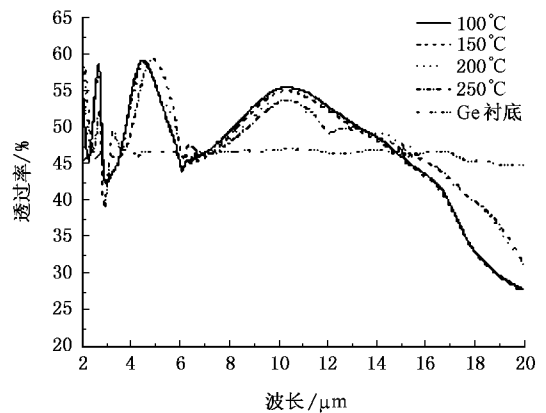


图 4 不同沉积温度下在锗衬底上制备的氟化钬薄膜的红外透射谱

散模型^[16,17]对薄膜的透射谱进行拟合. 在洛伦兹谐振子模型中, 复介电方程 $\epsilon(\omega) = \epsilon_r + i\epsilon_i$ 可以写成以下公式的形式:

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \epsilon_r + i\epsilon_i \\ &= \epsilon_\infty \left(1 + \sum_{j=1}^m \frac{A_j^2}{(E_{\text{center}})^2 - \omega(\omega - i\gamma)} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

在此 ϵ 是光子频率 ω 的复函数; ϵ_∞ 是高频介电常数; E_{center} 是第 j 个谐振子的中心能量, 单位为 eV; A_j 是第 j 个谐振子的振幅, 单位为 eV; γ 是第 j 个谐振子的阻尼系数, 单位也是 eV; m 是谐振子的数目, 在我们的拟合过程中都取为 $m=5$. 在计算过程中, $(\epsilon_\infty, E_{\text{center}}, A_j, \gamma)$ 四项都作为拟合的参数.

折射率 (n) 和消光系数 (k) 可以通过

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2} + \epsilon_r}{2}} \quad (3)$$

和

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2} - \epsilon_r}{2}} \quad (4)$$

进行计算.

在拟合的过程中, 我们使用评价函数 F 来确定计算结果的好坏, 见以下方程:

$$F = \sum_{j=1}^N \left| \frac{T_j(\omega) - T_j^{\text{exp}}(\omega)}{T_j^{\text{exp}}(\omega)} \right|, \quad (5)$$

在这里, N 指总的试验点, $T_j^{\text{exp}}(\omega)$ 指在频率 ω 处的透射率测量值, $T_j(\omega)$ 是在频率 ω 处的透射率计算值. 关于 $T_j(\omega)$ 的计算可以参考麦克劳德的计算过程^[18]. 在计算的过程中, 我们使用 Filmwizzard 软件的 Global Simplex 方法和 Hooke-Jeeves 方法, 对评价函数取最小值, 从而计算氟化钬薄膜的厚度和洛伦

兹模型中的参数,进而得到薄膜的折射率和消光系数数据.

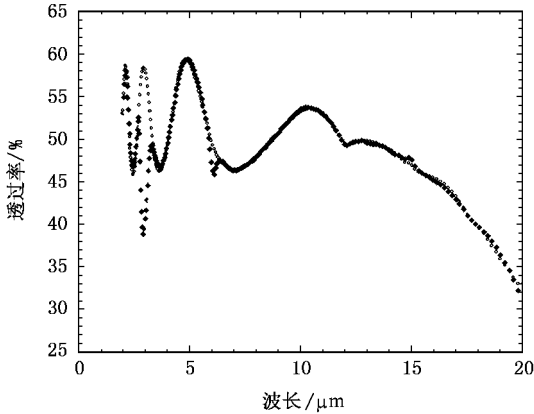


图5 锌衬底上制备的氟化钇薄膜的透过率曲线的拟合结果(圆点是拟合的透过率曲线,菱形点是测量的透过率曲线)

在计算的过程中我们发现,如果干涉峰数目较少,那么在计算过程中将会引入较大的误差,这就要求我们的薄膜要尽可能厚,但是,氟化物薄膜与锌衬底的结合应力较大,过厚的薄膜容易开裂甚至脱落,试验表明光学厚度大约为 $4 \mu\text{m}$ 时两个条件都可以满足.我们的计算结果表明,洛伦兹谐振子模型对非晶和结晶的氟化钇薄膜的拟合结果与测量结果符合得都很好,如图5所示.在拟合的过程中,水吸收峰我们不予以考虑.在其他的波长位置上,计算结果和测量结果几乎完全重合,这说明使用洛伦兹模型计算出的氟化钇薄膜的光学常数是可靠的.

本试验使用的锌片的厚度为 0.2 mm ,锌片在 $10 \mu\text{m}$ 之前的吸收都不大,而且由于衬底厚度很小,在计算的光谱范围内衬底吸收对氟化钇消光系数的影响可以忽略不计.我们对不同沉积温度下制备的氟化钇薄膜的折射率和消光系数进行了计算,结果如图6(a)和(b).当衬底温度从 100°C 升高到 250°C ,氟化钇薄膜的折射率依次减小.通常认为,随着衬底温度的升高,薄膜的堆积密度增加,薄膜的折射率也会增大,但本试验的结果却和通常的规律相反,这主要是由于薄膜发生了从非晶到结晶的转变,该转变抵消了堆积密度增大带来的影响.随着衬底温度的升高,消光系数的变化并没有明显的规律,这可能与测量的精度有关,但是可以看出,在波长小于 $10 \mu\text{m}$ 的范围内,高温下沉积的薄膜消光系数要明显小于低温下沉积的薄膜.在 $10 \mu\text{m}$ 处,非晶薄膜的折射率最小为 1.38 ,消光系数为 0.01 ;结晶薄膜的折射率最小为 1.32 ,消光系数为 0.006 .

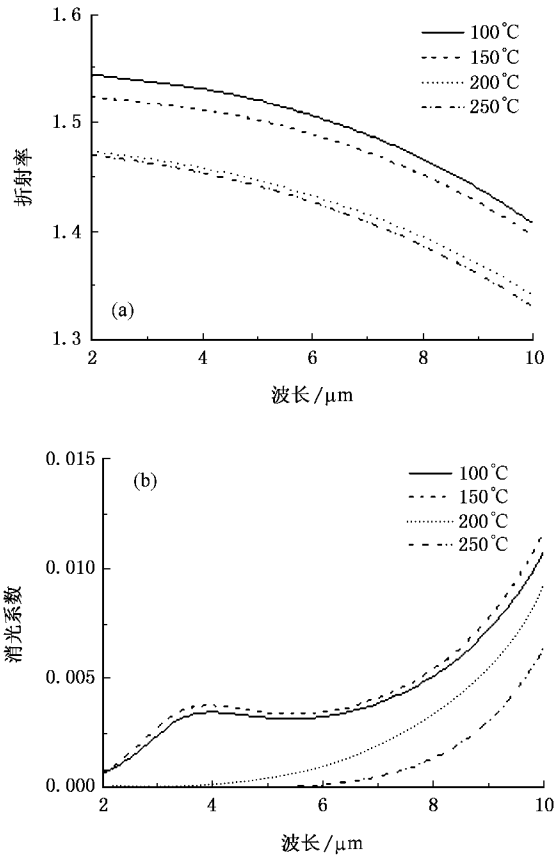


图6 锌衬底上制备的氟化钇薄膜的光学常数 (a)不同沉积温度下制备的氟化钇薄膜的折射率 (b)不同沉积温度下制备的氟化钇薄膜的消光系数

作为对比,我们在锌片上也沉积了氟化钇薄膜,试验发现氟化钇与锌片的结合应力很大,当薄膜的厚度超过 $1.5 \mu\text{m}$ 时,氟化钇薄膜非常容易开裂并脱落.氟化钇的折射率和氟化钇相近^[10,19],但是在 $10 \mu\text{m}$ 附近消光系数则比氟化钇大.相比之下,氟化钇更适合做为远红外滤光片中的低折射率材料.

4. 结 论

本文报道了热蒸发氟化钇薄膜的结构对红外光学性能的影响.随着沉积温度的升高,氟化钇薄膜发生了从非晶到结晶的转变,远红外区的透射光谱有明显的变化,部分结晶的样品远红外振动模式和完全非晶的样品基本一致,但是和完全结晶样品则没有相似之处.随着温度的升高,薄膜的热应力增大,薄膜的折射率有规律地减小,消光系数也随之降低.结果发现 250°C 下沉积的氟化钇结晶薄膜具有最小的折射率和消光系数,在 $10 \mu\text{m}$ 处分别为 $n = 1.32$, $k = 0.006$.

- [1] Ghosh A 1999 *Infrared Phys. Techn.* **40** 49
- [2] Ghosh A 2005 *Infrared Phys. Techn.* **46** 408
- [3] Arera V K , Chopra K N 1997 *Thin Solid Films* **304** 24
- [4] Günster S , Görtz B 2005 *Proc. of SPIE* **5963** 5963DI-1
- [5] Rainer G , Harro H 2005 *Proc. of SPIE* **5963** 59630L-1
- [6] Uhlig H , Thielsch R 2005 *Proc. of SPIE* **5963** 59630N-1
- [7] Rolan T , Joerg H 2005 *Proc. of SPIE* **5963** 596300-1
- [8] Schröder S , Uhlig H 2005 *Proc. of SPIE* **5963** 59630R-1
- [9] Bezuidenhout D F , Clarke K D 1987 *Thin Solid Films* **155** 17
- [10] Pellicori S F , Colton E 1992 *Thin Solid Films* **209** 109
- [11] Pisarska J 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **345&346** 382
- [12] Perrot O , Boulard B 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **161** 23
- [13] Chieh Y C 2006 *Surf. Coat. Tech.* **200** 3336
- [14] Fang R C 2001 *Solid State Spectroscopy* (Science and Technology University of China Press 261 [in Chinese] 方容川 2001 固体光谱学 (中国科学技术大学出版社) 第 261 页]
- [15] Wang C W , Wang J , Li Y *et al* 2005 *Acta Phy. Sin.* **54** 439 (in Chinese) [王成伟、王 建、李 燕等 2005 物理学报 **54** 439]
- [16] Jung Y S 2004 *Thin Solid Films* **467** 36
- [17] Mistrik J 2005 *Appl. Surf. Sci.* **244** 431
- [18] Macload H A 1986 *Thin Film Optical Filters* (second edition) (Adam Hilger Ltd , Bristol)
- [19] Li D Q , Liu D Q , Zhang F S 2006 *J. Infrared Millim. W.* **25** (2) 135 (in Chinese) [李大琪、刘定权、张凤山 2006 红外与毫米波学报 **25** (2) 135]

The relation between crystal structure and infrared optical properties of ErF₃ film^{*}

Su Wei-Tao[†] Li Bin Liu Ding-Quan Zhang Feng-Shan

(*Optical Films and Material Laboratory , Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 , China*)

(Received 19 June 2006 ; revised manuscript received 7 August 2006)

Abstract

In this article , thermal evaporation technology was employed to deposit erbium fluoride films on germanium(111) substrates . XRD diffraction pattern shows that films turn from amorphous to crystalline with the increase of substrate temperature . Correspondingly , the morphology and infrared optical properties change obviously . The infrared transmission spectrum of the partially crystalline film is homologous to the totally amorphous film but not the crystalline films . Crystal lattice parameters calculation indicates that there is great compression thermal stress in the erbium fluoride film deposited at high deposition temperature . The refractive indices and extinction coefficients of the films were calculated by fitting the infrared transmission spectrum using Lorentz oscillator model . The refractive index and extinction coefficients at 10 μ m for the amorphous erbium fluoride film are $n = 1.38$ and $k = 0.01$, and for crystalline films are $n = 1.32$ and $k = 0.006$, respectively .

Keywords : ErF₃ films , infrared optical properties , optical constants , Lorentz oscillator model

PACC : 0765G , 7820D , 7865M

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 60678058).

[†] E-mail : freyalovers@hotmail.com