

热舟蒸发 LaF_3 薄膜的紫外性能研究^{*}

尚淑珍^{1)†} 邵建达²⁾ 范正修²⁾ 赵祖欣¹⁾

1) 华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237)

2) 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2007 年 10 月 19 日收到, 2007 年 12 月 10 日收到修改稿)

研究了沉积温度对热舟蒸发氟化镧薄膜结构和光学性能的影响, 沉积温度从 200°C 上升到 350°C, 间隔为 50°C. 采用分光光度计测量了样品的透射率和反射率光谱曲线, 并在此基础上进行了光学损耗、光学常数以及带隙和截止波长的计算. 采用表面轮廓仪进行了表面形貌和表面粗糙度的标定, 采用 X 射线衍射 (XRD) 方法测量了不同沉积温度下样品的微结构. 发现在短波波段, 随着沉积温度的升高, 光学损耗增加, 晶粒尺寸增大, 表面粗糙度略有增加. 不过散射损耗在光学损耗中所占比例均很小, 光学损耗的增加主要由吸收损耗引起. 随着沉积温度的升高, 折射率与消光系数增大, 带隙变小, 相对应的截止波长向长波方向移动.

关键词: 光学薄膜, 沉积温度, LaF_3 , 光学损耗

PACC: 8115G, 7820, 8140

1. 引 言

在深紫外/真空紫外 (DUV/VUV) 波段 LaF_3 材料是最主要的高折射率薄膜材料, 很多研究人员对该材料采用不同的沉积方法进行了研究, 包括热蒸发沉积、离子辅助沉积 (IAD)、离子束溅射沉积 (IBS) 等^[1-7]. 至今为止, 采用 IBS 方法及 IAD 方法制备的氟化物薄膜的散射损耗明显下降, 然而在 DUV/VUV 波段的吸收损耗明显高于采用优化的传统热蒸发工艺制备的薄膜. 真空热蒸发沉积在所有的沉积方法中是最适合于沉积 VUV 波段低光学吸收薄膜的方法之一^[1-13]. 在与 MgF_2 等低折射率材料组成的交替膜系中, LaF_3 膜层主导着多层膜的光学性能^[8-12], 因此有必要进一步降低真空热蒸发方法沉积的 LaF_3 薄膜的吸收损耗.

我们通过对沉积速率与沉积温度这两个主要工艺参数的对比实验, 发现不同的沉积温度对氟化镧薄膜光学性能有着比较显著的影响, 因此重点研究了沉积温度对 LaF_3 薄膜性能的影响.

本文采用热舟蒸发方法沉积了氟化镧材料的单层膜, 沉积温度选择光学薄膜通常采用的温度范围,

从 200°C 上升到 350°C, 间隔为 50°C. 测量了样品的透射率和反射率光谱曲线, 标定了样品的表面形貌和表面粗糙度, 同时在此基础上进行了光学损耗的计算分析, 进行了不同工艺条件下的光学常数计算, 并对带隙及相应的截止波长进行了拟合. 另外测量了不同沉积温度下样品的微结构. 研究的目的是对沉积温度这一主要沉积工艺参数进行优化.

2. 样品制备与测量方法

2.1. 样品制备

氟化镧材料的单层膜采用热舟蒸发方法在高真空镀膜系统 (镀膜机型号为 DMDE450) 中沉积, 基底材料为 JGS1 型熔融石英, 尺寸为 $\phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 氟化镧材料的纯度标定为 99.9%. 镀膜时的本底真空度为 $2.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 工作真空度为 $4.9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 残余气体为空气. 沉积温度依次为 200°C, 250°C, 300°C 和 350°C, 调整蒸发能量使沉积速率保持在 0.32 nm/s. 监控波长为 780 nm, 目标光学厚度为七个四分之一波长.

* 上海市重点学科建设项目 (批准号: B503) 资助的课题.

† E-mail: shangshuzhen@ecust.edu.cn

2.2. 测量方法

2.2.1. 光谱测量

光谱测量均由 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 光谱测试仪获得,仪器的波长分辨率为 $\pm 0.08 \text{ nm}$.为防止空气中的水、氧气等对测量结果的影响,测量过程中充入高纯氮气,氮气流量在测量过程中保持在 7—10 L/min.对每个样品在镀膜前后均进行严格的透射率光谱测量,光谱曲线测量范围为 190 nm—400 nm,同时对镀膜后的样品进行了相对反射率的测量.

2.2.2. 表面粗糙度

退火前及不同退火温度下薄膜的表面形貌和表面均方根粗糙度 r_{ms} 由 Veeco 公司生产的 WYKO NT1100 型光学轮廓仪进行测量.

2.2.3. 微结构

氟化镧薄膜的微结构随沉积温度的变化由 RIGAKU/MAX-3C 型 X 射线衍射仪(XRD)进行测量分析,衍射角 2θ 变化范围为 0° — 90° ,步长为 0.02° .由 XRD 谱图拟合,得出衍射峰的半高宽(FWHM).

根据 Scherrer 公式,晶粒的平均尺寸 D 可由公式 $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ 求出.其中常数 $k = 0.9$, β 为衍射峰半高宽, $\lambda_{Cu K\alpha} = 0.15418 \text{ nm}$, θ 为 Bragg 衍射角.

3. 实验结果

3.1. 光谱特性、光学常数与带隙

图 1 所示为不同沉积温度下的透射率光谱曲线.从图中可以看出,沉积温度对样品的透射率光谱曲线影响较大,随着沉积温度的升高,透射率光谱曲线远离基底,光学损耗增加.

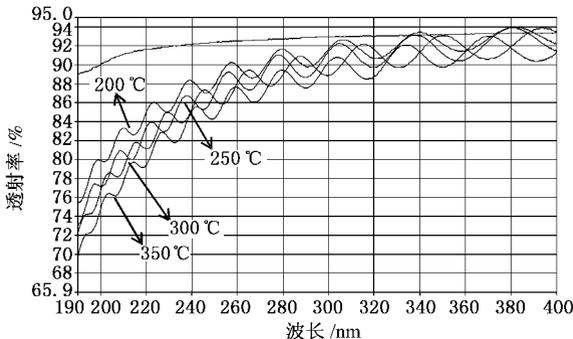


图 1 不同沉积温度下 LaF_3 薄膜的透射率光谱曲线

1 给出不同沉积温度下在典型波长处的折射率和消光系数,沉积温度在 250°C 和 300°C 时光谱曲线变化不大,因此表中给出了三组数据.可见折射率(n)和消光系数(k)都随沉积温度的升高而增加.

表 1 不同退火温度与典型波长的折射率与消光系数

沉积温度/ $^\circ\text{C}$	355 nm		248 nm		193 nm	
	n	k	n	k	n	k
200	1.60	$< 10^{-4}$	1.61	0.0006	1.64	0.0032
300	1.60	0.0003	1.63	0.0011	1.68	0.0035
350	1.61	0.0004	1.64	0.0014	1.70	0.0045

采用 T_{auc} 作图法推出薄膜的带隙及对应的截止波长^[14],图 2 给出了不同沉积温度下的带隙和截止波长,可见带隙随沉积温度的升高而减小,截止波长随沉积温度的升高而向长波方向移动.

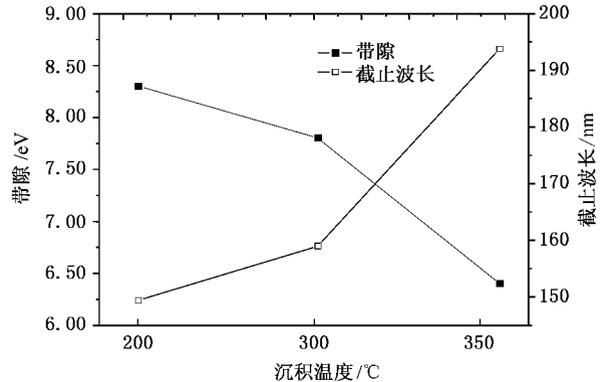


图 2 不同沉积温度下的带隙和截止波长

图 3 所示为不同沉积温度下的反射率(R)光谱曲线.光学损耗(A)可以通过 $A = 1 - T - R$ 式计算得出,表 2 中给出了在典型波长 355nm,248nm 及 193nm 处不同沉积温度时的样品的光学损耗,所有基底选用同一块石英材料通过相同的抛光工艺加工而成,因此基底的影响可以忽略不计.

表 2 不同沉积温度时样品在典型波长处的光学损耗

沉积温度/ $^\circ\text{C}$	200	250	300	350
193 nm	1.683×10^{-1}	1.786×10^{-1}	2.010×10^{-1}	2.235×10^{-1}
248 nm	5.30×10^{-2}	6.59×10^{-2}	6.78×10^{-2}	8.88×10^{-2}
355 nm	1.01×10^{-2}	1.05×10^{-2}	1.45×10^{-2}	1.60×10^{-2}

可见在短波长范围光学损耗随沉积温度的升高而增加,并且这种增加的趋势随着波长的增加而减弱.也就是说,波长越短沉积温度对光学损耗的影响越大,因此在进行短波长薄膜的研究过程中,尤其要

折射率和消光系数采用光度法计算得出^[14],表

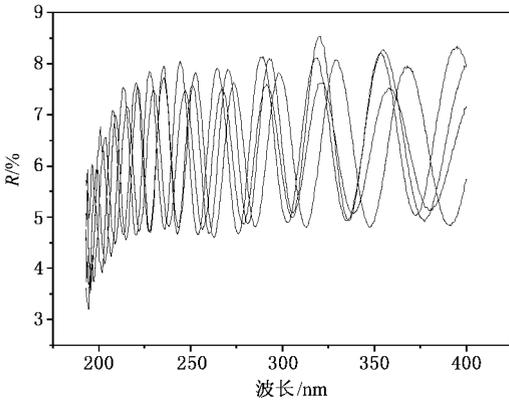


图3 不同沉积温度下 LaF₃ 薄膜的反射率光谱曲线

注重工艺参数的优化.

3.2. 表面形貌与散射损耗

为了区别沉积温度对散射损耗与吸收损耗的影响,对不同沉积温度下样品的表面形貌和表面粗糙度进行了测量.样品在不同沉积温度下的表面粗糙度见图4,可见随着沉积温度的升高,表面粗糙度略有增加,变化幅度不明显.另外,薄膜的表面粗糙度情况还与膜层的厚度相关.

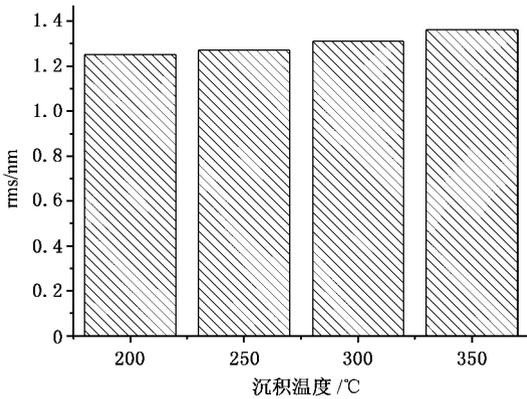


图4 不同沉积温度下样品的表面粗糙度

通常称为 TIS (total integrated scattering) 的总积分散射,与表面粗糙度密切相关.在满足以下三个前提条件的情况下,可得关系式(1):

- 1) 表面粗糙度要小于测量波长;
- 2) 表面是理想的反射态;
- 3) 表面高度呈高斯分布.

$$TIS = \left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda} \right)^2, \quad (1)$$

其中 σ 表示表面粗糙度, λ 表示对应的波长.

不同的沉积温度下薄膜在典型波长处的散射损

耗情况见表3,从中可以看出,随着沉积温度的增加,总积分散射略有增加.

表3 不同沉积温度下样品在典型波长处的散射损耗

沉积温度/°C	200	250	300	350
193 nm	0.0066	0.0068	0.0072	0.0078
248 nm	0.0040	0.0041	0.0044	0.0047
355 nm	0.0019	0.0020	0.0021	0.0023

结合表3中样品的总的的光学损耗来看,随着沉积温度的升高,样品的总的的光学损耗和散射损耗都呈现增加趋势.但是从具体的数值来看散射损耗相对很小,在总的的光学损耗中所占的比例基本上可以忽略不计.因此,随着沉积温度的升高,样品的光学损耗的增加主要是由吸收损耗所引起.表明样品的沉积温度不同,吸收也有很大的差别,样品的吸收率随沉积温度的升高而增加.

3.3. 微结构

在不同沉积温度下样品的微结构测量结果如图5所示,由图可见所有样品均有明显的不同取向的衍射峰出现,说明薄膜呈多晶态结构.通过对四方相 $t(111)$ 和立方相 $t(220)$ 晶面衍射峰半高宽的拟合,扣除仪器几何宽度和试样应变的影响,计算出了不同沉积温度下 LaF₃ 薄膜的平均晶粒尺寸,其变化情况如表4所示.从中可以看出,随沉积温度升高,薄膜晶粒平均尺寸不断增大.

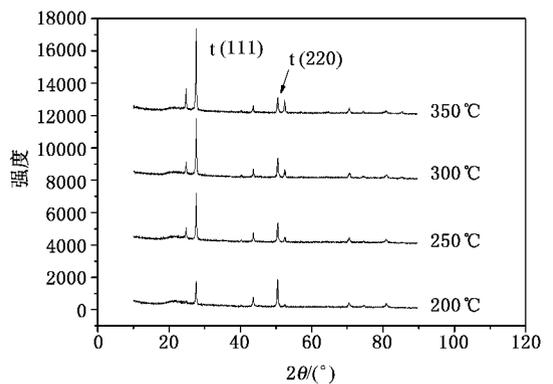


图5 不同沉积温度下 LaF₃ 薄膜的 XRD 图谱

表4 不同沉积温度下 LaF₃ 薄膜的平均晶粒尺寸

沉积温度/°C	$t(111)$		$t(220)$	
	$\beta(\text{°})$	D/nm	$\beta(\text{°})$	D/nm
200	0.42	19.28	0.48	18.11
250	0.39	20.78	0.46	18.90
300	0.36	22.50	0.39	22.29
350	0.36	22.50	0.38	22.88

4. 分析讨论

由于沉积温度的不同,薄膜的许多性质都随之发生变化.从分子动力学的角度来看,薄膜内部原子排列是否有序,取决于蒸发原子或分子在基片表面的迁移状态,这个状态受到蒸发原子或分子之间相互作用,蒸发原子或分子与基片相互作用等多种因素的影响,不同的迁移状态导致薄膜性能的差异.

从以上实验结果可知,沉积温度对薄膜表面粗糙度、微结构及光学常数等都有着一定的影响.在我们的研究中,由于所有样品都是在保持其他参数恒定而只改变单一沉积工艺条件下沉积所制得,所以沉积中由于沉积温度不同造成分子在基片表面迁移率不同是薄膜微结构和其他性质产生差异的主要原因.在高的沉积温度下,蒸发分子到达基片表面前动能较大,表面迁移率较高,此时蒸发分子将在基片表面不断迁移,直至找到使系统能量最低的位置并停留下来,这有利于结晶并形成大的晶粒.此时薄膜的生长呈现出准二维生长机理,一般是生长完一层后再生长下一层,所以这样可达到较高的堆积密度.随着沉积温度的降低,膜料分子在到达基片过程中动能减小,沉积分子在基片表面的迁移减弱,不易形成大的晶粒,所以表面粗糙度降低,这样易于形成空隙率高的柱状结构.堆积密度的差异引起折射率的差异,因此薄膜折射率随沉积温度的降低而减小.

本文所讨论的几个典型波长均没有达到氟化镧

材料的短波截止带,处于材料的透明区,在该区间中,光量子的能量不足以使价电子激发.此时,除了少量杂质吸收或自由载流子吸收外没有其他吸收能量的机理,吸收大小由材料的化学计量和纯度决定.本实验中,采用不同的沉积温度时,初始材料的纯度相同.因此随着沉积温度的升高吸收损耗增加,主要是由于化学计量比缺陷引起.沉积温度升高时,薄膜材料在蒸发时的离化和分馏作用加强,在沉积成薄膜之后,化学计量比与大块材料的偏离程度加强,非化学计量比缺陷的产生使薄膜的吸收随之增加.

5. 结 论

研究了热舟蒸发氟化镧薄膜在不同的沉积温度时的紫外光学特性.不同沉积温度蒸发时,薄膜均呈现多晶结构.随着沉积温度的升高,晶粒尺寸增加,表面粗糙度增加,不过散射损耗在光学损耗中所占比例均很小.吸收损耗在短波长区域随沉积温度增加而增加明显,并且随着波长向长波方向移动,这种趋势减弱.因此,波长越短,沉积温度对吸收的影响越大.随着沉积温度的升高,折射率与消光系数增大,带隙变小,相对应的截止波长向长波方向移动.

也就是说,要想获得较高的薄膜折射率,就要容忍随之而来的光学损耗的增加,在具体的薄膜设计及制备的过程中,要兼顾两方面的因素进行工艺参数的优化选择.

- [1] Zukic M, Torr D G, Spann J F, Torr M R 1990 *Appl. Opt.* **29** 4284
- [2] Schink H, Kolbe J, Zimmermann F, Ristau D, Welling H 1990 *SPIE* **1441** 327
- [3] Bosch S, Leinfellner N, Quesnel E, Duparre A, Ferre-Borrull J, Guenster S, Ristau D 2000 *SPIE* **4094** 15
- [4] Ristau D, Gunster S, Bosch S, Duparre A, Masetti E, Kiriakidis G, Peiro F, Quesnel E, Tikhonravov A 2002 *Applied Optics* **41** 3196
- [5] Niisaka S, Saito T, Saito J, Tanaka A, Matsumoto A, Otani M, Biro R, Ouchi C, Hasegawa M, Suzuki Y, Sone K 2002 *Applied Optics* **41** 3242
- [6] Taki Y, Muramatsu K 2002 *Thin Solid Films* **420** 30
- [7] Vijayakumar M, Selvasekarapandian S, Gnanasekaran T, Fujihara S, Koji S 2004 *Journal of Fluorine Chemistry* **125** 1119
- [8] Eva E, Mann K, Schallenberg U B, Kaiser N, Henking R, Ristau

D 1995 *SPIE* **2714** 499

- [9] Callahan G P, Flint B K 1998 *SPIE* **3578** 45
- [10] Arens W, Ristau D, Ullmann J, Zaczek C, Thielsch R, Kaiser N, Duparré A, Apel O, Mann K, Lauth H, Bernitzki H, Ebert J, Schippel S, Heyer H 2000 *SPIE* **3902** 250
- [11] Glied S, Steinert J, Duparre A 2002 *Applied Optics* **41** 3224
- [12] Otani M, Biro R, Ouchi C, Hasegawa M, Suzuki Y, Sone K, Niisaka S, Saito T, Saito J, Tanaka A, Matsumoto A 2002 *Applied Optics* **41** 3248
- [13] Shang S Z, Shao J D, Shen J, Yi K, Fan Z X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2639 [尚淑珍、邵建达、沈 健、易 葵、范正修 2006 物理学报 **55** 2639]
- [14] Shang S Z, Chen L, Hou H H, Yi K, Fan Z X, Shao J D 2005 *Applied Surface Science* **242** 437

The study of ultraviolet properties of resistant-boat evaporated LaF_3 films ^{*}

Shang Shu-Zhen^{1)†} Shao Jian-Da²⁾ Fan Zheng-Xiu²⁾ Zhao Zhu-Xin¹⁾

¹⁾ *East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*

²⁾ *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

(Received 19 October 2007; revised manuscript received 10 December 2007)

Abstract

The effects of depositing temperature on structure and optical properties of resistant-boat evaporated LaF_3 single layers were investigated. The films were produced at different temperatures from 200°C to 350°C by increasing step of 50°C. The optical loss, optical constants, optical band gap and cut-off wavelength were deduced on the basis of the transmittance and reflectance curves. Profile and surface roughness measurement instrument was used to determine the rms surface roughness. Microstructure of the samples was characterized by X-ray diffraction (XRD).

It was found that the total optical loss, the grain size and the rms surface roughness increased with the increasing of the depositing temperature at the short wavelength period. And the increasing total optical loss with depositing temperature was attributed to the absorption because the scattering occupied the very low percent in the whole loss. The samples deposited at higher temperature had the higher refractive index and extinction coefficient and lower optical band gap. The cut-off wavelength shifted to the long wavelength as the depositing temperature increased.

Keywords : optical film, depositing temperature, LaF_3 , optical loss

PACC : 8115G, 7820, 8140

[†] Project supported by the Shanghai Leading Academic Discipline Project (Grant No. B503).

E-mail: shangshuzhen@ecust.edu.cn