

SrF₂-CaF₂ 混合物薄膜的物理及红外光学特性研究*

于天燕[†] 秦 杨 刘定权 张凤山

(中国科学院上海技术物理研究所, 光学薄膜与材料研究室, 上海 200083)

(2009 年 3 月 25 日收到; 2009 年 7 月 20 日收到修改稿)

采用热蒸发和电子束蒸发两种沉积方式分别沉积了相同厚度的 SrF₂-CaF₂ (比例为 1:1) 的混合物薄膜, 对其物理和光学特性进行了研究, 并定量地给出了其在红外波段的光学常数, 填补了这一数据的空白. 同时提供了一种获得不同低折射率薄膜的方法. 文中还以该比例的混合物作为低折射率材料, 研制出具有很好的光学性能的长波红外宽光谱增透膜.

关键词: SrF₂-CaF₂ 混合物薄膜, 表面形貌, 红外光学特性, 宽光谱增透膜

PACC: 4270, 4280X, 8115G, 8140T

1. 引 言

在可见及红外波段的宽光谱干涉薄膜器件的研制中, 折射率高低不同的透明光学材料是必不可少的. 稀土氟化物因其具有宽的透明区、较低的折射率等优点而成为长波红外, 尤其是甚长波红外光学薄膜器件研制中首选的低折射率材料. 但是稀土氟化物大都存在较大的应力, 使其薄膜沉积的可靠性降低; 其在长波红外区的较大吸收又导致宽光谱增透膜的效率降低.

Pellicori^[1] 的研究发现, 当 CeF₃ 与 BaF₂ 以一定比例共蒸发时, 可以有效地减少应力, 在沉积厚度达到 1.6 μm 时仍未见膜层开裂. James 等^[2] 在对 LaF₃-BaF₃ 的混合物薄膜的研究中发现, 由于 BaF₂ 的掺入使 LaF₃ 薄膜的张应力大大减小, 且混合物薄膜表现出 BaF₂ 的晶体结构. Evgeny 等^[3] 在对 BaF₂, CaF₂, PbF₂ 等的混合物薄膜的研究发现, 不同比例的混合物薄膜, 比单纯的氟化物薄膜具有更好的机械和光学性能, 在可见区的光学损耗包括散射损耗明显减少. 由此可见, 对稀土氟化物的混合物薄膜进行研究, 可获得性能更好的具有不同折射率的红外低折射率材料, 对解决目前红外光学薄膜研制中的高吸收、低效率、低可靠性等瓶颈问题, 具有重要的意义.

由于 SrF₂ 的结构和性质介于 BaF₂ 和 CaF₂ 之间, 但是它和 CaF₂ 的水溶解度远小于 BaF₂, 因此其膜层具有比 BaF₂ 薄膜更好的牢固度特性. 因此本文选择了以 1:1 的比例混合的 SrF₂-CaF₂ 混合材料进行研究, 通过扫描电镜了解了该混合物薄膜的表面形貌, 同时通过光谱测量数值拟合得出混合物的光学常数; 研制出以该混合物作为低折射率材料的超宽光谱红外增透膜.

2. 膜层的沉积条件

SrF₂ 与 CaF₂ 具有相近的熔点, 因此所用膜料是厂家按照要求比例生产的 SrF₂-CaF₂ 混合物, 避免了共蒸发技术形成混合物薄膜对设备与监控系统的特殊要求. 膜层沉积是在具有扩散泵系统的箱式真空镀膜设备上进行的, 沉积温度为 200 °C, 真空度为 2.5 × 10⁻³—3.0 × 10⁻³ Pa 之间. 基底为 ZnSe 晶体, 沉积前基片采用离子束轰击清洗. 膜层厚度采用光学监控, 先后采用热蒸发和电子束两种方式沉积了相同厚度的膜层.

3. 膜层的物理性质研究

使用型号为 Sirton 200 FEI 的扫描电镜 (SEM) 对两种不同手段沉积的膜层进行了表面形貌的研

* 中国科学院上海技术物理研究所三期创新 (批准号: B1-13) 资助的课题.

[†] E-mail: tyan_yu@mail.sitp.ac.cn

究,其 SEM 照片如图 1,2 所示. 从图中明显可以看出:两种方式沉积的膜层都是由微小的晶粒构成,电子束沉积的膜层晶粒比热蒸发沉积的膜层晶粒明显变小,膜层更为致密,这对于研制使用条件较为苛刻的航天用光学薄膜器件来说,无疑是一个更好的选择. 同时我们将该混合物薄膜的形貌与 BaF_2 薄膜的形貌做了比较,图 3 为热蒸发沉积的相同厚度的 BaF_2 薄膜的相同放大倍数的 SEM 照片. BaF_2 薄膜的结构更为疏松,因此不难理解其膜层吸湿性强、可靠性差的特点,而 $\text{SrF}_2\text{-CaF}_2$ 混合物薄膜在这一点上则具有 BaF_2 无法比拟的优势.

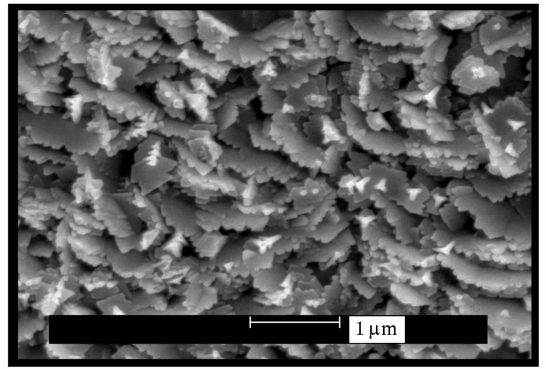


图 3 热蒸发沉积的 BaF_2 薄膜的表面形貌 ($\times 50000$)

4. 混合物薄膜的光学特性研究

4.1. 光谱分析

受到所研制薄膜器件的应用领域影响,对于氟化物,我们更感兴趣的是其长波红外的光学特性. 而文献大部分都是集中于其在紫外和可见区域的研究. 从目前所能查到的资料显示, SrF_2 的透光区域为 $0.15\text{—}11\ \mu\text{m}$, CaF_2 的透光区域为 $0.13\text{—}13\ \mu\text{m}$,对应的波段内的光学常数未见有详细数据报道.

本文将电子束沉积的一定厚度的 $\text{SrF}_2\text{-CaF}_2$ 混合物薄膜样品进行了透射率光谱测量,所用仪器为 PE-1000 型 Fourier 红外光谱仪,光谱测量范围为 $2\text{—}16\ \mu\text{m}$,沉积基片为 ZnSe 晶体,尺寸为 $\Phi 2.5\ \text{mm} \times 25\ \text{mm}$,光谱曲线如图 4 所示(T 为透射率).

从所测的透射光谱曲线可以看出, $\text{SrF}_2\text{-CaF}_2$ 混合物的透明区比文献所报道的单纯的两种氟化物的透明区要宽很多,这对于长波红外宽光谱增透膜的研制具有重要的意义.

4.2. $\text{SrF}_2\text{-CaF}_2$ 混合物薄膜的光学常数

由于稀土氟化物与锗衬底的结合应力相当大^[4,5],所以我们选用 ZnSe 作为基底材料. 为了避免膜层太厚应力过于集中而导致膜层开裂,我们沉积了厚度为 $2.9\ \mu\text{m}$ 的膜层. 从图 4 中也可以明显地看出,当稀土氟化物薄膜的厚度为 $2\text{—}3\ \mu\text{m}$ 时,样品的透射光谱中只有 $2\text{—}3$ 个干涉峰,如果使用通常的色散模型,如柯西模型、柯西指数模型及 Sellmeier 模型等,由于这些模型固有的缺陷,在中远

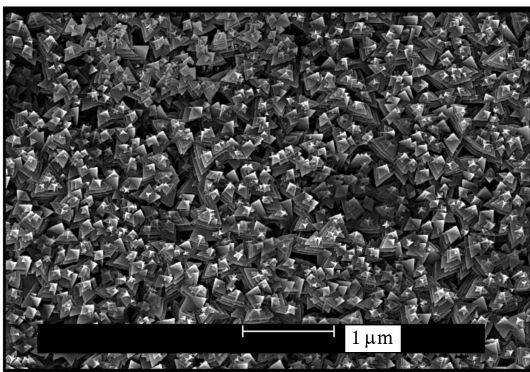


图 1 热蒸发沉积的 $\text{SrF}_2\text{-CaF}_2$ 薄膜的表面形貌 ($\times 50000$)

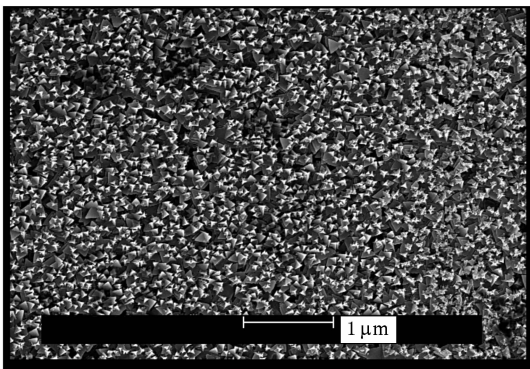


图 2 电子束沉积的 $\text{SrF}_2\text{-CaF}_2$ 薄膜的表面形貌 ($\times 50000$)

对于所沉积的混合物薄膜样品进行了附着力试验,将标准聚酯胶带的胶面牢牢地贴在膜层表面,排出气泡,迅速进行撕拉,两种样品膜层均没有被拉脱;而 BaF_2 薄膜样品则无法经受住撕拉试验. 样品在大气中放置若干时间后,膜层未见吸湿起泡及脱膜现象. 由此可见,该混合物薄膜具有较好的机械性能和环境友好特性.

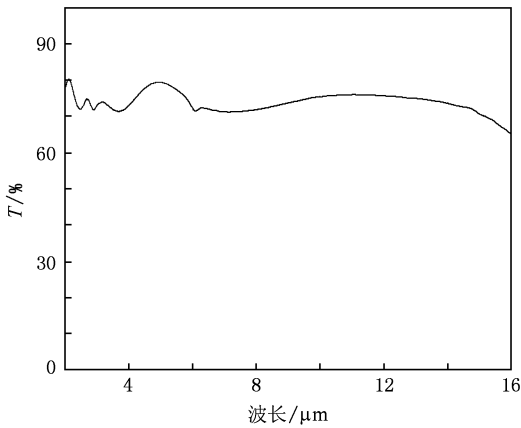


图 4 电子束沉积 SrF₂-CaF₂ 混合物薄膜的透过率

红外区内精度非常有限,很难保证拟合的精度^[6].因此,我们采用 Lorentz 谐振子模型^[7,8]作为该混合物材料的色散模型,对薄膜材料的透射光谱进行拟合,进而得到材料的光学常数.

由于薄膜是沉积在 ZnSe 基底上,基底本身也是存在一定的色散,因此,要得到比较准确的薄膜常数,基底的色散与吸收也应该考虑在内.根据基底材料的透射率曲线,我们拟合出了 ZnSe 基底的光学常数,图 5 为 ZnSe 基底的光学常数拟合曲线(N, K 分别代表材料的折射率和消光系数).在对混合物薄膜进行拟合时,基底的所有参数都使用了实际拟合值.图 4 中在 3 μm 左右出现了氟化物固有的水汽吸收峰,在拟合过程中忽略了水汽峰的影响^[9].

通过使用全局优化的 Simplex 方法和 Hooke 和 Jeeves 方法,对评价函数取最小值,计算出薄膜的厚度和 Lorentz 模型中的参量,从而得到光学常数的数值解.图 6 为 SrF₂-CaF₂ 混合物薄膜的光学常数拟

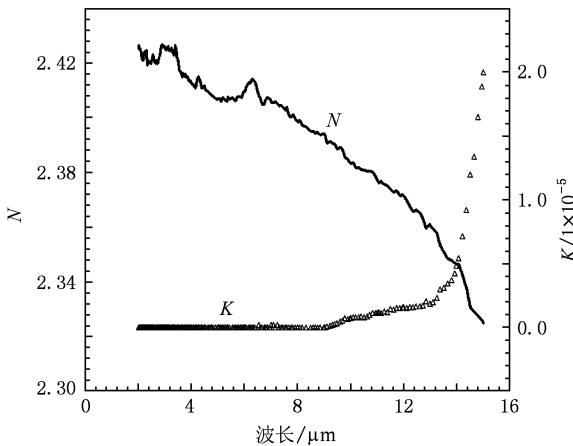


图 5 ZnSe 基底的光学常数拟合曲线

合曲线.从拟合结果可以看出, SrF₂-CaF₂ 混合物的色散比较严重,折射率小于 1.25,长波红外的吸收很小,因此非常适合作为红外宽光谱增透膜的低折射率材料.

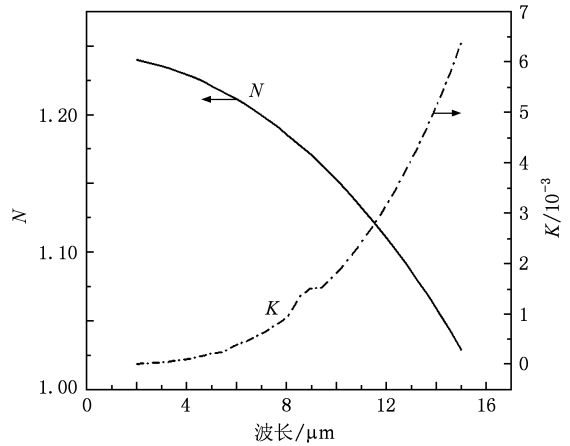


图 6 SrF₂-CaF₂ 混合物材料光学常数拟合曲线

5. 以 SrF₂-CaF₂ 混合物作为低折射率材料的宽光谱增透膜的研制

红外区域常用的高折射率镀膜材料为 Ge, ZnS, ZnSe 等,而低折射率材料多为稀土氟化物,以 YF₃, YbF₃ 等为代表.但是对于宽光谱红外增透膜,由于带宽较宽,而 YF₃, YbF₃ 等的折射率在 1.5 左右,与出射介质空气的折射率 $N = 1$ 相差较大,同时其在长波红外的吸收也比较强,对于展宽带宽、提高全波段透射率都不是很匹配.因此,在本文中使用 SrF₂-CaF₂ 混合物作为低折射率材料,设计制备出 4—15 μm 范围内光学性能良好的超宽光谱增透膜.膜系为: ZnSe | 1.928H 0.218L 0.959H 0.526L

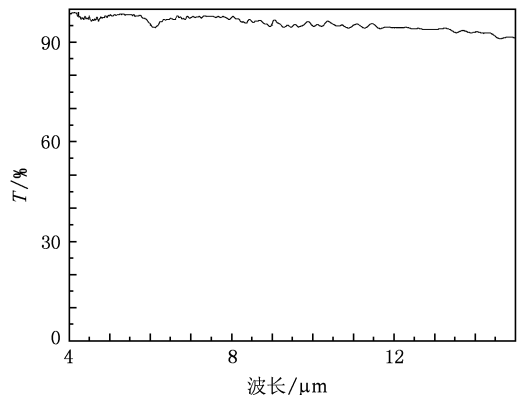


图 7 4—15 μm 宽光谱增透膜透射率曲线

0.656H 0.853L 0.378H 1.351L 0.174H | 空气, 其中 H 为 ZnS, L 为 SrF₂-CaF₂(1:1) 混合物. ZnS 采用热蒸发沉积, SrF₂-CaF₂ 采用电子束沉积, 镀膜前基片采用离子束轰击清洁. 光线入射角度为 30°. 图 7 为研制的宽光谱增透膜的实测光谱曲线, 透射率为平均值.

从图中可以看出, 全波段的平均透射率大于 95%, 且甚长波红外 13—15 μm 透射率均在 90% 以上. 这个结果说明, 我们所研究的 SrF₂-CaF₂(1:1) 混合物作为长波红外低折射率材料, 其在长波红外端的吸收较小, 对于提高透射率起了重要作用.

6. 结 论

本文分别用热蒸发和电子束沉积技术沉积了一

定厚度的 SrF₂-CaF₂(1:1) 混合物薄膜, 使用扫描电镜对其进行了表面形貌的研究, 发现电子束沉积的膜层更为致密; 同样的放大倍数下, 热蒸发沉积的 SrF₂-CaF₂(1:1) 混合物薄膜较 BaF₂ 薄膜更为致密. 通过光谱分析, 发现 SrF₂-CaF₂(1:1) 混合物具有较宽的透明区. 采用 Lorentz 谐振子模型作为其色散模型对其光学常数进行拟合, 定量地得到了该混合物在 2—15 μm 超宽区域内的 N, K 值, 填补了该数据的空白. 基于拟合所得到的光学常数数据, 我们设计制备出 30°角入射条件下, ZnSe 基底 4—15 μm 的宽光谱增透膜, 其平均透射率大于 95%, 较文献 [10] 的结果有了很大的提高. 因此, 对 SrF₂-CaF₂ 不同混合比的混合物进行深入研究, 有可能得到吸收更小的、具有不同折射率值的红外低折射率材料, 对于红外宽光谱增透膜的研究具有重要的现实意义.

-
- [1] Pellicori S F 1984 *Thin Solid Films* **113** 287
- [2] James D T, Andrew R M 1990 *Thin Solid Films* **191** 47
- [3] Evgeny N K, Elena V K, Vadim N P 2004 *Proc. SPIE* **5506** 75
- [4] Gu P F, Zheng Z R, Zhao Y J, Liu Xu 2006 *Acta Phy. Sin* **55** 6459 (in Chinese) [顾培夫、郑臻荣、赵永江、刘旭 2006 物理学报 **55** 6459]
- [5] Chen W L, Gu P F, Wang Y, Zhang Y G, Liu X 2008 *Acta Phy. Sin* **57** 4316 (in Chinese) [陈为兰、顾培夫、王颖、章岳光、刘旭 2008 物理学报 **57** 4316]
- [6] Su W T, Li B, Liu D Q, Zhang F S 2006 *Opti. Instrum.* **28** 150 (in Chinese) [苏伟涛、李斌、刘定权、张凤山 2006 光学仪器 **28** 150]
- [7] Jung Y S 2004 *Thin Solid Films* **467** 36
- [8] Mistrik J 2005 *Appl. Surf. Sci.* **244** 431
- [9] Su W T, Li B, Liu D Q, Zhang F S 2007 *Acta Phy. Sin.* **56** 2541 (in Chinese) [苏伟涛、李斌、刘定权、张凤山 2007 物理学报 **56** 2541]
- [10] Yu T Y, Zhu F R, Liu D Q, Zhang F S 2005 *Acta Opt. Sin.* **25** 171 (in Chinese) [于天燕、朱福荣、刘定权、张凤山 2005 光学学报 **25** 171]

Physical and infrared optical properties of mixed SrF_2 - CaF_2 thin films^{*}

Yu Tian-Yan[†] Qin Yang Liu Ding-Quan Zhang Feng-Shan

(*Optical Coatings and Materials Department, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China*)

(Received 25 March 2009; revised manuscript received 20 July 2009)

Abstract

The mixed SrF_2 - CaF_2 thin films with the same thickness were deposited by the techniques of resistant evaporation and electron beam evaporation respectively. The physical and infrared optical properties of the thin films were investigated. The optical constants in the infrared region were determined quantitatively which fills the gap of these data. At the same time, we provided a method to obtain gradient index films. We also used the mixed SrF_2 - CaF_2 with a proportion of 1:1 as the lower index material to deposit multilayer coatings. A broadband antireflection coatings with high optical performance was developed.

Keywords: mixed SrF_2 - CaF_2 thin films, surface morphology, infrared optical properties, broadband antireflection coatings

PACC: 4270, 4280X, 8115G, 8140T

^{*} Project supported by the Third Innovation Program of Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. B1-13).

[†] E-mail: tyan_yu@mail. sitp. ac. cn