

# 氟化物材料在深紫外波段的光学常数\*

薛春荣<sup>1)†</sup> 易 葵<sup>2)</sup> 齐红基<sup>2)</sup> 邵建达<sup>2)</sup> 范正修<sup>2)</sup>

1) 常熟理工学院江苏新型功能材料实验室, 常熟 215500

2) 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

3) 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029

(2008 年 5 月 27 日收到, 2008 年 12 月 8 日收到修改稿)

研究了紫外领域常用的 6 种大带隙的氟化物薄膜材料, 在氟化镁单晶基底上用热舟蒸发镀制了三种高折射率材料薄膜  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{GdF}_3$  和三种低折射率材料薄膜  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ; 用商用  $\lambda/400$  光谱仪测量了它们在 190—500 nm 范围的透射率光谱曲线, 用包络法研究了它们的折射率和消光系数, 研究了影响透射率和光学常数的主要因素, 给出了 6 种氟化物材料的光学常数公式和光谱色散曲线, 为紫外技术与应用研究提供了参考.

关键词: 光学常数, 包络法, 氟化物材料, 深紫外

PACC: 8115G, 7280, 8140, 4270

## 1. 引 言

随着紫外材料和技术在新的研究及应用领域的发展, 迫切需要在短波范围的高质量的机械和光学稳定的光学薄膜; 为了设计多层膜系, 精确知道薄膜材料在紫外领域的光学常数是必要的. 有关氟化物介质材料在紫外和深紫外波段的物理、机械和光学性能, 在国外已有很多文献进行报道<sup>[1-4]</sup>, 国内也有不少报道<sup>[5, 6]</sup>, 这些文章大都是对特定波长如 355 nm, 248 nm, 193 nm, 157 nm 处的光学常数进行了报道, 再加上影响薄膜光学常数的参数太多, 以致报道结果比较分散. 在国内, 到目前为止, 还没有可靠的紫外薄膜材料的光学常数的相关报道, 因此研究紫外薄膜材料的光学常数是必要的.

## 2. 氟化物光学薄膜的沉积和测量

氟化物薄膜最常用的沉积方式有电阻热蒸发 (RH), 电子束蒸发 (EB), 粒子辅助沉积 (IAD), 和粒子束溅射 (IBS). 相比较而言, 如果从光学薄膜的光学损耗方面考虑, RH 沉积方法是沉积氟化物薄膜最好的沉积方式<sup>[1-4, 7-9]</sup>. 我们在氟化镁单晶基底上用热舟蒸发以一定的沉积工艺镀制了三种高折射率

材料薄膜  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{GdF}_3$  和三种低折射率材料薄膜  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . 沉积条件如表 1 所示, 其中  $P_0$  是本底真空气压,  $P$  为沉积时的真空气压,  $D_R$  为沉积速率,  $d$  为沉积的膜层厚度. 为了改善膜的质量, 减少膜的损耗, 沉积薄膜时基板温度都加热到 250℃ 左右.

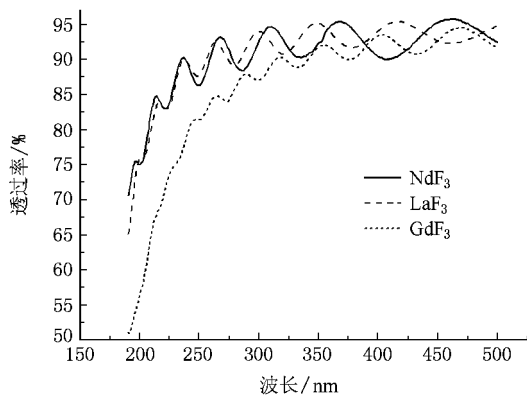
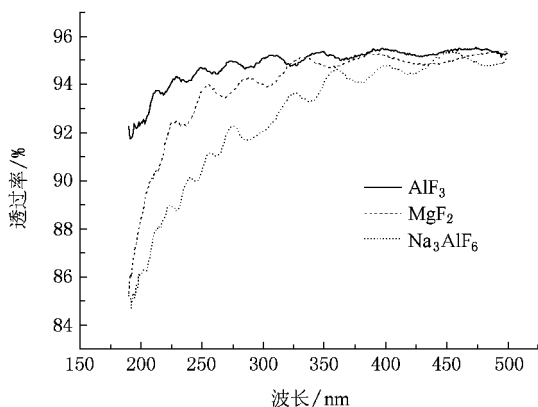
表 1 氟化物单层膜的沉积工艺参数

材料	$P_0/10^{-3}\text{Pa}$	$P/10^{-3}\text{Pa}$	$D_R/(\text{nm/s})$	$d/\text{nm}$
$\text{LaF}_3$	0.933	1.07	0.23	680
$\text{NdF}_3$	1.13	1.6	0.16	597
$\text{GdF}_3$	1.33	2.4	0.43	1007
$\text{MgF}_2$	1.33	1.47	0.21	664
$\text{AlF}_3$	1.2	1.47	0.6	947
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	1.2	1.33	0.42	1241

为了得到氟化物单层膜的光学常数, 可以用光谱仪测量膜的透过率或反射率, 再由此推导光学常数, 考虑到光谱仪的测量精度越来越高, 而且测量透过率比测量反射率更为便利和准确, 我们用商用光谱仪测量了这六种氟化物单层膜在 190—500 nm 范围的透射率光谱曲线, 如图 1 为  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$ , 和  $\text{GdF}_3$  单层膜的透过率光谱曲线, 图 2 为  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$  和  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  单层膜的透过率光谱曲线.

\* 国家自然科学基金(批准号: 60678004)资助的课题.

† E-mail: xcr163@163.com

图1 LaF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub> 和 GdF<sub>3</sub> 单层膜的透过率光谱曲线图2 MgF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub> 和 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 单层膜的透过率光谱曲线

由图 1 和图 2 的光谱曲线可以看出, 6 种氟化物单层膜的透过率光谱曲线, 在所研究的光谱范围内, 都有可以分辨的干涉峰. 图 1 与图 2 比较可知, 图 1 中高折射率材料薄膜的透过率光谱曲线的干涉峰比较明显, 在图 2 中, 由于薄膜与基底的折射率相差较小, 所以图 2 中的透射率光谱曲线的干涉峰比较小. 对于透过率光谱曲线的干涉峰比较明显的薄膜的光学常数, 可以利用包络法比较准确的得出, 但当薄膜的透过率曲线的干涉峰不明显时, 用包络法计算其光学常数误差较大. 为此, 可以把包络法与遗传算法、模拟退火、曲线拟合优化算法、计算机模拟计算等相结合<sup>[10-16]</sup>, 以提高包络法得到的光学常数的精确度.

### 3. 包络法计算氟化物的光学常数

透射率包络法是利用透射率光谱曲线的极值点数值  $T_{\lambda/2}$  (膜厚为二分之一波长整数倍处的极值) 和

$T_{\lambda/4}$  (膜厚为四分之一波长整数倍处的极值) 来计算弱吸收薄膜的光学常数, 透射率光谱曲线和其上下包络线之间的关系示意图如图 3 所示.

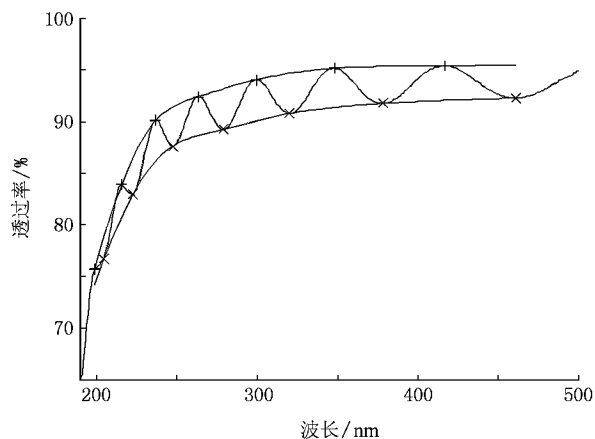


图3 透射率光谱曲线和其包络线示意图

根据文献 [10], 薄膜的透射率  $T$ , 折射率  $n$ , 薄膜的消光系数  $k$ , 薄膜厚度  $d$  的表达式分别为<sup>[10]</sup>

$$T = \frac{AX}{B - CX + DX^2}, \quad (1)$$

$$n = [Q + (Q^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (2)$$

$$k = -\frac{\lambda}{4\pi d} \ln X, \quad (3)$$

$$d \approx \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(n(\lambda_1) \cdot \lambda_2 - n(\lambda_2) \cdot \lambda_1)}, \quad (4)$$

其中

$$A = 16n_s(n^2 + k^2),$$

$$B = [(n^2 + 1)^2 + k^2] \{ (n + 1)(n + n_s^2) + k^2 \},$$

$$C = \{ (n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1) \} \\ \times \cos 2\alpha - 2k \{ (n^2 - n_s^2 + k^2) \\ + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2) \} \sin 2\alpha,$$

$$D = [(n - 1)^2 + k^2] \{ (n - 1)(n - n_s^2) + k^2 \},$$

$$Q = 2n_s \cdot \frac{T_{\text{up}} - T_{\text{low}}}{T_{\text{up}} \cdot T_{\text{low}}} + \frac{n_s^2 + 1}{2},$$

$$X = \frac{F - \sqrt{F^2 - (n^2 - 1)^3 \cdot (n^2 - n_s^4)}}{(n - 1)^3 \cdot (n - n_s^2)},$$

$$F = \frac{8n^2 n_s}{T_i},$$

$$T_i = \frac{2T_{\text{up}} \cdot T_{\text{low}}}{T_{\text{up}} + T_{\text{low}}},$$

$n_s$  为基底的折射率,  $T_{\text{up}}$ ,  $T_{\text{low}}$  分别为上下包络线在极值点处的值,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  为两相邻极大值或极小值处

的波长  $m(\lambda_1)$ 、 $m(\lambda_2)$  为其对应的折射率。

可见,在用包络法推导计算薄膜的光学常数时,只要给定了基底折射率  $n_s$  和上下包络线上的极值点的值,便可求出膜层的光学常数和膜层的厚度。因此,用包络法计算得到的薄膜的光学常数的准确度和精确度,是由基底折射率  $n_s$  和上下包络线上极值点的选取决定的。

### 3.1. 深紫外波段基底折射率对光学常数的影响

波长越短,透明基底材料越少。在深紫外波段,波长的减小和电子能量的增大,大大限制了深紫外波段对基底材料的选择。综合考虑基底材料的光学和环境性能,在深紫外波段可用的基底材料主要有紫外级石英(JGS1)、氟化镁单晶( $MgF_2$ )和氟化钙单晶( $CaF_2$ )。图4是它们的折射率光谱曲线。

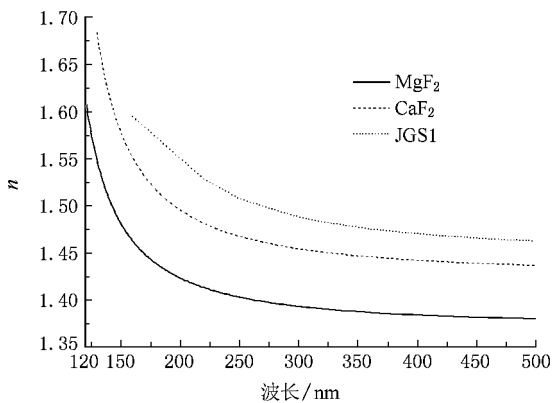


图4 深紫外波段常用基底的折射率光谱曲线

由图4可以看出,在长波段,如可见波段,基底折射率  $n_s$  的色散很小,一般都可以把基底折射率处理为一个常数,但在深紫外波段,基底折射率有明显的色散,因此必须考虑基底折射率色散的影响。但遗憾的是很多材料手册都没有给出深紫外基底材料如紫外级石英(JGS1)、氟化镁单晶( $MgF_2$ )和氟化钙单晶( $CaF_2$ )在深紫外波段的色散关系。因此在用于深紫外波段时,必须对所用基底的折射率进行测量或计算。对于如何精确测量和确定这些基底材料在深紫外波段折射率的色散关系,国外已经有很多文章报道<sup>[17-19]</sup>。我们在实验室用 Lambda900 光谱仪测量基底材料在深紫外波段的光谱曲线时,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。对于更短波长如 190 nm 以下波段的光谱曲

线,我们是在国家同步辐射实验室的真空紫外实验站测定的,测量过程始终保持适当的真空环境,以消除空气中的水、氧气等对测量结果的影响。有关基底折射率在紫外—真空紫外波段的准确测量和计算,我们用另外一篇文章进行了详细的说明。

基底折射率的色散关系确定以后,在环境温度变化不大<sup>[17-19]</sup>的情况下,所用基底的折射率的色散关系基本上是可用的。而且在用 Macleod 薄膜设计软件中内置的包络法计算薄膜的光学常数时,对于透明基底,只要给出基底材料在所研究的波段内的透过率光谱曲线,Macleod 薄膜设计软件就可以根据内置的算法自动确定基底的折射率色散关系;对于吸收基底,需要同时给出基底的透过率和反射率光谱曲线。因此,只要基底材料在深紫外波段的透射率和反射率的光谱曲线的测量方法得当,基底折射率色散误差对薄膜光学常数的影响可以不用考虑。

为进一步明确基底折射率误差对薄膜光学常数的影响,我们用 Macleod 薄膜设计软件中内置的包络法比较了折射率色散略有不同的基底上的同一薄膜的透过率。研究表明,在 200 nm 处,基底折射率相差 0.01 时,引起的薄膜透过率的差值为 0.003,在波长越长处,相同基底折射率的差值对薄膜透过率的影响越小。

### 3.2. 包络点的选取对光学常数的影响

包络法求解薄膜光学常数的主要依据是薄膜透过率的两个包络函数。由图3透射率光谱曲线和其包络线示意图可以看出,在透过率光谱中,任何一波位上均可找到一对极大值与极小的透过率值,利用这一对极值,便可计算出薄膜在该波位的光学常数。极值点允许提取薄膜厚度,然后用它完成光学常数提取。由上面的公式  $n = [Q + (Q^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2}$  和  $Q = 2n_s \cdot \frac{T_{up} - T_{low}}{T_{up} \cdot T_{low}} + \frac{n_s^2 + 1}{2}$  也可以看出,薄膜折射率  $n$  的精度在很大程度上依赖于两个包络函数  $T_{up}$  和  $T_{low}$  的精确性。同理,消光系数  $k$  和厚度  $d$  的精度也依赖于上下包络线上极值点选取的精确性。而且,薄膜厚度  $d$ 、折射率  $n$ 、和消光系数  $K$  在包络法中是相互关联的。

为进一步明确包络线上极值点取值偏差,对薄膜光学常数的影响,我们用 Macleod 薄膜设计软件中内置的包络法,比较了极值点选取略有偏差时,对薄膜厚度和薄膜复折射率的影响。如对于一个厚度

为 936.69 的薄膜, 它的透过率曲线、包络线、和极值点如图 5 所示. 我们考查第二个极值点, 该极值点位于  $\lambda = 200.65 \text{ nm}$  处, 该处的透过率  $T = 71.647\%$ , 折射率  $n = 1.61348$ , 消光系数  $k = 4.44 \times 10^{-3}$ .

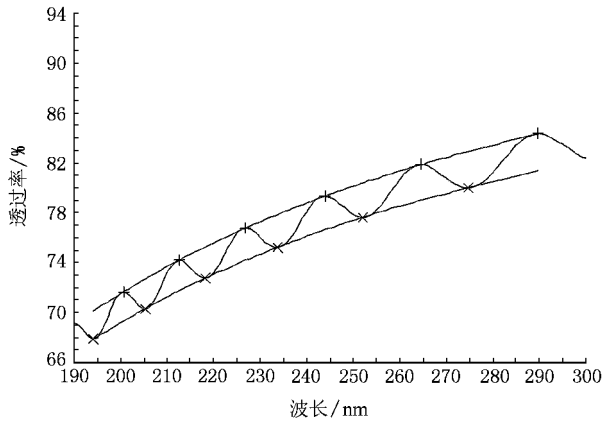


图 5 厚 932.69 的薄膜的透过率曲线、包络线、和极值点的示意图

如果我们选择极值点时, 极值点的左右位置发生了偏离, 如第二个极值点向右移动了 1 nm, 即该极值点移动到了  $\lambda = 201.65 \text{ nm}$  处, 而其他条件不变, 即该处的透过率仍然是  $T = 71.647\%$ , 如图 6 所示. 在这种情况下利用 Macleod 薄膜设计软件中内置的包络法得出的该处的折射率  $n = 1.62151$ , 消光系数  $k = 4.48 \times 10^{-3}$ , 显然, 折射率和消光系数的值都偏大. 这种情况下对薄膜厚度没有影响.

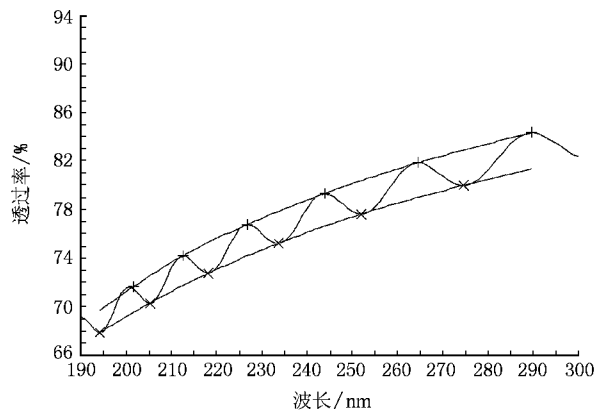


图 6 第二个极值点向右偏移 1 nm 时的透过率曲线、包络线、和极值点的示意图

如果我们在选择极值点时, 极值点的左右位置没有偏离, 而极值点的高低发生了偏离, 如第二个极值点的透过率增加了 1%, 即该极值点  $\lambda = 200.65 \text{ nm}$  处的透过率变为  $T = 72.647\%$ , 如图 7 所示. 在这种情况下利用 Macleod 薄膜设计软件中内置的包

络法得出的该处的折射率  $n = 1.61352$ , 消光系数  $k = 4.2 \times 10^{-3}$ , 薄膜厚度  $d = 932.67 \text{ nm}$ . 显然, 折射率增大了, 消光系数和厚度的值都减小了.

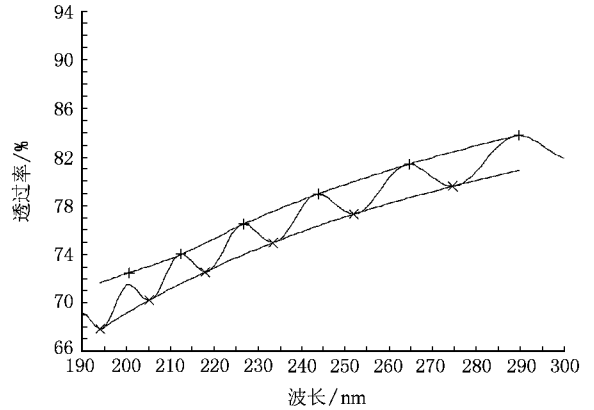


图 7 第二个极值点的透过率增大了 1% 时的透过率曲线、包络线、和极值点的示意图

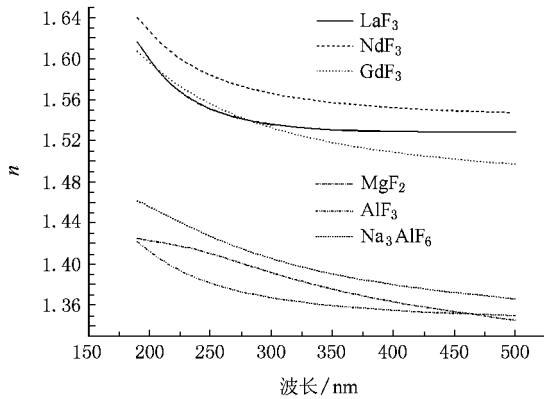
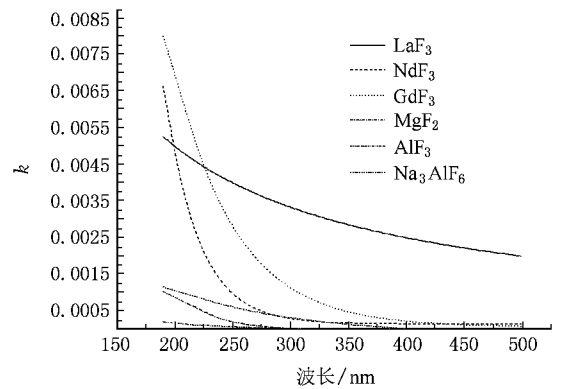
由以上分析可以看出, 在深紫外波段, 用薄膜的透射率光谱和包络法求解薄膜的光学常数时, 为了提高计算精度, 一是要精确测量基底的透过率光谱, 这个问题应该主要从测试仪器和测试环境上加以改进; 二是要精确选择包络线上极值点的位置. 这个问题解决的主要思路是通过一些优化算法, 利用计算机, 快速搜索符合条件的极值点. 到现在为止已经有很多文章都对这方面的工作进行了报道, 如把包络法与遗传算法、模拟退火、曲线拟合优化算法等相结合<sup>[10-16]</sup>.

### 3.3. 氟化物的光学常数

本文利用透射光谱和优化的包络技术计算得到了 6 种氟化物的折射率和消光系数在极值点处的光学常数. 然后由柯西色散公式  $n(\lambda) = A_1 + \frac{A_2}{\lambda^2} + \frac{A_3}{\lambda^4}$  与指数色散公式  $k(\lambda) = A_4 + A_5 \exp\left(\frac{\lambda}{A_6}\right)$ , 对所得到的这些极值点处的光学常数用最小二乘法进行曲线拟合, 便可得到薄膜材料在所测波段内的折射率.  $A_1 - A_6$  为用最小二乘法进行曲线拟合时得到的系数, 其取值如表 2 所示. 图 8 和图 9 分别为 6 种氟化物薄膜的折射率和消光系数的光谱曲线. 为了验证所得结果的可靠性, 我们比较了文献报道较多的  $\text{MgF}_2$  和  $\text{LaF}_3$  薄膜, 比较发现, 本文所得到的  $\text{MgF}_2$  和  $\text{LaF}_3$  的光学常数在所测波段范围内与文献报道<sup>[3, 20-25]</sup>的基本一致, 由此证明了本文得到的各种材料光学常数的可靠性.

表 2 参数取值

	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$
LaF <sub>3</sub>	1.53215	1460.451	$1.67 \times 10^8$	$5.14 \times 10^{-5}$	4.8580884	-28.8136
NdF <sub>3</sub>	1.54105	1364.383	83129382	0.000145	4.7823166	-28.8926
GdF <sub>3</sub>	1.47729	5238.094	18740997	$5.98 \times 10^{-5}$	0.3079412	-53.031
AlF <sub>3</sub>	1.34236	1864.119	38186608	0.000019	0.0149568	-43.6372
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	1.34192	6679.986	83549329	-0.00015	0.0088917	-101.547
MgF <sub>2</sub>	1.31225	9560.322	$2.13 \times 10^8$	$-1.2 \times 10^{-5}$	0.9245473	-29.8639

图 8 LaF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub>, GdF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, 和 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 单层膜的折射率图 9 LaF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub>, GdF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub> 和 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 单层膜的消光系数

由图 8 可以看出,三种高折射率薄膜的折射率与三种低折射率薄膜的折射率在 190—500 nm 范围相差较大,在膜系设计中可以组成高低折射率材料对设计各种实用的薄膜器件。

由图 9 可以看出,所研究的所有材料在短波段吸收较大,在长波段吸收较小,相比而言,高折射率薄膜材料的吸收比低折射率薄膜材料的吸收大很多,因此在组成膜系时,膜系的吸收主要来自高折射率薄膜。

## 4. 结 论

通过测量 6 种氟化物单层膜透过率曲线,采用优化的包络法研究了六种薄膜材料的折射率和消光系数,研究了影响透射率和光学常数的主要因素,给出了 6 种氟化物材料的光学常数公式和光谱色散曲线。研究表明,所选取的 6 种高、低折射率薄膜材料的折射率相差较大,在膜系设计中可以组成高、低折射率材料对,设计各种实用的薄膜器件。在高低折射率材料组成的多层膜系中,膜系的吸收主要来自高折射率薄膜材料。这一系列的实验结果,对目前紫外技术与应用研究具有重要意义。

[1] Niisaka S, Saito T, Saito J, Tanaka A, Matsumoto A, Otani M, Biro R, Ouchi C, Hasegawa M, Suzuki Y, Sone K 2002 *Appl. Opt.* **41** 3242

[2] Taki Y 2004 *Vacuum* **74** 431

[3] Ristau D, Günster S, Bosch S, Duparré A, Masetti E 2002 *Appl. Opt.* **41** 3196

[4] Quesnel E, Dumas L, Jacob D, Peiro F 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 2869

[5] Yuan J M, Yi K, Qi H J 2004 *Chinese Journal of Lasers* **31** 477 (in Chinese) [袁景梅、易 葵、齐红基 2004 中国激光 **31** 477]

[6] Shang S Z, Shao J D, Fan Z X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1941 (in Chinese) [尚淑珍、邵建达、范正修 2008 物理学报 **57** 1941]

[7] Robic J Y, Muffato V, Chaton P, Ida M 1994 *Proc. SPIE* **2253** 195

[8] Cook J G, Yousefi G H, Das S R, Mitchell D F 1992 *Thin Solid Films* **217** 87

- [ 9 ] Yusuke T and Kenichi M 2002 *Thin Solid Films* **420** 30
- [ 10 ] Ho T H 2002 *Master Thesis* ( Taiwan Institute of Optical Science of National Central University ) p12 ( in Chinese ) [ 何聪慧 2002 硕士学位论文( 台湾国立中央大学光电所 ) 第 12 页 ]
- [ 11 ] Zhen H Z 1995 *IEEE Transaction on Semiconductor Manufacturing* **8** 340
- [ 12 ] Xia Z L , Xue Y Y 2003 *Journal of Wu T* ( Information & Management Engineering ) **25** 73 ( in Chinese ) [ 夏志林、薛亦渝 2003 武汉理工大学学报 **25** 73 ]
- [ 13 ] Shu C C , Bertrand G , Macleod H A 1995 *Appl. Opt.* **34** 7355
- [ 14 ] Pekker D , Pekker L A 2003 *Thin Solid Films* 2003 **425** 203
- [ 15 ] Schmidt E 1968 *Appl. Opt.* **8** 1905
- [ 16 ] Swanepoel R 1983 *J. Phys. E : Sci. Inrm.* **16** 1214
- [ 17 ] Malitson I H 1965 *Journal of the optical society of America* **55** 1205
- [ 18 ] Malitson I H 1963 *Appl. Opt.* **2** 1103
- [ 19 ] Dodge M J 1984 *Appl. Opt.* **23** 1980
- [ 20 ] Yuan J M , Tang Z S , Qi H J 2003 *Acta Opt. Sin.* **23** 984 ( in Chinese ) [ 袁景梅、汤兆胜、齐红基 2003 光学学报 **23** 984 ]
- [ 21 ] Zukic M , Torr D G , Spann J F 1990 *Appl. Opt.* **29** 4284
- [ 22 ] Shang S Z , Shao J D , Fan Z X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1946 ( in Chinese ) [ 尚淑珍、邵建达、范正修 2008 物理学报 **57** 1946 ]
- [ 23 ] Rainer F , Lowdermilk W H , Milam D 1985 *Appl. Opt.* **24** 496
- [ 24 ] Wood O R , Craighead H G , Sweeney J E 1984 *Appl. Opt.* **23** 3644
- [ 25 ] Liu M C , Lee C C , Kaneko M 2006 *Opt. Eng.* **45** 1

## Optical constants of fluoride films in the DUV range<sup>\*</sup>

Xue Chun-Rong<sup>1,2,3,†</sup> Yi Kui<sup>2)</sup> Qi Hong-Ji<sup>2)</sup> Shao Jian-Da<sup>2)</sup> Fan Zheng-Xiu<sup>2)</sup>

1) *Jiangsu Laboratory of Advanced Functional Materials , Changshu Institute of Technology , Changshu Jiangsu 215500 , China* )

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

3) *NSRL , University of Science and Technology of China , Hefei 230029 , China* )

( Received 27 May 2008 ; revised manuscript received 8 December 2008 )

### Abstract

High-refractive-index materials such as  $\text{LaF}_3$  ,  $\text{NdF}_3$  and  $\text{GdF}_3$  and low-refractive-index materials such as  $\text{MgF}_2$  ,  $\text{AlF}_3$  and  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  single thin films are deposited by a resistive-heating boat at different deposited rates and specific substrate temperatures on single crystal  $\text{MgF}_2$  substrate. Transmittances of all fluoride thin films are measured through commercial spectrometer in the ambient atmosphere. Optical constants of these films are determined by the envelope method and the factors effecting optical constants are studied. Result of this work may play an important role in the design and manufacture of cost-effective , mechanically and optically stable optical coatings for the VUV region.

**Keywords** : optical constants , envelope method , fluoride materials , deep ultraviolet

**PACC** : 8115G , 7280 , 8140 , 4270

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60678004 ).

<sup>†</sup> E-mail : xer163@163.com