

文章编号 1004-924X(2017)11-2823-06

真空紫外波段 Al 膜保护层 MgF₂ 的光学常数

王凤丽^{1,2*}, 张壮壮^{1,2}, 王占山^{1,2}, 周洪军³, 霍同林³

(1. 同济大学 教育部先进微结构材料重点实验室, 上海 200092;

2. 同济大学 物理科学与工程学院, 上海 200092;

3. 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029)

摘要: 由于 Al 膜的保护层 MgF₂ 薄膜的光学常数对 Al/MgF₂ 高反射镜的性能有极大的影响, 本文研究了获取 MgF₂ 薄膜光学常数的方法。用热蒸发的方法在室温 B270 基底上镀制了 3 块不同 MgF₂ 厚度的 Al/MgF₂ 反射镜样品, 通过掠入射 X 射线小角反射方法表征样品, 获得了膜层厚度和粗糙度。在国家同步辐射实验中心计量站测试了入射角为 5° 时, 样品在 105~130 nm 波段的反射率。在 Al/MgF₂ 膜层的厚度和 Al 的光学常数已知条件下, 依据菲涅尔公式, 得出了满足某波长处样品反射率的等值曲线, 然后从三条曲线的交点得出了 MgF₂ 薄膜在 108~128 nm 波段的光学常数。对比和分析显示, 利用此方法得到的 108~128 nm 波段 MgF₂ 薄膜光学常数计算的反射率曲线和实际测试得到的反射率曲线吻合较好。

关键词: 真空紫外; 反射镜; 保护层; 光学常数; 菲涅尔公式; 热蒸发

中图分类号: O484.4 文献标识码: A doi:10.3788/OPE.20172511.2823

Optical constant of MgF₂ coatings for Al/MgF₂ mirror in vacuum ultraviolet region

WANG Feng-li^{1,2*}, ZHANG Zhuang-zhuang^{1,2}, WANG Zhan-shan^{1,2}, ZHOU Hong-jun³, HUO Tong-lin³

(1. Key Laboratory of Advanced-Structured Micro-Materials, Ministry of Education,
Institute of Precision Optical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. National Synchrotron Radiation Laboratory,

University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

* Corresponding author, E-mail: wangfengli@tongji.edu.cn

Abstract: As the optical constant of MgF₂ over-coated Al mirror effects its optical performance greatly, this paper explores the method to obtain the optical constant. Three Al/MgF₂ mirror samples covered by MgF₂ coatings with different thicknesses were deposited on B270 substrates at room temperature by thermal evaporation method. The layer structures of the samples such as the thickness and the roughness were characterized by the grazing incidence X-ray reflectometry. The reflectivities of the samples at a incidence angle of 5° were measured in 105—130 nm region at the National Synchrotron Radiation Laboratory(NSRL). Finally, the optical constant of MgF₂ for Al/MgF₂ mirror

收稿日期: 2017-06-05; 修订日期: 2017-06-28.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No. 11573020); 国家重大仪器开发专项 (No. 2012YQ04016403; No. 2012YQ13012505)

was obtained by Fresnel formulas at given wavelength and corresponding reflectivity when the coating thicknesses of MgF_2 , Al, and the optical constant of Al have been known. The common intersection point of the curves of three MgF_2 coatings with different thickness for Al/ MgF_2 mirror determines the optical constant of MgF_2 coating at given wavelength. The analysis and comparison show that calculated reflectivity from optical constants of this work agrees well with measured reflectivity curves in 108—128 nm region.

Key words: vacuum ultraviolet; mirror; protective layer; optical constant; Fresnel formulas; thermal evaporation

1 引言

Al/ MgF_2 高反射镜是真空紫外波段重要的元件,并在空间天文光学仪器和同步辐射光束线等方面得到了广泛的应用^[1-3]。 MgF_2 薄膜是 Al 膜保护层,其光学常数极大地影响了 Al/ MgF_2 高反射镜的性能。目前,常用的光学常数基于 MgF_2 晶体^[4],在 113 nm 以上波段其吸收系数为 0,但实际制备的 Al/ MgF_2 膜的反射率表明 MgF_2 薄膜是有吸收的^[5-6]。影响薄膜光学常数的因素较多,实际制备的 Al/ MgF_2 反射镜性能和理论设计有较大差距^[7-8],然而在真空紫外波段 MgF_2 薄膜光学常数的相关研究却很少,因此获取 MgF_2 薄膜的光学常数是至关重要的。

目前获取薄膜光学常数的方法有包络法^[9-10]、全光谱拟合法^[11], R- θ 法^[12-14], R- d 法^[15-16]。包络法求解光学常数时要求反射或透射曲线有几个峰或谷,薄膜的厚度为研究波长的几倍,而 115~140 nm 波段的 Al/ MgF_2 反射镜中 MgF_2 的厚度小于 50 nm^[17],无法使用包络法。全光谱拟合法通过数值计算拟合测试曲线,反演得到薄膜的光学常数,这种方法需要先获得基板的光学常数且计算过程复杂。R- θ 法是在已知入射光束的偏振状态下,通过改变测量角度获得薄膜在某一波长处的反射率,此时反射率是入射角度、薄膜的 n 和 k 的函数,通过多个方程求解获得薄膜的光学常数,这种方法需要已知基板的光学常数。R- d 法是在高反射 Al 薄膜表面制备不同厚度的 ZnSe 和 MgF_2 等单层保护薄膜,测得近正入射条件下的反射率,在已知 Al 膜厚度、光学常数以及表面层厚度时,反射率仅是保护层薄膜 n 和 k 的函数,通过多个方程求解可以获得某波长下薄膜的光学常数,这种方法不需要已知光源的偏振状态和基板的光学常数。

本文采用热蒸发方法在室温基板上镀制了

3 块 Al/ MgF_2 反射镜,Al 膜厚度大于 70 nm, MgF_2 膜的厚度不同,用掠入射 X 射线小角反射率和合肥同步辐射束线测试获得薄膜的膜层厚度、粗糙度以及 105~130 nm 波段 5°入射角下的反射率,采用 R- d 方法获得了 MgF_2 薄膜在 108~128 nm 波段的光学常数,由此计算的 Al/ MgF_2 膜的反射率与测试结果比较吻合。

2 原理

已有较多文献报道了 Al 膜的光学常数^[4,18],在 190 nm 波段以下,在 Al 膜厚度大于 50 nm 时,反射率达到饱和,一般取 Al 膜厚度为 70~100 nm,此时入射光束传播不到基板表面。Al/ MgF_2 样品可以看作空气/ MgF_2 /Al/基板,具有 3 个反射界面,在真空紫外波段不用考虑基板对反射率的影响。近正入射某波长处的反射率是铝膜厚度、Al 的光学常数、 MgF_2 膜厚度及其光学常数的函数。已知 Al 膜厚度和光学常数以及 MgF_2 膜厚度时,反射率只是 MgF_2 膜的光学常数 n 和 k 的函数。对于一组膜系,可有很多 (n, k) 组合满足某一波长处的反射率,因此,当以 n 作为横坐标, k 作为纵坐标时可以得到某一波长处的反射率等值线,几组膜系可以画出几条反射率等值线,等值线交点即为薄膜的 n 和 k 值。本文利用菲涅尔递推公式和表示薄膜粗糙度的 Debye-Waller 因子^[19],用 Matlab 编程获得了某一波长反射率下不同 Al/ MgF_2 样品的反射率等值线。几条反射率等值线的交点是该波长处 MgF_2 薄膜的光学常数。改变波长,重新计算几块样品的反射率等值线就可以获得 MgF_2 薄膜在不同波长处的光学常数。

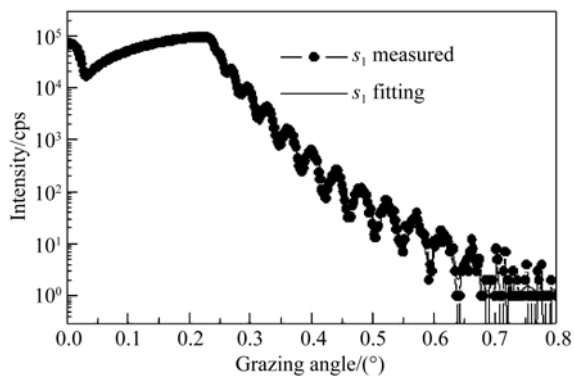
3 实验与测试

在超高真空镀膜机上^[20]用热舟蒸发方式镀制

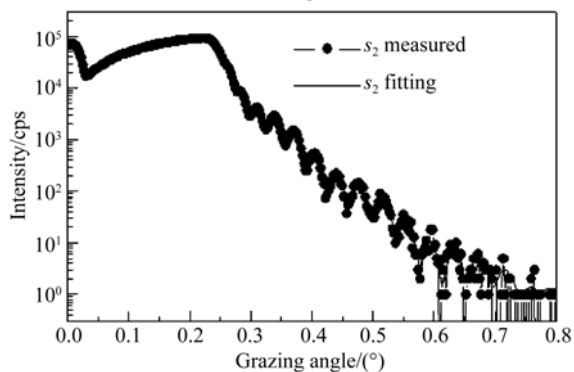
3 块 Al/MgF₂ 样品,Al 膜的厚度都大于 70 nm, MgF₂ 薄膜厚度不同,样品编号依次为 s₁, s₂ 和 s₃。实验使用直径为 30 mm 的 B270 基板,经原子力显微镜测试基板的粗糙度为 0.78 nm。采用石英晶振法监控薄膜的蒸发速率和膜层厚度。镀膜设备的本底真空度优于 7.0 × 10⁻⁵ Pa,镀膜时的真空度优于 2.0 × 10⁻³ Pa,Al 的蒸发速率约为 2.7 nm/s,MgF₂ 的蒸发速率约为 0.8 nm/s。

使用 Bede 公司生产的 D1 高分辨 X 射线衍射仪对实验制备的样品进行了 8 keV 掠入射 X 射线小角反射率测试(LA X-ray Reflectometry, LAXRR),结果如图 1 所示。LAXRR 测试可以得到样品的反射光强随掠入射角的变化曲线。对于周期多层膜,利用修正的布拉格公式根据各个衍射峰对应的掠入射角和衍射级次可以获得周期厚度 D^[21]。利用衍射仪 REFS 软件对测试曲线进行拟合,可以得到两种材料的厚度和粗糙度等信息^[22]。对于单层膜、两层膜以及非周期多层膜,也可以测得样品的反射光强随掠入射角的变化曲线。这些薄膜不像周期多层膜那样有规律,衍射峰规律不明显,但是可以通过软件拟合获得薄膜的厚度和粗糙度,为薄膜元件研究提供信息。

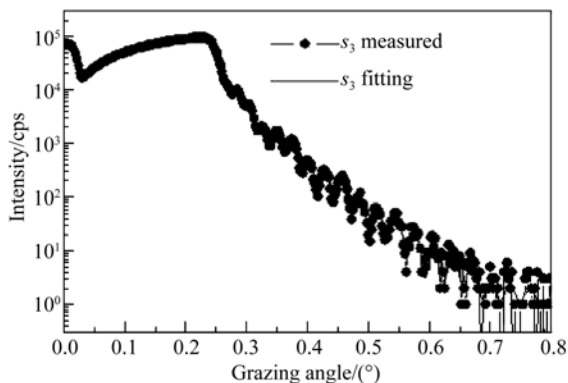
在合肥国家同步辐射实验中心计量站上测试了入射角为 5° 时,Al/MgF₂ 样品在 105~130 nm 波段的反射率,结果如图 2 所示。



(a) s₁



(b) s₂



(c) s₃

图 1 Al/MgF₂ 样品掠入射 X 射线反射率测试和拟合曲线
Fig. 1 Grazing incidence X-ray reflectivity curves and their fitted curves for Al/MgF₂ samples

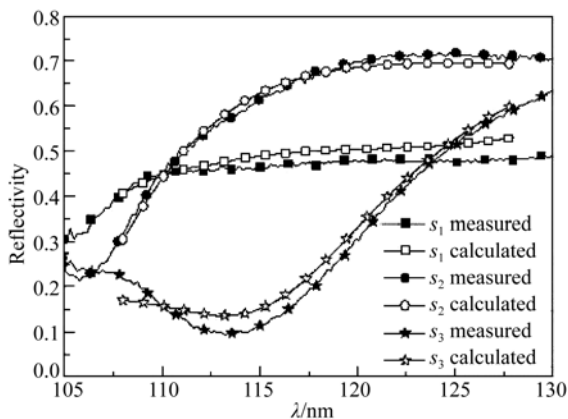


图 2 在 5° 入射角下 Al/MgF₂ 的测试与理论反射率曲线
Fig. 2 Measured and calculated reflectance curves of Al/MgF₂ samples using optical constant of MgF₂ obtained at incident angle of 5°

4 实验结果与讨论

Canfield 等人^[5,21] 提出,在 Al/MgF₂ 薄膜沉积过程中 Al 和 MgF₂ 之间会形成薄的氧化层,拟合 LAXRR 时采用了 MgF₂/Al₂O₃/Al 三层膜结构,获得膜层厚度和粗糙度,如表 1 所示。Canfield^[5] 研究发现 MgF₂ 保护层厚度小于 10 nm 时,Al/MgF₂ 反射镜的反射率下降得很快,在 MgF₂ 保护层厚度为 25 nm 时反射镜在大气内 25 h 的反射率几乎没有变化。同时 Al 和 MgF₂ 制备的时间间隔也会造成 Al/MgF₂ 反射镜的反射率下降,因此在拟合 LAXRR 数据时,Al₂O₃ 的厚度不是一个固定的量而是一个变量。从表 1 可以看出,随着 MgF₂ 厚度的增加,Al₂O₃ 的厚度逐渐减小。

表 1 Al/MgF₂ 样品结构参数
Tab.1 Parameters of Al/MgF₂ samples (nm)

薄膜	s ₁		s ₂		s ₃	
	厚度	粗糙度	厚度	粗糙度	厚度	粗糙度
MgF ₂	15.36	2.38	23.97	2.43	39.18	2.39
Al ₂ O ₃	1.23	0.25	0.47	0.26	0.36	0.26
Al	72.98	1.43	77.10	1.44	91.20	1.45

利用表 1 中 Al、Al₂O₃ 和 MgF₂ 薄膜的厚度、粗糙度以及 Al 和 Al₂O₃ 的光学常数^[4],采用本文提出的方法计算了 108~128 nm 波段的反射率等值线。图 3 给出了 109.0, 121.6 和 128.0 nm 3 个波长处不同反射镜样品的反射率等值曲线。放大交点附近区域后,发现 3 条反射率等值线并没有相交于一点,而是在一个小的范围内变化,这可能是由反射率测试误差, LAXRR 数据拟合得到的薄膜厚度误差, Al 和 Al₂O₃ 光学常数与制备薄膜间的偏差等因素造成的。在每一个波长点选取光学常数时,用误差棒代表取值与 3 条曲线交点的偏差。多波长计算、取交点得到 108~128 nm 波段 MgF₂ 的光学常数。

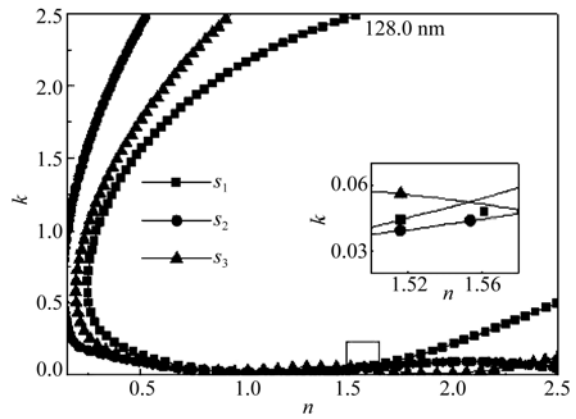


图 3 在 109.0, 121.6 和 128.0 nm 波长处三块样品的反射率等值线

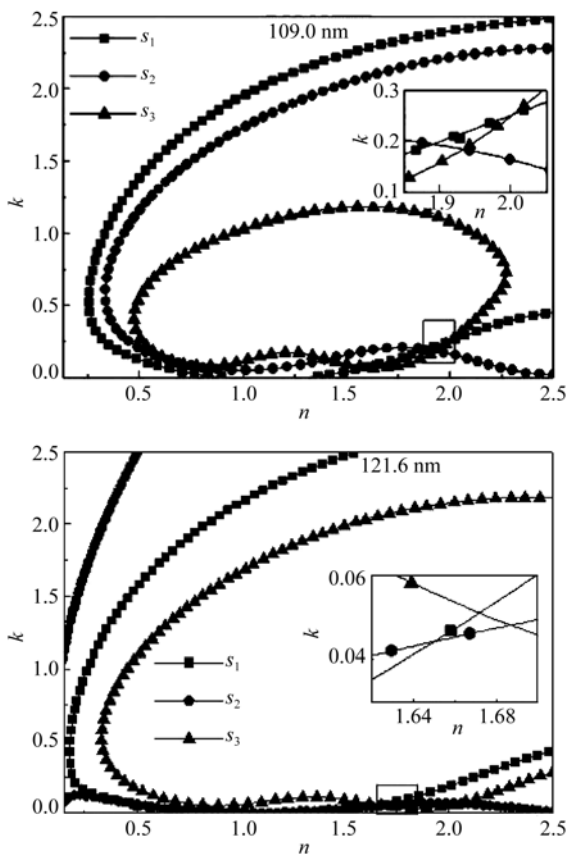
Fig. 3 Isoreflectance of three samples at wavelengths of 109.0, 121.6, 128.0 nm respectively

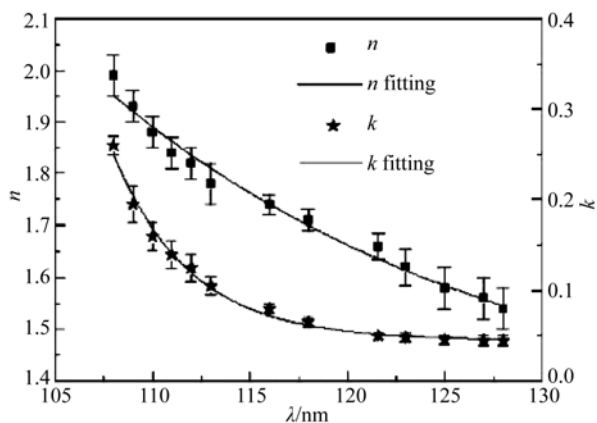
由于 MgF₂ 薄膜在波长大于 108 nm 后吸收较弱, Cauchy 色散公式适用于弱吸收薄膜, 因此根据 Cauchy 色散公式^[9, 23-24] $n(\lambda) = A_0 + \frac{A_1 \cdot 10^4}{\lambda^2}$

+ $\frac{A_2 \cdot 10^9}{\lambda^4}$ 和指数吸收公式^[6] $k(\lambda) = A_3 +$

$A_4 \exp\left(\frac{\lambda}{A_5}\right)$, 对得到的光学常数进行最小二乘法

拟合, 获得 MgF₂ 薄膜在 108~130 nm 波段的光学常数拟合曲线, 如图 4 所示。其中, A₀, A₁, A₂, A₃, A₄, A₅ 的值分别为 1.324, -0.548, 0.149, 0.045, 1.666 × 10¹¹ 和 -3.939。用图 4 拟合得到的光学常数重新计算实验制备的 Al/MgF₂ 样品的反射率, 结果如图 2 所示。对比测试和计算曲线发现, s₂ 样品反射率的计算曲线和实测曲线吻合得较好, s₁ 和 s₃ 样品反射率的计算曲线和实测曲线有一定偏差, 这是因为计算反射率时采用的光学常数在反射率等值线相交范围内, 和实际反射率等值线有一定差距。以 109.0 nm 波长处为例, 拟合得到的光学常数 n=1.928, k=0.205, 从图 3 中 109.0 nm 反射率等值线的放大图可以看到, 当 n=1.928 时, s₃ 样品反射率等值线对应的消光系数 k 明显低于 0.205, 因此 s₃ 样品在 109.0 nm 处计算的反射率低于实测反射率。



图 4 MgF₂ 薄膜在 108~128 nm 的光学常数Fig. 4 Optical constants of MgF₂ in 108—128 nm

参考文献:

- [1] CULHANE J L, DOSCHEK G A, WATANABE T, *et al.*. The extreme UV imaging spectrometer for the JAXA Solar-B mission [J]. *SPIE*, 2006, 6266: 62660T.
- [2] ZHUPANOV V, VLASENKO O, SACHKOV M, *et al.*. New facilities for Al+MgF₂ coating for 2-m class mirrors for UV [J]. *SPIE*, 2014, 9144: 914435.
- [3] HUMM D C, PAXTON L J, CHRISTENSEN A B, *et al.*. Design and performance of the Global Ultraviolet Imager (GUVI) [J]. *SPIE*, 1998, 3445: 2-12.
- [4] PALIK E D. *Handbook of Optical Constants of Solids II* [M]. London: Academic Press, 1991.
- [5] CANFIELD L R, HASS G, WAYLONIS J E. Further studies on MgF₂-Overcoated aluminum mirrors with highest reflectance in the vacuum ultraviolet [J]. *Applied Optics*, 1966, 5(1): 45-50.
- [6] HUTCHESON E T, HASS G, COX J T. Effect of deposition rate and substrate temperature on the vacuum ultraviolet reflectance of MgF₂-and LiF-Overcoated aluminum mirrors [J]. *Applied Optics*, 1972, 11(10): 2245-2248.
- [7] QUESNEL E, DUMAS L, JACOB D, *et al.*. Optical and microstructural properties of MgF₂ UV coatings grown by ion beam sputtering process [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2000, 18(6): 2869-2876.
- [8] QUIJADA M A, RICE S, MENTZELL E. Enhanced MgF₂ and LiF over-coated Al mirrors for FUV space astronomy [J]. *SPIE* 2012, 8450: 84502H.
- [9] 薛春荣, 易葵, 齐红基, 等. 氟化物材料在深紫外波段的光学常数[J]. *物理学报*, 2009, 58(7): 5035-5040.
- XUE CH R, YI K, QI H J, *et al.*. Optical constants of fluoride films in the DUV range [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(7): 5035-5040. (in Chinese)
- [10] SWANEPOEL R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon [J]. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1983, 16(12): 1214-1222.
- [11] ZUKIC M, TORR D G, SPANN J F, *et al.*. Vacuum ultraviolet thin films. I-Optical constants of BaF₂, CaF₂, LaF₃, MgF₂, Al₂O₃, HfO₂ and SiO₂ thin films. II-Vacuum ultraviolet all-dielectric narrowband filters [J]. *Applied Optics*, 1990, 29(28): 4284-4292.
- [12] LARRUQUERT J I, KESKI-KUHA R A M. Far ultraviolet optical properties of MgF₂ films deposited by ion-beam sputtering and their application as protective coatings for Al [J]. *Optics Communications*, 2003, 215(1-3): 93-99.
- [13] DAUER V. Optical constants of lithium fluoride thin films in the far ultraviolet [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2000, 17(2): 300-303.
- [14] HUNTER W R. Optical constants of metals in the extreme ultraviolet. II. Optical constants of aluminum, magnesium, and indium at wavelengths shorter than their critical wavelengths [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1964, 54(2): 208-212.
- [15] BRIDOU F, CUNLOT-PONSARD M, DESVIGNES J M, *et al.*. Experimental determination of optical

5 结 论

本文用热蒸发方法制备了 3 块 MgF₂ 薄膜厚度不同的 Al/MgF₂ 样品,通过掠入射 X 射线小角反射和真空紫外近正入射的反射率计测试获得了薄膜结构和反射率信息,利用 MgF₂/Al₂O₃/Al 三层膜结构模型,依据菲涅尔公式得出满足某波长处样品反射率的等值曲线,从曲线的交点得出 MgF₂ 薄膜在 108~128 nm 波段的光学常数。用所得光学常数计算的反射率与测试结果相吻合。

- constants of MgF_2 and AlF_3 thin films in the vacuum ultra-violet wavelength region (60—124 nm), and its application to optical designs [J]. *Optics Communications*, 2010, 283(7): 1351-1358.
- [16] BRIDOU F, CUNOT-POISSARD M, DESVIGNES J M. Experimental determination of optical constants in the vacuum ultra violet wavelength region between 80 and 140 nm: A reflectance versus thickness method and its application to ZnSe [J]. *Optics Communications*, 2007, 271(2): 353-360.
- [17] HUNTER W R, OSANTOWSKI J F, HASS G. Reflectance of aluminum overcoated with MgF_2 and LiF in the wavelength region from 1600 Å to 300 Å at various angles of incidence [J]. *Applied Optics*, 1971, 10(3): 540-544.
- [18] LARRUQUERT J I, MENDEZ J A, AZNAREZ J A. Far ultraviolet (FUV) optical constants of unoxidized aluminum films for application to coatings of in-orbit operating optical instruments [J]. *SPIE*, 1994, 2210: 728-738.
- [19] VIDAL B, VINCENT P. Metallic multilayers for x rays using classical thin-film theory [J]. *Applied Optics*, 1984, 23(11): 1794-1801.
- [20] 王凤丽, 周东伟, 张金帅, 等. 真空紫外 Al/ MgF_2 反射镜[J]. *光学精密工程*, 2015, 23(4): 913-918. WANG F L, ZHOU D W, ZHANG J SH, *et al.*. Al/ MgF_2 mirrors in vacuum ultraviolet region [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2015, 23(4): 913-918. (in Chinese)
- [21] 王凤丽, 王占山, 张众, 等. W/ B_4C /W/C/W/Si 多层膜的研究[J]. *光学精密工程*, 2005, 13(1): 28-33. WANG F L, WANG ZH SH, ZHANG ZH, *et al.*. W/ B_4C /W/C/W/Si multilayers [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005, 13(1): 28-33. (in Chinese)
- [22] 黄秋实, 李浩川, 朱京涛, 等. 磁控溅射制备的 W, WSi_2 , Si 单层膜和 W/Si, WSi_2 /Si 多层膜应力[J]. *强激光与粒子束*, 2011, 23(6): 1659-1662. HUANG Q SH, LI H CH, ZHU J T, *et al.*. Stress analysis of W, WSi_2 , Si single layers and W/Si, WSi_2 /Si multilayers fabricated by magnetron sputtering [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2011, 23(6): 1659-1662. (in Chinese)
- [23] KIM J, WEIMER J J, ZUKIC M, *et al.*. Depth profiling analysis of aluminum oxidation during film deposition in a conventional high vacuum system [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1994, 12(6): 3062-3067.
- [24] FANE R W, NEAL W E J. Optical constants of aluminum films related to the vacuum environment [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1970, 60(6): 790-793.
- [25] 吴慧利, 唐义, 白廷柱, 等. 紫外薄膜光学常数的多层模型椭圆测量[J]. *光电工程*, 2015, 42(9): 89-94. WU H L, TANG Y, BAI T ZH, *et al.*. Measurement of optical constants for UV coating based on multilayer film model by spectroscopic ellipsometry [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2015, 42(9): 89-94. (in Chinese)
- [26] 刘华松, 姜承慧, 王利栓, 等. 金属氧化物薄膜光学常数计算物理模型应用研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(5): 1163-1167. LIU H S, JIANG CH H, WANG L SH, *et al.*. Applied research on the physical model for calculating optical constant of metal oxide films [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(5): 1163-1167. (in Chinese)

作者简介:



王凤丽(1976—),女,山东东阿人,博士,副教授,2002年于长春光学精密机械研究所获得硕士学位,2005年于同济大学获得博士学位,主要从事真空紫外、极紫外与X射线波段薄膜方面的研究。E-mail: wangfengli@tongji.edu.cn



张壮壮(1993—),男,山西祁县人,硕士研究生,2015年于山西师范大学获得学士学位,主要从事真空紫外、极紫外波段薄膜光学方面的研究。E-mail: 15801788295@163.com