

文章编号 1004-924X(2015)04-0913-06

真空紫外 Al/MgF₂ 反射镜

王凤丽*, 周东伟, 张金帅, 王占山

(同济大学 物理科学与工程学院 教育部先进微结构材料重点实验室, 上海 200092)

摘要:采用三步热舟蒸发制作法研制了真空紫外 Al/MgF₂ 反射镜,研究了改善制备工艺有效提升反射率的方法。在两层 Al/MgF₂ 反射镜制备过程中,第一步在室温石英基板上快速蒸发厚约 70 nm 的铝膜;第二步在铝膜表面迅速蒸发厚约 10 nm 的 MgF₂;第三步先对基板加热到一定温度后,再在 Al+MgF₂ 的表面上蒸发 15~20 nm 厚的 MgF₂。通过调整基板温度(室温、100 °C、200 °C 和 300 °C),研究了基板温度对 Al/MgF₂ 反射率的影响。真空紫外反射率计测试结果表明:第二步蒸镀 MgF₂ 之后增加基板温度有利于提高反射镜的反射率;MgF₂ 薄膜的厚度对反射镜的反射率起到一定的调制作用,MgF₂ 厚为 26.7 nm 的反射镜在 122 nm 处的反射率达 85%。在实验室环境下存放 1 个月和 5 个月后,反射镜的反射率没有变化。研究结果为真空紫外光学系统需求的高性能光学元件的研制提供了技术基础。

关键词:真空紫外反射镜;Al/MgF₂ 反射镜;基板温度;反射率

中图分类号:O484.4;TH703 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20152304.0913

Al/MgF₂ mirrors in vacuum ultraviolet region

WANG Feng-li*, ZHOU Dong-wei, ZHANG Jin-shuai, WANG Zhan-shan

(Key Laboratory of Advanced Micro-structure Materials of the Ministry of Education,
School of Physical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

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

Abstract: Al/MgF₂ mirrors in vacuum ultraviolet region were developed by three step thermal boat evaporation method, and a method to improve the reflectivity of mirrors by fabrication technology was explored. There are three steps to fabricate the two layers Al/MgF₂ mirrors. In the first step, an aluminum coating with a thickness about 70 nm was evaporated on a quartz substrate at the room temperature. And then, the MgF₂ coating with a thickness about 10 nm was quickly evaporated on an aluminum coating. In the third step, the substrate was heated to certain temperature, and the MgF₂ coating with a thickness of 15–20 nm was evaporated on the surface of the Al and MgF₂ coatings. According to changes of the substrate temperatures at the room temperature, 100, 200 and 300 °C, the effects of the substrate temperatures on the mirror reflectivity were researched. The results measured by a vacuum ultraviolet reflector show that improving the substrate temperature after evaporating MgF₂ is in favour of increasing the reflectivity of Al/MgF₂ mirror and the thickness of the Al/MgF₂ is related to the reflectivity of the mirror. When the thickness of MgF₂ is 26.7 nm, the reflectivity at 122 nm is about 85%. The reflectivity of the mirrors stored in the laboratory is barely changed after one month

收稿日期:2014-07-07;修订日期:2014-09-01.

基金项目:国家重大科学研究计划资助项目(No. 2011CB922203);上海科委纳米专项资助项目(No. 11nm0507200)

and five months. The results provide technological function for higher performance optical elements in vacuum ultraviolet optical systems.

Key words: vacuum ultraviolet mirror; Al/MgF₂ mirror; substrate temperature; reflectivity

1 引言

在 80 nm 真空紫外至红外波段,铝膜具有很高的反射率,但在大气环境下铝膜表面极易生长一层氧化铝,这层氧化铝会大幅降低铝膜在 160 nm 以下波段的反射率,从而影响铝膜在该波段的应用。MgF₂ 在其吸收边 115 nm 以上波段的吸收系数小,可作为铝膜的保护层,防止铝膜表面氧化,并调制铝膜在真空紫外波段的反射率。自 20 世纪 60 年代以来,在真空紫外波段的天文观测、同步辐射和自由电子激光等研究中,人们都将 Al/MgF₂ 作为高反射镜的重要材料。制作铝膜时,室温下基板的反射率高,如果基板温度高于 50 °C,反射率则会因铝膜的晶粒增大、表面粗糙度增加以及氧化作用而下降;并且温度越高,下降越明显,特别是在 200 nm 以下波段,反射率下降得更明显^[1]。在蒸镀 MgF₂ 薄膜的过程中,基板温度越高,MgF₂ 膜层的晶粒越大,其性能越与块状晶体接近,吸收系数越小,一般在 300 °C 时可形成较为致密的薄膜。如果在加热基板上制作 Al 和 MgF₂ 膜,当基板温度超过 100 °C 时,反射镜的反射率会因铝膜中的晶粒尺寸增大、表面粗糙度增加以及高温环境污染而下降^[2]。因此,人们研制 Al/MgF₂ 反射镜的重点是在室温基板上采用热舟蒸发^[1-15]、蒸发与溅射组合^[16-17]、溅射^[16]等方法提高反射镜的反射率。通过改变真空度、蒸发速率、镀膜材料等参数,确定了影响 Al/MgF₂ 反射率的关键因素,据此制作的反射镜在 121.6 nm 处的反射率超过 80%。不过这个反射率与理论反射率还有较大差距,可能是由于 MgF₂ 薄膜的吸收造成的。提高基板温度可以减小吸收,但这样会降低 Al/MgF₂ 的反射率。2012 年,Manuel 等人^[12]提出了三步蒸发制作 Al/MgF₂ 的方法,他们首先在室温基板上制作铝膜,减小了因基板温度高而造成的晶粒尺寸增加、表面粗糙度增大等对反射率的影响;然后,通过在铝膜上迅速蒸镀一层 5 nm 厚的 MgF₂,减小了铝膜在加热过程中表面氧化和受污染的可能;最后对基板加热到

220 °C 后再蒸镀一层 MgF₂,使得薄膜在某波段达到最高反射率。采用这种方法制作的 Al/MgF₂ 反射镜在 120 nm 波段以上的反射率可达 90% 以上,且在 115~120 nm 波段内反射率的提高幅度会更大。但受机器条件的限制,这些研究中基板温度仅为 220 °C,还没有达到一般 MgF₂ 薄膜制作时的 300 °C 及以上。国内在 Al/MgF₂ 反射镜方面也开展了一些研究工作,反射镜反射率在 130 nm 以上波段已达 80%^[13,15]。本文开展了不同基板温度的三步热舟蒸发法制作 Al/MgF₂ 的实验研究,基板温度分别为室温、100,200 和 300 °C。反射率测试结果表明:基板温度升高有利于提高 Al/MgF₂ 反射镜在真空紫外波段的反射率。

2 膜系设计

本文采用菲涅尔递推公式和文献^[18]的光学常数计算了 Al/MgF₂ 膜系的反射率。由于薄膜间存在一定的界面粗糙度和扩散,计算中引入 Debye-Waller 因子表征了粗糙度对膜系反射率的影响。考虑 Al/MgF₂ 反射镜具有宽光谱,使用真空紫外波段典型的 121.6,157,193 nm 3 个波长铝膜的反射率与膜层厚度的关系确定了 Al/MgF₂ 中铝膜的厚度。图 1 给出了在入射角为 5.0° 时,铝膜在 3 个波长处的反射率随膜层厚度的变化曲线。由图 1 可知,在铝膜厚度大于 50 nm

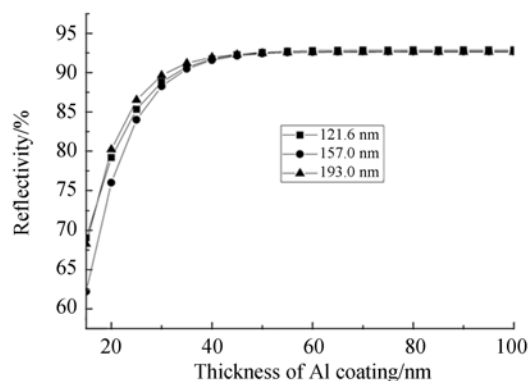


图 1 入射角为 5.0° 时,Al 膜厚度与反射率的关系
Fig. 1 Reflectivity vs. thickness of Al coating at incident angle of 5°

后,铝膜的反射率均达到饱和;对于单层高反射镜,其膜层厚度要大于饱和厚度,一般为 60~100 nm。所以选定 Al 膜的厚度为 70 nm,膜厚误差控制在 10 nm 内。

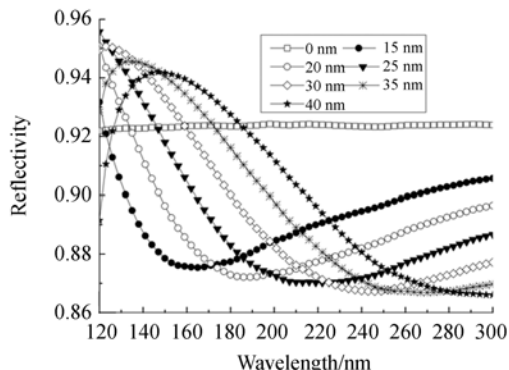


图2 不考虑 MgF₂ 的吸收作用时,Al/MgF₂ 反射镜的反射率曲线

Fig. 2 Reflectivities of Al/MgF₂ mirror without extinction coefficient of MgF₂

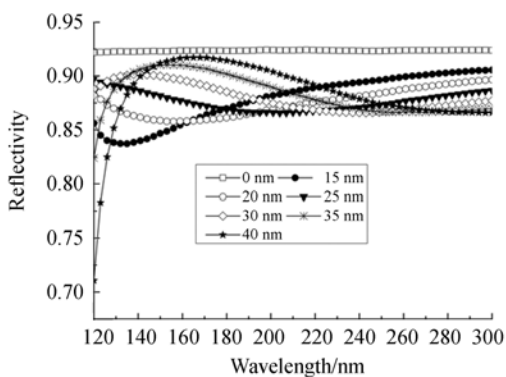


图3 考虑 MgF₂ 的吸收作用时,Al/MgF₂ 反射镜的反射率曲线

Fig. 3 Reflectivities of Al/MgF₂ mirror with extinction coefficient of MgF₂

图2给出了在入射角为 5.0°、界面粗糙度为 1.1 nm 时,Al/MgF₂ 反射镜的反射率随 MgF₂ 厚度和波长的变化曲线。由图2可知,增加 MgF₂ 后,Al/MgF₂ 反射镜在 160 nm 以下波段的反射率比纯铝的高,反射率出现极值。文献[18]假设 MgF₂ 为块状晶体,认为它在 113~300 nm 波段的吸收系数为 0。然而实际制作的 MgF₂ 薄膜不同于晶体材料,存在一定的吸收且吸收系数受制作工艺的影响较大,不同文献给出的吸收系数有较大的差异^[19-22]。本文利用文献[20]给出的 MgF₂ 材料的吸收系数公式,采用外推法获得了

MgF₂ 在 120 nm 以上波段的吸收系数,虽然外推得到的吸收系数在 121.6 nm 处的值比 Obert 等人^[22]的小,但仍可以说明膜系反射率的变化趋势。图3给出了增加吸收系数后 Al/MgF₂ 反射镜的反射率曲线。比较图2和图3发现,增加吸收系数后,反射率明显下降,都低于纯铝镜的反射率。从图3可以看出,随着 MgF₂ 膜层厚度的增加,峰值反射率向长波移动,短波处的反射率急剧下降。当 MgF₂ 的厚度为 40 nm 时,反射率在 140 nm 以上波段迅速降低;当 MgF₂ 的厚度为 35 nm 时,反射率在 130 nm 以上波段迅速降低;当 MgF₂ 的厚度为 30 nm 时,反射率的峰值位置接近 130 nm,在 120 nm 处的反射率超过 86%;当 MgF₂ 的厚度为 25 nm 时,其峰值反射率在 120 nm 处达 90%,而在长波段的反射率则略低了一些。因此 Al/MgF₂ 反射镜中 MgF₂ 膜层厚度选定为 32 nm,膜厚误差控制在 ±5 nm。理论计算表明:当 MgF₂ 厚度为 30 nm,膜层厚度变化为 ±5 nm 时,其反射率变化约为 ±3%。

3 样品制备

Al/MgF₂ 反射镜是在超高真空镀膜机上制备的,镀膜机的极限真空度优于 9.7×10^{-8} Pa,蒸发舟放置在真空腔内,其底部半径为 210 mm,舟和基板的距离为 250~300 mm,样品架的自转速率为 0~45 r/min。采用石英晶振法实时监控薄膜的蒸发速率和膜层厚度。Al 膜是采用钨丝舟蒸镀的,Al 膜料的纯度为 99.99%,其蒸发速率约为 2.7 nm/s。MgF₂ 膜是采用 0.5 mm 厚的钨舟蒸镀的,MgF₂ 膜料是纯度为 99.99% 的颗粒状材料,其蒸发速率约为 0.8 nm/s。在镀膜机的本底真空度优于 5.0×10^{-5} Pa 后制备样品,在蒸发镀膜过程中,镀膜机的真空度优于 7.0×10^{-3} Pa,样品架的自转速率为 25 r/min。实验用基板是直径为 25 mm 的 JGS1 石英,粗糙度优于 0.5 nm。在制备 Al/MgF₂ 反射镜时,首先在室温基板上蒸镀一层厚约 70 nm 的铝膜,然后在铝膜表面迅速蒸镀一层厚度约为 10 nm 的 MgF₂,并加热基板分别到 100, 200 和 300 °C,再制作第二层 MgF₂ 薄膜,使得 MgF₂ 薄膜的总厚度约为 (32 ± 5) nm。考虑到机器膜厚的控制因素,确定在室温基板上制作 10 nm 厚的 MgF₂,高于 Manuel 等人^[12]

所提的 5 nm。经测量,所制作的 Al/MgF₂ 反射镜的各膜层厚度如表 1 所示。其中 $d_{1\text{MgF}_2}$ 是在室温基板 Al 膜上蒸镀的 MgF₂ 的厚度, $d_{2\text{MgF}_2}$ 是加热基

板后在 Al/MgF₂ 上再蒸镀 MgF₂ 的厚度。镀膜结束后,待反射镜在高真空环境下自然冷却到 50 °C 后关闭镀膜机,再冷却到室温后取出样品。

表 1 实验制作 Al/MgF₂ 反射镜样品的实验参数和各膜层的测量厚度

Tab. 1 Experimental parameters and measured coating thicknesses of Al/MgF₂ mirrors

样品编号	d_{Al}/nm	$t_{\text{sub}}/^\circ\text{C}$	$d_{1\text{MgF}_2}/\text{nm}$	$t_{\text{sub}}/^\circ\text{C}$	$d_{2\text{MgF}_2}/\text{nm}$	$t_{\text{sub}}/^\circ\text{C}$	Total $d_{\text{MgF}_2}/\text{nm}$
S1	70.5±5.0	25	29.6±3.0	25	0	5	29.6±3.0
S2	71.0±5.0	25	8.6±3.0	25	22.8±3.0	100	31.3±3.0
S3	75.1±5.0	25	11.0±3.0	25	26.4±3.0	200	37.4±3.0
S4	75.4±5.0	25	10.1±3.0	25	16.7±3.0	300	26.7±3.0

4 反射率测量与结果分析

在入射角为 5° 的条件下,利用真空紫外反射率计^[23]测试了 120~220 nm 波长下反射镜样品的反射率,测试结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,样品 1,2 和 3 的反射率曲线变化趋势是一致的,在整个测量范围内样品 2 的反射率都比样品 1 高出约 5%,样品 3 比样品 1 的高出约 10%,在 120~130 nm 处样品 2 的反射率比样品 3 的高出约 3%。由图 3 理论计算曲线可以发现,当 MgF₂ 膜层厚度从 30 nm 到 35 nm 再到 40 nm 时,反射率在 126 nm 处依次减小了 2% 和 7%,在 145 nm 处的反射率偏差在 0.1% 以内。样品 1 与 2,1 与 3,以及 2 与 3 的厚度偏差分别为 1.3,7.8,6.1 nm,而它们的反射率在 126 nm 处依次相差 7%,10% 和 3%,在 145 nm 处依次相差 3%,10% 和 7%。由此可见,样品 1,2 和 3 的反射率产生差异的主要原因是基板温度的增加提高了 MgF₂ 膜层的致密度,减小了膜层的吸收。考虑到更薄的 MgF₂ 薄膜可以提高短波长范围的反射率,本文还制备了 MgF₂ 厚度接近 25 nm 的样品 4。从测试结果看,其反射率在 130 nm 以下波段明显比其它 3 个样品高,在 122 nm 处达到了 85%,向长波逐渐形成一个凹谷,与理论曲线的变化趋势一致。同时样品 4 在所测量波段的反射率均比样品 1 的高,说明升高基板温度有利于减小 MgF₂ 层的吸收。样品 4 的反射率曲线变化趋势和理论结果比较吻合,但其长波反射率出现的 V 型峰比其它样品显著,其原因有待进一步探究。在实验室环境下存放一个月和五个月后,样品 2,3 和 4 的

反射率几乎没有发生变化,只有样品 1 的反射率在 130 nm 以下波段下降了约 5%,所制备的 Al/MgF₂ 反射镜的时间稳定性好。综上所述,在三步热舟蒸发镀膜时加热基板有利于提高反射镜的反射率,反射镜的时间稳定性好,MgF₂ 薄膜的厚度对 Al/MgF₂ 反射镜的短波段反射率有较大的影响。

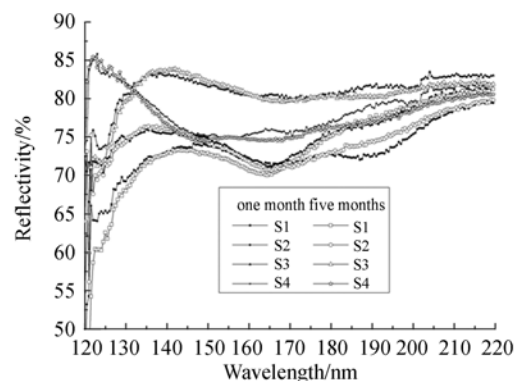


图 4 入射角为 5° 时,测量的 Al/MgF₂ 反射镜样品的反射率

Fig. 4 Measured reflectivities of Al/MgF₂ mirror at incident angle of 5°

5 结 论

本文介绍了采用三步热舟蒸发制作真空紫外 Al/MgF₂ 反射镜的实验结果。研究表明:第二次蒸发 MgF₂ 薄膜时基板温度的升高能有效地提高反射镜的反射率。MgF₂ 薄膜的厚度对 Al/MgF₂ 反射镜在 120~130 nm 波段的反射率影响较大,其厚度需控制在 25~30 nm,25 nm 厚薄膜的反射率峰值位置接近 120 nm,而在 130 nm 以

上波段, MgF₂ 的厚度则要在 30~40 nm。在实验室环境下保存一个月和五个月后, 样品反射率

几乎没有变化。这些结果可为真空紫外光学系统中高性能光学元件的研制提供技术基础。

参考文献:

- [1] HASS G, HUMER W R, TOUSEY R. Influence of purity, substrate temperature, and aging conditions on the extreme ultraviolet reflectance of evaporated aluminum[J]. *Optical Society of America*, 1957, 47(12):1070-1073.
- [2] HUTCHESON E T, HASS G, CO 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.
- [3] BERNING P H, HASS G, MADDEN R P. Reflectance increasing coatings for the vacuum ultraviolet and their applications[J]. *Optical Society of America*, 1960, 50(6):586-597.
- [4] MADDEN R P, CANFIELD L R, HASS G. On the vacuum-ultraviolet reflectance of evaporated aluminum before and during oxidation[J]. *Optical Society of America*, 1963, 53(5):620-625.
- [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] HUNTER W R, OSANTOWSKI J F, HASS G. Reflectance of aluminum overcoated with MgF₂, and LiF in the wavelength, region from 1 600 Å to 300 Å at various angles of incidence[J]. *Applied Optics*, 1971, 10(3):540-544.
- [7] HUTCHESON J T, COX G, HUNTER W R. Monitoring the thickness of thin MgF₂ and LiF films on Al by reflectance measurements using the 1216-Å line of hydrogen[J]. *Applied Optics*, 1972, 11(7):1590-1593.
- [8] QUIJADA M, AHENRY R M, MADISON T, *et al.*. Post-flight reflectance of COSTAR and WF/PC2 pickoff mirrors upon their return from space [J]. *SPIE*, 2010, 7739:77392J-1-10.
- [9] LARRUQUERT J I, MENDEZ J A, AZNAREZ J A. Far-UV reflectance of UHV-prepared Al films and its degradation after exposure to O₂ [J]. *Applied Optics*, 1994, 33(6):3518-3522.
- [10] KOMOR P M, GERNHAUSER R, WIESER J, *et al.*. Experience with the UHV box coater and the evaporation procedure for VUV reflective coatings on the HADES RICH mirror[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 1999, 438:152-162.
- [11] KOMOR P M, FRIESE J, GEMHAUSER R, *et al.*. VUV reflective coatings on thin concave float glass substrates with a perimeter of 86 cm to be used as provisional HADES RICH mirror segments[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2002, 480:65-70.
- [12] QUIJADA M A, RICE S, MENTZELL E. Enhanced MgF₂ and LiF over-coated Al mirrors for FUV space astronomy [J]. *SPIE*, 2012, 8450:84502H1-10.
- [13] 李志刚, 李福田. Al+MgF₂ 作为真空紫外傅立叶变换光谱仪分束膜之光谱特性研究[J]. *真空科学与技术*, 1999, 19(5):326-330.
- LI ZH G, LI F T. Spectral characteristics of Al+MgF₂ films used as beam-splitter in vacuum ultraviolet Fourier transform spectrometers[J]. *Vacuum Science and Technology*, 1999, 19(5):326-330. (in Chinese)
- [14] 刘颖, 李福田. 紫外-真空紫外波段的 Al+MgF₂ 膜[J]. *光学精密工程*, 2001, 9(2):165-168.
- LIU Y, LI F T. MgF₂-overcoated aluminum films for ultraviolet and vacuum ultraviolet [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2001, 9(2):165-168. (in Chinese)
- [15] 林大伟, 郭春, 张云洞, 等. 真空紫外波段铝反射膜制备[J]. *光学学报*, 2012, 32(2):231001-1-5.
- LIN D W, GUO CH, ZHANG Y D, *et al.*. Preparation on vacuum ultraviolet reflective aluminum films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(2):231001-1-5. (in Chinese)
- [16] LARRUQUERT J I, HUHA R A M K. Far ultraviolet optical properties of MgF₂ films deposited by ion-beam sputtering and their application as protective coatings for Al[J]. *Optics Communications*, 2002, 215:93-99.
- [17] PEREA M F, LARRUQUERT J I, AZNAREZ J A, *et al.*. Vacuum ultraviolet coatings of protected with MgF₂ prepared both by ion-beam sputtering and by evaporation[J]. *Applied Optics*, 2007, 46

- (22):4871-4878.
- [18] PALIK E D. *Handbook of Optical Constants of Solids II* [M]. Academic Press, 1998.
- [19] 郭春,李斌成.用模拟退火法确定 MgF_2 薄膜折射率和厚度[J]. *光学 精密工程*, 2013, 21(4): 858-863.
- GUO CH, LI B CH. Determination of refractive index and thickness of MgF_2 film using simulated annealing algorithm[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(4): 858-863. (in Chinese)
- [20] 薛春荣,易葵,齐红基,等.深紫外/紫外薄膜材料的光学常数研究[J]. *中国激光*, 2009, 36(8): 2135-2141.
- XUE CH R, YI K, QI H J, *et al.*. Optical constants of film materials for deep ultraviolet/ultraviolet[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, 36(8): 2135-2141. (in Chinese)
- [21] 薛春荣,易葵,邵建达,等.几种氟化物薄膜材料的光学特性[J]. *光学 精密工程*, 2009, 17(7): 1507-1512.
- XUE CH R, YI K, SHAO J D, *et al.*. Optical properties of several fluoride materials[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17(7): 1507-1512. (in Chinese)
- [22] WOOD O R, CRAIGHEAD H G, SWEENEY J E, *et al.*. Vacuum ultraviolet loss in magnesium fluoride films[J]. *Applied Optics*, 1984, 23(20): 3644-3649.
- [23] 李博,王淑荣,黄煜.球面镜真空紫外光谱反射率的高精度测量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(1): 277-281.
- LI B, WANG SH R, HUANG Y. High-precision measurement of spherical mirror reflectivity in vacuum ultraviolet spectrum[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(1): 277-281. (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射线波段薄膜光学方面的研究。E-mail: wangfengli@tongji.edu.cn



周东伟(1989—),男,安徽六安人,硕士研究生,2007年于安徽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: zhoudongweizai@163.com

(版权所有 未经许可 不得转载)