

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190106002

氟化钇薄膜的低温红外光学性能

徐嶺茂, 何延春, 郑 军, 熊玉卿, 周 晖, 王多书

(兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理国防科技重点实验室, 兰州 730001)

摘 要: 采用离子束辅助电子束蒸发方法在硒化锌基底上制备氟化钇 (YF₃) 单层 650 nm 薄膜样品, 基于其空间低温应用环境, 利用液氮杜瓦及傅里叶变换红外光谱仪建立的薄膜材料变温光学测试系统, 测试了薄膜样品在 80~300 K 温度条件下, 在 1~15 μm 波长范围的光谱透射率。基于该测试结果, 利用全光谱反演拟合方法对 YF₃ 薄膜在低温下的折射率变化情况进行了研究。结果表明, YF₃ 薄膜折射率均随波长增大而减小, 且在不同温度下变化趋势基本相同。基于 Cauchy 色散公式得到了 YF₃ 薄膜在低温下的折射率与波长及温度的关系表达式, 其折射率温度系数 dn/dT 约为 $6.95 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, 对在任一低温下 YF₃ 薄膜折射率快速计算提供了一个较好的方法。最后通过比较该公式得到的在 300 K 与 80 K 温度下的设计值与实际测量值的结果验证了该折射率计算表达式的准确性。

关键词: 光学薄膜; 氟化钇薄膜; 折射率系数; 低温光学性能

中图分类号: O484.41

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)04-0151-05

Infrared Optical Properties of YF₃ Films at Low Temperature

XU Lingmao, HE Yanchun, ZHENG Jun, XIONG Yuqing, ZHOU Hui, WANG Duoshu

(Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730001, China)

Abstract: Yttrium fluoride (YF₃) film with physical thickness of 650 nm was deposited on ZnSe substrates by an electron beam evaporation system. Based on its space low temperature application environment, the transmittance of YF₃ film in the range of 1 to 15 μm was measured by a Perkin Elmer FTIR cryogenic testing system from 80 to 300 K with a step length of 50 K. Then, the relationship between the refractive index and wavelength at different temperatures was obtained by the full spectrum inversion fitting method. Results show that the refractive index decreases with the increase of wavelength, and the variation trend is basically same at different temperatures. Based on the Cauchy formula, the relationship between the refractive index of YF₃ film and the temperature or wavelength can be obtained by fitting method, the coefficient of refractive index depends on temperature is $6.95 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Finally, the accuracy of the formula is verified by comparing theoretical value obtained by the formula with the measured results at 80 and 300 K.

Keywords: infrared film; YF₃ film; refractive index; cryogenic optical properties

0 引 言

红外光学薄膜是光学探测系统中重要的光学元件, 其直接影响着红外光学系统的成像质量^[1-4]。在空间环境等应用条件下, 低温环境使得其透射光谱发生明显漂移, 这主要是光学薄膜材料在低

温下折射率发生变化造成的^[5-6]。对于应用时温度变化较大, 同时定位精度要求较高的窄带滤光片来说, 这种折射率变化会对光学系统产生严重的影响。因此, 红外光学薄膜在低温下的光谱稳定性问题受到了研究人员的重视, 并从光学干涉理

收稿日期: 2019-01-06; 修回日期: 2019-07-16

通信作者: 周晖 (1972—), 女 (汉), 研究员, 博士; 研究方向: 表面科学与技术; E-mail: zhouhui510@sina.com

基金项目: 国防基础科研项目 (A0320133002); 国家自然科学基金 (U1731113)

Fund: Supported by National Defense Basic Research Project (A0320133002) and National Natural Science Foundation of China (U1731113)

引用格式: 徐嶺茂, 何延春, 郑军, 等. 氟化钇薄膜的低温红外光学性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 151-155.

XU L M, HE Y C, ZHENG J, et al. Infrared optical properties of YF₃ films at low temperature[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 151-155.

论及制备工艺等方面开展了相应的研究。

作为红外用光学薄膜材料, 氟化钇 (YF₃) 薄膜折射率为 1.4 左右, 无毒性, 在宽光谱范围内具有低吸收率。其与高折射率材料组成的干涉光学膜堆, 是一种制作一维光子晶体及红外干涉滤光片等光学元器件的重要材料^[7-9]。目前, YF₃ 薄膜在低温下的折射率一般采用温度外推的方法得到, 其效率和准确性较差^[10-11]。因此, 快速并准确得到低温条件下 YF₃ 的折射率是制备红外窄带滤光片的前提和保证。

利用搭建的薄膜材料变温光学测试系统, 采用全光谱反演拟合的方法对 YF₃ 单层薄膜的折射率温度特性进行了系统的研究。材料波长色散模型中主要采用的是 Cauchy、Sellmeier 公式及 Lorentz 共振模型, 其中 Cauchy、Sellmeier 公式用于描述弱吸收区域介质材料折射率色散关系, Lorentz 共振模型主要用于描述吸收边附近材料折射率色散关系。首先测得了 YF₃ 单层膜在 80~300 K 温度下的光谱透过率, 之后根据 Cauchy 色散公式反演拟合得到不同温度下的折射率及色散公式中的参量 $A_n/B_n/C_n$ 。最后对不同温度下的 $A_n/B_n/C_n$ 参数进行拟合得到其与温度的关系。进而得到了 YF₃ 薄膜的折射率温度关系式, 并验证了该公式的准确性。

1 理论基础

光在透明薄膜中会产生干涉, 通过单层薄膜的透射率为公式 (1)^[10, 12]:

$$t = 4n_0n_s/|n_0B+C|^2 \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \frac{i \sin \alpha}{N} \\ iN \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ n_s \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$\alpha = 2\pi Nd/\lambda \quad (3)$$

$$N = n - ik \quad (4)$$

其中: λ 为入射波长, n_0 和 n_s 分别为空气和基片的折射率。由此可知, 透射率 t 是光学薄膜折射率 n , 消光系数 k 和膜层厚度 d 的多元函数。以透射光谱中的极大值 $t_{\max}$ 和极小值 $t_{\min}$ 为基础, 依据光学薄膜理论可求解膜层的折射率为:

$$n_f = \left(A + (A^2 - n_0^2 n_s^2)^{1/2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

$$A = n_0^2 + n_s^2/2 + 2n_0n_s(1/t_{\min} - 1/t_{\max}) \quad (6)$$

其中, n_0 和 n_s 分别为空气和基片的折射率。

将公式 (5) 的计算结果作为求解单层膜折射率的初始值, 将制备膜层的设计值作为求解的初始代入值。然后将膜层使用波段范围 $\lambda_{\min} \sim \lambda_{\max}$ 分割为 N 个小区间, 依据透射率实际测量值 $\tilde{t}(\lambda)$ 和理论计算值 $t(\lambda)$ 的差值构建评价函数 Merit, 以 Merit 的最小值构建目标函数, 求解第 i 个区间上膜层的光学参数, 同时以薄膜光学参数的可能取值范围为约束条件, 构建优化目标函数的物理模型:

$$\min Merit(i) = \int_{\lambda_{lbi}}^{\lambda_{ubi}} \omega(\lambda) [t(\lambda) - \tilde{t}(\lambda)] d\lambda \quad (7)$$

$$s.t. \begin{cases} n_{lbi} \leq n_i \leq n_{ubi} \\ d_{lbi} \leq d_i \leq d_{ubi} \end{cases} \quad (8)$$

其中: 公式 (7) 为目标函数, 公式 (8) 为约束条件; λ_{lbi} 和 λ_{ubi} 分别为第 i 个小区间的上下界; $\omega(\lambda)$ 是波长 λ 处的权重因子。以非线性最小二乘法与遗传算法为基础, 结合二者优点, 以设定的光学参数初始值来限定第 i 个区间内优化算法的优化范围, 求解该目标函数的物理模型, 得到第 i 个区间内的膜层光学参数, 依次得到其余各小区间波段膜层光学参数, 最终得到全部波段范围内的膜层光学参数。

2 样品制备

选取若干厚度为 1 mm, 尺寸为 15 mm×15 mm 的双面抛光 ZnSe 片作为基底。利用离子束辅助电子束蒸发方法在 ZnSe 基底上镀制单层 YF₃ 薄膜, 其中镀膜设备为美国丹顿全自动光学镀膜机, 单层膜设计厚度是 650 nm, 真空度为 2.0×10^{-2} Pa, 沉积温度是 150 ℃, 沉积速率是 8 Å/s。然后, 在 80~300 K 温度范围内, 采用搭建的 PerkinElmer Frontier 薄膜材料低温光学测试系统每 50 K 测量一次 YF₃ 单层在 1~15 μm 波长范围的光谱透射率。

3 结果分析

YF₃ 薄膜在 80、100、150、200、250 和 300 K 温度下光谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 随着温度的降低, 光谱波峰和波谷均向短波方向漂

移, 但漂移量较小, 这是由于 YF_3 薄膜具有正的折射率温度系数, 这与 PbTe 材料的负折射率温度系数相反。同时, 在温度从 300 K 降低到 80 K 时, 膜层透射率出现整体增高趋势, 这与低温下光学薄膜透射率增大的文献报道^[13] 相吻合, 随着温度的降低, 晶格振动减弱, 在 $1\sim 12\ \mu\text{m}$ 的光学波段, 光学介质薄膜相对介电系数减小, 而相对磁导率不发生变化, 因此光学介质薄膜折射率变小, 透射率增大。

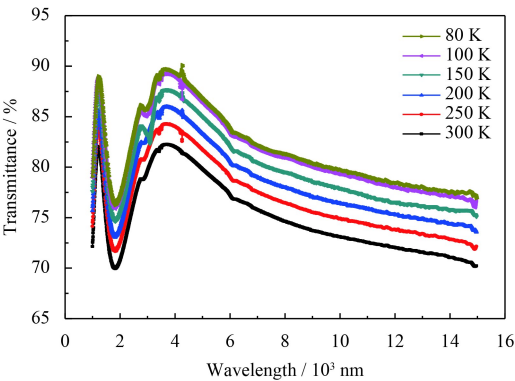


图 1 YF_3 薄膜在不同温度下的光谱图

Fig.1 Transmitted spectra of YF_3 film at different temperature

利用上述全光谱反演拟合方法得到在不同温度下的 YF_3 薄膜在 $1\sim 12\ \mu\text{m}$ 波长范围内的折射率与波长关系如图 2 所示。在 $80\sim 300\ \text{K}$ 温度下, YF_3 薄膜折射率随波长增加而减小, 变化趋势基本一致。并且可以得到, 薄膜折射率与波长符合 Cauchy 色散关系, 因此利用 Cauchy 色散公式对 YF_3 薄膜折射率波长关系进行拟合是合适的。

在 Cauchy 波长色散公式 (9) 中有 3 个未知参

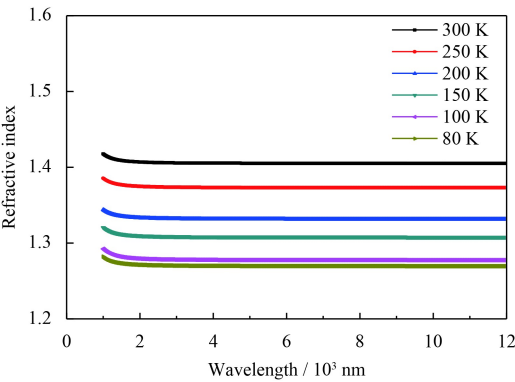


图 2 $80\sim 300\ \text{K}$ 温度下 YF_3 薄膜在 $1\sim 12\ \mu\text{m}$ 波长范围内的折射率与波长关系

Fig.2 Relationship between refractive index and wavelength at $80\sim 300\ \text{K}$ during the range of $1\sim 12\ \mu\text{m}$

量 A_n 、 B_n 、 C_n 。

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (9)$$

下面分析不同温度条件下 YF_3 单层膜的 Cauchy 色散公式中各参量与温度之间的关系。

对 $A_n\sim T$ 关系进行多项式拟合得到的结果如图 3 所示。二次多项式拟合的相关系数均方根值 R 为 0.986 26, 标准差为 0.002 35, 拟合效果较好, 其表达式为:

$$A_n = 1.250\ 62 - 9.77 \times 10^{-5} T + 1.99 \times 10^{-6} T^2 \quad (10)$$

在 $80\sim 300\ \text{K}$ 温度范围内 YF_3 单层折射率波长色散关系的 A_n 系数值中, 最大最小值的差值 Δ 为 0.152 85。得到系数 A_n 对折射率温度系数的影响是 dA_n/dT 为 $6.95 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1}$ 。

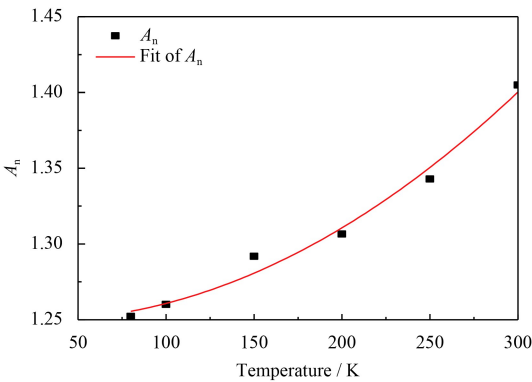


图 3 参量 A_n 与温度 T 关系拟合结果

Fig.3 Fitted result of relationship between A_n and T

B_n 和 C_n 与温度 T 的关系如图 4 所示。可以看出, 不同温度条件下的 B_n 和 C_n 变化不大, 可以分别取它们的平均值作为它们的参数值, 则 B_n 和 C_n 分别为 0.005 719 和 0.004 835。同时得到 B_n 和 C_n 对 YF_3 薄膜折射率温度系数的影响分别小于 3.8×10^{-5} 和 $2 \times 10^{-5}\ \text{K}^{-1}$ 。

综合以上分析, 运用 Cauchy 公式对 YF_3 薄膜折射率温度/波长关系拟合得到的表达式为:

$$n(\lambda, T) = 1.250\ 62 - 9.77 \times 10^{-5} T + 1.99 \times 10^{-6} + 0.005\ 719/\lambda^2 + 0.004\ 835/\lambda^4 \quad (11)$$

其折射率温度系数 dn/dT 约为 $6.95 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1}$ 。

图 5 所示为 $80\ \text{K}$ 和 $300\ \text{K}$ 温度下实测光谱与公式 (11) 得到的设计值的对比图。在 $1\sim 12\ \mu\text{m}$ 波段内实测光谱与设计值有较好的重合性, 说明了 YF_3 单层膜折射率温度/波长色散公式的准确性。

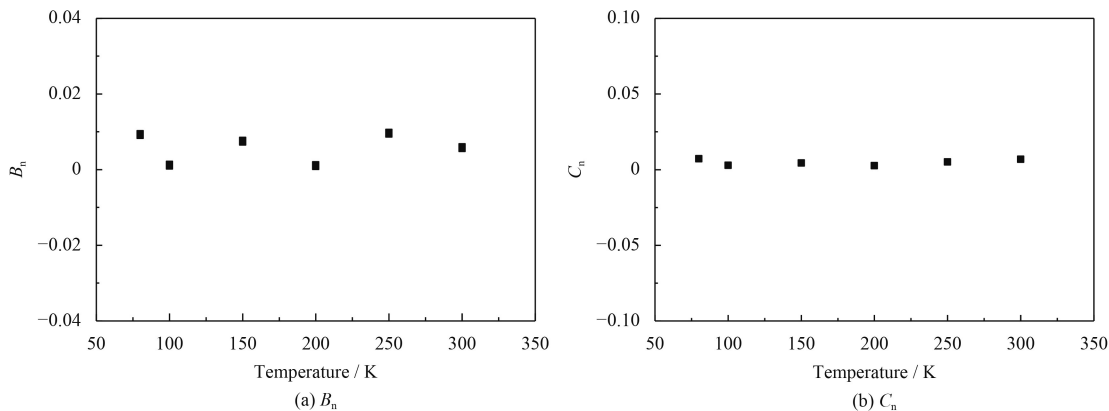
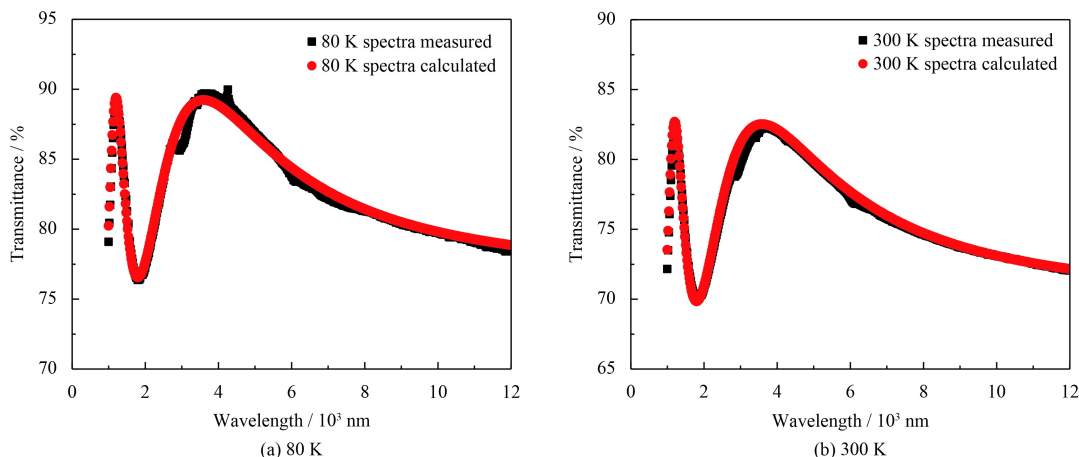
图4 B_n 和 C_n 分别随温度变化关系Fig.4 Relationships of B_n and C_n varied with T

图5 80 和 300K 温度下实测光谱与公式得到的设计值的对比

Fig.5 Contrast of designed spectra by formula and measured spectra at 80 and 300 K

4 结 论

采用傅里叶变换红外光谱仪为基础搭建的薄膜低温红外光学测试系统,对制备的 YF_3 薄膜低温红外光学性能进行了系统的研究。发现在低温下 YF_3 薄膜的透射曲线发生轻微蓝移,得到了 YF_3 薄膜折射率温度/波长色散公式,其折射率温度系数约为 $6.95 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 。研究结果对计算 YF_3 薄膜在 $1\sim 12 \mu\text{m}$ 波段在低温下的折射率提供了理论依据,为在任一低温下 YF_3 薄膜折射率快速计算提供了一个较好的途径,从而对于制备在空间低温环境下应用的红外光学薄膜器件提供了借鉴。

参考文献

- [1] YE W P, LEE S C, Ng S S, et al. Infrared optical responses of wurtzite $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ thin films with porous surface morphology[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 603: 334-341.
- [2] HAWKINS G, STOLBERG ROHR T. Determination of the embedded thermo-optical expansion coefficients of PbTe and ZnSe thin film infrared multilayers[J]. *Optics Express*, 2015, 23(12): 16348-16355.
- [3] XIE P, LI B, ZHANG S Y, et al. Using lead germanium telluride as a high-index coating material in the mid-wavelength infrared narrow bandpass filters[J]. *Chinese Optics Letters*, 2015, 13(12): 123101.
- [4] BRUYNNOOGHE S. Optical properties of plasma ion-assisted deposition silicon coatings: application to the manufacture of blocking filters for the near-infrared region[J]. *Applied Optics*, 2008, 47(13): C46-C48.
- [5] PRADAL F, LHUILLIER R, MOURICAUD D. Optical and mechanical properties of infrared thin film at cryogenic temperature[C]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9627: 96270A.

[6] WADA T, MAKITSUBO H, MITA M. Mono-material multilayer interference optical filter with sub-wavelength structure for infrared and terahertz optics[J]. [Applied Physics Express](#), 2010, 3(10): 102503.

[7] 于天燕, 朱福荣, 刘定权, 等. 硫化锌透镜中长波红外宽带增透膜的研制[J]. [光学学报](#), 2005, 25(2): 270-273.

YU T Y, ZHU F R, LIU D Q, et al. Design and deposition of broad IR antireflection coatings on ZNS lenses[J]. [Acta Optica Sinica](#), 2005, 25(2): 270-273 (in Chinese).

[8] 董茂进, 李坤, 王多书, 等. 双波段 3.0 ~ 5.0 μm 和 7.0 ~ 10.0 μm 宽带增透膜的研究[J]. [真空与低温](#), 2013, 19(2): 110-112.

DONG M J, LI K, WANG D S, et al. Study of double channel broadband antireflection film for 3.0–5.0 μm and 7.0–10.0 μm [J]. [Vacuum Cryogenics](#), 2013, 19(2): 110-112 (in Chinese).

[9] YANG L F, XIONG C X, ZHU M. Deposition and applications of high Performance YF_3 thin films[C]. proceedings of SPIE, 2007, 6722: 67223Q.

[10] 唐晋发. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006.

TANG J F, Modern Optical Thin Film Technology[M]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.

[11] 李佑路, 王多书, 李凯朋, 等. 典型红外光学薄膜材料折射率温度特性研究[J]. [真空与低温](#), 2015, 21(3): 146-150.

LI Y L, WANG D S, LI K P, et al. Studies on temperature characteristic on refractive index of infrared optical film[J]. [Vacuum Cryogenics](#), 2015, 21(3): 146-150 (in Chinese).

[12] 李凯朋, 王多书, 李晨, 等. 光学薄膜参数测量方法研究[J]. [红外与激光工程](#), 2015, 44(3): 1048-1052.

LI K P, WANG D S, LI C, et al. Study on optical thin film parameters measurement method[J]. [Infrared Laser Engineering](#), 2015, 44(3): 1048-1052 (in Chinese).

[13] PIPES J G, ROUX J A, SMITH A M. Infrared transmission of contaminated cryocooled optical windows[J]. [AIAA Journal](#), 2012, 16(9): 984-990.