

文章编号: 0258-7025(2010)04-1104-04

HfO₂ 薄膜的光致发光光谱与激发谱

王 营^{1,2} 赵元安¹ 贺洪波¹ 邵建达¹ 范正修¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所中国科学院强激光材料重点实验室, 上海 201800)
² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 利用电子束蒸发和自动晶控技术制备了氧化铪薄膜, 并对薄膜进行了退火处理。通过光致发光(PL)光谱、光致发光激发谱(PLE)和 X 射线衍射(XRD)等测试对 HfO₂ 薄膜进行表征, 研究了退火对 HfO₂ 薄膜结构及发光特性的影响。室温下对薄膜进行了光致发光光谱测试发现存在 4 个发射峰, 退火后的样品发光强度明显增强。对薄膜的激发谱测试发现激发谱与发射谱之间存在着斯托克斯位移。在退火处理后, X 射线衍射表明薄膜的取向性和结晶度都明显提高, 但是薄膜的激光损伤阈值(LIDT)没有变化。

关键词 薄膜; 氧化铪薄膜; 光致发光与激发谱; X 射线衍射; 结构缺陷; 激光损伤阈值

中图分类号 TN484.4⁺1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103704.1104

Photoluminescence and Photoluminescence Excitation of Hafnium Dioxide (HfO₂) Thin Films

Wang Ying^{1,2} Zhao Yuan'an¹ He Hongbo¹ Shao Jianda¹ Fan Zhengxiu¹

(¹ Key Laboratory of Materials for High Power Lasers, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The study was performed on hafnia thin films deposited with electron beam evaporation deposition before and after annealing. The transmittance, X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) excitation spectrum of the samples were tested to analysis the property and structure of the film. Intensity of the photoluminescence increases after the annealing process. It is found that the Stokes shift is existed between excitation spectrum and emission spectrum. XRD shows that after annealing, the orientation and the crystalline are markedly improved. The annealing process has no effect upon the laser-induced damage threshold (LIDT).

Key words thin films; hafnia thin films; photoluminescence and photoluminescence excitation; X-ray diffraction; structure defect; laser-induced damage threshold

1 引 言

光学薄膜是现代光学元件和光学系统中不可缺少的组成部分, 在光学薄膜材料中, 氧化铪(HfO₂)是一种常见的薄膜材料, 它具有从紫外(UV)到红外(IR)较宽的透明区域(0.22~12 μm), 易于蒸发, 同时 HfO₂ 还具有高的折射系数和较高的抗激光损伤阈值(LIDT)^[1~4]。在高功率激光薄膜的设计和制备中, 人们常常用 HfO₂ 和低折射率的二氧化硅(SiO₂)组合, 用来制备高反膜、增透膜、偏振膜和滤

光片等各种光学薄膜。

目前对氧化铪薄膜的研究主要集中在如何进一步提高其抗激光损伤阈值, 其中最重要的就是要找到造成损伤的原因以及损伤的机理。由于薄膜材料、制备方法及工艺条件的不同使得薄膜的光学特性、微观结构、热物特性、缺陷种类等方面都有很大差别, 从而导致其损伤诱因、损伤阈值、损伤机制及其行为表现出很大的差异^[5~7]; 此外, 辐照激光参数, 如脉宽^[8,9]、波长^[10]、光斑^[11]及其作用模式^[12,13]

收稿日期: 2009-06-03; 收到修改稿日期: 2009-06-29

作者简介: 王 营(1981—), 女, 博士研究生, 主要从事光学薄膜激光损伤方面的研究。E-mail: sdwangy@hotmail.com

导师简介: 邵建达(1964—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事光学薄膜的制备及其检测技术方面的研究。

E-mail: jdsiao@opfilm.com

也对破坏过程和损伤机理产生很大影响。

如果能够在光致发光(PL)与损伤行为之间找到一种联系,光致发光将是一种有效的无损探测分析手段。本文利用电子束蒸发氧化铪膜料和自动晶控技术制备了单层氧化铪薄膜,并用空气中退火方法对样品进行了处理。通过 X 射线衍射(XRD)、光致发光光谱和激发谱对 HfO_2 薄膜进行表征,研究了退火对 HfO_2 薄膜结构及发光特性的影响。

2 实 验

2.1 样品制作

HfO_2 薄膜的镀制是在 Leybold 1110 型电子束蒸发真空镀膜机上进行的,基片采用 $\phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的石英玻璃,烘烤温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$,镀膜前真空室本底真空度为 $6.8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,用晶控法对膜厚进行控制,设计膜厚为 $8H$,每一个 H 为 52 nm ,在电子枪热蒸发沉积 HfO_2 薄膜的过程中,为了减少 HfO_2 材料在蒸发过程中的氧缺失,在沉积过程中补充一定量的高纯氧,其氧分压为 $2.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 。

2.2 空气退火

样品分别在空气中 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行退火。升温速率为 $100 \text{ }^\circ\text{C/h}$,升温到要求温度后保温 8 h 。之后薄膜样品随设备自然降至室温。

3 实验结果与分析

3.1 样品透射率的测量结果及分析

样品透射率的测量使用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 分光光度计,其仪器透射率测量准确度为 $\pm 0.08\%$,波长分辨率为 1 nm ,测量范围为 $200 \sim 1200 \text{ nm}$,测量角度为 0° 。

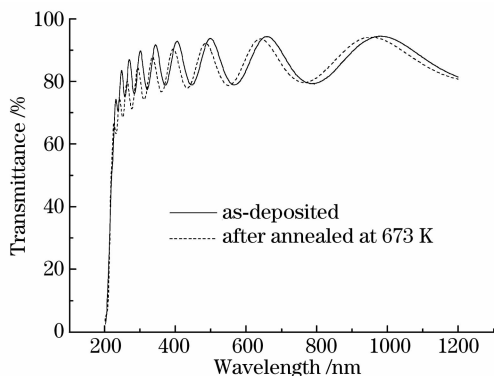


图 1 退火前后 HfO_2 薄膜的透射率曲线

Fig. 1 Measured transmittance spectra of HfO_2 films

由图 1 可以看出样品在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火前后透射率发生变化,光谱向短波方向发生偏移^[14],其中在紫

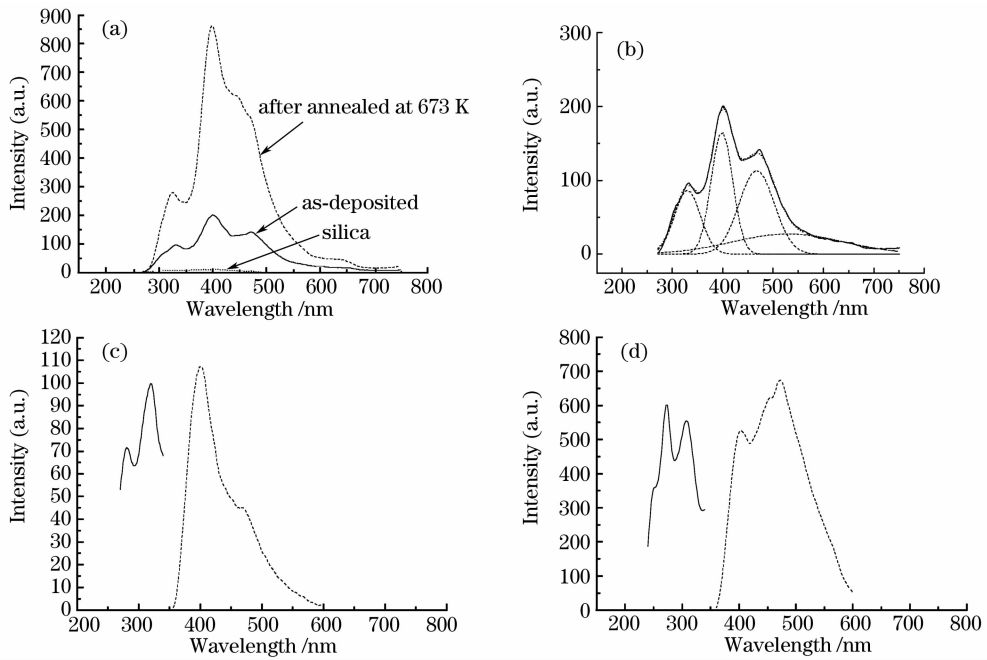
外波段透射率明显降低。J. Aarik 等^[15]认为是由于退火后表面粗糙度变大以及晶粒边界处的界面缺陷使得吸收增大,这些变化引起紫外波段透射率降低。

3.2 光致发光谱以及光致发光激发谱

HfO_2 薄膜的样品光致发光谱和光致发光激发谱(PL)使用 FP-6500 Spectrofluometer 进行测量。图 2 为 HfO_2 薄膜退火处理前后的光致发光光谱和激发谱,图 2(a)为退火前后 HfO_2 薄膜的光致发光谱,激发波长为 220 nm ,图 2(b)为对退火前的发光光谱进行高斯拟合的发光峰,图 2(c)为退火前 HfO_2 薄膜的光致发光光谱和激发谱,图 2(d)为退火后 HfO_2 薄膜的光致发光光谱和激发谱。

从图 2(a)可以看出,经过 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理后薄膜的发光强度明显增强,但是发光峰的位置基本没有变化。一般说来,固体发光材料的发光峰应具有高斯型分布,对退火前的发光峰用高斯函数来拟合,发现有 4 个峰值,分别为 $328, 397, 466$ 和 528 nm ,并且发现用高斯函数的叠加来拟合发光峰与试验数据符合得很好。图 2(b)给出用高斯函数拟合的发光峰和试验数据对比图。一般来讲发光峰的位置对应不同的结构缺陷类型,由于基底不同,发光峰的位置也不尽相同^[15~18]。图 2(c)为退火前 HfO_2 薄膜 397 nm 处的光致发光光谱和激发谱,发光光谱相对于激发谱向低能量方向有一较大位移,即存在较强的斯托克斯位移。相应发光光谱的激发峰值为 320 nm 。图 2(d)中发光谱上 472 nm 的发光峰是 272 nm 激发所得, 402 nm 的激发峰为 308 nm 所得。从图 2(c)和(d)可以发现激发和发光谱之间存在着较强的斯托克斯位移。

非掺杂 HfO_2 薄膜中的本征缺陷主要有铪填隙 Hf_i , 氧空位 V_O , 铪空位 V_{Hf} , 氧填隙 O_i 等。在一般的薄膜生长过程中, HfO_2 薄膜中的铪和氧是非化学计量比的,铪原子的个数要多于氧原子。用电子束蒸发生长薄膜,生长速率很快,铪原子易进入 HfO_2 晶体的间隙位置;同时 HfO_2 薄膜中的氧原子却有离开晶格位置形成氧空位的趋势,因此 HfO_2 薄膜中不可避免地产生许多氧空位,成为占主导地位的本征缺陷^[19]。由于制备的 HfO_2 薄膜存在大量结构上的缺陷,这些缺陷能够充当非辐射跃迁的复合中心,导致 HfO_2 薄膜的发光强度很低。目前,参照 Vanheusden 等^[20]对 ZnO 薄膜的研究,认为 HfO_2 薄膜的绿光发射是由 HfO_2 晶格中的一价氧空位(V_O^-)作为发光中心来支配的。 HfO_2 薄膜未

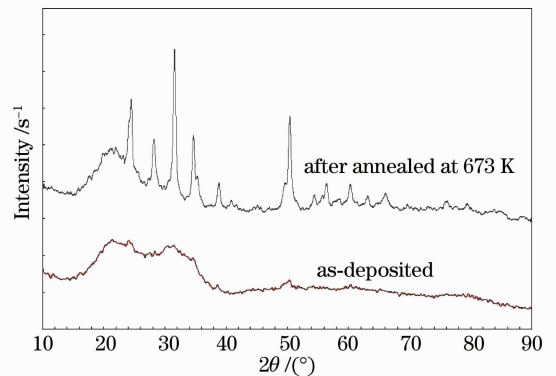
图2 HfO₂薄膜的光致发光谱与激发谱Fig. 2 Photoluminescence spectra and photoluminescence excitation spectra of HfO₂ films

经退火处理时,薄膜中存在大量的结构缺陷,它们会提供一定量的自由载流子(电子),这时一价氧空位(V_{O}^{\cdot})能够比较容易地俘获自由电子,转变为零价氧空位(V_{O}^{\times}),因此,发光强度较低。在经过400 °C退火处理后 HfO₂ 薄膜的发光强度迅速上升,这是因为退火过程在一定的温度范围内是一个再结晶的过程,当 HfO₂ 薄膜经高温退火处理后晶粒均匀且膜层结构更加致密,结晶性能提高,这时 HfO₂ 晶格中的自由载流子减少,促使零价氧空位(V_{O}^{\times})向一价氧空位(V_{O}^{\cdot})转变。此外,退火前由于表面具有大量的缺陷和不饱和键,极易导致发光猝灭;退火后,从图1看到 HfO₂ 薄膜在紫外波段透射率降低,吸收增大一般也有利于增强薄膜的发光性能。J. Y. Natoli 等^[21]认为薄膜厚度和基底的界面层对于发光亦有所影响,并且认为不同沉积方式所形成的薄膜因为缺陷类型不同也会使光致发光光谱表现不一样。

3.3 XRD 分析

利用 D\max 2500X 射线衍射仪对沉积的 HfO₂ 薄膜进行测量,结果表明,退火后电子热蒸发 HfO₂ 薄膜中出现结晶现象(图3所示)。从 XRD 的衍射峰可以看出, $2\theta=31^{\circ}$ 的峰最强,对应于 HfO₂ 结构中的(111)晶面^[3]。

退火后,薄膜的取向性和结晶度都明显提高,这与薄膜中氧空位和铅间隙原子缺陷减少有关,这与前面 HfO₂ 薄膜的光致发光光谱相一致。由此可

图3 退火前后 HfO₂ 薄膜的 XRD 谱Fig. 3 XRD spectra of HfO₂ films

见,退火温度对薄膜结构产生显著影响。

3.4 激光损伤阈值的测量

薄膜的激光损伤阈值测试按照 ISO1125421^[22] 国际标准,采用 1-ON-1 方式。损伤阈值测量装置是由 Nd:YAG 激光系统(波长355 nm,脉宽6 ns,模式为 TEM₀₀), He-Ne 准直光源,分光镜,聚焦凸透镜,二维可移动样品平台,CCD 和能量计等组成。脉冲激光经过能量衰减系统以及透镜聚焦到样品表面,同时每次测量都利用激光能量计实时监测脉冲能量,以消除激光能量输出随机起伏的影响。整套系统用电脑进行控制^[23]。样品的损伤阈值取零损伤概率时的能量密度。这种方法表征了损伤的临界行为,排除了实验过程中样品不均匀性和环境不稳定等偶然因素的影响,实验结果更可靠。样品的激

光破坏形貌用 SEM 电镜观察。

样品在 355 nm 波长处的激光损伤阈值在退火前后没有改善,为 1.6 J/cm^2 。由于退火可能导致界面上缺陷或杂质数量和尺寸的增大,使得在激光作用下,薄膜的阈值受到很大影响^[24]。图 4(a)为退火前能量高于阈值时的破坏形貌,均为散点形式,破斑的直径均在 $4\sim 5 \mu\text{m}$ 。把其中小的破坏点放大后可以看到散点的周围有薄膜已经鼓起但是还未脱落的部分[如图 4(b)所示]。

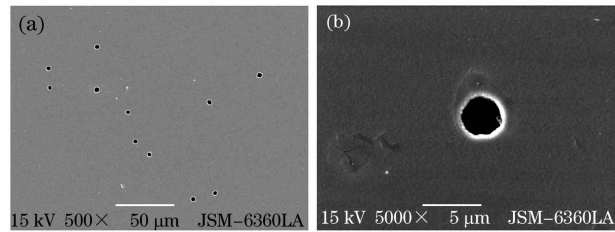


图 4 氧化铪薄膜的损伤形貌(激光损伤阈值 3.3 J/cm^2)
Fig. 4 Microscope image of laser induced damages site on hafnia thin film (3.3 J/cm^2)

4 结 论

采用电子束蒸发和自动晶控法在石英衬底上沉积了 HfO_2 薄膜,并对薄膜进行了退火处理。根据退火前后薄膜的 X 射线衍射谱、光致发光谱与激发谱的研究,发现退火后薄膜的结晶程度有所提高,薄膜晶体表面的缺陷得到弥补,薄膜的发光性能得到提高。退火对薄膜的激光损伤阈值没有变化。下一步,将在此基础上探讨 HfO_2 薄膜中的结构缺陷及其对激光损伤性能的影响。

参 考 文 献

- M. Fadel, O. A. Azim, O. A. Omer *et al.*. A study of some optical properties of hafnium dioxide (HfO_2) thin films and their applications [J]. *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*, 1998, **66**:335~343
- M. Alvisia, M. Di Giulio, S. G. Marrone *et al.*. HfO_2 films with high laser damage threshold [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **358**:250~258
- D. Reicher, P. Black, K. Jungling. Defect formation in hafnium dioxide thin films [J]. *Appl. Opt.*, 2000, **39**(10): 1589~1599
- M. Alvisia, F. De Tomasib, M. R. Perrone *et al.*. Laser damage dependence on structural and optical properties of ion-assisted HfO_2 thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **396**(1-2):44~52
- J. Dijon, E. Quesnel, B. Rolland *et al.*. High damage threshold fluoride UV mirrors made by ion beam sputtering [C]. *SPIE*, 1998, **3244**:406~416
- R. Chow, C. J. Stolz, F. Rainer *et al.*. Laser-induced damage threshold comparison of reactive low voltage ion plated and e-beam coatings [C]. *SPIE*, 1992, **1624**:199~210

- Erich Hacker, Hans Lauth. Review of structural influences on the laser damage threshold of oxide coatings [C]. *SPIE*, 1996, **2714**:316~330
- M. F. Koldunov, A. A. Manenkov, I. L. Pocotilo. Multishot laser damage in transparent solids; theory of accumulation effect [C]. *SPIE*, 1995, **2428**:653~667
- A. A. Manenkov, V. S. Nechitailo. Physics of multishot laser damage to optical materials [C]. *SPIE*, 1991, **1441**:392~405
- S. V. Garnov, A. S. Epifanov, S. M. Klimentov *et al.*. Pulse-width dependence of laser damage in optical materials; critical analysis of available data and recent results for nanopicosecond region [C]. *SPIE*, 1993, **1848**:403~414
- B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman *et al.*. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **53**(4):1749~1761
- C. W. Carr, B. Radousky, S. G. Demos. Wavelength dependence of laser-induced damage; determining the damage initiation mechanisms [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**(12): 127402
- J. Capoulade, L. Gallais, J. Y. Natoli *et al.*. Multiscale analysis of the laser - induced damage threshold in optical coatings [J]. *Appl. Opt.*, 2008, **47**(29):5272~5280
- Wang Congjuan, Jin Yunxia, Shao Jianda *et al.*. Influence of three post-treatment methods on properties of ZrO_2 thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10):1600~1604
王聪娟,晋云霞,邵建达等. 三种不同后处理方式对薄膜性能的影响[J]. *中国激光*, 2008, **35**(10):1600~1604
- J. Aarik, H. Mändar, M. Kirm *et al.*. Optical characterization of HfO_2 thin films grown by atomic layer deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **466**(1-2):41~47
- T. Ito, M. Maeda, K. Nakamura *et al.*. Similarities in photoluminescence in hafnia and zirconia induced by ultraviolet photons [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**:054104
- M. Kirm, J. Aarik, M. Jürgens *et al.*. Thin films of HfO_2 and ZrO_2 as potential scintillators [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2005, **537**:251~255
- A. Ciapponi, F. Wagner, S. Palmier *et al.*. Study of luminescent defects in hafnia thin films made with different deposition techniques [J]. *Journal of Luminescence*, 2009, **129**(12):1786~1789
- A. A. Rastorguev, V. I. Belyi, T. P. Smirnova *et al.*. Luminescence of intrinsic and extrinsic defects in hafnium oxide films [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**:235315
- K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren *et al.*. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(3):403~405
- J. Y. Natoli, F. Wagner, A. Ciapponi *et al.*. Non destructive evaluation on optical components for high power density applications [C]. *SPIE*, 2008, **7101**:710118
- ISO 112542-1: 2000, Lasers and laser-related equipment determination of laser induced damage threshold of optical surfaces. Part 1: 1-on-1 test [S]. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2000
- Li Dawei, Zhao Yuan'an, He Hongbo *et al.*. Exponential fitting of laser damage threshold and analysis of testing errors [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(2):273~275
李大伟,赵元安,贺洪波等. 光学元件激光损伤阈值的指数拟合法以及测试误差分析[J]. *中国激光*, 2008, **35**(2):273~275
- Yu Hua, Cui Yun, Shen Yanming *et al.*. Design, preparation and characterization of 355 nm antireflection coatings [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(12):2026~2030
余华,崔云,申雁鸣等. 355 nm 增透膜的设计、制备与性能[J]. *中国激光*, 2008, **35**(12):2026~2030