

反应电子束蒸发 HfO₂ 薄膜的结构、光学、化学和抗激光损伤特性

余振^{1,2,3}, 张伟丽^{1,3}, 朱瑞^{1,3}, 齐红基^{3*}

¹中国科学院上海光学精密机械研究所薄膜光学实验室, 上海 201800;

²中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049;

³中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800

摘要 采用反应电子束蒸发技术在不同氧分压下制备了 HfO₂ 薄膜, 并采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、椭圆偏振仪、X 射线光电子能谱仪、1064 nm 弱吸收测试仪、1064 nm 激光 1-on-1 损伤测试系统等, 对 HfO₂ 薄膜的结构、光学性能、化学组分、吸收性能、抗激光损伤特性和损伤形貌等进行了表征和分析。当沉积温度为 200 °C 时, 所制备的 HfO₂ 薄膜为单斜多晶结构, 晶粒尺寸约为 10 nm。随着氧分压升高, 薄膜的氧化程度随之增大, 由化学计量比缺陷主导的薄膜 1064 nm 弱吸收系数变小, 同时薄膜结构变得疏松, 折射率随之降低。深入研究后发现, 在采用反应电子束蒸发技术制备 HfO₂ 薄膜时, 提高氧分压有助于抑制膜内纳米吸收缺陷和基底亚表面裂纹, 提高 HfO₂ 薄膜抗 1064 nm 激光损伤阈值, 对制备出基于 HfO₂ 薄膜的高性能光学元器件具有重要的参考价值。

关键词 薄膜; 反应蒸发; 氧分压; 抗激光损伤特性

中图分类号 O484.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.0403002

Structural, Optical, Chemical and Laser Damage Resistant Properties of HfO₂ Films Deposited by Reactive Electron Beam Evaporation

Yu Zhen^{1,2,3}, Zhang Weili^{1,3**}, Zhu Rui^{1,3}, Qi Hongji^{1,3*}

¹Thin Film Optics Laboratory, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

²Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences
Beijing 100049, China;

³Key Laboratory of High Power Laser Materials, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract In this study, HfO₂ films were deposited by the reactive electron beam evaporation technique at different oxygen partial pressures. The corresponding properties of the film such as its structure, optical property, chemical composition, absorptive property, laser damage resistance, and damage morphology are characterized and analyzed using an X-ray diffractometer, a scanning electron microscope, an ellipsometer, an X-ray photoelectron spectroscopy, a 1064-nm weak absorptivity tester, and a 1064-nm 1-on-1 damage test system. At a deposition temperature of 200 °C, the deposited HfO₂ films show a monoclinic polycrystalline structure with a grain size of approximately 10 nm. As the oxygen partial pressure increases, the oxidation degree of the films increases, thereby reducing their 1064-nm weak absorptive coefficients, which are dominated by non-stoichiometric defects. Moreover, the structure of the films becomes looser and the refractive index decreases. This study suggests that increasing the oxygen partial pressure, during the HfO₂ film deposition process using reactive electron beam evaporation, can promote the suppression of nano-absorption defects in the film and subsurface cracks in the substrate, and can increase the laser damage threshold, thereby providing an important reference for preparing high performance HfO₂-based optical components.

Key words thin film; reactive evaporation; oxygen partial pressure; laser damage resistance

OCIS codes 160.4670; 310.6860; 310.6870; 140.3330

收稿日期: 2019-09-14; 修回日期: 2019-10-16; 录用日期: 2019-11-19

* E-mail: qhj@siom.ac.cn

1 引 言

氧化铪(HfO₂)是一种重要的高折射率光学薄膜材料,具有高熔点(约 2800 °C^[1])、宽带隙(约 5.8 eV)^[2]、超宽透明波段($\lambda = 220 \text{ nm} \sim 12 \text{ }\mu\text{m}$)^[3]、高激光损伤阈值^[4]和优异的力学性能等特性,特别适合用于制备各种高性能光学薄膜和光栅等光学元器件^[5]。这些光学元器件的光谱、力学强度、耐腐蚀性能、环境稳定性和损伤阈值等严重依赖于 HfO₂膜层的结构以及光学、界面、化学和抗激光损伤等特性,而这些特性与沉积工艺密切相关。制备 HfO₂薄膜的工艺有很多^[6-8],如电子束蒸发、离子束溅射、磁控溅射和原子层沉积等,其中电子束蒸发工艺发展得最为成熟,应用得最为广泛。为了提高 HfO₂薄膜的性能,研究人员对电子束蒸发工艺进行了改进,采用金属 Hf 替代 HfO₂作为起始材料反应蒸发^[9]制备 HfO₂薄膜。这种工艺的优势在于,可以有效抑制 HfO₂膜料在直接蒸发过程中由结晶相转变而导致的喷溅现象,降低成膜中的节瘤缺陷,同时可以实现膜料以更低的速率稳定蒸发,使膜层具有更优良的界面结合性能^[10]。

在 HfO₂薄膜电子束反应蒸发工艺探索阶段,目前的主要工作集中在研究工艺参数(如沉积速率、氧分压、离子种类等)与薄膜吸收、节瘤密度、抗损伤特性的关联方面,并尽可能地通过参数优化提高 HfO₂薄膜的抗损伤特性^[9,11]。然而,在电子束反应蒸发薄膜性质的研究中,对于薄膜结构、界面或化学

态等基本性质的研究较少,有必要进行补充并进行系统性总结。

作为反应蒸发 HfO₂工艺的关键参数,氧分压会显著影响 HfO₂薄膜的结构以及光学、化学和抗损伤等性能,因此,本文系统研究了电子束反应蒸发 HfO₂薄膜的基本性质及其随氧分压的变化规律。本文工作可分成两部分:第一部分介绍了三组不同氧分压下的 HfO₂薄膜沉积工艺参数,以及薄膜性能的表征方法;第二部分系统地研究了氧分压对 HfO₂薄膜结晶程度、折射率、化学态、损伤阈值、吸收和损伤形貌等的影响,并进一步讨论了薄膜结构、折射率、吸收性能及损伤性能间的内在关联。

2 薄膜的制备与表征

2.1 薄膜制备

制备 HfO₂薄膜的基片选择 $\phi 50 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 熔石英,并采用超声清洗工艺对其进行处理。反应蒸发的起始膜料为高纯度金属 Hf 颗粒,反应气体是高纯度氧气,沉积 HfO₂薄膜的物理厚度均为 600 nm。

在薄膜电子束蒸发过程中,固定本底真空度、沉积温度和电子枪电压分别为 $0.9 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、200 °C 和 8 kV,沉积速率稳定为 0.08 nm/s。为了研究反应电子束蒸发 HfO₂薄膜的性能及其所受氧分压的影响,选择氧分压分别为 2.0×10^{-2} 、 2.5×10^{-2} 、 $2.8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$,如表 1 所示。氧分压的监控和控制分别由真空计和流量计完成。

表 1 采用反应电子束蒸发工艺沉积 HfO₂薄膜的参数

Table 1 Deposition parameters of HfO₂ films deposited with reactive electron beam evaporation

Oxygen partial pressure / 10^{-2} Pa	Electron beam current / mA	Damage threshold at 1064 nm / ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Gaussian distribution of defect threshold		
			Mean value / ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Standard deviation / ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Defect density / mm^{-2}
2.0	≈ 327	1.6	6.6	4.1	81.8
2.5	≈ 332	7.5	17.9	7.0	137.9
2.8	≈ 330	7.8	18.0	7.6	114.0

2.2 薄膜性能表征

HfO₂薄膜的结构以及光学、化学和抗激光损伤特性的表征采用 X 射线衍射仪(XRD)、椭圆偏振仪、X 射线光电子能谱仪(XPS)、1-on-1 损伤测试系统、弱吸收测试仪等设备进行。在利用 X 射线衍射仪采集 HfO₂薄膜的 XRD 衍射图样时,扫描角度 2θ 范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ (步进为 0.01°),射线源为 Cu-K α ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)。采用椭圆偏振仪拟合 HfO₂薄膜折射率时选用“空气/粗糙层/膜层/基底”四层结

构模型^[12],其中粗糙层为薄膜空隙混合层,膜层的厚度限制在台阶仪测试值附近,且粗糙层和膜层的折射率模型分别为柯西色散模型和有效介质近似模型,拟合均方差(MSE)最小化算法为 Levenberg-Marquardt 算法^[13]。测试得到的 HfO₂折射率误差在 300~1200 nm 区间小于 0.005。采用 X 射线光电子能谱仪获得 HfO₂薄膜的 XPS 能谱及薄膜表面的化学态信息,通过氩离子束(1 keV)刻蚀(速率约为 0.07 nm/s)暴露薄膜内层材料,便于获得暴露区

域的 XPS 信号。XPS 全谱和精细谱扫描的步进能量分别为 1 eV 和 0.1 eV, 测试原子比例不确定度在 3% 以内。

HfO₂ 薄膜的 1064 nm 抗激光损伤性能检测采用 1-on-1 模式, 激光正入射到薄膜表面, 光束的高斯光斑面积、脉冲宽度和重复频率分别为 0.069 mm²、12 ns 和 10 Hz。样品表面的损伤通过离线 CCD 诊断, 损伤诊断标准参考 ISO 21254-2: 2011^[14], 损伤测试装置和相应的损伤测试步骤参照文献^[15]。由于薄膜损伤是由缺陷引起的, 因此本文采用广泛应用的高斯分布模型^[16]来拟合缺陷损伤阈值的分布, 以量化薄膜的抗激光损伤性能。该模型的缺陷分布依赖于阈值均值、阈值标准差和缺陷密度, 能简要地描述缺陷分布, 并能很好地拟合损伤概率曲线。基于吸收性缺陷诱导薄膜热力损伤理论所发展的缺陷光热探测技术, 可以实现薄膜的弱吸收测量。薄膜吸收性能采用光热透镜法进行测试, 弱吸收测试装置中泵浦光和探测光的波长分别为 1064 nm 和 632.8 nm, 对应光斑的高斯半径分别为 60 μm 和 161 μm。薄膜弱吸收定标片为相同基底上镀铬膜的膜片, 测试得到的 HfO₂ 薄膜的弱吸收值已扣除基底背景。弱吸收测试装置和流程详细介绍见文献^[17]。薄膜损伤形貌采用离线扫描电镜 (SEM) 进行观测。

3 结果和讨论

3.1 结构性能

薄膜的结晶性能影响着其结构强度和环境影响性。HfO₂ 薄膜的 XRD 光谱如图 1 所示, 在不同氧分压下沉积得到的 HfO₂ 薄膜的结晶衍射峰的峰位和强度基本相同, 这种结晶性能随氧分压变化的特征与 Papernov 等^[18]的实验结果一致。对比结晶 JSPDF 卡片后可知, HfO₂ 薄膜对应结晶编号为 No. 340104^[19], 属于 P21/c 空间群^[20], 呈单斜多晶结构, 主晶面为 (020)。根据 Scherrer 方程 $D = k\lambda / (\beta \cos \theta)$ 可计算 (020) 面的晶粒尺寸 D ^[21], 其中: Scherrer 常数 $k = 0.9$; X 射线波长 $\lambda = 0.15418$ nm; θ 和 β 分别为衍射峰对应的衍射角和半峰全宽, 可利用 Jade 软件拟合确定。经计算可得 HfO₂ 薄膜 (020) 主晶面对应的晶粒尺寸 $D = (9.93 \pm 0.83)$ nm, 该值与激光损伤形貌热模型模拟得到的最大缺陷尺寸 (10 nm) 一致^[22]。

3.2 光学性质

薄膜折射率是设计光学元器件光谱性能的最重

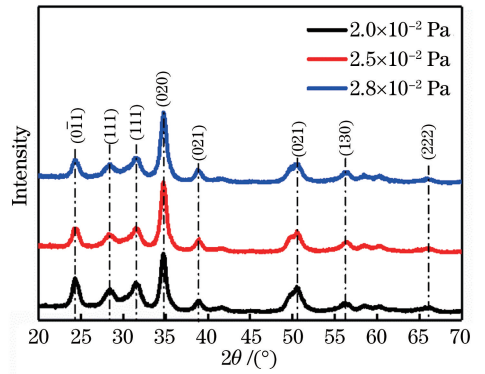


图 1 不同氧分压下沉积 HfO₂ 薄膜的 XRD 谱
Fig. 1 XRD spectra of HfO₂ films deposited at different oxygen partial pressures

要参数。HfO₂ 薄膜材料折射率色散曲线随氧分压的变化如图 2 所示, 其折射率随氧分压升高而下降, 在 $\lambda = 1064$ nm 处, 折射率分别为 1.861、1.822、1.786。在相近的电子枪电流 (见表 1) 和电压 (≈ 8 kV) 下, 膜料表面蒸发沉积颗粒的出射动能保持一致。氧分压增大促进了蒸发团簇的散射概率, 降低了沉积粒子基底表面的迁移能, 导致薄膜更加疏松, 从而降低了薄膜的折射率。许多研究表明, 疏松的薄膜结构有助于释放薄膜结构应力, 提高薄膜的抗损伤阈值^[23-24]。

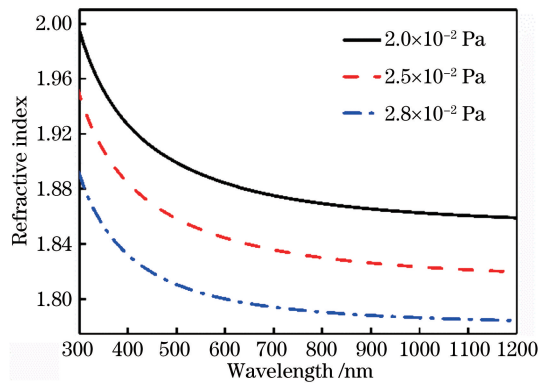


图 2 不同氧分压下沉积 HfO₂ 薄膜的折射率色散谱
Fig. 2 Refractive index dispersion spectra of HfO₂ films deposited at different oxygen partial pressures

3.3 化学组分

根据 XPS 能谱可以得到 HfO₂ 薄膜内各元素化学态和薄膜化学计量比。由于三组氧分压下沉积得到的 HfO₂ 薄膜样品的 XPS 能谱的峰位以及谱线强度随深度变化特征是一致的, 因此以 2.0×10^{-2} Pa 氧分压下沉积的 HfO₂ 薄膜的 XPS 能谱 (如图 3 所示) 为例进行说明。图 3(a) 为刻蚀前薄膜表面的 XPS 全谱, 主要谱线对应为构成薄膜成分的铪元素和氧元素以及表面吸附含碳的化合物。薄膜的

XPS 能谱以 C 1s (284.8 eV) 进行校准。图 3(b)、(c) 为不同刻蚀深度下 Hf 4f 和 O 1s 的能谱, 在刻蚀深度约 8.4 nm (刻蚀时间 60 s) 后能谱曲线变化趋于稳定, 可反映薄膜材料的内部特征。

HfO₂ 晶格结构中典型的 Hf⁴⁺ 发射的 Hf 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 双峰谱线的峰位分别约为 16.88 eV 和 18.54 eV, 如图 3(b) 所示。随刻蚀深度加深, Hf 4f 双峰谱线两侧逐渐出现两个鼓起: 左侧鼓起峰值的结合能约为 21 eV, 为 HfO₂ 弱的能谱损失特征; 右侧鼓起区域的结合能范围为 12~16 eV, 其 XPS 信号源于 HfO₂ 不完全氧化物, 如金属钪或 HfO_{2-x} (0 < x < 2)。根据文献[25]可知 HfO_{2-x} 峰位结合

能 ≥ 15.4 eV, 根据文献[26]可知金属钪的 Hf 4f_{7/2} 峰位结合能约为 14.2 eV, 因此可以确定刻蚀样品表面同时存在这两种不完全氧化物。考虑到 HfO_{2-x} 和金属钪对 Hf 4f 谱线的贡献显著, 而对应 HfO₂ 薄膜样品并无明显的光学吸收和反射, 认为 HfO_{2-x} 和金属钪不是源于薄膜制备过程中钪金属颗粒的不完全氧化[27], 而是源于深度刻蚀过程中氧的择优性溅射以及薄膜材料的断键重组[28]。HfO₂ 晶格结构中的 O²⁻ 发射的 O 1s 谱线的峰位为 530 eV, 如图 3(c) 所示, 谱线左侧在 532 eV 附近的次峰为薄膜多孔结构内残留的水汽和羟基信号[29], 其强度随表面吸附水汽的消失而降低。

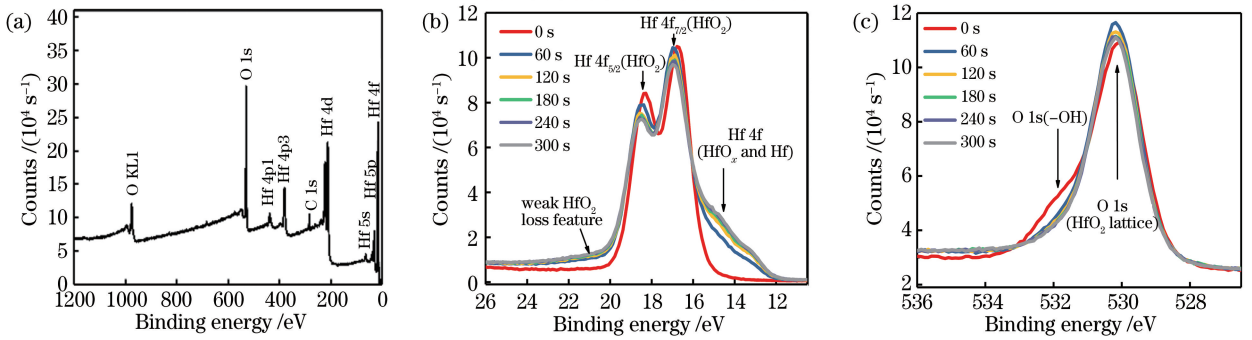


图 3 HfO₂ 薄膜的 XPS 能谱。(a) 薄膜表面刻蚀前的 XPS 扫描全谱;

(b) 原位刻蚀过程中核心能级 Hf 4f 的 XPS 精细谱; (c) 原位刻蚀过程中核心能级 O 1s 的 XPS 精细谱

Fig. 3 XPS spectra of HfO₂ film. (a) XPS full spectrum of HfO₂ film before etching; (b) fine XPS spectra of core-level Hf 4f during *in-situ* etching process; (c) fine XPS spectra of core-level O 1s during *in-situ* etching process

HfO₂ 薄膜中氧原子与钪原子的原子比如图 4 所示。由于 HfO₂ 薄膜表面的氧化更为充分, 并且表面的吸附水可以提供氧原子, 因此表层氧原子与钪原子的原子比较高。随着刻蚀深度加深, 氧原子与钪原子的原子比降低, 在刻蚀时间为 300 s 时趋于稳定。将此时氧原子与钪原子的原子比作为 HfO₂ 薄膜材料的化学计量比。对于氧分压为 2.0 × 10⁻², 2.5 × 10⁻², 2.8 × 10⁻² Pa 的 HfO₂ 薄膜, 其化学计量比分别为 1.906、1.984、2.034 (化学计量比随氧分压的增大而增大)。提高氧分压能促进 HfO₂ 薄膜的氧化, 有助于抑制膜内氧空位等非化学计量比缺陷。另外, 由于膜内孔隙氧的存在, 以及刻蚀过程中的氧择优溅射, 因此测得的化学计量比主要作为 HfO₂ 薄膜真实氧化程度的参考。

3.4 薄膜的损伤

3.4.1 薄膜的抗激光损伤性能

采用 1064 nm 纳秒激光对不同氧分压下沉积得到的 HfO₂ 薄膜进行辐照, 薄膜的抗激光性能如图 5 所示, 在氧分压分别为 2.0 × 10⁻², 2.5 × 10⁻²,

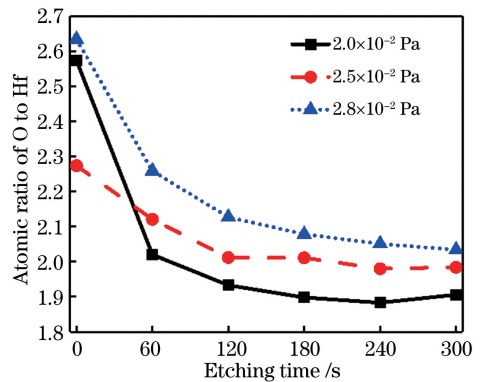


图 4 不同氧分压下沉积 HfO₂ 中氧原子与钪原子的原子比随刻蚀时间的变化

Fig. 4 Variations of atomic ratio of O to Hf with etching time for HfO₂ films deposited at different oxygen partial pressures

2.8 × 10⁻² Pa 时制备的 HfO₂ 薄膜的 0% 损伤阈值分别为 1.6, 7.5, 7.8 J/cm²。图 5(a) 显示了测试损伤概率数据和拟合损伤概率曲线, 两者对应情况良好。损伤概率曲线拟合所采用的高斯分布参数和缺陷阈值分布曲线分别如表 1 和图 5(b) 所示。

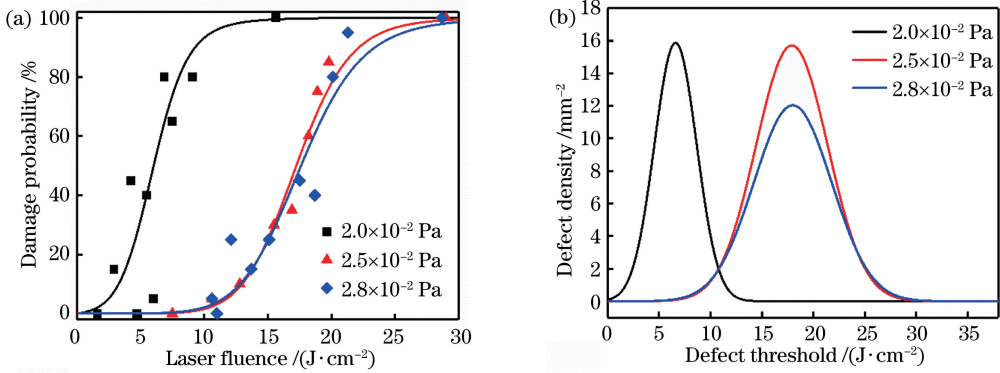


图 5 不同氧分压下沉积 HfO₂ 薄膜的抗激光损伤性能。(a) 损伤概率曲线; (b) 缺陷密度
Fig. 5 Laser damage resistance of HfO₂ films deposited at different oxygen partial pressures.

(a) Damage probability curves; (b) defect density

观察薄膜的损伤概率曲线可以发现,当氧分压从 2.0×10^{-2} Pa 升到 2.5×10^{-2} Pa 时,薄膜的抗激光损伤性能增强,损伤概率曲线向高能流方向移动,缺陷分布阈值均值从 6.6 J/cm^2 升高至 17.9 J/cm^2 附近。当氧分压为 2.5×10^{-2} Pa 时,继续升高氧分压(如升高到 2.8×10^{-2} Pa),薄膜的抗激光损伤性能并未继续提高,其缺陷高斯分布参数与 2.5×10^{-2} Pa 时的相近。在 1064 nm 纳秒激光辐照下薄膜的损伤为缺陷诱导的热力耦合型损伤^[30],影响薄膜抗激光损伤性能的两个主要因素为薄膜的吸收性能和力学结构强度。为了比较不同氧分压下沉积薄膜的这两个因素,分别采用弱吸收测试和 SEM 对 HfO₂ 薄膜的吸收系数和损伤形貌进行表征。

3.4.2 薄膜的弱吸收测试

HfO₂ 薄膜的吸收采用光热透镜进行测量,不同氧分压下沉积薄膜的测试结果如图 6 所示。可见,薄膜的弱吸收系数随氧分压的升高而下降,从 $(22.83 \pm 1.10) \times 10^{-6}$ 降低到 $(15.83 \pm 0.94) \times 10^{-6}$ 。采用电子束反应蒸发工艺沉积 HfO₂ 薄膜以较低的沉积速率(0.08 nm/s)稳定蒸发,沉积的蒸发颗粒较小,能够抑制非稳定蒸发溅射引入的节瘤种子。有实验研究表明,沉积在 HfO₂ 膜内的残留纳米金属钪团簇并不影响 355 nm 弱吸收信号的强度^[27],并且熔石英基底弱吸收背景信号已扣除,因此能排除亚微米级节瘤、纳米钪金属团簇或基底亚表面缺陷等对反应蒸发 HfO₂ 薄膜 1064 nm 弱吸收系数的影响。通过比较薄膜的氧化程度和吸收系数随氧分压的变化,可以判定影响 1064 nm 薄膜弱吸收的主要缺陷类型为薄膜内高密度分布的非化学计量比缺陷^[27]。

当氧分压为 2.5×10^{-2} Pa 时,HfO₂ 薄膜的化学计量比为 1.984,薄膜可能已经达到氧化饱和点。有

研究表明,过度氧化将增大膜内氧的残留^[31],降低薄膜的吸收系数,并减少激光辐照下材料熔融、冷却、再结晶等过程中的氧缺失^[22]。然而当氧分压为 2.5×10^{-2} Pa 时,薄膜缺陷阈值均值已高达 18 J/cm^2 左右,此时薄膜的氧化程度不再是影响其抗激光损伤性能的主要因素。

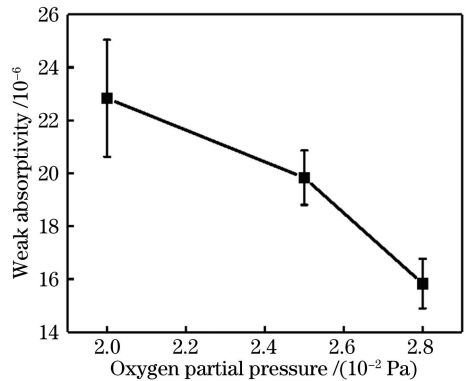


图 6 HfO₂ 薄膜的弱吸收系数随氧分压的变化
Fig. 6 Weak absorptivity of HfO₂ film variation with oxygen partial pressure

3.4.3 损伤形貌

通过观察近阈值附近薄膜的损伤坑形貌和其局域微观特征,可以确定诱导 HfO₂ 薄膜损伤的主要特征和最敏感缺陷类型。HfO₂ 薄膜的近阈值损伤形貌如图 7 所示,观察发现,这两种氧分压下沉积得到的薄膜的损伤坑中心微观特征是相似的,分别为熔融残留坑[图 7(a)、(d)]、单向裂纹[图 7(b)、(e)]、三向裂纹[图 7(c)、(f)]等,且损伤尺度也是相近的。故而,有理由怀疑其诱导损伤缺陷类型是相同的,分别为诱导局域熔融损伤坑的纳米吸收缺陷和诱导膜层开裂的基底亚表面裂纹,属于典型的单层薄膜缺陷。不同氧分压下损伤形貌的差异在于 2.0×10^{-2} Pa 氧分压下沉积得到的薄膜的阈值较

低,薄膜膜层剥落较为严重,而 2.5×10^{-2} Pa 氧分压下沉积得到的薄膜阈值较高,表现为表面烧蚀性损伤。随着氧分压增大,薄膜缺陷吸收性能下降,薄膜

结构变得更为疏松,有助于释放薄膜的结构应力,使薄膜抗激光损伤性能提升,促使近阈值损伤形貌从膜层剥落转移为表面烧蚀类型。

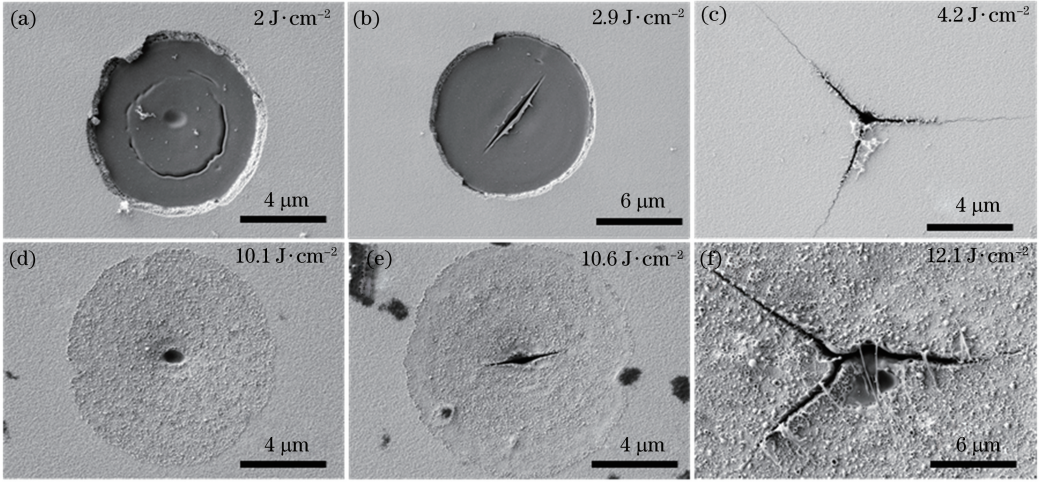


图 7 不同氧分压下沉积得到的 HfO_2 薄膜在近 0% 阈值处的典型损伤形貌。(a)(b)(c) 2.0×10^{-2} Pa; (d)(e)(f) 2.5×10^{-2} Pa
Fig. 7 Typical damage morphology of HfO_2 films deposited at different oxygen partial pressures at laser fluence slightly above 0% thresholds. (a), (b), and (c) 2.0×10^{-2} Pa; (d), (e), and (f) 2.5×10^{-2} Pa

氧分压为 2.8×10^{-2} Pa 时制备的薄膜的近阈值损伤形貌特征与 2.5×10^{-2} Pa 氧分压下制备的薄膜是一致的,这一点与两种氧分压下薄膜的损伤概率数据特征相吻合。这表明,在 200°C 沉积温度和 0.08 nm/s 沉积速率下,采用反应电子束蒸发制备的 HfO_2 薄膜的饱和氧分压的参考值为 2.5×10^{-2} Pa。在这种情况下,采用氧单体替换分子氧来抑制膜内非化学计量比缺陷^[9]或通过优化基片清洗方式来抑制基底亚表面裂纹^[32],可能是进一步提高薄膜抗损伤性能的关键。

4 结 论

基于反应电子束蒸发沉积工艺制备了 HfO_2 薄膜,系统研究了氧分压对 HfO_2 薄膜结构、光学性质、化学组分和抗激光损伤性能的影响。本文沉积得到的 HfO_2 薄膜为单斜多晶结构,晶粒尺寸约为 10 nm 。随着氧分压升高,薄膜的氧化程度增大,由化学计量比缺陷主导的薄膜 1064 nm 弱吸收系数减小,同时薄膜结构变得更为疏松,折射率降低,这有助于释放薄膜的结构应力。深入研究后发现,采用反应电子束蒸发技术制备 HfO_2 薄膜时,提高氧分压有助于抑制膜内纳米吸收缺陷和基底亚表面裂纹,提高 HfO_2 薄膜抗 1064 nm 激光损伤阈值,对制备 HfO_2 基高性能光学元器件具有重要的参考价值。

参 考 文 献

- [1] Bright T J, Watjen J I, Zhang Z M, et al. Optical properties of HfO_2 thin films deposited by magnetron sputtering: from the visible to the far-infrared [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(22): 6793-6802.
- [2] Luo X G, Li Y, Yang H, et al. Investigation of HfO_2 thin films on Si by X-ray photoelectron spectroscopy, Rutherford backscattering, grazing incidence X-ray diffraction and variable angle spectroscopic ellipsometry [J]. *Crystals*, 2018, 8(6): 248.
- [3] Pervak V, Krausz F, Apolonski A. Hafnium oxide thin films deposited by reactive middle-frequency dual-magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(20/21): 7984-7989.
- [4] Stolz C J, Negres R A. Ten-year summary of the Boulder Damage Symposium annual thin film laser damage competition [J]. *Optical Engineering*, 2018, 57(12): 121910.
- [5] Fadel M, Azim M O A, Omer O A, et al. A study of some optical properties of hafnium dioxide (HfO_2) thin films and their applications [J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1998, 66(3): 335-343.
- [6] Thielsch R, Gatto A, Heber J, et al. A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO_2 , Al_2O_3 , and HfO_2 single layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition [J]. *Thin Solid Films*,

- 2002, 410(1/2): 86-93.
- [7] Zhang D W, Fan S H, Gao W D, et al. Study on absorbance and laser damage threshold of HfO₂ films prepared by ion-assisted reaction deposition [J]. Chinese Optics Letters, 2004, 2(5): 305-307.
- [8] Niinistö J, Putkonen M, Niinistö L, et al. Atomic layer deposition of HfO₂ thin films exploiting novel cyclopentadienyl precursors at high temperatures[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(13): 3319-3324.
- [9] Chow R, Falabella S, Loomis G E, et al. Reactive evaporation of low-defect density hafnia[J]. Applied Optics, 1993, 32(28): 5567-5574.
- [10] Stolz C J, Sheehan L M, et al. Advantages of evaporation of hafnium in a reactive environment for manufacture of high-damage-threshold multilayer coatings by electron-beam deposition[J]. Proceedings of SPIE, 1999, 3738: 318-324.
- [11] Andre B, Poupinet L, Ravel G. Evaporation and ion assisted deposition of HfO₂ coatings: some key points for high power laser applications [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2000, 18(5): 2372-2377.
- [12] Yang S D, Yang L, Zheng Y X, et al. Structure-dependent optical properties of self-organized Bi₂Se₃ nanostructures: from nanocrystals to nanoflakes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(34): 29295-29301.
- [13] Hu G H, He H B, Sytchkova A, et al. High-precision measurement of optical constants of ultra-thin coating using surface plasmon resonance spectroscopic ellipsometry in Otto-Bliokh configuration[J]. Optics Express, 2017, 25(12): 13425-13434.
- [14] International organization for standardization. Lasers and laser-related equipment—test methods for laser-induced damage threshold—Part 1: definitions and general principles: ISO 21254-1: 2011 [S]. Switzerland: ISO, 2011.
- [15] Yan L, Wei C Y, Zhao Y, et al. Multiple wavelength laser induced damage of multilayer beam splitters[J]. Proceedings of SPIE, 2012, 8530: 85300Q.
- [16] Krol H, Gallais L, Grèzes-Besset C, et al. Investigation of nanoprecursors threshold distribution in laser-damage testing[J]. Optics Communications, 2005, 256(1/2/3): 184-189.
- [17] He H B, Li X, Fan S H, et al. Development of surface thermal lensing technique in absorption and defect analyses of optical coatings[J]. Proceedings of SPIE, 2005, 5991: 59912F.
- [18] Papernov S, Brunsmann M D, Oliver J B, et al. Optical properties of oxygen vacancies in HfO₂ thin films studied by absorption and luminescence spectroscopy[J]. Optics Express, 2018, 26(13): 17608-17623.
- [19] Elizario S A, Cavalcante L S, Sczancoski J C, et al. Morphology and photoluminescence of HfO₂ obtained by microwave-hydrothermal[J]. Nanoscale Research Letters, 2009, 4(11): 1371.
- [20] Shen Y M, Shao S Y, Deng Z X, et al. Influences of annealing on residual stress and structure of HfO₂ films[J]. Chinese Physics Letters, 2007, 24(10): 2963-2966.
- [21] Pandey S, Kothari P, Sharma S K, et al. Impact of post deposition annealing in O₂ ambient on structural properties of nanocrystalline hafnium oxide thin film [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27(7): 7055-7061.
- [22] Oliver J B, Papernov S, Schmid A W, et al. Optimization of laser-damage resistance of evaporated hafnia films at 351 nm [J]. Proceedings of SPIE, 2008, 7132: 71320J.
- [23] Thielsch R, Gatto A, Kaiser N. Mechanical stress and thermal-elastic properties of oxide coatings for use in the deep-ultraviolet spectral region[J]. Applied Optics, 2002, 41(16): 3211-3217.
- [24] Li X G, Zou L P, Wu G M, et al. Laser-induced damage on ordered and amorphous sol-gel silica coatings [J]. Optical Materials Express, 2014, 4(12): 2478-2483.
- [25] Tan T T, Guo T T, Wu Z H, et al. Charge transport and bipolar switching mechanism in a Cu/HfO₂/Pt resistive switching cell[J]. Chinese Physics B, 2016, 25(11): 117306.
- [26] Suzer S, Sayan S, Banaszak Holl M M, et al. Soft X-ray photoemission studies of Hf oxidation [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2003, 21(1): 106-109.
- [27] Papernov S. Mechanisms of near-ultraviolet, nanosecond-pulse-laser damage in HfO₂/SiO₂- based multilayer coatings [J]. Chinese Optics Letters, 2013, 11(13): 169-174.
- [28] Chang S J, Lee W C, Hwang J, et al. Time dependent preferential sputtering in the HfO₂ layer on Si(100) [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(6): 948-952.
- [29] Wei C Y, Adriyanto F, Lin Y J, et al. Pentacene-based thin-film transistors with a solution-process hafnium oxide insulator [J]. IEEE Electron Device Letters, 2009, 30(10): 1039-1041.
- [30] He H B, Hu H Y, Tang Z P, et al. Laser-induced damage morphology of high-reflective optical coatings

- [] . Applied Surface Science, 2005, 241(3/4): 442-448.
- [31] Hacker E J, Hans L, Weissbrodt P. Review of structural influences on the laser damage thresholds of oxide coatings [J]. Proceedings of SPIE, 1995, 2714: 316-330.
- [32] Guo K S, Wang Y Z, Chen R Y, et al. Effects of ion beam etching of fused silica substrates on the laser-induced damage properties of antireflection coatings at 355 nm [J]. Optical Materials, 2019, 90: 172-179.