

HfO₂ 薄膜的结构对抗激光损伤阈值的影响*

高卫东 张伟丽 范树海 张大伟 邵建达 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所薄膜中心, 上海 201800)

摘 要 利用蒸发氧化铪和离子辅助蒸发金属铪反应沉积氧化铪薄膜, 对两种工艺下制备的氧化铪薄膜进行光学和结构以及激光损伤特性的研究. 实验结果表明, 用金属铪反应沉积的氧化铪薄膜不仅结构均匀, 并且具有较高的激光损伤阈值. 文章对损伤阈值和薄膜的结构及光学特性之间的关系进行了讨论.

关键词 铪; 氧化铪; 薄膜; 激光损伤阈值

中图分类号 TN24 **文献标识码** A

0 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^[1-3]. 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.

镀制 HfO₂ 的经典方式是直接蒸发 HfO₂ 块材料, 这相对容易, 但却会使薄膜中产生节瘤缺陷. 这是由于加热中, HfO₂ 块材料的位相从单斜相变为四方相, 导致严重的体积改变. 这种体积改变形成的应力在释放时会使半熔融的颗粒从坩埚里喷出, 由此产生的节瘤缺陷埋伏在薄膜里面, 限制了薄膜的激光损伤阈值^[4-6]. 因此, 探求一种好的 HfO₂ 薄膜沉积工艺, 对于降低 HfO₂ 薄膜中的缺陷密度, 提高 HfO₂ 薄膜的激光损伤阈值, 具有重要的学术意义和实际价值.

为了减少薄膜中的针孔缺陷和节瘤缺陷, 我们尝试利用金属铪(Hf)蒸发反应沉积的方法沉积 HfO₂ 薄膜, 实验中我们分别利用 HfO₂ 和金属 Hf 蒸发沉积 HfO₂ 薄膜, 对两种工艺下制备的 HfO₂ 薄膜进行光学性能、结构特性和激光损伤特性的研究. 研究发现, 用金属铪充氧镀制的氧化铪薄膜不仅结构均匀, 并且具有较低的缺陷密度和高的激光损伤阈值.

1 实验

HfO₂ 薄膜的镀制是在 ZZSX-800F 真空镀膜机

上进行的, 基片采用 Φ30 × 30 mm 的 K9 玻璃, 烘烤温度均为 400℃, 本底真空为 3 × 10⁻³ Pa, 用光控极值法对膜厚进行控制, 控制波长 480 nm, 设计膜厚为 6 H. 在电子枪热蒸发 HfO₂ 沉积 HfO₂ 薄膜的过程中, 为了减少 HfO₂ 材料在蒸发过程中造成的氧缺失, 在沉积过程中补充一定量的高纯氧, 其氧分压为 5 × 10⁻³ Pa. 在离子辅助电子束热蒸发金属 Hf 反应沉积 HfO₂ 薄膜中, 我们采用 H 型 End-hall 型离子源进行离子束辅助, 离子源阳极电压为 200 V, 阳极电流为 3.5 A. 工作时真空压强为 2 × 10⁻² Pa.

2 实验结果与分析

2.1 光学测量

利用 Lambda900 对制备的 HfO₂ 薄膜进行测量, 获得的 400 ~ 1200 nm 的 0° 透射率曲线如图 1.

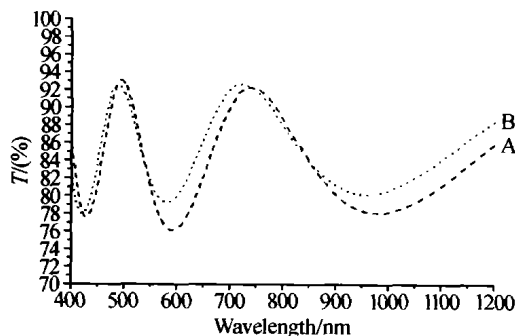


图 1 HfO₂ 薄膜的透射率曲线. 样品 A 是利用电子热蒸发 HfO₂ 沉积, 样品 B 利用离子辅助电子热蒸发金属 Hf 反应沉积

Fig. 1 Measured transmittance spectra of HfO₂ films, Sample A deposited with electron beam evaporation of HfO₂, B deposited with electron beam evaporation of Hf with ion-assisted technology

根据透射率曲线, 计算出 HfO₂ 薄膜在极小值波长时的折射率^[7], 结果如表 1.

由上面的结果来看, 用 HfO₂ 直接蒸发沉积的 HfO₂ 薄膜具有较高的堆积密度, 也就是说, 在本实验中, 用 HfO₂ 制备的 HfO₂ 薄膜在结构上更为致密一些.

*国家高技术 863 基金资助

Tel: 021-69918492 Email: wdgao@mail.siom.ac.cn

收稿日期: 2003-12-08

表 1 HfO₂ 薄膜的物理厚度和极值波长的折射率

HfO ₂ 薄膜	极值波长 /nm	折射率	物理厚度 /nm
离子辅助电子热蒸发 Hf 反应沉积 HfO ₂ 薄膜	962.08	1.90842	378.094
电子热蒸发 HfO ₂ 沉积 HfO ₂ 薄膜	581.99	1.93496	373.255
	978.11	1.97065	
	590.09	2.02927	

2.2 HfO₂ 薄膜表面缺陷分析

用 Leica DMRXE 型偏光显微镜对 HfO₂ 薄膜的表面缺陷进行观测,观测前先用干燥的氩气对薄膜的表面进行吹洗,吹去薄膜表面的吸附物,然后进行观测,我们把在 X200 倍下能观测到的瑕疵点定义为缺陷.从整个膜面的统计结果来看,用 HfO₂ 沉积的 HfO₂ 薄膜表面的可见瑕疵数目平均是用金属 Hf 反应沉积的 HfO₂ 薄膜的 4-5 倍.图 2 是两种方法制备的 HfO₂ 薄膜表面的局部状况.

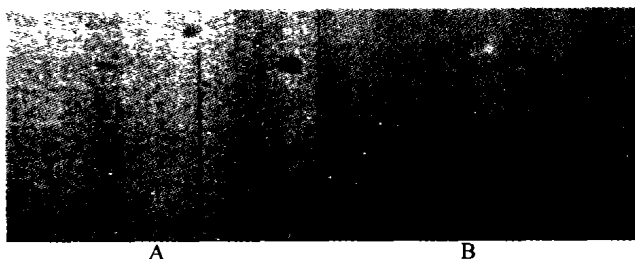


图 2 用 Leica DMRXE 型偏光显微镜观测到的 HfO₂ 薄膜的表面状况. 样品 A 是利用电子热蒸发 HfO₂ 沉积,样品 B 利用离子辅助电子热蒸发金属 Hf 反应沉积

Fig.2 The conditions of HfO₂ films invested by Leica DMRXE Micropolariscope (X200) A deposited with evaporation of HfO₂, B deposited with reactive evaporation of Hf with ion-assisted technology

2.3 XRD 分析

利用 RIGAKU/MAX-3C 型 X 射线衍射仪对沉积的 HfO₂ 薄膜进行测量,结果表明,用电子热蒸发 HfO₂ 沉积的 HfO₂ 薄膜中有结晶现象的产生,并且主要呈现单斜相(图 3 所示).沉积过程中基底的烘

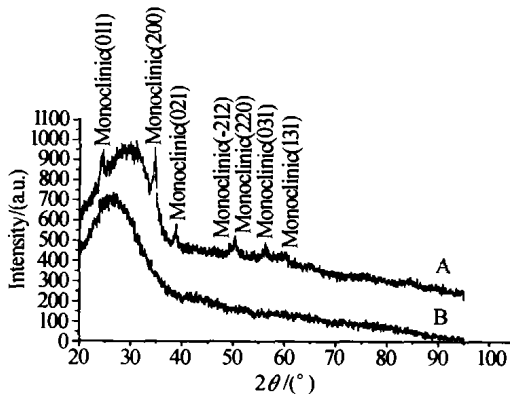


图 3 HfO₂ 薄膜的 XRD 谱. 样品 A 是利用电子热蒸发 HfO₂ 沉积,样品 B 利用离子辅助电子热蒸发金属 Hf 反应沉积

Fig.3 X-ray diffraction spectra of HfO₂ films deposited with different means. A deposited with evaporation of HfO₂, B deposited with reactive evaporation of Hf with ion-assisted technology

烤温度为 400°C,这和 Reicher^[6]等人的研究结果是一致的.从 XRD 的衍射峰可以看出,2θ = 34°的峰最强,它对应于 HfO₂ 单斜结构中的(200)晶面^[8].而在对 HfO₂ 的粉末的 XRD 研究中^[9],该峰并不是最强的峰,该峰的强度与峰宽的比率增大表明由于增加了基底的烘烤温度导致了薄膜中晶粒尺寸的增大.对测试结果做进一步的分析,并未观测到立方相和四方相的产生,而利用离子辅助电子热蒸发金属 Hf 反应沉积的 HfO₂ 薄膜则呈现出均匀的非晶结构,没有观察到任何结晶的生成.

2.4 吸收测量

实验中,对薄膜的吸收测量,我们采用表面热透镜技术^[10].测试中探测光经被测样品反射后由探测器接收,探测光中心光强的变化,反应了被测样品的弱吸收状况,在一定条件下,二者成线性关系.被测样品的吸收率的绝对值,可经过与已知吸收率的定标样品比较后得到.

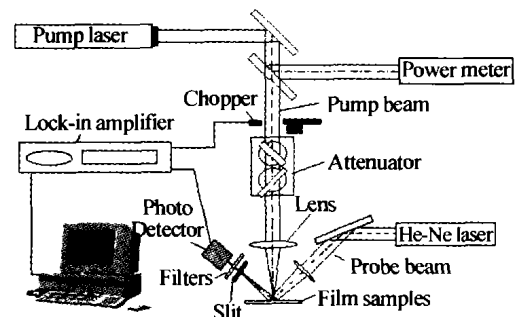


图 4 “表面热透镜”弱吸收实验装置
Fig.4 Experimental apparatus used for the determination of weak absorption

实验中我们进一步对表面热透镜弱吸收装置的测量线路进行改进,提高整个测试系统的信噪比,使得上面的装置的灵敏度达到 1 ppm.利用该装置对所制的 HfO₂ 薄膜进行测量,测量结果表明:用离子辅助电子热蒸发金属 Hf 反应沉积的 HfO₂ 薄膜具有较大的吸收,吸收率为 70.8 ppm,而直接用氧化铪蒸发沉积的 HfO₂ 薄膜的吸收则相应比较小,为 17.6 ppm.造成金属 Hf 沉积薄膜吸收的增加,很可能是离子辅助过程中对薄膜的污染引起的,这是由于实验中我们采用的是有灯丝的霍尔源,灯丝高温下的升华释放出金属原子(钨),这些杂质混杂在引出的离子束中对生长的薄膜产生污染.另一个污染源是离子对夹具吸附物的溅射污染.离子对夹具吸附物的溅射作用尽管通过对离子束聚焦已经减少到最低限度,但还是不能完全避免,溅射起的污物掺杂进薄膜,导致薄膜的吸收增加.

2.5 损伤测量

薄膜损伤阈值测量装置是由 Nd:YAG 调 Q 激光器、He-Ne 准直光源、分光镜、聚焦凸透镜、二维可

移动样品平台、CCD 和能量计组成,最后整套系统用电脑进行控制,如图 5 所示.

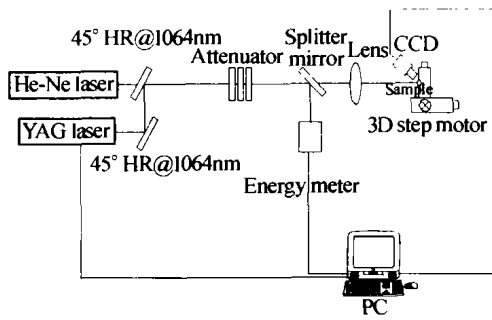


图 5 激光损伤阈值测量装置图

Fig. 5 Experimental apparatus used for the determination of laser-induced damage thresholds

其中 Nd:YAG 脉冲激光器 (Max Laserkids Laser) 输出波长为 1064 nm, 模式为 TE_{00} , 脉宽 (FWHM) 为 12 ns, 采用刀口扫描法测得作用在靶面的有效光斑直径 ($1/e^2$ 半径) 为 406 μm , 最大脉

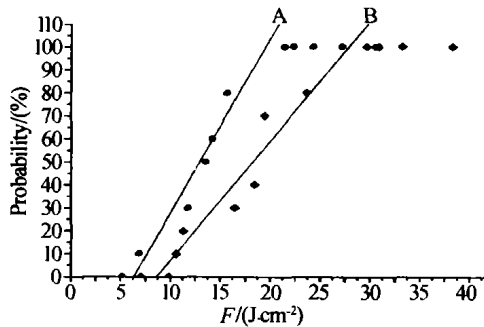


图 6 HfO_2 薄膜的 0 几率激光损伤阈值. 样品 A 是利用电子热蒸发 HfO_2 沉积, 样品 B 利用离子辅助电子热蒸发金属 Hf 反应沉积

Fig. 6 Laser-induced damage threshold for HfO_2 films. A deposited with evaporation of HfO_2 , B deposited with reactive evaporation of Hf with ion-assisted technology

冲能量为 100 mJ, 能量稳定度为 $< \pm 5\%$. 样品平台用步进电机进行驱动, 可在 X-Y 两个方向移动, 保证测试光斑在整个薄膜的不同区域进行激光损伤测试. 样品的测试采用 1-on-1 的作用方式进行测量, 取 0 损伤几率时的能量密度作为样品的损伤阈值^[11-13]. 测得 HfO_2 薄膜的损伤阈值分别为 6.1 J/cm^2 和 8.6 J/cm^2 .

2.6 损伤形貌分析

样品的损伤形貌用 Leica DMRXE 型偏光显微镜进行观测, 观察到了 HfO_2 薄膜的破坏仍以缺陷破坏为主. 图 7(a) 是不同激光能量密度作用下 HfO_2 蒸发沉积的 HfO_2 薄膜的损伤形貌, 从图中可以看出, 损伤首先发生在缺陷处, 当薄膜遭受强激光辐照时, 缺陷的存在导致薄膜局部吸收的增加, 随着温度的增加, 吸收的热量逐渐向四周扩散, 再者由于薄膜内结晶的存在, 导致薄膜内局部热量分布的不均, 从而加速了薄膜的破裂. 在损伤形貌上表现为缺陷点的吸收和膜层的炸裂脱落, 随着能量密度的进一步增加, 破斑的面积也逐渐扩大, 破斑中心被激光烧蚀的也越严重^[14]. 图 7(b) 是金属 Hf 反应沉积的 HfO_2 薄膜的损伤形貌. 从图中可以看出, 薄膜的最初破坏也表现为局部吸收的增加和薄膜的破裂, 和图 7(a) 不同的是, 随着激光辐照能量密度的增加, 破斑的面积也逐渐扩张, 由于此时的薄膜具有均匀的非晶结构, 与图 7(a) 中的薄膜相比, 具有相对均匀的热量传导特性^[15], 因此, 薄膜的损伤形貌表现为层状破裂结构, 并且随着能量的增大, 破斑的面积也逐渐增大, 直至最后整个破斑的熔融烧蚀.

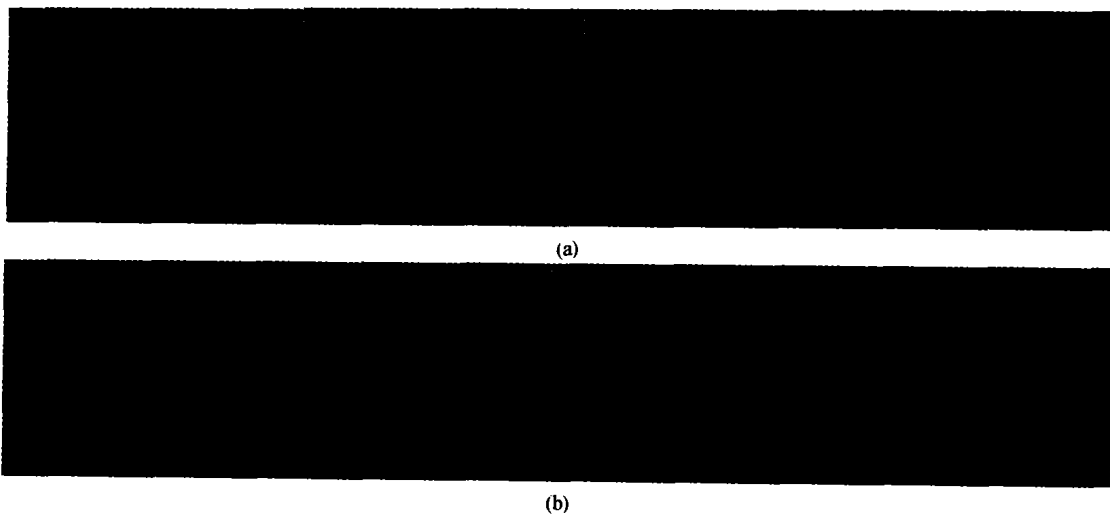


图 7 (a) 离子辅助反应蒸发金属 Hf 反应沉积的 HfO_2 薄膜在不同激光能量密度下的损伤形貌; (b) 蒸发 HfO_2 沉积的 HfO_2 薄膜在不同激光能量密度下的损伤形貌

Fig. 7 (a) The Laser damage morphology of HfO_2 film deposited with evaporation of HfO_2 vs. Laser energy density; (b) The laser damage morphology of HfO_2 film deposited with reactive avaporation of Hf with ion-assisted technology vs. laser energy density

3 结论

1) 利用离子辅助电子热蒸发金属 Hf 反应沉积

HfO_2 薄膜可以克服利用 HfO_2 蒸发沉积 HfO_2 薄膜过程中膜料喷溅, 从而从源头上减少了薄膜中缺陷的形成, 并可以避免利用 HfO_2 沉积薄膜中结晶的出

现,获得了均匀的非晶结构.

2) 实验中,尽管用 HfO₂ 沉积的 HfO₂ 薄膜具有较小的吸收,但通过上面的分析可以看出,在激光作用下,HfO₂ 薄膜内的缺陷和结晶则是导致薄膜损伤的主导因素. 因此,虽然利用离子辅助电子热蒸发金属 Hf 反应沉积的 HfO₂ 薄膜具有较高的吸收,但由于具有均匀的结构和较少的缺陷,从而获得了较高的抗激光损伤阈值.

由于实验中离子辅助条件还不够理想,以及利用离子辅助过程中的污染和可能存在的 Hf 氧化的不充分等因素使得沉积的 HfO₂ 薄膜的结构还不够致密,并且具有较大的吸收,但用 Hf 反应沉积 HfO₂ 薄膜所展示出的优良的结构特性和高的抗激光损伤阈值则为改善 HfO₂ 高功率激光薄膜提供了可能,可以设想,通过优化离子辅助氧化沉积条件和选用合适的离子源,来减少辅助过程中对膜的污染,利用 Hf 氧化沉积 HfO₂ 薄膜的方法必将显示出更大的优越性,有关工作正在进一步的研究中.

参考文献

- 1 Zukic J M, Torr D G, Spann J F, *et al.* Vacuum ultraviolet thin films. 1: Optical constants of BaF₂, CaF₂, LaF₃, MgF₂, Al₂O₃, HfO₂, and SiO₂ thin films. *Appl Opt*, 1990, 29(28):4284 ~ 4292
- 2 Kruschwitz, Traylor J D, Pawlewicz W T, *et al.* Optical and durability properties of infrared transmitting thin films. *Appl Opt*, 1997, 36(21):57 ~ 2159
- 3 Smith D, Baumeister P. Refractive index of some oxide and fluoride coating materials. *Appl Opt*, 1979, 18(1):111 ~ 115
- 4 Chow R, Falabella S, Loomis G E, *et al.* Reactive evaporation of low-defect hafnia. *Appl Opt*, 1993, 32(28):5567 ~ 5574
- 5 Alvisi M, Giulio M Di, Marrone S G, *et al.* HfO₂ films with high laser damage threshold. *Thin Solid Films*, 2000, 358(1-2):250 ~ 258

- 6 Reicher D, Black P, Junglinhg K, *et al.* Defect formation in hafnium dioxide thin films. *Appl Opt*, 2000, 39(10):1589 ~ 1599
- 7 Macleod H A. *Thin-Film Optical Filters*. Third Edition, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2001
- 8 Ritala M, Leskela M, Niinisto L. Development of crystallinity and morphology in hafnium dioxide thin film grown by atomic layer epitaxy. *Thin Solid Films*, 1994, 250(1-2):72 ~ 80
- 9 JCPDS-International Center for Diffraction Data, 1999, PCPDFWIN V. 2.02, Present by Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology
- 10 Kuo P K, Zhang S Y. A new diffraction theory for the mirage effect and thermal lensing. *Progress in Natural Science*, 1996, 6(11):191 ~ 205
- 11 ISO/DIS 11254 - 1.2 Optics and Optical instruments - lasers and laser related equipment - Test methods for laser induced damage threshold of optical surfaces - Part 1: 1 on 1 test,
- 12 Laser Induced Damage Threshold and Certification Procedures for Optical Materials, NASA Reference Publication 1395, June 1997, Available electronically at the following URL address: <http://techreports.larc.nasa.gov/ltrs/ltrs.html>
- 13 牛燕雄, 张鹏, 姚建铨. 强激光对星载光电探测系统的干扰与破坏研究. *光子学报*, 2004, 33(7):793 ~ 796
Niu Y X, Zhang P, Yao J Q. *Acta Photonica Sinica*, 2004, 33(7):793 ~ 796
- 14 郑瑞伦, 刘俊. 强激光辐照下金属材料表面热力学效应. *光子学报*, 2002, 31(4):480 ~ 484
Zheng R L, Liu J. *Acta Photonica Sinica*, 2002, 31(4):480 ~ 484
- 15 施柏煊, 谈恒英, 缪进. 利用激光引发的热透镜效应无损检测固体薄片中的深度缺陷. *光子学报*, 2001, 30(2):174 ~ 178
Shi B X, Tan H Y, Miao J. *Acta Photonica Sinica*, 2001, 30(2):174 ~ 178

Effects of the Structure of HfO₂ Thin Films on Its Laser-induced Damage Threshold

Gao Weidong, Zhang Weili, Fan Shuhai, Zhang Dawei, Shao Janda, Fan Zhengxiu
Research & Development Center for Optical Thin Films, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Science, Shanghai 201800

Received date:2003-12-08

Abstract HfO₂ films have been deposited with electron beam evaporation of HfO₂ and ion-assisted electron beam evaporation of Hf. Optical and structural properties and laser-induced damage threshold of the films have been studied; it was found that HfO₂ film deposited with electron beam evaporation of Hf with ion-assisted technology shows uniform structural properties and higher laser-induced damage threshold. The relation between structural and damage threshold of HfO₂ films has also been studied.

Keywords HfO₂ Film; Laser-induced damage threshold



Gao Weidong was born in April 1976, obtained B. S. degree and M. S. degree from Physics Department of Henan University in 1999 and 2002, respectively. He is now pursuing Ph. D. degree in Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences. His study interest lies in research of laser-beam interactions with materials, especially with optical thin-films.