

文章编号 1004-924X(2016)12-3000-05

后处理对 HfO₂ 薄膜光学特性及 抗激光损伤阈值的影响

吴倩*, 罗晋, 潘峰

(成都精密光学工程研究中心, 四川 成都 610000)

摘要:利用电子束蒸发技术制备了氧化铪薄膜,并分别用氧气氛下退火和激光预处理两种后处理方法对样品进行了处理。介绍了两种后处理工艺和相关的设备,测试分析了样品的透过率、吸收和抗激光损伤阈值。对比了两种后处理方法对降低吸收和提高激光损伤阈值的效果,讨论了它们的作用原理。实验结果表明,激光预处理能有效降低样品的吸收值,提高样品的抗激光损伤阈值。采用一步法(50%初始损伤阈值)预处理后,三倍频氧化铪薄膜的损伤阈值从 13 J/cm² 提升到 15 J/cm²;采用两步法(依次 50%、80%初始损伤阈值)预处理后,三倍频氧化铪薄膜的损伤阈值从 13 J/cm² 提升到 17.5 J/cm²,损伤几率曲线整体向高通量区域平移。

关键词:HfO₂ 薄膜;镀膜技术;后处理;薄膜参数测量;薄膜光学特性;激光损伤阈值

中图分类号:O484.41 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20162412.3000

Effects of posttreatments on optical properties and laser induced damage thresholds of HfO₂ thin films

WU Qian*, LUO Jin, PAN Feng

(Chengdu Fine Optical Engineering Research Center, Chengdu, 610000, China)

* Corresponding author, E-mail: wuqianxiao@126.com

Abstract: HfO₂ thin films were prepared by electron beam evaporation technique. Two kinds of post-treatment methods, anneal in oxygen and laser treatment, were employed to treat the samples under the oxygen condition. The procedures of post-treatment and corresponding treatment equipment were introduced and the optical transmittance, absorption and laser induced damage threshold of a HfO₂ thin film sample at 355 nm were measured before and after the treatments. The treatment results on reducing absorption and improving the LIDT by above two post-treatment methods were compared, and their working principles were discussed. The experiments demonstrate that laser treatment decreases the sample absorption and improves the LIDT of HfO₂ thin films. With one step(50% LIDT), the LIDT of the HfO₂ film at 355 nm increases from 13 J/cm² to 15 J/cm². With two steps(50% LIDT and 80% LIDT), the LIDT of the HfO₂ film at 355 nm increases from 13 J/cm² to 17.5 J/cm², and the damage probability curve translates to a high flux area wholly.

收稿日期:2016-10-08;修订日期:2016-11-30.

基金项目:大口径宽带低色散高阈值膜研制(No. 2015AA8044064)

Key words: HfO_2 film; coating technology; post-treatment; thin film parameter measurement; film optical property; 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重要组成部分。在光学薄膜材料中,氧化铪(HfO_2)是一种常见的薄膜材料,它具有从紫外到红外较宽的透明区域($0.22\ \mu\text{m}\sim 12\ \mu\text{m}$),易于蒸发,同时氧化铪还具有较高的折射率和较高的熔点、较好的热稳定性、化学稳定性和较高的抗激光损伤阈值^[1-3]。这些优点尤其是较高的抗激光损伤阈值,使得氧化铪薄膜在高功率激光系统中有着广泛应用。它通常和低折射率材料氧化硅(SiO_2)搭配在一起制备各种高性能的、高抗激光损伤阈值的高反膜、增透膜、偏振膜等^[4]。

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。在制备工艺稳定的情况下,运用各种后处理技术是最简单有效的降低吸收、提高抗激光损伤阈值的方法。目前最常用的后处理技术是热处理和激光预处理技术。

本文利用电子束蒸发氧化铪膜料和光电极值监控技术制备了单层氧化铪薄膜,并用氧气氛下退火和激光预处理两种后处理方法分别对样品进行了处理,然后对两种后处理方法处理前后样品的透射率、吸收和抗激光损伤阈值进行测试和分析,最后对比了两种后处理方法对降低吸收和提高激光损伤阈值的效果,并对其作用原理进行了讨论。

2 实 验

镀膜设备为 Vacuum Process Technology Inc 电子束蒸发镀膜机,配备 Veeco16cm RF Ion Source。实验使用同一批次 K9 玻璃基片,利用离子辅助制备氧化铪单层膜,初始材料为颗粒状金属铪,本底真空度小于 $3.99\times 10^{-4}\ \text{Pa}$,烘烤温度均为 $100\ ^\circ\text{C}$,沉积速率氧化铪 $0.3\sim 0.5\ \text{nm/s}$,为比较辅助离子动量传输效率,单层膜实验中的充氧条件不变,辅助离子能量通过改变离子束压和离子束流参数加以调节。

3 实验结果与分析

3.1 两种后处理工艺

退火设备采用 GSL 系列真空管式高温烧结炉(GSL-1400X),生产厂商为合肥科晶材料技术有限公司;GSL-1400X 真空管式高温烧结炉集控制系统与炉膛为一体,炉衬使用真空成型高纯氧化铝聚轻材料,采用硅钼棒为加热元件,刚玉管横穿于炉体中间作为炉膛,炉管两端用不锈钢法兰密封,工件式样在管中加热,加热元件与炉管平行,均匀的分布在炉管外,保证了温场的均匀性,最高使用温度不宜超过 $1400\ ^\circ\text{C}$ 。

退火工艺的样品分为 2 组,A 组加热到 $600\ ^\circ\text{C}$,B 组加热到 $400\ ^\circ\text{C}$ 。A 组升温 and 降温过程为:将薄膜样品放入管式炉中,从室温开始,以 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $200\ ^\circ\text{C}$,保温 12 h,然后 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $400\ ^\circ\text{C}$,保温 12 h,然后 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $600\ ^\circ\text{C}$,保温 12 h,然后 2 h 降温至 $550\ ^\circ\text{C}$,2 h 降温至 $500\ ^\circ\text{C}$,2 h 降温至 $450\ ^\circ\text{C}$,2 h 降温至 $400\ ^\circ\text{C}$,2 h 降温至 $350\ ^\circ\text{C}$,2 h 降温至 $300\ ^\circ\text{C}$,最后,随炉降温至室温。加热前 10 min 通入高纯氧气(99.999%)至整个热处理结束。在薄膜样品热处理前后都用绸布沾上酒精进行擦拭与清洗。

B 组升温 and 降温过程为:将薄膜样品放入管式炉中,从室温以 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $200\ ^\circ\text{C}$,保温 12 h,然后 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $400\ ^\circ\text{C}$,保温 12 h,然后 2 h 降温至 $350\ ^\circ\text{C}$,2 h 降温至 $300\ ^\circ\text{C}$,最后,随炉降温至室温。加热前 10 min 通入高纯氧气(99.999%)至整个热处理结束。在薄膜样品热处理前后都用绸布沾上酒精进行擦拭与清洗。

激光预处理采用由自行搭建的激光预处理装置完成,其主要原理如图 1 所示。激光预处理采用两种方式,一步法(50%初始损伤阈值)预处理激光能量 $5\ \text{J}/\text{cm}^2$,采用两步法(依次 50%、80%初始损伤阈值)预处理激光能量台阶依次为 $3.125\ \text{J}/\text{cm}^2$, $5\ \text{J}/\text{cm}^2$ 。扫描方式为光斑的精密搭接扫描,如图 2 所示。

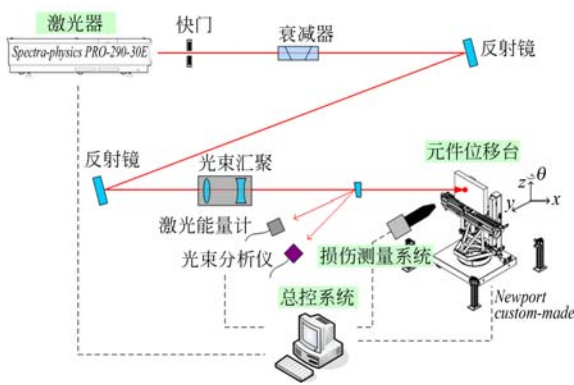


图 1 激光后处理装置原理图

Fig. 1 Principle schematic of laser pretreatment apparatus

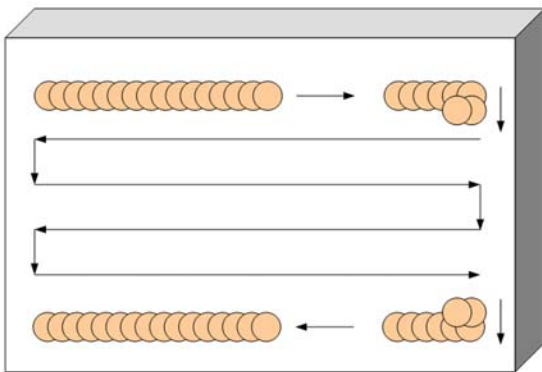


图 2 预处理光斑在元件表面的均匀搭接扫描

Fig. 2 Uniform lap scan of surface of element for the pretreatment of the spot

3.2 测试结果与分析

氧化铪薄膜的损伤与膜层的吸收缺陷密切相关。采用热退火工艺和激光预处理工艺两种后处理工艺,结合不同后处理工艺下膜层的吸收变化规律,采用合理的膜层后处理工艺提升氧化铪薄膜在 3 倍频激光辐照下的损伤阈值。

3.2.1 热退火对于氧化铪薄膜性能的影响

氧化铪薄膜的热退火主要有两方面的作用,一方面氧化重组氧空位减少氧化铪膜层沉积过程中失氧引起的非化学计量比缺陷,另一方面在高温退火过程中发生再结晶过程,之前通过 XRD 测试已经得到证实^[6-7]。

表 1 所示为氧化铪单层膜在 400 °C 和 600 °C 退火前后的基频吸收结果。1 # 和 2 # 样品采用 400 °C 退火工艺,3 # 和 4 # 样品采用 600 °C 退火工艺。400 °C 退火后氧化铪膜层的吸收无明显变化,部分吸收较大的样品由于减少了氧空位缺陷

吸收值减小。而在 600 °C 退火后,由于发生再结晶过程,新生成的晶界间热缺陷增多,导致薄膜的基频吸收均显著增加。因而,对于氧化铪薄膜,选择 400 °C 以下的较低退火温度,可以改善膜层化学计量比缺陷,降低其基频吸收,提高基频抗损伤性能。

表 1 退火前后氧化铪薄膜的基频吸收结果

Tab. 1 Absorption results of HfO₂ thin films before and after annealing at 1 064 nm

Sample number	Absorption value before annealing(ppm)	Absorption value after annealing(ppm)
1 #	28	37
2 #	42	40
3 #	106	202
4 #	75	146

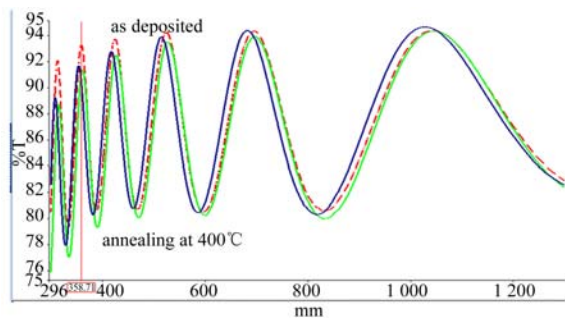
表 2 所示为氧化铪膜层经过 400 °C 退火后的倍频吸收变化结果。与基频吸收不同,400 °C 退火后氧化铪膜层的倍频吸收增加了 50% ~ 100%。结果表明,虽然退火后非化学计量比缺陷减少,但尺度更小的热缺陷甚至晶界间的电子缺陷增多,从而使氧化铪膜层在倍频光下的吸收增加。

表 2 退火前后氧化铪薄膜的倍频吸收结果

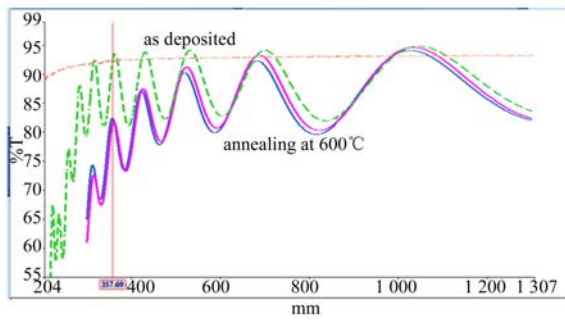
Tab. 2 Absorption results of HfO₂ thin films before and after annealing at 532 nm

Sample number	Absorption value before annealing(ppm)	Absorption value after annealing(ppm)
5 #	191	280
6 #	196	482

图 3 所示为氧化铪单层膜在 400 °C 和 600 °C 退火前后的透过率曲线。图中虚线为氧化铪薄膜制备后的透射率曲线,实线为氧化铪薄膜退火后的透射率曲线,退火后氧化铪膜层的吸收增加,在 351 nm 处的透过率均不同程度有所降低。从透过率曲线,可以明显看出 600 °C 退火后的氧化铪膜层在 351 nm 吸收高于 400 °C 的膜层。说明氧化铪膜层退火后,在 351 nm 激光辐照下,晶界造成的散射损耗以及电子缺陷对于膜层热吸收占据主导作用,远超过修复非化学计量比缺陷对于吸收的影响。



(a)400℃退火 (a)400℃ annealing



(b)600℃退火 (b)600℃ annealing

图 3 退火前后氧化铪单层膜的透射率曲线

Fig. 3 Transmittance curves before and after annealing of HfO₂ thin films

通过比较退火后不同波长下氧化铪膜的吸收和透过率,发现选择合适的退火工艺可以降低氧化铪薄膜在基频光下的吸收,但对于提高 2 倍频和 3 倍频激光辐照下的损伤性能基本为负面作用。

3.2.2 激光预处理对于氧化铪薄膜性能的影响

结合热吸收缺陷表征的基频光激光预处理研究表明,吸收性缺陷可以在低通量辐照作用下得到去除,使得吸收系数逐渐下降;缺陷去除后的区域,其最终的损伤通量可以达到和无缺陷区域一样的水平。如图 4 所示,分别对有强吸收缺陷分布区域和无强吸收缺陷的区域进行多能量台阶的激光扫描和吸收测量,直至薄膜发生损伤。采用合适的基频光预处理能够有效降低强吸收区域的吸收;当预处理能量接近膜层损伤阈值时,往往伴随了吸收上升,因此,可以将吸系数突变作为损伤临界状态的一种评估。

研究表明,采用具有更高光子能量的 355 nm 激光辐照后,能够减少氧化铪膜层中的氧化铪空位等浅能级缺陷,如图 5 所示。

为了提升氧化铪薄膜的损伤阈值,采用 3 倍频激光预处理薄膜,分析薄膜 2 倍频和 3 倍频激

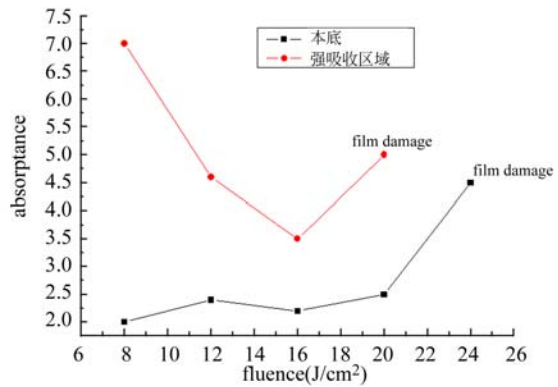


图 4 基频光预处理过程中膜层基频吸收变化

Fig. 4 Changes of film absorption in the pretreatment process at 1064 nm

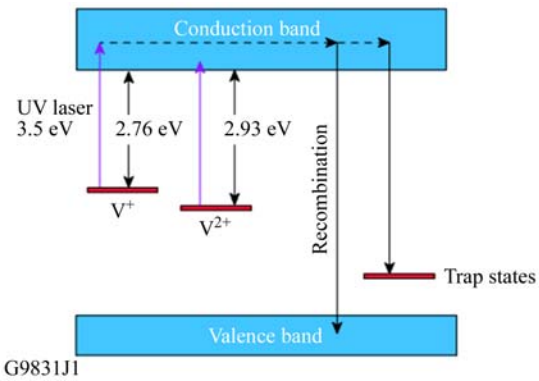


图 5 355 nm 激光预处理对于膜层吸收的影响示意图

Fig. 5 Influence of film absorption in the pretreatment process at 355 nm

光辐照下的吸收和损伤性能。

表 3 所示为 3 倍频激光预处理后氧化铪薄膜的倍频吸收结果,在 3 倍频激光预处理后,由于电子缺陷减少,不同氧化铪薄膜样品的吸收均有所下降。

表 3 三倍频激光预处理前后氧化铪薄膜的倍频吸收结果

Tab. 3 Absorption results of HfO₂ thin films before and after pretreatment at 355 nm

Sample number	Absorption value before pretreatment(ppm)	Absorption value after annealing(ppm)
7 [#]	50	11
8 [#]	108	32
9 [#]	52	38
10 [#]	33	25

为了提升 3 倍频吸收缺陷去除效果,分别采用一步法和两步法对氧化铪薄膜进行处理后,测量薄膜的 355 nm 辐照下的损伤阈值。采用一步

法(50%初始损伤阈值)预处理后,3 倍频氧化铪薄膜的损伤阈值从 13 J/cm^2 提升到 15 J/cm^2 ; 采用两步法(依次 50%、80%初始损伤阈值)预处理后,3 倍频氧化铪薄膜的损伤阈值从 13 J/cm^2 提升到 17.5 J/cm^2 , 损伤几率曲线整体向高通量区域平移。

4 结 论

利用电子束蒸发制备的氧化铪薄膜,用在氧

气氛下退火和激光预处理两种方法进行后处理。结果表明激光预处理能有效降低样品的吸收值,提高样品的抗激光损伤阈值,采用一步法(50%初始损伤阈值)预处理后,3 倍频氧化铪薄膜的损伤阈值从 13 J/cm^2 提升到 15 J/cm^2 ; 采用两步法(依次 50%、80%初始损伤阈值)预处理后,3 倍频氧化铪薄膜的损伤阈值从 13 J/cm^2 提升到 17.5 J/cm^2 , 损伤几率曲线整体向高通量区域平移。

参考文献:

- [1] FADEL M, AZIMM O A, OMER O A, et al. . A study of some optical properties of hafnium dioxide (HfO₂) thin films and their applications[J]. *Applied physics A. Materials Science & Processing*, 1998, 66; 335-343.
- [2] ALVISI M, GIULIOM D, MARRONES G, et al. . HfO₂ films with high laser damage threshold[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 358; 250-258.
- [3] 高卫东, 张伟丽, 范树海, 等. HfO₂ 薄膜的结构对抗激光损伤阈值的影响[J]. *光子学报*, 2005, 34(2): 176-179.
- GAO W D, ZHANG W L, FAN SH H, et al. . Effects of the structure of HfO₂ thin films on its laser induced damage threshold[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, 34(2); 176-179.
- [4] 顾培夫. 薄膜技术[M]. 浙江大学出版社, 1990; 76.
- GU P F. *Thin films technology*[M]. Zhejiang University Press, 1990; 76.
- [5] 郑轶, 刘志超, 马平, 等. 中等孔径光斑预处理[J]. *强激光与粒子束*, 2013, 25(12); 3180-3184.
- ZHENG Y, LIU ZH CH, MA P, CHEN S L, ZHANG Q H. Laser conditioning technique of mid-size laser spot[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2013, 25(12): 3180-3184.
- [6] 卫耀伟, 张哲, 刘浩, 等. HfO₂ 与 SiO₂ 薄膜的激光预处理研究[J]. *强激光与粒子束*, 2013, 25(12), 3338-3342.
- WEI Y W, ZHANG ZH, LIU H, et al. . Laser conditioning effect on HfO₂/SiO₂ film[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2013, 25(12); 3338-3342.
- [7] 李刚, 孙连春, 于兆波, 等. 光学薄膜中的偏振效应[J]. *光学精密工程*, 2003, 11(6); 647-651.
- LIG, SUN L CH, YU ZH B, et al. . *The polarization effect in the optical thin film* [J]. Editorial Office of Optics and Precision Engineering, 2003, 11(6); 647-651.
- [8] 王旭迪, 徐向东, 刘颖, 等. HfO₂ 薄膜的离子束刻蚀特性研究[J]. *光学精密工程*, 2004, 12(5); 454-458.
- WANG X D, SHU X D, LIU Y, et al. . *Study on ion beam etching characteristics of HfO₂ film* [J]. Editorial Office of Optics and Precision Engineering, 2004, 12(5); 454-458.

作者简介:



吴 倩(1980—), 女, 四川成都人, 本科, 工程师, 2003 年于长春理工大学获得学士学位, 现为成都精密光学工程中心工程师, 主要从事激光薄膜的制备与检测。E-mail: wqxiao@126.com