

文章编号 1674-2915(2010)06-0630-07

电子束蒸发和离子束溅射 HfO₂ 紫外光学薄膜

邓文渊, 李 春, 金春水

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: HfO₂薄膜在紫外光学中具有十分重要的地位, 不同方法制备的 HfO₂ 薄膜特性不同, 可以满足不同的实际应用需求。本文分别利用电子束蒸发和离子束溅射方法制备了用于紫外光区域的 HfO₂ 薄膜, 并对薄膜的材料和光学特性进行了表征与比较。通过对单层 HfO₂ 薄膜的实测透射和反射光谱进行数值反演, 得到了 HfO₂ 薄膜在 230 ~800 nm 波段的折射率和消光系数色散曲线, 结果表明两种方法制备的 HfO₂ 薄膜在 250 nm 的消光系数均小于 2×10^{-3} 。在此基础上, 制备了两种典型的紫外光学薄膜元件(紫外低通滤波器和 240 nm 高反射镜), 其光谱性能测试结果表明, 两种不同方法制备的器件均具有较好的光学特性。

关键词: 薄膜光学; 电子束蒸发; 离子束溅射; 高反射镜; X 射线衍射术; X 射线光电子能谱

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

Ultraviolet HfO₂ thin film by e-beam evaporation and ion beam sputtering

DENG Wen-yuan, LI Chun, JIN Chun-shui

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: HfO₂ thin film is one of the most important films for optical applications in ultraviolet optics. As different fabrication methods will result in the different properties, it is essential to choose appropriate fabrication methods for practical applications. In this paper, HfO₂ thin film for ultraviolet optics was fabricated by e-beam evaporation and ion beam sputtering, respectively. The material and optical properties of HfO₂ thin film were measured and compared. The refractive index n and extinction coefficients k of HfO₂ thin films were obtained by numerically fitting the measured transmittance and reflectance curves in the wavelength of 230 - 800 nm. Obtained results indicate that both the extinction coefficients from e-beam evaporation and ion beam sputtering are less than 2×10^{-3} . On the basis of above works, two kinds of typical ultraviolet optics, violet low pass filter and 240 nm high reflector, were fabricated by e-beam evaporation and ion beam sputtering, respectively, and both of the devices have high spectral properties.

Key words: film optics; e-beam evaporation; ion beam sputtering; High Reflector(HR) ; X-ray Diffractometry (XRD) ; X-ray Photoelectron Energy Spectra(XPS)

1 引言

在自然的大气环境中,紫外辐射信号很弱。利用这一特点,紫外探测与成像技术在发动机羽烟追迹、环境探测及高压电弧辐射探测等众多领域得到了广泛应用^[1~4],表现出重要的军事和民用应用前景。因此,用于紫外探测与成像领域的紫外光学薄膜很早就受到技术人员的关注,相应的研究一直在持续不断地进行^[5~7]。近年来,由于准分子激光、固体倍频激光、以及自由电子激光等紫外光源技术的发展,紫外光学薄膜的研究范围和应用领域在不断扩展,对紫外光学薄膜性能的要求也在不断提高^[8,9]。

受薄膜材料吸收大的限制,具有实用价值的紫外光学薄膜材料的种类比较有限。由于透明区域可以从近红外一直到230 nm以下的紫外区域,同时还具有非常好的硬度、附着力以及耐各种不同应用环境的稳定性等薄膜材料的综合性能,HfO₂光学薄膜器件几乎覆盖了所有的紫外波段光学应用领域,成为最重要的紫外高折射率光学薄膜之一^[10~12]。

在紫外波段,薄膜的光学特性受制备方法及其具体工艺参数的影响很大,不同制备方法及其工艺沉积的薄膜特性表现出很大的差异。针对HfO₂紫外光学薄膜制备,报道使用最多的制备方法是热蒸发法^[9,10]。这是因为这种方法的薄膜沉积速率高,制备的薄膜消光系数最小。但是由于热蒸发粒子的动能较小,其制备薄膜的致密性也较低,环境稳定性较差,尤其是抗激光损伤性能较差。相对而言,离子束溅射方法中溅射粒子的动能较大,其制备薄膜的致密性和环境的长期稳定性都比较好^[12]。因此,研究上述两种不同制备方法所制备的HfO₂薄膜的材料与光学特性,从而在实际应用中根据不同的应用特点与需求,灵活选用不同的制备方法具有重要意义。

本文针对紫外光学薄膜元件镀制的实际需要,对采用电子束蒸发和离子束溅射方法制备的HfO₂薄膜的紫外光学特性进行了比较与研究,并给出了所制备的几种典型的紫外光学薄膜器件的测量结果。

2 实验

电子束蒸发HfO₂是利用ZF1100镀膜机在熔石英衬底上沉积得到,基压为 1×10^{-5} mbar,工作压力约为 1×10^{-2} mbar,衬底温度为250℃,采用99.95%的HfO₂蒸发材料,沉积速率约为0.3 nm/s,利用晶控法监控薄膜厚度,薄膜厚度约为270 nm左右。离子束溅射HfO₂是采用Oxford镀膜机,分别在熔石英和Si(100)衬底上沉积得到。溅射离子束流为200 mA,基压为 1×10^{-7} mbar,衬底温度约为50~80℃,沉积时旋转衬底以改善沉积薄膜的均匀性,采用纯度为99.95%的HfO₂靶材,溅射气体为Ar和O₂混合气体,通过调节Ar和O₂的流量比可以优化沉积薄膜的特性,采用晶振控制薄膜的沉积厚度,薄膜的厚度约为140 nm。部分离子束溅射的样品在400℃下退火2 h。

对上述两种方法制备的单层膜HfO₂薄膜样品分别进行了X射线衍射(XRD)测量和光谱性能测试。X射线衍射测量是利用Bruker公司的D8薄膜X射线衍射仪进行,X射线的功率为1.6 kW。透射和反射光谱是利用Perkin Elmer公司生产的Lambda 950及其反射附件测量得到,测量的误差<0.1%,波长分辨率为1.0 nm。对于离子束溅射沉积样品,还进行了X射线光电子能谱(XPS)的测试,以确定薄膜中Hf/O的化学计量比。

3 结果与讨论

3.1 XRD 和 XPS

图1给出了5种不同HfO₂薄膜样品的XRD测量结果,分别是电子束蒸发制备在熔石英衬底上的未退火样品(简称HfO₂-1),离子束溅射沉积Si(100)和熔石英衬底上的未退火样品(分别简称HfO₂-2和HfO₂-3),离子束溅射沉积在Si(100)和熔石英衬底上的退火样品(分别简称HfO₂-4和HfO₂-5)。从XRD的测量结果来看,没有退火的样品HfO₂-1、HfO₂-2和HfO₂-3基本上没有出现HfO₂的衍射峰。在空气中400℃退火2 h之后,

样品 HfO_2 -4 在 28.3, 31.8 和 43.8 等多个角度方向出现明显的 HfO_2 衍射峰, 而样品 HfO_2 -5 则只在 28.3 和 31.8° 两个角度方向出现较微弱的衍射峰信号。

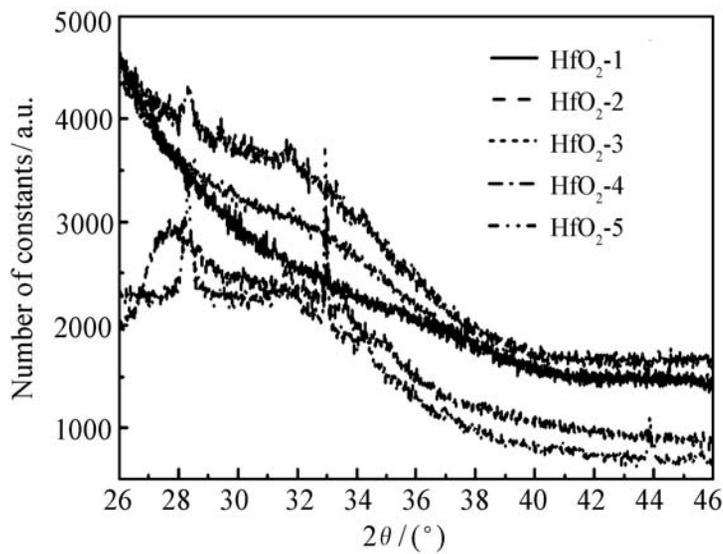


图1 HfO_2 薄膜的 XRD 测量谱

Fig. 1 XRD spectra for HfO_2 films

对 HfO_2 薄膜晶态结构的大量报道表明^[13~15], 影响 HfO_2 薄膜晶态结构的因素非常多, 概括起来包括: 沉积方法, 衬底的晶态及沉积时衬底的温度, 薄膜的厚度以及后处理等。对比 HfO_2 晶格的标准 JCPDS 图谱^[13], 分析上述 XRD 的测量结果, 可以看到, 对刚沉积的 HfO_2 薄膜, 无论是利用电子束蒸发还是利用离子束溅射方法沉积, 也不论是沉积在熔石英衬底上还是 Si 衬底上, 薄膜的内部结构基本上都是无定形的, 经过 400 退火 2 h 之后, Si 衬底上的 HfO_2 薄膜内部结构迅速从无定形结构转变为单斜晶相^[15, 16], 而熔石英衬底上的 HfO_2 薄膜内部结构处于从无定形结构到单斜晶相的转变过程中。上述分析表明, 退火和衬底类型对于 HfO_2 薄膜的内部结构的形成都有影响。

采用离子束溅射制备化合物薄膜时, 化合物中不同种类的原子的溅射产额会有差异, 从而导致沉积薄膜中不同原子的化学计量比出现不足, 这是导致离子束溅射化合物薄膜吸收的一个常见原因^[16]。通常需要采用 RBS、二次离子质谱、或 XPS 等技术分析薄膜的成分, 进而得到薄膜内部不同元素的化学计量比。图 2 给出了离子束溅射沉积在熔石英衬底上的 HfO_2 薄膜退火前后的 XPS 测量。从图 2 可以看到, 退火前后 HfO_2 薄膜

中 O/Hf 的原子比例基本是一致的, 都接近 1.93 左右, 表明由于在离子源和腔体中通入了足够量的 O_2 , 使得 HfO_2 薄膜内部没有出现明显的化学计量比不足的问题, 因此基本上可以排除化学计量比不足导致薄膜严重吸收的可能。

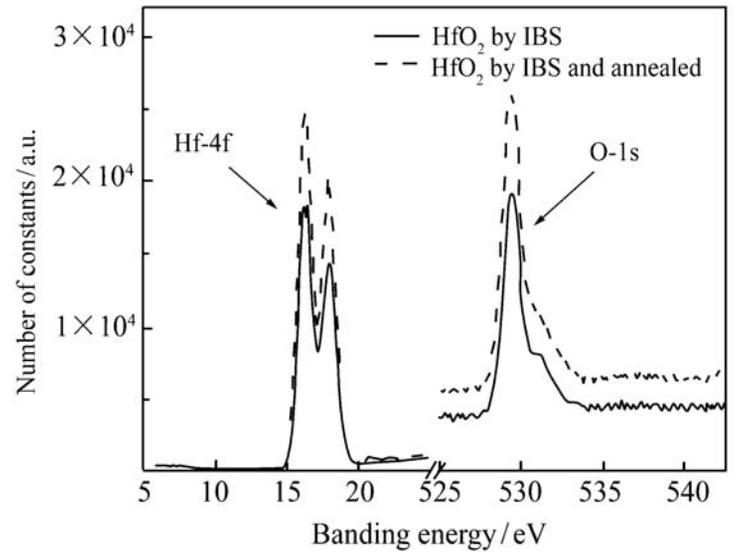


图2 离子束溅射沉积及退火 HfO_2 薄膜的 XPS 测量结果

Fig. 2 XPS spectra of HfO_2 films by IBS before and after annealing

3.2 HfO_2 单层膜光学常数

图 3 分别给出了电子束热蒸发沉积 HfO_2 薄膜, 离子束溅射沉积 HfO_2 薄膜, 离子束溅射沉积并退火 HfO_2 薄膜, 以及空白熔石英衬底在 190 ~ 800 nm 区域的透射光谱曲线。从图中可以看到, 电子束热蒸发沉积 HfO_2 薄膜的峰值透过率与空白熔石英衬底的透射曲线非常接近, 表明电子束

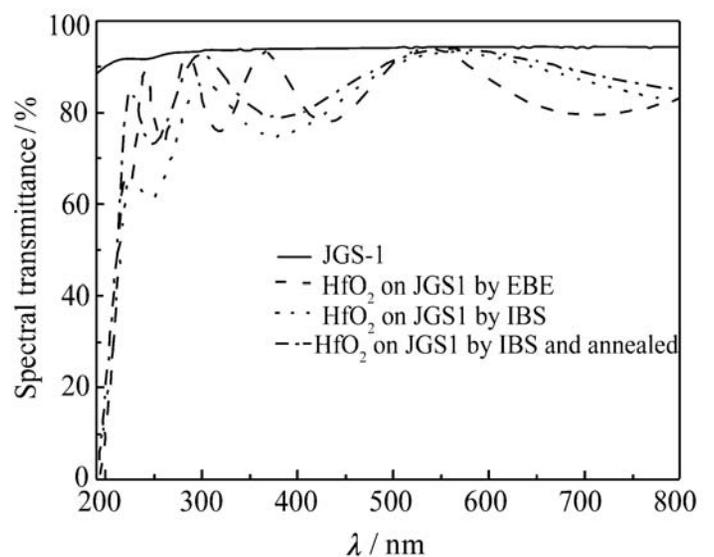


图3 HfO_2 单层膜的透射光谱测量曲线

Fig. 3 Measured transmittance and reflectance of HfO_2 single layer

热蒸发沉积 HfO₂ 薄膜具有非常好的光学特性。离子束溅射沉积且没有退火的 HfO₂ 薄膜在长波段的峰值透过率接近空白衬底的透射率,但是在短波时,其峰值透过率与衬底透过率差别很大,表明此时 HfO₂ 薄膜的吸收非常强烈。在 450 °C 退火 3 h 之后,离子束溅射沉积 HfO₂ 薄膜的透射光谱出现两个变化:一是在短波的透过率显著提高;其次,透射光谱的峰值位置向短波方向移动。上述结果表明,在退火后,离子束溅射 HfO₂ 薄膜的光学性能发生了很大的变化。

HfO₂ 薄膜的光学常数折射率 n 和消光系数 k 是通过透射和反射测量光谱数值拟合反演得到的。反演程序采用光学薄膜设计软件 Optilayer 中的子模块 OptiChar, 该程序可以对材料能级禁带的光谱区域进行复杂材料色散模型的拟合反演^[17]。

图 4(a) 给出了电子束热蒸发沉积 HfO₂ 薄膜, 离子束溅射沉积 HfO₂ 薄膜, 以及离子束溅射

沉积并退火 HfO₂ 薄膜的折射率 n 的曲线。从图中可以看到, 电子束热蒸发沉积 HfO₂ 薄膜的折射率较低, 表明其致密性相对较差。离子束溅射沉积 HfO₂ 薄膜的折射率则相对较大, 其值接近体材料的折射率, 但是在退火后, HfO₂ 薄膜的折射率降低, 同时薄膜的厚度增加, 表明退火时 HfO₂ 薄膜的内部晶格结构及应力发生了弛豫, 薄膜内部结构的有序性得到提高。

图 4(b) 给出了 3 种 HfO₂ 薄膜的消光系数 k 的变化曲线。从图中可以看到, 电子束沉积 HfO₂ 薄膜在 300 nm 波长的 k 值几乎为 0, 250 nm 波长的 k 值 < 0.0013 , 说明电子束热蒸发沉积 HfO₂ 薄膜在紫外波段具有非常好的光学特性。离子束溅射 HfO₂ 薄膜的消光系数在没有退火之前非常大, 但是在退火之后, 薄膜的消光系数迅速降低, 接近于电子束热蒸发沉积 HfO₂ 薄膜的消光系数水平。但是可以清楚地看到, 离子束溅射沉积并退火的 HfO₂ 薄膜的短波吸收限相对于电子束热蒸发沉积 HfO₂ 薄膜的短波吸收限向长波方向发生了红移, 表明离子束溅射沉积 HfO₂ 薄膜的工艺还可以进一步优化。

从已知的报道结果来看^[9,10,19,20], 采用热蒸发制备 HfO₂ 薄膜的消光系数 k 最小, 在 248 nm 波长约为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$, 而采用离子辅助沉积(IAD) 和等离子辅助沉积(PIAD) 制备的 HfO₂ 薄膜的消光系数稍差一些, 约为 3×10^{-3} 。本文采用两种方法得到的 HfO₂ 薄膜的消光系数 k 均小于 2.0×10^{-3} , 表明已达到或接近上述报道的结果。

利用退火降低沉积氧化物薄膜的吸收是一种常用的方法, 对于 HfO₂ 薄膜, 尤其是溅射方法制备的薄膜, 退火降低消光系数有两种可能的机理^[21,22]: 一是 HfO₂ 薄膜内部氧空位相关缺陷的消除; 二是薄膜内部其它非氧空位点缺陷的减少。应用测量薄膜内部不同元素的化学计量比或氧空位缺陷的光致发光等方法, 多数文献将退火降低 HfO₂ 薄膜消光系数的机理归结为上述第一种机理。对于本文中采用离子束溅射制备的 HfO₂ 薄膜, 上述 XPS 测试显示退火前后 HfO₂ 薄膜的 O/Hf 化学计量比并没有显著的差异, 应该可以排除上述第一种机理。因此本文认为, 退火时 HfO₂ 薄膜

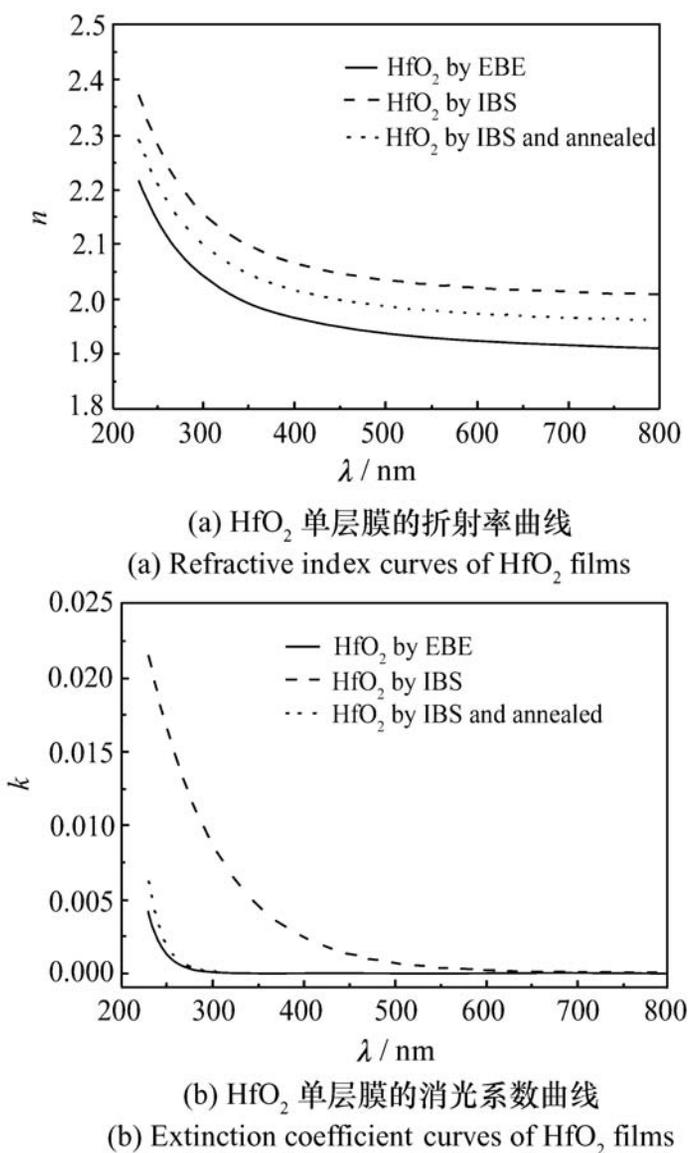


图 4 HfO₂ 单层膜的折射率和消光系数曲线

Fig. 4 Refractive index and extinction coefficient curves of HfO₂ films

内部结构晶化所伴随的晶格点缺陷的减少是导致离子束溅射沉积 HfO_2 薄膜消光系数大幅降低的主要机理。

3.3 紫外多层膜器件

利用上述工艺制备的 HfO_2 单层膜作高折射率层, 并采用相同工艺制备的 SiO_2 单层膜作低折射率层, 分别利用电子束热蒸发和离子束溅射沉积方法制备了多种紫外薄膜器件, 这里给出其中的部分结果。

图5是分别利用电子束热蒸发和离子束溅射方法所制备的 SiO_2 单层膜的折射率 n 变化曲线, 上述两种方法制备的 SiO_2 薄膜在 230 nm 以上波长区域的消光系数 k 几乎为 0。

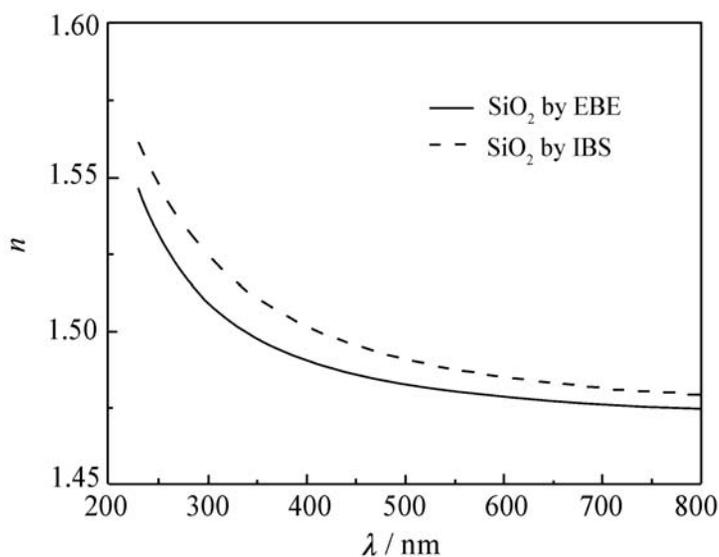


图5 SiO_2 单层膜的折射率变化曲线

Fig. 5 Refractive index curves of SiO_2 films

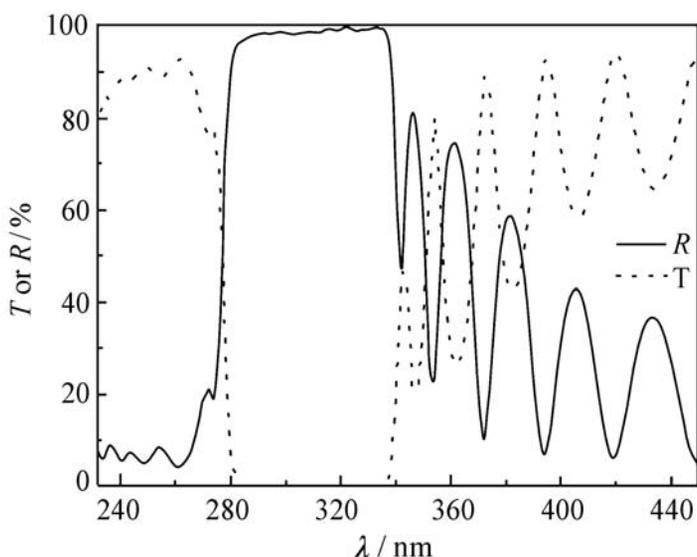


图6 电子束热蒸发制备 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 紫外低通滤波器的透射和反射测量光谱

Fig. 6 Measured reflectance R and transmittance T from a 38-layer $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ low pass filter by EBE

图6是利用电子束热蒸发制备的紫外低通滤波器的透射和反射测量光谱。该器件采用了非规整膜系设计, 透射带的中心波长为 265 nm, 膜层数为 38 层, 膜层的总厚度约为 1.8 μm , 通带的平均透过率 $> 90.0\%$, 截止带的最大截止深度为 4.8OD, 截止带宽约为 55 nm。通带的透过率 $<$ 设计值, 表明制备工艺的波动性还有待提高。

图7是利用离子束溅射方法制备的紫外高反射镜的透射和反射测量光谱曲线。该器件采用了常规的 $1/4$ 波长标准膜系设计, 设计的中心波长为 248 nm, 即衬底/ $(\text{H L})^n/\text{H}/\text{空气}$ 膜系结构, 膜层总数为 23 层, 膜层的总厚度约为 0.80 μm , 中心波长的反射率 $> 99.0\%$, 反射带宽约为 33 nm ($R = 98.0\%$)。中心波长实测峰值反射率比理论设计反射率要低一点, 这可能是由于表面污染所造成。

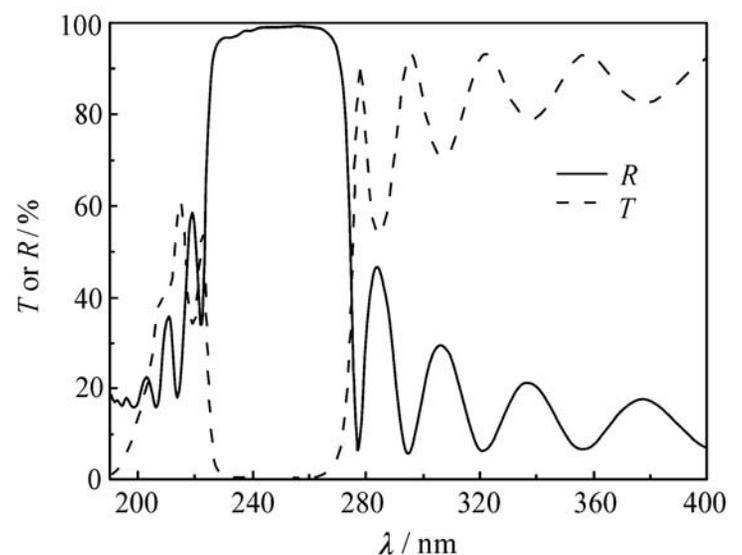


图7 离子束溅射制备 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 紫外高反射镜的透射和反射测量光谱

Fig. 7 Measured reflectance R and transmittance T from a 23-layer $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ HR by IBS

4 结论

分别采用电子束热蒸发和离子束溅射方法, 制备了紫外光学 HfO_2 薄膜, 两种方法制备的 HfO_2 薄膜在 250 nm 波长的消光系数均小于 2×10^{-3} 。对比两种不同方法制备的 HfO_2 薄膜特性, 发现离子束溅射薄膜的吸收要比热蒸发薄膜的吸收稍大一些, 但是离子束溅射薄膜的折射率更高, 结构更加致密, 可以预期其环境的稳定性将更好, 因此这两种不同的方法可以互为补充, 满足不同的应用

需求。采用电子束热蒸发制备了紫外低通滤波器,通带平均透过率 > 90.0%,最大截止度约为 4.8 OD,截止带宽为 55.0 nm。采用离子束溅射

制备了 248 nm 波长高反射镜,中心峰值反射率 > 99.0%,反射带宽为 33 nm ($R > 98.0%$)。

参考文献:

- [1] DANILOV A D, KAROL I L. *Atmospheric Ozone-Sensation and Reality*[M]. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1991.
- [2] 王淑荣,李福田,曲艺. 空间紫外光学遥感技术与发展趋势[J]. 中国光学与应用光学, 2009, 2(1): 17-22.
WANG SH R, LI F T, QU Y. Technology and development of space ultraviolet remote sensing[J]. *Chinese J. Opt. Appl. Opt.*, 2009, 2(1): 17-22. (in Chinese)
- [3] 赵建川,陈兆兵,郭劲,等. 基于信噪比的紫外红外复合告警系统模型[J]. 中国光学与应用光学, 2009, 2(3): 195-199.
ZHAO J CH, CHEN ZH B, GUO J, *et al.*. Model of UV and IR compounded alarm system based on signal-noise ratio[J]. *Chinese J. Opt. Appl. Opt.*, 2009, 2(3): 195-199. (in Chinese)
- [4] 吴礼刚,何文荣,胡晋荪,等. 日盲紫外-可见光双光谱照相机系统[J]. 光学 精密工程, 2010, 18(7): 1529-1535.
WU L G, HE W R, HU J S, *et al.*. Solar blind UV and visible dual spectral camera[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(7): 1529-1535. (in Chinese)
- [5] CHILDS C B. Broad-band UV filters[J]. *JOSA*, 1961, 51(8): 895-897.
- [6] RAINER F, LOWDERMILK W H, MILAM D, *et al.*. Materials for optical coatings in the ultraviolet[J]. *Appl. Opt.*, 1985, 24(4): 496-500.
- [7] SAFIN R G, GANUTDINOV I S, SABIROV R S, *et al.*. Solar-blind filter for the ultraviolet region[J]. *J. Opt. Technol.*, 2007, 74(3): 208-210.
- [8] PIEGARIA A, PERRONE M R, PROTOPAP M L. Ultraviolet-graded coatings for lasers: surface optical performance[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 373: 155-158.
- [9] GATTO A, THIELSCH R, HEBER J, *et al.*. High-performance deep-ultraviolet optics for free-electron lasers[J]. *Appl. Opt.*, 2002, 41(16): 3236-3241.
- [10] BAUMEISTER P, ARNON O. Use of hafnium dioxide in multilayer dielectric reflectors for the near UV[J]. *Appl. Opt.*, 1977, 16(2): 439-445.
- [11] 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]. *Appl. Phys. A*, 1998, 66: 335-343.
- [12] GRILLI F L, MENCHINI F, PIEGARI A, *et al.*. Al₂O₃/SiO₂ and HfO₂/SiO₂ dichroic mirrors for UV solid-state lasers [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 1731-1735.
- [13] ALVISI M, DI GIULIO M, MARRONE S G, *et al.*. HfO₂ films with high laser damage threshold[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 358(1-2): 250-258.
- [14] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Diffraction Data File no. 43-1017[S] // International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, USA, 2001.
- [15] HANN R E, SUTCH P R, PENTECOST J L. Monoclinic crystal structures of ZrO₂ and HfO₂ refined from X-ray powder diffraction data[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, 68(c): 285-286.
- [16] MODREANU M, SANCHO-PARRAMON J, O CONNELL D, *et al.* Solid phase crystallization of HfO₂ thin films[J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, 118: 127-131.
- [17] 唐晋发,顾培夫,刘旭,等. 现代光学薄膜技术[M]. 浙江: 浙江大学出版社, 2006.
TANG J F, GU P F, LIU X, *et al.*. *Modern Optical Thin Film Technology*[M]. Zhejiang: Zhejiang University Press, 2006. (in Chinese)
- [18] TIKHONRAVOV A V, TRUBETSKOV M K. OptiLayer thin film software[EB/OL]. [2010-03-01]. <http://www.optilayer.com>

- [19] THIELSCH R, GATTO A, HEBER J, *et al.*. A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO₂, Al₂O₃, and HfO₂ single layers deposited by reactive evaporation, ion assisted deposition and plasma ion-assisted deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 410(1-2) : 86-93.
- [20] TORCHIO P, GATTO A, ALVISI M, *et al.*. High-reflectivity HfO₂/SiO₂ ultraviolet mirrors[J]. *Appl. Opt.*, 2002, 41(16) : 3256-3261.
- [21] WANG C J, JIN Y X, ZHANG D P, *et al.*. A comparative study of the influence of different post-treatment methods on the properties of HfO₂ single layers[J]. *Opt. Laser Technol.*, 2009, 41(5) : 570-573.
- [22] FOSTER A S, GEJO F L, SHLUGER A L, *et al.*. Vacancy and interstitial defects in hafnia[J]. *Phys. Rev. B*, 2003, 65: 174117.

作者简介: 邓文渊(1974—), 男, 江西赣州人, 副研究员, 主要从事紫外及深紫外薄膜光学器件的制备与表征方面的研究。

E-mail: dwy101@ yahoo. com. cn