

文章编号: 1001-4322(2007)03-0403-05

# 化学法制备的 $\text{HfO}_2$ 薄膜的激光损伤阈值研究\*

沈 军, 罗爱云, 吴广明, 林雪晶, 谢志勇, 吴晓娴, 刘春泽

(同济大学 波耳固体物理研究所, 上海 200092)

**摘 要:** 采用化学法制备了  $\text{HfO}_2$  介质膜, 研究了热处理、紫外辐照以及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合对  $\text{HfO}_2$  介质膜激光损伤阈值的影响。采用红外光谱(FTIR)和 X 射线衍射仪对薄膜进行了表征, 并用输出波长为  $1.064 \mu\text{m}$ 、脉宽为  $10 \text{ ns}$  的电光调 Q 激光系统测试薄膜的激光损伤阈值。实验结果表明: 采用  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  左右的温度对薄膜进行热处理可以提高薄膜的激光损伤阈值, 所获得的薄膜的激光损伤阈值高达  $42.32 \text{ J/cm}^2$ , 比热处理前的激光损伤阈值提高了  $82\%$ ; 无机材料  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的适量添加能够提高薄膜的激光损伤阈值, 其中  $\text{HfO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的最佳质量配比约为  $95:5$ ; 另外, 对薄膜进行适当的紫外辐照也可改善  $\text{HfO}_2$  薄膜以及  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜的抗激光损伤性能。紫外辐照对提高  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜的激光损伤阈值效果尤为显著, 辐照  $40 \text{ min}$  后的激光损伤阈值达到  $44.33 \text{ J/cm}^2$ , 比紫外辐照前的激光损伤阈值提高了  $90\%$ 。

**关键词:**  $\text{HfO}_2$  薄膜; 热处理; 紫外辐照;  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜; 激光损伤阈值  
**中图分类号:** O484.4 **文献标识码:** A

氧化铪( $\text{HfO}_2$ )是一种常见的薄膜材料, 具有从紫外(UV)到红外(IR)较宽的透明区域( $0.22 \sim 12 \mu\text{m}$ ), 同时  $\text{HfO}_2$  还具有较高的折射系数和较高的抗激光损伤阈值, 可用于强激光领域中<sup>[1-4]</sup>。在高功率激光薄膜的设计和制备中, 人们常常用  $\text{HfO}_2$  和低折射率的二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )组合来制备高反膜、增透膜、偏振膜和滤光片薄膜等。

在强激光系统中, 薄膜光学元件抗激光损伤能力是一个十分重要的指标, 其阈值大小直接反映了元件的质量高低, 因此, 如何提高  $\text{HfO}_2$  薄膜的激光损伤阈值是研究工作的重点之一。目前, 制备  $\text{HfO}_2$  薄膜主要采用物理方法, 对  $\text{HfO}_2$  单层膜和  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  交替沉积的反射膜的损伤阈值和损伤形貌研究得较多<sup>[5]</sup>。与物理法相比, 化学法制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜具有折射率可调、获得薄膜激光损伤阈值高、成本低廉等优点, 在强激光系统中有着广泛的应用前景。我们以无机盐  $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <sup>[6]</sup> 为前驱体, 通过水热合成法制备了  $\text{HfO}_2$  薄膜, 并分析了热处理、紫外辐照以及无机  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合对  $\text{HfO}_2$  薄膜激光损伤阈值的影响。

## 1 实验过程

### 1.1 溶胶的制备

以  $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  为原料<sup>[5]</sup>, 水热法合成  $\text{HfO}_2$  溶胶, 然后通过溶剂替换, 获得  $\text{HfO}_2$  的乙二醇甲醚溶胶。

### 1.2 薄膜的制备

以  $\phi 30 \text{ mm}$  的双面抛光的 K9 玻璃、石英玻璃以及单晶硅片为基底, 在清洁干燥(相对湿度小于  $60\%$ )、恒温( $20 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )环境中采用匀胶法制备单层薄膜。匀胶速度为  $3000 \sim 3500 \text{ r/min}$ , 时间  $45 \text{ s}$ , 薄膜干燥后立即置入烤胶机内进行热处理, 热处理温度控制在  $80 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 。采用  $1000 \text{ W}$  高压汞灯作为紫外光源对薄膜进行辐照。紫外光主波长为  $350 \text{ nm}$ , 薄膜样品与光源间的距离约为  $4 \text{ cm}$ , 辐照环境为空气。紫外辐照装置配有排风扇等控温装置, 保证辐照腔内空气流通, 将样品温度控制在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  以下。这样, 避免了紫外辐照引起过高的样品温度, 降低了紫外辐照引起的热效应。

### 1.3 薄膜性能测试

使用红外分光光度计(BRUKERTENSOR27FTIR)对薄膜的红外光谱进行测量分析; 使用日本理学 D/max 2550 X 射线衍射仪器测试薄膜的晶态结构。薄膜激光损伤阈值的测试中, 采用波长  $1064 \text{ nm}$ 、脉宽

\* 收稿日期 2006-09-25; 修订日期 2007-01-16

基金项目 国家自然科学基金重点资助课题(21033040); 国家 863 计划项目资助课题(2002AA84052); 上海科委纳米专项资助课题(0552nm08); 教育部跨世纪优秀人才计划资助课题; 上海市重点学科建设资助课题(02SL001); 上海市科技攻关计划资助课题(055211010)

作者简介 沈 军(1967—), 男, 工学博士, 教授, 从事光学薄膜研究, shenj@online.sh.cn。

10 ns 的 Nd :YAG 单横模激光 ,以单脉冲 1-on-1 方式  $0^\circ$  入射 ,线性极化。测试的实验装置如图 1 所示 ,被测样品上的激光有效面积为  $0.17 \text{ mm}^2$ 。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 热处理对薄膜激光损伤性能的影响

$\text{HfO}_2$  薄膜经过不同温度 (80 ,150 ,300 ,450 和 600  $^\circ\text{C}$ ) 处理 60 min 然后测试薄膜的红外光谱、XRD 谱及激光损伤阈值 ,其结果如图 2~4 所示。

图 2 中红外谱线  $465 \text{ cm}^{-1}$  附近对应 Hf-O 特征峰 ,  $3400 \text{ cm}^{-1}$  和  $1627 \text{ cm}^{-1}$  附近对应薄膜中有机溶剂与  $\text{H}_2\text{O}$  中的 O-H 的伸缩振动以及弯曲振动。由图 2 可知 随着热处理温度的升高 ,  $3400 \text{ cm}^{-1}$  及  $1627 \text{ cm}^{-1}$  附近红外吸收峰减弱 ,这是膜层中的有机成分、膜层内结合水及薄膜表面吸附水在高温下逐渐被烧除的结果。当温度达到  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  时 ,  $\text{HfO}_2$  单层膜的红外光谱在  $3400 \text{ cm}^{-1}$  及  $1627 \text{ cm}^{-1}$  附近对应的各有机基团与  $\text{H}_2\text{O}$  中的 O-H 的红外吸收峰基本消失 ,说明薄膜中的有机溶剂与水基本被烧除。

由图 3 可以看出 ,在较低温度 ( $t \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 下获得的  $\text{HfO}_2$  呈无定形态 ,在 XRD 谱上表现为馒头状峰形。当温度升高到  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  时 ,  $\text{HfO}_2$  开始从无定形态向晶态转变 ,XRD 谱上出现了尖锐的衍射峰 ,对应为明显的单斜相 m- $\text{HfO}_2$  ,与 m- $\text{HfO}_2$  存在的稳定区间  $t \leq 1600 \text{ }^\circ\text{C}$  相吻合<sup>[7]</sup>。

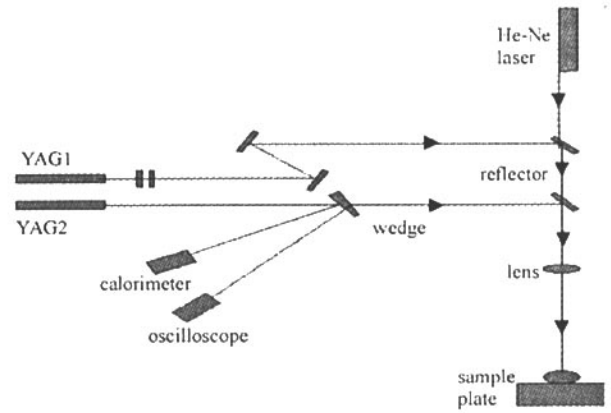


Fig. 1 Experimental setup for the laser-induced damage measurement

图 1 激光损伤测试示意图

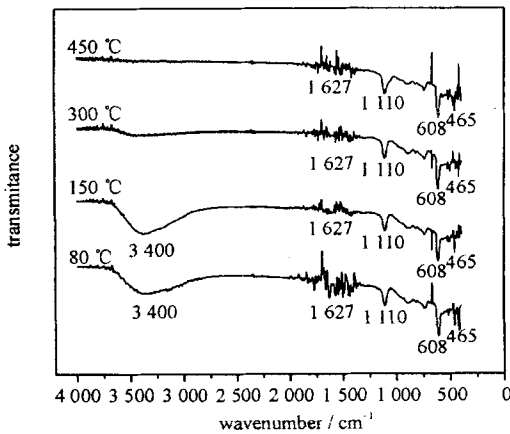


Fig. 2 IR spectra of  $\text{HfO}_2$  thin films after heat treatment at different temperature

图 2 经不同温度热处理后  $\text{HfO}_2$  薄膜的红外光谱

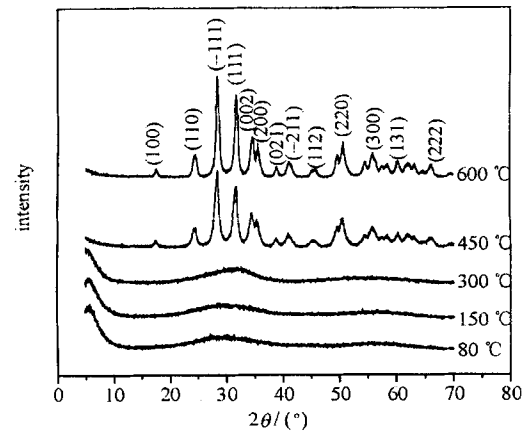


Fig. 3 XRD patterns of  $\text{HfO}_2$  thin films after heat treatment at different temperature

图 3 经不同温度热处理后  $\text{HfO}_2$  薄膜的 XRD 谱

由图 4 可以看出 随着热处理温度的升高 ,薄膜的激光损伤阈值增大 ,当热处理温度为  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  时 ,薄膜的激光损伤阈值达到  $42.32 \text{ J/cm}^2$  ,比  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  热处理后薄膜的激光损伤阈值 ( $23.28 \text{ J/cm}^2$ ) 提高 82% ;然后 ,随着热处理温度的进一步升高 ,薄膜的激光损伤阈值逐渐降低。薄膜经过较低温度热处理 ( $t \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 后 ,薄膜的激光损伤阈值增大 ,这是由于在此温度下的热处理可以烧蚀残余有机物 ,但不会对膜层内的骨架结构造成破坏 ,因而激光损伤阈值增大 ;当热处理温度  $t \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$  时 ,高温使膜层内的骨架结构坍塌 ,导致薄膜进一步收缩致密 ,同时还降低薄膜与基底的附着力 ,因而薄膜的激光损伤阈值大幅度降低。另外 ,当热处理温度  $t \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$  时 ,薄膜内开始出现  $\text{HfO}_2$  晶体。与具有相对均匀的热传导特性的非晶结构的薄膜 ( $t \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 相比 ,具有单斜相晶体的薄膜由于结晶的存在 (参见图 3 薄膜的 XRD 谱) ,将引起薄膜内局部热量分布不均 ,从而加速了薄膜的破裂 ,使得薄膜的激光损伤阈值降低<sup>[8]</sup>。

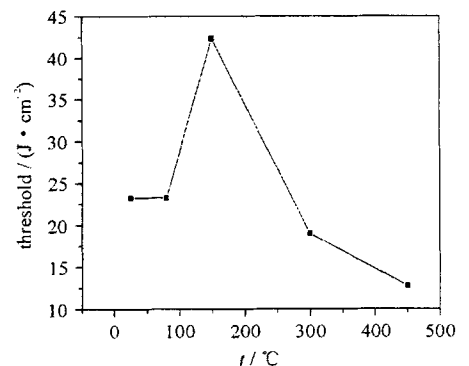


Fig. 4 LIDT of  $\text{HfO}_2$  thin films after heat treatment at different temperature

图 4  $\text{HfO}_2$  薄膜经不同温度热处理的激光损伤阈值

## 2.2 无机 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合对薄膜激光损伤阈值的影响

$\text{Al}_2\text{O}_3$  禁带宽度 (8.1 eV) 大, 大于  $\text{HfO}_2$  禁带宽度 (5.8 eV), 在近紫外至红外区有着良好的透过率, 而且  $\text{HfO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  线膨胀系数非常接近, 在  $\text{HfO}_2$  中掺入适量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有利于膜层的散热, 不会因为温度的变化而使混合膜层产生裂纹<sup>[9-10]</sup>。因此, 试验中选择  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为无机复合组分, 复合到  $\text{HfO}_2$  薄膜中, 以期提高  $\text{HfO}_2$  薄膜的激光损伤阈值。

将  $\text{HfO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶胶按其质量配比 95: 5, 90: 10, 80: 20, 70: 30 混合, 制备单层复合薄膜, 并在 80 °C 下热处理 1 h, 然后测试薄膜的激光损伤阈值, 测试结果如图 5 所示。由图 5 可知,  $\text{HfO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量配比为 95: 5 时, 膜层的损伤阈值最高, 达到 26.64 J/cm<sup>2</sup>, 比未添加无机  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{HfO}_2$  薄膜激光损伤阈值 (23.28 J/cm<sup>2</sup>) 大。无机  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的添加可以提高薄膜的激光损伤阈值, 这是因为在强激光的照射下, 薄膜局部产生高温, 高温下  $\text{HfO}_2$  材料将发生晶化, 先产生单斜相微晶, 然后, 单斜晶系转变为正方晶系, 并伴随有 3.8% 的体积变化<sup>[7]</sup>, 从而产生应力释放, 使得膜层中引入的较多缺陷最终引发薄膜的损伤。而在  $\text{HfO}_2$  中掺入一定量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒均匀分布在  $\text{HfO}_2$  颗粒中, 一方面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有抑制  $\text{HfO}_2$  颗粒生长的作用, 另一方面也可以抑制  $\text{HfO}_2$  的相变过程, 使得混合膜中的  $\text{HfO}_2$  高温相稳定, 从而提高了薄膜的抗激光损伤性能。

## 2.3 紫外辐照对薄膜激光损伤性能的影响

制备  $\text{HfO}_2$  单层膜以及  $\text{HfO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量配比为 95: 5 的  $\text{HfO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜, 将薄膜在 80 °C 下热处理 1 h, 然后在紫外灯下分别照射 20, 40, 60 min, 测试薄膜的激光损伤阈值, 测试结果分别如图 6 和图 7 所示。

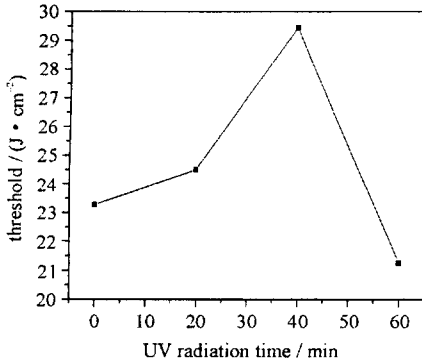


Fig. 6 LIDT of  $\text{HfO}_2$  thin films after UV irradiation

图 6 紫外辐照不同时间后  $\text{HfO}_2$  薄膜激光损伤阈值

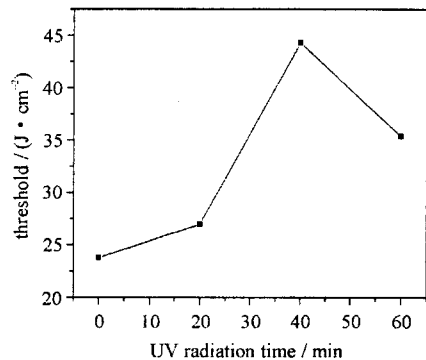


Fig. 7 LIDT of  $\text{HfO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite thin films after UV irradiation

图 7  $\text{HfO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合膜紫外辐照不同时间后的损伤阈值

由图 6 可以看出, 随着紫外辐照时间的增加,  $\text{HfO}_2$  单层膜的激光损伤阈值增大, 当紫外辐照时间为 40 min 时,  $\text{HfO}_2$  单层膜的激光损伤阈值较大, 为 29.45 J/cm<sup>2</sup>, 然后, 随着紫外辐照时间的进一步增加, 薄膜的激光损伤阈值开始降低, 辐照时间为 60 min 时, 损伤阈值降低至 21.26 J/cm<sup>2</sup>, 较未经紫外辐照的薄膜激光损伤阈值 (23.28 J/cm<sup>2</sup>) 反而有所下降。紫外光辐照影响薄膜的激光损伤阈值, 其主要原因如下: 一方面, 紫外线的波长较短, 它照射到物体的表面时, 易被物质吸收而生成物质的内能。所以, 紫外线的穿透能力弱, 它仅作用在很薄的表面层内。波长为 200 ~ 400 nm 的紫外光的能量为 3.1 ~ 6.2 eV, 这正是许多物质吸收后产生光化学反应所需的能量, 很多化学键能均处在此范围内。因此, 紫外线的能量可以引发很多化学反应<sup>[11]</sup>。紫外辐照薄膜时, 易引发薄膜内物质重新组合, 形成新的体形结构, 改变了薄膜表面性能。同时, 紫外辐照使薄膜产生热效应, 引起薄膜的结构致密化, 在薄膜厚度变薄的同时, 有机物和物质单体的分解与挥发导致薄膜中的微孔增多, 增大了薄膜的柔性, 可以较好地缓冲强激光照射所引起的薄膜内应力集中, 从而改善薄膜的抗激光损伤性能。但是, 辐照时间过长, 则热效应起主导作用, 薄膜进一步收缩, 致密化, 孔洞率降低, 使膜层内的骨架结构坍塌, 导致薄膜进一步收缩致密, 降低薄膜与基底的附着力, 同时还引起薄膜内  $\text{HfO}_2$  结晶形成, 使得薄膜热传导的均匀性降低, 因而薄膜的激光损伤阈值逐渐降低<sup>[12-13]</sup>。

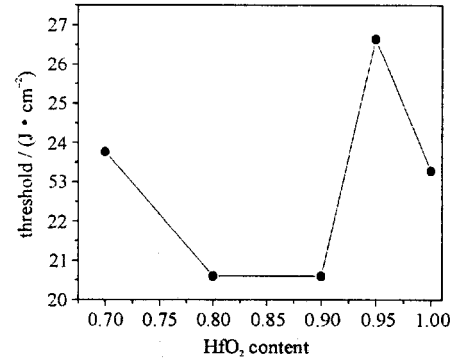


Fig. 5 LIDT of  $\text{HfO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films

with different mass proportion of  $\text{HfO}_2$  to  $\text{Al}_2\text{O}_3$

图 5 不同配比  $\text{HfO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  单层膜的损伤阈值

由图 7 可以看出,  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜经过紫外光辐照后激光损伤阈值与紫外辐照时间的趋势与  $\text{HfO}_2$  单层膜的趋势相似。随着紫外辐照时间的增加,  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜的激光损伤阈值增大, 当紫外辐照时间为 40 min 时,  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜的激光损伤阈值较大。然后随着紫外辐照时间的进一步增加, 复合薄膜的激光损伤阈值逐渐降低。但是, 紫外光辐照对  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜激光损伤阈值提高的幅度大大优于对  $\text{HfO}_2$  单层膜激光损伤阈值提高的幅度。紫外光辐照 40 min 后,  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜激光损伤阈值为  $44.33 \text{ J/cm}^2$ , 比未经紫外光辐照的  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜激光损伤阈值 ( $23.76 \text{ J/cm}^2$ ) 高 90%, 而  $\text{HfO}_2$  单层膜的激光损伤阈值为  $29.45 \text{ J/cm}^2$ , 相对未经紫外光辐照的  $\text{HfO}_2$  单层膜的激光损伤阈值 ( $23.28 \text{ J/cm}^2$ ) 增大不多。另外,  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜抗紫外光辐照热效应的能力优于  $\text{HfO}_2$  单层膜。紫外光辐照 60 min 后,  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜激光损伤阈值为  $35.37 \text{ J/cm}^2$ , 比未经紫外辐照的  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜的激光损伤阈值 ( $23.76 \text{ J/cm}^2$ ) 高得多, 而  $\text{HfO}_2$  单层膜的激光损伤阈值为  $21.26 \text{ J/cm}^2$ , 相对未经紫外辐照的  $\text{HfO}_2$  单层膜激光损伤阈值  $23.28 \text{ J/cm}^2$  有所下降。紫外辐照对  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜及  $\text{HfO}_2$  单层膜影响产生差异的原因主要是:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒弥散在  $\text{HfO}_2$  中, 起着钉扎作用, 一方面抑制了  $\text{HfO}_2$  颗粒的生长, 另一方面也增大了薄膜的机械强度, 这些因素都将使薄膜抵抗热效应等所引起的薄膜骨架结构的坍塌以及薄膜进一步收缩开裂的能力增强, 从而缓解了热效应给薄膜所带来的损害, 提高了薄膜的激光损伤阈值<sup>[14]</sup>。

### 3 结 论

本文研究了热处理、紫外辐照及无机材料的复合对  $\text{HfO}_2$  薄膜的激光损伤阈值的影响。实验结果证明,  $150^\circ\text{C}$  左右的温度对薄膜进行热处理可以提高薄膜的激光损伤阈值, 所获得薄膜的激光损伤阈值高达  $42.32 \text{ J/cm}^2$ , 比热处理前薄膜的激光损伤阈值增大 80% 以上, 无机材料  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的适量添加能够提高薄膜的激光损伤阈值, 其中  $\text{HfO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  最佳质量配比为 95: 5。另外, 对薄膜采用合理时间进行紫外辐照也可改善  $\text{HfO}_2$  薄膜以及  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜的抗激光损伤性能, 其中, 紫外辐照对提高  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合薄膜的激光损伤阈值效果尤其显著, 紫外辐照 40 min 后的激光损伤阈值达到  $44.33 \text{ J/cm}^2$ , 较未进行紫外辐照处理的薄膜激光损伤阈值提高 90%。由此可见, 热处理、紫外辐照以及无机材料的复合是提高  $\text{HfO}_2$  薄膜的激光损伤阈值的有效途径。

### 参考文献:

- [1] Zukic J M, Torr D G, Spann J F, et al. Vacuum ultraviolet thin films I: optical constants of  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ , and  $\text{SiO}_2$  thin films[J]. *Appl Opt*, 1990, **29**(28): 4284-4292.
- [2] Traylor K J D, Pawlewicz W T. Optical and durability prosperities of infrared transmitting thin films[J]. *Appl Opt*, 1997, **36**(21): 2157-2159.
- [3] Smith D, Baumeister P. Refractive index of some oxide and fluoride coating materials[J]. *Appl Opt*, 1979, **18**(1): 111-115.
- [4] 马平, 柴林, 邱服民, 等. 制备工艺对  $\text{HfO}_2$  薄膜抗激光损伤能力的影响[J]. 强激光与粒子束, 2001, **13**(1): 31-33. (Ma P, Chai L, Qiu F M, et al. Influence of preparation process on laser induced damage threshold of  $\text{HfO}_2$  films. *High Power Laser and Particie Beams*, 2001, **13**(1): 31-33)
- [5] Chase L L, Hamza A V, Lee H W H. Optical damage mechanism in hafnia and silica thin films[C]//Proc of SPIE. 1991, **1624**: 432-438.
- [6] Blanc P, Hovnanian N, Cot D, et al. Synthesis of hafnia powders and nanofiltration membranes by sol-gel process[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **17**(2): 99-110.
- [7] Lakhlifi A, Leroux C, Satre P, et al. Hafnia powders ( $\text{HfO}_2$ ): elaboration and characterization by transmission electron microscopy[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, **119**(2): 289-298.
- [8] 高卫东, 张伟丽, 范树海, 等.  $\text{HfO}_2$  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 S H. Effects of the structure of  $\text{HfO}_2$  thin films on its laser-induced damage threshold. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(2): 176-179)
- [9] 孙承纬. 激光辐照效应[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002. (Sun C W. Effect of laser irradiation. Beijing: National Defense Industry Press, 2002)
- [10] Li J F, Watanabe R. Influence of a small amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition on the transformation of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -partially stabilized  $\text{ZrO}_2$  during annealing[J]. *Journal of Material Science*, 1997, **32**(5): 1149-1153.
- [11] 石中玉. 紫外线光源及其应用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1984: 30-31. (Shi Z Y. Ultraviolet light source and its applications. Beijing: China

Light Industry Press ,1984 :30-31 )

- [ 12 ] 杨帆,沈军,周斌,等. 紫外辐照对溶胶-凝胶光学薄膜性能的影响[ J ]. 原子能科学技术 ,2005 ,**39**( 6 ) 507-512 ,( Yang F ,Shen J ,Zhou B ,et al. Effect of UV irradiation on Sol-Gel optical films. *Atomic Energy Science and Technology* ,2005 ,**39**( 6 ) 507-51 )
- [ 13 ] 杨帆,沈军,吴广明,等. 溶胶-凝胶光学薄膜的激光损伤研究[ J ]. 强激光与粒子束 ,2003 ,**15**( 5 ) #39-443. ( Yang F ,Shen J ,Wu G M , et al. Laser damage of Sol-Gel thin film. *High Power Laser and Particle Beams* ,2003 ,**15**( 5 ) #39-443 )
- [ 14 ] Toy C ,Savrun E. Novel composites in the aluminum nitride-zirconia and -hafnia systems[ J ]. *Journal of the European Ceramic Society* ,1998 ,**18** ( 1 ) :23-29.

## Laser-induced damage threshold of hafnia thin films with chemical method

SHEN Jun , LUO Ai-yun , WU Guang-ming , LIN Xue-jing , XIE Zhi-yong , WU Xiao-xian , LIU Chun-ze  
( Pohl Institute of Solid States Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China )

**Abstract :**  $\text{HfO}_2$  thin films were prepared with chemical method. The influences of heat treatment , UV irradiation and addition of inorganic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on laser-induced damage thresholds ( LIDT ) of  $\text{HfO}_2$  thin films were studied.  $\text{HfO}_2$  thin films were characterized by FTIR and X-ray diffraction. And 1-on-1 laser-induced damage threshold tests on  $\text{HfO}_2$  thin films and  $\text{HfO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite films were carried out with a Q-switched Nd :YAG high power laser at 1 064 nm with a pulse width of 10 ns. The research results showed that the LIDT of the  $\text{HfO}_2$  thin films could be improved by heating the thin films at 150 °C. The LIDT of the thin films heated at 150 °C was 42.32 J/cm<sup>2</sup> , which was 82% higher than that of the as-prepared samples. The addition of inorganic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to the  $\text{HfO}_2$  thin films could also enhance the LIDT of thin films and the optimal mass proportion of  $\text{HfO}_2$  to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was about 95: 5. Proper UV irradiation could improve the LIDTs of  $\text{HfO}_2$  thin films and  $\text{HfO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite films. The LIDT of the  $\text{HfO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite films was 44.33 J/cm<sup>2</sup> , which was 90% higher than those without UV irradiation.

**Key words :**  $\text{HfO}_2$  thin films ; Heat treatment ; UV irradiation ;  $\text{HfO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite films ; Laser-induced damage threshold