

# 离子源偏压对 PIA-EB-Hf 法制备的 $\text{HfO}_2$ 激光薄膜性能的影响

付朝丽<sup>1,2</sup>, 杨 勇<sup>1</sup>, 马云峰<sup>1</sup>, 魏玉全<sup>1</sup>, 焦 正<sup>2</sup>, 黄政仁<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 结构陶瓷工程中心, 上海 201800; 2. 上海大学 环境化学与工程学院, 上海 200444)

**摘 要:** 探究  $\text{HfO}_2$  薄膜的激光损伤特性以进一步提高激光损伤阈值(Laser Induced Damage Threshold, 简称 LIDT), 对其在高功率激光系统中的广泛应用具有重要的意义。在不同的离子源偏压下, 采用等离子体辅助电子束蒸发金属铪(Hf)并充氧( $\text{O}_2$ )进行反应沉积法制备了中心波长为 1064 nm, 光学厚度为 4H 的  $\text{HfO}_2$  薄膜样品。测试了薄膜组分和残余应力; 根据透射谱拟合了薄膜的折射率; 通过 XRD 谱图和 SEM 表面形貌图分析了薄膜的微观结构; 对激光损伤阈值、损伤特性和机理进行了论述。结果表明: 偏压 100 V 时制备的薄膜具有最佳 O/Hf 配比; 薄膜压应力和折射率均随偏压降低而减小。薄膜内存在结晶, 激光能量在晶界缺陷处被强烈聚集和吸收, 加速了膜层的破坏, 形成由几百纳米的烧灼坑聚集而成的海绵状损伤结构。随着偏压降低, 膜结晶取向由( $\bar{1}11$ )晶面向(002)晶面转变, 界面能降低; 晶粒减小, 结构更均匀, 缓解了激光能量在晶界处的局部聚集与吸收, 表现出较大的激光损伤阈值。

**关 键 词:**  $\text{HfO}_2$  薄膜; 等离子体辅助电子束蒸发; 离子源偏压; 微观结构; 激光损伤

中图分类号: O484 文献标识码: A

## APS Bias Voltage on Properties of $\text{HfO}_2$ Laser Films Deposited by Reactive Plasma Ion Assisted Electron Evaporation

FU Chao-Li<sup>1,2</sup>, YANG Yong<sup>1</sup>, MA Yun-Feng<sup>1</sup>, WEI Yu-Quan<sup>1</sup>, JIAO Zheng<sup>2</sup>, HUANG Zheng-Ren<sup>1</sup>

(1. Structural Ceramic Engineering Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. College of Environmental Chemistry and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** The anti laser  $\text{HfO}_2$  films were deposited by reactive plasma ion assisted electron beam evaporation in low  $\text{O}_2$ -pressure with different Advanced Plasma Source (APS) bias voltages. Properties of  $\text{HfO}_2$  film sincluding chemical composition, refractive index and residual stress were investigated. Microstructure of  $\text{HfO}_2$  films was analyzed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Laser induced damage threshold (LIDT) and damage mechanisms of  $\text{HfO}_2$  films were finally evaluated and discussed. Properties of  $\text{HfO}_2$  films display sensitive to APS bias voltage. As the APS bias voltage decreases, the O/Hf ratio in the film increases, accompanied by decreasing refractive index and residual stress. The damage morphology of  $\text{HfO}_2$  films appears in the form of agglomerations of craters with a few hundreds of nanometers, left by evaporation of grains ascribed to strong absorption and accumulation of laser energy at grain-boundaries.  $\text{HfO}_2$  films with higher LIDT can be grown under lower bias voltage which benefits the achievement of uniform microstructure and the crystallization orientation from ( $\bar{1}11$ ) plane to (002) plane with low grain boundary energy and lattice defects.

**Key words:**  $\text{HfO}_2$  film; plasma-assisted electron beam evaporation; bias voltage; microstructure; laser damage

收稿日期: 2016-03-23; 收到修改稿日期: 2016-05-31

基金项目: 国家自然科学基金(51471182) National Natural Science Foundation of China (51471182)

作者简介: 付朝丽(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: cheerfulcl@163.com

通讯作者: 杨 勇, 研究员. E-mail: yangyong@mail.sic.ac.cn

在光学薄膜材料中, 二氧化铪( $\text{HfO}_2$ )具有高折射率、较宽的透明波段(0.22~12  $\mu\text{m}$ ), 在 351~1064 nm 范围内吸收较小, 并且具有良好的热稳定性、化学稳定性和机械特性, 从而具有较高的激光损伤阈值, 广泛应用在高功率激光系统<sup>[1-3]</sup>。在众多薄膜制备技术中, 等离子体辅助<sup>[4-5]</sup>和电子束蒸发<sup>[6-7]</sup>沉积技术能够制备均匀、致密、大尺寸的薄膜, 并且工艺参数的调整较为灵活。传统  $\text{HfO}_2$  薄膜的沉积是直接蒸发  $\text{HfO}_2$  块材料, 但是由此制备的薄膜容易产生节瘤缺陷, 吸收很大, 从而限制了薄膜的激光损伤阈值。这主要是由于  $\text{HfO}_2$  材料在 1700℃ 时会发生单斜相到四方相的相转变, 并伴随着 38% 的体积变化, 释放应力从而造成熔料喷溅<sup>[8-9]</sup>。金属 Hf 是电和热的良导体, 没有相变点和气孔, 可以避免熔融膜料的喷溅, 因此有人利用金属铪(Hf)为蒸发源充氧进行反应沉积的方法制备  $\text{HfO}_2$  薄膜, 结果表明薄膜具有相对较低的缺陷密度和高的激光损伤阈值<sup>[10-13]</sup>。

目前采用等离子体辅助电子束蒸发金属 Hf 并充  $\text{O}_2$  进行反应沉积法, 即 PIA-EB-Hf 法, 制备  $\text{HfO}_2$  薄膜的研究较少, 关于激光损伤性能的报道多集中在表面显微缺陷、化学计量缺陷及内应力等对吸收特性和损伤阈值的影响上<sup>[5, 12, 14-16]</sup>, 而对激光损伤机制的阐述还不够深入。薄膜的性质最终取决于其微观结构<sup>[17-18]</sup>, 然而关于  $\text{HfO}_2$  薄膜的微结构与激光损伤机理的内在联系鲜有报道<sup>[11, 19]</sup>。在薄膜沉积过程中, 等离子体的轰击为沉积粒子在基板表面的迁移提供一定动能, 从而改善膜的结合强度和堆积状态<sup>[9]</sup>, 是决定膜结构和膜性能的关键因素。本研究通过改变偏压来调控膜的微观结构, 探究  $\text{HfO}_2$  薄膜的激光损伤特性, 并寻求进一步提高薄膜激光损伤阈值的途径。

## 1 实验方法

### 1.1 薄膜制备

样品基底材料采用  $\phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  的 K9 玻璃, 其中双面抛光的样品用来测试透射率谱, 单面抛光

的样品用于残余应力的研究。基底的清洁包括两步: 装夹之前, 分别用去离子水-丙酮-酒精为溶剂超声清洗 15 min, 然后用无尘抹布擦拭; 装夹后在镀膜之前, 采用相同功率的等离子体刻蚀 8 min。

蒸发膜料采用纯度为 99.95%, 尺寸为  $\phi 2 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  的棒状金属铪颗粒, 并在镀膜前对其进行预熔融。

采用德国莱宝的真空镀膜机 Leybold ARES 1110 进行镀膜, 腔体内同时安装有电子束热蒸发装置和 APS 等离子体源。利用晶振控制样品沉积速率, 利用光控监控膜厚度, 膜系为 4H, 控制波长 1064 nm。所有样品起始真空度为  $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ , 离子源偏压为 120~70 V, 其余工艺参数如表 1 所示, 其中 EBG- $\text{O}_2$  为电子枪充氧量; APS- $\text{O}_2$  为离子源充氧量。

### 1.2 薄膜性能表征

利用 Perkin Elmer 公司的 Lambda 950 分光光度计测试薄膜的透射率, 波长分辨率为 1 nm, 波长范围 300~1500 nm。利用薄膜设计软件 Essential Macleod 拟合薄膜的折射率和物理厚度。

采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE)分析薄膜的显微结构和生长取向, 靶材为 Cu 靶, 40 kV, 200 mA, 采用掠角入射, 衍射角度范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描步长为  $0.02^\circ$ 。

利用扫描电子显微镜 SEM(Magellan 400, FEI)观察薄膜的表面质量和微结构。结合能谱仪 EDS 分析薄膜的化学组分, 并计算 O/Hf 配比的相对大小。EDS 采集条件为: 工作距离 4.5 mm, 加速电压 5 kV, 束流 0.8 nA, 放大倍数 10000 倍。

薄膜残余应力的作用将使基片发生弯曲, 利用 ZYGO 波面干涉仪测出基片镀膜前后曲率半径的变化, 根据 Stoney 公式<sup>[20]</sup>计算薄膜的残余应力。

$$\sigma_r = \frac{E_s t_s^2}{(1 - \nu_s) \delta t_f} \left( \frac{1}{R'} - \frac{1}{R} \right) \quad (1)$$

这里要求薄膜相对基底来说很薄, 其中  $\sigma_r$  为残余应力;  $E_s$  (81.9 GPa) 和  $\nu_s$  (0.225) 分别为基底的弹性模量和泊松比;  $t_s$  和  $t_f$  分别是基底和薄膜的厚度;  $R'$  和  $R$  分别是镀膜前后的曲率半径, 计算原理如式 (2) 和图 1 所示。

表 1  $\text{HfO}_2$  薄膜的沉积工艺  
Table 1 Deposition conditions of  $\text{HfO}_2$  films

Samples	APS bias voltage/V	APS discharge current/A	Rate/(nm·s <sup>-1</sup> )	Temperature/℃	EBG- $\text{O}_2$ /sccm	APS- $\text{O}_2$ /sccm
1#	120	55	0.1	200	30	45
2#	110	55	0.1	200	30	45
3#	100	55	0.1	200	30	45
4#	90	55	0.1	200	30	45
5#	70	55	0.1	200	30	45

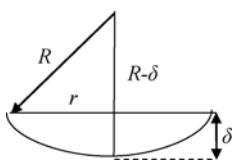


图 1 曲率半径计算原理图

Fig. 1 Schematic illustration of the curvature radius calculation

$$R = \frac{r^2 + \delta^2}{2\delta} \quad (2)$$

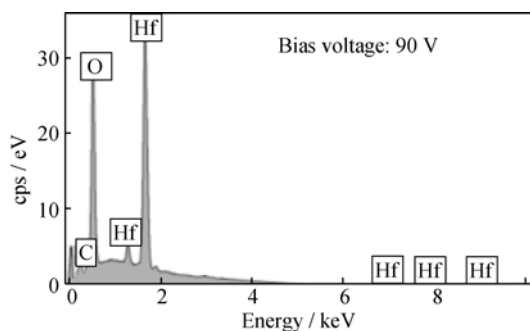
采用 1-on-1 的作用方式(根据国标 ISO 11254-1)对薄膜的激光损伤进行测量。垂直入射, 波长 1064 nm, 脉宽 10 ns, 频率 10 Hz, 光斑等效直径为  $D(1/e^2) = 0.46 \text{ mm}$ , 取零损伤几率时对应的能量密度作为样品的激光损伤阈值(Laser Induced Damage Threshold, 简称 LIDT)<sup>[21-22]</sup>。利用扫描电子显微镜(Magellan 400, FEI)观察薄膜的激光损伤形貌和微结构。

## 2 结果及讨论

### 2.1 $\text{HfO}_2$ 薄膜的组分分析

薄膜中的杂质和化学计量比失配对激光会造成强吸收, 从而降低 LIDT 值<sup>[14-15]</sup>, 因此薄膜的化学组成是需要首先关注的问题。如图 2 是离子源偏压为 90 V 时制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜的 EDS 图谱, 可以发现薄膜中主要元素为 O 和 Hf, 还有极少量的 C, 主要来源于膜表面吸附的有机物。忽略有机 O 的计量, 可以认为能谱中的 O 主要是与 Hf 结合的 O。结果显示, 较低偏压下制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜成分纯洁, 无杂质缺陷。

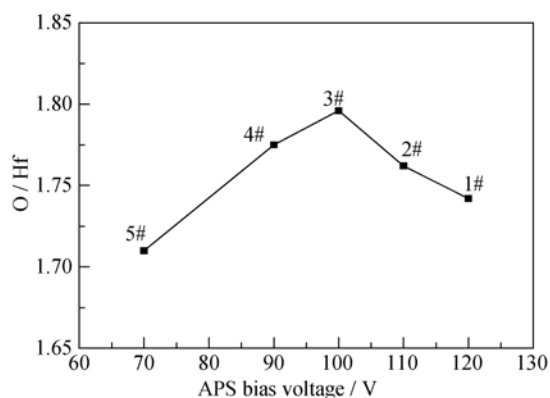
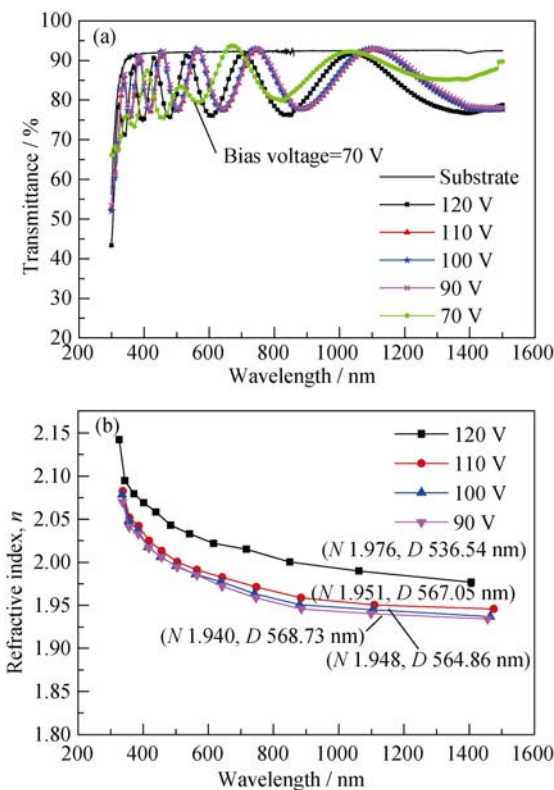
根据 EDS 测试结果, 可以获得膜表面 O/Hf 配比的相对大小, 图 3 为 O/Hf 配比与离子源偏压的关系曲线, 可以看到偏压为 100 V 时制备的薄膜中 O/Hf 配比最高; 而偏压 70 V 时制备薄膜的 O 失配较严重, 薄膜颜色呈浅咖色, 表明存在较大的吸收, 金属性较强。离子源偏压的作用主要是控制沉积粒

图 2  $\text{HfO}_2$  薄膜的化学元素组成 EDS 图谱Fig. 2 EDS pattern of the  $\text{HfO}_2$  film

子的动能, 轰击粒子能量过低(如 70 V)时, 产生的有效活化 O 较少, 造成膜成分中 O 缺失。而离子源偏压超过最佳值 100 V 时, 薄膜的 O/Hf 配比却随之降低, 这是由于偏压增大, O 离子动能增大, 与 Hf 结合后仍存在较大的解离能, 造成反蒸发<sup>[23]</sup>; 或者能量较高的 O 离子与 Hf 原子作用时间很短, 只进行能量交换但来不及反应结合<sup>[24]</sup>。

### 2.2 $\text{HfO}_2$ 薄膜的光学特性分析

图 4 展示了不同离子源偏压下制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜的光学特性。从图 4 (a)可以看出, 偏压大于 70 V 时,

图 3 离子源偏压对  $\text{HfO}_2$  薄膜 O/Hf 配比的影响Fig. 3 Effect of APS bias voltage on the O/Hf ratio of  $\text{HfO}_2$  films图 4 不同离子源偏压下制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜的光学特性Fig. 4 Optical properties of  $\text{HfO}_2$  films deposited at different APS bias voltages

(a) Transmittance spectra; (b) Refractive index dispersion spectra

制备薄膜透射谱的极值点与基底的透射率高度一致,说明膜化学配比较为理想,接近块材料;而偏压 70 V 时制备薄膜的透射率极值点与基板的透射率值出现较大偏差,说明膜成分不均匀,化学计量比失配。因此为了获得成分均匀、化学配比理想的  $\text{HfO}_2$  薄膜,离子源偏压应该控制在 90 V 以上。

图 4(b)是根据透射率拟合的折射率色散曲线,图中“(N+折射率, D+膜厚度)”表示波长为 1064 nm 处的折射率和薄膜的物理厚度,结果显示薄膜折射率随偏压增大而增大。介质薄膜的折射率主要受聚集密度影响<sup>[25]</sup>(经验公式:  $n_f = n_s p + n_v(1-p)$ , 其中:  $n_s(=2.10)$ 、 $n_v(=1.00)$ 和  $n_f$  分别为体材料、空气和薄膜的折射率,  $p$  为聚集密度), 聚集密度  $p$  越大, 薄膜折射率  $n_f$  越高。偏压增大, 离子束轰击能量较高, 沉积粒子在基板表面迁移率高, 同时高能轰击加剧了对不牢固原子的溅射作用, 最终使得薄膜堆积致密, 折射率升高。另外, 金属 Hf 的折射率大于  $\text{HfO}_2$ , 所以当  $\text{HfO}_2$  薄膜中 O 缺失严重, 金属(Hf)性增强, 理论上也会增加膜层的平均折射率, 但相对于聚集密度的影响较小。值得注意的是, 薄膜致密度和折射率的提高对于制备多层高反膜是很有利的, 但是过高的致密度不利于应力释放, 并且可能会促进薄膜结晶, 破坏微结构的均匀性, 改变带隙和极化率<sup>[16]</sup>, 从而降低 LIDT。

### 2.3 $\text{HfO}_2$ 薄膜的残余应力分析

薄膜残余应力主要包括由基底和薄膜材料热膨胀失配引起的热应力, 以及晶格失配或者结构缺陷造成的本征应力。实验制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜均存在压应力, 图 5 显示薄膜压应力随偏压增大而增大。由于每个样品的沉积温度相同, 热应力基本相同, 所以这薄膜压应力主要是本征应力造成的。随着偏压增大, 沉积粒子能量增大, 薄膜堆积致密, 或者晶格挤压畸变, 导致本征应力增大。

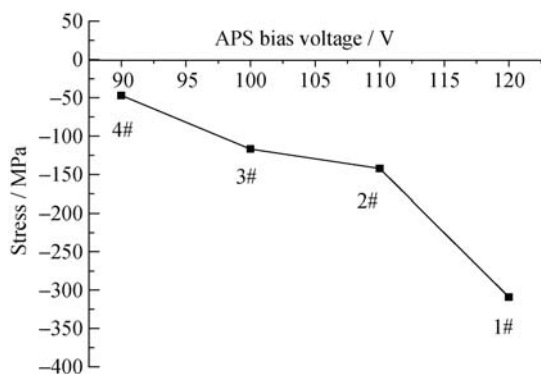


图 5 离子源偏压对  $\text{HfO}_2$  薄膜残余应力的影响

Fig. 5 Effect of APS bias voltage on the residual stress of  $\text{HfO}_2$  films

### 2.4 离子源偏压对 $\text{HfO}_2$ 薄膜微观结构的影响

图 6 是不同离子源偏压下制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜的 XRD 图谱, 可以看到薄膜主要呈单斜相, 且表现出一定的择优生长取向。偏压为 90 V 时制备的薄膜的 (002) 衍射峰为最强峰, 但随离子源偏压增大而逐渐减弱, 当偏压为 120 V 时制备的薄膜转化为 ( $\bar{1}11$ ) 面取向, 说明高能量轰击条件下, 薄膜沿 ( $\bar{1}11$ ) 晶面的生长的倾向比沿 (002) 面大。关于薄膜的择优取向有多种理论进行解释, 物理气相沉积薄膜生长时, 遵循表面能与应变能总能量最低原理, 即沿表面能最小或应变能最小的晶面择优生长<sup>[26]</sup>。在低偏压下, 粒子束能量较低, 表面迁移率低, 薄膜堆积疏松, 内应力小, 主要是表面能较小的晶面择优生长, 说明  $\text{HfO}_2$  的 (002) 晶面具有相对较低的能量势垒; 而在高偏压下, 粒子束轰击能量高, 粒子堆积致密且相互挤压畸变, 导致内应力较大, 有利于具有密堆积特性、低应变能和高能量势垒的晶面择优生长, 而衍射角较小的 ( $\bar{1}11$ ) 晶面, 原子排列紧密, 柏氏矢量小, 容易产生晶格滑移, 应变能较低<sup>[27]</sup>, 所以能够在高能量轰击和高内应力作用下快速生长。

图 7 是扫描电子显微镜下观察的  $\text{HfO}_2$  薄膜的表面组织形貌照片。薄膜表面是由几十纳米大小的锥状颗粒堆积而成的, 堆积致密平整, 没有出现大的团聚体和孔洞, 表面质量良好。另外发现, 随着离子源偏压降低, 薄膜堆积颗粒尺寸减小, 边界和棱角更圆润、模糊, 结构更均匀。当偏压为 90 V 时制备的膜表面多处锥角消失, 呈现小颗粒均匀排布的结构特点(见图 7(d))。这是由于偏压较大时, 沉积粒子获得更高的能量在表面充分迁移、扩散, 有利于晶核长大; 而偏压较小时蒸发粒子表面迁移率降低, 因此晶粒尺寸较小<sup>[28]</sup>。

### 2.5 $\text{HfO}_2$ 薄膜的激光损伤特性分析

图 8 是不同偏压下制备的  $\text{HfO}_2$  膜的零几率激光

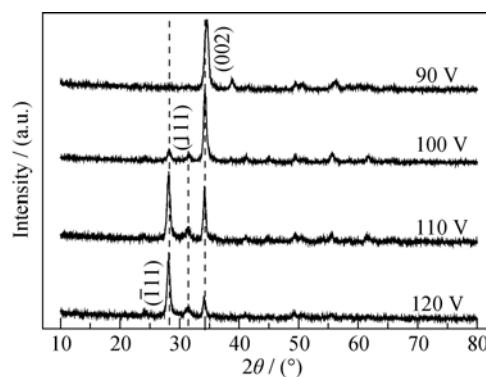


图 6 不同离子源偏压下制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of  $\text{HfO}_2$  films deposited at different APS bias voltages

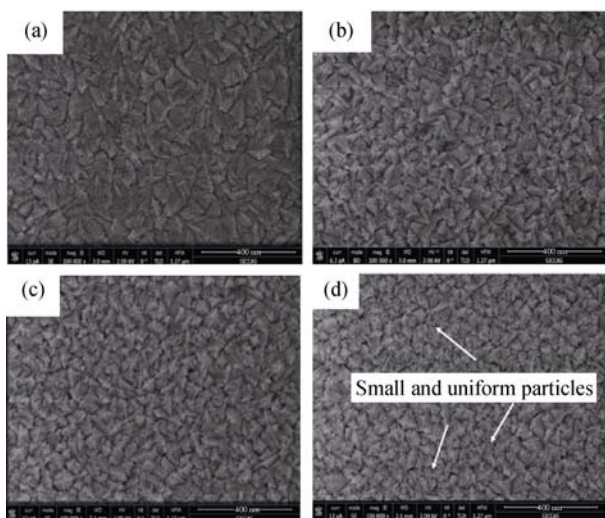


图 7 不同离子源偏压下制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜的表面形貌

Fig. 7 SEM images of  $\text{HfO}_2$  films deposited at different bias voltages

(a) 120 V; (b) 110 V; (c) 100 V; (d) 90 V

损伤阈值测试结果, 曲线上用“L+数值”标注样品的 LIDT 值。可以看到 LIDT 值随偏压降低而增大, 偏压为 90 V 时制备的薄膜具有最佳  $\text{LIDT}=3.68 \text{ J/cm}^2$ 。偏压 100 V 时制备的薄膜 O/Hf 配比更高, 本征吸收较小, 但 LIDT 却不是最理想的。可见偏压 90 V 时制备薄膜的微观结构更利于 LIDT 的提高。

图 9 是通过扫描电子显微镜观察的薄膜经激光照射后的损伤形貌图, 结果显示激光照射区域内出现溅射破斑(见图 9(a)), 破斑中心为缺陷吸收点, 可能是杂质缺陷、结构缺陷或者化学计量比缺陷, 所以减少缺陷, 获得良好的表面质量对提高抗激光损伤性能有着重要意义。随着激光能量增大, 破斑增多, 出现连续的烧灼面(见图 9(b)), 但整体轮廓不是很明显, 看不到由热扩散导致的对周围材料的熔融损伤。放大损伤区的微观组织, 可以发现损伤区呈网状的类海绵结构(见图 9(c)), 主要由几百纳米大小的

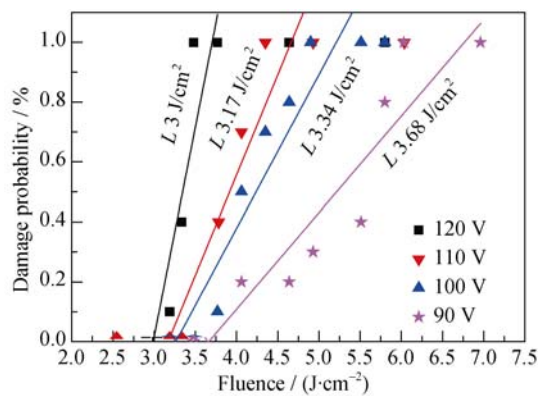


图 8 不同离子源偏压下制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜的 LIDT 值测试结果

Fig. 8 LIDT of  $\text{HfO}_2$  films deposited at different APS bias voltages

烧灼坑聚集而成。

对于均匀的非晶结构, 由于均匀的热量传导特性<sup>[29]</sup>, 激光烧灼后主要呈现连续的片状熔融区。而实验制备的薄膜样品内由于结晶的存在造成局部激光能量分布不均, 不仅加速了损伤, 而且形成了特殊的损伤形态<sup>[19, 30]</sup>。这是因为在晶界处原子晶格的终止导致缺陷的形成, 在很短的激光脉冲作用下, 光子的传递只在晶格内进行, 而在晶界缺陷处聚集, 被晶粒强烈吸收转化成热能而发生熔融蒸发, 并在原位置留下熔融坑, 造成网状的损伤结构。研究显示: 随着偏压降低, 样品的择优取向由(111)晶面向(002)晶面转变, 界面能量势垒降低; 晶粒减小, 膜结构更均匀, 缓解了激光能量的局部聚集, 因此具有较高的 LIDT 值。在保证理想的化学配比和良好的表面质量条件下, 减少结晶和消除晶格缺陷而获得均匀的膜结构是进一步提高 LIDT 的关键。有文献报道, 无辅助反应沉积法制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜为非晶结构, 比本工作得到的损伤阈值高, 但是致密度和折射率很低, 且容易造成氧失配<sup>[31-32]</sup>, 不利于超高反射率薄膜的制备, 而且太疏松的薄膜容易吸收空气

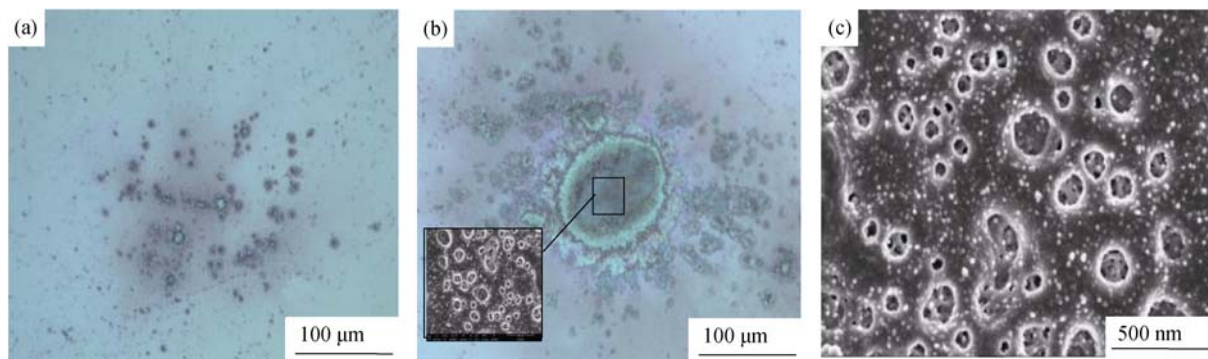


图 9  $\text{HfO}_2$  薄膜的激光损伤形貌和微观结构图

Fig. 9 SEM images of the laser damaged  $\text{HfO}_2$  film deposited at bias voltage of 90 V

At fluence of (a)  $4.6 \text{ J/cm}^2$ ; (b)  $6 \text{ J/cm}^2$ ; (c)  $6 \text{ J/cm}^2$

中的气体分子和水分子, 强度较低。所以应该探索继续降低离子源功率(如放电电流), 同时控制充氧量和其他工艺参数来制备具有一定致密度的非晶薄膜。

### 3 结论

实验利用 PIA-EB-Hf 法, 在不同离子源偏压下制备了  $\text{HfO}_2$  薄膜样品, 深入探讨了薄膜的激光损伤特性与微观结构的内在联系。在本实验条件下,  $\text{HfO}_2$  薄膜均呈现结晶态, 激光能量在晶界缺陷处被强烈聚集和吸收, 加速对膜层的破坏, 并形成海绵状损伤结构。随偏压降低, 样品的择优生长取向由  $(\bar{1}11)$  晶面向  $(002)$  晶面转变, 界面能量势垒降低; 晶粒减小, 膜结构更均匀, 缓解了激光能量的局部聚集, 因此具有较高的损伤阈值。薄膜的抗激光损伤性能对薄膜的微观结构存在较大的依赖性, 在保证膜化学配比理想、表面质量良好和一定致密度的条件下, 消除晶界缺陷, 获得均匀的非晶薄膜是实现高 LIDT 值的关键。

### 参考文献:

- [1] ZHU M, YI K, FAN Z, *et al.* Theoretical and experimental research on spectral performance and laser induced damage of Brewster's thin film polarizers. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**(15): 6884–6888.
- [2] CALLEGARI A, CARTIER E, GRIBELYUK M, *et al.* Physical and electrical characteristics of hafnium oxide and hafnium silicate sputtered films. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(12): 6466–6475.
- [3] KHOSHMAN J M, KHAN A, KORDESC M E. Amorphous hafnium oxide thin films for antireflection optical coatings. *Surf. & Coat. Technol.* 2008, **202**(11): 2500–2502.
- [4] THIELSCH R, GATTO A, HEBER J, *et al.* A comparative study of the UV optical and structural properties of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{HfO}_2$  single layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition. *Thin Solid Films*, 2002, **410**(1): 86.
- [5] RAMZAN M, WASIQ M F, RANA A M, *et al.* Characterization of e-beam evaporated hafnium oxide thin films on post thermal annealing. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **283**: 617–622.
- [6] ALVISI M, DI GIULIO M, MARRONE S G, *et al.*  $\text{HfO}_2$  films with high laser damage threshold. *Thin Solid Films*, 2000, **358**(1): 250–258.
- [7] JIAO H F, CHENG X B, LU J T, *et al.* Effects of substrate temperatures on the structure and properties of hafnium dioxide films. *Appl. Opt.*, 2011, **50**(9): C309–C315.
- [8] CHOW R, FALABELLA S, LOOMIS G E, *et al.* Reactive evaporation of low- defect hafnia. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(28): 5567–5574.
- [9] REICHER D, BLACK P, JUNGLINHG K, *et al.* Defect formation in hafnium dioxide thin films. *Appl. Opt.*, 2000, **39**(10): 1589–1599.
- [10] CAPOULADE J, GALLAIS L, NATOLIJ Y, *et al.* Laser Damage Resistance of  $\text{HfO}_2$  Thin Films Deposited by Electron Beam Deposition, Reactive Low Voltage Ion Plating and Dual Ion Beam Sputtering. Optical Interference Coatings (OIC), 2007.
- [11] GAO W D, ZHANG W L, FAN S M, *et al.* Effects of the structure of  $\text{HfO}_2$  thin films on its laser-induced damage threshold. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(2): 176–179.
- [12] ZHU M, YI K, ARHILGER D, *et al.* Effect of advanced plasma dource bias voltage on properties of  $\text{HfO}_2$  films prepared by plasma ion assisted electron evaporation from metal hafnium. *Thin Solid Films*, 2013, **540**: 17–22.
- [13] ZHAN D, FAN S, ZHAO Y, *et al.* High laser-induced damage threshold  $\text{HfO}_2$  films prepared by ion-assisted electron beam evaporation. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **243**(1): 232–237.
- [14] WU S G, TIAN G L, XIA Z L, *et al.* Influence of negative ion element impurities on laser induced damage threshold of  $\text{HfO}_2$  thin film. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**(3): 1111–1115.
- [15] XU C, YI P, FAN H, *et al.* Correlations between the oxygen deficiency and the laser damage resistance of different oxide films. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **289**: 141–144.
- [16] ANDRE B, POUPINET L, RAVEL G. Evaporation and ion assisted deposition of  $\text{HfO}_2$  coatings: some key points for high power laser applications. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000, **18**(5): 2372–2377.
- [17] MA C Y, WANG W J, WANG J, *et al.* Structural, morphological, optical and photoluminescence properties of  $\text{HfO}_2$  thin films. *Thin Solid Films*, 2013, **545**: 279–284.
- [18] STENZEL O, WIBRANDT S, YULIN S, *et al.* Plasma ion assisted deposition of hafnium dioxide using argon and xenon as process gases. *Opt. Mater. Express*, 2011, **1**(2): 278–292.
- [19] ALVISI M, TOMASI F D, PERRONE M R, *et al.* Laser damage dependence on structural and optical properties of ion-assisted  $\text{HfO}_2$  thin films. *Thin Solid Film*, 2001, **396**(1/2): 44–52.
- [20] STONEY G G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. London: Proceedings of the Royal Society, 1909, **82**(553): 172–175.
- [21] ROOKER J. Laser-induced Damage Threshold and Certification Procedures for Optical Materials. NASA Langley Technical Report Server, 1997, **93**(93): 86–91.
- [22] NIU Y X, ZHANG P, YAO J S. Investigation of laser disturbance and damage to satellite-borne photoelectric detecting system. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(7): 793–796.
- [23] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料. 北京: 清华大学出版社, 2006: 178–179.
- [24] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料. 北京: 清华大学出版社, 2006: 119.
- [25] RITTER E. Optical film materials and their applications. *Appl. Opt.*, 1976, **15**(10): 2318–2327.
- [26] MCKENZIE D R, YIN Y, MCFALL W D, *et al.* The orientation dependence of elastic strain energy in cubic crystals and its application to the preferred orientation in titanium nitride thin films. *J. phys: Condens. Matter*, 1996, **8**(32): 5883.
- [27] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992: 18–19.
- [28] MA P, CHEN S L, HU J P, *et al.* Studies on the Micro-structure and laser damage threshold of  $\text{ZrO}_2$  thin films deposited at different parameters. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(7): 994–998.
- [29] SHI B X, TAN H Y, MIAO J. Nondestructive detection of deep defects in solid sheet using thermal lens effected induced by laser beam. *Acta Optica Sinica*, 2001, **30**(2): 174–178.
- [30] JIA T Q, XU Z Z, LI X X, *et al.* Microscopic mechanisms of ablation and micromachining of dielectrics by using femtosecond lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(24): 4382–4384.
- [31] WANG C J, JIN Y X, SHAO J D, *et al.* Characteristics of hafnium oxide deposited by Reactive ion-assisted deposition. *High Power Laser and Particles Beams*, 2007, **19**(12): 2088–2090.
- [32] AI W J, XIONG S M. Characteristics of single layer  $\text{HfO}_2$  thin films. *Opto-Electronic Engineering*, 2012, **39**(2): 134–140.