

文章编号: 1000-7032(2018)03-0375-08

纳米尺度 HfO_2 薄膜不同厚度对光学性质的影响

张寅辉^{1,2}, 任玲玲^{1*}, 高慧芳¹, 刘小萍²

(1. 中国计量科学研究院 纳米新材料计量研究所, 北京 100029; 2. 太原理工大学 表面工程研究所, 山西 太原 030024)

摘要: HfO_2 薄膜厚度达到纳米级别时,其光学性质会发生变化。光谱椭偏仪能够同时得到纳米尺度薄膜的厚度和光学常数,但是由于测量参数的关联性,光学常数的结果不准确可靠。本文采用溯源至 SI 单位的掠入射 X 射线反射技术对纳米尺度 HfO_2 薄膜厚度进行准确测量,再以该量值为准确薄膜厚度参考值。利用光谱椭偏仪测量 HfO_2 膜厚和光学常数时,参考膜厚量值,从而得到对应相关膜厚的薄膜准确光学参数。研究了以 Al_2O_3 作为薄膜缓冲层的名义值厚度分别为 2,5,10 nm 的超薄 HfO_2 薄膜厚度对光学性质的影响。实验结果表明,随着 HfO_2 薄膜厚度的增加,折射率也逐渐增大,在激光波长 632.8 nm 下其折射率分别为 1.901, 2.042, 2.121, 并且接近于体材料,而消光系数始终为 0,表明纳米尺度 HfO_2 薄膜在较宽的光谱范围内具有较好的增透作用,对光没有吸收。

关键词: 纳米尺度 HfO_2 薄膜; 掠入射 X 射线反射技术; 光谱椭偏; 厚度和光学表征

中图分类号: O434.19; TB39 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/fgxb20183903.0375

Optical Properties Research of Nanoscale HfO_2 Thin Films with Different Thicknesses

ZHANG Yin-hui^{1,2}, REN Ling-ling^{1*}, GAO Hui-fang¹, LIU Xiao-ping²

(1. Nanomaterials Institute of Metrology, National Institute of Metrology, Beijing 100029, China;

2. Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

* Corresponding Author, E-mail: renll@nim.ac.cn

Abstract: When the thickness of HfO_2 film reaches nanometer level, its optical properties will change. The spectral ellipsometer can obtain the thickness and optical constant of the film at the same time. However, due to the relevance of the measurement parameters, the results of optical constants are not accurate and reliable. In this paper, the thickness of HfO_2 film is accurately measured by the grazing incidence X-ray reflex technique which can be traced to SI units. Then, the thickness of the HfO_2 film and the optical constant were measured by the spectral ellipsometer to obtain the accurate optical parameters of the film corresponding to the thickness of the film. The influence of the thickness of ultra-thin HfO_2 films with the nominal thickness of 2, 5, 10 nm on the optical properties was studied, using Al_2O_3 as the film buffer layer. The experimental results show that the refractive index increases with the increase of HfO_2 film thickness, but the refractive index is 1.901, 2.042, 2.121 at the laser wavelength, and is close to the bulk material, but the extinction coefficient is always zero. It is shown that the nanoscale HfO_2 thin films have a good effect on the broad spectrum and it does not absorb light.

Key words: nanoscale HfO_2 thin films; grazing incidence X-ray reflectivity; spectroscopic ellipsometry; characterization of thickness and optical properties

收稿日期: 2017-06-25; 修订日期: 2017-09-28

基金项目: 国家重点研发计划“国家质量基础的共性技术研究与应用”重点专项(2016YFF0204301)资助

Supported by National Key Research and Development Program of China “Research and Application of National Quality Infrastructure” Project/Subject(2016YFF0204301)

1 引 言

光学薄膜在现代光学器件和光学系统中占有十分重要的地位,其质量的好坏将会直接影响光学薄膜器件及光学系统的性能^[1]。在光学薄膜材料中,HfO₂带隙较宽(~5.5 eV),因此具有紫外(UV)到红外(IR)较宽的透明区域,对光的吸收和散射损耗小。同时还具有良好的热稳定性,化学稳定性、较好的光学和机械性能、高的介电常数(~25)和击穿场强^[2-4]。更为重要的是 HfO₂的折射率较高,而且在高折射率材料中具有最高的激光损伤阈值^[5-6]。因此 HfO₂薄膜的光学性能成为重要的研究方向之一。文献中关于 HfO₂薄膜光学性能的研究集中在不同制备方法得到的 HfO₂薄膜光学性质研究^[7-9]。而对不同厚度薄膜,特别是不同厚度超薄膜(<10 nm)的光学性质研究几乎没有报道。本文将对 HfO₂超薄膜的光学参数与膜厚之间的关系进行研究。

对于光学薄膜而言,光学常数折射率 n 和消光系数 k 决定了薄膜的光学特性。光谱椭偏仪是常用来测量薄膜厚度和光学常数的一种重要非接触式测试仪器^[10]。它以其快捷、方便而广泛应用于半导体行业。但是它的测量原理是一种间接测量,通过测量椭偏参数 ψ 和 Δ ,来拟合厚度 d 、折射率 n 和消光系数 k 。由于未知量大于方程数,无法直接得到准确的膜厚和光学常数,因而需要通过曲线拟合的方法得到薄膜厚度和光学常数,薄膜厚度与光学常数之间相互关联,特别是测量厚度只有几十纳米的吸收薄膜,由于强烈的关联性,很难同时得到可靠的结果^[11-13]。为了得到薄膜准确的光学常数,这里利用掠入射 X 射线反射方法(GIXRR)准确测量 HfO₂膜层的厚度,再用椭偏仪拟合厚度 d 、折射率 n 和消光系数 k 时固定厚度 d ,单纯拟合光学常数,减小参数关联性。

掠入射 X 射线反射技术被认为是能准确且无损获得膜厚的一种测量手段^[14],不但能提供准确的膜厚量值,同时可以为光谱椭偏提供拟合模型参考。本文采用了中国计量科学研究院建立的基于掠入射 X 射线反射法的纳米薄膜厚度校准装置,其通过了国际比对与国际同行评审,国际比对验证了测量结果准确可靠^[15],这为光谱椭偏拟合膜厚提供了参考,也使得光学常数拟合更加准确可靠。

2 实 验

HfO₂薄膜制备采用原子层沉积的方法,以 Si 为基底,为了减小 HfO₂薄膜与基底间的界面粗糙度,在基底上沉积了名义值为 10 nm 的 Al₂O₃作为界面缓冲层,并将其作为单独的样品,编号为 1。然后在界面缓冲层上沉积了名义值分别为 2, 5, 10 nm 的 3 种不同厚度的 HfO₂薄膜,并进行编号,分别为 2~4 号。

掠入射 X 射线反射测量采用帕纳科 X'Pert Pro 系统的 X 射线衍射仪,测量所用波长为 0.154 05 nm(Cu 靶 K α 线),电压为 40 kV,电流为 40 mA,步进间距为 0.004°,每一步时长为 2 s,扫描角度为 0.05°~7°。结果拟合采用了 IMD 软件 5.0 版本,对多层薄膜的厚度进行优化拟合。光谱椭偏测量采用法国 HORIBA Jobin Yvon 公司生产的 UVISEL II 光谱型相位调制椭偏仪,以 70°为入射角测量了光谱范围 1.5~6.5 eV 的椭偏光谱,利用自带 DeltaPsi2.0 软件拟合测量光谱。

3 原 理

3.1 光谱椭偏测量原理

光谱椭偏仪测量中,光以一定的角度入射到薄膜表面,在薄膜上下界面发生多次反射,p 偏振光和 s 偏振光的复数反射系数(分别用 R_p 和 R_s 表示)可由光的干涉原理计算得到。定义反射系数比

$$\rho = R_p / R_s = \tan(\psi) e^{i\Delta}, \quad (1)$$

式中 ψ 和 Δ 为椭偏参数,由椭偏仪实际测量得到,还可以表示为

$$\psi = \arctan(R_p / R_s), \quad (2)$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s, \quad (3)$$

上式被称作椭偏方程,式中的 δ_p 和 δ_s 分别为 p 和 s 偏振光的相位^[16-17]。

椭偏数据拟合结果的好坏通过 χ^2 来评判,一般 χ^2 定义为

$$\chi^2 = \frac{1}{2N - P - 1} \cdot \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{I_{s-mi} - I_{s-ci}(x_i)}{\sigma_{s-mi}} \right)^2 + \left(\frac{I_{c-mi} - I_{c-ci}(x_i)}{\sigma_{c-mi}} \right)^2 \right], \quad (4)$$

式中 N 为测量点的总数, P 为样品建模参数的值, I_{s-mi} 和 I_{c-mi} 是在 x_i 波长下的测量值, σ_{s-mi} 和 σ_{c-mi} 是相关的实验误差, I_{s-c} 和 I_{c-c} 是使用标准薄膜模型计

算量算法相对应的计算值^[18]。一般认为 χ^2 值小于 1 是可以接受的^[19]。

3.2 掠入射 X 射线反射技术测量原理

掠入射 X 射线反射技术原理是基于 X 射线在样品表面和界面处的全反射,通过对干涉图形的分析和利用合理的结构模型来拟合测量数据,最终获得样品的厚度。厚度的计算过程如下^[20-21]:

$$d \approx \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{\theta_{m+1}^2 - \theta_c^2} - \sqrt{\theta_m^2 - \theta_c^2}}, \quad (5)$$

式中 d 为样品的厚度, λ 为 X 射线的波长, θ_c 为全反射临界角, θ_m 和 θ_{m+1} 为相邻干涉增强峰的入射角。通过上式可知掠入射 X 射线反射的测量结果仅与 X 射线的波长和反射光束的极值位置有关,能准确测得薄膜的物理厚度^[22]。

4 测量结果和分析

4.1 掠入射 X 射线反射技术测量结果

HfO₂-Al₂O₃ 薄膜中以 Al₂O₃ 为缓冲层,为了确定 Al₂O₃ 缓冲层的生长情况,采用掠入射 X 射线反射技术(GIXRR)对 1 号 Al₂O₃ 薄膜样品测量并拟合测量结果。从薄膜生长情况来建立最简单的模型,包括:Al₂O₃ 层,界面层,Si 基底。多次拟合后发现拟合结果并不理想,拟合曲线与测量曲线差异较大。因此我们考虑需要对模型进行修改。一方面,Al₂O₃ 薄膜在空气中会吸附空气中的有机挥发物,形成污染层;另一方面,Al₂O₃ 膜层与空气中吸附层密度差别较大,会出现界面层,因此我们最终修改的模型如图 1 所示。

表面污染层
界面层 2
Al ₂ O ₃ 薄膜
界面层 1
Si 基底

图 1 1 号样品的 GIXRR 拟合模型

Fig. 1 GIXRR fitting model of sample 1

根据图 1 的结构模型进行拟合,得到 1 号样品的测量和拟合曲线如图 2 所示。

图 2 中红色实线为拟合曲线,黑色实线为测量曲线,可以看出拟合曲线与测量曲线间的匹配度非常高,因此说明模型的建立符合 1 号样品的实际情况,拟合结果准确可靠。纳米薄膜厚度校

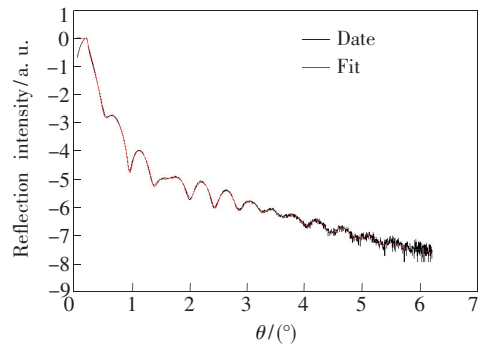


图 2 1 号样品 GIXRR 拟合和测量曲线

Fig. 2 GIXRR fitting and measurement curve of sample 1

准装置的不确定度: $U = 0.3 \text{ nm} + 1.5\% H (k = 2)$, H 为测量厚度值。最终确定 Al₂O₃ 薄膜的厚度(包括界面层 2)为 $(9.87 \pm 0.45) \text{ nm}$ 。与标称厚度接近一致,说明 Al₂O₃ 薄膜生长情况良好。

得到了 Al₂O₃ 缓冲层的厚度后,我们进一步对 HfO₂ 薄膜的厚度进行拟合。参照 1 号样品所建立的模型,我们在 Al₂O₃ 缓冲层和 HfO₂ 薄膜之间加入了界面层,并最终确定不同厚度 HfO₂ 薄膜的拟合结构模型如图 3 所示。

根据图 3 所建立的 GIXRR 拟合模型,我们分别对 2~4 号 HfO₂ 薄膜样品进行了拟合。图

表面污染层
界面层 3
HfO ₂ 薄膜
界面层 2
Al ₂ O ₃ 缓冲层
界面层 1
SiO ₂ 氧化层
Si 基底

图 3 2~4 号样品的 GIXRR 拟合模型

Fig. 3 GIXRR fitting model of sample 2-4

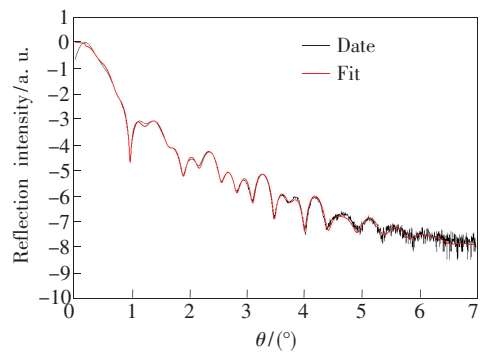


图 4 2 号样品 GIXRR 拟合和测量曲线

Fig. 4 GIXRR fitting and measurement curve of sample 2

4~6分别是2~4号样品的GIXRR测量和拟合曲线。

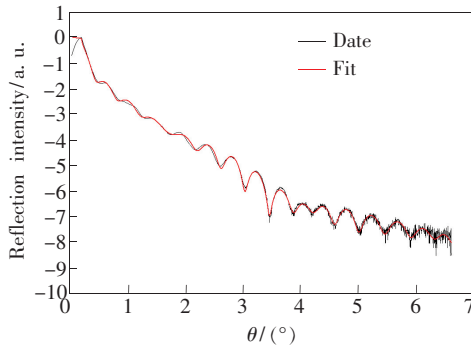


图5 3号样品 GIXRR 拟合和测量曲线

Fig.5 GIXRR fitting and measurement curve of sample 3

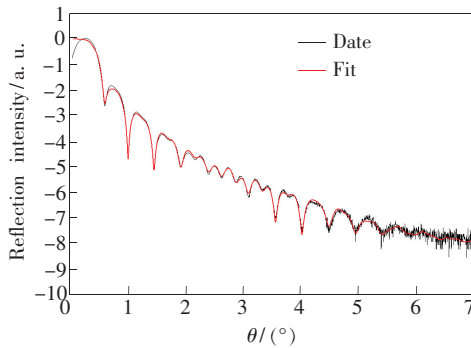


图6 4号样品 GIXRR 测量和拟合曲线

Fig.6 GIXRR measurement and fitting curve of sample 4

可以看出不同厚度的HfO₂薄膜拟合曲线和测量曲线间的匹配度都很高,说明建立的模型符合样品的生长情况,拟合得到的结果准确可靠。拟合的结果分别如表1~3中所示。

表1 2号样品 GIXRR 测量拟合结果

Tab.1 Results of GIXRR measurement and fitting of sample 2

膜层	$\chi^2 = 0.105$		
	厚度/nm	密度*/(g·cm ⁻³)	粗糙度*/nm
CO	0.47	0.948	0.07
CHO	0.62	1.930	0.12
HfOC	0.93	5.458	0.19
HfO ₂	1.08	11.150	0.26
AlHfO	1.07	2.100	0.30
Al ₂ O ₃	8.29	3.090	0.24
AlSiO	0.76	1.839	0.19
AlSi	0.79	2.522	0.19
SiO	0.77	2.240	0.08
SiO ₂	1.31	2.284	0.01
Si 基底	/	2.33	0.15

注:“*”表示结果只是参考值,并不作为最后的结果。

表中薄膜界面层的成分是我们对薄膜生长过程中的猜想,并不代表实际的成分。根据表1的拟合结果看,2号样品的拟合 χ^2 值很小,与图4结果符合,说明拟合匹配度很好,拟合结果非常可靠。2号样品HfO₂层上面界面层的密度与污染层的密度相差很大,可能不属于污染层,因此应该将这层与HfO₂层加在一起作为HfO₂及其结合层的厚度,厚度值为(2.01 ± 0.33) nm。同时,Al₂O₃层和其上下结合层的密度接近,因此Al₂O₃缓冲层的厚度应为Al₂O₃层和上下结合层的厚度和,厚度值为(10.12 ± 0.45) nm,与1号样品的Al₂O₃厚度值接近一致(在量值 ± 不确定度之间),说明Al₂O₃缓冲层的生长稳定,没有受到HfO₂沉积的影响。

表2 3号样品 GIXRR 测量拟合结果

Tab.2 Results of GIXRR measurement and fitting of sample 3

膜层	$\chi^2 = 0.094$		
	厚度/nm	密度*/(g·cm ⁻³)	粗糙度*/nm
CO	0.66	3.307	0.71
HfOC	0.29	18.136	0.23
HfO ₂	4.49	11.188	0.14
AlHfO	0.14	5.193	0.49
Al ₂ O ₃	9.31	2.243	0.11
AlSiO	0.70	0.465	0.22
AlSi	1.06	1.674	0.21
SiO	0.62	1.748	0.10
SiO ₂	0.10	2.583	0.44
Si 基底	/	2.33	0.18

注:“*”表示结果只是参考值,并不作为最后的结果。

根据表2的拟合结果看,3号样品的拟合 χ^2 值很小,与图5结果符合,说明拟合匹配度很好,拟合结果非常可靠。3号样品HfO₂层和上面的结合层密度接近,因此HfO₂及其结合层的厚度值应为两者的和,厚度值为(4.78 ± 0.37) nm。同理,Al₂O₃缓冲层的厚度应为Al₂O₃层和上下结合层的厚度和,厚度值为(10.15 ± 0.45) nm,在1号样品的厚度值范围内,说明3号样品Al₂O₃缓冲层稳定,没有受到HfO₂生长影响。

根据表3的拟合结果看,4号样品的拟合 χ^2 值很小,与图6结果符合,说明拟合匹配度很好,拟合结果非常可靠。4号样品拟合时加入界面层3反而拟合结果不好,因此拟合模型中少了界面层3。HfO₂层下面的界面层的密度非常大,与HfO₂层接近,因此应该将这一层作为HfO₂结合

表 3 4 号样品 GIXRR 测量拟合结果

Tab.3 Results of GIXRR measurement and fitting of sample 4

膜层	$\chi^2 = 0.089$		
	厚度/nm	密度*/(g·cm ⁻³)	粗糙度*/nm
CO	1.47	0.166	0.22
CHO	1.18	1.254	0.41
HfO ₂	9.08	10.572	0.46
AlHfO	0.25	13.353	0.44
Al ₂ O ₃	9.37	4.035	0.34
AlSiO	0.77	2.529	0.06
AlSi	0.10	2.932	0.03
SiO ₂	1.26	2.707	0.02
Si 基底	/	2.33	0.22

注:“*”表示结果只是参考值,并不作为最后的结果。

层,HfO₂ 及其结合层的厚度值应为两者的和,厚度值为(9.33 ± 0.44) nm。同理,Al₂O₃ 缓冲层的厚度应为 Al₂O₃ 层和下面结合层的厚度和,厚度值为(10.14 ± 0.45) nm,在 1 号样品的厚度值范围内,说明 4 号样品 Al₂O₃ 缓冲层稳定,没有受到 HfO₂ 生长影响。

从上述拟合可以看出 2~4 号样品 HfO₂ 薄膜及其结合层的厚度分别为(2.01 ± 0.33) nm、(4.78 ± 0.37) nm、(9.33 ± 0.44) nm。

4.2 光谱椭圆拟合结果

4.2.1 光谱椭圆的结构模型

区别于 GIXRR 基于密度差别分辨膜层,光谱椭圆是基于光学常数折射率差别来分辨膜层,在参考模型的基础上,2~4 号样品光谱椭圆的拟合模型见图 7。

表面污染层
HfO ₂ 薄膜层
Al ₂ O ₃ 缓冲层
SiO ₂ 氧化层
Si 基底

图 7 2~4 号样品的光谱椭圆的结构模型

Fig.7 Spectral ellipsometry structure model of sample 2-4

4.2.2 光谱椭圆光学常数的确定

光谱椭圆拟合 HfO₂-Al₂O₃ 薄膜时,为了获得 HfO₂ 薄膜的光学常数,减少拟合时的关联性,因此在椭圆拟合时将 Al₂O₃ 缓冲层、SiO₂ 氧化层的厚度值固定下来,不参与 HfO₂ 薄膜的拟合,厚度

值参考 GIXRR 的结果。HfO₂ 是弱吸收材料,光学色散模型适合于 Tauc-Lorentz^[23]。由 GIXRR 的结果看到,2~4 号样品都存在表面污染层,可能是 HfO₂ 薄膜表面吸附了空气中的挥发物质,这样薄膜表面的折射率就会区别于 HfO₂。因此光谱椭圆建立模型时,需要在 HfO₂ 薄膜层上面建立表面污染层,拟合使用 HfO₂ 和孔隙率比例为 50:50 的 Bruggeman 有效介质理论模型^[24]。由于 HfO₂-Al₂O₃ 薄膜为超薄膜,在红外没有吸收,所以我们选择了 1.5~6.5 eV 为椭圆测量光谱范围。图 8~10 分别是 2~4 号样品的光谱椭圆单点拟合曲线。

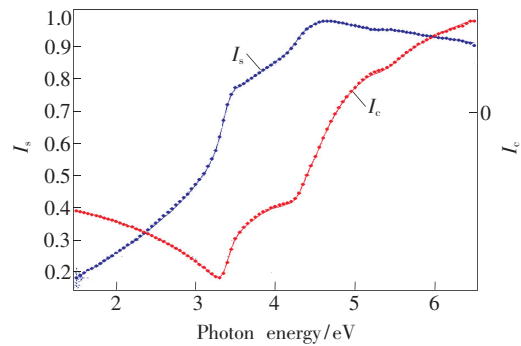


图 8 2 号样品的 SE 拟合曲线

Fig.8 SE fitting curves of sample 2

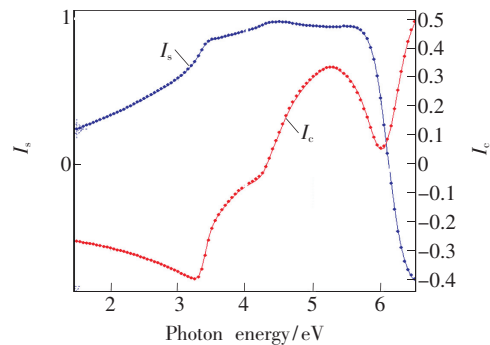


图 9 3 号样品的 SE 拟合曲线

Fig.9 SE fitting curves of sample 3

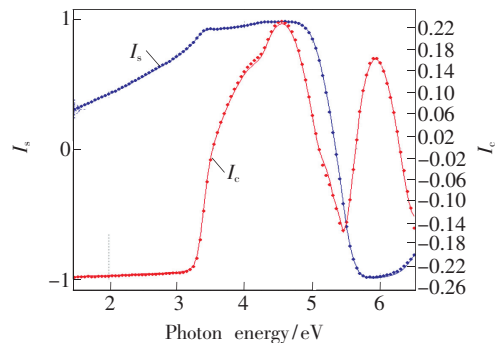


图 10 4 号样品的 SE 拟合曲线

Fig.10 SE fitting curves of sample 4

图 8 ~ 10 中点为测量值,线为拟合值。从图中可以看出测量值和拟合值几乎完全贴合, χ^2 小,说明光谱椭圆拟合的结果是可靠的,选择的模型是正确的。

为了保证拟合结果的可靠性,我们分别在每

片样品上选取中心位置 5 个测量点进行测量,由于折射率会随波长而发生变化,因此选择激光波长(632.8 nm)为测量波长,取厚度和 632.8 nm 处的折射率的平均值作为最终拟合结果。光谱椭圆拟合的结果分别见表 4 ~ 6。

表 4 2 号样品 SE 拟合结果

Tab. 4 SE fitting result of sample 2

测量位置	拟合度参数 χ^2	折射率 n	消光系数 k	厚度值 d/nm
1 点	0.10	1.895	0	2.261
2 点	0.07	1.912	0	2.180
3 点	0.08	1.905	0	2.184
4 点	0.07	1.901	0	2.220
5 点	0.09	1.892	0	2.217
平均值	/	1.901	0	2.212

表 4 是 2 号样品中心位置 5 个测量点的拟合结果。从表中可以看出 5 个点位的 χ^2 都基本小于 0.1,同时拟合的厚度值为 2.21 nm,在 GIXRR 拟合结果的不确定度范围以内,说明样品的厚度

拟合结果是准确可靠的,光学常数拟合也更加可靠。样品折射率为 1.901,在 HfO_2 薄膜材料的折射率范围内,消光系数一直为 0,说明薄膜对光无吸收。

表 5 3 号样品 SE 拟合结果

Tab. 5 SE fitting result of sample 3

测量位置	拟合度参数 χ^2	折射率 n	消光系数 k	厚度值 d/nm
1 点	0.40	1.995	0	5.509
2 点	0.36	2.021	0	5.414
3 点	0.38	2.052	0	5.376
4 点	0.40	2.100	0	5.554
5 点	0.37	2.041	0	5.415
平均值	/	2.042	0	5.454

表 5 是 3 号样品中心位置 5 个测量点的拟合结果。从表中可以看出 5 个点位的 χ^2 基本小于 0.4,同时拟合的厚度值为 5.45 nm,在 GIXRR 拟合结果的不确定度范围以内,说明样品的厚度

拟合结果是准确可靠的,光学常数拟合也更加可靠。样品折射率为 2.042,在 HfO_2 薄膜材料的折射率范围内,消光系数一直为 0,说明薄膜对光无吸收。

表 6 4 号样品 SE 拟合结果

Tab. 6 SE fitting result of sample 4

测量位置	拟合度参数 χ^2	折射率 n	消光系数 k	厚度值 d/nm
1 点	0.18	2.150	0	9.713
2 点	0.20	2.112	0	9.824
3 点	0.22	2.085	0	9.760
4 点	0.21	2.120	0	9.542
5 点	0.20	2.139	0	9.602
平均值	/	2.121	0	9.689

表6是4号样品中心位置5个测量点的拟合结果。从表中可以看出5个点位的 χ^2 接近0.2,同时拟合的厚度值为9.69 nm,在GIXRR拟合结果的不确定度范围以内,说明样品的厚度拟合结果是准确可靠的,光学常数拟合也更加可靠。样品折射率为2.121,在HfO₂薄膜材料的折射率范围内,消光系数一直为0,说明薄膜对光无吸收。

4.3 HfO₂ 薄膜光学常数与厚度的关系

光谱椭圆偏不仅能够确定薄膜的厚度还能够得出薄膜的光学常数,这里将不同薄膜的厚度与光学常数进行了比较,结果如表7所示。由于折射率会随波长而发生变化,因此选择激光波长(632.8 nm)为测量波长。

表7 不同厚度 HfO₂ 薄膜的折射率和消光系数

Tab.7 Refractive index and extinction coefficient of HfO₂ thin films with different thickness

样品	名义厚度值/ nm	折射率 (632.8 nm)	消光系数 (632.8 nm)
2号	2	1.901	0.000
3号	5	2.042	0.000
4号	10	2.121	0.000

从表7可以看出3种不同厚度的样品的折射率会随着样品厚度的增加而增加,同时都没有消光系数,说明薄膜对光无吸收,在紫外到可见区域内具有较好的增透作用。折射率随厚度的增加

而增加可能是因为薄膜制备过程中,随着循环周期的增加,薄膜的空位缺陷减少,致密性变好,堆积密度提高,所以折射率增加。HfO₂体材料的折射率为2.098^[25]。

当HfO₂膜厚达到名义值厚度10 nm时,折射率与固体材料的接近一致。这说明HfO₂薄膜生长结构致密,热稳定性高,会提高HfO₂薄膜的折射率,这为制备高折射率的反射膜、偏振片提供了理论依据。

5 结 论

通过掠入射X射线反射技术确定了3种不同厚度HfO₂-Al₂O₃薄膜的各个层的厚度,HfO₂的厚度分别为(2.01 ± 0.33) nm、(4.78 ± 0.37) nm、(9.33 ± 0.44) nm,并在光谱椭圆偏拟合中以该厚度值为参考,减小了光谱椭圆偏中的拟合厚度和光学常数的关联性,最终确定出了3种不同厚度HfO₂薄膜的折射率与消光系数。通过比较不同厚度的HfO₂薄膜折射率与消光系数,发现激光波长632.8 nm下其折射率会随着薄膜厚度的增加而增大,分别为1.901,2.042,2.121。并且当膜厚接近10 nm时,折射率与固体材料的几乎一致,说明薄膜的生长结构越来越致密,堆积密度提高,热稳定性增强,有利于薄膜的折射率提高,同时HfO₂薄膜在紫外到可见区域内的消光系数一直为0,说明HfO₂薄膜在较宽的光谱范围内具有较好的增透作用。

参 考 文 献:

- [1] 张文杰,彭玉峰,王建成,等. 双离子束溅射沉积HfO₂光学薄膜的研究[J]. 强激光与粒子束, 2007, 19(9): 1543-1546.
ZHANG W J, PENG Y F, WANG J C, et al. HfO₂ optical films prepared by dual ion beam sputtering deposition [J]. *High Power Laser Part. Beams*, 2007, 19(9):1543-1546. (in Chinese)
- [2] AI-KUHAILI M F. Optical properties of hafnium oxide thin films and their application in energy-efficient windows [J]. *Opt. Mater.*, 2004, 27(3):383-387.
- [3] HE G, ZHU L Q, LIU M, et al. Optical and electrical properties of plasma-oxidation derived HfO₂ gate dielectric films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253(7):3413-3418.
- [4] KHOSHMAN J M, KORDESCH M E. Optical properties of a-HfO₂ thin films [J]. *Surf. Coatings Technol.*, 2006, 201(6):3530-3535.
- [5] CHOW R, FALABELLA S, LOOMIS G E, et al. Reactive evaporation of low-defect density hafnia [J]. *Appl. Opt.*, 1993, 32(28):5567-5574.
- [6] 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 S H, et al. Effects of the structure of HfO₂ thin films on its laser-induced damage threshold [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2005, 34(2):176-179. (in Chinese)
- [7] 艾万君,熊胜明. 单层二氧化铪 HfO₂ 薄膜的特性研究 [J]. 光电工程, 2012, 39(2):134-140.

- AI W J, XIONG S M. Characteristics of single layer HfO₂ thin films [J]. *Opto-Electron. Eng.*, 2012, 39(2):134-140. (in Chinese)
- [8] 邓文渊, 李春, 金春水. 电子束蒸发和离子束溅射 HfO₂ 紫外光学薄膜 [J]. 中国光学, 2010, 3(6):630-636.
ZHENG W Y, LI C, JIN C S. Ultraviolet HfO₂ thin film by e-beam evaporation and ion beam sputtering [J]. *Chin. Opt.*, 2010, 3(6):630-636. (in Chinese)
- [9] 谢永军, 赵福华, 魏伟, 等. 采用 HfO₂/SiO₂ 溶胶-凝胶薄膜制备衍射光栅 [J]. 光子学报, 2008, 37(1):133-135.
XIE Y J, ZHAO F H, WEI W, *et al.*. Fabrication of diffractive grating using HfO₂-SiO₂ sol-gel film [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2008, 37(1):133-135. (in Chinese)
- [10] 陈燕平, 余飞鸿. 薄膜厚度和光学常数的主要测试方法 [J]. 光学仪器, 2006, 28(6):84-88.
CHEN Y P, YU F H. Test methods for film thickness and optical constants [J]. *Opt. Instrum.*, 2006, 28(6):84-88. (in Chinese)
- [11] JOHS B D, MCGAHAN W A, WOOLIMA J A. Optical analysis of complex multilayer structures using multiple data types [J]. *Thin Solid Films*, 1994, 253(1-2):25-27.
- [12] MCGAHAN W A, JOHS B, WOOLLAM J A. Techniques forellipsometric measurement of the thickness and optical constants of thin absorbing films [J]. *Thin Solid Films*, 1993, 234(1-2):443-446.
- [13] FUJIWARA H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* [M]. New York: John Wiley & Sons Press, 2007.
- [14] NOLOT E, ANDRÉ A. Systematic combination of X-ray reflectometry and spectroscopic ellipsometry: a powerful technique for reliable in-fab metrology [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(9):2782-2786.
- [15] REN LL, GAO H F, GAO S T, *et al.*. Determination of multilayer thicknesses of GaAs/AlAs superlattice by grazing incidence X-ray reflectivity [J]. *Int. J. Metrol. Quality Eng.*, 2013, 4(2):81-86.
- [16] PALIK E D. *Handbook of Optical Constants of Solids* [M]. New York: Academic Press, 1998.
- [17] HILFIKER J N, BUNGAY C L, SYNOWICKI R A, *et al.*. Progress in spectroscopic ellipsometry: applications from vacuum ultraviolet to infrared [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2003, 21(4):1103-1108.
- [18] SUKAMTO J P H, MCMILLAN C S, SMYRL W. Photoelectrochemical investigations of thin metal-oxide films: TiO₂, Al₂O₃, and HfO₂ on the parent metals [J]. *Electrochim. Acta*, 1993, 38(1):15-27.
- [19] SANCHO-PARRAMON J, MODREANU M, BOSCH S, *et al.*. Optical characterization of HfO₂ by spectroscopic ellipsometry: dispersion models and direct data inversion [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(22):7990-7995.
- [20] DANE A D, VELDHUIS A, DE BOER D K G, *et al.*. Application of genetic algorithms for characterization of thin layered materials by glancing incidence X-ray reflectometry [J]. *Physica B*, 1998, 253(3):254-268.
- [21] LOGOTHETIDIS S, STERGILOUDIS G. Studies of density and surface roughness of ultrathin amorphous carbon films with regards to thickness with X-ray reflectometry and spectroscopic ellipsometry [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(17):2463-2465.
- [22] 张继涛, 李岩, 罗志勇. 一种可溯源的光谱椭圆偏仪标定方法 [J]. 物理学报, 2010, 59(1):186-191.
ZHANG J T, LI Y, LUO Z Y. A traceable calibration method for spectroscopic ellipsometry [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2010, 59(1):186-191. (in Chinese)
- [23] JELLISON JR G E, MODINE F A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69(3):371-373.
- [24] BRUGGEMAN D A G. Calculation of various physics constants in heterogeneous substances I dielectricity constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances [J]. *Ann. Phys.*, 1935, 24(7):636-664.
- [25] DURRANI S M A. CO-sensing properties of hafnium oxide thin films prepared by electron beam evaporation [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2007, 120(2):700-705.



张寅辉(1990 -),男,河北唐山人,硕士,2017年于中国计量科学研究院获得硕士学位,主要从事纳米薄膜厚度表征和光学性质的研究。
E-mail: zyh3800426@yeah.net



任玲玲(1970 -),女,山东日照人,博士,副研究员,2011年于中国计量科学研究院获得博士学位,主要从事新材料计量技术的研究。
E-mail: renll@nim.ac.cn