

文章编号: 0253-2239(2009)06-1724-05

Er₂O₃ 薄膜的光学常数和介电性能

刘传标¹ 魏爱香^{1*} 刘毅²

(¹广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510060; ²深圳大学物理科学与技术学院, 广东 深圳 518060)

摘要 采用射频磁控反应溅射技术, 在不同的 Ar/O₂ 流量比条件下制备了系列 Er₂O₃ 薄膜样品。采用椭偏光谱和紫外-可见光透射光谱测试分析技术, 研究了 Er₂O₃ 薄膜的折射率、消光系数、透射率和光学带隙等光学常数与制备工艺的关系。研究了不同条件下制备的 Er₂O₃ 薄膜的介电常数和 I~V 特性。结果表明, Er₂O₃ 薄膜的折射率、禁带宽度和介电常数随 Ar/O₂ 流量比的增加而增加, 而消光系数基本不随 Ar : O₂ 流量比的变化而变化。在 Ar : O₂ 流量比为 7 : 1 制备的 Er₂O₃ 薄膜具有较好的物理性能, 在可见红外波段其折射率约 1.81, 消光系数为 3.7×10^{-6} , 禁带宽度 5.73 eV, 介电常数为 10.5。

关键词 薄膜光学; 氧化铒薄膜; 磁控反应溅射; 光学常数; 介电性能

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092906.1724

Optical Constant and Dielectric Properties of Erbium Oxide Thin Films

Liu Chuanbiao¹ Wei Aixiang^{1*} Liu Yi²

¹ Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou,
Guangdong 510060, China

² College of Physics Science & Technology, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China

Abstract Erbium oxide thin films were prepared at different Ar/O₂ flow ratios by reactive radio frequency magnetron sputtering. The optical constant and band gap of the Er₂O₃ thin films were studied by using spectra ellipsometry and ultraviolet-visible spectra. The dielectric properties and current-voltage (I-V) measurements were carried out on various films. The results reveal that the refractive index, band gap and dielectric constants of the Er₂O₃ films increase with increasing Ar:O₂ flow ratios, but the extinction coefficient does not change with that new ratio. The Er₂O₃ films deposited at flow ratios of Ar/O₂ 7 : 1 present the best physical properties. The refractive index of the films is 1.81 in the wavelength range of 500~1000 nm. The band gap is 5.73 eV. The dielectric constants is 10.5.

Key words thin films optics; Er₂O₃ thin films; magnetron sputtering; optical constant ; dielectric properties

1 引言

Er₂O₃ 薄膜由于具有高的介电常数(7~20), 高的电阻率($10^{12} \sim 10^{15}$ Ωcm)和比较大的禁带宽度(4~6 eV)^[1], 低的漏电流密度和高的击穿电压等优良的电学性能, 使它有可能代替 SiO₂ 成为下一代金属-氧化物-半导体场效应晶体管(MOSFET)的氧化物栅极材料^[2,3]; Er₂O₃ 薄膜还具有独特的光学性质, 良好的光致发光和电致发光的特性^[4], 使它在光

纤通信领域表现出很好的特性^[5], 如掺铒光纤放大器(EDFA)^[6,7]具有高增益、低噪音、宽频带等显著优点, 可以取代传统的中继方式对光信号进行透明的全光放大, 使光纤通信不再是受损耗限制的系统。它也是高速大容量光纤通信、光缆电视和光信息网络系统中的关键部件^[8]; Er₂O₃ 薄膜在可见光范围有合适的折射率、较小的消光系数和很好的透光性, 可以用作太阳能电池的减反射涂层, 也可应用于光

收稿日期: 2008-10-07; 收到修改稿日期: 2008-11-07

基金项目: 广东工业大学人才引进基金(052005)资助项目。

作者简介: 刘传标(1984—), 男, 硕士研究生, 主要从事固体电子学与微电子学方面研究。E-mai: liuchuanbiao@yahoo.cn

通信作者: 魏爱香(1964—)女, 教授, 主要从事电子材料与器件的研究。E-mai: weiax@gdut.edu.cn(通信联系人)

学集成电路与光学微机械电子系统等^[9];另外, Er_2O_3 薄膜还有很好的化学稳定性和热稳定性,可以作为保护和防腐涂层^[10]。 Er_2O_3 薄膜作为光电子材料,在电学和光学领域有很好的应用前景,因此,对 Er_2O_3 薄膜的研究引起极大的关注。

Er_2O_3 薄膜的制备技术主要采用分子束外延(MBE)^[11],电子束蒸发^[12],金属有机物化学气相沉积^[13](MOCVD),磁控溅射^[4]和原子束沉积^[14]等薄膜制备方法。在各种制备方法中,人们主要探索工艺条件适应性广,制备温度或后续热处理温度低,与半导体工艺兼容性好的制备技术。本文采用射频磁控反应溅射技术制备 Er_2O_3 薄膜,着重研究反应气体中 $\text{Ar} : \text{O}_2$ 流量比对 Er_2O_3 薄膜的光学常数、介电常数、光能隙等重要物理性能的影响,这些基本物理性能的研究对 Er_2O_3 薄膜在光学和电学领域的应用具有重要的意义。

2 实验

采用射频磁控反应溅射技术,以高纯金属 Er(99.99%)为溅射靶材,Ar 为溅射气体, O_2 为反应气体制备 Er_2O_3 薄膜样品。背底真空中度 1.0×10^{-3} Pa, 工作气压 2.8 Pa, 溅射功率 80 W, 溅射时间 60 min, 衬底温度为室温, 在 Ar 和 O_2 的流量比分别为 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1, 6 : 1 和 7 : 1 的条件下制备 6 个不同的样品。用于椭偏光谱分析的样品以 $n(100)\text{Si}$ 为衬底, 所用仪器为 J. A. Woollam M-2000U 椭偏光谱仪; 用于紫外-可见光透射光谱测试的样品以石英为衬底, 采用日本岛津 UV-3101PC 型分光光度计测试。测试时在参考光路上放有与衬底完全相同的石英片, 以消除衬底的影响; 而用于介电性能分析的样品, 以石英为衬底, 制备成石英 Er/ Er_2O_3 /Er 平板结构的电容器。具体制备过程为: 先在石英衬底上采用磁控溅射法制备金属 Er 作为下电极, 然后用长方形 Mo 片覆盖部分 Er 金属膜。没有覆盖的部分金属 Er 的上面制备 Er_2O_3 薄膜, 然后再在 Er_2O_3 薄膜上制备四个直径为 3 mm 的圆形金属 Er 电极作为电容器的上电极。采用 Keithley-6487 数字源表测量 Er_2O_3 薄膜的 I-V 特性, 采用 TH2810BLCR 测试仪测量样品的电容值, 然后根据平板电容器公式计算得到 Er_2O_3 薄膜的介电常数。

3 结果与讨论

3.1 Er_2O_3 薄膜的光学常数

本文采用椭圆偏振测量和分析技术研究 Er_2O_3

薄膜的光学常数。椭偏测量测定的是光与薄膜相互作用后偏振状态的变化。这种方法是利用光的波动性, 以偏振光在两种介质界面上的反射、折射公式以及光干涉公式为理论基础的。在椭偏法中, 测量得到的是不同波长下的椭偏参数 Ψ 和 Δ , 椭偏参数 Ψ 和 Δ 的定义为^[15]

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (1)$$

其中 R_p 与 R_s 分别为与入射面平行和垂直的菲涅耳反射系数, $\tan \Psi$ 是 p 偏振分量(与入射面平行)与 s 偏振分量(与入射面垂直)因反射引起的振幅衰减, Δ 是 p 分量和 s 分量因反射引起的相位之差。 Ψ 和 Δ 是薄膜的厚度 d 、折射率 n 、消光系数 k 和光波长 λ 的函数。所以从实验上测出 Ψ 和 Δ , 通过建立恰当的物理模型, 利用计算机软件进行椭偏数值反演解谱, 即可求出薄膜的厚度、折射率和消光系数。

椭偏光谱的测试条件为: 起偏角为 45°, 入射角为 70°, 测试波长范围 250 ~ 1000 nm。采用 WVASE32 软件进行解谱分析。图 1 给出了在 $\text{Ar} : \text{O}_2$ 流量比为 2 : 1 的条件下制备的 Er_2O_3 薄膜的椭偏参数(Ψ, Δ)的测试和解谱拟合曲线。根据测试数据, 建立了 Si/ Er_2O_3 致密层 / Er_2O_3 表面粗糙层 / 空气多层模型, 先用 Cauchy 模型解出厚度和折射率范围, 然后再用 Tauc-Lorentz 谐振子模型拟合。表面粗糙层用有效介质近似模型拟合, 对实验数据进行反演运算, 得到不同工艺条件下制备的 Er_2O_3 薄膜的厚度, 表面粗糙层的厚度(见表 1)。折射率 n 和消光系数 k 随波长的变化如图 2 所示。由表 1 计算可得出, 所制备的 Er_2O_3 薄膜的表面粗糙层厚度平均为 3.04 nm, 表明磁控溅射法制备的薄膜表面较光滑, 每个样品的溅射时间为 60 min, 计算得出薄膜的平均生长速率为 2.4 nm/min。

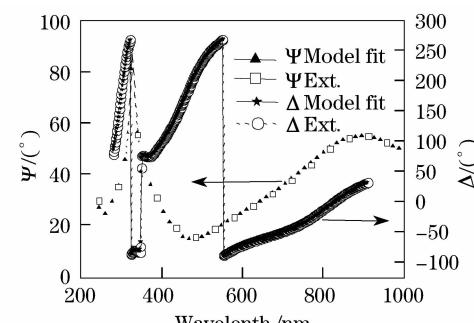
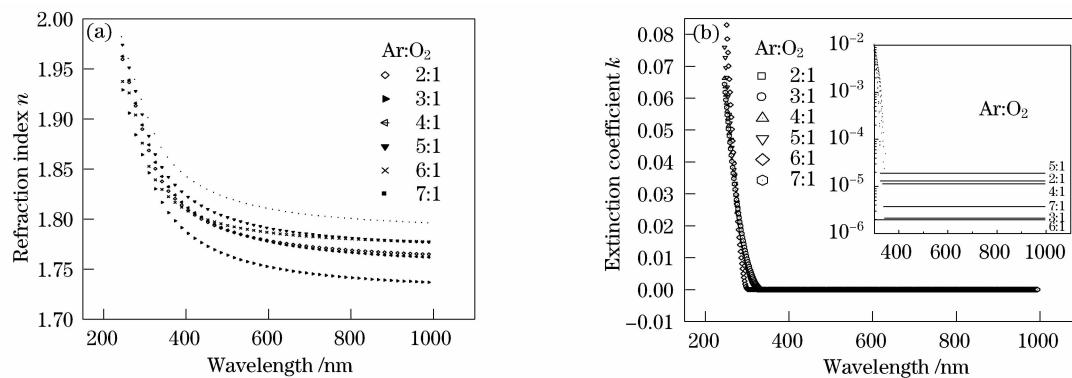


图 1 Er_2O_3 薄膜的椭偏参数测试谱和数值反演谱

Fig. 1 Measured and fitted spectra ellipsometry of Er_2O_3 film

图 2 不同工艺条件下制备的 Er_2O_3 薄膜 n 和 k 随波长的变化曲线Fig. 2 n and k of Er_2O_3 thin films deposited at different Ar : O₂ ratios

从图2(a)可以看到,在250~350 nm的紫外波段, Er_2O_3 薄膜的折射率 n 随波长的增加急剧下降;在350~700 nm的可见光波段,折射率随波长的增加缓慢减小,而在700~1000 nm的红外波段,折射率基本保持常数。制备工艺中 Ar : O₂ 流量比的不同,对 Er_2O_3 薄膜的折射率有一定影响。总体来看,随着反应气体中 Ar 气的增加,在可见和红外波段薄膜的折射率增加,不同样品在波长 550 nm 处所对应的折射率见表 1。图 2(b)是不同样品的消光系数 k 谱,消光系数 k 的大小反映薄膜材料对光的吸收程度。在250~325 nm的紫外波段,消光系数从0.08急剧下降到0.001,表明 Er_2O_3 薄膜对紫外光有较强的吸收。如果定义消光系数大于0.001对应的起始波长为 Er_2O_3 薄膜的吸收边 λ_0 ,则由图 2(b)得到的不同工艺条件下制备的样品的吸收边 λ_0 见表 1。在350~1000 nm的可见及红外波段[见图 2(b)的插图], k 基本不随波长变化,说明在此波段 Er_2O_3 薄膜的透光性很好,不同条件下制备的样品在透明区的消光系数见表 1,其平均大小为 9.7×10^{-6} 。Maria^[16]采用 MOCVD 技术制备的 Er_2O_3 薄膜,其折射率随波长的变化趋势与本文的结果是一致的。但在可见和红外波段的折射率近似为 2.0,

吸收边对应的光学带隙为 4.7 eV,电子束蒸发技术制备的 Er_2O_3 薄膜的折射率为 1.78~1.83^[17], Er_2O_3 单晶在波长 589.3 nm 的折射率为 1.96^[18]。这主要由于 MOCVD 技术制备的 Er_2O_3 薄膜是多晶态结构,本文用磁控溅射技术制备的 Er_2O_3 薄膜在退火前是非晶态结构,因此相应的折射率较小。

3.2 Er_2O_3 薄膜的禁带宽度

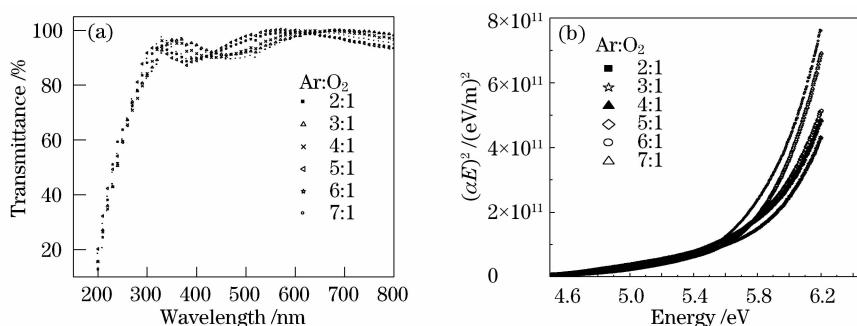
图 3 为在石英衬底上溅射生长的 Er_2O_3 薄膜样品的紫外-可见光透射光谱。测试时在参考光路上放有与衬底完全相同的石英片,所以图 3(a)中的透射率已经消除了衬底的影响。从图 3(a)可以看出样品在 300~800 nm 范围内的透射率大于 90%,具有很好的透光性,在 300 nm 以下波段出现很强的吸收边,与前面消光系数分析得到的结果是一致的。

当强度为 I_0 的光经过厚度为 d ,吸收系数为 α 的薄膜后,根据朗伯定律,透射光的强度变为 I :

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2)$$

固体薄膜材料的吸收系数主要是随光波长而变,其它因素影响较小。在可见-紫外透射光谱中,透射比定义为

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

图 3 Er_2O_3 薄膜的紫外-可见光透射光谱Fig. 3 Transmittance spectra in UV-visible of Er_2O_3 thin films

由公式(2)和(3)可得

$$\alpha = -\frac{\ln T}{d} \quad (4)$$

根据公式(4),由透射率 T 和薄膜厚度 d ,可计算得到薄膜的吸收系数 $\alpha(\lambda)$

对于直接带隙的固体,在直接跃迁中,吸收系数与光子能量的关系为^[19]

$$(\alpha E)^2 = A(E - E_g) \quad (5)$$

其中 A 为常数, E 为光子能量, E_g 为材料的禁带宽度。在吸收边附近做 α^2-E 曲线如图 3(b)所示,其曲线的线性部分在 E 轴上的截距即为 Er_2O_3 薄膜的禁带宽度 E_g 。由此得到的不同样品的 E_g 见表 1。禁带宽度随 $\text{Ar}:\text{O}_2$ 流量比的增加而增大,在 $\text{Ar}:\text{O}_2$ 流量比为 7:1 时得到最大禁带宽度为 5.73 eV。

3.3 Er_2O_3 薄膜的介电性能

在 $\text{Ar}:\text{O}_2$ 流量比为 5:1, 6:1, 7:1 的条件下, 制备了 $\text{Er}/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Er}$ 结构的平板电容器, 用 LCR 测试仪测出其电容, 根据平板电容器的电容公式:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d} \quad (6)$$

其中 C 为电容, A 为电容器的面积, d 为 Er_2O_3 薄膜的厚度, ϵ 为 Er_2O_3 薄膜的相对介电常数, ϵ_0 为真空

介电常数。由测出的厚度 d , 面积 A 和电容 C , 计算出不同 $\text{Ar}:\text{O}_2$ 流量比条件下制备的 Er_2O_3 薄膜的相对介电常数见表 1。随着 $\text{Ar}:\text{O}_2$ 流量比的增加, 薄膜的介电常数增加, Er_2O_3 薄膜的介电常数为 7.7~10.5。同时测量了样品的 J-V 特性曲线如图 4 所示。

根据 J-V 特性曲线知, 样品的漏电流密度比较低, 特别是对于 $\text{Ar}:\text{O}_2$ 流量为 6:1 的样品, 其漏电流密度只有 10^{-9} A/cm^2 , 但击穿场强只有 0.01 MV/cm, 有关 Er_2O_3 薄膜的介电性能和击穿机理, 正在进行进一步的研究和分析。

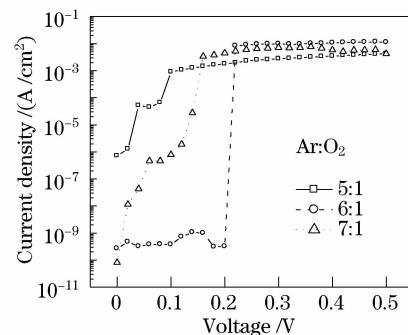


图 4 $\text{Er}/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Er}$ MIM 电容的 J-V 特性曲线

Fig. 4 J-V curves of the $\text{Er}/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Er}$ MIM capacitance

表 1 不同 Ar/O_2 流量比下制备的 Er_2O_3 薄膜的物理性能

Table 1 Characterization of Er_2O_3 films deposited at various Ar/O_2 ratios

$\text{Ar}:\text{O}_2$	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1	7:1
Rough thickness of $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{nm}$	2.85	1.49	3.22	4.98	2.93	2.79
Dense layer of $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{nm}$	148.90	176.34	165.72	138.24	146.36	180.84
Refractive index at the wavelength of 550 nm	1.78	1.76	1.78	1.80	1.79	1.81
Extinction coefficient of transparent area / 10^{-5}	1.3	0.21	1.1	1.9	0.19	0.37
Absorption edge /nm	314.52	327.27	322.49	314.52	297.01	325.68
Band gap E_g/eV	5.58	5.68	5.66	5.62	5.69	5.71
Relative dielectric constant	—	—	—	7.7	9.3	10.5

4 结 论

采用射频磁控反应溅射技术在不同 $\text{Ar}:\text{O}_2$ 流量比的条件下制备了 Er_2O_3 薄膜, 研究了 $\text{Ar}:\text{O}_2$ 流量比对 Er_2O_3 薄膜的光学常数和介电性能的影响。

Er_2O_3 薄膜的折射率 n 在紫外波段随波长的增加急剧下降, 在可见光波段随波长增加缓慢减小, 在红外波段基本不随波长而变。总体来看随着工作气体中 Ar 气比例的增加, 折射率增大。在波长 550 nm 处对应的折射率最大值为 1.81。

Er_2O_3 薄膜的消光系数 k 在 250~350 nm 的紫外波段, k 随波长的增加急剧减小; 在 350~1000 nm 的可见及红外波段内其平均大小为 9.7×10^{-6} 。表明在 Er_2O_3 薄膜在可见光和红外波段的透光性很好。

透射光谱表明, Er_2O_3 薄膜在 300~800 nm 范围内的透射率大于 90%, 禁带宽度 E_g 大于 5.5 eV。

Er_2O_3 薄膜的静电介电常数随 Ar/O_2 流量比的增加而增大, 在 $\text{Ar}:\text{O}_2$ 流量比为 7:1 时, 静电介电常数为 10.5。

参 考 文 献

- 1 V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, F. Edelmann. Characteristics of electron-beam-gun-evaporated Er_2O_3 thin films as gate dielectrics for silicon[J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(10): 5447~5449
- 2 Mikhelashvili V., Eisenstein G., Edelman F.. Structural properties and electrical characteristics of electron-beam gun evaporated erbium oxide films[J]. *Appl. Phys.*, 2004, **80**(12): 2156~2158
- 3 M. P. Singh, C. S. Thakur, K. Shalini *et al.*. Structural and electrical characterization of erbium oxide films grown on Si. 100. by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(14): 2889~2891
- 4 M. Miritello, R. Lo Savio, A. M. Piro *et al.*. Optical and structural properties of Er_2O_3 films grown by magnetron sputtering[J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(1): 013502.
- 5 Wenxiu Que, Y. Zhou, Y. L. Lam *et al.*. Photoluminescence of erbium oxide nanocrystals/ TiO_2/γ -glycidoxypyropyltrimethoxysilane (GLYMO) composite sol-gel thin films derived at low temperature[J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(5): 3058~3060
- 6 Wu Bo, Liu Yongzhi, Zhang Qianshu *et al.*. High efficient narrow linewidth fiber laser based on fiber grating fabry-perot cavity[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(3): 350~353
- 伍 波, 刘永智, 张谦述 等. 基于光纤光栅法布里-拍罗腔的高效窄线宽光纤激光器[J]. 中国激光, 2007, **34**(3): 350~353
- 7 Wang Pinghe, Liao Xian, Rao Yunjiang. A novel self-exciting brillouin erbium-doped fiber laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(12): 2200~2204
- 汪平河, 廖弦, 饶云江. 一种新型自激布里渊掺铒光纤激光器[J]. 光学学报, 2007, **27**(12): 2200~2204
- 8 E. V. Vanin, A. M. Grishinb, S. I. Khartsev *et al.*. Broadband photoluminescence from pulsed laser deposited Er_2O_3 films[J]. *Journal of Luminescence*, 2006, **121**: 256~258
- 9 V. A. Rozhkov, M. A. Rodionov. Antireflection properties of erbium oxide films[J]. *Tech. Phys. Lett.*, 2005, **31**(1): 77~78
- 10 K. M. Hubbard, B. F. Espinoza, Corrosion-resistant erbium oxide coatings by organometallic chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **366**(1~2): 175~180
- 11 S. Chen, Y. Y. Zhu, R. Xu *et al.*. Superior electrical properties of crystalline Er_2O_3 films epitaxially grown on Si substrates[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(22): 222902-1~222902-3
- 12 V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, F. Edelmann *et al.*. Structural and electrical properties of electron beam gun evaporated Er_2O_3 insulator thin films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **95**(2): 613~620
- 13 M. P. Singh, C. S. Thakur, K. Shalini *et al.*. Structural and electrical characterization of erbium oxide films grown on Si. 100. by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(14): 2889~2891
- 14 J. Paivasaari, J. Niinisto, K. Arstila *et al.*. High growth rate of erbium oxide thin films in atomic layer deposition from $(\text{CpMe})_3\text{Er}$ and water precursors[J]. *Chem. Vapor. Depos.*, 2005, **11**(10): 415~419
- 15 Azzam N. M. A., Bashara N. M.. *Ellipsometry and Polarized Light*[M]. North-Holland publishing Co., 1977
- 16 Maria M. Giangregorio, Alberto Sacchetti, Maria Losurdo *et al.*. Correlation between structure and properties of Er_2O_3 nanocrystalline thin films [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(19~25): 2853~2857
- 17 V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, F. Edelman *et al.*. Structural and electrical properties of electron beam gun evaporated Er_2O_3 insulator thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(2): 613~620
- 18 O. Medenbach, D. Dettmar, R. D. Shannon *et al.*. Refractive index and optical dispersion of rare earth oxides using a small-prism technique[J]. *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.*, 2001, **3**(3): 174~177
- 19 Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng. *Semiconductor Physics* [M]. Beijing: Publishing House Of Electronics Industry (Edition 7), 2008, 319
- 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学[M]. 北京: 电子工业出版社, (第 7 版) 2008, 319