

# 离子束溅射氧化铪薄膜的能带特性

刘华松<sup>1,2</sup>, 王利栓<sup>1,2</sup>, 杨 霄<sup>1</sup>, 刘丹丹<sup>1</sup>, 姜承慧<sup>1</sup>, 姜玉刚<sup>1</sup>, 季一勤<sup>1,2\*</sup>, 张 锋<sup>1</sup>, 陈德应<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 中国航天科工飞航技术研究院天津航技术物理研究所天津市薄膜光学重点实验室, 天津 300308;

<sup>2</sup> 哈尔滨工业大学光电子技术研究所可调谐激光技术国防科技重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080

**摘要** 氧化铪是高激光损伤阈值薄膜领域内一种重要的高折射率材料,其禁带宽度和 Urbach 带尾宽度直接影响到薄膜的吸收和激光损伤阈值。针对离子束溅射沉积法制备的氧化铪薄膜,以基板温度、离子束电压、离子束电流和氧气流量为主要制备参数,提出了基于正交实验的光学带隙调整方法,并采用 Cody-Lorentz 介电常数模型表征了薄膜的禁带宽度和带尾宽度。研究结果表明,当置信概率为 90% 时,在影响氧化铪薄膜禁带宽度的制备因素中,影响权重从大到小依次为基板温度、离子束电流和氧气流量,采用低基板温度、中等离子束电流和低氧气流量制备参数组合,可以获得高禁带宽度的氧化铪薄膜;对带尾宽度影响最大的制备参数是基板温度,其他参数影响不显著,在高基板温度下可以获得较低的带尾宽度,这表明氧化铪薄膜的无序度较低。

**关键词** 材料; 氧化铪薄膜; 离子束溅射; 光学带隙; 调整方法

**中图分类号** TN305.8 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/AOS201737.0231001

## Energy Band Properties of Hafnium Oxide Thin Films Fabricated by Ion Beam Sputtering Technique

Liu Huasong<sup>1,2</sup>, Wang Lishuan<sup>1,2</sup>, Yang Xiao<sup>1</sup>, Liu Dandan<sup>1</sup>, Jiang Chenghui<sup>1</sup>  
Jiang Yugang<sup>1</sup>, Ji Yiqin<sup>1,2</sup>, Zhang Feng<sup>1</sup>, Chen Deying<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Aerodynamic Technology Academy of China Aerospace Science and Industry Corporation, Tianjin 300308, China;

<sup>2</sup> National Key Laboratory of Science and Technology on Tunable Laser, Institute of Opto-Electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150080, China

**Abstract** HfO<sub>2</sub> is used as one of the most important high refractive index materials in the field of high laser damage threshold thin films. The band gap and the Urbach energy impact absorption and laser damage threshold directly. The HfO<sub>2</sub> thin film is prepared by ion beam sputtering, and the technical parameters include the substrate temperature, the ion beam voltage, the ion beam current and the oxygen flow rate. The adjustment method for the optical gap is proposed based on the orthogonal experiment, and the Cody-Lorentz dielectric model is used to characterize the band gap and the Urbach energy. The results show that, when the confidence probability is 90%, the most influential preparative parameters for the band gap of the HfO<sub>2</sub> thin film are listed as the substrate temperature, the ion beam current, and the oxygen flow rate. The wider band gap of the HfO<sub>2</sub> can be obtained by the combination of the lower substrate temperature, the moderate ion beam current, and the lower oxygen flow rate. The Urbach energy is influenced mostly by the substrate temperature, and other parameters have no notable influence. The lower Urbach energy can be obtained at the higher substrate temperature, which indicates that the HfO<sub>2</sub> thin film has lower degree of disorder.

**Key words** materials; HfO<sub>2</sub> thin film; ion beam sputtering; optical band gap; adjustment method

**OCIS codes** 310.6188; 240.0310; 240.2130; 310.6860

**收稿日期:** 2016-08-29; **收到修改稿日期:** 2016-09-29

**基金项目:** 国家自然科学基金(61405145,61235011)、天津市自然科学基金(15JCZDJC31900)、中国博士后科学基金(2014M560104,2015T80115)

**作者简介:** 刘华松(1980—),男,博士,研究员,主要从事高性能、特种光学薄膜的设计、制备与测试技术、固体薄膜光谱学等方面的研究。E-mail: liuhuasong@hotmail.com

\* **通信联系人.** E-mail: ji\_yiqin@yahoo.com

## 1 引 言

氧化铪( $\text{HfO}_2$ )是紫外到近红外波段重要的高折射率材料之一,具有较高的禁带宽度和高激光损伤阈值,且耐腐蚀、易于制备,在激光光学薄膜尤其是在高损伤阈值激光薄膜技术领域具有广泛的应用。将氧化铪薄膜与低折射率的二氧化硅薄膜组合,可以用来制作高反射薄膜、减反射薄膜、偏振分光薄膜、滤光薄膜等多种功能的光学薄膜元件。氧化铪薄膜的制备方法主要有电子束蒸发、离子束溅射、磁控溅射、原子层沉积等物理气相沉积技术<sup>[1-4]</sup>,其中离子束溅射制备的氧化铪薄膜具有吸收小、无定形结构、光学散射低、缺陷密度小等优点,已经成为制备氧化铪薄膜的重要工艺方法。

在不考虑薄膜杂质的条件下,已经证明氧化铪薄膜的激光损伤阈值与其光学带隙特性直接相关。近几年来,研究人员主要致力于氧化铪薄膜的色散模型研究,Sancho-Parramon等<sup>[5]</sup>提出的基于复合Cody-Lorentz模型的介电常数表征模型已经得到应用,可以通过反演计算得到薄膜的禁带宽度和Urbach带尾特性;随后Franta等<sup>[6]</sup>基于电子能带结构提出了联合态密度色散模型,该模型增加了散射损耗的指数形式,进一步丰富了氧化铪薄膜的特性表征方法。在离子束溅射制备氧化铪薄膜研究方面,Aygun等<sup>[7]</sup>研究了直流溅射法制备的氧化铪薄膜的特性,从溅射功率、氧气/空气体积比和基板温度参数出发,系统地研究了薄膜的光学特性、X射线衍射结构和X射线光电子能谱特性与制备参数的关系。张文杰等<sup>[8]</sup>研究了双离子束溅射制备的氧化铪薄膜的光学和结构特性;Liu等<sup>[9]</sup>研究了离子束溅射制备参数与薄膜光学特性之间的关联性。在氧化铪薄膜带隙特性方面,目前的研究仅给出了带隙的初步结果,并未给出其带隙特性与制备参数的具体关联性,对其光学带隙的调控方法也鲜有报道。

本文研究了离子束溅射技术制备的氧化铪薄膜的带隙特性,基于正交实验方法,得到了氧化铪薄膜光学带隙特性与制备参数之间的关系,分析获得了氧化铪薄膜光学带隙调整的基本方法,研究结果可指导离子束溅射技术制备高损伤阈值的氧化铪薄膜。

## 2 薄膜带隙表征方法

光学薄膜带隙的测量方法有很多,如光谱吸收法、霍尔系数法、光电压法、光声光谱法、X射线测晶格常数法、光致发光法、阴极荧光法等。光谱吸收法是目前光学薄膜带隙研究的首选方法,该方法主要有两种,一种是通过其吸收光谱直接计算,另一种是通过其光谱反演计算出介电常数,通过介电常数色散方程直接获得薄膜的带隙特性。目前人们已经以电子带间跃迁理论为基础,建立了介电常数的Cody-Lorentz模型<sup>[10]</sup>,通过光谱拟合出介电常数方程系数,即可获得薄膜的带隙特征。该模型中介电常数虚部可表示为

$$\epsilon_2(E) = \begin{cases} G(E) \frac{AE_0\Gamma E}{(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2}, & E > E_t \\ \frac{E_1}{E} \exp\left[\frac{(E - E_t)}{E_u}\right], & E \leq E_t \end{cases}, \quad (1)$$

$$G(E) = \frac{(E - E_g)^2}{(E - E_g)^2 + E_p^2}, \quad (2)$$

$$E_t = E_1 G_t(E) L_t(E), \quad (3)$$

式中 $E$ 为光子能量(eV), $E_0$ 、 $A$ 、 $E_g$ 和 $\Gamma$ 分别为带间跃迁中心的光子能量、光学跃迁矩阵元、禁带宽度和带宽; $E_t$ 是Urbach带尾跃迁与带间跃迁之间的界限能量,能量小于 $E_t$ 的区域是带尾跃迁吸收,而能量大于 $E_t$ 的区域则是带间跃迁; $E_p$ 是第二跃迁能量,大于此值的光子吸收为洛伦兹吸收线型; $E_u$ 为Urbach带尾宽度,是材料结构无序度和缺陷密度的重要表征参数; $E_1$ 表示介电常数虚部 $\epsilon_2$ ,在 $E = E_t$ 处连续; $G(E)$ 是通过常数偶极子逼近的态密度函数。介电常数的实部 $\epsilon_1$ 可通过Kramers-Kronig变换得到:

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{E' \epsilon_2(E')}{E'^2 - E^2} dE', \quad (4)$$

式中 $\epsilon_\infty$ 是高频介电常数, $P$ 表示柯西主值积分, $E'$ 是光子能量变量, $\epsilon_2$ 是复介电常数的虚部。该模型可表征光学薄膜材料从紫外到可见光波段的介电常数色散。通过测量薄膜的光谱(透射率、反射率或吸收率,或者椭圆偏振光谱),基于基底-薄膜的物理与数学计算模型,反演计算得到介电常数方程中的系数<sup>[11]</sup>,得到薄膜的两个重要能带特性,薄膜材料的禁带宽度 $E_g$ 和Urbach带尾宽度 $E_u$ 。

### 3 实验过程与结果

使用离子束溅射沉积的方式制备氧化铪薄膜,实验装置示意图如图 1 所示。采用在直接溅射高纯金属铪过程中再氧化的方法获得氧化铪薄膜(靶材纯度大于 99.9%),在薄膜制备过程中,将高纯氧气(氧气纯度大于 99.999%)直接充入真空室内靶材表面。氧气流量可控制的范围为 0~50 mL/min(标准状态);主溅射离子源为 16 cm 口径的射频离子源,离子束电压的工作范围为 300~1300 V,离子束电流的可调范围为 150~650 mA;采用石英灯辐射加热基板,加热温度调节范围从室温到 250 ℃。在采用离子束溅射沉积法制备氧化铪薄膜过程中,对薄膜特性影响较大的制备参数有基板温度、离子束电压、离子束电流和氧气流量,本文主要对上述 4 种制备参数进行研究。样品的基底为表面超光滑的远紫外石英玻璃( $\Phi 40\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ ),表面粗糙度优于 0.3 nm,有助于降低表面粗糙度带来的散射,单面抛光和双面抛光的基底分别用于光谱反射率和光谱透射率的测量。

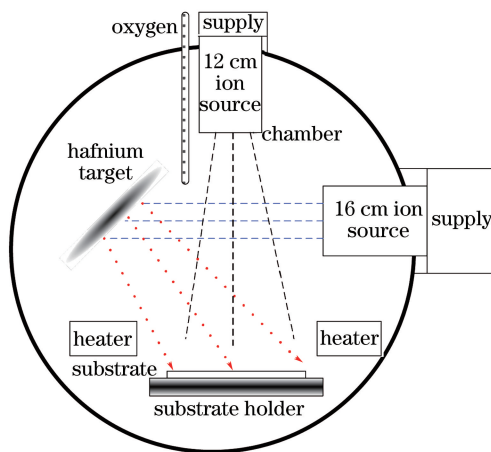


图 1 离子束溅射沉积实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of the ion beam sputtering deposition experiment device

为了获得薄膜带隙特性与薄膜制备参数之间的关系,在氧化铪薄膜的带隙实验中采用正交实验法。将 4 个主要的制备参数作为正交实验设计因素,在每个参数下选择 3 个水平,构成表 1 所示的正交实验设计表,表中给出了制备参数的代号和水平值。按照表 1 的基本因素和水平值,利用  $L_9(3^4)$  正交实验表进行实验设计<sup>[12]</sup>,共需要进行 9 次实验,每次实验的具体参数如表 2 所示。

表 1 氧化铪薄膜实验制备参数和水平选择

Table 1 Selection of preparative parameters and their levels in preparing  $\text{HfO}_2$  thin film

Level	Substrate temperature		Ion beam voltage		Ion beam current		Oxygen flow rate	
	Value / $^{\circ}\text{C}$	Symbol	Value /V	Symbol	Value /mA	Symbol	Value /(mL/min)	Symbol
1	25	A1	600	B1	300	C1	25	D1
2	100	A2	900	B2	450	C2	35	D2
3	180	A3	1200	B3	600	C3	45	D3

表 2 氧化铪薄膜正交实验结果

Table 2 Design of orthogonal experiment for  $\text{HfO}_2$  thin films

Experiment No.	Parameter combination	Substrate temperature / $^{\circ}\text{C}$	Ion beam voltage /V	Ion beam current /mA	Oxygen flow rate /(mL/min)	Deposition time /(10 <sup>3</sup> s)
1	A1B1C1D1	25	600	300	25	14.0
2	A1B2C2D2	25	900	450	35	7.5
3	A1B3C3D3	25	1200	600	45	4.5
4	A2B1C2D3	100	600	450	45	10.0
5	A2B2C3D1	100	900	600	25	5.0
6	A2B3C1D2	100	1200	300	35	10.5
7	A3B1C3D2	180	600	600	35	7.5
8	A3B2C1D3	180	900	300	45	13.5
9	A3B3C2D1	180	1200	450	25	7.0

分别对表 2 中的 9 组实验结果进行光谱反射率和透射率测量。透/反射光谱测试使用 Lambda 900 分光光度计,光谱透射率测量精度为 $\pm 0.5\%$ ,光谱反射率测试精度为 $\pm 0.8\%$ ,测试的波长范围为 300~1200 nm,扫描速度为 150 nm/s,测试波长间隔为 1 nm,光斑大小为 6 mm $\times$ 8 mm。氧化铪薄膜的反射率与透射率光谱的测试结果如图 2 所示,基于反射率与透射率复合目标进行光学常数反演计算的拟合结果也在图 2 中给出其中,R-exp 为测试得到的反射率,R-mod 为反演计算后得到的反射率的拟合结果,T-exp 为测试得到的透过率,T-mod 为反演计算后得到的透过率的拟合结果。

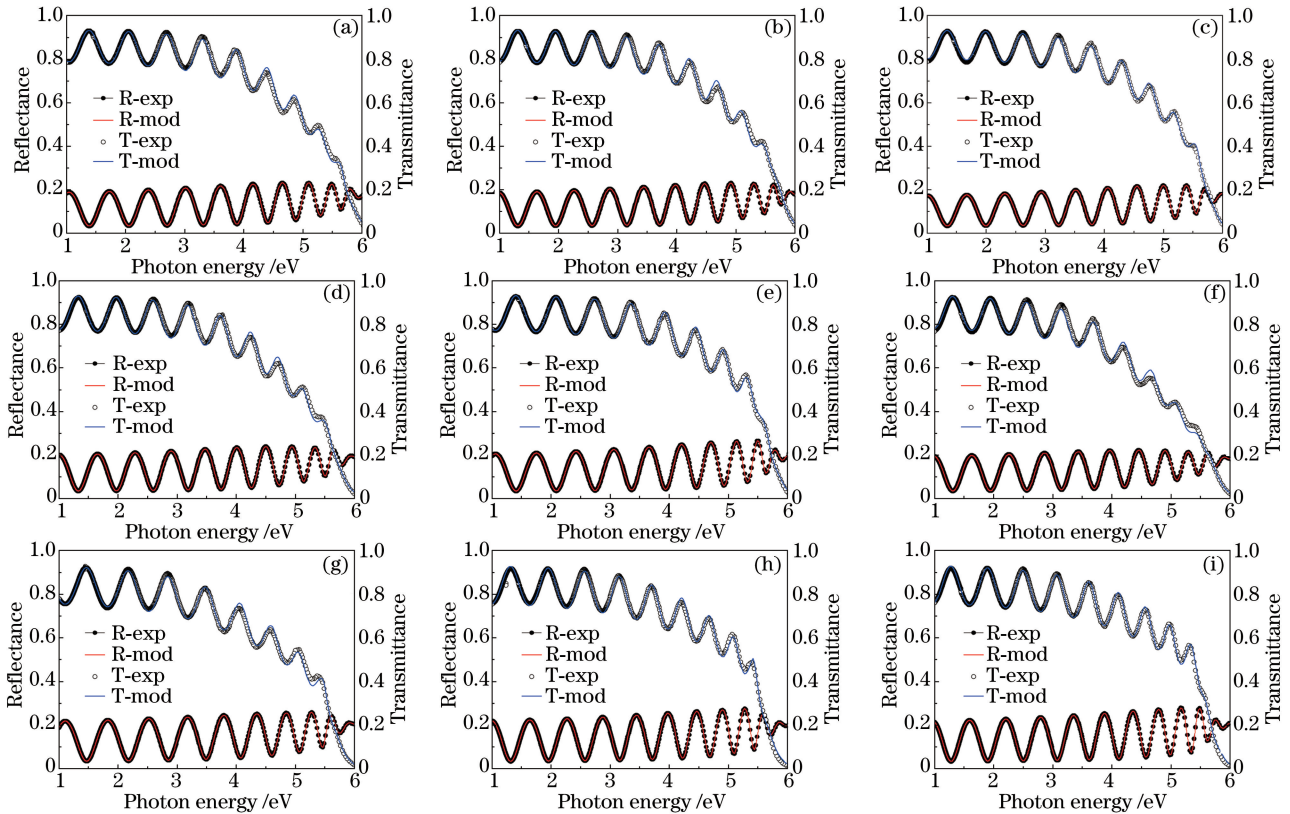


图 2 氧化铪薄膜的光谱反射率与透射率测试结果。(a)实验 1(A1B1C1D1);(b)实验 2(A1B2C2D2);(c)实验 3(A1B3C3D3);  
(d)实验 4(A2B1C2D3);(e)实验 5(A2B2C3D1);(f)实验 6(A2B3C1D2);(g)实验 7(A3B1C3D2);  
(h)实验 8(A3B2C1D3);(i)实验 9(A3B3C2D1)

Fig. 2 Reflectance and transmittance of HfO<sub>2</sub> thin film. (a) Experiment No. 1 (A1B1C1D1); (b) Experiment No. 2 (A1B2C2D2); (c) Experiment No. 3 (A1B3C3D3); (d) Experiment No. 4 (A2B1C2D3); (e) Experiment No. 5 (A2B2C3D1); (f) Experiment No. 6 (A2B3C1D2); (g) Experiment No. 7 (A3B1C3D2); (h) Experiment No. 8 (A3B2C1D3); (i) Experiment No. 9 (A3B3C2D1)

#### 4 分析与讨论

采用光谱透射率和反射率作为反演计算的复合目标,利用(1)~(4)式作为介电常数色散模型,通过非线性数值优化算法对薄膜的介电常数进行反演计算,得到(1)式中的禁带宽度  $E_g$  和带尾宽度  $E_u$  两个参数,表 2 中正交实验的反演计算结果如表 3 所示。

表 3 氧化铪薄膜的带隙特性测试结果

Table 3 Band gap characteristics test results of HfO<sub>2</sub> thin film

Experiment No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Band gap /eV	4.9702	4.9603	4.9766	4.9603	4.9114	4.8598	4.9314	4.9469	5.0165
Urbach energy /eV	0.664	0.684	0.604	0.668	0.598	0.784	0.564	0.478	0.419

通过正交表进行了 9 次实验,得到的实验结果为  $y_i$ ,每个因素下的水平和  $K$  的表达式分别为<sup>[12]</sup>

$$K_A^{(1)} = y_1 + y_2 + y_3; K_B^{(1)} = y_1 + y_4 + y_7; K_C^{(1)} = y_1 + y_6 + y_8; K_D^{(1)} = y_1 + y_5 + y_9;$$



$$\begin{aligned} K_A^{(2)} &= y_4 + y_5 + y_6; K_B^{(2)} = y_2 + y_5 + y_8; K_C^{(2)} = y_2 + y_4 + y_9; K_D^{(2)} = y_2 + y_6 + y_7; \\ K_A^{(3)} &= y_7 + y_8 + y_9; K_B^{(3)} = y_3 + y_6 + y_9; K_C^{(3)} = y_3 + y_5 + y_7; K_D^{(3)} = y_3 + y_4 + y_8; \end{aligned} \quad (5)$$

式中 A、B、C 和 D 分别表示了实验因素,上标为水平序号。由(5)式的每一项除以水平数 3,得到水平均值  $k$  为

$$\begin{aligned} k_A^{(1)} &= K_A^{(1)}/3; k_B^{(1)} = K_B^{(1)}/3; k_C^{(1)} = K_C^{(1)}/3; k_D^{(1)} = K_D^{(1)}/3; \\ k_A^{(2)} &= K_A^{(2)}/3; k_B^{(2)} = K_B^{(2)}/3; k_C^{(2)} = K_C^{(2)}/3; k_D^{(2)} = K_D^{(2)}/3; \\ k_A^{(3)} &= K_A^{(3)}/3; k_B^{(3)} = K_B^{(3)}/3; k_C^{(3)} = K_C^{(3)}/3; k_D^{(3)} = K_D^{(3)}/3. \end{aligned} \quad (6)$$

每个因素下的极差  $R$  的表达式分别为

$$\begin{cases} R_A = \max [k_A^{(1)}, k_A^{(2)}, k_A^{(3)}] - \min [k_A^{(1)}, k_A^{(2)}, k_A^{(3)}] \\ R_B = \max [k_B^{(1)}, k_B^{(2)}, k_B^{(3)}] - \min [k_B^{(1)}, k_B^{(2)}, k_B^{(3)}] \\ R_C = \max [k_C^{(1)}, k_C^{(2)}, k_C^{(3)}] - \min [k_C^{(1)}, k_C^{(2)}, k_C^{(3)}] \\ R_D = \max [k_D^{(1)}, k_D^{(2)}, k_D^{(3)}] - \min [k_D^{(1)}, k_D^{(2)}, k_D^{(3)}] \end{cases} \quad (7)$$

$Q_A$ 、 $Q_B$ 、 $Q_C$ 、 $Q_D$  分别为不同因素下的偏差平方和,表达式分别为

$$\begin{cases} Q_A = \frac{(K_A^{(1)})^2 + (K_A^{(2)})^2 + (K_A^{(3)})^2}{3} - \frac{(\sum_{i=1}^9 y_i)^2}{9} \\ Q_B = \frac{(K_B^{(1)})^2 + (K_B^{(2)})^2 + (K_B^{(3)})^2}{3} - \frac{(\sum_{i=1}^9 y_i)^2}{9} \\ Q_C = \frac{(K_C^{(1)})^2 + (K_C^{(2)})^2 + (K_C^{(3)})^2}{3} - \frac{(\sum_{i=1}^9 y_i)^2}{9} \\ Q_D = \frac{(K_D^{(1)})^2 + (K_D^{(2)})^2 + (K_D^{(3)})^2}{3} - \frac{(\sum_{i=1}^9 y_i)^2}{9} \end{cases} \quad (8)$$

所有实验结果的总偏差平方和为

$$Q_T = \sum_{i=1}^9 \left( y_i - \frac{\sum_{i=1}^9 y_i}{9} \right)^2 \quad (9)$$

实验结果的总偏差平方和  $Q_T$  为实验误差平方和  $Q_E$  与各个因素的偏差平方和相加:

$$Q_T = Q_A + Q_B + Q_C + Q_D + Q_E \quad (10)$$

偏差平方和除以其对应的自由度可以得到各因素的方差估计值:

$$S_A^2 = Q_A/f_A, S_B^2 = Q_B/f_B, S_C^2 = Q_C/f_C, S_D^2 = Q_D/f_D, S_E^2 = Q_E/f_E \quad (11)$$

定义统计量为

$$F_A = S_A^2/S_E^2, F_B = S_B^2/S_E^2, F_C = S_C^2/S_E^2, F_D = S_D^2/S_E^2 \quad (12)$$

实验设计是全因素的满列正交表,在这样的情况下选择最小的误差平方和作为  $Q_E$ <sup>[13]</sup>,每个因素下的偏差平方和与误差平方和的自由度为  $f_A = f_B = f_C = f_D = f_E = 2$ 。分别对每个因素进行分析,在  $\alpha$  的置信概率下,如果  $F \geq F_{1-\alpha}(2, 2)$ ,则说明在该置信概率下因素对结果具有明显作用。

对表 3 中的数据进行正交实验的极差分析和方差分析。通过带隙特性的极差分析,得到制备参数对氧化铪薄膜带隙影响的权重,通过对带隙特性的方差分析,可以进一步确定在一定的置信概率下,制备参数对带隙特性影响的显著性。图 3 和图 4 分别为氧化铪薄膜禁带宽度与带尾宽度的极差分析结果,表 4 和表 5 为方差分析结果。

首先,讨论氧化铪薄膜的禁带宽度  $E_g$  特性。对表 4 进行极差分析,得到极差值  $R(\text{基板温度}) > R(\text{离子束电流}) > R(\text{氧气流量}) > R(\text{离子束电压})$ ,说明影响禁带宽度的制备参数权重从大到小依次为基板温度、离子束电流、氧气流量和离子束电压,如图 3 所示。方差分析结果显示,离子束电压的方差估计值较其他三

个参数小,因此在正交分析中视为实验误差项。因此,在基板温度、离子束电流、氧气流量 3 个制备参数下,从禁带宽度的  $F$  统计值来看,当置信概率为 90% 时,3 个制备参数对薄膜禁带宽度特性影响显著。从同一制备因素下不同水平的  $K$  值来看,若要获得较大禁带宽度的氧化铪薄膜,根据正交实验的结果判断,需要选择低的基板温度、中间离子束电流和低氧气流量,如制备参数组合  $A_1C_2D_1$ ,说明氧气流量对禁带宽度的贡献并不显著。因此,从实验结果来看,采用离子束溅射高纯铪靶制备氧化铪的过程容易发生氧化,化学计量比的缺失现象不明显。在置信概率大于 90% 时,4 个制备参数对禁带宽度的影响已经无法精确获得。

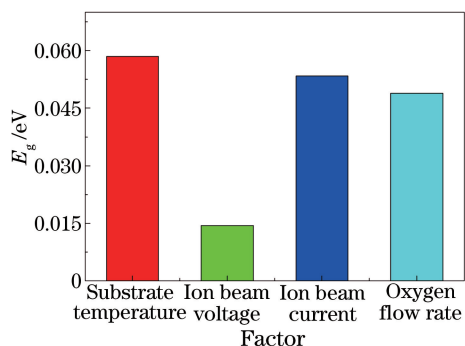


图 3 氧化铪薄膜禁带宽度的极差分布  
Fig. 3 Range of the band gap of HfO<sub>2</sub> thin films

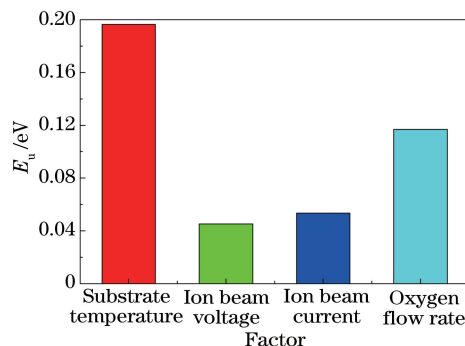


图 4 氧化铪薄膜 Urbach 带尾宽度的极差分布  
Fig. 4 Range of the Urbach energy of HfO<sub>2</sub> thin films

表 4 氧化铪薄膜的禁带宽度正交实验结果

Table 4 Orthogonal experiment results for band gap of HfO<sub>2</sub> thin films

Statistical parameter		Substrate temperature / °C	Ion beam voltage / V	Ion beam current / mA	Oxygen flow rate / (mL/min)
Level sum	$K^{(1)}$	14.90710	14.86190	14.77690	14.89810
	$K^{(2)}$	14.73150	14.81860	14.93710	14.75150
	$K^{(3)}$	14.89480	14.85290	14.81940	14.88380
Level average	$K^{(1)}$	4.96903	4.95397	4.92563	4.96603
	$K^{(2)}$	4.91050	4.93953	4.97903	4.91717
	$K^{(3)}$	4.96493	4.95097	4.93980	4.96127
Range	$R$	0.05853	0.01443	0.05340	0.04887
Total quadratic sum of departure	$Q_T$	0.01570	0.01570	0.01570	0.01570
Quadratic sum of deviation	$Q$	0.0064	0.0003	0.0046	0.0044
Degree of freedom		2	2	2	2
Estimate of variance		0.0032	0.0002	0.0023	0.0022
$F$ value		18.4057		13.1924	12.5142
$F_{0.01}$		99	Error term	99	99
$F_{0.05}$		19		19	19
$F_{0.1}$		9		9	9

其次,讨论氧化铪薄膜的 Urbach 带尾宽度特性。对表 5 进行极差分析,得到对带尾宽度影响从大到小的极差依次为  $R$ (基板温度) $>R$ (氧气流量) $>R$ (离子束电流) $>R$ (离子束电压),这意味着制备参数对带尾宽度的影响权重从大到小依次是基板温度、氧气流量、离子束电流和离子束电压,如图 4 所示。对表 3 中的带尾宽度结构进行方差分析,由于离子束电压参数下的方差估计值最小,因此将该因素当作实验误差项处理,仅考虑基板温度、离子束电流和氧气流量。通过统计值  $F \geq F_{1-\alpha}(2, 2)$ ,可以得到当置信概率  $\alpha = 99\%$  时,基板温度对带尾宽度的影响最为显著。从基板温度的不同水平  $K$  值来看,若要得到较小的氧化铪薄膜带尾宽度,应该选择高的基板温度,这与薄膜的基本物理特征完全吻合。薄膜的带尾宽度表征了其结构的无序度,结构无序度越大则带尾宽度越宽,Urbach 带尾吸收越显著。

表 5 氧化铪薄膜的 Urbach 带尾宽度正交实验结果分析

Table 5 Orthogonal experiment results for Urbach energy of HfO<sub>2</sub> thin films

Statistical parameter		Substrate temperature /°C	Ion beam voltage /V	Ion beam current /mA	Oxygen flow rate /(mL/min)
Level sum	$K^{(1)}$	1.95206	1.89612	1.92638	1.68108
	$K^{(2)}$	2.05056	1.76013	1.77157	2.03200
	$K^{(3)}$	1.46123	1.80760	1.76590	1.75077
Level average	$K^{(1)}$	0.65069	0.63204	0.64213	0.56036
	$K^{(2)}$	0.68352	0.58671	0.59052	0.67733
	$K^{(3)}$	0.48708	0.60253	0.58863	0.58359
Range	$R$	0.19644	0.04533	0.05349	0.11697
Total quadratic sum of departure	$Q_T$	0.09815	0.09815	0.09815	0.09815
Quadratic sum of deviation	$Q$	0.066436	0.003176	0.005528	0.023010
Degree of freedom		2	2	2	2
Estimate of variance		0.0332181	0.0015879	0.002764	0.0115051
$F$ value		20.9193		1.7407	5.2874
$F_{0.01}$		99	Error term	7.2454	99
$F_{0.05}$		19		19	19
$F_{0.1}$		9		9	9

## 5 结 论

将正交实验设计用于氧化铪薄膜的能带特性调整中,得到了离子束溅射方法制备的氧化铪薄膜的带隙宽度和带尾宽度调整方法,建立了带隙宽度和带尾宽度与制备参数的关系。在禁带宽度的调控上,当置信概率为 90%时,影响禁带宽度的制备参数权重从大到小依次是基板温度、离子束电流和氧气流量。要实现高禁带宽度氧化铪薄膜的制备,需谨慎选择这 3 个制备参数的具体值。在薄膜带尾宽度特性控制上,只需调控基板温度即可,高的基板温度可以获得较低的带尾宽度,说明高基板温度下制备的氧化铪薄膜具有较低的结构无序度。获得了离子束溅射氧化铪薄膜禁带宽度和带尾宽度的调整方法,但对于氧化铪薄膜的具体应用,具体的制备参数需进一步进行局部优化。

## 参 考 文 献

- [1] Thielsch R, Gatto A, Heber J, *et al.* A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and HfO<sub>2</sub> single layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 410(1-2): 86-93.
- [2] Kim J, Kim S, Kang H, *et al.* Composition, structure, and electrical characteristics of HfO<sub>2</sub> gate dielectrics grown using the remote- and direct-plasma atomic layer deposition methods[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(9): 094504.
- [3] Tan R Q, Azuma Y, Fujimoto T, *et al.* Preparation of ultrathin HfO<sub>2</sub> films and comparison of HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si interfacial structures[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2004, 36(8): 1007-1010.
- [4] Tan R Q, Azuma Y, Kojima I. Comparative study of the interfacial characteristics of sputter-deposited HfO<sub>2</sub> on native SiO<sub>2</sub>/Si (100) using in situ XPS, AES and GIXR[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2006, 38(4): 784-788.
- [5] Sancho-Parramon J, Modreanu M, Bosch S, *et al.* Optical characterization of HfO<sub>2</sub> by spectroscopic ellipsometry: Dispersion models and direct data inversion[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(22): 7990-7995.
- [6] Franta D, Ohlídal I, Nécas D, *et al.* Optical characterization of HfO<sub>2</sub> thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(18): 6085-6091.
- [7] Aygun G, Cantas A, Simsek Y, *et al.* Effects of physical growth conditions on the structural and optical properties of sputtered grown thin HfO<sub>2</sub> films[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(17): 5820-5825.
- [8] Zhang Wenjie, Peng Yufeng, Wang Jiancheng, *et al.* HfO<sub>2</sub> optical films prepared by dual ion beam sputtering deposition[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, 19(9): 1543-1546.

- 张文杰, 彭玉峰, 王建成, 等. 双离子束溅射沉积  $\text{HfO}_2$  光学薄膜的研究[J]. 强激光与粒子束, 2007, 19(9): 1543-1546.
- [9] Liu H S, Jiang Y G, Wang L S, *et al.* Correlation between properties of  $\text{HfO}_2$  films and preparing parameters by ion beam sputtering deposition[J]. Applied Optics, 2014, 53(4): A405-A411.
- [10] Ferlauto A S, Ferreira G M, Pearce J M, *et al.* Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: Applications in thin film photovoltaics[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(5): 2424-2436.
- [11] Liu Huasong, Ji Yiqin, Zhang Feng, *et al.* Dispersive properties of optical constants of some metallic oxide thin films in the mid-infrared regions[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(8): 0831003.  
刘华松, 季一勤, 张 锋, 等. 金属氧化物薄膜在中波红外光谱区内光学常数色散特性[J]. 光学学报, 2014, 34(8): 0831003.
- [12] Handbook of mathematics[M]. Beijing: Higher Education Press, 1979: 853-858.  
数学手册[M]. 北京: 人民教育出版社, 1979: 853-858.
- [13] He Shaohua, Wen Zhuqing, Lou Tao. Experiment design and data processing[M]. Changsha: National University of Defense Technology Publish House, 2003: 62-92.  
何少华, 文竹青, 娄 涛. 试验设计与数据处理[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2003: 62-92.