

溅射沉积 HfON : Tb 薄膜的光致发光

蒋 然 谢二庆[†] 贾昌文 林洪峰 潘孝军 李 晖

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

摘要: 用直流溅射法沉积了 HfON : Tb 薄膜. 对样品在空气中进行了不同温度的退火处理. 用荧光光谱仪测试了样品的光致发光, 在可见光区域观测到了强的发光峰. 发现随着样品退火温度的变化, 不同位置发光峰的强度有明显不同变化, 并有微弱的蓝移. 分析了发光机理, 得出可见光区的发光是由于 Tb 离子产生的. 发光峰的强度和 Tb 离子的浓度有关系, 在达到一定值以后会发生浓度淬灭效应.

关键词: 氮氧化铪; 光致发光; 能量转换; 溅射

PACC: 7855; 6855; 8115C

中图分类号: TN304. 21

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0169-03

1 引言

HfON 材料近年来一直受到人们的关注, 但主要是作为高 k 材料来研究的^[1]. 除此之外, HfON 还具有与一般材料不同的特殊性质, 因为 HfN 是导体而 HfO₂ 是绝缘体, 处于中间状态的 HfON 则随着 O : N 比的不同具有不同的性质, 形成可调带隙. 因此可以通过寻求和稀土跃迁相匹配的带宽的 HfON 材料, 增强稀土的发光强度. 稀土掺杂发光是人们比较关注的一个课题, 如稀土掺杂 TiO₂^[2] 等. 由于稀土离子和寄主化合物之间能级的相互作用, 从而产生发光效应. 稀土元素 Tb 的 +3 价离子能够在可见光区域发光, 而且发光稳定^[3], 我们将其作为掺杂物质, 研究它在 HfON 中的发光特性.

HfON 材料既可以应用在电学领域, 成为一种用来取代集成电路中传统 SiO₂ 栅的高 k 材料, 也可以应用在光波导领域, 进行光纤信号的传输. 光致发光的存在更使得它在光电集成和光电一体化领域的应用成为可能. HfON 材料具有良好的光学和电学性质, 因此对它的深入研究是非常有必要的.

本文利用直流溅射法在 p 型(100)Si 衬底上共溅射沉积 HfON : Tb 薄膜, 并研究其发光特性和发光机理.

2 实验

实验采用电阻率为 5~8Ω·cm 的 p-Si 衬底. 淀积所用的靶为 Hf 靶, 将稀土 Tb 放在靶面上共溅射. 根据靶面 Tb 金属面积来确定 Tb 的相对浓度.

溅射气体是高纯 Ar 气和体积比为 7 : 3 的 N₂ + O₂. 预真空为 0.15Pa, 溅射气压为 1.5Pa. 溅射时间为 20min. 样品制备后分别在 N₂ 气中 200~900℃ 退火 1h. 对处理后的样品进行了光致发光测试. 所用的仪器是岛津公司生产的 RF5301 型荧光光谱仪, 激发波长为 340nm.

3 结果与讨论

样品分别在 400, 450, 500 和 600℃ 的空气中退火 1h, 测得其 340nm 波长激发下的光致发光谱如图 1 所示. HfON 薄膜的发光光谱主要由绿峰和蓝峰组成, 峰的强度分布与退火温度密切相关. 随退火温度升高蓝光强度增大, 绿光峰强度先增后减.

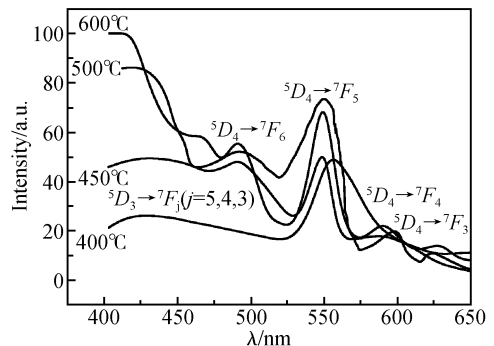


图 1 不同退火温度的发光光谱

Fig.1 PL spectra at different anneal temperatures

有理由认为造成上述变化的原因是由于热处理改变了 HfON 中缺陷的种类和浓度, 因此与缺陷有关的 PL 光谱随之发生变化. 在 HfON 薄膜生长过

[†] 通信作者. Email: xieeq@lzu.edu.cn

2005-12-27 收到

程中不可避免地产生许多氧空位,成为占主导地位的本征缺陷。HfON 是一种具有半导体性质的复合材料,氧空位具有施主性质,它的存在使生长后的 HfON 薄膜成为类似 n 型的半导体。退火前样品有较高的载流子浓度,它所产生的俄歇效应使发光淬灭,因此看不到发光。(退火前的样品是没有发光的,未在图中置入)。热处理有助于减少缺陷,特别是在空气中热处理可以大大减少 HfON 中的氧空位,使样品的结晶更为完整,有利于增强基于带边跃迁的光辐射;但当温度过高时,由于铪和氧的热扩散或蒸发等原因使缺陷再度增加,样品的结晶质量变差,使带边跃迁的光辐射也将随之变差,这可能是 550nm 处绿光在 600°C 退火后强度降低的原因。

图 2 为 HfON : Tb 的能量转换图。已知 Tb 离子的电子构型为 $4f^9 6s^2$,失去三个电子后, f 轨道的电子数为 $8(4f^8)$,其基态光谱项为 $^7F_j (j=0,1,2,3,4,5,6)$ ^[4]。HfON 吸收光子使得电子从价带跃迁到导带,能量无辐射地转换到 Tb 离子的 5D_3 能级。该能级上被激发的电子可以跃迁到较低的能级,产生不同位置的发光峰。在 340nm 线激发的发射光谱中, 5D_3 的发光仅在 Tb^{3+} 离子浓度低时占优势,浓度高时则因 $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ 和 $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$ 之间的交叉弛豫而猝灭。当 Tb^{3+} 离子浓度较高时,则以 5D_4 的发光占优势,并以 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁(550nm)为主要发光带^[5]。可见样品中 Tb 离子的掺杂浓度相对较高。

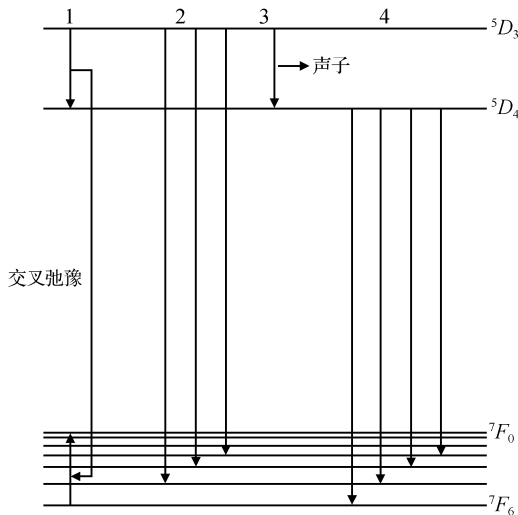


图 2 HfON : Tb 的能量转换图

Fig.2 Sketch map of the energy transfer in HfON : Tb

实验中发现,制备的样品还具有明显的浓度淬灭效应。因为已经有较多的文献对该效应进行过报道,所以我们只是定性地进行了淬灭效应的测试。图 3 是实验中放置在铪靶靶面的 Tb 金属面积比率与 550nm 发光峰强度的关系。Tb 面积比率对应与掺

杂进 HfON 的 Tb 离子浓度,比率越大,掺杂浓度越高。从图中可以看出,其变化趋势与溅射时间的关系一样,先增大后减小,有一个强度的最大值。强度最大值发生在 Tb 面积为 $2cm^2$ 面积比率为 4% 的时候。当 Tb 离子浓度大于该值时,发光峰的强度将会减小,这是一种典型的浓度淬灭效应^[6]。原因是当稀土离子浓度达到一定值以后,相邻离子间的能级跃迁会发生相互作用和吸收,从而导致发光强度的减弱。

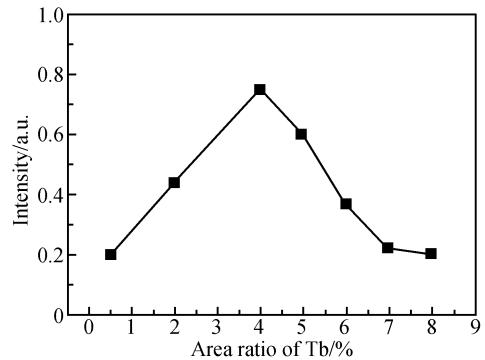


图 3 550nm 发射峰强度与靶面 Tb 面积比率的关系

Fig.3 Plots of the intensity of emission peaks versus the sputtering time

4 结论

共溅射方法沉积的 HfON : Tb 薄膜具有良好的发光性质,退火能够改善薄膜结构,优化发光特性。在一定的退火温度下,出现了大多数由不同的能量转换机制所决定的发光峰。其中以对应 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁的 550nm 处的发光峰最强。以此峰为代表,研究峰强随溅射时间和掺杂浓度的关系,发现均是先增大后减小的趋势,具有一个最佳匹配关系,这对于确定共溅射方法制备薄膜的实验参数有一定的意义,发生浓度淬灭效应与其他报道相一致。

参考文献

- [1] Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M. High-*k* dielectric current status and materials properties considerations. *J Appl Phys*, 2001, 89(10): 5243
- [2] Buchananl D A, Okorn-Schmidt H, Bojarczuk N. et al. 80nm poly-silicon gated n-FETs with ultra-thin Al_2O_3 gate dielectric for ULSI applications. *IEDM Tech Digest*, 2000: 223
- [3] Kang L, Lee B H, Qi W J, et al. Electrical characteristics of highly reliable ultrathin hafnium oxide gate dielectric. *IEEE Electron Device Lett*, 2004, 21: 181
- [4] Qi Wenjie, Nieh R, Lee B H, et al. Electrical and reliability characteristics of ZrO_2 deposited directly on Si for gate dielectric application. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(20): 3269
- [5] Jiang Yong, Adams J B, Van Schilfgaarde M, et al. Theoretical study of environmental dependence of oxygen vacancy

- formation in CeO₂. Appl Phys Lett, 2005, 87(14): 141917
- [6] Kim H, Gilmer D C, Campbell S A, et al. Leakage current and electrical breakdown in metal-organic chemical vapor deposited TiO₂ dielectrics on silicon substrates. Appl Phys Lett, 1996, 69(25): 3860
- [7] Cho H J, Kang C S, Onishi K, et al. Bonding states and electrical properties of ultrathin HfO_xN_y gate dielectrics. Appl Phys Lett, 2002, 81(14): 2593
- [8] Goncalves R R, Carturan G, Zampedri L, et al. Sol-gel Er-doped SiO₂-HfO₂ planar waveguides; A viable system for 1.5 μm application. Appl Phys Lett, 2002, 81(1): 28
- [9] Klimin S A, Chukalina E P, Popova M N, et al. Absorption and emission spectra of erbium-doped titania xerogels confined in porous anodic alumina. Phys Lett A, 2004, 323: 159
- [10] Xu Dayin, Liu Yanping, He Zhiwei, et al. The behavior of photoluminescence from SiC : Tb films deposited on porous silicon substrate. Acta Physica Sinica, 2004, 53(8): 2694 (in Chinese) [徐大印, 刘彦平, 何志巍, 等. 多孔硅衬底上溅射沉积 SiC : Tb 薄膜的光致发光行为. 物理学报, 2004, 53(8): 2694]
- [11] Xie Chengying, Zhou Xiaohong, Zheng Yong, et al. Study of level structure in ¹⁴⁶Tb. High Energy Physics and Nuclear Physics, 2003, 27(10): 884 (in Chinese) [谢成营, 周小红, 郑勇, 等. ¹⁴⁶Tb 的能级结构研究. 高能物理与核物理, 2003, 27(10): 884]
- [12] Jadwisienczak W M, Lozykowska H J. Luminescence of Tb ions implanted into amorphous AlN thin films grown by sputtering. Appl Phys Lett, 2000, 76(23): 3376
- [13] Liu Q L, Zhang F X, Tanaka T, et al. Green emission from B₂N₂CO thin films doped with Tb. Appl Phys Lett, 2002, 81(1): 34
- [14] Peng Aihua, Xie Erqing, Jia Changwen, et al. The blue photoluminescence from rare earths-doped porous silicon. Acta Physica Sinica, 2004, 53(5): 1562 (in Chinese) [彭爱华, 谢二庆, 贾昌文, 等. 稀土掺杂多孔硅的蓝光发射. 物理学报, 2004, 53(5): 1562]
- [15] Kenyon A J. Increasing the luminescence yields from erbium by coupling with silicon quantum dots. Progress in Quantum Electronics, 2002, 26: 225

Photoluminescence Characterization of HfON : Tb Films with Sputtering

Jiang Ran, Xie Erqing[†], Jia Changwen, Lin Hongfeng, Pan Xiaojun, and Li Hui

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The HfON : Tb films are deposited on p-Si by DC sputtering. The samples prepared are annealed at different temperatures. Fluorescence photospectrometer is employed to characterize the photoluminescence. We observe several strong photoluminescence spectra at room temperature in visible region. Different peaks show the different change and there is a slight blue shift with the change of the annealing temperature. The luminescence mechanism of the samples is discussed. We propose an energy transfer mechanism from HfON host to Tb³⁺ ions. Photoluminescence intensity is found to have well matching relation with the doping concentration of Tb³⁺ ions and will vanish with the certain concentration of Tb³⁺ ions.

Key words: HfON; photoluminescence; energy transfer; sputtering

PACC: 7855; 6855; 8115C

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0169-03

[†] Corresponding author. Email: xieeq@lzu.edu.cn

Received 27 December 2005