

激光溅射沉积制备的 ZnO:Ga 薄膜表面形貌分析

刘云燕^{1,2} 程传福¹ 宋洪胜¹ 臧永丽² 杨善迎^{1,3}

¹ 山东师范大学物理与电子科学学院, 山东 济南 250015
² 山东理工大学理学院, 山东 淄博 255049
³ 莱芜职业技术学院信息工程系, 山东 莱芜 271100

摘要 薄膜表面形貌定量研究有助于薄膜生长机理的认识。研究的薄膜是用激光脉冲沉积法(PLD)制备的 ZnO:Ga(GZO)透明导电薄膜。由于 GZO 薄膜的生长是在远离平衡态情况下实现的,具备自仿射分形特征,可以用高度-高度相关函数进行描述。通过对用原子力显微镜(AFM)获得的表面高度数据进行相关运算,定量地分析了 PLD 制备的 GZO 薄膜的生长界面特征,求出了描述粗糙表面的高度-高度相关函数的三个重要参量 W, ξ 和 α , 发现制备的 GZO 薄膜生长符合 Kuromoto-Sivashinsky 生长模型。

关键词 薄膜; ZnO:Ga; 原子力显微镜; 高度-高度相关函数; 表面形貌

中图分类号 O484.1 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.0131003

Morphology Analysis of ZnO:Ga Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition

Liu Yunyan^{1,2} Cheng Chuanfu¹ Song Hongsheng¹ Zang Yongli² Yang Shanying^{1,3}

¹ College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan, Shandong 250015, China

² School of Science, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China

³ Department of Information Engineering, Laiwu Vocational and Technical College, Laiwu, Shandong 271100, China

Abstract The quantitative study on the film surface morphology is important for the understanding of thin film growth mechanism. The ZnO:Ga (GZO) transparent conductive film is prepared by pulsed laser deposition (PLD). Since this GZO film growth is far from equilibrium, the GZO film has self-affine fractal characteristics and can be described by height-height correlation function $H(r, r+\rho)$. By using atomic force microscope to get the height data of the surface image, the quantitative analysis of height-height correlation function of the GZO film prepared by PLD is carried out. The values of the three important parameters W, ξ and α are measured and it is suggested that the growth of GZO thin film is consistent with Kuromoto-Sivashinsky growth model.

Key words thin film; ZnO:Ga; atomic force microscope; height-height correlation function; morphology

OCIS codes 310.7005; 120.6660; 160.2100; 160.6000

1 引言

薄膜的性能不仅受化学组分和晶体结构的影响,而且与膜的生长界面形貌、晶粒分布等都有密切关系。不同的生长条件以及生长材料会导致不同的生长动力学过程,生长界面演化是一个复杂的非平衡态物理过程,实际的薄膜生长过程远比理论模拟计算所采用的理想条件复杂^[1,2]。但是,不管实际

的生长过程多么复杂,远离平衡态的动力学生长过程形成的生长界面会具有内在的自仿射分形结构特征^[3],表面形貌和生长界面之间存在着一个简单的动力学标度行为^[4,5],可以用动力学标度方法对其进行描述。用动力学标度方法可大大减少界面形貌描述的自由度,把生长界面的形貌和对应的生长模型联系起来,已经被广泛应用到金属、氧化物或介电

收稿日期: 2010-03-09; 收到修改稿日期: 2010-06-22

基金项目: 国家自然科学基金(10874105, 10974122)和山东省自然科学基金(ZR2009FZ006)资助课题。

作者简介: 刘云燕(1974—),女,博士研究生,讲师,主要从事薄膜物理方面的研究。E-mail: liuyunyan@sdu.edu.cn

导师简介: 程传福(1962—),男,教授,博士生导师,主要从事光学方面的研究。E-mail: chengchuanfu@sdnu.edu.cn

(通信联系人)

薄膜的界面演化研究中。

透明导电氧化物薄膜可以广泛应用于透明电极、太阳能电池、气体探测以及声表面波器件等领域^[6],近几年引起了广泛的关注。ZnO 透明导电薄膜具有成本低、无污染等优点,成为替代 ITO 以及 SnO₂ 透明导电薄膜的理想材料。Ga 掺杂 ZnO (GZO)透明导电薄膜具有高透射率和优良的导电性能,有广阔的潜在应用价值。很多方法可以制备 GZO 薄膜,包括磁控溅射、激光溅射沉积以及溶胶-凝胶等方法,这些方法在制备薄膜时各有优缺点,脉冲激光沉积方法^[7]的优点是具有工艺简单、易于沉积理想化学计量比薄膜等,非常适用于制备氧化物薄膜或多组分外延膜。

原子力显微镜(AFM)是一种使用最简单广泛的扫描探针显微技术,可以对生长界面的形貌进行标定。AFM 可以从统计角度定量的描述原子随机沉积所形成的样品表面而不仅限于简单的定性分析,大大发挥了 AFM 的测量优势^[8,9]。使用 AFM 所获得的图像数据对表面形貌进行定量分析的研究,已成功用于金属薄膜 Tin, Ti, Al^[10~12], 氧化物薄膜 SnO₂, SrTiO₃, ZrO₂^[13,14]等的生长界面形貌的定量分析,促进了对薄膜生长机理的进一步认识。利用 AFM 对 ZnO 薄膜的生长界面形貌进行分析也是比较通用的方法,但大部分报道是对纵向相关特性即表面标准偏差粗糙度 W 进行研究,而利用高度-高度相关函数计算标准差粗糙度 W , 横向相关长度 ξ 以及粗糙度指数 α , 对具有内在自仿射分形结构特征的 ZnO 薄膜表面的纵向、横向、长程以及短程相关特征进行定量研究的报道比较少。

本文利用脉冲激光沉积(PLD)制备了 Ga 掺杂的 ZnO 薄膜,用 AFM 对其形貌特征进行测量,对

高度-高度相关函数的标度参数进行相关运算,定量地分析了 PLD 工艺条件下制备的 GZO 薄膜的生长界面特征。结果表明,所研究的 GZO 薄膜具有自仿射分形表面特征,其形貌特征可以用自仿射分形模型中高度-高度相关函数的三个基本标度参数:标准差粗糙度 W , 横向相关长度 ξ 以及粗糙度指数 α 进行描述。根据自仿射分形表面的高度-高度相关函数对 AFM 数据运算后得到的数据拟合,获得本文的制备工艺下生长的 GZO 薄膜的 $W=0.0037 \mu\text{m}$, $\xi=0.039 \mu\text{m}$, $\alpha=0.83$ 。该 GZO 薄膜生长可用 Kuromoto-Sivashinsky 模型来描述。

2 GZO 薄膜样品的制备及生长界面的形貌测量

制备 GZO 所用的激光器为 KrF 脉冲激光器,所用激光输出波长为 248 nm,脉冲频率为 5 Hz,单脉冲能量为 200 mJ。所采用的 ZnO 靶材中 Ga 质量百分比为 2.5%,靶材直径 64 mm,衬底为石英晶片,衬底与靶材平行放置,靶衬距为 4 cm。正式生长薄膜之前本底真空度抽至 1.5×10^{-4} Pa,然后通入氧气,沉积过程氧压维持在 0.5 Pa,生长时间为 20 min,生长过程没有进行衬底加热。所生长薄膜的厚度为 400 nm,霍尔效应测试测得其电阻率是 $9.33 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,透射率测试表明薄膜的平均透射率为 85%。

使用 Park 公司的 AutoProbe CP 型 AFM 对所制备的 GZO 薄膜进行表面形貌的测量,采用接触模式,探针的类型为 UL06,探针针尖直径为 10 nm,边角为 10° 。图 1(a)为使用原子力显微镜所测得的 GZO 表面形貌,扫描的成像范围为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$,成

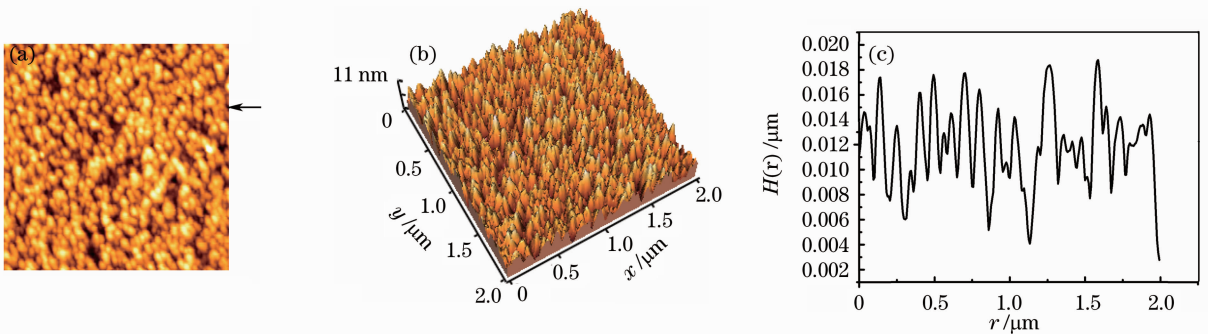


图 1 原子力显微镜测量的 GZO 薄膜。(a)二维表面形貌,(b)三维表面形貌,(c)GZO 二维表面形貌所对应的一维横截面高度起伏

Fig. 1 (a) Two-dimensional and (b) three-dimensional AFM image of GZO thin film, (c) one-dimensional cross section scan of surface profile of corresponding to two-dimensional AFM image of GZO thin film

像分辨率为 $256 \text{ pixel} \times 256 \text{ pixel}$, 该图所对应的均方根粗糙度 $W = 3.9 \text{ nm}$, 与样品的三维形貌图 1(b) 所得结果相符。图 1(c) 是图 1(a) 箭头所示 GZO 表面某行 (第 184 行) 所对应的一维横截面高度变化, 横坐标 r 为扫描线上的点的位置坐标, $H(r)$ 为生长界面上平面坐标为 r 处的高度。由图 1(a) ~ (c) 可以看出所生长的 GZO 表面具有下列特征: 1) 整个表面具有不同尺度颗粒的随机均匀分布, 表现为颗粒间距大小的随机性及颗粒形状的不规则性。2) 大尺度高度起伏或颗粒上有小尺度颗粒或高度调制, 而且这些小颗粒或高度调制无特征尺寸大小。以上两点表明该 GZO 薄膜具有一定尺度上的分形特征, 可以用自仿射分形模型来进行描述。

3 薄膜生长界面的分形描述与统计参数

通过 AFM 图像的高度数据, 对样品的高度概率分布进行计算, 可以了解薄膜表面的基本统计特性。图 2 的散点曲线给出了 AFM 测量所得到的直方计数图, 实线为高斯拟合曲线。两者吻合得比较好, 说明在本文的生长条件下获得的薄膜样品表面为高斯型随机表面。从图 2 看出, 薄膜表面高度概率分布的极大值和高斯拟合曲线分布中心对应高度值稍有偏移, 这是由薄膜生长过程中存在的非线性效应引起的^[11]。

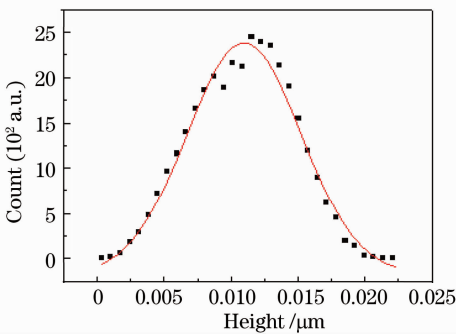


图 2 AFM 测量得到的 GZO 薄膜高度概率分布图和
高斯拟合曲线

Fig. 2 Surface height histogram and its Gaussian fit for
the GZO thin film prepared by PLD

PLD 方法生长 GZO 薄膜的过程中, 主要有两种竞争机制存在于该随机过程, 随机起伏和表面平滑效应。随机起伏来源于沉积过程的随机生长, 会造成表面粗糙化, 另外晶粒的取向择优效应, 会导致某些垂直表面方向的优先生长造成表面的粗糙。而原子在表面的扩散过程是促使表面平滑, 消除纵向高度起伏的一种机制, 但由于扩散只能发生在小尺

度范围, 因此平滑效应是局域的, 这两种机制最终导致表面形貌的演化。具体的生长材料及生长条件会产生不同的结果^[2,15]。通常 PLD 方法生长的薄膜是远离平衡态的生长, 所以薄膜会在某种尺度范围具有自仿射分形特征, 许多基本分形方法可用于定量分析薄膜材料的表面, 高度-高度相关函数 $H(r, r+\rho)$ 可以很好的描述自仿射分形表面特征, 其中 ρ 为薄膜生长界面上相关两点的空间间隔。高度-高度相关函数可能是最重要也是最简单的描述粗糙表面的一种方法^[16], 该函数只与相关两点的空间间隔 ρ 有关, 与具体位置 r 无关, 可表示为

$$H(r, r+\rho) = \langle [h(r+\rho) - h(r)]^2 \rangle = H(\rho) = \langle [h(\rho) - h(0)]^2 \rangle, \quad (1)$$

粗糙表面的高度-高度相关函数至少包含三个重要参量, 表面标准偏差粗糙度 (方均根粗糙度) W , 横向相关长度 ξ 和粗糙度指数 α 。 W 描述表面纵向相关特性, 用以表征颗粒的平均高度起伏, ξ 定义为横向表面相关的点间的最大距离, 超过该距离, 表面高度起伏分布是不相关的, 所以 ξ 描述颗粒的横向平均尺寸, W 和 ξ 描述的是粗糙表面长程的整体的行为。但是, 只用 W 和 ξ 来描述表面是无法反映表面的局域形貌情况的, 因此引入一个描述小尺度局域范围起伏的参量 α 。 α 与自相似表面的随机分形特征有关, α 大, 表面局域起伏小, 分形特征不明显; α 小, 表面局域起伏大, 分形特征明显。

对自仿射分形表面, 可以采用动态标度假设, 高度-高度相关可表示为

$$H(\rho) = 2W^2 f(\rho/\xi), \quad (2)$$

当 $\rho \gg \xi$ 时, $H(\rho) \propto 2W^2$, 当 $\rho \ll \xi$ 时, $H(\rho) \propto \rho^{2\alpha}$ 。用 AFM 测量薄膜形貌可以得到表面高度 $h(r)$ 的离散数据, 利用高度-高度相关函数的定义式, 对表面的高度数据进行数值相关运算, 可以求出 GZO 薄膜表面的高度-高度相关函数 $H(\rho)$, 并由此求出 W , ξ 和 α 。

所测量的原子力显微图像的数据点阵为 256×256 , 对于第 i 条水平扫描线, 高度-高度相关函数为

$$H(i, md) = \frac{1}{N-m} \sum_{j=1}^{N-m} [h_{i,j+m} - h_{i,j}]^2, \quad (3)$$

式中 d 为扫描线上相邻两个离散数据点之间的距离, $h_{i,j+m}$, $h_{i,j}$ 分别为 AFM 图像上坐标点 $(i, j+m)$, (i, j) 处的高度, 对于一幅图像, 在纵向对 256 条线取平均, 高度-高度相关函数为

$$H(md) = \frac{1}{256} \sum_{i=0}^{255} H(i, md), \quad (4)$$

对于有限的数点, m 太大则可以平均的数据变小, 统计平均性太差, 对于 $N = 256$, 取 $m = 100$ 。另外为了扩大可以平均的点数, 取同一 GZO 薄膜表面四个不同区域的原子力显微图像, 对这四幅图像所采集的数据点阵做平均。图 3 为根据以上数据点阵进行高度-高度相关运算后得到的高度-高度相关函数曲线, 图中实线为拟合曲线。从图 3 可以看出, ρ 较小时, $H(\rho)$ 与 ρ 的关系是线性的, 在对数坐标下该线性段的斜率即 2α , 对该直线段进行线性拟合, 得到 $\alpha = 0.83$; 当 ρ 较大时, $H(\rho)$ 趋于常量, 不再随 ρ 变化, 而且 $H(\rho)$ 所趋于的常量即 $2W^2$, 从图中曲线可以得到表面标准偏差粗糙度 $W = 3.7$ nm, 该计算结果与图 1(a) 由图像分析直接得出的 $W = 3.9$ nm 是一致的。

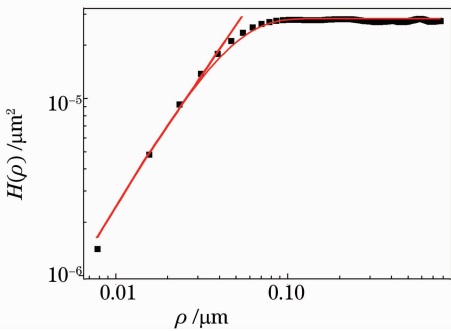


图 3 GZO 薄膜表面的高度-高度相关函数曲线
Fig. 3 Height-height correlation functions of the GZO thin film

对于自仿射分形表面, 高度-高度相关函数可以唯象的表示为

$$H(\rho) = 2W^2 \{1 - \exp[-(\rho/\xi)^{2\alpha}]\}. \quad (5)$$

从(5)式很容易看出当 ρ 较大时, $H(\rho)$ 趋近于的常量为 $2W^2$, 当 ρ 较小时, 指数坐标下 $H(\rho) - \rho$ 曲线中直线的斜率为 2α 。指数坐标下, 用(5)式对由上述运算所得到的高度-高度相关的数值曲线进行非线性拟合, 拟合时, 已经获得的 α 和 W 作为固定量, ξ 作为变量。拟合后得到横向相关长度 $\xi = 39$ nm。拟合曲线也在图 3 中由实线给出。

生长界面的演化取决于原子和原子团在薄膜表面的随机吸附、脱附、已吸附原子的扩散和诱导脱附等复杂过程。PLD 方法生长薄膜的过程中, 入射到基底上的原子或原子团具有较大能量, 会造成较强的诱导脱附效应, 因此可用 Kuromoto-Sivashinsky 模型^[17]来描述。其方程形式为

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \gamma \nabla^2 h - k \nabla^4 h + \lambda/2 |\nabla h|^2 + \eta, \quad (6)$$

式中 h 为界面高度, η 为生长过程中到达基底的随机

噪声, $\nabla^2 h$ 和 $|\nabla h|^2$ 是由于诱导脱附效应所造成的生长界面变化, $-k \nabla^4 h$ 表示已吸附原子或原子团的局域扩散效应。相对于其它生长模型, Kuromoto-Sivashinsky 模型所描述的薄膜表面具有明显的颗粒特征^[18], 通过对 Kuromoto-Sivashinsky 模型进行数值求解, 得到该模型下薄膜生长早期阶段的 α 在 $0.75 \sim 0.85$ 之间。所以, 在本文 PLD 生长条件下所生长的 GZO 薄膜符合 Kuromoto-Sivashinsky 生长模型早期阶段所描述的生长界面情况。

4 结 论

使用 AFM 对 PLD 方法制备的 Ga 掺杂的 ZnO 薄膜的表面形貌进行了定量的研究。从表面形貌和一维横截面图特性发现, 所描述的工艺条件下生长的 GZO 薄膜具有分形表面的特征, 因此可以采用粗糙表面的高度-高度相关函数进行定量描述。通过 AFM 测量得到的薄膜表面形貌, 可以得到表面高度 $h(r)$ 的 256×256 个离散数据点阵, 对该数据点阵进行高度-高度相关运算后可以获得高度-高度相关函数曲线, 对曲线的直线段进行线性拟合以后, 得到薄膜的粗糙度指数 $\alpha = 0.83$, 同时该曲线的纵坐标所趋于的常量即 $2W^2$, 因此求出表面标准偏差粗糙度(均方根粗糙度) $W = 3.7$ nm。表面的横向相关长度 ξ 就是该曲线的拐点横坐标, 通过对曲线进行非线性拟合, 可以精确求得横向相关长度 $\xi = 39$ nm。所研究的 GZO 薄膜符合 Kuromoto-Sivashinsky 生长模型早期阶段所描述的生长界面情况。

参 考 文 献

- 1 M. Lütt, J. P. Schlomka, M. Tolan *et al.*, Kardar-Parisi-Zhang growth of amorphous silicon on Si/SiO₂ [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**(7): 4085~4091
- 2 B. Q. Li, I. Kojima, J. M. Zuo. Surface evolution of ultrahigh vacuum magnetron sputter deposited amorphous SiO₂ thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(7): 4082~4089
- 3 J. A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings [J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1974, **11**(4): 666~670
- 4 H. Yan. Kinetic growth with surface diffusion: the scaling aspect [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**(20): 3048~3051
- 5 Z. W. Lai, S. S. Das. Kinetic growth with surface relaxation: continuum versus atomistic models [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**(18): 2348~2351
- 6 Zhang Fuchun, Zhang Zhiyong, Zhang Weihu *et al.*. First-principles calculations of electronic structure and optical properties of AZO (ZnO:Al) [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(4): 1025~1031
张富春, 张志勇, 张威虎等. AZO(ZnO:Al)电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2009, **29**(4): 1025~1031

- 7 Chen Chuanxiang, Qi Hongxia. Influence of annealing on ZnO films and ZnO/p-Si heterojunctions[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(7): 1411~1414
陈传祥, 齐红霞. 退火对 ZnO 薄膜晶体结构和 ZnO/p-Si 异质结光电性质的影响[J]. *光学学报*, 2008, **28**(7): 1411~1414
- 8 Y. He, H. Yang, T. Lu *et al.*. Measurements of dynamic scaling from epitaxial growth front; Fe film on Fe(001) [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**(26): 3770~3773
- 9 Chen Jiangbo, Wang Li, Su Xueqiong *et al.*. Affect of ZnO thin film of pulsed laser deposition by substrate temperatures [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(6): 1539~1544
陈江博, 王丽, 苏雪琼等. 基片温度对脉冲激光沉积薄膜性质的影响[J]. *中国激光*, 2009, **36**(6): 1539~1544
- 10 T. Jiang, N. Hall, A. Ho *et al.*. Quantitative analysis of electrodeposited tin film morphologies by atomic force microscopy [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **471**(1-2): 76~85
- 11 Qi Hongji, Zhang Dongping, Yi Kui *et al.*. The effect of particle energy on surface morphology of titanium thin films deposited by Ion beam sputtering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(11): 1450~1454
齐洪基, 张东平, 易葵等. 溅射过程中离子能量对钛薄膜表面形貌影响[J]. *光学学报*, 2004, **24**(11): 1450~1454
- 12 Z. N. Fang, B. Yang, M. G. Chen *et al.*. Growth and morphology of ultra-thin Al films on liquid substrates studied by atomic force microscopy [J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(11): 3408~3411
- 13 Li Haiyuan, Tang Yongxing, Hu Lili. Preparation and characterization of ZrO₂ thin film by sol-gel method [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2): 472~475
李海元, 唐永兴, 胡丽丽. 酸催化制备溶胶-凝胶 ZrO₂ 薄膜及性能[J]. *中国激光*, 2009, **36**(2): 472~475
- 14 Y. C. Liang, H. Y. Lee, Y. C. Liang *et al.*. Surface evolution and dynamic scaling of heteroepitaxial growth of (La, Ba) MnO₃ films on SrTiO₃ substrates by rf magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **494**(1-2): 196~200
- 15 J. H. Xu, L. H. Yu, I. Kojima. Surface evolution of nanostructured CrN and Si₃N₄ films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(10): 6827~6836
- 16 H. N. Yang, G. C. Wang. Diffraction from Rough Surface and Dynamic Growth Fronts [M]. Singapore: World Scientific, 1993
- 17 J. T. Drotar, Y. P. Zhao, T. M. Lu *et al.*. Numerical analysis of the noisy Kuramoto-Sivashinsky equation in 2+1 dimensions [J]. *Phys. Rev. E*, 1999, **59**(1): 177~185
- 18 Qi Hongji, Cheng Chuanfu, Yuan Jingmei *et al.*. Morphology analysis of titanic thin film prepared by ion beam sputtering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4): 480~484
齐洪基, 程传福, 袁景梅等. 用离子束溅射方法制备的钛薄膜表面形貌分析 [J]. *光学学报*, 2003, **23**(4): 480~484