

文章编号:1000-6281(2010)05-0415-05

Na 掺杂量对 ZnO 薄膜 AFM 图像多重分形谱的影响

吕建国^{1,2}, 陈学梅¹, 朱剑博¹, 黄 凯³, 宋学萍², 孙兆奇²

(1. 合肥师范学院物理与电子工程系,安徽合肥 230601; 2. 安徽大学物理与材料科学学院,安徽合肥 230039; 3. 安徽建筑工业学院数理系,安徽合肥 230601)

摘 要: 用溶胶-凝胶法在 Si(111) 基片上制备 Na 掺杂 ZnO 薄膜,利用原子力显微镜 (AFM) 观察薄膜的表面形貌,采用多重分形理论定量表征薄膜的 AFM 图像。结果显示:随着 Na 含量的增加,薄膜平均颗粒尺寸逐渐增大,表面 RMS 粗糙度从 7.4 nm 增大到 44.4 nm,分形谱宽 $\Delta\alpha$ 从 0.059 增大到 0.200,说明薄膜表面高度分布不均匀程度逐渐增大;所有样品的 Δf 值均大于零,表明薄膜表面沉积于最高峰的原子数多于最低谷的原子数。

关键词: Na 掺杂 ZnO 薄膜; AFM; 多重分形; 粗糙度

中图分类号: O766; O484 文献标识码: A

ZnO 是直隙宽禁带半导体,室温禁带宽度为 3.37 eV,是紫外探测器、气敏传感器、透明电极、表面声波器件和紫外发光器件等光电器件的潜在优选材料。高质量 ZnO 薄膜是其广泛用于光电器件的重要前提。目前,化学气相沉积^[1]、分子束外延^[2]、射频磁控溅射技术^[3]、脉冲激光沉积^[4]、电子束蒸发^[5]和溶胶-凝胶技术^[6]等多种方法用于制备 ZnO 薄膜。溶胶-凝胶技术因其简单、安全和成本较低而被广泛地采用。理论上,IIA 族元素 (Li, Na, K 等) 替代 Zn 位可获得浅受主能级^[7]。实验制备出的 p 型 ZnO 薄膜用于发光二极管等光电器件^[8,9]。薄膜表面形貌影响其光电性能,准确地描述薄膜的表面粗糙度成为重要的研究课题。

薄膜生长过程复杂,表面具有常规方法难以定量表征的复杂微观结构。分形具有不依赖于观察尺度的标度不变性,它已广泛用于复杂图形和复杂过程的表征^[10]。与简单分形维数相比,多重分形可给出研究对象更全面的信息,近年来,已成功用于定量表征电子显微图像^[11-13]。Chen 等^[14]用多重分形理论研究了基底温度对 SnO₂ 薄膜表面形貌的影响;Raoufi 等^[15]用多重分形谱定量表征 ITO 薄膜的表面粗糙程度;Chaudhari 等^[16]运用多重分形研究颗粒数目、晶格尺寸等沉积参数对随机沉积模型所得薄膜表面的影响。

本文用溶胶-凝胶法制备了 Na 掺杂 ZnO 薄膜,通过 AFM 观测薄膜的表面形貌,用多重分形理论定量表征了薄膜的表面形貌。

1 实验

实验分别以乙二醇甲醚和乙醇胺作为溶剂和稳定剂,将一定量的醋酸锌和氯化钠溶于乙二醇甲醚,Na: Zn 原子比分别取 0, 0.02, 0.06 和 0.10。将溶液调制成醋酸锌浓度为 0.5 mol/L,再向溶液中滴入与醋酸锌等物质量的乙醇胺和少量的甲酰胺,在 60℃ 条件下恒温搅拌 120 min,形成均匀透明溶胶,在室温条件下陈化 1 天。实验所用试剂均为分析纯。衬底 (单抛 Si 片) 先后在丙酮和去离子水中超声清洗 15 min,再用去离子水冲洗,烘干备用。实验采用旋转涂膜技术进行镀膜,先在低速条件下向衬底滴加溶胶,然后在 3 000 r/min 的转速下旋转 30 s。形成的湿膜在 150℃ 条件下预处理 10 min,然后进行第二次涂膜,重复 10 次。所得薄膜在空气中退火处理,温度为 800℃,保温 60 min 后自然冷却。用 CSPM-4000 型原子力显微镜测试薄膜的表面形貌,AFM 的横向分辨率为 0.26 nm,纵向分辨率优于 0.1 nm。扫描方式为接触模式,扫描范围 3 μm \times 3 μm 。

2 结果和讨论

图 1 给出不同 Na 含量 ZnO 薄膜的 AFM 图,可看出纯 ZnO 薄膜表面由较小颗粒和较大颗粒共同构成;对于 Na 掺杂 ZnO 薄膜,随着 Na 含量的增大,薄膜表面平均颗粒尺寸不断增大。薄膜的表面 RMS 粗糙度 σ 和平均粗糙度 R_a 列于表 1,结果显示薄膜的 RMS 粗糙度和平均粗糙度 R_a 均随 Na 含量

收稿日期:2010-06-23;修订日期:2010-07-03

作者简介:吕建国(1980-),男(汉族),安徽黄山人,博士研究生,副教授。E-mail: lvjg1@163.com.

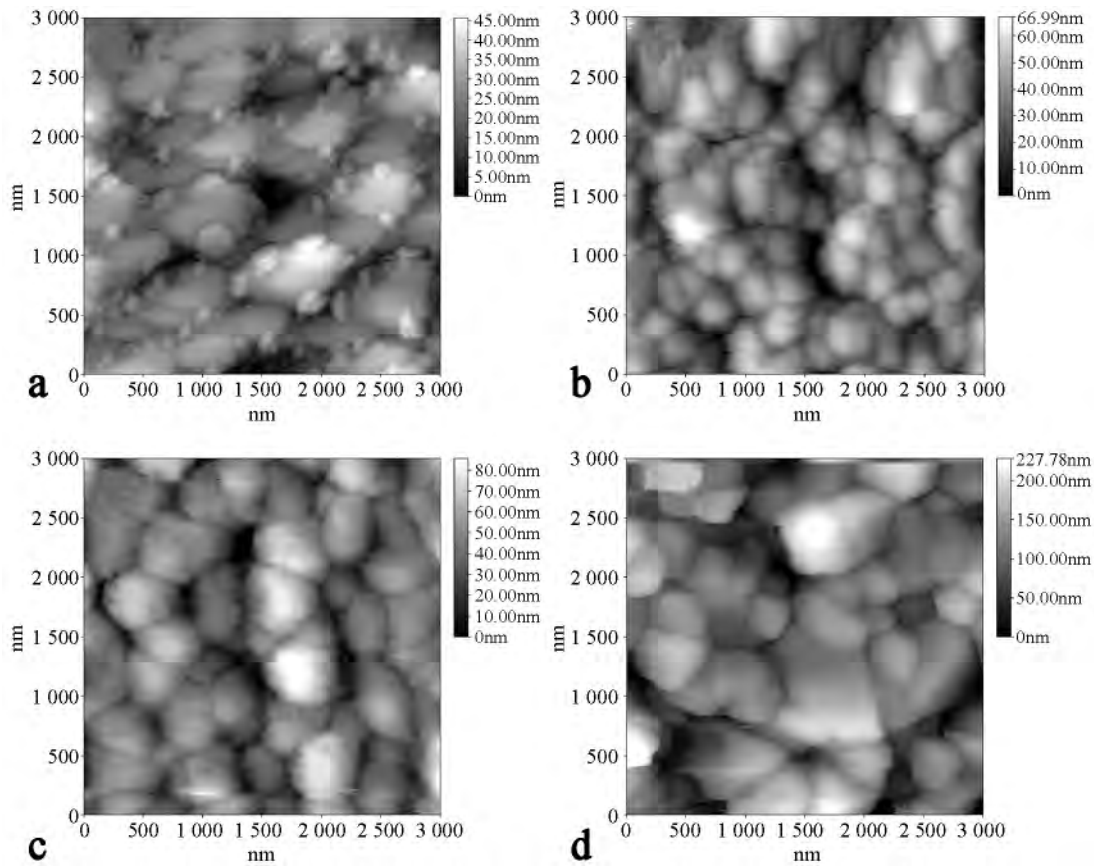


图 1 不同 Na 掺杂量 ZnO 薄膜的 AFM 图, Na: Zn 原子比分别为 a: 0.00; b: 0.02; c: 0.06; d: 0.10。

Fig. 1 AFM images of ZnO thin films with different Na: Zn atomic ratio, a: 0.00; b: 0.02; c: 0.06; d: 0.10.

的增加而增大。薄膜表面颗粒大小、尺寸分布及其粗糙度的变化与薄膜中 Na 和 Zn 离子半径不同而造成的晶格失配及 Na 元素的存在形式发生改变密切相关^[17,18]。

表 1 Na 掺杂 ZnO 薄膜的 RMS 粗糙度和平均粗糙度
Table 1 Mean roughness and RMS roughness value of Na-doped ZnO thin films

Na: Zn 原子比	RMS 粗糙度 σ (nm)	平均粗糙度 R_a (nm)
0.00	7.4	5.8
0.02	12.2	9.8
0.06	15.2	12.0
0.10	44.4	35.1

为了用多重分形理论研究薄膜的 AFM 图像, 首先将薄膜的 AFM 图像转化为一个二维数据矩阵, 每一个数据代表 AFM 图像中一个像素点的高度值。然后, 将 512×512 像素 AFM 图像分割成许多尺寸为 $l \times l$ 的小盒子, 令 $\varepsilon = l/L$ ($L=512$), ($\varepsilon < 1$), 用文献[19]提出的最优化的局域高度计算方法计算薄膜的高度分布概率:

$$P_{ij}(\varepsilon) = \frac{h_{ij}}{\sum h_{ij}}, \quad (1)$$

其中 h_{ij} 是第 (i, j) 个小盒子的平均高度 (以基准面为标准), $\sum h_{ij}$ 为所有高度值的总和。如薄膜的局域高度分布属于多重分形, 则有

$$P_{ij}(\varepsilon) \sim \varepsilon^\alpha, \quad (2)$$

其中指数 α 称为概率子集的奇异指数, 反映了分形体在不同小盒子尺寸 ε 下高度分布概率随 ε 变化的各个子集的性质, α 愈大, 子集的概率愈小 (因为 $\varepsilon < 1$); 若把每一个 α 子集中具有相同分布概率 $P_{ij}(\varepsilon)$ 的盒子数记为 $N_\alpha(\varepsilon)$, 则:

$$N_\alpha(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-f(\alpha)}, \quad (3)$$

其中 $f(\alpha)$ 是 α 子集的分形维数。采用统计物理中常用的矩表示法求 $f(\alpha)$, 定义 q 阶配分函数 $\chi_q(\varepsilon)$:

$$\chi_q(\varepsilon) = \sum P_{ij}(\varepsilon)^q = \varepsilon^{-\tau(q)}, \quad (4)$$

$$\tau(q) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} [\ln \chi_q(\varepsilon) / \ln \varepsilon], \quad (5)$$

其中 $\tau(q)$ 是描述标度律的指数, q 为权重因子, 理论上可从 $-\infty \sim +\infty$; 但实际计算时 q 值不可能取无限大, 可通过 $f(\alpha)$ 和 α 随 q 值的增大而趋于饱和值来确定 $|q|_{\max}$ 。 $|q|_{\max}$ 取决于分布概率, 分布概率

越窄,要求的 $|q|_{\max}$ 越大。 $\ln\chi_q(\varepsilon) - \ln\varepsilon$ 曲线族的线性范围称为分形图像的标度范围,理想的规则多重分形的 $\ln\chi_q(\varepsilon) - \ln\varepsilon$ 曲线具有严格的线性关系。若随机分形图像的 $\ln\chi_q(\varepsilon) - \ln\varepsilon$ 曲线族也满足线性关系,则作如下勒让德变换可得^[16]:

$$\alpha = \frac{d\tau(q)}{dq}, \quad (6)$$

$$f(\alpha) = \alpha q - \tau(q). \quad (7)$$

这样就得到了多重分形谱 $f(\alpha) - \alpha$ 。由于 $P_{ij}(\varepsilon) \sim \varepsilon^\alpha$ (其中 $\varepsilon < 1$) ,故 α_{\min} 代表最小高度概率, α_{\max} 代表最大高度概率。所以 $\Delta\alpha$ 可用于定量表征薄膜表面高度分布范围 ($P_{\max}/P_{\min} \sim \varepsilon^{-\Delta\alpha}$) , $\Delta\alpha$ 越大,概率分布范围越大; $f(\alpha_{\max})$ 表示最小高度元素数目 ($N_{p_{\min}}(\varepsilon) \propto \varepsilon^{-f(\alpha_{\max})}$) ,而 $f(\alpha_{\min})$ 表示最大高度元素数目 ($N_{p_{\max}}(\varepsilon) \propto \varepsilon^{-f(\alpha_{\min})}$) 。 $\Delta f (= f(\alpha_{\min}) - f(\alpha_{\max}))$ 对应最大高度元素数目和最小高度元素数目的比值: $N_{p_{\max}}(\varepsilon)/N_{p_{\min}}(\varepsilon) = \varepsilon^{-\Delta f}$ 。 Δf 的大小可统计最大和最小概率盒子数目的比例^[13]。

图 2 给出 Na: Zn = 0.06 的 Na 掺杂 ZnO 薄膜的 $\ln(\chi_q(\varepsilon)) - \ln(\varepsilon)$ 曲线族。可看出,所有 q 值对应的 $\ln(\chi_q(\varepsilon)) - \ln(\varepsilon)$ 曲线均具有较好的线性关系,相关系数优于 0.9999。其它样品的 $\ln(\chi_q(\varepsilon)) - \ln(\varepsilon)$ 曲线族也有类似结果,故可以用多重分形理论研究不同 Na 掺杂 ZnO 薄膜的表面形貌。

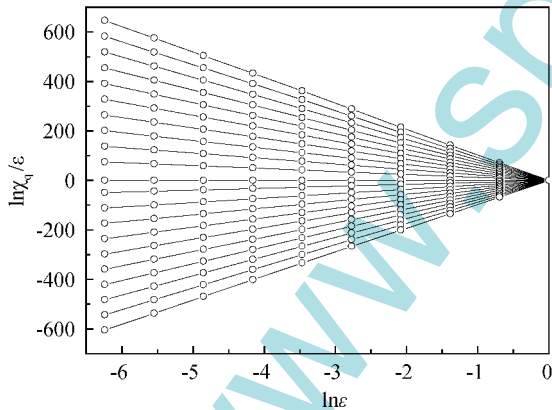


图 2 Na 掺杂 ZnO 薄膜的 $\ln(\chi_q(\varepsilon)) - \ln(\varepsilon)$ 曲线 (Na: Zn = 0.06)。

Fig. 2 Plots of $\ln\chi_q(\varepsilon)$ versus $\ln\varepsilon$ various values of q for ZnO films with Na: Zn = 0.06.

图 3 给出不同 Na 掺杂 ZnO 薄膜的多重分形谱,表 2 给出多重分形谱中的主要参数 α_{\min} 、 α_{\max} 、 $f(\alpha_{\min})$ 、 $f(\alpha_{\max})$ 、 $\Delta\alpha$ 和 Δf 等数值。可看出,所有样品的多重分形谱形状各不相同,但均呈向左的钩状。对于未掺杂 ZnO 薄膜,分形谱宽 $\Delta\alpha$ 值最小 ($\Delta\alpha =$

0.059) ,随着 Na 掺杂量的增加 $\Delta\alpha$ 逐渐增大,说明 Na 掺杂使得薄膜表面粗糙程度增大,Na 掺杂量越大,表面越粗糙。该结果与方均根 (RMS) 粗糙度获得的结果一致,但分形谱宽 $\Delta\alpha$ 不是 (RMS) 粗糙度的简单重复。 $\Delta\alpha$ 可定量表征薄膜表面高度分布的范围,且具有标度不变性^[13]。

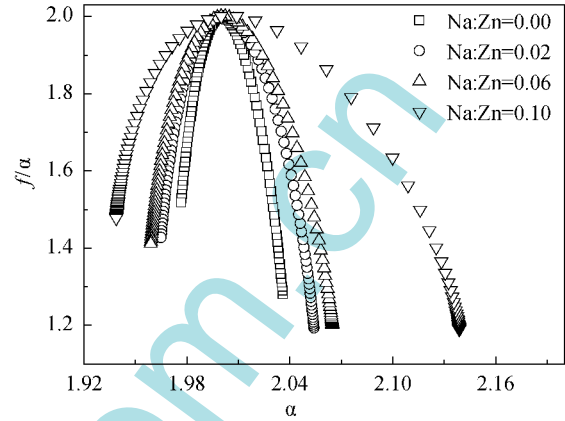


图 3 Na 掺杂 ZnO 薄膜的多重分形谱。

Fig. 3 Multifractal spectra of Na-doped ZnO thin films.

表 2 Na 掺杂 ZnO 薄膜的多重分形参数

Table 2 Multifractal spectra parameters of Na-doped ZnO thin films

Na: Zn	α_{\max}	$f(\alpha_{\max})$	α_{\min}	$f(\alpha_{\min})$	$\Delta\alpha$	Δf	$N_{H_{\max}}/N_{H_{\min}}$ ($\varepsilon = 1/512$)
0.00	2.036	1.281	1.977	1.518	0.059	0.237	4.34
0.02	2.054	1.193	1.965	1.427	0.089	0.234	4.30
0.06	2.065	1.202	1.959	1.411	0.106	0.209	3.68
0.10	2.139	1.196	1.939	1.478	0.200	0.282	5.81

多重分形参数不仅可用于定量表征薄膜的表面粗糙度,还可定量表征薄膜表面峰和谷的形状^[13]。由表 2 可见,所有样品的 Δf 值均大于零,说明 AFM 图像中最大高度的数目多于最小高度的数目 ($N_{H_{\max}}/N_{H_{\min}} > 1$) ,即薄膜表面沉积于最高峰的原子数目多于最低谷的原子数目。当 $\varepsilon = 1/512$ 时,随着 Na 含量的增加, $N_{H_{\max}}/N_{H_{\min}}$ 先减小后增大;该比值在 Na: Zn 原子比为 0.10 时,出现最大值 ($N_{H_{\max}}/N_{H_{\min}} = 5.81$) 。

3 结论

用原子力显微镜观察溶胶-凝胶法制备 Na 掺杂 ZnO 薄膜的表面形貌,用多重分形研究薄膜的 AFM 图像。结果显示:所有薄膜的 Δf 值均大于零,随着 Na 掺杂量的增加, $\Delta\alpha$ 由 0.059 增大到 0.200,

说明薄膜表面沉积于最高峰的原子数多于最低谷的原子数,表面粗糙度随 Na 掺杂量的增加而增大,该结果与方均根粗糙度的研究结果一致。

参考文献:

- [1] Kim S W , Park H K , Yi M S , et al. Epitaxial growth of ZnO nanowall networks on GaN/sapphire substrates [J]. Appl Phys Lett , 2007 , 90: 3107 - 3109.
- [2] Lim J , Lee C. Effects of substrate temperature on the microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by atomic layer deposition [J]. Thin Solid Films , 2007 , 515: 3335 - 3338.
- [3] Tvarozek V , Novotny I , Sutta P , et al. Influence of sputtering parameters on crystalline structure of ZnO thin films [J]. Thin Solid Films , 2007 , 515: 8756 - 8760.
- [4] Wang Z Y , Hu L Z , Zhao J , et al. Effect of the variation of temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared on Si (111) substrates using PLD [J]. Vacuum , 2005 , 78: 53 - 57.
- [5] Yoichiro N , Aki M , Hiroko K , et al. Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation [J]. Appl Surf Sci , 1999 , 142: 233 - 236.
- [6] Mridha S , Basak D. Effect of thickness on the structural , electrical and optical properties of ZnO films [J]. Materials Research Bulletin , 2007 , 42: 875 - 882.
- [7] Park C H , Zhang S B , Wei S H. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective [J]. Phys Rev B , 2002 , 66: 073202 - 073204.
- [8] Wang D Y , Zhou J , Liu G Z. Effect of Li-doped concentration on the structure , optical and electrical properties of p-type ZnO thin films prepared by sol-gel method [J]. Journal of Alloys and Compounds , 2009 , 481: 802 - 805.
- [9] Lin S S , Lu J G , Ye Z Z , et al. P-type behavior in Na-doped ZnO films and ZnO homojunction light-emitting diodes [J]. Solid State Communications , 2008 , 148: 25 - 28.
- [10] Vázquez L , Salvarezza R C , Ocoñ P , et al. Self-affine fractal electrodeposited gold surfaces: Characterization by scanning tunneling microscopy [J]. Phys Rev E , 1994 , 49: 1507 - 1511.
- [11] Li H , Ding Z J , Wu Z Q. Multi-fractal behavior of the distribution of secondary-electron-emission sites on solid surfaces [J]. Phys Rev B , 1995 , 51: 13554 - 13559.
- [12] Li H , Ding Z J , Wu Z Q. Multi-fractal analysis of the spatial distribution of secondary-electron emission sites [J]. Phys Rev B , 1996 , 53: 16631 - 16636.
- [13] Sun X , Fu Z X , Wu Z Q. Fractal processing of AFM images of rough ZnO films [J]. Materials Characterization , 2002 , 48: 169 - 175.
- [14] Chen Z W , Lai J K L , Shek C H. Multi-fractal spectra of scanning electron microscope images of SnO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. Phys Lett A , 2006 , 345: 218 - 223.
- [15] Raoufi D , Fallah H R , Kiasatpour A , et al. Multifractal analysis of ITO thin films prepared by electron beam deposition method [J]. Appl Surf Sci , 2008 , 254: 2168 - 2173.
- [16] Chaudhari A , Yan C C , Lee S L. Multifractal analysis of growing surfaces [J]. Appl Surf Sci , 2004 , 238: 513 - 517.
- [17] Xu L H , Li X Y , Yuan J. Effect of K-doping on structural and optical properties of ZnO thin films [J]. Superlattices and Microstructures , 2008 , 44: 276 - 281.
- [18] Yan L , Ong C K , Rao X S. Magnetic order in Co-doped and (Mn , Co) co-doped ZnO thin films by pulsed laser deposition [J]. J Appl Phys , 2004 , 96: 508 - 511.
- [19] Sun X , Fu Z X , Wu Z Q. Multifractal analysis and scaling range of ZnO AFM images [J]. Physica A , 2002 , 311: 327 - 338.

The influence of Na-doped content on the AFM images of ZnO thin films

LÜ Jian-guo^{1,2}, CHEN Xue-mei¹, ZHU Jian-bo¹, HUANG Kai³,
SONG Xue-ping², SUN Zhao-qi²

(1. Department of Physics and Electronic Engineering, Hefei Normal University, Hefei Anhui 230061;

2. School of Physics and Material Science, Anhui University, Hefei Anhui 230039;

3. Department of Mathematics & Physics, Anhui University of Architecture, Hefei Anhui 230601, China)

Abstract: Na-doped ZnO thin films were deposited on Si(111) substrate by sol-gel method. Surface topography of the thin films has been measured by atomic force microscopy (AFM). AFM images of the thin films were characterized by multifractal. AFM results show that RMS roughness changes from 7.4 nm to 44.4 nm and the average grain size grows up continuously with the increase of Na concentration. Multifractal analysis indicates that as Na concentration increases, the spectrum width ($\Delta\alpha$) of multifractal spectra changes from 0.059 to 0.200, and the Δf is always more than zero. It is obvious that the nonuniformity of the height distribution increases with the increase of Na concentration. The number of the highest peaks of the thin films is much larger than that of the lowest valleys.

Keywords: Na-doped ZnO thin films; AFM; multifractal; roughness