

射频磁控溅射制备氮化锌薄膜的椭圆偏振光谱研究*

陈仁刚 邓金祥[†] 陈亮 孔乐 崔敏 高学飞 庞天奇 苗一鸣

(北京工业大学应用数理学院, 北京 100124)

(2014年1月21日收到; 2014年3月14日收到修改稿)

在不同的衬底温度下, 使用反应射频磁控溅射法, 在玻璃衬底上制备了氮化锌薄膜样品. 用X射线衍射仪、原子力显微镜和椭偏仪对薄膜的晶体结构、表面形貌、光学性质进行了表征分析. 薄膜的晶粒尺寸会随着衬底温度的升高先增大后减小, 在200 °C时薄膜的结晶性最好. 用椭偏仪测试样品, 建立物理模型计算出氮化锌薄膜在430—850 nm范围内的折射率和消光系数等光学参数. 利用Tauc公式计算出氮化锌薄膜的光学带隙在1.73—1.79 eV之间.

关键词: 氮化锌薄膜, X射线衍射, 椭偏光谱, 光学参数

PACS: 77.84.Bw, 68.37.-d, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.63.137701

1 引言

氮化锌(Zn_3N_2)是II-V族化合物半导体, 呈黑色, 具有反二氧化钍(ScO_2)结构, 这是氟化钙(CaF_2)结构的一种衍生物, 其中氮原子占据钙原子的位置, 同时锌原子占据氟原子3/4的位置^[1,2]. 氮化锌粉末是Juza等人于1940年首先制备成功. 但是多年来一直缺乏研究, 直到1993年, Kuriyama等^[3]利用氨气与金属锌直接反应制备出了氮化锌多晶薄膜, 报道薄膜的光学带隙为3.2 eV. 1998年, Futsuhara等^[2]人采用射频磁控溅射的方法在玻璃衬底上制备了氮化锌薄膜, 并对薄膜的结构、光学性质和电学性质进行了深入的研究, 报道了氮化锌具有良好的电学和光学性质, 激发了对氮化锌薄膜的研究热情.

氮化锌薄膜的一种潜在应用是用来制备p-ZnO. 由于受其本身的缺陷和杂质的影响, 制备高质量可重复的p-ZnO很难实现. 所以p-ZnO薄膜的制备成为人们研究的焦点. 在所有的受主杂质中, N原子和O原子直径大小接近被认为是最理想

的掺杂受主. 但是O原子的化学活性比N原子高, Zn更容易与O结合^[4]. 此外, N原子在ZnO中的溶解度也很低^[5], 这就使N原子很难掺入ZnO中. 通过热氧化 Zn_3N_2 的方法, 可以提高N受主在ZnO中的溶解度, 并且工艺简单. 2003年, Wang等人先利用直流溅射的方法制备氮化锌薄膜, 后在氧气氛围中退火成功制备了掺N的p-ZnO^[5]. 2006年, 日本科学家对在氧气中氧化的氮化锌薄膜的电学性质做了深入研究^[6]. 此外, 氮化锌薄膜具有较高的迁移率(高达 $156 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)^[7]和电导率, 还可以用于制作薄膜晶体管(TFTs)的导电沟道层. 2009年, Aperathitis等人用n型氮化锌作为导电沟道制作出薄膜晶体管(TFT)^[8]. 他们用200 nm厚的ITO作为栅极, HfO_2 作为介质层, 氮化锌作为沟道层, Ti/Au作为器件的源极和漏极, 器件的宽长比为17, 制备出的晶体管具有良好的输出特性曲线. 2012年, Núñez等人采用n型氮化锌作为导电沟道制作了底栅极和顶栅极两种用于光电子应用的场效应晶体管, 器件的阈值电压为6 V^[7]. 同年, Bhattacharyya等人也用氮化锌做沟道层制备出场

* 国家自然科学基金(批准号: 60876006, 60376007)和北京市教育委员会科技计划重点项目(批准号: KZ201410005008)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: jdeng@bjut.edu.cn

效应晶体管, 在分析器件的传输特性得出沟道层界面处存在大量陷阱的结论^[9]. 2012年, Jayatissa 等人报道磁控溅射制备的氮化锌薄膜并进行退火处理, 发现在氮气和氩气中退火后样品没有光电特性, 氮化锌薄膜只有在空气中高于 275 °C 退火后具有光电导特性. 利用氮化锌的光电导特性, 制备了光电探测器, 探测器具备良好的响应特性^[10].

尽管近几年对氮化锌薄膜的研究很多, 但关于氮化锌薄膜的光学带隙的大小和带隙的类型仍存在很大的争议. 很多研究人员的结果显示氮化锌为直接带隙的材料, 相应的带隙范围为 1.01—3.2eV^[2,11,12]; 但也有部分人员的研究数据说明氮化锌是带隙范围在 1—2.12 eV 之间的间接带隙的半导体材料^[3,13]. 这些差异可能是由于制备的方法不同以及相关的实验参数的差异造成的. 在近几年的研究中, 研究人员逐渐采用氮化锌薄膜制作光电器件^[7,10]. 但是关于氮化锌薄膜的折射率 n 和消光系数 k 等重要光学参数还缺乏研究. 折射率 n 和消光系数 k 决定了薄膜的反射、透射和吸收等光学特性. 对于应用于光电器件的材料, 折射率和消光系数的精确测定便于器件的设计.

本文采用反应射频磁控溅射的方法制备氮化锌薄膜, 以衬底温度为研究参量, 研究了衬底温度对 Zn_3N_2 薄膜晶体结构和表面形貌的影响. 然后, 利用椭偏仪研究制备的氮化锌薄膜的光学带隙、折射率和消光系数等光学特性, 为制作光电子器件提供参考和依据.

2 实验

实验采用射频磁控溅射设备制备 Zn_3N_2 薄膜, 溅射靶为直径 6 cm 的金属锌 (99.99%) 靶, 工作气体为氮气 (99.999%) 和氩气 (99.999%) 的混合气体并且氮分压 ($N_2/[N_2 + Ar]$) 为 0.6, 衬底为玻璃片, 衬底与靶材之间的距离为 8.5 cm. 衬底在放入真空室之前要经过严格的清洗过程: 首先在标准洗液中浸泡 24 h, 取出用去离子水冲洗多遍; 然后依次用甲苯、丙酮、乙醇分别超声清洗 15 min 左右, 其间要用去离子水反复多次地冲洗, 最后浸泡在分析纯的乙醇中避光保存. 实验时衬底从乙醇中取出, 用 N_2 吹干后, 再放入真空室. 实验过程中, 沉积真空室的本底压强低于 5×10^{-4} Pa, 溅射过程中氮气流量为 30 sccm, 氩气流量为 20 sccm, 溅射气压为 1.6 Pa, 溅射时间为 120 min, 溅射功率为 150 W. 衬底

温度分别取 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C.

用日本岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对薄膜进行物相分析. 用 Veeco 公司 multimode 型原子力显微镜对薄膜的表面形貌进行表征. 利用 Jobin Yvon 公司 MM-16 型椭偏仪研究薄膜的折射率和消光系数等光学性质.

3 结果和分析

3.1 氮化锌薄膜的 XRD 分析

图 1 为不同衬底温度下制备薄膜样品的 X 射线衍射图谱. 由图 1 可见, 制备的薄膜均为多晶, 并且其结晶度受到衬底温度的显著影响. 在 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C 下制备的样品都有一个非常清晰的衍射峰, 并且分别位于 $2\theta = 36.580^\circ$, 36.601° , 36.581° , 36.800° 处, 对应的衍射峰半高宽 (FWHM) 是 0.312° , 0.255° , 0.246° 和 0.446° . 通过与粉末衍射 (PDF) 卡片比对, 该峰值与氮化锌粉末 (PDF 卡片号为 35-0762) 的 (400) 衍射峰符合. 利用布拉格方程^[14] 计算出 (400) 衍射峰对应的晶格常数分别为 0.9814, 0.9809, 0.9814, 0.9758 nm, 这与氮化锌晶格常数的理论值 0.9769 nm^[15] 符合较好.

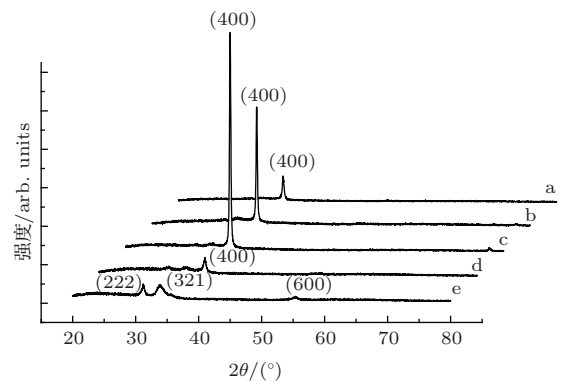


图 1 不同衬底温度下薄膜的 XRD 图谱 (a) 100 °C; (b) 150 °C; (c) 200 °C; (d) 250 °C; (e) 300 °C

随着衬底温度的升高, 衍射峰 (400) 的强度逐渐增强, 200 °C 时达到最大, 且衍射峰的半高宽减小, 说明此时的氮化锌薄膜晶粒最大, 结晶性最好. 当温度超过 200 °C 时, 衍射峰的强度又逐渐减小, 结晶性变差. 图 1 中曲线 e 是衬底温度达到 300 °C 时的衍射图, 图谱上 (400) 衍射峰消失, 出现了 3 个清晰的衍射峰, 分别为氮化锌的 (222), (321) 和 (422) 衍射峰. 对比曲线 b, c, d 和 e 可以看出, (222), (321) 和 (422) 衍射峰的强度随着衬底温度

的升高逐渐增强,这说明薄膜的择优生长由原来的(400)晶面,逐渐转移到(222), (321)和(422)晶面.

考虑到衬底可能会对薄膜生长产生影响,我们对玻璃衬底在100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C 下进行加热处理120 min, 通入的气体和气压与实验条件相同. 热处理衬底的XRD图如图2所示, 经过热处理后的衬底具有相同的衍射图谱, 未发现其晶体结构的变化. 玻璃衬底在高温下可能会发生软化, 对薄膜生长产生影响, 我们在350 °C的衬底温度下, 采用玻璃和石英作为衬底制备氮化锌薄膜, 其XRD图如图3所示. 我们可以看出无论石英还是玻璃衬底, 所制备的氮化锌薄膜均具有(222)和(321)衍射峰, 且衍射峰的强度基本相同. 石英为耐高温材料, 在350 °C下不会发生软化. 在石英和玻璃衬底上制备的氮化锌薄膜具有相同的结晶性质, 可以推断出, 玻璃衬底没有发生软化现象. 实验中采用的玻璃衬底为普通钠钙玻璃, 其软化温度在559—601 °C范围内^[16], 远高于制备氮化锌薄膜的衬底温度. 综上所述, 在制备氮化锌薄膜的过程中, 玻璃衬底的微观结构没有发生变化, 并且衬底也不会发生软化.

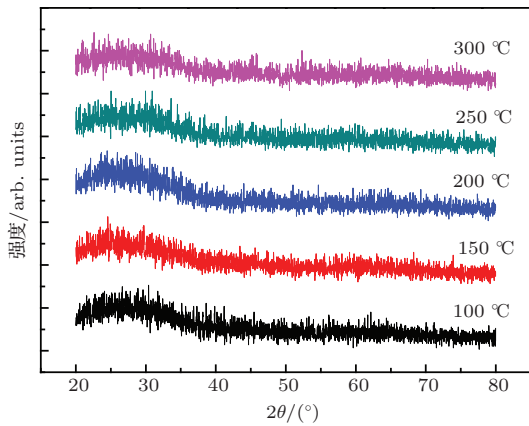


图2 热处理后玻璃衬底的XRD图谱

由此看出, 衬底温度可以显著影响氮化锌薄膜的结构特性, 这主要是由于衬底温度会影响氮化锌成核颗粒在衬底上扩散. 根据成核理论^[17], 在较低的衬底温度(100 °C)下, 尽管溅射的Zn原子和N原子具有较高的能量, 但在沉积到低温的衬底上时, 原子能量迅速减少, 导致其在衬底表面的扩散长度减小而不能迁移到成核的位置, 制备的薄膜的结晶性较差. 在这一阶段, 衬底温度升高(200 °C), 会使薄膜的结晶度提高. 但是温度太高(300 °C)的

情况下, 已成核的Zn₃N₂仍会与沉积的Zn原子和N原子结合, 但是原子的吸附时间会缩短, Zn₃N₂的分解速率会增大, 进而使制备的Zn₃N₂薄膜结晶性变差^[17].

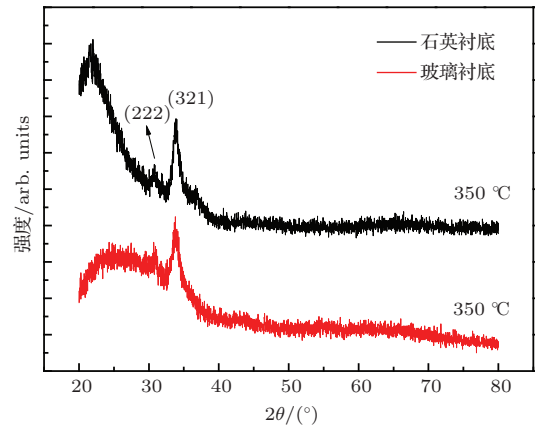


图3 衬底温度为350 °C时玻璃和石英衬底氮化锌薄膜的XRD图谱

利用Veeco公司Dektak150型台阶仪, 对样品的厚度进行测量, 在衬底温度为100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C下制备的样品, 膜厚分别为921 nm, 862 nm, 724 nm, 417 nm和372 nm. 计算求得薄膜的沉积速率如图4所示, 在衬底温度为100 °C时, 沉积速率达到最大值7.68 nm/s, 然后随着衬底温度的增加, 沉积速率逐渐减小到300 °C时的3.1 nm/s. 随着衬底温度的升高, 氮化锌薄膜沉积速率逐渐减小, 沉积的Zn和N原子对薄膜生长的贡献率降低. 这可能是由于氮化锌的分解速率在逐渐增大造成的; 此外, 随着衬底温度的升高, 薄膜中的原子从衬底获得较多的能量, 在溅射到衬底上的原子碰撞下更容易脱离衬底, 因此反溅射也可能造成沉积速率下降.

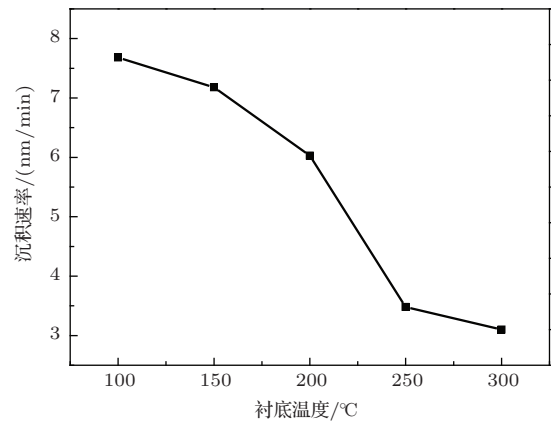


图4 不同衬底温度下氮化锌薄膜沉积速率图

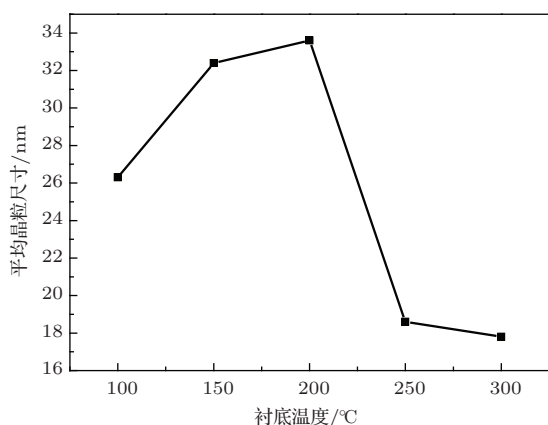


图5 氮化锌薄膜平均晶粒尺寸随衬底温度的变化

根据 Scherrer 公式^[18]

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$$

可以估算薄膜内 Zn_3N_2 晶粒的平均尺寸. 上式中 D 是晶粒尺寸, K 是常数 (锌靶, 取 0.89), $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ 是 X 射线波长, θ 为布拉格衍射角, β 是 X 射线衍射峰的半高宽 (单位: rad). 考虑到 X 射线衍射仪本身存在宽化效应, 我们用完全退火态的 Si 粉作为标样, 用 MDI Jade6.0 软件制作仪器半高宽修正曲线. 在利用 MDI Jade6.0 软件计算晶粒平均尺寸时, 我们首先从测量的数据中扣除仪器半高宽修正曲线; 由于在薄膜材料中, 样品应力也会导致衍射峰变宽, 我们使用 Hall 方法, 测量两个及以上衍射峰的半高宽, 做 $(FW(S) \cdot \cos(\theta)) / \lambda$

($FW(S)$ 表示衍射峰的宽化) 与 $(\sin(\theta)) / \lambda$ 的关系图, 利用最小二乘法做直线拟合, 扣除应力宽化效应. 计算得到不同衬底温度下的晶粒尺寸, 见图 5. 可以看出, 氮化锌薄膜的晶粒尺寸随着衬底温度的升高, 先增大后减小, 在 200°C 时达到最大为 33.6 nm . 因此, 可以认为 200°C 是制备氮化锌薄膜的最佳衬底温度.

3.2 氮化锌薄膜的表面形貌

采用 Veeco 公司 multimode 型原子力显微镜观察衬底温度分别为 100°C , 150°C , 200°C , 250°C , 300°C 时制备的薄膜的表面形貌. 图 6 为不同衬底温度下制备的薄膜样品在 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 范围内的 AFM 表面形貌图. 可见, 在不同的衬底温度下制备的薄膜都比较致密、均匀, 随着衬底温度的增加, 薄膜表面颗粒明显的先增大后减小, 150°C 和 200°C 下薄膜表面颗粒较大. 图 6 (a) 显示的氮化锌薄膜表面颗粒比较小, 薄膜均匀. 图 6 (b), (c) 显示的氮化锌薄膜平均粗糙度显著增加, 这是由于衬底温度较高, Zn 原子和 N 原子到达衬底后, 能够在衬底表面进行一定的迁移, 原子聚集形成团簇, 而使表面粗糙度增大^[19]. 图 6 (d), (e) 显示的氮化锌薄膜平均粗糙度又呈现减小的趋势, 这可能是因为在较高的衬底温度下, Zn 原子和 N 原子在衬底表面的吸附时间减少, 还未成核便解吸成为气相^[17], 形成薄膜的平均粗糙度减小.

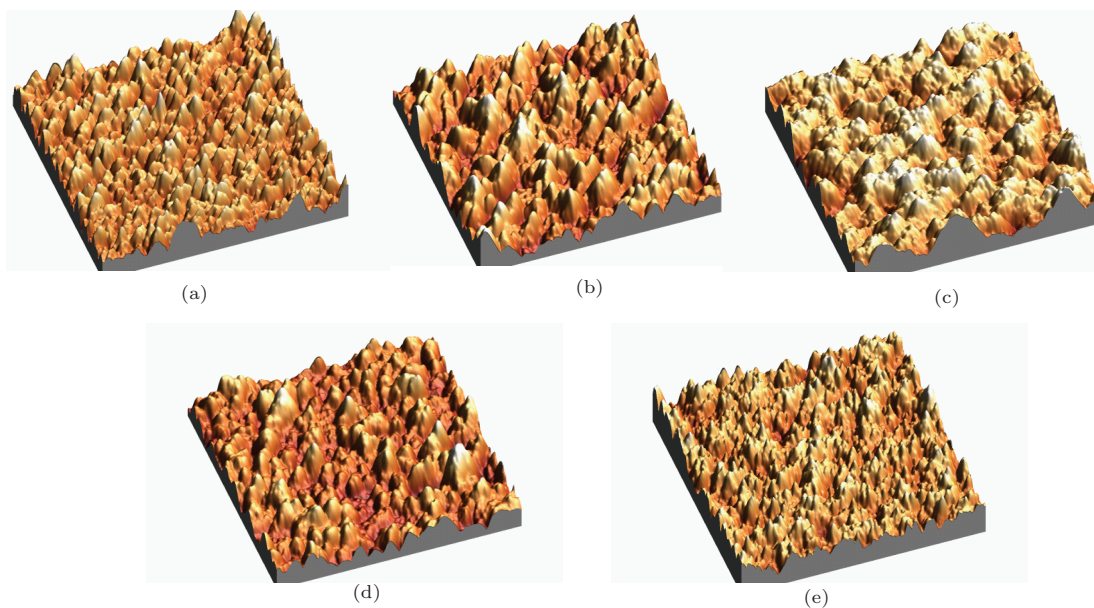


图6 不同衬底温度下制备的氮化锌薄膜在 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 范围内的 AFM 表面形貌图 (a) 100°C ; (b) 150°C ; (c) 200°C ; (d) 250°C ; (e) 300°C

3.3 椭圆偏法测量氮化锌薄膜的折射率、消光系数及相应光学带隙的计算

椭圆偏振光谱是研究薄膜光学性质的重要手段. 椭圆偏振光经薄膜反射后, 其偏振状态会随薄膜的厚度和光学性质而改变^[20], 根据偏振状态的变化, 来测量薄膜的光学常量(折射率和消光系数等)和薄膜厚度. 它具有灵敏度高、对样品具有非破坏性、对被测对象和测量环境要求不高的优点^[21,22].

当光线以一定角度入射到薄膜样品上时, 光线会在空气/薄膜界面和薄膜/衬底界面发生多次反射, 分别用 R_p 和 R_s 表示 p 偏振光和 s 偏振光复反射系数. 反射系数比^[22]

$$\rho = R_p/R_s = \tan \psi e^{i\Delta},$$

式中, Δ 是椭圆偏法的位相参量, 是反射引起的 p 波和 s 波相位之差; ψ 是椭圆偏法的振幅参量, 反映反射引起的 p 波与 s 波的相对振幅衰减. ψ 和 Δ 可以由椭圆偏仪实际测量得到

$$\psi = \arctan |R_p/R_s|, \quad \Delta = \delta_p - \delta_s$$

通过测量不同波长下的 ψ 和 Δ , 然后计算便可以得到该波段被测样品的光学常数谱.

我们采用相位调制型椭圆偏振光谱仪 (Jobin Yvon MM-16) 测量氮化锌薄膜的椭圆偏光谱, 实验过程中, 入射角为 70° , 波长范围为 430—850 nm. 数据分析计算采用仪器自带的 DeltaPsi2 软件, 该软件具有多种材料的色散模型, 可以方便快捷拟合椭圆偏参数. 由于 DeltaPsi2 软件自带的材料数据库中没有氮化锌材料, 我们建立适合氮化锌材料的模型, 采用的介电方程模型是适合多晶及非晶半导体的 Tauc-Lorentz 模型. 该模型是由 Jellison 和 Modine 结合 Tauc 联合态密度方程和 Lorentz 色散方程而建立的. 介电方程为

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i \cdot \varepsilon_2.$$

方程的虚部^[23]为

$$\varepsilon_2(E) = 2n(E)k(E) = \begin{cases} \frac{1}{E} \frac{A \cdot E_0 \cdot C (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 \cdot E^2}, & E > E_g, \\ 0, & E < E_g, \end{cases}$$

其中, E 为光子能量, E_g 为光学带隙, A 为 Tauc 系数与 Lorentz 振荡峰的乘积, C 为振荡峰宽度系

数, E_0 为振荡峰中心能量. 介电方程的实数部分可以利用 Kramers-Kronig 色散关系^[23] 求出, 结果如下:

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi,$$

其中 P 为积分的主值.

在实验当中, 模型与实际材料符合的好坏通过模型对应的拟合度 χ^2 来判断^[23],

$$\chi^2 = \min \sum_{i=1}^N \left[\frac{(\psi_{th} - \psi_{exp})_i^2}{\Gamma(\psi, i)} + \frac{(\Delta_{th} - \Delta_{exp})_i^2}{\Gamma_{\Delta, i}} \right],$$

其中, N 为椭圆偏仪测量的波长数量, 即获得 ψ 和 Δ 数据的总对数; ψ_{th} 和 Δ_{th} 为理论计算值, ψ_{exp} 和 Δ_{exp} 为实验测试值, Γ_i 为数据的测量误差, 由仪器精度决定. 拟合时, 尽量使 χ^2 的值达到最小, χ^2 值越小, 模型和计算结果与实际情况越接近, 拟合结果的可靠度越高.

我们对氮化锌薄膜建立如图 7 所示物理结构模型. 由 AFM 图, 我们可以发现衬底温度为 200°C 时, 氮化锌薄膜表面的粗糙度比较大. 在建模时, 考虑到表面的特性不同于薄膜内部, 在氮化锌薄膜上又加了一粗糙层, 该粗糙层由 50% 的氮化锌和 50% 的空气组成, 其光学常数用有效介质近似 (effective medium approximation, EMA) 理论^[24] 处理. 在加上粗糙层后, 拟合结果 χ^2 会减小很多, 使得拟合精度大大提高.

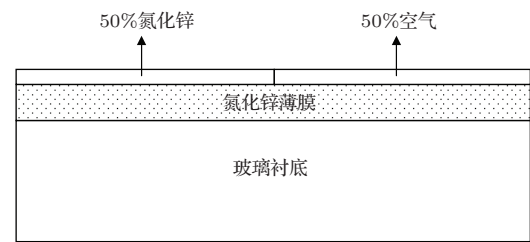


图 7 氮化锌薄膜物理模型结构图

图 8 为衬底温度为 200°C 的氮化锌薄膜测量和拟合的椭圆偏参数 (ψ, Δ) 谱. 显然, 在 430—850 nm 范围内椭圆偏测量数据与拟合数据能较好地符合, 拟合度 χ^2 值为 0.93, 说明该拟合结果精确.

对于其他样品, 也采用同样的物理模型进行拟合. 样品的膜厚、粗糙层厚度以及拟合度见表 1. 从表中可以发现样品的拟合度在 0.61—0.95 之间, 拟合结果的可靠度都比较高. 图 9 和图 10 给出了不同衬底温度下氮化锌薄膜的椭圆偏测试拟合结果, 分别为折射率和消光系数曲线图. 从图 9 可以看

出, 在 430—850 nm 范围内, 氮化锌的折射率在 2.18—2.65 之间, 且所有样品的折射率变化趋势基本相同, 折射率随着波长的增大而增加. 薄膜折射率正比于电子极化强度, 即与薄膜的密度成正比. 薄膜中的晶粒间界减少时, 薄膜密度增加时, 折射率也增加. 晶粒间界增多, 则薄膜的密度降低, 从而折射率降低 [25]. 根据上述机理, 我们可以分析薄膜折射率随衬底温度的变化关系. 100 °C 和 150 °C 下所制备薄膜的折射率明显小于 200 °C 和 250 °C 下制备薄膜的折射率. 此结果可能是由于较低的衬底温度 (100 °C 和 150 °C) 下制备的薄膜晶粒尺寸比较小, 存在较多的晶粒间界, 晶界中原子排列不规则, 其中的空隙较多, 薄膜的密度较低, 使折射率较低. 在衬底温度升高到 200 °C 和 250 °C 时, 晶粒尺寸增大, 相应的晶粒间界会减少, 薄膜的密度增大, 导致折射率升高. 衬底温度达到 300 °C 时, 薄膜中的晶粒沿多个方向生长, 薄膜的晶粒尺寸减小, 晶粒间界增加, 因此折射率又降低.

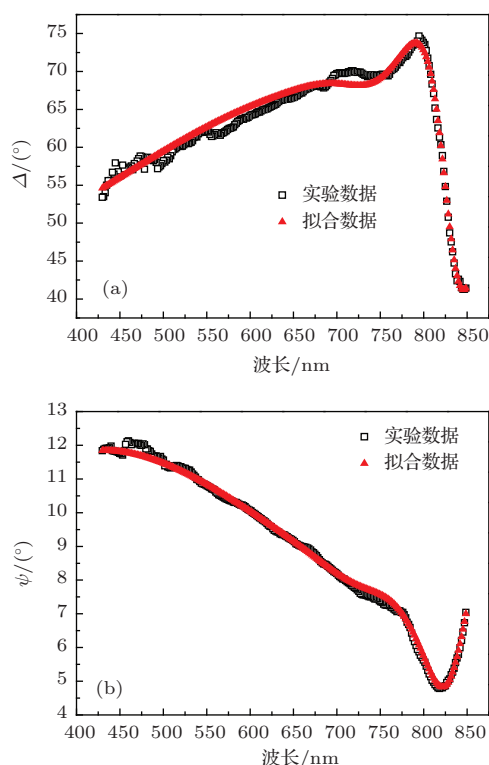


图 8 氮化锌薄膜 (衬底温度 200 °C) 测量和拟合的椭偏参数谱 (a) 为 Δ 图谱; (b) 为 ψ 图谱

图 10 为氮化锌薄膜的消光系数曲线图, 氮化锌薄膜的吸收系数在 0.08—0.44 之间. 所有样品的消光系数具有相同的变化趋势, 在 430—850 nm 范围内, 随着波长的减小, 消光系数先逐渐增大, 在 530 nm 附近达到最大值. 波长继续减小时, 消光

系数会有轻微的降低. 薄膜消光系数受薄膜内部气孔和晶粒尺寸两方面的影响 [25,26]. 薄膜的消光系数受结晶性的显著影响, 当薄膜中存在较多的气孔时, 光在气孔与晶粒间的散射较强, 从而消光系数较大 [26]; 当薄膜变得更为致密时, 薄膜中的气孔减少, 消光系数减小. 薄膜内晶粒尺寸会影响晶粒间界的大小, 影响光在晶粒间界处的散射, 进而影响消光系数. 薄膜内晶粒尺寸变大时, 晶粒间界增加, 光在晶粒间界处散射增强, 从而消光系数增加. 溅射氮化锌薄膜是以岛状模式形成和生长的, 衬底温度由 100 °C 升高到 150 °C 过程中, 薄膜内的气孔率降低, 光在气孔与晶粒之间的散射减少, 使消光系数减小. 衬底温度由 150 °C 升高到 200 °C 时, 薄膜内晶粒尺寸增大, 致使相应的消光系数增大. 衬底温度由 200 °C 升高到 250 °C 过程中, 晶粒尺寸减小, 薄膜变得更为致密, 薄膜中气孔减少, 消光系数减小. 衬底温度在达到 300 °C 时, 薄膜中的晶粒具有多个生长方向, 导致晶粒之间的间界增大, 薄膜中气孔增多, 消光系数增加.

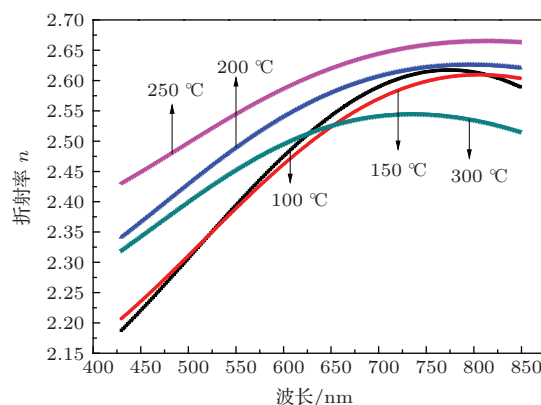


图 9 不同衬底温度氮化锌薄膜的折射率曲线图

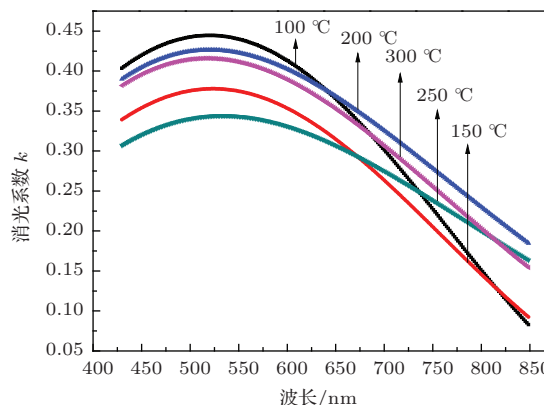


图 10 不同衬底温度氮化锌薄膜的消光系数曲线图

根据氮化锌薄膜的消光系数曲线, 由公式

$$\alpha = 4\pi k/\lambda$$

计算出氮化锌薄膜的吸收系数 α , 再根据 Tauc 公式^[2]

$$(h\nu\alpha)^2 = B(h\nu - E_g),$$

其中, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为光学带隙, B 为常数, 做 $(h\nu\alpha)^2$ 和 $h\nu$ 的关系图, 将直线部分延长到 $h\nu$ 轴, 便得到薄膜的光学带隙, 结果如图 11 所示. 可见, 氮化锌薄膜的光学带隙在 1.73—1.79 eV 范围内, 为直接带隙半导体材料. 本文首次采用椭圆法研究氮化锌薄膜的光学带隙, 计算的带隙大于文献^[2]中报道的 1.23 ± 0.02 eV, 小于文献^[3]报道的 2.12 eV, 和文献^[19]中的 2.26 eV. 因此, 关于氮化锌薄膜的光学带隙宽度的问题需要进一步研究.

表 1 样品膜厚、粗糙层厚度及拟合度表

样品编号	膜厚/nm	粗糙层厚度/nm	拟合度 χ^2
a/100 °C	946.74	33.15	0.61
b/150 °C	873.48	35.23	0.95
c/200 °C	767.83	46.89	0.93
d/250 °C	405.47	18.05	0.83
e/300 °C	358.39	13.7	0.87

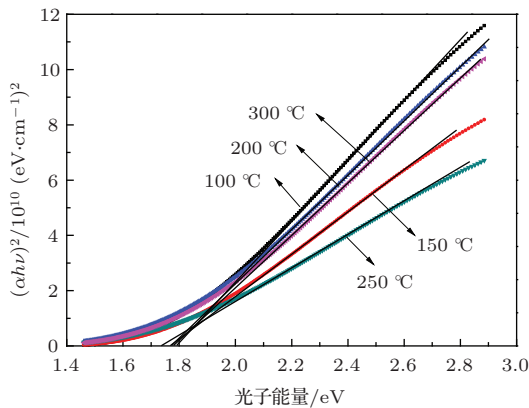


图 11 氮化锌薄膜 $(\alpha h\nu)^2$ 随光子能量 $h\nu$ 的变化曲线以及光学带隙 E_g 的确定

4 结 论

在不同的衬底温度下, 使用反应射频磁控溅射制备氮化锌薄膜. 衬底温度能够影响氮化锌薄膜的生长取向, 在低于 250 °C 的衬底温度下, 薄膜的生长择优取向为 (400), 在达到 300 °C 时, 薄膜的取向转为 (222), (321) 和 (422). 在衬底温度为 200 °C

时, 制备的薄膜中氮化锌晶粒最大, 薄膜的结晶性最好. 利用椭圆仪测量氮化锌薄膜的椭圆光偏振数据, 建立了粗糙层/氮化锌薄膜/玻璃衬底三层物理结构模型, 利用软件拟合得到: 在 430—850 nm 的波长范围内, 氮化锌薄膜的折射率在 2.18—2.65 之间; 消光系数在 0.08—0.44 之间; 分析表明, 薄膜的结晶性对折射率和消光系数有显著影响. 根据 Tauc 公式计算得氮化锌光学带隙在 1.73—1.79 eV 之间, 为直接带隙.

参考文献

- [1] Jiang N, Georgiev D G, Jayatissa A H 2013 *Semicond. Sci. Technol.* **28** 025009
- [2] Futsuhara M, Yoshioka K, Taki O 1998 *Thin Solid Films* **322** 274
- [3] Zong F J, Ma H L, Du W, Ma J, Zhang X J, Xiao H D, Ji F, Xue C S 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 7983
- [4] Nakano Y, Morikawa T, Ohwaki T, Taga Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 172103
- [5] Wang C, Ji Z G, Liu K, Xiang Y, Ye Z Z 2003 *J. Cryst. Growth* **259** 279
- [6] Suda T, Kakishita K 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 076101
- [7] Núñez C G, Pau J L, Ruíz E, Piqueras J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 253501
- [8] Aperathitis E, Kambalafka V, Modreanu M, 2009 *Thin Solid Films* **518** 1036
- [9] Bhattacharyya S R, Ayouchi R, Pinnisch M, Schwarz R 2012 *Phys. Status Solidi C* **9** 469
- [10] Jayatissa A H, Wen T, Gautam Madhav 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 045402
- [11] Zhang Z, Xie E Q, Fu Y J, Li H, Shao L X 2007 *Chin. J. Semicond.* **28** 1173
- [12] Yang T L, Zhang Z S, Li Y H, Lv M S, Song S M, Wu Z C, Yan J C, Han S H 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 3544
- [13] Jiang N K, Georgiev D G, Wen T, Jayatissa A H 2012 *Thin Solid Films* **520** 1698
- [14] Feng D, Feng S T 2003 *Phys.* **32** 434 (in Chinese) [冯端, 冯邵彤 2003 物理 **32** 434]
- [15] Partain D E, Williams D J, O'Keeffe M 1997 *J. Solid State Chem.* **132** 56
- [16] Su M Y Y (translated by Liu D Q, Chen S X) 1982 *Handbook of Silicate* (Beijing: Light Industry Press) p-p742—745 (in Chinese) [素木洋一著 (刘达权, 陈世兴译) 1982 硅酸盐手册 (北京: 轻工业出版社) 第 742—745 页]
- [17] Qiu D J, Wu H Z, Yang A L, Xu X L 2000 *Chin. J. Mat. Res.* **14** 485 (in Chinese) [邱东江, 吴惠祯, 杨爱龄, 徐晓玲 2000 材料研究学报 **14** 485]
- [18] Xiao J R, Xu H, Li Y F, Li M J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4169 (in Chinese) [肖剑荣, 徐慧, 李燕峰, 李明君 2007 物理学报 **56** 4169]
- [19] Shao S Y, Chen J F, Zhao Y R, Feng J Q, Gao P, 2012 *J.S. Chin. Nor. Univ. Nat. Sci. Ed.* **44** 66 (in Chinese)

- [邵士运, 陈俊芳, 赵益冉, 冯军勤, 高鹏 2012 华南师范大学学报 (自然科学版) **44** 66]
- [20] Chen L Y, Qian Y H 1995 *Phys. Sin.* **24** 75 (in Chinese) [陈良尧, 钱佑华 1995 物理 **24** 75]
- [21] Liao N M, Li W, Jiang Y D, Kuang Y J, Qi K C, Li S B, Wu Z M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1542 (in Chinese) [廖乃镬, 李伟, 蒋亚东, 匡越军, 祁康成, 李世彬, 吴志明 2008 物理学报 **57** 1542]
- [22] Wang X D, Shen J, Wang S Z, Zhang Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8027 (in Chinese) [王晓栋, 沈军, 王生钊, 张志华 2009 物理学报 **58** 8027]
- [23] Jobin Yvon 2008 *Spectroscopic Ellipsometry User Guide* p266
- [24] Zhou Y, Wu G S, Dai W, Li H B, Wang A Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2356 (in Chinese) [周毅, 吴国松, 代伟, 李洪波, 汪爱英 2010 物理学报 **59** 2356]
- [25] Yang S H, Li H Q, Zhang Y L, Mo D, Tian H Y, Luo W G, Pu X H, Ding A L 2001 *J. Inorg. Mat.* **16** 305 (in Chinese) [阳生红, 李辉道, 张曰理, 莫党, 田虎永, 罗维根, 蒲兴华, 丁爱丽 2001 无机材料学报 **16** 305]
- [26] Sun X L, Hong R J, Qi H J, Fan Z X, Shao J D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4923 (in Chinese) [孙喜莲, 洪瑞金, 齐红基, 范正修, 邵建达 2006 物理学报 **55** 4923]

Spectroscopic ellipsometry study of the Zn_3N_2 films prepared by radio-frequency sputtering*

Chen Ren-Gang Deng Jin-Xiang[†] Chen Liang Kong Le Cui Min Gao Xue-Fei
Pang Tian-Qi Miao Yi-Ming

(College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 21 January 2014; revised manuscript received 14 March 2014)

Abstract

Zinc nitride (Zn_3N_2) thin films were deposited on glass substrates by reactive radio-frequency magnetron sputtering from a pure Zn target in nitrogen-argon ambient. X-ray diffraction analysis indicates that the films just after the deposition are polycrystalline with a preferred orientation of (400). With increasing substrate temperature, the grain size in zinc nitride film increases from 26.5 nm (100 °C) to 33.6 nm (200 °C), and then decreases to 17.8 nm (300 °C). Atomic force microscopy reveals that the film surface morphology is dependent on the substrate temperature. With reflective spectroscopic ellipsometry, the ellipsometric parameters ψ and Δ of Zn_3N_2 films are measured. Then, a new model for Zn_3N_2 films is built. With the Tauc-Lorentz dispersion formula, the ellipsometric data are fitted, and both the thickness and optical constants (refractive index and extinction coefficient) of the films are obtained at a wavelength of 430–850 nm. The optical band gap is calculated from the extinction coefficient by using the Tauc formula, and a direct band gap of 1.73–1.79 eV is obtained.

Keywords: Zinc nitride thin film, XRD, spectroscopic ellipsometry, optical constants

PACS: 77.84.Bw, 68.37.-d, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.63.137701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60876006, 60376007), and the Science and Technology Key Project of Beijing Education Committee, China (Grant No. KZ201410005008).

[†] Corresponding author. E-mail: jdeng@bjut.edu.cn