

文章编号: 1000-324X(2007)02-0354-05

# 透明致密 ZnO 薄膜的恒电流沉积及生长过程研究

彭 芳<sup>1,2</sup>, 李效民<sup>1</sup>, 高相东<sup>1</sup>, 于伟东<sup>1</sup>, 邱继军<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 采用阴极恒电流沉积方法, 以  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  水溶液为电沉积液, 在经电化学预处理后的 ITO 导电玻璃上生长了具有  $c$  轴高度择优取向、均匀致密的透明 ZnO 薄膜. 采用 X 射线衍射、扫描电镜和光学透过谱等技术, 对不同沉积时间条件下薄膜的结晶特性、表面和断面结构、光学性质等进行了研究. 结果表明, 沉积时间对 ZnO 薄膜质量影响明显: 在薄膜生长后期 (120min), ZnO 薄膜的结晶性和表面平整度明显降低, 晶粒尺寸增大, 可见光透过率下降, 表明高质量 ZnO 薄膜的电化学沉积有一最佳生长时间; 此外, 薄膜厚度随时间呈线性变化, 表明可通过生长时间实现对 ZnO 薄膜厚度的精确控制.

**关 键 词:** ZnO 薄膜; 电沉积; 预处理; 微观结构

**中图分类号:** TB43, O646 **文献标识码:** A

## Growth Process of Transparent and Compact ZnO Films Prepared by Galvanostatic Deposition

PENG Fang<sup>1,2</sup>, LI Xiao-Min<sup>1</sup>, GAO Xiang-Dong<sup>1</sup>, YU Wei-Dong<sup>1</sup>, QIU Ji-Jun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Transparent and compact ZnO thin films with high  $c$ -axis preferred orientation were galvanostatically deposited in  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  solutions on the ITO substrate after an electrochemical pretreatment process. The crystallinity, microstructure of surface and cross section, and optical properties of obtained films were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope and optical transmittance spectra. Results show that the deposition time has significant influences on the quality of ZnO films. At the later stage of film deposition (120min), ZnO film exhibits obvious decrease in the crystalline degree, surface smoothness, and transmittance, with the increase of crystallite sizes, which indicates that the deposition time must be optimized to obtain the electrodeposited ZnO film with high quality. In addition, the film thickness linearly changes with deposition time, illustrating the possibility to control the film thickness by deposition time.

**Key words** ZnO films; electrodeposition; pretreatment; microstructure

## 1 引言

ZnO 是一种直接带隙宽禁带 II - VI 族半导体材料 ( $E_g \approx 3.37\text{eV}$ ). 由于其优异的物理化学特性, ZnO 在短波长光电器件、化学传感器、光伏器件等领域具

有广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 尤其是在光伏器件中, 未掺杂的 ZnO 能够取代 CdS 作为  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) 薄膜太阳能电池的窗口层材料; 掺杂的 n 型导电 ZnO 能够取代 ITO 用作 CIGS 太阳能电池或非晶

收稿日期: 2006-03-10; 收到修改稿日期: 2006-09-10

基金项目: 国家 973 项目 (2002CB613306); 上海市自然科学基金 (05ZR14132)

作者简介: 彭 芳 (1981-), 女, 硕士研究生. E-mail: pengfang@mail.sic.ac.cn. 通讯联系人: 李效民. E-mail: lixm@mail.sic.ac.cn

硅太阳能电池的透明导电电极材料; 同时 ZnO 也是极具潜力的染料敏化纳米太阳能电池 (DSSC) 的光阳极材料<sup>[4,5]</sup>.

制备 ZnO 薄膜的方法有许多种, 如溅射法、分子束外延 (MBE)、脉冲激光沉积 (PLD)、金属有机化学气相沉积 (MOCVD)、喷雾热解 (SP) 以及电化学沉积 (ED) 等. 其中, 电化学沉积方法具有若干其他方法无法比拟的优点, 如, 能通过沉积条件精确控制薄膜的厚度和形貌、易于大面积成膜、沉积速度快、沉积温度低 (一般  $<100^{\circ}\text{C}$ )、设备简单、成本低廉等<sup>[6,7]</sup>, 因此近年来逐渐引起人们的关注. ZnO 薄膜的电化学沉积属于阴极电沉积, 通常采用两种模式: 恒电位沉积和恒电流沉积. 电沉积过程中, 电流密度是影响电极表面电化学反应的决定性因素. 因此, 理论上恒电流沉积能更有效地控制沉积过程和沉积速率. 然而, 迄今为止, 人们对 ZnO 薄膜的恒电流沉积研究还较少, 使用单一的恒电流沉积方法尚无法实现对薄膜生长初期成核密度的控制, 因此很难获得致密的或具有较高结晶质量的 ZnO 薄膜<sup>[8-10]</sup>.

在最近的研究中我们发现, 通过对衬底进行短时间的电化学预处理, 能显著提高恒电流沉积 ZnO 薄膜的质量, 由此获得了一种电化学预处理与恒电流沉积相结合, 生长高度择优取向、均匀致密 ZnO 薄膜的方法. 鉴于电化学沉积 ZnO 薄膜的特色之一是以较快的沉积速率生长较厚的薄膜, 且薄膜的微观结构受沉积条件变化的影响显著, 因此本工作对恒电流沉积 ZnO 薄膜的生长过程进行了深入研究, 着重探讨了不同沉积时间条件对 ZnO 薄膜结晶特性、微观结构和光学性能的影响.

## 2 实验

采用标准三电极电化学池体系, 以 Pt 片 (纯度 99.99%) 为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, ITO 导电玻璃 (方块电阻约  $10\Omega/\square$ ,  $1.5\text{cm}\times 1.5\text{cm}$ ) 为工作电极 (衬底). 电沉积液为  $0.1\text{mol/L Zn}(\text{NO}_3)_2$ , pH 值通过添加 KOH 调节至约为 6.0. 所有的化学试剂均为分析纯试剂. 电化学沉积开始前, ITO 玻璃分别用丙酮、乙醇、去离子水清洗, 吹干. 恒温水浴控制沉积温度为  $(80\pm 2)^{\circ}\text{C}$ , 无搅拌.

在采用恒电流方法沉积 ZnO 薄膜前, 对 ITO 衬底进行电化学预处理, 条件为  $-1.2\text{V}$ , 15s. 为考察 ZnO 薄膜的生长过程, 控制恒电流条件为  $-0.5\text{mA}$ ,

分别制备了沉积时间为 5、20、40、60、120min 的 ZnO 薄膜样品.

电化学沉积 ZnO 薄膜采用 CHI600B 电化学工作站进行. 采用 D/MAX-2550B X 射仪 ( $\text{Cu K}\alpha$ ) 分析薄膜的晶体结构, 采用 JSM-6700F 场发射扫描电镜 (FESEM) 观察薄膜表面和断面结构, 采用牛津 7200 能谱仪分析薄膜成分. 透过光谱测量采用 UV-3101PC 分光光度计, 波长范围  $200\sim 800\text{nm}$ , 为消除衬底的影响, 使用 ITO 玻璃作为参比.

## 3 结果和讨论

### 3.1 预处理沉积层的表征

图 1 为对衬底进行  $-1.2\text{V}$  预处理 15s 后所获得的沉积层的 XRD 谱图和 SEM 表面形貌. 从 XRD 谱图可以看出, 所有的衍射峰都来自 ITO 玻璃衬底和 ZnO, 没有其他物相生成, 说明在短时间的预处理过程中电极表面已经发生电化学反应, 产生了 ZnO 晶粒. 根据 SEM 分析的结果, 产生的 ZnO 晶粒完全覆盖了衬底的表面, 形成了致密的 ZnO 层, 颗粒尺寸  $<50\text{nm}$ . 因此预处理过程可以看作是一个初

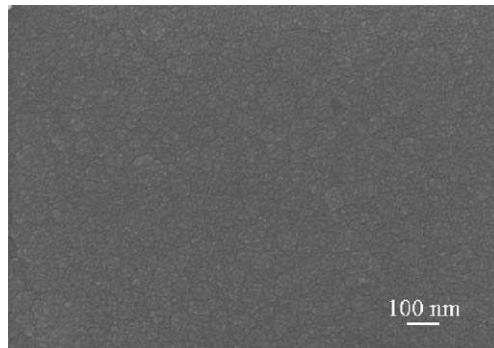
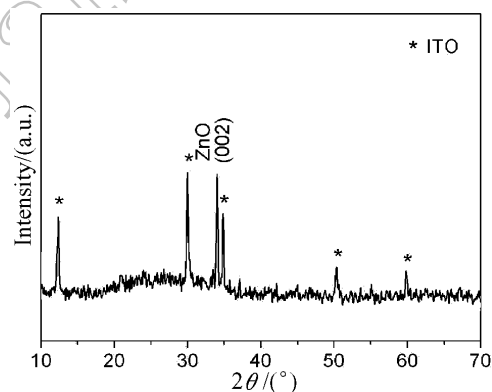


图 1 预处理过程获得的沉积层的 XRD 谱图和表面 SEM 照片

Fig. 1 XRD pattern and SEM image of the deposit obtained by the electrochemical pretreatment

期成核过程,生成的这些大量的 ZnO 核将对接下来的恒电流沉积 ZnO 起诱导作用,从而促进均匀致密 ZnO 薄膜的形成<sup>[7,11]</sup>.

### 3.2 ZnO 薄膜的晶体结构

图 2 为在  $-0.5\text{mA}$  的恒电流条件下不同沉积时间的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图. XRD 结果显示,除了 ITO 衬底的衍射峰外,只有 ZnO 的衍射峰,没有其他物相生成. ZnO 的结晶状态良好,且只有 (002) 衍射峰,呈现高度  $c$  轴择优取向. 当沉积时间为 5min 时, (002) 衍射峰较弱;当沉积时间增加至 20min 时, (002) 衍射峰明显增强;当时间继续增加至 40min,甚至 120min 时, (002) 峰的强度也继续增加,但增加的幅度有所减小. 分析表明, ZnO 的结晶程度与沉积时间密切相关. 在薄膜生长前期,单位沉积时间的 ZnO (002) 衍射峰强度随时间增加而显著增加, ZnO 薄膜的结晶性逐渐增强;而在薄膜生长后期,尤其是沉积 40min 后,单位沉积时间的 ZnO (002) 衍射峰强度随时间增加而下降,说明 ZnO 薄膜的结晶程度有所下降. 研究中我们发现,恒电流沉积过程中,电沉积液的 pH 值下降得很快, 20min 后溶液的 pH 值由初始的 6.0 左右降至 3.5 左右. 而 pH 值是影响 ZnO 结晶性能的重要因素之一, pH 过低时电沉积时易发生析氢反应而

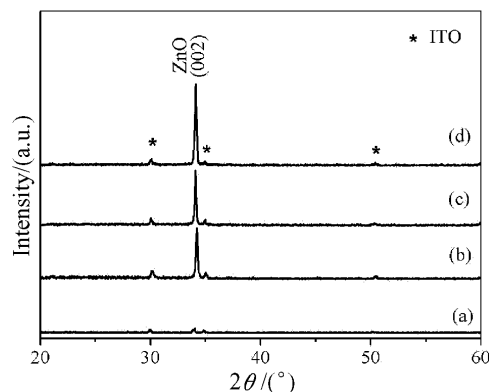


图 2 不同沉积时间条件下 ZnO 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns for ZnO films deposited for different time

(a) 5min; (b) 20min; (c) 40min; (d) 120min

影响中间产物  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  的生成. 因此,长时间沉积后 pH 的降低有可能导致了 ZnO 薄膜结晶质量的下降.

### 3.3 ZnO 薄膜的微观形貌

图 3 为采用恒电流沉积法在不同沉积时间条件下获得的 ZnO 薄膜的表面形貌的 SEM 照片. 恒电流生长 5min 的情况下, ZnO 晶粒已有一部分相互接合连接成片状,基底尚未完全覆盖;生长 20min 后,颗粒堆积紧密,形成了均匀致密、表面平整的

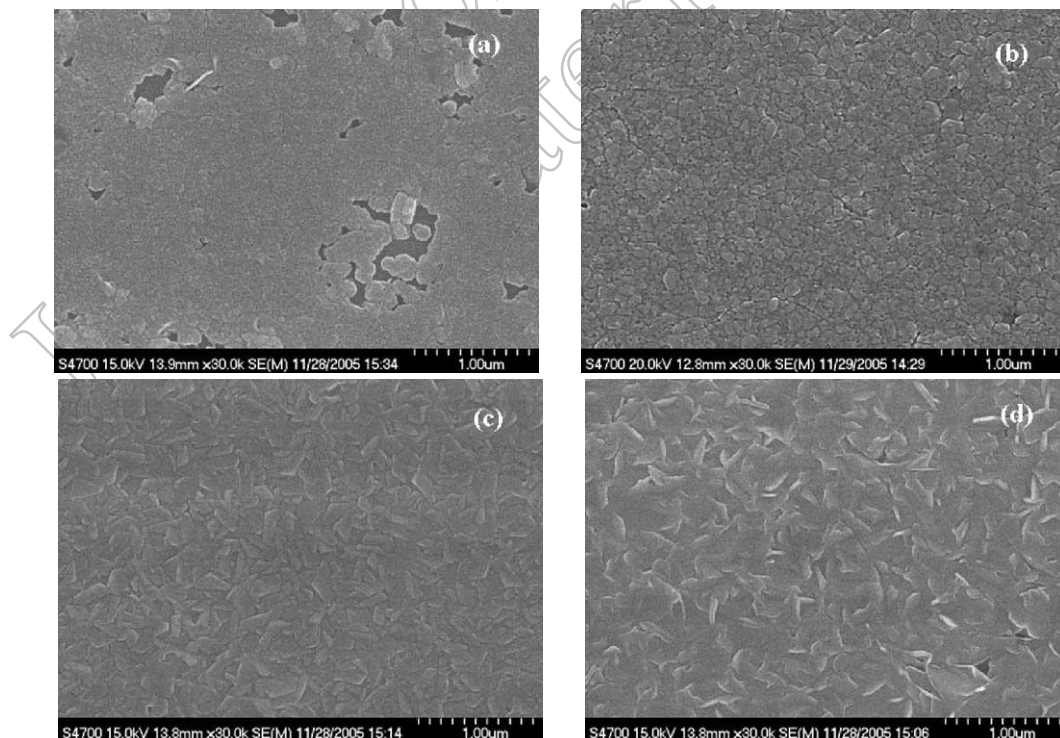


图 3 不同沉积时间条件下的 ZnO 薄膜表面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images for surface morphologies of ZnO films deposited for different time

(a) 5min; (b) 20min; (c) 60min; (d) 120min

薄膜, 颗粒的平均尺寸约为 100nm. 由此推测, 恒电流沉积开始后, 在预处理形成的 ZnO 沉积层上生成了大量新的 ZnO 核, 这些核不断长大、堆积, 直至相互接合形成连续的薄膜. 继续生长到 60min 后, 薄膜表面呈现为不完整的六角片状堆积, 边长大小约为 200nm; 当 120min 后薄膜仍致密无空洞, 但是晶粒继续长大, 薄膜的表面平整度有所下降. 此外, 随着沉积时间的增加, ZnO 薄膜的颗粒尺寸增加, 表面质量下降.

图 4 为恒电流沉积不同沉积时间的 ZnO 薄膜的

断面微观结构. 从图中可以看出, 所得薄膜结构致密, 晶粒垂直于衬底生长, 具有高度的  $c$  轴取向性, 这与 XRD 的结果一致. 同时, 随恒电流沉积时间的增加, 薄膜厚度增加, 晶粒尺寸有所长大. 图 5 为 ZnO 薄膜厚度随沉积时间的变化曲线. 从曲线上可以看出, 薄膜的厚度随沉积时间的增加呈线性增加. 同时可以估算出, 本实验条件下 ZnO 薄膜的生长速率约为 6.4nm/min. 因此, 通过控制电化学沉积时间, 可以精确控制 ZnO 薄膜的厚度.

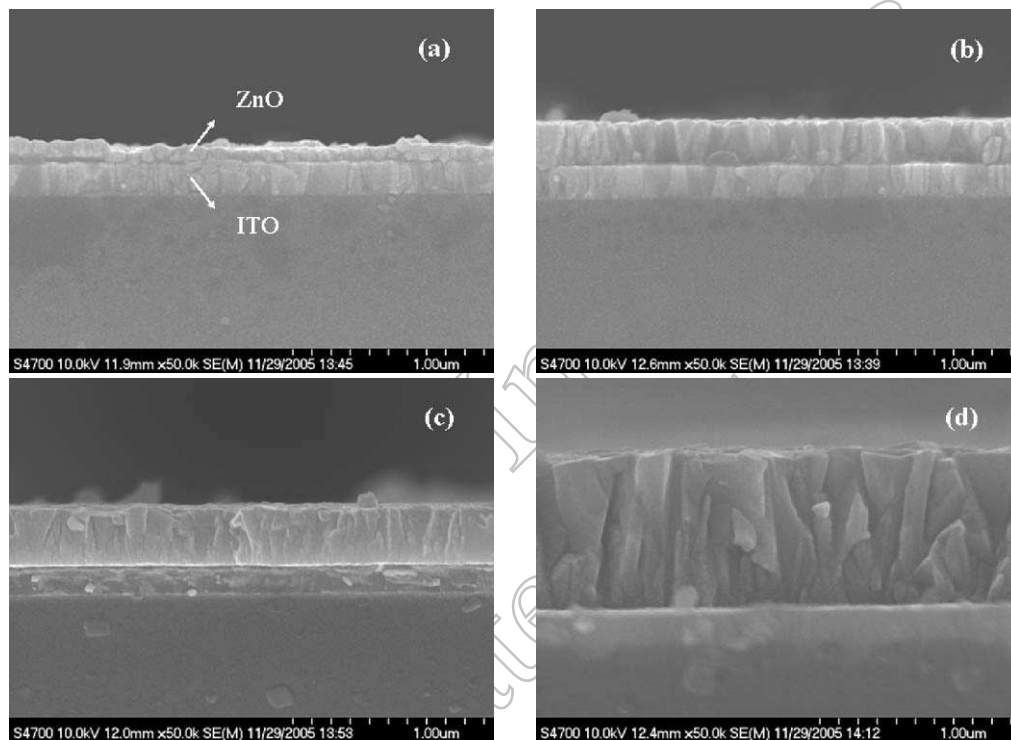


图 4 不同沉积时间条件下 ZnO 薄膜断面的 SEM 照片

Fig. 4 Cross-section structures of ZnO films deposited for different time

(a) 5min; (b) 20min; (c) 40min; (d) 120min

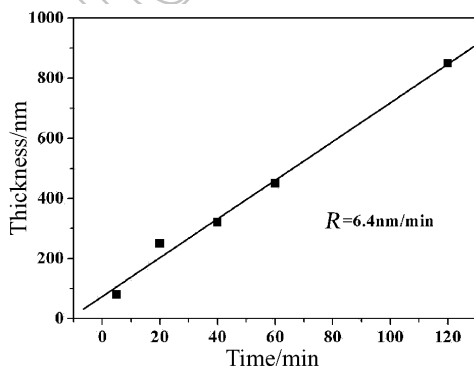


图 5 ZnO 薄膜厚度随沉积时间的变化曲线

Fig. 5 Thickness-time curve of ZnO films prepared by galvanostatic deposition with pre-treatment process

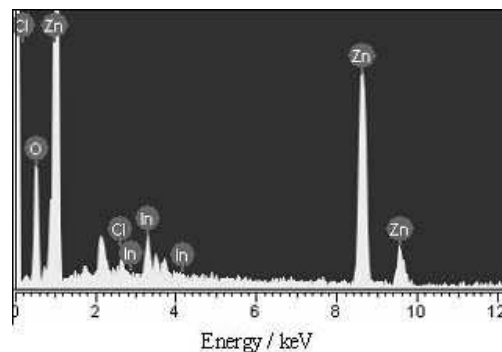


图 6 沉积时间为 120min 的 ZnO 样品的能谱图

Fig. 6 EDX spectrum of the ZnO film deposited for 120min

图 6 为对沉积时间为 120min 的 ZnO 薄膜 (厚度约为 850nm) 的 EDX 能谱图. 结果表明, 除由 ITO 玻璃衬底带来的 In、盐桥带入的 Cl 等元素外, Zn 的原子百分比为 47.50%, O 的原子百分比为 49.34%, Zn 和 O 的原子比接近 1:1. 因此通过这种恒电流沉积的方法可以获得接近理想化学计量比的 ZnO 薄膜.

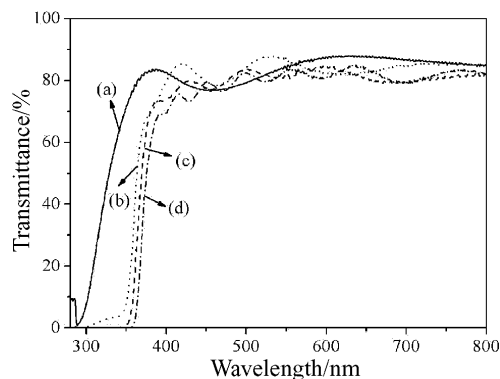


图 7 不同沉积时间条件下 ZnO 薄膜的光学透射谱

Fig. 7 Transmittance spectra of ZnO films on ITO/glass substrate with different deposition time  
(a) ITO; (b) 20min; (c) 60min; (d) 120min

### 3.4 ZnO 薄膜的光学性质

图 7 为恒电流沉积不同时间下所获得的 ZnO 薄膜的光学透射谱 (300~800nm). 由图可见, 在本实验条件下, 恒电流沉积所获得的 ZnO 薄膜在可见光区的光学透过率 >80%, 并且吸收边陡峭, 表明薄膜的结晶质量良好, 均匀致密, 呈现典型的宽禁带半导体薄膜的光学特征. 随着沉积时间的增加, 光学透过率有所下降, 这与薄膜厚度的增加, 薄膜的表面平整度下降有关. 同时, 我们也发现, 随着 ZnO 薄膜厚度的增加, 吸收边向长波方向移动, 这与文献报道的结果一致, 薄膜厚度对吸收边有调制作用<sup>[12]</sup>. 经过估算, ZnO 薄膜的禁带宽度约为 3.4eV.

## 4 结论

以单一的硝酸锌水溶液为电沉积液, 采用对 ITO 衬底进行短时间电化学预处理的方法能显著提高电沉积 ZnO 的成核密度. 在经过预处理的衬底上进行恒电流沉积能够制备出结晶性良好、表面均匀致密、接近理想化学计量比的高质量 ZnO 薄膜. 随沉积时间的增加, ZnO 薄膜的结晶性先明显增强后又有所下降; 薄膜表面平整度降低, 晶粒尺寸增大; ZnO 薄膜在可见光区的光学透过率略有下降, 吸收边发生红移. 同时 ZnO 薄膜的厚度随沉积时间线性变化, 因此通过控制沉积时间可以获得所需厚度的致密 ZnO 薄膜.

## 参考文献

- [1] Peulon S, Lincot D. *Advanced Materials*, 1996, **8**: 166-169.
- [2] 黄焱球, 刘梅冬, 曾亦可, 等 (HUANG Yan-Qiu, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (3): 391-397.
- [3] Mahalingam T, John V S, Raja M, et al. *Solar Energy Material & Solar Cells*, 2005, **88**: 228-237.
- [4] Kemell M, Dartigues F, Ritala M, et al. *Thin Solid Films*, 2003, **434**: 20-23.
- [5] Shizaki H, Izaki M, Ito T. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, **148** (8): C540-C543.
- [6] Izaki M, Omi T. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 2439-2440.
- [7] Izaki M. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, **146**: 4517-4521.
- [8] Mahalingam T, John V S, Sebastian P J. *Materials Research Bulletin*, 2003, **38**: 269-277.
- [9] Izaki M, Omi T. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, **144**: 1949-1952.
- [10] Cenbrero J, Elmanouni A, Hartiti B, et al. *Thin Solid Films*, 2003, **451-452**: 198-202.
- [11] Canava B, Lincot D. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, **30**: 711-716.
- [12] Marotti R E, Guerra D N, Bello C, et al. *Solar Energy Material & Solar Cells*, 2004, **82**: 85-103.