

文章编号: 1000-7032(2010)02-0214-05

阴极电沉积 ZnO 薄膜的取向控制生长

柳文军, 蔡少敏, 谢红丝, 曹培江, 贾芳, 朱德亮, 马晓翠, 吕有明*

(深圳大学 材料学院, 深圳市特种功能材料重点实验室, 广东 深圳 518060)

摘要: 采用阴极电沉积法, 在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中, 以 304 不锈钢为衬底制备了 ZnO 薄膜, 研究了 Zn^{2+} 浓度和电流密度对 ZnO 薄膜择优取向的影响规律。XRD 结果表明: 随着 Zn^{2+} 浓度和电流密度增大, ZnO 薄膜逐渐由(002)面择优取向生长转变为(101)面择优取向生长; 当 Zn^{2+} 浓度为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 或 Zn^{2+} 浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 可以得到(002)面择优取向生长的 ZnO 薄膜; 当 Zn^{2+} 浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 可以得到(101)面择优取向生长的 ZnO 薄膜。根据二维晶核理论, 通过分析不同生长条件下的过饱和度及其对 ZnO 的(002)型和(101)型二维晶核形核活化能的影响, 对这一规律进行了解释。可见, 通过改变 Zn^{2+} 浓度和电流密度能够实现阴极电沉积 ZnO 薄膜的取向可控生长。

关键词: ZnO 薄膜; 电沉积; 择优取向

中图分类号: O484.1

PACS: 68.55.Jk; 81.15.Pq

PACC: 6855; 8115

文献标识码: A

1 引 言

ZnO 薄膜具有许多优异的光学和电学特性, 在光学和电子学的诸多领域都有着广阔的应用前景。随着择优取向不同, ZnO 薄膜在光学、介电、压电、热膨胀和表面吸附等许多性质方面都表现出较大差别^[1-5], 因此在生长过程中控制 ZnO 薄膜的取向对于其实际应用是非常重要的。根据热力学原理, 由于一般情况下 ZnO 的(002)晶面具有最低的表面自由能, 因此在近平衡条件下 ZnO 薄膜倾向于沿[001]轴(*c*轴)择优取向生长。事实上, 文献报道的用各种物理或化学方法制备的择优取向 ZnO 薄膜也基本上都是沿 *c* 轴生长的^[6-10]。然而, 六方纤锌矿结构的 ZnO 在 *c* 轴方向上没有对称中心, 因此在 *c* 轴方向上存在极化作用, 由此产生的内建静电场将导致间接光学跃迁并使 ZnO 器件的发光效率大幅度降低, 即所谓的量子限制 Stark 效应。为了克服由极化作用产生的这种效应, 就需要制备非极性或半极性 ZnO 薄膜, 也就是非 *c* 轴择优取向生长的 ZnO 薄膜, 例

如(110)面择优取向生长的 *a*-面 ZnO 薄膜和(100)面择优取向生长的 *m*-面 ZnO 薄膜。近年来, 世界上已有一些研究小组先后采用金属有机物化学气相沉积^[11]、脉冲激光沉积^[12]、等离子体辅助分子束外延^[13]等不同方法在不同衬底上制备了 *a*-面 ZnO 薄膜。最近, 中国科学技术大学的傅竹西研究小组以 Zn 粉和氯化物的混合物为原料采用化学气相沉积法制备出(101)面择优取向生长的 ZnO 薄膜^[14]。本文采用简单的阴极电沉积法, 在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中, 以 304 不锈钢为衬底分别制备了(002)面和(101)面择优取向生长的 ZnO 薄膜, 初步实现了 ZnO 薄膜的取向可控生长。

2 实 验

采用 CHI660A 电化学工作站在三电极电解槽中进行 ZnO 薄膜的电沉积。以 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的 304 不锈钢片为工作电极(阴极), Zn 片(99.99%)为对电极(阳极), 以饱和甘汞电极为参比电极, 电解液为 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液或是 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 KNO_3

收稿日期: 2009-11-20; 修订日期: 2010-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(60976036, 10604041); 广东省自然科学基金(8151806001000009); 深圳市产学研科技合作项目(Y2005002); 深圳市科技计划(200604, 200706); 深圳市南山区科技研发(南科院 2008012)资助项目

作者简介: 柳文军(1971-), 男, 山西太谷人, 博士, 副教授, 主要从事纳米功能材料的研究。

E-mail: liuwj@szu.edu.cn, Tel: (0755)26557096

*: 通讯联系人; E-mail: ymlu@szu.edu.cn, Tel: (0755)26534562

的混合水溶液,电解液温度为 65 °C。在研究 Zn^{2+} 浓度对 ZnO 薄膜择优取向的影响时,为了消除 NO_3^- 浓度变化带来的干扰,使用 $Zn(NO_3)_2$ 和 KNO_3 的混合水溶液作为电解液,当改变 $Zn(NO_3)_2$ 浓度时,也同步地改变 KNO_3 的浓度,以保持不同电解液中 NO_3^- 的浓度为相同值。实验中保持 NO_3^- 浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$ 线,扫描步长为 0.06°)分析 ZnO 薄膜的结构和择优取向。

3 结果与讨论

图 1 给出了在 Zn^{2+} 浓度分别为 $0.05, 0.02, 0.01, 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 NO_3^- 浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的电解液中,以 $2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度进行电沉积得到的 ZnO 薄膜的 XRD 图,其中 $2\theta = 31.8^\circ, 34.4^\circ, 36.3^\circ, 47.5^\circ$ 的衍射峰分别对应于六方纤锌矿结构 ZnO 的(100)、(002)、(101)和(102)晶面,而 $2\theta = 43.6^\circ, 50.8^\circ$ 的衍射峰分别对应于 304 不锈钢的(111)和(200)晶面。从图 1 中可以看出,随着 Zn^{2+} 浓度降低,ZnO(101)面衍射峰的强度逐渐减弱,(002)面衍射峰的强度逐渐增强,说明 ZnO 薄膜逐渐由(101)面择优取向生长转变为(002)面择优取向生长。当 Zn^{2+} 浓度为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,可以获得(002)面择优取向生长的 ZnO 薄膜;当 Zn^{2+} 浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

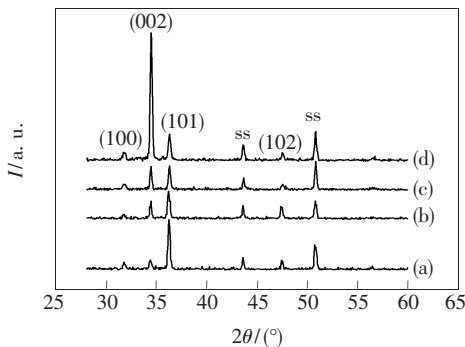


图 1 在含不同浓度 Zn^{2+} 的电解液中电沉积得到的 ZnO 薄膜的 XRD 图。 Zn^{2+} 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): (a) 0.05; (b) 0.02; (c) 0.01; (d) 0.005; NO_3^- 浓度: $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 电流密度: $2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

Fig. 1 XRD patterns of ZnO films electrodeposited in electrolytes with different Zn^{2+} concentration. Zn^{2+} concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): (a) 0.05; (b) 0.02; (c) 0.01; (d) 0.005; NO_3^- concentration: $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; current density: $2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

时,可以获得(101)面择优取向生长的 ZnO 薄膜。

图 2 给出了在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 溶液中,分别以 $2.0, 1.0, 0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度进行电沉积得到的 ZnO 薄膜的 XRD 图。从图 2 中可以看出,随着电流密度降低,ZnO(101)面衍射峰的强度逐渐减弱,(002)面衍射峰的强度逐渐增强,ZnO 薄膜逐渐由(101)面择优取向生长转变为(002)面择优取向生长。当电流密度为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,可以获得(002)面择优取向生长的 ZnO 薄膜;当电流密度为 $2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,可以获得(101)面择优取向生长的 ZnO 薄膜。综合图 1 和图 2 可以得出,较低的 Zn^{2+} 浓度和电流密度有利于电沉积 ZnO 薄膜以(002)面择优取向生长,而较高的 Zn^{2+} 浓度和电流密度则有利于 ZnO 薄膜以(101)面择优取向生长。

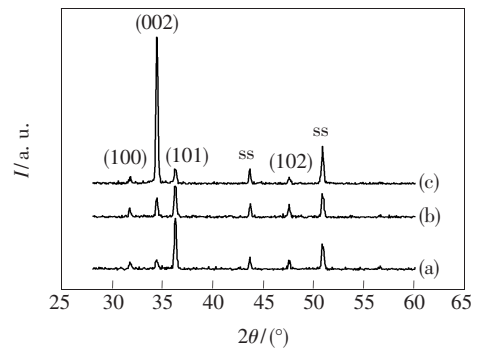
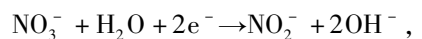


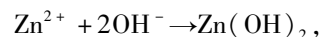
图 2 在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn^{2+} 溶液中,以不同电流密度电沉积得到的 ZnO 薄膜的 XRD 图。电流密度 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$): (a) 2.0; (b) 1.0; (c) 0.5。

Fig. 2 XRD patterns of ZnO films electrodeposited with different current densities in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn^{2+} electrolyte. Current densities ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$): (a) 2.0; (b) 1.0; (c) 0.5。

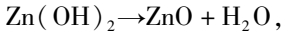
在 $Zn(NO_3)_2$ 水溶液中进行阴极电沉积时,由于 NO_3^- 的还原电势 ($E_0 = -0.010 \text{ V vs. SHE}$) 高于 Zn^{2+} 的还原电势 ($E_0 = -0.763 \text{ V vs. SHE}$),所以在阴极上发生还原反应的将是 NO_3^- ,相应的电极反应为



反应过程中生成的 OH^- 将使阴极表面附近的 pH 值逐渐升高。当 pH 值升高到一定程度时,将在阴极表面发生如下反应



而反应生成的 $Zn(OH)_2$ 在电沉积所采用的温度下是不稳定的,将发生脱水反应



所以可以直接在阴极上得到 ZnO 薄膜。

结合上述阴极电沉积 ZnO 薄膜的反应机理,可以用电结晶薄膜择优取向的二维晶核理论^[15]很好地解释以上 Zn^{2+} 浓度以及电流密度对 ZnO 薄膜择优取向的影响规律。根据二维晶核理论,二维晶核的生成速率随其形核活化能的增大呈指数性衰减。对于具有六方纤锌矿结构的 ZnO 晶体,当过饱和度较低时,(002)型晶核的形核活化能比(101)型晶核的形核活化能低,所以(002)型晶核的生成速率远大于(101)型晶核的生成速率,因此 ZnO 薄膜将以(002)面择优取向生长;而当过饱和度较高时,(002)型晶核的形核活化能比(101)型晶核的形核活化能高,因此 ZnO 薄膜将以(101)面择优取向生长。根据前述电沉积 ZnO 薄膜的反应机理,可知当 Zn^{2+} 浓度较高且电流密度较大时,阴极附近的 OH^- 浓度较高,阴极附近溶液的过饱和度也较高,所以此时得到的是(101)面择优取向生长的 ZnO 薄膜。相反,当 Zn^{2+} 浓度较低或电流密度较小时,阴极附近的 OH^- 浓度较低,阴极附近溶液的过饱和度也较低,所以此时得到的是(002)面择优取向生长的 ZnO 薄膜。

从以上实验结果和理论分析我们可以看出,(101)面择优取向的 ZnO 薄膜是在远离热力学平衡条件下得到的,而在热力学平衡条件下它有向(002)面择优取向转变的趋势。为此,我们考察了退火对(101)面择优取向 ZnO 薄膜的影响。图 3 给出了(101)面择优取向的 ZnO 薄膜在退火前和在 400 °C 退火 2 h 后的 XRD 图的对比。从图中可以看出,退火之后(002)面衍射峰的强度只是稍有增强,而(101)面衍射峰的强度基本不变,ZnO 薄膜仍旧保持了较高的(101)面择优取向,说明这种退火温度和时间还不足以使 ZnO 薄膜的择优取向朝热力学平衡状态发生明显转变。

此外,从图 1 和图 2 中还可以看出,在阴极电沉积制备的(101)面或(002)面择优取向生长的 ZnO 薄膜中,仍然存在明显的(002)面或(101)面以及其它晶面的衍射峰,说明择优取向生长不是

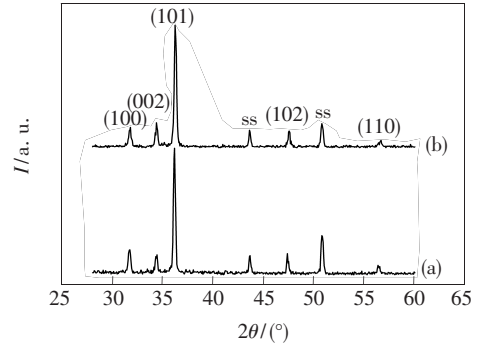


图 3 (101)面择优取向的 ZnO 薄膜的 XRD 图。(a) 退火前,(b) 400 °C 退火 2 h。

Fig. 3 XRD patterns of (101) preferred orientated ZnO films before (a) and after (b) annealing at 400 °C for 2 h

非常完全。解决这个问题一个可能方法是在电解液中加入合适的添加剂,通过添加剂在 ZnO 晶核表面的吸附来进一步增大各种类型二维晶核的形核活化能的差异,从而提高 ZnO 薄膜择优取向生长的程度。

另一方面,根据二维晶核理论,当过饱和度逐渐增大时,对于具有六方晶体结构的薄膜,其择优取向晶面将按(001) → (101) → (110) → (100)的顺序依次变化。如果这个结论也仍然适用于阴极电沉积 ZnO 薄膜,那么从理论上就有可能用电沉积方法制备出(110)面和(100)面择优取向的 ZnO 薄膜。虽然由于析氢等因素的限制,目前我们还没有制备出这两种择优取向的 ZnO 薄膜,但这仍然是值得我们进一步探索的方向。

4 结 论

采用阴极电沉积法制备了 ZnO 薄膜,研究了电解液中 Zn^{2+} 浓度和电流密度对 ZnO 薄膜择优取向的影响规律。实验结果表明:通过改变 Zn^{2+} 浓度和电流密度,可以实现 ZnO 薄膜的取向可控生长。当 Zn^{2+} 浓度较低或电流密度较小时,可以获得(002)面择优取向生长的 ZnO 薄膜;当 Zn^{2+} 浓度较高且电流密度较大时,可以获得(101)面择优取向生长的 ZnO 薄膜。这一结果为用电沉积方法制备非 *c* 轴择优取向的 ZnO 薄膜开辟了思路。

参 考 文 献:

- [1] Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(4):041301-1-103.
- [2] Li Aixia, Bi Hong, Liu Yanmei, *et al.* Structure and optical properties of (Co,Cu)-codoped ZnO thin films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):289-293 (in Chinese).
- [3] Liu Xuedong, Gu Shulin, Li Feng, *et al.* The effect of carrier gas H₂ used during MOCVD-grown on the properties of N-doped ZnO [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):441-446 (in Chinese).
- [4] Gal D, Hodes G, Lincot D, *et al.* Electrochemical deposition of zinc oxide films from non-aqueous solution: a new buffer/window process for thin film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **361-362**:79-83.
- [5] Jiang Zhiyuan, Xu Tao, Xie Zhaoxiong, *et al.* Molten salt route toward the growth of ZnO nanowires in unusual growth directions [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(49):23269-23273.
- [6] Guo W, Allenic A, Chen Y B, *et al.* ZnO epitaxy on (111) Si using epitaxial Lu₂O₃ buffer layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(7):072101-1-3.
- [7] Sun Jian, Bai Yizhen, Gu Jianfeng, *et al.* The growth and optical properties of ZnO films deposited on freestanding thick diamond films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):455-459 (in Chinese).
- [8] Petersen J, Brimont C, Gallart M, *et al.* Structural and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by sol-gel process [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(11):113539-1-5.
- [9] Zhu M W, Gong J, Sun C, *et al.* Investigation of correlation between the microstructure and electrical properties of sol-gel derived ZnO based thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(7):073113-1-7.
- [10] Ma Yukun, Yao Ning, Gao Zhifeng, *et al.* The preparation of ZnO film by two step chemical deposition method and its field emission properties [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(3):368-372 (in Chinese).
- [11] Kashiwaba Y, Abe T, Onodera S, *et al.* Comparison of non-polar ZnO (11 $\bar{2}$ 0) films deposited on single crystal ZnO (11 $\bar{2}$ 0) and sapphire (01 $\bar{1}$ 2) substrates [J]. *J. Crystal Growth*, 2007, **298**:477-480.
- [12] Ho Y T, Wang W L, Peng C Y, *et al.* Growth of nonpolar (11 $\bar{2}$ 0) ZnO films on LaAlO₃(001) substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(12):121911-1-2.
- [13] Han S K, Kim J G, Kim J H, *et al.* Effects of two-step growth by employing Zn-rich and O-rich growth conditions on properties of (11 $\bar{2}$ 0) ZnO films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on sapphire [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2009, **27**(3):1635-1640.
- [14] Tian Ke, Shi Yuanyuan, Xu Xiaoqiu, *et al.* The investigation of growth orientations of ZnO films by CVD [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):294-298 (in Chinese).
- [15] Zhou Shaomin. *Metal Electrodeposition-principles and Research Methods* [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1987, 261-266 (in Chinese).

Orientation-controlling Growth of Electrodeposited ZnO Films on Cathode

LIU Wen-jun, CAI Shao-min, XIE Hong-si, CAO Pei-jiang,

JIA Fang, ZHU De-liang, MA Xiao-cui, LU You-ming

(College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University;

Shenzhen Key laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: It is important to control the orientation of ZnO film because many properties of ZnO film vary with its preferred orientation. Most of ZnO films ever reported are orientated towards *c*-axis. However, in the light-emitting application, nonpolar or semipolar ZnO films grown not along with *c*-axis are much preferable because the luminous efficiency of the *c*-axis orientated ZnO film is low due to the quantum confined Stark effect.

Thus, the study of ZnO film grown along with other than *c*-axis is necessary. In this paper, ZnO films were fabricated on 304 stainless steel substrates by the cathodic electrodeposition in $\text{Zn}(\text{NO})_3$ aqueous solution, and the influences of Zn^{2+} concentration and the current density on the preferred orientation of the ZnO film were studied. X-ray diffraction results showed that as Zn^{2+} concentration and the current density increases, the preferred orientation of ZnO film changes from (002) to (101) gradually. When Zn^{2+} concentration is $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and the current density is $2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, or Zn^{2+} concentration is $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and the current density is $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the prepared ZnO films are (002) preferred orientation. When Zn^{2+} concentration is $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and the current density is $2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the prepared ZnO film is (101) preferred orientation. The phenomenon can be explained based on the two-dimensional nuclei theory. When Zn^{2+} concentration or the current density is low, the supersaturation of ZnO around substrate is also low and the nucleation activation energy of two-dimensional (002) nuclei is lower than that of (101) nuclei, therefore ZnO film is (002) preferred orientation. When Zn^{2+} concentration and the current density is high, the supersaturation of ZnO is also high and the nucleation activation energy of (002) nuclei is higher than that of (101) nuclei, therefore ZnO film is (101) preferred orientation. The results suggested that orientation-controllable growth of the cathodically electrodeposited ZnO films can be achieved by adjusting Zn^{2+} concentration and the current density.

Key words: ZnO films; electrodeposition; preferred orientation

CLC number: O484.1

PACS: 68.55.Jk; 81.15.Pq

PACC: 6855; 8115

Document code: A