

文章编号: 1007-2934(2010)03-0001-03

ZnO 纳米薄膜的电化学制备及其 AFM 形貌表征

袁 博, 夏 惠, 王晓雄, 徐永祥, 李相银

(南京理工大学, 江苏 南京 210094)

摘 要: 利用恒电位电化学沉积方法在 ITO 导电玻璃基底上制备了纳米 ZnO 薄膜, 并利用原子力显微镜进行了形貌表征。结果显示, 当沉积电压为 -0.8 V 时, 经过 30 min 的沉积在基底上形成了由规则排列的三角形 ZnO 晶粒构成的纳米薄膜。对晶粒的形成机理进行了初步的讨论。

关键词: 电化学沉积; ZnO 纳米薄膜; 原子力显微镜; 形貌

中图分类号: O 484.1

文献标识码: A

ZnO 是一种直接带隙宽禁带半导体材料, 在信息领域有着重要的应用^[1]。和目前广泛使用的光电子材料 GaN 相比, ZnO 薄膜具有生长温度低、激子束缚能高 (60 meV)^[2] 等优点, 理论上在室温下能够实现较强的紫外受激发射, 可用来制作各种发光二极管、短波长激光器^[3]、发光显示器件、高速光开关和紫外光电探测器^[4] 等光电器件, 吸引了国内外众多学者的研究兴趣。

纳米形态的 ZnO 薄膜, 如纳米棒、纳米管、纳米片等特殊形态 ZnO 纳米粒子构成的氧化锌薄膜, 由于纳米材料特有的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应等使其表现出与块体材料很不同的光、电、磁性质, 而且通过形貌 (如晶粒大小、晶粒形貌等) 的控制能有效地调节材料的光电性质, 因此通过制备条件的控制来制备特定形貌的 ZnO 纳米粒子构成的薄膜激起了人们的极大研究热情。制备 ZnO 纳米薄膜的方法通常有金属有机物气相沉积 (MOCVD)、溶胶凝胶法、磁控溅射、电化学沉积^[5] 等。其中电化学沉积法由于具有成膜质量高、可以实现原子级掺杂、设备相对简单、不需要超高真空的优势而得到了特别的关注。关于电化学沉积制备 ZnO 薄膜的研究已有很多报道, 但是由于电化学沉积过程中溶液的 pH 值、温度、浓度、沉积电压^[5] 等都会对生成的 ZnO 纳米粒子形貌产生微妙的影响, 所以本文利用恒电位电化学沉积法进行了 ZnO 纳米薄膜的制备, 并且得到了一种有规则排列的三角形晶粒构成的 ZnO 纳米薄膜。

1 实 验

本工作中制备纳米 ZnO 薄膜采用的基片是 ITO 导电玻璃, 面电阻 $10\ \Omega$, 有效尺寸约为 $1\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 。基底首先经过去离子水超声清洗, 然后在 1 mol/L 的 NaOH 溶液中超声清洗 15 min 以去除污渍。溶液选用的是 0.1 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。为了抑制 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水解生成难溶的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 絮状沉淀, 在电解液中加入了适量的盐酸。电化学沉积采用的是上海辰华仪器公司的 CH1660C 型电化学工作站。采用三电极恒电位方式, 对电极选用 2 mm 直径的 Pt 微盘电极, 参考电极选用 Ag/AgCl 电极。实验过程中记录电流随时间的变化关系, 沉积过程中溶液温度保持在室温。待样品沉积完毕后, 将基片取出, 用去离子水冲洗干净, 并利用红外灯烘干, 以便进一步的 AFM 形貌测量。样品的形貌检测利用 CSPM4000 型原子力显微镜完成, 采用的是接触式测量。

2 结果分析

为了确定电化学沉积后确实得到了 ZnO 薄膜, 而不是基底上的锡锡氧化物 (ITO) 薄膜, 首先利用 AFM 测量了基底的形貌。图 1(a)、(b) 是经去离子水清洗和经 NaOH 清洗的 ITO 玻璃基底的形貌图, 扫描范围都是 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 。从图中可

收稿日期: 2009-06-27

以看出,经过 NaOH 溶液超声清洗后,基底上大量的小晶粒消失,基底相对变得匀称平整。因此在实验中均采用了经过 NaOH 溶液清洗的 ITO 玻璃作为基片。

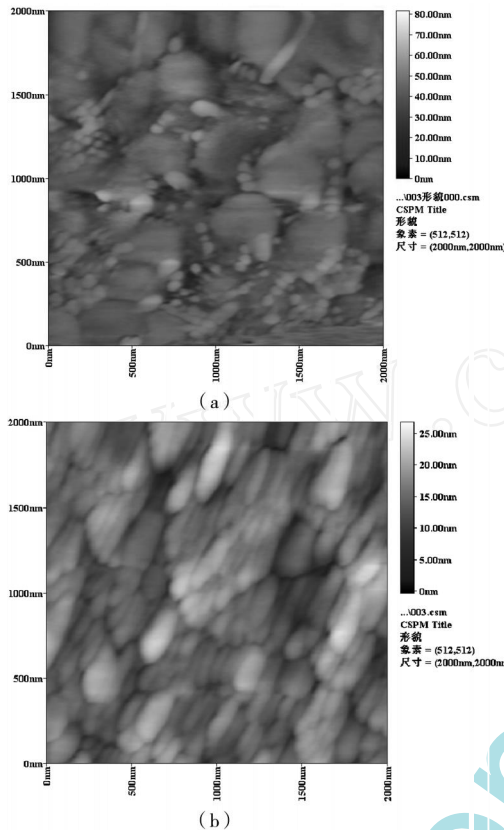


图 1 (a) 只用去离子水超声清洗的 ITO 玻璃的 AFM 形貌图
(b) 经 NaOH 溶液超声清洗的 ITO 基片的 AFM 形貌图

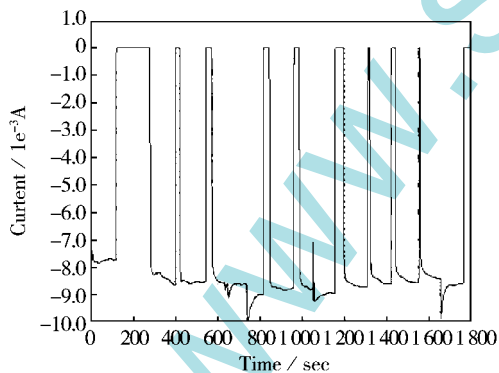


图 2 恒压法制备样品的电流-时间曲线图

样品制备采用了恒电位电化学沉积法,沉积偏压 -0.8 V (工作电极相对于参考电极的电压),沉积过程中的电流-时间曲线如图 2 所示。从图中可以看出电流基本维持在 $8 \times 10^{-3}\text{ A}$ 量级,因此沉积电流密度约为 $5.3 \times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$ 。过程中之所以出现电流为零的状态,主要是电解过程中在 Pt 电极上产生 O_2 聚集,导致电极表面被气泡

包围,从而使导电能力急剧下降,电流瞬时降为零。当采用的金属盐是 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 时,电解过程中阴极发生如下的反应:

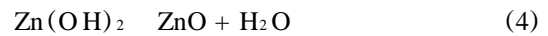
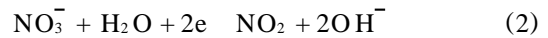


图 3 是经过 30 min 沉积后获得的 ZnO 薄膜的 AFM 形貌图。从图中可以看出 ZnO 纳米粒子外形规则,均呈现出三角形形状,尺寸较为均一,而且三角形取向表现出高度的有序性。为了分析这些三角形的相互位置关系,绘制了 $L_1 \sim L_9$ 九条辅助直线,其中 $L_1 \sim L_3$ 、 $L_4 \sim L_6$ 、 $L_7 \sim L_9$ 每组直线各自平行,至此可以明显的看出 A、B、C 三个三角形的空间取向关系,它们虽然形貌不是非常规整,但它们的取向却表现出高度的一致性。由于所用的基底是镀有 180 nm ITO 薄膜的石英基片,其中 ITO 薄膜是无序的,正如前面基片预扫描的结果所示,因此得到的 ZnO 三角形纳米片的取向不应该归因于 ITO 薄膜的模板作用。同时,由于 ZnO 通常为六角纤锌矿结构,它的(0001)晶面具有最小的表面能,因此通常会沿着(0001)方向择优生长,所以通常得到的 ZnO 纳米粒子通常呈现出六角形^[6],而非试验中观察到的三角形,这是一个有待进一步深入研究的有趣课题。通过它的生长机制的研究,无疑为可控地生长这种结构提供了可行途径。

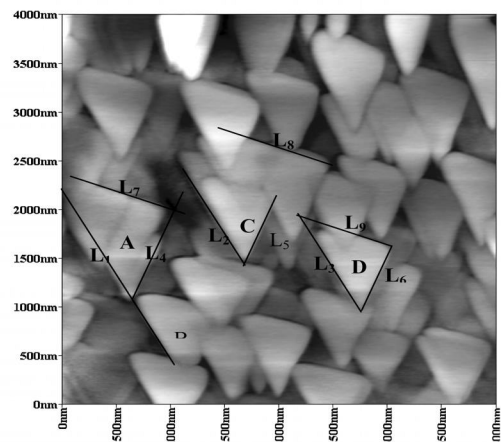
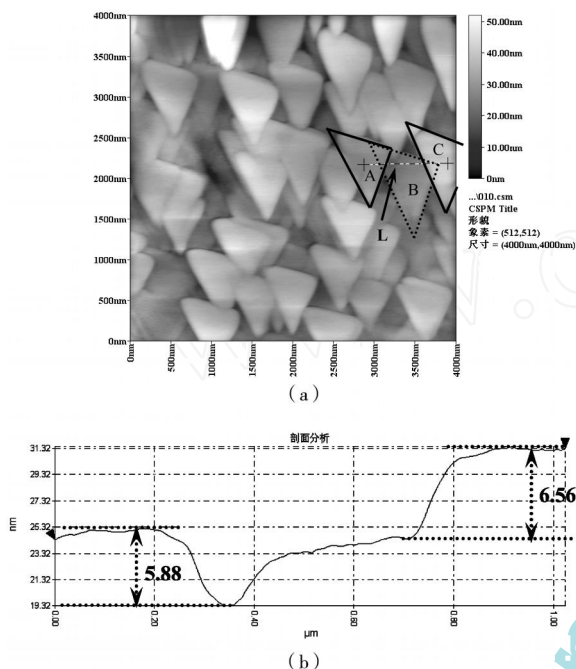


图 3 所得样品的 AFM 形貌图

通过分析还可以看出,这些三角形的 ZnO 纳米片似乎是预先在溶液中生长成纳米片,然后再有序地铺到基底上似的。在图 4 中用直线勾画出了三个三角形的轮廓。显然三角形 B 左右上角

分别位于三角形 A 和 C 的下方。为了更好的阐明这三个三角形的位置关系,绘制了剖面线 L,其位置如图 4(a)所示,沿剖面线 L 的样品表面的高低起伏如图 4(b)所示。从剖面线中还可以看出,上角形 A、C 位于 B 的上方。这些三角形纳米片的厚度也比较一致,A、C 的厚度分别为 5.88 nm 和 6.56 nm,比较接近。



(a) 为第一次实验所得样品的 AFM 形貌图,三角形 A、B、C 勾勒出了三个三角形的轮廓。(b) 沿剖面线 L 的样品的表面形貌起伏

图 4 表面形貌剖面图

3 结束语

本文利用恒压电化学方法制备了由具有规则三角形形状晶粒构成的纳米 ZnO 薄膜,利用 AFM 对其形貌进行了初步的分析,并初步讨论了可能的形成机理,进一步的研究将为可控地制备特定形貌、特定光电性质的 ZnO 薄膜提供基础。

参考文献:

- [1] L. Schmidt-Mende, J. L. Macmanus-Driscoll. ZnO-nanostructures Defects and Devices [J]. Materials Today, 2007 (10) :40.
- [2] T. Pauport, D. Lincot, B. Viana, et al. Toward Laser Emission of Epitaxial Nanorod Arrays of ZnO Grown by Electrode Position [J]. Applied Physics Letters, 2006 (89) :233112.
- [3] L. K. Teh, C. C. Wong, H. Y. Yang, et al. Lasing in Electrodeposited ZnO Inverse Opal [J]. Appl. Phys. Lett, 2008 (91) :16111.
- [4] J. Chen, L. A. C. Aichele, et al. High Internal Quantum Efficiency ZnO Nanorods Prepared at Low Temperature [J]. 2008 (92) :161906.
- [5] G. W. She, X. H. Zhang, W. S. Shi, et al. Controlled Synthesis of Oriented Single-crystal ZnO Nanotube Arrays on Transparent Conductive Substrates [J]. Appl. Phys. Lett, 2008 (92) :053111.
- [6] T. Pauport, D. Lincot. Heteroepitaxial Electrodeposition of Zinc Oxide Lms on Gallium Nitride [J]. Applied Physics Letters, 1999 (75) :3817.

Preparation of ZnO Nanofilm with Electrodeposition and AFM Characterization

YUAN Bo, XIA Hui, WANG Xiao-xiong, XU Yong-xiang, LI Xiang-yin

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract: The ZnO nanofilm was prepared on the ITO substrate with electrodeposition, and the morphology of the film was characterized by AFM. The results indicate that when the bias was -0.8 V, we could obtain the ZnO nano film composed of triangle-shaped ZnO crystal grains after 30min deposition. A brief discussion on the mechanism of the film growth was provided.

Key words: electrodeposition; ZnO nanofilm; AFM; characterize