

电化学沉积高 c 轴取向 ZnO 薄膜 及其光学性能分析*

谷建峰 付伟佳 刘 明 刘志文 马春雨 张庆瑜†

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2006 年 11 月 9 日收到, 2007 年 3 月 2 日收到修改稿)

采用阴极还原方法, 在透明导电玻璃(ITO)上制备了高 c 轴择优取向的 ZnO 薄膜. 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜等表征技术, 研究了沉积电流对 ZnO 薄膜的结构、应力状态及表面形貌的影响. 利用光致荧光光谱及透射光谱等分析方法, 探讨了沉积电流变化对 ZnO 薄膜的光学性能的影响. 研究结果显示: 各沉积电流下均可制得高 c 轴取向的 ZnO 薄膜, 薄膜表面形貌受电流的影响较大. 从透射谱可以看出, 薄膜在可见光波段有较高透射率, 且薄膜厚度随沉积电流的增大而增大. 光致荧光测量表明, 电化学沉积的 ZnO 薄膜具有明显的带隙展宽, 而且, 随着沉积电流的增加, 带隙发光强度逐渐减弱, 缺陷发光逐渐增强.

关键词: ZnO 薄膜, 电沉积, 表面形貌, 光学性能

PACC: 6855, 8280F, 7280E, 7855

1. 引 言

ZnO 具有良好的光电、压电和气敏特性, 在发光二极管、光探测器、表面声器件、透明导电薄膜、太阳能电池窗口及气敏传感器等诸多领域有着广泛的应用^[1-4]. ZnO 作为一种新型半导体材料, 其带隙宽度为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV, 因此可以实现室温下激子发射. 自从 1997 年 Tang 等^[5]报道了 ZnO 薄膜的光抽运近紫外受激发射现象以后, ZnO 再次成为当今半导体材料研究领域的热点.

目前 ZnO 薄膜的制备是人们研究的热点之一. 关于 ZnO 薄膜的制备, 人们探索了多种合成工艺, 例如反应磁控溅射^[6,7]、分子束外延^[5]、脉冲激光沉积^[8]、化学气相沉积^[9]以及溶胶-凝胶^[10]等, 和这些方法相比, 阴极电沉积制备 ZnO 薄膜的方法具有成本低廉、操作简单易行, 可在低温下操作以及适合大规模工业生产等优点而受到人们的关注. 自从 Izaki 和 Omi 等^[11]报道了利用电化学沉积方法制备 ZnO 薄膜以来, 人们在如单晶金^[12]、铜^[13]、多孔硅^[14]等多种基片上, 探索了 ZnO 薄膜的制备工艺, 研究了电化学沉积条件下的 ZnO 薄膜生长行为. 但是, 由

于电化学反应过程在生长条件控制、工艺稳定性控制以及在线分析等方面存在一定的困难, 使得电化学沉积 ZnO 薄膜的生长机理尚不是十分清楚. 此外, 相对物理气相沉积和化学气相沉积而言, 电化学沉积的 ZnO 薄膜质量较差. 改善电化学沉积薄膜的光学特性是目前该领域的一个研究热点.

在表面镀有(In, Sn)O(ITO)薄膜的玻璃基片兼有透明和导电的双重特性. ITO 玻璃的电导率在 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 远大于 Si, Ge 等半导体基片, 但小于一般的金属导体, 是电化学沉积 ZnO 薄膜的理想基片材料. 同时, ITO 玻璃的透明特性对于 ZnO 薄膜在光电方面的应用具有十分重要的意义. 因此, 在电化学沉积方法制备 ZnO 薄膜方面, ITO 玻璃基片受到人们的广泛关注^[15,16]. 本文利用电化学沉积的方法, 在 ITO 玻璃基片上, 制备了具有高 c 轴择优取向的 ZnO 薄膜. 利用 X 射线衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM)等分析技术, 研究了沉积电流对 ZnO 薄膜的微观结构、结晶特性和表面形貌的影响, 探讨了电化学沉积 ZnO 薄膜的生长机理; 此外通过 ZnO 薄膜的透射光谱和光致荧光(PL)光谱, 分析了电化学沉积条件对 ZnO 薄膜光学特性的影响.

* 国家自然科学基金(批准号: 30605009)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qy Zhang@dlut.edu.cn

2. 实验原理及方法

2.1. 实验原理

阴极电沉积 ZnO 薄膜一般采用 $Zn(NO_3)_2$ 水溶液作为电解液,首先 NO_3^- 得到两个电子被还原为 NO_2^- ,同时生成了中间产物 OH^- , OH^- 与溶液中阴极处的 Zn^{2+} 结合形成 $Zn(OH)_2$ 并在阴极上沉积,然后由 $Zn(OH)_2$ 脱水形成 ZnO. 各电极化学反应方程式如下:



总的反应方程式为



2.2. 薄膜的制备

本实验利用透光率高于 80% 的 ITO 作为阴极衬底,其方块电阻为 65Ω . 采用纯度优于 99.99% 的锌片作为阳极,两极板平行正对,极板间距为 10 cm,沉积温度为 $65^\circ C$,电解液为 0.05 mol/L 的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液. 实验前,将阳极锌片用砂纸打磨平整,并用无水乙醇及去离子水反复清洗打磨好的锌片及导电玻璃基片. 阳极锌片和阴极衬底的尺寸均在 $2.7\text{—}2.9 \text{ cm}^2$ 之间. 沉积电流分别为 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 和 1.0 mA, 沉积时间均为 1 h.

2.3. 薄膜的表征

利用 XRD 对薄膜的结构进行了表征, XRD 分析是在 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪上完成的, X 射线源为 $Cu K\alpha (\lambda = 0.15418 \text{ nm})$; 薄膜的形貌表征是在日本 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 型 SEM 上完成的. 薄膜的光学性能是通过透射光谱和 PL 光谱完成的. 透射光谱是在 Lambda 35 UV/VIS 光谱仪上测量的; PL 光谱测量是在室温下完成, 采用 He-Cd 激光器作为激发光源, 激光波长为 325 nm, 发光光谱的波长范围为 350—700 nm.

3. 结果与分析

3.1. ZnO 薄膜的形貌分析

图 1 给出了不同沉积电流下 ZnO 薄膜的 SEM 形貌像. 由图 1 可知, ZnO 的表面形貌受沉积电流的影响较大. 当沉积电流是 0.2 mA 时(图 1(a)), 薄

膜表面大部分区域比较平整, 但局域区域存在明显的不完整, 说明此时尚未形成连续的薄膜; 当沉积电流增大到 0.4 mA 时(图 1(b)), 薄膜表面非常平滑, 且非常致密均匀, 说明此时的薄膜已经均匀覆盖了基片表面; 当沉积电流超过 0.6 mA 时(图 1(c), (d)), 薄膜致密性较 0.4 mA 时已有所下降, 而且薄膜以 c 轴取向的六角晶柱为主, 说明薄膜的生长行为与低电流时有着显著的不同. 尺寸较大的六角晶柱达到了 700—1000 nm, 较小的在 100 nm 左右. 此外, 我们注意到, 六角晶柱的平均尺寸随着沉积电流的增大而逐渐变小, 而薄膜致密性呈逐渐增大的趋势, 意味着沉积电流的增大导致薄膜成核密度的增加. 电化学沉积的 ZnO 薄膜与用溅射方法制备的 ZnO 薄膜形貌有着较大的差别^[17].

根据电化学沉积的表面形貌特征及其随沉积电流的变化规律, 我们认为电化学沉积 ZnO 薄膜的生长机理与沉积电流有关, 更准确地说是与阴极表面电场强度有关, 而且存在一个临界电流密度或临界电场强度. 当沉积电流密度小于临界值时, ZnO 薄膜以团簇方式生长. 随着沉积电流的增加, ZnO 薄膜成核密度增加, 团簇尺寸减小, 薄膜致密性增加; 当沉积电流密度超过临界值以后, 薄膜的生长方式以六角晶柱为主. 随着沉积电流密度的增加, ZnO 薄膜成核密度增加, 六角晶粒的平均尺寸减小.

我们推测, 临界电流密度的存在与基片表面形貌和薄膜生长过程中的形貌演化有关. 从微观表面形貌上看, ITO 薄膜存在一定的不均匀性, 从而导致阴极电场分布的不均匀. ZnO 在基片表面随机成核与不均匀表面电场分布有关, 电场强的区域成核密度相对较高. 同时, 随着 ZnO 晶粒的生长, 阴极表面电场的分布也不断的变化, 并影响薄膜的生长行为. 实际上, 对于我们采用的恒流模式, 确实观察到了电源输出电压随沉积时间的变化, 且在薄膜沉积的初期表现得非常显著. 考虑到 ZnO 与 ITO 在导电性能方面的差异, 我们认为, 在电化学沉积 ZnO 薄膜初期, 如果沉积电流较低, 使得维持 ZnO 晶粒继续生长的电流将随着晶粒的长大而迅速减弱, ZnO 倾向于在晶粒间重新成核、生长; 当沉积电流密度超过临界电流时, 优先成核晶粒附近的电场强度可足以维持晶粒的继续生长到一定的尺寸, 此时, 晶粒生长的“阴影效应”使得晶粒间重新成核的可能性大大降低, 并导致 ZnO 晶粒的柱状生长特征.

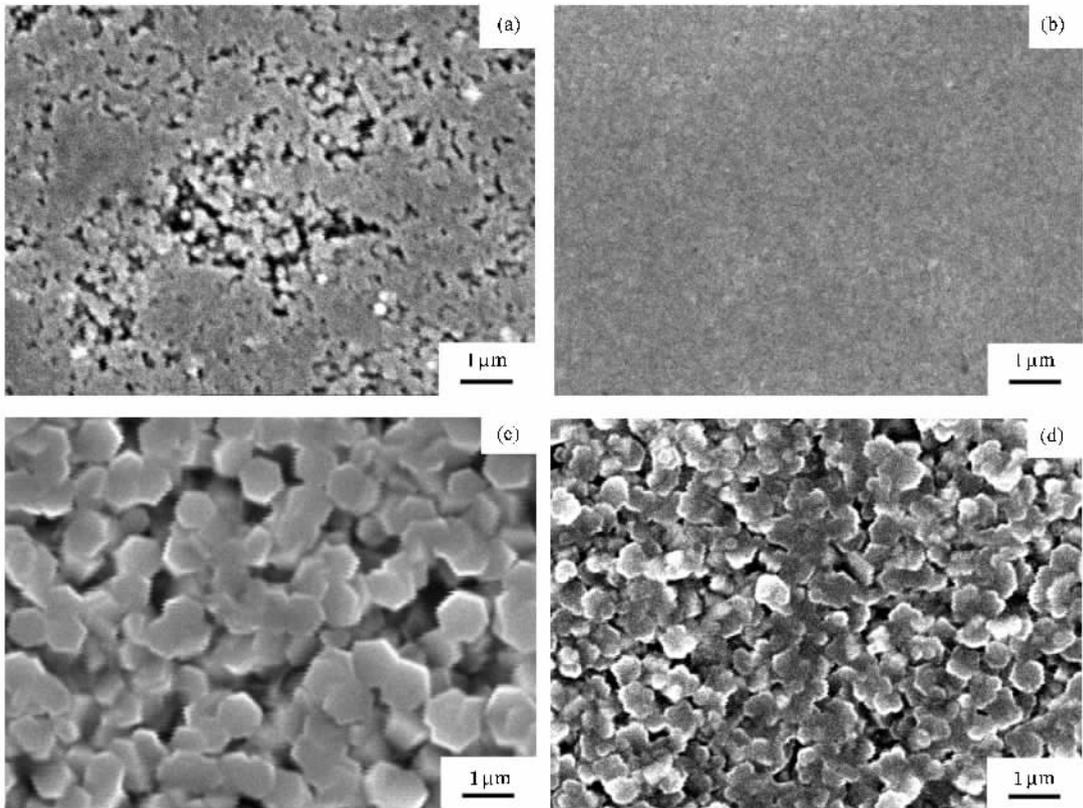


图 1 ZnO 薄膜的 SEM 形貌图 (a) 0.2 mA ;(b) 0.4 mA ;(c) 0.6 mA ;(d) 1.0 mA

3.2. ZnO 薄膜结构分析

图 2 是沉积时间为 1 h 不同沉积电流下的 ZnO 薄膜 XRD 归一化谱. 从图中可以看出, 各沉积电流下的薄膜均存在极强的 (002) 衍射峰, 说明薄膜具有良好的 c 轴择优取向. 当沉积电流小于 0.4 mA 时, 我们仅观察到 (002) (004) 以及 ITO 薄膜的非晶衍射峰. 随着沉积电流的增大, ZnO 薄膜的 (100), (101) 等衍射峰开始出现, 但强度非常低. 为了定量分析沉积电流对结构取向的影响, 我们定义 ZnO 薄膜 (001) 织构的取向因子为

$$f_a^{(002)} = \frac{I^{(002)} / I_0^{(002)}}{\sum_{(hkl)} I^{(hkl)} / I_0^{(hkl)}} \quad (4)$$

其中, $I^{(hkl)}$ 为薄膜 (hkl) 晶面的衍射强度, $I_0^{(hkl)}$ 为标准粉末样品的衍射强度. 沉积电流由小到大的薄膜取向因子依次为 90.5%, 98.6%, 84.7%, 93.9% 和 86.2%, 说明各沉积电流下薄膜均呈现出强烈的 (001) 织构. 我们认为, 导致 (001) 织构的主要原因是薄膜沉积速率相对于表面原子扩散速率较小, 沉积到表面的原子有较充足的时间可以扩散, 薄膜倾

向于沿低能的 (001) 晶面生长; 随着沉积电流的增大, 沉积速率逐渐增大, 从而导致其他晶体生长方向的出现, 但仍以沿 (002) 面生长为主. 这一结果与 Cao 等人^[15]的报道有所不同.

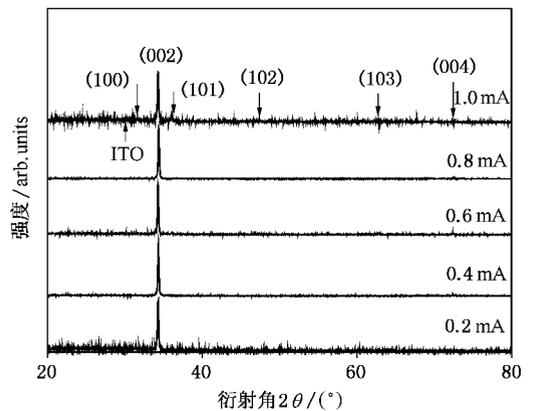


图 2 ZnO 薄膜的 XRD 谱

XRD 衍射峰的半峰宽 (FWHM) 反映着薄膜的结晶质量. 为了得到更为准确的结晶质量方面的信息, 我们对 XRD 衍射峰进行了洛伦兹分峰处理, 扣除了 $\text{Cu K}\alpha_2$ 对半峰宽的影响. 图 3 给出了洛伦兹分峰处

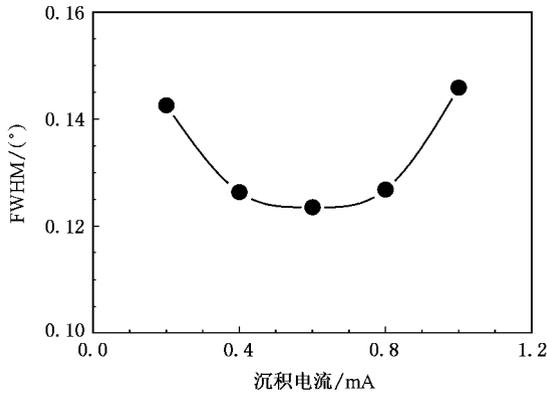


图3 ZnO(002)衍射峰半峰宽随沉积电流的变化

理后不同沉积电流下 ZnO 薄膜(002) $\text{Cu K}\alpha_1$ 衍射峰的 FWHM 变化趋势.从图 3 中可以看到 FWHM 随沉积电流的变化并不十分明显,介于 $0.12\text{--}0.15^\circ$ 之间.如此小的 FWHM 意味着薄膜中的晶粒尺寸比较大,此时结晶度对 XRD FWHM 的影响不再明显.

通过对比发现:不同沉积电流下的(002)衍射峰位存在一定的位移,由此可以估算薄膜的内应力^[18].计算结果表明,薄膜内存在较小的张应力,在 $0.5\text{--}1.1\text{ GPa}$ 之间,略小于用溅射^[19]等方法制备并退火后样品内应力.我们分析这是由于利用溅射方法在硅单晶基底上制备的 ZnO 薄膜,薄膜和基底之间存在着一定的晶格失配,因此薄膜生长时就会受到基底的调制;而对于电化学沉积 ZnO 薄膜,由于 ITO 膜是非晶结构,膜和基体之间不存在晶格失配,而且电沉积薄膜致密性较溅射沉积膜差,因此薄膜内应力较小.

3.3. ZnO 薄膜的光学性能分析

图 4 给出了不同沉积电流下 ZnO 薄膜的透射谱.由图中可以看到,随沉积电流的增大,振荡峰的个数增加,说明薄膜厚度逐渐增加.而且,各样品均有较好的可见光透射率.除 1.0 mA 样品之外,ZnO 薄膜在可见光范围($390\text{--}770\text{ nm}$)内的平均透射率均达到了 80% 以上,尤其是当沉积电流 0.4 mA 时,其透射率达到了 94% .遗憾的是,由于缺少玻璃基片及 ITO 薄膜的折射率随波长变化方面的参数,我们无法根据透射谱获得有关薄膜折射率、消光系数和膜厚等参数的准确值.另外,我们可以看到:当沉积电流较小时,平均透射率较高.随着沉积电流的增大,可见光透射率基本上呈下降的趋势.结合前面 SEM 形貌分析结果,我们认为 ZnO 薄膜的透射率与

表面形貌有关.粗糙表面将导致光散射增强,进而使得透射率的下降.此外,薄膜内部缺陷也是导致透射率下降的重要因素.随着沉积电流的增加,沉积率增大,薄膜内部缺陷增加,透射率下降.根据吸收系数所确定的光学禁带宽度在 $3.39\text{--}3.42\text{ eV}$ 之间,说明 ZnO 薄膜的光学带隙存在着展宽现象.但由于低沉积电流时的 ZnO 厚度较小,所确定的光学带隙宽度不是十分准确.

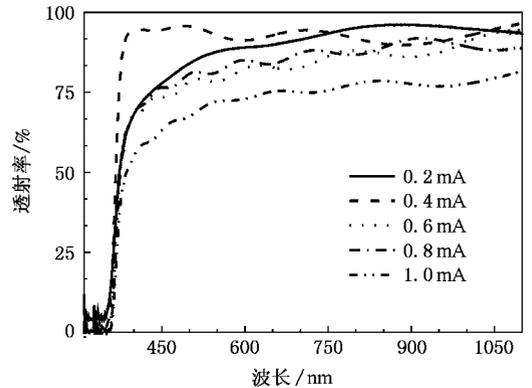


图4 ZnO 薄膜的透射光谱

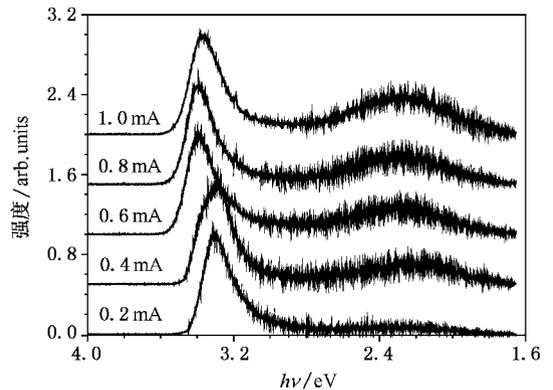


图5 ZnO 薄膜的室温 PL 谱

我们利用波长 325 nm 、功率 30 mW 的 He-Cd 激光器作为激发源,测量了不同沉积电流下薄膜的室温 PL 光谱.结果如图 5 所示.我们发现,所有的 ZnO 薄膜均具有较强的紫外带隙荧光和不同程度的可见荧光.目前,人们认为 ZnO 的可见荧光主要来源于氧空位、锌空位、氧填隙、锌填隙和氧错位等^[20-23]内部缺陷,但仍然存在较大的争论,一般认为该荧光峰与深能级氧空位有关^[23,24].从图 5 中可以看到,随着沉积电流的增大,带隙发光强度逐渐减小,而缺陷发光强度增大,带隙发光强度与缺陷发光强度的比由

15:1 减小到 3:1. 这一变化规律与薄膜透射率的变化是吻合的. 我们认为, 缺陷发光强度随沉积电流的变化主要与薄膜的生长速率有关. 当沉积电流较低时, 薄膜的生长速率较小, 沉积原子在薄膜表面的扩散相对充分, 使得薄膜的内部缺陷较少, 缺陷发光较弱. 随着沉积电流的增加, 薄膜的生长速率增大, 薄膜内部缺陷增加, 导致缺陷发光增强.

与根据透射谱所得到的光学带隙的结果相吻合. 随着沉积电流的增加, 室温 PL 光谱的发光峰存在明显的蓝移. 当沉积电流为 0.6 和 0.8 mA 时, 发光峰蓝移至 3.39 eV, 比纯 ZnO 薄膜的室温发光 (3.28 eV) 蓝移了约 0.11 eV. 目前, 关于带隙发光峰的蓝移问题存在两种解释: 量子尺寸效应^[25]和薄膜内应力效应^[26]. Gao 等人^[25]发现, 当晶粒尺寸只有几个纳米时, 带隙发光峰可以蓝移 15 nm 之多. 但是, 我们的结构分析结果表明, 样品中存在这种纳米微晶的比例应该是非常小的. Segura 等^[26]发现, 发光峰蓝移随压应力的变化关系为 25 meV/GPa, 但 XRD 结果表明 ZnO 薄膜呈张应变状态, 而且薄膜的内应力不足以引起如此大的蓝移.

考虑到电沉积过程涉及 Zn 和 O 以外的多种元素, 如 N, H, In, Sn 等, 并存在多种化学过程, 我们推测带隙发光峰的蓝移可能与薄膜中的杂质有

关. 根据 Machado 等人^[27]的结果, 微量的 In 掺杂可以导致 ZnO 薄膜的带隙展宽, 而且带隙发光峰的蓝移量随 In 掺杂量的增加而增加. 实验结果显示, 少量的 In 掺杂就可以使得 ZnO 薄膜的带隙发光峰从 3.27 eV 蓝移至 3.42 eV. 由于 N, H, Sn 等元素的掺杂一般不会导致 ZnO 薄膜的带隙展宽, 因此, 我们认为所观察到的带隙发光峰蓝移可能是 In 掺杂的结果. ZnO 薄膜中 In 杂质的产生可能与弱酸环境下 ITO 薄膜中 In 的析出以及薄膜生长过程中 In 的扩散有关, 这与 ITO 薄膜中 In 原子的热稳定性差, 易于扩散的实验事实是吻合的. 而且, Machado 等人^[27]也发现电沉积的 ZnO 薄膜中含有少量来自基片的 Cu 元素. 实验结果说明, 在一定温度下, In 的析出和扩散过程主要受沉积电流的控制, 从而导致 ZnO 薄膜中 In 的掺杂量随沉积电流而变化.

3.4. ZnO 薄膜的光致荧光谱分析

受温度效应和多声子辅助跃迁的影响, 室温 PL 光谱的峰位并不能代表 ZnO 薄膜的禁带宽度. 为了进一步了解 ZnO 薄膜的缺陷和杂质对禁带宽度的影响, 根据多声子辅助跃迁理论, 我们对 ZnO 薄膜的室温 PL 光谱进行了分析, 确定了 ZnO 激子的零声子跃迁能量. 在只考虑纵光学 (LO) 声子辅助 ZnO

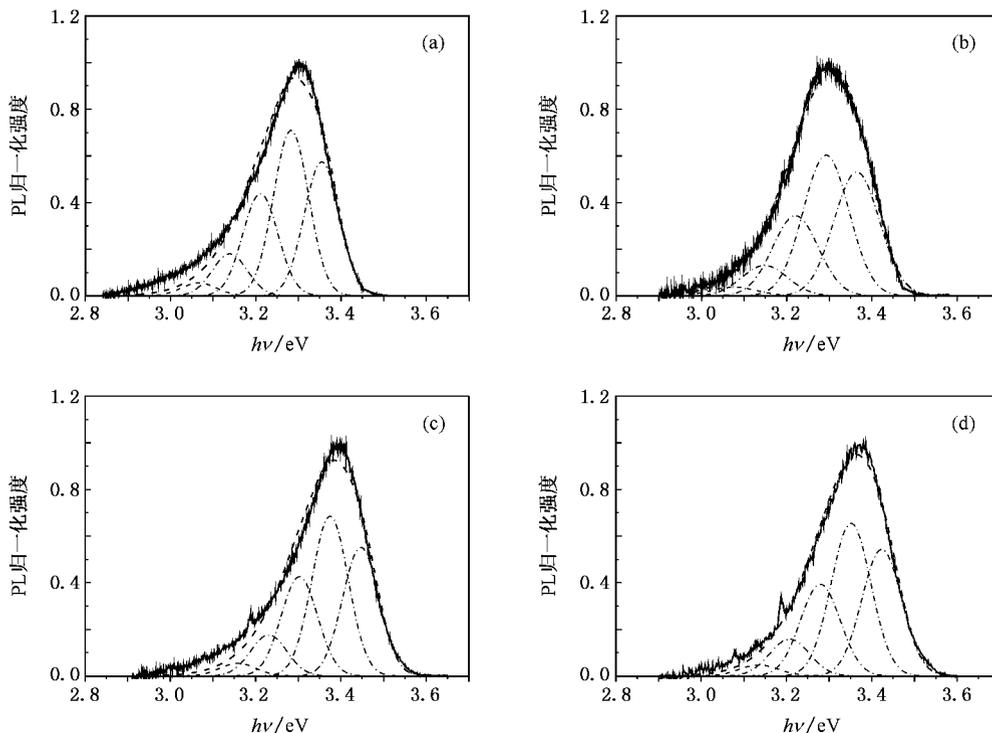


图6 ZnO 薄膜的室温 PL 光谱(实线)及拟合结果(虚线为拟合谱,点划线为零声子激子跃迁及其声子伴线)
(a)~(d)所对应的沉积电流依次为 0.2, 0.4, 0.6 和 1.0 mA

激子跃迁和电子-声子间的相互作用满足线性耦合的假设下,激子发光光谱强度可表示为^[28]

$$I(\hbar\omega) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{S_{LO}^m}{m!} e^{-S_{LO}} \times \exp\left[-\frac{(E_{ZPL} - \hbar\omega + m\hbar\omega_{LO})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (5)$$

其中, E_{ZPL} 是零声子激子跃迁能量, 对应着深能级的基态能量, $\hbar\omega$ 为发射的光子能量, m 为辅助激子跃迁的 LO 声子数, S_{LO} 是黄昆因子, 与半导体的离子特性和电荷分布有关, $\hbar\omega_{LO} = 72$ meV, 是 ZnO LO 声子的能量^[29], σ 为色散参数.

基于上述物理模型, 我们选取 E_{ZPL} , σ^2 , S_{LO} 和与实验数据之间的比例因子作为拟合参数, 根据最小二乘原理, 对测量的室温 PL 光谱进行了优化拟合. 光谱拟合考虑到 6 LO 声子辅助过程, 拟合误差小于 1.0%. 图 6 给出了 ZnO 薄膜的室温 PL 光谱(实线)及拟合结果, 从图中可以看到, 拟合结果与实验测量的 PL 光谱非常吻合, 说明所采用的物理模型能够比较好地描述多声子辅助过程. 表 1 给出了优化拟合所得到的相关物理参数. 从表 1 中可以看到, σ 一般在 40—50 meV 之间, 黄昆因子均大于 1, 介于 1.0—1.25 之间, 说明声子和激子之间存在比较强的耦合. 我们认为声子和激子之间强耦合现象可能与 In 掺杂和薄膜中的内部缺陷有关. 杂质原子和各种缺陷是束缚激子形成的重要原因, 进而导致声子和激子之间的相互作用增强. 从拟合得到的零声子激子跃迁能量上看, 不同沉积电流下的 E_{ZPL} 值均大于

ZnO 单晶的 3.31 eV. 但是, 零声子激子跃迁能量并不是随沉积电流的增加而单调增加, 而是在 0.6 mA 时达到最大, 说明薄膜生长行为影响着薄膜中 In 的含量, 进而影响着薄膜带隙展宽.

表 1 ZnO 薄膜 PL 光谱的多声子辅助跃迁拟合参数

沉积电流/mA	E_{ZPL}/eV	σ/meV	S_{LO}
0.2	3.355	41	1.23
0.4	3.364	54	1.14
0.6	3.447	43	1.24
0.8	3.434	45	1.01
1.0	3.423	47	1.20

4. 结 论

1) 电化学沉积的 ZnO 薄膜表面形貌和生长行为受沉积电流的影响较大, 存在一个临界电流密度. 当沉积电流小于临界值时, 薄膜成团簇生长方式, 薄膜表面相对平整; 沉积电流大于临界值时, 薄膜表面相对粗糙, 呈六棱晶柱生长特征; 所制备的 ZnO 薄膜具有高 c 轴取向和较小的张应力.

2) 电化学沉积的 ZnO 薄膜在可见光波段具有较高的透射率, 并出现明显的禁带展宽现象, 可能是 ITO 薄膜中 In 的析出和扩散所导致的. 随着沉积电流的增加, 带隙发光强度逐渐减弱, 缺陷发光逐渐增强.

[1] Stolt L, Hedstrom J, Kessler J, Ruckh M, Velthaus K O, Schock H W 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 597

[2] Wacogne B, Roe M P, Pattinson T J, Pannell C N 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1674

[3] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Yao T, Koyama S, Shen M Y, Goto T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230

[4] Ryu Y R, Kim W J, White H W 2000 *J. Cryst. Growth* **19** 419

[5] Tang Z K, Wong G K L, Yu P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270

[6] Jeong S H, Kim B S, Lee B T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2625

[7] Zhang D H, Wang Q P, Xue Z Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1484 (in Chinese) [张德恒、王卿璞、薛忠营 2003 物理学报 **52** 1484]

[8] Guo X L, Tabata H, Kawai T 2001 *J. Cryst. Growth* **213** 122

[9] Wang J Z, Du G T, Zhang Y T, Zhao B J, Yang X T, Liu D 2004 *J. Cryst. Growth* **263** 269

[10] Lee J H, Ko K H, Park B O 2003 *J. Cryst. Growth* **247** 122

[11] Izaki M, Omi T 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2349

[12] Liu R, Vertegel A A, Bohannon E W, Sorenson T A, Switzer J A 2001 *Chem. Mater.* **13** 508

[13] Fahoume M, Maghfoul O, Aggour M, Hartiti B, Chraïbi F, Ennaoui A 2006 *Solar Energy Mater. & Solar Cells* **90** 1437

[14] Liu Z F, Jin Z G, Li W, Liu X X, Qiu J J, Wu W B 2006 *Mater. Lett.* **60** 810

[15] Cao B Q, Cai W P, Zeng H B, Duan G T 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 073516

[16] Wang F, Liu R, Pan A 2007 *Materials Lett.* **61** 2000

[17] Liu Z W, Gu J F, Sun C W, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1965 (in Chinese) [刘志文、谷建峰、孙成伟、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 1965]

[18] Wang Y G, Lau S P, Lee H W, Yu S F, Tay B K, Zhang X H, Tee K Y, Hng H H 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1597

[19] Sun C W, Liu Z W, Z Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 430 (in

- Chinese)[孙成伟、刘志文、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 430]
- [20] Bylander E G 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 1188
- [21] Liu M , Kitai A H , Mascher P 1992 *J. Lumin.* **54** 35
- [22] Vanheusden K , Seager C H , Warren W L , Tallant D R , Voigt J A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 403
- [23] Lin B , Fu Z , Jia Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 943
- [24] Zhang S B , Wei S H , Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205
- [25] Gao F F , P. Naik S , Sasaki Y , Okubo T 2006 *Thin Solid Films* **495** 68
- [26] Segura A , Sans J A , Manjon F J , Munoz A , Herrera-Cabrera M J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 278
- [27] Machado G , Guerra D N , Leinen D , Ramos-Barrado J R , Marotti R E , Dalchiele E A 2005 *Thin Solid Films* **490** 124
- [28] Shen X C 2002 *Semiconductor Spectroscopy and Optical Properties* (Beijing : Science Press) p332[沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 (北京 科学出版社)第 332 页]
- [29] Xin P , Sun C W , Qin F W , Wen S P , Zhang Q Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1082 (in Chinese)[辛 萍、孙成伟、秦福文、文胜平、张庆瑜 2007 物理学报 **56** 1082]

Highly c -axis textured ZnO thin films grown by electrochemical deposition and their optical properties ^{*}

Gu Jian-Feng Fu Wei-Jia Liu Ming Liu Zhi-Wen Ma Chun-Yu Zhang Qing-Yu[†]

(State Key Laboratory of Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beams ,

Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)

(Received 9 November 2006 ; revised manuscript received 2 March 2007)

Abstract

ZnO thin films were electrodeposited on glasses coated with a transparent-conductive film (InSnO) with different deposition currents . We have studied the dependence of microstructure , morphology and photoluminescence (PL) on the deposition current by X-ray diffraction , scanning electron microscopy and PL measurement at room temperature . We found that all the films show highly c -axis textured structure and the surface morphology is strongly current-dependent . The transmission spectra show that the films have a transmittance higher than 80% in the visible range . The films have an increase in thickness with the deposition current . The PL spectra exhibit two emission bands , an ultraviolet (UV) one from the exciton transition and a visible light one that might emerge from the defects in the films . The UV emission band has an obvious blueshift , which is found to be due to in doping during the deposition . With the increase of deposition current , the UV emission decreases while the visible light emission goes up .

Keywords : ZnO film , electrodeposition , surface morphological analysis , optical properties

PACC : 6855 , 8280F , 7280E , 7855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10605009) .

[†] Corresponding author. E-mail : qyzhang@dlut.edu.cn