

研究简报

电化学沉积 CdSe 纳晶薄膜的性能及沉积机理^{*}

王维波^{**} 林瑞峰 林原 萧绪瑞

(中国科学院感光化学研究所, 光电化学中心, 北京 100101)

陈旭光 杨勇

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

关键词 CdSe 纳晶薄膜, 电化学沉积, 扫描隧道显微镜, 分形维度

电化学沉积是半导体薄膜制备的一种简便方法, 常用于 II-VI 族化合物半导体薄膜的制备. 通过电沉积条件的适当改变可成功地在导电衬底上制备半导体纳晶薄膜^[1]. CdSe 薄膜作为一种透光性好、导电性好的半导体材料, 可进行光学性能和光电性能方面的研究, 而半导体纳晶多孔电极的光电化学特性与体材料之间有很大不同. 本文采用电化学沉积法制备了 CdSe 纳晶薄膜并研究了其性能, 通过扫描隧道显微镜 (STM) 形貌分形分析进一步研究其沉积机理.

1 实验部分

在 0.3 mol/L CdSO₄, 1 mmol/L SeO₂, 0.4 mmol/L H₂SO₄ 的水溶液中, 控制循环扫描电位范围, 在 ITO 导电玻璃上阴极沉积 CdSe 纳晶薄膜^[1]. 吸收光谱使用 UV-8451 紫外分光光度计. 扫描电镜 (SEM) 使用 AMRAY 1910FE 型扫描电镜仪. X 射线衍射 (XRD) 使用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪. 激光光点扫描微区光电流谱, 使用 He-Ne 激光 (488 nm), 光点直径为 5 μm, 扫描、同步采样、信号平均及结果显地, 均由计算机控制, 以三电极体系: CdSe 纳晶薄膜为工作电极, 铂丝为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 在 0.5 mol/L Fe(CN)₆⁴⁻/0.1 mmol/L Fe(CN)₆³⁻ 溶液中测量. 使用 STRUSE SCOPE 2400 型扫描隧道显微镜在大气中进行 STM 的测量, 偏压为 1V, 隧道电流为 0.1 nA, 测量方式为恒电流方式, 扫描点数为 128×128.

1997年8月18日收到初稿, 1997年11月12日收到修改稿.

* 本课题得到国家自然科学基金(批准号: 29403026)和中国科学院感光化学所光化学开放实验室资助

** 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 CdSe 纳晶薄膜的电化学沉积及表面形貌分析

CdSe 纳晶薄膜电沉积制备是以 100 mV/S 的扫描速度在 $-0.40\text{V} \sim -0.86\text{V}$ (vs. SCE) 电位范围内进行循环扫描. 图 1 表示电沉积 CdSe 的循环伏安曲线, 如图所示, 随扫描周次的增加电流值不断增大, 说明 CdSe 阴极沉积量随扫描次数增加而增大. 因此控制扫描周次就可以得到不同厚度的 CdSe 薄膜. 图 2 为循环扫描 15 周的 CdSe 纳晶薄膜的扫描电镜照片, 可明显看到电沉积 CdSe 薄膜是由许多轮廓清晰, 尺寸大小不均匀的颗粒组成, 图中的明暗反差表示颗粒高低不平, 颗粒间存在着孔隙. XRD 分析表明, 电沉积的 CdSe 颗粒在 $2\theta=42.55$ 及 50.55 处存在衍射峰, 并且由最初的宽形衍射峰随着 CdSe 电沉积量的增加而逐渐变尖锐, 说明 CdSe 纳晶颗粒在电沉积过程中不断长大^[2].

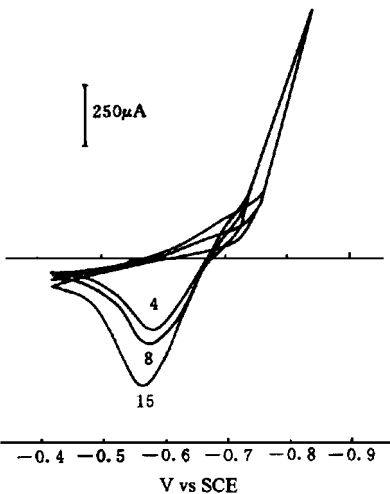


图 1 CdSe 纳晶薄膜电沉积的循环伏安曲线

lic voltammograms of electrodeposited CdSe nanocrystalline film recorded at (4, 8, 15) scans(scan rate was 100 mV/s)

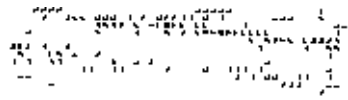


图 2 电沉积 CdSe 纳晶薄膜的扫描电镜照片

SEM micrograph of electrodeposited CdSe nanocrystalline thin film

2.2 吸收光谱和激光光点扫描微区光电流谱

图 3 是电沉积 CdSe 纳晶薄膜的吸收光谱. 对电沉积 CdSe 薄膜, 随着电极扫描循环次数增加, 沉积厚度不断增大, 吸收带边逐渐发生红移. 扫描 15 周后, CdSe 薄膜厚约 100 nm , 其吸收带边已接近体材料的吸收位置 717 nm (1.73 eV). 而扫描 4 周的 CdSe 纳晶薄膜(膜厚 $< 10 \text{ nm}$)吸收带边仅为 650 nm (1.91 eV), 表现出纳晶颗粒的量子尺寸效应. 对半导体电极表面进行激光光点扫描并收集微区光电流响应, 可以得到半导体电极表面的微观特性^[3]. 图 4 为 CdSe 纳晶薄膜激光扫描微区光电流谱, 从图中显示的三维灰度光电流分布可以看到, CdSe 纳晶薄膜表面的光电流响应分布出现一些起伏波动, 这可能是由于电沉积过程中局部膜厚不均匀或薄膜中存在缺陷所造成的.

2.3 STM 形貌分形和沉积机理分析

为了进一步了解 CdSe 纳晶薄膜的电沉积机理, 用 STM 测量不同扫描周次下 CdSe 薄膜的表面形貌, 可以观察到颗粒的不断生长过程.

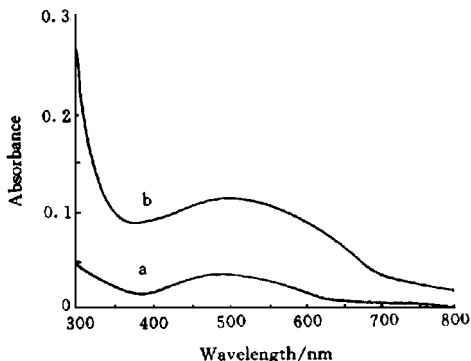


图 3 CdSe 纳晶薄膜的吸收光谱

The absorption spectrum of CdSe nanocrystalline thin films recorded at 4 scans(a) and 15 scans(b)

图 4 CdSe 纳晶薄膜微区光电流谱

Microzone photocurrent spectra of CdSe nanocrystalline thin film

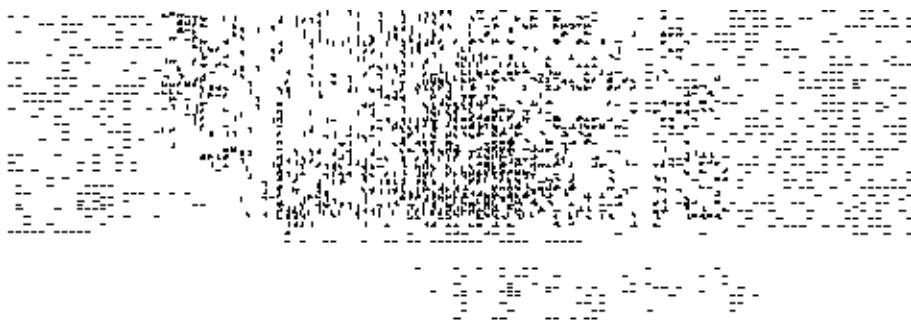


图 5 电化学沉积 CdSe 纳晶薄膜的 STM 形貌

STM image of electrodeposited CdSe nanocrystalline thin film recorded at (a) 4 scans and (b) 15 scans

图 5 为扫描 4 周和 15 周的 STM 图像, 明显看出随着扫描周次增加, 颗粒不断长大, 其颗粒平均尺寸由扫描 4 周的 18 nm 到扫描 15 周的 70 nm. 并且 CdSe 纳晶薄膜表面高低起伏形成了分形的表面特征, 为定量分析表面结构特征, 用小波分析法计算 STM 图形上各点的分形维度^[4]. 图 6 为扫描 15 周的 STM 图形的小波变换 W_{Ψ} 与分辨尺度 a 的双对数曲线关系, 其中 $a \sim i$ 图分别对应于从 STM 图像中均匀选取的 9 个点. 从图中的 $a \sim i$ 可以看出, 变换结果都与斜率为 1.5 的直线相切(除了图 6 中的 f), 并且波动的长度也基本相同, 这表明扫描 15 周后 CdSe 颗粒的 STM 图像均为单尺度分形结构, 分形维数都为 1.5. 图 6 中 f 切线斜率的偏差, 可能是由于 CdSe 纳晶颗粒中局部缺陷造成的.

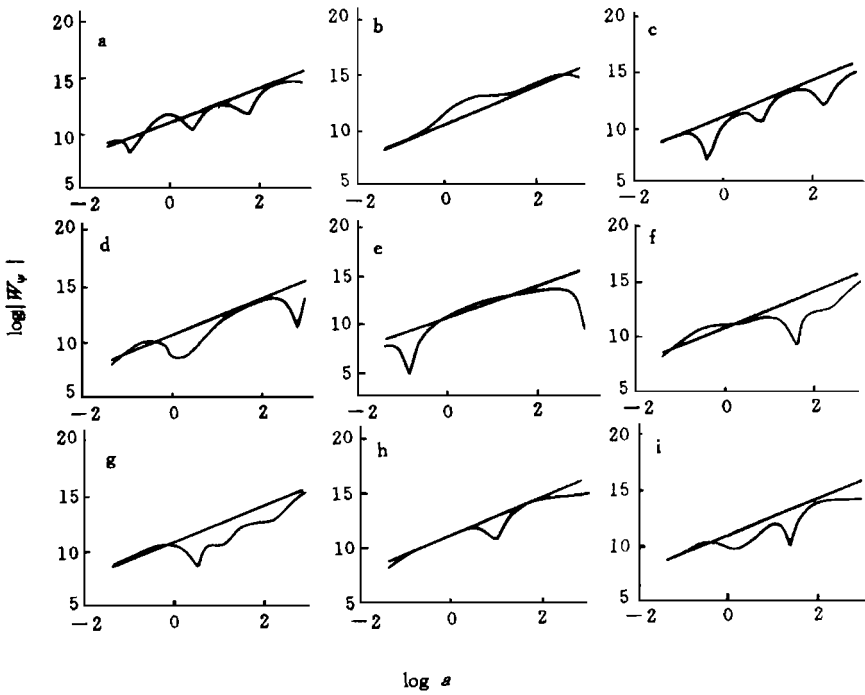


图6 STM形貌小波变换结果与分辨率的关系
Wavelet transforms of STM image vs resolution

对分形图形几何特征与沉积生长机理的相互关系,曾经进行了很多研究,其中最著名的是扩散控制生长机理(DLA)^[5]模型和动力学集团凝聚(KCA)^[6]模型.前者认为体系中主要是粒子不断随机运动,当到达其它颗粒表面时就附着在上面凝结生长.后者认为体系中大量粒子随机运动,彼此相遇结合形成集团,集团再随机运动,并不断如此生长下去.两种机理可以形成不同的分形图形,研究发现金属电沉积可用DLA模型解释,而KCA模型可以解释河口泥沙沉积和超微粒的形成等.这两种机理得到的图形都具有分形特征,但分形维数不同,DLA模型是1.66,而KCA模型是1.46.因此通过对表面形貌分形特征的定量计算,得到的表面结构分形维数,可以分析和判断CdSe纳晶薄膜生长机理.从电沉积CdSe纳晶薄膜的STM计算分形维度都为1.50,这表明电沉积CdSe纳晶薄膜生长过程基本符合KCA模型,即颗粒先在溶液中生长,再不断沉积长大的过程.

参 考 文 献

- 1 Liu D, Kamat P V. Photoelectrochemical behavior of thin CdSe and coupled TiO₂/CdSe semiconductor films. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**: 10769
- 2 Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. 2nd ed. New

York: Wiley-Interscience, 1974. 635

3 林仲华, 叶思宇, 黄明东, 等. 电化学中的光学方法. 北京: 科学出版社, 1990. 492

4 林原, 林瑞峰, 张敬波, 等. CdSe 纳晶薄膜 STM 形貌分形特征的小波分析. 科学通报(待发表)

5 Witten T A, Sander L M. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, **47**: 1400

6 Meakin P. Diffusion-controlled cluster formation in 2-6 dimensional space. *Phys. Rev. A*, 1983, **27**: 1495

THE PROPERTIES OF THE ELECTROCHEMICAL DEPOSITED CdSe NANOCRYSTALLINE THIN FILMS AND THE MACHANISM OF DEPOSITION

WANG Weibo* LIN Ruifeng LIN Yuan XIAO Xurui

(*The Center of Photoelectrochemistry, Institute of Photographic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, P. R. China*)

CHEN Xuguang YANG Yong

(*State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China*)

ABSTRACT

Nanocrystalline CdSe thin films were prepared by electrochemical deposition. SEM and XRD measurements indicate that this thin film was composed of CdSe nanocrystalline particles. A blue shift in the absorption onset is seen for the thin film with quantum size effects. Laser scanning microzone photocurrent spectra were used to observe the effects of microstructure on photoelectrochemical properties of CdSe film. From the fractal characteristic of STM images recorded at different stages of electrochemical deposition. Fractal dimension was calculated to be 1.50. Kinetic clusters aggregation model was suggested for electrochemical deposition of CdSe nanocrystalline thin film in terms of kinetic theories of fractal growth.

Key words CdSe nanocrystalline, electrochemical deposition, scanning tunnelling microscopy, fractal dimension

* To whom correspondence should be addressed.