

Journal of Electrochemistry

Volume 19
Issue 5 *Special Issue of Environmental
Electrochemistry (II)* (Editor: Professor LIN Hai-
bo)

2013-10-28

An Investigation of Thin Films Formed on Zinc by Spectroscopic Ellipsometry

Juan ZUO
*School of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, Fujian,
China,; zuojuan@xmut.edu.cn*

Ying CHEN

Chang-jian LIN

Andreas ERBE

Recommended Citation

Juan ZUO, Ying CHEN, Chang-jian LIN, Andreas ERBE. An Investigation of Thin Films Formed on Zinc by Spectroscopic Ellipsometry[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(5): 409-417.

DOI: 10.61558/2993-074X.2130

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss5/3>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

金属锌表面膜形成的椭圆偏振技术研究

左娟^{1*}, 陈营², 林昌健³, Andreas Erbe²

(1. 厦门理工学院材料科学与工程学院, 福建 厦门 361024; 2. Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Department of Interface Chemistry and Surface Engineering, Max-Planck-Str. 1, 40237 Düsseldorf, Germany; 3. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要:介绍了近年作者课题组使用椭圆偏振技术研究金属锌表面氧化膜的形成, 包括多晶锌表面自然氧化物薄膜的形成及其光学性能和电子结构、不同气氛自然氧化物膜的生长研究以及在碱性碳酸盐介质金属锌的电化学过程等方面的工作。旨在通过原位和非原位椭圆偏振技术了解金属锌表面氧化物膜层的光、电性能以及膜层结构的改变和生长动力学, 这对评估锌氧化层的总体性能有着重要意义。

关键词: 椭圆偏振光谱; 锌; 自然氧化物膜; 光学性质; 电学性质; 生长动力学

中图分类号: O657.3; O646.6

文献标识码: A

有氧条件下氧化物很容易在金属锌表面形成, 例如大气条件下镀锌钢与空气接触, 就会自发形成几纳米厚的氧化物膜, 此氧化物层对保护涂层附着强度、光学以及电学性能等有很大的影响。该膜的光、酸碱性和电子性能对腐蚀防护有着至关重要的作用。同时, 金属锌常用于其它金属材料的外侧作为保护涂层, 其附着强度主要取决于材料宏观介电函数的非共价相互作用。因此, 金属锌表面氧化膜的光、电性能对其粘接性能有重要的意义。

自然形成的氧化物表面膜会随时间继续生长。金属与周围气氛在复杂的界面系统下相互作用, 其反应动力学将随相对湿度、污染物和湿度等反应条件而剧烈变化。通常氧化物的形成包括氧和水分子的化学吸附、氧的解离和氧化物岛的横向生长以及氧化物膜厚度的增加。正常大气压下第1、2阶段很快, 只有在非常低的氧剂量下才能够检测^[1]。提高大气氧分压, 氧化物层将立即覆盖于表面, 第3阶段的反应时间仅大于1 s。此情况下, 氧化物生长则为速率决定步骤。在表面生长2~3 nm的第一薄膜层后, 生长速率将会大幅减慢。在洁净的室内大气氛下, Zn基体上ZnO的典型增长速度约每年0.1 μm, 并且此速率随时间而减缓^[2]。形成的氧化物膜在单晶解理面上为非晶态^[3]。此膜表面为无定形, 而内

部系晶态。若锌表面阳极抛光, 膜则迅速变厚, 几天内达到几十纳米。因氧气在氧化层缓慢的流动, 氧化速率则逐渐减慢。若环境存在着杂质(水、硫化氢和二氧化碳等), 则加速锌的氧化速度。这主要归因于表面电解质的形成, 从而导致电化学反应^[4-5]。锌在碱性介质发生钝化, 其钝化膜为非晶或纳米晶态^[6]。在碱性介质中, 锌表面复杂的化学和电化学反应需要额外的原位表征技术, 因许多可能形成的组分在UHV表征的干燥过程中易发生结构变化^[2, 7-8]。

椭圆偏振光谱是一种非接触式和非破坏性的薄膜表征光学技术^[9], 可测量复杂结构样品反射后偏振光的相变(非绝对值)。与吸收和反射光谱相比, 该技术检测更灵敏和准确, 甚至可获取低至单原子层的薄膜介电性质等重要信息。椭圆偏振光谱已经用于研究块状ZnO膜的光学常数, 并提出不同的物理模型以拟合检测光谱^[10-11]。在大多数研究中, ZnO膜沉积于绝缘或半导体基体上。然而, 在多数实际工程中, 氧化锌层却生长在金属锌表面。原位椭圆偏振技术可表征样品的改性过程, 如薄膜生长、样品蚀刻或清洗^[12-14], 据其光学特性随时间的改变可确定生长或蚀刻速率。椭圆偏振技术已表征了很多无机非金属材料 and 金属, 如铁、铜、钢、铝、锌及银的表面反应^[14-16]。由拟合的光学模型得到的膜

收稿日期: 2013-02-21, 修订日期: 2013-04-22 * 通讯作者, Tel: (86-592)6291323, E-mail: zuojuan@xmut.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21303148)、福建省自然科学基金项目(No. 2011J05143)、福建省教育厅JK类项目(No. JK2010053)、教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留[2012]940-2)和厦门理工学院高层次人才科研启动项目(No. YKJ10027R)资助

厚通常可推测氧化膜的生长机理和动力学^[15-17]. 椭圆偏振技术不仅可单一波长, 还可多波长进行光谱测量. 后者的光谱变化可提供界面的电子结构信息, 如椭圆偏振技术和其它技术联用研究玻碳电极的电化学活性和氧化层的生长^[18], 原位检测镍电化学氧化和氢氧化膜的沉淀过程^[19]以及硼酸盐缓冲液中铁钝化膜的瞬态增长与变薄等^[13].

本文介绍了近年作者课题组使用椭圆偏振技术研究金属锌表面氧化膜的形成, 包括多晶锌表面自然氧化物薄膜的形成及其光学性能和电子结构、不同气氛自然氧化物膜的生长研究以及在碱性碳酸盐介质金属锌的电化学过程等, 旨在通过原位和非原位椭圆偏振技术了解金属锌表面氧化物膜层的光、电性能以及膜层结构的改变和生长动力学, 这对评估锌氧化层的总体性能有着重要意义.

2 椭圆偏振技术和物理模型

椭圆偏振光谱数据测量 $\rho = r_p/r_s = \tan(\psi)\exp(i\Delta)$ 的比值, 式中 r_p 和 r_s 为平行(p)和垂直(s)入射平面光的复数反射系数. 测量 ψ 和 Δ 数据取决于基体和所有膜层的复数折射率 $m=n+ik$ 和膜层厚度. 复数折射系数为波长或能量的函数, 并适用于非磁性物质.

不同物理模型和各自对应的物理含义如下:

1) Drude-Lorentz 模型

锌的光学常数由著名的 Drude 和 Lorentz 模型联合模拟得到.

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon(\text{Drude}) + \varepsilon(\text{Lorentz}) = \varepsilon(\infty) +$$

$$\frac{\omega_p^2}{-\nu^2 - i\omega_p\nu} + \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\Omega_{pk}^2}{\Omega_{ok}^2 - \nu^2 - i\Omega_{ok}\nu} \quad (1)$$

式(1)中, ω_p 和 ω_l 为自由电子的等离子体频率和阻尼项, Ω_p 为共振频率 Ω_0 和阻尼常数 Ω_l 的谐波振荡器的振子强度, n 为总振子数目, ν 为入射光的频率.

2) Tauc-Lorentz 模型

可模拟基于一个简单的理想带间结构多孔材料介电常数的虚数部分. 通过 Kramers-Kronig 关系得到实数部分.

$$\varepsilon_2(E) = \sum_{k=1}^{k=n} \frac{A_k E_{ok} C_k (E - E_{gk})^2}{(E^2 - E_{ok}^2)^2 + C_k^2 E^2} \frac{1}{E} \theta \quad (2)$$

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{x \varepsilon_2(x)}{x^2 - E^2} dx \quad (3)$$

式(2)、(3)中, $E_{g,1}$ 为带隙, $E_{o,1}$ 为各自吸收的联合态密度, C_k 扩展参数, A_k 前因子.

3) Critical Point 模型

描述的是自然氧化物膜层的介电常数, 已成功应用于复合半导体 GaP、GaAs、GaSb、InP、InAs 和 InSb, 在紫外可见光区模拟自然形成或电化学生成的氧化物^[20].

$$\varepsilon(E) = \tilde{a} + \tilde{b}E - \sum_n A_n \exp(i\phi_n) (E - E_{g,n} + i\Gamma_n)^{-1} \quad (4)$$

式(4)中, a 和 b 为复合参数, A 为振幅, $E_{g,1}$ 为 l -th 临界点阈值, Γ_n 为临界点扩展参数. 相角 ϕ_n 可用于计算激子影响或该模型其它的不确定性.

基于微扰法的椭圆偏振光谱技术:

厚度小于入射波长的单层或者多层膜, ρ 可根据介电函数的阶梯分布扩展到一阶:

$$\rho = \rho_0 - \frac{2jq_1 K^2 (q_1 + q_2)}{(q_1 - q_2) \varepsilon_1^2 \varepsilon_2 (q_1 / \varepsilon_1 - q_2 / \varepsilon_2)^2} J_1 \quad (5)$$

其阶梯分布反射系数 $r_{s,0}$ 的振幅可分别由 Fresnel 方程得到. 这里

$$K = 2\pi \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\lambda}} \sin(\theta_1) \quad (6)$$

为平面波照射 θ_1 角度下平行于界面的波矢分量, 同时

$$q_0 = \frac{2\pi \sqrt{\varepsilon_0}}{\lambda} \cos(\theta_0), \quad o \in 1, 2 \quad (7)$$

为各自界面中垂直于界面的波矢分量. 式(7)中下标 1 指入射介质, 2 表示 Zn 基体. 电解液介电常数 ε_1 可由文献得到^[21]. 式(8)可解得 J_1 和从实验数据中计算得到 J_1 . 微扰参数 J_1 与界面区域在 z 方向 (即垂直于界面方向) 的介电常数的转换有关:

$$J_1(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[\varepsilon_1(\lambda) - \varepsilon_l(z, \lambda)][\varepsilon_l(z, \lambda) - \varepsilon_2(\lambda)]}{\varepsilon_l(z, \lambda)} dz \quad (8)$$

考虑 Zn 基体上有效厚度 d 和有效介电常数 $\varepsilon_1(\lambda)$ 的均匀界面层. 式 8 可以简化为

$$J_1(\lambda) = \frac{[\varepsilon_1(\lambda) - \varepsilon_l(\lambda)][\varepsilon_l(\lambda) - \varepsilon_2(\lambda)]}{\varepsilon_l(\lambda)} d \quad (9)$$

氧化锌、氢氧化锌和碳酸锌通常不吸收可见光区以上的光波, 因此 ε_1 可以视为实数, 即 $\varepsilon_1 = \text{Re}(\varepsilon_1)$. 对于金属基体, J_1 有虚部, 因此可考虑为吸收基体上非吸收膜层的模型. 电解液也是非吸收的, 即 $\varepsilon_1 = \text{Re}(\varepsilon_1)$, 厚度为实数, 即 $d = \text{Re}(d)$. 因此, 式(9)可表示为:

$$\text{Re}(J_1) = [\varepsilon_1 + \text{Re}(\varepsilon_2) - \varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1} \text{Re}(\varepsilon_2)] d$$

$$\text{Im}(J_1) = (1 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1}) \text{Im}(\varepsilon_2) d$$

这就可解得两个未知量 d 和 ε_1 .

真实表面通常含有一定的粗糙度,影响着反射光的极化度和椭圆偏振参数.在样品准备中尽量降低粗糙度对数据的影响.最终样品的表面粗糙度低于波长的 $1/10$,因而只造成极小的光散射.加入额外的过渡层还带来更多的复杂性,且在数据分析中并没有提高拟合的精度,故文中采用空气或电解液-氧化物膜-基体模型.

3 实验

采用紫外可见椭圆光谱仪 (SE 800, Sentech, Germany) 280 nm ~ 810 nm (1.5 ~ 4.4 eV) 波长范围进行测量.在自然氧化物薄膜的研究中,为增加相同测量未知参数下每个样品的测量数,测量了不同起始角 (50° , 60° , 70° 和 80°).每个起始角总的未知数为 $2N+1$,分别为介电常数的虚数和实数部分, N 波长处的折射系数 n , k 以及厚度 d .然而,总的测量数据数量是 $2N$,分别是 N 对椭圆角 ψ 和 Δ .此外,未知数噪声固有存在于测量中.因此,在不同的角度的测量增加了系统的多元性,同时使用参数化的色散关系也减少光学常数的未知数数目.另外,虽然这里采用的金属基体的敏感性差异较小,但在不同的入射角下覆层存在的灵敏度也不同,在准布儒斯特角附近有更大范围的灵敏度.

原位实验样品放在一个专门设计的光学电化学反应原位池中,图1为原位池的结构简图和实物图.该池配有2个气路(或液路)连接和4个光学

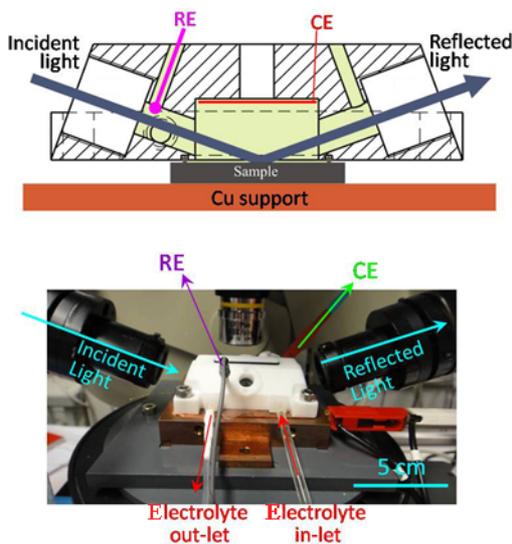


图1 光学电化学反应原位池的结构和实物照片

Fig. 1 Sketch (top) and photo (bottom) of *in-situ* cell for optical-electrochemical reaction

窗口,使其能在 50° 和 70° 入射角下测量.该池体由聚四氟乙烯制成,光学窗口为无应变的 1.5 mm 的熔融石英硅.原位池中充满了 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 电解质.使用传统的三电极体系用来进行电化学测试.铂网作为对电极, $\text{Ag}/\text{AgCl}/3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 参考电极 (相对标准氢电极 0.208 V).

锌箔 (99.95%, Goodfellow, Germany) 尺寸为 $20 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$.样品用湿的 4000 号 SiC 砂纸打磨,然后经去离子水冲洗,再分别用 $6, 3, 1 \mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏和抛光液 ($0.1 \mu\text{m} \text{ SiO}_2$, pH = 9) 机械打磨,以获得最小的表面粗糙度.乙醇超声 15 min,乙醇润洗和氮气吹干.将样品浸入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中 2 min,去离子水中超声 5 min.样品表面需无盐类物质 (尤其是碳酸盐) 且覆盖着一薄层的自然氧化物薄膜,称之为碱液处理样品.电化学还原样品也经同样预抛光程序,而后在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 溶液 -1.1 V 下相对于 Zn 片电极的两电极体系还原 10 min 以减小表面的氧化物.之后,样品浸入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液 2 min 和去离子水中超声 5 min.为确保不同气氛影响的样品充分还原,还原电位为 -1.24 V (vs. SHE),还原时间为 30 min,每次至少 3 个样品检查其可重复性.

4 研究实例

4.1 多晶锌表面自然氧化物膜

一般情况下,新鲜金属锌上自发形成的氧化物膜只有数纳米厚.半导体材料的能带结构通常由光致发光谱测定,然而,光致发光信号在金属附近被强烈抑制.椭圆偏振光谱常用于研究半导体电子结构及确定硅自然形成的 SiO_2 膜的光学常数.

采用碱溶液处理和电化学还原制备不含盐表面 (尤其碳酸盐),并且覆盖一薄层自然氧化物薄膜的样品^[22].XPS 显示出自然生成的氧化物薄膜含有 Zn^0 和 Zn^{2+} ,且其浓度随深度逐渐变化.因电子谱技术的非零深度分辨率,即使真实浓度变化很快,也可检测这样的结果.对光学实验来说,可以考虑有效的平均值和空间依赖光学常数的关系.若薄膜足够薄,空间依赖光学常数可由空间平均值来取代.由椭圆光谱通过简单的三相模型拟合的有效的光学常数可由简单的实际变化的空间平均值得到.

图2给出了单晶 $\text{Zn}(0001)$ 的光学常数计算所得的椭圆偏振参数和不同制备方法两种样品 ψ 和 Δ 测量值.与文献的 Zn 数据曲线相比,两样品曲线发生了明显的移动,这个移动暗示了氧化物膜层的

形成. 碱液处理样品 ψ 和 Δ 曲线在 365 nm 和 650 nm 处发生了明显的弯曲. ψ 曲线的两个“下沉”暗示了此波长处光学常数突变, 即为一个强吸收的开始. 尝试用 Cauchy, Sellmeier 分散模型、Tauc-Lorentz 模型和 Critical Point 模型等重叠层来模拟波长大于 650 nm 的曲线, 未能得到好的模拟结果. ZnO 层波长大于 650 nm 低能量区域应没有吸收, 因而又考虑此氧化物层包含 Zn 和氧化物的混合物, 而这物理模型仍不能模拟出合理的结果. 这个波段无论使用何种模型总难以得到合理的拟合结果. 故采用 Zn 基体参数与氧化物膜层进行耦合和自限多样品分析法进行模拟和数据分析. Zn 基体设置为可变的, 并用 Drude-Lorentz 模型进行模拟. 氧化物膜层使用 Tauc-Lorentz 和 Critical Point 模型进行拟合. 对碱液处理样品, 由两个 Tauc-Lorentz 振子或者两个 Critical Points 描述氧化物膜层的色散关系. Zn 基体 Drude-Lorentz 模型的参数可同时变化. 电化学还原的样品, 则用 1 个 Tauc-Lorentz 振子或者 1 个 Critical Points 拟合得到了氧化物膜层厚度 (如表 1). 可以看到电化学还原处理样品明显比未经过处理的碱溶液处理氧化物层更薄, 结合光电子能谱可以推测氧化物层化学组成^[23].

如图 3 所示, 从拟合得到的光学常数 (即折射

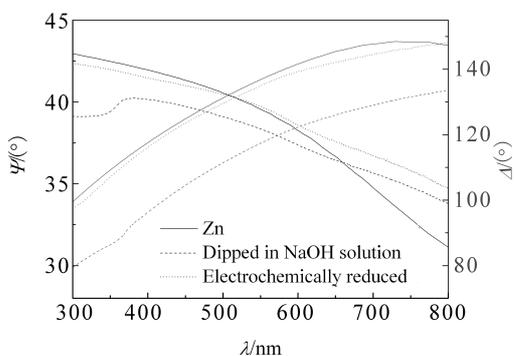


图 2 单晶 Zn 和不同样品制备方法的两种样品椭圆偏振曲线

Fig. 2 Spectroscopic ellipsometric curves of single crystal Zn and zinc oxide films prepared by dipping in NaOH solution or by electrochemical reduction

指数虚数部分)可知, 消光系数与波长有相关性, 与选择的模型和分别的拟合参数无关. 块体 ZnO 的光学常数文献值在 370 nm 处室温有一个很强的激子峰. 自然氧化物薄膜只有几个纳米厚, 为无定形或纳米级晶结构. 该膜缺少长程有序性, 因而不可能存在强的激子峰. 碱溶液处理样品在 400 nm 处有个带隙的吸收, 该峰的位置有一点红移, 可能是带隙朝低能量的修正. 该吸收的宽化与 ZnO 纳米晶观察到的一样. 而且, 此样品在 680 nm 处存在另一个吸收. 电化学还原样品在此位置也有个显著的吸收, 而与带隙相关的 370 nm 处主吸收却消失了. 虽然拟合的参数有很多变化, 但这定性的结果仍不取决于模型的选择. 主吸收的缺乏应该是氧化物膜层中过量 Zn 所致, 此表面膜层不再以 ZnO 为主体.

ZnO 暴露于 Zn 蒸气中制得的含有过量 Zn 的 ZnO 样品, 在 680 nm 处有一个特征吸收峰 β 吸收. XPS 结果证明过量 Zn 的存在. 两种方法制备样品的化学结构应含有分散或者溶解过量 Zn 的氧化锌. β 吸收可能是晶体缺陷造成的. 两种样品在 680 nm 处的吸收可能源于带间能量, 这又反证了膜层

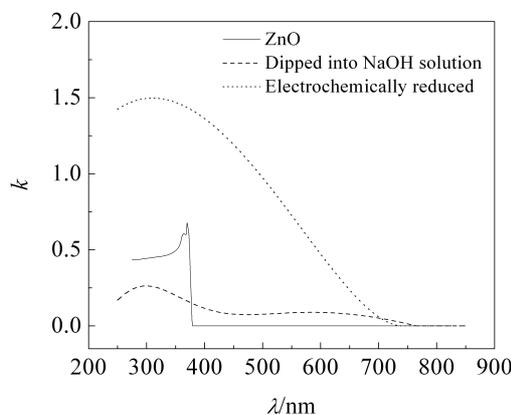


图 3 不同方法制备两种样品的拟合消光系数和 ZnO 文献值^[11]

Fig. 3 Fitting parameter as a function of wavelength for the samples prepared by two methods

The solid line is for ZnO from Ref. [11]

Tab. 1 Fit results for the thickness (in nm) of the zinc oxide films using respective models

Preparation Method	Tauc-Lorentz model	Critical point model
Dipped in NaOH solution	13.0 ± 0.7	10.4 ± 0.6
Electrochemically reduced	1.8 ± 0.3	1.4 ± 0.2

表面缺陷的存在. 据非化学计量比 ZnO 电子结构的理论计算, 间隙的 Zn(Zni)产生一个在导带下 0.5 eV 处的浅施主能级, 以及缺陷空位 O(Vo)产生一个导带下 1.13 eV 深施主能级. 其缺陷吸收能级为导带下 1.6 eV(3.4 eV-1.8 eV = 1.6 eV). 因此, 氧空位可能是造成带内吸收的最主要因素. 类似的 ZnO 吸收阈值红移已有报道, 由部分的 Zn 被其它二价阳离子取代所致. 有无电化学还原样品的差异这可能归因于氢的存在.

4.2 不同气氛自然氧化物膜的生长

碱溶液处理的新鲜氧化物薄膜样品在 400 nm 处有 1 个对应于带隙的宽吸收峰. 在低于带隙的能量范围, 厚氧化物膜层可认为无吸收. 在椭圆偏振参数的模拟过程中, 此光谱范围采用一级 Sellmeier 分散关系^[1]. 图 4 给出了在不同气氛中氧化物膜厚-时间曲线, 露天气氛中(图 4A), 第一阶段氧化物增长相当快, 第二阶段其增长速率减慢^[24]. 在相对湿度 <10%和 >90%的空气气氛初始 10 h, 氧化物膜分别增长了 0.6 和 0.9 nm. 而后氧化物增长减

慢, 74 h 后两种不同湿度膜层均增长 0.6 nm, 说明 10 h 后不同的相对湿度膜增长速率基本一致. 这归因于氧至金属/氧化物界面的扩散已成为速率决定步骤, 厚氧化层将减缓氧化物膜增长速率. 在第二阶段, 增长速度并没有受到表面上或在 ZnO/Zn 界面上水的影响.

在相对湿度 <10%和 >90%的氧气气氛中, 更高湿度下生产了较厚的氧化物膜. 初始氧化物膜的快速增长阶段大概为 3 ~ 4 h, 低湿度增长 0.5 nm, 高湿度增长 0.7 nm. 相同时间下, 高湿度下增长的厚度与高湿度下空气中的类似. 这说明氧气偏压并不是这个阶段影响氧化物增长的最主要因素. 对超薄氧化物膜, 氧气扩散至 ZnO/Zn 界面并不是反应速度决定步骤. 随氧化物膜层的增厚, 氧气和水的扩散更加困难, 因而逐渐成为速率决定步骤. 到达表面的氧气浓度取决于环境中的氧气分压, 因此第二阶段无论湿度如何, 氧气气氛下的氧化物膜增长速度总大于空气中的. 上述结果可以得出, 膜生长的第一阶段最重要的影响因素为气氛中水含量, 而

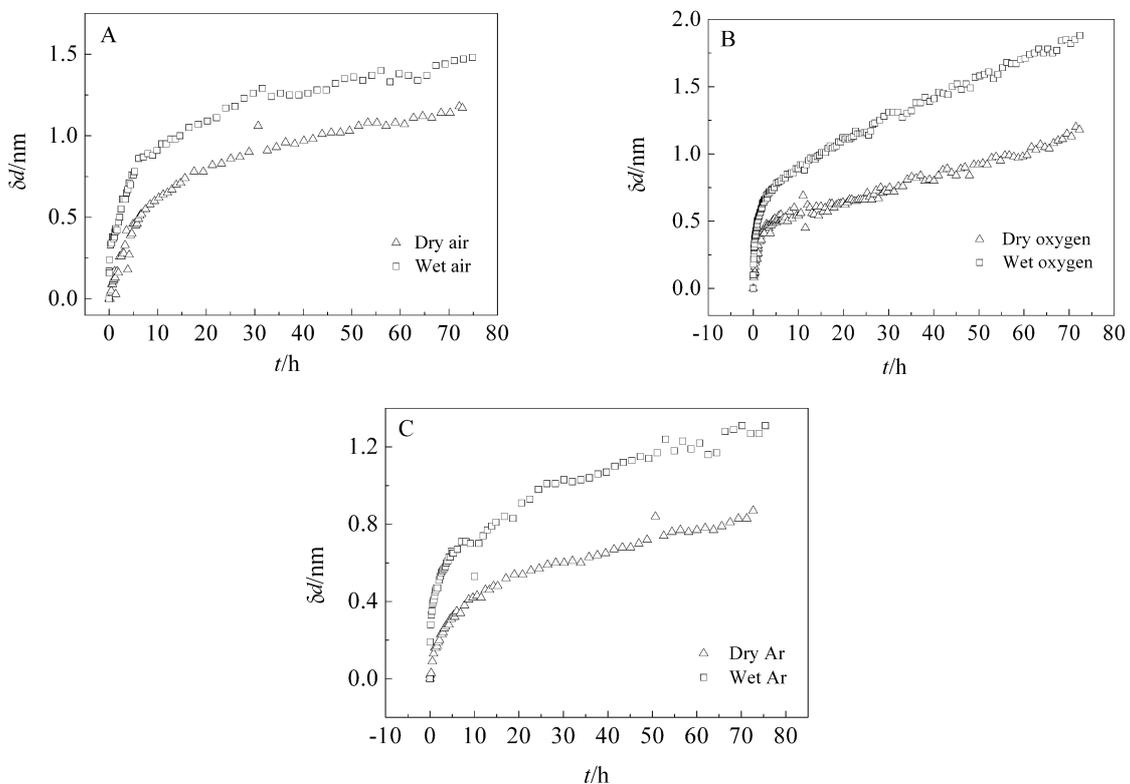


图 4 不同气氛氧化物膜厚-时间曲线(干湿分别指相对湿度小于 <10%和 >90%的情况)

A. 露天气氛; B. 氧气气氛; C. 氩气气氛

Fig. 4 Thickness of oxides-time curves at different atmospheres (dry and wet conditions refer to relative humidity <10% and >90%, respectively) A. air; B. O₂; C. Ar

在第二阶段则为氧气的偏压。

文献曾报道,仅有水时,锌极度无活性^[2]。为了弄清楚无氧气存在下水可否影响膜的生长,研究了在相对湿度 <10%和 >90%的氩气气氛中氧化膜的生长情况(如图 4C)。在更高湿度下,膜增长速率更快。氧化物的生长可能源于其原来氧化物吸附的水或氧以及来自于 Zn(OH)₂ 转化成 ZnO 生成的水。随着时间的延长,吸附水和 Zn(OH)₂ 逐渐消耗,氧化物的增长由于缺氧而逐渐停滞。类似在相对湿度较高的氩气气氛下,在 10 h 后厚度增加 0.7 nm,而后逐渐减缓。所以,仅有水而无氧的条件下,锌系惰性。

4.3 碱性碳酸盐介质中金属锌的电化学过程

由微扰法分析得到椭圆偏振技术数据。样品约 370 ~ 400 nm 处有 1 个氧化物形成的特征峰^[25],对应于 ZnO 的带隙宽度。基于表面选择律,ZnO 的电子吸收影响着 p 偏振折射系数的振幅,而不会影响 s 偏振的,故呈现吸收谱中的特征峰。图 5 给出了金属锌循环伏安(CV)曲线及不同电位下微扰法拟合氧化膜厚度与椭圆偏振数据 ψ 值。在开路电位下,其氧化膜约 0.8 nm,该处 ψ 无吸收峰。电位扫描初始(即电位突变为 0.3 V)时,氧化膜厚度突变为 2.2 nm,同时椭圆偏振数据 ψ 也急剧变化,380 nm 处立即出现了峰。在阴极扫描此特征峰仍然存在,并且更加明显,这表明表面生成的氧化物渐增。但是氧化膜厚度却随电位负移而呈近线性递减,这和 ψ 特征峰的变化趋势正好相反。当负向扫描到至 -1.1 V,膜厚度迅速递减为零。此时,椭圆偏振数据 ψ 的特征峰也突然消失,标志着氧化膜已不存在,这和微扰法所得结果相一致。这种先相反而后又相同的变化可这样解释: ψ 特征峰是由晶型氧化物引起,晶型氧化物越多, ψ 特征峰就越明显;而微扰法氧化膜的厚度是表面氧化物的实际厚度,在突然施加电位的瞬间,就生长出相当厚度的氧化物,而此时的氧化物晶型很差, ψ 特征峰不明显。随电位负移,氧化膜量逐渐减少,其晶体结构却随之完善(熟化过程),厚度线性减少, ψ 特征峰却逐渐增强。当电位扫描到至很负,此时其氧化膜全部还原, ψ 特征峰突然消失,与其厚度变化一致,这在阳极扫描可得到证实。反向扫描初始,一直没有观察到 ψ 特征峰值,直至 -0.6 V 才再现,且随电压的增加越发明显,而所得氧化膜厚度也随之变化。循环伏安曲线开路电位开始负扫有两个阴极峰,分别对应

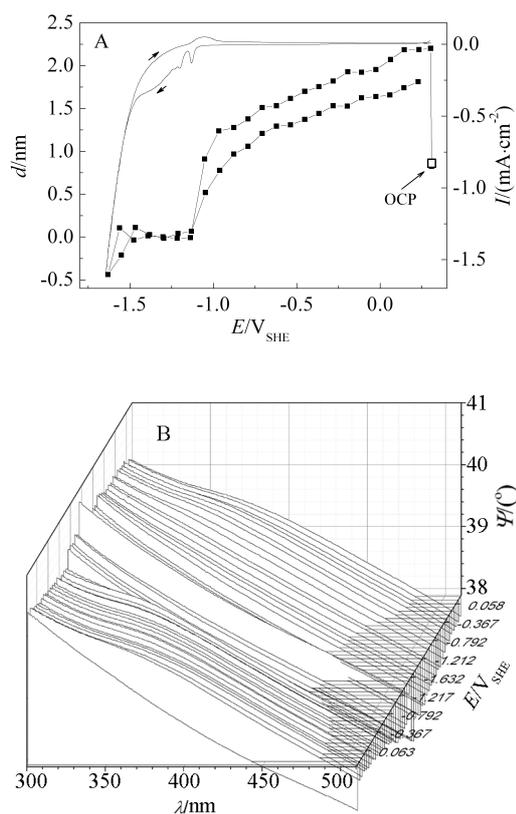


图 5 循环伏安曲线及不同电位氧化膜的厚度(A);椭圆偏振 ψ 值(B)

Fig. 5 Cyclic voltammograms and variation of oxides thickness with potential (A); Spectroscopic ellipsometric parameter ψ (B)

于 ZnO/Zn(OH)₂ → Zn 和 Zn²⁺_{aq} → Zn,在阳极扫描也有两个阳极峰,对应于 Zn → Zn²⁺@Zn 和 Zn → Zn²⁺@ZnO/Zn(OH)₂。在阴极扫描过程中,-1.1 V 下氧化物被还原为金属 Zn,特征峰消失,膜厚也将为零,氧化膜已不存在。接着,金属锌首先在表面形成 Zn(OH)₂,这个氢氧化物逐渐转化成 ZnO,因而膜厚持续增加并且出现了吸收的特征峰。

施加的电位(氧化或者还原)和时间(熟化)两个因素影响着氧化膜的生长。循环伏安曲线并不能区分时间与电位对氧化物生长的影响,为进一步了解锌表面生长动力学,使用恒电位研究碳酸盐介质中氧化物的生长。样品先在 -1.3 V 处还原 60 min,确保表面不存在任何氧化物。而后在 0.2 V 和 1.2 V 下分别氧化 60 min。在 -1.3 V 下,金属锌表面的氧化物均被还原。图 6 给出了在不同电位下椭圆偏振技术模拟得到的氧化物膜厚度。-1.3 V 下,膜厚接近于零。当电位变为 0.2 V 时,在最初的几分钟

时间内,厚度迅速增大至 2.5 nm,之后逐渐趋于稳定,这与电流密度测定的结果也相一致^[25]. 电位跃至 1.2 V,膜厚在初始几分钟内进一步增加至 2.7 nm. 为了更好的观察 ψ 的变化,图 7 中还给出了 ψ 在 350 nm 处随时间的变化. 当电位为 0.2 V 时,在 350 nm 波长的 ψ 立即发生变化,在紧接着近 30 min 内呈线性递减,表明了其特征吸收峰的变化. 同时,氧化膜的厚度只是在最初的 2~3 min 内发生了剧烈变化,而后基本保持稳定值. 由此可见,最初生成的氧化膜可能是胶状的、低密度的氧化物和氢氧化物的混合物,需要一定的时间来进一步转化、成熟,才能生长成晶型较好的氧化物. 此转化过程,其厚度增加很少. 此氧化膜熟化时间可从 ψ 的变化得到,图 7 中 ψ 变化有一转折点,60~90 min 间 ψ 线性递减,90 min 后 ψ 变化缓慢,表明该氧化膜已基本熟化完毕. 施加 1.2 V 电压时也观察到

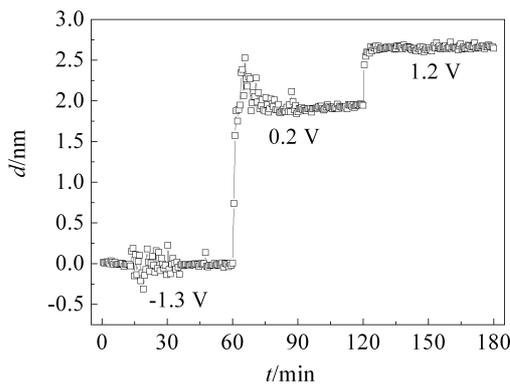


图 6 不同电压模拟测得的氧化物膜厚度

Fig. 6 The oxide thickness simulated by different potentials as a function of time

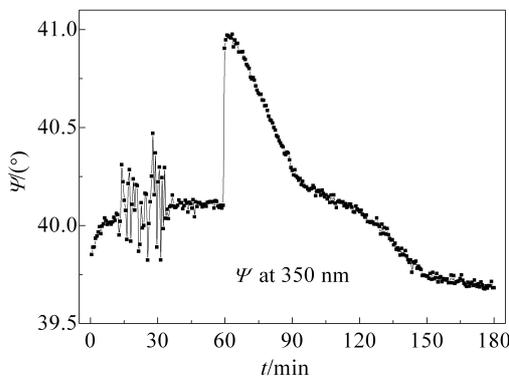


图 7 350 nm 处椭圆偏振数据 ψ -时间曲线

Fig. 7 Variation of spectroscopic ellipsometric parameter ψ at 350 nm with time

ψ 在 150 min 处有 1 个转折点. 所以,在该实验条件下,所得氧化膜的熟化时间需约 30 min,而施加电位对熟化时间影响不大.

5 结 论

自然氧化物薄膜通过自限多样品分析的椭圆偏振技术数据进行拟合,尽管膜层很薄,却没有发现纯 ZnO 成分的特征,显示了锌自然氧化物 Zn⁰ 的存在,该膜为非化学计量比的低值氧化物膜层,造成了椭圆偏振在 370 nm 处的额外吸收. 这低能量吸收可能由带内能级所致,对理解材料表面自发形成的膜层的光学和电学性能至关重要. 电化学还原样品比碱液处理的样品有更薄的氧化物厚度和更高的 Zn⁰ 浓度掺杂. 这些化学成分的差异造成了低氧化物吸收特征的差异,暗示为了解覆盖自然氧化物锌的粘接性能,只用单晶块状 ZnO 的研究还不够,因块状 ZnO 和自然氧化物膜层的电子结构极不相同. 同时,锌上氧化物膜的椭圆偏振数据显示较之纯氧化物在更低能量处有可见光吸收,当暴露于太阳光等外界环境下,极易产生不利的激发态,从而降解或者消除涂层的粘接力.

从 2~3 nm 的初始自然氧化层,检测了氧化物膜在不同湿度下空气、氧气和氩气气氛下 72 h 的生长动力学. 在不同的气氛中薄膜的生长动力学并不相同,但都观察到氧化物生长的两个阶段. 第一阶段氧化物非常薄,化学反应快速,尤其在氧气或空气中. 这初始阶段可能与吸附的水或 Zn(OH)₂ 反应为 ZnO 且生成的水有关. 相对湿度对这阶段的生长也有很大影响. 初始生长阶段, < 370 nm 区域内光的吸收(椭圆偏振数据)发生了变化,而后续阶段基本不变化. 这表明,氧化物层的电子结构在初始阶段发生快速改变后,后续阶段其并无太大变化^[26]. 随氧化物厚度增加,氧气扩散至 ZnO/Zn 界面成为速率决定步骤,生长动力学进入第二阶段. 据氧气分压的不同,在第二阶段,生长动力学可与时间成线性的、对数的或者指数的关系^[24]. 表面吸附水层的电化学反应可能是造成这种差异的原因.

碱性碳酸盐溶液中金属锌的电化学行为可用基于微扰法的椭圆偏振光谱技术测定,并能直接得到界面区域的膜厚,而不需要任何的光学模型. 而通过椭圆偏振数据值 ψ 的分析也可确定界面区域吸收谱和电子结构的变化. 动电位扫描期曲线反向负扫描第一阶段,氧化物变薄而同时氧化物特征却更明显,直到氧化物被完全还原(此时氧化膜厚度

为零且 ψ 无氧化物特征峰). 随后正向扫描, 直至呈现氧化峰, 膜厚度才开始增加, 同时出现 ψ 的氧化物特征峰. 这些特征均可由椭圆偏振技术检测^[29]. 主要成分 ZnO 的氧化物界面层在氧化物生成后随电位增加线性增厚. 恒电位跃迁表明, 在正电位下氧化物厚度在 1 min 的时间迅速增加, 此后, 59 min 厚度的增加远小于初始的第 1 分钟. 此时, ψ 的氧化物特征吸收峰也快速地产生, 并持续地增强. ψ 变化可分为两个阶段, 前 30 min 内 ψ 变化较快, 而氧化膜厚度在 1~2 min 后几乎没有变化, 这是新生成氧化膜的熟化阶段. 尽管厚度没有很大变化, 该氧化膜逐渐形成晶型. 后 30 min 的第二阶段, ψ 的变化也很缓慢甚至停止, 熟化完成, 氧化膜厚度也不再变化, 而施加电位对熟化时间没有很大的影响. 此熟化过程可能是锌在界面层不断的传输造成的. 在施加电位最初的 1~2 min 内, 锌表面发生了剧烈变化, 但受椭圆偏振仪器精确度的限制, 单个椭圆偏振谱的测量需要近 40 s 才能完成, 故不能详细测量初始的 1~2 min 内的具体过程. 如果能提高椭圆偏振的时间分辨率, 氧化物形成的起始阶段的细节也会越来越清楚.

参考文献(References):

- [1] Landolt D. Corrosion and surface chemistry of metals[M]. Lausanne: EPFL Press, 2007.
- [2] Zhang X G. Corrosion and electrochemistry of zinc[M]. New York: Plenum Press, 1996.
- [3] Delplancke J L, Winand R. Galvanostatic anodization of titanium I. Structures and compositions of the anodic films [J]. *Electrochimica Acta*, 1988, 33(11): 1539-1549.
- [4] Kannangara D C W, Conway B E. Zinc oxidation and re-deposition processes in aqueous alkali and carbonate solutions: I. pH and carbonate ion effects in film formation and dissolution[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1987, 134(4): 894-906.
- [5] Conway B E, Kannangara D C W. Zinc oxidation and re-deposition processes in aqueous alkali and carbonate solutions: II. Distinction between dissolution and oxide film formation processes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1987, 134(4): 906-918.
- [6] Delplancke J L, Winand R. Galvanostatic anodization of titanium II. Reactions efficiencies and electrochemical behaviour model[J]. *Electrochimica Acta*, 1988, 33 (11): 1551-1559.
- [7] Schultze J W, Hassel A W. Encyclopedia of electrochemistry[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [8] Shang X L, Zhang B, Han E-H, et al. Effect of small addition of Mn on the passivation of Zn in 0.1 M NaOH solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(3): 1417-1425.
- [9] Tompkins H G, McGahan W A. Spectroscopic ellipsometry and reflectometry[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [10] Jellison G E, Boatner L A. Optical functions of uniaxial ZnO determined by generalized ellipsometry[J]. *Physical Review B*, 1998, 58(7): 3586-3589.
- [11] Washington P L, Ong H C, Dai J Y, et al. Determination of the optical constants of zinc oxide thin films by spectroscopic ellipsometry[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(25): 3261-3263.
- [12] Hamnett A. Ellipsometric techniques for the characterisation of electrode surfaces[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1993, 89(11): 1593-1607.
- [13] Lu Z, Macdonald D D. Transient growth and thinning of the barrier oxide layer on iron measured by real-time spectroscopic ellipsometry[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(26): 7696-7702.
- [14] Sloppy J D, Podraza N J, Dickey E C, et al. Complex dielectric functions of anodic bi-layer tantalum oxide[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(28): 8751-8757.
- [15] Hayfield P C S. Ellipsometry as an aid in studying metallic corrosion problems [J]. *Surface Science*, 1976, 56: 488-507.
- [16] Lopez Teijelo M, Zerbino J O, Vilche J R, et al. Ellipsometry of silver electrodes in base solutions under different potential controlled perturbation conditions[J]. *Electrochimica Acta*, 1984, 29(7): 939-946.
- [17] Buchholz J C. Surface electronic structure for the initial stages of electrochemical oxidation of zinc[J]. *Surface Science*, 1980, 101(1/3): 146-154.
- [18] Sullivan M G, Schnyder B, Bartsch M, et al. Electrochemically modified glassy carbon for capacitor electrodes characterization of thick anodic layers by cyclic voltammetry, differential electrochemical mass spectrometry, spectroscopic ellipsometry, X-ray photoelectron spectroscopy, FTIR, and AFM[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, 147(7): 2636-2643.
- [19] Kong F, Kostecki R, McLarnon F, et al, Spectroscopic ellipsometry of electrochemical precipitation and oxidation of nickel hydroxide films[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 313 (14): 775-780.
- [20] Zollner S. Model dielectric functions for native oxides on compound semiconductors[J]. *Applied Physics Letters*,

- 1993, 63(18): 2523-2524.
- [21] Lide D R. Handbook of chemistry and physics[M]. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- [22] Zuo J. Deposition of Ag nanostructures on TiO₂ thin films by RF magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(23): 7096-7101.
- [23] Zuo J, Erbe A. Optical and electronic properties of native zinc oxide films on polycrystalline Zn[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(37): 11467-11476.
- [24] Chen Y, Schneider P, Erbe A. Investigation of native oxide growth on zinc in different atmospheres by spectroscopic ellipsometry[J]. Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science, 2012, 209(5): 846-853.
- [25] Chen Y, Erbe A. *In situ* spectroscopic ellipsometry during electrochemical treatment of zinc in alkaline carbonate electrolyte[J]. Surface Science, 2013, 607(1): 39-46.
- [26] Chen Y, Schneider P, Liu B J, et al. Electronic structure and morphology of dark oxide on zinc generated by electrochemical treatment[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(25): 9812-9822

An Investigation of Thin Films Formed on Zinc by Spectroscopic Ellipsometry

ZUO Juan^{1*}, CHEN Ying², LIN Chang-jian³, ERBE Andreas²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, Fujian, China; 2. Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Department of Interface Chemistry and Surface Engineering, Max-Planck-Str. 1, 40237 Düsseldorf, Germany; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The formation of natural oxide films on polycrystalline zinc surface, the growth of natural oxide films in different atmospheres, as well as the electrochemical process of metal zinc in alkaline carbonate solution, studied recently by using spectroscopic ellipsometry in our group, are introduced. The objective of this paper is to outline that the optical, electrical properties, the change and growth kinetics of zinc metal oxide film on the surface can be investigated by *in-situ* and *ex-situ* ellipsometry, which makes significant sense to evaluate the overall performance of zinc oxide layer.

Key words: spectroscopic ellipsometry; zinc; native oxide films; optical property; electronic property; growth kinetics