

文章编号: 1000-7032(2009)03-0368-05

# 两步化学沉积法制备 ZnO 薄膜及其场发射特性

马毓堃, 姚 宁\*, 高知丰, 王爱华, 秦玉华, 张兵临

(郑州大学 物理工程学院材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450052)

**摘要:** 在低温常压条件下, 以 ITO 玻璃为衬底, 采用电化学法与湿化学法结合的两步化学沉积法制备了团簇状 ZnO 薄膜。利用 XRD, SEM 分析了薄膜结构和表面形貌, 并采用二极管结构在高真空条件下对薄膜进行了场发射性能测试。稳定发射后, 开启电场为  $3.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。当电场为  $5.8 \text{ V}/\mu\text{m}$  时, 电流密度为  $583.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。研究表明: 两步化学沉积法低温制备 ZnO 薄膜是可行的, 且该薄膜具有良好的场发射性能。

**关键词:** ZnO 薄膜; 两步化学法; 场发射

中图分类号: TN873.95

PACS: 79.70.+q; 85.45.Db

PACC: 7970

文献标识码: A

## 1 引 言

碳基薄膜材料, 包括金刚石薄膜、类金刚石薄膜、非晶碳、纳米非晶碳、碳纳米管(CNTs)等, 作为场发射阴极已经进行了很多研究, 尤其 CNTs 是近年场发射阴极材料研究的热点。CNTs 作为阴极材料具有比较好的场发射性能<sup>[1~4]</sup>, 但与其与基体之间的结合比较弱, 且在较大场发射电流下, 碳纳米管端口的电子结构乃至原子结构都有可能发生改变, 这有可能阻碍场发射电流的进一步增大<sup>[5]</sup>。

近年来出现了一些关于氧化物等场发射阴极材料的报道<sup>[6~11]</sup>。其中 ZnO 阴极材料具有对基体要求不高、有较低的电子亲和势、在强场作用下有强烈的能带弯曲、较高的机械和化学稳定性、结构形貌多样、成本低廉等优点, 因而备受关注。制备氧化锌薄膜的方法很多, 如脉冲激光沉积法(PLD)<sup>[12]</sup>, 化学气相沉积法(CVD)<sup>[13]</sup>, 磁控溅射法(magnetron sputtering)<sup>[14]</sup>, 溶胶-凝胶法(sol-gel)<sup>[11]</sup>等。

本研究采用两种化学沉积法相结合的方法制备了 ZnO 薄膜, 并研究了其场发射特性。实验所采用的两种化学沉积法都是在温度低于  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  的容器中进行, 不需高压高温设备, 且易操作, 便于实现大面积沉积。

## 2 实 验

采用电解槽, 以锌片(99.9%)作阳极, ITO 玻璃作为工作电极, 去离子水配制的浓度为  $0.06 \text{ mol/L}$  的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液为电解液。实验前先用洗涤剂对 ITO 玻璃进行清洗, 再用丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗  $15 \text{ min}$ 。采用电化学法在 ITO 玻璃表面制备 ZnO 过渡层, 条件为: 温度  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , 沉积时间  $5 \text{ min}$ , 电流密度  $2.76 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。将制备出的 ZnO/ITO 衬底用去离子水冲洗后吹干备用。

以 ZnO/ITO 为衬底湿化学法沉积 ZnO 薄膜。以浓度均为  $0.1 \text{ mol/L}$  的六水合硝酸锌和六亚甲基四胺混合溶液  $100 \text{ mL}$  作为先驱液, 将衬底放入装有先驱液的容器中沉积薄膜, 条件为温度  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ , 时间  $8 \text{ h}$ 。沉积完成后将样品取出用去离子水冲洗, 然后再放入  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  的恒温箱中烘干  $2 \text{ h}$ 。

利用 XRD、SEM 观察分析了样品的结构和表面形貌。以 ZnO 薄膜作为阴极, ITO 导电玻璃为阳极, 采用二极管结构, 取两极间距为  $275 \mu\text{m}$ , 在真空中测试了其场发射性能。

## 3 结果与讨论

图 1 为电化学法制备的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图, 衍射峰位位于  $2\theta = 31.732^\circ, 34.364^\circ, 36.207^\circ, 47.469^\circ, 56.526^\circ, 62.836^\circ$ , 分别对应于

收稿日期: 2008-08-25; 修订日期: 2008-11-24

基金项目: 教育部重点项目资助(205091)

作者简介: 马毓堃(1983-), 女, 河南焦作人, 主要从事光电子材料领域的研究。

E-mail: cloverban@163.com

\*: 通讯联系人; E-mail: yaoning@zsu.edu.cn, Tel: (0371)67767832

ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 晶面, 而  $2\theta = 30.515^\circ, 35.380^\circ$ , 对应于  $\text{In}_2\text{O}_3$  衬底的 (222)、(400) 晶面, 由此可知薄膜为六方晶系的 ZnO, 并且结晶状况良好。在 (002) 晶面的衍射峰最强, 表明晶体沿 (002) 方向择优生长。

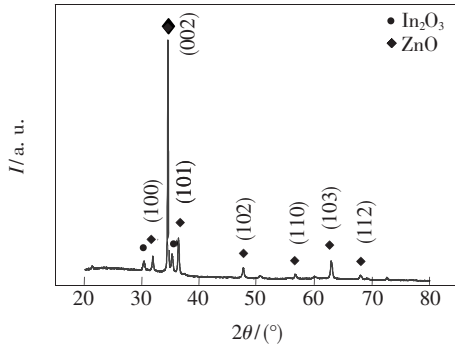


图1 电化学沉积法制备的 ZnO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of ZnO film deposited by electrodeposition method

图2 是电化学法沉积的 ZnO 过渡层的 SEM 照片, 可以看出, 电化学法所生成的 ZnO 薄膜的表面较为平整、致密, 晶粒呈明显的六角柱状, 且大小均匀, 直径约为  $0.5 \mu\text{m}$ , 大部分都沿着垂直于衬底的方向生长。

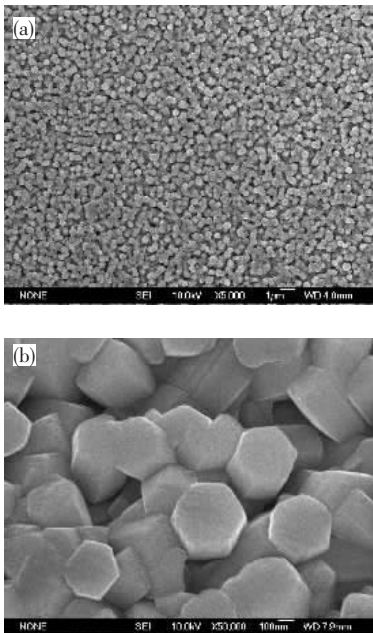


图2 电化学沉积法制备的 ZnO 薄膜的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of ZnO film deposited by electrodeposition method

图3 为湿化学法所制得 ZnO 薄膜的 XRD 图, 各衍射峰分别对应于 ZnO 的 (100), (002), (101), (102), (110), (103) 晶面, 与氧化锌标准卡片相符合。图中样品的 X 射线衍射峰较尖锐, 表明样品的结晶良好。

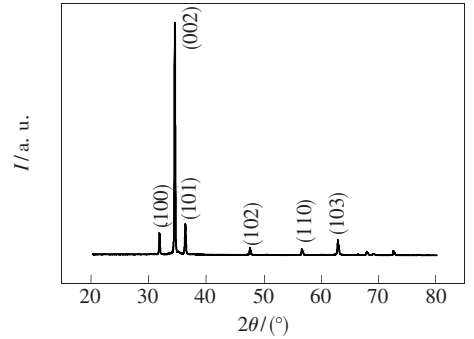


图3 湿化学法制备的 ZnO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of ZnO film deposited by wet chemical method

图4 为湿化学法后样品的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。由 (a) 图可看出, 经过 8 h 的生长, ZnO 过渡层表面生长了大量成团簇状的 ZnO 纳米棒以及少量纺锤状 ZnO 晶粒。由 (b) 图可看出, 团簇状 ZnO 柱呈六角柱结构, 端面为六边形。柱直径大小不一, 约  $100 \sim 500 \text{ nm}$ , 柱长约  $1000 \sim 2000 \text{ nm}$ 。

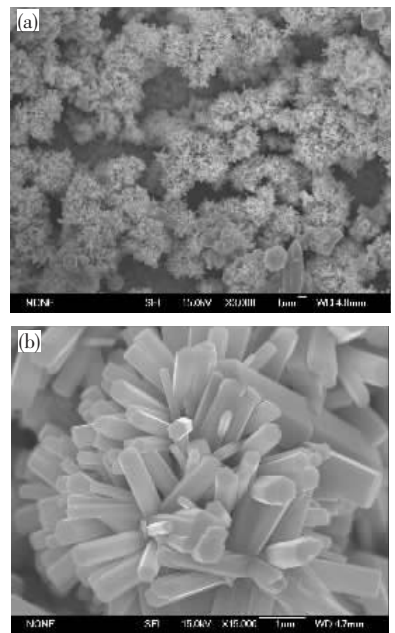


图4 湿化学法制备的 ZnO 薄膜的扫描电子显微镜 (SEM) 图

Fig. 4 SEM images of ZnO film deposited by wet chemical method

在相同生长条件下,作者曾直接以 ITO 玻璃为衬底采用湿化学法沉积,发现只有极少量 ZnO 晶粒,无法长成连续薄膜。以电化学法沉积的 ZnO 作为缓冲层,为湿化学法制备 ZnO 提供了成核条件。此外,ZnO 过渡层在 ZnO 薄膜的成核生长中也起了“同质催化作用”。同质缓冲层具有与薄膜相同的晶格常数和热膨胀系数,更易于湿化学法沉积中 ZnO 的生长。六亚甲基四胺在一定的温度下水解生成的  $\text{OH}^-$  离子与硝酸锌均匀反应生成氢氧化锌反应物  $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 。 $\text{Zn}(\text{OH})^+$  扩散到 ZnO 过渡层表面,逐渐达到临界饱和状态,此时 ZnO 晶核就会在 ZnO 过渡层表面生成,ZnO 薄膜即开始沉积<sup>[16]</sup>。

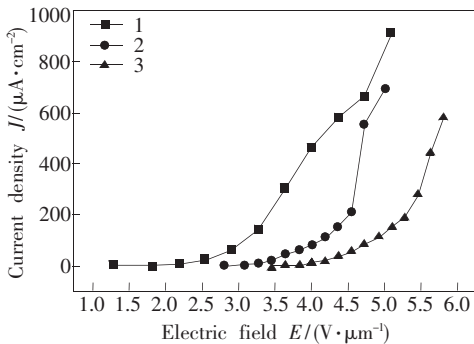


图 5 样品的电流密度-电场强度( $J$ - $E$ )特性曲线图

Fig. 5 The  $J$ - $E$  curve of ZnO sample

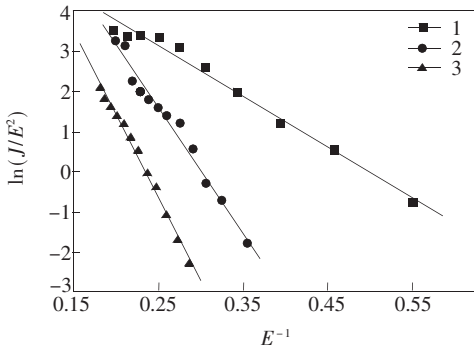


图 6 样品的场发射 F-N 曲线图

Fig. 6 The F-N curve of ZnO sample

对样品先后进行了三次场发射测试,图 5 是样品三次场发射的  $J$ - $E$  特性曲线。可以看出第一次与第二次场发射曲线有波动,第三次曲线平滑,趋于稳定。第一次场发射的开启电场为  $1.27 \text{ V}/\mu\text{m}$ ,此时电流密度为  $1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。当电场为  $5.1 \text{ V}/\mu\text{m}$  时,电流密度可达到  $909.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。随后两次开启电场越来越大,最大电流密度越来越小。经三次测试后,开启电场为  $3.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ ,当电场为  $5.8 \text{ V}/\mu\text{m}$  时,最大

电流密度为  $583.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。根据场发射的隧道理论,发射电流密度  $J$  和阳极电场  $V$  之间需满足如下的 Fowler-Nordheim (F-N) 公式<sup>[17]</sup>:

$$J = \left( \frac{1.54 \times 10^{-6} E^2}{\phi} \right) \exp\left( \frac{-6.83 \times 10^7 \phi^{3/2}}{E} \right)$$

其中  $E = \beta \times \frac{V}{d}$ ,是发射尖端处局域增强电场。 $\beta$  为场强放大因子。根据 Forbes 等人的计算可知<sup>[18]</sup>, $\beta = h/r + 2$ ,这里  $h$  是发射尖端高度, $r$  是顶端曲率半径,所以  $\beta$  与发射体的几何形状与环境有关, $d$  为阴阳极间距; $\phi$  为表面功函数,决定了材料表面势垒的高低。对 F-N 公式进行处理,即得 F-N 关系:

$$\ln(I/V^2) = \ln A - \frac{B}{V}$$

$\ln(I/V)$  与  $1/V$  之间呈线性关系,也就是说如果  $\ln(I/V)$  与  $1/V$  近似是一条直线,说明电流是场发射产生的。图 6 为三次场发射的 F-N 曲线,可以看出样品的三次场发射基本上都遵循 F-N 公式。本实验所制备的 ZnO 柱成团簇状生长,而且顶部为六角形,柱顶边缘处的棱角尖锐。在这些棱角处可以形成较强的局域电场,导致棱角处场致电子发射较强<sup>[19]</sup>。因此,在场发射初次实验过程中具有较低的开启电场。但是经过多次循环测试后,一些顶角发射点由于局部电流密度过高,可能导致其形貌逐渐受到部分破坏,从而使开启电场逐渐升高。在经过三次循环测试后,开启电场和发射电流基本趋于稳定。众所周知,表面吸附物可以导致开启电场的降低,经历几次循环测试后,由于溅射等原因吸附物被解吸,也有可能成为开启电场逐渐升高的另一原因。

## 4 结 论

本实验用电化学沉积法和湿化学沉积法相结合的方法制备了 ZnO 薄膜,并采用二极管结构对其场发射性能进行了测试。初始电流密度为  $1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,开启电场为  $1.3 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。当电场为  $5.1 \text{ V}/\mu\text{m}$  时,电流密度可达到  $909.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。稳定发射后,开启电场  $3.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ ,当电场为  $5.8 \text{ V}/\mu\text{m}$  时,电流密度  $583.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

本实验采用的两步化学法,可制备出大面积且均匀度好的薄膜,并且所需设备简单、成本低、无毒、对环境污染少,具有广阔的应用前景。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Wang Biben, Wang Wanlu, Liao Kejun, *et al.* Field emission mechanism of CVD diamond films [J]. *J. Functional Materials and Devices* (功能材料与器件学报), 2001, **7**(3):267-272 (in Chinese).
- [ 2 ] Deng Chunfeng, Zhang Xuexi, Ma Yanxia, *et al.* Fabrication of aluminum matrix composite reinforced with carbon nanotubes [J]. *Rare Metals*, 2007, **26**(5):450-455.
- [ 3 ] Siegal M P, Miller P A, Provencio P P, *et al.* Controlled growth of carbon nanotube films for high-current field emission [J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, **16**(10):1793-1798.
- [ 4 ] Zhai Chunxue, Zhang Zhiyong, Wang Xuewen, *et al.* Influence of thermal annealing on field emission of nano diamond coating [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):387-392 (in Chinese).
- [ 5 ] Chen Hexiang. Research on field emission characteristics of single walled carbon nanotubes and zinc oxide nanowire [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2004 (in Chinese).
- [ 6 ] Huang Kai, Pan Qingtao, Yang Feng, *et al.* Growth and field emission of tungsten oxide nanotip arrays on ITO glass substrate [J]. *Appl. Surface Science*, 2007, **253**(22):8923-8927.
- [ 7 ] Li Lijun, Zong Fujian, Cui Xiaodong, *et al.* Structure and field emission properties of SnO<sub>2</sub> nanowires [J]. *Materials Lett.*, 2007, **61**(19-20):4152-4155.
- [ 8 ] Chen Y S, Huang J H, Hu J L, *et al.* Synthesis of single-walled carbon nanotubes produced using a three layer Al/Fe/Mo metal catalyst and their field emission properties [J]. *Carbon*, 2007, **45**(15):3007-3014.
- [ 9 ] Qu Ke, Zhang Xiaobing, Lei Wei, *et al.* Synthesis of tetrapod-like zinc oxide and its field emission characteristic [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):542-546 (in Chinese).
- [ 10 ] Yang Xiayi, Zhang Xiaobing, Yang Yang, *et al.* Effects of synthesizing temperature on the field emission properties of nano zinc oxide [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):551-556 (in Chinese).
- [ 11 ] Wang Xiaojun, Lin Zulun, Qi Kangcheng, *et al.* Fabrication of LaB<sub>6</sub> tip field emission arrays using electro-chemical etching method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(3):429-432 (in Chinese).
- [ 12 ] Venkatachalam S, Iida Y, Yoshinori Kanno. Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2008, **44**(1):127-135.
- [ 13 ] Xiao Z Y, Liu Y C, Zhao D X, *et al.* Optical property of hexagonal nanocrystalline ZnO film on Si substrate prepared by plasma-enhanced CVD [J]. *J. Lumin.*, 2007, **122-123**:822-824.
- [ 14 ] Breivik T H, Diplas S, Ulyashin A G, *et al.* Nano-structural properties of ZnO films for Si based heterojunction solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(24):8479-8483.
- [ 15 ] Winfield R J, Koh L H K, O'Brien Shane, *et al.* Excimer laser processing of ZnO thin films prepared by the sol-gel process [J]. *Appl. Surface Science*, 2007, **254**(4):855-858.
- [ 16 ] Hung Chin-Hsien, Whang Wha-Tzong. Low-temperature solution approach toward highly aligned ZnO nanotip arrays [J]. *J. Crystal Growth*, 2004, **286**(1-2):242-248.
- [ 17 ] Zhang Zhejuan, Sun Z, Chen Yiwei. Improve the field emission uniformity of carbon nanotubes treated by ball-milling process [J]. *Appl. Surface Science*, 2007, **253**(6):3292-3297.
- [ 18 ] Forbes Richard G, Edgcombe C J, Valdre U. Some comments on models for field enhancement [J]. *Ultramicroscopy*, 2003, **95**(5-6):57-65.
- [ 19 ] Ni Saili, Chang Yongqun, Chen Xihong, *et al.* Field emission from well-aligned ZnO nanorods [J]. *J. Functional Materials* (功能材料), 2007, **38**(A02):462-464 (in Chinese).

## The Preparation of ZnO Film by Two Step Chemical Deposition Method and Its Field Emission Properties

MA Yu-kun, YAO Ning, GAO Zhi-feng, WANG Ai-hua, QIN Yu-hua, ZHANG Bing-lin,

(Key Laboratory of Materials Physics of Education Ministry of China, Department of Physics,

Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** As the cathode electrode of field emitters, ZnO films were deposited under low-temperature and normal atmosphere conditions. To prepare the ZnO clustered rods, a ZnO film was firstly deposited on ITO glass substrates by electrodeposition method as an interlayer. Clustered ZnO rods were then grown on the ZnO films by wet chemical method. The morphology and structure were examined by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). X-ray diffraction analysis showed that the ZnO rods are hexagonal wurtzite structure, and the *c*-axes of rods are mostly along the normal direction of substrate surface. It can be seen that there are a large number of flower-like clusters configuration consisting of many nanorods with diameters in the range of around 300 nm by scanning electron microscopy. This method was proved to be a repeatable, low-cost and high-yield route to synthesize ZnO nanocrystals. The field emission properties of ZnO films were measured with a parallel diode-type configuration in a vacuum chamber. The synthesized ZnO clustered films were used as the cathode, and the ITO glass sheet as the anode. The vacuum in the tested chamber is under  $10^{-4}$  Pa. The field emission of ZnO films showed that: turn-on field of about  $1.3 \text{ V}/\mu\text{m}$  and emission current density up to about  $909.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  at a bias field of  $5.1 \text{ V}/\mu\text{m}$  for the first measurement. Over three times measurements, the field emission is getting stabile. The turn-on field is about  $3.0 \text{ V}/\mu\text{m}$  and emission current density is  $583.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  at the electric field of  $5.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ . It was proved that it is possible to synthesize clustered nanostructure of ZnO films by two step chemical deposition method, and the prepared ZnO films have good field emission properties. It could be a field emission cathode with charming future.

**Key words:** ZnO film; two-step chemical deposition method; field emission

**CLC number:** TN873.95

**PACS:** 79.70.+q; 85.45.Db

**PACC:** 7970

**Document code:** A