

# 电化学方法制备 ZnO 纳米颗粒掺杂类金刚石薄膜及其场发射性能研究\*

张培增<sup>1)</sup> 李瑞山<sup>2)3)</sup> 谢二庆<sup>1)†</sup> 杨华<sup>2)3)</sup> 王璇<sup>2)</sup> 王涛<sup>4)</sup> 冯有才<sup>2)</sup>

1) (兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

2) (兰州理工大学理学院, 兰州 730050)

3) (兰州理工大学甘肃省有色金属新材料重点实验室, 兰州 730050)

4) (西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070)

(2011年6月1日收到; 2011年11月1日收到修改稿)

采用液相电化学沉积技术制备了 ZnO 纳米颗粒掺杂的类金刚石 (DLC) 薄膜, 研究了 ZnO 纳米颗粒掺杂对 DLC 薄膜场发射性能的影响. 利用 X 射线光电子能谱、透射电子显微镜、Raman 光谱以及原子力显微镜分别对薄膜的化学组成、微观结构和表面形貌进行了表征. 结果表明: 薄膜中的 ZnO 纳米颗粒具有纤锌矿结构, 其含量随着电解液中 Zn 源的增加而增加. ZnO 纳米颗粒掺杂增强了 DLC 薄膜的石墨化和表面粗糙度. 场发射测试表明, ZnO 纳米颗粒掺杂能提高 DLC 薄膜的场发射性能, 其中 Zn 与 Zn+C 的原子比为 10.3% 的样品在外加电场强度为 20.7 V/ $\mu\text{m}$  时电流密度达到了 1 mA/cm<sup>2</sup>. 薄膜场发射性能的提高归因于 ZnO 掺杂引起的表面粗糙度和 DLC 薄膜石墨化程度的增加.

**关键词:** ZnO 纳米颗粒, 类金刚石薄膜, 电化学沉积, 场发射

**PACS:** 81.05.U-, 79.70.+q, 61.46.Df

## 1 引言

类金刚石 (DLC) 薄膜是主要由  $sp^3$  和  $sp^2$  杂化碳组成的非晶碳膜. 由于具有低电子亲和势和高化学稳定性, 近年来 DLC 薄膜场发射性能的研究受到了高度关注, 在冷发射电子枪、平板显示器等领域中显示出广阔的应用前景<sup>[1]</sup>. 但是, 由于 DLC 薄膜电阻率过大, 导致难以形成较大的场发射电流<sup>[2,3]</sup>, 因此很多研究者尝试对 DLC 材料进行掺杂, 以降低薄膜电阻率, 从而提高场发射性能. 目前已实现 N, Si 等非金属元素和 Ti, Ag 等金属元素对 DLC 薄膜的掺杂. 场发射测试结果表明, 掺杂能显著提高 DLC 薄膜的场发射性能, 包括降低场发射开启电场、增大发射电流、提高发射稳定性等<sup>[4-7]</sup>.

ZnO 是一种重要的 II-VI 族直接带隙化合物半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子结合

能高达 60 meV, 它具有优异的光电性能, 在光电器件、传感器等领域都具有广泛的应用<sup>[8-10]</sup>. 纳米结构的 ZnO 材料具有负电子亲和势和高化学稳定性, 场发射性能优异, 可以用作场发射阴极材料<sup>[11]</sup>. 近年来纳米结构 ZnO 材料场发射性能的研究受到了广泛的关注. Tseng 等<sup>[12]</sup> 以竖直排列的 ZnO 纳米线作为场发射阴极, 在 24 V/ $\mu\text{m}$  的外加电场下电流密度达到了 0.1 mA/cm<sup>2</sup>. 但是 ZnO 材料机械性能欠佳, 杨氏模量仅为 110 GPa, 在一些条件比较严苛的工作环境下不能达到要求, 一定程度上限制了 ZnO 材料的应用. 将 ZnO 纳米颗粒掺入 DLC 薄膜, 可以降低 DLC 薄膜的体电阻, 从而提高薄膜的场发射性能; 同时, DLC 薄膜对 ZnO 纳米材料的包覆可以改善其机械性能. Hsieh 等<sup>[13]</sup> 尝试利用真空过滤阴极技术将 ZnO 纳米颗粒掺入 DLC 薄膜, 结果显示 DLC 薄膜的包覆有助于提高 ZnO 材料的杨氏模量. ZnO 纳米材料本身就是一种优异的场发射

\* 兰州理工大学博士科研基金 (批准号: BS10200904) 和教育部科学技术研究计划重点项目 (批准号: 211188) 资助的课题.

† E-mail: xieeq@lzu.cn

材料, 将 ZnO 纳米颗粒掺入 DLC 薄膜有可能同时利用两种材料在场发射方面的优势, 得到一种性能优异的场发射材料.

本文利用液相电化学沉积方法将 ZnO 纳米颗粒掺杂到 DLC 薄膜中. 与气相法相比, 液相法具有低温、低能耗、设备简单易控、易于实现掺杂等特点<sup>[14]</sup>, 目前利用电化学沉积技术已成功制备了 N, S 等非金属元素和 Au, Ti 等金属元素掺杂的 DLC 薄膜<sup>[15-17]</sup>. 实验中通过调节电解液中 Zn 源的含量, 得到不同 ZnO 含量的 DLC 薄膜, 研究掺杂 ZnO 纳米颗粒对 DLC 薄膜结构的影响, 并结合薄膜表面形貌和微结构的变化分析 ZnO 掺杂对 DLC 薄膜场发射性能的影响, 以期进一步优化场发射阴极材料的性能.

## 2 实验

实验采用简单的电解池装置, 类似于 Namba<sup>[14]</sup> 使用的双电极系统. 阴极采用 n 型 (100) 硅衬底 (10 mm×20 mm×1 mm), 电阻为 7—13  $\Omega$ , 阳极为铂电极, 两极之间距离保持为 7 mm. 在沉积之前, Si 片依次用 5%HF 水溶液、去离子水、分析纯乙醇、分析纯丙酮各超声清洗 10 min, 最后用 N<sub>2</sub> 气吹干备用. 实验采用的电解液为 Zn<sub>2</sub>[C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>O<sub>13</sub>]Cl<sub>4</sub>/甲醇溶液, 其中分析纯 (99.5%) 甲醇作为碳源, 合成的超大分子 Zn<sub>2</sub>[C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>O<sub>13</sub>]Cl<sub>4</sub> 作为 ZnO 的前驱体<sup>[18]</sup>. 为了调节薄膜中 ZnO 纳米颗粒的含量, 电解液采用不同浓度的 Zn<sub>2</sub>[C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>O<sub>13</sub>]Cl<sub>4</sub>/甲醇溶液, 实验中采用的浓度分别为 0.05, 0.08 和 0.15 g/ml. 电化学沉积的沉积电压为 1000 V, 沉积时间为 8 h, 沉积过程中水浴温度保持在 50—60 °C. 为了进行对比, 在相同条件下以甲醇为电解液制备了 DLC 纯碳膜.

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和 Raman 光谱分析了薄膜的化学成分和微观结构, 进一步的结构检测采用透射电子显微镜 (TEM). 用原子力显微镜 (AFM) 测量了薄膜的表面形貌. 场发射特性测试采用二极管型结构, 在 10<sup>-4</sup> Pa 的真空下完成.

## 3 结果及分析

### 3.1 样品的表征

XPS 可以定量测定薄膜的化学成分. 根据 DLC 和 ZnO-DLC 薄膜的 XPS 全谱分析, Zn 与 Zn+C 的

原子比  $R$  随着电解液中 Zn 源含量的增加而增加, 依次为 3.54% (0.05 g/ml Zn<sub>2</sub>[C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>O<sub>13</sub>]Cl<sub>4</sub>/甲醇), 10.3% (0.08 g/ml) 和 15.41% (0.15 g/ml), 这意味着利用液相电沉积方法 Zn 元素被成功地掺入了 DLC 薄膜, 且 Zn 含量随着电解液中 Zn 源含量的增加而增加. 为了描述方便, 我们将 DLC 样品命名为样品 A, ZnO-DLC 样品按 Zn 含量从低到高依次命名为样品 B、样品 C 和样品 D. 为了明确 Zn 元素在复合薄膜中的键合形式以及 Zn 掺杂对 DLC 薄膜的影响, 我们对 Zn 2p 和 C 1s 的 XPS 精细谱进行了分析, 如图 1 所示. 对于 Zn 2p 峰, Zn 2p<sub>1/2</sub> 峰和 Zn 2p<sub>3/2</sub> 峰位于 1045.4 和 1022.4 eV, 这与 ZnO 相应的标准 XPS 特征峰相符合, 意味着 ZnO-DLC 样品中的 Zn 原子是与 O 原子结合, 以 ZnO 的形式存在<sup>[19]</sup>. 从图 1(a) 可以看出, 随着 Zn 含量的增加, Zn 2p 峰位向低能方向偏移, 作者推测是由于 Zn 含量的增加使 DLC 基质中 ZnO 纳米颗粒粒径增加, 结合能更高的表面原子比例随之下降, 因此 Zn 2p 峰的结合能下降. 图 1(b) 显示 C

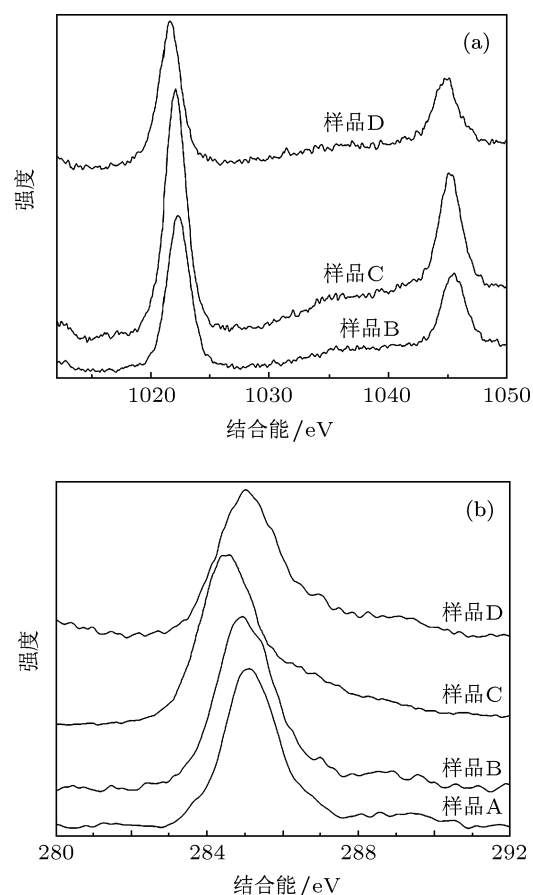


图 1 不同 ZnO 含量样品的 XPS (a) 样品 B、样品 C、样品 D 的 Zn 2p 能谱; (b) 样品 A、样品 B、样品 C、样品 D 的 C 1s 能谱

1s 峰位于 284.5—285.5 eV, 这意味着电沉积制备的碳基质中含有  $sp^3$  和  $sp^2$  两种杂化形式的碳, 与纯碳膜的样品 A 的 C 1s 峰相比, ZnO-DLC 复合膜的 C 1s 峰向低结合能方向偏移, 其原因可能是 ZnO

的掺杂导致 DLC 基质的石墨化程度增强 [20].

图 2 所示为 DLC 和 ZnO-DLC 复合膜的 AFM 图像. 由图 2 可以看出, 随着 ZnO 含量的增加, 薄膜表面微凸起增大, 薄膜的粗糙度逐渐增大.

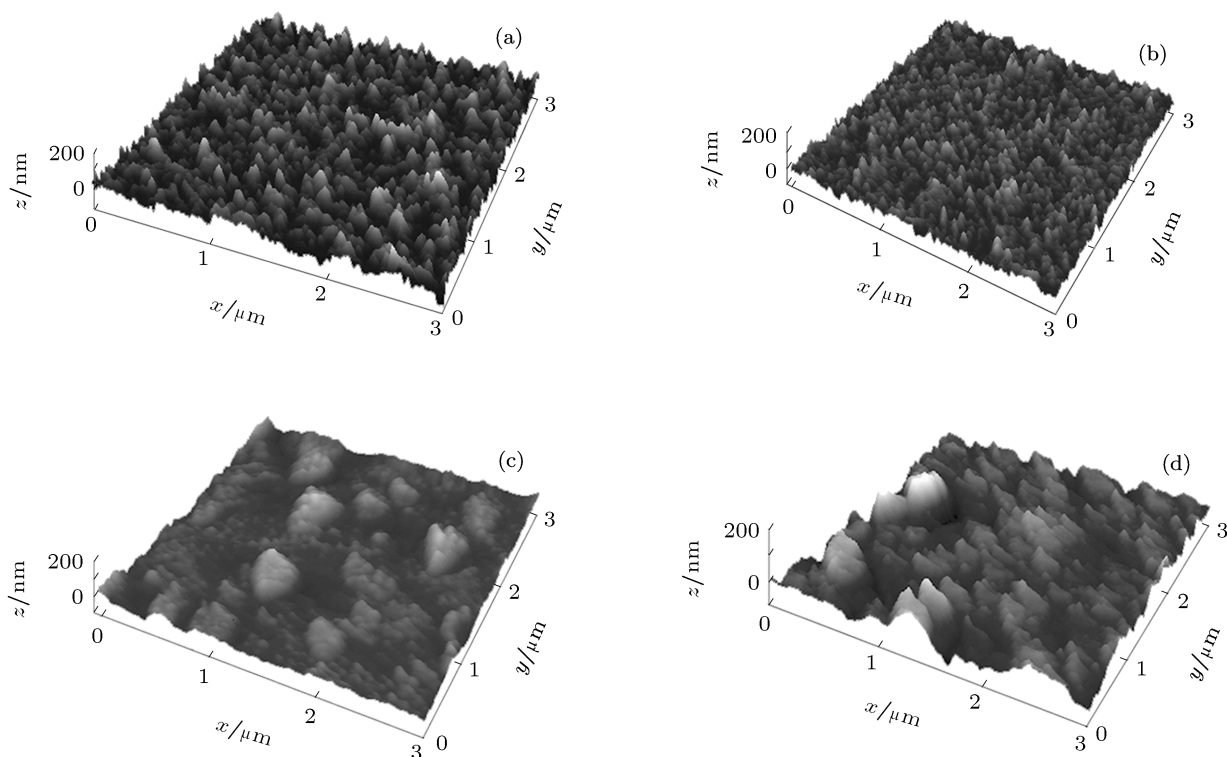


图 2 利用 AFM 得到的样品形貌 (a) 样品 A; (b) 样品 B; (c) 样品 C; (d) 样品 D

为了进一步检测复合薄膜的微结构, 我们用 Raman 光谱仪和 TEM 分别对样品进行了检测. 图 3 是不同 ZnO 含量样品的 Raman 光谱. 如图 3(a) 所示, 所有 ZnO-DLC 薄膜样品都在  $584\text{ cm}^{-1}$  处显示了 ZnO 的 A1 纵向光学 (LO) 声子模式振动峰, 并且 LO 峰的位置随着 ZnO 含量的增加几乎不发生变化, 这与文献 [21] 所报道的 ZnO 的 LO 振动模式与颗粒大小无关的结果是一致的. 如图 3(b) 所示的高波数区域, ZnO 纳米颗粒 LO 模式的交叠和联合导致  $1158\text{ cm}^{-1}$  附近出现了二级特征峰 [22]; 在  $1200\text{—}2000\text{ cm}^{-1}$  的区域, DLC 和 ZnO-DLC 样品都出现了 D 峰和 G 峰, 这意味着电沉积制备得到的样品都具有类金刚石特征. 随着 ZnO 含量的增加, D 峰和 G 峰都向高波数方向移动, 且 G 峰强度增强, 这归因于 DLC 基质的石墨化程度增强, 这与 XPS 检测的结果一致.

为了进一步明确 ZnO 在 DLC 基质中的分布和微观结构, 用 TEM 对薄膜进行了检测, 结果如图 4 所示. 检测证实通过电沉积 embed 在 DLC 基

质中的球形 ZnO 纳米颗粒直径约为 4 nm, 分散良好, 没有明显的团簇现象. 高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 检测显示薄膜中纳米颗粒晶面间距约为 0.27 nm, 与六方晶系纤锌矿结构中 (002) 晶面间距极为接近, 由此推测电化学沉积在 DLC 基质中的 ZnO 纳米颗粒是纤锌矿结构.

### 3.2 场发射特性分析

图 5(a) 是 DLC 膜及 ZnO-DLC 膜的场发射  $J$ - $E$  曲线. 从  $J$ - $E$  曲线可以看出, 与纯 DLC 膜相比, ZnO 的掺杂使 DLC 膜的场发射性能有了显著改善. 首先是开启电场下降. DLC 膜在外加电场约为  $13.5\text{ V}/\mu\text{m}$  时开始出现电子发射现象, 随着薄膜中 ZnO 含量的增加, 开启电场降低到了  $7\text{ V}/\mu\text{m}$ . 其次是发射电流密度提高. ZnO 的掺杂使发射电流密度显著增大, 其中样品 C 的电流密度在电场为  $20.7\text{ V}/\mu\text{m}$  时达到了  $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ , 这一数值可以满足大多数场发射阴极的应用需求.

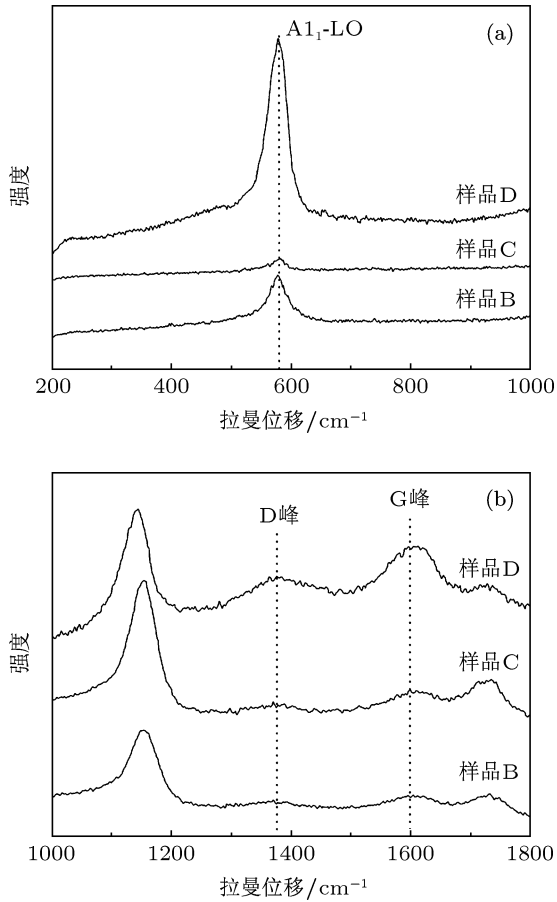


图3 不同 ZnO 含量样品的 Raman 光谱 (a) 样品 B、样品 C、样品 D 在较低波数的 Raman 光谱; (b) 样品 B、样品 C、样品 D 在较高波数的 Raman 光谱

检测表明, 随着外加电场的增加, 发射电流密度呈现指数增大, 在  $23.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  的外加电场下, 发射电流密度最大的样品 C 的电流密度可达  $1.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . 值得注意的是, 对于  $R$  值最高 (10.41%) 的样品 D, 发射电流随着外加电场增加并非一直保持指数上升, 而是从  $17 \text{ V}/\mu\text{m}$  开始变缓, 表现为随外加电场线性增大的趋势. 这种场发射特性的改变, 可能是 ZnO 纳米颗粒造成的表面微凸起和 DLC 基质微结构改变共同作用的结果. AFM 图像表明, ZnO 掺杂使 DLC 薄膜的表面粗糙度增加, 在外加电场下表面的不均匀会引起局域的场增强, 有利于电子的场发射, 因此随着复合薄膜中 ZnO 含量的增加, 薄膜表面粗糙度增加, 场发射电流也随之增大. 但是, 作为一种功函数相对较高的半导体材料, ZnO 掺入会造成 DLC 基质中  $\text{sp}^2$  与  $\text{sp}^3$  比例的提高, 这一点已经被 XPS 和 Raman 光谱检测所证实, 因此随着 ZnO 含量的增加, 薄膜功函数增大, 从而导致场发射性能下降. 对于 ZnO 含量最高的样品 D, 在外加电场超过  $17 \text{ V}/\mu\text{m}$  的区域,

功函数已经成为影响场发射的主要因素, 所以场发射电流呈现饱和, 并且随着外加电场线性增大, 不再表现出呈指数增加的特征.

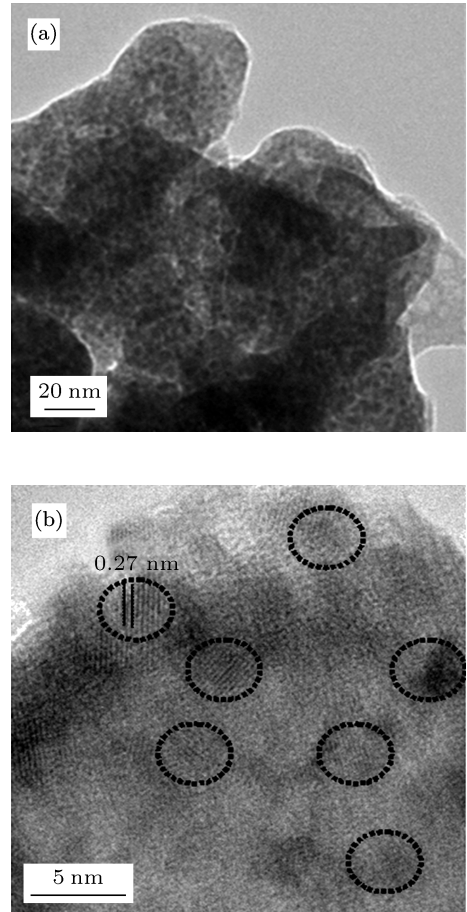


图4 样品 C 的 TEM 和 HRTEM 图像 (a) TEM 图像; (b) HRTEM 图像

根据场发射的 Fowler-Nordheim(FN) 理论 [23], 场致发射电流密度方程为

$$J = A(\beta E)^2 \exp\left(\frac{-B\varphi^{3/2}}{\beta E}\right), \quad (1)$$

其中,  $J$  为发射电流密度,  $\varphi$  为功函数,  $E$  为外加电场强度,  $\beta$  为场增强因子. 方程 (1) 表明,  $\ln(J/E^2) - 1/E$  曲线的斜率与  $B\varphi^{3/2}/\beta$  成正比. 图 5(b) 是样品场发射对应的 FN 曲线. 从图 5(b) 可以看到, 样品 A、样品 B 和样品 C 的 FN 曲线呈线性, 属于场电子发射. 假设场增强因子  $\beta$  为 1, 从 FN 曲线的斜率可以计算出样品 A、样品 B 和样品 C 的功函数依次为 69, 59 和 43 meV. 较低的功函数有利于场电子发射, 因此样品 C 表现出最佳场发射性质. 事实上, 由于场增强因子的存在, 样品的功函数远大于 FN 理论的估算值. 样品 D 在低场区域的功函数

为 36 meV, 与其他样品非常接近, 但是在高场区域样品 D 的 FN 曲线偏离了直线, 出现了场发射电流

的饱和, 其发射行为已经不能用 FN 理论来解释, 这与场发射  $J-E$  曲线的结果是一致的。

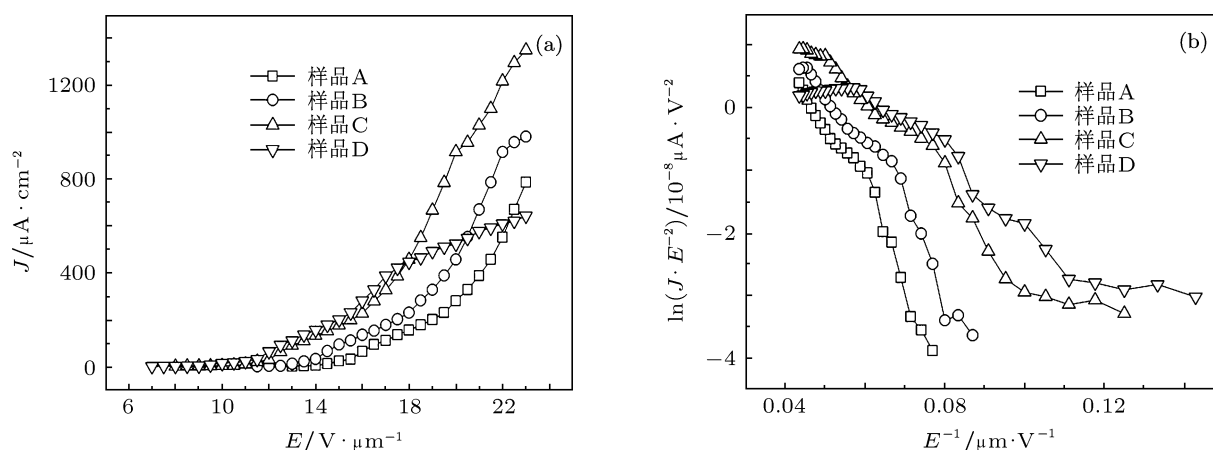


图5 样品 A、样品 B、样品 C、样品 D 的  $J-E$  曲线和 FN 曲线 (a)  $J-E$  曲线; (b) FN 曲线

## 4 结论

利用液相电沉积的方法, 制备了纤锌矿结构 ZnO 纳米颗粒掺杂的 DLC 薄膜. 通过增加电解液中 Zn 源的含量提高了薄膜中 ZnO 的含量. 检测证实, ZnO 的掺入使薄膜表面粗糙度增加, 并且

促进了 DLC 基体的石墨化. ZnO 的掺入使薄膜的场发射性能增强, Zn 与 Zn+C 的原子比为 10.3% 的复合薄膜在  $23.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  的外加电场下发射电流为  $1.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 显示了最佳的场发射性质. 结果表明, ZnO-DLC 复合薄膜可以成为一种优秀的场发射阴极材料.

- [1] Ilie A, Ferrari A C, Yagi T, Robertson J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2627
- [2] Ma H Z, Zhang L, Yao N, Zhang B L, Hu H L, Wen G L 2000 *Diam. Relat. Mater.* **9** 1608
- [3] Silva S R P, Carey J D, Guo X, Tsang W M, Poa C H P 2005 *Thin Solid Films* **79** 482
- [4] Wu Y H, Hsu C M, Chia C T, Lin L N, Cheng C L 2002 *Diam. Relat. Mater.* **11** 804
- [5] Ahmed S F, Mitra M K, Chattopadhyay K K 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 5480
- [6] Liang H F, Liang Z H, Liu C L, Meng L G 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 1951
- [7] Paul R, Dalui S, Pal A K 2010 *Surf. Coat. Technol.* **204** 4025
- [8] Wang L, Giles N C 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 973
- [9] Yang P, Yan H, Mao S 2002 *Adv. Funct. Mater.* **12** 323
- [10] Lan W, Tang G M, Cao W L, Liu X Q, Wang Y Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8501 (in Chinese) [兰伟, 唐国梅, 曹文磊, 刘雪芹, 王印月 2009 物理学报 **58** 8501]
- [11] Lee C J, Lee T J, Lyu S C, Zhang Y, Ruh H, Lee H J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3648
- [12] Tseng Y K, Huang C J, Cheng H M, Lin I N, Liu K S, Chen I C 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** 811
- [13] Hsieh J, Chua D H C, Tay B K, Teo E H T, Tanemura M 2008 *Diam. Relat. Mater.* **17** 167
- [14] Namba Y 1992 *J. Vac. Technol. A* **10** 3368
- [15] Li R S, Xie E Q, Zhou M, Zhang Z X, Wang T, Lu B A 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 2787
- [16] Wan S H, Wang L P, Xun Q J 2010 *Electrochem. Commun.* **12** 61
- [17] Kundoo S, Saha P, Chattopadhyay K K 2004 *Mater. Lett.* **58** 3920
- [18] Xia Y N 2010 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [夏娅娜 2010 博士学位论文 (北京: 中国科学院研究生院)]
- [19] Jung D R, Son D, Kim J, Kim C, Park B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 163118
- [20] Irmer G, Dorner-Reisel A 2005 *Adv. Eng. Mater.* **7** 694
- [21] Rajalakshmi M, Arora A K, Bendre B S, Mahamuni S 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2445
- [22] Cuscó R, Alarcón-Lladó E, Ibáñez J, Artús L, Jiménez J, Wang B G, Callahan M J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 165202
- [23] Fowler R H, Nordheim L W 1928 *Proc. Roy. Soc. A* **119** 173

# The fabrication and field emission properties of ZnO nanoparticles-doped diamond-like carbon films by electrochemical deposition\*

Zhang Pei-Zeng<sup>1)</sup> Li Rui-Shan<sup>2)3)</sup> Xie Er-Qing<sup>1)†</sup> Yang Hua<sup>2)3)</sup>  
Wang Xuan<sup>2)</sup> Wang Tao<sup>4)</sup> Feng You-Cai<sup>2)</sup>

1) (Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2) (School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

3) (Key Laboratory of Advanced Non-Ferrous Material of Gansu Province, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

4) (College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

(Received 1 June 2011; revised manuscript received 1 November 2011)

## Abstract

The formation of ZnO nanoparticles embedded in diamond-like carbon (DLC) thin film, deposited by electrochemical technique without post-processing, is observed. The effect of ZnO doping on the field emission (FE) property of DLC film is investigated. The chemical composition, the microstructure, and the surface morphologies of the sample are characterized by X-ray photoelectron microscopy, transmission electron microscopy, Raman spectrum, and atomic force microscope (AFM). It is shown that the ZnO nanoparticles are of a wurtzite structure and the content of ZnO increases with Zn source increasing in electrolyte. The ZnO doping enhances both the graphitization and the surface roughness of the DLC film, which is verified by Raman spectrum and AFM. By the ZnO doping, the FE properties of the DLC film are improved. An emission current density of  $1 \text{ mA/cm}^2$  is obtained at an electric field of  $20.7 \text{ V}/\mu\text{m}$  for the film with a Zn/(Zn+C) ratio of 10.3at%. The improvement on the FE properties of the ZnO-doped DLC film is analyzed in the context of microstructure and chemical composition.

**Keywords:** zinc oxide nanoparticles, diamond-like carbon film, electrochemical deposition, field emission

**PACS:** 81.05.U–, 79.70.+q, 61.46.Df

\* Project supported by the Doctoral Scientific Research Foundation of Lanzhou University of Technology, China (Grant No. BS10200904) and the Key Program of Science and Technology Research of Ministry of Education, China (Grant No. 211188).

† E-mail: xieeq@lzu.cn