

# 整齐排列的氧化锌纳米针阵列的场发射性能<sup>\*</sup>

肖 竞<sup>†</sup> 柏 鑫 张耿民

(北京大学纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 北京大学电子系, 北京 100871)

(2008 年 1 月 7 日收到, 2008 年 4 月 2 日收到修改稿)

采用简单的热蒸发方法, 不使用任何催化剂, 在硅基底上制备出了两种垂直于基底、整齐排列的氧化锌纳米针阵列. 它们具有均匀的分布以及一致的取向和高度. 场发射性能研究表明它们同时具有较低的开启和阈值场强、稳定的发射电流和长时间维持发射的能力. 较低的开启和阈值场强来源于它们较高的长径比和较细的尖端, 稳定发射电流和长时间维持发射的能力来源于它们在基底上均匀一致的分布以及由于较粗的根部带来的与基底的良好接触. 实验结果表明整齐的氧化锌针状纳米结构阵列是一种理想的平面场发射材料.

关键词: 氧化锌, 热蒸发, 阵列场发射, 屏蔽效应

PACC: 6146, 6150C, 7970, 8110B

## 1. 引 言

氧化锌作为一种宽禁带半导体, 近来受到了广泛的关注和研究. 由于氧化锌纳米结构常常具有比较高的长径比, 较好的抗低真空、抗氧化能力以及生物安全性, 它在场发射方面的应用前景被普遍看好<sup>[1,2]</sup>. 氧化锌纳米结构的制备方法多种多样, 包括气相法、金属有机化学气相沉积法(MOCVD)、激光脉冲沉积法(PLD)、溶液法等<sup>[3]</sup>纳米结构也丰富多彩, 包括纳米棒、线、钉、梳、针、带、棋子等<sup>[4,5]</sup>.

作为性能良好的场发射一维结构, 材料应该具有较高的长径比和较细的尖端以获得较高的场增强因子, 从而可以降低场发射开启场强, 加大发射电流<sup>[6]</sup>. 同时, 该阵列又应具有相对均匀的排列和一致的高度, 从而有利于场发射的均匀性和稳定性. 此外, 由于大发射电流下可能出现的失效现象将影响场发射的稳定性和寿命<sup>[7,8]</sup>, 材料还应与基底具有良好的力学和电学接触. 综上所述, 我们认为具有较宽的底部和较细的尖端的 Spindt 形<sup>[9]</sup>针状结构是一种理想的场发射材料<sup>[10,11]</sup>. 已经有研究组制备出了针状的氧化锌纳米结构阵列并得到了较好的场发射性能, 但是这些制备方法或者需要较复杂的工艺和昂贵的成本<sup>[12]</sup>, 或者需要催化剂从而可能引入杂

质<sup>[13]</sup>. 本文用一种简单的热蒸发方法, 仅用 Zn 粉作为源, 在较低的温度(550℃)下直接在硅片上得到了两种排列整齐的 ZnO 纳米针阵列. 场发射性能研究表明, 它们具有较低的开启场强、阈值场强和稳定的发射电流, 是一种较为理想的阵列场发射材料.

## 2. 样品制备

我们的样品制备是在传统的水平管式炉中进行的<sup>[14]</sup>. 将 0.5 g Zn 粉(分析纯, 纯度 > 99.5%)作为源置于石英舟中央. 把 n 型(111)取向硅片切割成 0.4 cm × 0.5 cm 的小块, 依次经过丙酮、去离子水、无水乙醇超声清洗后, 分别放在 Zn 源上方(抛光面正对 Zn 源, 标记为样品 B)和下游 2 cm 处(标记为样品 A). 载有源和基底的石英舟被推入置于管式炉中的石英管中央, 将石英管两端封闭并抽真空至 10<sup>3</sup> Pa, 同时通入 80 sccm 的氩气和 5 sccm 的氧气. 炉子从室温加热到 550℃的时间设定为 10 min, 并在 550℃保温 30 min. 升温 and 保温期间, 将系统真空度控制在 10<sup>3</sup> Pa, 在降温开始时将真空度调节至 10<sup>2</sup> Pa. 当炉子自然降至室温后取出样品, 两块样品的表面均出现一层均匀的灰白色物质.

我们分别采用扫描电子显微镜(SEM, STARTA DB235 FIB), X 射线衍射仪(XRD, Rigaku DMAX-2400

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 90606023, 60771004)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2006AA05Z107)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: xiao@pku.edu.cn

diffraction)和透射电子显微镜(TEM, Hitachi H-9000 NAR)对样品进行了表征.

场发射实验是在实验室自制的超高真空场发射性能综合测量仪中进行的.我们将载有纳米针阵列的硅片用石墨乳(石墨悬浮于水中形成悬浮液并掺入少量黏结剂组成,具有良好的导电性和黏附性)黏在不锈钢阴极台上,另用一块不锈钢平板作为阳极,阴阳极之间的间距为 500  $\mu\text{m}$ .真空系统的压强保持在  $5 \times 10^{-7}$  Pa 左右,利用实验室自制的信号采集系统对电压、电流和时间进行数据收集.

### 3. 样品表征

从图 1 所示的 SEM 照片可以看出,两种氧化锌纳米针阵列均整齐、均匀地分布在基底上.其中样品 A 为从底部至顶部由粗逐渐变细的纳米针阵列,每根针的底部直径为 150—300 nm,顶部尖端则只有不到 10 nm;而样品 B 则为一根纳米棒顶端带有一根极细的短针的“铅笔”式结构阵列,每根铅笔的笔杆大部分直径均匀,为 200—300 nm,成六角对称的棒状.笔杆尖端由粗变细,并附有一根长 300—500 nm,直径仅为几纳米的“笔芯”.

我们对样品 A 和 B 进行了 XRD 表征,得到了相似的结果.两张 XRD 图谱中均只出现了两个很强的峰,它们分别对应于纤维锌矿结构氧化锌的(002)和(004)峰.这说明我们的氧化锌纳米针阵列均为沿着[0001]方向生长,有非常良好的取向性.

我们将部分样品从硅基底转移到透射电镜用的铜网微栅上,并置于 TEM 中进行观察,得到了样品的低倍透射图像和高分辨图像.由图 3(a)可以看出,样品 A 是从底部到顶部由粗逐渐变细的结构,其直径从大于 100 nm 逐渐缩小到了小于 10 nm,这和 SEM 照片的结果是一致的.图 3(b)的高分辨图像中,两个晶面之间的距离是 0.26 nm,这意味着我们的样品 A 是生长良好的单晶纤维锌矿型氧化锌结构,生长方向沿着[0001]晶向,这和我们的 XRD 结果保持一致.图 3(b)给出了两根叠在一起的铅笔型氧化锌纳米针结构的部分形貌,如图所示,笔杆部分有着均匀的直径(200—300 nm),在尖端逐渐变细.由于顶端的笔芯部分在转移到微栅的过程中极易碰断,我们无法给出笔芯部分的透射图像,但从图 3(d)给出的笔杆尖端的高分辨图像仍然可以看出,样品 B 亦为良好的单晶纤维锌矿型氧化锌结构,沿

[0001]方向生长.

### 4. 场发射性能

图 4(a)给出了两种氧化锌纳米针阵列的场发射电流密度( $J$ )和外加场强( $E$ )之间的关系曲线,这里的场发射电流密度  $J$  是指场发射电流在整个样品表面上的平均值.我们定义  $J$  为  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  时的外加场强为开启场强,样品 A、B 的开启场强分别为  $3.7 \text{ V}/\mu\text{m}$  和  $3.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ ;定义对应于  $J$  为  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时的外加场强为阈值场强,样品 A、B 的阈值场强分别为  $7 \text{ V}/\mu\text{m}$  和  $6.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ .可见两种阵列均有较低的开启和阈值场强,与之前文献报道的氧化锌纳米针<sup>[13]</sup>和铅笔结构<sup>[14]</sup>的性能相比,我们得到的开启和阈值场强略高,这可能是由于整齐一致的排列带来了比较高的屏蔽效应<sup>[15,16]</sup>.

如图 4(b)所示,样品的  $\ln(I/V^2)$  和  $1/V$  之间的关系均接近线性,说明它们的场发射可以用 Fowler-Nordheim 公式<sup>[9,17,18]</sup>来拟合:  $I = \frac{sA\beta^2 V^2}{\phi d^2} \exp\left(-\frac{Bd\phi^{3/2}}{\beta V}\right)$ ,其中  $I$  是场发射电流,  $s$  是实际发射面积,  $A, B$  是两个常数,  $\beta$  是场增强因子,  $V$  是外加电压,  $d$  是阴阳极间距,  $\phi$  是发射体的逸出功.整理并取对数后,得到  $\ln \frac{I}{V^2} = -\frac{Bd\phi^{3/2}}{\beta} \times \frac{1}{V} + \ln\left(\frac{sA\beta^2}{\phi d^2}\right)$ ,由式中可以看出,若  $\ln(I/V^2)$  和  $1/V$  之间关系曲线(F-N 曲线)为一直线,则其斜率值为  $-\frac{Bd\phi^{3/2}}{\beta}$ ,在  $Y$  轴上的截距值为  $\ln\left(\frac{sA\beta^2}{\phi d^2}\right)$ .由于  $A, B, d, \phi$  均为已知,则通过斜率可以得到场增强因子  $\beta$  的信息,通过截距可以得到实际发射面积  $s$  的信息.在图 4(b)中,样品 A 的 F-N 曲线几乎为一条直线,而 B 则出现分段的现象.电压较低时样品 B 的 F-N 曲线斜率绝对值较小,意味着  $\beta$  较大,而在高压下  $\beta$  值较小,甚至低于样品 A.这种强场下 F-N 曲线上翘的现象常见于文献报道<sup>[19-21]</sup>,我们认为这种分段来自于参与发射的发射体的改变.在低电压时,样品 B 仅有极细的笔芯部分参与发射,这些笔芯的长径比很大,相应的场增强因子  $\beta$  也比较大.随着场强的增加,笔杆的尖端及边缘部分也参与了发射,这部分发射体的长径比小于笔芯,因而场增强因子较小,导致了整体的场增强因子下降<sup>[21]</sup>.

与此同时,发射体的变化虽然使得  $\beta$  减小,但

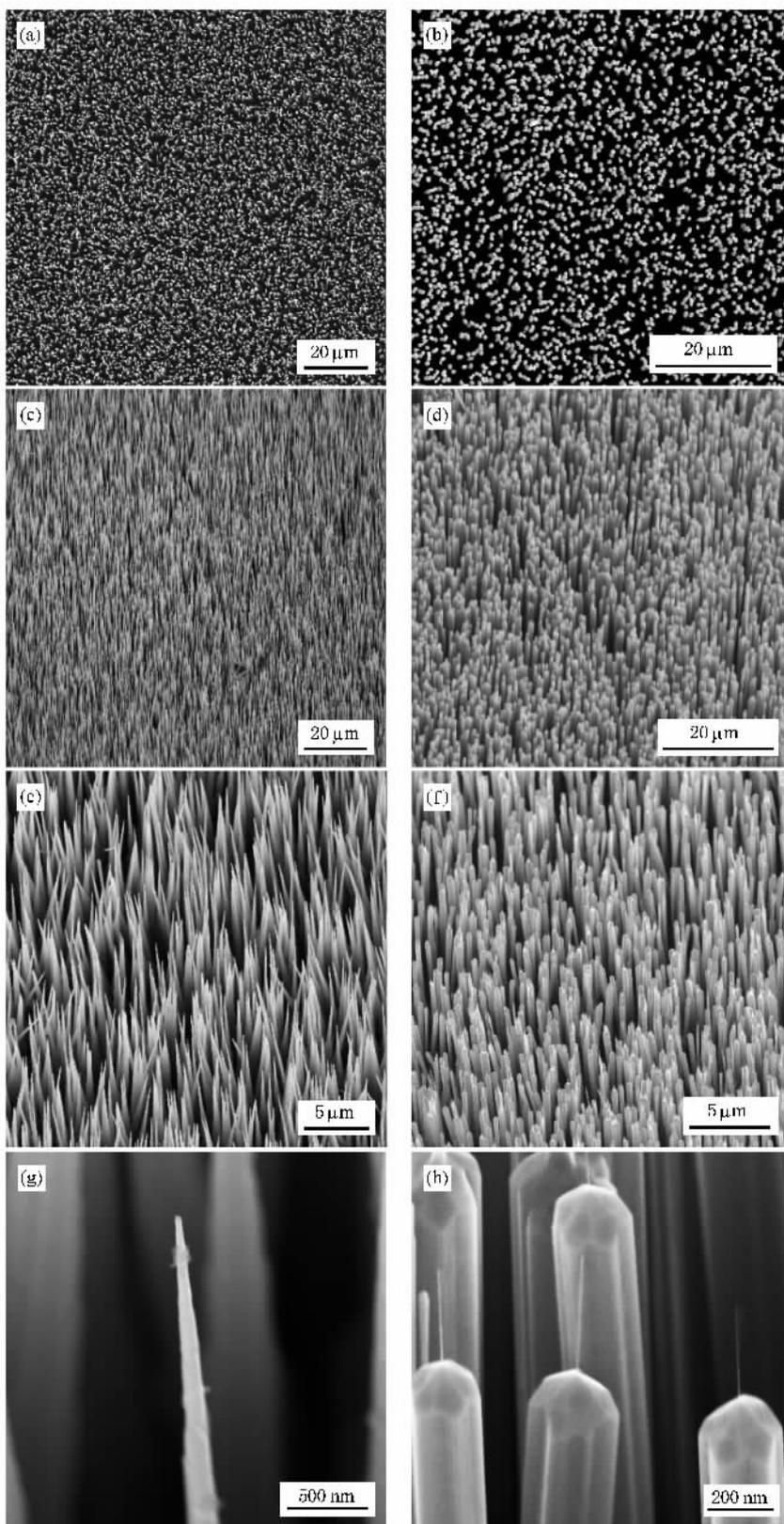


图1 两种氧化锌纳米针阵列的 SEM 照片。(a)(c)(e)(g)直径渐变的纳米针阵列 (b)(d),(f)(h)铅笔形纳米针阵列 (a)(b)低放大倍数,俯视 (c)(d)低放大倍数,侧视 (e)(f)中放大倍数,侧视 (g)(h)高放大倍数,侧视

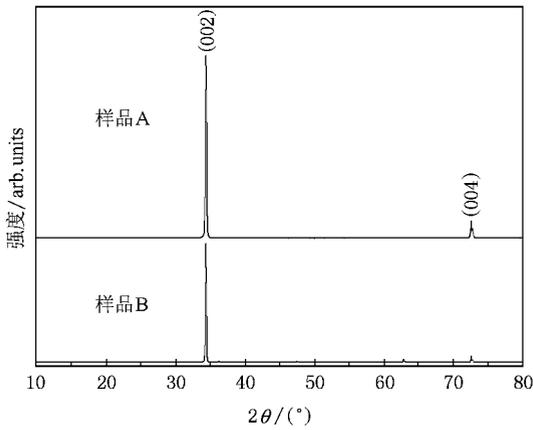


图2 两种氧化锌纳米针阵列的 XRD 图像

同时带来了实际发射面积的增加. 我们可以从图 4 (b) 中看出样品 A 高压区的 F-N 曲线在 Y 轴的截距远大于低场区的 F-N 曲线. 由于截距值等于  $\ln\left(\frac{sA\beta^2}{\phi}\right)$ , 这意味着高场下发射面积  $s$  的大幅度增加.

需要指出的是, 我们通常采用的 Fowler-

Nordheim 公式  $I = \frac{sA\beta^2 V^2}{\phi d^2} \exp\left(\frac{-Bd\phi^{3/2}}{\beta V}\right)$  是一个近似公式, 因此通过斜率等于  $-\frac{Bd\phi^{3/2}}{\beta}$ , 以及 Y 轴上的截距等于  $\ln\left(\frac{sA\beta^2}{\phi d^2}\right)$  所计算得到的  $\beta$  或  $s$  也为实际值的近似, 但根据 Spindt 等人的分析,  $\beta$  随斜率的增大而渐小,  $s$  随截距的绝对值增大而增大的趋势并不会因这些近似而发生变化, 因此我们的上述定性的结论仍然是成立的<sup>[9, 22]</sup>.

我们对两种样品的场发射电流密度随时间的变化进行了测试. 将样品的初始发射电流密度均设为  $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 即让样品 A, B 的外加场强分别保持在  $5 \text{ V}/\mu\text{m}$  和  $4.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 测试维持了 24 h. 图 4(c) 给出了二者的  $J-t$  曲线, 从图中可以看出两种样品均有稳定的发射能力, 其中样品 A 的稳定性更加优异, 经过 24 h 之后, 其场发射电流密度仅仅下降了 8%. 样品 B 的电流密度则下降了 30%, 这可能是由于铅笔形样品顶端极细的笔芯比较容易在发射时折断导致的. 与之前我们报道的非定向氧化锌纳米线阵列相

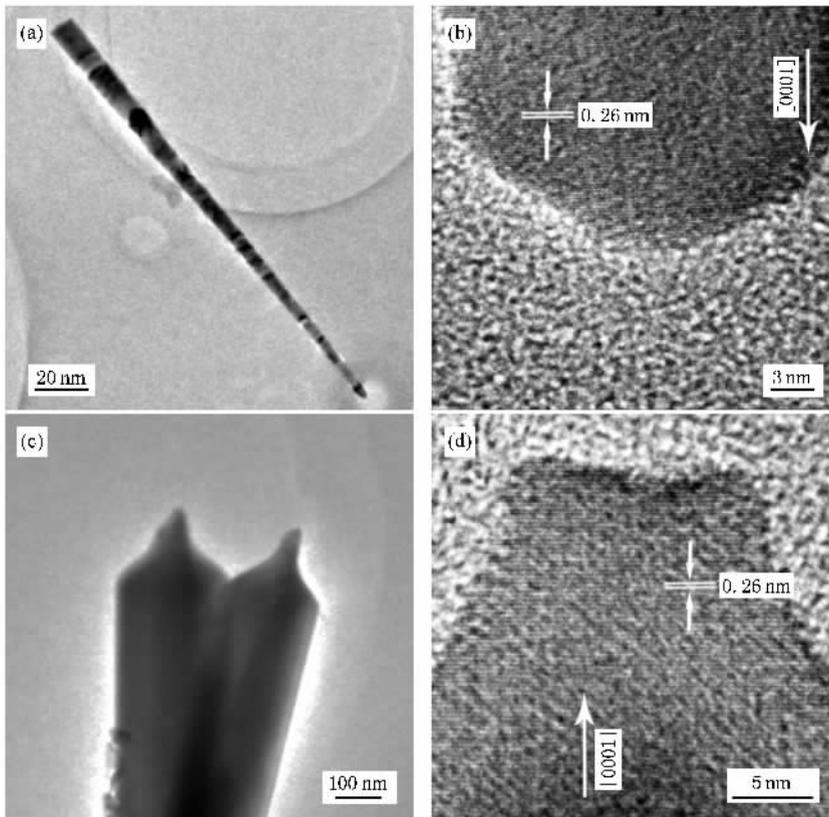


图3 两种氧化锌纳米针的透射图像((a),(c))和高分辨透射图像((b),(d)). 其中(a)和(b)取自样品 A (c)和(d)取自样品 B

比<sup>[23]</sup>整齐排列的氧化锌纳米针阵列在稳定性和发射电流维持方面明显优于非定向阵列.我们认为这种优越性来自于两个因素:第一,发射体排列整齐,高度相对一致;第二,我们得到的纳米针具有较粗的根部,两种针的底部直径均有数百纳米,从而使得发

射体与基底具有良好的力学和电学接触.非定向的氧化锌纳米线尽管具有很高的长径比,但它们在基底上取向随机,且与基底的接触面积较小,因而在发射过程中更加容易断裂或者脱落.

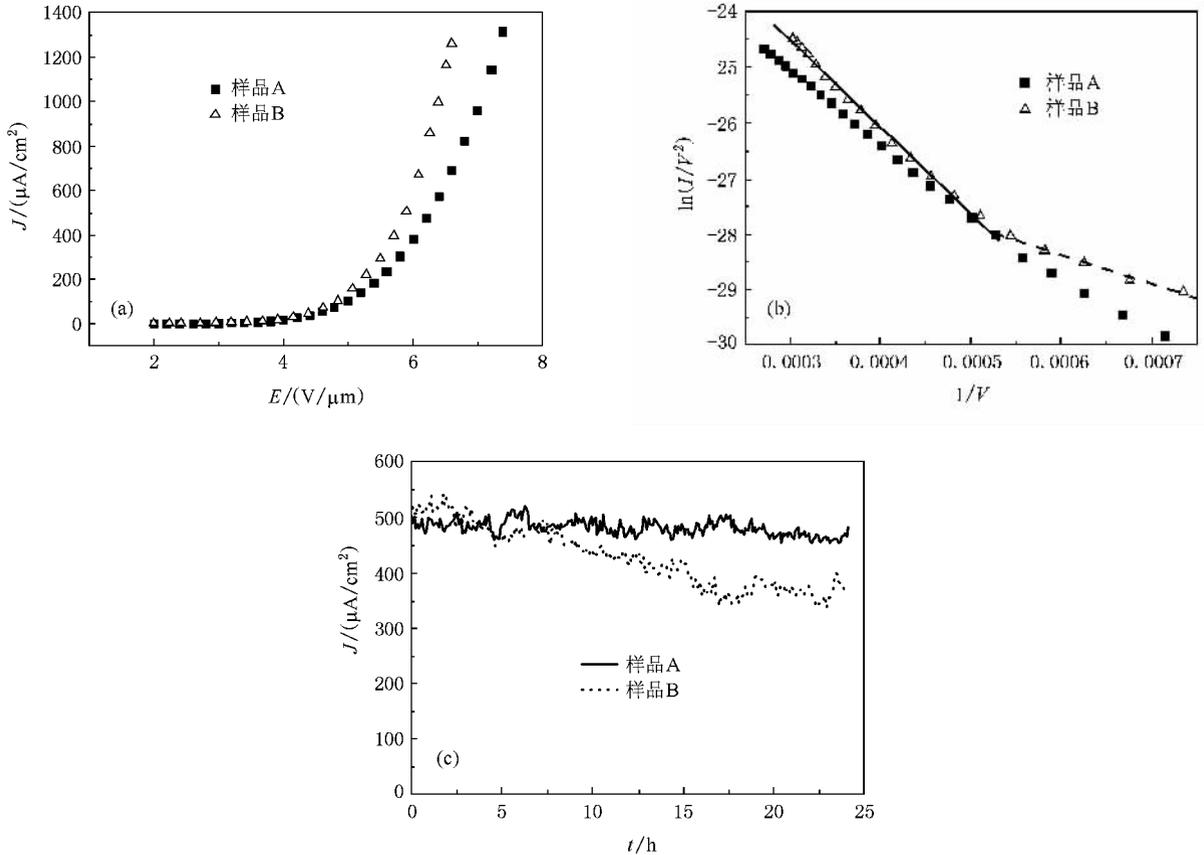


图4 两种氧化锌纳米针的场发射性能 (a)  $J$ - $E$  曲线 (b)  $F$ - $N$  曲线 (c)  $I$ - $t$  曲线

## 5. 结 论

我们用简单的热蒸发方法制备出了两种不含催化剂的高度定向排列的氧化锌纳米针阵列.阵列在基底上均匀分布,取向一致,均为垂直于基底.场发射性能测试表明它们同时具有较低的开启和阈值场强,稳定的发射电流和长时间维持发射的能力.较低

的开启和阈值场强来源于它们较高的长径比和较细的尖端;发射电流的稳定性和长时间维持发射的能力来源于它们在基底上均匀一致的分布以及由于较粗的根部带来的与基底的良好接触.

在完成本文场发射性能分析部分的过程中得到了王鸣生博士的建议和大力帮助,在此表示衷心感谢.

- [ 1 ] Lin Z X , Guo T L , Hu L Q , Yao L , Wang J J , Yang C J , Zhang Y A , Zheng K L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5531 ( in Chinese ) [ 林志贤、郭太良、胡利勤、姚 亮、王晶晶、杨春建、张永爱、郑可炉 2006 物理学报 **55** 5531 ]
- [ 2 ] Wang C , Wang F F , Fu X Q , Wang T H 2007 *Chin. Phys.* **16** 3545
- [ 3 ] Wang Z L 2005 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** R829
- [ 4 ] Klingshirn C 2007 *Phys. Stat. Sol. ( b )* **244** 3027
- [ 5 ] Huang Y H , Zhang Y , Bai X D , He J , Liu J , Zhang X M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1491 ( in Chinese ) [ 黄运华、张 跃、白雪冬、贺建、刘 娟、张晓梅 2006 物理学报 **55** 1491 ]
- [ 6 ] Wang M , Shang X F , Li Z H , Wang X Q , Xu Y B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 797 ( in Chinese ) [ 王 森、尚学府、李振华、王新庆、徐亚伯 2006 物理学报 **55** 797 ]
- [ 7 ] Bonard J M , Klinke C , Dean K A , Coll B F 2003 *Phys. Rev. B* **67** 115406
- [ 8 ] Wang M S , Peng L M , Wang J Y , Chen Q 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 110
- [ 9 ] Spindt C A , Brodie I , Humphrey L , Westerberg E R 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 5248
- [ 10 ] Chattopadhyay S , Chen L C , Chen K H 2006 *Crit. Rev. Solid State* **31** 15
- [ 11 ] Xu F , Yu K , Li Q , Zhu Z Q , Yao T 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 4099
- [ 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 ] Zhu Y W , Zhang H Z , Sun X C , Feng S Q , Xu J , Zhao Q , Xiang B , Wang R M , Yu D P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 144
- [ 14 ] Wang R C , Liu C P , Huang J L , Chen S J , Tseng Y K , Kung S C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 013110
- [ 15 ] Suh J S , Jeong K S , Lee J S , Han I 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2392
- [ 16 ] Ni S L , Chang Y Q , Long Y , Ye R C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5409 ( in Chinese ) [ 倪赛力、常永勤、龙 毅、叶荣昌 2006 物理学报 **55** 5409 ]
- [ 17 ] Fowler R H , Nordheim L W , 1928 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **119** 173
- [ 18 ] Wang M , Li Z H , Shang X F , Wang X Q , Xu Y B 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 014315
- [ 19 ] Sveningsson M , Hansen K , Svensson K , Olsson E , Campbell E E B 2005 *Phys. Rev. B* **72** 085429
- [ 20 ] Xu C X , Sun X W , Fang S N , Yang X H , Yu M B , Zhu G P , Cui Y P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 161921
- [ 21 ] Chen M Y , Yeh C M , Syu J S , Hwang J , Kou C S 2007 *Nanotechnology* **18** 185706
- [ 22 ] Wang M S , Peng L M , Wang J Y , Jin C H , Chen Q 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 9397
- [ 23 ] Wang W W , Zhang G M , Yu L G , Bai X , Zhang Z X , Zhao X Y 2007 *Physica E* **36** 86

## Field emission properties of well-ordered ZnO nanoneedle arrays <sup>\*</sup>

Xiao Jing<sup>†</sup> Bai Xin Zhang Geng-Min

( Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices and Department of Electronics , Peking University , Beijing 100871 , China )

( Received 7 January 2008 ; revised manuscript received 2 April 2008 )

### Abstract

Two kinds of vertically aligned , well-ordered zinc oxide nanoneedle arrays were synthesized on silicon substrates without any catalyst by a simple thermal evaporation method. The nanoneedle arrays have uniform distribution and unique orientation and height. The field emission study shows that both of them have not only low turn-on field and threshold field , but also the ability of stable and long time emission. The low turn-on field and threshold field result from the high aspect ratio and thin apex of the nanoneedles . The stable and long time emission are due to the uniform distribution and good contact between the nanoneedles and the substrate. The results show that regular nanoneedle arrays are ideal candidates for flat panel field emission applications.

**Keywords :** zinc oxide , thermal evaporation , field emission from arrays , screening effect

**PACC :** 6146 , 6150C , 7970 , 8110B

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 90606023 , 60771004 ) and the National High Technology Research and Development Program of China ( Grant No. 2006AA05Z107 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : xiao@pku.edu.cn