

基于沉淀工艺制作四脚氧化锌纳米材料场致发射阴极的研究^{*}

覃华芳 郭太良[†]

(福州大学化学化工学院, 福州 350006)

(2007 年 6 月 26 日收到, 2007 年 7 月 9 日收到修改稿)

采用沉淀法制备四脚氧化锌纳米材料场致发射阴极, 将阴极和荧光屏封装起来抽真空并对屏施加电压, 测试阴极的发射电流和荧光屏的发光亮度. 利用沉淀法制备出面积为 $(13 \times 15) \text{ cm}^2$ 的阴极, 测试结果表明, 硅酸钾体积百分比在 $5.0 \times 10^{-3} - 8.3 \times 10^{-3}$ 范围, 硝酸钡浓度在 $5.0 \times 10^{-4} - 7.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ 范围, 四脚氧化锌的浓度在 $8.2 \times 10^{-4} - 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ 范围时, 阴极发射电流最大, 荧光屏的发光亮度峰值可达到 60 cd/cm^2 , 平均亮度为 48 cd/cm^2 .

关键词: 场致发射, 沉淀法, 显示屏亮度

PACC: 7970, 6470K, 0670H

1. 引 言

场致发射显示器(FED)是所有平板显示器中发光原理最接近阴极射线管(CRT)的一种平板显示器^[1,2],也是最有希望取代CRT的新型平板显示器. 场发射阴极(FEA)是FED最核心的部分,金属微尖阵列(Spindt)是最早被研究的场发射阴极,但由于该结构涉及到精密光刻、刻蚀和薄膜沉积技术、器件制作成本很高,很难实现大屏幕,为了寻求Spindt发射体的替代者,人们进行了广泛的尝试^[1,2]. 四脚氧化锌纳米材料具有独特的三维空间结构,及其他许多特性,有着广阔的应用前景^[3-5]. 对氧化锌纳米材料场发射性能有不少的报道^[6-11],我们实验室也已将制备出的四脚氧化锌纳米材料成功地应用于场致发射显示器中.

将材料转移至基片上作为阴极的方法主要有印刷法、喷涂法、电泳法、沉淀法等. 其中,印刷法、喷涂法、电泳法由于方法本身的限制,没能很好解决材料与基片的黏附力问题,对屏施加电压时,电极上的材料容易脱落,造成阴极发射电流降低. 而沉淀法采用硅酸钾作为粘结剂,将材料与基片牢固地粘在一起,从而提高了阴极发射电流的大小. 与其他的方法

相比较,沉淀法制作的阴极具有重复性好,材料均匀、牢固、密实等优点.

目前,采用沉淀法制备阴极的文献资料尚未见报道,本文尝试采用沉淀工艺制作四脚氧化锌纳米材料场致发射阴极,研究探讨了影响阴极发射电流的因素.

2. 实 验

用超声清洗机清洗面积为 $(13 \times 15) \text{ cm}^2$ 的ITO玻璃片,烘干,放置在沉淀槽中,作为沉淀四脚氧化锌的基片. 用电子天平称取一定量的四脚氧化锌,加入一定量的纯水,配成悬浮液,用超声清洗机超声分散 30 min,使四脚氧化锌均匀地分散在溶液中. 在搅拌的情况下,将配置好的硅酸钾溶液倒入悬浮液中,同时还加入硝酸钡溶液作为电解质,让此沉淀液静置,直到四脚氧化锌纳米材料完全沉积在ITO玻璃片上. 然后将沉积好的ITO玻璃片缓慢地从沉淀槽中取出,烘干,在 450°C 下烧结. 冷却后,与荧光屏封装起来置于真空系统中抽真空,对屏施加电压,四脚氧化锌在电压的驱动下,发射出的电子轰击荧光屏,从而使荧光屏发光,用屏幕亮度计(北京师范大学光电仪器厂,ST-86LA型)测试荧光屏的发光亮度,用

^{*} 国家 863 计划平板显示重大专项(批准号:2005AA303G10),福建省科技重大专项(批准号:2004HZ01-2)和福建省自然科学基金重点项目(批准号:A0420001)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: tlguomw@fzu.edu.cn

Agilent-34401A 测试阴极发射电流随电压变化的大小.

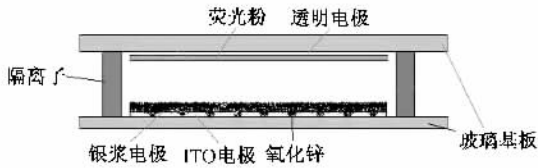


图1 阴极与荧光屏的封装图

3. 结果与讨论

3.1. 硅酸钾浓度的影响

硅酸钾浓度是影响阴极发射电流大小的主要因素之一.在实验中,固定硝酸钡和四脚氧化锌的浓度,固定阴阳极之间的距离,改变硅酸钾的浓度,研究硅酸钾浓度与阴极发射电流的关系.

图2 是不同硅酸钾浓度时的 $I-V$ 曲线图, D, H, F, B, L, N, J 曲线所对应的硅酸钾(模数为 2.8)体积百分比是 $8.3 \times 10^{-4}, 1.7 \times 10^{-3}, 3.3 \times 10^{-3}, 6.7 \times 10^{-3}, 1.3 \times 10^{-2}, 1.7 \times 10^{-2}, 2.5 \times 10^{-2}$. 对于 D, H, F 和 B 曲线,随着硅酸钾浓度的增加,相应的阴极发射电流也在增加,这几条曲线所对应的开启电压较低,而对于曲线 L, N, J 随着硅酸钾用量的增加,相应地阴极发射电流却在减小,开启电压增大.这是因为随着硅酸钾用量的增加,包覆在四脚氧化锌颗粒外面具有黏附性的硅酸钾胶团也随之增加,四脚氧化锌较好地黏附在 ITO 玻璃片上,当给屏施加电压时,四脚氧化锌不容易掉落,所以阴极的发射电流

也随之增加,当硅酸钾体积百分比为 6.7×10^{-3} 时,阴极发射电流达到最大值.如果硅酸钾浓度过高,过多的硅酸钾胶粒把四脚氧化锌严实地包裹在里面,要使四脚氧化锌发射出电子,就要对屏施加更高的电压,从四脚氧化锌发射出的电子量相应减小.这也可以从包覆有硅酸钾四脚氧化锌扫描电子显微镜 (SEM) 图片反应出来,如图 3 所示.图 3(a) 是当硅酸钾体积百分比为 8.3×10^{-4} 时拍摄出的四脚氧化锌的 SEM 图片,图 3(b) 是当硅酸钾体积百分比为 2.5×10^{-2} 时拍摄出的四脚氧化锌的 SEM 图片,与图 3(a) 不同的是该图上氧化锌的脚被一层薄膜包裹着,实验证明这一层薄膜是硅酸钾所致,这一层硅酸钾导致了 ITO 玻璃片与四脚氧化锌之间的电阻增大,从 ITO 玻璃片输运到四脚氧化锌的电子数减小,所以阴极发射电流也相应的较少.通过实验,制备面积为 $(13 \times 15) \text{cm}^2$ 阴极,硅酸钾体积百分比在 $5.0 \times 10^{-3} \sim 8.3 \times 10^{-3}$ 范围较为合适,这时阴极发射电流最大,荧光屏的平均亮度可达到最高.

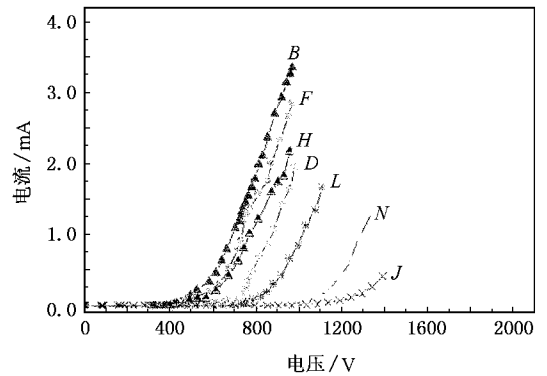


图2 不同硅酸钾浓度的 $I-V$ 曲线图



图3 不同硅酸钾浓度的四脚氧化锌 SEM 图片

3.2. 硝酸钡浓度的影响

图 4 是硝酸钡浓度不同时的 $I-V$ 曲线图,在实验中固定硅酸钾和四脚氧化锌的浓度,固定阴阳极之间的距离,改变硝酸钡的浓度,研究硝酸钡浓度与阴极发射电流的关系.

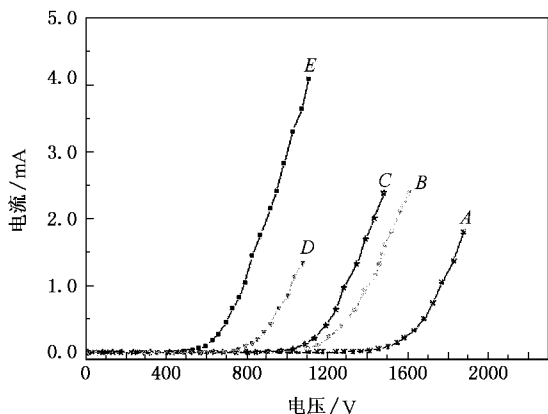


图 4 不同硝酸钡浓度的 $I-V$ 曲线图

图 4 中曲线 A, B, C, E, D 所对应的硝酸钡浓度分别为 1.9×10^{-4} , 3.2×10^{-4} , 4.5×10^{-4} , 6.4×10^{-4} , 3×10^{-3} M. 对于曲线 A, B 和 C, 由于所加的硝酸钡用量很少, 悬浮液中的 Ba^{2+} 只能中和少量的带负电荷的硅酸钾胶粒, 没有被中和的硅酸钾胶粒就会把四脚氧化锌严实地包裹在里面, 所以开启电压会比较高, 从四脚氧化锌发射出的电子量相应减少, 所以阴极发射电流减小. 继续增加硝酸钡的浓度, 悬浮液中 Ba^{2+} 浓度增加, 中和了大部分带负电荷的硅酸钾胶粒, 这样胶粒之间的排斥力减小, 最终把四脚氧化锌和 ITO 玻璃片牢固地粘合, 从四脚氧化锌发射出的电子也随之增加, 阴极发射电流增大. 在实验中, 当硝酸钡的浓度为 6.4×10^{-4} M 时, 阴极发射电

流最大. 如果这时再继续增加硝酸钡的浓度, 沉淀溶液立即形成大量的沉淀物. 图 5 是当硝酸钡浓度为 3.0×10^{-3} M 时四脚氧化锌的 SEM 图片, 从图片可以看出 ITO 玻璃片上的四脚氧化锌已经凝聚成一片块状, 大部分四脚氧化锌的脚已完全被包裹起来, 造成了能发射电子的四脚氧化锌密度锐减, 所以阴极的发射电流下降. 通过实验, 制备面积为 (13×15) cm^2 阴极, 硝酸钡浓度在 $5.0 \times 10^{-4} - 7.7 \times 10^{-4}$ M 范围时, 阴极发射电流最大, 荧光屏的平均发光亮度可达到最高.

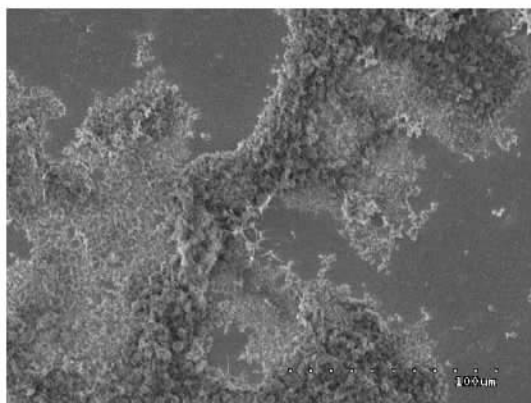


图 5 硝酸钡浓度为 3.0×10^{-3} M 时四脚氧化锌的 SEM 图片

3.3. 四脚氧化锌浓度的影响

四脚氧化锌的浓度也会影响到阴极发射电流的大小. 固定硅酸钾和硝酸钡的浓度, ITO 玻璃片与荧光屏的距离是 $125 \mu m$, 改变四脚氧化锌的浓度, 研究四脚氧化锌浓度与阴极发射电流的关系.

图 6(a) 是四脚氧化锌浓度为 1.0×10^{-3} M 时的 $I-V$ 曲线图, 可以看出阴极发射电流较大, 实验结果表明当四脚氧化锌的浓度在 $8.2 \times 10^{-4} - 1.2 \times 10^{-3}$ M

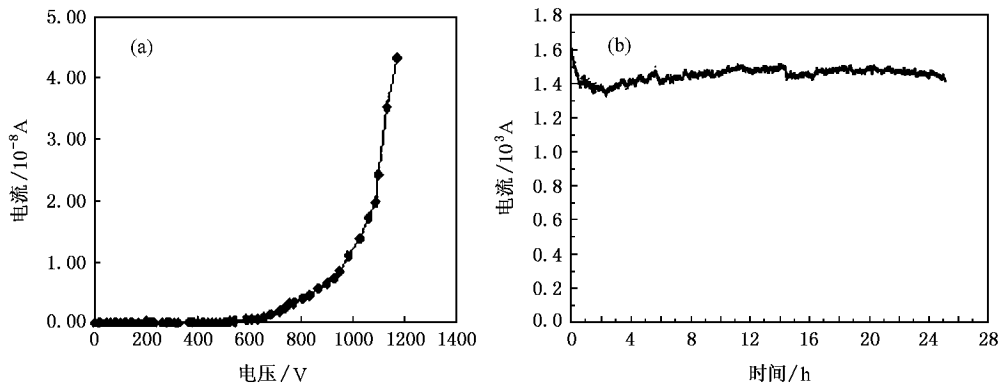


图 6 四脚氧化锌的 $I-V$ 曲线(a)和场发射电流稳定性曲线(b)

范围时,阴极发射电流最大,荧光屏的平均亮度可达到最大值。

图 6(b) 是测试四脚氧化锌的场致发射稳定性图,ITO 玻璃片与荧光屏的距离是 $125\ \mu\text{m}$,测试电压从 0 V 逐渐增大到 1200 V,然后在 1200 V 下连续测试 26 h,从图 6(b) 中可以看出,曲线较为平缓,说明四脚氧化锌作为场发射阴极材料的发射性能稳定,同时也说明了利用沉淀工艺制备四脚氧化锌场发射

阴极,四脚氧化锌与 ITO 玻璃片粘结牢固。

图 7(a) 是将沉积有四脚氧化锌的 ITO 玻璃片与荧光屏封装起来测试荧光屏亮度的实物图。硅酸钾的体积百分比为 6.7×10^{-3} ,硝酸钡的浓度为 $6.4 \times 10^{-4}\ \text{M}$,四脚氧化锌的浓度为 $1.0 \times 10^{-3}\ \text{M}$,ITO 玻璃片与荧光屏的距离是 $125\ \mu\text{m}$,对屏施加的电压是 1200 V,从图 7(a) 中可以看到荧光屏发光均匀,用亮度计测量出荧光屏的平均亮度是 $48\ \text{cd}/\text{cm}^2$ 。

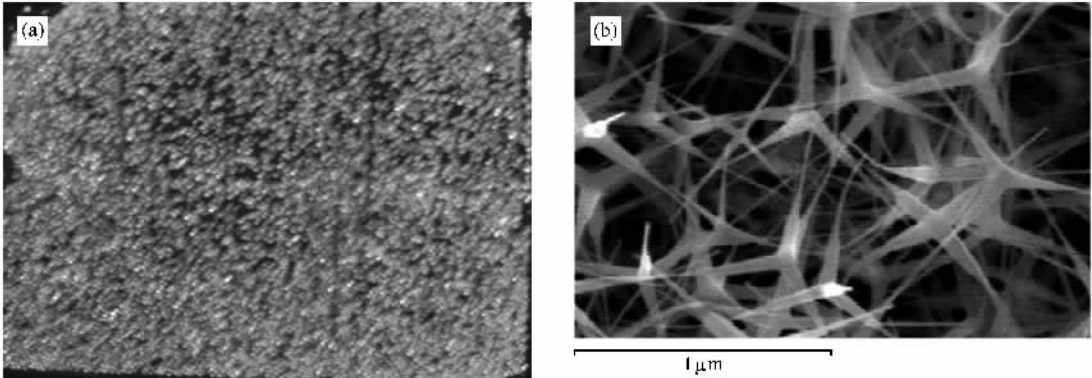


图 7 荧光屏亮度实物图(a)和四脚氧化锌场发射阴极的 SEM 照片(b)

图 7(b) 是把四脚氧化锌纳米材料制备成场发射阴极后的 SEM 图片。在实验中,对于制备面积为 $(13 \times 15)\ \text{cm}^2$ 的阴极,当四脚氧化锌的浓度为 $1.0 \times 10^{-3}\ \text{M}$ 时,SEM 图片显示四脚氧化锌比较均匀的分布在 ITO 玻璃片上,因而荧光屏的发光较为均匀,亮度也较高,这可以从图 7(a) 反应出来。

4. 结 论

用沉淀法转移四脚氧化锌纳米材料制作显示器

的阴极屏,具有黏附力好,发射电流稳定等优点。对于制备面积为 $(13 \times 15)\ \text{cm}^2$ 的阴极,沉淀法转移四脚氧化锌的最佳工艺条件是:硅酸钾体积百分比在 5.0×10^{-4} — 8.3×10^{-4} M 范围,硝酸钡浓度在 5.0×10^{-4} — $7.7 \times 10^{-4}\ \text{M}$ 范围,四脚氧化锌的浓度在 8.2×10^{-4} — $1.2 \times 10^{-3}\ \text{M}$ 范围时,阴极发射电流最大,荧光屏的平均亮度最高可达到 $48\ \text{cd}/\text{cm}^2$ 。

[1] Ying G Y, Hu W B, Qiu Y 2004 *Flat Display Technology* (Beijing: Posts and Telecommunications Press) p406 (in Chinese) [应根裕、胡文波、邱勇 2004 平板显示技术(北京:人民邮电出版社)第 406 页]

[2] Talin A A, Dean K A, Jaskie J E 2001 *Solidstate Electronics*. **45** 963

[3] Sun H, Zhang Q F, Wu J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3479 (in Chinese) [孙晖、张琦锋、吴锦雷 2007 物理学报 **56** 3479]

[4] Lü Y F, Wu H W 1996 *Chemistry Only* **11** 15 (in Chinese) [吕越峰、吴华武 1996 化学通报 **11** 15]

[5] Xin X S, Zhou B B, Lü S C, Su W H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56**

3479 (in Chinese) [辛显双、周百斌、吕树臣、苏文辉 2007 物理学报 **56** 3479]

[6] Chen J, Deng S Z, Xu N S, Wang S, Wen X, Yang S, Yang C, Wang J, Ge W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3620

[7] Choi W B, Chung D S, Kang J H, Kim H Y, Jin W, Han I T, Lee Y H, Jung J, Lee E N S, Park G S, Kim J M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3129

[8] Jo S H, Luo J Y, Ren Z F, Farrer R A, Baldacchini T, Fourkas J T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4821

[9] Dong L, Jiao J, Tuggle D W, Petty J, Elliff S A, Coulter M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1096

- [10] 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]
- [11] Ni S L , Chang Y Q , Long Y Y , Rong 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]

Preparation of tetrapod-shaped ZnO nanomaterial field emission cathodes by deposition method^{*}

Qin Hua-Fang Guo Tai-Liang[†]

(Department of Chemistry and Chemical Engineering , Fuzhou University , Fuzhou 350006 , China)

(Received 26 June 2007 ; revised manuscript received 9 July 2007)

Abstract

Tetrapod-shaped ZnO nanomaterial field emission cathode was prepared by deposition method. To the high-vacuum flat capsulation with phosphor screen and cathode was applied a voltage to test the cathode emission current and the phosphor screen brightness. For the cathode with total area $13 \times 15 \text{ cm}^2$, the test results showed that when the volume percentage of K_2SiO_3 ranged from 5.0×10^{-3} to 8.3×10^{-3} , concentration of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ arranged from 5.0×10^{-4} to $7.7 \times 10^{-4} \text{ M}$, and concentration of tetrapod-shaped ZnO arranged from 8.2×10^{-4} to $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$, the cathode emission current was the largest, and phosphor screen at peak brightness could reach 60 cd/cm^2 . The average brightness was 48 cd/cm^2 .

Keywords : field emission , deposition method , display brightness

PACC : 7970 , 6470K , 0670H

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) (Grant No. 2005AA303G10), the Key Science and Technology Project of Fujian Province (Grant No. 2004HZ01-2) and the Natural Science Foundation of Fujian Province (Grant No. A0420001).

[†] Corresponding author. E-mail : tlgomw@fzu.edu.cn