

氧化锌纳米棒场发射性能研究 *

倪赛力 常永勤[†] 龙毅 叶荣昌

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2006 年 3 月 7 日收到 2006 年 3 月 31 日收到修改稿)

采用简单物理气相沉积法制备出取向和非取向的氧化锌纳米棒, 他们的场致电子发射性能测量结果表明 ZnO 纳米棒具有较好的场发射性能, 但是高度取向的 ZnO 纳米棒阵列并不利于获得高的场致电子发射电流密度。这可能是由于高密度 ZnO 纳米棒之间具有较高的屏蔽效应, 降低了 ZnO 纳米棒阵列的场放大因子, 从而影响了其场发射性能。相反, 非取向 ZnO 纳米棒由于相互之间的屏蔽效应比较弱, 而且表面存在容易成为发射中心的微小突起, 表现出较好的场发射效果。这些结果不仅有助于加深我们对准一维纳米材料场致电子发射性能的理解, 也为未来场发射电子器件的实际应用提供了可靠的依据。

关键词: 氧化锌, 场发射, 非取向

PACC : 6146, 7970, 6150J

1. 引言

电子发射性能是材料的一种重要物理性质, 也是获得电子源的重要基础。根据外界作用的性质, 可分为热电子发射、场致电子发射、次级电子发射、光电子发射等类型, 其中场致电子发射作为一类独特的电子发射方法, 近年来受到越来越多的研究者的关注。自从 Iijima 发现纳米碳管以来^[1], 这类具有高长径比、高强度、高韧性、良好导热性和独特电学性质的准一维纳米材料的场发射性能逐渐成为研究的热点^[2-4]。作为发射体材料, 除了几何因子外, 热稳定性和对环境的适应性也非常 important。宽禁带半导体氧化锌具有较高的熔点(1975℃), 并且能够在较差的环境下保持稳定。因此, 采用准一维氧化锌纳米结构替代纳米碳管作为场发射源为场发射器件的实用化提供了可能。近年来, 人们已经合成出各种形态的准一维氧化锌纳米结构和阵列, 并分析了准一维 ZnO 纳米结构的形貌^[5,6]、生长密度^[7]、直径^[8]、掺杂效应^[9]等因素对其场发射性能的影响, 其中 ZnO 纳米结构的取向性对其场发射性能也非常重要。本文对取向和非取向 ZnO 纳米棒的场致电子发射性能

进行了比较研究, 发现高度取向的 ZnO 纳米棒阵列并不能获得优良的场发射性能。我们分析认为, 这是由于高密度 ZnO 纳米棒之间具有较高的屏蔽效应, 降低了取向 ZnO 纳米棒阵列的场放大因子, 从而影响了其场发射性能。相反, 非取向 ZnO 纳米棒由于相互之间的屏蔽效应比较弱, 而且表面具有微小的突起, 在高电压条件下容易成为发射中心, 反而具有良好的场发射性能。

2. 实验

采用简单的物理气相沉积法制备取向和非取向氧化锌纳米棒的工艺如下: 将锌粉(4N)放入氧化铝舟中。制备取向 ZnO 纳米棒阵列时, 将硅片镀有 2 nm 金膜的一面向下, 置于氧化铝舟上方 5 mm 处, 而制备非取向 ZnO 纳米棒时则将硅片放置在距离蒸发源 8 mm 左右的下游。然后将装有蒸发源和硅片的氧化铝舟放入管式炉中。将系统抽真空并通入氩气进行清洗后, 以 10 °C/min 的速度将炉温升至 500°C。通入流量为 200 cm³/min 的 Ar 气作为载气, 系统压强维持在 1.01325×10^5 Pa 左右, 反应时间约 3 h。反应结束后, 发现有白色产物沉积在硅片上。

* 国家自然科学基金(批准号 50502005)和北京市自然科学基金(批准号 1062008)资助的课题。

† 通讯联系人, E-mail: yqchang@mater.ustb.edu.cn

3. 结果及分析

我们采用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌,图 1(a)和 1(b)分别为取向和非取向 ZnO 纳米棒的 SEM 图谱,它们的平均直径均约为 400 nm。我们在一套真空度为 10^{-7} Pa 的金属真空系统中测量了上述两个样品的场致电子发射性能,将生长有 ZnO

纳米棒的硅片用导电胶粘贴在不锈钢阴极上,阴阳极之间的电压由一个高压电源来提供,最大输出电压为 5 kV。图 2(a)为不同测量距离下样品的场发射电流密度(J)和外加场强(E)之间的关系曲线。定义场发射电流密度 J 为 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的场强为开启场强(E_{ton}),对应于电流密度为 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的外加电场强度为阈值场强(E_{thr})。这两个样品的 E_{ton} 和 E_{thr} 值随测量距离 d 的变化如图 2(a)所示。

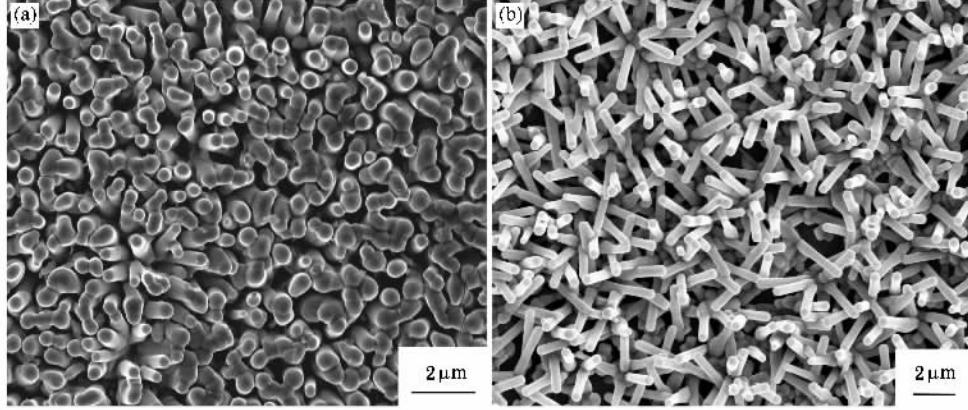


图 1 取向(a)和非取向(b)ZnO 纳米棒的 SEM 图谱

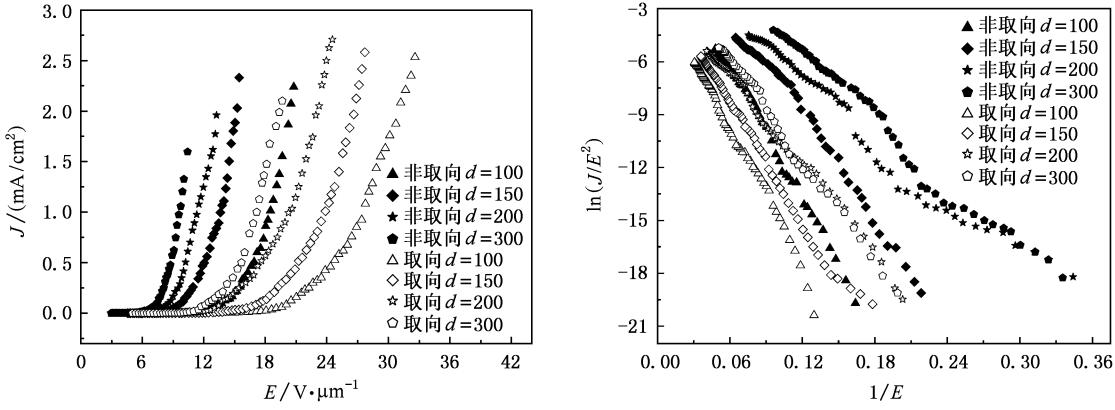


图 2 ZnO 纳米棒在不同测试距离下的(a) E - J 曲线和对应的(b) F - N 曲线(实心点为非取向 ZnO, 空心点为 ZnO 阵列)

通常人们采用 Fowler-Nordheim(F-N)公式来描述材料的场发射特性^[10]:

$$J = \frac{AE_{\text{loc}}^2}{\phi} \exp\left[-\frac{B\phi^{3/2}}{E_{\text{loc}}}\right], \quad (1)$$

式中 $A = 1.56 \times 10^{-6}$, $B = 6.83 \times 10^7$, J 是场发射电流密度(A/cm^2), ϕ 为逸出功(eV), E_{loc} 为发射体附近局域场强(V/cm), 它可以用平均场强 E 和场放大因子 β 来表示:

$$E_{\text{loc}} = \beta E = \beta \frac{V}{d}, \quad (2)$$

其中 V 为外场电压, d 为测试距离。

那么

$$J = \frac{1.56 \times 10^{-6} \beta^2 E^2}{\phi} \exp\left[-\frac{6.83 \times 10^7 \phi^{3/2}}{\beta E}\right] \quad (3)$$

上式两边取对数可得

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = -6.83 \times 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{\beta E} + \text{offset}, \quad (4)$$

如果 ZnO 纳米棒的场发射行为满足 F-N 公式,那么 $\ln(J/E^2)$ -($1/E$)应该呈线性关系,曲线的斜率 S 为

$$S = -6.83 \times 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{\beta}, \quad (5)$$

图 2(b)为取向和非取向 ZnO 纳米棒的 F-N 曲线,所有曲线均近似为直线,说明 ZnO 纳米棒的电

子发射接近于 F-N 发射。取 ZnO 块材的逸出功 5.3 eV 作为 ZnO 纳米棒的逸出功,那么由(5)式可以

得出取向和非取向 ZnO 纳米棒在不同测试距离下的 β 值(图 3(b))。

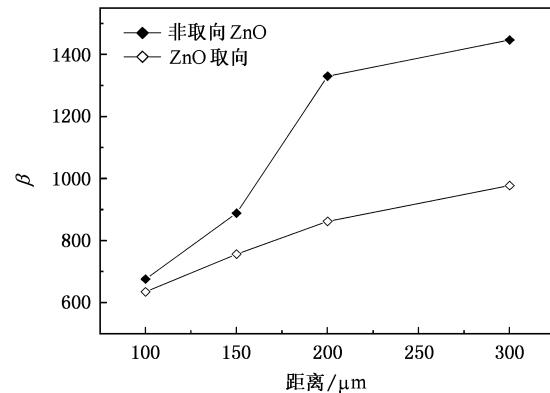
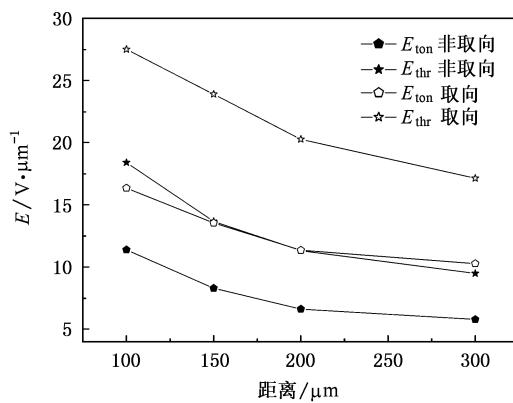


图 3 (a) 取向和非取向 ZnO 纳米棒的 E_{ion} 和 E_{thr} 值随测量距离 d 的变化关系曲线 (b) β 与 d 的关系曲线

由图 3 可知,在相同测量距离下,非取向 ZnO 纳米棒的开启电压比取向 ZnO 纳米棒的要小(图 3(a)),而且非取向 ZnO 纳米棒的 β 值也明显大于 ZnO 纳米棒阵列的 β 值(图 3(b)),这说明非取向 ZnO 纳米棒的场致电子发射性能优于 ZnO 纳米棒阵列的发射性能。我们认为这可能是由于以下原因造成的:1)屏蔽效应降低了 ZnO 纳米棒阵列的场发射性能。取向 ZnO 纳米棒相互之间排列比较密集,而且取向高度一致,因而会存在比较明显的屏蔽效应,从而大大降低了 ZnO 纳米阵列的场发射性能。而非取向 ZnO 纳米棒无规排列,相互之间的屏蔽效应比较弱,因而其场发射性能比 ZnO 纳米阵列的要好。2)非取向 ZnO 纳米棒优异的场发射性能部分可能来源于 ZnO 纳米棒表面的电子发射。准一维纳米结构材料具有非常大的表面体积比,材料的表面态对其场发射性能也会产生比较明显的影响^[11]。我们采用高分辨扫描电子显微镜(HRTEM)观察 ZnO 纳米棒表面,发现其表面存在纳米级微小突起(图 4),在施加较高外场电压的情况下,这些微小突起处的电场会被大大加强,从而成为发射中心参与电子发射。这也就是说,非取向 ZnO 纳米棒不仅尖端发射电子,其表面也存在发射,因此,这种非取向 ZnO 纳米棒与高度取向的 ZnO 纳米阵列相比具有较高的场发射性能。

理想的平板显示器场发射材料除了要求有低的开启电压和阈值电压外,还要求有均匀的高密度场发射中心。我们采用阴极荧光方法观察样品的场发射均匀性。图 5 为非取向 ZnO 纳米棒的场发射图像,可以看到它的场发射中心密度比较大,遍布整个样

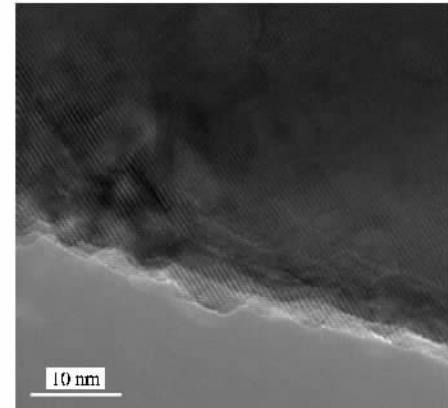


图 4 非取向 ZnO 纳米棒的 HRTEM 图谱

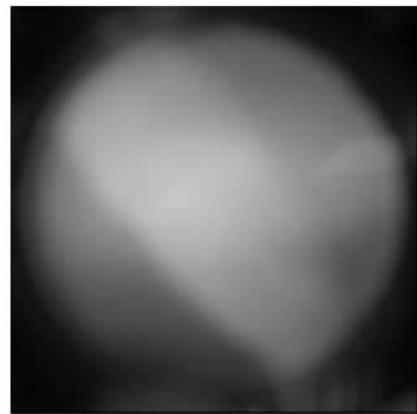


图 5 非取向 ZnO 纳米棒的阴极荧光图

品表面,而且发射比较均匀。可见,非取向 ZnO 纳米棒具有非常明显的场发射优势。此外,这种非取向 ZnO 纳米棒在制备上也具有很大的优势。目前 ZnO 纳米阵列在制备技术上还存在不少问题,很难获得

大面积取向均一的 ZnO 纳米阵列,而非取向 ZnO 纳米棒不仅制备工艺简单,还容易大面积合成。因而无论从样品制备还是样品的场发射性能上,这种非取向 ZnO 纳米棒在平板显示器领域都有着广阔的应用前景。

4. 结 论

在硅衬底上采用物理沉积方法制备出取向和非取向的 ZnO 纳米棒,并测量了它们的场致电子发射性能。结果表明,ZnO 纳米棒具有较好的场发射性能,但是高度取向的 ZnO 纳米棒阵列并不利于获得

高的场致电子发射电流密度。这是由于高密度 ZnO 纳米棒之间具有较高的屏蔽效应,降低了取向 ZnO 纳米棒阵列的场放大因子,从而影响了其场发射性能。相反,非取向 ZnO 纳米棒由于相互之间的屏蔽效应比较弱,而且表面存在容易成为发射中心的微小突起,场发射效果则比较好,而且场发射比较均匀。本文对 ZnO 纳米棒场发射性能的研究不仅有助于我们加深对纳米材料场发射机理的认识,而且在平面显示器等领域也具有广泛的应用前景。

在本文完成过程中,得到北京大学物理学院陈喜红博士的热心帮助,在此表示衷心的感谢!

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Dekker C 1999 *Phys. Today* **52** 22
- [3] Chen L , Zhang G M , Chen X X , Wang M S , Zhang Q F , 2005 *Chin. Phys.* , **14** 181
- [4] Liu X H , Zhu C C , Zeng F G et al 2006 *Acta Phys. Sin.* , **55** 2830
(in Chinese) 刘兴辉、朱长纯、曾凡光等 2006 物理学报 **55** 2830]
- [5] Lee C J , Lee T J , Lyu S C , Zhang Y , Ruh H , Lee H J 2002 *Appl. Phys. Lett.* , **81** 3648
- [6] Zhao Q , Zhang H Z , Zhu Y W , Feng S Q , Sun X C , Xu J , Yu D P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 203115
- [7] Jo S H , Banerjee D , Ren Z F 2004 *Appl. Phys. Lett.* , **85** 1407
- [8] Banerjee D , Jo S H , Ren Z F 2004 *Adv. Mater.* , **16** 2028
- [9] Xu C X , Sun X W , Chen B J 2004 *Appl. Phys. Lett.* , **84** 1540
- [10] Fowler R H , Nordheim L W 1928 *Proc. R. Soc. London Ser. A* , **119** 173
- [11] Rihon N 1978 *Surface Science* **70** 92

Field emission from ZnO nanorods^{*}

Ni Sai-Li Chang Yong-Qin[†] Long Yi Ye Rong-Chang

(School of Materials Science and Engineering , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China)

(Received 7 March 2006 ; revised manuscript received 31 March 2006)

Abstract

The field emission properties of the randomly oriented and the well-aligned ZnO nanorods synthesized by a thermal evaporation method were investigated in detail. It was found that the field emission of the well-aligned ZnO nanorods is seriously affected by the screening effect. While, compared with the ZnO arrays, the field emission measurements on the randomly oriented ZnO nanorods show a lower turn-on field and a larger field enhancement factor, which are attributed to the weak screening effect and the surface perturbations. These features make the random ZnO nanorods as a competitive candidate for field emission flat panel display.

Keywords : ZnO , field emission , random

PACC : 6146 , 7970 , 6150J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50502005) and the Natural Science Foundation of Beijing , China (Grant No. 1062008).

† Corresponding author. E-mail: yqchang@mater.ustb.edu.cn