

水热法制备注射器样纳米氧化锌场发射特性的研究*

王马华^{1)2)†} 朱汉青¹⁾ 朱光平²⁾

1)(淮阴工学院电子与电气学院电子信息工程系, 淮安 223002)

2)(东南大学先进光子学中心, 南京 210096)

(2010年1月1日收到; 2010年10月24日收到修改稿)

应用水热法制备了注射器样纳米结构氧化锌样品, 室温下测量其真空场发射特性. 根据测量数据, 基于 Fowler-Nordheim 方程, 估算了场发射效应增强因子, 观察到增强因子随外加电压增加取值的两阶段性; 结合样品的光致发光谱和能量散射谱, 应用半导体材料中强场效应理论, 结合场发射电流密度测量系统的串联电路等效, 研究样品中空位对场发射特性影响机理. 结果表明, 制备过程中形成的锌、氧空位, 在样品中产生了相当于杂质态的缺陷能级, 缺陷能级与样品形貌共同作用, 使样品较大的增强因子随场强增加而阶跃性下降. 最后, 用电化学沉淀法和气相传输法制备的纳米氧化锌样品的场发射特性, 对上述分析结果进行验证.

关键词: 场发射, 强场效应, 缺陷态, 串联等效

PACS: 73.63.-b, 68.37.Vj, 65.80.-g

1. 引言

强电场作用下纳米结构材料电子场发射 (field emission, FE) 现象, 一经发现, 因其在理论研究和信息处理方面应用的可能性, 引起业界高度关注与重视. 根据 FE 原理, 材料的场发射电流增强因子 β 与材料微结构及由之决定的电特性、样品几何形貌、排列取向等因素有关. 低阈值电压、强且稳定的 FE 电流密度 J 和稳定的 β 值是 FE 实用化的必要条件. 因此, 人们尝试应用不同的制备方法, 结合材料形貌及电子能级结构设计, 进行 FE 现象的研究, 以期在理想材料中获得理想的 FE 现象以资实用^[1-8].

作为宽禁带自激活直接带隙半导体代表, 纳米结构氧化锌具有较高的长径比, 较好抗低真空、抗氧化特性与生物安全性, 且制备容易, 成本低廉. 在 FE 研究与应用方面具有良好前景. 纳米结构氧化锌的制备方法有多种, 包括气相传输法、水热法、电

化学沉淀法和激光沉积法等. 形貌亦呈多样性. 包括纳米棒、针、管和钉等^[6-10]. 在其光致发光 (photoluminescence, PL) 特性研究中, 人们还发现, 制备条件与制备方法的变化, 极易使得纳米结构氧化锌中出现锌、氧空位缺陷. 这些空位的存在, 将产生相当于掺杂效果的施主能级与受主能级, 影响样品 PL 特性^[11,12]. 空位缺陷对 PL 谱的影响, 激起人们研究空位缺陷与场发射关系的兴趣. 一般而言, 作为表征场发射特性重要参数之一, 对于给定材料 β 取值稳定, 与外加电压大小无关^[6,7,9,10].

本文基于水热法制备了注射器样纳米结构氧化锌, 在微观结构与物相分析基础上, 实验研究其 FE 特性与外加电压间的关系, 重点考察 β 值随外加电压变化情况. 基于 Fowler-Nordheim (F-N) 方程, 进行样品在不同外加电压情形下 β 值的估算, 结合样品 PL 谱、电子能量散射谱, 对其值随外加电压变化的情形与机理进行研究. 最后, 利用电化学沉淀法与气相传输法制备纳米结构氧化锌样品 FE 特性, 对相应分析结果进行验证.

* 国家自然科学基金 (批准号: 60576088, 10674023), 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2006AA03Z313), 安徽省自然科学基金 (批准号: 11040606M10) 和安徽省教育厅自然科学基金重点项目 (批准号: KJ0140A306) 资助的课题.

† E-mail: wnh0304@sina.com

2. 实验

样品由水热法制备而成. 以浓度 25% 的氨水与 ZnCl_2 溶液 (0.1 M) 相混合置于耐压耐热反应瓶中; 将以丙酮、去离子水超声清洗作为衬底的不锈钢片烘干后浸于反应溶液中; 反应瓶超声水浴 35 min 后开始加热, 加热到 95°C 保持 60 min 后, 将之静置空气中自然冷却至室温; 取出不锈钢衬底, 以去离子水清洗并置于洁净空气中自然干燥, 即可获得相应的纳米结构氧化锌样品. 应用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪 (Cu 靶, $K\alpha$)、配有 EDX 光谱仪的扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM), 进行样品结构和物相分析. 相应结果分别由图 1 和图 2 所示.

以场发射电流密度 J 随外加电场 E 变化的关系反映样品的 FE 特性. 具体测量过程由图 3 所示结构装置完成: 氧化锌样品作阴极、ITO 玻璃作阳极, 两极间用 0.1 mm 厚聚四氟乙烯膜作隔离层; 隔离层中央留有直径 5 mm 左右 FE 窗口; 钟形罩内抽成 10^{-6} Torr ($1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$) 的真空, 在 0—50 V 范围内调整外加电压, J 随外加电场强度 E 的变化情况, 由 FE 自动测量记录仪记录. 测量结果如图 4 所示.

为掌握样品中空位缺陷情况, 以发射波长 325 nm 的 He-Cd 激光器作激励源, 室温下测量了样品 PL 谱. 测量结果如图 5 所示.

3. 结果与讨论

3.1. 样品物相与缺陷态对载流子特性影响

据图 1, 特别是图 1(a) 中插图, 样品呈注射器状纳米结构: 在横截面直径约 400 nm 左右根部上, 生长有直径约 50 nm 细长针状顶部. 样品取向基本一致, 密集排列. 在图 2 所示样品 XRD 谱中, 未见明显的杂质峰. 通过与 JCPDS 卡标准值相比较, 其晶格常数分别为 $a = 0.324 \text{ nm}$ 和 $c = 0.521 \text{ nm}$. 结合 (0002) 方向最强衍射峰, 可判定样品系具有较高纯度、结晶性良好沿 c 轴方向生长的氧化锌纳米结构. 由图 2 中的 EDX 谱可知, 样品中锌、氧含量的原子百分比分别为 49.4% 和 50.6%. 这表明样品中存在一定浓度的锌空位. 同时, 由于氧化锌中氧原子的

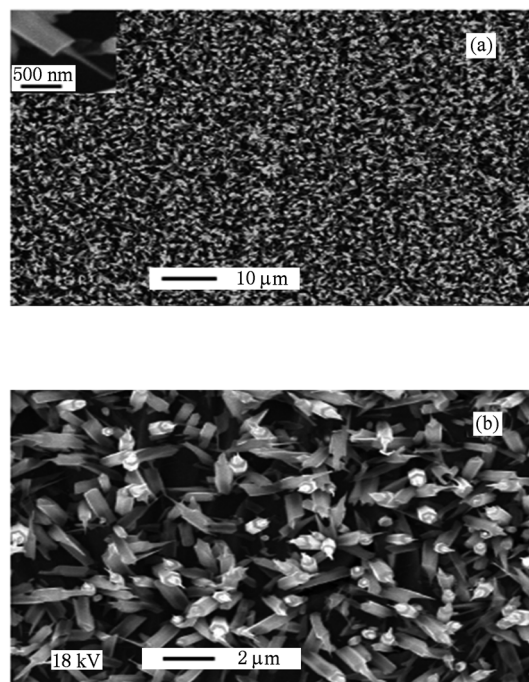


图 1 水热法制备纳米结构氧化锌样品 SEM 图 (a) 低放大倍数 SEM 图; (b) 高放大倍数 SEM 图

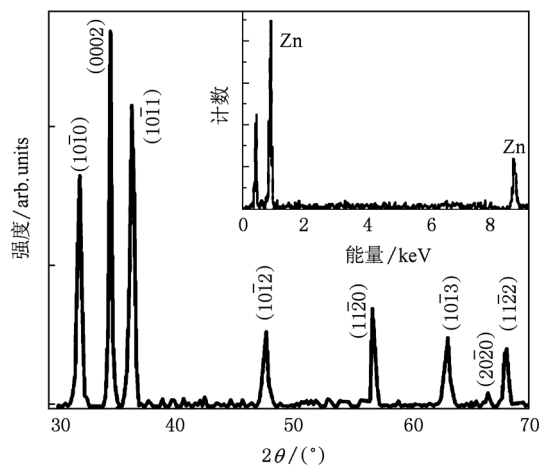


图 2 水热法制备纳米氧化锌样品的 XRD 图谱

共价半径 (0.971) 小于锌原子共价半径 (1.755), 同等条件下氧空位具有更大的出现概率. 所以, 样品中还有一定浓度的氧空位.

在氧化锌中, 锌空位相当于负电中心. 锌空位的存在, 在离价带顶 0.3 eV 处形成一个浅受主能级. 氧空位相当于正电中心, 产生两个缺陷施主能级, 分别是禁带中导带下 1.3—1.6 eV 处的深施主能级和禁带中导带下 0.3 eV 处的浅施主能级. 此外, 部分 Zn^{2+} 离子还能被还原形成单离子氧空位和

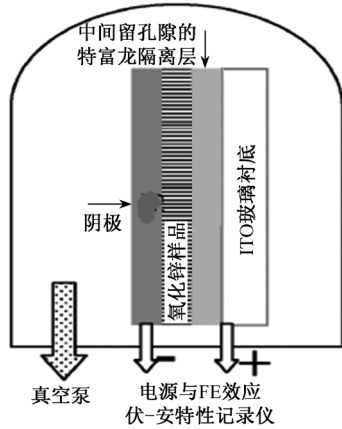


图3 FE测量装置结构示意图

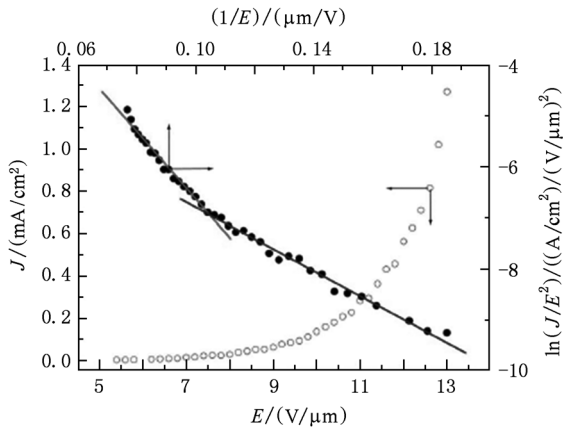
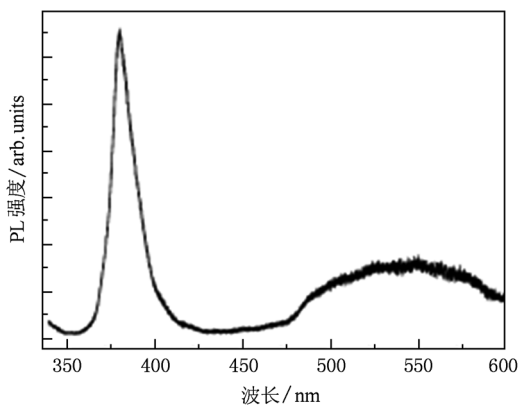
图4 由 J - E 和 $(J/E^2)-(1/E)$ 间关系表示的纳米结构氧化锌样品场发射特性

图5 纳米结构氧化锌样品的PL谱

锌空位,它们相应的能级分别为距价带顶 3.288 eV 和 0.84 eV 处的施主能级和受主能级. 发生于上述施主与受主能级间电子-空穴的复合,将产生绿光波段的可见光辐射. 通过与图 5 所示 PL 谱,可以印证

样品中的缺陷态及其相应能级的存在^[7,9,11-14].

缺陷能级相当于对样品进行掺杂,使得样品的费米能级、载流子浓度和迁移率及其随外场的变化,表现出与本征半导体不同的情形^[15,16].

3.2. 样品的 FE 特性分析

由图 4,由 $\ln(J/E^2)-(1/E)$ 关系表示的 FE 特性,呈现为由斜率不同两段组成的折线. 在 $E = 3.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ 开启电场下,样品产生 $J = 0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的 FE 电流,当 $E = 12.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, $J = 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

根据场发射理论, J - E 关系应当服从 Fowler-Nordheim(F-N) 方程^[17-21]:

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

式中, A, B 为常数,取值分别为 $1.56 \times 10^{-10} (\text{A V}^{-2} \text{ eV})$ 和 $6.83 \times 10^3 (\text{V eV}^{-3/2} \mu\text{m}^{-1})$; ϕ 为材料功函数,氧化锌的值为 5.3 eV.

基于图 4 载明数据,根据(1)式,两段分别对应: $E < 9.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, $\beta = 2556$; $9.6 \text{ V}/\mu\text{m} < E < 13.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, $\beta = 1226$. 这表明,样品具有较高的 β 值,在较小外加电压下,可获得较大的 FE 电流. 同时,随着外加电场(压)增加, β 值阶跃性下降,表现出随外加电场变化两阶段性.

低电压下高 β 值,可以归结于样品刺状几何地貌和相对密集样品阵列和缺陷态的影响^[3,5,6,9,19-21].

缺陷态的存在使样品 E_F 可表示为

$$E_F = \frac{E_D + E_C}{2} + \left(\frac{kT}{2}\right) \ln\left(\frac{N_D}{2N_C}\right), \quad (2)$$

其中, E_D 为施主能级, N_D 为施主能级量子态密度, N_C 为导带量子态密度. 根据(2)式,相对于本征半导体,缺陷态使样品费米能级抬高.

一般而言,材料表面势垒可表示为

$$U(x) = -\frac{e^2}{4x} - \beta e E x \left(\frac{R}{x+R}\right) + E_F + \phi, \quad (3)$$

式中, e 为基本电荷单位; x 为发射表面内深度; E 为外加电场强度; R 为场发射区域曲率半径.

具体到本文所涉样品,不仅针刺状前端通过 R 降低表面势垒,一定密集度样品的规则排列,对 FE 具有增强作用. 结合(2)式与(3)式,缺陷态通过 E_F 对降低样品表面势垒亦有贡献.

此外, E_F 还通过下式提高样品内多数载流子电子的浓度 $n^{[22]}$,

$$n = 2 \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} / \left[1 + 2 \exp \left[- \frac{(E_F - E_C)}{kT} \right] \right], \quad (4)$$

式中, m^* 为电子等效质量, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, h 为普朗克常数, E_C 为材料导带底能级.

综上, 较大的 β 值具有其合理性.

对 β 随场强增加而阶跃性下降的取值两阶段性, 相关文献中分析较少. 或是笼统地归结为缺陷或掺杂引致局域态的作用, 或是认为场强增加导致发射区域变化所致.

对此, 本文作如下分析: 对图 3 所示 FE 测量系统的原理结构, 用图 6 所示等效电路代替^[9].

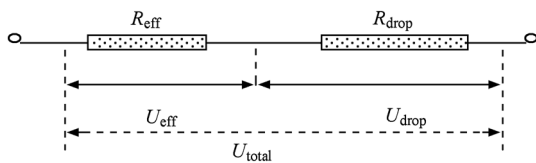


图 6 FE 测量系统的等效电路图

图中, R_{drop} 和 R_{eff} 分别表示体电阻和实现 FE 需克服的等效电阻, 二者间为串联关系. 为实现场发射而外加的总电压 U_{total} 经 R_{drop} 和 R_{eff} 串联分压后, 分为 U_{drop} 和 U_{eff} 两部分. 其中, U_{eff} 是 FE 效应的直接贡献者, 有

$$U_{\text{eff}} = \frac{R_{\text{eff}}}{R_{\text{eff}} + R_{\text{drop}}} U_{\text{total}}. \quad (5)$$

根据(5)式, U_{eff} 随 U_{total} 增加而增加的情形, 由 R_{drop} 和 R_{eff} 的相对大小及其变化情况决定.

根据半导体理论, R_{drop} 由载流子浓度 n 与迁移率 μ 决定; 据(4)式, n 与 E_F 及材料电离化程度有关, μ 与载流子的晶格散射、声子散射等因素有关, 受载流子等效温度影响. 当外加电压(场)较低时, 载流子与晶格振动间的散射起主导作用. 散射过程中吸收与发射的声子数相同, 体电阻的决定服从欧姆定律, 具有固定值; 当外加电场强度较大时, 载流子从电场中获得能量, 系统平衡态遭到破坏, 将在较高等效温度 T_e 下获得新的热平衡, 样品内载流子相当于热电子. 此时, 材料的载流子迁移率满足

$$\mu = \mu_0 \sqrt{\frac{T}{T_e}}, \quad (6)$$

其中, μ, μ_0 分别为加有和无外加电场(压)的载流子迁移率.

当外加电场 E 使 $\mu|E|$ 的值可以与材料内声子速度比拟时, 材料体电阻的决定将出现背离欧姆定

律现象, 随外加电压增加而增加; 当 $\mu|E|$ 达声子速度的 $8/3$ 倍时, 电子的等效温度将是晶格温度的二倍, 相对于低电压情形, 材料体电阻将有阶跃性变化^[17]. 此时, 根据(5)式, R_{drop} 的阶跃性变化, 使得 U_{eff} 随 U_{total} 增加的比例亦将产生阶跃性下降. 同时, 等效温度的变化也使样品 E_F 向本征情形下取值靠拢, 抑制样品中电子浓度的增加^[22].

另外, 在基于 F-N 方程进行 β 值的估算时, 由于测量原因, E 的数值基于 U_{total} 确定, 而非 F-N 方程本身要求的基于 U_{eff} . 所以, 当 U_{eff} 随 U_{total} 增加阶跃性下降时, 基于 U_{total} 应用 F-N 方程估算出的 β 值产生相应变化.

从这个意义上讲, 对任何形貌样品, 任意电压下, 利用图 3 所示测量系统实测数据估算时, 均应表现出 β 取值的两阶段性. 但是, 根据文献[6, 7, 10] 等中报道结果, 在较大的外加电压变化范围内 β 取值具有稳定性. 对此, 可归结为如下原因: 首先, 根据 R_{drop} 背离欧姆定律的临界条件, 外加电场强度与载流子迁移率乘积 $\mu|E|$, 要与材料中声子速度可比拟. 据此, μ 值较低样品, 因 R_{drop} 变化引致 β 跃变对应的外加电场可能会超过测量装置可提供或能承受的强场. 另外, 在 U_{total} 变由低到高变化的变化过程中, 由(5)式决定的 U_{eff} 随 U_{total} 突变情形出现时机, 还与低压情形下 R_{drop} 的取值有关. 根据(5)式, 较大的 R_{drop} 原始取值, 将使 U_{eff} 在 R_{drop} 跃变后在 U_{total} 所占比例以较小的速度下降. 此时, 由 F-N 方程估算 β 因子时, 因为 U_{eff} 值的变化不大, 所以取值的两阶段性不明显. 反之, 如果 R_{drop} 原始值较小, 则在背离欧姆定律而变大时, U_{eff} 因 R_{drop} 增加而在 U_{total} 所占比例, 将会以较大的速度下降, β 因子估算值的两阶段性较明显.

为进一步验证上述分析结果, 根据文献[6, 10, 19] 条件, 分别用电化学沉淀法与气相传输法制备了氧化锌纳米棒和纳米针, 进行 FE 特性和 PL 特性测量. FE 特性测量结果分别如图 7 和图 8 所示, PL 谱如图 9.

据图 7, 由 F-N 方程, 低、高外加电压情形下 β 分别为 1339 和 296, 表现出明显的阶跃性. 而图 8 所示纳米针情形则具有稳定的 β 值, 约 657. 根据图 9 所示 PL 谱, 电化学沉淀法制备的纳米棒具有宽且强的绿光峰(曲线 a), 说明样品具有较高密度缺陷态, 而气相传输法制备的纳米针 PL 谱(曲线 b)中只有带边激子复合对应的 380 nm 处的紫外辐射峰, 绿

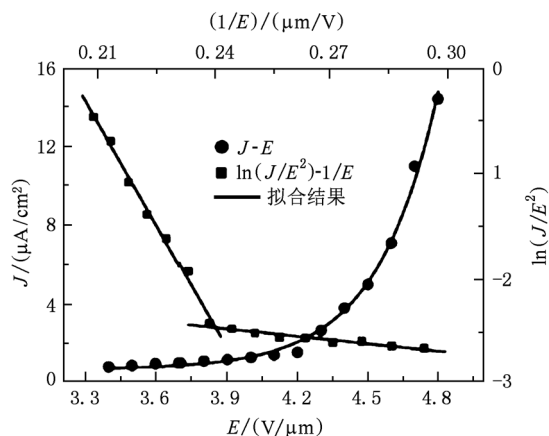


图7 由 $J-E$ 和 $(J/E^2) - (1/E)$ 间关系表示的氧化锌纳米棒的场发射特性

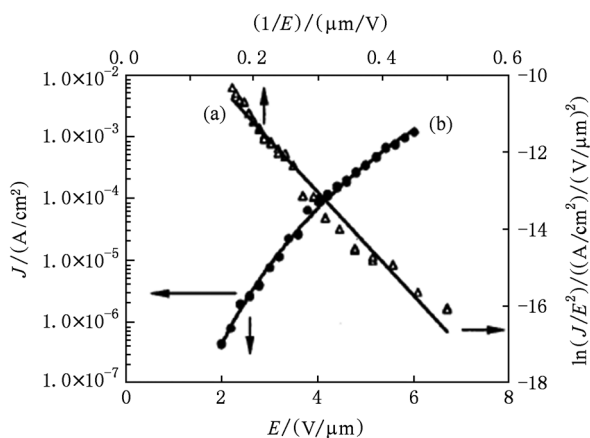


图8 由 $J-E$ 和 $(J/E^2) - (1/E)$ 间关系表示的氧化锌纳米针的场发射特性

光峰几不可见,相应地 β 值亦保持稳定.这与上述缺陷态存在及其对 FE 影响的分析结果较好地符合.

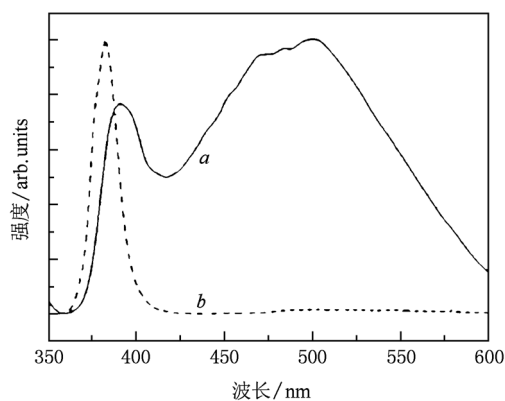


图9 两种方法制备纳米结构氧化锌样品 PL 谱

4. 结 论

综上,对水热法制备的注射器式纳米结构氧化锌样品,实验研究了样品场发射现象中的 $J-E$ 关系;根据实验数据,通过以 $\ln(J/E^2) - (1/E)$ 表示出的这种关系,根据 F-N 方程,估算出样品场发射特性的场强增强因子 β 的值;估算结果表明,样品的场发射特性具有明显的两阶段性.结合缺陷态对样品能级、表面势垒和载流子浓度的影响和 FE 测量装置的串联等效电路,定性分析了强场作用下 β 因子取值两阶段特性的决定机理.最后,分别用电化学沉淀法和气相传输法制备样品的 FE 特性和 PL 谱,对分析结果进行验证.相互符合的验证结果,进一步证明了相关分析结论的合理性.

本文工作中的样品制备与实验手段,得到东南大学先进光子学中心徐春祥教授课题组的大力支持与协助,在此谨表谢意.

- [1] Buldum A, Lu J P 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 236801
- [2] Deheer W A, Chatelainand A, Ugarte D 1995 *Science* **279** 1179
- [3] Ng K L, Yuan J, Cheung J T, Cheah K W 2002 *Appl. Surf. Sci.* **214** 351
- [4] Liu X C, Lu Z H, Zhang F M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 027502
- [5] Gao L, Zhang J M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4536
- [6] Xu C X, Sun X W, Chen B J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1540
- [7] Xu C X, Sun X W 2004 *J. Nanotechnology* **1** 452
- [8] Wei A, Xu C X, Sun X W, Huang W, Lo G Q 2008 *J. of Display Tech.* **4** 9
- [9] Xu C X, Sun X W, Dong Z L, Zhu G P, Cui Y P 2007 *Solid State Phenomena* **121** 813
- [10] Xu C X, Sun X W, Zhu G P, Cui Y P 2006 *App. Phys. Lett.* **88** 161921 -1
- [11] Yuan Y H, Hou X, Bai J T 2006 *Acta Photonica Sin.* **35** 373 (in Chinese) [袁艳红、侯 洵、白晋涛 2009 光子学报 **35** 373]
- [12] Yang Y F, Long H, Yang G, Zheng Q G, Li Y H, Lu P X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2785 (in Chinese) [杨义发、龙 华、杨光、郑启华、李玉华、陆培祥 2009 物理学报 **58** 2785]
- [13] Zuo C Y, Wen J, Bai Y L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047101
- [14] Zhang F C, Zhang Z Y, Zhang W H, Yan J F, Yong J N 2010 *Chin. Phys. B* **19** 2508
- [15] Paul E, Andrea L, Karsten A 2005 *Phys. Review B* **72** 085213-1

- [16] Monticone S, Tufeu R, Kanaev A V 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 2854
- [17] Lee C J, Lee T J, Lee S C, Lyu Y, Zhang H, Ruh H J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3648
- [18] Fursey G N, Glazanov D V 1998 *J. Vac. Sci. Tech.* **16** 910
- [19] Xiao J, Bai X, Zhang G M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7057 (in Chinese) [肖 竞、柏 鑫、张耿民 2008 物理学报 **57** 7057]
- [20] Wang Y J, Wang L D, Yang M, Liu G Q Yan C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4950 (in Chinese) [王益军、王六定、杨 敏、刘光清、严 诚 2010 物理学报 **59** 4950]
- [21] Chen J, Jin G J, Ma Y Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2707 (in Chinese) [陈 静、金国钧、马余强 2009 物理学报 **58** 2707]
- [22] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2003 Edition 6 (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) 110-138 (in Chinese) [刘恩科、朱秉升、罗晋生 2003 第六版(北京:电子工业出版社)]

Field emission phenomena of hydro-thermally grown ZnO nanoinjectors *

Wang Ma-Hua^{1)2)†} Zhu Han-Qing¹⁾ Zhu Guang-Ping²⁾

1) (Faculty of Electronic and Electrical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223002, China)

2) (Advanced Photonics Center, Southeast University, Nanjing 210096, China)

(Received 1 January 2010; revised manuscript received 24 October 2010)

Abstract

Injector-like nanostructure samples of ZnO, which are synthesized by hydrothermal method, are experimentally investigated for the field emission (FE) properties, especially the current density varying with the intensity of the applied electric field; and the fascinating two-stage behavior of electric field enhancement factor (β) is observed. The good performance and the two-stage behavior of the β are explained based on the combination of the intensive electric field effect in semiconductor and its influence on the Fermi energy level with the effective series connection circuit of FE detection systems. Finally, the previous analysis conclusion is well experimentally demonstrated by the FE properties and PL spectra of Zinc oxide nanostructures fabricated by electrochemically deposition and vapor phase transmitting methods, separately.

Keywords: field emission, intensive field effect, defect states, resistive voltage divider in series

PACS: 73.63.-b, 68.37.Vj, 65.80.-g

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60576088, 10674023), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z313), the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 11040606M10), and Natural Science Foundation of Educational Commission of Anhui Province (Grant No. KJ0140A306).

† E-mail: wmlh0304@sina.com