氧化锌纳米线的紫外光耦合增强场电子发射特性*

张金玲[1)†] 吕英华[1)] 喇东升[1)] 廖蕾[2)] 白雪冬[2)]

1) (北京邮电大学电子工程学院, 北京 100876)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2011 年 8 月 1 日收到; 2011 年 11 月 7 日收到修改稿)

本文采用热化学气相沉积方法制备氧化锌纳米线阵列, 研究氧化锌纳米线阵列在紫外光辐照下的场电子发射特性. 实验结果表明, 在紫外光辐照下, 氧化锌纳米线场发射开启电压降低, 发射电流明显增大. 机理分析认为, 氧化锌纳米线紫外光增强的场发射源自场电子发射与半导体耦合作用, 紫外光激发价带电子跃迁到导带和缺陷能级使发射电子数量增加, 同时, 光生电子发射降低了发射材料表面的有效功函数, 从而显著增强场电子发射性能. 氧化锌纳米线具有紫外光耦合增强场电子发射特性, 在光传感、冷阴极平板显示和场发射电子源等方面具有潜在的应用价值.

关键词: 氧化锌纳米线, 场电子发射, 光耦合增强, 半导体场发射材料

PACS: 85.45.Db, 81.07.−b, 78.66.Li

1 引 言

一维半导体纳米材料已经引起广泛关注, 发现了它们具有许多新颖的物理性质和器件应用潜力. 在众多的半导体纳米材料中, 氧化锌纳米线 [1−5] 受到高度关注. 氧化锌具有宽的能带间隙 (3.37 eV) 和室温下高的激子束缚能 (60 meV), 是非常有前途的光电材料. 氧化锌纳米线的优异性质使其在场电子发射、发光二极管、紫外探测、太阳能电池等器件应用方面具有广阔的前景. 近些年来, 各种基于氧化锌纳米线的新型器件相继被开发出来, 如纳米发电机 [6−8]、纳米激光器 [9,10]、半导体发光二极管 [11]、紫外探测器 [12]、以及染料敏化太阳能电池 [13] 等. 氧化锌纳米线作为新型场电子发射材料也吸引了很多工作, 研究发现, 氧化锌纳米线场发射性能对其形貌 [14,15]、结构 [16−18] 和掺杂 [19] 等存在很强的依赖关系.

在紫外光辐照下, 半导体纳米线的电导会发生变化 [20], 从而有望增强场电子发射性质. 与通常的金属针尖场发射材料不同, 氧化锌纳米线兼具场增强效应和半导体性质, 为我们提供了一种用光场调控场电子发射性能的独特手段. 本文将研究氧化锌纳米线阵列场电子发射性质对紫外光辐照的响应, 并讨论光耦合增强场发射性质的物理机理. 研究结果表明, 氧化锌纳米线在光传感和场发射电子源等方面具有潜在的应用价值.

2 实 验

采用热化学气相沉积方法制备氧化锌纳米线阵列薄膜. 首先对硅 (100) 衬底进行超声波清洗处理, 然后将硅衬底放在管式炉内锌粉附近. 锌粉和衬底的距离大约为 4—7 mm. 用机械泵对系统抽气至压强为 3 Pa, 通入氩气 (99.99%) 50 sccm 和空气 80 sccm, 使整个系统的压强维持在 20 Pa 左右. 系统以 25 °C/min 的速度升温到 450 °C, 样片生长时间为 60 min. 最后, 当系统冷却到室温以后, 取出衬底, 上面覆盖的白色薄膜样品即氧化锌纳米线. 具体的实验细节可以参考文献 [21]. 测量场发射的

* 国家自然科学基金 (批准号: 61171051, 61072136, 60871081) 资助的课题.

† E-mail: zhangjl@bupt.edu.cn

© 2012 中国物理学会 Chinese Physical Society

设备是由两个电极组成, 包括一个样品电极和一个直径为 1 mm 的铜电极, 两个电极之间的间距利用千分尺进行调节. 在本实验中, 间距保持为 100 μm. 两个电极之间的电压从 20 V 到 8000 V 可调, 使用 Keithley 2485 电流表测量发射电流. 场电子发射测量环境的真空度高于 1×10^{-6} Pa. 场发射性质测量装置如图 1 所示. 紫外光源由一台氙灯提供, 波长为 365 nm, 频率是 50 Hz, 功率是 16 W. 用扫描电子显微镜 (FEI X30) 表征纳米线表面形貌和微结构特征.

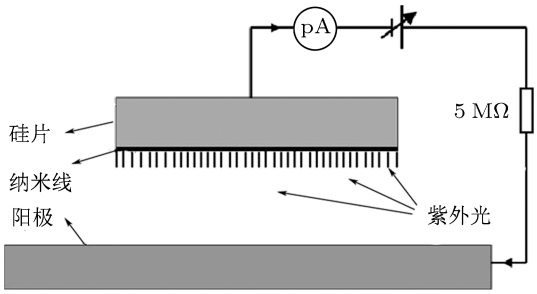

图 1 场电子发射测量装置结构示意图

3 结果与讨论

图 2 是生长在 Si(100) 衬底上的氧化锌纳米线阵列的扫描电镜照片. 纳米线的长度为 3—4 μm, 直径为 150—200 nm.

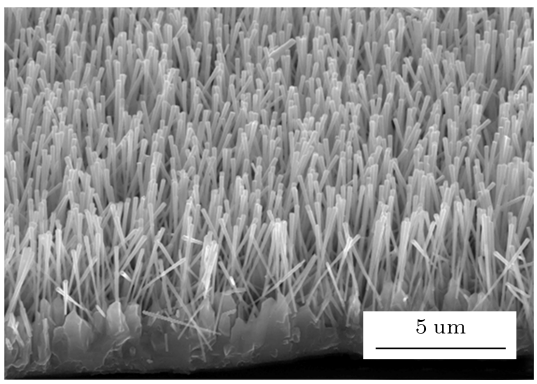

图 2 氧化锌纳米线阵列的扫描电镜照片

氧化锌纳米线阵列的场发射电流 - 电压 (I-V) 曲线见图 3. 在没有紫外光辐照的情况下, 氧化锌纳米线的发射电流达到 1 nA 时, 对应的电压是 760 V, 即开启电压. 在紫外光辐照的条件下, 开启电压降为 750 V, 如图 3(a) 所示. 氧化锌纳米线场发射的紫外光响应循环曲线见图 3(b), 循环曲线对应的电压为 700 V, 初始场发射电流是 10 pA. 当样品受紫外光辐照时, 场发射电流突然增加到 150 pA 以上. 关掉紫外光, 发射电流随即回复到初始状态.

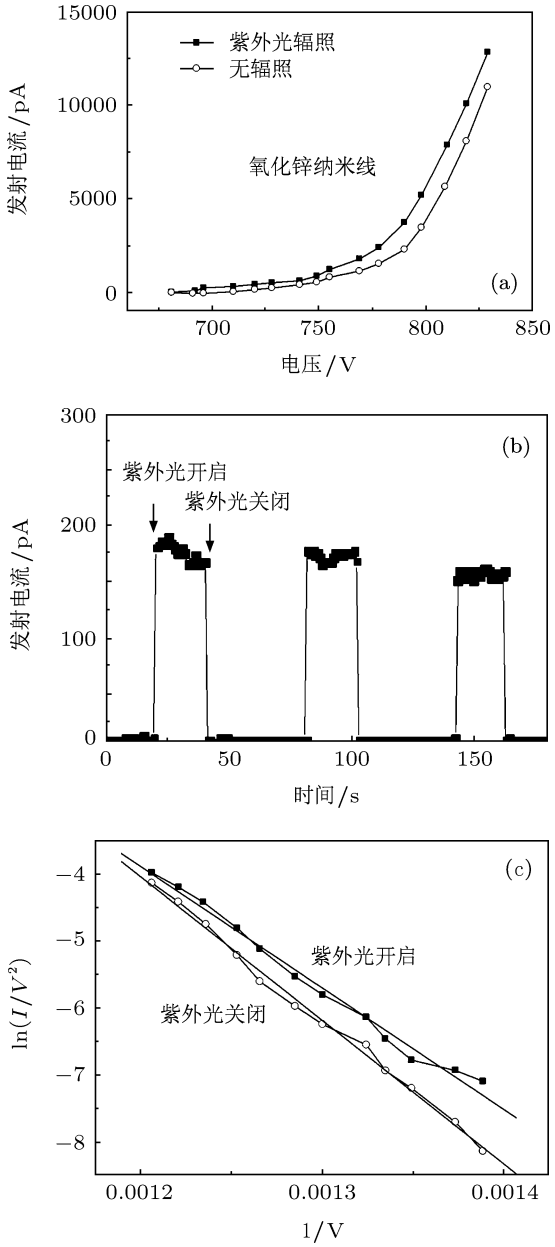

图 3 (a) 氧化锌纳米线阵列在紫外光辐照前后的场发射 I-V 曲线; (b) 氧化锌纳米线场发射电流对紫外光辐照响应的循环测试结果 (应用电压为 700 V); (c) 与 (a) 对应的 F-N 曲线

根据场发射 Fowler-Nordheim (F-N) 理论, 场发射电流由两个因素决定: 场增强因子和材料的功函数, 它们之间的关系是

$$I \propto (KE^2/\varphi)\exp(-B\varphi^{3/2}/E), \qquad (1)$$

这里 $B = 6.83 \times 10^9$ V·eV$^{-3/2}$·m^{-1}, 而 K 是常数. 局域电场 $E = \beta V/d$, β 是场增强因子, 反映电场放大能力, 主要与材料的尺寸和形状有关. 由 (1) 式得到 F-N 曲线的斜率

$$k = -B\varphi^{3/2}\mathrm{d}/\beta. \tag{2}$$

由于在测量过程中, 材料的尺寸和形状不发生变化, 所以测量时场增强因子不会发生变化, 这样, 场发射电流的变化只与紫外光辐照有关. 对图 3(a) 进行拟合, 见图 3(c), 可以得出紫外光照射前后材料功函数的关系

$$\varphi_{\mathrm{UV}} = \varphi/1.07, \tag{3}$$

其中 φ 是氧化锌纳米线的功函数, φ_{UV} 是紫外光辐照时氧化锌纳米线的有效功函数. 由此可见, 当氧化锌纳米线受紫外光辐照时, 发射体表面的有效功函数降低.

图 4 给出了氧化锌在紫外光辐照下的能带电子跃迁示意图. 由于氧化锌是直接带隙半导体, 在紫外光照射下电子从价带跃迁到导带, 导致费米能级上升, 使其有效功函数下降, 从而降低场发射开启电压并增加场发射电流. 另外, 由于氧化锌氧空位缺陷等因素, 以及对于高比表面的纳米线体系的表面能带弯曲效应, 使光辐照下的光导电流非常大, 显著增加了载流子浓度. 根据半导体理论, 氧化锌是电子型半导体, 电子浓度 n 正比于 $\{-(E_{\mathrm{C}}-E_{\mathrm{F}})/kT\}$[22].

在这里 E_{C} 为导带底能量, E_{F} 为费米能级. 在紫外光照射下, 电子浓度的增加量 Δn 与有效功函数的减小量 $\Delta\Phi$ 的关系可表示为 $\Delta n/n_0 = \exp\{-\Delta\Phi/kT\}$, n_0 为电场作用下发射体表面的电子浓度. 在紫外光辐照下, 光生电子聚集在氧化锌纳米线阵列表面并参与场隧穿发射过程, 从而也导致场发射开启电压降低, 而更大的电子浓度 $(n_0 + \Delta n)$ 同样增加了场发射电流. 因此, 在紫外光照射下, 氧化锌纳米线阵列发射表面有效功函数的降低和电子浓度的增加导致其场电子发射性能显著增强, 即开启电压降低, 发射电流增大.

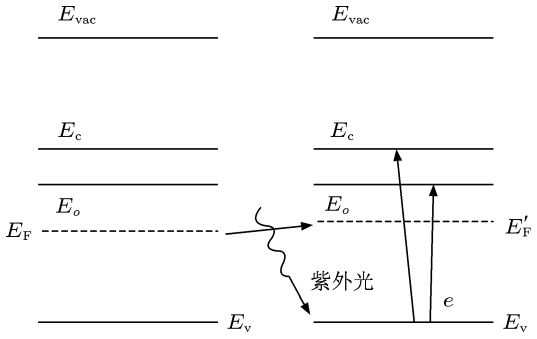

图 4 氧化锌纳米线在紫外光辐照下的能带电子跃迁示意图

4 结 论

综上所述, 氧化锌纳米线阵列在紫外光辐照下呈现出场电子发射开启电压降低、场发射电流显著增大的特性. 根据场发射 F-N 理论, 紫外光辐照氧化锌纳米线具有降低发射表面有效功函数、增加发射体载流子浓度的双重效果, 这是紫外光增强氧化锌纳米线场发射特性的物理原因. 光耦合增强场发射特性为调控一维半导体纳米材料场电子发射性能提供了一种有效的方法, 在光传感和场电子发射源等应用方面具有潜在的价值.

[1] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L 2001 *Science* **291** 1947
[2] Dai Y, Zhang Y, Bai Y Q 2003 *Chem. Phys. Lett.* **375** 96
[3] Xu S, Wei Y G, Kirkham M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 14958
[4] Zhang X W, Li J B, Li S S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 181101
[5] Wang Z L, Song J H 2006 *Science* **312** 242
[6] Wang X D, Song J H, Lin J 2007 *Science* **316** 102
[7] Qin Y, Wang X D, Wang Z L 2008 *Nature* **451** 809
[8] Xu S, Qin Y, Xu C 2010 *Nature Nanotechnol.* **5** 366
[9] Huang M H, Mao S, Feick H 2001 *Science* **292** 1897
[10] Johnson J C, Yan H, Schaller R D 2001 *J. Phys. Chem.* B **105** 11387
[11] Liu C H, Zapien J A, Yao Y 2003 *Adv. Mater.* **15** 838
[12] Kind H, Yan H, Messer B 2002 *Adv. Mater.* **14** 158
[13] Law M, Greene L, Johnson J 2005 *Nature Materials* **4** 455
[14] Huang Y H, Zhang Y, Liu L, Fan S S 2006 *J. Nanosci. & Nanotechnol.* **6** 787
[15] Zhao Q, Zhang H Z, Zhu Y W 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 203115
[16] Zhu Y W, Zhang H Z, Sun X C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 144
[17] Wei A, Sun X W, Xu C X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 213102
[18] Wang R C, Liu C P, Huanga J L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 013110
[19] Huang Y H, Zhang Y, Gu Y S 2007 *J. Phys. Chem.* C **111** 9039
[20] Kind H, Yan H, Messer B 2002 *Adv. Mater.* **14** 158
[21] Liao L, Liu D H, Li J C 2005 *Appl. Surf. Sci.* **240** 175
[22] Kettel C 2004 *Introduction to Solid State Physics* 8th ed. (New York: Wiley)

Ultraviolet light-enhanced field electron emission of zinc oxide nanowires*

Zhang Jin-Ling[1)†] Lü Ying-Hua[1)] La Dong-Sheng[1)] Liao Lei[2)] Bai Xue-Dong[2)]

1) (*School of Electronic Engineering Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing* 100876*, China*)

2) (*Beijing National Laboratory for condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190*, China*)

(Received 1 August 2011; revised manuscript received 7 November 2011)

Abstract

In this paper, ZnO nanowire (NW) arrays are prepared by the thermal chemical vapor deposition (CVD) method, and the characteristic of field electron emission of ZnO NW arrays under the illumination of ultraviolet light is investigated. It is found that, upon ultraviolet light illumination, the turn-on voltage drops off and emission current increases. A process of field emission coupled with semiconducting properties of ZnO NWs is proposed. Ultraviolet photon-excited electron transition from valence band to conductance band and defect energy levels of ZnO NWs can lead the number of emitting electrons to increase, and the photoemission reduces the effective work function of zinc oxide emitters, which largely enhances the field emission performance. The characteristic of field emission of ZnO NWs under ultraviolet light illumination suggests an approach to tuning field emission of semiconductor emitters, which is promising for the applications in optical sensor, cold-cathode flat panel display and field electron source.

Keywords: ZnO nanowires, field electron emission, optical coupling enhancement, semiconductor emitters

PACS: 85.45.Db, 81.07.−b, 78.66.Li

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61171051, 61072136, 60871081).

† E-mail: zhangjl@bupt.edu.cn