

文章编号:1007-2780(2017)05-0367-05

图形化氧化锌阵列的制备及其场发射性能研究

康冬茹, 叶 芸*, 汪江胜, 吕珊红, 辛 琦, 郭太良

(福州大学 物理与信息工程学院, 福建 福州 350002)

摘要:为了减小场发射的屏蔽效应,采用图形化技术对氧化锌(ZnO)纳米枝阵列进行调控,并研究图形化 ZnO 枝阵列的性能。首先采用光刻法在 ITO 导电玻璃上制备图形化 ZnO 种子层,再用电沉积法在图形化种子层上生长 ZnO 纳米枝阵列。利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)研究所制备的图形化 ZnO 阵列形貌、结构等,并测试其场发射性能。研究表明,制备的图形化 ZnO 纳米枝是圆阵列,直径为 $330\ \mu\text{m}$ 左右,纳米 ZnO 主干平均直径为 $400\sim 500\ \text{nm}$,发现主干上有一些精细的类似锥状的纳米量级微细枝结构,并且具有良好的场发射性能,开启场强为 $2.15\ \text{V}/\mu\text{m}$,场增强因子为 16 109。该图形化生长 ZnO 阵列阴极的方法是一种能较好改善材料场发射性能的方法,在场发射应用领域表现出较好的前景。

关键词:图形化;氧化锌纳米枝;电沉积法;场发射

中图分类号:O462.4 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20173205.0367

Fabrication and field emission properties of patterned ZnO arrays

KANG Dong-ru, YE Yun*, WANG Jiang-sheng, LV Shan-hong, XIN Qi, GUO Tai-liang

(College of Physics and Telecommunication Engineering, Fuzhou University,
Fuzhou 350002, China)

Abstract: In order to reduce field shield effect, zinc oxide (ZnO) dendritic structures were controlled by pattern technology and their properties were studied. Firstly, patterned zinc oxide (ZnO) thin films were prepared by the use of photolithography on the ITO glass substrate. Patterned dendritic ZnO arrays were successfully synthesized on the ITO covered with patterned ZnO thin film by using a simply electrodeposition approach. Then, the morphology and structure characteristics of as-prepared ZnO nanostructures were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. Moreover, field emission properties of pattern ZnO arrays were also explored. The results show that the patterned ZnO arrays are circular arrays with the diameter of $330\ \mu\text{m}$, the diameter of average ZnO trunks are $400\sim 500\ \text{nm}$. There are many nametapes on the ZnO trunks. They exhibit good field emission properties with a turn-on field of $2.15\ \text{V}/\mu\text{m}$ and a field enhancement factor of

收稿日期:2016-09-18;修订日期:2017-01-03.

基金项目:福建省自然科学基金(No.2014J01236);福建省科技重大专项(No.2014HZ0003-1);福建省资助省属高校专项课题(No.JK2014003)

Supported by the Science Foundation of Fujian Province(No.2014J01236); Major Science and Technology of Fujian Province (No.2014HZ0003-1); Provincial University Funded Special Issue of Fujian Province (No.JK2014003)

* 通信联系人, E-mail: yeyun07@fzu.edu.cn

16 109. The patterned ZnO array is a feasible method for improving field emission properties.

Key words: patterned; dendritic ZnO; electrodeposition; field emission

1 引言

场致发射显示器(FED)依靠真空中场致发射的电子轰击阳极面板上的荧光粉而发光,既有 CRT 在亮度、响应速度、视角等方面的优良特性,又具备了平板显示器在体积、功耗以及工作电压等的优势,有着极其广阔的应用前景。研究 FED 的关键是寻找制备工艺简单,可实现器件化的场发射性能良好的阴极材料。良好的场发射阴极要求有低逸出功、良好的导电导热性能、发射尖端直径小的等特点^[1]。碳纳米管自发现以来,被认为是优良的场发射体。但使用碳纳米管作为发射体,对器件内部的真空度要求非常高,高温环境残留的氧会氧化发射尖端,并且封装过程中,较高的温度造成阴极表面碳纳米管丢失,碳管在封装好的显示器件中分布不够均匀,很大程度上会影响器件的均匀性和稳定性。相对碳纳米管,氧化锌(ZnO)纳米材料具有生长简单、结构均匀、抗氧化等优点,在太阳能电池^[2]、传感器^[3]、光催化^[4]和场发射^[5-7]等领域受到广泛关注。

以图形化阵列单元作为场发射像素,借助矩阵选址方式实现图像和数字高分辨显示的要求,有研究表明图形化阴极阵列有助于达成场发射平板显示器高清晰、高分辨的要求^[8-9]。现如今不少关于图形化 ZnO 在场发射领域的研究已见报,但其开启场强都比较高。Zhang 等人^[10]采用光刻技术制备图形化硅纳米晶基底,蒸镀获得图形化 ZnO 纳米棒,开启场强为 $3.5 \text{ V}/\mu\text{m}$,但是蒸镀需要真空环境,设备成本高,不适合大面积制备。因此不少研究人员采用溶液法,Yang 等人^[11]在图形化聚二甲基硅氧烷(PDMS)上水热生长 ZnO 纳米棒阵列,开启场强较高,达到 $6.19 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。Song 等人^[12]提出采用聚苯乙烯(PS)模板和电沉积法制备图形化 ZnO 纳米线,其开启场强为 $4.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。本文提出利用光刻法和电沉积法制备图形化 ZnO 阵列,并对其场发射性能进行了研究。

2 实验

2.1 样品制备

本实验具体制备流程图如图 1 所示。(1) ITO 导电玻璃依次用丙酮、乙醇和去离子水超声清洗 15 min,在 100°C 烘箱中烘干。用溶胶-凝胶法配置种子层溶液,在 ITO 上制备 ZnO 薄膜,具体制备工艺参照文献^[13]。(2)在有氧化锌薄膜的 ITO 上旋涂感光胶,在 85°C 下保温 15 min,用曝光机(URE-200A 型紫外深度光刻机)在 ZnO 薄膜上曝光 2 s,然后显影、清洗并烘干,得到图形化 ZnO 种子层。(3)称取 0.2677 g 硝酸锌放入 300 mL 的纯水中,超声搅拌制成均匀的溶液。将有图形化 ZnO 种子层的 ITO 导电玻璃作为阴极,不锈钢片作为阳极,阴阳极间距为 3 cm,电流密度为 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。电沉积 90 min 后,用去离子水清洗样品,然后将样品浸入丙酮 5 s 剥离光刻胶,用去离子水清洗。最后将样品放入马弗炉中 260°C 退火 2 h。

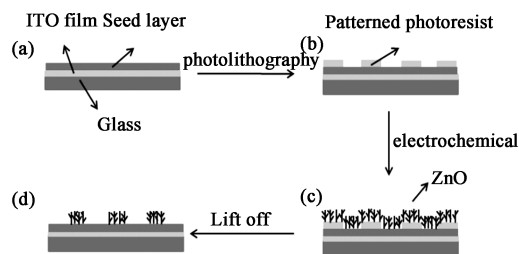


图 1 图形化氧化锌阵列的制备流程图

Fig.1 Schematic of the fabrication process for patterned ZnO arrays

2.2 样品表征

采用日本奥林巴斯 BX51M 荧光显微镜(Fluorescence microscope)对图形化 ZnO 种子层进行宏观观察;采用日本日立 S-3000N 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)对图形化 ZnO 阵列的表面形貌进行表征;采用荷兰 Philips XPert Pro MPD 型号的 X 射线粉末衍射仪(XRD)对所得图形化 ZnO 纳米产物进行物相分析,X 射线源采用 Co 靶;采用自制场发射测试系统测试图形化 ZnO 阵列的场发射性能,系统

真空度为 5.0×10^{-4} Pa, ITO 导电玻璃作为场发射阳极, 图形化 ZnO 阵列样品为场发射阴极, 阴阳极间距为 $400 \mu\text{m}$ 。

3 实验结果与讨论

3.1 XRD 测试分析

图 2 所示为图形化 ZnO 阵列的 XRD 图, 由图可知 35.6° 、 41.4° 和 57.8° 三处出现的衍射峰是来源于 ITO 基底, 其他 6 处的衍射峰 (37.1° 、 40.2° 、 42.3° 、 55.8° 、 66.8° 和 74.5°) 对应为 ZnO 纤锌矿结构, 几乎没有看到其他的衍射峰出现。可以判定实验所得的样品是纳米 ZnO。

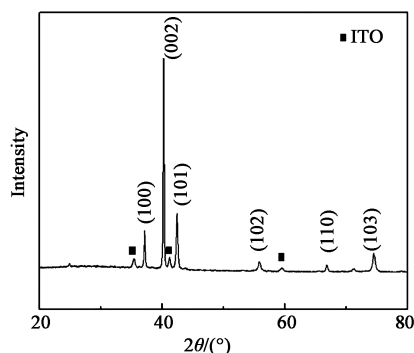


图 2 图形化 ZnO 阵列的 XRD 图谱

Fig.2 XRD of patterned ZnO arrays

3.2 形貌表征

图 3(a)~(e) 为所制备样品的表面形貌, 由图 3(a) 可知, 图形化 ZnO 阵列是圆点阵, 其直径约为 $300 \mu\text{m}$, 间距约 $50 \mu\text{m}$ 。纳米 ZnO 结构几乎只生长在图形化 ZnO 种子层上。图 3(b) 中圆边缘的 ZnO 相对于圆中间的 ZnO 生长得比较整齐, 这可能是边缘效应下, 更多离子会向边缘迁移, 所以 ZnO 会生长得更好。图 3(d) 清晰地展现出 ZnO 样品其微观结构是随机取向的六方纳米结构, 基本垂直分布在 ITO 基板上, ZnO 主干的平均直径大约是 $400 \sim 500 \text{ nm}$, 长度约为 $2 \sim 20 \mu\text{m}$, 其尖端几乎一致向上伸出, 发现主干上有一些精细的类似锥状的纳米量级微细分枝结构, 每个 ZnO 主干上有 $1 \sim 10$ 个分枝, 并且分枝在主干上沿着六方方向随机生长, 其直径约为 200 nm , 长度大小不一, 在 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 左右。分枝的形成可能是在电沉积过程中, 电场分布不均匀, 离子随机在主干端面上附着, 造成附着点处活化能降

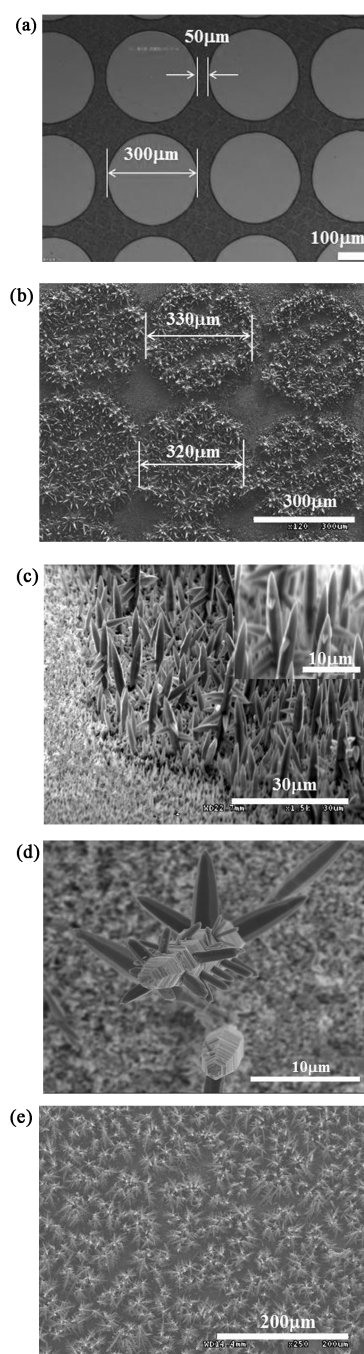


图 3 (a) 图形化 ZnO 种子层的荧光显微镜图; (b) 图形化 ZnO 纳米枝阵列的 SEM 图; (c) 图形化 ZnO 纳米枝阵列的侧视图; (d) 图形化 ZnO 纳米枝阵列的高倍 SEM 图; (e) 非图形化 ZnO 纳米结构的 SEM 图

Fig.3 (a) Fluorescence microscope image of patterned ZnO film on ITO; (b) SEM image of patterned dendritic ZnO arrays; (c) Cross-section SEM image of patterned dendritic ZnO arrays; (d) High magnification SEM of ZnO; (e) SEM image of ZnO arrays

低,从而生长出分枝。图 3(e)的非图形化 ZnO 中,纳米 ZnO 分枝结构生长浓密,ZnO 主干的平均直径大约是 400~500 nm,长度约为 2~20 μm ,每个 ZnO 主干有 2~15 个分枝,分枝的直径约为 200 nm,长度为 3~10 μm 。由于 ITO 和生长的 ZnO 之间存在晶格失配,这里预先制备图形化 ZnO 种子层,以降低失配的影响,促进图形化 ZnO 阵列定向生长。

3.3 场发射测试分析

对样品进行场发射测试,场发射特性一般可根据 Fowler-Nordheim(F-N)公式:

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

其中: $A = 1.54 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{eV}/\text{V}^2$, $B = 6.83 \times 10^3 \text{ V}(\mu\text{m} \cdot \text{eV}^{3/2})$; J 为场发射电流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$); E 为发射表面电场强度($\text{V}/\mu\text{m}$); φ 为 ZnO 的功函数(5.3 eV), β 是场增强因子。图 4(a) 为上述样品的场发射 J - E 曲线。为了对样品的场发射性能做进一步的分析,将 J - E 曲线对应的数据转化为 $\ln(J \cdot E^{-2})$ 与 E^{-1} 的关系曲线,得到场发射的 F-N 曲线,如图 4(b) 所示。由图可见, F-N 曲线近似线性关系,表明图形化 ZnO 纳米枝阵列的电子发射机理为场致电子发射。由图 3(b) 可知,本实验所制备的图形化 ZnO 是纳米枝结构,每个 ZnO 主干上分布 3~10 个分枝,有许多发射点,在这个纳米枝上可以形成较强的局域电场,导致纳米枝发射更多的电子。从图 4(a) 可知,图形化 ZnO 开启场强为 2.15 $\text{V}/\mu\text{m}$ (定义开启场强为发射电流密度达到 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电场强度),场增强因子为 16 109,而非图形化的 ZnO 开启场强为 4.57 $\text{V}/\mu\text{m}$,场增强因子较小,为 1 071。图形化 ZnO 纳米枝阵列的场发射性能优于非图形化,这可能归功于以下几点:(1) 由于 ZnO 纳米枝阵列在图形上生长,且图形之间有一定的间隔,因此 ZnO 纳米枝阵列的密度会比整面的生长的小,减小场屏蔽效应,有助于增强其在场发射过程中的电子发射;(2) ZnO 主干上有一

些精细的类似锥状的纳米量级微细分枝结构,尖端多,有更多的发射点,有助于提高其场发射性能。非图形化所得样品的纳米枝最浓密,理论上有更多的发射点,但是图形化的 ZnO 样品开启场强小于非图形化的 ZnO,因为所得样品的纳米枝过于浓密,电子发射的屏蔽效应过大,会阻碍 ZnO 的场发射。

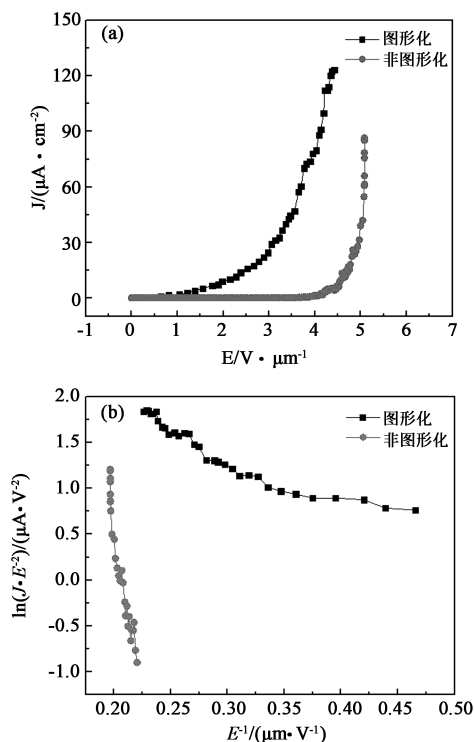


图 4 图形化和非图形化 ZnO 阵列的场发射 (a) J - E 和 (b) F-N 曲线

Fig.4 Field emission (a) J - E and (b) F-N characteristics of patterned and pristine ZnO arrays

4 结 论

用光刻法制备了图形化 ZnO 种子层,在图形化的衬底上成功电沉积 ZnO 纳米枝阵列。结果表明,所制备的枝状 ZnO 基本竖直生长在图形上,图形基本完整,开启场强为 2.15 $\text{V}/\mu\text{m}$,场增强因子为 16 109。图形化 ZnO 阵列在场发射显示和真空电子器件领域具有很大的应用前景。

参考文献:

- [1] ITOH S, TANAKA M, TONEGAWA T. Development of field emission displays [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2004, 22(3): 1362-1366.
- [2] KYAW A K K, SUN X W, JIANG C Y, *et al.* An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO₃ hole selective layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(22): 221107.
- [3] SIMON Q, BARRECA D, GASPAROTTO A, *et al.* Ag/ZnO nanomaterials as high performance sensors for flammable and toxic gases [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(2): 025502.
- [4] WANG L N, ZHENG Y Y, LI X Y, *et al.* Nanostructured porous ZnO film with enhanced photocatalytic activity [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(16): 5673-5678.
- [5] GUO F, YE Y, YANG Z X, *et al.* The in situ preparation of novel α -Fe₂O₃ nanorods/CNTs composites and their greatly enhanced field emission properties [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 270: 621-626.
- [6] 方国家,王明军,刘逆霜,等.ZnO 纳米线阵列的定向生长、光致发光及场发射性能[J].*发光学报*, 2008, 29(3): 421-424.
- FANG G J, WANG M J, LIU N S, *et al.* Vertically aligned and patterned growth, photoluminescence and field electron emission properties of ZnO nanowires [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2008, 29(3): 421-424. (in Chinese)
- [7] 周雄图,曾祥耀,张永爱,等.Al 掺杂四针状 ZnO 纳米结构的制备及其光致发光和场发射特性[J].*发光学报*, 2013, 34(11): 1424-1429.
- ZHOU X T, ZENG X Y, ZHANG Y A, *et al.* Fabrication of tetrapod-like Al-doped ZnO nanostructures and their photoluminescence and field emission properties [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2013, 34(11): 1424-1429. (in Chinese)
- [8] ZHANG Y A, WU C X, ZHENG Y, *et al.* Synthesis and efficient field emission characteristics of patterned ZnO nanowires [J]. *Journal of Semiconductors*, 2012, 33(2): 023001.
- [9] HUANG Y, YU K, ZHU Z Q. Synthesis and field emission of patterned ZnO nanorods [J]. *Current Applied Physics*, 2007, 7(6): 702-706.
- [10] ZHANG N, YU K, ZHANG Y S, *et al.* Patterned growth of ZnO nanorods and their field emission properties [J]. *Current Applied Physics*, 2009, 9(1): 34-38.
- [11] YANG C M, HON M H, LEU I C. Patterned Zn-seeds and selective growth of ZnO nanowire arrays on transparent conductive substrate and their field emission characteristics [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(5): 4277-4283.
- [12] SONG J H, NING X, ZENG H B. ZnO nanowire lines and bundles: template-deformation-guided alignment for patterned field-electron emitters [J]. *Current Applied Physics*, 2015, 15(11): 1296-1302.
- [13] LIU Y F, LI C, WANG J S, *et al.* Field emission properties of ZnO nanorod arrays by few seed layers assisted growth [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 331: 497-503.

作者简介:康冬茹(1991—),女,福建泉州人,硕士研究生,主要从事场发射及光电显示器件研究。E-mail: dongruk@163.com

叶芸(1977—),女,福建建阳人,博士,研究员,主要从事薄膜及光电显示器件研究。E-mail: yeyun07@fzu.edu.cn