

文章编号:1007-2780(2010)06-0780-04

锥状 ZnO 纳米结构薄膜的制备及其场发射特性

梅山孩

(浙江树人大学 基础部,浙江 杭州 310015, E-mail:zsdmei@yahoo.com.cn)

摘 要:以醋酸锌和氨水为原料,采用直接水热法制备锥形纳米 ZnO。借助于 XRD、SEM 等测试手段,对锥状纳米 ZnO 薄膜的制备条件、场发射特性和稳定性进行分析研究。研究结果表明,水热法直接合成的锥状纳米 ZnO 具有良好的场发射特性,是场发射平板显示器阴极的理想材料。

关 键 词:氧化锌;锥状;水热法;场发射特性

中图分类号: O462.4 **文献标识码:** A

Preparation and Field Emission Properties of Cone-Shaped ZnO Nanomaterial

MEI Shang-hai

(Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, China, E-mail:zsdmei@yahoo.com.cn)

Abstract: Hexagonal cone-shaped ZnO nanomaterial were synthesized by the esterification with zinc acetate and ammonia water. By the test methods of XRD and SEM etc., the preparation condition, field emission performance and stability of nanometer zinc oxide thin film were studied. The experimental results indicated that the pyramidal nanometer zinc oxide prepared by hydrothermal method has the good field emission performance, and is the ideal material for FED negative pole.

Key words: ZnO nanomaterial; cone-shaped; hydrothermal method; field emission performance

1 引 言

作为信息显示重要载体的显示器,实现平板化、轻型化是大势所趋。场发射显示器是一种真空电子器件,它将阴极射线管的高图像质量、液晶显示器的轻薄以及等离子体显示器的大面积等优点集于一身,具有体积小、工作温区大、功耗低、可视面积大等特点。

目前,场发射阴极材料主要有碳纳米管^[1-2]和纳米 ZnO 薄膜^[3-4]等。ZnO 纳米材料具有机械和化学稳定性好、结构形貌可设计性强和成本低廉等诸多优点,更重要的是,ZnO 是一种宽禁带半

导体,室温下带隙宽度为 3.37 eV,激子束缚能为 60 meV。ZnO 在光电子学、微电子学等方面表现出其他材料无可比拟的优越性能,如强的紫外吸收和显著的量子陷域效应、低阈值高效光电特性、紫外激光发射以及压电、光催化及载流子传输等。在高场强下,ZnO 表现出强烈的能带弯曲和较低的电子亲和势,因此,被认为是最有前途的场发射阴极材料之一。

制备 ZnO 纳米薄膜的方法有很多,如激光蒸发法^[5]、化学气相沉积法^[6]、金属有机物 CVD^[7]、溶液法^[8]、水热法和电化学沉积方法^[9]等。目前已经制备出线状^[10]、针状^[11]以及四角针状^[12]等

收稿日期:2010-06-07; 修订日期:2010-06-29

基金项目:浙江省教育厅科研项目(No. Y200909537)

作者简介:梅山孩(1974—),男,浙江平阳人,硕士,主要从事纳米材料及器件研究。

不同形态的 ZnO 纳米结构。本文通过水热法, 在没有使用催化剂的情况下制得了锥状的纳米结构 ZnO, 研究了锥状纳米 ZnO 薄膜的制备条件、场发射特性和稳定性。

2 实 验

2.1 纳米 ZnO 的制备

实验在带有冷凝装置的玻璃容器中进行, 反应物为醋酸锌和氨水。将 2.195 g 醋酸锌加入到 100 mL 去离子水中, 超声分散 30 min, 使醋酸锌充分溶解; 再加入 5 mL 的氨水。将丙酮和去离子水清洗过的 ITO 玻璃片烘干, 均匀涂上 ZnO 溶胶前驱体溶液, 放入烘箱中高温烧结。将处理过的 2 cm×2 cm ITO 玻璃竖直放入容器。整个装置放在水浴中, 在 90 °C 下保温 6 h, 期间适当搅拌。待反应器冷却到室温时取出样品, 用去离子水清洗, 放入 100 °C 烘箱中烘 5 h。

2.2 表征及场发射特性

用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 观察样品的形貌和结构。对样品进行 X 射线衍射 (XRD) 测量, 了解其晶体结构。以铟锡氧化物 (ITO) 膜玻璃为阳极, 以所制备的纳米 ZnO 样品为阴极, 两极支架间距为 0.17 mm, 采用二极管形式, 在 10^{-5} Pa 高真空室内测试场发射的电压-电流特性。用印刷有高压荧光粉的 ITO 玻璃为阳极, 以所制备的纳米 ZnO 样品为阴极, 两极支架间距为 0.17 mm, 在 10^{-5} Pa 高真空室内, 两极电压为 1 200 V, 观察场发射点的发光分布情况及稳定性。

3 结果与讨论

3.1 ZnO 薄膜的形态结构

图 1 为纳米 ZnO 样品的 SEM 照片。从图 1

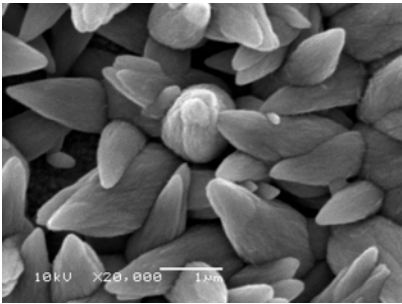


图 1 锥状 ZnO 薄膜的 SEM 图
Fig. 1 SEM image of the cone-shaped ZnO

可以看到, 所制备的 ZnO 产物形貌为尖锥状, 与衬底接触脚大而头尖, 产物的头部直径约为 20~200 nm, 脚部直径约为 0.1~1 μm, 长度可达 0.5~2 μm。图 1 显示, 所得产物的均匀性好、纯度较高、具有一定方向性。由于脚大而头尖, 薄膜表面尖端显得较稀疏。

3.2 XRD 测试结果与分析

对样品的晶体结构进行 X 射线衍射 (XRD) 测量, 结果如图 2 所示。衍射峰出现在 31.80°, 34.46°, 36.30°, 47.56°, 56.66° 这 5 个位置, 分别对应 ZnO 晶体的 (100), (002), (101), (102), (110) 晶面, 表明实验制备的 ZnO 是有晶格常数 $a_0=0.327$ nm, $c_0=0.521$ nm 的六角纤锌矿结构。图谱与 EDX 能谱分析相符, 表明实验所得锥状 ZnO 是高纯的六角纤锌矿结构。

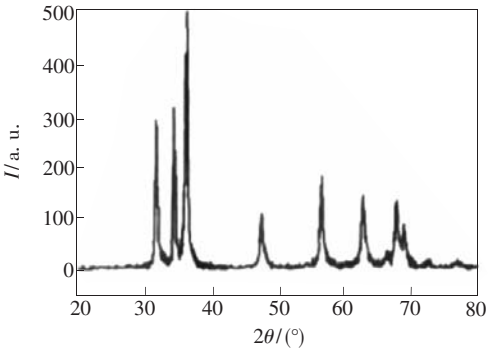


图 2 锥状 ZnO 的 X 射线衍射图
Fig. 2 XRD pattern of cone-shaped ZnO

3.3 场发射特性和荧光粉测试

图 3 给出了 I - V 曲线, 其中 I 为场发射电流, V 为外加电压。当电压很低时, 基本上没有场发射电流 (此时电流表在 0.01~0.05 nA 之间摆动)。当电压升到开启电压 510 V 时, 发射电流

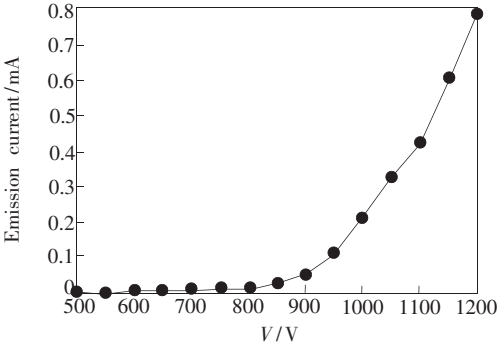


图 3 ZnO 薄膜的场发射 I - V 特性曲线
Fig. 3 Field emission I - V curves of cone-shaped ZnO cathodes

突然增大。当电压升到 1 200 V 时,场发射电流达到 0.8 mA。

图 4 是 ZnO 阴极在外加电压为 1 200 V 时的场发射荧光屏上的发光显示效果图。图中看到的白点即为发光亮点,可以看到光点分布比较均匀,亮度较大,显示效果理想。所有亮点呈圆形,部分光斑较大、中间均匀而外有一光环,大部分是中间均匀发光的亮点。而且实验过程中发现,所施加的电压在原有基础上增大后,这些大光斑会部分或全部消失,电流值随之减小。

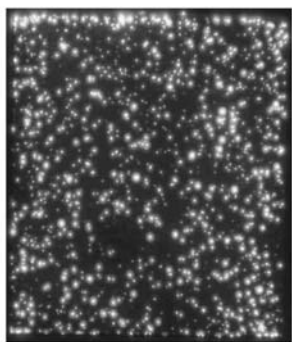


图 4 ZnO 阴极的场发射图

Fig. 4 Luminescence image of the ZnO cathode

3.4 场发射稳定性

材料场发射性能的稳定性直接表现在场发射电流随时间的变化上,主要决定于材料的化学稳定性、热稳定性等物理化学性质以及场发射电流的大小。ZnO 场发射阴极的稳定性是通过测量纳米 ZnO 场发射电流的波动性随时间的变化来判断的,如图 5 所示。在测试过程中,电压从 0 逐渐增大到 1 200 V,然后将电压固定为 1 200 V,电极间距为 170 μm ,连续测试 12 h。测试过程

中电流先增大,约 60 s 后电流开始稍有减小,接着趋于稳定。其原因可能是随着电压的增大,部分发射能力较强的 ZnO 颗粒针尖首先发射电子,其他颗粒的发射性能受到抑制,此时这些位置的点特别亮;但这些针尖因在高电压下持续发射电子而容易损坏,逐渐失去发射能力,接着那些发射能力较一致的 ZnO 颗粒才开始发射电子,此时电流逐渐稳定。在测试过程中,电流随时间没有减小的趋势,电流波动范围小于 2%,期间没有发现电流明显衰减现象。测试结果表明,所制备的 ZnO 阴极的场发射性能比较稳定,锥状纳米 ZnO 是一种优良的场发射阴极材料,具有实际应用意义。

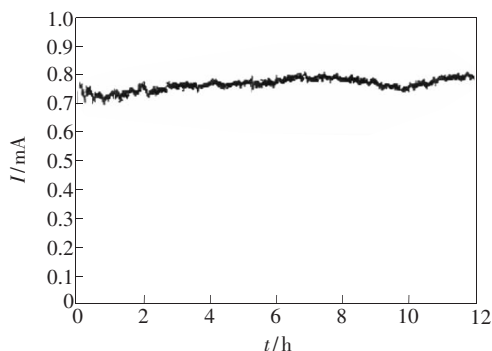


图 5 ZnO 阴极场发射电流的稳定性

Fig. 5 Stability of the emission current of ZnO

4 结 论

利用水热法在 ITO 玻璃上成功制备了纳米结构的锥状 ZnO 场发射阴极薄膜,膜层平整,ZnO 颗粒大小一致,分布均匀。实验结果表明,锥状纳米 ZnO 阴极的发射电流大、亮度高且性能稳定,是一种场发射平板显示器阴极的理想材料。

参 考 文 献:

- [1] De Heer W A, Chatelain A, Ugarte D A. Carbon nanotube field-emission electron source [J]. *Science*, 1995, 270 (5239):1179-1180.
- [2] 于灵敏,朱长纯. 提高丝网印刷 ZnO 纳米针场发射的均匀性和稳定性研究 [J]. *液晶与显示*, 2008, 23(2):148-152.
- [3] 马毓,姚宁,高知丰,等. 两步化学沉积法制备 ZnO 薄膜及其场发射特性 [J]. *发光学报*, 2009, 30 (3):368-372.
- [4] 周明,冯程程,吴春霞,等. 定向 ZnO 纳米钉阵列的制备及生长机理 [J]. *发光学报*, 2009, 30 (5):717-781.
- [5] Jie J S, Wang G Z, Chen Y M, *et al.* Synthesis and optical properties of well-aligned ZnO nanorod array on an undoped ZnO film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(3):031909(1-3).
- [6] 王超,杨小天,唐魏,等. 不同衬底上氧化锌薄膜的金属有机化学气相沉积方法生长 [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(5):666-669.
- [7] Wu P, Saraf G, Lu Y C, *et al.* Ion-beam induced sharpening of ZnO nanotips [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85

(7):1247(1-3).

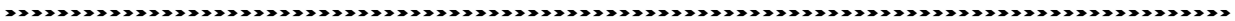
[8] Govender K D S, Brien P O. Room-temperature lasing observed from ZnO nanocolumns grown by aqueous solution deposition [J]. *Adv. Mater.* , 2002, 14(17):1221-1224.

[9] Li Y, Meng D W, Zhang L D, *et al.* Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2000, 76(15):2011(1-3).

[10] Lee C Y, Tseng T Y, Li S Y, *et al.* Electrical characterizations of a controllable field emission triode based on low temperature synthesized ZnO nanowires [J]. *Nanotechnology* , 2006, 17(1):83-94.

[11] Wang R C, Liu C P, Huang J L, *et al.* ZnO nanopencils:Efficient field emitters [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2005, 87(1):013110(1-3).

[12] 胡利勤,王晶晶,马立安,等. 四脚状纳米氧化锌的制备、表征及其在场致发射显示器中的应用 [J]. *液晶与显示* , 2008,23(3):361-364.



《光机电信息》征稿启事

本刊由中国光学学会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,科学出版社出版。

本刊征集光学和应用光学、光电子学和激光、微纳科技、材料科学、电磁学和电子学、机械、信息科学和技术等几大领域如下形式的文章:

1. 研究信息快报

本栏目主要报道最新研究成果、阶段新结果、片段新结果的介绍或说明,不要求是纯学术论文。目的是为那些尚未能形成正式研究论文,但希望把已有的最新研究成果、阶段或片断新结果抢先发表的科研工作者提供一个平台,保护广大科研人员的知识产权。主要内容包括研究背景简介、研究过程或实验过程简述、观察到的结果、数据及相关信息说明、评论等,附图表数据等,也可附参考文献(一般不要求)。本栏目发表的论文数据不影响在正式发表论文时使用。

本栏目出版周期:收稿日期为每月 5 日之后、25 日之前收到,下月即出版发表。如为当月 5 号之前收到,当月发表。

2. 研究快报

本栏目主要征集研究新成果的快速报道,要求同其他刊物的研究快报。要求具有如下内容:摘要、关键词、研究背景(引言)、研究过程或实验过程、研究结果、参考文献。

3. 研究评论

主要是对当前最新研究结果或研究动态的评论或展望,也可是基于他人研究结果的二次开发或更深层次的研究结果报道。

4. 综述文章

(1)综述本领域或本学科的研究成果和进展、发展动态和趋势;(2)作者本研究群体的研究工作综述。

5. 研究论文

征集研究新结果的学术论文。

6. 应用开发类论文

接受各类大学、研究所、企业自主研发的新产品性能报道和新应用报道;新型器件在系统应用结果方面的报道等。是反映企业研发创新和对自身产品的再认识的能力、并能够让用户更好地了解产品性能、拓展应用范围的手段。本栏目论文具有产品推广广告作用。

7. 成果信息和研发信息

本栏目主要为大学、研究所等研发部门发布研究成果信息或项目工程研发信息;企业需要开发或攻关的项目信息等。目的是为研发部门和企业之间架起沟通桥梁。

8. 各类形式的企业宣传、广告,具体来电来函商谈,本刊做各类宣传、广告,费用低廉。

“好酒也怕巷子深”——您的产品多一份广告就会多一份收益,低廉的费用可以节约一个推销员的出差费用,而效果和范围则要比一个销售人员大得多。

在我们这里刊登的广告哪怕只为您带来一个客户——您就收回了广告成本,同时也给您带来了久远的影响和效益。

纸版的广告+电子版的广告——更值得客户信赖,更能为您培养潜在的中、远期客户。

网上投稿:Email: gjdxxw@gmail.com xxfw@ciomp.ac.cn