

文章编号:1007-2780(2010)04-0546-05

大面积超长氮化铝纳米线的制备及场发射特性研究

苏赞加, 刘 飞*, 李 力, 莫富尧, 金顺玉, 陈 军, 邓少芝, 许宁生

(中山大学 物理科学与工程技术学院 光电材料与技术国家重点实验室;
显示材料与技术广东省重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 报道了一种通过直接氮化 Al 粉合成氮化铝 (AlN) 纳米线的方法。该方法无需任何催化剂, 并且可以获得大面积的单一形貌的 AlN 纳米线。所制备的 AlN 纳米线的平均长度超过 20 μm , 直径为 30~125 nm, 是沿着[001]方向生长的单晶六方纤锌矿结构。场发射特性测试结果表明, AlN 超长纳米线的开启电场为 6.3 V/ μm , 阈值电场为 12.2 V/ μm , 最大电流密度达 1 440 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。这暗示着 AlN 超长纳米线是一种很有潜力的冷阴极纳米材料。

关 键 词: AlN 超长纳米线; 无催化剂; 场发射

中图分类号: O462.4; TN383.1 **文献标识码:** A

Preparation of Ultra-Long AlN Nanowires and Investigation on Their Field Emission Properties

SU Zan-jia, LIU Fei*, LI Li, MO Fu-yao, JIN Shun-yu,
CHEN Jun, DENG Shao-zhi, XU Ning-sheng

(Guangdong Province Key Laboratory of Display Materials and Technologies; State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: This paper reports a catalyst-free method to prepare ultra-long aluminum nitride nanowires in large-area by direct nitridation of Al powder. The as-prepared AlN nanowires have a mean length of over 20 μm and a diameter ranging between 30 nm and 125 nm. The AlN nanowires are all single crystalline hexagonal wurtzite structures and grow along [001] direction. Field emission measurements show that the turn-on field and threshold field of AlN ultra-long nanowires is respectively 6.3 V/ μm and 12.2 V/ μm , and their maximum current density can reach 1 440 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, which suggests it is a kind of promising cold cathode material candidate in field emission display (FED).

Key words: AlN ultra-long nanowires; catalyst-free; field emission

1 引 言

作为场发射平板显示的重要组成部分,冷阴极材料的制备一直是人们关注的焦点^[1-2]。碳纳

米管作为优秀的场发射冷阴极材料,由于手性调控困难^[3]、大电流稳定性差等缺点限制了其应用的发展,所以人们开始寻求具有优良场发射特性的新型冷阴极材料,如 ZnO、WO₃ 及其他单质金

收稿日期: 2010-01-25; 修订日期: 2010-05-27

基金项目: 国家自然科学基金委-广东省联合基金(No. U0634002, No. U0734003); 国家自然科学基金(No. 50802117); 教育部博士点基金(No. 20070558063); 中山大学青年教师培育基金(No. 09lgpy28)

作者简介: 苏赞加(1985—), 男, 广东汕头人, 硕士研究生, 主要从事冷阴极纳米材料的研究。

* 通讯联系人, E-mail: liufei@mail. sysu. edu. cn

金属材料(B、Mo)等。在这些新型的冷阴极材料中,宽禁带半导体 AlN 以其特殊的适用于场发射应用的特性,如低的甚至是负的电子亲和势($<0.6\text{ eV}$)^[4]、高热导率、高熔点、稳定的化学性质等,被认为是非常有前途的场发射冷阴极材料。目前国际上已有多个研究小组开展了对 AlN 纳米结构场发射特性的研究,已报道的场发射开启电场典型值是 $3.8\sim12\text{ V}/\mu\text{m}$ (对应电流密度 $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$)^[5-7]。AlN 虽然很有可能在场发射领域实现应用,但是与其他冷阴极材料相比,其开启电场和阈值电场仍然较高,所以其发射特性仍需进一步优化。本小组曾报道形貌对 AlN 纳米结构场发射性能的影响,研究发现较高长径比(对应较大的场增强因子)的 AlN 纳米结构具有更加优良的场发射特性^[8]。因此,进一步提高长径比是优化其发射性能的重要途径,而超长纳米线的制备就是一种可行的方法。此外,超长纳米线对于实现单根 AlN 纳米结构物性的测试,进而掌握其场发射机制和优化其制备工艺都有着重要的意义。目前国内外只有几个小组开展了超长 AlN 纳米线的研究。H. T. Cong 小组、Z. Hu 小组采用化学气相沉积法反应制备超长 AlN 纳米线,前者在 Al 源中添加 Fe_2O_3 催化剂^[9],后者则添加 CaF_2 催化剂^[6];W. H. Tang 小组采用热蒸发 AlN 粉末的方法,在 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备超长 AlN 纳米线^[10]。由此可见,目前制备超长 AlN 纳米线的方法都存在一定的技术问题而限制了其发展:化学气相沉积法需要催化剂来辅助,而物理气相沉积法则需要较高的温度。本小组发展了一种无需催化剂、制备工艺简便的方法制备超长 AlN 纳米线,该方法具有可控性强和重复率高等优点,并且制备出的大面积样品形貌均匀、纯度高、结晶性好,纳米线具有很大的长径比,符合场发射的基本要求。

2 实 验

AlN 纳米线的合成是在高温管式炉中进行的。将 Al 粉盛放于陶瓷舟中作为源材料,硅片盖在舟上(面向 Al 粉)作为样品衬底。升温前系统的本底真空度为 7 Pa 。升温过程中,氮气为工作载气,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。当温度到达 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 后,通入氮气($200\text{ cm}^3/\text{min}$)和氨气($10\text{ cm}^3/\text{min}$)的混合气体,其生长气压为 $1\times10^5\text{ Pa}$ 。在保温生长 4 h 后,系统自然冷却至室温,此时在

硅衬底上可获得一层乳白色的产物。样品的形貌、晶体结构分别使用 X 射线衍射仪(RIGAKUD-MAX 2200 VPC)、扫描电子显微镜(FEI Quanta 400F)和透射电子显微镜(JEM-2010HR)进行研究,而其场发射特性的测试则是在场发射特性综合分析仪内进行。

3 结果与讨论

为了确定这层乳白色产物的成分及晶体结构,对其进行了 XRD 测试。XRD 衍射图上除了来自硅衬底的衍射峰之外,其他衍射峰均归属于六方纤锌矿晶体结构的 AlN,对应于 JCPDS Card 编号 65-3 409,并且没有其他杂峰,因此可以断定产物为纯度高、结晶性好的 AlN。在各个方向都有衍射峰且强度高,表明 AlN 的生长择优取向性较差。

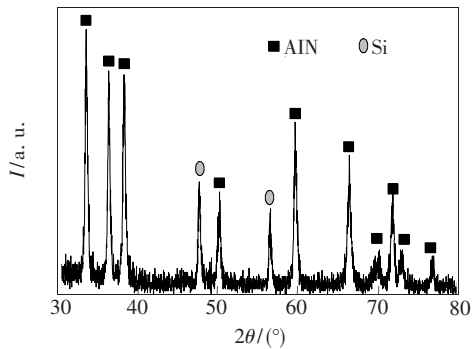


图 1 AlN 纳米线样品 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD pattern of the obtained AlN nanowires

生长于硅衬底上的产物的微观形貌使用扫描电镜(SEM)进行观察,其 SEM 图见图 2。从低倍俯视图中可以看到,衬底上大面积生长了高密度的无序排列的纳米线,纳米线平均长度达 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上,最长的超过 $100\text{ }\mu\text{m}$,且在其生长方向上出现呈一定弧度的弯曲。

剖视图[图 2(b)]可以明显看到纳米线底端基本垂直于衬底生长,到一定高度后开始与其他纳米线交错并弯曲生长。更详细的形貌特征可以从高倍 SEM 图[图 2(c)]中清晰地看到,纳米线的形貌单一,直径集中在 $30\sim125\text{ nm}$ 的范围内,且沿着生长方向直径保持不变,纳米线的长径比超过 160,这对于场发射领域的应用十分有利。

为了进一步确定所制备纳米线的结晶性和生长方向,采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)技术对样品进行分析。图 3 是所制备的纳米线典

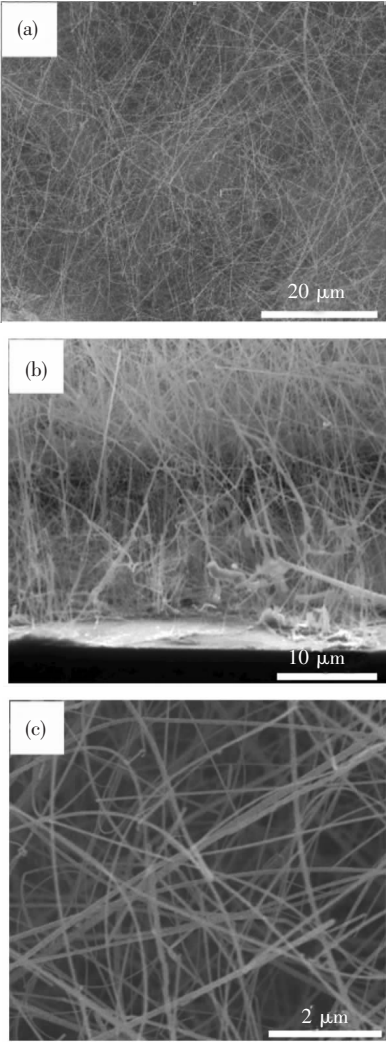


图2 AlN 纳米线样品的(a)低倍俯视,(b)低倍剖视及(c)高倍俯视 SEM 图.

Fig. 2 Top-view (a), side-view (b), high magnification top-view (c) of the AlN nanowires.

型的 TEM 图,纳米线表面比较光滑,沿着生长方向至顶端,直径基本保持不变,约为 105 nm。插图为其选区电子衍射斑点(SAED),衍射斑点十分尖锐,没有出现弥散,表明纳米线具有良好的单晶晶体结构,通过衍射斑点的标定,确定其生长方向为[001]。对纳米线上选定区域进行了能量色散 X 射线(EDX)测试,结果如图 3(c)所示。样品中主要含有 Al 和 N 元素,而 Cu 元素来自用以承载纳米线的微栅铜网,微量的 C 和 O 元素则可能是由于样品放置一定时间后产生的 C、O 吸附。这些结果表明产物为高纯的 AlN 单晶结构。

通过一系列的实验研究,我们认为纳米线的生长是气-液-固(VLS)机制与扩散机制并存的结

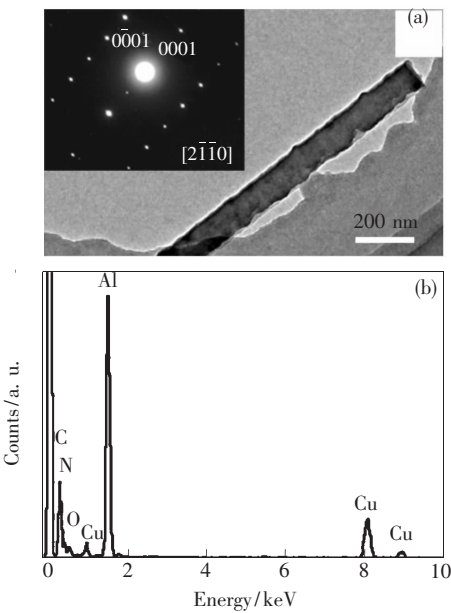


图3 AlN 纳米线的(a)TEM 图及其对应的选区电子衍射斑点(插图),(b)能量色散 X 射线能谱.

Fig. 3 (a)TEM image and its corresponding SEAD pattern (inset), (b) energy-dispersive X-ray spectrum (EDX) of AlN nanowire.

果。详细的生长机制描述如下:在升温过程中,当温度超过 Al 粉熔点(660 ℃)时,Al 蒸气开始产生并沉积在硅衬底上,形成一层表面不平坦的 Al 膜。当进入保温阶段引入 NH₃ 气时,Al 层表面被氮化,随着 Al 原子和 N 原子的不断供给,表层 AlN 饱和,表层突出部分开始析出 AlN 纳米线。在不断析出的同时,周围气氛中 Al 原子和 N 原子结合并扩散到纳米线中。随着时间的延长,纳米线的长度不断增加,直径不断增大。AlN 纳米线具有良好的弹性形变能力^[11],当其长度达到一定程度,纳米线之间开始出现交错,彼此挤压促使其开始呈一定弧度弯曲生长,直立程度发生改变。于是形成了底部垂直于衬底并沿生长方向变得弯曲的超长纳米线结构。

虽然实验中成功制备了具有极大长径比(>160)的 AlN 超长纳米线,但是其是否具有良好的场发射性能仍需要进行测试检验。样品的场发射测试是在场发射特性综合分析仪中进行,实验中采用透明阳极法,ITO 玻璃为透明阳极,样品背面用银浆固定在另一片 ITO 玻璃上作为阴极,如图 4(a)所示。如图 4(b)展示的是场发射电流密度达到最大(1 440 μA/cm²)时所对应的场

发射址分布情况。可以看到发射址主要集中在样品中部,而两边的发射址则较为稀疏,均匀性不是

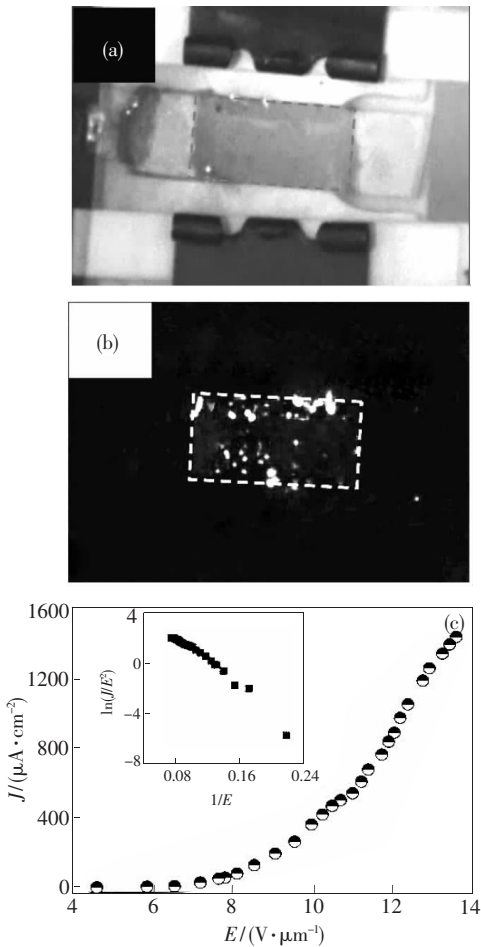


图 4 AlN 纳米线样品的 (a) 场发射测试结构,(b) 发射址分布 (虚线框为样品的实际大小),(c) 场发射 J - E 曲线 (插图为对应的 F-N 曲线)。

Fig. 4 (a) Device structure and (b) spacial distribution of emission sites of AlN nanowires (the dashed frame is the actual size of the sample), (c) J - E curve. The inset is the corresponding F-N plots.

非常理想。图 4(c) 为典型的 J - E 及 F-N 曲线。由 J - E 曲线得到其开启电场为 $6.3\text{ V}/\mu\text{m}$ (对应电流密度 $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 阈值电场为 $12.2\text{ V}/\mu\text{m}$ (对应电流密度 $1\text{ mA}/\text{cm}^2$), 最大电流密度为 $1440\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (对应电场强度为 $13.6\text{ V}/\mu\text{m}$)。这些与已有报道的 AlN 纳米花的场发射性能^[6]相当, 优于纳米锥^[7]。所制备的超长纳米线的场发射性能虽然无法与碳纳米管相比, 但可与其他新型场发射材料相比拟, 甚至稍好, 如 CuS (开启电场 $6.0\text{ V}/\mu\text{m}$)^[12] 及 ZnO (开启电场 $7.2\sim 7.9\text{ V}/\mu\text{m}$)^[13] 等。图 4(c) 插图中, F-N 曲线呈线性, 可以判定测得的电流为电子隧穿而产生的场发射电流, 并且其较好地遵循 FN 定律。取 AlN 表面功函数为 3.7 eV ^[14], 根据 Fowler-Nordheim 方程, 可从 F-N 曲线的斜率计算得到其场增强因子 $\beta=1160$ 。目前制备的 AlN 超长纳米线的场发射表现还不是很好, 这很有可能是纳米线的密度过大所产生的场屏蔽现象以及纳米线的直立性较差引起场增强因子降低所导致。所以为了使 AlN 超长纳米线结构能够真正应用于场发射领域, 下一步工作将集中在进一步减小纳米线的密度、提高纳米线阵列的垂直性等方面。

4 结 论

采用制备简单、无需催化剂的方法, 以 Al 粉为源材料, 成功地制备了大面积、长度大于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的超长 AlN 纳米线。我们认为超长 AlN 纳米线的生长机理为 VLS 机制与扩散机制共存。AlN 超长纳米线的开启电场为 $6.3\text{ V}/\mu\text{m}$, 阈值电场为 $12.2\text{ V}/\mu\text{m}$, 表明其具有和其他新型场发射材料相近的、较为优良的场发射性能。

参 考 文 献:

[1] Xu N S, Huq S E. Novel cold cathode materials and application[J]. *Mater. Sci. Eng. R*, 2005, 48(2-5): 47-189.
[2] 金长春. 场发射显示[J]. *液晶与显示*, 1996, 11(1): 52-60.
[3] Xu Z, Bai X D, Wang Z L, et al. Multiwall carbon nanotubes made of monochirality graphite shells[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(4): 1052-1053.
[4] Benjamin M C, Cheng W, Davis R F, et al. Observation of a negative electron affinity for heteroepitaxial AlN on α (6H)-SiC (0001)[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64(24): 3288-3290.
[5] He J H, Yang R S, Chueh Y L, et al. Aligned AlN nanorods with multi-tipped surfaces- growth, field-emission, and cathodoluminescence properties[J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18(5): 650-654.
[6] Yu L S, Hu Z, Ma Y W, et al. Evolution of aluminum nitride nanostructures from nanoflower to thin film on silicon substrate by direct nitridation of aluminum precursor [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2007, 16(8): 1636-1642.

[7] Liu C, Hu Z, Wu Q, *et al.* Vapor-solid growth and characterization of aluminum nitride nanocones [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(4):1318-1322.

[8] Liu F, Su Z J, Liang W J, *et al.* Controlled growth and field emission of vertically aligned AlN nanostructures with different morphologies [J]. *Chin. Phys. B*, 2009, 18(5):2016-2023.

[9] Tang Y B, Cong H T, Wang Z M, *et al.* Synthesis of rectangular cross-section AlN nanofibers by chemical vapor deposition [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 416(1-3):171-175.

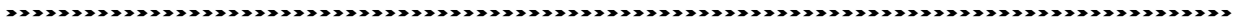
[10] Lei M, Song B, Guo X, *et al.* Large-scale AlN nanowires synthesized by direct sublimation method [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, 29(1):195-200.

[11] Zhang Y J, Liu J, He R R, *et al.* Synthesis of aluminum nitride nanowires from carbon nanotubes [J]. *Chem. Mater.*, 2001, 13(11):3899-3905.

[12] Chen J, Deng S Z, Xu N S, *et al.* Field emission from crystalline copper sulphide nanowire arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(19):3620-3622.

[13] Shen G Z, Bando Y S, Liu B D, *et al.* Characterization and field-emission properties of vertically aligned ZnO nanonails and nanopencils fabricated by a modified thermal-evaporation process [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16(3):410-416.

[14] Tondare V N, Balasubramanian C, Shende S V, *et al.* Field emission from open ended aluminum nitride nanotubes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(25):4813-4815.



物理量量值表示法

物理量量值必须用阿拉伯数字表示。按规定,阿拉伯数字后的单位必须使用我国法定计量单位,在非普及性的科技书刊中,还应使用单位的国际符号。例如:1 m, 5 d, 12 m², 4 A, 2 000 m³/s, 273 K, 100~150 kg, 30 多 V, 400 余 t 等。

在非普及性的科技书刊中,非量值情况下也使用单位的国际符号。例如:“速度的单位为 m/s”,“每 mL 溶液……”等,只要不会引起误解,单位的国际符号可以用于一切使用单位的场合。

对于非物理量的量词前面的数字,一般也应使用阿拉伯数字,包括整数一至十。例如:1 支铅笔,2 台电视,3 组数据。

组合单位加词头的规则

a. 通过单位相乘构成的组合单位,通常词头加在第 1 个单位前面。例如:N·s 加词头 k,应为 kN·s。但常见的法定单位中有 2 个单位例外。一个是电阻率的单位 Ω·m,通常写成 kΩ·m, MΩ·m,但当加词头 c 时,则要写成 Ω·cm;另一个是货运量单位“吨公里”写成 t·km。

b. 通过单位相除或相乘除(分数形式)构成的组合单位,词头一般加在分子的第 1 个单位前,分母一般不加词头。例如:摩尔熵单位 J/(mol·K)加词头 k,应写成 k J/(mol·K),不能写成 J/(mmol·K),虽然 kJ/(mol·K)=J/(mmol·K),但 J/(mmol·K)是不规则的。

- c. 一般不在组合单位的分子分母同时加词头。
- d. 组合单位的分母为长度、面积、体积单位或分子为 1 时,分母可按习惯与方便选用某些词头。
- e. 质量单位 kg 例外。