文章编号: 0253-2239(2010)06-1739-06

基于图形化生长纳米氧化锌场致发射阴极阵列的研究

林志贤 郭太良 张永爱 覃华芳

(福州大学物理与信息工程学院,福建福州 350002)

摘要 采用光刻技术在覆盖有氧化锌(ZnO)薄膜的 ITO 玻璃片衬底上实现图形化生长,结合水热法在衬底上制备 出结构完整、排列一致的 ZnO 矩形和圆环型单元阵列。在图形化的基础上二次生长 ZnO 纳米锥阵列,锥长度最大 可达到 10 μm,远大于一次生长的长度,并且发现锥顶有很多精细的类似针状的纳米量级微细结构。分析了非图形 化、图形化一次以及图形化二次生长的 ZnO 纳米锥阵列的场致发射性能。使用图形化二次生长的 ZnO 纳米锥阴 极阵列制作了 12.7 cm(5 inch)的场发射显示器(FED),能实现全屏发光。实验结果表明,图形化二次生长的 ZnO 纳米锥阵列发射电流密度为最大,可达 0.6 mA/cm²,其开启场强为 2.5 V/μm。图形化生长 ZnO 纳米锥的方法是 一种能较好改善材料场发射性能的好方法,为寻求良好场发射性能材料的制备提供了一条有效的实验途径。 关键词 光电子学;ZnO 纳米材料;图形化生长;阴极阵列;场发射性能

中图分类号 TN305.8, TB321 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103006.1739

Study of the ZnO Nanomaterial Field-Emission Cathode Array Based on Graphical Growth

Lin Zhixian Guo Tailiang Zhang Yong'ai Qin Huafang

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

Abstract Graphical growth was realized by the use of lithographic technology on the ITO glass substrate covered with zinc oxide (ZnO) thin film. Rectangular and circle ZnO arrays which had integrated structure and orderly arrangement were prepared on substrate by hydrothermal method. The ZnO nanocone arrays were secondarily grown based on graphical once growth. The maximum length was 10 μ m. Its length was far longer than the length which was grown by once growth. And many needle-like micro-structures of nano scale were found on the tip of nanocone. The field emission performance of ZnO nanocone arrays which had been prepared by non-graphical, graphical once growth and graphical secondary growth were analyzed. A 12.7 cm (5 inch) size FED was fabricated by using the ZnO nanocone cathode array. And it can realize full-screen light emitting. The experimental results showed that the emission current density of ZnO nanocone by graphical secondary growth was the greatest. Its emission current density was 0.6 mA/cm² and its turn-on field was 2.5 V/ μ m. The graphical growth of ZnO nanocone was a feasible method for improving field emission properties. The results provided an effective experimental method for preparing good field emission performance material.

Key words optoelectronics; ZnO nanomaterial; graphical growth; cathode array; field-emission performance

1 引 言

场致发射显示技术发展于 20 世纪 80 年代,凭 着具有亮度高、响应速度快、视角大和色彩逼真、节 能环保等方面的优越竞争力而即将成为新一代平板 显示器^[1~4]。场致发射阴极阵列是整个场发射显示器(FED)的核心。碳纳米管被认为是一种理想的场

收稿日期: 2009-06-30; 收到修改稿日期: 2009-07-22

基金项目:国家 863 计划(2005AA303G10)、福建省教育厅资助重点项目(JA09003)、福建省科技重大专项(2004HZ01-2) 和福建省科技三项经费(2006F5061)资助课题。

作者简介:林志贤(1975—),男,博士研究生,副教授,主要从事 FED 显示器、信息显示技术和纳米场发射材料等方面的 研究。E-mail: lzx2005000@163.com

导师简介:郭太良(1963—),男,研究员,博士生导师,主要从事 FED 显示器和信息显示技术等方面的研究。 E-mail: gtl@fzu. edu. cn 致发射体,利用它制作的场致发射阴极,具有电子逸 出功低、发射电流大、工作电压低和寿命长等优点; 但在大尺寸阴极制作过程中,难干保证碳纳米管取 向的一致性,导致电子发射的不均匀性。因此将研 究转向一些具有良好场发射性能的发射材料开发 上。ZnO具有宽的直接带隙和高的激子结合能,它 在光电器件、传感器件、压电器件和声光器件等方面 具有潜在的应用,备受关注。ZnO 是一种重要的功 能材料,有着许多优良的性能,在化工、电子和微纳 器件等领域有着广泛的潜在用途[5~7]。近年来, ZnO的高质量薄膜和低维纳米结构的制备和生长 机理的研究成为活跃的领域[8~13]。作为场发射电 子材料,相对于碳纳米管来说,ZnO纳米结构场发 射性能的研究还比较少。ZnO 作为一种宽带系材 料,几乎具有场发射阴极所要求的所有性质:良好的 化学与热稳定性、高的熔点和热导率、小的介电常 数、大的载流子迁移率和高的击穿电压,特别是电子 亲合势很小甚至是负值。很小或负的电子亲合势能 使电子易于或自发地逸出表面;高热导率保证了场 发射显示器件在运行时所产生的热量能及时散发; 宽的带隙能满足在高温强辐射环境中工作的要求; 化学稳定性为器件在低真空环境下运行提供了可能 性;大的击穿场强和高的载流子迁移率,则能使发射 体以高响应速度在强电场作用下以大电流发射;另 外可以通过掺杂等手段使材料的性能进一步优化。

为了达到场发射平板显示器高清晰、高分辨的 要求,必须能够实现场发射阴极材料的图形化,以高 密度图形化阵列单元作为场发射像素,最终借助矩 阵选址方式达到图像和数字高分辨显示的要求。场 发射阴极材料的图形化生长己成为当前研究的热 点^[14],利用 ZnO 纳米材料制作 FED 电子发射阴极 的研究也有不少报道^[15~17]。因此,用图形化生长的 ZnO 纳米材料作为阴极材料,进行了场致发射性质 的研究。

2 实 验

2.1 图形化生长机制

采用衬底图形化生长机制制备 ZnO 阵列,其制 备工艺比较简单,阵列单元的密度和长出材料的直 径主要取决于衬底图形的大小、衬底表面的颗粒大 小及光刻技术的高低。随着光刻技术的提高,可以 在图形上制备所需的 ZnO 纳米阵列,为高分辨场发 射平板显示提供有效的阴极材料。

在涂覆有 ZnO 薄膜的 ITO 玻璃片上将 ZnO 薄

膜图形化,然后在图形上生长 ZnO 纳米结构,其生长 过程遵循水热法生长材料的机理。其工作原理如下:

1)在 ITO 玻璃片上制备一层 ZnO 薄膜,这层 薄膜为生长 ZnO 纳米材料提供了种子层;

2)在硝酸锌和六次甲基四胺溶液中的生长基元 [Zn(OH)₄]²⁻,通过对流方式在种子层上沉积下 来,之后该生长基元之间通过一系列的脱水、吸附和 结晶等反应,并按照种子层的晶相结构生长,从而结 合成具有一定结构的基团,由此通过生长基元的不 断结合形成的基团或晶核最终形成 ZnO 晶粒。

基于上述原理,先在 ITO 玻璃片上用溶胶-凝胶 的方法制备一层 ZnO 薄膜作为生长 ZnO 纳米结构的 种子层,然后用匀涂的方法将感光胶(RFJ-220 苏州 瑞红)均匀的涂覆在 ZnO 薄膜上,通过光刻技术在 ZnO 薄膜上实现图形化,并结合水热法生长工艺在图 形上制备出 ZnO 阵列。通过合理的控制温度、时间 等生长参数,使 ZnO 纳米材料很好地在图形上生长。

2.2 图形化生长 ZnO 纳米锥阵列

具体实验工艺流程如图1所示。

1)准备好面积为 3.0 cm×3.0 cm 的 ITO 玻璃 片作为衬底,将 ITO 玻璃片清洗并吹干;

2)用溶胶-凝胶的方法在 ITO 玻璃片上制备一 层 ZnO 薄膜;

3)在 ZnO 薄膜上也是用匀涂的方法制备一层 感光胶,将感光胶膜放入烘箱中烘干,升温速度是 2℃/min,在90℃下保温30 min,随炉冷却后取出;

4)用曝光机(URE_200A 型紫外深度光刻机) 通过光刻技术在 ZnO 薄膜上进行曝光,曝光时间为 2 s,然后将曝光后的 ZnO 薄膜进行显影、漂洗;

5)通过该工艺流程在 ZnO 薄膜上制备出所需 要的图形。在实验中按照该流程工艺得到的成品衬 底是包含类矩形和圆环型两种单元图案的阵列,如 图 2 所示。



图 1 图形化制备 ZnO 阵列的工艺流程图 Fig. 1 Process flow chart of graphical preparation of ZnO arrays



图 2 光刻技术制备的图形。(a)矩形;(b)圆环型 Fig. 2 Graph prepared by lithography. (a) rectangular; (b) circle

由图 2 可以观察到用该方法制备出来的图形阵 列非常规整,图案清晰可见,圆环型直径为 100 μm, 类矩形面积为 20 μm×60 μm。在这样的图形上用 水热法生长取向性很好的 ZnO 纳米锥阵列。

将 3×10⁻³ mol 硝酸锌和 6×10⁻³ mol 六次甲基 四胺溶于纯水中,搅拌,待溶质完全溶解后倒入反应 釜中,将图形化 ZnO 薄膜的 ITO 玻璃片放入反应釜 中,涂覆有 ZnO 薄膜的 ITO 玻璃片朝下悬浮于溶液 中。然后将反应釜放入烘箱中,升温,在100 ℃下保 温 6 h。反应结束后,随炉冷却,取出反应釜,并从反 应釜中取出衬底。发现衬底上覆盖有一层白色物质, 将衬底放入纯水中漂洗,烘干,待表征。

用 SEM 观察长有材料的衬底,发现只有在图 形上才会有 ZnO 纳米锥,而图形以外就没有 ZnO 纳米锥,如图 3 所示。从图中可以看到 ZnO 纳米锥 在图形中的生长取向性非常好,ZnO 纳米锥的长度 约为 1 μm,顶端直径小于 50 nm。在图形上制备 ZnO 纳米锥既可以控制其生长密度,又有纳米级尖 端结构,有利于提高 ZnO 纳米材料的场致发射性 能。在实验中改变反应温度、反应时间后,ZnO 纳 米锥的长度、直径也随之改变,反应温度越高、反应 时间越长,ZnO 纳米锥的长度也随之增加,直径也 在增加。



图 3 图形上生长 ZnO 纳米锥阵列的 SEM 图片 Fig. 3 SEM picture of graphical growth of ZnO nanocone arrays

2.3 图形化二次生长 ZnO 阵列

由前述可知,采用水热法制备的 ZnO 阵列,由 于采用一次生长的方法,因此制备出 ZnO 阵列的长 度都很短,约为 50~2000 nm,这样长度的材料不利 于提高场致发射性能,如果可以制备出面积更小的 图形单元,再使 ZnO 纳米锥的长度加长,这将有利 于提高场发射的性能。所以可以采用二次生长的方 法来制备 ZnO 纳米锥阵列。

在实验中,生长 ZnO 阵列所用基片的清洗、 ZnO 薄膜的制备及图形化的制备都和前面介绍的 一样,所用到的原材料也是硝酸锌和六次甲基四胺。 第一次生长 ZnO 阵列所用到硝酸锌和六次甲基四 胺的浓度较高,待反应结束后,将基片从反应釜中取 出时,可看到基片上覆盖一层厚厚的白色物质,将该 基片用纯水漂洗、烘干。然后进行二次生长,配制的 硝酸锌和六次甲基四胺溶液,其浓度比第一次的小, 将经过第一次生长后的基片再重新放入溶液中进行 第二次生长,待反应结束后,将该基片取出用纯水漂 洗、烘干。

图 4(a)为经过二次生长后圆环的 SEM 照片。 从图中可以明显的看到,经过二次生长后的圆环就 像一个个的轮胎,立体感很强。而只经过一次生长 的圆环就没有这样的立体感,因此可以说明 ZnO 阵 列在经过二次生长之后,其长度明显增加。图 4(b) 是图形化二次生长 ZnO 纳米锥的高倍 SEM 图片, 从图片可以看出经过二次生长后 ZnO 锥的直径和 长度比一次生长的要长得多。二次生长后的 ZnO 纳米锥的平均长度为 3 μm,而长在基片中间的 ZnO 纳米锥的平均长度为 3 μm,而长在基片外围的 ZnO 纳米锥的长度则比较长,为 4~5 μm,有些则更长, 观察到的 ZnO 锥的最大长度可达 10 μm。同时还 可以清晰地看到锥的顶端有很多精细类似针状的结 构,针的平均长度和直径为几个纳米,这样的结构将 有利于提高场致发射的性能。



图 4 ZnO 纳米锥 SEM 图片。(a)图形化二次生长后圆环图片;(b)高倍的图片

Fig. 4 SEM pictures of ZnO nanocone. (a) circle picture after graphical secondary growth; (b) high magnification picture

3 实验结果与讨论

实验测试了非图形化、图形化一次以及图形化 二次生长的 ZnO 纳米锥阵列的场致发射性能,并对 实验结果进行了分析讨论。

3.1 场发射测试装置及评价参数

采用由沈阳天成真空技术有限公司生产的场致 发射测试系统进行场发射性能测试,图5所示是场 发射测试示意图。首先在 ITO 玻璃片上印刷一层 荧光粉作为阳极屏,然后将长有 ZnO 阵列的 ITO 玻璃片作为阴极屏,将阳极屏和阴极屏组装成一个 简单的二极管结构,阴阳极屏之间采用薄玻璃片作 为隔离子,其厚度为 550 μm。将组装好的二极管放 置于真空腔体中,接好正负极后,对真空腔体进行抽 真空,当真空度达到 3×10⁻⁴ Pa 后,对屏施加电压, 在一定的电场下,ZnO 阴极就会发射电子,该电子 以一定的能量轰击荧光屏,激发荧光粉发光。导电 荧光屏阳极的作用在于收集场发射电子形成电流, 同时也显示阴极材料发射电子的光斑像、密度分布 以及亮度变化等信息。这些信息反映了电子发射的 状态,如电子发射的均匀性、可靠性和稳定性等。这 里荧光屏上的电子发射像由高分辨率的照相系统从 测试装置真空室的窗口拍摄,利用安捷伦数字万用 viewing window



图 5 场发射测试示意图 Fig.5 Schematic diagram of field emission test

表(型号:34401A)进行 *I*-V 特性曲线测量,通过曲线可以了解 ZnO 阴极的场致发射性能。

评价材料场致发射特性的性能参数,主要包括 开启电场、阈值电场、场发射电流密度、场发射电流 稳定性、场发射电子的能量分布和场发射电子光斑 分布等^[18]。

3.2 图形化生长 ZnO 阵列的场致发射性能

图 6 所示是 ZnO 纳米锥分别经过一次生长、图 形化生长和图形化二次生长后场发射的 *I*-V 曲线 图。从该曲线图可以看出,在图形上生长 ZnO 纳米 锥的电流密度(图中1 # 曲线)明显比非图形化生长 的 ZnO 纳米锥的要大,在图形上生长 ZnO 纳米锥 的电流密度最大可达到 0.4 mA/cm²,而在非图形 上生长 ZnO 纳米锥的电流密度(图中 2 # 曲线)最大 可达到 0.2 mA/cm²。其开启场强为 2.5 V/μm,也 比非图形化生长的 ZnO 纳米锥的要小。经过分析, 认为这是因为在基片上整面生长的 ZnO 纳米锥由 于密度很大,因而电子发射时会产生屏蔽作用,从而 导致电流密度降低。而在图形上生长的 ZnO 纳米锥 程由于图形之间有一定的间隔,而且 ZnO 纳米锥汉 是在一定面积的范围内生长的,所以 ZnO 纳米锥的



图 6 ZnO纳米锥在一次生长、图形化一次生长 及二次生长的 I-V曲线图

Fig. 6 I-V curve diagram of once growth, graphical once growth and secondary growth of ZnO nanocone

密度会比整面生长的要小很多,因而电流密度也会 随之增加。图形化制备纳米阵列对于提高场发射性 能有很大的帮助,随着光刻技术的发展,相信在不久 的将来就可以制备出面积更小的图形,在图形上制 备出来的纳米阵列密度将会达到要求,纳米阵列场 致发射性能将会得到很大的提高。

从该曲线图,还可以看到图形化二次生长(图中 1 # 曲线)的 ZnO 纳米锥阵列的场发射电流密度远 高于一次生长(图中 2 # 曲线)及图形化一次生长 (图中 3 # 曲线)后的电流密度,其最大电流密度可 达到 0.6 mA/cm²。图形化二次生长的开启场强为 2.5 V/μm。从图形化二次生长 ZnO 纳米锥阵列的 SEM 图片,可以看到该 ZnO 纳米锥的长度明显高 于经过一次生长的长度,有些 ZnO 纳米锥阵列的长 度甚至可达到 10 μm,而且从 SEM 图片,还可以看 到每根 ZnO 纳米锥的顶端都有很多类似针状的精 细结构。所有这些原因都导致了 ZnO 纳米锥阵列 场发射电流密度的提高。

图 7 为一次图形化生长 ZnO 纳米锥的 Fowler-Nordheim(F-N)曲线图。该 F-N 曲线分两段:直线 部分和非直线部分。在高电场区域,用金属场致发 射理论推导出来的场增强因子 β 为 5642,该场强因 子较大,所以其电流密度也较大。





图 8 所示为 ZnO 纳米锥图形化二次生长的 F-N 曲线图。该 F-N 曲线也是分两段:直线部分和非 直线部分。在高电场区域,用金属场致发射理论推 导出来的场增强因子 β 为 6230,该场强因子较大, 所以其电流密度也较大。这也进一步证明了经过图 形化二次生长的 ZnO 纳米锥阵列具有更好的场发 射性能。

3.3 显示效果

图 9 为图形化二次生长 ZnO 纳米锥 FED 发光





效果图。从图中可以看出,显示屏实现了发光显示, 从显示照片看发光均匀性良好。为了进一步提高发 光性能,将进一步对 ZnO 纳米锥阴极阵列长度的均 匀性、阴极尖锥的一致性、阳极板与阴极板间隙的一 致性、荧光粉厚度的均匀性等因素进行更深入的研 究,以期获得更好的实验结果。



图 9 12.7 cm (5 inch)ZnO 纳米锥阴极阵列 FED 发光照片 Fig. 9 Light-emitting photo of the 12.7 cm (5 inch) ZnO nanocone cathode array FED

4 结 论

采用光刻技术成功的在覆盖有 ZnO 薄膜的 ITO 玻璃片衬底上实现图形化,并结合水热法在衬 底上生长 ZnO 矩形和圆环型单元阵列,所制备出的 单元阵列结构完整,排列一致。在图形化的基础上 二次生长 ZnO 纳米锥阵列,制备出高长度的 ZnO 纳米锥阵列。分析比较了在非图形上和图形上生长 纳米锥的场致发射性能,同时研究了在图形上经过 二次生长后纳米锥的场致发射性能。利用图形化二 次生长 ZnO 纳米锥阵列作为场发射显示器的发射 阴极,实现了全屏发光显示。研究结果表明:经过图 形化二次生长的纳米锥的场致发射性能最好,其最 大的发射电流密度达到 0.6 mA/cm²,高于图形化 一次生长和非图形化一次生长的电流密度,其开启 场强为 2.5 V/μm,为提高场致发射材料的发射性

报

能提供了一条有效的实验途径。

参考文献

1 Lin Zhixian, Guo Tailiang. Study of the triode structure tetrapodlike nano-material ZnO field emission display[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(2): 500~505

林志贤,郭太良. 三极结构四针状纳米 ZnO 场致发射显示器的研 究[J]. 光学学报, 2009, **29**(2): 500~505

- 2 Lin Zhixian, Guo Tailiang, Hu Liqin *et al.*. Tetrapod-like ZnO nanostructures serving as cold cathodes for flat panel displays[J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(10): 5531~5534 林志贤,郭太良,胡利勤等.四角状氧化锌纳米材料的场致发射 平板显示器[J]. 物理学报, 2006, 55(10): 5531~5534
- 3 Lin Zhixian, Lin Yunying, Guo Tailiang. The image processing and display control technology of printable field emission display [J]. J. Optoelectronics Laser, 2007, 18(2): 140~143
 林志贤,林韵英,郭太良. 印刷型 FED 图像处理与显示控制技术 [J]. 光电子 激光, 2007, 18(2): 140~143
- 4 Lin Zhixian, Liao Zhijun, Guo Tailiang. Larger screen FED video display system [J]. Chinese J. Liquid Crystals and Displays, 2005, 20(5): 440~445

林志贤,廖志君,郭太良.大屏幕 FED 集成驱动电路的研制[J]. 液晶与显示,2005,**20**(5):440~445

- 5 Dongliang Tao, Weizhong Qian, Yi Huang et al. A novel lowtemperature method to grow single-crystal ZnO nanorods[J]. J. Crystal Growth, 2004, 271(3~4): 353~357
- 6 Yun-Ju Lee, Thomas L. Sounart, David A. Scrymgeour *et al.*. Control of ZnO nanorod array alignment synthesized via seeded solution growth[J]. J. Crystal Growth, 2007, **304**(1): 80~85
- 7 Huang Taohua, Zhou Shengming, Teng Hao et al.. Structural and optical characteristics of ZnO films on LiGaO₂ substrate[J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(7): 1420~1424 黄涛华,周圣明,滕 浩等. LiGaO₂ 衬底上 ZnO 外延膜的结构 与光学特性[J].光学学报, 2008, 28(7): 1420~1424
- 8 Liu Yaodong, Zhao Lei. Preparation of ZnO thin films by pulsed laser deposition[J]. Chinese J. Lasers, 2007, 34(4): 534~537

刘耀东,赵 磊.脉冲激光沉积法制备氧化锌薄膜[J].中国激 光,2007,**34**(4):534~537

9 Chen Chuanxiang, Qi Hongxia. Influence of annealing on ZnO films and ZnO/p-Si heterojunctions [J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(7): 1411~1414 陈传祥,齐红霞. 退火对 ZnO 薄膜晶体结构和 ZnO/p-Si 异质结

光电性质的影响[J]. 光学学报, 2008, **28**(7): 1411~1414

- 10 Xianming Hou, Feng Zhou, Bo Yu et al.. Superhydrophobic zinc oxide surface by differential etching and hydrophobic modification [J]. Mat. Sci. Engng. A, 2007, 452: 732~736
- 11 Yoshie Ishikawa, Yoshiki Shimizu, Takeshi Sasaki et al.. Preparation of zinc oxide nanorods using pulsed laser ablation in water media at high temperature [J]. J. Colloid Interf. Sci., 2006, 300(2): 612~615
- 12 Liang Li, Shusheng Pan, Xincun Dou *et al.*. Direct electrodeposition of ZnO nanotube arrays in anodic alumina membranes[J]. J. Phys. Chem. C, 2007, 111(20): 7288~7291
- 13 J. H. Lee, I. C. Leu, M. H. Hon. Substrate effect on the growth of well-aligned ZnO nanorod arrays from aqueous solution [J]. J. Crystal Growth, 2005, 275: 2069~2075
- 14 Yong Huang, Ke Yu, Ziqiang Zhu. Synthesis and field emission of patterned ZnO nanorods [J]. Current Appl. Phys., 2007, 7(6): 702~706
- 15 Niranjan S. Ramgir, Dattatray J. Late, Ashok B. Bhise *et al.*. ZnO multipods, submicron wires and spherical structures and their unique field emission behavior [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(37): 18236~18242
- 16 Kaibo Zheng, Haoting Shen, Jinglei Li *et al.*. The fabrication and properties of field emission display based on ZnO tetrapodliked nanostructure[J]. *Vacuum*, 2008, 83(2): 261~264
- 17 Jing Chen, Wei Lei, Weiqiang Chai et al.. High field emission enhancement of ZnO-nanorods via hydrothermal synthesis [J]. Solid-State Electron., 2008, 52(2): 294~298
- 18 Feng Xu, Ke Yu, Qiong Li et al.. Two-dimensional growth and field emission properties of ZnO microtowers [J]. J. Phys. Chem. C, 2007, 111(11): 4099~4104