

doi: 10.3788/gzxb20154402.0216001

纳米金刚石掺混纳米氧化锌的场发射特性

杨延宁¹, 张志勇², 闫军锋², 李伟霞¹, 张富春¹, 刘巧平¹, 崔红卫¹

(1 延安大学 物理与电子信息学院, 延安 716000)

(2 西北大学 信息科学与技术学院, 西安 710127)

摘 要: 利用水热法制备了菊花状的氧化锌纳米棒, 并进行表征, 将纳米氧化锌掺入纳米金刚石中配制电泳液, 超声分散后电泳沉积到钛衬底上, 再经热处理后进行场发射特性的测试。结果表明: 未掺混的金刚石阴极样品的开启电场为 $7.3 \text{ V}/\mu\text{m}$, 在 $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的电场下, 场发射电流密度为 $81 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 掺混后阴极样品的场发射开启电场降低到 $4.7 \sim 6.0 \text{ V}/\mu\text{m}$, 在 $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ 电场下, 场发射电流密度提高到 $140 \sim 158 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。原因是纳米 ZnO 掺入后, 增强了涂层的电子输运能力、增加了有效发射体数目, 提高了场增强因子 β , 而金刚石保证了热处理后涂层与衬底的良好键合, 形成了欧姆接触, 降低了场发射电流的热效应。场发射电流的稳定性随掺混 ZnO 量的增加而下降, 要兼顾场发射电流密度及其稳定性, 适量掺入 ZnO 可有效提高纳米金刚石的场发射性能。

关键词: 表征; 场发射特性; 水热法; 纳米金刚石; 氧化锌纳米棒; 掺混; 键合

中图分类号: O462.4; TN383+.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2015)02-0216001-4

Field Emission Characteristics of Nano-zinc Oxide Mixed Nano-diamond

YANG Yan-ning¹, ZHANG Zhi-yong², YAN Jun-feng², LI Wei-xia¹,
ZHANG Fu-chun¹, LIU Qiao-ping¹, CUI Hong-wei¹

(1 College of Physics & Electronic Information, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

(2 College of Information Science & Technology, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract: Chrysanthemum-like Zinc Oxide (ZnO) nanorods was fabricated and characterized by hydrothermal route, the diamond was mixed to prepare electrophoretic fluid. After electrophoretic fluid was dispersed by ultrasonic cleaning machine, the coatings were deposited on titanium substrates. Field emission characteristics were tested after heat treatment. Results show that turn-on field of undoped diamond cathode is $7.3 \text{ V}/\mu\text{m}$ and field emission current density is $81 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ when electric field is set at $20 \text{ V}/\mu\text{m}$, while the doped samples show low turn-on field of $4.7 \sim 6.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ and high field emission current density of $140 \sim 158 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. The reason is that after the interfusion of nano-ZnO, the electron transport capacity of coating is enhanced, the number of effective emitters increase and field enhancement factor β is improved. Because of diamond, the good bonding between coating and substrate is guaranteed after heat treatment and ohmic contact is formed, which reduces the thermal effect of field emission current. The stability of field emission current declines with the increasing amount of mixed ZnO. Both field emission current density and its stability should be considered, so mixing an appropriate amount of ZnO with nano-diamond can effectively improve field emission characteristics.

Key words: Characterization; Field emission characteristics; Hydrothermal route; Nano-diamond; ZnO nanorods; Mixed; Bonding

OCIS Codes: 160.4236; 160.6000; 180.5810; 180.7460; 250.1500

基金项目: 延安大学博士科研启动基金(No. YD 2010-04)、延安大学重点科研基金(No. YDZD 2011-01)、2012 年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(No. 201210719026)、2014 年延安大学研究生教育创新计划项目和 2014 年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(No. 201410719023)资助

第一作者: 杨延宁(1969-), 男, 教授, 博士研究生, 主要研究方向为场发射平板显示技术。Email: yayyn@163.com.

导师(通讯作者): 张志勇(1957-), 男, 教授, 博导, 主要研究方向为电子材料。Email: zhangzy@nwwu.edu.cn.

收稿日期: 2014-06-12; **录用日期:** 2014-10-14

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

金刚石具有高硬度、高热导率、高电阻率、宽禁带、高载流子迁移率和低介电常量等特性,其表面的负电子亲和势(Negative Electron Affinity, NEA)特征使其成为平板显示器件理想的场致发射冷阴极材料^[1-2]. 金属钛具有作为阴极衬底所要求的基本特性,金刚石可与钛在高温下键合反应而形成欧姆接触,因而可以选择钛作为阴极衬底. 此外,掺杂金刚石薄膜具有良好的电子输运特性^[3]. 纳米金刚石的场发射电流稳定、均匀,但与其他场发射材料相比,发射电流偏低,外加电压偏高. 自从 Ijima 发现碳纳米管以来^[4],具有高长径比、高强度、高韧性、良好导热性的准一维纳米材料的场发射材料逐渐成为研究的热点^[5-7],宽禁带半导体纳米氧化锌(ZnO)就是其中之一. 作为场发射材料,与金刚石阴极相比,纳米 ZnO 阴极的开启电压低、发射电流密度大^[8-9]. 本文采用水热法制备氧化锌纳米棒,它的菊花状花瓣具有准一维的纳米结构. 将这种材料沉积在钛衬底上可以获得比较大的发射电流,但 ZnO 与钛衬底的粘结不良,通电测试后 ZnO 发射体很快就会失效. 对场发射显示器(Field Emission Display, FED)来说,阴极材料和衬底的键合是保持稳定的场发射电流、器件高可靠性和寿命长的重要条件^[10]. 本文采用水热法制备了菊花状的 ZnO 纳米棒,将它与纳米金刚石掺混后电泳沉积在钛衬底上,再经热处理后测试其场发射特性,分析了掺混材料的场发射机理.

1 实验

1.1 纳米 ZnO 发射体材料的制备

将氢氧化钠溶液滴入盛有醋酸锌溶液的反应釜中,一边滴入,一边搅拌,其中, $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}] = 14/1$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/L}$,然后放入烘箱内,在 200°C 的温度下反应 12 h,反应结束后,有白色产物析出,这就是氧化锌晶体,将之烘干保存备用^[11].

1.2 金刚石掺混纳米 ZnO 阴极的制备

在电泳沉积之前对衬底钛片进行打磨和抛光、洗涤剂清洗、超声清洗、去离子水冲洗等工艺^[12].

电泳液配方:异丁醇 40 mL、碘 5 mg、丙酮 1 mL、去离子水 2 mL,样品 1 纳米金刚石 20 mg,样品 2 纳米氧化锌 20 mg,样品 3、4、5 是在样品 1 的基础上分别掺混水热法制备的 5 mg、15 mg、20 mg 的纳米氧化锌.

将配制好的电泳液充分搅拌后进行超声分散,超声分散时间为 60 min,温度为 50°C . 然后通过电泳法沉积阴极样品,电泳仪极板间距为 1 cm,电泳电压为 30 V,电泳时间 1 min. 采用热丝化学气相沉积(Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HFCVD)对沉积的样品进行热处理,处理温度为 800°C ,处理时间为

10 min. 在场发射测试仪中,以涂有 ITO 透明导电薄膜的玻璃片作为阳极,以制备的样品为阴极,两极间距大约为 $150 \mu\text{m}$. 当真空度到达规定的数值时,就可以在两极间加电场测试^[13-14].

2 结果与讨论

2.1 水热法制备纳米 ZnO 的表征

图 1 为水热法制备的 ZnO 纳米材料的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)图. 可以看出制备的 ZnO 纳米棒呈现菊花状形貌,纳米棒长度约为 $6.0 \sim 9.0 \mu\text{m}$,直径约为 $100 \sim 250 \text{ nm}$,花冠结构的直径约为 $8 \sim 16 \mu\text{m}$.

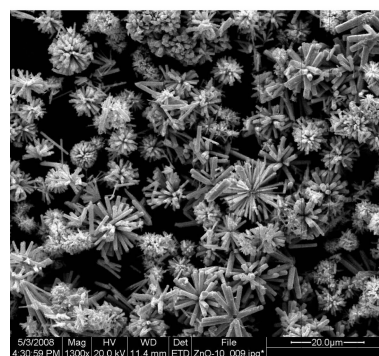


图 1 水热法制备的 ZnO 纳米棒的 SEM 图

Fig. 1 SEM micrograph of ZnO nanorods fabricated by hydrothermal synthesis

图 2 为水热法制备的 ZnO 纳米材料的 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图,图谱中的各衍射峰与 PDF 卡片中 ZnO 的特征峰很接近,位于 2θ 为 31.2° 和 36.5° 处两个主要的衍射峰分别对应六方纤锌矿结构 ZnO 的(100)和(101)晶面,(101)谱峰强度最高,强的衍射峰说明所制备的纳米 ZnO 材料具有良好的结晶特性,ZnO 纳米棒有明显的(101)生长趋势,图中其他次要衍射峰也都与六方纤锌矿结构 ZnO 的晶面特征衍射有关,样品的 XRD 谱峰中没有发现其他杂质衍射峰,表明所制备的白色粉末是具有六方纤锌矿结构的

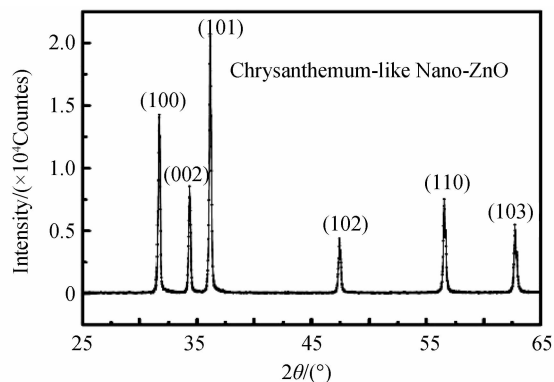


图 2 水热法制备的 ZnO 纳米棒的 XRD 图

Fig. 2 XRD diagram of ZnO nanorods fabricated by hydrothermal synthesis

ZnO 纳米晶.

2.2 纳米金刚石掺混纳米 ZnO 的阴极形貌

将电泳沉积的各样品热处理后,发现只有样品 2 表面有些疏松,其他样品表面致密.样品 1 和样品 2 表面相对均匀,样品 3、4、5 表面出现不同程度的突起,缺陷增加^[15],构成了不规则晶粒阵列.图 3 为热处理后样品 1、2、3 的表面涂层的 SEM 形貌图,烧结以后,涂层表面的发射体不易脱落,表明涂层与衬底的粘结得到了增强^[16].

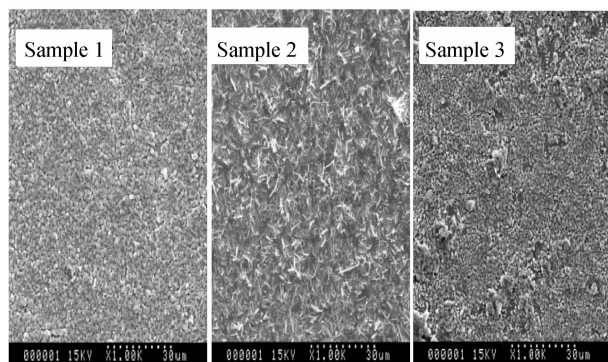


图 3 热处理后的样品涂层 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of sample coating after heat treatment

2.3 场发射特性测试结果与分析

图 4 是金刚石掺混纳米 ZnO 阴极的场发射特性

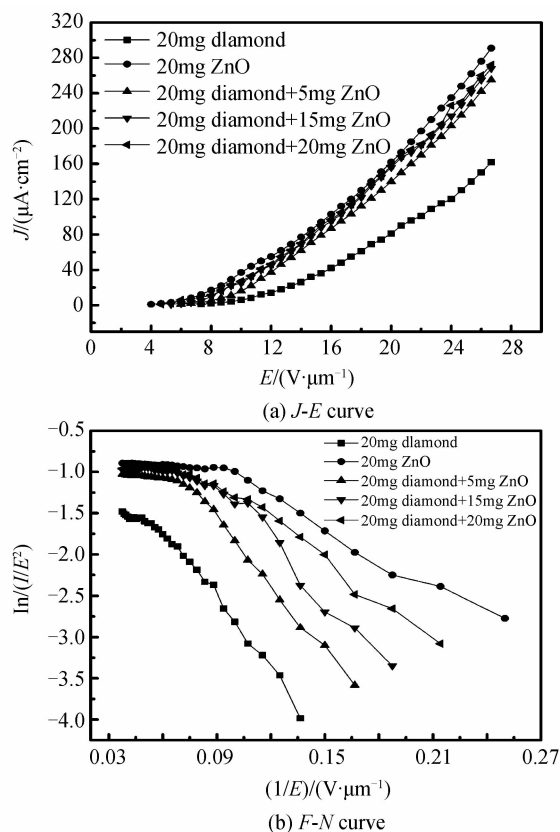


图 4 金刚石掺混纳米 ZnO 阴极的场发射特性
Fig. 4 Field emission properties of nano-ZnO mixed diamond cathode

曲线,从图 4(a)可以看出,未掺混的金刚石阴极样品 1 的开启电场为 $7.3 \text{ V}/\mu\text{m}$, 阈值电场为 $22 \text{ V}/\mu\text{m}$, 在 $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的电场下,场发射电流密度为 $81 \mu\text{A}/\text{cm}^2$;掺混后各阴极样品的场发射开启电场降低到 $4.7 \sim 6.0 \text{ V}/\mu\text{m}$, 阈值电场降低到 $16.2 \sim 17.3 \text{ V}/\mu\text{m}$, 在 $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ 电场下,场发射电流密度提高到 $140 \sim 158 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 随着掺混 ZnO 量的增加,开启电压降低,发射电流密度增大.从图 4(b)可以看出,各样品 F-N 特性曲线接近直线,表明电子发射为场致发射^[17],而且也可以看出随着掺混 ZnO 的增加,场增强因子变大.

除了开启电场、阈值电场和发射电流密度以外,发射电流的稳定性与均匀性也是衡量场发射特性的重要指标^[18],图 5 是各样品的发射电流与持续工作时间的关系曲线,测试是在外加电场 $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、真空度 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的条件下进行的.从图中可以看出,未掺混纳米 ZnO 的阴极样品 1 的场发射电流稳定性最好,完全由 ZnO 纳米棒制备的阴极样品 2 的稳定性最差,电流衰减很快,掺混 15 mg 和 20 mg 纳米 ZnO 后的阴极样品 4、5 的稳定性也比较差,掺混 5 mg ZnO 阴极样品 3 的稳定性较好.

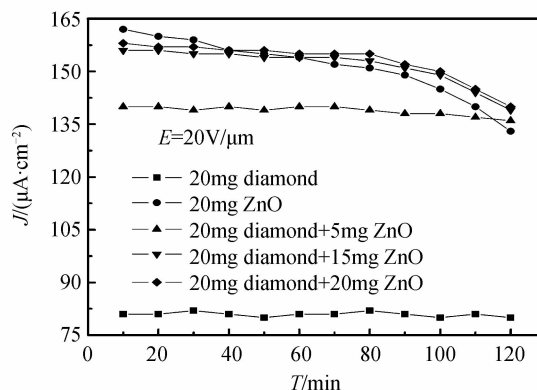


图 5 场发射电流的稳定性

Fig. 5 The stability curve of emission currents

综合考虑,掺混 5mg ZnO 纳米棒的金刚石阴极样品 3 的场发射性能最好.未掺混纳米 ZnO 时,热处理后金刚石阴极表面形成钛-碳化钛-金刚石的层状结构^[19],涂层表面会出现大量金刚石颗粒交叠覆盖的情况,由于金刚石颗粒自身的导电性较差^[20],造成电子难以运输到达表面,所以开启电场较高,场发射电流密度较低^[21].掺混 ZnO 纳米棒以后,热处理使金刚石和衬底钛发生键合反应生成 TiC,形成欧姆接触;ZnO 与金刚石被镶嵌在 TiC 网络中,由于 TiC 和 ZnO 自身的导电性比较好,这使得涂层整体的电子运输能力提高^[22],同时 ZnO 纳米棒本身就是良好的场致电子发射材料^[23],总体看来,涂层中有效发射体的数目增加(ZnO 纳米棒和纳米金刚石都是发射体).此外,热键合形成的涂层网络状结构、ZnO 纳米棒的嵌入、杂质以及缺陷等等都增大了场增强因子 β ,有助于增强场电子发

射^[16]. 由于涂层整体电子输运能力增强, 发射体的接触电阻减小, 热效应减弱, 从而使发射体的老化减缓, 阴极样品发射电流的稳定性提高. 但掺入过量的 ZnO 纳米棒后, 涂层过厚, 涂层与衬底的键合变差, ZnO 容易脱落, 而且一些大尺度的 ZnO 花瓣距离间距过小, 加电测试时电流较大, 会使 ZnO 纳米棒快速烧蚀掉, 造成发射电流不稳定、很快衰减导致阴极老化失效. 由于实验所制备阴极样品的成份比较复杂, 金刚石中还含有微量的石墨等杂质, 所以影响其场发射特性的机理也比较复杂^[24], 这个问题还有待进一步研究.

3 结论

利用水热法制备了氧化锌纳米晶, 并进行了表征与结构分析, 发现氧化锌呈菊花状, 将纳米氧化锌与纳米金刚石掺混配制成电泳液, 超声分散后电泳沉积到钛衬底上, 再经热处理后进行场发射特性的测试. 结果发现, 与未掺混的金刚石阴极样品相比, 掺混后的样品的开启电场下降、电流密度随掺混 ZnO 纳米棒的增多而增大, 但电流的稳定性却下降, 掺混 5mg ZnO 纳米棒的样品的场发射电流具有较好的稳定性. 掺混时要兼顾场发射电流密度及其稳定性, 适量的掺混可以有效提高纳米金刚石的场发射性能.

参考文献

- [1] GUANG R G, ITO TOSHIMICHI. Field emission characteristics of thin-metal-coated nano-sheet carbon films [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(7): 2455-2460.
- [2] WANG Tao, LI Rui-shan, PAN Xiao-jun, *et al.* Improvement of field emission characteristics of copper nitride films with increasing copper content [J]. *Chinese Physics Letter*, 2009, **26**(6): 066801.
王涛, 李瑞山, 潘晓军, 等. 随着铜含量的增加氯化铜薄膜场发射特性的改善 [J]. *中国物理快报*, 2009, **26**(6): 066801.
- [3] ROOS M, BARANAUSKAS V. Electron field emission from boron doped microcrystalline diamond [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(18): 7381-7386.
- [4] IJIMA S. Helical microtubes of graphite carbon [J]. *Nature*, 1991, **354**(7): 56-58.
- [5] WANG Feng-ge, LI Yu-kui, LU Wen-ke. Fabrication of groove shape cold cathode for enhancing field emission properties of carbon nanotube [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(4): 0423001.
王凤歌, 李玉魁, 卢文科. 增强碳纳米管场发射性能的沟槽形冷阴极制作 [J]. *光子学报*, 2014, **43**(4): 0423001.
- [6] LI C, DI Y, LEI W, *et al.* Field emission from injector-like ZnO nanostructure and its simulation [J]. *The Journal of Physics Chemistry C*, 2008, **112**(35): 13447-13449.
- [7] MA L A, GUO T L. Stable field emission from cone-shaped SnO₂ anorod arrays [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2008, **403**(19-20): 3410-3413.
- [8] YANG Z, ZHAO Q, QU Y, *et al.* Enhanced field emission from large scale uniform monolayer graphene supported by well-aligned ZnO nanowire arrays [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **101**(17): 173107.
- [9] SONG J, KULINICH S A, YAN J, *et al.* Epitaxial ZnO nanowire-on-nanoplate structure as efficient and transferable field emitter [J]. *Advanced Materials*, 2013, **25**(40): 5750-5755.
- [10] XIAO Jing, BAI Xin, ZHANG Geng-min. Field emission properties of well-ordered ZnO nanoneedle arrays [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(11): 7057-7062.
肖竞, 柏鑫, 张耿民. 整齐排列的氧化锌纳米针阵列的场发射性能 [J]. *物理学报*, 2008, **57**(11): 7057-7062.
- [11] YAN Jun-feng. Study on the preparation and microwave absorbing property of chrysanthemum-like ZnO nanowire clusters [D]. Xi'an; Northwest University, 2009.
闫军锋. 菊花状 ZnO 纳米线簇的制备及其吸波性能研究 [D]. 西安: 西北大学, 2009.
- [12] YANG Yan-ning. Study on key technologies of nano-diamond composite coating field emission [D]. Xi'an; Northwest University, 2010.
杨延宁. 纳米金刚石复合涂层场发射关键技术研究 [D]. 西北大学, 2010.
- [13] WADE T C. TEM study of nanostructured cold cathode diamond field emitter tips [D]. Vanderbilt University, 2011.
- [14] GRACIO J J, FAN Q H, MADALENO J C. Diamond growth by chemical vapor deposition [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, **43**(37): 374017.
- [15] LIN I N, CHEN Y H, CHENG H F. Modification of emission properties of diamond films due to surface treatment process [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, **9**(9-10): 1574-1581.
- [16] QIN Y, HU M. Field emission properties of electrophoretic deposition carbon nanotubes film [J]. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(17): 7618-7622.
- [17] YAN J K, CHANG L. Chemical vapor deposition of uniform and high-quality diamond films by bias-enhanced nucleation method [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **498**(1-2): 230-234.
- [18] ZHANG Chuan-ping. Several key problems in the preparation of field emission display devices [D]. Changchun; Jilin University, 2004.
张传萍. 场发射显示器件制备中的几个关键问题 [D]. 长春: 吉林大学, 2004.
- [19] ZHAI Chun-xue. Study on the technology process of Ti-based nano-diamond coating field emission cathode [D]. Xi'an; Northwest University, 2003.
翟春雪. 钛基纳米金刚石涂层场发射阴极工艺研究 [D]. 西安: 西北大学, 2003.
- [20] PFEIFFER R, KUZMANTY H, KNOLL P, *et al.* Evidence for trans-polyacetylene in nano-crystalline diamond films [J]. *Diamond & Related Materials*, 2003, **12**(3-7): 268-271.
- [21] KNOCK F A M, GARGUILO J M, NEMANICH R J. Direct correlation of surface morphology with electron emission sites for intrinsic anocrystalline diamond films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, **13**(4-8): 1022-1025.
- [22] ZHAI Chun-xue. Investigation on structure and property of nano-diamond coating field emission cathode [D]. Xi'an; Northwest University, 2008.
翟春雪. 纳米金刚石涂层场发射阴极结构与性能研究 [D]. 西安: 西北大学, 2008.
- [23] CUI Q Y, HUANG Y, ZHU Z Q. Synthesis and field emission of novel ZnO nanorod chains [J]. *Current Applied Physics*, 2009, **9**(2): 426-430.
- [24] QIAO L, WANG C, QU C Q, *et al.* First-principles investigation on the field emission properties of B-doped carbon nanotubes [J]. *Diamond & Related Materials*, 2009, **18**(4): 657-661.