

ZnO 纳米棒的图形化生长及其场发射特性*

常中坤^{1,2} 郁可^{2,†} 张永胜² 李立君^{1,2} 欧阳世翕³ 张清杰³ 王青艳² 朱自强²

(1 山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

(2 华东师范大学信息科学技术学院电子系, 上海 200062)

(3 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 介绍了用氢离子注入技术和阳极腐蚀方法在硼掺杂 p-(100)型硅晶片上制备图形化的纳米硅(SiNC)薄膜工艺,并在这种图形化衬底上成功生长了图形化的 ZnO 纳米棒. 场发射测试表明制备的 ZnO 纳米棒具有良好的场发射性能,即具有较低的开启电场和阈值电场,较高的发射点密度.

关键词: ZnO 纳米棒; 图形化生长; 场发射

PACC: 7970; 7280E; 6146

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0084-03

1 引言

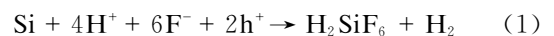
近年来,一维纳米材料如纳米线、纳米针、纳米棒及纳米带的场发射特性已引起人们的广泛注意. 其主要原因是一维纳米材料具有较大的纵横比和较小的顶端曲率半径,而这些几何特征对电子发射是非常有利的. 在过去几年,人们已用许多方法制备了碳纳米管并且对其场发射性能进行了深入研究^[1,2]. 但是,除了几何特征之外,发射体材料的热稳定性和环境惰性对场发射也是非常重要的^[3]. ZnO 作为一种宽禁带半导体材料,有较高的熔点、优良的化学稳定性以及较小的电子亲合势^[4,5]. 因此 ZnO 纳米结构的制备及场发射性也得到人们广泛研究^[6~9]. 实验结果显示 ZnO 纳米结构是一种可替代碳纳米管的新型场发射阴极材料,在平板显示器领域具有广阔的应用前景. 为了实现 ZnO 纳米材料在平板显示器上的实际应用,材料生长的位置、方向性及其形貌的精确控制非常必要. 在本文中,我们用氢离子注入技术和阳极腐蚀方法制备了图形化的 SiNC 衬底,并且在这种衬底上成功生长了 ZnO 纳米棒,最后对其场发射性能进行了研究.

2 实验

2.1 图形化 SiNC 的制备

实验采用硼掺杂的 p-(100)型硅片(75mm, $\rho = 0.01\Omega \cdot \text{cm}$). 经标准清洗液和去离子水清洗后,将

硅片涂负胶进行光刻,并使掩膜板上的微阵列图案转移到硅片上. 然后经坚膜处理并进行氢离子注入,这里选择的注入剂量为 $1.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, 能量为 50keV. 把注入后的硅片去胶,烘干,500℃ 高温退火处理 1h,使氢离子固定于注入区,形成一个稳定的高阻掩蔽层. 将氢离子注入后的衬底放在恒定电流密度在 $1.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电化学腐蚀液中作 10min 的阳极氧化. 这种溶液由 40% 的氢氟酸、乙醇、去离子水按体积比 1:2:1 混合而成. 在阳极上的硅片发生如下电化学反应^[10]:



从反应方程式看出,每腐蚀一个硅原子就需要两个空穴参加反应,同时产生一个氢分子,因此必须有大量空穴的存在才能维持反应的持续进行,硅片经氢离子注入和热退火后可以造成空穴耗尽,形成了有效的掩蔽层. 通过这种电化学腐蚀,成功制备了图形化的 SiNC 衬底.

2.2 ZnO 纳米棒的生长

以制备的图形化 SiNC 作为衬底来生长 ZnO 纳米棒. ZnO 纳米棒的生长是通过一种简单的物理热蒸发方式完成的. 把 3g 高纯 ZnO 粉末和 2g 高纯石墨粉混合均匀后放入石英舟中,然后把石英舟推到高温管式炉的中央恒温区,同时把 SiNC 衬底放到石英舟的下风向以生长生成物. 整个系统在 900℃ 下保持 1h,在此过程中,保持高纯 Ar 载气的流量为 500sccm. 在反应的前 50min,高温熔炉的出气口保持半封闭状态,后 10min 完全打开. 反应结

* 国家自然科学基金(批准号:60476004)和武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室开放基金(批准号:WUT2004 Z01)资助项目

† 通信作者. Email: yk5188@263.net

2005-11-15 收到

束后,把样品从管式炉中取出并冷却到室温.此时,在 SiNC 衬底上生长了一层白色须状物质.生成物用 X 射线衍射仪(D/MAX2550V)和扫描电子显微镜(SEM)(JEOL-JSM-6700F)来表征.

3 结果与讨论

图 1 显示了生成物的 X 射线衍射图,图谱中的峰位对应于 ZnO 纤锌矿结构.在 ZnO(201)峰上叠加了 Si(100)的峰,说明所用衬底为硅(100)衬底.

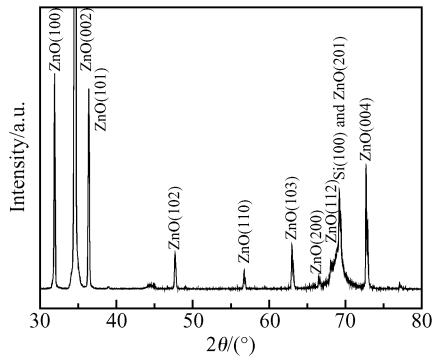


图 1 SiNC 衬底上 ZnO 纳米棒的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of ZnO nanorods on patterned SiNC substrates

实验制备的图形化的 SiNC 衬底的 SEM 像如图 2(a)所示,其中插图 of 高放大倍数下的 SiNC 形貌,从图中可看出衬底是由大约为 10nm 的硅晶粒组成.图 2(b)是高密度生长的 ZnO 纳米棒,可以看出纳米棒只生长在图形化的 SiNC 上,生长位置和区域严格控制,插图清晰地展示 ZnO 纳米棒的平均半径大概在 60nm.图 2(c)是图形化生长的 ZnO 纳米棒的侧视图,这些纳米棒都垂直生长于图形化的 SiNC 衬底上,高度大约是 10 μm .图 2(d)是图形化生长的 ZnO 纳米棒在阳极荧光屏上的场发射像,电流密度为 1mA/cm².图像均匀一致,发射点密度(ESD)高达 10⁴cm⁻².SiNC 本身就可作为一种场发射材料,在上面生长了 ZnO 纳米棒之后,场发射材料的性能得到了进一步的提高,所以得到了均匀的电子发射像以及很高的发射点密度.

ZnO 纳米棒的生长机理可以通过简单的气-液-固(VLS)原理来解释^[11].在高温状态下,ZnO 粉末被碳粉还原为锌蒸汽,然后锌蒸汽通过氩载气传输到图形化的 SiNC 表面并浓缩成纳米小液滴,这些纳米小液滴通过与氧再结合形成 ZnO 纳米核并进一步生长成 ZnO 纳米棒.由于 SiNC 衬底比硅衬底更容易吸附锌纳米小液滴,所以 ZnO 纳米棒只生长在图形化的 SiNC 表面,实现了对 ZnO 纳米棒生长位置的精确控制.

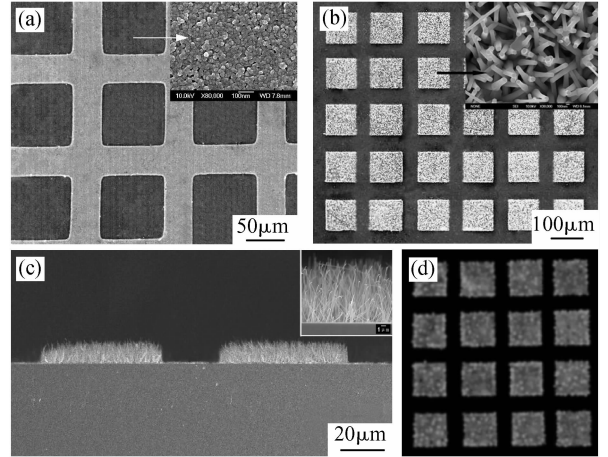


图 2 (a) p-(100)硅衬底上制备的图形化 SiNC 的 SEM 像(插图为高放大倍数下 SiNC 的 SEM 像);(b)图形化 SiNC 衬底上选择生长的 ZnO 纳米棒(插图为高放大倍数下的 ZnO 纳米棒);(c) SiNC 衬底上生长的 ZnO 纳米棒的侧视图;(d)图形化衬底上生长的 ZnO 纳米棒的场发射像

Fig.2 (a) SEM image of SiNC patterned on p-type (100) silica(the inset shows a high magnification SEM view of SiNC);(b) SEM image of ZnO nanorods grown on the patterned SiNC(the inset is its high magnification SEM view);(c) Cross-section SEM image of patterned ZnO nanorods;(d) Field emission images of patterned ZnO nanorods

合成的 ZnO 纳米棒的场发射特性如图 3 所示,图中所示是经过几次加电压扫描的发射电流密度对所加电压曲线图,可以看出制备样品场发射的稳定性和可重复性都很好.开启电场(发射电流密度为 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时所加的电场强度)大约是 3.5V/ μm ,阈值电场(发射电流密度达到 1mA/cm²时所加的电场强度)大约为 8V/ μm ,开启电场和阈值电场都比 ZnO 纳米线阵列的低得多^[6].图 3 中的插图为相

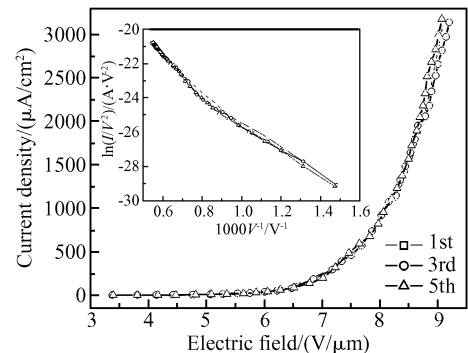


图 3 图形化 ZnO 纳米棒的场发射特性曲线 插图为相应的 Fowler-Nordheim(FN)曲线

Fig.3 Field emission current density versus applied electric field plots for patterned ZnO nanorods The inset shows the corresponding Fowler-Nordheim(FN) plots.

应的 Fowler-Nordheim (FN) 曲线, 可以看出 FN 曲线有一些非线性, 高场区斜率比低场区斜率大. Cu_2S 纳米线的场发射研究也看到了相似的现象^[12], 这一点可以从场发射材料的场增强因子的变化得到解释. 依照 FN 理论, 场发射电流密度 J 可以表达为 $\ln(J/E^2) = -(B\Phi^{3/2}/\beta)E^{-1} + \ln(A\alpha\beta^2/\Phi)$. 这里的 E 为所加的场强, β 为场增强因子, Φ 为发射体表面的功函数 (ZnO 为 5.3eV), B 和 A 为常数, α 为有效发射面积. FN 曲线的斜率为 $B\Phi^{3/2}/\beta$. 在低场下, 只有拥有高 β 值的纳米棒端的尖角发射电子, 而当所加场强高到一定程度时, 具有低 β 值的纳米棒的边缘和面也参与发射. 因此就得到了 FN 曲线中所表现出来的非线性.

4 结论

用氢离子注入技术和阳极腐蚀的方法制备了图形化的 SiNC 衬底, 并且在这种图形化的衬底上成功生长了 ZnO 纳米棒, 场发射测试结果显示 ZnO 纳米棒具有低的开启电场和阈值电场. 实验中图形化的 SiNC 衬底可以精确控制 ZnO 纳米棒的选择性生长. 这种图形化 ZnO 纳米棒阵列在场发射显示器等领域有广阔的应用前景.

参考文献

[1] De Heer W A, Châtelain A, Ugate D. A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*, 1995, 270:1179

- [2] Bonard J P, Salvetat J P, Stöckli T, et al. Field emission from single-wall carbon nanotube films. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(7):918
- [3] Kim D, Yang H, Kang H, et al. Novel emission degradation behavior of patterned carbon nanotubes by field emission. *Chem Phys Lett*, 2003, 368(3/4):439
- [4] Kong X Y, Ding Y, Yang R, et al. Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts. *Science*, 2004, 303:1348
- [5] Zamfirescu M, Kavokin A, Gil B, et al. ZnO as a material mostly adapted for the realization of room-temperature polariton lasers. *Phys Rev B*, 2002, 65:161205
- [6] Lee C J, Lee T J, Lyu S C, et al. Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(19):3648
- [7] Wan Q, Yu K, Wang T H, et al. Low-field electron emission from tetrapod-like ZnO nanostructures synthesized by rapid evaporation. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(11):2253
- [8] Zhu Y W, Zhang H Z, Sun X C, et al. Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(1):144
- [9] Xu C X, Sun X W. Field emission from zinc oxide nanopins. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(18):3806
- [10] Föll H, Christophersen M, Carstensen J, et al. Formation and application of porous silicon. *Materials Science and Engineering*, 2002, 39(4):93
- [11] Yao B D, Chan Y F, Wang N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(4):757
- [12] Chen J, Deng S Z, She J C, et al. Effect of structural parameter on field emission properties of semiconducting copper sulphide nanowire films. *J Appl Phys*, 2003, 93(3):1774

Patterned Growth and Field Emission Properties of ZnO Nanorods*

Chang Zhongkun^{1,2}, Yu Ke^{2,†}, Zhang Yongsheng², Li Lijun^{1,2}, Ouyang Shixi³,
Zhang Qingjie³, Wang Qingyan², and Zhu Ziqiang²

(1 School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

(2 Department of Electronic Engineering, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

(3 State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Patterned ZnO nanorods have been first grown on patterned silicon nanocrystallite (SiNC) films that were fabricated on (100) orientation p-type boron-doped silicon wafer by hydrogen ion implantation technique and the anodic etching method, and their field emission properties were obtained. Field emission measurements demonstrated that the synthesized ZnO nanorods have excellent field emission properties, namely low turn-on field, low threshold field, and high emission spot density. The patterned ZnO nanorods have great potential in the application of flat panel displays.

Key words: ZnO nanorods; patterned growth; field emission

PACC: 7970; 7280E; 6146

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0084-03

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60476004) and the Foundation of State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing of Wuhan University of Technology of China (No. WUT2004 Z01)

† Corresponding author. Email: yk5188@263.net

Received 15 November 2005