



氮化铝纳米锥有序阵列的低温制备及场发射特性研究

刘 飞 梁炜杰 邱昭武 苏赞加 黄泽强 刘 浩 邓少芝 许宁生
(广州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]由于氮化铝纳米锥拥有低电子亲和势和高长径比,因而可以在低电场下实现场发射。制备成纳米锥阵列后可能在低电场下使电子逸出表面而实现场电子发射。我们通过热蒸发三氯化铝粉末的方法,在600℃下在硅片和ITO玻璃上沉积生长出大面积纳米锥阵列。纳米锥的平均长度为500 nm,顶端直径为10 nm。我们获得的氮化铝纳米锥为六方晶体结构,生长方向为[001]。场发射测试的结果表明,A1N纳米锥的开启电场(电流密度为10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)约为5 V/ μm , 阈值电场(电流密度为1 mA/ cm^2)约为9 V/ μm , 最高电流密度可达3 mA/ cm^2 , 这表明其在未来的冷阴极材料中有着很大的应用前景。

[关键词]氮化铝纳米锥 化学气相沉积 场发射 低温制备

[中图分类号]ITQ133.1

[文献标识码]A

[文章编号]1009-914X (2008) 12 (b) -0121-03

氮化铝(A1N)材料具有低电子亲和势,很可能在低电场下使电子逸出表面而实现场电子发射,再结合其热稳定性好、硬度高和热传导率高等特性,使得氮化铝有望成为性能优异的场致发射冷阴极材料。目前,氮化铝一维纳米材料的制备和场发射特性研究已取得一定的进展。以往所报道的氮化铝纳米棒^[1]、纳米针尖^[2]、纳米锥^[3-4]的场发射开启电场一般在7~12 V/ μm 。但这些氮化铝纳米材料存在的问题是开启电场高或者生长温度过高(一般>800℃)而无法直接在ITO玻璃上实现生长,所以距离在场发射显示器中的应用尚存在一段差距。因此,降低氮化铝纳米材料的制备温度(低于ITO的熔点),并获得具有低开启电场的A1N纳米结构极其重要。

本实验在600℃的条件下通过简单的化学气相沉积法,以AlCl₃粉末为源材料,分别在硅片和ITO玻璃衬底上实现了大面积氮化铝纳米锥有序阵列的生长。使用SEM、TEM和XRD等方法对氮化铝纳米锥的组分及结构进行表征分析,并且初步探讨了生长机制。同时,使用场致发射综合分析仪测试分析低温方法所制备的纳米锥有序阵列的场发射性能。

1 实验

纳米锥有序阵列合成的实验装置是双温区水平管式炉,源材料为无水AlCl₃粉末。将涂有催化剂Fe₃O₄纳米粒子的硅片或ITO玻璃放入水平管式炉内。本底真空为9 Pa,载气为NH₃和N₂,比例为20:100。首先将衬底温区迅速升温至300℃,恒温半小时,然后再以10℃/min的速率升温到600℃,AlCl₃源材料区域温度同时到达180℃。保温2~4小时后,我们在衬底上得到灰白色的薄膜状产物。

我们使用了扫描电子显微镜(FEI Quanta 400F),X射线衍射仪(RIGAKU D-MAX 2200 VPC)和透射电子显微镜(JEM-2010HR)对所得的样品进行表征,并在场发射分析仪内进行纳米锥有序阵列的场发射性能研究。

2 实验结果分析与讨论

图1是典型的纳米锥有序阵列的SEM图谱。从顶视图(图1a)中可以看到大面积的纳米锥垂直于衬底生长。图1b是纳米锥的侧面SEM图,从图中我们可以观察到,纳米锥的直径分布比较均匀,底端直径约为50nm,顶端直径约为10nm。并且纳米锥的平均长度约为500nm,长径比约为50。从顶端放大图(图1c)可以看到纳米锥的直径从底端到尖端均匀减小。纳米锥顶端并没有催化剂的存在,在纳米锥上附着的粒子是为了增加氮化铝的导电性获得高分辨的SEM图而喷涂的Au粒子。

在实验中我们发现,通过改变反应气氛、速率和温度可以控制氮化铝纳米材料的形貌,生长出纳米棒和纳米花等结构。其中,纳米锥有比较适宜

的生长密度(生长间距约为长度的1倍)和较大的长径比,因此更为适合作为场发射的冷阴极材料。经初步分析,我们认为A1N纳米结构的生长机理,是符合气-液-固(VLS)生长机理的。在实验中发现,如果不使用催化剂,几乎不会生成任何A1N纳米结构。故可以排除遵循气-固(VS)机理生长的可能性。故我们推测该纳米锥阵列的生长过程如下:首先,AlCl₃与Fe₃O₄形成共融物。而Fe₃O₄是解离N₂/NH₃良好的催化剂,N₂/NH₃分解后,N原子扩散到共融物中并与Al生成A1N。随着A1N在液滴中变得过饱和,A1N沿着固-液界面以择优生长的方向析出,不断生长,在较低的温度下形成纳米锥结构。^[5-7]

我们通过X射线衍射来确定氮化铝纳米锥的晶体结构和生长取向。图2所示的是典型的氮化铝纳米锥阵列的XRD图。从XRD图谱中可以看出,除了氮化铝结构的衍射峰外没有出现任何杂质峰,这说明我们所制备的纳米结构为单晶的氮化铝结构。查阅PDF(The Power Diffraction File)卡片25-1133确定该纳米锥阵列为六方结构的氮化铝单晶(h-A1N)。经计算,样品的晶格常数与A1N体材料的晶格常数吻合得很好。并且我们除了在36.079(°)处发现A1N纳米锥薄膜一个强烈的(002)峰外,没有发现任何其它A1N的单晶峰,这表明显示产物的生长取向性好,沿着C轴[001]的方向择优生长。

为了进一步确定氮化铝纳米锥阵列的单晶结构类型以及结晶情况,我们应用TEM与HRTEM对单个氮化铝纳米锥进行了更深入的测试分析。图3a是对单个纳米锥进行透射电镜图,从中可以看到这些纳米锥具有较尖锐的顶端。经测量得到锥的顶端直径小于10nm,顶角约为12°,这与SEM的观测结果基本一致。图3b的HRTEM照片清楚地看出氮化铝纳米锥表面没有非晶层,具体相中没有空位、位错等缺陷结构存在。并且沿着生长方向的平行的晶格条纹之间的间距约为0.267 nm,与h-A1N的(001)晶面(d=0.269 nm)相符合,表明纳米锥是沿着C轴[001]方向生长的。选区电子衍射(SAED)图中我们也观察到明锐的衍射斑点,这表明了纳米锥具有良好的单晶性,以及生长方向沿着[001]方向。能量色散X射线光谱(EDX)证实产物中元素Al与N比例为1:1,并且Al与N元素的总含量超过了98%。能谱中微量的Cu和C元素来自于TEM测试时所使用的Cu栅和C膜,而O元素来自于真空腔中吸附的O原子或是Cu栅网,所以证明纳米锥是高纯的A1N纳米结构。再结合XRD、SAED和HRTEM图和EDX测试结果,我们确定纳米锥是具有高单晶性的六方氮化铝结构。

通过紫外光电子能谱(UPS)测试得到氮化铝纳米锥的电子亲和势约为1.2 eV。既然氮化铝纳米锥具有很低的电子亲和势和大的长径比,那么它们

能否拥有优良的场发射性能, 能够成为优良FED 候选材料就成为了需要重点关注的问题。所以, 我们使用透明阳极法来对生长在硅衬底上的氮化铝纳米锥阵列进行场致电子发射特性测试。测试真空腔中真空度低于 10^{-3} 帕, 以样品作为阴极, ITO 玻璃作为阳极, 测试过程中阴阳极之间的间距保持为 $250\ \mu\text{m}$ 。图4a 为多组不同的氮化铝纳米锥阵列的电流密度-电场曲线(J-E plots)。由J-E 曲线得到平均开启电场(电流密度为 $10\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$)约为 $5\ \text{V}/\mu\text{m}$, 平均阈值电场(电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$)约为 $9\ \text{V}/\mu\text{m}$ 。其中, 样品C 具有最佳开启电场和阈值电场, 分别为 $2.8\ \text{V}/\mu\text{m}$ 和 $5.6\ \text{V}/\mu\text{m}$, 最高电流密度可达 $3\ \text{mA}/\text{cm}^2$, 与纳米碳管的性能接近。这表明, 较佳的氮化铝纳米锥生长密度(生长间距约为长度的1 倍)导致较低的开启电场和阈值电场。基于Fowler-Nordheim 的模型^[7], 场发射是利用强电场在固体表面上形成隧道效应而将固体内部的电子拉到真空中的。为了进一步研究场发射性能, 我们使用FN 方程对J-E 数据进行分析。

$$J = (A \beta^2 E^2 / \Phi) \exp[-B \Phi^{3/2} (\beta E) - 1] \quad (1)$$

其中, J 是电流密度, E 是电场强度, β 是取决于形貌的场增强因子, Φ 是氮化铝的表面功函数, 为 3.7eV , A 和 B 是常数, 分别为 $1.56 \times 10^{-10}\ \text{AeV}/\text{V}^2$ 和 $6.83 \times 10^3\ \text{eV}^{-3/2}\ \mu\text{m}^{-1}$ 。F-N 曲线如图4b 所示, 其中 $\ln(J/E^2)$ 与 $1/E$ 的FN 曲线为线性, 满足经典的FN 方程, 说明电流确实是由场发射效应所产生的。通过测量 $\ln(J/E^2)-1/E$ 曲线的斜率, 可以算出场增强因子 β 为 $1500\sim 2400$ 。F-N 曲线在低电场时场增强因子 β 较小, 而在较高电场时 β 值会增大, 这与空间电荷效应有关。N. S. Xu 等^[8]认为在低电场下, 场电子发射完全遵守F-N 理论, 所得的 β 值与几何模型计算得到的相一致; 在较高电场下, 系统内残存的气体和解吸附的气体被发射电子电离成为正离子, 在阴极附近产生附加电场, 从而导致 β 值大于理论值。对发射电流稳定性测试表明, 1 小时内电流波动小于5% (图4c), 这完全可以满足场发射显示的要求。

实验表明, 在 600C 低温下制备的氮化铝纳米锥有序阵列的场发射指标完全满足目前场发射器件的使用要求, 可以与纳米碳管^[9], 氧化铟^[10]等优秀的场发射冷阴极材料媲美。与以往纳米AlN 材料相比, 此阵列更有望成为实用的场发射器件。

3 结 语

在 600C 下, 使用化学气相沉积法, 在硅和ITO 玻璃衬底上制备大面积氮化铝纳米锥有序阵列。纳米锥为六方晶体结构, 生长方向为 $[001]$, 平均长度为 $500\ \text{nm}$, 顶端直径为 $10\ \text{nm}$ 。场发射特性的测试结果表明平均开启电场和阈值电场分别为 $5\ \text{V}/\mu\text{m}$ 和 $9\ \text{V}/\mu\text{m}$, 与其他场发射冷阴极材料性能相仿。可以预期, 继续降低在ITO 玻璃上大面积生长的温度, 氮化铝纳米锥阵列将有望在未来的场发射显示行业得到更加广泛的应用。

4 致 谢:

本项目感谢国家科技部973 项目(No. 2007CB935500、No. 2007AA03Z305、No. 50802117), 国家基金委-广东省联合基金重点项目(No. U0634002、U0734003) 以及教育部博士点新教师基金项目(No. 20070558063) 的联合资助。

参考文献:

- [1] Jr Hau He, Rusen Yang, Yu Lun Chueh, et al. Adv. Mater, 2006, 18:650.
- [2] Leshu Yu, Zheng Hu, Yanwen Ma, et al. Diamond & Related Materials, 2007, 16:1636
- [3] Chun Liu, Zheng Hu, Qiang Wu, et al. Applied Surface

Science, 2005, 251:220.

[4] M. Lei, H. Yang, Y.F. Guo, et al. Mater. Sci. Eng. B, 2007.

[5] Changzheng Wu, Qing Yang, Chao Huang, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2004,177:3522.

[6] Huimin Lv, Guangde Chen, Honggang Ye, et al. Journal of Applied Physics, 2007, 101:053526 et al.

[7] R. H. Fowler, L. W. Nordheim, Proc. R. Soc. London, Ser. A 1928, 119:173.

[8] A. M. Rao, D. Jacques, R. C. Haddon, et al. Appl. Phys. Lett. 2000, 76:3813.

[9] Y. K. Tseng, C. J. Huang, H. M. Cheng, et al. Adv. Funct. Mater. 2003, 13:811.

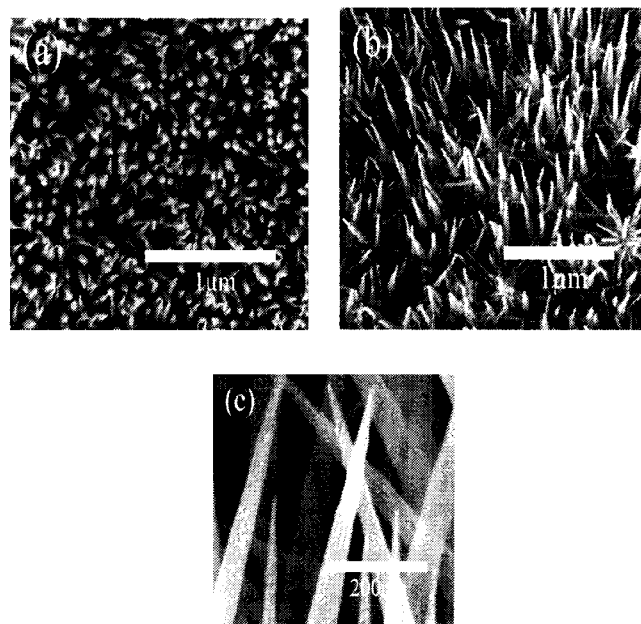


图1 氮化铝纳米锥有序阵列的SEM 图谱

(a) 顶视图; (b) 侧视图; (c) 侧视图(局部):

Fig. 1 SEM morphologies of aligned aluminum nitride nanocones

(a)Planform; (b) Side elevation; (c) Side elevation(detail);

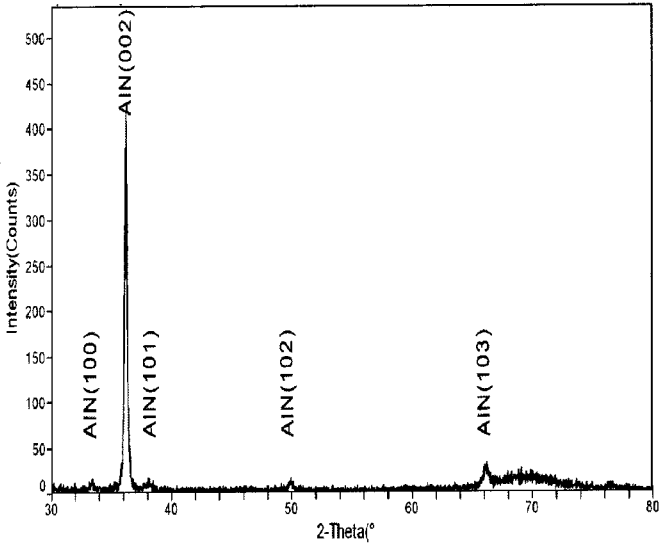


图2 样品的X射线衍射图

Fig. 2 XRD of

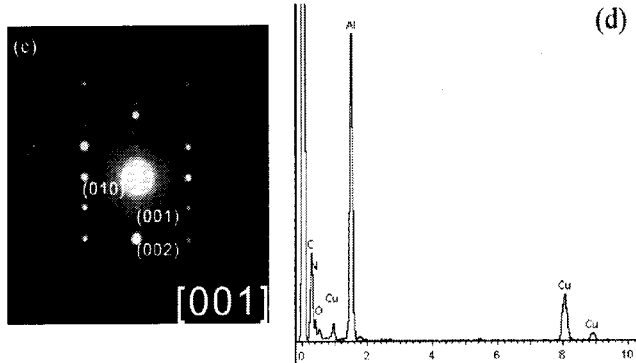
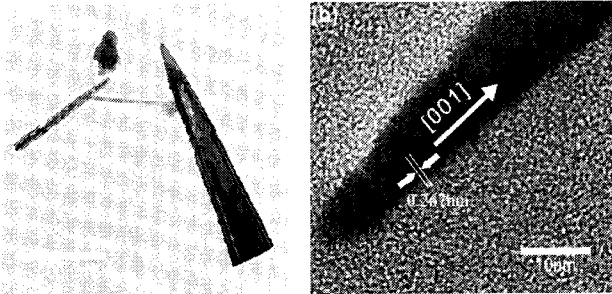


图3 样品的TEM图谱

(a) TEM, (b) HRTEM, (c) SAED, (d) EDX

Fig. 3 TEM image of AIN nanocones

1. TEM; (b) HRTEM; (c) SAED; (d) EDX

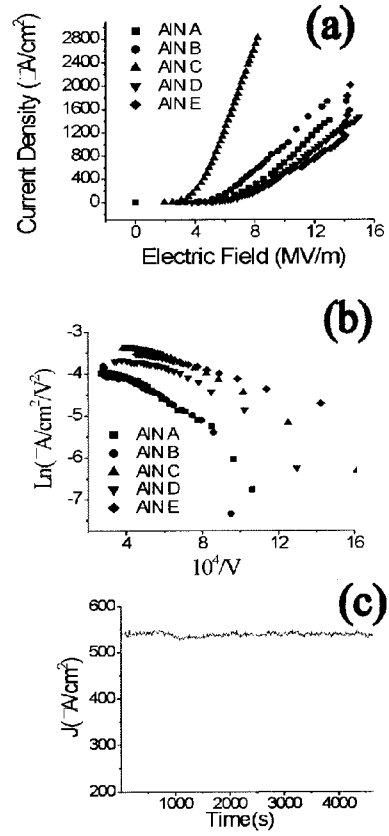


图4 AIN 纳米锥阵列的场致电子发射特性曲线

(a) J-F 曲线; (b) FN 曲线; (c) 电流稳定性曲线

Fig.4 Field electron emission characteristics of the aligned AIN nanocones

1. J-F plots; (b) FN plots; (c) current stability