

丝网印刷 ZnO 纳米锥的浆料制备及 场发射特性研究

于灵敏^{1,2}, 朱长纯¹

(1. 西安交通大学电子与信息工程学院, 710049, 西安; 2. 西安工业大学材料与化工学院, 710032, 西安)

摘要: 针对现有的丝网印刷碳纳米管薄膜需要各种后处理工艺才能改善其场发射特性的问题, 提出了一种不需任何后处理的丝网印刷 ZnO 纳米锥的浆料配制工艺. 该工艺以羧甲基纤维素为制浆剂, 以水为溶剂, 所制备的 ZnO 纳米锥薄膜表面上的有机浆料已基本分解, ZnO 纳米锥在高温下既不会弯曲也不会团聚, 且成本低, 工艺简单. 场发射特性测试表明, ZnO 纳米锥与制浆剂质量比为 3 : 5 的薄膜在电流密度为 0.01 A/m^2 时, 最低开启场强为 $2.25 \text{ V}/\mu\text{m}$, 在 $4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 场强下, 阳极荧光粉的发光点亮度高且分布均匀. 该工艺在 ZnO 纳米锥场发射显示器的制作中有很好的实际应用价值.

关键词: ZnO 纳米锥; 丝网印刷; 场发射; 有机浆料; 场发射显示器

中图分类号: TN27; O462.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)08-0974-04

Preparation of Pulp for Screen Printing ZnO Nanotapers and Their Field Emission Properties

Yu Lingmin^{1,2}, Zhu Changchun¹

(1. School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710032, China)

Abstract: To solve the problem that various post-treatment technologies were needed to improve the field emission in the current preparation of screen printing carbon nanotubes film, a novel formulating pulp process without post-treatment for screen printing ZnO nanotapers was presented. Carboxymethyl cellulose was used for pulping agent and water was used for dissolvent in this process. The organic pulp on the surface of the ZnO nanotapers film was decomposed fully, and the ZnO nanotapers were neither curving nor conglomerating at high temperature. Moreover, this method had the advantages of low fabrication cost and simple process. The measurement of field emission reveals that the ZnO nanotapers film prepared by mass ratio 3 : 5 of ZnO nanotapers to the pulping agent had the lowest turn-on field $2.25 \text{ V}/\mu\text{m}$ at the current density of 0.01 A/m^2 , and the uniform distribution and great density of luminance points of the ZnO nanotapers were obtained at the applied field of $4 \text{ V}/\mu\text{m}$. This technological process has a good utility value in the fabrication of ZnO nanotapers field emission display.

Keywords: ZnO nanotaper; screen printing; field emission; organic pulp; field emission display

ZnO 纳米线 (ZnO NWs) 优良的场发射特性使其在场发射显示器中的应用越来越受到关注^[1-6]. 目

前, ZnO NWs 场发射阴极的制备工艺主要采用直接生长法^[7], ZnO NWs 移植法还未查到相关的报

道.在碳纳米管(CNTs)的移植法中,丝网印刷法具有明显的成本优势,而且大面积的均匀性也好于直接生长法.但是,印刷法通常采用的制浆剂和溶剂分别是乙基纤维素和松油醇,这些浆料需要在高温下配制且有刺激性气味,更严重的问题是 CNTs 表面被制浆材料所包围^[8],这些有机物或烧结后残留的无机物严重影响了印刷 CNTs 的场发射性能,为了除去这些残留物,必须使用一些后处理方法如胶带粘贴^[8]、机械摩擦^[9]、软胶辊碾压^[10]、机械破碎^[11]等.因此,上述丝网印刷 CNTs 的浆料配制方法无疑使制备场发射阴极的程序复杂,成本提高.

本文针对上述 CNTs 场发射阴极制备时存在的问题,提出了一种新的丝网印刷 ZnO 纳米锥的浆料制备工艺.该工艺以水为溶剂,以羧甲基纤维素为制浆剂,在室温下按照不同的质量比将羧甲基纤维素与 ZnO 纳米锥混合并搅拌均匀,利用丝网印刷技术将混合好的浆料印刷到氧化锡铟(ITO)玻璃上,经高温烧结后,ZnO 纳米锥表面几乎没有残留的有机浆料,既无刺激性气味,也无需进行任何后处理.场发射测试结果表明,ZnO 纳米锥与羧甲基纤维素质量比为 3 : 5 的印刷浆料具有最低的开启场强和最高的场发射电流密度.

1 实 验

1.1 印刷 ZnO 纳米锥薄膜的制备

印刷 ZnO 纳米锥薄膜的制备包括 ZnO 纳米锥的制备、浆料的配制、浆料的印刷、印刷后薄膜的热处理过程.实验中所用的 ZnO 纳米锥是由物理热蒸发纯 Zn 粉(质量分数为 99.995%)方法制备的,没有使用任何催化剂,所以制备的 ZnO 纳米锥不需要进行纯化.

ZnO 纳米锥丝网印刷浆料由 ZnO 纳米锥、羧甲基纤维素和水组成,衬底材料为氧化锡铟玻璃.用 300 目的丝网将配好的浆料印刷到 ITO 玻璃上后,在 400~600 °C 下烧结,以使有机物分解和挥发,待降至室温时即得到所需的 ZnO 纳米锥薄膜.

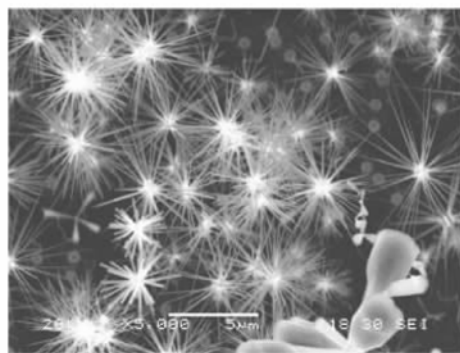
1.2 印刷 ZnO 纳米锥薄膜的表征

纯 ZnO 纳米锥和丝网印刷 ZnO 纳米锥薄膜的表面形貌采用 JSM-6460 型扫描电子显微镜(SEM)表征.场发射特性的测试采用二极管结构,印刷 ZnO 纳米锥薄膜作为阴极,印刷面积为 20 mm×30 mm,涂有荧光粉的 ITO 玻璃为阳极,阴阳极间距为 200 μm ,工作电压采用连续直流方式,测试真空度为 2.5×10^{-5} Pa.

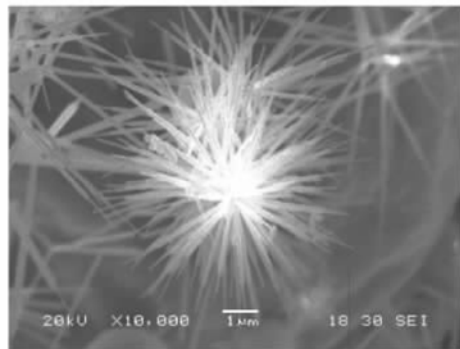
2 结果与讨论

2.1 纯 ZnO 纳米锥的形貌照片

图 1 是纯 ZnO 纳米锥的 SEM 照片.由图 1a 可见,所制备的 ZnO 纳米锥呈蒲公英状,平均长度为 5 μm ,它们的直径沿着长度方向急剧减小,长径比可达 250 : 1,多根 ZnO 纳米锥的根部聚集在一起形成一个结点.图 1b 是 ZnO 纳米锥放大 10 000 倍的 SEM 照片,可以看出蒲公英状的 ZnO 纳米锥是一层一层地搭接在一起的,并不是从一个成核位置向周围分叉生长.所以,纳米锥间的作用力只限于范德华力,很容易分散开.



(a)放大 5 000 倍



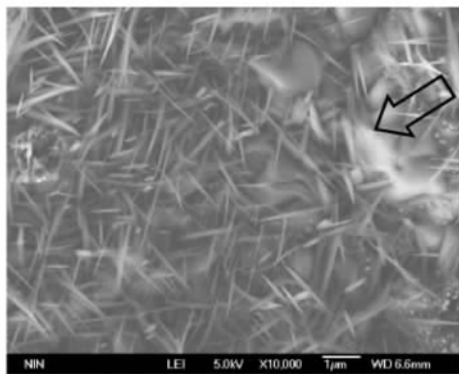
(b)放大 10 000 倍

图 1 纯 ZnO 纳米锥的 SEM 照片

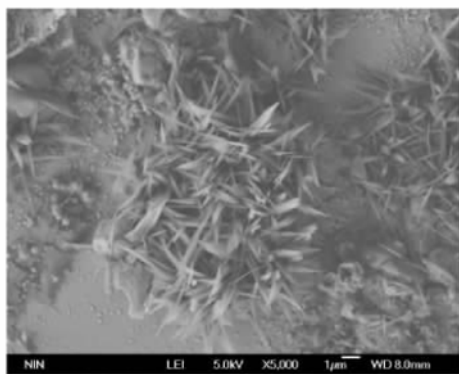
2.2 丝网印刷 ZnO 纳米锥的形貌照片

图 2 是印刷 ZnO 纳米锥浆料烧结后的 SEM 照片.从图 2a 可以看出,薄膜表面基本上只有 ZnO 纳米锥存在,原来聚集在结点上的 ZnO 纳米锥已被超声波分散开来,而且 ZnO 纳米锥表面非常干净,在高温下既不变形也不发生团聚,这表明几乎所有的有机物浆料已分解,ZnO 纳米锥是一种耐高温半导体材料. ZnO 纳米锥之间的聚集力很小,以至于超声波都可以破坏它,除了大部分被分散开的 ZnO 纳

米锥外,还有极小部分聚集在一起,如图2a所示.图2a、2b中的ZnO纳米锥都是尖端朝上,不存在平躺在衬底上的情况,因此这些尖端都可以看作潜在的发射点,单位面积上潜在的发射点的数量可达 $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 的量级,足够满足场发射显示器的实际需要.



(a)分散的印刷 ZnO 纳米锥



(b)聚集的印刷 ZnO 纳米锥

图2 印刷 ZnO 纳米锥浆料的 SEM 照片

2.3 场发射特性测试

图3是ZnO纳米锥与羧甲基纤维素不同质量比制备的浆料的场发射特性曲线图.横坐标为加在阴阳极之间的电场强度 E ,纵坐标为薄膜的发射电流密度 J .从场发射特性曲线可以看出,ZnO纳米锥与羧甲基纤维素的质量比为1:5~3:5时,随着ZnO纳米锥的质量比的提高,开启场强逐渐降低,分别为 $3.85 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、 $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、 $2.25 \text{ V}/\mu\text{m}$,当ZnO纳米锥与羧甲基纤维素的质量比从3:5提高到4:5时,ZnO纳米锥的开启场强又从 $2.25 \text{ V}/\mu\text{m}$ 提高到 $3 \text{ V}/\mu\text{m}$.当外加场强为 $4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,它们的场发射电流密度分别为 $0.016 \text{ A}/\text{m}^2$ 、 $0.064 \text{ A}/\text{m}^2$ 、 $0.161 \text{ A}/\text{m}^2$ 、 $0.116 \text{ A}/\text{m}^2$,可见,当ZnO纳米锥与羧甲基纤维素的质量比为3:5时,具有最低的开启

场强,最大的场发射电流密度.对质量比为3:5的印刷ZnO纳米锥进行了重复测试,当电场强度达到 $4.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,电流密度达到饱和且有下降趋势.

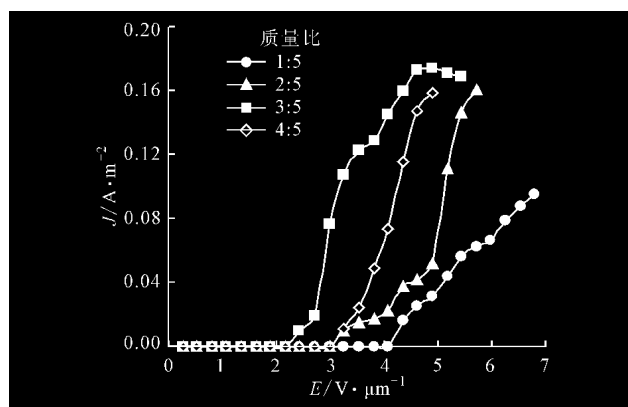


图3 不同质量比制备的印刷 ZnO 纳米锥浆料的场发射曲线图

2.4 ZnO 纳米锥与羧甲基纤维素质量比为 3 : 5 的薄膜在不同场强下的发光特性

图4是ZnO纳米锥与羧甲基纤维素质量比为3:5的薄膜在不同场强下的发光照片.随着场强的逐渐增大,荧光屏发光点的密度和发光亮度也在逐渐增大.当场强从 $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 增加到 $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,除了发光点密度增大,发光亮度提高外,发光较亮的点的数目增多,即亮光点与暗光点对比度较大.但是,当场强为 $3.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,各发光点亮度变得更加均匀,即亮发光点变暗,暗发光点变亮.当场强为 $4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,荧光点的面密度很高且发光点亮度大而均匀,因而丝网印刷ZnO纳米锥有可能在场发射显示器件中得到应用.

2.5 印刷 ZnO 纳米锥场发射电流密度饱和的机理

印刷ZnO纳米锥电流饱和现象可能是由于强场下电子的输运速度饱和所致.在强场条件下,电子分布为非平衡分布.在准经典近似条件下,认为ZnO纳米锥中的载流子是具有有效质量 m^* 的电子,可以认为它们的平均能量 $\bar{E} = m^* \frac{v_d^2}{2}$,其中 v_d 是电子的漂移速度.因此,强电场下 v_d 饱和意味着电子的平均能量在强场下不再随电场增加,即电流强度也不会随着电场增加而增加.从能量损失机制角度出发,这种现象可以得到解释.在弱场下,电子与声学声子发生弹性碰撞,这些过程导致了电子的动量弛豫,电子分布基本上是一个漂移了的平衡分布.在中等大小电场下,对于一些处在载流子分布高能端的电子, $\bar{E}$ 变得足够大,它们开始与光学声子发

生非弹性散射,这使得电子分布发生形变,并引起 $\bar{E}$ 随电场次线性增加. 在强电场下,有更多的电子被非弹性散射,直到能量弛豫过程占主导地位. 当电子从电场中获得能量的速率正好被发射光学声子所造成的能量损失速率平衡时, v_d 也就变得与电场无关,即电子的 $\bar{E}$ 也与电场无关. 因此,强电场下会出现场发射电流饱和现象.

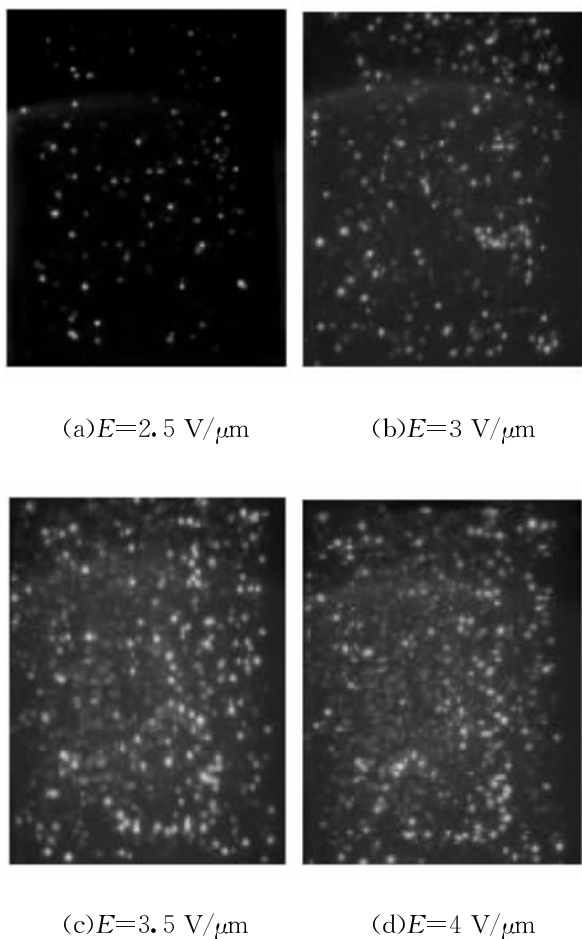


图4 不同场强下 ZnO 纳米锥的发光照片

2.6 ZnO 纳米锥的场发射特性分析

关于 ZnO 纳米线的场发射特性已有公开文献报道,如著名的 Fowler-Nord-heim 公式^[6]

$$J = \frac{1.56 \times 10^{-6} E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{6.83 \times 10^7 \phi^{\frac{2}{3}}}{E}\right) \quad (2)$$

式中: J 为场发射电流密度; ϕ 为功函数; E 为场发射点处的电场强度. 发射点处的原位电场强度无法测量,但是 E 与实际电压存在如下关系

$$E = \beta V/d \quad (3)$$

式中: β 为场增强因子; V 为外加电压; d 为阴阳极间距. 一般认为场增强因子与场发射体表面的曲率半径 r_{tip} 的倒数成正比,即

$$\beta = \frac{1}{kr_{\text{tip}}} \quad (4)$$

式中: k 为场压缩因子.

为获得较大的场发射电流密度,必须在发射体表面建立一个强电场,因此通常是把发射体做成尖端形状. 本实验获得的 ZnO 纳米锥为自组装纳米锥状. 根据式(4),ZnO 纳米锥尖端的曲率半径越小,场增强因子就越大. 因此,ZnO 纳米锥可具有较低的开场强,较大的场发射电流密度.

3 结 论

丝网印刷工艺是一种适合制备大面积场发射显示器的低成本技术,该技术已成功应用于 CNTs 场发射显示器的制备. 但是,所制备的 CNTs 薄膜必须经过后处理才可以满足场发射性能的需要,使得制备工艺复杂,成本提高. 本文提出了一种新的适用于丝网印刷 ZnO 纳米锥的浆料配制工艺. 该工艺以水为溶剂,以羧甲基纤维素为制浆剂,所制备的 ZnO 纳米锥薄膜表面上的有机浆料可基本分解, ZnO 纳米锥在高温下既不会弯曲也不会团聚. 本文方法无需后处理,既可以降低成本、简化工艺,又可以满足场发射特性的要求.

参考文献:

- [1] Zhang Yongsheng, Yu Ke, Ouyang Shixi, et al. Patterned growth and field emission of ZnO nanowires [J]. Materials Letters, 2006, 60(4): 522-526.
- [2] Ham H, Shen G Z, Cho J H, et al. Vertically aligned ZnO nanowires produced by a catalyst-free thermal evaporation method and their field emission properties [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 404 (1-3): 69-73.
- [3] Liao L, Li J C, Wang D F, et al. Electron field emission studies on ZnO nanowires [J]. Materials Letters, 2005, 59 (19/20): 2465-2467.
- [4] Yang Y H, Wang C X, Wang B, et al. ZnO nanowire and amorphous diamond nanocomposites and field emission enhancement [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 403 (4-6): 248-251.
- [5] Kim T Y, Kim J Y, Lee S H, et al. Characterization of ZnO needle-shaped nanostructures grown on NiO catalyst-coated Si substrates [J]. Synthetic Metals, 2004, 144 (1): 61-68.
- [6] Zhang Gengmin, Zhang Qifeng, Pei Yi, et al. Field emission from nonaligned zinc oxide nanowires [J]. Vacuum, 2004, 77 (1): 53-56. [7] Hu Hongmei, Yu Ke, Zhu Jianhong, et al. ZnO nanostructures with dif-

- ferent morphologies and their field emission properties [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252 (24): 8410-8413.
- [8] Vink T J, Gillies M, Kriege J C, et al. Enhanced field emission from printed carbon nanotubes by mechanical surface modification [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83 (17): 3552-3554.
- [9] Kim J M, Choi W B, Lee N S, et al. Field emission from carbon nanotubes for displays [J]. *Diam Relat Mater*, 2000, 9(3-6): 1184-1189.
- [10] Kim Y C, Sohn K H, Cho Y M, et al. Vertical alignment of printed carbon nanotubes by multiple field emission cycles [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84 (26): 5350-5352.
- [11] 曾凡光, 朱长纯, 刘兴辉, 等. 用机械破碎方法提高印刷碳纳米管薄膜的场发射性能[J]. *西安交通大学学报*, 2005, 39(8): 863-866.
- Zeng Fanguang, Zhu Changchun, Liu Xinghui, et al. Enhancing field emission properties of printed carbon nanotube films by mechanical crushing treatment [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2005, 39 (8): 863-866.
- (编辑 刘杨)