

一维 W 纳米材料的场发射性能及其可控制备的研究进展

王 超, 贺跃辉, 彭超群, 王世良, 刘新利

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 一维 W 纳米材料是一种新型的场发射材料, 具有优异的场发射性能。介绍场致电子发射的基本原理及性能评价标准; 讨论一维 W 纳米材料的 6 种制备方法: 气相沉积法、电子束诱导法、蚀刻法、溅射法、自组合法和模板法; 分析不同制备方法对场发射性能的影响; 指出电场增强因子是决定一维 W 纳米材料场发射性能优劣的首要因素, 设计制造出结构可靠、场发射性能优异、成品率高以及寿命长的一维 W 纳米材料器件是未来的研究重点。

关键词: 一维材料; W; 纳米材料; 场发射性能; 可控制备

中图分类号: TQ13

文献标志码: A

Research progress in field emission properties and controllable preparation of one-dimensional W nano-materials

WANG Chao, HE Yue-hui, PENG Chao-qun, WANG Shi-liang, LIU Xin-li

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The one-dimensional W nano-material is a new type of field emission materials with excellent field emission properties. The basic principles and performance evaluation criteria of field emission were introduced. Six synthetic methods of the one-dimensional W nano-materials were discussed, namely vapor deposition method, electron beam induced deposition method, etching method, sputtering method, self-catalytic method and template method. The impact factors on the field emission properties of different preparation methods were analyzed. It is pointed out that the electric field enhancement factor is the primary impact factor on the field emission properties of the one-dimensional W nano-materials, and design and manufacture of one-dimensional W nano-materials devices with reliable structure, excellent field emission performance, high yield and long life will be the focus of the future research.

Key words: one-dimension material; W; nano-material; field emission properties; controllable preparation

场致电子发射材料在平板显示器、微波放大器、荧光光源和场发射传感器等真空微电子器件中有广泛的应用前景^[1-4]。随着制备技术和检测手段的改进, 研究重点逐步从宏观的微米量级逐渐扩展到微观的纳米量级范围。当物质颗粒处于纳米尺度时, 其结构和性质不同于大量分子或原子组成的大块物质, 出现许多新的物理学效应, 如宏观量子隧道效应和量子霍尔效应等。纳米尺度的结构使其具备许多一般材料难以企

及的独特性能, 成为真空微电子器件和光电器件的首选材料。在过去的几十年中, 场致电子发射材料经历了微尖锥阵列—宽禁带薄膜材料—可印制材料—一维纳米材料阵列的发展阶段^[5]。一维纳米材料阵列因其具有特殊的几何结构, 成为目前场致电子发射研究领域的热点。碳纳米管是第一种被广泛研究的一维场发射纳米材料, 并很快在场致电子发射平板显示器的应用方面取得进展^[6-8]。但是, 碳纳米管场发射材料在大

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50825102, 50804057, 51074188, 51071178, 50823006, 50721003)

收稿日期: 2011-12-20; **修订日期:** 2012-03-10

通信作者: 贺跃辉, 教授, 博士; 电话: 0731-88836144; E-mail: Yuehui@csu.edu.cn

面积可控生长单一性质的碳纳米管和发射均匀性方面存在困难,因此,人们开始研究其他新型的金属或半导体一维场发射纳米材料,而高熔点金属一维纳米材料是研制高性能场发射材料最好的候选材料之一。

钨(W)是重要的功能材料和结构材料,具有熔点高、高温性能好、强度硬度高、电阻率低、电子逸出功低、热膨胀系数和蒸气压低等特点,以及优良的抗腐蚀性能,被广泛应用于国防、航空航天、电子信息和能源化工等领域^[9]。W的主要物理参数如表1所列。一维W纳米材料兼具金属W和一维纳米结构的双重特点,因而具有更新奇的物理和化学特性。随着研究的深入,一维W纳米材料由于具有良好的针尖状发射表面、良好的*I-V*特性曲线和较大的场发射电流,已成为场发射阴极材料的一个重要研究方向^[10-13]。因此,为了提高一维W纳米材料的场发射性能,对其大规模可控制备的方法进行深入的研究具有非常重要的理论和现实意义。本文作者首先介绍场致电子发射的基本原理及性能参数,然后对国内外一维W纳米材料的可控制备的方法及其场发射性能的研究进行综述。

1 场致电子发射的基本原理及性能评价标准

为了清楚地描述一维W纳米线阵列优异的场致发射电子材料以及可控制备的方法对提高场发射性能的重要性,首先介绍场致电子发射的基本理论及性能评价标准。

1.1 场致电子发射的基本原理

场发射材料在真空微电子和场发射显示领域中有广阔的应用前景。通常情况下,固体中的电子受到表面势垒的束缚而被局限在固体内部^[14]。为了使电子能够从固体中逸出,必须由外界给予能量,或者使阻碍电子逸出的表面势垒降低。因此,根据电子从固体中逸出时所采取的手段可将电子发射分成两类:一类是采用能量激发的方法,使固体内的电子获得高于表面

势垒的动能而逸出。热电子发射、光电子发射和二次电子发射都属于这一类,其激发能量分别是热能、光子能量和初级电子动能^[15]。场致电子发射则属于另一类,通过外加电场降低固体的表面势垒,使固体内部的电子穿透势垒逸出。因此,场致电子发射的本质是量子力学中的隧穿过程。对于金属表面,这种电子发射的隧道效应可用图1进行定性说明^[16]。图1中 E_F 为费米能级,金属表面的势垒是由于表面电偶层引起的。没有外加电场时,金属表面由于存在势垒而将电子限制在金属内部。金属内的电子必须克服表面的势垒 Φ 才能进入真空(Φ 称为逸出功或功函数)。外加电场的作用是使无限宽的方形势垒变成三角势垒,结果不仅使表面势垒高度降低 $\Delta\Phi$,势垒的宽度也变窄,降低的幅度取决于加在物体表面局部电场的大小。由于势垒变窄,部分高能电子在外加电场的作用下通过隧道效应穿过该势垒到达阳极。

1928年,FOWLER和NORDHEIM^[17]以量子理论为依据,推导出 $T=0\text{ K}$ 时金属场电子发射的电流密度与功函数之间的关系式,即场发射的理论公式(简称F-N公式):

$$J = \frac{1.56 \times 10^{-6} E^2}{\Phi} \exp\left(-\frac{6.83 \times 10^7 \Phi^{3/2}}{E}\right) \quad (1)$$

式中: J 是从金属表面发射出的电子电流密度, A/cm^2 ; E 是发射区域表面的电场强度, V/cm ,通常是未知的。实验中可以测量的是阴极和阳极之间所加的电压(V)以及距离(d)。如果阴极和阳极为平行电极,可以推算出阴阳极间的平均电场为 $E_0=V/d$ 。如果发射体为微尖锥,其表面附近的场强很高,势垒更窄,能穿过势垒而发射的电子也会更多。通常引入一个电场增强因子 β 来表示两个电场之间的倍数:

$$E = \beta E_0 = \beta V / d \quad (2)$$

场增强因子 β 的大小与发射尖端的几何形状和外形尺寸、尖端结构和尖端电子逸出功有关^[18]。

当场发射阵列由有 n 个尖锥状的场发射体组成时,如平均每个场发射体尖锥的有效发射面积为 a ,则总的场发射电流 I 为

$$I = naJ \quad (3)$$

表1 W的主要性能参数^[9]

Table 1 Main performance parameters of W^[9]

Crystal structure	Density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Melting point/ K	Thermal conductivity/ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Electric conductivity/ ($\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)	Work function/ eV
Body-centered cubic	19.3	3 683	173	0.177	4.52

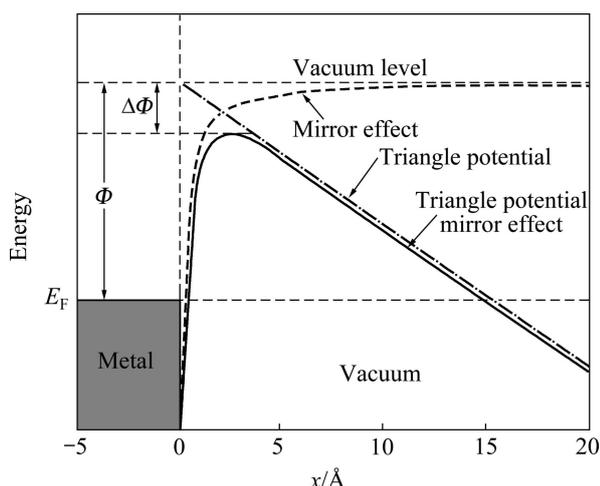


图1 金属表面势垒示意图^[16]

Fig. 1 Schematic diagram of metal surface barrier^[16]

从式(3)可知,在相同工作电压的情况下,为了得到足够大的发射电流,可以采取以下方法。

1) 寻求较低表面逸出功的发射材料或采用阴极表面涂敷低逸出功材料。

2) 得到具有密度高、均匀性好、单根尖锥曲率半径小的理想一维纳米材料阵列以增大增强因子。

1.2 场致发射的性能评价标准

场致发射的性能评价标准^[19]是判断场发射材料性能优劣的重要标准,基本标准包括场致电子发射电流密度—电场强度特性曲线和场致电子发射址的分布等,前者反映场致电子发射材料的发射能力,后者反映场致电子发射的均匀性。

1) 开启场强

从场致电子发射的电流密度—电场特性曲线,可以得到场致电子发射的开启电场或阈值电场,通常采用某一特定的电流密度来定义开启电场或阈值电场。按照大多数研究者采用的定义方法,最小开启电场为得到 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 电流密度所需要的电场强度,该电场在薄膜冷阴极的研究中经常用到^[20-21]。开启电场定义为从发射体得到 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度所需的电场强度。阈值电场定义为从发射体得到 $10 \text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度所需的电场强度^[22]。阈值电场对应于平板显示器应用所需的最低电流密度。

2) 场发射电流密度

场发射电流密度的大小反映材料单位面积场发射能力的强度。场发射电流密度越大,表明这种材料发射电子的能力越强。

3) 场发射电子的能量分布

场发射电子的能量分布用来表征场发射电子的来源,从而推断出场发射电子是从材料的哪条能带或部分逸出的,有助于理解材料的场发射机制。

4) 场发射电流的稳定性

场发射电流的稳定性是反映电流随时间变化的参数。场发射时间越长,而场发射电流越稳定,则表明材料的稳定性和可靠性越好。

5) 场发射电子光斑的分布

场发射电子光斑的分布主要反映场发射阴极的发射点密度,这对场发射显示器图像的均匀性有很大的影响,过大或者过小都不利于正常的图像显示。

1.3 一维 W 纳米材料的场致电子发射机理

一维 W 纳米材料的场致电子发射过程基本上可以用经典的金属场致电子发射理论,即 F-N 方程来描述。研究结果显示^[10-13],对于一维 W 纳米材料,电场增强因子是决定场致电子发射开启电场的首要因素。一维 W 纳米材料的低发射电场主要是由于 W 纳米材料较高的几何电场增强因子引起的。电场增强因子由一维 W 纳米材料的直径、长度、形状、排列的密度、表面几何结构等因素决定。这些因素直接影响一维 W 纳米材料场致电子发射的开启电场、发射电流和电流的稳定性等。

1) 几何形状及尺寸参数

对于一维 W 纳米材料,其电场增强因子由直径和长度决定。若长度与直径之比(长径比)大,则对应的电场增强因子大,电子在较低的外加电场下即可发射出来。但是对于实际的一维 W 纳米线场发射材料,其电场增强因子并非仅由长径比决定,它还和一维 W 纳米材料的形状、尺寸以及纳米线尖端的催化剂颗粒等有关。

2) 一维 W 纳米材料的排列密度

一维 W 纳米材料的排列密度也会影响场致电子发射的特性。这是由于屏蔽效应,一维 W 纳米材料的间距会影响电场的分布,从而影响电场增强因子。同时,一维 W 纳米材料的排列密度也影响单位面积参加发射的纳米线数量,从而影响在一定电场下得到的发射电流。间距大(相对于纳米线高度)时,相邻的 W 纳米线之间的屏蔽效应小,有较高的电场增强,但是 W 纳米线发射体的密度低。间距小时,相邻的 W 纳米线之间的屏蔽效应大,电场增强小,但是 W 纳米线发射体的密度高。因此,一维 W 纳米材料的间距必须合适,才能保证其既有一定的电场增强,又有较高的发射体密度。

2 一维 W 纳米材料可控制备的方法

纳米材料可控制备是指可以根据人们的意愿选择性地改变纳米材料的组成成分、几何尺寸、晶体结构等参数。纳米材料可控制备主要涉及到纳米材料材料科学基础,也是纳米材料制备领域的主要研究对象。由“随机生长”向“可控生长”发展,是纳米学科一个非常重要的研究方向,因为只有实现可控生长,才能使纳米材料获得所需的结构和性能。因此,为了得到场发射性能优异的一维 W 纳米材料,实现一维 W 纳米材料的可控制备成为研究的热点和难点。一维 W 纳米材料可控生长可以简单概括为尺寸可控、生长方向可控、生长位置可控和生长形貌可控。以下将介绍国内外各种一维 W 纳米材料的制备方法及其对场发射性能的影响。

2.1 气相沉积法

2.1.1 直接气相沉积法

直接气相沉积法是通过气-固(VS)生长机制来制备一维纳米材料。在直接气相沉积过程中,首先是通过热蒸发、化学还原和气相反应产生气相,随后该气体被传输并沉积在基底上,逐渐生长成一维纳米材料。这种生长晶须的方式被解释为以液固界面上微观缺陷(位错、孪晶等)为形核中心生长出一维材料。

VADDIRAJU 等^[23]采用化学气相沉积反应装置,以直径为 0.5 mm 的钨丝作为原料,以 Si 作为基底,与 W 丝相距 1 mm。首先,他们在反应装置内通入 Ar 和 O₂(流速分别为 90 mL/s 和 0.03~0.1 mL/s),使反应装置中压强达到 20 Pa,然后在 1 200~2 000 °C 范围内加热 W 丝,进行化学气相沉积,最终在 Si 基底的高

温区得到直径为 40~70 nm 的 W 纳米线。WANG 等^[13]通过直接化学气相沉积,在不使用催化剂和模板的条件下,成功地在 Si、SiO₂ 和 Al₂O₃ 基片上生长出亚微米级的 W 晶须阵列。W 晶须形貌呈六方结构,顶部为锥形尖端,长径比较大,具有优良的场发射性能。具体实验步骤如下:首先将装有 WO₃ 粉末 Si 基片的石英管放入气相反应装置炉内,使石英管内的 WO₃ 和管外延的基片处于炉内恒温区;然后将混有水气的 N₂ 和 H₂ 分别通入石英管以及装置炉内,将装置炉在 90 min 内升温到 900 °C,在 900 °C 保温 4 h 后随炉冷却至室温,最终在基底上得到沿 (111) 方向生长的准一维 W 纳米结构阵列,六方 W 纳米晶须的生长过程如图 2 所示。合成的一维 W 纳米材料阵列是良好的场发射器件,具有低开启电场(4.0 V/μm)、高场致发射增强因子(1 904)和高电流稳定性,可以广泛用在微纳电子器件上。

直接气相沉积法合成一维 W 纳米材料的优点是:设备简单,原料中没有引入其他杂质和催化剂,合成的一维 W 纳米材料纯度高、结晶度好、缺陷很少。而且在 VS 机制生长一维纳米材料的过程中,可以通过对气相反应物的过饱和度的控制,合成纳米线、纳米管、纳米带等多种一维纳米结构,还能对各种纳米结构进行较大规模的合成。但是,这种合成方法通常很难对产品的形貌和尺寸进行严格控制,在可控制备大面积纳米阵列上有一定难度。

2.1.2 金属催化气相沉积法

金属催化法按生长机理可分为气-液-固(VLS)机制和气-固-固(VSS)机制。

早在 20 世纪 60 年代,WAGNER 等^[24]就利用 VLS 机制来制备 Si 单晶晶须。随后,GIVARGIZOV^[25]对 VLS 生长过程做了进一步的热力学和动力学论证。VLS 生长机制的主要特点是通过液体金属催化颗粒来

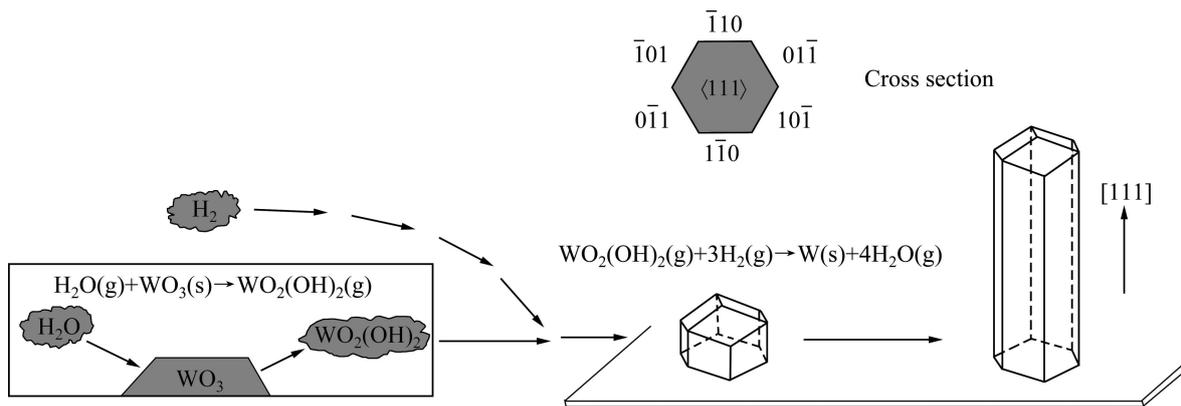


图 2 六方 W 纳米晶须的生长过程示意图^[13]

Fig. 2 Schematic diagrams of proposed growth process of hexagonal W whiskers^[13]

诱导一维纳米材料的生长,在适当的温度下,催化剂颗粒能与生长材料互溶形成液态合金,生长材料的组元不断从气相中获得,当液态中溶质组元达到过饱和状态后,目标元素将从合金液滴中析出,形成晶核,随着目标元素的不断析出,晶核逐渐定向生长形成一维纳米结构。GUHA 等^[26]在用 H_2 还原 WF_6 的过程中,选择 Ni 作为催化剂,用感应场器环内产生涡流电流的方法加热基体,使 Ni 催化剂达到熔点,利用 VLS 机制合成 $\langle 100 \rangle$ 取向的钨晶须。KARPOVICH 等^[27]在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下用 CO 还原 $NiWO_4$,在加热过程中反应生成液相的 $Na_2WO_4-NiWO_4$ 固溶体,使得 $NiWO_4$ 中 W 的分解速率增加而形成 W 单晶晶核。随着 W 原子的不断析出沉积,定向生长出 W 晶须。

2001 年, KAMINS 等^[28]提出采用 VSS 生长模型来解释 Ti 催化的 Si 纳米线的生长。WANG 等^[29-31]分别采用 Ni、Fe-Ni 和 Co-Ni 作为催化剂,通过气相沉积法在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下,在 VSS 生长机制下成功合成了 W 纳米晶须。在 VSS 机制中,催化颗粒在一维纳米材料生长过程中始终处于固体状态,通过催化颗粒不断吸附气相里的目标元素,实现一维金属纳米材料的生长。近年来, WANG 等^[32]首先通过磁控溅射后退火的工艺在 W 基片上形成大小均匀的 Ni 纳米催化颗粒,然后在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行 Ni 催化气相沉积,在 W 基片上生成大量形貌呈四方结构的一维单晶 W 纳米线阵列,并提出了合成四方 W 纳米线的 VSS 生长模型,如图 3 所示。

在一维纳米结构的所有制备方法中,金属催化气相沉积法由于在制备技术上的可控性和普适性,以及在合成产品的质量和产率等很多方面具有极大的优势,已成为使用最为广泛的方法。金属催化气相沉积

法在制备上具有如下优点。

1) 可预见性和广泛性。可以通过相图来推测出合适的催化剂以及一维纳米材料的生长条件。

2) 形貌和尺寸的可控性。因为一维纳米材料的直径和长度主要受到金属催化剂尺寸和催化时间的控制,所以通过对这两个因素的控制可以实现对其直径和长度的精确控制。

3) 化学成分和结构的可控性。通过对前驱体气相反应物的成分进行精确控制,可以对一维纳米材料的化学成分和内部结构进行精确控制。

金属催化气相沉积法的缺点如下: 1) 金属催化剂会对合成的产品产生污染,影响产品的使用性能; 2) 采用金属催化法很难制备出单质的一维纳米结构^[33]。

因为在通常情况下目标金属很容易与催化剂金属形成比单质目标金属更稳定的合金相,所以从催化颗粒中很难析出单质金属元素并形成对应的一维纳米结构。合成一维 W 金属纳米材料的关键在于: 通过选择合适的金属催化剂,使得金属 W 能溶解到催化剂中但不会与其形成稳定的合金相,并能从合金催化颗粒中以单质的形式析出而形成一维 W 金属纳米材料。

2.2 电子束诱导法

电子束诱导沉积(EBID)是一种制备一维纳米材料的重要方法,可以用来对纳米材料进行微结构的修饰和加工处理。经过表面修饰得到的一维纳米材料具有更加优异的性能,有益于扩展纳米材料的应用。研究发现,亚纳米级探针发射出来的高能电子可以用来制备一维纳米线材料。带场发射枪的透射电镜是制备一维纳米材料的理想工具,其探针尺寸较小、电流密度较高,能够得到更小的沉积面积。THONG 等^[34]以有

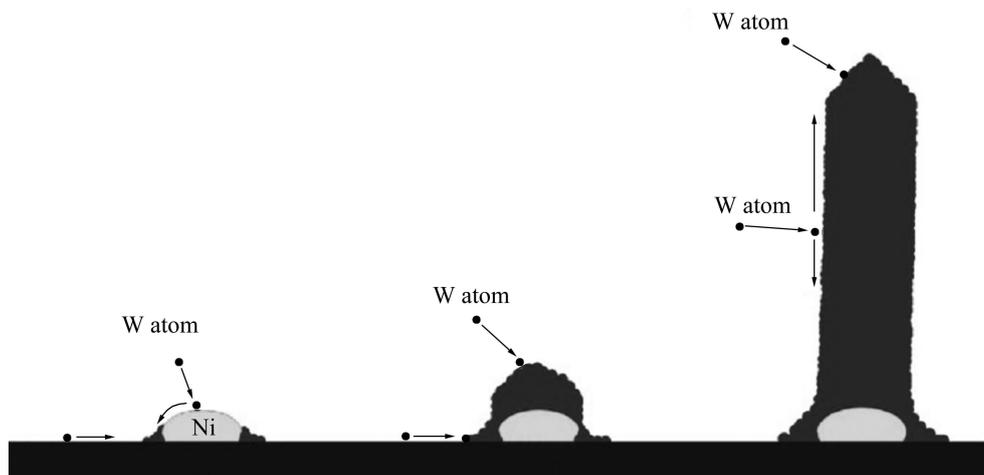


图 3 四方 W 纳米线的 VSS 生长模型^[32]

Fig. 3 Growth model for tetragonal W nanowires on W substrate^[32]

机金属化合物 $W(CO)_6$ 作为前驱体,通过亚纳米级探针发射出高能电子束,诱导一维 W 纳米材料从尖端开始生长,高能电子使尖端最前端的前驱体分子电离,被电离的分子通过顶端反向沉积,自组装形成直径为 3~4 nm 的 W 纳米线。MITSUSHI 等^[35]也以类似的方法制备出直径为 3.5 nm 的 W 纳米线。LIU 等^[36]用 STEM 在 C 膜上通过电子束诱导沉积制得 W 纳米线,发现通过过焦和欠焦的变化可以改变 W 纳米线的形貌结构,而通过改变高能电子束的扫描速度可以实现对 W 纳米线直径的控制,如图 4 所示。

电子束诱导法的主要优点如下:可以用来对一维纳米材料进行选择性地沉积以及表面修饰和加工,经过表面修饰得到的一维纳米材料具有更加优异的性能,有利于扩大一维纳米材料的应用。该方法能够精确控制单根一维 W 纳米材料的结构、位置和取向,能在适当的基体上组装或集成所需要的结构和性能,对推动一维 W 纳米结构体系和器件的设计与合成技术有重要的意义。

2.3 蚀刻法

蚀刻法是微细加工技术中一种低成本的制备方法,可以用来制备很难得到纳米尺度的材料。蚀刻法是制备一维 W 纳米材料的常用方法。UMNOV 等^[10]使用射频溅射装置,以 Ar^+ 等离子体作为溅射离子将钨丝蚀刻到纳米尺寸。由于 Ar^+ 等离子体会优先轰击圆周的边沿,直径为 25 μm 的钨丝随着时间的延长被蚀刻成直径为 40 nm 的纳米线。制得的钨纳米线结构完整、可加工性好、场发射性能优异,单根 W 纳米线

的场致增强因子达到 18 000,是很好的场发射材料。GUISE 等^[37]采用化学蚀刻法制备一维 W 纳米材料,实验装置如图 5 所示。他们以直径为 0.38 mm 的钨丝为原料,实验分如下两步进行:1) 在两电极间采用 3 V 的直流电压,在浓度为 2 mol/L 的 KOH 蚀刻液中进行粗蚀刻;2) 用 0.5 V 的直流电压,在 0.1 mol/L 的 KOH 蚀刻液中进行精细蚀刻,最终制备出直径可达 5 nm 的钨纳米针尖材料,可用作 STM 或检测设备的针尖。

蚀刻法的可控性和重复性都很好,制备一维纳米材料可以通过调节蚀刻电流大小对 W 针尖直径进行控制,得到直径微小的 W 针尖。但蚀刻法和电子束诱导法一样,只适用于单根一维 W 纳米线的制备,不适合用于大规模一维 W 纳米材料阵列的可控制备。

2.4 溅射法

KARABACAK 等^[38-39]采用直流磁控溅射装置,以高纯的 W 靶作为阴极、被氧化的 Si(100) 作为基底。通过旋转 Si 基底,使基底法线方向与溅射沉积方向呈 87° 夹角,具有低原子迁移速率的 β -W 快速垂直生长为孤立的 β -W 纳米棒,避免因溅射方向与基底法线方向一致而使具有高原子迁移速率的 α -W 快速侧向生长成多晶膜,图 6 所示为 W 源垂直溅射沉积(NISD)和倾斜溅射沉积(OASD)的生长示意图。研究表明:在溅射初期, Si 基片表面同时形成 α -W 纳米岛和 β -W 纳米岛。随着溅射时间延长,斜入射原子被低迁移率的 β -W 岛捕获几率更大。因此, β -W 纳米岛要比 α -W 纳米岛高,能够遮蔽附近原子迁移率高的纳米岛,从而使 β -W 纳米岛生长成为孤立的纳米棒。

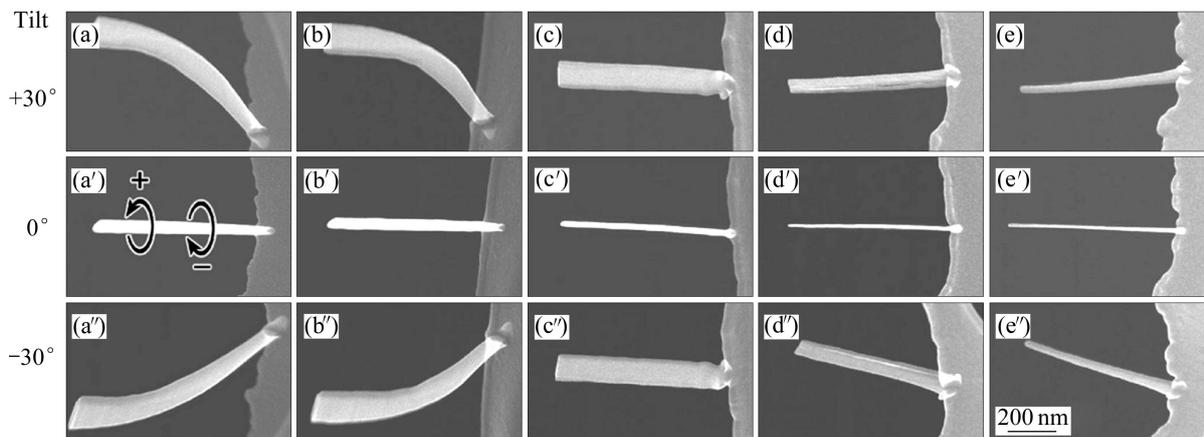


图 4 不同扫描速度下的 W 纳米线形貌^[36](a), (a'), (a'') 0.8 nm/s; (b), (b'), (b'') 1.0 nm/s; (c), (c'), (c'') 4.0 nm/s; (d), (d'), (d'') 6.0 nm/s; (e), (e'), (e'') 24.0 nm/s)

Fig. 4 SEM images of tungsten nanowires at different scan speeds^[36]: (a), (a'), (a'') 0.8 nm/s; (b), (b'), (b'') 1.0 nm/s; (c), (c'), (c'') 4.0 nm/s; (d), (d'), (d'') 6.0 nm/s; (e), (e'), (e'') 24.0 nm/s

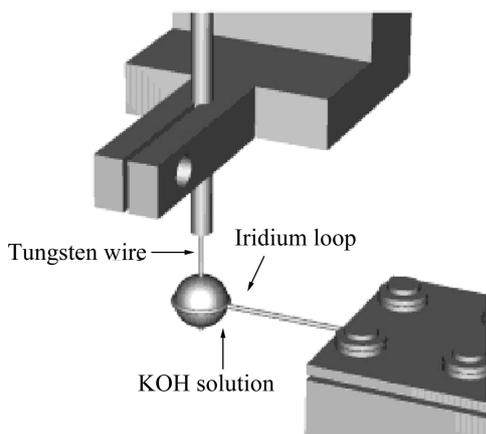


图5 蚀刻W针尖的电化学装置图^[37]
 Fig. 5 Electrochemical apparatus for tungsten tip etching^[37]

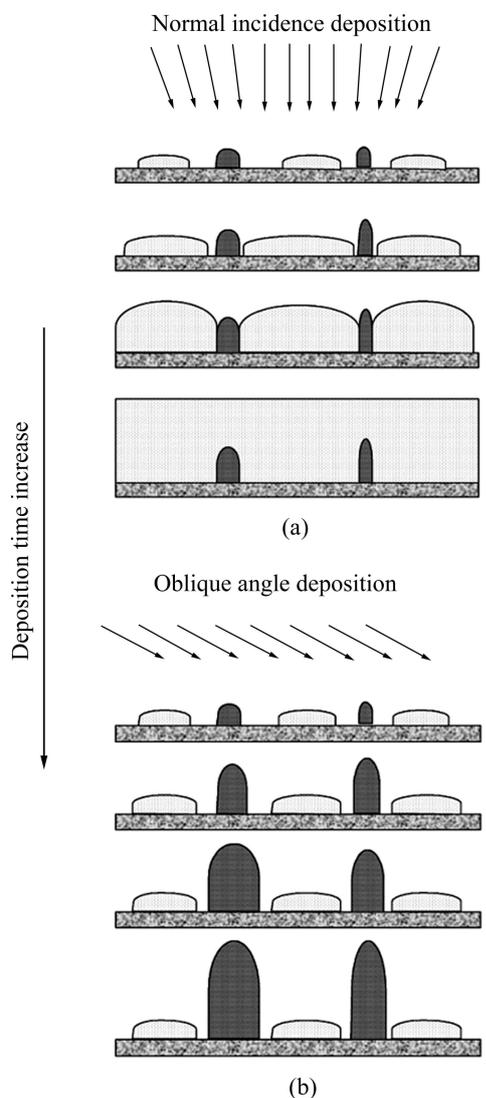


图6 垂直溅射沉积(a)和倾斜溅射沉积(b)的生长示意图^[38]
 Fig. 6 Schematic diagrams of possible texture evolution mechanisms for NISD(a) and OASD(b)^[38]

溅射法制备出的 β -W纳米棒具有很好的气体电离性能和场发射性能,可用作中性Ar原子的气体离子发生器和冷场发射器。溅射法的不足在于不能得到直径均匀的一维W纳米材料阵列。

2.5 自组装法

自组装法是一种自下而上的合成工艺,是在无外来因素条件下其中的原子、分子或分子团自动排列形成有序结构的过程。

LEE等^[12]利用钨膜的自组装法制备一维W纳米材料。他们首先以高纯N₂为溅射气体、高纯W为靶材,通过磁控溅射的方法在Si(100)基片上镀一层W膜,然后将其置于化学气相沉积反应炉中,在20min内快速升温至850℃,最后通入Ar和H₂的混合气体,热处理几分钟后降到室温。实验最终得到平直的棒状结构的W纳米线阵列,直径为10~50nm,图7所示为生长初期阶段W纳米针尖的SEM图。研究发现:得到的一维W纳米线阵列具有良好的场发射性能,开启电压为5V/ μ m,场致发射因子(β)为38256,十分接近一维C纳米管阵列的场发射性能。

自组装法可以在不引入外来催化剂的情况下制备出纯度高、结晶良好的一维W纳米材料阵列,而且合成工艺成本较低、操作简单,具有很好的应用前景。不过这种方法较难控制一维W纳米材料的生长位置和生长密度。

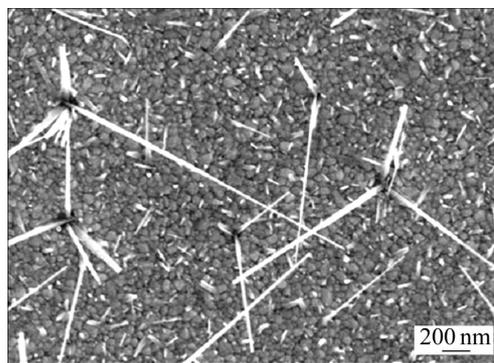


图7 生长初期W纳米针尖的SEM像^[12]
 Fig. 7 SEM image of tungsten nanoneedle at initial growth stage^[12]

2.6 模板法

由MARTIN^[40]提出的“模板合成法”是一种制备一维纳米材料的简便有效方法。该方法以有序多孔材料为模板,采用电化学沉积、化学气相沉积和溶胶-凝胶等手段在孔内形成所需的各种单元,组成一维纳米材料阵列。LI等^[41]用钨酸钠和十六烷基三甲基溴化

铵通过水热反应合成层状介孔物质 WO-L, 利用这种同时含有 W 的氧化物和表面活性剂分子的层状结构作为制备一维 W 纳米线的前驱物, 再将反应产物进行真空热处理(VPC), 制得直径为 20~80 nm、长度可达 30 μm 的 W 单晶纳米线。

模板合成法具有如下优点: 1) 可以获得直径微小的一维 W 纳米线阵列, 还可以通过改变模板孔径大小来调整一维 W 纳米线的直径; 2) 可以根据模板内组装物质的成分以及长径比的变化实现对一维 W 纳米线阵列场发射性能的调控。然而, 模板法合成的一维 W 纳米材料通常具有多晶结构, 这将影响场发射性能及应用。

3 展望

电场增强因子(β)是决定一维 W 纳米材料场发射性能优劣的首要因素, 由一维 W 纳米材料的直径、长径比、结构形状和排列密度等因素决定, 因此通过研究一维 W 纳米线的制备方法, 实现其可控制备是提高场发射性能的关键。在上面介绍的 6 种方法中, 气相沉积法应用最为广泛, 目前已经大规模制备出纯度高、结晶良好的一维 W 纳米材料, 为一维 W 纳米材料场致电子发射的研究提供了良好的材料。同时, 气相沉积法是一种简单有效的方法, 具有良好的应用前景。电子束诱导法和蚀刻法可以实现单根一维 W 纳米材料尺寸的精确控制, 在制作相应电子器件上有很大优势, 但成本较高, 工艺较为复杂, 不利于一维 W 纳米材料的大规模制备。其他 3 种制备方法比较新颖, 但其可控性以及合成的纳米结构结晶度不如以上 3 种方法, 有待进一步改善。

近年来, 一维 W 纳米材料的制备及其场致电子发射机理和应用研究已取得很大进展。但大部分研究还无法在实际生产中得到广泛引用, 在制备、发射机理、器件结构和工艺方面还有一些问题亟待解决。一维 W 纳米材料研究存在的主要问题如下:

1) 一维 W 纳米材料发射机理有待进一步研究, 特别是电子输送和气体吸附等对一维 W 纳米材料场致电子发射的影响。这些因素会影响一维 W 纳米材料场致电子发射的一致性和工作的稳定性。通过深入研究发射机理, 可以进一步提高发射特性、场致电子发射的密度、大面积均匀性以及电流的稳定性, 从而使其满足各种应用场合。

2) 大规模的低温制备有困难。一维 W 纳米材料

的大面积制备比较困难, 制备温度也比较高。这也是目前一维 W 纳米材料场致电子发射研究中的主要问题之一。

3) 器件结构和工艺技术有待进一步改进。未来的研究难点和重点是设计制造出结构可靠、工作电压一致性高、成品率高以及寿命长的一维 W 纳米材料器件, 从而实现一维 W 纳米材料场发射器件的实用化。

REFERENCES

- [1] 文尉任, 王凌云, 孙道恒. 场发射真空传感器[J]. 功能材料与器件学报, 2008, 14(1): 241-245.
WEN Wei-ren, WANG Ling-yun, SUN Dao-heng. Field emission vacuum sensor[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2008, 14(1): 241-245.
- [2] 於黄中, 彭俊彪. 场致发射阴极材料的研究与进展[J]. 材料导报, 2005, 19(1): 86-89.
YU Huang-zhong, PENG Jing-biao. Research and development of field emission cathode materials[J]. Materials Review, 2005, 19(1): 86-89.
- [3] 崔春娟, 张军, 刘林, 傅恒志. 场致发射阴极材料的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(6): 36-39.
CUI Chun-juan, ZHANG Jun, LIU Lin, FU Heng-zhi. Research progress in field emission cathode materials[J]. Materials Review, 2009, 23(6): 36-39.
- [4] 郭太良, 林志贤, 吴新坤, 林建光, 黄振武, 林燕飞, 郭明勇, 林金堂, 赵博选, 林君坦. 新型可印刷 FED 场致发射显示器的研制[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 404-408.
GUO Tai-liang, LIN Zhi-xian, WU Xin-kun, LIN Jian-guang, HUANG Zhen-wu, LIN Yan-fei, GUO Ming-yong, LIN Jin-tang, ZHAO Bo-xuan, LIN Jun-tan. Development of novel printable field emission display prototype[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 404-408.
- [5] XU N, HUQ S E. Novel cold cathode materials and applications[J]. Materials Science and Engineering R: Reports, 2005, 48(2/5): 47-189.
- [6] SAITO Y, HAMAGUCHI K, UEMURA S, UCHIDA K, TASAKA Y, IKAZAKI F, YUMURA M, KASURA A, NISHINA Y, LEE Y, JUNG J, LEE N, PARK G. Field emission from multi-walled carbon nanotubes and its application to electron tubes[J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1998, 67(1): 95-100.
- [7] CHOI W, CHUNG D, KANG J, KIM H, JIN Y, HAN I, et al. Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(20): 3129-3131.
- [8] FAN S, CHAPLINE M G, FRANKLIN N R, TOMBLER T W, CASSELL A M, DAI H. Self-oriented regular arrays of carbon

- nanotubes and their field emission properties[J]. *Science*, 1999, 283(5401): 512–514.
- [9] LASSNER E, SCHUBERT W D. Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds[M]. Springer US, 1999: 7–56.
- [10] UMNNOV A, SHIRATORI Y, HIRAOKA H. Giant field amplification in tungsten nanowires[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2003, 77(1): 159–61.
- [11] YEONG K, THONG J. Field-emission properties of ultrathin 5 nm tungsten nanowire[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(11): 114325–114330.
- [12] LEE Y, CHOI C, JANG Y, KIM E, JU B, MIN N, AHN J. Tungsten nanowires and their field electron emission properties[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(4): 745–747.
- [13] WANG S, HE Y, FANG X, ZOU J, WANG Y, HUANG H, COSTA P, SONG M, HUANG B, LIU C. Structure and field-emission properties of sub-micrometer-sized tungsten-whisker arrays fabricated by vapor deposition[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(23): 2387–2392.
- [14] 薛增泉, 吴全德. 电子发射与电子能谱[M]. 北京: 北京大学出版社, 1993: 60–106.
XUE Zeng-quan, WU Quan-de. Electron emission and electron spectroscopy[M]. Beijing: Peking University Press, 1993: 60–106.
- [15] 刘元震, 王仲春, 董亚强. 电子发射与光电阴极[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995: 1–25.
LIU Yuan-zheng, WANG Zhong-chun, DONG Ya-qiang. Electron emission and the photocathode[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1995: 1–25.
- [16] LANG N, KOHN W. Theory of metal surfaces: work function[J]. *Physical Review B*, 1971, 3(4): 1215–1223.
- [17] FOWLER R H, NORDHEIM L. Electron emission in intense electric fields[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 1928, 119(781): 173–181.
- [18] CHEN Y, SHAW D T, GUO L. Field emission of different oriented carbon nanotubes[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(17): 2469–2471.
- [19] 张兆祥, 张耿民, 侯士敏, 刘惟敏, 赵兴钰, 薛增泉. 碳纳米管的薄膜场发射[J]. *真空科学与技术*, 2003, 23(1): 27–32.
ZHANG Zhao-xiang, ZHANG Geng-min, HOU Shi-min, LIU Wei-min, ZHAO Xing-yu, XUE Zeng-quan. Field emission of carbon nanotube film[J]. *Vacuum Science and Technology*, 2003, 23(1): 27–32.
- [20] OKANO K, KOIZUMI S, SILVA S R P, AMARATUNGA G A J. Low-threshold cold cathodes made of nitrogen-doped chemical-vapour-deposited diamond[J]. *Nature*, 1996, 381: 140–141.
- [21] ZHU W, KOCHANSKI G, JIN S. Low-field electron emission from undoped nanostructured diamond[J]. *Science*, 1998, 282(5393): 1471–1473.
- [22] BONARD J M, KIND H, STÖCKLI T, NILSSON L O. Field emission from carbon nanotubes: The first five years[J]. *Solid-State Electron*, 2001, 45(6): 893–914.
- [23] VADDIRAJU S, CHANDRASEKARAN H, SUNKARA M. Vapor phase synthesis of tungsten nanowires[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(36): 10792–10793.
- [24] WAGNER R, ELLIS W. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth[J]. *Applied Physics Letters*, 1964, 4(5): 89–90.
- [25] GIVARGIZOV E. Fundamental aspects of VLS growth[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1975, 31: 20–30.
- [26] GUHA S, KYRIACOU C, WITHERS J, LOUTFY R, DOWDING R. A low cost synthesis technique for tungsten whiskers of $\langle 100 \rangle$ orientation[J]. *Material and Manufacturing Process*, 1994, 9(6): 1061–1086.
- [27] KARPOVICH N F, LEBUKHOVA N V, ZAVODINSKY V G, MAKAREVICH K S. Mechanism of the single-crystal tungsten whiskers growth in the process of the NiWO_4 reduction by CO[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(47): 18455–18458.
- [28] KAMINS T, WILLIAMS R, BASILE D, HESJEDAL T, HARRIS J. Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 89(2): 1008–1016.
- [29] WANG S, HE Y, ZOU J, WANG Y, HUANG H, HUANG B, LIU C, LIAW P. Catalytic growth of metallic tungsten whiskers based on the vapor-solid-solid mechanism[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(34): 345604–345609.
- [30] WANG S, HE Y, XU J, JIANG Y, HUANG B, ZOU J, WANG Y. Growth of single-crystalline tungsten nanowires by an alloy-catalyzed method at 850 °C [J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(1): 72–77.
- [31] WANG S, HE Y, ZOU J, JIANG Y, XU J, HUANG B, LIU C, LIAW P. Synthesis of single-crystalline tungsten nanowires by nickel-catalyzed vapor-phase method at 850 °C [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 306(2): 433–436.
- [32] WANG C, HE Y, WANG S, ZHANG Q, LIU X. Low-temperature growth of tetragonal tungsten nanowire arrays on tungsten substrate using Ni solid catalysts[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 338(1): 214–217.
- [33] XIA Y, YANG P, SUN Y, WU Y, MAYERS B, GATES B, YIN Y, KIM F, YAN H. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(5): 353–389.
- [34] THONG J, OON C, YEADON M, ZHANG W. Field-emission induced growth of nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2002,

- 81(25): 4823–4825.
- [35] MITSUISHI K, SHIMOJO M, HAN M, FURUYA K. Electron-beam-induced deposition using a subnanometer-sized probe of high-energy electrons[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(10): 2064–2066.
- [36] LIU Z, MITSUISHI K, FURUYA K. Features of self-supporting tungsten nanowire deposited with high-energy electrons[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(1): 619–624.
- [37] GUISE O L, AHNER J W, JUNG M C, GOUGHNOUR P C, YATES J. Reproducible electrochemical etching of tungsten probe tips[J]. Nano Letters, 2002, 2(3): 191–193.
- [38] KARABACAK T, MALLIKARJUNAN A, SINGH J P, YE D, WANG G C, LU T M. β -phase tungsten nanorod formation by oblique-angle sputter deposition[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(15): 3096–3098.
- [39] KARABACAK T, WANG P I, WANG G C, LU T M. Growth of single crystal tungsten nanorods by oblique angle sputter deposition[J]. Materials Research Society, 1999, 2004: 75–80.
- [40] MARTIN C R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach[J]. Science, 1994, 266(5193): 1961–1966.
- [41] LI Y, LI X, DENG Z X, ZHOU B, FAN S, WANG J, SUN X. From surfactant-inorganic mesostructures to tungsten nanowires[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2002, 114(2): 343–345.

(编辑 龙怀中)