

## Study of Nano-ZnO Thin Film Lighting Tube<sup>#</sup>

Xiuxia Zhang<sup>1\*</sup>, Lixia Zhang<sup>1</sup>, Erlei Wang<sup>1</sup>, Shuyi Wei<sup>2</sup>

<sup>1</sup>College of Electronics and Information Engineering, North National University, Yinchuan

<sup>2</sup>Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing

Email: xxuazh@126.com

Received: Sep. 6th, 2011; revised: Oct. 18th, 2011; accepted: Nov. 20th, 2011.

**Abstract: Objective:** The new energy-saving Nano-ZnO thin film lighting tube was innovated in this paper. **Method:** There are many ways to fabricate Nano-ZnO thin film, but it is difficult to produce the uniform thin film. Nano-ZnO thin film was fabricated by lower cost screen-printed, then, processed thin film with thermal sinter and anneal post-treatment. **Result:** Through thermal sinter and anneal post-treatment, the field emission was intentionally improved and made the stability and uniformity of emission became better. The fluorescence powder which at least one color was used at the anode electric film of lighting tube. **Conclusion:** After some measures, under the field emission, the uniformity of anode luminescent was stability. It indicated that the thermal sinter and anneal post-treatment intentionally improve field emission of Nano-ZnO thin film, it can be used in fabricate Nano-ZnO film cathode of field emission lighting tube. The result of the lighting tube research could be used in the fields of LED monitor and lighting equipment and so on, and it also could afford some theory evidence. The innovation is that the power consume of this new energy-saving Nano-ZnO thin film lighting tube was mW grade, it could save plenty of energy source.

**Keywords:** Nano-Zno Thin Film; Screen-Printed; Field Emission; Anneal Post-Treatment; Energy-Saving Lighting Tube

## 纳米氧化锌薄膜发光管的研究<sup>#</sup>

张秀霞<sup>1\*</sup>, 张丽霞<sup>1</sup>, 王二垒<sup>1</sup>, 魏舒怡<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北方民族大学电信学院, 银川

<sup>2</sup>中国科学院, 北京

Email: xxuazh@126.com

收稿日期: 2011年9月6日; 修回日期: 2011年10月18日; 录用日期: 2011年11月20日

**摘要: 目的:** 本文是为研制一种新型节能的纳米氧化锌薄膜发光管进行了研究。 **方法:** 采用低成本的丝网印刷方法制备纳米氧化锌薄膜, 然后经过热烧结和退火等工艺进行处理。 **结果:** 实验结果表明经过热烧结和退火处理等工艺后, 氧化锌薄膜具有良好的场致发射特性, 且发射电流比较均匀稳定。 **结论:** 场致发射条件下的阳极发光亮度均匀稳定, 说明热烧结和退火处理工艺得到的纳米氧化锌薄膜可用于制作发光管, 并且是毫瓦级功耗的节能发光管。

**关键词:** 纳米氧化锌薄膜; 丝网印刷; 场致发射; 退火处理; 节能发光管

### 1. 引言

氧化锌室温下禁带宽度约为 3.37 eV, 氧化锌薄膜在室温下具有较好的稳定性, 同时还具有较好的光电

学性质, 是常用的透明导电膜之一, 使得它在场发射研究领域倍受青睐<sup>[1,2]</sup>。目前, 国内外对于纳米氧化锌的研究非常广泛, 尤其是作为场致发射阴极的研究成为场致发射领域的热点, ZnO 场发射阴极材料的研究主要集中在化学方法制备的一维纳米材料方面<sup>[3-12]</sup>。制备 ZnO 薄膜的制备方法有很多种, 如磁控溅射, 金

<sup>#</sup>资助信息: 国家自然科学基金(No.60844006); 国家民委项目(No.08XBE07); 宁夏自然科学基金项目(No.NZ0884); 宁夏高校科研基金项目(No.2011JY002)。

属有机物化学气相沉积, 分子束外延, 脉冲激光沉积和激光分子束外延, 但这些生长方法都不能大面积均匀的得到 ZnO 薄膜。本文提出了一种采用丝网印刷法制备的纳米氧化锌薄膜相对于其它方法有着诸多优势, 比如附着性好, 制备的薄膜大面积均匀分布, 更重要的是其场致发射的性能均匀且稳定。此外, 并采用丝网印刷法制备的纳米氧化锌薄膜实验设计了新型节能发光管, 将对制作大屏幕场致发射显示器及照明设备有理论价值和实际应用前景。

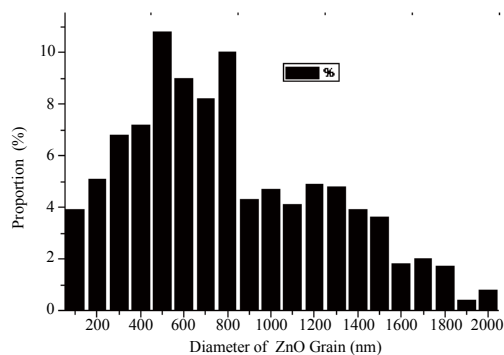
## 2. 方法

### 2.1. 丝网印刷纳米氧化锌浆料及薄膜的制备

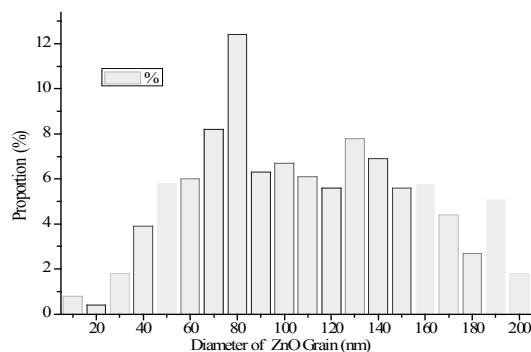
纳米 ZnO 在通常情况下很容易团聚, 在配制浆料过程中必须使其得到较好的分散。ZnO 浆料配制包括: 超声分散、过筛、添加制浆剂、加热、冷却。制备浆料前纳米 ZnO 的分散应该先在溶剂中未添加制浆剂前进行, 且加热分散可使溶剂粘度变小, 从而提高分散效果。实验前对所用的 ZnO 粒度分析结果如图 1(a) 所示。再用高目数的筛网进行过滤, 过滤过程中机械地压碾糊状物。过滤后的粒度分析结果如图 1(b) 所示。ZnO 充分分散在浆料中才有可能印刷得到大面积均匀的 ZnO 薄膜。丝网印刷 ZnO 薄膜的制备过程包括: 印刷、热烧结、后处理三个过程。印刷的原理是用刮板(自动印刷机中称为印刷器)挤压 ZnO 浆料, 使之通过丝网版漏印到丝网下面的玻璃衬底上, 制备成纳米氧化锌薄膜。

### 2.2. 薄膜的热烧结处理

未经热烧结处理的印刷纳米 ZnO 薄膜中制浆材料包围在纳米 ZnO 周围(如图 2 所示), 必须对其进行热烧结处理。热烧结处理有两个目的: 一方面可以使薄膜干燥并牢固地粘结在衬底上, 另一方面可以使薄膜中所含制浆材料分解蒸发掉。使纳米 ZnO 露出薄膜表面, 才有利于电子场发射。利用人工智能控制高温烧结炉设备, 对 ZnO 薄膜的热烧结处理热处理过程包括 2 个升温阶段、2 个恒温阶段和 1 个降温阶段温度曲线如图 3 所示。如图 4 最高温度 843 k 热烧结后的 ZnO 薄膜表面的扫描电镜图。如图 5 最高温度 843 k 热烧结后的 ZnO 薄膜表面的原子力图像。对 ZnO 薄膜用最高温度 843 k 进行热烧结后有机物就充分分解掉了。



(a)



(b)

Figure 1. Distribution proportion of ZnO powder. (a). before disperse; (b). after disperse

图 1. ZnO 粉末的粒度分布比例。(a). 分散前; (b). 分散后

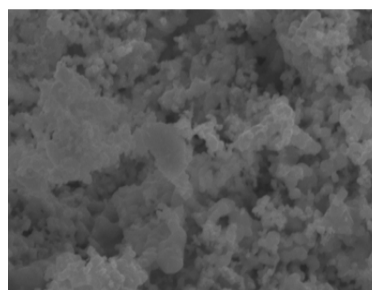


Figure 2. Photo of no thermal sinter ZnO  
图 2. 未热烧结的印刷 ZnO 薄膜的 SEM 照片

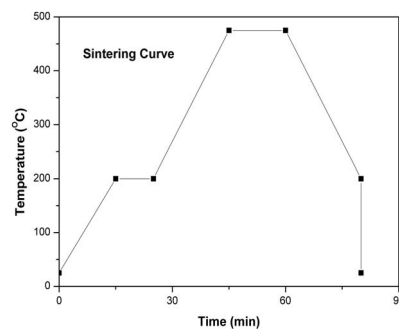


Figure 3. Curve of thermal sinter ZnO file  
图 3. ZnO 薄膜热烧结的加热曲线

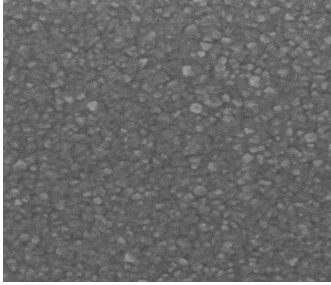


Figure 4. Photo of thermal sinter ZnO film at 743 k  
图 4. 最高 743 k 热烧后 ZnO 薄膜 SEM 照片

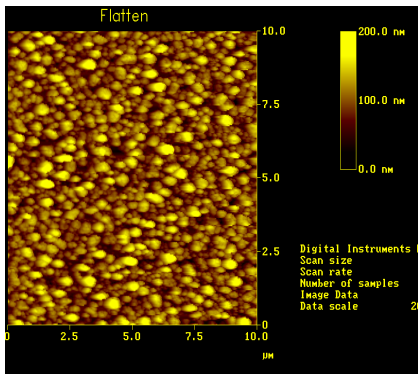


Figure 5. Photo of thermal sinter ZnO film at 843 k  
图 5. 最高 843 k 热烧后 ZnO 薄膜 SEM 照片

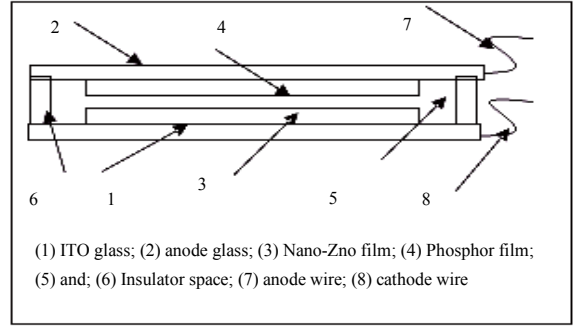


Figure 6. The structure of ZnO-FEELT  
图 6. 纳米氧化锌发光管的结构图

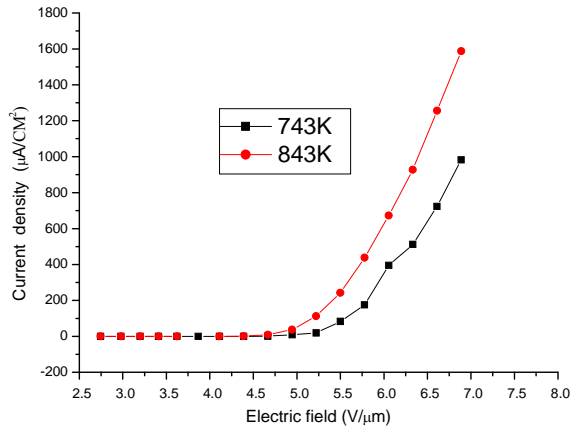


Figure 7. Field emission feature of ZnO at different temperatures  
图 7. 不同温度烧结的纳米 ZnO 薄膜场发射特性

### 2.3. 发射特性的测试

在  $10^{-6}$  Pa 的真空条件下, 利用二极管结构的实验装置和电路测试纳米 ZnO 薄膜的场致发射特性, 保持纳米 ZnO 薄膜阴极和印刷荧光粉的透明导电膜阳极之间 200 μm。

### 2.4. 纳米氧化锌发光管的设计结构

根据场发射理论设计纳米氧化锌发光管, 其结构包括一个玻璃腔体, 在玻璃腔体的内壁上所需位置为由透明导电膜构成的阳极, 阳极导电膜上还涂覆有至少一种颜色的荧光粉末; 阴极是丝网印刷在 ITO 导电玻璃上的纳米氧化锌薄膜, 烧银浆引阴极引线; 最后将装有阳极和阴极的玻璃腔体抽真空封装而成。如图 6 所示为纳米氧化锌发光管的结构图。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 热烧结温度对 ZnO 薄膜场发射的影响

测试比较不同的最高温度热烧结处理的薄膜的场发射特性, 如图 7 所示。最高温度 843 k 热烧比最

高温 743 k 热烧的 ZnO 薄膜的场发射开启电场和阈值电场都低。这是因为最高热烧温度 743 k 的热处理过程有机物没有充分分解, 薄膜表面上的残留物影响纳米 ZnO 薄膜的场发射特性。

### 3.2. 粒度对氧化锌场发射的影响

在相同比例配制浆料的条件下, 丝网印刷在相同玻璃衬底上, 经过相同的烧结工艺。没有得到充分分散平均粒度在 800 纳米的 ZnO 薄膜的场发射特性较差如图 8 所示, 经充分的机械分散后 ZnO 的平均粒度减小到 100 纳米左右, 分散后制备的 ZnO 薄膜场发射特性较好。

### 3.3. 退火对场发射性能的影响

将丝网印刷制备的 ZnO 薄膜阴极样品放在退火炉中, 对样品分别在温度为 723 k、823 k 和退火时间为 15 min、10 min 进行退火。使丝网印刷的 ZnO 薄膜中

含有的有机物质和杂质挥发去除掉, 图 9 为不同退火条件下纳米 ZnO 薄膜电子场发射的特性曲线。实验结果表明 823 k, 10 min 是样品退火的最佳条件, 退火后薄膜的开启电场和阈值电场都明显变小。这表明适当的退火温度和时间, 可以使样品中的有机物质、杂质进一步挥发, 使更多的纳米结构的 ZnO 露出表面, 提高其电子场发射性能。温度低, 样品中的杂质不能有效的去处, 而温度过高, 或退火时间过长, 虽然有机溶液会全部挥发掉, 但 ZnO 膜与衬底的结合力太小, ZnO 薄膜容易从衬底上脱落使电子场发射性能下降。

### 3.4. 场发射条件下阳极的发光情况

图 10 中(a)和(b)给出了最高温度 743 k 热烧结 ZnO 薄膜样品场发射条件下阳极屏的发光照片。照片对应的场强分别为: (a) 5.0 V/ $\mu\text{m}$ ; (b) 6.6 V/ $\mu\text{m}$ 。图中发光

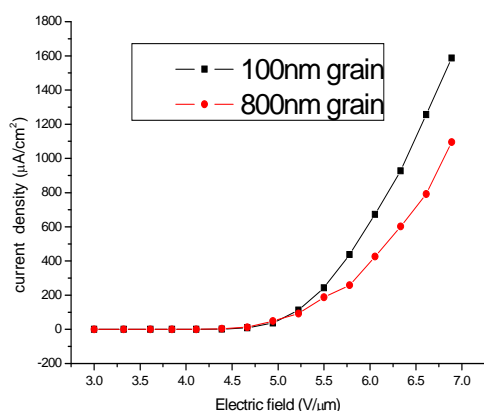


Figure 8. The affect of field emission by granularity  
图 8. 粒度对氧化锌场发射的影响

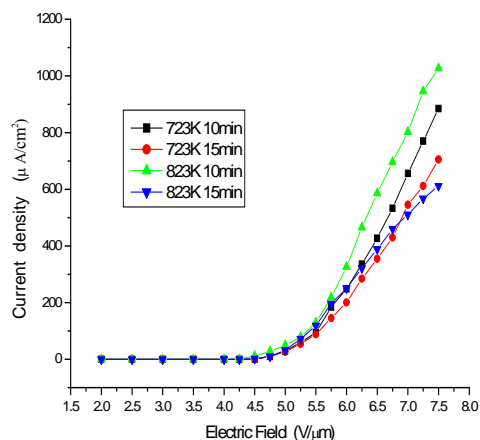


Figure 9. Field emission feature of different anneal conditions  
图 9. 不同退火条件下 ZnO 薄膜场发射特性

点密度不高, 亮度也不均匀, 说明纳米 ZnO 被许多有机物包裹着使场发射性不均匀。图(c)和(d)给出了最高温度 570 $^{\circ}\text{C}$  的热烧结 ZnO 薄膜样品场发射条件下阳极屏的发光照片。照片对应的场强分别为: (c) 5.0 V/ $\mu\text{m}$ ; (d) 6.6 V/ $\mu\text{m}$ 。阳极荧光屏的发光点密度和发光点亮度趋于均匀。

## 4. 探讨与分析

以理想情况考虑纳米 ZnO 薄膜中的电流运输, 将薄膜中所有纳米 ZnO 以金属型来处理, 导电单元间的残留物影响电子的运输过程, 假设残留物内部无电荷, 不加电场时残留物是完全不导电, 为绝缘层; 外加电场后导电单元间有电子隧穿才能有电子运输。假设一定能量  $E_e$  的电子沿  $x$  轴正方向射向导电单元间残留物势垒, 残留物势垒的宽度为  $a$ , 势垒高度  $V_0$  为残留物导带底到费米能级的能量差, 为方便计算, 将该势垒近似成若干个宽度相等的方势垒的组合, 电子对该势垒的隧穿近似为连续对  $n$  个方势垒的隧穿, 电子穿越每个方势垒时, 所遇到的势垒高度较前一方势垒下降, 其透射系数等于对每个方势垒的透射系数的乘积。则电子隧穿的总透射系数:

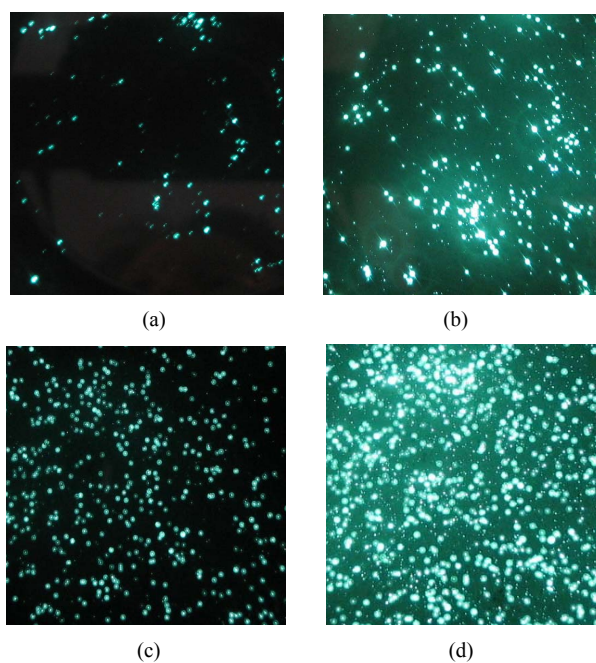


Figure 10. Photo of Field emission at 743 k and 843 k. (a) 5.0 V/ $\mu\text{m}$ ; (b) 6.6 V/ $\mu\text{m}$ ; (c) 5.0 V/ $\mu\text{m}$ ; (d) 6.6 V/ $\mu\text{m}$

图 10. 743 k 和 843 k 时热处理的样品场发射时发光照片 (a) 5.0 V/ $\mu\text{m}$ ; (b) 6.6 V/ $\mu\text{m}$ ; (c) 5.0 V/ $\mu\text{m}$ ; (d) 6.6 V/ $\mu\text{m}$

$$T_i = \prod_{i=1}^n T_i = \prod_{i=1}^n \frac{16E_e \left( V_0 - E_e - \frac{i}{2} \Delta V_i \right)}{V_0^2} \cdot \exp \left[ -\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m \left( V_0 - E_e - \frac{i}{2} \Delta V_i \right)} \right] \quad (1)$$

在方程(1)中,  $\hbar = h/2\pi$  是普朗克常数,  $m$  为电子的质量,  $E_e$  为电子的能量,  $\Delta V_i$  是电场  $F$  作用下势垒高度的变化,  $a$  是势垒宽度,  $V_0$  为势垒高度。由式(1)可见, 总的透射系数随势垒的个数  $n$  和势垒宽度  $a$  的增加而增加, 如果  $n \rightarrow 0$  而且  $a = 0$ , 残留物厚度为零或足够小, 纳米 ZnO 和衬底才能直接接触, 则才能有显著的电子输运。如果纳米 ZnO 的尖端裸露在薄膜的表面, 电子才能从纳米 ZnO 的尖端有效地发射。

## 5. 结论

场致发射测试实验证明, 适当的热烧结温度和时间既能使薄膜表面有机物充分分解, ZnO 均匀的分布于薄膜表面, 又能使衬底与纳米 ZnO 薄膜粘接的更好, 更容易使电子从衬底进入纳米 ZnO 薄膜, 为场致发射提供充足的电子。通过观察场致发射条件下阳极发光的情况进一步证明, 改进后的烧结工艺能提高场致发射的均匀性和稳定性。该研究结果为进一步开展场致发射的理论研究和制作大屏幕场致发射显示器和照明设备的实际应用有一定的理论价值和实际应用前景。此外, 纳米 ZnO 薄膜发光管的设计将大大降低能源的耗费, 真正实现低碳的目的。

## 6. 致谢

在此, 对国家自然科学基金、资助者、支持者、提供指导和帮助者、给予转载和引用权的资料、文献、研究思想和设想的所有者, 表示感谢。

## 参考文献 (References)

- [1] J. Rao, B. P. Zhuang, L. M. Lin, et al. Zinc oxide thin films prepared by sol-gel method on quartz substrates. *Journal of Fuqing Branch of Fujian Normal University*, 2009, 96: 68-70.
- [2] Y. Y. Xu, T. Zhang and Z. M. Li. Effect of annealing temperature on sputtered ZnO thin film. *Science & Technology Review*, 2009, 27(15): 80-82.
- [3] Y. Li, S. Y. Ma and X. S. Li. Technology of preparation of ZnO film. *Cansu Science and Techology*, 2009, 25(6): 72-73.
- [4] H. Cai, Y. Chen and S. J. Xie. Preparation and surface modification of nano-sized ZnO. *Inorganic Chemicals Industry*, 2010, 42(6): 24-26.
- [5] X. Z. Luo, Y. T. Zhang. An optimal study of the preparation conditions of nanoparticle ZnO. *Materials Review*, 2010, 24(5): 87-90.
- [6] X. X. Zhang, S. Y. Wei. The thermal sinter and anneal influence to field emission for printed luhua film. *Materials Review*, 2009, 23(2): 19-21.
- [7] X. X. Zhang, C. C. Zhu and F. G. Zeng. Electronics emission of screen-printed luhua film. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2008, 23(5): 611-614.
- [8] S. D. Wei. Current situation and development of Nano-ZnO. *Chemical Intermediate*, 2006, 11: 6-12.
- [9] Y. Zhu, Y. H. Huang and J. He. Quasi one dimensional ZnO nanostructures fabricated without catalyst at lower temperature. *Frontiers of Physics in China*, 2006, 1(1): 72-84.
- [10] L. Liao, J. C. Li, et al. Electron field emission studies on ZnO nanowires. *Materials Letters*, 2005, 59(19-20): 2465-2467.
- [11] X. X. Zhang, C. C. Zhu. Electron translocation and field emission in printed CNT film by high temperature sintering and post-treatment. *Microelectronics Journal*, 2009, 40(8): 1166-1169.
- [12] X. X. Zhang, C. C. Zhu. Field-emission lighting tube with CNT film cathode. *Microelectronics Journal*, 2006, 11(37): 1358-1360.