

文章编号:1007-2780(2018)09-0758-06

ZnO 纳米线的快速生长机理及其场发射性能研究

郑中华¹, 林建平^{2*}, 杨 智³

(1. 福建师范大学协和学院, 福建 福州 350108;

2. 厦门理工学院 福建省功能材料及应用重点实验室, 福建 厦门 361024;

3. 西安交通大学 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要:为了快速制备具有优良场发射性能的 ZnO 纳米线, 对 ZnO 纳米线的生长机理及场发射性能进行研究。首先采用优化的两步法制备出高长径比的 ZnO 纳米线, 其次采用 SEM 对 ZnO 的微观形貌进行表征, 然后, 在分析形貌特点的基础上, 说明了强碱体系下 ZnO 纳米线薄膜的快速生长机理。最后, 对典型样品的场发射性能进行了测试。测试结果表明, 优化后的两步法, 只需 3 h 即可获得直径为 40~50 nm, 长度为 2.2~2.7 μm , 长径比高达 54 的纳米线。薄膜的开启电场为 3.6 V/ μm , 阈值场强为 9.1 V/ μm , 场增强因子 β 高达 3 391。研究表明, 高 pH 值溶液可以加快 ZnO 纳米线沿 C 轴方向的择优生长, 获得高长径比的 ZnO 纳米线, 进而获得优良的场发射性能。

关键词: ZnO; 纳米线; 生长机理; 场发射

中图分类号: O462.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20183309.0758

Rapid growth mechanism and field emission properties of ZnO nanowires

ZHENG Zhong-hua¹, LIN Jian-ping^{2*}, YANG Zhi³

(1. Concord University College Fujian Normal University, Fuzhou 350108, China;

2. Key Laboratory of Functional Materials and Applications of Fujian Province,
Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China;

3. Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to prepare ZnO nanowires with excellent field emission performance, the growth mechanism and field emission performance were studied. Firstly, the high aspect ratio ZnO nanowires were prepared by the optimized two-step method. Secondly, the morphologies of ZnO were characterized by SEM. Then, based on the analysis of the morphological features, the rapid growth mechanism of the ZnO nanowires film under strong alkali conditions were described. Finally, the field emission performance of a typical sample was tested. The test results show that with the optimized two-step method, nanowires with a diameter of 40~50 nm, a length of 2.2~2.7 μm , and an aspect ratio of up

收稿日期: 2018-04-09; **修订日期:** 2018-06-21.

基金项目: 福建省功能材料及应用重点实验室开放基金(No.fma2017206)

Supported by Open Fund of Fujian Provincial Key Laboratory of Functional Materials and Application
(No.fma2017206)

* 通信联系人, E-mail: jplin@xmut.edu.cn

to 54 can be obtained in only 3 h. The turn-on field of the film is 3.6 V/ μm , the threshold electric field is 9.1 V/ μm , and the field enhancement factor β is as high as 3 391. Studies have shown that high pH solution can accelerate the preferential growth of ZnO nanowire along the C-axis direction, obtain high aspect ratio ZnO nanowires, thereby obtaining excellent field emission performance.

Key words: ZnO; nanowires; growth mechanism; field emission

1 引言

ZnO 纳米材料具有丰富的表面形貌和有序排列的纳米结构,特别是其较大的禁带宽度和室温下较高的激子结合能,使其具有独特的气敏、光学、电学等性质。特别地,对于一维 ZnO 纳米材料,其高比表面积、大的长径比以及表现出来的小尺寸效应、量子限域效应,能进一步提高器件的性能,在发展新颖的纳米器件中具有很好的应用潜力。目前,在太阳能电池^[1]、气体传感器^[2-3]、紫外探测器^[4]、发光二极管^[5-6]、场发射显示^[7-11]等技术领域中已成为国内外研究的热点。目前 ZnO 纳米材料的制备方法可分为以下两大类:一是高温合成法:主要有热蒸发法,金属有机物化学气相沉积法;另一个是低温合成法:主要有液相合成法。高温合成法需要专门的设备,生产成本比较高,生产过程比较复杂。液相合成法一般采用经典的硝酸锌和六次甲基四胺为生长体系^[12],这种生产体系不容易获得高长径比的 ZnO 纳米线,而且生长时间缓慢。本文利用 Zn^{2+} 的强碱性溶液作为生长液快速制备了高长径比的 ZnO 纳米线薄膜,对薄膜的微观形貌及场发射性能样品进行测试,并研究了强碱体系下 ZnO 薄膜的生长机理。

2 实验

2.1 ZnO 籽晶层的制备

采用醋酸锌乙醇溶液的旋涂-热分解法来制备 ZnO 籽晶层,首先配置 25 mol/L 的醋酸锌(0.44 g)乙醇溶液 80 mL,在室温下搅拌直至醋酸锌在乙醇中完全溶解,此溶液无需陈化,可直接使用。采用旋涂法制膜,旋涂速度为 2 000 r/min,时间 30 s,连续甩膜 2 次后,在 300 °C 热处理 20~30min,重复以上步骤 2 次。

2.2 ZnO 纳米线的制备

采用硝酸锌和 NaOH 的混合溶液作为 ZnO 纳米线的生长溶液,配制 0.04 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 0.8 mol/L 的 NaOH 的混合水溶液,溶液体积为 100 mL,搅拌至充分溶解,PH 试纸测量溶液的 PH 值为 14。再将预先处理的基底悬于此生长溶液中在 80 °C 下静置生长一段时间后,将生成的薄膜用去离子水冲去表面残留的盐和其他结晶物,在室温下干燥即得所需要的 ZnO 纳米线薄膜。

2.3 样品表征

采用型号为 JSM6700F 型场发射扫描电镜对所制备的 ZnO 薄膜进行表面微观形貌观察和断面测试。采用实验室“自组装仪器”对样品的场发射性能进行测试,测试装置主要由真空系统和场发射电流测试回路组成,真空系统的真空气压优于 10^{-6} Pa,测试回路采用“Keithley 248”数字源表来测试场发射电流。

3 实验结果与讨论

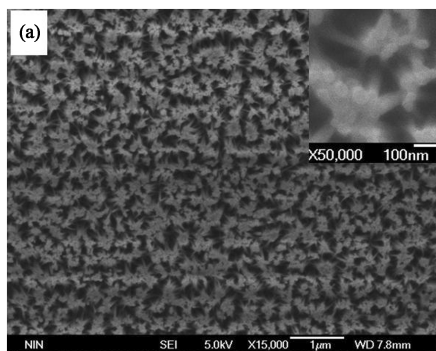
3.1 SEM 形貌分析

对于 NaOH 溶液反应体系,其反应物浓度、pH 值、生长时间及反应温度都会影响 ZnO 纳米线的形貌。为了分析其生长机理,我们选取了一组合适的反应物浓度和生长温度,重点研究了强碱性体系下,ZnO 纳米线的形貌和生长机制。

图 1 是生长单轮的 ZnO 样品的 SEM 图。图 1(a),1(b)是生长 1 h 的样品的 SEM 俯视图及断面图,从图中可以看出,NaOH 体系下制备的 ZnO 纳米线薄膜同样具有很好的择优取向性,且排列均匀紧密,形貌规整。单根纳米线的平均直径约为 42 nm,长度约为 2.2 μm ,其长径比高达 52。图 1(c),1(d)是生长 1.5 h 的 ZnO 样品的 SEM 图。从图中可以看出,随着生长时间的延长,纳米线的直径和长度都略有增大。单根纳米线的平均直径约为 50 nm,长度约为 2.7 μm ,长径比高达 54。为

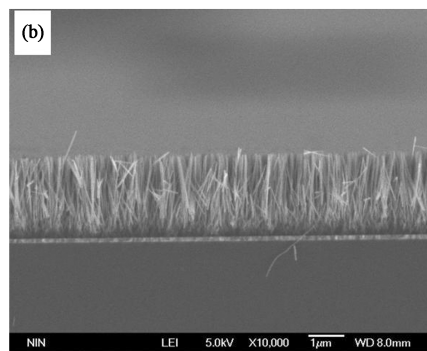
了获得长度更长的 ZnO 纳米线,将生长时间延长到 2 h,发现 2 h 下制备的样品与 1.5 h 下制备的样品有着很明显的差别。2 h 下制备的薄膜与衬底极易脱落,且薄膜表面有类似“起皮”的现象。这是由于在 80 ℃ 的强碱性反应条件下, Zn^{2+} 的羟基络合物 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 极易发生脱水反应,快速消耗生长

液中的 Zn^{2+} 离子,使得纳米线的生长在短时间内达到平衡阶段。当生长时间大于 1.5 h 时,由于 Zn^{2+} 消耗殆尽,ZnO 的腐蚀速率将大于生长速率;另外,在 NaOH 强碱性环境下,ZnO 的腐蚀将是非常迅速的,所以 2 h 下获得的薄膜样品会出现与衬底脱落,表面“起皮”的现象。



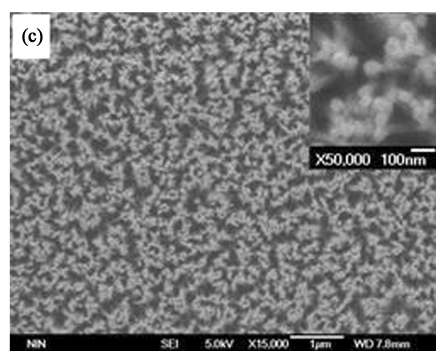
(a) 生长 1 h 的样品的 SEM 俯视图

(a) SEM top view of a sample grown for 1 h



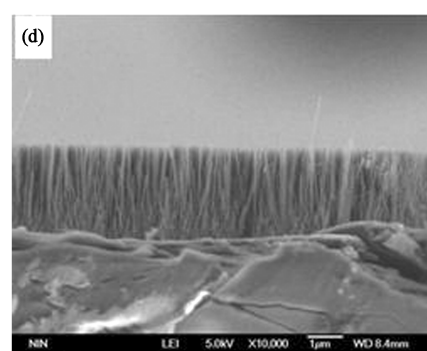
(b) 生长 1 h 的样品的 SEM 断面图

(b) SEM section view of a sample grown for 1 h



(c) 生长 1.5 h 的样品的 SEM 俯视图

(c) SEM top view of a sample grown for 1.5 h



(d) 生长 1.5h 的样品的 SEM 断面图

(d) SEM section view of a sample grown for 1.5 h

图 1 不同生长时间的样品的 SEM 图

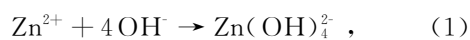
Fig.1 SEM images of samples with different growth time

为了避免反应时间过长导致的薄膜腐蚀,可采用多次更换新鲜的生长液来制备更长的 ZnO 纳米线。图 2 是生长两轮制备的 ZnO 纳米线。图 2(a),2(b)是每轮生长 1 h 样品的 SEM 图。从图中可以看出,生长两轮后,单根纳米线的平均直径约为 80 nm,长度约为 4.5 μm ,长径比为 56。图 2(c),2(d)是每轮生长 1.5 h 样品的 SEM 图,其单根纳米线的平均直径约为 100 nm,长度约为 5 μm ,长径比为 50。对比生长 1 轮样品,可以看出,生长两轮后纳米线的直径和长度基本都增大了两倍,纳米线之间的剩余空

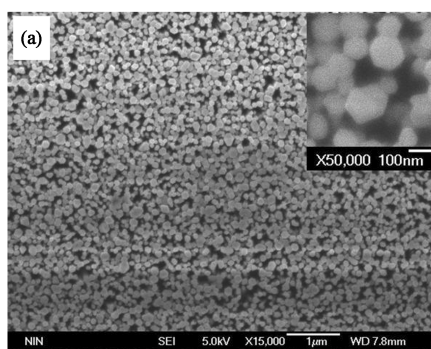
间明显减少。

3.2 强碱体系下 ZnO 纳米线的生长机理分析

采用 NaOH 水溶液生长 ZnO 纳米线阵列薄膜,其前驱溶液为硝酸锌和 NaOH 的混合水溶液,初始溶液的 pH 值约为 14, $[\text{Zn}^{2+}]$ 与 $[\text{OH}^-]$ 形成生长基元 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 配位四面体,溶液中还有大量富余的 OH^- ,其反应方程式如下所示:

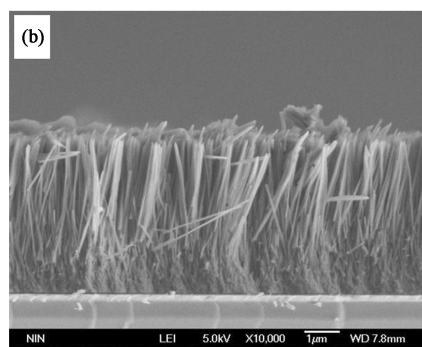


由于过饱和是晶体生长的动力,因此 $[\text{NaOH}]$ 与 $[\text{Zn}^{2+}]$ 之间的配比很关键,也就是说,



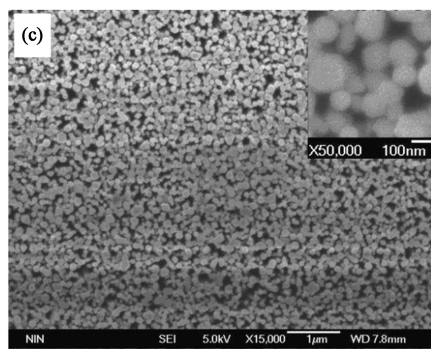
(a) 生长两轮,每轮 1 h 的 SEM 俯视图

(a) SEM top view of a sample grown for two rounds of 1 h per round



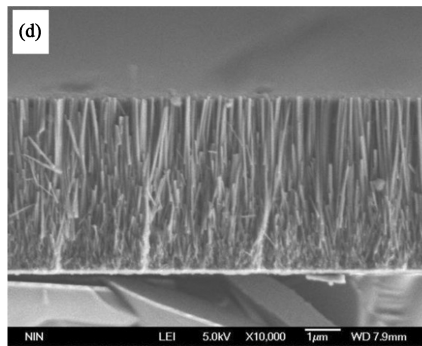
(b) 生长两轮,每轮 1 h 的 SEM 断面图

(b) SEM section view of a sample grown for two rounds of 1 h per round



(c) 生长两轮,每轮 1.5 h 的 SEM 俯视图

(c) SEM top view of a sample grown for two rounds of 1.5 h per round



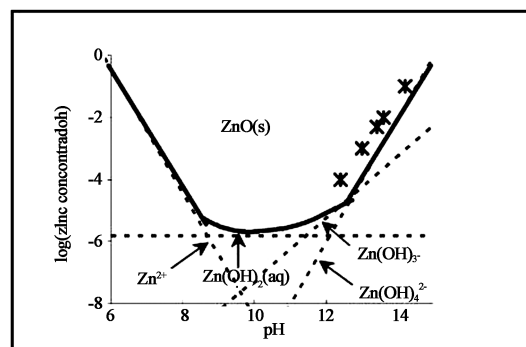
(d) 生长两轮,每轮 1.5 h 的 SEM 断面图

(d) SEM section view of a sample grown for two rounds of 1.5 h per round

图2 不同生长时间下生长两轮的样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of samples grown for two rounds of different growth time per round

对于一定浓度的 $[\text{Zn}^{2+}]$,其 $[\text{OH}^-]$ 的浓度是受限制的。如果 $[\text{OH}^-]$ 的量过小,氧化锌和锌的羟基盐就会从溶液中沉淀出来;而如果 $[\text{OH}^-]$ 的量过大,锌的羟基配合物远没有达到过饱和,就不会发生 ZnO 晶体的成核与生长^[13]。图 3 是 25 °C 下,固体 ZnO 的相稳定图^[14]。其中符号“X”及其之间的连线表示 ZnO 在水溶液体系下的过饱和曲线。虚线代表锌的各种水溶性单体羟基配合物与固体 ZnO 之间的平衡曲线。对于一定浓度的硝酸锌溶液,如果 pH 值低于这个区域,溶液就会不稳定而发生沉淀。位于过饱和曲线与相平衡曲线之间的区域为亚稳态区,就是氧化锌纳米线的生长区域。在室温下,位于亚稳态区域的锌的羟基配合物是稳定的,但在升温的条件下,锌的羟基配合物就会发生脱水反应,发生 ZnO 晶体的成核与生长,形成 ZnO 纳米线结构。

图3 25 °C 下,固体 ZnO 的相稳定图^[14]Fig.3 Phase stabilization diagram^[14] of solid ZnO at 25 °C

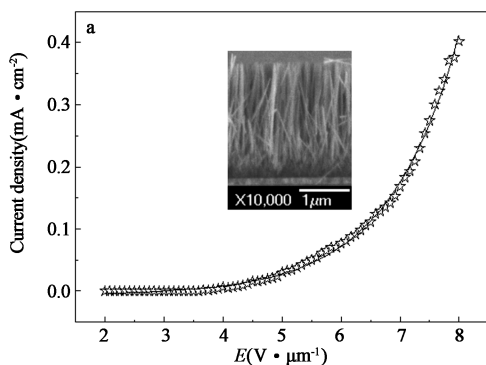
由于 NaOH 在水溶液条件下是完全溶解的,因此 NaOH 强碱条件下,ZnO 纳米线的生长是一个快速的过程。Yun-Ju Lee 等人^[15]研究了

HMT 反应体系和 NaOH 反应体系对 ZnO 纳米线形貌的影响,其研究工作表明,提高生长溶液的 pH 值,可以加快 ZnO 纳米线沿 C 轴方向的择优生长,从而获得高长径比的 ZnO 纳米线。

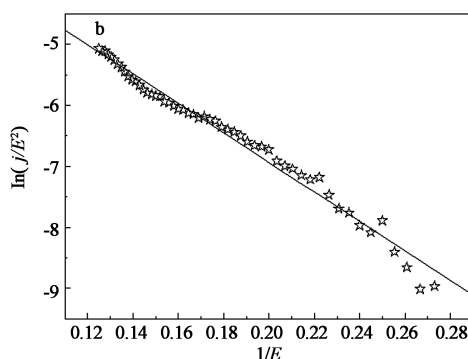
3.3 ZnO 纳米线的场发射性能测试

对典型样品进行场发射性能测试,由于我们制备的不同生长时间的 ZnO 样品,长径比均为 50~56 之间,众所周知,纳米线场发射特性与长径比及纳米线的密度分布有关,长径比越大,场发射性能越强,纳米线排列过于紧密则会导致屏蔽效应,影响场发射性能。所以我们选取生长 1 h 的 ZnO 纳米线阵列薄膜进行场发射性能的测试,其长径比为 52,且纳米线排列相对不会那么紧密。测试条件为室温,由一个不锈钢小圆盘组成的平行圆盘电极作为阳极,ZnO 纳米棒阵列薄膜结构作为阴极,并且阳极和薄膜之间的距离用自带的螺旋测微仪调整为 300 μm ,ZnO 纳米棒阵列的场发射面积约为 39 mm^2 。

图 4 所示分别为样品的 I - V 曲线和 F - N 曲线(符号线为测试数据曲线,黑色实线为拟合曲线)。样品的开启电场为 3.6 $\text{V}/\mu\text{m}$,阈值场强为 9.1 $\text{V}/\mu\text{m}$ 。J. B. Cui 等人^[8]采用 HMT 体系在 Si 基底上制备了直径为 60 nm,长度为 1.3 μm 的 ZnO 纳米棒阵列薄膜,并对其场发射性能进行了测试,其开启电场为 5.7 $\text{V}/\mu\text{m}$;相比之下,我们制备的 ZnO 纳米线的开启电场却小得多,表明场发射性能大大提高了,这是由于采用 NaOH 体系制备的 ZnO 纳米线阵列具有小的直径、高的长径比,



(a) 样品的 J - E 曲线
(a) J - E curve of sample



(b) $\ln(J/E^2)$ - $1/E$ 曲线

(b) $\ln(J/E^2)$ - $1/E$ curve

图 4 典型样品的场发射测试曲线(符号线为测试数据曲线,黑色实线为拟合曲线)

Fig.4 Field emission test curves for typical samples (symbol line is the test data curve, black solid line is the fitting curve)

使得表面电场比较集中,对表面势垒的抑止作用比较明显,从而使样品的场发射性能更好。另外,从图中可以看出,样品的 I - V 曲线与理论值吻合的非常好, $\ln(J/E^2)$ 和 $1/E$ 的关系也近似成线性关系,说明样品的电子发射与 F - N 模型吻合很好,表明其发射为场发射。如果场发射材料的功函数已知,就可以由直线斜率计算出场增强因子 β 。取 ZnO 的功函数 5.3 eV^[16],可求得样品的场增强因子 β 为 3391,这个值与 Xu, Junqi 等人^[7]报道的 2 976 具有可比性,表明我们制备的 ZnO 纳米线样品具有较强的电子发射能力。

4 结 论

采用水溶液法,在强碱体系下制备了高长径比的 ZnO 纳米线,并研究了强碱体系下,ZnO 纳米线的生长机理。实验结果表明,采用优化后的两步法,以及 Zn^{2+} 的强碱溶液作为生长液,只需 3 h 即可获得长度为 2.2~2.7 μm ,长径比高达 54 的 ZnO 纳米线。对典型样品进行了场发射性能测试,其开启电场为 3.6 $\text{V}/\mu\text{m}$,阈值场强为 9.1 $\text{V}/\mu\text{m}$,场增强因子 β 高达 3 391,为寻求良好场发射性能的 ZnO 纳米材料提供了一个可行的途径。

参 考 文 献:

- [1] 陆慧,张连萍,骆群,等.纳米 ZnO 墨水的溶剂及浓度优化及其在钙钛矿太阳能电池中的应用[J].发光学报,2016,

- 37(3):265-273.
- LU H, ZHANG L P, LUO Q, *et al.* Solvent and concentration optimization of nano-zno inks and their application in perovskite solar cells [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(3): 265-273. (in Chinese)
- [2] KAUR N, ZAPPA D, FERRONI M, *et al.* Branch-like NiO/ZnO heterostructures for VOC sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 262: 477-485.
- [3] 杨志博,曹培江,韩舜,等.Pd 颗粒表面修饰 ZnO 纳米线阵列的制备及其气敏特性[J].*发光学报*,2017,38(8): 1033-1038.
- YANG Z B, CAO P J, HAN S, *et al.* Preparation and gas sensing characteristics of ZnO nanowire arrays surface-decorated by Pd particles [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, 38(8): 1033-1038. (in Chinese)
- [4] 孙兴敏,金铁民,矫淑杰,等.电化学沉积法制备 ZnO 纳米柱及自驱动紫外探测性能研究[J].*发光学报*,2016,37(5):591-596.
- SUN X M, JIN Y M, JIAO S J, *et al.* Fabrication of ZnO nanorods by electrochemical deposition and research on the self-powered ZnO ultraviolet photodetector [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(5): 591-596. (in Chinese)
- [5] 孙义,李青.基于化学溶液法制备的氧化锌量子点发光二极管研究[J].*液晶与显示*,2016,31(7):635-642.
- SUN Y, LI Q. Research of zinc oxide quantum dot light-emitting diodes based on preparation of chemical solutions [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2016, 31(7): 635-642. (in Chinese)
- [6] 许坤,王一帆,解意洋,等.基于石墨烯-ZnO 纳米线的复合电极在 GaN LED 中的应用[J].*发光学报*,2016,37(12): 1554-1559.
- XU K, WANG Y F, XIE Y Y, *et al.* Graphene-ZnO nanowires based complex electorde used as transparency conductive layer in GaN LED [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(12): 1554-1559. (in Chinese)
- [7] XU J Q, HOU G H, DONG B P, *et al.* Enhanced electron filed emission from single-crystalline ZnO nanoneedles [J]. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2013, 5(10): 1081-1086.
- [8] CUI J B, DAGHLIAN C P, GIBSON U J, *et al.* Low-temperature growth and field emission of ZnO nanowire arrays [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(4): 044315.
- [9] ZHANG Y A, LIN T, LIN T H, *et al.* Fabrication and properties of planar gate field emission arrays with patterned ZnO nanowires [J]. *Materials Technology*, 2014, 29(5): 313-318.
- [10] 康冬茹,叶芸,汪江胜,等.图形化氧化锌阵列的制备及其场发射性能研究[J].*液晶与显示*,2017,32(5):367-371.
- KANG D R, YE Y, WANG J S, *et al.* Fabrication and field emission properties of patterned ZnO arrays [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2017, 32(5): 367-371. (in Chinese)
- [11] 梅山孩.锥状 ZnO 纳米结构薄膜的制备及其场发射特性[J].*液晶与显示*,2010,25(6):780-783.
- MEI S H. Preparation and field emission properties of cone-shaped ZnO nanomaterial [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2010, 25(6): 780-783. (in Chinese)
- [12] GREENE L E, LAW M, TAN D H, *et al.* General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds [J]. *Nano Letters*, 2005, 5(7): 1231-1236.
- [13] ZHAO J, JIN Z G, LIU X X, *et al.* Growth and morphology of ZnO nanorods prepared from $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{NaOH}$ solutions [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(16): 3745-3752.
- [14] PETERSON R B, FIELDS C L, GREGG B A. Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH solutions [J]. *Langmuir*, 2004, 20(12): 5114-5118.
- [15] LEE Y J, SOUNART T L, LIU J, *et al.* Tunable arrays of ZnO nanorods and nanoneedles via seed layer and solution chemistry [J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(6): 2036-2040.
- [16] 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.

作者简介:郑中华(1985—),男,福建建瓯人,硕士,中级工程师,2011年于西安交通大学获得硕士学位,2016年获得电子中级工程师职称,现为福建师范大学协和学院教师,主要从事纳米功能材料及智能传感器的研究。E-mail: zhengzhonghua12@163.com

林建平(1982—),男,福建福州人,博士,副教授,2013年于西安交通大学获得博士学位,现为厦门理工学院副教授,主要从事热电材料、金属陶瓷复合材料及相变储能材料研究。E-mail: jaredlin@163.com