

ZnO 纳米材料制备及其场发射性能的研究*

林志贤,张永爱,覃华芳,郭太良

(福州大学 物理与信息工程学院,福建 福州 350002)

摘要: 采用水热法制备形貌和尺寸各异的纳米 ZnO 材料。用 X 射线衍射分析仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)测试产物结构和表面形貌,分析影响纳米 ZnO 材料生长的因素,探讨纳米 ZnO 的生长机理。研究了各种形貌 ZnO 阵列的场致发射特性。实验结果表明,在各种 ZnO 纳米结构中,纳米管的场致发射性能最好,其最大电流密度可达到 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$,开启场强 $2.5\text{V}/\mu\text{m}$,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。

关键词: ZnO 纳米材料;水热法;表面形貌;场发射性能

中图分类号: TB321;TB381 文献标识码:A
文章编号:1001-9731(2010)02-0288-04

1 引言

ZnO 是一种重要的功能材料,有着许多优良的性能,在化工、电子、微纳器件等领域有着广泛的潜在用途。近年来,ZnO 的高质量薄膜和低维纳米结构的制备和生长机理的研究成为活跃的领域^[1,2]。对 ZnO 纳米材料的研究侧重于制备方法,目前使用较多的分类方法:(1)是将其分为气相法、液相法和高能球磨法;(2)是将其分为固相法、液相法和气相法;(3)是将其分为物理法和化学法。一般认为,根据制备过程中有无化学反应发生,将其分为物理制备法、化学制备法^[3,4]。

低维结构的 ZnO 除了具有高的比表面积、高的机械强度、很高的导热性,它还具有抗氧化性(可以在更高的氧分压下进行场发射)和耐高温性质(可以允许更大的发射电流而不被损坏),而且它的来源丰富,使得它特别适合于阴极发射材料。近来,纳米棒^[5,6]、纳米线^[7]、纳米锥^[8]、纳米管^[9]、四角锥状^[10]、纳米塔^[11]等 ZnO 纳米材料的场致发射性质相继被报道,单纳米线的电流强度可达到为 0.1mA ,从这些报道中可以看出 ZnO 的场发射性质可以和碳纳米管相媲美。

2 实验

目前,制备 ZnO 阵列有多种方法,比如激光法^[12]、化学气相沉积^[13]、有机金属气相沉积^[14]等,但是这些

方法需要专门的设备,生产成本比较高,生产过程比较复杂,而且所需温度也比较高。相对而言,水热法制备 ZnO 纳米材料所需的设备、生产过程都比较简单,而且不会对环境产生污染,因此被视为一种经济实惠的方法而备受研究人员广泛使用。它的基本原理是:用锌的含氧酸盐(如硝酸锌、醋酸锌等)和一些有机表面活性剂(如六次甲基四胺、三乙醇胺等)的水溶液,在一定的温度下反应一段时间,从而制备出各种形貌的 ZnO 结构。

水热法制备 ZnO 纳米材料的影响因素有很多,如反应物种类、反应物浓度、反应温度、反应时间以及溶液的 pH 值等等。首先利用溶胶-凝胶法制备 ZnO 溶胶前驱体,用匀胶机在 ITO 玻璃片上匀涂 1 层 ZnO 溶胶前驱体薄膜,将该薄膜烧结,制备出的 ZnO 薄膜作为生长 ZnO 纳米材料的种子层,然后利用水热法在该种子层上外延生长 ZnO 纳米材料,通过控制反应物摩尔浓度和反应时间,合成 ZnO 纳米棒、纳米锥、纳米管、纳米片等 ZnO 结构。

2.1 基片的准备

将厚度为 1mm ITO 玻璃片切割成面积为 $3.0\text{cm} \times 3.0\text{cm}$ 的小片,按如下步骤处理:(1)将 ITO 玻璃片放入浓度为 8% 的清洗液中,超声清洗,然后用纯水将其洗干净;(2)将洗干净后的 ITO 玻璃片放入无水乙醇中超声清洗 30min;(3)用去离子风枪将 ITO 玻璃片吹干,放入表面皿中待用。

2.2 ZnO 薄膜制备

实验步骤如下:(1)以无水乙醇为溶剂,配置浓度约为 3.3mol 的醋酸锌溶液,滴入几滴乙二醇胺,搅拌,直至醋酸锌完全溶解;(2)将以上溶液进行水浴加热并搅拌,温度 60°C ,搅拌时间 30min;(3)水浴加热结束后取出溶液,陈化;(4)用匀胶机(型号:SC-1B 型)在 ITO 玻璃片上匀涂 1 层 ZnO 溶胶前驱体溶液;(5)将匀涂有 ZnO 溶胶前驱体溶液的 ITO 玻璃片放入烘箱中烧结,烧结温度为 400°C ,升温速度为 $2^\circ/\text{min}$,保温 30min。

ZnO 薄膜的均匀性对于制备 ZnO 阵列的均匀性和平整性都有着紧密的关系,利用扫描探针显微镜系统 AFM(型号:本原公司 CSPM4000)测试 ZnO 薄膜

* 基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)平板显示重大专项资助项目(2008AA03A313);福建省科技重大专项资助项目(2004HZ01-2);福建省科技三项经费资助项目(2006F5061);福建省教育厅资助重点项目(JA09003)

收到初稿日期:2009-07-10

收到修改稿日期:2009-12-12

通讯作者:林志贤

作者简介:林志贤(1975-),男,福建泉州人,副教授,在读博士,师承郭太良研究员,从事 FED 显示器、纳米场发射材料等研究工作。

的表面形貌,分析其颗粒大小和粗糙度,并对薄膜进行了 XRD 表征,如图 1 所示。

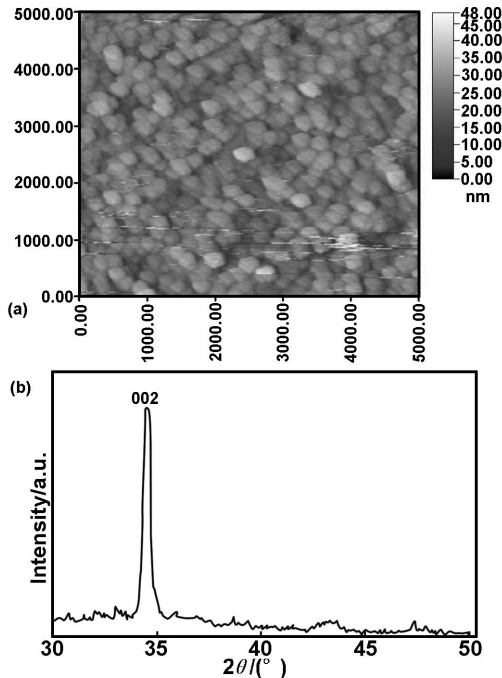


图 1 ZnO 薄膜的 AFM 图和 XRD 图

Fig 1 AFM photograph and XRD pattern of ZnO film
AFM 测试结果表明用该方法制备出 ZnO 薄膜颗粒大小均一,平均直径为 60nm。XRD 图谱表明该薄膜具有沿 002 方向生长的取向,薄膜的取向将对材料

的生长取向有着重要的影响。

在实验中用制备出的 ZnO 薄膜作为生长 ZnO 纳米材料的种子层,分别以硝酸锌和六次甲基四胺混合溶液以及硝酸锌和氢氧化钠混合溶液为水热反应的溶液,将配制好的溶液放入聚四氟乙烯反应釜中进行水热反应,通过改变反应时间、温度、溶液的浓度,得到不同形貌的 ZnO 纳米材料。生长结束后,将长有材料的 ITO 玻璃片取出,用蒸馏水漂洗干净,烘干,以备表征使用。样品的微观形貌用扫描电镜(型号:日立 S-3000N 系列)来表征。

3 结果及分析讨论

3.1 各种形貌 ZnO 纳米阵列及其表征

图 2 是采用水热法通过控制反应物摩尔浓度和反应时间制得的 ZnO 纳米管、纳米锥、纳米棒、纳米片 ZnO 样品结构 SEM 照片。图 2(a)是覆盖有 ZnO 薄膜的 ITO 玻璃片在 0.1ml 硝酸锌和六次甲基四胺溶液中,在 100℃ 反应 6h 后所得 ZnO 纳米管样品的扫描电镜照片。从图 2 中可以看出,产物是垂直于基片表面生长的 ZnO 纳米管阵列,纳米管的取向性很好,排列比较致密,中间夹杂着纳米棒。从 SEM 图可以看到,大部分纳米管的顶端是六边形的平面,但有些纳米管的顶端呈不规则形状,管壁很薄,纳米管的内径比较大,约为 500nm,该纳米管的长度约为 1μm。

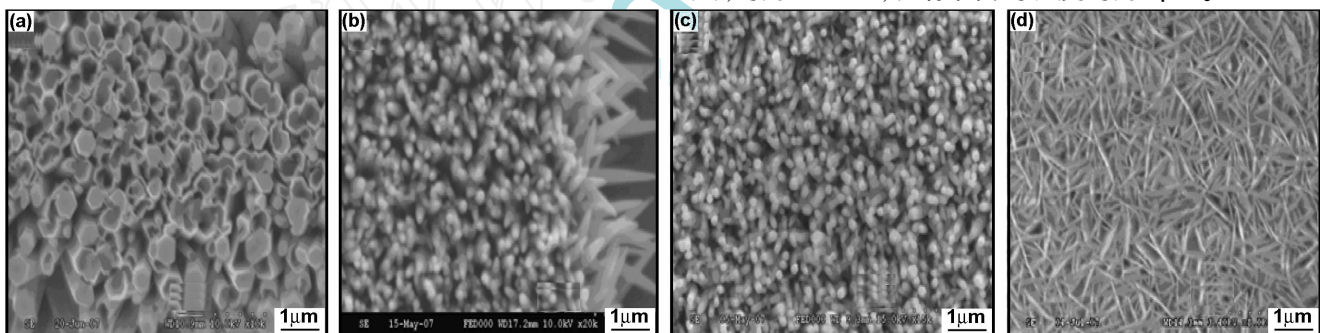


图 2 ZnO 纳米管、纳米锥、纳米棒、纳米片阵列 SEM 照片

Fig 2 SEM photographs of ZnO nanotube, nanocone, nanoclava and nanoslice arrays

图 2(b)是覆盖有 ZnO 薄膜的 ITO 玻璃片在 3×10^{-3} mol 硝酸锌和 6×10^{-3} mol 六次甲基四胺溶液中, 100℃ 反应 6h 所得 ZnO 纳米锥样品 SEM 图片。从图 2 中不难看出,基片上大面积生长了垂直于基片表面的纳米锥,从基片的中间部分可以看出,该纳米锥结构的顶端是正六边形的平面,从基片的边缘来看,该纳米锥结构是从底端向上逐渐变细,底端是明显带有棱的棱柱体,上端直径明显变细,底端和顶端直径变化很突兀,顶端的尖锥结构更加明显。这说明产物应该是锥体结构,该纳米锥的长度约为 1μm,底端直径约为 1~2μm,而顶端的直径 < 50nm。这种明显的纳米级尖端结构,有利于提高 ZnO 纳米材料的场致发射性能。图 2(c)是覆盖有 ZnO 薄膜的 ITO 玻璃片,在 0.05mol 的硝酸锌和六次甲基四胺溶液中,100℃ 反应 6h 后所得

ZnO 纳米棒样品的扫描电镜照片。从图 2 中可以看出,ZnO 棒密集地生长在衬底上,ZnO 棒阵列垂直于衬底。棒的长度和直径比较均一,棒平均长度约为 1μm,平均直径约为 100nm。当调节扫描电镜高倍数时能更清晰地观察到纳米棒的顶端是规则的正六边形平面,具有典型的六方晶系特点。图 2(d)是覆盖有 ZnO 薄膜的 ITO 玻璃片,在 0.7mol 硝酸锌溶液和六次甲基四胺溶液中,100℃ 反应 3h 后所得 ZnO 纳米片样品的扫描电镜照片。从图中可以看出,纳米片阵列在基片上密集地排列,而且沿着垂直基片的方向大面积的生长,分布均匀,纳米片形貌大致相似,片与片之间形成孔状。

用 XRD 测试了 ZnO 纳米材料的晶体结构,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,7 个峰的数据与六

方相 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 晶面的数据一一对应,说明产物是六方纤锌矿 ZnO 结构。其中(002)晶面的衍射强度最高,说明纳米管是沿(002)晶面生长的,即沿极轴的方向生长。

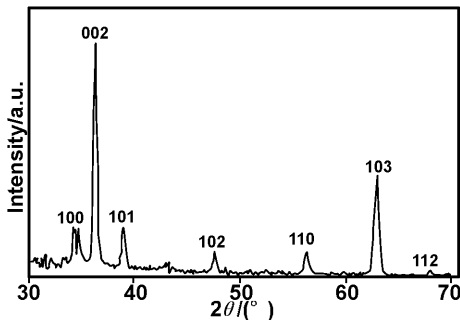


图3 ZnO 纳米材料 XRD 图

Fig 3 XRD pattern of ZnO nanomaterial

3.2 纳米 ZnO 阵列生长影响因素及机理分析

实验观察了在其它反应条件相同的情况下,通过比较涂覆有 ZnO 薄膜和没有涂覆 ZnO 薄膜的 ITO 玻璃片上生长 ZnO 阵列的取向性,结果发现没有涂覆 ZnO 薄膜 ITO 玻璃片上生长的 ZnO 阵列取向杂乱,无法得到高取向性的 ZnO 阵列。这是由于晶格常数不相匹配所导致。外延生长通常都要求晶格常数相匹配,已知 ZnO 的晶格常数为 $a = 0.3249\text{nm}$,而 ITO 玻璃片的晶格常数为 $a = 1.0118\text{nm}$,失配率达 67.9%,所以在没有涂覆 ZnO 薄膜的 ITO 玻璃片上无法制备出高度取向的 ZnO 阵列。图 4(a)和(b)分别为在没有涂覆 ZnO 薄膜和涂覆有 ZnO 薄膜上生长 ZnO 棒的 SEM 图片。

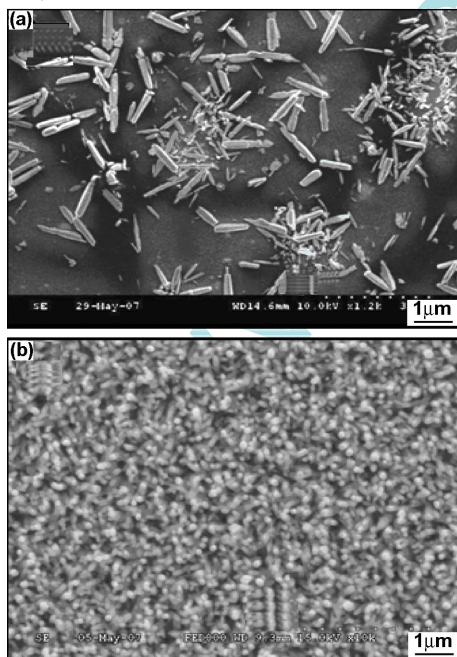


图4 有无涂覆 ZnO 薄膜材料生长情况 SEM 照片

Fig 4 SEM photographs of the growth of materials with ZnO thin film coating whether or not
从图 4 中可以看到,在没有涂覆 ZnO 薄膜的 ITO

玻璃片上制备纳米棒,纳米棒取向非常乱。而在涂覆有 ZnO 薄膜的基片上制备纳米棒,其取向性很好,纳米棒很好的垂直于基片生长。

在实验中发现,在制备 ZnO 纳米棒阵列时,当其它的反应条件都固定,反应时间越短,温度越低或反应浓度低时,纳米棒的直径也随之变小,长度变短。在晶体结晶过程中,溶解进入溶液的离子、分子或离子团之间发生反应,形成具有一定几何构型的聚合体生长基元。生长基元的大小和结构与水热反应条件有关。在一个水热反应体系里,可能同时存在多种形式的生长基元,它们之间建立起动态平衡。某种生长基元越稳定,其在体系里出现的几率就越大。在界面上叠合的生长基元必须满足晶面结晶取向的要求,而生长基元在界面上叠合的难易程度决定了该面族的生长速率。认为在反应溶液中溶液以 Zn^{2+} 和 OH^- 负离子形成的络合物 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 为生长基元,之后该生长基元之间通过一系列的脱水,吸附、结晶等反应,从而结合成具有一定结构的基团,由此通过生长基元的不断结合或者长入形成的基团或晶核而最终形成 ZnO 晶粒。

3.3 ZnO 阵列场致发射性能的研究

在实验中,采用由沈阳天成真空技术有限公司生产场致发射测试系统进行场发射性能测试。首先在 ITO 玻璃片上印刷 1 层荧光粉作为阳极屏,然后将长有 ZnO 阵列的 ITO 玻璃片作为阴极屏,将阳极屏和阴极屏组装成一个简单的二极管结构,阴阳极屏之间采用薄玻璃片作为隔离子,其厚度为 $550\mu\text{m}$ 。将组装好的二极管放置于真空腔体中,接好正负极后,对真空腔体进行抽真空,当真空度达到 3×10^{-4} 后,对屏施加电压,在一定的电场下,ZnO 阴极就会发射电子,该电子以一定的能量轰击荧光屏,激发荧光粉发光。导电荧光屏阳极的作用在于收集场发射电子,同时也显示阴极材料发射电子的光斑像、密度分布以及亮度变化等信息。这些信息反映了电子发射的状态,如电子发射的均匀性、可靠性和稳定性等。这里荧光屏上的电子发射像由高分辨率的照相系统从测试装置真空室的窗口拍摄,利用安捷伦数字万用表(型号:34401A)进行 $I-V$ 特性曲线测量,通过曲线可以了解 ZnO 阴极的场致发射性能。

图 5(a)所示的是锥状、管状、棒状和纳米片 ZnO 阵列场致发射的 $I-V$ 曲线图。定义开启电场为场发射电流密度达到 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时所需要的电场强度。得到纳米锥、纳米管、纳米棒和纳米片阵列的开启场强分别为 2.9、2.5、2.8 和 $2.7\text{V}/\mu\text{m}$ 。从场发射曲线可以看出,ZnO 纳米管的发射性能最好,最大电流密度为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$,这和 Bingqiang Cao 等人报道的具有可比性^[15]。ZnO 纳米锥发射的电流密度略低于纳米管的,而纳米棒及纳米片的发射性能较差,其最大电流密度为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$,仅为纳米锥和纳米管的一半。出现这样的结果有可能是因为纳米锥具有锥尖结构,纳米管

本身具有的缺陷较多,所以它们的场发射性能相对于纳米棒和纳米片的好。

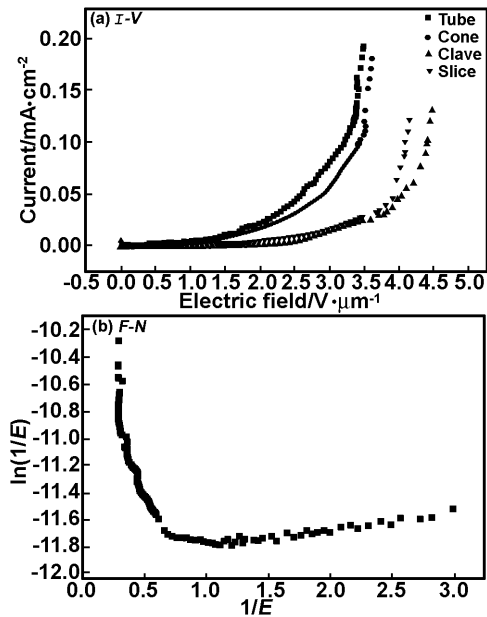


图5 ZnO 纳米材料的场发射 $I-V$ 曲线图和 $F-N$ 曲线图

Fig 5 ZnO nano-materials field emission $I-V$ curve and $F-N$ curve

图5(b)为 ZnO 纳米管的 $F-N$ 曲线图,发现该 $F-N$ 曲线分两段:直线部分和非直线部分。究其主要原因是:在低电场区域时,金属 $F-N$ 方程不适用于半导体场致发射理论,故这部分的 $F-N$ 曲线呈非直线状态,这种现象在我们报道的研究结果中也观察到^[16];当阴阳极间电场较高时,该区域近似为一条直线,直线斜率的绝对值从拟合函数中得到在高电场区域,用金属场致发射理论推导出来的场增强因子 约为 4563。

4 结 论

采用水热法,分别以硝酸锌和六次甲基四胺及硝酸锌和氢氧化钠溶液为反应原料,在覆盖有 ZnO 薄膜的 ITO 玻璃片上,通过改变反应物浓度、时间、温度,制备出 ZnO 纳米棒、纳米锥、纳米片、纳米管阵列。XRD 测试结果表明,用该方法制备出来各种形貌 ZnO 成分都是单一的 ZnO 晶体,不含有其它杂质。探讨了

水热法生长不同形貌 ZnO 纳米结构的机理,同时分析了影响 ZnO 纳米阵列的因素。实验结果表明:没有涂覆 ZnO 薄膜的 ITO 玻璃片上生长的 ZnO 阵列取向杂乱,无法得到高取向性的 ZnO 阵列,只有在涂覆有 ZnO 薄膜的 ITO 玻璃片上生长的 ZnO 阵列才具有高度的取向。在实验中还发现,ZnO 纳米棒直径和长度的大小随着反应物浓度、反应时间、温度的变化而变化,当这些因素的量变小时,其直径和长度也有减少的趋势。在非图形上进行一次生长的 ZnO 纳米结构中,纳米管的场致发射性能最好,其最大电流密度可达到 0.2 mA/cm^2 ,开启场强 $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$,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] Tao D L, Qian W Z, Huang Y, et al. [J]. J Crystal Growth, 2004, 271 (3-4): 353-357.
- [2] Yun-Ju Lee, Thomas L, Sounartl, et al. [J]. J Crystal Growth, 2007, 304: 80-85.
- [3] Li Liang, Pan Shusheng, Dou Xincun, et al. [J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 7288-7291.
- [4] Leea J H, Leub I C, Hona M H. [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 275: 2069-2075.
- [5] Li Chun, Fang Guojia, Liu Nishuang, et al. [J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 12566-12571.
- [6] Yu Ke, Xu Rongli, Zhang Yongsheng, et al. [J]. Solid State Communications, 2005, 133: 43-47.
- [7] Lee C J, Lyu T J, et al. [J]. Applied Physics Letters, 2002, 81: 3648-3650.
- [8] Zhang Y W, Sun H Z, et al. [J]. Applied Physics Letters, 2003, 83: 144-146.
- [9] Zhou Chiwei, Mai Liqiang, Liu Yueli, et al. [J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 8202-8205.
- [10] Li Q H, Wan Q, Chen Y J, et al. [J]. Applied Physics Letters, 2003, 85: 4-26.
- [11] Xu Feng, Yu Ke, Li Qiong, et al. [J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 4099-4104.
- [12] Levy-Clement C, Tena-Zaera R, Ryan M A, et al. [J]. Adv Mater, 2005, 17: 1512-1515.
- [13] Tong Y H, Liu Y C, Dong L, et al. [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103: 190-194.
- [14] Parka S H, Seoa S Y, Kima S H, et al. [J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 303: 580-584.
- [15] Cao Bingqiang, Teng Xuemei, Heo S H, et al. [J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 2470-2476.
- [16] 林志贤,郭太良,胡利勤,等. [J]. 物理学报, 2006, 55 (10): 5531-5534.

Study of preparation and field emission properties of ZnO nanomaterial

LIN Zhi-xian, ZHANG Yong-ai, QIN Hua-fang, GUO Tai-liang

(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: A variety of morphologies and dimension of ZnO nanomaterial was synthesized using hydrothermal methods. The structure and morphologies of ZnO products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) respectively. The impact of the growth of ZnO material factors was analyzed and the mechanism of growth was discussed too. The characteristics of field emission for a variety of morphologies ZnO array were studied. The experimental results show that field emission performance of nano-tube ZnO was the best in all of various structure of ZnO nanomaterial. The maximum current density reached 0.2 mA/cm^2 and its turn-on field was $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$. The results provide a feasible method for improving field emission properties of ZnO nanomaterial.

Key words: ZnO nanomaterial; hydrothermal method; surface morphology; field emission performance