

# ZnO 纳米线的气相沉积制备及场发射特性\*

张琦锋<sup>1</sup> 戎 懿<sup>1</sup> 陈贤祥<sup>2</sup> 张耿民<sup>1</sup> 张兆祥<sup>1</sup> 薛增泉<sup>1</sup> 陈长琦<sup>2</sup> 吴锦雷<sup>1,†</sup>

(1 北京大学信息科学技术学院, 北京 100871)  
(2 合肥工业大学机械与汽车工程学院, 合肥 230009)

**摘要:** 运用气相沉积方法分别在硅片表面和钨针尖上制备了非取向生长的 ZnO 纳米线, 并通过场发射显微镜研究了纳米线样品的平面场发射特性和针尖场发射特性. 结果显示, 非取向生长的 ZnO 纳米线薄膜场发射的开启电压和阈值电压所对应的场强分别为 4.7 和 7.6 V/ $\mu\text{m}$ , 场增强因子达  $10^3$  量级, 具有较阵列生长的 ZnO 纳米线更为优异的场发射能力. 非取向生长 ZnO 纳米线薄膜场发射能力的增强归因于其所具有的稀疏结构避免了强场作用下屏蔽效应的产生, 有效地提高了薄膜场发射的电流密度. 将 ZnO 纳米线组装在钨针尖上能够明显地改善针尖的场发射性能, 在超高分辨显微探针领域具有良好应用前景.

**关键词:** ZnO; 纳米线; 气相沉积; 场发射

**PACC:** 7360L; 8115H; 7970

**中图分类号:** O462

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)07-1225-05

## 1 前言

一维纳米材料(如碳纳米管和半导体纳米线等)的单元结构尖端具有几到几十纳米的极小的曲率半径, 在一定阳极电压的作用下可以在尖端获得足够强的电场强度而产生场致电子发射. 已有大量文献报道了碳纳米管和种纳米线的场发射特性<sup>[1-7]</sup>, 其中 ZnO 半导体纳米线具有热稳定性好、结构易控和成本低廉等优点, 近年来以该种材料构造场发射体的研究颇受人们关注. Lee 等人<sup>[6]</sup>较为系统地研究了生长在 n 型硅衬底表面的 ZnO 纳米线阵列的场发射特性, 指出 ZnO 纳米线阵列场发射开启电压对应的场强为 6.0 V/ $\mu\text{m}$ , 相应的发射电流密度为 0.1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 并进一步指出在强度为 11.0 V/ $\mu\text{m}$  的电场作用下纳米线阵列的场发射电流密度可达 1 mA/ $\text{cm}^2$ , 计算所得的场增强因子约为 847 (Lee 等人在计算过程中所取的 ZnO 的功函数为 5.3 eV), 这样一个场发射性能足够提供平面显示器件所需的亮度, 因此认为 ZnO 纳米线阵列在场发射平面显示器件领域具有良好的应用前景.

本文运用化学气相转移沉积法制备 ZnO 纳米线, 并利用场发射显微镜(FEM)分别对非取向生长的 ZnO 纳米线的平面场发射特性和针尖场发射特性进行了实验研究, 揭示了 ZnO 纳米线薄膜及组装

在钨针尖上的 ZnO 纳米线所具有的优异的场发射性能, 为 ZnO 纳米线材料在平面显示器件及电子显微探针等领域的实际应用提供了新的思路.

## 2 样品制备与表征

### 2.1 ZnO 纳米线的气相沉积制备

用于生长 ZnO 纳米线的气相沉积系统由气源、温度可控的管式高温电炉(控温精度:  $\pm 5$ )和真空泵(真空度优于  $1 \times 10^{-3}$  Pa)等三部分组成, 其结构如图 1 所示.

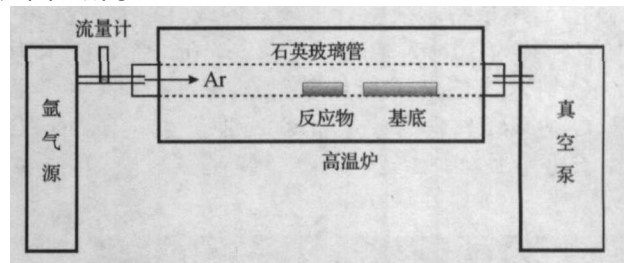


图 1 用于生长 ZnO 纳米线的气相沉积系统结构示意图  
Fig. 1 Chemical vapor deposition system for the growth of ZnO nanowires

ZnO 纳米线的制备采用真空化学气相转移沉积法, 其工艺流程如下:

\* 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2001CB610503), 国家自然科学基金(批准号: 50202002, 60471007, 60231010, 90206048)和北京市自然科学基金(批准号: 4032012, 4042017)资助项目

† 通信作者. Email: jlwu@pku.edu.cn  
2005-11-07 收到

(1) 在经超声清洗的硅片或钨针尖表面真空蒸发沉积一层厚度约 20nm 的 Au 膜作为催化剂;

(2) 将摩尔比为 1 : 1 的 ZnO 和石墨粉末混合物放入水平穿过管式电炉的石英管中心温区处,如图 1 中“反应物”所示位置;再将镀有 Au 膜的硅片或钨针尖放入石英管中与“反应物”相距约 20cm 处,如图 1 中“基底”所示位置;然后将系统抽真空至  $\sim 3.0 \times 10^{-1}$  Pa;

(3) 向系统中充入高纯 Ar 气(纯度 > 99.999%),流速为 25 ~ 30 mL/min,并调节出气端阀门使腔室内的压强维持在约 40kPa;

(4) 以 15 /min 的速度使腔内中心温区处的温度升至 920 ,并保温 30min;

(5) 保温结束后,自然降温至 400 时关闭 Ar 气源,并使系统维持在真空状态下继续降温;至室温后将系统暴露大气,取出样品.

所得样品在硅片表面呈现出亮灰色.

在上述制备过程中,步骤(2)中将摩尔比为 1 : 1 的 ZnO 和石墨粉末混合物放入石英管中心温区处是为了达到在温度大于 880 时通过碳热还原反应产生 Zn 蒸气的目的;图 1 中“基底”所示位置处的温度经由热电偶标定,当中心温区的温度达 920 时该处的温度在 450 ~ 550 范围.

## 2.2 样品表征及分析

利用场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜和 X 射线衍射仪,对生长在硅片表面的 ZnO 纳米线进行了形貌、结构、及成份的表征.

图 2 所示为 ZnO 纳米线的扫描电子显微镜形貌像(SEM). 可以看到,ZnO 纳米线在硅片表面密集生长,单根纳米线呈现出较好的线性;纳米线的平均直径约为 10nm,长度可达 2 ~ 3 $\mu$ m. 图 3 所示为 ZnO 纳米线的电子能量散射谱(EDX),表明所得 ZnO 纳米线只含有 Zn 和 O 两种元素,且 Zn : O 原子比为 1 : 0.94.

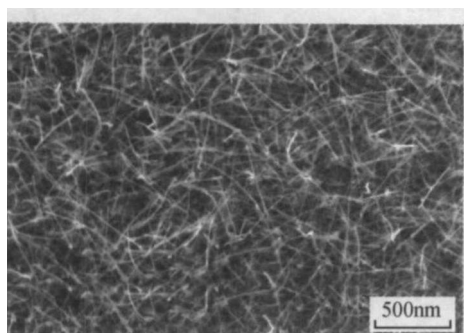


图 2 ZnO 纳米线的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of ZnO nanowires

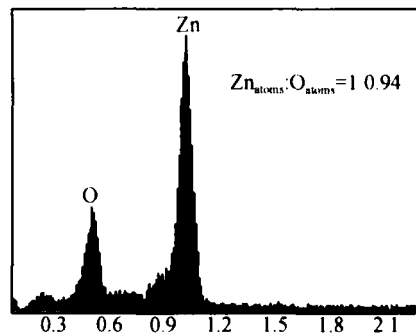


图 3 ZnO 纳米线的 EDX 谱

Fig. 3 EDX spectrum of ZnO nanowires

为了确证 ZnO 纳米线的结构,我们对所得 ZnO 纳米线样品进行了 X 射线衍射(XRD)分析,结果如图 4 所示. 经与标准谱图对照,可以知道形成纳米线的 ZnO 为六方纤锌矿结构,即  $O^{2-}$  作六方紧密堆积, $Zn^{2+}$  填入 1/2 的四面体空隙中,如图 4 之插图所示. 对应的晶格常数为  $a = 0.324$  nm,  $c = 0.519$  nm.

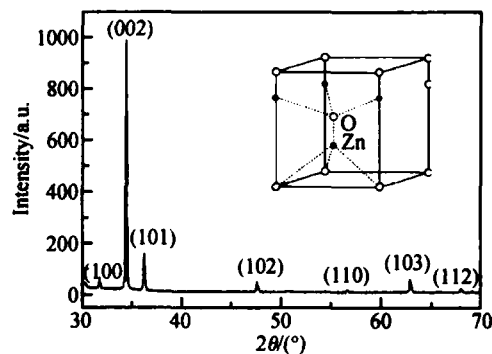


图 4 ZnO 纳米线的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectrum of ZnO nanowires

图 5 所示为 ZnO 纳米线的透射电子显微镜表征结果,其中(a)为透射电子显微镜形貌像(TEM);(b)为高分辨透射电子显微镜晶格像(HR-TEM);(c)为选区电子衍射像(SAED). 从图 5 (a),可以清

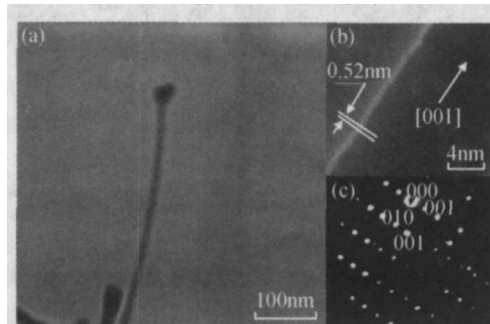


图 5 ZnO 纳米线的 TEM(a), HR-TEM(b) 和 SAED(c) 像  
Fig. 5 TEM(a), HR-TEM(b), and SAED(c) images of ZnO nanowire

楚地看到,ZnO 纳米线具有非常均匀的直径,且在纳米线的端部存在一个催化剂粒子.图 5(b)所示的高分辨像显示出 ZnO 纳米线具有非常完善的晶格结构,0.52nm 的晶面间距对应于六方纤锌矿结构 ZnO 两个相邻(001)面的间距,说明 ZnO 纳米线是沿[001]晶向外延生长的.图 5(c)所示的选区电子衍射像进一步验证了 ZnO 纳米线具有沿[001]晶向的优先取向,同时也表明所得 ZnO 纳米线为单晶结构.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 氧化锌纳米线的平面场发射特性

我们首先对 ZnO 纳米线薄膜的平面场发射特性进行了研究.被测 ZnO 纳米线样品的面积为 4.75mm × 4.15mm,单根纳米线的平均直径约为 10nm.样品表面到阳极间的距离为 0.4mm,背景压强约  $\sim 10^{-7}$  Pa,为实现表面气体脱附所使用的热处理温度为 360 .测试结果显示,非取向 ZnO 纳米线薄膜平面场发射的开启电压对应的场强为 4.7V/ $\mu$ m,相应的发射电流密度为 10 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>,在强度仅为 7.6V/ $\mu$ m 的电场作用下纳米线薄膜的场发射电流密度即可达 1mA/cm<sup>2</sup>.图 6(a)所示为 ZnO 纳米

线平面场发射的 *I-V* 特性曲线,可以看到样品在所施加的测试电压范围内的场发射性能相当稳定.进一步依据一阶近似的 Fowler-Nordheim(F-N)公式得到:

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

其中 *J* 为电流密度,单位为 A/cm<sup>2</sup>;  $\phi$  为功函数,单位为 eV; *E* 为发射位的局域电场强度,单位为 V/cm,与场增强因子、电压 *V* 及阴阳极间距离 *d* 之间的关系为  $E = V/d$ ,取 ZnO 的功函数<sup>[8]</sup>为 4.5eV,可以得到与 ZnO 纳米线平面场发射 *I-V* 特性相对应的 Fowler-Nordheim(F-N)特性曲线,如图 6(b)所示,并计算出场增强因子在  $1 \times 10^3$  量级.

显然,我们对非取向 ZnO 纳米线平面场发射特性的测试结果无论是在开启电压还是在阈值电压以及在场增强因子方面都优于 Lee 等人<sup>[6]</sup>报道的取向生长的 ZnO 纳米线阵列的测试结果.我们认为这一现象产生的原因在于:非取向生长的 ZnO 纳米线薄膜中总有部分纳米线的端部是朝向阳极面的,这些端部冲着阳极面的纳米线自然地充当了场发射的主体,同时由于它们在发射表面具有较为稀疏的分布,避免了平面场发射中屏蔽效应<sup>[9]</sup>的出现,这就使得非取向生长的 ZnO 纳米线与取向生长的 ZnO 纳米线阵列在同样大小的电场作用下所支取的场发射电流密度出现了较大的差异,前者优于后者.

实验结果还表明,ZnO 纳米线薄膜在经历 600 高温热处理及强场作用的情况下,其场发射的 *I-V* 特性在多次测量过程中仍表现出很好的重复性,这与 ZnO 半导体材料自身良好的热稳定性及气相制备过程中 ZnO 纳米线与硅衬底间形成的较强的结合力有关,同时也说明 ZnO 纳米线薄膜在平面显示器件领域具有独特的优势.

#### 3.2 氧化锌纳米线的针尖场发射特性

将纳米线材料组装在金属针尖上可以在纳米线端部得到更强的局域场强,这一方面达到提高场发射电流密度的目的,另一方面可以更为细致地研究发射体的微观场发射情况.通过将 ZnO 纳米线生长在钨针尖表面,我们利用场发射显微镜研究了 ZnO 纳米线的针尖场发射特性.

图 7 为生长在钨针尖表面的 ZnO 纳米线的 SEM 像,可以看到 ZnO 纳米线在钨针尖表面呈杂乱无规状密集生长.依据图 5 所示 TEM 像,本文所述实验条件下生长的纳米线直径仅为 10nm.因此,在某一给定电压下,处于针尖尖端部位的纳米线因所在位置具有最小的曲率半径和自身极小的曲率半径且与阳极距离最近而获得最强的电场,成为场发射的主体.实验过程中的背景压强为  $10^{-7}$  Pa,纳米

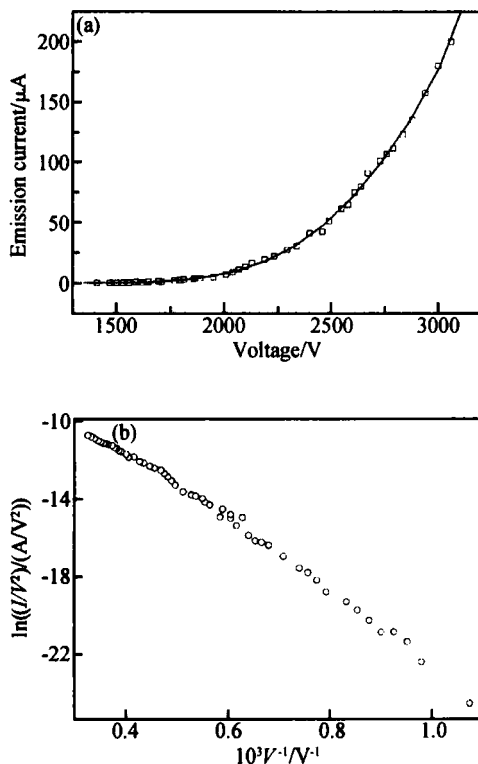


图 6 ZnO 纳米线平面场发射特性 (a) *I-V* 特性曲线;(b) F-N 特性曲线

Fig. 6 Plane field emission properties of ZnO nanowires (a) *I-V* curve;(b) F-N curve

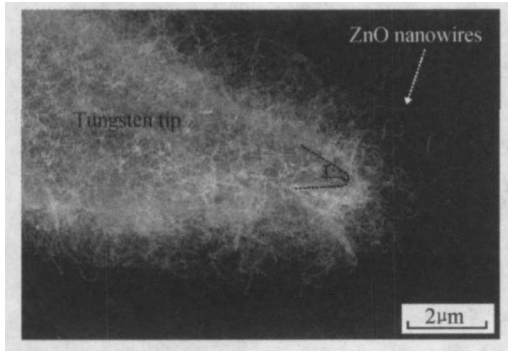


图 7 生长在钨针尖表面的 ZnO 纳米线的 SEM 像

Fig.7 SEM image of ZnO nanowires grown on the tungsten tip

线发射体的热处理温度为 500 ,针尖对阳极面板的电压最大为 - 4000V.图 8 所示为 ZnO 纳米线在强场作用下发射的电子轰击荧光屏所形成的场发射像,可以看到该场发射像由散落分布的“亮点”和交错分布的“亮线”组成.图 9 所示为组装有 ZnO 纳米线的钨针尖场发射特性,其中图(a)和(b)分别为  $I-V$  特性曲线及相应的 F-N 特性曲线.运用插值方法,我们可以得到该针尖在外加电压为 3000,3500 和 4000V 时的场发射电流大小分别为 380,770 和 1300nA.

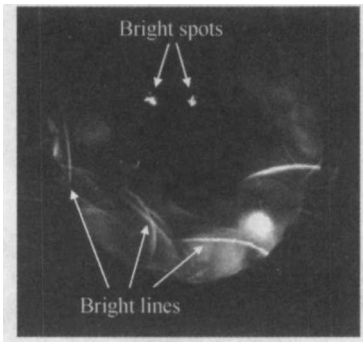


图 8 ZnO 纳米线的针尖场发射像

Fig. 8 Field emission image of ZnO nanowires at tungsten tip

为了评估该 ZnO 纳米线针尖的场发射性能,我们依据(1)式对未组装 ZnO 纳米线的钨针尖在上述外加电压作用下的场发射电流进行了估算.其中,逸出功  $\phi$  取值为 4.5eV,发射体的端部形状采用双曲面近似,局部场强  $E$  由下式给出<sup>[10]</sup>:

$$E = \frac{2V}{r \ln[4d/r]} \quad (2)$$

式中  $V$  为阴阳极间所加电压; $r$  为钨针尖的曲率半径,依图 7 所示取值为  $0.15\mu\text{m}$ ; $d$  为针尖至阳极面板的距离,实验中设定为 5cm.计算所得未组装 ZnO 纳米线的钨针尖在外加电压为 3000,3500 和 4000V 时的场发射电流大小分别为 0.04,1.5 和 22.8nA.将该估算结果与上述实验结果作比较,可

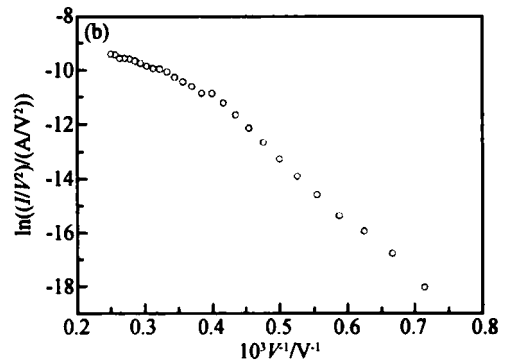
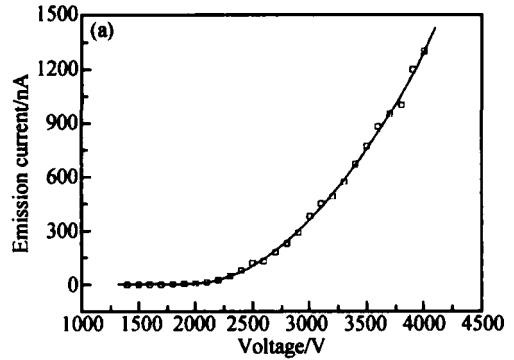


图 9 ZnO 纳米线针尖场发射特性 (a)  $I-V$  特性曲线;(b) F-N 特性曲线

Fig. 9 Field emission properties of ZnO nanowires at tungsten tip (a)  $I-V$  curve;(b) F-N curve

以看到,组装有 ZnO 纳米线的钨针尖在等同条件下的场发射电流要较钨针尖本身的大 2~3 个量级.

将 ZnO 纳米线组装在钨针尖上所进行的场发射特性测试结果进一步显示出 ZnO 纳米线具有较强的场发射能力,同时也为具有超高分辨能力、低阈值大电流场发射显微探针的构造提供了思路.

### 4 结 论

气相沉积法制备在硅衬底表面的非取向生长 ZnO 纳米线薄膜具有较强的场发射能力,在强度分别为  $4.7$  和  $7.6\text{V}/\mu\text{m}$  的电场作用下所支取的场发射电流密度分别为  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$  和  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ .非取向生长 ZnO 纳米线薄膜场发射能力增强的原因在于其所具有的稀疏结构避免了强场作用下屏蔽效应的产生,有效地提高了薄膜场发射的电流密度.将 ZnO 纳米线组装在钨针尖上能够明显地改善针尖的场发射性能,在超高分辨显微探针等领域具有良好的应用前景.

### 参 考 文 献

[ 1 ] De Heer W A,Chatelain A,Ugarte D. A carbon nanotube field-emission electron source. Science, 1995, 270 (5239):

- 1179
- [ 2 ] Saito Y, Hamaguchi K, Hata K, et al. Conical beams from open nanotubes. *Nature*, 1997, 389(6651) :554
- [ 3 ] Zhu W, Bower C, Zhou O, et al. Large current density from carbon nanotube field emitters. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(6) : 873
- [ 4 ] Choi W B, Chung D S, Kang J H, et al. Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(20) :3129
- [ 5 ] Au F C K, Wong K W, Tang Y H, et al. Electron field emission from silicon nanowires. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(12) : 1700
- [ 6 ] Lee C J, Lee T J, Lyu S C, et al. Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(19) :3648
- [ 7 ] Dong L F, Jiao J, Tuggle D W, et al. ZnO nanowires formed on tungsten substrates and their electron field emission properties. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(7) :1096
- [ 8 ] Sundaram KB, Khan A. Work function determination of zinc oxide films. *J Vac Sci Technol A*, 1997, 15(2) :428
- [ 9 ] Nilsson L, Groening O, Emmenegger C, et al. Scanning field emission from patterned carbon nanotube films. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(15) :2071
- [ 10 ] Binh V T, Garcia N, Purcell S T. Electron field emission from atom-sources: fabrication, properties, and applications of nanotips. *Adv in Imaging and Electron Phys*, 1996, 95 :63

## Fabrication of ZnO Nanowires by Vapor-Phase Deposition and Their Field Emission Properties \*

Zhang Qifeng<sup>1</sup>, Rong Yi<sup>1</sup>, Chen Xianxiang<sup>2</sup>, Zhang Gengmin<sup>1</sup>, Zhang Zhaoxiang<sup>1</sup>,  
Xue Zengquan<sup>1</sup>, Chen Changqi<sup>2</sup>, and Wu Jinlei<sup>1,†</sup>

(1 School of Electronic Engineering and Computer Science, Peking University, Beijing 100871, China)

(2 School of Mechanical and Automotive Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract :** Unoriented ZnO nanowires are fabricated either on the surface of silicon wafer or at the tip of needle-like tungsten by vapor-phase deposition. Both the plane field emission and tip field emission of ZnO nanowires are studied using a field emission microscope. The results show that for unoriented ZnO nanowire thin films, the electric field intensities corresponding to the turn-on voltage and threshold voltage of field emission are 4.7 and 7.6V/ $\mu\text{m}$ , which are much lower than those of aligned nanowire arrays. The enhancement of the field emission ability is attributed to the fact that the field-induced screening effect can be effectively avoided due to the widely spaced intervals that exist between the unoriented nanowires. The field emission of the tungsten tip also can be effectively improved by assembling ZnO nanowires on the tip, which presents a potential application of ZnO nanowire on the probe of electron microscopes with ultrahigh resolution.

**Key words :** ZnO; nanowire; vapor-phase deposition; field emission

**PACC :** 7360L; 8115H; 7970

**Article ID :** 0253-4177(2006)07-1225-05

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2001CB610503), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 50202002, 60471007, 60231010, 90206048), and the Natural Science Foundation of Beijing (Nos. 4032012, 4042017)

† Corresponding author. Email: jlwu@pku.edu.cn

Received 7 November 2005