

## 以水溶液法成長氧化鋅奈米柱之場發射特性

李世鴻<sup>1,\*</sup>、詹崑祺<sup>1</sup>、李麗英<sup>2</sup>、張永平<sup>1</sup>、范榮權<sup>1</sup>

<sup>1</sup>大葉大學電機工程學系 彰化縣大村鄉學府路168號

<sup>2</sup>中州科技大學電子工程學系 彰化縣員林鎮山腳路3段2巷6號

\*sflee@mail.dyu.edu.tw

### 摘要

在本研究中，氧化鋅(zinc oxide, ZnO)奈米柱是使用硝酸鋅六水合物(zinc nitrate hexahydrate,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )與四氮六甲環(hexamethylenetetramine,  $C_6H_{12}N_4$ )的混合溶液在矽基板上以水溶液法所成長，成長溫度  $90^\circ C$ ，成長時間兩小時。硝酸鋅六水合物和四氮六甲環的濃度比為 1 : 1。硝酸鋅六水合物和四氮六甲環的體積濃度分別為 0.02 M、0.04 M、0.06 M、0.08 M、0.1 M，從場發射掃描式電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)的影像中可以得知，不同濃度的混合溶液所成長的氧化鋅奈米柱都具有六角柱的結構，但柱徑大小不同，奈米柱的尺寸分佈大約為 43.2 nm~162.2 nm，較低濃度的混合溶液所成長的奈米柱的柱徑會較小。從場發射量測結果得知，起始電場分別為 8、7.6、7.7、8.1、8.6 V/ $\mu m$ ，當混合溶液為 0.04 M 時，可得到較低的起始電場。當施加電場增加至 11 V/ $\mu m$  時，場發射電流分別為 190.2、181.2、168.7、52.28、22.24  $\mu A$ 。

**關鍵字：**氧化鋅、奈米柱、四氮六甲環

## Field Emission Property of Zinc Oxide Nanorods Prepared by Solution Growth Method

SHIH-FONG LEE<sup>1,\*</sup>, KUN-CHI CHAN<sup>1</sup>, LI-YING LEE<sup>2</sup>, YUAN-PING CHANG<sup>1</sup>, AND JUNG-CHUAN FAN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>DEPARTMENT OF ELECTRICAL ENGINEERING, DAYEH UNIVERSITY

No. 168, UNIVERSITY ROAD, DA-TSUEN, CHANGHUA, TAIWAN 51505, R.O.C.

<sup>2</sup>DEPARTMENT OF ELECTRONIC ENGINEERING, CHUNG CHOU UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

No. 6, LANE 2, SECTION 3, SHANJIAO ROAD, YUANLIN, CHANGHUA, TAIWAN 510, R.O.C.

SFLEE@MAIL.DYU.EDU.TW

### ABSTRACT

In this work, zinc oxide (ZnO) nanorods were synthesized on the silicon substrate by solution growth method using a mixed solution of zinc nitrate hexahydrate ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) and hexamethylenetetramine ( $C_6H_{12}N_4$ ). The growth was carried out at  $90^\circ C$  for two hours. The concentration ratio of zinc nitrate hexahydrate to hexamethylenetetramine was 1:1. The volume concentrations of zinc nitrate hexahydrate and hexamethylenetetramine were 0.02 M, 0.04 M, 0.06 M, 0.08 M and 0.1 M, respectively. The field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images

showed that the synthesized ZnO nanorods are of hexagonal structure, the diameter of ZnO nanorods is about 43.2 nm~162.2 nm. From field-emission measurement, the turn-on electric field were 8.0, 7.6, 7.7, 8.1, 8.6 V/ $\mu$ m, respectively. It was observed that the lowest turn-on voltage was obtained for the ZnO nanorods grown by 0.04 M of the volume concentrations of zinc nitrate hexahydrate and hexamethylenetetramine. And the current density at the applied electric field 11 V/ $\mu$ m were 190.2, 181.2, 168.7, 52.28, 22.24  $\mu$ A, respectively.

**Key Words:** zinc oxide, nanorod, hexamethylenetetramine

## 一、前言

氧化鋅(zinc oxide, ZnO)是一種寬禁止帶且直接能隙的II-VI族半導體材料，室溫下禁止帶寬為3.37 eV，其電子束縛能高達60 meV[1]，並且有抗氧化、耐高溫及良好的化學穩定性等優越特性，太陽能電池[2]、可應用於光偵測器[3]、短波長的紫外線雷射及藍綠光電元件中[4]、氣體感測器[5]，具有潛在的應用前景，是一種極有應用價值的光電材料。截至目前為止，合成新形貌的ZnO(譬如線狀、棒形、片狀及管狀)以配合各方面的應用，仍是許多專家學者極力研究的焦點。

目前製備ZnO的方法很多，常用的有熱蒸鍍[6-7]、磁控濺鍍[8]、脈衝雷射沉積[9]、有機金屬氣相沉積[10]或化學氣相沉積法[11]等。但是，以上這些方法所需的設備皆非常昂貴、成本高，且不容易大量批次生產。相較於以上的各種成長方法，以化學溶液成長法(solution growth method)來製備ZnO具有許多優越性，例如生產成本低、裝置簡單，並且此方法所製備的ZnO具有好的結晶性、化學穩定性及熱穩定性的優點。

本研究以溶液成長法來成長 ZnO 奈米柱，並觀察其表面形貌、組成成份，並且探討硝酸鋅六水合物的體積濃度對於所成長 ZnO 奈米柱場發射電流之影響。

## 二、實驗描述

本實驗使用矽晶圓作為基板材料，先經丙酮、甲醇與去離水以超音波震盪器清潔十分鐘，再使用氮氣去除殘留水氣。ZnO 奈米柱成長是由下列兩項簡易步驟所合成：(a)首先，使用旋轉塗佈機(spinner)在矽基板上塗佈醋酸鋅( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )薄膜以形成種子層(seeding layer)。(b)其次，再以水溶液成長法

在種子層上製備ZnO奈米柱。

第一步驟將濃度0.0075莫耳的醋酸鋅以無水酒精溶解，在燒杯中放入鐵氟龍攪拌石，把燒杯置於熱墊板上攪拌1小時。將醋酸鋅溶液於基板上滴定後再行旋轉塗佈，以500 rpm持續5分鐘，將轉速提高至3000 rpm並維持15秒鐘。每旋轉塗佈一層，置入烘箱在60°C下烘烤1分鐘，確保種子層完全附著。基板上需旋塗三層醋酸鋅薄膜，最後置入高溫爐管中在350 °C下退火20分鐘。

第二步驟為溶液成長法來製備ZnO奈米柱。首先，以去離子水及硝酸鋅六水合物(zinc nitrate hexahydrate,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )調配成A水溶液，另外，再以去離子水及四氮六甲環(hexamethylenetetramine,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ )調配成B水溶液，兩者水溶液調製時都經過均勻攪拌，攪拌時間10分鐘。接著，再將A溶液及B溶液以等比濃度混合(兩者水溶液之濃度為1:1)，混合攪拌10分鐘。我們以A水溶液及B水溶液的濃度分別為0.02 M、0.04 M、0.06 M、0.08 M、0.1 M等5種不同濃度的混合溶液來成長 ZnO 奈米柱。成長 ZnO 奈米柱時，混合溶液被裝入玻璃容器中，基板被固定於懸浮的載台底部，具有醋酸鋅種子層的成長面朝下(成長面朝向容器底端)。由於烘箱室的溫度與溶液溫度之間會有些微差距，因此在成長容器中外接一溫度感測器，以準確監控玻璃容器內的溫度。烘箱溫度設定為90°C，待溶液溫度感測器達到所設定的成長溫度時，持續2小時的成長時間。成長結束後，將試片從玻璃容器中取出，再將試片置於去離子水中使之反應中止，接著，再將試片置於烘箱中，以60°C烘烤7分鐘乾燥試片。最後，再以高溫爐管退火20分鐘，退火溫度為350°C，退火完成後，再將試片進行各項量測。

首先，使用場發射掃描式電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM)來觀察基板上的 ZnO 奈米結構、生成物的均勻性與柱徑大小。其次，再使用電子繞射能譜(electron diffraction spectroscopy, EDS)進行 ZnO 奈米柱的成份分析。本研究中 ZnO 奈米柱場發射電子特性是在高真空狀況下進行量測，將製作好的 ZnO 奈米柱樣品置入可進行  $I$ - $V$  量測的真空腔體內，並開啓機械幫浦抽真空，之後連接電線於

Keithley 237 及真空腔體外可對內部通入電壓之處，等壓力抽至目標壓力  $10^{-5}$  Torr 以下，接著依靠 Labview 圖控軟體透過 IEEE 488 介面卡控制 Keithley 237，於樣品上加電壓量測電流，儲存量測的場發射電流大小值，將所有量測好的數據用 Origin 軟體繪圖，並畫出場發射電流圖形執行結果分析。

### 三、結果與討論

眾所周知，在水熱過程中將會成長柱狀的 ZnO，這是因為 ZnO 在(0001)平面的較高表面能量造成沿著[0001]方向會有較高的成長速率。圖 1 是所成長 ZnO 奈米柱的 FE-SEM 上視影像圖。其中，圖 1(a)、(c)、(e)、(g)、(i) 分別為硝酸鋅六水合物及四氫六甲圓溶液的體積濃度為 0.02 M、0.04 M、0.06 M、0.08 M、0.1 M 所成長的 ZnO 奈米柱之高倍率影像(放大倍率 100K)，而圖 (b)、(d)、(f)、(h)、(j) 為相對應之低倍率影像(放大倍率 30k)。由圖 1 的影像可發現，所成長的 ZnO 奈米柱結構同樣都是六角柱形狀，ZnO 奈米柱大多為垂直往上成長。ZnO 奈米柱的平均柱徑尺寸分別為 49.7 nm、65.1 nm、89.1 nm、99.5 nm、162.2 nm。這顯示所成長 ZnO 奈米柱的柱徑會隨著硝酸鋅六水合物及四氫六甲圓混合溶液濃度的增加而增大。混合溶液之濃度較高的，其奈米柱的橫截面方向的成長速率較快(柱徑較大)。

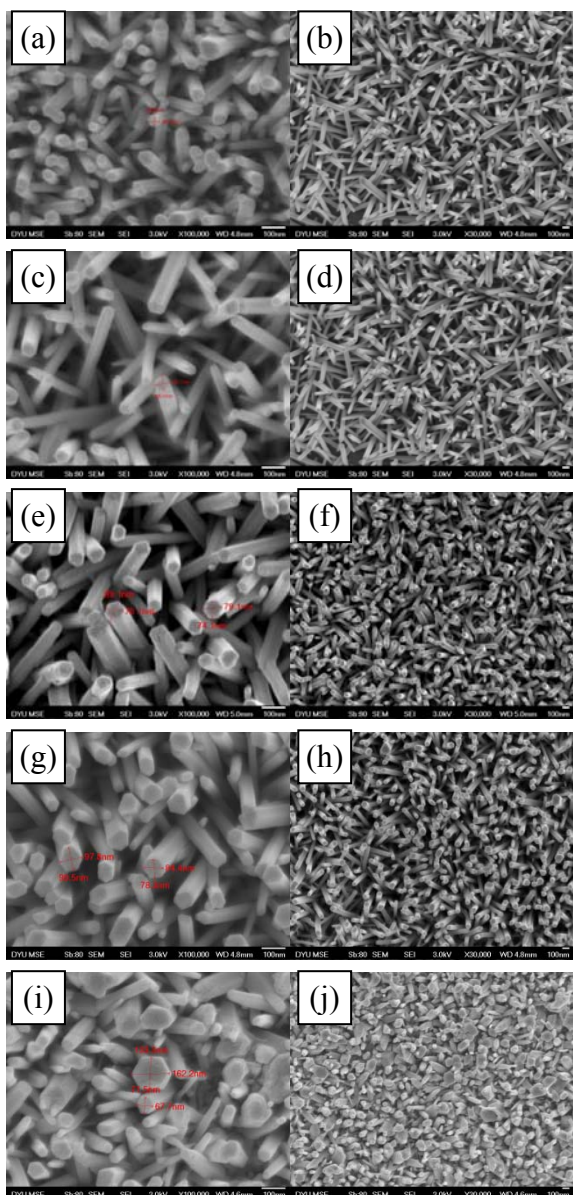


圖 1 不同混合溶液濃度成長之 ZnO 奈米柱的 SEM 影像，其中硝酸鋅六水合物及四氫六甲圓溶液濃度為：(a)及(b)為 0.02 M、(c)及(d)為 0.04 M、(e)及(f)為 0.06 M、(g)及(h)為 0.08 M、(i)及(j)為 0.1 M。左邊影像放大倍率為 100k，右邊影像之放大倍率為 30k。

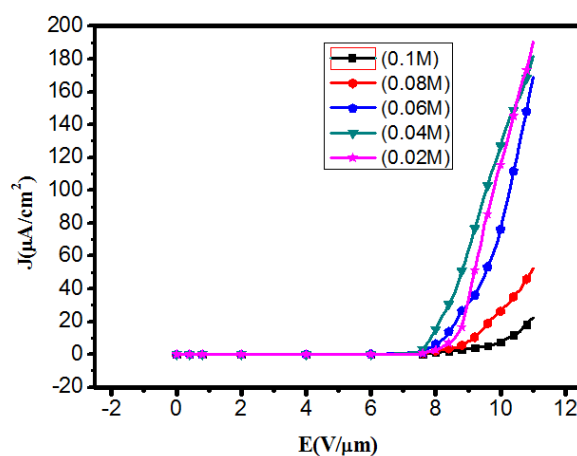


圖 2. 不同濃度硝酸鋅六水合物及四氫六甲圓混合溶液所成長之 ZnO 奈米柱之場發射特性比較圖

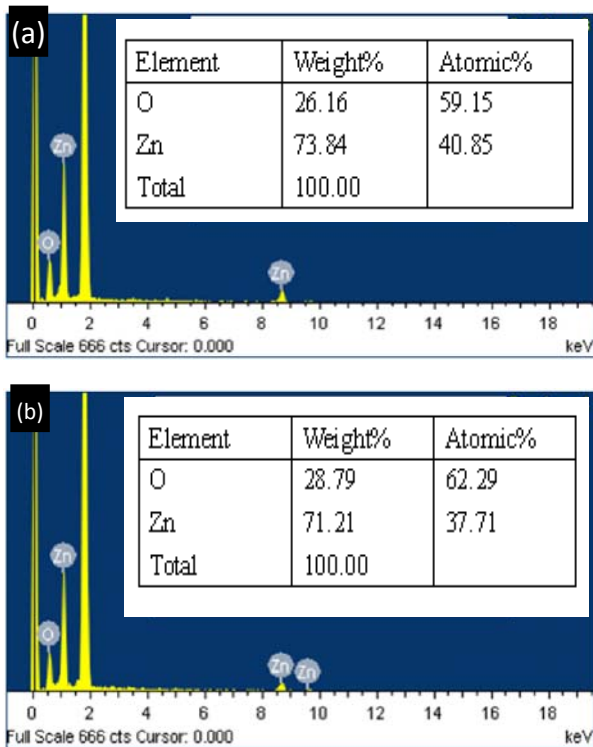


圖 3. 不同濃度硝酸鋅六水合物及四氮六甲圓混合溶液所成長的 ZnO 奈米柱的 EDS 成份分析，其中硝酸鋅六水合物濃度為：(a) 0.1 M、(b) 0.02 M。

圖2為不同濃度硝酸鋅六水合物及四氮六甲圓混合溶液所成長ZnO奈米柱的場發射量測。從量測結果得知，起始電場(定義為電流密度達到0.01 mA時之電場)分別為8.0、7.6、7.7、8.1、8.6 V/ $\mu\text{m}$ ，當混合溶液為0.04 M時，可得到較低的起始電場。當施加電場增加至11 V/ $\mu\text{m}$ 時，場發射電流密度分別為190.2、181.2、168.7、52.28、22.24  $\mu\text{A}$ 。由量測結果可得知，ZnO奈米柱柱徑大小，會影響其起始電場值以及場發射電流密度。這是因為奈米柱柱徑直接影響柱尖端的曲率：奈米柱柱徑愈大，柱尖端的曲率愈小；反之，奈米柱柱徑愈小，柱尖端的曲率會愈大。柱尖端的曲率則會決定尖端附近的電場線分佈與區域電場增強，從而決定場發射電流的場增強因子(field enhancement factor)。而影響場發射電流密度另一個因素是單位面積上的ZnO奈米柱數目(奈米柱表面密度)，而較小的奈米柱柱徑通常暗示會有較高的奈米柱表面密度。這兩個因素合併起來讓較低濃度混合溶液所成長ZnO奈米柱會有較佳的場發射電流。

於EDS量測時，我們以場發射電流最低及最高的兩個試片來進行比較，圖3為0.1 M及0.02 M兩個不同濃度的硝酸鋅六水合物及四氮六甲圓混合溶液所成長的ZnO奈米柱試片的EDS量測結果，其中濃度0.1 M所成長的ZnO奈米柱場發射電流最低，

而濃度0.02M所成長的ZnO奈米柱場發射電流最高。由EDS成份分析結果可以得知，試片中的奈米柱是由Zn及O原子所組成，圖(a)之ZnO奈米柱試片中的O原子數量佔59.15%，Zn原子數量佔40.85%，Zn和O之原子數量比為1：1.448。圖(b)之試片中的O原子數量佔62.29%、Zn原子數量佔37.71%，Zn和O之原子數量比為1：1.652。由此可以得知，當混合溶液濃度改變後，所成長的奈米柱的Zn跟O的原子數量比也會跟著改變。由於電子能量的限制，EDS所量測乃是接近表面之組成成分，圖中O原子比例大於Zn原子比例是可以理解且合理的，這反映所成長的ZnO奈米柱暴露於空氣中之後表面的懸空鍵(dangling bonds)被O原子填補所造成的效應。而較低濃度混合溶液所成長ZnO奈米柱柱徑較小，表面填補的O原子相對較多，因此EDS所量測O原子比例相對較高。這項結果與之前FE-SEM及場發射電流的量測結果也是相互一致的。

#### 四、結論

本研究使用溶液成長法以硝酸鋅六水合物及四氮六甲圓混合溶液成功地在矽基板上成長ZnO奈米柱。由FE-SEM影像可發現，相較於混合溶液濃度較高所成長的ZnO奈米柱，濃度較低混合溶液所成長的ZnO奈米柱的柱徑較小。由場發射量測得到，由起始電壓當硝酸鋅六水合物的體積濃度為0.04 M時，可得到較低的起始電場，而當施加電場為11 V/ $\mu\text{m}$ 時，硝酸鋅六水合物的體積濃度為0.02 M時，場發射電流為190.2  $\mu\text{A}$ ，為五種濃度當中的最高值。這顯示奈米柱場發射電流主要是由場增強因子所決定，因此濃度較低混合溶液所成長的ZnO奈米柱柱徑較小，場增強因子較大，進而獲致較高的場發射電流。而由EDS分析也可得到與FE-SEM及場發射電流的量測相互一致的結果。綜上所述，藉由FE-SEM影像、場發射量測、EDS分析可以得知，相較於濃度較高的0.1 M混合溶液所成長的ZnO奈米柱，濃度較低的0.04 M及0.02 M混合溶液所成長的ZnO奈米柱對於場發射特性較為優異。

#### 參考文獻

1. Wang, J. M., and L. Gao (2004) Photoluminescence and photoconductivity studies of ZnO nanoparticles prepared by solid state reaction method, *J. Cryst. Growth* **262**, 290–294.
2. Keis, K., L. Vayssieres, S.-E. Lindquist and A. Hagfeldt, (1999) Nanostructured ZnO electrodes for photovoltaic

- applications, *Nanostruct. Mater.* **12**, 487.
3. Liang, S., H. Sheng, Y. Liu, Z. Hio, Y. Lu and H. Shen (2001) ZnO Schottky ultraviolet photodetectors, *J. Cryst. Growth* **225** 110-113.
  4. Cao, H., J. Y. Xu, E. W. Seelig and R. P. H. Chang, (2000) Microlaser made of disordered media, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2997-2999.
  5. Golego, N., S. A. Studenikin and M. Cocivera (2000) Sensor photoresponse of thin-film oxides of zinc and titanium to oxygen gas, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 1592-1594.
  6. Kong, Y. C., D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang and S. Q. Feng (2001) Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 407.
  7. Pan, Z. W., Z. R. Dai and Z. L. Wang (2001) Nanobelts of semiconducting oxides, *Science* **291**, 1947.
  8. Lee, J. Y., Y. S. Choi, J. H. Kim, M. O. Park and S. Im (2002) Optimizing n-ZnO/p-Si heterojunctions for photodiode applications, *Thin Solid Films* **403**, 553.
  9. Choi, J. H., H. Tabata and T. Kawai (2001) Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition, *J. Cryst. Growth* **226**, 493.
  10. Park, W. I., D. H. Kim, S. W. Jung and G. Yi (2003) Metal organic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4232.
  11. Wu, C. L., L. Chang, H. G. Chen, C. W. Lin, T. F. Chang, Y. C. Chao, and J. K. Yan (2006) Enhancing nano-crystalline silicon thin film crystallization fraction performance with argon and hydrogen annealing, *Thin Solid Films* **498**, 137.