

## 不同环境湿度对 CuO 纳米线生长及场发射性能的影响

叶 芸, 陈填源, 蔡寿金, 颜 敏, 刘玉会, 郭太良

(福州大学 物理与信息工程学院, 福州 350002)

**摘 要:** 首先在 400℃ 的干燥空气(流量为 500 sccm)及不同水汽流量(500、1500、3000、4000 sccm)等条件下分别热氧化铜片获得了系列垂直生长的氧化铜纳米线, 随后, 采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)研究了不同条件下所制备的氧化铜纳米线形貌、结构等性能, 并进一步研究了其场发射性能。研究结果表明: 水汽对氧化铜纳米线的密度及场发射性能影响较大, 在 500 sccm 空气流量条件下, 通入水汽(500 sccm)条件与未通入水汽条件生长得到的氧化铜纳米线相比, 其密度明显增大, 场发射性能提升, 其开启场强约为 3.7 V/μm, 明显低于干燥空气中生长氧化铜纳米线的开启场强(6.5 V/μm); 此外, 制备得到的氧化铜纳米线的场发射性能随着通入水汽量增大出现先升高后降低的趋势, 并且, 在通入水汽流量为 3000 sccm 时, 获得最佳的氧化铜纳米线场发射性能, 其开启场强低至 1.4 V/μm。

**关 键 词:** CuO 纳米线; 热氧化法; 环境湿度; 场发射

**中图分类号:** TB383; O462 **文献标识码:** A

## Effects of Different Humidity on the Growth and Field Emission Properties of CuO Nanowires

YE Yun, CHEN Tian-Yuan, CAI Shou-Jin, YAN Min, LIU Yu-Hui, GUO Tai-Liang

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

**Abstract:** Various kinds of vertical CuO nanowires on the Cu substrate were prepared by thermal oxidation method at 400℃ in 500 sccm air with different flow of water vapour (0, 500, 1500, 3000 and 4000 sccm). The morphology and structure characteristics of as prepared CuO nanowires were further investigated by Scanning Electron Microscope (SEM), Field Emission Transmission Electron Microscope (FE-TEM) and X-ray Diffraction (XRD), respectively, and their field emission properties were also explored. The results show that both the density of as-obtained CuO nanowires and their field emission performance including turn-on field are greatly influenced by the water vapour. The CuO nanowires prepared under the water vapour (500 sccm) exhibit higher density and better field emission performance than those obtained only in dry air condition (500 sccm). The turn-on field of the former is 3.7 V/μm, obviously lower than those of the latter (6.5 V/μm). Additionally, the field emission performance of as prepared CuO nanowires improves with the increase of water vapour flow in the preparation at first, reaches the extreme value at 3000 sccm, and then turns down. The best field emission performance of CuO nanowires is obtained in 3000 sccm water vapour where the lowest turn-on field is about 1.4 V/μm.

**Key words:** CuO nanowires; thermal oxidation; environment humidity; field emission

收稿日期: 2013-02-27; 收到修改稿日期: 2013-06-03

基金项目: 国家 863 重大专项(2013AA060301); 国家自然科学基金(61106053); 教育部博士点博导基金(20103514110007) National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) (2013AA060301); National Natural Science Foundation of China (61106053); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20103514110007)

作者简介: 叶 芸(1977-), 女, 副研究员. E-mail: yeyun07@fzu.edu.cn

自准一维纳米材料<sup>[1]</sup>被发现至今,这类材料的场发射性能受到人们的广泛关注,为新型场发射冷阴极的研制开辟了道路。在用于场发射的准一维纳米材料<sup>[2-4]</sup>中,CuO 纳米材料是一种窄带隙半导体材料,可在较低温度甚至室温下制备,绿色环保,具有优良的光、电、磁、热的性能,广泛应用于催化剂<sup>[5]</sup>、湿敏传感器<sup>[6]</sup>、太阳能电池<sup>[7]</sup>、场发射显示<sup>[8]</sup>等领域。尤其是纳米线结构的 CuO 阴极,发射尖端直径很小,可产生很高的场增强效应,长径比大,利用电子在发射端积聚,再加上材料本身具有较高的电导率,化学稳定性高,低温易获取等优点,在场发射领域有很好的应用前景。

目前合成 CuO 纳米线的方法主要包括热氧化法<sup>[9]</sup>、溶液反应法<sup>[10]</sup>、热蒸发法<sup>[11]</sup>、模板法<sup>[12]</sup>等。其中空气热氧化法可直接在 Cu 基片上原位生长 CuO 纳米线,工艺简单、成本低廉、便于实现器件化,是制备一维 CuO 场发射冷阴极的理想方法。该方法主要受 CuO 气相生长的氧化温度、氧化时间、氧化环境等影响。CHEN 等<sup>[13]</sup>通过在硅片上直流溅射一层 Cu 膜,在 300~800℃ 下热氧化生长 CuO 纳米线,分析了氧化温度和氧化时间对纳米线的生长影响,并讨论了 CuO 纳米线的生长机理,但未研究在不同的氧化环境湿度下对纳米线生长的影响。XU 等<sup>[14]</sup>对 Cu 膜进行热氧化生长 CuO 纳米线,并研究了不同气氛对 CuO 纳米线生长的影响,发现氧化过程中样品表面的 H<sub>2</sub>O 分子会影响 O<sub>2</sub> 分子的分解和 Cu 原子对氧气的吸收。

本工作采用低温化学气相热氧化法制备 CuO 纳米线,并改变其热氧化生长的环境湿度,详细探讨不同的水汽含量对 CuO 纳米线的热氧化生长及场发射性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

首先将纯度为 99.9% 的 Cu 片,依次在丙酮和纯水中各超声清洗 15 min,再用浓度为 0.75 g/mol 的草酸浸泡 60 min 后用 N<sub>2</sub> 吹干。之后将预处理的 Cu 片,一组放置在通有 500 sccm 干燥空气的管式炉中 400℃ 下热氧化 3 h,另一组分别放入通有不同水汽流量(500、1500、3000、4000 sccm)的管式热氧化炉中 400℃ 下加热氧化 3 h,停止通入水汽后自然冷却至室温后取出,对所得的样品进行形貌、结构表征与场发射性能测试。实验中管式炉内通入水汽以调节 CuO 纳米线生长的环境湿度,最后通过冷凝以测量热氧化过程中消耗的水的体积;当流量为 500、

1500、3000 和 4000 sccm 时,对应的消耗水的体积分别为 4、10、25 和 50 mL。

### 1.2 样品表征及测试

采用日本日立 S-3000N 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)对 CuO 纳米线样片表面进行形貌表征;采用德国布鲁克 D8-advance X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)对所得 CuO 纳米线产物的物相进行分析;采用美国 FEI 公司 Tecnai G2 F20 S-TWIN 200KV 透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)对所得纳米线结构进行分析;采用场发射测试系统测试 CuO 纳米线样片的场发射性能,系统真空度为  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa,阳极为 ITO 导电玻璃,阴极为 CuO 纳米线样品,两极间距为 600  $\mu$ m。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌与结构

图 1 是 400℃ 下分别通入(a)500 sccm 干燥空气和不同水汽流量(b)500、(c)1500、(d)3000、(e)4000 sccm 环境下热氧化生长 3 h 所得到的 CuO 纳米线的 SEM 照片。从图 1(a)、(b)可以看出,水汽的存在对于 CuO

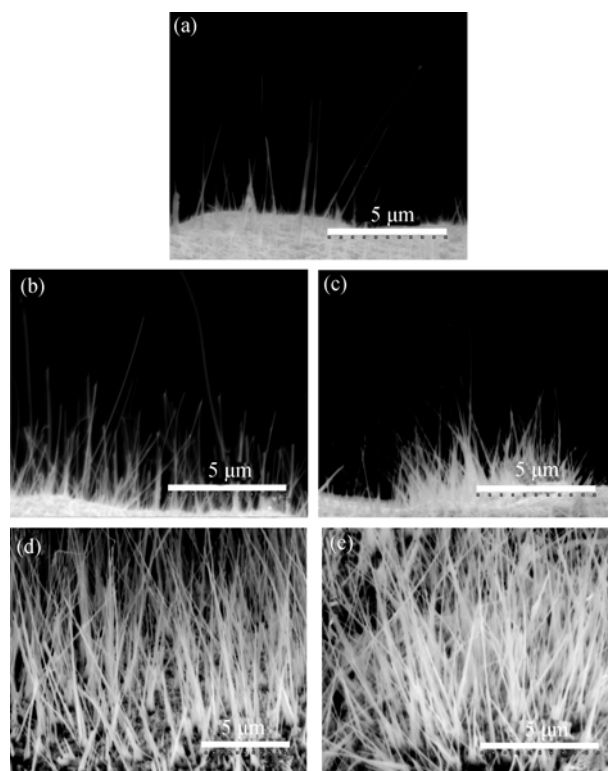


图 1 不同环境下热氧化生长的 CuO 纳米线的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of CuO nanowires grown in different conditions

(a) 500 sccm dry air; (b) 500 sccm water vapour; (c) 1500 sccm water vapour; (d) 3000 sccm water vapour; (e) 4000 sccm water vapour

纳米线的产量影响较大。在 500 sccm 干燥空气环境下生长的纳米线比较稀疏, 直径约为 40~100 nm, 长度约为 0.5~8.0  $\mu\text{m}$ ; 而在含有 500 sccm 水汽的环境下生长的纳米线比较密集, 但是纳米线的直径和长度没有发生明显变化, 直径约为 40~100 nm, 长度约为 0.5~8.0  $\mu\text{m}$ 。这说明在同等条件下含有水汽的环境更适合 CuO 纳米线的生长。从图 1(b)、(c)、(d)、(e)可以看出, 水汽流量的大小对 CuO 纳米线生长的密度具有很大的影响, 随着水汽流量的增大, CuO 纳米线愈来愈密集。但是, 如果水汽流量过大(4000 sccm), CuO 纳米线生长会过于密集, 使得纳米线的取向性变差, 纳米线之间相互交错较杂乱, 如图 1(e)。

对不同环境湿度下热氧化生长 3 h 所得的 CuO 纳米线样品进行 XRD 分析。如图 2 所示, CuO 纳米线的含量明显地随着热氧化环境湿度的增大而增多, 并且纳米线样品中存在 CuO 和  $\text{Cu}_2\text{O}$  峰, 这表明在热氧化生长 CuO 纳米线时也有  $\text{Cu}_2\text{O}$  的生成。当水汽流量较小(如为 0~1500 sccm) 时,  $\text{Cu}_2\text{O}$

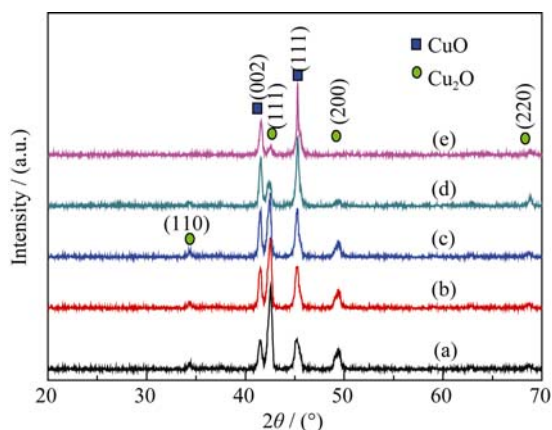


图 2 不同环境下热氧化生长的 CuO 纳米线的 XRD 图谱

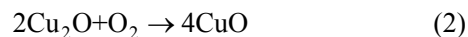
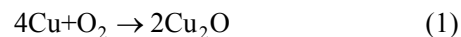
Fig. 2 XRD patterns of CuO nanowires grown in different conditions

(a) 500 sccm dry air; (b) 500 sccm water vapour; (c) 1500 sccm water vapour; (d) 3000 sccm water vapour; (e) 4000 sccm water vapour

峰比 CuO 峰强, 此时生成物中  $\text{Cu}_2\text{O}$  占多数; 而当水汽流量大于 3000 sccm 后, CuO 峰强度增大, 而  $\text{Cu}_2\text{O}$  峰变得很弱。此外, CuO 的特征衍射峰(111)随着水汽流量的增加而变强, 这意味着 CuO 纳米线具有择优取向生长。

为了进一步研究热氧化生长 CuO 纳米线的组成和结构, 对在 400℃ 水汽流量 3000 sccm 中热氧化生长 3 h 所得的纳米线样片进行 TEM 分析。图 3(a)和(b)是单根的纳米线透射电镜照片和电子衍射图(SAED), 纳米线的直径约为 50 nm, 长度约为 2  $\mu\text{m}$ , 这与 SEM 的观测结果一致(图 1(d))。通过对其高分辨率透射电镜(HRTEM)照片的清晰晶格条纹测量发现, 其晶面间距约为 0.252 nm; 对其衍射斑点和晶格条纹的进一步分析可以发现: 实验所制备的 CuO 纳米线为单斜晶系的 CuO 晶体, 沿晶面(111)生长。

XRD 的分析结果表明纳米线样品中既含有 CuO 又含有  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 而单根纳米线的 TEM 测试结果表明只有 CuO 的存在, 这与 CuO 纳米线的热氧化生长过程有关, 说明  $\text{Cu}_2\text{O}$  只存在于 CuO 纳米线与 Cu 基片之间, 属于过渡层。可以认为 Cu 片上热氧化生长 CuO 纳米线可能出现三层结构, Cu 片/ $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜/CuO 纳米线, 这符合 ZHONG 等<sup>[15]</sup>的研究结果。Cu 的热氧化过程分为以下两个步骤:



基于 Cu-O 化合物相图<sup>[16]</sup>, CuO-Cu<sub>2</sub>O 和 Cu<sub>2</sub>O-Cu 相在高温下都会存在。在 CuO-Cu<sub>2</sub>O 和 Cu<sub>2</sub>O-Cu 界面存在反应临界  $\text{O}_2$  压强值, 当环境中  $\text{O}_2$  压强低于临界值时氧化反应就会停止。XU 等<sup>[17]</sup>研究认为, 以上两个反应式的临界压强值都远低于大气环境下的  $\text{O}_2$  压强值(约为  $2.1 \times 10^{-4}$ )。并且反应(1)的临界压强值比反应(2)更小一些, 假如局域  $\text{O}_2$  压强降低,

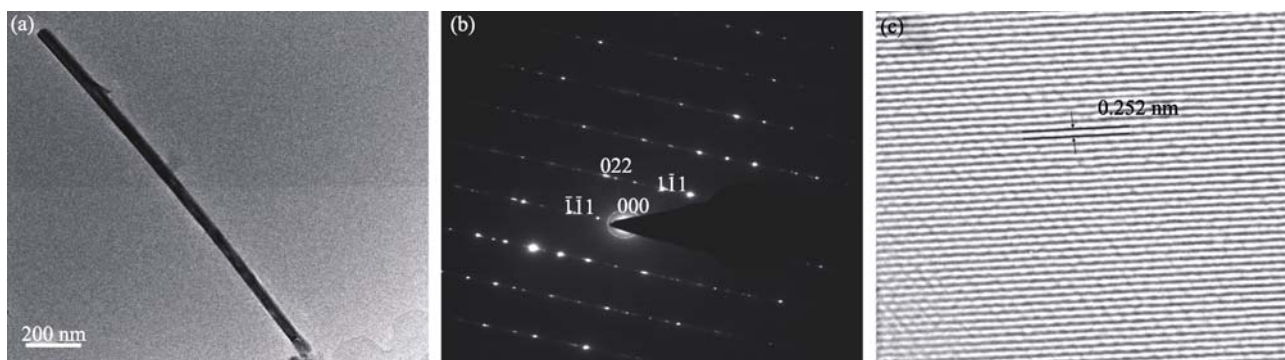


图 3 单根 CuO 纳米线的(a)FETEM 照片、(b)选区电子衍射图和(c)HRTEM 照片

Fig. 3 (a) FETEM image, (b) selected-area electron diffraction and (c) HRTEM image of a CuO nanowire  
Grown condition: 400℃, 3000 sccm water vapour, oxidation for 3 h

首先停止的应该是反应(2)。因此,从热力学角度看,以上两个反应的局部  $O_2$  压强不一样会导致  $CuO$  的形成相对比较滞后。在  $Cu$  片热氧化的初始阶段,  $Cu_2O$  是主要产物; 当  $CuO-Cu_2O$  相达到平衡后, 产物主要为  $CuO$ 。当水汽流量达到 3000 sccm 时,  $CuO$  占据主导是因为  $Cu_2O$  经反应(2)转化为  $CuO$ 。由图 2(e)的 XRD 曲线可以很好地解释这样的转化。

在应力生长机制中,  $Cu$  被氧化时, 表面先形成一层  $Cu$  的氧化物并且应力会累积, 累积的应力有助于纳米线的形成。退火过程中,  $Cu$  片表面氧化物已经形成, 而且  $Cu$  片表面结构发生变化。由于晶格失配和分子体积的增加( $Cu < Cu_2O < CuO$ ), 会在氧化层造成挤压的应力。挤压后氧化层上形成的突起会引起应力的释放, 这样  $Cu$  原子的扩散除了热扩散, 还有分子挤压应力造成的扩散, 纳米线的生长过程实际上就是释放氧化过程所产生的应力。可见生长的纳米线密度大小取决于退火过程氧化物中  $CuO$  形成的多少。在水汽环境下生长的  $Cu$  片, 水汽的存在一方面有助于  $Cu$  片表面的形状发生改变而有利于  $Cu$  与  $O_2$  发生反应生成更多的  $Cu$  氧化物; 另一方面, 有助于  $O_2$  分子分解成  $O-O$  原子, 使得  $Cu$  原子氧化更容易, 生成的  $Cu$  的氧化物更多。因此, 相比较于干燥空气, 水汽环境下  $Cu$  氧化物的生成量就会增多, 其中  $CuO$  的含量也相应增多, 其结果会导致生长的  $CuO$  纳米线的密度增加。当通入的水汽流量不断增大, 生长的  $CuO$  纳米线会愈来愈密, 这是由于水汽流量的增大伴随着  $O_2$  含量的增多, 使得  $Cu$  片的氧化更充分, 表面氧化物的生成量更多,  $CuO$  含量更高, 以致通过应力生长的  $CuO$  纳米线更密集。

## 2.2 场发射测试分析

对  $400^\circ C$  下分别于 500 sccm 干燥空气和不同水汽流量: 500、1500、3000、4000 sccm 环境下热氧化生长的  $CuO$  纳米线样品进行场发射测试。用  $CuO$  纳米线样品作为场发射阴极, ITO 导电玻璃作为场发射阳极, 阴阳极间距为  $600 \mu m$ 。其场发射测试  $J-E$  曲线如图 4 所示。将  $J-E$  曲线所对应数据转换为  $\ln(J \cdot E^{-2})$  与  $E^{-1}$  的关系曲线, 得到场发射  $F-N$  关系图, 如图 5 所示。根据  $F-N$  场发射理论公式:

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = \ln\left(\frac{A\beta^2}{\phi}\right) - \frac{B\phi^{3/2}}{\beta E} \quad (3)$$

其中  $A=1.54 \times 10^{-6} A \cdot eV/V^2$ ;  $B=6.83 \times 10^3 V/(\mu m \cdot eV^{3/2})$ ;  $J$  为场发射电流密度( $\mu A/cm^2$ );  $E$  为发射表面电场强度( $V/\mu m$ );  $\phi_m$  为  $CuO$  纳米线的功函数( $4.5 eV^{[18]}$ ),  $\beta$  是场增强因子。

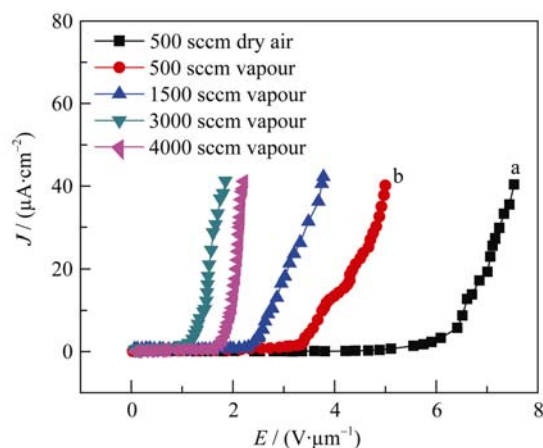


图 4 不同环境下热氧化生长的  $CuO$  纳米线的场发射  $J-E$  曲线  
Fig. 4  $J-E$  characteristics of  $CuO$  nanowires grown in different conditions

由图 4a、b 可知, 在流量一定的情况下(都为 500 sccm), 干燥空气和水汽环境下热氧化生长所得的  $CuO$  纳米线的场发射性能有较大的差异, 水汽条件下生长的  $CuO$  纳米线的开启场强远低于在干燥空气中生长的  $CuO$  纳米线的开启场强。从图 5 中可知,  $CuO$  纳米线的  $F-N$  曲线均表现出近似线性关系, 表明样品的场发射都遵循传统的  $F-N$  理论。根据场发射理论公式, 计算不同水汽流量下热氧化生长的  $CuO$  纳米线的开启场强  $E_{on}$  以及场增强因子  $\beta$ , 如表 1 所示。从表 1 可以看出, 水汽流量为 0 sccm 即通入干燥空气时所得  $CuO$  纳米线样品的开启场强  $E_{on}$  最大, 为  $6.5 V/\mu m$ , 所对应的场增强因子  $\beta$  最小, 约为 1434。然而随着水汽流量的增加, 如从 500 sccm 到 3000 sccm, 开启场强  $E_{on}$  逐渐减少, 场增强因子  $\beta$  逐渐增大。图 1(e)中水汽流量为 4000 sccm 所得样

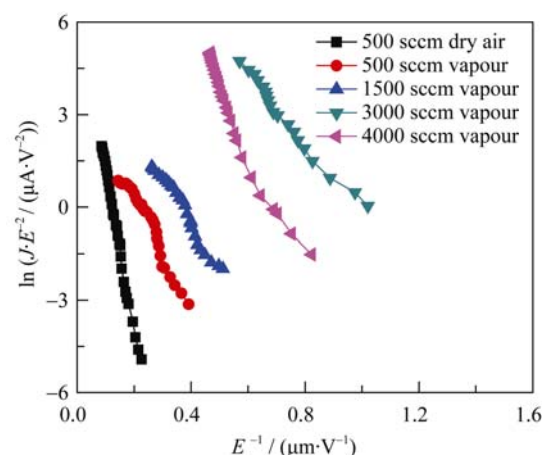


图 5 不同水汽流量下热氧化生长的  $CuO$  纳米线的场发射  $F-N$  曲线

Fig. 5 Corresponding  $F-N$  plots of  $CuO$  nanowires grown in different conditions

表 1 不同水汽流量下热氧化生长的 CuO 纳米线的场发射性能对比

| Vapour flow/<br>sccm | $E_{on}/$<br>(V· $\mu\text{m}^{-1}$ ) | $F-N$<br>slope | Field enhance-<br>ment fact, $\beta$ |
|----------------------|---------------------------------------|----------------|--------------------------------------|
| 0                    | 6.5                                   | -45.47506      | 1434                                 |
| 500                  | 3.7                                   | -17.96778      | 3629                                 |
| 1500                 | 2.7                                   | -14.96330      | 4357                                 |
| 3000                 | 1.4                                   | -10.96105      | 5948                                 |
| 4000                 | 2.0                                   | -24.68842      | 2641                                 |

品的纳米线最为浓密,理论上存在更多的CuO场发射点,但是从表1中可以看出,水汽流量为3000 sccm时所得CuO纳米线样品的开启场强 $E_{on}$ 最小为1.4 V/ $\mu\text{m}$ ,场增强因子 $\beta$ 最高达5948;而当水汽流量增加到4000 sccm时所得CuO纳米线样品的开启场强 $E_{on}$ 反而增大,场增强因子却降低为2641。这是因为水汽流量为4000 sccm时所得CuO样品的纳米线过于浓密,电子发射的屏蔽效应过大<sup>[19]</sup>,从而阻碍CuO纳米线的场发射。

3 结论

在不同环境湿度下热氧化生长CuO纳米线,环境湿度对CuO纳米线的形貌和场发射性能具有较大的影响。在干燥空气中Cu的热氧化产物主要为Cu<sub>2</sub>O,只有少量稀疏CuO纳米线。随着水汽流量的增加,Cu<sub>2</sub>O进一步氧化为CuO纳米线,并且CuO纳米线直径约为40~100 nm,长度约为0.5~8.0  $\mu\text{m}$ 。同时,随着水汽含量的增加,CuO纳米线的密度逐渐变大,但过多的纳米线造成电子发射屏蔽效应,导致CuO纳米线的场发射开启场强先降低后增大,而场增强因子先增大后减小。在通入3000 sccm的水汽环境下生长出的CuO纳米线具有最好场发射性能,且开启场强达到最低,为1.4 V/ $\mu\text{m}$ ,场增强因子 $\beta$ 高达5948。

参考文献:

[1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, **354**(7): 56–58.

[2] WANG Ma-Hua, ZHU Han-Qing, ZHU Guang-Ping. Field emission phenomena of hydro-thermally grown ZnO nanoinjectors. *Acta Physica Sinica*, 2011, **60**(7): 077305–1–6.

[3] LIN Zhi-Xian, GUO Tai-Liang, HU Li-Qin, *et al.* Tetrapod like ZnO nanostructures serving as cold cathodes for flat panel displays. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(10): 5531–5534.

[4] HU Li-Qin, LIN Zhi-Xian, GUO Tai-Liang, *et al.* Field emission properties of aligned and unaligned In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(11): 6136–6140.

[5] LI Ben-Xia, WANG Yuan-Yuan, WANG Yan-Fen. Facile synthesis and photocatalytic property of CuO nanostructure arrays. *Chinese Journal of Physical Chemistry*, 2009, **25**(11): 2366–2372.

[6] Wang Sheng-Bo, HSIAO Chih-Hung, CHANG Shouou-Jinn, *et al.* CuO nanowire-based humidity sensor. *IEEE Sensors Journal*, 2012, **12**(6): 1884–1888.

[7] LUO Ming-Feng, LI Li-Xia, YANG Yi. Progress on the preparation and application of nano-CuO. *Nanomaterial & Structure*, 2010, **47**(5): 297–303.

[8] ZHAN R Z, CHEN Jun, DENG S Z, *et al.* Fabrication of gated CuO nanowire field emitter arrays for application field emission display. *Microelectronics and Nanometer Structures*, 2010, **28**(3): 558–561.

[9] YUAN Lu, WANG Yi-Qian, MEMA Rediola, *et al.* Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals. *Acta Materialia*, 2011, **59**(6): 2491–2500.

[10] JANA S, DAS S, DAS N S, *et al.* CuO nanostructures on copper foil by a simple wet chemical route at room temperature. *Materials Research Bulletin*, 2010, **45**(6): 693–698.

[11] WANG Wen-Zhong, ZHUANG Yan, LI Lin. Structure and size effect of CuO nanowires prepared by low temperature solid-phase process. *Materials Letters*, 2008, **62**(10): 1724–1726.

[12] FAN X Y, WU Z G, YAN P X, *et al.* Fabrication of well-ordered CuO nanowire arrays by direct oxidation of sputter-deposited Cu<sub>3</sub>N film. *Materials Letters*, 2008, **62**(12/13): 1805–1808.

[13] CHEN J T, ZHANG F, WANG J, *et al.* CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route. *Journal of Alloys Compounds*, 2008, **454**(1/2): 268–273.

[14] XU C H, WOO C H, SHI S Q. The effects of oxidative environments on the synthesis of CuO nanowires on Cu substrates. *Superlattices and Microstructures*, 2004, **36**(1/2/3): 31–38.

[15] ZHONG M L, ZENG D C, LIU Z W, *et al.* Synthesis, growth mechanism and gas-sensing properties of large-scale CuO nanowires. *Acta Materialia*, 2010, **58**(18): 5926–5932.

[16] Massalski TB. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed. USA: ASM International, 1990.

[17] XU C H, WOO C H, SHI S Q. Formation of CuO nanowires on Cu foil. *Chemical Physics Letters*, 2004, **399**(1/2/3): 62–66.

[18] ZHU Y W, MOO A M, YU T, *et al.* Enhanced field emission from O<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub> plasma-treated CuO nanowires. *Chemical Physics Letters*, 2006, **419**(4/5/6): 458–463.

[19] NI Sai-Li, CHANG Yong-Qin, LONG Yi, *et al.* Field emission from ZnO nanorods. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(10): 5409–5412.