

ساخت و مشخصه‌یابی نانوسیم‌های اکسید روی ساخته شده به روش الکتروانباشت و اکسایش حرارتی و کاربرد آن‌ها به‌عنوان گسیل‌دهنده میدانی

فرید جمالی شینی^{۱*} و رامین یوسفی^۲

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهواز، گروه فیزیک، اهواز، ایران

^۲ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مسجدسلیمان، گروه فیزیک، مسجدسلیمان، ایران

چکیده

لایه‌ای از نانوسیم‌های اکسید روی بر روی زیرلایه فلز روی از محلولی که حاوی ZnCl_2 و H_2O_2 بوده به روش احیاء کاتدی و از طریق حرارت دادن در اتمسفر در دمای 400°C و به مدت ۴ ساعت ایجاد شد. پراش پرتو ایکس مجموعه‌ای از قله‌های معین، (مطابق با ساختار ورتزایت اکسید روی) نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری مشخص می‌کند که نانوسیم‌های اکسید روی با جهت‌گیری اتفاقی با طول چندین میکرون و قطر $30\text{--}40\text{ nm}$ تشکیل شده‌اند. مطالعه گسیل میدانی الکترون از طریق ساختار دیودی در فشار $1 \times 10^{-8}\text{ mbar}$ صورت پذیرفت. مقدار میدان روشن شدن برای چگالی گسیل جریان الکترون $0.1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ تعریف گردید که به مقدار $1.2\ \text{V}/\mu\text{m}$ به دست آمد. نمودار فولر-نوردیم (F-N) رفتار غیرخطی را در کل محدوده میدان اعمال شده مطابق با رفتار ذاتی گسیل‌کننده‌های نیم‌رسانا نشان داده است. ساده بودن روش ساخت، همراه با خاصیت مناسب گسیل‌کننده نانوسیم‌های اکسید روی به‌طریق الکتروانباشت و اکسایش حرارتی می‌تواند نماینده‌ای از یک گسیل‌کننده خوب برای کاربری در جریان‌هایی با چگالی بالا داشته باشد.

کلیدواژگان: الکتروانباشت، اکسید روی، نانوسیم، گسیل میدانی الکترون

مقدمه

در این میان، نانوسیم اکسید روی (ZnO) به‌دلیل داشتن نقطه ذوب بالا، خواص مکانیکی خوب، پایداری در محیط، هدایت الکترونیکی مناسب، الکترون‌خواهی پایین و نسبت طول به قطر بالا از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱]. نانوساختارهای اکسید روی دارای ساختار پایدار ورتزایت بوده که قابلیت کاربری وسیعی از قبیل دیودهای نوری [۲]، لیزرها [۳]، پیزوالکتریک [۴]، حسگرهای شیمیایی [۵] و در قطعات با پایه گسیل میدانی الکترون دارد [۶-۷]. به‌طور کلی گسیل میدانی، به خروج الکترون از سطح ماده تحت تأثیر میدان الکتریکی قوی گفته می‌شود. از آنجایی که پهنای طیف انرژی الکترون‌های خارج‌شده کم است ($\sim 0.2\text{ eV}$)، امکان کاربری قطعات با پایه

ساخت نانوساختارهای یک بعدی به‌علت خواص فیزیکی منحصر بفردشان امروزه بسیار پراهمیت شده است. از این بین، نانوساختارهای نیم‌رسانا به‌علت کاربردشان در صنعت الکترونیک از اهمیت ویژه برخوردار هستند. به‌همین دلیل گروه‌های زیادی در حال حاضر بر روی روش‌های مختلف ساخت این نانوساختارها در حال کار کردن هستند. در حقیقت علاقه‌مندی محققان به این نوع مواد به‌علت کاربرد این نوع از مواد در فناوری است.

*نویسنده مسئول: faridjamali@iauhvaz.ac.ir
faridjamali2003@yahoo.com

روش آزمایش

از طریق الکتروانباشت از محلول آبی $ZnCl_2$ و H_2O_2 ، لایه نازکی از نانوبلور اکسید روی بر ورقه فلز روی ساخته شد. پس از بررسی، غلظت‌های $ZnCl_2$ و H_2O_2 به ترتیب مقادیر $10^{-3} \times 4$ mole و 10^{-2} mole انتخاب شدند. ورقه بس‌بلور روی (۹۹٫۹۹٪) خالص از شرکت آلفا ایسر)، ورقه پلاتین و الکترواد اشباع‌شده جیوه به ترتیب به عنوان الکترودهای کاتد، آند و مرجع انتخاب شدند. قبل از لایه‌نشانی، ورقه‌های روی و پلاتین از طریق دستگاه فراصوت در محلول‌های استون و متانول به‌طور جداگانه تمیز شدند. دستگاه آنالیزگر الکتروشیمیایی (مدل ۱۱۰۰ A و CH Instrument) برای اعمال پتانسیل ۱٫۴ V- نسبت به الکترواد مرجع به‌کار گرفته شد. الکترولیت در حین لایه‌نشانی به‌صورت مداوم هم زده می‌شود. لایه نشانی به‌طریق الکتروشیمیایی کاتدی در دمای $0^\circ C$ ۸۲ به مدت ۴۰ min انجام گرفت. پس از اتمام لایه‌نشانی، الکترواد کاتد (زیرلایه روی) را از الکترولیت خارج و در هوا خشک نموده و به مدت ۴ ساعت در درون کوره‌ای با دمای $400^\circ C$ در مجاورت هوا گرما داده می‌شود.

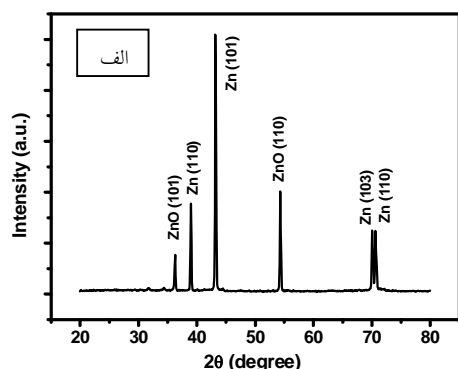
جهت بررسی مشخصه‌های لایه اکسید روی ایجاد شده از دستگاه‌های شناسایی مانند پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD, Advance D8-Bruker Axs)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, ۳۶۰A JEOL, JSM-۳۶۰A) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Technai G۲FC) استفاده شد. برای تهیه تصویر نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری، ابتدا توسط یک جسم تیز مقداری از ماده ساخته‌شده بر روی زیرلایه توسط خراش از سطح نمونه به‌دست آمده، سپس مواد جدا شده توسط دستگاه فراصوت پراکنده گردیده و در نهایت از ته

گسیل میدانی الکترون در فناوری‌های آینده در زمینه های میکرو/نانو الکترونیک وجود خواهد داشت. در چند سال گذشته ساخت نانو ساختارهای اکسید روی به‌روش‌های مختلفی توسط گروه‌های پژوهشی متفاوتی گزارش شده است. بعضی از این روش‌ها عبارت‌اند از لایه‌نشانی لیزری [۸]، لایه نشانی بخار شیمیایی [۹]، تبخیر حرارتی [۱۰] و لایه نشانی شیمیایی [۱۱ - ۱۵]. از میان روش‌های انجام‌شده، روش الکتروانباشت کاتدی یکی از روش‌های مؤثر برای ساخت نانومواد به‌دلایلی همچون ارزان بودن، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و تولید خلأ، بسیار مورد توجه می‌باشد. با تغییر پارامترهایی همانند پتانسیل اعمال‌شده، غلظت، pH، دمای الکترولیت، زمان لایه‌نشانی، نرخ رشد، ریخت لایه ایجادشده و ضخامت آن قابل کنترل و تغییر می‌باشد. معمولاً الکتروانباشت ZnO بر اساس احیاء پیش ماده حامل اکسیژن که شامل نیترات [۱۲]، کلرید [۱۳] و هیدروژن پراکسید [۱۵] است صورت می‌گیرد. کوشش‌های انجام‌شده بر روی زیرلایه‌های رسانای شیشه‌ای صورت گرفته و معمولاً اکسایش حرارتی به‌منظور افزایش کیفیت بلوری لایه‌های ایجادشده به‌کار رفته است [۱۵]. در مقابل، در این پژوهش از ورقه روی به‌عنوان زیر لایه استفاده شده و دمای اکسایش به‌گونه‌ای انتخاب شده است که امکان نفوذ و رشد نانو ساختارهای اکسید روی بر سطح لایه ایجاد شده مهیا گردد.

بر همین اساس، پژوهش حاضر گزارشی از ساخت و مشخصه‌یابی نانوسیم‌های اکسید روی ساخته‌شده به روش الکتروانباشت و اکسایش حرارتی و بررسی پدیده گسیل دهنده میدانی می‌باشد.

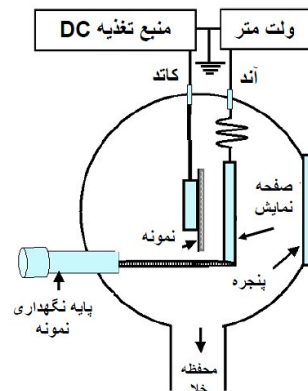
در اولین مرحله، یون‌های هیدرواکسید بر سطح کاتد به‌وسیله احیاء تولید می‌شوند (معادله ۱). این یون‌ها با یون‌های روی در محلول واکنش داده و یون‌های Zn(OH) بر سطح کاتد ایجاد می‌کنند (معادله ۲). در این مرحله Zn(OH)₂ تشکیل شده و به‌دلیل ناپایداری این مولکول‌ها به ZnO تبدیل می‌شوند. سطح زیر لایه قبل از حرارت دادن ساختار دانهای داشته که پس از حرارت دادن به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰۰ °C، این دانه‌ها به سیم تبدیل می‌گردند [۱۱].

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ساخته‌شده قبل و بعد از اکسایش حرارتی در شکل ۲ نشان داده شده است. این الگو که حاوی مجموعه‌ای از قله‌های مرتبط با ساختار ورتزایت اکسید روی بوده، بر اساس مقایسه مقادیر مشاهده شده محل قله‌ها با مقادیر استاندارد (کارت شماره ۰۰۷۵ - ۸۰) شاخص گذاری شده است. باید توجه داشت علت حضور قله‌های مرتبط با فلز روی در نمونه پیش از اکسایش ناشی از زیر لایه بوده که محل قله‌ها با مقادیر استاندارد (کارت شماره ۰۸۳۱ - ۰۴) شاخص گذاری شده‌اند و پس از اکسایش سطح نمونه اکسید شده و تبدیل به اکسید روی می‌گردد.



شکل ۲ الف. الگوی پراش پرتو ایکس پیش از اکسایش حرارتی لایه‌های ایجاد شده.

محلول به‌مقدار جزئی برداشت می‌گردد و بر روی گرید ریخته می‌شود. ترکیب عناصر از طریق طیف سنج پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) متصل به میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی گردید. جریان گسیل میدانی الکترون نسبت به ولتاژ اعمالی و نسبت به زمان از طریق ساختار دیودی در محفظه‌ای که دارای خلأ 1×10^{-8} mbar است به‌دست آمد. در ساختار دیودی لایه اکسید روی ایجاد شده به‌عنوان کاتد، موازی صفحه نیم‌شفاف فسفری که به‌عنوان آن‌د در نظر گرفته می‌شود با فاصله ۱ mm از یکدیگر قرار گرفت. اندازه‌گیری جریان به‌وسیله پیکومتر (۴۸۵ Keithley) و ولتاژ اعمال شده به‌وسیله منبع تغذیه جریان (۰-۴۰ kV, Spellman) انجام شد. در شکل ۱ طرح‌واره روش اندازه‌گیری گسیل میدانی نشان داده شده است.

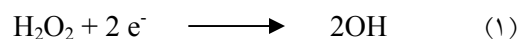


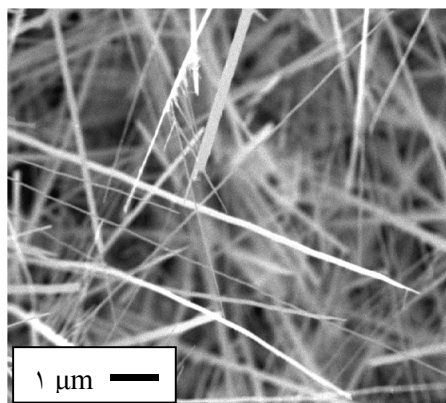
شکل ۱. طرح‌واره روش اندازه‌گیری گسیل میدانی.

نتایج و بحث

در حین انباشت لایه اکسید روی، واکنش‌های زیر

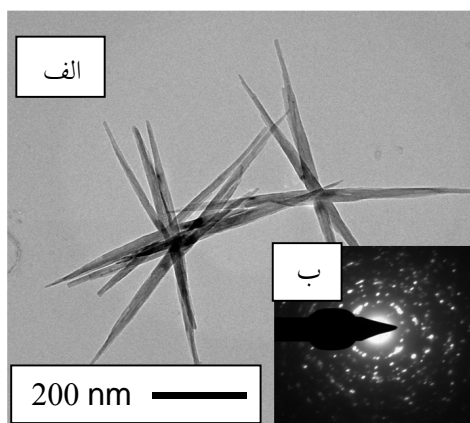
صورت می‌گیرد:





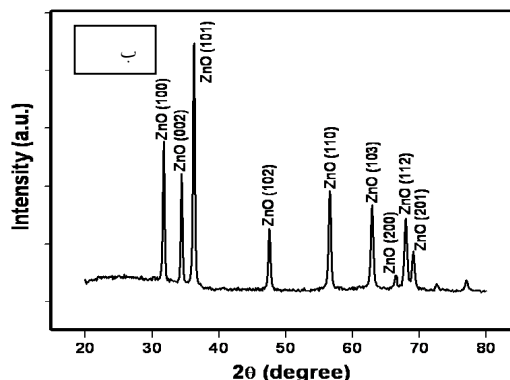
شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اکسید روی پس از اکسایش حرارتی.

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه در شکل ۴الف مشخص شده است. در این تصویر قطر نانوسیم‌ها در حدود ۴۰-۳۰ nm هستند و اندازه قطر آنها در انتهای ساختارها کم می‌شوند، به گونه‌ای که در انتها کمتر از ۱۰ nm می‌گردند. پراش الکترون در ناحیه محل تلاقی نانوسیم‌ها در شکل ۴ب نشان می‌دهد که ساختار بلوری نانوسیم‌ها، به صورت بس‌بلور می‌باشد.



شکل ۴. (الف) و (ب) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و پراش الکترون در ناحیه انتخاب‌شده، اکسید روی پس از اکسایش حرارتی.

شکل ۵ طرح‌واره رشد نانوسیم‌های اکسید روی را نشان می‌دهد. در ابتدا در اثر لایه‌نشانی الکتروانباشت بر روی زیرلایه روی، لایه‌ای از اکسید روی با ساختار



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس پس از اکسایش حرارتی لایه‌های ایجاد شده.

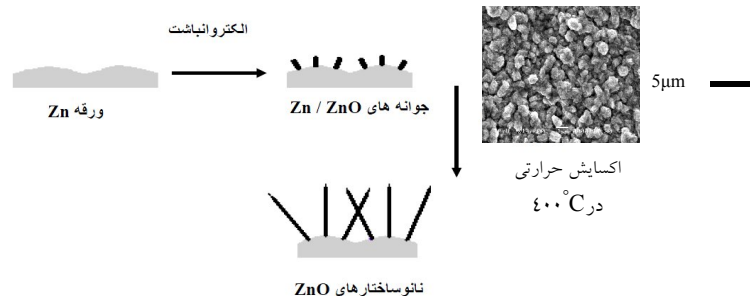
در شکل ۳، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده شده است. در این تصویر حضور نانوسیم‌هایی در کل سطح نمونه به‌وضوح مشخص می‌باشد. نانوسیم‌ها به‌صورت اتفاقی در سطح نمونه جهت‌گیری شده‌اند. متوسط قطر نانوسیم‌ها ۱۰۰ nm بوده و طول آنها در محدوده ۲۰-۲۰۰ μm است. زنگ و همکاران [۱۶] تشکیل نانوسیم‌های اکسید روی را پس از فرآیند اکسایش لایه‌ای از اکسید روی ایجاد شده بر روی زیرلایه شیشه‌ای گزارش نمودند. نانوسیم‌های تولیدشده در این پژوهش از نظر تعداد و نسبت طول به قطر آنها بسیار بیشتر و بزرگتر می‌باشند. الگوی پراکندگی انرژی پرتو ایکس حضور اتم‌های روی و اکسیژن را نشان می‌دهد و نمایان می‌کند که نانوسیم‌ها به‌صورت شیمیایی ترکیب خالصی از اکسید روی می‌باشند. برای مطالعه بهتر ریخت‌شناسی نانوساختارهای به‌دست آمده، مطالعه میکروسکوپ الکترونی عبوری صورت گرفت.

برای چگالی جریان 10 A/cm مقدار میدان الکتریکی در حدود $1/64 \text{ V}/\mu\text{m}$ نیاز خواهد بود. در این بررسی، چگالی جریان به صورت $J = I/A$ تعریف می‌شود، که I جریان گسیل اندازه‌گیری شده و A کل سطح نمونه است. به طور مشابه، میدان اعمال شده E به صورت $E = V/d$ تعریف می‌گردد که V پتانسیل اعمال شده و d فاصله بین نمونه تا صفحه نیم‌شفاف است. این میدان، متوسط میدان اعمال شده خواهد بود. شایان ذکر است که چگالی جریان گسیل بر حسب میدان اعمال شده به وسیله رابطه فولر-نوردهیم (F-N) بیان می‌شود [۲۱].

$$J = (A \beta^2 E^2 / \phi) \exp(-B \phi^{3/2} / \beta E) \quad (1)$$

که در آن J چگالی جریان گسیل، مقادیر $(10^{-6} \text{ VAeV}^{-2})$ و $(1/54 \times 10^{-3} \text{ VeV}^{-3/2} \mu\text{m}^{-1})$ و B ثابت، ϕ تابع کار و β فاکتور افزایش‌دهنده میدان است. در داخل شکل ۶ منحنی $\ln(J/E^2)$ بر حسب $1/E$ رسم شده که از مقادیر مشخصه‌های J و E محاسبه شده است. قابل توجه است که منحنی به صورت غیرخطی در محدوده میدان اعمال شده می‌باشد. چنین منحنی غیرخطی در مورد نانوساختار اکسید روی و سایر نیم‌رساناها در گذشته نیز مشاهده شده است [۲۲-۲۴]. به طور کلی رفتار چگالی جریان گسیل بر حسب شدت میدان الکتریکی بستگی به محدوده ولتاژ اعمالی دارد. چرا که گاهی این رفتار به صورت خطی است و نشان‌دهنده محدوده کم میدان الکتریکی اعمال شده برای ترسیم این منحنی می‌باشد.

دانه‌ای تشکیل می‌گردد که در اثر فرآیند اکسایش تبدیل به نانوسیم خواهند شد.



شکل ۵. طرح واره رشد نانوسیم‌های اکسید روی.

از نتایج به دست آمده از میکروسکوپ‌های الکترونی مشخص می‌گردد که نانوسیم‌ها دارای نسبت طول به قطر بالا و درجه تیزی بسیار زیادی می‌باشند. بنابراین انتظار می‌رود که در مطالعه خاصیت گسیل میدانی دارای نتایج خوبی باشند. از طرفی از آنجائی که یکی از کاربردهای نانوساختارهای یک بعدی استفاده آن‌ها در ایجاد صفحه نمایش‌های گسیل میدانی است، بنابراین بررسی این خاصیت مورد توجه قرار گرفت. یکی از کمیت‌های مورد مطالعه در نمونه‌ها، بررسی جریان گسیل میدانی بر حسب میدان اعمال شده $J-E$ است. منحنی چگالی جریان گسیل میدانی بر حسب میدان اعمال شده (J-E) در شکل ۶ ترسیم شده است. مقدار میدان روشن شدن که بر اساس میزان چگالی جریان الکترون $0.1 \mu\text{A/cm}^2$ تعریف شده است $1/2 \text{ V}/\mu\text{m}$ می‌باشد. این مقدار مشاهده شده از مقدار میدان روشن شدن سایر نانوساختارها از قبیل نانودیوارها ($3/6 \text{ V}/\mu\text{m}$) [۱۷]، نانوسوزن‌ها ($1/92 \text{ V}/\mu\text{m}$) [۱۹] و نانوسیم‌ها ($1/91 \text{ V}/\mu\text{m}$) [۲۰] کمتر می‌باشد. هنگامی که ولتاژ اعمال شده زیاد می‌شود، به دلیل احتمال تونل‌زنی بیشتر الکترون‌ها از چاه پتانسیل، جریان گسیل میدانی سریعاً افزایش می‌یابد، به گونه‌ای که

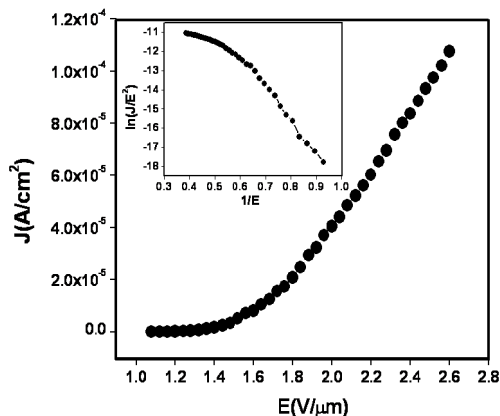
زمان وابسته به میزان درجه‌ی خلأ درون دستگاه دارد. خلأ پایین، باعث تغییرات جریان بیشتری می‌شد. این تغییرات ناشی از جذب و واجذب مولکول‌ها بر روی سطح نمونه است. به همین دلیل، نمونه‌هایی مورد توجه مطالعه گسیل میدانی قرار می‌گیرند که از نظر مکانیکی دارای استحکام خوبی باشند.

نتیجه‌گیری

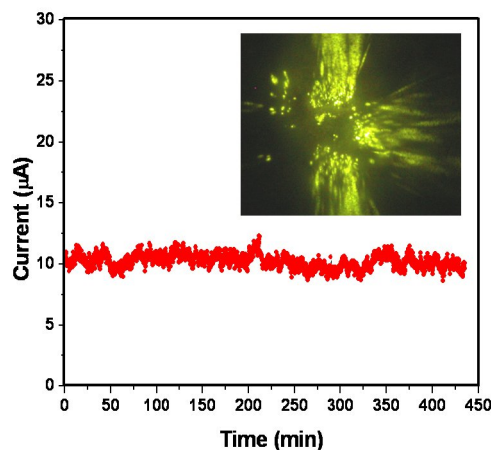
نانوسیم‌های اکسید روی از طریق الکتروانباشت کاتدی و اکسایش حرارتی در هوا تولید شدند. این روش بسیار ساده، ارزان و نیازی به محیط خلأ ندارد. بر اساس طیف XRD، ساختار ورتزایت اکسید روی مشخص شد. از طریق SEM و TEM معین گردید که نسبت طول به قطر نانوسیم‌ها مقدار بالایی دارد و قطر نانوسیم‌ها در قسمت انتها و نوک آن‌ها کمتر از ۱۰ nm می‌باشد. در مطالعه گسیل میدانی الکترون، میدان روشن شدن نمونه که جهت چگالی جریان گسیل $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ تعریف گردیده، $1/2 \text{ V}/\mu\text{m}$ به دست آمد که نسبت به سایر نانوساختارهای اکسید روی مقدار پایین‌تری دارد. پایداری جریان برای بیش از ۶ ساعت بررسی شد که حدود ۵٪ تغییرات نشان داد. نتایج به دست آمده از نمونه ساخته شده نشان می‌دهد نانوساختارهای ایجادشده به روش‌های الکتروانباشت کاتدی و اکسایش حرارتی به‌عنوان یک گسیل‌دهنده‌ی میدانی خوب عمل می‌نمایند.

مراجع

- [1] X. Fang, Y. Bando, U.K. Gautam, C. Ye, D. Golberg, Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission applications, *Journal of Materials Chemistry* 18 (2007) 509-522.
- [2] J.M. Bao, M.A. Zimmler, F. Capasso, X. Wang, Z.F. Ren, Broadband ZnO single-nanowire light-emitting diode, *Nano Letters* 6 (2006) 1719-1722.
- [3] J.C. Johnson, H. Yan, P. Yang, R.J. Saykally, Optical cavity effects in ZnO nanowire lasers and waveguides, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 8816-8828.



شکل ۶. منحنی چگالی جریان گسیل میدانی بر حسب میدان اعمال‌شده (J-E)، که منحنی $\ln(J/E^2)$ بر حسب $1/E$ در داخل آن می‌باشد.



شکل ۷. منحنی تغییرات جریان گسیل میدانی بر حسب زمان که تصویر گسیل میدانی الکترون نمونه در داخل آن می‌باشد.

یکی دیگر از پارامترهای مهم از نظر کاربردی در فناوری، پایداری جریان گسیل الکترون می‌باشد. به همین منظور پایداری جریان گسیل بر حسب زمان (I-t) در فشار 1×10^{-8} mbar بررسی شد. در شکل ۷ منحنی (I-t) برای مدت بیش از ۶ ساعت رسم شده است. این نمونه، پایداری جریان گسیل الکترون بسیار خوبی نشان داده که متوسط تغییرات جریان به مقدار ۵٪ است. تصویر گسیل میدانی الکترون نمونه نیز در داخل منحنی (I-t) قرار گرفته است. این تصویر مجموعه‌ای از نقاط نورانی را نشان می‌دهد. شایان ذکر است که میزان پایداری پارامتر جریان گسیل بر حسب

- [21] R.H. Fowler, L.W. Nordheim, Electron Emission in Intense Fields, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 119 (1928) 173-181.
- [22] N.S. Ramgir, I.S. Mulla, K. Vijaymohan, D.J. Late, A.B. Bhise, M.A. More, D.S. Joag, Ultralow threshold field emission from a single multipod structure of ZnO, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 42107-42110.
- [23] A.A. Al-Tabbakh, M.A. More, D.S. Joag, N.S. Ramgir, I.S. Mulla, K. Vijayamohan, Energy analysis of field emitted electrons from a ZnO tetrapod, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 162102-162104.
- [24] A.B. Bhise, D.J. Late, M.A. More, D.S. Joag, N. S. Ramgir, I.S. Mulla,; K. Vijayamohan, Field emission investigations of RuO₂-doped SnO₂ wires, *Applied Surface Science* 253 (2007) 9159-9161.
- [4] M.H. Zhao, Z.L. Wang, S.X. Mao, Piezoelectric characterization of individual Zinc Oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope, *Nano Letters* 4 (2004) 587-590.
- [5] C. Lao, Y. Li, C.P. Wong, Z.L. Wang, Enhancing the electrical and optoelectronic performance of nanobelt devices by molecular surface functionalization, *Nano Letters* 7 (2007) 1323-1328.
- [6] F. Jamali Sheini, D.S. Joag, M.A. More, Field emission studies on electrochemically synthesized ZnO nanowires, *Ultramicroscopy* 109 (2009) 418-422.
- [7] Y. Huang, K. Yu, Z. Zhu, Synthesis field emission of patterned ZnO nanorods, *Current Applied Physics* 7 (2007) 702-706.
- [8] Y. Zhang, R.E. Russo, S.S. Mao, Femtosecond laser assisted growth of ZnO nanowires, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 133115-133118.
- [9] J.J. Wu, S.C. Liu, Catalyst-Free Growth and Characterization of ZnO Nanorods, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 9546-9551.
- [10] R. Yousefi, F. Jamali-Sheini, Effect of chlorine ion concentration on morphology and optical properties of Cl-doped ZnO nanostructures, *Ceramics International* 38 (2012) 5821-5825.
- [11] F. Jamali-Sheini, Chemical solution deposition of ZnO nanostructure films: Morphology and substrate angle dependency, *Ceramics International* 38 (2012) 3649-3657.
- [12] M. Izaki, T. Omi, Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction, *Applied Physics Letters* 68 (1996) 2439-2440.
- [13] B. Canava, D. Lincot, Nucleation effects on structural and optical properties of electrodeposited zinc oxide on tin oxide, *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 711-716.
- [14] Th. Pauporte, D. Lincot, Hydrogen Peroxide oxygen precursor for zinc oxide, *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001) C310-C314.
- [15] G. Zou, W. Chen, R. Liu, Z. Xu, Orientation enhancement of polycrystalline ZnO thin films through thermal oxidation of electrodeposited zinc metal, *Materials Letters* 61 (2007) 4305-4308.
- [16] L. Zhang, Z. Chen, Y. Tang, Z. Jia, Low temperature cathodic electrodeposition of nanocrystalline zinc oxide thin films, *Thin Solid Films* 492 (2005) 24-29.
- [17] D. Pradhan, M. Kumar, Y. Ando, K. T. Leung, Efficient field emission from vertically grown planar ZnO nanowalls on an ITO-glass substrate, *Nanotechnology* 19 (2008) 35603-35609.
- [18] Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, X. C. Sun, S. Q. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R. M. Wang, D. P. Yu, Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 144-146.
- [19] C. X. Xu, X. W. Sun, Field emission from zinc oxide nanopins, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 3806-3809.
- [20] T. Ghoshal, S. Biswas, S. Kar, A. Dev, S. Chakrabarti, S. Chaudhuri, Direct synthesis of ZnO nanowire arrays on Zn foil by a simple thermal evaporation process, *Nanotechnology* 19 (2008) 065606-065616.