

合成温度对 Ce 掺杂 SiC 纳米线的制备及场发射性能的影响研究*

李镇江[†] 李伟东

(青岛科技大学机电工程学院, 青岛 266061)

(2012 年 12 月 3 日收到; 2013 年 1 月 11 日收到修改稿)

本文利用化学气相反应 (CVR) 法, 系统研究了不同温度对 Ce 掺杂的 SiC 纳米线及其场发射性能的影响规律. 利用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、选区电子衍射 (SAED)、X 射线衍射 (XRD) 对所得产物进行了表征, 并对其场发射性能进行了测试. 结果表明: 所得产物为具有立方结构的 β -SiC 晶体, 随着温度的升高, 纳米线逐渐变的弯曲, Ce 的含量降低, 产物的开启电场和阈值电场先升高后降低. 当合成温度为 1250 °C, Ce 的含量为 0.27 at%, 产物的场发射性能最佳, 开启电场和阈值电场分别为 2.5 V/ μm 和 5.2 V/ μm .

关键词: 合成温度, SiC 纳米线, 场发射性能

PACS: 79.70.+q, 81.15.Gh, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.62.097902

1 引言

与碳纳米管^[1-3]相比, SiC 一维纳米材料具有优异的场发射性能, 并且具有高的击穿临界场强、高的电子饱和速度、较高的电子迁移率及抗辐射能力. 这些性能都是碳纳米管所不具备的, 同时也是作为冷阴极场发射材料所希望具备的^[4-6]. 近年来已有关于 SiC 一维纳米材料场发射性能的研究报道. 例如 Lee 课题组利用热丝辅助气相沉积法 (HFCVD) 成功制备了 SiC 纳米线/纳米棒, 测得开启电场为 20 V/ μm ^[7]; 他们还通过定向 CNTs 和 SiO 反应合成了定向 SiC 纳米线, 其阈值电场为 2.5—3.5 V/ μm ^[8]. Zhou 课题组在稀土金属催化下用静电纺丝技术制备了 SiC 纳米棒, 测得其开启电场为 8 V/ μm ^[9]. Yong 等在 Si 基片上长出了碳包覆的 SiC 纳米线, 其开启电场为 4.2 V/ μm ^[10]. Yang 课题组在不加催化剂的情况下, 通过简单一步法合成 SiC 纳米线, 其阈值场强为 6.2 V/ μm ^[11]. 我们课题组通过对 SiC 纳米线的纯化, 使开启电场和阈值电场分别降低了 1.1 V/ μm 和 0.6 V/ μm , 并且对不同

形貌的 SiC 纳米线进行了场发射性能测试^[12-14].

稀土元素具有许多特殊的物理化学性质, 被广泛地用于各个领域, 自从 Ennen 等^[15]在 1983 年进行了半导体掺杂稀土元素的开创性研究之后, 该领域一直受到日益增长的关注. 通过 Ce 掺杂来改善半导体材料各方面性能已经有较多的报道^[16,17]. 但目前未见利用化学气相反应法对 SiC 纳米线进行 Ce 掺杂并研究其场发射性能的报道. 本文利用了化学气相反应法, 在不同的反应温度下制备了稀土 Ce 掺杂的 SiC 一维纳米线, 并系统研究了温度对产物的形貌, Ce 的含量以及场发射性能的影响.

2 实验

2.1 材料的制备

实验以石墨为基片, 浓度为 0.01 mol/L 的硝酸镍乙醇溶液为催化剂, CH₄ 为碳源, 市售纯度为 99.5%(质量分数)的 Si 粉、光谱化学纯 SiO₂ 粉为 Si 源, 氯化亚铈 (CeCl₃) 为 Ce 源. 用电子天平按摩尔比 (1.5:1) 称取球磨烘干后的 Si 和 SiO₂

* 国家自然科学基金 (批准号: 51272117, 51172115) 和山东省科技厅项目 (批准号: 2012GGX10218) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zjli126@126.com

混合粉料 2 g, CeCl_3 粉料 0.5 g, 混合放入玛瑙研钵中研磨 20—30 min, 使其充分混合^[18]. 将混合粉体、石墨基片和碳布分别放入自制石墨反应室中, 然后将石墨反应室放入 ZRS-150 型真空可控气氛炉中. 抽真空, 使真空达到 30 Pa, 通入氩气并再次抽真空至 10 Pa. 工艺曲线如图 1 所示, 加热至 200 °C 时保温 5 min; 然后将温度分别升至 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C, 保温 25 min, 同时 CH_4 以 0.08 slm 的速率通入, 使反应充分进行; 最后自然冷却至室温.

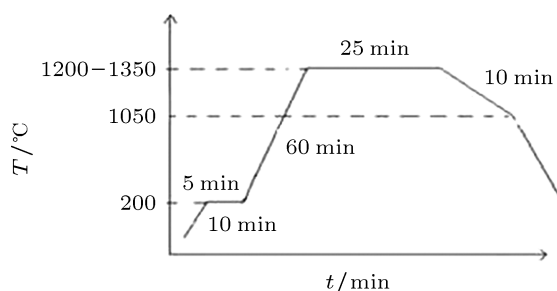


图1 工艺曲线示意图

2.2 表征与性能测试

利用 SONY DSC-H55 数码相机观察样品宏观

形貌; 利用 Hitachi 公司 S-4200 型场发射扫描电子显微镜, H-8100 型透射电子显微镜观察样品微观形貌; 利用日本理学公司 D/max-2400 X 射线衍射仪对样品进行物相分析; 利用中国科学院沈阳科学仪器研制中心生产的超高真空场发射测试系统对样品进行场发射性能的测试. 场发射性能测试在真空度为 1.0×10^{-4} — 1.0×10^{-5} Pa 的超高真空室中进行. 直径为 3.0 mm 的铜棒为阳极, 制备的 SiC 纳米材料为阴极, 阳极和阴极之间的距离 (gap) 为 500 μm . 电压控制在 0—4 kV, 且电压每次增加 100 V, 并记录相对应的电流.

3 结果与讨论

3.1 不同合成温度下产物的形貌分析

不同反应温度下, 合成产物的 SEM 图片如图 2 所示. 结果表明, 当温度为 1200 °C 时, 纳米线直径不均匀; 当温度为 1250 °C 时, 纳米线变直, 直径均匀, 且致密度增加; 当温度为 1300 °C 时, 纳米线粗细不均且弯曲程度加大, 出现纳米线的缠绕; 当温度到达为 1350 °C 时, 纳米线缠绕严重.

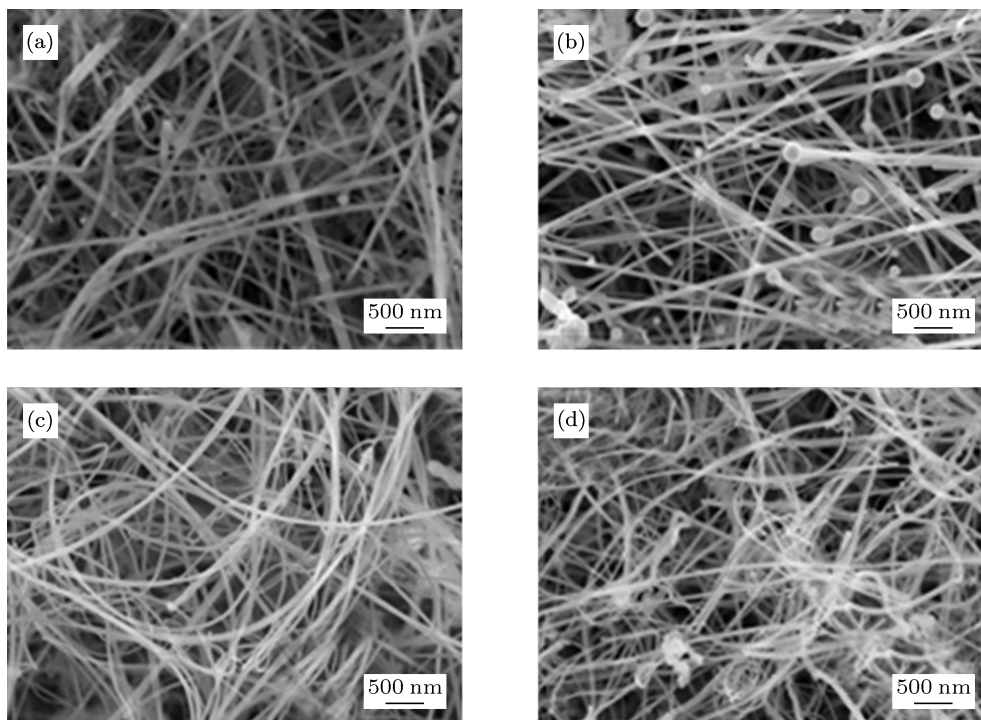


图2 不同合成温度下产物的 SEM 图片

3.2 不同合成温度下产物的 EDS 分析

不同温度下得到的产物的 EDS 分析如图 3 所示. 可知, 产物中都含有 C, O, Si 和 Ce 四种原子. 通过能谱分析软件拟和计算得出的各元素的原子比如表 1 所示. 可知, 反应温度在 1250 °C 时, SiC 生成量最多, 而随着温度的升高, O 的含量增加, 包覆层 SiO₂ 量随之增加. 另外, Ce 的含量, 随温度的升高而呈现降低趋势.

3.3 不同合成温度下产物的结构分析

合成温度为 1250 °C 下产物的 TEM、选区电

子衍射 (SAED) 和 XRD 图谱如图 4 所示. 由 TEM 可以看出, SiC 纳米线表面光滑, 直径在 60—80 nm 之间. XRD 图谱中, 衍射峰 $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$, $\langle 311 \rangle$ 所对应的衍射角分别为 35.75°, 60.12°, 71.99°, 与标准谱图 (JCPDS Card. No. 29-1129) 上具有立方结构的 β -SiC 相应的峰位一致, 这表明, 得到的产物是 β -SiC. 由于产物沉积在石墨基片上, 所以石墨的衍射峰强度非常高. SAED 进一步证实样品呈现立方结构. Ce 的掺杂未改变 β -SiC 的晶体结构. 图谱中未检测到 Ce 及其化合物的衍射峰, 可能由于其处于高分散状态或者其掺入量过少, XRD 难以检测.

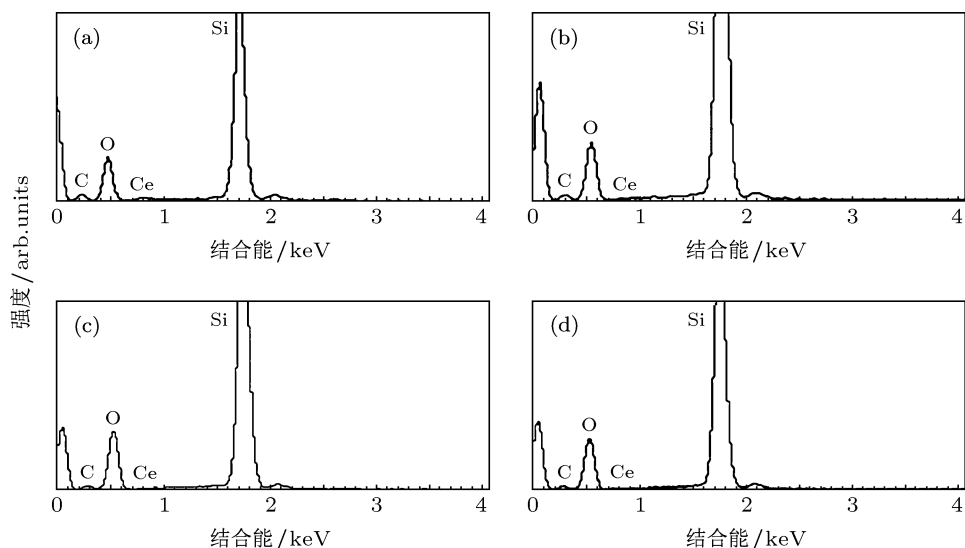


图 3 不同合成温度下产物的 EDS 图谱 (a) 1200 °C; (b) 1250 °C; (c) 1300 °C; (d) 1350 °C

表 1 产物中各元素的原子质量比

温度/°C	C/at%	O/at%	Si/at%	Ce/at%
1200	27.4	45	26.68	0.93
1250	18.24	41.84	39.65	0.27
1300	15.1	49.19	35.45	0.26
1350	13.81	49	37.01	0.17

3.4 场发射性能测试

开启电场和阈值电场的大小表明在外电场的作用下材料发射电子的难易程度. 一般把发射电流密度达到 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电场强度定义为开启电场, 把电流密度达到 10 mA/cm^2 时的电场强度定义为阈值电场. 图 5 是不同反应温度下得到产物的场发射性能测试结果. 由图 5(a) 可以看出: J - E 曲线呈

现指数增长. 在 1200 °C 下获得的产物, 开启电场为 3.5 $\text{V}/\mu\text{m}$; 在 1250 °C 下合成的产物, 场发射性能最佳, 开启电场和阈值电场分别为 2.5 $\text{V}/\mu\text{m}$ 和 5.2 $\text{V}/\mu\text{m}$; 在 1300 °C 下合成的产物, 其开启电场和阈值电场开始增大, 分别为 3.1 $\text{V}/\mu\text{m}$ 和 5.9 $\text{V}/\mu\text{m}$; 随着反应温度升高到 1350 °C, 产物的开启电场和阈值电场分别为 3.3 $\text{V}/\mu\text{m}$ 和 6.1 $\text{V}/\mu\text{m}$. 由图 5(b) 可以看到, 样品的 F - N 曲线呈现近似线性, 属于场电子发射, 这说明电流主要来自于合成的产物.

由此可以得出: 反应温度不仅导致了纳米线形貌的变化, 而且影响 Ce 的掺入量, 从而改变了产物的场发射性能. 一方面, 当纳米线直时, 电子容易从纳米线表面逸出, 电流密度大, 从而使得产物的开启电场和阈值电场变小, 场发射的性能好; 当纳米线弯曲、缠绕时, 由于磁场的屏蔽作用^[13], 电子难于逸出纳米线表面, 电流密度小, 场发射的性能变

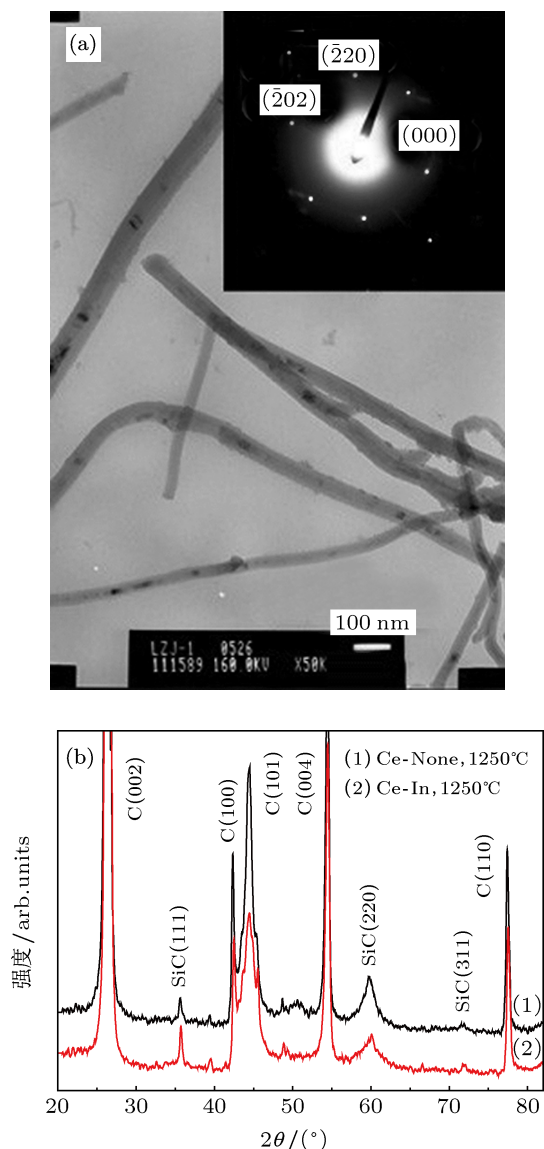


图4 产物在 1250 °C 下的 TEM 照片 (插图是 SAED 图谱)(a) 和 XRD 图谱 (b)

差. 另一方面, 由于 Ce 离子的掺入, 使得 SiC 的禁带宽度变窄, 在外加电场的帮助下, SiC 中的电子更容易从价带到达导带, 放出电子, 形成电子流; 另外 Ce 离子的掺入在禁带中引入了杂质能级, Ce 离子具有施主的性质, 其拥有部分未被填充的 4f 壳层, 使得电子易于被激发, 形成电子流, 并且与 SiC 逸出的电子流一起向阳极运动, 从而增加了场发射的电流, 降低开启电场和阈值电场. 在 1200 °C 下, Ce 的含量为 0.93 at% 时, 虽然 Ce 含量较高, 但由于产

物致密度差, 导致样品的场发射性能最差. 而温度为 1250 °C 时, 在产物形貌跟 Ce 的共同作用下, 样品的场发射性能最佳.

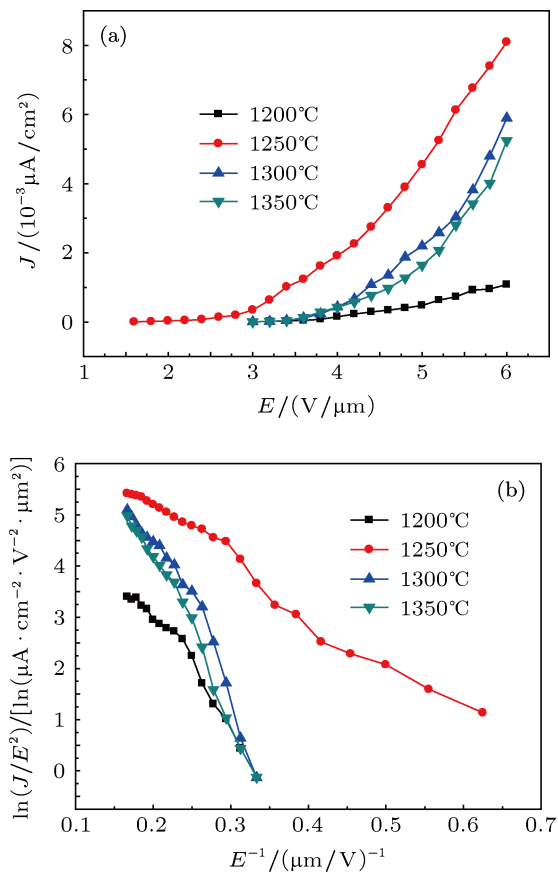


图5 不同合成温度下产物的 $J-E$ 曲线 (a) 及 $F-N$ 曲线 (b)

4 结论

通过化学气相反应法合成了 Ce 掺杂的 SiC 纳米线, 并着重研究了合成温度对 Ce 掺杂的 SiC 纳米线形貌及其场发射性能的影响规律. 结果表明: 当合成温度在 1250 °C, Ce 的含量为 0.27 at% 时, 得到的纳米线较直, 且直径均匀, 分布致密, 产物的场发射性能最佳, 开启电场和阈值电场分别为 2.5 V/μm 和 5.2 V/μm. 本研究为 Ce 及其他稀土元素掺杂 SiC 一维纳米材料的最优工艺参数确定提供了实验和理论依据, 为寻找良好的场发射冷阴极材料奠定了基础.

[1] Sun H J, Liang S D 2007 *Acta Phys. Sin.* **57** 1930 (in Chinese) [孙海军, 梁世东 2007 物理学报 **57** 1930]
 [2] Bai X, Zhang G M, Wang M S, Zhang Z X, Yu J, Zhao X Y, Guo D Z,

Xue Z Q 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3517
 [3] Fan Z Q, Zhang B L, Yao N, Lu Z L, Yang S E, Ma B X 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 1991

- [4] Zhang A X, Cai K F 2006 *Mate. Rev.* **20** 106 (in Chinese) [张爱霞, 蔡克峰 2006 材料导报 **20** 106]
- [5] Amoros P, Beltran D, Guillem C, Latorre J 2002 *Chem. Mater.* **14** 1585
- [6] Wu R B, Pan Y, Yang G Y 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 6233
- [7] Wong K W, Zhou X T, Au Fredek C K, Lai H L, Lee C S, Lee S T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2918
- [8] Pan Z W, Lai H L, Au Frederick C K, Duan X F, Zhou W Y, Shi W S, Wang N, Lee C S, Wong N B, Lee S T 2000 *Advanced Material* **12** 1186
- [9] Zhou J Y, Chen Z Y, Xu X B, Zhou M, Ma Z W, Zhao J G, Li R S, Xie E Q 2010 *Journal of the American Ceramic Society* **93** 488
- [10] Ryua Y H, Parka B T, Song Y H, Yong K J 2004 *Journal of Crystal Growth* **271** 99
- [11] Yang G Z, Cui H, Sun Y, Gong L, Chen J, Jiang D, Wang C X 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15969
- [12] Meng A L, Ren W P, Li Z J, Zhang M, Sun S B 2010 *Journal of Functional Materials* 365 (in Chinese) [孟阿兰, 任维鹏, 李镇江, 张猛, 孙士斌 2010 功能材料 365]
- [13] Li Z J, Ren W P, Meng A L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 263117
- [14] Li Z J, Gao W D, Meng A L, Geng Z D, Wan L B 2008 *J. Crys. Growth* **310** 4401
- [15] Ennen H, Schneider J, Pomrenke G, Axmann A 1983 *Appl. Phys. Lett.* **43** 943
- [16] Liao G J, Yan S F, Ba D C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7327 (in Chinese) [廖国进, 闫绍峰, 巴德纯 2008 物理学报 **57** 7327]
- [17] Chen L, Li J H, Ge M F 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 21177
- [18] Li Z J, Wan L B, Meng A L, Gao W D 2008 *Development and Application of Materials* **23** 46 (in Chinese) [李镇江, 万里冰, 孟阿兰, 高卫东 2008 材料开发与应用 **23** 46]

Effect of synthesis temperature on preparation and field emission property of Ce-doped SiC nanowires*

Li Zhen-Jian[†] Li Wei-Dong

(College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, Chian)

(Received 3 December 2012; revised manuscript received 11 January 2013)

Abstract

In this paper, Ce doped-SiC nanowires were prepared by chemical vapor reaction technique at the different synthesis temperatures, and the field emission (FE) properties of the nanowires were measured. The products were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), selected area electron diffraction (SAED) and X-ray diffraction (XRD). The results suggested that the products were β -SiC, the nanowires become bending and the content of Ce reduces with increasing temperature; the values of the turn-on and threshold field increase at first and then decrease. When the synthesis temperature is 1250 °C, the content of Ce is 0.27 at%, the turn-on and threshold fields of the product are 2.5 V/ μm and 5.2 V/ μm .

Keywords: synthesis temperature, SiC nanowires, field emission (FE) properties

PACS: 79.70.+q, 81.15.Gh, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.62.097902

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51272117, 51172115) and the Tackling Key Program of Science and Technology in Shandong Province, Chian (Grant No. 2012GGX10218).

[†] Corresponding author. E-mail: zjli126@126.com