

合成温度和 N_2/O_2 流量比对碳纤维衬底上生长的 SnO_2 纳米线形貌及场发射性能影响

马立安 郑永安 魏朝晖 胡利勤 郭太良

Effect of synthesis temperature and N_2/O_2 flow on morphology and field emission property of SnO_2 nanowires

Ma Li-An Zheng Yong-An Wei Zhao-Hui Hu Li-Qin Guo Tai-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 237901 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.237901

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.237901>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硅基锗薄膜选区外延生长研究

Selective area growth of Ge film on Si

物理学报.2015, 64(12): 128102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.128102>

衬底位置对化学气相沉积法制备的磷掺杂 p 型 ZnO 纳米材料形貌和特性的影响

Influences of the substrate position on the morphology and characterization of phosphorus doped ZnO nanomaterial

物理学报.2014, 63(16): 168101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.168101>

空间电荷效应对热场致发射中诺廷汉效应的影响

Influence of space charge effect on Nottingham effect in thermal field emission

物理学报.2013, 62(24): 247901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247901>

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

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

物理学报.2013, 62(9): 097902 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097902>

爆炸电子发射初期阴极表面电场的研究

Investigation of the cathode electric field at the initial stage of explosive electron emission

物理学报.2012, 61(17): 177901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.177901>

合成温度和 N_2/O_2 流量比对碳纤维衬底上生长的 SnO_2 纳米线形貌及场发射性能影响*

马立安^{1)†} 郑永安¹⁾ 魏朝晖¹⁾ 胡利勤²⁾ 郭太良²⁾

1)(福建工程学院材料科学与工程学院, 福州 350108)

2)(福州大学光电显示技术研究所, 福州 350108)

(2015年5月23日收到; 2015年8月18日收到修改稿)

采用化学气相沉积法系统研究了合成温度和 N_2/O_2 流量对生长在碳纤维衬底上的 SnO_2 纳米线形貌及场发射性能的影响规律. 利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)及能谱仪(EDS)对产物细致表征, 结果表明, SnO_2 纳米线长径比随反应温度的升高而增大; 随 N_2/O_2 流量比值的增大先增大后变小, 场发射测试表明, 合成温度780 °C, N_2/O_2 流量比为300:3时 SnO_2 纳米线阵列具有最佳的场发射性能, 开启电场为1.03 V/ μm , 场强增加到1.68 V/ μm 时, 发射电流密度达0.66 mA/ cm^2 , 亮度约2300 cd/ m^2 .

关键词: 化学气相沉积, 纳米氧化锡, 形貌调控, 场致发射

PACS: 79.70.+q, 81.15.Gh, 68.35.bg

DOI: 10.7498/aps.64.237901

1 引言

冷阴极电子场发射材料在真空微电子器件(如: X射线管、电子源、微波管等)中应用广泛^[1-3]. 满足这些器件要求的冷阴极材料一般具有低的功函数(φ)和高的场增强因子(β). 碳纳米管(CNT)因其具有大的长径比、小的曲率半径、优异的导电和化学稳定性作为场发射冷阴极材料被广泛的研究和报道^[4,5]. 另一方面, 在低真空工作环境中场发射电流的焦耳热和器件中残余气体使碳纳米管管壁及细小的尖端极易蒸发和烧损, 采用物理和化学的工艺在碳管表面沉积或修饰保护层经常被采用^[6-8]. 伴随着对CNT研究的深入, 人们同样也在研究其他半导体^[9-11]阴极材料的场发射特性, 期望能从这些材料中得到一种比CNT更适合作为场发射冷阴极的材料. 近来, 一维 SnO_2 纳米材料作为重要的宽带系($E_g = 3.6$ eV, 300 K)半导

体金属氧化物, 已广泛应用在太阳能^[12]、锂离子电池^[13]和气敏传感等器件^[14]. 由于具有较大的长径比、较好的抗低真空(抗氧化)能力以及低的功函数(4.5 eV)和本质高的热化学稳定性, 近来 SnO_2 在场发射方面的优异性能也引起了研究者普遍关注^[15].

目前, 采用各种方法包括热蒸发法^[16]、碳热还原法^[17]、化学溶液法^[18]和模板法^[19], 不同形貌的一维 SnO_2 纳米结构如纳米线^[20]、纳米带^[21]、纳米草^[22]、纳米花等^[23]已被合成出来, 在这些合成方法中热蒸发法最简单和易于控制. 热蒸发法制备工艺中, 一维纳米材料的形貌和尺寸主要受催化剂颗粒^[24]、合成温度^[25]以及腔体中反应条件(过饱和度)^[26]的影响. 依据真空场发射理论, 功函数是与材料自身相关的物理量, 场增强因子主要依赖于发射体的形貌, 因此场发射性能的提高可通过对该种材料的形貌设计(包括形状和密度)来实现. Chen等^[27]采用热蒸发法制备了图形化的 SnO_2 纳米带阵列测的其开启电场为2.4 V/ μm , 在

* 福建省自然科学基金(批准号: 2012J01185)、福州大学场致发射显示教育部工程研究中心开放基金(批准号: KF1016)和福州市科技局项目(批准号: 2014-G-81)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mla728@hotmail.com

外加电场为 $4.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 获得 $2.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度. Luo 等^[28] 测试了一维 SnO_2 纳米晶须在氮气氛中退火后的场发射特性, 发现氮气退火使 SnO_2 阈值场强由原来的 $3.17 \text{ V}/\mu\text{m}$ 降到 $2.59 \text{ V}/\mu\text{m}$, 他们把 SnO_2 纳米晶须阈值场强减小归因于 SnO_2 功函数的变化. 最近, Fang 等^[15] 采用碳热还原的方法通过精细调控制备参数在硅片衬底上合成了直径超均匀的 SnO_2 纳米线阵列, 测试结果发现该纳米线阵列具有长期的电子场发射稳定性 (超过 2400 min). Deng 等^[29] 以碳纤维做牺牲模版, 采用碳热还原结合原子层沉积工艺制备了三维的 SnO_2 纳米线阵列, 获得了较低的开启场 ($3.3 \text{ V}/\mu\text{m}$). 近来, Li 等^[30] 报道了 FTO 玻璃衬底上低温合成的锥状 SnO_2 纳米阵列场发射特性, 结果发现其开启场强仅为 $\sim 1.19 \text{ V}/\mu\text{m}$. 从这些文献报道来看, 具有不同形貌结构及排列和密度分布的 SnO_2 纳米结构其电子场发射性能会展现出较大差异. 另外, 除纳米结构自身的影响外, 合成衬底对场发射性能也有重要影响, 例如碳纤维布 (carbon fiber) 与光滑的硅片相比通常表现出更好的场发射增强效应^[31].

本文中我们采用纳米金催化的气-液-固 (vapor-liquid-solid)^[32] 生长机理以 Sn 粒为 Sn 源, 高传导的碳纤维布为衬底系统研究和报道了合成温度和 N_2/O_2 流量比对生长在碳纤维衬底上的 SnO_2 纳米线形貌及场发射性能的影响. 研究结果表明, 合成温度对 SnO_2 纳米线形貌影响显著, 当温度为 780°C , N_2/O_2 流量比为 300 : 3 时 SnO_2 纳米线具有垂直碳纤维衬底呈放射状排列的形貌; 场发射测试显示, 所合成的放射状 SnO_2 纳米线阴极具有低的开启场强 $\sim 1.03 \text{ V}/\mu\text{m}$ 和高的场增强因子 ~ 4670 , 其峰值发光亮度达到 $2300 \text{ cd}/\text{m}^2$.

2 实 验

2.1 SnO_2 纳米线的制备与微结构表征

实验以碳纤维布为衬底, 在制备 SnO_2 纳米线之前, 首先将碳纤维布依次在丙酮、乙醇和纯水中超声清洗 8—10 min, 随后将高纯的 Sn 粒 (99.999%) 和溅射有 3 nm Au 膜的柔性碳纤维布置于 Al_2O_3 陶瓷舟中, 原料与衬底保持约 2 cm 推入高温真空炉石英管中心. 封闭系统, 打开机械泵抽真空, 当腔体基础压力为 2 Pa 以下时通入不同流量高纯的 N_2 (99.999%), 管式炉以

$5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度升温达到预定反应温度后通入 3 sccm ($1 \text{ sccm} = 1 \text{ mL}/\text{min}$) O_2 , 反应生长 20 min, 关掉 O_2 气, 待腔体冷却至室温取出碳纤维衬底发现其表面覆盖有青灰色的产物, 其反应合成参数如表 1 所示.

采用带有能谱仪 (EDS) 的扫描电镜 (Hitachi-S3000N) 观察 SnO_2 纳米线的形貌并分析产物的化学成分, 借助 X 射线衍射仪 (BRUKER D8-advance, D/MAX- γ A, Cu $\text{K}\alpha$ radiation) 和投射电镜 (HRTEM, JEM2100) 分析样品的晶体结构.

表 1 热蒸发制备的 SnO_2 纳米线沉积参数
Table 1. Deposition parameters of the SnO_2 nanowires by thermal evaporation.

样品	$\text{N}_2/(\text{sccm})$	$\text{O}_2/(\text{sccm})$	反应温度/ $^\circ\text{C}$	反应时间/min
1	100	3	780	20
2	100	3	800	20
3	100	3	830	20
4	200	3	780	20
5	300	3	780	20
6	500	3	780	20

2.2 SnO_2 纳米线场发射性能测试

样品的场发射测试是在腔体真空度约为 $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$ 、室温下进行的, 测试中阴阳极间距固定为 $500 \mu\text{m}$. 场发射测试系统的抽真空过程通过机械泵和分子泵完成, 阴极是我们制备的一维 SnO_2 纳米线, 所对应阳极为涂有低压荧光粉的 ITO 玻璃, 隔离子为聚四氟乙烯, 利用安捷伦数字万用表 (型号: 34401A) 对样品的电子发射进行 I - V 特性曲线和 F-N 特性曲线测量.

3 结果与讨论

3.1 合成温度对纳米 SnO_2 形貌的影响

由图 1 (a) 和 (b) 可知, 780°C (样品 1) 合成的 SnO_2 纳米线密度较小、稀疏的排列生长在碳纤维衬底上, 长度介于 3— $5 \mu\text{m}$ 之间, 平均线径为 25 nm 左右. 800°C 合成的产物 (样品 2) 分布密度较大并完全覆盖了整个碳纤维衬底如图 1 (c) 和 (d) 所示. 对比图 1 (a) 和 (b) 可知, 随合成温度升高, 产物的长径比相应增大. 800°C 条件下生长的 SnO_2 纳米线平均长度在 $12 \mu\text{m}$ 以上, 直径在 30—50 nm 之间.

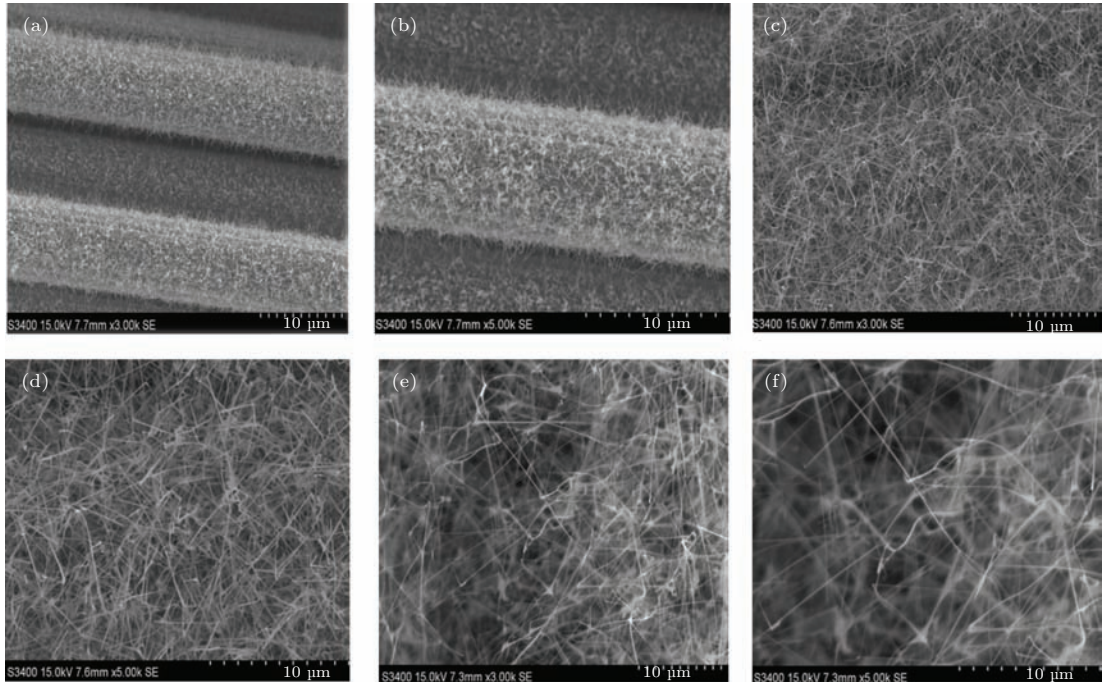


图1 不同温度下生长的 SnO_2 纳米线SEM图 (a) 样品1的低倍SEM图; (b) 为高倍图; (c) 样品2的低倍SEM图; (d) 为高倍图; (e) 样品3的低倍SEM图; (f) 为高倍图

Fig. 1. SEM images showing the SnO_2 nanowires synthesized under different temperatures with 3 sccm oxygen gas after a growth of 20 min: (a) and (b) sample 1; (c) and (d) sample 2; (e) and (f) sample 3.

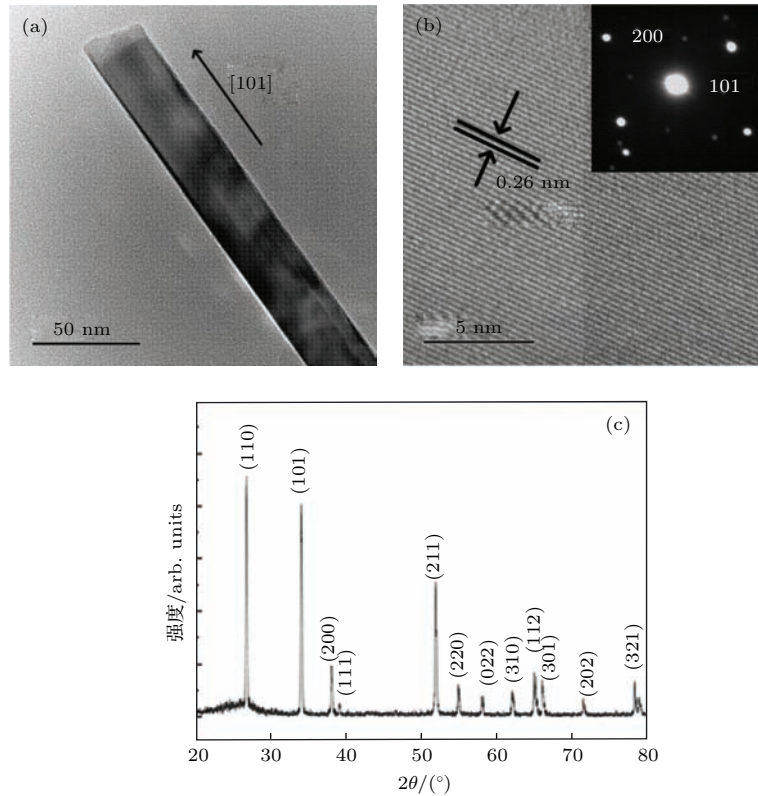


图2 (a) 产物(样品3)的TEM照片; (b) HRTEM和SAED花样; (c) XRD 图谱

Fig. 2. (a) TEM image of the SnO_2 nanowires (sample 3); (b) HRTEM image and its SAED pattern is shown in the inset; (c) XRD spectra acquired from the sample 3 revealing a rutile-type structure.

当合成温度进一步增加到 830 °C(样品 3)时产物形貌如图 1(e) 和 (f) 所示. SnO_2 纳米线由低温直的线状形貌演化成弯曲细长状, 产物的长径比达 ~ 1700 , 长度超过 60 μm . 样品 1, 2 和 3 端部的球状颗粒证实了生长模式遵循常规顶端催化的 VLS 生长机理. 在这种生长机理中, 纳米线的径向尺寸由催化颗粒 (Au) 的大小所控制^[33]. 通常合成温度(如样品 3)越高, 形成的 Au-Sn 合金液滴颗粒尺寸越小, 单位面积碳纤维衬底上催化颗粒密度越大, 产物展现出密而直径细小的线状形貌(如图 1(e) 和 (f) 所示). 另一方面, 在气相法生长 SnO_2 纳米线中, Sn 气浓度是与源温度密切相关的, 而 SnO_2 纳米线的成核和生长与衬底温度密不可分, 低温和低的反应物的气态浓度对直径分布较窄的 SnO_2 纳米线(样品 1)的合成起到了重要作用. 随着生长温度的升高, 反应物质 (Sn 和 O_2) 将获得较多的热量及迁移能量, 吸附、扩散加剧, 导致 SnO_2 的择优生长趋势即一般沿 C 轴的四边延长性结构^[34] 会被部分抵消, 产物在衬底上的取向排列转变为随机取向生长模式.

图 2 是合成温度为 830 °C(样品 3)下产物的 TEM 和 XRD 图谱. 由低倍的 TEM 可以看出制备的 SnO_2 纳米线表面光滑、线径细长, 直径约为 35

nm; 高倍的 HRTEM 显示所合成 SnO_2 纳米线为单晶结构且无缺陷. 标定的选区花样衍射斑对应四方 SnO_2 纳米线的 (200) 和 (10 $\bar{1}$) 面进一步证实了产物的单晶特性且生长沿 [101] 方向. 由 XRD 图谱可以看出该产物具有明显的 (110), (101), (200), (211) 择优取向, 其中 (110) 方向的衍射峰强度最强, 图中未检测到 Sn 或 Sn 的其他衍生物及杂质元素的衍射峰, 表明合成的 SnO_2 纳米线结晶纯度高. 与标准衍射卡片 (JCPDS77-0477) 对比得出所有峰位与标准谱图金红石结构的 SnO_2 一致, 证实了合成产物为 SnO_2 .

3.2 N_2/O_2 流量比对纳米 SnO_2 形貌的影响

保持合成温度 780 °C 和其他反应条件不变, 仅变换 N_2/O_2 流量比进一步考察产物的形貌演化, SEM 照片如图 3 所示. 当 N_2 气流量为 100 sccm 时, 碳纤维衬底上生长出稀疏的白色絮状短纳米线如图 3(a) 所示; 当 N_2 气流量增加到 200 sccm 时, 纳米线长度明显变长, 而纳米线尺寸均匀度变差, 部分纳米线长度达 8—10 μm 如图 3(b) 所示; 当 N_2 气流量增加到 300 sccm 时, 纳米线长度再次增长同时尺寸变得较为均匀如图 3(c) 所示.

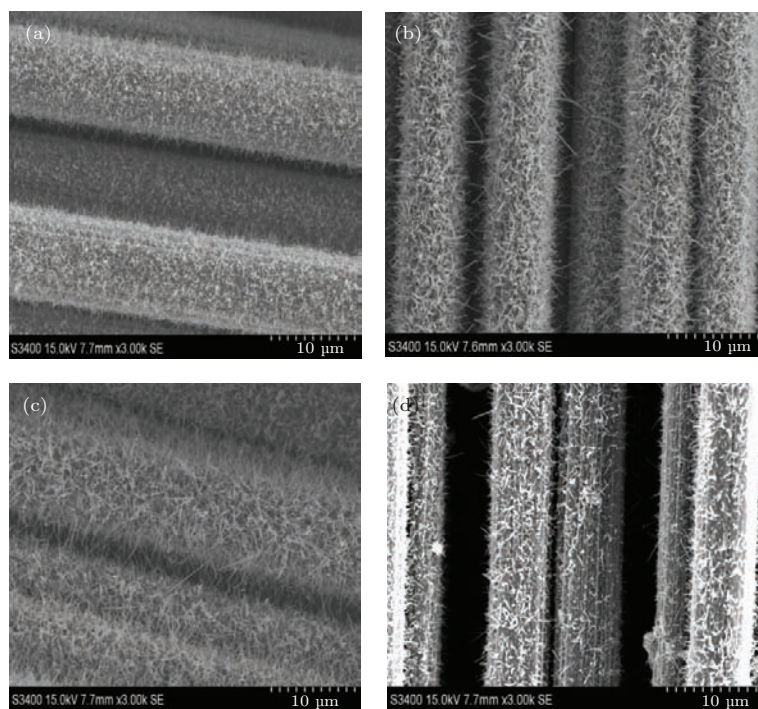


图 3 不同 N_2/O_2 流量比条件下合成的产物 SEM 图片 (a) 样品 1; (b) 样品 4; (c) 样品 5; (d) 样品 6

Fig. 3. SEM images of the sample synthesized at 780 °C under different N_2/O_2 gas flow rates: (a) sample 1, (b) sample 4, (c) sample 5, and (d) sample 6.

这一形貌演化的原因可能是随着 N_2/O_2 流量比的增加, 氧气获得了足够的扩散能量, 使其足以迁移到较远的距离并与碳纤维衬底上 Sn 蒸汽界面充分反应, 生成较多的 SnO_2 纳米线产物. 同时 N_2 气作为载气使得生成的 SnO_2 纳米线能够获得在碳纤维衬底上更大的扩散长度, 以寻找到最佳的成核点成核. 当 N_2 气流量进一步增加到 500 sccm 时, 纳米线呈显出短棒状、直径变大、长径比变小, 结晶度降低. N_2/O_2 流量比达到 500 : 3 时, 导致了真空腔体中 O_2 气相对含量急剧下降, 只有少部分的 O^{2-} 离子与 Sn^{4+} 离子反应生成产物 SnO_2 . 此外, 反应中通入的 N_2 气过量时, 可能 N_2 除了充当载气外, 部分 N_2 气可能直接被反应气氛包裹沉积在碳纤维衬底上, 从而打乱了 SnO_2 的成核位置, 使得 SnO_2 晶粒的择优取向发生紊乱.

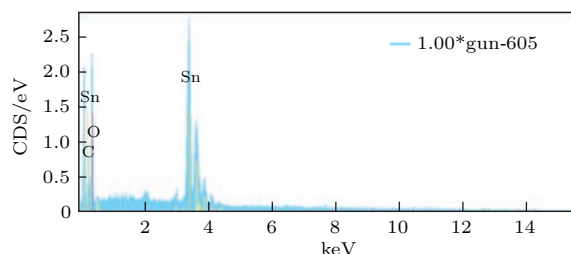


图4 (网刊彩色) 样品3典型的EDS图谱

Fig. 4. (color online) Typical EDS spectrum of sample 3.

样品3典型的EDS图谱如图4所示. 可知, 其组成成分只有Sn元素和O元素而C元素来自生长衬底碳纤维, 表明 $780\text{ }^{\circ}\text{C}$, N_2/O_2 流量比为 300 : 3 时合成的 SnO_2 纳米线纯度很高.

表2 产物中各元素的原子质量比

Table 2. Atomic mass ratio of each element in the samples.

样品	Sn/at%	O/at%	C/at%	N/at%
1	2.18	23.75	74.07	—
4	8.61	49.85	41.54	—
5	18.29	58.91	22.80	—
6	4.38	27.32	57.91	10.39

表2给出了不同 N_2 气流量下制备的 SnO_2 纳米线各元素的组成. 经计算可知, 随 N_2/O_2 流量比的增加, 产物 SnO_2 生成量逐渐增加, N_2/O_2 流量比在 300 : 3(样品5)时 SnO_2 生成量最多, 进一步增加 N_2/O_2 流量比 SnO_2 产量不增反降(样品6)且

元素组成中出现了N元素(10.39%), 此与前面推断的部分 N_2 气直接沉积在碳纤维衬底上的观点一致, 说明过量的 N_2 一定程度上干扰了 SnO_2 纳米线生长的择优取向及结晶度, 此推断与图3(d) SEM照片吻合.

3.3 场发射测试及结果分析

图5是不同合成温度条件下产物的场发射测试结果. 本文定义发射电流为 $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时所需的场强为开启场强. 由图5可知, 在阴阳间距为 $500\text{ }\mu\text{m}$ 时样品1, 2和3的开启场强分别为 $1.58\text{ V}/\mu\text{m}$, $2.13\text{ V}/\mu\text{m}$ 和 $2.42\text{ V}/\mu\text{m}$. 当电压达到 1000 V 左右时即场强约为 $2\text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 样品3仅获得 $2.53 \times 10^{-4}\text{ mA}/\text{cm}^2$ 的发射电流密度, 样品2获得 $4.46 \times 10^{-3}\text{ mA}/\text{cm}^2$ 的发射电流密度, 样品1的发射电流密度达 $0.572\text{ mA}/\text{cm}^2$.

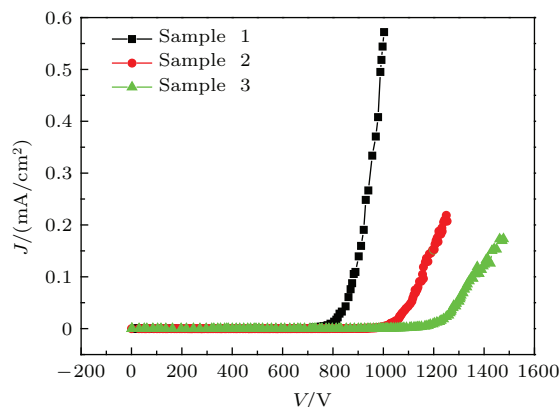


图5 (网刊彩色) 不同合成温度下产物的电压-电流密度(J - V)曲线

Fig. 5. (color online) Field emission current density versus applied voltage (J - V) plots of the SnO_2 sample synthesized under different reaction temperatures.

$780\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下合成的样品1与较高温度下合成的样品2和样品3相比具有明显低的开启场强和较高的发射电流密度, 可能的原因有如下几个方面: 1) 纳米线垂直于碳纤维衬底生长不仅有利于场渗透, 还提高了电子发射到阳极的效率. 2) 与随机生长的纳米线(样品2和样品3)相比垂直衬底竖直生长的纳米线(样品1)具有较多的顶部发射点^[35]; 顶部的发射点被认为比弯曲的侧部有更好的发射特性; 3) 较高温度下合成的样品2、样品3生长密度较大, 较大的密度将导致较强的场屏蔽效应; 4) 纳米线直接生长在镀Au的碳纤维衬底上, 二者界面具有较好的电子接触, 为有效的电子输运提供了条件.

为了优化产物形貌进一步提高其场发射性能, 我们固定合成温度 780 °C 不变, 考察 N_2/O_2 流量比对产物形貌和场发射特性的影响. 图 6 是不同 N_2/O_2 流量比下产物的电子场发射特性. 经计算可知, 样品 4、样品 5 和样品 6 的开启场强分别为 1.82 V/ μm , 1.03 V/ μm 和 1.97 V/ μm . 明显样品 5 的场发射性能最佳, 开启场强值低于文献 [36] 报道的 ZnO 纳米线阵列、文献 [11] 的 Ce 掺杂的 SiC 纳米线和文献 [37] 的 CdS 纳米线, 高于文献 [38] 磁场处理的 CNT. 合成的纳米 SnO_2 开启场强随 N_2/O_2 流量比值的增大先减小后增大, 当 N_2/O_2 比为 300 : 3 时产物具有最佳的场发射特性. 产物的场发射性能主要受发射体自身的形状、密度、排列、长径比以及发射体均匀性的影响, 较大的生长密度, 取向的排列和较小的发射尖端通常表现出较好的场发射性能 [39]. 在我们的制备条件下即 N_2/O_2 比为 300 : 3 时样品 5 与样品 1 相比具有优异电子发射特性可能是源于样品 5 中 SnO_2 产量较多, 生长密度和长径比大, 发射体在碳纤维衬底上均匀排列以及纳米线垂直碳纤维衬底向外放射状生长有效降低了纳米线间电场屏蔽效应 (如图 3 和表 2 所示). 样品 4 虽具有较高的发射体密度, 但纳米线尺寸 (直径和长度) 不均匀 (如图 3(b) 所示), 较长的纳米线在电场作用下优先发射, 在一定电场范围内较短的纳米线可能不参与电子发射, 导致收集在阳极的发射电流密度较小. 当 N_2/O_2 比增加到 500 : 3 时合成的 SnO_2 纳米线 (样品 6) 尖端曲率半径最大发射体表面局域电场最小, 有效参与的发射点急剧减少以及反应腔体中 N_2 相对含量的增大使得产物的结晶度降低, 这些因素可能致使样品 6 表现出较差的场发射性能.

图 6(b) 给出了样品相应的 Fowler-Nordheim(F-N) 曲线. 从图中可以看出合成产物的 F-N 曲线都呈现出粗略的线性趋势, 说明样品的发射是场发射, 其电子发射过程主要是势垒隧穿和量子机理 [40]. 根据 F-N 理论, 电流密度和场强关系 (J - E 公式) 可表示为

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

两边取对数得 F-N 公式:

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = \ln\left(\frac{A\beta^2}{\phi}\right) - \left(\frac{-B\phi^{3/2}}{\beta} \frac{1}{E}\right),$$

式中, ϕ 是发射材料的功函数, $A=1.54 \times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{eV}\cdot\text{V}^{-2}$, $B = 6.83 \times 10^9 (\text{V}\cdot\text{eV}^{-3/2}\cdot\text{m}^{-1})$, β 为

场增强因子, 其值与材料自身的晶体结构、空间分布和形貌状态等密切相关. 若取纳米 SnO_2 功函数 $\phi = 4.5 \text{ eV}$ [41], 斜率为 $K = -B\phi^{3/2} / \beta$, 经计算样品 1、样品 4、样品 5 和样品 6 的增强因子 β 分别为 2083, 2310, 4670 和 1630. 样品 5 高的场发射增强因子主要归因于合成的 SnO_2 纳米线垂直衬底竖直生长 (便于电场渗透)、大的长径比、较小的尖端曲率半径以及最佳的纳米线分布密度和碳纤维衬底的几何增强效应 ($\beta = \beta_{\text{SnO}_2} \times \beta_{\text{fiber}}$). 表 3 给出了最近文献报道的不同形貌的纳米 SnO_2 场发射关键参数, 明显我们制备的 SnO_2 纳米线具有较低的开启场强和较高的场增强因子. 为了进一步考察产物的实际应用性能, 我们装配了二级结构的场电子发射源. 插图为样品组装的显示器件加偏压约 840 V 时电子发射像照片, 可以看出该发射体电子发射光斑较均匀, 发光亮度计测的峰值亮度高到 2300 cd/m^2 .

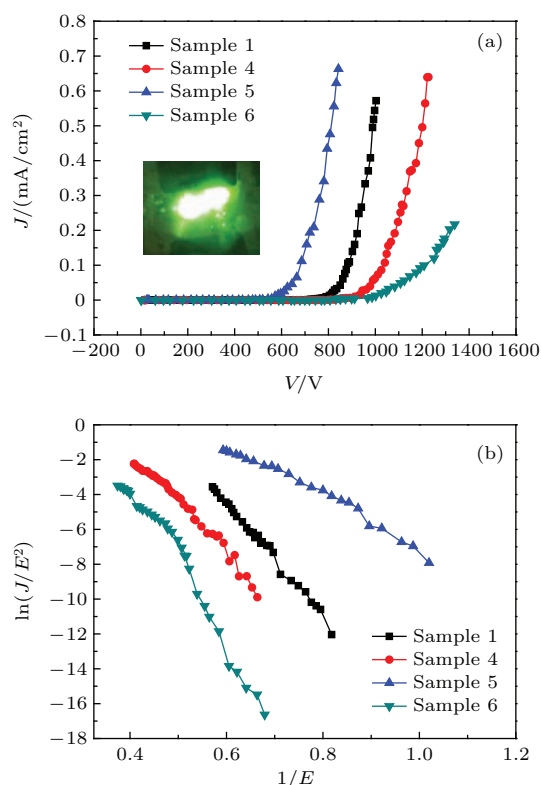


图 6 (网刊彩色) 不同 N_2/O_2 流量比条件下产物的 J - V 曲线 (a) 及 F-N 曲线 (b)

Fig. 6. (color online) (a) Field emission current density-applied voltage (J - V) characteristics of the SnO_2 sample synthesized under different N_2/O_2 gas flow rates. (b) Corresponding Fowler-Nordheim (F-N) plot.

表3 文献报道的纳米 SnO₂ 场发射性能

Table 3. A comparison of the turn-on field and field enhancement factor for various SnO₂ field emitters in the literature.

SnO ₂	开启场强/(V/ μm)	增强因子 (β)	文献
quasi-aligned nanowires	3.5 ($J = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	1225	[15]
nanograss	5.61 ($J = 1.44 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	1477	[22]
nanobelt arrays	4.5 ($J = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	950	[27]
3D nanowire arrays	3.3 ± 0.2 ($J = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	2375 ± 3	[29]
nanocone Arrays	1.19 ($J = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	3110	[30]
nanobelt	1.9 ($J = 0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	3178	[42]
nanoshuttle	0.6 ($J = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	1.3×10^5	[43]
needle-shaped nanostructures	3.3 ($J = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	2030	[44]
SnO ₂ : Sb nanowire	4.9 ($J = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	3325	[45]
nanotube	5.4 ($J = 0.75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	—	[46]
样品 5	1.03 ($J = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	4670	本文

4 结 论

采用化学气相沉积法在不同的实验条件下制备了 SnO₂ 纳米结构, 并研究了其场发射性能. 研究发现, 合成温度和 N₂/O₂ 流量比不同导致纳米 SnO₂ 形貌不同, 较低的合成温度更有利于 SnO₂ 纳米线在碳纤维衬底上垂直取向生长, 随着合成温度升高, 纳米线长径比增大, 取向排列转变为随机取向生长. EDS 分析显示纳米 SnO₂ 的产量随 N₂/O₂ 流量比的升高先增加后缩减. 场发射测试表明, 合成温度 780 °C, N₂/O₂ 流量比为 300 : 3 时 SnO₂ 纳米线具有最佳的场发射特性, 开启场强为 1.03 V/ μm , 发射电流密达 0.66 mA/cm², 场增强因子 β 为 4670.

参考文献

- [1] Cao G, Lee Y Z, Peng R, Liu Z, Rajaram R, Calderon-Colon X, An L, Wang P, Phan T, Sultana S, Lalush D S, Lu J P, Zhou O 2009 *Phys. Med. Biol.* **54** 2323
- [2] Teo K B K, Minoux E, Hudanski L, Peauger F, Schnell J P, Gangloff L, Legagneux P, Dieumegard D, Amarantunga G A J, Milne W I 2005 *Nature* **437** 968
- [3] Croci M, Arfaoui I, Stockli T, Chatelain A, Bonard J M 2004 *Microelectron. J.* **35** 329
- [4] Zhang J M, Du X J, Wang S F, Xu K W 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5468
- [5] Liu P, Wei Y, Liu K, Liu L, Jiang K L, Fan S S 2012 *Nano Lett.* **12** 2391
- [6] Li X, Zhou W M, Liu W H, Wang X L 2015 *Chin. Phys. B* **24** 057102
- [7] Ghosh K, Kumar M, Wang H F, Maruyama T, Ando Y 2010 *Langmuir* **26** 5527
- [8] Wang Z, Zuo Y L, Li Y, Han X M, Guo X B, Wang J B, Cao B, Xi L, Xue D S 2014 *Carbon* **73** 114
- [9] Wang J C 2013 *Chin. Phys. B* **22** 068504
- [10] Li C, Tian Y, Wang D K, Shi X Z, Hui C, Shen C M, Gao H J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 037903
- [11] Li Z J, Li W D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 097902 (in Chinese) [李镇江, 李伟东 2013 物理学报 **62** 097902]
- [12] Gubbala S, Chakrapani V, Kumar V, Sunkara M K 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 2411
- [13] Kim H, Cho 2008 *J. Mater. Chem.* **18** 771
- [14] Wan Q, Huang J, Xie Z, Wang T H, Dattoli E N, Lu W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 102101
- [15] Fang X S, Yan J, Hu L F, Liu H, Lee P S 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1613
- [16] Zeng C L, Tang D S, Liu X H, Hai K, Yang Y, Yuan H J, Xie S S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6531 (in Chinese) [曾春来, 唐东升, 刘星辉, 海阔, 羊亿, 袁华军, 解思深 2007 物理学报 **56** 6531]
- [17] Wang G X, Park J S, Park M S 2009 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9** 1144
- [18] Yuan J J, Li H D, Wang Q L, Zhang X K, Cheng S H, Yu H J, Zhu X R, Xie Y M 2014 *Mater. Lett.* **118** 43
- [19] Wang Y L, Guo M, Zhang M, Wang X D 2009 *Scripta Mater.* **61** 23
- [20] Qin L P, Xu J Q, Dong X W 2008 *Nanotechnol.* **19** 1857051
- [21] Kong X H, Li Y D 2003 *Chem. Lett.* **32** 100
- [22] Wang B, Yang Y H, Wang C X, Xu N S, Yang G W 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 1243031
- [23] Zhang Y S, Yu K, Li G D, Peng D Y, Zhang Q X, Xu F, Bai W, Ouyang S X, Zhu Z Q 2006 *Mater. Lett.* **60** 3109

- [24] Zhang Z, Wu S J, Yu T, Wu T 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 17500
- [25] Ma L A, Guo T L 2013 *Ceram.Int.* **39** 6923
- [26] Lilach Y, Zhang J P, Moskovits M, Kolmakov A 2005 *Nano Lett.* **5** 2019
- [27] Chen Y J, Li Q H, Liang Y X, Wang T H, Zhao Q X, Yu D P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5682
- [28] Luo S H, Chu P K, Di Z F, Zhang M, Liu W L, Lin C L, Fan J Y, Wu X L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 013109
- [29] Deng KM, Lu H, Shi Z W, Liu Q, Li L 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 7845
- [30] Li X B, Wang X W, Shen Q, Zheng J, Liu W H, Zhao H, Yang F, Yang H Q 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 3033
- [31] Jo S H, Wang D Z, Huang J Y, Li W Z, Kempa K, Ren Z F 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 810
- [32] Wu Y Y, Yang P D 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 3165
- [33] Lee S H, Jo G H, Park W, Lee S, Kim Y S, Cho B K, Lee T, Kim W B 2010 *ACS Nano* **4** 1829
- [34] Sun S H, Meng G W, Zhang M G, An X H, Wu G S, Zhang L D 2004 *J. Phys. D, Appl. Phys.* **37** 409
- [35] Jin C H, Wang J Y, Wang M S, Su J, Peng L M 2005 *Carbon* **43** 1026
- [36] Jo S H, Lao J Y, Ren Z F, Farrer R A, Baldacchini T, Fourkas J T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4821
- [37] Chavan P G, Badadhe S S, Mulla I S, More M A, Joag D S 2011 *Nanoscale* **3** 1078
- [38] Ye Y, Chen T Y, Guo T L, Jiang Y D 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 086802 (in Chinese) [叶芸, 陈填源, 郭太良, 蒋亚东 2014 物理学报 **63** 086802]
- [39] Xu N S, Huq S E 2005 *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* **48** 47
- [40] de Heer WA, Châtelain A, Ugarte D 1995 *Science* **270** 1179
- [41] Szuber J, Czempik G, Larciprete R, Adamowicz B 2000 *Sens. Actuators. B Chem.* **70** 177
- [42] Wu J, Yu K, Li L J, Xu J W, Shang D J, Xu Y, Zhu Z Q 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 185302
- [43] Li J J, Chen M M, Tian S B, Jin A Z, Xia X X, Guo C Z 2011 *Nanotechnol* **22** 505601
- [44] Ma L A, Guo T L 2009 *Mater. Lett.* **63** 295
- [45] Wu J M 2008 *Thin Solid Film* **517** 1289
- [46] Yuan J J, Li H D, Wang Q L, Zhang X K, Cheng S H, Yu H J, Zhu X R, Xie Y M 2014 *Mater. Lett.* **118** 43

Effect of synthesis temperature and N₂/O₂ flow on morphology and field emission property of SnO₂ nanowires*

Ma Li-An^{1)†} Zheng Yong-An¹⁾ Wei Zhao-Hui¹⁾ Hu Li-Qin²⁾ Guo Tai-Liang²⁾

1) (School of materials science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China)

2) (Institute of Optoelectronics and Displays Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

(Received 23 May 2015; revised manuscript received 18 August 2015)

Abstract

A large amount of tin oxide (SnO₂) nanowire arrays were synthesized on the flexible conductive carbon fiber substrate by thermal evaporation of tin powders in a tube furnace. The temperature, as well as the flow rate of the carrier N₂ gas and the reaction O₂ gas, plays an important role in defining the morphology of the SnO₂ nanowires. Morphology and structure of the as-grown SnO₂ samples are characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD). Results show that all the samples possess a typical rutile structure, and no other impurity phases are observed. The morphology changes from rod to wire with the increase of reaction temperature. Ratio of length to diameter of the nanowires increases first and then decreases with the flow ratio of N₂/O₂ gas. The optimum synthesis conditions of SnO₂ nanowire are: reaction temperature 780 °C, N₂ and O₂ flow rates being 300 sccm and 3 sccm respectively. In our growth process, the nanowire grows mainly due to the vapor-liquid-solid (VLS) growth process, but both the VLS process and surface diffusion combined with a preferential growth mechanism play the important role in morphology evolution of the SnO₂.

Field emission measurements for Samples 1- 6 are carried out in a vacuum chamber and a diode plate configuration is used. Relationship between the growth orientation, aspect ratio, density and uniformity of the arrays and field emission performances will be investigated first. Results reveal that the field emission performance of SnO₂ nanostructures depends on their morphologies and array density. The turn-on electric field (at the current density of 10 μA/cm²) decreases and the emission site density increases with tin oxide array density, and the turn-on electric field of Sample 5 (synthesized at 780 °C, nitrogen and oxygen flow rates being 300 sccm and 3 sccm respectively) is about 1.03 V/μm at a working distance of 500 μm. By comparison, for the turn-on electric fields of the not well-aligned SnO₂ nanowire arrays we have 1.58, 2.13, 2.42, 1.82, and 1.97 V/μm at 500 μm. These behaviors indicate that such an ultralow turn-on field emission and marked enhancement in β (~4670) can be attributed to the better orientation, the good electric contact with the conducting fiber substrate where they grow, and the weaker field-screening effect. Our results demonstrate that well-aligned nanowire arrays, with excellent field-emission performance, grown on fiber substrate can provide the possibility of application in flexible vacuum electron sources.

Keywords: chemical vapor deposition, nanostructures of tin oxide, controllable morphology, field emission

PACS: 79.70.+q, 81.15.Gh, 68.35.bg

DOI: 10.7498/aps.64.237901

* Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. 2012J01185), Engineering Research Center of Field Emission Display Technology, Ministry of Education, China (Grant No. KF1016), and the Science and Technology Bureau of Fuzhou, China (Grant No. 2014-G-81).

† Corresponding author. E-mail: mla728@hotmail.com