

用场发射显微镜研究单壁碳纳米管场发射*

孙建平¹⁾ 张兆祥¹⁾ 侯士敏¹⁾ 赵兴钰¹⁾ 施祖进²⁾ 顾镇南²⁾ 刘惟敏¹⁾ 薛增泉¹⁾

¹⁾ (北京大学电子学系, 北京 100871)

²⁾ (北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

(2001 年 3 月 9 日收到)

利用场发射显微镜在小于 4.0×10^{-7} Pa 压强条件下研究了单壁碳纳米管微束在不同温度加热除气后的场发射变化, 得出随着除气温度的升高, 碳纳米管逸出功经历了从大到小再变大的变化过程. 在清洁态(1000℃除气)对应着最小的逸出功, 此时场发射图像显示出一定的细致结构. 继续升高温度, 碳纳米管发生塌缩.

关键词: 场发射, 场发射显微镜, 单壁碳纳米管, 逸出功

PACC: 7970, 6116F, 7320D, 7330Y

1 引 言

碳纳米管是 1991 年 Iijima 首次发现的^[1]. 形式上, 它是由石墨分子层卷曲接合而成的管状结构. 单壁碳纳米管的典型管径在 0.7—1.4 nm, 多壁碳纳米管的管径随层数和间距不同, 从十几到几十纳米不等, 它们的长度通常在微米量级以上. 单壁碳纳米管的管径和卷曲方向, 决定了其电导特性属于金属型或者半导体型^[2]. 单壁碳纳米管被认为是一种很有希望的纳米电子材料, 正日益成为人们研究的热点.

碳纳米管的独特的外形, 电学特性, 以及很好的化学稳定性和机械强度^[3], 使得它适于用作场发射电子源^[4,5]. 对碳纳米管薄膜^[6-8]、孤立的多壁碳纳米管^[9,10]、单壁碳纳米管束^[11]的研究表明, 和传统金属材料钨相比, 碳纳米管的场发射具有开启电压低、工作真空度要求不高及发射稳定等优点. 但是在这些实验中, 由于碳纳米管样品不纯和吸附的影响, 有些实验结果之间存在一定差距, Dean 等人^[12,13]指出, 在室温下碳纳米管场发射电流主要来源于样品表面吸附气体分子, 只有经过充分除气, 才可能对碳纳米管真实场发射特性以及吸附对场发射的影响有更深入的了解.

我们的实验利用场发射显微镜(FEM)在小于 4.0×10^{-7} Pa 压强的超高真空条件下研究了单壁碳纳米管微束的场发射, 获得并观察了场发射图像, 用

电流电压的 $I-V$ 关系曲线和固定场发射电流条件下电压随加热温度变化的 $V-T$ 曲线, 研究了不同温度加热除气后, 单壁碳纳米管场发射和逸出功的相对变化规律.

2 实验装置

真空系统用机械泵和涡轮分子泵机组作为预抽泵, 主泵是溅射离子泵, 真空系统的极限压强可达 10^{-8} Pa. 用 $\phi 0.2$ mm 钨丝作为加热灯丝, 在灯丝上点焊 $\phi 0.1$ mm 钨丝, 用电化学方法腐蚀成针尖, 针尖与荧光屏距离约为 4.0 cm, 组成场发射显微镜, 通过可调直流稳流电源对针尖加热除气, 灯丝温度高于 800℃时, 用光测高温计标定温度.

单壁碳纳米管样品^[14]用电弧法合成, 经过纯化处理后, 单壁管含量达 80%. 将碳管置于无水乙醇中, 超声处理 2—3 h, 成为褐色溶胶, 依靠范氏力将其组装到场发射显微镜针尖上. 场发射显微镜封入真空系统, 系统玻璃部分经 300℃烘烤 10 h, 工作压力小于 4.0×10^{-7} Pa.

高压电源可以在 0—10 kV 范围内调节针尖和阳极之间的电压. 场发射图像用相机拍摄和 CCD 摄像头摄取. 透射电镜(TEM)照片在 JEM-200CX 上获得.

3 结果和分析

* 国家自然科学基金(批准号 69971003, 69890221)和教育部科学技术研究重点项目(批准号 00005)资助的课题.

3.1 场发射图像的观察

实验中获得的单壁碳纳米管场发射图像具有明显特征,大多为一些圆形或椭圆形亮斑.在室温未除气时,图像基底上有许多不断变化的亮点,它们是一些吸附分子的场发射图像,如图 1(a)所示.此时来源于这些吸附分子的场发射电流占主导地位,在电场作用下,这些气体分子不停地脱附和吸附,场发射电流因而也不稳定.我们通过灯丝对场发射显微镜针尖上的样品加热,单壁碳纳米管表面吸附分子受热脱附,在图 1(b)中,随着除气温度的上升,原来的一些发射中心已经消失,清洁单壁碳纳米管的场发射图像逐渐显露出来.场发射电流变得非常稳定.经过小心除气,荧光屏上图像只剩下一个亮斑,如图 1(c)所示,从图像中可以看到椭圆形的轮廓范围内有一些清晰的具有明暗反差的细致结构. Dean 等人^[13]认为它所反映的是封闭的单壁碳纳米管顶端的电子结构.我们可以设想在一束单壁碳纳米管中,很可能存在某根碳管比较突出的情况,这时候在它顶部的电场相对较强,场发射电流几乎完全来自于这根单壁碳纳米管.为了准确测量单壁碳纳米管场发射电流随除气温度上升的变化规律,另选一样品测量了电流电压关系.

3.2 加热除气过程中场发射电流的测量

场发射电流密度 j 遵守 Fowler-Nordheim 公式,

$$j \propto E^2 \exp[-6.8 \times 10^7 \Phi^{3/2}/E],$$

其中 $j = I/S$, $E = \beta V$, S 是发射区面积, β 是场增强因子, Φ 是逸出功. 实验中实际测量的是总电流 I 和电压 V , 作 $\ln(I/V^2) - 1/V$ 图, 可以得到 Fowler-Nordheim (F-N) 直线, 假设曲率半径不变条件下其斜率 $K \propto \Phi^{3/2}$.

实验中逐步升高灯丝温度对单壁碳纳米管加热除气, 然后在室温时测量了单壁碳纳米管场发射电压电流关系. 图 2 是 1000℃ 除气后测得的其中一条典型的 $I-V$ 曲线, 其中插图为 $\ln(I/V^2) - 1/V$ 图. 从中可以看到其 Fowler-Nordheim 关系表现为线性, 这说明单壁碳纳米管场发射遵循 Fowler-Nordheim 模型. 图 3 给出不同温度除气后, 各条 F-N 直线斜率的变化, 其中的 a, b, c, d, e, f 代表了除气温度依次增大的顺序, a 代表室温未除气状态; b 代表 840℃ 除气后的状态, 此时吸附分子开始脱附, 同时伴有大量放



图 1 随除气温度上升单壁碳纳米管场发射像的变化

气. 经过 930℃ 除气后到 c 状态, 吸附分子基本脱附完毕, 到 1000℃ 除气后的 d 状态时, 场发射电流已变得十分稳定, 进一步升温到 1100℃ 和 1220℃ 的 e, f 状态时, 场发射电流开始出现明显衰减. 在上述同

一过程中 ,固定场发射电流 $I = 10\text{nA}$,测量了不同加热温度除气后 ,电压和温度的关系曲线如图 4 所示 .

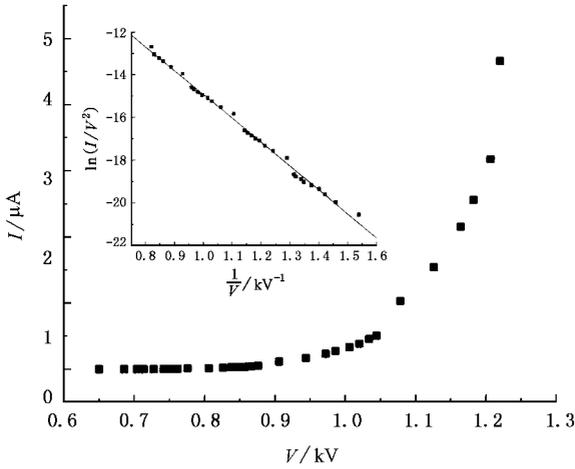


图 2 在 1000°C 除气后单壁碳纳米管清洁态 I - V 曲线

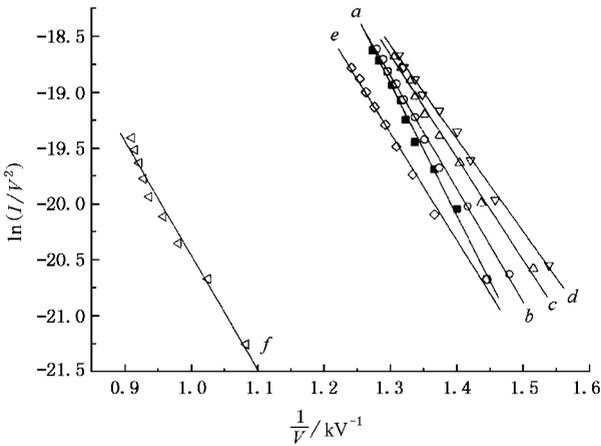


图 3 不同温度除气后 F-N 直线斜率的变化

从前面的公式可知 ,Fowler-Nordheim 直线斜率的相对变化反映了逸出功的相对变化 .从图 3 中可以看到在加热除气过程中 ,F-N 直线的斜率经历了一个由大变小再变大的变化过程 :从 a 到 c 逐渐变小 ,在 d 达到最小 ,然后 e , f 再变大 .这就说明 ,单壁碳纳米管逸出功也经历了同样的变化 .从图 4 中可以更加清楚地看到这一点 , d 处存在逸出功的极小值 .显然表面吸附增大了单壁碳纳米管逸出功 ,在经过 1000°C 左右充分除气之后 ,清洁表面单壁碳纳米管具有最小的逸出功 .F-N 直线的线性只表明电子经历了一个隧穿过程 ,单凭它不能区分单壁碳纳米管和吸附分子的场发射 .为了定量考虑吸附对场发射的影响大小 ,我们计算图 3 中 c , d 两条 F-N 直

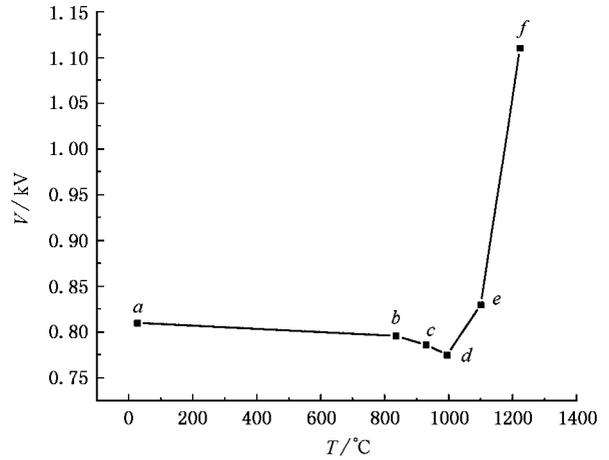


图 4 固定场发射电流 $I = 10\text{nA}$ 时不同温度 T 除气后电压 V 的变化

线斜率之比 ,求出相对逸出功的变化率 $\Delta\Phi/\Phi = 0.06$,因此吸附对单壁碳纳米管场发射能力的影响并不大 ,单壁碳纳米管可以在室温和较低真空度下 ,保持良好的发射 .对薄膜场发射的情况 ,由于存在大量发射体的平均效应 ,抵消了场发射的不稳定性 ,仍然显示出优异的发射性能 .

在 1000°C 对单壁碳纳米管充分去气后 ,固定场发射电流 $I = 10\text{nA}$,测量电压 V 随时间 t 的变化 ,实验真空度保持在 $4.0 \times 10^{-7}\text{Pa}$.图 5 显示出经过一段时间放置后 ,单壁碳纳米管重新吸附 ,场发射电压再次恢复到除气前吸附态时的大小 .

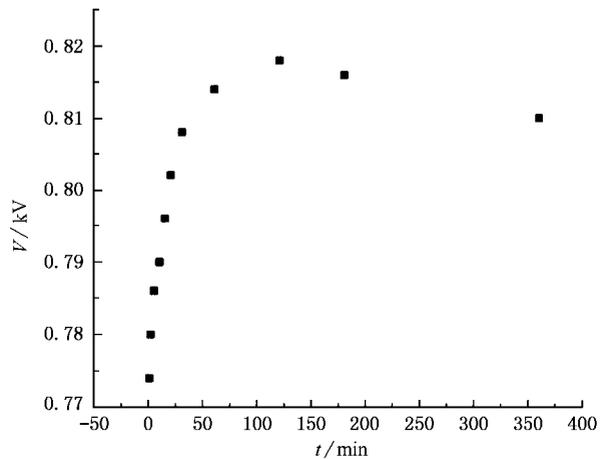


图 5 固定场发射电流 $I = 10\text{nA}$ 时 V - t 曲线

另外 ,在我们的实验中还观察到高温处理后单壁碳纳米管的场发射性能遭到破坏的现象 ,对应于图 3 中的 e , f 状态 ,在 e 状态时单壁碳纳米管逸出

功变大,从图 4 看到得到同样大小场发射电流的电压开始升高,到 f 时则出现急剧增大,再升高温度,发现单壁碳纳米管塌缩,场发射图像消失.在加热除气温度高于 1200°C 时,几乎对我们实验中的所有样品都观察到类似现象.显然这一温度远低于碳的熔点,我们认为这是在高温下单壁碳纳米管管束中原来比较突出的尖部遭到破坏,使发射区域场强变小,电流下降,另外,碳纳米管的结构也可能向碳的其他同素异形体结构转化^[15,16],进一步升高温度,整个管束就塌缩变形了.

4 结 论

对单壁碳纳米管微束在加热除气过程中场发射电压电流的变化作了测量和分析,观测到单壁碳纳米管逸出功随除气温度上升从大变小,在 1000°C 除气后的清洁状态具有最小逸出功,同时观察到具有明暗反差细致结构的场发射图像.继续升高温度,单壁碳纳米管场发射能力受到破坏,当温度高于 1200°C 时,单壁碳纳米管发生塌缩,图像消失.

- [1] S. Iijima, *Nature*, **358**(1991), 56.
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- [3] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature*, **381**(1996), 678.
- [4] W. A. de Heer, A. Châtelain, D. Ugarte, *Science*, **270**(1995), 1179.
- [5] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tománek, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science*, **269**(1995), 1550.
- [6] J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stöckli, W. A. de Heer, L. Forró, A. Châtelain, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(1998), 918.
- [7] Yu. V. Gulyaev, L. A. Chernozatonskil, Z. Ja. Kosakovskaja, N. I. Sinitsyn, G. V. Torgashov, Yu F. Zakharchenko, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B13**(1995), 435.
- [8] Q. H. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, A. R. Krauss, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997), 3308.
- [9] M. J. Fransen, T. L. V. Rooy, P. Kruit, *Appl. Surf. Sci.*, **146**(1999), 312.
- [10] Y. Saito, K. Hamaguchi, K. Hata, K. Tohji, A. Kasuya, Y. Nishimura, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, *Ultramicroscopy*, **73**(1998), 1.
- [11] D. Lovall, M. Buss, E. Grangnard, R. P. Andres, R. Reifenberger, *Phys. Rev.*, **B61**(2000), 5683.
- [12] K. A. Dean, B. R. Chalamala, *J. Appl. Phys.*, **85**(1999), 3832.
- [13] K. A. Dean, P. V. Allmen, B. R. Chalamala, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B17**(1999), 1959.
- [14] Zujin Shi, Yongfu Lian, Xihuang Zou, Zhennan Gu, Yaogang Zhang, S. Iijima, Lixia Zhou, Kwok To Yue, Shulin Zhang, *Carbon*, **37**(1999), 1449.
- [15] M. Zhang, D. W. He, Y. F. Xu *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 270 [in Chinese] 张 明、贺端威、许应凡等, *物理学报* **47**(1998), 270].
- [16] X. L. Li, W. M. Liu, Z. Q. Xue *et al.*, *Acta Physico-chimica Sinica*, **16**(2000), 772 [in Chinese] 李秀兰、刘惟敏、薛增泉等, *物理化学学报*, **16**(2000), 772].

A STUDY OF FIELD EMISSION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES USING FIELD EMISSION MICROSCOPY*

SUN JIAN-PING¹⁾ ZHANG ZHAO-XIANG¹⁾ HOU SHI-MIN¹⁾ ZHAO XING-YU¹⁾ SHI ZU-JIN²⁾

GU ZHEN-NAN²⁾ LIU WEL-MIN¹⁾ XUE ZENG-QUAN¹⁾

¹⁾*Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871, China*

²⁾*College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*

(Received 9 March 2001)

ABSTRACT

Using Field Emission Microscopy (FEM), the electron field emission from a bundle of single-walled carbon nanotubes (SWCNT 's) was studied under vacuum better than 4.0×10^{-7} Pa after being thermo-desorbed at different temperatures. Work function of the SWCNT 's decreases as the temperature of desorption goes up. After heat treatment at 1000°C , the SWCNT 's exhibits the lowest work function and their electron field emission pattern also shows a fine structure. As the temperature for thermo-desorption is raised further , the SWCNT 's field emission power deteriorates and finally collapse of SWCNT 's occurs.

Keywords : electron field emission , field emission microscopy , single-walled carbon nanotubes , work function

PACC : 7970 , 6116F , 7320D , 7330Y

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 69971003 , 69890221) and the Key Project for Science and Technology Research of Educational Ministry (Grant No. 00005).