

多壁碳纳米管阵列场发射研究*

宋教花 张耿民 张兆祥 孙明岩 薛增泉

(北京大学电子学系, 北京 100871)

(2004 年 3 月 9 日收到, 2004 年 3 月 30 日收到修改稿)

研究了 Ar 离子束轰击及温度对多壁碳纳米管阵列场发射性能的影响. 经 Ar 离子轰击 35 min 后, 发现阵列顶端的 Fe 催化剂颗粒明显减少, 弯曲的顶部被轰击掉, 使碳纳米管的场发射电流明显减小而场发射像无明显改变. 温度的增加引起碳纳米管的场发射电流也随之增加. 还研究了在透明阳极技术中涂在阳极的荧光粉对场发射电流的影响. 对同一碳纳米管阵列样品, 发现涂有荧光粉的透明阳极使测量到的场发射电流大幅度减小, 只是未涂荧光粉阳极电流的 1/30 左右. 直接用二氧化锡导电膜作阳极时, 测得样品的开启场强为 $1.0 \text{ V}/\mu\text{m}$. 沉积了荧光粉的二氧化锡导电膜作阳极时, 开启场强变为 $2.0 \text{ V}/\mu\text{m}$.

关键词: 多壁碳纳米管, 场发射

PACC: 7970, 7360T

1. 引言

自从碳纳米管被发现以来, 它具有高的长径比、优异的电学性能和化学稳定性, 决定了碳纳米管是一种很好的场发射体^[1-3], 因此无论是单壁碳纳米管^[4-6]还是多壁碳纳米管的场发射都成为人们研究的热点. 一般认为, 在外加电场的作用下, 电子很容易从碳纳米管的尖端发射出去. 对于杂乱分布的碳纳米管薄膜, 电子还可以从碳纳米管侧壁缺陷处发射^[7]; 对于垂直的碳纳米管阵列, 电子主要从碳纳米管的尖端逸出. 要实现在平面显示器方面的应用, 不仅要求有低的开启场强, 还应具有均匀且高密度的场发射像. 对于碳纳米管阵列, 在合适的密度下更容易实现这样的要求. 因此作为电子源, 碳纳米管阵列在场发射平面显示方面有着广阔的应用发展前景.

目前已经有关于用后处理方法^[8-11], 例如用氨气、氮气、氢气等气体的等离子体轰击碳纳米管, 以提高场发射性能的报道. 碳纳米管形态的改变将会影响其场发射性能. 另外, 碳纳米管的温度对其场发射性能也有影响. 目前很多研究场发射的文献中用的是涂有荧光粉的 ITO 或二氧化锡导电膜, 而荧光粉导电性一般是比较差的, 其电阻系数为 $10^{10} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, 这就有可能对场发射性能造成较大影响. 因

为若荧光屏导电性不够好, 电荷不能很好地导出, 有时则会聚集在屏上, 使其荷负电, 负电荷在屏表面附近形成的拒斥电场会抑制场发射电流. 已有文献直接利用未涂荧光粉的二氧化锡导电膜作透明阳极^[12], 但涂荧光粉与不涂荧光粉的阳极对场发射电流的影响尚未见报道.

本文研究了 Ar 离子束轰击处理对碳纳米管阵列场发射性能的影响. Ar 离子束轰击将改变碳纳米管阵列的物理结构及形貌, 还可以去掉碳纳米管顶端的催化剂颗粒从而改变场发射性能. 还研究了温度变化后碳纳米管阵列场发射性能的变化, 并用同样样品在相同条件下分别用涂荧光粉的阳极与未涂荧光粉的阳极测量了场发射电流.

2. 实验结果与讨论

2.1. Ar 离子束轰击对场发射性能的影响

多壁碳纳米管阵列是采用高温裂解方法制备的, 以酞菁铁 (FePc) 为原料, 石英管作反应器, 用体积比为 1:1 的 Ar/H₂ 混合气体作为载气, 基底为 Si 片. 具体的制备细节请参见文献 [13]. 用此方法制备出的多壁碳纳米管大面积紧密排列, 垂直于 Si 基底

* 国家自然科学基金(批准号 60231010, 60171025)资助的课题.

表面 ,定向性非常好.

Ar 离子束处理分两次进行 ,第一次轰击 10 min ,利用 x 射线光电子能谱(XPS)观测其成分变化 ,然后再轰击 25 min ,再用 XPS 观测样品成分变化.

图 1 和图 2 给出轰击前后碳纳米管阵列的透射

电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)像 .可以看出 ,处理后碳纳米管的顶端催化剂颗粒大大减少 .在处理以前 ,碳纳米管顶端是弯曲的 ,离子束处理以后碳纳米管的顶端部分被打掉 ,所以不再那么弯曲 ,同时顶端的大部分催化剂颗粒也被处理掉 .图

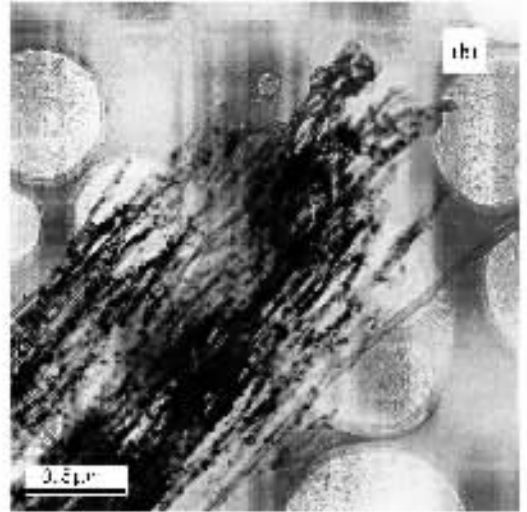
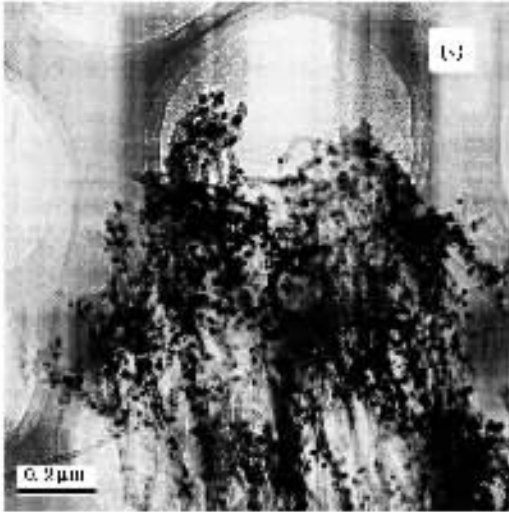


图 1 Ar 离子处理前后碳纳米管阵列的 TEM 像 (a)处理前 (b)处理后

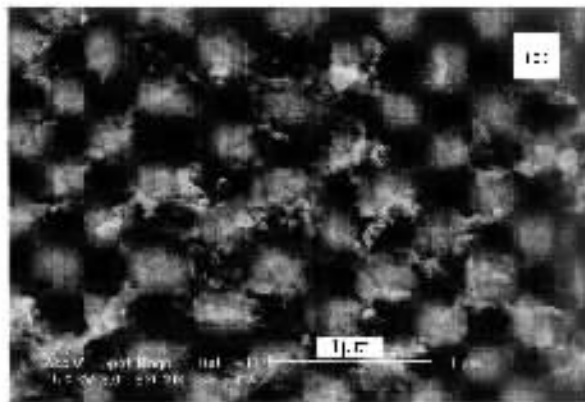
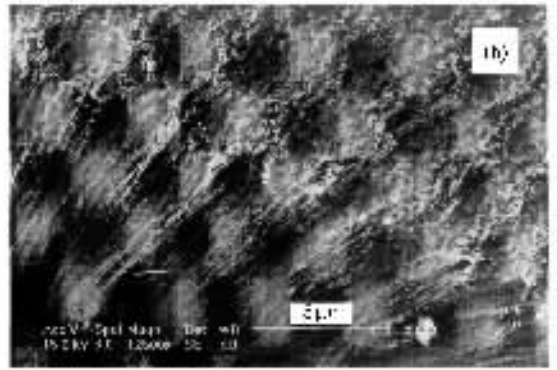
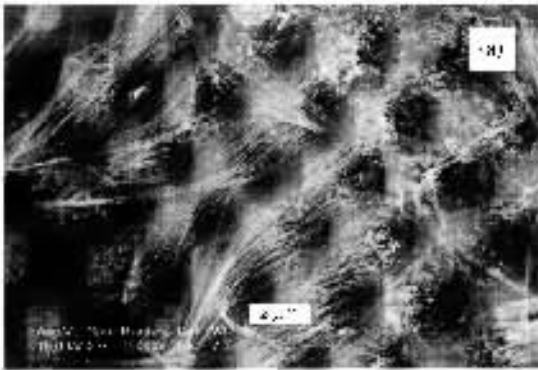


图 2 Ar 离子处理前后碳纳米管阵列的 SEM 像 (a)处理前 (b)处理后 (c)处理后的碳纳米管顶端

(c)是处理 35 min 后碳纳米管顶端的 SEM 像,由此可以看出,离子束的轰击使碳纳米管顶端形成了结节状的结构.图 3 给出 Fe 2p 能级的 XPS,其中曲线 a、曲线 b 分别是处理 10 和 35 min 后得到的能谱.从图 3 可以看出,Ar 离子处理 35 min 后,Fe 的含量明显减少,这充分说明碳纳米管表面的催化剂颗粒减少.因为碳纳米管侧壁存在催化剂颗粒,用 Ar 离子轰击的办法难以去除,所以图 3 曲线 b 对应的 Fe 元素应该主要是碳纳米管侧壁的铁颗粒.

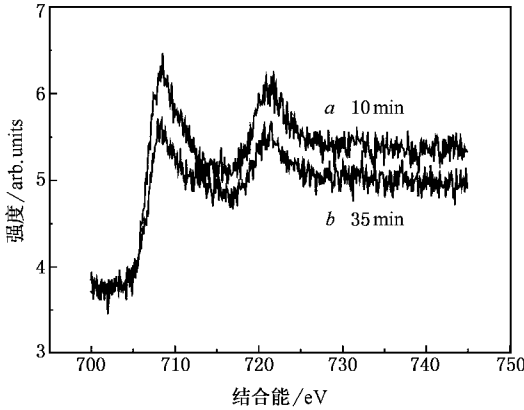


图 3 Fe 2p 的 XPS

为了比较 Ar 离子处理对场发射性能的影响,在金属超高真空系统中进行了场发射性能测试,真空度保持在 10^{-7} Pa. Si 基底上碳纳米管阵列的面积为 40 mm^2 ,粘在钼片上作为阴极,将涂有荧光粉的氧化锡透明导电膜作阳极,阴阳极间距为 0.8 mm.阴极上的负高压由一稳压电源提供.利用热子对阴极间接加热,用热电偶直接测量阴极温度.

实验发现,在用 Ar 离子处理以后,碳纳米管阵

列的场发射电流明显减小.图 4 给出 Ar 离子处理前后的 $I-V$ 曲线,其中插图为 FN 图.处理前后,碳纳米管阵列场发射的开启场强分别为 1.2 和 $2.0 \text{ V}/\mu\text{m}$.此处,开启场强定义为场发射电流密度达到 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时所对应的场强.在场强同为 $1.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,处理前后的场发射电流分别为 106 和 $2 \mu\text{A}$.实验观察了处理前后场发射点密度,发现场发射都是从样品周围开始,发射点密度也没有明显变化(图 5),这是由于屏蔽效应产生的结果.Ar 离子束轰击引起了碳纳米管表面形貌的改变,形成了很多结节,这应是一种物理作用引起表面形态的破坏.场发射电子应该是从结节的突起发射的,在场发射点分布没有太大变化的情况下,场发射电流大大降低,说明 Ar 离子轰击较长时间形成结节不利于电子的逸出.处理前碳纳米管顶端存在大量 Fe 颗粒,它的存在可能有利于场发射.

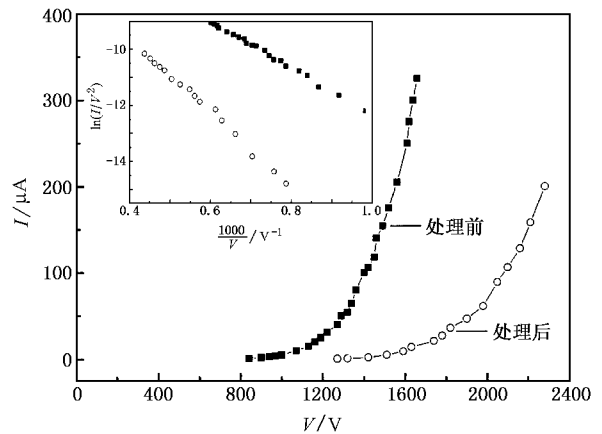


图 4 Ar 离子处理前后的 $I-V$ 曲线与 FN 曲线

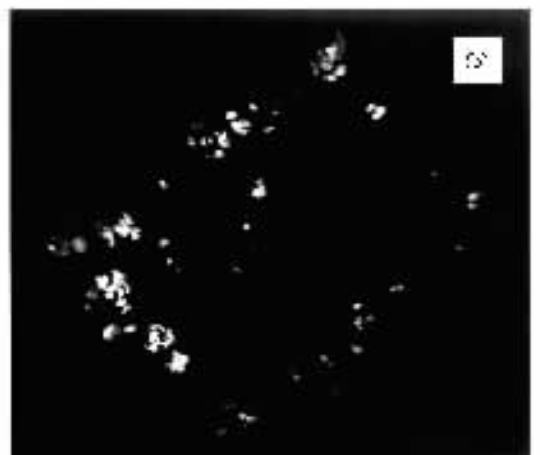
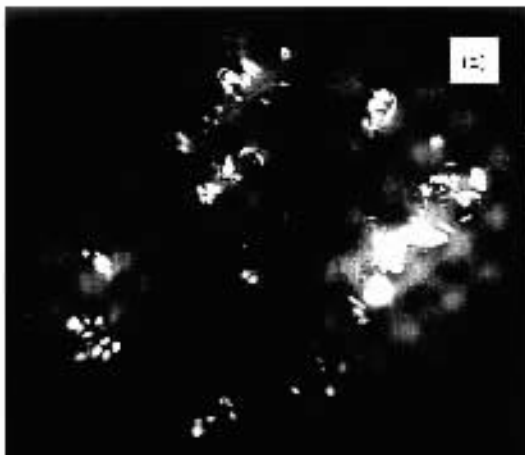


图 5 Ar 离子处理前后的场发射像 (a) 处理前 (b) 处理后

2.2. 温度对场发射性能的影响

将样品加热到 480℃ 保持 10 min, 然后分别测量了在 2.7 2.5 2.3 和 2.1 V/μm 固定场强下温度引起场发射电流的变化. 实验过程是先加热到需要的温度, 然后停止加热, 在自然降温的过程中测量温度与电流. 图 6 给出固定场强下场发射电流随温度的变化曲线, 曲线 1、曲线 2、曲线 3 和曲线 4 分别为 2.7, 2.5 2.3 和 2.1 V/μm 场强条件. 从图 6 可以看出, 随着温度的上升电流单调增加. 在场强为 2.7 V/μm 时, 温度从 60℃ 升至 340℃, 电流从 110 μA 变到 200 μA, 升高了 80%. 较小场强下, 如 2.3 和 2.1 V/μm 时, 电流随温度升高变化得更快, 温度从 60℃ 到 450℃, 电流分别变化了 300% 和 400%. 图 6 中曲线 5 是阳极未涂荧光粉时得到的电流随温度的变化情况, 在 1.6 V/μm 场强下, 温度从 90℃ 升至 420℃, 电流从 66 μA 升高到 200 μA. Chen 等^[14]也对多壁碳纳米管的场发射性能进行了研究, 同样发现场发射电流随温度的升高而迅速增长. 场发射特性与电场和温度有着较复杂的关系, 当电场与温度同时对样品发生作用时, 并不能简单地利用 FN 模型和热发射模型来解释, 甚至不能用热场发射理论来简单描述. 因为根据热场发射理论^[15], 在 1000 K 时, 温度的影响仅达 50%, 而本文在较低温度下就得到了场发射电流的较大变化.

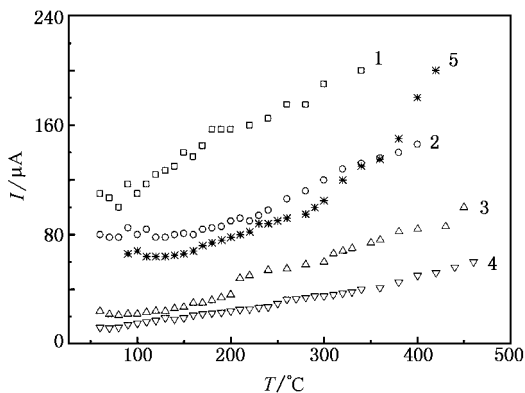


图 6 固定场强条件下场发射电流随温度的变化曲线

2.3. 荧光粉对场发射电流的影响

实验所用荧光粉采用干法涂复, 其大致过程是: 将混有 10% 磷酸的甲醇溶液均匀涂复在导电膜上, 使溶液在导电膜上均匀分布, 然后用橡皮球将荧光粉通过玻璃弯管喷涂到导电膜上, 达到要求的厚度就停止喷粉.

图 7 给出了场发射 $I-V$ 曲线, 其中插图为 FN 图. 图 7 中曲线 1、曲线 2 分别是用未涂荧光粉与涂有荧光粉的二氧化锡导电膜作阳极测得的场发射曲线. 用涂了荧光粉的导电膜作阳极, 测得的发射电流大大降低, 而未涂荧光粉阳极测得的场发射电流是涂有荧光粉的阳极测得电流的 30 多倍. 未涂复荧光粉时的开启场强仅为 1.0 V/μm, 而涂复荧光粉后开启场强变为 2.0 V/μm. 两条曲线的斜率基本相同, 从 FN 公式我们可以推出相同电压下, 涂复荧光粉前后测得的电流之比,

$$\frac{I_1}{I_2} = \exp\left[\left(A_1 - A_2\right) + \frac{1000\left(B_1 - B_2\right)}{V}\right],$$

其中 $A_1 - A_2$ 和 $B_1 - B_2$ 分别为两条 FN 曲线的截距和斜率之差. 电流之比随电压的变化见图 8. 由于两条 FN 曲线的斜率基本相同, $B_1 - B_2$ 的值非常小, 所以电流之比随 V 的变化很小, 接近常数.

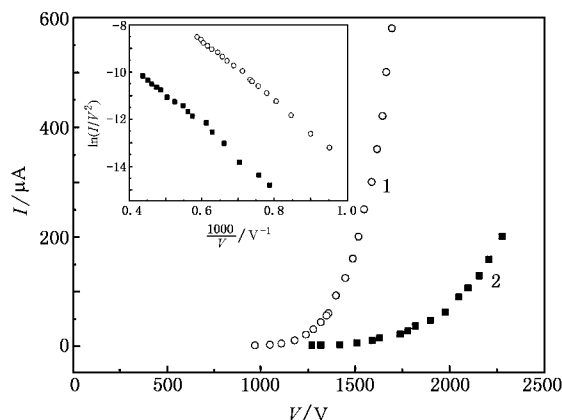


图 7 阳极无荧光粉和有荧光粉时的场发射 $I-V$ 曲线

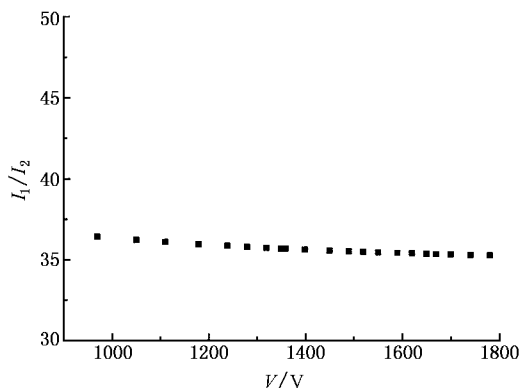


图 8 阳极有荧光粉与无荧光粉的电流之比随电压的变化

我们观察了上述两种阳极产生的场发射像. 发现涂有荧光粉的阳极在场强约 1.05 V/μm, 电流约为 1 nA 时开始出现第一个发射点, 而未涂荧光粉的二

氧化锡导电膜在场强约 $0.85 \text{ V}/\mu\text{m}$, 电流 500 nA 时开始出现第一个发射点. 在相同场强下, 无荧光粉的二氧化锡导电膜的发射点比有荧光粉时稍多, 但发光亮度要比有荧光粉时弱很多, 在发光亮度这一点上不易达到显示器对亮度的要求, 但二氧化锡膜产生的场发射像相对具有更高的分辨率, 二者各有利弊. 如果有导电荧光粉将非常有利于显示器的应用. 用同一个阴极观察了未涂荧光粉的二氧化锡导

电膜和 ITO 导电膜的场发射特性, 测得的 $I-V$ 曲线大致相似, 开启场强分别为 1.0 和 $1.2 \text{ V}/\mu\text{m}$, 其场发射像显著不同, 如图 9 所示. 用 ITO 膜做阳极的发光亮度很弱, 并且很难分辨一个个的发射点. 所以, 直接用 ITO 膜做阳极观察场发射像是不合适的.

上述实验结果充分说明, 涂有荧光粉的透明阳极表面由于荷电而引起场发射电流大大降低, 而目前很多文献对阴极场发射性能的测量研究是用涂

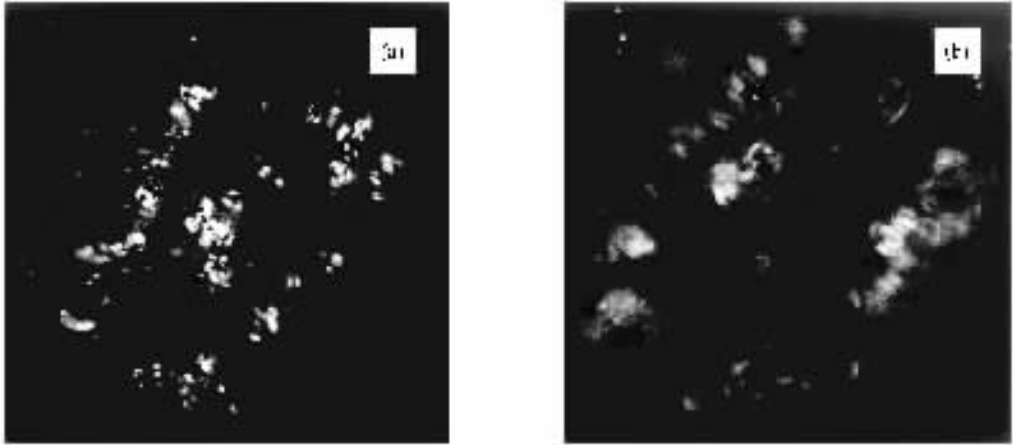


图 9 无荧光粉的二氧化锡膜 (a) 和 ITO 膜 (b) 作阳极时的场发射像

复有荧光粉的导电膜 (二氧化锡或 ITO) 进行的, 这样测得的场发射电流远远小于实际的场发射电流, 这对样品的性能研究是不利的. 虽然导电膜也会使得场发射电流稍有降低, 由于二氧化锡导电膜电阻较小, 直接用二氧化锡导电膜做阳极对阴极的 $I-V$ 特性影响不会太大. 但最好的办法应该是用金属片作阳极, 当研究场发射点分布时采用荧光屏进行观察.

3. 结 论

通过研究 Ar 离子束轰击及温度对碳纳米管阵

列场发射性能的影响, 发现 Ar 离子轰击 35 min 后, 阵列顶端的 Fe 催化剂颗粒明显减少, 弯曲的顶部被轰击掉, 碳纳米管的场发射电流明显减小, 而场发射点密度无明显改变. 温度升高则引起碳纳米管的场发射电流大大增加. 另外还发现, 对同一碳纳米管阵列样品, 涂有荧光粉的透明阳极使场发射电流大幅度减小, 只是未涂荧光粉阳极电流的 $1/30$ 左右. 对于场发射像的观测, 荧光屏具有较高的发光强度, 分辨率较二氧化锡膜低, 实验表明 ITO 膜不适合用作场发射点分布的观测.

- [1] de Heer W A, Châtelain A, Ugarte D 1995 *Science* **270** 1179
 [2] Bonard J M, Salvetat J P, Stöckli T *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 918
 [3] Kim J M, Choi W B, Lee N S *et al* 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 1184
 [4] Sun J P, Zhang Z X, Hou S M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1805 (in Chinese) [孙建平、张兆祥、侯士敏等 2001 物理学报 **50** 1805]

- [5] Zhang Z X, Hou S M, Zhao X Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 434 (in Chinese) [张兆祥、侯士敏、赵兴钰等 2002 物理学报 **51** 434]
 [6] Zhang Z X, Zhang G M, Hou S M *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1282 (in Chinese) [张兆祥、张耿民、侯士敏等 2003 物理学报 **52** 1282]
 [7] Chen Y, Shaw D T, Guo L P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2469
 [8] Zhang J H, Feng T, Yu W D *et al* 2004 *Diamond Relat. Mater.*

- 13 54
- [9] Kwo J L , Yokoyama M , Wang W C *et al* 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 1270
- [10] Zhi C Y , Bai X D , Wang E G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1690
- [11] Kung S L , Hwang K C , Lin I N 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4819
- [12] Latham R V , Bayliss K H , Cox B M 1986 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **19** 219
- [13] Song J H , Sun M Y , Chen Q *et al* 2003 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **36** 1
- [14] Chen Y C , Cheng H F , Hsieh Y S *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 7739
- [15] Xue Z Q , Wu Q D 1993 *Electron Emission and Electron Energy Spectra* (Beijing : Peking University Press) pp71—75 (in Chinese)
- [薛增泉、吴全德 1993 电子发射与电子能谱 (北京 北京大学出版社 第 71—75 页)

A study of field emission of an array of multi-walled carbon nanotubes^{*}

Song Jiao-Hua Zhang Geng-Min Zhang Zhao-Xiang Sun Ming-Yan Xue Zeng-Quan

(Department of Electronics , Peking University , Beijing 100871 , China)

(Received 9 March 2004 ; revised manuscript received 30 March 2004)

Abstract

Arrays of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) were bombarded with argon ions and studied with transmission electron microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy. Our preliminary results show that after 35 min ion bombardment , most of the MWCNT curls and the iron catalyst particles residing at the top end of the tube were knocked out. Although no obvious change in its emission images is observed , its field emission current considerably decreases. During spontaneous cooling down from an elevated temperature (480 °C) , its emission current decreases sharply. Interesting finding is that the coating of phosphor powder on the tin-oxide-coated glass anode significantly affects the emission current measurement. For example , the phosphor coating reduces the measured current by over 30 times and increases the turn-on field from 1.0 to 2.0 V/ μm .

Keywords : multi-walled carbon nanotubes , field emission

PACC : 7970 , 7360T

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60231010 , 60171025).