

# 不同氮源制备 $CN_x$ 纳米管薄膜及其 低场致电子发射性能\*

丁 佩<sup>1)†</sup> 晁明举<sup>2)</sup> 梁二军<sup>2)</sup> 郭新勇<sup>3)</sup>

1) 郑州航空工业管理学院应用科学系, 郑州 450015)

2) 郑州大学物理工程学院, 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

3) 河南大学特种功能材料实验室, 开封 475001)

(2005 年 2 月 4 日收到, 2005 年 7 月 19 日收到修改稿)

采用高温热解法, 分别以氯化铵 ( $NH_4Cl$ ) 和乙二胺 ( $C_2H_8N_2$ ) 为氮源在洁净的硅片上沉积生长  $CN_x$  纳米管薄膜. 利用扫描电子显微镜、高分辨率透射电子显微镜和拉曼光谱对  $CN_x$  纳米管进行形貌观察和表征. 结果显示不同氮源制备出的  $CN_x$  纳米管薄膜的洁净度、有序度以及纳米管的结构明显不同. 热解乙二胺 ( $C_2H_8N_2$ ) 二茂铁 ( $C_{10}H_{10}Fe$ ) 制备出的结晶度较低的“竹节状”结构  $CN_x$  纳米管平行基底表面有序生长, 而且低场致电子发射性能优越, 开启电场  $1.0 V/\mu m$ , 外加电场达到  $2.89 V/\mu m$  时发射电流密度为  $860 \mu A/cm^2$ .

关键词:  $CN_x$  纳米管, 高温热解, “竹节状”结构, 场致发射

PACC: 8120V, 6116D, 7830, 7970

## 1. 引 言

碳纳米管具有的纳米级发射尖端、大长径比、高强度、高韧性、良好的热稳定性和导电性等特点使其成为理想的场致发射材料, 引起人们的广泛关注<sup>[1-5]</sup>. 但理论和实验研究发现, 与纯的碳纳米管相比,  $CN_x$  纳米管的电学性能更优越, 不但导电性得到增强, 而且表现出的金属性与直径和螺旋性无关<sup>[6-8]</sup>. 其电学性能主要取决于组分, 便于控制. 对定向生长的  $CN_x$  纳米管的场发射研究表明,  $CN_x$  纳米管在用作场发射器件方面比碳纳米管更优越<sup>[8-16]</sup>. 这使得在具有特定电学性能的材料研究方面,  $CN_x$  纳米管的应用前景比碳纳米管更加诱人.

目前关于  $CN_x$  纳米管的制备及场发射性能研究的报道<sup>[8-16]</sup> 还很有限. 用于场发射研究的  $CN_x$  纳米管薄膜的制备方法主要是微波等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)<sup>[9-13]</sup> 和高温热解法<sup>[8, 14, 15, 17]</sup>. 氮源有氨气、氮气、三聚氰胺等. 与 PECVD 方法相比, 高温热解法设备要求不高, 工艺简单. 已发表的有关  $CN_x$  纳米管场致发射性能研究的文章多集中在垂直

基底生长的  $CN_x$  纳米管上<sup>[9-15]</sup>. 近期 Che 等<sup>[16]</sup> 研究了平行基底表面生长的“蜂窝状” $CN_x$  纳米管薄膜和垂直基底定向生长的  $CN_x$  纳米管薄膜的场致电子发射性能, 比较了  $CN_x$  纳米管顶端和管壁的电子发射. 提出  $CN_x$  纳米管管壁发射电子更占优势. 为了进一步研究  $CN_x$  纳米管的场致电子发射性能, 获得性能更优越的发射阴极, 制备出平行基底表面有序生长的  $CN_x$  纳米管是关键. 我们采用工艺简单的高温热解法, 分别以氯化铵和乙二胺 ( $C_2H_8N_2$ ) 为氮源在洁净的硅片上沉积生长  $CN_x$  纳米管薄膜, 其中热解乙二胺/二茂铁制备出了平行基底表面有序生长的“竹节状”结构  $CN_x$  纳米管. 本文还对不同氮源下生成的  $CN_x$  纳米管薄膜进行了低场致电子发射性能研究.

## 2. 实验方法

$CN_x$  纳米管薄膜的制备在石英管式炉中进行. 预先将经过乙醇浸泡并经丙酮超声清洗过的 p 型硅片 (111) 放在控温炉内石英管反应区的中后部, 具体实验装置见文献 [18]. 升温过程通氮气 (120

\* 河南省高校创新人才基金 (批准号: 1999-125) 和郑州航空工业管理学院青年科研基金 (批准号: JQ01G019) 资助的课题.

† E-mail: peiding76@163.com

ml/min) 达到预定温度后,含有碳源和氮源的前驱液在氮气和氢气(流量比为 120:40)带动下均匀(约 0.3 ml/min)流向石英管内发生热解生成碳氮原子团簇,在催化剂作用下,在硅片表面沉积生长  $CN_x$  纳米管.反应进行 10 min,反应结束后在氮气保护下降至室温,将覆盖有  $CN_x$  纳米管薄膜的硅片取出,用于扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)观察和低场致电子发射性能测试.

选用氯化铵提供氮源,温度升至 860 °C 时,1 g 二茂铁溶于 15 ml 二甲苯制成的前驱液在氯化铵加热释放出的氨气以及载气带动下进入石英管,二茂铁热解出的铁离子和放在石英管中部的钴粉作为催化剂.当选用乙二胺时,将 0.5 g 二茂铁溶于 15 ml 乙二胺制成前驱液,为  $CN_x$  纳米管生长提供氮源和碳源,同样是二茂铁热解还原出的铁离子和放在石英管中部的钴粉作为催化剂,反应温度为 980 °C.

用配有能量色散 x 射线谱(EDX)仪的 JSM-5600LV 型 SEM 和 JEM2010 型 TEM 对样品进行形貌观察.用 RENISHAW RM2000 型显微拉曼光谱

仪进行拉曼光谱测试,所用激光波长为 532 nm,到达样品的功率约为 1 mW,拉曼光谱的各项参数由实验结果经洛伦兹线性拟合得到. $CN_x$  纳米管薄膜的场致电子发射性能测试采用二极管结构.测量时,真空度达到  $5.0 \times 10^5$  Pa,待测样品作为阴极,用透明导电玻璃(ITO)作为阳极收集发射的电子.阴极与阳极间的绝缘隔离层为厚度 370  $\mu\text{m}$  的云母片.用直流电源驱动,连续改变阴极与阳极间的电压,用微安表记录发射电流,测试电压-电流特性曲线.

### 3. 实验结果及讨论

图 1 为用于发射阴极的  $CN_x$  纳米管薄膜的 SEM 照片.由图 1(a)可见,以氯化铵作氮源时,热解二茂铁/二甲苯溶液制备出的  $CN_x$  纳米管呈弯曲状,杂乱无序地分布在基底上,同时伴随有大量的无定型碳类物质生成.由图 1(b)可以看出,以乙二胺为氮源制备时, $CN_x$  纳米管大量生成,“平躺”在硅基底上,呈现一定的方向性和有序性,样品表面比较纯净.

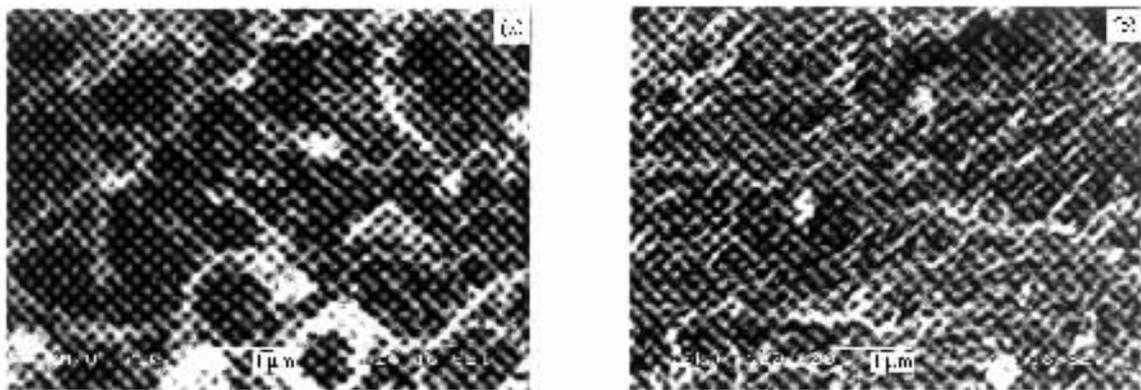


图 1 氯化铵(a)或乙二胺(b)为氮源制备的  $CN_x$  纳米管薄膜的 SEM 图像

把从硅片上剥离的  $CN_x$  纳米管做 TEM 观察.由图 2 可见,氯化铵提供氮源制备出的  $CN_x$  纳米管管壁较厚,管子中空部位呈现“锥形嵌套”形貌特征,而以乙二胺为氮源得到的  $CN_x$  纳米管表现为“竹节状”结构,管壁较薄.高分辨率 TEM 观察发现,“竹节状”结构  $CN_x$  纳米管管体存在许多弯曲分子面,这些弯曲分子面造成管壁存在大量石墨层开口端<sup>[14,15]</sup>.这种结构的差异应该是由含氮量不同引起的.氮原子进入石墨状结构有利于氮杂化的五边形结构形成,含氮量越高弯曲分子面越容易产生, $CN_x$  纳米管的“竹节状”结构就会越明显<sup>[19-21]</sup>.我们

用 EDX 对这两种样品进行成分分析和比较,测试结果显示“竹节状”结构  $CN_x$  纳米管的平均含氮量(19.6 at%)普遍高于“锥形嵌套”结构的  $CN_x$  纳米管( $< 10.0$  at%).经分析认为,在制备过程中乙二胺/二茂铁(15 ml/0.5 g)前驱液中氮原子与碳原子的原子数比达到 0.9436,这不但提供了充足的氮源,而且预先存在的 C—N 键也会对  $CN_x$  纳米管的催化生长起到促进作用.热解氯化铵释放出的氨气在反应过程中提供的氮源相对有限,在氨气环境下热解富含碳的二茂铁/二甲苯有机溶剂不利于纳米管生长过程中氮原子的掺入,碳源浓度相对较高反而会造

成分解出的碳不能被有效利用,导致无定型碳类物

质的大量生成.

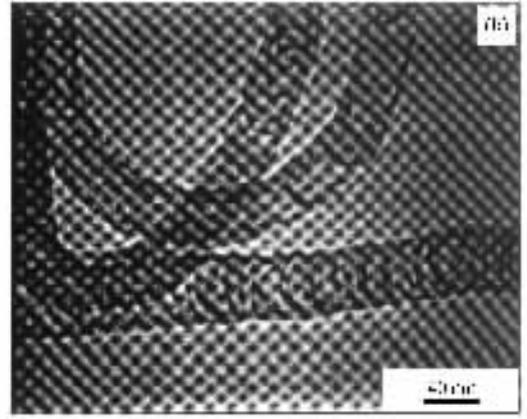
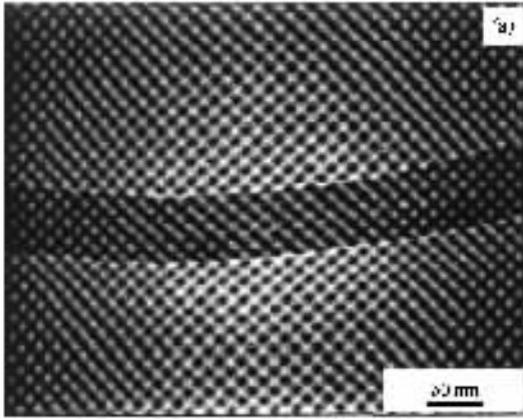


图2 氯化铵(a)或乙二胺(b)为氮源制备的CN<sub>x</sub>纳米管的TEM图像

图3为不同氮源制备的CN<sub>x</sub>纳米管的拉曼光谱. D带和G带的相对强度( $I_D/I_G$ )是样品无序程度或缺陷密集度的反映<sup>[22]</sup>. 对图3中的拉曼峰进行洛伦兹线性拟合,可得到D带和G带的各项参数,其中乙二胺为氮源制备的CN<sub>x</sub>纳米管 $I_D/I_G = 0.6505$ (如图3中曲线b所示),大于氯化铵为氮源时的 $I_D/I_G = 0.5480$ (如图3中曲线a所示),说明前者的无序程度或缺陷密集度较高,结晶有序程度较低. 拉曼光谱信息在一定程度上可以反映含氮量不同所造成的CN<sub>x</sub>纳米管结晶程度的变化. 较高的含氮量有利于氮杂化的五边形结构形成,使CN<sub>x</sub>纳米管中弯曲分子面更密集,晶粒尺寸减小,纳米管的结晶有序程度降低<sup>[9-21]</sup>. 拉曼光谱表征与EDX测试结果一致. 另外,从两者的拉曼光谱还观察到乙二胺为氮源制备的“竹节状”结构CN<sub>x</sub>纳米管G带位置相对偏

移,这与石墨层结构中出现氮会使拉曼峰向高波数移动相一致<sup>[19,23]</sup>.

分别对氯化铵和乙二胺为氮源制备出的CN<sub>x</sub>纳米管薄膜进行低场致电子发射性能测试. 以氯化铵为氮源860℃制备出的“锥形嵌套”结构的CN<sub>x</sub>纳米管的场致发射结果如图4中曲线a所示,开启电场 $E$ 为 $2.24 \text{ V}/\mu\text{m}$ (场发射电流密度 $J$ 达到 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时所需要的电场强度),外加电场 $3.20 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时发射电流密度为 $290 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . 以乙二胺为氮源,980℃制备出的“竹节状”结构CN<sub>x</sub>纳米管的场致发射结果如图4中曲线b所示,开启电场 $1.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ ,外加电场达到 $2.89 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时可观察到 $860 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的发射电流密度. 图4中的内插图为对应的F-N曲线,该曲线呈现 $\ln(J/E^2)$ 与 $(1/E)$ 的线性关系,符合场发射的隧道效应机制,可以判断为冷阴极

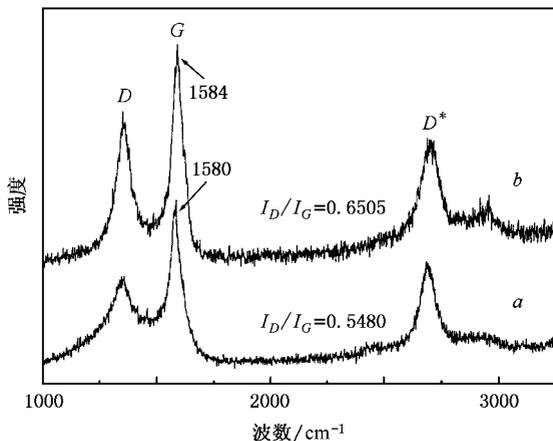


图3 氯化铵(曲线a)或乙二胺(曲线b)为氮源制备的CN<sub>x</sub>纳米管的拉曼光谱

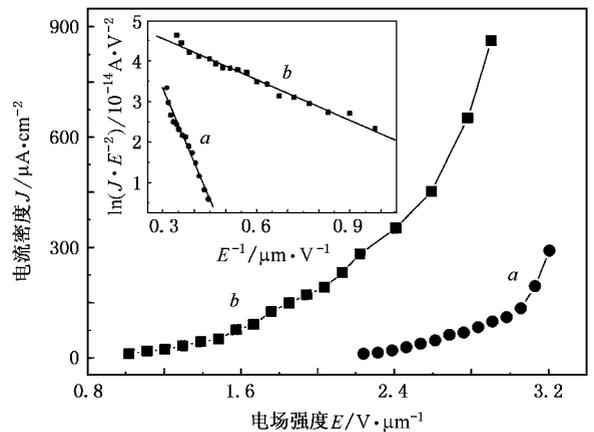


图4 氯化铵(曲线a)或乙二胺(曲线b)为氮源制备的CN<sub>x</sub>纳米管薄膜的低场致发射J-E曲线. 内插图为F-N曲线

电子发射. 假设两次发射样品功函数为  $4.3 \text{ eV}^{[10]}$ , 由拟合 F-N 曲线的斜率  $-6.83 \times 10^3 \frac{\Phi^{3/2}}{\beta}$  ( $J$  的单位为  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $E$  的单位为  $\text{V}/\mu\text{m}$ ), 可以估算出“锥形嵌套”结构的  $CN_x$  纳米管薄膜的场增强因子  $\beta_1 = 3321$ , “竹节状”结构的  $CN_x$  纳米管薄膜的场增强因子  $\beta_2 = 18076$ , 如此大的场增强因子应该是后者具有较低开启电场的主要原因.

“竹节状”结构的  $CN_x$  纳米管薄膜的场致电子发射性能比“锥形嵌套”结构的  $CN_x$  纳米管薄膜优越. 分析其原因, 除了乙二胺为氮源制备的  $CN_x$  纳米管薄膜洁净度好、纳米管含量高外, 不同氮源下生成的  $CN_x$  纳米管的含氮量和形貌结构不同, 应该是它们的场致电子发射性能存在明显差异的主要原因. 氮原子的掺入能够有效改善纳米管的电学性能, 氮是 V 族元素, 在  $CN_x$  纳米管中作为施主并在禁带中引入施主能级, 氮原子在碳纳米管中电离时能够施放电子而产生导电电子, 在相同外电场作用下会产生更大的电子发射密度. “竹节状” $CN_x$  纳米管含氮量相对较高, 纳米管表面存在密集的石墨层开口端, 这种布满“褶皱”的管壁结构对电场的增强和表面势垒的降低影响显著, 电子不但从纳米管顶端发

射, 更容易从管壁表面逸出<sup>[16]</sup>. 氯化铵为氮源制备出的“锥形嵌套”结构  $CN_x$  纳米管管壁较厚, 被石墨层所包裹, 阻碍了电子从管壁表面发射.

## 4. 结 论

采用高温热解法, 分别以氯化铵和乙二胺为氮源在洁净的硅片上沉积生长  $CN_x$  纳米管, SEM 和 TEM 观察结果显示, 不但不同氮源制备  $CN_x$  纳米管薄膜的洁净度和有序度不同, 而且  $CN_x$  纳米管的形态结构也明显不同. 氯化铵为氮源制备的  $CN_x$  纳米管呈现“锥形嵌套”结构, 管壁较厚, 易弯曲且无序生长, 伴随有无定型碳类物质生成. 热解乙二胺/二茂铁制备出的  $CN_x$  纳米管非常纯净, 具备“竹节状”结构, 平行基底表面沿一定方向生长. 拉曼光谱分析进一步证实“竹节状”结构  $CN_x$  纳米管结晶有序程度较低. 对两种  $CN_x$  纳米管薄膜进行低场致发射性能测试, 乙二胺提供氮源制备的  $CN_x$  纳米管薄膜场致发射性能较优越, 开启电场  $1.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 外加电场达到  $2.89 \text{ V}/\mu\text{m}$  时可观察到  $860 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的发射电流密度, 并分析了原因.

[1] Fan S S, Chapling M G, Franking N R *et al* 1999 *Science* **283** 512  
 [2] Suh J S, Jeong K S, Lee J S *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2392  
 [3] Baughman R, Zakhidov A A, de Heer W A 2002 *Science* **297** 788  
 [4] Kaatz F H, Siegal M P, Overmyer D L *et al* 2003 *Mater. Sci. Engin. C* **23** 141  
 [5] Zhou Z P, Ci L J, Chen X H *et al* 2003 *Carbon* **41** 337  
 [6] Migamoto Y, Cohen M L, Louie S G 1997 *Solid State Commun.* **102** 605  
 [7] Sen R, Satishkumar B C, Govindaraj A *et al* 1998 *Chem. Phys. Lett.* **287** 671  
 [8] Golberg D, Dorozhkin P S, Bando Y *et al* 2003 *Appl. Phys. A* **76** 499  
 [9] Ma X C, Wang E G, Zhou W Z *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3105  
 [10] Zhong D Y, Liu S, Zhang G Y *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5939  
 [11] Zhang G Y, Ma X C, Zhong D Y *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 9324  
 [12] Wang X B, Liu Y Q, Zhu D B *et al* 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 2186  
 [13] Zhang L, Ma H Z, Yao N *et al* 2003 *J. Optoelect. Laser* **14** 779 (in Chinese) [张 兰、马会中、姚 宁等 2003 光电子·激光 **14** 779]

[14] Ding P, Liang E J, Chao M J *et al* 2005 *Physica E* **25** 654  
 [15] Ding P, Chao M J, Liang E J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2786 (in Chinese) [丁 佩、晁明举、梁二军等 2004 物理学报 **53** 2786]  
 [16] Che R C, Peng L M, Wang M S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4753  
 [17] Ding P, Guo X Y, Zhang J W *et al* 2005 *J. Inorg. Mater.* **20** 447 (in Chinese) [丁 佩、郭新勇、张经纬等 2005 无机材料学报 **20** 447]  
 [18] Liang E J, Zhang H R, Liu Y Z *et al* 2001 *Chin. J. Light Scatt.* **13** 205 (in Chinese) [梁二军、张红瑞、刘一真等 2001 光散射学报 **13** 205]  
 [19] Ding P, Liang E J, Zhang H R *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 237 (in Chinese) [丁 佩、梁二军、张红瑞等 2003 物理学报 **52** 237]  
 [20] Liang E J, Ding P, Zhang H R *et al* 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 69  
 [21] Ding P, Liang E J, Zhang H R *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1546 (in Chinese) [丁 佩、梁二军、张红瑞等 2004 物理学报 **53** 1546]  
 [22] Kawashima Y, Katagiri G 1995 *Phys. Rev. B* **52** 10053  
 [23] Kaufman J H, Metin S, Saperstein D D 1989 *Phys. Rev. B* **39** 13053

# Fabrication of $CN_x$ nanotubes films using different nitrogen sources and their low field emission properties<sup>\*</sup>

Ding Pei<sup>1,2,†</sup> Chao Ming-Ju<sup>2)</sup> Liang Er-Jun<sup>2)</sup> Guo Xin-Yong<sup>3)</sup>

1 *Department of Applied Science, Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China*

2 *Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education, School of Physical Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*

3 *Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, China*

( Received 4 February 2005 ; revised manuscript received 19 July 2005 )

## Abstract

The  $CN_x$  nanotube films have been fabricated on Si substrates by thermal decomposition when  $NH_4Cl$  and  $C_2H_8N_2$  were used as nitrogen sources. The scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and Raman spectroscopy were used to characterize the  $CN_x$  nanotubes. It is found that not only the degrees of purity and ordering, but also the morphology of the  $CN_x$  nanotubes are quite different when different nitrogen sources are used. The  $CN_x$  nanotubes fabricated by pyrolyzing  $C_2H_8N_2/C_{10}H_{10}Fe$  have "bamboo-like" structure and lower crystallinity, and grow horizontally in good order on silicon substrates. Low field emission measurement gives a turn-on field of  $1.0 V/\mu m$  and  $860 \mu A/cm^2$  current density at  $2.89 V/\mu m$ .

**Keywords :**  $CN_x$  nanotubes, thermal decomposition, "bamboo-like" structure, field emission

**PACC :** 8120V, 6116D, 7830, 7970

<sup>\*</sup> Project supported by the Foundation of University Pioneer-Talents of Henan Province, China ( Grant No. 1999-125 ) and the Young Science Foundation of Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, China ( Grant No. Q01G019 ).

<sup>†</sup> E-mail : peiding76@163.com