

碳、碳氮和硼碳氮纳米管场发射性能的比较研究*

李 强¹⁾ 梁二军^{1) 2)}

1) 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)

2) 东华大学应用物理系, 上海 200051)

(2004 年 11 月 11 日收到, 2005 年 7 月 8 日收到修改稿)

采用高温热解法在 860 °C 分别制备出了碳、碳氮和硼碳氮纳米管, 提纯后利用丝网印刷工艺分别将它们制备成薄膜, 并测试了它们的场发射性能. 结果表明, 碳纳米管、碳氮纳米管和硼碳氮纳米管薄膜的开启电场分别为 2.22, 1.1 和 4.4 V/ μm , 当电场增加到 5.7 V/ μm 时, 它们的电流密度分别达到 1400, 3000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和小于 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. 碳和碳氮纳米管薄膜的场增强因子分别为 10062 和 11521. 可见, 碳氮纳米管的场发射性能优于碳纳米管, 而硼碳氮纳米管的场发射性能比前两者要差. 解释了这三种纳米管场发射性能差别的原因.

关键词: 碳纳米管, 碳氮纳米管, 硼碳氮纳米管, 场发射

PACC: 8120V, 7970, 6116D, 7830

1. 引 言

自 1991 年 Iijima 发现碳纳米管以来^[1], 人们对其性能的研究从未停止过. 90 年代后期以来, 场致发射材料研究的热点集中到碳纳米管材料. 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, 使得碳纳米管成为更理想的场致发射材料^[2], 有望在冷发射电子枪、平板显示器等众多领域中获得应用并显示出广阔的前景. 目前有关碳纳米管的场发射性能的研究可参见文献 3—11].

碳纳米管的电学性能与其螺旋性、形貌、层数、直径及缺陷有关, 而这些因素在制备过程中很难控制. 通过硼或氮的掺杂是控制碳质纳米管电学性能的有效方法, 掺杂后碳纳米管的电学性能主要取决于其组分. 理论研究预测, 掺杂氮的碳纳米管表现为金属性, 导电性增强且与其螺旋性无关^[12]. 实验结果也证实, 碳氮纳米管具有优越的金属性能, 其隧道电导率普遍高于多壁碳纳米管, 电子传输性能比多壁碳纳米管优越^[13]. Kurt 等^[14]用等离子诱导热丝化学气相沉积法, 在沉积有镍的硅基底上得到碳氮纳米管结构, 场发射性能测试开启电场为 4.7 V/ μm , 阈值电场为 9.9 V/ μm . 文献 15]采用微波等离子体诱导化学气相沉积法, 制备出定向生长的碳氮纳米管, 场

发射性能测试开启电场为 1.0 V/ μm . 文献 16]在氩气流下, 以热解的 FePc 做催化剂, 在硅片上生成定向的碳氮纳米管, 场发射性能测试显示在电场为 1.5 V/ μm 时开始发射电子, 电场达到 2.6 V/ μm 时获得的电流密度为 80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. 最近, 我们采用高温热解已二胺在沉积有铁催化剂的 p 型硅基底上制备出了定向生长的碳氮纳米管, 并研究了其场发射性能^[17]. 关于硼碳氮纳米管的场发射特性研究与碳纳米管和碳氮纳米管比较相对较少, 文献 18]用偏压辅助热丝化学气相沉积法, 制备出定向生长的硼碳氮纳米管, 并对其场发射性能进行了研究. 这些研究均是基于定向生长的纳米管, 其场发射主要通过纳米管顶端电子发射. 由于直接生长在基底上而难以提纯, 含有大量的催化剂和非纳米管物质, 其场发射也包含了这些非纳米管物质的电子发射. 一般情况下, 定向生长纳米管密度分布的均匀性较难控制, 直接比较不同种类纳米管的场发射性能有一定困难.

本文利用高温热解法分别制备出碳纳米管、碳氮纳米管和硼碳氮纳米管, 提纯后采用丝网印刷工艺将其制作成薄膜, 在相同的条件下测试它们的场发射性能. 多次实验证明, 用丝网印刷工艺制作的纳米管薄膜重复性好, 所得到不同纳米管的场发射性能具有较好的可比性. 实验结果表明, 碳氮纳米管的场发射性能最好, 碳纳米管次之, 而硼碳氮纳米管

* 河南省高校创新人才基金(批准号:1999-125)和东华大学引进人才基金(批准号:2351038)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lejliang@163.com

最差.

2. 实 验

采用高温热解方法分别制备碳纳米管、碳氮纳米管和硼碳氮纳米管,然后将其提纯,具体制备和提纯方法见文献[19—23].根据我们在不同温度下生长的碳纳米管、碳氮纳米管和硼碳氮纳米管的电子显微镜和拉曼光谱观察,在 $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右生长的纳米管具有较好的质量,所以本实验中的纳米管全部在 $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下生长.将提纯后不同种类的纳米管在乙醇溶液中超声振动,使纳米管分散开,然后再将乙醇挥发掉.采用质量比为 $95\%:5\%$ 的松油醇和乙级纤维素的混合液为有机溶剂和分散好的纳米管粉末混合调配成丝网印刷浆料,有机溶剂与纳米管的质量比为 $3:2$.衬底采用铝箔片,先用砂纸打磨去除表面氧化层,然后分别浸入丙酮、乙醇溶液中超声清洗,干燥后使用.印刷工具采用手动丝网印刷台.制得的薄膜在 H_2/N_2 气氛下 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 20 min ,使混合物中有机浆料挥发.

用 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)观察纳米管的形貌.样品的拉曼光谱用 RENISHAW RM2000 型显微拉曼光谱仪测试,激发波长为 633 nm .场致电子发射性能测试在高真空系统($5.0 \times 10^{-5}\text{ Pa}$)中进行.把丝网印刷制得的纳米管薄膜作为阴极,用镀有荧光粉的氧化铟锡(ITO)阳极收集发射的电子,阴极、阳极之间的绝缘隔离层为厚度 $270\text{ }\mu\text{m}$ 的云母片.用直流电源驱动,连续改变阴极、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.在一定的电场作用下,电子从纳米管薄膜逸出,并以一定的能量轰击荧光屏,激发荧光屏发光,用电荷耦合器件(CCD)记录薄膜的场致发射图像.

3. 结果及讨论

图 1 是制得的碳纳米管、碳氮纳米管和硼碳氮纳米管典型的 TEM 照片.从图 1 可以看出,碳纳米管为常规中空管,碳氮纳米管和硼碳氮纳米管成“竹节状”结构.

图 2 是三种纳米管薄膜的拉曼光谱,图中 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^[20,24].图 2(a)是碳纳米管薄膜的拉曼光谱,其 D 带和 G 带的相对强度为 0.5334 , D 带的

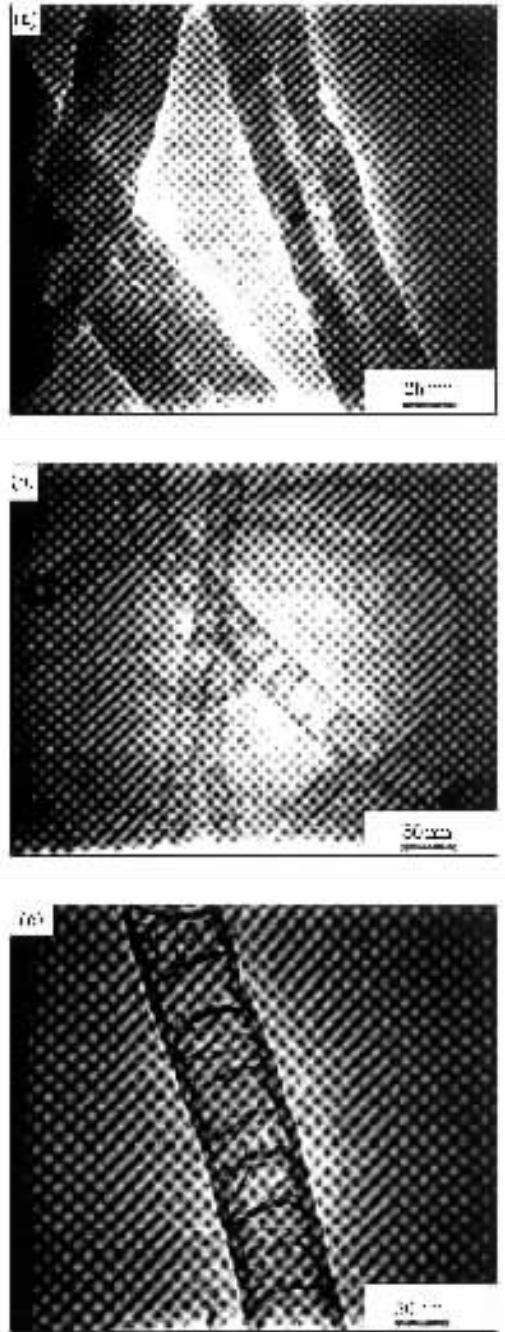


图 1 纳米管的 TEM 照片 (a)碳纳米管 (b)碳氮纳米管, (c)硼碳氮纳米管

二阶模 D^* 高而且尖锐,图 2(b)是碳氮纳米管薄膜的拉曼光谱, $I_D/I_G = 1.0288$,说明样品的无序程度或缺陷密集度较高,与碳氮纳米管薄膜相似.硼碳氮纳米管的 D 带和 G 带的相对强度值较大, $I_D/I_G = 0.9699$, D^* 带强度较弱.这是由于硼碳氮纳米管与碳氮纳米管同属掺杂类纳米管,结晶有序度相对碳纳米管较低引起的.

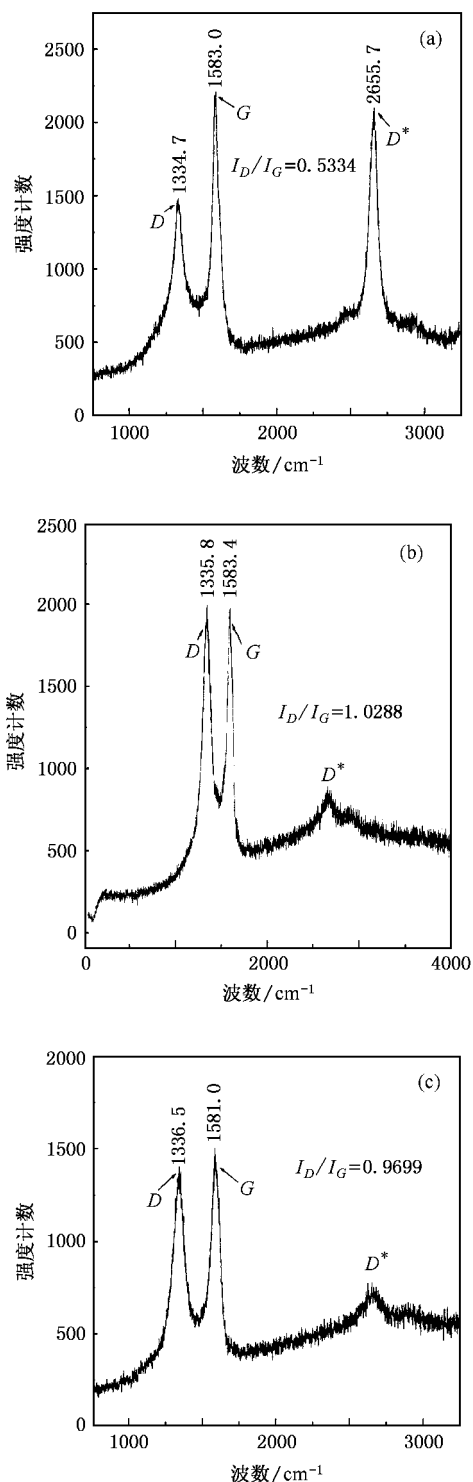


图 2 纳米管薄膜的拉曼光谱 (a) 碳纳米管薄膜 (b) 碳氮纳米管薄膜 (c) 硼碳氮纳米管薄膜

图 3 是碳纳米管、碳氮纳米管和硼碳氮纳米管的 $J-E$ 曲线, J 为发射电流密度, E 为所加电场. 实验中测得碳纳米管的开启电场为 $2.22 \text{ V}/\mu\text{m}$, 当电场增加到 $5.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 电流密度达到 $1400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 碳

氮纳米管的开启电场为 $1.1 \text{ V}/\mu\text{m}$, 当电场增加到 $5.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 电流密度达到 $3000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 高于同样条件下的碳纳米管薄膜. 硼碳氮纳米管的开启电场为 $4.4 \text{ V}/\mu\text{m}$, 然而硼碳氮纳米管的发射电流却非常微弱, 当电场升至 $5.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 电流密度仍在 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下, 远远小于在同样条件下的碳纳米管和碳氮纳米管的电流密度. 此处开启电场定义为: 当电流密度达到 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电场强度.

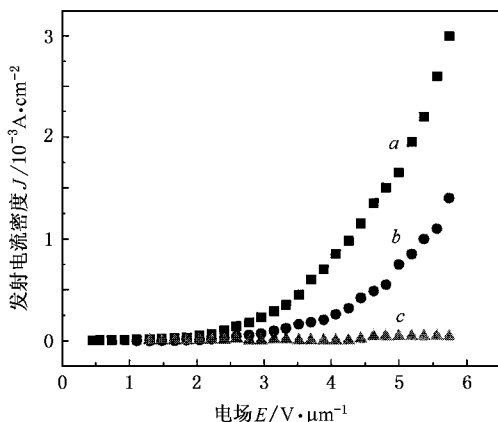


图 3 纳米管薄膜的 $J-E$ 曲线 曲线 a 为碳纳米管, 曲线 b 为碳氮纳米管, 曲线 c 为硼碳氮纳米管

图 4 为碳纳米管、碳氮纳米管、硼碳氮纳米管的发射照片. 从图 4 可以看出, 碳氮纳米管的发射点最多、亮度最高、发射性能最好; 硼碳氮纳米管的发射点密度最小、发射亮度最低、发射性能最差; 而碳纳米管介于二者之间, 与图 3 的结果一致.

图 5 (a) 是碳纳米管场发射拟合 Fowler-Nordheim (F-N) 曲线. 从图 5 可以看到, F-N 曲线呈线性关系, 说明碳纳米管的电子发射过程是由于隧道效应引起的场致电子发射. 拟合 F-N 曲线的斜率是 -7.58658 , 取碳纳米管功函数与石墨值相同 (5 eV)^[18], 由 F-N 曲线斜率 $-6.38 \times 10^3 \frac{\Phi^{3/2}}{\beta}$ 得碳纳米管的增强因子 $\beta = 10062$.

图 5 (b) 是碳氮纳米管场发射拟合 F-N 曲线, 此曲线也呈线性关系, 说明碳氮纳米管的电子发射过程也是由于隧道效应引起的场致电子发射. 拟合 F-N 曲线的斜率是 -7.58658 , 碳氮纳米管功函数为 4.3 eV ^[25], 得到其场增强因子 $\beta = 11521$, 高于碳纳米管. 如此大的场增强因子是该薄膜具有较好发射性能的原因. 而碳氮纳米管顶端局域态的存在以及管壁上缺陷态的存在则是构成该薄膜具有较大场发射电流密度的重要原因^[26].

图 5(c) 是硼碳氮纳米管场发射拟合 F-N 曲线. 由图 5(c) 可知, F-N 曲线线性关系不是太明显, 这说明硼碳氮纳米管薄膜的电子发射不适合用隧道效应来解释. 由于硼碳氮纳米管薄膜的发射性能非常微弱, 我们分析其电子发射与残余气体的吸附关系密

切^[27-30], 气体分子吸附在发射尖端, 有助于硼碳氮纳米管的电子发射, 而硼碳氮纳米管自身的发射对总发射电流的贡献并不大.

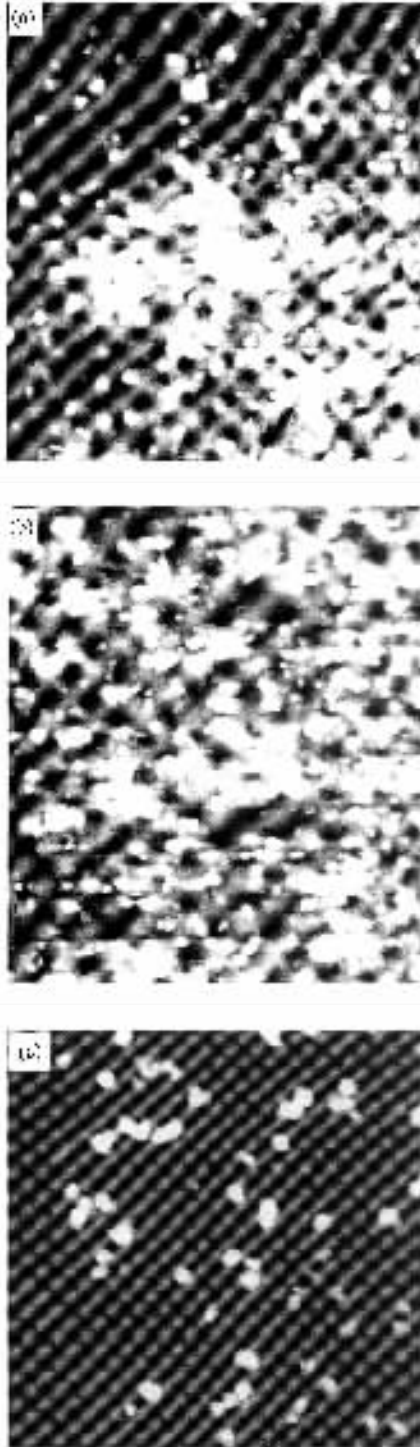


图 4 纳米管薄膜的场发射照片 (a) 碳纳米管 (b) 碳氮纳米管 (c) 硼碳氮纳米管

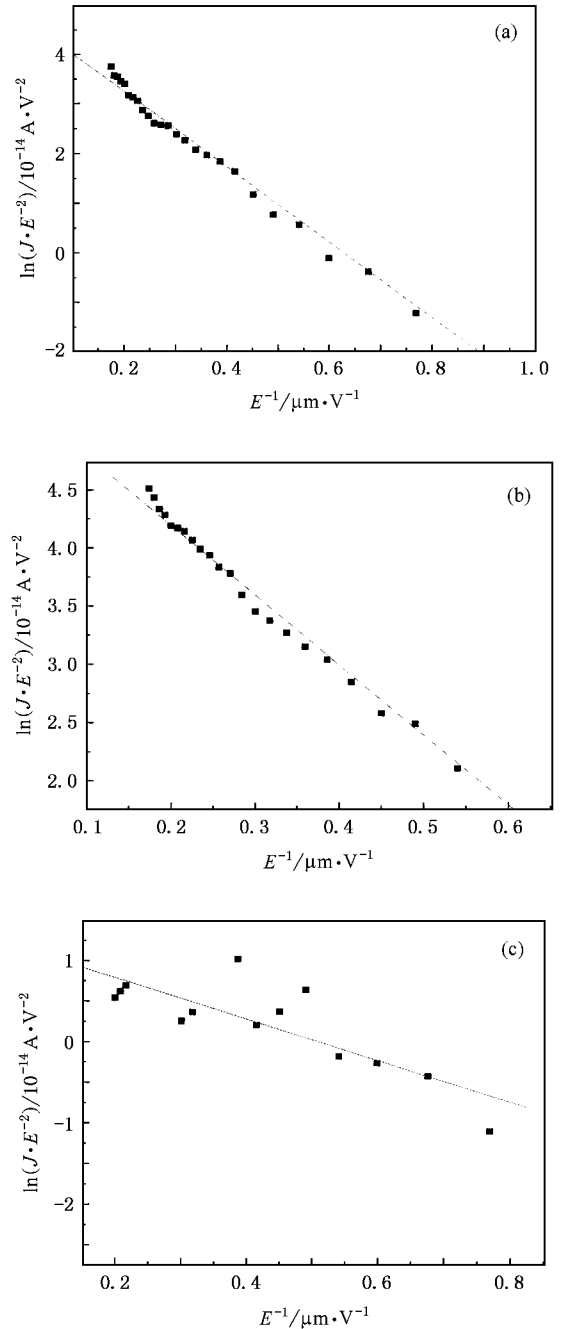


图 5 纳米管薄膜场发射拟合 F-N 曲线 (a) 碳纳米管 (b) 碳氮纳米管 (c) 硼碳氮纳米管

以上结果表明, 碳氮纳米管具有比碳纳米管更优越的场致电子发射性能. 碳氮纳米管和硼碳氮纳米管同属于掺杂纳米管, 具有类似的形貌结构, 管壁上存在大量的缺陷, 拉曼光谱也表明, 碳氮纳米管和硼碳氮纳米管和缺陷密集度远远大于碳纳米管. 一

般认为,管壁上的缺陷对电子场致发射起着重要作用.但比较图 1 和图 3 可知,掺杂元素的种类比纳米管形貌对电子场致发射的影响要大得多.用氮原子部分替代碳原子的格点位置,由于氮是 V 族元素,在碳纳米管中电离时能够施放电子而产生导电电子.这说明碳氮纳米管中的氮起施主杂质的作用并在禁带中引入施主能级.因此在相同的外电场作用下,碳氮纳米管会比碳纳米管有更大的电子发射密度.而硼是 III 族元素,在碳纳米管中能够接受电子而形成导电空穴,表现为受主杂质并在禁带中引入受主能级.对于硼碳氮纳米管,由于同时存在着施主和受主杂质,其导电类型取决于杂质的补偿作用.当受主浓度大于施主浓度时,施主能级上的全部电子跃迁到受主能级上,受主能级上多余的空穴可以跃迁到价带成为导电空穴,成为以空穴导电为主.这就不难理解硼碳氮纳米管的场致电子发射性能很差的原因.

4. 结 论

采用高温热解法在 860 °C 分别制备出了碳、碳氮和硼碳氮纳米管,利用丝网印刷工艺分别将它们制成薄膜,在各种条件都相同的情况下比较三者场发射性能.结果表明,碳氮纳米管的场发射性能要优于碳纳米管,而硼碳氮纳米管的发射性能要远弱于碳纳米管和碳氮纳米管.这主要是由于掺杂的氮原子起施主杂质作用,在外电场的作用下向纳米管的导带提供更多的导电电子,使其场发射性能得以提高,而硼元素的掺杂则起受主杂质作用,在外电场的作用下俘获电子并向价带提供导电空穴.可见掺杂改变了纳米管的电子结构,掺杂元素的种类和浓度决定了纳米管的导电类型.因此,我们可以通过掺杂来获得具有特定电学性能的纳米管材料.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Rinzler A G, Hafner J H, Nikolaev P *et al* 1995 *Science* **269** 1150
- [3] Gollins P G, Zettl A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1969
- [4] Gulyaev Y V, Sinitsyn N I 1996 *9th Int. Vac. Microelectron. Conf.* **12** 206
- [5] Gulyaev Y V, Chemozatonikill L A 1996 *9th Int. Vac. Microelectron. Conf.* **12** 5
- [6] Baughman R, Zakhidov A A, Heer W A 2002 *Science* **297** 788
- [7] Bonard J M, Kind H, Stockli T *et al* 2001 *Solid State Electron.* **45** 893
- [8] 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]
- [9] 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]
- [10] 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]
- [11] Song J H, Zhang G M, Zhang Z X *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4392 (in Chinese) 宋教花、张耿民、张兆祥等 2004 物理学报 **53** 4392]
- [12] Migamoto Y, Cohen M L, Louie S G 1997 *Solid State Commun.* **102** 605
- [13] Sen R, Satishkumar B C, Govindaraj A *et al* 1998 *Chem. Phys. Lett.* **287** 671
- [14] Kurt R, Bonared J M, Karimi A 2001 *Carbon.* **39** 1723
- [15] Ma X C, Wang E G, Zhou W Z *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3105
- [16] Wang X B, Liu Y Q, Zhu D B *et al* 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 2186
- [17] 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]
- [18] Bai X D, Guo J D, Yu J *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2624
- [19] Liang E J, Zhang H R, Liu Y Z *et al* 2002 *J. Light Scat.* **13** 205 (in Chinese) 梁二军、张红瑞、刘一真等 2002 光散射学报 **13** 205]
- [20] Liang E J, Ding P, Zhang H R *et al* 2004 *Diam. Rel. Mat.* **13** 69
- [21] Zhang H R, Liang E J, Ding P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2901 (in Chinese) 张红瑞、梁二军、丁 佩等 2002 物理学报 **51** 2901]
- [22] Zhang H R, Guo X Y, Ding P *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1808 (in Chinese) 张红瑞、郭新勇、丁 佩等 2003 物理学报 **52** 1808]
- [23] Chao M J, Ding P, Zhang H R *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 936 (in Chinese) 晁明举、丁 佩、张红瑞等 2004 物理学报 **53** 936]
- [24] Dawashima Y, Katagiri G 1995 *Phys. Rev. B* **52** 10053
- [25] Zhong D Y, Liu S, Zhang G Y *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5939
- [26] Satyanarayana S, Hart A, Milne W I *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1430
- [27] Dean K A, Chalamala B R 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 3832
- [28] Dean K A, Chalamala B R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 375
- [29] Semet V, Binh V T, Vincent P *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 343
- [30] Sun J P, Zhang Z X, Hou S M *et al* 2002 *Appl. Phys. A* **75** 479

Comparison of field emission of carbon ,carbon nitride and boron carbon nitride nanotubes *

Li Qiang¹⁾ Liang Er-Jun^{1 2)†}

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

2) *Department of Applied Physics ,Donghua University ,Shanghai 200051 ,China)*

(Received 11 November 2004 ; revised manuscript received 8 July 2005)

Abstract

Carbon ,CN_x and BCN nanotubes were synthesized by pyrolysis at 860 °C and purified. Thin films of the purified samples were fabricated by a screen-printing method. The field emission effect of these films was compared. It was found that the turn-on field was 2.22 ,1.1 and 4.4 V/μm and the current density at 5.7 V/μm was 1400 ,3000 and < 50 μA/cm² for C , CN_x and BCN nanotubes ,respectively. The electron field emission property of the CN_x nanotubes was better than the carbon nanotubes while that of BCN nanotubes was the worst. The origin of the differences in field emission of these films was explained.

Keywords : carbon nanotubes , CN_x nanotubes , BCN nanotubes , field emission

PACC : 8120V , 7970 , 6116D , 7830

* Project supported by the Foundation of University Pioneer-Talents of Henan Province ,China (Grant No. 1999-125) and the Foundation for Introduced Scholars of Donghua University ,China (Grant No. 2351038).

† Corresponding author. E-mail :ejliang@163.com