

单壁碳纳米管在场发射显示器中的应用研究^{*}

马燕萍¹⁾ 尚学府¹⁾ 顾智企¹⁾ 李振华²⁾ 王 森^{1)†} 徐亚伯¹⁾

1) 浙江大学物理系 杭州 310027)

2) 浙江大学力学系 杭州 310027)

(2007 年 2 月 5 日收到, 2007 年 4 月 5 日收到修改稿)

采用丝网印刷法将利用电弧放电法制备的单壁碳纳米管印刷在玻璃板上作为场发射显示器阴极材料, 利用荧光粉阳极测试了其发光亮度, 并研究其场发射性能. 实验结果表明, 单壁碳纳米管作为场发射显示器阴极材料具有较低的开启电场和较大的场发射电流密度, 显示出良好的场发射特性.

关键词: 平板显示器, 单壁碳纳米管, 场致发射显示器, 丝网印刷

PACC: 7970, 5280, 6146

1. 引 言

场发射平板显示器(field emission display, FED)被认为是下一代非常有潜力的平面显示器, 因其同时具备阴极射线管(CRT)显示器和液晶显示器的优点, 亮度高, 响应快(微秒级), 视角宽(约 170°), 色彩饱和度好, 功率低, 超薄, 超轻, 低成本等, 并且更易制备出较大显示面积. 阴极电子发射材料是场发射显示器的关键部分, 传统的电子发射材料有金属(如 Mo)和半导体(如 Si)的锥尖, 需要运用光刻和腐蚀技术, 制备工艺复杂, 价格昂贵, 难以满足大面积需要. 因此, 这种锥尖型场发射阴极材料始终没能形成产业化. 但是, 科研人员仍在不断探索新的能够实现产业化的阴极电子发射材料. 自 1991 年碳纳米管被 Iijima^[1]发现以来, 由于其优异的电学性能及力学性能引起广泛的关注. 碳纳米管有极大的长径比, 化学稳定性和优良的导电性等固有性质, 是制作大面积场发射平板显示器极佳的阴极材料^[2-6].

从制备工艺上看, 应用碳纳米管制备场发射平面显示器阴极普遍采用两种方法: 一种是利用化学气相沉积法(chemical vapor deposition)在阴极板上直接合成碳纳米管^[7-9]. 化学气相沉积要求温度较高, 不适合在制备显示器阴极的玻璃板上合成, 并且生成的碳纳米管之间的间距在技术上难以控制, 且成

本很高, 以此种方法很难得到由碳纳米管制成大面积的平板显示器阴极. 另一种是应用在等离子显示技术上已成熟的丝网印刷法(screen-printing process), 即将制备好的碳纳米管印刷在阴极板上. 所需的碳纳米管可以应用化学气相沉积法或电弧放电法大量制备, 而阴极平板可使用大面积的浮化玻璃. 与直接在阴极平面上用化学气相沉积法合成碳纳米管相比, 这种方法制备工艺成熟, 原材料成本低廉, 有可能在应用上取得较快的进展.

碳纳米管在结构上分为多壁碳纳米管(multi-wall carbon nanotube)和单壁碳纳米管(single-wall carbon nanotube). 由于结构不同, 碳纳米管在性质上有很大区别. 很多研究者用多壁碳纳米管作为材料, 运用丝网印刷法制备场发射显示器阴极作了大量的研究^[10-11]. 研究表明, 碳纳米管的制备条件不同, 黏结剂使用的不同等等, 都会引起场发射的开启电场以及最大的电流密度等参数的不同^[12-18], 这说明在碳纳米管作为场发射阴极电子发射材料的研究中还有很多问题有待解决, 即场发射性能的稳定性需要进一步提高. 为此, 我们利用单壁碳纳米管尝试了其作为场发射显示器阴极时的性能和效果, 并且取得初步的成果. 而国内外相关方面的研究还鲜见报道^[19].

本文使用电弧放电法得到的单壁碳纳米管, 运用丝网印刷技术, 制备了场发射显示器阴极, 并且测

^{*} 国家自然科学基金(No. 60271009)资助的课题.

[†] E-mail: miaowang@css.zju.edu.cn

试了其场发射性能. 结果表明单壁碳纳米管在场发射阴极上具有优异的场发射性能.

2. 实验方法

2.1. 原材料单壁碳纳米管的表征及前期加工

本次实验中所使单壁碳纳米管是由电弧放电法^[20, 21]制备所得, 图 1 是单壁碳纳米管的透射电镜照片. 图中可见, 单壁碳纳米管成束生长, 单壁管的平均直径在 1.2 nm 左右^[20], 长度有几百个纳米. 照片中的黑点是包裹着无定型碳的金属催化剂颗粒.

为了得到更好的场发射性能, 使用的碳纳米管必须纯度高, 分散性好. 为此, 我们首先将制备出的单壁碳纳米管进行了纯化处理, 除去其中催化剂. 然后将得到的单壁碳纳米管, 放入马弗炉中焙烧, 烧掉具有缺陷的碳纳米管及无定型碳, 再经过洗涤、过滤、研磨后即可得到实验所需的单壁碳纳米管.

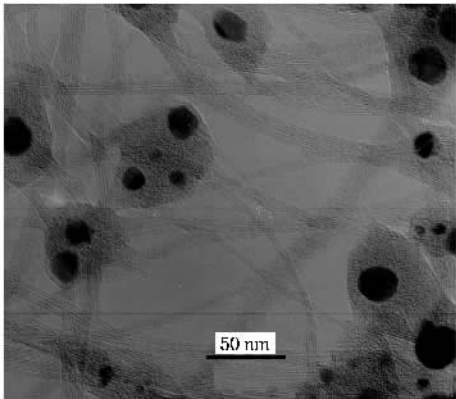


图 1 单壁碳纳米管的透射电镜 (TEM) 照片

2.2. 场发射显示器的制备

场发射阴极是用丝网印刷法制备, 将单壁碳纳米管涂敷在镀有电极的浮化玻璃板上. 取 1.5g 处理好的单壁碳纳米管溶入 3g 丝网印刷专用的有机黏结剂中, 搅拌均匀后, 利用丝网印刷工艺印到浮化玻璃板上作为场发射阴极. 将加工好的场发射阴极在一定温度下加热数小时, 即可除去黏结剂. 显示屏阳极使用同样方法, 将绿色荧光粉印在镀有电极的浮化玻璃板上.

实验中, 我们采用的浮化玻璃板面积是 30 mm × 30 mm. 将制备好的阴阳两极板间, 使用专用的绝缘材料组装成场发射显示器. 将组装好的单壁碳纳

米管发射显示器场发射在真空中进行相关场发射性能的测试.

3. 实验结果及讨论

实验结果表明, 单壁碳纳米管场发射性能优异, 具有较低的场发射开启电场, 并且以此所制备的场发射显示屏具有较高的亮度.

图 2 是单壁碳纳米管显示器的 $I-V$ 曲线和相对应的 Fowler-Nordheim (F-N) 曲线. 单壁碳纳米管的场发射开启电场是 2.7 V/ μm , 对应的场发射电流密度为 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. 随着场发射电流的增加, 阳极显示屏上的绿色荧光粉在场发射电子的轰击下开始发光. 初期, 只有几处亮点, 并不均匀. 逐渐提高外加电场, 场发射电流随着增大, 显示屏的亮度不断增强, 并且荧光屏点亮的面积慢慢增大, 趋向均匀. 当外加电场达到 5.7 V/ μm 时, 电流密度达到饱和值 0.127 mA/ cm^2 (由于本实验我们所使用的玻璃面积还包括了电极, 垫片等不发光的很大部分, 因此该电流密度只在本实验中起参考价值) 再增大电场, 电流不再变化并达到饱和电流. 荧光屏的发光如图 3 所示变得更加均匀. 其场发射性能与 F-N 理论能很好地符合.

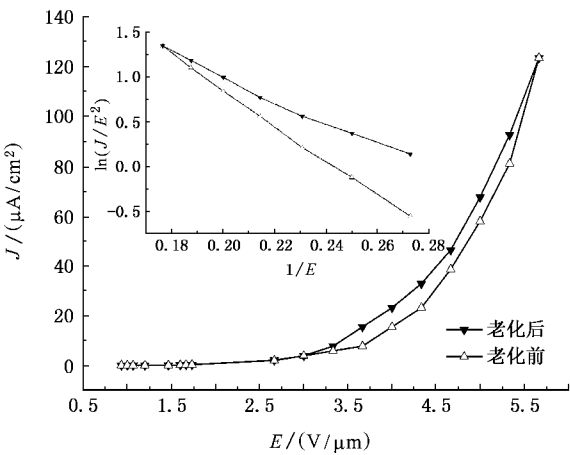


图 2 单壁碳纳米管场发射阴极的场发射 $I-V$ 曲线和 F-N 曲线

在 5.7 V/ μm 场强下, 对显示屏进行老化处理. 然后将场强从 5.7 V/ μm 下调, 我们得到老化处理后的其场发射的 $I-V$ 曲线(见图 2). 图中可见, 与初次相比, 场发射阴极更容易发射电子, 即在与初次相同的场强下, 得到的场发射电流更大, 同时显示屏的亮度也更高更均匀. 随外加电场的逐步减小, 场发射电

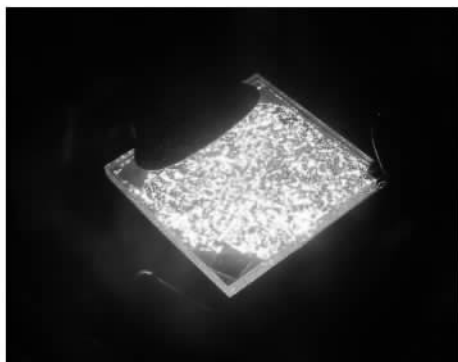


图3 单壁碳纳米管场发射显示器发光照片

流逐步减小,显示屏逐步变暗.当场强变至 $2.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,显示屏仍有少量亮点,存在着微弱的场发射电流.

实验表明,单壁碳纳米管作为场发射显示器的阴极材料,存在着较低的开启电场 ($2.7 \text{ V}/\mu\text{m}$),并且能提供较大的场发射电流密度 ($0.127 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 和较好的亮度均一性,并且在老化处理后,其场发射性能进一步得到优化.我们认为,由于单壁碳纳米管结构单一,管径较少弯曲,缺陷少,导电性良好,化学性质稳定,具有较大的长径比,因此具有较大的场增强

因子,从而使其在场发射应用中有较低的开启电场,并且能得到较大的稳定的场发射电流密度.在经老化处理后,场发射阴极板上的单壁碳纳米管在经过较大电场力的作用后,形貌发生一些有利的改变,单壁碳纳米管个体趋向于分散地更加均匀,而且树立起的尖端更多更加突出,所以经过老化处理后,场发射显示器的性能得到改善.

4. 结 论

利用单壁碳纳米管作为场发射显示器的阴极发射材料进行了实验研究,取得了令人满意的研究结果,得到了单壁碳纳米管可以成为具有优异性能和应用前景的场发射阴极材料这一重要结论,为今后深入研究提供了重要的基础.本文的实验结果表明,单壁碳纳米管具有较低的开启电压和较大的场发射电流密度.经过老化处理后,单壁碳纳米管的场发射性能得到改善.由此可知,单壁碳纳米管在实验中表现出突出的优点,是作为场发射显示器的场发射阴极的优良材料.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Saito Y, Hamaguchi K, Mizushima R, Uemura S, Nagasako T, Yotani J, Shimojo T 1999 *Appl. Surf. Sci.* **146** 305
- [3] Choi W B, Chung D S, Kang J H, Kim H Y, Jin Y W, Han I T, Lee Y H, Jung J E, Lee N S, Park G S, Kim J M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3129
- [4] Bonard J M, Stöckli N, Noury O, Chatelain A, 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2775
- [5] Zhang Z X, Hou S M, Zhao X Y, Zhang H, Sun J P, Liu W M, Xue Z Q, Shi Z J, Gu Z N 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 434 (in Chinese) 张兆祥、侯士敏、赵兴钰、张浩、孙建平、刘惟敏、薛增泉、施祖进、顾镇南 2002 物理学报 **51** 434]
- [6] Zhang Z X, Zhang G M, Hou S M, Zhang H, Gu Z N, Liu W M, Zhao X Y, Xue Z Q 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1282 (in chinese) [张兆祥、张耿民、侯士敏、张浩、顾镇南、刘惟敏、赵兴钰、薛增泉 2003 物理学报 **52** 1282]
- [7] Hu Y, Huo K, Chen H, Lu Y, Xu L, Hu Z and Chen Y 2006 *Mater. Chem. Phys.* **100** 477
- [8] Reddy N K, Meunier J L, Coulombe S 2006 *Mater. Lett.* **60** 3761
- [9] Wei S, Kang W P, Davidson J L, Huang J H 2006 *Diam. Relat. Mater.* **15** 1828
- [10] Shi Y S, Zhu C C, Wang Q, Li X 2003 *Diam. Relat. Mater.* **12** 1449
- [11] Lee H J, Lee Y D, Seung I M, Cho W S, Lee Y H, Kim J K, Huwang S W, Ju B K 2006 *Carbon* **44** 2625
- [12] Wang L L, Sun Z, Chen T 2006 *Chin. J. Lumin.* **27** 123 (in Chinese) 王莉莉、孙卓、陈婷 2006 发光学报 **27** 123]
- [13] Zeng F G, Zhu C C, Liu X H, Liu W H 2006 *Sci. China, Ser. E* **36** 507 (in Chinese) 曾凡光、朱长纯、刘兴辉、刘卫华 2006 中国科学 E 辑 **36** 507]
- [14] Zhang Z X, Zhang H, Zhang G M, Hou S M, Gu Z N, Zhao X, Liu W M, Xue Z Q 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 5755
- [15] Qin Y X, Hu M, Li H Y, Zhang Z S, Zou Q 2006 *Chin. J. Semicond.* **27** 1414 (in Chinese) 秦玉香、胡明、李海燕、张之圣、邹强 2006 半导体学报 **27** 1414]
- [16] Song J H, Zhang G M, Zhang Z X, Sun M Y, Xue Z Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4392 (in Chinese) 宋教花、张耿民、张兆祥、孙明岩、薛增泉 2004 物理学报 **53** 4392]
- [17] Qin Y X, Hu M, Li H Y, Zhang Z S, Zou Q 2006 *Chin. J. Inorg. Mater.* **21** 277 (in Chinese) 秦玉香、胡明、李海燕、张之圣、邹强 2006 无机材料学报 **21** 277]
- [18] Di Y S, Lei W, Zhang X B, Cui Y K, Mu H, Cheng J 2006 *Chinese Journal of Electron Devices* **29** 62 (in Chinese) 狄云松、雷威、张晓兵、崔云康、穆辉、程静 2006 电子器件 **29** 62]
- [19] Zhu W, Bower C, Zhou O, Kochanski G, Jin S 1999 *App. Phys. Lett.* **75** 873

- [20] Li Z H , Wang M , Wang X Q , Zhu H B , Lu H M , Ando Y 2002 *Chin . Phys . Lett .* **19** 91
- [21] Wang M , Li Z H 2001 *Acta Phys . Sin .* **50** 790 (in chinese) 王 森、李振华 2001 物理学报 **50** 790]

The application of single-walled carbon nanotubes in field emission display^{*}

Ma Yan-Ping¹⁾ Shang Xue-Fu¹⁾ Gu Zhi-Qi¹⁾ Li Zhen-Hua²⁾ Wang Miao^{1)†} Xu Ya-Bo¹⁾

¹⁾ *Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)*

²⁾ *Department of Mechanics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)*

(Received 5 February 2007 ; revised manuscript received 5 April 2007)

Abstract

Carbon nanotube field emission display has been regarded as one of the most promising flat panel displays due to its unique advantages. The morphology of the cathode material composed of the nanotubes will directly affect the field emission display properties. In this paper , we used single-walled carbon nanotubes synthesized by arc discharge method as the cathode material. This material was printed onto the conducting surface of the cathode plate using a screen-printing process. We studied the field emission properties of the cathode and the brightness of the green phosphor also screen printed on the anode. The display unit exhibited good field emission properties. The single-walled nanotube cathode was shown to have low turn-on voltage and high field emission current density.

Keywords : flat panel display , single-walled carbon nanotubes , field emission display , screen-printing process

PACC : 7970 , 5280 , 6146

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60271009).

[†] Corresponding author. E-mail miaowang@css.zju.edu.cn