

激光烧蚀对碳纳米管薄膜场发射性能的影响^{*}

郑新亮^{1,2)} 李广山¹⁾ 钟寿仙³⁾ 田进寿⁴⁾ 李振红¹⁾ 任兆玉^{1)†}

1) 西北大学光子学与光子技术研究所, 西安 710069)

2) 西北大学物理系, 西安 710069)

3) 中国石油大学数理系, 北京 102249)

4) 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子学国家重点实验室, 西安 710119)

(2008 年 1 月 16 日收到, 2008 年 8 月 26 日收到修改稿)

采用丝网印刷工艺制作了碳纳米管(CNTs)薄膜阴极. 经适当能量激光烧蚀后, 相互粘连的CNTs随表面粘附有机物的蒸发而分散开, 管间隙增加、屏蔽效应减小, 使得场发射性能大幅度提高, 开启场强降低、场倍增因子 β 增大. Raman光谱分析表明, 随激光能量增加, CNTs表面缺陷增多, 成为新的场发射点, 对其 β 增大的贡献加强. 相对于两电极结构, 三电极中平栅极结构场发射性能经激光烧蚀有更显著的改善. 这说明激光烧蚀是提高CNTs场发射性能的有效方法.

关键词: 碳纳米管薄膜, 场发射, 激光烧蚀, Raman光谱

PACC: 7970, 7360T

1. 引 言

具有优良场发射特性的碳纳米管(CNTs)在场发射显示器中的应用备受关注^[1,2], 而寻求高效大面积制备CNTs阴极的方法是实现CNTs场发射显示器产业化的关键. 目前CNTs场发射阴极制备工艺主要有直接生长和移植两种方法^[3]. 在移植方法中, 丝网印刷法相对简单且成本较低, 适合制作大面积场发射显示器的阴极, 但CNTs表面被制浆材料包围^[4], 烧结后残留的有机物会严重影响CNTs薄膜的场发射性能. 为除去这些残留物, 一般采用胶带粘贴^[4]、机械摩擦^[5]和软胶辊碾压^[6]等方法, 但摩擦或粘贴会对薄膜造成损害, 使其场发射性能严重受损. 本文采用准分子激光烧蚀方法对印刷多壁碳纳米管(MWCNT)薄膜表面进行处理, 激光烧蚀使MWCNT薄膜表面粘附的有机物剥落并蒸发, 粘结在一起的MWCNT相互分散, 使管间屏蔽效应降低, 场发射性能改善. 随着激光能量的加大, MWCNT表面会产生许多缺陷^[7], 成为新的场发射点, 提高了其场发射性能. 这对研发平板显示器阴极材料有重要意义.

2. 样品制备

MWCNT由化学气相沉积(CVD)法制备, 其直径在60—100 nm, 长度分布于0.5—2 μm . 取纯化后的MWCNT粉末在无水乙醇中用超声波分散, 室温下自然晾干并充分研磨, 再与有机溶剂、有机载体(如用于成膜的硝化棉和用于控制黏度的乙酸丁酯)混合搅拌3—5 h后作为阴极浆料, 用丝网印刷法^[8,9]在玻璃衬底上印刷成膜, 待晾干后将样品分为两组, 将其中一组样品通过机械刀刻形成阴、栅两极, 另一组样品不进行刀刻. 所有样品共同放在管式炉中, 在Ar气环境下进行烧结. 再从每组中各选四个样品, 分别用KrF准分子激光(波长为248 nm, 脉冲宽度为30 ns, 激光烧蚀的脉冲频率为5 Hz)在空气中进行烧蚀(5 min). 经刀刻形成阴、栅两极的样品用于三电极场发射实验, 未经刀刻的样品用于二电极场发射实验.

3. CNTs场发射机理

普遍认为CNTs场致发射是基于隧穿效应, 当

^{*} 陕西省国际科技合作计划(批准号: 2007KW-04)和陕西省教育厅专项科研基金(批准号: 07JK-418)资助的课题.

[†] E-mail: rzy@nwu.edu.cn

其表现为理想金属性时,表面场发射电流遵循 Fowler-Nordheim(F-N)公式

$$J = \frac{1.56 \times 10^{-6} E_{loc}^2}{\phi} \exp\left(-\frac{6.83 \times 10^7 \phi^{3/2}}{E_{loc}}\right),$$

式中 J 是场发射电流密度,单位为 A/cm^2 ; ϕ 是逸出功,单位为 eV; E_{loc} 是 CNTs 尖端的局域场强,单位为 V/cm . CNTs 的长径比很大,在尖端易形成很强的局域电场,使表面势垒变薄且有所降低,电子通过隧道效应极易逸出而发射出来.通常用场倍增因子 β 来评价场发射体本身的几何结构对局部电场增强的能力,

$$\beta = E_{loc}/E_0,$$

式中 E_0 为外加电场.

场倍增因子 β 与 CNTs 的数密度、长度、尖端结构有关^[10].对多尖端发射,通常发射电流随发射点数目的增加而增加,但当发射尖端之间的距离小到一定程度时,管间会产生屏蔽效应从而使 β 下降,当管间距与管高度相近时,场发射电流密度较佳^[11].

4. 结果及讨论

4.1. 二电极场发射

4.1.1. 激光烧蚀对 MWCNT 薄膜表面形貌的影响

图 1 是用扫描电子显微镜观测得到的样品表面形貌照片,其中图 1(a) 的样品未用激光烧蚀,其余样品经过不同能量的激光烧蚀.从图 1(a) 可以发现,未经激光烧蚀处理的 MWCNT 覆盖着有机浆料,且相互粘连;从图 1(b) 可以看出,60 mJ 激光烧蚀处理后的 MWCNT 已明显被分开;经 110 mJ 激光烧蚀处理的 MWCNT 上有机物仍有残留,如图 1(c) 所示;经 156 mJ 激光烧蚀处理的 MWCNT 很少粘有有机物且管间隙变大,如图 1(d) 所示.这是由于随激光能量的增大,附在碳管上残存的有机物被蒸发,同时结晶质量较差的碳管被烧蚀掉,使碳管间隙变大.

4.1.2. 场发射特性测试

MWCNT 薄膜二电极场发射性能测试电路如图

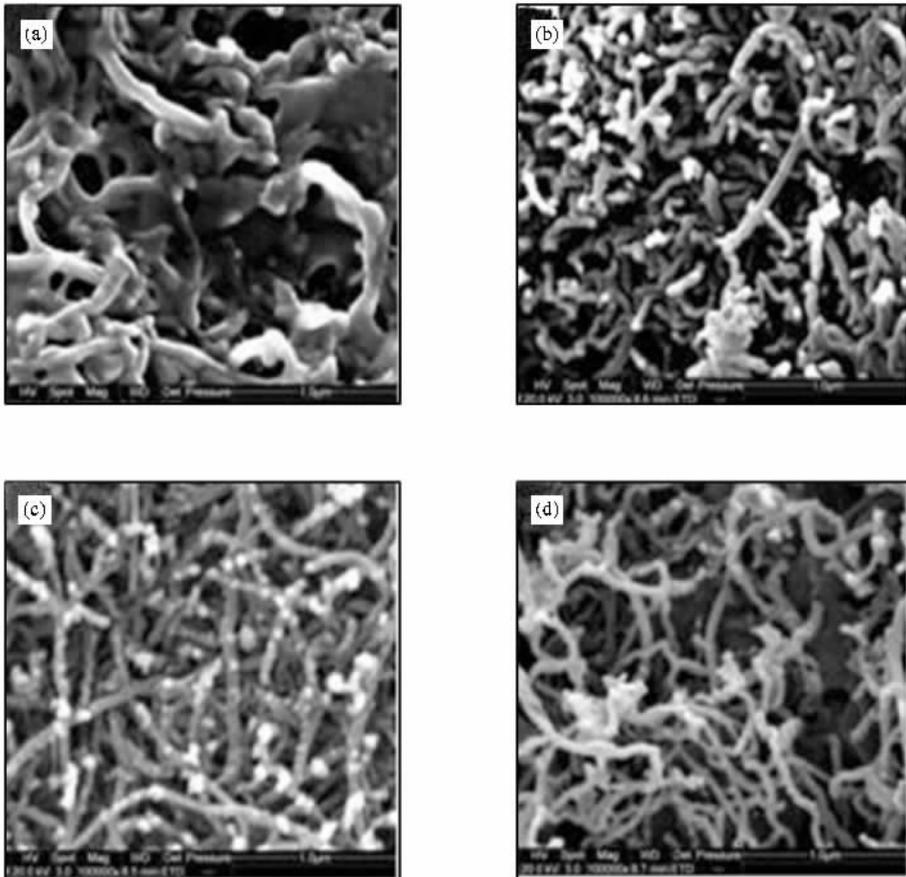


图 1 不同能量激光烧蚀后的 CNTs 表面形貌 (a) 未经激光烧蚀 (b) 60 mJ 激光烧蚀 (c) 110 mJ 激光烧蚀 (d) 156 mJ 激光烧蚀

2 所示,阴极(面积约为 4 cm^2)与阳极的距离为 1 mm 真空度维持在 10^{-3} Pa 以上.图 3 是经不同能量激光处理后的 MWCNT 薄膜场发射特性曲线及 F-N 曲线.从样品场发射特性曲线可以看出,未经烧蚀的 MWCNT 薄膜有一定的场发射能力,说明尽管

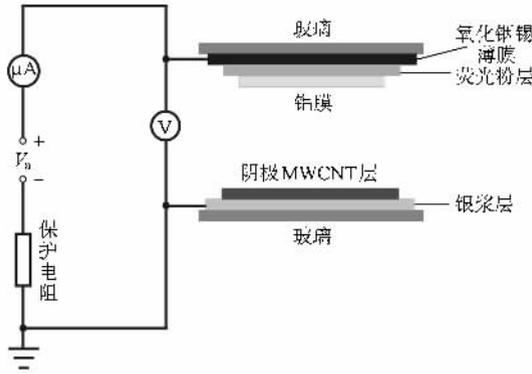


图 2 MWCNT 薄膜二电极场发射测试电路

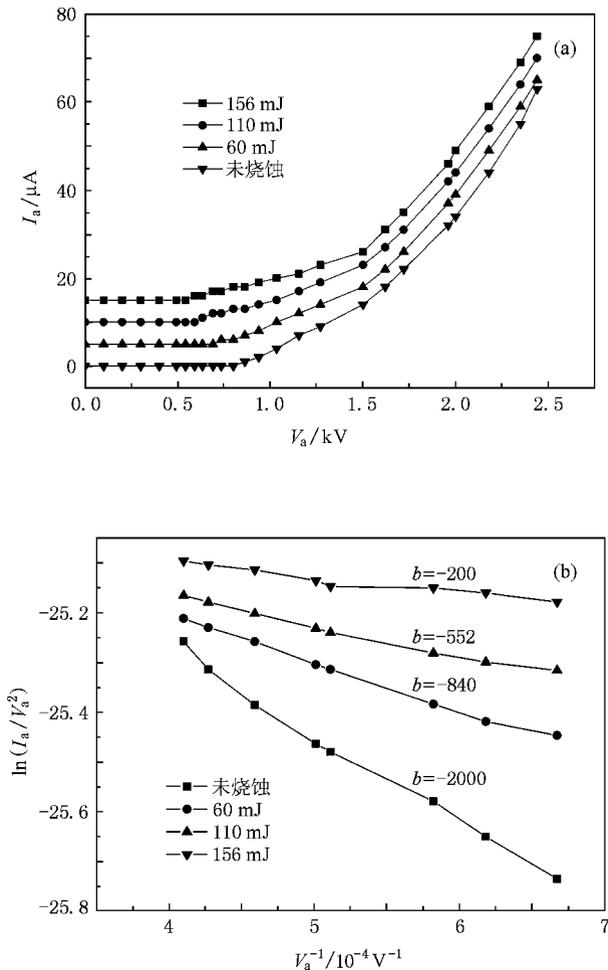


图 3 不同能量激光烧蚀处理后的二电极 MWCNT 场发射 I - V 特性和 F-N 曲线 (a) I - V 特性 (b) F-N 曲线

MWCNT 管轴方向相对衬底有不同取向分布,但管体部位仍能发射电子.这可能与 MWCNT 管壁存在可作有效场发射点的缺陷有关.

随激光能量的增加,相同电压下场发射电流也随之增大,同时 MWCNT 开启场强减小(表 1).经过 60 mJ 激光烧蚀后,场发射能力提高,开启场强降低,这与有机物蒸发后 MWCNT 暴露有关.经 110 mJ 激光烧蚀后 MWCNT 场发射电流进一步变大,分析认为是由于 MWCNT 间隙增大,管间屏蔽效应减弱,局域电场增强及有效发射点增多所致.而经 156 mJ 激光烧蚀后 MWCNT 场发射电流增大更为显著,除了上述原因之外,还反映了新机制引起有效发射点增多,可能源于激光烧蚀增加了 MWCNT 的缺陷点,而管壁缺陷对电子场发射起重要作用^[12].但经 166 mJ 激光能量烧蚀后 MWCNT 薄膜场发射电流近乎于零.

表 1 二电极场发射时激光能量与开启场强的关系

激光能量/mJ	0	60	110	156
开启场强/ $\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$	2.35	2.18	2.00	1.96

在强电场下 MWCNT 场发射通常采用以下 F-N 方程模拟:

$$I = aV^2 \exp(-b/V),$$

其中 a 和 b 是常数.相应的 F-N 曲线大致呈直线,表明 I - V 关系变化具有典型的场致发射机制.场倍增因子 β 与 b 的绝对值成反比,从 F-N 曲线可以看出,随激光能量的增加, b 的绝对值减小,而 β 值则增大.这与激光烧蚀后 MWCNT 上附着的有机物蒸发,使得 MWCNT 暴露面积增大、粘连程度降低、间隙扩大、密度减小及有效场发射点增加有关,此与上述薄膜表面形貌扫描电子显微镜分析结果(图 1)一致.

4.2. 三电极场发射

4.2.1. 激光烧蚀对阴、栅极间沟槽表面形貌的影响

阴、栅极间沟槽的扫描电子显微照片如图 4 所示.从图 4 可以看出,未经烧蚀处理的沟槽一侧极少有 MWCNT 暴露(图 4(a)).当激光能量为 60 mJ 时,烧蚀后仍有许多 MWCNT 粘连在一起,管密度很大,暴露出的 MWCNT 短而密(图 4(b)).用 110 mJ 激光处理后,暴露的 MWCNT 相对增多,长短不一(图 4(c)).当激光能量为 156 mJ 时,烧蚀后 MWCNT 暴露明显且长短较一致,管密度较为适中(图 4(d)).分

析认为,原因可能是 MWCNT 被高能激光烧蚀后长管变短,部分 MWCNT 脱落以致密度减小,管间有机物蒸发使管间隙增大.

经 60 mJ 激光处理后沟槽底有较多脱落的 MWCNT 与有机物,可能会影响边沿 MWCNT 的场发

射(通过静电感应后相互吸引会影响场发射的均匀性,更严重时会发生阴、栅极击穿),而 110 mJ 激光烧蚀后底部残留物减少,当激光能量增大到 156 mJ 时沟槽底部更为清洁,原因是高能量激光烧蚀会使底部残留物蒸发.

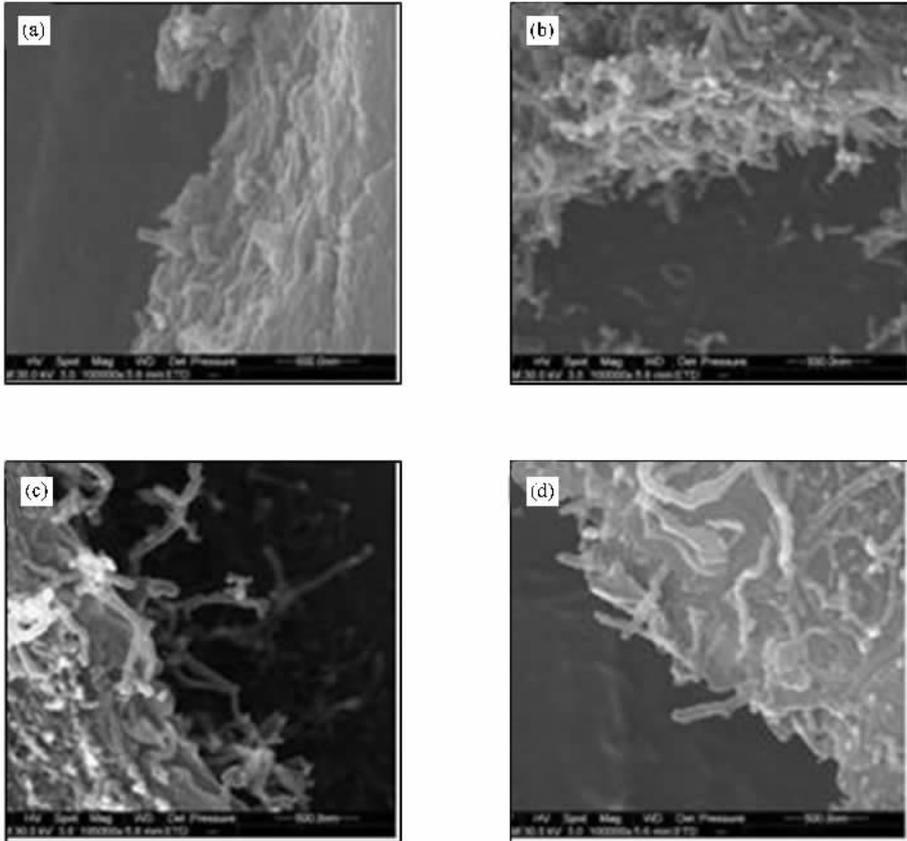


图 4 不同能量激光烧蚀后的阴、栅极沟槽侧壁电子显微镜像 (a) 未经激光烧蚀 (b) 60 mJ 激光烧蚀, (c) 110 mJ 激光烧蚀 (d) 156 mJ 激光烧蚀

4.2.2. 场发射特性测试

采用如图 5 所示的测试电路对三电极的平栅极结构进行了 MWCNT 薄膜场发射特性测试. 阴极与阳极间距为 2 mm, 阴极与阳极间电压为 2000 V, 阴极与栅极间的沟槽长度为 2 cm, 沟槽宽度为 $40 \mu\text{m}$, 阴极场发射面积为 1 cm^2 , 测试时真空度维持在 10^{-3} Pa 以上. 图 6 是相应的 MWCNT 薄膜场发射特性曲线及 F-N 曲线. 图 6(a) 中的横坐标为加在阴极与栅极之间的电压, 纵坐标为薄膜的发射电流. 从样品的场发射特性曲线可看出, MWCNT 薄膜经过激光烧蚀后场发射能力有很大提高, 开启场强有所降低(表 2). 图 6(b) 表明, 随着激光能量的增加, b 的绝对值减小, 而 β 则随之增大. 这同样与激光烧蚀后 MWCNT 上附着的有机物蒸发, 使得 MWCNT 暴露面

增大、粘连程度降低、间隙扩大、密度减小以及有效场发射点增加有关, 与上述薄膜表面形貌的扫描电子显微镜分析结果(图 4)一致.

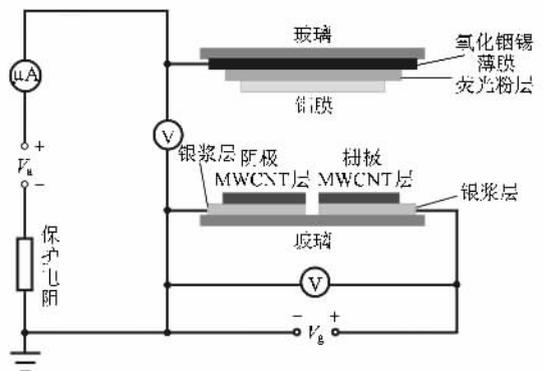


图 5 MWCNT 平栅极结构场发射测试电路图

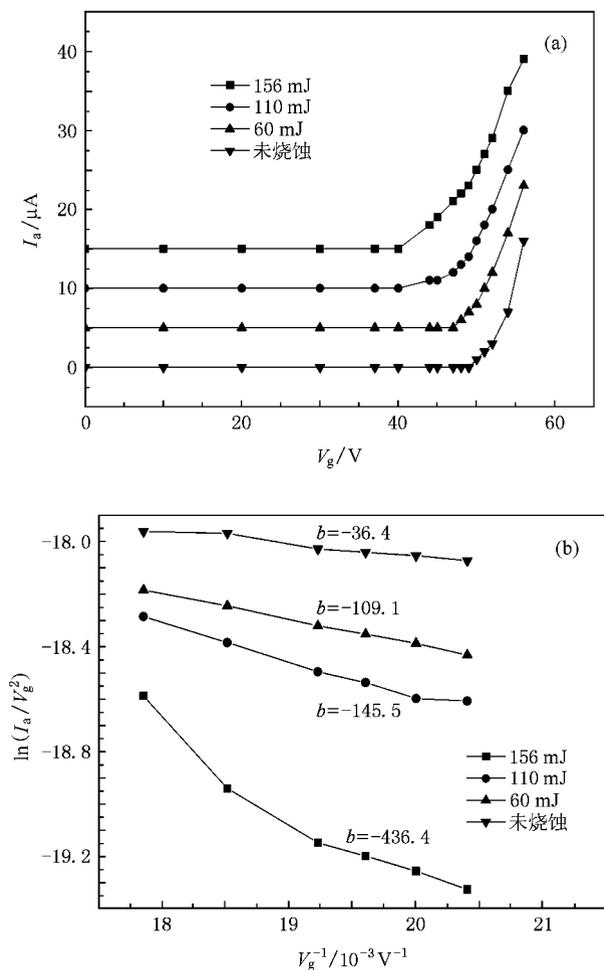


图6 不同能量激光烧蚀处理后三电极 MWCNT 场发射 I - V 特性和 F-N 曲线 (a) I - V 特性 (b) F-N 曲线

表2 三电极场发射时激光能量与开启场强的关系

激光能量/mJ	0	60	110	156
开启场强/ $V \cdot \mu\text{m}^{-1}$	1.40	1.32	1.27	1.20

4.3. 场发射特性分析

4.3.1. 激光烧蚀对 β 的影响

增大倍增因子 β 值有两个方法,采用长径比大的 MWCNT 作发射点^[13]或使 MWCNT 发射点分散而降低管间屏蔽效应^[14]。从表 3 可知,当取 MWCNT 的功函数与石墨值相同 (5.0 eV)^[15]时, β 可通过 F-N 曲线的斜率 b 进行计算,由此得到二电极 CNTs 场倍增因子 β 的值为 1818.1—7635.9,比有关报道的硅或玻璃基底的 MWCNT 阴极的 β 值(400—1200)及多孔氧化铝上的 MWCNT 阵列的 β 值(2600—3500)^[16]都要高。无论是二电极还是三电极场发射,场倍增因子 β 都随激光能量的增加而变大,但经烧

蚀处理后三电极比二电极的 β 值要大,这主要是二电极阴极薄膜表面的 MWCNT 一般是平躺在导电基底上,即使经激光烧蚀有效的场发射点仍不多,而三电极阴极发射点位于沟槽侧壁,碳管多垂直于侧壁,大多沿平行于阴、栅电场方向,使得 MWCNT 尖端具有强局域电场,表面势垒变得很薄,电子通过隧道效应更容易逸出而发射到真空中,经激光烧蚀后长的 MWCNT 被蒸发或落于沟槽中,使得 MWCNT 密度减小且长度均一,156 mJ 激光烧蚀处理后的 MWCNT 倍增因子 β 值比 110 mJ 激光烧蚀处理后的 MWCNT 的 β 值大得多,这可能是随着激光能量的加大,烧蚀处理后增加了 MWCNT 的缺陷点,使之成为新的场发射点并对 MWCNT 的 β 值增大的贡献加强。

表3 激光能量与场倍增因子 β 的关系

激光能量/mJ	0	60	110	156
β (二电极结构)	763.6	1818.1	2766.6	7635.9
β (平栅极结构)	700.5	2092.0	2776.7	8391.1

4.3.2. 激光烧蚀对 Raman 光谱的影响

Raman 振动谱可反映材料内部的微观结构, MWCNT 振动谱包含 G 峰(约在 1580 cm^{-1} 处)和 D 峰(约在 1340 cm^{-1} 处)两个峰,其中 D 峰是由于 MWCNT 中的结构缺陷而引起的,所谓无序杂化峰。Raman 谱中的 D 峰与 G 峰的强度比 I_D/I_G 可以反映 MWCNT 中缺陷的密集程度^[17-19]。从图 7 可以看出,经 60 mJ 激光能量烧蚀和未经烧蚀处理的 MWCNT Raman 光谱变化不大。从图 7 还可以看出,经 110 和 156 mJ 烧蚀后的 MWCNT Raman 光谱中两峰的强度比 I_D/I_G 后者较前者明显增大,说明因烧蚀处理后

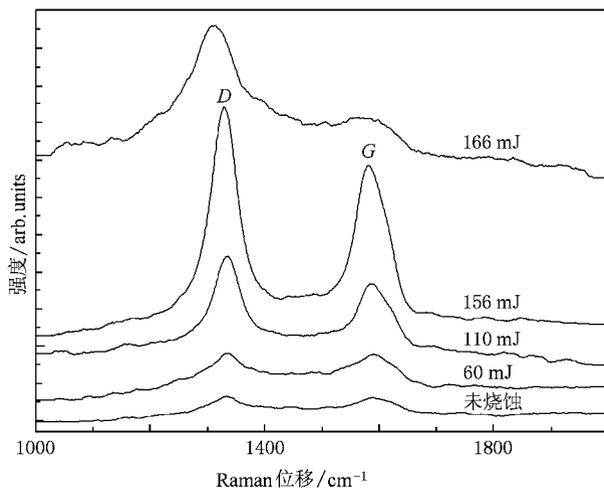


图7 MWCNT 薄膜的 Raman 光谱

所引起的缺陷增加,同时也说明,与 110 mJ 激光烧蚀处理的 MWCNT 相比较,经 156 mJ 激光烧蚀的 MWCNT 缺陷增加更为显著.这就解释了经 156 mJ 激光能量烧蚀后 MWCNT 场倍增因子的 β 值比 110 mJ 烧蚀后 MWCNT 的 β 值大得多的主要贡献来源于 MWCNT 缺陷点的增加.图 7 中 166 mJ 激光烧蚀后 MWCNT 的 I_D/I_G 最大,表明 MWCNT 缺陷最多或其结构近乎完全遭到破坏,这正是实验中经 166 mJ 激光烧蚀后的 MWCNT 薄膜未见有场发射的原因.

5. 结 论

CNTs 薄膜的丝网印刷工艺是一种适合制备大面积场发射显示器的低成本技术,但由于场发射性能差限制了其在显示器制造中的应用.而激光烧蚀能有效改善 MWCNT 阴极膜的场发射性能,提高 β

值,同时降低开启场强.实验表明,无论是二电极还是三电极场发射,其 β 值都随着激光能量(小于 156 mJ 时)增加而变大,且三电极中平栅极的 β 值比二电极的 β 值要大,当激光能量增至 166 mJ 时,表层 MWCNT 结构近乎完全遭到破坏而未见场发射.经比较表明,156 mJ 激光烧蚀后的 MWCNT 薄膜有更好的场发射性能.这主要有以下两个原因:一是高能激光蒸发了 MWCNT 薄膜表层的有机物,露出更多的 MWCNT,二是较大的激光能量使结晶质量较差的 MWCNT 被烧蚀掉,管间隙进一步变大.另外,通过 Raman 光谱分析可知,激光烧蚀增加了 MWCNT 的缺陷点,打开 C—C 化学键使之成为新的场发射点.可见激光烧蚀是提高 MWCNT 场发射性能的有效方法.这对研发平板显示器阴极材料具有重要意义,同时也显示了平栅极结构在 MWCNT 场发射平板显示器中的优越前景.

- [1] Choi Y S ,Cho Y S ,Kang J H ,Kim Y J ,Kim I H ,Park S H ,Lee H W ,Hwang S Y ,Lee S J ,Lee C G ,Oh T S ,Choi J S ,Kang S K ,Kim J M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3565
- [2] Li J T ,Lei W ,Zhang X B ,Zhou X D ,Wang Q L ,Zhang Y N ,Wang B P 2003 *Appl. Surf. Sci.* **220** 96
- [3] Itoh S ,Tanaka M 2002 *Proc. IEEE* **90** 514
- [4] Vink T J ,Gillies M ,Kriege J C ,van de Laar H W J J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3552
- [5] Kim J M ,Choi W B ,Lee N S ,Jung J E 2000 *Diam. Relat. Mater.* **9** 1184
- [6] Kim Y C ,Sohn K H ,Cho Y M ,Yoo E H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5350
- [7] Wei Y ,Jiang K L ,Liu L ,Chen Z ,Fan S S 2007 *Nano. Lett.* **7** 3792
- [8] Li Y K ,Zhu C C ,Liu X H 2002 *Diam. Relat. Mater.* **11** 1845
- [9] Jung J E ,Jin Y W ,Choi J H ,Park Y J ,Ko T Y ,Chung D S ,Kim J W ,Jang J E ,Cha S N ,Yi W K ,Cho S H ,Yoon M J ,Lee C G 2002 *Physica B* **323** 71
- [10] Cheng H M 2002 *Carbon Nanotubes Synthesis , Microstructure , Properties and Applications* (Beijing : Chemical Industry Press) pp321—322 (in Chinese) [成会明 2002 碳纳米管制备、结构、物性及其应用 (北京 : 化学工业出版社 ,第 321—322 页)]
- [11] Wang M ,Shang X F ,Li Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 797 (in Chinese) [王 森、尚学府、李振华 2006 物理学报 **55** 797]
- [12] Satyanarayana B S ,Hart A ,Milne W I ,Robertson J 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1430
- [13] Bonard J M ,Dean K A ,Coll B F ,Klinke C 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 197602
- [14] Nilsson L ,Groening O ,Emmenegger C ,Kuettel O ,Schaller E ,Schlapbach L ,Kind H ,Bonard J M ,Kern K 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2071
- [15] Nakayama Y ,Akita S 2001 *Synth. Metals* **117** 207
- [16] Suh J S ,Jeong K S ,Lee J S ,Han I 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2392
- [17] Liu K ,Zhao M J ,Li H Y ,Liang E J ,Yuan B 2007 *J. Inorg. Mater.* **22** 181 (in Chinese) [柳 、晁明举、李华洋、梁二军、袁 斌 2007 无机材料学报 **22** 181]
- [18] Okamoto A ,Shinohara H 2005 *Carbon* **43** 431
- [19] Guillot D ,Teo K B K ,Chhowalla M ,Amaratunga G A J ,Milne W I ,Legagneux P ,Pribat D 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 343

Ablating of carbon nanotube by laser beam and its effect on field emission performance^{*}

Zheng Xin-Liang^{1,2)} Li Guang-Shan¹⁾ Zhong Shou-Xian³⁾ Tian Jin-Shou⁴⁾
Li Zhen-Hong¹⁾ Ren Zhao-Yu^{1)†}

1) *Institute of Photonics and Photon-technology, Northwest University, Xi'an 710069, China*

2) *Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China*

3) *Department of Mathematics and Physics, China University of Petroleum, Beijing 102249, China*

4) *State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China*

(Received 16 January 2008 ; revised manuscript received 26 August 2008)

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) cathodes have been made by using screen-printing. Conglutinated CNTs were separated after ablation by laser beam. The spacing between CNTs is increased, the screen effect is diminished. Experiment results show that the field emission properties of CNTs film are highly improved, the relevant turn-on voltage was reduced and the field enhancement factor β was enhanced. From Raman spectra of multi-wall CNT films treated by laser ablation, the defects on CNT surface were increased with increasing laser energy, and became new field emission dots. Compared with diode structure, the flat gate structure showed better field emission performance. So the laser ablation is an effective method that could enhance CNT field emission properties, and has value in the research of CNT cathode materials. At the same time, the flat gate structure has better prospects in the structure design of CNTs field emission flat display.

Keywords : carbon nanotube film, field emission, laser ablation, Raman spectra

PACC : 7970, 7360T

^{*} Project supported by the International Science and Technology Cooperation Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2007KW-04) and the Special Scientific Research Foundation of the Education Bureau of Shaanxi Province, China (Grant No. 07JK-418).

[†] E-mail : rzy@nwu.edu.cn