

丝网印刷制备碳纳米管阴极的强流脉冲 发射特性研究*

廖庆亮¹⁾ 张 跃^{1)†} 夏连胜³⁾ 齐俊杰¹⁾ 黄运华¹⁾ 邓战强¹⁾ 高战军¹⁾ 曹佳伟¹⁾

1) 北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083)

2) 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

3) 中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621900)

(2007 年 7 月 19 日收到, 2007 年 11 月 9 日收到修改稿)

采用丝网印刷法制备了一种大面积的碳纳米管阴极, 表征了阴极表面碳纳米管的形貌及分布. 研究了该阴极在不同脉冲条件下的高压脉冲发射特性, 分析了发射时阴极面等离子体产生和发射点的分布. 研究表明, 碳纳米管阴极的脉冲发射机制为爆炸电子发射, 在平均场强为 $16.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的单脉冲电场下, 阴极的最高发射电流密度为 $99 \text{ A}/\text{cm}^2$. 在平均场强为 $15.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的双脉冲电场下, 阴极的最高发射电流密度为 $267 \text{ A}/\text{cm}^2$. 碳纳米管阴极可以作为强流电子束源在高能微波器件中得到应用.

关键词: 强流脉冲电子束, 碳纳米管, 阴极, 丝网印刷

PACC: 5260, 5280Q, 6148, 7970

1. 引 言

强流电子束源广泛应用于强流加速器^[1]、高功率微波和电子束辐照等领域^[2,3], 在脉冲电场的作用下, 可提供 10^3 — 10^6 A 量级的脉冲电流. 目前作为强流电子束源的阴极材料主要有天鹅绒、碳毡和碳纤维阴极等^[4]. 这些阴极产生强流电子束时, 会由于阴极材料汽化和离子化等因素产生阴极等离子体^[5,6]. 阴极等离子体膨胀后以一定速度向阳极运动, 改变二极管阴阳极间的实际间距, 改变场强并进一步影响二极管状态, 从而影响输出电子束参数. 要得到稳定的电子束, 首先要有性能优良的阴极作为电子束源, 才能保证获得稳定、高亮度、品质优良电子束. 碳纳米管因其尺寸小、长径比大、机械强度高、化学性能稳定^[7], 在场发射领域具有广阔的应用前景, 引起了很多研究者的兴趣^[8,9]. 碳纳米管阴极应用于场发射器件方面已开展了许多研究^[10,11]. 这些研究的使用环境都是直流电场, 对电流密度要求不高, 最大不超过 $10^{-1} \text{ A}/\text{cm}^2$. 而对于碳纳米管阴极的强流猝发脉冲发射特性的研究很少, 也没有获得

优良的发射特性^[12]. 因此, 研究大面积碳纳米管阴极的制备, 并对碳纳米管阴极的脉冲发射性能进行研究是非常有意义的. 本文采用简单的丝网印刷法, 制备了一种大面积的碳纳米管阴极. 研究了碳纳米管冷阴极的脉冲发射性能, 获得了强流脉冲电子束. 还对阴极面等离子体的产生和发射位置的分布进行了研究, 分析了碳纳米管的脉冲发射机制.

2. 实 验

实验中用化学气相沉积法得到的多壁碳纳米管作为制备阴极的场发射材料, 碳纳米管直径为 30 nm 左右. 碳纳米管阴极的制备方法很多^[13-15], 丝网印刷是其中一种制备大面积碳纳米管的低成本技术^[13]. 本研究采用丝网印刷法制备碳纳米管阴极. 首先将多壁碳纳米管、乙基纤维素按重量比 $25:1$ 混合, 然后加入适量松油醇和乙醇, 混合均匀后用超声波分散 60 min 得到碳纳米管浆料. 将获得的浆料采用丝网印刷法漏印到直径为 5.08 cm 的硅基片上, 然后将样品干燥. 干燥完毕后, 将样品放在 N_2 气氛保护炉中烧结. 烧结时, 先在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度条件下烧结

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2007CB936201)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2006AA03Z351)、国家自然科学基金重大国际合作项目(批准号: 50620120439)和科学技术部国际合作计划重点项目(批准号: 2006DFB51000)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: Yuezhang@ustb.edu.cn

15 min 然后升温到 800 °C 烧结 60 min ;随炉冷却后得到硅基碳纳米管冷阴极.将制备好的阴极片用一个开口直径为 50 mm 的铜环固定在铜台上.脉冲发射测试时,阴极的发射面是一个直径为 50 mm 的圆.采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)对制备阴极表面的碳纳米管形貌进行观察.

碳纳米管阴极的脉冲发射性能在多脉冲功率系统中进行测试^[12].单脉冲测试时,脉冲功率系统输出的脉冲宽度大约为 100 ns、电压为 1.64×10^6 V,两极间距离为 98 mm.双脉冲测试时,脉冲功率系统输出的脉冲宽度大约为 100 ns、电压为 1×10^6 V,两极间距离为 65 mm,两个脉冲间隔大约为 400 ns.测试环境真空度约为 1×10^{-3} Pa.对每个样品连续测试

两次脉冲发射性能.同时对碳纳米管阴极发射时阴极面的发射光点分布采用电荷耦合器件(CCD)相机进行图像记录,用于分析发射点的分布密度和均匀性.

3. 结果及讨论

本研究采用 FESEM 对阴极表面的碳纳米管发射体的形貌和分布进行了观察.图 1 所示为碳纳米管阴极外观照片及阴极表面形貌的 FESEM 照片.图 1(a)是阴极的外观照片,图 1(b)该是阴极表面形貌的俯视照片,图 1(c)是该阴极表面形貌的侧视照片.

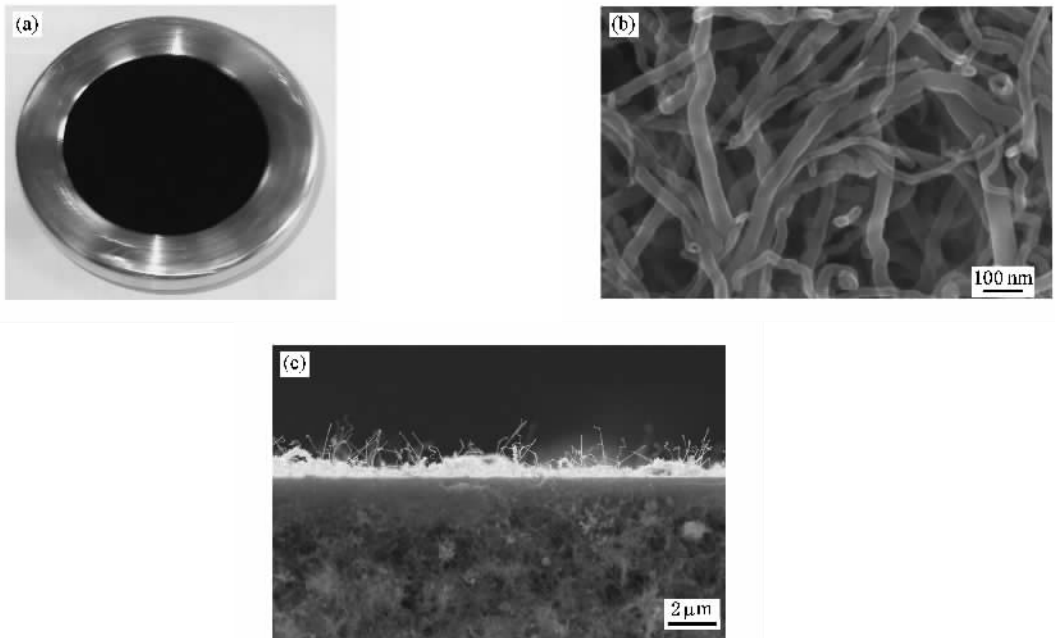


图 1 碳纳米管阴极外观与微观形貌 (a)碳纳米管阴极外观 (b)阴极表面形貌的 FESEM 俯视照片 (c)阴极表面形貌的 FESEM 侧视照片

从图 1(a)可见,中间的黑色圆形为发射体,是一层附着于基片表面的碳纳米管薄膜,薄膜从宏观上看非常均匀,发射面是直径为 50 mm 的圆.从图 1(b)和(c)中的阴极表面形貌照片可以看出,阴极表面的碳纳米管直径为 30 nm 左右,碳纳米管薄膜厚度为 1 μm 左右,整个表面厚度均匀.碳纳米管相互交缠,随机地分布在阴极表面,有些平行于基片,有些垂直于基片.从交缠的碳纳米管中有许多垂直的碳纳米管管口突出,垂直于阴极表面.从整体上看,阴极表面的碳纳米管几乎均匀地分布在整個衬底上,而且在碳纳米管中非常干净,没有杂质存在.阴极表面突出碳纳米管的高度大约为 1 μm,突出碳纳

米管的平均间距大约为 200 nm.由突出碳纳米管之间的平均间距,可以计算其在表面的密度为 $2.5 \times 10^9/\text{cm}^2$,这个密度要小于文献[16]中的 $10^{12}/\text{cm}^2$.碳纳米管尖端和管壁都可能成为场发射的发射点^[17].阴极表面发射体存在一个最佳密度,发射体密度小,总发射电流也小.但是当发射体过密时,阴极发射体之间的局域电场存在屏蔽而互相抑制,阴极总发射电流会因发射体间的屏蔽效应而降低^[18].所制备的碳纳米管阴极具有比较合适的潜在发射点密度,具备了大电流密度发射的条件.

在脉冲功率系统的真空二极管中,碳纳米管阴极在两种不同高压脉冲电场的作用下,测试其高压

脉冲发射性能. 试验中连续测试了该阴极的两次脉冲发射, 在单脉冲测试环境下, 二极管电压和发射电流的波形如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 两次脉冲测试的电流曲线形状几乎完全相同, 表明发射性能稳定.

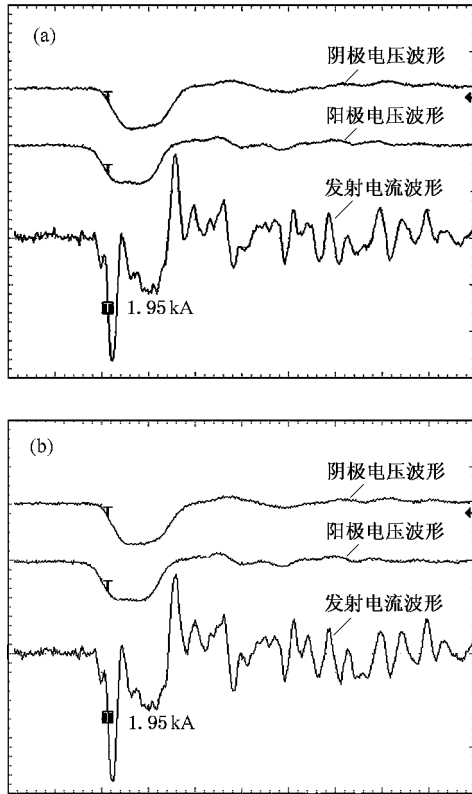


图 2 阴极单脉冲发射性能测试时得到的脉冲电压、发射电流波形 (a) 第一次 (b) 第二次

单脉冲测试时, 两个二极管电压幅度都为 0.82 MV 左右, 二极管脉冲最高电压为 1.64 MV. 阴极的两次发射电流波形具有如下共同的特点: 在脉冲电场的上升沿阶段, 发射电流波形出现一个短暂的波峰后下降为零; 随着脉冲的持续, 阴极再次发射电子, 达到稳定的电子发射, 出现第二个波峰. 在一个脉冲电压过程内, 对应存在两个电流波峰, 两个电流波形的时间宽度总和与脉冲电压的时间宽度相当. 在单脉冲电压对应的时间宽度内, 只有电场加压一段时间, 强度高于一定值后阴极发射才稳定. 在平均场强为 $16.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的单脉冲电场下, 最高发射电流为 1.95 kA, 相应发射电流密度为 $99 \text{ A}/\text{cm}^2$.

碳纳米管阴极进行双脉冲性能测试时, 二极管电压和发射电流的波形如图 3 所示. 同样连续两次测试了该阴极的双脉冲发射特性, 结果如图 3 所示.

双脉冲测试时, 两个二极管电压幅度都为 0.5

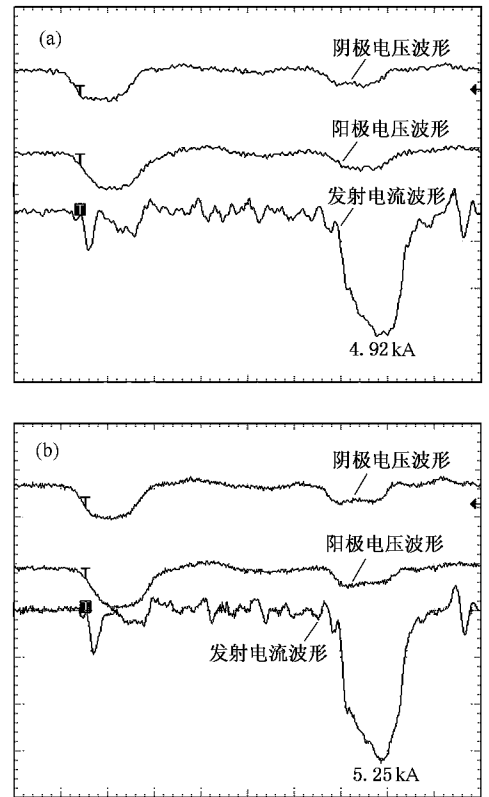


图 3 阴极双脉冲发射性能测试得到的脉冲电压、发射电流波形 (a) 第一次 (b) 第二次

MV 左右, 二极管脉冲最高电压为 1 MV. 阴极在双脉冲测试的发射电流曲线形状类似, 表明发射性能稳定. 发射电流波形在第一个脉冲时, 发射电流非常小, 但在第二个脉冲时产生了稳定的强流电子束发射. 两次脉冲测试的最高发射电流分别为 4.92 和 5.25 kA, 发射性能相对稳定. 双脉冲的第一个脉冲发射时, 发射电流曲线与单脉冲发射的电流曲线形状特征类似, 存在两个电流波峰, 而第二个脉冲时, 阴极发射响应非常快, 发射电流更大. 这说明阴极在经过第一个脉冲的冲击后, 二极管的测试环境发生了改变, 导致发射性能变化. 前后两次的发射机理不同. 根据场致等离子体发射理论, 由于在第一个脉冲发射时产生了等离子体, 第二个脉冲完全是等离子体发射, 发射电流更大.

在平均场强为 $15.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的双脉冲电场下, 最高发射电流为 5.25 kA, 最高电流密度为 $267 \text{ A}/\text{cm}^2$. 第二个脉冲的发射电流密度高于单脉冲的发射电流密度. 双脉冲中前后两次脉冲的发射电流也相差非常大. 研究表明, 强流阴极在多脉冲条件下发射电流的差异是由于二极管间隙中产生的阴极等离子体造成的. 在第一个脉冲发射时, 阴极表面形成了等离子

体,第一次脉冲发射结束后,等离子体仍然留在阴极附近.当第二个脉冲到来时,阴极表面的残留等离子体膨胀会改变电场分布,使二极管间隙减小,阴极表面局部电场不均匀^[19-21].第二个脉冲的发射完全是等离子体发射,不需要等离子体的产生过程,整个过程没有出现电流的波动,电流完全随着电压的变化而变化,电流波形与电压波形的时间宽度相当.而且第一个脉冲发射时的表面等离子体在第二个脉冲时发生膨胀,导致阴阳极间距减少,局域电场增强,发射电流比较大.碳纳米管

阴极在两种脉冲电场下的发射性能及稳定性都优于以前的实验结果^[12],发射性能有了很大改善.

本研究采用 CCD 相机观察了阴极发射时阴极面的发射亮点分布.图 4 是 CCD 相机获得的阴极面发光图像.图 4(a)是未发射时的本底图像,照片中间的椭圆是碳纳米管发射体的阴极面.图 4(b)和(c)是阴极在两次单脉冲发射时的阴极面发光图像,图 4(d)和(e)是阴极在两次双脉冲发射时的阴极面发光图像.

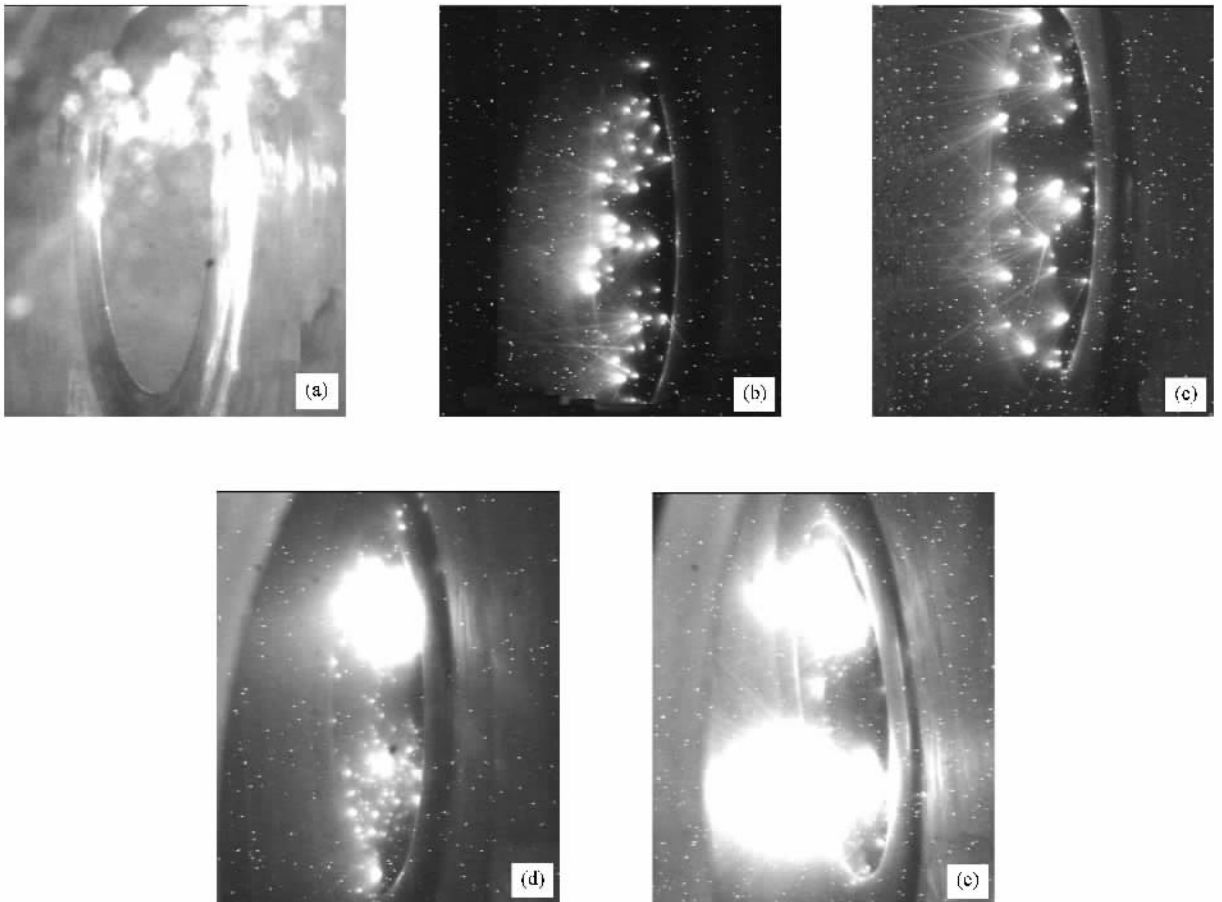


图 4 脉冲发射时阴极面的 CCD 图像 (a)本底图像 (b)第一次单脉冲实验获得的阴极面发光图像 (c)第二次单脉冲实验获得的阴极面发光图像 (d)第一次双脉冲实验获得的阴极面发光图像 (e)第二次双脉冲实验获得的阴极面发光图像

从发射时阴极面的发光图像可以知道,单脉冲测试的阴极面发射位置为发射亮点,发射亮点分布不均匀.两次测试时,阴极的发射亮点位置不固定.双脉冲测试时,阴极面发射位置为发射面和发射点,其亮度高于单脉冲测试图像,这与测得的发射电流相符.在两种测试环境下,碳纳米管阴极表面发射都不是很均匀,存在局域亮度突出.尤其在发射电流比较强的双脉冲条件下,存在两片亮度非常强的区域.

双脉冲测试的两个 CCD 图像区别在于:阴极面下方发射区域在电流小的时候是一片发射点,而在电流大的时候是一个连续的发射面.由此可以推断,阴极发射时的发射位置应该从某一点开始,然后扩展到周围区域,形成一个发射面.从发射位置的面积和亮度也可以知道发射电流的强弱.

如果碳纳米管阴极的电子发射是单一的冷场发射,阴极表面电子高速射出,阴极面的 CCD 图像中

不会出现发光.图4中 CCD 图像的发光表明碳纳米管的发射不是完全的冷场致发射.关于阴极在脉冲电场作用下产生强流电子束的机制,经典理论认为产生强流电子束(不低于 100 A)都是爆炸电子发射^[20].传统的天鹅绒、碳纤维和不锈钢等阴极材料的发射机制都是爆炸式电子发射.阴极在发射时会产生等离子体,阴极表面的等离子体形成场致等离子体发射电子.已有研究表明,碳纳米管在脉冲电场作用下电子束发射过程是场致等离子体发射^[22].碳纳米管具有很大的比表面积,吸附性能良好,容易吸附气体和水分^[23],而且碳纳米管在发射电流作用下,温度会升高很多^[24].因此,碳纳米管吸附的杂质和气体在高压脉冲电场中由于温度升高和电场作用容易电离产生等离子体,等离子体覆盖于阴极表面形成表面等离子体层,强流电子束从阴极表面等离子体层中发射.碳纳米管阴极与其他作为强流电子束源的阴极材料一样,其脉冲发射机制应是场致等离子体发射,也就是爆炸电子发射.图4中阴极发射面的 CCD 图像中的亮点是由于产生了阴极等离子体而发光.

在碳纳米管阴极脉冲发射过程中,第一个脉冲发射是等离子体产生的过程,根据爆炸电子发射理论,整个过程需要几十纳秒.等离子体形成时已经接近加载脉冲结束,因此第一个脉冲没有产生很强的电流发射.第一个脉冲是一个产生等离子体的过程,但等离子体发射电子的过程很短.第二个脉冲与第一个脉冲的时间间隔只有 400 ns,第一次发射时产生的等离子体并没有消失,因此第二次脉冲发射时完全是等离子体发射,而没有等离子体的产生过程.

等离子体在发射过程中还会进一步膨胀,导致阴阳极距离降低,使阴极表面的局域电场比第一个脉冲时增大很多,也产生了强电流发射.

从以上所述可知,采用丝网印刷法制备的碳纳米管阴极的发射性能及稳定性都优于以前的实验结果,发射性能有了很大改善.碳纳米管阴极在单脉冲和双脉冲条件下的发射性能稳定,但两种条件下的发射性能相差很大.碳纳米管阴极能够产生强电流发射,而且碳纳米管的物理性能稳定,在强流脉冲发射过程中不会产生烧蚀,发射体稳定性优于天鹅绒阴极^[25].

4. 结 论

本研究采用丝网印刷法制备了一种大面积的碳纳米管阴极,并对该阴极的脉冲发射特性进行了研究.单脉冲条件下,平均场强为 16.7 V/ μm 时,最高发射电流密度为 99 A/ cm^2 .在平均电场为 15.4 V/ μm 的双脉冲条件下,最高电流密度为 267 A/ cm^2 .采用 CCD 图像观察了阴极发射时表面等离子体的发光,碳纳米管阴极的强流发射机制为爆炸电子发射.由于阴极等离子体产生,阴阳极间距降低,导致双脉冲发射时在低电场下获得了强电流发射.脉冲发射时,电子首先从一个发射点产生,随着脉冲继续扩展至周围区域,在阴极表面形成等离子体层.碳纳米管阴极具有优异的强流脉冲发射性能和发射稳定性,这表明碳纳米管阴极可以在高能微波器件中得到广泛应用.

[1] Li J, Dai G S, Liu X P, Zhang K Z, Li X, Li Y, Xia L S, Xie M, Zhang L W, Deng J J, Ding B N 2005 *High Power Laser and Particle Beams* **17** 236 (in Chinese) [李 劲、戴光森、刘小平、张开志、李 欣、李 远、夏连胜、谢 敏、章林文、邓建军、丁伯南 2005 强激光与粒子束 **17** 263]

[2] Yang H L, Qiu A C, Zhang J S, He X P, Sun J F, Peng J C, Tang J P, Ren S Q, Ouyang X P, Zhang G G, Huang J J, Yang L, Wang H Y, Li H Y, Li J Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 406 (in Chinese) [杨海亮、邱爱慈、张嘉生、何小平、孙剑锋、彭建昌、汤俊萍、任书庆、欧阳晓平、张国光、黄建军、杨 莉、王海洋、李洪玉、李静雅 2004 物理学报 **53** 406]

[3] Wu D, Gong Y, Liu J Y, Wang X G, Liu Y, Ma T C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3501 (in Chinese) [吴 迪、宫 野、刘金远、王晓钢、刘 悦、马腾才 2006 物理学报 **55** 3501]

[4] Krasik Y E, Dunaevsky A, Krokhmal A, Felsteiner J, Gunin A V, Pegel I V, Korovin S D 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 2379

[5] Krasik Y E, Gleizer J Z, Yarmolich D, Krokhmal A, Gurovich V T, Efimov S, Felsteiner J, Bernshtam V, Saveliev Y M 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 093308

[6] Xia L S, Wang M, Huang Z P, Zhang K Z, Shi J S, Zhang L W, Deng J J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3435 (in Chinese) [夏连胜、王 勳、黄子平、张开志、石金水、章林文、邓建军 2004 物理学报 **53** 3435]

[7] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56

[8] Song L, Liu S, Zhang G M, Liu L F, Ma W J, Liu D F, Zhao X W, Luo S D, Zhang Z X, Xiang Y J, Shen J, Zhou J J, Wang G, Zhou W Y 2006 *Chin. Phys.* **15** 422

[9] Heer W A, Chatelain A, Ugarte D A 1995 *Science* **270** 1179

- [10] Yuan Y H , Miao R C , Bai J T , Hou X 2006 *Chin . Phys .* **15** 2761
- [11] Yue G Z , Qiu Q , Gao B , Cheng Y , Zhang J , Shimoda H , Chang S , Lu J P , Zhou O 2002 *Appl . Phys . Lett .* **81** 355
- [12] Xia L S , Zhang H , Jiang X G , Yang A M , Li C G , Wang Y , Pan H F , Zhang K Z , Shi J S , Zhang L W , Deng J J 2006 *High Ener . Phys . Nucl . Phys .* **30** 470 (in Chinese) [夏连胜、张 篁、江孝国、杨安民、李成刚、王 远、潘海峰、张开志、石金水、章林文、邓建军 2006 高能物理与核物理 **30** 470]
- [13] Feng T , Dai L , Jiang J , Xi W , Liu X , Zou S 2006 *Appl . Phys . Lett .* **88** 203108
- [14] Sohn J I , Lee S , Song Y , Choi S , Cho K , Nam K 2001 *Appl . Phys . Lett .* **78** 901
- [15] Zhao H , Song H , Li Z , Yuan G , Jin Y 2005 *Appl . Surf . Sci .* **251** 242
- [16] Davydov D N , Sattan P A , Imawiwi D A , Osika A , Haslett T L 1999 *J . Appl . Phys .* **86** 3983
- [17] Chen Y , Shaw D T , Guo L P 2000 *Appl . Phys . Lett .* **76** 2469
- [18] Nilsson L , Groening O , Emmenegger C , Kuettel O , Schaller E , Schlapbach L 2000 *Appl . Phys . Lett .* **76** 2071
- [19] Xia L S , Zhang H , Chen D B , Zhang K Z , Shi J S , Zhang L W 2005 *Chin . Phys .* **14** 1779
- [20] Miller R B 1998 *J . Appl . Phys .* **84** 3880
- [21] Xia L , Zhang K , Shi J , Zhang L 2005 *Appl . Surf . Sci .* **251** 262
- [22] Sergey K 2002 *AIP Conf . Proc .* **650** 385
- [23] Pati R , Zhang Y , Nayak S K 2002 *Appl . Phys . Lett .* **81** 2638
- [24] Purcell S T , Vincent P , Jourmet C , Binh V T 2002 *Phys . Rev . Lett .* **88** 105502
- [25] Yi A P , Zhao X Q , Guo J M , Luo Z H , Gan Y G , Shen Z H , Wang L H , Liu J R 2001 *High Power Laser and Particle Beams* **13** 369 (in Chinese) [易爱平、赵学庆、郭建明、罗志宏、甘雨刚、沈志宏、王龙华、刘晶儒 2001 强激光与粒子束 **13** 369]

Research on intense pulsed emission of screen-printed carbon nanotube cathode *

Liao Qing-Liang¹⁾ Zhang Yue^{1)†} Xia Lian-Sheng³⁾ Qi Jun-Jie¹⁾ Huang Yun-Hua¹⁾
Deng Zhan-Qiang¹⁾ Gao Zhan-Jun¹⁾ Cao Jia-Wei¹⁾

1) *Department of Materials Physics and Chemistry , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China*

2) *State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China*

3) *Institute of Fluid Physics , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China*

(Received 19 July 2007 ; revised manuscript received 9 November 2007)

Abstract

A high-intensity cold cathode based on field emission from multi-walled carbon nanotubes was fabricated by screen-printing. The high intensity was obtained when the cathode was subjected to a pulsed electric field. The emission properties of the cathode were investigated in both single-pulse and double-pulse mode experiments. Emission photos of the cathode surface were investigated , and the pulsed emission mechanism of the carbon nanotube was explosive electron emission. In the single-pulse mode , the field emission current density is 99 A/cm² at an applied electric field of 16.7 V/ μ m. In the double-pulse mode , the emission current density can reach 267 A/cm² at an applied electric field of 15.4 V/ μ m. This carbon nanotube cathode appears to be suitable for high-power microwave device applications.

Keywords : intense pulsed electron beam , carbon nanotubes , cathode , screen-printing

PACC : 5260 , 5280Q , 6148 , 7970

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB936201) , the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z351) , the Major International Cooperation Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50620120439) and the Key Program of the International Cooperation Research of Ministry of Science and Technology , China (Grant No. 2006DFB51000) .

† Corresponding author. E-mail : Yuezhang@ustb.edu.cn