

钛碳化物改性碳纳米管的场发射性能^{*}

秦玉香[†] 胡 明

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)
(2007 年 9 月 20 日收到, 2007 年 9 月 28 日收到修改稿)

通过在碳纳米管(CNTs)表面沉积钛薄膜并经过高温真空退火处理,在CNTs表面形成了低功函数的钛碳化物.研究了钛碳化物改性CNTs的场发射性能,并利用X射线光电子能谱(XPS)对改性碳管进行了结构表征.实验结果表明,高温真空退火可使沉积在CNTs表面的钛原子与碳原子发生化学反应生成钛碳化物,经钛碳化物改性处理的CNTs的场发射性能明显改善,开启电场由改性前的1.21降低到1.04 V/ μm ,当电场强度为2.34 V/ μm 时,场发射电流密度由改性前的2.3增大到改性后的13.5 mA/ cm^2 .同时,CNTs的表面抗离子轰击能力增强,发射稳定性改善.对钛碳化物改性增强CNTs薄膜场发射性能的机理进行了分析.

关键词:碳纳米管,钛碳化物,场发射,结构表征

PACC:6148,7970

1. 引 言

碳纳米管(CNTs)具有极小的尖端曲率半径、很大的长径比、优异的力学性能和良好的化学稳定性,被认为是一种理想的场发射冷阴极材料,在场发射平板显示器和其他真空微电子器件中具有十分光明的应用前景^[1-3].以往的研究表明,CNTs具有极为优异的场发射性能,例如,CNTs的场发射阈值电场强度可低至1—3 V/ μm ,而在单根CNTs上所测得的最大发射电流密度可高达 10^7 A/ cm^2 ^[4,5].然而,为了提高CNTs场发射装置的可靠性,对于一些需要高场发射电流、低开启电场和高发射稳定性的应用场合,CNTs的场发射性能尚需进一步的改善.对CNTs进行表面改性处理是增强其场发射性能的一种有效途径.根据场发射的F-N理论,CNTs的场发射性能主要由场增强因子 β 和功函数 ϕ 两个因素决定. β 越大, ϕ 越小,场发射性能越好.因此,通过CNTs的改性,提高其场增强因子 β 或降低功函数 ϕ ,可有效改善其场发射性能.例如,利用Ar, H₂, N₂等等离子体修饰CNTs的几何结构,可提高其场增强因子,从而明显改善其场发射性能^[6-8];对CNTs进行掺杂^[9,10]或利用低功函数材料(BaO/SrO, BN, LiF

等)^[11-13]进行表面包覆改性,可有效降低CNTs的开启电场.过渡金属碳化物是一类具有极高熔点、良好导电性和化学惰性的低功函数材料(其功函数约为3.5 eV),目前已广泛用于增强Spindt型发射体阵列的场发射性能^[14,15].本文利用钛碳化物对电泳沉积的CNTs进行表面改性,从降低CNTs功函数的角度,改善CNTs薄膜的场发射性能.

2. 实 验

实验所用CNTs为采用热化学气相沉积法(CVD)制备的多壁碳纳米管,直径10—30 nm.采用异丙醇(IPA)作为分散介质来配置电泳液.将CNTs、异丙醇、Mg(NO₃)₂·6H₂O以一定比例混合后,室温下超声2 h,静置沉降50 min,取上清液进行下一步的电泳实验.电泳装置如图1所示.以不锈钢片为阳极,以单面抛光的p型(100) Si片作为基底阴极.该Si片在使用前先后在丙酮和无水乙醇中各超声清洗10 min.平行的阴阳极间以2 cm厚度的绝缘片隔离,阴极板和阳极板的大小均为2 cm×0.5 cm.接通直流电源,在80 V的电压下电泳2 min,沉积的薄膜样品在室温下自然烘干,同时,将剩余电泳液密封保存.

^{*}天津市自然科学基金(批准号 05YFJZJC00200)资助的课题.

[†] E-mail: qinyuxiang@tju.edu.cn

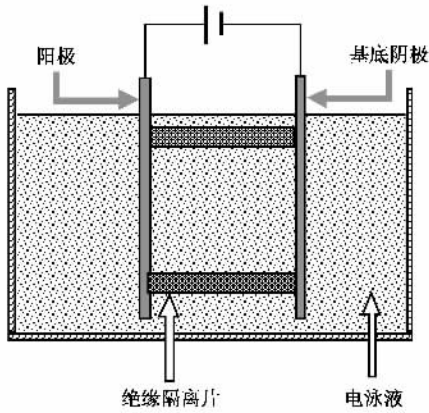


图1 电泳沉积装置示意图

将电泳沉积的 CNTs 薄膜样品置于 DPS-III 型射频对靶磁控溅射镀膜机内在 CNTs 表面镀覆 Ti 膜. 溅射功率和溅射时间分别为 40W 和 1.5 min, 沉积的 Ti 膜厚度约为 5—8 nm. 溅射完毕, 表面镀覆 Ti 膜的 CNTs 样品在 2×10^{-6} Pa 的真空度下退火 2 h, 退火温度保持为 900℃.

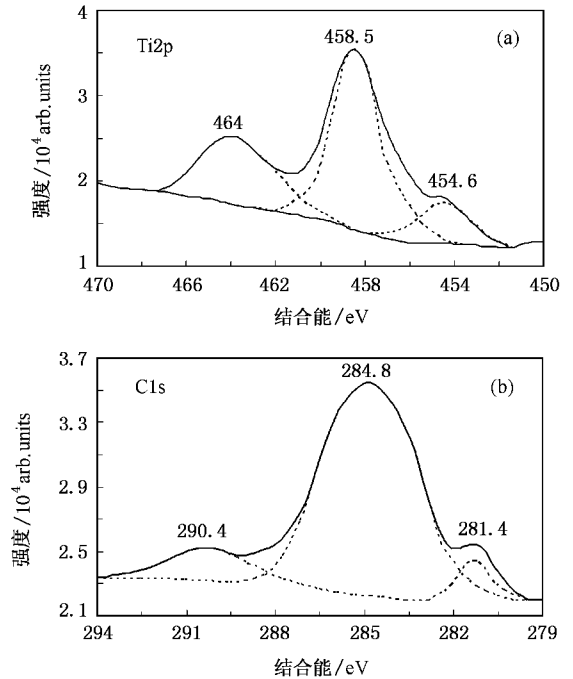
利用 JEOL JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察电泳沉积 CNTs 薄膜的表面形貌, 采用 PERKIN ELEMER PHI-1600 ESCA 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析改性后 CNTs 薄膜的表面化学态. X 射线源为 $MgK\alpha$, X 射线源功率为 250 W, 通电能为 187.85 eV, 29.35 eV, 电荷校准 ($C1s = 284.6$ eV).

3. 结果与讨论

3.1. 样品的 XPS 表征

图 2(a) 和 (b) 分别为表面镀 Ti 并退火的 CNTs 薄膜的 $Ti2p$ 与 $C1s$ 的高分辨率窄区扫描 XPS 谱. 由图 2(a) 可见, 样品 $Ti2p$ 的窄区扫描 XPS 谱线显示出三个谱峰, 分别位于 454.6, 458.5 和 464 eV 处. 其中, 位于 454.6 eV 处的谱峰归属于钛碳化物中的 $Ti2p$, 其位置与 XPS 数据库提供的钛碳化物在 454.4 eV 处的 $Ti2p$ 峰位置非常接近, 说明真空退火过程中, CNTs 的 C 原子和覆于其表面的 Ti 原子发生化学反应生成了钛碳化物, 结合能在 458.5 和 464 eV 处的谱峰为 TiO_2 中的 $Ti2p$, 表明当样品在 900℃ 真空退火时, 一部分 Ti 原子与真空环境中的残余氧反应生成了 TiO_2 . 由图 2(b) 可见, 样品的 $C1s$ 窄区扫描 XPS 谱图也显示出三个谱峰, 分别位于 281.4,

284.8 和 290.4 eV 处. 其中, 位于 281.4 eV 处的 $C1s$ 峰位置与 XPS 手册中提供的钛碳化物的 $C1s$ 峰位置一致, 而结合能为 284.8 和 290.4 eV 的谱峰则分别对应于 CNTs 中的 C—C 键结合能和薄膜样品表面的 C—O 键结合能^[16].

图2 表面镀 Ti 并退火的 CNTs 薄膜的 $Ti2p$ (a) 与 $C1s$ (b) 窄区扫描 XPS 谱

3.2. 样品的场发射性能

CNTs 薄膜的场发射性能测试采用简单的二极管结构, 在高真空场发射测试系统中进行. 测试时系统真空度维持在 1×10^{-4} — 2×10^{-4} Pa 的水平. 用一不锈钢片作为阳极, 收集从 CNTs 薄膜阴极发射出的电子, 平行的阴阳极间用直径为 100 μm 的绝缘玻璃丝隔离. 图 3 为钛碳化物改性前后 CNTs 薄膜的场发射特性曲线. 从图 3 中可以看出, 钛碳化物改性 CNTs 的场发射 $J-E$ 性能较改性前明显增强, 其开启电场由改性前的 1.21 V/ μm 降低到 1.04 V/ μm , 当电场强度为 2.34 V/ μm 时, 场发射电流密度由改性前的 2.3 mA/ cm^2 增大到改性后的 13.5 mA/ cm^2 . 图 4(a) 和 (b) 为改性前后 CNTs 薄膜的表面 SEM 照片. 从图 4 中可见, 改性前 CNTs 均匀无序地沉积在基底上, 改性后 CNTs 发射体的表面形貌基本保持不变. 同时, 由于实验中 CNTs 表面沉积的 Ti 薄膜非常薄

(5—8 nm) 因此可以认为, 改性后 CNTs 发射体的场增强因子基本保持不变. 根据 F-N 场发射理论, 改性后 CNTs 薄膜开启电场的降低和发射电流密度的增加应归功于 CNTs 表面功函数的降低. XPS 的表征结果(图 2)表明, 表面镀 Ti 并退火的 CNTs 表面形成了钛碳化物. 由于钛碳化物的功函数(约 3.5 eV)明显低于 CNTs 的功函数(通常认为与石墨相近, 约为 5 eV), 因此, 钛碳化物改性 CNTs 的有效功函数会因表面低功函数钛碳化物的形成而明显降低, 从而使改性 CNTs 的场发射势垒降低, 在相当低的电场下即可形成电子场发射.

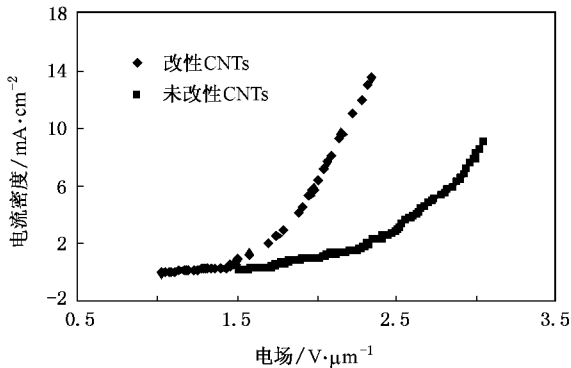


图 3 钛碳化物改性前后 CNTs 薄膜的 J - E 特性曲线

为了考察钛碳化物改性 CNTs 薄膜的发射稳定性, 特别是在恶劣真空度条件下发射体的抗离子轰击能力, 通过控制真空室与真空泵之间的阀门, 使系

统压力从 5×10^{-5} Pa 逐渐升高到 1×10^{-2} Pa, 再逐渐降低至 5×10^{-5} Pa, 完成一个真空度循环. 在真空度变化过程中保持外加电压不变, 期间记录不同系统真空度下样品的场发射电流密度. 图 5 给出了钛碳化物改性前后 CNTs 薄膜样品在 $2.9 \text{ V}/\mu\text{m}$ 电场强度下发射电流密度 J 与起始发射电流密度 J_0 之比 (J/J_0) 随真空度的变化曲线. 改性前后 CNTs 薄膜的起始发射电流密度 J_0 分别为 2.4 和 $12.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. 由图可见, 两种样品的场发射电流密度均随系统压力的升高而有所增加, 这可能是由气体在 CNTs 表面的吸附^[17]或空间电荷效应^[18]造成的. 当真空度降低到 10^{-2} Pa 附近时, 由于低真空下的气体放电, 测得的场发射电流明显增大, 如图中所示. 从图 5 还可以看出, 经过一个真空度循环再回到初始真空条件, 两种样品的 J/J_0 值均较初始值(100%)有所降低, 说明两种 CNTs 发射体在离子轰击作用下均受到了一定的损伤. 但从图可见, 钛碳化物改性 CNTs 薄膜 J/J_0 值的降低幅度较未改性 CNTs 薄膜明显变小, 说明 CNTs 经钛碳化物改性后, 其表面抗离子轰击能力增强, 这与钛碳化物本身的极高熔点、良好化学惰性和强抗离子轰击能力等性质有关. 因此, CNTs 表面钛碳化物的形成不仅降低了 CNTs 发射体的有效功函数, 使场发射的 J - E 性能获得改善, 而且还可以增强发射体表面的抗离子轰击能力, 改善发射稳定性.

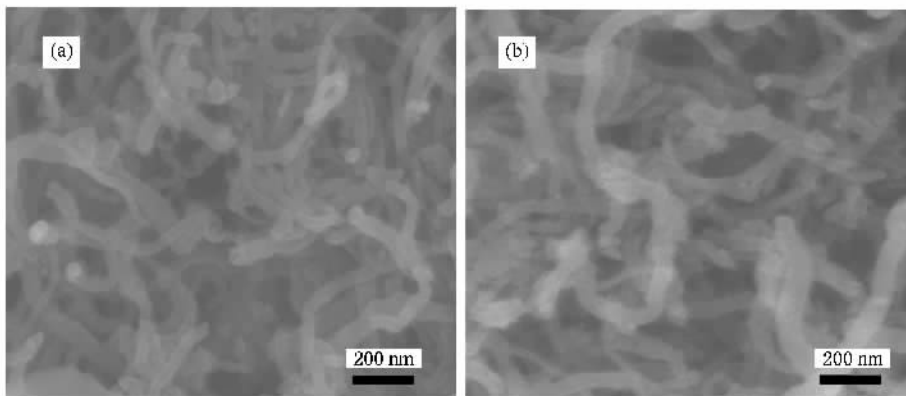


图 4 钛碳化物改性前后 CNTs 薄膜的表面 SEM 照片 (a) 改性前 (b) 改性后

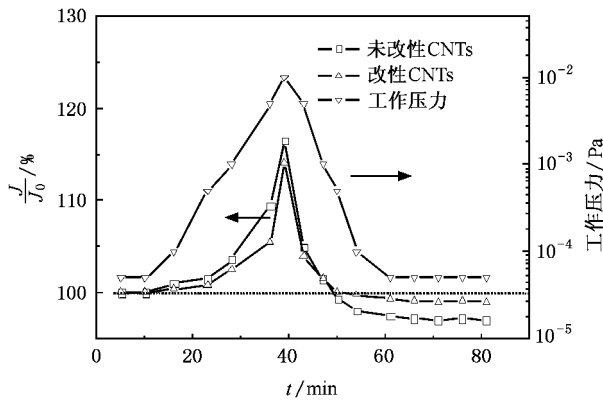


图5 钛碳化物改性前后 CNTs 薄膜在 $2.9 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时场发射电流密度 J 与起始发射电流密度 J_0 之比 (J/J_0) 随真空度的变化关系

4. 结 论

通过在 CNTs 表面沉积 8—10 nm 的钛薄膜并经高温真空退火对 CNTs 进行了改性处理. XPS 的表征结果表明, 900°C 真空退火 2 h 可使 CNTs 表面沉积的钛原子与碳原子发生化学反应生成钛碳化物. 场发射测试结果表明, CNTs 表面经钛碳化物改性处理后发射稳定性改善, 开启电场由改性前的 $1.21 \text{ V}/\mu\text{m}$ 降低到 $1.04 \text{ V}/\mu\text{m}$, 当电场强度为 $2.34 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 场发射电流密度由改性前的 $2.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 增大到改性后的 $13.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$. 钛碳化物改性 CNTs 场发射性能的增强归功于改性 CNTs 功函数的降低以及钛碳化物的良好导电性、高熔点和强的抗离子轰击能力.

- [1] Jonge N D, Lamy Y, Schoots K, Oosterkamp T H 2002 *Nature* **420** 393
- [2] 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]
- [3] 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]
- [4] Choi J H, Choi S H, Han J H, Yoo J B, Park C Y, Jung T, Yu S G, Han I T, Kim J M 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 487
- [5] Jo S H, Tu Y, Huang Z P, Camahan D L, Wang D Z, Ren Z F 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3520
- [6] Jo S H, Wang D Z, Huang J Y, Li W Z, Kempa K, Ren Z F 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 810
- [7] Teo K B K, Chhowalla M, Amaratunga G A J, Milne W I, Pirio G, Legagneux P, Wyczisk F, Pribat D, Hasko D G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2011
- [8] Zhi C Y, Bai X D, Wang E G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1690
- [9] Liu K, Chao M J, Li H Y, Liang E J, Yuan B 2007 *Journal of Inorganic Materials* **22** 181 (in Chinese [柳堃、晁明举、李华洋、梁二军、袁斌 2007 无机材料学报 **22** 181]
- [10] Li Q, Liang E J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5931 (in Chinese [李强、梁二军 2005 物理学报 **54** 5931]
- [11] Shiraishi M, Ata M 2001 *Carbon* **39** 1913
- [12] Bonard J M, Kurt R, Klinke C 2001 *Chem. Phys. Lett.* **343** 21
- [13] Baturin A S, Nikolski K N, Knyazev A I 2004 *Technical Physics* **49** 342
- [14] Wei Y, Chalamala B R, Rossi G, Palmer K, Smith B G, Reuss R H 2001 *J. Vac. Sci. Technol. B* **19** 42
- [15] Sato T, Yamamoto S, Nagao M, Matsukawa T, Kanemaru S, Itoh J 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 1589
- [16] Okalugo T I T, Papakonstantinou P, Murphy H, McLaughlin J, Brown N M D 2005 *Carbon* **43** 153
- [17] Hata K, Takakura A, Saito Y 2000 *Mat. Res. Soc. Symp.* **633** A18.4.1
- [18] Chen Y, Deng S Z, Xu N S, Chen J, Ma X C, Wang E G 2002 *Mater. Sci. Eng. A* **327** 16

Field emission properties of titanium carbide-modified carbon nanotubes^{*}

Qin Yu-Xiang[†] Hu Ming

(School of Electronic Information Engineering , Tianjin University , Tianjin 300072 , China)

(Received 20 September 2007 ; revised manuscript received 28 September 2007)

Abstract

Titanium carbide with low work function was formed on the surface of CNTs after deposition of a thin layer of titanium film and subsequent vacuum annealing at high temperature. The CNTs modified by titanium carbide was characterized by XPS , and the field emission characteristics of the CNTs film before and after modification were investigated. The characterization results indicated that carbon atoms reacted with the coated titanium atoms to form titanium carbide during annealing. The field emission measurements showed that , compared to that of unmodified sample , the turn on electric field of the modified CNTs film decreased from 1.21 V/ μm to 1.04 V/ μm and the emission current density at applied electric field of 2.34 V/ μm increased from 2.3 mA/ cm^2 to 13.5 mA/ cm^2 . Also , the emission stability of the titanium carbide-modified CNTs was improved. The mechanism of the CNTs film modified by titanium carbide has been discussed.

Keywords : carbon nanotubes , titanium carbide , field emission , structural characterization

PACC : 6148 , 7970

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Tianjin , China (Grant No. 05YFJZJC00200).

[†] E-mail : qinyuxiang@tju.edu.cn