

# 铜基碳纳米管薄膜的制备及其强流脉冲发射特性研究\*

麻华丽<sup>1)</sup> 霍海波<sup>1)</sup> 曾凡光<sup>1)†</sup> 向飞<sup>2)</sup> 王淦平<sup>2)</sup>

1) (郑州航空工业管理学院数理系, 郑州 450015)

2) (中国工程物理研究院应用电子学研究所, 高功率微波技术重点实验室, 绵阳 621900)

(2013年3月25日收到; 2013年4月10日收到修改稿)

为了研究碳纳米管薄膜的强流脉冲发射特性, 采用酞菁铁高温热解方法在机械抛光铜基底上直接生长了碳纳米管薄膜 (Cu-CNTs), Cu-CNTs 生长方向各异. 在 20 GW 脉冲功率源系统中采用二极管结构对 Cu-CNTs 的强流脉冲发射特性进行研究, 研究表明: 在单脉冲发射条件下, 随脉冲电场峰值的增大, Cu-CNTs 薄膜的发射电流峰值呈线性增加, 当宏观场强为  $15.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  时, 发射脉冲电流的峰值可达到 5.56 kA, 对应的发射电流密度  $0.283 \text{ kA}/\text{cm}^2$ , 当宏观场强达到  $32.0 \text{ V}/\mu\text{m}$  时, 发射脉冲电流的峰值可达到 18.19 kA, 对应的发射电流密度  $0.927 \text{ kA}/\text{cm}^2$ , 发射电流能力明显优于已有报道. 在相同峰值, 连续多脉冲情况下, 碳纳米管薄膜具有良好的发射可重复性, 且发射性能稳定.

**关键词:** 强流脉冲发射, 碳纳米管, 铜基底, 稳定性

**PACS:** 88.30.rh, 79.70.+q

**DOI:** 10.7498/aps.62.158801

## 1 引言

碳纳米管 (CNTs) 自从发现以来一直受到人们的广泛关注<sup>[1]</sup>. 因其具有特殊的结构、出众的机械强度、良好的导电性能和化学稳定性<sup>[2]</sup>, 以及纳米尺度的半径, 极高的长径比, 碳纳米管被认为是极好的电子发射材料之一, CNTs 也因而被应用于很多领域, 如扫描探针显微镜、真空微电子、微波放大管、电子显微镜、场发射显示器等<sup>[3-9]</sup>. 为了提高 CNTs 的电子发射能力和发射稳定性, 作者曾在 CNTs 生长的硅基底上引入金属缓冲层, 以金属缓冲层来减小碳纳米管-导电基底之间的界面势垒和接触电阻, 增大其电流发射能力及降低大电流发射时的热效应, 从而提高阴极的电流发射能力和发射稳定性<sup>[10,11]</sup>. 然而, 金属材料在电流传输能力和热学性能方面均显著好于半导体材料, 因此目前多用金属材料来制作强流脉冲发射的冷阴极. 如果将金

属基底和 CNT 结合起来, 利用金属基底优异的热、电学性能和 CNT 优异的发射特性<sup>[12,13]</sup>, 将可以取得更好的发射效果. 铜作为导电导热性能俱佳的金属材料, 如果在其上生长出 CNT 薄膜, 必然是一种良好的备选冷阴极. 目前有关铜基底 CNT 的报道, 主要是以在基材上制备的铜膜为基底, 直接在金属铜块体基底上生长 CNT 薄膜的报道很少见, 因此, 以金属铜块体为基底直接生长碳纳米管薄膜是一个值得研究的课题.

在本文中, 我们采用热解法在铜基底上直接生长了 CNT 薄膜, 并研究了铜基 CNT 薄膜冷阴极强流单脉冲发射特性及在单脉冲不同峰值电场下, 发射电流峰值与其对应的峰值电场之间的关系, 和连续多脉冲发射条件下的发射稳定性.

## 2 实验

所用基底为市场售工业 T2 铜板, 直径为 5 cm,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51072184, 50972132, 51002143, 61274012, 61172041)、航空科学基金项目 (批准号: 2011ZF55015)、河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目 (批准号: 2011GGJS-140)、河南省基础与前沿技术研究计划项目 (批准号: 112300410264) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: fgzeng@sina.com

厚度为 0.5 mm, 表面经 3000#砂纸机械抛光. 碳纳米管薄膜采用酞菁铁 (FePc; Tokyo Chemical Reagent Co. Ltd, Tokyo, Japan) 高温热解方法制备, 将清洗后的抛光铜片和 250 mg 酞菁铁分别放入双温区管式炉 (型号: XD-1200NT) 的高温和低温区, 两温区的目标温度分别设定在 935 °C 和 580 °C, 且高温先于低温 10 min 达到目标温度. 当低温区的温度达到目标温度时, 酞菁铁开始升华, 此时高温区已达到 935 °C, 生长开始, 生长过程持续 10 min.

Cu-CNTs 薄膜的表面形貌和结构利用场发射扫描电镜 (SEM, JEOL JSM-7001F) 和 Raman (Renishaw inVia Raman microscope) 进行分析, 其强流脉冲发射特性在 20 GW 脉冲功率源系统中采用二极管结构进行测试, 图 1 为强流脉冲发射测试系统示意图, 系统最大输出电压为 1 MV, 两极间距离为 31 mm, 系统真空度为  $10^{-3}$  Pa, 脉冲宽度 40 ns.

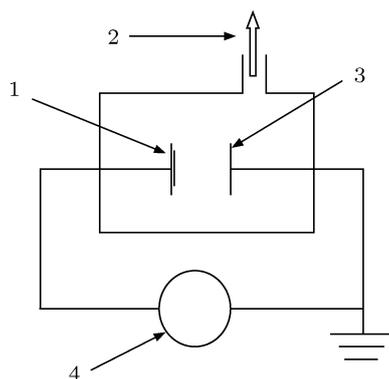


图 1 强流脉冲测试系统示意图 (1. Cu-CNTs 阴极, 2. 真空泵系统, 3. 阳极, 4. 脉冲功率源系统)

### 3 结论与讨论

#### 3.1 结构与形貌分析

图 2 给出了块体铜基底上直接生长的 CNTs 的 SEM 照片, CNTs 生长密度不太均匀, 生长方向各异, 长度约数十微米. 据报道, 各异的生长方向可使其在强流脉冲发射过程中减小静电屏蔽, 增强电流发射效果<sup>[14]</sup>. 图 3 为 Cu-CNTs 的 Raman 谱, 在波数 1000—2000  $\text{cm}^{-1}$  之间有两个明显的峰, 位于 1600  $\text{cm}^{-1}$  的峰是 G 峰, 位于 1352  $\text{cm}^{-1}$  的峰是 D 峰, G 峰反映碳纳米管结构的石墨化程度, 从图 3 中可以看出, D 峰积分强度  $I_D$  与 G 峰积分强度  $I_G$  的比值小于 1, 说明 Cu-CNTs 薄膜的石墨化程度较高.

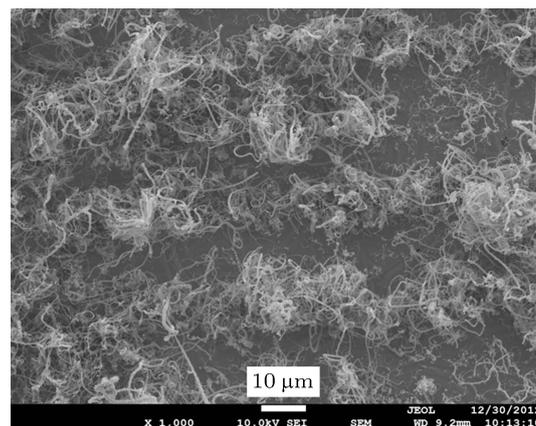


图 2 铜基碳纳米管薄膜的 SEM 图像

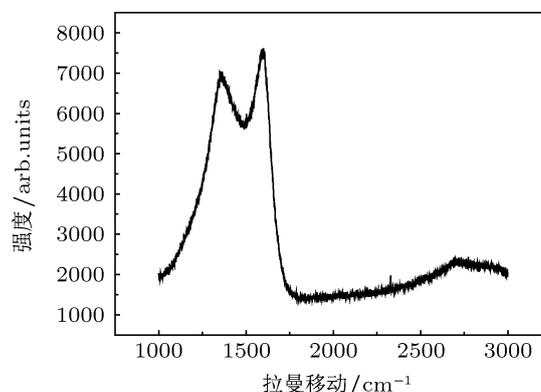


图 3 铜基碳纳米管薄膜 Raman 谱

#### 3.2 Cu-CNTs 薄膜的强流单脉冲发射特性

实验中, 我们对 Cu-CNTs 薄膜在单脉冲和多脉冲条件下的强流脉冲发射特性分别进行了多次测试, 其中, Cu-CNTs 薄膜在单脉冲下的强流脉冲发射特性曲线如图 4 所示, 脉冲宽度为 40 ns, C1 表示发射电流曲线, 分度值为 8.84 kA/div, 脉冲峰值电流约为 18.19 kA, 对应电流密度约为  $0.927 \text{ kA/cm}^2$ , C3 对应于两极间的脉冲电压曲线分度值为 0.34 MV/div, 脉冲峰值电压约为 0.991 MV, 对应宏观场强为  $32 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 从图 4 中不难看出发射特性曲线光滑, 在脉冲电压的上升阶段, Cu-CNTs 薄膜的发射电流逐渐增加, 发射电流曲线与脉冲电压曲线跟随性很好, 反映 Cu-CNTs 薄膜在脉冲开始阶段已进入稳定发射. 文献 [12] 提到, 印刷和涂覆 CNT 薄膜的强流脉冲发射电流曲线在脉冲开始阶段进行一段波动之后才开始稳定发射, 阴极起始发射延迟, 表明该阴极发射需要的开启电场比较高, 其原因在于这种 CNT 薄膜与基底的接触电阻较大,

而本文中的 CNT 薄膜直接生长在铜基底, 且铜基底电阻较小, 因此, Cu-CNTs 薄膜在脉冲开始阶段已可进入稳定发射, 且发射波形曲线光滑, 发射性能稳定.

图 5 给出了 Cu-CNTs 薄膜在单脉冲发射条件下, 不同峰值发射电流 ( $I$ ) 与其对应的脉冲峰值电场 ( $E$ ) 的关系, 从图 5 中不难看出, 随着脉冲电场峰值的增大, CNTs 的发射电流逐渐增大, 阴极发射特性的  $I$ - $E$  曲线近似呈线性, 反映在强流脉冲条件下, 阴极的电子发射规律与常规直流场发射的  $I$ - $E$  近似呈指数的规律明显不同. 在强流脉冲条件下, 当峰值场强为  $15.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  时, Cu-CNTs 薄膜发射脉冲电流的峰值可达到  $5.56 \text{ kA}$ , 对应的电流密度为  $0.283 \text{ kA}/\text{cm}^2$ , 当峰值场强达到  $32 \text{ V}/\mu\text{m}$  时, 发射脉冲电流的峰值可达到  $18.19 \text{ kA}$ , 对应的电流密度为  $0.927 \text{ kA}/\text{cm}^2$ , 不论是发射电流还是发射电流密度都明显大于已有文献报道值. 块体 Cu 基底良好的导电性减小了 CNTs 薄膜与基底的接触电阻, 相应降低了 CNTs 薄膜与基底的界面势垒; 另外, 铜表面 CNTs 各异的生长方向避免了场发射时的静电屏蔽, 使 CNTs 尖端附近的附加场强得到更大程度的增强, 因此 Cu-CNTs 薄膜可在每平方厘米面积上获得近  $1 \text{ kA}$  的发射电流, 优异的电流发射能力使其在高频微波器件领域具有广阔的应用前景

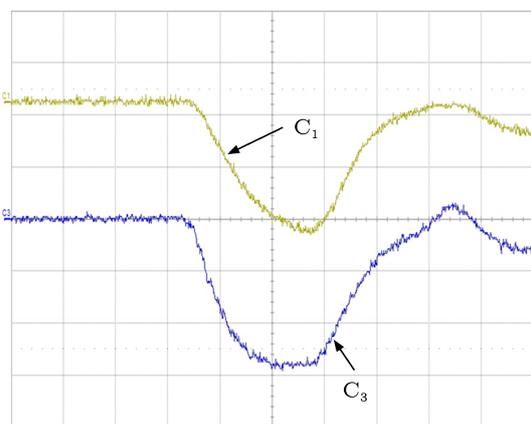


图 4 Cu-CNTs 薄膜强流单脉冲发射性能测试曲线

### 3.3 Cu-CNTs 薄膜的连续多脉冲发射特性

Cu-CNTs 薄膜在连续 10 个脉冲条件下的发射性能曲线如图 6(a) 所示, 图 6(a) 中 10 组波形由示波器自动截取同样时序的电流、电压信号组合后自动生成. 其中脉冲电压峰值为  $0.901 \text{ MV}$ , 脉冲重复频率为  $10 \text{ Hz}$ , 每个波形的脉冲宽度为  $40 \text{ ns}$ , C1

表示为 10 个发射电流曲线, C3 为两极间的 10 个脉冲电压曲线. 从图 6(a) 中可以看出, 10 个脉冲电压波形的峰值高度基本相同, 峰值电流基本一致, 如果把 10 个电压和电流波形重叠在一起, 如图 6(b) 所示, (图 6(b) 为图 6(a) 中 10 个脉冲电压波形和发射电流波形的重叠图像, 10 个脉冲波形的重叠图像由示波器自动生成) 可以看出, 连续发射的 10 个脉冲波形重复性很好, 体现该阴极在高场强、连续多

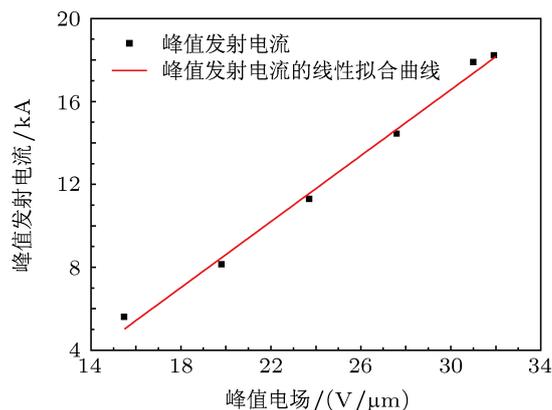


图 5 Cu-CNTs 薄膜单脉冲发射峰值电流与其对应的脉冲峰值电场关系曲线

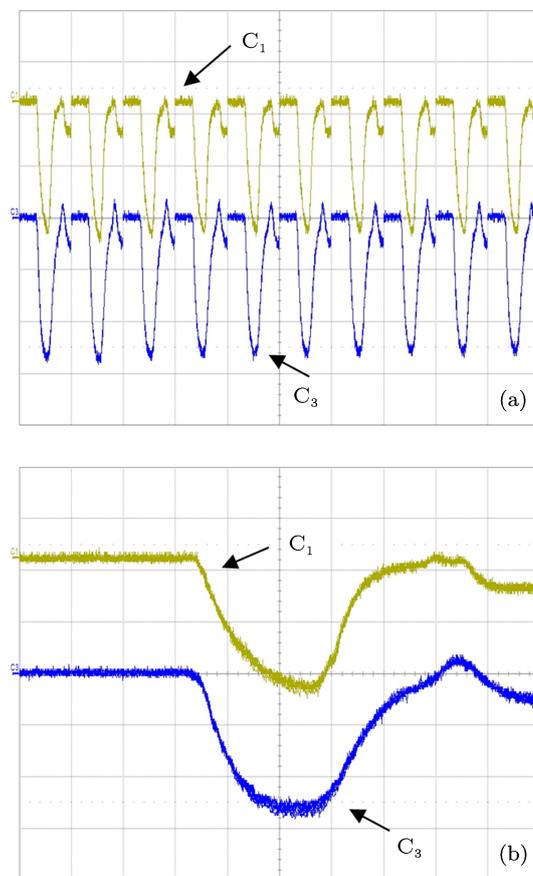


图 6 CNTs 连续多脉冲发射性能测试曲线 ((b) 为 (a) 中 10 个脉冲电压波形和发射电流波形的重叠波形)

脉冲发射下,发射性能稳定,这可能得益于这种冷阴极是在块体铜基底直接生长的 CNTs 薄膜.通常在强流脉冲发射模式下, CNTs 阴极会发射非常高的发射电流,基底的优良的导电导热能力可以减小 CNT-衬底之间的接触电阻,减少由于高电流产生的电阻热效应对于阴极的损害,从而使阴极的发射稳定性提高.块体铜基底具有良好的导电导热性, CNTs 具有优异电子发射能力,二者的有效组合,使 Cu-CNTs 薄膜在强流脉冲发射下具有连续可重复性,且发射性能稳定.

## 4 结论

采用酞菁铁高温热解方法在机械抛光铜基底

上直接生长了碳纳米管薄膜 (Cu-CNTs), CNTs 生长密度不太均匀,生长方向各异,块体铜基底良好的导电导热性, CNTs 优异的电子发射能力,使得 Cu-CNTs 薄膜冷阴极具有优异的强流脉冲发射特性,单脉冲发射下,发射电流波形曲线光滑,电流电压波形跟随性很好,且峰值发射电流随峰值电场呈线性增加,当峰值电场为  $32 \text{ V}/\mu\text{m}$  时,峰值电流可达  $18.19 \text{ kA}$ ,对应电流密度约为  $0.927 \text{ kA}/\text{cm}^2$ ;连续多脉冲发射下,其发射电流波形和脉冲电压波形均具有很好的重复性,发射稳定性很好. Cu-CNTs 薄膜非同寻常的强流脉冲发射能力和发射稳定性,使其在高功率微波器件领域具有广阔的应用前景.

- 
- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Yang D J, Wang S G, Zhang Q, Sellin P J, Chen G 2004 *Phys. Lett. A* **329** 207
- [3] Novak J P, Lay M D, Perkins F K, Snow E S 2004 *Solid-State Ele.* **48** 1753
- [4] Tsukagoshi K, Yoneya N, Uryu S, Aoyagi Y, Kanda A, Ootuka Y, Alphenaar B W 2002 *Phys. B Condensed Matter* **323** 107
- [5] Fennimore A M 2007 *Nature* **424** 408
- [6] Kawakita K, Hata K, Sato H, Saito Y 2006 *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** 950
- [7] Teo K B K, Minoux E, Hudanski L, Peauger F, Schnell J P, Gangloff L, Legagneux P, Dieumegard D, Amaratunga G A J, Milne W I 2005 *Nature* **437** 968
- [8] Bonard J M, Dean K A, Coll B F, Klinke C 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 7602
- [9] Seelaboyina R, Huang J, Choi W B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 194104
- [10] Ma H L, Zhang X Y, Qiao S Z, Zhang R, Zeng F G, Xia L S 2012 *Advanced Materials Research* **586** 130
- [11] Zeng F G, Li X, Liu W H, Qiao S Z, Ma H L, Zhang R, Xia L S, Chen Y, Liu X G, Zhang H 2011 *Chinese Sci. Bull.* **56** 2379
- [12] Miao Q L, Zhang Y, Xia L S, Huang Y H, Qi J J, Gao Z J, Zhang H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5335 (in Chinese) [廖庆亮, 张跃, 夏连胜, 黄运华, 齐俊杰, 高战军, 张篁 2007 物理学报 **56** 5335]
- [13] Miao Q L, Zhang Y, Xia L S, Qi J J, Huang Y H, Deng Z Q, Gao Z J, Cao J W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2328 (in Chinese) [廖庆亮, 张跃, 夏连胜, 齐俊杰, 黄运华, 邓战强, 高战军, 曹佳伟 2008 物理学报 **57** 2328]
- [14] Zeng F G, Li X, Liu W H, Qiao S Z, Ma H L, Zhang R, Xia L S, Xia L S, Chen Y, Liu X G, Zhang H 2012 *Chinese Sci. Bull.* **57** 1739

# Synthesis of CNT film on Cu and its intense pulsed emission characteristics\*

Ma Hua-Li<sup>1)</sup> Huo Hai-Bo<sup>1)</sup> Zeng Fan-Guang<sup>1)†</sup> Xiang Fei<sup>2)</sup> Wang Gan-Ping<sup>2)</sup>

1) (Department of Mathematics and Physics, Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China)

2) (Science and Technology on High Power Microwave Laboratory, Institute of Applied Electronics, CAEP, Mianyang 621900, China)

(Received 25 March 2013; revised manuscript received 10 April 2013)

## Abstract

In order to study intense pulsed emission characteristics of carbon nanotube films (CNTs), CNTs were synthesized on the surface of Cu substrate (Cu-CNTs) by pyrolysis of iron phthalocyanine (FePc). Orientations of CNTs obtained are different from one another. Intense pulsed field emission of CNTs was measured on the 20GW pulse power system using a diode structure. For single pulse emission, the emission current peak of Cu-CNTs increases linearly with pulse field peak, at the applied peak electric field of  $\sim 15.5$  V/ $\mu\text{m}$ ; the current peak is  $\sim 5.56$  kA, and equivalent emission current density is  $\sim 0.283$  kA/cm<sup>2</sup>. At the applied peak electric field of  $\sim 32.0$  V/ $\mu\text{m}$ , the current peak can achieve  $\sim 18.19$  kA, and the equivalent emission current density is  $\sim 0.927$  kA/cm<sup>2</sup>; the ability of emission current of CNTs is obviously better than that reported. In many continuous and similar peak pulse emissions, Cu-CNTs provide with good repeatability of pulsed emission, and present better emission stability.

**Keywords:** intense pulsed emission, carbon nanotubes, copper substrate, stability

**PACS:** 88.30.rh, 79.70.+q

**DOI:** 10.7498/aps.62.158801

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51072184, 50972132, 51002143, 61274012, 61172041), the Aeronautical Science Foundation of China (Grant No. 2011ZF55015), Foundation for University young Key Teacher by Henan province, China (Grant No. 2011GGJS-140), and the Basic and Advanced Technology Program of Henan, China (Grant No. 112300410264).

† Corresponding author. E-mail: fgzeng@sina.com