

碳纳米管薄膜场蒸发效应

马玉龙 向伟 金大志 陈磊 姚泽恩 王琦龙

Field evaporation behaviour for carbon nanotube thin-film

Ma Yu-Long Xiang Wei Jin Da-Zhi Chen Lei Yao Ze-En Wang Qi-Long

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 097901 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.097901

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.097901>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I9>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

合成温度和  $N_2/O_2$  流量比对碳纤维衬底上生长的  $SnO_2$  纳米线形貌及场发射性能影响

Effect of synthesis temperature and  $N_2/O_2$  flow on morphology and field emission property of  $SnO_2$  nanowires

物理学报.2015, 64(23): 237901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.237901>

空间电荷效应对热场致发射中诺廷汉效应的影响

Influence of space charge effect on Nottingham effect in thermal field emission

物理学报.2013, 62(24): 247901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247901>

合成温度对 Ce 掺杂 SiC 纳米线的制备及场发射性能的影响研究

Effect of synthesis temperature on preparation and field emission property of Ce-doped SiC nanowires

物理学报.2013, 62(9): 097902 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097902>

爆炸电子发射初期阴极表面电场的研究

Investigation of the cathode electric field at the initial stage of explosive electron emission

物理学报.2012, 61(17): 177901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.177901>

## 碳纳米管薄膜场蒸发效应\*

马玉龙<sup>1)2)</sup> 向伟<sup>2)</sup> 金大志<sup>2)</sup> 陈磊<sup>2)</sup> 姚泽恩<sup>1)†</sup> 王琦龙<sup>3)</sup>

1)(兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000)

2)(中国工程物理研究院电子工程研究所, 绵阳 621900)

3)(东南大学电子科学与工程学院, 南京 210000)

(2015年11月12日收到; 2016年2月23日收到修改稿)

在超高真空系统中对基于丝网印刷方法制备的碳纳米管薄膜的场蒸发效应进行实验研究. 实验发现, 碳纳米管薄膜样品存在场蒸发现象, 蒸发阈值场在 10.0—12.6 V/nm 之间, 蒸发离子流可以达到百皮安量级; 扫描电子显微镜分析和场致电子发射测量结果表明, 场蒸发会使碳纳米管分布变得更加不均匀, 会导致薄膜的场致电子发射开启电压上升 (240 → 300 V)、场增强因子下降 (8300→4200)、蒸发阈值场上升 (10 → 12.6 V/nm), 同时使得薄膜场致电子发射的可重复性明显变好. 场蒸发也是薄膜自身电场一致性修复的表现, 这种修复并非表现在形貌上, 而是不同区域场增强因子之间的差距会越来越小, 这样薄膜场致电子发射的可重复性和稳定性自然会得到改善.

**关键词:** 碳纳米管, 场蒸发, 场致电子发射, 场增强因子

**PACS:** 79.70.+q, 85.35.Kt, 07.77.Ka, 68.55.J-

**DOI:** 10.7498/aps.65.097901

## 1 引言

自 1991 年日本 NEC 的 Iijima 观察到碳纳米管以来<sup>[1]</sup>, 因其特殊的拓扑结构<sup>[2,3]</sup> 和优异的力学<sup>[4]</sup>、电学<sup>[5]</sup>、光学<sup>[6,7]</sup>、热学<sup>[8]</sup> 及生化性能<sup>[9]</sup>, 使得碳纳米管在微纳机电系统等领域有着非常广阔的应用前景, 如: 气体传感器<sup>[10–12]</sup>、场电离子源<sup>[13–16]</sup>、电极材料<sup>[17,18]</sup>、储氢材料<sup>[19–21]</sup>、场发射显示器<sup>[22–24]</sup>、行波管<sup>[25]</sup>、场效应管<sup>[26,27]</sup>、纳电子逻辑器件<sup>[28–30]</sup> 等. 特别是在气体传感器及场电离子源方面的应用成为近年来国外研究的热点.

无论是场蒸发还是场电离都属于强电场离子发射(场离子发射)的范畴, 所谓场离子发射是指在强电场(发射极加正电位、收集极加负电位)时, 在发射极表面形成的电场, 一般场强需要大于 10 V/nm 作用下, 将发射体表层的分子或是原子解离成离子的一种发射机理<sup>[31,32]</sup>. 按照被解离的

分子或原子与发射体材料间相互作用类型的不同, 场离子发射可分为场电离、场解吸和场蒸发三种. 场电离解离的是靠近发射体表面的气体分子或原子, 这些分子或原子与发射体材料间主要受镜像力的作用; 场解吸解离的是化学吸附在发射体表层的分子或原子, 这些分子或原子与发射体材料间主要受化学键力的作用; 场蒸发解离的是发射体材料自身, 可以认为场蒸发是一种更强作用下的场解吸现象, 需要更大的能量来破坏较为稳定的晶体结构, 将共价键变为离子键. 本文中的碳纳米管场蒸发是指在强电场作用下碳纳米管部分 C—C 键发生断裂, 断裂的碎片(有可能发生结构重组)被电场拖拽出去. 如果发射极加负电位, 收集极加正电位, 此时在发射极表面形成与场离子发射相反的电场, 该电场使得发射体材料表面势垒高度降低、宽度变窄, 致使固体内部电子在不需要提供额外能量时, 也可以克服表面势垒而逸出, 这种电子发射的现象称为场致电子发射(场发射). 一般来讲, 离子发射所需

\* 国家自然科学基金(批准号: 11375155, 11375077)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zeyao@lzu.edu.cn

的场强大小约为电子发射的10倍.

目前研究的强电场离子源发射体材料主要有两种,一种是基于Spindt结构的金属微尖<sup>[33-35]</sup>,另一种则是碳纳米管<sup>[13,16]</sup>.相比于金属微尖,碳纳米管具有生产成本低、易于工业化等优势,因此备受人们的关注.但是,同金属微尖阵列一样,碳纳米管在作为发射体材料时,同样会存在损耗问题.碳纳米管的损耗主要来自两个方面,一是背景气体腐蚀(从目前Persaud等的研究结果来看,腐蚀碳纳米管的主要可能是氢原子)<sup>[14,15,36]</sup>,二是自身的场蒸发效应<sup>[37-40]</sup>.发射体材料的损耗会严重影响离子源的寿命及稳定性,成为目前急需研究及解决的关键问题.早在1999年,Hata等<sup>[38,39]</sup>就观察到碳纳米管的场蒸发现象,通过磁质谱测量方法确定无论是单壁还是多壁碳纳米管,场蒸发离子主要是 $C_{20}^+$ ,蒸发阈值场约为10 V/nm.之后Ohmae等<sup>[40]</sup>用飞行时间测量方法得到单壁碳纳米管场蒸发离子主要为 $C_{14}^+$ ,  $C_{15}^+$ ,  $C_{18}^+$ 和 $C_{20}^+$ ,多壁碳纳米管场蒸发离子主要为 $C_{18}^+$ ,  $C_{19}^+$ 和 $C_{20}^+$ .此外,Wang等<sup>[41]</sup>也报道了单根碳纳米管场蒸发前后形貌(透射电镜表征)的变化,场蒸发能够使碳纳米管的端口达到原子级平整.从目前的研究状况来看,关于碳纳米管场蒸发的研究还很少,尤其是关于碳纳米管阵列场蒸发离子发射特性的研究,目前还没有看到类似的报道.主要原因可能是人们通过对金属等材料场蒸发特性的研究<sup>[31,42]</sup>(如钨、钼、硅的蒸发阈值场为54, 45, 33—36 V/nm),通常认为材料的蒸发阈值场较高(一般高于40 V/nm)<sup>[43]</sup>,在发生场电离或场解吸(开启电场一般高于10 V/nm)时,一般不会

伴随有场蒸发现象.对于基于碳纳米管的场电离离子源,更关注的是阵列场蒸发的情况,这也是本课题的研究意义之一.

对于定向生长的碳纳米管阵列,由于场屏蔽效应的影响,使得碳纳米管的电场分布不均匀(边缘强,中间弱),一般只有位于阵列边缘位置的碳纳米管才起作用,阵列中碳纳米管的有效发射率很低(文献报道不到十万分之一)<sup>[14,16]</sup>.理论上只有增大碳纳米管之间的间距<sup>[14,15]</sup>(碳管间距与碳管长度的比值以2:1为最佳)才可以解决这个问题,但是由于工艺水平的限制,实际上很难控制碳纳米管之间的距离.为了获得相对较为均匀的电场分布,本研究采用丝网印刷方法制备了非定向碳纳米管薄膜作为发射体材料,在超高真空(ultrahigh vacuum, UHV,  $\leq 10^{-9}$  Torr (1 Torr = 133.32 Pa))条件下,研究了碳纳米管薄膜的离子发射特性,通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)分析及场致电子发射测量,证实了碳纳米管薄膜的场蒸发效应,得到约10.0—12.6 V/nm的蒸发阈值场以及场蒸发特性,并分析了场蒸发效应对碳纳米管薄膜场致电子发射性能的影响,为改善薄膜电子发射性能及延长基于碳纳米管的离子源寿命提供了新思路.

## 2 碳纳米管薄膜样品制备

采用丝网印刷的方法制备了碳纳米管薄膜样品,实验制备工艺流程如图1所示.

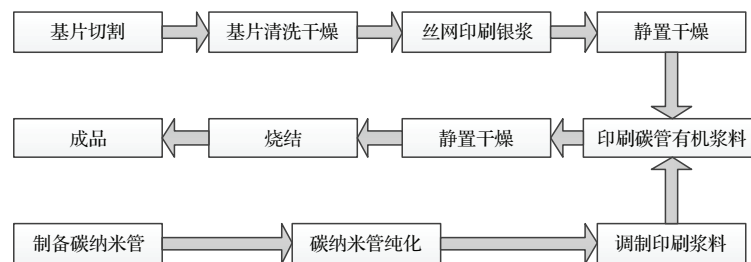


图1 丝网印刷方法制备碳纳米管薄膜工艺流程

Fig. 1. Process flow diagram of produce Carbon Nanotubes thin-film by screen-printing method.

丝网印刷所用碳纳米管由化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法制备,CVD法制备的多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)的具体参数如表1所列.为了获

得高纯碳纳米管,首先对制备的MWCNT粗体用重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7$ )氧化的方式进行纯化<sup>[44]</sup>,纯化后的碳纳米管粉未经研磨,再与无水乙醇混合后超声清洗约半个小时,而后用去离子水多次洗涤直

表1 多壁碳纳米管参数  
Table 1. The parameters of MWCNT.

直径/nm	长度/ $\mu\text{m}$	层间距/nm	纯度	无定形碳	其他杂质	电导率/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
7—12	5—10	0.34	> 95%	< 2%	< 3%	$10^2—10^3$

至溶液成中性, 烘干后即可得到纯度较高、颗粒均匀的碳纳米管. 将高纯碳纳米管、乙基纤维素、松油醇以质量比为2 : 1 : 97混合, 用浆式搅拌器在70 °C水浴加热条件下搅拌2 h, 使有机溶剂与碳纳米管充分混合, 碳纳米管均匀分布在有机溶液中, 从而得到印刷的MWCNT有机浆料.

制备碳纳米管薄膜的基片是铜, 铜基片经过抛光、清洗及干燥后就可以丝网印刷浆料. 为了进一步减小铜基片和碳纳米管之间的接触电阻, 可先印刷一层银浆, 然后再把MWCNT有机浆料印刷在银浆上, 印刷好的碳纳米管薄膜放在150 °C恒温炉中干燥1 h, 再升温至400 °C并恒温45 min, 使有机物分解挥发. 烧结后取出碳纳米管薄膜并冷却, 通过上述过程制备的碳纳米管薄膜样品的SEM表

征照片如图2(a)所示, 图中的丝状物即为碳纳米管, 可以看到非定向碳纳米管薄膜中CNT随机分布在铜基片上, 而且大部分碳纳米管非常牢固地黏附在基片上, 碳纳米管集成度约为 $2.5 \times 10^8 / \text{cm}^2$ . 值得注意的是, 丝网印刷碳纳米管集成度不易过密, 也不应过稀. 定性分析, 如果集成度过高, 则碳纳米管间的场屏蔽效应较强, 导致薄膜的场增强因子较小, 使得离子发射的开启电压过高; 如果集成度过低, 虽然在相同的电压下, 单根碳纳米管尖端附近的电场会有所增强, 但是薄膜碳纳米管的数量也在下降, 结果会导致离子流密度下降. 图2(b)为场蒸发后碳纳米管薄膜样品的SEM表征照片, 将在后文中进行说明.

### 3 实验装置

将制备的碳纳米管薄膜样品在UHV系统中进行场蒸发效应实验研究, UHV系统由真空室、样品台、栅极、收集极、测试电路等组成, 真空室本底真空约为 $3.0 \times 10^{-9}$  Torr, 室温测量. 测试电路采用了如图3所示三极管方式, 其中,  $E_1$ 为直流电压源,  $E_2$ 为收集极电压源, 限流电阻 $R$ 取值为5 M $\Omega$ , 收集极和栅网接收到的电荷分别由两台Keithley 6517B静电计进行测量, 该静电计的测量范围为1 fA—20 mA. 栅网与碳纳米管基片之间的间距为300  $\mu\text{m}$ , 所用栅网为圆孔Mo网(选择圆孔而非方孔, 是为了最小化栅孔内侧边缘电场<sup>[45]</sup>), 网孔直径32  $\mu\text{m}$ , 线径最小约6  $\mu\text{m}$ , 其结构如图4(a)所示, 收集极(阴极)与栅网之间的距离为1 cm. 用丝网印刷方法制备的碳纳米管薄膜尺寸为 $\Phi 1$  mm, 测试前对样品进行200 °C烘烤处理, 烘烤时间 $\geq 4$  h, 这样可以有效去除碳纳米管上吸附的气体.

该测试回路既可以测样品的强电场离子发射特性(如图3所示接线方式), 也可以测场致电子发射特性(将图3中电源 $E_1$ ,  $E_2$ 的极性反接即可, 同时栅极静电计转接到阴极, 可直接测量阴极电子发射总电流).

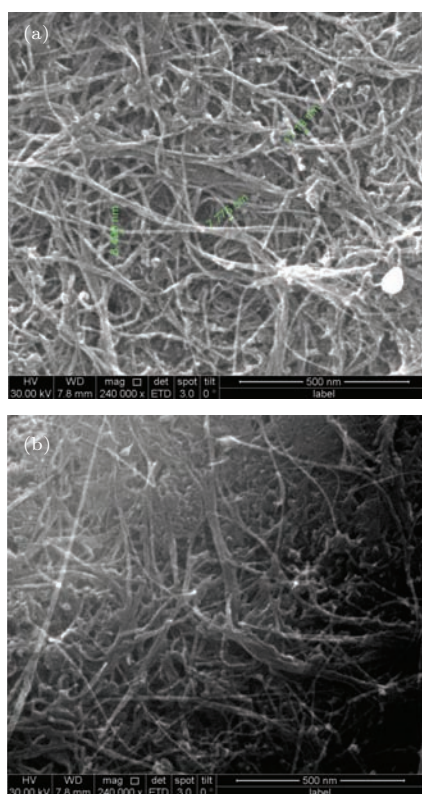


图2 丝网印刷碳纳米管薄膜场蒸发前后SEM照片  
(a) 场蒸发前(碳纳米管直径7—12 nm); (b) 场蒸发后  
Fig. 2. The SEM images of the screen-printed carbon nanotubes thin-film before and after field evaporation: (a) Before field evaporation (diameter of CNT was 7—12 nm); (b) after field evaporation.



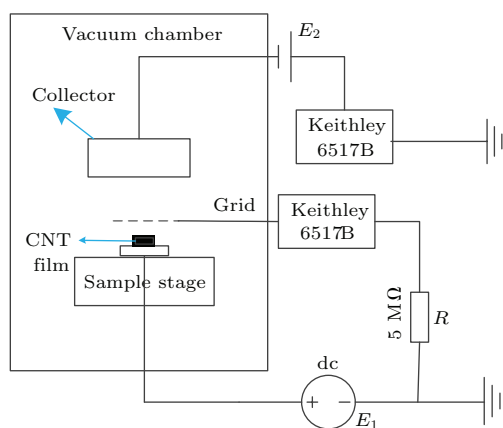


图3 碳纳米管薄膜场蒸发效应测试电路  
Fig. 3. Circuit used to extract ion current using field evaporation from carbon nanotubes thin-film.

实验时在离子发射测试前后, 分别对碳纳米管薄膜进行SEM分析和场致电子发射特性测量, 以确定碳纳米管表面形貌是否发生变化. 在测量离子发射(从栅孔出射的离子能量一般在keV量级)时, 考虑到二次电子发射对测量精度的影响, 实验通过调节收集极偏压(从-57.6到+57.6 V)对二次电子流的大小进行评估. 此外, 为了证实碳纳米管薄膜的场蒸发现象, 实验对同批生产的相同规格尺寸的另一样品进行了长时间的离子发射老练(不进行电子发射, 原因将在后文中进行说明), 以便通过分析栅网上沉积物的成分来判断离子的来源.

## 4 结果与分析

### 4.1 SEM分析

#### 4.1.1 栅网分析

为了证实碳纳米管薄膜的场蒸发效应, 使用一个MWCNT薄膜样品在UHV( $\leq 10^{-9}$  Torr)系统中进行了长时间离子发射, 持续时间超过8 h, 分别对离子发射前后栅网的形貌进行了观测, 结果如图4所示. 图4(a)为离子发射前栅网的SEM表征照片, 离子发射后用肉眼即可分辨栅网上沉积有微量的灰色杂质, SEM表征照片如图4(b)所示, 可以看到杂质主要沉积在栅孔的边缘位置, 个别栅孔甚至被杂质完全堵塞. 能量色散X射线光谱仪(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)元素分析结果如图4(c)所示. 结果表明, 杂质的主要成分为C(Mo为栅网材料). 该样品没有进行场致电子发射测试, 因此可以排除热蒸发效应<sup>[46,47]</sup>(大电流电子发射产生欧姆热效应, 从而导致局部蒸发)的影响, 即表明MWCNT薄膜发生了场蒸发效应, 蒸发的碳离子少量沉积在栅网上, 经过较长时间的沉积, 栅网上附着的C越来越多, 个别位置由于蒸发强烈, 长时间沉积导致了栅孔被完全堵塞.

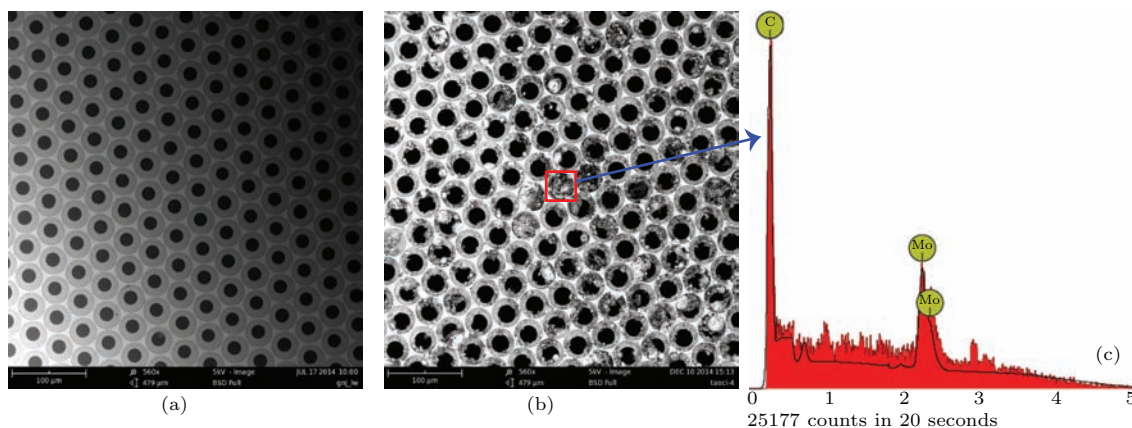


图4 (网刊彩色) 场蒸发前后栅网形貌照片及元素分析结果 (a) 场蒸发前栅网SEM照片; (b) 场蒸发后栅网SEM照片; (c) 对图(b)红色矩形框标注位置的EDX元素分析结果

Fig. 4. (color online) The grid images and element analysis result before and after field evaporation: (a) SEM image of grid before field evaporation; (b) SEM image of grid after field evaporation; (c) energy-dispersive X-ray spectroscopy elemental mapping result of the grid in (b) with red rectangle box.

#### 4.1.2 MWCNT薄膜分析

图2(b)显示了MWCNT薄膜样品在UHV系统中经过场蒸发实验后其表面形貌SEM观测结果,

与图2(a)所示实验前样品的SEM局部区域照片相比, 碳纳米管的分布变得更加不均匀, 浮于表面处的碳纳米管明显减少, 绝大部分碳纳米管牢固地黏

在基片上. 此外测量场蒸发特性时, 系统背景真空度基本无变化, 这说明场蒸发不会伴随明显的热效应(如果伴随较高的热效应, 如场致电子发射, 则局部发热会导致碳纳米管材料放气量的增加, 这样真空度会出现下降).

### 4.2 场致电子发射特性

碳纳米管薄膜样品在超高真空下 ( $\leq 10^{-9}$  Torr) 经过热处理 (200 °C 烘烤 4 h), 待冷却至室温, 进行场致电子发射测试, 测试背景真空为  $3.0 \times 10^{-9}$  Torr, 场蒸发实验前后, 场致电子发射测量结果如图 5 所示, 其中 B 1st 和 B 2nd 为场蒸发实验前两次重复测量的结果, A 1st 和 A 2nd 为场蒸发后两次重复测量的结果, 实验测量不确定度小于 10%.

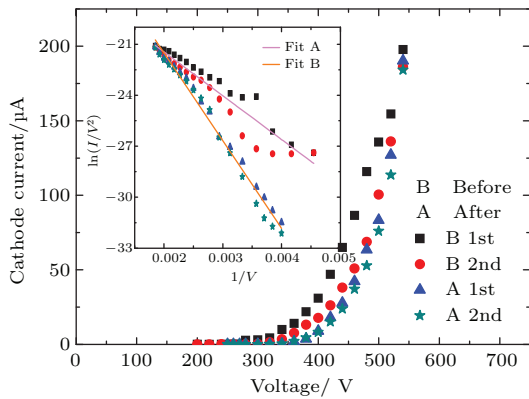


图 5 (网刊彩色) 场蒸发实验前后场致电子发射测试结果 其中 B 1st(矩形) 和 B 2nd(圆圈) 为蒸发前两次重复测量的结果; A 1st(上三角形) 和 A 2nd(五角星) 为蒸发后两次重复测量的结果; 实验测量不确定度小于 10%; 插图为 F-N 拟合曲线

Fig. 5. (color online) Test results of field electron emission characteristic before and after field evaporation experiment, the B 1st (solid square) and B 2nd (solid circle) represent repeated measurements of the same sample two times before field evaporation; the A 1st (solid up-triangle) and A 2nd (solid star) represent two repeated measurements of the same sample two times after field evaporation; the uncertainty of the measurements are less than 10%; the inset shows the Fowler-Nordheim equation fit to the experimental data.

由图 5 可以看出, 场蒸发实验前场致电子发射两次重复测量的结果的可重复性较差(见图 5 中 B 1st 和 B 2nd); 场蒸发后, 碳纳米管薄膜场致电子发射的可重复性明显变好(见图 5 中 A 1st 和 A 2nd). 如果定义场致电子发射电流为 100 nA 时的阴极电压为碳纳米管薄膜的开启电压, 则场蒸发前后薄膜

电子发射的开启电压分别为 240 和 300 V, 即场蒸发会导致碳纳米管薄膜的开启电场(电压)上升, 进一步研究表明, 在相同的蒸发电场下, 开启电场上升的幅度与场蒸发时间有关.

图 5 插图所示为实验数据的 Fowler-Nordheim (F-N) 拟合曲线, 虽然 F-N 理论是基于金属场致电子发射模型推导所得 [48], 但目前仍然被用作分析其他非金属材料 [14,16] 尖端场致电子发射的标准理论模型, 基于 F-N 理论的方程如下 [49]:

$$J = \frac{aE^2}{\phi t^2(y)} \exp\left(-b \frac{\phi^{3/2}}{E} v(y)\right), \quad (1)$$

其中  $J$  (A/cm<sup>2</sup>) 为电流密度;  $a, b$  均为常数 [50],  $a = 1.54 \times 10^{-6}$  A·eV·V<sup>-2</sup>,  $b = 6.83 \times 10^7$  V·cm<sup>-1</sup>·eV<sup>-3/2</sup>;  $E$  (V/cm) 为电场强度;  $\Phi$  (eV) 为功函数(碳纳米管一般取值 4.8 eV [51]),  $y$  为功函数势垒的肖特基降级,  $y = 3.79 \times 10^{-4} E^{1/2} / \Phi$ ;  $t(y)$  和  $v(y)$  为 Nordheim 椭圆函数, 表示镜像力的修正系数, 在大多数情况下近似为 1. 这样 (1) 式可简化为

$$J = \frac{aE^2}{\phi} \exp\left(-b \frac{\phi^{3/2}}{E}\right). \quad (2)$$

考虑到局部电场  $E$  无法直接测量, 一般在微尖结构中引入场增强因子  $\gamma$ , 使局部电场与宏观电场  $E_0 = V/d$  之间建立如下关系

$$E = \gamma \frac{V}{d}, \quad (3)$$

其中  $V$  (V) 是外加电压,  $d$  (cm) 为栅网与碳纳米管基片间距. 再将电流密度  $J = I/A$  代入 (2) 式, 可以得到

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left(\frac{Aa\gamma^2}{d^2\phi}\right) - \frac{bd\phi^{3/2}}{\gamma} \frac{1}{V}, \quad (4)$$

其中  $I$  (A) 是场致电子发射电流,  $A$  (cm<sup>2</sup>) 为发射材料面积. 从 (4) 式可以看到  $\ln(I/V^2)$  与  $1/V$  成线性关系, 其斜率为  $-bd\phi^{3/2}/\gamma$ , 截距为  $\ln(Aa\gamma^2 d^{-2} \phi^{-1})$ , 即可通过图 5 中实验数据的拟合, 结合 (4) 式得到场增强因子  $\gamma$ .

由于碳纳米管薄膜中的碳纳米管是随机分布的, 相邻碳纳米管的场增强因子必然不尽相同, 且小于单根直立的相同结构尺寸的碳纳米管的场增强因子, 所以由 (4) 式得到的  $\gamma$  是整个碳纳米管薄膜的场增强因子, 即反映所有碳纳米管场增强的平均效应. 通过图 5 中数据的拟合可以得到, 碳纳米管薄膜场增强因子从场蒸发前的 8300 变为场蒸

发后的4200, 薄膜场增强效应减弱到原来的一半. 同时可以看到, 碳纳米管薄膜场增强因子下降的幅度(8300 → 4200)与开启电压上升的幅度(240 V → 300 V)并不对应, 这主要是由薄膜中碳纳米管间的场增强因子不尽相同造成的, 薄膜场蒸发时, 并不是所有的碳纳米管都被消耗, 只有电场较强的碳纳米管才发生场蒸发效应, 场强达不到蒸发阈值的碳纳米管不参与此过程, 因此开启电压上升的幅度不仅跟场蒸发时间有关, 也跟参与蒸发的碳纳米管数量有关, 而场蒸发的结果必然会导致薄膜中碳纳米管场强的一致性变好, 这样薄膜场致电子发射的可重复性和稳定性自然会得到改善.

### 4.3 二次电子的影响

由于薄膜场蒸发效应需要较强的电场, 在通常情况下, 阳极薄膜电场很强时, 栅极附近也存在较高的电场, 因此场蒸发过程有可能伴随栅网的场致电子发射、二次电子发射以及收集极的二次电子发射(二次电子发射是由于离子轰击栅网或收集极导致), 这些都会影响场蒸发测量的精度. 实验时采用金属平板代替碳纳米管薄膜的方法对栅网场致电子发射的可能进行了排除(在相同间距、相同电压下未测到电流). 对于二次电子发射, 采用调节收集极偏压的方法进行测量时, 由于场蒸发离子流相对较小(一般在百皮安量级), 使得二次电子流也小, 这样测量不确定度的影响也就大, 为了提高测量精度, 必须加大离子流强度, 实验降低了背景真空度( $1.7 \times 10^{-5}$  Torr), 这样在强电场作用下不仅有场蒸发效应发生, 同时还伴随有较强的场电离效应, 离子流大幅度提高(可以达到约4 nA), 但同时必然会增加发射离子的种类, 而不同离子同一能量下的二次电子发射情况又不尽相同, 在1—3 keV能量范围后者的影响相对较小.

在保持碳纳米管薄膜与栅极之间电压不变(1760 V)的条件下进行了二次电子测试, 测量结果如图6所示. 可以看到, 当收集极偏压从负到正变化时, 收集电流明显变小, 表明二次电子流得到抑制. 当加19.6 V以上正偏压时, 收集电流基本保持稳定, 不再继续下降, 表明二次电子发射得到有效抑制, 同时说明发射的二次电子能量小于19.6 eV, 这与文献报道的情况基本符合<sup>[13]</sup>; 当收集极加19.6 V以上负偏压时, 电流基本保持不变, 增益很小, 这表明收集极负偏压高于19.6 V时, 离子

流基本可以完全收集. 通过比较可知, 二次电子发射相对较小(在收集极偏压为-57.6 V时约为0.3 nA), 在-57.6 V偏压下, 能量约2 keV的离子的二次电子产额约为0.08.

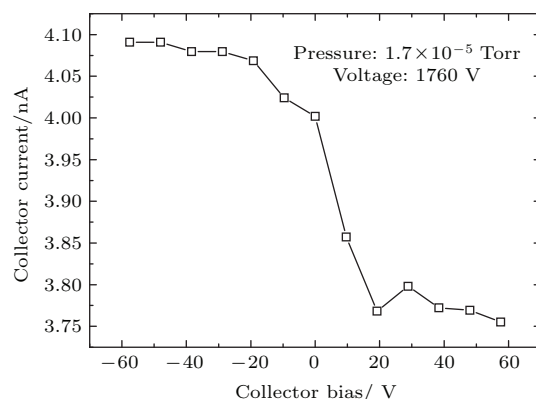


图6 碳纳米管薄膜离子发射时收集极电流随偏压的变化(测量不确定度小于10%)

Fig. 6. Collector current-bias while field ion emission for carbon nanotubes thin-film (the uncertainty of the measurements were less than 10%).

### 4.4 场蒸发特性

对碳纳米管薄膜样品在超高真空条件下进行了连续4次的场蒸发测试, 测量结果如图7所示. 可以看出, 场蒸发离子流随表面局部场的增加呈上升趋势, 最大约140 pA(对应的局部场约为16 V/nm). 如果定义当场蒸发离子流强达到10 pA时的表面局部电场强度为蒸发阈值场, 则碳纳米管薄膜的蒸发阈值场在10.0—12.6 V/nm之间, 约为理论上碳(石墨)的蒸发场的1/11. 随着蒸发次数的增多, 碳纳米管薄膜的蒸发阈值场会略有上升, 同时场增强效应也在下降. 从微观结构上讲, 这是碳纳米管薄膜自身电场一致性修复的表现, 即碳纳米管之间场强的差距逐渐减小, 这种修复并非表现在形貌上, 相反可能会看到薄膜有些区域碳纳米管明显被消耗, 而有些区域基本无变化, 使得分布变得更加不均, 而对于场增强因子, 不同区域之间的差距会越来越小. 这为改善碳纳米管薄膜的场致电子发射性能提供了新思路(传统使用老练的方法), 可以通过适度场蒸发的方式来提高电子发射的可重复性和稳定性, 这种改变相对于开启电场的小幅上升来讲是完全可以接受的; 同时也为基于碳纳米管的场电离源、场解吸源提供了一些参考, 由于绝大多数气体的场电离阈值场或场解吸阈值场高于10 V/nm, 因此基于碳纳米管薄膜的场电离或场解



吸离子源在离子发射时必然会伴随有较为明显的场蒸发现象, 虽然场蒸发流强较小, 但是这会严重影响离子源的寿命, 而一般金属的蒸发阈值场较高 ( $> 40 \text{ V/nm}$ )<sup>[31]</sup>, 可以考虑在碳纳米管上蒸镀金属保护层的方式来延长离子源寿命。

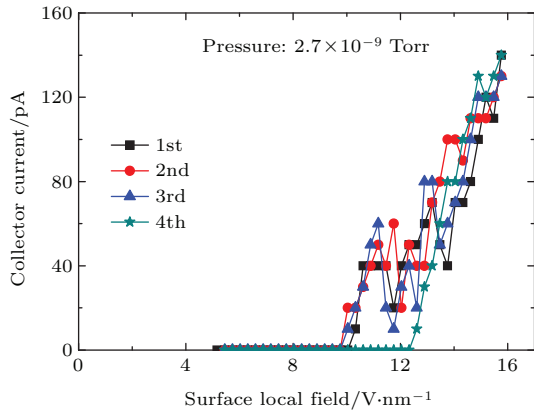


图7 (网刊彩色) 碳纳米管薄膜场蒸发特性测试结果 (测量不确定度约为10%)

Fig. 7. (color online) The measurement results of field evaporation characteristic for carbon nanotubes thin-film (the uncertainty of the measurements were about 10%).

## 5 结 论

对于丝网印刷方法制备的随机分布在基片上的非定向碳纳米管薄膜(集成度约为  $2.5 \times 10^8 / \text{cm}^2$ ), 通过SEM分析及场致电子发射特性实验测量, 证实了在超高真空条件下, 碳纳米管薄膜的确存在较为明显的场蒸发效应, 蒸发阈值场在  $10.0\text{--}12.6 \text{ V/nm}$  之间, 场蒸发离子流最大约  $140 \text{ pA}$  (对应的局部场约为  $16 \text{ V/nm}$ )。场蒸发后, 碳纳米管的分布(局部数密度)变得更加不均匀, 薄膜的场致电子发射开启电压上升 ( $240 \rightarrow 300 \text{ V}$ )、场增强因子下降 ( $8300 \rightarrow 4200$ )、蒸发阈值场上升 ( $10 \rightarrow 12.6 \text{ V/nm}$ ), 薄膜场致电子发射的可重复性明显变好。场蒸发使得碳纳米管之间场强的差距逐渐减小, 薄膜场致电子发射的可重复性和稳定性得到改善。这为改善碳纳米管薄膜的场致电子发射性能提供了新思路(传统使用老练的方法), 可以通过适度场蒸发的方式来提高电子发射的可重复性和稳定性, 这种改变相对于开启电场的小幅上升来讲是完全可以接受的; 同时也为基于碳纳米管的场电离源、场解吸源提供了一些参考, 可以考虑在碳纳米管上蒸镀金属保护层的方式来延长离子源寿命。

## 参考文献

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Henning T, Salama F 1998 *Science* **282** 2204
- [3] Hiura H, Ebbesen T W, Fujita J, Tanigaki K, Takada T 1994 *Nature* **367** 148
- [4] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M 1996 *Nature* **381** 678
- [5] Ebbesen T W, Lezec H J, Hiura H, Bennett J W, Ghaemi H F, Thio T 1996 *Nature* **382** 54
- [6] Misewich J A, Martel R, Avouris Ph, Tsang J C, Heinze S, Tersoff J 2003 *Science* **300** 783
- [7] Li P, Jiang K L, Liu M, Li Q Q, Fan S S, Sun J L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1763
- [8] Fujii M, Zhang X, Xie H, Ago H, Takahashi K, Ikuta T, Abe H, Shimizu T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 065502
- [9] Xin F 2012 *Modification and Composite Material of Carbon Nanotubes* (Beijing: Chemical Industry Press) pp26–54 (in Chinese) [辛菲 2012 碳纳米管改性及其复合材料 (北京: 化学工业出版社) 第26—54页]
- [10] Dragoman M, Grenier K, Dubuc D, Bary L, Plana R, Fourn E, Flahaut E 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 106103
- [11] Ding D, Chen Z, Rajaputra S, Singh V 2007 *Sensor. Actuat. B: Chem.* **124** 12
- [12] Li Y, Wang H C, Cao X H, Yuan M Y, Yang M J 2008 *Nanotechnology* **19** 015503
- [13] Fink R L, Jiang N, Thuesen L, Leung K N, Antolak A J 2009 *AIP Conf. Proc.* **1099** 610
- [14] Persaud A, Allen I, Dickinson M R, Schenkel T, Kapadia R, Takei K, Javey A 2011 *J. Vac. Sci. Technol. B* **29** 02B107
- [15] Persaud A, Waldmann O, Kapadia R, Takei K, Javey A, Schenkel T 2012 *Rev. Sci. Instrum.* **83** 02B312
- [16] O' Donnell K M, Fahy A, Barr M, Allison W, Dastoor P C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 113404
- [17] Colbert D T, Zhang J, McClure S M, Nikolaev P, Chen Z, Hafner J H, Owens D W, Kotula P G, Carter C B, Weaver J H, Rinzler A G, Smalley R E 1994 *Science* **266** 1218
- [18] de Heer W A, Poncharal P, Berger C, Gezo J, Song Z, Bettini J, Ugarte D 2005 *Science* **307** 907
- [19] Chen J, Wu F 2004 *Appl. Phys. A* **78** 989
- [20] Yao X, Wu C Z, Wang H, Cheng H M, Lu G Q 2005 *J. Mater. Sci. Technol.* **21** 57
- [21] Guo Z P, Ng S H, Wang J Z, Huang Z G, Liu H K, Too C O, Wallace G G 2006 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6** 713
- [22] Kurachi H, Uemura S, Yotani J, Nagasako T, Yamada H, Ezaki T, Maesoba T, Nakao T, Ito M, Sakurai A, Saito Y, Shinohara H 2005 *J. Soc. Inf. Display* **13** 727
- [23] Wang Q H, Setlur A A, Lauerhaas J M, Dai J Y, Seelig E W, Chang R P H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2912
- [24] Kwo J L, Yokoyama M, Wang W C, Chuang F Y, Lin I N 2000 *Diam. Relat. Mater.* **9** 1270
- [25] Milne W I, Teo K B K, Minoux E, Groening O, Gangloff L, Hudanski L, Schnell J P, Dieumegard D, Peauger F, Bu I Y Y, Bell M S, Legagneux P, Hasko G, Amaratunga G A J 2006 *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** 345



- [26] Nygard J, Cobden D H, Lindelof P E 2000 *Nature* **408** 342
- [27] Javey A, Guo J, Wang Q, Lundstrom M, Dai H 2003 *Nature* **424** 654
- [28] Tans S J, Devoret M H, Dai H, Thess A, Smalley R E, Geerligs L J, Dekker C 1997 *Nature* **386** 474
- [29] Tans S J, Verschueren A R M, Dekker C 1998 *Nature* **393** 49
- [30] Yamanouchi M, Chiba D, Matsukura F, Ohno H 2004 *Nature* **428** 539
- [31] Reichenbach B 2009 *Ph. D. Dissertation* (Albuquerque: University of New Mexico)
- [32] Jiang J P, Weng J H, Yang P T 1980 *Cathode Electronics and Principle of Gas Discharge* (Beijing: National Defend Industry Press) pp163–166 (in Chinese) [江剑平, 翁甲辉, 杨泮棠 1980 阴极电子学与气体放电原理 (北京: 国防工业出版社) 第 163—166 页]
- [33] Wu Y, Ji Q, Kwan J, Leung K N 2008 *Joint International Workshop: Nuclear Technology and Society-Needs for Next Generation* Berkeley, California, January 6–8, pp1–6
- [34] Johnson B B, Schwoebel P R, Holland C E, Resnick P J, Hertz K L, Chichester D L 2012 *Nucl. Instrum. Meth. A* **663** 64
- [35] Johnson B B, Schwoebel P R, Resnick P J, Holland C E, Hertz K L, Chichester D L 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 174906
- [36] Waldmann O, Persaud A, Kapadia R, Takei T, Allen F I, Javey A, Schenkel T 2013 *Thin Solid Films* **534** 488
- [37] Rinzler A G, Hafner J H, Nikolaev P, Lou L, Kim S G, Tomanek D, Nordlander P, Colbert D T, Smalley R E 1995 *Science* **269** 1550
- [38] Hata K, Ariff M, Tohji K, Saito Y 1999 *Chem. Phys. Lett.* **308** 343
- [39] Hata K, Kiya Y, Ohata M, Saito Y 2001 *Scripta Mater.* **44** 1571
- [40] Ohmae N, Matsumoto N, Ohata T, Kinoshita H 2007 *Diam. Relat. Mater.* **16** 1179
- [41] Wang M S, Chen Q, Peng L M 2008 *Adv. Mater.* **20** 724
- [42] Kellogg G L 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1957
- [43] Hertz K L, Johnson B B, Holland C E, Resnick P J, Schwoebel P R, Chichester D L 2012 *IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference* Anaheim, CA, October 27–November 3, pp1434–1439
- [44] Li X H, Yang Z H, Chen Z G, Wang H Q, Li T B, Shen N Y, Li J 1999 *New Carbon Materials* **14** 32 (in Chinese) [李新海, 杨占红, 陈志国, 王红强, 李添宝, 沈宁一, 李晶 1999 新型炭材料 **14** 32]
- [45] Resnick P J, Holland C E, Schwoebel P R, Hertz K L, Chichester D L 2010 *Microelectron. Eng.* **87** 1263
- [46] Dean K A, Burgin T P, Chalamala B R 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1873
- [47] Bonard J M, Klinke C, Dean K A, Coll B F 2003 *Phys. Rev. B* **67** 115406
- [48] Fowler R H, Nordheim L 1928 *Proc. R. Soc. Lond. A* **119** 173
- [49] Spindt C A, Brodie I, Humphrey L, Westerberg E R 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 5248
- [50] Forbes R G 1999 *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 526
- [51] Liu P, Sun Q, Zhu F, Liu K, Jiang K, Liu L, Li Q, Fan S 2008 *Nano Lett.* **8** 647

# Field evaporation behaviour for carbon nanotube thin-film\*

Ma Yu-Long<sup>1)2)</sup> Xiang Wei<sup>2)</sup> Jin Da-Zhi<sup>2)</sup> Chen Lei<sup>2)</sup> Yao Ze-En<sup>1)†</sup> Wang Qi-Long<sup>3)</sup>

1) (*The School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

2) (*Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

3) (*School of Electronic Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210000, China*)

( Received 12 November 2015; revised manuscript received 23 February 2016 )

## Abstract

In recent years, the carbon nanotube (CNT) emitters used for ion sources or gas sensors have been investigated, and the progress of several approaches such as field ionization and field desorption sources has been reported. However, a major concern for these applications is possible loss of CNTs caused by field evaporation, which can shorten the lifetimes of CNT-based emitters used for high electric field ion sources. So in CNT-based field emitter technology, emitter lifetime and degradation will be key parameters to be controlled. However, up to now only very few investigations in this direction have been conducted. The reason for this might lie in the fact that one often considers that the threshold value of field evaporation for a kind of material ( $> 40$  V/nm) is much higher than the field of ionization or desorption ( $> 10$  V/nm) according to the metal material characteristics (such as the threshold values of field evaporation for tungsten and molybdenum are 54 V/nm and 45 V/nm, respectively). In this work, the carbon nanotube thin-film (the density of CNTs is about  $2.5 \times 10^8/\text{cm}^2$ ) is fabricated by screen-printing method, and the field evaporation behavior of CNT thin-film is studied experimentally in an ultrahigh vacuum system typically operating at a pressure of lower than  $10^{-9}$  Torr after a 4-hour bake-out at  $\sim 200$  °C. Unlike the vertically aligned CNT array having higher electric field around the edge of the array because of the shielding effect, the printed CNT thin-film has more uniform distribution of electric field and is very easy to realize the mass production. The results show that the prepared CNT thin-film has quite obvious field evaporation behavior (some contaminants have deposited on the surface of grid after field evaporation, and energy-dispersive X-ray spectroscopy elemental mapping result of the grid indicates that the contaminants consist mainly of carbon elements), with turn-on field in a range of 10.0–12.6 V/nm, ion current could reach up to hundreds of pA. Meanwhile, the results with scanning electron microscope analysis and field electron emission measurement indicate that the CNT distribution turns into more non-uniform distribution after field evaporation; even some CNTs are directly dragged away from the substrate by the strong field. The field evaporation of CNT thin-film also leads to field electron emission onset voltage increasing from 240 V to 300 V, field enhancement factor decreasing from 8300 to 4200, and threshold field of field evaporation rising from 10.0 V/nm to 12.6 V/nm. However, the repeatability of sample treated by the field evaporation brings about an improvement to a certain extent. It could be understood in this way: upon applying a positive voltage, the most protruding parts, which have the strongest emissive capability, are evaporated first, which leads to the declined field enhancement factor; the parts of CNTs which have relatively weak emissive capability are not evaporated. So the uniformity of electric field is improved through reducing the difference in field enhancement factor rather than surface morphology between carbon nanotubes. The field evaporation of CNT thin-film is also a process which improves the uniformity of electric field. Therefore, the stability and repeatability of the field electron emission for carbon nanotube thin-film are improved naturally.

**Keywords:** carbon nanotube, field evaporation, field electron emission, field enhancement factor

**PACS:** 79.70.+q, 85.35.Kt, 07.77.Ka, 68.55.J-

**DOI:** 10.7498/aps.65.097901

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11375155, 11375077).

† Corresponding author. E-mail: zeyao@lzu.edu.cn