

单壁碳纳米管的场发射特性研究

张兆祥 侯士敏 赵兴钰 张浩 孙建平 刘惟敏 薛增泉

(北京大学电子学系, 北京 100871)

施祖进 顾镇南

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

(2001 年 1 月 3 日收到, 2001 年 7 月 31 日收到修改稿)

利用场发射显微镜(FEM)和四极质谱计分别研究了经过热处理的单壁碳纳米管的场发射图像和热处理过程中样品脱附的残气质谱. 当热处理温度达到 1000℃左右时得到了单壁碳纳米管的场发射像, 此像可能是顶端开口的单根(16, 0)锯齿形单壁碳纳米管的具有原子可分辨的场发射图像. 四极质谱分析结果表明, 在此温度范围 W 针尖晶粒间隙中有 O 原子和 C 原子释放出来. 它们对单壁碳纳米管顶端的修饰是我们能观察到这些碳纳米管场发射像的可能原因.

关键词: 单壁碳纳米管(SWCNTs), 场发射显微镜(FEM), 四极质谱

PACC: 7970, 8280M, 7360T

1 引言

自从 Iijima 发现碳纳米管以来^[1,2], 世界各国的科学家对其表现出越来越浓厚的兴趣. 单壁碳纳米管(SWCNTs)可以看作是由单层石墨片卷曲而成, 不同的卷曲方向和管径决定了不同种类的碳纳米管, 这可由螺旋矢量 $Ch = (n, m)$ 来表征^[3]. $(n, 0)$ 单壁碳纳米管称为锯齿(zig-zag)型 (n, n) 单壁碳纳米管称为扶手椅(armchair)型 $(n, m; n \neq m)$ 单壁碳纳米管称为螺旋型. 由于单壁碳纳米管具有一系列优良的特性, 使得它具有广泛的应用前景和不可估量的发展前途. 目前人们关注的重要课题之一是单壁碳纳米管的场发射特性. 由于单壁碳纳米管具有很小的曲率半径使其顶端处局域电场强度增强, 因此可以做成场电子发射体, 应用于场电子发射源、场发射显示器、场发射器件等方面.

利用场发射显微镜(FEM)研究单壁碳纳米管, 既可以测量其场发射电流-电压特性, 又可以观察到场发射图像. 这样就可以在观察场发射图像的同时测量空间局域的场发射电流, 从而对单壁碳纳米管的场发射特性提供更全面更准确的信息. 顶端开口

和顶端有富勒烯封口的单壁碳纳米管的 FEM 图像都已有研究^[4-10], 但是都没有观察到单根单壁碳纳米管的原子可分辨的场发射图像. 我们利用 FEM 观察了经过热处理后的单壁碳纳米管的场发射图像和场发射特性的改变, 得到了可能是原子可分辨的顶端开口单壁碳纳米管的场发射图像, 并且用四极质谱计对热处理过程中样品脱附的气体进行了质谱分析.

2 实 验

真空系统用机械泵、分子泵机组作为前级泵, 溅射离子泵为真空系统主泵, 主真空室连接有 ZP4001 型四极质谱计、B-A 真空规和 FEM, 真空系统的极限真空可达 10^{-8} Pa. 在 FEM 系统中用镀有导电膜的荧光屏作为阳极, 加热灯丝为直径 0.2mm 的 W 丝, 在灯丝上点焊直径 0.3mm 的 W 丝, 然后用化学腐蚀法作成 W 针尖. 实验中所用的单壁碳纳米管是采用直流弧光放电法制备的^[11]. 在无水乙醇溶液中的单壁碳纳米管经过 2h 的超声分散后组装到 W 针尖顶端. 在 FEM 中荧光屏到 W 针尖的距离约为 5cm. 我们用直流稳流源加热灯丝, 观测到灯丝放气后逐渐

加高热处理温度,然后降到室温观察单壁碳纳米管的场发射图像和测量场发射电流。

3 结果与讨论

真空系统经过烘烤除气达到 10^{-7} Pa 后观察单壁碳纳米管场发射图像。在未加热处理前单壁碳纳米管的场发射图像是吸附了气体分子的场发射像。起初在荧光屏上观察到多处呈圆形或椭圆形亮斑,这与其他研究结果相一致^[6,8]。随加热温度的不断升高,会观察到单壁碳纳米管场发射图像的变化^[12]。同时获得相同场发射电流的针尖到荧光屏所加的电压随着加热温度的升高有一极小值,然后又逐渐增大并超过未处理前所加电压值。当热处理温度达到约 1000°C 时,观察到一个中心部分为暗区的椭圆亮斑状场发射像。在此温度下继续加热除气较长时间后突然观察到如图 1(a) 所示的场发射图像,针尖电压为 -4.4 kV ,系统的真空为 7×10^{-7} Pa。在图 1(a) 上方可以看到一个由 14 个亮度不同、间距不均匀的亮斑组成的椭圆环。我们认为单壁碳纳米管有三种可能的聚集状态会产生如图 1(a) 所示的场发射像,第一是多根分立的单壁碳纳米管或单壁碳纳米管束(bundles)围绕 W 针尖形成一椭圆环,第二是空心或周边单壁碳纳米管突出的单壁碳纳米管束,第三是顶端开口的单根单壁碳纳米管。实验中场发射像随加热温度的升高由椭圆形亮斑变为中心部分为暗区的椭圆亮斑再变为由小亮斑组成的椭圆亮环,这一变化过程基本上排除了第一种和第二种单壁碳纳米管的可能聚集态。因此图 1(a) 最大可能是顶端开口的单根单壁碳纳米管的场发射图像,每个小亮斑是碳管顶端原子的场发射像,因此它可能是具有原子可分辨的顶端开口的单壁碳纳米管场发射图像。考虑到单壁碳纳米管在氧化切割过程可能会造成端口出现碳原子缺位以及由于残气吸附对场发射图像造成的影响,我们分析了同一样品多幅场发射图像的斑点数目和位置的变化,认为图 1(a) 尽管有 14 个亮度不同的斑点,但将缺位碳原子补齐后发现图 1(a) 应当是(16,0)锯齿型单壁碳纳米管的场发射像。形成图 1(a) 所示碳管场发射图像的原因是在热处理过程中碳管顶端的原子结构发生变化所致。在此加热温度再除气几分钟后观察到图 1(b) 所示的场发射图像,针尖电压为 -3.7 kV 。椭圆形的单壁碳纳米管场发射像变为由 12 个亮斑组成的菱形结构,每个

菱形的顶点更亮且比图 1(a) 中的亮斑更大。这仍然是热处理过程中碳管顶端原子结构发生变化所致。图 1(a) 和图 1(b) 中其他区域的碳管场发射图像也有变化,但没有形成原子可分辨的图像。



(a)



(b)

图 1 单壁碳纳米管场发射像 (a) 由 14 个亮斑组成的椭圆环状场发射像 (b) 由 12 个亮斑组成的菱形场发射像

对可能为原子分辨的场发射图像的单壁碳纳米管样品进行电流-电压特性测量,得到如图 2 所示的曲线。发射电流为 $1\mu\text{A}$ 的测量点除外,图 2(b) 的 Fowler-Nordheim 曲线为一直线,证明所测量的电流为场发射电流。图 2(a) 所示的电流是整个样品总的场发射电流,而不是单根单壁碳纳米管的场发射特性,并且当发射电流较大时由于热效应还会有热电子发射,因此 Fowler-Nordheim 曲线在高电压测量端偏离直线。对其他样品同样可得到类似的场发射

特性.

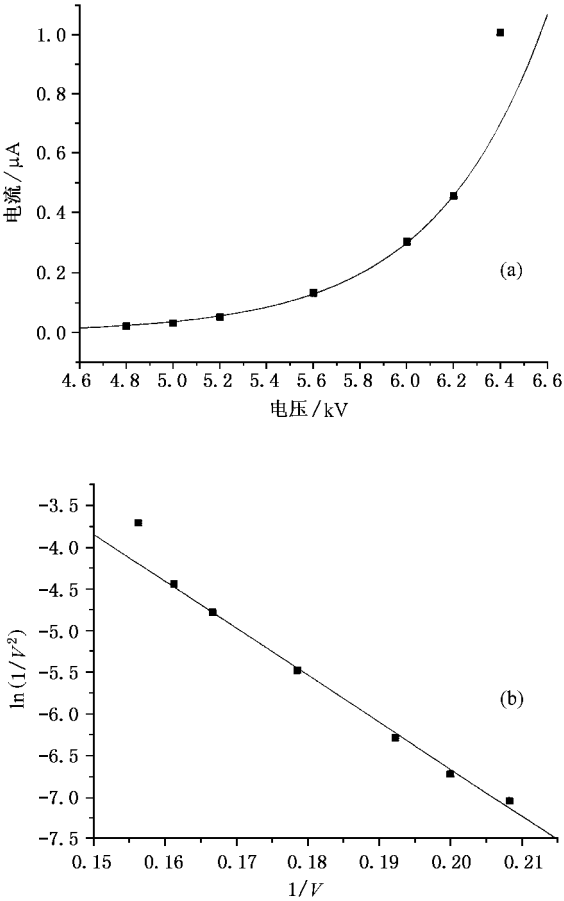


图2 单壁碳纳米管场发射特性曲线 (a)电流-电压曲线 (b) Forler-Nordheim 曲线

为了研究可能为原子分辨的单壁碳纳米管场发射图像的形成原因,我们分别对组装有单壁碳纳米管的 W 针尖和未组装有单壁碳纳米管的 W 针尖在热处理过程中的放气成分用四极质谱计进行了分析.图 3)为未组装有单壁碳纳米管的 W 针尖的质谱图 (a)是真空度为 $2.1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 时系统的残气本底质谱图 (b)是加热温度为 950°C 、真空度为 $5.1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 时残气质谱图.从图 3(a)可见,残气本底以峰高为序依次是 2, 28, 18, 44 amu, 它们分别是 H_2 , $\text{N}_2 + \text{CO}$, H_2O 和 CO_2 分子离子峰,在 16, 12, 14 amu 处也观察到质谱峰但均较小.在图 3(b)中质谱峰高顺序已发生明显变化,依次为 44, 28, 2, 16, 12, 18 amu.对照标准谱图分析可知^[13],热处理时 44 amu 是 CO_2 分子离子峰, 28 amu 应当是 CO 分子离子峰.这是因为 14 amu 的质谱峰基本上无变化,说明 28 amu 的变化不是 N_2 分子离子峰产生的.而 16 和 12 amu 的峰有变化,也说明 28 amu 的变化是 CO 分子离子峰. 2 amu

的 H_2 峰变化不大, 18 amu 的 H_2O 峰也变化不大,说明样品表面吸附的 H_2 和 H_2O 基本除气彻底.其中引人注目的是 16 amu 的 O 原子离子峰和 12 amu 的 C 原子离子峰比本底谱图有明显地增加,对照标准谱图可知它们不是 CO_2 和 CO 的碎片离子峰形成的.这说明在热处理时有原子 O 和原子 C 产生,它们发生化学反应形成 CO_2 和 CO 外还有富余的原子 O 和原子 C 存在于空间.图 3(b)中 64 和 48 amu 的峰是装配过程中污染形成的 SO_2 所致.我们对组装有单壁碳纳米管的 W 针尖样品也进行了热处理时的质谱分析,同样观测到了原子 O 和原子 C 离子峰,与图 3(b)相比峰高变化不大,这是因为组装在 W 针尖上的单壁碳纳米管数目较小.因此可以认为原子 O 和原子 C 主要是由 W 丝产生的.我们使用的 W 丝是多晶 W,在 W 晶粒间隙中存在氧和碳.在热处理过程中 W 晶粒增大,晶粒间隙的杂质氧和碳等不断释放出来,形成真空残气中的原子态的 O 和 C.这些 O

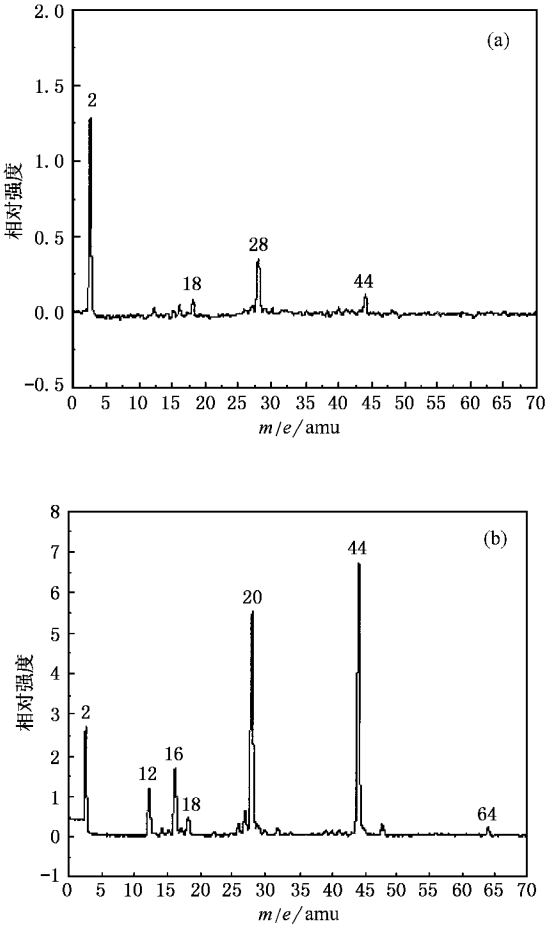


图3 未组装单壁碳纳米管的 W 针尖的质谱图 (a)系统残气本底质谱图 (b)加热温度为 950°C 时残气质谱图

原子和 C 原子会对热处理时的单壁碳纳米管表面和顶端的原子结构产生影响. 根据 Zhu 等人的计算结果^[14], O 原子可能使单壁碳纳米管顶端的非晶 C 杂质以 CO 和 CO₂ 的形式脱附掉, 使我们能够观察到如图 1 所示的单壁碳纳米管的场发射像; 另一可能是对单壁碳纳米管顶端进行修饰, 如吸附在碳管顶端, 图 2 碳管场发射像中大的亮斑就可能是吸附 O 原子的像. C 原子可能填补碳管顶端的缺陷形成较为完整的结构, 比在场离子显微镜(FIM)实验中仅用场蒸发得到的表面结构更完整^[15]. 这些推论有待进一步理论和实验证实.

4 结 论

我们利用场发射显微镜(FEM)和四极质谱计对

单壁碳纳米管在热处理过程中的场发射图像和脱附的残气进行了分析. 当热处理温度达到 1000℃ 左右时会突然出现可能为原子分辨的顶端开口的单根单壁碳纳米管的场发射像, 四极质谱分析结果表明在较宽温度范围会有原子态 O 和 C 产生. 这些 O 原子和 C 原子是从多晶钨晶粒间隙中释放出来的, 它们会对单壁碳纳米管顶端进行修饰, 如 O 原子与碳管顶端的非晶 C 发生化学反应以 CO 和 CO₂ 形式放出, C 原子可能填补缺陷形成完整的结构等, 使单根单壁碳纳米管突出, 使我们能观察到此碳纳米管场发射像.

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

[2] Iijima S and Ichihashi T 1993 *Nature* **363** 603

[3] Saito R ,Dresselhaus G & Saito M S R 1998 *Physical properties of carbon nanotubes* (London :Imperial College Press)

[4] Saito Y ,Hamaguchi K ,Hata K ,Uchida K ,Tasaka Y ,Ikazaki F ,Yumura M ,Kasuya A ,Nishina Y 1997 *Nature* ,**389** 554

[5] Saito Y ,Hamaguchi K ,Nishino T ,Hata K ,Tohji K ,Kasuya A ,Nishina Y 1997 *Jpn . J . Appl . Phys .* **36** L1340

[6] Saito Y ,Hamaguchi K ,Hata K ,Tohji K ,Kasuya A ,Nishina Y ,Uchida K ,Tasaka Y ,1998 *Ultramicroscopy* ,**73** 1

[7] Dean K A and Chalamala B R 1999 *J . Appl . Phys .* **85** 3832

[8] Dean K A ,von Allmen P and Chalamala B R 1999 *J . Vac . Sci . Technol . B17*(5) 1959

[9] Fransen M J ,van Rooy Th L ,Krait P 1999 *Appl . Surf . Sci .* **146** 312

[10] Ding Y ,Hang Q L ,Zhang H Z ,Feng S Q ,Bai Z G ,Yu D P ,Zhang Z X ,Xue Z Q ,Shi Z J ,Lian Y F ,Gu Z N 1999 *Chinese Physics Letters* **16**(2) 117

[11] Shi Z J ,Lian Y F ,Zhou X H ,Gu Z N ,Zhang Y G ,Iijima S ,Zhou L X ,Yue K T ,Zhang S L 1999 *Carbon* **37** 1449

[12] Zhang Z X ,Hou S M ,Zhao X Y ,Liu W M ,Xue Z Q ,Shi Z J ,Gu Z N 2001 *Vacuum Science and Technology* **21** 431(in Chinese) [张兆祥、侯士敏、赵兴钰、刘惟敏、薛增泉、施祖进、顾镇南 2001 真空科学与技术 **21** 431]

[13] Cornu A and Massat R 1979 *Compilation of Mass Spectral Data* ,Vol. 1 ,2nd Edition ,Heyden & Son Ltd .

[14] Zhu X Y ,Lee S M ,Lee Y H and Frauenheim Th 2000 *Phys . Rev . Lett .* **85** 2757

[15] Lovall D ,Buss M ,Graugnard E ,Andres R P ,Reifenberger R 2000 *Phys . Rev .* **B61** 5683

A study on field emission patterns of single-walled carbon nanotubes^{*}

Zhang Zhao-Xiang Hou Shi-Min Zhao Xing-Yu Zhang Hao Sun Jian-Ping Liu Wei-Min Xue Zeng-Quan

(*Department of Electronics ,Peking University ,Beijing 100871 ,China*)

Shi Zu-Jin Gu Zhen-Nan

(*College of Chemistry and Molecular Engineering ,Peking University ,Beijing 100871 ,China*)

(Received 3 January 2001 ; revised manuscript received 31 July 2001)

Abstract

Field emission patterns of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were studied using the field emission microscopy (FEM). Mass spectra of desorbed residual gases were monitored with a quadruple mass spectrometer during processes of thermal treatment. After SWCNTs were treated at about 1000℃ ,the obtained field emission patterns were possibly atomically resolved , which might be produced by a (16 0) zigzag SWCNT without cap. Results of mass spectra indicated that oxygen and carbon atoms were mainly released from the polycrystal tungsten tip at higher temperatures. The ends of SWCNTs could be modified by these atoms ,which might be the reason that these field emission patterns of SWCNTs could be observed.

Keywords : single-walled carbon nanotubes , field emission microscopy (FEM) , quadruple mass spectrum

PACC : 7970 , 8280M , 7360T

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 69971003 , 69890221) and the Key Project for Science and Technology Research of Educational Ministry (Grant No. 0005).