

# 利用场发射显微镜研究 $O_2$ 对单壁碳 纳米管场发射的影响<sup>\*</sup>

张兆祥<sup>1)</sup> 张耿民<sup>1)</sup> 侯士敏<sup>1)</sup> 张 浩<sup>1)</sup> 顾镇南<sup>2)</sup> 刘惟敏<sup>1)</sup> 赵兴钰<sup>1)</sup> 薛增泉<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> (北京大学电子学系, 北京 100871)

<sup>2)</sup> (北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

(2002 年 9 月 2 日收到)

利用场发射显微镜和四极质谱计研究了充入高纯  $O_2$  的四极质谱和  $O_2$  对单壁碳纳米管场发射的影响. 单壁碳纳米管经过约 1000℃ 的热处理得到清洁态场发射像后, 充入  $O_2$ , 分别测量了  $O_2$  吸附和脱附后场发射的  $I-V$  特性. 实验观测到在单壁碳纳米管上  $O_2$  的吸附使场发射电流减小, 说明逸出功增加. 在  $10^{-4}$  Pa 的  $O_2$  压强下对单壁碳纳米管进行约 1000℃ 的热处理, 可以产生氧化刻蚀作用, 观测到场发射像的变化, 并测量了氧化刻蚀产生的  $I-V$  特性变化.

关键词: 单壁碳纳米管, 场发射显微镜, 场发射, 四极质谱

PACC: 7970, 8280M, 7360T

## 1. 引 言

自从 Iijima 发现多壁碳纳米管<sup>[1]</sup>和单壁碳纳米管<sup>[2]</sup>以来, 碳纳米管具有许多优良的特性, 在纳米电子学、平板显示器等高科技领域有广泛的应用前景, 因此引起科学家们极大的兴趣, 进行了广泛的研究工作. 碳纳米管的场发射特性是人们关注的热点课题之一, 各种气体成分与碳纳米管的相互作用对碳纳米管的场发射特性会产生各种各样的影响.

单壁碳纳米管(SWCNT)与气体的相互作用, 可能使其具有存贮气体的能力, 诸如贮  $H_2$ ,  $He$ ,  $CH_4$  等<sup>[3-5]</sup>. SWCNT 暴露到  $NO_2$  和  $NH_3$  气氛时会使半导体型 SWCNT 的电阻率发生大的变化, 因而可做成分子传感器<sup>[6]</sup>. SWCNT 对  $H_2O$  的吸附和脱附, 会使场发射电流产生很大的变化, SWCNT 吸附  $H_2O$  可以使场发射电流增加, 但是会造成场发射电流不稳定<sup>[7-11]</sup>. SWCNT 吸附  $Cs$  可以使它的逸出功由 4.8 eV 降到 2.4 eV<sup>[12]</sup>. 对 SWCNT 的薄膜场发射,  $Cs$  的沉积

可以使开启电压降至 1/2, 增加场发射电流达 6 个数量级, 暴露  $N_2$  不降低场发射电流, 暴露  $O_2$  降低场发射电流<sup>[13]</sup>. 氧气是活泼性气体, SWCNT 暴露到空气或氧气中, 对其电特性有很大影响, 如电阻率、热功率等, 因此可能做成气敏传感器<sup>[14]</sup>. 用弧光放电法制备 SWCNT 时产物中常常混有许多碳颗粒, 在空气中热处理可以提纯 SWCNT<sup>[15]</sup>. 经过提纯处理的长的 SWCNT 可以通过混酸处理氧化切割成短的 SWCNT<sup>[16]</sup>.

对于 SWCNT 与气体相互作用所产生的影响一些作者进行了理论模拟. Maiti 等人利用密度泛函法研究了闭口 SWCNT 顶端吸附  $H_2$  和  $H_2O$  后结合能和电离电位的变化<sup>[17]</sup>. Zhu 等人利用密度泛函法计算了开口 SWCNT 顶端氧的吸附与脱附<sup>[18]</sup>. Jhi 等人计算了半导体型 SWCNT 氧化对结合能和能带结构的影响<sup>[19]</sup>. 本文利用场发射显微镜(FEM)观测  $O_2$  的吸附和脱附, 以及氧化刻蚀对 SWCNT 的场发射产生的影响.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 60231010, 90206048, 60171025, 60128101), 国家重点基础研究资助项目(批准号: 2001CB610503), 教育部博士点基金(批准号: 20020001003)和教育部留学回国科研启动基金资助的课题.

## 2. 实 验

SWCNT 是采用直流弧光放电法制备<sup>[20]</sup>, 将收集的反应物用 1:1 的  $CS_2$  和盐酸萃取, 100℃ 烘干除去大量的富勒稀和催化剂, 再过滤去掉多壁碳纳米管, 用透射电镜观测表明样品中存在大量的 SWCNT. 这种样品经过氧化切割处理<sup>[16]</sup>, 得到纯度达 90% 的截短的 SWCNT, 最后制成水溶胶体. 用 FEM 测量场发射特性, 同时观测场发射像. 在 FEM 中用直径 0.2mm 钨丝做成倒 V 形灯丝, 在灯丝上点焊直径 0.1mm 的钨丝, 用化学方法腐蚀成针尖. SWCNT 水溶胶体经过 1—2 h 超声分散处理后, 靠范氏力把 SWCNT 组装到钨尖上.

真空系统采用机械泵、涡轮分子泵作为预抽泵, 溅射离子泵作为主泵, 真空系统的极限真空达  $10^{-8}$  Pa. 样品用直流稳流源进行热处理, SWCNT 用四极质谱计测量真空系统内残气成分, 用 Tektronix TDS3052 型 500M 存储示波器采集质谱数据, 然后输入计算机进行数据处理.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 热处理对场发射特性的影响

组装有 SWCNT 的 FEM 经过烘烤除气, 压强降到  $10^{-7}$  Pa 后进行场发射像的观察和  $I-V$  曲线的测量. 在 SWCNT 未进行热处理前, 由于表面吸附气体的影响, 当场发射电流较大时场发射电流往往是不稳定的, 且场发射像也会闪动变化. 随加热温度逐渐升高, 会观察到场发射像的变化. 在取同一电流时所加电压也会逐渐降低. 大约 1000℃ 热处理后, 在室温条件下所加电压会有一个最小值<sup>[21-23]</sup>, 此时的场发射像常常是只剩下一个圆形或椭圆形亮斑, 亮斑的图形与 SWCNT 样品顶端结构有关. 图 1 为两个不同 SWCNT 样品经过约 1000℃ 热处理后得到的场发射像. 图 1(a) 是  $7.7 \times 10^{-7}$  Pa 压强, 2100V 电压时的场发射像, 图 1(b) 为  $2.9 \times 10^{-7}$  Pa 压强, 1620V 电压时的场发射像. 在图 1(b) 中可以看到明显反差的场发射像, 我们认为这是 SWCNT 束中一根闭口 SWCNT 稍微突出所形成的场发射像, 而且此时的场发射像也是清洁态 SWCNT 的场发射像.

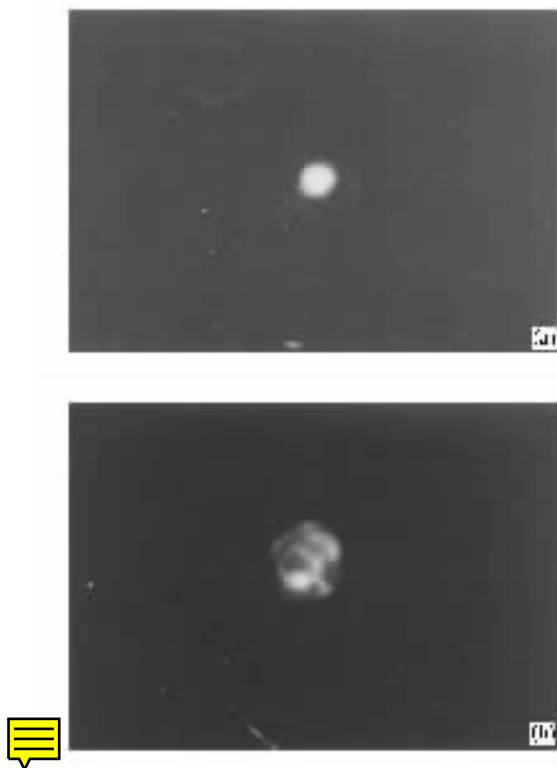


图 1 两个不同 SWCNT 样品的 FEM 像 (a)  $7.7 \times 10^{-7}$  Pa, 2100V 时 FEM 像 (b)  $2.9 \times 10^{-7}$  Pa, 1620V 时 FEM 像

### 3.2. 充 $O_2$ 的四极质谱

图 2(a) 和 (b) 为充  $O_2$  前后的四极质谱图. 图 2(a) 为  $2.9 \times 10^{-7}$  Pa 压强时真空系统残气质谱图, 图 2(b) 是关闭溅射离子泵阀门, 隔开主真空室与溅射离子泵, 通过可控漏量针阀连续缓慢充入高纯  $O_2$  到主真空室中, 在  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa 压强时得到的质谱图. 由图 2(a) 看出, 依质谱峰高顺序为 2, 28, 18, 16, 44 amu, 根据标准谱图可知残气成分为  $H_2$ ,  $N_2 + CO$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , 其中  $H_2$  为主要残气成分. 充  $O_2$  后的图 2(b) 中依质谱峰高顺序为 28, 32, 2, 16, 12, 44 amu, 与图 2(a) 相比较发生了很大的变化. 从图 2(b) 看到主峰是 28 amu, 而不是 32 amu ( $O_2$ ) 的质谱峰. 造成这种现象的原因之一是可控漏量针阀充进的  $O_2$  不是直接进入四极质谱计的电离室, 原因之二是通过一段路径进入电离室的  $O_2$  会与四极质谱计的钨灯丝中偏析出的碳原子发生化学反应形成 CO, 又阻碍了  $O_2$  进入电离室, 因而造成主峰是 28 amu. 如果是充入  $O_2$  到一定压强后关闭可控漏量针阀, 测量静态真空系统的气体成分, 甚至会看到第一个质谱图有  $O_2$  质谱峰, 第 2 或第 3 个质谱图就看不到  $O_2$ .

的质谱峰了.这说明用四极质谱计测量充 O<sub>2</sub> 的质谱图时不采取一些措施,不能观测到 32amu 为主峰的质谱图.

由于 N<sub>2</sub> 的碎片峰 14amu 没有变化,因此图 2 (b)中的 28amu 的增加应当是由 CO 的分子离子峰造成的,12amu 是 CO 的碎片峰,16amu 是 O<sub>2</sub> 和 CO 的碎片峰.CO<sub>2</sub>(44amu)的质谱峰变化不大,说明 O<sub>2</sub> 与 C 的化学反应主要形成 CO.H<sub>2</sub> 质谱峰的绝对值仍有相当大的增加,这是由于真空系统器壁和零件放气造成的.

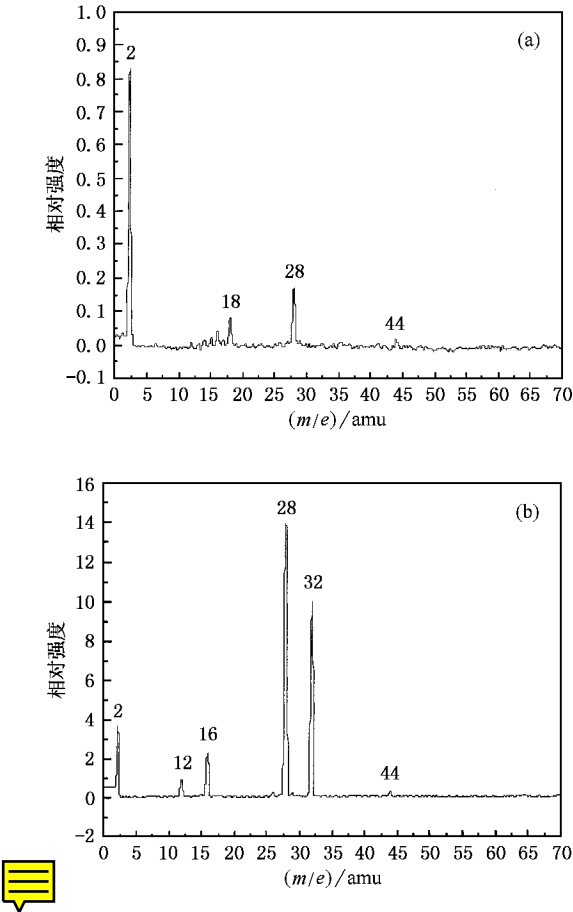


图2 充 O<sub>2</sub> 前后四极质谱图 (a)充 O<sub>2</sub> 前四极质谱图 (b)充 O<sub>2</sub> 后四极质谱图

3.3.O<sub>2</sub> 对 SWCNT 场发射特性的影响

另一个 SWCNT 样品利用 FEM 测量了暴露 O<sub>2</sub> 前后场发射的 I-V 曲线,如图 3(a)所示.图 3(a)中未暴露 O<sub>2</sub> 的 I-V 曲线测量之前,先在约 1000℃条件下除气 5 min,以便得到清洁态的 SWCNT,样品恢复常温后在 3.5 × 10<sup>-8</sup> Pa 压强时测量 I-V 曲线.图 3(a)中暴露 O<sub>2</sub> 的 I-V 曲线是关闭溅射离子泵阀充 O<sub>2</sub> 到 2.3 × 10<sup>-4</sup> Pa 压强,900℃条件下闪烁除气 5 s,以

便除去充 O<sub>2</sub> 前吸附的其他气体,暴露 O<sub>2</sub> 达到饱和后打开溅射离子泵阀,抽走 O<sub>2</sub> 和其他残气,当压强降到 1.2 × 10<sup>-7</sup> Pa 时测量.图 3(b)为图 3(a)所对应的 Fowler-Nordheim 曲线.从图 3(a)看出,暴露 O<sub>2</sub> 的场发射电流小于未暴露 O<sub>2</sub> 的场发射电流,说明 SWCNT 暴露 O<sub>2</sub> 后逸出功增加.这是因为 O<sub>2</sub> 的吸附使氧原子和碳原子的共有化电子分布概率发生变化,在 SWCNT 表面建立了负极在外的偶电层,产生了附加电场,增大了电子逸出过程中所受到的阻力,因而使逸出功增加.从图 3(b)中得出,暴露 O<sub>2</sub> 前后 Fowler-Nordheim 曲线斜率分别为 -34.2 和 -42.1,吸附 O<sub>2</sub> 后斜率变小,也说明逸出功增加.这个实验结果与 Dean 等人<sup>[7]</sup>和 Wadhawan 等人<sup>[13]</sup>实验结果相一致.但是, Park 等人<sup>[24]</sup>利用第一原理计算闭口碳纳米管吸附 1 个氧原子和 1 个氧分子时得出场发射电流增加的结论,这是因为吸附单个原子或分子时在表面形成了纳米突起,造成局域场强增加或产生新的电子态,使场发射电流增加.而在 SWCNT 上饱和和吸附 O<sub>2</sub> 后,形成 O<sub>2</sub> 单分子层的化学吸附,与吸附 O<sub>2</sub> 前相比,表面场强可认为基本不变,但是由于氧原子和碳原子的电负性不同,在 SWCNT 表面形成表面偶极层,增加了 SWCNT 的逸出功,减小了场发射电流,因此我们的实验结果与 Park 等人理论计算不同.他们的理论计算不能反映饱和和吸附时的状态.

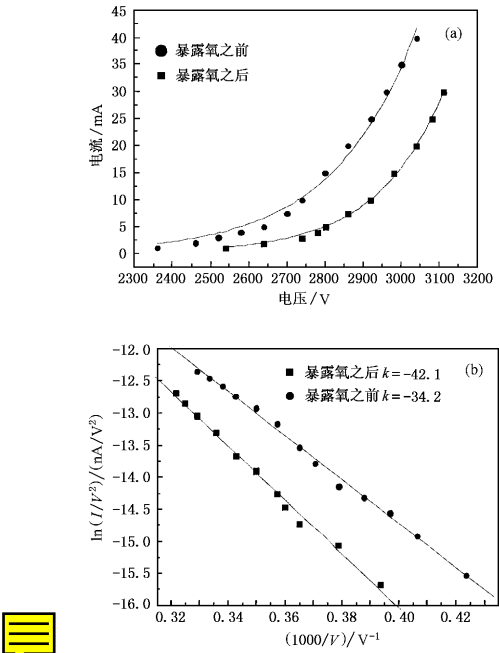


图3 SWCNT 样品暴露 O<sub>2</sub> 前后场发射的 I-V 曲线 (a)暴露 O<sub>2</sub> 前、后的 I-V 曲线 (b)对应 (a) 的 Fowler-Nordheim 曲线

3.4. 氧化刻蚀对 SWCNT 场发射的影响

关闭溅射离子泵阀,通过可控漏量针阀充 O<sub>2</sub> 到 10<sup>-4</sup> Pa 压强,然后灯丝加热到约 1000℃ 保持 1min,打开溅射离子泵阀抽气,压强降到 10<sup>-7</sup> Pa 后约 1000℃ 闪烁加热,除去 SWCNT 上吸附的 O<sub>2</sub>,室温下测量 SWCNT 的 *I-V* 特性.如此循环过程进行三次,得到经过三次氧化刻蚀前后的 *I-V* 特性,如表 1 所示.

表 1 SWCNT 氧化刻蚀前后的 *I-V* 特性比较

电流/nA	1	5	50	100	200
氧化前电压/V	1500	1660	1860	1920	2020
第一次氧化后电压/V	1360	1480	1680	1740	1840
第二次氧化后电压/V	1240	1360	1520	1580	1660
第三次氧化后电压/V	1120	1200	1380	1400	1480

从表 1 看出,经过氧化刻蚀后取同一场发射电流时所加电压逐次降低,这说明经过氧化刻蚀,SWCNT 变尖锐了,局域场强增加,使得场发射电流增加.第三次氧化刻蚀前后的场发射像如图 4 所示,图 4(a)为第三次氧化刻蚀前的场发射像(200nA,1600V),图 4(b)为第三次氧化刻蚀后的场发射像(200nA,1480V).对照图 4(a)(b)可以看出,图 4(a)中左下方的两个亮斑经过氧化刻蚀已除掉.Zhu 等人<sup>[18]</sup>对 O<sub>2</sub> 分子在 SWCNT 上吸附和脱附的理论计算表明,结晶碳和非晶碳颗粒的氧化刻蚀速率大于 SWCNT 的氧化刻蚀速率,因此这种气相反应中的氧化刻蚀使得 SWCNT 比结晶碳和非晶碳颗粒易于保留下来,我们的实验结果证实了 Zhu 等人的理论计算得出的结论.

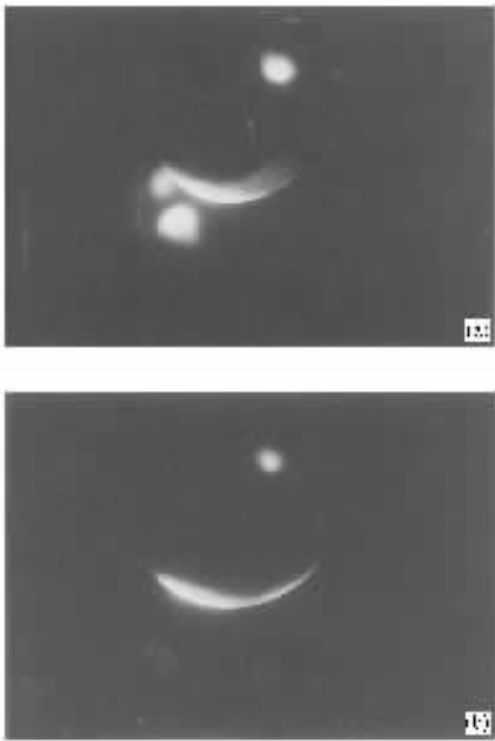


图 4 第三次氧化刻蚀前后的 FEM 像 (a)氧化刻蚀前的 FEM 像 (b)氧化刻蚀后的 FEM 像

4. 结 论

SWCNT 是一种很好的场发射材料,在热处理时 O<sub>2</sub> 对 SWCNT 产生重要的影响.从 O<sub>2</sub> 在 SWCNT 上的吸附和脱附后场发射 *I-V* 曲线测量表明,O<sub>2</sub> 的饱和吸附使 SWCNT 的逸出功增加,场发射电流减小.在 O<sub>2</sub> 气氛中对 SWCNT 进行热处理会产生氧化刻蚀作用,SWCNT 表面粘附的结晶碳和非晶碳颗粒易于除掉,因此 O<sub>2</sub> 的氧化刻蚀作用可以提高 SWCNT 的场发射性能.

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

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

[ 3 ] Lee S M and Lee Y H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2877

[ 4 ] Teizer W ,Hallock R B ,Dujardin E *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 5305

[ 5 ] Weber S E ,Talapatra S ,Journet C *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **61** 13150

[ 6 ] Kong J ,Franklin N R ,Zhou C W *et al* 2000 *Science* **287** 622

[ 7 ] Dean K A ,Chalamala B R 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3017

[ 8 ] Dean K A ,Chalamala B R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 375

[ 9 ] Zahab A ,Spina L ,Poncharal P *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10000

[ 10 ] Zhang H ,Zhang Z X ,Hou S M *et al* 2002 *Vacuum Science Technology* **22** 20(in Chinese)[ 张 浩、张兆祥、侯士敏等 2002 真空科学与技术 **22** 20]

[ 11 ] Zhang G M ,Zhang Z X ,Zhang H *et al* 2002 *Appl. Surf. Sci.* **195** 20

[ 12 ] Suzuki S ,Bower C ,Watanabe Y *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 4007

[ 13 ] Wadhawan A ,Stullcup R E ,Perez J M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 108

- [ 14 ] Collins P G ,Bradley K ,Ishigami M *et al* 2000 *Science* **287** 1801
- [ 15 ] Nagasawa S ,Yadasaka M ,Hirahara K *et al* 2000 *Chem . Phys . Lett .* **328** 374
- [ 16 ] Shi Z J ,Lian Y F ,Zhou X H *et al* 2000 *Chem Communications*( 6 ) 461
- [ 17 ] Maiti A ,Andzelm J ,Tanpipat N *et al* 2001 *Phys . Rev . Lett* **87** 155502
- [ 18 ] Zhu X Y ,Lee S M ,Lee Y H *et al* 2000 *Phys . Rev . Lett .* **85** 2757
- [ 19 ] Jhi S H ,Louie S G ,Cohen M L 2000 *Phys . Rev . Lett .* **85** 1710
- [ 20 ] Shi Z J ,Lian Y F ,Zhou X H *et al* 1999 *Carbon* **37** 1449
- [ 21 ] Sun J P ,Zhang Z X ,Hou S M *et al* 2001 *Acta Phys . Sin .* **50** 1805 ( in Chinese )[ 孙建平、张兆祥、侯士敏等 2001 物理学报 **50** 1805 ]
- [ 22 ] Zhang Z X ,Hou S M ,Zhao X Y *et al* 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 434 ( in Chinese )[ 张兆祥、侯士敏、赵兴钰等 2002 物理学报 **51** 434 ]
- [ 23 ] Sun J P ,Zhang Z X ,Hou S M *et al* 2002 *Appl . Phys . A* **75** 479
- [ 24 ] Park N ,Han S ,Ihm J 2001 *Phys . Rev . B* **64** 125401

## FEM study on the influence of oxygen on field emission of single-walled carbon nanotubes<sup>\*</sup>

Zhang Zhao-Xiang<sup>1)</sup> Zhang Geng-Min<sup>1)</sup> Hou Shi-Min<sup>1)</sup> Zhang Hao<sup>1)</sup>  
Gu Zhen-Nan<sup>2)</sup> Liu Wei-Min<sup>1)</sup> Zhao Xing-Yu<sup>1)</sup> Xue Zeng-Quan<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>( Department of Electronics , Peking University , Beijing 100871 , China )

<sup>2)</sup>( College of Chemistry and Molecular Engineering , Peking University , Beijing 100871 , China )

( Received 2 September 2002 )

### Abstract

Influence of oxygen on the field emission of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) was studied using a field-emission microscope (FEM) and a quadrupole mass spectrometer. After heat treatment at 1000°C, the field emission of clean SWCNTs occurred. Then oxygen was introduced into the vacuum system and the curves of field emission current versus anode-cathode voltage (*I-V* curves) were acquired after oxygen adsorption and desorption, respectively. We have observed that oxygen adsorption on SWCNTs leads to a decrease in field emission current, indicating an increase in the work function. Oxidation etching occurred when the SWCNTs were annealed at about 1000°C under a pressure of  $10^{-4}$  Pa, and the corresponding changes were observed in both field emission images and *I-V* curves.

**Keywords :** single-walled carbon nanotube, field emission microscope, field emission, quadrupole mass spectrometer

**PACC :** 7970, 8280M, 7360T

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 60231010, 90206048, 60171025, 60128101 ), By the State Key Program of Basic Research of China ( Grant No. 2001CB610503 ), and by the Scientific Research Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars, the Doctoral Program Foundation of the Ministry of Education of China ( Grant No. 20020001003 )