

# $CN_x$ 纳米管的制备、结构观察及低场致电子发射性能研究<sup>\*</sup>

丁 佩<sup>1,2)</sup> 昆明举<sup>2)</sup> 梁二军<sup>2)</sup> 郭新勇<sup>3)</sup> 杜祖亮<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>( 郑州航空工业管理学院应用科学系 , 郑州 450015 )

<sup>2)</sup>( 郑州大学物理工程学院 材料物理教育部重点实验室 , 郑州 450052 )

<sup>3)</sup>( 河南大学特种功能材料实验室 , 开封 475001 )

( 2003 年 10 月 13 日收到 2004 年 1 月 9 日收到修改稿 )

采用高温热解法 , 以乙二胺为前驱液 , 在沉积有铁催化剂的 p 型硅( 111 )基底上制备出了定向生长的  $CN_x$  纳米管 . 利用扫描电子显微镜、高分辨率透射电子显微镜和拉曼光谱对  $CN_x$  纳米管进行了形貌观察和表征 .  $CN_x$  纳米管的高度在 20  $\mu m$  左右 , 直径在 50—100 nm 之间 , 具有明显的“竹节状”结构 , 结晶有序度较差 . 对  $CN_x$  纳米管薄膜进行低场致发射性能测试 , 外加电场为 1.4 V/ $\mu m$  , 观察到 20  $\mu A/cm^2$  发射电流 , 外电场升至 2.54 V/ $\mu m$  时发射电流达到 1.280 mA/cm<sup>2</sup> , 在较高外电场下 , 没有发现电流“饱和” . 这比相同实验条件下改变前驱液制备出的碳纳米管和硼碳氮纳米管的场发射性能优越 . 还在“竹节状”结构的基础上对  $CN_x$  纳米管的场致电子发射机理进行了讨论 .

关键词 :  $CN_x$  纳米管 , 高温热解 , “竹节状”结构 , 场致发射

PACC : 8120V , 6116D , 7830 , 7970

## 1. 引 言

碳纳米管具有优越的场致电子发射性能 . 关于碳纳米管的场发射性能研究一直是其应用研究的热点 , 无论是在理论模型还是在实验室与工业技术相结合等方面都开展了大量系统而深入的研究工作<sup>[1-10]</sup> . 但是碳纳米管可以表现为金属性或半导体性 , 其电学性能与纳米管的螺旋性、形态、层数、直径以及缺陷有关<sup>[11]</sup> , 上述因素在碳纳米管的制备过程中很难精确控制 , 使得碳纳米管的电学性能存在很大的不确定性 . 尽管目前碳纳米管的可控制生长研究已有进展<sup>[12,13]</sup> , 但在用于制备具有特定电学性能的材料研究方面 , 仍然存在很多困难 .

合成硼或氮掺杂的碳纳米管是一个控制碳纳米管电学性能的可行方法 . 掺杂类碳纳米管的优越性在于它们的电学性能主要取决于组成成分 , 便于控制 . 理论研究预测 , 在碳的石墨状结构中掺杂氮原子不但导电性得到增强 , 而且表现出的金属性与直径

和螺旋性无关<sup>[14]</sup> . 实验结果也证实 , 碳氮(  $CN_x$  )纳米管具有优越的金属性能 , 其隧道电导率普遍高于多壁的碳纳米管 , 电子传输性能比多壁碳纳米管优越<sup>[15]</sup> , 电阻率普遍低于未掺杂的碳纳米管 . 对定向生长的  $CN_x$  纳米管的场发射研究表明 ,  $CN_x$  纳米管在用作场发射器件方面比碳纳米管更优越<sup>[16-18,20]</sup> . 因此 ,  $CN_x$  纳米管被认为在未来有可能是纳米光电子器件的替代品 , 具有很高的研究价值和广阔的应用前景 , 进一步完善  $CN_x$  纳米管薄膜的制备技术 , 提高  $CN_x$  纳米管的场致电子发射性能是一项很有意义的研究工作 . 但是由于对  $CN_x$  纳米管的研究起步较晚 , 制备技术以及性能的研究远没有碳纳米管深入 , 目前  $CN_x$  纳米管薄膜的制备及场发射性能研究只有有限的实验结果可以参考<sup>[16-21]</sup> .

已报道的用于场发射研究的  $CN_x$  纳米管薄膜的制备方法主要是微波等离子体诱导化学汽相沉积<sup>[16-19]</sup> 和高温热解法<sup>[20,21]</sup> , 氮源有氨气、氮气、三聚氰胺 . 本文介绍了一种新的制备  $CN_x$  纳米管薄膜的

<sup>\*</sup> 河南省高校创新人才基金( 批准号 : 1999-125 ) 和郑州航空工业管理学院青年科研基金资助的课题 .

<sup>†</sup> E-mail : peiding76@sohu.com

方法:我们在原有的 CN<sub>x</sub> 纳米管粉体制备基础上<sup>[22-24]</sup>采用高温热解法,选用液态氮源,以乙二胺 (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) 有机溶剂作为前驱液,在沉积有铁催化剂颗粒的硅片上制备出了 CN<sub>x</sub> 纳米管薄膜,并进行了形貌结构观察、拉曼光谱表征和低场致发射性能测试。实验结果显示:选用乙二胺为氮源,铁催化剂制备出的 CN<sub>x</sub> 纳米管定向性较好,具有明显的“竹节状”结构,但由于氮原子的掺杂,结晶有序度较差;与相同实验条件下改变前驱液制备出的碳纳米管和硼碳氮纳米管相比,CN<sub>x</sub> 纳米管的低场致电子发射性能优越。

## 2. 实验方法

首先,将适量的 FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 的乙醇溶液(1 g/2.5 ml)缓慢滴在乙醇浸泡并超声清洗过的 p 型(111)硅片上,硅片水平放置,底部加热,保持温度在 60℃ 左右并不停旋转,直至 FeCl<sub>3</sub> 均匀沉积在硅片上,制备在空气中进行。将处理好的硅片预先放置在石英管反应区的中部,N<sub>2</sub> 气环境下(120 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>)升温至 800℃ 后,改通 H<sub>2</sub> 气(80 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>)至 860℃。继续通 H<sub>2</sub> 气约 10 min,使沉积的 FeCl<sub>3</sub> 还原出铁颗粒,为纳米管的生长提供催化。然后以 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>(120 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>/40 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>)的混合气体为载气,均匀注入前驱液。反应进行 8 min,注入乙二胺前驱液约 1 ml。反应结束后在 N<sub>2</sub> 气(120 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>)保护下温度降至室温,将生长有纳米管薄膜的硅片取出。

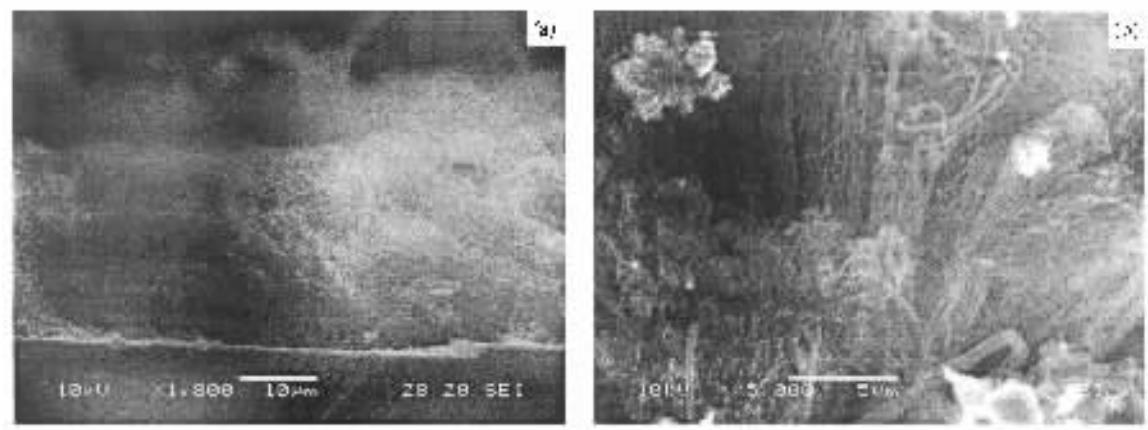
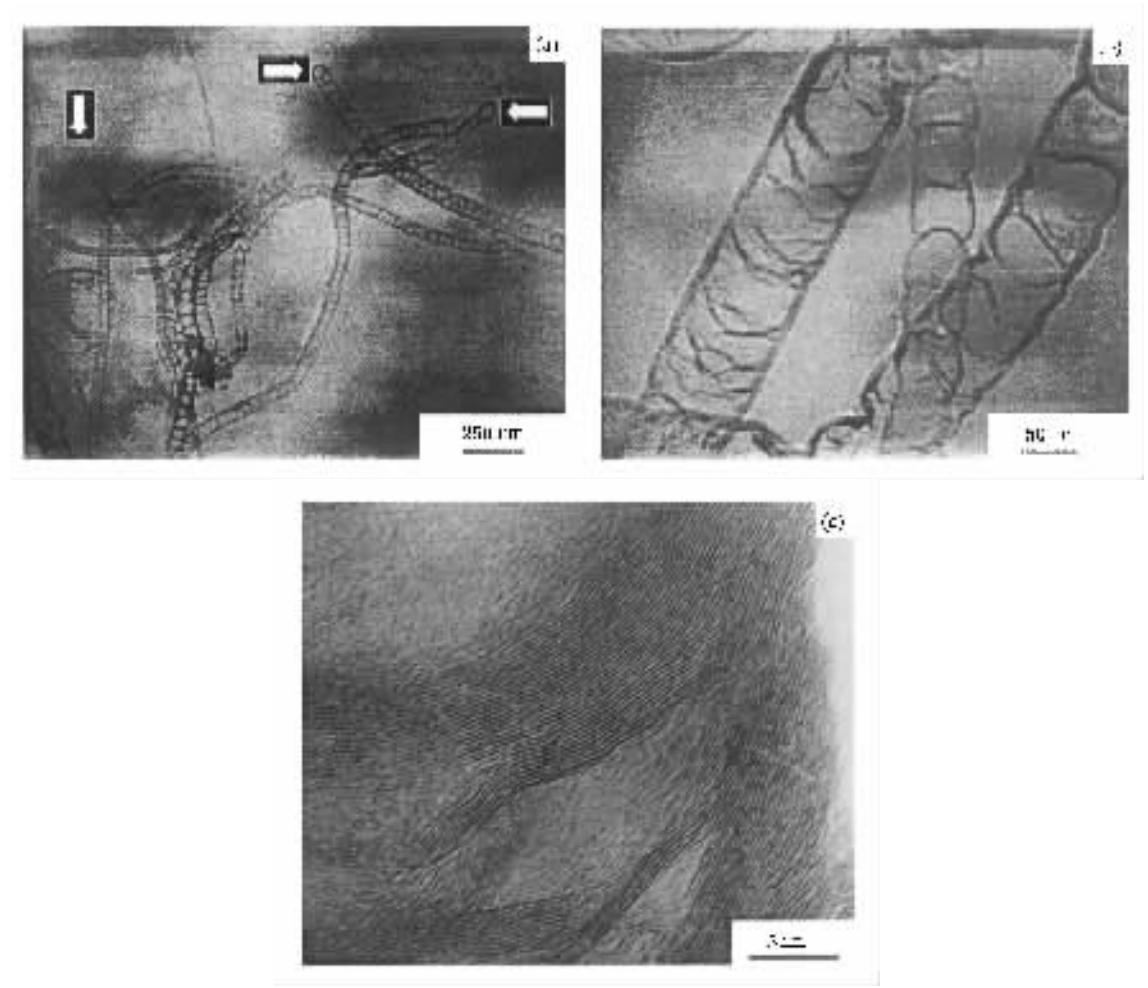
用配有 EDX 的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)和 JEM2010 型透射电子显微镜(TEM)对样品进行形貌观察。用 RENISHAW RM2000 显微拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试,所用激光波长为 633 nm,到达样品的功率约为 2 mW。拉曼光谱的各项参数由实验结果经洛伦兹线性拟合得到。CN<sub>x</sub> 纳米管薄膜的场致电子发射性能测试采用二极管结构。测量时,真空中度达到 5.0 × 10<sup>5</sup> Pa,待测样品作为阴极,用镀有荧光粉的 ITO 阳极收集发射的电子。阴、阳两极间的绝缘隔离层是厚度为 370 μm 的云母片。用直流电源驱动,连续改变阴、阳两极间的电压,用微安表记录发射电流,测试电压-电流特性曲线。在一定电场下,电子逸出薄膜表面,以一定的能量轰击荧光屏,从而激发荧光粉发光,用专用 CCD 设备记录薄膜的场致电子发射图像。

## 3. 实验结果与讨论

图 1 为用作发射阴极的 CN<sub>x</sub> 纳米管薄膜的 SEM 照片。可以看出,大量高度超过 20 μm 的管子生长在硅基底上,由于范得瓦尔斯力的存在和密集生长,纳米管生长表现出定向性。由于纳米管过高以及制备过程中气流的作用,部分区域纳米管出现“倒伏”。进一步的实验和 SEM 观察显示,通过调整反应时间,可以控制 CN<sub>x</sub> 纳米管的生长高度。

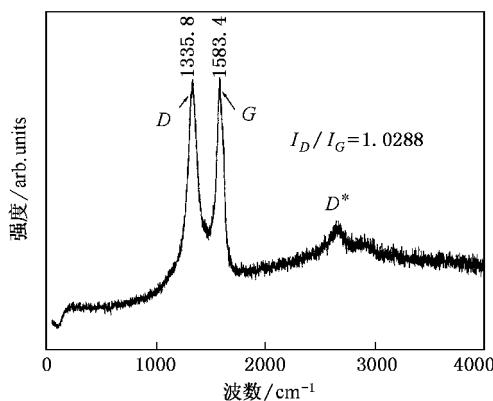
把从硅片上剥离的 CN<sub>x</sub> 纳米管做 TEM 观察。图 2(a) 和 (b) 反映了硅片上生长的 CN<sub>x</sub> 纳米管的形貌结构特征。热解乙二胺,以铁为催化剂制备出的 CN<sub>x</sub> 纳米管的直径在 50—100 nm 之间,具有明显的“竹节状”结构,管的端头(图 2(a),箭头所示)没有催化剂颗粒存在表明 CN<sub>x</sub> 纳米管的生长遵循“底部生长”机理<sup>[25]</sup>。高分辨 TEM 照片进一步显示,管体存在大量弯曲分子面使 CN<sub>x</sub> 纳米管表现出“竹节状”结构,同时管壁有大量的石墨层开口端,如图 2(c) 所示。我们用 TEM 上的 X 射线能量色散谱(EDX)仪对 CN<sub>x</sub> 纳米管样品进行了定量分析,其平均含氮量为 19at%。SEM 上的 EDX 测试显示 CN<sub>x</sub> 纳米管薄膜的含氮量更高。尽管 EDX 结果有一定的误差,但它证实了碳纳米管中氮的掺杂。在碳纳米管的催化生长过程中,氮原子的掺杂有利于氮杂化的五边形结构形成,产生大量弯曲分子面,使 CN<sub>x</sub> 纳米管表现出“竹节状”结构<sup>[22-23]</sup>。

图 3 为 CN<sub>x</sub> 纳米管薄膜的拉曼光谱。拉曼光谱结果进一步证实了由于氮原子的掺杂所带来的 CN<sub>x</sub> 纳米管结晶有序度的降低。D 带和 G 带的相对强度( $I_D/I_G$ )是样品无序程度或缺陷密集度的反映<sup>[26]</sup>。对图 3 中的拉曼峰进行洛伦兹线性拟合,可得到 D 带和 G 带的各项参数,其中  $I_D/I_G = 1.0288$ ,远高于我们在相同实验条件下,变换前驱液制备出的中空多壁碳纳米管的  $I_D/I_G$  值(约 0.5334),说明 CN<sub>x</sub> 纳米管样品的无序程度或缺陷密集度较高。拉曼光谱信息在一定程度上可以反映由于氮的掺杂所带来的 CN<sub>x</sub> 纳米管结晶程度的变化。较高的含氮量有利于氮杂化的五边形结构形成,使 CN<sub>x</sub> 纳米管中弯曲分子面更密集、晶粒尺寸减小、纳米管的结晶有序程度降低<sup>[22-24]</sup>。

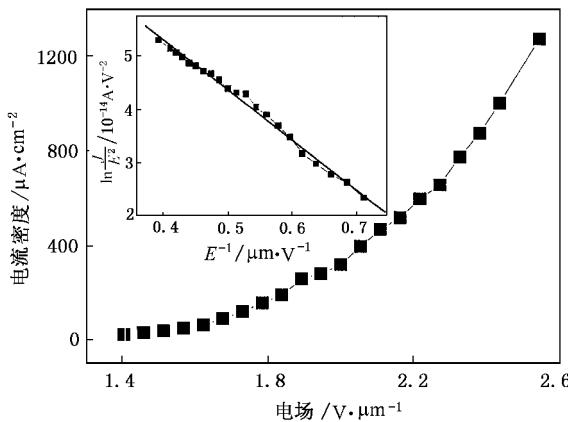
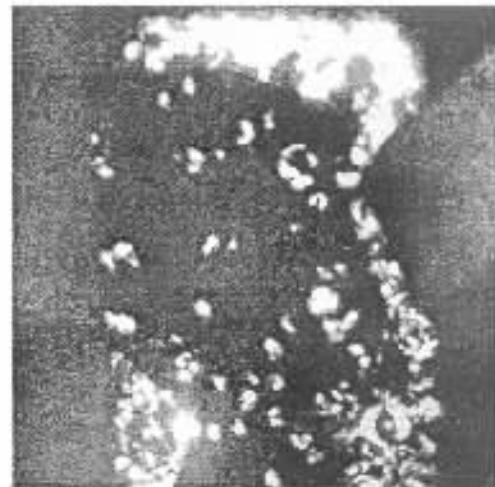
图1  $\text{CN}_x$  纳米管薄膜的 SEM 图像 (a)  $\times 1000$  (b)  $\times 5000$ 图2  $\text{CN}_x$  纳米管的 TEM 图像(a)(b)和高分辨 TEM 图像(c)

对  $\text{CN}_x$  纳米管薄膜进行场致电子发射性能测试,并观察发射图像。起初,由于吸附在纳米管薄膜表面尖端的气体原子或分子的影响<sup>[27 28]</sup>,测试过程中发射点闪烁,电流波动明显,此时 F-N 曲线不满足

线性关系。经过几次发射和退火后,正离子溅射以及较大发射电流引起的热效应有利于吸附物蒸发<sup>[27 28]</sup>,阴极表面洁净度得到提高,吸附分子对  $\text{CN}_x$  纳米管的场发射能力影响减弱,发射电流稳定性明

图 3  $\text{CN}_x$  纳米管的拉曼光谱表征

显增强。记录的  $\text{CN}_x$  纳米管薄膜典型的电流-电压曲线和 F-N 曲线如图 4 所示。样品的低场致电子发射性能为: 外加电场  $1.4 \text{ V}/\mu\text{m}$  时, 发射电流  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; 外加电场  $2.38 \text{ V}/\mu\text{m}$  时, 可观察到  $880 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的发射电流; 当外电场升至  $2.54 \text{ V}/\mu\text{m}$  时, 发射电流达到  $1.280 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。对应的 F-N 曲线呈现  $\ln(J/E^2)$  与  $1/E$  的线性关系(图 4 中左上插图所示), 符合场发射的隧道效应机制, 可以判断电子发射为冷阴极电子发射。由拟合的 F-N 直线的斜率公式  $-6.83 \times 10^3 \frac{\Phi^{3/2}}{\beta}$  (当  $J$  的单位为  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $E$  的单位为  $\text{V}/\mu\text{m}$  时), 假设样品功函数与石墨的值相同(5 eV), 可以估算出实验过程中场增强因子  $\beta = 8124$ 。图 5 为外加电压 880 V(电场  $2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ )时, 所采集的  $\text{CN}_x$  纳米管薄膜的场致电子发射图像。此时发射电流密度达到  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 在面积为  $0.5 \text{ cm}^2$  矩形发射区域内, 可以观察电子发射点的分布情况。

图 4  $\text{CN}_x$  纳米管薄膜的低场致发射 J-E, F-N 曲线图 5  $\text{CN}_x$  纳米管薄膜的低场致发射图像。图中显示矩形区域的面积为  $0.5 \text{ cm}^2$ , 工作场强  $2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 发射电流密度  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 

在已制备出碳纳米管<sup>[29]</sup>、硼碳氮纳米管<sup>[30]</sup>的实验基础上, 我们依次选用二甲苯( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ )和溶有硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )的乙二胺饱和溶液作前驱液, 采用相同实验方法, 在沉积有铁催化剂的硅基底上生长出碳纳米管、硼碳氮纳米管。对碳纳米管薄膜的低场致发射性能测试结果显示: 外加电场  $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 观察到  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  发射电流, 外加电场达到  $2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$  时可观察到  $450 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的发射电流。硼碳氮管薄膜的低场致发射性能测试结果显示: 外加电场  $1.9 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 只观察到  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  发射电流, 外加电场达到  $2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$  时只能观察到  $135 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的发射电流, 有电流“饱和”现象出现, 这应该和硼碳氮管的半导体性质<sup>[31]</sup>有关。

已有的  $\text{CN}_x$  纳米管场发射性能研究的报道中, 文献 16—18 曾获得了开启电场  $0.8$ — $1.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 外电场  $6 \text{ V}/\mu\text{m}$  时, 发射电流约为  $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 并在强电场下没有观察到电流饱和的实验结果, 赶上甚至超过传统的碳纳米管的场发射性能<sup>[32, 33]</sup>。 $\text{CN}_x$  纳米管具有优越的场致电子发射性能, 应该与其特殊的形貌结构有密切关系。Chen 等<sup>[34]</sup>研究了与基底成不同角度的碳纳米管阵列的场致发射性能后, 认为碳纳米管的电子发射点不应该只局限于端部, 管壁表面的缺陷对碳纳米管的场发射起着重要作用, 并提出缺陷发射机理。而  $\text{CN}_x$  纳米管普遍具有“竹节状”结构, 管壁表面存在大量的石墨层开口端(如图 2 (c)所示), 这些结构缺陷为  $\text{CN}_x$  纳米管的场致发射

提供大量的电子发射点.因此,一般认为CN<sub>x</sub>纳米管优越的场发射性能归因于两个原因:一是氮原子的掺杂改善了碳纳米管的电学结构.二是CN<sub>x</sub>纳米管的表面存在密集的石墨层开口端,电子不但从纳米管的开口端发射还可以从管壁表面发射,这种表面结构为CN<sub>x</sub>纳米管的场致发射提供大量的发射中心<sup>[16]</sup>.

## 4. 结 论

采用高温热解法,以乙二胺为前驱液,在860℃氮气和氢气环境下,在沉积有FeCl<sub>3</sub>的硅基底上制备出了CN<sub>x</sub>纳米管薄膜.利用SEM,TEM和拉曼光谱对CN<sub>x</sub>纳米管的形貌特征进行了观察和表

征.高度20μm左右、直径在50—100 nm之间、具有明显的“竹节状”结构的CN<sub>x</sub>纳米管密集地生长在硅基底上.由于相对较高的含氮量,CN<sub>x</sub>纳米管的结晶度较差.CN<sub>x</sub>纳米管薄膜的低场致发射性能测试结果显示:在外加电场1.4 V/μm时观察到20 μA/cm<sup>2</sup>发射电流,外电场升至2.54 V/μm时发射电流达到1.28 mA/cm<sup>2</sup>,在较高外电场下没有发现电流“饱和”.这比相同实验条件下改变前驱液制备出的碳纳米管和硼碳氮纳米管的场致发射性能优越.还对CN<sub>x</sub>纳米管的场致电子发射机理进行了探讨.以上实验结果为我们进一步优化CN<sub>x</sub>纳米管薄膜的制备工艺、提高场致发射性能、促进CN<sub>x</sub>纳米管的应用研究积累了经验.

- [1] Rinzler A G, Hafner J H, Nikolaev P et al 1995 *Science* **269** 1550
- [2] Fan S S, Chapline M G, Franking N R et al 1999 *Science* **283** 512
- [3] Pan Z W, Au F C K, Lai H L et al 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 1519
- [4] Yoon Y J, Baik H K 2001 *J. Vac. Sci. Tech. B* **19** 27
- [5] Schiltlter R R, Seo J W, Gimzewski J K et al 2001 *Science* **292** 1136
- [6] Bonard J M, Croci M, Klinke C et al 2002 *Carbon* **40** 1715
- [7] Suh J S, Jeong K S, Lee J S et al 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2392
- [8] Kaatz F H, Siegal M P, Overmyer D L et al 2003 *Mater. Sci. Engin. C* **23** 141
- [9] Sun J P, Zhang Z X, Hou S M et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1805 (in Chinese)[孙建平、张兆翔、侯士敏等 2001 物理学报 **50** 1805]
- [10] Zhang Z X, Hou S M, Zhou X Y et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 434 (in Chinese)[张兆翔、侯士敏、赵兴钰等 2002 物理学报 **51** 434]
- [11] Wildöer J W G, Venema L C, Rinzler A G et al 1998 *Nature* **391** 59
- [12] Zhou Z P, Ci L J, Chen X H et al 2003 *Carbon* **41** 337
- [13] Li W Z, Wen J G, Senett M et al 2003 *Chem. Phys. Lett.* **368** 299
- [14] Migamoto Y, Cohen M L, Louie S G 1997 *Solid State Commun.* **102** 605
- [15] Sen R, Satishkumar B C, Govindaraj A et al 1998 *Chem. Phys. Lett.* **287** 671
- [16] Ma X C, Wang E G, Zhou W Z et al 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3105
- [17] Zhong D Y, Liu S, Zhang G Y et al 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5939
- [18] Zhang G Y, Ma X C, Zhong D Y et al 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 9324
- [19] Chen Y, Deng S Z, Xu N S et al 2002 *Mater. Sci. Engin. A* **327** 16
- [20] Wang X B, Liu Y Q, Zhu D B et al 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 2186
- [21] Golberg D, Dorozhkin P S, Bando Y et al 2003 *Appl. Phys. A* **76** 499
- [22] Ding P, Liang E J, Zhang H R et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 237 (in Chinese)[丁佩、梁二军、张红瑞等 2003 物理学报 **52** 237]
- [23] Liang E J, Ding P, Zhang H R et al 2004 *Diam. Rel. Mater.* **13** 69
- [24] Ding P, Liang E J, Zhang H R et al 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1546 (in Chinese)[丁佩、梁二军、张红瑞等 2004 物理学报 **53** 1546]
- [25] Wang X B, Hu W P, Liu Y Q et al 2001 *Carbon* **39** 1553
- [26] Kawashima Y, Katagiri G 1995 *Phys. Rev. B* **52** 10053
- [27] Semet V, Binh V T, Vincent P et al 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 343
- [28] Sun J P, Zhang Z X, Hou S M et al 2002 *Appl. Phys. A* **75** 479
- [29] Liang E J, Zhang H R, Liu Y Z et al 2001 *Chin. J. Light Scatt.* **13** 205 (in Chinese)[梁二军、张红瑞、刘一真等 2001 光散射学报 **13** 205]
- [30] Zhang H R, Liang E J, Ding P et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 290 (in Chinese)[张红瑞、梁二军、丁佩等 2002 物理学报 **51** 2901]
- [31] Yu J, Ahn J, Yoon S F et al 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1949
- [32] Baughman R, Zakhidov A A, de Heer W A 2002 *Science* **297** 788
- [33] Bonard J M, Kind H, Stockli T et al 2001 *Solid State Electron.* **45** 893
- [34] Chen Y, Shaw D T, Guo L P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2469

# Synthesis, structure observation and low field emission of CN<sub>x</sub> nanotubes<sup>\*</sup>

Ding Pei<sup>1,2,†</sup> Chao Ming-Ju<sup>2)</sup> Liang Er-Jun<sup>2)</sup> Guo Xin-Yong<sup>3)</sup> Du Zu-Liang<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Applied Science, Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China

<sup>2)</sup> School of Physical Science and Engineering, Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

<sup>3)</sup> Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, China

(Received 13 October 2003; revised manuscript received 9 January 2004)

## Abstract

Aligned CN<sub>x</sub> nanotubes were fabricated by pyrolyzing ethylenediamine on p-type Si(111) substrates deposited by Fe catalysts. Scanning electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy and Raman spectroscopy were used to characterize the CN<sub>x</sub> nanotubes. The CN<sub>x</sub> nanotubes about 20 μm in length and 50–100 nm in diameter have the “bamboo-like” structure and worse crystallinity. Field emission measurements of the CN<sub>x</sub> nanotubes indicated that 20 μA/cm<sup>2</sup> current densities were observed at an electric field of 1.4 V/μm and 1.280 mA/cm<sup>2</sup> were obtained at 2.54 V/μm. No current saturation was found under higher electric field. The CN<sub>x</sub> nanotubes exhibit better field emission properties than carbon nanotubes and BCN nanotubes that have been grown under same experiment conditions only using different precursor solution. The emission mechanism of CN<sub>x</sub> nanotubes is also discussed based on their “bamboo-like” structures.

**Keywords** : CN<sub>x</sub> nanotubes, thermal decomposition, “bamboo-like” structure, field emission

**PACC** : 8120V, 6116D, 7830, 7970

<sup>\*</sup> Project supported by the Fund for University Creative Talent of Henan Province, China (Grant No. 1999-125) and the Youth Science Foundation of Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, China.

<sup>†</sup>E-mail: peiding76@sohu.com