

碳纳米管的变温场发射*

郭大勃¹⁾ 元光^{1)†} 宋翠华¹⁾ 顾长志²⁾ 王强²⁾

1) 中国海洋大学物理系, 青岛 266100)

2) 中国科学院物理研究所微加工实验室, 北京 100080)

(2007 年 1 月 31 日收到, 2007 年 3 月 14 日收到修改稿)

考察了温度变化对沉积在钨丝针尖上的碳纳米管场发射的影响, 发现碳纳米管场发射电流随温度升高而增大, 场发射电流的稳定性基本没有变化. 多根碳纳米管的场发射特性随温度变化出现偏离 Fowler-Nordheim 理论的现象, 这种现象可能来自碳纳米管的不均匀性.

关键词: 场发射, 碳纳米管, 温度特性

PACC: 7970, 6146

1. 引言

碳纳米管(carbon nanotube, CNT)具有优异的理化特性如良好的电学特性、高比表面积、良好的弹性和化学稳定性, 使其成为纳米电子器件的重要候选材料^[1, 2]. 特别是由于碳纳米管具有较大的长径比, 电场增强效应显著, 即“尖端放电”效应显著, 因此成为有力的场发射阴极候选材料, 对于其在场发射显示器方面的应用成为人们关注的热点. 但是碳纳米管场发射的机理还没有完全揭示出来, 一些研究表明, 碳纳米管的场发射并不完全遵循传统的 Fowler-Nordheim(F-N 理论)场发射理论^[3-6]. Tan 等人考察了温度对多壁碳纳米管场发射的影响, 并将结果归结为碳纳米管功函数随温度的变化^[7]. Chen 等人^[8, 9]利用气-固反应方法制备了 Cu_2S 纳米线薄膜, 发现稀疏的纳米线阵列薄膜的场发射偏离 F-N 理论, 并将其归结为薄膜中存在不同场增强因子的纳米线. 碳纳米管场发射的温度依赖特性是探索碳纳米管的场发射机理的一个可能途径, 同时也是探索碳纳米管在传感器等领域应用的基础, 但是国内外的相关结果不多. 本文利用热丝化学气相沉积(HFCVD)方法在钨丝探针上生长了碳纳米管, 并对其场发射的温度依赖性进行了考察.

2. 实 验

利用阳极氧化的方法在浓度 5% 的 NaOH 溶液中将 0.7 mm 直径的钨丝制备成针尖, 钨丝经无水乙醇清洗之后镀有约 50 nm 厚的铁作为催化剂, 然后利用 HFCVD 设备生长碳纳米管. 钨微尖在以下优化后的生长条件下制备碳纳米管: $\text{CH}_4:\text{H}_2$ 为 10:45, 热丝温度约 2000°C, 生长的过程中气压为 3333 Pa, 衬底温度约为 750°C, 生长时间为 60 min. 场发射测试是在超高真空室中进行的, 真空度为 4.2×10^{-5} Pa. 利用直径为 5.0 mm 的铜棒作为阳极(施加正高压), 将一根生长有碳纳米管的钨丝作为阴极, 进行场发射测试. 图 1 为场发射测试示意图.

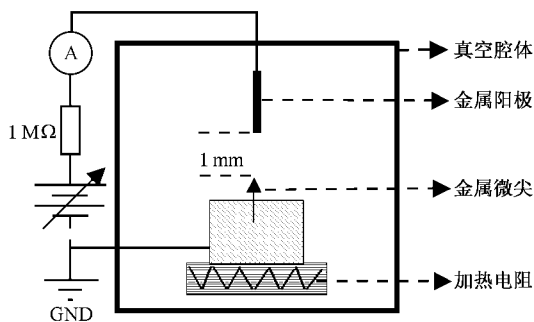


图 1 场发射测量装置示意图

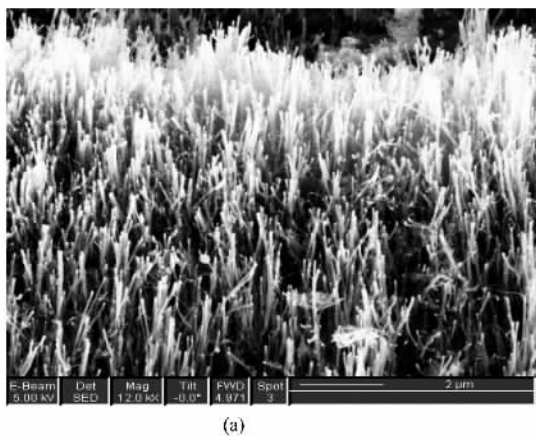
* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号 2003CB314702)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yuanguang@ouc.edu.cn

阴极(碳纳米管)和阳极(铜棒)之间的距离为 1.0 mm,衬底温度可通过基座下的加热电阻丝来调节.由于测试样品为细的钨丝,为保证场发射阴极(碳纳米管)的温度与基座温度一致,将样品固定在 $\phi = 15$ mm 的铜基座上,从铜基座露出来的钨丝与不锈钢丝的长度约为 10 mm.在基座的温度达到测试温度约 15 min 之后,开始场发射的测量.分别在 25, 50, 75, 100, 125 和 150℃ 温度下进行了场发射测量.

3. 结果与讨论

图 2(a)为钨微尖上生长的碳纳米管的 SEM 图,生长的碳纳米管较细,直径分布约为 40—160 nm,而且看不出 CNT 头部有催化剂,碳纳米管基本垂直取向,显然这有利于场发射.图 2(b)为图 2(a)中碳纳米管的直径分布图,表示不同直径的碳纳米管在图 2(a)中所占的百分比.从中不难看出碳纳米管的直径存在一定的分布,其中主要为 60—80 nm.



(a)

图 3 为碳纳米管在不同温度下的场发射测试结果.可以看出,随着温度的升高,发射电流普遍逐渐增大,温度越高,场发射电流越高;而场发射的开启电压随温度升高而降低.如果以场发射电流为 $10 \mu\text{A}$ 时的电场强度为阈值场强, 25℃ 时阈值场强约为 2.3 MV/m,但在 150℃ 时开启电压约为 2.0 MV/m.图 4 为 CNT 在 2.4 MV/m 下不同温度的发射电流稳定性曲线.可以看出 CNT 在 30 min 内其发射电流比较稳定,而且稳定性基本不随温度变化.

图 5 为钨微尖上 CNT 的不同温度 F-N 曲线.随着温度的升高, F-N 曲线的斜率在低电压区明显偏离直线,而且随着温度的升高,偏离直线越明显.由于 F-N 曲线出现弯曲的现象,因此不能简单的比较不同温度的 F-N 曲线的斜率(功函数),但是在弱电场区域,依然可以看出随着温度的升高 F-N 曲线的斜率是降低的.但是孤立的少量碳纳米管的 F-N 曲线没有出现弯曲现象,只是随着温度的升高,斜率稍有降低.

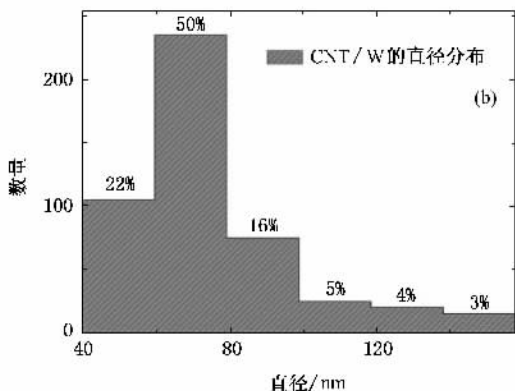


图 2 钨丝生长多根 CNT 的 SEM 图及直径分布示意图

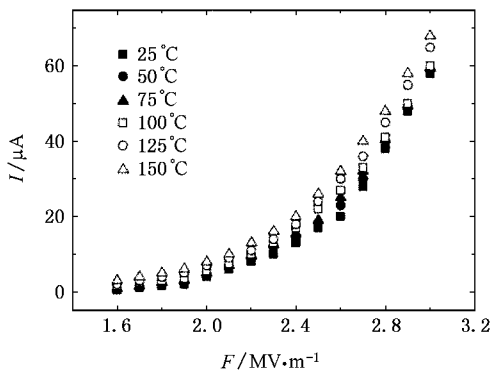


图 3 不同温度下 CNT 的场发射测试电流 I 与场强 F 的关系曲线

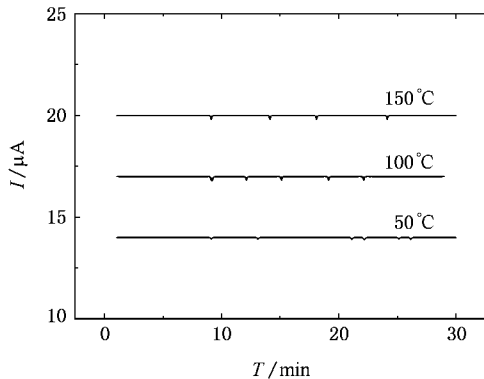


图 4 场强为 2.4 MV/m 时不同温度下的场发射电流 I 与时间 T 的关系曲线

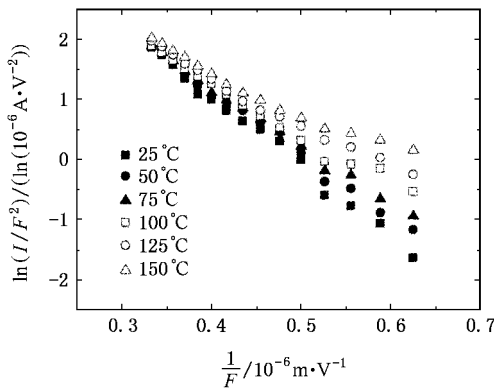


图5 钨微尖生长多根 CNT 的不同温度的 F-N 曲线

由于本次实验的温度范围较低,仅为 25—150℃,而且碳纳米管的特性比较稳定,因此本实验中这种 F-N 曲线偏离直线的特性可能主要来自碳纳米管的场增强因子分布的影响,即均匀性的影响。

由于实验中测得的场发射电流是各个碳纳米管发射的电流总和,即场发射电流可以表示为

$$J(E) \equiv \sum_1^{N_0} j_i(E, \beta_i), \quad (1)$$

式中 E 为平均电场强度, β_i 为该碳纳米管的场增强因子。为了简化讨论,这里没有考虑温度的影响。

由于存在大量的粗细不同碳纳米管(如图 2(b)所示),其场增强因子的大小存在差异,即场增强因子将有一个分布 $N(\beta)$;同时考虑到场增强因子主要取决于碳纳米管尖端的曲率半径($\beta \propto \frac{1}{r}$, r 为尖端的曲率半径),而且尖端的场发射面积与尖端的曲率半径的平方成正比($S \propto r^2$),通过简单变换,场发射电流可以写为^[10]

$$J(E) \equiv \int_1^{\infty} C E^2 e^{(-6.83 \times 10^7 \frac{\phi^{1.5}}{\beta E})} \cdot N(\beta) \cdot d\beta, \quad (2)$$

其中 C 为常数, $N(\beta)$ 为场增强因子的分布, E 为平均电场强度, ϕ 为碳纳米管的功函数。在考虑了场增强因子的分布(即均匀性)之后, F-N 曲线斜率必然将发生向上弯曲的现象。根据(2)式,在低电场条件下,对场发射起主导作用的是少量的、具有大的场增强因子的碳纳米管,因此 F-N 曲线的斜率较小;随着电场的增大,场发射电流主要来自场增强因子较小而数量众多的碳纳米管,因此 F-N 曲线的斜率变大,从而随着电场的增大, F-N 全线的斜率逐渐变大(即斜率变陡),出现 F-N 曲线弯曲。图 2(b)中已经指出了碳纳米管直径的分布,即存在这种不均匀性。

如果认为碳纳米管的尖端的曲率半径与其直径一致,那么碳纳米管的场增强因子将与其直径的倒数成正比。利用图 2(b)的直径分布图可以得到碳纳米管的场增强因子的分布曲线。图 6 为从图 2 中得到的可能的场增强因子分布曲线,其中的实线为利用高斯函数拟合的结果,显然场增强因子的分布基本符合高斯分布。

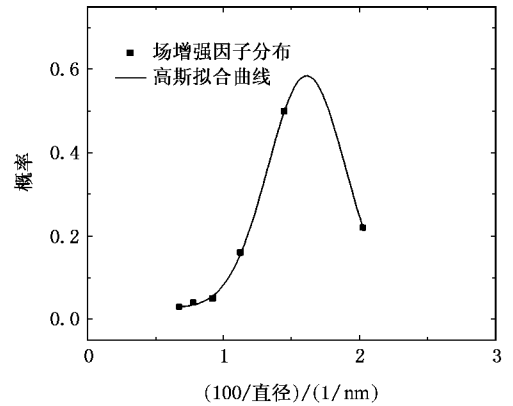


图6 CNT 直径倒数的分布经高斯拟合后的曲线

至于随着温度的升高, F-N 曲线弯曲明显的现象,可能是由于随着温度的升高,许多场增强因子较小的 CNT 参与了场发射,导致场增强因子分布的展宽,从而加剧了弯曲现象。这预示着具有较小的场增强因子的 CNT(直径较粗)对温度可能更为敏感。

除了场增强因子分布的影响,碳纳米管特性随温度的变化而变化,以及金属衬底与碳纳米管的介面效应的影响都可能是 CNT 场发射特性随温度变化的原因。虽然场发射是强电场引起的隧穿效应,一般认为温度低于 1000 K 时,温度对场发射的影响不大^[11]。但是由于 CNT 的直径很小,而发射电流又比较高时, CNT 的尖端、CNT 与衬底的界面的温度可以达到很高^[12-14]。

4. 结 论

利用 HFCVD 方法在钨微尖衬底上生长碳纳米管,并考察了其场发射随温度变化的特性,发现 CNT 的 F-N 曲线随着温度的升高出现弯曲现象,并归结为这主要是由于 CNT 的场增强因子的分布展宽所致。CNT 的场发射随温度的变化为研发纳米温度传感器提供了基础。

- [1] 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
- [2] De Heer W A , Chatelain A , Ugarte D 1995 *Science* **270** 1179
- [3] Collins P G , Zettl A 1997 *Phys. Rev. B* **55** 9391
- [4] Dean K A , Chalamala B R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 375
- [5] Chen Y , Deng S Z , Xu N S , Chen J , Ma X C , Wang E G 2002 *Mater. Sci. Eng. A* **327** 16
- [6] Altman I S , Pikhitsa P V , Choi M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1126
- [7] Tan C M , Jia J J , Yu W B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 263104
- [8] Chen J , Deng S Z , Xu N S , Wang S H , Wen X G , Yang S H , Yang C L , Wang J N , Ge W K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 193620
- [9] Chen J , Deng S Z , She J C , Xu N S , Zhang W X , Wen X G , Yang S H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1774
- [10] Yuan G , Song H , Jin Y X , Mimura H , Yokoo K 2005 *Thin Solid Films* **484** 379
- [11] Xue Q Z , Wu Q D 1993 *Electron Emission and Electron Energy Distribution* (Beijing : Peking University Press) p71 (in Chinese) [薛增泉、吴全德 1993 电子发射与电子能谱 (北京 北京大学出版社) 第 71 页]
- [12] Xu N S , Huq S E 2005 *Mater. Sci. Eng. R* **48** 47
- [13] Huang N Y , She J C , Chen J , Deng S Z , Xu N S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 075501
- [14] Zheng X , Chen G H , Li Z B , Deng S Z , Xu N S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 106803

Field emission of carbon nanotubes *

Guo Da-Bo¹⁾ Yuan Guang^{1)†} Song Cui-Hua¹⁾ Gu Chang-Zhi²⁾ Wang Qiang²⁾

¹⁾ Department of Physics , Ocean University of China , Qingdao 266100 , China)

²⁾ Laboratory of Microfabrication , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 31 January 2007 ; revised manuscript received 14 March 2007)

Abstract

The temperature dependence of field emission from multiwalled carbon nanotubes deposited on a W tip was studied. It is found that the emission current increases with increase of temperature , while the stability of the emission current did not change. The field emission characteristic deviates from classic Fowler-Nordheim theory. This may result from a dispersion in the field enhancement factor of the carbon nanotubes.

Keywords : field emission , carbon nanotube , temperature characteristic

PACC : 7970 , 6146

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2003CB314702).

† Corresponding author. E-mail : yuangang@ouc.edu.cn