

碳纳米管阴极的强流脉冲发射性能研究*

廖庆亮¹⁾ 张 跃^{1)†} 夏连胜³⁾ 黄运华¹⁾ 齐俊杰¹⁾ 高战军¹⁾ 张 篁³⁾

1) 北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083)

2) 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

3) 中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621900)

(2006 年 11 月 3 日收到, 2006 年 12 月 5 日收到修改稿)

采用丝网印刷和涂敷方法制备了两种碳纳米管阴极, 并研究了两种阴极的强流脉冲发射特性, 表征了阴极表面碳纳米管的形貌及分布. 研究结果表明在脉冲宽度为 100 ns, 电压为 1.64×10^6 V 的脉冲电场下, 涂敷法制备阴极的场发射电流最高达 5.11 kA, 最高发射电流密度达 260 A/cm^2 . 丝网印刷法制备阴极的场发射稳定性优于涂敷法制备阴极, 但其发射电流低. 阴极表面发射体的形貌与分布影响了阴极的脉冲发射性能. 碳纳米管阴极的脉冲发射机理为爆炸电子发射. 碳纳米管阴极可以作为强流电子束源在高频微波器件中得到应用.

关键词: 碳纳米管, 阴极, 脉冲发射, 强电流

PACC: 5275P, 5280V, 6148, 7970

1. 引 言

强流电子束源在脉冲电场的作用下, 可以获得数 kA 到数 MA 量级的脉冲电流, 在强流加速器^[1]、高功率微波和电子束辐照^[2,3]等领域得到广泛应用. 作为强流电子束源, 可以产生强流猝发脉冲电子束的阴极材料种类较多, 主要包括天鹅绒、碳毡和碳纤维阴极等^[4,5]. 在强流真空二极管中, 阴极产生强流电子束时, 由于阴极材料气化和离子化等因素会产生阴极等离子体^[6,7]. 阴极等离子体膨胀以一定速度向阳极运动, 改变二极管阴阳极间实际间距大小, 改变场强, 并进一步影响输出电子束的二极管状态, 从而影响输出电子束品质. 要得到稳定的电子束, 首先要有性能优良的阴极作为电子束源. 因此非常有必要寻找新的阴极材料, 保证获得稳定、高亮度、品质优良的电子束. 碳纳米管因其尺寸小、长径比大、机械强度高、化学性能稳定^[8], 在场发射应用领域具有巨大的应用前景, 引起了很多研究者的兴趣^[9,10]. 碳纳米管阴极应用于场发射器件方面已开展了许多研究^[11,12]. 这些应用研究的使用环境都是直流电场, 对电流密度要求不高, 最多达到几十 mA/cm^2 . 而对

于碳纳米管阴极的强流猝发脉冲发射特性的研究很少, 没有获得优良的发射特性^[13,14]. 因此非常有必要对碳纳米管的猝发脉冲发射性能进行研究. 本文制备了两种碳纳米管冷阴极, 并测试了两种阴极的脉冲发射性能, 获得了强流电子束. 通过表征阴极表面发射体形貌分布, 阐述了发射体形貌分布与脉冲发射性能的关系. 同时根据经典的脉冲发射理论, 分析了碳纳米管的脉冲场发射机理.

2. 实 验

实验中用化学气相沉积法制备的多壁碳纳米管 (MWCNTs) 作为制备阴极的场发射材料. 将多壁碳纳米管、乙基纤维素、有机溶剂按重量比 25:1:350 混合, 有机溶剂包括松油醇和乙醇, 它们的体积比是 2:5. 混合均匀后用超声波分散 40 min 左右得到碳纳米管浆料. 将获得的浆料分别采用丝网印刷法和涂敷法均匀涂敷在直径为 5.08 cm 的硅基片上, 然后将样品干燥. 干燥完毕后, 将样品放在 N_2 气氛保护炉中烧结. 烧结时, 先在 200°C 烧结 15 min, 然后升温到 800°C 烧结 60 min, 随炉冷却, 最后得到硅基碳纳米管阴极. 然后将制备的样品装在一个铜平台上. 样

* 国家杰出青年基金(批准号: 50325209)和国家重大国际(地区)合作研究项目(批准号: 50620120439, 2006DFB51000)资助的课题.

† 联系人, E-mail: Yuezhang@ustb.edu.cn

品被一个开口直径为 50 mm 的铜环固定在铜台上面.脉冲发射测试时,阴极的发射面是一个直径为 50 mm 的圆.采用场发射扫描电镜(FESEM)对制备的两种碳纳米管阴极的表面碳纳米管形貌进行了分析.

碳纳米管阴极的脉冲发射性能在脉冲功率系统中进行测试^[14],脉冲功率系统输出脉冲的脉冲宽度为 100 ns、电压为 1.64×10^6 V,测试环境真空度约为 1×10^{-3} Pa,两极间距离为 98 mm.连续脉冲实验的时间间隔为 120 s,对每个阴极连续测试了四次脉冲发射性能.

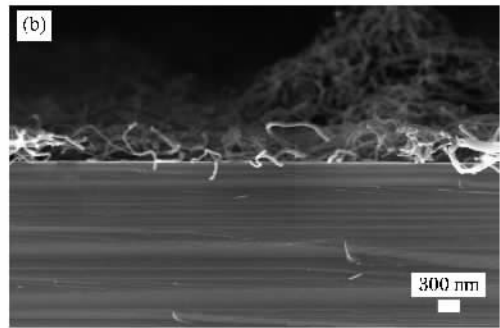
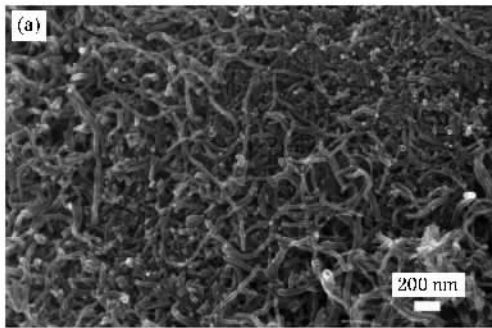


图 1 丝网印刷法制备的碳纳米管阴极表面形貌的 FESEM 照片 (a)俯视 (b)侧视

发射扫描电镜照片.图 2(a)是该阴极的俯视形貌照片.图 2(b)是该阴极的侧视形貌照片.碳纳米管直

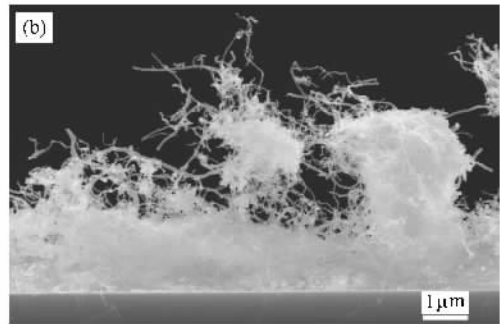
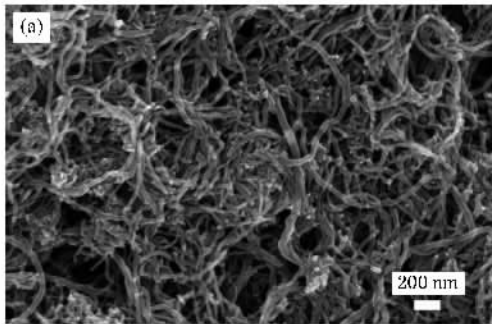


图 2 涂敷法制备的碳纳米管阴极表面形貌的 FESEM 照片 (a)俯视 (b)侧视

径也为 30 nm 左右,从阴极表面的侧视形貌可以知道表面碳纳米管层平均厚度为 $1 \mu\text{m}$ 左右.从两种阴极表面形貌的场发射扫描电镜照片可以看出,两种阴极表面碳纳米管相互交缠,随机分布在阴极表面,有些平行于基片,有些垂直于基片.从交缠的碳纳米管中有许多垂直基片的碳纳米管管口突出,垂直于阴极表面.印刷阴极和涂敷阴极表面突出碳纳米管的高度大约分别为 400 nm 和 $1 \mu\text{m}$,突出碳纳米管的平均间距大约分别为 200 nm 和 500 nm.从整体上看,制备的阴极表面碳纳米管几乎均匀分

3. 结果与讨论

采用场发射扫描电镜对两种阴极表面的发射体形貌和分布进行了观察.图 1 中所示的是用丝网印刷法制备的阴极表面形貌的场发射扫描电镜照片.图 1(a)是该阴极的俯视形貌照片,图 1(b)是该阴极的侧视形貌照片.碳纳米管直径为 30 nm 左右,从阴极表面侧视图中可以知道表面碳纳米管层平均厚度为 600 nm 左右.

图 2 中所示的是涂敷法制备阴极的表面形貌场

布在整个衬底上.由碳纳米管之间的平均间距,可以计算出印刷和涂敷两种阴极突出碳纳米管的密度分别为 $2.5 \times 10^9/\text{cm}^2$ 和 $4 \times 10^8/\text{cm}^2$,两者的密度都小于 Davydov 研究中的 $10^{12}/\text{cm}^2$ ^[15].研究表明碳纳米管的尖端和管壁缺陷都可能成为场发射的电子发射点^[16].阴极表面的发射点密度是影响阴极的场发射性能的重要因素^[17].阴极表面发射体密度存在最佳密度,发射体密度小,总发射电流也小,但是当发射

体过密时,阴极发射体之间的局域电场存在屏蔽而互相抑制,阴极总发射电流会因发射体间的屏蔽效应而降低^[18]。

在脉冲功率系统的真空二极管中对两种阴极的脉冲发射性能进行了测试。两种阴极在高压脉冲电

场的作用下,都产生了强流电子束发射。丝网印刷法制备的碳纳米管阴极进行测试时,二极管电压和发射电流的波形如图 3 所示。连续测试了该阴极的四次脉冲场发射电流,分别如图 3(a)(b)(c)(d)所示。四次脉冲测试的发射电流曲线形状类似,发射稳定。

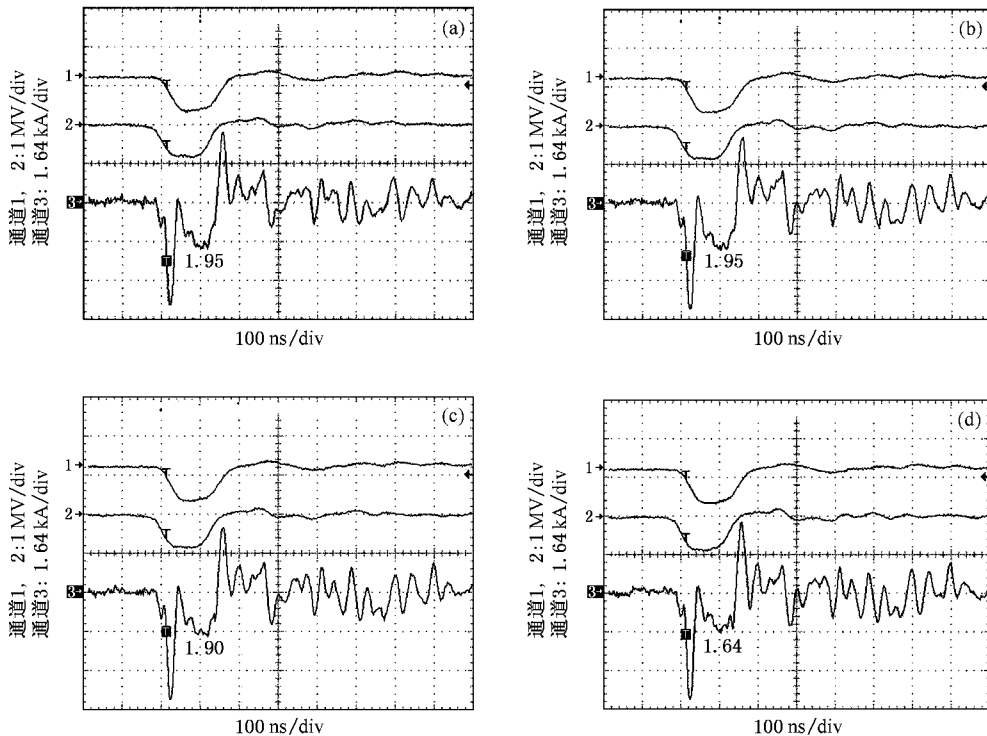


图 3 丝网印刷法制备的碳纳米管阴极脉冲发射性能测试时,二极管电压、发射电流波形图(通道 1、2 分别是阴阳极加载电压波形,通道 3 是发射电流波形)(a)第一次(b)第二次(c)第三次(d)第四次

通道 1 和 2 分别是测试时阴、阳极的脉冲电压曲线,两极最高电压幅度为 0.82 MV,总电压为 1.64 MV,通道 3 为发射电流曲线。发射电流曲线在脉冲开始阶段进行一段波动之后才开始稳定发射。阴极在脉冲电场作用下测试的场发射性能结果可以归纳如表 1 所示。阴极发射电流稳定,发射电流密度的平均值为 95 A/cm²。

表 1 丝网印刷法制备的碳纳米管阴极的场发射性能

	脉冲 1	脉冲 2	脉冲 3	脉冲 4	平均值
最大发射电流/kA	1.95	1.95	1.90	1.64	1.86
最大电流密度(A/cm ²)	99	99	97	84	95

相同环境下,测试了涂敷法制备的碳纳米管阴极的脉冲发射性能,二极管电压和发射电流的波形如图 4 所示。和丝网印刷法制备的阴极测试过程一样,也连续测试了该阴极的四次脉冲发射电流,分别如图 4(a)(b)(c)(d)所示。发射电流波形不稳

定,变化明显。

阴阳极两端加载的脉冲电压幅度也为 1.64 MV,通道 3 为发射电流曲线。在脉冲开始阶段,发射电流曲线存在波动,随后进入稳定发射。阴极在脉冲电场作用下测试的场发射性能结果可以归纳如表 2 所示。阴极发射电流波动较大,发射电流密度的平均值为 159 A/cm²。

表 2 涂敷法制备的碳纳米管阴极的场发射性能

	脉冲 1	脉冲 2	脉冲 3	脉冲 4	平均值
最大发射电流/kA	5.11	2.83	2.36	2.20	3.13
最大电流密度(A/cm ²)	260	144	120	112	159

两种阴极的发射电流波形有共同的特点:在脉冲电场的上升沿阶段,两种阴极的发射电流波形出现一个短暂的波峰后下降为零,随着脉冲的持续,电压增加,电子束被激发出来,达到稳定的电子发射。这表明在脉冲电压的开始上升阶段,阴极电子发射

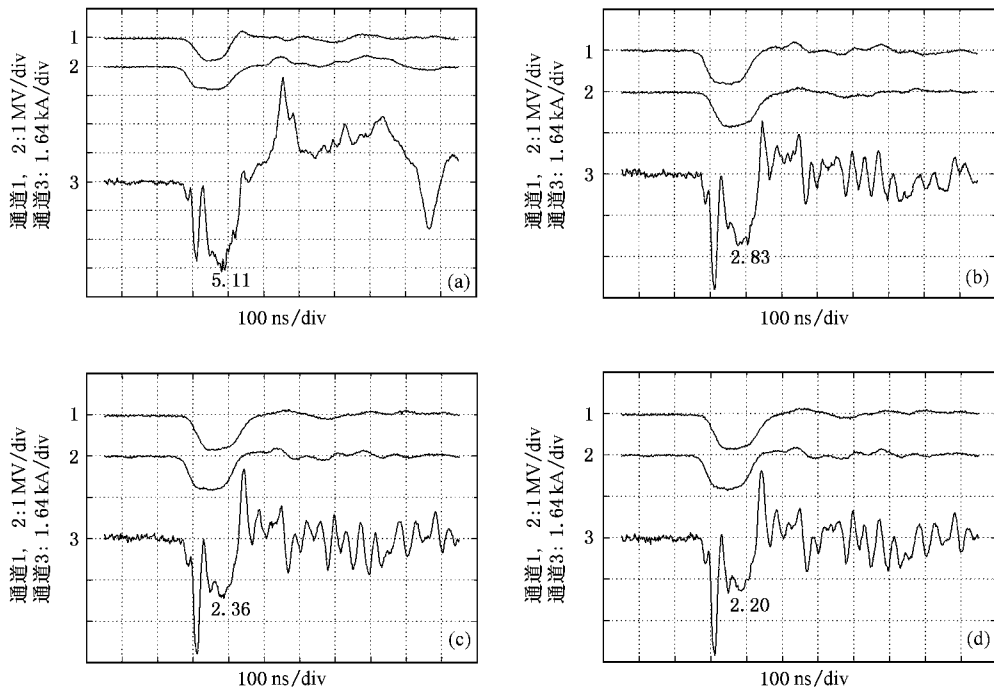


图4 涂敷法制备的碳纳米管阴极的单脉冲发射性能测试时,二极管电压、发射电流波形图(通道1、2分别是阴阳极加载电压波形,通道3是发射电流波形)(a)第一次(b)第二次(c)第三次(d)第四次

不稳定.阴极起始发射延迟表明阴极发射需要的开启电场比较高,只有电场强度高于一定值时,阴极才开始稳定发射.许多研究表明碳纳米管与基片之间的接触电阻会形成隧道阻抗^[19],导致接触面势垒非常高.接触面势垒高,电子隧穿接触面时需要的能量越大,电子发射越困难.因此,阴极开启电场较高是由于发射体与基片的接触电阻比较大.

两种碳纳米管阴极的发射性能及稳定性都优于以前的实验结果^[14],发射性能有了很大改善.丝网印刷法制备的碳纳米管阴极四次测试的最大脉冲发射电流的平均值与每次的测试值差距不大,阴极的发射性能稳定,但发射电流不高.而涂敷法制备的碳纳米管阴极四次脉冲发射电流很高,但是其发射电流变化幅度大,不稳定.在平均场强为 $16.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的电场作用下,涂敷法制备的碳纳米管阴极的最大发射电流为 5.11 kA ;丝网印刷法制备阴极的最大发射电流为 1.95 kA ,远小于前者的发射电流.随着脉冲测试的继续,涂敷法制备阴极的发射电流衰减比较快,发射性能不稳定.

通过前面对两种样品的表面形貌分析已经知道,丝网印刷阴极表面突出碳纳米管的密度远远大于涂敷制备阴极,而后者发射电流为前者发射电流的2.6倍.因此可以知道丝网印刷阴极因为发射体

太密而产生电场屏蔽效应,导致实际的发射点密度降低,发射电流小.研究表明,突出碳纳米管间距最佳值应在碳纳米管突出高度的2倍左右^[18];因此丝网印刷阴极和涂敷阴极的最佳碳纳米管间距为 800 nm 和 $2 \mu\text{m}$.两种阴极的发射体的间距均小于理想间距,发射体之间都存在电场屏蔽. Teo 等人的研究也表明,发射体密度为 $10^6/\text{cm}^2$, $10^7/\text{cm}^2$ 和 $10^9/\text{cm}^2$ 的三种碳纳米管阴极中,密度为 $10^6/\text{cm}^2$ 时,阴极的场增强因子和发射点密度最高^[20].因此,虽然印刷法制备阴极的突出碳纳米管密度大,管间距小,但是管间存在很大的电场屏蔽效应.印刷阴极表面实际发射电子位置的有效密度低于涂敷阴极的发射位置密度,导致印刷阴极的发射电流小于涂敷阴极的发射电流.

在脉冲电场的作用下,阴极表面碳纳米管层越厚,碳纳米管与基片的接触越弱,碳纳米管越容易脱落,导致发射电流衰减大^[13].涂敷阴极表面碳纳米管层厚度大于印刷阴极,因此阴极的场发射性能不够稳定,在连续的脉冲测试中,发射电流发生比较大的衰减.从最大的 5.11 kA 衰减到 2.20 kA .由上面分析可知,涂敷阴极表面碳纳米管间距接近最佳值,屏蔽效应小,发射点密度大,脉冲发射电流高;但是随着脉冲的持续,发射体脱落,发射电流衰减很大,

发射性能不稳定.碳纳米管阴极能够产生 5.11 kA 的强电流发射,这个脉冲发射电流强度高于传统的天鹅绒阴极的发射电流强度;而且碳纳米管的物理性能稳定,在强流脉冲发射过程中不会产生烧蚀,发射体稳定性优于天鹅绒阴极^[21].这表明碳纳米管阴极可以作为强流二极管的电子束源.

关于阴极在脉冲电场作用下产生强流电子束的机理,经典理论认为产生强流电子束(≥ 100 A)都是爆炸式电子发射^[22].天鹅绒、碳纤维和不锈钢等阴极材料的发射机理都是这种爆炸式电子发射.对于碳纳米管在脉冲电场中的发射机理,已有研究表明其发射过程是场致等离子体发射,也就是爆炸电子发射^[23].碳纳米管在 10^{-5} Torr ($\approx 10^{-3}$ Pa) 的真空下,碳纳米管周围残留气体分子在高压电场作用下电离,形成阴极等离子体,阴极表面等离子体在电场作用下发射强流电子束.也有研究表明,碳纳米管在场发射时产生的焦耳热可使碳纳米管温度最高可达 2000 K^[24],这也为碳纳米管周围气体分子的离子化提供了充足的热量.本研究中采用的真空度为 10^{-3} Pa,碳纳米管周围也存在残留气体分子,气体分子在高压电场及加热的作用下发生电离.阴极表面产生

等离子体层,阴极表面等离子体层在电场作用下发射强流电子束.因此碳纳米管阴极在脉冲电场中的强流发射机制是爆炸电子发射.

4. 结 论

采用丝网印刷法和涂敷法制备了两种碳纳米管阴极,并对两种样品的脉冲发射特性进行了研究.由于接触电阻势垒的存在,两种阴极的发射开启电场都比较大,在脉冲的开始阶段阴极电子发射不稳定.由于存在较大电场屏蔽效应,印刷阴极表面的发射点密度较低,从而使其发射电流小于涂敷阴极的发射电流.涂敷阴极的最高发射电流达到 5.11 kA.阴极表面发射体厚度增加使表面碳纳米管与基片接触很弱,碳纳米管在脉冲电场的作用下易脱落,阴极发射稳定性降低.涂敷阴极发射稳定性比印刷阴极要差.碳纳米管阴极在脉冲电场中的强流发射机理是爆炸电子发射.两种阴极优异的强流脉冲发射性能和发射稳定性表明碳纳米管阴极在高能微波器件领域具有广阔的应用前景.

- [1] Li J, Dai G S, Liu X P, Zhang K Z, Li X, Li Y, Xia L S, Xie M, Zhang L W, Deng J J, Ding B N 2005 *High Power Laser & Particle Beams* **17** 236(in Chinese) [李 劲、戴光森、刘小平、张开志、李 欣、李 远、夏连胜、谢 敏、章林文、邓建军、丁伯南 2005 强激光与粒子束 **17** 263]
- [2] Yang H L, QIU A C, Zhang J S, He X P, Sun J F, Peng J C, Tang J P, Ren S Q, Ouyang X P, Zhang G G, Huang J J, Yang L, Wang H Y, Li H Y, Li J Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 406(in Chinese) [杨海亮、邱爱慈、张嘉生、何小平、孙剑锋、彭建昌、汤俊萍、任书庆、欧阳晓平、张国光、黄建军、杨 莉、王海洋、李洪玉、李静雅 2004 物理学报 **53** 406]
- [3] Wo D, Gong Y, Liu J Y, Wang X G, Liu Y, Ma T C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3501(in Chinese) [吴 迪、宫野、刘金远、王晓钢、刘 悦、马腾才 2006 物理学报 **55** 3501]
- [4] Krasik Y E, Dunaevsky A, Krokhmal A, Felsteiner J, Gunin A V, Pegel I V, Korovin S D 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 2379
- [5] Shiffler D A, Ruebush M, Zagar D, LaCour M, Golby K, Clark M C, Haworth M D, Umstatt R 2002 *IEEE Transactions On Plasma Science* **30** 1592
- [6] Paschen F 1916 *Ann. Physics* **50** 901
- [7] Xia L S, Wang M, Huang Z P, Zhang K Z, Shi J S, Zhang L W, Deng J J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3435(in Chinese) [夏连胜、王 勳、黄子平、张开志、石金水、章林文、邓建军 2004 物理学报 **53** 3435]
- [8] Iijima S 1991 *Nature* **56** 354
- [9] Fang J H, Liu L W, Kong W J, Cai J Z, Lü L 2006 *Chin. Phys.* **15** 1071
- [10] Rinzler A G, Hafner J H, Nikolaev P 1995 *Science* **269** 1550
- [11] Yuan Y H, Miao R C, Bai J T, Hou X 2006 *Chin. Phys.* **15** 2761
- [12] Yue G Z, Qiu Q, Gao B, Cheng Y, Zhang J, Shimoda H, Chang S, Lu J P, Zhou O 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 355
- [13] Shiffler D, Zhou O, Bower C 2004 *IEEE Transactions On Plasma Science* **32** 2152
- [14] Xia L S, Zhang H, Jiang X G, Yang A M, Li C G, Wang Y, Pang H F, Zhang K Z, Shi J S, Zhang L W, Deng J J 2006 *High Energy Physics & Nuclear Physics* **30** 470(in Chinese) [夏连胜、张 篁、江孝国、杨安民、李成刚、王 远、潘海峰、张开志、石金水、章林文、邓建军 2006 高能物理与核物理 **30** 470]
- [15] Davydov D N, Sattan P A, IMawiawi D A, Osika A, Haslett T L 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 3983
- [16] Chen Y, Shaw D T, Guo L P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2469
- [17] Goislard T, Monsabert D, Dijon J 2005 *Carbon* **43** 2441
- [18] Nilsson L, Groening O, Emmenegger C, Kuettel O, Schaller E, Schlappbach L 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2071
- [19] Kanbara T, Takenobu T, Takahashi T, Iwasa Y, Tsukagoshi K, Aoyagi Y, Kataura H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 053118
- [20] Teo K B K, Chhowalla M, Amaratunga G A J, Milne W I 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2011

- [21] Yi A P , Zhao X Q , Guo J M , Luo Z H , Gan Y G , Shen Z K , Wang L H , Liu J R 2001 *High Power Laser & Particle Beams* **13** 369 (in Chinese) [易爱平、赵学庆、郭建明、罗志宏、甘雨刚、沈志宏、王龙华、刘晶儒 2001 强激光与粒子束 **13** 369]
- [22] Miller R B 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3880
- [23] Sergey K 2002 *AIP Conference Proceedings* **650** 385
- [24] Purcell S T , Vincent P , Jourmet C , Binh V T 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 105502

Research on intense pulsed emission of carbon nanotube cathode^{*}

Liao Qing-Liang¹⁾ Zhang Yue^{1)†} Xia Lian-Sheng³⁾ Huang Yun-Hua¹⁾ Qi Jun-Jie¹⁾ Gao Zhan-Jun¹⁾ Zhang Huang³⁾

¹⁾ Department of Materials Physics , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China)

²⁾ State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China)

³⁾ Institute of Fluid Physics , Chinese Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)

(Received 3 November 2006 ; revised manuscript received 5 December 2006)

Abstract

Two different carbon nanotube (CNT) cathodes have been made by using screen-printing and also by coating. Pulse emission properties of the two cathodes were studied , and the cathode 's surface morphology was characterized. Research results show that the CNT cathode is capable of generating pulsed beams of a few kilo-amperes. The pulsed field emission properties of the cathode were tested in a diode structure powered by a high-voltage generator (under conditions of 2×10^{-3} Pa , 100ns , 1.64MV). The results reveal that the emission current of the cathode made by coating can attain 5.11 kA , and the highest emission current density is 260 A/cm². The stability of cathode made by screen-printing is better than that made by coating. The pulsed emission mechanism of carbon nanotubes is shown to be explosive electron emission. This carbon nanotube cathode appears to be suitable for high-power microwave device applications.

Keywords : carbon nanotubes , cathode , pulse emission , intense current

PACC : 5275P , 5280V , 6148 , 7970

^{*} Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (Grant No. 50325209) and the Major International (Regional) Joint Research Program of China (Grant Nos. 50620120439 , 2006DFB51000).

[†] Corresponding author. E-mail : Yuezhang@ustb.edu.cn