

磁场辅助热处理金属化碳纳米管场发射性能*

叶芸¹⁾ 陈填源¹⁾ 郭太良^{1)†} 蒋亚东²⁾

1) (福州大学物理与信息工程学院, 福州 350002)

2) (电子科技大学电子, 薄膜与集成国家重点实验室, 成都 610054)

(2013年10月31日收到; 2013年12月2日收到修改稿)

利用化学镀方法对多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotubes, MWNTs) 表面金属化镀镍 (MWNTs/Ni), 采用丝网印刷制备 MWNTs/Ni 场发射阴极, 并在磁场辅助下热处理所得阴极, 研究磁场辅助热处理对 MWNTs/Ni 阴极的场发射性能的影响. 经 300 mT 磁场辅助热处理的 MWNTs/Ni 的场发射阴极开启场强约为 $0.80 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, 场增强因子 β 约为 16068. 对单根 MWNTs/Ni 在磁场中的受力情况进行建模分析, 实验结果表明: 磁场辅助热处理有助于提高 MWNTs/Ni 在阴极表面的直立分布, 提高了 MWNTs/Ni 的场发射性能.

关键词: 场发射, 化学镀镍碳纳米管, 磁场, 化学镀

PACS: 68.37.Vj, 88.30.rh, 81.15.Pq

DOI: 10.7498/aps.63.086802

1 引言

碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 自 1991 年由日本科学家 Iijima^[1] 发现以来, 以其较大的长径比、小的尖端曲率半径、卓越的机械强度和化学稳定性, 以及较高的电学热学传导性能等优点, 使之成为理想的场发射材料, 并在场发射平板显示器等真空微电子器件中具有潜在的应用前景. 采用丝网印刷法可实现大规模 CNTs 场发射冷阴极的制备, 但是, 丝网印刷过程中 CNTs 受到自身的重力和有机胶的粘附, 更倾向于贴附在阴极表面, 这使得阴极表面的 CNTs 无序分布且突触点少等, 而不利於场发射. 目前, 为了改善丝网印刷 CNTs 阴极较差的场发射性能, 一种方法是通过在 CNTs 表面进行修饰, 或对管体填充金属材料以降低 CNTs 与基底之间的接触势垒. 如胡小颖等^[2] 采用等离子体化学气相沉积技术, 在 Co 膜表面一步制备出碳纳米片碳纳米管复合材料, 碳纳米片生长于碳纳米管表面, 并研究了复合

材料的场发射性能. Gu 和 Ito^[3] 采用微波等离子体化学气相沉积技术在 Si 片上生长碳纳米管, 并使用电子束蒸发法在样品表面制备一层 Au 膜, 研究发现 Au 膜的沉积有助于提高碳纳米管纳米片的场发射性能. Shrestha 等^[4] 利用液相还原法在 CNTs 表面修饰一层 Er, 采用旋涂法制备 CNTs/Er 阴极, 开启场强由纯净 CNTs 阴极的 $3.1 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ 降低为 $1.8 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Rakhi 等^[5] 在 MWNTs 管体内填充 Ni 和 NiFe 合金等磁性材料, 研究发现填充 Ni 和 NiFe 合金之后的 MWNTs 的场发射开启场强明显降低, 由原来纯 MWNTs 的 $2.1 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ 分别下降为 0.6 和 $1.2 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. 另一种方法是通过场发射阴极进行后处理来改变 CNTs 在其表面的分布形态, 例如等离子体处理法和电场循环法等. 文献^[6, 7] 采用 He (10 slm)/N₂ (0.1 slm) 等离子体对丝网印刷的 CNTs 阴极处理 10 s, 有效地减小了 CNTs 阴极的开启场强 (由 $3.13 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ 下降为 $1.21 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) 和提高了阴极场发射电流、增多场发射点. Kim 等^[8] 在印刷的 CNTs 阴极两端加上 1.5—1.9 kV 的电压, 结果表明阴极的场发射开启场

* 国家高技术研究发展计划重大专项 (批准号: 2013AA030601)、国家自然科学基金 (批准号: 61106053, 61101169) 和电子薄膜与集成器件国家重点实验室开放基金 (批准号: KFJJ201309) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: gtl_fzu@hotmail.com

强从 2.56 下降到 2.06 $\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.

CNTs 本身具有比较优异的磁学性质, 在磁场的作用下表现出良好的性能^[9-11]. Fujiwara 等^[12]的研究指出, CNTs 在磁场中沿着磁场的方向具有磁化各向异性, 垂直和平行于磁场的磁化率各不相同, 在磁场中 CNTs 倾向于沿着磁场线的方向有序排列; Jang 和 Sakka^[13]认为在磁场下 CNTs 的取向分布的影响因素主要取决于 CNTs 的形状和大小, 管壁较厚、管体较直的 CNTs 更容易沿磁场方向排列取向; Lee 等^[14,15]在不同磁场强度下制备 CNTs 并研究其场发射性能, 结果表明磁场有助于增强 CNTs 管体的石墨化结构和改善其场发射性能, 随着磁场强度增大 (0—1300 mT) 制备得到 CNTs 的 D 峰和 G 峰的积分比逐渐减小, CNTs 的石墨化结构更好; 利用所得 CNTs 制备场发射阴极测试其场发射性能, 随着磁场强度增大, 阴极的场发射均匀性变好且具有较好的发光特性, 开启场强也逐渐减小 (从 6.5 降到 0.9 $\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$). Zheng 等^[16]利用磁控电镀 Ni 法提高了 CNT 阴极场发射性能, 在对 CNT 进行电镀 Ni 的过程中加入了磁场, 场发射测试显示开启场强相对于未加入磁场进行电镀得到的 CNT 阴极具有较大的降低, 从 1.55 降到 0.91 $\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.

但是, 对单一的 CNTs 进行磁场处理, 由于 CNTs 的磁化率较小, 磁场改善的效果不明显. 本文通过化学镀方法在 MWNTs 表面镀上磁性金属 Ni, 通过磁场辅助热处理 MWNTs/Ni 场发射阴极, 研

究在有无磁场热处理条件下 MWNTs/Ni 阴极的场发射性能; 分析了磁场辅助热处理对 MWNTs/Ni 阴极的提高作用; 并对单根 MWNTs/Ni 在磁场中的受力情况进行建模分析.

2 实验

2.1 样品制备

采用深圳纳米港的 MWNTs, 外径约 20 nm, 内径约 6 nm, 纯度为 90%. 原始 MWNTs 粉末含有较多杂质, 且直径较小, 化学活性低. 因此在化学镀 Ni 之前必须对 MWNTs 进行氧化、敏化和活化处理, 以除去杂质和形成活化中心, 各个步骤的具体工艺参数如表 1 所示.

化学镀结束后, 用去离子水对 MWNTs/Ni 进行反复漂洗抽滤, 然后将抽滤后的样品缓慢加热至 85 °C 热处理 1 h, 最后获得 MWNTs/Ni. 将适量 MWNTs/Ni 和一定量的乙基纤维素、松油醇混合, 于球磨机中研磨后, 取出即得用于丝网印刷的 MWNTs/Ni 浆料. 采用银浆电极作为阴极, 在其表面丝网印刷 MWNTs/Ni, 干燥后置于充氮烘箱中 300 °C 加热 3 h, 即获得 MWNTs/Ni 阴极. 同时, 在对阴极进行热处理的过程中施加以高温磁铁 (钕钴永磁铁, 300 mT, 耐温 350—500 °C), 使其在磁场辅助下进行热处理.

表 1 氧化、敏化、活化和化学镀 Ni 的工艺与相关化学试剂

步骤	氧化、敏化、活化和化学镀 Ni 试剂
氧化处理 ($T = 90^\circ\text{C}$)	V (浓 HNO_3) : $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 3$
敏化处理 (室温)	SnCl_2 (0.1 mol/L), HCl (10 ml/L)
活化处理 (室温)	PdCl_2 (0.25 g/L), HCl (5 ml/L)
化学镀 ($T = \text{室温}$; $\text{pH} = 9.0 \pm 0.5$)	NiSO_4 (0.1 mol/L), NaH_2PO_2 (0.15 mol/L), $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (0.15 mol/L), NH_4Cl (0.2 mol/L)

2.2 样品表征及测试

采用美国 FEI 公司 Tecnai G2 F20 S-TWIN 200 KV 透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 分析化学镀 Ni 前后的 MWNTs 表面形貌; 并采用能量色散 X 射线能谱仪 (energy dispersive X-ray detector, EDX) 分析所制备 MWNTs/Ni 样品的 Ni 金属含量; 采用日本日立 S-3000N 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观测 MWNTs/Ni 阴极的表面形貌;

采用场发射测试系统对样品进行场发射特性测试, 系统真空度为 5.0×10^{-4} Pa, MWNTs/Ni 样品作为阴极, 阳极为涂覆有荧光粉的 ITO 导电玻璃, 阴阳极间距为 600 μm .

3 结果与讨论

3.1 形貌与结构

图 1 (a) 是酸化后单根的 MWNTs 的 TEM 图像, 从图中可以看出, 单根的 MWNTs 的外径为

20 nm 左右, 其内径约为 6 nm. 单根 MWNTs/Ni 的 TEM 图像如图 1(b) 所示, 从图中可以清楚地看出 MWNTs/Ni 的外壁上部分被包覆 (在制备 TEM 样品时需进行超声, 超声过程会导致 MWNTs/Ni 表面的包覆层有一定的脱落, 因此所得的图像是部分包覆, 而不是整根包覆). 为了证明其表面包覆的是 Ni 金属, 对该样品进行了 EDX 测试, 如图 1(c) 所示, 可看出样品中主要包含有 C, O 和 Ni 三种元素. 这说明, 对 MWNTs 进行酸化、敏化、活化处理后, 最后再进行化学镀 Ni, 在 MWNTs 外壁上确实包覆了 Ni 层.

图 2(a) 为在银浆电极上印刷 MWNTs/Ni 阴极的 SEM 图. 从图中可以看出, MWNTs/Ni 阴极在未进行磁场后处理时, 基本是平铺于衬底电极上. 图 2(b) 为与 (a) 相同工艺条件下制备的阴极在加热过程中加入磁场 (钕钴永磁铁, 300 mT, 耐温 350—500 °C) 进行后处理所制备的 MWNTs/Ni 阴极的侧面图. 从图中可以看出, 经过磁场的后处理, 薄膜中的 MWNTs/Ni 不再是几乎平铺于衬底电极上, 而是有的与衬底电极有一定的角度, 甚至于垂直衬底电极, 这对于 MWNTs/Ni 阴极的场发射性能将可能具有很大的提升.

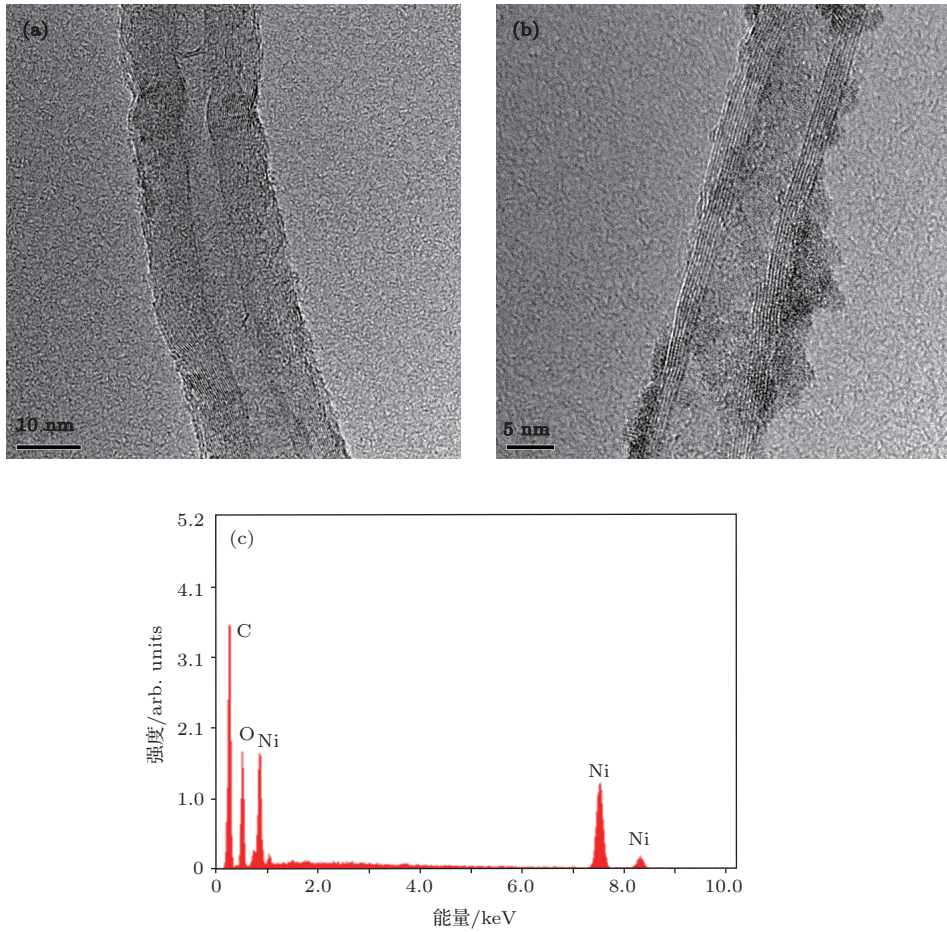


图1 TEM 图 (a) 纯 MWNTs; (b) MWNTs/Ni; (c) MWNTs-Ni 样品的 EDX 图

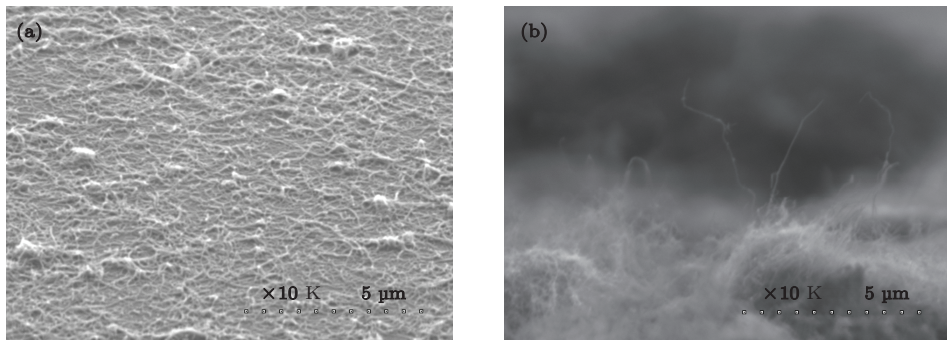


图2 无磁场处理 (a) 和有磁场处理 (b) 后 MWNTs/Ni 阴极表面 SEM 形貌图

为了估算在磁场中单根 MWNTs/Ni 所受到的旋转扭矩和旋转力的大小, 我们对其进行了如下的几个简单假设: 1) 相对于外层包覆的 Ni 层, 可忽略被包裹的 MWNTs 的磁化 (Ni 是铁磁性材料, 具有较大的磁化率, 约为 $10^{-3} \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$; 而 MWNTs 是非金属材料, 磁化率很小, 约为 $10^{-5} \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ [17]); 2) MWNTs 的结构是笔直且具有恒定的直径, 外围包覆的 Ni 层是均匀包住整根 MWNTs, Ni 表面的覆盖度为 n ($0 < n < 1$); 3) 在热处理过程中磁场恒定, 不随外界温度变化而改变. 其单根 MWNTs/Ni 在磁场中的受力模型如图 3 所示.

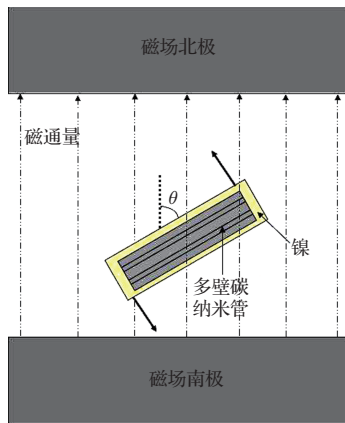


图3 单根 MWNTs/Ni 在磁场中受力分析模型

因此, 将单根 MWNTs/Ni 认为是一个磁偶极子, 根据图 1 (b), 单根 MWNTs/Ni 的总外径约为 $D = 30 \text{ nm}$, 其中外围包覆的 Ni 层厚度为 10 nm ; 被包裹的 MWNTs 的外径为 $d_1 = 20 \text{ nm}$, 内径为 $d_2 = 6 \text{ nm}$, 长度为 $L = 1 \mu\text{m}$. 可由 (1) 式大约估计单根 MWNTs/Ni 的磁矩 [18]:

$$L_{\text{MWNTs/Ni}} = nV_{\text{Ni}}\rho_{\text{Ni}}L_{\text{Ni}}A/M, \quad (1)$$

其中 $L_{\text{MWNTs/Ni}}$ 代表单根 MWNTs/Ni 的磁矩; n 为 MWNTs 外层包覆的 Ni 覆盖度; V_{Ni} 代表外层包覆的 Ni 的体积, ρ_{Ni} 代表 Ni 的密度, L_{Ni} 代表 Ni 原子的固有磁矩 ($L_{\text{Ni}} \approx 0.6\mu_{\text{B}}$), A 表示阿伏伽德罗常数; M 为 Ni 的摩尔质量.

当 MWNTs/Ni 在强度为 H 的磁场作用下偏转 θ 角度后, 可进一步获得单根 MWNTs/Ni 在磁场中所受到的旋转扭矩大小:

$$T_{\text{MWNTs/Ni}} = L_{\text{MWNTs/Ni}}H \sin \theta, \quad (2)$$

$T_{\text{MWNTs/Ni}}$ 表示单根 MWNTs/Ni 的旋转扭矩, H 表示外界施加的磁场大小, θ 表示磁场方向与 MWNTs 轴向之间的夹角大小 ($0^\circ < \theta < 90^\circ$). 在

所施加的钕钴永磁铁之间产生的恒定磁场是通过数字特斯拉计 (上海亨通磁电科技技术有限公司, HT20) 测量得到, 实验测得在 MWNTs/Ni 阴极表面的磁场大小约为 300 mT . 假定 MWNTs 被 Ni 层完全包覆即 $n=1$ 时, 经计算得出, 在 $10^\circ < \theta < 90^\circ$ 时, 单根 MWNTs/Ni 在 300 mT 磁场强度下的旋转扭矩约为 $0.1 \times 10^{-4} \text{—} 0.6 \times 10^{-4} \mu\text{N}\cdot\mu\text{m}$. 由此进一步估算得出长度 $L = 1 \mu\text{m}$ 的 MWNTs/Ni 受到的旋转扭力约为 $0.1 \times 10^{-4} \text{—} 0.6 \times 10^{-4} \mu\text{N}$.

由重力计算公式

$$G = \rho Vg \quad (3)$$

可粗略估算实验所用单根 MWNTs/Ni 样品的重力大小. CNTs 的密度约为钢密度的 $1/6 \text{—} 1/7$ [19], 因此 $\rho_{\text{MWNTs}} = \frac{1}{6}\rho_{\text{钢}} \approx 1.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 若单根 MWNTs 的管壁内层到外层之间都充满了 C 原子, 则由 (4) 式可得被 Ni 包覆的碳纳米管的体积:

$$V_{\text{MWNTs}} = \frac{1}{4}\pi(d_1^2 - d_2^2)L, \quad (4)$$

代入 (3) 式计算得单根 MWNTs/Ni 中被包裹的 MWNTs 重力约为 $G_{\text{MWNTs}} \approx 3.9 \times 10^{-12} \mu\text{N}$.

而由 (5) 式计算可得外层包覆的 Ni 层体积:

$$V_{\text{MWNTs}} = \frac{1}{4}\pi(D^2 - d_1^2)L, \quad (5)$$

代入 (3) 式计算得外层包覆的 Ni 层重力约为 $G_{\text{Ni}} \approx 3.4 \times 10^{-11} \mu\text{N}$. 由此可见单根 MWNTs/Ni 的重力远远小于其在磁场中受到的旋转扭力的大小 ($G_{\text{MWNTs}} + G_{\text{Ni}} \ll T_{\text{MWNTs/Ni}}$). 因此, 在磁场中对 MWNTs/Ni 进行处理, MWNTs/Ni 所受的磁场力足以克服其重力而在旋转力的作用下使得 MWNTs/Ni 向上弯曲一定的角度.

3.2 场发射测试分析

对制备的 MWNTs/Ni 阴极进行场发射性能测试, 如图 4 所示. 从图 4 中 J - E 曲线可以看出, 经过磁场后处理的 MWNTs/Ni 阴极的场发射性能有较大的提高, 开启场强也有明显的降低. 此外, MWNTs/Ni 阴极的 Fowler-Nordheim (F-N) 曲线均表现出近似线性关系, 表明样品的场发射都遵循传统的 F-N 理论.

F-N 场发射理论公式为

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = \ln\left(\frac{A\beta^2}{\phi}\right) - \frac{B\phi^{3/2}}{\beta E}, \quad (6)$$

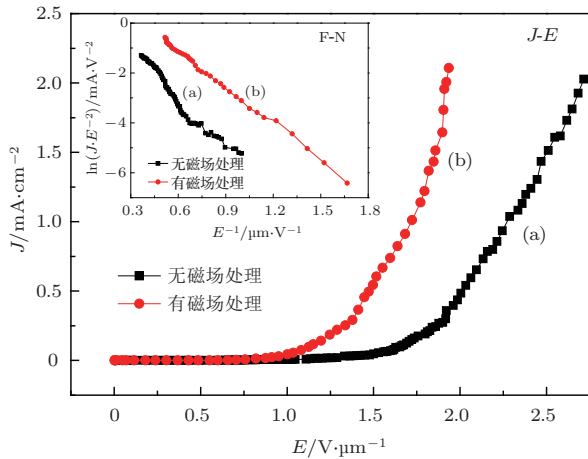


图4 MWNTs/Ni 阴极场发射 $J-E$ 及对应 F-N 曲线 (a) 无磁场处理; (b) 有磁场处理

其中 $A = 1.54 \times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{eV}\cdot\text{V}^{-2}$; $B = 6.83 \times 10^3 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}\cdot\text{eV}^{-3/2}$; J 为场发射电流密度 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); E 为发射表面电场强度 ($\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$); ϕ_m 为表面 MWNTs/Ni 的功函数 4.6 eV [20]; β 是场

增强因子. 计算其开启场强以及场增强因子 β , 如表 2 所示. 可以看出, 无磁场处理的 MWNTs/Ni 制备的场发射阴极的开启场强较大, 为 $1.33 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, 所对应的场增强因子 β 较小, 约为 5706. 对相同条件下制备的 MWNTs/Ni 阴极进行磁场处理后, 其场发射开启场强有明显的降低, 开启场强降至 $0.80 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, 对应的场增强因子 β 较大, 约为 16068. 原因可能在于经过磁场处理后的阴极表面 MWNTs/Ni 不再是平铺于衬底, 而是有部分 MWNTs/Ni 受到磁场力的作用向上弯曲, 与衬底电极具有一定的角度, 甚至垂直于衬底电极, 如图 2 (b) 所示 (这与 Vink 等 [21] 使用机械处理法文献 [22, 23] 采用胶带胶体处理法对印刷的 CNTs 表面进行处理得到的效果相似), 使得阴极表面具有更多的 MWNTs/Ni 尖端、突触, 从而更有利于 MWNTs/Ni 阴极的电子发射.

表 2 不同条件下制备的 MWNTs/Ni 阴极的场发射性能对比

MWNT/Ni 阴极	开启场强 $E_{on}/\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$	F-N 曲线斜率	场增强因子 β
无磁场处理	1.33	-13.72045	5706
有磁场处理	0.80	-4.87147	16068

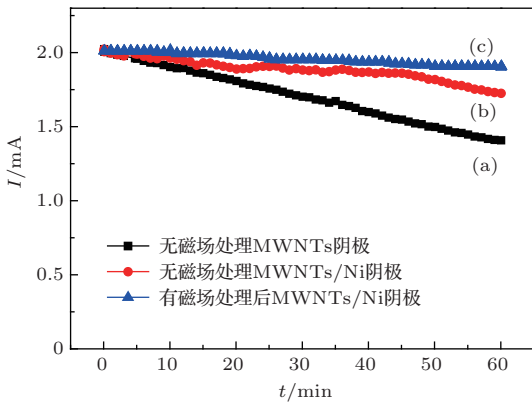


图5 碳纳米管阴极场发射稳定性测试 (a) 无磁场处理 MWNTs 阴极; (b) 无磁场处理 MWNTs/Ni 阴极; (c) 有磁场处理后 MWNTs/Ni 阴极

图 5 为磁场处理前后三种不同 MWNTs 阴极的场发射电流稳定性测试比较图, 即在阴极的场发射电流值为 2 mA 下进行 60 min 的场发射电流稳定性测试. 其中未进行磁场处理的纯 MWNTs 阴极图 5 (a) 发射电流值从 2 mA 下降到 1.40 mA 左右, 衰减较为严重约为 30%; 无磁场处理的 MWNTs/Ni 阴极图 5 (b) 发射电流值从 2 mA 只下降到 1.72 mA 左右, 衰减约为 14%; 而经磁场处理

后的 MWNTs/Ni 阴极图 5 (c) 发射电流值下降得最小, 降到 1.91 mA 左右, 衰减约为 5%.

由图 5 可知, 经磁场处理过的 MWNTs/Ni 阴极场发射的稳定性优于无磁场处理的 MWNTs/Ni 阴极和无磁场处理的纯 MWNTs 阴极. 其原因可能是 MWNTs 表面镀的 Ni 是良好的导体, 使得 MWNTs 具有更强的金属特性, 相当于在 MWNTs/Ni 与衬底之间引进了金属过渡层, 改善了 MWNTs 和衬底之间的附着性, 提高了 MWNTs 的电导率和电子在 MWNTs 的输运能力, 有助于减小 MWNTs 与衬底电极之间的接触电阻 [24], 因此 MWNTs/Ni 阴极的场发射性能比纯 MWNTs 阴极的场发射性能更好.

同时, 金属 Ni 又具有很好的导热能力, 在 MWNTs 表面镀上 Ni 有助于场发射过程中热量的传导, 使得阴极表面的热量得到较快的传递与分散, 从而起到保护阴极表面突起的 MWNTs 更不容易被烧掉. 磁场辅助热处理 MWNTs/Ni 阴极的过程中, MWNTs/Ni 在磁场中受力, 整根 MWNTs/Ni 由于旋转扭力的作用而向上弯曲一定角度甚至垂直于阴极表面, 加大了 MWNTs/Ni 之间的距离, 减

小了阴极薄膜上MWNTs/Ni之间的密度,有效地降低阴极的电场屏蔽效应,提高了发射材料的场增强因子;并且在MWNTs/Ni表面具有更多的纳米级金属尖端,Ni又是良好的磁性材料,磁场作用下可能会有更多的金属尖端暴露于阴极表面,提高了阴极的场发射点数,进一步有效地提高了MWNTs/Ni阴极的场发射均匀性,从而提高了其场发射稳定性.

4 结 论

利用磁场力的作用,对制备的MWNTs/Ni场发射阴极进行磁场辅助热处理,改善了MWNTs/Ni在阴极表面的分布,更多的MWNTs/Ni直立于阴极表面.对单根MWNTs/Ni在磁场中的受力情况进行了建模分析,在MWNTs/Ni与磁场夹角为 $10^\circ < \theta < 90^\circ$ 时,单根MWNTs/Ni在300 mT磁场强度下的旋转扭矩约为 0.1×10^{-4} — $0.6 \times 10^{-4} \mu\text{N}\cdot\mu\text{m}$.经过磁场处理后的MWNTs/Ni阴极的场发射性能更好,具有较低的开启场强($0.80 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)、高的场增强因子 β (16068)和较好的稳定性.

参考文献

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Hu X Y, Wang S M, Pei Y H, Tian H W, Zhu P W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 038101 (in Chinese)[胡小颖, 王淑敏, 裴艳慧, 田宏伟, 朱品文 2013 物理学报 **62** 038101]
- [3] Gu G R, Ito T 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4547
- [4] Shrestha S, Choi W C, Song W, Kwon Y T, Shrestha S P, Park C Y 2010 *Carbon* **48** 54
- [5] Rakhi R B, Lim X, Gao X, Wang Y, Wee A T S, Sethupathi K, Ramaprabhu S, Sow C H 2010 *Appl. Phys. A* **98** 195
- [6] Kyung S J, Park J B, Voronko M, Lee J H, Yeom G Y 2007 *Carbon* **45** 649
- [7] Yu J, Chen J, Deng S Z, Xu N S 2011 *Appl. Surf. Sci.* **258** 738
- [8] Kim Y C, Sohn K H, Cho Y M, Yoo E H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5350
- [9] Tasi I S, Huang C W, Huang H K, Jehng J M, Pan T C 2008 *Journal of SID Shanghai China*, March 12–15, 2007 p639
- [10] Ajiki H, Ando T 1993 *J. Phy. Soc. Jpn.* **62** 2470
- [11] Anshu S, Balram T, Vijay Y K 2010 *J. Mem. Sci.* **361** 89
- [12] Fujiwara M, Oki E, Hamada M, Tonimoto Y 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 4383
- [13] Jang B K, Sakka Y 2009 *Mater. Lett.* **63** 2545
- [14] Lee S H, Ma C C M, Yuen S M, Teng C C, Liao S H, Huang Y L, Tsai M C, Su A, Wang I 2011 *Thin Solid Films* **519** 4166
- [15] Lee S H, Ma C C M, Yuen S M, Teng C C, Yen M Y, Huang Y L, Yu K C 2012 *Diamon Related Mater.* **25** 111
- [16] Zheng L W, Hu L Q, Xiao X J, Yang F, Lin H, Guo T L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 128502
- [17] Zhou Z Y, Wang Z L, Lin L W 2007 *MEMS and Nanotechnology* (Vol. 3) (Beijing: Science Press) p486 (in Chinese) [周兆英, 王中林, 林立伟 2007 微系统和纳米技术 (第3卷) (北京: 科学出版社) 第486页]
- [18] Sano N, Naito M, Kikuchi T 2007 *Carbon* **45** 78
- [19] Liu G L, Yang Z H, Fang G L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3364 (in Chinese)[刘贵立, 杨忠华, 方戈亮 2009 物理学报 **58** 3364]
- [20] Yang C J, Park J I, Cho Y R 2007 *Adv. Eng. Mater.* **9** 88
- [21] Vink T J, Gillies M, Kriege J C, Laar H W J J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3552
- [22] Ding H, Feng T, Zhang Z J, Wang K, Qian M, Chen Y W, Sun Z 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 6595
- [23] Lee H J, Lee Y D, Cho W S, Ju B K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 093115
- [24] Lü W H, Zhang S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 018801 (in Chinese)[吕文辉, 张帅 2012 物理学报 **61** 018801]

Effect of magnetic field assisted heat-treatment on field emission properties of metalized multi-walled carbon nanotubes cathodes*

Ye Yun¹⁾ Chen Tian-Yuan¹⁾ Guo Tai-Liang^{1)†} Jiang Ya-Dong²⁾

1) (College of Physics and Telecommunication Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

2) (State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

(Received 31 October 2013; revised manuscript received 2 December 2013)

Abstract

The effect of magnetic field assisted heat-treatment on the field emission properties of metalized multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) is investigated. The metalized MWNTs are prepared via an electroless plating method, and then the MWNTs/Ni cathodes are fabricated by screen printing. The morphology and composition of MWNTs/Ni were studied by transmission electron microscopy and energy dispersive X-ray detector, and the difference between MWNTs/Ni cathodes heat-treated with or without magnetic field was observed by scanning electron microscopy. The force of a single MWNT coated with Ni was simulated, and the results demonstrate that the magnetic field force could induce the rotation of MWNTs/Ni during magnetic field assisted heat-treatment. The field emission characteristics show that the MWNTs/Ni cathodes heat-treated with magnetic field has a low turn-on field of $0.80 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ and high field enhancement factor of 16068, which are attributed to the embossment of MWNTs/Ni from substrates under the magnetic field.

Keywords: field emission, metalized multi-walled carbon nanotubes, magnetic field, electroless plating

PACS: 68.37.Vj, 88.30.rh, 81.15.Pq

DOI: 10.7498/aps.63.086802

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA030601), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61106053, 61101169), and the State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, China (Grant No. KFJJ201309).

† Corresponding author. E-mail: gtl_fzu@hotmail.com