

碳纳米管薄膜的场发射特性研究*

曾葆青** 田时开 殷吉昊 杨中海

(电子科技大学物理电子学院 成都 610054)

【摘要】碳纳米管薄膜是一种能应用于场发射平面显示器等器件中的新型冷阴极材料。该文用Ni作为催化剂,采用催化热解法在硅片上制备了多壁碳纳米管薄膜场发射阴极,反应气体为乙炔、氢气和氮气。用SEM和TEM分析了其结构,证明了碳纳米管的直径在50~70 nm间。进而采用二极管结构,在优于10⁻⁴Pa的真空度下,测试了它的场发射特性,理论分析表明碳纳米管薄膜的场发射实际上来源于突出于薄膜表面的部分碳纳米管顶端。该阴极的开启电场为8 V/ μm ;在11 V/ μm 时测试到了最大的发射电流密度2 mA/cm²,满足场发射平面显示器的要求。

关键词 碳纳米管; 场发射; 场发射平面显示器; 阴极

中图分类号 O462.4 文献标识码 A

Field Emission Character of Nanotube

Zeng Baoqing Tian Shikai Yin Jihao Yang Zhonghai

(School of Physical Electronics UEST of China Chengdu 610054)

Abstract In this paper, Nanotubes films are grown by thermal chemical vapour deposition on silicon substrates with nickel as a catalyst particle. The SEM, TEM has been used in order to determine the structure of the films, which show that the diameters of nanotubes are 50~70 nm. characterization has been measured on the CNT-anode setup room temperature and in a vacuum chamber. The Fowler-Nordheim plot shows a good linear fit, indicating that the emission current only comes from the protruded nanotubes. Threshold field strength of this nanotubes film is about 8 V/ μm for an emission current of 1 μA , and the most field emission current densities of more than 2 mA/cm² are measured for 11 V/ μm . In addition, the bright light spot can be observed, while emitted electron bombardment fluorescent screen.

Key words carbon nanotube; field emission; field emission displays; cathode

自1990年发现碳纳米管以来^[1],碳纳米管的各种特性和应用研究就一直是研究的热点,并取得了很大成果。由于碳纳米管具有很大的高度直径比和顶端极小的曲率半径、且化学稳定性好、机械强度高,使它适于作为场发射电子源^[2]。文献[3]首次研究了碳纳米管的场发射特性,随后各国科研工作者进一步研究表明碳纳米管已成为继Spindt阴极和金刚石薄膜场发射阴极后的新一类场发射电子源^[4, 5]。碳纳米管的场发射可以分为针尖场发射和薄膜场发射,通常单壁碳纳米管和纳米管束的针尖场发射可应用于场发射阴极和扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)的针尖等方面,而碳纳米管薄膜的场发射则可以应用于平板显示器、微波管等方面^[6]。

本文采用催化热解法制备了碳纳米管薄膜,研究其场发射特性。

1 碳纳米管的制备和表征

采用催化热解法在镀铝硅片上沉积了碳纳米管薄膜^[7]。制备过程如下: Ni催化剂的制备;用镀铝硅片作

2003年5月28日收稿

* 国家自然科学基金资助项目,编号:60071022。教育部博士点基金资助项目,编号:20020614008;国防科学技术重点实验室基金资助项目

** 男 38岁 博士 副教授 主要从事真空微电子学、纳米电子学方面的研究

为衬底,采用电沉积法在衬底上沉积Ni作为制备碳纳米管薄膜催化剂,电镀液采用 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为50 g/L, H_3BO_4 浓度为15 g/L, 并加入适量正硅酸乙酯作分散剂,工艺条件为:电流密度:50 mA/cm², 时间1 min。碳纳米管的制备:在管式炉中通入反应气体,反应气体为乙炔、氢气和氮气(其流量分别为:乙炔 40 ml/min; H_2 :120 ml/min, N_2 :100 ml/min, 生长温度为600 , 生长时间30 min。热处理:温度:600 , 气体为: H_2 和 N_2 (流量分别为: H_2 :30 ml/min, N_2 :140 ml/min), 时间:2 h。最后在 N_2 保护下降至室温。

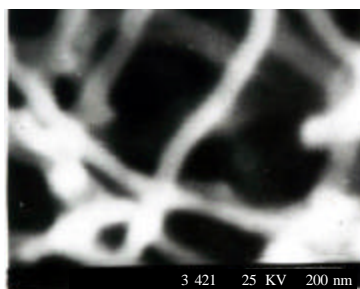


图1 制备的碳纳米管薄膜的SEM图



图2 碳纳米管薄膜的剖面图

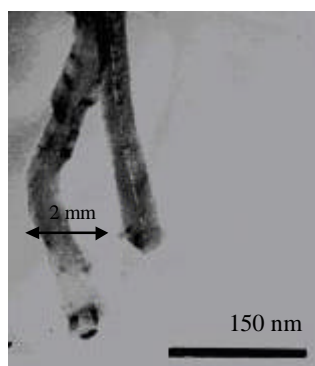


图3 碳纳米管的TEM图

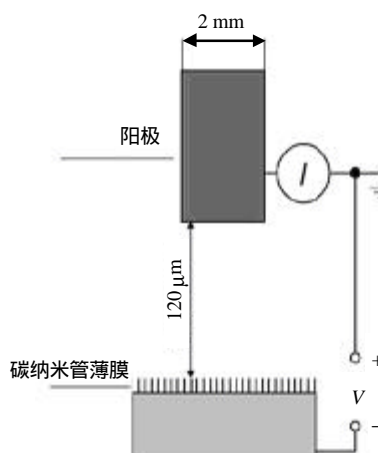


图4 场发射实验装置示意图

利用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析制备的碳纳米管薄膜的形貌,分析表明碳纳米管的直径较为均匀在50~70 nm之间,如图1所示;并随机存在突出于薄膜表面的纳米管,如图2所示,图中可以看到突出于薄膜表面的碳纳米管。图3所示是将该碳纳米管从衬底剥离后经过超声分散后的TEM图。

2 场发射特性的测试与讨论

2.1 场发射特性的测试

采用二极管结构在动态高真空中测试碳纳米管薄膜的场发射特性,测试时的真空度为 3×10^{-5} Pa;图4所示是场发射特性测试装置示意图,图中,阳极为一个圆柱型探针,顶端直径2 mm。将制备的碳纳米管薄膜置于样品台上,用一圆柱型金属棒作为阳极,该阳极(其顶端直径为2 mm)可通过真空腔外的机械手进行三维移动,移动距离由千分尺读出。测试中阳极与阴极间距约为120 μm,当电压增加到970 V(电场强度约为8 V/μm)时,出现发射电流,且电流随电压的升高而增大,在电压增加至1 830 V时(电场强度约为15 V/μm),发射电流为64 μA,发射电流密度约为:2 mA/cm²。

图5所示是发射电流与阳极电压间的关系曲线,图6所示是对应的 $F-N$ 曲线。该图表明:除电流最小的一个点外,其 $F-N$ 曲线接近于一条直线,由此证明为场致发射。而电流最小的一个点(该点电流为0.1 μA)偏离指数规律的原因为碳纳米管薄膜在微小电流情况下的场发射只发生于个别的点,由于气体吸附、解吸等原

因不遵守 $F-N$ 规律^[6]。

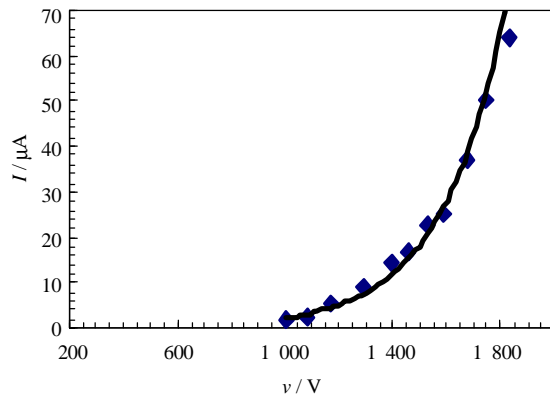


图5 碳纳米管薄膜场发射的 $I-V$ 特性关系

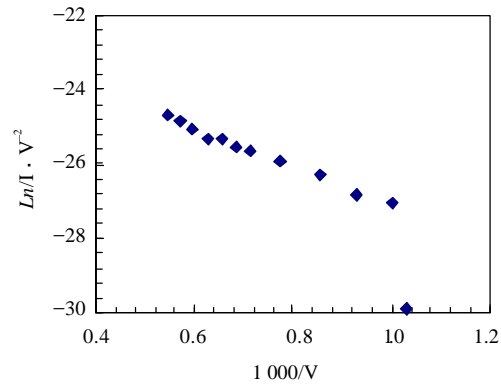


图6 碳纳米管薄膜发射电流与阳极电压的 $F-N$ 曲线

采用荧光屏作为阳极,用厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 的云母隔离阳极与碳纳米管薄膜阴极。当加电压到 $750\ \text{V}$ 时即可看到电子轰击荧光屏产生的光斑,且其亮度随阳极电压的增大而增大,如图7所示。

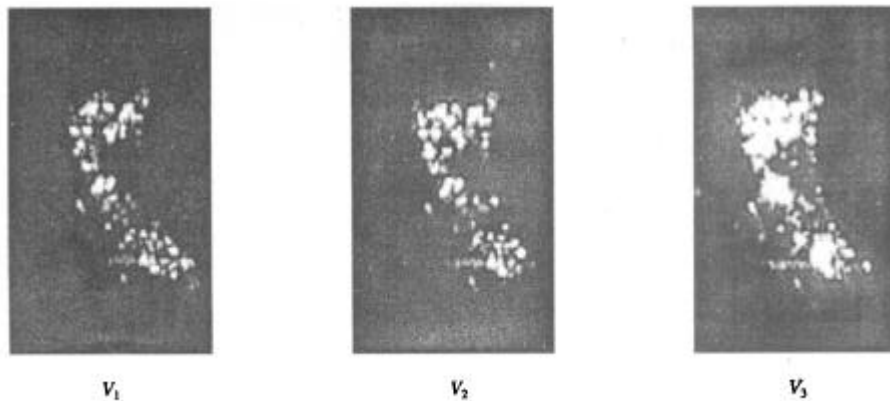


图7 在三种不同阳极电压下,碳纳米管场发射电子轰击荧光屏产生的光斑($V_1 < V_2 < V_3$)

2.2 讨论

根据经典的 $F-N$ 公式可得

$$I = aV^2 \exp\left(-\frac{b}{V}\right) \quad (1)$$

式中

$$a = \frac{sAb^2}{1.1f} \exp\left[\frac{B(1.44 \times 10^{-7})}{f^{1/2}}\right] \quad (2)$$

$$b = 0.95Bf^{1/2} / \mathbf{b} \quad (3)$$

式中 I 为发射电流; V 为阳极电压; A 和 B 为常数, $A=1.541 \times 10^{-6}$, $B=6.87 \times 10^7$, s 为实际有效的发射面积; f 为发射体的功函数, \mathbf{b} 为发射体的场增强因子。

对式(1)求导,可得

$$\frac{dI}{dV} = \frac{I}{V} \left(2 + \frac{b}{V}\right) \quad (4)$$

通过测量在发射电流-电压特性关系曲线中任一给定点 I , V 和 $\frac{dI}{dV}$, 并假定发射体功函数在 $2 \sim 12\ \text{eV}$ 之间(通常认为碳纳米管的功函数与石墨接近约为 $4.5 \sim 5\ \text{eV}$, 则可以从下式中估算出碳纳米管实际的有效发射面积, 其误差不超过 15% ^[9]

$$s \approx \frac{ab^2}{(1.34 \times 10^{13})} \approx 6 \times 10^{-10} = 6 \times 10^{-8}$$

3 结束语

用NiSO₄、硼酸和正硅酸乙酯在镀铝薄膜的硅片上采用电沉积法沉积了Ni催化剂,进而用催化热解法制备了直径50~70 nm的多壁碳纳米管薄膜。测试了其场发射特性,由测试得到的电压-电流曲线算出了实验中碳纳米管的实际的场发射面积约为: $6 \times 10^{-8} \text{ mm}^2$,它远小于其宏观的发射面积 3 mm^2 ,同时,碳纳米管薄膜剖面的SEM图象显示在碳纳米管薄膜表面随机地存在突出于纳米薄膜表面的碳纳米管,证明碳纳米管薄膜的场发射实际上正是这些突出纳米管顶端的发射,因此碳纳米管薄膜的场发射宏观发射电流密度远小于实际的发射电流密度,如采用定向生长的碳纳米管可以大大增加突出于薄膜表面碳纳米管数,从而增大场发射电流密度。

目前,正在就碳纳米管的图形化技术、碳纳米管场发射三、四极管的制备技术,进一步降低碳纳米管场发射的开启电场,碳纳米管在微波管和场发射平面显示器领域的应用开发等开展工作,并将陆续报道阶段性研究成果。

本文研究工作得到了电子科技大学青年基金(NO.YF02070)资助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(7): 56-58
- [2] Jonge N d, Lamy Y, Schoots K, *et al.* High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube[J]. Nature, 2002, 420(28): 393-395
- [3] Heer W A D, Chatelain A, Ugarte D A. Carbon nanotube field-emission electron source[J]. Science, 1995, 270(17): 1 179-1 180
- [4] Fan Shoushan, Chapline M G, Franklin N R, *et al.* Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties[J]. Science, 1999, 238 (22): 512-514
- [5] Chung D S, Choi W B, Kang J H, *et al.* Field emission from 4.5 in single-walled and multiwalled carbon nanotube films[J]. J Vac Sci Tech B, 2000, 18(2): 1 054-1 058
- [6] 张兆祥, 张耿民, 侯士敏, 等. 碳纳米管的薄膜场发射[J]. 真空科学技术学报, 2003, 23(1): 27-32
- [7] Ren Z F, Huang Z P, Xu W J, *et al.* Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass, science[J]. 1998, 282(6): 1 105-1 107
- [8] Spindt C A, Brodie I, Humphrey L, *et al.* Physical properties of thin field emission cathodes with molybdenum cones[J]. J Appl Phys, 1976, 47(12): 5 248
- [9] 曾葆青. 场发射阵列阴极的理论、模拟与实验研究[博士学位论文][D]. 成都: 电子科技大学, 1999

编辑 孙晓丹