

碳纳米管薄膜的制备及处理对场发射特性的影响

田时开¹, 江天府¹, 杨兴华¹, 曾葆青²

(1. 中国民航飞行学院计算机学院 四川 广汉 618307; 2. 电子科技大学物理电子学院 成都 610054)

【摘要】采取直接在硅片上真空蒸镀NiCr合金作为催化剂,用化学气相沉积法制备了碳纳米管薄膜。并采用H₂等离子体球处理碳纳米管薄膜,测试其场发射特性,并与未经处理的碳纳米管薄膜进行了比较,得到碳纳米管薄膜开启场强有所降低,为1~1.2 V/μm。对碳纳米管薄膜进行老炼处理,最大场发射电流由12.3 μA提高到34 μA。

关键词 碳纳米管; 场发射; 化学气相沉积法; 老炼

中图分类号 O462.4

文献标识码 A

Synthesis of CNTs Film and Influence of Treatment of CNTs Film on Field Emission Properties

TIAN Shi-kai¹, JIANG Tian-fu¹, YANG Xing-hua¹, ZENG Bao-qing²

(1. College of Computer Science, Civil Aviation Flight University of China Guanghan Sichuan 618307;

2. School of Physical Electronics, Univ. of Electron. Sci. & Tech. of China Chengdu 610054)

Abstract In this paper, NiCr alloy was vaporized on the silicon in vacuum as the catalyzer and synthesized Carbon NanoTubes (CNTs) film using chemical vapour deposition. We treated CNTs film with H₂ plasma and measured the field emission characteristic of CNTs film. CNTs film's turn on fields was 1~1.2 V/μm and had obviously reduced compared with that not treated. The most field emission current was increased 34 μA from 12.3 μA after annealed.

Key words carbon nanotubes; field emission; chemical vapour deposition; anneal

真空微电子学是上世纪80年代后期发展起来的一门新兴学科,真空微电子器件兼有电真空器件和微电子器件的优点,在场发射平面显示器、微波、毫米波器件和传感器等领域中有着重要的应用前景^[1-2]。真空微电子器件要获得广泛应用,稳定的电子源是其最重要的技术支撑。适用于真空微电子器件的理想电子源必须具有以下特性:

- (1) 发射电流由电压控制,驱动电压最好是在现有集成电路所能获得的范围;
- (2) 电子源必须能够发射非常高的电流密度;
- (3) 必须易于控制从外部电源所施加的能量密度,以产生所需发射的电流密度;

(4) 发射电子的能量散开应该与热阴极相当。对于工程应用,还要求低噪声、长时间工作寿命,以及长期稳定、均匀的电子发射。因此,到目前为止,真空微电子学相当大的一部分研究工作是寻求和获得实用化的场致发射冷阴极。

碳纳米管的发现^[1],引起了世界众多科学家的广泛关注,其优异的电学、力学、磁学性能,可在许多领域得到应用。尤其是它具有大的长径比、低功函数,以及良好的导电性和纳米级的尖端,使它能够在相对较低的电压下就能长时间发射电子,因此被认为是一种优良的场致发射阴极^[3],已经应用于扫描电子显微镜和透射电子显微镜等高分辨率电子束器件中,并有望在场致发射平面显示器中得到广泛的应用^[4]。本文的研究对碳纳米管薄膜进行处理,降低了开启场强,并使最大场发射电流得到提高。

1 碳纳米管的制备

在制备碳纳米管过程中, 单质Ni粒子起了催化剂的作用, NiCr合金中含有的Ni粒子也可起催化剂的作用。本文做了两组实验进行对比。A组实验: 在硅片上真空蒸镀一层100~200 nm厚的NiCr合金。B组实验: 在硅片上真空蒸镀一层500 nm以上厚度的NiCr合金。将这两种硅片一起放入管式电阻炉中, 通入H₂加热至600 °C (H₂流量160 ml/min)还原Ni粒子15 min, 通入N₂和C₂H₂ (N₂流量100 ml/min, C₂H₂流量40 ml/min, 此时H₂流量120 ml/min)沉积碳纳米管薄膜30 min, 在600 °C, H₂和N₂气氛下退火处理1 h (H₂流量30 ml/min, N₂流量120 ml/min)。取出硅片, 可观察到B组实验做的硅片表面光亮平整, 没有碳质沉积物, 而A组实验做的硅片表面有薄薄的一层黑色的碳沉积物, 经扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察碳纳米管, 图像如图1、2所示。

B组实验未生长出碳纳米管薄膜, 其原因是因为在硅片上蒸镀的NiCr合金太厚, 已经形成NiCr合金薄膜, 如图3所示, NiCr合金无法发挥催化剂的作用。在A组实验中, 硅片上蒸镀的NiCr合金很薄, 还未形成薄膜, 而是一个一个小岛, 如图4所示。

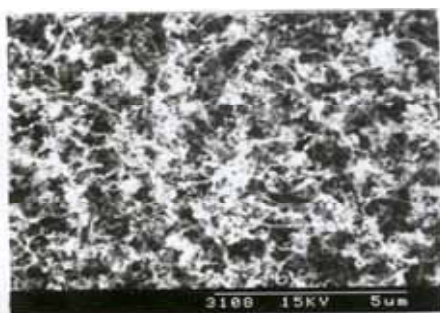


图1 生长的碳纳米管薄膜的SEM像



图2 碳纳米管薄膜的TEM像

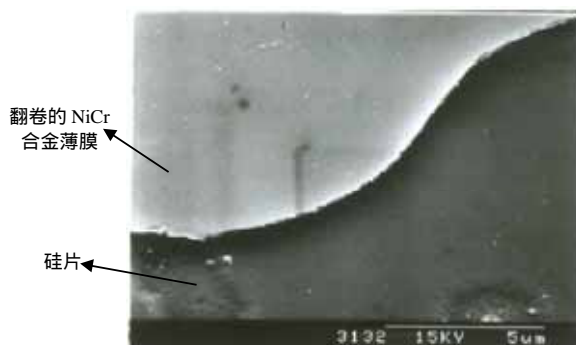


图3 500 nm厚的NiCr合金薄膜的SEM像

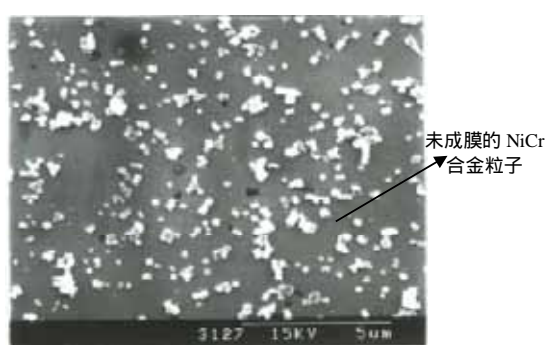


图4 100 nm厚的NiCr合金的SEM像

2 处理碳纳米管对其场发射特性的影响

测试B组实验生长的碳纳米管薄膜的场发射特性, 得到其最大电流值为12.3 μA , 相应的电流密度值达到6.1 mA/cm^2 。其开启场强为4.2 $\text{V}/\mu\text{m}$ 。图5所示是其场发射的电流-电压曲线图。

2.1 H₂等离子体处理对碳纳米管场发射特性的影响

本文采用微波等离子体化学气相沉积系统来产生H₂等离子体处理碳纳米管薄膜。其原理是在外部微波能量的持续作用下, 反应体系中的氢气存在的一些少许的初始电子最先被微波能量产生的电场加速, 与反应体系中的气体分子发生非弹性碰撞, 从而使得反应体系中的气体发生电离、放电效应。

将所制备的碳纳米管薄膜放入微波等离子体化学气相沉

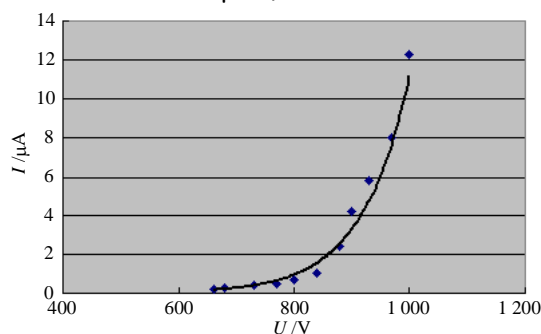


图5 碳纳米管薄膜的场发射I-U曲线

积系统的真空中，实验条件为： H_2 流量100 ml/min，压强在6 kPa左右，微波功率为1 kW。用氢气等离子球轰击碳纳米管薄膜1 min，氢气等离子球位于硅片的正上方贴近硅片。

经过等离子体球轰击过的碳纳米管薄膜，开启场强有明显的降低，为1~1.2 V/ μm ，但最大发射电流降到9 μA 。其电流-电压曲线图如图6所示。该结果的出现，分析其原因有如下3点：

(1) 氢气等离子体球的轰击，将碳纳米管表面吸附的杂质及气体除去，使碳纳米管在更低的电场下就发射电子；

(2) 将碳纳米管封闭的顶端打开，变成了开口的碳纳米管，使碳纳米管的场增强因子变大，从而更容易发射出电子；

(3) 使碳纳米管的缺陷增多，碳纳米管变得极易损坏，因此，最大发射电流降低。

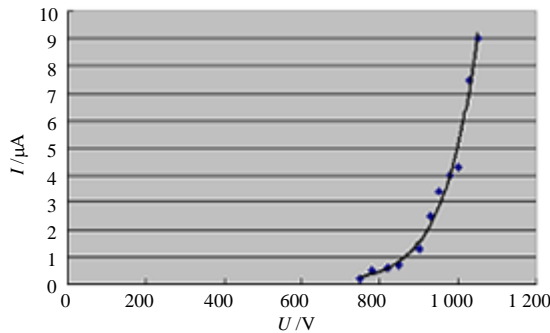


图6 经等离子体处理的碳纳米管薄膜场发射的I-U图

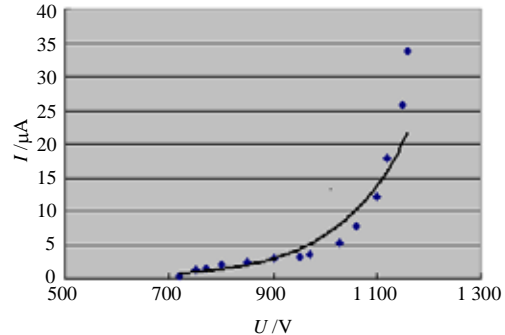


图7 老炼过的碳纳米管场发射I-U曲线图

2.2 老炼对碳纳米管场发射特性的影响

老炼是为了提高和稳定阴极发射能力、增加阴极发射寿命而广泛使用的一种方法。老炼是指当电源电压增加到使薄膜表面开始有场致电子发射时，维持该状态一段时间直至薄膜表面的场致发射电流呈现稳定的小幅度波动的过程。这种电压老炼的过程可改善薄膜表面场致电子发射的稳定性，去除薄膜表面以及阳极探针表面的残余气体，保持薄膜表面和阳极表面的洁净。本文发现，在场致发射实验中，将上述制备的碳纳米管薄膜经过3 h的老炼，碳纳米管的最大场发射电流由12.3 μA 提高到34 μA ，如图7所示。同时，场发射电流稳定性得到很大的提高。

3 结束语

通过直接在硅片上真空蒸镀一层薄薄的未成膜的NiCr合金，用化学气相沉积法制备了碳纳米管薄膜，并将碳纳米管薄膜进行了处理，测试了场发射特性。本文的研究为碳纳米管实际应用于场发射显示器件打下了一定的基础，下一步的工作将致力于提高碳纳米管薄膜的最大发射电流及降低其开启场强，并研究碳纳米管薄膜如何更长时间稳定地发射电流。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(7): 56-58.
- [2] 李元勋, 何 为, 唐先忠, 等. 纳米氧化锡的制备与特性测试[J]. 实验科学与技术, 2003, 1(2): 61-62.
- [3] 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.
- [4] 张兆祥, 张耿明, 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.

编 辑 孙晓丹