

文章编号:1007-2780(2009)01-0043-05

热 CVD 法制备的碳纳米管线阵列的场发射特性

曹连振^{1,2}, 蒋红^{1*}, 宋航¹, 李志明¹, 赵海峰¹
吕文辉^{1,2}, 刘霞^{1,2}, 郭万国^{1,2}, 阎大伟^{1,2}, 孙晓娟¹, 缪国庆¹

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘 要: 采用半导体光刻技术在硅衬底上获得图形化掩膜, 然后用热化学气相淀积 (T-CVD) 的方法制备了图形化的碳纳米管线阵列, 用扫描电镜和拉曼光谱仪对碳纳米管进行了表征。研究了图形化碳纳米管线阵列的场发射特性, 并与无图形化处理的碳纳米管薄膜样品的场发射特性进行了比较。当发射电流密度达到 $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 无图形化处理的碳纳米管薄膜、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 碳纳米管线阵列以及 $2\text{ }\mu\text{m}$ 碳纳米管线阵列样品的开启电场分别为 $3\text{ V}/\mu\text{m}$ 、 $2.1\text{ V}/\mu\text{m}$ 和 $1.7\text{ V}/\mu\text{m}$; 而当电场强度达 $3.67\text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 相应的电流密度分别为 $2.57\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 $4.65\text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $7.87\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。实验结果表明, 图形化处理后的碳纳米管作为场发射体, 其场发射特性得到了明显的改善。对改善的原因进行了分析和讨论。

关 键 词: 碳纳米管; 线阵列; 热化学气相淀积; 场发射特性
中图分类号: TN304.1⁺8; TN383⁺.1 **文献标识码:** A

1 引 言

碳纳米管 (CNTs) 以其长径比大、电导率和热导率高、机械承受力和延展性好、化学性能稳定等特点^[1-4], 成为近十几年来纳米材料研究的热点, 并且已逐渐进入实用阶段。碳纳米管在纳米电子器件^[5]、氢气储存^[6]、气体探测器^[7]、X 射线管^[8]和场发射显示器^[9] (FEDs) 等方面都有重要应用, 尤其是在场发射显示器方面的研究已经取得了巨大的进展。场发射显示器是一种结合了阴极射线管 (CRT) 和平板显示器双方优点的新型显示器件, 既具有 CRT 优良的显示性能, 又具有平板显示器轻量薄型的特点。但 FED 至今仍未实现产业化, 制约其发展的最大因素是阴极材料。碳纳米管具有很大的长径比 ($10^2\sim 10^3$) 和尖端纳米级的曲率半径 ($1\sim 10\text{ nm}$), 可以使施加在尖端附近的局域电场得到很大的增强, 表面势垒大幅降低, 电子因隧道效应能够比较容易地逸出碳管尖端, 形成场发射电子, 在较低的电场强度下获得较大的发射电流密度, 因此被认为是目前最好的

场发射阴极材料。碳纳米管场发射特性的进一步改善一直是碳纳米管研究的重点。

本文采用光刻掩膜技术, 用热化学气相淀积 (T-CVD) 的方法在硅衬底上以 CH_4 为碳源, Fe 为催化剂分别制备了 $10\text{ }\mu\text{m}$ 和 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的图形化的碳纳米管线阵列。利用扫描电镜 (SEM)、拉曼光谱、场发射特性测试等对所制备的碳纳米管进行了表征, 并且将图形化与无图形化处理的碳纳米管薄膜样品的场发射特性进行了比较。结果表明, 图形化制备的碳纳米管线阵列的开启电场明显变小、发射电流密度明显增加。相对于无图形化处理的碳纳米管薄膜, $10\text{ }\mu\text{m}$ 线阵列和 $2\text{ }\mu\text{m}$ 线阵列的场发射特性逐渐改善, 其原因可能是电场屏蔽作用^[10]逐渐减弱和边缘电场^[11]的作用。

2 实 验

实验选用 P 型 Si(100) 作为衬底。衬底依次在三氯乙烯、丙酮、无水乙醇中分别超声清洗 3 次, 每次清洗 10 min , 然后用去离子水冲洗, N_2 吹干。采用光刻胶在衬底上分别制备出线宽和间隔

收稿日期: 2008-07-24; 修订日期: 2008-08-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 60571004, No. 60877007); 国家重点基础研究发展规划 (“973”计划) 项目 (No. 2003CB314701)

* 通系联系人, E-mail: jiangh@ciomp. ac. cn

比例为 1:1 的 2 μm 和 10 μm 的胶线阵列,然后采用离子束溅射系统在真空度为 $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 的条件下在衬底上溅射 Fe 作为催化剂。镀膜完成后去胶,覆盖在胶膜上的 Fe 与胶膜一起被去除,在衬底上留下线宽和间隔比例为 1:1 的 2 μm 和 10 μm 的 Fe 线阵列。净化和干燥处理后,衬底放入图 1 所示的热化学气相淀积装置中的石英管反应室,先在流量为 300 mL/min 的 H_2 气氛下 850 $^{\circ}\text{C}$ 高温退火 1.5 h,然后将温度升高至 1 000 $^{\circ}\text{C}$,开始生长碳纳米管。生长过程中采用纯度为 99.999% 的高纯 CH_4 作为碳源,高纯 H_2 作为刻蚀气,在生长的体同时去除反应产生的无定性碳,气体流量分别为 75 mL/min、20 mL/min。样品制

作完成后放入场发射系统的真空室,抽真空到 10^{-4}Pa ,用 Keithley237 作为电源进行测试,并记录所测到的电流和电压。测试时,阴极(样品)和阳极(ITO 导电玻璃)之间用直径为 300 μm 的石英丝隔开。样品的测试面积约为 0.2 cm^2 。

3 结果与讨论

实验中 CH_4 和 H_2 的流量比约为 4:1,此时制备的碳纳米管质量最好。在硅衬底上制备线宽和间隔比例为 1:1 的 2 μm 和 10 μm 的线阵列,是为了研究碳纳米管线阵列密度对场发射特性的影响。通过大量试验,我们得到碳纳米管的生长速率大约为 200 nm/min,因此,通过控制生长时间可以使所制备的碳纳米管长度控制在 2 μm 左右。图 2 是所制备的碳纳米管阵列的扫描电镜图。从照片上可以看到,多数碳纳米管的长度在 2 μm 左右,直径约为 50 nm。

由图 3 所示的拉曼光谱可以看出,制备的碳纳米管为多壁碳纳米管,在 1 376 cm^{-1} 处存在由 $\text{A}_{1\text{g}}$ 对称振动产生的 D 峰,在 1 554 cm^{-1} 处存在由 $\text{E}_{2\text{g}}$ 对称振动产生的 G 峰。D 峰对应于 SP^3 杂化的 C—C 键,是由晶化或部分晶化的无定形碳、碳纳米颗粒等杂质产生的,G 峰为与石墨类似的 SP^2 杂化的 C—C 键,这些结果与文献[12]的报

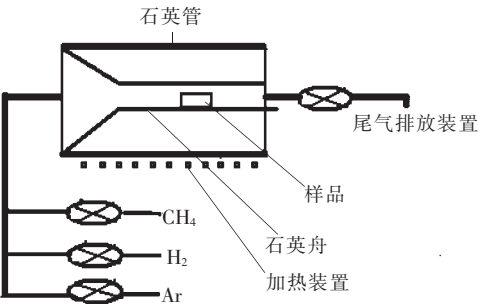


图 1 Thermal CVD 装置原理图
Fig. 1 Thermal CVD equipment

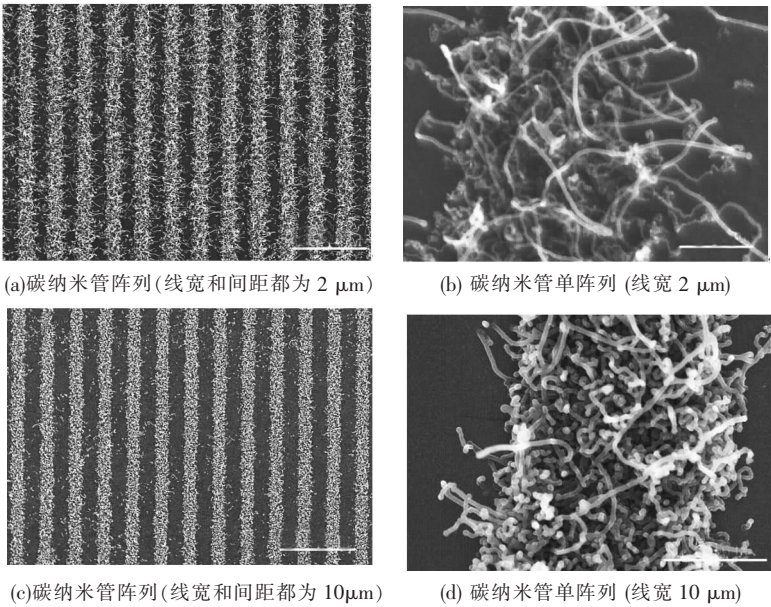


图 2 碳纳米管的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of patterned carbon nanotubes field emission cathodes. (a)The width of carbon nanotubes line arrays and spaces between line arrays are about 2 μm ; (b) Magnified view of (a); (c) View of carbon nanotubes line arrays and spaces all are about 10 μm (d) Magnified view of (c).

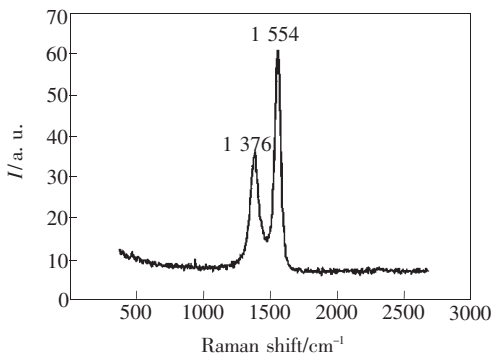


图 3 碳纳米管的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of sample

道基本一致。

在场发射中,一般把发射电流密度达到 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电场强度定义为开启电场,开启电场的大小标志着在外电场的作用下电子源发射电子的难易程度。材料的开启电场越低,消耗功率就越小,发射越稳定,越适合于场发射。图 4(a) 为所制备的样品的场发射特性测量结果,根据测得的电流和电压数据,计算得出无图形化处理的碳纳米管薄膜的开启电场约为 $3.0 \text{ V}/\mu\text{m}$,而线宽

分别为 $10 \mu\text{m}$ 和 $2 \mu\text{m}$ 碳纳米管线阵列样品的开启电场分别为 $2.1 \text{ V}/\mu\text{m}$ 和 $1.7 \text{ V}/\mu\text{m}$;当电场强度达 $3.67 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,相应的电流密度分别为 $2.57 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $4.65 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $7.87 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。结果表明,图形化处理后制备的碳纳米管的场发射特性得到明显的改善。

Fowler 和 Nordheim 基于量子力学的观点解释金属场致电子发射现象,建立了 F-N 场发射理论。

Fowler-Nordheim 公式:

$$J = \frac{aE_{\text{loc}}^2}{\phi} \exp\left(-\frac{b\phi^{\frac{3}{2}}}{E_{\text{loc}}}\right) \quad (1)$$

式中: J 是场发射电流密度(单位 A/cm^2); a 和 b 为常数,分别等于 1.56×10^{-6} 和 6.83×10^7 ; Φ 是材料表面逸出功(单位 eV); $E_{\text{loc}} = \beta E$ 是发射体尖端的局域场强(单位 V/cm); E 是外加电场, β 是发射阴极的几何增强因子。

对式(1)取对数,即得 F-N 关系:

$$\ln(I/V^2) = \ln a - b/V \quad (2)$$

式(2) 为判定材料场发射特性的理论依据,即 F-N 理论。由 $E = V/d$,可知 $\ln(J/E^2)$ 与 $1/E$ 之间呈线性关系,其斜率:

$$C = -6.83 \times 10^7 \Phi^{3/2} / \beta \quad (3)$$

由式(1) 可知场发射电流密度由 E_{loc} 决定,在 E 一定的情况下, E_{loc} 由 β 决定,而 β 与发射体的密度、长度、管尖端结构和尖端电子逸出功有关。Kuttel 等发现 CVD 法制备的多壁碳纳米管的逸出功约为 5 eV ^[13]。图 4(b) 为所制备样品的 $\ln(J/E^2)$ 与 $1/E$ 的关系,并根据式(3) 计算出无图形化处理的碳纳米管薄膜、 $10 \mu\text{m}$ 线阵列和 $2 \mu\text{m}$ 线阵列的场增强因子 β 分别为 $2\,836$, $4\,676$ 和 $4\,721$ 。

根据上面的 F-N 公式可知,场发射电流密度主要是由场增强因子 β 决定的,而 β 受碳纳米管阵列密度的影响很大。适当的密度范围条件下,外加电场能够抑制 CNT 的表面势垒,促进 CNT 的场发射,CNT 密度越大,发射电流越大。如果密度超过一定范围,碳管与碳管之间的屏蔽效应会减小场增强因子,发射能力受到抑制。若密度过大,则电场难以渗透,以致无法有效抑制 CNT 表面势垒,这样电子难以通过隧穿效应实现场发射,进而减少了场发射的电子数量,此时场发射主要来自于边缘处的少数 CNT^[14]。在单位面积存

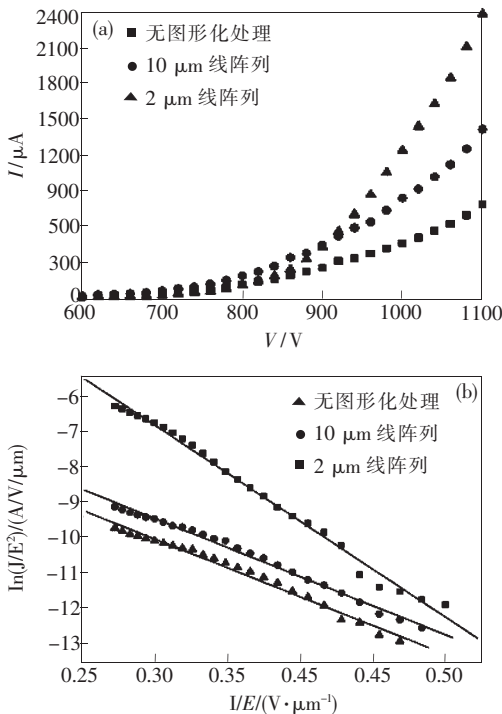


图 4 无图形化处理碳纳米管薄膜、 $10 \mu\text{m}$ 和 $2 \mu\text{m}$ 线阵列的场发射特性测试结果。(a) 电压和电流关系; (b) F-N 曲线。

Fig. 4 Field emission characteristics of the samples. (a) I - V characteristic; (b) F-N plot.

在过多的 CNT 意味着单位面积会存在更多的电荷,这些电荷减少了薄膜垂直方向上的电势降。虽然经图形化处理后碳纳米管线阵列发射点的数量(碳纳米管的密度)减少,但是碳管和碳管之间,特别是线阵列边缘和边缘之间的碳管的电场屏蔽作用减弱,使场增强因子 β 变大,相应的发射电流增加。衬底尺度相同,图形化处理后线条的尺度大小及线条的数量都会影响碳纳米管的场发射特性。碳纳米管 $2\ \mu\text{m}$ 线宽阵列较 $10\ \mu\text{m}$ 线宽阵列场发射特性的优化,可能来源于边缘电场的作用。样品被用来作为阴极发射电子时,阵列边缘的碳纳米管受到的外加电场的作用,要比阵列内部 CNT 受到的外加电场大很多。在衬底面积基本相当的情况下, $2\ \mu\text{m}$ 线阵列边缘数量要比 $10\ \mu\text{m}$ 线宽阵列增加很多,发射电子也多,加上碳管之间受到的电场屏蔽作用小,因此场发射特性得到改善。

4 结 论

采用光刻技术,结合热化学气相淀积(T-CVD)的方法在硅衬底上制备了图形化的碳纳米管线阵列。通过对制备的碳纳米管薄膜样品的场发射特性研究发现,图形化处理后制备的碳纳米管的场发射特性得到明显的改善:图形化制备的碳纳米管线阵列的开启电场明显变小,场增强因子明显变大,发射电流密度显著增加。无图形化处理的碳纳米管薄膜的开启电场约为 $3.0\ \text{V}/\mu\text{m}$,而线宽分别为 $10\ \mu\text{m}$ 和 $2\ \mu\text{m}$ 碳纳米管线阵列样品的开启电场分别为 $2.1\ \text{V}/\mu\text{m}$ 和 $1.7\ \text{V}/\mu\text{m}$;当电场强度达 $3.67\ \text{V}/\mu\text{m}$ 时,相应的电流密度分别为 $2.57\ \text{mA}/\text{cm}^2$, $4.65\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 和 $7.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 。经研究认为,电场屏蔽作用逐渐减弱和边缘电场的作用是无图形化处理的碳纳米管薄膜、 $10\ \mu\text{m}$ 线阵列和 $2\ \mu\text{m}$ 线阵列的场发射特性逐渐改善的原因。

参 考 文 献:

- [1] Heer W A de, Chatelain A, Ugarte D. A carbon nanotube field-emission electron source [J]. *Science*, 1995, 270 (5239):1179-1180.
- [2] Yu M F, Lourie O, Dyer M J, *et al.* Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon Nanotubes under tensile load [J]. *Science*, 2000, 287(5453):637-640.
- [3] Osman M A, Srivastava D. Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes [J]. *Nanotechnology*, 2001, 21(1):21-24.
- [4] Henk W, Postma C H, Teepen T, *et al.* Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature [J]. *Science*, 2001, 293(5527):76-79.
- [5] Martel R, Schmidt T, Shea H R, *et al.* Single-and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(26):2447-2449.
- [6] YE Y, Ahn C C, Witham C, *et al.* Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(19):2307-2309.
- [7] Kong J, Franklin N R, Zhou C, *et al.* Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors [J]. *Science*, 2000, 287 (5453):622-625.
- [8] Sugie H, Tanemura M, Filip V, *et al.* Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(23):2578-2580.
- [9] Yang Guang, Cao Chonglong, Song Cuihua, *et al.* Simulation of electron energy distribution of n type Si emitter [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2008, 29(3):557-560.
- [10] Nilsson L, Groening O, Emmenegger C, *et al.* Scanning field emission from patterned carbon nanotube films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(10):2071-2073.
- [11] Shunjiro Fujii, Shin-ichi Honda, Hironobu Machida, *et al.* Efficient field emission from an individual aligned carbon nanotube bundle enhanced by edge effect [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(15):153108-153120.
- [12] Cheol J L, Jeunghee P. Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition [J]. *Carbon*, 2001, 39(12):1891-1896.
- [13] Küttel O m, Gröning O, Emmenegger C H, *et al.* Field emission from diamond, diamond-like and nanostructured

carbon films [J]. *Carbon*,1999, 37(5):745-752.
[14] Dong C K. Field emission based sensors using carbon nanotubes [D]. USA:Old Dominion University,2003.

Field Emission Characters of Patterned Carbon Nanotube Line Array Emitters Prepared by Thermal Chemical Vapor Deposition

CAO Lian-zhen^{1,2}, JIANG Hong¹, SONG Hang¹, LI Zhi-ming¹, ZHAO Hai-feng¹,
LV Wen-hui^{1,2}, LIU Xia^{1,2}, GUO Wan-guo^{1,2}, YAN Da-wei^{1,2}, SUN Xiao-juan¹, MIAO Guo-qing¹

(1. Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China, E-mail:jiangh@ciomp.ac.cn;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

Using standard photolithography, patterned carbon nanotube line arrays were fabricated on silicon substrates by thermal chemical vapor deposition. Scanning electron microscopy and Raman spectroscopy were used to characterize the structure of the carbon nanotubes. The carbon nanotubes were very uniform and about 50 nm in diameter and 2 μm in length. The Raman spectrum showed that the carbon nanotubes were multi-walled carbon nanotubes. Field emission characteristics of the samples were characterized. It was found that the non-patterned carbon nanotube films, 10 μm and 2 μm size carbon nanotube line arrays field emission characteristics were gradually improved with turn-on field of 3 V/ μm , 2.1 V/ μm , 1.7 V/ μm and emission current density at applied electric field 3.67 V/m were 2.57 mA/cm², 4.65 mA/cm², 7.87 mA/cm², respectively. The reasons may attribute to the field-screening effect and edge effect by analyzing the experimental results.

Key words: carbon nanotube; line array; thermal chemical vapor deposition; field emission characteristic

作者简介:曹连振(1980—)男,山东聊城人,博士研究生,目前主要从事热化学气相淀积的方法制备碳纳米管及场发射特性研究。