

碳纳米管场发射冷阴极的低温制备及场发射性能*

秦玉香[†] 胡 明 李海燕 张之圣 邹 强

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

摘要: 利用纳米银的低温熔接性和良好导电性,研究了以纳米银取代传统的有机粘结剂和导电银浆制备 CNTs 场发射冷阴极的新工艺.将 CNTs、纳米银、粘性松油醇和有机溶剂混合研磨后涂敷在镀 Cu 玻璃基片上,250 °C 烧结 30min 后,纳米银颗粒之间互相熔接,将周围的 CNTs 粘结成为整体膜,形成了表面平整、导电性和场发射性能良好的 CNTs 阴极.测量了不同纳米银掺入量的 CNTs 阴极的场发射性能,结果表明:当 CNTs : Ag 质量比率为 1 : 1 时,CNTs 阴极具有最好的场发射性能,阈值电场为 4.9V/ μm ,当电场强度为 5.7V/ μm 时,场发射电流密度为 41mA/ cm^2 .纳米银比例过大,烧结后 CNTs 被熔接的银膜覆盖,高电压时场发射电流明显下降,而纳米银掺入量太少则会导致 CNTs 阴极的附着力和导电性变差.

关键词: 碳纳米管; 纳米银; 场发射特性; 制备

PACC: 6148; 7970

中图分类号: O462.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)08-1417-05

1 引言

场发射显示器(FED)在平板显示领域具有广阔的市场和应用前景^[1].过去多用金属(Mo, W 等)、Si、金刚石等材料作为场发射阴极,近年来,碳纳米管(CNTs)的优良场发射特性引起人们极大的关注.由于具有很大的长径比和极小的尖端曲率半径,且化学稳定性好、机械强度高,使 CNTs 成为一种特别理想的场发射电子源^[2,3],其发射稳定性比金属更好^[4].用它作为阴极材料,不仅可以提高 FED 的性能,而且可望大大降低显示器的制造成本.目前,碳纳米管场发射阴极的制作主要有直接生长法^[5,6]和移植法^[7,8],前者虽然能获得利于场发射的定向 CNTs 薄膜阵列,但其工艺温度超过了玻璃基板的软化温度,不适宜大面积 CNTs 薄膜的制备,所以 CNTs 场发射冷阴极通常是通过添加有机粘结剂、导电银浆或利用金属粉熔融的方法来制备^[7-9].采用有机材料(例如环氧树脂)作为粘结剂具有电导率低、易老化、可靠性差等缺点,而且碳纳米管常常被包埋影响发射效率;采用导电银浆或金属粉熔融法制备 CNTs 阴极接触电阻较小,但却需要较高的烧结温度(>500 °C),易破坏 CNTs,亦不利于器件的集成,此外,由于银等金属颗粒的粒径在数十微米以上,影响冷阴极的表面均匀性,不利于像素点的控制.

由于粒径小于 100nm 的纳米银粉可以在低于 200 °C 的温度下熔融^[10],形成的银膜具有良好的导电性.本文以纳米银粉取代传统的有机粘结剂和导电银浆,低温制备了表面平整均匀的 CNTs 场发射阴极,并研究了其场发射性能.

2 实验

2.1 CNTs 冷阴极的制作

采用热化学气相沉积法(CVD)制备的多壁碳纳米管(MWNT)作为制备冷阴极的场发射材料,采用体积比为 1 : 1 的浓硫酸和硝酸的混合液纯化 MWNT 粗品,采用射频磁控溅射法在玻璃基片上溅射 300nm 厚的 Cu 膜作为阴极导电层,将镀 Cu 玻璃基片先后在丙酮和无水乙醇中各超声清洗 10min,烘干备用.

将纯化后的 CNTs 与纳米银粉(购自长城金银精炼厂,粒径 5 ~ 60nm)按照质量比 1 : 3,1 : 1,2 : 1 分别与适量无水乙醇混合,再加入少量十二烷基硫酸钠(0.4g/L),超声预分散 2h.分散后的悬浊液在红外干燥箱内烘烤至稠浆状,再与适量粘性松油醇、少量丙酮、正庚烷和正丁醇混合研磨,使 CNTs 分散均匀,形成具有一定粘度和流动性的 CNTs 浆料.利用松油醇的粘滞性,可控制浆料的流动性,以便于成膜;利用丙酮、无水乙醇、正庚烷和正丁醇的挥发性不同,在烧结过程中,有机溶剂梯度挥

*天津市自然科学基金资助项目(批准号:05 YFJ ZJ C00200)

[†]通信作者. Email: qyxtj@126.com

2005-11-03 收到,2006-03-24 定稿

发,可保证烧结成形后的 CNTs 冷阴极表面平整、不龟裂.最后,借助掩模,将 CNTs 浆料涂敷在洁净的镀 Cu 玻璃基板上,在 250 °C 下空气中烧结 30min,使有机溶剂挥发,纳米银颗粒熔融粘结,从而将 CNTs 牢固粘结在基板上.用扫描电子显微镜 (SEM JEOL JSM-6700F) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, TECNAI G2 F20) 对获得的 CNTs 阴极以及烧结前后的纳米银进行表征.

2.2 场发射性能测试

CNTs 冷阴极的电子场发射性能测试采用简单的二极管结构,测试示意图如图 1 所示.测试时系统真空度维持在 10^{-5} Pa 的水平,用一不锈钢片作为阳极,收集从 CNTs 阴极发射出的电子,平行的阴阳电极间用 $100\mu\text{m}$ 厚绝缘的云母片隔离.

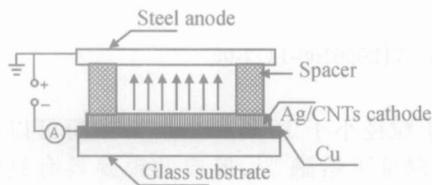


图 1 场发射测试系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup used for the measurement of emission

3 结果与讨论

3.1 纳米银的低温烧结

金属纳米微粒的热特征之一是其熔点随颗粒尺寸的减小而显著降低.例如,银块体材料的熔点高达 960.5°C ,而当颗粒尺寸降至 5nm 时,在低于 100°C 的温度下银微粒即开始熔融.利用纳米银作为导电材料和粘结剂与 CNTs 混合,低温烧结制备 CNTs 场发射冷阴极,不仅可以明显降低烧结温度,同时利用银的良好导电性,还可以使碳管上发射的电子源源不断地得到补充,具有稳定电流的作用.图 2(a) 和 (b) 分别为实验用纳米银粉在烧结前和经 250 °C 烧结 30min 后的 HRTEM 照片.从图中可以明显看出,烧结前,纳米银呈分散的颗粒状,粒径从几纳米到数十纳米不等;250 °C 烧结 30min 之后,纳米银颗粒表层部分熔融,颗粒之间发生熔接,形成连续的片状.图 2(c) 为根部包埋在熔接后的纳米银颗粒中的 CNTs 的照片,一方面 CNTs 通过熔接后的纳米银被牢牢固定住,另一方面,突出的 CNTs 作为发射尖端可参与场发射.

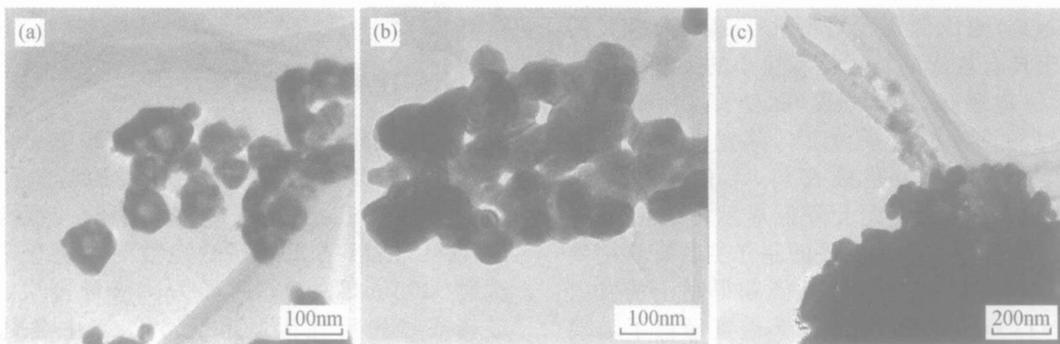


图 2 烧结前纳米银粉(a),烧结后纳米银粉(b)和 Ag/CNTs 发射体(c)的 HRTEM 照片

Fig. 2 HRTEM images (a) Ag nano-particles before sintered; (b) Ag nano-particles after sintered; (c) Sintered Ag/CNTs emitter

3.2 CNTs 冷阴极的场发射性能

碳纳米管作为电子发射体,发射电流随 CNTs 发射体的数目而增加,发射点密度与整体 CNTs 的密度相关. CNTs 密度大则发射电流大,但太高密度的 CNTs 由于彼此之间互相靠近,管与管之间的电磁屏蔽效应会减小场增强因子,使场发射能力受到抑制^[11]. 本文研究了 CNTs 与纳米银质量比分别为 1:3, 1:1 和 2:1 时 CNTs 阴极的场发射性能.

将 CNTs Ag 为 1:3, 1:1 和 2:1 的混合浆料分别在 250 °C 烧结 30min 后形成表面平整的阴

极,颜色由于其中纳米银的烧结而变浅. CNTs Ag 为 1:3 的浆料烧结后颜色为灰色,随纳米银掺入量的减少,烧结后阴极的表面颜色逐渐加深.刮擦实验表明,除 CNTs Ag 为 2:1 的样品外, CNTs 浆料与玻璃基板的附着力较强.图 3 为三种浆料烧结后形成的阴极表面的 SEM 照片,当纳米银掺入量较低时(图 3(c)),阴极表面 CNTs 密度很高,只有极少量的银颗粒零星分散在 CNTs 中间,纳米银的掺入量尚不足以分散和固定 CNTs;增大浆料中纳米银的含量,从图 3(b)可以看出,当 CNTs Ag 为 1:1 时,纳米银随机分散在 CNTs 之间,对 CNTs

的分散和固定作用明显增强;而过高的纳米银掺入量(图 3(a))会造成烧结后阴极膜面上大部分碳纳米管被彼此熔接的纳米银颗粒覆盖,这会影

CNTs 的场发射性能,后面的场发射实验也证实了这一点.

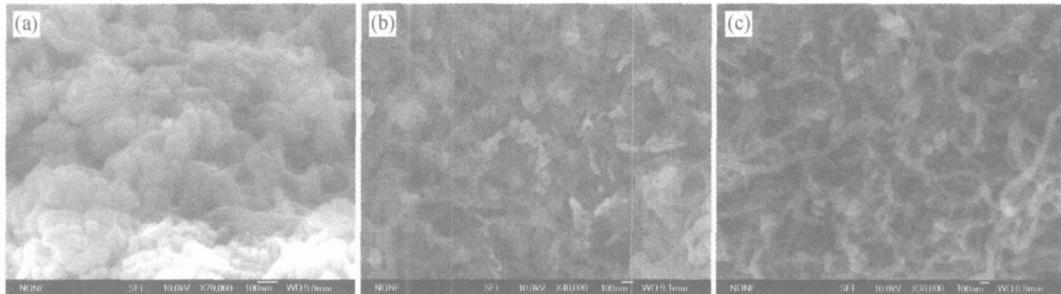


图 3 不同 CNTs:Ag 比率的 CNTs 冷阴极的 SEM 照片 (a) 1:3;(b) 1:1;(c) 2:1

Fig. 3 SEM images of CNTs cold cathode for different CNTs:Ag mass ratio (a) 1:3;(b) 1:1;(c) 2:1

图 4 为制备的三种 CNTs 冷阴极的场发射特性曲线.其中阴阳极之间间距为 100μm,有效发射面积为 2mm ×2mm.

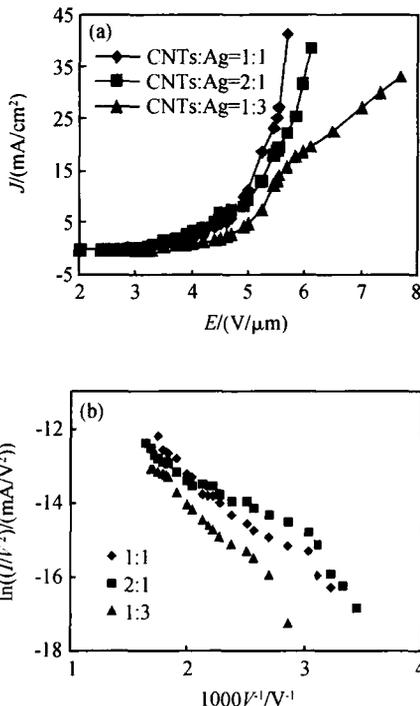


图 4 不同 CNTs 冷阴极场发射的 F-V 特性曲线(a)及对应的 F-N 曲线(b)

Fig.4 F-V characteristics (a) and the corresponding F-N plot (b) of different CNTs cold cathode

当 CNTs 为金属性时,其场发射特性可由金属的 Fowler-Nordheim 场发射模型来分析:

$$I = aV^2 \exp(-b \cdot 3/2 / V) \quad (1)$$

其中 I, V, \dots 分别表示发射电流,工作电压,功函数和场增强因子.对(1)式作对数处理:

$$\ln(I/V^2) = \ln a - b(1/V) \quad (2)$$

从(2)式可以看出, $\ln(I/V^2) \sim 1/V$.图 4(b)为场发射的 F-N 曲线,F-N 曲线近似呈线性表明测得的发射电流符合场致发射的特点.从图中还可以看出,三种样品的 F-N 曲线都出现低电压时的测量点偏离直线的现象,说明当场发射电流较小时,场发射电流不遵从直线关系.这是因为 CNTs 在微小电流情况下的场发射只发生于个别点,由于气体吸附、解吸等原因而不遵守 F-N 规律^[12,13].

对于 CNTs:Ag=1:1 的 CNTs 冷阴极,当外加电压为 310V(电场强度约为 3.1V/μm)时,开始出现发射电流,且电流随电压的升高而快速增大,场发射的阈值电场为 4.9V/μm,当电场强度为 5.7V/μm 时,场发射电流密度为 41mA/cm².由图 4(a)还可以看出,当浆料中纳米银的掺入量过大、CNTs 含量太少(CNTs:Ag=1:3)时,场发射性能变差,当电压达到 570V 以上时,场发射性能有很大下降.结合样品的 SEM 照片(图 3(a)),CNTs 冷阴极表面绝大部分面积被熔接的银膜覆盖,可能银颗粒取代 CNTs 参与了场发射,大部分电子是从银颗粒上发射出来的,从而使场发射性能下降^[14].减少浆料中纳米银的掺入量至 CNTs:Ag=2:1 时,CNTs 阴极的场发射性能亦变差,这与浆料中 CNTs 密度过大,电磁屏蔽效应强以及 CNTs 浆料与玻璃基板的附着力学差等因素有关.而较低的开启电场(约为 2.9V/μm)可能也是由于部分 CNTs 未被纳米银有效固定,阴极附着力差造成的,在电场作用下部分 CNTs 从阴极表面拔出,使两极间的净距离减小.因此,制备 CNTs 冷阴极时,CNTs 与纳米银的掺入量以 1:1 为宜.小的纳米银掺入量会导致烧结后银颗粒相互之间不能有效熔接,对 CNTs 的固定和分散效果差;而若纳米银掺入量过大,阴极表面的 CNTs

被熔接的 Ag 膜覆盖,可能会出现银颗粒参与场发射的情况,不利于场发射性能的提高.

对于 CNTs Ag = 1 1 和 2 1 的样品,场发射试验完毕后,均发现阳极板上有少量黑色粉末,说明制备的 CNTs 阴极中尚有部分 CNTs 未被纳米银固定,或被固定的 CNTs 与银层结合力较弱.这可能与 CNTs 和纳米银的团聚影响彼此的分散性以及 CNTs 与银层之间的弱界面结合有关,关于这一点,尚需进一步的实验改进.

4 结论

利用纳米银的低温熔接性和良好导电性,以纳米银作为导电材料和粘结剂,在低的烧结温度(250)下,制成了表面平整、导电性和场发射性能良好的 CNTs 冷阴极. HRTEM 表征结果显示,250 烧结 30min 可以使浆料中的纳米银颗粒彼此之间发生熔接,将分散其中的 CNTs 粘结起来成为整体膜.对不同纳米银掺入量的 CNTs 阴极的场发射性能的测试结果表明:当 CNTs Ag = 1 1 时,CNTs 阴极具有最好的场发射性能,其阈值电场为 4.9V/ μm ;当电场强度为 5.7V/ μm 时,场发射电流密度为 41mA/ cm^2 . 纳米银比例过大,烧结后阴极表面的 CNTs 被熔接的银膜覆盖,高电压时场发射电流明显下降;而纳米银掺入量太少则会导致 CNTs 阴极的附着力和导电性变差.

参考文献

- [1] Sarangi D, Arpaoui I, Bonard J M. Carbon nanotube growth on borosilicate glass for flat panel displays. *Physica B*, 2002, 323(1~4):165
- [2] Jonge N D, Lamy Y, Schoots K, et al. High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube. *Nature*, 2002, 420(28):393
- [3] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996, 381:678
- [4] Adessi Ch, Devel M. Theoretical study of field emission by single-wall carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2000, 62(20):R13314
- [5] Nilsson L, Groerling O, Emmenegger C. Scanning field emission from patterned carbon nanotube films. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(15):2071
- [6] Sohn J I, Lee S, Song Y H, et al. Large field emission current density from well-aligned carbon nanotube field emitter arrays. *Current Applied Physics*, 2001, 1(1):61
- [7] Lee N S, Chung D S, Han I T, et al. Application of carbon nanotubes to field emission displays. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(2):265
- [8] Wang Q H, Setlur A A, Lauerhaos J M, et al. A nanotube-based field-emission flat panel display. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(22):2912
- [9] Lou Chaogang, Zhang Xiaobing, Lei Wei, et al. New method to fabricate field-emission cathode of carbon nanotubes. *Appl Surf Sci*, 2005, 251(1~4):254
- [10] Liu Xiong, Tan Fubin, Wu Qingwei, et al. Thermal characterization of silver nanopowders. *Precious Metals*, 2000, 21(1):8 (in Chinese) [刘雄, 谭富彬, 吴庆伟, 等. 纳米银粉的热特征表征. *贵金属*, 2000, 21(1):8]
- [11] Bonard J M. Tuning the field emission properties of patterned carbon nanotube films. *Adv Mater*, 2001, 13(3):184
- [12] Kwo J L, Tsou C C, Yokoyama M, et al. Field emission characteristics of carbon nanotube emitters synthesized by arc discharge. *J Vac Sci Technol B*, 2001, 19(2):23
- [13] Zhang Zhaoxiang, Zhang Gengmin, Hou Shimin, et al. Field emission of carbon nanotube film. *Vacuum Science and Technology*, 2003, 23(1):27 (in Chinese) [张兆祥, 张耿民, 侯士敏, 等. 碳纳米管的薄膜场发射. *真空科学技术学报*, 2003, 23(1):27]
- [14] Wang Qikun, Zhu Changchun, Tian Changhui, et al. Study of thick film process for carbon nanotubes field emission cathode. *Chinese Journal of Electron Devices*, 2004, 27(4):543 (in Chinese) [王琪琨, 朱长纯, 田昌会, 等. 碳纳米管场发射阴极的厚膜工艺研究. *电子器件*, 2004, 27(4):543]

Preparation by a Low Temperature Method and the Field Emission Properties of Carbon Nanotube Cold Cathodes *

Qin Yuxiang[†], Hu Ming, Li Haiyan, Zhang Zhisheng, and Zou Qiang

(School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: We study a new preparation process for carbon nanotube (CNT) cold cathode, making use of the properties of low melting point and high conductivity. In this new process, the traditional organic binder or Ag paste is replaced with Ag nanoparticles. A mixture paste of CNT, Ag nanoparticles, and other organic solvents is spread on Cu-coated glass substrate. Through the melting and connecting of Ag nanoparticles after sintering for 30min at 250 °C, a flat CNT film with good field emission performance is obtained. Measurements reveal that the field emission properties are the best when CNT/Ag mass ratio is 1/1, with a threshold electric field of 4.9V/μm and an emission current density of 41mA/cm² at 5.7V/μm. Too many Ag nanoparticles in the mixed paste result in a noticeable decrease of the emission current at high voltages because of the coating CNT by the melting of Ag films. On the other hand, poor adhesion to the substrate and electric conductivity of the CNT cathode result when there are too few Ag nanoparticles.

Key words: carbon nanotubes; Ag nanoparticles; field emission; preparation

PACC: 6148; 7970

Article ID: 0253-4177(2006)08-1417-05

* Project supported by the Natural Science Foundation of Tianjin (No. 05 YJ ZJ C00200)

[†] Corresponding author. Email: qyxtj@126.com

Received 3 November 2005, revised manuscript received 24 March 2006

©2006 Chinese Institute of Electronics