

# 碳纳米管的场发射特性\*

陈绍凤<sup>1</sup> 夏善红<sup>1</sup> 宋青林<sup>1</sup> 胡平安<sup>2</sup> 刘云圻<sup>2</sup> 朱道本<sup>2</sup>

(1 中国科学院电子学研究所 传感技术国家重点实验室, 北京 100080)

(2 中国科学院化学研究所 分子科学中心, 北京 100080)

**摘要:** 研究了碳纳米管的场致发射特性, 实验证明碳纳米管作为场发射阴极材料具有优越性. 通过对碳纳米管进行温度处理, 得到了与基片附着力强的碳纳米管; 测试了场发射特性, 发现碳纳米管其开启电压较低(30V).

**关键词:** 碳纳米管; 场致发射; 一致性

**PACC:** 6148; 0730G

**中图分类号:** O462.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2003)S0-0166-04

## 1 引言

碳纳米管是一种由石墨层卷绕而成的中空管状结构的纳米材料<sup>[1]</sup>. 根据碳纳米管的石墨片层数, 可分为单壁和多壁管. 多壁管由几个到几十个同轴单壁管组成, 管径从不足 1 纳米到几十纳米, 管长可达几十微米甚至几毫米. 碳纳米管有很高的机械强度, 其杨氏模量可达 1.28TPa, 是钢的 100 倍, 而重量只有钢的 1/6; 它有着很好的热稳定性, 在真空状态下可以在 2800℃ 下保持稳定<sup>[2]</sup>; 它的导热性能是金刚石的 2 倍; 同时, 碳纳米管的石墨层结构又使它具有很好的导电性能<sup>[3]</sup>. 碳纳米管的这些优异性能, 加上其具有纳米尺度(管径、壁厚为纳米级)和常规尺度(管长为微米或毫米级)之间的一维结构, 使得其应用前景非常广阔. 目前, 碳纳米管应用研究的热点是在电子学领域, 如通过控制生产工艺, 使碳纳米管中缺陷集中于碳纳米管中部, 制成纳米电子开关和纳米晶体管, 其大小为现有晶体管的 1/500, 从而使摩尔定律在未来 20~30 年内还可以应用<sup>[4]</sup>; 利用碳纳米管直径小、强度高、耐高温、导电好的特性, 将其用于场发射器件, 可以在降低功耗的同时大幅度提高发射电流和使用寿命, 制成超大规模、低功耗、长寿

命的平板显示器.

由于碳纳米管具有非常高的强度和极高的熔点, 且耐强酸强碱, 600℃ 以下基本不氧化且无毒. 碳纳米管以优良的力学性能、独特的电学特性、良好的化学稳定性和自身的特殊结构使其在科研工作和应用开发上引起人们的特别关注.

碳纳米管小的曲率半径适宜“尖端放电”, 有优良的场发射特性, 可以制作平板显示器件的冷阴极(电子枪), 发射电压低、发射电流密度大、性能稳定、体积小、重量轻; 还具有特别优越的机械性能, 有极高的杨氏模量、强度高、韧性好, 其刚性极限和弹性极限均很高.

## 2 制备方法和处理条件

碳纳米管制备方法有: CVD 法(即化学气相沉积法)、激光烧蚀法、电弧法、热解法、电化学法、自组装、溅射法、碳纳米模板法等.

目前, 经常采用的碳纳米管制备方法有三种<sup>[5]</sup>: 石墨电弧法、激光热解法及 CVD 法. 本文采用 CVD 法制备出结构规整、高度取向的碳纳米管阵列. 通过原料气体的化学反应而沉积形成的碳纳米管, 其反应温度比热解法低, 一般在 800~1000℃ 之间. 催化剂、气氛压强和反应温度决定碳纳米管的生长情况; 催

\* 国家自然科学基金(批准号: 60172001)和国防预研基金资助项目

陈绍凤 女, 1947 年出生, 高级工程师, 从事电真空和微传感技术研究.

化剂的种类和形态结构影响碳纳米管的生长状态。由于碳纳米管在平板显示、真空荧光光源、真空荧光显示等真空微电子场发射中使用的需要,作者对于制备取向一致、大小一致的碳纳米管非常感兴趣。在  $n$  型单晶硅片上生长氧化硅氮化硅作为绝缘层,开出窗口,在窗口中生长碳纳米管;碳纳米管生长采用铁、钴、镍的薄膜做催化剂,反应温度为  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,载气(氢气)流量为  $40\text{ mL/min}$ ,生长时间较短,该方法得到的碳纳米管的直径小、长度短,结构均匀(其高度和直径大小比较一致);催化剂与基底的附着力和扩散系数将影响碳纳米管在基片的牢固度,影响碳纳米管在场发射方面广泛的应用。

由于碳纳米管具有分子筛一样的吸附性质,能吸附较多的气体,又由于场发射要求较高的真空度,因此在实验前,碳纳米管必须要经过去气处理,以保证场发射的稳定性能。在作者的实验系统中,对于未经过烘烤的碳纳米管,真空度一般只有  $0.067\text{ Pa}$ ,由于电子发射造成气体电离,其真空度将造成进一步的下降,不能达到场致发射的条件。碳纳米管的除气方法是:在  $0.067\text{ Pa}$  真空中  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烘烤  $4\text{ h}$  或在通氮气保护下经过  $1050$ 、 $800$ 、 $600$ 、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  各种不同的温度处理  $4\text{ h}$ 。

### 3 实验结果

图 1 是在硅尖阵列上生长的碳纳米管的 SEM 照片,图 2 是其局部放大图,图 3 是碳纳米管场发射  $I$ - $V$  曲线。

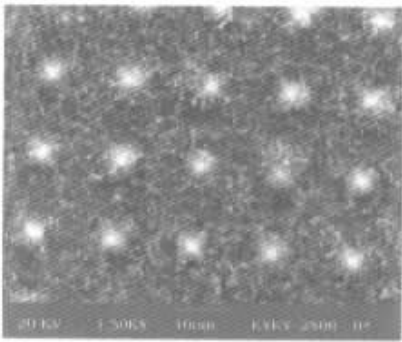


图 1 在硅尖阵列上生长碳纳米管

Fig. 1 Grow carbon nanotube over the silicon array

实验中,作者发现经过  $1050$ 、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  处理后的碳纳米管已经从基片上脱落;经过  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  处理后的碳

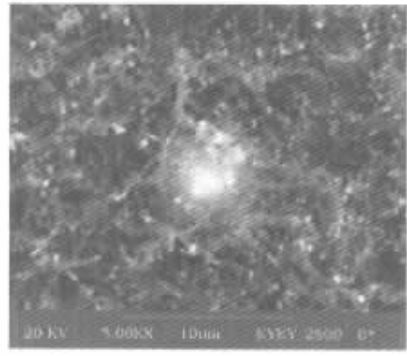


图 2 局部放大硅尖阵列上碳纳米管

Fig. 2 Partly magnified carbon nanotube over the silicon array

纳米管体积缩小;经过  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  处理后的碳纳米管体积变化很小。说明 CVD 法制备的碳纳米管,在氮气或其它惰性气体的保护下,烘烤温度不宜过高,否则破坏了碳纳米管的结构,所以在高纯氮气保护中其烘烤温度以  $400\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  为宜。或者在真空中进行高温( $600\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ )烘烤,真空中烘烤温度最低不能低于  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。碳纳米管经过烘烤后,系统的真空度可以达到  $0.067\text{ Pa}$ 。阳极、阴极之间距离为  $20\sim$

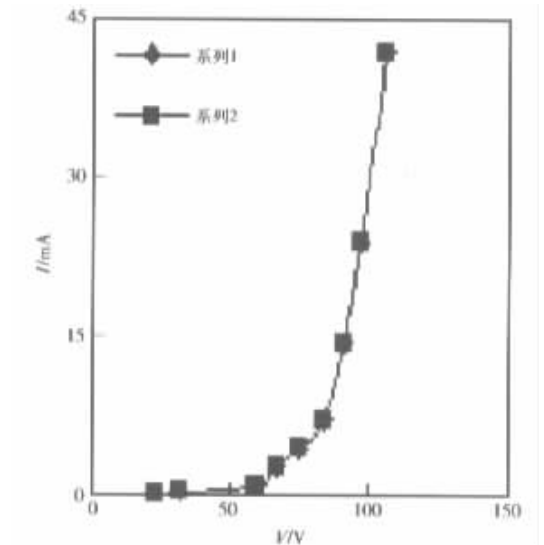


图 3 碳纳米管场发射  $I$ - $V$  曲线

Fig. 3 Curve of voltage versus current for carbon nanotube filed emission

$30\mu\text{m}$ ;工作温度为  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在阴极和阳极间施加电压后,阴极表面形成电场,导致碳纳米管的电子发射。实验用的阴极面积为  $1\text{ mm}^2$ ,开启电压为  $30\text{ V}$  时,其

发射电流为 0.01mA,当电场加到 95V 时,发射电流达到 25mA,继续改变电场强度 106V 时,发射电流可达到 100mA 以上.

当采用溅射镍铬合金后,碳纳米管的发射特性有进一步的提高,尤其在碳纳米管大小和长短一致性方面得到较大的改善(可以缩小阴阳极之间的距离,增强发射电流),提高了单壁碳纳米管的数量,改善了碳纳米管的垂直度,增强了碳纳米管、催化剂与基片的附着性.

作为平板显示器使用的碳纳米管场发射阴极,其条件是比较苛刻的,首先要求碳纳米管一致性好(碳纳米管为单壁的,长短一致),还要求碳纳米管与基片结合牢固.使用金属薄膜作催化剂可以增加基片与碳纳米管之间的附着力,提高碳纳米管与基片的牢固度和提高碳纳米管的一致性.作者首先清洗处理基片——n 型硅片,使硅片有一个清洁新鲜的表面,然后制备绝缘层(氧化硅和氮化硅).为了测试和使用方便在绝缘层处蒸金(利用碳纳米管在金表面比较难生长的特性);然后开出窗口,生长碳纳米管,采取两种方法:(1)直接生长碳纳米管;(2)由于镍带有磁性有利于碳纳米管垂直生长,可在硅片表面溅射镍或镍铬合金,然后生长碳纳米管.

## 4 讨论

目前,生长碳纳米管还需要解决纳米催化剂设计、纳米粉体处理过程能量、物质运输(反应器移热、反应物流入及移出、流体接触方式、产物移出方式等)及反应器流型(固定床、稀相反应器、移动床、流化床等)等问题.

要获得碳纳米管稳定的场发射特性,首先要排除碳纳米管吸附的气体(因为碳纳米管象一种分子筛一样储存了大量的气体,当加上电场时,气体将被

电离,由于碳纳米管内存在残留气体不纯将影响电场的发射).在真空中进行 350~500℃ 烘烤,然后在高真空( $6.7 \times 10^{-3}$ Pa 以上)中再施加电场.当烘烤温度低于 350℃,真空度很难达到高真空( $6.7 \times 10^{-3}$ Pa 以上),发射特性一般都不稳定.

从测试曲线(图 3)中可以看到碳纳米管的特性,由于图 1 中的碳纳米管为多壁的,其大小不一样,长短不一致影响了场致发射电流,其阴阳极间距为 20~30 $\mu$ m.作者认为:降低生长温度、缩短生长时间、改善基底材料将有助于改善碳纳米管的场发射性能,在真空中进行 350~500℃ 以上的烘烤,将有助于碳纳米管的场发射性能的测试,可以提高碳纳米管的场发射的重复性和稳定性,可以提高碳纳米管的灵敏度,其有关的实验还在进行中.

## 参考文献

- [1] Wei Fei, Liu Tang, Luo Guohua, et al. Study trend of carbon nanotube and its mass production. *Micronanoelectronic Technology*, 2002, 6: 1 [魏飞, 刘唐, 罗国华, 等. 碳纳米管及其批量制备研究进展. *微纳电子技术*, 2002, 6: 1]
- [2] Thostenson E T, Ren Z F, Chou T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, 2001, 61: 1899
- [3] Wang Z L, Poncharal P, De Heer W A. Nanotubes, nanoscience, and nanotechnology. *Materials Science and Engineering C*, 2001, 15: 1
- [4] Collins P C, Arnold M S. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. *Avouris P Science*, 2001, 27(4): 706
- [5] Han Hongmei, Wang Taihong. Fabrication, characterization and application of nanowire and nanotube. *Micronanoelectronic Technology*, 2002, 39(5): 1 [韩红梅, 王太宏. 纳米线、纳米管的制备、表征及其应用. *微纳电子技术*, 2002, 39(5): 1]

## Properties of Carbon Nanotube Field Emission\*

Chen Shaofeng<sup>1</sup>, Xia Shanhong<sup>1</sup>, Song Qinglin<sup>1</sup>, Hu Ping'an<sup>2</sup>, Liu Yunqi<sup>2</sup> and Zhu Daoben<sup>2</sup>

(1 *State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

(2 *Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

**Abstract:** Carbon nanotube has its advantages as a cathode material for field emission. Good adhesion between the carbon nanotubes and the substrate is obtained by thermal treatment. Testing curves are obtained by measuring the properties of field emission. In addition, the experimental results are analysed, and methods for improving uniformity of the carbon nanotubes are reported.

**Key words:** carbon nanotube; field emission; cohesion

**PACC:** 6148; 0730G;

**Article ID:** 0253-4177(2003)S0-0166-04

---

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 60172001), and Advanced Research Foundation for National Defence of China

Chen Shaofeng female, was born in 1947, senior engineer. She is engaged in the research on the electric vacuum and micro-transducer technology.

Received 16 September 2002, revised manuscript received 23 October 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics