

碳纳米管阵列的气相沉积制备及场发射特性*

张琦锋 于洁 宋教花 张耿民 张兆祥 薛增泉 吴锦雷

(北京大学电子学系, 北京 100871)

摘要 运用酞菁铁热解法气相沉积制备了碳纳米管阵列. 所得碳纳米管呈多壁结构. 单根碳纳米管的平均直径约为 25 nm, 长度约 4 ~ 5 μm , 且具有很好的准直性. 研究了碳纳米管阵列的平面场发射特性, 相应的开启电压和阈值电压分别为 1.28 和 2.3 $\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, 表明碳纳米管具有很强的场发射能力. 利用场发射显微镜观察了碳纳米管阵列的场发射像, 发现碳纳米管阵列的场发射主要集中在样品薄膜的边缘部位. 这是由于碳纳米管密度过大而产生的屏蔽效应所致.

关键词: 碳纳米管, 气相沉积, 场发射, 屏蔽效应

中图分类号: TB383, O454

碳纳米管是一种理想的场发射体, 可被用于构造场致电子发射器件. 按照场发射体结构的不同, 可以将碳纳米管的场发射区分为平面场发射^[1-6]和针尖场发射^[9-11]两种. 碳纳米管及其阵列的制备是对碳纳米管平面场发射特性进行研究的基础. 传统的碳纳米管制备方法主要有电弧放电法^[12-14]、激光蒸发法^[15-17]和催化热解法^[18-21]等三种. 碳纳米管阵列制备技术主要是在催化热解法制备碳纳米管的基础上发展起来的, 其中较为典型的有模板法^[22]、 NH_3 辅助生长法^[23-24]和有机金属化合物催化热解法^[25-26]等几种.

本文运用酞菁铁热解法气相沉积制备了碳纳米管阵列, 对所得碳纳米管样品的形貌、结构和成分进行了表征, 并利用场发射显微镜 (FEM) 研究了所得碳纳米管阵列的平面场发射特性.

1 样品制备与表征

1.1 碳纳米管阵列的气相沉积制备

利用金属有机化合物酞菁铁 (phthalocyanine, FePc , $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{FeN}_8$) 热解法制备碳纳米管阵列的基本原理是: 使酞菁铁在气相沉积体系中约 750 $^\circ\text{C}$ 的温区范围内升华, 并在气流的作用下扩散至设定温度为 900 $^\circ\text{C}$ 的中心温区后热解出碳原子和铁原子; 热解产生的 C 沉积在处于该温区范围的硅片表面, 进而在 Fe 粒子的催化作用下生成碳纳米管阵列.

图 1 为基于酞菁铁热解法制备碳纳米管阵列的气相沉积体系结构示意图, 由气源、温度可控的管式高温电炉 (控温精度: ± 5 $^\circ\text{C}$) 和真空泵 (真空度优于 1×10^{-3} Pa) 等三部分组成. 所用工艺流程如后:

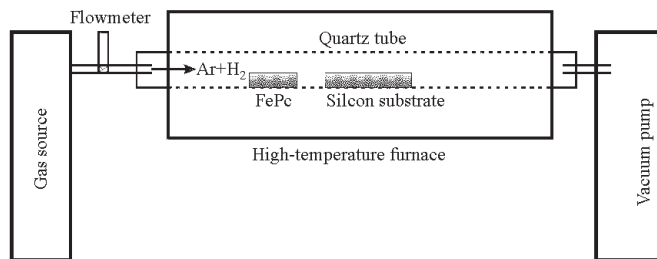


图 1 用于制备碳纳米管阵列的气相沉积体系结构示意图

Fig. 1 Diagram of vapor-phase deposition system for synthesizing the aligned carbon nanotubes

2003-08-20 收到初稿, 2003-12-19 收到修改稿. 联系人: 吴锦雷 (E-mail: jlwu@pku.edu.cn; Tel: 010-62761333). * 国家重点基础研究发展规划 973 项目 (2001CB610503), 国家自然科学基金 (50202002, 60171025, 60231010), 北京市自然科学基金 (4032012) 和教育部博士点基金 (200200011003) 资助项目

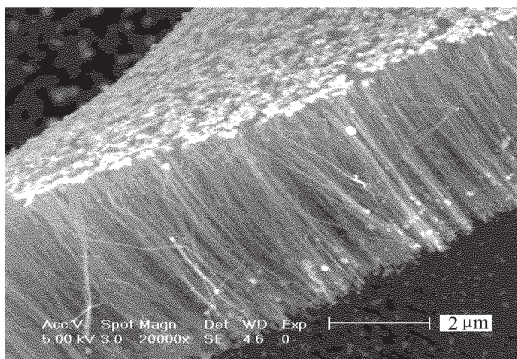


图2 碳纳米管阵列的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of aligned carbon nanotubes

(1) 将盛有 0.1 g 酞菁铁粉末的石英舟放入管式高温电炉中位于气流上游约 750 °C 温区处, 并将经超声清洗过的硅片放置在管式电炉的中心温区处用于取样;

(2) 首先将生长腔室抽真空至 ~0.3 Pa, 然后向腔室中通入体积比为 1:1 的 Ar 和 H₂ 混合气体, 气体流速为 40 mL·min⁻¹, 并调节出气端阀门使腔内压强维持在 ~8 × 10⁴ Pa;

(3) 以 20 °C·min⁻¹ 的速率, 使腔内中心温区处的温度升至 900 °C, 并保温 30 min;

(4) 保温结束后, 自然降温至 600 °C 时关闭气源, 并使腔室维持在真空状态下继续降温; 至室温后将腔室暴露大气, 取出样品。

所得样品呈现深黑色, 随衬底所在位置对中心温区的偏离, 样品颜色略微变浅。

在上述制备过程中, 由于生长腔室中温度呈高斯分布, 当衬底所在温区 (即中心温区) 的温度达到 900 °C 时, 酞菁铁粉末所在位置的温区亦达到其升华温度 750 °C. 酞菁铁蒸气随气流向中心温区输运, 至高温区后在 H₂ 的催化作用下迅速热解出 C 和 Fe. 也就是说, 在酞菁铁热解法制备碳纳米管阵列的过程中, 酞菁铁既提供了碳源又提供了碳纳米管生长过程中所必需的金属催化剂粒子. 反应过程中, 在载气中掺入 H₂ 起到了两方面的作用, 其一是加速了酞菁铁的热解, 其二是有助于二价铁离子发生还原反应产生出铁原子。

1.2 样品表征及分析

运用场发射扫描电子显微镜 (SEM)、高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM) 及电子能量散射谱 (EDX) 和拉曼 (Raman) 光谱等表面分析手段, 我们对酞菁铁热解法制备的碳纳米管进行了形貌、结构及成份

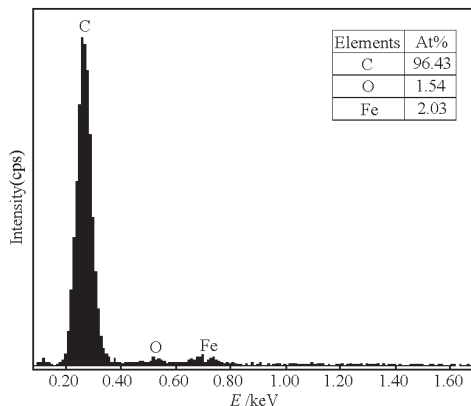


图3 碳纳米管样品的 EDX 谱

Fig. 3 EDX spectrum of carbon nanotubes

表征。

图 2 为生长在硅衬底表面的碳纳米管样品的 SEM 形貌像。可以看到, 碳纳米管在衬底表面以很高的密度阵列生长, 单根碳管的长度约 4~5 μm 且具有很好的准直性, 催化剂粒子主要分布在碳纳米管的顶部。图 3 为对图 2 所示碳纳米管束侧壁中部进行点扫描所得的 EDX 谱, 表明酞菁铁热解法制备的碳纳米管的主要成分为 C, 也含有极少量的 Fe 和 O 元素, 三者的原子比约为 96:2:2。图 4 为一簇碳纳米管样品的 TEM 像, 插图为单根碳纳米管的 TEM 像, 显示纳米管的直径约为 25 nm。图 5 为碳纳米管样品的 HR-TEM 形貌像, 可以清楚地看到, 所得碳纳米管为多壁管, 层间距约为 0.34 nm, 与石墨的层间距 (0.34 nm) 相当。

拉曼光谱是研究碳纳米管结构特征的一个重要手段。通过对比碳纳米管与高定向石墨拉曼光谱的异同及碳纳米管拉曼光谱中 G 模和 D 模强度的相对大小, 可以定性判断出碳纳米管结构的完

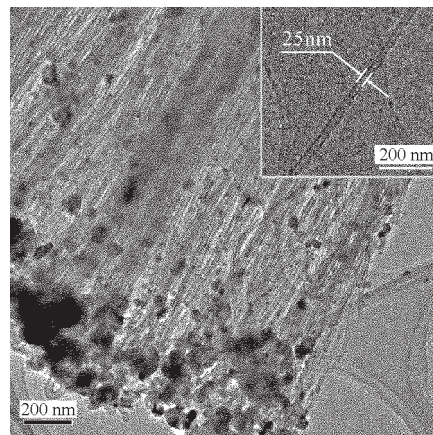


图4 碳纳米管样品的 TEM 像

Fig. 4 TEM image of carbon nanotubes

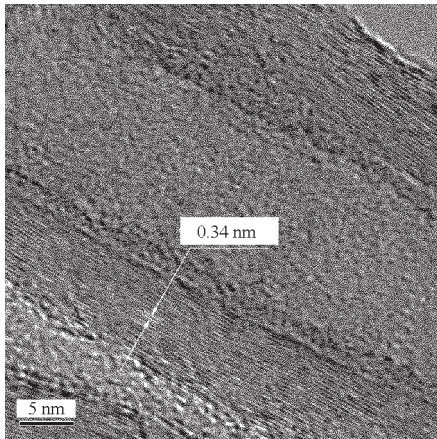


图5 碳纳米管样品的 HR-TEM 像

Fig. 5 HR-TEM image of carbon nanotubes

善程度. 图6为利用拉曼光谱对酞菁铁热解法制备的多壁碳纳米管的表征. 可以看到, 在波数为 1282 cm^{-1} 处存在有一个明显的 D 模谱峰且其强度稍大于位于波数为 1592 cm^{-1} 处的 G 模谱峰强度, 说明我们所制备的碳纳米管中存在有一定量的缺陷或杂质(以无定形碳为主). 缺陷的出现与制备过程中所采用的温度较低有关, 通过适当提高碳纳米管的生长温度, 可以在一定程度上减小碳纳米管中缺陷的含量.

2 实验结果及讨论

2.1 碳纳米管阵列的平面场发射特性

碳纳米管阵列生长在 p 型硅衬底表面, 被测样品大小为 $5.5\text{ mm} \times 5.8\text{ mm}$. 测试手段为超高真空平面场发射显微镜(FEM), 样品表面到阳极间的距离为 0.8 mm , 背景压强在 10^{-7} Pa 量级, 为实现表面气体脱附所使用的热处理温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$. 测试结

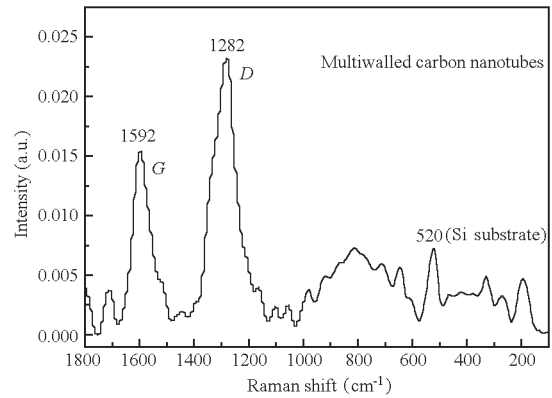


图6 酞菁铁热解法制备的多壁碳纳米管的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectrum of multiwall carbon nanotubes synthesized by the method of iron phthalocyanine pyrolysis

果如图7.

开启电压和阈值电压是评估材料场发射性能的两个重要指标^[2, 5, 27]. 从图7(a)所示的碳纳米管平面场发射的 $I-E$ 特性曲线, 可以直接得到该被测样品场发射的开启电压值为 $1.28\text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. 这个值不仅低于一般金刚石薄膜和非晶碳薄膜场发射的开启电压值, 而且也较 Bonard 等^[3]和 Xu 等^[5]报导的碳纳米管薄膜场发射的 2.6 和 $4.8\text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ 的开启电压值要低很多. 至于被测样品场发射的阈值电压, 受到实验过程中所使用的高压电源输出功率的限制, 未能直接测量到, 但是仍可从图7(a)所示的 $I-E$ 特性曲线出发, 采用外推法获知该被测样品场发射的阈值电压约为 $2.3\text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. 该值同样低于 Bonard 等和 Xu 等报导的碳纳米管薄膜场发射的 4.6 和 $6.5\text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ 的阈值电压值. 由此可知, 运用酞菁铁热解法制备的多壁碳纳米管阵列具有相当强的场发射能力, 对于构造具有实际应用

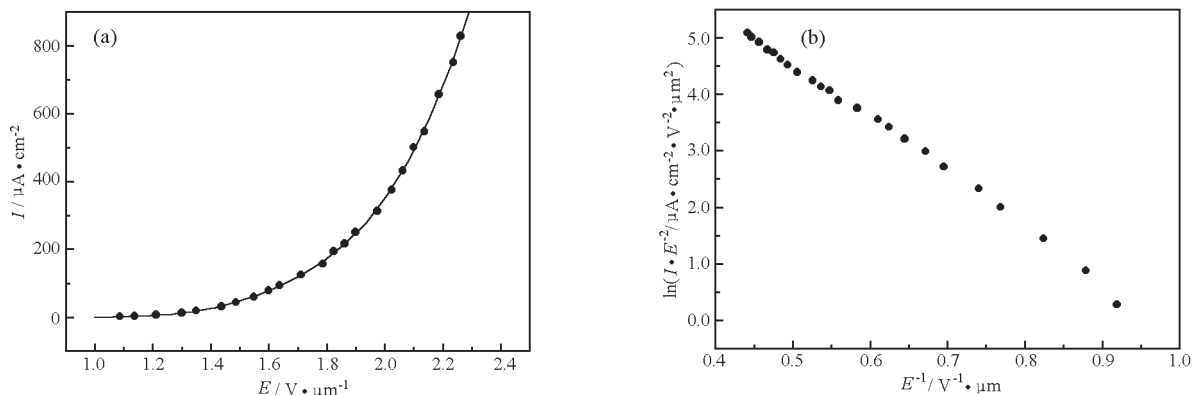


图7 多壁碳纳米管阵列的平面场发射特性

Fig. 7 Planar field emission properties of the aligned multiwall carbon nanotubes

(a) $I-E$ curve; (b) Fowler-Nordheim curve; E : Intensity of electric field applied on the surface of sample; I : Field emission current density

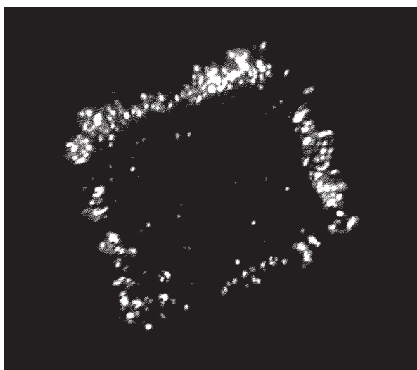


图8 多壁碳纳米管阵列的场发射像

Fig. 8 Field emission image of the aligned multiwall carbon nanotubes

价值的碳纳米管场发射器件具有重要意义。另外，我们对相同工艺条件下制备的碳纳米管阵列的场发射特性进行了反复测量，发现实验结果具有很好的重复性。

2.2 屏蔽效应对碳纳米管阵列平面场发射特性的影响

当薄膜场发射单元的密度增加到一定程度时，场发射单元尖端的局域电场会被削弱，导致薄膜整体发射性能的降低，此即薄膜场发射过程中的屏蔽效应。利用平面场发射显微镜，我们可以直接观察场发射电子在荧光屏上的成像，这就为我们研究屏蔽效应对薄膜场发射特性的影响提供了有效手段。

图8为碳纳米管阵列的场发射像。可以看到，虽然碳纳米管阵列在硅衬底表面均匀生长，但其场发射却主要集中在样品薄膜的边缘部位，这正是由于碳纳米管密度过大而产生的屏蔽效应所致。另外，分布在碳纳米管顶部的催化剂粒子具有明显大于碳纳米管直径的尺寸特征。这一方面不利于在场发射单元尖端形成较强的局域电场，另一方面也使得场发射单元尖端距离更为靠近，加剧了屏蔽效应对薄膜场发射的影响。结合上文中有关碳纳米管薄膜在场发射过程中表现出较低的开启电压和阈值电压的实验结果，我们可以看到：在仅仅由位于阵列边缘的碳纳米管参与场发射的情况下，样品薄膜就足以支取相当可观的场发射电流。这就进一步证实了碳纳米管具有非常强的场发射能力。然而，作为平面场发射器件，这种非均匀分布的场发射无法实现电压对荧光屏亮度的线性调节和均匀控制。因此，在碳纳米管阵列的场发射特性研究过程中，如何避免屏蔽效应的出现并得到最大的场发射电流密度是一个必须考虑和尚待解决的问题。

3 结论

(1)利用酞菁铁的热解特性可以制备得到在衬底表面整齐排列的多壁碳纳米管阵列，其中单根碳纳米管的直径约为25 nm，长度达4~5 μm。

(2)催化热解法制备的碳纳米管由于生长温度较低，所得样品中存在有一定量的缺陷结构和无定形碳为主的杂质成分。

(3)所得碳纳米管阵列具有很强的场发射能力，其开启电压仅为 $1.28 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ，阈值电压为 $2.3 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ，均低于文献报导的结果。然而，受到碳纳米管密度过大而引起的屏蔽效应的影响，碳纳米管阵列的场发射主要集中在样品薄膜的边缘部位。

References

- Deheer, W. A.; Chatelain, A.; Ugarte, D. *Science*, **1995**, *270*: 1179
- Kuttel, O. M.; Groning, O.; Emmenegger, C.; Schlapbach, L. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *73*(15): 2113
- Bonard, J. M.; Maier, F.; Stockli, T.; Chatelain, A.; de Heer, W. A.; Salvétat, J. P.; Forro, L. *Ultramicroscopy*, **1998**, *73*(1-4): 7
- Fan, S. S.; Chapline, M. G.; Franklin, N. R.; Tomblor, T. W.; Cassell, A. M.; Dai, H. J. *Science*, **1999**, *283*: 512
- Xu, X. P.; Brandes, G. R. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74*(17): 2549
- Murakami, H.; Hirakawa, M.; Tanaka, C.; Yamakawa, H. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *76*(13): 1776
- Nilsson, L.; Groning, O.; Emmenegger, C.; Kuttel, O.; Schaller, E.; Schlapbach, L.; Kind, H.; Bonard, J. M.; Kern, K. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *76*(15): 2071
- Choi, W. B.; Jin, Y. W.; Kim, H. Y.; Lee, S. J.; Yun, M. J.; Kang, J. H.; Choi, Y. S.; Park, N. S.; Lee, N. S.; Kim, J. M. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*(11): 1547
- Matsumoto, K.; Kinoshita, S.; Gotoh, Y.; Uchiyama, T.; Manalis, S.; Quate, C. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*(4): 539
- Saito, Y.; Hamaguchi, K.; Hata, K.; Tohji, K.; Kasuya, A.; Nishina, Y.; Uchida, K.; Tasaka, Y.; Ikazaki, F.; Yumura, M. *Ultramicroscopy*, **1998**, *73*(1-4): 1
- Liu, W. M.; Hou, S. M.; Zhang, Z. X.; Zhang, G. M.; Gu, Z. N.; Luo, J.; Zhao, X. Y.; Xue, Z. Q. *Ultramicroscopy*, **2003**, *94*(3-4): 175
- Iijima, S. *Nature*, **1991**, *354*: 56
- Shi, Z. J.; Lian, Y. F.; Zhou, X. H.; Gu, Z. N.; Zhang, Y. G.; Iijima, S.; Zhou, L. X.; Yue, K. T.; Zhang, S. L. *Carbon*, **1999**, *37*(9): 1449
- Takizawa, M.; Bandow, S.; Yudasaka, M.; Ando, Y.; Shimoyama, H.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *326*(3-4): 351

- 15 Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H. J.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C. H.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colber, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E. *Science*, **1996**, **273**: 483
- 16 Maser, W. K.; Munoz, E.; Benito, A. M.; Martinez, M. T.; de al Fuente, G. F.; Maniette, Y.; Anglaret, E.; Sauvajol, J. L. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **292**(4-6): 587
- 17 Kokai, F.; Takahashi, K.; Yudasaka, M.; Yamada, R.; Ichihashi, T.; Iijima, S. *J. Phys. Chem.*, **1999**, **B103**(21): 4346
- 18 Li, W. Z.; Xie, S. S.; Qian, L. X.; Chang, B. H.; Zou, B. S.; Zhou, W. Y.; Zhao, R. A.; Wang, G. *Science*, **1996**, **274**: 1701
- 19 Colomer, J. F.; Stephan, C.; Lefrant, S.; van Tendeloo, G.; Willems, I.; Konya, Z.; Fonseca, A.; Laurent, C.; Nagy, J. B. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **317**(1-2): 83
- 20 Rao, C. N. R.; Sen, R.; Satishkumar, B. C.; Govindaraj, A. *Chem. Commun.*, **1998**, (15): 1525
- 21 Yudasaka, M.; Kikuchi, R.; Ohki, Y.; Yoshimura, S. *Carbon*, **1997**, **35**(2): 195
- 22 Li, J.; Papadopoulos, C.; Xu, J. M. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **75**(3): 367
- 23 Lee, C. J.; Son, K. H.; Park, J.; Yoo, J. E.; Hun, Y.; Lee, J. Y. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **338**(2-3): 113
- 24 Choi, Y. C.; Kim, D. W.; Lee, T. J.; Lee, C. J.; Lee, Y. H. *Synthetic Metals*, **2001**, **117**(1-3): 81
- 25 Jung, M.; Eum, K. Y.; Baik, Y. J.; Lee, K. R.; Shin, J. K.; Kim, S. T. *Thin Solid Films*, **2001**, **398**: 150
- 26 Li, D. C.; Dai, L. M.; Huang, S. M.; Mau, A. W. H.; Wang, Z. L. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **316**(5-6): 349
- 27 Zhu, W.; Kochanski, G. P.; Jin, S.; Seibles, L. J. *Vac. Sci. Technol.*, **1996**, **B14**(3): 2011

Fabrication of Aligned Carbon Nanotubes by a Vapor-phase Deposition Technique and Their Field Emission Properties*

Zhang Qi-Feng Yu Jie Song Jiao-Hua Zhang Geng-Min Zhang Zhao-Xiang
Xue Zeng-Quan Wu Jin-Lei

(Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Well-aligned carbon nanotubes with multiwall structure were fabricated by using a vapor-phase deposition technique based on the pyrolysis of iron phthalocyanine. The average diameter of single nanotube is about 25 nm, and the length of each is from 4 to 5 μm . The result of measure on the planar field emission of the aligned carbon nanotubes shows a very powerful ability of as-synthesized carbon nanotubes in the field emission with a turn-on voltage of $1.28 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ and a threshold voltage of $2.3 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. The field emission image of the aligned carbon nanotubes was also observed through using a field emission microscope, and it was found that the field emission of the carbon nanotubes was mainly centered on the edge of the thin film sample, which was attributed to the screening effect caused by the overlarge density of the carbon nanotubes.

Keywords: Carbon nanotube, Vapor-phase deposition, Field emission, Screening effect

Received: August 20, 2003; Revised: December 19, 2003. Correspondent: Wu Jin-Lei (E-mail: jlwu@pku.edu.cn; Tel: 010-62761333).

*The Project Partially Supported by the MOST of China (2001CB610503), the NSFC(50202002, 60171025, 60231010), the Natural Science Foundation of Beijing (4032012), and the Doctoral Program Foundation of the Ministry of Education of China (20020001003)