

电泳淀积图形化碳纳米管场发射阴极 及其场发射特性研究

吕文辉^{1,2} 宋航^{1*} 金亿鑫¹ 赵辉^{1,2} 赵海峰¹ 李志明¹ 蒋红¹ 缪国庆¹ 刘乃康¹
(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 长春 130033; 2. 中国科学院研究生院 北京 100039)

Electrophoretic Deposition and Field Emission Characteristics of Patterned Carbon Nanotube Cathode

Lu Wenhui^{1,2}, Song Hang^{1*}, Jin Yixin¹, Zhao Hui^{1,2}, Zhao Haifeng¹,
Li Zhiming¹, Jiang Hong¹, Miao Guoqing¹ and Liu Naikang¹

(1. Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China; 2. Graduate school of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Patterned carbon nanotube (CNTs) cathode has been successfully fabricated by combining electrophoresis and by integrated circuit (IC) technology. The high voltage activation considerably improves the field emission characteristics of the CNT cathode, including an onset electric field of 2.1 V/ μm and a current density of 1.19 mA/ cm^2 at an electric field of about 6 V/ μm . Two physical reasons account for the improvements. One is that the activation favorably modifies the surface morphology of CNTs films and increases the enhancement factor, the other is that field desorption of gases from CNTs walls lowers the surface work function.

Keywords Carbon nanotubes, Field emission cathode, Electrophoretic deposition, Electron field activation, Physical mechanism

摘要 基于电泳和半导体工艺,制备了图形化的碳纳米管场发射阴极。用较高的电场激活碳纳米管薄膜,使得碳纳米管的场发射特性有了很大的改善,讨论了这一激活过程的物理机制。研究表明,这一激活过程可能的物理机制一方面是由于碳纳米管薄膜表面形貌发生了变化,增大了碳纳米管的场增强因子;另一方面是由于碳纳米管表面吸附的气体脱附,降低了碳纳米管的表面功函数。电场激活处理后,碳纳米管薄膜的开启电场为 2.1 V/ μm ,应用电场为 6 V/ μm 时,电流密度达到 1.19 mA/ cm^2 。该图形化的碳纳米管场发射阴极可以应用到高分辨率场发射显示器。

关键词 碳纳米管 场发射阴极 电泳淀积 电场激活 物理机制

中图分类号:O462.4 文献标识码:A 文章编号:1672-7126(2007)03-213-05

碳纳米管具有较小的曲率半径,较大的长径比,极高电导率,卓越的机械强度和化学稳定性等优点,使它成为理想的场发射阴极材料。最早关于碳纳米管场发射研究的报道是 De Heer W A 于 1995 年在 Science 杂志上发表^[1],随后的大量研究表明,它具有很低的场发射开启和阈值电场强度、很大的场发射电流密度以及较高的发射稳定性^[2]。韩国三星公司成功的制备了以碳纳米管为场发射电子源的二极管型^[3]和三极管型^[4]平面显示器原型。随后又有一些研究小组,成功展示了基于碳纳米管为电子源的 X

射线管^[5]等实用型的真空微电子器件。这些器件制作过程的一个核心是高效碳纳米管场发射阴极的制作。关于碳纳米管场发射阴极的制作主要有三种办法:化学气相淀积^[6],印刷碳纳米管浆料^[7]和电泳组装^[8]。其中电泳淀积碳纳米管可以在室温下图形化组装,能够精确地控制碳纳米管组装的密度和形态,并且对衬底材料、面积没有原理性限制,因此电泳技术是一种可供选择的制备大面积碳纳米管场发射阴极的技术。电泳制备的碳纳米管场发射阴极经过表面处理可以改善场发射特性,在以前的报道中提出

收稿日期:2006-08-23

基金项目:国家 973 计划资助(No. 2003CB314702);国家自然科学基金资助项目(No. 60571004; No. 90406024)

* 联系人: Tel: (0431)4627073, E-mail: snmoevd@public.cc.jl.cn

过几种处理技术,例如机械表面处理^[9],等离子表面处理^[10],激光照射^[11],电场激活^[12-13]。

本文中使用电泳沉积技术制备了图形化的碳纳米管场发射阴极。通过用较高的电场激活(真空环境下,20 s的时间内,碳纳米管场发射阴极与阳极之间持续施加4000 V的电压)碳纳米管薄膜,场发射特性有了很大的改善。激活处理后,该阴极展示了优异的场发射特性。最后研究了这一激活过程使得场发射特性改善的物理机制。

1 实验

实验中所用碳纳米管是商用CVD合成的,使用前需进行纯化和剪短。首先将多壁碳纳米管放入到浓盐酸中,磁力搅拌4 h,除去过渡金属的催化剂杂质;然后将碳纳米管用1:3的硫酸和硝酸混合液回流8 h,氧化掉无定形碳杂质和剪短碳纳米管;最后将碳纳米管用去离子水清洗至中性。纯化和剪短后的多壁碳纳米管超声分散在异丙醇溶液中,溶液中加入少量的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和乙基纤维素分别作为电解质和分散剂。悬浊液超声分散5 h后,离心沉淀悬浊液中较大的碳纳米管的团聚物,上端的悬浊液作为电泳工艺中的电泳液。

电泳沉积图形化的碳纳米管场发射阴极工艺过程如图1。首先,采用传统的光刻技术将ITO玻璃衬底图形化,形成条状的ITO电极。然后,将衬底浸入到二氯二甲基硅烷和环己烷的混合溶液中,对裸露的玻璃表面硅烷化,产生疏水性的区域。最后除去光刻胶,在室温下,将图形化的ITO导电玻璃衬底

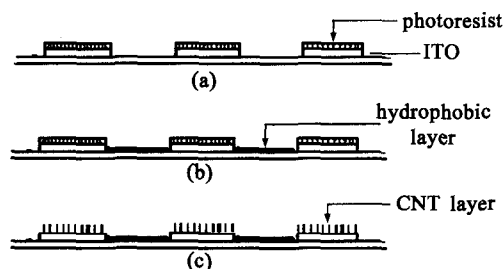


图1 图形化的碳纳米管场发射阴极制备的工艺过程:
(a)光刻ITO,形成条状的ITO电极,(b)裸露的玻璃表面疏水化处理,(c)去除光刻胶,电泳沉积碳纳米管

Fig.1 Fabrication process of patterned carbon nanotubes field emission cathode: (a) form ITO electrode stripes with photolithographic technique, (b) hydrophobic treatment of the exposed glass surface, (c) remove photoresist and electrostatic deposition of the carbon nanotubes

和纯净的不锈钢片平行浸入到碳纳米管电泳液中,分别作为阴极和阳极,电泳沉积碳纳米管。其中阴阳两电极间距保持2 cm,应用直流电压40 V,电泳沉积时间为3 min。碳纳米管在电场的作用下沉积在ITO衬底上,形成碳纳米管薄膜。

实验中所有样品的场发射特性测试均在真空室压强为 10^{-5} Pa以下的真空环境进行,采用二极测试结构,阳极用镀铝的硅片,阴阳极用石英丝隔开,石英丝厚度为300 μm 。

2 结果和讨论

图2为电泳沉积图形化碳纳米管场发射阴极的SEM照片,可以看到碳纳米管精确的沉积到ITO电极条上,形成的碳纳米管线条的线宽大约25 μm 。碳纳米管电泳沉积到ITO电极表面,形成碳纳米管薄膜的详细过程是由电泳和沉积吸附到衬底两个过程组成。电泳的过程是由于二价镁离子吸附在悬浮的碳纳米管上,使碳纳米管带正电,在溶液中形成双电子层,在电场的作用下碳纳米管沿着电场的方向运动,移向ITO表面;碳纳米管沉积在ITO衬底上是由于碳纳米管上的镁离子与ITO电极交换电荷,在溶液中形成金属水合物,使得碳纳米管吸附在ITO上,这种类似电泳沉积吸附的观点在以前的工作中被报道^[14]。在电场的作用下也有一部分碳纳米管移动到裸露的玻璃表面,由于玻璃表面经过疏水处理,混合酸氧化过的碳纳米管也具有疏水性,所以碳纳米管很难吸附到玻璃上。因此碳纳米管仅吸附在ITO电极上,在衬底上形成图形。图3为电泳沉积碳纳米管样品的拉曼光谱。样品的拉曼光谱显

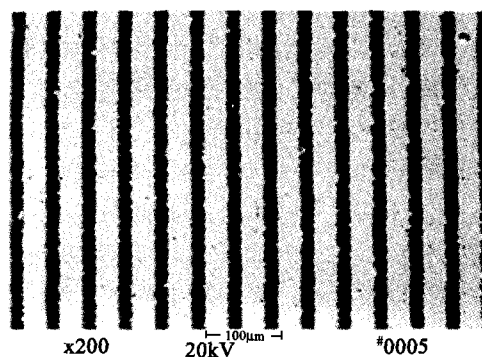


图2 图形化碳纳米管场发射阴极的SEM照片,形成的碳纳米管线条的线宽大约25 μm

Fig.2 SEM image of the patterned carbon nanotubes field emission cathode, the width of carbon nanotubes stripes was about 25 μm

示,有两个很强的峰出现在 1354 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 。这和 Hyung Soo Uha 测得多壁碳纳米管拉曼光谱的结果相类似^[15]。样品的拉曼光谱证实了衬底上碳纳米管的存在,确定了碳纳米管电泳组装到了 ITO 电极上。

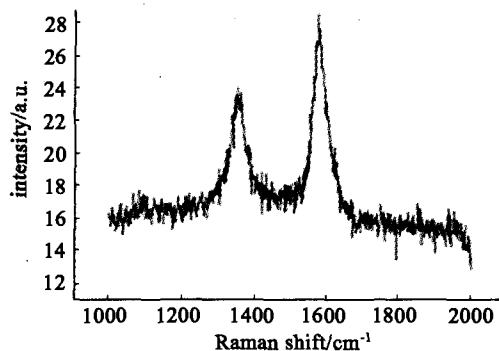


图3 样品的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of the sample

研究碳纳米管薄膜的场发射规律可采用传统的 Fowler 公式^[16]:

$$J = AE^2 \exp(-B\Phi^{1.5}/\beta E) \quad (1)$$

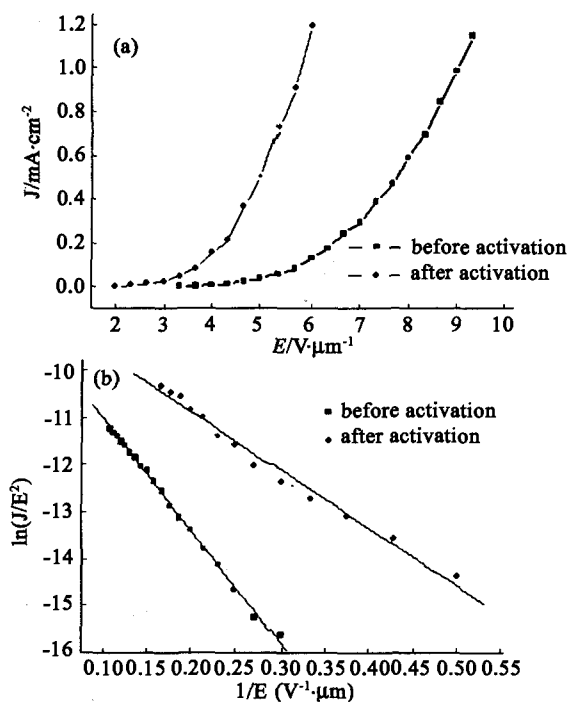


图4 样品在电场激活前后的电子发射特性
(a) $J-E$ 特性和 (b) $F-N$ 直线

Fig.4 Field emission characteristics of samples before and after electric field activation. (a) $J-E$ characteristic and (b) $F-N$ plot

其中: J 为电流密度, E 为施加的电场强度, Φ 为表面功函数, β 为场增强因子, A 和 B 为正的常数。对 Fowler 公式进行对数处理得到:

$$\ln(J/E^2) = \ln(A) + CE^{-1} \quad (2)$$

由式(2)可以看出 $\ln(J/E^2)$ 与 E^{-1} 之间是一种线性关系,用上式作图,得到的直线称为 $F-N$ 直线,通常作为检验场发射的判据,直线的斜率 C 为:

$$C = -B\Phi^{1.5}/\beta \quad (3)$$

Fowler 公式可以看出无论是场发射电流密度 J , 还是 $F-N$ 直线的斜率 C , 都受到发射体场增强因子 β 和表面功函数 Φ 的影响。

图4是样品在较高电场激活前后的电子发射特性的 $J-E$ 曲线和根据 Fowler 公式对数化计算得到的 $F-N$ 曲线。实验结果表明 $F-N$ 曲线近似为直线,确定了电子发射为场致发射,发射规律可以用传统的 $F-N$ 理论描述。电场激活处理后场发射阴极具有较好的场发射特性,开启电场为 $2.1\text{ V}/\mu\text{m}$,应用电场为 $6\text{ V}/\mu\text{m}$ 时,最大电流密度达到 $1.19\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

比较碳纳米管薄膜在较高电场激活前后的发射特性,可以看出,场发射特性有了很大的改善,开启电场在激活前后由 $4.4\text{ V}/\mu\text{m}$ 降低到 $2.1\text{ V}/\mu\text{m}$, $F-N$ 直线的斜率的绝对值也相应减小。Y. Wei 和 S. J. Oh 等提出电场激活处理后的样品的场发射特性显著改善的原因,是由于碳纳米管形貌发生了改变。当阴阳两个电极加一个足够高的电场,碳纳米管的取向在电场的作用下会向着直立趋势改变,沿着电场的方向突出,电子从突出的尖端发射到真空^[12-13]。也就是,在高电场的作用下改变了碳纳米管薄膜的形貌,增大了场增强因子,因此碳纳米管的场发射特性得到改善,开启电场明显降低, $F-N$ 直线的斜率也随之减小。Fowler 公式指出,导致这一结果产生的另一个可能原因是碳纳米管发射体的表面功函数发生了变化。

我们设计了如下试验,将氮气充入高真空状态的真空室中,使激活后的样品处在一定压强的氮气气氛中,经过一段时间,再打开机械泵和分子泵,当真空室的真空度重新达到 10^{-5} Pa 后,进行场发射特性测试。分别研究不同压强的氮气气氛下放置后的样品,用较高电场激活处理前后的电子发射特性的变化。图5是样品在不同的条件下处理后,各自的电子发射特性的 $J-E$ 曲线和根据 Fowler 公式对数化计算得到的 $F-N$ 直线。当样品分别处在 10^5 Pa 和 10^3 Pa 的氮气气氛下充分吸附氮气后,进行场发

射特性测试,碳纳米管在电场激活处理前,二者场发射 $J-E$ 曲线有很大差异, $F-N$ 直线的斜率和开启电场也相差很大;电场激活处理后,二者电子发射的 $J-E$ 曲线基本一致, $F-N$ 直线的斜率和开启电场大体相等。

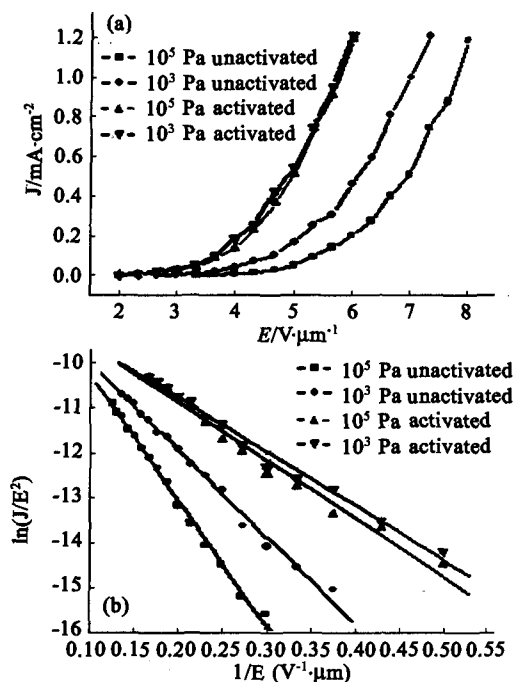


图5 样品在不同的条件下处理前后各自的电子发射特性 (a) $J-E$ 曲线和(b) $F-N$ 直线

Fig.5 Field emission characteristics of the samples before and after treated under different conditions. (a) $J-E$ characteristic and (b) $F-N$ plot

碳纳米管在氮气气氛下放置后,很容易吸附一层氮气^[17]并和它发生电荷转移,电子会从碳纳米管移动到氮分子上去^[18],碳纳米管表面带正电荷,氮分子带负电荷,在碳纳米管表面形成电偶极层。形成的电偶极层将会增加碳纳米管的表面功函数。功函数随覆盖度的变化符合下面公式:

$$\Delta\Phi = 4\pi\theta\mu N_S \quad (4)$$

μ 为吸附物与表面所成的偶极矩, N_S 为吸附物在表面的粘附系数, θ 为覆盖度,其中覆盖度 θ 随着吸附物质的压强增大而增大。因此碳纳米管在不同压强的氮气气氛下,充分吸附氮气后,它的表面功函数是不同的。在电场激活处理前,不同压强的氮气气氛下放置后的碳纳米管的表面功函数不同,根据 $F-N$ 理论,各自的场发射 $J-E$ 曲线必然有很大差异, $F-N$ 直线的斜率和开启电场也会相差很大。当用电场激

活处理时,强电场的作用下使带负电荷的氮气分子受到相对于碳纳米管向外的电场力,并且在强电场下电子场发射使得碳纳米管表面产生的焦耳热,最终可以使氮气分子脱附。因此,不同压强的氮气气氛下,吸附气体后的碳纳米管在电场激活后表面功函数变得一致,基本和碳纳米管固有的功函数相同。根据 $F-N$ 理论,电场激活处理后,不同压强的氮气气氛下吸附氮气后的碳纳米管的场发射 $J-E$ 曲线也会变的大致相同,开启电场和 $F-N$ 直线的斜率基本相等。这和上述试验结果是相同的。因此电场激活碳纳米管薄膜,可以改善它的场发射特性的另一个可能的物理机制,是吸附在碳纳米管上的气体脱附,减小了碳纳米管的表面功函数。

3 结论

基于电泳和半导体工艺制备了图形化的碳纳米管场发射阴极。碳纳米管薄膜经过较高电场的激活,场发射特性发生明显改善。这种激活过程可能的物理机制是在较高电场下,碳纳米管薄膜的形貌发生了变化,增大了场增强因子;吸附在碳纳米管上的气体脱附,降低了表面功函数。电场激活处理后样品具有较好的场发射特性,开启电场为 $2.1 \text{ V}/\mu\text{m}$,应用电场为 $6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,最大电流密度达到 $1.19 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。利用电泳淀积碳纳米管和电场激活处理,可以获得高效的高精度图形化的碳纳米管场发射阴极,该阴极可以应用到高分辨率场发射显示器。

参 考 文 献

- [1] de Heer W A, Chatelain A, Ugarte D. Science, 1995, 270: 1179 - 1180
- [2] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, et al. Appl Phys Lett, 1992, 60: 2204 - 2206
- [3] Choi W B, Chung D S, Kang J H, et al. Appl. Phys. Lett, 1999, 75: 3129 - 3131
- [4] Zhang J, Yang G, Cheng Y, et al. Appl. Phys. Lett, 2003, 86: 184104
- [5] Jae-Hong Park, Gil-Hwan Son, Jin-San Moon, et al. J. Vac. Sci. Technol. B, 2005, 23: 749 - 753
- [6] Fan S, Chapline M G, Franklin N R, et al. Science, 1999, 283: 512 - 514
- [7] Wang Q H, Corrigan T D, Dai J Y, et al. Appl. Phys. Lett, 1997, 70: 3308 - 3310
- [8] Zhao Haifeng, Song Hang, Li Zhiming, et al. Applied Surface Science, 2005, 251: 242 - 244

- [9] Vink T J, Gillies M, Kriege J C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83: 3552 - 3554
- [10] Kanazawa Y, Oyama T, Murakami K, et al. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2004, 22: 1342 - 1344
- [11] Zhao W J, Sawada A, Takai M. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 2002, 41: 4314 - 4316
- [12] Wei Y, Xie C, Dean K A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79: 4527 - 4529
- [13] Oh S J, Cheng Y, Zhang J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82: 2521 - 2523
- [14] Van der Biest O, Vandepierre L J. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1999, 29: 327 - 352
- [15] Hyung Soo Uha, Soo Myun Lee, Pil Goo Jeon, et al. *Thin Solid Films*, 2004, 462: 19 - 23
- [16] Gadzuk J W, Plummer E W. *Rev. Mod. Phys.*, 1973, 45: 487 - 548
- [17] Jiang Jianwen, Stanley I. Sandler. *Physical Review B*, 2003, 68: 245412
- [18] Kim Changwook, Choi Yong Soo, Lee Seung Mi, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 9906 - 9911