

# 束状团聚颗粒碳纳米管薄膜场发射行为研究

杨卫飞<sup>1</sup> 曾凡光<sup>2\*</sup> 麻华丽<sup>2</sup> 霍海波<sup>2</sup> 丁 佩<sup>2</sup> 许 坤<sup>2</sup>

(1.郑州航空工业管理学院机电工程学院,郑州 450046;

2.郑州航空工业管理学院理学院,郑州 450046)

**摘 要** 碳纳米管(CNT)由于其优异的场发射特性,被作为阴极发射材料广泛应用于真空电子器件中。研究 CNT 薄膜的场发射行为特性,对设计和制造性能优异的 CNT 薄膜冷阴极器件具有重要指导作用。通过酞菁铁(FePc)热解法在铜铬复合基底上制备出有束状 CNT 团聚颗粒随机分布的 CNT 薄膜。在场发射过程中,该 CNT 薄膜的最大发射电流表现出增强趋势。通过对比 CNT 薄膜场发射前后的 SEM 图片以及场发射图片,分析 CNT 薄膜微观形貌和有效发射区域的变化。结果表明:束状团聚颗粒 CNT 薄膜,以单个束状 CNT 颗粒为发射单位,尺寸最大的 CNT 颗粒优先发射。由于过大场发射电流对发射单位的损坏,束状 CNT 颗粒根据尺寸由大到小依次成为主要发射点,由此引起有效发射点数或发射面积的改变,间接影响发射电流大小和发射区域改变。因此,可通过控制 CNT 薄膜束状团聚颗粒的生长分布或老化损伤处理来调控场发射电流大小,改善 CNT 薄膜的发射性能。

**关键词** 碳纳米管,束状团聚颗粒,场发射

## Research on field emission behavior of CNT film with bundle-like agglomeration

Yang Weifei<sup>1</sup> Zeng Fanguang<sup>2</sup> Ma Huali<sup>2</sup> Huo Haibo<sup>2</sup> Ding Pei<sup>2</sup> Xu Kun<sup>2</sup>

(1.Mechanical and Electrical Engineering College,Zhengzhou University of Aeronautics,

Zhengzhou 450046;2.Department of Mathematics,Zhengzhou University of Aeronautics,

Zhengzhou 450046)

**Abstract** Carbon nanotubes used as the cathode emission materials are widely used in vacuum electronic devices because of its excellent field emission properties.Research on field emission behavior characteristic of carbon nanotube film,has an important guiding role to the design and manufacture of performance of CNT film cold cathode device.CNT film with randomly distributed bundle-like agglomeration was prepared on copper chromium composite substrate by FePc pyrolysis method.In the field emission process,the largest emission current of CNT film had an increase trend.The change of CNT film micro-structure and effective emission area were analyzed by comparing the field emission images and SEM photos of CNT film before and after field emission.Studies shown that:the single bundle-like agglomeration of CNT was a unit on CNT film and the largest bundle-like agglomeration was the first field emission unit prior to other units.Because the larger field emission units were damaged by the large field emission current first,the bundle-like agglomeration from big to small according to size become the main field emission units in turn.Which caused the change of field emission points or area,and indirectly affected the emission current size and the change of field emission region.So that,the emission current size can be regulated,and the emission properties of CNT film were improved by controlling the growth of CNT film with bundle-like agglomeration or aging damage processing.

**Key words** carbon nanotube,bundle-like agglomeration,field emission

碳纳米管(CNT)由于其独特的结构表现出优异的物理化学特性,受到研究者的极大关注。特别

是在场发射方面,由于其具有低的发射阈值、大的发射电流以及发射稳定性好等优点<sup>[1-3]</sup>,CNT 薄膜成

**基金项目:**国家自然科学基金(11404291);河南省科技创新杰出人才(164200510006);航空科学基金(2014ZF55013 和 2015ZF55013);河南省高校科技创新人才支持计划(17HASTIT016)

**作者简介:**杨卫飞(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为纳米薄膜材料。

**联系人:**曾凡光(1966-),男,博士,教授,主要研究方向为碳材料。

为性能优异的冷阴极纳米发射材料。特别是在真空电子器件领域,如场发射显示器、X 射线管、高功率微波器件等方面有着广泛应用<sup>[4-8]</sup>。作为新一代真空电子器件的冷阴极发射源,其对发射电流、稳定性和寿命等性能的要求越来越高,因此研究大电流密度的 CNT 冷阴极变得尤为必要。了解各类 CNT 薄膜的场发射行为特性,设计制备合理的 CNT 薄膜形貌结构或发射结构,是提高 CNT 薄膜发射性能的有效方法。含有 CNT 薄膜阴极结构且有基底刻蚀微结构的 CNT 薄膜<sup>[9-10]</sup>、丝网印刷制备图案各异的 CNT 薄膜<sup>[11]</sup>等材料已有报道。铜作为阴极基底,虽然具有很好的导电导热性,但铜碳之间的结合能力较低,制约了 CNT 薄膜与基底的结合能力;铬元素对于改善铜碳之间的化学相容性具有重要作用,因此选择在铜中掺入铬,作为 CNT 薄膜的基底。本研究在铜铬复合基底上制备了自然生长的带有束状 CNT 团聚颗粒随机分布的 CNT 薄膜,并通过场发射像、扫描电镜以及场强分析等方法揭示了该束状团聚颗粒 CNT 薄膜的场发射行为特征。通过研究此类 CNT 薄膜在场发射过程中的变化特点,分析影响其发射电流大小的因素,这对于调整 CNT 薄膜形貌结构以增强其场发射电流,制备高性能 CNT 薄膜冷阴极具有重要指导意义。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

在铜铬复合基底上以酞菁铁(FePc)热解法制备束状团聚颗粒 CNT 薄膜。铜铬复合基底采用混粉烧结法制备,将 200~300 目粒度的铜粉、铬粉充分混合、压片,在保护气体中加热到 1050℃ 烧结 1h。CNT 薄膜在双温区管式炉中生长,将酞菁铁放置在低温区,铜铬复合基底放置在高温区,低温区加热到 500~600℃ 酞菁铁受热分解,在保护气体输送下运动到高温区基底处(900℃ 左右)生长形成 CNT 薄膜。

### 1.2 场发射测试

在超高真空系统中所制备样品进行场发射性能测试。系统采用二极管结构,样品作为阴极,连接高压电源(TRC2025 型,大连泰思曼科技有限公司);阳极采用涂有荧光粉的氧化铟锡(ITO)导电玻璃,以便观测记录场发射像;场发射电流用数字源表(2450 型,吉时利公司)进行采集。

场发射曲线测试,每次逐渐升高电压,记录对应

的发射电流值,直到发射电流达到极限,将电压调零;接着以同样方法进行第二次场发射测试,如此重复测得多组数据,绘制 CNT 薄膜场发射的电流密度-电场强度(J-E)曲线和对应的 Fowler-Nordheim(F-N)曲线。在场发射过程中,阴极发射电子打在 ITO 玻璃阳极板,可以观测到涂有荧光粉的 ITO 玻璃上显示出发光图案,通过真空系统观测窗口用相机记录下来,即获得场发射像图片。

### 1.3 扫描电子显微镜表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Quanta FEG 250 型,FEI 公司)对 CNT 薄膜场发射前后的特定区域进行分析,对比 CNT 薄膜发射前后同一区域的形貌变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

CNT 薄膜的 SEM 图见图 1。由图可知,CNT 薄膜表面分布着尺寸不一、形态各异、随机分布的 CNT 颗粒,颗粒大小从几微米到 100 $\mu\text{m}$  不等。从插图可以看出,束状团聚生长的 CNT 阵列排列紧密、方向一致,而基底上没有 CNT 颗粒的区域也生长着一层稀疏的 CNT 薄膜。因此,本实验所制备的 CNT 薄膜表面随机分布着束状团聚 CNT 颗粒。

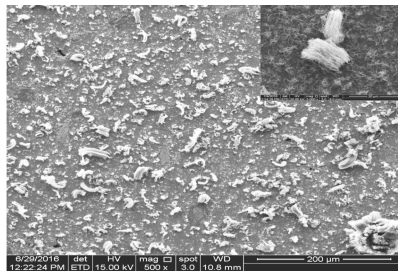


图 1 CNT 薄膜的 SEM 图(插图为局部放大图)

### 2.2 场发射行为分析

#### 2.2.1 场发射曲线

CNT 薄膜的场发射曲线见图 2。由图 2(a)可知,随着发射次数增加,其发射电流的极限值有增大趋势,从 350 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  增加到 680 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。场发射曲线也逐渐向右平移,即开启场强逐渐增大,从第一次发射约 1.3V/ $\mu\text{m}$  增加到第六次发射约 1.8V/ $\mu\text{m}$ 。由图 2(b)可知,F-N 曲线相对来说为一条条平行的直线,但线性度不是很好,能够说明这是场发射行为,F-N 曲线线性度不高可能是由于发射电流较大,所产生的热积累对 CNT 薄膜场发射行为有较大影响。因此,对于表面有束状团聚 CNT 颗粒分布的

CNT 薄膜,其场发射电流极限值随着发射次数的增多而呈现增大趋势。

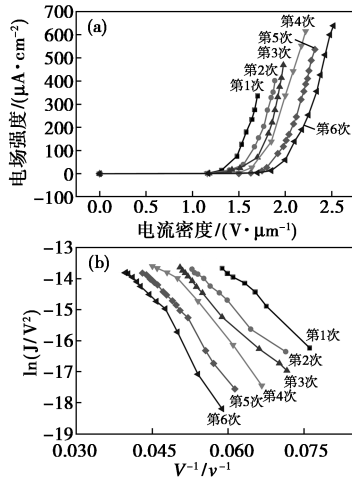


图 2 CNT 薄膜的场发射曲线图

[(a)J-E 曲线;(b)F-N 曲线,×1000]

### 2.2.2 场发射像

图 3 为初次发射和多次发射后的场发射像图片,两次采集时场发射电流相同。由图可知,场发射像都是由一个个光斑组成,只是初次场发射像的光斑较大,发光区域为圆环[图 3(a)],而多次发射后的场发射像光斑较小,发光区域近似圆面[图 3(b)]。说明该 CNT 薄膜的有效发射区域从初次发射时的圆环,经过多次发射后变为整个圆面,且实际进行电子发射的只是有效发射区域内的某些发射点。

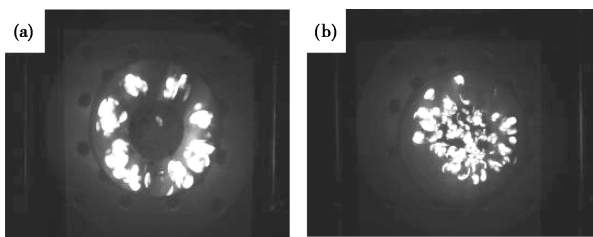


图 3 CNT 薄膜的场发射像图

[(a)初次发射;(b)多次发射]

考虑到 CNT 薄膜初次场发射时有效发射区域为圆环的原因可能是样品形状的边缘效应造成,根据场发射系统二极管结构及样品形状对 CNT 表面进行了电场强度增强因子模拟。二极管发射结构见图 4(a),阴、阳极近似为直径 30mm 圆面,间距 10mm,样品表面为直径 12.7mm 圆面,厚度 1mm。用 ANSYS 软件模拟场增强因子,结果见图 4(b)。由图可知,图中曲线表示圆形 CNT 薄膜样品表面过圆心的对称线上不同位置的场增强因子,可以看到

曲线两端场增强因子较大,而中间场增强因子小,且以中心对称分布,说明初次场发射时圆形样品边缘区域场增强因子较大,优先进行电子发射,即看到的场发射像为圆环。

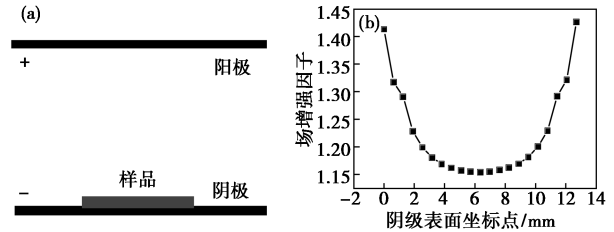


图 4 场发射结构模拟分析图

[(a)二极管发射模型;(b)场增强因子模拟]

### 2.3 CNT 薄膜发射前后的形貌变化情况

CNT 薄膜发射前后场发射像的变化,很可能是 CNT 薄膜本身在场发射行为中形貌改变所引起的。因此,对 CNT 薄膜样品在场发射测试前后分别取同一区域进行 SEM 对比分析,考察场发射行为对 CNT 薄膜形貌的影响,结果见图 5。

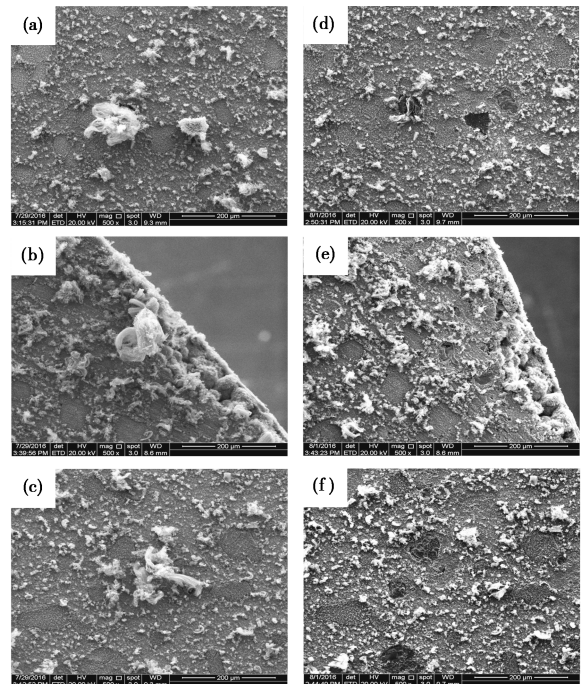


图 5 CNT 薄膜中三处不同区域场发射前后的 SEM 图

[(a、d)区域 A 场发射前后;(b、e)区域 B 场发射前后;

(c、f)区域 C 场发射前后]

本实验分别选取 3 个区域(区域 A、区域 B 和区域 C)进行分析。由图可知,在场发射前后均没有明显变化的微观区域,束状团聚 CNT 颗粒的生长分布几乎一致,因此可确定是同一样品上的同一区域。然而 CNT 薄膜在场发射测试前存在一些尺寸较大

的束状团聚 CNT 颗粒,在测试后却消失;而相对尺寸稍小一些的束状团聚 CNT 颗粒,发射前后并没有明显变化。由此说明,在场发射行为中,较大的发射电流会导致束状团聚 CNT 颗粒损坏并从基底上脱落,且容易受到损坏的总是那些尺寸较大的束状团聚 CNT 颗粒。结合图 3 中 CNT 薄膜场发射像的特点及变化,场发射前光斑较大且发光图案为圆环,而多次发射后光斑较小且发光图案变为圆面,说明对于束状团聚颗粒 CNT 薄膜,尺寸最大的那部分束状团聚 CNT 颗粒在场发射行为中总是优先发射电子,且对总发射电流起主要贡献作用。当场电流发射过大时,这些尺寸最大的束状团聚 CNT 颗粒也最先受到损坏;在下一场发射时,则尺寸次大的束状团聚 CNT 颗粒成为主要电流发射点。

而对于多次场发射后场发射像中发光区域由圆环变为圆面,则是由于圆形 CNT 薄膜样品边缘处的场增强因子较大,该区域处尺寸较大的束状团聚 CNT 颗粒为主要发射点,多次受到场发射电流破坏、消失,致使圆面中心处较大束状团聚 CNT 颗粒所产生的场增强因子与边缘圆环处由于样品基底本身产生的场增强因子达到平衡,因此整个样品圆面相对达到同时发射电子。在多次场发射测试中,极限发射电流随着发射次数增多出现增大趋势,也可能是由于大的发射电流破坏、改变了束状团聚颗粒 CNT 薄膜的形貌,使有效发射面积和有效发射点增多而造成的。

### 3 结论

以制备的束状团聚颗粒 CNT 薄膜为基础,通过多次场发射重复测试实验,研究此类形貌结构的 CNT 薄膜的场发射行为特点。并通过比较 CNT 薄膜场发射像随发射次数增多的变化情况以及 CNT 薄膜同一微观区域在场发射后形貌的改变情况,揭示此类 CNT 薄膜在场发射过程中的变化规律。

(1)对于表面随机分布着大小形态各异束状团聚 CNT 颗粒的 CNT 薄膜,随着场发射次数的增多,其最大发射电流有增大趋势。(2)场发射像以及场发射前后形貌对比表明,该类 CNT 薄膜以束状团聚 CNT 颗粒为发射单位点,尺寸最大的束状团聚 CNT 颗粒优先发射;极限电流对最大的束状团聚 CNT 发射点损坏后,尺寸次之的那部分束状团聚 CNT 颗粒成为主要发射点。(3)极限发射电流

的增大很可能是 CNT 薄膜形貌变化致使发射点增多或发射面积增大造成的。

因此,有效地控制束状团聚颗粒 CNT 薄膜的生长,主要是控制束状团聚 CNT 颗粒的尺寸及分布情况,通过调控场发射电流的大小可制备性能优异的 CNT 薄膜冷阴极。

### 参考文献

- [1] Baughman R H, Zakhidov A A, Heer W A D. Carbon nanotubes-the route toward applications[J]. Science, 2002, 297 (5582): 787-792.
- [2] Rinzler A G, Smalley R E. Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire[J]. Science, 1995, 269 (5230): 1550-1553.
- [3] Heer W A D, Chatelain A, Ugarte D. A carbon nanotube field-emission electron source[J]. Science, 1995, 270 (5239): 1179-1180.
- [4] De J N, Bonard J M. Carbon nanotube electron sources and applications[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A Mathematical Physical & Engineering Sciences, 2004, 362 (1823): 2239-2266.
- [5] Teo K B K, Chhowalla M, Amaratunga G A J, et al. Fabrication and electrical characteristics of carbon nanotube-based microcathodes for use in a parallel electron-beam lithography system[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2003, 21 (2): 693-697.
- [6] Teo K B K, Chhowalla M, Amaratunga G A J, et al. Fabrication and electrical characteristics of carbon nanotube-based microcathodes for use in a parallel electron-beam lithography system[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2003, 21 (2): 693-697.
- [7] Teo K B, Minoux E, Hudanski L, et al. Microwave devices: carbon nanotubes as cold cathodes[J]. Nature, 2005, 437 (7061): 968-968.
- [8] Jonge N D, Lamy Y, Schoots K, et al. corrigendum: high brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube[J]. Nature, 2002, 420 (6914): 393-5.
- [9] 麻华丽, 霍海波, 曾凡光, 等. 两种微结构阵列上碳纳米管薄膜强流脉冲发射比较[J]. 人工晶体学报, 2014 (8): 2098-2101.
- [10] 麻华丽, 霍海波, 曾凡光, 等. 微锥阵列对碳纳米管薄膜强流脉冲发射的影响[J]. 人工晶体学报, 2016 (6): 1581-1584.
- [11] 周雪东, 雷威, 张宇宁, 等. 丝网印刷制备碳纳米管场发射阴极的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2004, 24 (1): 47-50.

收稿日期: 2017-03-24