

文章编号 : 1001-4322(2006)12-2070-04

大电流密度碳纳米管场致发射阴极阵列的研制*

陈泽祥, 曹贵川, 张 强, 朱炳金, 林祖伦

(电子科技大学 光电信息学院, 成都 610054)

摘 要: 设计了一种由 TiN, Al, Fe 和牺牲层构成的堆栈式催化剂层结构, 采用微波等离子体化学气相沉积法实现碳纳米管阵列高速笔直生长。SEM 和 TEM 结果表明, 生长出来的碳纳米管为典型的多壁碳纳米管, 长度和直径均匀, 排列整齐并垂直于基底, 生长速率大于 $5 \mu\text{m}/\text{min}$, 晶格缺陷少。场致发射测试结果表明, 碳纳米管的发射阵列具有良好的电流发射稳定性, 最大电流密度大于 $6 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。紫外光电子能谱法(UPS)测试出碳纳米管的功函数为 4.59 eV , 则相应的场致发射阵列的场增强因子大于 1 400。

关键词: 碳纳米管; 化学气相沉积法; 场致发射; 加速器

中图分类号: TL503.3; O462.1 文献标识码: A

目前加速器的电子发射源有热阴极和场致发射阴极两种。热阴极发射较稳定, 但激活后不能暴露于大气中, 且加热功耗非常大。场致发射阴极目前主要采用天鹅绒作为发射材料, 但常出现等离子弧飘动现象。由于场致发射阴极工作机理的特殊性, 使得很多前期的备选材料都很难真正适合场致发射阴极的要求。

碳纳米管(CNT)是场致发射阴极的首选材料, 在电子、机械和化学方面具有独特特性^[1-3], 具有较低的逸出功, 极高的纵横比。碳纳米管理论上可实现 $10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$ 的场致发射电流密度, M. Mauger 等^[4]已获得 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 场致发射电流密度。电子在碳纳米管的传输呈现弹道传输特性, 碳纳米管的电阻和导电率都是量子化的, 导电率可大于 $10^9 \text{ A}/\text{cm}^2$, 是至今为止发现导电率最高的材料^[5]。但是, 由于目前碳纳米管的生长可控制性还很差, 目前还没有成功制备出同时具有大电流密度和大电流的场致发射阵列。另外, 碳纳米管场致发射阴极的碳纳米管之间的场屏蔽作用^[6], 使场增强因子大大减小。由于在生长过程中, 碳纳米管的长度、直径和间距差别较大, 用于场致发射时一致性很差, 容易引起少数碳纳米管的局部过热而烧毁。近年来用化学气相沉积(CVD)法实现碳纳米管的生长取得突破, 可以实现碳纳米管大面积、高密度地垂直生长^[7-9]。很多学者对碳纳米管的生长机理进行了深入研究^[3, 10], 但是要实现微区域(直径小于 $5 \mu\text{m}$)定向垂直生长、密度小于 10^5 cm^{-3} 、长度和直径均匀的碳纳米管还很困难。

本文采用微波等离子体化学气相沉积方法(MWPCVD)和堆栈式催化剂层结构, 成功实现碳纳米管的可控且垂直于基底的定向生长, 具有良好的一致性和均匀性, 方便地实现在微小区域定向生长的碳纳米管束, 以形成大电流密度、长寿命的场致发射阴极。

1 碳纳米管场发射阵列制备

图 1 为试验采用的微波等离子体化学气相沉积系统示意图, 产生的微波等离子体属非接触式微波等离子体。

本文设计的碳纳米管生长催化剂层结构示意图如图 2 所示。首先在硅基底上热蒸发一层厚度 50 nm 以上的 Ag。接下来依次是厚约 2 nm 的 TiN 层, Al 层(厚 2 nm), Fe 层(厚 3 nm), 最顶层为牺牲层。碳纳米管的生长条件为: H_2 为微波等离子体工作气体, 流量为 $180 \text{ cm}^3/\text{min}$; 反应室的真空度维持在 2 kPa , 微波输入功率为 1 kW , 频率为 2.45 GHz ; 基底温度在整个碳纳米管生长过程中保持在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$; CH_4 作为碳源气体, 流量为 $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, 生长时间为 $1 \sim 5 \text{ min}$ 。

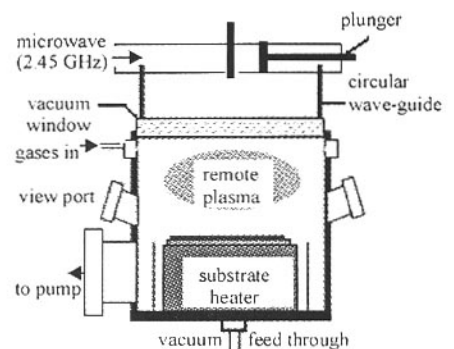


Fig. 1 Microwave plasma chemical vapor deposition system
图 1 微波等离子体化学气相沉积系统

* 收稿日期 2006-08-08; 修订日期 2006-09-15
基金项目 四川省应用基础研究基金资助课题(2006J13-013)
作者简介 陈泽祥(1970—), 男, 博士, 从事场致发射器件、纳米材料与器件的研究, zxcchen@uestc.edu.cn.

2 碳纳米管阵列微观表征及定向生长机理

采用高分辨率场发射阴极扫描电子显微镜 (SEM, Philips XL-30 FEG, 分辨率 3 nm) 对碳纳米管表面进行表征, 用高分辨率透射电子显微镜 (TEM, TECNAI F30ST, 电压 300 kV) 对生长的碳纳米管进行结构表征。

图 3 是生长的碳纳米管的 SEM 图像, 可以看出, 生长的碳纳米管排列整齐, 长度和直径分布均匀。采用催化剂复合层结构后, 很容易实现碳纳米管的定向生长。碳纳米管的生长方向总是垂直于基底。碳纳米管束的大小和外形由催化剂 Fe 和牺牲层的大小和形状决定。碳纳米管的直径约为 15 nm, 主要由催化剂 Fe 的厚度决定。试验结果表明: 当 Fe 厚度约为 3 nm 时, 碳纳米管的直径约为 15 nm; 当 Fe 厚度约为 1 nm 时, 碳纳米管的直径约为 6 nm。在牺牲层的作用下, 碳纳米管的生长速度非常快, 大于 $5 \mu\text{m}/\text{min}$ 。

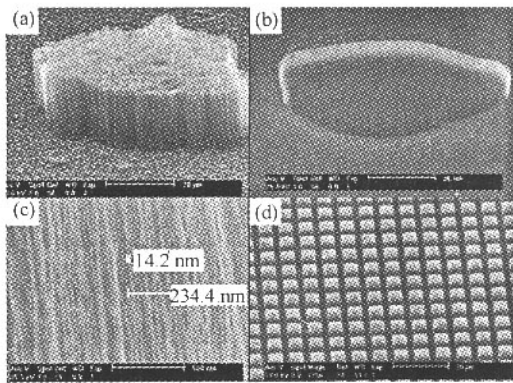


Fig. 3 SEM images of as-grown carbon nanotubes
图 3 生长的碳纳米管的扫描电子显微镜图像

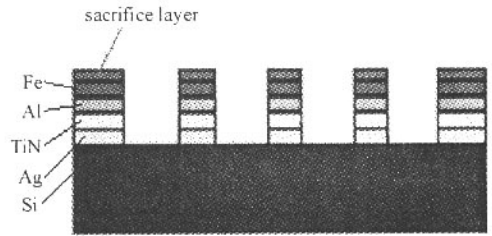


Fig. 2 Multi-layered catalyst structure
图 2 催化剂层结构示意图

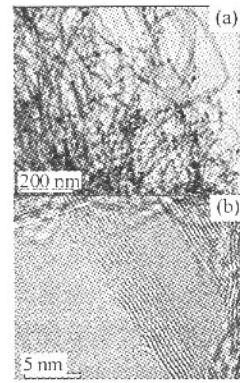


Fig. 4 TEM images of as-grown carbon nanotubes
图 4 碳纳米管的透射电子显微镜图像

为了进一步分析生长的碳纳米管内部结构, 我们对其进行了 TEM 分析, 结果如图 4 所示。生长的碳纳米管为典型的多壁碳纳米管, 其晶格缺陷很少。碳纳米管晶格缺陷少对获得优良的伏安特性, 特别是大电流发射时至关重要。场发射电流受限, 电流波动, 电流急剧衰减, 阴极阵列损坏、烧毁的一个重要原因就是碳纳米管存在较多晶格缺陷^[11-12]。

我们根据微观分析结果对碳纳米管微小区域的定向生长机理探索性解释: Ag 层主要作用是防止 Si 的氧化, 并使基底具有优异的导电性; TiN 层可以有效防止 Fe 原子与基底材料发生反应而不易形成均匀的纳米催化剂颗粒和在高温时向基底材料扩散; Al 层可以有效防止 Fe 原子在高温及在微波等离子体的作用下横向扩散, 从而有利于 Fe 薄膜层在高温下形成 nm 级颗粒, 更有效地起到催化作用; 牺牲层在微小区域定向、均匀地生长碳纳米管起关键作用。在高温和真空条件下, Fe 层夹在牺牲层和 Al 层中间可以更有利于形成直径均匀的纳米颗粒。碳源气体 CH_4 在吸收微波能量后, 形成高能激子 CH_x^- 和等离子体 CH_x^+ , 它们吸附在 Fe 纳米颗粒表面, Fe 催化剂解析出的碳原子进入 Fe 纳米颗粒内部。当 Fe 颗粒局部区域的碳原子饱和后又从局部饱和区域的表面析出, 形成碳纳米管的雏形并开始了碳纳米管的生长。由于催化剂颗粒粘附在牺牲层上, 使碳纳米管的生长方向受到约束, 从而促使所有碳纳米管一致沿着垂直于牺牲层的方向上生长。碳纳米管如果要沿其他方向生长, 必须使催化剂颗粒脱离牺牲层, 显然必须额外做功。由热力学第一原理可知, 系统都是朝内能最低状态自发转化, 因此碳纳米管选择沿垂直于牺牲层的方向生长, 再加上范氏力的作用, 使碳纳米管的生长方向能很好地保持一致。从图 4 可以看到, 很多碳纳米管的顶端有催化剂颗粒, 这证明催化剂颗粒在生长过程中一直处于碳纳米管的顶部。碳纳米管顶部一直通过催化剂颗粒吸附在平整的牺牲层上, 有利于碳纳米管的高度保持均匀一致, 并且由于牺牲层在碳纳米管的顶部, 大大降低了等离子体对碳纳米管的轰击, 可以获得晶格缺陷较小的笔直碳纳米管。

3 场致发射特性测试与分析

碳纳米管的场致发射特性测试在高真空场致发射自动测试系统中进行, 其结构图如图 5 所示。为了更直观的观测场致发射现象, 我们采用含有 ITO 透明导电膜的玻璃作为阳极, 阳极与阴极之间的距离可调, 并可做

水平方向和垂直方向移动,以便定位在需要测试的区域。在玻璃中心向外突出一直径为 3 mm 圆柱体,以便定区域测量场致发射电流。场发射阵列和阳极之间保持悬空,不加任何隔离子,以防止电子沿隔离子输运及电子打在隔离子上形成 2 次电子,以便更准确测试出场发射电流。场致发射电子在阳极电压的加速下轰击 ITO 膜发光,可以观测到碳纳米管的场发射现象。测试时不需要保持在超高真空中,真空度为 2×10^{-4} Pa 即可。

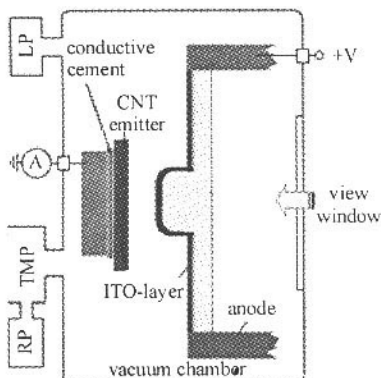


Fig. 5 Sketch of field emission measurement setup

图 5 场致发射测试系统示意图

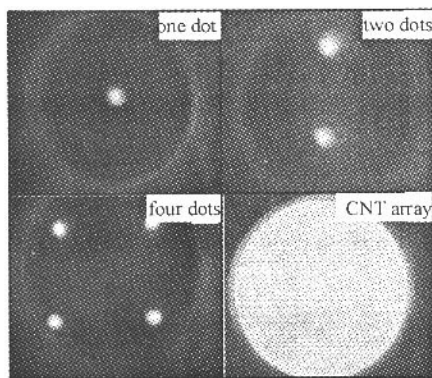


Fig. 6 Field emission patterns for one dot, two dots, four dots and CNT array

图 6 场致发射时电子束打在 ITO 膜上的发光图案

试验对 1 2 和 4 个碳纳米管束分别进行了测试,每个碳纳米管束直径大约为 80 μm 、发射面积约为 5×10^{-5} cm^2 ,碳纳米管束之间的间距为 2 mm。图 6 分别是 1 2 和 4 个纳米管束场致和碳纳米管阵列发射时电子束打在 ITO 膜上的发光照片。由图 6 可以看出,发光仅仅在碳纳米管束区域,没有碳纳米管的地方观测不到发光亮斑,基底本身场致发射现象无法观测到,可认为场发射电流来自于碳纳米管束而不是来自于基底,场致发射在各个区域有良好的均匀性。

两个碳纳米管束的场致发射特性(伏安特性)测试结果如图 7 所示。测试时,阳极电压由从 0.7 kV 调节到 1.5 kV,碳纳米管发射阵列离圆柱阳极的距离约为 200 μm ;当阳极电压为 1.48 kV 时,测试的最大电流超过 600 μA ,与之对应的电流密度大于 6 A/cm^2 。F-N 曲线良好的线性度进一步证明了测试的电流为场致发射电流。图 7 中曲线 1st 2nd 和 3rd 分别为碳纳米管场致发射阵列在连续工作第 1 天、第 2 天和第 3 天后的测试结果。图 7 (b)是对应图 (a) 的 F-N 曲线,连续工作的条件是阳极电压为 1.35 kV,总发射电流约为 200 μA 。由图 7 可以看出碳纳米管具有良好的电流发射稳定性,伏安特性一致性良好,克服了碳纳米管场致发射阵列寿命较短、电流发射不稳定的缺点。我们采用传统的催化剂结构形式,也可以生长出碳纳米管阵列,但测试的最大场致发射电流密度偏小(小于 200 mA/cm^2),如图 7 中 conventional 曲线和大多数文献报道的电流密度相近^[7-9,13-15]。采用本文的方法,可以方便地制备出直径大于 15 cm 的碳纳米管场发射阵列,以获得大于 1 kA 的场发射大电流,以满足加速器的需要。

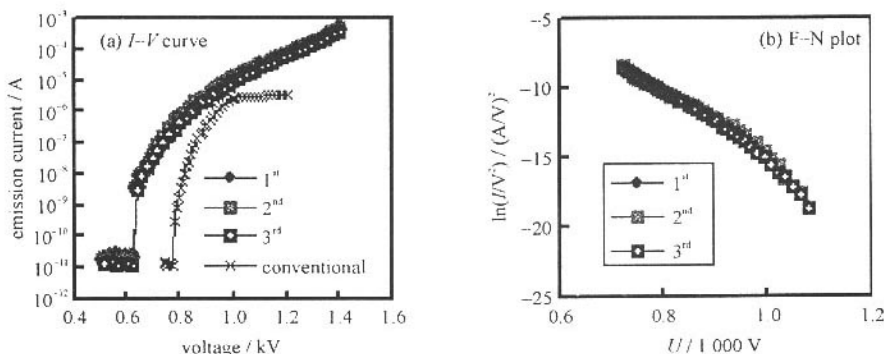


Fig. 7 I-V curve and F-N plot of CNT emitters

图 7 碳纳米管场致发射阵列的场发射伏安特性和对应的 F-N 曲线

碳纳米管场致发射阵列的场增强因子为^[16]

$$\beta = -B\Phi^{3/2}d/S \tag{1}$$

式中 $B = 6.83 \times 10^9$ ($\text{V} \cdot \text{eV}^{-3/2} \cdot \text{m}^{-1}$); Φ 碳纳米管的功函数; d 是发射阵列和阳极之间的距离; S 为 F-N 曲线的斜率。我们采用 UPS 法测得碳纳米管的功函数为 4.59 eV。由此计算出碳纳米管场致发射阵列的场增强因子

大于 1 400 ,因此在较低场强下即可获得较大场发射电流。

4 结 论

本文在由 TiN , Al , Fe 和牺牲层构成的堆栈式催化剂层结构的硅基底上 ,利用微波等离子体化学气相沉积方法制备出了定向性好、排列整齐、生长速率大于 5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 、晶格缺陷少、长度和直径均匀并垂直于基底的碳纳米管阵列。场致发射特性测试结果表明 :碳纳米管阵列具有优异的、稳定的场致发射特性 ,最大电流密度大于 6 A/cm^2 。本文的研究结果提供了一种制备适合于加速器的碳纳米管场致发射阴极阵列的方法。

参考文献 :

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature* ,1991 ,**354**(3) :56-58.
- [2] Frank S ,Poncharal P ,Wang Z L , et al. Carbon nanotube quantum resistors[J]. *Science* ,1998 ,**280**(5370) :1744-1746.
- [3] Dai H J. Carbon nanotubes synthesis integration and properties[J]. *Accounts of Chemical Research* ,2002 ,**35**(2) :1035-1044.
- [4] Mauger M , Binh V T ,Levesque A , et al. Freestanding vertically aligned arrays of individual carbon nanotubes on metallic substrates for field emission cathodes[J]. *Appl Phys Lett* ,2004 ,**85**(2) :305-307.
- [5] Duesberg G S ,Graham A P ,Liebau M , et al. Growth of isolated carbon nanotubes with lithographically defined diameter and location[J]. *Nano Letters* ,2003 ,**32** :257-259.
- [6] Jo S H , Tu Y ,Huang Z P , et al. Effect of length and spacing of vertically aligned carbon nanotubes on field emission properties[J]. *Appl Phys Lett* ,2003 ,**82**(20) :3520-3522.
- [7] Bower C , Zhu W , Jin S. Plasma-induced alignment of carbon nanotubes[J]. *Appl Phys Lett* ,2000 ,**77**(6) :830-832.
- [8] Wang Y Y , Gupta S , Nemanich R J. Role of thin Fe catalyst in the synthesis of double-and single-wall carbon nanotubes via microwave chemical vapor deposition[J]. *Appl Phys Lett* ,2004 ,**85** :2601-2603.
- [9] Fan S , Chapline M G , Franklin N R , et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties[J]. *Science* ,1999 ,**283**(1540) :512-514.
- [10] Stig H , Carlos López-Cartes , Jens S , et al. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth[J]. *Nature* ,2004 ,**427**(6973) :426-429.
- [11] Niels D J , Bonard J M. Carbon nanotube electron sources and applications[J]. *Phil Trans R Soc Lond A* ,2004 ,**362** :2239-2266.
- [12] Gao R P , Wang Z L , de Heer W A. In situ imaging of field emission from individual carbon nanotubes and their structural damage[J]. *Appl Phys Lett* ,2002 ,**80**(5) :856-858.
- [13] Han Jae-Hee , Lee T Y , Kim D Y , et al. High field-emission current of carbon nanotubes grown on TiN-coated Ta substrate for electron emitters in a microwave power amplifier[J]. *J Vac Sci Technol B* ,2004 ,**22**(4) :1637-1642.
- [14] Manohara H M , Bronikowski M J , Hoenk M , et al. High-current-density field emitters based on arrays of carbon nanotube bundles[J]. *J Vac Sci Technol B* ,2005 ,**23**(1) :157-161.
- [15] Jeong T , Heo J , Lee J , et al. Improvement of field emission characteristics of carbon nanotubes through metal layer intermediation[J]. *Appl Phys Lett* ,2005 ,**87**(6) :063112.
- [16] Choi J H , Choi S H , Han J H , et al. Enhanced electron emission from carbon nanotubes through density control using in situ plasma treatment of catalyst metal[J]. *J Appl Phys* ,2004 ,**94**(1) :487-490.

Fabrication of large current density carbon nanotube based field emitters

CHEN Ze-xiang , CAO Gui-chuan , ZHANG Qiang , ZHU Bing-jin , LIN Zu-lun

(School of Optoelectronic Information , University of Electronic Science and Technology of China , Chengdu 610054 , China)

Abstract : A synthesis of carbon nanotubes(CNT) for field emission was grown speedily and vertically by microwave plasma chemical vapor deposition with a multi-layered stack as the catalyst lay. The SEM and TEM analysis results of the CNT samples showed that as-grown CNT were typical multi-layered ones with few defects , aligned and straight , and uniform in diameter and length. The growth rate of CNT was more than 5 $\mu\text{m}/\text{min}$. The field emission results showed that the as-grown CNT emission array presented excellent and stable field emission with current density more than 6 A/cm^2 . The work function of the as-grown CNT was 4.59 eV measured by UPS and the corresponding field factor was about 1 400.

Key words : Carbon nanotubes ; Chemical vapor deposition(CVD) ; Field emission ; Accelerator