

文章编号: 1000-324X(2007)01-0181-04

碳纳米管和镓掺杂碳纳米管场发射性能研究

柳 堃, 晁明举, 李华洋, 梁二军, 袁 斌

(郑州大学物理工程学院材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

摘 要: 采用催化热解方法分别制备出碳纳米管和镓掺杂碳纳米管, 并利用丝网印刷工艺将其制备成纳米管薄膜. 对此薄膜进行低场致电子发射测试表明, 碳纳米管和镓掺杂纳米管开启电场分别为 2.22 和 $1.0\text{V}/\mu\text{m}$, 当外加电场为 $2.4\text{V}/\mu\text{m}$, 碳纳米管发射电流密度为 $400\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 镓掺杂纳米管发射电流密度为 $4000\mu\text{A}/\text{cm}^2$. 可见镓掺杂碳纳米管的场发射性能优于同样条件下未掺杂时的碳纳米管. 对镓掺杂纳米管场发射机理进行了探讨.

关 键 词: 碳纳米管; 镓掺杂碳纳米管; 场发射

中图分类号: TB383, O643 **文献标识码:** A

Comparison of Field Emission in Carbon Nanotubes and Gallium-doped Carbon Nanotubes

LIU Kun, CHAO Ming-Ju, LI Hua-Yang, LIANG Er-Jun, YUAN Bin

(Department of Physics & Key Lab of Material Physics of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Carbon nanotubes and Ga-doped carbon nanotubes were synthesized by pyrolysis and then purified. Thin films of the purified samples were fabricated by a screen-printing method. Field emission properties of these films were studied. It was shown that the turn-on field of carbon nanotubes and Ga-doped carbon nanotubes was $2.22\text{V}/\mu\text{m}$ and $1.0\text{V}/\mu\text{m}$, and the current densities were $400\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and $4000\mu\text{A}/\text{cm}^2$ for carbon nanotubes and Ga-doped carbon nanotubes at applied fields $2.4\text{V}/\mu\text{m}$. The electron field emission properties of the gallium-doped nanotubes were much better than those of carbon nanotubes. Mechanisms of field emission of gallium-doped nanotubes were explained.

Key words carbon nanotubes; Ga-doped carbon nanotubes; field emission

1 引言

90 年代后期以来, 场致发射材料研究的热点集中到碳纳米管材料. 纳米级发射尖端、大长径比、高强度、高韧性、良好的热稳定性和导电性等, 使得碳纳米管成为理想的场致发射材料^[1], 有望在冷发射电子枪、平板显示器等方面获得重要应用^[2~7]. 碳纳米管可以表现为金属性或半导体性, 其电学性能与纳米管的螺旋性、形态、层数、直径以及缺陷有关^[8]. 目前碳纳米管的可控制生长研究虽然已取得一些进展^[9,10], 但仍然无法制备出具有特定电学

性能的碳纳米管. 所制备的产物是各种电子性质纳米管的混合物. 另外, 目前没有有效的分离方法, 将不同性质的碳纳米管分离开来. 掺杂可能是控制纳米管电学性能的可行方法, 掺杂后的电学性能主要取决于其组分, 便于控制. 我们利用高温热解法分别制备出碳纳米管、镓掺杂纳米管^[11], 用印刷工艺将其制作成薄膜, 研究了它们的场发射性能^[12].

2 实验方法

采用高温热解法制备碳纳米管, 制备方法和实

收稿日期: 2006-03-06, 收到修改稿日期: 2006-07-10

基金项目: 河南省高校创新人才工程基金 (1999-125); 河南省高校青年骨干教师资助计划项目 (2002-218)

作者简介: 柳堃 (1978-), 女, 硕士研究生. E-mail: huaqianyu@sohu.com. 通讯联系人: 晁明举. E-mail: chaomingju@zzu.edu.cn

验装置见文献 [11]. 制备镓掺杂纳米管方法: 将 Ga_2O_3 (0.5g) 和 Ni 粉 (0.1g) 均匀混合后放入石英管反应区的中部, N_2 气环境下 ($120\text{cm}^3/\text{min}$) 升温至 800°C 后, 改通 H_2 气 ($80\text{cm}^3/\text{min}$) 至 950°C . 然后以 N_2 和 H_2 的混合气体为载气, 将混有二茂铁 (1g) 的二甲苯 (30mL) 作为前驱液均匀注入. 为了提高碳纳米管和镓掺杂纳米管的纯度和质量, 我们对所制备的这两种纳米管进行了提纯. 首先在 550°C 左右进行氧化处理, 以除去无定形碳等非纳米管物质, 然后将其放入加有少量过氧化氢的稀盐酸 (18%) 中加热至微沸, 冷却后进行过滤, 除去金属离子. 将提纯后的这两种纳米管在乙醇溶液中超声震荡, 目的是使纳米管分散, 然后把乙醇挥发, 备用. 采用质量比为 95%:5% 的松油醇和乙基纤维素的混合液为有机溶剂与分散过的纳米管粉末混合调配成丝网印刷浆料, 有机溶剂与纳米管的质量比为 3:2. 衬底采用铝箔片, 先用砂纸打磨, 去除表面氧化层, 然后分别浸入丙酮, 乙醇溶液, 超声清洗. 干燥后使用. 印刷工具采用手动印刷台. 制得的薄膜在 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 下 500°C 加热 20min, 使混合物中有机浆料挥发.

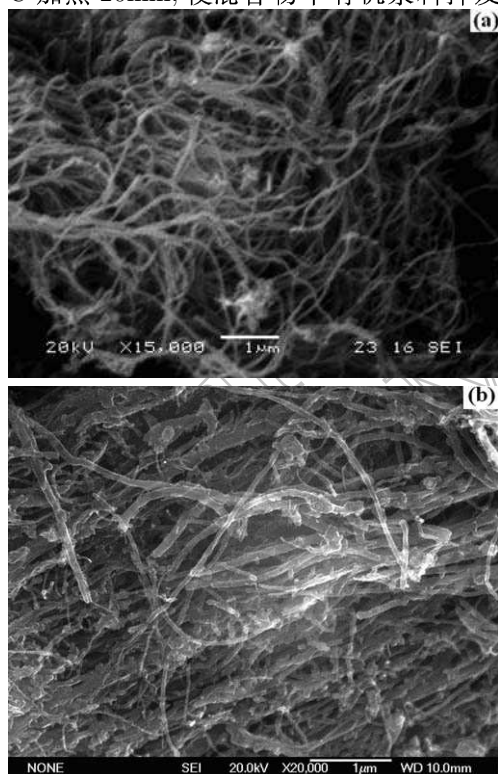


图 1 碳纳米管 (a) 和镓掺杂碳纳米管 (b) 薄膜 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of (a) carbon nanotubes and (b) Ga-doped carbon nanotubes

场发射特性测量在高真空系统 ($5.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$) 中进行. 把丝网印刷制得的纳米管薄膜作为阴极, 用

镀有荧光粉的 ITO 阳极收集发射的电子, 阴阳极之间的绝缘隔离层为厚度 $270\mu\text{m}$ 的云母片. 用直流电源驱动, 连续改变阴、阳极间的电压, 用微安表记录发射电流.

3 结果和讨论

图 1(a) 和 (b) 分别是碳纳米管薄膜和镓掺杂碳纳米管薄膜 SEM 照片. 可以发现掺杂纳米管的规则性不如纯碳纳米管, 在镓掺杂纳米管的内部观察到有颗粒状物, 应该是镓和催化剂颗粒, 这种现象与铯和锂掺杂的碳纳米管类似 [13,14], 而这种现象在掺氮及掺氮和硼的纳米管中则很少出现 [15]. 图 2 是对其中纳米管做能谱分析, 可以证明镓被成功掺入纳米管中.

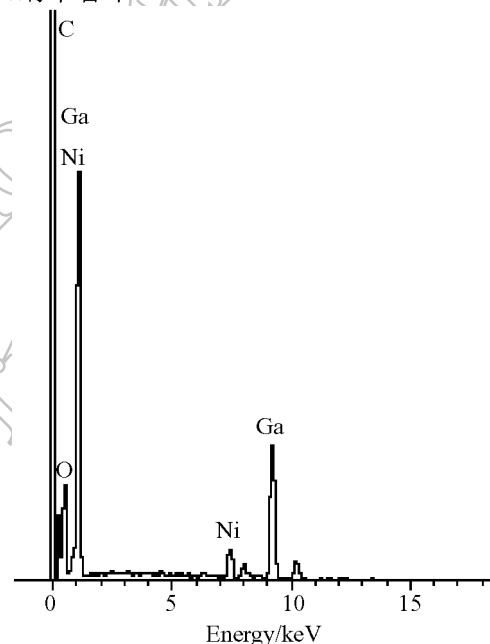


图 2 镓掺杂碳纳米管薄膜能谱分析

Fig. 2 EDS of Ga-doped carbon nanotubes

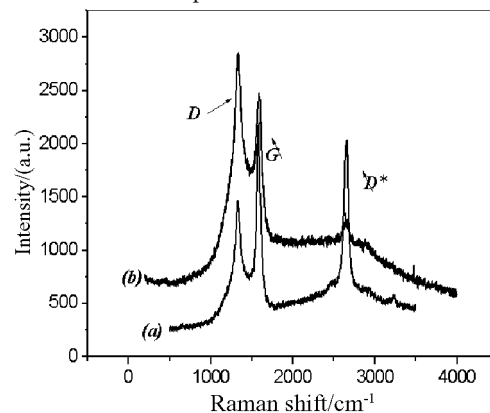


图 3 碳纳米管 (a) 和镓掺杂碳纳米管 (b) 薄膜拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectra of carbon nanotubes (a) and Ga-doped carbon nanotubes (b)

图 3(a) 和 (b) 分别是碳纳米管和镓掺杂碳纳米管薄膜的拉曼光谱. 图中 D 带和 G 带的相对强度 (I_D/I_G) 是样品无序程度或缺陷密集度的反映^[16,17]. 碳纳米管薄膜的拉曼光谱 D 带和 G 带的相对强度较小, D 带的二阶模 D^* 高而且尖锐, $I_D/I_G=0.5334$. 而镓掺杂碳纳米管薄膜的 D 带和 G 带的相对强度值较大, D^* 带强度较弱, $I_D/I_G=1.1741$, 说明镓掺杂碳纳米管薄膜的无序程度或缺陷密集度较高^[18]. 这与电子显微镜观察的结果相一致.

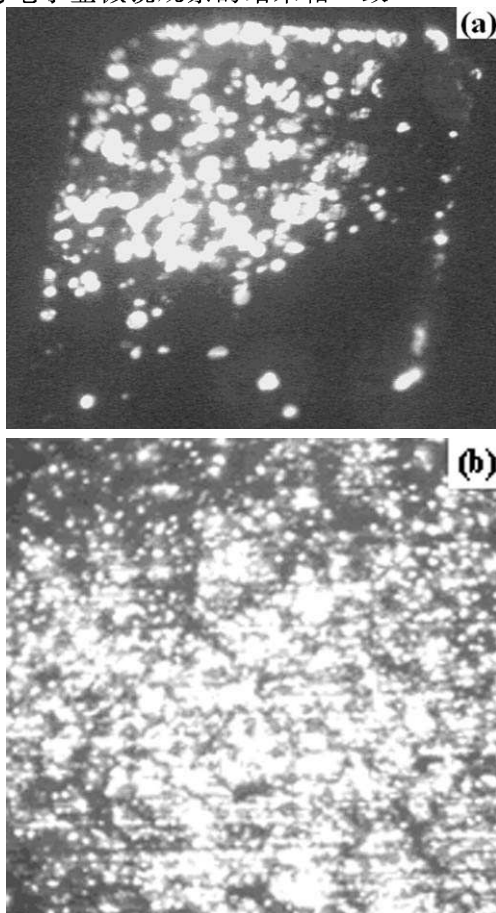


图 4 碳纳米管 (a) 和镓掺杂纳米管 (b) 薄膜的低场致发射图像

Fig. 4 Field emission images of carbon nanotubes(a) and Ga-doped carbon nanotubes(b)

图 4(a) 和 (b) 分别是碳纳米管和镓掺杂纳米管薄膜的低场致发射图像, 图中显示矩形区域的面积为 0.5cm^2 , 可以看到镓掺杂纳米管发射点密度远远高于同等电场下的碳纳米管.

图 5(a) 和 (b) 分别是碳纳米管场发射 $J-E$ 和 $F-N$ 曲线, 可以看到 $F-N$ 曲线呈线性关系, 说明碳纳米管的电子发射过程是由于隧道效应引起的场致电子发射. 拟合 $F-N$ 曲线的斜率是 -7.58658 , 取碳纳米管功函数与石墨值相同 (5eV)^[19].

图 6(a) 和 (b) 分别是镓掺杂纳米管薄膜典型的

$J-E$ 和 $F-N$ 曲线. 镓掺杂碳纳米管薄膜的场致电子发射的 $F-N$ 曲线呈现线性关系, 符合场发射的隧道效应机制, 因此可以判断电子发射属于冷阴极电子发射. 当电流密度 J 的单位为 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 电场 E 的单位为 $\text{V}/\mu\text{m}$ 时, 对 $F-N$ 曲线拟合为一直线, 斜率为 -5.87155 . 低场致电子发射实验中测得镓掺杂碳纳米管的开启电场为 $1.0\text{V}/\mu\text{m}$, 当电场增加到 $2.6\text{V}/\mu\text{m}$ 时, 电流密度达到 $5000\mu\text{A}/\text{cm}^2$. 可见镓掺杂碳纳米管的场发射性能优于同样条件下未掺杂时的碳纳米管.

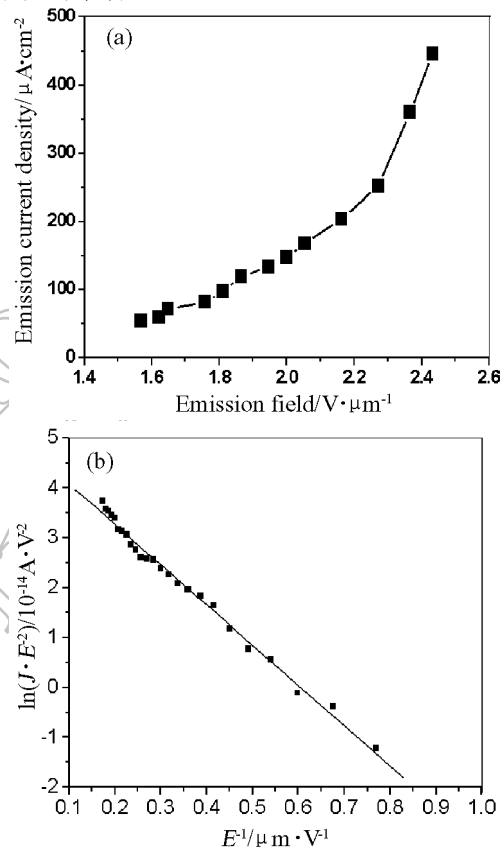


图 5 碳纳米管薄膜 $J-E$ 和 $F-N$ 曲线

Fig. 5 $J-E$ (a) and $F-N$ (b) curves of carbon nanotubes

从 $F-N$ 理论分析, 影响场致电子发射性能因素主要有两个, 一是场增强因子 β , 二是功函数 Φ . 增强因子越大, 功函数 Φ 越小, 场发射性能就越好. 影响增强因子的因素主要是发射体的几何形状和场屏蔽效应. 对于沿电子发射方向 (外加电场方向) 定向排列的纳米管, 前者由纳米管的长径比决定, 长径比越大, 场增强因子就越大. 场屏蔽效应与纳米管的堆积密度有关. 对于密集的纳米管, 将会产生严重场屏蔽效应, 使场增强因子 β 值降低. 对于非定向排列纳米管膜, 镓掺杂的纳米管膜在场增强因子 β 方面并不具备特殊的优势, 而其场发射性能却远好于在相同条件制备的碳纳米管膜. 因此, 我们认

为镓掺杂使碳纳米管场致电子发射性能增强的原因是功函数的降低. 文献中一般取碳纳米管功函数与石墨值相同 (5eV)^[19], 则根据斜率 $= -6.83 \times 10^3 \frac{\Phi^{3/2}}{\beta}$, 可估算出碳纳米管薄膜的 $\beta=9420$. 如果取镓掺杂碳纳米管的场增强因子与碳纳米管相同, 可以估算出镓掺杂碳纳米管的功函数为 4.03eV.

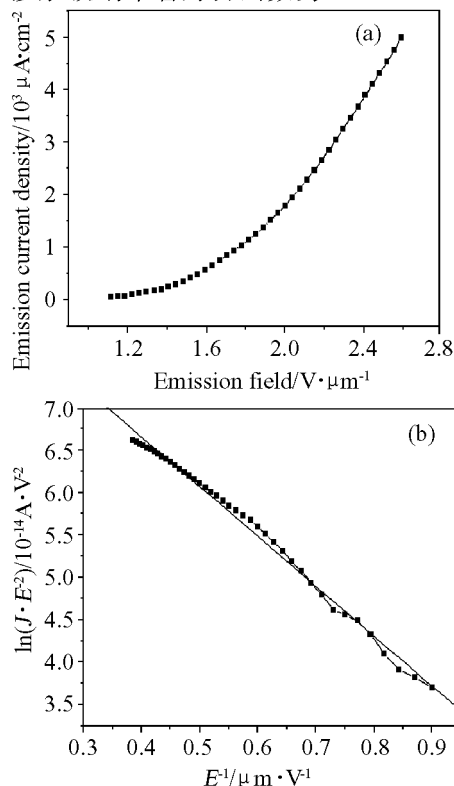


图6 镓掺杂碳纳米管薄膜 J - E (a) 和 F - N (b) 曲线

Fig. 6 J - E (a) and F - N (b) curves of Ga-doped carbon nanotubes

一般认为, 管壁上的缺陷对电子场致发射起着重要作用^[20]. 拉曼光谱揭示出镓掺杂碳纳米管薄膜的无序程度或缺陷密集度高于非掺杂的碳纳米管, 缺陷密集度的增加有可能使场电子发射点的密度增大, 从而改善场发射性能. 通过比较碳纳米管和镓掺杂纳米管的拉曼光谱和场发射性能, 我们认为无序程度或缺陷密集度的增大对场发射性能有一定的贡献, 但这种贡献是很小的, 不是场发射性能大幅度提高的主要原因. 掺杂在纳米管的费米能级附近将会引入新的能态密度, 这些新的能态密度一方面使纳米管的功函数改变, 另一方面使电子发射的密度变化, 这才是镓掺杂纳米管场发射性能提高的主要根源.

4 结论

采用催化热解方法制备出碳纳米管和镓掺杂碳

纳米管, 利用丝网印刷工艺制备纳米管薄膜, 对这两种纳米管进行低场致电子发射测试: 外加电场为 $2.4\text{V}/\mu\text{m}$, 碳纳米管发射电流密度为 $400\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 镓掺杂纳米管发射电子密度达到 $4000\mu\text{A}/\text{cm}^2$. 结果表明镓掺杂场发射性能优于同样条件下未掺杂时的碳纳米管. 这样优越的场发射性能主要是由于镓的掺杂在费米能级附近引入新的能态密度, 从而使碳纳米管的功函数降低而引起的.

参考文献

- [1] Rinzler A G, Hafner J H, Nikolaev P, et al. *Science*, 1995, **269**: 1150-1155
- [2] Gollins P J, Zettl A. *Appl Phys Lett*, 1996, **69** (13): 1969-1974.
- [3] Gulyaev Yu V, Sinitsyn N I. 1996 9th I V MC **12**: 206-211.
- [4] Gulyaev Yu V, Chernozatonikill L A. 1996 9th I V MC **12**: 5-10.
- [5] Saito Y. *The Second International Vacuum Electron Sources Conference, I VESC98. Extended Abstracts*.
- [6] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. *Science*, 2002, **297**: 787-792.
- [7] Bonard J M, Kind H, Stockli T, et al. *Solid State Electrons*, 2001, **45** (6): 893-898.
- [8] Li W Z, Wen J G, Senett M, et al. *Chem Phys Lett*, 2003, **368** (3-4): 299-304.
- [9] Zhou Z P, Ci L J, Chen X H, et al. *Carbon*, 2003, **41** (2): 337-342.
- [10] 丁佩, 郭新勇, 张经纬, 等 (DING Pei, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (2): 447-452.
- [11] 梁二军, 张红瑞, 刘一真, 等. 光散射学报, 2001, **13** (4): 205-209.
- [12] 李强, 梁二军. 物理学报, 2005, **54** (12): 5931-5936.
- [13] Bendib N, Righi A, Anglaret E, et al. *Chem Phys Lett*, 2001, **339** (5-6): 305-310.
- [14] Ye J T, Li Z M, Tang Z K, et al. *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 113404: 4pages.
- [15] Liang E J, Ding P, Zhang H R, et al. *Diamond and Related Mat*, 2004, **13** (1): 69-73.
- [16] Semet V, Binh V T, Vincent P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81** (2): 343-347.
- [17] Sun J P, Zhang Z X, Hou S M, et al. *Appl. Phys. A*, 2002, **75**: 479-483.
- [18] 丁佩, 晁明举, 梁二军, 等. 物理学报, 2004, **53** (8): 2786-2791.
- [19] Bai X D, Guo J D, Yu J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76** (18): 2624-2628.
- [20] Satyanarayana B S, Hart A, Milne W I, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71** (10): 1430-1435.