

纳米金刚石掺混对碳纳米管薄膜场发射性能的影响

潘金艳¹, 高云龙²

(1. 集美大学信息工程学院, 厦门 361021; 2. 厦门大学自动化系, 厦门 361005)

摘要: 为了提高碳纳米管(CNT)阴极膜的场发射均匀性和稳定性,同时改善CNT膜的制作过程,本文提出一种掺混纳米金刚石(D)制作高性能丝网印刷CNT膜的方法.通过掺混碳相纳米金刚石,形成结构匹配的CNT/D复合膜,CNT膜内的间隙势垒减少,发射体分散更均匀,膜层与基底接触面积增加;同时,结合纳米金刚石的负电亲和势和场发射特性,可有效提高CNT阴极膜的导电性,增大有效发射体的密度.场发射特性测试表明CNT/D复合膜能得到1.89 V/ μm 的低开启电场,在2.8 V/ μm 场强下,场发射电流密度远高于普通CNT膜,达到463 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,与普通CNT阴极膜相比,CNT/D复合膜的场发射稳定性显著提高,在400 °C热处理后CNT/D膜激发阳极发光更均匀.

关键词: 场发射; 均匀性; 稳定性; 丝网印刷

中图分类号: O462.4 文献标志码: A 文章编号: 1672-6030(2013)06-0518-06

Influence of Mixing Nano-Diamond on Field Emission Properties of Carbon Nanotubes

Pan Jinyan¹, Gao Yunlong²

(1. College of Information Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. Department of Automation, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In order to improve the field emission uniformity and stability of carbon nanotube (CNT) cathode film and promote the production process of the CNT film, a method for forming high performance silk screen printed CNT film by mixing nano-diamond(D) is presented. By mixing nano-diamond as fillers, a composite film with matching structure is formed, the gap barriers existing between CNTs are reduced, the uniform dispersion of emitters is achieved, and the contact area between CNT film and the conductive substrate is increased as well. Meanwhile, by combining the negative affinity and field emission characteristics of nano-diamond, the electric conductivity of CNT cathode film and the density of effective emitters are remarkably increased. Field emission test results show that CNT/D film can obtain a low turn-on electric field of 1.89 V/ μm , and under the field strength of 2.8 V/ μm , the emission current density of CNT/D film is far higher than that of a usual CNT film, reaching 463 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Moreover, CNT/D film has an improved field emission stability and can excite more uniform light-emitting photos after 400 °C heat treatment than a usual CNT film.

Keywords: field emission; uniformity; stability; silk screen printing

碳纳米管(carbon nanotube, CNT)薄膜具有稳定 的物理、化学特性和优异的场致电子发射性能,是极具

收稿日期: 2013-07-11.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11074099, 61203176); 福建省自然科学基金资助项目(2011J05154, 2013J05098).

作者简介: 潘金艳(1978—), 女, 副教授, 博士.

通讯作者: 高云龙, 讲师, gaoyl@xmu.edu.cn.

网络出版时间: 2013-07-25. 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1351.03.20130725.1505.002.html>.

应用前景的功能材料^[1-2],采用丝网印刷技术制作的CNT薄膜具有工艺成熟、成本低、阴极尺寸不受限等特点,在平板显示器^[3]、高亮光源^[4]和太阳能电池^[5]等器件中有广泛的应用前景^[6-7]。然而,丝网印刷CNT薄膜中CNTs分布均匀性差,不仅CNT与CNT之间存在空间距离,会引起间隙势垒,造成膜层导电性不高;而且CNTs易团聚,会造成优势发射点,这些优势发射点上热集中往往导致CNT膜击穿;此外,CNT膜与导电基底的有效接触性能差。这些因素最终造成CNT膜场发射电流低,稳定性和均匀性难以达到应用要求。为改善CNT膜场发射性能,研究者一方面通过制备均匀膜层来改善CNT膜性能,主要包括采用生长法制备均匀垂直排列的CNT膜^[8],采用电泳法制作均匀横向排列的CNT膜^[9],然而生长法制作CNT膜成本高,并且不利于制作大面积CNT膜,电泳法的沉积过程中如何控制电压和沉积时间得到均匀厚度膜层有待进一步研究;另一方面通过改善膜层与基底接触性能来制作低成本高性能的移植型CNT膜,其中Zeng等^[10]提出的CNT与银共烧结法显著增大了CNT与基底的接触面积,然而熔融银浆造成部分CNT掩埋,形成大块CNT团聚影响场发射稳定性;也有制作各种金属基底来形成欧姆接触^[7],但CNT与基底的功函数匹配的问题有待进一步研究;也有结合各种性能纳米材料制备CNT复合膜的研究,其中掺混纳米金属制作的CNT复合膜具有良好的导电性,场发射电流能够显著提高,但场发射稳定性较差,掺混ZnO等金属氧化物制作的CNT复合膜^[3],膜层内CNT的分布均匀性和CNT与基底接触性能有一定程度改善,但受制于金属氧化物的导电性,场发射电流密度较低。针对改善CNT膜层均匀性制备方法和改善膜层与基底接触性的工艺研究都在一定程度上改进了CNT膜的场发射性能,但也各有不足。

纳米金刚石具有负的电子亲和势,即在金刚石体内,导带底的电子能级高于真空能级,并且具有稳定的物理化学特性、高的电子迁移率,理论上是优良的场发射材料,然而由于难以对它进行N型掺杂,无法保证导带上有足够的电子以供发射,因此尽管金刚石具有负的电子亲和势,却无法得到大的场致发射电流。研究者对金刚石的场发射机理给出过多种理论模型:石墨掺杂理论^[11]、粗糙表面增大场增强因子理论^[12]、缺陷发射理论^[13]、电解质击穿理论^[14]等。结合金刚石自身特性和经典理论,我们推断石墨掺杂理论是一个很有探索价值的理论模型,该模型的结果是:石墨作为杂相能起到提高金刚石膜层导电性的作用^[11]。鉴于该理论结果和纳米金刚石具有场发射性能的特性,本文将研

究掺混纳米金刚石制备CNT/金刚石(CNT/D)复合膜的方法,研究两种碳相场发射材料互为杂相、同为发射体时的场发射性能,以期改善CNT膜的场发射稳定性和均匀性。

1 实验

1.1 CNT/D复合膜的制作

丝网印刷CNT/D复合膜的制备包括浆料的配制、丝网印刷过程和薄膜的热处理。实验采用化学气相沉积法制备的CNT,外径为40~60 nm、长1~2 μm,添加材料为纳米金刚石粉。分别称量CNT与纳米金刚石(质量比为1:1)混合。添加松油醇,超声波振荡充分分散CNT和纳米金刚石颗粒,之后加入乙基纤维素作为黏合剂,加热到120℃,用磁力搅拌器充分搅拌后制成CNT/D浆料。用300目的丝网将配好的浆料印刷到ITO玻璃上,之后在300~500℃下进行热处理,以使有机物分解和挥发,最后自然降至室温,即得到所需的CNT/D复合膜阴极试样。同时制作了普通CNT浆料和普通纳米金刚石浆料,依照CNT/D膜工艺过程制备普通CNT膜和金刚石膜阴极试样。试样有效面积均为1 cm×1 cm。

1.2 微观表征及场发射特性实验

采用场发射扫描电镜(field emission scanning electron microscope, FESEM) JEOL JSM-6700F检测了纳米金刚石粉、CNT/D阴极试样及其对比试样的微观形貌。为比较发光效果及亮度,采用佳能数码相机采集了发光照片。

在ITO玻璃上丝网印刷荧光粉制作了测试用的阳极。采用两极结构测试了CNT/D阴极试样及其对比试样的场发射性能,阴、阳极间距为300 μm,测试真空度约为 1.0×10^{-5} Pa。

2 结果与讨论

2.1 CNT/D复合膜的微观特性及其与基底的附着性

图1为纳米金刚石粉的微观形貌,可见纳米金刚石粉的颗粒在20~500 nm之间,但纳米金刚石颗粒的分散性不是很好,局部有约1 μm团聚块形成。从整体形貌看,纳米金刚石粉已经不具有理想的钻石六面体外形。

图2比较给出了纯CNT膜与CNT/D复合膜的微观形貌特征,其中图2(a)、(b)分别为CNT膜的顶视图和截面图,从图中可见,纯CNT膜的CNTs之间有较大间隙,而且膜层表面有单根CNT突起,极易造成优

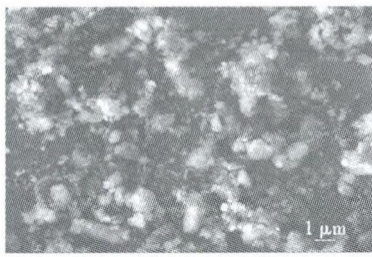
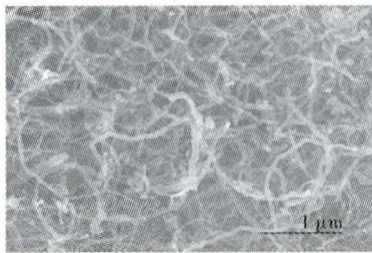
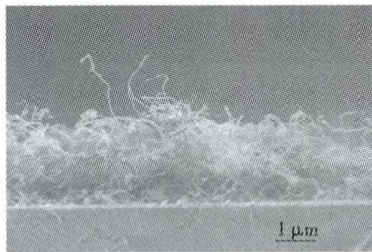


图1 纳米金刚石粉的形貌特征

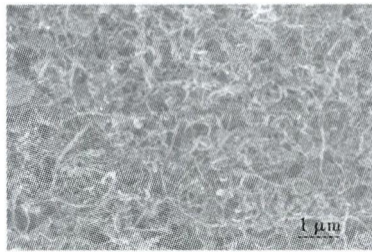
Fig.1 Morphology of nano-diamond powder



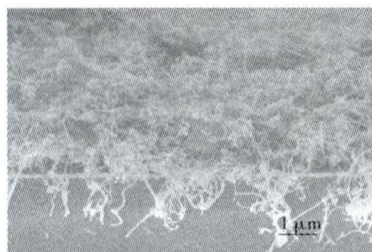
(a) CNT膜顶视图



(b) CNT膜截面图



(c) CNT/D膜顶视图



(d) CNT/D膜截面图

图2 CNT膜与CNT/D膜微观形貌

Fig.2 Morphology of CNT film and CNT/D film

势发射点. 图2(c)、(d)分别为CNT/D膜的顶视图和截面图,从图中可以清楚看到金刚石颗粒被CNT包

裹,纳米金刚石很好地镶嵌在CNT管壁间的空隙中,膜层中CNT与纳米金刚石之间有很好的空间匹配结构.从表面看,由于纳米金刚石粉具有块体结构,填充在间隙中的金刚石对CNTs也起到一定的间隔作用,表层CNTs密度约1~4根/ μm^2 ,并且未见有单独突出的CNTs.

CNT阴极膜与基底间附着力的大小与CNT阴极膜层特性紧密相关.为了检测膜层与基底附着性,本文提出粘贴质量损失测试法.用相同的两个金属铁块,厚5cm,重5kg,表面高精度抛光,在铁块1表面贴胶带,对测试样块进行原始质量测定后,依次将两铁块放于CNT膜表面,10s后依次去掉铁块,对样品再次称重,然后更换胶带,重复上述粘贴过程,每次粘贴后进行样品称重.采用粘贴质量损失测试法比较研究了CNT/D和CNT膜与基底的附着性,样品的印刷面积及制作条件均相同,粘贴次数与质量损失关系测试结果见图3.对样品分别进行4次粘贴质量损失测试,第5次全部擦除印刷的CNT.从图中可以看出,CNT膜从第1次粘贴开始就明显破坏了表层结构,而CNT/D膜第1次粘贴后质量损失约为普通CNT膜的一半,随着粘贴次数增加,CNT/D的质量损失相对普通CNT膜更缓慢,可见填充材料的空间匹配结构,有利于增强膜层与基底间的附着力.

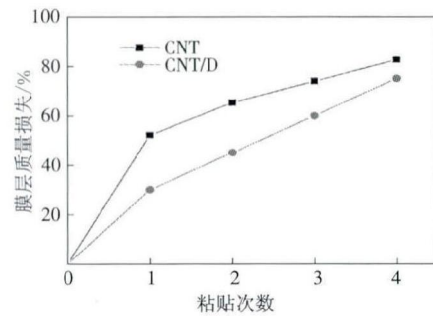


图3 粘贴次数与质量损失的关系

Fig.3 Relationship between paste times and mass loss

2.2 场发射特性

图4(a)给出了CNT/D复合膜试样和普通CNT膜试样的场发射特性曲线,明显看出采用CNT/D膜作阴极具有更低的开启电场,当场发射电流密度达到 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时,普通CNT膜需 $2.38\text{V}/\mu\text{m}$ 电场强度,而CNT/D膜仅为 $1.89\text{V}/\mu\text{m}$.在 $2.8\text{V}/\mu\text{m}$ 电场强度下,CNT/D膜的场发射电流密度远高于普通CNT膜的 $133\mu\text{A}/\text{cm}^2$,达到 $463\mu\text{A}/\text{cm}^2$.采用同样的结构和实验条件测试普通纳米金刚石膜试样,其场发射特性曲线见图4(b),发射电流很低,观察其发射图像,只激发

了一个发光点,可以推断只有一个局部区域金刚石膜发射一定密度的电子.即使在很高电场强度下普通纳米金刚石膜的发射电流也很小,在 $6.15 \text{ V}/\mu\text{m}$ 场强下电流密度仅为 $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,继续增加外电压,仍旧是单点发射,电流增高,很快造成电极击穿,由此可以推断CNT/D膜中CNT是主要发射体.图4中内嵌图为相应的F-N曲线图,可以看出在纳米金刚石的辅助作用下,CNT/D膜的F-N曲线较好地符合传统Fowler-Nordheim理论.从F-N曲线斜率看,在高场强下,CNT/D膜相对普通CNT膜具有更高的场增强因子.

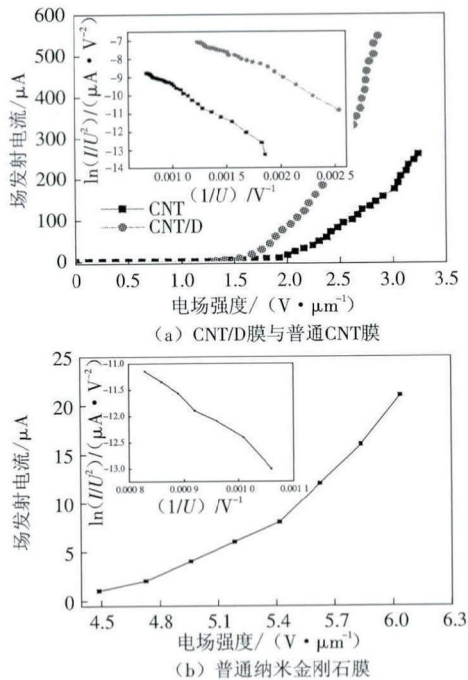


图4 场发射特性曲线

Fig.4 Field emission characteristics curve

CNT/D复合膜场发射电流密度相对普通CNT膜有明显的提升,我们推断间隙势垒效应是原因之一,因为纳米金刚石的填充起到间隔CNTs的作用,使CNT间隙数量减少,且间隙减小;另一方面,由于金刚石具有负电亲和势特性,使CNT/D膜的功函数降低,有助于增加膜层导电性,并且,当CNT作为金刚石膜杂相存在,增强了金刚石自身的场发射能力.由于金刚石与CNT互为杂项,一方面提高了膜层导电性,另一方面提高了有效发射体密度.恒定电场下连续5h直流电压作用下的场发射稳定性曲线如图5所示,由图可知,经过50min后,CNT/D复合膜场发射电流基本稳定,而普通CNT膜场发射电流在5h内始终有较大波动,可见,金刚石掺混使得CNT膜的场发射稳定性显著提高.

图6为1500V电压下采用CNT/D复合膜和普

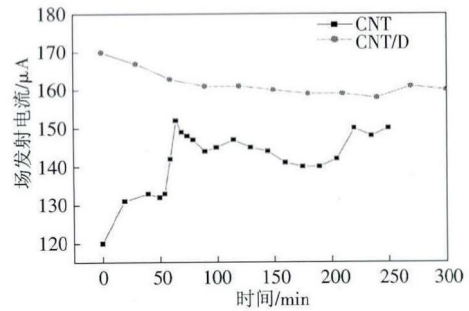
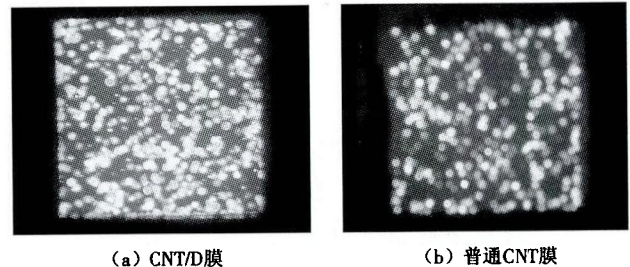


图5 场发射稳定性曲线

Fig.5 Field emission stability curves

通CNT膜试样作为阴极时激发阳极荧光粉的发光照片,从中可以看出,用CNT/D膜作为阴极,发光点密度更高,均匀性更好,且亮度也有所提高.



(a) CNT/D膜

(b) 普通CNT膜

图6 不同CNT膜激发的阳极发光照片

Fig.6 Luminescence photos of anode excited by different CNT films

CNT/D复合膜具有明显改善的发射点密度和场发射特性,不仅因为两种碳的同素异形体作为彼此的杂相为场发射电子的输运提供了丰富的通道,使场发射性能得到改善,而且与纳米金刚石自身的场发射特性也息息相关.在普通CNT膜中,少数突出CNT尖端具有发射优势优先发射,而稀疏尖端之间的大量空隙成了弱发射区.纳米金刚石作为一种场发射材料填充在CNT间隙中,膜层中异常突起的CNT减少,且膜层与基底附着力增大,形成欧姆接触可能性增大,并且CNT膜的间隙被金刚石占据,纳米金刚石表面凸起的微小尖端具有一定的电场增强效应,同时CNT作为杂项使纳米金刚石能因负电亲和势的优势而成为有效发射体,最终引起CNT/D膜的有效发射点增多,尤其是在强电场下,CNT的局部场得到倍增,使相邻纳米金刚石进入开启状态,CNT/D膜有效发射体数量显著增大,且分布均匀.

2.3 热处理对CNT/D膜场发射特性的影响

CNT阴极膜制备需要一个高温加热后处理过程,热处理温度的高低会影响膜中有机杂质成分的清除,

同时也影响到 CNT 的氧化、化合物的生成等问题. 为此, 本文研究了不同热处理温度对 CNT/D 复合膜场发射特性的影响.

图 7 为 300 °C、400 °C 和 500 °C 热处理后 CNT/D 复合膜激发的发光图片. 从图可看出: 300 °C 热处理后的阴极膜发光点相对稀疏, 且发光点比较大, 从资料可知乙基纤维素在 300 °C 以上发生剧烈降解, 说明 300 °C 热处理的阴极膜中可能仍有黏合剂成分存在, 使 CNT 形成团簇发光, 纳米金刚石被遮挡; 经过 400 °C 处理后的 CNT/D 阴极膜发光点密度明显增大, 且发光点细密, 整体发光面积上有很好的均匀性, 这与乙基纤维素的充分降解密切相关, 团簇 CNTs 减少甚至消失, CNT 在膜层中具有良好的分散性, 纳米金刚石也能够消除遮挡而参与发射; 继续增高处理温度到 500 °C 后, 发现发光点细密, 与 400 °C 处理后发光点特性相近, 整体发光面积上亮度很高, 但 500 °C 热处理后的阴极膜激发的发光照片有部分区域不发光, 根据 CNT 制作商提供的资料知道在 495 °C 下 CNT 的分解比大于 20%, 因而在高温 500 °C 下 30 min 的热处理过程, 可能烧毁了部分区域的发射体, 引起局部发射缺陷, 尤其是尖端突起 CNT 被烧毁, 纳米金刚石的发射优势得到体现, 能够使发光区域发射点密集.

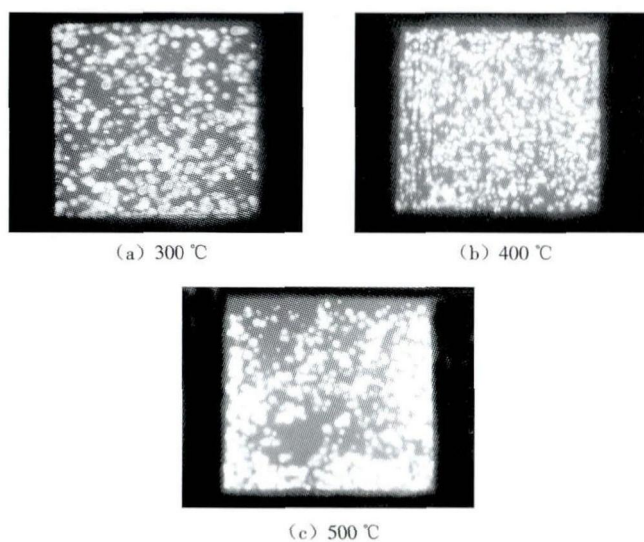


图 7 CNT/D 膜在不同温度热处理后激发的阳极发光照片
Fig. 7 Luminescence photos of anode excited by CNT/D films treated under different temperatures

图 8 给出了不同温度热处理后 CNT/D 复合膜的场发射特性曲线, 300 °C、400 °C 和 500 °C 热处理后阴极膜的开启场强依次为: 1.96 V/ μm 、1.87 V/ μm 和 2.46 V/ μm , 在 2.8 V/ μm 场强下, 发射电流密度依次为 237 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、463 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 72 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. 从中看出

400 °C 热处理后的阴极膜具有最好的场发射特性, 而 500 °C 热处理后阴极膜的场发射电流密度最低, 可见热处理温度过低, 有机浆料仍旧存在而阻碍 CNT 与纳米金刚石的电子发射; 而处理温度过高, 尽管发射体不被遮挡, 分散性增强, 有效发射体具有更好的发射, 但温度过高会导致部分发射体氧化^[15], 有效发射体总数量减少, 最终引起发射电流大幅减小.

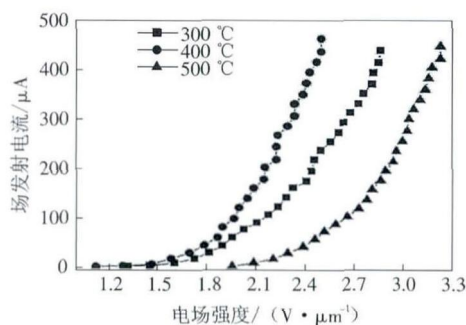


图 8 不同温度热处理后的 CNT/D 膜场发射特性曲线

Fig. 8 Field emission characteristics curves of CNT/D films treated under different temperatures

3 结 语

研究了 CNT/D 复合膜的制备及其场发射特性, 结果表明半导体型材料作填料, 尤其是同为碳相纳米金刚石的掺混, 能全面优化 CNT 膜的性能. 纳米金刚石对 CNT 起到间隔与填隙作用, 空间匹配结构易于降低 CNT 膜的间隙势垒, 并且增强 CNT 膜层与导电基底的有效接触面积, 显著增强 CNT 膜的场发射性能, 开启电场降低到 1.89 V/ μm , 在 2.8 V/ μm 电场强度下, 发射电流密度达到 463 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. 另外, 顶层发射体混合分布, 不仅改善了紧密缠绕 CNT 引起的电子屏蔽效应, 而且增加了有效发射体密度及其均匀性, CNT/D 膜所激发的阳极发光亮度和发光点均匀性都显著提高, CNT/D 膜的场发射稳定性也显著增强.

参考文献:

- [1] Bonard J M, Kind H, Stockli T, et al. Field emission from carbon nanotubes: The first five years[J]. *Solid-State Electronics*, 2001, 45(6): 893-914.
- [2] Bonard J M, Dean K A, Coll B F, et al. Field emission of individual carbon nanotubes in the scanning electron microscope[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(19): 197602-14.

- [3] Pan J Y, Zhu C C, Gao Y L. Enhanced field emission characteristics of zinc oxide mixed carbon nano-tubes films [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(13): 3787-3792.
- [4] Park J H, Son G H, Moon J S, et al. Screen printed carbon nanotube field emitter array for lighting source application [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2005, 23(2): 749-753.
- [5] Huang S Q, Li L, Yang Z B, et al. A new and general fabrication of an aligned carbon nanotube/polymer film for electrode applications [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(40): 4707-4710.
- [6] Liu C T, Wang Y C, Dong R X, et al. A dual-functional Pt/CNT TCO-free counter electrode for dye-sensitized solar cell [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(48): 25311-25315.
- [7] 潘金艳, 高云龙, 张文彦. 基于锡锡氧化物/Ti 复合电极的高亮度碳纳米管场致发射冷阴极 [J]. *物理学报*, 2010, 59(12): 8762-8769.
Pan Jinyan, Gao Yunlong, Zhang Wenyan. High luminance carbon nanotube field emission cold cathode based on indium tin oxide/Ti composite electrode [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(12): 8762-8769 (in Chinese).
- [8] Hsieh Y P, Hofmann M, Son H, et al. Direct deposition of single-walled carbon nanotube thin films via electrostatic spray assisted chemical vapor deposition [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(6): 065601-1-6.
- [9] Cho J, Konopka K, Roźniatowski K, et al. Characterisation of carbon nanotube films deposited by electrophoretic deposition [J]. *Carbon*, 2009, 47(1): 58-67.
- [10] Zeng F G, Zhu C C, Liu X H, et al. Improvement of luminescent stability from carbon nanotube field emission display based on printed CNT film [J]. *Science in China, Series E: Technological Sciences*, 2006, 49(3): 283-290.
- [11] Geis M W, Twichell J C, Lyszczarz T M. Diamond emitters fabrication and theory [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1996, 14(3): 2060-2067.
- [12] Xu N S, Chen J, Deng S Z, et al. Study of field electron emission from nanocrystalline diamond thin films grown from a N-2/CH₄ microwave plasma [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, 33(13): 1572-1575.
- [13] Zhu W, Kochanski G P, Jin S. Low-field electron emission from undoped nanostructured diamond [J]. *Science*, 1998, 282(5393): 1471-1473.
- [14] Xu N S, Latham R V. Electrical and spatial correlations between prebreakdown electron-emission characteristics and subsequent breakdown events [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1994, 27(12): 2547-2555.
- [15] Chen T, Sun Z, Wang L L, et al. Annealing temperature effect on the field emission properties of carbon nanotube films [J]. *Surface Review and Letters*, 2007, 14(5): 969-972.

(责任编辑:何静菁)