

用探孔场发射显微镜研究单壁碳纳米管的场发射

张兆祥¹, 张耿民¹, 金新喜¹, 侯士敏¹, 赵兴钰¹, 顾镇南², 刘惟敏¹, 薛增泉¹

(1. 北京大学信息科学技术学院电子学系, 北京 100871; 2. 北京大学化学工程与分子学院, 北京 100871)

摘 要: 探孔场发射显微镜可以观测样品的场发射图像, 又能测量局域场发射电流和总场发射电流与电压的关系. 本文利用具有二维调节探孔位置的场发射显微镜装置测量了单壁碳纳米管场发射图像不同区域、不同吸附状态和经过热处理后的 I-V 特性.

关键词: 场发射; 场发射显微镜; 单壁碳纳米管

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2003) 12-1623-03

Study of Field Emission from Single-Walled Carbon Nanotubes Using Probe-Hole Method

ZHANG Zhaoxiang¹, ZHANG Gengmin¹, JIN Xinxi¹, HOU Shimin¹,
ZHAO Xingyu¹, GU Zhenan², LIU Weimin¹, XUE Zengquan¹

(1. Department of Electronics, School of Electronics Engineering and Computer Science, Peking University, Beijing 100871, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: A probe-hole Field Emission Microscope (FEM) features the capability of measuring the respective dependence of local and total field emission currents on applied voltage. A FEM equipped with a probe-hole, which could be submitted to two-dimensional motion, was employed to acquire curves of field emission current versus applied voltage of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs). The field emission currents were acquired from different regions and different adsorption states. Furthermore, the influence of heat treatment on current-voltage behaviors of the SWCNTs was also studied.

Key words: field emission; field emission microscope; single-walled carbon nanotubes

1 引言

自从 Iijima 发现单壁碳纳米管 (SWCNT) 以来, 人们对 SWCNT 表现出极大的兴趣. 由于 SWCNT 具有优良的特性, 因此它有很广泛的应用前景, 为此人们对它从不同角度开展了研究工作. 其中引人注目的课题之一是 SWCNT 的场发射特性的研究^[1~5], 测量场发射 I-V 曲线, 画 Fowler-Nordheim 图, 求 SWCNT 的逸出功等. 由于 SWCNT 多以聚束形式存在, 因此所求的 SWCNT 束的逸出功是平均逸出功, 有些作者求 SWCNT 束的逸出功时没有对 SWCNT 束进行热处理, 得出的 SWCNT 束逸出功数据是吸附态的 SWCNT 束逸出功, 因此文献报导的逸出功数据差别很大^[2]. 我们利用场发射显微镜 (FEM) 和透射电镜 (TEM), 测量了 SWCNT 束清洁态的平均逸出功, 得到 SWCNT 束的平均逸出功为 4.8 eV.

SWCNT 可以看作是由单层石墨片卷曲而成, 不同的卷曲方向和管径决定了不同种类的碳纳米管, 这可由螺旋矢量 $Ch = (n, m)$ 来表征, $(n, 0)$ SWCNT 称为锯齿型, (n, n) SWCNT 称为扶手椅型, $(n, m, n \times m)$ SWCNT 称为螺旋型. 除顶端开口

的 SWCNT 外, 还有顶端闭口 SWCNT, 形成闭口的原因不仅只是碳原子, 可能还有其它种类的原子. 此外顶端结构还会存在缺陷等, 因此不同种类、不同类型、不同状态的 SWCNT 的逸出功是会存在差别的, 用求平均逸出功的办法是不能准确判别它们逸出功的差异.

带有探孔的 FEM 可以观察样品的场发射图像, 又能测量局域场发射电流与电压关系, 已成功地测量了单晶钨不同晶面的逸出功^[6]. Saito 等人^[7] 安装了能一维移动带有探孔的 FEM 装置, 测量了 SWCNT 束和多壁碳纳米管束的局域场发射特性. 本文采用能把场发射图像二维调节的装置, 可以较大范围调节场发射图像到探孔区域, 测量了 SWCNT 束的总场发射特性和局域场发射特性.

2 实验装置

真空系统用机械泵、涡轮分子泵作为前级泵, 溅射离子泵作为主泵维持超高真空. 经过烘烤除气后压强到 3×10^{-7} Pa. 主真空室装有能进行 FEM 观测的部件, 如图 1 所示.

收稿日期: 20021029; 修回日期: 20030702

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 60231010, No. 90206048, No. 60171025); 国家重点基础研究资助项目 (No. 2001CB610503); 教育部博士点基金 (No. 20020001003); 教育部留学回国科研启动基金 (No. 60128101)

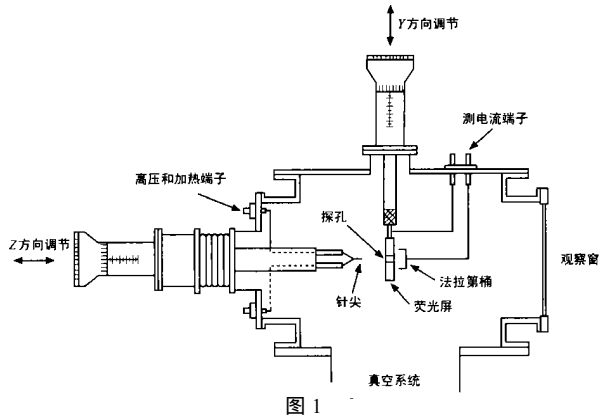


图 1

图中 X 方向调节机构未划出. 样品架安装在与轴绝缘的部件上, 该轴能沿 Z 方向移动. 直径 0.2mm W 丝作为加热灯丝, 在灯丝上点焊直径 0.1mm W 丝, 用化学方法腐蚀成针尖. SWCNT 束样品是通过直流弧光放电法制备的, 经过提纯和氧化切割处理成短的 SWCNT 束, 做成水溶胶体, 在 2 小时超声分散处理后靠范德瓦尔斯力组装到 W 针尖上. 用直流源对灯丝加热, 靠热传导对 SWCNT 束进行热处理. 在样品前方垂直安装荧光屏, 其中心有直径 3mm 的探测孔, 为了防止探测孔的玻璃荷电阻碍电子的通过, 在探测孔玻璃上涂导电胶. 探测孔后边安装法拉第筒, 可分别测量总场发射电流和探测孔区域场发射电流. 荧光屏固定沿 x、y 方向可精密移动的机构上, 实验时通过 x、y 方向调节, 可以将待测场发射区域调节到探测孔区域. 主真空室还连接四极质谱计, 可进行残气成分定性分析.

3 结果和分析

组装有 SWCNT 束的样品经过烘烤除气后压强达 5.5×10^{-7} Pa, 缓慢调节针尖电压, 在电压为 -3150V 时观测到 FEM 像. 但由于 FEM 像在荧光屏边缘, 不能把探测孔调节到亮斑区域, 在探测孔处于暗区状态下, 分别测量总场发射电流和探测孔场发射电流与电压的关系曲线, 如图 2(a)、(b) 所示. 样品经过约 $910e$ 闪烁热处理后, 再测总场发射电流和探测孔场发射电流与电压的关系曲线, 如图 2(c)、(d) 所示. 上述四条 I_2V 曲线的 Fowler-Nordheim 关系图如图 3 所示. 由图 2 看出未进行热处理时, 由于表面吸附大量气体分子和杂质原子, 其场发射电流较大, 经过高温闪烁热处理后表面达到或接近清洁态, 其总场发射电流和探测孔场发射电流均减少, 说明 SWCNT 束吸附态的场发射电流大于清洁态的场发射电流. 另外, 在 -3150V

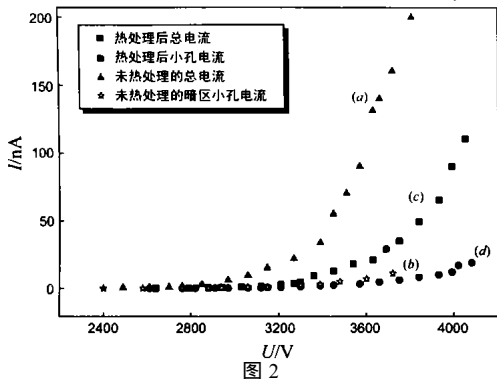


图 2

电压下探测孔处于暗区, 虽然在探测孔处没有观察到 FEM 的亮斑, 但探测孔区域仍然有 SWCNT 束存在, 因此仍能探测到场发射电流. 因为场发射的 Fowler-Nordheim 图直线斜率正比于 $-U^{3/2}/C$, 其中 U 为场发射材料的逸出功, C 为场发射的场强与电压的比例因子, 若假设热处理后 SWCNT 束的曲率半径不变, 即 C 不变, 则从图 3 的斜率可以看出, SWCNT 束经过热处理后平均逸出功和探测孔处局域逸出功都变大.

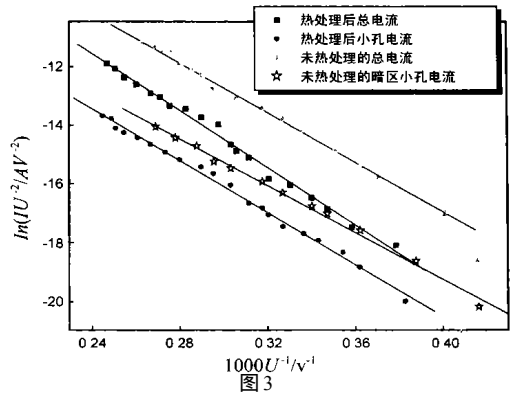


图 3

另一 SWCNT 束样品经过热处理后 FEM 像可以把亮斑调到探测孔处, 其饱和吸附后的 FEM 像在 -1800V 电压下如图 4 所示.

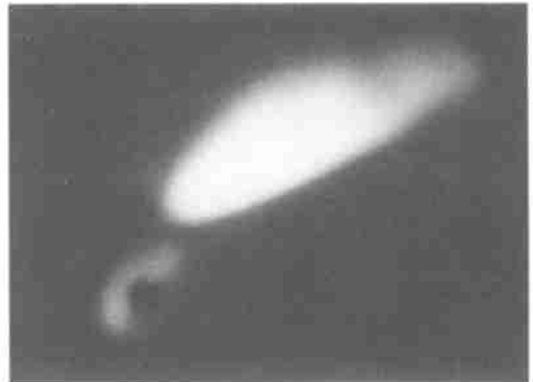


图 4

可以看到其中较小的椭圆亮斑中有一小圆圈, 它是探测孔所处位置. 分别测量总场发射电流和探测孔区域场发射电流与电压关系, 得到图 5 所示的 I_2V 曲线, 图 5(a) 为总场发射的 I_2V 曲线, 图 5(b) 为探测孔在亮斑区域内的 I_2V 曲线. 图 6 是图 5 I_2V 曲线的 Fowler-Nordheim 关系图. 从图 6 可以看出, 图 6(a) 和图 6(b) 呈直线关系, 且两者斜率几乎相等, 这表明探测孔处的逸出功与整个 SWCNT 束的平均逸出功值几乎相等, 说明 SWCNT 束饱和吸附态时场发射特性主要受吸附分子的影响, 而 SWCNT 束本身各处的表面状态的差别被掩盖了, 因此某一亮区的逸出功与整个平均逸出功数值几乎相等. 图 7 为探测孔调节到不同区域, SWCNT 样品处于不同状态下测得的 I_2V 曲线, 图 7(a) 为探测孔处于亮区 SWCNT 束饱和吸附的 I_2V 曲线, 图 7(b) 为探测孔处于暗区 SWCNT 束饱和吸附时的 I_2V 曲线, 图 7(c) 为探测孔处于同图 7(b) 同一暗区, 经过约 $900e$ 闪烁热处理后 SWCNT 束的 I_2V 曲线. 从图 7 可以看出, 暗区场发射电流低于亮区场发射电流. 这是显然的, 经过热处理的场发射电

流在同一电压下,远小于饱和吸附态的场发射电流值,这与图 2 的结果是一致的。

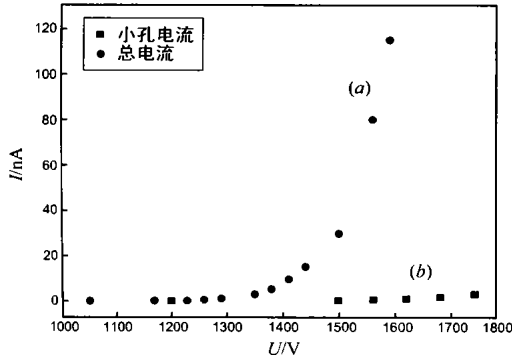


图 5

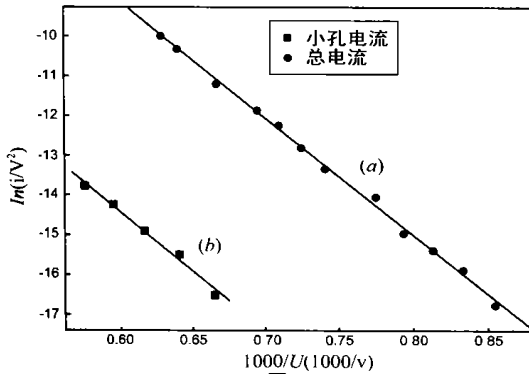


图 6

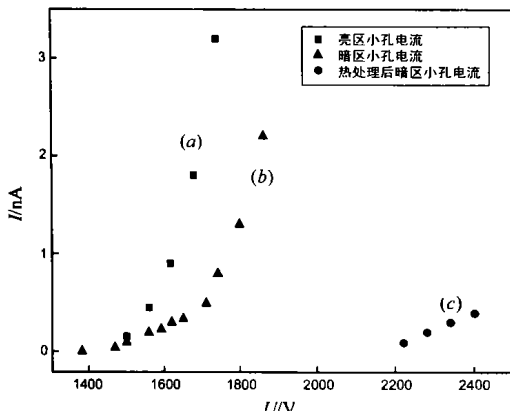


图 7

经过烘烤除气的不锈钢超高真空系统,在 5.7×10^{-7} Pa 时主要残气成分为 H_2 , 其次是 N_2, H_2O 等. 我们曾测量过 SWCNT 束经过闪烁热处理后保持电压不变, 测量场发射电流随时间的变化, 观测到场发射电流随时间逐渐增大, 达到一饱和值^[2], 可以认为主要是由于 H_2 的吸附所致。

实验中观测到在较低电压支取场发射电流时, 可以稳定支取场发射电流. 当电压增大到一定值后场发射电流就出现不稳定状态. 当探孔调节到亮斑边缘时, 场发射电流的稳定性更差. 经过闪烁热处理后的场发射电流提高了稳定性, 可以在较高电压下稳定支取场发射电流, 但在更高电压下还会出现场发射电流不稳定性. 造成这种现象的原因可能是在较高电

压下在针尖附近形成强电场, 在这种强电场作用下, 表面吸附的气体分子产生徙动, 改变了表面吸附状态, 并会产生吸附分子的脱附, 以及再吸附, 造成了场发射电流的不稳定, 即使是 5×10^{-7} Pa 的超高真空条件下, 经过一段时间也会出现脱附和吸附的影响, 造成场发射电流的不稳定, 因此对于针尖场发射为了稳定支取 SWCNT 束的大电流, 提高真空度还是必要的, 而对于薄膜场发射, 由于场发射电流是众多针尖的平均效果, 可以降低对真空度的要求。

4 结论

探孔 FEM 可以观察 SWCNT 束的场发射像, 通过荧光屏的调节, 使想测量的区域调节到探孔位置, 这样可以测量总场发射电流和局域场发射电流. 对于 SWCNT 束由总场发射电流得到的逸出功是平均逸出功, 若想得到单根 SWCNT 的逸出功, 以及不同区域逸出功的差别, 就必须用探孔 FEM 来测量. 但是切割成短的 SWCNT 束端口形状的差别, 会给测量结果带来不确定性, 为了得到能重复的数值是有一定难度的。

参考文献:

- [1] Dean K A, Chalamala B R. Field emission microscopy of carbon nanotube caps[J]. J Appl Phys, 1999, 85(7): 3832- 3836.
- [2] 孙建平, 张兆祥, 侯士敏, 等. 用场发射显微镜研究单壁碳纳米管场发射[J]. 物理学报, 2001, 50(9): 1805- 1809.
- [3] 张兆祥, 侯士敏, 赵兴钰, 等. 单壁碳纳米管的场发射特性研究[J]. 物理学报, 2002, 51(2): 434- 438.
- [4] Sun J P, Zhang Z X, Hou S M, et al. Work function of single-walled carbon nanotubes determined by field emission microscopy[J]. Appl Phys, 2002, A75: 479- 483.
- [5] 侯士敏, 张兆祥, 刘惟敏, 等. 利用场发射显微镜研究具有原子分辨率单壁碳纳米管的场发射[J]. 中国科学 A, 2002, 32(10): 921 - 927.
- [6] Ostrom A G J van. Validity of the Fowler-Nordheim model for field electron emission[J]. Philips Research Reports(supplements), 1966, 21(1): 1- 102.
- [7] Saito Y, Mizushima R, Tanaka T, et al. Synthesis, structure and emission of carbon nanotubes[J]. Fullerene Sci Technol, 1999, 7(4): 653 - 664.

作者简介:



张兆祥 男, 1937 年 7 月生于长春, 1962 年毕业于北京大学无线电电子学系电子物理专业, 目前是北京大学电子学系教授, 研究方向为纳米电子学, 真空物理。

张耿民 男, 1969 年 2 月生于北京, 于 1991 年和 1996 年在北京大学电子学系分别获得理学学士和理学博士学位, 现任北京大学信息科学技术学院电子学系教授, 曾经和正在从事的研究领域主要包括: (1) 寻找能够用于自由电子激光器的新型光电阴极; (2) 用有机分子在固液界面制备纳米线并用扫描隧道显微镜进行观察; (3) 研究各种纳米材料的场发射特性, 以获得可以用于新一代显示器的场发射电子源。