

基于 CVD 直接生长法的碳纳米管场发射阴极

周彬彬, 张 建, 何剑锋, 董长昆

(温州大学 微纳结构与光电器件研究所, 浙江 温州 325035)

摘 要:碳纳米管(CNT)场发射阴极具有启动快、分辨率高、寿命长、功耗小等优点,在多种真空电子设备与器件上,包括平板显示器、真空测量、微波管、X 射线管等得到了应用。本文讨论了碳纳米管阴极的主要制备方法以及存在的问题,介绍了基于化学气相沉积法和阳极化工艺、在含催化金属基底直接制备碳纳米管冷阴极所具有强附着力特点,以及应用在 X 射线管等强流真空电子器件上的优势。文章介绍了在不锈钢基底直接生长 CNT 阴极的场发射性能,其开启电场为 $1.46 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。与常规催化金属镀膜层上生长的 CNT 阴极相比,大电流发射与稳定性显著提高。金属基底阳极化工艺显著改善碳纳米管结构与场发射性能。直径 2 cm 的不锈钢基底上生长的 CNT 具有晶体性好、分布均匀等特点,场发射性能提高。在镍基底上生长的 CNT 阴极电流密度可以达到 $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 以上。

关 键 词:碳纳米管;场发射;直接生长法;阳极化;化学气相沉积

中图分类号:TN304;TH813;TB772;O462.4 文献标识码:A 文章编号:1002-0322(2018)05-0010-05

doi: 10.13385/j.cnki.vacuum.2018.05.02

Carbon nanotube field emission cathode based on direct growth technique

ZHOU Bin-bin, ZHANG Jian, HE Jian-feng, DONG Chang-kun

(Institute of Micro-Nano Structures & Optoelectronics, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

Abstract: Carbon nanotube(CNT) field emission cathode has the advantages of quick start, high resolution, long lifetime, and low power consumption. The CNT cathode can be employed in a variety of vacuum electronic devices and components, including flat panel display, vacuum measurement, and vacuum electronic devices. This article discusses major methods for development of carbon nanotube cathode, and emphasizes on direct growth of CNT emitters on catalytic substrate by chemical vapor deposition and substrate anodization with strong adhesion and advantages for applications in the X-ray tube and other vacuum electronic devices. The field emission properties of CNT cathode grown directly on stainless steel substrate are investigated, with the turn-on electric field of $1.46 \text{ V}/\mu\text{m}$. The high current emission and stability properties of the direct grown CNT emitters are improved significantly comparing with that of the CNT cathode by conventional synthesis on catalytic metal film. The substrate anodization improves clearly the CNT structure and field emission performance. Advantages of large scale production of up to 2 cm in diameter and high current emission of $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ are also demonstrated.

Key words: Carbon nanotube; field emission; direct growth; anodization; chemical vapor deposition

碳纳米管(CNTs)具有卓越的结构、物理、电子学等特性,长径比大、导电性好、机械强度高^[1]。自 90 年代以来,其场电子发射性能得到了广泛的研究^[2]。CNT 阴极具有很低的开启电场($1\text{--}3\text{V}/\mu\text{m}$)和很高的场发射电流密度($>1\text{A}/\text{cm}^2$),可以在 10^{-4}Pa 以下的真空度下长期稳定的工作,是理想的场致发射材料。CNT 场发射阴极在多种真空电子设备与器件上得到了应用,包括平板显示、真空测量、

微波管、X 射线管等^[3-5]。在 X 射线管等强流器件中,传统电子源采用钨丝等热阴极,热阴极易与残留水和氧气发生化学反应生成钨氧化物,钨氧化物又因为高温而升华;同时空气分子电离形成的正离子不断轰击阴极,使钨丝开始蒸发不断变细,这些因素缩短了 X 光管等真空电子器件的寿命。热阴极存在功耗大、热辐射强度高不足,影响真空电子器件的小型化设计^[6]。另一方面,热阴

收稿日期:2018-03-04

作者简介:周彬彬(1994-),男,浙江省温州市人,硕士。

通讯作者:董长昆,教授,博导。

基金项目:国家自然科学基金资助,项目号:(61620106006,11274244)

极器件还存在启动慢、时间分辨率低等性能缺陷。因此,应用新型电子源设计,尤其是场发射电子源结构,对于提高 X 射线等强流真空器件的结构与工作性能,具有重要的意义。

以碳纳米管为场发射阴极的 X 光管具有电流密度高、体积小、启动快、电子束容易聚焦、分辨率高、寿命长等优势^[7]。H.Sugie 在镀催化剂的钨线上制备碳纳米管薄膜作为 X 射线管阴极,并在 2×10^{-5} Pa 的真空条件下工作^[8]。实验表明基于 CNT 场发射的 X 射线图像比基于钨热阴极的更清晰、分辨率更高、且适用于生物和非生物样品的检测。J. W. Jeong 等人制备了高度紧凑的三极管结构 CNT 场发射 X 射线管,可以通过栅极电压调节电流的大小^[9]。该 X 射线管在阳极电压为 25kV、电流为 $80 \mu\text{A}$ 时对鼠标进行曝光成像只需 1s。2016 年 A. Sharma 等人研制出反射式固定阳极靶的直接封装 X 射线管^[10]。阴极采用丝网印制法将碳纳米管涂在合金的基底上增加碳纳米管与基底的结合力,阴极电流从栅极到达阳极的透过率高达 80%,在阳极电压为 30kV、10mA 的电流工作下可以稳定持续工作 3 个小时,这种类型的 X 光管可应用于紧凑型 X 光设备及多 X 射线源数字 CT 系统。

1 碳纳米管阴极的主要制备方法与特点

碳纳米管阴极有多种制备方法,常用的方法主要有两种。一种是通过电泳法或丝网印制法将含碳纳米管的薄膜沉积在导电基底上^[11-13]。这是一种工艺简洁、低能耗、低成本、易于控制的薄膜制备工艺。对基底类型和形状要求低,可以大面积沉积,因此被广泛的应用。第二种是化学气相沉积法(CVD),通常在导电基底上沉积催化金属,通过热化学气相沉积(热 CVD)、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)^[14-15]、微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)^[16-17]等不同途径原位制备 CNT 场发射体,无需黏附、固化材料,有利于获得较好的器件真空。这两种方法存在的一个普遍问题是 CNT 薄膜与基底的附着较弱,CNTs(或 CNT 复合材料)与基底只有表面接触结合(图 1a),因而接触电阻高,焦耳加热局部升温,直接影响场电子发射性能。同时,CNT 薄膜易于脱落,使场发射性能衰减、真空性能恶化。因此,改进制备方法、增强 CNT 薄膜的结合附着性能,是提高 CNT 阴极性能的一个重要方面。对 X 射线、微波管等强流、长寿命真空电子器件而言,尤其重要。

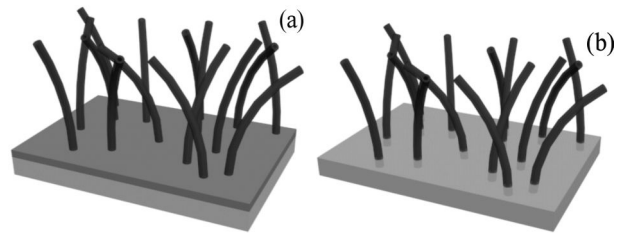


图 1 碳纳米管生长方法示意图

(a)在催化金属表面上生长;(b)从催化金属基底上直接生长
Fig.1 Illustrations of carbon nanotube growth by different methods including (a) growth on catalyst film and (b) direct growth out off catalytic substrate, respectively

基于化学气相沉积(CVD)的直接制备技术在含催化金属的基底上生长 CNTs,无需沉积催化金属层,CNT 可以从基底内部直接生长(图 1b),因而与基底的结合性能显著增强,接触电阻小、散热性能好,有利于场发射稳定性与寿命性能的提高^[18-19]。本文将介绍在金属基底上直接制备碳纳米管场发射阴极的方法,并与常规 CVD 生长的 CNT 阴极相比较,讨论其优异的场发射特性。

2 实验方法

2.1 CVD 直接生长法制备 CNT 场发射阴极

实验采用直径为 2cm、厚度为 $250 \mu\text{m}$ 的 304 不锈钢片作为生长的基底材料,采用丙酮和酒精反复超声清洗 2 次。在阳极化过程中,配置 3mol/L 的草酸电解液,金属基底作为电解阳极,铂片作为阴极。阳极化电压 100V,电流 2000mA,时间为 1min-5min。阳极化后金属基底用丙酮、酒精及去离子水超声清洗。之后将处理好的基底通过石英托盘放入石英管中,用金属法兰将壳体密封。生长中,开启机械泵将系统抽至 $3 \text{Pa}-4 \text{Pa}$,通过 CVD 炉体 PID 将石英管升温至 750°C ,随后通入 20sccm 乙炔与 200sccm 氩气的混合气体,反应 10min 后,关闭乙炔气体,待系统冷却后再关闭氩气,关闭抽气泵,结束 CNT 生长。

2.2 场发射性能测试

测试系统采用安捷伦无油高真空分子泵系统,前级泵为安捷伦干泵,测试真空度在 1×10^{-6} Pa 量级。高压电源为 Keithly 248 电源,电压上限为 5kV。测试采用二级式结构,阴极为碳纳米管场发射表面,阳极为不锈钢片。我们分别对 I-V 特性、I-t 稳定性等进行了测试研究。

3 结果与讨论

本工作中生长了两种 CNT 样品,样品 1 在不

锈钢基底上通过直接生长法制备，从图 2a 可以看出，直接生长法制备的碳纳米管晶体性很好、管径均匀，管径可达到 70nm–80nm，图 2b 显示碳纳米管管壁平滑、缺陷少。样品 2 应用常规工艺制备，先在不锈钢表面沉积氧化铝缓冲层和铁催化剂膜，再通过热 CVD 在相同生长条件下制备。

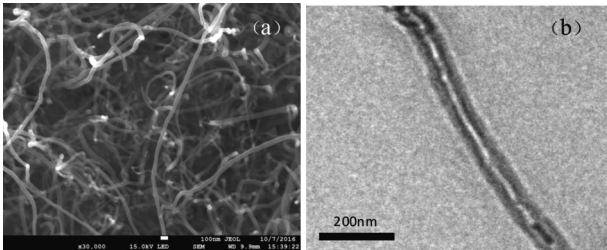


图 2 在不锈钢基底上直接生长 CNTs(a)SEM; (b)TEM 图

Fig.2 (a) SEM and (b) TEM images of the CNTs by CVD direct growth on stainless steel substrate, respectively

我们对两种样品进行了场发射性能对比测试。从图 3a 可以看出在电流密度为 10mA/cm² 时，直接生长的碳纳米管阈值电场为 2.29V/μm，而传统工艺生长的碳纳米管的阈值电场为2.87V/μm。说明直接生长的碳纳米管场发射性能更加优异。

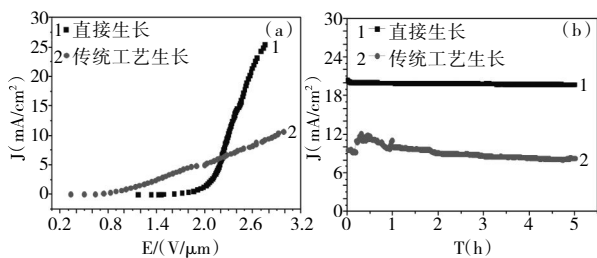


图 3 两种不同工艺制备的碳纳米管阴极的场发射性能(a)I-V 性能; (b)两种样品在 10⁻⁵Pa 压力下场发射电流稳定性

Fig.3 Field emission properties of the CNTs grown by two different techniques. (a) I-V curves; (b) Field emission stabilities of two samples tested in 10⁻⁵ Pa vacuum

我们对两种 CNT 阴极的发射稳定性进行了对比测试研究，如图 3b 所示。测试在 10⁻⁵Pa 压力下进行，开始阶段两个样品都有波动，但镀催化剂膜的样品波动更剧烈，且场发射电流持续衰减。采用直接生长法的样品虽然起初也有衰减，但其稳定性显著提高，经历最初短时间的衰减后，发射电流趋于稳定。5 小时后，样品 1 电流密度衰减 3.5%，样品 2 电流密度衰减 13.8%。因此，直接生长法制备的样品碳纳米管具有更好的稳定性，得益于碳纳米管与基底的附着性能的改善。

我们对直径为 2cm 的 304 不锈钢圆片进行了对比实验。图 4a 是未阳极化的不锈钢基底，可以看出表面比较平缓。图 4b 是通过阳极化处理

的金属基底，表面变得粗糙，有许多孔洞结构，有利于碳纳米管生长，并使碳纳米管的表面附着力增强。应用直接生长法，可以制备大面积碳纳米管阴极，我们对直径为 2cm 的 304 不锈钢圆片基底进行了阳极化和未阳极化生长对比实验。从图 5a 可以看出，未经过阳极化生长的碳纳米管不够均匀，而且管壁径较粗，达到 90nm–100nm 左右。经过阳极化处理后，碳纳米管比较均匀，管径在 50nm–60nm，而且管径平滑(图 5b)。主要是因为经过阳极化后的金属基底表面产生了均匀的孔洞结构因此利于碳纳米管均匀的生长。由于金属催化剂颗粒经过阳极化尺寸颗粒变小，因此生长的管径较细。

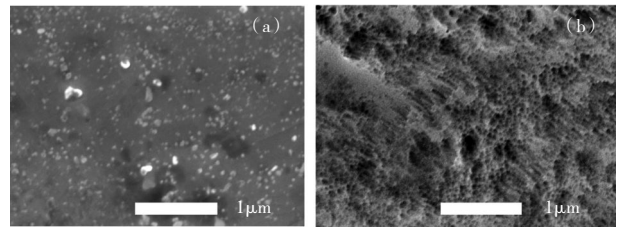


图 4 不锈钢基底(a)未阳极化; (b)阳极化

Fig.4 Stainless steel substrate (a) without anodization and (b) with anodization, respectively

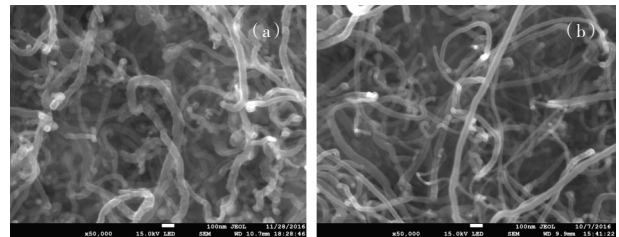


图 5 不锈钢基底上生长碳纳米管的 SEM 图

(a)未阳极化; (b)阳极化

Fig.5 SEM images of carbon nanotubes grown on stainless steel substrate (a) without anodization and (b) with anodization, respectively

场发射 I-V 和稳定性特性如图 6 所示。可以看出经过阳极化后生长的碳纳米管场发射性能较好，开启电场为 1.44V/μm。稳定性测试在 6.3 × 10⁻⁶Pa 下进行，起始电流为 3mA 左右。阳极化基底上生长的碳纳米管阴极经过 20 个小时稳定性测试，衰减了 1.7%，而未阳极化的碳纳米管阴极 10 个小时后电流衰减了 3.8%。这是由于阳极化生长的碳纳米管具有较好的晶体性，且碳管与基底的结合力增强，减小了由于 CNT 缺陷和 CNT 基底间接触电阻引起的热损耗，改善了电子发射稳定性。

我们还研究了直接生长阴极的大电流发射特性。图 7 为在纯镍基底上生长的碳纳米管的场发射 I-V 曲线，电流密度可以达到 600mA/cm²。说

明直接生长法可以制备高电流密度 CNT 阴极,在强流真空电子器件中有较好的应用前景。

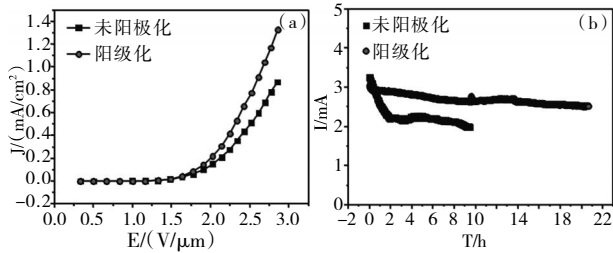


图 6 未阳极化和阳极化的 2cm 直径 CNT 阴极的 (a) I-V 曲线和; (b) 发射稳定性

Fig.6 Field emission properties of CNT cathodes of 2cm in diameter with/without anodization. (a) I-V curve; (b) Emission stability

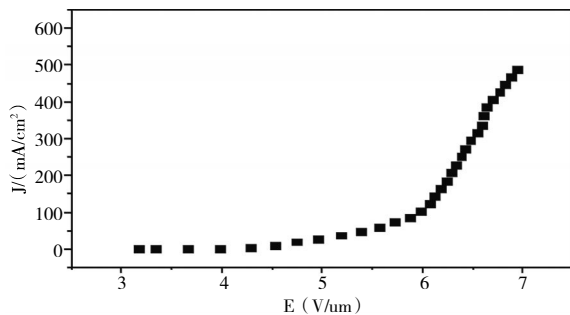


图 7 镍金属基底上生长碳纳米管阴极的大电流发射 I-V 曲线
Fig.7 High current emission I-V curve of CNT field emitter grown on Ni substrate

4 总结

本文采用化学气相沉积法在不锈钢基底上直接生长碳纳米管, CNT 阴极的开启电场可低至 $1.46\text{V}/\mu\text{m}$, 在电流密度 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 下稳定性测试 5 个小时电流衰减 3.5%。而用常规催化剂膜工艺制备的碳纳米管阴极在同等发射下电流衰减达到 13.8%, 显然直接生长碳纳米管的强附着性能对场发射的促进作用。对金属基底阳极化和未阳极化对比发现, 阳极化使得金属基底表面出现微孔结构, 大大提升了碳纳米管的附着力, 制备的碳纳米管阴极具有更好的场发射性能与稳定性。直接生长法还显示了在大尺度(2cm 直径)阴极制备、强流发射 ($>500\text{mA}/\text{cm}^2$) 等方面的优势。直接生长法制备的碳纳米管阴极在 X 射线管等强流真空电子器件中有良好的应用前景。

参考文献

[1] Jorio A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. Carbon nanotubes: Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications[J]. *Materials Today*, 2008, 11(3):52-60.
[2] Heer W A D, Chatelain A, Ugarte D. A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source [J]. *Science*, 1995, 270

(5239):1179-1180.

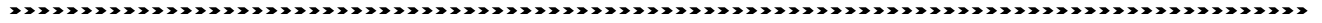
- [3] Teo K B K, Minoux E, Hudanski L, et al. Microwave devices: Carbon nanotubes as cold cathodes[J]. *Nature*, 2005, 437(7061):968-968.
[4] Lee Y Z, Burk L, Wang K, et al. Carbon Nanotube based X-ray Sources: Applications in Pre-Clinical and Medical Imaging[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 2011, 648(3):S281-S283.
[5] Kuznetsov A A, Lee S B, Zhang M, et al. Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays[J]. *Carbon*, 2010, 48(1):41-46.
[6] Sugie H, Tanemura M, Filip V, et al. Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(17):2578-2580.
[7] Choi H Y, Chang W S, Kim H S, et al. Acquisition of X-ray images by using a CNT cold emitter [J]. *Physics Letters A*, 2006, 357(1):36-41.
[8] Sugie H, Tanemura M, Filip V, et al. Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(17):2578-2580.
[9] Jeong J W, Kang J T, Choi S, et al. A digital miniature x-ray tube with a high-density triode carbon nanotube field emitter [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(2): 138-144.
[10] Sharma A, Kim H S, Kim D W, et al. A carbon nanotube field-emission X-ray tube with a stationary anode target [J]. *Microelectronic Engineering*, 2016, 152(C):35-40.
[11] Kim H J, Heo S H, Heo S H, et al. Small-sized flat-tip CNT emitters for miniaturized x-ray tubes[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012(2012):3.
[12] Heo S H, Kim H J, Ha J M, et al. A vacuum-sealed miniature X-ray tube based on carbon nanotube field emitters.[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1):258.
[13] Jeong J W, Kim J W, Kang J T, et al. A vacuum-sealed compact x-ray tube based on focused carbon nanotube field-emission electrons [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(8):085201.
[14] Qi J L, Zhang L X, Cao J, et al. Effects of oxygen on growth of carbon nanotubes prospered by PECVD [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 49: 66-70.
[15] Ankur Baliyan, Takashi Uchida, Takahiro Fukuda et al. Synthesis of a forest of double/triple walled CNTs of uniform diameters by plasma enhanced CVD using monodisperse iron oxide nanoparticles [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22:5277-5280.
[16] Mathur A, Wadhwa S, Tweedie M, et al. A comparative

study of the growth, microstructural and electrical properties of multiwall CNTs grown by thermal and microwave plasma enhanced CVD methods [J]. Physica E., 2011,44:29-36.

[17] Lee J H, Lee S H, Kim D, et al. The structural and surface properties of carbon nanotube synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition method for superhydrophobic coating [J]. Thin Solid Films, 2013,546:94-97.

[18] Dong C, Gupta M C. Influences of the surface reactions on the field emission from multiwall carbon nanotubes [J]. Applied Physics Letters, 2003,83(1):159-161.

[19] Jian Z, Li D, Zhao Y, et al. Wide-range Vacuum Measurements from MWNT Field Emitters Grown Directly on Stainless Steel Substrates [J]. Nanoscale Research Letters, 2016, 11(1):5.



关于全国真空技术标准化技术委员会换届及征集委员的通知

各有关单位：

全国真空技术标准化技术委员会(SAC/TC18)是经国家标准化管理委员会批准设立的,在全国范围内负责真空技术等标准化工作的专业标准化技术委员会。第七届 TC18 工作已满五年,根据《全国专业标准化技术委员会管理办法》(总局令 191 号)的相关要求,现开始筹备真空技术标委会换届工作。本着广泛参与的原则,现面向全国各有关单位公开征集第八届技术委员会委员,具体要求通知如下：

一、征集范围

真空技术相关领域内的生产者、经营者、使用者、消费者、公共利益方(含教育科研机构、行政主管部门、检测及认证机构、社会团体)等方面的专业人员。

二、委员条件

- (一)熟悉真空技术领域业务工作,具有较高理论水平、扎实的专业知识和丰富的实践经验；
- (二)具有中级以上(含中级)专业技术职称,或者具有与中级以上专业技术职称相对应的职务；
- (三)掌握标准化基础知识,热心标准化事业,能积极参加标准化活动,认真履行委员的各项职责和义务；
- (四)在我国境内依法设立的法人组织任职的人员,并经其任职单位同意推荐。
- (五)委员及其任职单位须符合并遵守技术委员会章程规定的其他条件和要求。

三、报送材料及要求

- (一)委员候选人应如实填写《全国专业标准化技术委员会委员登记表》；
- (二)推荐单位负责审核登记表内容真实性,在登记表指定位置签署意见并加盖单位公章,推荐单位对登记表内容的真实性负责；
- (三)请于 2018 年 11 月 30 日前,将《全国专业标准化技术委员会委员登记表》电子文件(嵌入本人二寸正面免冠彩色近照),发送至技术委员会秘书处邮箱。
- (四)技术委员会秘书处根据有关规定,对委员申请人进行审核,择优形成第八届标委会组建方案,报国家标准化管理委员会审批。经审核通过的委员申请人应将《委员登记表》纸质材料一式四份(登记表须经任职单位及负责人签字并加盖公章)、另附同底二寸彩色照片两张(用于制作委员证书),邮寄至技术委员会秘书处。

全国专业标准化技术委员会委员登记表可于真空标委会网站下载,网站地址 :http://www.sy-vac.com/bznews_detail/newsId=181.html。

四、联系方式

秘书处承担单位:沈阳真空技术研究所有限公司	电子邮箱:cnvs2005@163.com
通讯地址:沈阳市大东区万柳塘路 2 号	邮 编:110042
联 系 人:王玲玲	电 话:024-24134406,13504181244

(全国真空技术标准化技术委员会秘书处)