

用场发射显微镜测量单壁碳纳米管的逸出功¹

张兆祥 孙建平 侯士敏 赵兴钰 施祖进* 顾镇南* 刘惟敏 薛增泉

(北京大学电子学系 北京 100871)

*(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 该文利用场发射显微镜对单壁碳纳米管的逸出功进行了研究和测量。未进行加热除气的单壁碳纳米管的表面吸附大量气体,此时测量的逸出功不是清洁表面单壁碳纳米管的逸出功。实验首先加热除气得到单壁碳纳米管的场发射清洁像,然后利用场发射显微镜测量 I-V 曲线,得到 Fowler-Nordheim 直线斜率;再利用透射电镜观测单壁碳纳米管微束形貌像,测量管束半径,通过三种公式估算比例因子 β ,最后计算得到单壁碳纳米管的逸出功。

关键词 场发射, 场发射显微镜, 单壁碳纳米管, 逸出功

中图分类号 O462.4

1 前 言

自从单壁碳纳米管^[1,2]出现以来,科学家们以极大兴趣致力于碳纳米管的制备和应用研究。单壁碳纳米管是由石墨分子卷曲接合而成,不同卷曲方向和管径决定了不同种类的碳纳米管。每个单壁碳纳米管直径大约 0.4~1.4nm 左右,但单壁碳纳米管常常以多根聚集成一束形式存在,其一束直径约为几十纳米。碳纳米管具有许多优良特性,因而能应用于不同领域。例如,由于它的高机械强度和高稳定性,可以制造高强度、轻重量的复合材料;由于它的大的高度直径比和小的曲率半径,可以作为场电子发射体,应用于场发射源、场发射显示器、场发射器件、扫描探针显微镜的针尖等。

研究单壁碳纳米管的场发射特性是人们关注的重要课题之一,而单壁碳纳米管的逸出功是一个重要的电参量。从已发表的论文看,一些研究小组为了计算场发射特性的场增强因子,没有进行逸出功的测量,而是取石墨的逸出功 4.6eV^[3]作为碳纳米管的逸出功值^[4,5],或取 5eV 作为碳纳米管的逸出功值^[1,6-10]。也有不少研究小组进行了碳纳米管逸出功值的测量,得出差别很大的结果。有的作者利用场发射的 Fowler-Nordheim(F-N)直线斜率计算碳纳米管逸出功, Collins 等人^[11]得出逸出功为 4.2eV, Gulyaev 等人^[12]得出逸出功为 1.3eV, Dean 等人^[13]得出逸出功不小于 3.5eV, Lovall 等人^[14]得出逸出功为 5.1eV。有的作者利用 F-N 直线斜率和场发射能谱计算碳纳米管逸出功和比例因子, Gröning 等人^[15]得出逸出功为 5.3eV,后来又发表文章得出多壁碳纳米管的逸出功为 5eV,单壁碳纳米管的逸出功为 3.7eV^[16], Fransen 等人^[17]得出逸出功为 7.3eV,还有的作者利用紫外光电子能谱计算碳纳米管的逸出功, Chen 等人^[18]和 Suzuki 等人^[19]得出逸出功为 4.8eV。

我们利用场发射显微镜(FEM)观察场发射图象,测量场发射的 I-V 曲线,得出 F-N 直线斜率,利用透射电子显微镜(TEM)观察场发射针尖顶端形貌,测量曲率半径,利用场强公式,计算单壁碳纳米管的逸出功。

2 原理和实验装置

2.1 原理

对于场发射在 $T=0K$ 时,考虑镜像力的影响,场发射公式^[20,21]可以写成:

¹ 2001-03-07 收到, 2001-07-18 定稿

国家自然科学基金(No.69971003 和 No.69890221)、国家重点基础研究项目(2001CB610503)、教育部科学技术研究重点项目(No.00005)资助

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\varphi t^2(y_0)} \exp \left[-6.83 \times 10^7 \frac{\varphi^{3/2}}{E} v(y_0) \right] \quad (1)$$

其中椭圆方程变量 $y_0 = 3.79 \times 10^{-4} E^{1/2} / \varphi$, E 为电场强度, 量纲为 V/cm, φ 为逸出功, 量纲为 eV, J 为电流密度, 量纲为 A/cm², $t^2(y_0)$ 和 $v(y_0)$ 是无量纲量, 是在隧穿过程中考虑镜像力从椭圆积分得出的慢变化函数。 y_0 在 0~1 之间变化, $v(y_0)$, $t(y_0)$ 随 y_0 的变化可查表^[21] 得到, $t(y_0)$ 的数值在整个范围都接近 1, $v(y_0)$ 是考虑了镜像力修正的 Nordheim 函数。如果忽略 $t(y_0)$ 和 $v(y_0)$, 即不考虑镜像力修正时, 得出场发射公式为

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\varphi} \exp \left[-6.83 \times 10^7 \frac{\varphi^{3/2}}{E} \right] \quad (2)$$

这是一般文章中给出的作为一级近似的 Fowler-Nordheim(F-N) 场发射公式。

在考虑镜像力条件下对 (1) 式作 $\ln(J/E^2) - 1/E$ 图, 得到直线斜率为

$$\begin{aligned} K &= \frac{d \ln[J/E^2]}{d[1/E]} = -6.83 \times 10^7 \varphi^{3/2} \left[v(y_0) - \frac{y_0}{2} v'(y_0) \right] \\ &= -6.83 \times 10^7 \varphi^{3/2} s(y_0) \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $s(y_0) = v(y_0) - (y_0/2)v'(y_0)$, 其数值在整个范围的变化在 1.000~0.833 之间^[22], 因此, 如果 $s(y_0)$ 取 0.917, 则最大误差 <10%。但我们实验中实际测量的物理量是电流 I 和电压 V , $I = JA$, A 为发射体的表面面积, 而实际作图是 $\ln(I/V^2) - 1/V$ 图, 因此得到的 F-N 直线斜率为

$$K = -6.83 \times 10^7 \varphi^{3/2} s(y_0) / \beta \quad (4)$$

其中 β 为电场 E 和电压 V 之间的比例因子, 它依赖于发射体及周围的形状、表面吸附状态等因素。 E 与 V 关系一般写成

$$E = V / (Kr) = \beta V \quad (5)$$

其中 K 称为发射体的形状因子, r 为发射体顶端的曲率半径, 为了简化常取 $K = 5$ 。为了准确计算电场强度, 对于不同发射体形状可以有不同计算公式^[20,22]。对于双曲面近似, 可以写成

$$E_1 = \frac{2V}{r \ln[4R/r]} = \beta_1 V \quad (6)$$

其中 R 为发射体顶端到阳极的距离。对于抛物面近似, 可以写成

$$E_2 = \frac{2V}{r \ln[2R/r]} = \beta_2 V \quad (7)$$

对于同焦点抛物面近似, 可以写成

$$E_3 = \frac{2V}{r \ln[R/r]} = \beta_3 V \quad (8)$$

从 (4) 式分析, 只要计算出 $s(y_0)$ 和比例因子 β , 从作图上定出斜率 K , 就能计算出逸出功。

2.2 实验装置

真空系统使用机械泵、涡轮分子泵作为预抽泵, 溅射离子泵作为主泵, 极限真空达到 10^{-8} Pa 以上。用场发射显微镜测量场发射特性, 通过荧光屏观察场发射图像。FEM 用 $\phi 0.2$ mm 钨丝作为加热灯丝, 发射体用 $\phi 0.1$ mm 钨丝点焊在钨灯丝上, 用化学方法腐蚀成针尖, 针尖到荧光屏距离约 4 cm。单壁碳纳米管制备到处可见^[23], 单壁碳纳米管在酒精溶液中长时间超声波处理后组装到钨针尖上。

3 实验结果

3.1 场发射图像的观察

把组装上单壁碳纳米管的场发射显微镜接到真空系统, 进行烘烤除气后压强可达到 3×10^{-7} Pa。用可调直流稳流源加热灯丝, 对针尖和单壁碳纳米管除气, 在不同加热温度除气后, 在室温条件下观察场发射图像的变化 (如图 1) 和测量场发射 I - V 曲线。

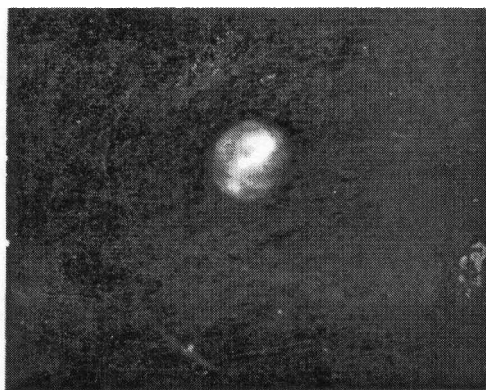


图 1 闭口单壁碳纳米管的场发射图像

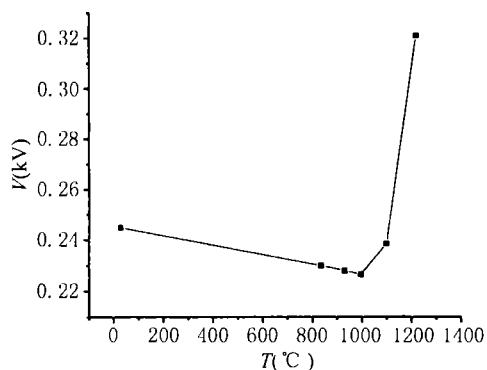


图 2 场发射电压随除气温度的变化 ($I=10$ nA)

实验中观察到在未进行加热处理时, 由于单壁碳纳米管上吸附大量气体, 不断发生气体的脱附和吸附, 有时可以观察到场发射图像呈现闪动的、不稳定的现象, 同时场发射电流也不稳定。随加热温度不断提高, 场发射图像变为稳定, 场发射电流也稳定。起初在荧光屏上有多个大亮斑出现, 但随加热温度的增高, 在荧光屏上会只剩下一个大亮斑, 不同单壁碳纳米管得到的场发射图像也不一样。进一步提高加热温度, 超过 1100°C 以上时, 单壁碳纳米管会产生塌缩, 场发射图像也随之消失。

3.2 场发射特性的测量

在观察场发射图像的同时, 测量了场发射的 I - V 曲线。观察到随加热温度的逐渐增高, 在支取同样场发射电流 10 nA 条件下, 所加电压随不同加热温度的变化如图 2 所示。从图 2 看出, 电压随加热温度的变化有一个最小值, 这表明单壁碳纳米管的逸出功有一最小值, 此时场发射图呈稳定状态, 这说明单壁碳纳米管上的吸附气体已基本脱附, 且单壁碳纳米管顶部结构达到最佳状态。如果此时把样品放置一夜, 第二天再测场发射的 I - V 曲线时, 看到支取同一电流时所需电压又会增加, 大于逸出功达最小值时的电压。

3.3 单壁碳纳米管的逸出功

在上述加热处理过程中, 当单壁碳纳米管上逸出功达到最小值时, 测量场发射的 I - V 曲线, 作 $\ln(I/V^2) - 1/V$ 图, 如图 3 所示。图 3(a) 为场发射的 I - V 图, 图 3(b) 为 F-N 直线, 由图 3(b) 求出直线斜率 $K = -2810$ 。我们把此针尖取下, 用透射电镜观测得到针尖形貌像如图 4

所示。图 4 看出, 顶部为一束单壁碳纳米管的形貌像, 底下为钨针尖的形貌像。由图 4 可以求出单壁碳纳米管束的曲率半径为 $r = 5\text{nm}$ 。

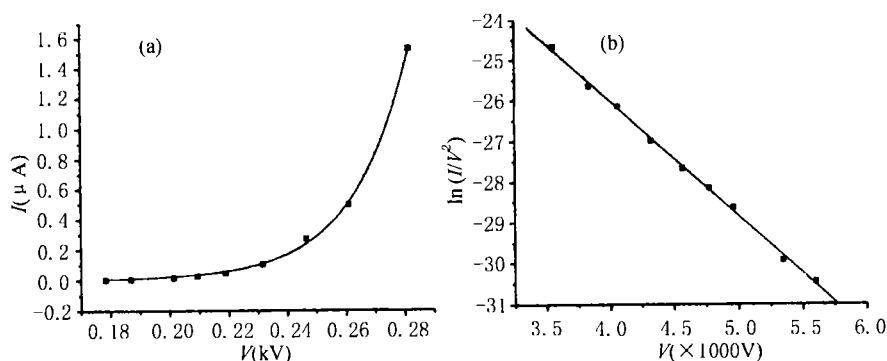


图 3 (a) 场发射的 $I-V$ 曲线 (b) 场发射的 $F-N$ 直线

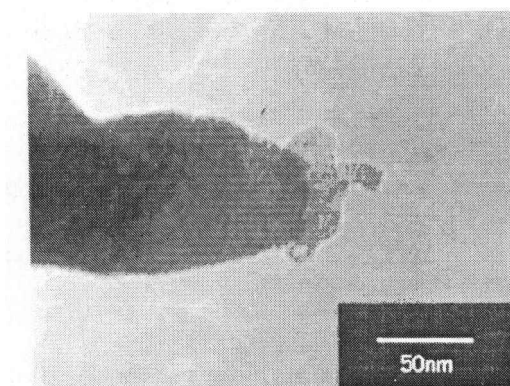


图 4 针尖的透射电镜形貌像

利用 $F-N$ 直线斜率由 (4) 式计算逸出功 φ 值时, 必须确定 $s(y_0)$ 和 β , 作为一级近似我们取 $s(y_0) = 0.917$ 。 β 值的确定与计算场强公式有关, 如果取 (5), (6), (7) 式计算 β 值, 则 β 分别为 $2.31 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$, $2.4 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$, $2.52 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$, 计算得到单壁碳纳米管的逸出功 φ 值对应分别为 4.76eV, 4.88eV, 5.04eV。用这三个公式计算得到单壁碳纳米管的逸出功最大相对误差约 6%, 使用 (5) 式计算的逸出功值接近石墨的 4.6eV 逸出功值。为了能准确确定出单壁碳纳米管的逸出功, 应当在观测到单纯的单壁碳纳米管的基础上实时测量场发射特性, 然后计算逸出功。

4 结 论

场发射显微镜可以观察场发射图像, 又能测量场发射电流。场发射显微镜是研究单壁碳纳米管的场发射特性的有用工具, 不经过加热处理的单壁碳纳米管吸附大量气体分子, 其逸出功不是清洁单壁碳纳米管的逸出功。经过加热处理可以得到清洁单壁碳纳米管。我们测量了清洁单壁碳纳米管场发射的 $I-V$ 曲线, 得到 $F-N$ 直线斜率, 用透射电镜得到一束单壁碳纳米管的形貌像, 得到顶端曲率半径, 使用不同场强公式计算得到单壁碳纳米管的逸出功为 4.76eV, 4.88eV, 5.04eV, 接近石墨的逸出功值 4.6eV。

参 考 文 献

- [1] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 1993, 363, 603–605.
- [2] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, 1993, 363, 605–610.
- [3] H. F. Ivey. Thermionic electron emission from carbon, *Phys. Rev.*, 1949, 76(4), 567.
- [4] Y. Saito, K. Hamaguchi, T. Nishino, K. Hata, K. Tohji, A. Kasuya, Y. Nishina, Field emission patterns from single-walled carbon nanotubes. *Jpn. J Appl. Phys.*, 1997, 36(10A), L1340–L1342.
- [5] Y. Saito, K. Hamaguchi, K. Hata, K. Tohji, A. Kasuya, Y. Nishina, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, Field emission from carbon nanotubes; purified single-walled multi-walled tubes, *Ultramicroscopy*, 1998, 73(1), 1–6.
- [6] Wall A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, A carbon nanotube field-emission electron source, *Science*, 1995, 270, 1170–1180.
- [7] Q. H. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, A. R. Krauss, Field emission from nanotube bundle emitters at low fields, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70(24), 3308–3310.
- [8] J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stockli, W. A. de Heer, L. Forro, A. Chatelain, Field emission from single-wall carbon nanotube films, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(7), 918–920.
- [9] O. M. Küttel, O. Gröning, Ch. Emmenegger, L. Schlapbach, Electron field emission from phase pure nanotube films grown in a methane/hydrogen plasma. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(15), 2113–2115.
- [10] Xueping Xu, G. R. Brandes, A method for fabricating large-area, patterned, carbon nanotubes field emitters, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(17), 2549–2551.
- [11] P. G. Collins, A. Zettl, A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69(13), 1969–1971.
- [12] Yu. V. Gulyaev, N. I. Sinitsyn, G. V. Torgashov, Sh. T. Meviyut, A. I. Zhbanov, Yu. F. Zakharchenko, Z. Ya. Kosakovskaya, L. A. Chernozatonskii, O. E. Giukhova, I. G. Torgashov, Work function estimate for electrons emitted from nanotube carbon cluster films., *J. Vac. Sci. Technol.*, 1997, B15(2), 422–424.
- [13] K. A. Dean, P. von Allmen, B. R. Chalamala, Three behavioral states observed in field emission from single-walled carbon nanotubes., *J. Vac. Sci. Technol.*, 1999, B17(5), 1959–1969.
- [14] D. Lovall, M. Buss, E. Graugnard, R. P. Andres, R. Reifengerger, Electron emission and structural characterization of a rope of single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev.*, 2000, B61(8), 5683–5691.
- [15] O. Gröning, O. M. Küttel, P. Gröning, L. Schlipbach, Field emission spectroscopy from discharge activated chemical vapor desposition diamond, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1999, B17(3), 1064–1071.
- [16] O. Gröning, O. M. Küttel, Ch. Emmenegger, P. Gröning, L. Schlapbach, Field emission properties of carbon nanotubes, *J. Vac. Sci. Technol.*, 2000, B18(2), 665–678.
- [17] M. J. Fransen, Th. L. van Rooy, P. Kruit, Field emission energy distribution from individual multiwalled carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.*, 1999, 146, 312–327.
- [18] P. Chen, X. Wu, X. Sun, J. Lin, W. Ji, K. L. Tan, Electronic structure and optical limiting behavior of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82(12), 2548–2551.
- [19] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, O. Zhou, Work function and valence band states of pristine and Cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(26), 4007–4009.
- [20] Vu. T. Binh, N. Garcia, S. T. Purcell, Electron field emission from atom-sources: fabrication; properties, and applications of nanotips, *Adv. in Imaging and Electron Phys.*, 1996, 95, 63–153.
- [21] 薛增泉, 吴全德, 电子发射和电子能谱, 北京, 北京大学出版社, 1993, 60–75.
- [22] М. И. Елинсони, Г. Ф. Васильев, Автоэлектронная Эмиссия, Москва, Государственное Издательство Физико - Математической Литературы, 1958, 70–83.

- [23] Z. J. Shi, Y. F. Lian, X. H. Zhou, Z. N. Gu, Y. G. Zhang, S. Iijima, L. X. Zhou, K. T. Yue, S. L. Zhang, Mass production of single-wall carbon nanotubes by arc-discharge method, *Carbon*, 1993, 37(9), 1449–1453.

FIELD EMISSION MICROSCOPY STUDY OF THE WORK FUNCTION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

Zhang Zhaoxiang Sun Jianping Hou Shimin Zhao Xingyu
Shi Zujin Gu Zhennan Liu Weimin Xue Zengquan

(*Dept. of Electronics, Peking University, Beijing 100871, China*)

**(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking Univ., Beijing 100871, China)*

Abstract The work function of Single-Walled Carbon NanoTubes (SWCNTs) is investigated using Field Emission Microscopy (FEM). Since electron states of absorbed atoms and molecules dominate field emission from SWCNTs at room temperature, any measure prior to desorption could not obtain the work function of clean SWCNTs. So field emission patterns of clean SWCNTs are firstly achieved after SWCNTs are treated at high temperatures, then I - V behaviors of clean SWCNTs are measured. The radius of the bundle of SWCNTs is known from its image of Transmission Electron Microscopy (TEM) so that the ratio factor β could be calculated using 3 different formulas, hence the work function of clean SWCNTs is determined from the slope of Fowler-Nordheim plot.

Key words Field emission, Field emission microscopy, Single-walled carbon nanotubes, Work function

张兆祥: 男, 1937 年生, 教授, 研究方向: 场发射, 纳米电子学.
孙建平: 男, 1974 年生, 博士生, 研究方向: 场发射, 纳米电子学.
侯士敏: 男, 1970 年生, 博士, 讲师, 研究方向: 超高密度信息存储, 扫描探针显微学.
赵兴钰: 男, 1950 年生, 高工, 研究方向: 薄膜物理, 纳米电子学.
施祖进: 男, 1964 年生, 博士, 副教授, 研究方向: 固体化学与富勒烯.
顾镇南: 男, 1936 年生, 教授, 博士生导师, 研究方向: 固体化学与富勒烯.
刘惟敏: 女, 1939 年生, 教授, 博士生导师, 研究方向: 电子发射与电子能谱, 纳米电子学.
薛增泉: 男, 1937 年生, 教授, 博士生导师, 研究方向: 薄膜物理, 纳米电子学.