



# Zn离子注入对多壁碳纳米管结构和场发射性能的影响

陈科帆, 邓建华, 赵飞, 程国安\*, 郑瑞廷

北京师范大学核科学与技术学院, 射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875

\* E-mail: gacheng@bnu.edu.cn

收稿日期: 2009-05-28; 接受日期: 2009-08-05

国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(批准号: 2010CB832905)、国家自然科学基金(批准号: 10575011)和教育部重点科技项目(批准号: 108124)资助

**摘要** 利用 MEVVA 离子源在多壁碳纳米管阵列中注入 Zn 元素, 实现多壁碳纳米管阵列的 Zn 离子掺杂, 分析 Zn 离子注入对多壁碳纳米管结构和场发射性能的影响. 研究发现: Zn 离子注入会使多壁碳纳米管顶端产生结构损伤, 由多层石墨结构的碳纳米管转变为无定形碳纳米线, Zn 与 C 形成 C: Zn 固溶复合结构. 较低注入剂量下形成的 C: Zn 复合结构使有效功函数降低, 场电子发射的开启电场和阈值电场分别由 0.80 和 1.31 V/ $\mu\text{m}$  降低到 0.66 和 1.04 V/ $\mu\text{m}$ , 提高了多壁碳纳米管阵列的场发射性能. 大注入剂量造成的严重结构损伤会降低场增强因子, 使场发射性能下降.

**关键词**

多壁碳纳米管  
离子注入  
场发射性能

1991 年, 日本电气公司的 Iijima 教授在进行阴极碳棒上直流电弧放电实验时发现了外径在几纳米到几十纳米之间, 长度在几十纳米到一微米的碳纳米管(CNT)<sup>[1]</sup>. 此后的各项研究<sup>[2~4]</sup>发现碳纳米管具有独特的结构和优良的物理化学性质, 其巨大的应用前景引起了人们广泛的兴趣.

场发射是碳纳米管最重要的潜在应用之一. 碳纳米管用于场致发射最早开始于 1995 年, Rinzler 等人<sup>[5]</sup>首先发现了单根多壁碳纳米管的场电子发射特性, 指出其具有极低的阈值电场和较高的场发射电流密度. Cheng 等人<sup>[6]</sup>的研究表明电子从 CNT 的尖端发射.

掺杂可以改变碳纳米管场发射性能. 很多研究小组合成出了 N、B 和 Si 掺杂的碳纳米管<sup>[7~10]</sup>. 柴扬等人<sup>[11]</sup>制备的掺氮碳纳米管阵列场发射开启场低(1.60 V/ $\mu\text{m}$ )、场发射点密度高. 柳堃等人<sup>[12]</sup>发现镓掺

杂能在碳纳米管的费米能级附近引入新的能态密度, 改变碳纳米管的功函数, 提高电子发射的密度. 一些研究<sup>[13,14]</sup>发现单壁碳纳米管吸附 Cs 可降低它的功函数和开启场, 增加场发射电流密度. 还有学者发现通过在碳纳米管表面沉积钛薄膜, 形成功函数较低的钛碳化合物, 能够改善碳纳米管的场发射性能<sup>[15]</sup>.

本文利用 MEVVA(metal vapor vacuum arc)离子源<sup>[16]</sup>在多壁碳纳米管阵列中注入 Zn 元素, 实现多壁碳纳米管阵列的 Zn 离子掺杂, 研究强流离子注入作用下碳管中 C: Zn 复合纳米结构的形成和对其场发射性能的影响.

## 1 实验方法

多壁碳纳米管阵列是采用催化热化学气相沉积

技术制备的. 首先利用磁控溅射技术在单晶硅基底上沉积厚度为 5 nm 的 Fe 催化剂薄膜, 并放置在加热炉的石英管中, 通入  $N_2$  清洗管路约 20 min, 然后转换为  $H_2$  气并开始升温. 当温度达到  $750^\circ\text{C}$  时将  $C_2H_2$  通入反应管进行碳纳米管生长. 所使用的工作气体纯度优于 99.9%.

离子注入是在 MEVVA 源强流离子注入机上进行. 注入的离子平均能量为 54 keV, 束流密度为  $0.127 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ , 剂量范围为  $1 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$ , 注入倾角  $45^\circ$ . 离子注入的射程、离位原子率是利用 TRIM-1996 离子注入模拟软件计算得到的.

通过 JSM-4800 型扫描电子显微镜(SEM)、TECNAI F30 型场发射高分辨透射电子显微镜(HRTEM)进行注入前后多壁碳纳米管阵列的形貌表征, 利用 PHI Quantera SXM 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)研究注入 Zn 的化学态, 多壁碳纳米管阵列的场发射性能测量在两极结构的场发射测量仪上进行, 测量样品的面积为  $0.1 \sim 0.03 \text{ cm}^2$ , 温度为室温, 真空度为  $10^{-7} \text{ Pa}$ , 工作电压为  $0 \sim 3500 \text{ V}$ , 电压调节速度为  $500 \text{ V}/\text{min}$ , 测量距离固定为 2.362 mm. 场发射的电流与外加电压的数据由计算机自动采集.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Zn 离子注入作用下多壁碳纳米管阵列的形貌结构

平均能量 54 keV 的 Zn 离子注入在不同剂量下的

截面扫描电子显微镜照片如图 1 所示, 顶端电镜照片如图 2 所示. 从图 1 和 2 可以看出, 在低于  $6 \times 10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$  的低剂量注入下, 碳纳米管顶端形貌变化很小, 微观结构上基本保持原始碳纳米管的结构形态. 但随着注入剂量的增大, 多壁碳纳米管顶端出现变形和粘连现象, 并逐步粗大, 管状形貌越来越模糊, 发生了明显的结构损伤. 这是由于低剂量注入下的多壁碳纳米管结构的损伤比较小, 而高剂量注入下的多壁碳纳米管结构的损伤比较大引起的.

为了分析 Zn 离子注入到碳纳米管中产生的结构损伤状态, 利用 TRIM-1996 程序计算分析了不同剂量注入时碳纳米管晶格中原子平均位移次数 dpa 来衡量其结构损伤程度. dpa 可由下式进行计算

$$\text{dpa} = \frac{\Phi \cdot N_1}{N \cdot l}, \quad (1)$$

其中,  $\Phi$  为注入离子剂量( $\text{ions}/\text{cm}^2$ );  $N_1$  为平均每个注入离子在靶中产生的离位原子数;  $N$  为原子密度( $\text{atoms}/\text{cm}^3$ );  $l$  为离子注入作用的深度(cm). 根据 TRIM-1996 程序的计算, 平均能量为 54 keV 的 Zn 离子注入到碳纳米管中, 平均每个注入离子在靶中产生的离位原子数  $N_1$  为 373 atoms/ion; 同时根据碳纳米管阵列断面 EDX 分析, Zn 离子的注入深度约为  $4 \mu\text{m}$ . 由此不同注入剂量作用下多壁碳纳米管的 dpa 可以利用公式(1)计算, 结果如表 1 所示.

从表 1 可见在 5 个不同注入剂量作用下的多壁碳纳米管中, 注入剂量小于  $6 \times 10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$  时多壁碳纳

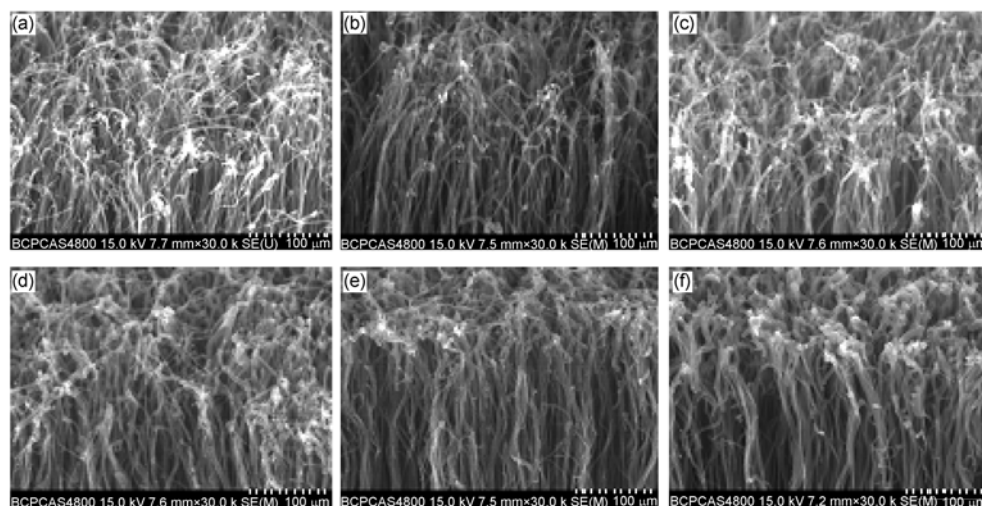


图 1 不同 Zn 离子注入剂量下的多壁碳纳米管阵列截面的 SEM 照片

(a) 未注入; (b)  $1 \times 10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$ ; (c)  $3 \times 10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$ ; (d)  $6 \times 10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$ ; (e)  $1 \times 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$ ; (f)  $2 \times 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$

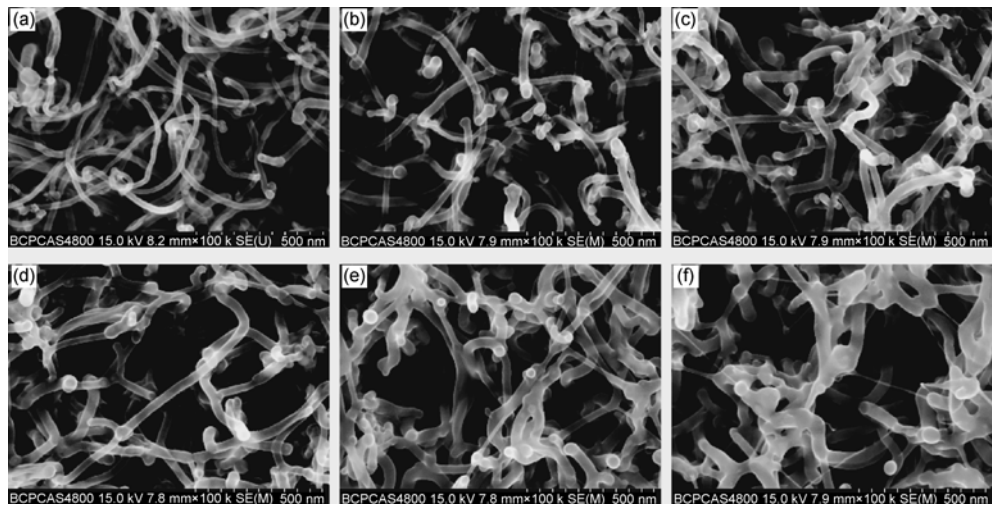


图 2 不同 Zn 离子注入剂量下的多壁碳纳米管阵列顶端 SEM 照片

(a) 未注入; (b)  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>; (c)  $3 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>; (d)  $6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>; (e)  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>; (f)  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>

表 1 不同 Zn 离子注入剂量下多壁碳纳米管的晶格原子位移次数

注入剂量(ions/cm <sup>2</sup> )	$1 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{16}$	$6 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{17}$	$2 \times 10^{17}$
dpa	0.13	0.40	0.80	1.33	2.66

米管中的 dpa 小于 1, 多壁碳纳米管结构的辐射损伤程度相对较小, 表明离子注入对碳纳米管的微观形貌影响较小; 而当注入剂量大于  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 时, 多壁碳纳米管的中 dpa 大于 1, 表明辐射损伤比较大, 会使碳纳米管的微观形貌出现较大程度的变化, 改变原始碳纳米管阵列的结构特征. 这些不同剂量注入的结果与碳纳米管阵列断面 SEM 分析的结果是基本相一致.

利用高分辨透射电子显微镜对 Zn 离子注入后的多壁碳纳米管进行了分析, 如图 3 所示. 图 3(a)是未注入区域, 具有晶化程度很高的管状多层石墨结构; 在碳纳米管中 Zn 离子注入较少的部分(低剂量注入区域)出现了部分无定形结构, 是晶体结构向无定形结构的过渡区, 损伤较小, 但碳管外径变大, 管内径变小(如图 3(b)所示); 在靠近碳纳米管头部的区域, 由于离子注入产生的结构损伤较大, 晶体结构消失, 成为完全无定形结构, 且由碳纳米管结构演变成了碳纳米线结构, 直径进一步变大(如图 3(c)所示). Zn 离子注入后多壁碳纳米管直径增大是由于注入产生了大量空位和间隙原子并且碰撞使细小石墨片产生了弯曲, 导致体积增大. 多壁碳纳米管的头部是离子注入产生结构损伤最大的区域, 碳原子呈现无序分

布状态, 形成了完整的非晶结构(如图 3(d)所示), 而且头部基本保持半球形结构状态. 此外离子注入后碳纳米管阵列顶部 EDX 分析表明除了有 C 元素存在外, 还有大量的 Zn 元素存在. 因此结合利用高分辨透射电子显微镜分析和 EDX 分析结果可知在离子注入过程中, 注入的 Zn 已经与碳原子强制固溶, 形成一种 C: Zn 非晶复合纳米结构.

## 2.2 Zn注入后在碳纳米管中的化学态

为了进一步了解复合纳米线中的 C 和 Zn 的结构, 利用 X 射线光电子能谱分析对 C 和 Zn 的化学态进行分析.  $3 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 剂量的 Zn 离子注入下 C 的 XPS 谱线及分峰结果如图 4(a)所示. C1s 谱线由 3 个峰组成, 峰位分别为 284.1, 285.9 和 288 eV, 分别对应石墨碳<sup>[17]</sup>和 2 种有机污染碳<sup>[18,19]</sup>, 石墨峰最强. 可见离子注入未改变 C 的化合态, 主要是以类石墨结构存在. Zn 的 XPS 谱线如图 4(b)所示, Zn2p<sub>3</sub> 谱线只有 1 个峰, 峰位为 1021.7 eV, 对应单质状态的 Zn<sup>[20]</sup>. 因此 Zn 离子注入碳纳米管后以单一元素形式存在, 未形成化合态. 结合形貌分析可知 C 和 Zn 形成固溶的非晶复合纳米结构. 随着 Zn 离子注入剂量的增大 Zn2p<sub>3</sub> 谱线强度增大, 表明碳纳米管注入区中 Zn 的含量增多.

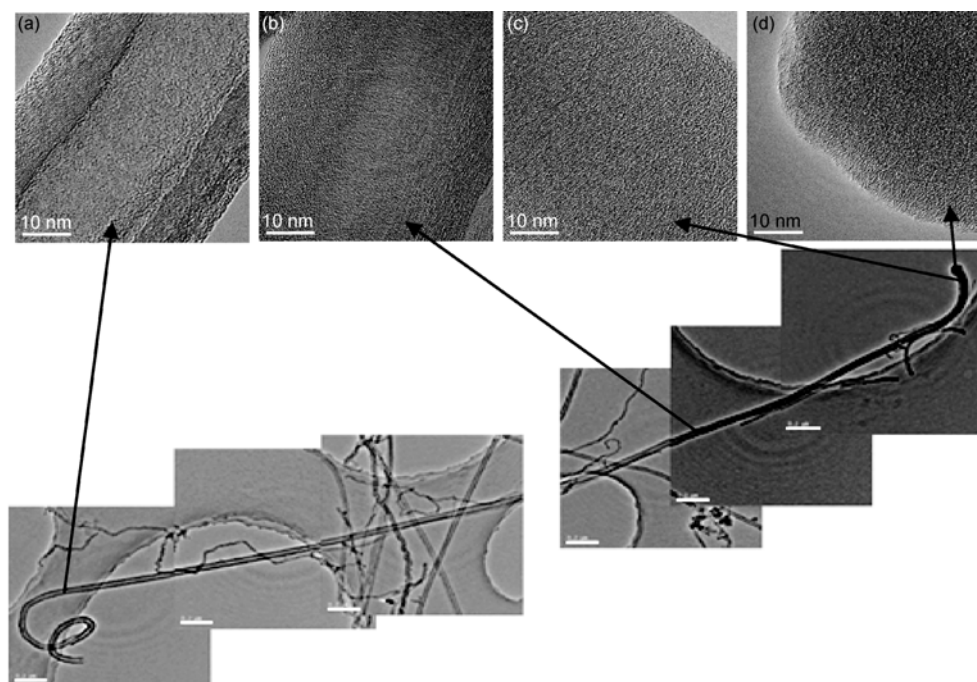
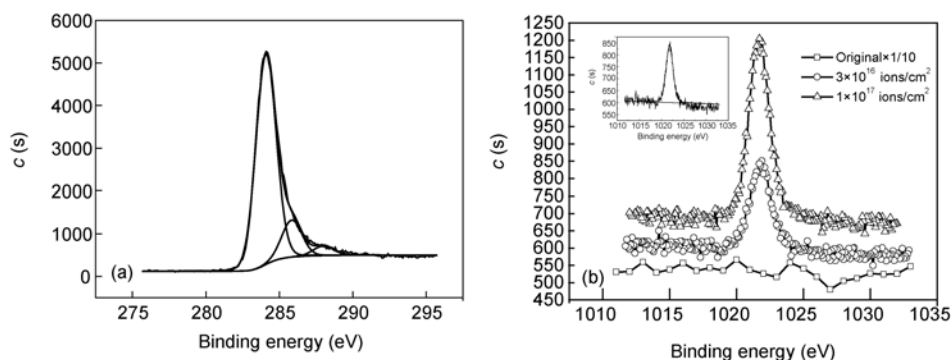


图 3 Zn 离子注入后碳纳米管 HRTEM 照片

(a)~(d)为相应部分放大照片

图 4 (a)  $3 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 剂量的 Zn 离子注入下 C1s XPS 谱线及分峰结果;(b) 不同注入剂量下 Zn2p3 谱线强度的变化以及  $3 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 剂量的 Zn 离子注入下 Zn2p3 XPS 谱线(插图)

### 2.3 Zn离子注入对碳纳米管阵列场发射性能的影响

不同 Zn 离子注入剂量下的多壁碳纳米管阵列的场发射  $J-E$  曲线如图 5(a). 可以看出, 从未注入状态到注入剂量为  $6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 场发射  $J-E$  曲线整体趋势向低场移动, 场发射性能提高. 从注入剂量为  $6 \times 10^{16}$  到  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 场发射  $J-E$  曲线向高场移动, 场发射性能降低. 在高场区域得  $F-N$  曲线中  $\ln(J/E^2)$  与  $1/E$  之间保持近似线性关系, 如图 5(b)所示, 证实了图 5(a)来源于场发射.

图 6 为不同 Zn 离子注入剂量下碳纳米管阵列开启场以及阈值场的变化. 可以看出, 从未注入状态到注入剂量为  $6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, 开启场整体趋势降低, 由  $0.80$  V/ $\mu$ m 最低降低到  $0.66$  V/ $\mu$ m (剂量为  $3 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>), 阈值场整体趋势降低, 由  $1.31$  V/ $\mu$ m 最低降低到  $1.04$  V/ $\mu$ m (剂量为  $3 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>); 然而注入剂量继续增大时, 场发射的开启场和阈值场呈现升高变化趋势. 这一变化趋势说明较小剂量的 Zn 离子注入对多壁碳纳米管阵列的场发射性能有改善, 能降低

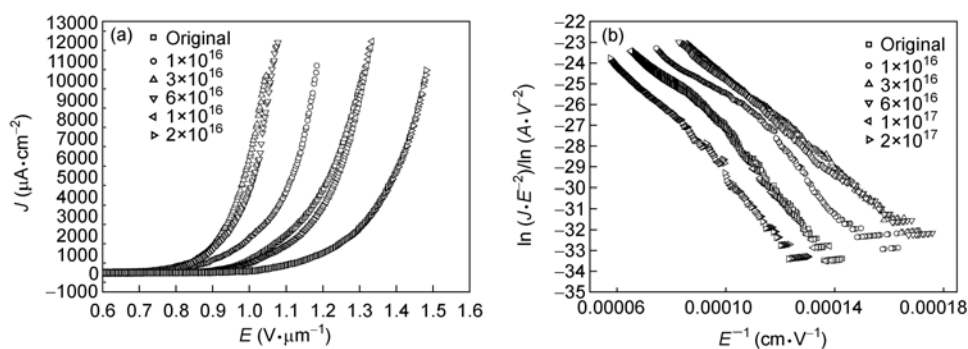


图5 不同 Zn 离子注入剂量下的碳纳米管阵列的场发射性能测量图

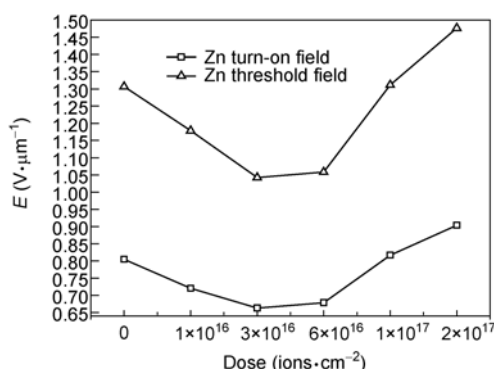
(a)  $J$ - $E$  曲线; (b)  $F$ - $N$  曲线

图6 不同 Zn 离子注入剂量下碳纳米管阵列开启场以及阈值场的变化

其开启场和阈值场。

Zn 离子注入后多壁碳纳米管阵列场发射性能的变化分 2 个阶段。第 1 个阶段是从未注入状态到注入剂量为  $6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, 由图 1 和 2 可以看出这一阶段多壁碳纳米管阵列的形貌相对变化不大, 由表 1 可知这一阶段多壁碳纳米管的晶格原子位移次数  $dpa$  小于 1, 根据场增强因子的影响因素<sup>[12]</sup>, 场增强因子在这一阶段变化很小, 造成场发射性能变化的原因是材料的有效功函数的降低, 因此可近似估算出这一阶段有效功函数的变化。根据  $F$ - $N$  方程, 并取场增强因子近似不变, 取碳纳米管材料的功函数为 4.59 eV<sup>[21]</sup>, 可计算得出随着 Zn 离子注入加重, 逐步形成的 C: Zn 非晶复合纳米线的有效功函数最低可降至 4.04 eV. 有效功函数的降低是因为 Zn 离子(功函数 4.3 eV)的注入后形成了 C: Zn 复合纳米结构, 改变了多壁碳纳米管的能态密度, 使其电子结构发生了改变, 传导率和电子转移能力增强。因此通过低剂量的离子注入掺杂, 形成的 C: Zn 复合纳米结构具有优良的场发射

特性。

第 2 阶段是从注入剂量为  $6 \times 10^{16}$  到  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, 由图 1 和 2 可以看出这一阶段多壁碳纳米管阵列的顶端形貌发生了很大变化, 并且由表 1 可知这一阶段多壁碳纳米管的晶格原子位移次数  $dpa$  大于 1, 产生大量的结构损伤, 使原来取向性很好的阵列结构受到破坏, 形成许多缠结的顶端结构, 场电子发射点大幅度下降, 造成场发射性能下降。

除了研究 Zn 离子注入后碳纳米管阵列场发射电流密度与电场强度关系曲线变化, 还对场发射电流密度对时间的稳定性进行了分析。如图 7 所示为不同注入剂量和不同场发射电流密度下场发射电流密度的标准偏差  $SD$  与平均电流密度比值  $R$  的变化曲线。从图 7 可以看出, 注入剂量对纳米线阵列的场发射电流的稳定性有一定的影响。在低注入剂量下, 场发射电流密度为 6 mA/cm<sup>2</sup> 时, 电流密度的标准偏差  $SD$  与平均电流密度比值  $R$  由 2.8% 可下降到 2.1%; 而在

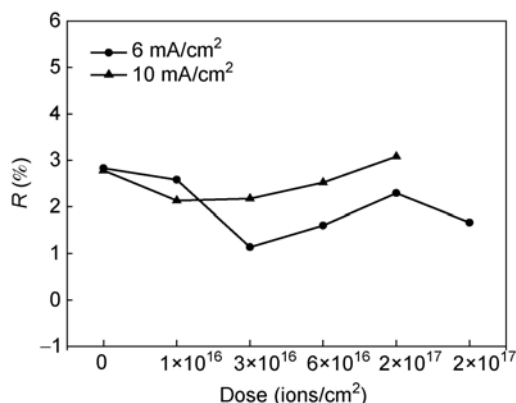


图7 不同 Zn 离子注入剂量碳纳米管阵列场发射电流密度稳定性

10 mA/cm<sup>2</sup>的场发射电流密度时, 电流密度的标准偏差 SD 与平均电流密度比值  $R$  由 2.8% 可下降到 1.1%. 因此低剂量的 Zn 离子注入使阵列的场发射稳定性有一定改善, 但高剂量注入会引起场发射稳定性变差.

### 3 结论

(i) Zn 离子注入会使得碳纳米管转变为 C, Zn 完全固溶的无定形碳纳米线, 且直径变大. 大剂量的 Zn 离子注入会破坏碳纳米管阵列形貌, 使碳纳米管

顶端出现缠绕.

(ii) 低剂量 Zn 离子注入形成的 C: Zn 非晶复合纳米线具有优良的场发射性能. 复合纳米线的最低开启场和阈值场分别为 0.66 和 1.04 V/μm. 但随着结构损伤的增加, 场发射的  $J$ - $E$  曲线向高场移动, 性能略有下降. 小剂量注入提高场发射性能是由于 Zn 离子注入形成了 C: Zn 复合纳米结构, 改变了纳米线的电子结构.

(iii) 低剂量 Zn 离子注入对发射电流密度的稳定性有一点改善, 高剂量注入会引起场发射稳定性变差.

### 参考文献

- Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56—58
- Zheng R T, Cheng G A, Peng Y B, et al. Synthesis of vertically aligned carbon nanotube arrays on silicon substrates. *Sci China Ser E-Tech Sci*, 2004, 47: 616—624
- Liu H P, Cheng G A, Zheng R T, et al. Layered growth of aligned carbon nanotubes arrays on silicon wafers. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 247: 52—57
- Liu H P, Cheng G A, Zheng R T, et al. Effects of the restructuring of Fe catalyst films on chemical vapor deposition of carbon nanotubes. *Surf Coat Technol*, 2008, 202: 3157—3163
- Rinzler A G, Hafner J H, Nikolaev P, et al. Unraveling nanotubes: Field emission from an atomic wire. *Science*, 1995, 269: 1550—1553
- Cheng Y, Zhou O. Electron field emission from carbon nanotubes. *C R Phys*, 2004, 4: 1021—1033
- Sharma R B, Late D J, Joag D S, et al. Field emission properties of boron and nitrogen doped carbon nanotubes. *Chem Phys Lett*, 2006, 428: 102—108
- Yu J, Bai X D, Ahn J, et al. Highly oriented rich boron B-C-N nanotubes by bias-assisted hot filament chemical vapor deposition. *Chem Phys Lett*, 2000, 323: 529—533
- Han W Q, Bando Y, Kurashima K, et al. Boron-doped carbon nanotubes prepared through a substitution reaction. *Chem Phys Lett*, 1999, 299: 368—373
- Liu H P, Cheng G A, Liang C L, et al. Fabrication of silicon carbide nanowires/carbon nanotubes heterojunction arrays by high-flux Si ion implantation. *Nanotechnol*, 2008, 19: 245606(1-7)
- 柴扬, 于利刚, 王鸣生, 等. 掺氮碳纳米管阵列的制备及其场发射特性. *北京大学学报(自然科学版)*, 2006, 42: 89—92
- 柳堃, 李华洋, 李强, 等. 镓掺杂碳纳米管场发射性能的研究. *河南大学学报(自然科学版)*, 2006, 36: 24—27
- Suzu K S, Bower C, Watanabe Y, et al. Work functions and valence band states of pristine and Cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 4007—4009
- Wadhawan A, Stullcup R E, Perez J M. Effects of Cs deposition on the field-emission properties of single-walled carbon-nanotube bundles. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 108—110
- Qing Y X, Hu M. Characterization and field emission characteristics of carbon nanotubes modified by titanium carbide. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 3313—3317
- 张通和, 吴瑜光. 离子束材料改性科学与应用. 北京: 科学出版社, 1999
- Bertoncello R, Casagrande A, Casarin M, et al. TiN, TiC and Ti(C, N) film characterization and its relationship to tribological behavior. *Surf Interface Anal*, 1992, 18: 525—531
- Folkesson B, Sundberg P, Larsson R. On the core electron binding energy of carbon and the effective charge of the carbon atom. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1988, 46: 19—29
- Rats D, Sevely J, Vandenbulcke L, et al. Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys. *Thin Solid Films*, 1995, 270: 177—183
- Briggs D, Seah M P. *Practical Surface Analysis*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1993
- 陈泽祥, 曹贵川, 张强, 等. 大电流密度碳纳米管场致发射阴极阵列的研制. *强激光与粒子束*, 2006, 18: 2070—2073