

文章编号: 0253-2239(2005)11-1510-5

# 高能球磨对碳纳米管形貌及场致发射显示特性的影响<sup>\*</sup>

张哲娟 孙卓<sup>\*\*</sup> 陈奕卫

(华东师范大学纳米功能材料与器件应用研究中心, 上海 200062)

**摘要:** 用化学气相沉积法制备了碳纳米管,进行了不同时间的球磨处理。用扫描电镜、拉曼光谱对其形貌和结构进行了表征。对不同球磨条件下的碳纳米管制备成阴极,进行了场致发射特性的测试。结果表明,高能球磨会对碳纳米管的形貌、结构及场致发射性能有明显的影响。球磨时间为0.5~1 h时,可以使碳纳米管变短而均匀,且场致发射电性能与未处理时相近,即有低的阈值电场和高的发射电流密度,从而使发射时在阳极上产生的荧光点密度大大增加,发光均匀。但研磨时间过长会改变碳纳米管结构,使其非晶化或石墨化,导致其场致发射性能和显示效果变差。

**关键词:** 光学材料; 碳纳米管; 场致发射显示; 高能球磨

中图分类号: TN873 文献标识码: A

## Effects on the Morphology and Field Emission Properties of Carbon Nanotubes Treated by High-Energy Ball Milling

Zhang Zhejuan Sun Zhuo Chen Yiwei

(Nanotech Center, East China Normal University, Shanghai 200062)

**Abstract:** Multi-walled carbon nanotubes (CNTs) deposited by chemical vapor deposition (CVD) were treated by ball-milling with different time, the morphology and structure of which were explored with scanning electron microscope and Raman spectra. The field emission properties of the cathode made of CNTs under different ball-milling conditions were tested. The results showed that, high-energy ball milling brought obvious effects on the morphology, structure and field emission property of the CNTs. A ball-milling time of 0.5~1.0 h resulted in a more even and uniform surface of the CNTs, enhanced the field emission properties, and also greatly increased uniform luminescent spots on the anode. The field emission properties can be degraded if the milling time is too long (>1 h), due to the resulting amorphism and graphitization of CNTs.

**Key words:** optical material; carbon nanotube; field emission display; high-energy ball milling

### 1 引 言

高亮度、高清晰、低功耗、长寿命、轻而薄是平面显示器的发展方向。场致发射显示器(Field emission display, FED)在原理上恰能满足上述要求,被认为是最理想的平面显示器。用金属或硅微尖阵列为阴极的场致发射显示器(FED)因其复杂的制造工艺和高昂的成本,未能规模化生产。纳米结构的碳材料包括碳纳米管(CNTs),被认为是场致发射冷阴极的首选

材料<sup>[1~16]</sup>。碳纳米管具有优异的电学性能和很高的稳定性<sup>[3~6]</sup>,并且具有良好的电子发射特性,如很低的场致发射阈值场强和很高的场致发射电流密度<sup>[7~10]</sup>,是一种理想的场致发射冷阴极材料,是金属微尖及硅尖场致发射阴极的最佳替代者。采用碳纳米管为阴极不仅可以提高场致发射平面显示性能,而且可望大大降低显示器的制造成本。

碳纳米管的制备方法主要有两种:电弧法<sup>[11,12]</sup>

<sup>\*</sup> 上海市纳米专项(0452NM048)、教育部科学技术研究重点项目(02105)、跨世纪优秀人才培养计划(03~04)、上海市科委科技攻关项目(035211036)和上海市经委高新技术产业科技开发项目资助课题。

作者简介: 张哲娟(1981~),女,华东师范大学研究生,主要从事碳纳米管阴极的制备及场致发射显示器件研究。

E-mail: shuizj@sohu.com

<sup>\*\*</sup> 通信联系人。zsun@phy.ecnu.edu.cn

收稿日期: 2005-01-10; 收到修改稿日期: 2005-03-31

和化学气相沉积法(CVD)<sup>[13~15]</sup>。电弧法简单快速,但生产的碳管纯度低,产率低且难于纯化。化学气相沉积法反应过程易控制,碳纳米管质量好,而且产量高。所以目前在功能器件的应用中,化学气相沉积法是制备碳纳米管的主要方法。但是,用化学气相沉积法制备的碳纳米管在显示器应用中亦存在一定的缺点,由于生长的长度分布范围非常广,在制备器件时易导致电子发射薄膜表面高低不平,且分布不均匀,造成在显示器发光点和亮度不均匀等现象。对于平面显示器,阴极要求低的发射阈值电场和高的电流密度,且发射电子时密度要高要均匀。为改善显示效果必须对碳纳米管进行一定的处理。特别是在大面积显示器的制作中,因采用丝网印刷工艺,对制备阴极发射材料的碳源浆料均匀性要求较高。高能球磨法<sup>[17~19]</sup>是制备纳米粉体的一种有效方法,本文研究讨论了采用球磨方法对改善场致发射显示器件阴极发射效率和均匀性的影响。

## 2 实验方法

碳纳米管由上海纳晶科技公司研制的多反应腔室化学气相沉积系统制备。整个装置采用热壁式加热,温度均匀且稳定。以Ni为催化剂,反应气体为H<sub>2</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,纯度均为99.99%。通过质量流量计控制反应气体的流量,气源比例为200 cm<sup>3</sup>/s:50 cm<sup>3</sup>/s,碳管生长温度为500℃,生长时间为2 h。

将碳纳米管放入高能球磨机中研磨。研磨介质为钢珠,总质量150 g,碳粉总质量2 g,球磨机转速为300 r/min。6个研磨时间,分别是0.5 h,1.0 h,1.5 h,2.0 h,2.5 h,3 h。

用扫描电子显微镜(SEM, LV JSM-5610, 20KV)观察碳纳米管的表面形貌。用拉曼(Renishaw Ramanscopy 1000)光谱进行结构分析,激光波长为514.5 nm,照射到样品表面的功率为2 mW。

将混有有机浆料的碳纳米管通过丝网印刷法涂覆到阴极玻璃的电极层上,以透明导电玻璃(ITO)为阳极,阴阳极间用340 μm厚的玻璃垫片作为绝缘介质,组成二极管型的显示结构。在阴阳极电极上加电压,在真空度为1.333×10<sup>-5</sup> Pa(10<sup>-7</sup> Torr)的真空室中,即可测得碳纳米管的场致发射特性曲线。在下文中提及的阈值电场定义为当发射电流密度达到每1 μA/cm<sup>2</sup>时所加的电场。在透明导电玻璃印刷一层荧光粉作为荧光屏阳极,观测发光点的情况。

## 3 结 果

### 3.1 碳纳米管形貌

在未经任何处理时,其管状或纤维状结构非常明显,一般长度在5~100 μm之间,直径在20~300 nm之间。未经过球磨的碳纳米管与经过球磨0.5 h、1 h、2 h、3 h后的碳纳米管扫描电镜形貌分别如图1所示。

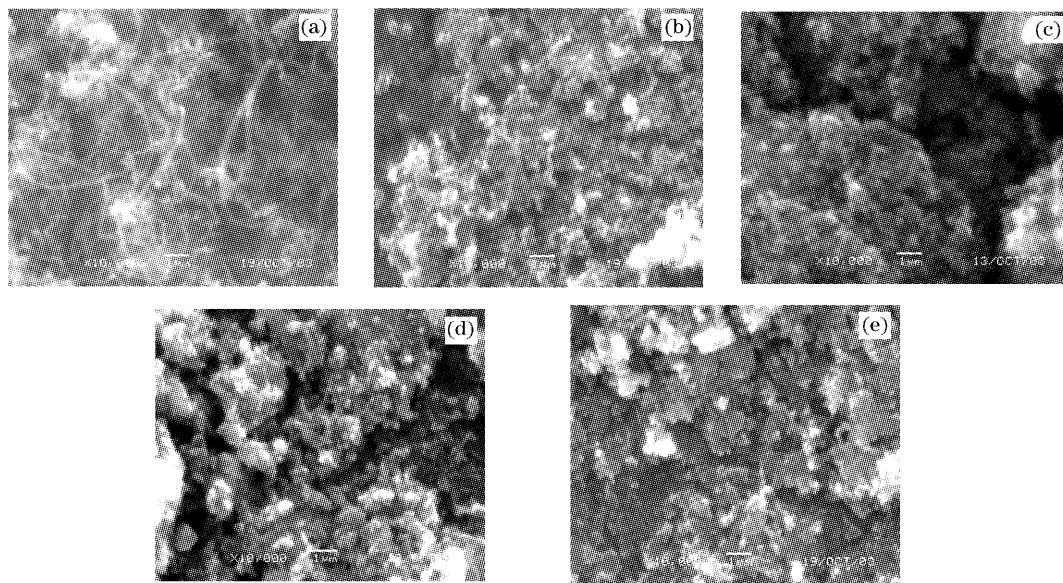


图1 不同球磨时间碳纳米管的扫描电镜形貌

Fig.1 SEM images of carbon nanotubes milled with various time

经过不同的球磨时间后其形貌发生了显著的变化。球磨0.5 h后,长管断裂变短;球磨1~2 h

后,短管呈现团聚状态,只能看见部分管状头在团聚的碳材料表面翘出;球磨3 h,团聚现象更为明显,

几乎看不到管状形貌,而呈现块状。

### 3.2 场致发射电性能

将经过球磨与未经球磨的碳纳米管分别制成阴极,在相同的条件下测试各阴极的场致发射特性曲线,如图 2 所示。可以看出,随研磨时间的增加,电流-电压( $J-E$ )曲线的陡度减缓,曲线斜率逐渐减小。其中 0.5 h 球磨阴极的发射特性曲线与未球磨阴极的特性曲线很接近。0.5 h 球磨碳纳米管阴极阈值电压比未球磨碳阴极稍高,但电场升高至约  $2.53 \text{ V}/\mu\text{m}$  值时,0.5 h 处理的球磨阴极的特性曲线斜率高于未球磨阴极,即在相同电场下电流密度较大。

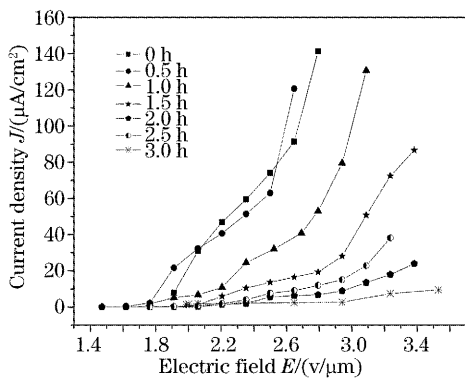


图 2 各种球磨条件下的碳纳米管阴极的场致发射特性曲线  
Fig. 2 Field emission current density of carbon nanotubes cathode depending on the applied electric field from the carbon nanotubes treated in various ball-milling time

对上述  $J-E$  曲线进一步分析,可得同一场强下 ( $2.35 \text{ V}/\mu\text{m}$ ) 各阴极的场致发射电流密度变化和场致发射阈值电场随球磨时间的变化曲线,如图 3 所

示。可看出,随研磨时间增加,电流密度明显的呈现减小趋势,阈值电场随球磨时间的增加而增大,当时间大于 1.5 h 后,阈值趋于饱和。球磨时间为 0.5 h 和 1 h 的碳阴极的阈值电场要比其它球磨时间下的阴极明显低。

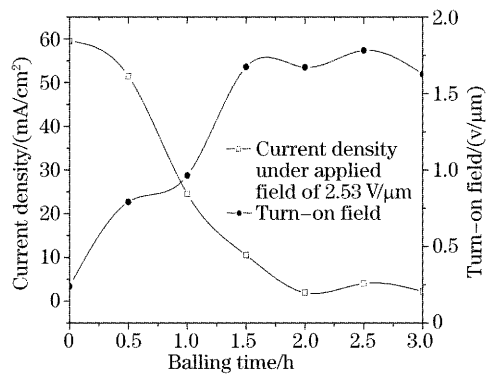


图 3 碳纳米管场致发射阈值和电流密度随球磨时间的变化  
Fig. 3 Dependence of carbon nanotube field emission turn-on field and current density on milling time

### 3.3 阳极发光点和均匀性

从场致发射特性曲线可清楚看出球磨对碳纳米管场致发射电性能的影响。理想的显示特性是在阳极荧光屏上有高的发光点密度和良好的均匀性。不同球磨时间的阴极发射电子并轰击阳极荧光层时的发光情况,如图 4 所示。图 4(a) 是外加电场为  $2.35 \text{ V}/\mu\text{m}$  时的发光图像,可看出随着球磨时间延长,显示点连续变细变小;发光点数和亮度则先增加后减小,在 0.5 h 和 1 h 时出现发光的最佳状态。当电场为  $2.65 \text{ V}/\mu\text{m}$  时,发光情况与  $2.35 \text{ V}/\mu\text{m}$  时相似,但发光强度及发光面积均有所增加,如图 4(b) 所示。

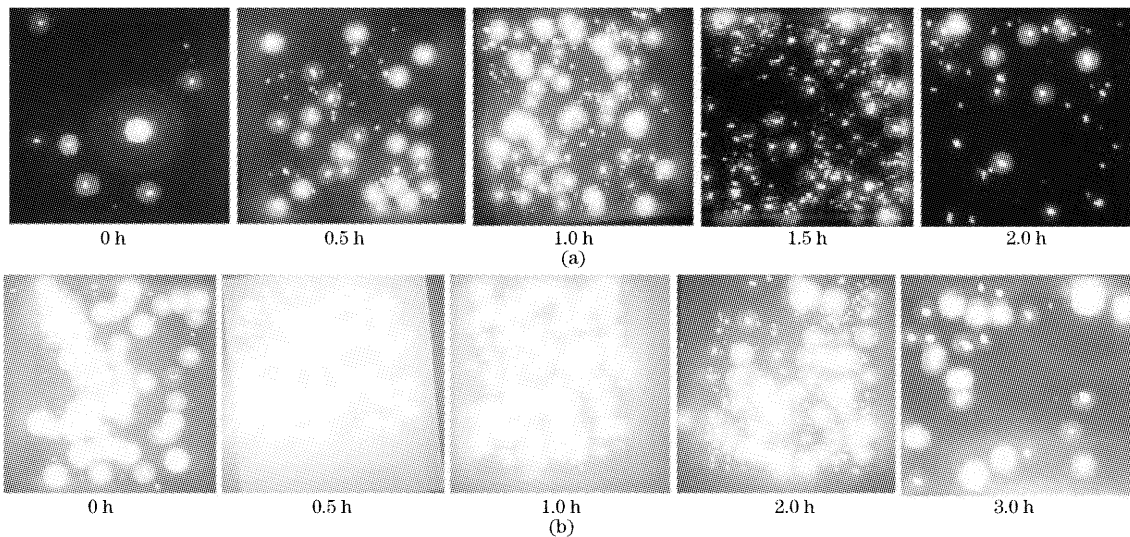


图 4 电场为  $2.35 \text{ V}/\mu\text{m}$  (a),  $2.65 \text{ V}/\mu\text{m}$  (b) 时各阴极发射电子后在阳极荧光层上的显示情况  
Fig. 4 Luminescence spots on phosphor coated ITO-glass anode with the applied electric field of  $2.35 \text{ V}/\mu\text{m}$  (a),  $2.65 \text{ V}/\mu\text{m}$

## 4 讨论与解释

从电镜照片可看出, 未经过球磨的碳纳米管分布非常不均匀且管状结构明显; 经过球磨后管状形态变得不清了, 而且球磨的时间越长, 管状结构就越不明显。原始的碳纳米管变短了, 其形貌呈现团聚效应, 且更趋近于颗粒状或片状。这主要是由于球磨碳纳米管时的高转速、高强度的作用所造成。因球体高速旋转和摩擦所产生的能量作用于碳纳米管, 使其结构发生了进一步的变化。可以认为, 经过一段时间的球磨, 碳纳米管逐渐非晶化。

为证实上述假定, 对球磨前后碳纳米管进行拉曼光谱测试, 其谱线如图 5 所示。a 为未经研磨的碳纳米管光谱, b 为研磨 3 h 的碳纳米管光谱。从谱线可看出, 两样品的拉曼峰在  $1350\text{ cm}^{-1}$  和  $1590\text{ cm}^{-1}$  附近出现, 分别对应于石墨的 D(无序 disorder) 峰和 G(石墨 graphite) 峰。其中 G 峰是碳管  $\text{sp}^2$  石墨晶体结构的特征峰; D 峰则是由于石墨晶体微粒变小而引起的无序或非晶化所致。经过球磨以后材料的 G 峰半高宽明显变宽了, 未球磨前半峰全宽为  $64.7\text{ cm}^{-1}$ , 而球磨 3 h 后的半峰全宽为  $75.2\text{ cm}^{-1}$ , 此结果归结为原先致密冗长的碳纳米管由于高能球磨的强外力作用, 使碳纳米管断裂、变形乃至其微结构也发生了变化, 碳纳米管逐渐非晶化, 使 G 峰展宽, 同时也说明在球磨后的管中存在着大量缺陷和有序结构。晶粒尺寸变小也对拉曼散射产生影响, 主要反映在出现较强的 D 峰<sup>[20~22]</sup>。

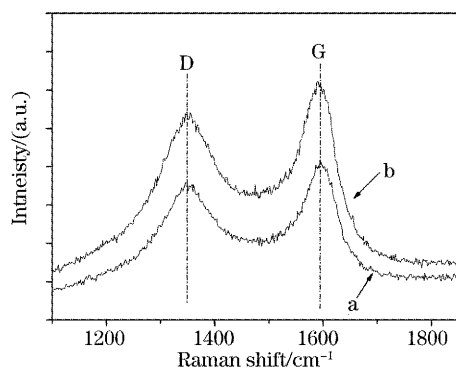


图 5 球磨前后碳纳米管的拉曼谱对比。

a 为未处理的碳纳米管, b 为球磨后的碳纳米管

Fig. 5 Raman spectrum of as-deposited and milled carbon nanotube a: as-deposited, b: after milling

从实验结果可知, 经过球磨以后碳纳米管所制备的阴极电子发射性能与没有经过球磨的相比, 发生了较为明显的变化。球磨时间较短 ( $<1\text{ h}$ ) 可以改善发射特性, 球磨时间加长 ( $>1\text{ h}$ ), 阴极的发射性能越来

越差。主要是因为经较短时间球磨后, 碳管的形状均匀性提高且管径管长均减小了, 制备的阴极表面较为平整均匀, 随电场的增强发射源的发射性能稳定增长, 电流密度增长快; 而球磨时间过长, 碳的管状结构被破坏乃至非晶化, 使发射性能整体变差。

碳纳米管的表面场致发射电流遵守福勒-诺德海姆(Fowler-Nordheim)公式,  $T=0\text{ K}$  时的电流密度为

$$J(0) = \frac{1.56 \times 10^{-6}}{\phi t(y)} F^2 \exp\left[-\frac{6.83 \times 10^9 \phi^{1.5}}{F} v(y)\right]$$

其中  $F$  为发射表面电场强度,  $\phi$  为功函数(约  $4.9\text{ eV}$ ),  $t(y)$ 、 $v(y)$  为诺得海姆椭圆函数, 大多数情况下  $t(y) \approx 1.1$ ,  $v(y) \approx 0.95 - y^2$ ,  $y$  为功函数势垒的肖特基降低。通常定义  $F = \gamma V/d$ ,  $V$  为外加电压,  $d$  为阴、阳两极表面之间的距离,  $\gamma$  是场增强因子, 是衡量场致发射体特性的重要参量。由于  $\gamma \sim h/r$ ,  $h$ 、 $r$  分别是碳纳米管的长度与管径, 所以碳管的长度和管径会影响碳纳米管场致发射电流值的大小。碳纳米管的管径越小, 其长径比越大, 碳管形成的尖锥曲率半径越小, 场增强因子  $\gamma$  越大, 由福勒-德海姆公式可知, 其发射的电流越大; 非晶碳发射电子能力较差, 场致发射阴极中的碳纳米管如果非晶化, 就会影响整个阴极的发射电子的性能。由图 2 可知, 在球磨时间为  $0.5\text{ h}$  时, 场致发射特性曲线与未球磨时的非常相近, 且有交叉点。这是由于未球磨阴极的表面碳管分布杂乱、高低不平, 在较低电压下, 突出点的管子先发射电子且局部电子束流较大, 致使发射点少且不均匀。随着电场的增强, 由于尖端电流较为集中、瞬间高密度电流等原因可能会使凸起部分被破坏, 保留较平整区域作为发射源。球磨  $0.5\text{ h}$  的碳阴极整体平整,  $J-E$  曲线上升平稳, 最终接近未球磨阴极的曲线, 显示了其优越的场致发射特性。荧光屏的显示结果再次验证了上述分析, 球磨时间越长, 显示均匀性就越好, 但同时由于碳管的非晶化, 导致场致发射性能变差, 进而使得发光点密度逐渐减少。

## 5 结 论

对 CVD 法制备的碳纳米管进行了不同时间的球磨处理。实验表明, 高能球磨会对碳纳米管的形貌、结构及场致发射性能均产生明显的改变。球磨时间为  $0.5\sim 1\text{ h}$  时, 碳纳米管变短且一致性提高; 阴极有较低的场致发射阈值电场和较高的发射电流密度; 发射时在阳极上产生的荧光点密度和均匀性得到了大大的提高。当球磨时间延长超过  $1\text{ h}$  后,

碳纳米管的非晶化导致阴极场致发射性能及显示效果变差。综上所述,碳纳米管球磨 0.5~1 h 可以改善其均匀性,优化碳纳米管阴极的场致发射性能,从而提高场致发射显示器的性能。

### 参 考 文 献

- Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, **354**(6348): 56~58
- Tokio Yamabe. Recent development of carbon nanotube [J]. *Synt. Meta.*, 1995, **70**(1~3): 1511~1518
- P. S. Davids, P. B. Lerner. Cavity quantum electrodynamics in a carbon nanotube[J]. *Phys. D*, 1995, **83**: 143~150
- R. R. He, H. Z. Jin, Jing Zhu *et al.*. Physical and electronic structure in carbon nanotubes[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **298**(1~3): 170~176
- Xingzhao Ding, Y. J. Li, Z. Sun *et al.*. Electron field emission from Ti — containing tetrahedral amorphous carbon films deposited by filtered cathodic vacuum arc[J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(11): 6842~6847
- G. Y. Chen, J. S. Chen, Z. Sun. Field emission properties and surface structure of nickel containing amorphous carbon [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **180**(3~4): 185~190
- L. A. Chernozatonskii, Yu. V. Gulyaev, Z. Ja. Kosakovskaja *et al.*. Electron field-emission from nanofilament carbon films [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **233**: 63~68
- Yahachi Saito, Koji Hamaguchi, Koichi Hata *et al.*. Field emission from carbon nanotubes; puriped single-walled and multi-walled tubes[J]. *Ultramicroscopy*, 1998, **73**(1~4): 1~6
- Z. Sun, S. M. Huang, Y. F. Lu *et al.*. Field emission of polymer — converted carbon film by ultraviolet radiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(14): 2009~2011
- S. M. Huang, Z. Sun, C. W. An *et al.*. Electron field emission from polymer films treated by a pulsed ultraviolet laser[J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(5): 2601~2605
- Z. Sun, Y. J. Li, G. Y. Chen *et al.*. Fabrication of carbon nanotube film arrays for field emission flat panel display application[J]. *Surf. Rev. Lett.*, 2001, **8**(5): 505~508
- J. X. Guo, Z. Sun, B. K. Tay *et al.*. Field emission from modified nanocomposite carbon films prepared by filtered cathodic vacuum arc at high negative pulsed bias[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **214**(1~4): 351~358
- Wang Xinqing, Li Zhenhua, He Shaolong *et al.*. The new progress in the synthesis of carbon nanotubes[J]. *Materials Science and Engineering*, 2001, **19**(2): 100~103 (in Chinese)  
王新庆,李振华,何少龙等. 纳米碳管制备的新进展[J]. *材料科学与工程*, 2001, **19**(2): 100~103
- M. J. Yacaman, M. Miki-Yoshicla, L. Randon. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(2): 202~204
- Y. J. Li, Z. Sun, S. P. Lau *et al.*. Carbon nanotube films prepared by thermal chemical vapor deposition at low temperature for field emission applications[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(11): 1670~1672
- Zhang Haiyan, Wu CHunyan, Zhang Jiang *et al.*. Influence of laser power on the preparation of single-walled carbon nanotubes using CO<sub>2</sub> continuous laser[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(2): 241~244 (in Chinese)  
张海燕,伍春燕,张 坚等. 激光功率对连续 CO<sub>2</sub> 激光制备单壁碳纳米管的影响[J]. *中国激光*, 2004, **31**(2): 241~244
- Han Bingqiang, Li Nan. Application of high energy milling method in nanomaterials research [J]. *Naihao Cailiao*, 2001, **36**(4): 240~242 (in Chinese)  
韩兵强,李 楠. 高能球磨法在纳米材料研究中的应用[J]. *耐火材料*, 2002, **36**(4): 240~242
- D. L. Zhang, D. Y. Ying. Solid state reactions in nanometer scaled diffusion couples prepared using high energy ball milling [J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2001, **301**(1): 90~96
- M. Stubicar, Z. Blazina, A. Tonejc *et al.*. The effect of high energy ball milling on the crystal structure of GDNi<sub>5</sub> [J]. *Phys. B*, 2001, **304**(1~4): 304~308
- Li Fanqing, Zuo Jian, Lu Bing *et al.*. The Raman scattering of carbon nanotubes [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1997, **17**(6): 7~9  
李凡庆,左 健,陆 斌等. 碳纳米管的拉曼散射[J]. *光谱学与光谱分析*, 1997, **17**(6): 7~9
- Han Hexiang, Wang Zhaoping, Li Guohua *et al.*. Raman scattering from multiwall carbon nanotubes[J]. *Chin. J. Light scattering*, 1999, **11**(3): 187~189 (in Chinese)  
韩和相,汪兆平,李国华等. 多壁碳纳米管的拉曼散射[J]. *光散射学报*, 1999, **11**(3): 187~189
- J. Yu, Q. Zhang, J. Ahn *et al.*. Field emission from patterned carbon nanotube emitters produced by microwave plasma chemical vapor deposition [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2001, **10**(12): 2157~2160
- Sutichai Chaisitsak, Akira Yamada, Makoto Konagai. Hot filament enhanced CVD synthesis of carbon nanotubes by using a carbon filament [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, **13**(3): 438~444