

文章编号: 0253-2239(2010)12-3542-05

# 电泳纳米 Ag 对碳纳米管阴极场发射性能的影响

叶 芸<sup>1</sup> 郭太良<sup>1\*</sup> 林 贺<sup>1</sup> 黎威志<sup>2</sup> 蒋亚东<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 福州大学物理与信息工程学院, 福建 福州 350002  
<sup>2</sup> 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

**摘要** 采用电泳和丝网印刷法在薄膜金属电极上制备 Ag 与碳纳米管(CNT)的复合阴极,系统研究了纳米 Ag 对 CNT 阴极场发射性能的影响,并对此导电机理进行了分析。利用扫描电子显微镜表征纳米 Ag 和 CNT 阴极的形貌,电泳沉积的纳米 Ag 粒不团聚,纳米 Ag 粒较均匀和致密。并与 CNT 阴极高温共烧结后,纳米 Ag 粒迁移至 CNT 阴极中,填补了 CNT 阴极与金属底电极间的接触空缺,还与 CNT 交错连接,形成 CNT 与金属底电极间良好的电学接触,改善了金属底电极与 CNT 间的电子传输和热传输。实验结果表明,利用纳米 Ag 作为过渡层可以改善和提高 CNT 阴极的场发射性能、亮度和稳定性。

**关键词** 光电子学;电泳;纳米 Ag;碳纳米管;场发射

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103012.3542

## Effects of Electrophoretic Nano-Ag on Field Emission Properties of CNT Cathode

Ye Yun<sup>1</sup> Guo Tailiang<sup>1</sup> Lin He<sup>1</sup> Li Weizhi<sup>2</sup> Jiang Yadong<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350002, China  
<sup>2</sup> State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices,  
University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China)

**Abstract** Ag-CNT (carbon nanotube) composite cathodes are prepared on elaborate metal electrodes by electrophoresis and screen printing. The effects and conductive mechanism of nano-Ag on field emission properties of CNT cathodes are investigated. The morphologic images of nano-Ag film and Ag-CNT composite cathode are observed by scanning electronic microscopy (SEM). It is found that the nano-Ag particles are uniform and compact. The nano-Ag particles move to CNT cathode and fill up the contacting vacancy between CNT cathode and metal electrodes after co-sintered. So electronic transmission and heat transfer is improved between CNT cathode and metal electrodes. The experimental result show that the field emission properties, luminance and stability of CNT cathodes could be improved by the nano-Ag conductive film.

**Key words** optoelectronics; electrophoresis; nano-Ag; carbon nanotube; field emission

## 1 引 言

碳纳米管(CNT)因其导电性好,长径比大而曲率半径小,化学稳定性好,机械强度高,作为理想的冷阴极场发射材料已经有了良好的开端<sup>[1,2]</sup>,目前已有一系列有价值的研究结果<sup>[3~5]</sup>。CNT 场发射

冷阴极的制作一般采用直接生长<sup>[6]</sup>或者喷涂<sup>[7]</sup>、丝网印刷<sup>[8]</sup>或电泳<sup>[9]</sup>等方法将 CNT 转移至 Ag 浆厚膜衬底电极上。目前,彩虹、韩国三星公司等国内外研究机构采用丝网印刷技术在 Ag 浆电极上制备 CNT 阴极,具有成本低、工艺相对简单和且易批量

收稿日期: 2010-03-22; 收到修改稿日期: 2010-05-13

基金项目: 国家 863 计划(2008AA03A313)、福建省自然科学基金(2009J05145)、福建省教育厅资助项目(JA08005)和电子薄膜与集成器件国家重点实验室开放课题(KFJJ200916)资助课题。

作者简介: 叶 芸(1977—),女,助理研究员,主要从事光电显示材料与器件等方面的研究。E-mail: yeyun07@fzu.edu.cn

\* 通信联系人。E-mail: gtl\_fzu@yahoo.com.cn

生产等优点<sup>[10,11]</sup>。通过丝网印刷沉积在 Ag 浆衬底电极上的 CNT 阴极,经烧结后存在附着不好的问题,成为影响 CNT 阴极发光均匀性的主要因素之一。首先,CNT 以随机弯曲状平卧在底电极上,与 Ag 浆衬底电极接触不紧密;其次,Ag 浆底电极上 CNT 通过层层堆叠构成 CNT 膜层,碳管与碳管之间接触形状各异,难以保证良好的电学接触。这些不良接触影响着 Ag 浆衬底电极与 CNT 之间的电子运输,而且容易造成强电流时产生的大量热量无法及时释放,电子与热量的累积将反过来破坏 Ag 浆衬底电极与 CNT 间的接触面,从而影响阴极的稳定性与寿命。诸多学者对此类问题进行研究与探讨,提出了各种的解决方法<sup>[12~15]</sup>。例如一些研究者在 CNT 表面通过物理气相沉积金属及碳化物等增强阴极发射,此类方法成本高,工艺复杂<sup>[16,17]</sup>。Zeng 等<sup>[18]</sup>将印刷的 Ag 浆底电极与 CNT 阴极进行共烧结,以增加 CNT 与 Ag 的附着;Lu 等<sup>[19]</sup>利用电化学方法在氧化钢锡(ITO)上生长直径为几百微米的 Ag 粒,再电泳 CNT 阴极;还有 An 等<sup>[20]</sup>采用不同尺寸的 Ag 颗粒、低玻粉和 CNT 浆料共混,作为场发射材料,研究 CNT 阴极的场发射电流变化。但是,Ag 浆底电极属于传统的厚膜底电极,存在表面粗糙、边缘不平整和线宽不均等问题,且难以满足精细 CNT 场发射器件的大尺寸、高分辨率的要求。

本文采用磁控溅射的 CrCuCr 薄膜金属作为衬底电极,提高 CNT 与衬底接触的均匀性与一致性,电泳纳米 Ag 作为 CrCuCr 薄膜金属底电极和丝网印刷的 CNT 阴极之间的中间层,增强 CNT 阴极的导电性,降低其与薄膜金属底电极间的接触电阻,进一步提高场发射性能,并利用广义有效媒质理论描述纳米 Ag 与 CNT 组成的二元导电媒质的导电特性。

## 2 实 验

采用购自上海沪正纳米科技有限公司的纳米 Ag 粉粒(粒径小于 50 nm,质量分数 99.9%)。称取该纳米 Ag 样品 0.5 g,加入到 400 mL 异丙醇中,另称取适量  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  作为正离子添加剂,超声配制均匀悬浮电泳液。将磁控溅射在玻璃基板上的 CrCuCr 薄膜金属刻蚀成宽度约为 250  $\mu m$  的精细电极作为阴极,采用不锈钢板作为阳极,阴阳极间距为 2 cm,采用电流密度为 1 mA/cm<sup>2</sup> 的直流电泳 3 min。电泳结束后将玻璃基板置于 80  $^{\circ}C$  环境中进行干燥处理 10 min。利用丝网印刷技术分别在纯 CrCuCr 薄膜金属底电极和电泳后烘干未烧

结的纳米 Ag 层上,套印质量浓度为自配 20 g/L 的 CNT 浆料,CNT 直径约为 20 nm(来源于深圳纳米港),待静置后在 420  $^{\circ}C$  环境中进行 CNT 阴极烧结,除去浆料中的有机粘结剂,并保温 30 min 后自然降至室温。烧结完毕经离子风枪吹洗后,即获得纯 CNT 阴极和纳米 Ag-CNT 共烧结的复合阴极。

用表面台阶仪(DEKTAK 6M,美国)测量电泳的纳米 Ag 层的厚度;用扫描电子显微镜(SEM)(Hitachi S-3000N,日本)表征纯 CNT 阴极和纳米 Ag-CNT 复合阴极的表面形貌。场发射性能测试采用二极管结构在场发射测试系统里进行,真空度为  $5 \times 10^{-6}$  Pa,阳极用涂覆绿色荧光粉的 ITO 透明导电玻璃,阴极分别采用纯 CNT 阴极和纳米 Ag-CNT 复合阴极,阴阳极隔离高度为 350  $\mu m$ 。

## 3 结果与讨论

图 1 为 CrCuCr 薄膜金属底电极电泳纳米 Ag 后的 SEM 形貌图,从图 1(a)可以明显看出,纳米 Ag 通过电泳形成与金属底电极图形一致的沉积层;图 1(b)则是纳米 Ag 的表面形貌,可以看出所形成的纳米 Ag 较均匀并且致密,厚度约为 100 nm(图 2),其中纳米 Ag 粒团聚少,平均粒径约为 30 nm。

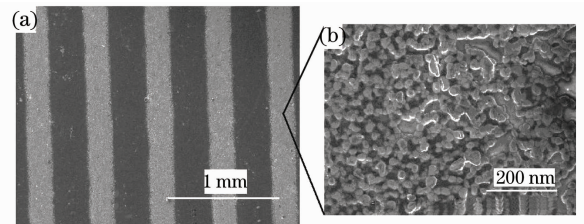


图 1 CrCuCr 金属底电极上纳米 Ag 的 SEM 形貌图  
Fig. 1 SEM images of nano-Ag on metallic CrCuCr electrode

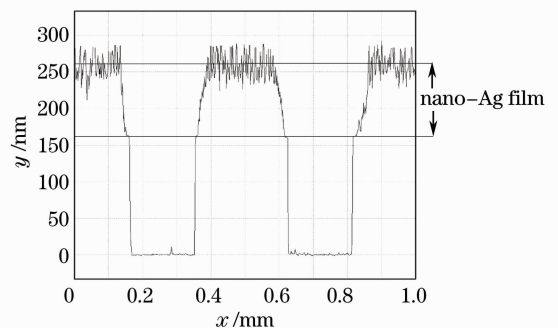


图 2 CrCuCr 金属底电极上纳米 Ag 的横向切面图  
Fig. 2 Transverse profile of nano-Ag on metallic CrCuCr electrode

图 3 显示了在 CrCuCr 薄膜金属底电极上采用丝网印刷技术制备的纯 CNT 阴极与纳米 Ag-CNT 复合阴极的形貌对比图。可以看出,图 3(a)中 CNT 粘结严重,且与金属底电极接触很不均匀,CNT 与衬底电极之间,CNT 与 CNT 之间存在许多接触空缺。采用纳米 Ag 作为中间层后,这种接触空缺现

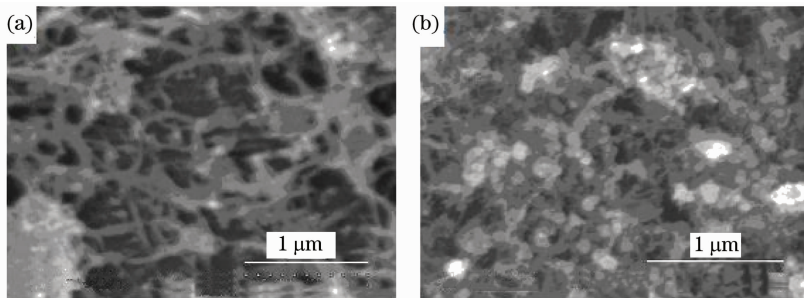


图 3 两类 CNT 阴极形貌的对比:(a)纯 CNT 阴极与(b)纳米 Ag-CNT 复合阴极

Fig. 3 SEM images of two kinds of CNT field emission cathodes: (a) CNT field emission cathode and (b) nano-Ag-CNT field emission composite cathode

对纯 CNT 阴极与纳米 Ag-CNT 复合阴极进行场发射性能测试。图 4 为二者的场发射电流密度-外加电场强度 ( $J-E$ ) 及 Fowler-Nordheim (F-N) 曲线对比图。由图 4 可见,纯 CNT 阴极的开启场强约为  $2.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ ,  $J$  随  $E$  的增加变化比较缓慢。而纳米 Ag-CNT 复合阴极开启场强大小则相对较小,仅为  $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ ,且  $J$  随  $E$  增大而迅速提高,在  $E = 3.0 \text{ V}/\mu\text{m}$  时,  $J$  可高达  $3.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。图 4 中纯 CNT 阴极与纳米 Ag-CNT 复合阴极的 F-N 特性曲线大体呈直线关系,可用如下式的 F-N 公式来估算二者的场增强因子比值:

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

式中  $\varphi$  为阴极材料的逸出功函数,  $t(y)$  和  $v(y)$  为 Nordheim 椭圆函数。计算后,得纯 CNT 阴极与纳米 Ag-CNT 复合阴极所对应 F-N 曲线斜率绝对值分别为  $|b_{\text{Ag-CNT}}| = 6.76$  和  $|b_{\text{CNT}}| = 20.39$ ;可推导出二者场增强因子  $\beta$  比值为  $\beta_{\text{CNT-Ag}}:\beta_{\text{CNT}} \approx 3:1$ 。该结果表明采用纳米 Ag 有效提高了 CNT 阴极的场增强因子,约为纯 CNT 阴极的 3 倍。

图 5 是纯 CNT 阴极和纳米 Ag-CNT 复合阴极在场强为  $3.0 \text{ V}/\mu\text{m}$  下的场发射发光图,其中图 5(a)为纯 CNT 阴极,发光亮度约  $1257 \text{ cd}/\text{m}^2$ ;而图 5(b)中纳米 Ag-CNT 复合阴极的发射点密度增大,亮点细腻

象得到了明显改善,且 CNT 分散较均匀,如图 3(b)所示,纳米 Ag 粒在与 CNT 高温共烧结过程中,由于 Ag 的迁移率高,纳米 Ag 粒填补了 CNT 与 CNT 之间的接触空缺,还与 CNT 交错连接;同时,纳米 Ag 粒在高温作用下团聚,颗粒增大。

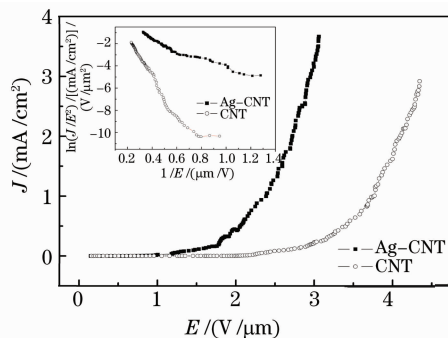


图 4 纯 CNT 阴极与纳米 Ag-CNT 复合阴极的  $J-E$  曲线和 F-N 曲线

Fig. 4  $J-E$  and F-N characteristics of CNT field emission cathode and Ag-CNT field emission composite

均匀,发光亮度明显提高,达  $4765 \text{ cd}/\text{m}^2$ 。

为了进一步确定纳米 Ag 对 CNT 阴极场发射稳定性的影响,对纯 CNT 阴极和纳米 Ag-CNT 复合阴极分别进行多次循环场发射测试,结果如图 6 所示。可以看出,纯 CNT 阴极的  $J$  随着测试次数的增加逐渐衰减,如在  $E = 4 \text{ V}/\mu\text{m}$  时,  $J$  从初次测试的  $1.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  衰减至第三次测试的  $0.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,衰减达到 50%;而纳米 Ag-CNT 复合阴极的  $J$  度经多次测试几乎无变化,一直保持较好的稳定性。这说明了纳米 Ag 的存在使 CNT 阴极的场发射稳定性明显提高。

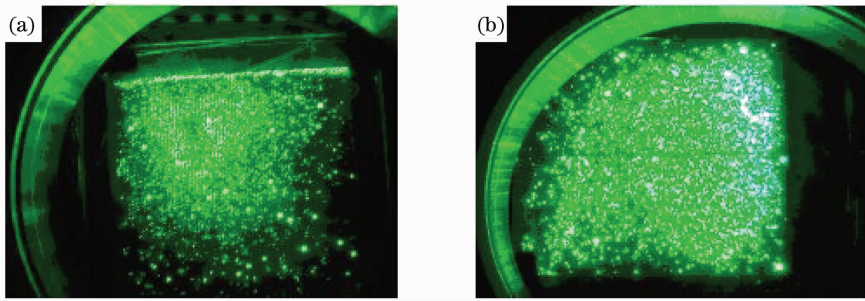


图 5 (a)纯 CNT 阴极与(b)纳米 Ag-CNT 复合阴极的场发射发光图

Fig. 5 Field emission pictures of (a) CNT field emission cathode and (b) Ag-CNT field emission composite cathode

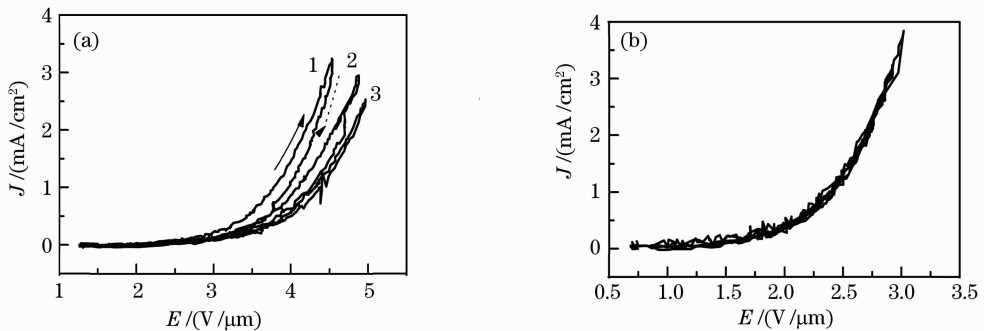


图 6 (a)纯 CNT 阴极与(b)纳米 Ag-CNT 复合阴极的场发射稳定性比较图

Fig. 6 Comparison of stability between (a) CNT field emission cathode and (b) Ag-CNT field emission composite cathode

纳米 Ag-CNT 复合阴极与纯 CNT 阴极相比,其场发射性能、亮度和稳定性都得到明显改善,这与纳米 Ag 的作用是分不开的。纳米 Ag 与 CNT 浆料共烧结过程中,CNT 与 CNT 之间,CNT 与 CrCuCr 金属底电极间的接触空隙被纳米 Ag 粒所填充,并与 CNT 交错连接,可用广义有效媒质理论(GEM)方程描述 CNT 与纳米 Ag 组成的二元导电媒质的电导率:

$$\frac{f(\sigma_l^{1/t} - \sigma_m^{1/t})}{\sigma_l^{1/t} + A\sigma_m^{1/t}} + \frac{(1-f)(\sigma_h^{1/t} - \sigma_m^{1/t})}{\sigma_h^{1/t} + A\sigma_m^{1/t}} = 0, \quad (2)$$

式中  $\sigma_l$ ,  $\sigma_h$  和  $\sigma_m$  分别为 CNT 低导电相有效电导率、纳米 Ag 高导电相有效电导率和 Ag-CNT 复合材料的有效电导率;  $A = \frac{f_c}{1-f_c}$  为系数;  $f_c$  为纳米 Ag 高导电相的临界体积分,  $t$  为临界系数。因此,纳米 Ag 增加了 CNT 的导电性,使得 CNT 与 CrCuCr 金属底电极之间形成良好的电学接触,降低了接触电阻,有利于电子输运及热量的传导,让场发射阴极产生的焦耳热量能被较快释放,避免大电流时因过多热量积累导致的 CNT 烧毁现象,从而提高 CNT 阴极的发光亮度和场发射稳定性。

## 4 结 论

利用电泳方法于 CrCuCr 薄膜金属底电极上成功

沉积纳米 Ag,并在其上采用丝网印刷技术制备了 CNT 阴极。用 SEM 观察纳米 Ag 与纳米 Ag-CNT 复合阴极的表面形貌,并测试和比较纯 CNT 阴极与纳米 Ag-CNT 复合阴极的场发射性能。结果表明电泳沉积的纳米 Ag 与 CNT 阴极经 420 °C 共烧结后,纳米 Ag 粒与 CNT 交错连接;并且纯 CNT 阴极与纳米 Ag-CNT 复合阴极相比,其阴极开启场强从 2.8 V/μm 降低至 1.5 V/μm;当场强为 3.0 V/μm 时 CNT 阴极的亮度由 1257 cd/m<sup>2</sup> 提高至 4765 cd/m<sup>2</sup>;场增强因子增大了约 3 倍;且纳米 Ag-CNT 复合阴极的场发射发光亮点均匀、细腻且密度大,经多次测试阴极的场发射电流无衰减。

## 参 考 文 献

- 1 W. A. Heer, A. Chatelain, D. Ugarte. Carbon nanotube field-emission electron source [J]. *Science*, 1995, **270** (5239): 1179~1180
- 2 M. S. Wang, Q. Chen, L. M. Peng. Field-emission characteristics of individual carbon nanotubes with a conical tip: the validity of the Fowler-Nordheim theory and maximum emission current[J]. *Small*, 2008, **4**(11): 1907~1912
- 3 Chen Ting, Sun Zhuo, Guo Pingsheng *et al.*. Deposition of carbon nanotubes film by LPCVD and related field emission property[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(5): 777~782  
陈 婷, 孙 卓, 郭平生等. LPCVD 法制备碳纳米管薄膜及其场发射性能的研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(5): 777~782
- 4 H. Karachi, J. Yotani, H. Yamada *et al.*. High resolution CNT-FED and improvement in field-emission characteristics[J]. *IEEJ Trans. Sens. Micromach.*, 2007, **127**(3): 170~176

- 5 N. Sinha, D. R. Mahapatra, R. V. N. Melnik *et al.*. Computational implementation of a new multiphysics model for field emission from CNT thin films[J]. *Lect. Notes Comput. Sci.*, 2008, **5102**(2): 197~206
- 6 Zhu Qingfeng, Zhang Haiyan, Chen Yiming *et al.*. Synthesis of aligned carbon nanotubes film by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1824~1827  
朱清锋, 张海燕, 陈易明 等. 热丝和射频等离子体化学气相沉积法制备定向碳纳米管薄膜[J]. *光学学报*, 2008, **28**(9): 1824~1827
- 7 Y. D. Lee, K. S. Lee, Y. H. Lee *et al.*. Field emission properties of carbon nanotube film using a spray method[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **254**(2): 513~516
- 8 A. M. Fennimore, L. T. Cheng, D. H. Roach. A stable under-gate triode CNT field emitter fabricated via screen printing[J]. *Diamond Relat. Mat.*, 2008, **17**(12): 2005~2009
- 9 E. Itoh, Y. Kato, Y. Sano *et al.*. Field emission from conducting polymer/single-walled carbon nanotube composite prepared by AC coupled electrophoresis[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, **47**(4): 2016~2020
- 10 J. W. Nam, Y. S. Jo, M. J. Yoon *et al.*. A novel paste for carbon nanotube fed[J]. *Proc. Int. Vac. Microelectron. Conf.*, Davis, 2001: 57~58
- 11 I. S. Tsai, H. K. Huang. Surface resistance of carbon nanotube/inorganic binder/silver composite film [J]. *Int. SAMPE Technol. Conf.*, Cincinnati, 2008: 125~129
- 12 J. H. Han, S. H. Lee, A. S. Berdinsky *et al.*. Effects of various post-treatments on carbon nanotube films for reliable field emission [J]. *Diamond Relat. Mat.*, 2005, **14**(11-12): 1891~1896
- 13 Y. C. Kim, J. W. Nam, M. I. Hwang *et al.*. Uniform and stable field emission from printed carbon nanotubes through oxygen trimming[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(26): 263112
- 14 S. H. Shang, C. C. Zhu, W. H. Liu. Enhanced field emission from printed CNTs by high-temperature sintering and plasma bombarding in hydrogen[J]. *Microelectron J.*, 2008, **39**(1): 85~89
- 15 Zhang Zhejuan, Sun Zhuo, Chen Yiwei. Effects on the morphology and field emission properties of carbon nanotubes treated by high-energy ball milling[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(11): 1510~1514  
张哲娟, 孙 卓, 陈奕卫 等. 高能球磨对碳纳米管形貌及场致发射显示特性的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(11): 1510~1514
- 16 J. H. Zhang, C. R. Yang, Y. Q. Wang *et al.*. Improvement of the field emission of carbon nanotubes by hafnium coating and annealing[J]. *Nanotechnology*, 2006, **17**(1): 257~260
- 17 A. Wadhawan, II. R. E. Stallcup, J. M. Perez. Effects of Cs deposition on the field-emission properties of single-walled carbon-nanotube bundles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(1): 108~110
- 18 F. Zeng, C. Zhu, X. Liu *et al.*. Improvement of luminescent stability from carbon nanotube field emission display based in printed CNT film[J]. *Sci. China Ser. E. Technol. Sci.*, 2006, **49**(3): 283~290
- 19 W. H. Lu, H. Song, Y. X. Jin *et al.*. Improved field emission characteristic of carbon nanotubes by an Ag micro-particle intermediation layer [J]. *Microelectron J.*, 2008, **39**(5): 782~785
- 20 Y. J. An, J. E. Lee, H. C. Shin *et al.*. Effect of nano-sized silver powders in CNT paste on field emission characteristics of carbon nanotube cathode[J]. *Korean J. Mater. Res.*, 2008, **18**(1): 12~17