



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106158552 B

(45)授权公告日 2018.07.06

(21)申请号 201610670248.8

H01J 3/02(2006.01)

(22)申请日 2016.08.15

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106158552 A

US 2004/0095050 A1, 2004.05.20,

CN 101338452 A, 2009.01.07,

CN 102280330 A, 2011.12.14,

CN 1937138 A, 2007.03.28,

(43)申请公布日 2016.11.23

(73)专利权人 国家纳米科学中心

地址 100190 北京市海淀区中关村北一条
11号

审查员 郭冰冰

(72)发明人 戴庆 刘开辉

(74)专利代理机构 北京律恒立业知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
11416

代理人 顾珊 庞立岩

(51)Int.Cl.

H01J 1/304(2006.01)

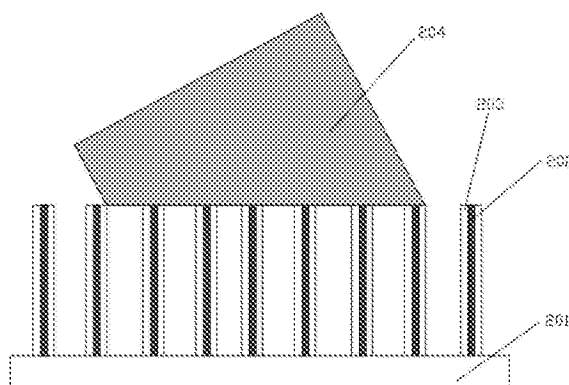
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种碳纳米管阵列与吸光材料复合的场发
射电子源

(57)摘要

本发明提供了一种碳纳米管阵列与吸光材料复合的场发射电子源,所述电子源包括激发光源和电极,所述电极包括导电基体以及由碳纳米管组成的阵列,碳纳米管阵列生长在所述导电基体上;在所述碳纳米管上生长用于吸收光子产生的能量活电子的吸光材料,所述吸光材料将所述碳纳米管固定于所述导电基体上。本发明场发射电子源利用连续激光或者超快激光照射碳纳米管诱导发射电流,降低了电流发射开启电压,提高了工作效率。



1. 一种碳纳米管阵列与吸光材料复合的场发射电子源,所述电子源包括激发光源和电极,其特征在于,所述电极包括导电基体以及由碳纳米管组成的阵列,碳纳米管阵列生长在所述导电基体上;所述激发光源为用于发射照射碳纳米管的激光;

所述碳纳米管呈竖直生长的柱状结构,碳纳米管之间以相等的间距阵列成所述碳纳米管阵列;所述碳纳米管之间的间距为碳纳米管直径的3-5倍,所述碳纳米管柱状高度相同并且为所述碳纳米管之间间距的2-3倍;所述碳纳米管阵列由碳纳米管阵组成密布排列的几何矩形,所述导电基体边缘到所述碳纳米管的垂直距离大于所述碳纳米管的间距;

在所述碳纳米管上生长用于吸收光子产生的能量或电子的吸光材料,吸光材料通过化学气相沉积法、物理气相沉积法或旋涂法的一种或多种方法生长在所述碳纳米管上,所述吸光材料生长在碳纳米管外壁或填充在碳纳米管内部;生长在所述碳纳米管上的吸光材料的厚度与所述碳纳米管的半径相等;

所述吸光材料将所述碳纳米管固定于所述导电基体上。

2. 根据权利要求1所述的电子源,其特征在于,所述激光为连续激光或超快脉冲激光。

3. 根据权利要求1所述的电子源,其特征在于,所述碳纳米管是单根碳纳米管或多根碳纳米管束。

4. 根据权利要求1或3所述的电子源,其特征在于,所述碳纳米管是单壁碳纳米管或多壁碳纳米管。

5. 根据权利要求1所述的电子源,其特征在于,所述导电基体为镍、铁、钴、金、硅片、掺杂硅片或者导电玻璃中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的电子源,其特征在于,所述吸光材料为钙钛矿、砷化镓、导电吸光有机高分子、硅、锗、氧化锌、氮化镓、磷化铟、二氧化钛、二氧化锡、硫化镉、硒化镉、硫化锌、CuInGaSe、CuZnSnS、CuZnSnSe、Cu₂ZnSnS₄或Cu₂ZnSnSe₄中的一种或多种。

7. 一种利用权利要求1-6中任一权利要求所述电子源产生电流的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

a、在导电基体上生长由碳纳米管组成的碳纳米管阵列;

b、在所述碳纳米管上生长用于吸收光子产生能量的吸光材料,所述吸光材料生长在碳纳米管外壁或填充在碳纳米管内部,并且生长在所述碳纳米管上的吸光材料的厚度与所述碳纳米管的半径相等;

c、利用激光照射碳纳米管产生电子,所述电子在外电场下加速形成电流。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,碳纳米管上生长吸光材料后,对碳纳米管尖端修饰,除去碳纳米管顶部的催化剂、多余的吸光材料以及杂质。

9. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述吸光材料通过化学气相沉积法、物理气相沉积法或旋涂法的一种或多种方法生长在所述碳纳米管上。

一种碳纳米管阵列与吸光材料复合的场发射电子源

技术领域

[0001] 本发明涉及,特别涉及一种碳纳米管阵列与吸光材料复合的场发射电子源。

背景技术

[0002] 电子发射源在显示成像,电子显微镜,电子束光刻技术,材料分析和激光器等领域发挥重要作用。随着科学的发展和技术的进步,人们对电子源在材料和性能,如高频发射,耐用稳定等方面的要求越来越高。

[0003] 电子源主要分为热发射电子源和场发射电子源。通过加热电子源提高电子源阴极材料的电子能量并且在加速电场作用下实现电子的连续发射;或者通过高静电压场降低阴极材料的势垒,使得电子隧穿真空势垒并且在加速电场作用下实现电子的连续发射。热电子发射需要稳定高温,并且无法进行电子脉冲调制。而场发射在外高压电场下具有较好的瞬时响应和可高频调节的优点。特别是激光诱导场发射电子源通过激光诱导作用可以在较低电压(几伏特至几百伏特)下稳定工作,并且作为超短脉冲电子源。

[0004] 碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT)是由碳原子结合而成的管状一维纳米材料,具有良好的导电性和良好的化学稳定性,管径小,韧性好,强度高等优点。目前研究表明,碳纳米管是已知最好的场发射阴极材料之一。由于尖端效应,它的几纳米到几十纳米大小的尖端可以聚集很强的局部电场,故而有极低的开启电压(几伏特至几百伏特),可以传输较大的电流密度,非常适合作为场发射电子源。通过化学气相沉积法(CVD法)可以在导电基底(如镍,硅等)上生长超密碳纳米管。此方法简单,解决了碳纳米管与导电基底结合不够牢固的缺点。但是,碳纳米管在静电高压场致发射电子源需要比较高的电压下稳定工作,且效率较低。

[0005] 因此,需要一种能有效地降低电流发射开启电压,提高工作效率的碳纳米管阵列与吸光材料复合的场发射电子源。

发明内容

[0006] 本发明的一个方面提供了一种碳纳米管阵列与吸光材料复合的场发射电子源,所述电子源包括激发光源和电极,所述电极包括导电基体以及由碳纳米管组成的阵列,碳纳米管阵列生长在所述导电基体上;所述激发光源为用于发射照射碳纳米管的激光;

[0007] 所述碳纳米管呈竖直生长的柱状结构,碳纳米管之间以相等的间距阵列成所述碳纳米管阵列;所述碳纳米管之间的的间距为碳纳米管直径的3-5倍,所述碳纳米管柱状高度相同并且为所述碳纳米管之间间距的2-3倍;所述碳纳米管阵列由碳纳米管阵组成密布排列的几何矩形,所述导电基体边缘到所述碳纳米管的垂直距离大于所述碳纳米管的间距;

[0008] 在所述碳纳米管上生长用于吸收光子产生的能量或电子的吸光材料,吸光材料通过化学气相沉积法、物理气相沉积法或旋涂法的一种或多种方法生长在所述碳纳米管上;生长在所述碳纳米管上的吸光材料的厚度与所述碳纳米管的半径相等;

[0009] 所述吸光材料将所述碳纳米管固定于所述导电基体上。优选地,所述激光为连续

激光或超快脉冲激光。

[0010] 优选地,所述碳纳米管是单根碳纳米管或多根碳纳米管束。

[0011] 优选地,所述碳纳米管是单壁碳纳米管或多壁碳纳米管。

[0012] 优选地,所述导电基体为镍、铁、钴、金、硅片、掺杂硅片或者导电玻璃中的一种或多种。

[0013] 优选地,所述吸光材料为钙钛矿、砷化镓、导电吸光有机高分子、硅、锗、氧化锌、氮化镓、磷化铟、二氧化钛、二氧化锡、硫化镉、硒化镉、硫化锌、CuInGaSe、CuZnSnS、CuZnSnSe、Cu₂ZnSnS₄或Cu₂ZnSnSe₄中的一种或多种。

[0014] 优选地,所述吸光材料生长在碳纳米管外壁或填充在碳纳米管内部。

[0015] 本发明的另一个方面提供了一种电子源产生电流的方法,所述方法包括如下步骤:

[0016] a、在导电基体上生长由碳纳米管组成的碳纳米管阵列;

[0017] b、在所述碳纳米管上生长用于吸收光子产生能量的吸光材料;

[0018] c、利用激光照射碳纳米管产生电子,所述电子在外电场下加速形成电流。

[0019] 优选地,碳纳米管上生长吸光材料后,对碳纳米管尖端修饰,除去碳纳米管顶部的催化剂、多余的吸光材料以及杂质。

[0020] 优选地,所述吸光材料通过化学气相沉积法、物理气相沉积法或旋涂法的一种或多种方法生长在所述碳纳米管上。

[0021] 本发明场发射电子源对碳纳米管阵列进行合理设计,利用连续激光或者超快激光照射碳纳米管诱导碳纳米管有效吸收激光光子进而发射电流,降低了电流发射开启电压,提高了工作效率。

[0022] 应当理解,前述大体的描述和后续详尽的描述均为示例性说明和解释,并不应当用作对本发明所要求保护内容的限制。

附图说明

[0023] 参考随附的附图,本发明更多的目的、功能和优点将通过本发明实施方式的如下描述得以阐明,其中:

[0024] 图1示意性示出了本发明实施例一碳纳米管阵列在基体上的布置图;

[0025] 图2示出了本发明实施例一激光照射碳纳米管尖端产生电子的示意图;

[0026] 图3示出了本发明实施例一碳纳米管上生长吸光材料的示意图;

[0027] 图4示出了图3的A-A截面图;

[0028] 图5示出了本发明实施例二碳纳米管上生长吸光材料的示意图;

[0029] 图6示出了图5的A-A截面图;

[0030] 图7示出了本发明实施例三碳纳米管上生长吸光材料的示意图;

[0031] 图8示出了图7的A-A截面图。

具体实施方式

[0032] 通过参考示范性实施例,本发明的目的和功能以及用于实现这些目的和功能的方法将得以阐明。然而,本发明并不受限于以下所公开的示范性实施例;可以通过不同形式来

对其加以实现。说明书的实质仅仅是帮助相关领域技术人员综合理解本发明的具体细节。

[0033] 下面具体说明本发明所提供的一种碳纳米管阵列与吸光材料复合的场发射电子源的详细内容。在下文中,将参考附图描述本发明的实施例。在附图中,相同的附图标记代表相同或类似的部件,或者相同或类似的步骤。

[0034] 实施例一

[0035] 如图1所示本发明实施例一碳纳米管阵列在基体上的布置图,一种碳纳米管阵列与吸光材料复合的场发射电子源,所述电子源包括激发光源和电极,所述电极包括导电基体101以及由碳纳米管102组成的阵列(区域A),所述碳纳米管102呈竖直生长柱状结构,碳纳米管阵列生长在所述导电基体101上,所述激发光源为用于发射照射碳纳米管的激光。

[0036] 碳纳米管102之间以相等的间距阵列成所述碳纳米管阵列;所述碳纳米管102之间的间距为碳纳米管直径的3-5倍,所述碳纳米管柱状高度相同并且为所述碳纳米管之间间距的2-3倍;所述碳纳米管阵列由碳纳米管阵组成密布排列的几何矩形,在所述几何矩形的碳纳米管阵列(区域A)内碳纳米管102整齐排列,导电基体101边缘到所述碳纳米管的102的垂直距离大于所述碳纳米管102的间距,本实施例中优选导电基体101边缘到所述碳纳米管的102的垂直距离为所述碳纳米管102的间距的2倍,增加吸光材料对光子的吸收能力。

[0037] 所述吸光材料将所述碳纳米管固定于所述导电基体上。

[0038] 在一些实施例中,竖直生长的碳纳米管102柱状结构呈螺旋式柱状结构,碳纳米管101层与层之间的间距在0.30-0.42nm之间,优选地,碳纳米管101层与层之间的间距为0.34nm。

[0039] 碳纳米管102上生长吸光材料103,吸光材料将所述碳纳米管固定于导电基体101上,提高碳纳米管102导电基体101的稳固性。吸光材料通过化学气相沉积法、物理气相沉积法或旋涂法的一种或多种方法生长在所述碳纳米管上,其中,生长在所述碳纳米管上的吸光材料的厚度与所述碳纳米管的半径相等,吸光材料103用于吸收激光光子从而产生能量,将能量传递给碳纳米管的电子从而增加碳纳米管的电子能量以及减低发射电流的势垒。同时,吸光材料直接将光子产生的电子转移到碳纳米管中,增加碳纳米管的电子能量以及减低发射电流的势垒。

[0040] 本发明上述实施例中,碳纳米管阵列宏观上是一薄膜结构,通过碳纳米管102之间的间距为碳纳米管直径的3-5倍,碳纳米管柱状高度相同并且为所述碳纳米管之间间距的2-3倍,碳纳米管阵列由碳纳米管阵组成密布排列的几何矩形阵列方式最大限度的增加了光照材料吸收光子的能力。生长在所述碳纳米管上的吸光材料,可以通过化学气相沉积法、物理气相沉积法或旋涂法的一种或多种方法使生长在所述碳纳米管上的吸光材料与碳纳米管的半径相等。吸光材料的厚度与碳纳米管的半径相等能够有效地将吸光材料吸收的光子能量以及吸光材料产生的电子转移到碳纳米管中,增加碳纳米管的电子能量和降低发射电流的势垒,从而降低电子源发射电流的开启电压。

[0041] 根据吸光材料在反应室中生长过程的复杂程度,本实施例中主要控制沉积参数,具体地控制反应室内的压力、吸光材料的温度和气体的流动速率等来控制吸光材料生长厚度与碳纳米管的厚度相同。

[0042] 由于碳纳米管直径是纳米量级,本实施例中碳纳米管直径为2-20nm,考虑到生长的吸光材料与碳纳米管的半径相等为纳米级的薄膜,在生长过程中控制沉积速率使吸光材

料围绕形核均匀结晶生长达到与碳纳米管的半径相同。本实施例碳纳米管优选单壁碳纳米管,在一些实施例中碳纳米管可以选择多壁碳纳米管。

[0043] 本实施例碳纳米管优选单根碳纳米管,在一些实施例中碳纳米管可以选择多根碳纳米管束。

[0044] 如图2所示本发明实施例一激照射碳纳米管尖端产生电子的示意图,激发光源发射激光204,照射阵列于导电基体201上的碳纳米管202尖端,生长在碳纳米管202上的吸光材料203吸收激光光子从而产生能量,并将吸收光子产生的能量传递给碳纳米管202,增加碳纳米管202中电子的能量,降低电子发射的势垒。同时,吸光材料203直接将光子产生的电子转移到碳纳米管202中,增加碳纳米管的电子能量以及减低发射电流的势垒。激光照射碳纳米管中发射电子,发射的电子在外加电场中加速,形成电流。

[0045] 一方面吸光材料203为碳纳米管202提供了光子能量和电子,另一方面本发明中吸光材料203用于固定碳纳米管202与导电基体201,本实施例中采用的生吸光材料203固定碳纳米管202,使碳纳米管202与导电基体201之间的结合力是碳纳米管202与导电基体201自然结合力的2.8-3.1倍。

[0046] 应当说明的是,本发明实施例一中,激光光源发射连续激光照射碳纳米管,在另一些实施例中,也可以通过超快激光对碳纳米管照射。在实施例中,激发光源可以从任意角度照射碳纳米管,从而增加碳纳米管上生长的吸光材料对光子的最大化吸收。具体地照射角度,这里将不做具体的限定。

[0047] 本实施例中,对于导电基体101(201)材料的选择,优选镍、铁、钴、金、硅片、掺杂硅片或者导电玻璃中的一种或多种。在另一些实施例中,导电基体101(201)还可以选择镀有镍,铁,钴,金一种或多种金属的硅片。

[0048] 本实施例中,所述吸光材料为钙钛矿、砷化镓、导电吸光有机高分子、硅、锗、氧化锌、氮化镓、磷化铟、二氧化钛、二氧化锡、硫化镉、硒化镉、硫化锌、CuInGaSe、CuZnSnS、CuZnSnSe、Cu₂ZnSnS₄或Cu₂ZnSnSe₄中的一种或多种。

[0049] 如图3所示实施例一碳纳米管上生长吸光材料的示意图,图4所示图3的A-A截面图。上述实施例一中碳纳米管302为实心碳纳米管,在碳纳米管302外壁包裹生长吸光材料303。对于碳纳米管上生长吸光材料的其他方式将在下文的实施例二和实施例三中做进一步说明。

[0050] 下面对实施例一本发明碳纳米管阵列与吸光材料复合的场发射电子源产生电流的方案进行说明,所述方法包括如下步骤:

[0051] 步骤S1:在导电基体上生长由碳纳米管组成的碳纳米管阵列;预选在导电基体上做需要生长碳纳米管的标记,使所阵列的碳纳米管之间间距为碳纳米管直径的3-5倍。

[0052] 步骤S2:在所述碳纳米管上生长用于吸收光子产生能量的吸光材料;吸光材料将碳纳米管101固定在导电基体上。

[0053] 步骤S3:利用激光照射碳纳米管产生电子,所述电子在外电场下加速形成电流。

[0054] 所述步骤S1中,碳纳米管以阵列的形式生长在导电基体上,纵横阵列的碳纳米管之间的间距为碳纳米管直径的3-5倍。

[0055] 所述步骤S2中,吸光材料通过化学气相沉积法、物理气相沉积法或旋涂法的一种或多种方法生长在所述碳纳米管上。

[0056] 所述步骤S2中,碳纳米管外壁生长吸光材料后,在一些实施例中还可以增加对碳纳米管尖端修饰的步骤。具体地,对碳纳米管尖端的修饰用于除去碳纳米管顶部的催化剂、多余的吸光材料以及杂质。

[0057] 本发明对碳纳米管阵列进行合理设计,碳纳米管能够有效吸收激光光子,用于加速碳纳米管在激光照射下产生的电子的外电场在低压下能够实现发射电流,降低了电流发射开启电压,提高了碳纳米管发射电流的效率和稳定性,从而提高了工作效率。

[0058] 实施例二

[0059] 本实施例与实施例一的区别是,在碳纳米管上生长吸光材料的方式。如图5所示实施例二碳纳米管上生长吸光材料的示意图,图6所示图5的A-A截面图。本实施例中碳纳米管402为中间具有空腔的结构,在碳纳米管402外壁包裹生长吸光材料403b。同时,在碳纳米管中间空腔的内部也生长吸光材料403a。需要说明的是,本实施例中碳纳米管空腔内的吸光材料403a的直径与碳纳米管402的半径相等。本实施例对碳纳米管的选择、导电基体材料的选择、吸光材料的选择、激发光源的选择以及场发射源电流产生的方法与实施例一中所阐述的一致,这里不再累述。

[0060] 实施例三

[0061] 本实施例与实施例一与实施例二的区别是,在碳纳米管上生长吸光材料的方式。如图7所示本发明实施例三碳纳米管上生长吸光材料的示意图,图8所示图7的A-A截面图。本实施例中碳纳米管502为中间具有空腔的结构,在碳纳米管502中间空腔的内部上生长吸光材料503,在碳纳米管502的外壁不设置生长吸光材料的工艺,需要说明的是,本实施例中吸光材料503的直径与碳纳米管502的半径相等。本实施例对碳纳米管的选择、导电基体材料的选择、吸光材料的选择、激发光源的选择以及场发射源电流产生的方法与实施例一中所阐述的一致,这里不再累述。

[0062] 上述实施例经过不同的碳纳米管生长吸光材料的方式对本发明一种碳纳米管阵列与吸光材料复合的场发射电子源做了详细的说明,对于本领域技术人员可以通过不同的激光照射角度,在吸光材料在碳纳米管上选择合适的生长方式,实现本发明在外电场低压下实现发射电流,降低电流发射开启电压,提高碳纳米管发射电流的效率和稳定性,从而提高工作效率的功能。

[0063] 结合这里披露的本发明的说明和实践,本发明的其他实施例对于本领域技术人员都是易于想到和理解的。说明和实施例仅被认为是示例性的,本发明的真正范围和主旨均由权利要求所限定。

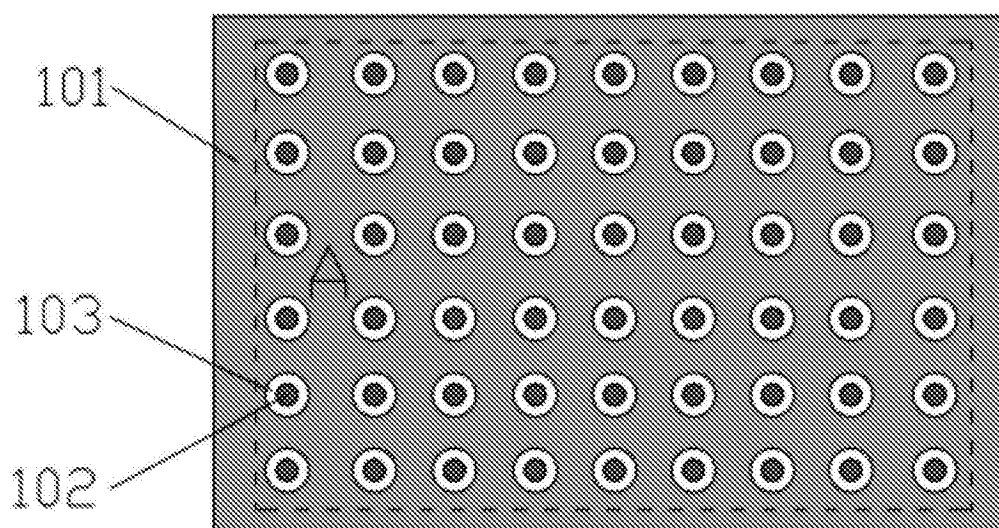


图1

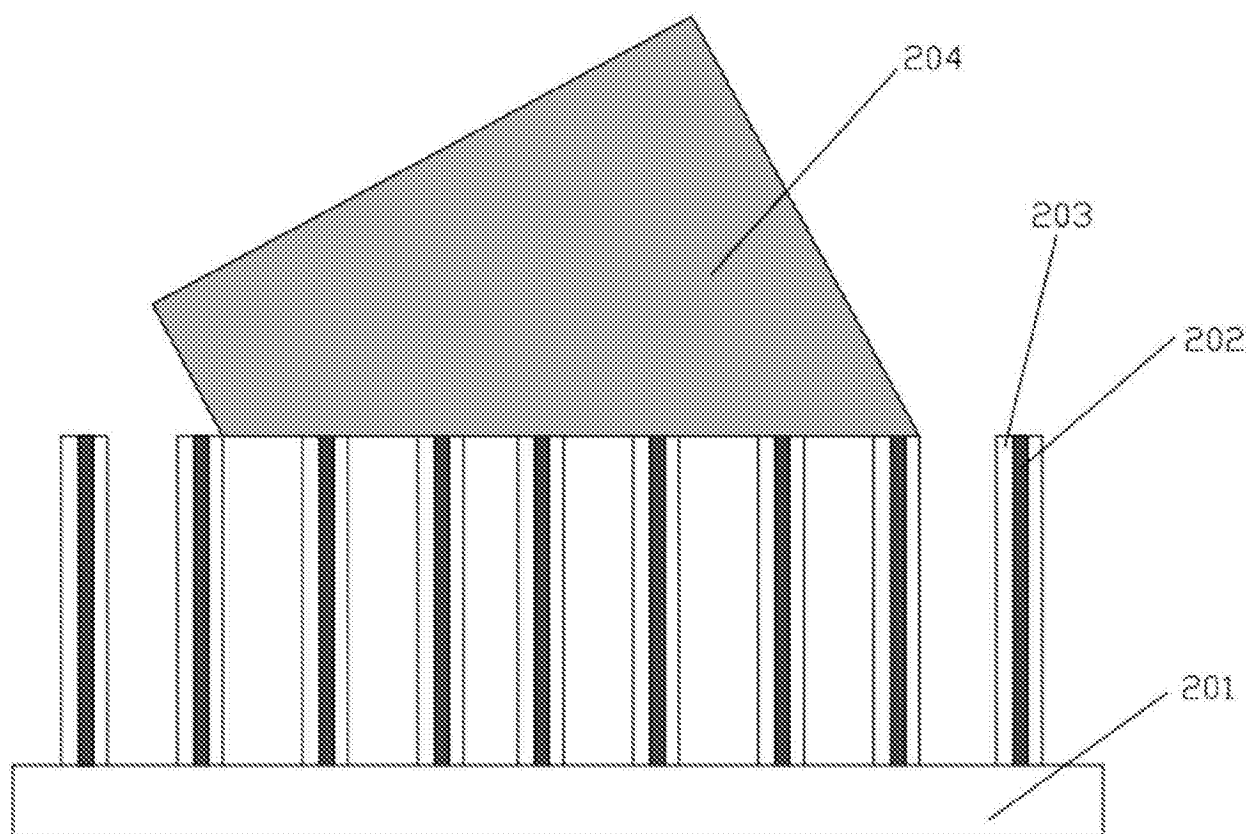


图2

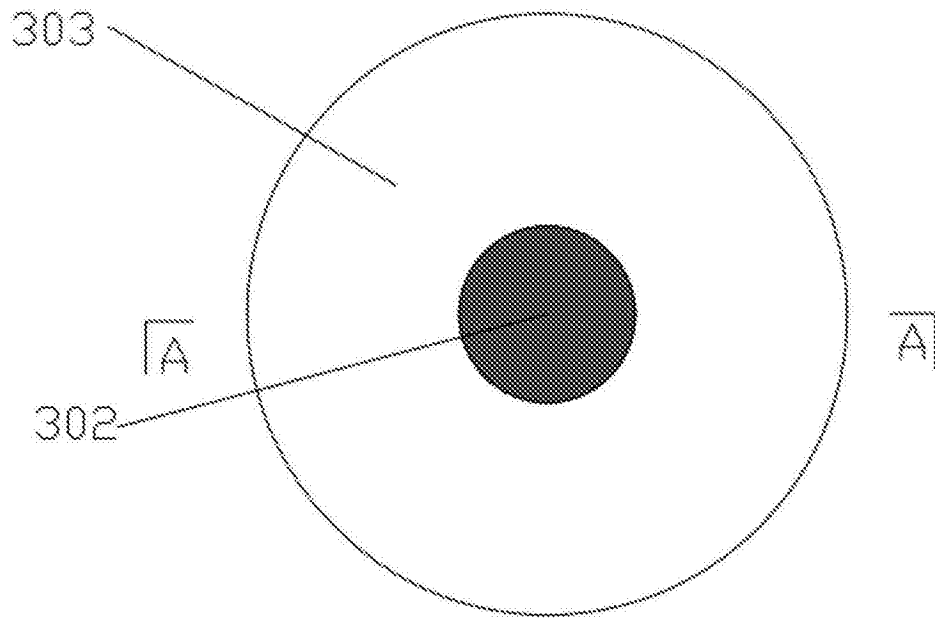


图3

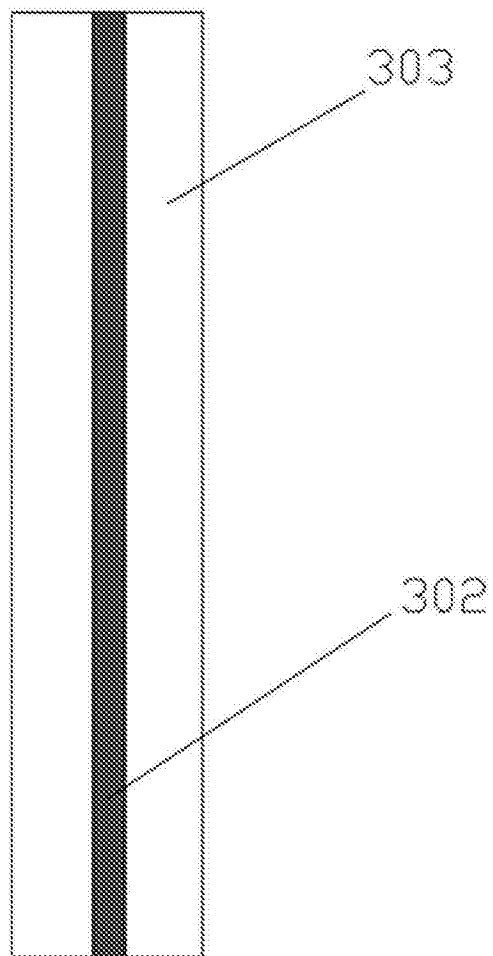


图4

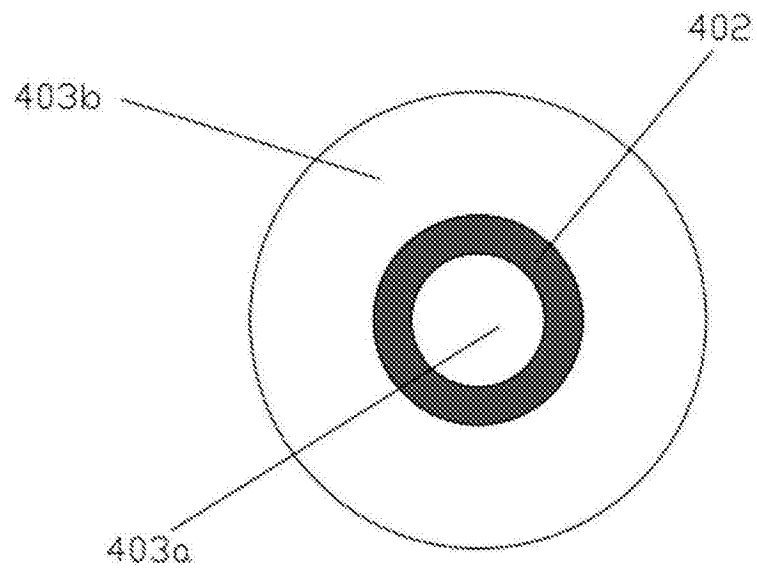


图5

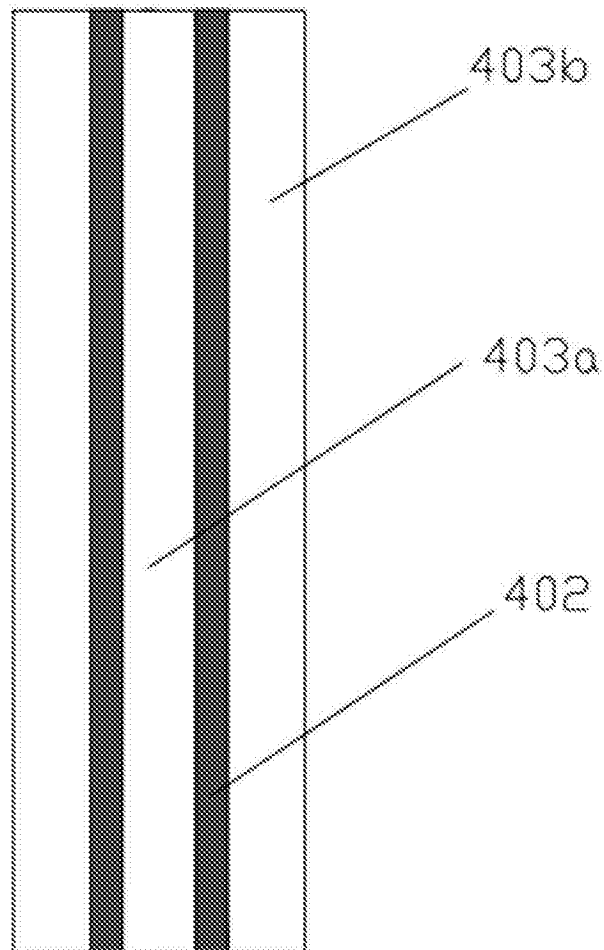


图6

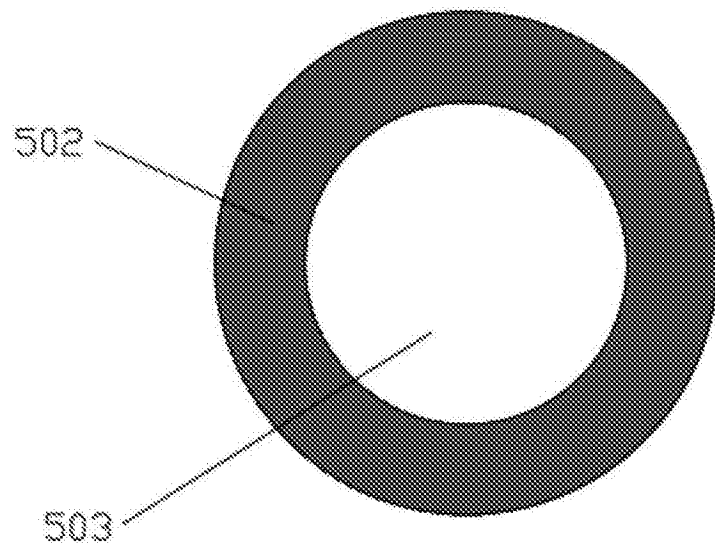


图7

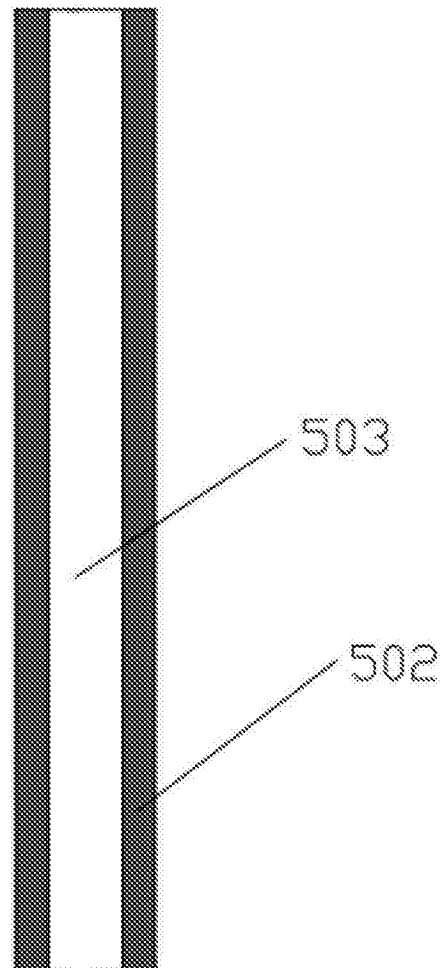


图8