

碳纳米管场发射器件放气特性分析 及其对场发射性能的影响

崔云康¹, 狄云松², 陈 静³, 唐春红¹

(1.南京工程学院数理部, 江苏 南京 211167)

(2.南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210023)

(3.东南大学电子科学与工程学院, 江苏 南京 210096)

[摘要] 为了研究场发射冷阴极电流跌落机制, 采用四极质谱仪实时分析的方法研究了碳纳米管阴极场发射器件的放气特性及工作状态下器件内残余气体对阴极场发射性能的影响. 结果表明: 碳纳米管阴极场发射器件工作时, 放出气体的主要成份是 H_2 , CO_2 , CO ; 随着阴极发射电流密度的增加, 气体成份的分压也随着增加. 碳纳米管阴极的场发射性能, 例如开启场强、阈值场强和场发射电流密度都与放出气体压强密切相关. 碳纳米管阴极在压强为 2.1×10^{-3} Pa 的残余气体环境下工作 1.5 h 后, 开启场强和阈值场强相应增加了 29.4% 和 50.0%. 阴极受残余气体影响, 一方面阴极发射材料表面功函数增加; 另一方面阴极发射体场增强因子减小. 增大的功函数和减小的场增强因子降低了阴极的场发射性能. 因此, 场发射器件放气是阴极电流跌落的重要原因.

[关键词] 碳纳米管, 放气特性, 场发射

[中图分类号] O462.4 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2017)01-0151-06

Outgassing Analysis of the CNTs Field Emission Devices and Its Influence on Field Emission Performance

Cui Yunkang¹, Di Yunsong², Chen Jing³, Tang Chunhong¹

(1. Department of Mathematics and Physics, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

(2. School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(3. School of Electronic Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: To study the mechanism of current degradation of a cold cathode, the outgassing analysis of a field emission diode with screen-printed carbon nanotubes (CNTs) cathode has been taken with a quadrupole mass spectrometer (QMS) in an ultra-high vacuum (UHV) system. It was found that H_2 , CO_2 and CO were outgassed from the diode during the working process. The partial pressure of outgassing increases with the increased emission current density. The field emission properties of the cold cathode, such as turn-on field, threshold field and the emission current density, were largely related to the pressure of the outgases. After the CNTs cathode had 1.5 hour field emission operation at 2.1×10^{-3} Pa total pressure, the turn-on field and threshold field increased 29.4% and 50.0% respectively compared with their original values. Due to the outgassing, the work function of CNTs cold cathode increased, while the field enhancement factor decreased. Increasing the work function and reducing the field enhancement factor decrease the field emission characteristics of the cathode. Therefore, the outgassing plays very important role in the current degradation for the field emission devices.

Key words: carbon nanotube, outgassing characteristics, field emission

自从碳纳米管 (Carbon nanotube, CNT) 发现以来, 它的电子发射性能就受到极大的关注^[1]. 碳纳米管具有稳定性好、易制备、发射阈值电压低、发射电流大、材料结构多样及导电性好等优点. 它的长径

收稿日期: 2016-11-03.

基金项目: 国家自然科学基金(11504167, 61674029)、江苏省自然科学基金(BK20141390)、南京工程学院自然科学基金(QKJB201409, CKJC201602).

通讯联系人: 崔云康, 博士, 副教授, 研究方向: 纳米场发射技术、纳米光电材料等. E-mail: njcyk@njit.edu.cn

比可以达到 1 000 以上,在极小的外加电场下就可以得到电子发射,因此它被认为是理想的一维场发射阴极纳米材料^[2]. 经过几代人的努力,碳纳米管场发射阴极开始在诸多领域中得到初步应用,例如场发射显示器、电子显微镜、冷阴极 X 射线管、微波管和航天微推进器等等^[3-6],但是,目前发射电流稳定性和使用寿命限制了纳米材料阴极更广泛的应用. 为了获得稳定的场发射电流和充足的使用寿命,许多科研小组研究了场发射阴极电流的跌落原因. She J. C. 和 Xu N. S.^[7-8] 等人研究发现碳纳米管在大电流场发射的情况下,欧姆热效应引起发射体材料的热释重和衬底熔化导致真空跌落,从而引起场发射阴极失效. Daen K. A.^[9] 等人研究发现大电流场发射下发射体的缩短造成纳米管场发射电流跌落. Li Z.^[10] 等人研究的结果表明 CH_4 、 CO 、 H_2O 等气体吸附能够增大阴极材料功函数和解离能,从而减弱了碳纳米管的场发射性能.

场发射器件属于真空微电子器件,需要在较高的真空环境下工作^[11]. 虽然场发射器件中一般带有消气剂,但是实际情况下的器件工作时,由于各种材料放气、电子轰击诱导脱附、离子轰击等原因,场发射器件将放出相当数量的气体^[12-14]. 器件内部的残余气体和工作过程放出的气体一方面通过气体吸附与阴极相互作用;另一方面在阴极发射的电子碰撞下电离,电离产生离子在电场的作用下对阴极进行轰击^[15-17]. 这些因素都将影响纳米材料阴极的场发射性能. 因此场发射器件内的残余气体是影响阴极电流跌落的一个至关重要的因素. 分析纳米材料冷阴极场发射过程中的实时气体环境,是研究纳米材料冷阴极发射电流跌落的基础. 本文将采用四极质谱仪实时分析的方法对碳纳米管阴极场发射器件工作时器件内残余气体进行分析,并研究在工作状态下器件内残余气体对阴极场发射特性的影响.

1 实验

本实验使用的碳纳米管用传统 CVD 方法合成^[18-20],该碳纳米管材料和乙基纤维素、松油醇混合制成浆料,通过丝网印刷的方法将阴极浆料印到阴极电极上,阴极电极是由印制在 ITO 玻璃上的银浆料烧结而成的银电极^[21]. 印制碳纳米管阴极浆料的厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$,碳纳米管阴极的大小为 $15\text{ mm}\times 15\text{ mm}$,其典型的表面形貌如图 1 所示,碳纳米管长度约为 $3\text{ }\mu\text{m}\sim 4\text{ }\mu\text{m}$,直径约为 20 nm . 将印制的碳纳米管阴极浆料放在炉中 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下烘烤 1 h,然后在氮气的保护下,在 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下烘烤 6 h 后去除浆料中的有机成份,然后自然冷却降温至室温. 在 ITO 玻璃上镀一层金膜作为阳极电极. 阴极和阳极固定组成场发射二极管,阴阳极间距为 1 mm . 场发射二极管是场发射器件的基本结构. 场发射阴极器件工作时器件内残余气体可以由场发射二极管在超高真空系统中进行测量. 将制备好的场发射二极管装入带有四极质谱仪的超高真空残气分析系统中,结构示意图如图 2 所示.

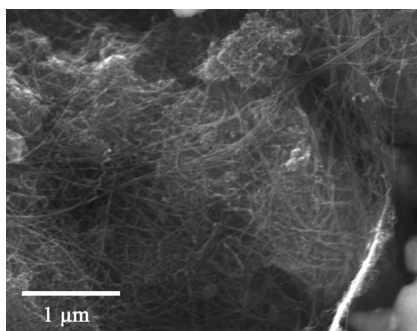


图 1 丝网印刷的碳纳米管阴极表面 SEM 形貌
Fig. 1 Typical SEM image of a screen-printed CNTs cathode

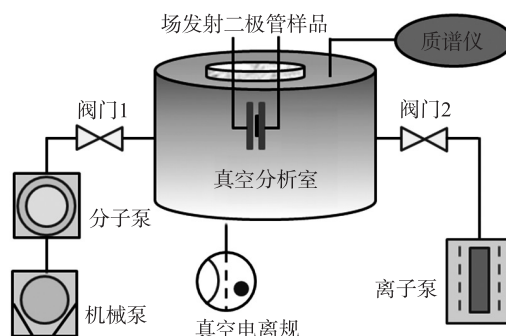


图 2 超高真空残气分析系统示意图
Fig. 2 The schematic diagram of the ultra high vacuum residual gas analysis system

图 2 所示的超高真空系统配有机械泵、分子泵和溅射离子泵抽气系统,真空室压强由超高真空电离规(B-A 规)测得. 场发射二极管装入系统后,经过 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 60 h,真空室本底压强达到 $2\times 10^{-7}\text{ Pa}$. 图 2 所示的四极质谱仪用来测量碳纳米管阴极场发射二极管残余气体的成份. 碳纳米管阴极的场发射电流由数字万用表测得.

2 结果和分析

图3是碳纳米管场发射器件工作时残余气体分压随场发射阴极发射电流密度的变化曲线。由图可以看出在碳纳米管阴极场发射器件工作过程中,残余气体主要成份是 H_2 、 CO_2 、 CO ;随着阴极发射电流密度的增加,碳纳米管阴极器件中的残余气体数量也随之增加,即器件残余气体总压强也随之增加。当发射电流密度由 0 mA/cm^2 增加到 2.42 mA/cm^2 时,真空室总压强由本底压强 $2.0 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 上升到 $2.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, H_2O 的分压几乎为一直线,这说明器件在烘烤过程中 H_2O 已基本除尽了^[22],碳纳米管场发射器件工作过程中放出的 H_2O 基本可以忽略。碳纳米管阴极场发射器件中的残余气体分子吸附在器件的表面。当场发射器件工作时,阴极电流产生的焦耳热和离子轰击阴极都可能使阴极的温度升高,这将导致阴极的放气;阳极受到电子束轰击将导致阳极的放气^[11]。这样场发射器件在工作时,吸附的气体分子将不断地放出,结果如图3所示,即随着阴极发射电流的增大,放出的各种气体的量也随之增加。图3还清楚地显示,碳纳米管阴极器件工作时,放出的残余气体的种类较为稳定,主要是 H_2 、 CO_2 、 CO 。随着碳纳米管阴极发射电流密度的增加,各种气体成份的分压也随着增加,但是各种气体的分压上升的速度并不是相同的。从图上可以看到,碳纳米管阴极发射电流密度较小的时候, CO 和 CO_2 的分压较低,也意味着残余气体中 CO 和 CO_2 的气体量相对较少。随着电流密度的增加, CO_2 的分压迅速增长,远远大于另外两种气体。同时 CO 的分压超过了 H_2 的分压。随电流密度增加,残余气体中 CO_2 的数量增加最多,其次是 CO ,放出 H_2 相对最少。阴极器件工作时,电子加速轰击阳极和离子轰击阴极产生吸附气体的解吸附,在解吸附放出的气体中,以 CO 、 CO_2 和 H_2 为主,而阴极工作时,阴极局部可以产生较高的温度,而 CO 在高温下可以生成 CO_2 ^[23],所以随着阴极电流的增加,阴极的温度也随着升高,从而导致 CO_2 的数量增加最多。

为了进一步研究场发射器件内部残余气体对碳纳米管阴极场发射性能的影响,实验中设计制作了4个相同的碳纳米管阴极,这4个碳纳米管阴极样品在不同的残余气体压强下以相同的发射电流密度工作相同的时间,然后测量其场发射曲线。场发射阴极在阈值场强下的发射电流密度为 1 mA/cm^2 ,实验选择了大于阈值场强下的发射电流密度,实际选择的发射电流密度为 1.5 mA/cm^2 ,也就是在实验过程中碳纳米管阴极发射电流密度维持在 1.5 mA/cm^2 。实验通过阀门1和阀门2控制抽气系统的抽速,以达到维持不同的残余气体压强。碳纳米管阴极发射电流密度为 1.5 mA/cm^2 ,阀门全开时残余气体的总压强为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,实验通过阀门1和阀门2选择控制残余气体压强约为阴极正常工作时放出气体压强的2倍、3倍以及10倍以上;也就是碳纳米管阴极维持 1.5 mA/cm^2 的发射电流密度分别在残余气体压强为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、 $3.2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、 $9.4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 和 $2.1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的环境下工作一段时间,观测残余气体对碳纳米管阴极场发射特性的影响。

图4是碳纳米管场发射器件残余气体分压强在不同总压强下随时间的变化关系(阴极发射电流密度维持 1.5 mA/cm^2)。图中可以看出,碳纳米管阴极工作时,器件立即放出大量的气体;碳纳米管阴极停止工作时,系统放出的气体很快就会被抽走。器件在工作过程中,残余气体的种类保持不变,这和图3的结果一致。在阴极工作过程中残余气体分压比较稳定,随着真空系统的抽气,残余气体的总压强会有小幅下降,在实验过程中,通过调节截止阀(阀门1和阀门2)来控制系统的总压强维持不变。

图5是相应的4个碳纳米管阴极在不同残余气体压强环境下工作1.5 h前后的场发射曲线。阴极发射电流密度维持在 1.5 mA/cm^2 ,残余气体总压强分别为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、 $3.2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、 $9.4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 和 $2.1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。碳纳米管阴极工作1.5 h前后的开启场强和阈值场强在表1中给出。从表1可以看出,初始碳纳米管阴极的开启场强和阈值场强分别是 $1.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 和 $5.6 \text{ V}/\mu\text{m}$;阴极在不同残余气体压强下工作1.5 h后,其开启场强和阈值场强都有所增加,阴极场发射性能也同时下降。碳纳米管阴极在压强为 $2.1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的残

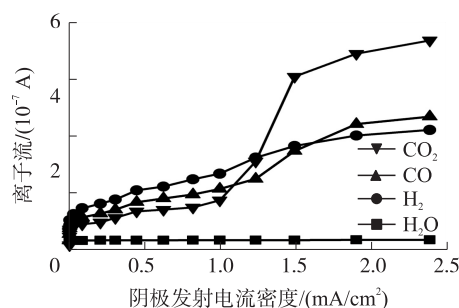


图3 残余气体分压随场发射阴极发射电流密度的变化曲线
Fig. 3 The partial pressure of outgases as a function of the emission current density

余气体压强下工作 1.5 h 后,开启场强和阈值场强相应增加了 29.4%和 50.0%.

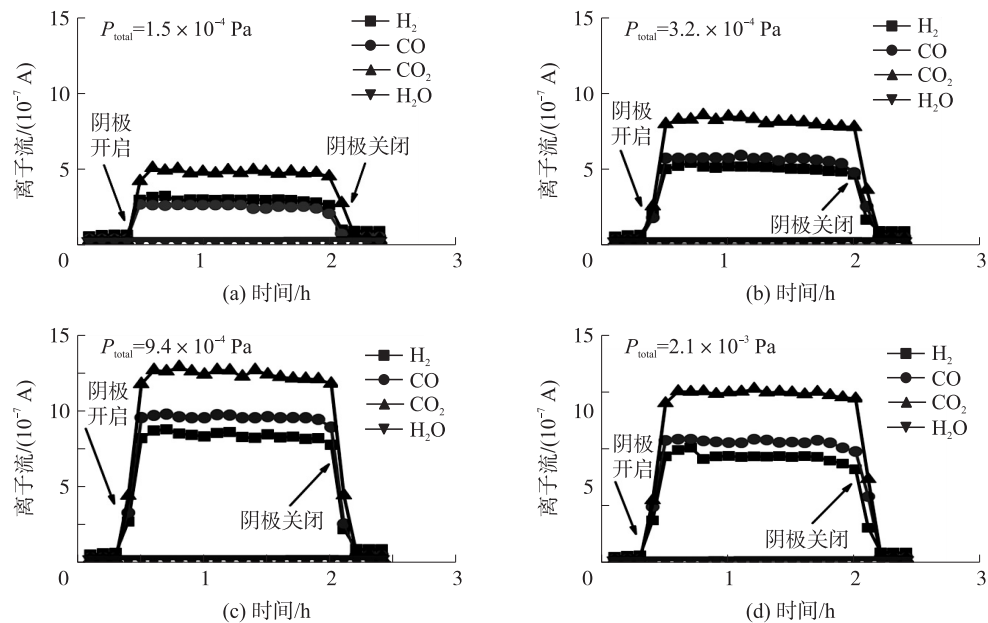


图 4 碳纳米管阴极器件残余气体分压随场发射时间变化曲线
Fig. 4 The plots of the partial pressure vs field emission time

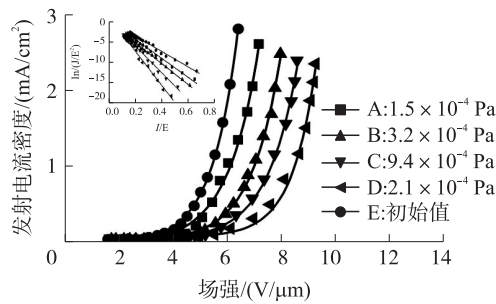


图 5 碳纳米管阴极在不同残余气体环境下工作 1.5 h 前后的场发射曲线. 插图是相应的 FN 曲线
Fig. 5 The field emission current density as a function of applied field of the CNTs cathode measured after cathode operating 1.5 h with 1.50 mA/cm² current density under different residual gases pressure, respectively. The inset is the corresponding FN plot

表 1 碳纳米管阴极在不同残余气体压强下工作 1.5 h 前后的开启场强、阈值场强、功函数和场增强因子

Table 1 Turn-on field, threshold field, φ and β for experiment A, B, C and D				
样品	开启场强/(V/μm)	阈值场强/(V/μm)	功函数 φ /eV	场增强因子 β
E	1.7	5.6	5.00	4 050
A	1.8	6.1	5.05	3 950
B	1.9	6.9	5.20	3 600
C	2.0	7.6	6.25	3 400
D	2.2	8.4	6.45	2 700

为了清楚地理解场发射器件中残余气体对碳纳米管阴极场发射性能的影响,碳纳米管场增强因子和功函数可以由场发射曲线分析得到. 场发射曲线数据可以由 Fowler-Nordheim 方程描述^[24-25],

$$J=\left(\frac{A\beta^2E^2}{\varphi}\right)\exp\left(\frac{-B\varphi^{3/2}}{\beta E}\right),$$

(1)

式中, φ 是阴极发射材料的功函数; β 是阴极发射体的场增强因子; A 、 B 是固定常数 $1.56\times10^{-10}\text{ A}\cdot\text{V}^{-2}\cdot\text{eV}$ 和 $6.83\times10^3\text{ V}\cdot\text{eV}^{-3/2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.

对方程两边取对数:

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)=\ln\left(\frac{A\beta^2}{\varphi}\right)+\left(\frac{-B\varphi^{3/2}}{\beta}\right)\left(\frac{1}{E}\right).$$

(2)

从上式可以看出 $\ln(J/E^2)$ 和 $1/E$ 理论上具有线性关系,记:

$$k = \frac{-B\varphi^{3/2}}{\beta}, \quad (3)$$

$$b = \ln\left(\frac{A\beta^2}{\varphi}\right), \quad (4)$$

k, b 分别为冷阴极场发射 FN 曲线的斜率和截距. 从式(3)、(4)可以看出,任意场增强因子 β 和功函数 φ 的组合都和相应的 FN 曲线的斜率和截距相对应. 图 6 是相应的场增强因子 β 和功函数 φ 的组合所对应的斜率和截距的理论计算数据曲线. 从图 6 不难发现场发射 FN 曲线的斜率和截距可以用来评估场发射阴极的场增强因子 β 和功函数 φ . 图 6 中实线是理论计算得到的数据,实点是实验测得场发射曲线的斜率和截距. 通过比较可以看出,场发射器件内部的残余气体对场发射阴极发射性能影响主要由增大的功函数 φ 和减小的场增强因子 β 所引起的. 从图 6 可以看出碳纳米管阴极在压强为 2.1×10^{-3} Pa 的残余气体压强下工作 1.5 h 后,阴极的功函数 φ 增加了约 29%,同时场增强因子 β 减小约 33%. 实验结果和之前的报道一致. 王金婵^[26]利用充气的方法研究了碳纳米管阴极在压强为 5×10^{-3} Pa 的 CO 环境气体下工作 0.5 h,发现其功函数增加 18%;而在压强为 5.2×10^{-3} Pa 的 H_2 环境气体下工作 0.5 h,功函数则增加 52%.

实验结果显示碳纳米管阴极场发射性能跌落和场发射器件中残余气体的压强有关. 这表明场发射器件内的残余气体是阴极电流跌落的一个重要原因. 碳纳米管阴极场发射器件放出气体的过程中,真空室的压强也随着增加. 从实验结果来看,当阴极样品以 1.5 mA/cm^2 的发射电流工作时,残余气体的总压强为 1.5×10^{-4} Pa,压强上升将近 1 000 倍. 随着残余气体压强的升高,真空室内的分子数密度上升而分子自由程下降,残余气体的电离几率将上升,阴极受残余气体的离子轰击也将增加,这导致阴极发射体场增强因子减小;同时,随着器件内残余气体压强的升高,碳纳米管阴极材料与残余气体的吸附过程也随之增强,这导致纳米场发射材料的表面功函数增加. 减小的场增强因子和增大的功函数降低了场发射阴极的发射性能.

3 结论

(1) 采用四极质谱仪实时分析的方法研究了纳米场发射阴极器件在工作过程中的放气特性. 研究发现碳纳米管阴极场发射器件工作时器件内部的残余气体主要成份为 H_2 、 CO_2 、CO. 随着碳纳米管阴极发射电流密度的增加,残余气体中 CO_2 的数量增加最多,其次是 CO,放出 H_2 相对最少.

(2) 碳纳米管阴极在残余气体压强下工作后,其开启场强和阈值场强都有所增加,阴极场发射性能同时下降. 碳纳米管阴极在压强为 2.1×10^{-3} Pa 的残余气体环境下工作 1.5 h 后,开启场强和阈值场强相应增加了 29.4% 和 50.0%.

(3) 场发射器件中残余气体对纳米材料阴极场发射性能产生影响主要有两个原因:①真空器件内残余气体数量增加,残余气体的电离几率将上升. 阴极受离子轰击加剧,这将影响到纳米材料阴极的场增强因子;②器件内残余气体压强增加,阴极材料与残余气体的吸附过程也随之增强,这将影响纳米材料阴极的功函数.

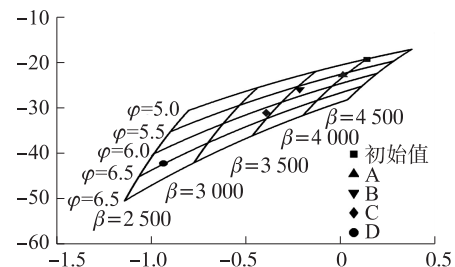


图 6 实验结果数据与理论计算数据的比较图

Fig. 6 Comparison of experimental results to simulated data

[参考文献]

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56–58. DOI: 10.1038/354056a0.
- [2] SREEKANTH M, GHOSH S, BISWAS P, et al. Improved field emission from indium decorated multi-walled carbon nanotubes[J]. Appl Surf Sci, 2016, 383: 84–89. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.170.

- [3] JEONG J W, KANG J T, CHOI S Y, et al. A digital miniature x-ray tube with a high-density triode carbon nanotube field emitter[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(2): 023504. DOI: 10.1063/1.4776222.
- [4] SARAVANAN A, HUANG B R, YEH C J, et al. Low temperature synthesis of diamond-based nano-carbon composite materials with high electron field emission properties[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 106(23): 231602. DOI: 10.1063/1.4922370.
- [5] DONG C K, LUO H J, CAI J Q, et al. Hydrogen sensing characteristics from carbon nanotube field emissions[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(10): 5599–5604. DOI: 10.1039/c5nr08661b.
- [6] MOREV S P, ABAN'SHIN N P, GORFINKEL' B I, et al. Electron-optical systems with planar field-emission cathode matrices for high-power microwave devices[J]. *J Commun Technol Electron*. 2013, 58(4): 357–365. DOI: 10.1134/S1064226913040116.
- [7] SHE J C, XU N S, DENG S Z, et al. Vacuum breakdown of carbon-nanotube field emitters on a silicon tip[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 2671–2673. DOI: 10.1063/1.1614437.
- [8] XU N S, HUQ S E. Novel Cold cathode materials and applications[J]. *Mater Sci Eng R-Rep*, 2005, 48: 47–189. DOI: 10.1016/j.mser.2004.12.001.
- [9] DEAN K A, BURGIN T P, CHALAMALA B R. Evaporation of carbon nanotubes during electron field emission[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(12): 1873–1875. DOI: 10.1063/1.1402157.
- [10] LI Z, WANG C Y. First-principles study of field emission properties of gas adsorption on the carbon nanotube[J]. *Chem Phys*, 2006, 330: 417–422. DOI: 10.1016/j.chemphys.2006.09.014.
- [11] 薛增泉, 吴全德. 电子发射与电子能谱[M]. 北京: 北京大学出版社, 1993: 60–79.
- [12] SHEN Y, ZHANG H, XIA L S, et al. Vacuum outgassing behavior of carbon nanotube cathode with high-intensity pulsed electron emission[J]. *Plasma Sci Technol*, 2015, 17(2): 129–133. DOI: 10.1088/1009-0630/17/2/06.
- [13] FOMANI A A, GUERRERA S A, VELASQUEZ G L F, et al. Toward amp-level field emission with large-area arrays of Pt-coated self-aligned gated nanoscale tips[J]. *IEEE Trans Electron Devices*, 2014, 61(7): 2538–2546. DOI: 10.1109/TED.2014.2322518.
- [14] CAI D, LIU L, JU J C, et al. Comparative study on intense emission of velvet and carbon nanotube cathode[J]. *Acta Phys Sin*, 2016, 65(4): 045202. DOI: 10.7498/aps.65.045202.
- [15] 刘学恣. 阴极电子学[M]. 北京: 科学出版社, 1980: 30–37.
- [16] CHEPUSOV A, KOMARSKIY A, KUZNETSOV V. The influence of ion bombardment on emission properties of carbon materials[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 306: 94–97. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.03.188.
- [17] LIANG F, CHEN P, ZHAO D G, et al. Investigation of breakdown mechanism during field emission process of AlN thin film microscopic cold cathode[J]. *J Vac Sci Technol B*, 2016, 34(1): 012201. DOI: 10.1116/1.4936383.
- [18] REN Z F, HUANG Z P, XU J W, et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass[J]. *Science*, 1998, 282(5391): 1105–1107. DOI: 10.1126/science.282.5391.1105.
- [19] YEMINI R, MUALLEM M, SHARABANI T, et al. Patterning of forests of carbon nanotubes (CNTs) using copper overlayers as iron catalyst deactivators[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(22): 12242–12248. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01676.
- [20] GHAAHARPOUR F, BAHARI A, ABBASI M, et al. Parametric investigation of CNT deposition on cement by CVD process[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 113: 523–535. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.080.
- [21] CUI Y K, ZHANG X B, LEI W, et al. Effect of ion bombardment on the field emission property of tetrapod ZnO[J]. *J Appl Phys*, 2010, 107: 054506. DOI: 10.1063/1.3319655.
- [22] 冯焱, 李得天. 四极质谱计在真空检漏中的应用[J]. *真空*, 2006, 43(3): 45–47. DOI: 10.13385/j.cnki.vacuum.2006.03.014.
- [23] 胡汉泉, 王迁同. 真空物理与技术及其在电子器件中的应用(下册)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982: 39–61.
- [24] FOWLER R H, NORDHEIM L W. Electron emission in intense electric fields[J]. *Proc Roy Soc*, 1928, A119: 173–181. DOI: 10.1098/rspa.1928.0091.
- [25] CUI Y K, CHEN J, ZHAO D W, et al. Stable field emission lamps based on well-aligned BaO nanowires[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(42): 22246–22250. DOI: 10.1039/c4ra00164h.
- [26] 王金婵. 纳米材料与环境气体相互作用的研究[D]. 南京: 东南大学电子科学与技术学院, 2009: 65–85.

[责任编辑: 顾晓天]