

# 全碳材料点状场发射阴极制备及其石墨烯 填充场发射增强性能研究

姜硕, 陈欣雨, 张堃, 宋也男, 孙卓

(华东师范大学 物理与材料科学学院 纳光电集成与先进装备教育部工程  
研究中心和物理实验教学中心, 上海 200062)

**摘要:** **目的** 设计一种利用常见的铅笔芯和碳纳米管复合的全碳材料点状场发射器件, 通过石墨烯填充, 增强场发射性能。**方法** 导电玻璃作为阳极, 铅笔芯与碳纳米管复合构成发射子, 锡底座固定铅笔芯, 并利用导电胶与导电玻璃粘接组成阴极。通过比较纯碳纳米管与不同浓度石墨烯的场发射性能, 找到效果最好的填充石墨烯浓度。结合扫描电镜表征结果, 对石墨烯填充增强场发射性能的原因进行解释。**结果** 实现了全碳材料点状场发射器件的制备及场发射性能的优化, 发现 7% 的石墨烯浆料制备的器件场发射性能最好, 得到的点状场发射阴极的阈值电场为  $1.05 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 场发射增强因子高达 13509, 最大电流  $0.75 \text{ mA}$ 。**结论** 点状场发射器件拥有更好的聚焦性、更低的开启场强以及更大的场发射电流密度, 在制作 X 射线源和微波器件方面具有较高的应用价值。

**关键词:** 全碳材料器件; 场发射阴极; 点状发射; 碳纳米管; 氧化石墨烯; 石墨烯填充

中图分类号: O462.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)06-0083-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.008

## Preparation of Point-type Field Emission Cathode of All Carbon and Enhanced Field Emission Performance by Graphene Fillers

LOU Shuo, CHEN Xin-yu, ZHANG Kun, SONG Ye-nan, SUN Zhuo

(Engineering Research Center for Nanophotonics and Advanced Instrument, Ministry of Education, Experimental Center for Physics Education, School of Physics and Materials Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

**ABSTRACT:** The work aims to design a point field emission device with common pencil lead and carbon nanotubes, so as to enhance field emission performance through filling graphene. ITO glass was used as anode and pencil lead and carbon nanotubes formed the emission terminal. Tin base was used to fix the pencil lead and conducting resin and ITO glass were adhered to form the cathode. By comparing the field emission performance of pure carbon nanotubes and carbon nanotubes with different concentrations of graphene, the best concentration of graphene was found. SEM image was adopted to explain the reason why

收稿日期: 2018-09-20; 修订日期: 2018-11-25

Received: 2018-09-20; Revised: 2018-11-25

基金项目: 华东师范大学师资队伍启动经费; 华东师范大学纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心主任基金; 华东师范大学物理与材料科学学院青年教师培育项目; 广东省显示材料与技术重点实验室开放课题 (2017B030314031)

**Fund:** East China Normal University Faculty Scientific Research Funds, Dean Foundation at Engineering Research Center for Nanophotonics and Advanced Instrument, Ministry of Education, Young Faculty Foundation at School of Physics and Materials Science, East China Normal University and Open Project of Guangdong Province Key Laboratory of Display Materials and Technology (2017B030314031)

通讯作者: 宋也男 (1985—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为纳米材料制备与应用。邮箱: ynsong@phy.ecnu.edu.cn

**Corresponding author:** SONG Ye-nan (1985—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: synthesis of nanomaterials and related applications. E-mail: ynsong@phy.ecnu.edu.cn

graphene enhanced field emission performance. All-carbon materials point field emission device was prepared and field emission performance was optimized. The point-type emitter with 7% graphene showed an excellent field emission performance with a low turn-on electric field of 1.05 V/ $\mu\text{m}$ , field enhancement factor of 13509 and maximum emission current of 0.75 mA. Point-type field emission device has better focusing, lower on-field strength and higher field emission current density, and has higher application value in the manufacture of X-ray sources and microwave devices.

**KEY WORDS:** all carbon based devices; field emission cathode; point-type emitter, carbon nanotubes; graphene; graphene fillers

与传统的面状场发射器件相比,点状场发射器件拥有更好的聚焦性、更低的开启场强以及更大的场发射电流密度,在制作 X 射线源和微波器件方面具有更大的优势,因而引起了广泛关注<sup>[1-5]</sup>。碳纳米管有着巨大的长径比,以及低廉的制备成本,可以在较低的电场和真空度下工作,提供相对稳定的电流,是一种优异的点状电子发射源<sup>[6]</sup>。S. I. Jung 和 R. Yabushita 分别在尖端上安装了单壁碳纳米管和多壁碳纳米管,用来制作点状碳纳米管场发射器件,但是器件的场发射电流较小,且稳定性不佳<sup>[7,8]</sup>。还有人利用碳纳米管纱线达到了较好的场发射电流和稳定性,但是该工艺存在无法控制直径和表面形态的缺点<sup>[9-11]</sup>。Yuning Sun 等人利用粘结剂,在石墨棒上粘合上碳纳米管,从而形成了较稳定的场发射器件,但是开启电压过高<sup>[12]</sup>。想达到性能优异的场发射性能,必须从改善碳纳米管与电极之间的粘附力和降低接触势垒这两个方面入手。石墨烯作为有效降低碳纳米管接触势垒的方法而被广泛应用在面状场发射器件中,电子在理想石墨烯中传输时不易发生散射,能够轻易传输到碳纳米管上,实现电子发射<sup>[13-15]</sup>。将石墨烯和碳纳米管结合,通过两者之间的协同效应,可以得到比任何一种单一材料性能更加优异的点状场发射材料。

因此,基于石墨烯优异的电学特性和碳纳米管优异的场发射性能,利用常见的铅笔芯作为小直径石墨棒电极,在表面粘附碳纳米管的点状场发射器件,通过一定浓度的石墨烯浆料增大碳纳米管与电极之间的粘附力,同时减小碳纳米管和电极间的接触势垒,实现碳纳米管点状场发射器件性能的优化。选取不同石墨烯浆料的浓度,测试比较了不同浓度石墨烯浆料样品的场发射性能和稳定性。本文简化了点状场发射尖端的制备,获得了较高的电流,具有一定的实用价值。

## 1 场发射理论及实验过程

### 1.1 理论模型

场致发射是通过施加电压从而降低表面势垒,使得电子从材料内部溢出。英国科学家 Fowler 和 Nordheim 通过理论近似推导出了描述场发射现象的

F-N 方程<sup>[16]</sup>。F-N 方程给出了场发射电流密度  $J$  与外加电场强度  $E$  之间的函数关系:

$$J = \frac{A\beta^2 E^2}{\Phi} \exp\left(\frac{-B\Phi^{1.5}}{\beta E}\right) \quad (1)$$

其中,  $\beta$  是场增强因子,  $A$  和  $B$  是常数,  $A = 1.54 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{eV}$ ,  $B = 6.83 \times 10^9 \text{ eV}^{-1.5} \cdot \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\Phi$  为阴极材料功函数。

公式(1)可写成如下形式:

$$\ln \frac{J}{E^2} = \ln \frac{A\beta^2}{\Phi} - \frac{B\Phi^{1.5}}{\beta} \frac{1}{E} \quad (2)$$

该式表明  $\ln \frac{J}{E^2}$  与  $\frac{1}{E}$  成线性关系,可以作为判断

场发射的依据。场增强因子  $\beta$ 、场发射电流密度  $J$ 、场发射电流稳定度是重要的场发射参数,可以用来衡量场发射的性能。

### 1.2 制备工艺

使用 ITO 导电玻璃作为场发射样品的阳极。为了减小接触电阻,使用锡底座固定铅笔芯,使铅笔芯稳定直立,然后通过导电胶将复合结构粘在导电基底上,作为阴极。用厚度适合的绝缘玻璃作垫片,选取距离  $d$  保持在 200  $\mu\text{m}$  ( $d$  过大会使电场  $E$  过小,不能形成稳定的场发射;  $d$  过小,容易造成击穿或者接触导通等现象<sup>[17]</sup>。)

采用改进的 Hummer 法制备氧化石墨烯<sup>[18]</sup>。在充分超声清洗干燥后,将氧化石墨烯粉末在 800  $^{\circ}\text{C}$  高温的管式炉中退火还原 2 h,得到还原氧化石墨烯。将制得的石墨烯与粘结剂(松油醇和乙基纤维素)充分研磨,改变石墨烯与粘结剂的质量配比,制备出石墨烯质量占比分别为 11%、9%、7%、5%、3% 的石墨烯胶料。然后,将碳纳米管超声分散在酒精中,超声分散 40 min,之后对分散液进行真空抽滤,在滤纸上得到密度均匀分布的碳纳米管。在铅笔芯尖端蘸取不同比例的石墨烯胶料,接着利用石墨烯胶料的粘性蘸取滤纸上均匀分布的碳纳米管。由于有机浆料会影响导电性,对得到的样品进行 60  $^{\circ}\text{C}$ 、30 min 烘干,如图 1a 所示。实验中发现,烘干时间过长会影响机械粘性。样品烘干后制备出场发射器件,如图 1b 所示。

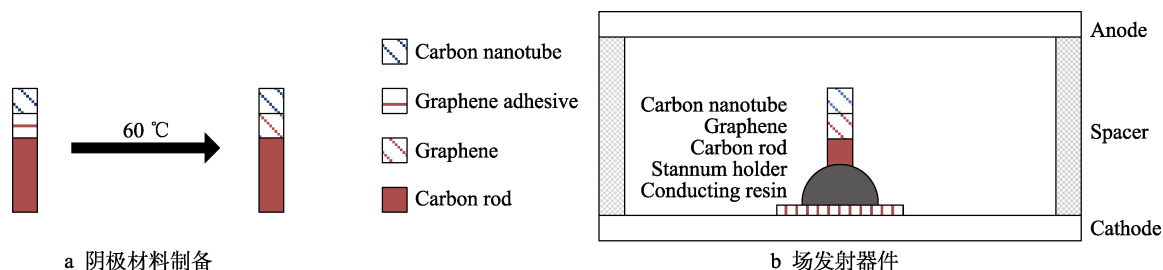


图 1 场发射材料和器件组成示意图

Fig.1 Schematic diagram of field emission material and device: a) preparation of cathode material; b) field emission device

### 1.3 场发射测试

场发射测试采用平行电极结构。使用涡轮分子泵对真空工作室抽真空, 真空度可以达到  $2 \times 10^{-6}$  Pa 及以下, 保障器件处于真空环境中, 使发射的电子束不受空气中的微粒干扰。先将制作的场发射器件放置在真空工作室中, 后将场发射器件与电源、电流表和电压表连接。电流表采用内接法, 改变电源电压, 从电压表和电流表分别读数。在测试开始阶段先进行半个小时的老化, 在电场的作用下使太过尖锐且脆弱的边缘和尖端平整化, 再测量电流与电压的关系。同一个样品重复测量 3 次, 从而获得稳定可靠的场发射电流。最后对老化后的样品给定不同的电压, 进行稳定性测试。

## 2 结果与讨论

阴极材料的扫描电镜照片如图 2 所示。比较碳纳米管和石墨烯/CNT 复合的微观结构可以发现, 碳纳米管被石墨烯分离开来, 碳纳米管之间间距增大, 从而使得电场屏蔽效应减弱<sup>[19-20]</sup>。相比之下, 碳纳米管

与碳纳米管堆叠交错团簇在一起 (见图 2a), 比较粗短, 因此表现出来的场发射性能相对较差。从图 2d 中也可以看到, 片状石墨烯有效地固定了碳纳米管, 并填充了空隙。相比于纯碳纳米管离散的结构, 复合结构中碳纳米管被石墨烯连接成一个整体网状结构, 既保留了适当密度的发射尖端, 又使电子传输通道增多, 改善了导电性。同时, 石墨烯粗糙的表面为碳纳米管提供了场发射的多级效应, 进一步增强了电场。

不同石墨烯浓度下, 浆料的机械粘附性有所改变。对于 5% 和 7% 的样品, 石墨烯和碳纳米管在石墨棒表面的比例最好 (图 2c 和图 2d); 随着石墨烯浓度的增加, 浆料对于碳纳米管的机械粘附性减弱, 表面的碳纳米管含量减少 (图 2e); 当石墨烯比例达到 11% 时 (图 2f), 从 SEM 照片中基本观察不到碳纳米管。因而可以认为, 石墨烯对于浆料的机械粘附性和电子传输性都起到了关键作用。

有机浆料和石墨烯配比的不同会影响器件的场发射性能, 导致电流密度之间存在差异。选取不同石墨烯浓度的浆料进行器件的制作和测试, 得到的测试结果如图 3—图 4 所示。从图 3 中可以看出, 当石墨

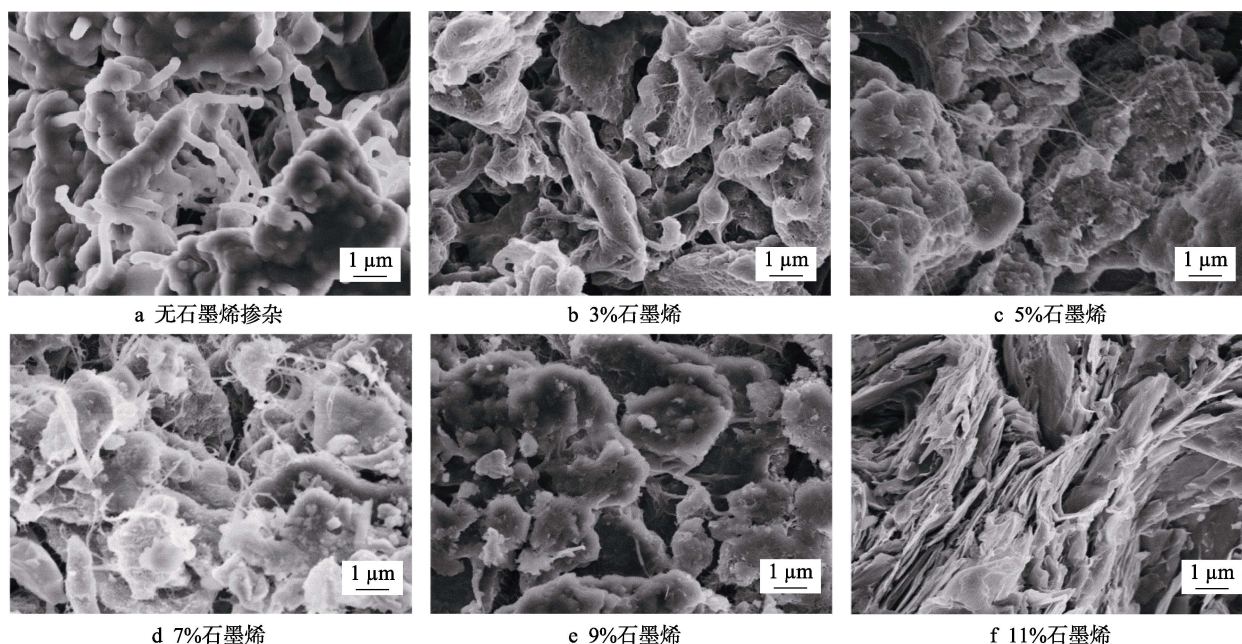


图 2 石墨烯/CNT 阴极扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of the graphene/CNT emitter: a) without graphene; b) 3% graphene; c) 5% graphene; d) 7% graphene; e) 9% graphene; f) 11% graphene

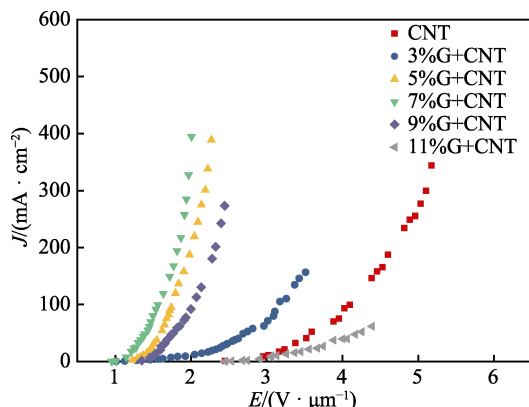


图3 石墨烯/碳纳米管复合电极的场发射电流密度与电场关系曲线(图示中G代表石墨烯)

Fig.3 Curves of field emission current density and electric field of the graphene/CNT composite electrode (G in the figure represents graphene)

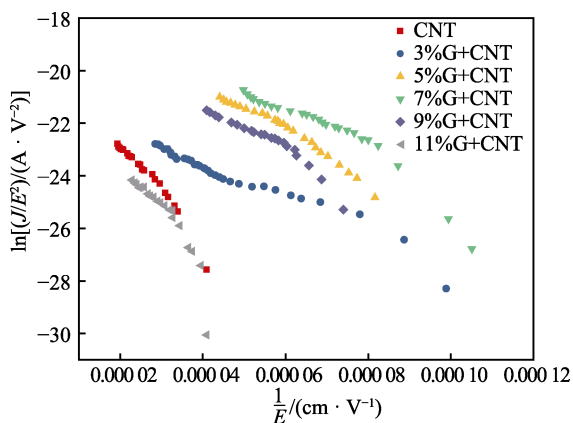


图4 石墨烯/碳纳米管复合电极的F-N关系曲线(图示中G代表石墨烯)

Fig.4 Field emission F-N curves of the graphene/CNT composite electrode (G in the figure represents graphene)

烯质量分数从3%增加至7%时,点状石墨烯/CNT复合阴极的场发射性能增强;但当石墨烯质量分数增加到11%时,场发射性能减弱,甚至弱于质量分数为3%的情况。

本实验中,3%的石墨烯阴极在电场为3.51 V/μm时达到最大电流0.30 mA,对应的最大电流密度为156 mA/cm²;5%的石墨烯阴极可以达到的最大电流为0.74 mA,对应的最大电流密度为388 mA/cm²,此时需要的电场为2.27 V/μm;7%的石墨烯阴极可以达到的最大电流为0.75 mA,对应的最大电流密度为394 mA/cm²,而此时需要的电场仅为2.01 V/μm;9%的石墨烯阴极可以达到的最大电流为0.52 mA,对应的最大电流密度为273 mA/cm²,此时需要的电场为2.44 V/μm;11%的石墨烯阴极在电场为4.39 V/μm时才达到最大电流,其最大电流和最大电流密度分别为0.12 mA和61.7 mA/cm²。而当电流密度为61.7 mA/cm²时(11%石墨烯+CNT的最大电流密度),相较于此时11%石墨烯+CNT的电场强度4.39 V/μm,

可以看到同样的电流对应于纯碳纳米管的电场强度为3.77 V/μm,对应于3%石墨烯+CNT的电场强度为2.98 V/μm,对应于5%石墨烯+CNT的电场强度为1.64 V/μm,对应于7%石墨烯+CNT的电场强度为1.45 V/μm,对应于9%石墨烯+CNT的电场强度为1.85 V/μm。由此可见,达到电流密度61.7 mA/cm²,7%石墨烯+CNT、5%石墨烯+CNT、3%石墨烯+CNT以及9%石墨烯+CNT样品所需的电场都低于纯碳纳米管的,但是11%石墨烯+CNT却比纯碳纳米管所需要的电场更高。也就是说,11%的样品场发射性能欠佳,随着电场的增加,电流密度增长得比较缓慢。而7%的样品性能最佳,随着电场强度的增加,它发射的电流密度增长最快。

分析认为,在不同的石墨烯浓度下,浆料的机械粘附性有所改变。对于5%和7%的样品,石墨烯和碳纳米管在石墨棒表面的比例最好(见图2c和图2d),对应的场发射性能也最好;而随着石墨烯浓度的增加,浆料对于碳纳米管的机械粘附性减弱,表面的碳纳米管含量就减少,例如9%时的图2e;当石墨烯比例达到11%(如图2f)时,从SEM照片中基本观察不到碳纳米管。石墨烯浓度的变化与场发射变化规律相符合(如图3),在石墨棒的表面参与电子发射的就是石墨烯,而非碳纳米管,从而导致样品的场发射性能降低。根据Forbe整理过后的F-N方程,  $\ln \frac{J}{E^2}$  和

$\frac{1}{E}$  之间存在如下关系:

$$\ln \left( \frac{J}{E^2} \right) = \frac{-6.83 \times 10^7 \Phi^{1.5}}{\beta E} + C \quad (3)$$

式(3)中,  $\Phi$  为功函数,碳纳米管的功函数为5 eV<sup>[14]</sup>。计算后得到11%、9%、7%、5%、3%、0%石墨烯的样品对应的场增强因子  $\beta$  分别为3239、7652、13 509、8839、8593、3737。可以看出,7%石墨烯浓度的样品对应的场增强因子最大,分别为11%样品的4.17倍、7%样品的1.76倍、5%样品的1.53倍、3%样品的1.57倍、0%样品的3.61倍。

场增强因子反映的是尖端表面电场强度与外加电场强度的差异,场增强因子越大,越容易发射电子,样品场发射性能越好。影响场增强因子的原因主要是发射尖端的形状,发射尖端长径比越大,场增强因子越大。同时,石墨烯带来的粗糙表面引起场发射多级效应,场增强因子变大,表面电场增强效果明显。而当石墨烯浓度适中时,石墨烯将密集的碳纳米管撑开,形成特殊的石墨烯/碳纳米管网状结构,既减小了屏蔽效应,又增加了电子的流动性,使场增强效应最佳。

实验中,对每个样品进行1 h的稳定性测试,电流选取0.06 mA附近,每隔2 min记下一个电流数值。分别比较11%、9%、7%、5%、3%、0%石墨烯的样



品和纯碳纳米管样品开始测量时的电流数值和 1 h 后的电流数值。从图 5 中可以看出, 11%复合石墨烯样品的阴极场发射电流是衰减的, 7%、5%和 3%复合石墨烯样品的阴极稳定性较好, 9%复合石墨烯样品和纯 CNT 的阴极场发射电流略有下降。这是因为场发射器件处在工作状态时, 阴极发射的电子会与真空工作室中残余的气体碰撞发生电离。在电场的作用下, 电离出来的阳离子会轰击阴极表面, 从而破坏发射尖端, 影响场发射性能。但是, 3%、5%和 9%的阴极稳定性优于 0%的阴极, 这是因为石墨烯作为纳米填充物, 让发射子碳纳米管更加稳固, 从而使得稳定性更佳。

表 1 是不同石墨烯浓度对应的场发射性能参数比较。将电流密度为  $1\text{ mA/cm}^2$  时的电场作为阈值电场。7%石墨烯/CNT 复合电极的阈值电场最低, 然后依次是 5%石墨烯/CNT 复合电极、3%石墨烯/CNT 复合电极、9%石墨烯/CNT 复合电极、0%石墨烯/CNT

复合电极和 11%石墨烯/CNT 复合电极, 其中 0%和 11%的阈值电场远大于其他复合电极。0%、3%、5%、7%、9%、11%电极能达到的最大电流密度分别为 390、156、388、395、273、61.7  $\text{mA/cm}^2$ 。

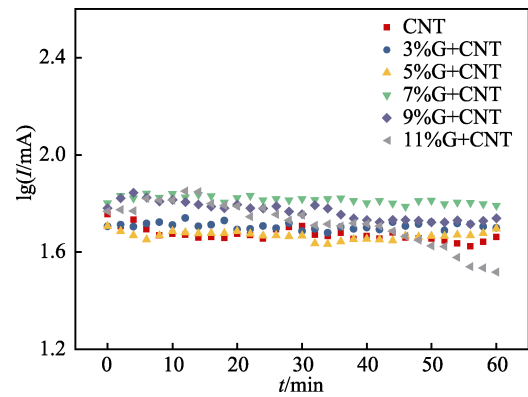


图 5 稳定性比较  
Fig.5 Stability comparison

表 1 不同石墨烯浓度对应的场发射性能参数比较

Tab.1 Comparison between field performance parameters of field emission with different concentrations of graphene

Concentrations of graphene/%	Threshold electric fields/( $\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ )	The field enhancement factor ( $\beta$ )	The maximum emission current/ $\text{mA}$	The maximum emission current density/( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
0	2.43	3737	0.74	390
3	1.20	8593	0.30	156
5	1.12	8839	0.74	388
7	1.05	13509	0.75	395
9	1.32	7652	0.52	273
11	2.52	3239	0.12	61.7

分析认为石墨烯改善碳纳米管场发射的方面主要有以下几点。首先, 石墨烯改善了碳纳米管与电极之间的导电性。碳纳米管与碳纳米管之间可以看成点-点连接, 所以电子在纯碳纳米管之间的传输通道有限。当碳纳米管与石墨烯进行复合时, 由于石墨烯的二维结构, 会形成碳纳米管和石墨烯的复合导电网络, 这就增加了碳纳米管与电极之间的电子传输通道, 并且石墨烯本身具有超高的电导率, 所以石墨烯可以有效改善碳纳米管与电极之间的导电性。其次, 石墨烯也会使碳纳米管排列不会过于紧密, 这样就有效地减小了发射尖端的屏蔽效应, 提高了器件的场发射性能。最后, 由于石墨烯并不是平面, 表面有许多高低不平的褶皱和起伏, 这样也会使与之连接的碳纳米管发射子也是高低起伏的, 从而使场增强因子大大提高。

但是, 只有当石墨烯浓度适中时, 石墨烯/CNT 复合样品的场发射性能才能达到最佳状态。当石墨烯浓度过小时, 石墨烯量太少, 无法有效改善 CNT 与电极之间的导电性, 起的作用太小, 无法明显提高场发射性能。但是当石墨烯浓度过大时, “突出”的有效发射尖端过少, 反而会导致场发射性能不升反降。

### 3 结论

1) 利用石墨烯与碳纳米管构成复合电极, 证明了适当浓度的石墨烯能够增强纯碳纳米管器件的场发射性能。

2) 通过比较不同浓度的石墨烯与碳纳米管复合的场发射测试结果发现, 7%石墨烯/CNT 电极的电流密度和场增强因子最大, 阈值电场最小, 场发射性能最好。实现了碳纳米管场发射的优化, 使场增强因子由 3737 增大到 13 509, 阈值电场从  $2.43\text{ V}/\mu\text{m}$  减小到  $1.05\text{ V}/\mu\text{m}$ , 电子更易出射, 场发射性能大大提高。

3) 当石墨烯浓度过小时, 石墨烯量太少, 无法有效改善 CNT 与电极之间的导电性, 无法明显提高场发射性能; 石墨烯浓度过大时, 导致场发射性能不升反降。只有当石墨烯浓度适中时, 石墨烯/CNT 复合样品的场发射性能才能达到最佳状态。

#### 参考文献:

[1] ZHAO G P, ZHANG J, ZHANG Q, et al. Fabrication and characterization of single carbon nanotube emitters as

- point electron sources[J]. *Applied physics letters*, 2006, 89(19): 193113-193115.
- [2] CHEN G, SHIN D H, ROTH S, et al. Field emission characteristics of point emitters fabricated by a multi-walled carbon nanotube yarn[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(31): 5201-5205.
- [3] 陈程程, 刘立英, 王如志, 等. 不同基底的 GaN 纳米薄膜制备及其场发射增强研究[J]. *物理学报*, 2013(17): 455-461.  
CHEN Cheng-cheng, LIU Li-ying, WANG Ru-zhi, et al. Preparation of nanostructured GaN films and their field emission enhancement for different substrates[J]. *Acta physica sinica*, 2013(17): 455-461.
- [4] WANG S, CALDERON X, PENG R, et al. A carbon nanotube field emission multipixel X-ray array source for microradiotherapy application[J]. *Applied physics letters*, 2011, 98(21): 37011-37013.
- [5] TEO K B K, MINOUX E, HUDANSKI L, et al. Microwave devices-carbon nanotubes as cold cathodes[J]. *Nature*, 2005, 437(7061): 968.
- [6] 徐进卓. 基于碳纳米管及其复合材料的场发射器件的制备及其性能研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2015.  
XU Jin-zhuo. Preparation of carbon nanotube based filed emission devices and their field emission properties[D]. Shanghai: East China Normal University, 2015.
- [7] JUNG S I, CHOI J S, SHIM H C, et al. Fabrication of probe-typed carbon nanotube point emitters[J]. *Applied physics letters*, 2006, 89(23): 31081-31083.
- [8] YABUSHITA R, HATA K. Development of high spatial resolution X-ray radiography system equipped with multiwalled carbon nanotube field emission cathode[J]. *Journal of vacuum science & technology B (microelectronics and nanometer structures)*, 2008, 26(2): 702-705.
- [9] ASAKA K, NAKAHARA H, SAITO Y. Nanowelding of a multiwalled carbon nanotube to metal surface and its electron field emission properties[J]. *Applied physics letters*, 2008, 92(2): 31141-31143.
- [10] HEO S H, IHSAN A, CHO S O. Transmission-type microfocus X-ray tube using carbon nanotube field emitters [J]. *Applied physics letters*, 2007, 90(18): 31091-31093.
- [11] SAKAI Y, TONE D, NAGATSU S, et al. Characterization of field emission from carbon nanofibers on a metal tip[J]. *Applied physics letters*, 2009, 95(7): 31041-31043.
- [12] SUN Y N, SONG Y N, SHIN D H, et al. Fabrication of carbon nanotube emitters on the graphite rod and their high field emission performance[J]. *Applied physics letters*, 2014, 104(4): 31041-31045.
- [13] 张继华, 杨传仁, 王曦. 碳纳米管场发射机理述评[J]. *材料导报*, 2006(2): 13-16.  
ZHANG Ji-hua, YANG Chuan-ren, WANG Xi. Reviews on the emission mechanisms of carbon nanotubes[J]. *Materials review*, 2006(2): 13-16.
- [14] 陈绍凤, 夏善红, 宋青林, 等. 碳纳米管的场发射特性 [J]. *半导体学报*, 2003(z1): 166-169.  
CHEN Shao-feng, XIA Shan-hong, SONG Qing-lin, et al. Properties of carbon nanotube field emission[J]. *Chinese journal of semiconductors*, 2003(z1): 166-169.
- [15] 赵冬梅, 李振伟, 刘领弟, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J]. *化学学报*, 2014(2): 185-200.  
ZHAO Dong-mei, LI Zhen-wei, LIU Ling-di, et al. Progress of preparation and application of graphene/carbon nanotube composite materials[J]. *Acta chimica sinica*, 2014(2): 185-200.
- [16] FOWLER R H, NORDHEIM L. Electron emission in intense electric fields[J]. *Proceedings of the royal society of London: Mathematical, physical and engineering sciences*, 1928, 119: 173-181.
- [17] XU N S, CHEN Y, DENG S Z, et al. Vacuum gap dependence of field electron emission properties of large area multi-walled carbon nanotube films[J]. *Journal of physics D—applied physics*, 2001, 34(11): 1597-1601.
- [18] CHEN J, YAO B W, LI C, et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2013, 64: 225-229.
- [19] LI C, YANG Y, SUN X W, et al. Enhanced field emission from injector-like ZnO nanostructures with minimized screening effect[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(13): 56041-56044.
- [20] LIU N S, FANG G J, ZENG W, et al. Diminish the screen effect in field emission via patterned and selective edge growth of ZnO nanorod arrays[J]. *Applied physics letters*, 2009, 95(15): 35051-35053.