

新型氧化铝模板自组装制备非晶碳纳米点阵列膜及其场发射性能研究^{*}

吴志国^{1,2,†} 张鹏举²⁾ 徐亮²⁾ 李拴魁²⁾ 王君²⁾ 李旭东¹⁾ 闫鹏勋^{2,§}

1) 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050)

2) 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

3) 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

(2009 年 3 月 12 日收到, 2009 年 7 月 7 日收到修改稿)

通过对阳极氧化铝(AAO)模板进行特殊扩孔处理, 消除了 AAO 模板中带电阴离子对沉积碳离子的不良影响, 利用磁过滤阴极弧等离子体沉积技术成功制备了非晶碳纳米尖点阵列膜。场发射扫描电镜(FESEM)分析表明, 经过氧化和扩孔多步处理制备的 AAO 模板具有特殊的开口结构, 制备的非晶碳纳米尖点阵列完整地复制了 AAO 模板的孔道阵列结构。纳米点排列整齐有序, 直径约 100 nm, 密度达 10^{10} cm^{-2} 。样品的场发射测试显示, 非晶碳纳米点阵列具有良好的电子发射性能, 发射电流为 10 mA/cm^{-2} 时的阈值电场为 $3.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。

关键词: 阳极氧化铝, 磁过滤阴极弧等离子体, 场发射, 无定形碳纳米点阵列

PACC: 5250, 7970, 8116

1. 引言

纳米材料由于其具有的特殊性质, 引起了科学家的广泛兴趣。其中纳米阵列结构以高度规则的纳米级有序结构, 在数据存储、传感器、场发射阵列和其他方面受到高度关注^[1,2]。有效制备规则有序, 密度可控的高质量纳米阵列结构材料仍是一项挑战。多孔阳极氧化铝模板由于具有相互平行, 排列有序, 孔径均一的纳米孔道结构, 且制备相对简易, 参数可灵活控制, 被广泛应用于各种纳米点、纳米线、纳米管等纳米材料的制备^[3,4]。

碳基材料由于具有较低的阈值电场和较高的场发射电流密度等特点, 被广泛应用于场发射材料的研究^[5]。人们采用各种物理气相沉积和化学气相沉积技术用以制备非晶碳薄膜。磁过滤阴极弧等离子体沉积技术由于具有高的离化率, 过滤效果好, 沉积速率快, 被广泛应用于类金刚石等非晶碳膜的制备^[6,7]。根据场发射的 Fowler-Nordheim(FN)理论, 材料的场发射性能主要由场增强因子 β 和其功函数 Φ 决定^[8], 通过降低功函数 Φ 或者提高场增强因子 β 可以有效提高材料的场发射性能。但普通制备的非

晶碳膜表面比较平整, 不具有高的场增强因子。本实验即将 AAO 模板与磁过滤阴极弧等离子体薄膜沉积技术相结合, 分析研究了 AAO 模板对于沉积碳离子的影响, 通过对 AAO 模板的改进, 避免了离子沉积过程中优先在 AAO 模板骨架上形成环状纳米结构, 成功制备出具有较大场增强效应的高质量非晶碳纳米尖点场发射体阵列膜。

2. 实验

首先通过二次阳极氧化法制备 AAO 模板^[9]。将机械压平的高纯铝片(99.99%, $40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$)在乙醇中进行超声清洗去除表面油脂。在 10 V 直流电压下, 用高氯酸和乙醇的混合抛光液(体积比 1:4)进行电化学抛光 15 min, 得到平整光亮的铝表面。用去离子水清洗干净样品后放入 0.3 mol/L 的草酸电解液中, 在 40 V 直流电压下进行一次氧化 4 h, 冰水混合控制温度约在 4 °C。之后在 60 °C 磷酸和铬酸的混合溶液中进行溶膜处理, 除去一次氧化形成的氧化膜。在相同条件下进行二次氧化处理 4 h。最后在饱和 HgCl_2 溶液中将 AAO 模板与尚未氧化的铝分离。利用场发射扫描电镜观察了样

* 国家自然科学基金(批准号 50376039)及甘肃省青年基金(批准号 0806RJYA007)资助的课题。

† E-mail: zgwu@lzu.edu.cn

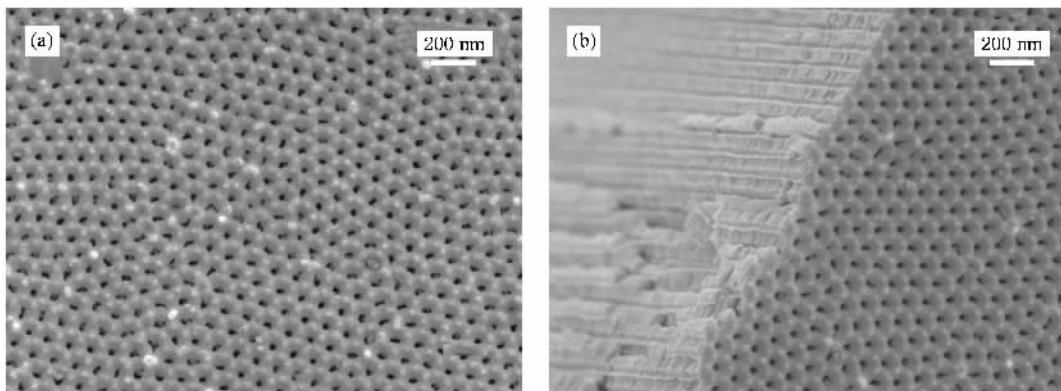


图 1 二次阳极氧化制备的 AAO 模板 FESEM 照片 (a) 表面 (b) 侧面

品的表面形貌,如图 1 所示,实验制备的 AAO 模板孔洞排列有序均匀,与模板表面垂直,相互无交叉现象,孔径大小均一。

以制得的 AAO 模板为基底 利用带有 60° 弯管的磁过滤阴极弧等离子体沉积设备对模板进行碳膜沉积。实验以高纯石墨靶(99.99%)为阴极,本底真空 1.0×10^{-2} Pa,引弧电流 40 A,电压 30 V。工作气体为高纯氩气(99.999%),气流量控制在约 1.2 SCCM。

对沉积碳膜不同时间之后的 AAO 模板样品进行 FESEM 测试分析,如图 2 所示。结果表明碳离子

在模板骨架结构上优先沉积,形成纳米环结构^[10],如图 2(a)为沉积 30 min 后的模板 FESEM 照片。随着沉积时间增长纳米环中心孔洞变小趋于消失,如图 2(b)和(c),分别为沉积 45 min 和 60 min 后的模板。从图 2(d)中三个不同区域的对比可以清楚看到,Ⅲ 区为沉积碳膜 1 h 后的样品表面,碳膜呈现出有序结构,依照模板骨架分布,模板孔道几乎被全部遮盖;Ⅱ 区为去除碳膜后的模板表面形貌,可以看到仅部分模板开口处附有少量碳颗粒,碳离子并未大量进入模板孔道内部;Ⅰ 区为去除模板表面薄层后的

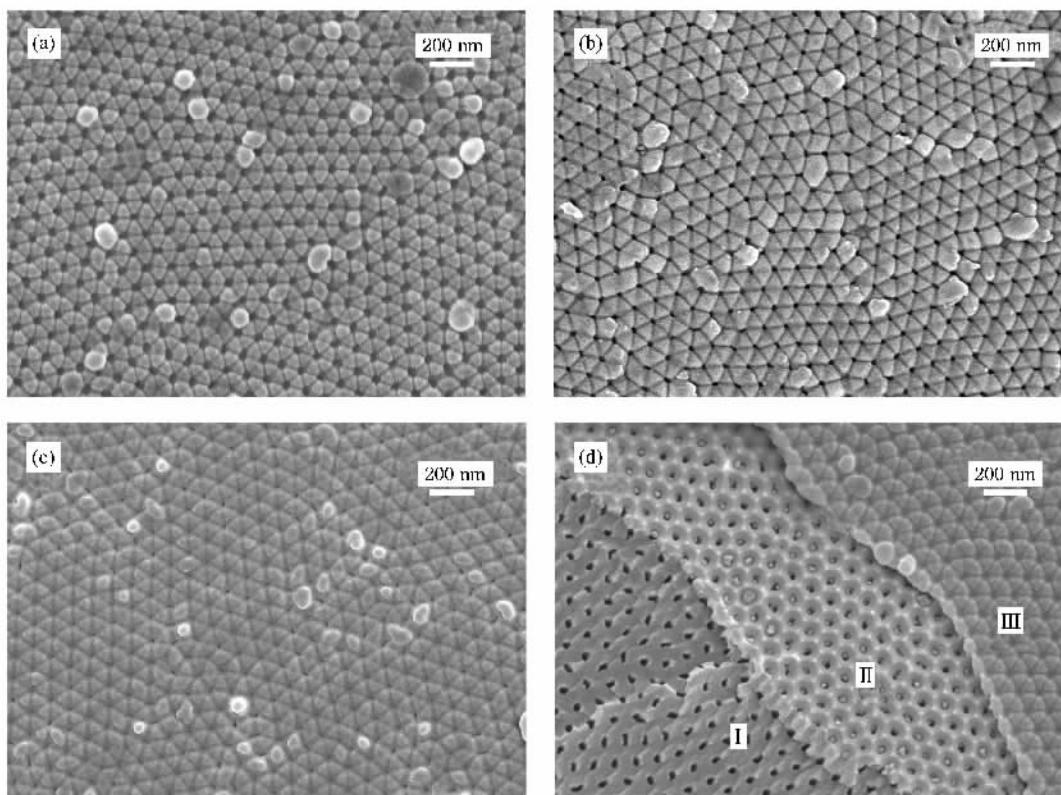


图 2 沉积在 AAO 模板上的碳膜 (a) 沉积 30 min (b) 沉积 45 min (c) 沉积 60 min (d) 去除部分碳膜和去除部分 AAO 模板表面薄层后的样品分区对比图

模板形貌,可以看到模板孔道内没有任何残留物,再次证明碳离子并未进入模板孔道内部。

实验证明离子在AAO模板上优先形成孔状结构而无法进入模板孔道内部,因此无法直接用此方法得到纳米点或纳米线结构。这是由于AAO模板在制备过程中引入带电杂质阴离子($C_2O_4^{2-}$ 和 OH^-)所致^[11,12]。离子在沉积过程中,由于受到模板中的杂质阴离子的吸附作用,优先沉积在模板骨架结构上形成环状结构。

为了利用AAO模板制备碳纳米点阵列,实验通过多步氧化法对模板进行改进^[13]。制备过程如图3所示。将机械压平的高纯铝片经乙醇超声清洗去除油脂,在抛光处理后用去离子水清洗干净,在0.3 mol/L草酸电解液中用40 V直流电压氧化4 h,之后在60 °C磷酸和铬酸的混合溶液中进行4 h的溶膜处理以除去形成的一次氧化膜。这步操作跟常规二次氧化中的一次氧化过程相同。之后在相同条件下进行二次氧化处理80 s,仅形成很浅的二次氧化孔道,如图3(b)。将样品取出去离子水清洗干净,放入0.3 mol/L磷酸溶液中,30 °C下进行扩孔处理1 h,如图3(c)。之后将样品清洗干净重新进行氧化,时间4 h,最后得到图3(d)所示,孔道开口处变大的模板结构。这种结构中,带电阴离子杂质将主要分布在经过扩孔处理的孔道下方,扩大的孔道开口部分有利于沉积离子的进入以形成

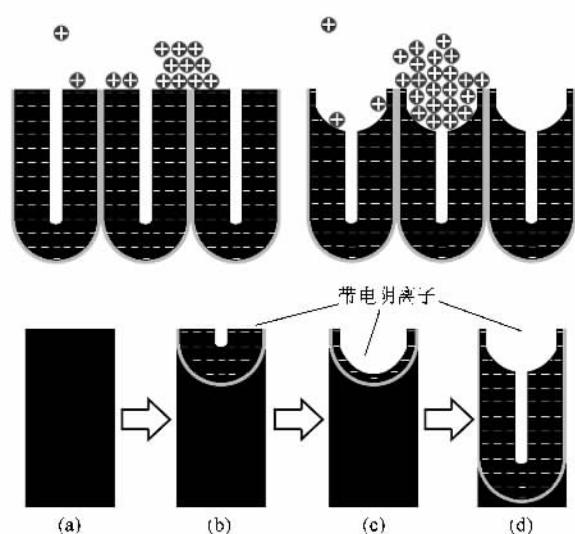


图3 多步氧化法制备扩大开口的AAO模板示意图 (a) 经过一次氧化和溶膜处理后的铝样品 (b) 进行80 s二次氧化 (c) 进行1 h扩孔处理 (d) 再次进行4 h氧化处理

尖点。以这种结构的模板为基底,再次利用磁过滤阴极弧等离子体沉积技术进行碳膜沉积。

3. 结果及分析

图4(a)为经过多步氧化法制得的AAO模板断

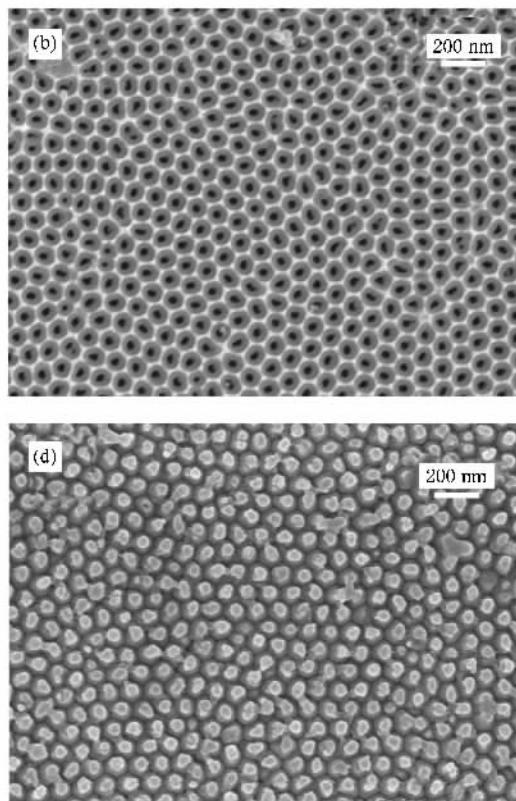
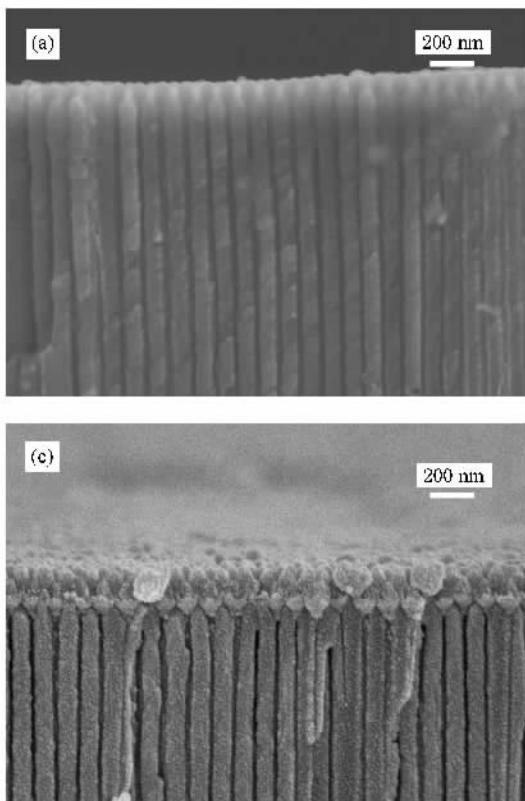


图4 多步法制得的AAO模板 (a)断面 (b)表面 (c)碳离子沉积后断面 (d)与AAO模板分离后的碳纳米尖点阵列

面 FESEM 图(图 4(b))为模板表面图,可以看到模板孔道开口处变大,孔道分布依然规则有序,相互平行且垂直表面,孔道开口大小均一,排列整齐。图 4(c)为经过碳离子填充的模板断面 FESEM 照片,可以清晰看到离子进入经过扩孔处理的孔道开口部分,成尖点突出状。将沉积有碳尖点薄膜的样品用饱和 NaOH 溶液浸泡除去 AAO 模板即可得到碳纳米尖点阵列结构膜,如图 4(d)所示。制得纳米点直径约 100 nm,密度约 10^{10} cm^{-2} ,碳纳米点完整复制了 AAO 模板的孔道阵列结构,排列整齐,分布均匀有序。可见,通过扩孔改进的特殊模板结合磁过滤阴极弧等离子体沉积技术成功制备出了碳纳米尖点阵列膜。

Raman 测试结果如图 5 所示,在 1000 至 1800 cm^{-1} 之间存在一非对称宽峰结构,这是典型的非晶碳拉曼光谱。将光谱曲线进行高斯分解拟合可以得到位于 1357 cm^{-1} 附近的 D 峰和位于 1560 cm^{-1} 附近的 G 峰,表明此尖点薄膜样品为非晶碳结构^[14,15]。

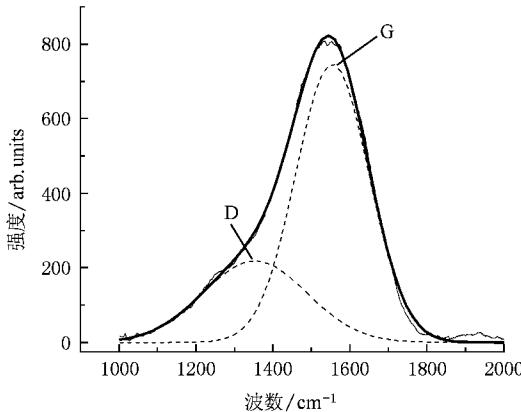


图 5 碳纳米点阵列膜的拉曼光谱

采用简单的平行板电极测试装置对制备的非晶碳纳米尖点阵列场发射性能进行测试,用不锈钢片作为阳极,收集从阴极碳纳米点阵列薄膜发射出的电子,平行的阴阳极间用厚度约 $20 \mu\text{m}$ 的云母片做绝缘层,真空维持在约 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。测试前先对样品反向施加电压,确认无导通现象后正向施加电场进行电子发射测试。图 6 为实验所得非晶碳纳米尖点

阵列膜的场发射性能曲线。从 $J-E$ 曲线可以看出,在电场约为 $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ 即出现电子发射现象。当电场达到 $3.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时电流达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$,此时电场即对应阈值电场。内插图为对应的 FN 曲线。FN 理论被广泛用来分析材料的场发射性能^[16,17]。可以看到,在高场部分,FN 成线性,属于场电子发射。样品显示出良好的场发射性能,其原因除了碳材料本身具有良好的场发射性能外,纳米尖点具有的较高几何增强因子也是增强场发射性能的主要原因。

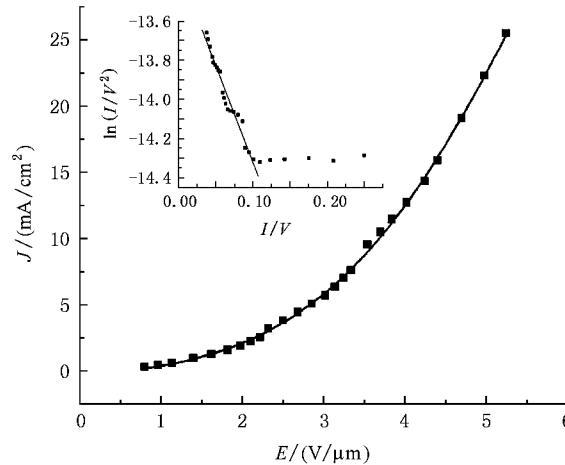


图 6 非晶碳纳米点阵列膜的场发射特性曲线

4. 结 论

采用 AAO 模板结合磁过滤阴极弧等离子体沉积技术,分析研究了 AAO 模板对离子沉积过程的影响,通过多步氧化法对 AAO 模板进行改进,成功制备出非晶碳纳米点阵列膜。场发射测试结果显示,实验制得的非晶碳纳米尖点阵列膜具有良好的场发射性能,阈值电场达到 $3.7 \text{ V}/\mu\text{m}$,符合 FN 理论,是良好的场发射材料。本实验中通过多步法将模板进行改性合成非晶碳纳米尖点的技术也适用于制备其他材料的纳米点阵列,为合成各种材料的纳米点提供了一种新的方法。

[1] Kim C, Loedding T, Jang S, Zeng H, Li Z, Sui Y C, Sellmyer D J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 172508

[2] Saranin A A, Zotov A V, Kotlyar V G, Utas O A, Ignatovich K V, Kasyanova T V, Park Y S, Park W J 2005 *Appl. Surf. Sci.* **243** 199

[3] Jung M, Mho S, Park H L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 133121

[4] Li K Z, Wei J, Li H J, Zhang Y L, Wang C, Hou D S 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 7365

[5] Ilie A, Ferrari A C, Yagi T, Robertson J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2627

- [6] Ha P C T , McKenzie D R , Bilek M M M , Kwok S C H , Chu P K , Tay B K 2007 *Surf. Coat. Tech.* **201** 6734
- [7] Zhong M , Zhang C H , Luo J B 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 742
- [8] Merkulov V I , Lowndes D H , Baylor L R , Kang S 2001 *Solid State Electron* **45** 949
- [9] Belwalkar A , Grasing E , Geertruyden W V , Huang Z , Misolek W Z 2008 *J. Membrane Sci.* **319** 192
- [10] Ding G Q , Shen W Z , Zheng M J , Fan D H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 103106
- [11] Fan D H , Ding G Q , Shen W Z , Zheng M J 2007 *Micropor. Mesopor. Mat.* **100** 154
- [12] Choi J , Luo Y , Wehrspohn R B , Hillebrand R , Schilling J , Gösele U 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 4757
- [13] Nagaura T , Takeuchi F , Yamauchi Y , Wada K , Inoue S 2008 *Electrochim. Commun.* **10** 681
- [14] Piscanec S , Mauri F , Ferrari A C , Lazzeri M , Robertson J 2005 *Diam. Relat. Mater.* **14** 1078
- [15] Ferrari A C , Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075414
- [16] Qin Y X , Hu M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3698 [in Chinese] ; 秦玉香、胡明 2008 *物理学报* **57** 3698
- [17] Huang C J , Chih Y K , Hwang J , Lee A P , Kou C S 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6796

Field emission properties of amorphous carbon nanodot arrays in a novel anodic aluminum oxide template by self-assembly technique^{*}

Wu Zhi-Guo^{1,2)†} Zhang Peng-Ju²⁾ Xu Liang²⁾ Li Shuan-Kui²⁾ Wang Jun²⁾ Li Xu-Dong¹⁾ Yan Peng-Xun^{2,3)}

1) State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials , Lanzhou University of Technology , Lanzhou 730050 , China)

2) School of Physical Science and Technology , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

3) State Key Laboratory of Solid Lubrication , Lanzhou Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000 , China)

(Received 12 March 2009 ; revised manuscript received 7 July 2009)

Abstract

Amorphous carbon nanodot arrays were successfully prepared through filtered cathodic arc plasma (FCAP) technique , and via a special widen process , the negative effect of the anion impurities distributed in the anodic aluminum oxide (AAO) template was avoided during carbon ions deposition . The morphology of the samples was studied by a field emission scanning electron microscopy (FESEM) . The AAO template prepared by multi-steps combining anodization process and pore-widening process has special pore openings . The nanodot arrays are uniformly distributed and in good agreement with the AAO pore arrays . The diameter of the as-prepared nanodot is about 100 nm , and the density was estimated to be 10^{10} cm^{-2} . Field emission properties of the nanodot arrays were investigated and a low threshold field of 3.7 V/mm at 10 mA/cm² was obtained .

Keywords : anodic aluminum oxide , filtered cathodic arc plasma , field emission , amorphous carbon nanodot arrays

PACC : 5250 , 7970 , 8116

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60376039) and Foundation for Youths of Gansu Province , China (Grant No. 0806RJYA007).

† E-mail : zgwu@lzu.edu.cn