

# 模板法合成高度取向碳纳米管有序阵列膜的场电子发射特性\*

王成伟 李梦柯 力虎林<sup>\*\*</sup>

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

**摘要** 用多孔阳极氧化铝(AAO)模板, 进行化学气相沉积(CVD), 成功制备出一种大面积高度取向、分立有序的由表面碳膜固定保持的碳纳米管阵列膜。直接将它作为场电子发射体, 发现它同样具有良好的场电子发射特性。初步研究结果表明, 这种由碳纳米管自组装形成的有序阵列膜开启电场为  $2\sim 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 最大发射电流可达  $12 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; 在发射电流密度  $j \leq 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时, 可稳定发射, 有很长的耐久性; 实验结果的拟合曲线符合 Fowler-Nordheim 模型, 场发射增强因子为  $1\,100\sim 7\,500$ 。这种原料来源丰富、制备方法简便、成本低的场电子发射材料, 对平板显示技术有良好的应用前景。

**关键词** 碳纳米管阵列 场电子发射 多孔氧化铝模板 化学气相沉积

开启(或阈值)电场低、发射电流大的场致电子发射材料对于平板显示器(FPDs)的研究与开发, 具有重要的潜在应用价值。前些年该领域的研究重点集中在多孔硅微尖阵列<sup>[1]</sup>和金刚石纳米晶膜<sup>[2, 3]</sup>阴极材料的制备和性能研究上。

由于碳纳米管本身具有长径比大和末端曲率半径小的几何特征, 也许它最适合作场发射阴极材料。因此, 近年来对于由碳纳米管构成的场电子发射体的制备与性能研究又成为该领域的一个新热点。人们相继在单壁或多壁碳纳米管多种组装形式的场电子阴极发射体的制备与性能研究方面, 做了一些有益的探索<sup>[4~10]</sup>。Collins 和 Zettl 用一种简单的方法<sup>[4]</sup>, 将随机取向的多壁碳纳米管中掺入环氧树脂(体积比 1:1), 制备出开启电场为  $5 \text{ V}/\mu\text{m}$  的场电子发射体。Wang 等人<sup>[5]</sup>在此基础上, 用取向生长的碳纳米管束直接浸入一种绝缘树脂, 得到一种取向性的碳纳米管场发射体(开启电场  $0.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ )。接着 Bonard 等人<sup>[7]</sup>又研究了单壁碳纳米管阵列的场发射特性, 测到的最大发射电流密度大于  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

为有效地利用碳纳米管的场电子发射特性, 并提高其发射的稳定性和寿命, 人们开始尝试利用模板法制备高度取向的、高密度的碳纳米管有序阵列。Fan 等人<sup>[8]</sup>, 在多孔硅基片上, 用掩膜技术和 CVD 方法制备出高度取向且排布规则的碳纳米管阵列柱, 用其作场发射实验, 得到了开启电场小于  $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 最大发射电流密度大于  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的很好结果, 并且给出了初

2000-05-29 收稿

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号:69890220)

\*\* 联系人, E-mail: lihl@lzu.edu.cn

始发射电流密度为  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  稳定发射 20 h 的实验记录。Moskovits 研究小组<sup>[9,10]</sup>则利用 CVD 方法在多孔氧化铝(AAO)模板孔外生长取向碳纳米管有序阵列, 用作场发射阴极, 亦得到开启电场  $3 \sim 4 \text{ V}/\mu\text{m}$  和较高的发射电流密度。

我们用多孔阳极氧化铝(AAO)模板, 进行化学气相沉积(CVD), 在模板的微孔内, 成功制备出大面积高度取向的碳纳米管有序阵列膜, 并直接将它作为一种新的场电子发射体, 发现它同样具有良好的场电子发射特性, 得到了与文献[8,9]相一致的实验结果。因其制备工艺简便、易大面积生长、结构均匀、性能稳定、易加工、成本低, 这也许更有利干平板显示技术的开发利用。

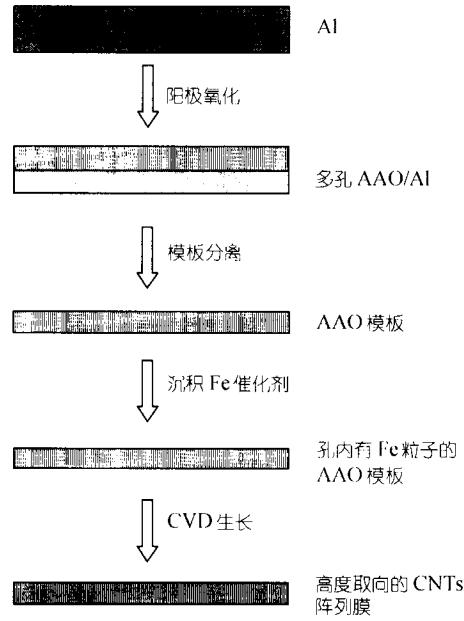


图 1 AAO 模板 CVD 法制备高度取向的碳纳米管有序阵列膜的工艺流程

模板。模板内形成的微孔彼此平行且垂直于膜面。按近乎一致的六方紧密结构排列<sup>[11~13]</sup>。

制备高度取向碳纳米管有序阵列膜时, 首先在 AAO 模板的柱形微孔内壁上沉积催化剂金属 Fe 纳米颗粒, 方法是先将多孔模板直接浸泡在铁盐(如  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )溶液中  $10 \sim 15 \text{ min}$ , 然后将样品放在石英舟内并置入电加热的石英管中, 抽除管内空气后, 通入流量为  $20 \text{ mL/min}$  的  $\text{H}_2$ , 使孔壁上 Fe 离子在  $800^\circ\text{C}$ ,  $150 \text{ Pa}$  的  $\text{H}_2$  气氛中还原  $1.5 \text{ h}$ , 形成 Fe 纳米颗粒; 接着把石英管腔内的加热温度调整到  $700^\circ\text{C}$ , 再通入流量为  $15 \text{ mL/min}$  的  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 管内总压强保持在  $250 \text{ Pa}$ , 使流动的  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体在模板的柱形微孔内热解后, 借助金属 Fe 颗粒的催化作用, 取向生长碳纳米管。沉积时间依所需而定(一般  $2 \sim 6 \text{ h}$ )。沉积过程完成后, 关闭  $\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体, 接着通入  $\text{N}_2$  气, 并使反应腔中的温度逐渐降至室温; 最后一步, 将沉积后的样品放入  $6 \text{ mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液中浸泡  $10 \sim 20 \text{ min}$ , 使模板中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  大部分溶解。把处理后的样品用 2 次水淋洗、吹干, 便得到高度取向、分立有序的由表面碳膜固定和保持的碳纳米管阵列膜(见图 2)。

用 SEM(JSM-5600LV)和 TEM(HATACHI-600)观察碳纳米管有序阵列膜的表面形貌和自组

## 1 碳纳米管有序阵列膜的制备过程

用 AAO 模板 CVD 法制备高度取向的碳纳米管有序阵列膜的工艺流程如图 1 所示。该流程包括两大部分, 即 AAO 模板的制备<sup>[11~13]</sup>和碳纳米管有序阵列膜的制备<sup>[14,15]</sup>。

选用高纯(99.999%)铝箔, 裁成尺寸为  $0.30 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  基片, 经热处理、清洗、电抛光等工序处理后, 在  $1.2 \text{ mol/L}$  的硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )或  $0.3 \text{ mol/L}$  的草酸( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )电解质中进行阳极氧化, 电极工作电压为  $15 \sim 45 \text{ V}$ , 时间  $2 \sim 4 \text{ h}$ 。然后再用物理或化学方法把经氧化形成的多孔氧化铝膜从铝基上剥离。接着把得到的膜片转移至  $0.3 \text{ mol/L}$  的磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )溶液中进行扩孔处理, 便得到所需的多孔 AAO 模板。上述工序均在室温下进行。用不同工艺条件, 我们可以得到平均孔径  $20 \sim 100 \text{ nm}$ (经扩孔处理还可使孔径增至  $200 \sim 300 \text{ nm}$ ), 孔密度  $10^{11} \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ , 模板厚度约  $30 \sim 60 \mu\text{m}$  等不同结构参数的系列多孔 AAO 模板。

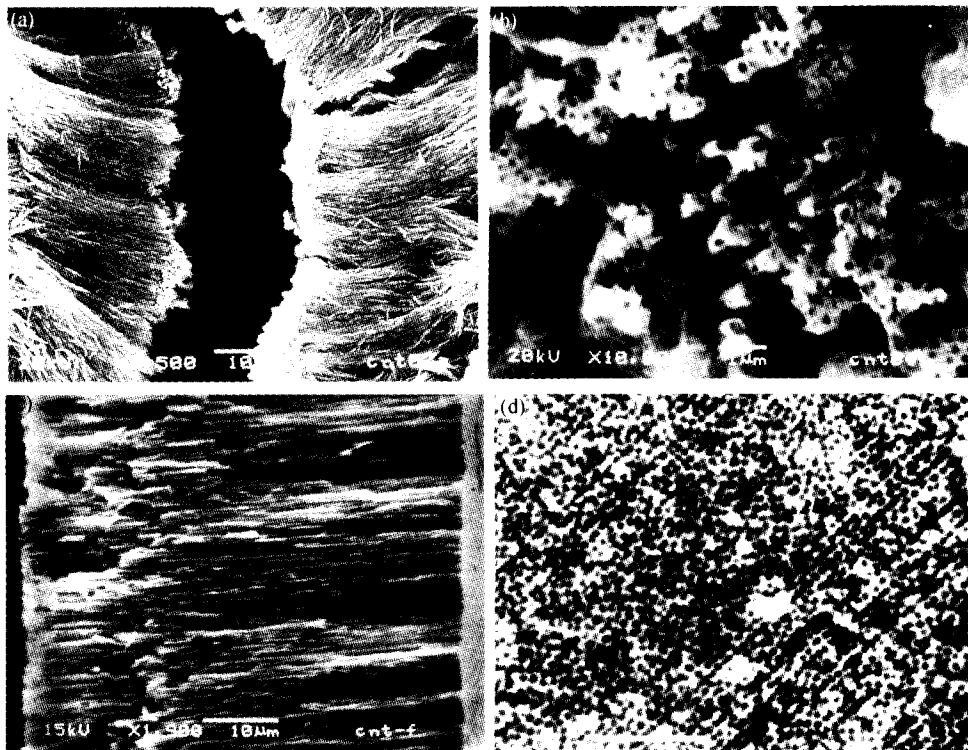


图 2 高度取向碳纳米管有序阵列膜形貌与结构的 SEM 照片

(a) 完全溶去氧化铝后的由表面碳膜固定的碳纳米管 SEM 照片; (b) 带有部分碳膜的碳纳米管阵列顶端开口处的形貌; (c) 部分溶解氧化铝后的碳纳米管阵列膜侧面的 SEM 照片; (d) 纳米管有序阵列膜表面俯视的 SEM 照片

装结构的生长特性<sup>[15]</sup>. 图 2 是一组反映我们制备的碳纳米管有序阵列膜形貌与结构的典型 SEM 显微照片. 图 2(a)是近乎全部溶去 AAO 模板氧化铝后的碳纳米管阵列膜的 SEM 照片. 纳米管阵列由两面碳膜保持取向. 图 2(b)是碳管顶端(带有部分表面碳膜)开口处的 SEM 照片. 图 2(c)和(d)分别是经 6 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 20 min 后, 部分溶去氧化铝后碳纳米管有序阵列膜侧面和表面的俯视的 SEM 照片. 可以看出, 碳管由两面碳膜固定和保持. 管长约 60 μm. 碳膜表面上微孔的分布规律仍然与沉积前的原 AAO 模板相同, 只是碳管阵列膜的平均孔径小于原模板的孔径(约为 200 nm), 碳纳米管阵列的密度约  $5.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ .

图 2 中的全部 SEM 照片均未经喷金处理, 直接在扫描电子显微镜下观察得到的, 这说明样品是导电的, 经测量膜面间电阻的数量级在 100 ~ 1 000 Ω 之间. 样品溶去氧化铝后, 不仅消除了样品中的应力, 样品不再卷曲而且具有一定弹性. 这对场发射研究非常有益.

## 2 碳纳米管阵列膜场发射特性的实验

### 2.1 实验过程

毋需任何后加工处理, 我们直接用这种自组装结构的碳纳米管有序阵列膜作为场电子发射体(冷阴极), 研究它的场电子发射特性. 实验装置是自行设计的, 如图 3(a)所示. 阴极台

上放置碳纳米管阵列膜，抛光铜片作为阳极，两极间距分别为  $50 \mu\text{m}$  和  $100 \mu\text{m}$ ，用云母片隔开，在其中间开一个直径约  $1 \text{ mm}$  的小圆孔。实验在真空系统中进行，真空度为  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$ ，发射电压由高压直流稳压电源提供( $0 \sim 2500 \text{ V}$  可调)，发射电流用微安表检测。

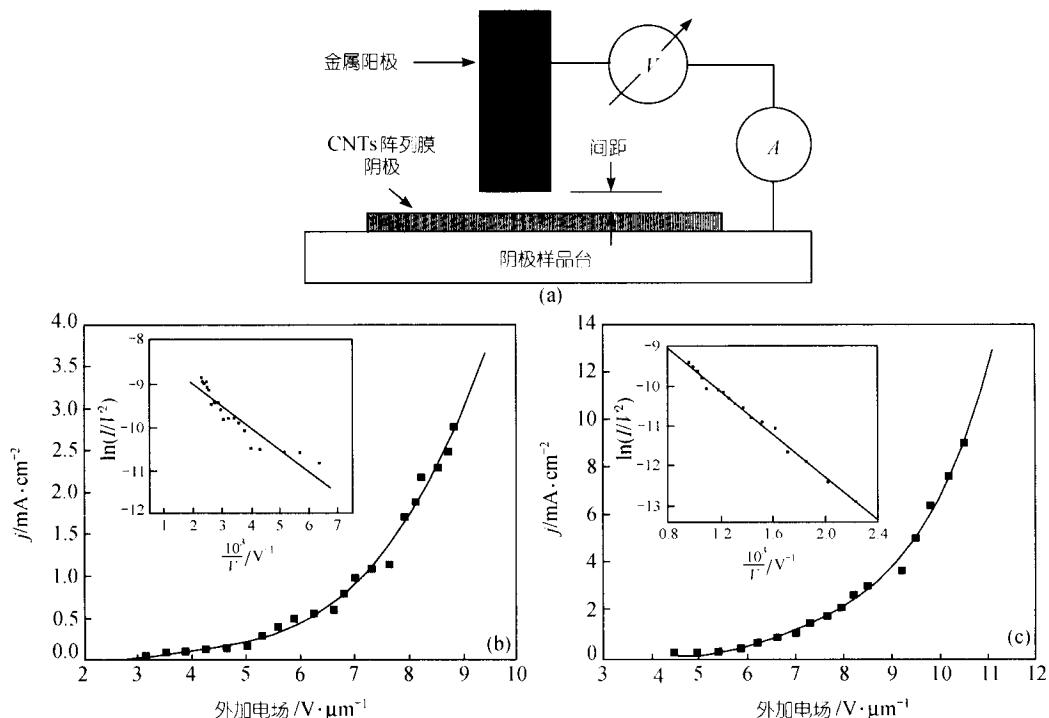


图3 取向碳纳米管阵列膜的场电子发射特性

(a) 实验装置图；(b) 取向碳纳米管阵列膜场发射电压与电流密度特性变化曲线(大图)及  $\ln(I/V^2)$  随  $1/V$  变化的 F-N 拟合曲线(内插小图)，阴、阳极间距  $50 \mu\text{m}$ ；(c) 阴、阳极间距  $100 \mu\text{m}$  时对应曲线

从 12 个样品的实验结果看，发现它们都具有较低的开启电场( $2 \sim 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ )和较高的发射电流密度(最高检测到  $12 \text{ mA}/\text{cm}^2$ )。样品发射电流密度随外加电场典型的关系曲线如图 3(b) 或(c) 所示。一般，当发射电流密度为  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时，外加电场需达到  $5 \sim 7 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，当发射电流密度达  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，则需外加电场为  $10 \sim 12 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。外加电场的估算值为阴、阳两极间的电压与它们间距的比值。

为考察这种发射体的稳定性和耐久性，我们对同一个样品做了两次长达 8 h 的连续场电子发射实验，第 1 次实验的初始发射电流密度约为  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (比文献[8]中的实验值大 1 倍)，每隔 15 min 读 1 次发射电流值。在 8 h 的实验过程中，发现发射电流波动很小，较稳定，未出现衰减迹象(见图 4)；第 2 次实验将初始发射电流提高为  $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，结果在 8 h 的实验过程中，发现发射电流有较大的波动性，且发射电流随时间逐渐减小(见图 4)。实验后对样品的发射区作 SEM 观察，发现样品经大电流发射后有明显的刻蚀痕迹。

## 2.2 实验结果讨论

由实验数据得知，我们制备的这种高取向碳纳米管阵列膜具有良好的场电子发射特性，当外加电场在  $2 \sim 4 \text{ V}/\mu\text{m}$  时，开始检测到微小的发射电流(约  $0.01 \text{ mA}/\text{cm}^2$ )，随着外加电场

的逐渐增大, 发射电流密度迅速增加。在外加电场为  $11 \sim 12 \text{ V}/\mu\text{m}$  时, 检测到最大发射电流约  $12 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。这和已报道的其他结构或组装形式不同的碳纳米管场电子发射的最好实验结果大致相同<sup>[8, 9]</sup>。虽然亦有更低开启电场的报道, 但这种由自组装形成的碳纳米管有序阵列膜, 似有其独特的优点, 如它有表观光滑且结实的表面、材料来源丰富、成本低、易制作、易加工, 是一种很有应用前景的场电子发射材料。

图 3(b)和(c)中的发射曲线显示碳纳米管阵列膜场发射电流密度随外加电场变化的关系。拟合的 Fowler-Nordheim (F-N) 直线与实验值吻合得很好。这说明其发射机理符合 F-N 隧穿模型。

Fowler-Nordheim 理论经常作为分析处于强磁场中金属冷电子发射机理的模型。该模型认为, 总电流  $I$  是发射体表面局域电场强度  $F$  的函数, 即  $I \propto (F^2/\phi) \exp(B\phi^{3/2}/F)$ , 其中  $B = 6.83 \times 10^9 (\text{V} \cdot \text{eV}^{-3/2} \cdot \text{m}^{-1})$ ,  $\phi$  是功函数(对于石墨或  $\text{C}_{60}$ ,  $\phi = 5 \text{ eV}$ ),  $F$  通常定义为  $F = \beta E = \beta V/d$ 。这里  $V$  是外加电压,  $d$  是阴、阳两极表面之间的距离(本实验  $d$  为 50 或  $100 \mu\text{m}$ ),  $E = V/d$  是外加电场,  $\beta$  称为电场增强因子, 是衡量场发射体特性的重要参数。

根据实验值, 可得到  $\ln(I/V^2)$  随  $1/V$  变化的拟合直线(F-N 曲线)。用该直线斜率依赖  $\phi$ 、 $\beta$  和  $d$  等参数的理论表达式不难推算出发射体的电场增强因子  $\beta$ 。我们已从实验样品的 F-N 曲线算出它们电场增强因子  $\beta$  为  $1100 \sim 7500$ 。这进一步说明这种取向碳纳米管有序阵列膜具有良好的场电子发射特性。

关于样品场电子发射的稳定性和耐久性实验的初步结果说明, 场电子发射的稳定性和耐久性不但与其结构和制备工艺有关, 还与发射电流的大小有直接关系。我们认为大电流发射随时间衰减的主要原因之一, 可能是由于发射区被灼蚀, 造成发射间距增大。虽然外加电压保持不变, 但间距增大导致发射电场强度的减小, 从而引起发射电流的衰减。

### 3 结论

用 CVD 方法在 AAO 模板内成功制备出一种新的大面积高度取向、分立有序的由表面碳膜固定保持的碳纳米管阵列膜。直接将它作为场电子发射体, 发现它同样具有良好的场电子发射特性。初步研究结果表明, 这种由碳纳米管自组形成的膜开启电场为  $2 \sim 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 最大发射电流可达  $12 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; 场电子发射的稳定性和耐久性不但与其结构和制备工艺有关还与发射电流的大小有直接关系。在发射电流密度  $j \leq 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时可稳定发射很长时间; 实验结果的拟合曲线符合 Fowler-Nordheim 电子隧穿发射模型, 场电子发射增强因子为  $1100 \sim 7500$ 。

这种原料来源丰富、制备方法简便、成本低的性能稳定的场电子发射材料, 对平板显示技术有良好的应用前景。

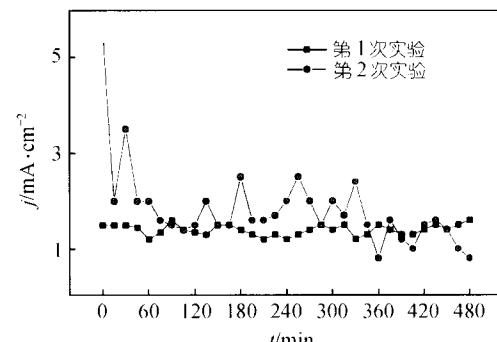


图 4 碳纳米管阵列膜发射电流随时间的变化

### 参 考 文 献

1 Takai M, Yamashita M, Wille H, et al. Enhanced electron emission from n-type porous Si field emitter arrays. *Appl Phys Lett*, 1995,

- 66(4): 422 ~ 423
- 2 Nützenadel C, Küttel O M, Gröning O, et al. Electron field emission from diamond tips prepared by ion sputtering. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(18): 2 662 ~ 2 664
  - 3 Geis M W, Twichell J C, Efremow N N, et al. Comparison of electric field emission from nitrogen-doped, type lb diamond, and boron-doped diamond. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(16): 2 294 ~ 2 296
  - 4 Collins P G, Zettl A. A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(13): 1 969 ~ 1 971
  - 5 Wang Q H, Corrigan T D, Dai J Y, et al. Field emission from nanotube bundle emitters at low fields. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(24): 3 308 ~ 3 310
  - 6 Wang Q H, Setlur A A, Lauerhaas J M, et al. A nanotube-based field-emission flat panel display. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(22): 2 912 ~ 2 914
  - 7 Bonard J M, Salvetat J P, Stöckli T, et al. Field emission from single-wall carbon nanotube films. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(7): 918 ~ 920
  - 8 Fan S, Chapline M G, Franklin N R, et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. *Science*, 1999, 283: 512 ~ 514
  - 9 Davydov D N, Sattari P A, AiMawlawi D, et al. Field emitters based on porous aluminum oxide templates. *J Appl Phys*, 1999, 86(7): 3 983 ~ 3 987
  - 10 Li J, Papadopoulos C, Xu J M. Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(3): 367 ~ 369
  - 11 王成伟, 彭 勇, 力虎林, 等.  $\alpha$ -Fe 纳米线阵列膜磁各向异性的穆斯堡尔谱研究. *物理学报*, 1999, 48(11): 2 146 ~ 2 150
  - 12 潘善林, 张浩力, 力虎林, 等. 模板合成法制备金纳米线的研究. *高校化学学报*, 1999, 20(10): 1 622 ~ 1 624
  - 13 Jessensky O, Müller F, Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(10): 1 173 ~ 1 175
  - 14 Che G L, Lakshmi B B, Fisher E R, et al. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production. *Nature*, 1998, 393: 346
  - 15 王成伟, 李梦柯, 力虎林, 等. 用多孔氧化铝模板制备高度取向碳纳米管阵列膜的研究. *科学通报*, 2000, 45(5): 493 ~ 496