

一种类石墨薄膜的场发射研究*

马会中^{1,3} 张 兰¹ 姚 宁² 毕兆琪² 张兵临^{2*} 胡欢陵³

¹ 郑州工业大学数理系 郑州 450002;

² 郑州大学物理工程学院 郑州 450052; ³ 中国科学院安徽光机所 合肥 230031

提要 利用 KrF 准分子激光器及聚酰亚胺靶在硅衬底上沉积出了类石墨薄膜。借助于 X 射线光电子谱及 Raman 光谱手段对薄膜微结构进行了分析。并用该薄膜作阴极,研究了其场发射特性。实验结果显示该薄膜具有较好的场电子发射性能,发射点密度高达 $1 \times 10^5/\text{cm}^2$ 以上。有可能作为一种新型的冷阴极电子源。

关键词 类石墨薄膜, 脉冲激光沉积, 场电子发射

1 引 言

随着真空微电子技术的发展,用于场发射显示器件及其他电子器件的各种冷阴极电子源的研究受到了人们的广泛关注。由于金刚石薄膜和类金刚石薄膜具有较低的阈值电场和较高的场发射电流密度,将其作为好的冷阴极材料用于平板显示,近几年来已进行了广泛研究^[1~4],我们利用脉冲激光沉积,以聚酰亚胺材料为靶子,在硅衬底上制备出了一种类石墨结构薄膜。以该薄膜作阴极,镀氧化铟-锡(ITO)的透明导电玻璃作为阳极,利用二极管结构^[5],观察到该薄膜的场发射现象,并对其场发射特性进行了研究。实验结果显示,该薄膜作为冷阴极场发射材料有潜在的应用价值。

2 实验结果和讨论

关于脉冲激光沉积薄膜装置已在参考文献[6]中报道。该实验是以聚酰亚胺材料为靶子,经抛光处理的硅片作衬底,把二者放在真空室当中,靶子和衬底相距约 3 cm。为保证均匀成膜,靶子和衬底均用马达驱动作匀速旋转。波长为 248 nm 的 KrF 准分子激光束,通过透镜聚焦在靶子上,产生等离子体羽辉覆盖于衬底上,从而在衬底上沉积出薄膜。激光的功率密度为 $9 \times 10^8 \text{ W}/\text{cm}^2$,沉积时间为 10 min,制备出的薄膜厚度约为 300 nm。真空室的真空度为 $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,整个沉积过程在室温下进行。

用该薄膜作阴极,镀 ITO 的透明导电玻璃作为阳极,厚度为 130 μm 的高绝缘材料作为阴

* 863 计划新材料领域资助项目。

* * 通讯联系人。

收稿日期: 1999-07-26; 收到修改稿日期: 1999-11-09

极-阳极间的隔离垫片, 构成了一种场电子发射二极管结构, 将其置于真空室当中, 在 5×10^{-5} Pa 的真空度下, 进行了场发射实验。得到薄膜的电流-电场强度特性 ($I-E$) 曲线如图 1 所示, 发射阈值电场为 $12 \text{ V}/\mu\text{m}$, 发射电流随着所加电场的增加而增加。在 $18 \text{ V}/\mu\text{m}$ 电场下, 电流密度为 $0.4/\text{cm}^2$ 。薄膜的 Fowler-Nordheim 曲线如图 2 所示, 在图 2 中 $1/V$ 代表横坐标, $\ln(I/V^2)$ 代表纵坐标。根据两极间所加电压及不同电压下测出的电流算出纵、横坐标值, 以此得出的曲线近似于线性关系, 如图中所见。这说明该发射过程是一种冷阴极场发射过程。这种判别方法已为国内外研究者广泛采用。

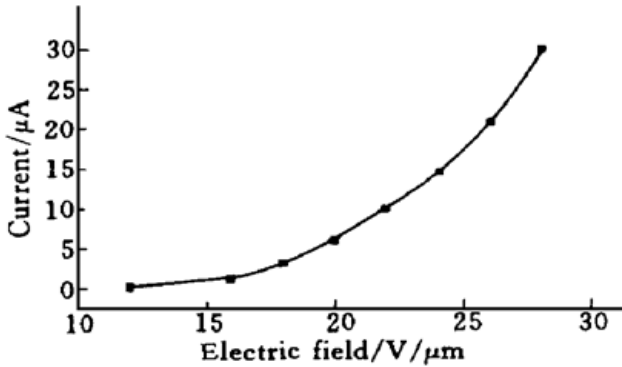


图 1 薄膜的电流-电场强度特性曲线

Fig. 1 $I-E$ characteristics of the film

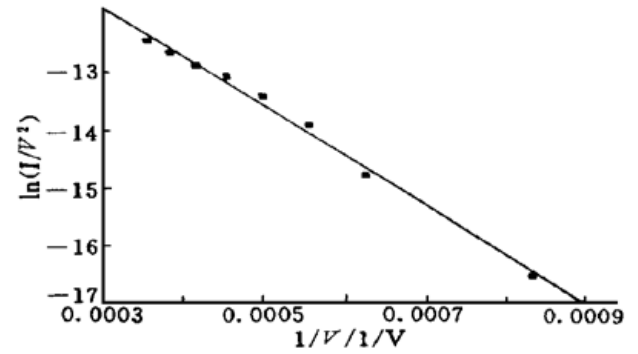


图 2 薄膜的 Fowler-Nordheim 曲线

Fig. 2 Fowler-Nordheim curve of the film

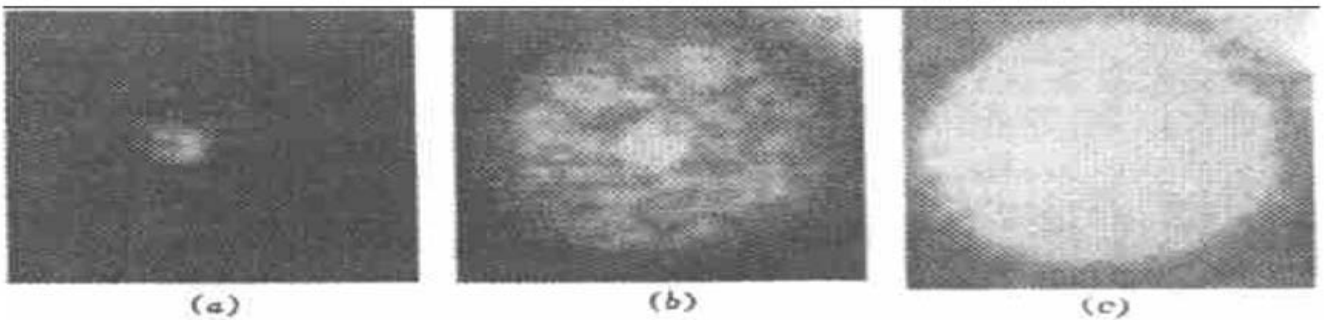


图 3 随电场强度的增加 ITO 上发光点的变化

电场强度为: (a) $18 \text{ V}/\mu\text{m}$; (b) $22 \text{ V}/\mu\text{m}$; (c) $24 \text{ V}/\mu\text{m}$

Fig. 3 Brightness and range of the spots on the ITO anode changed with electric fields of

(a) $18 \text{ V}/\mu\text{m}$, (b) $22 \text{ V}/\mu\text{m}$; (c) $24 \text{ V}/\mu\text{m}$

我们采用电子激发 ITO 透明导电薄膜而产生荧光的方法, 间接观察测试了发射点密度随外加电场的变化。由于两极间的间隙很小, 仅为 $130 \mu\text{m}$, 所以从阳极上所看到的发光点的分布基本上反映了阴极上发射电子的位置分布。图 3 是用带有变倍显微镜头的 CCD 实时采集的发射点随电场强度增加而变化的情况。当电场强度相对较低时 ($18 \text{ V}/\mu\text{m}$), 在 ITO 阳极上观察到一些直径约为小于 0.2 mm 左右的发光点, 如图 3 (a) 所示。当电场强度增加到 $22 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 在其周围原来没有电子发射的地方出现了发射, 从图 3 (b) 中可以看到许多小的发光点出现在中心发光点的周围, 形成一圆形发射区。在 ITO 阳极上的发光范围 (对应于阴极电子发射范围) 小于 1 mm^2 , 且中心发光点变亮, 此时发射点密度大约为 $1 \times 10^5/\text{cm}^2$ 。把电场增加到 $24 \text{ V}/\mu\text{m}$, 如图 3 (c) 所示, 在整个大的圆形发光点区域内基本上都有发射, 用 CCD 系统已经分辨不出一个一个小的发光点了, 而成连续分布状态, 在该条件下有较好的稳定性和重复性。具

有如此高的发射点密度, 作为一种新的冷阴极材料将会受到人们的极大关注。

实验表明, 该薄膜发射点密度的变化及其分布, 不同于金刚石和类金刚石薄膜作阴极呈现出的现象。后者在 ITO 上出现的发光点一般为不规则形状, 而前者这种发光点均呈圆形的情况尚未见有报道, 产生这一现象的原因仍有待进一步研究。这种发射特点, 使得它有可能作为扫描电镜的电子源或者作为其他微发射显示的电子源而得到应用。

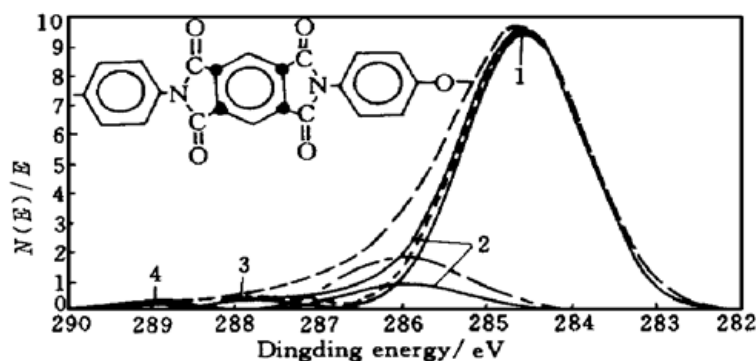


图 4 聚酰亚胺与脉冲激光沉积薄膜的 X 射线光电子谱

(1) 实线为聚酰亚胺 XPS 谱的 C1s 谱线;

(2) 虚线为脉冲激光沉积薄膜 XPS 谱的 C1s 谱线

Fig. 4 The X-ray photoelectron spectra of polyimide and pulsed laser deposited film

(1) Solid line is XPS of C1s for polyimide;

(2) Dash line is XPS of C1s for the pulsed laser deposited film

圆点所示, 为 SP^2 相结构; 第三峰 287.6 eV 对应于 PMDA 中羰基碳; 289 eV 处的弱峰为 $\pi-\pi^*$ Shake up 峰。经脉冲激光沉积所制备的薄膜, 其 XPS 谱的 C1s 谱线如图 4 中虚线所示。两个 XPS 谱相比, 4 个峰的位置基本一致, 但是若将二者的第二峰相比, 薄膜的第二峰峰值高度有较大的提高, 这说明该薄膜中含有较多的 SP^2 相微结构, 即石墨微结构。图 5 是该薄膜的 Raman 光谱, 它的峰值位置在 1580 cm^{-1} 处, 相当于石墨峰的位置, 进一步证实了该薄膜中有石墨微结构存在, 我们称该薄膜为类石墨结构薄膜。正是这些微石墨结构对场发射起了关键作用。关于石墨的电子场发射, Obraztsov 已经给出了解释该现象的理论模型^[7]。石墨的导电性是由于垂直于基平面的部分 π 轨道的重叠造成的, 这些 π 轨道形成了较弱的 π 态。 π 态形成的能级比 σ 态形成的能级更靠近费米能级。在薄膜中如果碳原子处于基平面的边缘, 其中的一些键就会变成悬挂键, 从而导致这些原子的电子状态发生变化, 使一部分 π 轨道不再重叠, 造成靠近费米能级附近的电子态消失, 并产生大约 4 eV 的带隙。因此与宽带隙的材料一样, 这种类石墨薄膜表面就有可能具有较低的电亲和势, 从而使电子从该薄膜表面较容易地发射到真空中去。

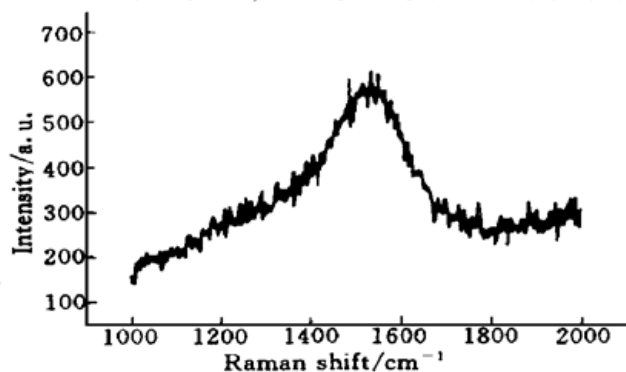


图 5 薄膜的 Raman 光谱

Fig. 5 Raman spectrum of the film

参 考 文 献

- 1 Z. Feng, I. G. Brown, J. W. Ager. Electron emission from chemical vapor deposited diamond and

- amorphous carbon films observed with a simple field emission device. *J. Mater. Res.*, 1995, **10**(7): 1585 ~ 1588
- 2 J. Robertson. Amorphous carbon cathodes for field emission display. *Thin Solid Films*, 1997, **296**(1~2): 61~ 65
- 3 W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin *et al.*. Electron field emission from ion-implanted diamond. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(8): 1157~ 1159
- 4 Jong Hyun Moon, Suk Jae Chung, Eun Jung Han *et al.*. Preparation of N-doped hydrogen-free diamondlike carbon and its application to field emitters. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1999, **17**(1): 241~ 245
- 5 Yunjun Li, Binglin Zhang, Zhiben Gong *et al.*. Electron field emission from diamond thin films with various surface morphologies and surface resistances. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1997, **30**: 2271~ 2275
- 6 Bi Zhaoqi, Zhang Binglin, Li Yunjun *et al.*. Pulsed laser deposition of boron nitride films. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1995, **A22**(1): 65~ 68 (in Chinese)
- 7 A. N. Obraztsov, I. Yu. Paolovsky, A. P. Volkov. Low-voltage electron emission from CVD graphite films. *J. of Vacuum Sci. & Technol.* (to be published)

Field Electron Emission Research on Graphite-like Film

Ma Huizhong^{1,3} Zhang Lan¹ Yao Ning²
Bi Zhaoqi² Zhang Binglin² Hu Huanling³

¹Department of Mathematics and Physics, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002;

²Department of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052;

³Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230023

Abstract The graphite-like film was prepared by pulsed laser deposition technique (PLD) using a KrF excimer laser ($\lambda = 248$ nm). The structure of the film was investigated using X-ray Photo-electron Spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy, it indicates that graphite structure exists in this film. The mechanism of the field emission from the film was discussed. The emission site density of the film more than $1 \times 10^5/\text{cm}^2$ was obtained. The experimental results indicate that the graphite-like film could be a new type of a cold cathode electronic source for use.

Key words graphite-like film, pulsed laser deposition (PLD), field electron emission