

钛基纳米金刚石涂层场发射阴极*

翟春雪^{1,2} 张志勇¹ 王雪文¹ 赵 武¹ 阎军锋¹

(1 西北大学信息科学与技术学院, 电子科学与技术系, 西安 710127)

(2 西北大学光子学与光子技术研究所, 西安 710069)

摘 要 设计了一种新的金刚石场发射阴极工艺, 用旋涂法在金属钛片上涂覆纳米金刚石涂层, 经过适当条件的真空热处理, 实现钛与金刚石之间的化学键合即欧姆接触, 从而形成以金属钛为衬底, 碳化钛键合层为过渡层, 金刚石纳米颗粒为场发射体的场发射阴极. 样品的阈值场强可达 $6.3 \text{ V}/\mu\text{m}$, 场发射电流密度在 $21 \text{ V}/\mu\text{m}$ 场强下可达到 $60.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 提出了样品的结构模型, 并分析了其电子输运方式. 样品的 Fowler-Nordheim 曲线基本为一直线, 根据经典场发射理论, 可以证实其电子发射机制为场发射. 观察到在获得稳定的场发射性能之前存在激发过程, 并对其作了简单解释.

关键词 半导体材料; 场发射阴极; 键合; 纳米金刚石; 钛衬底

中图分类号 TN383+.1

文献标识码 A

文章编号 1004-4213(2007)01-0030-4

0 引言

目前对于非金属材料场发射阴极的研究, 主要集中在金刚石和纳米碳管^[1-2]上. 但纳米碳管具有大的长径比, 不仅会产生屏蔽效应, 使其场发射性能的研究更加困难, 还会带来制备器件时的工艺问题. 而对金刚石场发射的研究主要是围绕以硅为衬底的各种金刚石薄膜展开的. 也有以涂层为发射体, 但涂层与衬底之间需要专门生长过渡层薄膜(金属膜或各类碳膜), 而薄膜的生长条件都较为苛刻: 要求真空、高温、生长时间长达十几个、甚至几十个小时, 生长效率却很低, 且大面积均匀生长金刚石及各类碳薄膜的难题至今仍未攻克, 因此用常规的生长薄膜的方法来制备金刚石场发射阴极很难满足市场对大屏幕平板显示的要求^[3-5].

本文提出一种新的阴极制造工艺, 直接利用工业生产出的金刚石纳米颗粒作为场发射体, 而不需要生长金刚石薄膜, 避免了大面积生长薄膜的困难. 此工艺简单、经济, 适用于制备大面积的场发射阴极.

1 实验

按一定比例配制金刚石纳米粉体(平均粒径为 15 nm)、丙酮和聚醋酸乙烯酯(有机胶粘剂)的混合溶液, 并加入少量纳米钛粉, 经超声分散后, 用旋涂法将其涂覆于钛片表面, 待丙酮挥发后, 便形成金刚石纳米粉体、有机胶粘剂和纳米钛粉的混合胶膜.

对样品在热丝化学气相沉积真空系统中进行热

处理, 以实现金刚石与衬底钛片的键合, 即在两者界面处形成欧姆接触. 热处理条件为: 真空度 $5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 温度 $680^\circ\text{C} \sim 730^\circ\text{C}$ (之前的研究^[6]已经表明在 500°C 左右金刚石就可以与金属钛实现键合, 但考虑到键合的强度以及对样品场发射性能的影响, 故将热处理温度控制在此范围), 时间 30 min .

在图 1 的场发射测试系统中对样品进行场发射性能测试. 以涂有透明导电薄膜的玻璃片作为阳极, 待测样品为阴极, 阳极和阴极间距为 $150 \mu\text{m}$, 样品测试面积约为 1.4 cm^2 . 测试时系统的真空度为 $3.0 \sim 6.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$.

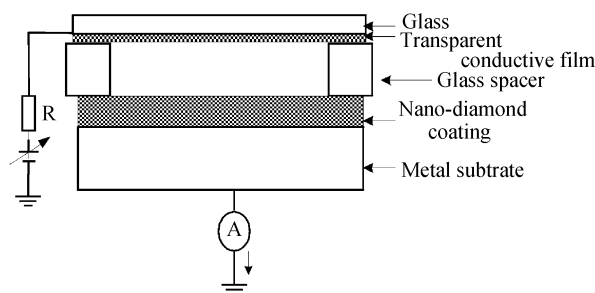


图 1 电子发射测量电路

Fig. 1 Testing scheme of field emission property

2 结果与讨论

经过热处理得到的样品即为实验设计的冷阴极. 测得样品的场发射阈值场强为 $6.3 \sim 10.6 \text{ V}/\mu\text{m}$, 场发射电流密度在 $21 \text{ V}/\mu\text{m}$ 场强下为 $57.1 \sim 60.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

一典型样品的 X 射线衍射(X-Ray Diffraction)谱、喇曼(Raman)谱、原子力显微镜(Atomic Force Microscope)图像及扫描电镜(Scanning Electron Microscopy)图像如图 2. 该样品的热处理温度为 730°C .

*陕西省科技发展计划项目(2001K07-G4)资助
Tel: 029-88308280 Email: zhaicatty@126.com
收稿日期: 2005-10-24

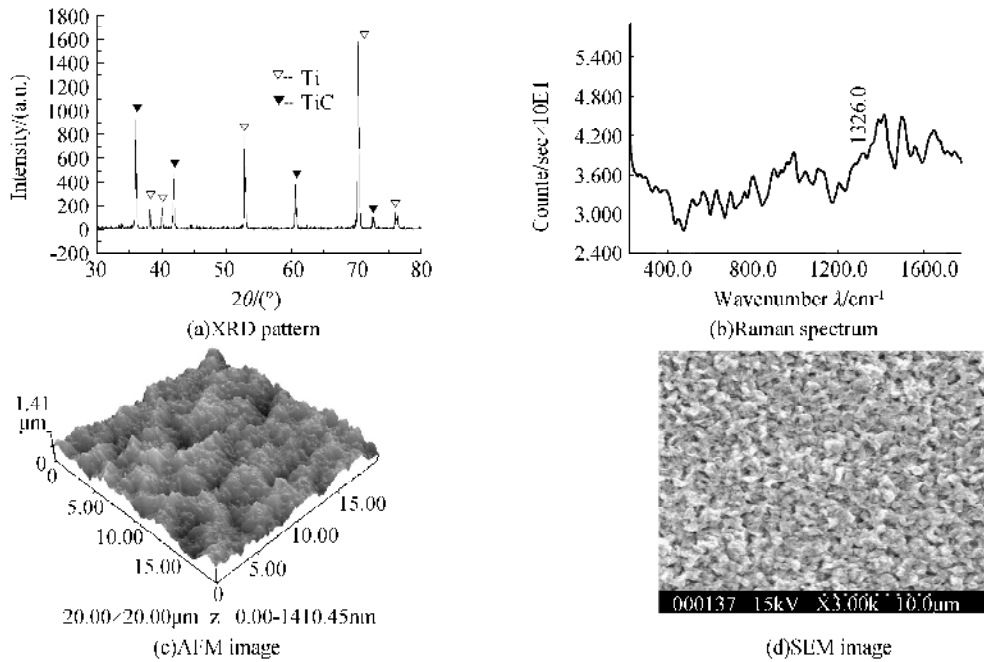


图 2 样品的 XRD、RAM、AFM 及 SEM 表征图谱
 Fig. 2 XRD, RAM, AFM and SEM results of sample

XRD 图谱显示样品中确实生成了碳化钛,即金刚石涂层与金属衬底实现了键合. RAM 谱中 1326 cm^{-1} 处为金刚石的喇曼峰,说明热处理后,样品表面仍然存在金刚石. 由于采用纳米级的金刚石,使用的量又很少,所以峰很弱.

由 SEM 和 AFM 图像可看出,样品表面形成较大的碳化钛晶粒,构成了不规则晶粒阵列,而 RAM 谱证实样品表面存在金刚石,所以可以认为:纳米金刚石发射体包围在碳化钛晶粒的外表面. 样品的结构模型如图 3. 钛衬底为电子源,涂层表面的金刚石纳米颗粒为场发射体,金刚石与钛键合形成的碳化钛过渡层,为金刚石发射体提供电子输运通道. 由于金刚石纳米颗粒易团聚,涂层中会出现大量金刚石颗粒交叠覆盖的情况,而金刚石颗粒自身的导电性较差,造成电子难以输运到表面金刚石颗粒,使场发射性能变差. 于是在金刚石分散液中添加一定量的金属钛纳米粉,经过热处理使涂层中的钛粉与金刚石颗粒之间也发生键合,从而形成钛-碳化钛-金刚石-碳化钛-钛网络结构,为电子在金刚石涂层内的输运提供更为有效的通道(图中箭头示意电子输运路径),而尽量使表面的金刚石颗粒都能成为有效

的发射体.

由于碳化钛晶粒是面心立方结构,也是具有一定曲率的微尖,根据尖端放电原理,会有利于样品总的场发射电流的提高,但碳化钛晶粒形成了不规则阵列,使表面的金刚石涂层随之高低起伏而不平整,影响了样品的发射均匀性. 所以今后应设法控制碳化钛晶粒的生长,改善样品场发射性能的均匀性.

喇曼谱(图 2b)还显示样品中存在石墨相. 在热处理的过程中,胶粘剂中的碳成为非晶石墨的碳源,而石墨相的存在,为表面金刚石颗粒提供了更加有效的电子输运通道,可使样品的场发射性能得到提高^[7-8].

对大量样品的场发射特性的分析结果显示:绝大多数样品的场发射存在一个激发的过程——第一次加压时的电流增长不稳定,常伴有电流的突然变化,而经过第一次加压激发后,样品的场发射性能都会趋于稳定. 图 4 给出了两个典型样品的 $I-U$ (电流-电压)曲线和 $F-N$ (Fowler-Nordheim)曲线.

稳定状态下样品的 $F-N$ 曲线,在低压范围内近似为一条直线,这基本证实了样品的电子发射遵循场发射机制,但高压区偏离 $F-N$ 理论曲线.

样品的激发过程总体上有两种情况:低压时电流突然增大(图 4a)和高压时电流突然增大(图 4b).

根据给出的样品模型,电子从金属钛衬底输运到表面金刚石发射体,需要穿越多个碳化钛界面(图 3). 在第一次加电过程中,电子需要隧穿通过这些势垒,所以电流的增长不稳定. 而经过第一次加电的激发后,电子的通路已经形成,所以之后的加电过程

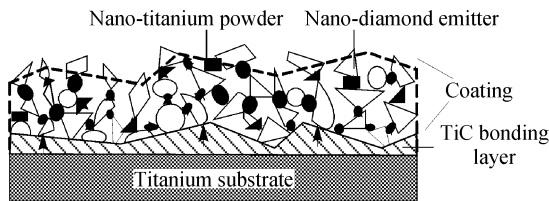


图 3 样品结构模型及电子输运示意图
 Fig. 3 Structure model and electron transmissions of sample

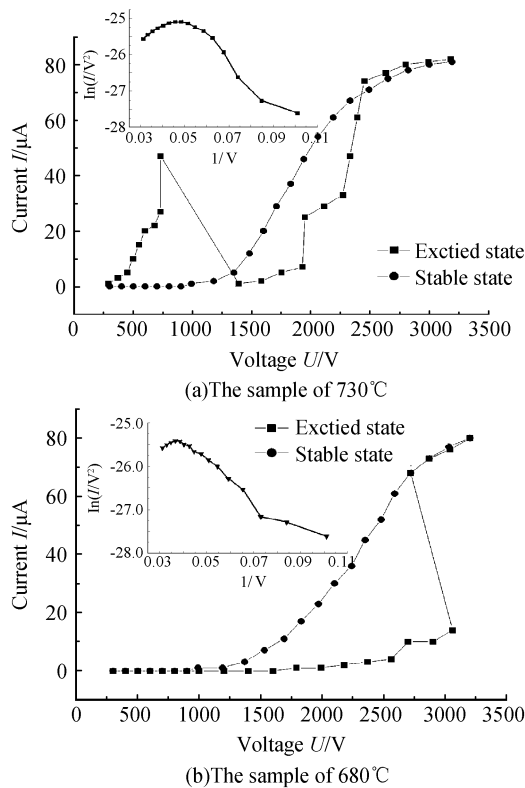


图4 样品的 $I-U$ 曲线和 $F-N$ 曲线(图中左上角为该样品的 $F-N$ 曲线)

Fig. 4 $I-U$ and $F-N$ curves of typical samples($F-N$ curve inserted)

中,电流增长稳定且增长过程基本一致.但引起两种不同激发过程的具体原因目前尚不十分清楚.

这两个样品的热处理温度分别为 730°C 和 680°C ,其他处理条件相同.虽然两个样品激发过程的电流变化不同,但其稳定状态的场发射特性相似,场发射阈值均为 $6.6\text{ V}/\mu\text{m}$,场发射电流密度在 $21\text{ V}/\mu\text{m}$ 场强下,分别为 $57.1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $57.9\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$.这说明在这样的温度范围内,热处理温度对样品的场发射性能影响并不大.

3 结论

本文报道了以金属钛为衬底,以涂敷于其表面的纳米金刚石颗粒为场发射体的新型场发射冷阴极.并且在 $680^{\circ}\text{C}\sim 730^{\circ}\text{C}$ 的相对较低的温度下(与生长

金刚石薄膜相比),制备出了性能较为稳定的冷阴极样品.

样品的场发射 $F-N$ 曲线基本证实了其场发射机制,但仍与理论值有一定的偏差.由于实验所制备的阴极样品的成份比较复杂,有金刚石、碳化钛和石墨,所以其场发射机理也比较复杂,还有待进一步研究.

参考文献

- [1] TIAN Jin-shou, LI Ji, WANG Jun-feng, *et al.* Research on the field emission properties of carbon nanotubes [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(12):1442-1445.
田进寿, 李冀, 王俊峰, 等. 碳纳米管场发射特性研究[J]. 光子学报, 2003, **32**(12):1442-1445.
- [2] TIAN Jin-shou, LI Ji, XU Bei-lei, *et al.* Structural analysis on a field emission display panel based on carbon nanotubes [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(11):1343-1348.
田进寿, 李冀, 许蓓蕾, 等. 一种基于碳管场发射显示器结构分析[J]. 光子学报, 2003, **32**(11):1343-1348.
- [3] LI J J, ZHENG W T, GU C Z, *et al.* Field emission from nitrogen-implanted CVD diamond film grown on silicon wafer [J]. *Appl Phys A: Materials Science and Processing*, 2005, **81**(2):357-361.
- [4] FENG Tao. Fabrication of field emission display using diamond-like-carbon thin film as cathode array [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2002, **8**(3):293-296.
冯涛. 类金刚石薄膜作为阴极阵列的场发射显示器研制[J]. 功能材料与器件学报, 2002, **8**(3):293-296.
- [5] WANG S G, ZHANG Q, YOON S F, *et al.* Electron field emission enhancement effects of nano-diamond films [J]. *Surface and Coating Technology*, 2003, **167**(2-3):143-147.
- [6] WANG Xue-wen, ZHANG Zhi-yong, LUO Meng, *et al.* The thermal-adhering technics applied in field emission between metal and diamond [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(5):603-607.
王雪文, 张志勇, 罗萌, 等. 场致发射中金刚石与金属的热粘接技术研究[J]. 光子学报, 2001, **30**(5):603-607.
- [7] ZHU W. Electron field emission from nanostructured diamond and carbon nanotubes [J]. *Solid-State Electronics*, 2001, **45**(6):921-928.
- [8] WU K H. Bistable characteristic and current jumps in field electron emission of nanocrystalline diamond films [J]. *J Appl Phys*, 2001, **90**(9):4810-4814.

Ti-based Nano-diamond Coating Field Emission Cathode

ZHAI Chun-xue^{1,2}, ZHANG Zhi-yong¹, WANG Xue-wen¹, Zhao Wu¹, YAN Jun-feng¹

(1 *College of Information Science and Technology, Northwest University, Xi'an 710127*)

(2 *Institute of Photonics and Photo-Technologies of Northwest University, Xi'an 710069*)

Received date: 2005-10-24

Abstract A new type of field emission cathode was devised. Nano-diamond powders were coated on the surface of titanium by spinning coating. After thermal treatment under proper condition in vacuum system, the bonding between diamond and substrate could be realized, and the cathode was formed with titanium as substrate, TiC as interlayer and nano-diamond powders as emitters. This kind of field emission cathode is adapted to large area preparation and batch production. The lowest threshold electric field of the samples as-prepared can be $6.3 \text{ V}/\mu\text{m}$, and the current density can reach to $60.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at the field of $21 \text{ V}/\mu\text{m}$. The structure model of samples was supposed and the electron transmission mode during emission process was analyzed. According to conventional field emission theory, the emitted electrons mainly follow the field emission mechanism because of their approximately straight Fowler-Nordheim(F-N) plots. Before gained the stable field emission state, the excited process was observed and this phenomenon was explained.

Key words Semi-conductor material; Field emission cathode; Bonding; Nano-diamond coating; Titanium substrate



ZHAI Chun-xue was born in Xi'an City of Shaanxi Province in China in march, 1979. She received master's degree from Northwest University in China in 2003. She is currently pursuing a Ph. D. degree in Institute of Photonics and Photo-Technologies of Northwest University of China. And now she is engaged in research of nano-material field emission, which mainly focuses on nano-diamond and carbon nanotubes.