

文章编号:1004-4213(2011)08-1253-4

沉积时间对球状微米金刚石聚晶结构的生长及其场发射特性影响

高金海^{1,2}, 李桢¹, 张武勤¹, 张兵临²

(1 郑州师范学院 物理系, 郑州 450044)

(2 郑州大学 物理工程学院 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

摘 要:利用微波等离子体化学气相沉积法,在覆盖金属钛层的陶瓷衬底上,通过改变沉积时间制备出不同结构的类球状微米金刚石聚晶碳膜.通过扫描电子显微镜、喇曼光谱、X 射线衍射谱对碳膜进行了分析测试,并研究了不同沉积时间下沉积的类球状微米金刚石聚晶薄膜的场致电子发射特性.结果显示:不同的沉积时间所制备的碳膜形貌有很大变化,场致电子发射的效果也有很大不同,从而得出了场增强因子的降低和导电通道的增长是场发射效果变差的主要原因.

关键词:微波等离子体化学气相沉积;场致电子发射;类球状微米金刚石聚晶

中图分类号: TB383; O484

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114008.1253

0 引言

场发射显示器(Field Emission Display, FED)集阴极射线管(Cathode Ray Tube, CRT)和液晶显示器(Liquid Crystal Display, LCD)的优点于一体,以其低的应用电压、低的成本、大的温度适用范围、宽广的视角、极短的反应时间、高清晰度、高质量画面等优势在未来显示器应用上占有很重要的地位^[1].制约场发射显示器量化生产的主要障碍在于场发射显示器的阴极材料的制备很不成熟.目前该显示器还处在实验室研发阶段,我国的福州大学^[2]、韩国的三星、日本的索尼等研究单位处在研发的前沿^[3],他们都是以碳纳米管作为阴极材料,也有样机的制造成功,但稳定性有待提高,未达到工业化的能力.由于金刚石、类金刚石、非晶碳具有负的或低的电子亲和势^[4-7],人们正在努力把它们制备成新的场发射显示器阴极.化学气相沉积的方法^[8-9]提供了一种在较低温度下,相对较容易制备可准确控制化学成分及涂层结构的材料,因此在制备碳类阴极方面被越来越广泛的应用.

本文利用微波等离子体化学气相沉积法(Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, MPCVD)在甲烷的含量与氢气的含量比为 1 / 10 的情况下,改变不同的沉积时间,制备出了不同形态的类球状微米金刚石聚晶薄膜.利用扫描电子显微

镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、喇曼光谱(Raman Spectroscopy)、对类球状微米金刚石聚晶薄膜的表面形貌和内部微结构进行了分析.分析表明:随着沉积时间的延长,类球状微米金刚石聚晶薄膜变厚、成片.利用二级结构场发射装置测试了其场发射,发现变厚、成片的类球状微米金刚石聚晶薄膜场发射性能变差并分析了原因.

1 实验

在陶瓷衬底上通过磁控溅射的方法镀上一层金属钛,经过对金属钛机械抛光后,以此为衬底经过丙酮超声清洗 10 min,去离子水超声清洗 10 min,再放入 MPCVD 沉积室中.在沉积过程中微波的功率 1 700 W,氢气流量 100 sccm 甲烷流量 10 sccm,反应室气压 6K_p,衬底的温度 800℃,反应时间分别为 2、4、6、8 h.利用型号为 JSM-6700F/INCA-ENERGY 的 SEM,在 10 kV 工作电压下观测样品的表面形貌,利用设备型号为 Renishaw-2000 的喇曼(Raman)光谱仪和 X-射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)仪分析薄膜样品的结构.显示出该膜是类球状微米金刚石聚晶镶嵌非晶碳膜结构.采用了二级管结构利用中科院仪中心的场发射装置做了场发射实验.阴极是类球状微米金刚石聚晶碳膜,阳极是玻璃上沉积的透明的、覆盖一层荧光粉的导电薄膜(ITO),两极间距 275 μm.测量时真空

基金项目:教育部科学技术重点项目(No. 205091)资助

第一作者:高金海(1970-),男,副教授,博士,主要研究方向为阴极场电子发射. Email: gjhjzjxx@sina.com

收稿日期:2011-03-30;修回日期:2011-04-03

度高于 5×10^{-5} Pa. 用 DHY8000 型高压稳压直流电源测试了电流密度-电场特性曲线. 利用型号为 MTV-1881EX 的 CCD 系统测量了发射点密度.

2 分析和讨论

图 1 是不同沉积时间下所制备碳膜的扫描电镜

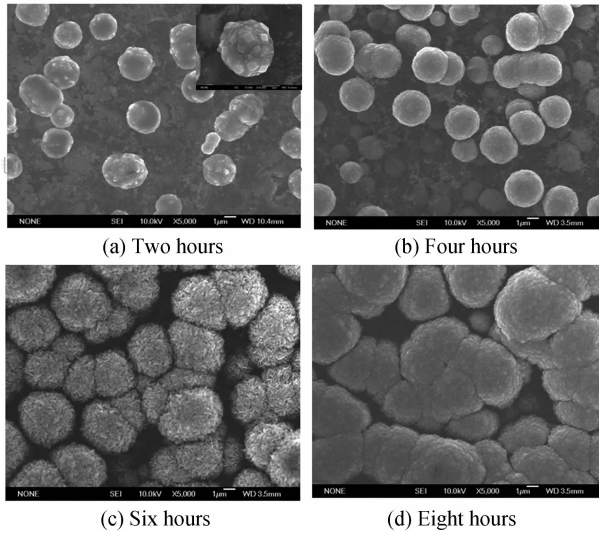


图 1 沉积的时间分别是 2、4、6、8 小时碳膜结构扫描电镜图像

Fig. 1 SEM micrographs of carbon films grown at 2, 4, 6, 8 hours, respectively

SEM 图像. 其中 (a)~(d) 分别表示沉积时间为 2、4、6、8 h 的沉积碳膜扫描电子显微镜的图像. 从图中可以看出金刚石聚晶颗粒较均匀地分布成点阵排列结构, 每一个类球状颗粒都是由很多有规则几何形状的金金刚石微粒堆积而成. 图 1(a) 镶嵌的图是典型的一个类球状微米金刚石聚晶的放大图像, 每一个类球状颗粒直径约 $8 \mu\text{m}$. 它具有明显、规则的几何外形. 随着沉积时间的增加, 类球状微米金刚石聚晶颗粒的密度逐渐增加, 最后基本上形成薄膜. 特别是从图 1(b) 中可以清楚地看到, 在最终形成的膜不是直接沉积在钛金属衬底上面, 而是在膜的下面还有多层类球状微米金刚石聚晶颗粒. 另外, 组成类球状微米金刚石聚晶颗粒中的规则几何形状的金金刚石微粒的大小也随着沉积时间的增加, 逐渐的减小.

图 2 是不同沉积时间下所制备碳膜的喇曼光谱 (Raman) 图像. 图 2(a)~(d) 分别是衬底经过 2、4、6、8 h 沉积碳膜的喇曼光谱. 谱线的峰 1399 cm^{-1} 和 1369 cm^{-1} 表示的是陶瓷衬底的特征峰. 从图中可以明显地看出随着时间的延长, 陶瓷衬底的特征峰值逐渐变小, 说明沉积的碳膜逐渐变厚. 图 2(c) 和 (d) 没有此波长的峰值, 说明陶瓷衬底已经完全被覆盖了. 图 2 中的 1332 cm^{-1} 峰值, 本文认为是金刚

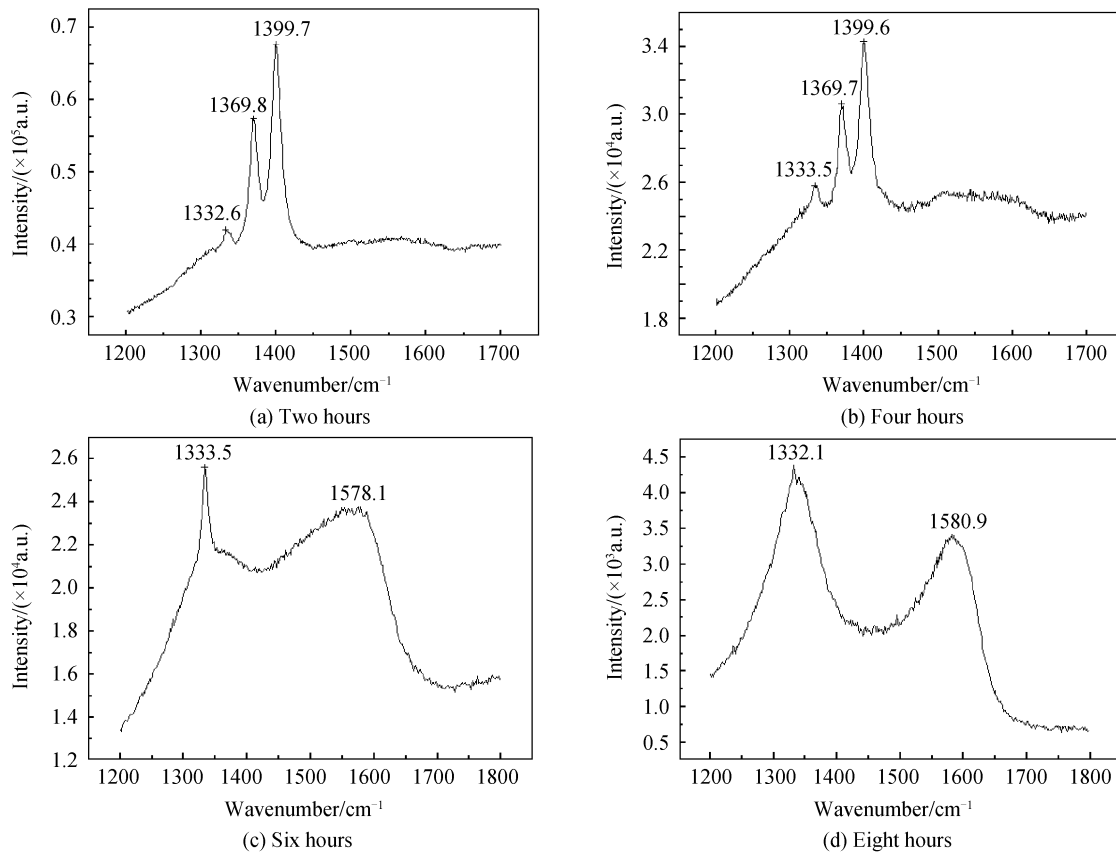


图 2 沉积的时间分别是 2、4、6、8 小时碳膜结构扫描喇曼图像

Fig. 2 Raman micrographs of carbon films grown at 2, 4, 6, 8 hours, respectively

石的特征峰与石墨的D峰相重合的谱线, 1580 cm^{-1} 峰值表示非晶碳的G峰,其主要来源于沉积的非晶碳膜以及类球状金刚石聚晶颗粒晶界处的非晶碳,表明此时形成的金刚石聚晶颗粒是含有大量非晶碳晶界成分的非晶碳膜.这都与扫描电镜观察的结果相一致.另外,类球状微米金刚石聚晶阵列X射线衍射谱指出,在 2θ 为 44° 时相应有一个明显的金刚石特征峰,也证实了阵列是由金刚石颗粒组成.

图3(a)给出了类球状微米金刚石聚晶膜的场发射电流-电压曲线.从图中可以看出,2 h制备的膜开启电场非常低,仅为 $0.55\text{ V}/\mu\text{m}$,而电流密度在电场 $2.18\text{ V}/\mu\text{m}$ 下,达到了 $11\text{ mA}/\text{cm}^2$.随着制备时间的延长,它们的开启电场逐渐升高,场发射电流密度逐渐减小.在8 h制备的膜中,开启电场为 $1.64\text{ V}/\mu\text{m}$,在电场 $3.36\text{ V}/\mu\text{m}$ 下,电流密度为 $2.2\text{ mA}/\text{cm}^2$.场发射比较优秀的原因文献[10]已经分析^[10],主要在于金刚石表面的负的电子亲和势与高的场增强因子.2 h制备的薄膜这两个优点都存在,但随着制备的时间延长,薄膜的厚度逐渐增加,场增强因子逐渐减小,这或许是导致场发射的效果变差的原因.

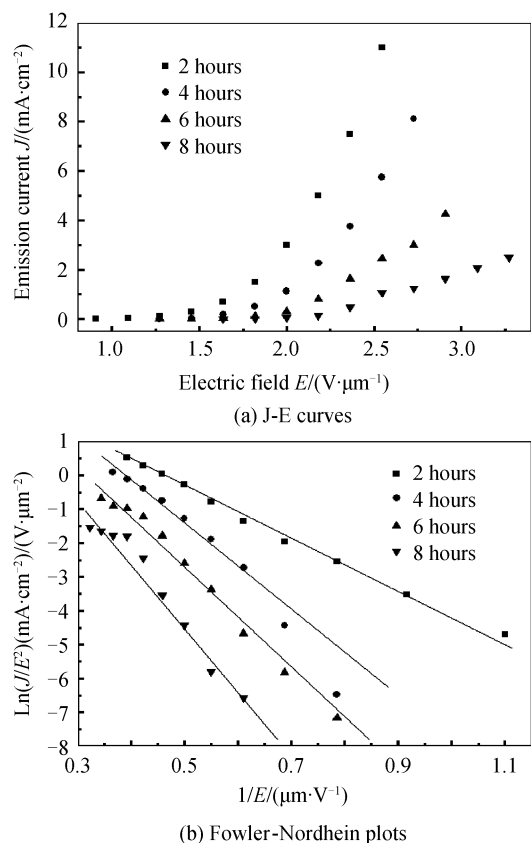


图3 沉积的时间分别是2、4、6、8小时场发射电流-电压曲线及场发射的F-N曲线图

Fig. 3 Electron field emission J-E curves of the diamond microcrystalline aggregates after 2, 4, 6, 8 hours, respectively, and Fowler-Nordheim plots of the J-E curves

另外,随着碳膜的厚度增加,电子由金属钛衬底到碳膜表面的输送通道也变长,增加了电子的输运难度,也导致场发射效果变差.图3(b)中曲线分别是2、4、6、8 h沉积碳膜的福-勒(F-N)曲线.该曲线近似是一条直线,由此表明类球状微米金刚石聚晶阵列的场发射是通过电子隧道效应进行的.

图4是用CCD方法拍摄到的阳极表面的发光点图像.图4(a)~(d)分别对应沉积时间为2、4、6、8 h的沉积碳膜在相同的电场强度下阳极的发光点密度.由于阳极发光点密度及分布对应阴极电子发射点密度及分布从中可以看出:随着沉积时间的延长,阴极发射点密度在减小.从最初2小时制备的类球状微米金刚石聚晶颗粒薄膜,发光点布满了整个发光面,估计发光点的密度达到 10^5 个/ m^2 .到8 h制备的类球状微米金刚石聚晶颗粒薄膜的发光点的密度大约仅有 10^3 个/ m^2 .发光点密度大就对应碳膜的发射点密度大,发射效果好,可以进一步说明随着沉积时间的延长,碳膜的厚度逐渐增加,导致了类球状微米金刚石聚晶薄膜的场致电子发射特性因此逐渐变差.

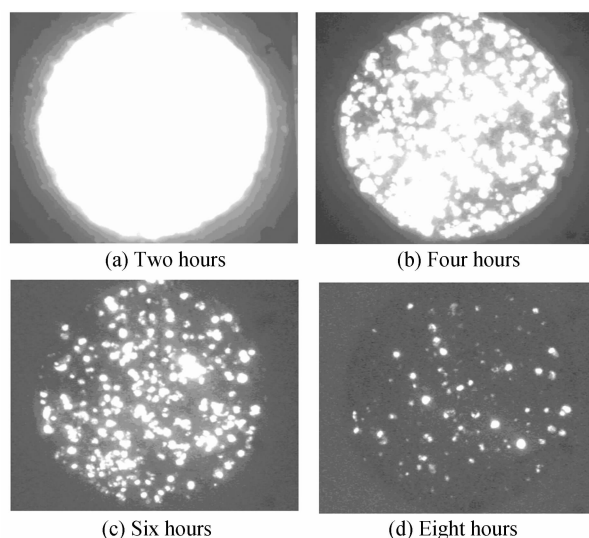


图4 沉积的时间分别是2、4、6、8小时碳膜的场发射图像
Fig. 4 The field emission micrographs of carbon films grown at 2, 4, 6, 8 hours, respectively

3 结论

在甲烷和氢气的比例是1/10的状态下,利用MPCVD法分别经过2、4、6、8个小时沉积,制备出不同的类球状微米金刚石聚晶碳膜.对不同的碳膜结构进行分析,随着沉积时间的延长,碳膜的厚度逐渐增加,导致了类球状微米金刚石聚晶薄膜的场致电子发射特性因此逐渐变差.得出了场增强因子的降低和导电通道的增长是场发射变差的主要原因的结论.

参考文献

- [1] FINK R L, TOLT Z LI, YANIV Z, *et al.* The status and future of diamond thin film FED[J]. *Surface and Coating Technology*, 1998, **108-109**(1-3): 570-576.
- [2] TAN Qiao-zhi, YE Yun, YOU Yu-xiang. Film substrate electrode CNT cathode preparation and the field emission performance study[J]. *Journal of Photoelectronics Laser*, 2011, **22**(1): 30-33.
汤巧治, 叶芸, 游玉香. 薄膜衬底电极 CNT 阴极制备及场发射性能研究[J]. *光电子激光*, 2011, **22**(1): 30-33.
- [3] 2011-2015 年中国场发射显示器(FED)市场前景预测与投资价值咨询报告[R]. 2011.
- [4] LIU Li-li, DENG Yu-fu. Properties of field emission from diamond film grown by epitaxy method[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(6): 1349-1352.
刘丽丽, 邓玉福. 外延法生长金刚石薄膜场发射特性研究[J]. *光子学报*, 2009, **38**(6): 1349-1352.
- [5] PRADHAN D, LEE Y C, PAO C W, *et al.* Low temperature growth of ultrananocrystalline diamond film and its field emission properties [J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, **15**(11): 2001-2005.
- [6] GAO Jin-hai, ZHAO Li-min, HAO Hao-shan. Field emission properties of the globe-like diamond microcrystalline aggregate films grown by MPCVD[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, **405**(1): 318-321.
- [7] KOBASHI K, WATANABE A, KOBAYASHI A, *et al.* Observation of electron field emission patterns from B-doped diamond films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, **13**(11-12): 2113-2116.
- [8] ZHANG Zhi-uong, WANG Xue-wen, ZHAO Wu, *et al.* Hot wire CVD technology in preparation of field emission cold cathode diamond films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(4): 450-453.
张志勇, 王雪文, 赵武, 等. 用热丝 CVD 技术制备场发射冷阴极金刚石薄膜[J]. *光子学报*, 2002, **31**(4): 450-453.
- [9] TIWARI R N, CHANG L. Growth, microstructure, and field-emission properties of synthesized diamond film on adamantane-coated silicon substrate by microwave plasma chemical vapor deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**(10): 3305-3307.
- [10] GAO Jin-hai, YAO Ning, ZHANG Bin-lin, *et al.* Growth and field emission properties of globe-like diamond microcrystalline aggregate [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2008, **29**(2): 393-397.
高金海, 姚宁, 张兵临, 等. 类球状微米金刚石聚晶的场发射[J]. *发光学报*, 2008, **29**(2): 393-397.

Growth and Field Emission Properties of Globe-like Diamond Microcrystalline-aggregate

GAO Jin-hai^{1,2}, LI Zhen¹, ZHANG Wu-Qin¹, ZHANG Bin-lin²

(1 Department of Physics, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China)

(2 Key Laboratory of Materials Physics (Ministry of Education), Physics Engineering College, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The globe-like diamond microcrystalline aggregates were grown in the different growing time by microwave plasma chemical vapor deposition method on the ceramic substrate with a Ti metal layer. The carbon films were evaluated by Raman scattering spectroscopy, X-ray diffraction spectrum, and scanning electron microscopy. The field emission properties were tested by using a diode structure in a vacuum. The growth mechanism of the carbon films and field emission properties of the globe-like diamond microcrystalline aggregates were discussed. It was found that different carbon films prepared by deposition time greatly changes in morphology, and field emission results also change a lot. The decrease of field enhancement factor and the growth of conductive channel are the main reasons for deterioration of the field emission effect.

Key words: Diamond microcrystalline-aggregate array; Field emission; Chemical vapor deposition