

doi:10.3788/gzxb20144311.1116001

石墨烯折角场发射特性

王小力¹, 庞凯歌¹, 刘卫华², 李昕², 田康², 尹艳南¹, 张娟²

(1 西安交通大学 理学院, 西安 710049)

(2 西安交通大学 电信学院, 西安 710049)

摘要:针对直立的石墨烯边沿悬挂键易吸附气体分子,影响发射稳定性的问题,本文将石墨烯转移到墙状绝缘结构上,获得石墨烯折角。结合电感耦合等离子体刻蚀和湿法腐蚀法在硅衬底上制得墙状绝缘结构,以石墨烯折角作为场发射尖端,测试研究了石墨烯折角的场发射特性和石墨烯中内导电流对场发射的影响。结果表明:石墨烯折角的场发射开启场强为 $9.6 \text{ V}/\mu\text{m}$;在 2000 V 阳极电压下,当石墨烯两端偏压从 0 V 增加到 10 V 时,场发射电流从 $4.5 \mu\text{A}$ 增加到 $15 \mu\text{A}$ 。

关键词:石墨烯;电感耦合等离子体刻蚀;场发射;内导电流;偏压

中图分类号:O462.4

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2014)11-1116001-5

Field Emission of Graphene-angle

WANG Xiao-li¹, PANG Kai-ge¹, LIU Wei-hua², LI Xin², TIAN Kang²,
YIN Yan-nan¹, ZHANG Juan²

(1 The School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2 The School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Vertical graphene edge is easy to adsorb gas molecules which affects the stability of field emission. The graphene was transferred to insulation wall structure to get the graphene-angle. The insulation wall structure is made on silicon substrate by inductively coupled plasma etching and the method of wet etching, field emission test was made with graphene-angle as field emission tips, and the field emission characteristics of the graphene-angle and the influence of conductive flow on the field emission were studied. The results show that field emission open field strength of graphene-angle is $9.6 \text{ V}/\mu\text{m}$. Under the anode voltage 2000 V , when the bias voltage applied on the both sides of the graphene-angle increases from 0 V to 10 V , the field emission current increases from $4.5 \mu\text{A}$ to $15 \mu\text{A}$.

Key words: Graphene; Inductively coupled plasma etching; Field emission; Conduction current; Bias voltage

OCIS Codes: 160.4236; 220.4241; 220.4840

0 引言

场发射阴极在各类真空电子器件中有着重要的应用前景,特别是当真空电子器件朝着更高频率和小型化方向发展时,传统的热阴极越来越难以满足要求^[1,2],利用场发射阴极取代热阴极是真空电子器件发展的一个重要方向。与传统热阴极相比,场发射阴极具有更高的电流密度输出能力和快速开启的能力,同时

场发射阴极具有易于小型化甚至微型化的优势。场发射阴极经历了 Spindt 型尖锥阴极、硅锥阵列阴极、金刚石、碳纳米管为代表的低功函数阴极以及低维纳米材料的纳米冷阴极^[3-6]等几个重要的研究阶段。纳米冷阴极主要是利用低维纳米材料高的横纵比和纳米尺度的尖端来获得良好的场发射性能。石墨烯作为一种理想二维碳材料,其直立的边沿可以作为理想的场发射尖端。近年来,石墨烯作为场发射阴极材料吸引了材料领

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 61172040, 91123018, 61172041, 60801022)、国家高技术研究发展计划重点项目平板显示器(No. 2008AA03A314)和教育部直属高校基本科研业务费资助

第一作者:王小力(1956—),男,教授,博导,主要研究方向光纤通讯与光波复用技术。Email:xlwang@mail.xjtu.edu.cn

通讯作者:刘卫华(1974—),男,副教授,博导,主要研究方向真空微电子。Email:lwhua@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期:2014-04-02; **录用日期:**2014-06-04

<http://www.photon.ac.cn>

域和真空电子学领域研究者的兴趣^[7-11].由于场发射对发射体尖端的几何结构、吸附态分子等高度敏感,使得场发射阴极一直存在工作真空度要求高和场发射均匀性差的问题,困扰着场发射阴极应用技术的发展.石墨烯阴极场发射尖端为其边沿,而石墨烯边沿由于悬挂键容易吸附气体分子,这在一定程度上影响了其发射稳定性.另外,目前直立石墨烯边沿的获得主要是利用微波等离子体辅助化学气相沉积法(Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition Method, MW-CVD)制备碳纳米墙结构来实现的,存在类似其它纳米冷阴极的纳米尖端场强增强效果难以严格一致而导致的均匀性问题,而且碳纳米墙的石墨化程度通常不高,高品质直立石墨烯的制备仍有一定挑战^[12].本文从阴极结构的设计入手,将低压化学气相沉积法生长的石墨烯转移至墙状绝缘结构上形成石墨烯折角作为场发射阴极,对该石墨烯折角场发射以及折角两端偏置电压对其场发射的调节作用进行了测试研究,实现了折角两端偏置电压对发射电流的调控.

1 石墨烯折角结构的制备

1.1 单层连续石墨烯的制备

化学气相沉积法可实现大面积高质量石墨烯的生长^[13-14].因此,本文采用常用的铜基低压化学气相沉积法制备所需的单层连续石墨烯.具体工艺为:生长衬底为25 μm厚的铜箔(Alfa Aesar, #13382, 99.8%),以CH₄作为碳源气体,以H₂作为还原性载气体,生长温度1 000 °C,真空度为1×10⁻¹ Pa,生长时间10 min.生长石墨烯的典型SEM分析结果如图1,多晶结构的石墨烯层接近连续成膜.嵌入图为喇曼光谱图,从喇曼光谱中可以看出两个明显的石墨烯特征峰,分别位于1 580 cm⁻¹的G峰和2 700 cm⁻¹的2D峰,其中,G峰是碳sp²杂化结构的反应,是其对称性和结晶程度的体现;2D峰则是因为双声子的非弹性散射峰,两个峰的相对强度比能反应石墨烯的结晶程度和厚度^[15-16].

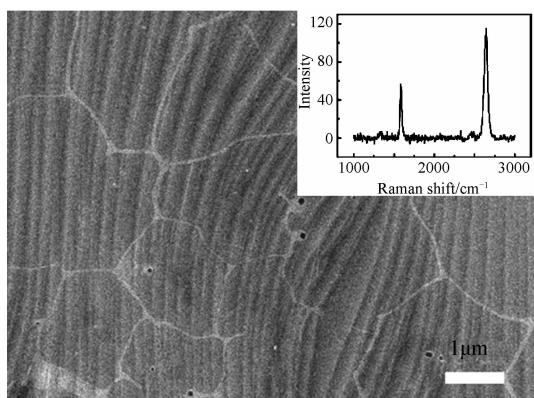


图1 单层石墨烯的SEM图和喇曼光谱图(嵌入图)
Fig. 1 SEM image and Raman spectra (inset figure) of single-layer graphene

2D峰和G峰的相对强度比值($r=I_{2D}/I_G$)大于2,表明所生长的石墨烯是晶体结构良好的单层石墨烯.

1.2 石墨烯折角结构的制作

为得到适合场发射的石墨烯尖端结构,将石墨烯转移至墙状绝缘结构上,使石墨烯在墙状绝缘结构的支撑下形成石墨烯折角.绝缘墙绝缘支撑结构采用电感耦合等离子体刻蚀(Inductively Coupled Plasma Etching, ICP)和湿法刻蚀相结合的方法制得,具体工艺为:首先在Si上溅射厚度为200 nm金属Cr,将金属Cr层刻蚀成宽度为2 μm的线条图形作为掩模(腐蚀液为:硝酸铈铵:乙酸:H₂O=10 g:2.5 mL:50 g),然后在Cr掩膜的保护下进行ICP刻蚀,刻蚀气体为SF₆,钝化气体为CF₄,刻蚀时间为30 s,钝化时间为30 s,重复循环20个周期.由于电感耦合等离子体刻蚀是集物理碰撞和化学反应为一体,实验得到的样品表面较为粗糙,为此,采取湿法腐蚀减小硅墙结构表面粗糙度,腐蚀液为NaOH:异丙醇:H₂O=12 g:4 mL:20 mL,腐蚀时间为70 s.得到的硅墙结构如图2,硅墙高度约为6 μm.对该硅墙结构进行氧化后得到绝缘的二氧化硅墙状结构,最后在样品左右两侧溅射Au形成电极.

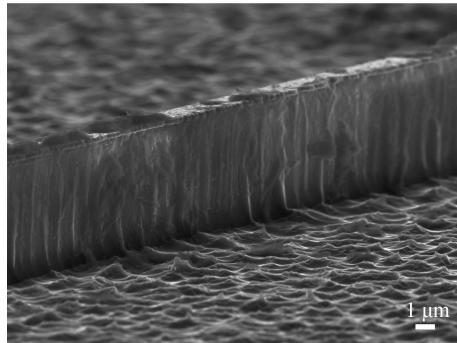


图2 刻蚀得到的硅墙结构的SEM图
Fig. 2 SEM picture of Si wall made by echining

石墨烯的转移是石墨烯折角场发射阴极制备的关键一步.目前,石墨烯的转移方法主要有金属基体腐蚀法和电化学法,电化学法工艺较复杂,而且在操作过程中容易导致石墨烯破损,主要应用于贵金属基体生长的石墨烯,而金属基体腐蚀法操作相对简单且能实现无损转移^[17].本文选用Cu衬底上CVD法生长的石墨烯,所以采用的转移工艺为常用的以聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl Methacrylate, PMMA)为转移媒介的Cu腐蚀湿法转移工艺.首先在Cu基石墨烯上旋涂PMMA,再置于0.5 mol/L的FeCl₃·6H₂O溶液中腐蚀约30 min,将Cu衬底腐蚀掉,用铜网将载有石墨烯的PMMA膜捞出并利用去离子水反复漂洗,然后转移到目标衬底上晾干,再在90 °C下烘约10 min.然后采用丙酮去除PMMA,再依次用异丙醇、酒精和去离子水进行清洗.石墨烯转移至所腐蚀的绝缘墙状结构上

形成的石墨烯楔形尖端的 SEM 和三维(3D)光学显微图像分布如图 3(a)和 3(b)所示。由图 3(a)可以看出,石墨烯转移至绝缘墙结构后,由于其自支撑及绝缘墙的支撑作用,支撑墙两侧的石墨烯成一定斜坡。图 3(b)所示的 3D 光学显微照片也显示石墨烯覆盖在绝缘墙结构后形成一个一定斜坡的尖端。两侧石墨烯没有垂直贴附于墙壁上,尖端曲率半径为微米量级。

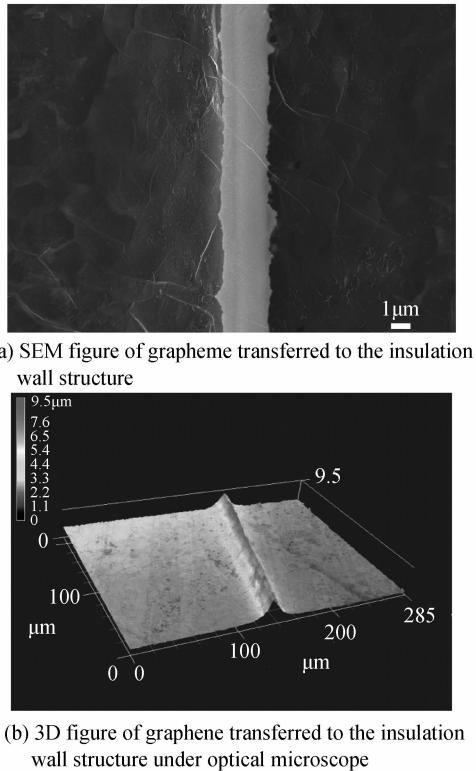


图 3 石墨烯转移至绝缘墙结构后 SEM 图和 3D 光镜图
Fig. 3 The SEM figure and 3D figure of grapheme transferred to the insulation wall structure

2 场发射测试系统研究

2.1 场发射测试结构

采用三电极结构对石墨烯折角阴极的场发射特性进行测试,如图 4。类比真空三极管,左右电极分别称

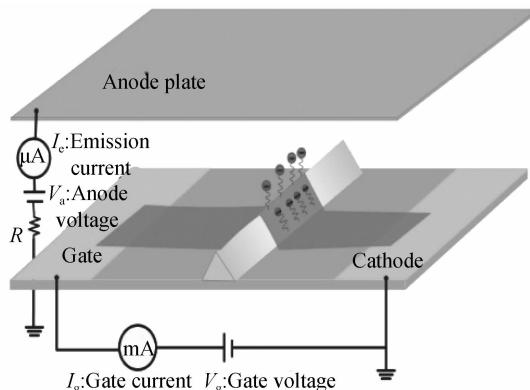


图 4 场发射测试系统结构

Fig. 4 Schematic diagram of the field emission test system

为阴极(Cathode)和栅极(Gate)。测试条件如下:测试腔室真空度为 3×10^{-4} Pa, 阴阳电极之间间距为 250 μm (云母片隔离层厚度)。以 ITO 导电玻璃为阳极板收集从石墨烯尖端发射出的电子, 石墨烯折角结构两侧分别为阴极和栅极, 阴阳电极之间电压由 SPS PS300 高压直流电源提供(0~2 500 V), 栅阴极之间电压由低压直流电源提供(0~10 V)。阴阳极之间串联 1 M Ω 的保护电阻。

2.2 结果分析

分别在 0 V、8 V 和 10 V 的栅极电压 V_g 下分别测试场发射的电流电压曲线。结果如图 5(a), 图中 U_a 为阳极电压, I_a 为场发射电流。随着栅极电压升高, 场发射的开启场强降低, 栅极电压为 0 V、8 V 和 10 V 时的开启场强(场发射电流为 0.01 mA 时的场强)分别为 9.6 V/ μm 、8.4 V/ μm 和 6.8 V/ μm , 这表明施加栅极电压能显著增强场发射。由于施加的栅极电压为正电压, 发射尖端处的实际电位应该被提高, 即尖端与阳极之间的有效压降应该随着栅压增加而降低, 原则上应该引起场发射电流的降低, 这与实验结果正好相反。所以实验观察到的场发射开启场强的降低不是由于尖端有效场强变大引起的, 而归因于栅压引起的石墨烯的内导电流对场发射的调控作用。

为进一步研究栅极电压对场发射电流的调控作用, 在给定的阳极电压(2 000 V)下测试场发射电流随栅极电压 U_g 的变化, 结果如图 5(b)。场发射电流随栅极电压的增加显著上升, 当石墨烯两端偏压从 0 V 增加到 10 V 时, 场发射电流从 4.5 μA 增加到 15 μA 。场发射电流随栅压变化中出现的小幅度的波动可能与所制备的石墨烯中存在一定的缺陷及转移过程中在石墨烯表面残留物有关。栅压对场发射电流的调控作用有两种可能机制:1) 石墨烯内导电流对石墨烯本身的加热, 使得热电子发射成分增加;2) 内导电流改变了石墨烯内部电子的能量分部状态, 从而改变场发射的内部电子供给。

图 5(c)为图 5(a)对应的场发射 F-N 曲线。由图 5(c)看出, 对应的 F-N 曲线出现小幅度的偏折现象, 可能与两侧石墨烯未完全贴附于支撑壁, 在电场力作用下会发生形变从而影响到尖端处的有效场强有关, 但整体上近似为直线。这说明电子发射为较为理想的场发射, 热电子发射比例很小。此外, 由图 5(c)可以看出, 高压端拟合曲线的斜率随栅压无显著变化, 这说明场强增强因子无显著变化, 这与实验事实相符, 因为增加栅压过程中, 阴极尖端形状并无变化, 进一步证实场发射随栅压的增强不是由于尖端场强变化引起的。

图 5(d)为石墨烯的内导电流随阳极电压的变化图, 从图 5(d)可以看出, 在栅极电压分别为 2 V、5 V、8 V、10 V 时, 随极电压的递增, 石墨烯的内导电流依

次为 $0.7108\sim0.7065$ mA、 $3.058\sim3.0371$ mA、 $7.382\sim7.263$ mA、 $11.113\sim10.667$ mA, 即石墨烯的内导电流为毫安量级, 在目前的数据下, 热电子发射的成分不能完全排除, 但从F-N曲线看, 场发射为主要贡献者.

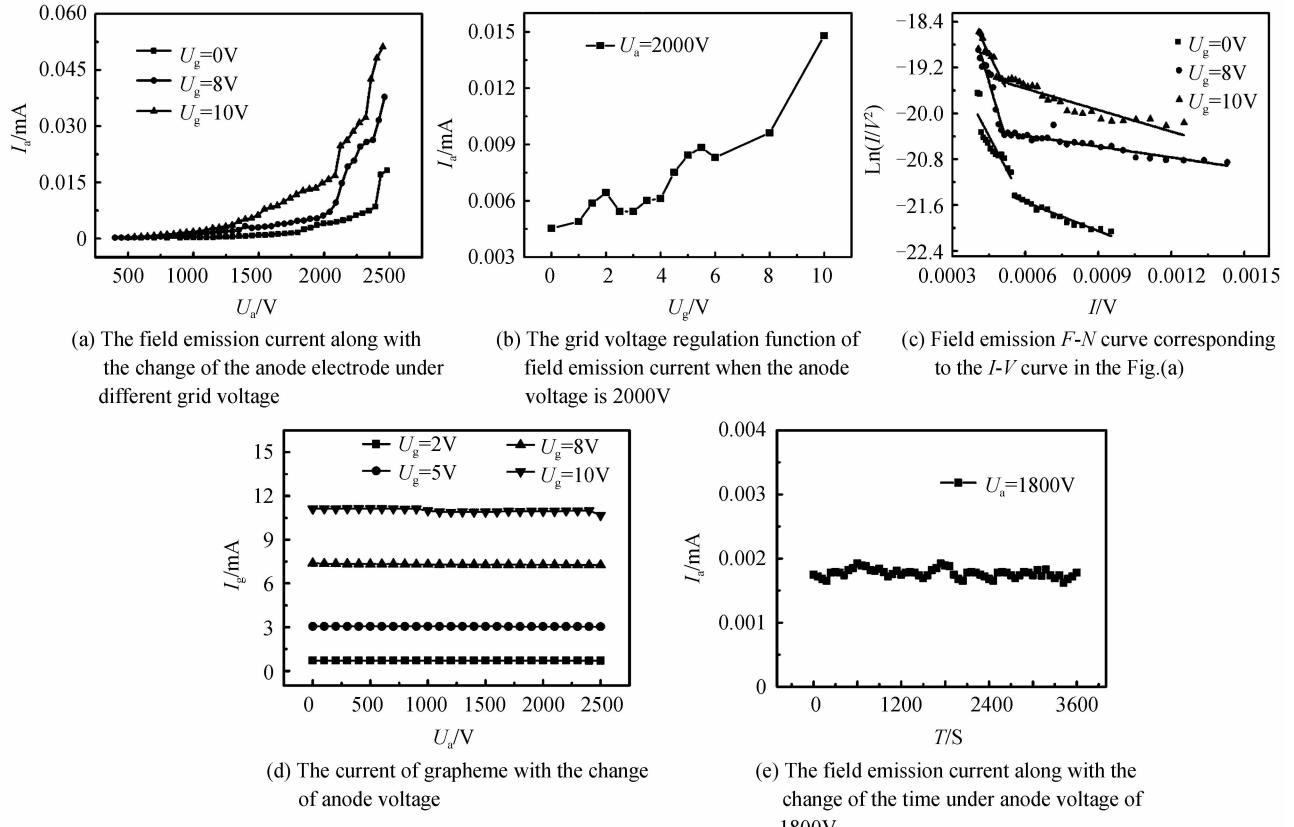


图5 场发射数据图

Fig. 5 The field emission Data

从以上分析可以看出, 石墨烯折角两端偏置电压(栅压)对场发射电流的调控作用可能主要来自内导电流对场发射内部电子供给的调控作用. 这种调控方式与传统的通过立体栅极改变发射尖端外部场强控制场发射的机理完全不同. 由于石墨烯折角两端的栅阴结构是一种非容性结构, 其对场发射电流的调控将具有更快的响应速度.

3 结论

通过将石墨烯转移到ICP法刻蚀出的微米墙结构上形成石墨烯折角场发射阴极, 研究了这种石墨烯折角的场发射特性, 特别是通过石墨烯折角两侧的栅阴电极施加偏压, 实现了对石墨烯折角场发射的调控. 当栅极电压从0 V增加到10 V, 使场发射开启场强从 $9.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 降低到 $6.8 \text{ V}/\mu\text{m}$, 在2000 V阳极电压下, 当栅压从0 V增加到10 V, 场发射电流从 $4.5 \mu\text{A}$ 增加到 $15 \mu\text{A}$. 这种石墨烯两端的偏置电场对石墨烯折角场发射的调控作用, 为场发射阴极的调控提供了一种新的可能.

图5(e)为阳极电压为1800 V时场发射电流随时间的变化曲线, 从图5(e)可以看出, 场发射电流随时间的波动较小, 证明该结构场发射稳定性较好.

参考文献

- [1] FENG Jin-jun. Integrated vacuum electronics [J]. *Vacuum Electronics*, 2010, 2: 1-7.
冯进军. 集成真空电子学[J]. 真空电子技术, 2010, 2: 1-7.
- [2] XU N S, HUQ S E. Novel cold cathode materials and applications [J]. *Materials Science and Engineering Reports*, 2005, 48(2-5): 47-189.
- [3] de HEER W A, CHATELAINE A, UGARTE D. A carbon nanotube field-emission electron source [J]. *Science*, 1995, 270(5239): 1179-1180.
- [4] BONARD J M, MAIER F, STOCKLI T, et al. Field emission properties from multiwalled carbon nanotubes [J]. *Ultramicroscopy*, 1998, 73(1-4): 7-15.
- [5] WANG Feng-ge, LI Yu-kui, LU Wen-ke. Fabrication of groove shape cold cathode for enhancing field emission properties of carbon nanotube [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, 43(4): 0423001.
王凤歌, 李玉魁, 卢文科. 增强碳纳米管场发射的沟槽形冷阴极结构的制作[J]. 光子学报, 2014, 43(4): 0423001.
- [6] LI Yu-kui, WANG Feng-ge, LIU Xing-hui, et al. Fabrication of integral type cold cathode with carbon nanotube for improving the electrical contact and adhesion performance [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, 42(6): 637-644.
李玉魁, 王凤歌, 刘兴辉, 等. 改进碳纳米管电接触及粘结性能的一体式冷阴极制作[J]. 光子学报, 2013, 42(6): 637-644.

- [7] WU Z S, PEI S F, REN W C. Field emission of single-layer graphene films prepared by electrophoretic deposition [J]. *Advanced Materials*, 2009, **21**(17): 1756-1760.
- [8] LI J, CHEN J T, SHEN B S, et al. Temperature dependence of the field emission from the few-layer graphene film [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(16): 163103.
- [9] CHEN J T, LI J, YANG J, et al. The hysteresis phenomenon of the field emission from the graphene film [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(17): 173104.
- [10] ZHANG Y, DU J L, TANG S, et al. Optimize the field emission character of a vertical few-layer graphene sheet by manipulating the morphology[J]. *Nanotechnology*, 2012, **23**(1): 015202.
- [11] LI L J, YANG T Z, LIU F, et al. Controlled synthesis of large-scale, uniform, vertically standing graphene for high-performance field emitters[J]. *Advanced Materials*, 2013, **25**(2): 250-255.
- [12] WU C X, LI F S, ZHANG Y G, et al. Improving the field emission of graphene by depositing zinc oxide nanorods on its surface[J]. *Carbon*, 2012, **50**(10): 3622-3626.
- [13] WANG Wen-rong, ZHOU Yu-xiu, LI Tie. Research on synthesis of high-quality and large-scale graphene films by chemical vapor deposition[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, **61**(3): 038702.
王文荣,周玉修,李铁.高质量大面积石墨烯的化学气相沉积制备方法的研究[J].物理学报,2012,61(3):038702.
- [14] LI X S, CAI W W, COLOMBO L G, et al. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling[J]. *Nano Letters*, 2009, **9**(12): 4268-4272.
- [15] FERRARI A C, MEYER J C, SCARDACI V, et al. Raman spectrum of grapheme and grapheme layers [J]. *Physical Review Letter*, 2006, **97**(18): 187401.
- [16] GONG Y P, ZHANG X M, LIU G T, et al. Layer-controlled and wafer-scale synthesis of uniform and high-quality graphene films on a polycrystalline Nickel catalyst [J]. *Advanted Functional Materials*, 2012, **22**(15): 3153-3159.
- [17] LI X S, ZHU Y W, CAI W W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes[J]. *Nano Letters*, 2009, **9**(12): 4359-4363.