

文章编号:1007-2780(2016)09-0877-05

球状微米金刚石的制备过程及其 场发射性能的研究

高金海^{1*}, 张武勤¹, 李 桢¹, 张兵临²

(1. 郑州师范学院 物理与电子工程学院, 河南 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, 河南 郑州 450052)

摘要:在纯平的陶瓷衬底上面,利用磁控溅射方法镀上一层金属钛。对金属钛层进行表面缺陷处理后,放入微波等离子体化学气相沉积腔中,利用正交实验方法制备出场发射性能最优的薄膜,通过扫描电镜、X 射线衍射仪、拉曼光谱仪等仪器,研究了薄膜的微观表面形态、结构组成等,得到了该薄膜是球状微米金刚石薄膜的结论。并进一步研究了最优场发射薄膜的发射机理。

关键词:球状微米金刚石薄膜,场致电子发射,微波等离子体化学气相沉积

中图分类号:TB383; O484 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20163109.0877

Preparation process and field emission properties of globular micron diamond

GAO Jin-hai^{1*}, ZHANG Wu-qin¹, LI Zhen¹, ZHANG Bin-lin²

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University,
Zhengzhou 450044, China;

2. Physics Engineering College, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: A layer of thick metal titanium is plated on the flat ceramic substrate by the method of magnetron sputtering. After processing, the surface defect of metal titanium layer put in the cavity of microwave plasma chemical vapor deposition. Using the method of orthogonal experiment, the thin film of best emission is prepared. By scanning electron microscopy, X-ray diffraction instrument, Raman spectroscopy instrument, the thin film is analyzed. The conclusion of the film is globular micron diamond film. And the film mechanism of field emission is studied.

Key words: globular micron diamond films; field emission; chemical vapor deposition

收稿日期:2016-04-14; 修订日期:2016-05-27.

基金项目:教育部科学技术重点资助项目(No.205091);河南省科学技术成果项目(教高豫科鉴委字[2015]第 569 号);河南省高等学校重点科研项目(项目编号:16A140039)

Supported by Ministry of Education of Science and Technology Key Projects(No.205091); Henan Province Scientific and Technological Achievements Project(No.[2015]569); Colleges and Universities in Henan Province Key Scientific Research Project(No.16A140039)

* 通信联系人, E-mail:1807873007@qq.com

1 引言

在当今社会显示器的发展历程中,主要有以下几种显示器:其一是阴极射线管(CRT)显示器。它具有亮度、受外界环境影响小等优点,但它的缺点是体积大、功耗高,正逐步被替代;其二是等离子体显示器(PDP)。它具有大面积显示的优点,但它的显示清晰度不高、体积小型化难等缺点,制约它的发展;其三是液晶显示器(LCD)^[1]。由于它具有体积小、功耗小、重量轻,易于实现平面化设计等优点,已经成为市场上的主流产品。但它的亮度低、受外界温度影响大等缺点制约着它的发展。场发射显示器(FED)是通过外加电场,利用电子隧道效应从阴极上激发出电子,再通过电场的加速后,轰击到荧光粉阳极上,使荧光粉发光而达到显示的目的。它具有 CRT 显示器与 LCD 显示器的双重优点,是未来显示器的一个发展方向。目前制约场发射显示器(FED)的发展的瓶颈是其场发射阴极的性能还不够理想。金刚石的薄膜表面具有负的电子亲和势,金刚石晶界面里的非晶碳层有好的导电性能,以及金刚石的超稳定性等特性,都是优秀场发射显示器阴极材料应该具有的品质^[2-3],所以对金刚石聚晶薄膜作为场发射阴极材料的研究中,我们课题小组做了大量的工作^[4-5]。我们制备微米金刚石聚晶薄膜采用的方法是微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)。

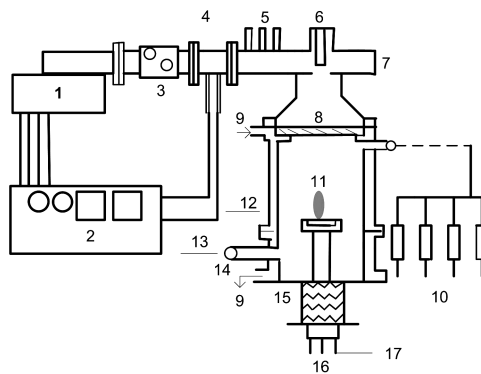
在微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)制备薄膜时,微波功率、反应气压、反应时间、衬底温度、反应气体及其流量比是制备过程中几个可以改变的主要因素,它们的参数不同对制备出的薄膜种类、性能有决定性的作用。因此,选取合适的参数是制备出的优秀场发射薄膜重要条件。我们通过正交实验的设计,做了大量的实验,找出了具有优秀场发射性能的球状微米金刚石薄膜的方法。我们利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、拉曼光谱仪(Raman),分析了球状微米金刚石聚晶薄膜的微观表面形态和结构。以它为场发射阴极材料,利用二极管结构测试了其场发射性能。初步探讨了球状微米金刚石微米薄膜的优秀场发射性能的成因。

2 实验

在纯平陶瓷衬底上通过磁控溅射的方法镀上一层金属钛,经过对金属钛层充分地机械抛光,以此为基底用丙酮超声清洗 10 min,去离子水超声清洗 10 min,再放入微波等离子体化学气相沉积系统(MPCVD)的沉积室中,制备薄膜。本实验所用的是 MPS-2050C 微波等离子化学气相沉积系统(MPCVD),装置及其结构简图分别如图 1 和图 2 所示。



图 1 MPS-2050C 微波等离子化学气相沉积系统
Fig.1 MPS - 2050C microwave plasma chemical vapor deposition system



1.微波管,2.微波电源,3.水冷却环形器及水负载,4.定向微波计,5.三螺钉阻抗调配器,6.耦合天线,7.微波模式转换器,8.石英真空窗,9.冷却水,10.气体流量管道,11.球状等离子体,12.不锈钢反应外腔,13.真空泵,14.气压控制,15.线性定位,16.基片操纵基片加热,17.直流偏压电源

图 2 MPECVD 实验装置结构简图

Fig.2 Structure diagram of MPCVD experiment device

本实验中采用的是 MPCVD 方法,根据前期探索实验的经验和初步分析,对制备出的薄膜,其

受影响程度较大的参数是:微波功率、反应时间、反应气压、衬底温度、反应气体及其流量比这5个因素。考虑到衬底温度主要受微波功率和反应时间决定。因此设计正交实验表时仅取4个独立的因子:微波功率、反应时间、反应气压、甲烷流量。根据前期的实验数据,我们每个因子取3个最相关的水平值。另外,我们取氢气的流量为 $100\text{ cm}^3/\text{s}$ 。详细的选择方案如表1所示。根据以上所选择的因子及水平,采用 $L_9(3^4)$ 正交表安排试验。

表1 试验因子及水平

Tab.1 Test factors and levels

水平\因子	P/W	t/h	p/kPa	$Q_{\text{CH}_4}/(\text{cm}^3/\text{s})$
1	1 300	2.5	500	6
2	1 500	3.5	600	8
3	1 700	4.5	700	10

首先将陶瓷衬底经过预处理后放入 MPCVD 反应室中,反应腔中真空抽至 $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$,然后根据 $L_9(3^4)$ 正交表安排的试验条件分别制备出不同的碳膜。把制成的9个样品碳膜分别为阴极,透明的ITO玻璃为阳极。阴阳极间的距离为 $275\text{ }\mu\text{m}$,发射面积为 0.2926 cm^2 ,发射阴阳极间电压均为 600 V ,用微安表记录发射的电流值。9个样品的实验条件和 600 V 时的场发射电流如表2所示。其中 k_1 、 k_2 、 k_3 分别表示水平1、2、3(表1中)相应的3个值的和。例如因子功率对应的电流的 k_1 值就是功率为 1 300 W 的3个样品(样品1、样品2和样品3)的电流之和,而因子压力对应的电流的 k_1 值就是压力为 500 kPa 的3个样品(样品1、样品4和样品7)的电流之和, k 值越大,相应的水平越好; k_1 、 k_2 、 k_3 之间的最大差值称为极差 R ,因子的极差越大,说明该因子对结果的影响程度越明显。

从表2的结果来看,对场发射电流来说,A、B、C、D四个因子的极差 R 从大到小的排列顺序为 $R_A > R_B > R_C > R_D$,因此4个因子对所制备样品场发射性能的影响依次为:微波功率>反应气压>反应时间>甲烷流量。

表2 正交试验结果分析

Tab.2 Orthogonal experiment results

试验号	功率 A	压力 B	时间 C	CH_4 D	实验结果 电流/ μA
1	1 300	500	2.5	6	675
2	1 300	600	3.5	8	650
3	1 300	700	4.5	10	850
4	1 500	500	3.5	10	750
5	1 500	600	4.5	6	1 600
6	1 500	700	2.5	8	1 250
7	1 700	500	4.5	8	1 800
8	1 700	600	2.5	10	2 400
9	1 700	700	3.5	6	1 650
k_1	2 175	3 225	4 325	3 925	
k_2	3 600	4 650	3 050	3 700	
k_3	5 850	3 750	4 250	4 000	
R	3 675	1 425	1 275	300	

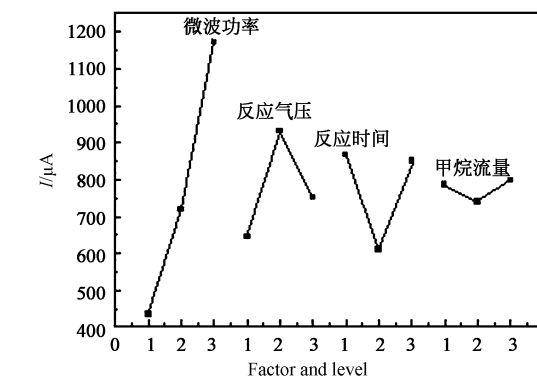


图3 因子及水平对场发射电流的影响直观图

Fig.3 Factor and level impact of the field emission current

图3直观地表示了各个因子及水平对电流的影响:微波功率越大,场发射电流越大,以第三个水平为佳;反应气压以第二个水平为佳,过高和过低都不好;反应时间越大,场发射电流变小,以第一个水平为佳;甲烷流量对场发射电流影响不是很大,以第三水平为最佳。根据以上分析最佳的反应条件应是A3B2C1D3,即是样品8。图4是正交实验中分别对9个样品碳膜做的电流-电场曲线,即通过改变电压从而得到相应的场发射电流的 $I-E$ 曲线。我们可以看到样品8该条件下的场发射电流

是最大的,这说明以上直观分析是可靠的。

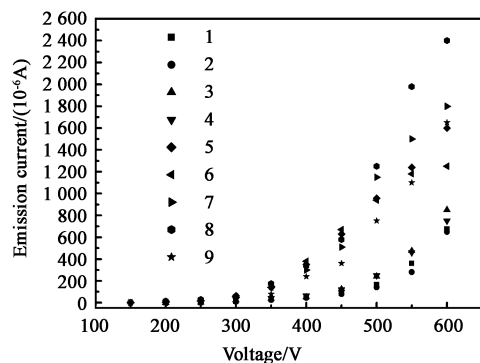


图 4 测量的 I - V 曲线

Fig.4 Typical J - E curves

因此,我们得到最佳的实验条件是:微波功率 1 700 W,反应气压 6 kPa,反应时间 2.5 h,甲烷流量 $10 \text{ cm}^3/\text{s}$,氢气的流量为 $100 \text{ cm}^3/\text{s}$ 。

随后我们利用二极管结构对样品 8 薄膜进行了多次的场发射实验。样品 8 为阴极,玻璃上沉积的透明的、覆盖一层荧光粉的导电薄膜(ITO)为阳极,两极间距 $275 \mu\text{m}$,测量时场发射实验腔中的真空度小于 $6 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 。用可调节随意电压的直流电源测试了电流密度-电场特性曲线。

3 分析和讨论

对样品 8 进行扫描电镜观察,可得该薄膜是球状微米金刚石聚晶薄膜,如图 5 所示。从图中可以看出薄膜是由许多独立的球状金刚石聚晶颗粒镶嵌在衬底上,组成的金刚石聚晶颗粒较均匀分布成点状阵列结构,球状金刚石聚晶颗粒分布密度大于 $10^6/\text{cm}^2$ 。图 5 中镶嵌的图是任一个球的放大图形。每一个类球状颗粒直径约 $6 \mu\text{m}$ 。可以清楚的看到每一个球状颗粒都是由很多有规则几何形状的金刚石微粒堆积而成。规则的几何形状间由更小的金刚石微晶和不规则的非晶碳组成,非晶碳是电的良导体,因此可以推断出众多晶界的存在能提供良好的导电性能。

图 6 是样品 8 薄膜的拉曼谱线(Raman)图,其中 1332.1 cm^{-1} 峰是金刚石特征峰,其峰尖锐且很强,样品中具有金刚石的成分很多。图中拉曼谱线在 1561 cm^{-1} 处有个明显的凸起峰,不是很尖锐,它表示石墨的 G 峰。进一步证明了有石墨相的存在。对样品 8 薄膜 XRD 的分析表明,在

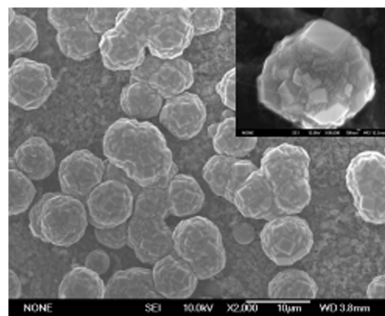


图 5 球状微米金刚石聚晶薄膜的扫描电镜图像

Fig.5 SEM photograph of the micron diamond films

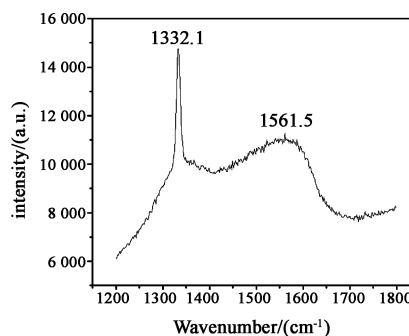


图 6 球状微米金刚石聚晶薄膜的拉曼光谱图像

Fig.6 Raman photograph of the micron diamond films

2θ 为 44° 处有一个明显的金刚石特征峰,也证实了样品 8 薄膜的组成中含有金刚石成分。

图 7 所示为球状微米金刚石聚晶薄膜经多次升电压、降电压的场发射实验,最终场发射电流稳定后的电流密度-电场特性曲线。在第一次升压、降压的循环中,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 $11 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (曲线 1)。随后的几次循环中,达到了稳定,开启电场为 $1.27 \text{ V}/\mu\text{m}$,在电场 $2.55 \text{ V}/\mu\text{m}$ 下,达到了 $7.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (曲线 5)。多次循环导致开启电场增加,最大电流密度减小的原因可能来自氢的脱附。1979 年发现纯金刚石表面是正的电子亲和势,而吸附氢后变成负的电子亲和势^[6]。本实验中制备的球状微米金刚石聚晶薄膜从 SEM 图中可以看出,每个球状金刚石颗粒的表面都由规则的金刚石相(SP^3)和晶界处的非晶碳相(SP^2 和 SP^3)组成,电子在电场的作用下从阴极经金属钛、碳化钛、非晶碳的晶界传输到球状金刚石颗粒的表面,在与晶界相邻的金刚石相处,存在负的电子亲和势的作用,使电子更容易发射到真空中。具体的可理解为氢和金刚石相(SP^3)形成很大的表面电偶极性,紧邻真空的氢位于正电性一

端,沿晶界处非晶碳的导电通道运行到碳表面的电子,受金刚石相处强的氢电场引力的作用更容易进入真空,达到促进电子发射的作用。当发射电流使碳膜表面吸附的氢减少,金刚石相表面氢也减少,氢形成的吸引电子的能力也减少,附加氢电场的减少使发射性能降低。表现为氢脱附比氢吸附的功函数高,用X射线电子能谱很容易测量

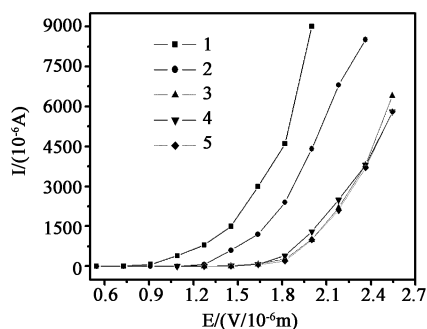


图7 电流密度-电场特性曲线

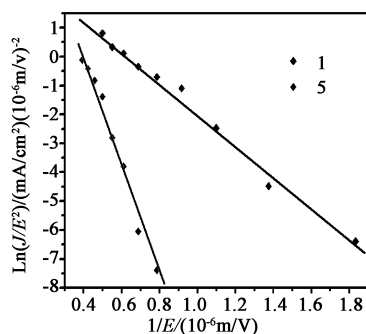
Fig.7 Typical J - E curves

图8 场发射 F-N 曲线图

Fig.8 Fowler-Nordheim plot

得到该结论。由于金刚石表面脱附氢以后使得表面功函数增加^[7]。因此经过多次循环后,球状微米金刚石聚晶膜的开启电场提高,最大电流密度减小。

图8是最优条件下球状微米金刚石聚晶薄膜的场发射福勒-勒(F-N)曲线。该线是一条直线,说明发射电流是由于电子发射中的隧道效应产生的。根据福勒和诺德罕首先推导出来的场发射方程可得斜率:

斜率大小: $d = d[\lg(J/E^2)]/d(1/E) = 2.96 \times 10^7 \varphi^{3/2}$,

其中: J 是场致发射电流, E 是所加电场, φ 是功函数。斜率仅与功函数有关,斜率大则功函数大。从图形可得,第五次的斜率大于第一次的斜率,即场发射后功函数变大,因此可以得到的结论是场发射使氢的脱附导致功函数增加。

4 结 论

通过磁控溅射的方法在陶瓷衬底上镀一层金属钛,以此为基底,放入 MPCVD 腔中,利用正交实验方法制备出场发射性能最优的薄膜,仔细地研究了薄膜的形貌及结构,得出该薄膜为球状微米金刚石聚晶碳膜的结论。进一步研究了薄膜的场发射性能:电流密度-电场特性曲线在第一次升压、降压的循环中,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 $11 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。稳定后,开启电场为 $1.27 \text{ V}/\mu\text{m}$,在电场 $2.55 \text{ V}/\mu\text{m}$ 下,达到了 $7.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。分析出良好发射性能来自球状微米金刚石聚晶碳膜表面的氢吸附。

参 考 文 献:

- [1] 张天翼,许军,董佳垚.胆甾型液晶显示技术和产业发展[J].液晶与显示,2011,26(6):741-745.
ZHANG T Y, XU J, DONG J Y. Overview of technology and industry for cholesteric liquid crystal display [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(6): 741-745. (in Chinese)
- [2] FINK R L, TOLT Z L, YANIV Z. The status and future of diamond thin film FED [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 108-109: 570-576.
- [3] SPINDT C A. A thin-film field-emission cathode [J]. *Journal of Applied Physics*, 1968, 39(7): 3504-3505.
- [4] GAO J H, ZHANG L, ZHAO L M, et al. Growth and field emission properties of globe-like diamond microcrystalline-aggregate [J]. *Apply Surface Science*, 2009, 255(8): 4421-4424.
- [5] GAO J H, ZHAO L M, HAO H S. Field emission properties of the globe-like diamond microcrystalline aggregate films grown by MPCVD [J]. *Physica B*, 2010, 405(1): 318-321.
- [6] HIMPSEL F J, KNAPP J A, VANVECHTEN J A, et al. Quantum photoyield of diamond (111) -a stable negative - affinity emitter [J]. *Physical Review B*, 1979, 20(2): 624-627.
- [7] GRUEN D M. Nanocrystalline diamond films [J]. *Annual Review of Materials Science*, 1999, 29: 211-259.

作者简介:高金海(1970—),男,河北鹿泉人,副教授,博士,从事阴极场电子发射的研究。E-mail:1807873007@qq.com