

文章编号:1007-2780(2010)01-0057-05

纳米絮状碳膜的制备及场发射特性

崔雪菡,顾广瑞*
(延边大学 理学院 物理系,吉林 延吉 133002,E-mail: cuixuehan@yahoo.com.cn)

摘 要: 采用电子回旋共振等离子体化学气相沉积(ECR-CVD)技术,以 CH₄ 和 H₂ 为源气体,硅片为衬底制备了碳膜。利用拉曼光谱仪和扫描电子显微镜成功研究了基板偏压、沉积时间、CH₄ 浓度等工艺参数的改变对碳膜絮状结构的影响。通过分析碳膜结构和形貌,得出纳米絮状碳膜的最佳工艺参数。通过电流密度-电场(*J-E*)曲线 和 Fowler-Nordheim(F-N)曲线,研究了 CH₄ 浓度对纳米絮状碳膜的场发射特性的影响。随着 CH₄ 浓度的增加,碳膜的阈值电场逐渐降低,发射电流密度逐渐增加。
关 键 词: 电子回旋共振化学气相沉积;纳米絮状碳膜;场发射特性
中图分类号: TN873.95 **文献标识码:** A

Preparation and Electron Field Emission
Characteristics of Nano-Catkin Carbon Films

CUI Xue-han, GU Guang-rui*
(Department of Physics, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China, E-mail: cuixuehan@yahoo.com.cn)

Abstract: Nano-catkin films were prepared on Si substrates by means of electron cyclotron resonance microwave plasma chemical vapour deposition method in a hydrogen and methane mixture. The influences of substrates bias, CH₄ concentration and deposition time on the nano-catkin structure of carbon film were investigated by Raman spectroscopy and scanning electronic microscope, respectively. The optimal deposition conditions were obtained by analyzing the images of nano-catkin film. The field emission characteristics were analyzed by using the current density versus electric field (*J-E*) curves and Fowler-Nordheim (F-N) curves. The threshold electric field of nano-catkin carbon films was reduced with increasing the CH₄ concentration, at the same time emission current density was increased.

Key words: electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition; carbon-film of nano-catkin; field emission

1 引 言

近年来迅速发展的纳米科技在化学、生物医学、材料学、电子学等领域取得了一系列令人瞩目

的成果。纳米材料的尺寸效应、表面效应、量子效应,使其在磁、光、电、等方面呈现出常规材料不具备的新奇性质,具有广阔的应用前景。碳纳米材料的研究也成为当前国际上最活跃的前沿领域之

收稿日期: 2009-05-21; 修订日期: 2009-05-31
基金项目: 教育部留学归国人员科研启动基金(教外司留[2009]1341)
作者简介: 崔雪菡(1986—),女,吉林磐石人,硕士研究生,主要从事薄膜材料方面的研究。
* 通讯联系人, E-mail: grgu@ybu.edu.cn

一。以碳原子为主形成的薄膜,碳原子有 sp 、 sp^2 和 sp^3 3 种可能的化学键形式,故而碳存在大量的同素异构体和无序相。以 sp^3 碳杂化键合形成的金刚石膜,具有硬度最高、弹性模量最大、在红外和紫外区具有合适的折射系数和较小的光吸收系数、热导率最高、禁带宽度大等诸多优点,在机械、电子、光学、传热、半导体等领域已经或者即将发挥越来越重要的作用^[1-3]。以 sp^3 碳杂化键合为骨架、混合有 sp^2 碳杂化键合的类金刚石膜(DLC),具有硬度高、摩擦系数小、光学折射系数低等特性。以 sp^2 方式碳杂化键合形成的纳米碳管具有强度大、密度低、韧性好等优良的机械性能,并且具有很多特殊性质和用途,如做纳米线、生物传感器、场发射、燃料电池的电极、储氢材料、原子力显微镜(AFM)的针尖等。最近,由于纳米结构碳膜具有低阈值电压和高发射电流的特性,因此其场发射特性越来越受到人们的重视,使得人们把焦点不断地集中在各种纳米结构碳膜,如纳米碳管^[4,5]、纳米碳片^[6,7]、碳纳米锥^[8,9]以及其他纳米碳膜上^[10,11]。Wang 等人发现,由于碳纳米片边缘上存在高密度的发射点,因此具有良好的场发射特性^[12],他们还相互垂直的碳纳米片进行了场发射研究,在 $3.6\text{ V}/\mu\text{m}$ 电场下,就获得了 $50\text{ mA}/\text{cm}^2$ 的场发射电流,其结果归因于垂直的碳纳米片使场增强因子增大、场发射面积增加^[13]。Zhang 等人报道了高几何增强因子的随机分布可以引起碳纳米管的低阈值电场^[14]。顾广瑞等人对纳米针状碳膜进行了场发射测试,获得了较低的阈值电场($2.2\text{ V}/\mu\text{m}$)和较高的发射电流($65\text{ mA}/\text{cm}^2$)^[15]。

为了进一步研究纳米结构碳膜的场发射特性,本文利用 ECR-CVD 技术制备了纳米絮状碳膜,在高真空系统中测量了样品的场发射特性。

2 实 验

碳膜样品采用 ECR-CVD 沉积设备制备,衬底为硅片,气源为 H_2 和 CH_4 的混合体。将 2.45 GHz 的微波通过波导管导入到等离子体中,电子回旋共振所需的 $875\times10^{-4}\text{ T}$ 的磁场通过两组励磁线圈来产生。在沉积薄膜之前,首先用 25% 的 HF 浸泡 Si 基片 10 min,除去天然氧化层,然后在放有去离子水和金刚石颗粒的超声波清洗槽中清洗,沉积薄膜前用 H_2 等离子体刻蚀基片 10 min。

表 1 ECR-CVD 制备碳膜实验参数

Table 1 Deposition parameters of carbon films deposited by ECR-CVD

压强 (Pa)	时间 (min)	偏压 (V)	温度 (℃)	微波功率 (kW)	CH_4/H_2 流量 (mL/min)
10	80~240	30~60	600	5	2/98~8/92

最后按表 1 的实验条件进行薄膜沉积。

在高真空($<6.7\times10^{-4}\text{ Pa}$)系统中测量场发射特性,碳膜作为阴极,金属铝片作为阳极,电极间利用厚度为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的特氟隆隔开,样品面积约为 10 mm^2 ,电压变化范围为 $0\sim10\text{ V}$ 。利用扫描电子显微镜(SEM)和拉曼光谱观察、描绘碳膜的表面形态和结构特征,通过分析电流密度-电场(J - E)曲线和 Fowler-Nordheim(F-N)曲线,研究纳米絮状碳膜的场致发射特性。

3 结果与讨论

3.1 偏压对碳膜质量的影响

在微波功率、 CH_4 浓度、沉积时间、压强一定的条件下,通过改变基板偏压来研究碳膜的表面形态。选取硅为衬底、压强为 10 Pa 、微波功率为 5 kW 、 CH_4 体积分数为 4%、沉积时间为 240 min 、偏压为 $-30\sim-60\text{ V}$ 的沉积条件,所制备的碳膜的表面形态如图 1 所示。可以看出,图 1(a)几乎没有形成絮状结构;图 1(c)具有较清晰的絮状结构,此时偏压为 -50 V ;图 1(d)薄膜中絮状结构不清晰,说明偏压大小对碳膜絮状结构

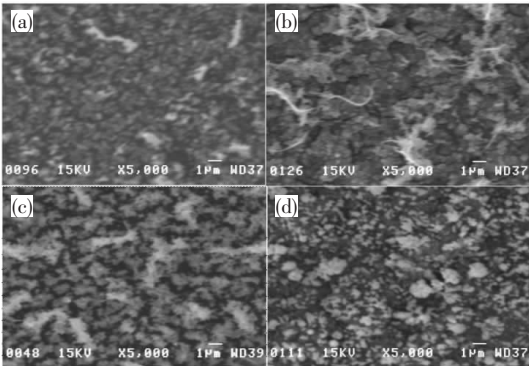


图 1 不同偏压下制备的碳膜的 SEM 图像。(a) -30 V; (b) -40 V; (c) -50 V; (d) -60 V。

Fig. 1 SEM images of carbon films deposited at various bias voltage. (a) -30 V; (b) -40 V; (c) -50 V; (d) -60 V.

的形成有较大影响。偏压过大,所获得的能量高,粒子的速率大,出现刻蚀现象;偏压过小,获得的能量低,粒子的速率小,导致薄膜沉积质量不高。所以,实验中偏压的选取很重要。

3.2 沉积时间对碳膜质量的影响

在压强(10 Pa)、微波功率(5 kW)、CH₄ 体积分数(4%)、偏压(-50 V)一定时,改变沉积时间

(80~240 min)研究碳膜表面形态。图 2 为沉积时间分别为 80,160,240 min 时样品的 SEM 图像。沉积时间为 240 min 时,碳膜的絮状结构最清晰;80 min 时的薄膜表面粗糙,没有形成絮状结构;160 min 时相对较好。从图中可以看出,沉积时间越长则形成的薄膜质量越高。说明在实验中,沉积时间的控制对薄膜质量的高低起着重要作用。

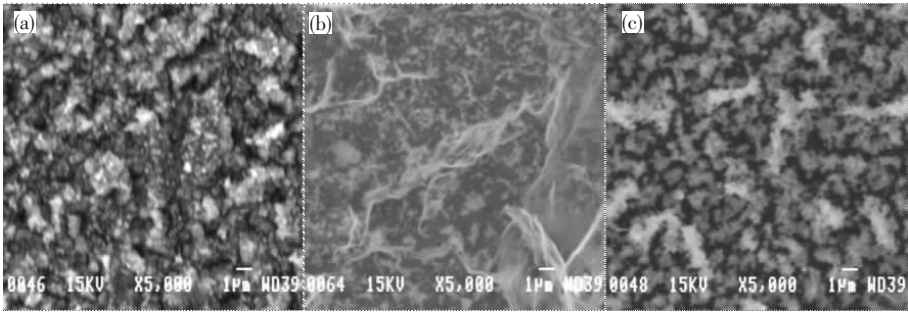


图 2 不同沉积时间的碳膜的 SEM 图像. (a)80 min;(b)160 min;(c)240 min.

Fig. 2 SEM images of carbon films deposited at various time. (a) 80 min; (b) 160 min; (c) 240 min.

3.3 CH₄ 体积分数对碳膜质量的影响

选取硅片为衬底、压强为 10 Pa、微波功率为 5 kW、偏压为-50 V、沉积时间为 160 min 的实验条件固定,研究不同的 CH₄ 体积分数对碳膜质量的影响,CH₄ 体积分数为 2%~8%。图 3 为 CH₄ 的体积分数不同时样品的 SEM 图像。当 CH₄ 体积分数为 8%时,得到了清晰均匀的纳米絮状结构;CH₄ 体积分数低于 4%时,没有形成絮状结构;CH₄ 体积分数为 6%时,薄膜上有少量的絮状结构。说明高 CH₄ 体积分数可以为碳膜的生长提供更多的碳源,以至提高碳膜的生长率^[16],

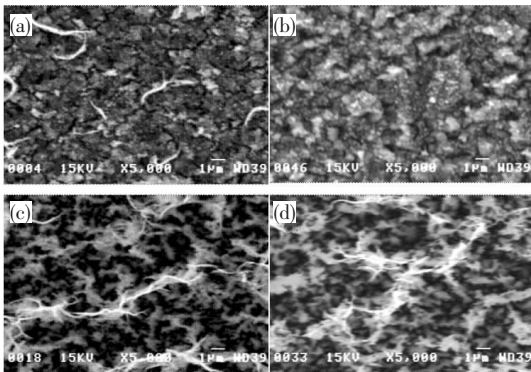


图 3 不同 CH₄ 体积分数下沉积的碳膜样品的 SEM 图像. (a)2%;(b)4%;(c)6%;(d)8%.

Fig. 3 SEM images of carbon films deposited at various CH₄ volume fraction. (a) 2%; (b) 4%; (c) 6%; (d) 8%.

有利于高质量碳膜的沉积。

3.4 纳米絮状碳膜的最佳沉积条件

从以上分析、比较中可以得到纳米絮状碳膜的最佳工艺条件:压强为 10 Pa,功率为 5 kW,偏压为-50 V,沉积时间为 160 min,CH₄ 体积分数为 8%。拉曼光谱是分析碳膜结构最有效的手段。图 4 中的曲线为在最佳工艺条件下得到的纳米絮状碳膜的拉曼光谱。拉曼 D 峰大约为 1 340 cm⁻¹,G 峰约为 1 582 cm⁻¹,表明该纳米絮状结构碳膜是一种非晶薄膜。

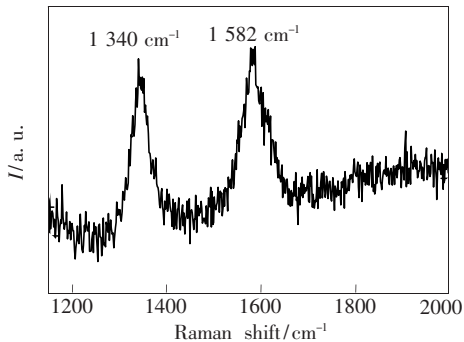


图 4 最佳条件下沉积的碳膜的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectrum of carbon films at the optimum conditions

3.5 纳米絮状碳膜的场发射特性

利用电流密度-电场强度(*J-E*)关系和 Fowler-Nordheim(F-N)曲线对样品的场发射特性进行分

析。图 5 为基板偏压为 -50 V 、沉积时间为 160 min 、不同 CH_4 体积分数条件下得到的样品的 J - E 曲线和 F-N 图。 $1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度所对应的电场定义为阈值电场^[17]。在图 5(a)中, CH_4 体积分数在 $2\%\sim 8\%$ 递增时, 阈值电场递减。 CH_4 体积分数在 $2\%\sim 6\%$ 时, 电场为 $10\text{ V}/\mu\text{m}$, 发射电流密度随 CH_4 体积分数增加而递增; CH_4 体积分数在 $6\%\sim 8\%$ 范围递增时, 发射电流密度递减。 CH_4 体积分数为 8% 时的碳膜阈值电场为

$5\text{ V}/\mu\text{m}$ 。电场为 $10\text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 发射电流达到了 $3.2\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

薄膜表面形貌的改变对纳米碳膜的场发射特性有很大影响, 薄膜表面几何结构可以使场发射电流密度增加^[18]。 CH_4 体积分数为 8% 时, 纳米碳膜的絮状结构相对较好, 在类似于片状的絮状结构表面, 形成了大量潜在的场发射点, 增加了有效发射面积^[12], 场发射电流密度较大。另外, 高 CH_4 体积分数对纳米絮状碳膜的场发射特性也有影响, 高 CH_4 体积分数(低 H_2 体积分数)使得碳膜中具有导通作用的 SP^2 碳簇增加, 从而可能降低表面势垒、提高 Fermi 能级, 有利于场发射特性的提高^[16, 19]。从图 5(b)中可知, 在低电场下, F-N 实验数据和理论值相符, 而高电场下, F-N 斜率降低。这可能与场发射点的改变有关^[17], 或者与在高电场下电荷空间受限电流的影响有关^[20], 具体原因还有待于进一步的研究。

4 结 论

利用电子回旋共振化学气相沉积 (ECR-CVD) 技术成功地制备了纳米絮状碳膜。实验中得到一种类似于纳米片的非晶质碳膜, 为纳米絮状结构。研究了偏压、沉积时间、 CH_4 体积分数对纳米絮状碳膜形成的影响。通过对实验结果的分析, 得出了利用 ECR-CVD 在硅片上制备纳米絮状碳膜的最佳工艺条件: CH_4 体积分数为 8% , 微波功率为 5 kW , 沉积时间为 160 min , 压强为 10 Pa 。通过分析电流密度-电场 (J - E) 曲线和 Fowler-Nordheim (F-N) 曲线, 研究了沉积碳膜的场致发射特性。 CH_4 体积分数对样品的场发射特性有很大影响, 随着 CH_4 体积分数的增加, 阈值电场逐渐降低, 发射电流密度逐渐增加。 CH_4 体积分数是 8% 时, 阈值电场最低, 为 $5\text{ V}/\mu\text{m}$ 。

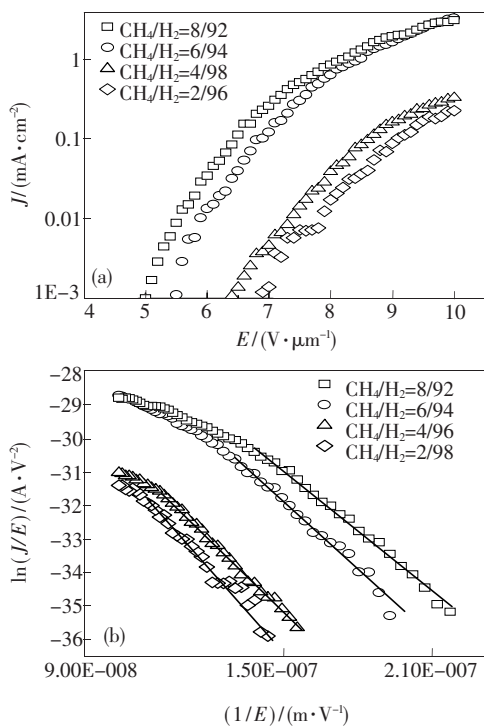


图 5 CH_4 体积分数不同时沉积薄膜的场致发射特性。
(a) J - E 图; (b) F-N 图。

Fig. 5 Field emission characteristics of carbon films deposited at various CH_4 volume fraction. (a) J - E plots; (b) F-N plots.

参 考 文 献:

- [1] Yamamoto A, Tsutsumoto T. Piezoresistive effect of CVD polycrystalline diamond films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(4-8): 863-866.
- [2] Davies A R, Field J E. The solid particle erosion of free-standing CVD diamond [J]. *Wear*, 2002, 252(1-2): 96-102.
- [3] 邱东江, 石成儒, 吴惠桢. 石英衬底上生长的高光学质量的纳米金刚石薄膜 [J]. *物理学报*, 2002, 51(8): 1870-1874.
- [4] 陈婷, 郭平生, 王莉莉, 等. 表面形貌特殊的碳纳米管薄膜及其场发射增强 [J]. *液晶与显示*, 2007, 22(3): 287-292.
- [5] Ulmen B, Kayastha V K, DeConinck A, et al. Stability of field emission current from various types of carbon nano-tube films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(2-3): 212-216.

- [6] Srivastava S K, Shukla A K, Vankar V D, *et al.* Growth, structure and field emission characteristics of petal like carbon nano-structured thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 492(1-2):124-130.
- [7] Obraztsov A N, Zakhidov A A, Volkov A P, *et al.* Non-classical electron field emission from carbon materials[J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12(3-7):446-449.
- [8] Zhang W J, Wu Y, Wong W K, *et al.* Structuring nanodiamond cone arrays for improved field emission [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003,83(16):3365-3368.
- [9] Wang W H, Lin Y T, Kuo C T. Nanofabrication and properties of the highly oriented carbon nanocones [J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14(3-7):907-912.
- [10] Lee Y C, Pradhan D, Lin S J, *et al.* Effect of surface treatment on the electron field emission property of nano-diamond films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14(11-12):2055-2058.
- [11] Subramanian K, Kang W P, Davidson J L, *et al.* Enhanced electron field emission from micropatterned pyramidal diamond tips incorporating $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2$ plasma-deposited nanodiamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(4-8):1126-1131.
- [12] Wang J J, Zhu M Y, Outlaw R A, *et al.* Free-standing subnanometer graphite sheets [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004,85(7):1265-1267.
- [13] Wang J Y, Toshimichi Ito. CVD growth and field emission characteristics of nano-structured films composed of vertically standing and mutually intersecting nano-carbon sheets [J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, 16(3):589-593.
- [14] Zhang Y B, Lau S P, Huang L, *et al.* Carbon nanotubes synthesized by biased thermal chemical vapor deposition as an electron source in an x-ray tube [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(12):123115(1-3).
- [15] 顾广瑞, 吴宝嘉, 金逢锡, 等. 石英管型 MWPCVD 法制备的纳米针状结构碳膜的场发射特性[J]. *液晶与显示*, 2007, 22(5):535-539.
- [16] Li J J, Gu C Z, Peng H Y, *et al.* Field emission properties of diamond-like carbon films annealed at different temperatures [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 251(1-4):236-241.
- [17] Li J J, Gu C Z, Wang Q, *et al.* Field emission from high aspect ratio tubular carbon cones grown on gold wire [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(14):143107(1-3).
- [18] Wang J Y, Teraji T, Ito T. Fabrication of wrinkled carbon nano-films with excellent field emission characteristics [J]. *Diamond and Related Materials*, 2005,14(11-12):2074-2077.
- [19] Xu J, Li X, Mei J, *et al.* The effect of hydrogen dilution on the field emission from hydrogenated amorphous carbon films [J]. *Solid State Communications*, 2004, 129(8):497-500.
- [20] Langmuir I. The effect of space charge and initial velocities on the potential distribution and thermionic current between parallel plane electrodes [J]. *Phys. Rev.*, 1923, 21:419-435.