

文章编号:1007-2780(2010)04-0519-04

过渡层对类球状微米金刚石聚晶的场发射影响

张武勤^{1,2},高金海²

(1. 郑州大学 电气工程学院,河南 郑州 450044,E-mail:zhangwuqin@126.com;
2. 郑州师范高等专科学校 物理系,河南 郑州 450044)

摘 要:在陶瓷衬底上通过磁控溅射方法镀上金属 Ti 层后,改用 CH₄ 为溅射气体制备一层碳化物过渡层,利用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法制备出类球状微米金刚石聚晶薄膜。利用扫描电子显微镜、拉曼光谱和 x-射线衍射分析了薄膜的结构和表面形貌。测试了类球状微米金刚石聚晶膜的场致电子发射特性,有过渡层制备的类球状微米金刚石聚晶膜的场发射开启电场仅为 0.9 V/ μm ,在 2.5 V/ μm 的发射电场下电流密度是 10.8 mA/ cm^2 ,而无过渡层制备的类球状微米金刚石聚晶膜的开启电场为 1.27 V/ μm ,在 2.5V/ μm 的发射电场下电流密度是 0.5 mA/ cm^2 。实验结果表明,有碳化物过渡层的类球状微米金刚石聚晶薄膜的场发射特性效果更好。

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

Effect of Suffer Layer on Field Emission Properties of Globe-Like Diamond Microcrystalline-Aggregate

ZHANG Wu-qin^{1,2}, GAO Jin-hai²

(1. College of Electrical Engineering, Zhengzhou University,
Zhengzhou 450044, China, E-mail:zhangwuqin@126.com;
2. Department of Physics, Zhengzhou Teachers College, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: The ceramic with a Ti mental layer was used as substrate by magnetron sputtering method. The carbide was made on the substrate by methane sputtering. The globe-like diamond microcrystalline-aggregates were fabricated by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) method. The fabricated diamond aggregates were evaluated by Raman scattering spectroscopy, scanning better electron microscopy (SEM), x-ray diffraction(XRD). The field emission properties were tested by using a diode structure in a vacuum chamber. A phosphor-coated indium tin oxide(ITO) anode was used for observing and characterizing the field emission. It was found that the globe-like diamond microcrystalline-aggregates with carbide layer exhibited better electron emission properties than the ones without carbide layer.

Key words:diamond microcrystalline-aggregate; field emission; chemical vapor deposition

1 引 言

场发射显示器以其低应用电压、低成本、大温度适用范围、宽视角、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重要地位^[1]。由于金刚石、类金刚石、非晶碳等具有负的或低的电子亲和势^[2-4],现在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制备金刚石膜通常利用在大量的稀释气体中通入少量含碳的气体在衬底上成膜,不同的稀释比例产生不同结构的膜^[5-6]。

本文利用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法,在金属 Ti 衬底上,在 CH₄ 与 H₂ 的流量比为 1/10 的情况下,在衬底温度为 800 ℃ 的条件下制备出了具有良好阴极场发射效果的类球状微米金刚石聚晶阵列,通过增加过渡层使阴极场发射效果得到进一步改善。尽管国内外已有关于制备金刚石聚晶的报道^[7-11],但大都是在 Si 衬底上在较长时间生长的聚晶类球状颗粒,且场发射的效果也不理想;而在有过渡层的金属 Ti 衬底上,我们在较短时间内制备出了具有优良场电子发射特性的类球状微米金刚石聚晶膜。

2 实 验

在陶瓷衬底上通过磁控方法利用溅射气体 Ar 镀上一层金属 Ti,作为一种衬底;另一种衬底是在镀过 Ti 的衬底上用 CH₄ 为溅射气体再溅射一层碳化物过渡层。两种衬底经过机械抛光后,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。沉积过程中微波的功率为 1 700 W,H₂ 流量为 100 mL/min,CH₄ 流量为 10 mL/min,反应室气压为 6 kPa,衬底温度为 800 ℃,反应时间为 2 h。利用扫描电子显微镜(SEM)、拉曼(Raman)光谱和 x-射线衍射(XRD)测试了薄膜结构与表面形貌,测量结果显示该膜是类球状微米金刚石聚晶镶嵌在非晶碳膜上的结构。场发射实验采用了二级管结构,阴极是类球状微米金刚石聚晶的碳膜,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),两极间距为 275 μm。测量时真空度小于 5×10⁻⁵ Pa。用直流电源测试了电流密度-电场特性曲线。

3 结果与讨论

图 1 是类球状微米金刚石聚晶的扫描电镜图像,有过渡层和无过渡层衬底制备的类球状微米金刚石聚晶在扫描电镜图像基本上是一样的。从图 1(a)中可以看出,在衬底上镶嵌有许多独立的类球状金刚石聚晶颗粒,比较均匀地分布成点状结构,类球状金刚石聚晶颗粒的分布密度大于 10⁶/cm²。图 1(b)是其中任一个球的放大图形,每一个类球状颗粒的直径约为 6 μm,可以清楚地看到每一个类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,众多的金刚石微粒的堆积之间存在众多的交界面。

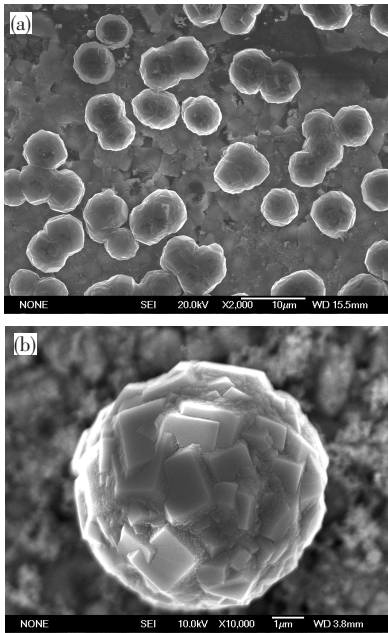


图 1 类球状微米金刚石聚晶的扫描电镜图像。
(a)×2 000;(b)×30 000。
Fig. 1 SEM micrographs of the globe-like diamond.
(a)×2 000;(b)×30 000.

图 2 是类球状微米金刚石聚晶的拉曼光谱。有过渡层和无过渡层衬底制备的类球状微米金刚石聚晶的拉曼光谱图像基本一致。研究认为,图 2 中的 1 332.4 cm⁻¹ 峰是金刚石的特征峰与石墨的 D 峰相重合的谱线;1 583.8 cm⁻¹ 表示非晶碳的 G 峰,主要来源于衬底的非晶碳膜以及类球状金刚石聚晶颗粒晶界处的非晶碳,表明此时形成的是含有大量金刚石成分的非晶碳膜。两种情况都与扫描电镜观察的结果相一致。

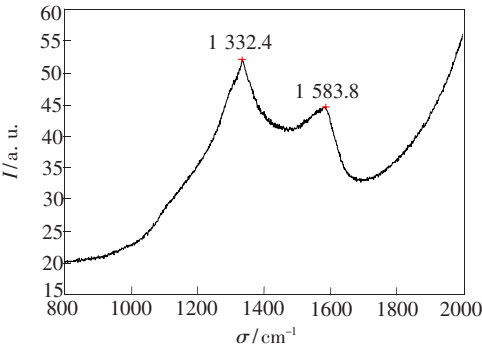


图 2 类球状微米金刚石聚晶的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectrum of the globe-like microcrystalline diamond aggregates

扫描电镜和拉曼光谱分析表明:无论有无过渡层,都会先在衬底上面沉积一层非晶碳,而后在非晶碳膜上面长出类球状金刚石聚晶颗粒,形成类球状金刚石聚晶膜。

表 1 是有过渡层的 EDS 图像分析表。从成分分析表中可以看出,在陶瓷的衬底表面除了 Al、O 元素外,Ti 和 C 也占很大比例。有过渡层的类球状微米金刚石聚晶膜比没有过渡层的含碳量高。

表 1 衬底表面的成分分析表(质量比)

Table 1 Elements of the globe-like microcrystalline diamond aggregates surfaces(mass ratio)

谱图	C	O	Al	Ti	总量
无过渡层	21.80	35.43	37.72	5.05	100.00
有过渡层	24.11	31.88	38.77	5.24	100.00

图 4(a)是有过渡层和无过渡层衬底制备的类球状微米金刚石聚晶的场发射电流-电压曲线。从图 4(a)可以看出,有过渡层制备的类球状微米金刚石聚晶的开启电场仅为 $0.9\text{ V}/\mu\text{m}$,在 $2.5\text{ V}/\mu\text{m}$ 的发射电场下电流密度是 $10.8\text{ mA}/\text{cm}^2$;而无过渡层制备的类球状微米金刚石聚晶的开启电场为 $1.27\text{ V}/\mu\text{m}$,在 $2.5\text{ V}/\mu\text{m}$ 的发射电场下电流密度是 $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。实验结果表明,类球状微米金刚石聚晶薄膜具有良好的场发射性能,且有过渡层比无过渡层衬底制备的类球状微米金刚石聚晶的场发射更好。

金刚石聚晶膜的场发射机理目前还不是非常清楚。根据典型的金属-绝缘体-真空模型^[8],电子从 Ti 金属层出发到真空要经历 3 个主要的过程:

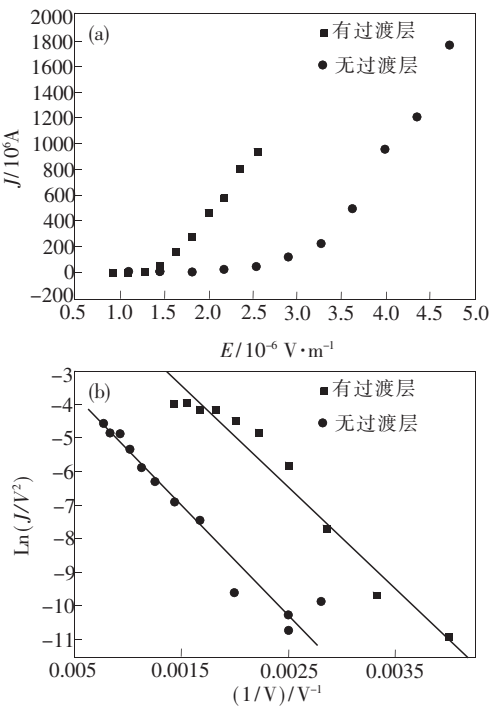


图 4 (a)场发射后的类球状微米金刚石聚晶的场发射电流-电压曲线;(b) 场发射的 F-N 曲线。

Fig. 4 (a) Electron field emission J - E curves of the diamond microcrystalline aggregates after the low electric field and high electric field; (b) Fowler-Nordheim plots of the J - E curves.

(1)电子从 Ti 金属层进入金刚石层

电子从金属进入绝缘体时要遇到肖特基势垒,需要很大的能量才能越过。消除肖特基势垒的方法之一是在金属与绝缘体之间形成碳化物。Ti 金属形成碳化物的能力是一般金属的几十倍。在 CVD 室中,无过渡层衬底的 Ti 表面会生成 Ti 的碳化物,使肖特基势垒降低;而预先通过 CH_4 气体溅射金属 Ti 形成过渡层,会使 Ti 与类球状微米金刚石聚晶薄膜之间有更厚的一层碳化钛,从而使金属-绝缘体间的势垒减小到最小,形成欧姆接触^[9],使电子更容易地在钛与金刚石之间传输。因此有过渡层比无过渡层的场发射效果好。

(2)电子在金刚石聚晶膜中的传输

从扫描电镜的图像中可以看出,众多的金刚石微粒的堆积之间存在众多的交界面。这个众多的交界从衬底一直延续到球顶,交界面中存在的是导电的石墨相,这就使电子有很多从衬底到表面的导电通道。根据 H. Kiyota 模型^[10],镶嵌在金刚石中的碳 sp^2 团簇在电场的作用下,有助于

团簇的场增强。在类球状金刚石聚晶颗粒中有几微米长的 sp^2 通道,会产生很大的场增强因子。

(3)电子从金刚石表面隧穿进入真空

金刚石表面的负的或低的电子亲和势使电子很容易隧穿进入真空^[11]。或许这些因素是导致场发射效果好的原因。

图 4(b)是图 4(a)的场发射 F-N 曲线。可以看出,有过渡层和无过渡层衬底制备的类球状微米金刚石聚晶的曲线都近似是一条直线,由此表明类球状微米金刚石聚晶阵列的发射电流主要是通过电子隧道效应进行传输的。根据福勒和诺德罕理论:F-N 曲线的斜率 $b = -6.83 \times 10^9 \Phi^{3/2} d / \beta$ 。 Φ 是逸出功, d 是阴、阳两极板的间距, β 是场增强因子。从图中可以看出两者的斜率基本一样,可知由两种衬底制备的类球状微米金刚石聚晶膜表面基本没有区别。

4 结 论

在陶瓷衬底上通过磁控溅射方法镀上金属 Ti 层,后改用 CH_4 为溅射气体制备一层碳化物过渡层,利用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法制备出类球状微米金刚石聚晶薄膜。利用扫描电子显微镜、拉曼光谱和 x-射线衍射分析了薄膜的结构和表面形貌。测试了类球状微米金刚石聚晶膜的场致电子发射特性,有过渡层制备的类球状微米金刚石聚晶膜的场发射开启电场仅为 $0.9 \text{ V}/\mu\text{m}$,在 $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的发射电场下电流密度是 $10.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$;而无过渡层制备的类球状微米金刚石聚晶膜的开启电场为 $1.27 \text{ V}/\mu\text{m}$,在 $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的发射电场下电流密度是 $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$,表明有碳化物过渡层的类球状微米金刚石聚晶薄膜的场发射特性比无过渡层的效果好。

参 考 文 献:

- [1] Fink R L, Tolt Z L, Yaniv Z. Carbon nano-/micro-structures in field emission: environmental stability and field enhancement distribution [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1998, 570(6): 108-109.
- [2] 梅山孩,冯涛,孙卓,等. 电泳电压对碳纳米管沉积薄膜及阴极场发射特性影响 [J]. *液晶与显示*, 2008, 23(4): 478-482.
- [3] Chung S J, Moon J H, Park K C, *et al.* Field emission properties of the globe-like diamond microcrystalline aggregate films grown by MPCVD [J]. *Appl. Phys.*, 1997, 82(4): 4047-4049.
- [4] 曹连振,蒋红,宋航,等. 热 CVD 法制备的碳纳米管阵列的场发射特性 [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(1): 43-46.
- [5] Zhu W, Konchanski G P, Jin S, *et al.* Electron field emission properties of diamond [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67(3): 1153-1157.
- [6] Obratsov A N, Pavlovsky L Y, Voldov A P. Characterization and application of thin film carbon nanotube material [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1999, 17(2): 659-665.
- [7] Pradhan D, Lee Y C, Pao C W, *et al.* Low temperature growth of ultrananocrystalline diamond film and its field emission properties [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2006, 15 (11-12): 2001-2005.
- [8] Xu N S, Latham R V (Ed). *High Voltage Vacuum Insulation* [M]. London: Academic Press, 1995.
- [9] Tachibana T, Williams B E, Glass J T. Correlation of the electrical properties of metal contacts on diamond films with the chemical nature of the metal-diamond interface. II. Titanium contacts: A carbide-forming metal [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, 45(20): 11975-11981.
- [10] Kiyota H, Higashi M, Kurosu T, *et al.* Field emission from amorphous carbon films grown by electrochemical deposition using methanol liquid. [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 99(9): 094903(1-6).
- [11] Gruen D M. *Ultrananocrystalline Diamond Films from Fullerene Precursors* [M]. Argonne, USA: Rev. Mater. Sci., 1999: 211.