

文章编号:1007-2780(2012)03-0297-06

碳纳米球薄膜的场发射特性

刘智超¹, 李英爱², 王 静¹, 顾广瑞^{1*}, 吴宝嘉¹

(1. 延边大学 理学院 物理系, 吉林 延吉 133002, E-mail: lzc19880727@163. com;

2. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘 要: 利用微波等离子体化学气相沉积法, 在 Si(100)衬底上制备了碳纳米球薄膜。利用拉曼光谱和场发射扫描电子显微镜研究了薄膜的结构以及表面形貌, 表明碳纳米球薄膜是由约 2~3 μm 长、100 nm 宽的无定形碳纳米片相互缠绕、交织成球状而构成的。在高真空系统中测量了碳纳米球薄膜的场发射特性, 结果表明, 碳纳米球薄膜具有良好的场发射特性, 阈值电场为 3.1 V/ μm , 当电场增加到 10 V/ μm 时, 薄膜的场发射电流密度可达到 60.7 mA/ cm^2 。通过三区域电场模型合理地解释了碳纳米球薄膜在低电场、中间电场和高电场区域的场发射特性。

关 键 词: 微波等离子体化学气相沉积; 碳纳米球薄膜; 场发射

中图分类号: TN873.95

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20122703.0297

Field Emission Characteristics of Carbon Nanometer Ball Films

LIU Zhi-chao¹, Li Ying-ai², WANG Jing¹, GU Guang-rui^{1*}, WU Bao-jia¹

(1. Department of Physics, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China, E-mail: lzc19880727@163. com;

2. National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Carbon nanometer ball films were deposited on Si (100) by microwave plasma chemical vapor deposition. The structure and surface morphology of carbon nanometer ball films was investigated by using Raman spectroscopy and field emission scanning electron microscope. The carbon nanometer ball film was composed of large numbers of about 2~3 μm -length and 100 nm-width amorphous carbon sheets which were intertwined and interwoven with each other into a ball. The field emission testing of carbon nanometer ball films was performed in a high vacuum system, and good field emission properties with a threshold field of 3.1 V/ μm and a current density of 60.7 mA/ cm^2 at an electric field of 10 V/ μm were obtained from the carbon films. A three electric filed model was applied to explaining reasonably the field emission characteristics of carbon nanometer ball films in the low, middle and high electric field region.

Key words: microwave plasma chemical vapor deposition; carbon nanometer ball films; field emission

收稿日期: 2012-01-19; 修订日期: 2011-02-15

基金项目: 国家自然科学基金(No. 11164031); 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: 刘智超(1988—), 男, 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

1 引 言

碳纳米管(CNT)自 1991 年一经问世^[1],便由于其独特的一维管状结构,优异的物理及化学性质,如高机械强度^[2]、好的导热性^[3],而成为科学家研究热点之一。近年来,许多新型的纳米结构碳膜被相继发现,例如碳纳米锥^[4]、碳纳米片^[5]等等。这些材料由于其优异的特性可以广泛应用于各个领域,如化学、材料科学、生物、医学和制药学等领域。尤其特别的是纳米结构碳膜具有低阈值电场^[6]和高发射电流^[7]的场发射特性,所以纳米结构碳膜是大电流场发射电子源非常有希望的候选材料。

游等人^[8]利用电泳沉积技术制备碳纳米管阴极,并真空封装制备成 25.4 cm(10 in)的碳纳米管场致发射平面背光源器件。Gu 等人^[9]利用微波等离子体化学气相沉积法(Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition,MWPCVD)在 Si 衬底上制备了表面生长有碳针的纳米结构碳膜,在电场为 10 V/ μm 时,其场发射电流密度达到 68 mA/ cm^2 ,而其在场发射电流密度为 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时,阈值电场为 2.2 V/ μm 。Yang 等人^[10]的研究结果表明,在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 沉积的碳纳米管薄膜,当场发射电流密度为 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,其阈值电场为 1.9 V/ μm ,而当电场增加到 4.7 V/ μm 时,场发射电流密度为 12 mA/ cm^2 。还有报道通过减小阴极面积获得了高场发射电流密度,Wei 等人^[10-11]从 0.002 mm² 的发射面积上获得了高达 100 A/ cm^2 电流密度,Bai 等人^[12]从单根碳纳米管上获得 200 nA 电流,其有效发射电流密度高达 2 $\times$ 10⁵ mA/ cm^2 。

然而,大电流场发射电子源的应用要求较大的发射电流(几十毫安),同时要求较大的阴极发射面积(几平方毫米)。因此,现有的场致发射电子源,由于诸多因素的限制,其发射电流远不能达到器件的要求。另外,大电流场致发射时由于同阴极电极之间的界面接触电阻的热效应,可能导致击穿使电子发射完全失败^[13],这些原因都将直接影响场致发射的稳定性和寿命。并且,许多研究表明,纳米结构碳膜的场发射电流具有饱和趋势^[6,14-16],这种现象不能用经典的 Flower-Nordheim(F-N)理论来解释。因此,碳纳米薄膜作为大电流场发射电子源的候选材料之一,有必要进

一步研究其场发射机理。

为了进一步弄清纳米结构碳膜的场发射机理,我们研究了金属纳米薄膜覆盖的碳纳米片薄膜的场发射特性^[17-18],在考虑场发射点的统计分布、场发射参数以及空间电荷限制电流效应下,修改了 F-N 理论并且对纳米结构碳膜的场发射数据进行了合理的解释。本文利用微波等离子体化学气相沉积法在 Si(100)衬底制备了碳纳米球薄膜,进一步分析了这种碳膜的场发射机理。

2 实 验

利用微波等离子体化学气相沉积设备,输入稳定的微波功率,以 Si(100)为衬底,气源为 H₂ 和 CH₄ 的混合气体制备碳纳米球薄膜。在沉积薄膜之前,首先用 25% HF 浸泡 Si 基片 10 min,然后在酒精及去离子水中利用超声波清洗,进而在压强为 4.7 $\times$ 10³ Pa 下用 H₂ 等离子体刻蚀基片 10 min。最后按表 1 的实验条件进行薄膜的沉积。利用场发射电子扫描显微镜(FESEM)观察碳纳米球薄膜的表面形貌。在室温下的高真空(<6.7 $\times$ 10⁻⁴ Pa)不锈钢真空室中测量了碳纳米球薄膜的场发射特性,以本实验所制备的碳膜作为阴极,金属铝片作为阳极,两极相距为 100 μm ,中间用特氟隆隔开,样品的场发射面积大约为 10 mm²,电压变化范围为 0~1 000 V。通过分析电流密度-电场强度(*J-E*)曲线和 F-N 曲线,研究碳纳米球薄膜的场致发射特性。

表 1 微波等离子体化学气相沉积法制备碳纳米球薄膜实验参数

Table 1 Experimental parameters of preparing carbon nanometer ball film by MPCVD

压强/ Pa	时间/h	沉积 温度/ $^{\circ}\text{C}$	微波 功率/W	CH ₄ :H ₂ / (mL $\cdot$ min ⁻¹)
8.0 $\times$ 10 ³	3	1 080 $\pm$ 20	450	5:15

3 结果与讨论

碳纳米球薄膜的拉曼光谱如图 1 所示。由图可知,发现在 1 354 cm⁻¹和 1 587 cm⁻¹处均存在两个拉曼峰,表明薄膜为标准的无定形碳结构^[19]。

图 2 为碳纳米球薄膜的表面形貌的 FESEM

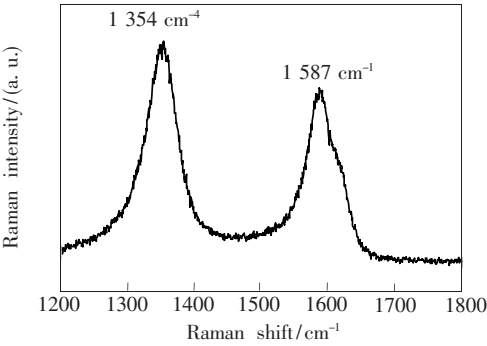


图 1 典型的碳纳米球薄膜的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectrum of a typical carbon nanometer ball film



图 2 典型的碳纳米球薄膜 FESEM 图像. (b)和(c)为 (a)放大的图像.

Fig. 2 SEM images of a typical carbon nanometer ball film. (b) and (c) are parts of magnified area of (a).

图片。由图 2(a)可知,样品的表面是由很多碳纳米球组成,而通过放大的图像发现碳纳米球由大量的碳纳米片交错缠绕在一起形成。这些碳纳米

片大约有 100 nm 宽,2~3 μm 长。由于表面形貌对纳米结构碳膜的场发射特性有很大影响,而这种碳纳米球薄膜上存在的碳纳米片形成大量潜在的场发射点,这就大大地增加了场发射的面积^[20],有利于提高薄膜的场发射特性。

下面研究碳纳米球薄膜的场发射特性。以场发射电流密度(J)作为电场强度(E)的函数,图 3 (a)给出同一样品测试 10 次的场发射 J - E 曲线,图 3(b)为相应的 F-N 曲线。当场发射电流密度为 $1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时,设定此时的电场强度为阈值电场。则测量不同次数的阈值电场依次为 1.6、3.1、3.2、3.1、3.0、3.0、2.9、3.1 $\text{V}/\mu\text{m}$ 和 3.0 $\text{V}/\mu\text{m}$ 。当电场增加到 10 $\text{V}/\mu\text{m}$ 时,这种薄膜的场发射电流密度可以依次达到 62.2、60.9、61.1、61.4、61.5、60.7、60.4、60.2、60.2 mA/cm^2 和 60.1 mA/cm^2 。从图 3 可以看出,第一次测量的场发射数据具有明显偏差,这可能归因于第一次测量时样品表面吸附了杂质的原因。由场发射数据可以看出,样品的场发射特性比较稳定,这样除去第一次测量数据,可得场发射平均阈值电场为 3.1 $\text{V}/\mu\text{m}$,平均场发射电流密度为 60.7 mA/cm^2 。

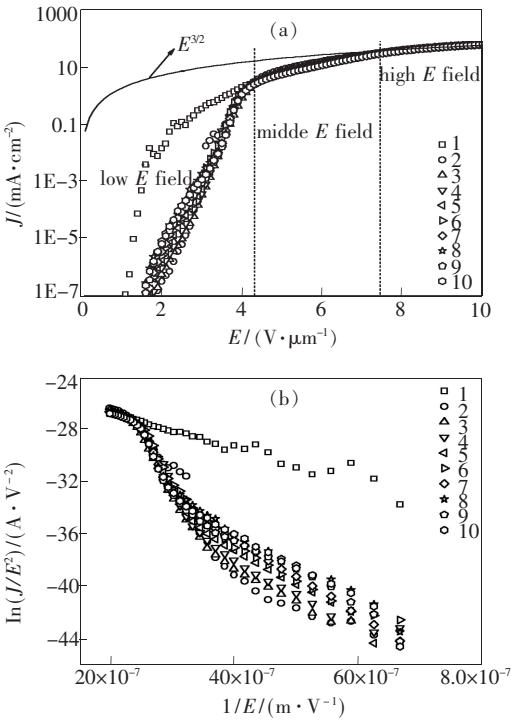


图 3 碳纳米球薄膜的 (a) J - E 曲线和相应的 (b) F-N 曲线

Fig. 3 (a) Current density-electric field (J - E) plots of the carbon nanometer ball film and corresponding (b) F-N plots

下面以第 6 次测量数据为例做进一步研究。

将场发射数据分为 3 个区域,即低电场区域、中间电场区域和高电场区域,在不同的电场区域对场发射数据分别进行研究。在低电场区域,考虑到场发射点的统计分布和场发射参数变化的影响修改 F-N 理论,其应该满足公式^[21]:

$$\ln \frac{J}{E^2} \approx \ln \left(\frac{1.54 \times 10^{-6} S_r \beta}{\varphi} \right) - \frac{6.83 \times 10^9 \varphi^{3/2}}{\beta} \left(\frac{1}{E} \right)$$

(1)

其中, S_r 为相对有效发射面积, β 为场增强因子, φ 为功函数,这里功函数 φ 取恒定值 4.5 eV^[22]。

以第 6 次数据为例,利用我们以前的局域拟合方法^[9,17,18,23],将其 F-N 曲线在每一个连续的 0.5 V/ μm 区域进行线性拟合,得到一系列直线,如图 4 所示。由图可知,在低电场区域实验数据与模型近似符合。

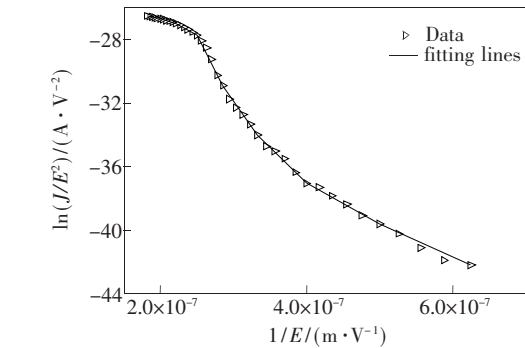


图 4 碳纳米球薄膜的 F-N 曲线和局域拟合直线

Fig. 4 F-N plots of the carbon nanometer ball film with a set of short lines fitted by using the locally fitting method

图 5 为利用局域拟合方法得到的场增强因子 β 和相对有效发射面积 S_r 与电场 E 之间的关系。在电场区域为 1.75~3.75 V/ μm 时,场增强因子 β 随着电场的增加而下降;在电场高于 3.75 V/ μm 时,场增强因子 β 与之前变化相反,随着电场的增加而增加。相对有效发射面积 S_r 在电场区域为 1.75~3.75 V/ μm 时,随着电场的增加而增加;电场高于 3.75 V/ μm 时, S_r 则随着电场的增加而下降。在低电场区域,场增强因子 β 很大而相对有效发射面积 S_r 很小,说明只有少数具有较大的场增强因子 β 的场发射点被激发,控制着薄膜的场发射行为;而随着电场的增加,占绝大多数的具有较小的场增强因子 β 开始逐渐控制薄膜的场发射行为,进而导致薄膜的场发射电流密度增

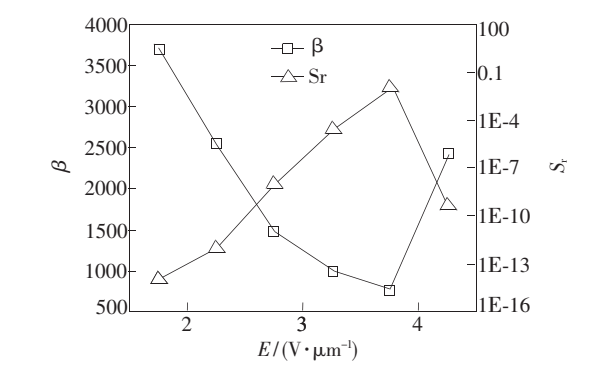


图 5 场增强因子 β 和相对有效发射面积 S_r 与电场 E 之间的关系曲线

Fig. 5 Field enhancement factor β and relative emission area S_r as a function of electric field E

加。但是场增强因子 β 和相对有效发射面积 S_r 达到其最小值或者最大值后相继增加或者减小,用经典的 F-N 理论无法解释这一现象。

因此,在高电场区域,不能用 F-N 理论来解释碳纳米球薄膜场发射机理。考虑到空间电荷限制电流效应的影响下,薄膜的场发射行为应该符合 Child-Langmuir 理论^[24-25]:

$$J \propto E^{3/2}$$

(2)

图 3(a)给出了理论公式曲线,由图可知,实验数据与这种理论基本符合,表明在碳纳米球薄膜的场发射电流密度确实存在饱和现象。

通过上述讨论,在低电场区域提出修改的 F-N 理论和在高电场区域考虑到空间电荷限制电流效应可以很好地解释碳纳米球薄膜的场发射行为。然而在中间电场区域,不能用单一的模型来合理解释碳纳米球薄膜的场发射机理,因此我们认为,中间电场区域的场发射电流应该是 F-N 效应和空间电荷限制电流效应共同作用的。也就是说,碳纳米球薄膜在中间电场区域的场发射机理可能是由 F-N 机制和空间电荷限制电流机制共同控制,即:在相对较低的电场区域内发射电流可能主要由 F-N 机制影响,随着电场的增加,发射电流逐渐由空间电荷限制电流机制所影响。因此中间电场区域的场发射电流(I)、低电场区域的场发射电流(I_{FN})以及高电场区域场发射的电流(I_{SC})三者之间的关系可表示为:

$$I = k_1 I_{\text{FN}} + k_2 I_{\text{SC}}$$

(3)

在中间电场区域, I_{FN} 逐渐减弱至 0,而 I_{SC} 逐渐增强。因此,我们认为,参数 k_1, k_2 满足 $k_1 + k_2 = 0$,

随着电场的增加,参数 k_1 由 1 变化到 0,参数 k_2 由 0 变化到 1。中间电场区域的场发射机理有待进一步研究。

4 结 论

利用微波等离子体化学气相沉积方法成功地制备了碳纳米球薄膜。这种薄膜是由大量的碳纳米片交错缠绕成球状而形成的。通过分析电流密度-电场强度(J - E)曲线发现这种碳纳米球薄膜具有良好的场发射特性,阈值电场为 $3.1 \text{ V}/\mu\text{m}$,当

电场增加到 $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,薄膜的场发射电流密度大约可达到 $60.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。利用三区域电场模型,在低电场区域,考虑考虑场发射点的统计分布和场发射参数变化的影响,利用修改的 F-N 理论合理地解释了碳纳米球薄膜的场发射机理;在高电场区域,考虑到空间电荷限制电流效应影响,利用 Child-Langmuir 理论研究实验数据,发现实验数据与理论很好符合;而在中间电场区域,碳纳米球薄膜的场发射行为可能由 F-N 机制和空间电荷限制电流机制共同控制。

参 考 文 献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991,354(6348): 56-58.
- [2] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam, mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes [J]. *Science*, 1997,277(5334): 1971-1975.
- [3] Berber S, Kwon Y K, Tománek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000,84(20):4613-4616.
- [4] Ge M, Sattler K. Observation of fullerene cones [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1994; 220(3-5):192-196.
- [5] Obraztsov A N, Zakhidov A A, Volkov A P, *et al.* Non-classical electron field emission from carbon materials [J]. *Diamond Relat Mater.*, 2003,12(3-7): 446-449.
- [6] 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).
- [7] Wang J Y, Teraji T, Ito T. Fabrication of wrinkled carbon nano-films with excellent field emission characteristics [J]. *Diamond Relat Mater.*, 2005,14(11-12):2074-2077.
- [8] 游玉香, 苏艺菁, 叶芸, 等. 碳纳米管场致发射平面背光源 [J]. *液晶与显示*, 2010,25(4): 527-530.
- [9] Gu G R, Ito T. Field emission properties of nano-structured carbon films with carbon needles deposited on Si using high-power-density microwave-plasma CVD method [J]. *Diamond Relat Mater.*, 2008,17(4-5):817-821.
- [10] Yang X X, Fang G J, Liu N S, *et al.* Synthesis and field emission properties of carbon nanotubes grown in ethanol flame based on a photoresist-assisted catalyst annealing process [J]. *Appl Surf Sci.*, 2009,255(18):7905-7911.
- [11] Liu P, Liu L, Wei Y, *et al.* Enhanced field emission from imprinted carbon nanotube arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006,89(7):073101(1-3).
- [12] Wei Y, Jiang K L, Liu L *et al.* Vacuum-breakdown-induced needle-shaped ends of multiwalled carbon nanotube yarns and their field emission applications [J]. *Nano Lett.*, 2007,7(12):3792-3797.
- [13] Bai X, Wang M, Zhang G, *et al.* Field emission of individual carbon nanotubes on tungsten tips [J]. *J. Vac Technol B*, 2007,25(2):561-565.
- [14] Zhou G, Kawazoe Y. Application of single-walled carbon nanotube body to unique emitter: a first-principles study [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 350(5): 386-392.
- [15] 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).
- [16] Srivastava S K, Vankar V D, Rao D V S, *et al.* Enhanced field emission characteristics of nitrogen-doped carbon nanotube films grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition process [J]. *Thin Solid Films*, 2006,515(4):1851-1856.
- [17] Gu G R, Ito T. Enhanced field emission characteristics of thin-Au-coated nano-sheet carbon films [J]. *Chin. Phys. B*, 2009,18(10):4547-4551.
- [18] Gu G R, Li Y A, Ito T. Influence of Ti coatings on field emission characteristics of nano-sheet carbon films [J].