

# 金刚石镶嵌非晶碳膜表面形貌 对场致电子发射的影响\*

王小平<sup>a, b)</sup> 姚 宁<sup>a)</sup> 李运钧<sup>a)</sup> 何金田<sup>a)</sup> 张兵临<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> (郑州大学物理系及河南省基础及应用科学研究所, 郑州 450052)

<sup>b)</sup> (郑州航空工业管理学院应用科学系, 郑州 450052)

**摘要** 用微波等离子体化学气相沉积设备, 在经过不同研磨预处理的金属钼衬底上沉积出了表面形貌有较大差异的金刚石镶嵌非晶碳膜, 分别用扫描电子显微镜(SEM)、金相显微镜和X射线衍射谱(XRD)以及Raman光谱对样品进行了分析测试. 研究了各样品的场致电子发射特性, 结果发现薄膜表面由大量镶嵌有金刚石小晶粒的非晶碳球组成, 在我们的实验范围内, 薄膜表面非晶碳球尺寸越小, 场致电子发射效果越好.

**关键词** 金刚石镶嵌非晶碳膜, 场致电子发射, 负电子亲和势

## 1 引 言

金刚石膜作为一种优异的薄膜功能材料在光电子领域有着巨大的应用前景<sup>[1]</sup>, 尤其是近几年来对金刚石薄膜场致电子发射的研究表明, 金刚石薄膜和类金刚石薄膜具有较低的起始发射场强度和较高的发射电流密度, 其作为新型冷阴极在平板显示中的应用引起国内外的极大关注<sup>[2,3]</sup>, 被认为是较好的电子发射材料.

对金刚石薄膜的进一步的研究发现, 金刚石薄膜表面微结构对其场电子发射特性有很大的影响<sup>[4,5]</sup>, 因此研究在金属钼衬底上沉积出适于场致电子发射的金刚石薄膜有着极其重要的实用价值. 而对衬底进行不同的预处理对金刚石膜的成核密度及其薄膜微结构都有着直接的影响, 因此我们采用不同的研磨工艺先对金属钼衬底进行粗化预处理, 然后用微波等离子体CVD设备在不同预处理的钼衬底上沉积出了具有不同表面形貌的金刚石镶嵌非晶碳膜, 并对各样品进行了场致电子发射实验研究. 利用金相显微镜、扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射谱(XRD)对薄膜微结构和表面进行了研究, 结果发现: 各个薄膜样品表面均由镶嵌有金刚石小晶粒的非晶碳球组成, 且非晶碳球的尺寸越小, 薄膜样品场致电子发射的发射电流密越高.

## 2 样品的制作

本实验在2.45GHz的微波等离子体CVD系统中进行, 反应气体为CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>混合气体, 衬底为金属钼片. 首先用不同粒度(直径分别为20, 10和5 $\mu$ m)的研磨粉对衬底进行机械研磨约1小时, 然后用粒度为0.5 $\mu$ m的金刚石研磨膏对衬底进行30min的抛光处理, 接着用丙酮对衬底进行20min超声处理, 最后将钼衬底放入CVD反应室内进行金刚石—碳膜沉积. 实验条件为: H<sub>2</sub>流量为99.0sccm, CH<sub>4</sub>流量为1.30sccm, 反应气压为4.7 $\times$

\* 863计划新材料领域资助项目

1997年10月9日收到

$10^2$  Pa, 衬底温度为950 , 沉积时间为5h. 用金刚石镶嵌非晶碳膜/钼作阴极, 用镀有透明导电薄膜(ITO)并且涂荧光粉的玻璃作为阳极, 两极间用高绝缘的聚酰亚胺薄膜作绝缘层, 两极间的距离为0.21mm, 并使阴极和阳极平行, 这样就组成了一个简单的场致电子发射器件.

### 3 实验与结果

#### 3.1 样品的微结构及表面形貌研究

各个样品的 XRD 谱之间以及 Raman 谱线之间无明显差别, 从图1给出的样品1的 XRD 谱显示, 薄膜中除有较弱的金刚石的(111)和(220)特征峰外, 还有  $\text{Mo}_2\text{C}$  界面层和金属 Mo 衬底的衍射峰. 图2给出了样品1的 Raman 谱线, 从 Raman 谱线可见在  $1335\text{cm}^{-1}$  处出与了金刚石薄膜的特性峰(该峰值与金刚石标准 Raman 峰值  $1332\text{cm}^{-1}$  有偏差, 我们认为这是由于薄膜内部的应力引起的), 在  $1445\text{cm}^{-1}$  到  $1580\text{cm}^{-1}$  范围内形成了  $\text{SP}^2$  相的非晶碳宽带峰. 根据 X 射线衍射(XRD)和 Raman 光谱分析, 证实, 我们的沉积的薄膜中除了含有金刚石成份外, 非晶碳的  $\text{SP}^2$  相含量较高. 用扫描电子显微镜(SEM)以及金相显微镜对样进行了观察. 图3中的(a)、(b)和(c)分别为样品1、样品2和样品3的 SEM 照片. 其中样品1、样品2和样品3分别为为粒度为20、10和  $5\mu\text{m}$  研磨粉进行研磨预处理过的薄膜样品, 从 SEM 照片上可以清楚地看出, 各样品表面均由大量黑色球状颗粒组成, 从 XRD 谱、Raman 谱及 XPS 测试和金相显微镜观察结果可以认为这些颗粒为非晶碳. 根据 SEM 照片分别测量样品1、2和3表面非晶碳颗粒的粒度大小各为4、10和  $15\mu\text{m}$ . 虽然各样品的 XRD 谱和 Raman 谱均出现了金刚石的特征峰, 但在放大倍数小于1000倍的 SEM 照片上却看不出薄膜表面有金刚石晶粒. 在放大倍数为60000倍的情况下拍摄出各样品的 SEM 照片, 均显示出在非晶碳表面存在有粒度非常小的金刚石小晶粒(如图3(d)所示), 照片上显示非晶碳球表面上镶嵌有粒度大小约为200nm 的金刚石小颗粒, 我们称这种由表面镶嵌有金刚石小晶粒的球形非晶碳粒组成的薄膜为金刚石镶嵌非晶碳膜.

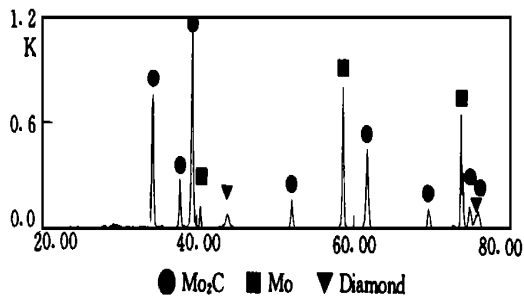


图1 金刚石薄膜样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of diamond thin film.

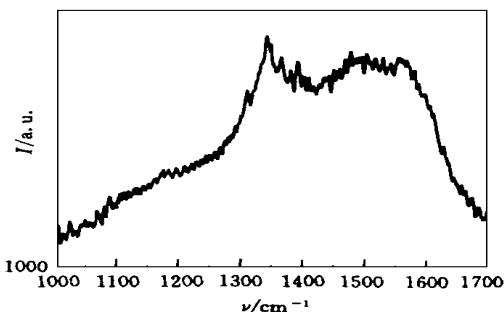


图2 金刚石薄膜样品的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectra of diamond thin film.

#### 3.2 样品场致电子发射的电压-电流特性及场发射荧光的观察

将样品放入真空室中, 测试了样品场致电子发射的电压-电流特性. 结果发现: 薄膜

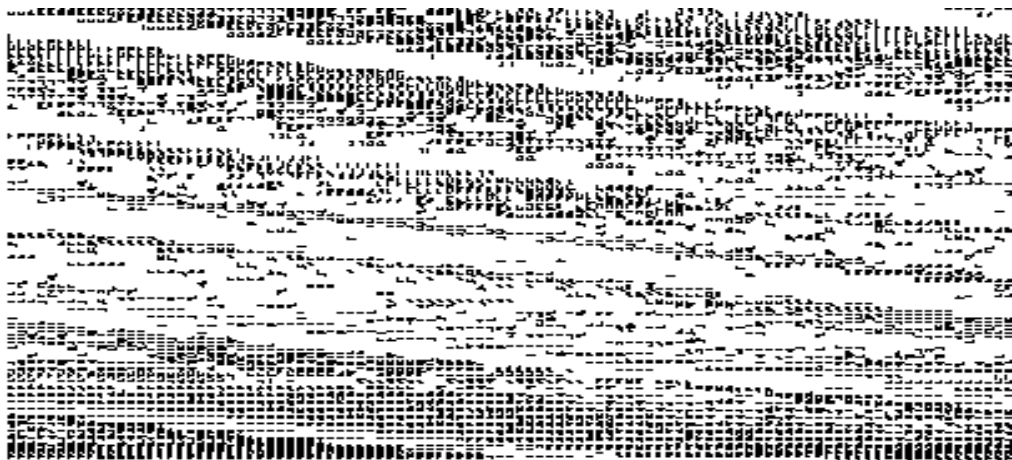


图3 金刚石薄膜样品的SEM照片, (a) 样品1, (b) 样品2, (c) 样品3, (d) 样品4

Fig. 3 SEM image of diamond thin film.

表面的非晶碳球尺寸大小不同的样品其电子发射情况也各不相同, 其中, 以薄膜表面的非晶碳球尺寸最小的样品1场致发射阈值电压最低, 发射电流密度最大; 且发现组成薄膜非晶碳球的粒度越小, 场致电子发射的效果越好. 图4中的(a)、(b)和(c)分别结出了样品1、2和3的电流( $I$ )—电压( $V$ )曲线.

我们对不同的样品作了实验, 发现各样品的重复性都很好. 通过真空室的观察窗观察和记录了不同样品发射电子打到玻璃荧光屏的发光情况. 观察结果与电压—电流特性的实验结果相一致, 而且尤以薄膜表面非晶碳球颗粒尺寸最小的金刚石镶嵌非晶碳膜样品1的发光最均匀、电子发射电流密度也最大. 图5给出了样品1的场致电子发射荧光屏发光照片, 圆形的轮廓为真空窗口被映出的光环.

从以上实验结果可得出结论: 对金属钼衬底用不同粒度的研磨粉进行预处理对金刚石—碳膜的微结构的影响的确很大. 在我们的实验范围内, 进行粗化预处理的研磨粉粒度越大, 最后沉积出的金刚石镶嵌非晶碳薄膜样品中非晶碳球碳球形颗粒的尺寸越小; 而且金刚石镶嵌非晶碳膜的非晶碳颗粒越小场致电子发射电流密度越大、场致发射的阈值电压越低.

## 4 讨 论

对金属钼衬底用不同粒度的研磨粉进行预处理时, 粗化预处理的研磨粉粒度越大, 最后沉积出的金刚石镶嵌非晶碳薄膜样品中非晶碳球形颗粒的尺寸越小. 我们解释为: 在我们实验中  $\text{CH}_4$  的含量较高, 石墨等非晶碳相的生长速度高于金刚石的生长速度, 从而使得非晶碳覆盖了可能生长为金刚石的成核基团, 因此样品中的非晶碳含量较高. 而粗化预处理的研磨粉的粒度越小, 衬底表面越光滑, 金刚石的成核密度越小, 从而使得薄膜的生长集中在少数已成核的基团上, 因此, 最后形成的薄膜中的非晶碳颗粒尺寸较大. 同理, 在我们的实验范围内, 粗化预处理的研磨粉的粒度越大, 衬底表面越粗糙, 成

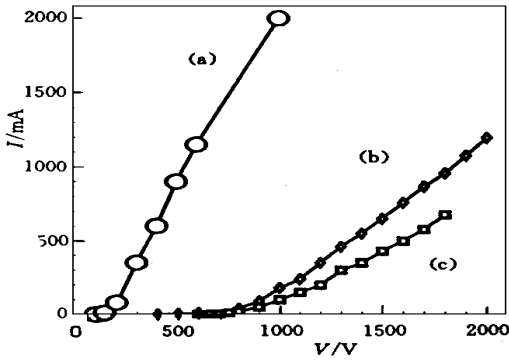


图 4 金刚石薄膜样品场致电子发射的电流( $I$ ) - 电压( $V$ )曲线, (a) 样品1, (b) 样品2, (c) 样品3

Fig. 4  $I$ - $V$  dependence of field electron emission for diamond thin film.

金刚石薄膜的场致电子发射机理仍是值得研究的问题.

为什么这种由尺度较小的金刚石镶嵌非晶碳颗粒组成的薄膜具有较低的场发射阈值, 我们可用一个二次场增强模型来解释其场增强机制.

与在不规则金属表面上存在的许多尖锐的毛刺对电场的增强作用类似<sup>[6]</sup>. 镶嵌有纳米级金刚石晶粒的球形非晶碳粒对电场的两个场增强因子分别为  $\beta_1 = (h_1/R + 3\cos\theta)$ ,  $\beta_2 = h_2/r$ <sup>[7]</sup>, 其中  $h_1$  为球体中心距膜面的高度,  $R$  为球体的曲率半径,  $\theta$  为球心与球面某点连线与竖直方向的夹角,  $h_2$  为位于球形非晶碳表面的金刚石晶粒离非晶碳球表面的距离,  $r$  为金刚石晶粒的顶端曲率半径(对样品1的金刚石晶粒来说大小约为200nm). 因此两个增强因子的共同作用产生的合作用可以近似用两者的乘积来表示即  $\beta = \beta_1\beta_2 = (h_1/R + 3\cos\theta)h_2/r$ <sup>[11]</sup>. 在这个简单的模型中, 对于因子  $\beta_1$  中的第一项  $h_1/R$ , 在其它条件(如薄膜厚度等)都相同的情况下  $R$  值越小, 则  $h_1$  越大, 所以  $h_1/R$  的值越大, 最终使第一个场增强因子  $\beta_1$  和总的场增强因子  $\beta$  的值越大. 这个模型可以解释为什么由较小非晶碳球组成的金刚石镶嵌非晶碳膜比由较大非晶碳球组成的金刚石镶嵌非晶碳膜样品的电子发射效率高.

关于金刚石镶嵌非晶碳粒组成的薄膜具有较高的发射电流密度的实验结果, 可认为是由于在薄膜中非晶碳的存在提供了充足的电子通道, 使钼衬底的场电子在强场作用下, 经非晶碳注入金刚石的导带<sup>[8]</sup>, 到达金刚石和真空的界面, 由于金刚石具有负电子亲和势, 即真空能级低于导带, 使导带中的电子很容易从表面发射进入真空.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Zhu W, Stoner B R, Williams B E *et al.* Proc. IEEE, 1991, 79(5).
- [ 2 ] Komar N, Schmidt H, Xie C. Solid State Technol, 1995, 38(5): 71.
- [ 3 ] Wilshaw P R, Boswell E C. J. Vac. Sci. Technol B, 1994, 12(2): 662.
- [ 4 ] 李运钧, 何金田, 姚宁等, 科学通报, 1997, 42(4): 368.

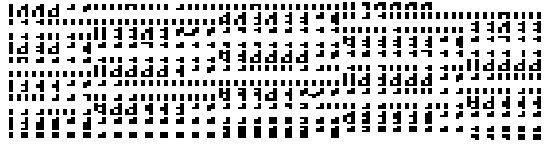


图 5 金刚石薄膜样品场致电子发射的荧光屏发光照片

Fig. 5 Image of fluorescence by field emitting electrons of diamond thin film.

核密度越大, 薄膜的生长分散在大量的成核基团上, 因此, 最后形成的薄膜中非晶碳颗粒的尺寸越小.

- [ 5 ] Zhu W, Kochanski G P, Jin S *et al*, Appl. Phys. Lett., 1995, **67**(8): 21.  
[ 6 ] Noer R J, Appl. Phys. A, 1982, **28**: 1.  
[ 7 ] Dan Nicolaescu. J. Vac. Sci. Technol. B, 1993, **11**(2).  
[ 8 ] Givargizov E I, Zhirnov V V, Kuznetsov A V *et al*, in: Technical Digest From the Eighth International Vacuum Microelectronics Conf, 1995, 345.

## INFLUENCE OF SURFACE MORPHOLOGIES OF FIELD ELECTRON EMISSION FROM CVD DIAMOND-AMORPHOUS CARBON FILMS SURFACES

Wang Xiaoping<sup>a, b)</sup> Yao Ning<sup>a)</sup> Li Yunjun<sup>a)</sup>  
He Jintian<sup>a)</sup> Zhang Binglin<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>(Department of Physics, and He nan Fundamental and Applied Science  
Research Institute, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

<sup>b)</sup>(Department of Applied Science, Zhengzhou Institute of Aeronautical  
Industrial Management, Zhengzhou 450052)

### Abstract

Diamond films with various surface morphologies were obtained, which were deposited on pretreated molybdenum by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition system. The films were characterised by X-ray diffraction (XRD), Raman spectrum, optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The result of experiment indicates that diamond films with ball-like graphitic surface morphology, which consisted of diamond nuclei, were obtained. By investigating electron emission of the diamond-amorphous carbon films, we found that the lower of the size of the ball-like graphitics in diamond-amorphous carbon thin films the most efficient of electron emission.

**Key words** diamond-amorphous carbon thin film, field electron emission, negative electron affinity