

类球状微米金刚石聚晶膜场发射的稳定性

高金海¹, 张武勤¹, 张兵临²

(1. 郑州师范高等专科学校 物理系, 河南 郑州 450044; 2. 郑州大学 物理工程学院, 河南 郑州 450052)

摘要: 在覆盖金属钛层的陶瓷上, 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膜。通过二极管结构测试了聚晶膜的场致电子发射特性, 利用扫描电子显微镜、拉曼光谱、XRD分析了场发射前后薄膜的结构和表面形貌的变化。发现在高场、大电流密度的场发射中, 对类球状微米金刚石聚晶薄膜中的金刚石聚晶颗粒影响很小, 而对金刚石聚晶颗粒间的非晶碳层影响很大。对类球状微米金刚石聚晶变化机理进行了研究。

关键词: 微波等离子体化学气相沉积; 场致电子发射; 金刚石聚晶

中图分类号: TN873.95

PACS: 79.70.+q; 85.45.Db

PACC: 7970

文献标识码: A

1 引 言

场发射显示器以其低的应用电压, 低的成本, 大的温度适用范围, 宽广的视角, 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非常重要的地位^[1~6]。由于金刚石、类金刚石、非晶碳具有负的或低的电子亲和势^[7,8], 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^[9]。在我们的研究中, 我们利用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法, 在金属钛衬底上, 在甲烷与氢气的比是1/10的情况下, 在衬底温度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。进一步对类球状微米金刚石聚晶阵列进行研究, 在低电场($<3\text{ V}/\mu\text{m}$)、高电场($<5\text{ V}/\mu\text{m}$)下测试了类球状微米金刚石聚晶膜发射后的特性, 发现大电流发射后对金刚石聚晶颗粒影响很小, 对金刚石聚晶颗粒间的非晶碳层影响很大。

2 实 验

在陶瓷衬底上通过磁控溅射的方法镀上一层

金属钛(厚度约200 nm), 经过对金属钛机械抛光后。以此为衬底经过丙酮超声清洗10 min, 去离子水超声清洗10 min, 再放入MPCVD沉积室中。在沉积过程中微波的功率1700 W, 氢气流量100 sccm, 甲烷流量10 sccm, 反应室气压6 kPa, 衬底的温度800℃, 反应时间2 h。场发射实验采用了二极管结构。阴极是类球状微米金刚石聚晶碳膜, 第一次低电场时阴极发射面积为 0.8 cm^2 , 第二次高电场时阴极发射面积为 0.28 cm^2 。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 $275\text{ }\mu\text{m}$ 。测量时真空度小于 $5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 。用直流电源测试了电流密度-电场特性曲线。利用扫描电子显微镜(SEM)、喇曼(Raman)光谱, X射线衍射(XRD)测试了薄膜结构与表面形貌, 显示出该膜是类球状微米金刚石聚晶镶嵌非晶碳膜结构^[10]。并对比了低电场、高电场下阴极场发射后阴极薄膜结构与表面形貌的改变。

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。图1(a)是经过2 h生长的由许多独立的类球状微米金刚石聚晶颗粒, 组成的金刚石聚晶颗粒较均匀分布成点状阵列结构, 类球状微米金刚石聚晶颗

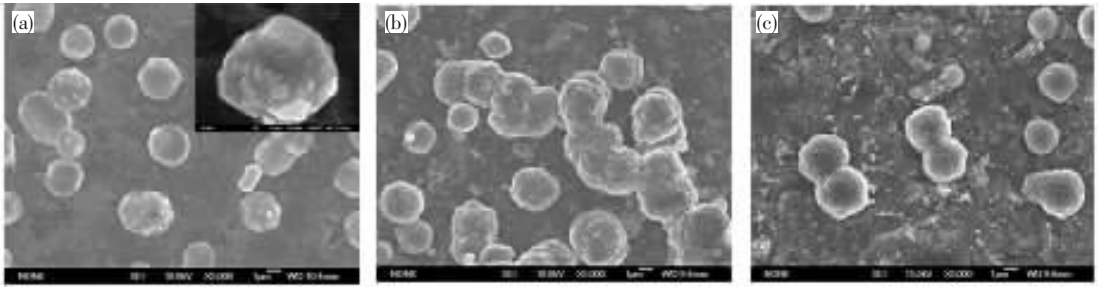


图1 类球状微米金刚石聚晶的扫描电镜图像:(a)是场发射前 (b)是低电场发射后 (c)是高电场发射后

Fig. 1 SEM photograph of diamonds microcrystalline-aggregates, (a) before the field emission, (b) and (c) after the field emission at low field and high field, respectively.

粒分布密度大于 $10^6/\text{cm}^2$;图1(a)中插图是一个金刚石聚晶球的放大图形,每一个类球状颗粒直径约 $8\ \mu\text{m}$,可清楚的看到它是由很多金刚石微米颗粒聚结成球形组成。金刚石微米颗粒间的晶界处是由非晶碳组成,它有很好的导电性,能够传输电子。图1(b)、(c)分别是低电场、高电场下阴极场发射后的扫描电镜图像。从中可以看出每一金刚石聚晶颗粒基本上没有多大变化。但在颗粒与颗粒之间的非晶碳膜有明显的变化。可以看出膜变薄了,并且有形成更稳定的碳团簇[图1(c)中的凝结的白点]的趋势。我们认为在真空室中仍然有大量的气体分子存在,在大电流的场发射的作用下,这些气体分子被电离了,阳离子在电场力的作用下轰击阴极碳膜,含 sp^3 较多的金刚石聚晶颗粒比较稳定,损坏小;而含 sp^2 较多的非晶碳膜在大电流轰击作用下损坏大,因此形貌变化很大。另外,在大电流的作用下,产生大量的热,也对阴极有破坏作用。

图2是类球状微米金刚石聚晶的喇曼光谱。图2(a)、(b)、(c)分别表示场发射前的、低电场

发射后的、高电场发射后的喇曼光谱。喇曼谱线的峰 $1\ 370, 1\ 400.7\ \text{cm}^{-1}$ 表示的是陶瓷衬底的特征峰。在喇曼谱线不是很尖锐的 $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰表示是金刚石和石墨的D峰交叠在一起的特征谱线,喇曼谱线的峰 $1\ 584.7\ \text{cm}^{-1}$ 表示石墨的G峰。石墨的D峰、G峰表示在金刚石聚晶颗粒上和颗粒间的膜中有很多石墨相存在,使类球状微米金刚石聚晶膜有很好的导电性,有助于场发射^[11]。从图2可看出,随着场发射的加深,陶瓷衬底的峰从无到有越来越强,这说明喇曼激光照在衬底的能量越来越强,也就是说颗粒间的膜越来越薄。这与扫描电镜图像观察到的结果相一致。

类球状微米金刚石聚晶阵列 XRD 谱指出,在 2θ 为 44° 时相应有一个明显的金刚石特征峰,也证实了阵列是由金刚石颗粒组成。

图3是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。低电场 ($< 3\ \text{V}/\mu\text{m}$)中,从较低发射电流密度稳定后的发射图像中可以看出,开启电场仅为 $0.9\ \text{V}/\mu\text{m}$,在 $2.5\ \text{V}/\mu\text{m}$ 的发射

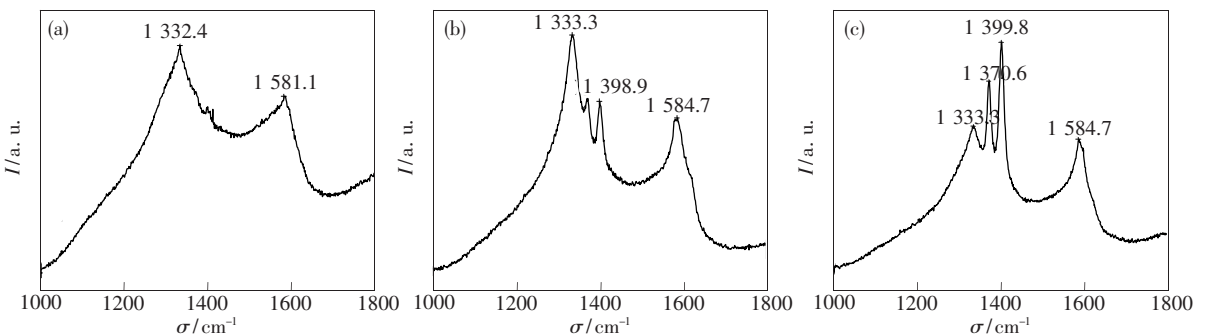


图2 类球状微米金刚石聚晶的喇曼光谱(a)场发射前;(b)低电场发射后;(c)高电场发射后

Fig. 2 The Raman spectra of the globe-like microcrystalline diamond aggregates, (a) before the field emission, (b) and (c) after the field emission at low field and high field, respectively.

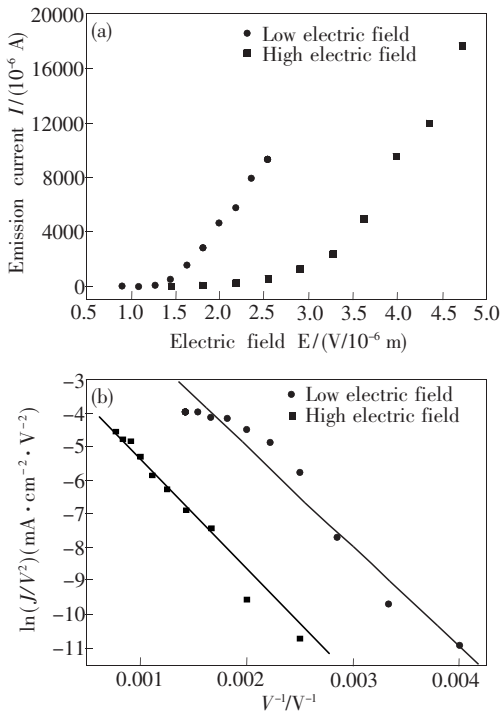


图 3 (a)场发射后的类球状微米金刚石聚晶的场发射电流-电压曲线;(b)场发射的福-勒(F-N)曲线

Fig. 3 (a) Electron field emission $I-E$ curves of the diamond microcrystalline aggregates after the field emission at low field and high field. (b) Fowler-Nordheim plots of the $J-E$ curves.

电场下,电流密度是 10.8 mA/cm^2 。高电场 ($< 5 \text{ V}/\mu\text{m}$) 中,在 $4.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的发射电场下,电流密度是 18.2 mA/cm^2 ,因此类球状微米金刚石聚晶薄膜具有良好的场发射性能。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^[12],电子从钛金属层出发到真空要经历三个主要的过程:1. 电子从钛金属层进入金刚石层。众所周知电子从金属进入绝缘体时要遇到一定的势垒。消除势垒的方法之一是在金属与绝缘体之间形成碳化物。钛金属形成碳化物的能力是一般金属的几十倍。在我们的 XRD 实验中发现金属钛与金刚石之间有一层碳化钛。因此形成的碳化钛就在金属与金刚石之间形成欧姆接触^[13],使电子很容易的在钛与金刚石之间传输。2. 电子在金刚石聚晶膜中传输。从扫描电镜的图像中观察可以看出,众多的金刚石微粒的堆积之间就存在众多的界面。这个众多的界面从衬底一直延续到球顶。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。另外,根据 H. Kiyota 模型^[14],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。在我们的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^[15]。或许这些因素是导致场发射效果好的原因。

图 3(b)是场发射的福-勒(F-N)曲线。低电场和高电场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。从图中可以看出低电场和稳定发射后的高电场的斜率比是 1.02。两者的斜率基本一样,从扫描电子显微镜中的观察可以看出,类球状金刚石颗粒基本不变,而类球状金刚石颗粒间的非晶态碳膜变化很大,因此可以说明场发射主要来源于类球状金刚石颗粒。这与以前我们研究的结果:场发射电流密度与金刚石颗粒密度成正比相一致的。场发射前后 φ 、 d 基本不变。场增强因子是电子从金刚石颗粒之间的非晶碳膜到金刚石颗粒顶的高度 h 与金刚石颗粒顶发射点的半径 r 之比,随着膜变薄, h 变大, β 变大,因此场发射的斜率变小,但膜的厚度与类球状金刚石颗粒高度相比很小,斜率变化也很小。

类球状微米金刚石晶阵列的发射电流随着多次循环电流密度逐渐减小,由以上分析可知,作为发射点的类球状微米金刚石基本不变,发射电流减小说明传输电子的能力减弱。我们认为刚开始发射时非晶碳膜较厚, sp^2 相很多,电子传输能力强,电流密度大;随着高温和离子的轰击使膜变薄,电子的传输能力减弱,膜的场发射能力减小。当膜稳定后,电子的传输和发射都相对稳定,因此类球状微米金刚石聚晶阵列的发射电流也达到稳定。

4 结 论

在甲烷和氢气的比例是 1/10 的状态下利用 MPCVD 法制备出类球状微米金刚石聚晶碳膜,其具有良好的场发射性能。通过二极管结构在低电场 ($< 3 \text{ V}/\mu\text{m}$)、高电场 ($< 5 \text{ V}/\mu\text{m}$) 下测试了类球状微米金刚石聚晶膜的场致电子发射特性。

发现场发射对类球状微米金刚石聚晶薄膜不同的部位影响不同,随着场发射的进行类球状微米金刚石聚晶颗粒基本不变,但聚晶颗粒间的非晶碳

膜越来越薄,最终类球状微米金刚石聚晶膜达到稳定,场发射的电流密度也达到稳定。证实了微米金刚石聚晶薄膜是很好的阴极发射材料。

参 考 文 献:

- [1] Fink R L, Li Tolt Z, Yaniv Z, *et al.* The status and future of diamond thin film FED [J]. *Surface and Coating Technol.*, 1998, **108-109**(1-3):570-576.
- [2] Yuan Guang, Song Hang, Li Shuwei, *et al.* Field emission from diamond by low voltage driving [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2003, **24**(3):309-312 (in Chinese).
- [3] Zeng Leyong, Wang Weibiao, Liang Jingqiu, *et al.* Diamond/Ag composites, electrophoretic deposition and field emission properties [J]. *Chin. J. Liquid Cryst. Displ.* (液晶与显示), 2007, **22**(2):134-139 (in Chinese).
- [4] Chen Ting, Guo Pingsheng, Wang Lili, *et al.* Enhanced field emission properties from hills-like and stars-like carbon nanotube films [J]. *Chin. J. Liquid Cryst. Displ.* (液晶与显示), 2007, **22**(3):281-292 (in Chinese).
- [5] Zhai Chunxue, Zhang Zhiyong, Wang Xuewen, *et al.* Influence of thermal annealing on field emission of nano-diamond coating [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):387-392 (in Chinese).
- [6] Yang Xiaxi, Zhang Xiaobing, Yang Yang, *et al.* Effect of synthesizing temperature on the field emission properties of nano zinc oxide [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):551-556 (in Chinese).
- [7] Satyanarayana B S, Hart A, Milne W I, *et al.* Field emission from tetrahedral amorphous carbon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(10):1430-1434.
- [8] Chung S J, Moon J H, Park K C, *et al.* Electron field-emission from diamond-like carbon films grown by a saddle field fast atom beam source [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1997, **21**(5):1986-1995.
- [9] Lee Y C, Lin S J, Chia C T, *et al.* Synthesis and electron field emission properties of nanodiamond films [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2004, **13**(11-12):2100-2104.
- [10] Gao Jinhai, Yao Ning, Zhang Binglin, *et al.* Growth and field emission properties of globe-like diamond microcrystalline-aggregate [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):393-397 (in Chinese).
- [11] Pradhan D, Lee Y C. Low temperature growth of ultrananocrystalline diamond film and its field emission properties [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2006, **15**(11):2001-2005.
- [12] Xu N S. in: Latham R V(Ed). *High Voltage Vacuum Insulation* [M]. London: Academic Press, 1995, Chapter 4.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Gruen D M. Annu. Ultrananocrystalline diamond films from fullerene precursors [J]. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1999, **29**:211-216.

The Field Emission Stability of Globe-like Diamond Microcrystalline Aggregates

GAO Jin-hai¹, ZHANG Wu-qin¹, ZHANG Bing-lin²

(1. *Department of Physics, Zhengzhou Teachers College, Zhengzhou 450044, China;*

2. *Key Laboratory of Materials Physics of Education Ministry of China,
Department of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*)

Abstract: The globe-like diamond microcrystalline aggregates were fabricated by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) method. The ceramic with a Ti metal layer was used as substrate. The fabricated diamond was evaluated by Raman scattering spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) spectrum, scanning electron microscope (SEM). The results led to the conclusion that the obtained film consists of crystalline diamonds structures. The field emission properties were measured by using a diode structure in vacuum. A phosphor-coated indium tin oxide (ITO) anode was used for observing and characterizing the field emission. The field emission characteristics of the fabricated diamond was studied under low electric field ($<3 \text{ V}/\mu\text{m}$) and high electric field ($<5 \text{ V}/\mu\text{m}$), respectively. The Fowler-Nordheim (F-N) plots corresponding to the curves of the low electric field and the steady operation circles in the high electric field are almost straight line, which indicated that the mechanism of the electron emission from the diamond microcrystalline aggregate is linked to the tunnel effect. It was found that the globe-like diamond microcrystalline-aggregates exhibit good electron emission properties, but the microstructure and electrical conductivity have large change before and after the field emission. The good emission properties of the diamond aggregates could be considered to be combined results from the lots of the grain boundaries in the diamonds microcrystalline aggregates. After the field emission, the amorphous carbon become thinner and the globe-like diamonds are not damaged. When the amorphous carbon films are stable, the field emission current could be stabilized accordingly. The results indicated the globe-like diamond has excellent emission characteristics.

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

CLC number: TN873.95 **PACS:** 79.70.+q; 85.45.Db **PACC:** 7970 **Document code:** A