材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021101201

两种微米金刚石聚晶颗粒薄膜的制备与场发射研究

高金海[1,2*]，张　洁[1]，李成刚[1]，张兵临[2]

（1. 郑州师范学院 物理与电子工程学院，郑州 450044；2. 郑州大学 物理工程学院 材料物理教育部重点实验室，郑州 450052）

摘　要： 采用微波等离子体化学气相沉积，在不同的沉积条件下得到两种微米金刚石颗粒薄膜，通过拉曼光谱仪和 X 射线仪分析了两种薄膜的成分，用扫描电子显微镜分析了两种薄膜的表面形貌，用二级结构的场发射装置研究了薄膜的场发射性能，最终分析并讨论了场发射性能优异的微米金刚石薄膜的特征。

关键词： 微波等离子体化学气相沉积；微米金刚石聚晶薄膜；场发射

中图分类号： TB383；O484　**文章编号：** 1001－5868(2022)03－0573－05

Preparation and Field Emission Study of Two Kinds of Micron Diamond Polycrystalline Particle Films

GAO Jinhai[1,2]，ZHANG Jie[1]，LI Chenggang[1]，ZHANG Jinglin[2]

（1. College of Physics and Electronic Engineering，Zhengzhou Normal University，Zhengzhou 450044，CHN；2. Key Laboratory of Material Physics of the Ministry of Education，College of Physical Engineering，Zhengzhou University，Zhengzhou 450052，CHN）

Abstract： Two kinds of micron diamond grain thin film were obtained by microwave plasma chemical vapor deposition method under different conditions. The composition of the two kinds of thin film were analyzed by Raman spectroscopy and X-ray apparatus，and the surface morphology was analyzed by scanning electron microscope (SEM)，and the field emission performance was studied by the field emission device with secondary structure. Finally，the characteristics of micron diamond films with excellent field emission properties were analyzed and discussed.

Key words： microwave plasma chemical vapor deposition method；micron diamond films；field emission

0　引言

电子发射分为热电子发射、光电子发射、次级电子发射与场致电子发射。场致电子发射简称场发射，它是在阴极和阳极间外加强电场，通过隧道效应完成电子发射的，其发射效率远高于其他形式的电子发射。另外，场发射器件还具有受外界温度的影响小、抗辐射能力更强、反应时间短等优点，因此它可以广泛应用于场发射显示器、微波器件、传感器等器件中，也可以作为扫描和透射电子显微镜、俄歇电镜、隧道电子显微镜等精密电子仪器中的电子源等[1-7]。制约场发射器件广泛应用的关键是阴极材料的电子发射性能不高。目前碳基阴极材料的研究较为广泛[8-11]。碳纳米管阴极材料的静电屏蔽很强，非晶碳阴极材料的稳定性不高及石墨烯阴极材料的制备不成熟等，而金刚石碳膜表面则因具有负电子亲和势和高表面稳定态成为理想的阴极发射材料。因此本课题组利用微波等离子体化学气相沉积的方法在不同的实验条件下制备了两种微米金刚石聚晶薄膜。通过拉曼光谱仪和 X 射线仪分析了两种薄膜的成分，用扫描电子显微镜分析了两种薄膜的表面形貌，用二级结构的场发射装置研究了薄膜的场发射性能，讨论了适合场发射的微米金刚石薄膜的特征。

收稿日期：2021－10－12.

基金项目：教育部科学技术重点资助项目(205091)；2018 年河南省科技厅科技攻关项目(182102210140)；2018 年河南省重点研发与推广专项项目(182102210564)；2017 年度河南省科技计划项目(172102210115).

* **通信作者：**高金海　**E-mail：**1807873007@qq.com

1 实验

首先在纯平陶瓷基底上，采用直流磁控溅射法沉积一层钛金属膜，经抛光、清洗后，放入微波等离子化学气相沉积系统（MPCVD，MPS-2050C）的沉积腔中。其装置的结构简图如图 1 所示。MPCVD 由三个部分组成：微波源、控制系统和沉积室。微波源发出的微波通过微波模式转换器和石英真空窗进入沉积室。反应气体通过流量计控制后进入沉积室，反应气体在微波作用下电离形成等离子体，控制系统用来调节沉积室的温度和压强，从而在衬底上沉积成各种不同的薄膜。

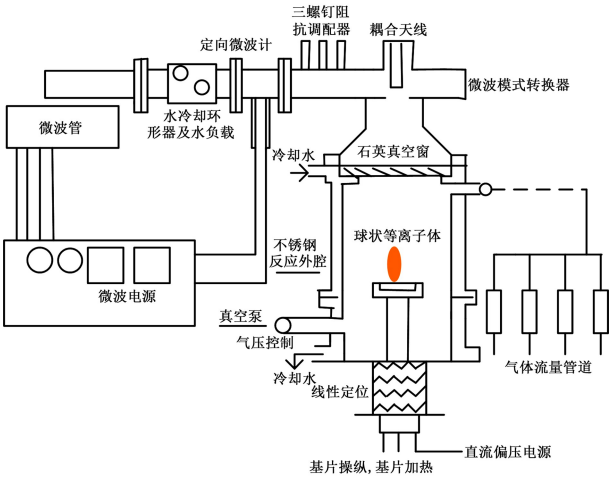
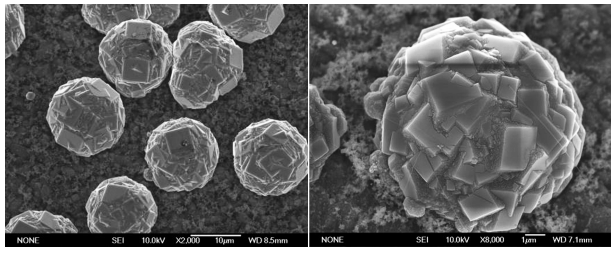


图 1 MPECVD 实验装置结构简图

在沉积腔中通入氢气和甲烷，氢气的主要作用是电离和刻蚀碳基薄膜上残存的氢离子，甲烷的作用是提供碳元素，从而在衬底上形成碳基薄膜。改变通入的氢气和甲烷的比例，可以得到不同的碳基薄膜。在本实验中，通入两种不同比例的氢气和甲烷，从而制备出两种金刚石聚晶薄膜。第一组氢气和甲烷的流量比为标准状况下每分钟 10 ml∶100 ml(cm^3/min)，第二组氢气和甲烷的流量比为 20 ml∶100 ml(cm^3/min)。其他的实验参数：微波功率为 1.7 kW，衬底温度为 800 ℃，沉积腔中气体压强为 6 000 Pa。对制备出的两种不同的碳基薄膜，利用扫描电子显微镜（SEM）（JSM-6700F/INCA-ENERGY）在 10 kV 工作电压下分析其表面形貌，利用 Raman 光谱仪（Renishaw-2000）和 X-射线衍射（XRD）仪分析薄膜样品的相成分。研究结果表明所制备的碳基薄膜是微米金刚石聚晶颗粒镶嵌于非晶碳膜上的复合结构。最后采用高压稳压直流电源（DHY8000）利用二极管结构对碳基薄膜进行场发射实验，得到了场发射电流与外加电压的关系曲线（*I-V*）、发射点密度分布等特征。采用的场发射阴极是微米金刚石聚晶碳膜，阳极是玻璃上沉积透明的、覆盖一层荧光粉的导电薄膜（ITO），两极间距为 275 μm，测量时真空度高于 5×10^{-5} Pa。

2 分析和讨论

图 2 是在第一组实验条件下制备出的碳膜的 SEM 照片图像。从图 2(a)中可以看出微米聚晶颗粒随机地镶嵌在衬底上，形成较均匀的点状阵列结构，聚晶颗粒分布密度大于 $10^6/cm^2$。图 2(b)是一个聚晶颗粒的放大图形，直径约 9 μm，可以清楚地看到聚晶颗粒都是由很多有规则几何形状的微晶堆积而成。实验中通入的气体中只有碳和氢两种元素，因此初步认定图中的碳膜应该是在非晶碳膜的上面由许多金刚石聚晶颗粒组成的，每个颗粒上面的规则几何形状的金刚石晶体之间也是由非规则的非晶碳相连接的。大量非晶碳的存在预示着该膜具有良好的导电性。



(a) 放大 2 000 倍 (b) 放大 8 000 倍

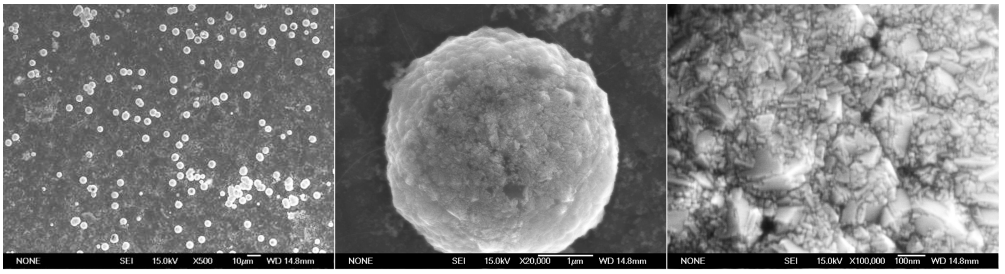
图 2 第一组碳膜的扫描电镜图像

图 3 是在第二组实验条件下制备出的碳膜的 SEM 照片图像。从图 3(a)中可以看出该薄膜是在衬底上随机生长出的球状颗粒，球状颗粒的密度不均匀。图 3(b)是对其中一个球状颗粒的放大，可以看出该颗粒直径约 4 μm，表面均是随机的突起，不是一个光滑的球体。图 3(c)是该颗粒的进一步放大图像，可以明显地看到球状颗粒表面由众多微小的尖、楞等几何体组成，尖、楞之间由平缓的过渡连接。根据反应腔中通入的气体仅由两种元素组成，初步分析认为制备的薄膜可能由非晶碳和金刚石籽晶组成。

图 4 是在第一组实验条件下制备的碳膜的 Raman 光谱图。图 4(a)所示 Raman 谱中有尖锐的 1 332.1 cm^{-1} 特征峰，这是典型的金刚石 Raman 光谱特征峰，说明碳膜中存在纯度很高的金刚石成分。

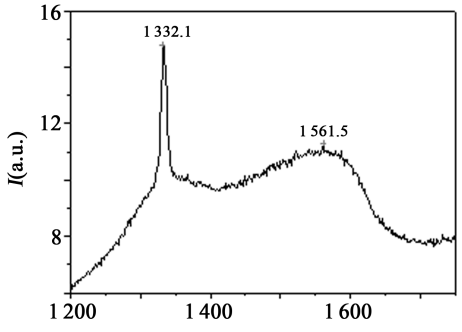
Raman 谱线的 1 561.5 cm^{-1} 处鼓包对应的是 C=C 键的伸缩振动峰，是典型的非晶碳 G 峰，说明在碳膜中也有非晶态碳的存在，可以初步说明该碳膜是由类球状微米金刚石聚晶颗粒组成的，金刚石聚晶间存在非晶碳，具有良好的导电性，有助于场发射电子的传输。

图 4(b)是在第二组实验条件下，制备的碳膜的 Raman 光谱图。从图中可以看到在 1 332.1 和 1 583.7 cm^{-1} 处有两个不尖锐的拉曼峰。其中 1 332.1 cm^{-1} 特征峰表明存在金刚石成分，但不占绝对优势，它是金刚石峰与 sp^2C 的无序结构(D 峰)共同组成的峰。1 583.7 cm^{-1} 对应 C=C 键的 E2g 伸缩振动峰(G 峰)，这是典型的非晶碳的拉曼谱，表明在第二组实验条件下，制备出的碳膜有金刚石成分，但非晶碳成分更多。

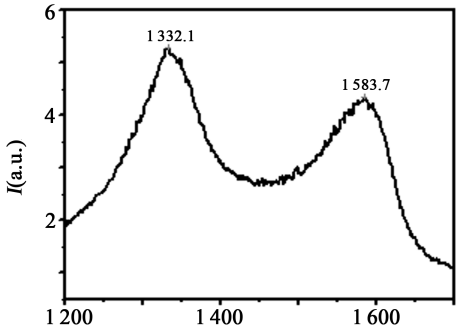


(a)　500 倍　　(b)　2 万倍　　(c)　10 万倍

图 3　第二组碳膜在不同放大倍数下的 SEM 图形



(a)　第一种



(b)　第二种

图 4　两种条件下制备的碳膜的 Raman 光谱

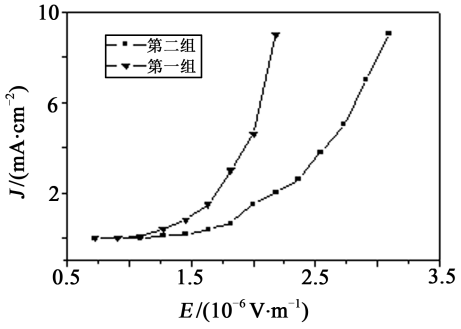
对制备的两种类球状微米金刚石聚晶碳膜进行了 X 射线衍射谱实验测试，在 $2\theta=43.94°$ 处场出现了制备的特征峰，不过第一组碳膜的峰值更高。由布拉格公式：$d=\lambda/2\sin\theta$，其中，λ 是 X 射线衍射仪的波长，$\lambda=0.154\ 060$ nm，θ 为入射 X 射线与相应面的夹角，计算得到晶面间距为 0.339 nm，与金刚石的(111)面间距相同，表明合成的碳膜为金刚石晶体结构。

对制备的两种类球状微米金刚石聚晶碳膜的表面形貌和成分分析结果表明：在 MPCVD 实验中所得的碳膜是在非晶碳薄膜上覆盖阵列排布的类球状金刚石聚晶颗粒，非晶碳薄膜与其上的金刚石颗粒组成了类球状微米金刚石聚晶膜。两种碳膜的主要区别在于金刚石聚晶颗粒的不同，金刚石成分的含量不同。

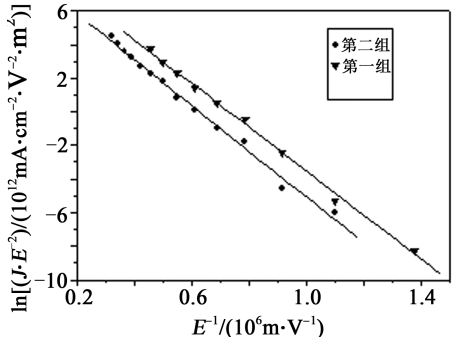
图 5(a)是两种碳膜的场发射电流-电压曲线。开启电场是电流密度为 1 $\mu A/cm^2$ 时的电场。第一组碳膜的开启电场为 0.55 V/μm，当电场为 2.2 V/cm 时电流密度高达 11 mA/cm^2。第二组碳膜的开启电场为 0.8 V/μm，当电场为 3.1 V/cm 时电流密度高达 11 mA/cm^2。对比两种碳膜的场发射效果可知，无论是开启电场大小，还是同电场状态下的发射电流密度等各项场发射性能，第一组都比第二组微米金刚石聚晶碳膜的场发射性能好很多。这两种碳膜都由金刚石聚晶和非晶碳组成，相同的金属钛层衬底，内部电子的传输途径也基本相同。因此可以得出，场发射性能的区别主要在于两种微米金刚石聚晶颗粒碳膜的发射点不同：第二组碳膜的金刚石微尖很密，存在较强的静电屏蔽现象，导致场发射性能降低。

图 5(b)是两种碳膜的场发射的 F-N 曲线，曲线

都近似是一条直线，由此表明两种方法制备的微米金刚石聚晶颗粒薄膜的发射电流主要是通过电子隧道效应进行传输的[12]。根据福勒和诺德罕理论：F-N 曲线的斜率 $b=-6.83\times10^{9}\varphi^{3/2}d/\beta$，其中，$\varphi$ 是逸出功，d 是阴、阳两极板的间距，β 是场增强因子。两种碳膜的场发射实验条件相同，因此两者的 φ，d 值基本相同，两者都是有球状颗粒作为发射点发射电子，因此斜率 b 也是一样的。两种碳膜的 F-N 曲线的不同之处主要表现在纵轴上的截距不同，截距大的发射电流密度较大，因此也反映出第一种碳膜的场发射性能较好。



(a) 电流密度-电场特性曲线

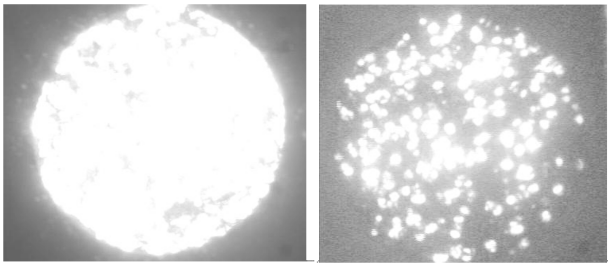


(b) 场发射 F-N 曲线图

图 5 两种碳膜的曲线图

图 6 是用 CCD 相机拍摄到的阳极表面的发光点图像，图 6(a)，(b)分别对应为第一、二组制备的微米金刚石聚晶颗粒碳膜的发光点照片。在正负两级间外加电场强度为 2.18 V/μm。很明显第一种方法制备的微米金刚石聚晶颗粒碳膜的发光点密度大且发光点亮，这与场发射电压-电流曲线的结果是一致的。

进一步研究表明，两组样品场发射都经过以下三个过程：其一是衬底的欧姆接触。在陶瓷衬底镀上钛元素后，在 MPCVD 腔中制备的碳膜前先形成碳化钛层，有利于电子进入薄膜。其二是电子的传输。电子进入薄膜后运行在良好导电性的非晶碳薄膜中，无论是非晶碳薄膜，还是微米金刚石聚晶颗粒中都有大量电的良导体 sp^2 相的存在，电子传输通畅。其三是高的场增强因子。电子最终到达微米金刚石聚晶颗粒的顶端，在高的场增强因子[13-16]和表面负的表面亲和势的条件下很容易发射到真空中，进而打击阳极表面。两者场发射性能的差别主要体现在发射点的不同。第一组在金刚石聚晶颗粒上发射点更尖，发射点之间距离较远，相互间的静电屏蔽较弱。第二组发射点间的静电屏蔽较强，这可能是两者场发射性能差别的主要原因。



(a) 第一种碳膜 (b) 第二种碳膜

图 6 在 2.18 V/μm 下的发光点图像

3 结论

本文利用正交实验法研究了 MPCVD 中四个主要参数对所制备薄膜场发射性能的影响，选出最优化的制备微米金刚石聚晶薄膜的参数，利用多种分析方法分别分析了最优条件下制备碳膜的形貌、成分及场发射性能，并简单分析了微米金刚石聚晶薄膜的成因和影响场发射性能的因素。

参考文献：

[1] Fursey G N. Field emission in vacuum micro-electronics[J]. Appl. Surface Science, 2003, 215: 113-134.

[2] Temple D. Recent progress in field emitter array development for high performance applications[J]. Materials Science and Technol., 1999, 24: 185-239.

[3] Saito Y, Uemur S. Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources[J]. Carbon, 2000, 38: 169-182.

[4] Talin A A, Dean K A, Jaskie J E. Field emission display: A critical review[J]. Solid-State Electronics, 2011, 45: 963-976.

[5] Nicolaescu D, Filip V. Vacuum microelectronics devices based on the controlled electron motion in electric and magnetic fields [J]. EPJ Appl. Phys., 2017, 10: 33-42.

[6] Kang W P, Wong Y M, Holmes K. Diamond vacuum field emission devices[J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13: 975-981.

[7] Milne W I, Teo K B K, Amaratunga G A J, et al. Carbon nanotubes as field emission sources[J]. J. of Materials Chemistry, 2004, 14: 933-943.

[8] 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.
Mei Shanhai, Feng Tao, Sun Zhuo, et al. Effect of electrophoretic voltage on emission characteristics of carbon nanotubes deposited thin films and cathodes[J]. Chinese J. of Liquid Crystals and Displays, 2008, 23(4): 478-482.

[9] 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, 4047: 82-86.

[10] Zhu W, Konchanski G P, Jin S, et al. Electron field emission properties of diamond[J]. Appl. Phys. Lett., 1995, 1157: 67-72.

[11] 刘巧平，李伟霞，杨延宁，等. 钛基底的纳米金刚石掺混纳米碳管的场发射特性[J]. 发光学报，2015，36(9)：1013-1017.
Liu Qiaoping, Li Weixia, Yang Yanning, et al. Field emission characteristics of carbon nanotubes doped with nano-diamond on titanium substrate[J]. Chinese J. of Luminescence, 2015, 36(9): 1013-1017.

[12] 薛增泉，吴全德. 电子发射与电子能谱[M]. 北京：北京大学出版社，1993：60-89.
Xue Zengquan, Wu Quande. Electron Emission and Electron Energy Spectrum[M]. Beijing: Peking University Press, 1993: 60-89.

[13] 高金海，张武勤，张兵临. 类球状微米金刚石聚晶膜场发射的稳定性[J]. 发光学报，2009，30(6)：872-875.
Gao Jinhai, Zhang Wuqin, Zhang Binglin. Field emission stability of spherical micron-like diamond polycrystalline films [J]. Chinese J. of Luminescence, 2009, 30(6): 872-875.

[14] Kiyota H, Higashi M, Kurosu T, et al. et al. Field emission from amorphous carbon films grown by electrochemical deposition using methanol liquid[J]. J. of Appl. Phys., 2006, 99(9): 094903-094903-6.

[15] 高金海，张　兰，姚　宁，等. 金刚石微米聚晶结构的生长及其场发射特性研究[J]. 功能材料，2017，38(9)：1447-1449.
Gao Jinhai, Zhang Lan, Yao Ning, et al. Study on field emission properties of diamond micron polycrystalline structure [J]. Functional Materials, 2017, 38(9): 1447-1449.

[16] 高金海，李成刚，张　洁，等. 金刚石聚晶碳膜场发射的增强特性研究[J]. 半导体光电，2019，40(5)：671-674.
Gao Jinhai, Li Chenggang, Zhang Jie, et al. Field emission enhancement of diamond polycrystalline carbon film [J]. Semiconductor Optoelectronics, 2019, 40(5): 671-674.

作者简介：

高金海(1970—)，男，博士，副教授，从事阴极场电子发射的研究。

(上接第 566 页)

[13] Dong B Z, Fang G J, Wang J F, et al. Effect of thickness on structural, electrical, and optical properties of ZnO∶Al films deposited by pulsed laser deposition[J]. J. of Appl. Phys., 2007, 101(3): 041301.

[14] 付恩刚，庄大明，张　弓，等. 工作气压对磁控溅射 ZAO 薄膜性能的影响[J]. 功能材料，2003，34(5)：543-545.
Fu Engang, Zhuang Daming, Zhang Gong, et al. Effect of working air pressure on properties of magnetron sputtering ZAO thin films[J]. J. of Functional Materials, 2003, 34(5): 543-545.

[15] 范丽琴. 薄膜厚度对 AZO 薄膜光电性能的影响[J]. 陶瓷学报，2015，36(1)：23-26.
Fan Liqin. Effect of film thickness on the photoelectric properties of AZO films[J]. J. of Ceramics, 2015, 36(1): 23-26.

[16] Necib K, Touam T, Chelouche A, et al. Investigation of the effects of thickness on physical properties of AZO sol-gel films for photonic device applications[J]. J. of Alloys & Compounds, 2017, 735: 2236-2246.

[17] Myoung J M, Wook-Hi Yoon, Lee D H, et al. Effects of thickness variation on properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition[J]. Jap. J. of Appl. Phys., 2002, 41(1): 28-31.

[18] Li Q, Mao W, Zhou Y, et al. Defects evolution and their impacts on conductivity of indium tin oxide thin films upon thermal treatment[J]. J. of Appl. Phys., 2015, 118(2): 1736.

作者简介：

莫敏静(1997—)，女，硕士研究生，研究方向为半导体薄膜与器件；

何春清(1973—)，男，博士，教授，博士生导师，主要研究方向为凝聚态物理及核技术应用。