光电器件

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022080801

PECVD 生长垂直石墨烯的场发射特性研究

叶志豪，许　坤*，丁　佩，李　艳，田喜敏，段向阳，
杨　鹏，李倩倩，赵梦圆，杜银霄，陈雷明，曾凡光
（郑州航空工业管理学院 材料学院，郑州 450046）

摘　要： 采用射频等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术，以甲烷为碳源，在金属铜箔上制备了三维垂直石墨烯。通过调节生长参数，进行了七组对比实验，利用扫描电子显微镜，拉曼光谱对垂直石墨烯的形貌、质量以及层数进行了表征，用二级结构的场发射仪器测试了垂直石墨烯的场发射特性，研究了垂直石墨烯的场发射特性与其形貌、质量和密度的关系，并获得了开启电场低至 0.29 V/μm 的场发射特性。研究结果表明，垂直石墨烯是一种良好的场发射材料，未来在真空电子源中具有广阔的应用前景。

关键词： 场发射特性；垂直石墨烯；石墨烯边缘；等离子体增强化学气相沉积
中图分类号： O484；TB383　**文章编号：** 1001－5868(2022)06－1124－06

The Field Emission Character of Vertical Graphene Grown by PECVD

YE Zhihao, XU Kun, DING Pei, LI Yan, TIAN Ximin, DUAN Xiangyang, YANG Peng,
LI Qianqian, ZHAO Mengyuan, DU Yinxiao, CHEN Leiming, ZENG Fanguang
(School of Materials, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046, CHN)

Abstract: In this study, three-dimensional vertical graphene was prepared on copper foil using radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition technology with methane as carbon source. By adjusting the growth parameters, seven groups of comparative experiments were carried out. The morphology, mass and layer number of vertical graphene were characterized by scanning electron microscope and Raman spectroscopy. The field emission characteristics of vertical graphene were measured by a secondary structure field emission instrument. The relationship between the field emission characteristics of vertical graphene and its morphology, mass and density was studied. The open electric field intensity of the field emission characteristic as low as 0.29 V/μm was obtained. The results show that vertical graphene is a material very suitable for field emission application and has broad application prospects in vacuum electron sources in the future.

Key words: the field emission character; vertical graphene; edge of graphene; plasma enhanced chemical vapor deposition

收稿日期：2022－08－08.
基金项目：河南省高等学校重点科研项目基础专项项目(22ZX012)；河南省重点研发与推广专项(科技攻关)项目(212102210271)；河南省高等学校重点科研项目(21B140010)；河南省高校科技创新团队项目(22IRTSTHN004)；航空科学基金项目(ASFC-2019ZF055002).
* **通信作者：**许　坤　　**E-mail:** kunxu@zua.edu.cn

0　引言

自从 2004 年石墨烯(Graphene)被发现以来，因其独特的物理化学性质受到了人们的广泛关注。石墨烯是一种 sp^2 杂化碳原子的平面单层，紧密排列在厚度仅为 0.335 nm 的二维蜂窝晶格中[1]。石墨烯的边缘较薄，场增强因子大，二维导电面积大，被认为是一种较为理想的场发射材料，在场发射领域具有巨大的应用潜力[2]。

相比于二维平面石墨烯，垂直石墨烯(Vertical Graphene，VG)最显著的特征就是相对于基底的垂直取向，这种特殊结构提高了石墨烯的力学稳定性[1]。正是因为这种垂直直立非团聚的独特形态，使得垂直石墨烯具有比较大的比表面积，较长的、裸露的石墨烯边缘，同时石墨烯与金属基底具有较小的接触电阻，这些特性也使垂直石墨烯在传感、储能、探测器和场发射等很多方面得到应用[1,3-6]。近年来，通过等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术生长垂直石墨烯得到了广泛的探索[7-10]。图 1 显示了垂直石墨烯生长过程，大体可分为三个步骤：成核、生长、停止生长，即首先在基底表面生长出一层二维平面石墨烯，以不规则的晶界和悬挂键作为成核位点，在基底表面的局部电场作用下进行垂直石墨烯生长，碳原子不断地连接到石墨烯纳米片的边缘，待开放边缘闭合时停止生长，最终获得三维垂直直立的石墨烯纳米片[1,7-10]。垂直石墨烯的 PECVD 生长可以采用各种等离子体源，如微波(MW)、射频(RF)和直流(DC)放电[1]，碳源一般是气态含碳物质，主要为碳氢化合物和碳氟化合物[7]，不同的气态碳源和气体组分、比例都会对垂直取向石墨烯的形态、结构产生影响。此外，生长过程中的温度、压强对制备垂直石墨烯也有较大影响，采用 PECVD 技术可以降低生长温度，实现在较低温度下生长垂直石墨烯；生长速率并不是简单地与压强、气体流量成正比，压强会影响等离子体性质，气体的击穿电压会随着电极间距和气体压强乘积的减小而减小[7,11]。

关于三维垂直石墨烯的场发射性能也有很多研究[2,12-13]。Zhang 等采用微波等离子体增强化学气相沉积(MPECVD)技术在硅衬底上制备了少层垂直石墨烯薄片，研究了不同生长时间下垂直石墨烯的场发射性能，获得了生长时间为 20 min 时垂直石墨烯良好的场发射性能(开启电场为 1.8 V/μm)[2]；Malesevic 等通过优化 MPECVD 技术生长出 4～6 层厚度的垂直排列石墨烯，获得了开启电场为 1 V/μm 的场发射性能，与 MPECVD 制备的碳纳米管的开启电场相当[12]；Qi 等将采用射频 PECVD 生长的少层石墨烯进行 Ar 等离子体蚀刻处理，以锐化石墨烯边缘并去除折叠边缘，使其开启电场从 3.91 V/μm 降至 2.23 V/μm，在 4.4 V/μm 电场下的发射电流密度从 33 μA/cm² 增加至 1 330 μA/cm²，获得了良好的场发射性能[13]。这些研究结果表明，三维垂直石墨烯应用于高性能场发射器件具有十分广阔的前景。垂直石墨烯的场发射性能受到许多因素的影响，降低开启电场，提高电流密度，获得垂直石墨烯更加优异的场发射性能仍然是一个挑战。因此本文面向场发射器件应用，采用射频 PECVD 技术在金属铜箔上成功制备了三维垂直取向石墨烯，研究了垂直石墨烯的场发射特性与其质量、形貌和密度的关系，并获得了垂直石墨烯良好的场发射特性。

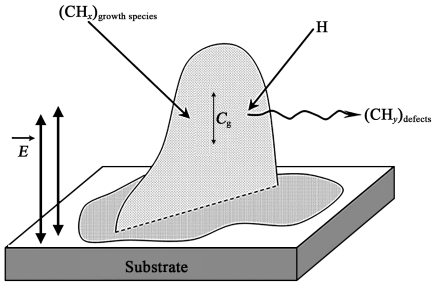


图 1　三维垂直石墨烯生长示意图[10]

1　实验过程

本文采用射频等离子体增强化学气相沉积技术在金属铜箔上生长三维垂直石墨烯，生长机理示意图如图 2 所示，共进行了七组对比实验。

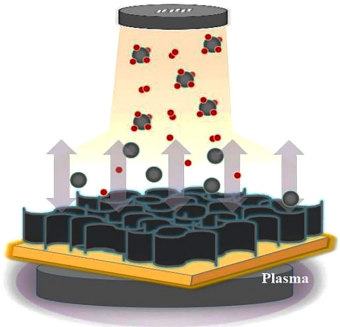


图 2　垂直石墨烯生长机理示意图

垂直生长石墨烯步骤如下：预先通入氢气，流量为 350 cm³/min，并设定腔室气压为 400 Pa；在氢气气氛中开启加热器，以 150 ℃/min 的升温速率升高

至 930 ℃；在温度上升至 930 ℃并稳定后，向腔室中通入 CH_4，H_2 和 Ar，等待 15 s 以使流量达到稳定状态；开启等离子体辅助生长功能，设置等离子体功率，频率为 10 kHz，生长时间为 30 min。气体流量和等离子体功率如表 1 所示。

表 1 生长垂直石墨烯的气体流量和等离子体功率

样品组	CH_4 流量/($cm^3 \cdot min^{-1}$)	H_2 流量/($cm^3 \cdot min^{-1}$)	Ar 流量/($cm^3 \cdot min^{-1}$)	等离子体功率/W
1	5	15	300	40
2	10	15	300	40
3	10	15	300	50
4	5	15	300	50
5	15	15	300	50
6	10	15	300	30
7	5	15	300	30

本文使用的超高真空场发射测试系统采用二极场发射测试结构，如图 3 所示。测试过程中以氧化铟锡(ITO)涂层玻璃作为阳极，将以金属铜箔为衬底的垂直石墨烯通过导电胶带固定在不锈钢板上作为阴极，连接高压直流电源，提供负高压。所有测试样品的大小均为直径 12 mm 的圆片，阴、阳极间距 4 mm。真空系统采用北京北仪优成公司型号为 TRP-12 的直联高速旋片式机械泵和北京信诚智尚公司型号为 FF-160/750 的分子泵组合使用。固定好样品后，首先启动机械泵，打开旁抽阀，将测试系统抽真空至 5 Pa 以下，关闭旁抽阀，依次打开前级阀、插板阀，启动分子泵，待分子泵转速稳定在 600 r/s，真空抽至 5×10^{-4} Pa 以下进行场发射特性测试。测试过程中，两电极距离保持不变，调节两电极间电压从零逐渐增大，从而在两电极间产生电流并逐渐增大，采用杭州盘古自动化有限公司的 KT504R 彩色无纸记录仪记录下电压、电流信号。

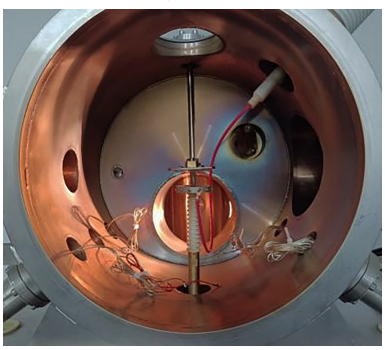
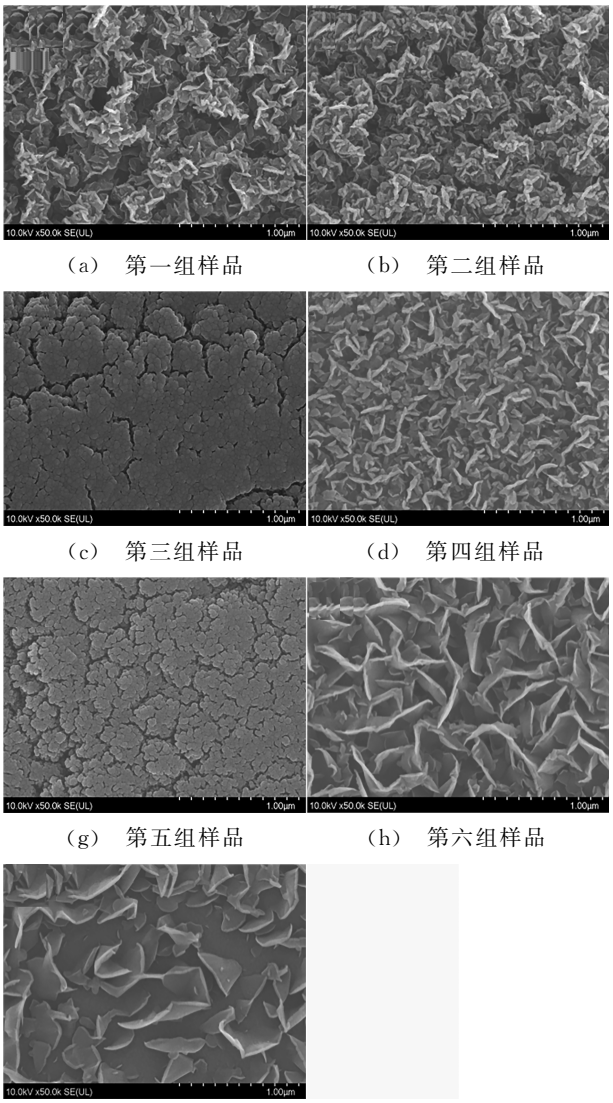


图 3 超高真空场发射测试系统二极场发射测试结构

2 结果与讨论

我们对七组样品进行了扫描电子显微镜(SEM)和拉曼(Raman)光谱表征。通过 SEM 图可以直观地观察出三维垂直石墨烯的形貌[14]，图 4 为七组样品的 SEM 图。



(a) 第一组样品 (b) 第二组样品

(c) 第三组样品 (d) 第四组样品

(g) 第五组样品 (h) 第六组样品

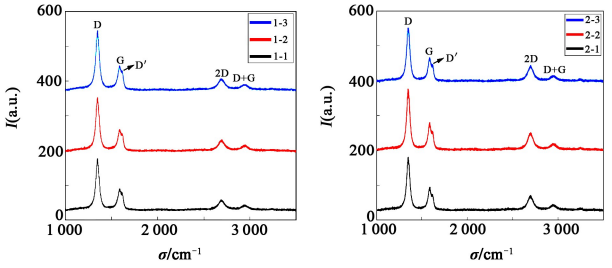
(i) 第七组样品

图 4 铜箔上垂直石墨烯 SEM 俯视图

从垂直石墨烯 SEM 俯视图中可以直观地看出，第一组样品石墨烯纳米片堆积倒塌严重，均匀性较差；第二组样品比第一组生长得更加致密，但是存在同样的问题；第三组和第五组样品可以明显地看出石墨烯生长过于致密，纳米片聚集在一起，已经展现不出锋利的石墨烯边缘；第四组石墨烯的垂直直立形态虽较第一组和第二组样品更为明显，均匀性也有所提高，但石墨烯纳米片尺寸较小，且没有良好的垂直直立结构；从第七组样品可以看到在底层平面石墨烯的基础上，垂直石墨烯在成核点向上生长，表现出垂直直立形态，但并没有良好的垂直结构，石墨烯纳米片的密度也较低；第六组样品具有最显著的三维垂直直立结构、高密度和良好的均匀性，石墨

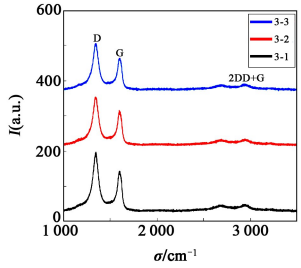
烯边缘也更加尖锐，石墨烯纳米片相互交错，形成像迷宫一样的独特形貌。同时，也可以看出石墨烯通过弯曲结构提高其稳定性，保持直立的形态。在图 4(a)～(g)中可以看到石墨烯边缘以小的曲率半径折叠，这已经被许多研究人员观察到[13,15-19]。

七组样品的拉曼光谱如图 5 所示，所有样品全部显示出石墨烯的三个本征峰（D 峰、G 峰、2D 峰）[14]，证明了铜箔上的纳米片是三维垂直石墨烯。1 350 cm^{-1} 处的 D 峰表示无定形碳含量，1 580 cm^{-1} 处的 G 峰表示石墨化结构的形成，通常用 I_D/I_G 的强度比表示石墨烯的缺陷程度，比值越小代表缺陷越少，结晶越完善，质量越高[14]。2 700 cm^{-1} 处的 2D 峰一般与石墨烯的层数有关，通常用 I_{2D}/I_G 的强度比表征石墨烯的层数，比值越大，层数越少[14,20]。此外，还有位于 1 620 cm^{-1} 处 G 峰肩部的 D′峰，该峰与石墨烯边缘和六元环结构有关；在 2 945 cm^{-1} 处还有一个峰，它是 D 峰和 G 峰的组合峰，与 sp^3 杂化碳原子所形成的 C－H 键有关[14,20-22]。由于垂直石墨烯三维直立的结构导致大量裸露的石墨烯边缘和悬挂键，易形成 C－H 键，导致 D′峰和 D+G 峰的出现。

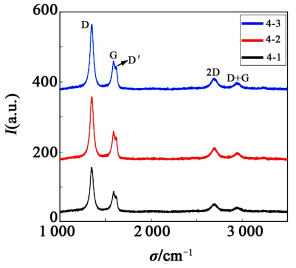


（a）　第一组样品

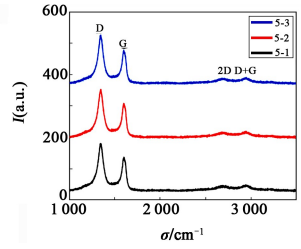
（b）　第二组样品



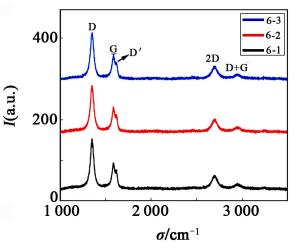
（c）　第三组样品



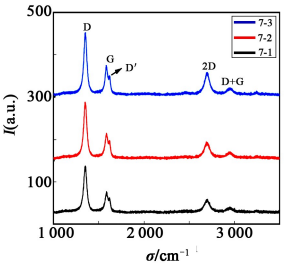
（d）　第四组样品



（e）　第五组样品



（f）　第六组样品

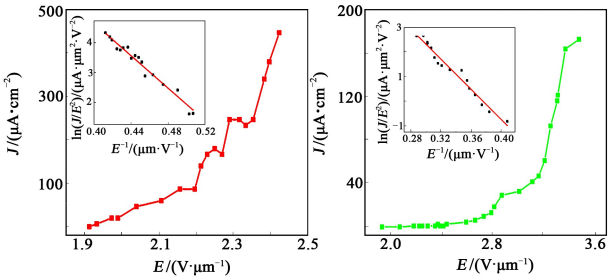


（g）　第七组样品

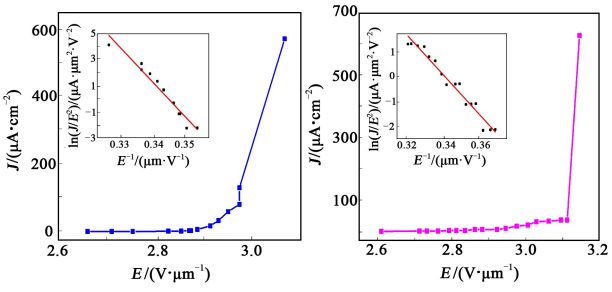
图 5　垂直石墨烯拉曼光谱图

我们对每一组样品都分别在三个不同位置进行拉曼测试，七组样品的拉曼光谱都具有较高的 D 峰，高 D 峰表示石墨烯存在较多的缺陷和边缘，CVD 制备的石墨烯样品底部和表面容易积累无定形碳[2]，而垂直石墨烯又存在大量裸露的边缘，因而导致较高的 D 峰。第三组、第五组样品的拉曼图中，2D 峰很低表明石墨烯片层为多层结构，这两组样品的拉曼光谱并未出现 D′峰，这在一定程度上也证明这两组石墨烯纳米片生长过于紧密，可能导致相邻的碳原子连接成键，大量裸露的石墨烯边缘消失，因此第三组和第五组样品的拉曼 I_D/I_G 比值低于其余各组，比值分别为 1.45 和 1.39。由于拉曼光谱中出现了 D+G 峰，这表明存在部分 sp^3 碳原子与氢原子结合形成了 C－H 键。第一组、第二组、第四组、第六组、第七组样品的 I_D/I_G 比值依次为 2.52，2.41，2.32，2.03 和 2.33，I_{2D}/I_G 比值依次为 0.47，0.66，0.38，0.5 和 0.61，表明石墨烯片层都是多层结构。其中缺陷最少，质量最好的是第六组样品。在对所有样品进行 SEM、拉曼光谱表征分析之后，我们测试了每个样品的场发射特性，以研究垂直石墨烯的形貌、质量、密度对其场发射特性的影响。图 6 展示了每个样品的场发射特性曲线，其中插图为 F-N 曲线。

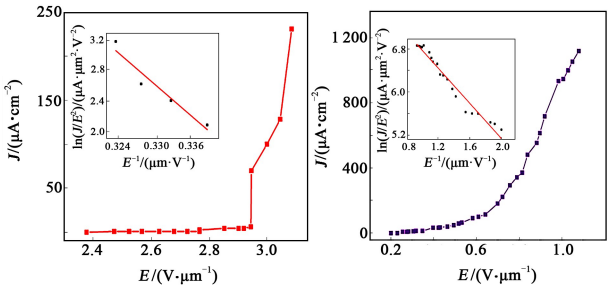
定义电流密度达到 10 $\mu A/cm^2$ 时对应的场强为开启电场[2,13]。从七组样品的场发射曲线对比可以明显看出第六组样品（图 6(f)）的最大电流密度高于其余各组，开启电场为 0.29 V/μm，低于其余各组。分析其原因，第六组石墨烯纳米片具有最显著的垂直直立结构、锋利的石墨烯边缘，这有利于电子发射；此外在第三组和第五组样品之外的样品中第六组石墨烯缺陷最少、质量最高。由于第三组和第五组石墨烯纳米片密度较大，我们对其单独分析。第三组和第五组样品的场发射开启电场分别为 2.9，2.95 V/μm，较高的开启电场是由于这两组石



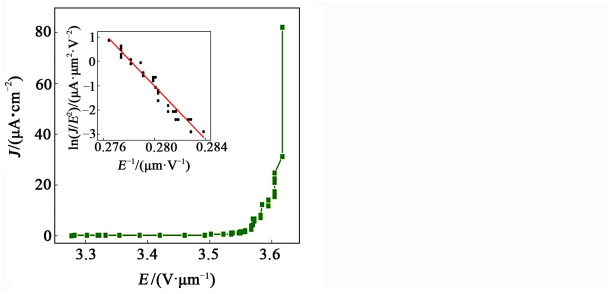
(a) 第一组样品 (b) 第二组样品



(c) 第三组样品 (d) 第四组样品



(e) 第五组样品 (f) 第六组样品



(g) 第七组样品

图 6 垂直石墨烯冷阴极场发射特性曲线

墨烯纳米片密度过大，导致屏幕效应[2]，阻碍了电子发射，最大电流密度分别为 572.6，231 μA/cm²。第七组石墨烯纳米片密度较低，其场发射曲线如图 6(g)所示，它的开启电场高达 3.58 V/μm，最大电流密度只有 82.2 μA/cm²，这是因为从较少的石墨烯边缘中发射电子达到 10 μA/cm² 的电流密度需要更高的电压，没有足够数量的场发射尖端也很难获得较大的电流密度。因此垂直石墨烯的密度需控制在一个合适的范围内，过高或过低都会导致场发射性能较差。第六组样品的密度适中，开启电场低至 0.29 V/μm，低于在同等条件下(电流密度达到 10 μA/cm² 时对应的场强为开启电场)我们检索到的文献中所提及的垂直石墨烯的场发射开启电场[2,13]，在 1.08 V/μm 场强下获得电流密度为 1 116.8 μA/cm²，表明场发射性能良好。七组样品的 F-N 曲线基本都表现出 $\ln(J/E^2)$ 与 $1/E$ 的线性关系，即方程：

$$\ln(J/E^2)=\ln(A\beta^2/\varphi)-B\varphi^{3/2}/\beta E \quad (1)$$

式中，$A=1.54\times10^{-6}$ AeVV^{-2}，$B=6.83\times10^{3}$ eV$^{-3/2}$Vμm^{-1}，φ 表示阴极发射材料的功函数，是电子进入真空需要克服的能量势垒，β 为场增强因子[13]。记 $\ln(J/E^2)$ 与 $1/E$ 的函数图像斜率为 K，由式(1)可得

$$K=-B\varphi^{3/2}/\beta \quad (2)$$

则可得 β 的计算式为

$$\beta=-B\varphi^{3/2}/K \quad (3)$$

取 $\varphi=5$ eV[12-13]，计算得七组样品的场增强因子依次为 2 828，2 545，296，943，1 123，47 430 和 140，第六组样品的场增强因子显著增加归因于垂直石墨烯的几何参数，特别是由于其小曲率半径和在基底上的高密度[13]。如图 7 所示为第六组样品连续三次场发射特性测试曲线，随着对样品的重复性测试其开启电场没有明显增大，但第一次测试开启电场偏大，表明该样品的场发射重复性仍然有待改善。通过以上分析，可以得出石墨烯缺陷越少、质量越好，具有锐利的石墨烯边缘作为场发射尖端，越有益于发射电子，获得优异的场发射性能，此外，垂直石墨烯的密度需要控制在一个合适的范围内，过高过低都不利于实现在低电压下获得高电流密度。

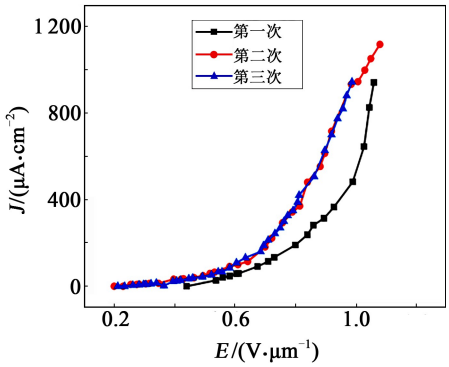


图 7 第六组石墨烯冷阴极 J-E 重复特性曲线

3 总结

利用射频等离子体增强化学气相沉积技术在铜箔上合成了三维垂直石墨烯，通过对不同样品的场

发射特性测试，结合 SEM、拉曼光谱表征，得出垂直石墨烯的形貌、质量和密度与其场发射特性的关系：石墨烯缺陷越少、质量越高，具有显著的垂直直立结构、锐利的石墨烯边缘作为场发射尖端越有益于电子发射，同时垂直石墨烯的密度需要控制在合适的范围内，过高过低都不利于获得低开启电场和高电流密度。本文中第六组样品开启电场低至 0.29 V/μm，在 1.08 V/μm 场强下获得电流密度为 1 116.8 μA/cm^2，但其场发射重复性还有待改善。垂直石墨烯直立于衬底的独特结构，暴露了大量的石墨烯边缘，以此作为场发射阴极，提供了高密度的电子发射点，我们的研究结果也表明垂直石墨烯是一种良好的场发射材料，未来在真空电子源中具有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] Chen Junhong, Bo Zheng, Lu Canhua. Vertically-Oriented Graphene PECVD Synthesis and Applications[M]. Springer International Publishing, 2015.

[2] Zhang Y, Du J, Tang S, et al. Optimize the field emission character of a vertical few-layer graphene sheet by manipulating the morphology[J]. Nanotechnology, 2012, 23(1): 15202.

[3] Polzer A, Sedlak J, Sedlacek J, et al. Vertical graphene growth on $AlCu_4Mg$ alloy by PECVD technique[J]. Coatings, 2021, 11(9): 1108.

[4] Chongyin Y, Hui B, Dongyun W, et al. Direct PECVD growth of vertically erected graphene walls on dielectric substrates as excellent multifunctional electrodes[J]. J. of Materials Chemistry A, 2013(1): 770-775.

[5] Jingyu S, Yubin C, Xin C, et al. Direct low-temperature synthesis of graphene on various glasses by plasma-enhanced chemical vapor deposition for versatile, cost-effective electrodes[J]. Nano Research, 2015, 8(11): 3496-3504.

[6] Cai M, Outlaw R A, Butler S M, et al. A high density of vertically-oriented graphenes for use in electric double layer capacitors[J]. Carbon, 2012, 50(15): 5481-5488.

[7] Bo Z, Yang Y, Chen J, et al. Plasma-enhanced chemical vapor deposition synthesis of vertically oriented graphene nanosheets[J]. Nanoscale, 2013, 5(12): 518-524.

[8] Jain H G, Karacuban H, Krix D, et al. Carbon nanowalls deposited by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition using aluminum acetylacetonate as precursor [J]. Carbon, 2011, 49(15): 4987-4995.

[9] Mori T, Hiramatsu M, Yamakawa K, et al. Fabrication of carbon nanowalls using electron beam excited plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(7): 1513-1517.

[10] Zhu M, Wang J, Holloway B C, et al. A mechanism for carbon nanosheet formation[J]. Carbon, 2007, 45(11): 2229-2234.

[11] Friedrich P. Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen drucken erforderliche potentialdifferenz[J]. Annalen der Physik, 1889, 273(5): 69-96.

[12] Malesevic A, Kemps R, Vanhulsel A, et al. Field emission from vertically aligned few-layer graphene[J]. J. of Appl. Phys., 2008, 104(8): 84301.

[13] Qi J L, Wang X, Zheng W T, et al. Ar plasma treatment on few layer graphene sheets for enhancing their field emission properties[J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, 43(5): 55302.

[14] Ferrari A C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects[J]. Solid State Commun., 2007, 143(1): 47-57.

[15] Malesevic A, Vitchev R, Schouteden K, et al. Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition [J]. Nanotechnology, 2008, 19(30): 305604.

[16] Wang J, Zhu M, Outlaw R A, et al. Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. Carbon, 2004, 42(14): 2867-2872.

[17] Wu By Y, Qiao P, Chong T, et al. Carbon nanowalls grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. Adv. Mater., 2002, 14: 64-67.

[18] Qi J L, Wang X, Tian H W, et al. Syntheses of carbon nanomaterials by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. J. of Alloys and Compounds, 2009, 486(1/2): 265-272.

[19] Zhu M, Wang J, Holloway B C, et al. A mechanism for carbon nanosheet formation[J]. Carbon, 2007, 45(11): 2229-2234.

[20] Diego L S, João L E C, Thales F D F, et al. Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes[J]. Carbon, 2020, 161: 181-189.

[21] Dominique B S, Felix B, Juan M G, et al. Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy[J]. Carbon, 2020, 161: 359-372.

[22] Ferrari A C, Basko D M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene [J]. Nat. Nanotechnol., 2013, 8(4): 235-246.

作者简介：

叶志豪(1997—)，男，河南省商丘市人，硕士研究生，主要研究方向为石墨烯薄膜与器件；

许　坤(1987—)，男，河南省商丘市人，博士，副教授，主要研究方向为功能材料与器件。