

Al₂O₃ 衬底上制备非晶碳薄膜及其场发射特性研究

王朝勇^{1,2}, 张会远², 姚宁³

(1. 河南城建学院 数理学院, 河南 平顶山 467036; 2. 河南城建学院 交通运输学院, 河南 平顶山 467036;

3. 郑州大学 材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450052)

摘要:在 Al₂O₃ 陶瓷衬底上用直流磁控溅射技术沉积过渡层 Mo, 再利用微波等离子体化学沉积系统在 Mo 过渡层上制备非晶碳薄膜, 利用 X 线衍射(XRD)、拉曼(Raman)和电镜扫描(SEM)技术分析了薄膜的结构和表面形貌, 测试了所制备样品的场发射及其发光特性, 研究了薄膜的场发射特性。结果表明, 所制备的薄膜为非晶碳和 Mo₂C 的复合薄膜。所制备的薄膜具有较好的场发射特性, 开启场强为 0.74 V/μm, 1.8 V/μm 的场强下发射电流密度达到 6 800 μA/cm², 且发光点分布均匀, 利用迭代法计算了所制备薄膜的有效场发射面积和其功函数。

关键词:非晶碳; 场发射; Al₂O₃ 陶瓷

中图分类号:TN384; O484

文献标识码:A

Field Emission Property of Amorphous Carbon Fabricated on the Al₂O₃ Ceramic

WANG Zhaoyong^{1,2}, ZHANG Huiyuan², YAO Ning³

(1. School of Mathematics and Physics, Henan Urban Construction University, Pingdingshan 467036, China;

2. School of Transportation Engineering, Henan Urban Construction University, Pingdingshan 467036, China;

3. School of Physical Engineering and Laboratory of Material Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Mo layer was deposited on the Al₂O₃ ceramics by the direct current magnetron sputtering technique. Amorphous carbon thin film was then fabricated on the Mo layer by the microwave enhanced plasma chemical vapor deposition system. The structure and surface morphology were analyzed by XRD, Raman and SEM. The field emission and luminescence properties of the film were studied. Results indicated that the film had interesting field emission characters. The turn on field emission was 0.74 V/μm and the highest emission current density was obtained of 1.8 V/μm at 6 800 μA/cm². The luminous points were uniformly distributed. The effective emission area and work function of the film were calculated by the iteration method.

Key words: amorphous carbon; field emission; Al₂O₃ ceramic

0 引言

碳基材料在保护层^[1]、能量存储^[2]、生物传感器和医学^[3]等领域中有较大应用而备受关注。碳存在石墨、金刚石、碳纳米管和石墨烯等多种稳定的形式, 还包括少晶甚至非晶碳的形式如类金刚石(DLC)和包含 sp² 相和 sp³ 相的非晶碳^[4-5]。由于其具有好的光学和电学特性, 可作为一种非常有前途的材料。由于非晶碳硬度高, 摩擦系数小和化学稳定性好, 在近年来的研究中引起了广泛关注。非晶碳的电学和光学特性可由 sp² 相和 sp³ 相的比例调控来控制, 非晶碳有较好的场发射特性^[6-7], 是冷

阴极的场发射材料较好的选择之一。非晶碳薄膜的制备方法主要有化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)和等离子体化学气相沉积(PECVD)^[8-9]等。在室温下非晶碳薄膜便于制备, 这个特性使非晶碳可在柔性衬底表面沉积, 还易与其他物质复合。鉴于场发射基底材料选择的多样性, 非晶碳薄膜可沉积在 Si 表面或不锈钢等极板上, 以扩大其应用领域, 因此不同衬底沉积的非晶碳薄膜的场发射特性需进一步的研究。

本文用微波等离子体增强化学气象沉积(MPECVD)法在沉积有 Mo 过渡层的 Al₂O₃ 陶瓷

收稿日期: 2014-09-21

基金项目: 河南省科技攻关基金资助项目(122102210099); 河南省教育厅基金资助项目(12B14007, 12A140001)

作者简介: 王朝勇(1980-), 男, 河南平顶山人, 讲师, 博士, 主要从事薄膜材料与功能材料的研究。E-mail: wangzhaoyong@hncj.edu.cn.

通信作者: 姚宁, E-mail: yaoning@zzu.edu.cn.

衬底上成功制备了非晶碳薄膜,通过 X 线衍射(XRD)、拉曼(Raman)和电镜扫描(SEM)表征了所制备样品的结构和形貌,在高真空条件下测试了薄膜的场发射特性,在高真空测试系统中($<10^{-5}$ Pa)测试了样品的二级结构场发射特性,用仪器自带的电荷耦合器件图像传感器(CCD)记录样品的发光特性。并通过迭代计算法得到薄膜的发射点密度及其功函数。

1 实验

为在 Al_2O_3 陶瓷衬底形成粗糙度均匀的表面,依次用 W63、W40 和 W20 的金刚砂进行研磨,用去离子水冲洗干净,然后依次在丙酮和酒精中进行超声清洗,每次清洗时间为 15 min,预处理后的衬底在直流磁控溅射系统中沉积过渡层 Mo,制备条件是温度为 350°C ;压强为 0.75 Pa;电流为 1 A;Ar 的气体流量为 $40\text{ cm}^3/\text{min}$,时间为 20 min。

随后在 MPECVD 系统中沉积非晶碳薄膜,反应气体为 CH_4 和 H_2 ,沉积条件:温度为 800°C ;压强为 6.2 kPa;气体流量 $\text{CH}_4:\text{H}_2=1\text{ cm}^3/\text{min}:10\text{ cm}^3/\text{min}$;时间为 4 h;功率为 1 700 W。

2 结果和分析

图 1 为所制备样品的 X 线衍射(XRD)曲线,从图中可看出存在多个衍射峰,经分析, Mo_2C 和 MoC 衍射峰位置已经标出,图中未做出标记的强衍射峰为 Al_2O_3 衬底的衍射峰。图 1 的结果表明,过渡层 Mo 在薄膜中是以 Mo 和 C 的化合物形式(Mo_2C 和 MoC), Mo_2C 占据较大的比重,测量范围内无晶态 C 的特征峰,测试结果说明所制备的样品是非晶碳和 Mo_2C 复合薄膜。

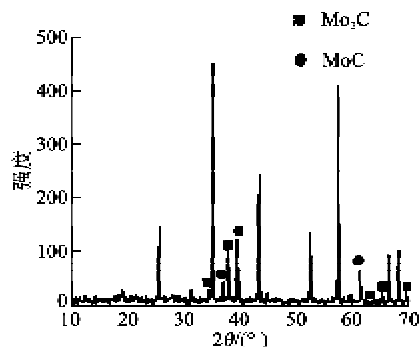


图 1 薄膜的 XRD 图谱

图 2 为薄膜的 Raman 图谱,由图可知,有 2 个强峰出现在 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,587\text{ cm}^{-1}$ 处。其中 $1\,330\text{ cm}^{-1}$ 处的强峰为 sp^3 相,对应于 D 线,表明薄

膜的无序性。 $1\,587\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 sp^2 相,代表 $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动峰,对应于 G 线,是非晶碳的特征峰^[10],因此可得薄膜中包含非晶碳成分,计算结果表明两者的积分面积比例约为 3:2。

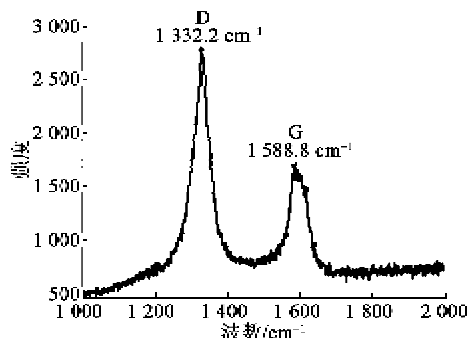


图 2 薄膜的 Raman 图谱

图 3 为所制备样品的电镜扫描(SEM)图。由图可知,细小颗粒均匀分布在衬底大颗粒的表面,无明显晶态颗粒存在。

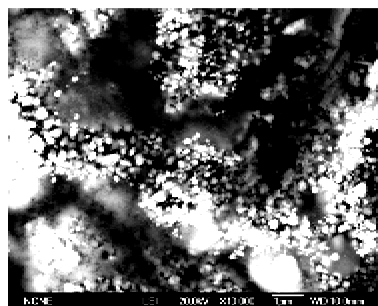


图 3 薄膜表面的 SEM 图

图 4 为样品的场发射结构,是二级结构示意图,阴阳极之间加厚为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的绝缘云母片,阴阳极之间形成匀强电场。

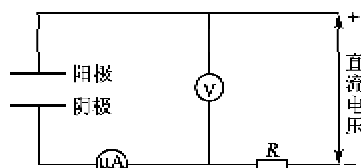


图 4 场发射结构示意图

图 5 为样品的场发射试验结果图,图中的照片为薄膜在 $1.8\text{ V}/\mu\text{m}$ 电场下的发光 CCD 照片,从图中发光照片可看出,样品的发光点较均匀且密集。图中曲线为样品的场发射电流-电压(I - V)特性曲线,插图的斜线为拟合的 $\ln(I/V^2)$ 与 $1/V$ 曲线,从插图中可看出,场发射曲线是典型的二极管特性曲线,样品的开启电场较低,约为 $0.74\text{ V}/\mu\text{m}$,在 $1.8\text{ V}/\mu\text{m}$ 电场下,发射电流密度达到 $6\,800\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

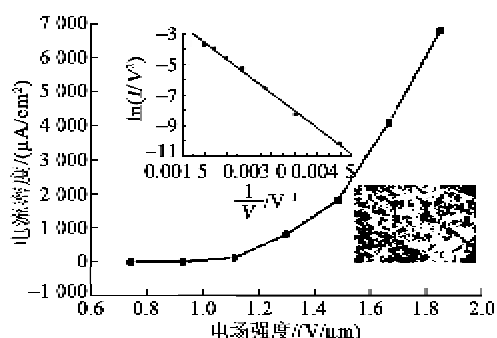


图5 薄膜场发射结果和 CCD 发光图

根据经典 Fowler-Nordheim(F-N)^[11]场发射理论,拟合的线性关系表明样品的电子发射特性是典型的场致电子发射。薄膜的有效发射面积和功函数可由迭代法理论^[12]算出,在此基础上,根据实际发射面积可计算出样品的发射点密度。

$$A = \frac{ab^2}{5.96 \times 10^5 g(\varphi)} \quad (1)$$

$$g(\varphi) = \varphi^2 \exp(9.89/\varphi^{1/2}) \quad (2)$$

$$a = \frac{A \times 1.4 \times 10^{-6}}{\varphi} \exp(9.89/\varphi^{1/2}) \quad (3)$$

式中: A 为材料的有效发射面积; φ 为功函数; $g(\varphi)$ 为功函数的函数; a 、 b 分别为 F-N 曲线的截距和负斜率。R. H. Fowler 和 L. W. Nordheim 指出,在估算实际发射面积时,若功函数取值范围为 2.5 ~ 12.5 eV, $g(\varphi)$ 取 2 250 产生的误差在 10% 以内。鉴于所制备的薄膜功函数值是否属于此范围尚未确定,我们采用迭代法计算薄膜的实际发射面积和功函数。由式(1)根据 $g(\varphi)$ 得出 A 、 φ 、 $g(\varphi)$ 可分别由式(3)、(2)得到后,得出第一次迭代后的 A ,依次迭代运算可得到收敛的 A 和功函数, $A = 1\ 625\ \mu\text{m}^2$, $\varphi = 3.9\ \text{eV}$ 。碳的功函数约为 5 eV,所制备的薄膜的功函数较小,可作为场发射的阴极材料,功函数较小的原因可能是所制备的薄膜的纳米数量级,电子较易从表面发射^[13],且和过渡层金属的结合也有利于功函数的降低。发射点的密度可由单个点的发射面积计算得到,利用球冠模型,每个发射点的 A 平均约为 $0.01\ \mu\text{m}^2$,测试样品发光面积为 $25\ \text{mm}^2$,由此可得发射点密度为 $6.5 \times 10^3/\text{cm}^2$,满足显示器发光点密度要求。结果表明,薄膜实际的 A 仅为阴极面积的 0.007%,属于典型的点发射,与场发射曲线结论一致。由于薄膜的颗粒较小且分布相对均匀,所制备薄膜的功函数较小且发光均匀。

3 结束语

在处理过的 Al_2O_3 衬底上用直流磁控溅射技

术溅射过渡层 Mo,采用 MPECVD 法制备了非晶碳膜层,分析结果表明,所制备的薄膜为非晶碳和 Mo_2C 的复合薄膜,场发射实验结果表明,所制备的薄膜具有良好的场发射特性,发光点分布均匀,样品的开启电场为 $0.74\ \text{V}/\mu\text{m}$,在 $1.8\ \text{V}/\mu\text{m}$ 电场下,发射电流密度达到 $6\ 800\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$,是典型的场致电子发射。根据 F-N 理论,采用迭代运算得到薄膜的功函数为 3.9 eV,发光点密度达到 $6.5 \times 10^3/\text{cm}^2$,可作为场发射的阴极材料。

参考文献:

- [1] PIAZZA F, GRAMBOLE D, SCHNEIDER D, et al. Protective diamond-like carbon coatings for future optical storage disks[J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14(3/7): 994-999.
- [2] FAN Liwu, FANG Xin, WANG Xiao, et al. Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials[J]. *Applied Energy*, 2013, 110: 163-172.
- [3] KWON K Y, YOUN J, KIM J H, et al. Nanoscale enzyme reactors in mesoporous carbon for improved performance and lifetime of biosensors and biofuel cells [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 26(2): 655-660.
- [4] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. *Materials Science & Engineering R*, 2002, 37(4): 129-281.
- [5] DEARNALEY G, ARPS J H. Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings; A review[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(7): 2518-2524.
- [6] BHARATHY PV, NATARAJ D, CHU P K, et al. Effect of titanium incorporation on the structural, mechanical and biocompatible properties of DLC thin films prepared by reactive-biased target ion beam deposition method[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(1): 143-150.
- [7] 李明, 蔺增, 王凤, 等. 射频 PECVD 方法生长含氢非晶碳膜的结构及摩擦学性能[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2007, 28(12): 1745-1748.
LI Ming, LIAN Zeng, WANG Feng, et al. Structure and tribological properties of a-C:H films deposited by RF PECVD[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2007, 28(12): 1745-1748.

(下转第 666 页)