

类富勒烯纳米晶 CN_x 薄膜及其场致电子发射特性*

张 兰^{1)†} 马会中¹⁾ 李会军²⁾ 杨仕娥²⁾ 姚 宁²⁾ 胡欢陵³⁾ 张兵临^{2)†}

¹⁾ 郑州大学工程力学系, 郑州 450002)

²⁾ 郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

³⁾ 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

(2003 年 3 月 12 日收到, 2003 年 6 月 18 日收到修改稿)

利用微波等离子体增强化学气相沉积技术制备出了 CN_x 薄膜, 并利用 x 射线光电子能谱、x 射线衍射、扫描电子显微镜和 Raman 光谱等测试手段对所制备的 CN_x 薄膜的微结构和成分进行了分析. 研究了其场致电子发射特性. 发现薄膜的结构和场发射特性与反应系中的甲烷、氮气及氢气的流量比有关, 当甲烷、氢气及氮气流量比为 8/50/50 sccm 时, 制备的薄膜具有弯曲层状的纳米石墨晶体结构(类富勒烯结构)和很好的场发射特性. 场发射阈值电场降低至 $1.1V/\mu m$. 当电场为 $5.9V/\mu m$ 时, 平均电流密度达 $70\mu A/cm^2$, 发射点密度大于 $1 \times 10^4 cm^{-2}$.

关键词: 类富勒烯, CN_x 薄膜, 场致电子发射, 微波等离子体增强化学气相沉积

PACC: 6855, 7360T, 7125X

1. 引 言

场发射显示(FED)器件由于具有高亮度、高分辨率和逼真的色彩、宽视角、快响应速度、低能耗等优点, 受到人们的广泛关注. 而场发射平板显示技术的关键是冷阴极的制备. 目前人们发现金刚石^[1]、类金刚石^[2]、碳纳米管^[3]等多种碳基薄膜都是好的冷阴极场发射材料. 但至今均尚未实现大面积均匀电子发射. 1989 年 Liu 和 Cohen 从理论上预言了 $\beta-C_3N_4$ 的存在, 计算出它的体弹性模量值(估计为 461—483GPa)大于金刚石的体弹性模量值, 它不仅具有高硬度、高稳定性、高热导率和优异的光学特性. 根据理论计算它还是一种宽带隙材料, 其带隙(6.3eV)比金刚石的带隙(5.5eV)还大. 而宽带隙材料容易具有负电子亲和势, 场发射特性较好, 所以 C_3N_4 有可能也是一种好的场发射材料. 由于它具有这些特性, 人们都开始尝试用各种方法来制备它, 如脉冲激光沉积技术、磁控溅射技术、等离子体增强化学气相沉积技术等^[4-7]. 虽然到目前为止还没有人制备出 C_3N_4 晶体材料, 制备出的大多是非晶态的 CN_x 薄膜, 但是人们发现非晶态 CN_x 薄膜也具有高

硬度、高稳定性、高热导率等好的特性, 然而目前有关其场发射特性的研究还很少^[8-10]. 关于类富勒烯纳米晶 CN_x 薄膜, 至今未见有报道.

本文报道了用微波等离子体增强化学气相沉积技术制备出类富勒烯纳米晶 CN_x 薄膜, 并研究了其场致电子发射特性. 发现该薄膜具有较低的场发射阈值电场及较高的发射点密度. 实验表明这种结构的 CN_x 薄膜有可能成为一种新的冷阴极场发射材料而得到应用.

2. 实验方法

采用微波等离子体增强化学气相沉积技术制备 CN_x 薄膜. 以钽钛陶瓷片为衬底, 以甲烷、氮气和氢气的混合气体为反应气体, 反应气压约为 4kPa, 微波功率约为 2800W, 衬底温度约为 900℃. 在沉积过程中反应气体采用不同的流量比; 样品 1 通入的甲烷流量为 8sccm, 氢气流量为 100sccm, 氮气流量为 0sccm, 反应时间为 2h; 样品 2, 3 和 4 的甲烷流量和反应时间不变, 只改变氮气和氢气的流量. 样品 2 氢气流量为 80sccm, 氮气流量为 20sccm; 样品 3 氢气流量为 60sccm, 氮气流量为 40sccm; 样品 4 通入的氢气

* 国家高技术研究发展计划新材料领域(批准号: 715-002-0042)和国家自然科学基金(批准号: 60278035)资助的课题.

† E-mail: blzhang@zzu.edu.cn

和氮气流量均为 50sccm.

3. 实验结果分析

利用 x 射线光电子能谱(XPS)、x 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和 Raman 光谱等测试手段对所制备的 CN_x 薄膜的结构和成分进行了分析.

样品 4 的 XRD 谱如图 1 所示. 谱中除了 Al_2O_3 陶瓷衬底的衍射峰外, 在位于 $2\theta = 26.5^\circ$ 处有一宽带衍射峰, 说明该薄膜是一种多晶结构, 对应晶面间距为 0.336nm. 其衍射峰峰位及晶面间距均与石墨材料的衍射峰位及晶面间距相一致. 晶粒大小可根据衍射峰的宽度利用 Scherrer 公式计算得到. 根据公式估算晶粒大小约为 34nm, 说明该样品是一种纳米石墨晶薄膜, 这可以通过 SEM 显示的结果得到证实.

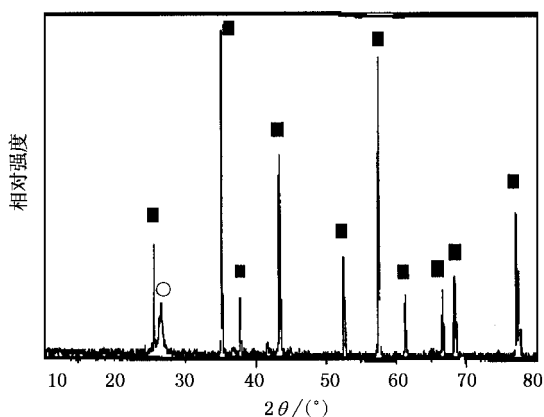


图 1 CN_x 薄膜的 XRD 谱图 ■为 Al_2O_3 衍射峰 ○为石墨衍射峰

图 2 给出 SEM 显示的样品 4 的表面形貌, 从图中可以看出, 该薄膜确实存在约为 30nm 大小的颗粒状结构, 这与用 XRD 计算的颗粒大小一致.

样品 1、2 和 3 的 XRD 测量结果显示, 除衬底材料的衍射峰外, 未发现其他衍射峰的明显存在, 这说明样品 1、2 和 3 基本上是一种非晶态薄膜.

利用 XPS 对样品 4 的成分进行了分析, 薄膜中 N 含量 $C/N = 1.9/1$, 表明在纳米晶薄膜里含有 30% 以上的 N. 图 3 为薄膜的 XPS 图. C_{1s} 的 XPS 如图 3 (a) 所示, 图中拟合了 4 条曲线, 峰值分别为 284.5, 285.3, 286.1 和 287.3eV. 我们认为峰值为 284.5eV 的峰对应于 sp^2C-C 键, 含量较大, 而 285.3eV 的峰对应于 sp^3C-C 键, 含量较小, 说明薄膜中 C 原子主



图 2 CN_x 薄膜表面形貌的 SEM 图

要以 sp^2 相键价结构存在. 286.1eV 的峰对应于 sp^2C-N 键, 287.3eV 的峰则对应于 sp^3C-N 键. 从图 3 (a) 可以看出, sp^2C-N 键的含量大于 sp^3C-N 键的含量, 说明 N 主要是与 sp^2C 相结合, 替代了石墨环中的 C 而存在于石墨环中. 这种看法也可从 N_{1s} 的 XPS 图得到证实. N_{1s} 的 XPS 如图 3 (b) 所示. 图中拟合了两条曲线, 397.8eV 的峰对应于 $N-sp^3C$ 的键价结构, 399.6eV 的峰对应于 $N-sp^2C$ 的键价结构. 从 N_{1s} 的 XPS 也可看出, N 主要是与 sp^2C 相结合, 这与 C_{1s} 的 XPS 相一致. 这说明所制备的薄膜是具有石墨层状结构的纳米晶 CN_x 薄膜, 而 N 主要是以替代石墨环中的 C 而存在.

1995 年 Sjöström^[1] 利用磁控溅射法制备了非晶态 CN_x 薄膜. 利用高分辨率透射电子显微镜观察了薄膜的微结构, 发现该非晶态 CN_x 薄膜是由一系列石墨聚合物 (cluster) 构成, 而石墨基准面呈弯曲状, 并从理论上进行了计算. 理论计算表明当少量的 N 进入到石墨结构中, 替代了石墨环中 C 原子的位置, 若每个石墨环中不超过一个 N 原子则不改变其基平面结构. 如果 N 原子被这样很好地分配, 那么最大值为 16.7% (1/6) 的 N 能够混入结构中而不改变石墨特性. 当大于 16.7% 的 N 进入时, 在每个石墨环中一定会有一个以上的 N 原子替代了 C 原子, 因此将容易形成五边形结构, 导致基平面的弯曲. 文献 [12] 中提及 Amaratunga 也观察到这种相似的结构. 而我们所制备的纳米晶 CN_x 薄膜中 N 含量超过了 30%, 因此在晶粒的每个石墨环中会有一个以上的 N 原子替代 C 原子, 从而容易形成五边形结构, 导致基面呈现弧形弯曲状, 称之为类富勒烯结构. 这

也可从薄膜的 Raman 光谱得到证实.

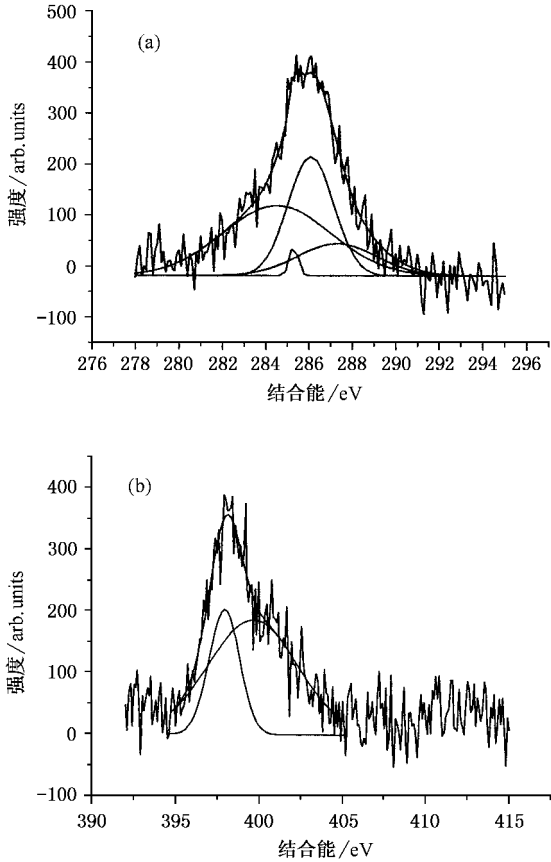


图3 CN_x 薄膜的 XPS 图 (a)为 C_{1s} 谱 (b)为 N_{1s} 谱

图4给出薄膜的 Raman 光谱,谱中有两个峰,分别在 1370 和 1400cm^{-1} 处,这与石墨特征峰 (1570cm^{-1})有偏离,与非晶碳的 G 峰、 D 峰也不同.

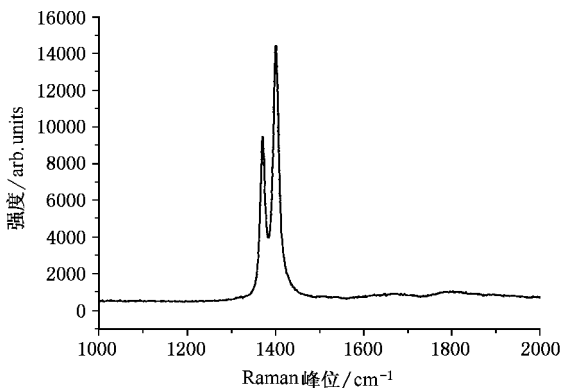


图4 CN_x 薄膜的 Raman 光谱

Jishi 等人^[13]提出了关于富勒烯振动模的力常量模型,并根据该模型计算了 Raman 活性模.计算结果表明,富勒烯空间群不可约表象 H_g 在

1401cm^{-1} 频率处存在 Raman 活性模. Bethune^[14]也分别从实验上测出了 1426 和 1428cm^{-1} 处的 Raman 峰的存在,与 Jishi 的理论计算值基本接近.因此我们认为在样品4的 1400cm^{-1} 处 Raman 峰应对应于富勒烯不可约表象 H_g 在 1401cm^{-1} 处的 Raman 活性模,而 1370cm^{-1} 处的 Raman 峰应归结为该类富勒烯纳米晶薄膜的长程无序所致.

对薄膜的场致电子发射特性进行了研究.场发射实验采用二极管结构,用所制备的 CN_x 薄膜作为阴极,用镀 ITO 的透明导电玻璃作为阳极,阴极和阳极间用高绝缘的云母片作为隔离垫片,阴阳极间距为 $270\mu\text{m}$.实验是在真空度为 10^{-5}Pa 的真空室中进行的,得到的电流-电压特性曲线如图5所示.图5给出甲烷、氮气及氢气不同流量比下样品的 $I-V$ 曲线,可以看出,在氮气流量较大时,薄膜有较好的场致发射特性,当通入的氮流量为 50sccm 时,获得的类富勒烯结构纳米晶 CN_x 薄膜具有最低的阈值电场,其阈值电场为 $1.1\text{V}/\mu\text{m}$.当电场为 $5.9\text{V}/\mu\text{m}$ 时,电流密度达 $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$.图6为甲烷、氮气及氢气不同流量比下制备的薄膜的 Fowler-Nordheim 曲线,图中4条曲线都近似于线性关系,说明这是由于隧道效应引起的冷阴极场发射过程.采用电子激发 ITO 透明导电薄膜而产生荧光的方法,间接观察测试了 CN_x 薄膜阴极发射点密度.由于两极间的间隙很小,仅为 $270\mu\text{m}$,所以从阳极上所看到的发光点的分布基本反映了阴极上发射电子的位置分布.图7为用带有显微镜镜头的 CCD 摄象系统采集的发射点密度照片.从图7可估算出该阴极的发射点密度大于 $1 \times 10^4\text{cm}^{-2}$.

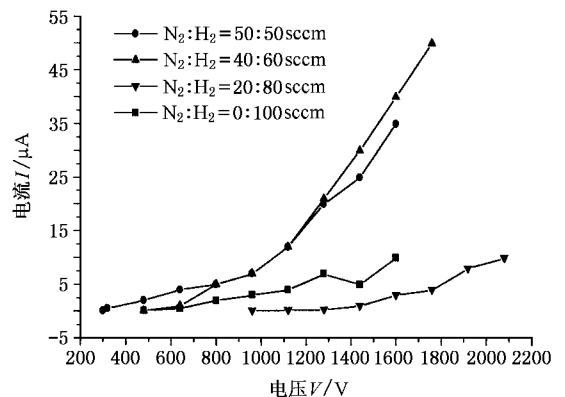
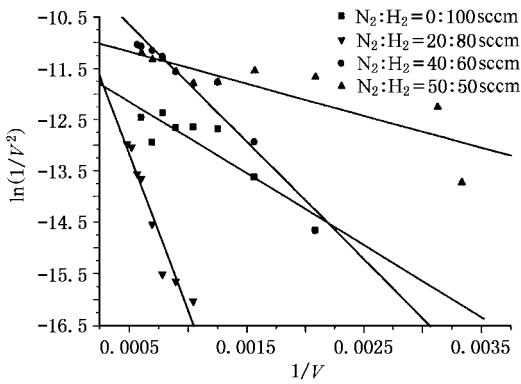


图5 CN_x 薄膜场发射电流-电压特性曲线

图 6 CN_x 薄膜场发射 Fowler-Nordheim 曲线图 7 CN_x 薄膜的发射点显示

关于类富勒烯纳米晶 CN_x 薄膜之所以有较低的阈值电场和较大的电流密度,我们认为应归结于类富勒烯纳米晶弯曲顶部由于五边形碳环结构所导致的表面局域电子态的存在^[15].而这些局域态大多处于费米能级之上,具有较高的态密度,而且在弯曲状顶部又是局域场增强区域,因此电子可较容易地从表面局域态发射到真空.尽管不排除处于其他能级的电子发射,但表面局域场增强及高密度表面局域电子态的存在,将是该薄膜电子发射的主要来源.

4. 结 论

利用微波等离子体增强化学气相沉积技术制备出一种类富勒烯纳米晶结构的 CN_x 薄膜,并研究了其场致电子发射特性.发现该薄膜具有较低的场发射阈值电场及较大的发射点密度,阈值电场为 $1.1\text{V}/\mu\text{m}$.当电场为 $5.9\text{V}/\mu\text{m}$ 时,电流密度达 $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$,发射点密度大于 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$.实验表明这种结构的 CN_x 薄膜作为场发射冷阴极材料具有潜在的应用价值.

- [1] Qiu D J, Shi C R and Wu H Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1870 (in Chinese) [邱东江、石成儒、吴惠栋 2002 物理学报 **51** 1870]
- [2] Mei X X, Xu J and Ma T C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1875 (in Chinese) [梅显秀、徐 军、马腾才 2002 物理学报 **51** 1875]
- [3] Zhang Z X, Hou S M, Zhao X Y, Zhang H, Sun J P, Liu W M, Xue Z Q, Shi Z J and Gu Z N 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 434 (in Chinese) [张兆祥、侯士敏、赵兴钰、张 浩、孙建平、刘惟敏、薛增泉、施祖进、顾镇南 2002 物理学报 **51** 434]
- [4] Riedo E *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 4365
- [5] Jelinek M *et al* 2000 *Thin Solid Films* **366** 69
- [6] Jung H S and Park H H 2000 *Thin Solid Films* **377-378** 320
- [7] Jelinek M *et al* 2001 *Appl. Phys. A* **73** 167

- [8] Chi E J *et al* 1998 *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** 1219
- [9] Alexandrou I *et al* 2000 *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 2698
- [10] Zhong D Y, Liu S, Zhang G Y and Wang E G 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5939
- [11] Sjöström H, Stafström S and Boman M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1336
- [12] Hellgren N *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5162
- [13] Jishi R A, Mirie R M and Dresselhaus M S 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13685
- [14] Bethune D S 1991 *Chem. Phys. Lett.* **179** 181
- [15] Charlier J C and Rignanese G M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5970

Fullerene-like nano-crystalline CN_x films and its characteristics of field electron emission^{*}

Zhang Lan^{1)B)} Ma Hui-Zhong¹⁾ Li Hui-Jun²⁾ Yang Shi-E²⁾ Yao Ning²⁾ Hu Huan-Ling³⁾ Zhang Bing-Lin²⁾

¹⁾Department of Engineering Mechanics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

²⁾Department of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

³⁾Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 12 March 2003 ; revised manuscript received 18 June 2003)

Abstract

CN_x films were prepared by using microwave plasma-enhanced chemical vapor phase deposition. As-deposited films were analyzed by x-ray photoelectron spectroscopy, x-ray diffraction, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. Field electron emission characteristics of thin films were studied. Experimental results indicate that the film structure and properties of the field electron emission are related to flow ratio of N_2 to H_2 while the flow rate of CH_4 was kept at 8 sccm. When the flow ratio of N_2 to H_2 was 50/50 sccm, the obtained film had a nano-crystalline graphitic structure with curved basal planes (fullerene-like structure) and excellent properties of field electron emission. The turn-on field decreased to 1.1 V/ μm . At an electric field of 5.9V/ μm , the average current density was 70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and emission sites density was larger than $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$.

Keywords : fullerene-like, CN_x films, field electron emission, microwave plasma-enhanced chemical vapor phase deposition

PACC : 6855, 7360T, 7125X

^{*} Project supported by the National High Technology Development Program for Advanced Materials of China (Grant No. 715-002-0042), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60278035).