

类金刚石和碳氮薄膜的电化学沉积及其 场发射性能研究

叶 凡 谢二庆[†] 李瑞山 林洪峰 张 军 贺德行

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2004 年 9 月 20 日收到, 2005 年 1 月 21 日收到修改稿)

利用电化学方法在室温下成功地沉积了类金刚石(DLC)薄膜和非晶 CN_x 薄膜, 并对制备条件进行了讨论. 通过扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱技术, 分析了薄膜的表面形貌和化学结合状态. 场发射测量结果表明: DLC 膜和非晶 CN_x 的开启场分别为 8.8 和 10 V/ μm , 并且在 23 V/ μm 的电场下, DLC 膜和非晶 CN_x 膜的发射电流密度分别达到 10 和 0.37 mA/cm².

关键词: 电化学沉积, 类金刚石薄膜, CN_x 薄膜, 场致电子发射

PACC: 8280F, 7970

1. 引 言

类金刚石(DLC)薄膜是一种含有 sp^2 和 sp^3 杂化的亚稳态非晶碳膜, 有着和金刚石薄膜相类似的特性. DLC 薄膜具有高硬度、低摩擦系数、高热导性、高电阻率、良好的耐磨损和抗腐蚀性能, 目前已用于冶金、机械、钻探、电子、汽车、医疗、航空航天等领域. CN_x 薄膜是碳原子与氮原子以不同化学键态组合而成的化合物非晶薄膜, 也具有高硬度、高稳定性、高热导率等特性.

场发射显示(FED)器件具有高亮度、高分辨率和逼真的色彩、宽视角、快响应速度、低能耗等优点, 是未来显示技术的发展方向. 场发射平板显示技术的关键是冷阴极的制备, 如何获得开启电压低、发射电流大、发射稳定的冷阴极场发射材料已成为当前的一个研究热点. DLC 薄膜和 CN_x 薄膜的带隙都比较宽, 由于宽带隙材料的表面一般具有负的电子亲和势, 因此这两种材料的冷阴极场发射特性都很优异. 近年来, DLC 薄膜和 CN_x 薄膜的场发射特性研究吸引了国内外研究者的兴趣. 制备 DLC 薄膜和 CN_x 薄膜的方法主要有物理气相沉积和化学气相沉积, 但这些方法一般需要较高的衬底温度和复杂的设备. 自从 1992 年 Namba^[1]首次用液相合成技术制

备薄膜以来, 电化学镀膜技术也被应用于制备 DLC 薄膜^[2-8], 一些研究者对影响薄膜结构和性质的各种因素进行了系统的研究^[9]. 由于液相沉积克服了气相沉积的一些缺点而且能够合成大面积、均匀的薄膜, 成为一种备受关注的薄膜制备技术.

本文利用电化学沉积方法合成了 DLC 薄膜和非晶 CN_x 薄膜, 对样品的表面形貌和化学键态进行了分析, 并对样品的场发射性能进行了研究.

2. 实 验

实验所需装置十分简单, 类似于 Namba^[1]和 Wang 等^[2]所用的两极板式, 甲醇和乙腈作为电解液. 当沉积 DLC 薄膜时, 尺寸为 15 mm × 9 mm × 0.3 mm 的 Si 片放在阴极, 阳极为石墨. 沉积前 Si 片在丙酮和乙醇中经超声清洗, 然后再用去离子水冲洗. 在沉积非晶 CN_x 薄膜时, 尺寸为 18 mm × 10 mm × 0.3 mm 的 Zn 片放在阳极上, 阴极为石墨. 沉积前 Zn 片清洗过程与 Si 片相同. 电极间的距离固定为 5 mm, 实验在恒压下进行. 在沉积过程中, 我们曾尝试用乙醇、丙酮、甲醇等不同碳源, 结果表明不同的沉积碳源对薄膜的结构有很大影响. 沉积 DLC 薄膜时, 我们选用甲醇主要是因为甲醇的极化强度和导电性比较强, 而且实验表明分子中甲基基团直接与极性基

[†] 通讯联系人, E-mail: xieeq@lzu.edu.cn

团键合的有机溶液是合适的沉积碳源^[10,11]。衬底对膜的形成过程和特性也有影响,不同电阻率的 Si 衬底对沉积速率有影响,选用金属衬底是为了进行比较,故在沉积非晶 CN_x 薄膜时我们选用 Zn 片作衬底。

利用扫描电子显微镜观察了样品的表面形貌,用 Nicolet NEXUS 670 型红外谱仪测量了样品的傅里叶变换红外谱,得到了样品的组分和化合状态。场发射特性测试是在 10^{-4} Pa 的真空中、利用两极板式装置完成的。

3. 结果及分析

图 1(a)是电压为 600 V 时,以 Si 片为衬底在甲醇中沉积 DLC 薄膜的时间-电流密度关系曲线。从图 1(a)可以看出,电流密度在开始加电压时很快达到 18 mA/cm^2 ,并随时间增加开始降低,然后基本保持不变。图 1(a)中电流密度没有明显减小是因为甲醇的沸点较低,蒸发比较快,实验中为了保持衬底完全被溶液浸没需要不断地添加新的溶液。当加液时电流密度会增大,待反应一些时间后电流密度又减小。再次添加溶液,重复以上过程,直到实验完毕。由实验可知,DLC 薄膜的生长速率很慢,实验中共沉积了 8 h。由于电流密度大,溶液温度增加较快,引起溶液蒸发而减少,而电流密度在薄膜沉积时随着液面高度也就是通电面积呈现波动形式。图 1(b)是在电压为 600 V 时,在室温下以 Zn 片为衬底在乙腈中沉积 CN_x 薄膜的时间-电流密度关系曲线。从图 1(b)可见,电流密度随时间的降低非常明显,在前 10 min,电流密度从 5.5 mA/cm^2 降到了 1.1 mA/cm^2 。这是因为 CN_x 薄膜的生长速率高,随着沉积时间的延长膜的厚度增加很快,而 CN_x 薄膜的阻值较大,当其电阻增加时流过的电流密度减小。我们研究了 CN_x 薄膜的初期生长行为,发现电流密度与沉积速率成正比。在开始的 5 min 内沉积速率较大,随后逐渐减小并趋向稳定。

图 2(a)是在室温下沉积 8 h 后所得的 DLC 薄膜的形貌图。由图 2(a)可见,薄膜表面比较平整也比较致密,由大小不同的颗粒组成,而且边沿处有一些裂纹。图 2(b)是在室温下沉积 2 h 后所得的 CN_x 薄膜的形貌图。由图 2(b)可见,薄膜由形状各异的云朵状颗粒组成,薄膜比较疏松。薄膜表面形貌的不同进一步说明了用甲醇沉积 DLC 薄膜时由于生长速率较慢得到的薄膜也比较致密,而用乙腈沉积 CN_x

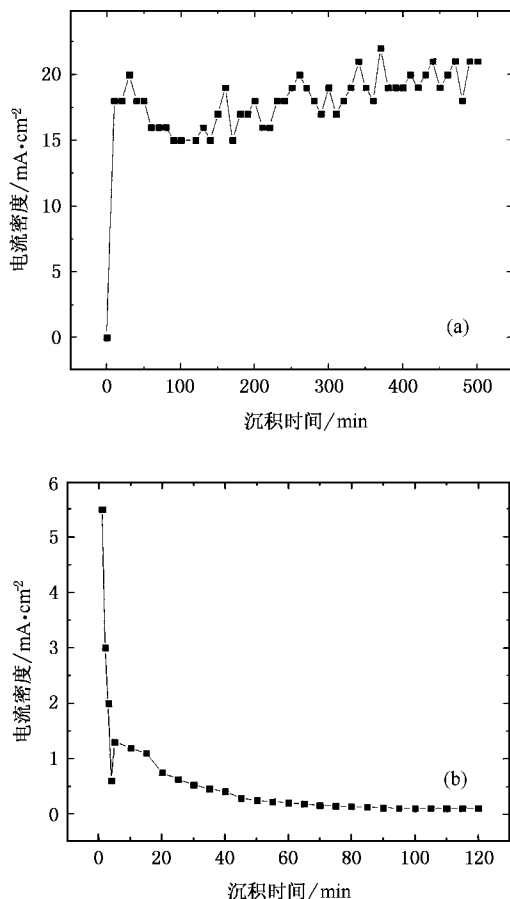


图 1 时间-电流密度关系曲线 (a)甲醇中沉积的 DLC 薄膜; (b)乙腈中沉积的 CN_x 薄膜

薄膜时则相反。

图 3 是薄膜的红外吸收谱。从图 3 可以看出,对于 DLC 薄膜,主要有五个吸收带: 1526 cm^{-1} 的 $C=C$ 伸缩振动; 1653 cm^{-1} 来源于 $C=C$ 伸缩振动; 2346 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰归因于空气中的 CO_2 ; 3100 cm^{-1} 处的峰来源于 $C-H$ 伸缩振动; $3500-4000 \text{ cm}^{-1}$ 吸收带来源于表面吸附的 $O-H$ 吸收峰。红外分析表明,以甲醇为电解液制备的薄膜主要由 C, H, O 三种元素组成。而对于 CN_x 薄膜,吸收带 1411 cm^{-1} 来源于 $C-N$ 伸缩振动;吸收带 1587 cm^{-1} 来源于 NH_2 或 $C=N$ 伸缩振动^[12];吸收带 2174 cm^{-1} 来源于 $C\equiv N$ 的伸缩振动^[13];吸收带 $2862, 2929 \text{ cm}^{-1}$ 分别来源于 sp^3 CH_2 对称和不对称振动^[6];由于薄膜暴露于空气中,吸收了一些水分,所以 3400 cm^{-1} 的吸收带来源于 $O-H$ 伸缩振动。这里得到的红外测量结果与用气相合成方法得到的 DLC 和 CN_x 薄膜的红外吸收特性一致^[12]。

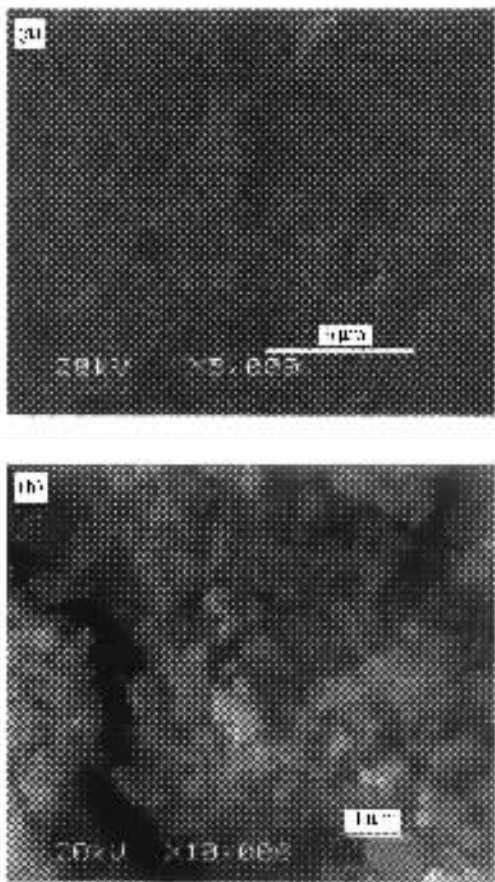


图 2 沉积薄膜的扫描电子显微镜照片 (a)DLC 膜 (b)CN_x 膜

图 4 给出了两种薄膜的场发射特性曲线. 从图 4(a)可以看出, 对于 DLC/Si 结构, 开启场为 $8.8 \text{ V}/\mu\text{m}$, 并且在 $23 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的电场下, 电流密度最大达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$. 图 4(b) 对应于 CN_x/Zn 结构, 开启场为 $10 \text{ V}/\mu\text{m}$, 并且在 $23 \text{ V}/\mu\text{m}$ 电场下, 电流密度最大达到 $0.37 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 虽然能达到的最大电流密度比较小, 但是比普通 Si 和未掺杂金刚石的发射电流要大. 从图 4(b) 还可以看出, CN_x/Zn 结构发射时电流振荡严重. 这是因为 CN_x 薄膜结构比较疏松, 低压下发射电流虽然较小但是发射比较稳定, 随后在稍高的电压下使得先前的发射位置被破坏. 这可能是由于发射点被高温烧熔, 或发射微粒脱离薄膜, 随后在新的位置发射. 这种振荡现象在碳纳米管中是常见的, 而且在其他发射材料中也存在. 图 4 中的内插图是样品的 F-N 曲线, 可以看出近似为一条直线, 说明发射电流基本遵循 F-N 发射模式, 电子发射的一个重要来源是 F-N 隧穿效应. 总之, DLC 和 CN_x 样品都有较好的场发射特性, 原因主要有两方面. 首先是几何

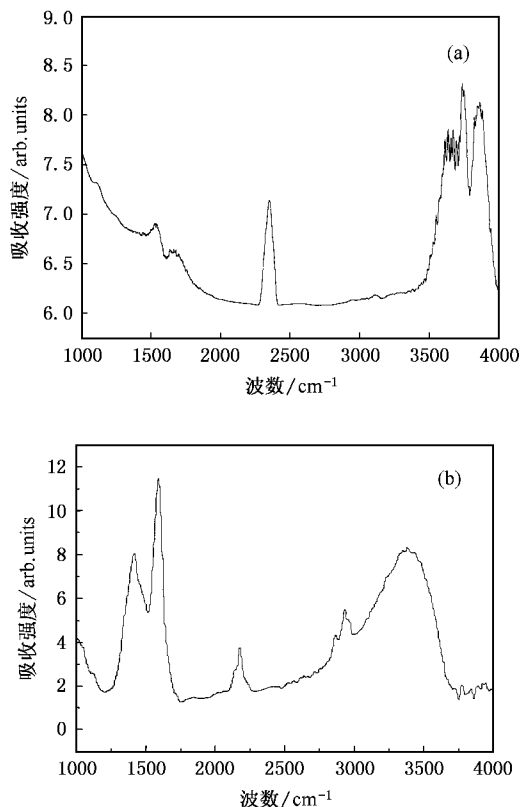


图 3 沉积薄膜的红外吸收谱 (a)甲醇中沉积的 DLC 薄膜, (b)乙醇中沉积的 CN_x 薄膜

和结构上的场增强, 从形貌图可以看出, 不管是 DLC 薄膜还是 CN_x 薄膜, 其表面都不平整, 存在很多凸起, 这些凸起会使定域场得到增强, 从而电子容易被发射出来. 其次, 是这两种材料都有小的或负的电子亲和势, 从而使电子易于逸出表面.

比较 DLC 薄膜和 CN_x 薄膜的发射曲线, 可以明显看出: DLC 薄膜的发射特性优于 CN_x 薄膜. 我们认为首先是 CN_x 薄膜的疏松结构, 决定了其发射特性的不稳定性. 其次是由于两种膜表面颗粒尺寸大小不同, 所以由此引起的场增强因子 γ 不同. γ 定义为 $\gamma = 2 + (h/r)$, 其中 h 表示表面凸起的高度, r 表示凸起的半径^[14]. 这种几何上的场增强引起宏观场 $F_M = V/d$ (d 为阴阳极间的距离) 与定域场 $F = \gamma \times F_M$ 的不同, 使得两种膜的开启场以及最大电流密度不同. 另外, 由于禁带宽度越大带弯曲程度也就越大, 且弯曲的最大程度与禁带宽度成正比^[15], 所以使得由于带弯曲而产生的、来源于导带的电子数目不同. 对于 CN_x 薄膜, 它的带宽小于 DLC 薄膜, 所以弯曲程度要小, 产生的有效电子也少. 一般而言, 带隙大的材料, 负电子亲和势的绝对值大, 有利于电子

发射.所以在 $23 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的电场下, DLC 薄膜的电流密度高出 CN_x 薄膜一个数量级.类似的结果在气相合

成的 DLC 和 CN_x 薄膜中也可得到^[14].由此可见,场增强因子、带弯曲程度以及小的或负的电子亲和势

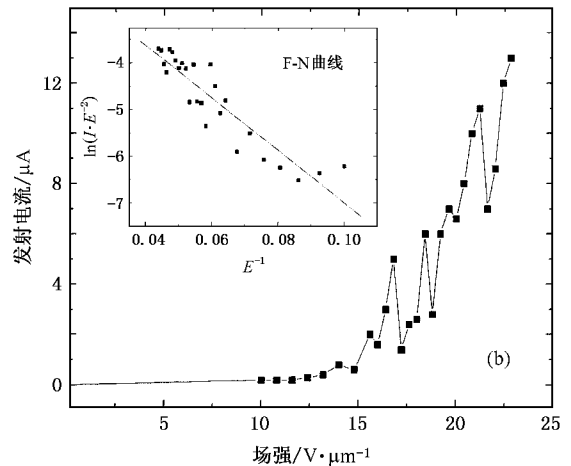
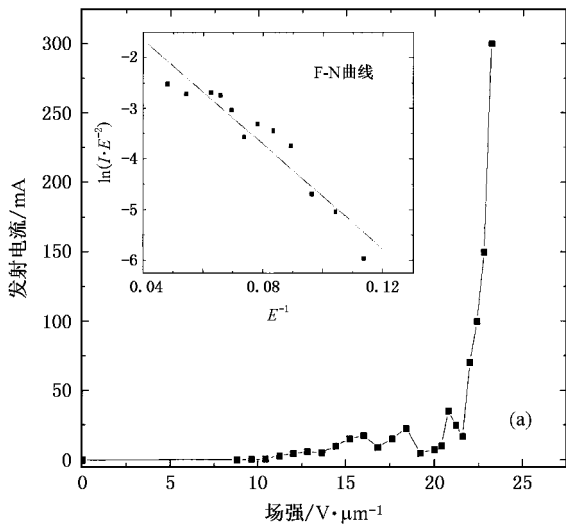


图 4 沉积薄膜的场发射特性曲线 (a)DLC 薄膜 (b) CN_x 薄膜

是决定材料场发射特性的主要因素.

4. 结 论

实验结果表明,用液相合成方法制备的 DLC 和 CN_x 薄膜在某些性能上与用气相合成方法得到的比较接近,说明电化学方法是一种极具潜力的碳膜制备技术.红外分析表明,电化学方法制备的 DLC 膜

中主要是 C, H, O 三种元素,而 CN_x 薄膜中存在 C—N, C=N, C≡N 等多种结合态.用此方法合成的膜具有良好的场发射特性. DLC 薄膜和非晶 CN_x 薄膜的开启场分别为 8.8 和 10 $\text{V}/\mu\text{m}$,并且在 23 $\text{V}/\mu\text{m}$ 的电场下, DLC 薄膜和非晶 CN_x 薄膜的电流密度分别达到 10 和 0.37 mA/cm^2 .由于电化学方法制备薄膜所用设备简单、易于操作、可大面积生长,除了场发射材料的制备,在其他领域也具有应用前景.

- [1] Namba Y J 1992 *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 3368
 [2] Wang H, Shen M R, Ning Z Y *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1074
 [3] Wang H, Shen M R, Ning Z Y *et al* 1997 *Thin Solid Films* **293** 87
 [4] Cao C B, Zhu H S, Wang H 2000 *Thin Solid Films* **368** 203
 [5] Cao K, Guo D, Huang Y *et al* 2000 *Appl. Phys. A* **71** 227
 [6] Guo D, Cai K, Li L T *et al* 2002 *Appl. Phys. A* **74** 69
 [7] Fu Q, Jiu J T, Cai K *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1693
 [8] Guo D, Cai K, Li L T *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2413 (in Chinese) [郭 栋、蔡 锴、李龙土等 2001 物理学报 **50** 2413]

- [9] Jiu J T, Fu Q 2002 *J. Inorg. Mater.* **17** 571 (in Chinese) [酒金婷、付 强 2002 无机材料学报 **17** 571]
 [10] Chen K H, Wu J J, Chen L C *et al* 2000 *Diam. Relat. Mater.* **9** 1249
 [11] Zhu H S, Jiu J T, Fu Q *et al* 2003 *J. Mater. Sci.* **38** 141
 [12] Boussetta A, Lu M, Bensaoula A 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 696
 [13] Kumar S, Tansley T L 1993 *Solid State Commun.* **88** 803
 [14] Latham R V 1995 *High Voltage Vacuum Insulation: Basic Concepts and Technological Practice* (London: Academic)
 [15] Wang R Z, Wang B, Zhou H *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2782

Field emission properties of diamond-like carbon and carbon nitride films deposited by the electrochemical method

Ye Fan Xie Er-Qing[†] Li Rui-Shan Lin Hong-Feng Zhang Jun He De-Yan

(School of Physical Science and Technology ,Lanzhou University ,Lanzhou 730000 ,China)

(Received 20 September 2004 ; revised manuscript received 21 January 2005)

Abstract

Diamond-like carbon (DLC) and carbon nitride (CN_x) films were deposited successfully by the electrochemical method. The conditions of deposition were discussed also. Scanning electron microscope and Fourier transform infrared technique were used to investigate the surface morphology and the bonding structure. The results of the field emission show that the turn-on fields of DLC films and CN_x films are 8.8 and 10 V/ μm respectively. Under the field of 23 V/ μm , their current densities are as high as 10 and 0.37 mA/ cm^2 , respectively.

Keywords : electrochemical deposition , diamond-like carbon films , CN_x films , electron field emission

PACC : 8280F , 7970

[†] Corresponding author. E-mail: xieeq@lzu.edu.cn