

大面积纳米金刚石薄膜的制备及场发射性能

周文龙, 张 铭, 宋雪梅, 严 辉

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 以 CH_4 和 H_2 为反应气, 采用微波等离子体增强化学气相沉积方法在直径为 10 cm 的硅原片上制备纳米金刚石薄膜。用 X 射线衍射仪、拉曼光谱、扫描电镜和原子力显微镜对薄膜的组成结构及性能进行表征。结果表明: 薄膜的平均晶粒尺寸约为 13.8 nm, 厚度可达 10.8 μm , 表面粗糙度约为 11.8 nm; 其拉曼光谱是典型的纳米金刚石薄膜的特征峰峰形, 同时在高真空条件下对所制备的薄膜样品进行场发射性能测试。

关键词: 纳米金刚石薄膜; 拉曼图谱; 表面粗糙度; 场发射性能

中图分类号: TB43

文献标志码: A

Preparation and field emission properties of large area nanocrystalline diamond films

ZHOU Wen-long, ZHANG Ming, SONG Xue-mei, YAN Hui

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Nanocrystalline diamond (NCD) films were synthesized on the silicon substrate with diameter of 10 cm by microwave plasma enhanced chemical vapour deposition using CH_4 and H_2 as the reactant gas. The film composition and performance were characterized by X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and atomic force microscopy, respectively. The results show that, the average grain size of the film is about 13.8 nm, the maximum thickness can reach 10.8 μm and the surface roughness is 11.8 nm. The Raman spectrum is the typical characteristic peak shape of nanocrystalline diamond films, and the field emission properties were measured under high vacuum conditions.

Key words: nanocrystalline diamond film; Raman spectrum; surface roughness; field emission property

金刚石薄膜在微电子学、光学、微观结构的电子材料等方面有着很好的潜在应用价值, 随着化学气相沉积技术的日益发展, 采用各种不同的化学气相沉积方法沉积金刚石薄膜得到广泛的研究。然而, 由于金刚石薄膜的表面粗糙度较大, 单晶金刚石薄膜制造困难等, 因此, 金刚石薄膜没有得到大规模的应用。纳米金刚石薄膜因其具有比微米金刚石薄膜更小的表面粗糙度, 更高的硬度、耐磨性、热导率、光透过滤、电子发射效率以及更低的摩擦因数, 优良的化学稳定性而吸引了研究者的广泛关注^[1-5]。随着电子信息化的发展, 显示器件变得越来越重要。纳米金刚石薄膜具有负的电子亲和势和较低的功函数^[6-7], 可以应用于场发射冷阴极而得到广泛的研究, 对其场发射性能的研究

成为热点问题。本文作者以 CH_4 和 H_2 为反应气源, 采用等离子体增强化学气相沉积的方法在大面积 Si 衬底上制备了厚度超过十微米的纳米金刚石薄膜, 用 X 射线衍射仪、拉曼光谱、扫描电镜、原子力显微镜和场发射测试仪对薄膜的组成结构及性能进行了表征与测试。

1 实验

1.1 样品制备

本试验中样品采用等离子体增强化学气相沉积方法制备, 制备纳米金刚石(Nanocrystalline diamond,

NCD)薄膜所采用的工艺参数如表 1 所列。制备薄膜样品所使用的衬底是直径为 10 cm 的低掺杂 n 型(100)硅片, 在沉积薄膜之前, 硅衬底在含有几个纳米尺寸级别的金金刚石颗粒丙酮溶液中超声处理 1 h, 然后用去离子水超声冲洗干净。

表 1 纳米金刚石薄膜的工艺参数

Table 1 Process parameters of nanocrystalline diamond films					
Power/ W	Pressure/ kPa	Temperature/ ℃	Flow rate/ (mL·min ⁻¹)		Time/ h
			CH ₄	H ₂	
1200	2.13	800	20	180	40

1.2 样品测试

纳米金刚石薄膜样品的晶体结构和取向用 Bruker-D8 Advance 型 X 射线衍射仪(Cu K α , 0.154060 nm)表征, 使用 Hitachi S4800 扫描电子显微镜检测薄膜样品的厚度和 NT-MDT Solver P47 Pro 原子力显微镜做薄膜的表面形貌研究, 采用法国 Horiba JY-T64000 模块式三级拉曼光谱仪系统分析碳的各种键合状态, 场发射性能是在高真空(<7.0 $\times 10^{-7}$ Pa)环境下进行测试, 电流测量使用 Keithely 2410 数字源表, 阳极为面积为 1 cm² 的低阻硅片, 阳极和阴极通过两根 14 μ m 平行放置的玻璃纤维隔离。

2 结果与讨论

2.1 纳米金刚石薄膜表征

图 1 所示为实验所制备的薄膜样品的光学照片, 薄片呈镜面状。纳米金刚石薄膜的 XRD 谱如图 2 所示, 衍射角 2 θ 范围为 20°~95°, 衍射角 2 θ 为 43.6°、74.86°和 91.2°处的峰分别对应薄膜的(111)、(220)和(311)衍射峰, 衍射峰明显宽化, 表明薄膜的晶粒尺寸很小。根据谢乐公式^[8], 通过(111)衍射峰的半高宽计算得平均晶粒尺寸为 13.8 nm, 晶粒尺寸表明薄膜是纳米金刚石薄膜。衍射角 2 θ 约为 69°处的衍射峰是硅衬底的(400)衍射峰, 衍射谱中没有明显的石墨晶体相特征峰的存在。这表明晶粒尺寸约为 13.8 nm 的纳米金刚石薄膜中 sp³ 键的含量远高于 sp² 的含量, 这使其 XRD 谱仍然表现为晶体金刚石的特征。

图 3 所示为纳米金刚石薄膜的 SEM 像。测试表明薄膜的厚度达到 10.8 μ m, 根据沉积时间计算其沉积速度约为 270 nm/h。根据 XRD 谱计算薄膜的平均晶粒尺寸很小, 且薄膜的表面很光滑, 粗糙度较小。

为了评价薄膜的表面粗糙度, 采用原子力显微镜对样品进行了测试。图 4 所示为薄膜样品 2 μ m $\times$ 2 μ m 扫描区域的原子力显微镜像。测试结果显示样品的平均表面粗糙度约为 11.8 nm。

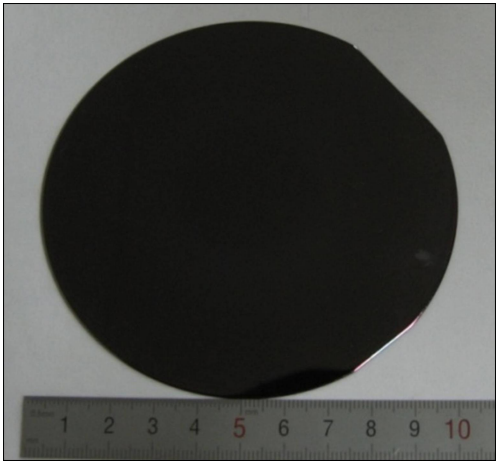


图 1 纳米金刚石薄膜的光学照片
Fig. 1 Optical photo of NCD films

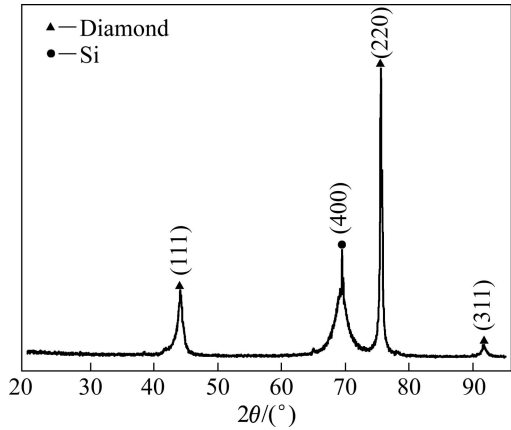


图 2 纳米金刚石薄膜的 XRD 谱
Fig. 2 XRD spectrum of NCD films

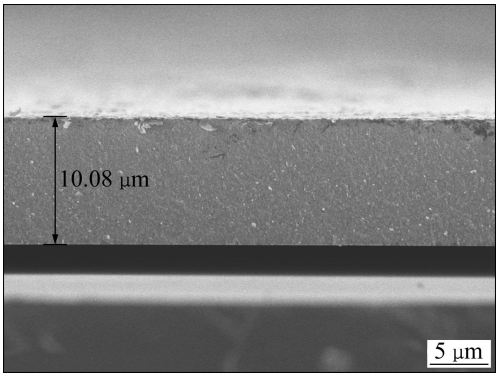


图 3 纳米金刚石薄膜的 SEM 截面形貌
Fig. 3 SEM section morphology of NCD films

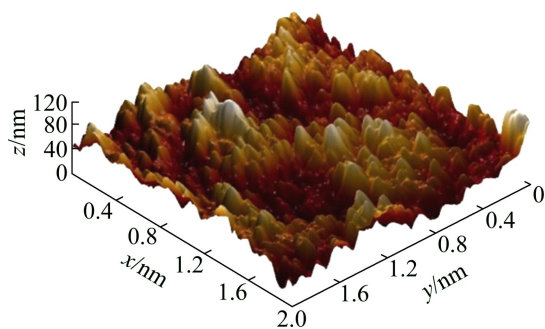


图 4 纳米金刚石薄膜的 AFM 像

Fig. 4 AFM image of NCD films

为了进一步说明金刚石薄膜是纳米金刚石薄膜，本实验中采用拉曼光谱对薄膜的碳的键合状态和物相组成进行了测试分析，所使用的拉曼光谱采用 514.5 nm 的激光波长。图 5 所示为纳米金刚石薄膜的 Raman 光谱，波数范围是 800~2000 cm^{-1} ，属于一阶拉曼区域。对金刚石晶体的特征指认通常是观察一阶区域中 1332 cm^{-1} 处的散射峰是否出现。对于微米 CVD 金刚石，内在结构和对称性的变化使动量守恒选择定律放宽，使态密度函数最大值附近处的低频声子的散射成为可能，从而造成微米金刚石 1332 cm^{-1} 处的 Raman 峰的减弱、展宽和频移。由于微米金刚石薄膜中含有很多无序的 sp^2 和 sp^3 键，在其一阶拉曼谱中出现了 1560 cm^{-1} 附近的 G 峰和 1360 cm^{-1} 附近的 D 峰。G 模拉曼谱描述的是平面内 C—C 伸缩模，D 模拉曼谱则是缘于 C—C 原子对在环状结构时的呼吸模^[9-10]，纳米金刚石薄膜中无序的 sp^2 和 sp^3 含量要高于微米金刚石薄膜中的，所以在已有文献报道中^[3, 11-12]，纳米金刚石薄膜拉曼光谱与微晶 CVD 金刚石相同，1332 cm^{-1} 拉曼峰会减弱甚至消失，同时 G 峰和 D 峰出现。

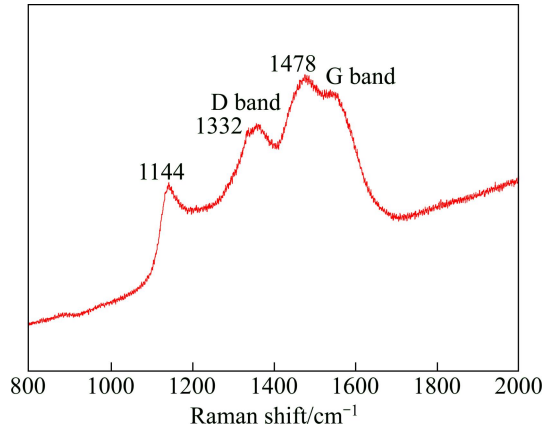


图 5 纳米金刚石薄膜的 Raman 光谱

Fig. 5 Raman spectrum of NCD films

薄膜的 Raman 光谱中含有 4 个特征峰，分别大约在波数为 1145、1350、1480 和 1580 cm^{-1} ，其中 1350 和 1580 cm^{-1} 分别对应 D 模和 G 模，1332 cm^{-1} 处的特征峰与 D 膜叠加形成一个峰包，1145 和 1480 cm^{-1} 虽然作为纳米金刚石薄膜存在的特征峰尚有异议^[11]，被认为是晶粒边界上的反式聚乙炔引起的，但是一般还是将其作为纳米金刚石薄膜存在的证据^[12]。Raman 散射对 sp^2 键的灵敏度是 sp^3 的 50~60 倍^[13]，这说明虽然由 sp^2 键引起的拉曼峰强度较高，但是其含量还是很少的。本样品的 Raman 光谱与广泛认同的 Raman 光谱是一致的，对照分析结果可以认为本样品是纳米金刚石薄膜。

2.2 纳米金刚石薄膜的场发射性能

本实验中所制备的大面积纳米金刚石薄膜的厚度可达 10 μm 以上，但是经过薄膜截面电镜测试，结果显示所制备的大面积纳米金刚石薄膜的厚度不均匀，选取了 4 种不同厚度的纳米金刚石薄膜样品进行场发射性能测试，图 6 所示为切割下的不同纳米金刚石薄膜样品场发射的 J - E 曲线。其中， J 为场发射电流密度； E 为开启电场强度。从 J - E 曲线可以看出，薄膜样品中最小的开启电场强度达到 19.1 $\text{V}/\mu\text{m}$ ，开启电场强度较大。不同厚度的纳米金刚石薄膜所对应的开启电场强度如表 2 所列。从表 2 可以看到，随着纳米金刚石薄膜厚度的增加，薄膜的场发射性能降低。

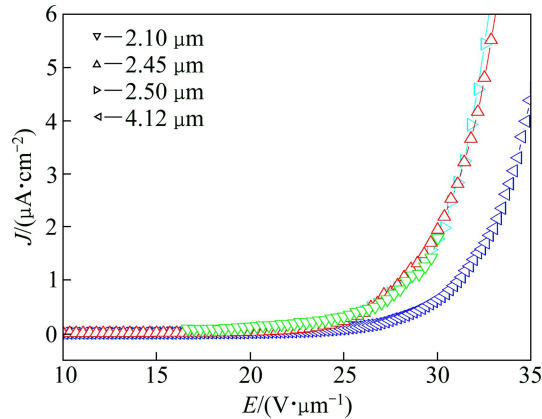


图 6 不同厚度纳米金刚石薄膜的 J - E 曲线

Fig. 6 J - E curves of NCD films with different thicknesses

表 2 不同厚度的纳米金刚石薄膜的开启电场强度

Table 2 Electric strength of onset field of NCD films with different thicknesses

Thickness/ μm	2.1	2.45	2.5	4.12
$E/(\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1})$	19.1	23.2	23.5	25.2

图 7 所示为不同厚度的纳米金刚石薄膜场发射 Fowler–Nordheim 方程(F–N 方程)关系曲线,在高场区域不同薄膜样品的 Fowler–Nordheim 方程(F–N 方程)曲线近似一条直线,符合场发射机制,表明电子发射是通过隧穿表面势垒完成的。但是不同样品的 Fowler–Nordheim 方程(F–N 方程)曲线在高场部分斜率不相同。理论上场发射电流与电压遵循 Fowler–Nordheim 方程(F–N 方程),对于一种确定的材料,其 Fowler–Nordheim 方程(F–N 方程)可以简化为

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

式中: B 为常数; β 为场增强因子; ϕ 为功函数。Fowler–Nordheim 方程(F–N 方程)曲线对应的斜率表示为 $k = -B\phi^{3/2}d/\beta$ 。因此,斜率不同是由于薄膜样品表面形貌导致的几何场增强因子的不同和功函数的变化。本实验中纳米金刚石薄膜的表面形貌如图 4 所示,薄膜样品的表面粗糙度约为 11.8 nm。由于样品取自同一沉积制备的薄膜样品,4 个不同样品的表面粗糙度可以看成基本一致,因此,不同薄膜样品的电场增强因子近似认为是相同的。造成纳米金刚石薄膜样品之间的场发射性能差异可以认为主要是由薄膜的功函数不同造成的。

本实验中纳米金刚石薄膜样品的场发射性能与文献[14–15]中报道的结果不一样,主要是由于本实验中所制备的纳米金刚石薄膜较厚,薄膜厚度不均匀,使得薄膜的有效势垒面积较大;薄膜中 sp^2 杂质相缺陷的存在使得薄膜的电子散射率增加,这些原因使得电子需要在较大的外场作用下隧穿真空势垒发射到材料表面,从而导致开启电场强度较大,影响薄膜的场发射性能。

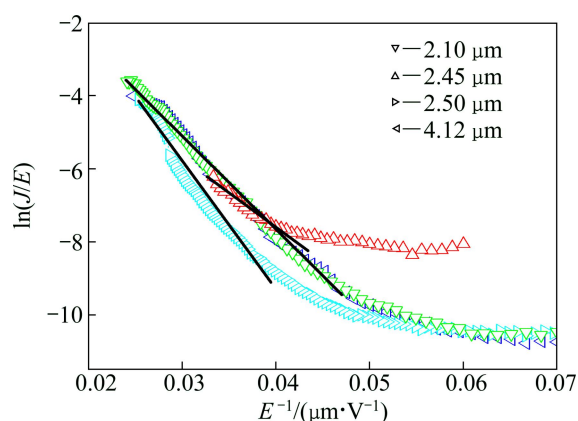


图 7 不同厚度的纳米金刚石薄膜的 Fowler–Nordheim 方程(F–N 方程)曲线

Fig. 7 Fowler–Nordheim curves of NCD films with different thicknesses

3 结论

1) 以 CH_4 和 H_2 作为反应气源,采用微波等离子体增强化学气相沉积的方法在直径为 10 cm 的硅原片衬底上制备了厚度达到 10.8 μm 的纳米金刚石薄膜,薄膜的平均晶粒尺寸和平均粗糙度分别为 13.8 和 11.8 nm,薄膜表面很光滑。

2) 薄膜的场发射性能随着薄膜厚度的减小而降低,薄膜的最小开启电场强度为 19.1 V/ μm ,由于所制备的纳米金刚石薄膜较厚且厚度不均匀使其有效势垒面积较大;薄膜中杂质缺陷的存在使薄膜的电子散射率增加等原因导致薄膜的开启电场较大。

REFERENCES

- [1] ASKARI S J, LU Fan-xiu. Characteristics of a well-adherent nanocrystalline diamond thin film grown on titanium in Ar/ CH_4 microwave CVD plasma[J]. Vacuum, 2008, 82(6): 673–677.
- [2] TANG C J, NEVES A J, GRACIO J, FERNANDES A J S, CARMO M C. A new chemical path for fabrication of nanocrystalline diamond films[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(2): 261–265.
- [3] VLASOV I I, GOOVAERTS E, RALCHENKO V G, KONOV V I, KHOMICH A V, KANZYUBA M V. Vibrational properties of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films grown by microwave plasma CVD[J]. Diamond and Related Materials, 2007, 16(12): 2074–2077.
- [4] HUANG W S, TRAN D T, ASMUSSEN J, GROTHJOHN T A, REINHARD D. Synthesis of thick, uniform, smooth ultrananocrystalline diamond films by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition[J]. Diamond and Related Materials, 2006, 15(2/3): 341–344.
- [5] POPOV C, KULISCH W, BLIZNAKOV S, MEDNIKAROV B, SPASOV G, PIROV J, JELINEK M, KOCOUREK T, ZEMEK J. Characterization of the bonding structure of nanocrystalline diamond and amorphous carbon films prepared by plasma assisted techniques[J]. Applied Physics A, 2007, 89(1): 209–212.
- [6] HIMPSEL F J, KNAPP J A, VANVECTEN J A, EASTMAN D E. Quantum photo yield of diamond(111) — A stable negative-affinity emitter[J]. Physical Review B, 1979, 20(2): 624–627.
- [7] ZHU W, KOCHANSKI G P, JIN S. Low-field electron emission from undoped nanostructured diamond[J]. Science, 1998, 282(20): 1471–1473.
- [8] HASEGAWA S, WATANABE S, INOKUMA T, KURATA Y.

- Structure and grain boundary defects of recrystallized silicon films prepared from amorphous silicon deposited using disilane[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(5): 1938–1947.
- [9] FERRARI A C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy[J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(3/6): 1053–1061.
- [10] BORMETT R W, ASHER S A, WITOWSKI R E, PARTLOW W D, LIZEWSKI R, PETTIT F. Ultraviolet Raman spectroscopy characterizes chemical vapor deposition diamond film growth and oxidation[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(11): 5916–5923.
- [11] PFEIFFER R, KAUZMANY H, KNOLL P, BOKOVA S, SALK N, GUNTHER B. Evidence for trans-poly acetylene in nano-crystalline diamond films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12(3/7): 268–271.
- [12] LIU Y, LIU C, CHEN Y, TZENG Y, TSO P, LIN L. Effects of hydrogen additive on microwave plasma CVD of nanocrystalline diamond in mixtures of argon and methane[J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(4/8): 671–678.
- [13] WADA N, SOLIN S A. Raman efficiency measurements of graphite[J]. *Physica B&C*, 1981, 105(1/3): 353–356.
- [14] ZHOU D, KRAUSS A R, QIN L C, MCCAULEY T G, GRUEN D M, CORRIGAN T D, CHANG R P H, GNASER H. Synthesis and electron field emission of nanocrystalline diamond thin films grown from N_2/CH_4 microwave plasmas[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(9): 4546–4550.
- [15] PROFFITS S, PROBERT S J, WHITFIELD M D, FOORD J S, JACKMAN R B. Growth of nanocrystalline diamond films for low field electron emission[J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8(2/5): 768–771.

(编辑 龙怀中)