

文章编号:1671-6833(2005)03-0061-04

MPCVD 实验条件对碳氮纳米管薄膜场发射性能的影响

鲁占灵^{1,2}, 赵瑞霞³, 姚 宁¹, 杨仕娥¹, 张兵临¹

(1. 郑州大学材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450052; 2. 郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450052; 3. 河南建筑职工大学, 河南 郑州 450052)

摘 要: 通过正交设计试验法研究了微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)实验条件对碳氮纳米管薄膜场发射性能的影响. 结果表明, 当微波功率为 1 500 W、反应气压为 8.5 kPa、甲烷、氮气和氢气的流量比为 8:20:80 时, 制备的碳氮纳米管薄膜场发射特性最好, 其开启电场强度为 3.2 V/ μm , 电场强度为 8.0 V/ μm 时的电流密度为 3.5 mA/ cm^2 .

关键词: 正交设计; 碳氮纳米管; 场发射
中图分类号: O 462.4 **文献标识码:** A

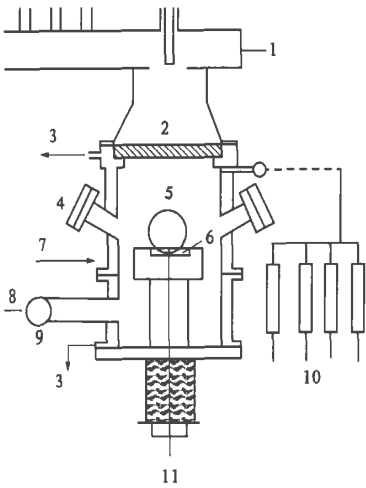
0 引言

非晶碳氮膜由于具有类似金刚石的化学稳定性、机械、电子和可变的光学特性, 近年来引起人们极大的兴趣. 高氮含量的非晶碳氮膜由于它的低电子亲合势被认为是很有希望的场发射电子材料^[1,2]. 此外, 通过研究还发现非晶碳中氮的掺杂能使其电阻、功函数^[3]、光学带隙都明显降低^[4,5]. 碳纳米管由于具有良好的导电性、稳定性、纳米级尖端和大的长径比而被认为是理想的场致电子发射材料, 而掺杂别的元素可以控制碳纳米管的电子结构^[6]. 对定向生长的 CNx 纳米管的场发射研究表明, CNx 纳米管在用作场发射器件方面比碳纳米管有更优越的性能^[7]. 然而目前碳氮纳米管的研究主要集中在制备上, 场发射性能方面的研究还比较少.

制备碳氮纳米管的方法主要有高温热解和化学气相沉积两种方法. 化学气相沉积方法具有装置简单, 生长速率快, 化学组分易控制等优点, 因而在生产和科研中被广泛采用. 笔者采用微波等离子体化学气相沉积系统(MPCVD)制备碳氮纳米管薄膜并用正交设计试验分析 MPCVD 的实验条件对其场发射性能影响. 正交设计通过合理的选择试验方案, 在试验次数较少的情况下获得较多的信息, 依据极差分析既能尽快使试验结果达到最优, 又可得各个因素对试验结果影响程度的强弱, 为加速试验进程、合理选择生产控制因素提供依据^[8].

1 实验过程

碳氮纳米管薄膜的制备: 陶瓷衬底用金刚砂机械研磨后用去离子水和丙酮超声清洗, 再用磁控溅射镀膜机镀上一层钛和镍, 然后放入 MPCVD 反应室中, 其结构如图 1 所示. 背底真空抽至 2×10^{-3} Pa, 反应气体为甲烷、氮气和氢气. 沉积过程中, 氢气和氮气的流量保持 $10 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 不变, 热电偶指示的反应温度由微波功率反应压力和反应气体决定, 反应时间为 1 h. 其它实验条件根据正交设计表来设计.



1—微波模式转换器; 2—石英真空窗; 3—冷却水;
4—观测窗口; 5—椭球状等离子体; 6—样品
7—不锈钢反应腔; 8—接真空泵; 9—气压控制;
10—气体流量控制系统; 11—热电偶

图 1 MPCVD 装置的结构示意图
Fig. 1 experimental set-up of the MPCVD system

收稿日期:2005-03-29; 修订日期:2005-05-13

基金项目:教育部科学技术研究重点项目(205091)

作者简介:鲁占灵(1973-),女,河南省延津县人,郑州大学讲师,博士生,主要从事薄膜材料的研究.

正交试验表的设计:在MPCVD 制备碳氮纳米管薄膜的过程中,微波功率、反应气压、反应时间、反应气体及其流量比是制备过程中几个可以改变的因素. 以往的实验结果表明反应时间对薄膜的场发射性能影响很小, 因此,在正交表的设计过程中选择微波功率P、反应气压、甲烷流量 Q_{CH_4} 、氮气流量 Q_{N_2} 4 个因子,每个因子取 3 个水平. 详细的选择方案如表 1 所示. 根据以上所选择的因子及水平,采用 $L_9(3^4)$ 正交表安排试验.

表 1 试验因子及水平

Tab. 1 Factors and levels of experiments				
水平/因子	P/W	压力/kPa	$Q_{N_2}/$ ($cm^3 \cdot s^{-1}$)	$Q_{CH_4}/$ ($cm^3 \cdot s^{-1}$)
1	1 300	4.5	0	8
2	1 400	6.5	20	12
3	1 500	8.5	40	15

表 2 正交试验结果分析

Tab. 2 The results of cross - design experiments						
试验号	功率		压力	N ₂	CH ₄	实验结果
	A	B	C	D	反应温度/℃	电流/μA
1	1	1	1	1	675	145
2	1	2	2	2	756	330
3	1	3	3	3	780	200
4	2	1	2	3	697	150
5	2	2	3	1	773	45
6	2	3	1	2	880	980
7	3	1	3	2	912	750
8	3	2	1	3	785	650
9	3	3	2	1	926	1 300
反	K ₁	2 111	2 284	2 330	2 357	
应	K ₂	2 350	2 314	2 379	2 548	
温	K ₃	2 623	2 586	2 465	2 262	
度	极差	512	302	135	286	
电	K ₁	675	1 045	1 775	1 490	
	K ₂	1 175	1 025	1 780	2 060	
流	K ₃	2 700	2 480	995	1 000	
	极差	2 025	1 455	785	1 060	

可以看出对场发射电流来说,A、B、C 及 D 4 个因子的极差 R 从大到小的排列顺序为 $R_A > R_B > R_D > R_C$, 因此 4 个因子对所制备样品场发射性能的影响依次为:微波功率>反应气压>甲烷流量>氮气流量. 图 2 直观的表示了各个因子及水平对电流的影响. 微波功率和反应气压越大,场发射电流越大;氮气流量的前两个水平相差不大,第 3 个水平的场发射性能明显降低,因此可以说,整体上反应气体中加入氮气对纳米管薄膜的场发射性能没有改善;甲烷流量以第二个水平为佳,过高

场发射性能的测试:薄膜场致发射特性的测量是在真空系统($P < 5 \times 10^{-5} Pa$) 下进行的. 待测样品作为阴极,测试面积为 $0.4 cm^2$,用镀有荧光层的ITO 阳极收集发射的电子,阴阳极间的绝缘层厚度为 50 μm. 用直流电源驱动,连续改变阴、阳极间的电压,用微安表记录发射电流,测试电压—电流特性曲线. 采用电压为 400 V 时的电流来定量比较不同样品的场发射特性.

根据正交实验表进行 9 次试验,进行场发射性能的测试,最佳样品的结构和形貌用 Raman 谱、扫描电镜SEM 和透射电镜TEM 进行分析.

2 实验结果及分析

2.1 正交试验结果分析

根据 $L_9(3^4)$ 正交表安排的试验条件,反应温度和电压为 400 V 时的场发射电流如表 2 所示.

和过低都不好. 从图 2 还可以看出,最佳的反应条件应是A、B、C、D₂,不在正交表中,而发射性能最好的样品的实际制备条件为A、B、C、D₁和A、B、C、D₂最为接近,这说明以上直观分析是可靠的.

从表 2 看到,对反应温度来说,A、B、C 及 D 4 个因子的极差 R 从大到小的排列顺序也为 $R_A > R_B > R_D > R_C$, 这与四个因子对场发射性能的影响大小次序是相同的. 因此,它们之间应有密切的关系. 由图 3 可以看出,反应温度越高,所得薄膜的场发射电流越大.

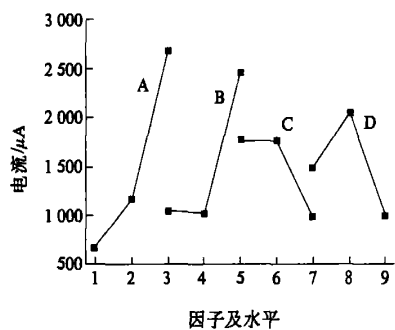


图2 因子及水平对场发射电流影响的直观图
Fig. 2 Influences of factors and levels on current

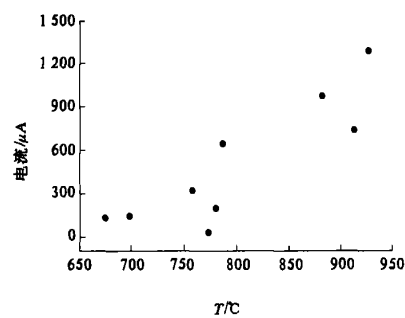


图3 反应温度 T 与场发射电流的关系
Fig. 3 The relationship between deposition temperatures and field emission currents

2.2 最佳制备条件下薄膜的结构和场发射特性

图4是最佳样品的SEM测试结果,从中可以看出薄膜是由大量无规则取向的纳米级纤维管状物质所构成.图5为样品的TEM照片,显示纳米管为竹节状结构,这是典型的碳氮纳米管的形貌.计算表明^[9]在石墨层中形成含有碳原子五边形的结构与完整的六边形相比,形成能要高310 kJ/mol,

因此纯碳体系中不易形成含五边形的弯曲结构;但当有氮原子掺杂时,一个氮原子出现在五边形的位位置比出现在六边形的位位置上会使体系的形成能降低71.4 kJ/mol.如果五边形中有两个碳原子被氮原子取代,则其形成能可减少97.0 kJ/mol.因此随着氮含量的增加,含氮的五边形结构更易于形成,而且相对稳定.氮杂化的五边形的形成,产生大量弯曲闭合的分子面,是碳氮纳米管表现出‘竹节状’聚合体的主要原因.样品的Raman谱如图6所示.可以看出在波数1000~2000 cm⁻¹之间有两个明显的峰分别位于1326 cm⁻¹和1592 cm⁻¹附近.1592 cm⁻¹对应石墨基面即C=C键的伸缩振动峰(G峰),1326 cm⁻¹对应sp²相中的无序结构(D峰),N的掺杂形成C-N键使得C纳米管结构的对称性被破坏,结构缺陷增多,D带变强.图6中I_D大于I_C进一步证实了该薄膜是由碳氮纳米管构成的薄膜.图7是最佳样品的电压(I)-电流(V)曲线.可计算出电场强度为3.2 V/μm时,发射电流密度为1 μA/cm²;电场强度为8.0 V/μm时的电流密度为3.5 mA/cm².整个发射面积荧光点的分布是均匀的.图7的插图中ln(I/V²)与1/V之间呈线性关系,说明电子发射过程是由于隧道效应引起的场致电子发射.

3 结论

(1) 利用MPCVD制备碳氮纳米管薄膜的过程中,微波功率、反应气压、反应气体及其流量比都会影响其场发射性能,影响效果依次为:微波功率>反应气压>甲烷流量>氮气流量.

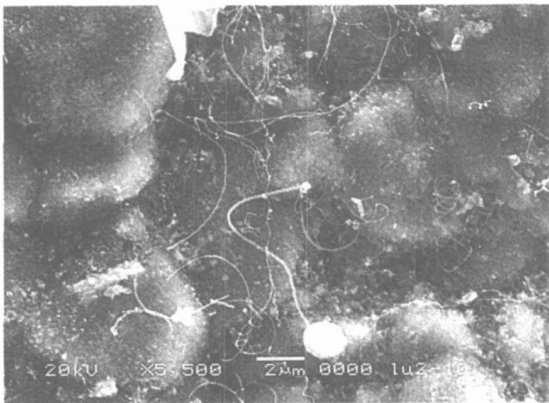


图4 样品的表面形貌 SEM

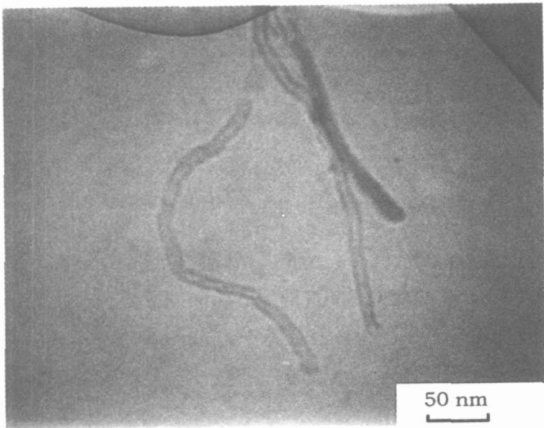


图5 纳米管的透射电镜图像 SEM

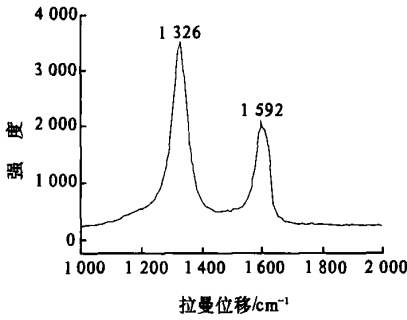


图 6 样品的 Raman 光谱

Fig.6 The Raman spectrum of the sample

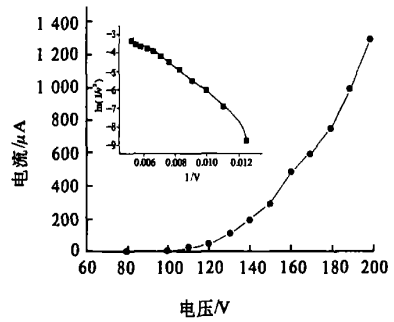


图 7 样品的场发射 I-V 曲线和 F-N 曲线

Fig.7 The I-V curve and its F-N curve of the sample

(2) 通过正交设计试验法优化了镀膜的工艺条件. 结果表明最佳的工艺条件是: 微波功率 1500 W、反应气压 8.5 kPa、甲烷、氮气和氢气的流量比为 8:20:80. 在最佳工艺条件下制备的薄膜为碳氮纳米管薄膜, 开启电场强度为 3.2 V/ μm , 电场强度为 8.0 V/ μm 时的电流密度为 3.5 mA/ cm^2 .

参考文献:

[1] LIU X W, LIN J H, CHAO L T, et al. Electron field emission from amorphous carbon nitride nanotips[J]. Mater Lett 2000, 44(5): 304~308.
[2] LIU X W, TASI S H, LEE L C, et al. Electron field emission from amorphous carbon nitride synthesized by electron cyclotron resonance plasma[J]. J. Vac Sci Technol B, 2000, 18(4): 1840~1846.
[3] KAUKONEN M, NEMMEN R M, POYKKO S, et al. N-nitrogen doping of amorphous carbon surfaces[J]. Physical Review Letters, 1999, 83(25): 5346~5349.
[4] HAYSAH Y, KRISHNA K M, EBISU H, et al. Optical

and structural properties of nitrogen doped amorphous carbon films grown by rf plasma-enhanced CVD[J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10(3~7): 1002~1006.

[5] KIENSORGE B, FERRARI A C, Robertson J, et al. Bonding regimes of nitrogen in amorphous carbon[J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9(3): 643~648.
[6] IJIMA S. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(1): 56~58.
[7] WANG X B, LIU Y Q, ZHU D B, et al. Controllable growth, structure, and low field emission of well-aligned CNx nanotubes[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(9): 2186~2190.
[8] 陈 魁. 实验设计与分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1996. 166~169.
[9] SJOSTROM H, STAFSTROMS, BOMAN M, et al. Super-hard and elastic carbon nitride thin films having fullerene-like microstructure[J]. Phys Rev Lett, 1995, 75(7): 1336~1342.

The Effect of Experimental Conditions of MPCVD on the Field Emission Properties of Carbon Nitride Nanotube Films

LU Zhan-ling^{1,2}, ZHAO Rui-xia³, YAO Ning¹, YANG Shi-e¹, ZHANG Bing-lin¹

(1. Key Laboratory of Materials Physics, Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. School of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 3. Henan Architecture Professional College, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The effect of microwave plasma chemical vapor deposition experimental conditions on the field emission property of CNx nanotube films is analyzed by the cross design experiment. The results show that the best field emission property of carbon nitride nanotubes film can be obtained at microwave power 1500 W, reaction pressure 8.5 kPa and the flow rate of CH₄:N₂:H₂ is 8:20:80 cm³/s. The turn-on field is 3.2 V/ μm and the current density is 3.5 mA/ cm^2 at the field 8.0 V/ μm .

Key words: cross design; carbon nitride nanotube; field emission