

DOI: 10.7652/xjtuxb201508002

铜尖表面石墨烯原位生长工艺及其场发射特性

田康, 刘卫华, 李昕, 魏仙琪, 王小力

(西安交通大学电子与信息工程学院, 710071, 西安)

摘要: 针对非高熔点金属针尖在场发射中表面原子易升华的问题, 通过在亚微米量级的铜尖表面原位生长石墨烯来抑制铜原子升华, 以提高其场发射稳定性能。首先利用三氯化铁溶液将铜丝进行腐蚀, 得到亚微米量级别的高曲率铜尖, 然后通过化学气相沉积法在高曲率的铜尖表面原位生长获得了石墨烯, 得到了一种新的冷阴极结构——铜尖/石墨烯结构。对覆盖石墨烯前后的铜尖进行场发射测试, 结果发现, 石墨烯的存在使铜尖的开启场强从 $4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 降低到 $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$, 并且提高了发射电流的稳定性。该研究结果对于在亚微米尺度铜表面生长石墨烯以及利用石墨烯改善金属针尖的场发射特性均有参考价值, 为非高熔点金属制作场发射尖端提供了一种可能性。

关键词: 石墨烯; 化学气相沉积; 场发射

中图分类号: TN304.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2015)08-0006-05

In-Situ Growth of Graphene on a Copper Tip and Its Field Emission Property

TIAN Kang, LIU Weihua, LI Xin, WEI Xianqi, WANG Xiaoli

(School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, 710071, Xi'an)

Abstract: Metal tips with low melting point suffer from sublimation during field emission. A layer of graphene in-situ on a submicron copper tip is synthesized to suppress the sublimation and to improve the field emission stability. A copper wire is etched in ferric trichloride solution to get a copper tip with submicron radius. Then a graphene layer is successfully synthesized on the copper tip by chemical vapor deposition. The copper tip is tested pre and after graphene growth. The field emission tests show that after the graphene growth, the turn-on field of the copper tip reduces from $4 \text{ V}/\mu\text{m}$ to $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ while the current stability is improved. The results reported here is valuable for both the growth of graphene on a copper surface of sub-micron area and the improvement of field emission of graphene decorated metal tips.

Keywords: graphene; nano tip; chemical vapour deposition; field emission

石墨烯具有优异的电子学特性, 如超高的载流子迁移率、极高的热导率和稳定的物理化学特性等^[1], 自从 2004 年被英国科学家 A. K. Geim 发现以来, 便吸引了广泛的研究兴趣^[2]。石墨烯的晶格结构与碳纳米管类似, 人们很快发现直立的石墨烯片具有可与碳纳米管媲美的优良场发射性能^[3-5]。这主要得益于石墨烯超高的电流承载能力和直立的

石墨烯边沿尖锐的发射棱刃。人们也曾研究过理想的石墨烯表面的电子发射特性^[6], 因为理想石墨烯表面由于其封闭的大 π 键结构, 表面无悬挂键, 不易吸附气体分子, 从而有利于场发射稳定性。但是, 由于石墨烯独特的平面二维特性, 电子容易从石墨烯边缘逸出而较难从其表面逸出, 因此为了利用石墨烯高稳定性和柔韧性的优势, 人们将石墨烯制备成

收稿日期: 2015-01-01。 作者简介: 田康(1990—), 男, 硕士生; 刘卫华(通信作者), 男, 副教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61172040, 91123018, 61172041)。

网络出版时间: 2015-05-15

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20150515.1747.002.html>

尖状或皱褶的方法来进行场发射^[7-9],而且优良的柔韧性使得石墨烯能很好地附着于多种形貌的表面^[10],将石墨烯覆盖于高曲率的金属尖端表面,利用石墨烯的稳定性优势,原则上有利于提高金属尖端的发射稳定性。然而,将石墨烯覆盖于高曲率的金属尖端表面在技术上存在挑战。一方面利用普通的转移工艺很难在细微的金属尖端形成良好的覆盖,另一方面转移法通常容易引入污染,如在石墨烯表面容易引入有机残留物^[11],这对于场发射稳定性存在较大的影响。化学气相淀积(CVD)法是实现大尺寸高质量石墨烯生长的有效途径^[12-14]。其中,铜衬底上生长石墨烯是最常用的工艺,而通常都是以大面积的铜箔作为生长衬底。石墨烯在铜衬底上的生长是一个表面催化反应过程,生长过程中游离态碳源的供给依赖于裸露铜表面对碳源气体的催化解离作用,而在细微的铜尖上的铜表面积比较小,其表面的石墨烯生长行为仍有待研究。

为此,本文通过 CVD 法在高曲率的铜尖上成功原位生长得到石墨烯,从而获得铜尖/石墨烯的纳米冷阴极结构。通过测试发现,石墨烯覆盖铜尖相对无石墨烯覆盖铜尖具有更高的发射电流密度、更高的稳定性与更低的开启电场。

1 铜尖/石墨烯结构的制备

1.1 铜尖的制备

本文采用类似传统的液膜钨尖腐蚀工艺^[15]制备出亚微米量级铜尖。将直径 20 μm 的铜丝穿过配制好的 FeCl_3 液膜,腐蚀过程中对铜丝两端施加一定的拉力,从而避免铜丝的弯曲,由于铜丝直径较小,因此腐蚀过程一般在 1 min 内完成。铜尖的制备与其结果的扫描电子显微(SEM)表征如图 1 所示。

SEM 结果显示,腐蚀出的铜尖尖端处直径小于 1 μm 且表面比较粗糙。实验通过腐蚀液浓度与液膜厚度的变化来改变铜尖的形貌,但尖端处直径可以控制在 1 μm 以下。采用 CVD 法生长石墨烯之前需要对铜尖进行退火处理,退火温度为 980 $^{\circ}\text{C}$,在 H_2 环境下进行,持续 20 min。对铜尖的退火处理有 2 个目的:①由于后续实验中需要通过 CVD 法在铜尖上生长石墨烯并对得到的石墨烯/铜尖结构的场发射特性进行评估,CVD 法高温会对铜尖表面形貌产生改变,而表面形貌会对材料的场发射特性产生较大影响,所以需先对腐蚀出的铜尖进行退火,退火温度与 CVD 石墨烯生长法温度相同,以消除高温对铜尖表面形貌的影响;②由于在铜尖的腐蚀过

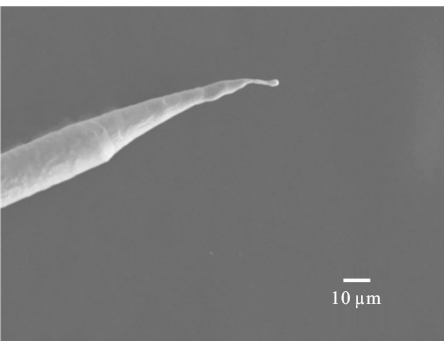
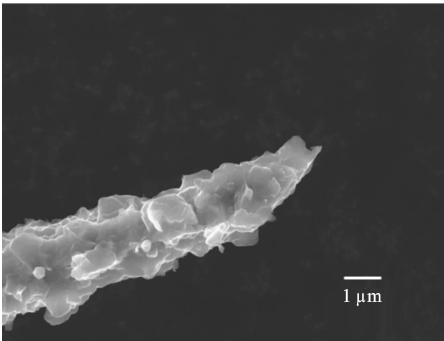
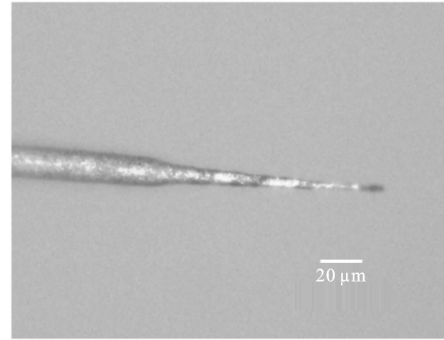
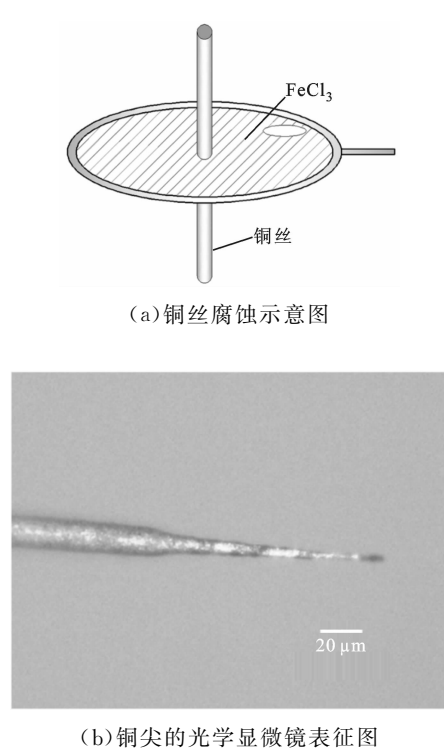


图 1 高曲率铜尖的制备示意图与结果表征

程中,铜尖的表面会有氧化物产生,退火可以去除铜尖上所产生的氧化物,提高石墨烯的生长效果。由图 1d 可以看出,高温处理会使铜尖表面变光滑,从而有利于高质量石墨烯在其表面的生长。

1.2 高曲率铜尖上石墨烯的生长

石墨烯在大面积平坦铜箔上的 CVD 生长工艺已经日益成熟^[16],但是在高曲率的铜尖上的成核与生长仍未见研究报道。本文采用铜尖作为生长衬底与催化剂, CH_4 作为碳源气体,并用 H_2 作为还原性载气, CH_4 与 H_2 的气体流量比例为 1:4,生长温度为 980°C ,生长时间为 20 mins。对生长结果进行了 SEM 与共聚焦拉曼(Raman)光谱分析,分析结果如图 2 所示。由图 2 可以看出:铜丝表面覆盖有一层均匀的石墨烯膜;Raman 结果显示 2D 峰显著高于 G 峰,没有可观察的 D 峰,由此可见石墨烯为高质量的单层石墨烯。从图 2c 可以发现,石墨烯对铜尖仍有良好的覆盖,但是在铜尖处的 Raman 谱中有比较高的 D 峰,这说明在铜尖处生长得到的石墨烯相对其他区域有更多的缺陷。这可能是由于在高曲率的微小铜尖上,可能的缺陷成核中心增加,同时为碳源气体提供催化解离的铜表面面积有限,铜尖面积甚至小于一般的石墨烯单晶的大小,使得石墨烯的平均晶粒变小,缺陷增加。但是,从图 2d 中可以观察到清晰的 2D 峰,这说明有少数层的石墨烯覆盖。值得注意的是,经过石墨烯生长后的铜丝尖端出现了一些纳米尺寸的二级尖端结构,这可能是尖端处铜升华及石墨烯包裹的共同作用下形成的,具体的形成机理有待进一步的研究。图 3 为 $1\,080^\circ\text{C}$ 下生长单晶石墨烯后的铜尖 SEM 分析及其 Raman 分析结果。从图 3a 可见,在该生长温度下,铜尖变得更圆滑,没有如图 2c 中所看到的二级尖端。从图 3b 可见,石墨烯质量显著提高,D 峰显著下降,2D 峰显著增强,但微弱 D 峰的存在,仍然显示在尖端处的石墨烯缺陷比铜丝其他区域表面的石墨烯缺陷为多。

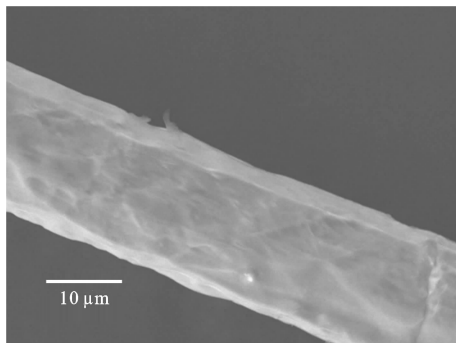
2 场发射测试结果与分析

2.1 场发射测试结构

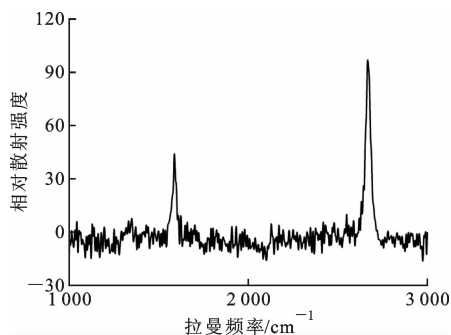
本文的场发射测试结构如图 4 所示,采用简单的二极管结构,其中阳极板为涂有荧光粉的铜锡氧化物(ITO)导电玻璃,阴极为被测试的铜尖,阴阳极间距为 $500\,\mu\text{m}$ 。电压由 SPS PS300 型高压直流电源($0\sim 2.5\,\text{kV}$)提供,测试时的真空度小于 $3\times 10^{-4}\,\text{Pa}$ 。为了进行对比,对同一个铜尖分别进行了 2 次场发射测试,即退火后的铜尖与 CVD 法生长后的铜尖。

2.2 场发射测试结果与分析

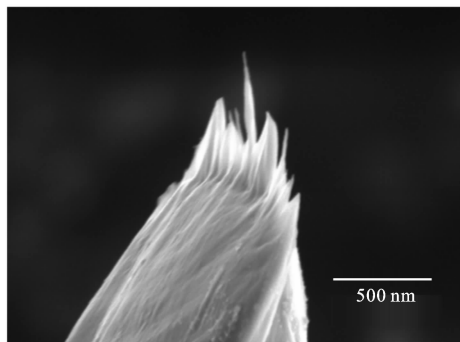
图 5a 为 2 个经过高温退火的铜尖样品分别在



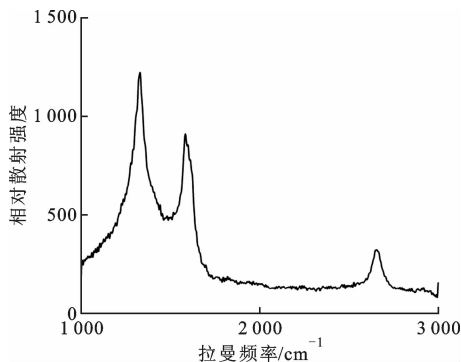
(a)CVD 法生长后铜丝处 SEM 表征



(b)铜丝处石墨烯的拉曼光谱图



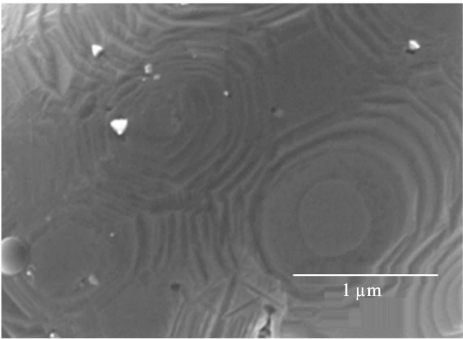
(c)CVD 法生长后铜丝处的 SEM 表征图



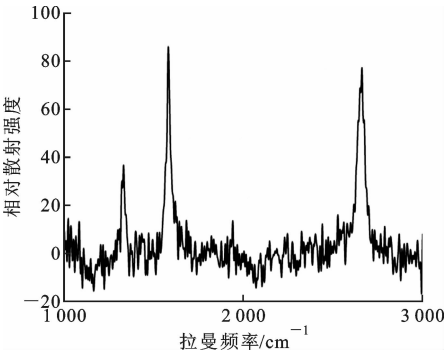
(d)铜尖处石墨烯的拉曼光谱图

图 2 铜尖石墨烯原位生长结果表征

石墨烯生长前后的场发射测试结果,2 个样品的测试结果有较好的一致性。生长石墨烯前其开启场强均约为 $4\,\text{V}/\mu\text{m}$,生长石墨烯后开启场强均显著降



(a)铜尖处表面形貌



(b)铜尖处生长单晶石墨烯后的拉曼光谱图

图 3 1 080 ℃下铜尖生长后结果表征

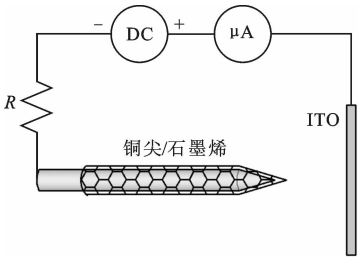
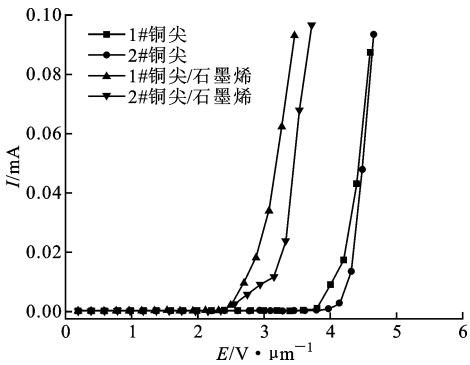


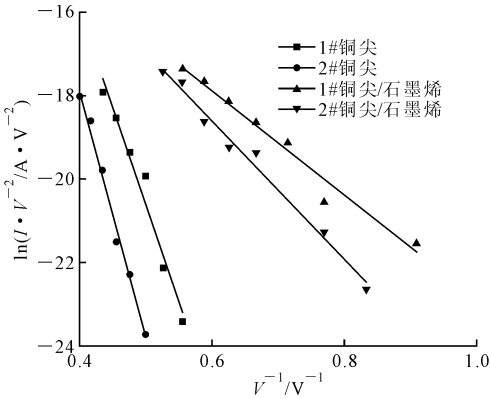
图 4 铜尖/石墨烯结构场发射测试结构示意图

低至约 $2.5\text{ V}/\mu\text{m}$ 。这说明铜尖/石墨烯结构相比于铜尖更有利于电子的发射,意味着在相同的电场作用下,铜尖/石墨烯结构可以获得更大的场发射电流。由于铜和石墨烯的功函数非常接近,均约为 4.6 eV ,所以显著降低的场发射开启场强可能与所形成的二级纳米尖端有关。图 5b 为场发射所对应的 Fowler-Nordheim(F-N)曲线,可以看出,F-N 曲线近似直线,这说明电子发射为比较理想的场发射,热电子发射的比例很小。由图 5b 可见,生长石墨烯后 F-N 曲线的斜率均明显降低。提取 F-N 曲线的斜率,通过 Matlab 软件拟合计算场增强因子,2 个样品的场增强因子分别由生长前的 3 296 和 3 325 增加到 3 773 与 3 819。铜尖在生长石墨烯后,其场发射增强因子均有显著的提高。

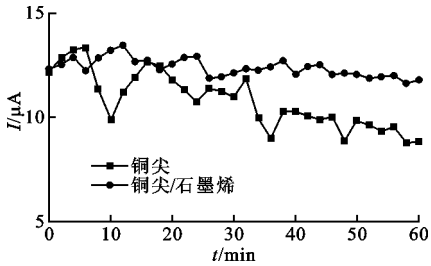
从高曲率铜尖上石墨烯的生长结果可以看出,



(a)场发射 I - E 测试特性图



(b)场发射 F-N 曲线图



(c)场发射电流稳定性测试结果

图 5 铜尖和铜尖/石墨烯阴极结构场发射测试结果

石墨烯在铜尖表面形成了褶皱与微尖,微结构增强了石墨烯表面的附加电场,使得电子在更小的外加电场下就可以逸出,所以铜尖/石墨烯结构可以获得更低的开启电场。

对铜尖生长石墨烯前后场发射电流稳定性的测试结果如图 5c 所示。测试时间为 60 min 。在承载相同电流的情况下,铜尖结构的发射电流波动幅度高达 30% ,且在 60 min 测试时间内电流下降了约 25% 。而生长有石墨烯的铜尖电流波动幅度约为 8% ,在测试时间内电流无明显下降。铜尖场发射电流的波动与衰减可能有 2 方面的原因:①尖端表面气体分子吸附与解吸附所导致的场发射的波动;②由于场发射电流在尖端处的热效应,尖端铜原子

在场发射过程可能升华,从而出现尖端钝化,而石墨烯的覆盖可在一定程度上降低气体分子的吸附和铜原子的升华。生长有石墨烯的铜尖端的场发射电流也存在一定的波动,这种波动可能与目前生长的石墨烯的缺陷较多有关。因此,通过改进工艺,可提高尖端处石墨烯的生长质量,有望进一步提高石墨烯覆盖的铜尖端的场发射能力。

3 结 论

利用 FeCl_3 液膜腐蚀法获得亚微米量级曲率半径的铜尖,并通过 CVD 法成功地在亚微米尺度的铜尖上实现了石墨烯的原位生长。由于铜升华和石墨烯包覆作用,铜尖上获得了纳米尺度的二级尖端。场发射测试表明,铜尖上覆盖一层石墨烯之后,开启场强降低了约 $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$,同时发射电流的稳定性得到显著提高。SEM 和 Raman 分析表明,铜尖处的石墨烯相对于远离尖端处的石墨烯,其缺陷有所增加,说明石墨烯的生长效率可能受到高曲率微细铜尖上铜表面面积限制。因此,改进石墨烯尖端处石墨烯生长品质,有望进一步提高石墨烯包覆铜尖的场发射特性。本文对高曲率半径铜尖上的石墨烯 CVD 法生长进行了探索研究,得到的铜尖/石墨烯结构的场发射特性比铜尖拥有显著的优化特性,这也为石墨烯作为场发射阴极材料的应用提供了一种可行性的方式。

参考文献:

- [1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [2] NOVOSELOV K S, FALKO V I, COLOMBO L, et al. A roadmap for graphene [J]. *Nature*, 2007, 490: 192-200.
- [3] HOMMELHOFF P, SORTAIS Y, AGHAJANI A, et al. Field emission tip as a nanometer source of free electron femtosecond pulses [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(7): 77401.
- [4] WU Zhongshuai, PEI Songfeng, REN Wencai, et al. Field emission of single-layer graphene films prepared by electrophoretic deposition [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(17): 1756-1760.
- [5] CHEN Jiangtao, LI Jun, YANG Juan, et al. The hysteresis phenomenon of the field emission from the graphene film [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(17): 173104.
- [6] WEI Xianlong, CHEN Qing, PENG Lianmao. Electron emission from a two-dimensional crystal with atomic thickness [J]. *API Advances*, 2013, 3(4): 214-217.
- [7] YUSOP M Z, KALITA G, YAAKOB Y, et al. Field emission properties of chemical vapor deposited individual graphene [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(9): 93501.
- [8] XIAO Zhiming, SHE Juncong, DENG Shaozhi, et al. Field electron emission characteristics and physical mechanism of individual single-layer graphene [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(11): 6332-6336.
- [9] HALLAM T, COLE M T, MILNE W I, et al. Field emission characteristics of contact printed graphene fins [J]. *Small*, 2014, 10(1): 95-99.
- [10] GEIM A K. Graphene: status and prospects [J]. *Science*, 2009, 324: 1530-1534.
- [11] DAN Y P, LU Y, KYBERT N J, et al. Intrinsic response of graphene vapor sensors [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(4): 1472-1475.
- [12] 王文荣, 周玉修, 李铁, 等. 高质量大面积石墨烯的化学汽相沉积制备方法研究 [J]. *物理学报*, 2012, 61(3): 510-516.
WENG Wenrong, ZHOU Yuxiu, LI Tie, et al. Research on synthesis of high-quality and large-scale graphene films by chemical vapor deposition [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 63(3): 510-516.
- [13] LI Xuesong, CAI Weiwei, COLOMBO L, et al. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4268-4272.
- [14] 李昕, 张娟, 李全福, 等. 面向集成电路的大尺寸单晶石墨烯的可控制备方法 [J]. *西安交通大学学报*, 2014, 48(6): 103-109.
LI Xin, ZHANG Juan, LI Quanfu, et al. A controllable preparation method for IC-oriented large scale single crystal graphene [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2014, 48(6): 103-109.
- [15] 李海雁, 窦菊英. 腐蚀阴极尖端的新方法 [J]. *真空电子技术*, 2004(6): 59-61.
LI Haiyan, DOU Juying. A new method of corroding cathode point [J]. *Vacuum Electronics*, 2004(6): 59-61.
- [16] LI Xuesong, CAI Weiwei, AN J H, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils [J]. *Science*, 2009, 324: 1312-1314.

(编辑 刘杨)