



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110838425 B

(45) 授权公告日 2022.04.05

(21) 申请号 201911245525.0

H01J 9/02 (2006.01)

(22) 申请日 2019.12.07

审查员 崔文凯

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110838425 A

(43) 申请公布日 2020.02.25

(73) 专利权人 福建工程学院

地址 350118 福建省福州市闽侯县大学新  
区学府南路33号

(72) 发明人 马立安 赖文宗 林德 魏朝晖

陈彦斌 唐天宝 王乾廷

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限

公司 35100

代理人 丘鸿超 蔡学俊

(51) Int. Cl.

H01J 1/304 (2006.01)

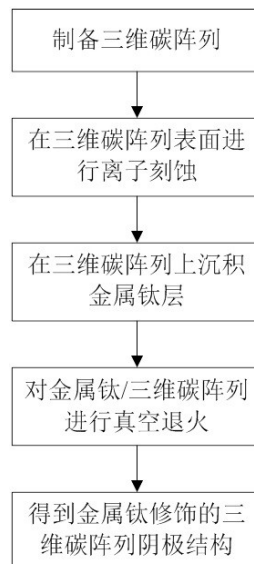
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构及其制备方法,该阴极结构包括高导电的三维碳阵列,所述三维碳阵列表面沉积有金属钛纳米结构,形成核壳结构的钛/三维碳阵列;该阴极结构的制备方法,包括以下步骤:1)三维碳阵列制备;2)三维碳阵列表面离子刻蚀;3)在三维碳阵列上沉积金属钛层;4)金属钛/三维碳阵列真空退火。该阴极结构及其制备方法不仅有利于提高电子发射稳定性和发射电流密度,而且制备工艺简单,成本低。



1. 一种金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 三维碳阵列制备:将清洗干净的软木加工成长方体,干燥后将软木放入陶瓷舟内,然后将盛有软木的陶瓷舟置于真空度可控的管式炉中;先对管式炉抽真空,再向管式炉内通入高纯Ar气,然后开启加热电源,加热至设定温度后保温一定时间,随后使软木在Ar气保护下随炉冷却至室温,获得具有规则排列的三维碳阵列;

2) 三维碳阵列表面离子刻蚀:将步骤1)得到的三维碳阵列固定在磁控溅射镀膜室的载具上,先对镀膜室抽真空,然后打开加热系统,升温至150~350℃,启动载具使其转动,再向镀膜室内通入Ar气,调整镀膜室内压强为2.6~3.3Pa,对三维碳阵列加400~700V负偏压,使三维碳阵列表面遭受Ar离子刻蚀;

3) 在三维碳阵列上沉积金属钛层:保持步骤2)的工作温度和转速不变,调整镀膜室内压强为0.3~1 Pa,对三维碳阵列负偏压调整为0V,然后开启钛靶,在三维碳阵列上沉积金属钛层;

4) 金属钛/三维碳阵列真空退火:调低镀膜室内真空度至设定值,将镀膜室内温度升温至500~700℃,使金属钛/三维碳阵列真空退火,得到金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构。

2. 根据权利要求1所述的一种金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构的制备方法,所述步骤1)中,将清洗干净的软木加工成20mm x 20mm x 5mm的长方体。

3. 根据权利要求1所述的一种金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构的制备方法,所述步骤1)中,将长方体的软木在60~90℃下干燥4~6小时后,放入陶瓷舟内,然后将盛有软木的陶瓷舟置于真空度可控的管式炉中;先对管式炉抽真空至0.1pa以下,再向管式炉内通入流量为200~350 mL/min的高纯Ar气,然后开启加热电源,使加热速率控制在1℃/min以下,加热至900~1100℃后保温2个小时,随后使软木在Ar气保护下随炉冷却至室温,获得具有规则排列的三维碳阵列。

4. 根据权利要求1所述的一种金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构的制备方法,所述步骤2)中,将三维碳阵列固定在磁控溅射镀膜室的载具上后,先开启机械泵和分子泵对镀膜室抽真空至低于 $10^{-4}$  Pa,然后打开加热系统,升温至150~350℃,启动载具使其以2~8 r/min转速转动,再向镀膜室内通入Ar气35~50 SCCM,调整镀膜室内压强为2.6~3.3Pa,对三维碳阵列加400~700V负偏压,使三维碳阵列表面遭受Ar离子刻蚀2~15 min。

5. 根据权利要求1所述的一种金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构的制备方法,所述步骤3)中,开启钛靶,靶材功率为40~100W,在三维碳阵列上沉积金属钛层0.5~10 min,形成厚度3~60 nm的金属钛层,随后关掉钛靶和Ar气阀。

6. 根据权利要求1所述的一种金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构的制备方法,所述步骤4)中,调低镀膜室内真空度至低于 $10^{-3}$ Pa,将镀膜室内温度升温至500~700℃,使金属钛/三维碳阵列真空退火30~90 min,得到金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构。

## 一种金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及真空电子场发射领域,具体涉及一种金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 真空电子发射是电子从固体表面射入真空的过程。与热电子发射不同,冷阴极电子发射无需加热,仅依靠电场的作用使其表面势垒高度降低,宽度变窄,当势垒的宽度窄到可以同电子波长相比拟时,电子通过隧道效应穿过或越过表面势垒而射入真空。冷阴极在X射线管、微波器件和光电器件广泛应用。

[0003] 在冷阴极材料方面,碳纳米管(CNTS)、石墨烯(graphene)等因具有本质大的长径比或宽厚比以及展现的边缘电场增强效应,可有效降低开启和阈值电场,从而提高了其场发射性能。但从实际应用角度来看,CNTS和graphene尚有障碍需克服,如:(1)垂直站立衬底的低成本大面积可控生长;(2)发射点均匀性和稳定性;(3)电流密度尚需提高等。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构及其制备方法,该阴极结构及其制备方法不仅有利于提高电子发射稳定性和发射电流密度,而且制备工艺简单,成本低。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构,包括高导电的三维碳阵列,所述三维碳阵列表面沉积有金属钛纳米结构,形成核壳结构的钛/三维碳阵列。

[0006] 本发明还提供了一种金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 1) 三维碳阵列制备:将清洗干净的软木加工成长方体,干燥后将软木放入陶瓷舟内,然后将盛有软木的陶瓷舟置于真空度可控的管式炉中;先对管式炉抽真空,再向管式炉内通入高纯Ar气,然后开启加热电源,加热至设定温度后保温一定时间,随后使软木在Ar气保护下随炉冷却至室温,获得具有规则排列的三维碳阵列;

[0008] 2) 三维碳阵列表面离子刻蚀:将步骤1)得到的三维碳阵列固定在磁控溅射镀膜室的载具上,先对镀膜室抽真空,然后打开加热系统,升温至150~350℃,启动载具使其转动,再向镀膜室内通入Ar气,调整镀膜室内压强为2.6~3.3Pa,对三维碳阵列加400~700V负偏压,使三维碳阵列表面遭受Ar离子刻蚀;

[0009] 3) 在三维碳阵列上沉积金属钛层:保持步骤2)的工作温度和转速不变,调整镀膜室内压强为0.3~1 Pa,对三维碳阵列负偏压调整为0V,然后开启钛靶,在三维碳阵列上沉积金属钛层;

[0010] 4) 金属钛/三维碳阵列真空退火:调低镀膜室内真空度至设定值,将镀膜室内温度升温至500~700℃,使金属钛/三维碳阵列真空退火,得到金属钛修饰的三维碳阵列阴极结

构。

[0011] 进一步地,所述步骤1)中,将清洗干净的软木加工成20mm x 20mm x 5mm的长方体。

[0012] 进一步地,所述步骤1)中,将长方体的软木在60~90℃下干燥4~6小时后,放入陶瓷舟内,然后将盛有软木的陶瓷舟置于真空度可控的管式炉中;先对管式炉抽真空至0.1pa以下,再向管式炉内通入流量为200~350 mL/min的高纯Ar气,然后开启加热电源,使加热速率控制在1℃/min以下,加热至900~1100℃后保温2个小时,随后使软木在Ar气保护下随炉冷却至室温,获得具有规则排列的三维碳阵列。

[0013] 进一步地,所述步骤2)中,将三维碳阵列固定在磁控溅射镀膜室的载具上后,先开启机械泵和分子泵对镀膜室抽真空至低于 $10^{-4}$  Pa,然后打开加热系统,升温至150~350℃,启动载具使其以2~8 r/min转速转动,再向镀膜室内通入Ar气35~50 SCCM,调整镀膜室内压强为2.6~3.3Pa,对三维碳阵列加400~700V负偏压,使三维碳阵列表面遭受Ar离子刻蚀2~15 min。

[0014] 进一步地,所述步骤3)中,开启钛靶,靶材功率为40~100W,在三维碳阵列上沉积金属钛层0.5~10 min,形成厚度3~60 nm的金属钛层,随后关掉钛靶和Ar气阀。

[0015] 进一步地,所述步骤3)中,调低镀膜室内真空度至低于 $10^{-3}$ Pa,将镀膜室内温度升温至500~700℃,使金属钛/三维碳阵列真空退火30~90 min,得到金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构。

[0016] 相较于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0017] 1、以绿色环保软木树皮为原料,通过简单热解工艺直接将软木树皮原料分解形成三维正交站立的碳阵列,该结构中相互垂直的碳片均可作为优异的电子发射单元来发射电子,所形成的具有规则排布的孔洞几何结构可有效的减小真空电子场发射中电场的屏蔽效应;

[0018] 2、将高温热解获得的三维碳骨架阵列在PVD沉积腔室中进行Ar离子刻蚀,不但在碳阵列表面形成缺陷,增加电子发射点,而且有效提高所沉积的钛/碳表面的结合强度;

[0019] 3、采用高温真空退火工艺,使碳、钛层界面形成碳化钛结构,该结构不但提高了碳、钛层的结合强度,还增强了碳、钛界面电子的输运特性;

[0020] 4、本发明以导电性优良的三维碳阵列作为导电骨架,在三维碳阵列表面沉积修饰厚度可控、导电优异、功函数低的金属钛层,不但有效降低该核壳阴极阵列的开启电场和阈值电场,而且极大提高了阴极的发射电流密度和电子发射的稳定性。

## 附图说明

[0021] 图1是本发明实施例的制备方法流程图。

[0022] 图2是本发明实施例中金属钛/三维碳阵列结构的XRD图谱。

[0023] 图3是本发明实施例中金属钛/三维碳阵列结构的场发射扫描电镜图。

[0024] 图4是本发明实施例中金属钛/三维碳阵列结构的EDS图谱。

[0025] 图5是本发明实施例中金属钛/三维碳阵列结构的碳、钛元素分布图。

[0026] 图6是本发明实施例中不同层厚金属钛修饰的三维碳阵列阴极电子场发射特性图。

## 具体实施方式

[0027] 下面结合附图及具体实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0028] 本发明提供了一种金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构,包括高导电的三维碳阵列,所述三维碳阵列表面沉积有金属钛纳米结构,形成核壳结构的钛/三维碳阵列。

[0029] 本发明还提供了上述金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构的制备方法,如图1所示,包括以下步骤:1)三维碳阵列制备:将清洗干净的软木加工成长方体,干燥后将软木放入陶瓷舟内,然后将盛有软木的陶瓷舟置于真空度可控的管式炉中;先对管式炉抽真空,再向管式炉内通入高纯Ar气,然后开启加热电源,加热至设定温度后保温一定时间,随后使软木在Ar气保护下随炉冷却至室温,获得具有规则排列的三维碳阵列;2)三维碳阵列表面离子刻蚀:将步骤1)得到的三维碳阵列固定在磁控溅射镀膜室的载具上,先对镀膜室抽真空,然后打开加热系统,升温至150~350℃,启动载具使其转动,再向镀膜室内通入Ar气,调整镀膜室内压强为2.6~3.3Pa,对三维碳阵列加400~700V负偏压,使三维碳阵列表面遭受Ar离子刻蚀;3)在三维碳阵列上沉积金属钛层:保持步骤2)的工作温度和转速不变,调整镀膜室内压强为0.3~1 Pa,对三维碳阵列负偏压调整为0V,然后开启钛靶,在三维碳阵列上沉积金属钛层;4)金属钛/三维碳阵列真空退火:调低镀膜室内真空度至设定值,将镀膜室内温度升温至500~700℃,使金属钛/三维碳阵列真空退火,得到金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构。

[0030] 下面以三个具体实施例对本发明作进一步说明。在本发明实施例中,所有样品的场发射测试均在真空度为 $10^{-5}$  Pa,阴阳极间距为500 μm室温条件下进行。开启电压定义为电流密度达到10 uA/cm<sup>2</sup>时所需的电压值;阈值电压定义为电流密度达到1mA/cm<sup>2</sup>时所需的电压值。

[0031] 实施例1

[0032] 1)三维碳阵列制备

[0033] 将清洗干净的软木加工成20mm x 20mm x 5mm的长方体,在70℃下干燥6h后,将软木放入陶瓷舟内,然后将盛有软木的陶瓷舟置于真空度可控的高温水平管式炉中;先对管式炉抽真空至0.1pa,再向管式炉内通入流量为300 mL/min的高纯Ar气(99.999),然后开启加热电源,使加热速率控制在1℃/min,加热至1100℃后保温1.5个小时,随后使软木在Ar气保护下随炉冷却至室温,获得具有规则排列的三维碳阵列。

[0034] 2)三维碳阵列表面离子刻蚀

[0035] 将步骤1)得到的三维碳阵列固定在磁控溅射镀膜室的载具上,先开启机械泵和分子泵对镀膜室抽真空至低于 $10^{-4}$  Pa,然后打开加热系统,升温至200℃,启动载具使其以5 r/min转速转动,再向镀膜室内通入Ar气40 SCCM,调整镀膜室内压强为2.8 Pa,对三维碳阵列加600V负偏压,使三维碳阵列表面遭受Ar离子刻蚀5 min。

[0036] 3)在三维碳阵列上沉积金属钛层

[0037] 保持步骤2)的工作温度和转速不变,调整镀膜室内压强为0.53Pa,对三维碳阵列负偏压调整为0V,然后开启钛靶,靶材功率为90W,在三维碳阵列上沉积金属钛层50 s(秒),形成厚度5 nm的金属钛层,随后关掉钛靶和Ar气阀。

[0038] 4)金属钛/三维碳阵列真空退火

[0039] 调低镀膜室内真空度至低于 $10^{-3}$ Pa,将镀膜室内温度升温至600℃,使金属钛/三维碳阵列真空退火60 min,得到金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构。

[0040] 所得金属钛/三维碳阵列阴极结构的开启电压为698V, 阈值电压为859V, 当电压为1097V时电流密度达到7.34 mA/cm<sup>2</sup>。

[0041] 实施例2

[0042] 1) 三维碳阵列制备

[0043] 将清洗干净的软木加工成20mm x 20mm x 5mm的长方体, 在70℃下干燥6h后, 将软木放入陶瓷舟内, 然后将盛有软木的陶瓷舟置于真空度可控的高温水平管式炉中; 先对管式炉抽真空至0.1pa, 再向管式炉内通入流量为300 mL/min的高纯Ar气(99.999), 然后开启加热电源, 使加热速率控制在1℃/min, 加热至1100℃后保温1.5个小时, 随后使软木在Ar气保护下随炉冷却至室温, 获得具有规则排列的三维碳阵列。

[0044] 2) 三维碳阵列表面离子刻蚀

[0045] 将步骤1)得到的三维碳阵列固定在磁控溅射镀膜室的载具上, 先开启机械泵和分子泵对镀膜室抽真空至低于10<sup>-4</sup> Pa, 然后打开加热系统, 升温至200℃, 启动载具使其以5 r/min转速转动, 再向镀膜室内通入Ar气40 SCCM, 调整镀膜室内压强为2.8 Pa, 对三维碳阵列加600V负偏压, 使三维碳阵列表面遭受Ar离子刻蚀5 min。

[0046] 3) 在三维碳阵列上沉积金属钛层

[0047] 保持步骤2)的工作温度和转速不变, 调整镀膜室内压强为0.53Pa, 对三维碳阵列负偏压调整为0V, 然后开启钛靶, 靶材功率为90W, 在三维碳阵列上沉积金属钛层2.5 min, 形成厚度15 nm的金属钛层, 随后关掉钛靶和Ar气阀。

[0048] 4) 金属钛/三维碳阵列真空退火

[0049] 调低镀膜室内真空度至低于10<sup>-3</sup>Pa, 将镀膜室内温度升温至600℃, 使金属钛/三维碳阵列真空退火60 min, 得到金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构。

[0050] 所得金属钛/三维碳阵列阴极结构的开启电压为487V, 阈值电压为697V, 当电压为996V时电流密度达到9.76 mA/cm<sup>2</sup>。

[0051] 图2为本实施例所合成金属钛/三维碳阵列结构材料的XRD图谱。由图中可见, 除C峰002外, 200则对应金属钛峰, 表明所合成的样品为钛/三维碳阵列核壳纳米结构。

[0052] 图3为本实施例所合成金属钛/三维碳阵列结构材料的FESEM图。由图中可见, 合成的钛/碳纳米结构为正交站立的阵列形貌。

[0053] 图4为本实施例所合成金属钛/三维碳阵列结构材料的EDS图谱。从图上可以看出, 样品元素主要由C、Ti两种元素构成, 表明所合成的样品纯度较高。

[0054] 图5为本实施例所合成金属钛/三维碳阵列结构材料的碳、钛元素分布图。从图中可知金属钛较均匀的沉积在三维碳骨架表面, 形成钛修饰的三维碳阵列阴极结构。

[0055] 实施例3

[0056] 1) 三维碳阵列制备

[0057] 将清洗干净的软木加工成20mm x 20mm x 5mm的长方体, 在70℃下干燥6h后, 将软木放入陶瓷舟内, 然后将盛有软木的陶瓷舟置于真空度可控的高温水平管式炉中; 先对管式炉抽真空至0.1pa, 再向管式炉内通入流量为300 mL/min的高纯Ar气(99.999), 然后开启加热电源, 使加热速率控制在1℃/min, 加热至1100℃后保温1.5个小时, 随后使软木在Ar气保护下随炉冷却至室温, 获得具有规则排列的三维碳阵列。

[0058] 2) 三维碳阵列表面离子刻蚀

[0059] 将步骤1)得到的三维碳阵列固定在磁控溅射镀膜室的载具上,先开启机械泵和分子泵对镀膜室抽真空至低于 $10^{-4}$  Pa,然后打开加热系统,升温至 $200^{\circ}\text{C}$ ,启动载具使其以5 r/min转速转动,再向镀膜室内通入Ar气40 SCCM,调整镀膜室内压强为2.8 Pa,对三维碳阵列加600V负偏压,使三维碳阵列表面遭受Ar离子刻蚀5 min。

[0060] 3) 在三维碳阵列上沉积金属钛层

[0061] 保持步骤2)的工作温度和转速不变,调整镀膜室内压强为0.53Pa,对三维碳阵列负偏压调整为0V,然后开启钛靶,靶材功率为90W,在三维碳阵列上沉积金属钛层5 min,形成厚度30 nm的金属钛层,随后关掉钛靶和Ar气阀。

[0062] 4) 金属钛/三维碳阵列真空退火

[0063] 调低镀膜室内真空度至低于 $10^{-3}$ Pa,将镀膜室内温度升温至 $600^{\circ}\text{C}$ ,使金属钛/三维碳阵列真空退火60 min,得到金属钛修饰的三维碳阵列阴极结构。

[0064] 所得金属钛/三维碳阵列阴极结构的开启电压为1002V,阈值电压为1366V,当电压为1785V时电流密度达到 $5.82\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

[0065] 图6为实施例1、实施例2和实施例3所合成的金属钛/三维碳阵列阴极结构材料的场电子发射特性图。有图可知,纯的三维碳阵列阈值电压为1020V,当电压为1097V时电流密度最高为 $1.8\text{ mA}/\text{cm}^2$ ,而实施例1、实施例2和实施例3所得材料的阈值电压分别为859、697和1366V;相应的最高发射电流密度分别达到7.34、9.76 和 $5.82\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

[0066] 以上是本发明的较佳实施例,凡依本发明技术方案所作的改变,所产生的功能作用未超出本发明技术方案的范围时,均属于本发明的保护范围。

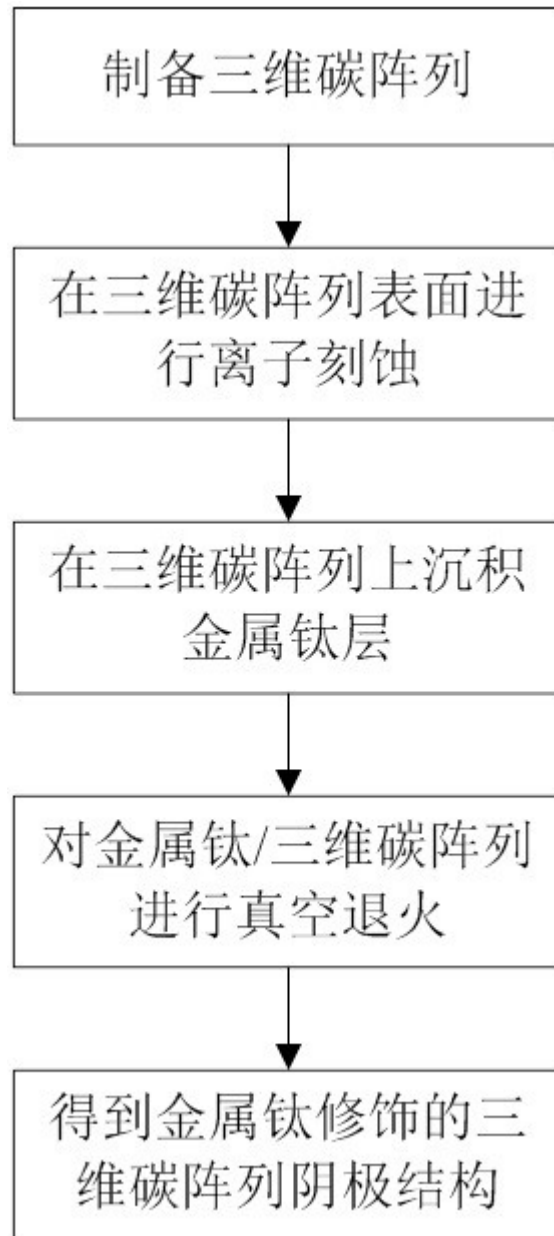


图1



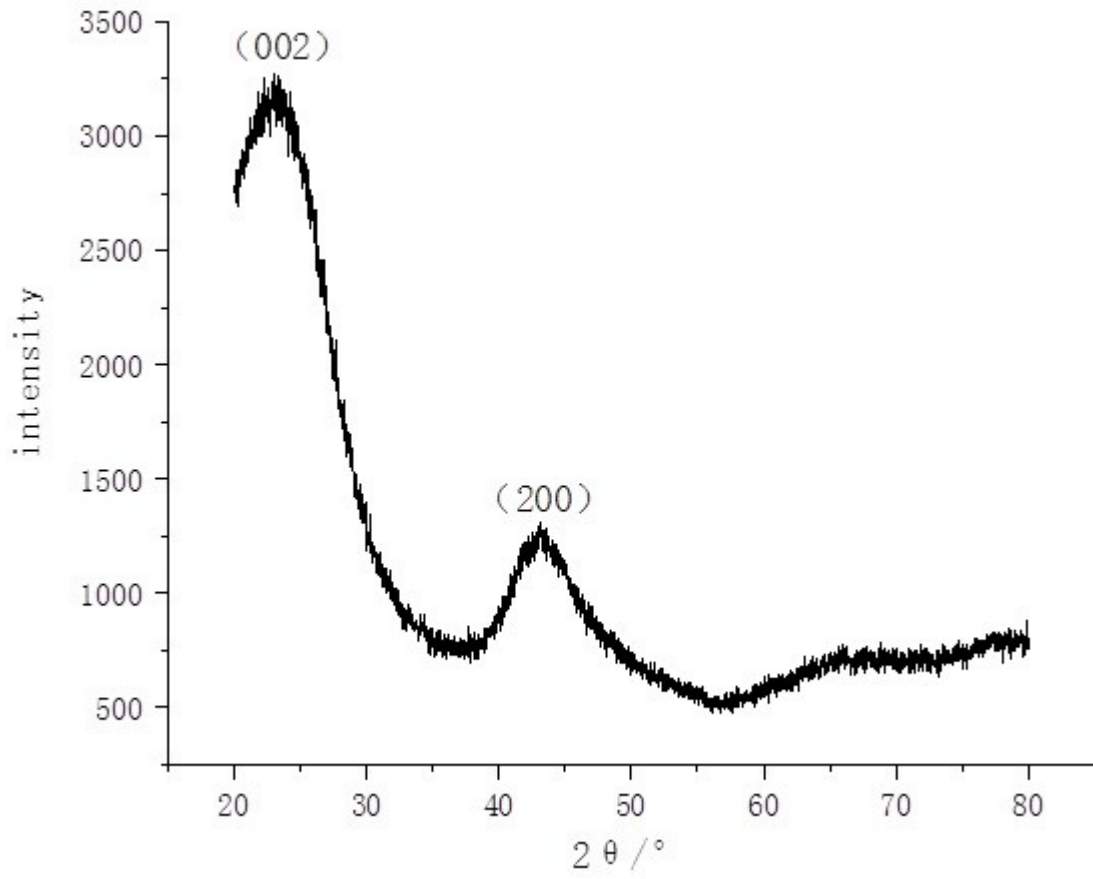


图2

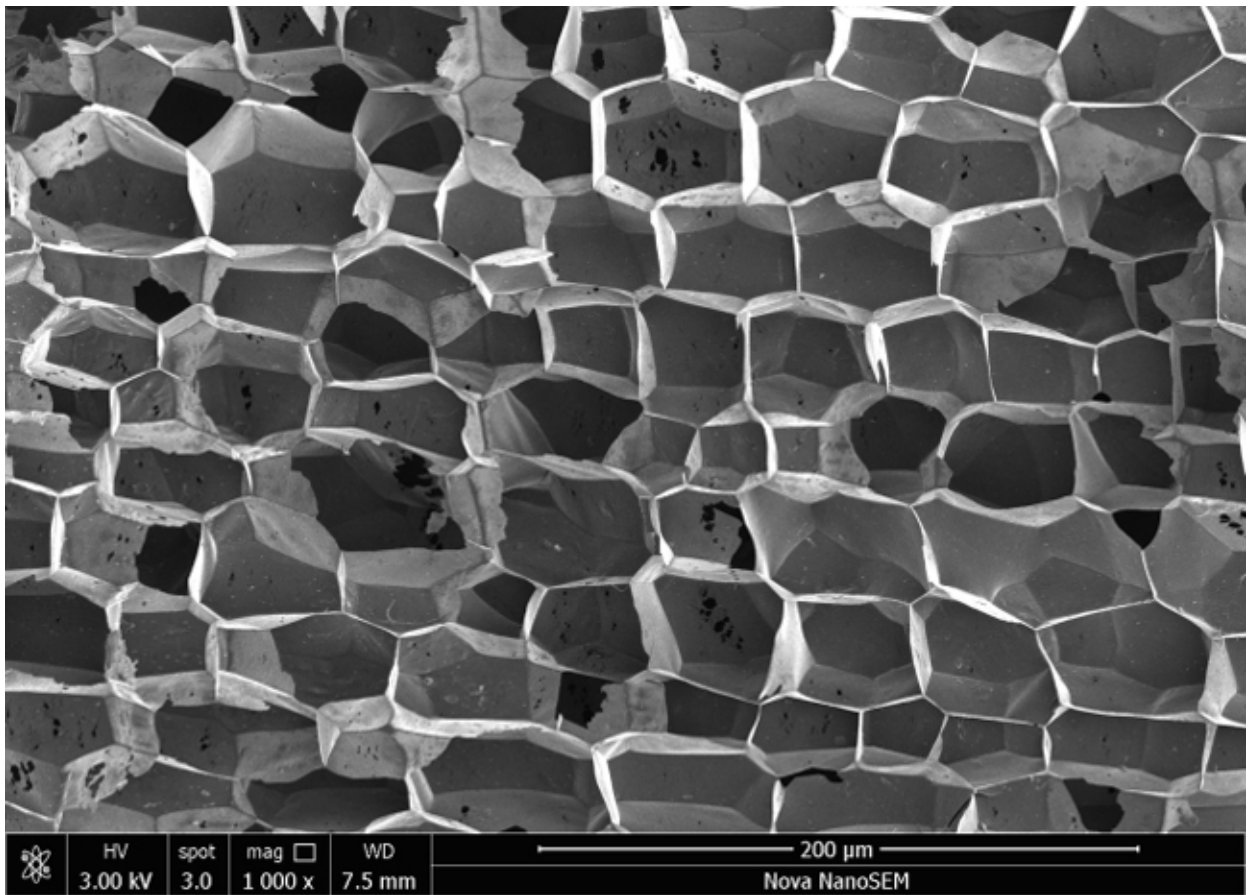


图3

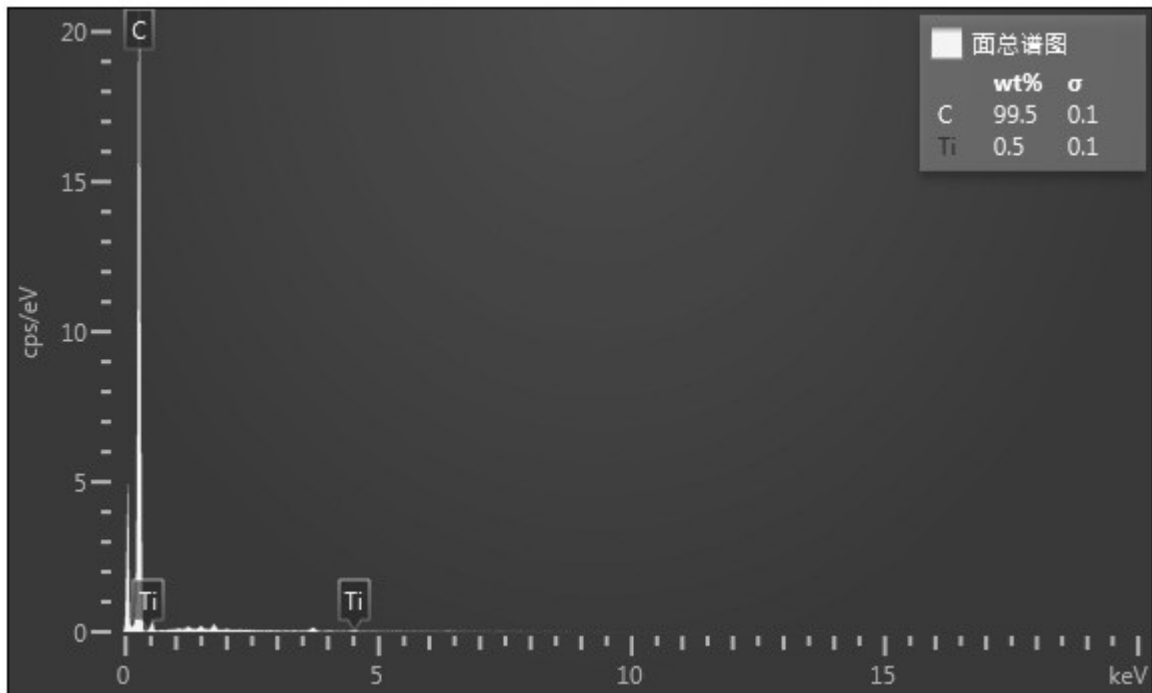


图4

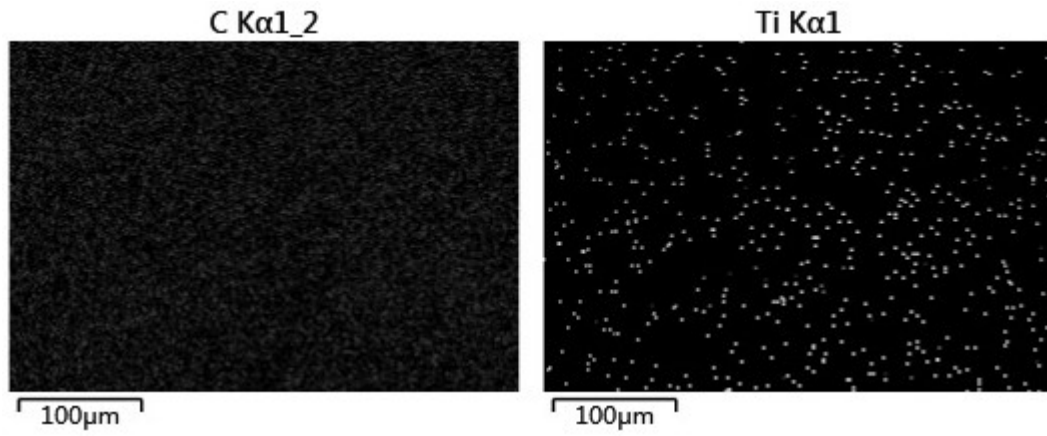


图5

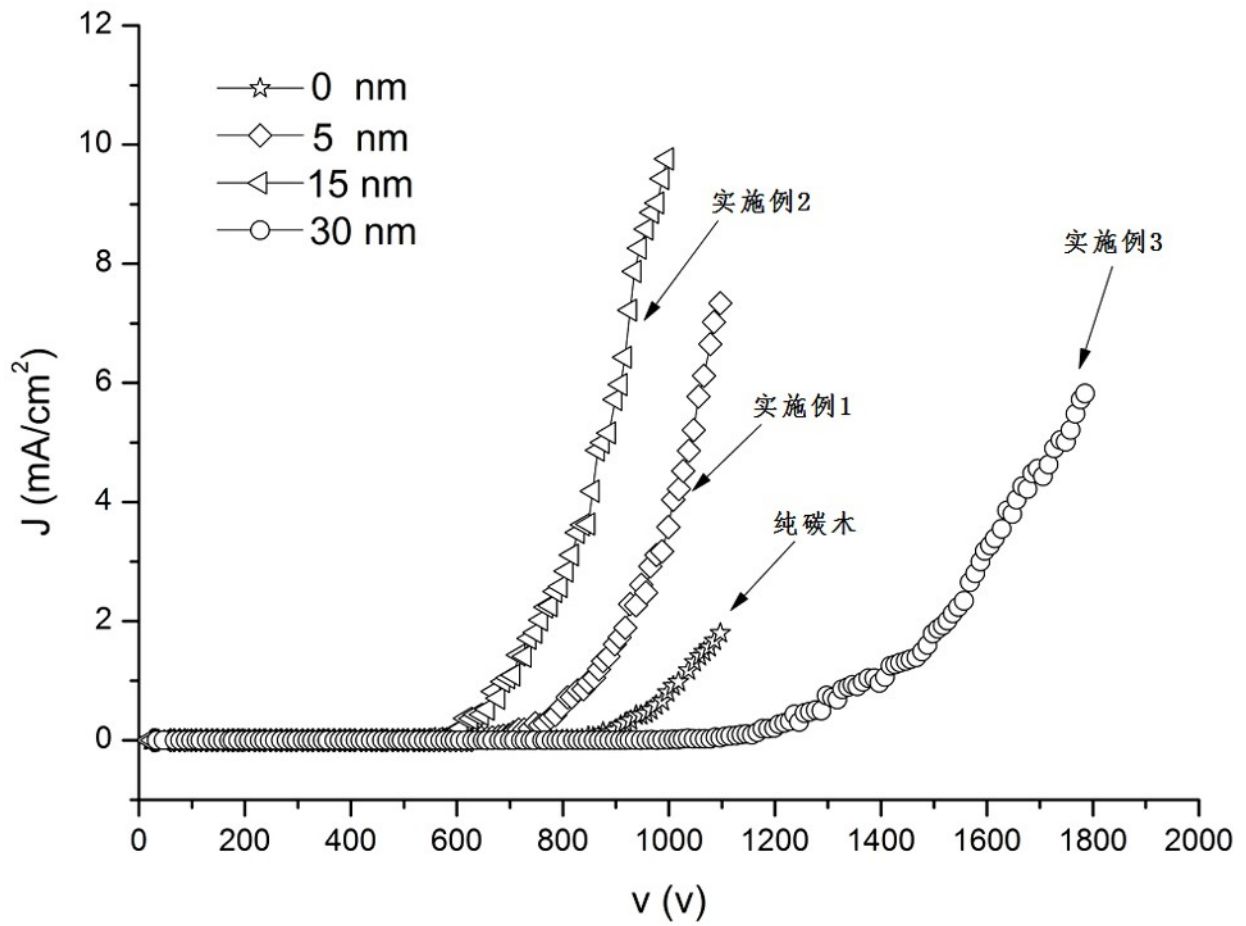


图6