

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20181119003

掺 Ag 含量对金刚石薄膜场发射性能的影响

麻根旺, 于盛旺, 黑鸿君, 贾志轩, 吴艳霞, 申艳艳

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 采用电泳沉积的方法在钛基体上沉积了不同含量 Ag 纳米颗粒掺杂的金刚石复合薄膜, 利用扫描电子显微镜、X 射线衍射光谱和拉曼光谱对样品的结构和形貌进行表征, 最后进行场发射特性的测试。SEM 试验结果表明, 制备得到的薄膜连续、致密且纳米颗粒均匀的分布在其中。场发射测试结果显示样品的场发射性能随着复合膜中 Ag 含量的增加呈现先增强后降低的趋势, 在 Ag 纳米颗粒的掺杂含量为 7.5 mg (0.18 g/L) 时, 复合膜的场发射性能最优。此时, 开启电场 (E_0) 低至 1.55 V/ μm , 在 1.96 V/ μm 的电场强度下可以得到 22.69 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的场发射电流密度, 这表明适量的 Ag 纳米颗粒掺杂可以显著提升样品场发射性能。同时, 文中结合 $F-N$ 理论进一步讨论了 Ag 纳米颗粒掺杂含量的变化对金刚石场膜发射性能影响的作用机理。

关键词: 金刚石; Ag 纳米颗粒; 场发射性能

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)02-0070-09

Effects of Ag Content on Field Emission Properties of Diamond Composite Films

MA Genwang, YU Shengwang, HEI Hongjun, JIA Zhixuan, WU Yanxia, SHEN Yanyan

(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Silver-doped diamond composite films were deposited on the titanium substrate by electrophoretic deposition. The surface morphologies and structures of the films were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The field emission properties of the samples were tested by a lab-built high vacuum system. SEM results show that the prepared diamond films are compact and continuous with Ag nanoparticles uniformly distributed. The field emission performance of Ag doped-diamond films increases first and then decreases with the increase of Ag content in the composite film. When the Ag content is chosen as 7.5 mg (0.18 g/L), the Ag doped-diamond film exhibits an optimal EFE property, and its turn on field decreases to 1.55 V/ μm , and a current density of 22.69 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ can be attained at an applied field of 1.96 V/ μm . The results indicate that proper doping of Ag nanoparticles can significantly enhance the field emission properties of diamond films. Finally, the effect of Ag content nanoparticles on the emission performance of diamond films was discussed based on $F-N$ equation.

Keywords: diamond; Ag nanoparticle; field emission property

收稿日期: 2018-11-19; 修回日期: 2019-04-02

通信作者: 申艳艳 (1984—), 女 (汉), 副教授, 博士; 研究方向: 金刚石材料制备及改性研究; E-mail: shenyanyan@tyut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51601124); 山西省科技重大专项 (20181102013); 山西省应用基础研究计划 (201601D202026)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51601124), Shanxi Science and Technology Major Project (20181102013) and Shanxi Province Science Foundation for Youths (201601D202026)

引用格式: 麻根旺, 于盛旺, 黑鸿君, 等. 掺 Ag 含量对金刚石薄膜场发射性能的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(2): 70-78.

MA G W, YU S W, HEI H J, et al. Effects of Ag content on field emission properties of diamond composite films[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(2): 70-78.

0 引言

金刚石具有优异的物理和化学性能, 如高硬度、较高的弹性模量、较低的摩擦因数、宽禁带及良好的化学和热稳定性等^[1], 特别是金刚石表面具有负电子亲和势 (NEA)^[2], 使其成为制备场发射阴极材料的理想材料。但是金刚石本身是宽禁带的半导体材料, 其电阻率很高, 接近于绝缘, 电子很难在导带中进行连续的迁移, 对金刚石的场发射性能极其不利。为了扩展金刚石材料的应用, 人们在金刚石膜中掺杂外来的杂质元素, 制备高电导率的金刚石薄膜^[3]。

然而, 常用的化学气相沉积法 (Chemical vapor deposition, CVD)^[4-5] 制备大面积的金刚石薄膜时, 制备周期长、施主杂质元素难以掺杂进入膜内及制备成本过高^[6], 而离子注入^[7]等方法虽然使得施主元素可以定量掺杂进入金刚石膜, 但其成本高, 同时也容易造成重金属离子污染。而电泳技术具有制备成本低, 污染小, 具有实现大规模制备的条件等特点, 是人们制备掺杂金刚石复合膜的重要手段。近年来, 刘巧平等^[8]利用电泳沉积的方法制备得到了碳纳米管掺杂金刚石复合膜, 使得样品场发射性能得到了极大提升; 杨延宁等^[9]利用电泳沉积方法分别制备了钛和钨掺杂金刚石复合膜, 研究证明适量的金属纳米颗粒掺杂可以极大提升金刚石样品的场发射性能。为了进一步提升金刚石膜的场发射性能, 需要尝试更为适合的掺杂元素。

在诸多元素中, Ag 作为一种电阴性的金属, 其具有十分优良的导电性能^[10], 且能与金刚石形成欧姆接触, 有效降低界面势垒^[11], 提高电子隧穿金刚石的能力。然而, 目前 Ag 纳米颗粒的掺杂含量对金刚石膜场发射性能影响的相关研究较少。由此, 文中采用电泳沉积技术, 使用纳米金刚石粉和 Ag 纳米颗粒, 在钛基体上制备了金刚石复合薄膜。尝试通过调整电泳液的配置方案, 研究 Ag 纳米颗粒掺杂含量的变化对金刚石膜场发射性能影响的作用机理。

1 试验

1.1 基体预处理

试验将尺寸为 10 mm×10 mm×0.5 mm, 质量分数为 99.99% 的高纯钛片做为电泳金刚石膜的基

体。钛的化学性质十分活泼, 即使在常温下钛被暴露于空气中时也会在表面形成一层致密的氧化膜, 所以钛是一种具有强烈钝化倾向的金属。但是这种性质对在钛基体上沉积金刚石膜十分不利, 所以必须对基体进行预处理, 具体的处理步骤如下: ①采用不同型号的金相砂纸对基体进行由粗到细的预磨, 然后利用精密研磨抛光机对纯钛基体表面进行抛光, 以达到去除表面氧化膜的目的; ②将打磨抛光的基体放在丙酮溶液中超声清洗 60 min, 然后使用去离子水冲洗, 用乙醇溶液脱水后干燥备用。

1.2 电泳液配置

将 40 mL 异丁醇、1 mL 丙酮、1 mL 去离子水、20 mg 碘与 20 mg 直径约 60 nm 的纳米金刚石粉混合后作为试验所需的电泳液, 而后分别掺入 5(0.12 g/L), 7.5(0.18 g/L), 10(0.24 g/L) mg 直径约 120 nm 的纳米 Ag 颗粒从而实现对金刚石膜的掺杂。由于试验采用的纳米金刚石粉末的活性极大, 极易在电泳液中形成团聚^[12], 所以必须对配置好的电泳液进行超声分散处理。超声分散处理的功率为 100 W, 超声时间为 30 min, 超声温度为 80 ℃。

1.3 电泳装置及试验步骤

试验所采用的电泳装置如图 1 所示。将两块清洗好的不锈钢片分别作为电泳过程中的阴极与阳极, 其间距为 10 mm; 将经过预处理的钛片使用导电胶固定于不锈钢片上作为阴极; 把两块极板放入经过超声分散处理的电泳液中进行电泳沉积的试验。试验采用可调式恒压直流电源 (电源电压调节至 60 V), 控制电泳时间为 90 s, 使得纳米

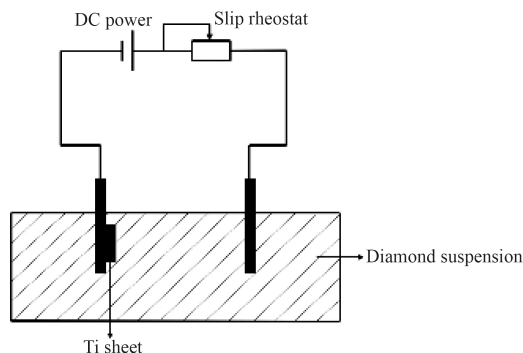


图 1 电泳装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrophoretic apparatus

金刚石颗粒可以均匀的沉积在钛基体上,得到所需的纳米金刚石膜。在电泳液中分别掺入 5、7.5 和 10 mg 的纳米 Ag 颗粒,使其随电泳的进行实现对纳米金刚石膜的掺杂。

1.4 热处理

电泳沉积过后得到的金刚石膜与基体之间仅靠范德华力结合,极易脱落并且电子在基体与薄膜之间的传递十分困难^[13],这将大大降低样品的场发射性能。为了使得两者之间的结合更加紧密并且使得金刚石与基体之间的界面势垒降低,试验采用 OTF-1200X 型管式退火炉对其进行氮气气氛条件下的热处理,由于金刚石与钛均为固体,两者之间为固-固接触,只有让两者之间相互扩散并发生反应才可使两者之间接触得更为紧密。根据研究,550~900 ℃ 的温度区间对应形成碳化钛的过程,在此温度区间内可以使得金刚石与钛基体之间发生化学反应形成 TiC 过渡层^[14],使得金刚石与钛基体之间形成欧姆接触^[15],有效降低界面势垒。因此,文中选择 800 ℃ 作为热处理温度,以形成 TiC 过渡层,降低样品内电子的传输难度

1.5 测试及表征

采用 NanoSEM650 FEI 型扫描电子显微镜对样品进行形貌分析;DEKTAKXT 型台阶仪测试样品薄膜厚度;X'Pert PRO MRO 型 X 射线衍射仪和 PI TriVista CRS 型拉曼光谱仪进行结构分析;利用太原理工大学超硬材料实验室自主搭建的场发射性能测试仪器对样品进行场发射性能的测试,研究掺银含量对金刚石膜场发射性能的影响。

2 试验结果与讨论

2.1 形貌、成分与结构分析

图 2 为不同 Ag 纳米颗粒掺杂浓度的 SEM 形貌和 EDS 能谱图,从图 2(a₁) 中可以看出,制备的无 Ag 颗粒掺杂的金刚石涂层均匀连续,质量良好,图 2(a₂)EDS 能谱显示,有 C 与 Ti 两种元素在表面分布。在掺杂纳米 Ag 颗粒的样品中,文中针对扫描图像中出现的白色原点进行 EDS 能谱表征,发现其为 Ag 元素。在图 2(b₁) 中可以看出,在掺入 0.12 g/L 的纳米 Ag 粉后,Ag 纳米颗粒均匀的分布在金刚石膜之中,其晶粒尺寸约为 100~150 nm,而试验中所采用的纳米银粉的直径为 120 nm,所以推断在掺杂过程中纳米颗粒并未出

现团聚。当 Ag 掺杂含量提升至 0.18 g/L 时(图 2(c₁)),金刚石表面 Ag 纳米颗粒数量明显增多,Ag 纳米颗粒的晶粒尺寸基本保持不变。但是当掺杂浓度达到 0.24 g/L 时,Ag 纳米颗粒在金刚石膜表面的分布密度明显减小,且从图 2(d₁) 中可以看出,Ag 纳米颗粒的晶粒尺寸约为 300~400 nm,说明在掺杂过程中 Ag 颗粒发生了团聚现象。发生这种现象的原因可能是过量的 Ag 颗粒掺杂时,经 800 ℃ 退火后,部分 Ag 颗粒会运动至样品表面导致纳米颗粒团聚,并呈球形分布于金刚石表面。

图 3 为不同 Ag 纳米颗粒掺杂含量的金刚石膜 X 射线衍射图谱。从图中可以看出,在未掺杂 Ag 颗粒的金刚石膜中,2 θ =43.92° 处出现了金刚石 (111) 晶面的衍射峰^[16-17],说明试验成功的制备得到了金刚石膜。此外,在 2 θ =36.1° 和 39.37° 处出现了 TiC 晶面的衍射峰,说明样品经 800 ℃ 退火后,金刚石与钛基体之间发生化学反应形成 TiC 过渡层,该过渡层可有效降低界面势垒,使金刚石与钛基体之间形成欧姆接触^[15],降低样品内电子的传输难度。此外,样品在 2 θ =54.54°、56.74° 和 64.27° 处出现了代表 Ti-N 化合物的衍射峰,这是由于在 800 ℃ 的氮气气氛中,金属钛会与 N₂ 发生反应生成 Ti-N 化合物(如 TiN、Ti₃N 等)^[18]。在掺入 0.12 g/L 的 Ag 纳米颗粒之后,在 2 θ =77.47° 处出现了代表 Ag(311) 晶面的衍射峰,说明其膜内掺入了单质 Ag,并且随着 Ag 掺杂含量的逐步提升(0.18 g/L、0.24 g/L),此衍射峰的半高宽(FWHM)逐渐减小,根据 Scherrer 公式^[19] $D = \frac{Cl}{B \cos \theta}$ 计算得出 Ag 纳米颗粒的大小分别为 113、181 和 328 nm,说明 Ag 颗粒在掺杂过程中出现了团聚现象,这与 SEM 测试结果显示一致。从图中可以看出,随着 Ag 纳米颗粒掺杂含量的增多,金刚石相所对应的 XRD 峰越来越强,这可能是由于纳米 Ag 颗粒存在表面电子效应,纳米微粒表面存在大量基团致使纳米颗粒表面积累了大量电荷,这导致在随着 Ag 颗粒含量的增多,在电泳过程中电流随之增大,导致更多的金刚石颗粒随电泳的进行从而运动到阴极上,导致样品表面的金刚石相的 XRD 峰强上升。利用台阶仪测试样品膜层厚度分别为 2291、2837、3410 和 4521 nm 也证明了这一推测。

采用 Raman 可见光谱表征 Ag 掺杂金刚石膜

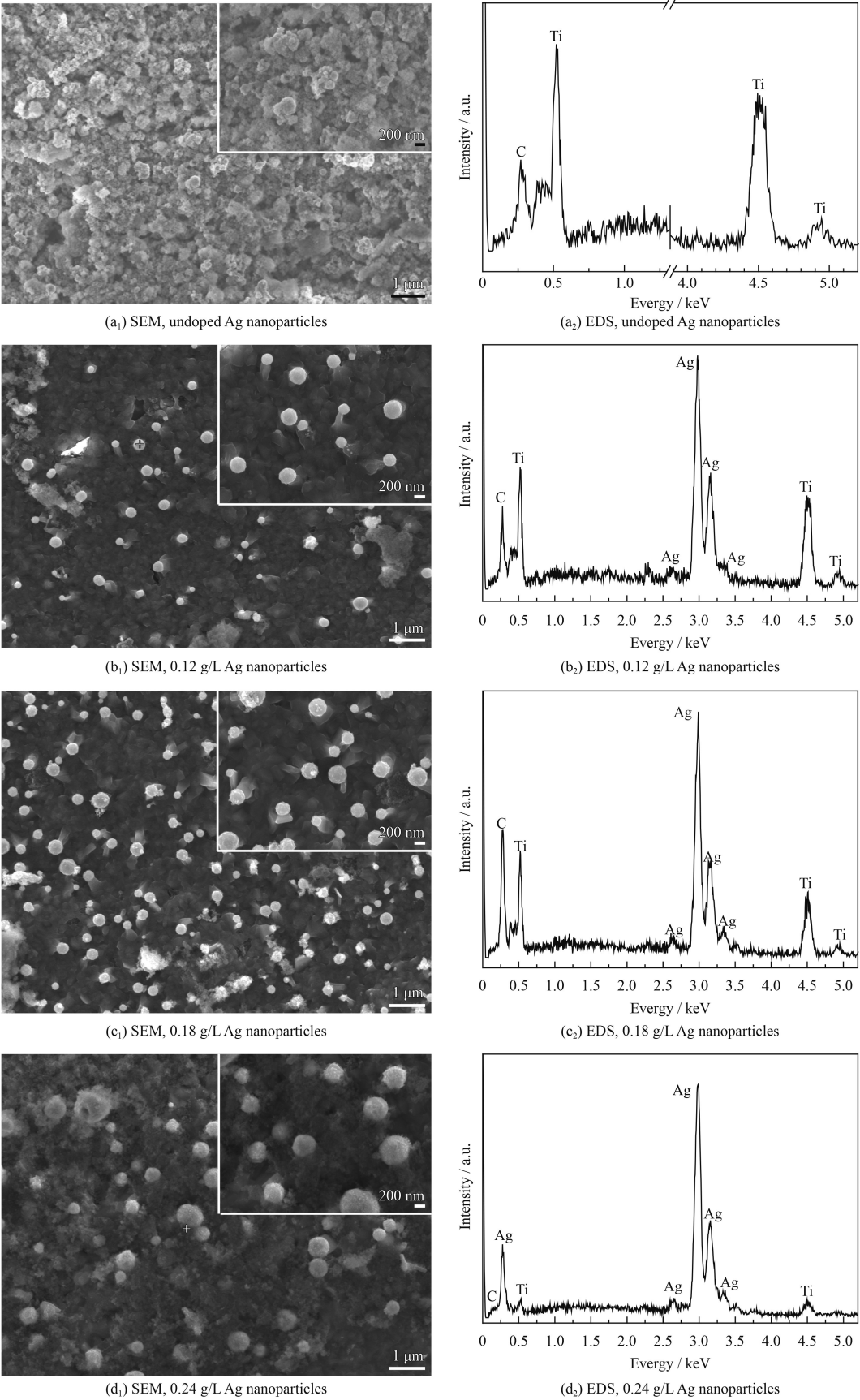


图 2 不同 Ag 纳米颗粒掺杂浓度的金刚石膜的 SEM 形貌及 EDS 能谱
Fig.2 SEM and EDS spectra of diamond films doped with different Ag nanoparticles

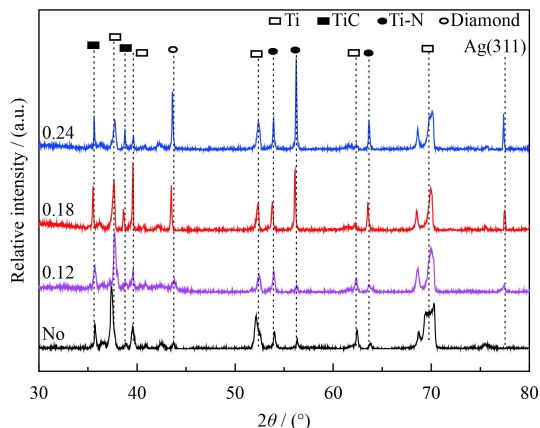


图3 不同Ag纳米颗粒掺杂含量的金刚石膜的X射线衍射图谱
Fig.3 XRD patterns of diamond films doped with different Ag nanoparticles

内部的键合状态和物相组成, 其结果如图4所示。从图4中可以看出, 在 1323 cm^{-1} 处出现了明显的拉曼峰。众所周知, 1332 cm^{-1} 处为典型的金刚石特征拉曼吸收峰, 但是对爆炸法制得的纳米金刚石颗粒Raman研究发现, 其Raman光谱中

D峰的峰位位于 $1315\sim 1319\text{ cm}^{-1}$ 范围之内, 发生偏移的原因可能是纳米金刚石颗粒晶粒尺寸很小从而引起声子限制效应从而造成了这种现象^[20-23]。而经过热处理之后, 样品中D峰会向高波数方向发生偏移, 这可能是由于在热处理过程中钛基体与纳米金刚石颗粒之间由于其热膨胀系数不同而导致界面之间产生热应力从而使D峰发生偏移。所以可以判断在 1323 cm^{-1} 处的吸收峰为代表金刚石相的D峰。在未掺杂Ag纳米颗粒的金刚石薄膜中, 在 1323 cm^{-1} 附近处出现了代表金刚石的拉曼峰D峰^[24], 这说明样品表面已经成功的形成了金刚石薄膜。从图4和表1中可以看出, 随着Ag掺杂含量的上升, 其代表金刚石相的D峰以及代表石墨相含量的G峰峰位(1580 cm^{-1} 左右)^[25]并没有明显的改变。但是随着其掺杂含量的提升, 采用Lorentz拟合发现其膜内代表石墨化程度的 I_G/I_D ^[26]的数值却不断上升, 造成这种现象的原因可能是由于在金刚石薄膜中, 石墨相对于金刚石更易与钛形成TiC, 随着掺杂含量的上升导致

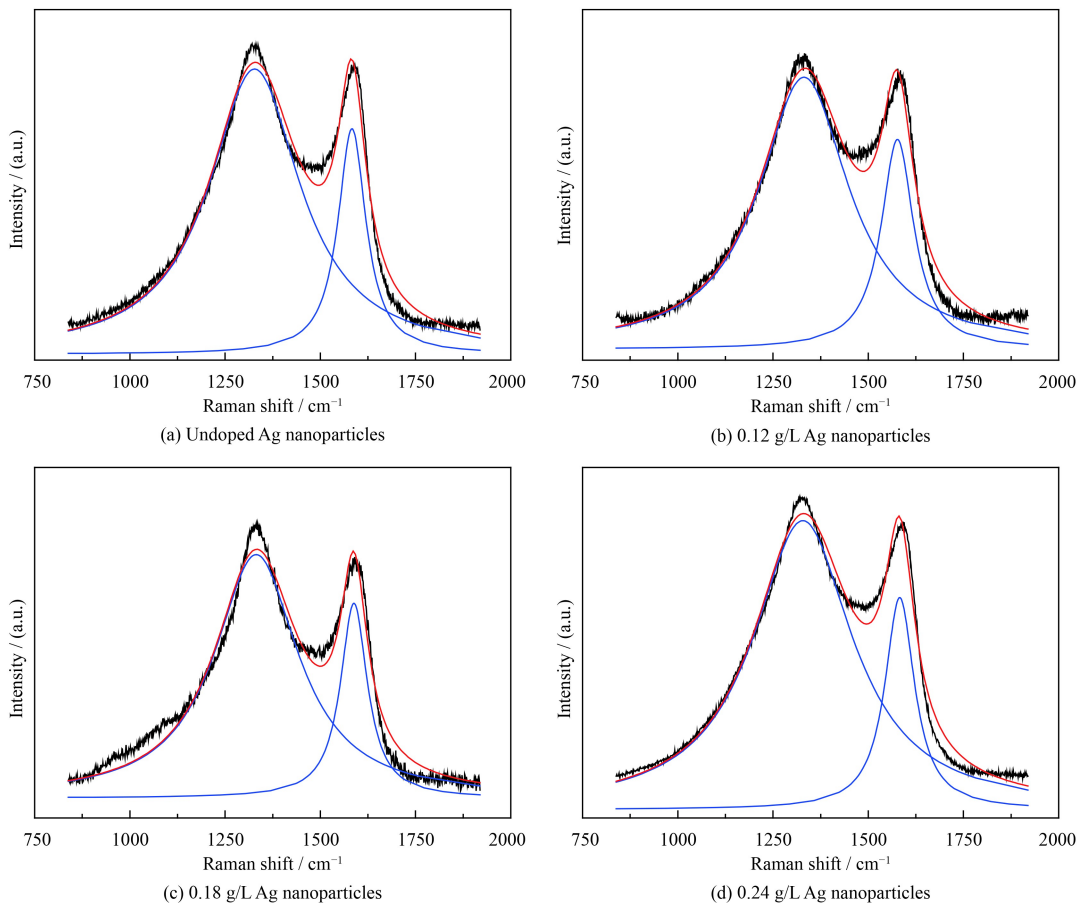


图4 金刚石涂层样品的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectra of diamond coated samples

Ag 颗粒与钛基体的接触面积逐渐增大, 从而压缩了石墨相与钛基体的接触空间, 导致其与钛基体接触从而形成 TiC 结构的难度上升, 从而无法有效的通过热处理使样品内形成电子传输提供通道的 TiC 结构, 这说明过量的 Ag 颗粒掺入会降低样品的场发射性能, 这与场发射测试的结果一致。

表 1 Raman 图谱中相关峰的强度对比

Table 1 Intensity contrast of corresponding peaks at Raman spectra

Ag content/ (g·L ⁻¹)	Graphitization degree (I _G / I _D)	D peak / (cm ⁻¹)	G peak / (cm ⁻¹)
0	0.72	1323	1582
0.12	0.73	1330	1575
0.18	0.77	1328	1588
0.24	0.78	1329	1581

2.2 场发射性能分析

图 5 为不同 Ag 纳米颗粒掺杂含量的金刚石薄膜关于发射电流密度 (J_e) 与电场强度 (E) 的 J - E 曲线及相应的 F - N ^[27] 曲线, 表 2 给出与图 5 相对应的样品场发射性能的具体数值。根据 F - N 模型可以解释场发射机制, 通过 F - N 公式对样品场发射性能的影响因子进行分析, 即:

$$J = \frac{1.54 \times 10^{-6} E}{\phi} \exp[-\frac{6.83 \times 10^7 (\frac{\phi^{3/2}}{\beta})}{E}] \quad (1)$$

根据公式 (1), F - N 曲线的斜率可以表达为:

$$\frac{\text{dln}(\frac{J}{E^2})}{\text{d}(\frac{1}{E})} = \frac{-6.83 \times 10^7 \phi^{3/2}}{\phi} \quad (2)$$

将公式 (2) 简化变形为:

$$\beta = B \phi^{3/2} / A \quad (3)$$

其中 $B = -6.83 \times 10^3 \text{ eV}^{-3/2} \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, 用 A 表示 F - N

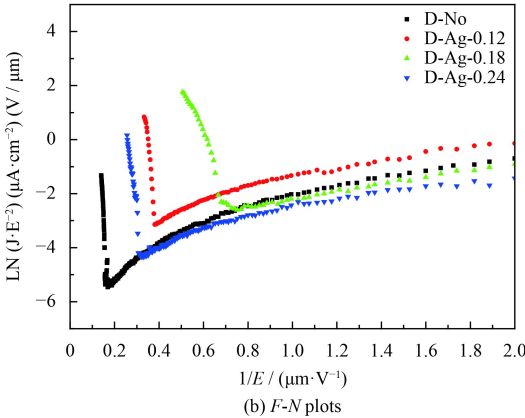
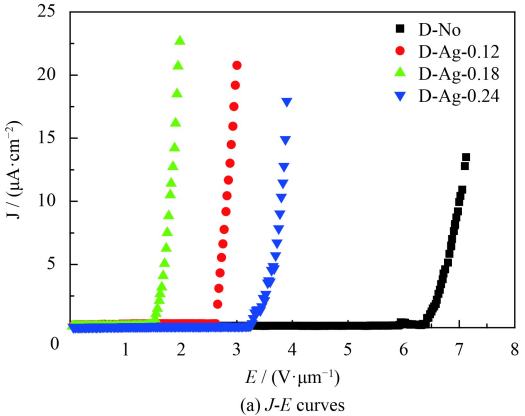


图 5 不同 Ag 纳米颗粒掺杂含量的金刚石膜的 J - E 曲线和 F - N 曲线

Fig.5 J - E and F - N curves of diamond films doped with different Ag nanoparticles

曲线高场部分的斜率, β 为场增强因子, 为发射材料的功函数, 单位为 eV, 文中假设金刚石材料的功函数 $\phi \approx 4.5 \text{ eV}$ 。经计算可得不同样品所对应的 F - N 曲线的斜率 A , 如表 2 所示。结合式 (3), 金刚石材料高场部分的 F - N 曲线斜率越大, 即 $|A|$ 越小, 样品的场增强因子 β 越大, 场发射性能越好。所以可以根据 F - N 曲线高场部分的斜率来评判材料的场发射性能优劣。从图中可以看出, 未掺杂样品的开启电场高达 $6.46 \text{ V}/\mu\text{m}$, 在 $7.12 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的电场强度下可以得到 $13.46 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的场发射电流密度, 其 F - N 曲线斜率的绝对值高达

表 2 不同 Ag 掺杂含量金刚石薄膜的场发射性能的相关参数

Table 2 Date on electron field emission properties of diamond films doped with different Ag nanoparticles					
Ag content / (g·L ⁻¹)	Turn-on field, E_0 / (V·μm ⁻¹)	Current density, $J_{e(\max)}$ / (μA·cm ⁻²)	Applied field, E / (V·μm ⁻¹)	FN / A	
0	6.46	13.46	7.12	-98	
0.12	2.64	20.81	3.03	-66	
0.18	1.55	22.69	1.96	-14	
0.24	3.32	17.98	3.89	-76	

98。尽管在经 800 °C 热处理后金刚石纳米颗粒与钛基体形成 TiC 过渡层可增强金属基底内电子向金刚石颗粒传输的能力,但是由于纳米金刚石颗粒具有极高的电阻率,接近于绝缘,价带电子需要外加电场很大时提供很高的能量才能穿过较宽的禁带激发到导带中,因此未掺杂 Ag 纳米颗粒的金刚石膜样品的场发射性能仍然欠佳。而在 Ag 掺杂含量为 0.12 g/L 时开启电场达到 2.64 V/ μm ,在 3.03 V/ μm 的电场强度下可以得到 20.81 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的场发射电流密度,且其 $F-N$ 曲线斜率的绝对值只有 66,场发射性能得到了提升。且随着 Ag 颗粒掺杂含量进一步提升其 0.18 g/L 时,场发射性能进一步提高,开启电场 (E_0) 低至 1.55 V/ μm ,在 1.96 V/ μm 的电场强度下可以得到 22.69 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的场发射电流密度,且其 $F-N$ 曲线斜率的绝对值达到最低为 14,场发射性能得到极大增强。但是随着 Ag 颗粒含量的进一步提升至 0.24 g/L 时,样品的场发射性能却开始下降,其开启电场升高至 3.32 V/ μm ,在 3.89 V/ μm 的电场强度下只能得到 17.98 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的场发射电流密度, $F-N$ 曲线的斜率绝对值升高至 76,说明其场发射性能进一步下降。

掺混 Ag 颗粒有效提高其场发射性能的主要原因有以下几点:①金属单质 Ag 本身就是一种导电性极佳的物质,其可以为膜内电子的传输提供通道,为场发射提供大量电子;②Ag 的功函数 (4.8 eV) 要比金刚石的功函数大,且 Ag 为电阴性的金属,具有良好的化学稳定性和热稳定性^[8],基于以上原因,Ag 颗粒与金刚石可以形成较为良好的欧姆接触,为电子的传输提供通道;③由于纳米 Ag 颗粒与金刚石中的 sp^3 碳^[26] 存在介电常数的差异会产生介电不均匀性^[28],这将导致在 Ag-Diamond 界面处会出现场增强现象,由此导致在 Ag-Diamond 界面处会形成电子发射区,在外加电场的作用下,此区域内的电子会优先发射,这是样品提高场发射性能的主要原因;④在进行 $F-N$ 方程推导时,一般假设平面是光滑的,但是在实际材料表面并非如此。若材料表面存在突起,这种结构通常被称为尖端型发射结构。场发射的场增强因子受突起的顶端曲率半径、长径比和突起基底半径影响。有研究表明^[29] 场发射增强因子会随着表面曲率半径的减小而减小,表面突起尖端的曲率半径的降低可以大幅提高场增强效应。

从 SEM 图中可以看出,通过掺入 Ag 纳米颗粒对其进行表面改性时随着 Ag 颗粒的不断掺入导致样品表面尖端凸起的密度增加,导致其场发射性能得到极大改善^[30]。因此,在以上几个因素的协同作用下,经 0.18 g/L 的 Ag 纳米颗粒掺杂的样品,其场发射性能最佳。

然而,过量的 Ag 掺入导致了场发射性能的下降,这种现象的原因可能是由于过量的 Ag 颗粒的掺入,致使样品涂层表面的纳米金刚石颗粒被覆盖,作为半导体材料的金刚石与 Ag 颗粒形成类似于 Schottky 势垒^[31] 的异质结合,电子只能通过金刚石颗粒穿过 Schottky 势垒进入 Ag 颗粒从而发射至真空中,且随着 Ag 纳米颗粒的过量掺入导致团聚现象的发生,致使表面尖端凸起数量减少,这样极大的增加了电子发射难度致使样品的场发射性能进一步降低。所以适量的掺入 Ag 颗粒可以降低金刚石复合膜的“有效功函数”,使其可以在较低的外加电场条件下获得稳定的场发射电流。

3 结 论

采用电泳沉积的方法制备了纳米 Ag 颗粒掺杂金刚石复合薄膜,样品表面薄膜生长连续且均匀,Ag 纳米颗粒均匀的分布于金刚石薄膜表面。样品场发射性能随 Ag 颗粒掺杂含量的增加先增强后减小,在 Ag 颗粒含量为 0.18 g/L 时达到最佳。这说明适量的 Ag 纳米颗粒掺杂可以提高金刚石膜场发射性能。Ag 纳米颗粒不仅可以作为膜内的导电通道,还可以在 Ag-Diamond 界面出现场增强现象从而形成电子发射区,降低样品的“有效功函数”从而提升样品场发射性能。但是随着 Ag 纳米颗粒含量的增加,在含量为 0.24 g/L 时会出现团聚现象,这对样品场发射性能的提升不利。

参考文献

- [1] MAY P W. Diamond thin films: A 21st-century material[J]. Philosophical Transactions Mathematical Physical & Engineering Sciences, 2000, 358(1766): 473-495.
- [2] GEIS M W, DENEALUT S, KROHN K E, et al. Field emission at 10 V· cm^{-1} with surface emission cathodes on negative-electron-affinity insulators[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(19): 317-383.
- [3] MAY P W, LUDLOW W J, HANNAWAY M, et al. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflowerer

- diamond films[J]. *Diamond & Related Materials*, 2008, 17(2): 105-117.
- [4] LEE S, LIN Z, JIANG X. CVD diamond films: nucleation and growth[J]. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 1999, 25(4): 123-154.
- [5] 马国欣, 向鹏, 邱胜宝, 等. CVD 金刚石膜制备技术及应用进展[C]. 薄膜技术高峰论坛暨广东省真空学会学术年会, 2009.
- MA G X, XIANG P, QIU B S, et al. Development of preparative technique and application of chemical vapor deposition diamond (film)[C]. *Summit Forum of Thin Film Technology and Annual Meeting of Guangdong Vacuum Society*, 2009 (in Chinese).
- [6] 杨延宁, 张志勇, 闫军锋, 等. 纳米金刚石掺混纳米氧化锌的场发射特性[J]. *光子学报*, 2015, 44(2): 216001.
- YANG Y N, ZHANG Z Y, YAN J F, et al. Field Emission characteristics of nano-zinc oxide mixed nano-diamond[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, 44(2): 216001 (in Chinese).
- [7] QI T, DONG L, YU Q, et al. Enhanced electron field emission of Cu implanted microcrystalline diamond films after annealing[J]. *Vacuum*, 2016, 134: 141-149.
- [8] 刘巧平, 李伟霞, 杨延宁, 等. 钛基底的纳米金刚石掺混纳米碳管的场发射特性[J]. *发光学报*, 2015, 36(9): 1013-1017.
- LIU Q P, LI W X, YANG Y N, et al. Field emission characteristics of CNTs mixed nano-diamond deposited on titanium substrate[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(9): 1013-1017 (in Chinese).
- [9] YANG Y N, LI W, ZHANG Z, et al. Field emission characteristics of metal-doped nano-diamond cathode on titanium substrate[J]. *Rare Metal Materials & Engineering*, 2017, 46(3): 617-621.
- [10] 龙闰, 戴瑛, 刘东红, 等. P 型金刚石欧姆接触的研究[J]. *半导体技术*, 2006, 31(1): 47-50.
- LONG R, DAI Y, LIU D H, et al. Study on the ohmic contact for p-Type diamond[J]. *Semiconductor Technology*, 2006, 31(1): 47-50 (in Chinese).
- [11] 曾乐勇, 王维彪, 梁静秋, 等. 金刚石/银复合材料: 制备、电泳沉积及场发射性能研究[J]. *液晶与显示*, 2007, 22(2): 134-139.
- ZENG L Y, WANG W B, LIANG J Q, et al. Diamond/Ag composites: synthesis, electrophoretic deposition and field emission properties[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2007, 22(2): 134-139 (in Chinese).
- [12] ADADUROV G A, BAVINA T V, BREUSOV O N, et al. Method of producing diamond and/or diamond-like modifications of boron nitride[J]. 1982, doi: WO1982000458 A1.
- [13] ZHANG Y Y, ZHANG Z Y, ZHAI C X, et al. Study on the process of nano-diamond coating field emission cathode by electro-phoretic deposition[J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, 2010, 32(1): 119-121.
- [14] 翟春雪. 纳米金刚石涂层场发射阴极结构与性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2008.
- ZHAI C X. Investigation on structure and property of nano-diamond coating field emission cathode[D]. Xi'an: Northwest University, 2008 (in Chinese).
- [15] ZHAI C X, ZHANG Z Y, WANG X W, et al. Ti-based nano-diamond coating field emission cathode[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, 36(1): 30-33.
- [16] SANKARAN K J, PANDA K, SUNDARAVEL B, et al. Enhancing electrical conductivity and electron field emission properties of ultrananocrystalline diamond films by copper ion implantation and annealing[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(6): 1179.
- [17] CHAURE S, CHAURE N B, HASSAN A K, et al. Microstructural and electrical studies on diamond films[J]. *Vacuum*, 2005, 77(3): 231-235.
- [18] 王东升. 钛、锆表面的锈蚀及其清洗[J]. *清洗世界*, 1989(3): 15-16.
- WANG D S. Corrosion and cleaning of titanium and zirconium surfaces[J]. *Cleaning the world*, 1989(3): 15-16 (in Chinese).
- [19] 何家文. 追溯历史评表面形变纳米化[J]. *中国表面工程*, 2014, 27(5): 113-126.
- HE J W. Comments on nano-treatment of surface attrition via historical review[J]. *China Surface Engineering*, 2014, 27(5): 113-126 (in Chinese).
- [20] 陈建, 张宇辉, 张卫红, 等. 纳米级金刚石超细粉末的性能参数分析[J]. *光散射学报*, 1999, 11(1): 24-27.
- CHEN J, ZHANG Y H, ZHANG W H, et al. Characteristic analysis of nanometer-sized diamond superfine powder[J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 1999, 11(1): 24-27 (in Chinese).
- [21] 林克英. 超细金刚石微粉的提纯及分级工艺研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2006.
- LIN K Y. Study on purification and classification of ultrafine diamond powder[D]. Beijing: China University Of Geosciences, 2006 (in Chinese).
- [22] 陈鹏万, 黄风雷, 陈权, 等. 爆炸合成纳米超微金刚石的 Raman 光谱表征[J]. *高压物理学报*, 1999, 13(1): 59-62.
- CHEN P W, HUANG F L, CHEN Q, et al. Raman scattering of ultrafine diamond from detonation[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1999, 13(1): 59-62 (in Chinese).
- [23] 江小红, 王志成, 黄寅生, 等. 爆炸发制备的纳米金刚石的结构表征[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
- JIANG X H, WANG Z C, HUANG Y S, et al. Structure of

nano-diamond synthesized by explosive detonation[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007 (in Chinese).

[24] 王玲, 余志明, 魏秋平, 等. 不同过渡层对钢基金刚石薄膜的影响[J]. *中国表面工程*, 2011, 24(1): 33-39.

WANG L, YU Z M, WEI Q P, et, al. Investigation of diamond films deposition on steel substrates with different interlayers[J]. *China Surface Engineering*, 2011, 24(1): 33-39 (in Chinese).

[25] 张福勤, 黄启忠, 黄伯云, 等. C/C 复合材料石墨化度的喇曼光谱表征[J]. *无机材料学报*, 2003, 18(2): 361-366.

ZHANG F Q, HUANG Q Z, HUANG B Y, et, al. Charaterization of graphitization degree of C/C composites by laser raman microspectroscopy[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, 18(2): 361-366 (in Chinese).

[26] SHEN Y Y, ZHANG Y X, ZHANG C, et al. The effect of Cu ion implantation and post-annealing on surface morphology and electron field emission in ultrananocrystalline diamond[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 709: 8-15.

[27] SPINDT C A, BRODIE I, HUMPHREY L, et al. Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones[J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47(12): 5248-5263.

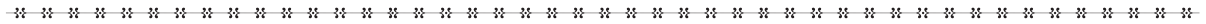
[28] SILVA S R P, CAREY J D, GUO X, et al. Electron field emission from carbon-based materials[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 482(1): 79-85.

[29] 张一新. 超纳米金刚石膜的制备及 Cu 离子注入改进场发射性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.

ZHANG Y X. Preparation of ultra-nano diamond films and improvement of field emission properties by Cu ion implantation[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018 (in Chinese).

[30] PAUL R, DALUI S, PAL A K. Modulation of field emission properties of DLC films with the incorporation of nanocrystalline silver nanoparticles by CVD technique[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204(24): 4025-4033.

[31] ADACHI S. Handbook on physical properties of semiconductors[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014: 443-473.



• 本刊讯 •

第 21 届全国涂料涂装及表面保护技术会议将于湖北召开

涂料涂装及表面保护技术作为一项应用面广、技术含量高的技术，能为各类工业品提供良好的防护、装饰和功能性能，受到众多领域的关注和重视。依托中国腐蚀与防护学会涂料涂装及表面保护技术专业委员会、中国机械工程学会表面工程分会等学术团体，全国涂料涂装及表面保护会议已成功举办了 20 届。根据相关组织机构共同协商，定于 2019 年 8 月 11—13 日在湖北十堰举办“第 21 届全国涂料涂装及表面保护技术会议”。

会议主题为面向汽车行业的环保型涂料涂装技术。会议由中国腐蚀与防护学会涂料涂装及表面保护技术专业委员会、中国机械工程学会表面工程分会主办；湖北汽车工业学院、湖北省机械工程学会表面处理与涂装技术专业委员会承办；武汉材料保护研究所有限公司、佛山科富科技有限公司、湖南大学等协办。组委会将邀请全国有重要影响的涂料涂装行业专家、学者亲临会场作报告，并围绕汽车、重型装备、海洋防护和轨道交通等领域的涂料涂装问题展开讨论，也将邀请高校、科研院所从事涂料涂装技术前瞻性研究的专家学者介绍国内外涂料涂装技术的最新进展。诚挚邀请本会会员及全国相关单位科研和技术管理人员积极参会。

会议组委会联系方式：段金弟 13971036507；钟萍 18566363466；刘兰轩 18571503579；李惠 13886806387；蒋超 18971299299；e-mail: djd430030@sina.com。

(本刊编辑部 供稿)