

N 离子注入对金刚石膜场发射特性的影响

李俊杰 吴汉华[†] 龙北玉 吕宪义 胡超权 金曾孙

(吉林大学超硬材料国家重点实验室, 物理学院, 长春 130023)

(2004 年 7 月 13 日收到 2004 年 8 月 4 日收到修改稿)

不同剂量的 N 离子被注入到化学气相沉积金刚石膜内, 研究了表面结构及场发射特性的变化. Raman 谱和 x 射线光电子能谱分析表明, N 离子的注入破坏了金刚石膜表面原有的 sp^3 结构, 并在膜内形成大量的 sp^2 C—C 和 sp^2 C—N 键. 样品的场发射测试显示 N 离子的注入显著提高了金刚石膜场发射特性, 膜的场发射阈值电场从注入前的 $18 \text{ V}/\mu\text{m}$ 下降到注入后的 $4 \text{ V}/\mu\text{m}$. 金刚石膜场发射特性的提高归因于 N 离子注入后膜内 sp^2 C 键含量的增加和体内缺陷带的形成, 这些变化能改变膜的表面功函数, 提高 Fermi 能级, 降低电子隧穿表面的能量势垒.

关键词: 场致电子发射, N 离子注入, 金刚石膜, 热丝化学气相沉积

PACC: 7970, 6170T, 8115H

1. 引 言

金刚石膜的场发射特性研究一直为人们所关注^[1-3]. 这不仅因为它具有高硬度和高化学稳定性等一系列优异的特性, 更主要的是金刚石膜具有负的电子亲和势, 从而使其有可能成为理想的平面冷阴极场发射材料. 众所周知, 没有掺杂的高质量金刚石由于其良好的绝缘性质而具有较高的场发射阈值电场, 因此影响了它在场发射方面的应用. 在众多提高金刚石膜场发射性能的方法中^[4-7], N 掺杂是一个十分方便而有效的方法, N 在金刚石中作为深层施主, 可以提高电子隧穿表面势垒的能力, 从而提高膜的场发射特性^[8]. 本文采用 N 离子注入的方法, 在金刚石膜中掺杂 N. 离子注入作为一种非平衡工艺, 它能控制添加不同的离子而获得所需的表面特性, 同时可以诱导一些新的亚稳定材料的形成. 离子注入能够对基体材料进行表面改性而不改变体材料的特性. 这种掺杂方法的优点是可以控制 N 掺杂的能量和剂量, 但是可能破坏金刚石的表面结构. 本文旨在研究 N 离子注入引起的金刚石膜表面键合结构的变化, 及其对场发射特性的影响.

2. 实 验

利用热丝化学气相沉积(HFCVD)方法在 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 大小的 Si(001) 沉底上生长了 $4 \mu\text{m}$ 厚的金刚石膜. 反应气体是 CH_4 和 H_2 , 具体的实验条件是: 灯丝材料采用钨丝, 灯丝与衬底间的距离为 3—4 mm, 工作压强为 3066 Pa, CH_4 和 H_2 的流量比为 2.3:200, 灯丝温度保持在 850°C .

N 离子注入是利用 Kaufman 离子枪在 TITAN 80-10 型气固离子注入机中完成, 其实验参数为: 滞留真空 $P_s = 5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 注入温度为室温, 注入时真空 $P = (3.5-3.8) \times 10^{-2}$, 束流为 150 A. 采用相同的注入能量 10 keV 和 4 种不同的注入剂量 1×10^{16} , 5×10^{16} , 1×10^{17} , $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

金刚石膜的场发射测试在高真空($\sim 10^8 \text{ Pa}$)系统下完成. 在测试过程中, 沉积在 Si 衬底上的金刚石膜(面积为 1 cm^2)作为阴极, 阳极屏采用 ITO 玻璃. 为了得到稳定、均匀的发射电流, 用直径为 $100 \mu\text{m}$ 的石英丝将 CN_x 膜与阳极隔开, 以保持它们之间的距离近而且平行. 在外电场作用下的阴极发射电流通过微安电流表显示出来.

此外, 用表面轮廓测试仪(DEKTAK³)测量膜厚. 膜的化学键合信息由共聚焦 Raman 谱(Renishaw

[†]通讯联系人. E-mail: wuhanhuaen@yahoo.com.cn

Inc. 和 x 射线光电子能谱 (XPS) 获得 XPS 测量使用 VGESCALAB MK II 型光电子能谱, 入射光源采用 Mg $K\alpha$ 线 (入射能量为 1253.6 eV), 真空度为 2.0×10^{-7} Pa.

3. 结果与讨论

3.1. 金刚石膜表面结构的变化

图 1 给出不同剂量 N 离子注入金刚石膜后的 Raman 谱. 从图 1 可以看到, 随 N 离子注入剂量的增加, 膜的 Raman 谱线形状有非常明显的变化. 在离子注入前, Raman 谱只有一个约位于 1332cm^{-1} 的峰, 这是金刚石的特征峰, 表明离子注入前的金刚石膜具有很高的质量. 当 N 离子注入剂量增加时, 约位于 1332cm^{-1} 的特征峰的强度明显减弱, 同时在 $1000\text{--}1700\text{cm}^{-1}$ 区域出现跨度较宽的峰, 这说明 N 离子注入不仅破坏了金刚石的表面结构, 而且形成了新的键合类形. 利用高斯线型, 位于 $1000\text{--}1700\text{cm}^{-1}$ 的宽峰可以褪卷积为两个峰, 即 D 峰和 G 峰. 图 2 给出随 N 离子注入剂量的增加, Raman 谱中 D 峰和 G 峰的位置及其强度比 I_D/I_G 的变化. 可以看出, 当注入剂量增加时, D 峰和 G 峰的位置明显上移, 同时 I_D/I_G 也有较大程度的增加, 这表明膜内 sp^2 畴的数量及尺寸增加, 也暗示 N 离子注入后膜内的 sp^3 C 向 sp^2 C 转变^[9,10]. 这个转变将导致膜内形成大量的 sp^2 C, 同时促使金刚石膜表面石墨化. 因此 N 注入金刚石膜能破坏原来的 sp^3 C 结构, 形成大量的 sp^2 C—C, 还可能与 C 原子结合成 C—N 键. 当然, C—N 键的形成与否还要通过下面的 XPS N1s 谱来证明.

图 3 给出 N 离子注入后金刚石膜的 XPS N1s 谱. N 离子注入前 N1s 没有峰出现, 仅有一条背景噪音线, 说明此时膜内不存在含 N 化合物. 但是 N 离子注入后, XPS N1s 谱中不同强度峰的出现, 证明了 N 在金刚石膜内已形成键合, 它随注入剂量的变化反映了 C—N 键合的变化. XPS N1s 谱能褪卷积为三个峰, 它们分别位于 $\sim 398.5\text{eV}$ (α), $\sim 399.8\text{eV}$ (β), $\sim 401.6\text{eV}$ (γ). 根据我们前期对 CN_x 薄膜的 XPS N1s 谱中 C—N 键合的研究结果^[11,12], 这三个峰分别对应 sp^3 C—N, sp^2 C—N 和 N—O 键. 图 4 给出 $\sim 399.8\text{eV}$ (β) 和 $\sim 398.5\text{eV}$ (α) 的峰面积比随 N 离子注入剂量的变化曲线, 它能反映出 N 离子注入金刚石膜后在膜内形成的 sp^2 C—N 和 sp^3 C—N 键的相对

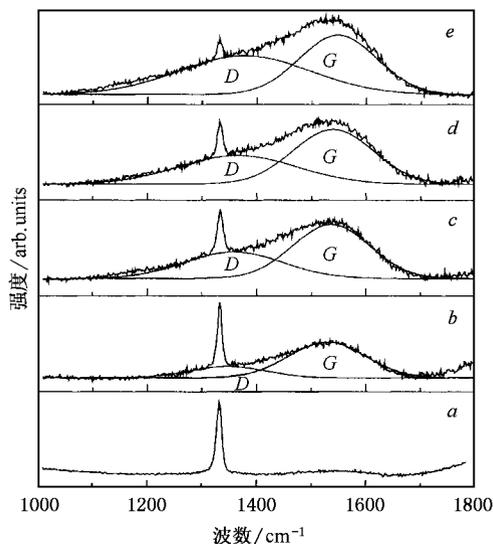


图 1 不同剂量 N 离子注入金刚石膜的 Raman 谱. 谱线 a 为注入前, 谱线 b 为 $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$, 谱线 c 为 $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$, 谱线 d 为 $10 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$, 谱线 e 为 $50 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$

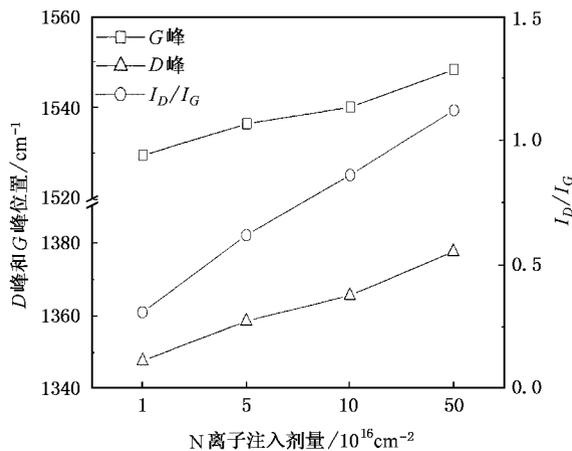


图 2 D 峰和 G 峰位置及强度比 I_D/I_G 随注入剂量的变化曲线

含量的变化情况. 可以看出 β/α 比值随 N 离子注入剂量的增加而急剧增加, 表明了 N 离子的注入对膜内 sp^2 C—N 键相对含量的提高非常有利. 因此, N 离子注入不仅可以在金刚石膜内形成 sp^3 C—N, sp^2 C—N 键, 而且 N 离子注入剂量的增加更有利于形成 sp^2 C—N 键, 形成的这些 sp^2 C—N 键与大量的 sp^2 C—C 键共存于膜内. 这个结果与上面的 Raman 谱分析一致.

3.2. 场发射特性

图 5 和图 6 分别给出不同剂量 N 离子注入金刚石膜的场发射 $J-E$ 曲线, 及其对应的 Fowler-Nordheim

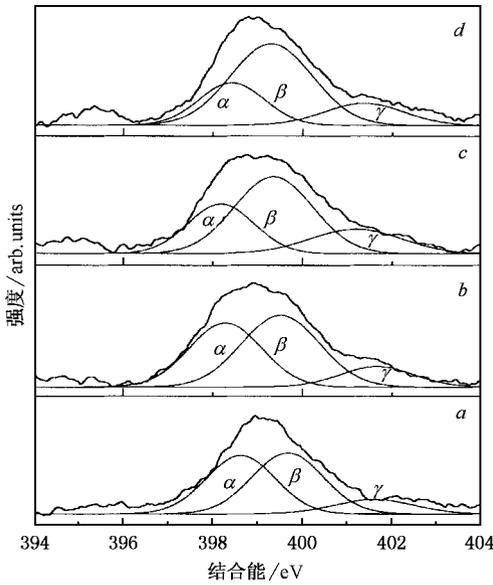


图3 不同剂量 N 离子注入金刚石膜的 XPS N1s 谱 谱线 a 为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$,谱线 b 为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$,谱线 c 为 $10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$,谱线 d 为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

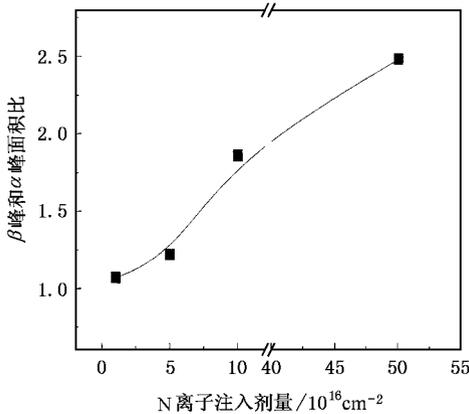


图4 β 峰与 α 峰的面积比随注入剂量的变化曲线

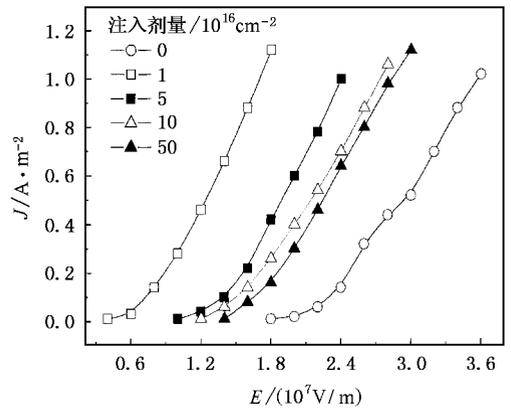


图5 不同剂量注入金刚石膜的场发射 J-E 曲线

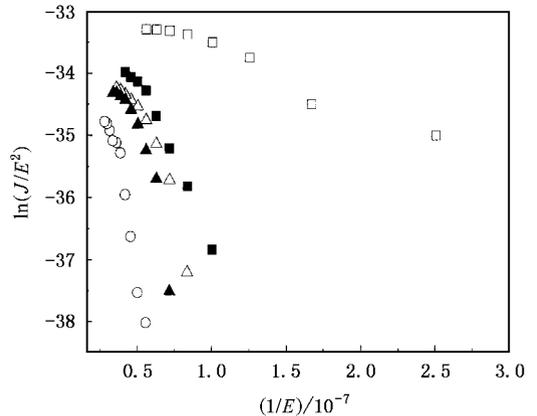


图6 相应的 F-N 曲线 图注同图 5

(F-N)曲线.从图 5 J-E 曲线中很容易看出,N 离子的注入很大程度上提高了金刚石膜的场发射特性.当不同剂量的 N 离子注入金刚石膜后,膜的场发射阈值电场从注入前的 $18 \text{ V}/\mu\text{m}$ 下降到注入后的 $4 \text{ V}/\mu\text{m}$.图 6 中 F-N 曲线除个别点外基本呈线性,特别是 N 离子注入前的 F-N 曲线与 F-N 理论符合很好.此外,注入后的 F-N 线的斜率明显减小,特别是注入剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 对应的 F-N 线的斜率最小,这表明离子注入后金刚石膜的有效功函数降低,膜的场致电子发射能力提高.对于 N 离子注入后显著提高金刚石膜场发射特性的原因,除了 N 在膜内作为深层施

主能形成后点接触导致一个强耗尽层,以及能带弯曲,可以提高电子隧穿表面势垒的能力,从而提高膜的场发射特性之外^[8],还可以从两个方面给出解释.一是根据上一节的分析可知,N 离子注入金刚石膜破坏了其表面结构,形成大量的 $\text{sp}^2 \text{ C}-\text{C}$ 键和 $\text{sp}^2 \text{ C}-\text{N}$ 键.这些大量的 sp^2 键容易在膜内形成 C 簇,其结果必然产生 $\text{sp}^2 \text{ C}$ 簇的重叠,这将导致电子离域或增加 C 簇之间的电子跳跃概率^[13].这种 $\text{sp}^2 \text{ C}$ 簇的重叠,能有效提高 C 簇之间的连通性,而 $\text{sp}^2 \text{ C}$ 簇之间良好的连通性,可以使发射电子很容易补充到膜的表面,当外加电场时,电子就会脱离膜的表面发射出去^[14].由此可见,膜内较高含量的 $\text{sp}^2 \text{ C}$ 簇,在决定膜的电子场发射特性过程中,起到非常重要的作用.这些具有良好连通性的大量 $\text{sp}^2 \text{ C}$ 簇在膜内担当导电通道,发射电子正是通过这一导电通道在外电场作用下发射出去.由于膜内发射电子增多,使费米能级上升,材料的功函数减小,降低了表面的势垒高

度,从而使电子更容易从表面发射出去.此外,N离子注入,导致金刚石膜表面结构的破坏,从而形成大量的结构缺陷,可能是其场发射特性提高的另一个重要原因.事实上,由离子注入导致的各种缺陷的数量达到一定程度时,这些缺陷的电子态能够在金刚石体内形成一个或多个缺陷带^[15].当外加电场时,电子可以直接通过这些缺陷带被发射出去,或被运送到表面态积累到一定程度而发射到真空中去.实际上,N离子注入导致的这些缺陷,以及相关电子态结构,提高了 Fermi 能级,导致电子场发射需要隧穿的表面能量势垒降低,从而提高了膜的场发射能力.但是值得注意的是虽然 N 离子注入可以提高金刚石膜的场发射特性,但是增加注入剂量并没有继续增强其场发射性能,反而有所降低,这可能与金刚石膜内由于注入而产生的缺陷数量有关,即过多的缺陷不利于金刚石膜场发射性能的提高.

4. 结 论

N 离子注入改变了金刚石膜表面结构,从而影响其场发射特性.不同剂量的 N 离子注入破坏了金刚石膜表面原有的 sp^3 结构,导致 sp^3 C 向 sp^2 C 的转变,在膜内形成大量的 sp^2 C 簇.样品的 Raman 谱和 XPS 分析结果表明,注入金刚石膜内 N 不仅与 C 原子结合成 C—N 键合,而且 N 离子注入更有利于 sp^2 C—N 键的形成.更为重要的是 N 离子注入能显著提高金刚石膜的场发射特性,这是因为 N 离子不仅在膜内作为深层施主,而且注入会导致膜内大量的 sp^2 C 簇的形成和缺陷带出现,这些因素都会降低金刚石膜表面的势垒高度,使电子更容易从表面发射出去,从而提高金刚石膜的场发射特性.

-
- [1] Geis M W *et al* 1998 *Nature* **393** 431
- [2] Xu N S, Latham R V and Tzeng Y 1993 *Electron. Lett.* **29** 1596
- [3] Liu C Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1479 (in Chinese) [刘存业等 2003 物理学报 **52** 1479]
- [4] Geis M W *et al* 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1328
- [5] Vinokur N *et al* 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** L238
- [6] Koenigsfeld N *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1288
- [7] Wang S G *et al* 2002 *Mater. Lett.* **56** 948
- [8] Robertson J and Rutter M J 1998 *Diamond Relat. Mater.* **71** 620
- [9] Ferrari A C and Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [10] Dillon R O, Woollam J A and Katkanant V 1984 *Phys. Rev. B* **29** 3482
- [11] Li J J *et al* 2002 *Appl. Surf. Sci.* **191** 273
- [12] Li J J *et al* 2003 *J. Phys. D* **36** 2001
- [13] Carey J D *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2006
- [14] Li J J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1797 (in Chinese) [李俊杰等 2003 物理学报 **52** 1797]
- [15] Machado W V M *et al* 1993 *Phys. Rev. B* **47** 13219

The effect of nitrogen-implantation on the field-emission properties of CVD diamond films

Li Jun-Jie Wu Han-Hua[†] Long Bei-Yu Lü Xian-Yi
Hu Chao-Quan Jin Zeng-Sun

(*State Key Laboratory of Superhard Materials , and Department of Physics , Jilin University , Changchun 130023 , China*)

(Received 13 July 2004 ; revised manuscript received 4 August 2004)

Abstract

Nitrogen was implanted into the chemical vapor deposition(CVD) diamond films , and the electron field-emission properties of the nitrogenated diamond films were investigated. Raman and x-ray photoelectron spectroscopy(XPS) measurement revealed that nitrogen-implantation damaged the structure of diamond film and promoted the formations of sp^2 C—C and sp^2 C—N bonding. By increasing the implantation dose , the threshold field of the emission of the diamond film could be lowered from $18V/\mu m$ to $4V/\mu m$. The enhancement of field emission for nitrogen-implanted CVD diamond films was attributed to the increase of the fraction of sp^2 C bonds and the formation of defect bands within the bulk diamond band gap induced by nitrogen-implantation , which could alter the work function and elevate the Fermi level. Consequently , the energy barrier on diamond surface for electron tunneling was reduced.

Keywords : electron field emission , nitrogen-implantation , diamond films , HFCVD

PACC : 7970 , 6170T , 8115H

[†] Corresponding author. E-mail : wuhanhuaen@yahoo.com.cn