

单颗粒 CVD 金刚石的场发射*

元 光¹⁾ 郭大勃¹⁾ 顾长志²⁾ 窦 艳²⁾ 宋 航³⁾

1) 中国海洋大学物理系, 青岛 266100)

2) 中国科学院物理研究所表面物理重点实验室, 北京 100080)

3) 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

(2004 年 12 月 20 日收到, 2005 年 7 月 11 日收到修改稿)

利用改造的扫描电子显微镜 (SEM) 设备, 在 SEM 腔体中利用钨 (W) 探针测试了单颗粒金刚石的 $I-V$ 与场发射特性. 结果表明结晶良好的金刚石的 $I-V$ 特性服从欧姆定律, 而孤立的菜花状金刚石颗粒 (cauliflower-like diamond) 的 $I-V$ 特性基本符合 Pool-Frenkel 输运特性. 场发射特性表明, 结晶良好的金刚石薄膜基本没有场发射, 而孤立的菜花状的金刚石颗粒具有一定的场发射. CVD 金刚石的场发射过程中, 缺陷对电子的输运起主导作用.

关键词: 场发射, 金刚石颗粒, $I-V$ 特性, Pool-Frenkel 输运

PACC: 2925B, 7280S, 0670H, 6170N

1. 引 言

金刚石薄膜具有优良的物理化学特性, 是很好的场发射阴极候选材料, 如高硬度有利于耐离子轰击, 高热导率有利于发射大电流, 很好的表面化学惰性有利于使发射电流稳定, 负电子亲和势有利于在低的电场下获得场发射^[1]等, 而且通过氮掺杂在较低的场强下获得了场发射^[2]. 但是 CVD 金刚石薄膜本身具有复杂的结构, 其场发射特性也非常复杂, 场发射的机理依然没有人们普遍接受的模型^[3,4]. 近年来的研究表明连续的金金刚石薄膜存在场发射, 而孤立的金刚石颗粒却几乎没有场发射, 并将这种结果归结为金刚石与衬底界面存在比较大的势垒^[5].

$I-V$ 特性是考察半导体材料的电输运特性的重要手段, 本文利用改造的扫描电子显微镜 (SEM) 设备, 在 SEM 腔体中引入探针, 并利用探针测试了单颗粒金刚石的 $I-V$ 与场发射特性.

2. 实验结果与讨论

在 1mol/L 的氢氧化钾 (KOH) 溶液, 利用阳极氧化法将 0.2 mm 钨丝制备成钨针, 利用去离子水和无水乙醇清洗钨针, 然后在钨针上沉积金刚石薄膜. 金刚石薄膜是利用热丝 CVD 方法生长的, 具体条件为

腔体压力 5.3kPa, 氢气与甲烷的流量比例为 49 sccm : 1 sccm, 热丝的温度约为 2000℃, 钨针与热丝的距离约为 6 cm, 生长时间分别为 5, 30 min. $I-V$ 特性与场发射测试均在 SEM 腔体中进行. SEM 腔体通过改造, 导入金属探针 (本实验采用钨探针), 该探针可以在腔体外部进行三维操作, 从而选择金刚石颗粒的位置进行 $I-V$ 和场发射测试. $I-V$ 测试和场发射测试时均将 SEM 的电子枪关闭.

图 1 为利用测试探针接触结晶良好的金刚石颗粒 (生长时间为 30min) 的 SEM 像、 $I-V$ 曲线及本实验中 $I-V$ 和场发射测试过程的电路. 在 $I-V$ 与场发射测试时测试探针施加正电压, 为正电极. 通过调整测试探针的位置, 对选定的金刚石区域进行 $I-V$ 测试. 在进行场发射测试时, 测试探针首先接触被选择的金刚石区域, 然后轻轻移动测试探针脱离接触的状态, 同时利用 SEM 观察金刚石与测试探针的间距. 金刚石与测试探针的间距可以达到 0.1 μm 以内, 小于 SEM 的分辨率. 此时主要通过较高的电压 (如 5 V) 下是否有电流以判断是否处于接触状态. 微区拉曼测试结果表明, 图 1 所示的金刚石在 1333 cm^{-1} 处有尖锐的金刚石拉曼峰, 这与 SEM 的观察结果是一致的. 利用该测试探针直接接触图 1 中钨针样品的没有金刚石薄膜的区域, 其 $I-V$ 关系基本为直线, 其电阻约为 $10^6 \Omega$, 表明即使经过 30 min 的金刚石生长, 钨针衬底基本保持良好的导电性, 也表明本实验

* 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (批准号: 2003CB314702) 资助的课题.

装置比较可靠. 金刚石颗粒的 $I-V$ 曲线基本呈直线, 符合欧姆定律, 只是电阻很高, 约为 $2.5 \times 10^{11} \Omega$, 基

本为介电材料.

图2为孤立的菜花状的金刚石颗粒的 $I-V$ 曲线

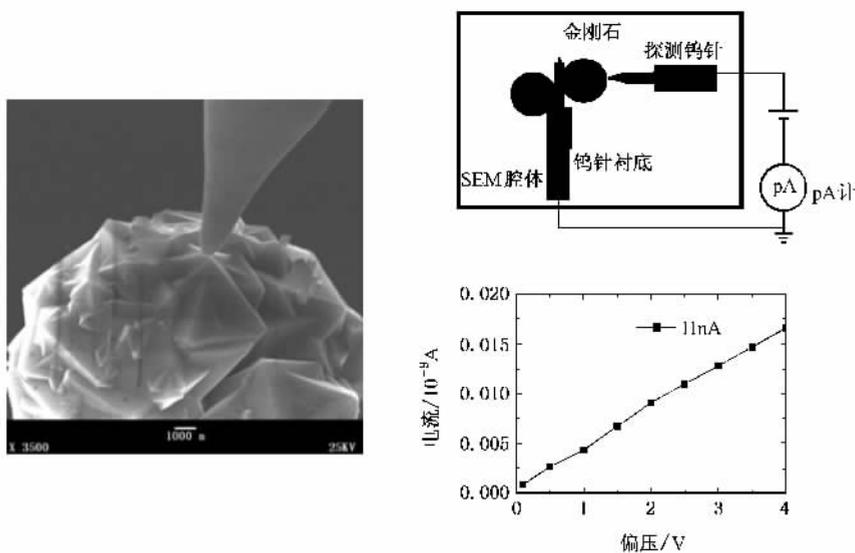


图1 结晶良好的金刚石颗粒的 $I-V$ 测试 SEM 像与结果(右侧为测试装置的示意图)

探针测试金刚石颗粒的不同位置, 获得的 $I-V$ 曲线是相似的. 图2的 $I-V$ 曲线是比较典型的结果. 从 $I-V$ 结果来看, 显然不符合欧姆定律. 如图中所示, 图中的 $I-V$ 关系比较符合 Pool-Frenkel 模型. 在电压高于 0.5 V 时, 拟和结果与实验结果符合很好, 表明这种金刚石颗粒的电输运过程, 基本是缺陷主导的输运过程. 一般而言, 菜花状的金刚石含有大量的微晶, 也具有较高密度的缺陷, 实际上结晶质量是较差的. 利用拟合结果可以估计该金刚石颗粒的介电常数. Pool-Frenkel 模型的电流与电压关系可以表示为

$$I = \alpha \cdot V \cdot \exp(\beta \cdot V^{0.5}), \quad (1)$$

其中 α 和 β 是常数. β 可以进一步表示为

$$\beta = \frac{q \sqrt{\frac{q}{\pi \epsilon d}}}{kT}, \quad (2)$$

其中 q, d, k, T 和 ϵ 分别为电子电荷、电极间距、玻尔兹曼常数、环境温度和介电常数. 拟合结果如图2所示, $\beta = 5.2$. 同时将各种常数及温度 $T = 300 \text{ K}$ 、颗粒尺寸 $d = 1 \mu\text{m}$ 代入上式, 可以得到介电常数约为 3, 小于金刚石的介电常数 (5.7), 表明该颗粒的结晶质量的确较差.

在图2的 $I-V$ 曲线中小于 0.5 V 的区域, 可能是肖特基电流, 还需要进一步研究.

图3为图2所示的菜花状金刚石颗粒的场发射测试结果. 由于 SEM 腔体的真空度比较低(约为 $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 气体平均自由程约为 0.5 cm), 如果阴极

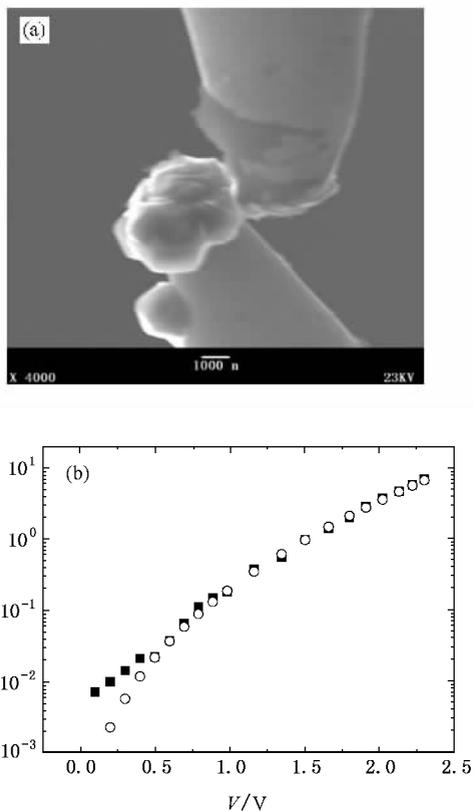


图2 (a) 菜花状金刚石颗粒的 $I-V$ 测试 SEM 像 (b) 菜花状金刚石颗粒的 $I-V$ 测试结果 (■) 与利用 PF 理论拟合的结果 (○)

与接触状态的 SEM 像. 这种金刚石是在上述相同的生长条件下, 生长时间仅为 5 min 的样品. 即使调节

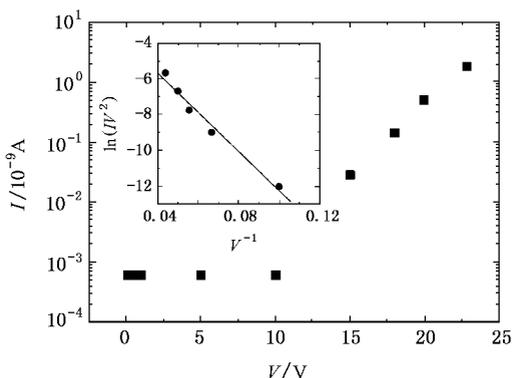


图3 菜花状金刚石颗粒的场发射曲线(插图为 F-N 曲线)

与阳极的间距较大,这样的真空度是达不到场发射测试要求的,但是正如扫描隧道显微镜(SSTM)可以在大气条件下利用场发射现象一样,当场发射测试的电极间距足够小时,也可以观测到场发射现象.事实上,在本实验过程中,金刚石的场发射常常难以获得,需要将测试探针的充分靠近金刚石之后才能获得.当测试探针与金刚石之间的间距小于 $0.1 \mu\text{m}$ 时(SSEM 的分辨率约为 $0.1 \mu\text{m}$),观测到了场发射现象,插图为 Fowler-Nordheim(F-N)曲线.一般而言,如果 F-N 曲线呈直线,则可以确认发生了场发射现象.如图 3 所示, F-N 曲线呈直线,而且起始电压高于 10 V,因此可以认为发生了场发射.

但是从结晶良好的如图 1 所示的金刚石颗粒中,始终没能观测到场发射现象,表明结晶良好的金刚石颗粒可能难以观测到场发射,或者说其场发射特性远弱于菜花状的金刚石的场发射.这与以往报道是一致的^[6,7].

从 $I-V$ 结果,不难发现金刚石的电输运特性依赖于其结晶质量.结晶良好的金刚石颗粒基本服从欧姆定律,而且显示出很高的电阻(约 $10^{11} \Omega$).虽然金刚石表面可以具有负的电子亲和势,从而有利于场发射,但是如此高的电阻表明不可能从结晶良好的金刚石获得高的场发射电流,或者说如果从结晶质量高的金刚石薄膜获得了较高的场发射电流,意味着存在其他的电子输运途径.其中最主要的电子输运途径是缺陷包括结晶颗粒之间的晶界.具有高缺陷密度的菜花状金刚石颗粒的 $I-V$ 特性服从缺陷主导的 Pool-Frenkel 模型,即电子从衬底(钨)通过缺陷跳越到金刚石导带,表明在场发射过程中电子可能同样通过缺陷输运到金刚石表面(或导带).这些缺陷可以在金刚石的带隙中形成缺陷能级,从而有助于电子从衬底注入到金刚石的导带^[5-7].

3. 结 论

本文利用改造的扫描电子显微镜(SEM)设备,在 SEM 腔体中利用探针测试了单颗粒金刚石的 $I-V$ 与场发射特性,结果表明结晶良好的金刚石颗粒的 $I-V$ 特性服从欧姆定律,其电阻约为 $2.5 \times 10^{11} \Omega$;而孤立的菜花状(cauliflower)金刚石颗粒的 $I-V$ 特性基本符合缺陷主导的 Pool-Frenkel 输运特性,并且其介电常数约为 3,小于金刚石的介电常数(5.7).场发射特性表明,结晶良好的金刚石薄膜基本没有场发射,而孤立的菜花状的金刚石颗粒具有一定的场发射.在 CVD 金刚石的场发射过程中,缺陷可能起主导作用.

- [1] Himpel F, Knapp J, VanVechten J, Eastman D 1979 *Phys. Rev. B* **20** 624
- [2] Okano K, Koizumi S, Silva S, Amaratunga G 1996 *Nature* **381** 140
- [3] Robertson J 1999 *Carbon* **37** 759
- [4] Xu N S, Chen J, Deng S Z 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2463
- [5] Mimura H, Yuan G, Yokoo K 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** Part

1 (6B) 4048

- [6] Zhu W, Kochanski G P, Jin S, Seibles L 1995 *J Appl Phys.* **78** 2707
- [7] Show Y, Matsuoka F, Hayashi M, Ito H 1998 *J. Appl Phys.* **84** 6351



Field emission from single diamond particle^{*}

Yuan Guang¹⁾ Guo Da-Bo¹⁾ Gu Chang-Zhi²⁾ Dou Yan²⁾ Song Hang³⁾

¹ *Department of Physics, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*

² *State Key Laboratory of Surface Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

³ *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Physics, Changchun 130033, China*

(Received 20 December 2004 ; revised manuscript received 11 July 2005)

Abstract

The I - V characteristics of a diamond particle deposited by hot-filament chemical vapor deposition on a tungsten tip was measured in a dual-probe scanning electron microscope (DP-SEM) chamber by introducing Mo tips into the chamber as a measurement probe. The I - V characteristic of well crystallized diamond particle follows Ohm 's law , and no field electron emission was observed , while the cauliflower-like particle satisfies the Pool-Frenkel (PF) theory and the field emission was observed clearly. These results are contributed to the defects in CVD diamond.

Keywords : field emission , diamond particle , I - V characteristic , Pool-Frenkel transport

PACC : 2925B , 2780S , 0670H , 6170N

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China(Grant No. 2003CB314702).