

纳米金刚石的变温场发射*

杨延宁¹⁾²⁾ 张志勇^{1)†} 张富春²⁾ 张威虎²⁾³⁾ 闫军锋¹⁾ 翟春雪¹⁾

1)(西北大学光子学与光子技术研究所,光电子技术陕西省重点实验室,西安 710069)

2)(延安大学物理与电子信息学院,延安 716000)

3)(中国科学院西安光学精密机械研究所,西安 710068)

(2009 年 6 月 10 日收到;2009 年 8 月 21 日收到修改稿)

研究了温度变化对沉积在钛基底上的纳米金刚石的场发射特性的影响,发现纳米金刚石场发射电流随温度和电场的升高而增大,场发射特性偏离了传统的 Fowler-Nordheim 理论,场发射电流的稳定性基本没有变化.分析了场发射电流增大的机理,表明是由于纳米金刚石的尺度效应以及外电场下金刚石产生了大量的热载流子共同作用的结果.研究还表明基底钛在温度升高到一定程度后,在外加电场下会有较大的电流产生,对场发射造成较大的影响,表明基底钛具有一定的温度敏感性和电压敏感性.

关键词: 场发射, 纳米金刚石, 尺度效应, 热载流子

PACC: 6146, 7970

1. 引 言

金刚石是近年来研究较多的一种电子场发射材料,它在某些晶向上具有负电子亲合势,有良好的化学稳定性、高硬度及高热导率等性质,作为阴极材料能够满足场发射显示器低工作电压、高发射电流和高稳定性等要求^[1],通常采用在基底上沉积纳米金刚石的办法制备大面积的场发射阴极.传统的 Fowler-Nordheim (F-N) 场发射理论最早是针对金属材料提出的,一些研究表明,金刚石的场发射并不完全遵循这个理论^[2-4].金属的电子遵从 Fermi 分布,当温度不是很高时 Fermi 能级以上的电子很少,因此,热发射的电子很少.理论研究表明,场发射在 1000 K 下时温度变化的影响可以忽略^[5].Tan 等^[6]考察了温度对多壁碳纳米管场发射的影响来揭示碳纳米管场发射的规律.郭大勃等^[7]通过变温测试,研究了温度对碳纳米管场发射性能的影响,发现碳纳米管场发射电流随温度升高而增大,场发射电流的稳定性基本没有变化,F-N 曲线随着温度的升高出现弯曲现象.纳米金刚石是半导体材料,作为场致发射材料温度对其场发射的影响还未见报道.研究纳米金刚石的变温场发射有可能揭示金

刚石的场发射机理.同时,作为显示器件,它的极限工作温度范围是一个重要的技术指标.研究金刚石的变温场发射也是探索纳米金刚石场发射显示器应用领域的基础^[8].

2. 实 验

实验选用河源中联纳米科技有限公司生产的 G1 型纳米金刚石灰粉,纯度 99.50%,平均粒径 3.2 nm.将 5, 10, 15, 20, 25 mg 的金刚石粉分别掺入相同配比的异丁醇、丙酮、去离子水和碘的混合溶液中,搅拌并超声分散 60 min 后进行电泳,电泳电压 60 V,电泳时间 1 min,电泳后放入气氛炉中热处理,处理温度依次为 500, 600, 700, 800, 900℃,处理时间都为 10 min.将上述制备工艺不同的 5 个钛基底纳米金刚石阴极样品,标记为 3-12[#], 3-13[#], 3-14[#], 3-15[#], 3-16[#].最后,将样品放入场发射测试仪中进行变温场发射性能的测试.

图 1 为本实验设计搭建的变温场发射测试装置示意图,该测试系统主要由真空室、测温热电偶、加热钨灯、阴极固定支架、调压器以及高压直流稳压电源等组成.测试时系统类似一台二极管型的场发射显示器.在该装置中,阴极钛为钛基底纳米金刚石,阳

* 陕西省自然科学基金(批准号:2005F39)和美国应用材料创新基金(批准号:AM07012)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhangzy@nwu.edu.cn

极采用透明 ITO 导电玻璃,二者间距保持 $200\ \mu\text{m}$,由透明玻璃隔离支撑.由于真空室内热传导能力很弱,我们利用钨灯的热辐射为阴极发射体提供热量,通过调节调压器来改变钨灯上的电压进而改变阴极发射体表面的温度.

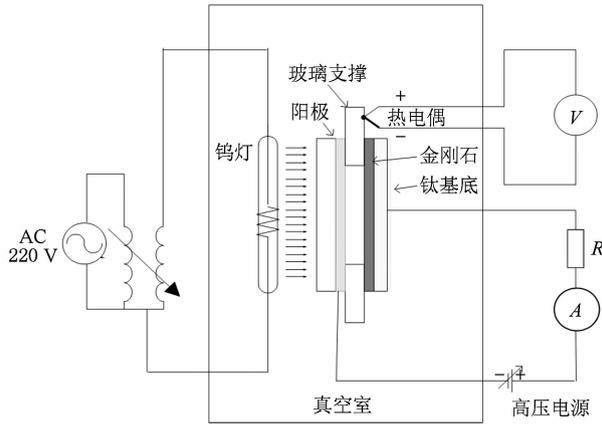


图1 变温场发射测试装置

3. 结果与分析

3.1. 阴极样品的表征

图2是热处理后各阴极样品的SEM图.由图可见,样品3-12[#],3-13[#]涂层表面颗粒分布稀疏,很不均匀,涂层与基底的键合反应不充分,涂层黏附性较差;样品3-14[#]虽然颗粒分布均匀,但由于热处理温度相对较低,样品中的有机物和杂质没有完全挥发,表面露出的金刚石较少,而且键合反应不充分,涂层黏附性稍差;样品3-15[#]涂层露出的金刚石颗粒分布均匀、细密,厚度适中,键合反应充分,涂层黏附性最好;样品3-16[#]涂层较厚,热处理温度高,键合反应生成的TiC过多,金刚石被包覆在TiC层内.由比较可知样品3-15[#]的形貌最有利于场发射,因此,选择3—15[#]作为典型样品进行变温场发射的测试.

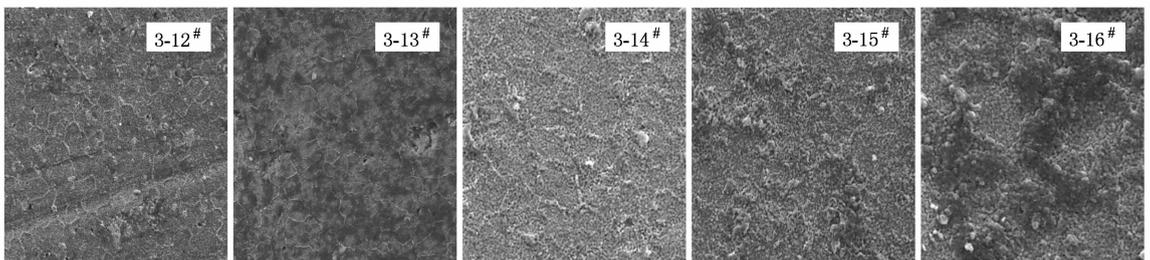


图2 不同工艺制备的金刚石阴极样品的SEM形貌

3.2. 金刚石涂层的变温场发射特性

对各阴极样品进行变温场发射测试.图3为样品的开启电场与温度的关系曲线.由图可以看出,随着温度的升高,场发射开启电场呈现下降趋势,温度越高,场发射开启电场越低;在低温下,薄涂层样品的开启电场低,厚涂层样品的开启电场高,但随着温度的上升,这种差异逐渐减小.由此可见,不同温度下金刚石涂层厚度对场发射开启电场的影响不同.涂层厚度的控制是制备工艺中的关键技术,在保证均匀性的前提下应使纳米金刚石涂层尽可能地薄.

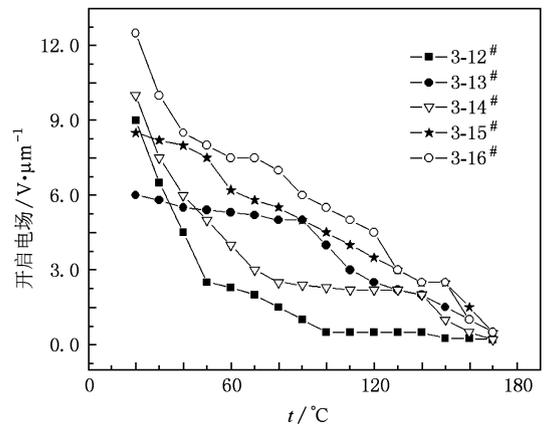


图3 开启电场与温度的关系曲线

图4为典型样品3-15[#]变温场发射特性曲线,图4(a)为*I-V*特性曲线,(b)为F-N曲线.从*I-V*特性曲线可以看出,随着温度的升高,发射电流呈现增大趋势,温度越高,场发射电流密度越大.从F-N曲线可以看出,低温时曲线近似直线,符合经典的场发射理论,发射电流以场发射为主导;随着温度的升高,F-N曲线斜率逐渐变小,陡峭程度逐渐降低,场发射性能有所提升;但当温度升高到 $120\ ^\circ\text{C}$ 后,F-N曲线开始向上弯曲,逐步偏离了场发射理论,而且

温度越高偏离直线越明显. 实验表明, 温度升高后样品的场发射受到了很大的影响.

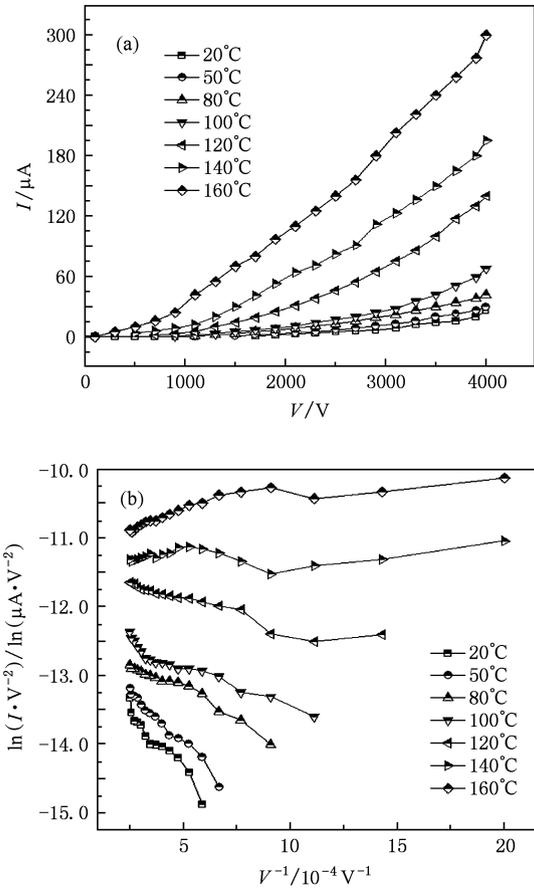


图 4 3-15#样品变温场发射特性曲线 (a)变温场发射特性的 I-V 曲线, (b)变温场发射特性的 F-N 曲线

图 5 是相同外加电场 20 V/μm 下各样品的发射电流与温度的关系曲线. 由图可见, 温度从室温逐渐升高到 110 °C 时, 样品的发射电流密度随温度的升高缓慢上升, 但在 110 °C 附近电流瞬间增大, 表

明温度升高到 110 °C 以上时, 阴极样品发射的电流中可能叠加了热电子发射的电流.

从传统场发射理论可知, 727 °C (1000 K) 以下的温度对场发射影响很小^[9], 而变温实验结果发现温度对场发射影响显著, 由于传统的场发射电流方程是针对金属材料提出来的, 作为电子发射体的纳米金刚石属于半导体材料, 我们从半导体材料的热传输特性以及外电场下半导体中的热载流子的运动来解释温度和电场对纳米金刚石阴极场发射的影响.

设 $P(w)$ 是在 dw 的能量范围内每平方厘米每秒隧穿过势垒的电子数目, e 为基本电荷, φ 为金刚石的功函数, w 为能量, w_s 为 Fermi 能级处的势能, v_0 是电场为 E 时 Schottky 效应降低的势能, J_{th} 为热电子发射的电流密度, k 为金刚石的热传导率. 根据 Nottingham 效应^[10] 计算温度为 T 时, 金刚石涂层中从低于 Fermi 能级处发射电子传给晶格的能量为

$$H_1(T) = e \int_{-w_s}^{-\varphi} P(w)(w + \varphi) dw, \quad (1)$$

高于 Fermi 能级的电子发射将从晶格带走的能量为

$$H_2(T) = e \int_{-\varphi}^{-v_0} P(w)(w + \varphi) dw, \quad (2)$$

热电子发射从晶格带走的能量为

$$H_3(T) = J_{th}(T)(\varphi - v_0 - 2k_B T), \quad (3)$$

电子发射带给发射体尖端表面的总能量为

$$H(T) = H_1(T) + H_2(T) + H_3(T). \quad (4)$$

从微观角度看, 涂层表面露出的金刚石颗粒是一种微锥体结构, 尖锥的发射电流密度是场致发射电流和热电子发射电流密度之和, Nottingham 效应、热导率和锥体横截面积的大小对尖端表面温度起决定作用^[11]. 根据半导体热传输理论可知, 金刚石中热传输的效果决定于其中声子的散射, 对于热传输的瞬态行为会受到声子间的相互作用和声子散射的影响. 纳米金刚石由于受尺度效应的影响, 导热系数低于体材料金刚石的导热系数^[12]; 外电场下颗粒表面会因导热系数降低而散热变慢. 随着外电场增强, 场发射电流密度指数上升, 发射体表面温度会相应地升高, 使发射尖端处的温度可能超过 1000 K^[13-15]. 变温测试时, 金刚石表面场发射电流产生的温度和外加温度相互叠加, 发射体尖端温度升高会对场发射带来两种影响: 一是温度升高意味着半导体内部电子运动加剧, 能量变大, 在外场下越易于脱出表面束缚, 因而会使场电子发射更容

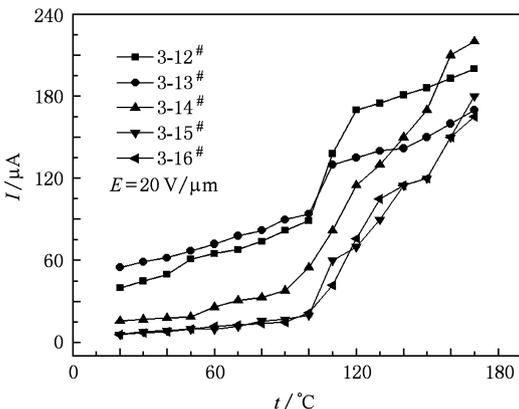


图 5 样品的发射电流与温度的关系

易, 表现为 F-N 曲线的斜率减小; 二是温度升高, 电子能量变大, 会产生热电子发射现象, 并且温度越高或电场越强, 热电子发射越强烈, 表现为 F-N 曲线偏离了场发射。

在强电场下, 载流子从电场获得的能量很多, 载流子的平均能量比热平衡状态时的大, 因而载流子和晶格系统不再处于热平衡状态, 这时的载流子能量大于晶格系统的能量, 产生热载流子^[16], 而温度升高时, 电子平均动能增大, 也可以变成热电子。故随着测试温度逐渐升高, 热电子发射逐渐增加, 在弱场时, 热电子发射比例较小, 而在强场情况下, 温度和电场产生的热电子相互叠加, 使得热电子发射变得很强, 甚至超过了场发射的比例, 从而使得 F-N 曲线出现了向上弯曲。

金刚石阴极在热处理过程中, 涂层表面温度很高, 涂层与基底钛键合形成碳化钛^[17], 涂层裸露出的金刚石颗粒尖端由于温度很高, 可能出现石墨化现象^[18], 形成的碳化钛和石墨呈网络状, 有利于阴极电子的输运^[19]。由上述分析可知, 在低温区纳米金刚石场发射遵循传统的场发射理论。在高温区由于发射体为纳米材料, Nottingham 效应、尺度效应等共同作用致使发射体尖端温度骤然升高, 温度和电场产生的热电子相互叠加, 金刚石热电子激发对产生场发射的隧道效应形成强势, 场发射电子会淹没到热电子中^[20]。尖端石墨化的纳米金刚石场发射对环境温度和外电场有一定的依赖, 传统的场发射理论不能完全解释纳米金刚石的场发射机理。

发射电流的稳定性直接关系到显示器件工作的稳定性和可靠性, 我们考察了变温情况下各样品的场发射电流稳定性, 发现各样品的发射电流基本不随时间变化, 稳定性比较好。图 6 是典型样品 3-15[#] 在不同温度下发射电流与测试时间的关系曲线。

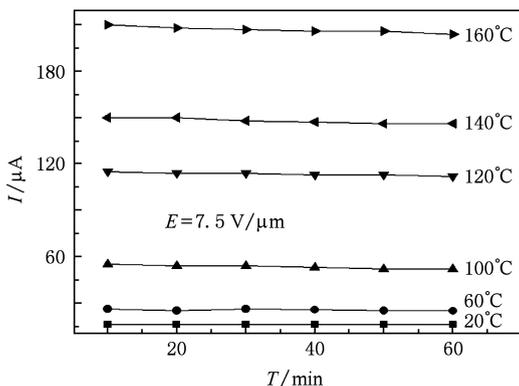


图 6 场发射电流的稳定性

3.3. 基底钛的变温场发射特性

钛具有优异的物理、化学特性, 常常用来作为阴极基底, 我们进一步研究了基底钛温度变化对金刚石阴极电子发射的影响。将抛光后的纯净钛片清洗干净并进行热处理后, 置入场发射测试装置中进行变温场发射测试。图 7 为纯净钛片的变温测试 F-N 曲线。在低电场区, 温度在 120 °C 以下时纯净钛片几乎没有场致电子发射, 在 120 °C 以上的 F-N 曲线偏离了经典场发射的理论曲线。在高电场区, 温度在 160 °C 以下时 F-N 曲线近似直线, 说明纯净钛片的发射电流以场发射为主导, 当温度升高到 180 °C 以后, F-N 曲线明显偏离了经典场发射的理论曲线。实验表明基底钛片的场致电子发射具有一定的温度和电压敏感性, 因此, 以钛为基底的金刚石阴极温度在 120 °C 以下时, 基底温度特性对场发射的影响可以忽略不计, 温度高于 120 °C 时, 基底钛的热电子发射的影响逐步增大, 考虑到金刚石变温场发射的温度特性, 我们认为, 以钛为基底的纳米金刚石场发射阴极工作的合适的温度范围为室温到 110 °C。因此设计和制造纳米金刚石场发射显示器时, 应考虑温度极限参数的影响。

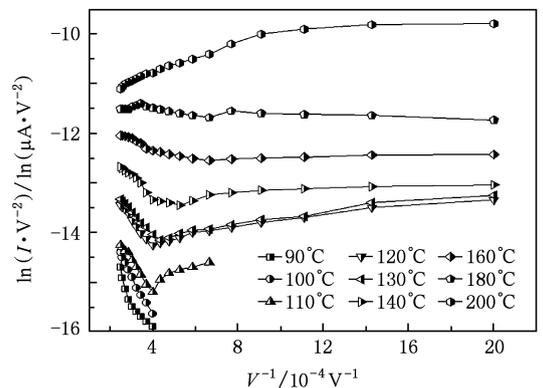


图 7 纯净钛片变温测试的 F-N 曲线

4. 结 论

研究了温度对纳米金刚石场发射性能的影响。结果发现, 温度升高对钛基底纳米金刚石场发射影响较大, 器件场发射稳定工作的温度范围为 110 °C 以内, 在 110 °C 以上时, 由于尺度效应等原因, 金刚石会有大量的热电子发射, 温度和电场产生的热电子相互叠加, 金刚石颗粒尖端温度骤升, 金刚石尖

端会石墨化. 热电子激发对产生场发射的隧道效应形成强势, 传统的基于金属的场发射理论不能完全适用于金刚石的场发射. 随着温度的继续升高, 基底钛电子发射的影响会越来越显著, 工作在低温高电场区的钛基底金刚石阴极的发射电流是金刚石和钛的场发射电流的叠加; 工作在高温区的钛基底金刚石阴极的发射电流是金刚石和钛的场发射电流与热电子发射电流的叠加. 而基底钛在温度升高时发射电子的机理还不是很清楚, 需要进一步研究. 上述结论给纳米金刚石场发射显示器(FED)阴

极设计带来启示: 设计阴极时, 不仅要考虑发射体材料的功函数及场增强因子, 还要考虑基底的性能及其对发射体的影响. 在选择基底材料时, 不仅要考虑其电子输运特性、及其与发射体材料的键合等情况, 还要考虑基底材料场发射的温度与电压的敏感性.

感谢西北大学信息科学与技术学院的王雪文教授的建议和讨论.

- [1] Zhu W 1998 *Scienc* **282** 1471
- [2] Lee Y C, Debabrata P 2005 *Diam. Relat. Mater.* **14** 2055
- [3] Roos M, Baranauskas V, Fontana M 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 7381
- [4] Koeck F A M, Nemanich R J 2006 *Diam. Relat. Mater.* **15** 217
- [5] Xue Z Q, Wu Q D 1993 *Electron Emission and Electron Energy Distribution* (Beijing: Peking University Press) p71 (in Chinese) [薛增泉、吴全德 1993 电子发射与电子能谱(北京: 北京大学出版社)第 71 页]
- [6] Tan C M, Jia J J, Yu W B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 263104
- [7] Guo D B, Yuan G, Song C H, Gu C Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4667 (in Chinese) [郭大勃、元光、宋翠华、顾长志 2008 物理学报 **56** 4667]
- [8] Ristein J 2000 *Diam. Relat. Mater.* **9** 1129
- [9] Qian K Y 2004 *Mater. Rev.* **18** 12 (in Chinese) [钱开友 2004 材料导报 **18** 12]
- [10] Nottingham W B 1941 *Phys. Rev.* **59** 889
- [11] Jiang T F, Tian S K, Zeng B Q 2006 *J. Univ. Electron. Sci. Technol. Chin.* **35** 784 (in Chinese) [江天府、田时开、曾葆清 2006 电子科技大学学报 **35** 784]
- [12] Li X B, Tang D W, Zhu J 2008 *J. Grad. Sch. Chin. Acad. Sci.* **25** 598 (in Chinese) [李小波、唐大伟、祝捷 2008 中国科学院研究生院学报 **25** 598]
- [13] Wu G Q, Kong X R, Sun Z W 2006 *J. Astronaut.* **27** 751 (in Chinese) [吴国强、孔宪仁、孙兆伟 2006 宇航学报 **27** 751]
- [14] Tang Z A, Wang L D 2001 *Opt. Prec. Engng.* **9** 495 (in Chinese) [唐祯安、王立鼎 2001 光学精密工程 **9** 495]
- [15] Palosz B, Pantea C, Grzanka E 2006 *Diam. Relat. Mater.* **2006** **15** 1813
- [16] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 1994 *Semiconductor Physics* (Beijing: Defense Industry Press) p296 (in Chinese) [刘恩科、朱秉升、罗晋生 1994 半导体物理学(北京: 国防工业出版社)第 296 页]
- [17] Chen J, Deng S Z, Chen J, She J C, Xu N S 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 5429
- [18] Hu M, Qing Y X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3698 (in Chinese) [胡明、秦玉香 2008 物理学报 **57** 3698]
- [19] Dou Y, Gu C Z, Guo D B, Song H, Yuan G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 143 (in Chinese) [窦艳、顾长志、郭大勃、宋航、元光 2007 物理学报 **56** 143]
- [20] Xie W G, Chen J, Ming W W, Chen J, Zhou J, Deng S Z, Xu N S 2008 *J. Vac. Sci. Technol. B* **26** 1321

Temperature dependence of field emission of nano-diamond^{*}

Yang Yan-Ning¹⁾²⁾ Zhang Zhi-Yong^{1)†} Zhang Fu-Chun²⁾ Zhang Wei-Hu²⁾³⁾
Yan Jun-Feng¹⁾ Zhai Chun-Xue¹⁾

1) (*Institute of Photonics and Photo-Technology and Shaanxi Provincial Key Laboratory of Photoelectronic Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China*)

2) (*College of Physics and Electronic Information, Yanan University, Yan'an 716000, China*)

3) (*Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068, China*)

(Received 10 June 2009; revised manuscript received 21 August 2009)

Abstract

The field emission characteristics of nano-diamond deposited on titanium substrate at various temperatures are studied. It was found that the emission current increases with increase of temperature and electric field, while the stability of the emission current basically does not change. The field emission characteristic deviates from classic Fowler-Nordheim theory. The mechanism of the emission current at different temperatures is analyzed. It may be due to the combined action of scale effect of the nano-diamond and masses of hot carrier produced by nano-diamonds in external electric field. In addition, the research indicates that larger current can be generated after titanium substrates being heated up to a certain degree in external electric field, which can have large effect on field emission, showing that the titanium substrate has a certain degree of temperature sensitivity and voltage sensitivity.

Keywords: field emission, nano-diamond, scale effect, hot carrier

PACC: 6146, 7970

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2005F39) and the Applied Materials Innovation Foundation of United States of America (Grant No. AM07012).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangzy@nwu.edu.cn