

非晶金刚石薄膜的场致电子发射性能研究^{*}

赵建平 王 曦 陈智颖 杨石奇 柳襄怀 施天生

(中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室, 上海 200050)

(1996 年 11 月 11 日收到)

利用真空磁过滤弧沉积技术制备出一种高 sp^3 含量的非晶碳膜——非晶金刚石薄膜, 并对这种非晶金刚石薄膜的场电子发射特性及其发射机理进行了研究. 实验结果表明, 在阈值电场低于 $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ 情况下, 得到的场发射电流达 $20\text{--}40 \mu\text{A}$, 薄膜的电子发射行为符合 Fowler-Nordheim 场发射理论. 研究表明, 这种非晶金刚石薄膜具有负的电子亲合势和较小的有效功函数以及相对较低的禁带宽度.

PACC: 7970; 8115J; 7125M; 7360F

1 引 言

近几年来, 金刚石和类金刚石薄膜的研究十分活跃. 由于金刚石具有负电子亲合势、良好的化学稳定性、高硬度、高抗离子侵蚀能力、高热导率等优良性质, 因而是一种非常理想的电子发射材料, 特别适合在平板显示器等真空微电子器件中应用. 最近几年, 人们对多晶金刚石薄膜的场发射性能已经开展了初步研究, 也取得了一些进展^[1-3]. 在低电场下, 金刚石所具有的场发射性能表明, 与目前普遍使用的场发射材料相比, 金刚石具有更低的功函数和阈值电场. 美国 MCC 和 SIDT 公司^[1]以及密执根州立大学^[3]分别采用激光烧融沉积和 HFCVD 法制得了发射阈值场强小于 $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、发射电流达 $10 \mu\text{A}$ 的纳米晶金刚石和 p 型掺杂的多晶金刚石薄膜, 这是目前金刚石场发射研究得到的最好结果. 由于如此低的阈值电场和高的发射电流, 金刚石场发射体甚至可以采用平面薄膜结构, 而不需要制造微尖端阵列, 从而使得制备平板显示器成为可能.

但是, 尽管金刚石晶体具有负电子亲合势和较小的功函数, 其禁带宽度却很大(约 5.5 eV), 相应的载流子浓度很小. 虽然导带电子很容易向真空中发射, 但发射电流很小, 使得金刚石晶体如用作场发射材料, 则必须经过适当的掺杂以调制其载流子浓度. 本文利用一种新的薄膜沉积技术——真空磁过滤弧沉积(FAD)^[4], 制备出一种具有高 sp^3 键含量的非晶碳膜——非晶金刚石(a-D)薄膜. 研究表明, 这种 a-D 薄膜不经掺杂便具有非常优异的电子发射性能, 其电子发射行为符合 Fowler-Nordheim(FN)场发射理论. 薄膜不仅具有负的电子亲合势和较低的有效功函数, 而且具有相对较低的禁带宽度.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

2 实验方法

a-D 薄膜的制备是在真空磁 FAD 中进行的. 实验所用衬底为 p 型(100)硅单晶片. 沉积薄膜前, 衬底用酒精、丙酮超声清洗, 并利用离子束进行 1 min 原位清洗. 碳等离子体可以通过高纯石墨阴极的放电产生. 真空室中不通任何工作气体, 基础真空为 3×10^{-3} Pa. 石墨阴极的工作电流为 60 A. 碳等离子体初始能量为 22 eV. 由于过滤后的等离子体束几乎全部为 C^+ 离子, 可以通过调节衬底偏压来改变入射粒子的能量. 对所有薄膜, 沉积速率保持在 0.4 nm/s 左右. 薄膜的厚度约为 100 nm.

利用电子能量损失谱对薄膜的结构进行分析. 场发射性能测试采用平面薄膜二极管结构, 两平行板之间的间距约为 200 μm . 对所制薄膜的场发射电流-电场关系、FN 特性以及发射机理进行了详细的研究.

3 结果与讨论

图 1 是 a-D 薄膜的电子能量损失谱分析结果. 谱中的主峰是体等离子激元峰(plasmon peak), 其能量与价电子密度有关. 对于金刚石和石墨, 等离子激元峰分别出现在 33 eV 和 27 eV^[5]. 图 1 中 a-D 薄膜的等离子激元峰约在 32.5 eV, 非常接近金刚石的峰位, 表明 a-D 薄膜中几乎不含有 sp^2 和 sp 杂化键, 呈现出高度的金刚石特征. X 射线衍射和电子衍射研

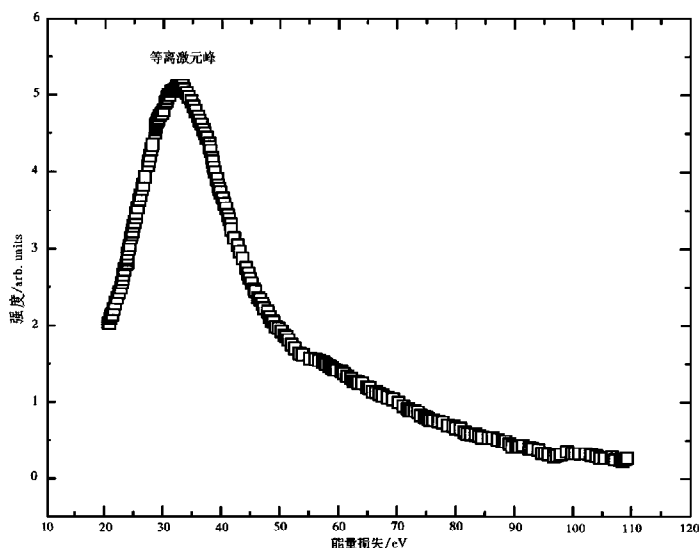


图 1 a-D 薄膜的电子能量损失谱

究表明, 薄膜为非晶态结构. 由此可见, 利用 FAD 法制备的非晶碳膜, 其结构是由大量 sp^3 杂化键构成的非晶网络形成的. 所以这种非晶碳膜也可称作 a-D 薄膜.

图 2 是所制薄膜的场发射电流测试结果. 作为比较, 图 2 同时给出目前文献中报道的

几种最好的场发射材料的结果.从图 2 可以看出,几种材料的阈值电场都比较接近,基本上在 $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ 左右.然而,场发射电流却相差较大,a-D 薄膜的阈值电场低于 $20 \text{ V}/\mu\text{m}$,而发射电流高达 $20\text{--}40 \mu\text{A}$.场发射电流几乎是等离子体增强化学汽相沉积(PECVD)^[6]和普通弧源沉积(conventional arc deposition, C-Arc)^[7]类金刚石碳(diamond-like carbon, DLC)膜的 3—7 倍.即使对于 p 型掺杂的金刚石薄膜^[3],其发射电流也只有 a-D 薄膜的一半左右.几种材料的比较表明,a-D 薄膜具有更优异的电子发射性能,达到较高水平.

图 3 是 a-D 薄膜相应的 FN 曲线.可以看出 a-D 薄膜的 $\log(I/V^2) - F^{-1}$ 曲线近似呈线性关系.这表明 a-D 薄膜的场发射行为符合 FN 场发射理论.FN 场发射理论描述了电场作用下电子从金属表面进入真空的场发射行为.电子是以隧道贯穿的方式穿过表面势垒,而不是越过势垒进入真空.电流强度 J 与电场 F 和有效功函数 ϕ 的关系为

$$J = (1.54 \times 10^{-6} F^2 / \phi) \exp(-6.83 \times 10^9 \phi^{3/2} / F), \quad (1)$$

式中 F 为所施加的电场,单位为 $\text{V}/\mu\text{m}$, J 为发射电流强度,单位为 $\text{A}/\mu\text{m}^2$.根据 FN 场发

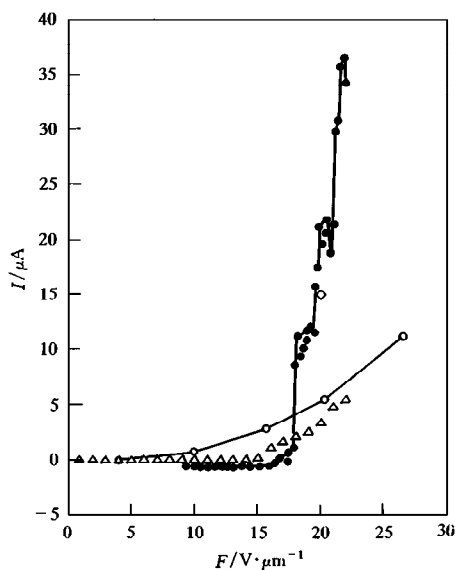


图 2 a-D 薄膜与几种场发射材料的电子发射性能比较 ●为 FAD a-D; △为 PECVD 金刚石; ○为 C-Arc 类金刚石碳膜; ◇为 p 型金刚石

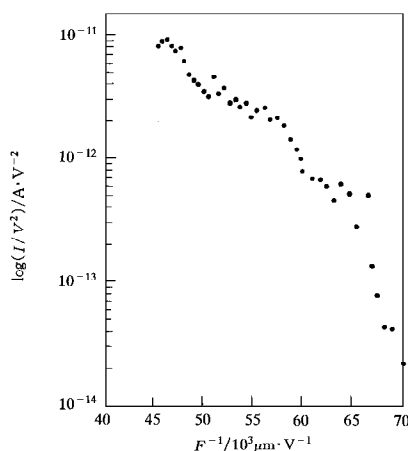


图 3 a-D 薄膜的场发射 FN 关系曲线

射理论,功函数 ϕ 为决定场发射电流强度的关键参数.对于我们的 a-D 薄膜,由于在很小的电场下就有很强的发射电流,所以薄膜的功函数 ϕ 很小.根据图 3 得到 a-D 薄膜的有效功函数在 1.0 eV 左右.由此,可以得到 a-D 薄膜的电子亲和势 χ 为

$$\begin{aligned} \chi &= E_{\text{vac}} - E_{\text{c}} \\ &= \phi - E_{\text{g}}/2, \end{aligned} \quad (2)$$

式中 E_{vac} 和 E_{c} 分别为真空能级和导带底的能量, E_{g} 为禁带宽度.我们测得的 a-D 薄膜的禁带宽度 E_{g} 约为 2.4 eV ^[8].因此,由(2)式得到的 χ 值约为 -0.2 eV .

计算结果表明, a-D 薄膜具有负的电子亲合势, 其导带在真空能级之上, 导带电子为了降低能量, 具有向真空中逃逸的趋势. 另外, 由于相对较低的禁带宽度, 其载流子浓度相对较高. 所以在较低的外电场作用下, 即可产生较大的发射电流.

目前, 更深入的研究, 包括高 sp^3 键的形成原因, sp^3 键与电子发射性能的关系以及沉积参数的优化等还在进行之中.

4 结 论

1. 电子能量损失谱测试表明, 利用 FAD 技术制备出一种高 sp^3 键含量的非晶碳膜——非晶金刚石(a-D)薄膜.

2. 研究表明, a-D 薄膜具有优异的电子发射性能. 电子发射的阈值电场低于 $20 \text{ V}/\mu\text{m}$, 发射电流高达 $20\text{—}40 \mu\text{A}$. 电子发射行为符合 FN 场发射理论.

3. 比较表明, FAD 法制备的 a-D 薄膜的电子发射性能明显优于文献中报道的 PECVD 和 C-Arc 方法制备的 DLC 膜的性能, 甚至优于 p 型掺杂的金刚石薄膜的电子发射性能.

4. 研究表明, a-D 薄膜的功函数约为 1.0 eV , 并具有负的电子亲合势 χ (约为 -0.2 eV), 其禁带宽度为 2.4 eV .

- [1] C. Xie, N. Kumar, C. C. Collins, T. J. Lee, H. Schmidt and S. Wagal, *Tech. Dig. IVMC'93*, (1993), 162.
- [2] M. W. Geis, J. C. Twichell, C. O. Bozler, D. D. Rathman, N. N. Efremow, K. E. Krohn, M. A. Hollis, R. Uttaro, T. M. Lyszczyk and M. Kordes, *Tech. Dig. IVMC'93*, (1993), 160.
- [3] D. Hong and M. Aslam, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B13**(1995), 427.
- [4] J. P. Zhao, X. Wang, Z. Y. Chen, S. Q. Yang, T. S. Shi and X. H. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**(1997), 5.
- [5] H. C. Tsai and D. B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**(1987), 3287.
- [6] K. C. Park, J. H. Moon and J. Jang, Presented in the Third China-Korea Symposium on Thin Film Materials and Ion Beam Modification of Materials, China, August 1996.
- [7] J. E. Jaskie, *MRS Bulletin*, **3**(1996), 59.
- [8] X. Wang, J. P. Zhao and X. H. Liu, Presented in the 10th International Conference on Thin Films, Spain, September 1996.

FIELD EMISSION FROM AMORPHOUS DIAMOND FILMS

ZHAO JIAN-PING WANG XI CHEN ZHI-YING

YANG SHI-QI LIU XIANG-HUAI SHI TIAN-SHENG

(Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050)

(Received 11 November 1996)

ABSTRACT

One new diamond form, the amorphous diamond (a-D) film, is prepared by filtered arc deposition. The field emission properties and mechanism of a-D film are presented, to our knowledge, for the first time. The field emission current of more than $20\ \mu\text{A}$ is detected below a field intensity of $20\ \text{V}/\mu\text{m}$. This result is even superior to all previously reported results. The Fowler-Nordheim field emission behavior has been observed in a-D films. The a-D films have a low work function and negative electron affinity.

PACC: 7970; 8115J; 7125M; 7360F