

文章编号:1000-582x(2001)04-0145-05

CVD 金刚石膜场发射机制的探讨*

王必本, 王万录, 廖克俊

(重庆大学理学院, 重庆 400044)

摘要:通过分析 CVD 金刚石膜的结构,对 CVD 金刚石膜的场发射机制进行了研究。结果表明金刚石膜内含有一定数量的石墨,当电子通过石墨时从石墨的电场中获得能量增大了电子隧穿金刚石晶粒的系数,据此提出了金刚石膜内石墨相增强电子隧穿金刚石颗粒以增强金刚石膜场电子发射的机制,并且根据该机制解释了一些实验现象。

关键词: CVD 金刚石膜; 石墨; 场发射

中图分类号: O 484.4

文献标识码: A

自从 20 世纪 80 年代,人们已利用低温低压化学气相沉积(CVD)方法成功地合成出高质量的金剛石膜,其性能接近天然金剛石的性能。由于金剛石膜具有负电子亲合势,故金剛石膜作为场发射阴极在电子工业可望得到应用^[1,2]。负电子亲合势使得金剛石膜在较低的场发射阈值场强下可发射较大的电流,这样金剛石膜作为阴极可制成平面结构而无需制成微尖端阵列,充分体现出了金剛石膜作为阴极的优越性。然而,高质量的金剛石膜或金剛石,由于它的高电阻率,其场发射十分困难^[3]。实验研究表明金剛石膜中含有一定数量的石墨,能够较好地发射电子,并且发射的电流随石墨量的增多而增大以及发射电流的起始电场随石墨量的增多而减小^[4-7],这充分表明金剛石膜内的石墨相在其场发射中起到了一定的作用。许多学者对金剛石膜的场发射机制进行了研究,但是,到目前为止,对多晶金剛石膜的场发射机理还不是十分清楚,仍在继续研究。笔者通过对 CVD 金剛石膜结构的分析,研究了 CVD 金剛石膜的场发射机制,提出金剛石膜内石墨相增强电子隧穿金剛石晶粒以增强金剛石膜场电子发射的机制,并且根据该机制解释了一些实验现象。

1 实验

金剛石膜是应用热灯丝 CVD 方法沉积在 Mo 衬底上。反应气体为 CH₄ 和 H₂ 的混合物,CH₄ 在 H₂ 中的浓度为 1%~3.5%,气体总流量为 200 ccm,总工作气

压为 4 × 10³ Pa,热灯丝温度为 2000℃,衬底温度为 800℃,灯丝与衬底之间的距离为 8 mm 左右。为了增强金剛石的核化,在金剛石的核化过程中,对衬底施加了负偏压。

利用扫描电子显微镜(SEM)和 Raman 谱仪对金剛石膜的质量及其结构进行了分析研究。金剛石膜的场发射是在高真空室中进行的。金剛石膜的表面距离阳极 100 μm,阳极由 ITO 涂层制成。在膜与阳极之间加上电压,测量电流,绘出 I-V 曲线。

2 实验结果

图 1 是在高 CH₄ 浓度条件下生长的金剛石膜,呈菜花状。图 2 是在低 CH₄ 浓度条件下生长的金剛石膜,呈多晶结构。图 3 是图 1 和图 2 中金剛石膜的 Raman 谱,其中(a)是高 CH₄ 浓度的金剛石膜的 Raman 谱,(b)是低 CH₄ 浓度的金剛石膜的 Raman 谱。在该图中的 1332 cm⁻¹处(a)和(b)均有一尖锐的峰,这正是金剛石的特征峰。同时,图中的(a)和(b)分别在 1530 cm⁻¹和 1560 cm⁻¹处有一较宽的峰,这是金剛石膜中的石墨相,并且(a)的峰宽较(b)为宽,表明高 CH₄ 浓度金剛石膜内的石墨较多。

金剛石膜场发射的 I-V 曲线如图 4 所示,该图表明高 CH₄ 浓度的金剛石膜(a)较低 CH₄ 浓度的金剛石膜(b)场发射阈值为低。

* 收稿日期:2000-09-12

作者简介:王必本(1963-),男,河南新乡人,重庆大学博士生。主要从事金剛石膜的制备及应用研究。

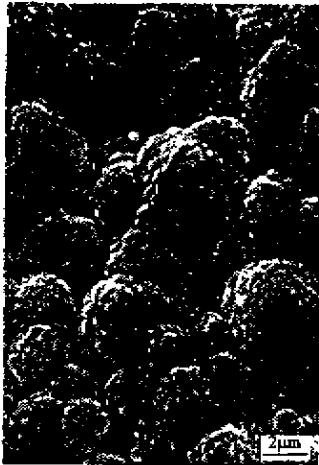


图 1 高 CH₄ 浓度的金刚石膜 SEM 照片

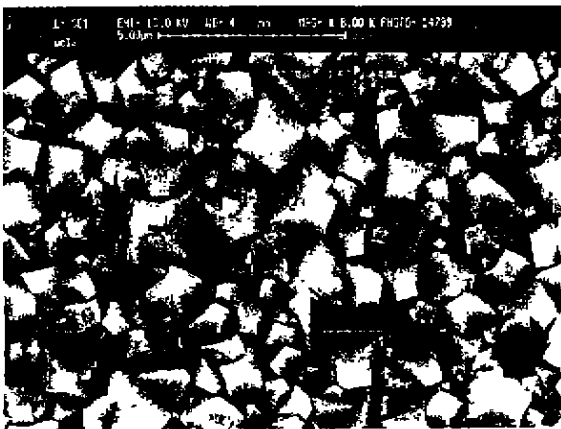


图 2 低 CH₄ 浓度的金刚石膜 SEM 照片

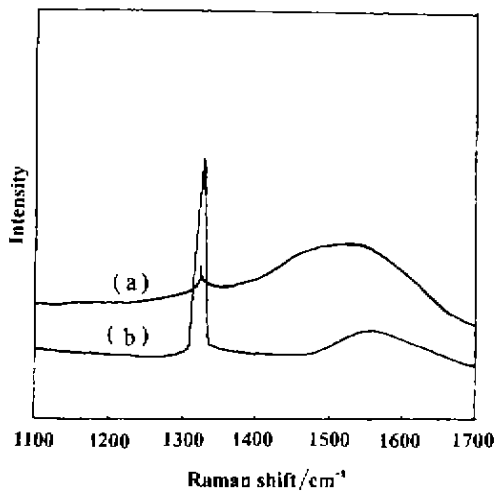


图 3 金刚石膜的 Raman 谱
(a) 高 CH₄ 浓度的金刚石膜
(b) 低 CH₄ 浓度的金刚石膜

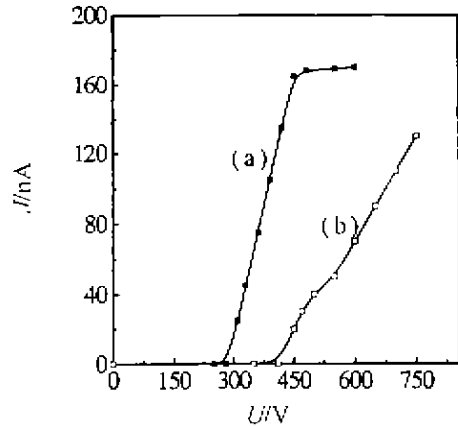


图 4 金刚石膜场发射的 I-V 曲线
(a) 高 CH₄ 浓度的金刚石膜
(b) 低 CH₄ 浓度的金刚石膜

3 CVD 金刚石膜的场发射机制

3.1 CVD 金刚石膜的结构

CVD 金刚石膜的扫描电子显微镜照片表明, CVD 金刚石膜是由许多微小的金刚石晶粒组成。金刚石晶粒的晶界主要是石墨的 sp² 键结构^[3]。因此 CVD 金刚石膜是由极薄的石墨包围着的金刚石晶粒所组成, 并且金刚石膜中的晶粒大小和排列都是随机的。

3.2 CVD 金刚石膜的场发射机制

CVD 金刚石膜是由许多金刚石晶粒组成, 其晶界主要是石墨相。有关石墨在金刚石膜场发射中所起到的作用有不同的观点, 并且提出了各种机制。茅东升等^[8]提出石墨相的 sp² 键可以提高载流子的浓度。N. S. Xu 等^[9]认为悬浮在金刚石膜内的石墨颗粒是电子的通道。J. D. Shovin 和 M. E. Kordesch^[10]把石墨看作导致金刚石膜击穿的一个因素。W. Zhu 及其合作者^[11]认为石墨在金刚石的禁带中引入了缺陷能级。A. Wisitsore-at 及 W. P. Kang 等^[4,5]提出石墨在金刚石膜的场发射中增大了场增强因子和减小了电子隧穿金刚石膜的距离。以上这些机制从不同的方面说明了金刚石膜场发射的性能, 但都未能很好地阐明金刚石膜的场发射性能, 需要进一步的完善。

为了很好地理解金刚石膜的场发射机制, 先分析一下金刚石膜的核化过程。由于金刚石与衬底之间有较大的晶格失配度和表面能差, 金刚石在镜面光滑的衬底表面上成核密度很低。为了提高金刚石的成核密度, 在金刚石的核化过程中往往是对衬底表面用金刚石微粉进行粗糙化或引入负衬底偏压。衬底表面的粗糙化, 无疑使得表面形成凸起。负衬底偏压的引入引起正离子对衬底表面的轰击能够导致衬底表面产生微

小的凹坑^[12],这表明了衬底表面引入负偏压后其表面也形成微小的凸起。因此,无论是对衬底表面进行粗糙化还是对衬底表面引入负偏压都能够使得衬底表面形成凸起,这对增大电场起到了一定的作用。另外,实验还证实了金刚石膜与衬底之间有一定量的石墨^[13,14]。

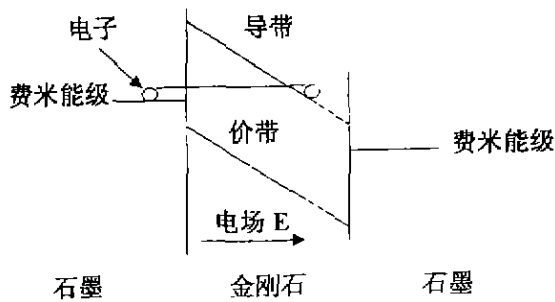


图 5 电子隧穿金刚石晶粒的示意图

上述的分析及结构分析表明金刚石膜与衬底之间和金刚石晶粒之间都存在有石墨。高质量的金刚石膜或金刚石其场发射十分困难,而含有一定量石墨的金刚石膜有较好的场发射性能,因此石墨在金刚石膜的场发射过程中起到了一定的作用。当在衬底与金刚石膜加上电压时,石墨和金刚石晶粒内则有电场形成。由于石墨具有金属的性质,被电场从衬底材料中引出来的电子经过石墨时被石墨中的电场加速,增加了电子隧穿金刚石晶粒能量。金刚石晶粒的电场使得金刚石的能带发生弯曲,以致电子较容易地隧穿石墨-金刚石异质结进入金刚石的导带,之后电子漂移到金刚石晶粒的表面。由于 CVD 金刚石晶粒的大小和排列都是随机的,如果金刚石晶粒与真空的界面是(111)面,因金刚石的(111)面具有负电子亲合势^[15],则电子很容易地发射到真空中。若金刚石的晶粒比较小,由于金刚石晶界的作用,金刚石膜实际是级联的石墨-金刚石-石墨微结构。电子经石墨电场的加速隧穿过金刚石晶粒进入下一个石墨再被加速隧穿到下一个金刚石晶粒,如此重复进行,发射到真空中,电子隧穿金刚石晶粒的过程如图 5 所示。图中石墨-金刚石异质结应视为金属-金刚石异质结,由于石墨具有金属性质的缘故。在忽略镜像力和耗尽层的情况下,电子隧穿的位垒可表示为:

$$eU_{(x)} = \varphi - eEx \quad (1)$$

由 WKB 近似,电子的隧穿系数为:

$$D_{(E,W)} = \exp\left[-2 \int_0^d \sqrt{\frac{8\pi^2 m^*}{h^2} (\varphi - eEx - W)} dW\right] =$$

$$\exp\left\{-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3ehE} [(\varphi - W)^{\frac{3}{2}} - (\varphi - eEx - W)^{\frac{3}{2}}]\right\} \quad (2)$$

式(1)和(2)中 φ 为石墨-金刚石的势垒高度, e —电子的电荷, E —金刚石晶粒内的电场, W —电子的能量, m^* —电子在金刚石导带中的有效质量, h —Planck 常数, d —电子隧穿的距离。

由于衬底表面的非平整性以及晶界的不规则性导致石墨相的不规则性,都会引起金刚石晶粒内电场的增强,因此(2)式中应包含场增强因子在内,该场增强因子可表示为衬底表面的不平整增强电场的因子 β_s 和石墨相的不规则引起电场增强的因子 β_x 之积即 $\beta_s \cdot \beta_x$ ^[15]。则(2)式成为:

$$D_{(E,W)} = \exp\left\{-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3eh\beta_s\beta_x E} [(\varphi - W)^{\frac{3}{2}} - (\varphi - eEx - W)^{\frac{3}{2}}]\right\} \quad (3)$$

将(3)式对 W 微分,有

$$\frac{dD_{(E,W)}}{dW} = \frac{4\pi\sqrt{2m^*}}{eh\beta_s\beta_x E} [(\varphi - W)^{\frac{1}{2}} - (\varphi - eEx - W)^{\frac{1}{2}}] \exp\left\{-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3eh\beta_s\beta_x E} [(\varphi - W)^{\frac{3}{2}} - (\varphi - eEx - W)^{\frac{3}{2}}]\right\} > 0 \quad (4)$$

(3)和(4)式表明电子隧穿金刚石晶粒的系数随电子的能量的增大而增大和石墨相的不规则性增强而增大,这就是 CVD 金刚石膜具有较好的场发射性能一种可能的因素。另外,由(3)还可以看出,电子的隧穿系数随隧穿距离的减小而增大,石墨含量的增加,可能导致金刚石晶粒的减小,这又是石墨增强金刚石膜场发射性能的一种可能的因素。

3.3 CVD 金刚石膜的场发射电流

在金刚石膜的场发射过程中,电子不可能仅隧穿一个金刚石晶粒,某些电子可能隧穿多个金刚石晶粒。那么,电子隧穿 n 个相同金刚石晶粒的隧穿系数类似(2)式的计算可得:

$$D_{(E,W,n)} = \exp\left\{-n \frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3eh\beta_s\beta_x E} [(\varphi - W)^{\frac{3}{2}} - (\varphi - eEd - W)^{\frac{3}{2}}]\right\} \quad (5)$$

由于晶界的厚度相对与金刚石晶粒非常小,在(5)式的计算过程中忽略了石墨的厚度。

根据 Fowler-Nordheim 方程计算可金刚石膜的场发射电流密度为:

$$j = e \int N_{(W)} \sum_n D_{(E,W,n)} dW \quad (6)$$

(6) 式中 $N_{(W)}$ 为电子的供给函数,

$$N_{(W)} = \frac{4\pi mKT}{h^3} \ln \left[1 + \exp \left(- \frac{W - E_F}{KT} \right) \right] \quad (7)$$

(7) 式中, m —为电子在衬底材料中的有效质量, K —Boltzmann 常数, T —衬底的温度, E_F —衬底材料的 Fermi 能级。

当 $T = 0K$ 时,

$$\frac{4\pi mKT}{h^3} \ln \left[1 + \exp \left(- \frac{W - E_F}{KT} \right) \right] = E_F - W \quad (8)$$

将(5)和(8)代入(6)可得:

$$J = \sum_n \frac{1}{n^2} \frac{e^3 (\beta_s \beta_g E)^2}{8\pi h [\varphi^{\frac{1}{2}} - (\varphi - eEd)^{\frac{1}{2}}]^2} \left(\frac{m}{m^*} \right) \cdot \exp \left\{ - n \frac{8\pi \sqrt{2m^*}}{3eh\beta_s \beta_g E} [\varphi^{\frac{1}{2}} - (\varphi - eEd)^{\frac{1}{2}}] \right\} \quad (9)$$

由此式可以看出, 金刚石膜内由于石墨相的存在, 场发射电流增大了。

若电场比较强以致电子隧穿金刚石晶粒后沿晶界进入真空, 则电流密度为:

$$J = \frac{e^3 (\beta_s \beta_g E)^2}{8\pi h [\varphi^{\frac{1}{2}} - (\varphi - eEd)^{\frac{1}{2}}]^2} \left(\frac{m}{m^*} \right) \cdot \exp \left\{ - \frac{8\pi \sqrt{2m^*}}{3eh\beta_s \beta_g E} [\varphi^{\frac{1}{2}} - (\varphi - eEd)^{\frac{1}{2}}] \right\} \quad (10)$$

如果电场足够强以致电子隧穿金刚石晶粒后直接进入真空, 由于电子隧穿位垒的经典隧道点处有 $\varphi - eEx - W = 0$, 则电流密度为:

$$J = \frac{e^3 (\beta_s \beta_g E)^2}{8\pi h \varphi^2} \left(\frac{m}{m^*} \right) \exp \left(- \frac{8\pi \sqrt{2m^*}}{3eh\beta_s \beta_g E} \varphi^{\frac{1}{2}} \right) \quad (11)$$

此式正是单晶金刚石场发射的电流^[16]。

4 讨论

CVD 金刚石膜之所以呈现较好的场发射性能是由于金刚石膜内有石墨相的存在。由于在金刚石的核化过程中, 无论对衬底表面进行粗糙化还是引入负偏压, 都将引起衬底表面的不平整, 这样很可能使得金刚石膜与衬底之间的非晶碳层形成凸起, 进一步增强金刚石晶粒内的电场导致金刚石膜的场发射性能增强。特别是负衬底偏压增强金刚石的核化时, 负偏压引起的离子轰击会导致已形成的金刚石石墨化^[6], 进一步增大石墨的含量。同时, 石墨相含量的增加, 势必导致金刚石晶粒的减小以致于电子经过石墨时所获得的能量增大和隧穿金刚石的距离减小, 使得电子隧穿金刚石晶粒的系数增大, 其结果是金刚石膜呈现出场发射性能随石墨相含量的增多而增强。由于 CVD 金刚石膜金刚石晶粒排列的无序性, 如果电子到达金刚石的

表面是(111)面, 因(111)面的负电子亲合势, 电子极容易地发射出去, 这就是为什么实验所观察到的电子是从膜的某些位置先发射出去^[15,17]的缘故。目前, 对石墨在金刚石膜场发射过程中的作用机理还未十分清楚, 并且观点很多, 在这里主要研究了石墨增大了电子隧穿金刚石晶粒的系数以增强金刚石膜的场发射性能, 有关石墨对金刚石膜场发射其它的作用还在进一步的研究。

5 结论

高质量的金刚石膜场发射性能欠佳, 而金刚石膜含有石墨相时表现出较好的场发射性能。通过对 CVD 金刚石膜的结构分析, 结果表明金刚石膜的金刚石晶粒晶界主要是石墨相。电子经过石墨时, 从石墨的电场中获得能量增大它隧穿金刚石晶粒的系数, 增强了金刚石膜的场发射性能。

参考文献:

- [1] 王万录, 廖梅勇, 廖克俊. 金刚石膜场发射性质的研究 [J]. 功能材料增刊, 1998, 10: 996-998.
- [2] 廖梅勇, 张智, 廖克俊, 王万录. 金刚石的场致发射 [J]. 半导体技术, 1999, 24(1): 55-57.
- [3] ROBERTSON J. Mechanism of electron field emission from diamond, diamond-like carbon, and nanostructured carbon [J]. Vac. Sci. Technol., 1999, B 17(2): 659-665.
- [4] WISITSORA-AT A, KANG W P, KERNS D V. A Study of diamond field emission using micro-patterned monolithic diamond tips with different sp^3 contents [J]. Appl Phys Lett, 1997, 71(23): 3394-3396.
- [5] KANG W P, WISITSORA-AT A, KERNS D V. Effect of sp^3 content and tip treatment on the field emission of micro-patterned pyramidal tips [J]. J Vac Sci Technol. 1998, B16(2): 684-688.
- [6] DING M Q, GRUEN D M, KRAUSS A R. Studies of field emission from bias-grown diamond films [J]. J Vac Sci Technol, 1999, B 17(2): 705-709.
- [7] ZHU W, KOCHANSKI G P, JIN S, SEIBLES L. Electron field emission from chemical vapor deposited diamond [J]. J Vac Sci Technol, 1996, B 14(3): 2011-2019.
- [8] 茅东升, 赵俊, 李伟. 界面过度层对非晶金刚石薄膜场发射性能的影响 [J]. 中国科学 (E 辑), 1999, 29(6): 506-511.
- [9] XU N S, TZENG Y, LATHAM L V. Similarities in the 'cold' electron emission characteristics of diamond coated molybdenum electrodes and polished bulk graphite surface [J]. J Phys D Appl. Phys, 1993, 26: 1776-1780.

- [10] SHOVLIN J D, KORDESCH M E. Electron emission from chemical vapor deposited diamond and dielectric breakdown [J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 65(7): 863-865.
- [11] ZHU W, KOCHANSKI G P, JIN S, SEIBLED L. Defect-enhanced electron field emission from chemical vapor deposited diamond [J]. *J Appl Phys*, 1995, 78(4): 2707-2711.
- [12] WANG W L, SANCHEZ G, POLO, M C. Nucleation and initial growth of diamond by biased hot filament chemical vapor deposition [J]. *Appl Phys*, 1997, A65, 241-249.
- [13] YU Z M, ROGELET T, FLODSTRÖ M S A. Diamond growth on turbostratic carbon by hot filament chemical vapor deposition [J]. *J Appl Phys*, 1993, 74(12): 7235-7240.
- [14] ROBERTSON J, GERBER J, SATTIEL S. Mechanism of bias-enhanced nucleation of diamond on Si [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 66 (24): 3287-3289.
- [15] XU N S, LATHAM R V, TZENG Y. Field-dependence of the area-density of 'cold' electron emission sites on broad-area CVD diamond films [J]. *Electronics Letters*, 1993, 29 (18): 1596-1597.
- [16] GIVARGIZOV E I, ZHIRNOV V V, KUZNEETSOV A V. Cold emission from the single-crystalline microparticle of diamond on a Si tip [J]. *J Vac Sci Technol*, 1996, B14(3): 2030-2033.
- [17] HUMPHREYS V L, KHACHAN J. Spatial correlation of electron field emission sites with non-diamond carbon content in CVD diamond [J]. *Electronics Letters*, 1995, 31 (12): 1018-1019.

Approach on the Mechanism of Electron Field Emission from CVD Diamond Films

WANG Bi-ben, WANG Wan-lu, LIAO Ke-jun

(College of Science, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The mechanism of electron field emission from CVD diamond films is investigated while analyzing its structure. The results indicate that there is some graphite in CVD diamond films and the coefficient which electrons tunneled through the diamond grains is enhanced because the electrons obtained energy from the electric field in graphite. Based on the results, a mechanism is put forward that enhancement of the electrons tunneled through diamond grains by graphite resulted in improvement electron emission from CVD diamond films. Some experimental results are well explained by the mechanism.

Key words: CVD diamond film; graphite; electron field emission

(责任编辑 张小强)