

氮生长掺杂和离子注入掺杂 CVD 金刚石薄膜的场电子发射*

邵乐喜 谢二庆 路永刚 贺德衍

(兰州大学物理系 兰州 730000)

陈光华

(北京工业大学应用物理系 北京 100022)

摘要 本文研究了氮生长掺杂和离子注入掺杂金刚石薄膜的场电子发射性能。测试结果表明, 两类样品均显示良好的发射性能, 即开启电压低(50~150V)、发射电流大(6~30mA), 但它们有不同的发射行为: 注入掺杂样品存在发射电流的饱和与滞后、开启电压的前移现象, 而生长掺杂样品的发射符合 Fowler-Nordheim 理论。实验还得到了用于生长场发射阴极薄膜的最佳掺杂氮碳流量比为~42%。

PACC: 7360, 6855

1 引言

金刚石薄膜所特有的负电子亲和势(NEA)特性及其他优异的机械、电子和化学性能使其成为冷阴极的理想材料, 为价格低廉、工艺简单、可靠性和稳定性俱佳的冷阴极发射器件的开发与应用开辟了广阔的发展前景, 由此而掀起的全球范围的又一次金刚石薄膜研究热潮方兴未艾: Geis^[1]等人率先用天然的和用高温高压合成的 Ib 型金刚石制成三极管门式场发射器, 提出了 n 型金刚石场发射电子的来源和传输机理; Zhu^[2]等人则系统研究了生长掺杂和离子注入掺杂 p 型金刚石薄膜的二极管式场发射, 提出其可能的电子来源为禁带中导带底附近的缺陷与杂质能级; Xu^[3]等人在对化学气相沉积(CVD)金刚石与石墨薄膜阴极的发射进行了比较研究后得到, “富金刚石石墨”与“富石墨金刚石”具有相似的发射特性; 最近, Okano^[4]还报道了氮生长掺杂 CVD 金刚石薄膜的场发射结果, 这种发射显示出极低的开启电压。为改进发射性能, 有人又研究了类金刚石膜^[5]和非晶金刚石膜^[6]的发射性能, 结果表明也有显著的发射行为, 但这些材料并不具备金刚石阴极所独有的那些优越性能。即使

* 国家自然科学基金和教育部优秀青年教师基金资助项目

邵乐喜 男, 1958 年出生, 博士研究生, 从事半导体材料的制备和性能研究

谢二庆 男, 1963 年出生, 副教授, 从事半导体材料研究

陈光华 男, 1936 年出生, 博士生导师, 从事半导体材料研究 E-mail: Xieeq@lzu.edu.cn

1998-04-22 收到, 1998-09-09 定稿

是金刚石, 仍有很多问题, 如实现低场大电流发射的有效途径, 电子的来源与传输机理和发射的稳定性等还不明确 我们认为只有对金刚石薄膜的发射特性进行全面而详尽的实验研究, 在可靠而确实的实验基础上建立起相关的发射理论, 才是充分发挥金刚石所特有的 NEA、抗化学污染和抗辐射等优良性能, 进而提高其作为冷阴极材料应用价值的关键

本文将研究氮生长掺杂和离子注入掺杂 CVD 金刚石薄膜的场致电子发射特性 在对样品进行结构分析后, 测量了其发射行为, 并对实验结果的形成机理进行了简单讨论

2 实验

实验用金刚石薄膜是用微波等离子体 CVD 法生长而成, 衬底为重掺杂 n 型镜面抛光 Si(111) 单晶片, 为促进成核, 沉积前用粒度为 $\sim 1\mu\text{m}$ 的金刚石粉研磨衬底表面并以丙酮和去离子水清洗, 烘干后装入反应室 反应气体为 CH_4 与 H_2 的混合物, 通过改变反应气体流量比将金刚石的成核与生长分开, 具体制备条件如表 1 所示 生长掺杂样品的氮源为 N_2 气 生长结束时, 先关闭 CH_4 和 N_2 , 在以 H_2 等离子刻蚀生长表面 2min 以去除表面残留的石墨等非金刚石相后, 再关微波源, 并使样品在 H_2 气氛中冷却至室温 氮离子注入用样品是在除不加 N_2 外与上述相同的条件下生长后, 再以束流强度 $1\mu\text{A}$ 、能量 65keV 和剂量 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 的离子流注入其中而得到 测量场发射特性时, 背接触是用银导电胶将 Si 衬底与外电路粘合制得

表 1 生长掺杂样品的工艺条件

参数	气体流量/ sccm			压强/ Pa	微波功率/ W	衬底温度/ $^{\circ}\text{C}$	生长时间/ h
	CH_4	H_2	N_2				
成核	3.55	70	0	1330	450	900	0.5
生长	1.20	120	$0.42\sim 3.00$	3990	500	850	$12\sim 24$

样品的表面扫描电镜 (SEM) 形貌是在 JEM -1200EX/S (9100EDAX) 型分析电镜上测得, 典型结果如图 1 所示 可以看出其表面主要有 (111) 面和少量的 (100) 面显露, 晶形完好, 结构致密 测得薄膜厚度约为 $10\mu\text{m}$. 喇曼谱分析是在 SPEX 1403 谱仪上进行的, 光源为 Ar^+ 的 514.5nm 线 场发射采用平面薄膜二极管式结构测量, 如图 2 所示, 金刚石薄膜样品

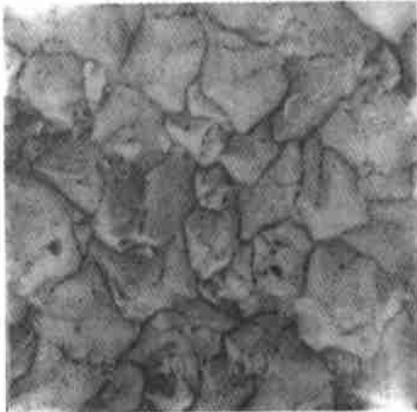


图 1 CVD 金刚石薄膜的典型 SEM 形貌

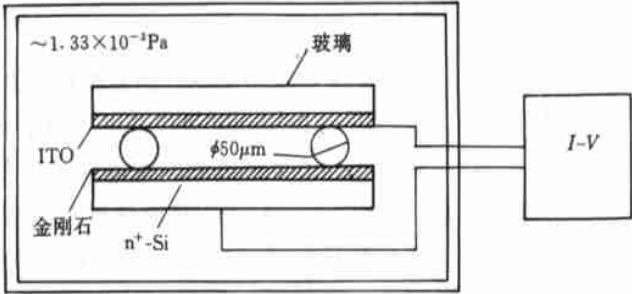


图 2 场发射 I-V 特性测量装置示意图

为阴极,玻璃上的ITO膜为阳极,其间以 $\phi 0.4\text{mm}$ 的光导纤维隔开.测量是在 $\sim 1.33 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空下进行的

3 结果与讨论

测试结果表明,所研究的样品均显示良好的场发射行为.图3为氮离子注入样品的 $I-V$ 关系曲线.离子注入掺杂后,在测量前对样品未做任何处理.其测量步骤为,先使电压自0逐渐增大直至电流达饱和,然后再减小至0,接着又从0增加,相应的电流依赖关系为图3中的曲线(1)、(2)和(3).可以看出,首先,注氮样品表现出良好的低场、大电流发射性能;其次,发射电流显示出明显的饱和现象,即从开启电压下有电流发射开始,电流随电压的增大迅速增大,但当达 $\sim 140\text{V}$ 后不再增大,如曲线(1)所示;从曲线(2)可以看出, $I-V$ 关系伴有明显的“滞后”,即电压减小时电流的减小并不与原来电压增大时的曲线重合,而是在相同的电压下表现出更大的发射电流.并且,电压循环变化时开启电压有“前移”(曲线(3)),即开启一次后,第二次开启电压明显减小(从原来 $\sim 50\text{V}$ 减小到 $\sim 20\text{V}$),且饱和电流明显增大(由原来 $\sim 25\text{mA}$ 变为 $\sim 45\text{mA}$),但与电流开始饱和时所对应的电压却变化甚小(维持在 $\sim 140\text{V}$).

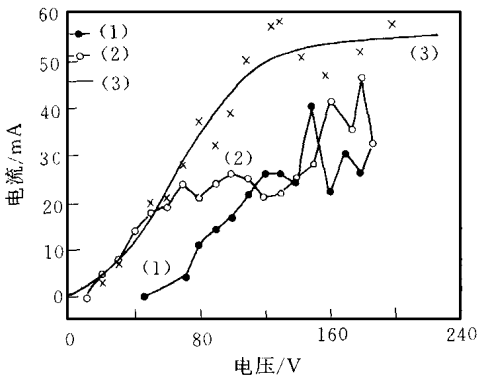


图3 注入掺杂样品的场发射 $I-V$ 特性

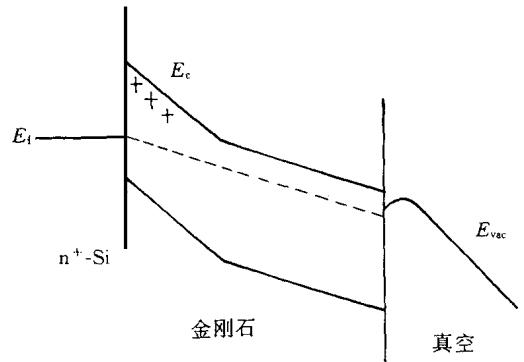


图4 $n^+-\text{Si}$ /金刚石/真空系统能级示意图

如图3所示,发射电流对电场在弱、中、强三区域内具有不同的依赖关系,说明氮离子注入金刚石的发射行为并不符合一般的Fowler-Nordheim金属场发射理论,但这种现象却与Huang等人^[7]的理论结果比较接近.这里,作为背接触的重掺杂 n^+ 型Si类似于金属,在Si/金刚石界面处可认为形成了一肖特基结,外电场作用下的场发射可由图4来说明:电子通过金刚石的弯曲带隙后,在电场作用下漂移到表面再向真空发射.因此,图3所示的低开启电压与大发射电流可做如下解释:弱场时,外场作用很小,Si/金刚石界面处的势垒高度与宽度几乎不受影响,这时电子只能依靠热激发通过界面后逸出表面, $I-V$ 关系因此近似为线性;强场时,电子通过Si/金刚石界面处的势垒隧穿几率增强,当电场足够强时,可使电流呈饱和;中场时则兼有上述两种机理.另一方面,N离子注入时,由于高温会在样品中形成C—N、C=N和C≡N键,这些N容易被激活而形成有效施主,在禁带内引入杂质能级;又由于离子注入过程会在金刚石表面下一定深度范围内造成结构缺陷,从而在禁带内形成缺陷态.根据隧穿几率

$$T = \exp \{B \Phi_{\text{eff}}^{3/2} / F\}$$

其中 $B = (4/3) (2\pi) (2m)^{1/2} h$; $\Phi_{\text{eff}} = (m^* / m)^{1/3} \epsilon^{2/3} \Phi_0$; m^* 为金刚石导带中电子的有效质量, m 为自由电子质量, ϵ 为介电常数, $\Phi_0 = E_C - E_F$ 为 Si/金刚石界面势垒高度, Φ_{eff} 称为有效功函数 上述离子注入所引入的杂质和缺陷态均可使费米能级移近导带底而使有效功函数减少, 从而增强了电子由 n^+ 型 Si 向金刚石的隧穿 同时, 由图 5 可见, 注入样品的喇曼谱在 $\sim 1580\text{cm}^{-1}$ 附近出现一强的石墨宽峰, 说明产生了明显的石墨化, 增强了金刚石内的导电通道, 使进入金刚石的电子更易于漂移至表面而发射 低场大电流发射正是这些因素综合作用的结果

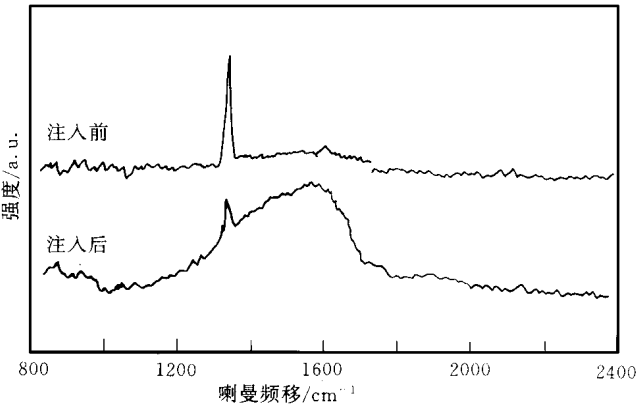


图 5 注入样品喇曼谱
 N^- 离子束流强度 $1\mu\text{A}$, 能量 65keV , 剂量 $1 \times 10^{17}\text{N}^+ / \text{cm}^2$

至于发射行为的“滞后”与开启电压的“前移”现象, Geis 等人^[18]也曾报道过, 其形成原因目前尚不明确 该现象的出现可能与金刚石表面状态的改变和样品中的陷阱缺陷有关, 也可能与离子注入掺杂后未对样品做相应处理有关, 具体机理有待进一步研究 但注入掺杂样品显示这样优良的发射性能, 目前仍未见报道 若作为平面显示装置的场发射器使用, 其电

流足以触发一般显示屏荧光体的发光, 而运行电压又很低

氮生长掺杂样品显示出与注入样品颇为不同的发射特性 图 6 是流量比为 $N_2 : CH_4 = 1 : 2$ 下所制样品的场发射 $I-V$ 关系 可见其开启电压为 $\sim 150\text{V}$ (相应电场为 $\sim 3\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$), 400V 时发射电流为 $\sim 6.0\text{mA}$ (电流密度 $\sim 6.0\text{mA} / \text{cm}^2$). 图 6 中的插图表示 $F-N$ 曲线为一直线, 说明其发射行为遵从典型的 Fowler-Nordheim 场发射理论 生长掺杂与注入掺杂样品的发射特性比较可以发现, 后者具有更低的开启电压和更大的发射电流, 说明离子注入掺杂金刚石薄膜更适合于场电子发射 其主要原因是在生长掺杂样品的制备过程中, 进入金刚石膜中的氮与气氛中的氮浓度之比很小, 而且只有为数很有限的氮原子在样品中以替位式杂质存在, 多数氮是以聚合方式

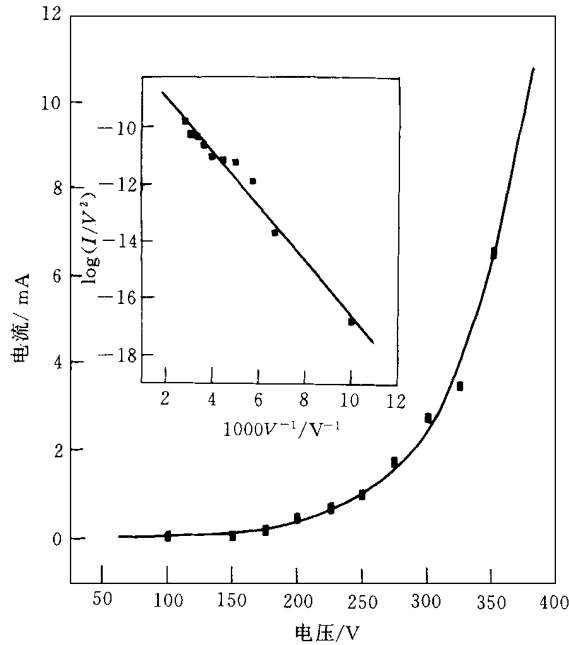


图 6 生长掺杂样品(流量比 $N_2 / CH_4 = 1/2$) 的场发射 $I-V$ 特性, 插图为相应的 $F-N$ 曲线

(4 或 8 聚体)存在于金刚石晶格中,它们对样品中电子的发射发生影响,使其表现出较弱的发射能力.这些聚合体并未成为有效施主,对膜的导电性也没有贡献.但是,与离子注入掺杂样品相比,表面未受辐照损伤,生长掺杂样品能够始终维持生长时的氢驻留状态而保持其 NEA 特性,使发射表现出较好的稳定性,无滞后、前移和饱和等现象.

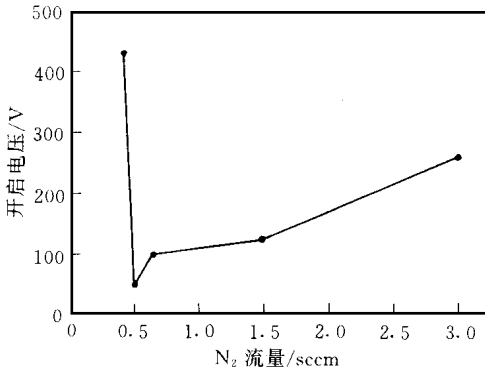


图 7 生长掺杂样品的开启电压 V_0 与氮源气体流量关系

不同氮源气体流量下所制样品有着不同的发射开启电压.图 7 为生长掺杂样品的开启电压 V_0 与氮源气体流量的关系.由图可见,氮流量大于 0.5 sccm 时制备的样品显示出低电压发射,但氮流量过大时,开启电压升高,最小的开启电压所要求的最佳氮流量为 0.5 sccm,对应的氮碳流量比为 42%.虽然氮掺杂量对发射特性影响的确切机理尚不清楚,但仍可认为太小的氮流量不能形成氮的有效掺入,而当氮流量过大时,因氮聚合所形成的深能级效应造成杂质补偿,使载流子浓度减小,势垒变高而抑制了电子的注入,使开启电压升高.另外,实验发现过大的氮流量也会

使薄膜的生长速度和结晶性能受到影响,进而影响其发射性能.

4 结论

本工作对生长掺杂和离子注入掺杂金刚石薄膜进行了场电子发射研究.实验表明,两类样品在低真空($\sim 1.33 \times 10^{-3}$ Pa)下均显示良好的发射性能:开启电压低(50~150V)和发射电流大(6~30mA),但它们表现出不同的发射行为:注入样品有更大的发射电流和更小的开启电压以及电流的饱和、滞后和开启电压的前移现象,这些是与离子注入所引入的高有效杂质浓度及所造成的结构缺陷有关;而氮生长掺杂样品却具有典型的 F-N 型发射特征.实验还发现,当 N_2/CH_4 流量比为 $\sim 42\%$ 时,生长掺杂金刚石薄膜的开启电压最低.

参 考 文 献

- [1] M. W. Geis, N. N. Efremow and J. D. Woodhouse, IEEE Electron Device Lett, 1991, 12: 456
- [2] W. Zhu, G. P. Kochanek *et al*, Appl Phys Lett, 1995, 67: 1157
- [3] N. S. Xu, Y. Tzeng and R. V. Latham, J. Phys D: Appl Phys, 1993, 26: 1776
- [4] K. Okano, T. Yamada *et al*, Appl Phys Lett, 1997, 70: 2201
- [5] F. Y. Chuang, C. Y. Sun *et al*, Appl Phys Lett, 1996, 68: 1666
- [6] N. Kumar, H. Schmidt and C. Xie, Solid State Technol, 1995, 5: 71
- [7] Z-H. Huang, P. H. Cutler *et al*, J. Vac Sci Technol B, 1995, 13: 526
- [8] M. W. Geis, J. C. Twichell *et al*, Appl Phys Lett, 1995, 67: 1328

Field Electron Emission of N-Doped Diamond Films by Growth-Doping and Ion Implantation

Shao Lexi, Xie Erqing, Lu Yonggang, He Deyan

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Chen Guanghua

(Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

Received 22 April 1998, revised manuscript received 9 September 1998

Abstract The field electron emission of N-doped diamond films prepared by microwave plasma-CVD with in situ growth doping and ex situ implantation doping has been investigated. It is shown that both the N-doped diamond films have good emission characteristics: low turn-on voltage (50~150V) and large emitting current (6~30mA). However, their emitting behaviors are different. A primary discussion has been given for the explanation of these phenomena.

PACC: 7360, 6855