

多孔硅衬底微波 CVD 金刚石薄膜的制备及其场电子发射

陈光华^{1,2} 蔡让岐² 宋雪梅¹ 贺德衍²

(1 北京工业大学新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

(2 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

摘要: 研究了多孔硅衬底微波 CVD 金刚石薄膜的制备工艺及其场电子发射特性。以多孔硅作为生长金刚石突起阵列的模板, 生长出带多微尖的微晶金刚石晶粒, 使场电子发射阈值下降($< 1V/\mu m$), 发射电流增大($> 90mA/cm^2$), 场发射性能稳定, 并对这种场发射特性做出了理论解释。

关键词: 多孔硅; 金刚石薄膜; 场电子发射

PACC: 6855

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)03-0288-04

1 引言

金刚石具有优异的物理和化学性能, 是一种耐高温、抗辐射的宽带隙半导体材料, 而且还具有负的电子亲和势和非常低的功函数, 所以金刚石是制备场发射冷阴极的理想材料。目前关于金刚石膜场发射的研究主要集中在金刚石微尖阵列和 Si 衬底金刚石膜平面阴极, 对这种薄膜材料场电子发射研究的背景、现状和问题已有详细介绍^[1]。我们也在这一方面进行过较系统地研究, 如研究了一种新型的金刚石薄膜冷阴极, 其场发射电流密度高达 $418mA/cm^2$, 阈值电压低至 $1.09V/\mu m$ 。这种冷阴极是由一种金属和金刚石膜组成, 制备方法是用微波等离子体化学气相沉积(MW-CVD)^[2,3]。我们还研究了一种纳米金刚石涂层上化学气相沉积薄膜的场电子发射, 这种金刚石是用普通炸药爆炸法合成的纳米金刚石粉, 经过特殊处理后, 制成载粉液, 再涂敷于硅和石英衬底上, 在真空下有很强的场电子发射。在场强为 $4.0V/\mu m$ 下, 发射电流为 $130mA/cm^2$ ^[4,5], 另外, 我们还研究了纳米和掺杂金刚石薄膜的场电子发射^[5~7]。

Baranauskas 等人^[8]已研究了在多孔硅衬底上用热丝法制备金刚石膜, 并研究了这种膜的成核与

生长条件及其光致发光性能, 然而并未研究该膜的场电子发射特性。从该文可以看到: 在多孔硅衬底上生长的金刚石晶粒带有微尖, 这种微尖将会增大场电子发射电流。于是我们就首次研究了在多孔硅衬底生长金刚石的场电子发射特性。

本文主要报道了用 MW-CVD 法在多孔硅衬底上生长金刚石薄膜, 并研究了该薄膜材料的场电子发射特性。其特点是将多孔硅衬底作为生长金刚石突起(有微尖)阵列的模板, 生长出带微尖的纳米金刚石颗粒, 由于尖端放电效应, 使场电子发射的阈值降低, 发射电流增大, 场发射性能稳定。而多孔硅衬底的制备已有成熟工艺, 这种工艺可与全硅工艺相匹配, 且该衬底可提高金刚石的成核密度和同衬底的粘附着力, 具有重要的应用价值。

2 多孔硅衬底 CVD 金刚石薄膜样品的制备

多孔硅样品的制备采用传统的电化学腐蚀方法:

(1) Si 片的清洗: 采用 p 型硅, 其电阻率 ρ 为 $10 \sim 15\Omega \cdot cm$, 先在超声波清洗器中分别用丙酮、酒精对 Si 片清洗 10min, 然后用去离子水冲洗。

(2) Si 片背面电极制备: 在 Si 片的背面蒸上铝电极, 并在 400℃的温度下进行真空退火处理 30min, 以获得良好的欧姆接触。

(3) Si 片在 HF 酸溶液中的阳极氧化, 氧化条件见表 1。

(4) 立即对多孔硅的光致发光特性进行测试。

(5) 多孔硅衬底金刚石的生长, 生长条件见表 2。

表 1 多孔硅的阳极氧化条件

Table 1 Anode oxidation conditions of porous

Si 片	p 型, $\rho \approx 10 \sim 15 \Omega \cdot \text{cm}$
电解液	分析纯乙醇: HF(40%) = 1 : 1
电流密度	16mA/cm ²
电解时间	15min

表 2 样品的生长条件

Table 2 Growth parameters of samples

样 品	成核条件				生长条件			
	CH ₄ ml/min	H ₂ ml/min	p /100Pa	t /min	CH ₄ ml/min	H ₂ ml/min	p /100Pa	t /h
A	5	50	13.7	10	1.70	110	40	4
B	5	50	13	20	1.71	111	40	4
C	5	50	-	30	1.70	110	-	4
D	5	50	-	30	1.72	110	-	4
E	5	50	13.8	30	1.71	111	39.6	6
F	5	50	12.8	30	1.70	110	39.6	6

(6) 各样品的 XRD 谱见图 1。XRD 测试是在 Rigaku D/Max-IIIC 型 X 射线衍射仪上进行。X 射线为 CuK α ($\lambda = 0.154\text{nm}$), 图中 $2\theta = 43.96^\circ, 75.38^\circ$ 和 91.50° 的衍射峰分别对应金刚石的(111), (220) 和(311)面。

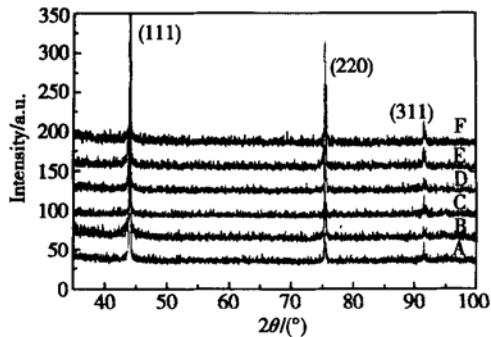


图 1 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

(7) 样品的扫描电子显微镜(SEM)照片如图 2 所示。

图 2 和图 3 是颗粒较大的金刚石薄膜样品的扫描电子显微镜照片。从中可以看出多孔硅衬底金

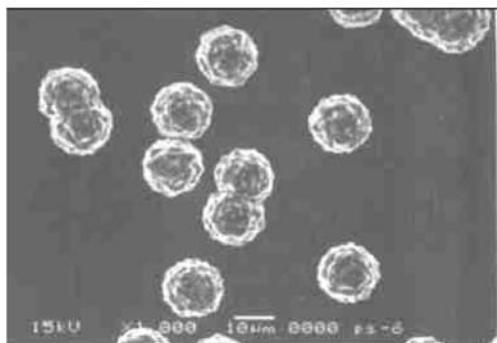


图 2 样品的 SEM 照片(主要突出晶粒)

Fig. 2 SEM images of diamond grains(after 6h and 20min of deposition)

石薄膜的生长特点: 成核密度低, 难以形成连续膜, 多为分立大颗粒微晶, 微晶呈多面体或菜花状(比文献[8]报道的结果更典型)。这两个样品衬底相同, 成核时间为 20min 和 30min, 生长时间为 6h 和 8h, 得到的微晶尺度分别约为 $10\mu\text{m}$ 和 $20\mu\text{m}$ 。这许多的微晶, 是一种分布不规则的突起(带尖)阵列, 应该具有良好的场发射性能。

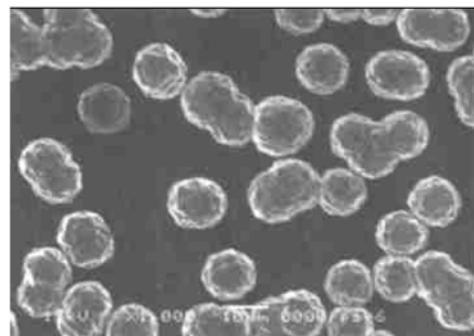


图 3 样品的 SEM 照片(主要显示晶粒与多孔硅衬底的对比)

Fig. 3 SEM photograph of sample (to show detail of the pores and of the diamond grains)

3 场电子发射特性

场发射测试采用薄膜二极式结构, 如图 4 所示。纳米金刚石薄膜样品作阴极。为了有良好的欧姆接触, 样品衬底背面蒸镀了 Al 电极, 用 ITO 玻璃作阳极收集发射出的电子。阴阳两极之间用 $50\mu\text{m}$ 厚的云母片隔离, 云母片上有 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 大小的方孔以使发射电子穿过。测试时真空间隙 $< 10^{-3}\text{Pa}$ 。

在多孔硅衬底上所制备的金刚石薄膜的场发射 $I-V$ 特性如图 5 所示。从 $I-V$ 曲线可以看出, 样品

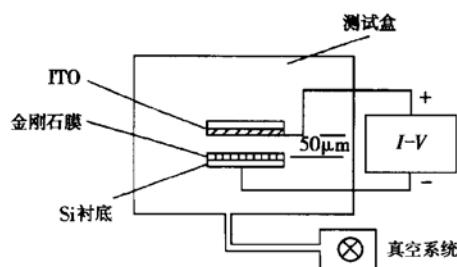


图 4 场发射测量装置示意图

Fig. 4 A schematic diagram of the experimental setup for the field emission measurement

D, C, E 场发射性能比较好, 其中样品 D 最好, 开启(阈)电压 $< 1V/\mu m$, 最大发射电流 $> 90mA/cm^2$.

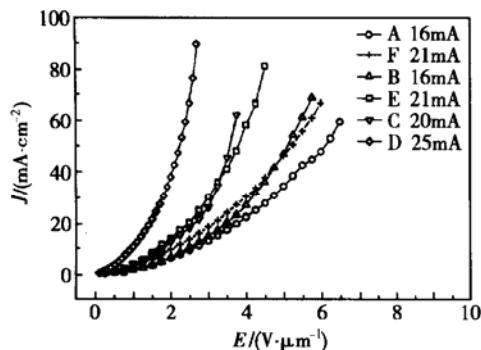


图 5 各样品场发射特性曲线

Fig. 5 Field emission current-voltage curves of samples

我们还对样品场发射性能的稳定性进行了研究. 图 6 为样品 B 的场发射稳定性图.

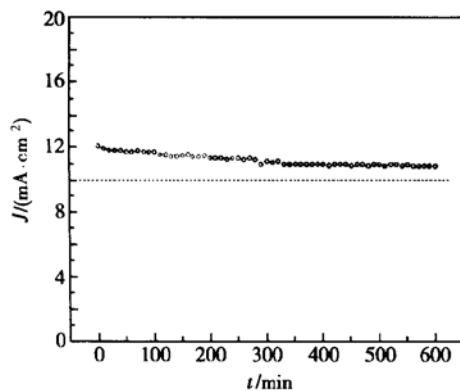


图 6 样品 B 的场发射稳定性

Fig. 6 Field emission stability of sample B

从图 6 中可以看出, 样品 B 的场发射稳定性很好. 在外加电场为 $3V/\mu m$ 的情况下, 发射电流为 $12mA/cm^2$, 并且可稳定发射 $10h$. 现在一般认为, 当发射电流大于 $10mA/cm^2$, 即可用于制作平面显示

器. 由此看来, 这样的样品已经具有实际应用的价值. 当然, 这只是对发射电流密度这一指标而言, 完成制作场发射平面显示器的要求, 还要解决许多技术问题.

4 结果与讨论

从上面所得的结果可以看出, 多孔硅衬底上 MW-CVD 生长出带微尖的金刚石膜, 除了具有很低甚至负的电子亲和势外, 还具有多“尖”场电子发射作用, 使得场电子发射有很好的 $I-V$ 性能(有的学者尽量使金刚石晶粒生长处于(111)面, 利用(111)晶向的“尖”形使电场集中, 增强电子发射, 类似于尖端放电).

参考文献

- [1] Chen Guanghua, Shao Lexi, He Deyan, et al. The background, current status and questions concerning electron field emission from wide band-gap films. Physics, 2000, 29(5): 278 [陈光华, 邵乐喜, 贺德衍, 等. 带宽隙材料场电子发射研究的背景、现状和问题. 物理, 2000, 29(5): 278]
- [2] Zhang Shengjun, Chen Guanghua, Gong Weibin, et al. Field electron emission of nano-diamond films. Metal Fundamentals, 2001, 8(suppl.): 196[张生俊, 陈光华, 公维宾, 等. 纳米超微金刚石膜的场电子发射研究. 金属功能材料, 2001, 8(增): 196]
- [3] Chen Guanghua, Deng Jinxiang. New electron film materials. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 210[陈光华, 邓金祥. 新型电子薄膜材料. 北京: 化学工业出版社, 2002: 210]
- [4] Shao Lexi. Preparation of wide band-gap materials and their electron field emission. PhD Thesis of Lanzhou University, 1999[邵乐喜. 带宽隙薄膜材料的制备和场电子发射研究. 兰州大学博士论文, 1999]
- [5] Cai Rangqi, Chen Guanghua, Song Xuemei, et al. Field electron emission of diamond films on nanocrystalline diamond coating by CVD method. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(12): 1282[蔡让岐, 陈光华, 宋雪梅, 等. 纳米金刚石涂层上化学气相沉积金刚石薄膜的场电子发射. 科学通报, 2003, 48(12): 1282]
- [6] Cai Rangqi. Investigation of microwave plasma CVD nanocrystalline diamond field electron emission. PhD Thesis of Lanzhou University, 2002[蔡让岐. 微波等离子体 CVD 纳米金刚石场电子发射研究. 兰州大学博士论文, 2002]
- [7] Shao Lexi, Xie Erqing, Chen Guanghua, et al. Field electron emission of N-doped diamond film by growth-doping and ion implantation. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20: 780(in Chinese)[邵乐喜, 谢二庆, 陈光华, 等. 氮生长掺杂和

- 离子注入掺杂 CVD 金刚石膜的场电子发射. 半导体学报, 1999, 20: 780]
- [8] Baranauskas V, Tosin M C, Peterlevitz A C, et al. Microcrys-
- talline diamond deposition on a porous silicon host matrix. Mater Sci Eng B, 2000, 69/70: 171

Preparation and Field Electron Emission of Diamond Films on Porous Silicon Substrates with MW-CVD Technique

Chen Guanghua^{1,2}, Cai Rangqi², Song Xuemei¹ and He Deyan²

(1 Key Laboratory of Advanced Functional Materials of Ministry of Education,
Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

(2 College of Physics Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Preparation and field electron emission of diamond films grown on porous silicon substrates by MW-CVD are studied. Microcrystalline diamond particles with multi-microtips are deposited on porous silicon templates and formed an nanocrystalline diamond protuberance array, which results in reduced ($< 1V/\mu m$) field electron emission threshold and increased ($> 90mA/cm^2$) emission current. Therefore nanocrystalline diamond films have a fine stability of field emission. A possible theoretical explanation to the characteristic of field emission is discussed.

Key words: porous silicon; diamond films; field electron emission

PACC: 6855

Article ID: 0253-4177(2004)03-0288-04