

金刚石粉末淀积层的场发射特性研究

周江云¹, 徐静芳^{1,2}, 茅东升², 柳襄怀²

(1. 上海华东师范大学 电子科学技术系, 上海 200062;

2. 中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室, 上海 200050)

摘要: 采用电镀方法和直接刷涂的方法在钨针衬底和硅衬底上沉积高压合成的金刚石粉末形成冷阴极。将这种冷阴极与荧光阳极组成真空二极管结构。通过该结构电流-电压特性的测量和发光特性的观察研究了金刚石粉末冷阴极的电子场发射性能。实验显示, 这些冷阴极都具有很高的电子发射能力, 最低开启场强达到 $3.25\text{V}/\mu\text{m}$ 。用热电正反馈和电导调制效应解释了电子场发射点呈随机分布的现象。

关键词: 金刚石粉末; 场发射

中图分类号: O462.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)04-0330-04

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、高热导率等性质, 能够满足场发射器低工作电压, 高发射电流和高稳定性等要求。迄今为止, 人们对金刚石薄膜的场发射性能进行了大量研究, 但是无论是多晶、单晶还是无定形态金刚石薄膜, 都需要用专门的淀积设备来制备。本文采用了市售高温高压合成的 (HTHP) 金刚石粉末, 用简易的电镀及刷涂的方法在钨针和硅片衬底上淀积一层金刚石覆盖层, 对样品进行了电流-电压特性测试, 并研究了它们的点状电子场发射现象。

2 实验方法

用电镀的办法和直接刷涂的办法^[1~2] 将标

称直径为 $0.5\mu\text{m}$ 的高压合成金刚石粉末制造成三种样品, 即电镀硅片 (1 型样品), 电镀钨针 (2 型样品) 和在硅片上直接刷涂并烧结的样品 (3 型样品)。电镀法用硫酸镍溶液为电镀液, 加入金刚石粉末, 搅拌。待镀材料经清洗后作为阴极, 石墨用作阳极, 电流密度为 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 。形成的样品表面为金刚石粉末嵌在电镀镍薄层中。曾以电解质液体和金刚石粉末混合以电泳法制作冷阴极, 终因电子场发射性能不好而放弃。刷涂法将金刚石粉末、乙醇、胶棉充分混合后涂于硅片上。自然干燥后在 1100°C , N_2 中烧结 10min 而成。图 1 是两种样品的 SEM 照片。场发射特性测试采用二极管结构, 以金刚石粉末覆盖的硅片或钨针为阴极, 导电玻璃为阳极, 阳极上沉积荧光粉 (如图 2 所示)。测试气压为 $1 \times 10^{-5}\text{Pa}$, 可以同时发射电流-外加阳极电压 ($I-V$) 关系测量, 以及通过荧光阳极上电子荧光的观察了解阴极面上电子场

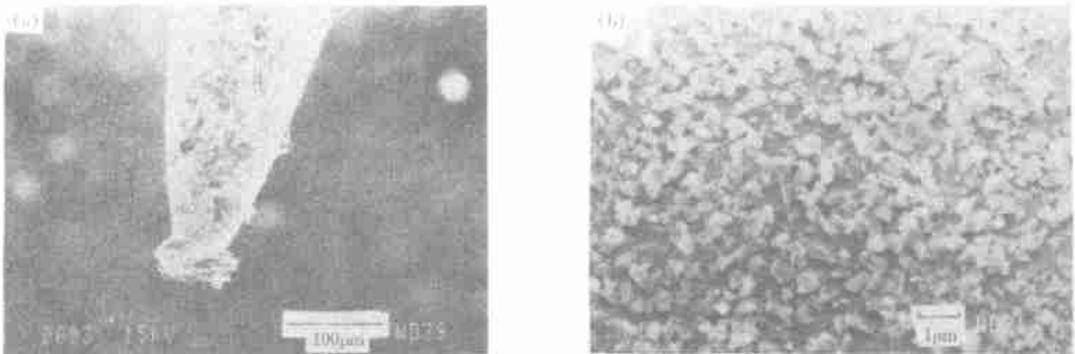


图 1 样品的 SEM 照片 (a) 电镀钨针 (b) 直接刷涂的硅片

Fig. 1 SEM image of samples (a) Electroplating Wu needle (b) Brushing Si substrate.

收稿日期: 1999-06-29; 修订日期: 2000-07-11

基金项目: 国家自然科学基金资助 (69671011)

作者简介: 周江云 (1972-), 男, 重庆人, 1995 年 5 月在华东师范大学获硕士学位, 现在上海先进半导体公司任职。

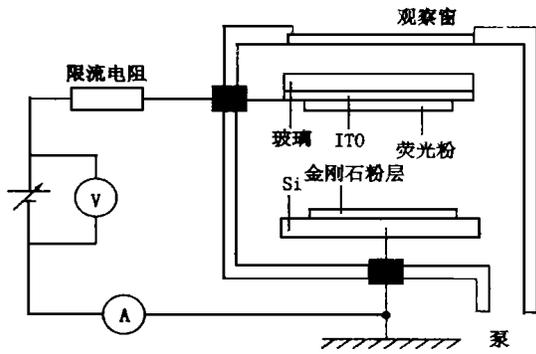


图 2 测试系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of measurement system.

发射点的分布。实验中采用的阴-阳极间距为 100~ 200 μm , 电场强度为工作电压除电极间距。虽然每一个点上发出的电子束有一定的发散角,

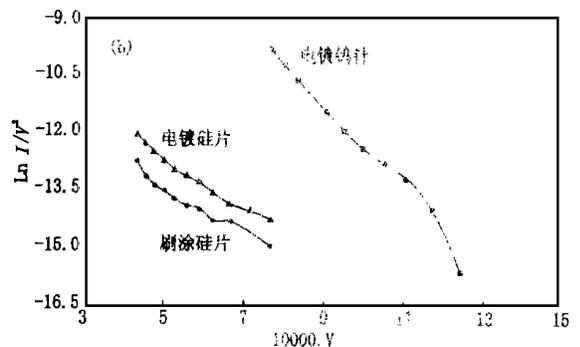
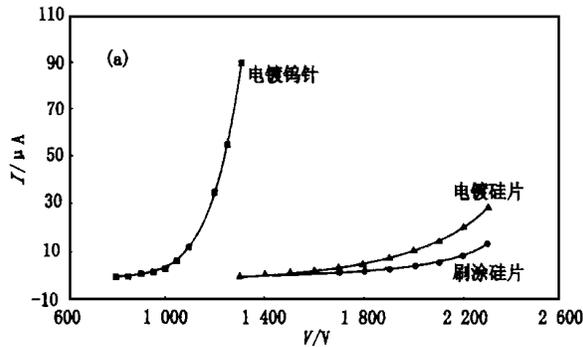


图 3 各样品的 $I-V$ 曲线及相应的 F-N 曲线

Fig. 3 $I-V$ curve and F-N curve of samples.

被用来验证电子的隧道发射机制。

从图 3 所示的 $I-V$ 关系可以看到测量中所用的电压范围和达到的发射电流范围, 从 F-N 图中可以看到三种样品的测试点都呈近线性关系, 证实了电子场发射机制。1、2、3 类样品的阈值电场(I 值达到 0.1 μA 时的场强)分别为 7.3V/ μm 、3.25V/ μm 、7.7V/ μm , 大大低于金属和硅尖锥, 金属和硅的平面场发射阴极阈值电场都在 $10^2\text{V}/\mu\text{m}$ 数量级, 证明了金刚石粉末具有优良的发射性能。电镀钨针的阈值电场最低, 为 3.25V/ μm , 而电镀硅片和刷涂硅片的阈值电场相近, 分别为 7.3V/ μm 和 7.7V/ μm , 这说明金刚石粉末覆盖层的场发射性能与制备方法关系不大, 而电镀钨针由于附加了一个场增强因子[3], 因此发射性能最强。若在发射表面建立简单的微结构, 再沉积尺度远小于该结构的金刚石粉末, 形成如图 4 的结构, 则可在指定区域上形成更加均匀和密集的电子发射。

3.2 荧光屏(阳极)上见到的发光现象

测试中见到的典型荧光屏发光如图5的照片

但阴-阳极距离很近, 阳极荧光屏上发光点的位置和亮度仍能很好地反映出阴极上发射点的分布和各点发射电流的强弱。

3 实验结果及分析

3.1 电子场发射性能

各样品的场发射电流阳极电压($I-V$)和 Fowler-Nordheim(F-N)曲线如图 3 所示。按场发射的隧道理论, 发射电流 I 和阳极电压 V 之间满足如下关系:

$$\ln(I/V^2) = \ln A - \frac{B}{V}$$

其中 A 、 B 为常数, 故 $\ln(I/V^2)$ 和 I/V 应当有线性关系。按此关系作图就称为 F-N 图, 常

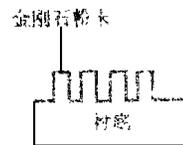


图 4 表面有微结构的样品

Fig. 4 Sample with micropattern on the surface.

所示。在全部样品测试中都见到点状发光。虽然有些样品的发光点更均匀, 发射面积更大, 但是仔细观察发现仍是由许多小发光点组合而成的。发光点的强度和位置相对稳定, 但有突变现象, 即主发光点较稳定但也可能突然消失, 小发光点较不稳定。增加电压, 全部发光点亮度都增加, 同时可能增加少量发光较弱的新发光点、发光点面积无明显增加。电压降低过程中, 主要发光点是最后熄灭的, 重新加上电压, 这些点仍然最先发光, 直至加了极高的电压, 这些点被烧坏(表现为光点突然熄灭), 才会永久不发光。



图 5 3 型样品的发光照片

Fig. 5 The lighting photo of one sample of type 3.

荧光屏上的发光点的位置应与金刚石粉末淀积层中的电子发射点的位置相对应,因此必定有一种机制使金刚石粉末淀积层的发射呈现出随机点发射的特性,并能使发射点一直钉扎在原处。要提高场发射阴极的发射电流或用场发射阴极制造显示器或发光器,都希望发射点尽量均匀分布,发射点密度尽量高,各点发射强度尽量一致。从这个要求来看,本方法达到的结果和微波等离子化学汽相淀积(MPCVD),热丝化学汽相淀积(HFCVD),磁真空过滤弧淀积(FAD)技术所获得的金刚石膜性能大体相当。目前工艺还没有达到最佳效果,进一步改进有希望将这种技术推向实用。

3.3 对于点状场发射现象的讨论

点状场发射现象是电子通过量子隧道效应发射的共性。对于我们所制备的粉末样品。微晶粒的几何场增强效应和晶粒取向的择优效应可能有增强“点发射”的趋势。然而在平面非晶金刚石膜的场发射实验中见到的也仍是点发射。有人证实,在单个锥状阴极的端部,真正参与发射的也仍然是端部表面分立的一些点,因而,点发射现象必然还有一些其它深层的原因。

点发射现象已有了许多报道,然而却未见到过对这个现象的解释。从电子场发射所涉及的物理过程,我们提出两种说明上述点发射现象的正反馈机制。第一种是热电反馈:当某点由于几何

因素或局部功函数因素优于其它点,开始发射电子时,由于焦耳效应和 Nottingham 效应,该点就会产生温升^[4]。温升提高了该点的热电子平均能量,热场发射使该点发射电流增大。发射电流增大又进一步造成温升,从而形成正反馈。当然,温升也造成该点散热量增加。最终使该发射点平衡在一个远较周围其它点优越的发射条件下。因而形成了稳定的发射点分布方式。另一种是电导调制效应带来的正反馈:当某点有了场发射电流时,发射电子从该点的衬底进入金刚石微粒或膜层,再从表面发射出去。纯净金刚石的电导率较低,内部载流子密度低。这些进入金刚石的电子使发射点附近材料的电子密度提高,即提高了该点的电导,结果是使该金刚石材料中的电压降减少,更多的电压降落在金刚石-衬底界面上,从而提高了电子自衬底穿入金刚石的几率,使该点场发射得到增强。这样也形成一个正反馈过程。这个机制起作用的程度决定于金刚石微粒/膜中电压降的大小,只有当电压降较高时电导调制效应才可能起较大的作用。

4 结 论

本文中我们研究了市售高温高压合成的金刚石粉末制备冷阴极的技术和这种阴极的电子场发射特性,尤其是用荧光阳极研究了电子发射的空间和强度分布。金刚石粉末采用电镀和刷涂方法制备在硅衬底和钨针衬底上,它们都显示出很高的发射能力,开启电压仅为每微米数伏量级。用不同方法制备的粉末淀积层发射能力与衬底材料无关,而与衬底形状有关,尖锥状衬底有场增强作用。我们认为,粉末淀积层的点发射特性来源于金刚石粉末淀积层中不连续颗粒结构的场增强作用和电流正反馈的作用。金刚石粉末涂层的技术与其它 CVD 和 PVD 技术相比,具有成本低、工艺简单、面积无限等独特优点,开发这种技术有很强的实用意义。

参 考 文 献:

- [1] Geis M W. Diamond emitters fabrication and theory [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1996, **14**(3), May/ Jun, p2060.
- [2] Zhu W. Low field electron emission from undoped nanostructured diamond [J]. *Science*, 1998, **282**(20): 1471.
- [3] Yang D Q, Zhuang Wei. *The Principle and Application of Electron Emission* [M]. Printing house of Yun Nan University, 1995, p97.
- [4] Li Qing, Chen Chur hai, et al. Thermal electric mode of field emission matrix [J]. *Chin. J. Func. Mat. and Dev.*, 1997, **3**(1): 77-82 (in Chinese).

Field Emission Characteristics of the Diamond Powder

ZHOU Jiang-yun¹, XU Jing-fang¹, MAO Dong-sheng², LIU Xiang-huai²

(1. Department of Electronics Science and Technology, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

2. Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Electroplating and direct brushing technique were used to deposit commercial HTHP diamond powder on W needles and Si substrates to form cold cathodes. These cold cathodes combined with phosphor anodes constructed testing vacuum diodes. By measuring current-voltage characteristics and observing light emission of these diodes, electron emission feature of these diamond powder cold cathodes were investigated. Experiments show that, these cold cathodes have good electron emission ability, the minimum threshold field is 3.25V/ μm . Thermal electric positive feedback and conductivity modulation effects were proposed to interpret the phenomenon of random distribution of electron emission sites.

Key words: diamond powder; field emission

Received 29 June 1999

征订启事

愿《现代显示》成为您的良师益友

欢迎订阅 欢迎赐稿 欢迎惠登广告

当今信息时代, 显示技术无处不在。由留美人华人学者创建的美国 ADS 公司发起并资助的《现代显示》杂志, 将向您介绍国内外先进的显示技术, 包括各种现代显示器的特点、原理、结构、生产设备、制造工艺、材料、应用技术、采购指南、发展趋势、行业动态、会议报道和 market 分析等, 兼有学术性、知识性和实用性。

《现代显示》于 1994 年创刊, 现已入编《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统数字化期刊群”。《现代显示》为季刊, 16 开, 全年定价: 国内 30 元(含邮资); 海外 20 美元(含邮资)。除参加全国非邮发报刊联合发行外, 也自办发行, 单位和个人可随时向本刊编辑部订阅。

地址: 北京 9200 信箱 74 分箱《现代显示》编辑部 邮编: 100076

银行: 中国建设银行北京经济技术开发区支行万源路分理处

户名: 航天工业总公司现代显示杂志编辑部

账号: 2610000246 联系人: 温景梧

电话: (010) 68382399 或 68753649 FAX: (010) 68382304

E-mail: wenjw@public.fhnet.cn.net

http: // www.chinajournal.net.cn/xdys