

金属过渡层增强金刚石薄膜场发射性能的机理研究

张宇¹, 杨武霖^{1,2}, 符立才¹, 朱家俊¹, 李德意¹, 周灵平^{1,2}

(1. 湖南大学, 湖南 长沙 410082)

(2. 湖南省喷射沉积技术重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要:以金属钛和钨为过渡层,采用 HFCVD 法在硅基上制备金刚石薄膜,并对薄膜的场发射特性进行分析研究。结果表明,金属过渡层对金刚石薄膜场发射性能有显著的增强作用。以金属钨为过渡层时,金刚石薄膜的场发射开启场强为 5.4 V/ μm ,比无过渡层降低了 44%;场发射电流密度在电场强度为 8.9 V/ μm 时可达 1.48 mA/ cm^2 。通过对薄膜结构表征可知,场发射性能增强主要与界面处电子运输势垒的降低及薄膜中 sp^2C 含量的增加有关,在界面处及金刚石膜内形成良好的导电通道,使电子更容易运输至薄膜表面,从而表现出优异的场发射性能。

关键词:金属过渡层;金刚石薄膜;导电通道;场发射性能

中图分类号:TB43

文献标识码:A

文章编号:1002-185X(2018)11-3433-06

金刚石薄膜是一种具有良好物理化学特性的多功能材料,已经广泛应用于光电、机械、半导体等领域^[1,2]。其较高的硬度和热导率、低热膨胀系数及高化学稳定性等^[3]优点,尤其是较低的功函数和负电子亲和势特性^[4],使金刚石薄膜成为应用于真空微电子和场致发射显示领域更有前景的冷阴极发射材料^[5]。

金刚石薄膜作为场发射阴极材料是国际学术界的研究热点,目前国内外学者研究较多的是通过对薄膜表面改性和内部掺杂增强电子发射能力^[6-12]。在金刚石薄膜表面改性上,Li 等^[6]和 Show 等^[7]通过改变工艺使其表面结构发生变化,生成的石墨相为电子发射提供了导电通道,从而增强电子场发射性能。Zhao 等^[8]和 Yeh 等^[9]通过对薄膜表面后处理使金刚石表面表现出负的电子亲和势 (NEA) 特性,从而改善了电子场发射特性。在对金刚石薄膜内部掺杂的研究上,Okano 等^[11]和 Shen 等^[12]通过对金刚石膜掺杂使其微观结构发生变化,获得较低的阈值电压和开启场强,表现出优异的场发射性能。

金刚石薄膜作为场发射阴极材料,其电子发射过程主要有:(1)电子从基底注入薄膜;(2)电子在薄膜中沿着导电通道传输;(3)电子从薄膜表面跃迁至真空中^[13]。研究表明^[6,8,11],影响电子在薄膜中的运输及发射的主要因素有金刚石薄膜的表面形貌、微观结构、薄膜内部缺陷和晶粒大小等,而目前针对金刚石薄膜与基底的界面特性对场发射性能影响研究还非

常少,应得到足够的重视。作为电子运输通道,其界面为薄膜材料中电子的补给和运输起到了关键作用。为此,本研究采用金属过渡层改变膜基界面特性和金刚石膜微观结构的方法,深入研究了金属过渡层增强金刚石薄膜阴极材料电子场发射性能机理。

1 实验

选用单晶 Si (100) 为基底材料,用丙酮和去离子水分别超声清洗 Si 基体 20 min,烘干后采用直流磁控溅射方法制备金属薄膜/硅 (Metal/Si) 复合基底材料。工艺参数如下:本底真空度 5.0×10^{-4} Pa,靶材选用金属 Ti、W (纯度均为 99.95%),靶基距 50 mm,工作气体纯度为 99.99% 的氩气,溅射气压 1.0 Pa,溅射功率 100 W,溅射时间 90 s。

将已制备的 Metal/Si 和 Si 基底用粒度为 0.5 μm 的金刚石粉和丙酮溶液混合而成的悬浊液超声 30 min,使基底材料表面有较多的形核点。用去离子水超声清洗样品 10 min,去除基材表面附着的金刚石颗粒,将清洗好的样品烘干,用射频等离子体清洗基底材料 15 min,射频功率 200 W,氩气流量 30 ml/min,气压 8 Pa。本实验采用热丝 CVD 法制备金刚石薄膜,灯丝结构为直径 0.4 mm 和长度 100 mm 的两组直灯丝,灯丝之间的间隙为 10 mm,样品均放置于灯丝正下方。通过自改造加工的拉伸装置解决了直灯丝的受热变形问题,以保证灯丝与不同位置样品间的距离一致,使

收稿日期:2017-11-15

基金项目:国家自然科学基金 (51675169)

作者简介:张宇,男,1990年生,硕士,湖南大学材料科学与工程学院,湖南长沙 410082,电话:0731-88822663, E-mail: zhyu1185@163.com

衬底温度分布均匀^[14]。沉积金刚石薄膜的具体工艺参数如表 1 所示。

金刚石薄膜的表面形貌用场发射电子显微镜 (FESEM, Hitachi S-4800) 表征, 用激光拉曼光谱仪 (Raman, Labram-010, $\lambda=632.8\text{ nm}$) 对金刚石薄膜检测和鉴定, 其组织结构用 SIEMENS D5000 型 X 射线衍射仪 (Cu K α , $\lambda=0.154\text{ nm}$) 分析, 采用霍尔效应测试仪 (Hall, HMS-300/0.55T) 测试薄膜样品的电学特性, X 射线光电子能谱分析 (XPS, Escalab 250Xi) 表征薄膜表面碳元素的化学状态。金刚石薄膜的场发射性能测试是在高真空 ($5.0\times 10^{-6}\text{ Pa}$) 环境下进行, 用 Keithely 248 数字电源表记录场发射相关参数。其中, 场发射性能测试的样品尺寸均为 $4\text{ mm}\times 4\text{ mm}$, 阴阳极间距 $300\text{ }\mu\text{m}$ 。

2 结果与分析

2.1 金刚石薄膜的场发射性能测试

MCD/Metal/Si 复合结构薄膜和 MCD/Si 薄膜样品的场致发射特性 $J-E$ 曲线图如图 1 所示。定义场发射电流密度达到 $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电场强度为开启场强, 通常用开启场强来评判场发射材料性能的好坏。由图 1 可以看出, MCD/Si 薄膜的场发射开启场强为 $9.6\text{ V}/\mu\text{m}$, 在

电场强度为 $10.9\text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 电流密度仅达到 $45\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$; MCD/Ti/Si 的开启场强为 $7.8\text{ V}/\mu\text{m}$, 在电场强度为 $10.9\text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 电流密度达到 $160\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$; MCD/W/Si 的开启场强为 $5.4\text{ V}/\mu\text{m}$, 在电场强度为 $8.9\text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 最大电流密度可达到 $1.48\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。由此可见, 金属 Ti 和 W 过渡层对金刚石薄膜的电子场发射特性有明显的增强作用, 主要表现为开启场强降低, 场发射电流密度增大。即 MCD/Metal/Si 复合结构薄膜的电子场致发射特性均优于 MCD/Si 薄膜样品, 其中 MCD/W/Si 复合结构薄膜表现出最优异的场发射性能。

2.2 金属过渡层增强金刚石薄膜场发射性能机制分析

由场发射性能测试结果可知, 金属过渡层明显改善了金刚石薄膜的电子场发射特性。为明确金属过渡层增强金刚石薄膜场发射性能的作用机制, 本研究从金刚石薄膜表面形貌、物相组成、微观结构、电性能等方面进行研究与讨论。

硅基表面直接沉积金刚石薄膜 (MCD/Si) 和硅基表面沉积金属薄层后生长金刚石薄膜 (MCD/Metal/Si) 的表面形貌如图 2 所示。由图 2a、2b 和 2c 可知, 在相同的制备工艺条件下, 在 Si、Ti/Si 和 W/Si 基底上均生长出连续的微米金刚石薄膜, 晶粒分布均匀, 棱角分明, 晶粒大小约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。图 2d 为金刚石薄膜样

表 1 沉积金刚石薄膜的工艺参数

Table 1 Process parameters of diamond film deposition

Base pressure/Pa	Reactant gas		Reaction pressure/Pa	Substrate temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Filament temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Distance of filament and substrate/mm	Deposition time/h
	Methane/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	Hydrogen/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$					
3.0×10^{-3}	25	150	4×10^3	850	2200	5	3

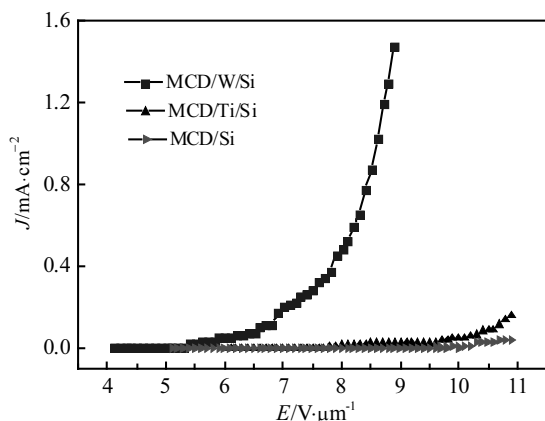


图 1 金刚石薄膜样品的场发射特性 $J-E$ 曲线

Fig.1 Electron field emission properties $J-E$ curves of diamond films

品的局部放大图, 大多数晶粒呈现尖锥形。由图可知, 过渡层金属对金刚石薄膜表面形貌的影响甚微。可以推断这 3 类复合薄膜样品的场发射增强因子应该基本相同^[15]。

物相组成方面, MCD/Si 和 MCD/Metal/Si 复合结构薄膜的 XRD 图谱如图 3 所示。所有样品的金刚石膜晶粒发育良好, 衍射峰尖锐, 位于 43.9° 、 75.3° 和 91.5° 处的特征衍射峰分别对应于金刚石的 (111)、(220) 和 (311) 晶面。MCD/Si、MCD/Ti/Si、MCD/W/Si 薄膜样品的金刚石 (111) 衍射峰均强于 (220) 和 (311) 衍射峰, 说明金属过渡层对金刚石膜晶粒生长取向没有影响。然而, 在 MCD/W/Si 复合结构薄膜的 X 射线衍射图谱中, 除了金刚石的特征峰外, 还出现钨及其碳化物的衍射峰。Nakanishi 等^[16]报道了金属与金刚石薄膜界面处形成的金属碳化物对金刚石薄膜的电学特性有明显的改善作用。这种以化学键合的方式形成高

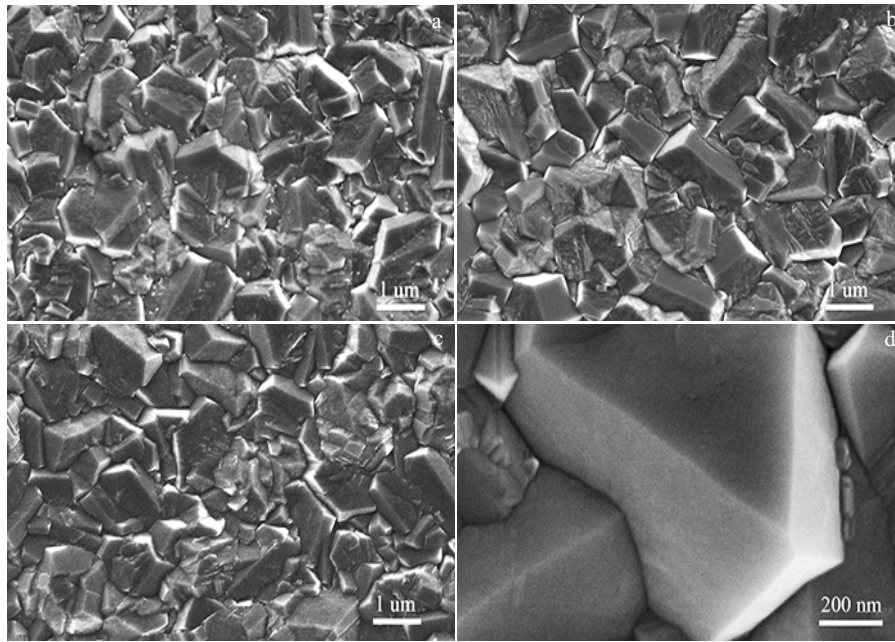


图 2 不同基底沉积的金刚石薄膜表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of diamond film of different substrates deposition: (a) Si, (b) Ti/Si, (c) W/Si, and (d) a magnified view of MCD

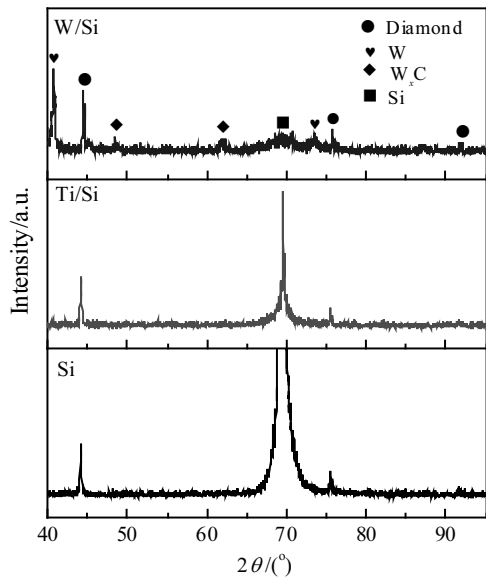


图 3 不同基底沉积金刚石薄膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of diamond film of different substrates deposition

度稳定的钨的碳化物，使得膜基界面处由原本较高的肖脱基势垒降低，转变为欧姆接触^[17]。对于作为场发射材料用金刚石薄膜复合阴极电极来说，膜基接触势垒的降低意味着电子穿越金刚石膜基界面需克服的能量势垒越小，即在较低的电压下便可使电子在硅基底

材与金刚石薄膜间转移，打通了电子转移的界面通道。

为了考查是否因为金刚石薄膜的结构方面的区别而引起的场发射性能变化，对样品进行了拉曼光谱及 X 射线光电子能谱分析。MCD/Metal/Si 和 MCD/Si 薄膜样品的拉曼光谱如图 4 所示。从拉曼图谱中可以看到有 V_1 (1120 cm^{-1})、 D^* (1309 cm^{-1})、 D (1332 cm^{-1})、 V_3 (1466 cm^{-1}) 和 G (1545 cm^{-1}) 特征峰。其中 V_1 和 V_3 峰是由于金刚石薄膜中 CH_x 键的变化引起的^[18]，但 D^* 峰与金刚石膜中碳原子杂化的关系目前没有明确的说法，很难用于定量分析。不同的薄膜样品位于 1332 cm^{-1} 处均具有金刚石的一阶特征峰，位于 1545 cm^{-1} 处的 G 峰对应于金刚石薄膜中石墨相成分，是 sp^2 碳的键价结构引起的^[19]。曲线 II、III 的 G 峰有明显凸起，对应金刚石膜中 sp^2 碳含量增加，这也使得 1332 cm^{-1} 处的金刚石特征峰宽化^[20]。该结果表明，金属过渡层的引入使金刚石薄膜中 sp^2 碳-碳键含量发生变化。Sankaran 等^[21]研究表明金刚石薄膜中 sp^2 碳-碳键为电子运输提供了导电通道，有利于金刚石薄膜材料场发射性能的提升。

XPS 谱峰的峰位可以给出原子点阵中原子的化学状态信息，被用于进一步分析金刚石膜中 sp^2 碳-碳键与 sp^3 碳-碳键的含量对场发射性能的影响，结果如图 5 所示。在 XPS 全谱图中没有检测到金属 W、Ti 的特征峰，只出现了 $\text{C}1s$ 的特征峰，对 MCD/Si 和 MCD/Metal/Si 复合结构薄膜样品的 XPS 表征高分辨

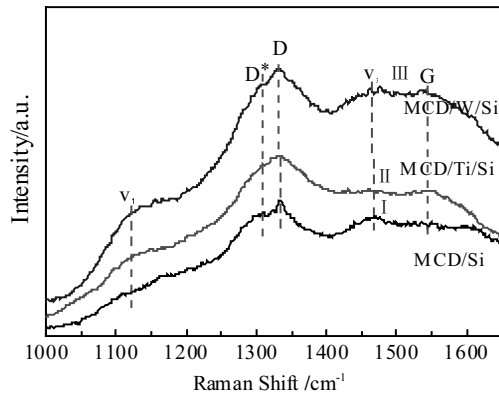


图 4 MCD/Metal/Si 和 MCD/Si 薄膜的 Raman 图谱

Fig.4 Raman spectra of MCD/Metal/Si and MCD/Si films

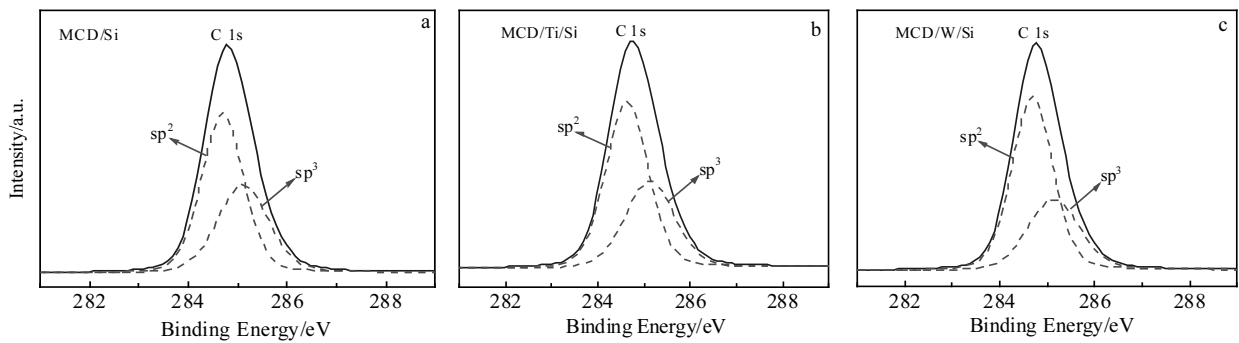


图 5 MCD/Metal/Si 和 MCD/Si 薄膜样品的 XPS 图谱

Fig.5 XPS spectra of MCD/Metal/Si and MCD/Si film samples: (a) MCD/Si, (b) MCD/Ti/Si, and (c) MCD/W/Si

除此之外样品的电性能测试也证明了上述推论。采用霍尔效应测试仪对样品电性能测试，结果如表 2 所示。金属过渡层使金刚石薄膜的电学特性发生了明显的变化：MCD/Metal/Si 复合结构薄膜的电导率和载流子浓度均优于 MCD/Si 薄膜样品；不同金属（Ti、W）过渡层对金刚石薄膜的电学特性影响不同。其中，金属钨过渡层复合结构薄膜（MCD/W/Si）的电导率和载流子浓度高于 MCD/Ti/Si 和 MCD/Si，表现出最优的电学性能。

金刚石薄膜的结构与电学性能之所以出现上述变化，与金属过渡层的引入有直接联系。金属过渡层的引

结果进行半定量分析，用 XPSPEAK41 软件对 MCD/Metal/Si 复合结构薄膜和 MCD/Si 薄膜的 XPS C 1s 谱进行高斯-洛伦兹拟合，经分峰拟合得到结合能为 284.6 和 285.1 eV 的 2 个特征峰^[22]，分别对应于薄膜样品中的 sp² C 和 sp³ C。用 2 个特征峰的面积比值可得出薄膜样品中 sp² C 和 sp³ C 的比例。其中，MCD/W/Si 薄膜样品的 sp²/sp³ 值最大，为 1.940；其次是 MCD/Ti/Si，为 1.651；没有金属过渡层的金刚石薄膜样品中 sp²/sp³ 值最小，为 1.482。该结果表明，金属过渡层的引入使金刚石薄膜中 sp² C 含量升高，形成更多电子传输通道，表现出优异的场发射性能。

入促进金刚石的形核过程，有助于纳米金刚石形核过渡层的形成^[23]，Cheng 等^[24]制备金刚石薄膜时在基材表面引入超纳米金刚石形核过渡层，在界面和晶界处产生了大量的纳米石墨相；同时由于金属及其碳化物的微扩散，使界面处和金刚石晶粒间的石墨相含量增加^[21]。因此，金属过渡层使金刚石薄膜中 sp² C 含量增加，从而使电导率得到显著提升。同时还注意到，选用金属钨为过渡层时金刚石薄膜导电性能的增强效果更明显，认为这与过渡层种类对金刚石形核层的促进效果密切相关，在所选用的 2 种过渡金属中，钨元素相比于钛元素对金刚石形核层有更加显著的促进效果^[25]。

表 2 MCD/Metal/Si 和 MCD/Si 薄膜样品的电学特性参数

Table 2 Electrical characteristic parameters of MCD/Metal/Si and MCD/Si film samples

MCD films	Hall measurements			
	Resistivity/ $\Omega\cdot\text{cm}$	Electrical conductivity/ $(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$	Carrier mobility/ $\times 10^2 \text{ cm}^2\cdot(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$	Carrier concentration/ cm^{-3}
MCD/Si	19.62	0.05097	3.389	4.624×10^{15}
MCD/Ti/Si	3.337	0.2997	7.977	2.435×10^{16}
MCD/W/Si	0.3271	3.057	9.552	1.998×10^{17}

综上所述, 3 种不同衬底上沉积的金刚石薄膜基本相同, 场发射性能增强与金属过渡层密切相关, 主要归结于两方面原因: 一方面是金属过渡层的引入疏通了电子迁移的界面通道。原始无金属过渡层的膜基界面形成肖特基接触具有较宽的势垒^[21], 电子自主隧穿宽势垒的几率低, 需要加较高的电压使电子穿过界面进入金刚石薄膜中。当引入金属过渡层后 MCD/Metal/Si 复合界面结构有效改变了膜基界面特性, 形成欧姆接触, 电子穿过界面进入金刚石薄膜的几率大幅提升, 电子从基底穿过界面进入金刚石膜内的能量消耗降低, 使电子更容易从基底运输至薄膜中, 在较低的电场作用下持续发射电子, 即表现出较低的开启场强; 另一方面, 金属过渡层的引入提升金刚石薄膜自身的导电性能。相比于纯 Si 表面, 在引入金属过渡层后基材表面的金刚石形核过程得到促进, 生长初期更倾向形成较小的纳米颗粒, 在金刚石晶界间存在较多 sp^2 碳-碳键, 在薄膜内部形成通畅的电子迁移通道, 有助于电子从其表面发射出去, 使更多的电子能够持续地从金刚石薄膜表面逸出, 表现出较大的场发射电流密度。基于上述两方面的原因, 选用金属钨过渡层有更显著的效果, 因此 MCD/W/Si 界面结构的金刚石薄膜材料具备良好的场发射性能。

3 结 论

1) 采用 HFCVD 法在 Si、Ti/Si 和 W/Si 基底表面制备出均匀连续的微米金刚石薄膜, 金属 W 和 Ti 过渡层均可改善其电学性能和场发射性能。

2) 金属 W 过渡层增强金刚石薄膜场发射性能效果最佳, 主要表现为开启场强低和场发射电流密度大, 开启场强为 $5.4 \text{ V}/\mu\text{m}$, 当电场强度为 $8.9 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时最大电流密度可达到 $1.48 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

3) 金属过渡层对金刚石薄膜的表面形貌没有明显的影响, 其增强场发射性能的主要机制是金属过渡层的引入使界面特性发生改变, 电子隧穿势垒降低, 疏通了电子迁移的界面通道, 使电子更容易从基底运输至薄膜中; 金刚石薄膜内 sp^2 C 含量增加, 为电子运输提供更多的导电通道, 有易于获得更高的场发射电流, 从而表现出优异的场发射特性。

参考文献 References

[1] Tzeng Y, Yoshikawa M, Murakawa M *et al. Materials & Design*[J], 1992, 13(1): 60
 [2] Liao Xiaoming(廖晓明), Ran Junguo(冉均国), Gou Li(苟立) *et al. Rare Metal Materials And Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(2): 755

[3] Field J E. *The Properties of Diamond*[M]. London: Academic Press, 1979
 [4] Vander W J, Nemanich R J. *Applied Physics Letters*[J], 1993, 62(16): 1878
 [5] Zhu W, Kochanski G P, Jin S. *MRS Proceedings*[C]. Cambridge: Cambridge University Press, 1995
 [6] Li S, Ma L, Long H *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 367: 473
 [7] Show Y, Matsuoka F, Hayashi M *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1998, 84(11): 6351
 [8] Zhao Y, Zhang B, Yao N *et al. Diamond & Related Materials*[J], 2007, 16(3): 650
 [9] Yeh C J, Chang H T, Leou K C *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2016, 63: 197
 [10] Shen Y, Zhang Y, Zhang C *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 709: 8
 [11] Okano K, Koizumi S, Silva S R P *et al. Nature*[J], 1996, 381(6578): 140
 [12] Shen Y, Qiao Y, He Z *et al. Materials Letters*[J], 2015, 139: 322
 [13] Lei Qingsong(雷青松). *Vacuum & Cryogenics*(真空与低温)[J], 2003, 9(2): 76
 [14] Zhang T, Zhang J, Shen B *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2012, 343(1): 55
 [15] Fowler R H, Nordheim L. *Mathematical, Physical and Engineering Sciences*[J], 1928, 119(781): 173
 [16] Nakanishi J, Otsuki A, Oku T *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1994, 76(4): 2293
 [17] Yokoba M, Koide Y, Otsuki A *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1997, 81(10): 6815
 [18] Mortet V, Zhang L, Eckert M *et al. Physica Status Solidi (a)*[J], 2012, 209(9): 1675
 [19] Corrigan T D, Gruen D M, Krauss A R *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2002, 11(1): 43
 [20] Ferrari A, Robertson J. Translated by Tan Pingheng(谭平恒). *Raman Spectroscopy in Carbons: from Nanotubes to Diamond*(碳材料的拉曼光谱: 从纳米管到金刚石)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 144
 [21] Sankaran K J, Panda K, Sundaravel B *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2012, 4(8): 4169
 [22] Stavis C, Clare T L, Butler J E *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences*[J], 2011, 108(3): 983
 [23] Liu Xuezhang(刘学璋), Wei Qiuping(魏秋平), Zhai Hao(翟豪) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(3): 667

- [24] Cheng H F, Chiang H Y, Horng C C *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109(3): 033 711
- Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 1994, 12(4): 1513
- [25] Perry S S, Somorjai G A. *Journal of Vacuum Science &*

Improvement Mechanism of Field Emission Properties of Diamond Films by Metal Transition Layers

Zhang Yu¹, Yang Wulin^{1,2}, Fu Licai¹, Zhu Jiajun¹, Li Deyi¹, Zhou Lingping^{1,2}

(1. Hunan University, Changsha 410082, China)

(2. Key Laboratory of Spray Deposition Technology of Hunan Province, Changsha 410082, China)

Abstract: Micro-crystalline diamond films on a silicon substrate were prepared by a HFCVD method with a titanium or tungsten transition layer, and the field emission characteristics of the films were studied. The results show that the metal transition layers can significantly enhance the field emission properties of the diamond films. When the tungsten layer is used as the transition layer, the opening field intensity of the film is 5.4 V/ μm , which is reduced by 44% compared with that of non-transition layer films. Furthermore, the field emission current density can reach 1.48 mA/cm² at the electric field strength of 8.9 V/ μm . The structure characterization of the films shows that the enhancement of the field emission properties is mainly attributed to the decrease in the electron transport barrier at the interface and the increase in the sp² C content in the film. Good conductive channels are formed at the interface and in the diamond film, causing easier electron transport. Hence, the diamond film with a metal transition layer exhibits enhanced field emission properties.

Key words: metal transition layers; diamond films; conductive channels; electron field emission properties

Corresponding author: Yang Wulin, Ph. D., Research Assistant, College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, P. R. China, Tel: 0086-731-88822663, E-mail: hnuywl@hnu.edu.cn