

稀土金属硅化物的场发射

段辉高 谢二庆[†] 叶凡 王晓明

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

摘要: 用金属蒸发真空弧离子注入方法制备了各种稀土金属的硅化物, 定义 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电场为开启电场, 发现它们的开启电场在 $15\sim 20\text{V}/\mu\text{m}$ 之间. 用电子束对其进行退火处理后, 开启电场降到 $10\text{V}/\mu\text{m}$ 以下, 而场发射密度可以提高一个数量级. 它们良好的场发射性能归因于稀土金属硅化物本身热稳定性好, 功函数低. 用 FN 理论对场发射的机理进行了分析, 发现其 FN 曲线明显分成了两段, 这可能是因为在场发射过程中引起的温度效应.

关键词: 稀土金属硅化物; 场发射; FN 曲线

PACC: 7360F; 7970

中图分类号: TN304. 3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0202-03

1 前言

场发射阴极是真空微电子器件, 如场发射平板显示器(FED)、电子束平版印刷术(EBL)、场发射电推动器(FEEP)等器件中的关键装置, 一直是材料科学中的研究热点之一^[1]. 适合应用的场发射阴极材料应该具有成本低、开启电场小、发射电流密度大、稳定性高、兼容性好等特点. 到目前为止人们已经对 Mo, Si 等尖端阵列, 金刚石、类金刚石、碳纳米管等碳基材料, AlN, ZnO, GaN 等宽禁带化合物半导体以及它们的准一维材料的场发射性能进行了广泛而深入的研究. 尽管如此, 场发射的不稳定性以及材料与目前的集成电路的不兼容性极大地限制了它们在实际中的应用.

稀土金属硅化物^[2~5]具有较高的熔点、良好的热稳定性、很好的电导率以及较低的功函数, 在 n 型单晶硅上可以形成外延膜具有极低的接触势垒 ($0.3\sim 0.4\text{eV}$), 而且形成温度低 ($300\sim 350^\circ\text{C}$), 同时作为硅基材料在器件中具有很好的兼容性, 所以它们可以作为场电子发射阴极, 在场发射应用领域具有很大的优势. 以前人们主要把目光集中在用超薄的金属硅化物层提高硅尖端阵列的场发射性能上面, 发现在 Si, Mo 场发射尖端阵列上沉积一层很薄的金属硅化物^[6~9]能够有效地降低场发射的开启电压, 提高场发射的电流密度, 而且可以大大提高场发射的稳定性, 归因为金属硅化物具有更低的功函数、更好的导电性以及热稳定性. 尽管如此, 人们对纯粹的金属硅化物的薄膜场发射特性研究甚少, 尤其是对稀土金属硅化物的场发射还未见报道.

我们用金属蒸发真空弧(MEVVA)离子注入方法在 n 型单晶 Si 上制备了各种稀土金属硅化物. 通过电子束退火对一些样品进行了处理. 利用 XRD 分析了样品的结构相, 并分别测试了退火前后样品的场发射性能, 最后对测试结果进行了简单的机理分析.

2 实验

基底采用 (100) 晶向电阻约为 $8\sim 10\Omega\cdot\text{cm}$ 的 n 型单晶 Si 片, 利用 MEVVA 离子注入方法将各种稀土金属 (Gd, Er, La) 离子注入其中. 稀土金属离子的能量为 100keV , 束流密度为 $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 注入剂量为 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-2}$. 注入后, 对其中的一些样品进行了电子束退火, 退火温度为 1000°C , 时间为 5min . 用 SIE2 MENS D5005 (Cu K α 1 线) 型 X 射线衍射仪对制备的样品进行了结构相分析. 场发射测试采用简单的二极管装置, 真空度在 $1.33\times 10^{-4}\text{Pa}$ 量级, 阴阳极距离为 $50\mu\text{m}$, 接收电子的阳极为铁尖, 面积为 0.04cm^2 .

3 结果与讨论

图 1 为几种刚注入的稀土金属硅化物的场发射 I - V 曲线及其对应的 FN 曲线. 定义发射电流密度 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电场为开启电场, 可以看到 Gd 注入以及 La 注入的样品开启电场约为 $20\text{V}/\mu\text{m}$, 而 Er 注入的样品相对低一些, 在 $15\text{V}/\mu\text{m}$ 左右; 发射电流密度在不是很高的电场下就可以达到 mA/cm^2 数量级. 单纯的平面硅在我们测试的电压范围内没有

[†] 通信作者. Email: xieeq@lzu.edu.cn

2005-10-30 收到

可观测的发射电流,这说明稀土离子注入硅之后的确大大提高了场发射性能,我们认为这是由于在稀土离子注入的过程中形成了稀土金属硅化物.以 Gd 为例,图 2 中曲线 *a* 给出了刚注入 Gd 离子样品的 XRD 图,可以看到,注入后的样品形成了 Gd—Si 键并以 GdSi₂ 的形式存在,这是由于在离子注入过程中高能量的 Gd 离子使 Si 基底温度升高造成的,图中的 Si(211)弱衍射峰是由于离子束注入损伤造成的.由于我们的制备是异质外延的过程,GdSi₂ 和 Si 之间形成的肖特基势垒很小,电子很容易从 Si 注入到 GdSi₂,而且由于 GdSi₂ 的功函数比 Si 的要低,所以注入 Gd 离子后的样品具有较好的场发射性能.

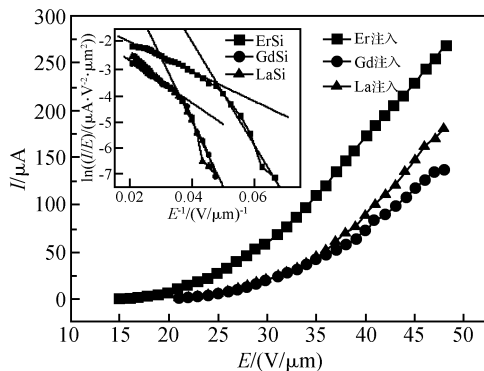


图 1 各种稀土金属硅化物的场发射特性 *I-V* 曲线

Fig.1 *I-V* plots of field emission from rare earth silicides

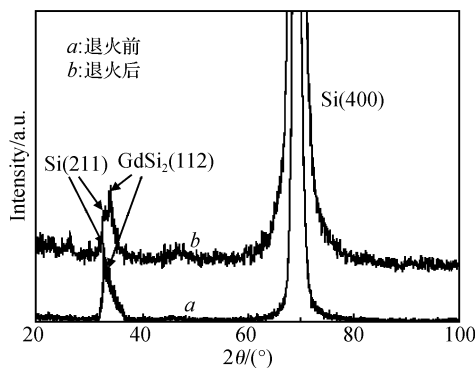


图 2 Gd 注入 Si 电子束退火前后的 XRD 图

Fig.2 X-ray diffraction of Gd-implanted silicide before and after electron beam annealing

我们用 FN 理论对场发射机理进行了分析,可以看到它们在整个电场范围内不是直线,而是明显地分成两段,高压下具有更大的斜率,这与一般的非直线 FN 曲线不同^[10].一般的 FN 曲线在低压下斜率更大,解释为在低电场下热电子发射贡献比较大,而在高电场下场电子发射占据了主导地位,而对于我们的实验结果,我们认为在较高的电场时,由于电

流产生的热使得样品温度升高,热电子发射贡献更大了,所以在较高的电场下发射电流是场电子发射和热电子发射综合的结果.

由于我们所测稀土离子注入样品的场发射具有普遍的相似性,我们以 Gd 注入样品为例进一步给出了稀土金属硅化物的场发射性能.

首先我们用电子束退火对样品进行了处理,并测试了场发射,发现电子束处理之后,样品的场发射性能大幅度提高.图 3 所示为电子束退火前后场发射性能的对比,可以看到,场发射的开启电压从 20V/μm 下降到了 9V/μm,而在同样的电场下,场发射电流密度几乎提高了一个数量级,很容易达到几十 mA/cm².这是因为在退火的过程中,首先未和 Si 成键的 Gd 原子在高温下继续发生固相反应,使得样品内 Gd—Si 键比例得到了大幅度增加,如图 2 中曲线 *b* 所示.更多的 Gd—Si 键使得场发射的发射点密度提高,从而使得场发射性能进一步提高.

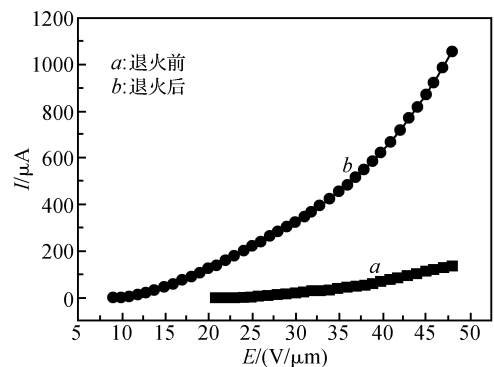


图 3 Gd 注入样品电子束退火前后场发射的对比

Fig.3 Comparison of the field emission characteristics of Gd-implanted silicides before and after electron beam annealing

在场发射应用中,稳定性是一个非常重要的参数.我们对样品的场发射进行了多次测量,发现不管是电子束退火前还是退火后,发射十分稳定,具有很好的重复性.如图 4 所示,三次测量的场发射 *I-V* 曲线几乎是重合的,这说明稀土金属硅化物将在场发射应用中占有很大优势.

4 结论

用 MEVVA 离子注入方法在 n 型单晶 Si 上制备了各种稀土金属硅化物,它们都具有良好的场发射性能,刚注入的样品场发射开启电场在 15~20V/μm 之间,发射电流密度在不高的电场下可达到 mA/cm² 量级.经过 5min 1000℃ 的电子束退火之后,场发射性能大幅度提高,开启电场可以降到 10V/μm 以下,电流密度很容易就达到几十 mA/

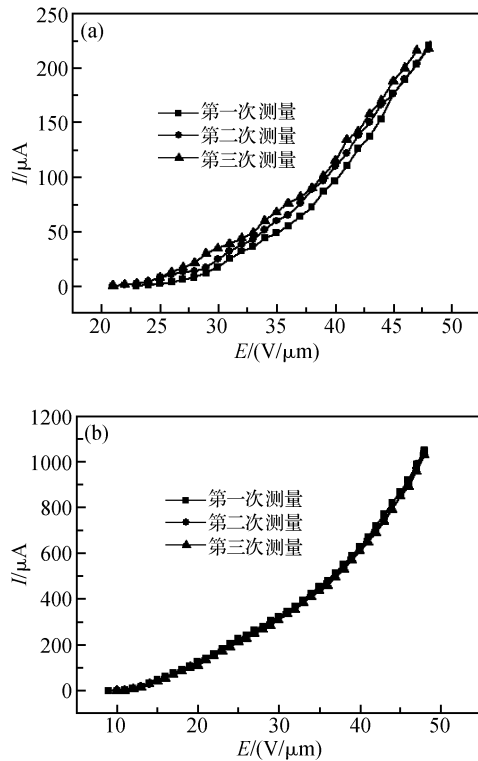


图 4 Gd 注入样品场发射的稳定性 (a) 电子束退火前; (b) 电子束退火后

Fig. 4 Field emission stability of Gd-implanted silicides (a) Before electron beam annealing; (b) After electron beam annealing

cm^2 . 同时我们对场发射稳定性进行了测试, 发现它们的场发射具有很好的稳定性和可重复性. 所有这

些性能归因于稀土金属硅化物具有高熔点、好的热稳定性、低的功函数以及很小的背接触势垒. 由于稀土金属硅化物具有如此优异的场发射性能, 使得它在场发射的应用领域具有很大的竞争力.

参考文献

- [1] Xu N S, Ejaz Huq S. Novel cold cathode materials and applications. *Mater Sci Eng R*, 2005, 48, 2005: 47
- [2] Thomas O, Petersson C S, d'Heurle F M. The reaction of scandium thin films with silicon: diffusion, nucleation, resistivities. *Appl Surf Sci*, 1991, 53: 138
- [3] Maeda Y. All-optical inverter operating at 1.53 μm laser in erbium yttrium aluminum garnets. *Appl Phys Lett*, 1999, 74 (12): 1651
- [4] Tu K N, Thompson R D, Tsaur B Y. Low Schottky barrier of rare-earth silicide on n-Si. *Appl Phys Lett*, 1981, 38(8): 626
- [5] Suu H V, Petö G, Mezey G, et al. Formation of GdSi_2 under UHV evaporation and in situ annealing. *Appl Phys Lett*, 1986, 48: 437
- [6] Chung I J, Hariz A. Surface application of metal silicides for improved electrical properties of field-emitter arrays. *Smart Mater Struct*, 1997, 6: 633
- [7] Lim M S, Park C M, Han M K, et al. Investigation of field emission characteristics for Si-base materials: Titanium silicide, poly-Si, and single crystal Si. *J Vac Sci Technol B*, 1997, 17: 635
- [8] Chen L, El-Gomati M M. Fabrication of tungsten-coated silicon-based gated emitters. *J Vac Sci Technol B*, 1999, 17: 638
- [9] Lee J D, Shim B C, Park B G. Silicide application on gated-crystal, polycrystalline and amorphous silicon FEAs-part I: Mo silicide. *IEEE Trans Electron Devices*, 2001, 48: 149
- [10] Xu N S, Chen Jun, Deng S Z. Physical origin of nonlinearity in the Fowler-Nordheim plot of field-induced emission from amorphous diamond films: thermionic emission to field emission. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 2463

Field Emission from Rare-Earth Silicides

Duan Huigao, Xie Erqing[†], Ye Fan, and Wang Xiaoming

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Several kinds of rare-earth silicides are prepared by implanting rare-earth ions into silicon using a metal vapor vacuum arc (MEVVA) ion source. They show excellent electron field emission characteristics with turn-on fields between 15 and 20 $\text{V}/\mu\text{m}$ at a current density of $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. After annealed by electron beam, the turn-on field can be lower than $10 \text{V}/\mu\text{m}$ and the field emission current density increases as much as an order of magnitude. Their excellent field emission characteristics are attributed to the good thermal stability and the lower work function of the rare-earth silicides. The field emission mechanism is analysed using Fowler-Nordheim theory. Their FN plots can be divided into two segments obviously, and this perhaps is due to the thermal effect in the process of field emission.

Key words: rare-earth silicide; field emission; FN plot

PACC: 7360F; 7970

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0202-03

[†] Corresponding author. Email: xieeq@lzu.edu.cn

Received 30 October 2005