

HfO_xN_y 的场发射特性

段辉高 谢二庆[†] 叶凡 蒋然 王晓明

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

摘要: 用直流溅射和高温退火相结合的方法制备了 HfO_xN_y 薄膜并测试了其场发射性能, 发现其具有较低的开启电场、较大的发射电流密度以及很好的发射稳定性. 高压“锻炼”对提高 HfO_xN_y 场发射性能起着关键作用, 这与高压“锻炼”下薄膜内部结构和表面性质的改变有关. 对场发射机理的研究表明, HfO_xN_y 的场发射符合经典的 FN 隧穿理论.

关键词: HfO_xN_y; 场发射; 高压“锻炼”

PACC: 7755; 7360; 7970

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0208-03

1 引言

场发射在平板显示器以及其他真空电子器件中具有巨大的应用前景^[1]. 科学家们在这个领域做了广泛而深入的研究, 主要致力于两个方面: 一是寻找具备开启电场低、发射电流密度大、稳定性高、造价相对低廉的场发射材料, 以便实现商业化应用; 二是对场发射机理的研究. 在寻找新的场发射材料的过程中, 过去十多年, 人们把主要精力集中在碳基材料如碳纳米管、金刚石膜、类金刚石膜以及非晶碳膜等材料的场发射特性研究方面, 这些材料具有低的功函数、好的力学化学稳定性以及大的场增强因子^[2~4]; 另一方面, SiCN, AlN 和 GaN 等一系列宽带隙半导体材料^[5] 由于具有极小的电子亲合势甚至负的电子亲合势以及很好的热稳定性、化学稳定性, 近些年来也引起了人们广泛的注意和研究. 对于场发射的机理, 现在使用的还是基于金属场发射的 FN 隧穿模型, 但随着实验研究的深入, 人们发现, 影响场发射的因素不仅仅限于薄膜真空界面的电子隧穿过程. 电子的发射可以看成三个过程: 电子从衬底进入薄膜样品; 电子在薄膜体内的传输; 电子从薄膜表面发射到真空. 场发射是这三个过程共同作用的结果, 这就要求我们的发射阴极具有尽量小的背接触势垒、足够好的导电性能以及尽量小的表面势垒.

HfO_xN_y 作为一种新型的介电材料具有很好的电学和热稳定性能^[6]. 其体内的 HfO₂ 和 HfN 两种相同时存在, HfO₂ 具有很高的介电常数, 而 HfN 则具有很好的导电性能以及很低的电子亲合势, 它

们的结合可以在材料内部形成电学纳米结构异质结^[7] (ENH), 这将起到场增强的作用. 上述因素综合起来可以知道, HfO_xN_y 应该具备较好的场发射特性. 但到目前为止, 人们对 HfO_xN_y 的场发射特性研究甚少, 只有 Liao^[8] 和 Wang 等人^[9] 报道了它的场发射性能, 而报道结果相差巨大. 这里我们利用直流溅射和退火相结合的方法制备了 HfO_xN_y 薄膜, 测试了其场发射性能, 特别对 HfO_xN_y 场发射中的“锻炼”现象以及场发射的稳定性进行了分析, 最后探讨了其场发射机理.

2 实验

HfO_xN_y 是用直流溅射的方法在电阻率为 5~8Ω·cm 的 p 型 Si(100) 衬底上制备的. 溅射前硅衬底经过了预处理, 以除去表面的氧化层和使得硅表面保持清洁. 溅射所用的靶为纯度为 99.9% 的铪 (Hf) 靶, 溅射反应气体为高纯氩气 (Ar) 以及体积比为 7:3 的氮气 (N₂) 和氧气 (O₂). 溅射前的预真空度为 0.15Pa, 溅射工作气压为 1.5Pa. 溅射时所加电压为 300V, 电流为 0.4A. 溅射速率约为 0.5nm/s, 溅射时间为 20min. 制备后的样品再在 500℃ 空气气氛中退火 2h. 样品的场发射测试在真空度高于 1.3×10⁻⁴Pa 的环境下进行, 阴阳极距离为 50μm, 场发射面积为 0.04cm².

3 结果与讨论

图 1 为最开始测试得到的场发射性能曲线. 我们可以看到测试的场发射 I-V 曲线很不稳定, 这可

[†] 通信作者. Email: xieeq@lzu.edu.cn

2005-10-30 收到

能来自两个方面的原因. 首先, 由于外电场使得表面的吸附物电离而引起“噪音”电流, 由于其具有随机性, 所以很不稳定; 另外, 在初试场发射的过程中, 样品的表面性质会由于场电离以及电子发射引起的局部热而改变^[10], 这也使得场发射电流本身就不稳定.

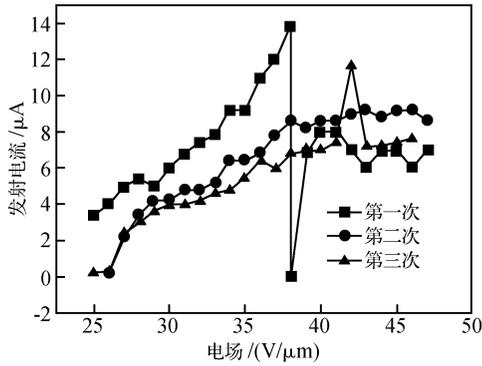


图1 高压锻炼前的场发射 I - V 曲线

Fig.1 I - V plots of field emission before high voltage activation

为了进一步考察 HfO_xN_y 的场发射性质, 我们在稳定的高压下观察了 HfO_xN_y 的场发射特性. 刚开始时, 场发射电流很小, 而且涨落很大, 随着时间的增加, 场发射电流逐渐增加, 而涨落逐渐减少, 大约在 1h 后, 达到稳定状态. 其后我们重新进行了场发射测试, 得到如图 2 所示的结果. 由图我们可以看到, 高压“锻炼”后, 场发射的开启电场更低了, 约为 $18\text{V}/\mu\text{m}$; 场发射电流密度更大了, 根据我们的发射面积算得发射电流密度在 $35\text{V}/\mu\text{m}$ 时可以达到 $10\text{mA}/\text{cm}^2$; 而且变得更稳定了, 测量的可重复性很好. 我们认为这是由于在长时间的高压“锻炼”下, HfO_xN_y 薄膜的成分特别是表面性质变得更稳定了. 而对于场发射开启电场的降低以及发射电流的大幅度增加, 可能由下列原因引起: 在长时间的高压场发射中, 由于真正起到电子发射作用的只是薄膜的某些极小的区域, 在这些极小的区域通过很大的电流时会造成极高的局部温度^[11]. 这个温度能够起到真空局部退火的作用, 可以造成样品化学键的转变从而形成新的更加稳定的化学相, 特别是形成了更多的导电相. 这不但能够形成导电通道, 有利于电子在薄膜中传输, 而且还可以与非导电相一起形成 ENH 结构, 从而起到场增强的作用^[7,12,13]. 如图 3 所示, 图中新形成的 HfN 导电通道连接了衬底一直延伸到真空界面, 并与 HfO_2 绝缘相形成 ENH 结构. 另外, 这个温度还可以将局部烧熔形成小坑^[10,11], 从而不断地改变薄膜的表面形貌, 特别是形成了一些微尖, 这将起到几何场增强的效果.

图 4 给出了与图 2 对应的 HfO_xN_y 场发射的

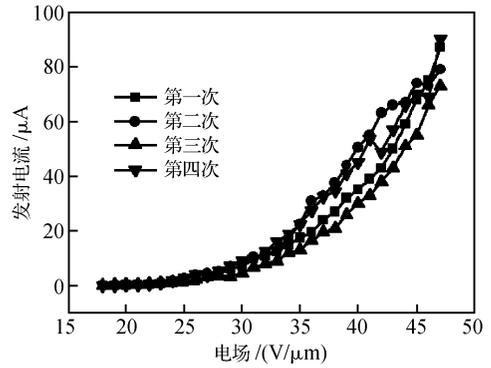


图2 高压锻炼后的场发射 I - V 曲线

Fig.2 I - V plots of field emission after high voltage activation

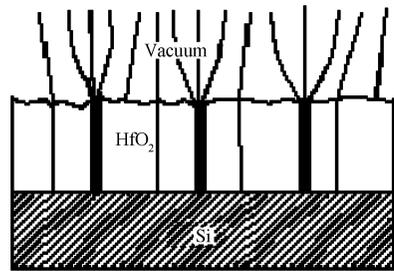


图3 锻炼形成的导电通道及其场增强效果示意图 其中黑色部分为“锻炼”后形成的 HfN 相导电通道.

Fig.3 Diagram illustrating the conducting channels resulted in by high voltage activation and their field enhancement effect

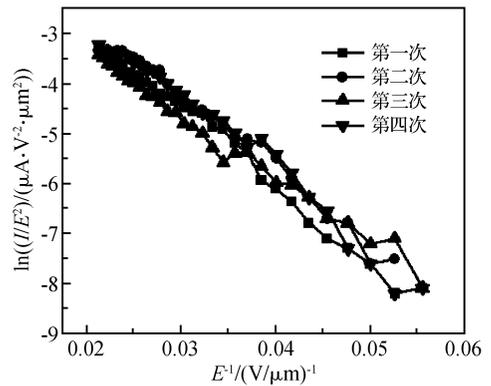


图4 HfO_xN_y 场发射的 FN 曲线

Fig.4 FN plots of the field emission from HfO_xN_y

FN 曲线, 我们可以发现, HfO_xN_y 场发射 FN 曲线在所有的电压范围内都很直, 这说明 HfO_xN_y 的场发射符合经典的 FN 隧穿理论, 也就是说决定电子发射的主要过程是薄膜-真空界面的隧穿, 而背接触以及电子在薄膜内部的传输几乎不会影响到其场发射, 这也说明在高压“锻炼”后的 HfO_xN_y 中, 的确存在电子传输的导电通道. 场发射测试前的

HfO_xN_y 电阻特别高, 通过其 I - V 测试得到其导电机制为空间电荷限制电流模型, 这将极大地限制电子在其内部的传输. 如果没有导电通道, 不可能得到上述的场发射 FN 曲线. 另外, 近乎完美的 FN 直线也说明该 HfO_xN_y 样品的场发射很均匀, 即电子发射点密度不会随着电压的增加而变化.

4 结 论

采用直流溅射和退火相结合的方法制备得到了 HfO_xN_y 薄膜, 并考察了其场发射性能, 其开启电场可以低至 $18\text{V}/\mu\text{m}$, 发射电流密度在 $35\text{V}/\mu\text{m}$ 时达到 $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 而且场发射性能特别稳定, 这使得 HfO_xN_y 薄膜可以在场发射的应用领域占有一席之地. 另外, 我们分析了 HfO_xN_y 的场发射机理, 发现高压“锻炼”对其场发射性能的提高起着关键的作用, 这可能与形成了有利于场发射的化学结构、导电通道和表面微尖有关; 同时, 近乎完美的 FN 曲线说明我们样品的发射机制为发生在薄膜表面的 FN 隧穿过程.

参 考 文 献

- [1] Xu N S, Ejaz Huq S. Novel cold cathode materials and applications. *Mater Sci Eng R*, 2005, 48: 47
- [2] Bonard J M, Kind H, Stöckli T, et al. Field emission from carbon nanotubes; the first five years. *Solid-State Electron*, 2001, 45: 893
- [3] Chen C L, Chen C S, Lue J L. Field emission characteristic studies of chemical vapor deposited diamond films. *Solid-State Electron*, 2000, 44: 1733
- [4] Geis M W, Twichell J C, Lyszczyk T M. Diamond emitters fabrication and theory. *J Vac Sci Technol B*, 1996, 14(3): 2060
- [5] Zhirnov V V, Wojak G J, Choi W B, et al. Wide band gap materials for field emission devices. *J Vac Sci Technol A*, 1997, 15(3): 1733
- [6] Kang J F, Yu H Y, Ren C, et al. Thermal stability of nitrogen incorporated in HfN_xO_y gate dielectrics prepared by reactive sputtering. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(9): 1588
- [7] Forbes R G. Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nano-structured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism. *Solid-State Electron*, 2001, 45: 779
- [8] Liao M Y, Gotoh Y, Tsuji H, et al. Field electron emission from nanostructured heterogeneous HfN_xO_y films. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(8): 1626
- [9] Wang Yongjin, Zhang Jihua, Zhang Fumin, et al. Field emission from hafnium oxynitride films prepared by ion beam-assisted deposition. *Appl Surf Sci*, 2005, 242: 407
- [10] Gröning O, Küttel O M, Schaller E, et al. Vacuum arc discharges preceding high electron field emission from carbon films. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(4): 476
- [11] May P W, Höhn S, Ashfold M N R, et al. Field emission from chemical vapor deposited diamond and diamond-like carbon films: investigations of surface damage and conduction mechanisms. *J Appl Phys*, 1998, 84(3): 1618
- [12] Robertson J. Mechanisms of electron field emission from diamond, diamond-like carbon, and nanostructured carbon. *J Vac Sci Technol B*, 1999, 17(2): 659
- [13] Carey J D, Forrest R D, Silva S R P. Origin of electric field enhancement in field emission from amorphous carbon thin films. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(16): 2339

Field Emission from Hafnium Oxynitride

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

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

Abstract: HfO_xN_y films are prepared by direct current sputtering and subsequently are annealed at high temperature. Their field emission characteristics are investigated. Low turn-on field, high field emission current density, and very good field emission stability are showed. High voltage activation plays a critical role in improving the field emission of HfO_xN_y , which is thought that the chemical structure and the surface character of the samples are changed at high voltage. The field emission mechanism for HfO_xN_y is in agreement very well with the classical Fowler-Nordheim tunneling theory.

Key words: HfO_xN_y ; field emission; high voltage activation

PACC: 7755; 7360; 7970

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0208-03

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

Received 30 October 2005