

文章编号: 0258-7025(2002)12-1110-03

非晶氮化硼薄膜的场致电子发射研究

张 兰^{1,3}, 马会中¹, 姚 宁², 胡欢陵³, 张兵临^{2*}

郑州大学¹ 工程力学系, ² 物理工程学院, 河南 郑州 450052

³ 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

提要 利用脉冲激光沉积 (PLD) 技术在镀钛的陶瓷衬底上制备出了非晶态氮化硼薄膜, 借助于 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 及 Raman 光谱分析了该薄膜的结构, 并研究了薄膜场致电子发射特性, 阈值电场为 4.6 V/ μm , 当电场为 9 V/ μm 时, 电流密度为 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

关键词 氮化硼薄膜, 脉冲激光沉积, 场致电子发射

中图分类号 O 484 文献标识码 A

Field Electron Emission of Amorphous Boron Nitride Film

ZHANG Lan^{1,3}, MA Hui-zhong¹, YAO Ning², HU Huan-ling³, ZHANG Bing-lin²

¹ Department of Engineering Mechanics, ² Department of Physics,

Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450002; ³ Anhui Institute of

Optics and fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031

Abstract Amorphous boron nitride thin film was prepared on the titanium coated ceramic substrate by pulsed laser deposition technique (PLD). The microstructure of the film was examined by using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The electron field emission characteristics were investigated. The turn-on field was 4.6 V/ μm . The current density was 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ at an electric field of 9 V/ μm .

Key words boron nitride thin film, pulsed laser deposition (PLD), field electron emission

1 引 言

随着场发射平板显示技术的不断发展, 寻找好的冷阴极材料的工作受到了人们的广泛关注。近年来, 金刚石、类金刚石、纳米碳管等碳基薄膜被认为是好的冷阴极场发射材料^[1~3]。立方氮化硼 (σ -BN) 薄膜与金刚石薄膜有着相似的特性, 如高的硬度、电阻率和热导率^[4], 且其易掺杂性比金刚石薄膜更优越, 因此立方氮化硼薄膜作为超硬涂层及半导体材料受到了人们的重视。六方氮化硼 (h -BN) 也具有好的热稳定性、化学稳定性, 作为好的润滑材料受到人们的关注。立方氮化硼与六方氮化硼均是宽带隙

材料, 因此, 在一定条件下可能具有较低电子亲和势, 而具有好的场致电子发射特性。对于立方氮化硼薄膜的场发射特性近来已有研究报道。Takashi Sugino, Chiharu Kimura 等报道了采用等离子体辅助化学气相沉积 (PACVD) 方法制备出了立方氮化硼薄膜, 并研究了该薄膜的场致电子发射特性, 其场发射阈值电场为 7 V/ μm ^[5,6]。

非晶态 BN 因制备方法而异, 其带隙为 4.4~5.9 eV, 也属于宽带隙材料, 因此也有可能成为冷阴极场发射材料, 但目前尚未见到对非晶氮化硼场致电子发射特性的研究。本文报道了用长脉冲激光沉积 (PLD) 技术制备非晶氮化硼薄膜, 并研究了其场

收稿日期: 2002-04-28; 收到修改稿日期: 2002-07-09

基金项目: 863 计划新材料领域项目和河南省自然科学基金 (编号: 004042000) 资助项目。

作者简介: 张兰 (1971—), 女, 讲师, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事激光与物质相互作用及材料科学等方向的研究。

* E-mail: blzhang@zzu.edu.cn

致电子发射特性。发现该薄膜具有较低的场发射阈值电场, 阈值电场为 $4.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。用脉冲激光沉积技术制备的这种薄膜, 其显著优点是: 场发射阈值电场低, 沉积效率高; 在室温下即可沉积, 不会影响衬底的电学特性; 以及很容易通过控制激光脉冲数而精确地控制薄膜的厚度。

2 实验方法

脉冲激光沉积技术制备 BN 薄膜的实验装置如图 1 所示。以氮化硼作为靶子, 表面镀钛的陶瓷片作为衬底, 将靶子和衬底放在真空反应室内, 二者相距约 3 cm 。以自由运转长脉冲 YAG 激光器作为激光光源, 脉冲宽度约 100 ms 。这里采用长脉冲激光沉积和用 Q 开关短脉冲激光沉积的基本区别在于后者具有高的激光功率密度 ($10^9 \text{ W}/\text{cm}^2$ 以上), 因此在激光与靶材相互作用过程中可产生等离子体, 而前者则仅仅使靶材气化而不产生等离子体。即长脉冲激光束通过透镜聚焦在靶子上, 使靶面融化和蒸发, 蒸发所产生的蒸气中含有大量的原子和原子团^[7], 这些原子和原子团冷却凝结, 从而在衬底上沉积出薄膜。制备薄膜的过程是在室温下进行的。反

应室内真空度为 $1.4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 平均功率密度约 $10^6 \text{ W}/\text{cm}^2$, 激光脉冲重复频率为 5 Hz , 沉积时间为 5 min , 沉积速率每个激光脉冲为 0.1 nm , 薄膜厚度约为 150 nm 。

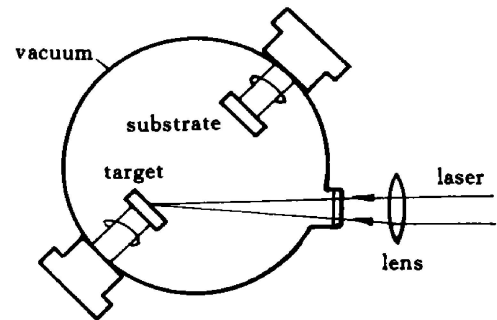


图 1 脉冲激光沉积技术制备 BN 薄膜的实验装置
Fig. 1 Experimental set-up for preparing BN film by pulsed laser deposition technique

3 实验结果分析

对该薄膜进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析, X 射线衍射谱各峰值的 2θ 角及 d 值如表 1 所示, 在 XRD 谱中所有各峰值均为 Al_2O_3 衬底的衍射峰, 并未呈现出 BN 的衍射峰, 说明该薄膜是非晶态。

表 1 X 射线衍射峰位置及相应 d 值

Table 1 XRD peak position and d value

2θ	10.281	18.000	25.460	27.900	29.380	35.040	37.660	41.560	43.240	44.680
d	8.5980	4.9241	3.4956	3.1925	3.0375	2.5588	2.3865	2.1712	2.0906	2.0265
2θ	52.420	57.380	61.180	66.400	68.100	74.200	76.760	77.000	77.340	
d	1.7440	1.6045	1.5136	1.4067	1.3757	1.2770	1.2406	1.2374	1.2328	

氮化硼薄膜扫描电镜 (SEM) 的照片如图 2 所示, 从图中可看到, 薄膜的表面结构呈不规则形状, 而未见任何有序的晶态结构, 这和 X 射线衍射分析测试结果相一致。

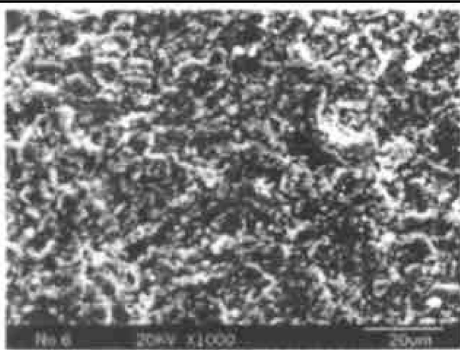


图 2 非晶氮化硼薄膜扫描电镜照片

Fig. 2 SEM micrograph of amorphous BN film

图 3 给出了该薄膜的 Raman 光谱, 从 Raman 光谱可看到在 $1300 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有一宽峰结构, 峰值约在 1398.8 cm^{-1} 处。立方氮化硼晶体的 Raman 峰为 1054.5 和 1306.5 cm^{-1} , 分别对应于横

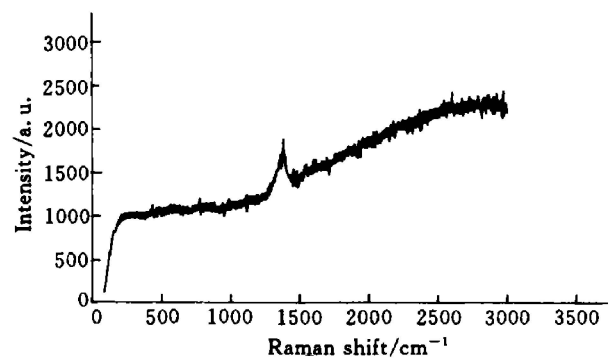


图 3 非晶氮化硼薄膜的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectrum of amorphous BN film

光学振动模 (TO) 与纵光学振动模 (LO)^[8]。Nemanich 等研究了六方氮化硼晶体的 Raman 光谱, Raman 峰处于 1366.2 cm^{-1} , 对应于晶面内的 sp^2 相 B-N 振动; 同时发现随着晶粒的变小, 该 Raman 峰向高频方向移动并且谱线加宽^[9]。据此可以判定, 在图 3 中位于 1398.8 cm^{-1} 处的宽带 Raman 峰对应于 h-BN 的 1366.2 cm^{-1} 特征峰, 即 sp^2 相 B-N 振动峰, 这里的 Raman 峰的频移和谱线的加宽是由于非晶薄膜的高度无序所致。从而可以确定该薄膜是 sp^2 相结构的非晶态 BN 薄膜。

用所制备的非晶态 BN 薄膜作为阴极研究了场致电子发射特性。场发射实验采用了二极管结构, 已在参考文献[10]中报道。阴极面积约为 1 cm^2 , 用镀 ITO 的透明导电玻璃作为阳极, 高绝缘材料作为阴极和阳极间的隔离垫片, 阴阳极间距为 $100 \mu\text{m}$ 。实验是在真空度为 $3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 的真空室中进行的, 得到的电流-电压特性曲线如图 4 所示, 从图中可计算出, 发射阈值电场为 $4.6 \text{ V}/\mu\text{m}$, 当电场为 $9 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 电流密度为 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。薄膜的 Fowler-Nordheim 曲线如图 5 所示, 图中的曲线近似于线性关系, 说明这是由于隧道效应引起的冷阴极场发射过程。

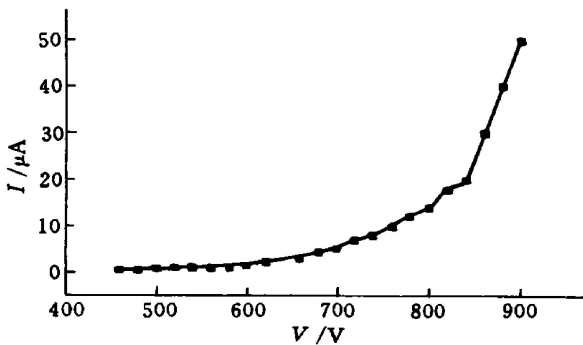


图 4 非晶氮化硼薄膜的电流-电压特性曲线

Fig. 4 I - V characteristics of amorphous BN film

已知简化的 F-N 公式^[11]

$$\ln \left[\frac{1}{V^2} \right] = \ln \alpha - \frac{6.83 \times 10^7 d \phi^{3/2}}{\beta} \cdot \frac{1}{V}$$

这里 $\alpha = 1.54 \times 10^{-6} A \beta / (d \Phi)$, β 为场增强因子, 这里假设 $\beta = 1$ 。 V 为电极两端所加的电压, 单位是 V。 ϕ 为逸出功, 单位是 eV。 d 为阴极与阳极之间的距离, 单位是 μm 。对该氮化硼薄膜的 F-N 曲线进行拟合, 得到曲线的斜率为 -4192.8873 。根据公式, 可以计算出该薄膜的逸出功为 $7.2232 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 。Takashi Sugino 等采用 PACVD 方法制备出的氮化硼薄膜的逸出功约为 $1.8103 \times 10^{-4} \text{ eV}$ ^[15]。由此可

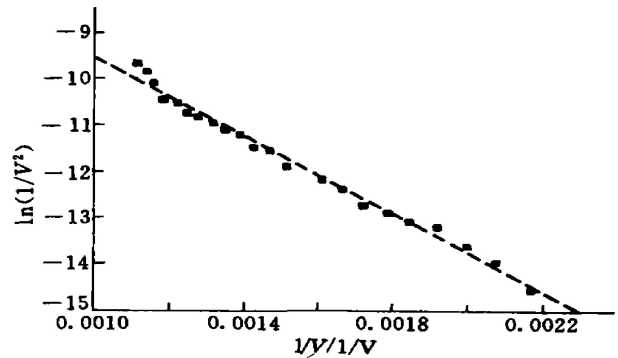


图 5 非晶氮化硼薄膜的 Fowler-Nordheim 曲线

Fig. 5 Fowler-Nordheim curve of amorphous BN film

以看出, 采用脉冲激光沉积技术制备出的非晶 BN 薄膜的逸出功较低, 这和实验中得到的较低阈值电场的实验结果相符合。

参 考 文 献

- 1 W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin *et al.*. Electron field emission from ion implanted diamond [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(8): 1157~ 1159
- 2 F. Y. Chuang, C. Y. Sun, T. T. Chen *et al.*. Local electron field emission characteristics of pulsed laser deposited diamondlike carbon films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(23): 3504~ 3506
- 3 Olivier M. Kottel, Oliver Groening, Christoph Emmenegger *et al.*. Electron field emission from phase pure nanotube films grown in a methane/hydrogen plasma [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(15): 2113~ 2115
- 4 Deng Jinxiang, Wang Bo, Yan Hui *et al.*. Deposition of cubic boron nitride thin films with wide energy gap [J]. *Chin. J. Semiconductors* (半导体学报), 2001, **22**(1): 66~ 68 (in Chinese)
- 5 Takashi Sugino, Yoshihiro Eto, Shigeru Tagawa. Field emission characteristics of boron nitride films [C]. International Vacuum Microelectronics Conference [IVMC'2000], 2000. 376~ 377
- 6 Chiharu Kimura, Tomohide Yamamoto, Takashi Sugino. Field emission characteristics of boron nitride films deposited on Si substrates with cubic boron nitride crystal grains [C]. International Vacuum Microelectronics Conference [IVMC'2000], 2000. 244~ 245
- 7 H. Sankur, J. T. Cheung. Formation of dielectric and semiconductor thin films by laser-assisted evaporation [J]. *Appl. Phys. A*, 1998, **47**: 271~ 284
- 8 S. Koizumi, T. Murakami, T. Inuzuka *et al.*. Epitaxial growth of diamond thin films on cubic boron nitride {111} surfaces by dc plasma chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(6): 563~ 565
- 9 R. J. Nemanich, S. A. Solin, Richard M. Martin. Light scattering study of boron nitride microcrystals [J]. *Physical Review B*, 1981, **23**(12): 6348~ 6355
- 10 H. Ma, L. Zhang, N. Yao *et al.*. Field electron emission from polyimide ablated films [J]. *Appl. Phys. A*, 2000, **71**: 281~ 284
- 11 Ma Huizhong, Zhang Lan, Yao Ning *et al.*. Electron field emission from nitrogen ion implantation diamond-like carbon film [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 1999, **16**(8): 608~ 609