

Effects of Process Parameters on Field Emission Characteristics of AlN Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition

Song-ling Li, Ru-zhi Wang, Wei Zhao, Zhi-wei Song, Bo Wang, Hui Yan

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing, China

E-mail: wrz@bjut.edu.cn

Abstract: Aluminum nitride (AlN) thin films were prepared by pulsed laser deposition (PLD) at different substrate-target distance and substrate temperature. The field emission (FE) measurement showed that the FE current increases firstly and then decreases with increasing the substrate-target distance or substrate temperature. The films with the best FE properties appear at the substrate-target distance 5.5 cm or substrate temperature is 850 °C. The substrate-target distance and substrate temperature determine the mobility of target particles on the substrate, therefore influence the surface morphology and microstructure, such as defects and compactness and so on, then effect greatly the FE properties. It suggests that for AlN films prepared by PLD, altering the process parameters properly is needed for modulating the kinetic energy of target particles on the substrate to get surface morphology and microstructure which is suitable for better FE.

Keywords: AlN films; pulsed laser deposition; field emission; substrate-target distance; substrate temperature

脉冲激光沉积氮化铝薄膜及沉积参数对其场发射性能的影响

李松玲, 王如志, 赵维, 宋志伟, 王波, 严辉

北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京, 中国, 100124

E-mail: wrz@bjut.edu.cn

摘要: 采用脉冲激光沉积(PLD)在不同靶基距和衬底温度下制备了两个系列氮化铝(AlN)薄膜。其场发射性能测试显示, 两个系列的薄膜场发射性能随着靶基距的增大或衬底温度的升高都是先提高后降低。靶基距为 5.5 cm 和衬底温度为 850 °C 的条件下制备的两个样品场发射性能最好。靶基距的大小和衬底温度的高低共同决定了吸附在衬底上的靶材粒子的迁移率, 影响薄膜的表面形貌和缺陷、致密性等微观结构, 从而影响薄膜的场发射性能。研究表明, 若采用脉冲激光沉积 AlN 薄膜, 可通过改变工艺参数的方法, 适当的调节靶材粒子在衬底上的迁移能力, 从而获取更适合场发射的表面形貌和微观结构。

关键词: 氮化铝薄膜; 脉冲激光沉积; 场发射; 靶基距; 衬底温度

1 引言

近年来, 场发射在平板显示器、高功率真空电子器件、微波放大器等领域得到广泛的应用, 引起人们对场发射冷阴极材料的研究^[1]。氮化铝(AlN)是一种重要的宽禁带半导体材料(带隙约 6.2 eV), 具有高化学稳定性、高热传导率、热膨胀系数低等优良特性^[2]。同时, AlN

具有负的电子亲和势(NEA), 使其在相同的外加电场作用下电子更易于逸出表面, 从而得到更大的场发射电流^[3]。因此 AlN 被认为是很有发展前途的场发射阴极材料。

目前, 制备 AlN 薄膜的方法有分子束外延(MBE)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)、氢化物气相外延(HVPE)、脉冲激光沉积(PLD)、磁控溅射(MS)等^[4]。其中主要采用 AlCl₃ 和 NH₃ 直接反应的化学气相沉积法制备 AlN 纳米针、纳米棒等一维纳米结构^[5-6], 采用 PLD^[7]和 MS^[8]制备 AlN 二维薄膜结构。PLD 由于其组分比容易控制、生长速率快、沉积参数易调等突出优点

资助信息: 国家自然科学基金项目(No.11074107); 北京市学术创新团队建设计划(PHR 201007101); 北京市科技新星计划(No. 2008B10); 北京市自然科学基金(No. 1102006); 教育部留学回国人员科研启动基金。

而成为制备薄膜的最好方法之一。但是到目前为止，很少有人系统地研究工艺参数对 PLD 制备 AlN 薄膜场发射性能的影响。本文采用 PLD 在不同靶基距和不同衬底温度下制备了两个系列 AlN 薄膜，并探讨了工艺参数对其场发射性能的影响。研究发现只有在适当的靶基距和衬底温度下制备的薄膜才能得到优异的场发射性能，这为 PLD 制备 AlN 场发射薄膜提供了有益的参考。

2 实验

我们采用的脉冲准分子激光器工作气体为 KrF，激光波长为 248 nm。在 PLD 真空室中，背底真空为 $2\sim 3 \times 10^{-3}$ Pa，采用直径为 20 mm 的 AlN 靶，通入高纯 N_2 (99.99%)，在 n 型硅 Si(100)衬底上沉积 AlN 薄膜。制备的两个系列 AlN 薄膜的工艺参数列于表 1 中。

实验用东京精密(Surfcom480A)表面粗糙度仪测量薄膜厚度；采用 Xian-Chinetek FTIR 1020 傅里叶红外光谱仪(FTIR)对薄膜进行成分及化学键和状态表征；使用 NT-MDT Solver P47 原子力显微镜(AFM)对薄膜进行表面形貌分析；场发射测试在超高真空(7×10^{-7} Pa) 环境下进行。阳极为低阻 n-Si(111)，阳极与阴极通过三根直径为 $14 \mu m$ 的玻璃纤维隔离，样品面积约为 $1 cm^2$ 。

Table 1. Deposition parameters for AlN films
表 1. AlN 薄膜沉积参数

参数	工作气压	能量密度	脉冲频率	靶基距	衬底温度
系列	(Pa)	(mJ/mm ²)	(Hz)	(cm)	(°C)
靶基距	1	350	13	3.5~8	850
衬底温度	1	350	13	5.5	600~900

3 结果及讨论

3.1 靶基距的影响

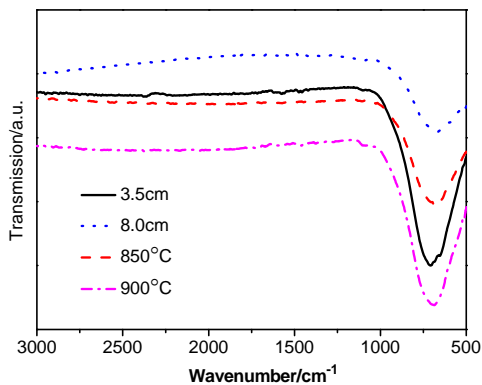


Figure 1. IR transmittance spectrum of AlN film
图 1. AlN 薄膜的傅里叶红外吸收图谱

AlN 有三个红外吸收特征波数： $737 cm^{-1}$ 、 $665 cm^{-1}$ 、 $630 cm^{-1}$ [9-10]。我们所制备的两个系列薄膜的红外图谱相似。图 1 是靶基距为 3.5 cm、8.0 cm 和衬底温度为 $850 ^\circ C$ 、 $900 ^\circ C$ 的条件下制备的 AlN 薄膜的红外图谱。四个样品都是在 $500 cm^{-1} \sim 900 cm^{-1}$ 处有很宽而强的吸收谱带，这是 AlN 的三个红外吸收特征波数共同作用的结果。图谱中没有发现任何杂峰，表明实验制备的 AlN 薄膜不包含其他杂质。

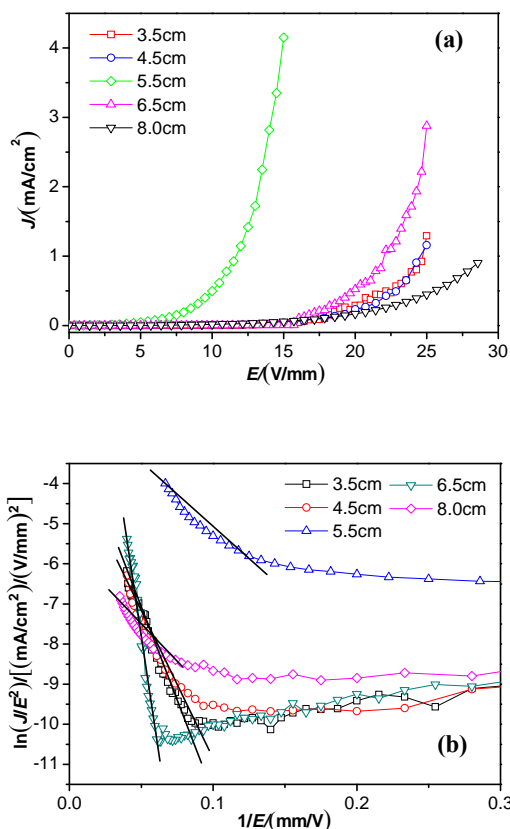


Figure 2. Field emission $J-E$ curves (a) and F-N curves (b) of AlN films

图 2. AlN 薄膜场发射 $J-E$ 关系曲线(a)和 F-N 关系曲线(b)

Table 2. Threshold electric field of AlN films
表 2. AlN 薄膜开启电场

靶基距	开启电场	衬底温度	开启电场
(cm)	(V/ μm)	(°C)	(V/ μm)
3.5	25.0	600	>25.0
4.5	25.0	800	22.1
5.5	12.0	850	12.0
6.5	22.1	900	>25
8.0	>28		

利用电流密度-场强($J-E$)曲线对 AlN 薄膜的场发射性能进行分析, 我们定义场发射电流密度 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 两极间的电场值为开启电场。图 2(a)为不同靶基距下制备的薄膜的 $J-E$ 曲线。两个系列薄膜相应的开启电场列于表 2 中。由图可知随着靶基距增大, AlN 薄膜场发射性能先提高后降低。靶基距为 5.5 cm 时制备的薄膜场发射性能最好, 开启电场为 $12 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。场强达到开启电场后发射电流密度迅速增加, 场强为 $15 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时电流密度为 $4.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。靶基距为 8 cm 时制备的薄膜场发射性能最差, 场强为 $29 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 发射电流密度仅为 $0.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。图 3(a)(b)(c)是靶基距为 3.5 cm、5.5 cm 和 8.0 cm 时制备的薄膜的 AFM 图, 粗糙度分别为 7.14 nm、18.93 nm 和 35.44 nm。图 2(b)为相应的场发射 Fowler-Nordheim(F-N)曲线。样品的 F-N 曲线都是非线性的, 高场部分可近似看作一条直线, 表明电子发射是通过隧穿表面势垒完成的。理论上, 电流密度与场强遵循 F-N 方程:

$$\ln(J/E^2) = -B\phi^{3/2}/\beta E + \ln(A\beta^2/\phi)$$

其中 A 和 B 为常数, J 为发射电流密度, ϕ 为功函数, E 为样品间场强, β 为场增强因子。实验制备的两个系列的薄膜厚度均在 200 nm 左右, 所以忽略薄膜厚度对场发射性能的影响。样品未经掺杂或表面处理等工艺改性, 所以功函数的变化可以忽略不计^[11]。直线斜率 $k = -B\phi^{3/2}/\beta$, 通过斜率可推算出薄膜场增强因子之比为 $\beta_{3.5\text{cm}}:\beta_{4.5\text{cm}}:\beta_{5.0\text{cm}}:\beta_{6.5\text{cm}}:\beta_{8.0\text{cm}} = 64:72:147:30:168$ 。与粗糙度相对应, 靶基距为 5.5 cm 和 8.0 cm 时制备的薄膜场增强因子较大, 有利于场发射性能的提高。靶基距对制备薄膜的影响与工作气压相似, 主要决定粒子从靶材运动到衬底时的散射系数, 从而决定吸附在薄膜表面的靶材粒子的能量, 薄膜的表面形貌和微观结构将随着靶基距地变化而变化^[12-13]。靶基距过长, 靶材粒子被散射的几率较大, 动能损失较大, 在衬底上没有足够的能量做进一步迁移。靶基距过短会导致薄膜厚度不均匀, 而且沉积速率大, 靶材粒子没有足够的时间迁移。这些都会使薄膜更容易产生空位及微空洞等缺陷, 且薄膜致密性下降, 电子在薄膜中输运更易发生散射, 从而影响场发射性能。靶基距为 3.5 cm 和 8.0 cm 时制备的薄膜的微观结构更不利于电子隧穿发射。综合以上原因, 本实验中靶基距为 5.5 cm 时制备的薄膜具有最优异的场发射性能。

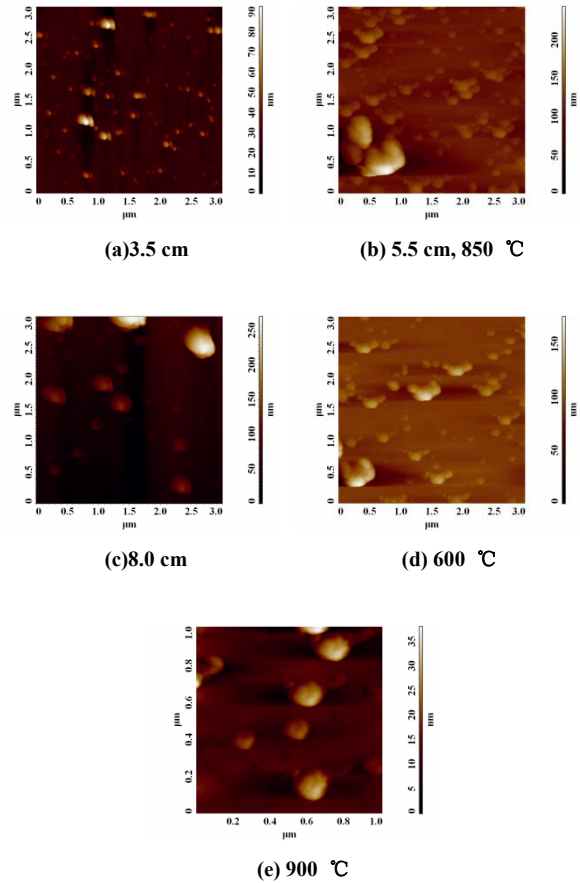
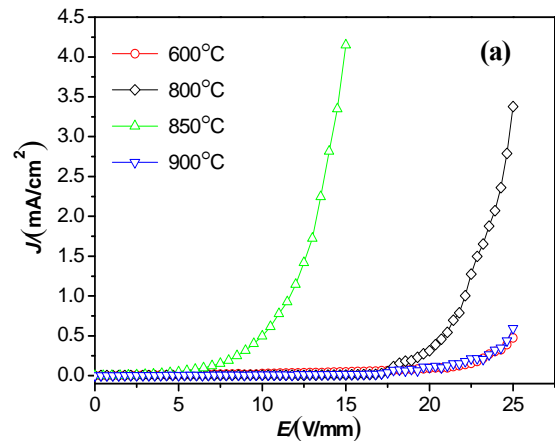


Figure 3. AFM images of AlN thin films for various substrate-target distance (a), (b), (c) and substrate temperature (d), (b), (e)
图 3. 不同靶基距(a), (b), (c)和衬底温度(d), (b), (e)制备的 AlN 薄膜的 AFM 图

3.2 衬底温度的影响



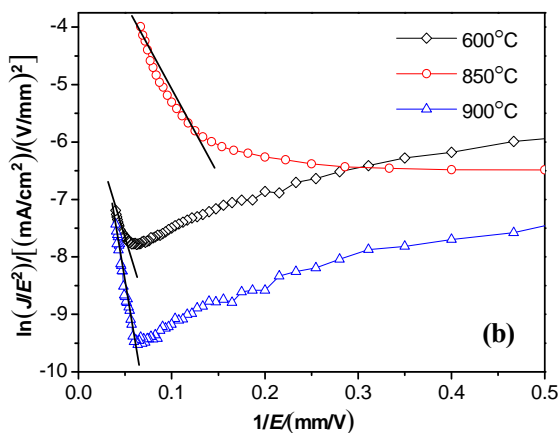


Figure 4. Field emission $J-E$ curves (a) and F-N curves (b) of AlN films

图 4 AlN 薄膜场发射 $J-E$ 关系曲线(a)和 F-N 关系曲线(b)

图 4(a)为不同衬底温度下制备的薄膜的 $J-E$ 曲线。由图可知随着衬底温度的升高，场发射性能先提高后降低。衬底温度为 850 °C 时制备的薄膜场发射性能最好，开启电场为 12 V/ μ m，场强为 15 V/ μ m 时电流密度为 4.2 μ A/cm²。衬底温度为 600 °C 和 900 °C 时制备的薄膜场发射性能最差，场强为 25 V/ μ m 时，电流密度仅为 0.5 μ A/cm² 和 0.6 μ A/cm²。图 3(d)(b)(e)是衬底温度为 600 °C、850 °C 和 900 °C 时制备的薄膜的 AFM 图，粗糙度分别为 10.32 nm、18.93 nm 和 4.44 nm。图 4(b)为不同衬底温度下制备的 AlN 薄膜的 Fowler-Nordheim (F-N) 曲线。样品的 F-N 曲线都是非线性的，高场部分可近似看作一条直线，表明电子发射是通过隧穿表面势垒完成的。根据直线斜率 $k = -B\Phi^{3/2}/\beta$ 推算出薄膜场增强因子之比为 $\beta_{600^\circ\text{C}}:\beta_{850^\circ\text{C}}:\beta_{900^\circ\text{C}} = 40:55:22$ 。与相应的粗糙度相对应，衬底温度为 850 °C 时场增强因子最大，有利于场发射性能的提高。衬底温度是决定薄膜生长的一个关键因素，例如粘滞系数、粒子的表面迁移率、衬底与膜材料之间的热膨胀差、残余应力等等都会随着衬底温度的变化而改变。其中粘滞系数和粒子表面迁移率将直接影响薄膜的表面形貌、结晶质量和致密性等^[14-16]。衬底温度较低，吸附在薄膜表面的靶材粒子很快冷却，动能迅速降低，没有足够的能量做进一步迁移，薄膜更容易产生空位及微空洞等缺陷，同时致密性下降。衬底温度较高时，吸附到表面上的原子的扩散活性较大，原子移动到合适晶格位置的几率较大，从而使薄膜表面粗糙度降低。综合以上原因，本实验中衬底温度为 850 °C 时制备的薄膜具有最优异的场发射性能。

4 结论

采用 PLD 制备了靶基距(3.5 cm、4.5 cm、5.5 cm、6.5 cm、8.0 cm)和衬底温度(600 °C、800 °C、850 °C、900 °C)两个系列 AlN 薄膜，薄膜厚度均在 200 nm 左右。其场发射性能测试显示，两个系列的 AlN 薄膜场发射性能随着靶基距的增大或衬底温度的升高都是先提高后降低。靶基距为 5.5 cm 和衬底温度为 850 °C 的条件下制备的两个样品场发射性能最好。靶基距的大小和衬底温度的高低共同决定了吸附在衬底上的靶材粒子的迁移率，影响薄膜的表面形貌和薄膜缺陷、致密性等微观结构，从而影响薄膜的场发射性能。研究表明，只有在适当的靶基距和衬底温度条件下制备的薄膜才具有优异的场发射性能。这为 PLD 制备高性能场发射 AlN 薄膜提供有益的参考。

5 致谢

本工作由国家自然科学基金项目(No.11074107);北京市学术创新团队建设计划(PHR 201007101);北京市科技新星计划(No. 2008B10);北京市自然科学基金(No. 1102006);教育部留学回国人员科研启动基金支持。

References (参考文献)

- [1] Zhao Q, Feng S Q, Zhu Y W, *et al.* Annealing effects on the field emission properties of AlN nanorods [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(11): S351-S354.
- [2] Ji X Y, Zhang Q Y, Lau S P, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence and electron field emission properties of AlN nanotip arrays [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(17): 173106 -1-3.
- [3] Wang R Z, Wang B, Song X M, *et al.* The field emission analysis of two different oriented AlN thin films [J]. *Journal of instrumental analysis*, 2006, 25(6): 155-156 (Ch). 王如志, 王波, 宋雪梅, 等. 两种取向结构 AlN 薄膜的场发射测试分析 [J]. *分析测试学报*, 2006, 25(6): 155-156.
- [4] Vashaei Z, Aikawa T, Ohtsuka M, *et al.* Influence of sputtering parameters on the crystallinity and crystal orientation of AlN layers deposited by RF sputtering using the AlN target [J]. *Crystal Growth*, 2009, 311(3): 459-462.
- [5] Song X B, Guo Z G, Zheng J, *et al.* AlN nanorod and nanoneedle arrays prepared by chloride assisted chemical vapor deposition for field emission applications [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(11): 115609-1-6.
- [6] Ji X H, Zhang Q Y, Lau S P, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence and electron field emission properties of AlN nanotip arrays [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(17): 173106 -1-3.
- [7] Zhao W, Wang R Z, Song X M, *et al.* Ultralow-threshold field emission from oriented nanostructured GaN films on Si substrate [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96(9), 092101-1-3.
- [8] Thapa R, Saha B, Chattopadhyay K K. Enhanced field emission from Si doped nanocrystalline AlN thin films [J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 255(8): 4536-4541.
- [9] Seki K, Xu X Q. Room-temperature growth of AlN thin films by laser ablation [J]. *Appl Phys Lett*, 1992, 60(18): 2234-2236.
- [10] Wu Q, Hu Z, Wang X Z, *et al.* Synthesis and Optical Characterization of Aluminum Nitride Nanobelts [J]. *J Phys*

- Chem B*, 2003, 107(36): 9726-9729.
- [11] Zhao Q, Xu J, Xu X Y, *et al.* Field emission from AlN nanoneedle arrays [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(22): 5331-5333.
- [12] Chen Y P, Wang R Z, Wang B, *et al.* Effects of mean free path on the preferentially orientated growth of AlN thin films [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 283(3-4):315-319.
- [13] Hwang D K, Oh M S, Choi Y S, *et al.* Effect of pressure on the properties of phosphorus-doped *p*-type ZnO thin films grown by radio frequency-magnetron sputtering [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(16): 161109-1-3.
- [14] Xue Z Q, Wu Q D, Li J. Thin film physics [M]. Beijing: Electronic industry, 1991(Ch).
薛增泉, 吴全德, 李洁, 薄膜物理 [M]. 北京: 电子工业出版社, 1991.
- [15] Fan J C, Xie Z. Effects of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of As-doped ZnO films [J]. *Mat Sci Eng B-Solid*, 2008, 150(1): 61-65.
- [16] Zhang X H, Ren W, Shi P, *et al.* Influence of substrate temperature on structures and dielectric properties of pyrochlore $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Appl Surf Sci*, 2010, 256(22): 6607-6611.