

InN 纳米线的低压化学气相沉积及其场发射特性研究^{*}

叶 凡¹⁾ 蔡兴民²⁾ 王晓明¹⁾ 赵建果¹⁾ 谢二庆^{1)†}

1) 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

2) 深圳大学物理科学学院, 深圳 518060)

(2006 年 7 月 12 日收到, 2006 年 9 月 26 日收到修改稿)

利用低压化学气相沉积方法在以 Au 作催化剂的 Si 衬底上生长了 InN 纳米线. 扫描电子显微镜分析表明, 这些纳米线的直径在 60—100 nm 的范围内, 而其长度大于 1 μm . 高分辨透射电子显微镜图像表明, 合成的纳米线中含有六方相和立方相的 InN 晶体. 这些 InN 纳米线具有良好的场发射特性和稳定的场发射电流, 其开启场为 10.02 V/ μm (电流密度为 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 在 24 V/ μm 的电场下, 其电流密度达到 5.5 mA/ cm^2 . 此外, 对 InN 纳米线的场发射机理也进行了讨论.

关键词: InN 纳米线, 场电子发射, 非线性 Fowler-Nordheim 曲线

PACC: 6146, 7280E, 7970

1. 引 言

近年来, 由于 III-V 族半导体材料在光电子和微电子领域有着极为广阔的应用前景, 引起了研究者的关注. 理论计算表明, InN 材料比 AlN 和 GaN 具有更为优越的稳态和瞬态电子输运特性, 在超高速微电子器件和超高频微波器件领域有着十分广阔的应用前景^[1, 2]. 随着制备技术的改进, InN 的晶体质量也得到了提高, 人们对 InN 材料本征能隙也有了新的认识. 最新的研究表明, InN 的能隙在 0.7—0.8 eV 之间^[3, 4], 而不是一直认为的 1.9 eV^[5]. InN 材料已经成为近两年的研究热点之一.

场发射阴极材料在真空微电子器件(如场发射平板显示器、电子束平板印刷术、场发射电推动器等)中应用广泛. 满足应用要求的场发射材料应该具有开启电场小、发射电流密度大、稳定性好等特点. 到目前为止, 人们已经对 Mo, Si 等尖端阵列, 金刚石^[6—8]、类金刚石^[6, 9]、碳纳米管^[10—12]等碳基材料, AlN, ZnO, GaN 等^[13—19]其他宽带隙半导体以及它们的准一维材料的场发射性能进行了广泛的研究. 尽管如此, 这些材料场发射的不稳定性极大地限制了它们的应用.

InN 材料作为一种良好的光电子材料已经有所

研究^[20, 21], 但是对其场发射特性研究甚少. 从材料本身的性质看, InN 材料由于其禁带宽度比较小, 不具备负的表面电子亲和势, 在开启电压方面比其他材料不占优势, 但 InN 具有良好的电子输运特性以及很好的化学惰性, 如果采用一维结构, 可以获得较大的发射电流, 并且不怕氧化、发射稳定性很好. 这恰恰是碳纳米管在场发射应用中的劣势, 由于在大电流应用时, 碳纳米管顶端温度很高, 容易氧化而被烧毁, 造成发射电流不稳定, 使用寿命也很短. 其他几种材料的场发射性能都比较优秀, 但由于电子在材料体内输运困难, 不易获得较大的发射电流. 因此, 研究 InN 纳米线的场发射特性很有必要.

本文介绍了用化学气相沉积(CVD)法在 Si 衬底上生长 InN 纳米线的制备方法. 用扫描电子显微镜(SEM)对样品进行了形貌分析, 用透射电子显微镜(TEM)进行了结构分析. 利用两极板方法测量了样品的场发射特性, 并对其场发射机理进行了讨论.

2. 实 验

利用低压 CVD 方法在预沉积了一层 Au 的 Si 片上生长了 InN 纳米线. 沉积 Au 薄层前, Si 片先在甲苯、丙酮、乙醇中经过超声清洗, 再用去离子水冲

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60176002)资助的课题.

[†] E-mail: xieeq@lzu.edu.cn

洗,然后,在真空度为 4.0×10^{-4} Pa 的真空室中利用热蒸发 Au(99.99%)的方法,在 Si 衬底上沉积一层 Au 薄膜. Au 薄膜的厚度(2 nm)用石英晶体振荡测厚仪来控制.把盛有 Si 衬底和高纯金属 In(99.999%)的钨舟放入管式炉内的石英管中,金属 In 放在钨舟中比较低的位置,这样,即使 In 熔化也不会流出. Si 衬底放置在气流的下端,与金属 In 之间的距离为 3 mm. 随后,用机械泵对石英管抽气.当石英管中的真空度达到 20 Pa 时,把管子的温度升到 550 °C. 再通 NH_3 (99.999%)气,使炉子的温度保持在 550 °C, NH_3 气的流量固定在 $150 \text{ cm}^3/\text{min}$,管子的气压维持在 467 Pa,生长 30 min. 实验完毕后,先关闭 NH_3 气,直到炉子自然冷却到室温,再关闭机械泵.

用 Leo 1530 型 SEM 和 JEOL 2010F 型 TEM 对样品进行了形貌和结构表征. 场发射测量是在 10^{-4} Pa 的真空下,利用二极板式装置完成的. 测量中,用直径为 3 mm 的探针作为阳极,所制备的 InN 纳米线作为阴极. 两极间的距离控制在 $100 \mu\text{m}$. 一个 $2 \text{ M}\Omega$ 的电阻接入测量回路中,以避免样品的击穿. 电压以每 50 V 的幅度间隔从零增加到 2500 V.

3. 结果与分析

图 1 是低压下生长 30 min 的 InN 纳米线的 SEM 图像. 从图 1(a)可以看出,制备的纳米线是随机、非阵列式分布的,其长度大于 $1 \mu\text{m}$. 纳米线密度不是很大,这对于场发射是有利的,因为密度太大会造成场屏蔽. 从放大的图 1(b)可以看出,纳米线直径在 60—100 nm 的范围之内. 这说明用 Au 作催化剂,可以在相对较低的温度下(550 °C)用设备简单的低压 CVD 方法生长 InN 纳米线.

图 2 给出的是 InN 纳米线的 TEM 图像. 图 2(a)为单根纳米线,可以看出整个单根纳米线直径沿长度方向不均匀. InN 有两种常见的结构即立方相和六方相,高分辨的 TEM 分析表明,这些纳米线中既有六方相(图 2(b))也有立方相(图 2(c)). 从图 2(b)可以看出,六方相的纳米线沿 $[11\bar{2}0]$ 方向生长,其 $[0001]$ 方向的面间距为 0.574 nm. 从图 2(c)可以看出,立方相纳米线沿 $[010]$ 方向生长,其 $[001]$ 方向和 $[010]$ 方向的面间距为 0.497 nm.

图 3 是 InN 纳米线的场发射 $J-E$ 曲线和 Fowler-Nordheim(F-N)曲线. 实验中,我们进行了很多次测

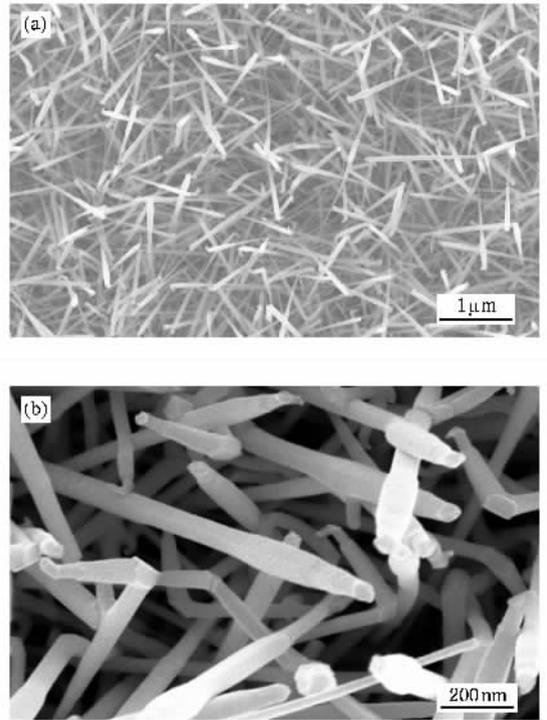


图 1 InN 纳米线的 SEM 图像 (a) 低分辨, (b) 高分辨

量,直到发射达到稳定,图 3 给出了第一次和稳定后的测量结果. 从图 3 可以看出,稳定后的两次测量基本没有变化,说明经过多次测量以后,发射的稳定性非常好. 从图 3(a)可以看出,由于样品表面吸附有气体,所以第一次测量的开启电场要大一些. 但是我们可以看到,在高场下(大于 $22 \text{ V}/\mu\text{m}$),由于吸附在半导体上气体的场脱附效应,使得发射尖被激活,所以给出的三次测量的结果基本达到一致. 从图中还可以看出,稳定后发射的开启场以及电流密度基本上没有发生变化,说明我们制备的 InN 纳米线的发射稳定性是相当好的. 由于实验装置所限,实验中测到的最小电流为 $0.4 \mu\text{A}$,考虑到 $3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的发射面积,使得测到的电流密度最小值为 $6.67 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 为了与其他研究者的结果进行比较,定义使电流密度达到 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电场为开启电场. 从图 3(a)可以看出,所制备的 InN 纳米线的开启电场为 $10.02 \text{ V}/\mu\text{m}$,并且在 $24 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的电场下,InN 纳米线的电流密度已经大于 $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$. 虽然我们制备的 InN 纳米线的开启电场相对较高、电流密度相对较小,但是 InN 材料在场发射方面有其自身的优势. 良好的电子输运特性使得产生的电子能够完全被发射出来,而不像金刚石那样,电子在体内要借助于 sp^2 通道的作用才能发射出来. 所以对 InN 材料的场发

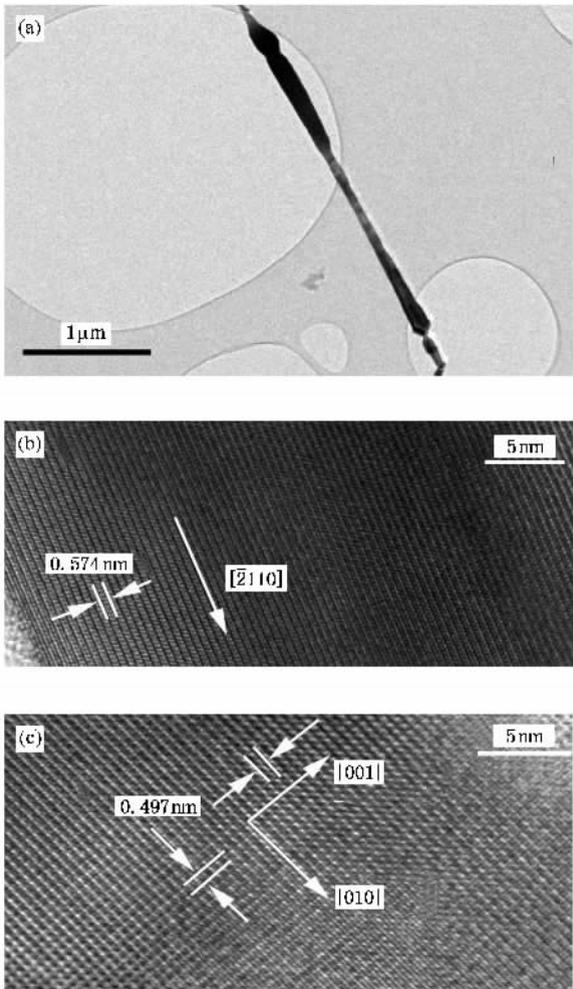


图 2 InN 纳米线的 TEM 图像 (a) 直的单根 InN 纳米线, (b) 六方相的 InN 纳米线, (c) 立方相的 InN 纳米线

射特性值得深入研究.

从图 3(b) 可以看出, InN 纳米线的 F-N 曲线并非传统形式上的直线, 而是非线性的, 并且由两段组成. 这种两段的 F-N 曲线形式在文献中也有过报道, 而且我们在以前的实验中也得到过这样形式的曲线, 并对此现象做了解释, 认为是由于低场下的热电子发射引起的^[22]. 但是, 我们认为此处的非线性并非仅仅是由于低场下的热电子发射引起的. 我们在生长纳米线之前在 Si 衬底上沉积了一层 2 nm 厚的 Au 薄层. 研究证明, Au 和 Si 衬底在 350—360 °C 时就可以发生共晶反应^[23], 从而形成合金. 实验中 InN 纳米线的生长温度是 550 °C, 所以形成了 Au-Si 合金. 由于 Au-Si 合金层的存在, 使得电子要跨越两个界面, 发生两次隧穿过程, 这也是 F-N 曲线非线性的一个原因. 因为在半导体上加外电场, 电场将透入半导体内部, 这就是外电场的渗透效应. 由于场渗透

效应, 能带发生倾斜, 倾斜的角度将与场强成正比, 所以低场下这种两个界面的存在不利于电子发射, 但高场下能带弯曲比较大, 场渗透的深度也就较大. 根据文献^[24]的报道, 估算得到的渗透深度完全可以到达 Au-Si 界面, 使得电子直接穿过 Au-Si 合金层, 进入 InN 纳米线层. 这些原因导致了两段的 F-N 曲线形式.

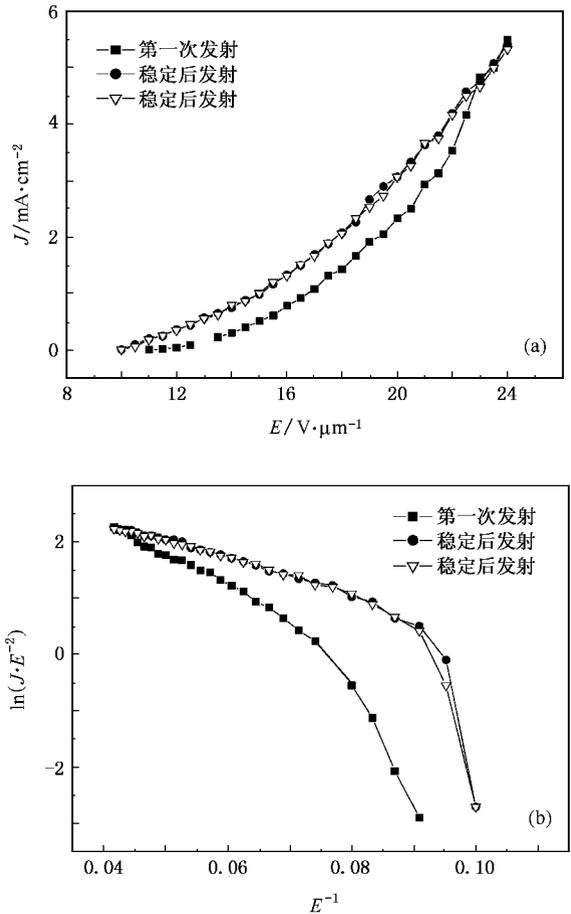


图 3 InN 纳米线的场发射 J-E 曲线和 F-N 曲线 (a) J-E 曲线, (b) F-N 曲线

4. 结 论

采用 CVD 方法成功地在沉积了一层 Au 的 Si 衬底上制备了 InN 纳米线. 经过 SEM 测试发现, 生长的纳米线的直径在 60—100 nm 之间, 而且长度大于 1 μm. 高分辨 TEM 分析表明, 这些纳米线是六方相和立方相的混合相. 场发射 I-V 曲线表明, InN 纳米线的开启场为 10.02 V/μm, 并且在 24 V/μm 的电场下, InN 纳米线的发射电流密度已经大于 5 mA/cm². 相应的 F-N 曲线的非线性被认为是低场下

的热电子发射以及衬底与 InN 纳米线之间形成的 Au-Si 合金的共同结果. 良好的电子输运特性和很好

的化学惰性使 InN 材料场发射的优势, 所以对其场发射特性值得深入研究.

- [1] O'Leary S K , Foutz B E , Shur M S *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 826
- [2] Foutz B E , O'Leary S K , Shur M S *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 7727
- [3] Wu J , Walukiewicz W , Yu K M *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4741
- [4] Matsuoka T , Okamoto H , Nakao M *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1246
- [5] Wu J , Walukiewicz W , Yu K M *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3967
- [6] May P W , Höhn S , Ashfold M N R *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 1618
- [7] Tondare V N , Pradeep N , Bambaladi D D *et al* 2001 *Sol. State Electron.* **45** 957
- [8] Sugino T , Kimura C , Kuriyama K *et al* 1999 *Phys. Stat. Sol. A* **174** 145
- [9] Ye F , Xie E Q , Li R S *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3935 (in Chinese) [叶 凡、谢二庆、李瑞山等 2005 物理学报 **54** 3935]
- [10] Ding P , Chao M J , Liang E J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2786 (in Chinese) [丁 佩、晁明举、梁二军等 2004 物理学报 **53** 2786]
- [11] Zhi C Y , Bai X D , Wang E G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1690
- [12] Lim S C , Choi Y C , Jeong H J *et al* 2001 *Adv. Mater.* **13** 1563
- [13] Wan Q , Yu K , Wang T H *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2253
- [14] Lee C J , Lee T J , Lyu S C *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3648
- [15] Kleps I , Angelescu A , Samfirescu N *et al* 2001 *Sol. State Electron.* **45** 997
- [16] Sugino T , Kimura C , Yamamoto T 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3602
- [17] Kang D H , Zhirmov V V , Wojak G J *et al* 1999 *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 632
- [18] Berishev I , Bensaoula A , Rusakova I *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1808
- [19] Yamashita T , Hasegawa S , Nishida S *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 082109
- [20] Klochikhin A A , Davydov V Y , Emtsev V V *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **71** 195207
- [21] Guo Q X , Tanaka T , Nishio M *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 231913
- [22] Ye F , Xie E Q , Pan X J *et al* 2006 *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** 1358
- [23] Lee J S , Liu K S , Lin I N 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 3310
- [24] Tsong T T 1979 *Surf. Sci.* **81** 28

Low pressure chemical vapor deposition synthesis of InN nanowires and their field electron emission^{*}

Ye Fan¹⁾ Cai Xing-Min²⁾ Wang Xiao-Ming¹⁾ Zhao Jian-Guo¹⁾ Xie Er-Qing^{1)†}

¹⁾ *School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*

²⁾ *School of Physical Science, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China*

(Received 12 July 2006; revised manuscript received 26 September 2006)

Abstract

InN nanowires were prepared on Si substrates by low pressure chemical vapor deposition using Au as the catalyst. Scanning electron microscopy showed that the diameter of these nanowires is 60—100 nm, and the length is larger than 1 μm . High resolution transmission electron microscopy showed that the synthesized nanowires are a mixture of hexagonal and cubic phase. The field electron emission characteristics of these InN nanowires are good and the field emission current is stable. The turn-on electric field was 10.02 V/ μm (the current density being 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), and at the high electric field of 24 V/ μm , the current density was as high as to 5.5 mA/ cm^2 . The field electron emission mechanism of these nanowires is discussed.

Keywords: InN nanowires, field electron emission, nonlinear Fowler-Nordheim curve

PACC: 6146, 7280E, 7970

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60176002).

[†] E-mail: xieeq@lzu.edu.cn