

高温退火对非晶 CN_x 薄膜场发射特性的影响^{*}

李俊杰^{1,3)} 郑伟涛²⁾ 卞海蛟²⁾ 吕宪义¹⁾ 姜志刚¹⁾ 白亦真¹⁾ 金曾孙^{1,†)} 赵永年¹⁾

¹⁾(吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130023)

²⁾(吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130023)

³⁾(延边大学理工学院, 延吉 133002)

(2002 年 9 月 15 日收到 2002 年 11 月 26 日收到修改稿)

采用射频磁控溅射方法在纯 N_2 气氛中沉积了非晶 CN_x 薄膜样品, 并在真空中退火至 900 $^{\circ}C$, 对高温退火引起的 CN_x 薄膜化学成分、键合结构及其场发射特性方面的变化进行研究. 用傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱分析样品的内部成分及键合结构的变化, 其中 sp^2 键及薄膜中 N 的含量与薄膜的场发射特性密切相关. 退火实验的结果表明高温退火可以导致 CN_x 薄膜中 N 含量大量损失, 并在薄膜中形成大量 sp^2 键, 这些化学成分及键合结构上的变化将直接影响 CN_x 薄膜的场发射特性. 与其他温度退火样品相比, 750 $^{\circ}C$ 退火的样品具有最低的阈值电场, 显示出较好的场发射特性.

关键词: CN_x 薄膜, 化学键合, 退火温度, 场致电子发射

PACC: 7970, 6780G, 7855H

1. 引言

目前, 金刚石、类金刚石碳^[1,2]、非晶碳^[3,4]和碳纳米管^[5,6]等一些碳基材料的电子场发射方面的特性引起人们的高度重视, 因为这些碳基材料在较低电场下显示出较好的场发射特性, 从而有可能成为潜在的阴极场发射材料, 具有广阔的应用前景. 这些碳基材料在较低电场下的电子场发射主要归因于这些材料具有较低的或负的电子亲和力, 而其他方面的特性例如高热导率、高硬度和化学稳定性好也对电子场发射有一定影响. 但是迄今为止, 对 CN_x 薄膜场发射方面的研究很少见诸报道^[7,8]. 事实上, 早期 CN_x 薄膜研究主要集中在其结构及机械性能方面, 而 CN_x 材料除了它的优异的机械性能以外, 还具有诸如稳定的化学性质、抗腐蚀及抗氧化等许多理想的特性. 此外, 较宽的带隙和负电子亲和性^[9]是 CN_x 材料的另一重要特性, 这些特性都使它在一定条件下有可能成为冷阴极电子场发射材料. 因此, 进一步对 CN_x 材料场发射特性的研究很有必要.

本文利用射频磁控溅射方法在纯 N_2 气氛中沉

积了 CN_x 薄膜样品, 并在不同温度下对样品进行退火处理. 讨论退火对 CN_x 薄膜的化学键合及场发射特性的影响, 探讨化学键合的变化与其场发射特性的关系. 样品在不同退火温度下的场发射特性由 V (外加电场) / (场发射电流) 曲线和 Fowler-Nordheim (F-N) 曲线给出.

2. 实验

CN_x 薄膜的沉积是在射频磁控溅射系统中进行的, 反应气体为高纯氮气 (99.999%), 衬底为单晶 Si (001) 靶为高纯度热解石墨圆盘 (99.99%) 靶与衬底相距 80 mm, 真空室背景压力为 5.0×10^{-4} Pa. 为了使 CN_x 薄膜与 Si 衬底能较好地结合, 对 Si 衬底进行一系列处理. 首先分别浸入丙酮、石油醚溶液中, 用超声振动方法清洗 10 min, 然后放入按一定比例配比的有机溶液中煮沸, 最后把 Si 片放入稀释的 HF 溶液中以除去 Si 表面的 SiO_2 , 同时形成 SiF_4 保护层, 以免其被氧化. 在放入真空室前, 再用乙醇溶液超声清洗, 在溅射开始前, 衬底温度先升高到 500 $^{\circ}C$ 并保持 10 min, 以除去 Si 表面的 SiF_4 保护层, 露出

^{*} 国家教育部高等学校青年教师奖 (批准号 2002-359) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号 20020183034) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: diamond@mail.jlu.edu.cn

清洁的 Si 表面,然后再降低至实验所需的温度开始溅射实验。Si 衬底在氮气压强 0.5 Pa, 入射功率 150 W, 衬底温度 350℃, 衬底偏压 -50 V 的实验条件下沉积 30min 得到 CN_x 薄膜样品。

退火实验在石英管炉中进行。退火前先将石英炉的真空抽至 2×10^{-4} Pa, 以避免薄膜样品在退火期间被氧化。退火时间为 1h, 退火温度为 600—900℃。

薄膜的场发射测试在高真空($\approx 10^8$ Pa)系统下完成。在测试过程中,沉积在 Si 衬底上的 CN_x 薄膜被作为阴极,阳极屏采用 ITO 玻璃。为了得到稳定、均匀的发射电流,用直径为 100 μm 的石英丝将 CN_x 薄膜与阳极隔开,以保持它们之间的距离近而且平行。在外电场作用下的阴极发射电流通过微安电流表显示出来(见图 1)。

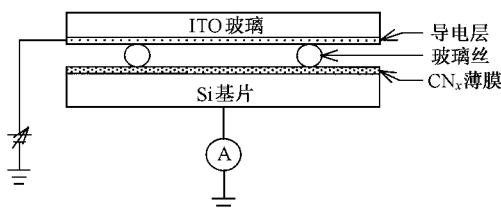


图 1 场发射测试系统

薄膜厚度由表面轮廓测试仪(DEKTAK³)测得为 160 nm。傅里叶变换红外光谱(FTIR)测量采用 BRUKER 公司生产的 TFS66V 真空型红外光谱仪, 取值范围为 400—4000 cm^{-1} 。X 射线光电子能谱(XPS)测量使用 VGESCALAB MK II 型光电子能谱, 入射光源采用 $\text{Mg K}\alpha$ 线(入射能量为 1253.6 eV), 真空度为 2.0×10^{-7} Pa。

3. 结果与讨论

3.1. 薄膜的化学成分与键合结构

图 2 示出一个退火前 CN_x 薄膜样品的 FTIR 光谱, 它包括一个主要的吸收峰和两个弱峰。这个主要的吸收峰的范围在 900—1800 cm^{-1} , 通常由 C—N 键(1200 — 1300 cm^{-1})和 C = N 键(1600 — 1700 cm^{-1}), G 带(≈ 1550 cm^{-1})和 D 带(≈ 1350 cm^{-1})^[10]组成。另外, 位于 2200 和 710 cm^{-1} 左右的两个弱峰则分别属于 C≡N 键和非平面的弯曲类石墨烯的键合模式^[11]。除了 C 和 N 之间以不同键合的形式结合

外, 我们沉积的 CN_x 薄膜样品主要是以 C 的 sp^2 杂化为主的薄膜。

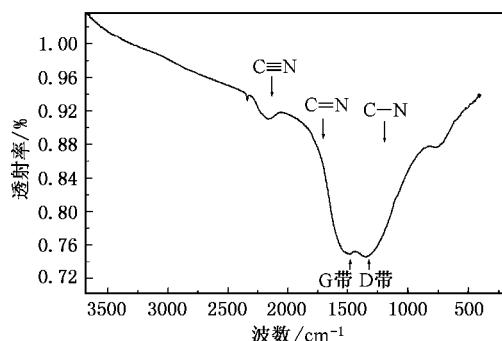


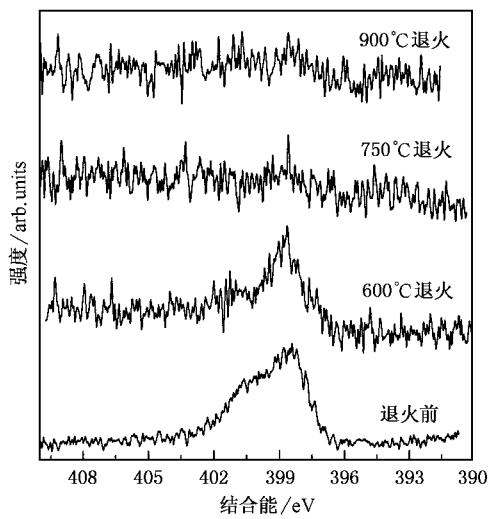
图 2 一个典型的 CN_x 薄膜的红外光谱

把沉积的样品放入石英管炉在不同温度下退火 1h, 通过 XPS 分析样品的 N 含量, 发现随着退火温度的不断升高, 特别是在 750℃ 和 900℃, 样品中 N 含量从退火前的 27.4% 下降到 1.5% (见表 1)。这说明在高温条件下, 薄膜中 N 与 C 的结合键被破坏, 使样品中 N 的结合变得极不稳定, 容易分解, 以致造成样品中 N 大量损失。此外, 退火中 N 含量的损失也与薄膜的厚度有关。我们用另一组厚度为 380—420 nm 的样品也在相同的温度下做退火实验, 发现 N 含量的损失与薄膜厚度为 160 nm 这一组样品的损失相比减少许多。即使在 900℃ 退火后, N 含量仍有 6.5%。因此, 在高温下退火, 样品越薄越容易损失 N。另外, 目前的研究^[12,13]表明非晶 CN_x 薄膜中 CN 键的分解温度约为 700℃。

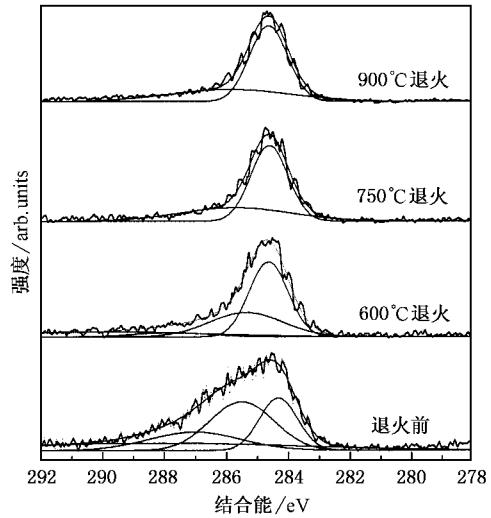
表 1 CN_x 薄膜在不同退火温度下 C, N 和 O 的含量

含量	C/%	N/%	O/%
退火前	68	27.4	4.6
600℃	83	6.7	10.3
750℃	88.1	1.7	10.2
900℃	86.9	1.5	11.6

图 3(a) 和 (b) 分别表示不同温度退火样品 XPS 的 N1s 和 C1s 芯能级光谱。从 N1s 光谱的变化可以明显看出, 随着退火温度的升高, N1s 光谱变得很弱, 这说明退火使薄膜中 N 含量损失很大。而 C1s 光谱的变化也很明显。随着退火温度的变化, C1s 峰变得很尖且很窄。为了更好地分析 C1s 光谱的变化, C1s 被积分积为 4 个高斯峰, 它们分别位于 ≈ 284.4 , ≈ 285.5 , ≈ 287.1 和 ≈ 288.5 eV 处。其中主要的峰(位于 ≈ 284.4 eV) 对应非晶和类石墨碳, 位于



(a) N1s 芯能级光谱



(b) C1s 芯能级光谱

图3 CN_x 薄膜在不同退火温度下的XPS图

≈ 285.5 和 ≈ 287.1 eV 分别对应 $C = N$ 键和 $C - N$ 键^[14,15]，而 ≈ 288.5 eV 则归属为 $C - O$ 键^[15]。当退火温度升高到 750°C 和 900°C 时，可以观察到 C1s 光谱中位于 ≈ 287.1 和 ≈ 288.5 eV 峰变弱逐渐消失，仅剩下位于 ≈ 284.4 和 ≈ 285.5 eV 的两个峰。另外，退火使位于 ≈ 285.5 eV 的峰的强度逐渐减弱，而位于 ≈ 284.4 eV 的峰却不断增强。这里要特别说明的是 CN_x 薄膜在退火至 750°C 和 900°C 时，薄膜中 N 含量很小（1.5%），可以看成是非晶碳薄膜，所以此时的 C1s 光谱与非晶碳薄膜的 C1s 光谱基本相同。因此，750°C 和 900°C 退火样品的 C1s 光谱中位于 ≈ 284.4 和 ≈ 285.5 eV 两个峰不再是原来 CN_x 薄膜的归属，

而是要根据非晶碳薄膜的 C1s 光谱重新进行归属。通常非晶碳薄膜的 C1s 光谱的分峰可以分为两个主要的峰，一个为 sp^2 C 峰（ ≈ 284.4 eV），而另一个为 sp^3 C 峰（ ≈ 285.2 eV）^[16,17]。所以根据非晶碳薄膜的两个峰的归属，我们把 750°C 和 900°C 退火样品的 C1s 光谱中位于 ≈ 284.4 和 ≈ 285.5 eV 两个峰分别归属为 sp^2 和 sp^3 C。这样，从 750°C 和 900°C 退火样品的 C1s 光谱中，可以很容易看到 sp^2 C（ ≈ 284.4 eV）相对 sp^3 C（ ≈ 285.5 eV）在光谱中占主导地位。这是因为退火使薄膜内的 sp^3 C 逐渐转变成 sp^2 C，从而在薄膜内形成了大量的 sp^2 C 簇的缘故。总之，XPS 的 N1s 和 C1s 光谱的变化趋势表明由于高温退火使 CN_x 薄膜内 N 含量急剧下降，并促使 sp^3 C 向 sp^2 C 转变，在薄膜中形成了大量 sp^2 C 簇。 CN_x 薄膜在成分和键合结构上的这些变化将直接影响薄膜的场发射特性。

3.2. 薄膜的场发射特性

图4(a)（V-I 曲线）和(b)（F-N 曲线）示出 CN_x 薄膜的场发射特性随着退火温度的变化曲线。从 V-I 曲线中，能观察到薄膜的场发射特性随着退火温度的升高有明显提高。比较不同温度退火的样品，我们发现在 750°C 下退火的样品显示了更好的场发射特性，它的阈值电场为 $9 V/\mu m$ ，此时的发射电流密度达到 $0.8 \mu A/cm^2$ ，而退火前样品的阈值电场为 $15 V/\mu m$ ，发射电流密度为 $0.5 \mu A/cm^2$ 。高温退火对薄膜的场发射特性的影响可以用薄膜内 N 含量以及 sp^2 键数量的变化来解释。Silva 小组^[4]研究发现掺杂在非晶碳薄膜里的 N 实际上担当一个弱施主，同时改变薄膜内的态连接密度。另外，Satyarrayana 小组^[18]研究结果表明在非晶碳薄膜中施加较少的 N 能大大提高薄膜的场发射特性，而较高的 N 含量对薄膜的场发射不利。在本文的退火实验中，750 °C 和 900 °C 退火的样品仅包含微量 N 的含量（1.5%），这与掺杂很少 N 的非晶碳薄膜比较类似，从严格意义上讲，这时的薄膜应为掺 N 的非晶碳薄膜，而不是 CN_x 薄膜。从图3(a)的 CN_x 薄膜与纯非晶碳薄膜的场发射特性比较中可以看出，N 含量很低的薄膜的场发射要好于纯非晶碳薄膜的场发射。这是由于薄膜中较低的 N 含量能有利于降低发射势垒从而提高薄膜的场发射特性。因此可以认为 N 的少量掺杂是提高纯非晶碳薄膜场发射的一个因素。但是在我门退火样品的场发射测试中，决定场发射特性更重

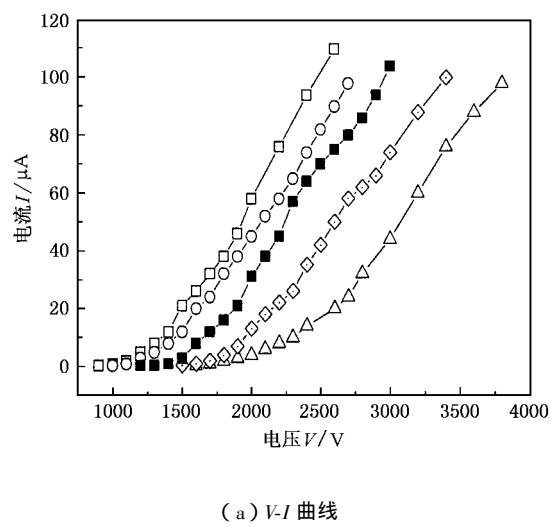
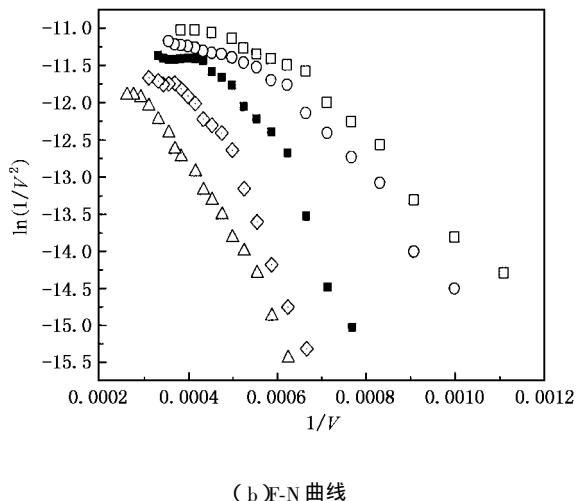
(a) $I-V$ 曲线

图4 CN_x 薄膜在不同退火温度下的场发射特性 \triangle 为退火前, \diamond 为 600°C 退火, \square 为 750°C 退火, \circ 为 900°C 退火, ■ 为非晶碳薄膜

要的是退火导致了薄膜内形成大量的 sp^2 C 簇. 从 XPS 分析知道退火可以导致薄膜内 sp^3 C 向 sp^2 C 的转变, 从而在薄膜内形成大量的 sp^2 C 簇. 薄膜内 sp^2 C 含量较高的结果必然产生 sp^2 C 簇的重叠, 这将导致电子离域或增加 C 簇之间的电子跳跃. 这种 sp^2 C 簇的重叠能有效提高 C 簇之间的连通性, 而 sp^2 C 簇

之间良好的连通性可以使发射电子很容易补充到薄膜的表面, 当外加电场时, 电子就会脱离薄膜的表面发射出去^[19]. 由此可见, 薄膜内较高含量的 sp^2 C 簇在决定薄膜的电子场发射特性过程中起到非常重要的作用. 这些具有良好连通性的大量 sp^2 C 簇在非晶结构网络中担当导电通道, 发射电子正是通过这一导电通道在外电场的作用下发射出去. 由于薄膜内发射电子增多, 使费米能级上升, 材料的功函数减小, 降低了表面的势垒高度, 从而使电子更容易从表面发射出去.

图4(b)示出在不同退火温度下样品的 F-N 关系曲线. 可以发现退火前样品的 F-N 曲线是非常理想的线性关系, 这表明场发射特性基本符合 F-N 理论. 而退火后样品的 F-N 曲线则出现向下的弯曲. Dean 小组^[20, 21]解释这种向下的弯曲被看作是一种由薄膜内吸附态导致的共振隧道效应. 在低电场区域, 薄膜内吸附态的出现可以引起势垒高度的改变和影响场增强因子的大小. 但是在高电场区域, 吸附态被完全消除, 从而导致 F-N 曲线斜率的减小, 使 F-N 曲线产生向下的弯曲.

4. 结 论

高温退火对 CN_x 薄膜的化学键合及电子场发射特性有较大影响, 它能导致薄膜内 N 含量的大量损失, 同时在薄膜内形成大量的 sp^2 C 簇. 我们发现 CN_x 薄膜的场发射特性依赖于薄膜内 N 含量和 sp^2 C 簇数量的变化. 薄膜内较低的 N 含量和大量 sp^2 C 簇有利于提高薄膜的电子场发射, 因此, 退火可以改善 CN_x 薄膜的场发射特性. 在本文的实验中, 750°C 退火的 CN_x 薄膜具有最好的场发射特性, 这主要是因为薄膜中具有较高含量的 sp^2 C 簇. 这些高含量 sp^2 C 簇在薄膜内发生重叠, 从而形成很多导电通道, 在外电场的作用下它可以降低电子的场发射势垒, 提高费米能级, 从而增强薄膜内的电子发射.

- [1] Geis M W *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2294
- [2] Robertson J 1999 *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 659
- [3] Carey J D, Forrest R D and Silva S P P 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2339

- [4] Silva S P P, Amaralunga G A J and Barnes J R 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1477
- [5] Sun J P *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1805 (in Chinese) 孙建平等 2001 物理学报 **50** 1805

- [6] Zhang Z X *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 434 (in Chinese) 张兆祥等 2002 物理学报 **51** 434]
- [7] Chi E J *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 324
- [8] Yap Y K *et al* 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 1228
- [9] Chen J , Deng S Z and Xu N S 2001 *Ultramicroscopy* **89** 119
- [10] Neuhaeuser M *et al* 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 1500
- [11] Ling H *et al* 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 1584
- [12] Wang L and Egerton R F 1996 *Thin Solid Films* **279** 34
- [13] Lacerda M M , Freire F L Jr and Mariotto G 1998 *Diamond Relat. Mater.* **7** 412
- [14] Sjöström H *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1336
- [15] Zheng W T *et al* 1997 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **87** 45
- [16] Diaz J *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **54** 8064
- [17] Merel P *et al* 1998 *Appl. Surf. Sci.* **136** 105
- [18] Satyarrayana B S *et al* 1998 *Diamond Relat. Mater.* **7** 656
- [19] Carey J D *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2006
- [20] Dean K A and Chalamala B R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 375
- [21] Dean K A , Allment P V and Chalamala B R 1999 *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 1959

The effect of annealing on the field emission properties of amorphous CN_x films *

Li Jun-Jie^{1,3)} Zheng Wei-Tao²⁾ Bian Hai-Jiao²⁾ Lü Xian-Yi¹⁾ Jiang Zhi-Gang¹⁾
Bai Yi-Zhen¹⁾ Jin Zeng-Sun¹⁾ Zhao Yong-Nian¹⁾

¹⁾ State Key Laboratory of Superhard Materials , Jilin University , Changchun 130023 , China)

²⁾ Department of Materials Science , Jilin University , Changchun 130023 , China)

³⁾ College of Science and Engineering , Yanbian University , Yanji 133002 , China)

(Received 15 September 2002 ; revised manuscript received 26 November 2002)

Abstract

The carbon nitride films deposited by r.f. magnetron sputtering in pure N_2 discharge were annealed in vacuum up to 900 $^{\circ}C$. The chemical composition and bonding structure of the films were studied using x-ray photoelectron spectroscopy , Fourier Transform Infrared. The effects of thermal annealing on the bonding structure and the electron field emission characteristics of CN_x films were investigated. It is found that the sp^2 bonds and N content in CN_x films are closely related to the field emission of CN_x films. The results show that thermal annealing treatment causes a great loss of N content and a larger formation of sp^2 bonds in CN_x films , which would influence significantly the field emission properties for the CN_x films. The CN_x films annealed at 750 $^{\circ}C$ show the optimal electron emission properties. Besides , the correlation between the chemical bonding structures and electron emission properties for the CN_x films was also discussed.

Keywords : carbon nitride films , chemical bonding , annealing temperature , electron field emission

PACC : 7970 , 6780G , 7855H

* Project supported by the Foundation from the Ministry of Education for Young Teachers of China (Grant No. 2002-359) , and the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 20020183034).