

第一章 绪论

全球化实时性信息交流的实现使人们对信息显示器件的需求越来越大。进入二十一世纪,伴随着现代信号处理技术和大规模集成电路技术的飞速发展,显示技术正在发生一场革命,低功耗、小型化、数字化、便携式、多功能越来越受人们的青睐。在此背景下,平板显示(FPD, Flat Panel Display)技术应运而生,而且发展迅猛,正成为新世纪的主流显示技术。平板显示技术被誉为朝阳技术,发展高清晰度平板显示终端已被列入我国十五期间"863"计划的重大专项,中国正紧跟世界平板显示技术的发展步伐,在信息显示技术的科学研究和产业化方面加大投资力度。

然而,随着全球经济的飞速发展,能源消耗问题成为各国政府面临解决的一个重要问题。电力消费是能源消耗的大头,于是各国纷纷制定法规政策节约电力消耗。如德国政府把节电作为节能战略的重点加以贯彻。根据欧盟《能源消耗标示法规》制定了产品能耗标签制度,规定电器上必须贴有欧盟能源标签。日本国家节能中心每隔半年向人们公布一次节能产品排行榜。中国政府则从2005年开始倡导建设节约型社会。在“2005年中国家电变频技术与节约经济论坛”上,国家发改委环境与资源综合利用司副司长何炳光介绍,我国已经成为世界上电力消费第二大国,家用电器是耗能大户,推广节能产品,社会责无旁贷。如果采取强化节能和提高能效政策,到2020年,中国的能源消费总量可减少15%-27%。因此,研制开发并推广具有高度节电性能的信息显示技术势在必行。

1.1 几种显示技术的功耗比较

1.1.1 耗电型显示技术

耗电型显示技术包括CRT、PDP、LCD等显示技术。

1). CRT显示技术

能量转换效率低是CRT显示器的能耗高的一个原因。另外, CRT显示器中电子束的扫描系统也需要大电流来偏转磁场,实现垂直和水平扫描,显示器屏幕尺寸越大,偏转电流越大,显示器耗电也越多(15英寸、17英寸、19英寸显示器耗

电量分别在60W、80W、100W左右)。CRT采用热阴极发射电子,因此需要加热灯丝,使其始终保持炽热状态,同样需要消耗电能。CRT显示器不仅因为体积大、重量重、电压高、易受干扰等缺点逐渐被市场淘汰,一些国家为达到节能目的也制定了强制性淘汰法规,所以CRT显示器的市场前景黯淡。

2). PDP显示技术

在主要的平板显示器件中,PDP的功耗最大。亮度高是PDP的突出优点,但它的功耗很大,约为LCD显示器的2.5至3倍,42英寸大屏幕PDP显示器功耗达300W!因此PDP显示器中要安装风扇进行冷却。

3). LCD显示技术

与CRT显示器相比,LCD耗电量接近同尺寸CRT的一半,同时也小于PDP的耗电量。19英寸LCD的功耗仅65W左右。但是从透射式LCD的显示原理我们不难明白,即便屏幕全黑,灯管也还是要耗电,只是光线没有穿透液晶屏而已,灯管发出的光也就白白浪费了。因此,透射式液晶显示器无法充分发挥电能的效率,这是被动显示技术的固有缺陷。

1.1.2 节能型显示技术

研究中的节能型显示技术有FED, OLED。这些显示技术都是主动发光器件,不需背光源,只有在显示时才耗电,因此和增加了背光源的液晶显示器件总功耗比,不仅总功耗不大,甚至在不要求高亮度,不是全屏显示时,功耗还更小。在60英寸, 1000cd/m^2 亮度条件下,PDP和LCD都大于500W,而FED和OLED都小于500W。

1). OLED显示技术

OLED的原理是在两电极之间夹上有机发光层,当正负极电子在此有机材料中相遇时就会发光。与LCD相比,OLED显示器省掉了高耗能的背光照明灯管,因此更加省电。

2). FED显示技术

与CRT显示器相比,FED利用场致发射冷阴极发射电子束,既不需热源加热阴极的方式来产生电子,也不需要电子进行长距离加速,因此在保证图像质量的情况下不仅省电而且可以做得非常轻薄。所以FED显示技术一旦成熟,将会

取代LCD成为下一代主流的显示器。

1.2 几种显示技术的显示特性比较

包括CRT在内的几种显示技术的显示特性比较如表1.1所示[3]。由该表可知, 下述几种显示技术中, CRT的各项性能最好, 其次是PDP, 第三位则是FED。FED和PDP总体性能之所以低于CRT主要在于成本方面。随着技术的发展, 若干年后FED的这项性能大幅改善了总体性能便可上去, 而CRT的性能则不会有大的变化。

根据市场调查, 人们对显示器件主要参量的重视性为: 高分辨率占52.7%, 亮度占20.1%, 色彩饱和度占9.3%, 所以市场对高分辨率、高亮度、宽视角显示器件的需求量越来越大。对于目前市场上和研究中的几种平板显示器来说, 只有FED在图像显示质量上达到或超过CTR的水平。因此, 一旦FED技术成熟, 成本降低, 它的市场前景就会越来越广。

表 1.1 几种显示技术的显示特性比较 [3]

	亮度	对比度	色彩	分辨率	尺寸	成本	寿命
CRT	中	优	优	优	60英寸	低	长
PDP	中	优	优	优	60英寸	中高	中
LCD	中	优良	优	优	60英寸	高	长
OLED	中	优	优	优	小尺寸	高	中
EL	中下	优	中	优	40英寸	高	长
FED	中	优	优	优	60英寸	高	长

综上所述, 在以上这些平板显示器中, 从图像的显示质量和功耗角度综合考虑, 只有FED显示技术即具有CRT显示技术的高品质显示特征, 又具有低的功耗, 与其他显示技术相比, 它更具有竞争优势。因此, 详细了解FED显示技术的研究进展状况及其研究中需解决的主要问题, 对促进其技术进步就显得很有意义。在FED的研究中, 由于FED中阴极材料的电子发射特性严重影响着FED显示质量和寿命等显示性能, 因此, 寻找一种具有优异电子发射特性的阴极材料就显得至关

重要。

1.3 场发射显示 (FED) 阴极材料综述

FED显示技术, 是一种具有较长研究历史却进展相对比较缓慢的显示技术。在FED的整个研究过程中, 人们的研究方向主要集中以下两个方面[4]:

一、FED的器件结构。FED的器件结构主要有两种, 即三级结构和二级结构。这两种结构均需要一定量的光刻技术。但是如果能够在将来的FED显示器的制备中尽量减少光刻工艺, 将会大大的降低成本, 从而有效地提高FED的市场竞争力。

二、FED的冷阴极材料。实际上, 由于阴极材料的场致电子发射性能对FED显示质量和寿命等显示性能的影响至关重要, 所以从FED显示技术诞生的那一天起, 人们对FED阴极材料的选择和研究就一刻也没停止过, 人们对FED阴极材料的研究历程主要经历了金属尖端冷阴极和一维纳米材料冷阴极等。

1.3.1 金属尖端冷阴极

从19世纪场发射现象被发现起, 人们一直用难熔金属尖端作为阴极。早期的试验是用钨丝通过电化学腐蚀得到的曲率半径达10 nm以下的尖端, 这种钨丝尖端发射体现在仍成功的用在场发射电子显微镜中。

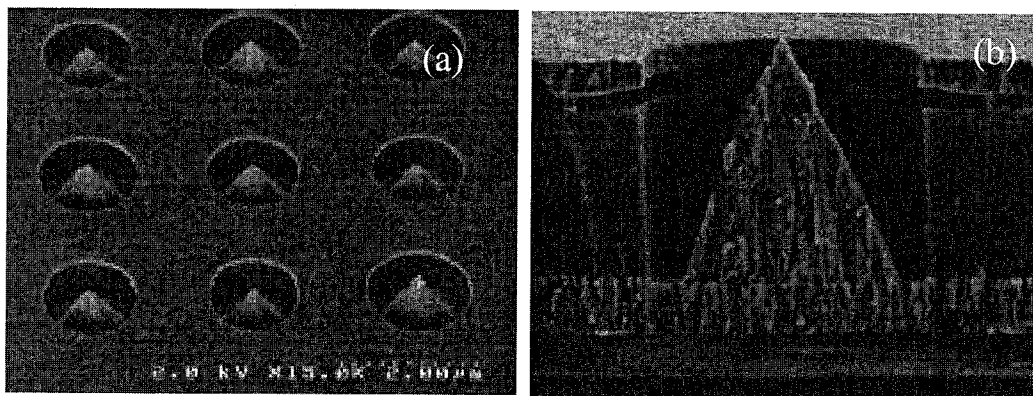


图 1-1 Motorola 制备的 Spindt 型场发射尖端的 SEM 照片。(a) 阵列的俯视图
(b) 一个场发射尖端的截面图[4]

要将场发射阴极成功地应用到电子器件中, 必须解决以下两方面的问题: 1. 需要分布密度足够高的均匀微尖阵列, 而不仅仅是单个微尖, 以便得到一定面积

上的均匀场发射；2.需要近距离的引出电极，称为栅极或门极。与微尖距离小于 $1\mu\text{m}$ ，引出电压为几十伏。直到1968年美国斯坦福研究院（SRI）的C.A.Spindt等人采用微细加工技术制出栅控金属钼微尖场发射阵列[5]，上述问题才开始基本解决。图1-1为该结构的SEM照片。然而直到1985年，Robert Meyer组展示处第一个FED原型后[6]，才引起了全球工业界对FED研究的关注。

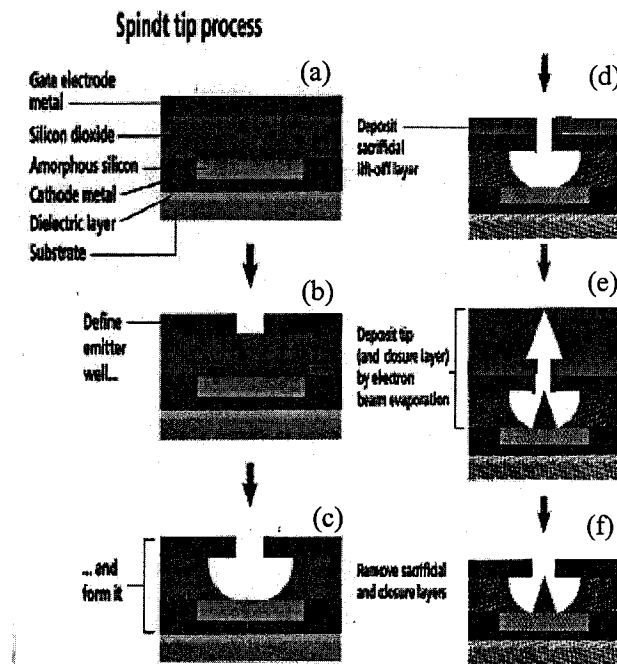


图 1-2 Spindt 微尖制备过程示意图[4]

(a) 氧化层及栅级金属沉积；(b) 掩模光刻；(c) 腐蚀；(d) 沉积牺牲金属层；(e) 微尖沉积制备；(f) 去除牺牲层获得 Spindt 微尖。

Spindt微尖的制备过程如图1-2所示。首先在n型硅衬底上通过热氧化制备一层厚度约为 $1\mu\text{m}$ 的二氧化硅层，这层二氧化硅一方面是为制备Spindt微尖提供遮蔽层。另一方面是作为栅极的绝缘层。然后再在二氧化硅上蒸镀金属Nb作为栅极。这样就得到了制备Spindt微尖阵列的衬底(图1-2 (a))。接下来是采用微电子技术，制备Spindt微尖阵列的模板。在所获得的衬底上旋涂光刻胶，根据所设计的阵列，在准备制备微尖的位置开口，其直径 $\sim 1\mu\text{m}$ (图1-2 (b))。采用化学腐蚀方法首先腐蚀掉开口区域的金属栅极，然后腐蚀二氧化硅。由于腐蚀二氧化硅是各向同性腐蚀，因此腐蚀出井的截面呈倒梯形(图1-2 (c))，并使栅极深入到井内，这种结构更有利于增加栅极的作用。下一步是在制备的获得的微尖阵列的

模板上制备Spindt微尖阵列。考虑后续工艺,首先要采用真空蒸发方法制备一 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 厚的Al分离层。为减少Al在井内的沉积,并避免封闭井口,蒸发时衬底法线与水平面呈 75° 夹角(图1-2 (d)),蒸镀分离层的目的是为后面剥离多余的封闭层使微尖暴露。然后是制备金属Mo微尖。不改变衬底法线与蒸发源的倾角,采用电子束蒸发高温金属Mo,在微尖阵列模板的井中“堆积”出微尖。由于蒸发是均匀的,不但井内有Mo沉积,井外衬底表面同样有沉积,并且井外表面的沉积导致井口尺寸逐渐变小。倾斜蒸发与井口逐渐变小相结合的结果是在井内形成了三角形微尖,直至井口完全封闭(图1-2 (e))。最后需要剥离闭合层露出微尖,由于分离层的存在,通过腐蚀分离层Al则可剥离分离层以外的闭合层,获得Spindt微尖阵列场发射冷阴极(图1-2 (f))

Spindt微尖阵列场发射显示的结构原理如图1-3。工作时由于栅极与微尖距离很近,在微米量级,因此在微尖与栅极间加数十伏的电压即可实现电子的场发射。场发射电子在阳极偏压作用下穿过栅极场区并在阳极电场下加速获得能量最后到达阳极荧光屏,轰击荧光粉从而产生发光。

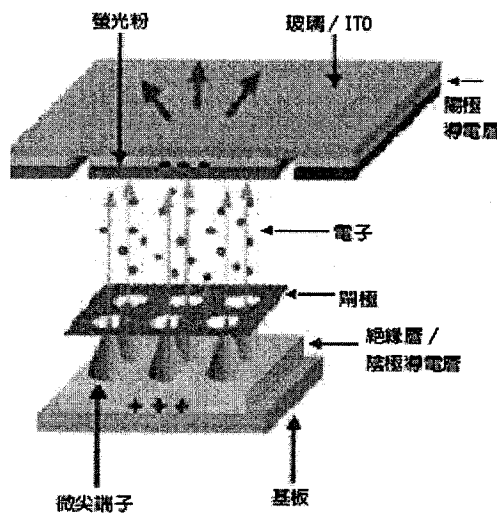


图 1-3 Spindt-type FED 的基本结构原理[7]

上述金属钼微尖场发射阵列是在玻璃基板上制作出二维分布的场发射数组,为了提高场发射电流的密度,在每个像素中排列数以千计的发发射尖端。但是它的数组特性却限制了显示器的尺寸,因为它的结构是在每一个数组单元上包含一个

圆孔,圆孔内含一个金属锥。这种结构的大小受在衬底上制作圆孔所需的微影技术与制作金属锥的蒸镀技术的限制,因而严重地限制了显示器成品的大小。此外,Spindt 型场发射子的尖端也容易因为损耗而降低寿命,因此FED的发展需要有新材料与新制备工艺技术的产生。

1.3.2 一维纳米材料冷阴极

Spindt 型场发射显示器经过多年的发展却依然难以进入市场,主要原因还是归因于它复杂的光刻制备工艺而导致的高昂成本,以及Spindt 型场发射尖端场发射的低寿命和低稳定性等。

1991年碳纳米管(CNTs)被发现[8], 1995年碳纳米管的场发射特性被首次报道[9], 此后碳纳米管场发射特性的研究就引起了人们的广泛重视。人们期望碳纳米管的出现可以解决Spindt 型场发射显示器中使用金属尖锥作为场发射阴极所遇到的一系列问题。依据不同的生长方式,纳米碳管的型态一般可分为直径是数个纳米的单层纳米碳管,及直径是数十个纳米的多层纳米碳管,这两者的管壁厚度均仅数个纳米。由于碳原子在纳米碳管中的排列结构不同,可得具半导体或导体特性的纳米碳管,这让它不仅可使用在场发射显示器,更可应用在储氢材料、生物医学、晶体管等方面。至于纳米碳管的制备方法则包括了电弧放电、激光蒸发/剥离、化学气相沉积、气相成长、电解及火焰生成法等数种。目前,人们在获得FED碳纳米管场发射冷阴极方面,国内外主要采用以下两种工艺技术:

一、采用印刷法制备碳纳米管冷阴极。即首先采用电弧放电、激光蒸发/剥离、化学气相沉积等制备方法中的某种方法获得具有优异场发射性质的碳纳米管,然后采用厚膜印刷技术在玻璃等廉价衬底上印制符合平板显示要求的碳纳米管冷阴极阵列。图1-4为采用印刷工艺制备的碳纳米管冷阴极的过程[10]。印刷制备碳纳米管场发射冷阴极技术目前发展非常迅速,其优势在于:(1)可制备任意尺寸大小;(2)可采用玻璃等廉价衬底,这可大大降低成本;(3)成熟的CRT工艺,液晶工艺技术大可借鉴。因此,该制备工艺普遍被工业界所采用。然而,印刷技术制备碳纳米管阴极也存在一些缺点:(1)碳纳米管取向随机,这将大大影响到达阳极的电流密度,从而影响了FED的显示特性;(2)进行热处理工艺时,印刷在玻璃基板上的碳纳米管易被氧化;(3)由于采用印刷法将碳

纳米管印制在玻璃上, 因此纳米管与衬底间的接触电阻可能较大, 这也会降低 FED 的显示特性; (4) 受到工艺水平的制约, 这种印刷工艺制备的碳纳米管冷阴极。分辨率比较低。针对印刷法存在的这些缺点, 人们发展了一种原位制备碳纳米管阴极的方法。采用这种原位制备法, 正好可以克服印刷法中的这些缺点。

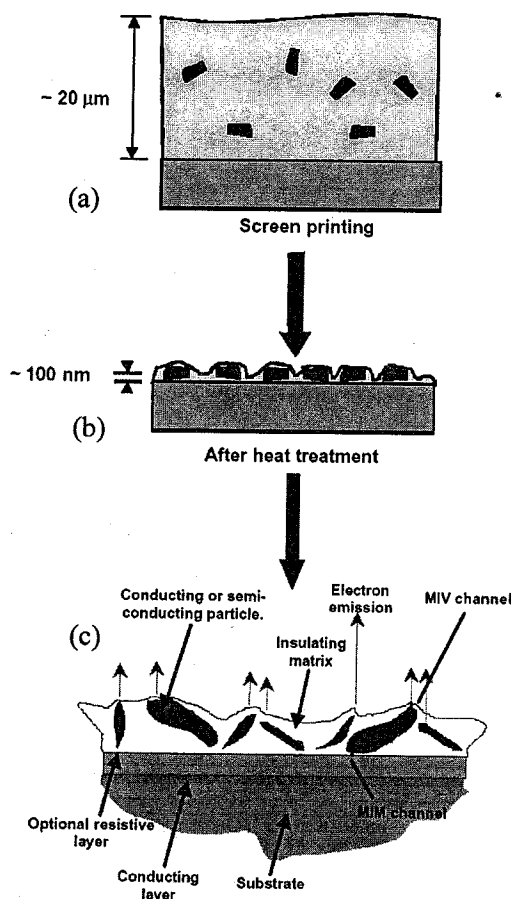


图 1-4 印刷法制备碳纳米管冷阴极过程示意图

(a) 将 CNTs 印刷在玻璃基板上, (b) 热处理, (c) CNTs FED 示意图

二、定向生长碳纳米管法原位制备冷阴极。即在衬底上首先采用光刻工艺制备符合平板显示要求的模板然后再定位、定向生长碳纳米管。图1-5是采用原位制备法制备的碳纳米管二极管结构FED (图 (a)) [11]和三极结构FED (图 (b)) [12]。

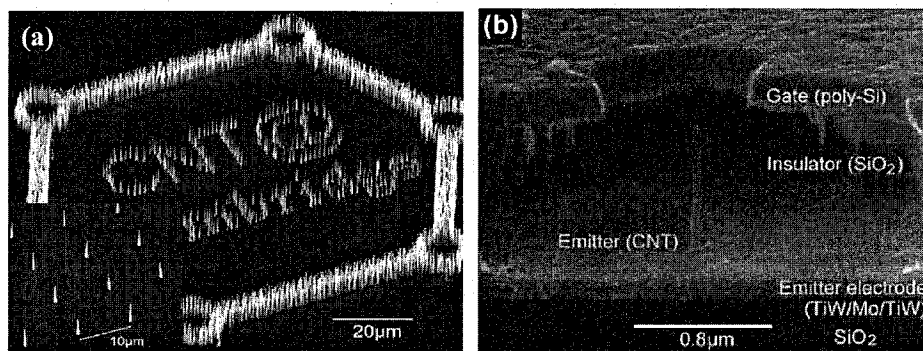


图 1-5 (a)原位制备法制备的 CNTs 二极管结构 FED [11]和(b)三极管结构 FED[12]

这种原位制备法的优点是：(1) FED分辨率高；(2) 碳纳米管与衬底间结合力强，同时保证了碳纳米管与衬底之间的良好电接触；(3) 所需工艺技术成熟，如光刻工艺，碳管的取向生长工艺等。但是，它也存在一定的缺点：(1) 制备的FED尺寸受限；(2) 光刻成本高；(3) 由于使用玻璃衬底，所以要求低温生长碳纳米管。

基于原位制备碳纳米管冷阴极工艺中存在的这些问题，人们的研究内容主要集中在以下两方面：

1. 碳纳米管的低温定向生长[13]。通常情况下，碳纳米管的制备方法包括电弧放电、激光蒸发 / 剥离、热解化学气相沉积等都涉及到950°C左右的高温。然而，这些制备方法在原位制备碳纳米管冷阴极方面并不适用。这是因为作为FED的阴极，为了降低FED的生产成本，碳纳米管生长所需要的衬底材料通常以廉价的玻璃为主。受玻璃衬底所能经受温度的限制，碳纳米管的生长必须在低温下进行。此外，为了实现碳纳米管的定向生长，通常还需要采用电场手段控制纳米管的生长方向。目前，碳纳米管的低温定向生长主要是采用等离子体化学气相沉积法(PECVD)的技术来完成。

自1998年Ren等人[14]首次在低温下采用PECVD技术生长出定向CNTs薄膜以来，人们通过改造实验装置等手段来改变等离子体条件或参数(如等离子体密度分布及活性成分比例等)已经可以在低于550°C的低温下生长出碳纳米管[15]，有的甚至可以达到400°C[16-17]。用来生长碳纳米管的PECVD技术主要包括：直流辉光放电等离子体增强化学气相沉积(dc-PECVD)[18-20]，射频等离子体增强

化学气相沉积 (rf-PECVD)[21-24]，微波等离子体增强化学气相沉积 (MPECVD)[25-29]等等。制造碳纳米管冷阴极时，采用物理方法[30-36]或化学方法[37-42]先在衬底上形成一层用作催化剂的金属线路薄膜，对该催化剂薄膜也可进行等离子体轰击以形成纳米级催化剂颗粒[43-45]，然后通过生长纳米碳管在金属线路上再形成一层薄膜。衬底的选择方面大体而言都是以硅或玻璃材料为主，单独或混合使用铁、钴、镍为催化剂。碳原子来源则采用乙炔，另混合氨气或氢气等辅助气体，这些辅助气体除了具有刻蚀催化剂和非晶碳的主要作用外，它们离化后产生的离子体还具有改变碳纳米管的生长速率[46-47]和促进定向生长的作用[48-50]。碳纳米管的生长温度则控制在摄氏550℃以下，再加以微波、电场、等离子体做辅助沉积。但是等离子体强度(即放电功率)对CNTs生长特性的影响不可忽视，由于等离子体的特性(产生方法，密度，电子温度等)在很大程度上决定了等离子体中各基团、离子的种类、能量、含量和其他性质，因此，不同等离子体条件下，可以生长出不同形貌[51-52]和不同结构[24]的碳纳米管。至于生长机制方面，当烃分子持续分解在催化剂颗粒表面较热的一面，碳原子经由扩散进入催化剂颗粒，导致在催化剂颗粒中的碳浓度产生过饱和而从较冷的表面区域析出，继而持续抽出生长。由于合成条件的差异，而会有尖端成长或底部成长等不同的成长模式。

那么为什么目前报道的文献大多是采用PECVD技术而很少采用热解CVD技术来实现碳纳米管的低温生长呢？热解CVD技术生长碳纳米管的实验研究表明，碳纳米管的生长并不依赖于碳源分子在气相过程中的分解和活化，其生长温度主要取决于碳源气体在催化剂表面的热分解温度，所以仅靠碳源分子在等离子体中的分解还无法充分解释碳纳米管的低温生长。我们认为等离子体的以下两个特性可能会有助于理解其低温生长，尽管目前人们对碳纳米管的生长机制和等离子体在碳纳米管生长中的作用还不太清楚：

其一是等离子体中某些活性基团在催化剂表面的分解温度本身就非常低。众所周知，CH₄等离子体中含有多种高分子量的碳氢化合物，如C₂、C₂H、C₂H₂、C₂H₃、C₂H₄、C₂H₆等[53]，这些化合物种类及含量还随等离子体特性的不同而变化。实验证实[54]，C₂H₂在Ni晶粒的表面分解的温度仅600℃，而CH₄的分解温度却高于900℃。基于此我们推测认为，等离子体中可能存在一种或几种其他高

分子量碳氢化合物，它们在Ni晶粒上的分解温度比600℃还低。而且早有实验证实[55]，采用dc-PECVD可以在350-400℃内利用H₂和CH₄混合气体生长出定向MWNFs。所以等离子体可以实现低温生长的一个原因很有可能是等离子体中存在着某种可以在更低温度下分解产生碳源的碳氢化合物。

其二是等离子体中阳离子和中性基团具有很高的能量。一般认为，CNTs的生长遵循碳的溶解/扩散/沉淀机制[56]。在CNTs的成核阶段，当金属碳化物表面的小石墨片增大到临界尺寸时其中心部分将脱离金属碳化物表面[57]。值得注意的是，成核的一个必要条件是石墨片中碳原子的平均动能 E_{kin} 须满足成核所需的能量（包括克服石墨片与金属间的作用能 W_{Ad} 以及石墨片的弯曲能 W_{Ben} ），且 E_{kin} 的大小与温度有关[58]。或许这是CNTs的生长大多需要高温的另一原因。但是在PECVD中，高能的中性基团以及受阴极附近自偏压鞘层加速获取更多能量的阳离子可以通过碰撞的方式供给碳原子成核所需的能量，实现CNTs的低温生长。

2. 提高碳纳米管(CNTs)场发射特性

提高CNTs的场发射特性，首先要提高其场发射电流密度，而CNTs的场发射电流密度很大程度上决定于其固有的结构和化学性质。比如，受合成结果(单壁和多壁)、纯化结果(闭口或开口)以及纳米管的定向性等方面的影响，不同条件下得到的碳纳米管就表现出不同的场发射特性。

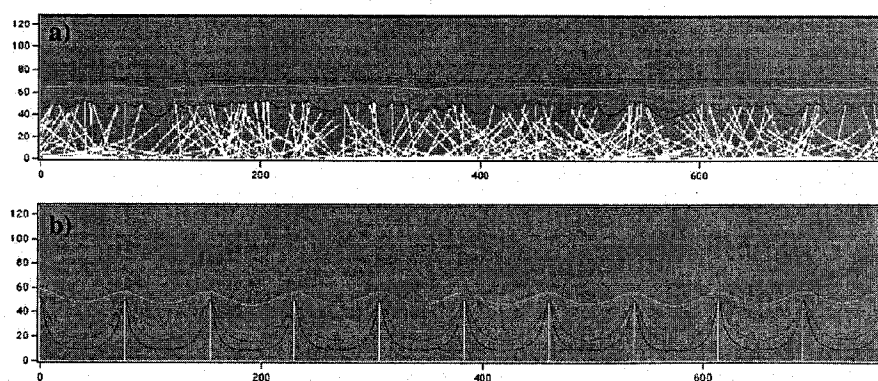


图 1-6 CNTs 的场屏蔽效应 (a) 高密度 CNTs, (b) 小密度 CNTs[63]

研究发现，CNTs 膜的生长密度严重影响发射电流密度[59-62]。当CNTs 阵列的密度过小时，发射电流小；但当阵列密度过于大时，纳米管之间会出现相互

作用的静电屏蔽现象,使得发射电流也会减小,因此,为确保发射电流尽可能大,需要控制阵列中CNTs 的密度。理论计算表明,当CNTs 的高度为相邻管间距的一半时(图1-6),发射特性最好[63],实验表明当管的高度与管的间距相当时,发射特性最好[64]。这种差异与膜的密度无关,可能来自于其他因素的影响。

此外,不同的场发射环境气氛严重影响碳纳米管场发射的稳定性[65]。如图1-7所示,在 H_2 和Ar气氛环境中,碳纳米管场发射稳定性最好,没有发现电流明显衰减的现象。而在 O_2 气环境中,电流衰减最为严重,其次是在 H_2O 气氛环境中。由此可见,碳纳米管的场发射对外界环境气氛比较敏感,含氧气氛将会严重影响碳纳米管场发射的寿命。这说明碳纳米管的化学惰性较差。

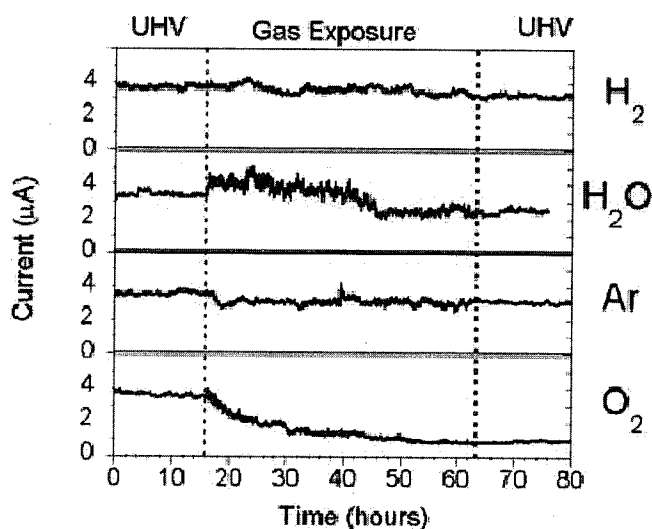


图 1-7 不同气氛环境中 CNTs 场发射的稳定性 [65]

与传统的基于金属和半导体尖锥阵列的平板显示器件相比,纳米碳管场发射显示器避免了复杂的阴极尖锥加工工艺,提高了器件的可靠性,同时,拥有功耗更低、清晰度更高、色彩更纯正等优点。目前,较为成熟的场发射器技术大约是介于5.7英寸的小面板,多用于汽车的显示仪表板,并有单色与多彩色等种类。至于大面积场发射显示器显示面板的实现首推日本伊势电子,该公司使用化学气相沉积法成功地制作出14.5英寸的彩色纳米碳管场发射显示器。他们并在二〇〇二年阐述以此14.5英寸的制造技术为基础,预计在二〇〇四年试做出40英寸的大面板纳米碳管场发射显示器。

然而,二〇〇五年已过去,我们仍未在市场上见到上述纳米碳管场发射显示器,由此可见,碳纳米管场发射显示器的产品化还需一定得努力才能实现。人们在选择碳纳米管作为FED场发射阴极材料的同时,也同样在研究其他半导体金属化合物阴极材料的场发射特性[66-95]。对于碳纳米管来说,无论采用何种制备方法,得到的产物中都是既有半导体型又有金属型的纳米管,这些不纯的碳纳米管势必对其场发射特性有一定影响。然而,对于那些半导体金属化合物,人们除了能获得单一半导体类型的纳米结构外,其多种多样的生长方法、较低的功函数、以及较高的化学稳定性等特性令人们期望能够在这些半导体化合物中得到一种比碳纳米管更适合作为FED场发射冷阴极材料,以便更快的推进FED的产品化和市场化。在这些正在研究的场发射金属化合物冷阴极材料中,以宽带隙半导体氧化物和氮化物为主,如 FeO_x [96], MoO_3 [97], RuO_2 [98], IrO_2 [99], ZnO [100-101], WO_3 [102-103], GaN [104], AlN [105-106]等这些准一维纳米材料的场发射特性都被相继报道。与制备碳纳米管冷阴极的方法一样,人们也是印刷法或原位制备法制备半导体氧化物冷阴极的。

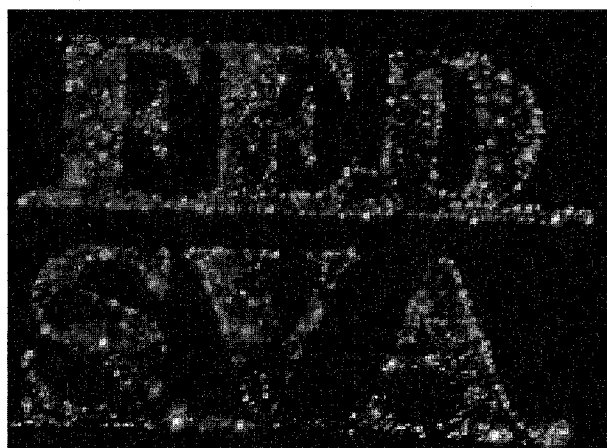


图 1-8 我们研究组采用四脚状 ZnO 纳米结构制作场发射器件

近年来,我们研究小组通过高温电阻炉通过蒸发氧化的方法合成了四脚状 ZnO 纳米结构[107],并采用与制备碳纳米管冷阴极的印刷工艺相类似的喷涂工艺,成功制作了平板显示器件,如图1-8所示,并对其场发射特性进行了一系列研究,得到的场发射开启场强低至 $1.6\text{V}/\mu\text{m}$,与碳纳米管的实验结果接近;此外,四脚状 ZnO 纳米结构场发射的电流波动范围低于2%,与其他研究小组测得的一

维ZnO纳米结构的场发射稳定性结果相比,这种四脚状ZnO纳米结构表现出了极高的稳定性[108]。

另一种方法就是直接生长一维半导体纳米结构原位制备FED冷阴极,如图所示1-9所示。但是,图中硅纳米线FED的原位制备温度是800 °C[109],不适合用玻璃作为FED的衬底,所以在玻璃上低温生长半导体纳米线具有重要的应用价值。

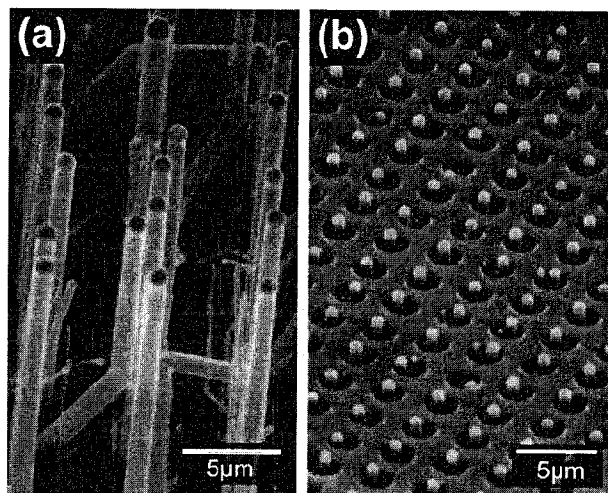


图 1-9 硅纳米线 FED: (a) 二极管结构, (b) 三极管结构[109]

目前,已经有一些一维半导体纳米结构实现了在600 °C下的低温生长。由于Zn的沸点较低,在较低的温度下就具有较高的蒸汽压,所以关于ZnO纳米结构低温生长的报道较多。如,C. L. Hsu等人[110]通过自催化的气-液-固机制(VLS)在ZnO:Ga/glass模板上生长了具有均匀直径和长度的取向ZnO纳米线,生长温度为600 °C。而T. W. Kim等人[111]则在500 °C的低温下采用热蒸发氧化金属Zn粉末的方法在CaF₂衬底上生长出了ZnO纳米线,但这些纳米不具有取向性。而较早报道在更低的温度下生长出ZnO纳米线的研究小组是北京大学的X. Wang等人[112],他们采用10 nm的Au颗粒作为催化剂,以硅片为衬底,在400 °C的低温下热蒸发金属Zn的粉末,在氧气和氮气混合气体环境下生长出了直径为10 nm左右,长度为几个微米的随即取向的ZnO纳米线。此外,在玻璃衬底上低温生长取向ZnO纳米结构的工作也时有报道 [113]。而其他金属化合物在玻璃上的生长也屡见不鲜,如J. G. Liu等人[114]在 3×10^{-2} Torr的真空条件下,将50 A的电流通过

钨螺旋线圈, 沉积在玻璃衬底上即是取向的直径约为20 nm长500 nm的单晶氧化钨纳米棒。此外, C. Y. Lee等人[115]则采用水热法在玻璃衬底上合成了单晶 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 < x < 0.25$)纳米线。上述这些半导体化合物纳米结构在玻璃上低温生长的实现为低温原位制备半导体纳米结构冷阴极奠定了良好的基础。

表 1.2 掺锡前后氧化物纳米线的场发射特性比较

	$E(\text{V}/\mu\text{m})$	$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$R_s(\text{k}\Omega)$	Reference
ZnO NWs	0.83	1.0	85.43	[118]
ZnO NWs	0.7	1.0	N/A	[100]
SZO NWs	0.15	1.0	24.52	[119]
In_2O_3	2.7	10^{-3}	N/A	[87]
SIO NWs	0.68	1.0	18.3	[117]

当前, 人们对于这些半导体纳米结构场发射特性的研究, 主要包括场发射的开启场强和阈值场强、 $F-N$ 曲线、以及稳定性等。由 $F-N$ 方程[116]可知, 半导体场材料的场发射电流密度与材料的功函数、场增强因子、电场渗透、以及吸附的表面态等几个因素有关。功函数指的是材料中的电子从导带穿过势垒发射到真空中所必须克服的功, 它代表了该材料发射电子的难易程度。因此, 人们常常选用具有较低功函数的半导体纳米结构作为场发射研究对象。一般来说, 同种材料具有相同的功函数。然而, 通过掺杂的手段, 往往却可以大大提高同一种材料的场发射特性, 这可能是掺入的杂质降低了原来材料功函数的结果。如在氧化铟纳米线中掺入杂质锡, 在场强为 $0.68\text{V}/\mu\text{m}$ 时, 电流密度就可达到 $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ [117]。表1.2给出了掺锡前后氧化物纳米线场发射特性的变化。

在场发射中, 材料的几何形状对材料表面场强影响很大, 因此对其场发射特性的影响也很显著。一维纳米材料之所以在场发射研究中倍受到重视, 就在于它具有高的长径比, 可以导致高的场增强因子, 从而降低其开启场强。Q. Zhao等人[101]研究了三种不同形貌的ZnO纳米棒的场发射特性, 实验结果如表1.4所示。由表中可知, 在这三种形貌中, 拥有最小尖端半径的ZnO纳米针具有最高的场增强因子, 单根纳米针的场增强因子可高达9201。从表中还可以看出, 由于纳米结构之间的静电屏蔽效应, 所有不同形貌纳米结构的场增强因子都有所降低, 因此生长具有合适密度的纳米结构也很重要。除了生长具有高长径比的纳米结构可以

高场增强因子外, S. H. Jo等人[100]选用由微米级的碳纤维编制而成的碳布作为衬底, 生长出的ZnO纳米线具有更高的场增强因子(高达40000)。由于单纯考虑ZnO纳米线的长径比无法解释如此高的场增强因子, 他们认为具有高长径比特征的碳纤维提高了ZnO纳米线在场发射中的场增强因子。可见, 除了纳米材料的形貌, 选择不同的衬底也会改变这些纳米材料的场发射特性。

表 1.3 不同形貌 ZnO 纳米棒的场发射特性[99]

TABLE 1. Field emission properties and morphological characteristics of the ZnO nanorod arrays. (r : the average radius; β : the field enhancement factor obtained from the F-N plots; β_{angle} : the field enhancement factor obtained from Filip model for a single emitter; Density: the nanorod density on the substrate estimated from SEM images.)

Morphology	r (nm)	Turn-on field (V/ μm)	Threshold field (V/ μm)	β	β_{angle}	Density (cm^{-2})	s	η
Nanoneedle	50	2.4	6.5	1464	9201	1.3×10^7	0.159	2.75%
Nanocavity	120	4.1	11.6	1035	3834	1.1×10^7	0.270	0.47%
Bottlelike	175	4.6	—	809	2629	5.8×10^6	0.307	0.41%

与金属材料场发射特性不同, 场渗透和表面态也是严重影响半导体材料场发射特性的因素。与场渗透和表面态有关的理论结果表明[116, 120], 场渗透作用有利于降低半导体的开启场强, 对于n型半导体, p型表面态的存在则会提升半导体的开启场强; 这两个因素的存在会导致半导体材料场发射F-N曲线的非线性。然而, 与场渗透和表面态有关的对于非线性详细分析和解释的实验工作却并不多见[121-122]。

1.4 本论文的选题和主要工作

平板显示技术已经进入了人们的生活, 占领了整个信息显示技术市场。在世界范围内, 平板显示技术产业的年产值也在逐年递增。然而, 我国无论是在已形成产业的液晶显示和等离子体显示领域, 还是在即将形成产业的OLED等领域均少有优势。此外, 我国是一个能源消耗大国。进入21世纪后, 随着经济的发展, 我国在电力、石油等能源方面面临的挑战越来越大。我国在2005年提出建设节约型社会的目标。场发射显示技术在平板显示技术中是能耗最低的显示技术之一, 拥有最优异的显示品质, 因此, 选择发展场发射显示技术不仅符合我国国情, 而且还具有重要的学术研究意义。采用准一维纳米结构为场发射冷阴极的研究是当前发展场发射显示技术的研究热点。在这些研究工作中, 除碳纳米管以外, 具有

高化学惰性和低功函数等性质的氧化铟纳米结构也同样表现出了优异的场发射特性。为了避免印刷工艺制备的场发射冷阴极中存在的一维纳米结构方向随机以及一维纳米结构与衬底接触电阻较大等缺点,人们一直在进行纳米管或纳米线的取向生长以及在玻璃衬底上的低温直接生长研究。碳纳米管的取向生长已被报道,粗直径纳米线的取向生长也很容易实现,但是细直径纳米线的取向生长却很少有报道。此外,通常采用的氧化铟纳米结构制备方法大都涉及到700 °C左右的高温,不适合在玻璃衬底上的直接生长。因此,需要发展一种新的低温直接生长氧化铟纳米结构的方法。据此,本论文主要研究宽禁带半导体氧化铟纳米线的低温生长及其场发射特性。其中,氧化铟纳米线的生长工艺符合原位制备场发射冷阴极所需要的低温定向生长纳米线的要求。

本论文利用自行研制的实验设备,从砷化铟基片、无氧铟膜或含氧铟膜上分别直接生长了氧化铟纳米线,主要研究了氧化铟纳米线的低温制备方法和场发射特性。第二章简要介绍了金属和半导体的场发射理论。第三章主要介绍了我们自行搭建的部分实验设备以及纳米线低温生长的实验方法。第四章详细研究了氧化铟纳米线在砷化铟衬底上的电场定向生长和场发射特性。在第五章,我们主要研究了氧化铟纳米线从硅片、玻璃衬底上铟膜上的低温直接生长和场发射特性。第六章是对整个论文研究工作的总结。

参考文献

1. D. B. Langmuir, Proc. IRE, **25**, 977(1937).
2. 谷 千束 (日), 先进显示器技术, 科学出版社(2002, 北京).
3. 应根裕, 胡文波, 邱勇, 平板显示技术, 人民邮电出版社 (2002).
4. A. Talin, K.A. Dean, J. E. Jaskie, Solid-State Electron. **45**, 963(2001).
5. A. Spindt, J. Appl. Phys., **39**, 3504(1968).
6. Ghis, R. Meyer, P. Rambaud, F. Levy, T. Leroux, IEEE Trans. Electron. Dev., **38**, 2320(1993).
7. 杨素华, 蓝庆忠, 科学发展, **382**, 68(2004).
8. S. Iijima, Nature, **354**, 56(1991).

9. W. A. De Heer, A. Chatelaine, and D. Ugarte, *Science* **270**, 1179 (1995).
10. S. K. Kang, J. H. Choi, J. H. Park, J. H. Han, J. B. Yoo, J. W. Nam, C. K. Lee, and J. M. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**, 1345 (2004)
11. K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, D. G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, and D. Pribat, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**, 693 (2003)
12. K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, D. G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, and D. Pribat, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1534 (2003).
13. 李社强, 江南, 王太宏, *真空*, **41**, 40 (2004).
14. Z. F. Ren, Z. P. Huang, S. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal and P. N. Provencio. *Science* **282**, 1105 (1998).
15. H. S. Kang, H. J. Yoon, C. O. Kim, J. P. Hong, I. T. Han, S. N. Cha, B. K. Song, J. E. Jung, N. S. Lee and J. M. Kim. *Chem. Phys. Lett.* **349**, 196 (2001).
16. H. J. Yoon, H. S. Shin, J. S. Kim, K. J. Son, S. H. Lee, C. O. Kim, J. P. Hong, S. N. Cha, B. G. Song, J. M. Kim and N. S. Lee. *Physica B* **323**, 344 (2002).
17. Y. Shiratori, H. Hiraoka, Y. Takeuchi, S. Itoh, and M. Yamamoto. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2485 (2003).
18. M. Tanemura, K. Iwata, K. Takahashi, Y. Kujimoto, F. Okuyama, H. Sugie, and V. Filip. *J. Appl. Phys.* **90**, 1529 (2001).
19. V. Ivanov, J. B. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, and J. V. Landuyt. *Chem. Phys. Lett.* **223**, 329 (1994).
20. K. Teo, M. Chhowalla, G. Amaratunga, and W. I. Milne. *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 116 (2002).
21. H. Ishida, N. Satake, G. 膦. Jeong, Y. Abe, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Tohji, and K. Motomiya. *Thin Solid Films* **407**, 26 (2002)
22. N. Satake, G. 膦. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, H. Ishida, K. Tohji, and K. Motomiya. *Physica B* **323**, 290 (2002)
23. Y. S. Jung, and D. Y. Jeon, *Appl. Surf. Sci.* **193**, 129 (2002)
24. L. Delzeit, I. Mcanich, B. A. Cruden, D. Hash, B. Chen, J. Han, and M.

- Meyyappan. *J. Appl. Phys.* **91**, 6027 (2002)
25. J. S. Gao, K. Umeda, K. Uchino, H. Nakashima, and K. Muraoka. *Mater. Sci. Eng. A* **352**, 308 (2003)
26. Y. C. Choi, D. J. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, I. T. Han, E. B. Choi, N. S. Lee, and J. M. Kim., *Synth. Met.* **108**, 159 (2000)
27. Y. C. Choi, D. J. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, G. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, and J. M. Kim., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18**, 1864 (2000)
28. S. H. Tsai, F. K. Chiang, T. G. Tsai, F. S. Shieu, and H. C. Shih., *Thin Solid Films* **366**, 11 (2000)
29. X. W. Liu, L. H. Chan, K. H. Hong, and H. C. Shih. *Thin Solid Films* **420-421**, 212 (2002)
30. R. Y. Zhang, I. Amlani, J. Baker, J. Tresek, R. K. Tsui, and P. Fejes. *Nano Lett.* **3**, 731 (2003)
31. L. Delzeit, B. Chen, A. Caddel, R. Stevens, C. Nguyen, and M. Meyyappan., *Chem. Phys. Lett.* **348**, 268 (2001)
32. J. Lee, J. Park, J. M. Kim, Y. Huh, J. Y. Lee, and K. S. No., *Chem. Phys. Lett.* **327**, 277 (2000)
33. Bower, C. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, and S. Jin. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2767 (2000)
34. A. Nerushev, S. Dittmar, R. -E. Morjan, F. Rohmund, and E. E. B. Campbell. *J. Appl. Phys.* **93**, 4185 (2003)
35. F. Kukovitsky, S. G. L'vov, N. A. Sainov, V. A. Shustov, and L. A. Chernozatonskii., *Chem. Phys. Lett.* **355**, 479 (2002)
36. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomber, A. M. Cassell, and H. Dai., *Science* **283**, 512 (1999)
37. J. Kong, A. M. Cassell, and H. Dai., *Chem. Phys. Lett.* **292**, 567 (1998)
38. H. Han, Q. Li, J. Zhang, and Z. Liu., *Carbon* **40**, 2693 (2002)
39. W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, and G. Wang. *Science* **274**, 1701 (1996)
40. P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colber, K. A.

- Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91 (1999)
41. Y. Tu, Z. P. Huang, J. G. Wen, and Z. F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4018 (2002)
42. Y. Tu, Y. Lin, and Z. F. Ren, *Nano Lett.* **3**, 107 (2003)
43. Y. C. Choi, Y. M. Shin, S. C. Lim, D. J. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, and D. Chung, *J. Appl. Phys.* **88**, 4898 (2000)
44. J. H. Choi, T. Y. Lee, S. H. Choi, J. Han, J. Yoo, C. Park, T. Jung, S. G. Yu, E. Yi, I. Han, and J. M. Kim, *Diamond Relat. Mater.* **12**, 794 (2003)
45. J. Yang, Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, S. G. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, and J. Q. Li, *Surf. Coat. Technol.* **167**, 288 (2003)
46. J. Han, C. H. Lee, D. Jung, C. Yang, J. Yoo, C. Park, H. J. Kim, S. Yu, W. Yi, G. S. Park, I. T. Han, and J. M. Kim, *Thin Solid Films* **400**, 120 (2002)
47. T. Y. Lee, J. Han, S. H. Choi, J. Yoo, C. Park, T. Jung, S. Yu, W. K. Yi, I. T. Han, and J. M. Kim, *Diamond Relat. Mater.* **12**, 851 (2003)
48. Y. H. Wang, J. Lin, C. H. A. Huan, and G. S. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 680 (2001)
49. L. Valentini, J. M. Kenny, L. Lozzei, and S. Santucci, *J. Appl. Phys.* **92**, 6188 (2002)
50. J. Y. Lee, and B. S. Lee, *Thin Solid Films* **418**, 85 (2002)
51. J. Han, W. Yang, J. Yoo, and C. Park, *J. Appl. Phys.* **88**, 7363 (2000)
52. J. Han, S. H. Choi, T. Y. Lee, J. Yoo, C. Park, H. J. Kim, I. Han, S. Yu, W. Yi, G. S. Park, M. Yang, N. S. Lee and J. M. Kim, *Thin Solid Films* **409**, 126 (2002)
53. D. Hash, D. Bose, T. R. Govindan, and M. Meyyappan, *J. Appl. Phys.* **93**, 6284 (2003)
54. M. S. Kim, N. M. Rodriguez, and R. T. K. Baker, *J. Cata.* **131**, 60 (1991)
55. Y. Chen, L. P. Guo, D. J. Johnson, and R. H. Prince, *J. Cryst. Growth* **193**, 342 (1998)
56. R. T. Yang, and J. P. Chen, *J. Cata.* **115**, 52 (1989)
57. V. L. Kuznetsov, A. N. Usoltseva, and A. L. Chuvilin, *Phys. Rev. B* **64**, 2354011 (2001)

58. H. Kanzow, and A. Ding., Phys. Rev. B **60**, 11180 (1999)
59. N. I. Sinisyn, Y. V. Gulyaev, N. I. Chernozatonskii, et al.. Appl. Surf. Sci. , **111**, 145(1997)
60. W. Zhu, C. Bower, O. Zhou. Appl. Phys. Lett. , **75**, 873(1999)
61. M. Rao, D. Jacques, R. C. Haddon , et al. Appl. Phys. Lett. , **76**, 3813 (2000)
62. P. G. Collins, A. Zettl, Appl. Phys. Lett. , **69**, 1969(1996)
63. L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J.-M. Bonard, and K. Kern, Appl. Phys. Lett., **76**, 2071(2000)
64. L. Mustov, N. A. Kiselev, D. N. Zakharov, et al. Appl. Sur. Sci., **183** 111(2001).
65. W.Zhu, Vacuum Microelectronics; John Wiley & Sons, New York (2001)
66. Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang, S. Q. Feng, Appl. Phys. Lett. **78**, 407 (2001).
67. C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, Appl. Phys. Lett., **81**, 3648 (2002).
68. L. Dong, J. Jiao, D. W. Tuggle, J. M. Petty, S. A. Elliff, M. Coulter, Appl. Phys. Lett. **82**, 1096 (2003).
69. Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, X. C. Sun, S. Q. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R. M. Wang, D. P. Yu, Appl. Phys. Lett., **83**, 144 (2003).
70. L. Dong, J. Jiao, D. W. Tuggle, J. M. Petty, S. A. Elliff, M. Coulter, Appl. Phys. Lett. **82**, 1096 (2003).
71. S. H. Jo, J. Y. Lao, Z. F. Ren, R. A. Farrer, T. Baldacchini, J. T. Fourkas, Appl. Phys. Lett., **83**, 4821 (2003).
72. C. X. Xu, X. W. Sun, Appl. Phys. Lett. **83**, 3806 (2003).
73. S. H. Jo, J. Y. Lao, Z. F. Ren, R. A. Farrer, T. Baldacchini, J. T. Fourkas, Appl. Phys. Lett. **83**, 4821 (2003).
74. Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, **84**, 3603 (2004).
75. Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, Appl. Phys. Lett. **84**, 3603 (2004).
76. T. Y. Kim, J. Y. Kim, S. H. Lee, H. W. Shim, S. H. Lee, E. K. Suh, K. S. Nahm, Synth. Met., **144**, 61 (2003).
77. Y. B. Tang, H. T. Cong, Z. G. Chen, H. M. Cheng, Appl. Phys. Lett., **85**, 636

- (2004).
78. M. H. Huang, Y. Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. D. Yang, *Adv. Mater.* **13**, 113 (2001).
79. B. L. Ward, O.-H. Nam, J. D. Hartman, S. L. English, B. L. McCarson, R. Schlessner, Z. Sitar, R. F. Davis, R. J. Nemanish, *J. Appl. Phys.*, **84**, 5238 (1998).
80. C. C. Chen, C. C. Yeh, C. H. Chen, M. Y. Yu, H. L. Liu, J. J. Wu, K. H. Chen, L. C. Chen, J. Y. Peng, Y. F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2719 (2001).
81. Yilmazoglu, D. Pavlidis, Yu. M. Litvin, S. Hubbard, I. M. Tiginyanu, K. Mutamba, H. L. Hartnagel, V. G. Litovchenko, A. Evtukh, *Appl. Surf. Sci.*, **220**, 46 (2003).
82. T. Yamashita, S. Hasegawa, S. Nishida, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, H. Asahi, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 082109 (2005).
83. B. Liua, Y. Bando, C. Tang, F. Xu, D. Golberg, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 073106 (2005).
84. Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, and K. Kurashima, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3648 (2002).
85. J. Zhou, S. Z. Deng, N. S. Xu, J. Chen, J. C. She, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2653 (2003).
86. J. Zhou, N. S. Xu, S. Z. Deng, J. Chen, J. C. She, Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, **15**, 1835 (2003).
87. H. B. Jia, Y. Zhang, X. C. Chen, J. Shu, X. H. Luo, Z. S. Zhang, D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4146 (2003).
88. T. Sowers, J. A. Christman, M. D. Bremser, B. L. Ward, R. F. Davis, and R. J. Nemanich, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2289 (1997).
89. Y. B. Tang, H. T. Cong, Z. G. Zhao, H. M. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 153104 (2005).
90. S. C. Shi, C. F. Chen, S. Chattopadhyay, K. H. Chen, L. C. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 073109 (2005).
91. L. W. Yin, Y. Bando, Y. C. Zhu, M. S. Li, Y. B. Li, D. Golberg, *Adv. Mater.*, **17**, 110 (2005).

92. C. K. Au, K. W. Wong, Y. H. Tang, Y. F. Zhang, I. Bello, and S. T. Lee, Appl. Phys. Lett. **75**, 1700 (1999).
93. W. K. Wong, F. Y. Meng, Q. Li, F. C. K. Au, I. Bello, S. T. Lee, Appl. Phys. Lett. **80**, 877 (2002).
94. Y. L. Chueh, L. J. Chou, S. L. Cheng, J. H. He, W. W. Wu, L. J. Chen, Appl. Phys. Lett., **86**, 133112 (2005).
95. Q. Wan, T. H. Wang, T. Feng, X. H. Liu, C. L. Lin, Appl. Phys. Lett. **81**, 3281 (2002).
96. D. H. Kim, H. S. Jang, H. R. Lee, C. D. Kim, K. H. Dong, Appl. Phys. Lett. **85**, 109(2004)
97. J. Zhou, S. Z. Deng, N. S. Xu, J. Chen, J. C. She, Appl. Phys. Lett. **83**, 2653(2003)
98. C. L. Cheng, Y. F. Chen, R. S. Chen, Y. S. Huang, Appl. Phys. Lett. **86**, 103104 (2005)
99. R. S. Chen, Y. S. Huang, Y. M. Liang, C. S. Hsieh, D. S. Tsai, and K. K. Tiong, Appl. Phys. Lett. **84**, 1552 (2004)
100. S. H. Jo, D. Banerjee, and Z. F. Ren, Appl. Phys. Lett. **85**, 1407 (2004)
101. Q. Zhao, H. Z. Zhang, Y. W. Zhu, S. Q. Feng, X. C. Sun, J. Xu, and D. P. Yu, Appl. Phys. Lett. **86**, 203115 (2005)
102. J. Zhou, L. Gong, S. Z. Deng, J. Chen, J. C. She, N. S. Xu, R. S. Yang, and Z. L. Wang, Appl. Phys. Lett. **87**, 223108 (2005)
103. J. G. Liu, Z. J. Zhang, Y. Zhao, X. Su, S. Liu, and E. G. Wang, Small, **1**, 310(2005)
104. M. Kim, T. W. Kang, K. S. Chung, J. P. Hong, and W. B. Choi, Chem. Phys. Lett. **377**, 491 (2002).
105. Q. Wu, Z. Hu, X. Wang, Y. Lu, X. Chen, H. Xu, and Y. Chen, J. Am. Chem. Soc. **125**, 10176(2003)
106. Q. Zhao, J. Xu, X. Y. Xu, Z. Wang, and D. P. Yu, Appl. Phys. Lett. **85**, 5331(2004)
107. Q. Wan, K. Yu, T. H. Wang, and C. L. Lin, Appl. Phys. Lett. **83**, 2253(2003)

108. Q. H. Li, Q. Wan, Y. J. Chen, T. H. Wang, H. B. Jia, and D. P. Yu, Appl. Phys. Lett. **85**, 636(2004)
109. L. Gangloff, E. Minoux, K. B. K. Teo, P. Vincent, V. T. Semet, V. T. Binh, M. H. Yang, I. Y. Y. Bu, R. G. Lacerda, G. Pirio, J. P. Schnell, D. Pribat, D. G. Hasko, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, P. Legagneux, Nano Lett., **4**, 1575 (2004).
110. C. L. Hsu, S. J. Chang, H. C. Hung, Y. R. Lin, C. J. Huang, Y. K. Tseng, and I. C. Chen, IEEE Transactions on Nanotechnology **4**, 649(2005)
111. T. W. Kim, T. Kawazoe, S. Yamazaki, M. Ohtsu, and T. Sekiguchi, Appl. Phys. Lett. **84**, 3358(2004)
112. X. Wang, Q. W. Li, Z. B. Liu, J. Zhang, Z. F. Liu, and R. M. Wang, Appl. Phys. Lett. **84**, 4941(2004)
113. R. S. Mane, S. J. Roh, and S. H. Han, Chem. Lett. **34**, 536(2005)
114. J. G. Liu, Y. Zhao, and Z. J. Zhang, J. Phys. Condensed. Matt. **15**, L453(2003)
115. C. Y. Lee, T. Y. Tseng, S. Y. Li, and P. Lin, Nanotechnology **16**, 1105(2005)
116. R. Stratton, Proc. Phys. Soc. **68B** 746(1955)
117. S. Y. Li, C. Y. Lee, P. Lin, and T. Y. Tseng, Nanotechnology **16**, 451(2005)
118. S. Y. Li, C. Y. Lee, and T. Y. Tseng, J. Appl. Phys., **95**, 3711(2004)
119. S. Y. Li, P. Lin, C. Y. Lee, T. Y. Tseng, and C. J. Huang, J. Phys. D: Appl. Phys. **37**, 1 (2004)
120. 薛增泉, 吴全德, 电子发射与电子能谱, 北京大学出版社 (1993)
121. Z. Zhang, R. M. Wang, and Y. W. Zhu, J. Appl. Phys., **96**, 624(2004)
122. M. S. Chung, and B.-G. Yoon, J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 548(2003)

第二章 场致电子发射理论

当在固体表面施加一个强电场时, 该电场将使得固体表面势垒弯曲, 这样电子可以在外场作用下通过隧穿进入自由空间, 即形成电子的场发射。场致电子发射规律则遵从Fowler-Nordheim理论。对于固体的场致电子发射, 人们研究最多的是金属或半导体的场致电子发射。一般来说, 金属和半导体的场致电子发射都遵循Fowler-Nordheim理论, 所不同的是对于半导体而言, 还需考虑到另外两个因素对其场发射的影响, 即外电场的渗透和吸附的表面态。下面我们先介绍金属的场致电子发射。

2.1 金属的场致电子发射

19世纪, 人们在研究装有铂电极真空玻璃管的实验中, 意外地发现当在铂电极两端施加直流高电压时, 有磷光出现在与阴极相对的管壁上。这一现象被定义为场致电子发射或电子冷发射。到了1928年, Fowler和Nordheim依据金属自由电子理论和量子力学隧道效应原理对场发射过程中的电子发射密度与外加电场强度的关系进行了理论处理, 首先推导出了金属表面的场发射方程, 称之为Fowler-Nordheim理论(简称F-N理论)[1]。

对于金属表面场发射方程的推导, 我们首先考虑外电场 F 作用下表面势垒的变化。对半无限大金属, 理想情况下且不存在外电场时, 金属以外空间为一有限高半无限宽势垒。当考虑外电场 F 存在时, 外电场产生电势能为

$$V_F = -eFx \quad (2.1)$$

其势函数呈一条直线, 即通常采用的三角形表面势垒近似模型。

其次考虑表面诱导电荷的镜像力产生的电势能。设一个电子处在距金属表面 x 处, 则表面诱导电荷的“像”产生的电势能为:

$$V_i = -e^2/4x \quad (2.2)$$

综合考虑外电场存在及镜像力存在, 则势场分布函数可表达为:

$$V = V_i + V_F = -e^2/4x - eFx \quad x > 0 \quad (2.3-1)$$

$$V = -\Phi \quad x < 0 \quad (2.3-2)$$

应当指出,在非常靠近金属表面($x \rightarrow 0$, 即当距离与原子间距离的大小同数量级时)时,式(2.2)和式(2.3-1)是不适用的,必须加以修正。考虑从金属表面取出一个静止电子到自由空间所需作的功,则式(2.2)可以修正为:

$$V_i = -\frac{e^2}{4x + \frac{e^2}{\Phi}}$$

相应地,式(2.3)修正为

$$V = V_i + V_F = -\frac{e^2}{4x + \frac{e^2}{\Phi}} - eFx \quad x \geq 0$$

$$V = -\Phi \quad x \leq 0$$

金属的场致电子发射机制是电子隧穿效应。考虑金属中的电子为自由电子气,则在金属表面附近总是存在着一部分这样的电子,它具有沿金属表面法线方向的运动速度分量,并与表面发生碰撞。根据经典力学观点,这些电子受到真空势垒的阻碍是不能逸出金属的。但根据量子力学,对于有限高度和厚度的势垒,电子总是存在一定的几率隧穿进入自由空间。因此处于能量 $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$ 范围的电子进入自由空间的电子数密度 $dN(\varepsilon)$ 应等于能够到达金属表面的电子密度 $n(\varepsilon)$ 及隧穿几率 $p(\varepsilon)$ 的乘积,即: $dN(\varepsilon) = n(\varepsilon) p(\varepsilon) d\varepsilon$ 。考虑处于所有不同能量电子的贡献,则进入自由空间的电流密度为:

$$J = e \int_{-\infty}^{\infty} dN(\varepsilon) = e \int_{-\infty}^{\infty} n(\varepsilon) p(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.4)$$

我们采用自由电子气模型,则电子遵从Fermi—Dirac分布。设金属表面是x—y平面,则只有在距离金属表面为 $v_x t$ 且速度为 v_x 的电子可以到达金属表面,则单位时间内能够到达单位金属表面的电子数为:

$$n(\varepsilon) = \frac{4\pi m k_B T}{h^3} \ln \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{\varepsilon - E_F}{k_B T} \right] \right\} \quad (2.5)$$

而电子从金属隧穿进入自由空间的几率 $p(\varepsilon)$ 取决于表面势垒的形状,

$$\text{由量子力学得到隧穿几率: } p(\varepsilon) = \exp \left\{ -\frac{2}{h} \int \sqrt{2m(\varepsilon - V(x))} dx \right\}.$$

首先忽略镜像力的影响, 考虑简单的三角形势垒贯穿, 该势垒为(2.1)式所描述, 所以电子隧穿几率为:

$$p(\varepsilon) = \exp\left\{-\frac{4}{3\hbar eF}\sqrt{2m(\varepsilon - \Phi)^3}\right\} \quad (2.6)$$

将(2.5), (2.6)式代入(2.4)式中积分, 并考虑温度 $T \rightarrow 0$ 情况, 积分区间取 $(-\infty, E_F)$, 则得到Fowler-Nordheim (F-N) 公式:

$$J = \left(\frac{e^3 F^2}{8\pi\hbar\Phi}\right) \exp\left(-\frac{4}{3\hbar eF}\sqrt{2m\Phi^3}\right) \quad (2.7)$$

式给出了场发射电流 J 与功函数 Φ 、外加电场强度 F 的关系。

如果考虑镜像势对三角形势垒的修正形式(2.2)及温度的影响, 则电子隧穿几率为:

$$p(\varepsilon) = \exp\left\{-\frac{4}{3\hbar eF}\sqrt{2m(\varepsilon - \Phi)^3}v(y)\right\} \quad (2.8)$$

式中 $v(y)$ 为与温度和电场强度有关的椭圆函数, $y = \frac{e^3 F}{4\pi\varepsilon_0\Phi}$, ε_0 为真空介电常数。将((2.5), (2.8)代入(2.4)式积分, 由积分直接获得解析表达式困难, 计算中对被积函数在 E_F 附近进行展开, 当 $T=0K$ 时, 金属的场致电子发射公式为:

$$J = \left(\frac{e^3 F^2}{8\pi\hbar\Phi}\right) \left(\frac{1}{t^2(y)}\right) \exp\left(-\frac{8\pi}{3\hbar eF}\sqrt{2m\Phi^3}v(y)\right) \quad (2.9)$$

$t(y)$ 为又一与温度和电场强度有关的椭圆函数。

将上式代入数值, 得

$$J = \frac{AF^2}{\Phi t^2(y)} \exp\left[\frac{B\Phi^{3/2}}{F}v(y)\right] \quad (2.10)$$

式中, J 是场发射电流密度, A , B 是常数, F 是外加电场强度, Φ 是功函数。该式是研究金属场致电子发射的重要理论基础。F-N理论预言了 $\log J/F$ 与 $1/F$ 为一条直线, 这也是在实验上判断金属场发射过程的一个判据。

2.2 半导体的场致电子发射

19世纪人们发现了场致电子发射现象, 1928年金属表面的场致电子发射理论

形成。然而，直到1947年以后，才有半导体场致电子发射理论公布，到1955年才有较完整的理论发表[4]。这里我们只介绍n型半导体的场致电子发射理论。

半导体的场发射理论与金属的场发射理论相比，其不同之处主要表现在以下两方面：

1. 外电场的渗透作用：

场渗透的现象在金属和半导体中都存在，且场渗透深度与电子浓度的平方根成反比。对于金属而言，它的电子浓度 $n=10^{22}/\text{cm}^3$ ，电场穿透深度 $l=10^{-8}\text{ cm}$ ，约为1~2个原子层，所以电场在金属中的这种渗透作用可以忽略。然而，对于半导体而言，它导带中的电子浓度 $n=10^{14}\sim 10^{18}/\text{cm}^3$ ，电场穿透深度 $l=10^{-4}\sim 10^{-6}$ 。因此，电场在半导体中的渗透作用不能被忽略。有外电场 E 存在时，场渗透作用使表面能带向下弯曲，表面势垒下降 ΔW^P 。

2. 表面态的影响：

对于n型半导体，它具有P型表面态。当外来原子在n型半导体表面形成p表面态时，有部分电子从半导体的杂质能级 E_d 跃迁到表面态中去。结果在半导体外表面上形成负表面电荷，而在半导体近表面层中，由于缺少电子产生了正空间电荷区。这样，就在半导体的近表面区形成一个电偶极层。这个电偶极层致使半导体的近表面能带向上弯曲，使得表面势能增高了 ΔW^S 。

如果N型半导体表面存在的P型表面态的密度足够大，能级分布足够密，则表面电荷将在半导体内产生一个足够大的电场，在一定程度上可以抵消外电场的渗透。这样，表面态的存在起到了一种屏蔽作用，使外电场不易渗入半导体内部。

对于半导体场发射公式的推导，与金属的场发射公式一样，半导体的场发射电流密度 $J = e \int_{-\infty}^{+\infty} dN(\varepsilon) = e \int_{-\infty}^{+\infty} n(\varepsilon)p(\varepsilon)d\varepsilon$ 。式中 $n(\varepsilon)$ 为到达半导体表面的电子密度， $p(\varepsilon)$ 为隧穿几率，但二者都与金属的不全相同。对于N型半导体，单位时间内能够到达单位半导体表面的电子数为：

$$n(\varepsilon) = \frac{4\pi mk_B T}{h^3} \exp\left[-(\varepsilon - E_F)/k_B T\right] \quad (2.11)$$

电子由半导体隧穿进入自由空间的几率为

$$p(\varepsilon) = \exp\left\{-\frac{8\pi}{3\hbar e F}\sqrt{2m\varepsilon^3}v(y)\right\}$$

上式在 E_F 附近展开, 得到

$$p(\varepsilon) = \exp\left\{-\frac{8\pi\sqrt{2m}E_F^{3/2}}{3\hbar e F}v(y) + \frac{\varepsilon - E_F}{\frac{\hbar e F}{4\pi\sqrt{2mE_F}t(y)}}\right\} \quad (2.12)$$

对于N型半导体, 考虑到 $(\varepsilon - E_F) > 0$, 并且 $\varepsilon - E_F \ll \left[\frac{\hbar e F}{4\pi\sqrt{2mE_F}t(y)}\right]$

$$\text{则 } p(\varepsilon) = \exp\left\{-\frac{8\pi E_F^{3/2}}{3\hbar e F}\sqrt{2m}\right\}v(y) \quad (2.13)$$

所以不同情况时, 半导体电子发射电流密度也不同:

1. 不考虑场渗透和表面态得影响时, 电流密度为

$$J = ne\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} \cdot \exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m}\Phi^{3/2}}{3\hbar e F}v(y)\right] \quad (2.14)$$

式中 n 为导带电子浓度。

2. 存在场渗透时, 电流密度为

$$J = ne\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} \cdot \exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m}\Phi^{3/2}}{3\hbar e F}v(y)\right] \exp\left(\frac{\Delta E_\varphi^-}{2kT}\right) \quad (2.15)$$

3. 考虑场渗透和表面态时, 电流密度为

$$J = ne\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} \cdot \exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m}\Phi^{3/2}}{3\hbar e F}v(y)\right] \exp\left(-\frac{\Delta E_\varphi^+ - \Delta E_\varphi^-}{2kT}\right)$$

代入数值, 得

$$J = \frac{AF^2}{\Phi} \cdot \exp\left[-\frac{B\Phi^{3/2}}{F}v(y)\right] \exp\left(-\frac{\Delta E_\varphi^+ - \Delta E_\varphi^-}{2kT}\right) \quad (2.16)$$

其中, $A = 1.54 \times 10^{-6} (\text{AV}^{-2}\text{eV})$, $B = 6.83 \times 10^9 (\text{Vm}^{-1}\text{eV}^{-3/2})$, ΔW^S 为表面态引起得半导体表面势垒的增高量, ΔW^P 为场渗透作用引起的半导体表面势垒的降低量。可见, 表面态的存在减小了半导体的场致发射电流密度, 场渗透作用则可以增加半导体的场致发射电流密度。式 (2.16) 是今后分析半导体材料场致电子

发射特性的重要理论依据。

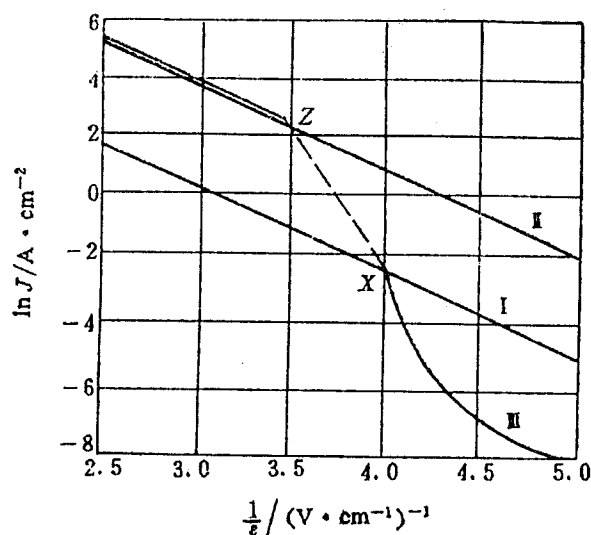


图 2-4 半导体场发射 $\ln J$ 与 $1/F$ 的关系[2]

根据上面讨论的三种结果, 利用数值模拟可以得出不同情况下电流密度的对数与电场强度倒数的曲线 ($\ln J - 1/F$), 如图2-4所示[2]。图中, 曲线 I 是一条直线, 为不考虑场渗透作用的情况; 曲线 II 也是一条直线, 为考虑场渗透并且渗透比较深的情况; 曲线 III 为一条曲线, 为考虑了场渗透和表面态的情况。从曲线 III 可看出, 由于存在相当高密度的表面态, 表面势垒增高了 ΔW^s , 所以在低场强区域, 曲线 III 的发射电流密度小于曲线 I。随着电场强度不断增加, 表面势垒不断降低, 所以电流密度也不断增加, 直到曲线 III 与曲线 I 相交与 X 点。此时, $\Delta W^p = \Delta W^s$ (此时大约 $F_k = 2.5 \times 10^7 \text{ V/cm}$)。当场强大于该临界值 (F_k) 时, 发射电流密度将按曲线 II 的情况变化, 不过此时的 ΔW^p 决定于 $(F - F_k)$ 。当 $(F - F_k)$ 小于 Z 点的值时, 将偏离曲线 II。将 Z 点和 X 点之间用虚线连接起来就构成了曲线 III。

半导体的场致电子发射和金属的场致电子发射一样都遵循同一个场致电子发射理论, 即 Fowler—Nordheim 理论。但是与金属场致电子发射的 $\ln J - 1/F$ 曲线相

比, 我们发现在 $T < 1000\text{K}$ 时, 金属场致电子发射的 $\ln J - 1/F$ 曲线是一条直线, 而半导体场致电子发射的 $\ln J - 1/F$ 曲线却是一条曲线。二者之间存在着明显的不同, 其根本原因在于半导体场致电子发射理论中考虑了金属场致电子发射理论中所没有考虑的两种情况, 即表面态和场渗透作用。这两种情况对金属场致电子发射的影响微乎其微, 然而在半导体的场致电子发射中的作用却不可忽视。当外加场强较弱, 小于图2-4中的X所在处的场强时, 表面态主要影响半导体的场致电子发射, 使得 $\ln J - 1/F$ 曲线的这一部分成为曲线而不再是直线。当场强大于Z点所在处的场强时, 场渗透主要影响半导体的场致电子发射, 所以 $\ln J - 1/F$ 曲线的这一部分仍然是直线。当场强在X点和Z点所在处场强之间时, 表面态和场渗透对半导体的场致电子发射都有影响, $\ln J - 1/F$ 曲线的这一部分是曲线而不是直线。由此可见, 上述三部分组合在一起的曲线只有在高场强的部分才是直线。

2.3 微尖结构的场增强效应

经过推导, (2.10)式和(2.16)式分别给出了金属和半导体场发射电流密度与其功函数、外加电场强度之间的关系。但是, 由于当初推导时使用的模型过于理想化, 所以在应用该公式分析实验结果时, 人们经常发现根据这两个公式拟合实验数据所获得的材料功函数和材料表面的电场强度, 与实际参数相比, 存在较大偏差。因此人们试图通过引入有效功函数和有效表面电场来解决这个问题。

由经典电动力学知, 尖锐的几何形状可以改变空间电场分布, 因此引入有效表面电场的概念是有理论基础的。在场发射研究中, 通常用场增强因子 β 来描述有效表面电场: 即 $E_{\text{eff}} = \beta E$ 。关于场增强因子的表述, 不同的研究者在不同的结构及材料中有不同的形式, 但都没有本质上的不同和数量级上的差异。为简洁起见, 通常粗略的定义场增强因子为:

$$\beta = h/r \quad (2.17)$$

其中, h 为微尖结构的高度, r 为微尖结构尖端的曲率半径。显然, h 越大, r 越小, β 越大。

在F-N理论的推导过程中, 我们采用的外电场 F 实际上就是现在所说的有效

表面电场的。通过场增强因子 β 的引入，微尖上的电场即有效表面电场 F 实际上就是加在场发射两电极板间的宏观电场 E 的 β 倍。因此，用 βE 代替有效表面电场 F ，则金属的场致电子发射的电流密度公式可改写为

$$J = \frac{A\beta^2 E^2}{\Phi t^2(y)} \exp\left[\frac{B\Phi^{3/2}}{\beta E} v(y)\right] \quad (2.18)$$

其中常数 $A=1.54 \times 10^{-6}$ (AV^{-2}eV)， $B=6.83 \times 10^9$ ($\text{Vm}^{-1}\text{eV}^{-3/2}$)， E 为外加宏观电场， β 为场增强因子， Φ 是金属材料的功函数。

相应的半导体微尖的场致电子发射的电流密度公式改写为

$$J = \frac{A\beta^2 E^2}{\Phi} \cdot \exp\left[-\frac{B\Phi^{3/2}}{\beta E} v(y)\right] \exp\left(-\frac{\Delta E_{\phi}^{+} - \Delta E_{\phi}^{-}}{2kT}\right) \quad (2.19)$$

其中常数 $A=1.54 \times 10^{-6}$ (AV^{-2}eV)， $B=6.83 \times 10^9$ ($\text{Vm}^{-1}\text{eV}^{-3/2}$)， E 为外加宏观电场， β 为场增强因子， Φ 是半导体材料的功函数。

参考文献

1. R. H. Fowler, and L. W. Nordheim, Proc Roy. Soc. A, **119**, 173(1928)
2. 薛增泉, 吴全德, 电子发射与电子能谱, 北京大学出版社 (1993)
3. 刘学恂, 阴极电子学, 科学出版社 (1980)
4. R. Stratton, Proc. Phys. Soc. **68B**, 746(1955)
5. T. Utsumi, IEEE Trans. **ED-38**, 2277(1991)

第三章 设备研制与实验方法

本章主要介绍我们自行研制的部分实验装置以及氧化铟纳米线低温生长的实验方法。

3.1 ICP 辅助射频溅射设备

3.1.1 技术背景

通常,薄膜材料的生长方法分为三大类:物理方法(如磁控溅射、电子束蒸发等沉积技术)、化学方法(如化学气相沉积或称 CVD 技术)和物理化学方法(如等离子体增强化学气相沉积或称 PECVD 技术以及活性溅射和活性蒸发技术等)。

在第一类方法中,利用溅射技术沉积的薄膜因与基片有较强的附着力而被广泛采用。它是通过阴极发射电子电离惰性气体形成辉光放电,再由阳离子轰击阴极靶材溅射出靶材粒子在基片上沉积成膜。与其他溅射技术相比,磁控溅射技术具有沉积速率高、靶电压低和基片温度低等特点而获得广泛的工业应用。但是磁控溅射也存在着一些缺点:如为了增强等离子体密度和约束二次电子,磁控溅射靶的背后放置了 N-S 极交替的永久磁铁,使得溅射作用主要集中在磁环所形成的环形跑道状位置附近,随着这部分材料被溅射刻蚀靶面上就会形成“V”字形槽(如图 3-1 所示)。当槽的深度接近靶材的厚度时,靶材将不能再用。因此传统的磁控溅射靶材利用率较低,仅约 20-30%。另外,由于磁控溅射要求靶材表面附近有一定量的与靶面平行的磁场存在,而铁磁性材料会屏蔽掉这部分磁场,因此磁控溅射方法不适合于铁磁性材料的溅射。

第二类方法主要是采用加热、等离子体激发等工艺对源气分解,实现气相沉积。主要沉积方法包括: MOCVD、MBE 等 CVD 技术,它们被广泛采用进行单质或化合物薄膜材料的沉积。但是,由于这些 CVD 技术在进行材料生长时所需源材料均为源气,因而不能满足某些条件下对固相源材料的需求。比如,在进行一维纳米材料的催化生长时,所需的催化剂源材料一般是固相材料,但是由于受 CVD 装置的限制,催化剂的沉积往往不得不在其他溅射或蒸发等装置中完成。因此,这种制备工艺分离的方法不免会对材料的生长结果产生影响。

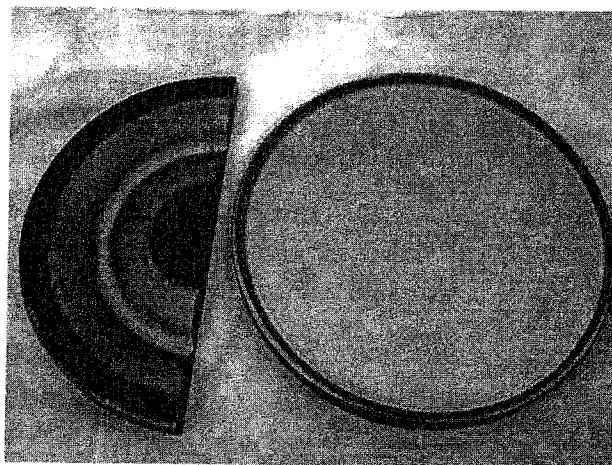


图 3-1 磁控溅射与非磁控溅射靶的对比:

左图为磁控溅射的靶, 有明显的 V 形跑道在溅射靶上形成;

右图为非磁控溅射的靶, 靶表面溅射均匀。

第三类方法则是将物理方法和化学方法两种技术结合在一起, 可以同时或分时实现物理溅射和化学反应沉积来制备所需材料。对于活性溅射 (即反应溅射) 技术, 为了制备化合物薄膜, 特别是氧化物和氮化物薄膜, 可以采用活性气体或惰性气体加活性气体作为等离子体的工作气体, 在溅射沉积的同时, 这些活性气体被分解活化, 与新沉积在基片表面的薄膜材料产生化合作用形成化合物薄膜。在传统的磁控溅射中, 等离子体主要集中在"跑道"附近而且密度较低, 如果薄膜材料沉积速度过快将会产生化合不充分的结果, 进而难以形成正确化学配比的化合物薄膜, 因此, 限制了薄膜沉积速度的提高。为了提高这些活性气体和溅射粒子的反应活性和沉积速度, 使它们快速充分化合反应, S. M. Rossmagel 等人[1-2]在原有装置上附加了一种可以产生高密度等离子体的组件, 即 ICP 发生装置。在某些沉积系统中, 反应室由不锈钢材料制成, 为了避免这种导电材料对电磁耦合能的影响, ICP 发生装置的电感线圈被放置在反应室内, 称为内置 ICP[3-7], 如图 3-2 所示。结果, 这个内置线圈直接接触等离子体, 高能离子对线圈的轰击产生溅射, 不仅腐蚀了线圈表面, 也对沉积材料产生了污染。为了保护电感线圈, 可在线圈外面包裹一层陶瓷材料[8-15]。但是采用金属作为沉积材料时, 该金属材料将覆盖在陶瓷材料表面, 逐渐形成导电层, 因此, 其缺点是消弱了辐射到等离子体中的射频电磁能。

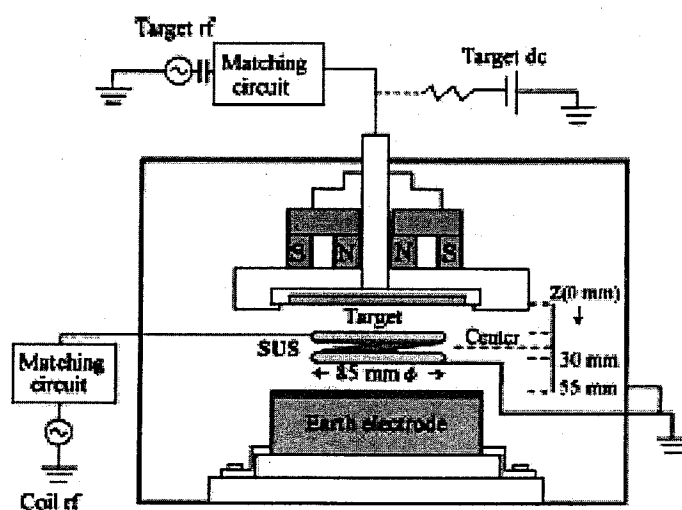


图 3-2 内置 ICP 辅助溅射系统示意图[7]

与内置 ICP 相对应, 经常被采用的还有外置 ICP[16-17]。美国专利 No.5,346,578 描述了一个使用外置电感线圈的装置, 反应室由石英管构成, 其外表面绕有一个电感线圈, 称之为外置 ICP。电感线圈使得射频能穿过石英管壁进入管内从而激发并产生等离子体。但是在等离子体产生期间, 由于电感线圈与等离子体之间电容耦合的存在, 紧靠线圈的气壁被自偏压, 易受到等离子体轰击溅射。为此, 法拉第屏蔽技术经常被采用。对于外置 ICP, 采用内置法拉第筒技术可以减少系统的复杂性, 因为它不必考虑电感线圈与法拉第屏蔽等电导材料之间的电接触问题, 而是直接采用石英管作为绝缘材料, 从而避免了采用其他附加结构对电感线圈和法拉第屏蔽进行绝缘隔离。M. Dickson 等人 [18] 采用的内置法拉第屏蔽由铝制成 (如图 3-2), 整个屏蔽罩上沿轴向只有一个狭缝, 以避免诱导产生的射频电流在法拉第屏蔽内部形成回路, 从而减小了电磁能在法拉第屏蔽上的损耗。但是, 因电磁能在该法拉第屏蔽上的损耗而产生的焦耳热仍较多, 所以即使较小的射频功率, 水冷装置也必不可少, 因此增加了系统的复杂性。为了减小电磁能在法拉第屏蔽上的损耗, P. Colpo 等人在内置法拉第屏蔽上设计了 7 个轴向的狭缝。但是这种设计仍面临着一个重要问题: 即不适合金属材料的溅射沉积, 因为溅射出的金属材料将会沉积在石英管的内表面和内置法拉第筒表面, 久而久之这些沉积层相互连接, 从而使得诱导产生的射频感应电流在这些沉积层内

形成回路, 不仅降低了 ICP 的耦合能, 也在法拉第筒内部产生大量的焦耳热, 所以石英管的内表面和法拉第筒不得不被定时清洗, 从而使得该装置的操作费时费力。

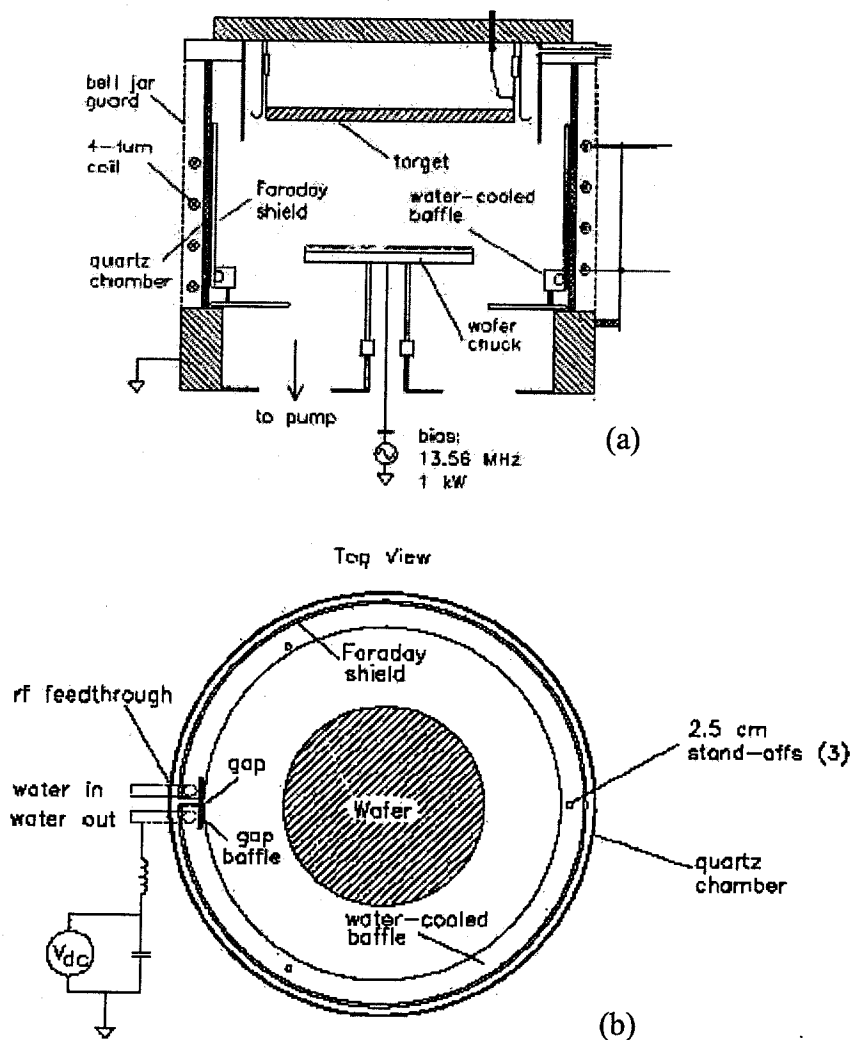


图 3-2 (a) 外置 ICP 辅助溅射系统装置示意图
(b) 内置法拉第筒示意图[18]

公布的美国专利 No. 6,463,873 描述了一种装置 (如图 3-3 所示) [19], 反应室中放置有溅射靶和基片, 与反应室相通的一个侧臂由石英管构成, 一个射频电感线圈绕在这个侧臂的外表面, 我们称之为旁置 ICP。此外, 该装置还包括一个磁场发生器, 它可以约束侧臂中产生的等离子体, 并将其引导至靶表面。除了该装置产生的高密度等离子体允许高的沉积速率之外, 其独特的结构布局则成功地

避免了溅射出的金属粒子在侧臂内表面的沉积,从而解决了易在沉积层内产生诱导感应耦合电流的问题。但是由于侧臂内产生的等离子体沿曲线传输到靶表面过程中,等离子体始终远离基片位置,所以该装置不适合利用等离子体处理基片表面。当引入活性气体时,基片附近等离子体的不均匀分布也会影响成膜的均匀度。此外,磁场发生器的存在也增加了装置的复杂度。

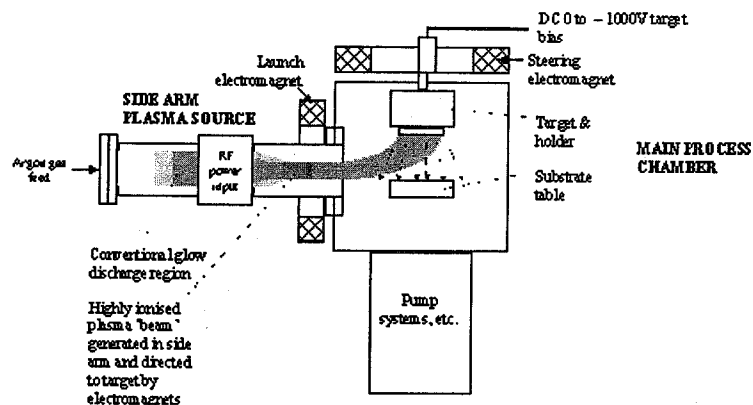


图 3-3 旁置 ICP 辅助磁控溅射系统示意图[19]

为了克服以上各个磁控溅射系统存在的一些缺点,我们研制了 ICP 辅助非磁控溅射系统。为了降低系统的复杂性,该系统选择了外置 ICP 内置法拉第筒的设计方案,消除了溅射靶面上的“跑道效应”。最具特色的是法拉第筒的设计,大大减少了对法拉第筒的清洗次数,由于无需水冷,同样满足了系统结构简单的特点。该系统不仅可用于金属和化合物高质量薄膜的制备、还适用于铁磁材料化合物薄膜的制备。

3.1.2 自行研制的 ICP 辅助溅射系统

如图 3-4 所示,石英管的内部为反应室,石英管的外部是电感线圈,石英管的一端是非磁控溅射靶,另一端与真空室相连,基片位于真空室内,面对溅射靶面。ICP 电感线圈的内径大小按照石英管外径加工,使之紧凑地套在石英管外。电感线圈的圈数通常为 1-3 圈。在射频感应耦合等离子体的发生区内也可以通过附加的电磁线圈产生一个静态磁场,以进一步增强等离子体密度。

上述结构设计的优点在于:使得在溅射靶附近用电感耦合方法产生高密度的等离子体区,在靶上加负偏压使得等离子体中的阳离子轰击靶面产生溅射。在基

片上加载小偏压的条件下, 这种结构设计还允许高活性的均匀等离子体对基片进行处理。与传统的磁控方法相比, 用这种方法产生的等离子体不仅密度高, 而且均匀, 可以对整个靶面产生溅射而不是仅局限于“跑道”上。因此, 参与溅射的靶面积的增加以及等离子体密度的提高使得在获得高沉积速率的同时又提高了靶材利用率 (如图 3-1 所示)。

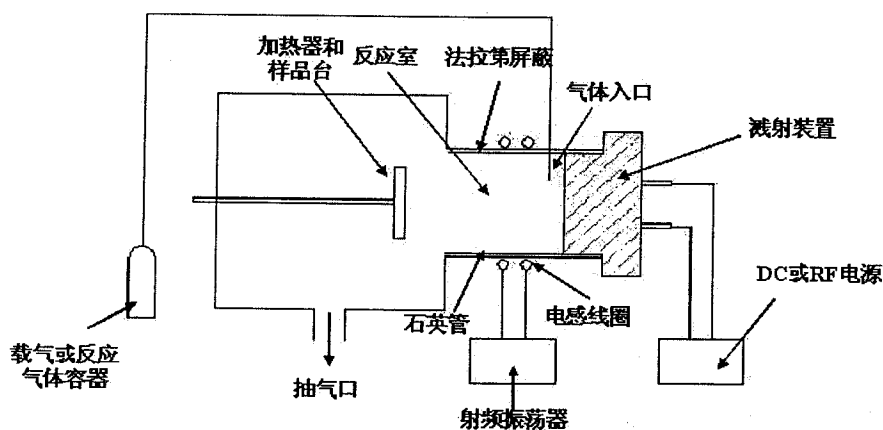


图 3-4 我们研制的 ICP 辅助装置与磁控溅射装置的组合方式示意图

其中, 真空室通过抽气口抽空。石英管一端与真空室附设在一起, 电感线圈绕在石英管的外部。由射频振荡器及其匹配网络将预定参数的射频功率加到电感线圈上。溅射装置附加在石英管的另一端上, 溅射装置与电感线圈之间的部分, 由如石英管等绝缘材料构成。法拉第屏蔽栅条相互连接的一端与溅射装置的阳极 (即溅射靶的屏蔽罩) 相连共同接地, 而另一端各栅条相互分开, 位于石英管与真空室的接口处。

对于法拉第屏蔽装置的设计我们采取了如下措施:

- 1 为了消除 ICP 电感线圈上的高频电场耦合进入石英管内产生不希望有的电容耦合放电, 在石英管内壁设置了一个接地的法拉第屏蔽筒。该屏蔽筒为栅状结构如图 3-5 (a) 所示, 栅条宽约 1 厘米, 与石英管轴方向平行, 各栅条间互相分开约 1 毫米, 从而避免在法拉第屏蔽筒上产生射频感应电流。该栅状屏蔽筒在靠近真空室的一侧为开放状, 即各栅条保持分开状态; 在靠近靶的一侧互相连接, 并与靶的屏蔽罩连为一体, 共同接地。每根栅条的截面的中间部分为“V”字形如图 3-5 (b) 所示, 仅“V”字的尖端与石英管内壁接触, “V”字的两翼不与石英管内壁接触, 距内壁为 0.1-0.5 毫米, 起到阴影效应, 阻止溅射材料在其遮挡部位的沉积。这样, 即使是溅射金属材料, 在石英管内壁上通过栅条间隔沉积上去

的也是与石英管轴向平行的彼此不连接的条状薄膜。由于栅条两翼不与石英管内壁接触，所以沉积在石英管壁的条状金属薄膜与屏蔽栅之间不能形成电连接，从而避免产生射频感应电流。

2 栅条的宽度在 0.5cm-2cm，栅条之间的间隙约 0.1cm。这种窄的金属栅条在屏蔽射频电场过程中产生的焦耳热较小，因此可以不必附加水冷装置，具有结构简单易行的特点。当装置所用功率较大时，可以在“V”字结构的凹部焊一铜管，通水冷却。

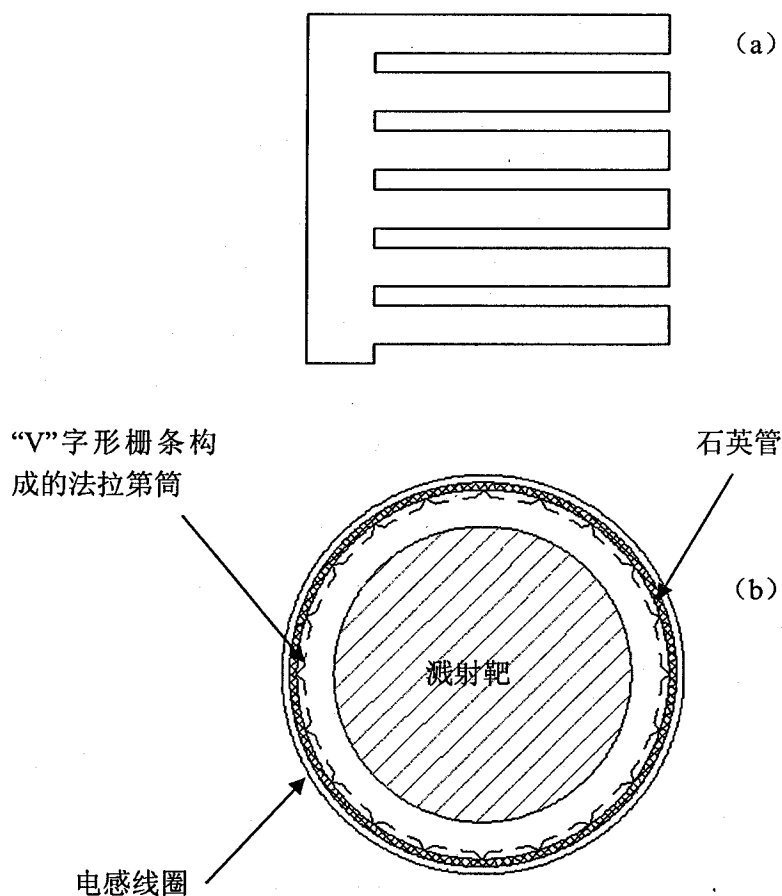


图 3-5 (a) 法拉第筒展开示意图, (b) ICP 和溅射靶的侧视图

(b) 示出了栅形法拉第屏蔽 8 栅条的截面的中间部分为“V”字形，仅栅条的“V”字形尖端与石英管内壁紧密接触，而栅条的两翼悬浮在石英管内壁的内侧方向，起到阴影效应，阻止了溅射材料在其遮挡部位的沉积。从而，即使是溅射金属材料，通过栅状屏蔽间隔沉积在石英管内壁上的也是与石英管轴向平行且彼此不连接的条状薄膜。由于栅条两翼不与石英管内壁接触，所以沉积在石英管壁的条状金属薄膜与屏蔽栅之间不能形成电连接，从而有效避免了射频感应电流的产生。

溅射与 ICP 的组合装置的实质在于：在溅射装置的石英管外面套上电感线圈，

通过耦合功率可调的射频振荡器及其匹配网络将预定参数的射频功率引入电感线圈内石英管 11 中溅射产生的粒子和活性气体上,激活产生高活性高密度的等离子体。结构简单的内置栅条“V”字形法拉第屏蔽避免了溅射装置与电感线圈之间电容耦合的产生,解决了易在沉积层内产生闭合诱导感应耦合电流的问题。

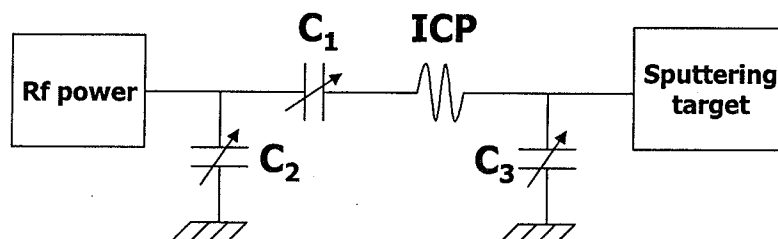


图 3-6 ICP 装置和射频溅射装置共用一个电源

图 3-6 出示了我们研制的溅射系统使用的射频电源匹配网络。我们采用组成该系统的 ICP 装置和溅射装置共用一个电源的设计方案可以有效的节约成本

总之,与传统的电感耦合射频等离子体系统、电容耦合射频等离子体系统及各种溅射系统相比,本系统有如下优点和显著效果:

1. 对靶材的利用率高。溅射靶为非磁控溅射靶,由于靶材后面没有磁体,所以靶表面较均匀的离子密度增加了对靶体的溅射均匀度,提高了对靶材的利用率。

2. 等离子体密度高、可在低温下沉积高质量的单质或化合物薄膜,包括铁磁化合物。溅射出的粒子在射频电感线圈的作用下形成高密度高活性的等离子体,有利于在低温下制备高质量单质薄膜;也可在溅射的同时,通入活性气体在 ICP 的作用下充分活化,合成符合化学配比的优质亚稳态化合物薄膜。由于采用非磁控溅射的方法,因此,可以溅射包括铁磁化合物在内的靶材。

3. 兼具对基片进行等离子体处理的功能。当在基片上加载小偏压后,可以对基片实现均匀等离子体处理。

4. 法拉第屏蔽装置结构简单。由于采用内置栅形、“V”字形栅条的法拉第屏蔽装置,避免了额外的冷却装置和用于隔绝法拉第屏蔽和电感线圈的绝缘材料,简化了法拉第屏蔽的结构。

5. 组合成系统的两套装置(即 ICP 装置和非磁控溅射装置)可以组合使用,也可以单独使用。不加射频电感耦合功率时,该系统是一溅射沉积装置。组合起

来使用又可提高气体分解率，以高的等离子体密度获得高的薄膜生长速率，在用于制备化合物薄膜时更加体现其优势。在生长开始或结束后，还可利用射频等离子体刻蚀基片或膜表面的不纯物。

6. 组合成系统的两套装置（即 ICP 装置和非磁控溅射装置）共用一个电源，节约了成本。

3.2 氧化钨纳米线低温生长系统

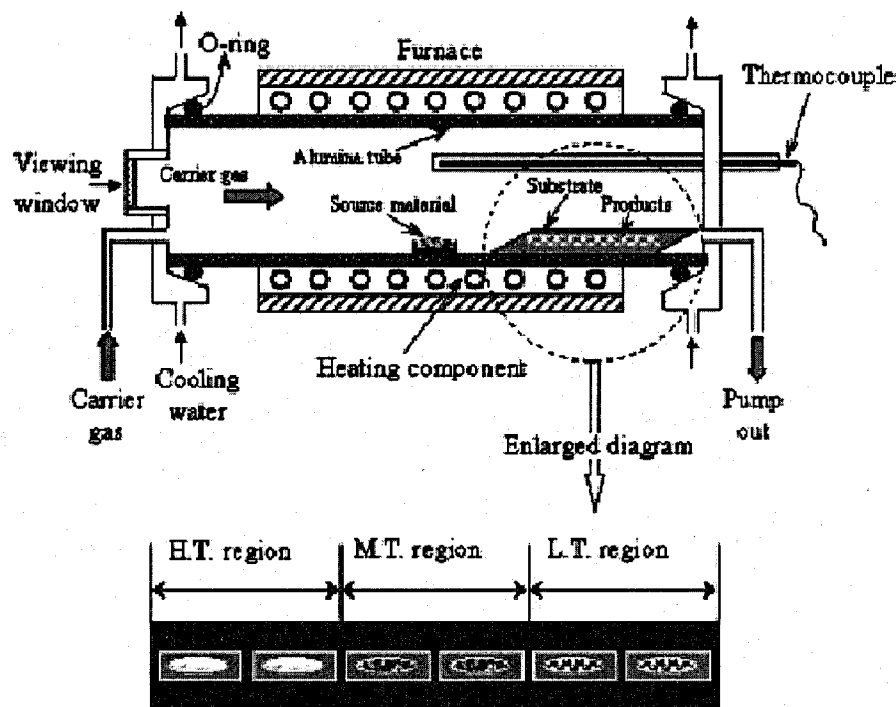


图 3-7 生长氧化物纳米结构的实验装置结构示意图。下图是虚线圆圈内区域的放大示意图。[20]

目前，文献中报道的宽禁带半导体氧化物的制备通常是在管式高温电阻炉搭建的化学气相输运沉积（CVD）设备中进行[20-58]，图 3-7 给出的是 Z. L. Wang 研究组生长氧化物纳米结构所使用的实验装置。利用这种 CVD 装置，人们经常采用的生长方法主要有碳热还原、热蒸发、激光烧蚀等。其实验原理主要是通过激光烧蚀或者热蒸发等手段使金属或石墨与金属粉末组成的混合物经过蒸发、氧化、沉积等过程，在离开材料源一定距离的衬底上形成不同形貌的纳米结构。采用上述生长方法时，这些纳米结构的生长通常遵循的是 VLS 生长机制[59]或 VS

生长机制[21,23]。对于 VS 生长机制, 由于纳米结构的最终形貌与生长温度密切相关, 而管式高温炉中不同位置的温度也不同, 所以多数情况下采用这种管式高温炉得到的是多种形貌的纳米结构的混合物。当然如果采用 VLS 催化生长机制时, 得到的是单一形貌的一维纳米结构。

上述管式高温炉生长装置的优点是温度高, 可适合于生长多种材料的纳米结构。它的缺点是升温降温慢, 所以每次实验比较耗时, 而且升温降温的速率可能还会影响纳米结构的最终生长结果; 此外, 为了实现一维纳米结构的电场调控定向生长, 由于空间有限, 高温等原因, 在原装置内增加宏观电极的技术难度较大。为此, 我们需要搭建新的实验装置, 以满足电场定向低温生长氧化铟纳米线的实验要求。

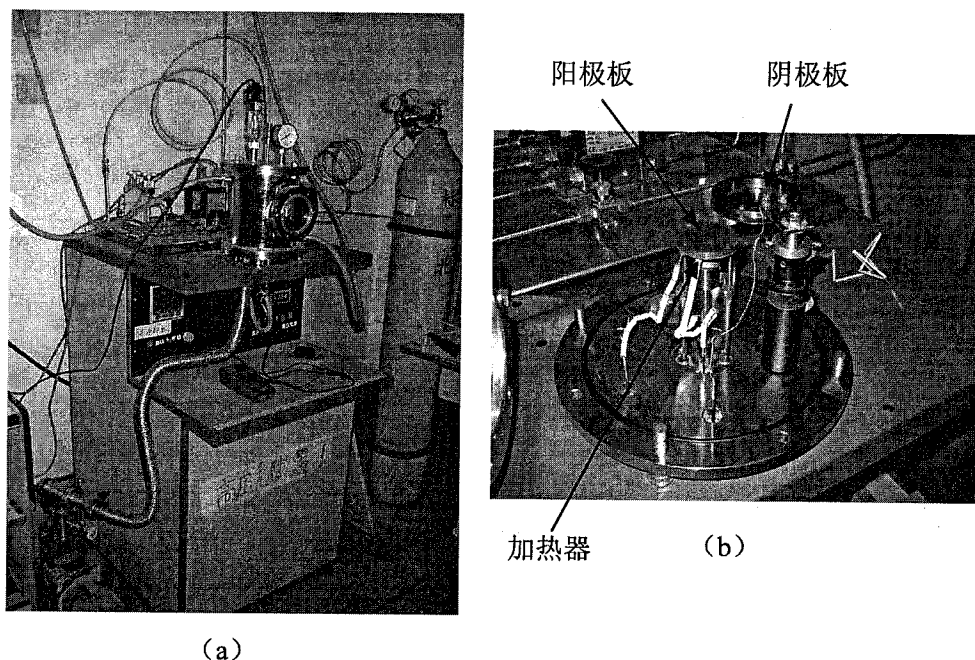


图 3-8 (a) 纳米线低温生长装置的外观照片 (b) 真空室内的照片

本论文中研究的各种氧化铟纳米线是在我们自行设计的实验装置中完成的, 实验装置如图 3-8 所示。其中, 图 3-8 (a) 是该装置的外观照片, 主要包括两个质量流量计组成的气体流量控制系统、机械泵和真空室组成的真空系统、加热温度控制系统和电场控制系统。采用机械泵时真空室可得到的最高真空约为 0.1Pa。真空室壁内中空, 实验中通入冷却水以冷却室壁, 实验结束时还可加快真空室的降温速度。实验过程中加热温度一般在 700 °C 以内。电场控制系统用来在实验所需

的衬底表面产生电场,该电场可以控制纳米线的生长方向。电场控制系统的电压调控范围是 0~2000V。图 3-8 (b) 是真空室内的装置图,主要包括圆盘形的加热器、阴极板、阳极板(样品台)等。圆盘形的加热器是通过把法国进口的电加热丝缠绕成类似蚊香形状来实现的。阴、阳两个电极板都是由光滑的不锈钢板组成。阳极板放在加热器上,同时兼作样品台使用。阴极板在阳极板上方,且两电极间距可通过螺旋测微装置精确调控。

实验的典型过程是,将处理好的实验所需的衬底放在样品台上,当采用电场调控纳米线生长方向时,应在衬底和阳极板中间插入一片云母片使二者相互电绝缘。调整好阴、阳两极板间距,抽真空到预定值,通入氧气和氩气的混合气体至 50Torr,开冷却水,然后按照预先设计好的升温速率、升温目标、保持时间等参数组成的升温曲线开启加热器对衬底加热处理。温度升至某个目标值时,在两极板间加上一定的电压,则衬底周围就会产生等离子体,反应结束后,系统自然冷却降温,取出衬底观察。

与以往的管式高温电阻炉组成的 CVD 生长系统相比,我们的低温生长系统具有以下特点是:

1. 系统升降温度的速率快。我们的加热器是采用电加热丝缠绕的圆盘形,体积小。同时,真空室的腔体中空,实验中有冷却水通过,所以加热器产生的热量在其周围空间的热积累效应弱,因此,可快速升降系统温度。

2. 可以实现电场调控定向生长纳米线。由于我们的真空室具有足够的空间,在样品台上增加了阴极和阳极两个电极板后,可以实现纳米线的电场调控定向生长。

3. 低温生长。我们的生长系统之所以可以实现低温生长,很大一部分的原因在于我们的生长系统在与以往的生长系统相比在生长原理上有很大的区别。在以往的高温生长系统中,通常是生长源被蒸发起来后,在气流作用下经过空间输运,沉积在离生长源一段距离的衬底上生长纳米线。这样的生长过程,要求必须在足够高的生长温度下,被蒸发的生长源才会在远距离的衬底附近产生足够高的蒸汽压,以满足纳米线的生长需要。但是,对于我们的生长系统,由于生长源本身就在衬底上,因此,不需要很高的温度就可以在衬底附近产生足够高的蒸汽压,满足纳米线的生长要求,从而实现了纳米线的低温生长。

3.3 小结

本章主要介绍了自行研制的 ICP 辅助溅射设备和纳米线低温生长设备。

溅射设备采用外置 ICP、内置“V”字形栅条状法拉第屏蔽、非磁控靶设计。主要优点有：(1)靶材利用率高；(2)等离子体密度高，可在低温下沉积包括铁磁性材料在内的多种高质量薄膜；(3)整体结构简单，(4)ICP 装置和非磁控溅射装置可单独使用，也可组合在一起使用，(5)ICP 装置和非磁控溅射装置可共用一个射频电源。

纳米线低温生长设备配备有圆盘状加热器和间距可调的电极，可实现衬底温度的快速升降和纳米线的电场取向生长和低温生长。该设备具有实验周期短、操作方便等优点。

参考文献

1. S. M. Rossnagel, and J. Hopwood, Appl. Phys. Lett. **63**, 3285 (1993).
2. S. M. Rossnagel and J. Hopwood, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 449(1994).
3. H. Kurisu, K. Nagoya, N. Yamada, S. Yamamoto, and M. Matsuura, J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 2169(2003).
4. C. -Y. Hsu, and F. C. -N. Hong, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 675(1998).
5. T. Ichiki, T. Kikuchi, A. Sano, S. Shingubara, and Y. Horiike, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1469(1997).
6. K. Okimura, and K. Yamauchi, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 3641(2003).
7. T. Nakamura, and K. Okimura, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 5776(2003).
8. J. -J. Lee, and J. Joo, Surf. Coat. Technol. **169-170**, 353(2003).
9. D. H. Jung, H. S. Park, H. D. Na, J. W. Lim, J. -J. Lee, and J. Joo, Surf. Coat. Technol. **169-170**, 424(2003).
10. J. W. Lim, H. S. Park, T. H. Park, and J. -J. Lee, and J. Joo, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 524(2000).
11. D. H. Jung, H. Kim, G. R. Lee, B. Park, J. J. Lee, J. H. Joo, Surf. Coat. Technol. **174-175**, 638(2003).
12. S. Miyake, Y. Setsuhara, Y. Sakawa, T. Shoji, Surf. Coat. Technol. **131**,

- 171(2000).
13. Z. Li, S. Miyake, and M. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 7086(2003).
 14. T. Hioki, M. Akiyama, T. Ueda, Y. Onozuka, and K. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5375(1999)
 15. Y. M. Sung, M. Otubo, C. Hongda, C. H. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 6563(2002)
 16. Y. -J. Lee, H. -R. Han, and G. -Y. Yeom, *Surf. Coat. Technol.* **133-134**, 612(2000).
 17. A. Vanhulsel, J.-P. Celis, E. Dekempeneer, J. Meneve, J. Smeets, and K. Vercammen, *Diamond. Relat. Mater.* **8**, 1193 (1999)
 18. M. Dickson, G. Zhong, and J. Hopwood, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 523(1998)
 19. M. Vopsaroiu, M. J. Thwaites, S. Rand, P. J. Grundy, K. O'Grady, <http://www.plasmaquest.co.uk>
 20. Z. R. Dai, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 9(2003).
 21. P. D. Yang, and C. M. Lieber, *J. Meter. Res.* **12**, 2981(1997)
 22. Z. L. Wang, Z. R. Dai, R. P. Gao, Z. G. Bai, and J. L. Gode, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3349(2000)
 23. Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, *Science*, **291**, 1947(2001)
 24. Y. Yin, G. Zhang, and Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **12**, 293(2002).
 25. C. Tang, Y. Bando, and T. Sato, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7449(2002)
 26. Y. Li, Y. Bando, and T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **359**, 141(2002)
 27. Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, W. Z. Zhou, M. Terrones, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.* **347**, 337(2001)
 28. B. D. Bao, Y. F. Chen, and N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 757(2002)
 29. M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang, *Adv. Mater.* **13**, 113(2001)
 30. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, *Science*, **292**, 1897(2001)
 31. P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Janeson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham,

- R. He, and H. J. Choi, *Adv. Funct. Mater.* **12**, 323(2002)
32. Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Feng, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 407(2001)
33. Y. W. Wang, L. D. Zhang, G. Z. Wang, X. S. Peng, Z. Q. Chu, and C. H. Liang, *J. Cryst. Growth*, **234**, 171(2002)
34. Y. Dai, Y. Zhang, Q. K. Li, C. W. Nan, *Chem. Phys. Lett.* **358**, 83(2002)
35. C. Xu, G. Xu, Y. Liu, G. Wang, *Solid State Commun.* **122**, 175(2002)
36. L. Guo, J. X. Cheng, X. Y. Li, Y. J. Yan, S. H. Yang, C. L. Yang, J. N. Wang, *Mater. Sci. Eng, C* **16**, 123(2001)
37. X. L. Xu, D. P. Yu, S. Q. Feng, X. F. Duan, Z. Zhang, *Nanostruct. Mater.* **8**, 373(1997)
38. Z. R. Dai, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, *Solid State Commun.* **118**, 351(2001)
39. Z. R. Dai, G. L. Gole, J. D. Stout, and Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **106**, 1274(2002)
40. J. Q. Hu, X. L. Ma, N. G. Shang, Z. Y. Xie, N. B. Wong, C. S. Lee, and S. T. Lee, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3823(2002)
41. Z. G. Bai, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Y. P. Wang, X. Z. Gai, Q. L. Hang, G. C. Xiong, and S. Q. Feng, *Chem. Phys. Lett.* **303**, 311(1999)
42. Y. H. Tang, Y. F. Zhang, N. Wang, I. Bello, C. S. Lee, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3824(1999)
43. D. P. Yu, Y. J. Xing, Q. L. Hang, H. F. Yan, J. Xu, Z. H. Xi, and S. Q. Feng, *Physica E*, **9**, 305(2001)
44. H. E. Yan, Y. J. Xing, Q. L. Hang, D. P. Yu, Y. P. Wang, J. Xu, Z. H. Xi, and S. Q. Feng, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 224(2000)
45. B. Zhang, Y. Wu, P. Yang, and J. Liu, *Adv. Mater.* **14**, 122(2002)
46. S. Jin, Q. Li, and C. S. Lee, *Phys. Status Solidi A* **188**, R1(2001)
47. Y. J. Chen, J. B. Li, Y. S. Han, Q. M. Wei, and J. H. Dai, *Appl. Phys. A* **74**, 433(2002)
48. Y. W. Wang, C. H. Liang, G. W. Meng, X. S. Peng, and L. D. Zhang, *J. Mater. Chem.* **12**, 651(2002)

49. C. H. Liang, L. D. Zhang, G. W. Meng, Y. W. Wang, and Z. Q. Chu, J. Noncryst. Solids **277**, 63(2000)
50. Z. L. Wang, R. P. Gao, Z. R. Dai, J. L. Gole, and J. D. Stout, Adv. Mater. **12**, 1938(2000)
51. Y. J. Chen, J. B. Li, Y. S. Han, and J. H. Dai, J. Mater. Sci. Lett. **21**, 175(2002)
52. W. Wang, C. Xu, G. Wang, Y. Liu, and C. Zheng, Adv. Mater. **14**, 837(2002)
53. X. S. Peng, Y. W. Wang, J. Zhang, X. F. Wang, L. X. Zhao, G. W. Meng, and L. D. Zhang, Appl. Phys. A **74**, 437(2002)
54. C. Liang, G. Meng, Y. Lei, F. Phillipp, and L. Zhang, Adv. Mater. **13**, 1330(2002)
55. J. Zhang, and L. Zhang, Solid State Commun. **122**, 493(2002)
56. G. Gundiah, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Chem. Phys. Lett. **351**, 189(2002)
57. X. C. Wu, W. H. Song, W. D. Huang, M. H. Pu, B. Zhao, Y. P. Sun, J. J. Du, Chem. Phys. Lett. **328**, 5(2000)
58. H. Z. Zhang, Y. C. Kong, Y. Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, J. J. Wang, D. P. Yu, Y. Ding, Q. L. Hang, and S. Q. Feng, Solid State Commun. **109**, 677(1999)
59. R. S. Wagner, and W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett. **4**, 89(1964)

第四章 电场取向氧化铟纳米线的低温生长和场发射研究

本章重点研究了氧化铟纳米线在砷化铟衬底上的电场调控取向生长和场发射特性。通过采用多种实验手段对实验样品进行表征,我们讨论了氧化铟纳米线的催化生长机制和电场取向生长机制;研究了取向和非取向氧化铟纳米线的场发射特性;并根据半导体场发射理论,对其F-N曲线的非线性特征从场渗透和表面态两方面进行了分析讨论。

4.1 引言

为了提高场发射显示器的显示性能,人们先后研究了钨、硅、金刚石等多种材料的场发射特性[1-11]。自从碳纳米管被发现具有优异的场发射特性以来[12-24],准一维纳米材料由于具有较高的长径比而吸引了人们越来越多的研究兴趣[25-78]。较高的长径比有可能使得一维纳米材料在场发射中产生较高的场增强因子,从而有效降低开启和阈值场强。在这些准一维纳米材料中,一些半导体氧化物表现出高的化学惰性和优异的场发射特性更是令其备受关注,如 FeO_x [79], MoO_3 [48-50, 80], RuO_2 [81], IrO_2 [82], ZnO [25-41], SnO_2 [83]等纳米材料的场发射特性已被相继报道。

氧化铟具有较低电子亲和势(约3.5eV),是一种直接带隙半导体材料。通常情况下,经锡掺杂后(即ITO)常用作透明电极。最近,H. B. Jia等人[84]报道了氧化铟金字塔形纳米结构的场发射,S. Y. Li等人[85]则报道了随机取向的掺杂氧化铟纳米线的场发射。在这些报道中,氧化铟纳米材料都表现出了优异的场发射特性。此外,与随机取向的纳米管(或纳米线)相比,垂直衬底取向的一维纳米结构通常表现出更好的场发射结果,所以这种竖直取向性在一维纳米材料的合成中备受重视。Fan等人[86],Murakami等人[87]利用纳米管之间范德瓦耳斯力的相互作用制备了取向的纳米管阵列。然而,在这种纳米管阵列中,纳米管之间间距很小,因而,在场发射中存在着很强的场屏蔽效应,这将会严重降低碳纳米管的场发射特性。Ren等人[88],Bower等人[89-90]则通过电场调控的手段制备了高度取向的纳米管阵列。这种纳米管阵列中的管与管之间的间距较大,所以场屏蔽效

应也较弱, 因此通过电场调控手段得到的取向纳米管阵列比较适合于用作场发射器件的冷阴极。但是, 到目前为止, 我们却很少看到有关氧化镓纳米线电场取向生长及其场发射研究的报道。为此, 下面介绍我们在氧化镓纳米线的低温(约480 °C)电场取向生长 [91, 92] 和场发射特性研究方面所做的工作[93]。

4.2 电场取向氧化镓纳米线的制备

In₂O₃纳米线的生长是在包括一个圆盘状加热器和两个平板电极的真空室中实现的。如图4-1所示, 阳极板放置在加热器上, 阴极板则悬置于阳极上方, 两电极间距在200 μm ~5 mm范围内可调。加在电极两端的电压在0~1000 V范围内可调。电路中在两电极旁串连500 K Ω 或1 M Ω 的电阻以限制流过两电极的电流。

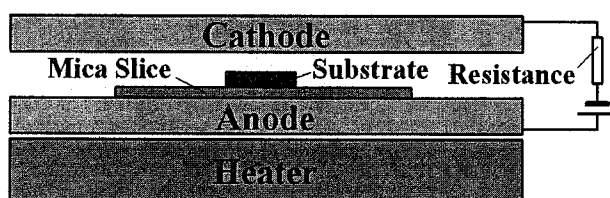


图 4-1 制备取向氧化镓纳米线的实验装置图

实验期间, 两电极板间距被调至约1.8 mm。先在阳极板上放一薄云母片, 然后将镀有10 nm Au膜的InAs (100) 衬底置于云母片上, 云母片被用来绝缘InAs衬底和阳极板间的电连接。这时, 衬底与阴极板间距约1 mm。以50 sccm的流量向真空室内充入含有0.08% O₂气和99.92% Ar气的混合气体。真空室的气压维持在50 Torr。在480 °C维持加热1分钟。同时, 在两电极间加上高压使其放电产生等离子体, 利用等离子体在衬底上产生的鞘层电场来调控纳米线的生长方向。实验中可以观察到辉光分布在两极板间的云母片周围, 而在衬底上方并未出现。电路中串连500 K Ω 大小的电阻时, 两电极间的电压降为~230 V, 电流约1.5 mA。而串连1 M Ω 电阻时, 电极间电压几乎不变, 电流约为1.0 mA。当整个生长系统自然冷却至室温后, 发现InAs衬底上覆盖一层浅黄色的薄膜。此外, 为了与取向纳米线做比较, 非取向纳米线也被合成了。只是未在两电极上加电压所以衬底周围无等离子体产生, 而其他实验条件完全相同。