

GaAs微尖阵列的制备与场发射性能

孙晓娟^{1,2}, 胡礼中², 宋航¹, 李志明¹, 蒋红¹, 缪国庆¹, 黎大兵¹

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033)

(2. 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 辽宁省微纳米技术及系统重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要: 利用选择液相外延的方法制备 GaAs 微尖阵列, 通过扫描电子显微镜对微尖形貌进行了表征, 并对此微尖阵列进行了场发射性能测试。结果表明, 选择液相外延法制备的 GaAs 微尖呈金字塔状, 两对面夹角为 71°; 微尖高度由生长窗口的尺寸决定, 对底边为 60 μm 的微尖, 其高度约为 42 μm。此微尖阵列排列规则, 具有场发射特性, 开启电场约为 5.1 V/μm。发射电流稳定, 当电场由 8.0 V/μm 增加到 11.9 V/μm, 发射电流由 0.1 μA 增加到 7.4 μA。在发射时间超过 2 h 的情况下, 电流波动不超过 20%。此外, GaAs 微尖阵列场发射的 FN

1 引言

场发射阴极是真空微电子学领域的核心, 基于它所制造的真空微电子器件兼有固体器件和电真空器件的特点, 在高频微波器件、电子源等方面有着独特的优势, 是一个非常具有应用前景的研究领域。目前真空微电子器件中常用的场发射阴极阵列主要有钼金属尖锥阵列^[1]、碳纳米管^[2,3]、金刚石薄膜^[4]和硅尖锥阵列^[5,6]等。其中, 钼金属尖锥阵列是目前工艺最为成熟的一种, 但是钼尖锥是蒸镀在基底上的, 其与基底的附着力不强。碳纳米管 (CNT) 是一种简单而有活力的电子源, 其优越的电子发射特性使其能够用于制作场发射显示器; 但由于发射的均匀性以及薄膜表面与基底结合的稳定性较差等问题, 其制备工艺还有待改进。金刚石薄膜材料具有负电子亲和势, 但由于加工性能较差, 目前仅用于制备较大面积的发射阴极。硅锥阵列的制备工艺简单, 适合于用作结构复杂、尺寸较小的场发射电子器件中的阴极结构, 但是硅的发射电流有限。因此, 研究砷化镓 (GaAs) 的场发射性能有重要的应用价值。

GaAs 的热、电特性满足场发射阴极阵列材料

的要求, 此外 GaAs 的制备工艺与现有微电子工艺有良好的兼容性, 易于实现微小尺寸、高精度的结构制备, 是一种相对理想的场发射阴极材料。到目前为止, GaAs 微尖作为冷阴极电子源材料, 在扫描隧道显微镜^[7]、高分辨率显微镜^[8]等领域有很重要的潜在应用, 但是其场发射特性尚没有得到系统的研究。本文利用选择液相外延^[9,10]的方法, 在 GaAs 衬底上制备了 GaAs 微尖阵列, 用扫描电子显微镜对其表面进行了表征, 并在 0~3 000 V 测试此微尖阵列的场发射特性。

2 实验

首先将 GaAs 衬底经甲苯、丙酮、无水乙醇超声清洗除去晶体表面的有机沾污, 经去离子水冲洗后, 用约 70 °C 的 511 溶液 ($V(\text{浓 H}_2\text{SO}_4) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 5 : 1 : 1$) 进行腐蚀, 得到全新的 GaAs 表面; 利用磁控溅射的方法在 GaAs 衬底上沉积一层 SD_2 薄膜, 厚度为几十纳米; 采用常规的光刻和腐蚀方法在 SD_2 薄膜上形成方形生长窗口, 窗口尺寸为 40~60 μm, 间距为 100 μm。所用的腐蚀液为稀释的氢氟酸 ($V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 10$), 具体的腐蚀时间视薄膜厚度而

收稿日期: 2008-06-13 修订日期: 2008-08-24

基金项目: 国家自然科学基金 (60777009, 60571004); 博士点基金 (20060141026) 资助项目

作者简介: 孙晓娟 (1981-), 女, 辽宁人, 研究实习员, 主要从事光电子材料与器件的研究。

Email: sunxj@cmpt.ac.cn Tel: (0431) 84627073

定,一般在 90 s 左右。最后将此晶片放入石墨舟中,利用常规的液相外延技术在基片的窗口中选择生长 GaAs 微尖阵列。液相外延是由饱和或过饱和溶液在晶体结构和晶格常数与生长层极相近的单晶衬底上定向生长晶体材料,它的基础是溶质在液态溶剂中的溶解度随着温度的降低而减少。本征 GaAs 微尖阵列生长液由 1.2 g 金属 Ga 和适量的高纯 GaAs 多晶组成,金属 Ga 和高纯 GaAs 多晶在 900 °C、2 h 的烧 Ga 过程中熔化并混合均匀。GaAs 微尖阵列的选择液相外延生长在 H₂ 氛围下完成,生长温度为 820 °C,降温速率为 2 °C/min,生长时间为 6 min。用扫描电子显微镜对 GaAs 微尖阵列的形貌进行了表征。

场发射测试装置为 GaAs 微尖阵列作阴极,ITO 透明导电玻璃作阳极,两极间距 235 μm,测试真空度为 3.4×10^{-5} Pa。以电流密度为 1×10^{-6} A/cm² 的电场定义为开启电场。

3 结果与讨论

图 1 为选择液相外延制备的 GaAs 微尖阵列的 SEM 照片。从图中可以看出, GaAs 微尖阵列分布均匀,排列整齐。微尖呈金字塔状,底面为正方形。这种结构的形成是晶体生长速率具有各向异性的结果。一般说来,在给定的生长驱动力作用下,晶面的生长速率决定于晶面的生长机制和生长的动力学规律,而这些又决定于晶面的微观结构。在自由生长系统中,任意晶面的生长速率是恒定的,或者各个晶面的生长速率比值恒定,因而晶体的三维形态决定于生长速率的各向异性。实验中,使用 (001) 方向的 GaAs 衬底,在整个生长过程中 {111} 晶面族生长速率最慢。晶体生长快面隐没、慢面显露的原理决定所生长的 GaAs 微尖为由四个 {111} 面(两个 {111} A 面,两个 {111} B 面)围成金字塔状。由图中还可以得到,微尖的尺寸决定于 SiO₂ 薄膜上所开窗口的大小。如果此金字塔状微尖为半个正八面体,通过计算可以得出两个对面的夹角 θ 约为 71°。假设 GaAs 微尖底边尺寸为 a ,则微尖高度 $h = \left| \frac{a}{2} \right| \cdot$

$\left| \frac{\theta}{2} \right| = \frac{a}{2} \text{ctg} 35.5^\circ$ 。显然微尖的高度决定于微尖的底边尺寸,这一点在很大程度上不同于钨尖、硅尖等其它场发射阴极材料。

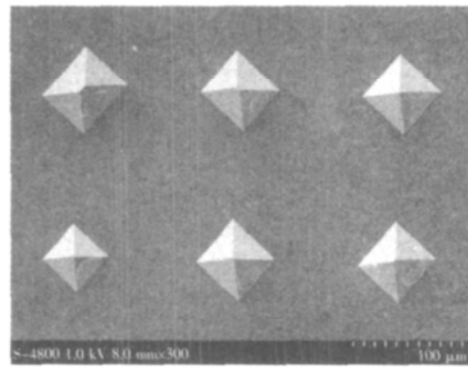


图 1 GaAs 微尖阵列的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of GaAs microtips array

图 2 为 GaAs 微尖阵列截面的 SEM 照片,可以看出,选择液相外延法制备的微尖的两对面夹角约为 71°。对于底边为 60 μm 的微尖,其高度约为 42 μm。由此可知, GaAs 微尖近似为半个正八面体。图 3 为 GaAs 微尖的顶部放大照片,可见 GaAs 微尖的顶部尖锐、曲率半径为小于 200 nm,侧面平滑,有利于电子的场发射。

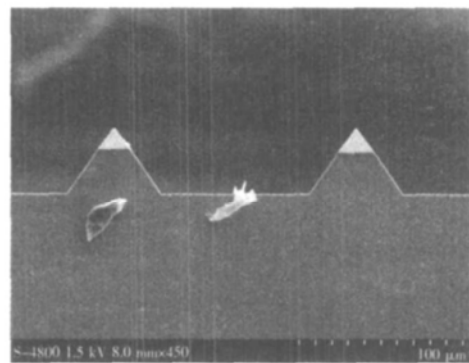


图 2 GaAs 微尖截面图的 SEM 照片

Fig. 2 SEM cross section image of the GaAs microtips array.

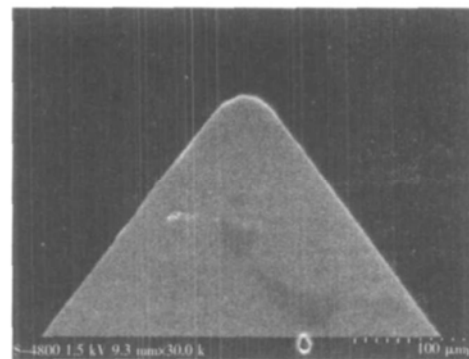


图 3 单个 GaAs 微尖的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of a single GaAs microtip.

图 4 是 GaAs 微尖阵列的场发射电流随电场强度变化的关系曲线。可以看到,选择液相外延制备的 GaAs 微尖阵列具有场发射性能,开启电场为 5.1 V/μm。微尖的场发射性能稳定,当电场

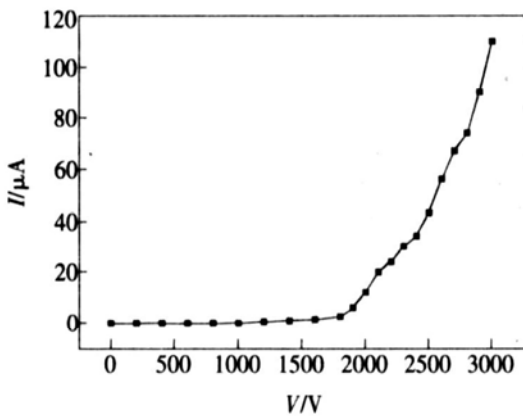


图 4 GaAs 微尖阵列场发射的电流-电压特性曲线

Fig 4 Field emission I - V curve of GaAs microtips array

由 $8.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 增加到 $11.9 \text{ V}/\mu\text{m}$, 发射电流由 $6 \mu\text{A}$ 增加到 $74 \mu\text{A}$, 在发射时间超过 3 h 的情况下, 电流波动不超过 3%。

根据 Fowler-Nordheim (F-N) 公式, $\ln(I/V^2) = \ln\alpha - (6.83 \times 10^7 d \Phi^{3/2} / A \beta) \times 1/V$, 其中 $\alpha = 1.54 \times 10^{-6} A \beta / d \Phi$, β 为场增强因子, V 为两极板间电压, d 为两极板间距离, Φ 为阴极表面的功函数, I 为场发射电流。由公式可得 $\ln(I/V^2)$ 与 $1/V$ 的曲线是条直线, 直线的斜率是 $(6.83 \times 10^7 d \Phi^{3/2} / A \beta)$ 。图 5 显示了 GaAs 微尖阵列场发射的 $\ln(I/V^2)$ 与 $1/V$ 曲线, 不难发现, $\ln(I/V^2)$ 与 $1/V$ 不是线性关系, 而是分成了 a b c 三部分, 在 c 段内基本呈线性关系。这种结果的出现, 是表面态和场渗透共同作用的结果。 $\ln(I/V^2) = \ln\alpha - (6.83 \times 10^7 d \Phi^{3/2} / A \beta) \times 1/V$ 是在不考虑场渗透和表面态的影响下得到的。GaAs 微尖阵列由于其导带中电子浓度较低, 在外加电场时, 会产生电场渗透作用, 感生表面电荷; 这个表面电荷会将能带的近表面端下降, 降低表面势垒。同时, GaAs 具有极为不利的界面态, 主要是因为表面往往存在大量的不稳定 As_2O_3 , 很容易和 GaAs 发生反应生成单质砷, 反应方程如下: $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{GaAs} \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3 + 4\text{As}$, 形成了很高的表面电子态密度和表面非辐射复合中心, 从而引起表面势垒区的产生和表面能带的弯曲, 导致表面费米能级钉扎在界面态位置。一般认为, GaAs 表面态电中性费米能级大约位于导带下约 $2/3$ 禁带宽处。所以在两者的共同作用下, 场发射电流应表示为: $I = I_0 \exp[(\Delta E^{\ominus} - \Delta E^{\oplus}) / 2kT]$, 其中, I_0 是在不考虑表面态和场渗透的影响的场发射电流, ΔE^{\ominus} 是场渗透导致的表面势垒的降低, ΔE^{\oplus} 是表面态导致的表面势垒的升高。所以, 对于 GaAs 微尖阵列, 在较低的电场

下, 由于相当高的表面态的存在, 增高了表面势垒, 使得场发射电流较低, 如图 5 的 a 段所示; 随着电场的增加, 场渗透的结果使得势垒下降, 发射电流随场强增加, 直到表面态使势垒增加的部分被抵消, 此时, $\Delta E^{\ominus} = \Delta E^{\oplus}$ (图 5 中 b 段和 c 段的交点), 这一过程如图 5 的 b 段所示; 继续增加电场强度, 发射电流将与不考虑表面态和渗透场的情况一致, 其 F-N 曲线为直线, 如图 5 的 c 段所示。图 5 得到的 F-N 曲线与理论分析的场发射 F-N 曲线规律相符, 说明 GaAs 微尖阵列发射过程是以量子隧道效应为基础的冷阴极场致电子发射。

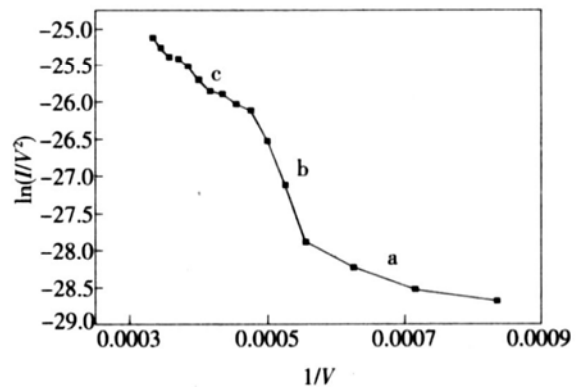


图 5 GaAs 微尖阵列场发射的 F-N 曲线

Fig 5 Field emission F-N curve of GaAs microtips array

从 F-N 公式可以看出, 电流发射密度与材料的功函数和场增强因子有关。半导体的功函数与掺杂浓度有关, 场增强因子与 GaAs 微尖阵列的几何形态有关。在以后的工作中, 可通过掺杂, 改变 GaAs 微尖生长窗口的尺寸以及微尖阵列的间距等途径, 提高 GaAs 微尖阵列的场发射性能。此外, 我们将探索降低 GaAs 微尖阵列表面态势垒的途径, 进一步提高此微尖阵列的场发射性能。

4 结 论

利用选择液相外延的方法制备了具有场发射特性的 GaAs 微尖阵列, 此 GaAs 微尖呈金字塔状, 两对面夹角为 71° 。微尖高度由生长窗口的尺寸决定, 对底边为 $60 \mu\text{m}$ 的微尖, 其高度约为 $42 \mu\text{m}$ 。另外, 此微尖阵列具有很好的排列周期性, 其场发射开启电压约为 $5.1 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。发射电流稳定, 当电场强度从 $8.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 增加到 $11.9 \text{ V}/\mu\text{m}$, 发射电流从 $6 \mu\text{A}$ 增加到 $74 \mu\text{A}$, 并且在发射时间超过 3 h 的情况下, 电流波动不超过 3%。分析了 GaAs 微尖场发射的 F-N 曲线不为直线的原因——场渗透和表面态共同作用的结果。今后, 我们将进一步探索, 通过掺杂、改变微尖的尺寸及表面态等方法进一步提高 GaAs 微尖阵列的场发射性能。

参 考 文 献:

- [1] Spindt C A. A thin film field emission cathode [J]. *J. Appl Phys*, 1968, **39**(7): 3504-3505
- [2] Qin Yuxiang, Huming Li Haiyan, *et al*. Field emission of carbon nanotubes and application in flat panel display field [J]. *J. Inorganic Materials* (无机材料学报), 2006, **21**(2): 277-283 (in Chinese).
- [3] Wang Lili, Sun Zhou, Chen Ting. Effects of CVD-carbon nanotubes growth temperature on field emission properties [J]. *Chin. J. Lum.* (发光学报), 2006, **27**(1): 123-128 (in Chinese).
- [4] Robertson J. Mechanisms of electron field emission from diamond, diamond-like carbon and nanostructured carbon [J]. *J. Vac Sci Technol*, 1999, **17**(B): 659-665
- [5] Kang S Y, Lee J H, Song Y H, *et al*. Emission characteristics of TN-coated silicon field emitter arrays [J]. *J. Vac Sci Technol B*, 1998, **16**(2): 871-874
- [6] Jayatissa A H, Sato F, Saito N, *et al*. Field emission properties of BN coated Si tips by pulsed ArF laser deposition [J]. *J. Vac Sci Technol B*, 1999, **17**(1): 237-240
- [7] Yanaguchi K, Tada S. Fabrication of GaAs microtips for scanning tunneling microscopy by wet etching [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**(8): 2616-2619
- [8] Ohshima T, Okamoto M, Kuroda K. Proposal of monochromatic electron beam source using resonant tunneling effect [J]. *Jpn. J. Appl Phys*, 1995, **34**(2): 1390-1391
- [9] Hu Lizhong, Zhang Hongzhi, Wang Zhijun, *et al*. GaAs pyramidal microtips grown by selective liquid-phase epitaxy [J]. *J. Cryst Growth*, 2004, **271**(1-2): 46-49
- [10] Zhang Hongzhi, Hu Lizhong, Tian Yichun, *et al*. Effects of different masks on GaAs microtips grown by selective liquid-phase epitaxy [J]. *J. Cryst Growth*, 2006, **295**(1): 16-19

Fabrication and Field Emission Property of GaAs Microtips Array by Selective Liquid Phase Epitaxy

SUN Xiaojuan^{1,2}, HU Lizhong², SONG Hang¹, LI Zhiming¹, JIANG Hong¹, MIAO Guoqing¹, LI Da-bing¹

(1 Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2 State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion, Electron Beams, Department of Physics,

Key Laboratory for Micro Nano Technology and System of Liaoning Province, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract GaAs microtips array are fabricated by selective liquid phase epitaxy (LPE). Scanning electron microscopy (SEM) images show that the microtip is pyramid-like with the angle of the opposite sides about 71° . The height of the GaAs microtip is depended on the size of the growth window. In the experiment, the growth window of $60\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$ results in the microtip height of $42\ \mu\text{m}$. Furthermore, the field emission property of the tips array is also investigated. A turn-on field of $5.1\ \text{V}/\mu\text{m}$ and a good current stability are obtained. The field emission current increases from $6\ \mu\text{A}$ to $74\ \mu\text{A}$ when the electric field changes from $8.0\ \text{V}/\mu\text{m}$ to $11.9\ \text{V}/\mu\text{m}$. The current fluctuation is found not to exceed 3% over a period of 3 hours. Furthermore, the non-linear field emission F-N curve of GaAs microtips array is also studied. The influence of the surface states of electrons and the field penetration are considered to be the reason for the non-linear field emission F-N curve. This achievement reported here represents a significant step towards the application of GaAs microtips array as a field emission material.

Key words microtip array; field emission; GaAs; liquid phase epitaxy