

利用场发射显微镜测算碳化钨薄膜的逸出功

孙建平, 张兆祥, 侯士敏, 张耿民, 赵兴钰, 刘惟敏, 薛增泉
(北京大学电子学系, 北京 100871)

摘要: 在 $1 \times 10^{-6} \sim 10^{-5}$ Pa 环境压强下, 经过高温退火处理, 在钨针尖上形成了碳化钨薄膜, 利用场发射显微镜观察到清楚的钨单晶基底上碳化钨薄膜的场发射图像; 对碳化钨薄膜的场发射 FV 特性及 Fowler Nordheim 曲线进行测量和计算; 用透射电镜测得针尖曲率半径并估算出比例因子 β , 利用 Fowler Nordheim 公式计算得到碳化钨薄膜的逸出功约为 3.79eV.

关键词: 场发射; 场发射显微镜; 碳化钨薄膜; 逸出功

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112(2002)05-0655-03

Work Function of Tungsten Carbide Thin Film Calculated Using Field Emission Microscopy

SUN Jian ping, ZHANG Zhao-xiang, HOU Shi-min, ZHANG Geng-min, ZHAO Xing-yu, LIU Wei-min, XUE Zeng-quan
(Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Under pressure of $1 \times 10^{-6} \sim 10^{-5}$ Pa, a thin film of tungsten carbide is formed on the surface of tungsten tip of field emission microscopy after certain annealing treatment. Typical field emission patterns of tungsten carbide thin film is observed, and its FV behavior and Fowler Nordheim plot is measured. Using transmission electron microscopy, we measure the curvature radius of emission tip, and estimate the ratio factor β with an empirical formula, then calculate the work function Φ of tungsten carbide thin film to be 3.79eV according to Fowler Nordheim formula.

Key words: field emission; field emission microscopy; tungsten carbide thin film; work function

1 引言

难熔过渡金属碳化物大多具有极高硬度和很好的化学稳定性, 与纯金属材料相比具有更低的逸出功. 对 TiC, NbC^[1-3], 以及 HfC^[4] 的研究表明, 这些碳化物的场发射相对纯金属更加稳定, 很有希望成为替代金属钨的场发射材料. 钨是一种成熟廉价的热阴极场发射材料, 但是它对工作环境的要求很高, 而且场发射稳定性差, 这就限制了它进一步应用于冷阴极场发射. 在高温条件下, 碳和钨能发生化学反应生成碳化钨. Müller^[5] 最早在研究钨的场发射时得到了碳化钨的场发射图像; Luthin 和 Linsneier^[6] 用 XPS 研究了碳膜和钨基底反应生成 WC 和 W₂C; Ming 等人^[7] 研究得到超细钨针尖经过乙炔 (C₂H₂) 高温碳化处理后提高了场发射稳定性, 并估测逸出功为 3.6eV. 但是, 迄今为止, 人们对碳化钨的场发射特性还缺乏系统的研究, 特别是对影响场发射能力的重要电学参量逸出功的估测, 国内外报道的极少. 在本文中, 我们使用场发射显微镜在超高真空环境下通过高温处理在金属钨针尖上形成了碳化钨薄膜, 对其场发射特性进行了测量. 通过透射电镜测得场发射针尖曲率半径, 估算出比例因子, 利用场发射 Fowler

Nordheim 公式计算出碳化钨薄膜逸出功.

2 实验装置

实验真空系统使用机械泵和涡轮分子泵机组作为预抽泵, 主泵是溅射离子泵, 系统的极限压强可达 10^{-8} Pa. 场发射显微镜 (FEM) 用直径 0.2mm 钨丝作为加热灯丝, 在灯丝上点焊直径 0.1mm 钨丝, 用电化学方法腐蚀成针尖, 针尖与荧光屏距离约为 4.0cm, 通过可调直流稳流电源对针尖加热除气; 灯丝温度高于 800℃ 时, 用光测高温计作标定.

3 结果和分析

3.1 碳化钨薄膜的获得

在对钨针尖进行加热退火处理过程中, 通常金属表面吸附的杂质不断以分子、离子形式脱附出去, 最终形成清洁表面, 通过场发射显微镜可以观察到钨清洁态场发射图像; 另外在一定的加热温度和适当压强条件下, 还有可能在钨针尖表面生成碳化钨覆盖层, 得到碳化钨薄膜的场发射图像. 在我们的实验中, 形成碳化钨薄膜的条件是针尖加热电流保持在 2.7A (1200℃ 左右), 持续加热 10~20 分钟, 环境压强 10^{-5} Pa. 在真空度为 3.9×10^{-7} Pa, 成像电压为 7.1kV 时, 得到图 1 所

示的场发射图像,这是典型钨单晶基底上的碳化钨场发射图像,与 Müller^[5]的实验结果一致.因此在一定温度和环境压强下,钨针尖表面形成了一层碳化钨薄膜.由于它的熔点高,蒸发小,化学性质很稳定,难于单纯靠提高热处理温度除去,继续增加加热电流,直到很高温度,碳化钨图像都很稳定.

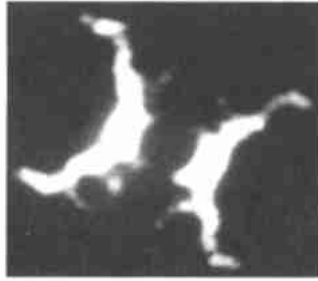


图1 钨单晶基底上碳化钨薄膜的场发射图像

从得到的场发射图像分析可以看出,和清洁钨相比,碳化钨薄膜的形成使得场发射电流密度发生了变化,能够显示出更多细节,{110}和{121}晶面族周围发射电流增加,使暗区缩小,图像呈现出环状结构.

生成碳化钨薄膜所需碳原子的来源存在两种可能性,一种可能是来源于外界杂质,比如碳和含碳有机物在灼热的钨尖上裂解而成,但是由于钨尖表面积很小,尖端污染杂质非常有限.另外,以涡轮分子泵和溅射离子泵为主的超高真空系统也保证了系统不会引入有机分子,所以碳原子来源于外部的可能性不大.另一种可能性就是来自于钨丝内部,我们知道,工业生产的钨丝是由钨粉末压制烧结的钨锭控制而成,常常混有一定量石墨,在加热温度较低的时候,钨针尖内部的碳原子通过钨晶粒间隙向表面扩散,形成表面偏析.同时,部分表面碳原子也会被蒸发出去,但是由于扩散速率大于蒸发速率,

钨尖表面碳的含量不断增加.当温度进一步升高时,蒸发速率开始增大超过扩散速率,表面碳原子逐渐减少,温度过高会全部蒸掉.而在一定温度附近,碳和钨很容易在钨尖表面生成稳定的碳化钨,如果较长时间保持在此温度,则高浓度区碳原子不断扩散到表面,就会形成碳化钨薄膜.

3.2 I-V关系和 Fowler Nordheim 曲线

在高温除气得到清洁碳化钨薄膜场发射像后,我们测量了碳化钨薄膜场发射的 I-V 关系曲线,并通过计算得到 Fowler Nordheim 直线,如图 2 所示.另外,在固定场发射电流为 0.1 μA 条件下,测量了从清洁态开始残气吸附过程中场发射电压随时间的变化关系,如图 3 所示.在这一过程中,场发射电压先是逐渐上升,然后变化平缓趋于稳定,这和钨在吸附变化过程中很快出现峰值再回落的状况不同,而且从吸附电压变化率上看,前者要小一些,因而碳化钨表面对残气的吸附状态可能与钨并不一样.在达到饱和吸附以后,我们又测量了不同温度除气对碳化钨薄膜场发射电流的影响,图 4 是三种不同灯丝加热电流除气后得到的 Fowler Nordheim 曲线,从图中看到 Fowler Nordheim 直线斜率都没有太大变化,这说明碳化钨表面吸附分子可以在较低温度下被热脱附干净.此外,实验中碳化钨薄膜场发射电流稳定性也较好.通常影响钨尖场发射稳定性的主要因素有残气吸附和离子溅射,以及钨尖表面原子在电场作用下受到的静电力的作用发生迁移,在实验真空条件下前者的作用已经不太显著,而且碳和钨形成的化学键较钨原子间金属键更牢固,使得原子表面激活能变大,也提高了稳定性.

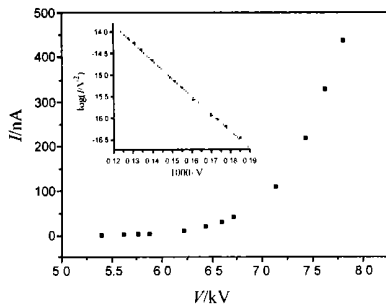


图2 碳化钨薄膜清洁态场发射 I-V 曲线及 Fowler Nordheim 曲线

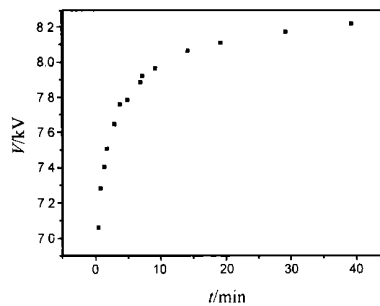


图3 固定场发射电流下 ($I = 0.1 \mu\text{A}$) 吸附过程中碳化钨薄膜的场发射电压随时间变化

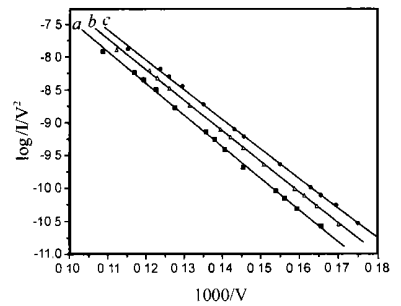


图4 三种不同加热电流除气后碳化钨薄膜场发射的 Fowler Nordheim 直线
(a) 1.5A, (b) 2.5A, (c) 3.5A

3.3 碳化钨薄膜逸出功计算

根据场发射的 Fowler Nordheim 模型,在 $T = 0\text{K}$ 时,考虑镜像力的影响,场发射电流密度 j 满足 Fowler Nordheim 公式:

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\Phi^2(y_0)} \exp\left[-6.83 \times 10^7 \frac{\Phi^{3/2}}{E} v(y_0)\right] \quad (1)$$

其中 $j = I/S$, $E = \beta V$, J 为电流密度, S 是发射区面积, E 为电场强度, β 是比例因子. 椭圆方程变量 y_0 为

$$y_0 = 3.8 \times 10^{-4} \sqrt{E/\Phi} \quad (2)$$

其中 E 为针尖附近场强,单位 $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$; Φ 为逸出功,单位为 eV; $l^2(y_0)$ 和 $v(y_0)$ 是慢变化函数,是无量纲量.

实验中实际测量的是总电流 I 和电压 V ,对式(1)取对数,作 $\log(I/V^2) - 1/V$ 图,可以得到 Fowler Nordheim 直线.其

斜率 K 为

$$K = \frac{d\left(\log \frac{I}{V^2}\right)}{d\left(\frac{1}{V}\right)} = -2.98 \times 10^7 \Phi^{3/2} S(y_0)/\beta \quad (3)$$

其中慢变化函数 $S(y_0) = v(y_0) - y_0 v'(y_0)/2$,其数值在 1.000 ~ 0.833 之间变化.

因此在考虑镜像力条件下,式(3)就为我们提供了一个计算逸出功的有效方法,我们只要求出比例因子 β , 定出变量 y_0 ,再由 Fowler Nordheim 直线斜率 K 就能计算出逸出功 Φ 的大小.

由于钨尖表面形成碳化钨薄膜对钨尖的曲率半径并无影

响, 因此可以认为碳化钨表面电场和利用钨基底估算的结果相同. 对于钨针尖顶部, 电场强度可以写成 $E = \beta V$, 比例因子 β 是一个与针尖形状、阴阳极间距离有关的常数, 不同的形状可以根据实际选择采用不同的经验公式, 在本文中我们采用同焦抛物面近似公式, 所以有

$$\beta = \frac{2}{r \ln \left(\frac{R}{r} \right)} \quad (4)$$

其中 R 是针尖到阳极的距离, r 是针尖曲率半径. 实验中 $R = 4.0 \text{ cm}$, 图 5 是针尖的透射电镜照片, 可测得针尖曲率半径 $r = 3.5 \pm 0.2 \times 10^{-5} \text{ cm}$, 代入式(4)计算得到 $\beta = 4907 \text{ cm}^{-1}$.

碳化钨薄膜不影响针尖附近场强, 已知钨的逸出功为 $\phi = 4.5 \text{ eV}$, 由式(2)可知 y_0 是电场 E 的函数, 但是 $S(y_0)$ 又是 y_0 的慢变化函数, 在我们实验的 $5.5 - 7.5 \text{ kV}$ 电压范围内, 电场对 $S(y_0)$ 的影响误差大小经计算 $< 1.6\%$, 因此可以认为在我们的实验范围内 $S(y_0)$ 是一个常量, 我们选取电压 $V = 6.0 \text{ kV}$, 求出 $y_0 = 0.46$, 再查表得 $S(y_0) = 0.9637$, 然后利用前面测得的清洁碳化钨薄膜的 Fowler Nordheim 直线斜率 $K = -41114$ 代入式(3), 计算得到碳化钨的逸出功 $\phi = 3.79 \text{ eV}$.

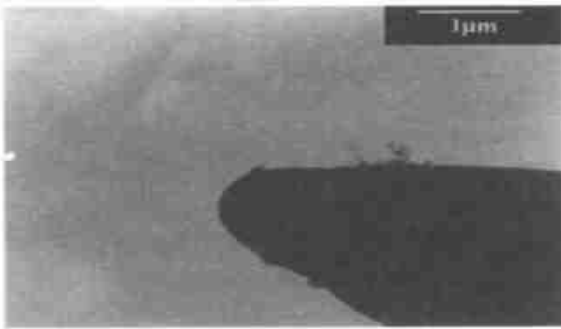


图 5 针尖透射电镜像

4 结论

钨针尖表面在适当条件下高温处理形成了碳化钨薄膜, 可以得到钨单晶场发射图像基底上碳化钨薄膜场发射图像; 对其场发射 $I-V$ 特性做了测量; 利用透射电镜测量针尖曲率半径, 并使用钨针尖顶端场强计算经验公式估算比例因子 β , 由 Fowler Nordheim 直线斜率公式计算出碳化钨的逸出功约为 3.79 eV .

参考文献:

- [1] H Adachi, K Fujii, S Zaima, Y Shibata. Stable carbide field emitter [J]. Appl Phys Lett, 1983, 43(7): 702-703.
- [2] Y Ishizawa, S Aoki, C Oshima, S Otani. Field emission properties of surface processed TiC [J]. J Phys D: Appl Phys, 1989, 22: 1763-1767.
- [3] Y Ishizawa, T Aizawa, S Otani. Stable field emission and surface evaluation of surface processed NbC < 110 > tips [J]. Appl Surf Sci, 1993, 67: 36-42.
- [4] W A Mackie, J L Morrissey, C H Hinrichs, P R Davis. Field emission from hafnium carbide [J]. J Vac Sci Technol, 1992, A10(4): 2852-2856.
- [5] E W Müller. Ergebn. exakt. Naturwissenschaften [Z]. 1953, 27: 190-360.
- [6] J Luthin, C Linsmeier. Carbon films and carbide formation on tungsten [J]. Surf Sci, 2000, 454-456: 78-82.
- [7] M L Yu, B W Hussey, E Kratschmer, T H Philip Chang. Improved emission stability of carburized HfC < 100 > and ultrasharp tungsten field emitters [J]. J Vac Sci Technol, 1995, B13(6): 2436-2440.

作者简介:



孙建平 男, 1974 年 2 月生于河南省南阳县, 博士研究生, 1994 年 7 月毕业于武汉大学物理系, 获学士学位; 2000 年 7 月毕业于北京大学电子学系物理电子学专业, 获理学硕士学位, 同年在物理电子学专业继续攻读博士学位, 研究方向为场发射, 纳米电子学等.



张兆祥 男, 1937 年 7 月生于长春, 1962 年毕业于北京大学无线电电子学系电子物理专业, 目前是北京大学电子学系教授, 研究方向为纳米电子学, 真空物理.