

# 宽带隙薄膜材料场电子发射研究的背景、现状和问题\*

陈 光 华

(北京工业大学应用物理系 北京 100022)

邵乐喜 贺德行

(兰州大学物理系 兰州 730000)

刘 小 平

(湛江师范学院物理系 湛江 524048)

**摘 要** 介绍了以金刚石为代表的宽带隙薄膜材料场电子发射研究背景和现状,对金刚石、类金刚石(DLC)、立方氮化硼(c-BN)、氮化铝(AlN)和碳化硅(SiC)薄膜场电子发射研究的进展进行了评述,着重介绍了发射性能与薄膜的结构特征、杂质含量和处理方法间的关系,并讨论了研究中存在的问题。

**关键词** 场电子发射,宽度隙薄膜材料

## THE BACKGROUND, CURRENT STATUS AND QUESTIONS CONCERNING ELECTRON FIELD EMISSION FROM WIDE BAND-GAP FILMS

CHEN Guang-Hua

(Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

SHAO Le-Xi HE De-Yan

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

LIU Xiao-Ping

(Department of Physics, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048)

**Abstract** Current research on electron field emission from wide band-gap materials, such as diamond, diamond-like carbon, cubic boron nitride, aluminum nitride and silicon carbide films is reviewed. The dependence of emission properties on structure impurity content and preparation of the samples are discussed. Questions to be solved in the future are also mentioned.

**Key words** electron field emission, wide band-gap materials films

### 1 引言

90年代以来,真空微电子学的发展对作为众多器件核心的阴极在性能上提出了越来越高的要求,以金刚石为代表的宽带隙材料(WBGs),如类金刚石(DLC)、立方氮化硼(c-BN)、氮化铝(AlN)、碳化硅(SiC)等场电子发射阴极的制备与性能研究应运而生,并已成为相关领域的热点课题而备受关注<sup>[1-6]</sup>。

场电子发射阴极因具备一系列独特优点在显示器以及其他微电子学器件方面有极为重要的应用前景,例如作为人机交换信息界面或窗口的显示器,一般要求具有好的可视性、快的响应速度和高的分辨率。目前广泛应用的热阴极射线管(CRT)显示器虽能满足这方面的要求,但因不能与集成电路制造技术相兼容而很难实现结构上的小型化,且工作电压

较高、能耗大。液晶显示器(LCD)虽能在低压大电流下运行并能做到尺寸薄型化,但也因显示的视角小、响应速度慢、工作温度范围窄、大面积制造工艺的困难,难以适应多方面应用的要求。现代多媒体技术的发展对显示器的性能提出了更高的要求,除上述指标外,低的能耗、高度的稳定性与可靠性应成为显示器的必备性能。基于场发射阴极的场发射显示器(FED),既无需电子束的扫描可使其结构薄型化,同时还兼备了CRT和LCD的所有优点,可实现低能耗、高清晰度、高稳定性大屏幕平面显示,还可通过使用高亮度和高色彩对比度的荧光物质而获得与CRT相同的像素质量。

场电子发射研究的课题包括场发射阴极的材料特性、发射器的制备和发射性能等方面的研究。实际

\* 国家自然科学基金和北京市自然科学基金资助项目  
1999-07-08收到初稿,1999-10-18修回

应用中对阴极材料的基本要求为:功函数小,电子容易逸出;良好的发射性能,易于开启且稳定可靠;材料经济实用,成本低,易加工等.已使用的场发射阴极材料中,难熔金属(如 W, Mo 和 Re 等)虽具备易加工、发射电流大的优点,但因功函数大,为有效增强驱动电场不得不将阴极制造成微尖阵列式(Spint式)结构,这不仅要求用技术难度大,大面积微尖制备工艺,而且器件在运行中会很容易受到离子轰击和溅射等形式的侵害而丧失发射性能,同时还因易被氧化而影响发射的稳定性.普通半导体(如 Si, GaAs 等)材料虽可用与集成电路相兼容的技术制备大面积微尖发射阵列,但在大电流工作时存在严重的散热问题,发射体的化学活性也使残留粒子在其表面容易吸附和脱附,从而抑制发射的稳定性.

于是,人们将注意力转移到了宽带隙材料上,因为它们具有场发射阴极所要求的几乎所有性质:良好的化学与热稳定性、高的熔点和热导率、小的介电常数、大的载流子迁移率和高的击穿电压,特别是这些材料的电子亲和势(EA)很小甚至是负值(NEA).常见的一些宽带隙材料的性质<sup>[6]</sup>归纳如表1所示,以资比较.很小或负的EA能使电子易于或自发地逸出表面;高热导率保证了器件特别是微波器件在运行时所产生的热量能及时散发;宽的带隙能满足在高温强辐射环境中工作的要求;化学稳定性为器件在低真空环境下运行提供了可能性;大的击穿场强和高的载流子迁移率则能使发射体以高响应速度在强电场作用下以大电流发射.利用宽带隙材料的这些独特特性,将发射器的结构由微尖阵列式简化为三极门式或二极式平面薄膜结构,如图1(a)和(b)所示,也能形成符合要求的发射.

目前的报道显示,宽带隙材料场发射的开启电场可达 $10^{-1} \sim 10^1 \text{ V}/\mu\text{m}$ 数量级,稳定发射电流密度为 $\sim 10^{-10^4} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,具体取值虽然与材料的制备工艺和处理过程有关,但良好的发射性能已展示了诱人的应用前景.

表1 一些宽带隙材料有关性质的比较

材料	熔点 / °C	介电常数	带隙宽度 / eV	电子亲和势 / eV	热导率 / $\text{WK}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
C(金刚石)	3550	5.7	5.5	-0.7	20
c-BN	2700	7.1	~6	NEA	1
AlN	2400	9.1	6.2	NEA	3
SiO <sub>2</sub> (非晶)	1700	3.9	~9	0.6~0.8	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2030	9.4	8.3	0.88	0.46
LiF	870	9.3	14.2	-2.7	0.12
CaF <sub>2</sub>	1423	8.4	12.1	-0.54	0.06
DLC(a-C:H) <sup>[8]</sup>	—	—	1~3	NEA (宽带隙时)	—

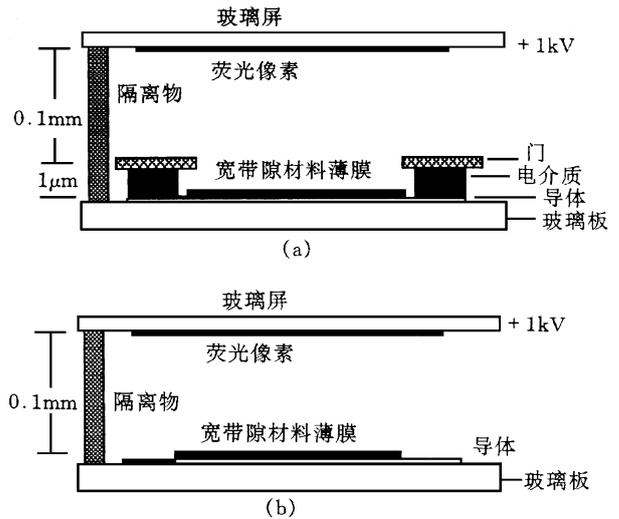


图1 平面薄膜阴极场发射器示意图  
(a)三极门式; (b)二极式

## 2 金刚石薄膜的场电子发射

近年来对宽带隙材料场发射研究的热潮,发端于对金刚石表面NEA的认识<sup>[8]</sup>和突出的二次电子发射与场发射性能<sup>[1]</sup>的发现,因而对金刚石发射特性的研究最多也最充分.造成金刚石薄膜优异发射的可能机理,较具代表性的大致有如下几种:从理论上分析,金刚石低场大电流场电子发射的可能来源,只能来自于禁带中由杂质、缺陷或表面态所引入的子能级或子能带,但尚缺乏直接的实验证实<sup>[9]</sup>.n型金刚石的低场下大电流发射除替位式施主杂质的贡献外,还有表面的NEA使电子自发逸出,以及表面微小区域的突起引起的场增强<sup>[10]</sup>.由于目前对金刚石的有效n型掺杂尚未实现,薄膜中的传导电子只能从背接触处通过势垒的注入来获得,因此发射主要由背接触势垒的Fowler-Nordheim隧穿控制.经碳、氮、硼、钠和锂等的离子注入后,CVD金刚石薄膜中的结构缺陷、杂质以及石墨等二次相对发射起主导作用,发射效率随薄膜结晶质量的提高而减小<sup>[11]</sup>.多晶金刚石发射的主要贡献并非是表面的NEA,而是来自于sp<sup>2</sup>相的石墨区域<sup>[12]</sup>,并且“富石墨的金刚石”与“富金刚石的石墨”应该具有相似的发射机理<sup>[13]</sup>.我们认为,石墨的功函数很大,不计及金刚石相的贡献,仅仅据此很难解释多晶金刚石的低压大电流发射.具有NEA特性的金刚石薄膜的发射由类似于金属-电介质结构的背接触势垒所决

定,可用一改进的隧穿模型对其进行解释<sup>[14]</sup>.

虽然金刚石的 n 型掺杂目前在技术上还远未成熟,还有很多不清楚的问题,但理论与实践都证明,它对于形成稳定的低场大电流场电子发射极为有利,这方面工作的报道却较少.氮杂质在金刚石中很难形成有效施主,对应的施主杂质能级虽然很深,但仍能处于背接触金属的费米能级  $E_F$  之上,这些施主态的电离和向金属的迁移能在背接触处形成一强耗尽层,因此金刚石中氮的作用主要在于通过提供电离施主的耗尽层来减小背接触的隧穿距离,外电场作用下的能级结构如图 2 所示.

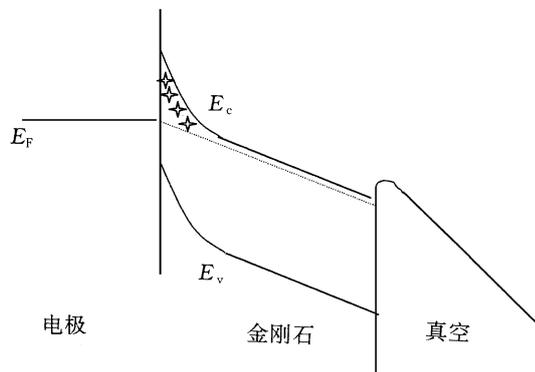


图 2 背接触处存在耗尽层时外电场作用下的能级结构示意图

基于这样的认识,我们研究小组在对微波等离子体 CVD 金刚石薄膜进行氮生长掺杂和离子注入掺杂后,比较系统地研究了制备样品的场电子发射特性.发现这两种掺杂方式均能显著增强 CVD 金刚石薄膜的场发射效率,使开启电压降低 1—2 个数量级,即由未掺杂样品的  $20 \text{ V}/\mu\text{m}$  降低到掺杂样品的  $10^{-1} \sim 10 \text{ V}/\mu\text{m}$ .还发现两类掺杂样品的发射行为存在明显的差异,注入样品的稳定发射存在一个由损伤层的击穿、发射体的激活和稳定发射的开启所组成的三阶段形成过程,并建立了一激活模型解释了实验结果<sup>[15]</sup>.而生长掺杂样品显示出典型的 Fowler-Nordheim 式发射行为,且发射效率与样品的结晶质量之间存在复杂的依赖关系,即样品的金刚石拉曼特征峰半高宽 (FWHM) 在临界值  $\sim 11 \text{ cm}^{-1}$  以下时,样品所含结构缺陷和杂质越多,对形成稳定发射越有利,超过此临界值,过多的缺陷与杂质则抑制发射<sup>[16]</sup>.

### 3 类金刚石 (DLC) 薄膜的场发射

CVD 金刚石薄膜的生长温度较高 ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$  以上),给发射器的制备,尤其是用于隔离绝缘像素阵

列的玻璃制造技术带来了困难.以 DLC 代替金刚石薄膜,不仅可实现低温沉积而使此困难得到解决,还能对其进行有效的 p 型和 n 型掺杂,预期会在场发射阴极的应用方面大有作为,因而也受到极大的关注.

Robertson 在比较了金刚石与 DLC 膜的场发射后提出<sup>[7]</sup>,对于表面具有 NEA 特性的金刚石,发射主要由背接触和薄膜的电传导特性决定,而对不具备 NEA 的 DLC 膜则主要依赖于表面的势垒,并且表面的电子亲合势主要取决于原子的键合特性而不在膜的结晶度,当膜内的  $sp^3$  成分含量较高时,随着带隙的增大也会使表面的电子亲合势 EA 很小甚至为 NEA,对分析发射机理具有指导意义.氢化非晶碳 (a-C:H) 薄膜的场发射服从 Fowler-Nordheim 方程,经 11 at % 的氮掺杂后其场电子发射的开启电场由  $26 \text{ V}/\mu\text{m}$  降到  $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ ,可用建立在  $n^+ - \text{Si}/\text{a-C:H} : \text{N}/\text{真空}/\text{金属}$  结构基础上的能带模型来解释<sup>[2]</sup>.经脉冲激光沉积法在 Mo 和 W 尖锥发射器上涂覆了 DLC 薄膜后,开启电压由原来的  $40 \text{ V}$  降低到  $22 \text{ V}$ ,最大发射电流由原来的  $44 \mu\text{A}$  增加到  $2.0 \text{ mA}$ ;并且发射的退化与由  $sp^3$  代表的金刚石向  $sp^2$  表示的石墨结构的转化相联系<sup>[17]</sup>.DLC 场电子发射的电流-电压 ( $I-V$ ) 关系除服从 F-N 方程的外,也发现了其他的发射规律,如空间电荷限制电流 (SCLC) 关系  $I-V^m$ 、肖特基发射  $I - \exp(\alpha V^{1/2}/kT)$ 、Poole-Frenkel 传导  $I - V \sinh(\alpha V^{1/2}/kT)$  和带有 P-F 效应的 SCLC 关系  $I - V^2 \exp(\alpha V^{1/2}/kT)$  等多种机制<sup>[18]</sup>.究其原因, F-N 关系由金属导出,对具有半导体特性的金刚石与类金刚石薄膜的场发射行为可能不很适用,并且薄膜中的杂质、缺陷和石墨等的作用相当复杂又远非仅用半导体模型所能简单表达,诸多因素的综合造成了较为复杂的  $I-V$  关系.

值得一提的是,纳米碳管作为碳的另一特殊形态,近期不仅在制备上取得了很大进展,其场发射性能的研究也引起了极大的关注,现已发现,  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的电流所需要的开启电压低至  $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ ,稳定发射电流高达  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (对应  $4.9 \text{ V}/\mu\text{m}$  的电场时)<sup>[19]</sup>,某些发射性能明显优于 Mo 和 Si 微尖、天然金刚石颗粒和多晶 CVD 金刚石薄膜等,而且制造技术又简便易行,如此优越的发射性能足以满足平板显示器像素的控制和寻址的要求.

我们小组首次用普通炸药爆炸法制备了纳米尺寸金刚石粉,将其涂覆于硅片上作为场发射材料,初

步研究了这种发射器的场发射性能,测量显示发射服从 F-N 方程,开启电压低(3.2 V/ $\mu\text{m}$ ),发射电流大( $130\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ),与其他块体和薄膜金刚石的发射相比较,发射更为可靠和稳定,证明这种纳米金刚石是一种性能优良的场发射材料<sup>[22]</sup>,它的另一突出优点是:以普通炸药为原料,造价低;通过炸药爆轰,制备方法简便,易于推广应用。

类金刚石薄膜(包括 a-C 和 a-C:H,ta-C 和 ta-C:H:N)场电子发射的大量研究已经证实,这些材料虽然具有一些优越的场发射阴极所需要的特性,但在发射的可靠性和重复性等方面也表现出其固有的缺点,易受外界环境的影响,同时目前对这种并不具有表面 NEA 材料的发射机理尚存在不少争议,将它们作为实际场发射阴极材料使用,还有诸多问题需要解决。

#### 4 其他宽带隙材料薄膜的场发射

许多研究者对宽带隙材料薄膜的场电子发射性能进行了研究,得到了不少数据结果,一些发射参数的结果归纳如表 2 所示。研究发现,Mo 和 W 等发射体在涂敷了宽带隙材料如立方氮化硼(c-BN)<sup>[3]</sup>、氮化铝(AlN)<sup>[4]</sup>、碳化硅(SiC)<sup>[5]</sup>等薄膜后,由于该涂层能使发射体免受化学污染和轰击粒子溅射等方式的侵害而得到保护,从而改善了发射体的可靠性,发射效率比涂覆前有明显增大。与前述几种材料相比较,这些发射体的显著特点是,普遍具有突出的发射滞后和涨落特性,发射的稳定性与可靠性也够高<sup>[6]</sup>。这些材料场发射的 I-V 关系,除具有满足 F-N 方程的外,还发现有强场下的大电流趋于饱和的准热场发射。用介电电泳法沉积的宽带隙材料薄膜,低温热退火处理后也能得到与 CVD 法制备样品相比拟的发射。从为数不多的关于这些材料场发射特性的研究报道来看,它由于具有一些金刚石难以企及的独特性质,如易于掺杂、高温稳定性和良好的红外透过性等等,它们作为冷阴极发射材料在一些特殊领域中使用会发挥其独特功用。目前所见报道多偏重于对实验结果和数据的归纳总结,而对宽带隙材料的发射机理,特别是发射特性与材料的电学和其他性质间的关系,以及后处理对发射的影响等则缺乏了解,还有大量工作要做。

我组通过射频反应溅射在硅衬底上成功地沉积了多晶氮化铝薄膜,场电子发射实验表明,发射的稳定性与样品内碳与氧污染含量有强烈的依赖关系,

适当温度的热退火后处理是改善发射稳定性的有效途径,700℃退火后使电流的涨落迅速下降。还对由热丝辅助射频等离子体 CVD 制备的多晶 c-BN 薄膜进行了场电子发射研究,发现其发射性能良好,开启电压为 400 V/ $\mu\text{m}$ ,发射电流为  $56\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

表 2 一些宽带隙材料薄膜场电子发射特性的实验结果

材料	开启电压 V/ $\mu\text{m}$	发射电流 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	主要特点	所引文献
天然金刚石	30	$10^4$	稳定,可靠	[ 9 ]
CVD 金刚石	30	$10^4$	稳定,滞后	[ 11 ]
DLC	10	$10^2$	服从 F-N,稳定	[ 2 ]
AlN	3	$10^{-1}$	滞后,涨落	[ 4 ]
c-BN	6	10	强场饱和	[ 3 ]
SiC	1	10	稳定	[ 5 ]

#### 5 结论

以金刚石为代表的宽带隙材料由于具有适合于作为场电子发射阴极所需要的一系列性质,显示了在真空微电子学中应用的强大潜在优势和诱人的发展前景。从目前现有的研究报道看来,尚有如下几方面的问题需引起重视并逐步加以解决:(1)在重视实验现象和结果归纳总结的同时,应注重从物理上探索各种发射现象的形成机理,特别是载流子传输特性和发射特性与材料的结构特点、杂质成分及其含量等之间的关系和作用机制,以期为实现发射性能的控制提供指导依据;(2)建立并完善在异质衬底上的宽带隙材料薄膜的沉积技术,包括可控制结构、成分和掺杂薄膜的生长工艺,如金刚石薄膜在异质衬底上的取向或织构生长,可控的 p 型和 n 型掺杂技术;(3)研究实用发射器件的制备技术,如相关的光刻、封装等工艺,以保证发射器具备实用的稳定性与可靠性。有理由相信,在不久的将来,宽带隙材料场发射器件定会走出实验室而在微电子学的众多实用领域大显身手。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Geis M W, Efremov N N, Woodhouse J D. IEEE Electron Device Lett., 1991, 12: 456—457
- [ 2 ] Amaratunga G A J, Silva S R P. Appl. Phys. Lett., 1996, 68: 2529—2531
- [ 3 ] Sugino T, Tanioka K, Kawasaki S *et al.* Diam. Relat. Mater., 1998, 7: 632—635
- [ 4 ] Spintsyn B V, Zhirnov V V, Givargisov E I *et al.* Diam. Relat. Mater., 1998, 7: 692—694
- [ 5 ] Chen D H, Wang S P, Cheng W Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 72: 1926—1928

- [ 6 ] Zhirnov V V, Wojak G J, Choi W B *et al.* J. Vac. Sci. Technol. A, 1997, 15 :1733—1738
- [ 7 ] Robertson J. Thin Solid Films, 1997, 296 :61—65
- [ 8 ] Himpsel F J, Knapp J A, Van Vechten J A *et al.* Phys. Rev. B, 1979, 20 :624—628
- [ 9 ] Huang Z H, Cutler P H, Miskovsky N M *et al.* J. Vac. Sci. Technol. B, 1995, 13 :526—530
- [ 10 ] Geis M W, Twichell J C, Macaulay J *et al.* Appl. Phys. Lett., 1995, 67 :1328—1330
- [ 11 ] Zhu W, Kochaneki G P, Jin S *et al.* Appl. Phys. Lett., 1995, 67 :1157—1159
- [ 12 ] Xu N S, Tzeng Y, Latham R V. J. Phys. D: Appl. Phys., 1993, 26 :1776—1779
- [ 13 ] McClure M T, Schlessler R, McCarson B L *et al.* J. Vac. Sci. Technol. B, 1997, 15 :2067—2070
- [ 14 ] Givargizov E I, Zhirnov V V, Kuznetsov A V *et al.* J. Vac. Sci. Technol. B, 1996, 14 :2030—2034
- [ 15 ] Shao L X, Xie E Q, Chen G H *et al.* Mater. Sci. Eng. B, 1999, 60 :83—87
- [ 16 ] 邵乐喜, 谢二庆, 贺德衍等. 真空科学与技术, 1999, (印刷中) [ SHAO Le - Xi, XIE Er - Qing, HE De - Yan *et al.* Vacuum Science and Technology, 1999, (in Chinese) ]
- [ 17 ] Chuang F Y, Sun C Y, Cheng H F *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 68 :1666—1668
- [ 18 ] Way Paul W, Hohn S, Wang W N *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 72 :2182—2184
- [ 19 ] Zhu W, Kochanski G P, Jin S. Science, 1998, 282 :1471—1473
- [ 20 ] 邵乐喜, 谢二庆, 陈光华等. 兰州大学学报(自然科学版), 1999, 35 (2) :160—162 [ SHAO Le - Xi, XIE Er - Qing, CHEN Guang - Hua *et al.* Journal of Lanzhou University, 1999, 35(2) :160—162(in Chinese) ]

## 2000 年第 6 期《物理》内容预告

### 研究快讯

高效率 1.4 T W / 2.5 fs 掺钛蓝宝石激光装置(极光 I 号)(魏志义等) .

### 评 述

磁性材料进展(都有为) ;

探索中微子之谜:回顾与展望(周国荣) .

### 知识和进展

中微子物理(李学潜等) ;

有机聚合物的非线性光学(叶佩弦等) ;

21 世纪物理学和生物学交叉的热点——生物电磁学(张新晨等) ;

计算的量子飞跃(王安民) .

### 物理学和高新技术

粉体静电学国内外研究动态与进展(孙可平) ;

纳米光刻技术(罗先刚等) .

### 实验技术

时间分辨电子自旋共振及其应用(陆同兴) .

### 物理学史和物理学家

1999 年新当选的中国科学院院士介绍( II )(胡筠) .

### 物理教育

关于理论物理教学改革的若干思考与实践(李华钟等) .

### 前沿和动态

高温超导体中的短程及铁磁自旋关联(戴闻) ;

王淦昌先生逝世周年纪念会简讯(欧鲁平) ;

准晶的发现者 Schechtman 荣获 1999 年度 Wolf 奖(王建波) .

### • 信息服务 •

## 欢迎访问“熵变论初探”网页

多年来,我们对熵理论作了深入探讨,已在熵概念分解、引力导致温度梯度(即引力导致绝对熵减)、顾及引力后调整熵定律等方面写成多篇文章,其中关键内容超越了熵增原理.请有兴趣者访问网页 <http://www.lianshui.js.cn/grzy/zy/hpp/123.htm> (也可从搜狐、新浪站物理主页进入)并参与讨论.如欲了解相关情况,请发来 **E mail**: Lshpp@public.hy.js.cn 或电话联系: 0517-2321673(宅).联系人:何沛平,朱顶余.