

# 场电子发射研究现状及理论概述\*

王如志 王波 严辉

(北京工业大学新型功能材料教育部重点实验室 北京 100022)

**摘要** 由于场发射研究日趋重要,文章就场发射理论的起源、研究现状进行了总结,介绍了电子在几种不同类型材料的场发射理论模型,并对理论本身存在的问题进行了述评,着重指出其理论缺陷的实质及完善的可能性。

**关键词** 场电子发射,场发射理论,F-N理论

## DEVELOPMENT AND THEORETICAL MODELS OF ELECTRON FIELD EMISSION

WANG Ru-Zhi WANG Bo YAN Hui

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials of Education Ministry of China, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China)

**Abstract** In view of its increasing importance the origin and current status of field emission theory are summarized. Several models of electron field emission in different materials and the intrinsic problems encountered in traditional theories are reviewed, with emphasis on the problems and their possible solutions.

**Key words** electron field emission, field emission theory, F-N theory

### 1 场发射研究意义、现状

21世纪信息化技术将会高度发展,在信息处理中最重要的是图像与文字的处理,这就离不开显示设备,使得显示技术成为信息化社会中一个很重要的技术。随着人们的需求不断提高,显示器将趋向于超薄、超轻,且有丰富的色彩特性。而目前市场上常用的阴极射线管(CRT)与液晶显示器(LCD)已不能满足信息显示的要求,于是人们将目光投向于场发射显示器(FED)。近年来,场发射平板显示器技术已取得了很大的进展<sup>[1]</sup>,但距离大规模的应用依然存在不小差距。其原因在于尚未找到一种具有很好发射特性的场发射材料,而现有的场发射材料在性能、制备及加工工艺上也存在许多尚需解决的问题。此外,场电子发射材料在其他真空微电子器件中也有很重要的应用,如微波放大器等<sup>[2]</sup>。因而,近年来场发射材料已成为微电子材料研究中的一个热点领域<sup>[3-5]</sup>。

早期场发射材料多采用金属尖端,其发射机理较清楚,工艺较成熟,但由于金属材料场发射阈值电压较高,面临着被淘汰的局面。当然,用Spindt法制作的金属场发射阵列(FEA)由于其发射特性稳定,

是一个可发展的方向<sup>[6]</sup>,但其技术难度高,工艺较复杂。于是,人们自然想到使用一些宽带隙材料作为场电子发射材料<sup>[7]</sup>,如金刚石、类金刚石、立方氮化硼(c-BN)、氮化铝(AlN)、碳化硅(SiC)等一些宽带隙半导体薄膜,因为这些材料具有良好的化学与热稳定性、高熔点、高热导率、高击穿电压及大的载流子迁移率,特别是极小的电子亲和势甚至是负的电子亲和势,大大降低了场发射的阈值电压。因此,这类场发射材料将有着极为广阔的发展潜力及应用前景<sup>[8]</sup>。另外,纳米体系中电子具有奇异的输运性质,近十年来,纳米场发射材料也引起人们注意<sup>[9-12]</sup>。其中,碳纳米管较之于金属有着更稳定的场发射特性<sup>[12]</sup>,而且单个多壁碳纳米管其发射电流甚至达到了0.1mA的量级<sup>[13]</sup>,一些根据其发射原理的平板显示器也已经成型<sup>[14,15]</sup>。很显然,纳米场发射材料中,碳纳米管更是倍受关注与重视。

### 2 场发射理论模型起源及进展

#### 2.1 传统金属场发射

\* 北京市科技新星资助项目

2001-05-09收到初稿 2001-06-28修回

金属场发射理论研究始于 1928 年的 Fowler 和 Nordheim<sup>[16]</sup>, 在假设电子从金属电极发射及表面势为三角势的基础上, 采用自由电子近似及 WKB 法, 得到 Fowler - Nordheim (F - N) 公式, 此公式一直沿用至今, F - N 图也常被视为场发射研究的标准图. 1956 年, Murohy 和 Good<sup>[17]</sup> 通过提出有名的经典镜像势, 部分地修正了 F - N 理论, 但问题并未得到根本的解决, 在求解中依然存在着许多物理假设及数学近似, 如无限大金属平面的假设, 求解电子隧穿表面势垒的 WKB 近似. 以后, 场发射理论的进展一直不大. 金属的场发射理论存在着两种不同的理论体系: 一种是沿用 F - N 理论的自由电子近似. 最近 Jensen<sup>[18]</sup> 从 F - N 理论出发, 非自洽地分析表面三角势的电子分布, 考虑了镜像平面的漂移, 更进一步地完善了关于基于镜像势的 F - N 理论. 然而 Jensen 的工作并没有考虑有效势可能引起表面电子的重新分布. 另一种理论体系是在考虑有效势引起电子在发射表面重新分布的情况下, 根据密度泛函理论<sup>[19]</sup> 自洽地计算场发射电流<sup>[20]</sup>, 因其涉及到表面势的重新分布, 似乎更接近于实际情况, 而成为一种较好的方法, 也是目前场发射理论发展的一种趋势, 其思想源于扫描隧道显微镜 (STM) 的基本原理. 此方法的最大优点在于它能够通过实验验证, 但不足之处也是明显的, 因为它仅仅涉及到单个发射阴极尖端作用在样品表面, 其模型并不完全适合于场发射. 另外, STM 阴极尖端与样品表面如此靠近, STM 过大的电流密度引起的发热问题, 还可能引起其他的负面效应 (如可能导致表面化学反应). 最近, Gohda 等<sup>[21]</sup> 发展了一种基于密度泛函理论的全自洽方法, 部分地修正了自洽方法的不足, 发现电场具有显著的影响, 将导致势垒降低及 F - N 图斜率变小.

## 2.2 半导体场发射

金刚石、类金刚石以及一些新型半导体薄膜, 由于其具有良好的高温、高频、大功率半导体性能, 而且其宽带隙可能导致负的电子亲和势, 有利于降低场发射阈值电压及增大场发射电流, 为场发射器件的实用化提供了一条可行的途径, 因此对其场发射研究也是当前的主要潮流. 但是, 因为半导体的电子输运的特殊性, 场发射理论的建立极为不易, 所以其场发射理论大都沿用金属的 F - N 理论, 而在实际应用中涉及到了场渗透及表面态的影响. 最近, Waters 等<sup>[22]</sup> 给出了一种半导体基底场发射的解析表达式, 部分地修正了 F - N 理论. 理论研究表明, 实际上金属 F - N 图中的斜率不变性可能在半导体场发

射中并不适用.

## 2.3 纳米结构材料场发射理论

在一些特殊条件下, 纳米场发射将局域于发射尖端的最后一个原子. 目前, 纳米场发射引起了人们的极大兴趣, 尽管其理论研究起步较晚, 但进展迅速. 在纳米结构材料场发射中, 量子尺寸效应的存在将严重影响场发射特性, 因此, F - N 理论模型显然是不适合的. 目前对纳米场发射理论研究存在着两种方案: 一是首先从第一性原理出发得出电子在纳米管尖端的分布, 然后依照 F - N 理论求其场发射特性, 阐述纳米管适合于场发射的理论机制<sup>[23]</sup>. 注意到这仅是一种假设, 并不能说明局域态对发射过程的影响. 另一种方案是从 Lippmann - Schwinger (L - S) 方程<sup>[24]</sup> 出发的考虑原子吸附及散射的一种全自洽方法<sup>[25]</sup>, 此方法较好地解决了局域态对场发射的影响问题. 最近, Adessi 等<sup>[12]</sup> 使用此方法研究单壁纳米管的场发射, 证实了局域态在纳米场发射中的作用, 得到各种形式碳纳米管发射电子的能态分布.

## 3 场发射理论模型

### 3.1 基于金属的 F - N 理论

设发射电子电荷为  $q$ , 隧穿发射表面电子密度为  $n$ , 垂直表面势垒的电子速度为  $v_x$ , 则场发射电流密度可表述为

$$J = q \int v_x n(v_x) \lambda v_x = \frac{q}{m_x} \int n(E) \lambda E_x. \quad (1)$$

将隧穿系数表示为  $T(E)$ , 在平行发射面方向对  $v_y$  和  $v_z$  积分, 可得更详细的隧穿表达式:

$$J = \frac{4\pi q m_t k_B T}{h^3} \int T(E_x) \lambda [1 + e^{-(E_x - E_F) / k_B T}] E_x = \int J(E_x) \lambda E_x. \quad (2)$$

在此,  $m_t$  为电子横向有效质量,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是温度,  $h$  是普朗克常数,  $E_F$  为费米能级. Fowler 和 Nordheim 采用简单三角形势垒和金属电极, 通过 WKB 近似法求解隧穿系数. 最后积分简化得:

$$J_{FN} = \frac{q^2 m_t \epsilon^2}{8\pi h m [q\Phi_B - (E_F - E_c)] \sin(C\pi)} \exp[-B [q\Phi_B - (E_F - E_c)]^2], \quad (3)$$

其中

$$C = B k_B T \frac{3}{2} [q\Phi_B - (E_F - E_c)]^{1/2}, \quad B = \frac{4\sqrt{2m}}{3qhe}. \quad (4)$$

在此  $\varepsilon$  为所加电场强度. 在高电场及低温下, (3) 式中  $C\pi/\sin(C\pi)$  一项的值约为 1, 因而可忽略这一项. 对 (3) 式两边分别取对数, 可得  $\log(J/\varepsilon^2) - 1/\varepsilon$  的曲线为一直线关系, 被称为 Fowler - Nordheim 图, 其斜率与势垒高度 ( $q\Phi_B = [q\Phi - (E_F - E_c)]$ ) 有关.

### 3.2 半导体场发射理论

由于半导体中禁带的存在, 金属场发射理论用来处理半导体场发射将是不合适的. Waters 等<sup>[22]</sup> 在考虑了能带对半导体场发射的实际影响后, 从 F - N 理论出发, 推导出从半导体基底场发射的一种解析表达. 基于半导体场发射的特殊性, 他们重新考虑了积分区域及导带的实际偏移, 因而 (2) 式可改写为

$$J = \frac{4\pi q m_i k_B T}{h^3} \int_{E_c, 0}^{\infty} \mathcal{K}(E_x) \ln[1 + e^{-(E_x - E_F)/k_B T}] dE_x$$

$$= \frac{4\pi q m_i k_B T}{h^3} \exp\left[-B(q\Phi_B)^{3/2} + \frac{3}{2}B(E_F - E_{c,0})\right]$$

$$(q\Phi_B)^{1/2} \int_0^{v_1} v^{-C'-1} \ln(1+v) dv, \quad (5)$$

因为

$$C' = Bk_B T \frac{3}{2} (q\Phi_B)^{3/2}, \quad v_1 = \exp[(E_F - E_{c,0})/k_B T], \quad (6)$$

可以得到

$$\int_0^{v_1} v^{-C'-1} \ln(1+v) dv \approx \frac{1}{C'} \left\{ \frac{\pi}{\sin(C'\pi)} - \left(1 + \frac{(E_F - E_{c,0})}{k_B T}\right) \exp\left[\frac{-B(E_F - E_{c,0})}{k_B T}\right] \right\} = \frac{F(C')}{(C')^2}, \quad (7)$$

最后有:

$$J_{\text{semi}} = \frac{q^2 m_i \varepsilon^2}{8\pi h m q \Phi_B} F(C') \exp\left[-B(q\Phi_B)^{3/2} + \frac{3}{2}B(E_F - E_{c,0})\right] (q\Phi_B)^{1/2}. \quad (8)$$

在 (5) - (8) 式中, 半导体的导带底部被用来当作零能量点, 这样,  $q\Phi_B$  就是势垒高度. (5) 式与 Fowler - Nordheim 方程式在形式上相似, 除了一个附加的指数项  $(q\Phi_B)^{1/2} (E_F - E_{c,0})$ . 此外, Fowler - Nordheim 关系中的  $C\pi/\sin(C\pi)$  这一项应该换成  $F(C')$ .  $F(C')$  包括  $C'\pi/\sin(C'\pi)$  和一个附加的指数项. 采用此解析表达式, 可以发现直接采用 F - N 理论大约有 5% - 15% 的误差<sup>[22]</sup>, 而且其误差将随温度升高、电场增加及导带偏移变大而增大.

### 3.3 纳米场发射理论

考虑到纳米结构材料的场发射将涉及单原子或分子点发射源的问题, Lang 等<sup>[20]</sup> 首先从 STM 原理出

发, 研究了单原子尖端场发射问题, 得到与实验较一致的结果. 这里将就目前碳纳米管一些场发射理论作一简要阐述.

考虑到从单原子或分子尖端发射的电子已不是一个电子, 这是一个单体多电子问题. 此时, 求解薛定谔方程可以通过格林函数法积分 L - S 方程得之. 这是一种有效势方案, 在此体系中, 哈密顿量可以写作如下形式:

$$H = H_0 + V_{\text{tip}} + V_{\text{mol}}, \quad (9)$$

这里

$$H_0 = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V_0(\mathbf{r}), \quad (10)$$

其中,  $V_{\text{tip}}, V_{\text{mol}}$  分别为考虑电场的加入后原子或分子尖端及原子或分子本身引起的势, 则  $V_{\text{tip}} + V_{\text{mol}}$  可看作扰动势, 于是薛定谔方程的解可转换为自洽 L - S 方程形式:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r}) + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) [V_{\text{tip}}(\mathbf{r}') + V_{\text{mol}}(\mathbf{r}')] \Psi(\mathbf{r}') d^3 r', \quad (11)$$

这里  $\Psi_0$  为方程  $H\Psi_0 = E\Psi_0$  的解, 而格林函数  $G_0$  可表示为

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \mathbf{r} \left| \frac{1}{V_{\text{tip}} + V_{\text{mol}}} \right| \mathbf{r}'. \quad (12)$$

这样, 可得场发射电流为

$$J(\mathbf{r}) = \frac{2}{8\pi^2} \int d^3 j_k(\mathbf{r}) f_k, \quad (13)$$

其中  $f_k$  为电子费米 - 狄拉克分布函数,

$$f_k = 1/[e^{(\hbar^2 k^2/2m - E_F)/k_B T} + 1]; \quad (14)$$

$j_k(\mathbf{r})$  是波矢为  $k$  时的电流密度,

$$j_k(\mathbf{r}) = \frac{e\hbar}{2mi} \left[ \Psi_k^*(\mathbf{r}) \nabla \Psi_k(\mathbf{r}) - \Psi_k(\mathbf{r}) \nabla \Psi_k^*(\mathbf{r}) \right]. \quad (15)$$

此模型是一种自洽理论, 其关键是在于  $V_{\text{tip}}$  及  $V_{\text{mol}}$  的得出, 也是此理论的困难所在, 特别是纳米体系发射面势分布的复杂性. Adessi 等<sup>[25]</sup> 也在 Bachelet 等<sup>[26, 27]</sup> 的工作的基础上给出了  $V_{\text{tip}}$  及  $V_{\text{mol}}$  的一种解析表达式, 使数值模拟缩短了计算时间, 但其采用的是硬球势模型及鹰势理论, 存在许多近似处理, 与第一性原理<sup>[23]</sup> 相比仍然不够精确.

## 4 场发射理论述评

场发射理论自 1928 年建立后, 70 年来一直发展不大, 其主要原因在于其既简单又复杂. 说其简单是

因为其过程仅仅是电子从发射表面隧穿的过程,而说其复杂则是由于电场的加入而导致表面势分布趋向复杂,使得电子隧穿过程实质变得不再明晰.因其简单,所以很早就建立了较完备的理论,而因其复杂却使其理论完善变得困难.1928年 Fowler 和 Nordheim<sup>[16]</sup>建立场发射理论,其理论完全是基于金属的理想与粗糙的模型,直到1956年才由 Murohy 和 Good<sup>[17]</sup>提出较接近实验现象的经典镜像力模型.20世纪60年代以来,由于半导体技术的飞速发展,人们逐渐把场发射理论应用于半导体,但其大体理论框架并没有改变.不过相对于金属来说,其理论已涉及到了能带弯曲问题.其中金刚石类场发射由于实验上的成功,理论研究因而显得相对成熟<sup>[28-30]</sup>.基于应用价值巨大,最近掺杂半导体合金场发射理论<sup>[31,32]</sup>也引起了人们广泛关注.但上述理论都是沿用 F-N 模型做出部分改进,并没有突破其理论的经典局限性.

场发射理论真正有较大的发展是在 STM 出现后及场发射应用到纳米结构材料后,这也与电子在纳米以下量级体系中输运过程有别于经典输运过程有关.这种思想起源于 STM 理论,它是一种自洽的理论.这种理论首先应用于单原子源的场发射问题<sup>[18]</sup>,以后逐步应用于金属场发射<sup>[21]</sup>,而在应用于纳米场发射问题中得到了淋漓尽致的体现<sup>[12,25]</sup>.此理论之所以极适用于纳米场发射,也在于纳米场发射时可能局域发射尖端的最后一个原子<sup>[33]</sup>,这与 STM 有相似之处.

不管是经典的 F-N 理论,还是目前正在发展的基于量子理论的自洽密度泛函理论,都有着其不可避免的局限性.经典的 F-N 理论不能很好地解决发射表面势问题;虽然自洽理论较好地解决了电场作用下所引起的势场变化问题,但对于电子整个发射过程却缺乏全面的考虑.因而从以下两方面入手将有助于其场发射理论发展与完善:一方面是场发射过程的物理实质;另一方面是发射表面势分布.

- [ 1 ] Werner Ken. IEEE Spectrum ,1995 ( 5 ) 62
- [ 2 ] Utsumi T. IEEE Trans. Electron Devices ,1991 38 :2276
- [ 3 ] Brodie Ivor. Proceedings of the IEEE ,1994 82 :1006
- [ 4 ] Yamaguchi E A. Journal of the SID ,1997 5/4 345
- [ 5 ] Kwon S H , Cho S H , Yoo J S *et al.* Journal of the Electrochemical Society 2000 ,147( 8 ) 3120
- [ 6 ] 李德杰,王邦江,姚保纶.微细加工技术 ,1999( 1 ) 68; Li D J , Wang B J , Yao B L. Microfabrication Technology ,1999( 1 ) 68 in Chinese ]]
- [ 7 ] Zhimov V V *et al.* J. Vac. Sci. Technol. ,1997 ,A15( 3 ) :1733
- [ 8 ] Amaratunga G A J , Silva S R P. Appl. Phys. Lett. , 1996 68 :2529
- [ 9 ] de Heer W A *et al.* Science ,1995 268 :845
- [ 10 ] Rinzler A *et al.* Science ,1995 269 :1550
- [ 11 ] Driskill-Smith A A G , Hasko D G , Ahmed H. Appl. Phys. Lett. , 1999 75 :2845
- [ 12 ] Adessi C , Devel M. Phys. Rev. B 2000 62( 20 ) :R13314
- [ 13 ] Dean K , Chalamala B. Appl. Phys. Lett. , 1999 75 :3017
- [ 14 ] Wang Q *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1997 70 :3308
- [ 15 ] Choi W *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1999 75 :3129
- [ 16 ] Fowler R H , Nordheim L W. Proc. R. Soc. , London ,1928 ,A119 : 173
- [ 17 ] Murphy E L , Good R H. Phys. Rev. , 1956 102 :1464
- [ 18 ] Jensen K L. J. Appl. Phys. , 1999 85 :2667
- [ 19 ] Hohenberg R , Kohn W. Phys. Rev. B , 1964 136 :864
- [ 20 ] Lang N D , Yacoby A , Imry Y. Phys. Rev. Lett. , 1989 63 :1499
- [ 21 ] Gohda Y , Nakamura Y , Watanabe K *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2000 85 :1750
- [ 22 ] Waters Richard , Zeghbreck Bart Van. Appl. Phys. Lett. , 1999 , 75 :2410
- [ 23 ] Han S , Ihm J. Phys. Rev. B 2000 61 :9986
- [ 24 ] Lippmann B , Schwinger J. Phys. Rev. , 1950 79 :469
- [ 25 ] Adessi Ch , Devel M. Ultramicroscopy 2000 85 :215
- [ 26 ] Bachelet G , Hamann D , Schlüter M. Phys. Rev. B , 1982 26 :4199
- [ 27 ] Lucas A , Vigneron J , Bonon J *et al.* J. Phys. , 1984 ,C9 :125
- [ 28 ] Huang Z H , Cutler P H , Miskovsky N M *et al.* J. Vac. Sci. Technol. B , 1995 13 :526
- [ 29 ] Huang Z H , Cutler P H , Miskovsky N M *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1994 65 :2562
- [ 30 ] Chen C L , Chen C , Lue J T. Solid-State Electronics , 2000 44 : 1733
- [ 31 ] Chung M S , Miskovsky N M , Cutler P H. Appl. Phys. Lett. , 2000 76 :1143
- [ 32 ] Binh Vu Thuen , Adssi Ch. Phys. Rev. Lett. 2000 85 :864
- [ 33 ] Miskovsky N , Cutler P. Appl. Phys. Lett. , 1999 74 :1093

## 封 面 说 明

封面图片显示了可激( excitable )系统中由截断的行波产生螺旋波的过程,其中红色是已激发区,蓝色是待激发区.典型的可激系统是人的心脏,其中的螺旋波将导致不正常的心动过速和致命的心室纤维性颤动.因此,对可激系统中螺旋波的产生原因及控制方法的研究至关重要.中国科学院物理研究所软物质物理实验室正在开展这方面的工作.详情及有关学术论文可进入网站 <http://sm.iphy.ac.cn> 做进一步了解.

(中国科学院物理研究所 王鹏业)