

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94101129.1

[45]授权公告日 2000 年 11 月 29 日

[11]授权公告号 CN 1059050C

[22]申请日 1994.1.25 [24]颁证日 2000.10.28

[21]申请号 94101129.1

[30]优先权

[32]1993.2.1 [33]US [31]011,595

[73]专利权人 摩托罗拉公司

地址 美国伊利诺斯

[72]发明人 詹姆斯·E·贾斯基

[56]参考文献

EP-A-278405 1988. 8.17 H01J1/30

US-A-4943720 1990. 7.24 H02J37/26

审查员 汤志明

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

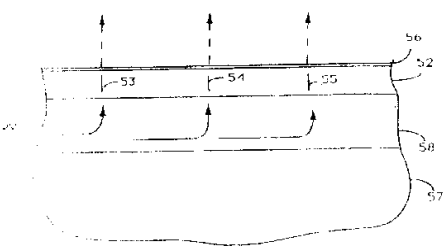
代理人 王以平

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 一种增强型电子发射体

[57]摘要

本发明涉及一种由一层具有金刚石键结构的类金刚石碳组成的电子发射体,这种结构在发射位置带有电活性缺陷。电活性缺陷的作用类似于一个功函数很低、具有改善了的电流特性(包括改善了的饱和电流)的很薄的电子发射体。



ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种电子发射体，其特征是：该发射体是由一层具有在发射位置有一种电活性缺陷的预定结构的材料所组成，该材料层有一个含有发射位置的表面，而且此表面已被氢化。

2. 根据权利要求 1 所述的电子发射体，其进一步特征是：该材料层包括具有金刚石键结构的金刚石或类金刚石碳。

3. 根据权利要求 2 所述的电子发射体，其进一步特征是：该金刚石键结构具有多个周期性地位于层中的缺陷。

4. 根据权利要求 1 所述的电子发射体，其进一步特征是：所述电活性缺陷位于材料层中，相对于氢化表面有一距离。

# 说明书

---

## 一种增强型电子发射体

本发明涉及改进型电子发射体，更确切地说是在诸如场发射器件之类的器件中具有改进了的电流特性的电子发射体。

已知金刚石具有负的电子亲合势。同时已知金刚石由于其负的电子亲合势而发射电子，而且比之其它通常的电子发射体为 Mo 或 W，金刚石确实能够在低得多的电场下发射电子。目前这不是一种可控制的功能。发射电流常常比预计的低得多，而且某些看起来满足全部发射准则的样品却常常完全不发射。

由于金刚石半导体的价带同导带之间的能带隙大(5.5eV)，在室温下其载流子数目必须小。现已知的掺杂剂在金刚石中有很大的离化能(1eV 数量级)，因而在低于+250℃情况下对导电贡献很小。因此，虽然金刚石的有效函数为正并认为大约在 0.2eV 至 0.7eV 之间(虽然其电子亲合势为负)，其饱和电流仍低。提高饱和电流是待解决的主要问题。

本发明的目的是提供一种具有改善了电流特性的电子发射体。

本发明的进一步目的是提供一种具有改进了的电流特性的金刚石或类金刚石碳电子发射体。

本发明的另一个目的是提供一种具有改善了的饱和电流的金刚石或类金刚石碳电子发射体。

本发明的又一个目的是提供具有改善了的电流特性的、带有金刚石或类金刚石发射体的场发射器件。

用一层具有预定结构（即，在此结构中发射位置处含有电活性缺陷）的材料来形成电子发射体，使该层材料具有一个含有发射位置、且已被氢化的表面，从而解决了上述问题并实现了上述目的。

用一层包含金刚石或类金刚石碳、具有金刚石键结构并在发射位置处带有电活性缺陷的材料来形成电子发射体，亦解决了上述问题并实现了上述目的。

本发明上述问题及目的由一种场发射器件解决并实现了，这种器件包含一个其表面上形成了一层金刚石或类金刚石碳材料的支撑衬底，该金刚石或类金刚石碳材料为带有限定电子发射体的电活性缺陷的金刚石键结构。

下面参照附图说明本发明。

图 1 示出了类金刚石碳的晶格结构；

图 2 示出了类金刚石材料中碳的堆垛结构；

图 3 示出了带有形成电活性缺陷的第一类位错的类金刚石碳的晶格结构；

图 4 示出了带有形成电活性缺陷的第二类位错的类金刚石碳的晶格结构；

图 5 是金刚石键中螺型缺陷的示意图；

图 6 是带有电活性缺陷的类金刚石碳层的高倍放大剖面图；

图 7 和 8 分别是现有技术场发射器件及图 6 所示器件的电子发射特性图；

图 9 是类似于图 6 而在层表面有缺陷的器件与现有技术场发射器件的电子发射随发射体半径变化的比较图；

图 10 示出了类金刚石碳的氢化表面的晶格结构；以及

图 11 是采用类金刚石碳的氢化层并带有电活性缺陷的场发射器件的剖面图。

图 1 示出了类金刚石碳晶格结构 10 中的四面体键合原子。对于本发明，将“类金刚石碳”定义为这样一种碳，其键结构是由通常键合成公知的金刚石键（通常称之为富  $SP^3$  的四面体键）形式的碳原子形成的，包括金刚石和其它任何含金刚石键的材料。同样，将“类石墨碳”定义为由通常键合成公知的石墨键（通常称之为富  $SP^2$  键）的碳原子构成晶格结构的结晶碳，包括石墨和其它任何含石墨键的材料。

金刚石碳的空间晶格结构是面心立方（fcc）。这种晶格的初基是相对于每一晶格点位于  $0,0,0$  和  $1/4,1/4,1/4$  的完全相同的两个碳原子。这就导致四面体键合，每一个碳原子有四个最近邻和 12 个次近邻，一个元胞中有 8 个碳原子。这种结构是共价键合的结果。在这种共价结构中，特定原子之间有确定的耦合，共有电子大部分时间

处于二个共有原子之间的区域(亦即,在原子之间的几率波最密)。这就产生由负电荷浓度组成的键,因而邻近的键相互排斥。当一个原子(例如碳)有数个键时(金刚石中为4个),各键间之夹角相等(金刚石中此角为 $109^\circ$ )。共价键是极强的方向性键。相对于分立的中性原子,金刚石中一个碳原子的键合能是 $7.3\text{eV}$ 。

如图1所示,类金刚石晶格结构极为有趣,其(111)面与六角密堆积结构(hcp)的基面相同。参照图2,若在(111)层(原子用A表示)上安置一个相似的第三层(原子用B表示),其结构与hcp无法区分。亦即,此结构可以是面心立方,也可以是六角密堆积结构。当在此结构上放置第三层(原子用C表示)时,则必须决定此结构是hcp还是fcc。如果第三层同第一层的位置相同,亦即C原子直接位于A原子之上方但Z方向位置不同,则为hcp结构,即石墨。这种层结构可描述为ABABABAB结构。若第三层位于第二种可能位置,在X、Y和Z方向与A及B原子都偏离(见图2),则成为fcc结构,即金刚石。图2的层可描述为ABCABCABC结构。在两种结构中(图2中的石墨和金刚石),最近邻的数目都是4。如果键合能只依赖于最近邻键,则金刚石面心立方结构同石墨六角密堆积结构之间应当没有差别。但石墨层中的原子之间相距 $1.4\text{\AA}$ 并由强的共价键键合在一起;而各层之间的原子相距 $3.3\text{\AA}$ ,只存在微弱的范德瓦尔斯力。石墨的共价键是平面型的,即各六键位于同一平面而与层间键的夹角为 $90^\circ$ 。

金刚石与石墨的电学性质相差很大。硼天然掺杂的Ⅱb型金刚石具有 $10^4\Omega\text{cm}$ 的电阻率,本征金刚石则高达 $10^{14}\Omega\text{cm}$ 以上。石墨则实际上是金属导体,其电阻率为 $1375\times 10^{-6}\Omega\text{cm}$ 。这是一个至少7个数量级而对本征性质则高达20个数量级的差别。石墨是一种半金属,其载流子浓度约为 $5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。石墨的电导率在垂直方向(C轴)上小而在平行于六角平面的方向上大得多。共价键的不同取向及伴生的不同能级起有效电导途径的作用。于是,石墨和金刚石之间在晶格结构上的很小改变就使电学特性存在巨大的差别。

在金刚石中可以出现有几类晶体缺陷,并产生对本发明有用的性能。第一类缺陷是螺型位错,图3和4中示出了它的两个具体例子。还有易于形成扩展网络的 $60^\circ$ 位错以及其它的位错和变种。在金刚石晶格中有(001)、(110)和(111)三个滑移面。(111)是最重要的滑移面,除在极特殊的环境下,(111)确实是唯一的滑移面。

从晶格考虑出发,显然金刚石晶格中任何二个碳原子之间的最短过渡距离是沿 $\langle 110 \rangle$ 方向(具体为 $\langle 1/2, 1/2, 0 \rangle$ ,即沿立方体的半对角线)。伯格矢量沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的位错最稳定(自由能最低)。这种晶格中的任一方向均可视为各相邻 $\langle 110 \rangle$ 方向的和,而且简单位错与它们的轴具有相同的方向。伯格矢量及轴均沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的三种简单位错是螺型位错、 $60^\circ$ 位错(其伯格矢量与位错轴成 $60^\circ$ 角)和滑移面为(100)的刃型位错。所有这些位错都是有用的电活性缺陷。

图 5 示出了金刚石晶格中的一个螺型缺陷。螺型缺陷通常是金刚石材料生长或沉积过程中出现切应力的结果。这种位错同其它位错一样在周围晶体中产生一个弹性应变场。为解释这一点,若薄环 20 以一个螺型位错为中心,半径为  $r$ ,厚度为  $dr$ ,长度为单位长,其中轴向强度为  $b$  的螺型位错引起环 20 发生切变  $b$ ,则平均切变为  $b/2\pi$ ,切应力为:

$$\tau_{QZ} = \frac{Gb}{2\pi r}$$

其中  $G$  为切变模量。

应当指出,应力随  $\frac{1}{r}$  减小,因而应变是长程的。每单位长度环的应变能为:

$$\tau_{QZ}^2 \times 2\pi r dr = \frac{Gb^2 dr}{4\pi r}$$

每单位位错长度金刚石晶体的应变能为:

$$\frac{Gb^2}{4\pi} \int_{R_0}^R \frac{dr}{r} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{R_0}\right)$$

其中  $R$ 、 $R_0$  是上下限。 $R_0$  是此积分的下限,即低于  $R_0$  时,虎克定律



无效,材料呈原子性。由于能量是  $R_0$  的对数函数,故  $R_0$  的值不很关键。上限  $R$  是晶体的边界,或者是其它位错使应力场消失的处所。应当指出,由于位错产生的应变场的能量是伯格斯矢量  $b$  平方的函数,晶体藉助于将多重位错分解为单位位错而使其自由能降为最小。当伯格斯矢量为  $b_1$  及  $b_2$  的二个位错组成一个伯格斯矢量为  $b_3$  的位错时,假设不可逆性的改变  $T\Delta S$  不大,则自由能的增加为  $\Delta E_{el}$ 。在没有晶格重构的弹性应变场中。这一假设是合理的。 $\Delta E_{el}$  正比于  $(b_3^2 - b_2^2 - b_1^2)$ 。当  $\Delta E_{el}$  为正时,位错不稳定,且位错 1 和位错 2 互相排斥。当  $\Delta E_{el}$  为负时,位错是稳定的,且位错 1 和位错 2 互相吸引。由于弹性能中有伯格斯矢量平方项,在一个位置上出现多重位错是罕见的(例如  $E_{b3} > (E_{b2} + E_{b1})$ )。

可用于应变能公式的某些典型的数值是:

$$G = 10^8 \text{ psi (非常保守的数值);}$$

$$b = 2.5 \text{ \AA}$$

$$R_0 = 1b;$$

$$R = 1 \mu m$$

应变的最大半径  $R$  被随意地取为  $1 \mu m$ 。实际的最大半径可能远达晶体的边界。实际上,一个晶体缺陷的应变场的范围典型地是到达另一个缺陷以其自己的应变场来消去前述应变场的距离。

应变场能量对  $R$  和  $R_0$  是较不灵敏的。能量随最大场半径对最小场半径之比值的对数而变化(在材料呈原子性之前)。这种使用上

数值的例子是用来估计晶格可能行为的能量幅度的一种合理计算。利用上述数值,应变能为  $17.8\text{eV}/\text{\AA}$  即单位键长  $44.4\text{eV}$ 。这一能量显然足以打开金刚石晶格的共价键并允许局部重构。有可能使单键甚至双键都被打开而重构。利用将键重新组合到保留在平面上的共价键中的方法,可形成一单层类石墨材料,其电学性质也同时出现。这一石墨结构薄膜就将其性能添加到金刚石性能中,并形成电活性缺陷。

图 6 示出了一层带有电活性缺陷 32 的类金刚石材料 30。通常层 30 中的缺陷 32 的行为相似于由涂有厚度为数十  $\text{\AA}$  的金刚石薄镀层的金属导体尖端(半径为  $10\text{\AA}$ )组成的电子发射体。从图 7—9 可见,比之现有技术的场发射器件,这一结构的改进是明显的。图 7 和 8 分别示出了现有技术的场发射器件(如通常称为 *Spindt* 发射体的尖端)和图 6 器件的电子发射性能曲线图。图 7 是发射电流  $I$  同加于尖端的电压即场势的关系。图 7 中采用了一个典型的现有技术的尖端,其半径为  $200\text{\AA}$  而材料的功函数为  $4.5\text{eV}$ 。从图 8 可见,图 6 的发射体运行时有如半径为  $10\text{\AA}$  而材料功函数为  $0.2\text{eV}$  的发射体尖端。再者,对图 6 的发射体施加基本上较小的外加电压(即场势),即可获得较大的电子发射。

由于图 6 结构如同尖端发射体,故还存在另一种变通的结构。当电活性缺陷 32 的位置使缺陷 32 中的自由电子面对无金刚石层的自由空间时(亦即在层 30 的表面上时),缺陷 32 如同一个简单的场发

射体。图 9 比较了上述表面缺陷(曲线 36)同现有技术场发射器件(曲线 35)的电子发射曲线图。曲线 35 和 36 描述了在作为尖端半径( $tip\ radius$ )函数的电场中自由状态的棒的电子发射,其中曲线 35 采用功函数为  $4.5\text{eV}$  的 Mo 棒,而曲线 36 采用功函数为  $0.5\text{eV}$  的上述表面缺陷。相对于尖端来说,在直径较小时,表面缺陷的较低功函数渐渐失去优势。若自由状态的棒足够尖锐,其功函数就变得不重要。功函数仍然希望低,但当发射体直径缩小时,对增强型发射来说,其必要性就变小。由于上述缺陷(即在金刚石表面上)比现有技术场发射体的任何尖端都显得尖锐,故在功函数及半径二方面都有显著的优势。

显然,降低载流子的隧穿势垒可大大提高发射电流。功函数的这种改变显然是一个重要因素,这与缺陷对金刚石表面的作用有关。换言之,如果金刚石表面被沾污或重构为非金刚石结构(除上述例子外),就可能失去增益。为确保即使在表面上,金刚石层也具有金刚石键结构,在暴露的表面上可进行周知的氢化处理。图 10 用简化的金刚石键示出了这一处理。由此可见,未经氢化处理的碳原子 40 和 41 已重构为稳定的低级结构,它已不是体材料的延伸,因此不具有体材料的性能。在碳原子 40 和 41 之间组成了一个比周围单键更强的双重键,并使碳原子 40 和 41 稍微靠得更近。由碳原子 40 和 41 形成的低能结构是一种很差的电子发射体,在要求金刚石发射性能的器件是不希望的。

碳原子 42、43 和 44 已被氢化,亦即氢原子 45、46 和 47 分别被一个单键所连接。于是,表面处由碳原子 42、43 和 44 组成的晶格结构就同体材料相同并成为体材料的延伸部分。由于碳原子 42、43 和 44 的晶格结构是体材料的延伸,它就具有体材料的性能,因而是一种良好的电子发射体。

图 11 示出了使用带有电活性缺陷 53、54 和 55 的氢化类金刚石碳层 52 的场发射器件 50 的剖面图。表面上的层 56 示出了层 52 的氢化作用。电活性缺陷 53、54 和 55 通常被周期性地隔开,虽然缺陷的角度和分布间距可能出现一些变化与差别,但总的来说是垂直于表面的。可以认为,例如,为了得到最佳结果,细长的缺陷应与类金刚石碳层的表面成某一角度。进一步可认为如果使细长的缺陷与表面成  $45^{\circ}$ — $90^{\circ}$  之间的角度,则是最好的。

器件 50 还包括一个支撑衬底 57,在其表面上形成有一个导电层 58。导电层 58(或多层结构)为缺陷 53、54 和 55 提供电连接手段。如图所示,电流从源(未绘出)流进导电层 58,并由缺陷 53、54 和 55 发射到层 56 上方的自由空间。

晶格不完整性有很多可能的种类:空位、填隙、杂质、位错、网状和线状子结构、晶粒间界以及表面。晶格中的空位实际上可降低晶体的自由能,并因此处于平衡态。令人比较感兴趣的位错不降低反而增加晶体的自由能。因此,位错是非平衡型缺陷,通常只由晶体生长过程中的非平衡条件引起。下列几种扰动能够有效地产生位错:(a)

机械原因引起的外加应力；(b)热诱导应力；(c)杂质浓度梯度引起的局部应力；(d)足够多的空位的凝聚；(e)局部应力引起的夹杂；以及(f)生长过程中的错误。金刚石键中的外加机械应力通常可由材料强度来消除。生长过程中的热应力和生长过程中的“错误”是引起用来产生所希望的缺陷的金刚石材料中位错的二个主导原因。生长中的“错误”通常是多重成核位置催促晶粒生长而互不相容所引起的。当二个成核位置相距足够远或取向不同时，生长的晶体最终相遇而成为多晶材料的不同晶粒。若二个籽晶的取向非常相似但不完全一致，则生长的晶格相遇结合并引致一个螺型位错。

$C^+$ 离子注入过去已被用来制作n型导电的金刚石材料。这一离子注入由于改变了晶格中的键结构而可以用来产生导电性缺陷。虽然这一技术现在不能产生对电子发射最佳的导电性长丝状缺陷，但应理解使用这一技术可能得到某些好处，而且完全可预期这些均落入本发明的领域之中。

本发明揭示了一种具有改善的电流特性、包括改善的饱和电流的类金刚石碳电子发射体。改善的电流特性是通过引入局部增强电子发射的电活性缺陷的方法来实现的。具体地说，缺陷是由具有不同结构的相同基质材料形成的。本发明进一步揭示了一种具有电流特性经改善的类金刚石发射体的场发射器件。应该指出，虽然本发明通篇都是以碳为例进行描述的，但其它材料(如氮化铝)的电子发射体也可用类似的方式，亦即用引进一种电活性缺陷的方法来增强。

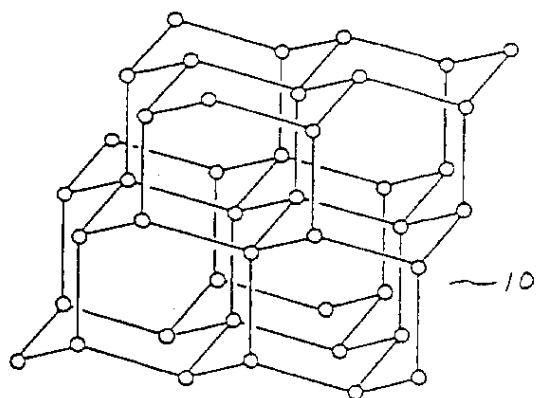


图 1

图 2

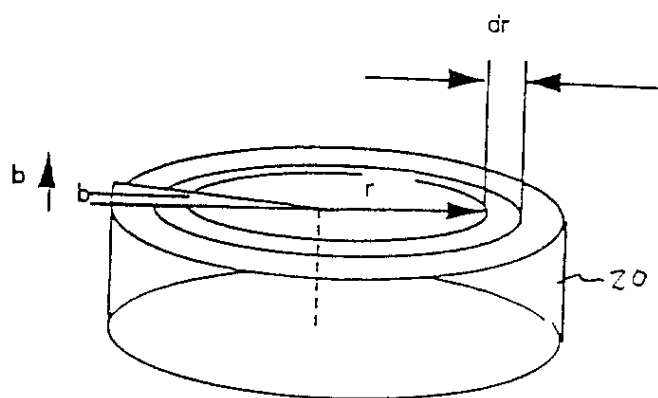
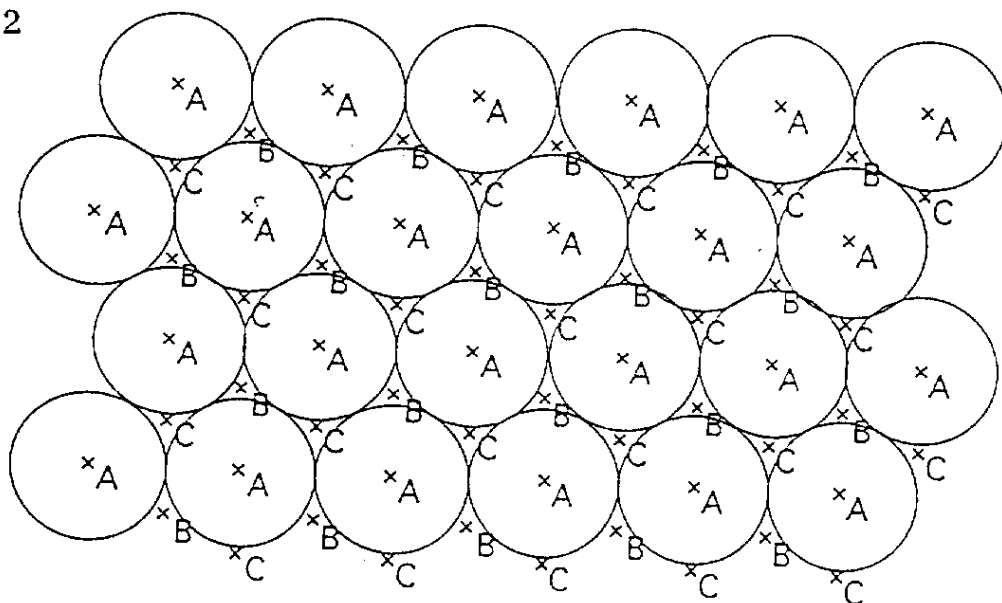


图 5

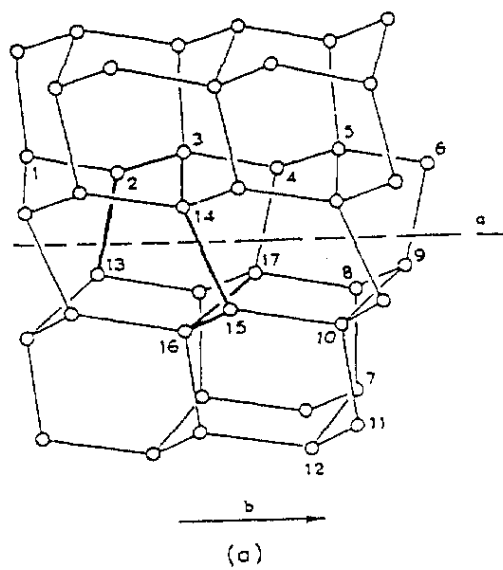


图 3

图 4

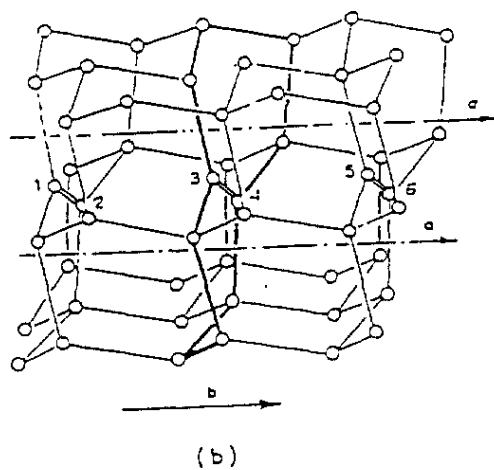


图 9

$I(V, 4.5, z), I(V, 0.5, z)$

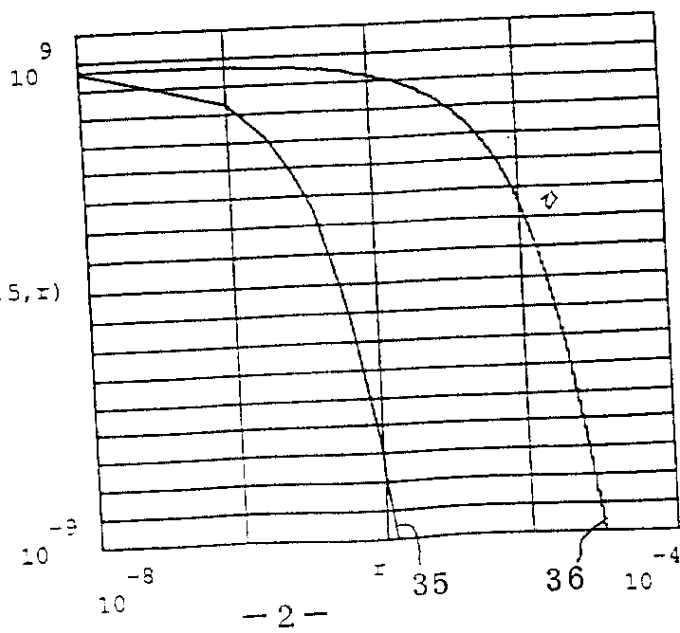


图 8

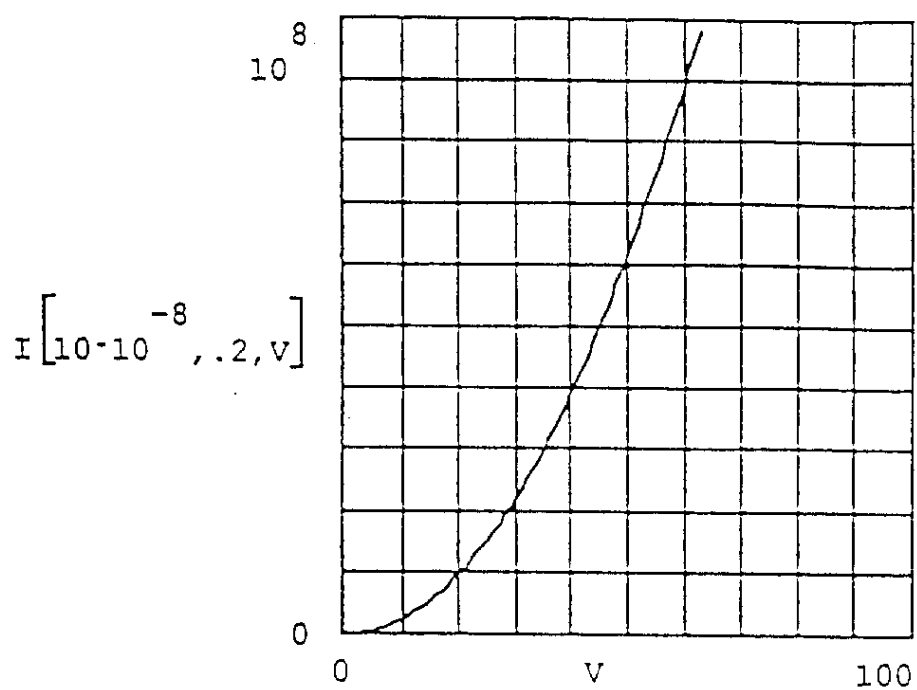


图 7

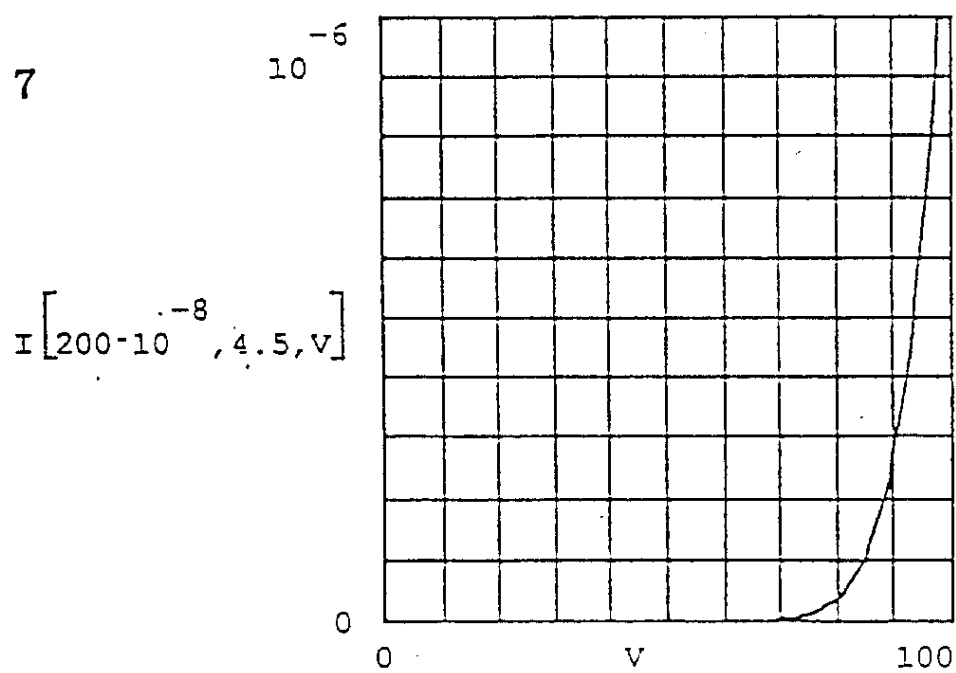




图 6

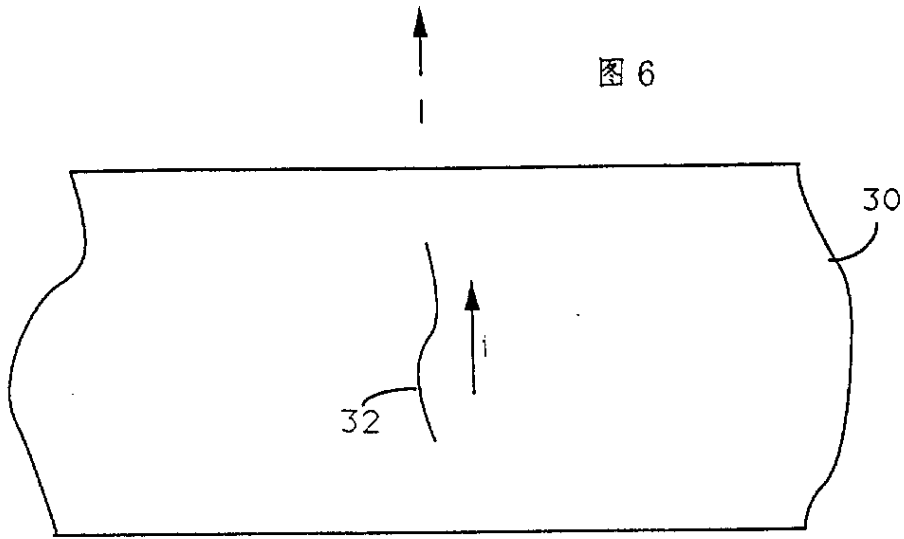


图 10

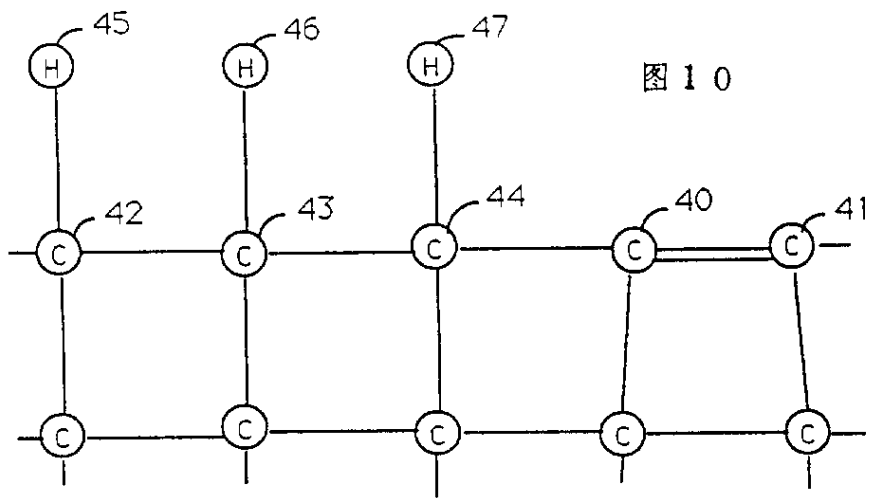


图 11

