

反铁电陶瓷的强电子发射特性研究^{*}

盛兆玄^{1)†} 冯玉军^{1)†} 黄璇¹⁾ 徐卓¹⁾ 孙新利²⁾

1) 西安交通大学电子材料研究所, 西安 710049)

2) 第二炮兵工程学院 103 教研室, 西安 710025)

(2007 年 11 月 5 日收到, 2007 年 12 月 22 日收到修改稿)

采用掺镧锆锡钛酸铅反铁电陶瓷作为阴极材料, 研究了脉冲电压激励下陶瓷的电子发射特性. 当激励电压为 800 V、抽取电压为 0 V 时, 得到 1.27 A/cm^2 的发射电流密度; 当抽取电压增加到 4 kV 时, 获得 1700 A/cm^2 的发射电流密度. 分析了发射电流随抽取电压的变化关系, 讨论了反铁电陶瓷强电子发射的内在机理. 结果表明: 掺镧锆锡钛酸铅反铁电陶瓷能够在较低的激励电压(400 V)下实现电子发射, 发射电流远大于按照 Child-Langmuir 定律计算出的电流, 三接点附近局域反铁电—铁电相变产生初始电子发射, 初始电子电离中性粒子形成等离子体, 增强了电子发射.

关键词: 铁电阴极, 反铁电体, 电子发射

PACC: 7900, 7970, 7780

1. 引 言

铁电阴极是一种在脉冲电压或脉冲激光激励下从铁电材料表面获得强脉冲电子束的新型电子发射阴极. 铁电发射是 1960 年 Miller 等人^[1]在改变铁电材料的自极化方向时发现的, 当时的电子发射非常弱, 只有 10^{-14} — 10^{-9} A/cm^2 . 直到 1989 年 Gundel 等人利用掺镧锆钛酸铅(PLZT)陶瓷作为阴极材料, 获得了约 10^2 A/cm^2 的强流电子束^[2,3]. 这种强大的电子发射能力, 使得铁电阴极很快成为众多实验室的研究对象, 从而引起了国际上对铁电阴极研究的普遍关注^[4-12].

与热阴极、场致发射阴极等其他阴极技术相比, 铁电阴极具有自身独特的技术优势: 铁电阴极可在常温下实现电子发射, 发射电子束具有优良的品质(较低的初始发射度, 较高的束亮度); 发射电流密度大. Gundel 等人指出其理论值可高达 10^5 A/cm^2 量级^[2]. 铁电阴极对真空环境要求不苛刻, 可在 1 Pa 低真空环境下发射, 不易“中毒”, 制作简单, 成本低廉. 铁电阴极作为高效的电子束源, 不仅在加速器、自由电子激光、X 射线源、高功率微波、气体开关等领域具有广泛的应用前景, 而且在平面显示、航空宇航等

方面也体现了潜在的应用价值^[4-7].

对铁电阴极材料的研究起初主要集中在铁电体材料, 后来的研究发现在顺电体、反铁电体等非铁电材料表面也有较强的电子发射^[8,9]. 据报道, 与铁电体相比, 反铁电体和顺电体作为阴极材料具有较好的抗疲劳性能等优点^[10]. 反铁电体在强电场作用下可以转变成铁电体, 在反铁电—铁电转变过程中发生晶体结构和极化强度改变, 介电常数随外界电场非线性变化^[13]. 反铁电体强电场作用下的介电行为或许是其产生电子发射的原因. 基于此, 本工作研究了 La 改性 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZST) 反铁电陶瓷的电子发射特性.

2. 实验方法

以分析纯 PbO , ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , La_2O_3 为原料, 采用传统电子陶瓷制备工艺, 将原料粉未经配料、球磨、煅烧、二次球磨和成型后, 将试样放置于封闭的刚玉坩埚中, 在富铅气氛条件下 1340°C 保温 3 h 烧结. 烧成的圆片试样经表面研磨、抛光后, 采用丝网印刷方法印制银电极图形, 在 550°C 烧成后形成银电极用于电子发射性能测试.

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2002CB613307)和国家自然科学基金(批准号: 50472052)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: fyx@mail.xjtu.edu.cn

陶瓷样品是厚度为 0.5 mm,直径为 18 mm 的圆片.陶瓷的背电极涂成直径为 14 mm 的圆形满电极,如图 1(a).陶瓷前电极涂成直径为 12 mm 的等间距条形电极,如图 1(b).前电极在背电极的正下方.前电极条栅宽度为 200 μm ,陶瓷裸露部分宽度为 200

μm ,由此计算出样品的有效发射面积(前电极内部陶瓷裸露部分面积)约为 0.47 mm^2 .在偏光显微镜下测得银电极的厚度约为 10 μm .为了避免真空中样品侧面闪络,在陶瓷样品侧面和边缘裸露部分涂上一层绝缘漆.

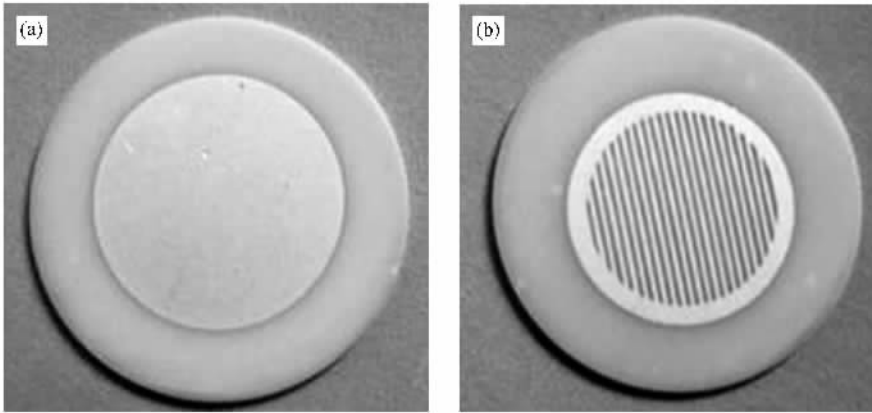


图 1 实验中制作的陶瓷样品 (a)背电极 (b)前电极

铁电阴极发射实验装置及测试电路如图 2 所示.该实验装置由一台高压脉冲源、装有铁电阴极的真空室、分压电路和电流测试电路构成.其中 R_1 为匹配电阻, R_2 , R_3 为分压器电阻用于测试加在陶瓷两端的电压, $R_4 = 3 \Omega$ 为分流器电阻, R_5 是阻止发射电流流向直流高压源的大阻值电阻, $C = 100 \text{ nF}$ 为隔直电容.高压脉冲源输出上升前沿为 1.3 ns,脉宽为 1 μs 的方波脉冲,输出电压为 0—2 kV.图中 FE 为陶瓷样品,GE 为前电极,FC 为一圆锥形石墨,用来收集发射电子.前电极接地,前电极与石墨表面间距为 6 mm.高压脉冲源输出的电压脉冲加到与电阻 R_1 并联的样品背电极上,引起陶瓷样品的电子发射.发射电子在阳极抽取电压下,以非零初速度向 FC 渡越,采用 Pearson6585 罗氏线圈和分流电路测试发射电流,记录仪器采用 Tektronix-TDS724C 示波器.整个实验过程中真空室的真空度保持在 $1\text{—}5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

3. 结果与讨论

3.1. 电滞特征

图 3 给出了室温环境中测得的 PLZST 样品极化强度 P 随外加电场强度 E 之间的变化关系.图 3

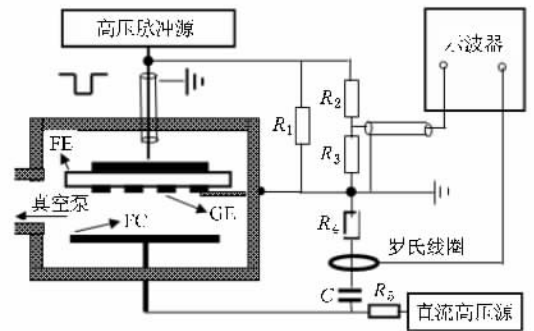


图 2 电子发射实验装置

(a)是采用改进 Sawyer-Tower 线路测量得到的 P - E 关系,Trek609A 高压放大器供给一个频率为 1 Hz 正弦交变电压,通过计算机程序控制和采集数据绘出 P - E 曲线.从图 3(a)中可以看出,PLZST 为典型的双电滞回线反铁电体, $E_{\text{AFE-FE}}$ 转换场强约为 2.4 kV/mm.图 3(b)是采用铁电阴极测试系统测量得到的 P - E 关系,高压脉冲源输出一上升前沿为 1.3 ns,脉宽为 1 μs 的单个方波脉冲电压,通过示波器采集数据,计算机编程绘出 P - E 曲线, $E_{\text{AFE-FE}}$ 转换场强约为 3.2 kV/mm.比较图 3(a)和(b)可以看出,在快脉冲激励下,样品的 $E_{\text{AFE-FE}}$ 转换场强增加到约 3.2 kV/mm.

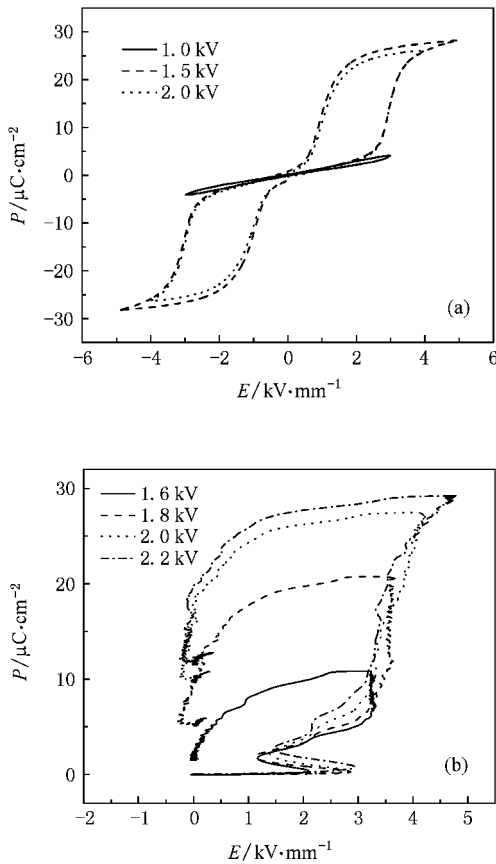


图3 PLZST极化强度 P 随电场 E 的变化关系 (a)准静态电滞回线 (b)单脉冲电滞回线

3.2. 零抽取电压下发射电流

当阳极不加抽取电压 ($U = 0$) 时, 在 $1 \text{ Pa} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的真空环境中, 采用正极性脉冲激励, 激励电压增加到 400 V 时, 开始有发射电流出现, 但此时发射不稳定, 电子发射可靠度约为 80% (为了便于说明, 这里暂且定义“发射可靠度 = 有电流发射的次数/总的激励次数”). 随着激励电压的增加发射可靠度增加. 当激励电压增加到 600 V 时, 得到了 100% 的可靠电子发射, 由此定义样品的发射阈值电压为 600 V . 图 4 为零抽取电压下发射电流的波形, 发射电流波形表现为单峰发射, 发射电流对应激励电压的下降沿. 发射电流的峰值为 0.6 A , 发射电流密度为 1.27 A/cm^2 , 上升前沿 26 ns , 半高宽约为 110 ns .

零抽取电压下, 阳极能够收集到发射电子, 说明 PLZST 样品发射电子具有较大的初动能. 该样品发射电压较低, 在激励电压 600 V (对应激励场强 1.2 kV/mm) 时, 就能够实现可靠的电子发射. 参考图 3

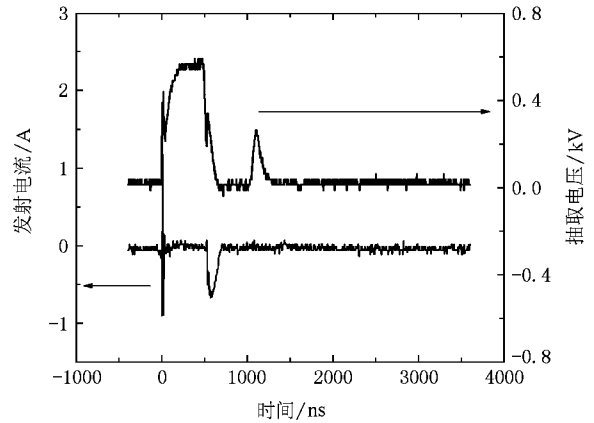


图4 零抽取电压时的发射电流

(b), 激励电场没有达到反铁电—铁电转变电场 $E_{\text{AFE-FE}}$ (约 3.2 kV/mm), 因此在这个过程中整个反铁电陶瓷没有发生反铁电—铁电转变.

3.3. 发射电流与抽取电压的关系

抽取电压对阴极发射电流有很大影响. 为得出发射电流随抽取电场的变化关系, 在石墨收集极(阳极)上加载直流电压, 电压的变化范围为 $0 \sim 5 \text{ kV}$. 保持激励电压不变, 改变抽取电压, 就得到样品在不同抽取电压的发射电流.

随着阳极抽取电压增加, 发射电流峰值增加, 电流半高宽比零抽取电压下的半高宽增加. 当抽取电压 U 增加到 100 V 以上时, 电流半高宽约为 $400 \sim 1000 \text{ ns}$. 发射电流波形表现为“三峰”特征. 图 5 是抽取电压分别为 600 V 和 4 kV 时测得的电子发射电流波形和激励电压波形图. 在主发射峰的前面有两个较小的次发射峰. 第 1 发射峰对应着激励电压的上升前沿, 随之出现第 2 个发射峰, 峰值高度大于第 1 发射峰值, 最后是对应电压下降沿的发射主峰 3. 在 800 V 激励下, 当阳极抽取电压为 4 kV 时, 获得了 840 A 的发射电流, 如图 5(b) 所示. 按有效发射面积为 0.47 cm^2 计算, 此时发射电流密度约为 1700 A/cm^2 .

按照 Child-Langmuir 理论, 平板二极管在空间电荷限制条件下, 阴极发射电流 I 与阳极电压 U 之间的关系应遵循二分之三次方定律. 即满足

$$I = 2.335 \times 10^{-6} \frac{U^{3/2}}{d^2} S, \quad (1)$$

其中, 电压 U 的单位是 V , I 单位是 A , S 为有效发射面积, d 为阴阳极间距.

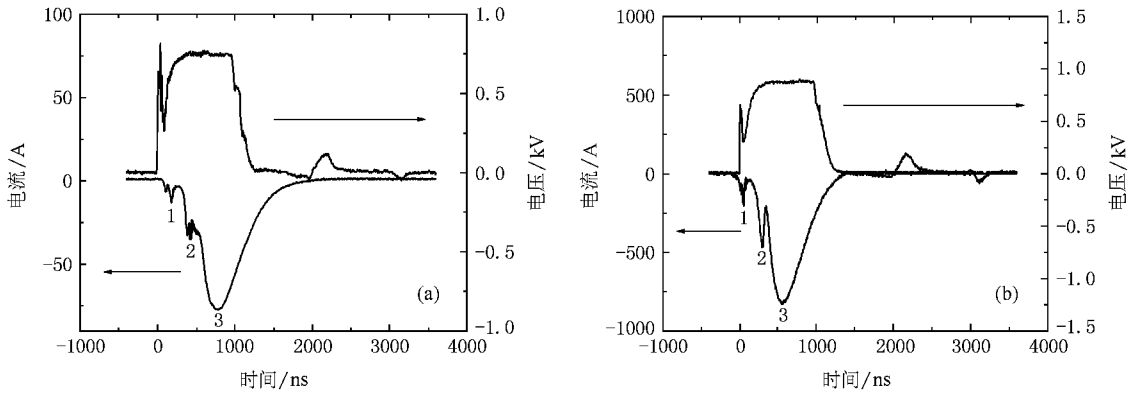


图 5 激励电压与发射电流波形图 (a)抽取电压为 600 V (b)抽取电压为 4 kV

表 1 抽取电压下实验数据 I 与 Child-Langmuir 理论电流 I_{CL} 比较

抽取电压 U/V	100	200	300	400	600	800
I_{CL}/A	0.006	0.018	0.034	0.052	0.095	0.146
I/A	5.1	33.3	61.1	88.9	144.4	202.1

表 1 比较了实验中得到的发射电流与 Child-Langmuir 定律算得的电流.从表 1 中可以看出,在相同的阳极抽取电压下,实验中得到的发射电流远大于按 Child-Langmuir 理论计算的电流值.实验中得到发射电流与阳极抽取电压之间的关系,并不遵循 Child-Langmuir 理论.这可能与初始发射电子具有较大初动能以及发射过程中产生的等离子体有关,对这个现象正在进一步的研究.

为得到发射电流随抽取电压的变化关系,通过计算机编程对实验数据进行拟合.当抽取电压 $U < 300 V$ 时,随着阳极抽取电压的增加,发射电流峰值

指数上升,如图 6(a).当抽取电压 $U > 300 V$ 时,发射电流峰值随抽取电压线性增加,如图 6(b).下面为两种情况下的数学拟合关系:

$$I = 0.57 + 0.15e^{\frac{U}{32}}, \quad U < 300 V \quad (2)$$

$$I = -15.95 + 0.27 \times U, \quad U > 300 V, \quad (3)$$

其中, I 为发射电流峰值, U 为抽取电压.

对铁电阴极强电子发射机理的解释,目前有极化强度反转、场致发射、等离子体辅助增强等学说^[7].实验中使用的 PLZST 反铁电陶瓷化学组分位于反铁电—铁电相界附近,在这个化学组分区间,会有少量铁电相与反铁电相共存.这些铁电相以结构和极化取向起伏的极性微区形式分布在反铁电基体中.在电场作用下,极性微区将会形成结构和取向确定的畴核.随着外电场的增加众多的畴核形成铁电宏观畴完成反铁电向铁电体的转变^[13].

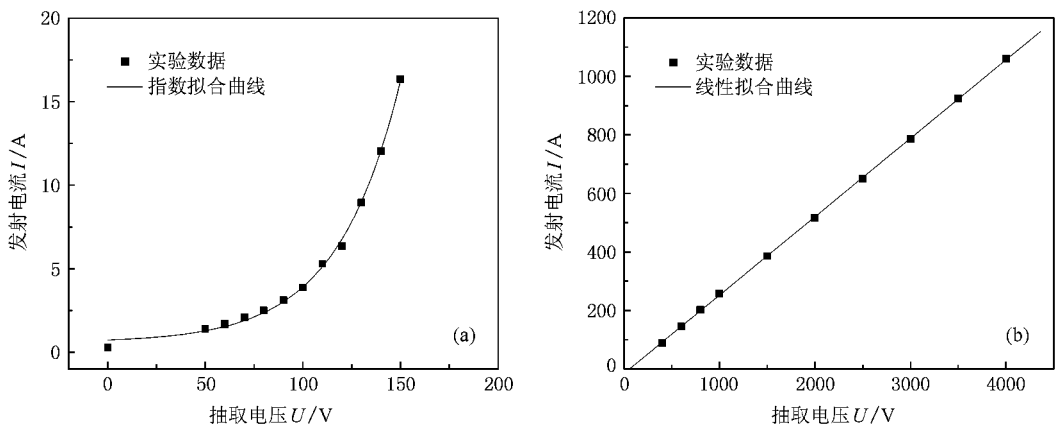


图 6 发射电流随抽取电压的变化图 (a) $U < 300 V$ 时发射电流随抽取电压变化 (b) $U > 300 V$ 时发射电流随抽取电压变化

当加载激励电脉冲时,铁电阴极三接点处(金属电极、真空和陶瓷)的电场得到增强,增强幅度可粗略估计为 $E \approx \epsilon_r U_0 / \delta^{[14]}$,其中 U_0 是加载电压, δ 是陶瓷厚度, ϵ_r 是陶瓷的相对介电常数.在本实验中,按激励电压阈值 $U_0 = 400$ V、陶瓷厚度 $\delta = 0.5$ mm,相对介电常数 $\epsilon_r = 700$ 计算,在三接点处增强的电场强度 $E = 5.6 \times 10^5$ V/mm.由此看到,在三接点处的实际电场强度超过了反铁电—铁电转变电场强度 ($E_{\text{AFE-FE}} \approx 3.2 \times 10^3$ V/mm),形成局域的反铁电—铁电相变,产生初始发射电子.初始发射电子在三接点处切向电场作用下,碰撞陶瓷表面,导致二次电子崩,同时伴随着吸附气体的解析和陶瓷的气化,解析气体和陶瓷原子被高能电子电离形成表面等离子体,等离子体沿着陶瓷表面扩散.等离子体的产生使电子发射得到进一步增强.Child-Langmuir 定律适用的前提是发射电子初速度为零的场发射.在本实验中由于产生了高浓度的等离子体,从而导致发射电

流远大于 Child-Langmuir 定律限制下的电流.

4. 结 论

反铁电陶瓷 PLZST 作为阴极材料,在较低的激励电压下(400 V)就能实现电子发射.随着抽取电压增加,发射电流逐步增大.发射电流随抽取电压的变化可分为两个阶段:抽取电压小于 300 V 时,发射电流随抽取电压指数性增加;抽取电压大于 300 V 时,发射电流随抽取电压线性增加,抽取电压为 4 kV 时,获得约 1700 A/cm² 的发射电流密度.

当加载激励脉冲时,虽然陶瓷内部激励电场没有达到 $E_{\text{AFE-FE}}$ 转换场(3.2 kV/mm),但在前电极面三接点附近的小区域内电场增强,超过了反铁电—铁电转变电场强度,形成局域反铁电—铁电相变,产生初始发射电子.初始电子在三接点切向电场作用下,和陶瓷表面相互作用形成等离子体,等离子体的产生增强了电子发射.

- [1] Miller R C , Savage A 1960 *J. Appl. Phys.* **21** 662
- [2] Gundel H , Reige H , Wilson E J N , Handerek J , Zioutas K 1989 *Nucl. Instrum. Methods. Phys Res. A* **280** 1
- [3] Chirko K , Krasik Y E , Felsteiner J 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5691
- [4] Riege H 1994 *Nucl. Instrum. Methods. Phys Res. A* **340** 80
- [5] Fleddermann C B , Nation J A 1997 *IEEE. Trans. Plasma. Sci.* **25** 212
- [6] Riege H , Boscolo I , Handerek J , Herleb U 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 1602
- [7] Rosenman G , Shur D , Krasik Y E , Dunaevsky A 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6109
- [8] Gundel H , Riege H , Wilson E J N 1989 *Ferroelectrics.* **100** 1
- [9] Gundel H 1992 *Integrated Ferroelectrics.* **2** 207
- [10] Yong T K , Ki H Y 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3977
- [11] Liao Q L , Zhang Y , Xia L S , Huang Y H , Qi J J , Gao Z J , Zhang H 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 5335 [in Chinese] 廖庆亮、张跃、夏连胜、黄运华、齐俊杰、高战军、张篁 2007 物理学报 **56** 5335]
- [12] Lei D , Zeng L Y , Xia Y X , Chen S , Liang J Q , Wang W B 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 6616 [in Chinese] 雷达、曾乐勇、夏玉学、陈松、梁静秋、王维彪 2007 物理学报 **56** 6616]
- [13] Feng Y J , Xu Z , Wei X Y , Yao X 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 1255 [in Chinese] 冯玉军、徐卓、魏晓勇、姚熹 2003 物理学报 **52** 1255]
- [14] Krasik Y E , Dunaevsky A , Felsteiner J 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 7946

Strong electron emission of antiferroelectric ceramic^{*}

Sheng Zhao-Xuan^{1,2)} Feng Yu-Jun^{1)†} Huang Xuan¹⁾ Xu Zhuo¹⁾ Sun Xin-Li²⁾

¹ *Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

² *103 Teaching and Researching Laboratory, the Second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China*

(Received 5 November 2007 ; revised manuscript received 22 December 2007)

Abstract

The electron emission of a novel antiferroelectric cathode material La-doped $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZST) has been studied. For driving voltage of 800 V and accelerating voltage of 0 V, the emission current density was 1.27 A/cm^2 . For driving voltage of 800 V and accelerating voltage of 4 kV, a strong emission current density with 1700 A/cm^2 was obtained. The dependence of emission current on accelerating voltage was analyzed and the mechanism of antiferroelectric electron emission was discussed. It was found that strong electron emission from antiferroelectric material can be realized under lower driving voltage and the emission current was much larger than that predicted by the Child-Langmuir law. Local antiferroelectric-ferroelectric phase transition in the vicinity of the triple junction leads to initial electron emission, and these initial electrons then cause desorption of gas which had been absorbed at the ceramic surface. The desorbed gas is then ionized, which leads to plasma generation. The formation of surface plasma enhances the emission current.

Keywords : ferroelectric cathode , antiferroelectric , electron emission

PACC : 7900 , 7970 , 7780

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB613307) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50472052).

[†] Corresponding author. E-mail : fyj@mail.xjtu.edu.cn