

# 掺镧锆锡钛酸铅陶瓷极化强度变化量 对电子发射电流强度的影响\*

黄旭东<sup>†</sup> 冯玉军 唐帅

(西安交通大学电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

(2011年6月12日收到; 2011年11月2日收到修改稿)

铁电阴极因其优异的电子发射性能在高功率微波管的电子束源、平板显示技术以及宇航推进器等领域有着广阔应用前景而日益受到人们的重视. 大量研究表明, 铁电阴极电子发射性能受阴极材料性能的影响. 在激励电场作用下, 铁电阴极材料会产生表面非屏蔽电荷而引起极化强度的变化, 这表明铁电阴极电子发射性能可能与阴极材料的极化强度变化量存在着某种关系. 为研究阴极材料极化强度变化量对铁电阴极电子发射性能的影响, 以掺镧锆锡钛酸铅铁电和反铁电陶瓷样品作为阴极材料, 通过正半周电滞回线测试得到阴极材料在不同电场强度下的极化强度变化量, 测量得到电子发射电流强度随激励电场的变化曲线, 并分析了电子发射电流强度与极化强度变化量的关系. 结果表明, 两种样品电子发射电流强度与极化强度变化量正相关.

**关键词:** 反铁电陶瓷, 极化, 铁电阴极电子发射

**PACS:** 77.84.Cg, 77.22.Ej, 79.90.+b

## 1 引言

铁电陶瓷能够产生电子发射的观点最早由 Miller 等<sup>[1]</sup>在 1960 年提出, 他们预言铁电陶瓷可以成为电子发射体. 1989 年, 欧洲粒子物理研究所的 Gundel 等<sup>[2]</sup>采用锆钛镧酸铅陶瓷, 在脉冲激励电场作用下得到了大于  $100 \text{ A/cm}^2$  的发射电流密度, 并提出其理论发射电流密度可达  $10^5 \text{ A/cm}^2$ . 2005 年, Chirko 等<sup>[3]</sup>在 150—300 kV 的脉冲抽取电压下, 采用直径为 145 mm, 厚度为 8 mm 的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷得到了 2.5 kA 的强电流发射. 在国内, 盛兆玄等<sup>[4]</sup>利用掺镧锆锡钛酸铅 (PLZST) 反铁电陶瓷, 在 800 V 激励电压和 4 kV 抽取电压下得到了 840 A 的电子发射电流强度以及  $1700 \text{ A/cm}^2$  的发射电流密度.

在铁电阴极电子发射机制的研究方面, 主要有快极化反转<sup>[2,5,6]</sup>、等离子体引起电子发射<sup>[7,8]</sup>、

快极化反转-等离子体辅助发射<sup>[9,10]</sup>和三介点场致发射-等离子体辅助发射<sup>[11]</sup>等模型. 考虑到在激励电场的作用下铁电材料及反铁电材料均会产生极化强度的变化, 材料表面的电荷平衡被破坏, 进而产生电子发射, 因此铁电阴极电子发射性能可能与阴极材料极化强度变化量存在着某种关系. 为验证上述假设, 本文以 PLZST 陶瓷为阴极材料, 研究其电子发射电流强度与极化强度变化量的关系.

## 2 实验方法

### 2.1 铁电阴极制备

所研究的阴极材料样品 1 的化学组成为  $\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04}[(\text{Zr}_{0.70}\text{Sn}_{0.30})_{0.78}\text{Ti}_{0.22}] \text{O}_3$ , 样品 2 的化学组成为  $\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04}[(\text{Zr}_{0.70}\text{Sn}_{0.30})_{0.86}\text{Ti}_{0.14}] \text{O}_3$ . 以分析纯的  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  粉末为原料, 采用传统固相烧结工艺制备陶瓷. 预

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10875095) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB623306) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: huxudo2008@sina.com

烧工艺为 850 °C 保温 2 h, 烧结工艺为在富铅气氛条件下 1300 °C 保温 3 h<sup>[12]</sup>. 将陶瓷切割成厚度为 0.5 mm 的薄片, 并打磨抛光. 采用丝网印刷的方法在陶瓷片上印制银电极图形并在 600 °C 下烧成. 陶瓷栅电极是直径为 12 mm 的等间距条栅, 条栅宽度为 600 μm, 陶瓷裸露部分宽度为 600 μm; 陶瓷的背电极是直径为 14 mm 的圆形满电极.

## 2.2 电滞回线测量

电滞回线测量采用 TF Analyzer2000 型铁电测量系统. Trek610D 型高压放大器供给一个频率为 1 Hz 的正弦交变电压, 通过计算机控制和采集数据绘出单周极化强度  $P$  与电场强度  $E$  的关系曲线.

极化强度变化量  $\Delta P$  的测量采用相同型号测量系统. 测量在不同电压下两种陶瓷样品的正半周  $P$ - $E$  曲线, 读取该电压下正半周  $P$ - $E$  曲线的峰值作为该电压下的极化强度变化量.

## 2.3 发射电流测量

铁电阴极电子发射测试系统如图 1 所示. 测试系统由真空系统、激励脉冲源、直流抽取电压源、样品端电压测试电路和发射电流测试电路等部分组成<sup>[4]</sup>.

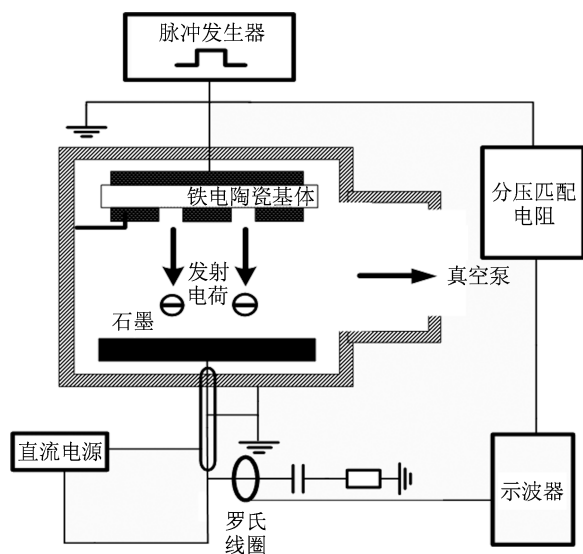


图 1 铁电阴极电子发射测试系统

将真空度保持在 1 Pa 左右, 阳极抽取电压固定在 100 V(在低抽取电压下, 易观察到阴极材料性能对铁电阴极电流发射的影响), 测试两种陶瓷样品在固定抽取电压下电子发射电流强度随激励电压的

变化. 在低抽取电压下, 铁电阴极发射电流不稳定, 本文采用取五次实验中的电子发射电流强度的算术平均值作为该激励电压下的电子发射电流强度, 以减少实验误差.

## 3 结果及讨论

图 2 所示为室温环境中测得的两种 PLZST 样品极化强度随外加电场强度的变化关系. 从图 2 可以看出, 样品 1 是铁电体, 饱和极化强度为 31  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 矫顽场  $E_c$  约为 830 V/mm; 样品 2 是反铁电体, 饱和极化强度为 26.4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 其反铁电相到铁电相的正向转换电场  $E_f$  约为 2800 V/mm, 反向转换电场  $E_b$  约为 1200 V/mm.

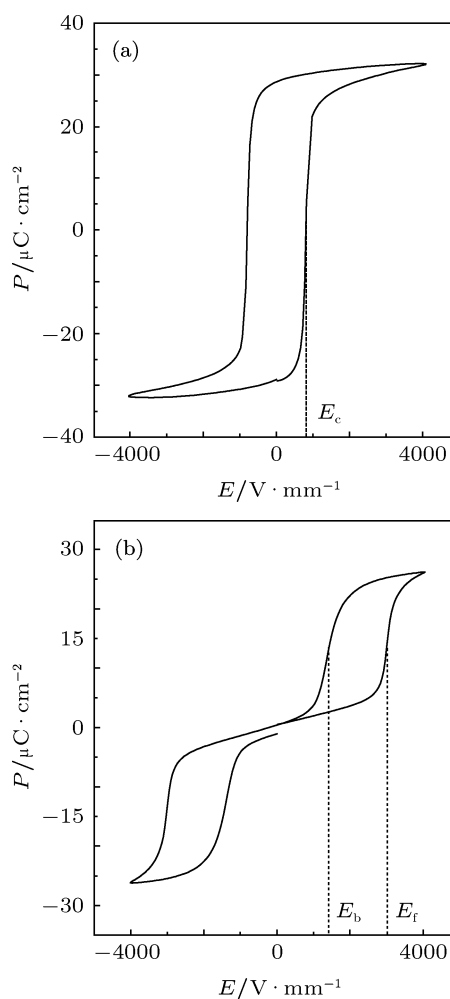


图 2 两种样品的单周  $P$ - $E$  曲线 (a) 样品 1; (b) 样品 2

图 3 所示为在 1000 V ( $E = 2 \text{ kV}/\text{mm}$ ) 和 1500 V ( $E = 3 \text{ kV}/\text{mm}$ ) 激励电压和 100 V 抽取电压下两种样品两端的电压波形和发射电流

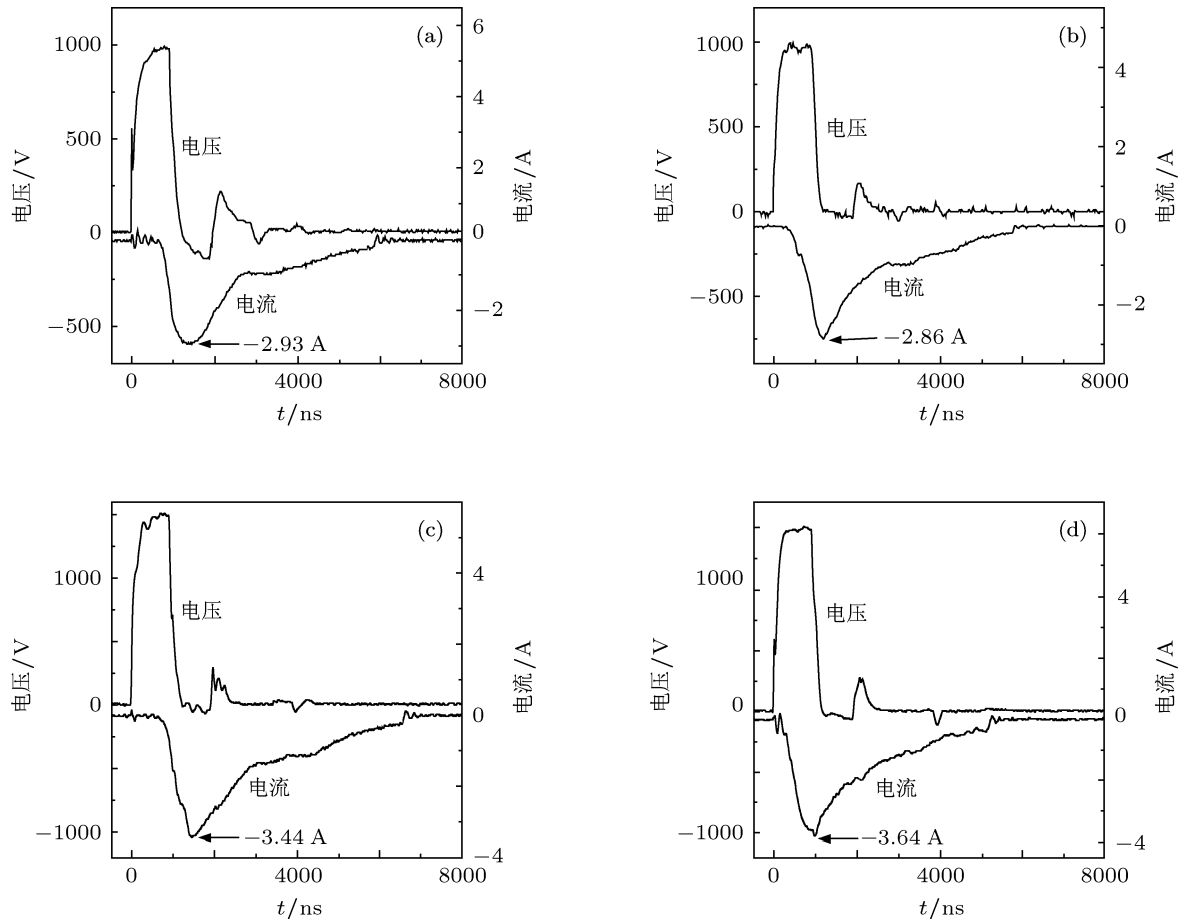


图3 两种样品在不同激励电压下的电子发射电压波形和电流波形 (a) 样品 1,  $U = 1000\text{ V}$ ; (b) 样品 2,  $U = 1000\text{ V}$ ; (c) 样品 1,  $U = 1500\text{ V}$ ; (d) 样品 2,  $U = 1500\text{ V}$

波形. 从图 3 可以看出, 在  $U = 1000\text{ V}$  激励电压下, 样品 1 的电子发射电流强度 (2.93 A) 大于样品 2 (2.86 A); 在  $U = 1500\text{ V}$  激励电压下, 样品 1 的电子发射电流强度 (3.44 A) 小于样品 2 (3.64 A). 两种样品的发射电流峰值均位于激励脉冲电压的下降沿附近.

图 4 所示为两种样品在不同电场强度下的正

半周  $P-E$  曲线. 比较图 4(a) 与图 2(a) 可以看出, 两者的极化强度随电场强度变化曲线差别明显. 这是因为铁电体在撤去电场后会产生剩余极化强度, 其正半周  $P-E$  曲线是以陶瓷的剩余极化强度为起点, 实际上表示的是极化强度变化量与电场强度的关系. 而反铁电体在撤去电场后不会产生剩余极化强度, 因此图 4(b) 与图 2(b) 的正半周  $P-E$  曲线相同.

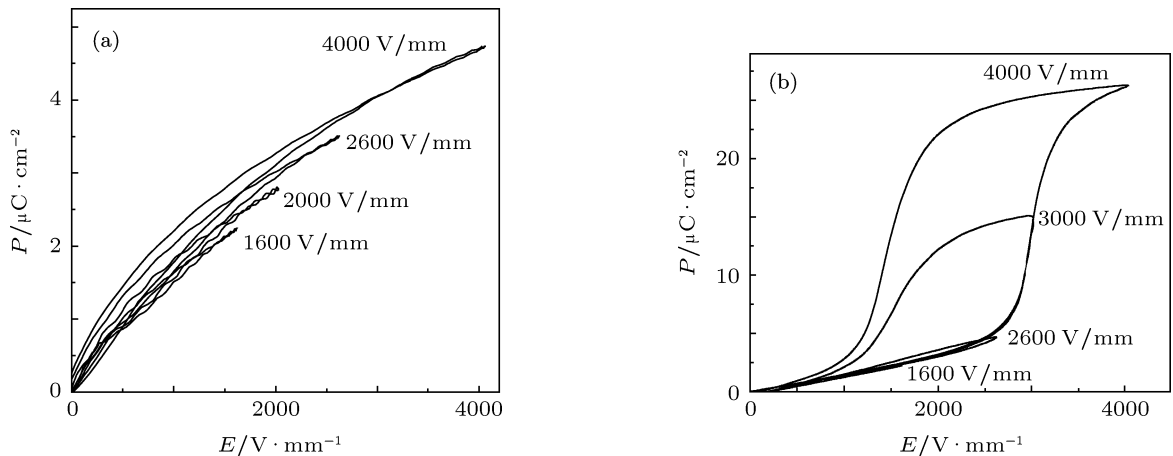


图 4 两种样品在不同电场强度下的正半周  $P-E$  曲线 (a) 样品 1; (b) 样品 2

图 5 所示为两种样品在 1400—4000 V/mm 电场强度下的极化强度变化量和电子发射电流强度的变化曲线. 当电场强度小于 1600 V/mm 时, 样品 2 不能得到稳定的发射电流. 从图 5 可以看出: 当电场强度小于 2000 V/mm 时, 两种样品的电子发射电流强度和极化强度变化量均随着电场强度的增大而近似线性增加. 电场强度在 2000—2800 V/mm 区间内, 样品 2 的极化强度变化量的增幅比样品 1 大, 同时样品 2 的电子发射电流强度的增幅也大于样品 1; 当电场强度大于 2800 V/mm 时, 样品 1 的电子发射电流强度趋于饱和, 极化强度变化量也趋于恒定. 样品 2 的电子发射电流强度先增加而后趋于饱和并保持高位, 极化强度变化量因材料的相变急剧增加而后趋于缓和. 由此可以看出, 两种样品的电子发射电流强度与极化强度变化量正相关.

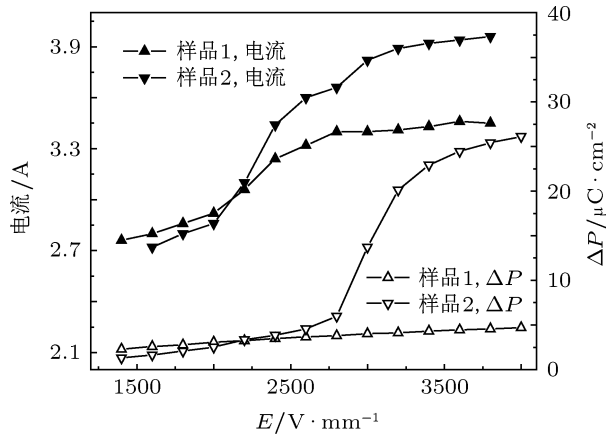


图 5 两种样品电子发射电流强度 (抽取电压为 100 V) 和极化强度变化量的曲线

下面以快极化反转模型为基础对实验结果进行分析. 在激励电场的作用下, 铁电体的电畴将沿电场方向取向. 撤去激励电场后, 小部分电畴重新

取向, 其余电畴取向不变, 因此产生剩余极化强度. 在此过程中, 铁电体表面会产生未屏蔽电荷, 非平衡的自由屏蔽电荷在铁电体内建场以及未屏蔽电荷的排斥作用下被发射出来.

在激励电场大于反铁电体到铁电体正向转换电场时, 反铁电体中沿电场反方向的电畴发生反转. 撤去激励电场后, 极化强度为零. 在此过程中, 同样能够产生电子发射. 样品 2 在低于反铁电相到铁电相转换电场的激励场强下得到电流发射, 这是因为本实验中的反铁电体样品化学组成位于反铁电 - 铁电准同型相界附近, 在这个化学组分区间内会有少量铁电相与反铁电相共存, 在激励场强低于转换电场时这些局部的铁电相区域也能够产生电子发射.

根据快极化反转模型, 铁电体和反铁电体表面产生的未屏蔽电荷面密度  $\Delta\sigma$ , 其值等于极化强度变化量  $\Delta P$ <sup>[13]</sup>. 产生未屏蔽电荷的时间  $\Delta t$  越短, 其发射电流密度  $J$  将越大. 发射电流密度  $J$  可表示为

$$J \propto \Delta P / \Delta t. \quad (1)$$

由图 3 可知, 实验中铁电体和反铁电体样品的发射电流峰值均位于激励脉冲电压的下降沿附近, 可以推定未屏蔽电荷在激励脉冲电压的下降沿产生. 设激励脉冲电压下降沿的时间为  $t_f$ , 陶瓷表面电子发射的有效面积为  $S_e$ , 则电子发射电流强度  $I$  可表示为

$$I \propto \Delta P \frac{S_e}{t_f}. \quad (2)$$

由 (2) 式可知, 在激励脉冲电压下降沿的时间一定的情况下, 极化强度变化量越大, 铁电陶瓷电子发射电流强度就越大, 电子发射电流强度正比于极化强度变化量.

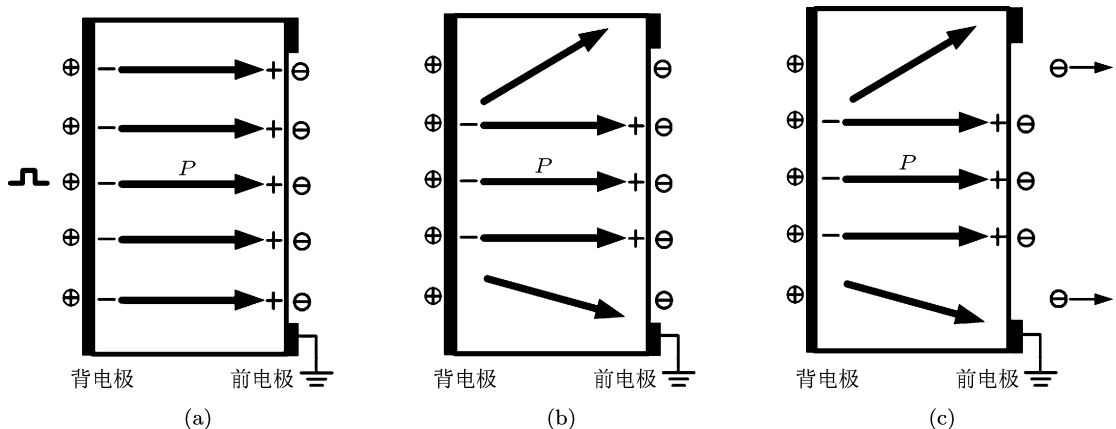


图 6 铁电体电子发射示意图 (a) 施加激励电场时极化电荷和自由屏蔽电荷平衡; (b) 激励电场撤销瞬间极化电荷和自由屏蔽电荷不平衡; (c) 非平衡的自由屏蔽电荷被排斥发射

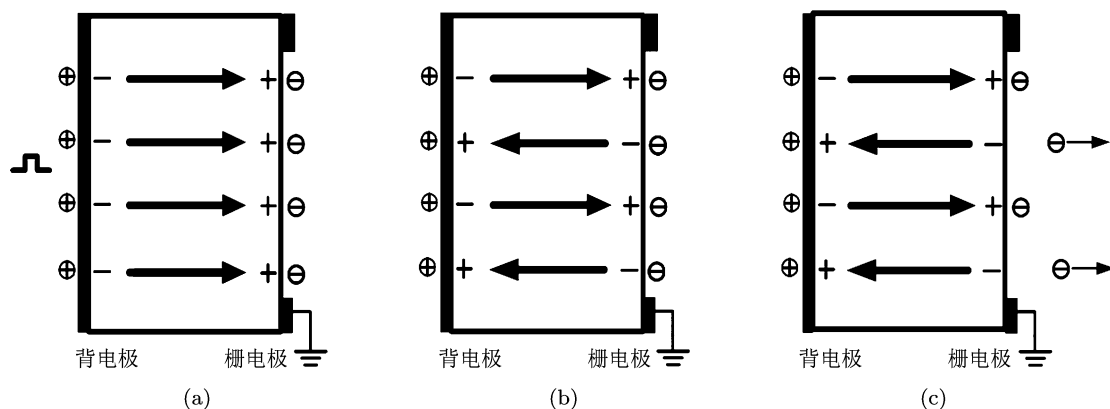


图7 反铁电体电子发射示意图 (a) 施加激励电场时极化电荷和自由屏蔽电荷平衡; (b) 激励电场撤销瞬间极化电荷和自由屏蔽电荷不平衡; (c) 非平衡的自由屏蔽电荷被排斥发射

## 4 结论

本文以两种 PLZST 铁电和反铁电体样品作为阴极材料, 研究了其电子发射性能与极化强度变化量的关系. 研究表明, 电子发射电流强度与极化强

度变化量正相关. 实验得出, 反铁电体在撤去激励电压后不产生剩余极化强度, 因而有较大的极化强度变化量, 其作为铁电阴极材料具有更好的电子发射性能. 实验结果为铁电阴极发射机理中的快极化反转理论提供了有力支持.

- [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. Meth. Phys. Res. A* **280** 1
- [3] Chirko K, Krasik Y E, Sayapin A, Felsteiner J 2005 *Vacuum* **77** 385
- [4] Sheng Z X, Feng Y J, Huang X, Xu Z, Sun X L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4590 (in Chinese) [盛兆玄, 冯玉军, 黄璇, 徐卓, 孙新利 2008 物理学报 **57** 4590]
- [5] Rosenman G, Shur D, Krasik Y E, Dunaevsky A 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6109
- [6] Riege H 1994 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **340** 80
- [7] Krasik Y E, Chirko K, Dunaevsky A, Gleizer J Z, Krokhmal A, Sayapin A, Felsteiner J 2003 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **31** 49
- [8] Sampayan S E, Caporaso G J, Holmes C L, Lauer E J, Prosnitz D, Trimble D O, Westenskow G A 1994 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **340** 90
- [9] Shannon D N J, Smith P W, Dobson P J, Shaw M J 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1625
- [10] Zhang W M, Huebner W, Sampayan S E, Krogh M L 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 6055
- [11] Shur D, Rosenman G, Krasik Y E 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6109
- [12] Feng Y J, Yao X, Xu Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1606 (in Chinese) [冯玉军, 姚熹, 徐卓 2000 物理学报 **49** 1606]
- [13] Shur D, Rosenman G, Krasik Y E 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 574

# The influence of variable quantity of polarization on the current intensity of the electron emission from La-doped $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ ferroelectric cathode\*

Huang Xu-Dong<sup>†</sup> Feng Yu-Jun Tang Shuai

(Key Laboratory of Electronic Ceramics and Devices of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 12 June 2011; revised manuscript received 2 November 2011)

## Abstract

Ferroelectric cathodes exhibit huge potentials in high-power microwave tube electron beam source, panel display, and the propeller space navigation, due to their superior properties. The material properties of the ferroelectric cathode have been proved to have a significant influence on electron emission, which is indicated in recent research work. In the course of electron emission, the variation of polarization can be caused by non-shielded surface charge which is induced by high trigger voltage. A certain relationship may be found between polarization variation and current intensity of electron emission. To study the relationship between current intensity of electron emission and polarization variation in ferroelectric cathodes, the samples of lanthanum-doped lead zirconate stannate titanate ferroelectric and antiferroelectric ceramics are prepared by the method of solid state calcinations, and the polarization variations of the material under different voltages are measured in the positive half cycle test of hysteresis loop. The curve of the electron emission current intensity versus the trigger voltage is measured, and then the relationship between electron emission current intensity and polarization variation is investigated. The results show that the electron emission current intensities of the two samples are both directly proportional to the polarization variation.

**Keywords:** antiferroelectric ceramics, polarization, ferroelectric cathode electron emission

**PACS:** 77.84.Cg, 77.22.Ej, 79.90.+b

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10875095) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2009CB623306).

<sup>†</sup> E-mail: huxudo2008@sina.com