

强发射电流反铁电冷阴极材料的实验研究

盛兆玄^{1,2}, 冯玉军¹, 徐卓¹, 孙新利², 黄璇¹

(1. 西安交通大学电子材料研究所, 710049, 西安; 2. 第二炮兵工程学院 103 教研室, 710025, 西安)

摘要: 采用固态烧结工艺制备了位于反铁电/铁电相界附近的 $\text{PbLa}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZST) 反铁电陶瓷样品. 通过测定样品在快速单脉冲电压激励下的电子发射特性, 得到了激励电压对发射电流的影响规律, 发射电流随激励电压增加而增加, 当激励电压大于 1.5 kV 时, 发射电流趋于饱和. 在单脉冲激励下进行电子发射实验, 得到如下结果: 在激励电压为 800 V、抽取电压为 0 V 的条件下, 发射电流密度为 1.27 A/cm^2 ; 当抽取电压增加到 4 kV 时, 获得了 1700 A/cm^2 的大发射电流密度. 研究表明, 室温下 PLZST 的反铁电陶瓷可在较低激励电压下实现电子发射, 发射电流密度大, 能够工作于 4 Pa 的低真空环境中.

关键词: 反铁电陶瓷; 电子发射; 发射电流密度

中图分类号: TN384; TN104 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)08-0977-05

Experimental Investigation of Antiferroelectric Cold Cathode for Strong Electron Emission

SHENG Zhaoxuan^{1,2}, FENG Yujun¹, XU Zhuo¹, SUN Xinli², HUANG Xuan¹

(1. Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. 103 Teaching and Researching Laboratory of the Second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: Antiferroelectric lead lanthanum zirconate stannate titanate (PLZST) ceramics samples near the ferroelectric-antiferroelectric phase boundary are prepared by a traditional solid-state reaction process. The influences of the driving voltage and extracting voltage on emission current are obtained by measuring the electron emission property of PLZST stimulated by rapid mono-pulse voltage. The emission current is enhanced with the increasing of driving voltage. When the driving voltage is higher than 1.5 kV, the emission current is saturated. When the driving voltage is 800 V and the accelerating voltage is 0 V, the emission current density is 1.27 A/cm^2 , and when the driving voltage is 800 V and the accelerating voltage is 4 kV, a strong emission current density with 1700 A/cm^2 is obtained. It is found that strong electron emission from PLZST antiferroelectric ceramic cathode can be realized under lower driving voltage at room temperature and the emission current density is high. The PLZST antiferroelectric ceramic cathode can work at the vacuum of 4 Pa.

Keywords: antiferroelectric ceramics; electron emission; emission current density

自 1989 年欧洲粒子物理研究所 (CERN) 的 Gundel 等人^[1]发现强铁电发射现象以来, 人们对铁电阴极的研究已有几十年的历史. 与热阴极、场致发射阴极等其他阴极技术相比, 铁电阴极具有发射电

流密度大、发射电子束品质好、不易“中毒”以及寿命长等优点^[1-4]. 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、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

宇航等方面也体现了潜在的应用价值^[4-7].

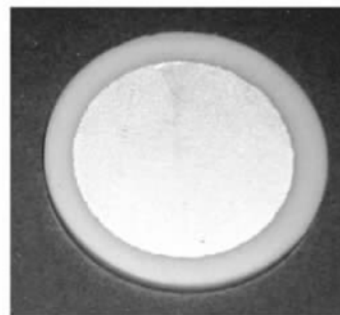
对铁电阴极材料的研究主要集中在铁电体材料上,而对反铁电阴极材料强电子发射特性的研究报道较少.事实上,在顺电体、反铁电体等非铁电材料表面也有较强的电子发射^[8-9],与铁电体相比,反铁电体作为阴极材料具有较好的抗疲劳性能、可实现重复频率发射等优点^[10],而且采用反铁电陶瓷作为阴极材料,不需要预先极化.反铁电体作为阴极材料在许多方面优于铁电体,因此开展反铁电体阴极电子发射性能研究将有助于提高铁电阴极性能.本文采用传统的固态烧结工艺制备了La改性 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$,得到了 $\text{PbLa}(\text{Zr}, \text{SnTi})\text{O}_3$ (PLZST)反铁电陶瓷样品,研究了该样品在快速单脉冲激励下的电子发射性能,得到了激励电压、抽取电压对PLZST反铁电阴极材料发射电流的影响规律.

1 实验方法

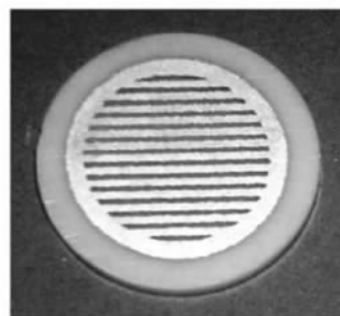
以分析纯 PbO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 La_2O_3 为原料,采用传统的电子陶瓷制备工艺,将原料粉未经配料、球磨、煅烧、二次球磨和成型后,得到样品.将样品放置于封闭的刚玉坩埚中,在富铅气氛条件下经 $1\,340\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3 h 烧结.烧成的圆片样品在砂纸上先后经过 500 目水砂纸粗磨、 800 目水砂纸细磨,最后在 $1\,200$ 目金相砂纸上抛光.为了保证厚度均匀,打磨、抛光时在砂纸上采用 8 字形轨迹.金相砂纸抛光后,样品表面粗糙度 $\delta < \pm 5\text{ }\mu\text{m}$.经表面研磨、抛光后,采用丝网印刷方法印制银电极图形,在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成后形成银电极.取出样品,在 $1\,200$ 目金相砂纸上进行 8 字形轨迹电极抛光.抛光后的样品用于电子发射性能测试.

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1a所示.陶瓷前电极涂成直径为 12 mm 的等间距条形电极,如图1b所示.前电极在背电极的正下方,条栅宽度为 $200\text{ }\mu\text{m}$,陶瓷裸露部分宽度为 $200\text{ }\mu\text{m}$,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 $10\text{ }\mu\text{m}$.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.

铁电阴极发射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,其中高压脉冲源输出上升前沿为 1.3 ns 、脉宽为 $50\text{ ns}\sim 1\text{ }\mu\text{s}$ 的方波脉冲,输出电压为 $0\sim 2.2$



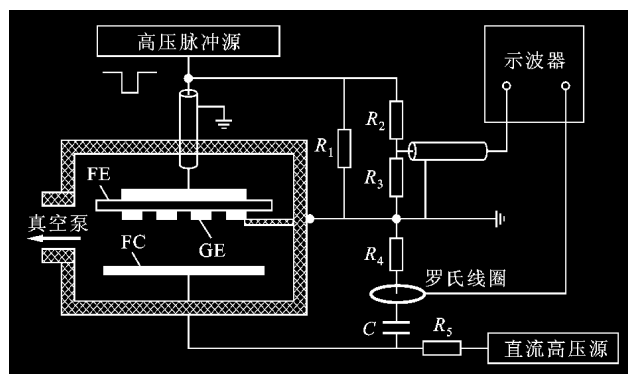
(a)背电极



(b)前电极

图1 本文制作的反铁电阴极样品

kV,电子发射实验装置如图2所示.图中前电极接地,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 0 初速度向FC过渡,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 $1\sim 5\text{ mPa}$.



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; R_1 为匹配电阻; R_2 、 R_3 分别为分压器电阻,用于

测试加在陶瓷两端的电压; $R_4=3\text{ }\Omega$ 为分流器电阻;

R_5 为阻止发射电流流向直流高压源的大电阻;

$C=100\text{ nF}$ 为隔直电容

图2 电子发射实验装置

2 结果与讨论

2.1 电滞回线

图3给出了室温环境中测得的PLZST样品的极化强度 P 随外加电场强度 E 变化的关系.实验采用改进的Sawyer-Tower线路,Trek609A高压放大器供给一个频率为1 Hz的正弦交变电压,通过计算机程序控制和采集数据绘出 P - E 曲线.从图3可以看出,PLZST为典型的反铁电体,转换场强 $E_{\text{AFE-FE}}$ 约为 $2.4 \times 10^3 \text{ V/mm}$.

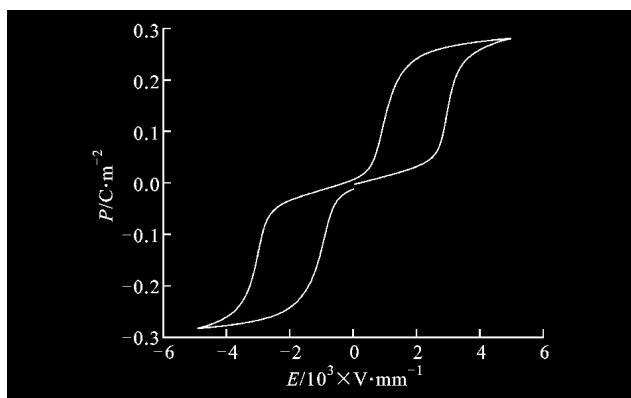
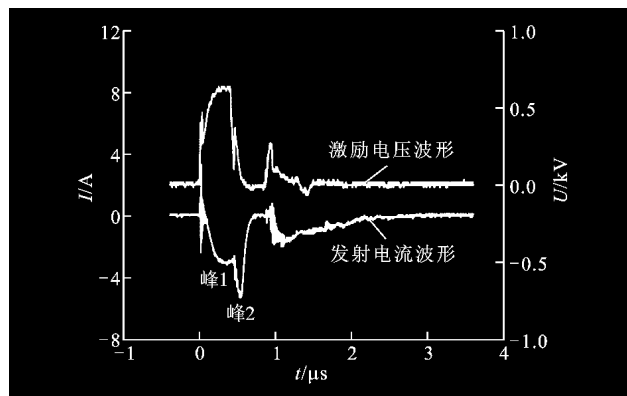


图3 PLZST极化强度随电场强度的变化关系

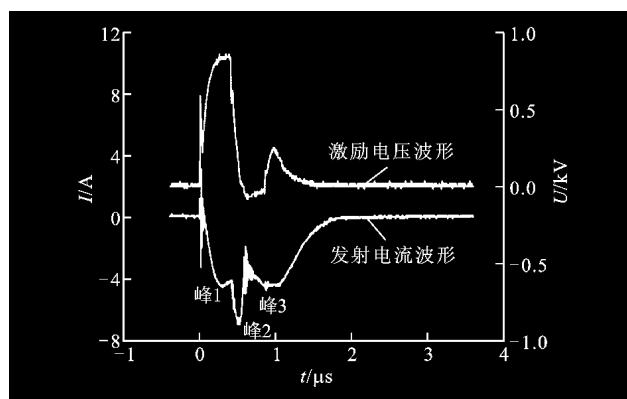
2.2 发射电流与激励电压的关系

打开真空室,将新制阴极样品放置于真空室中样品支架上,密闭真空室.开启真空系统,使真空室的真空度保持在 $1 \sim 5 \text{ mPa}$.开启直流高压源,使阳极抽取电压保持在 100 V .调节高压脉冲源,使其在手动触发模式下输出脉宽为 400 ns 的正极性单方波脉冲.激励电压由 0 V 开始增加,当增加到 400 V 时,开始有发射电流出现,但此时发射不稳定,电子发射的可靠度(为了便于说明,本文定义发射可靠度=有电流发射的次数/总的激励次数)约为 80% .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% 可靠度的电子发射,由此定义样品的发射阈值电压为 600 V ,此时发射电流 $I=3.5 \text{ A}$,发射电流密度 $J=7.45 \text{ A/cm}^2$,发射电流波形如图4a所示.随激励电压升高,发射电流峰值增加,同时发射电流波形随激励电压升高而发生改变,当激励电压小于 800 V 时,发射电流表现为双峰发射(见图4a).当激励电压大于 800 V 时,发射电流表现为3峰(见图4b),发射电流滞后激励电压约 37 ns ,发射电流峰1对应激励电压上升前沿,持续到激励电压的下降沿,发射电流峰2正对激励电压下降沿,表现为较尖的发射峰,发射电流峰2的

值远大于峰1和峰3.发射电流峰3出现在激励电压消失后,持续时间约 1137 ns .



(a) $U=600 \text{ V}$



(b) $U=800 \text{ V}$

图4 不同激励电压下的发射电流波形

随着激励电压增加,发射电流峰值增加,当激励电压大于 1.8 kV 时,发射电流趋于饱和,如图5所示.为得到发射电流随激励电压的变化关系,通过计算机编程对实验数据进行拟合,得到下式

$$I_p = 11.34 - 19.3 \times 0.998^U \quad (1)$$

式中: I_p 为发射电流峰值; U 为激励电压.

新制样品在 400 V 激励电压下就有电子发射,此时发射可能是陶瓷表面晶须尖端发射所致,由于在电子发射过程中部分晶须被破坏,所以发射不稳定.当激励电压增加到 600 V 时,铁电发射被激活,因此得到了稳定的电子发射.

2.3 发射电流与抽取电压的关系

抽取电压(U_{ca})对阴极发射电流有很大影响.为了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下的发射电流,如图6所示.在 0 抽取电压下,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 ,上升前沿为

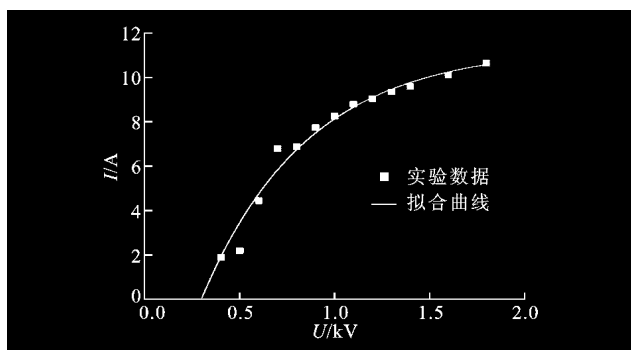


图5 发射电流随激励电压的变化关系

26 ns, 半高宽约为 110 ns. 在 0 V 抽取电压下, 阳极能够收集到发射电子, 说明样品发射电子具有较大的初动能. 随着阳极抽取电压增加, 发射电流峰值增加, 电流半高宽比 0 抽取电压下的半高宽增加. 当抽取电压 U_{ca} 增加到 100 V 以上时, 电流半高宽约为 400 ns~1 000 ns.

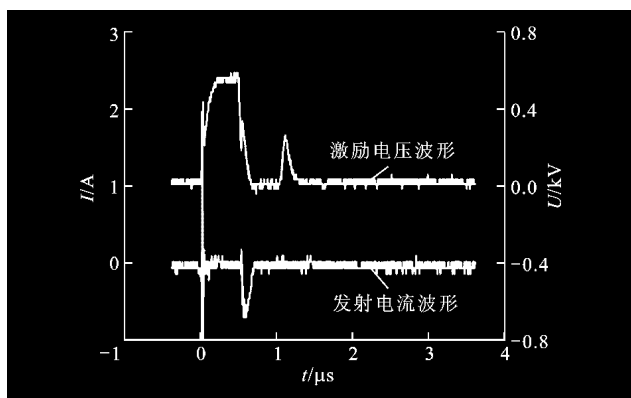
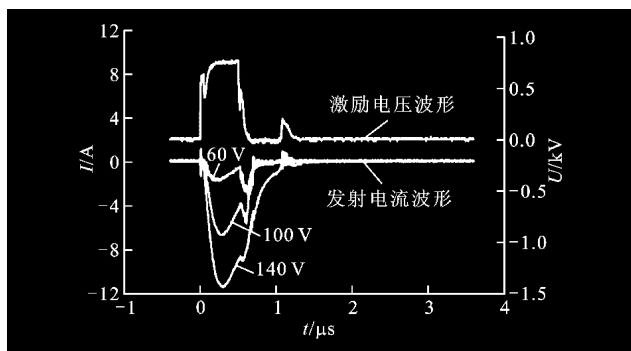
(a) $U_{ca} = 0$ V(b) $U_{ca} = 60$ V, 100 V, 140 V

图6 不同抽取电压下的发射电流波形

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 $U_{ca} < 300$ V 时, 随着阳极抽取电压的增加, 发射电流峰值指数上升 (见图 7a). 当抽取电压 $U_{ca} > 300$ V 时, 发射电流峰值随抽取电压线性增加 (见图 7b), 当阳极抽取电压为 4 kV 时, 获得了 840 A 的发射电流. 按有效发射面积为 0.47 cm^2 计算, 此时发射电流密

度约为 $1\,700 \text{ A/cm}^2$.

下面为 2 种情况下的数学拟合关系

$$I = 0.57 + 0.15e^{U_{ca}/32} \quad U_{ca} < 300 \text{ V} \quad (2)$$

$$I = -15.95 + 0.27U_{ca} \quad U_{ca} > 300 \text{ V} \quad (3)$$

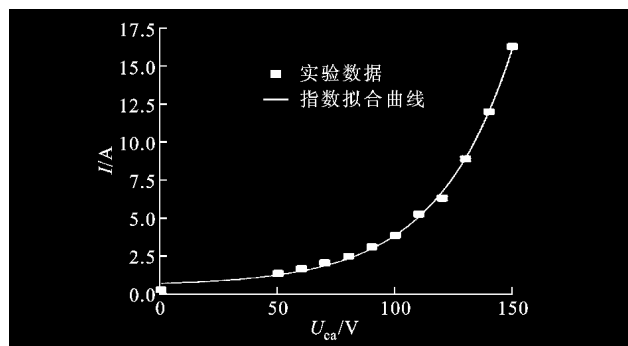
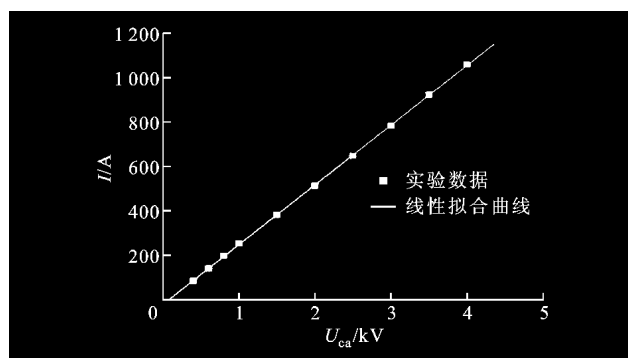
(a) $U_{ca} < 300$ V(b) $U_{ca} > 300$ V

图7 发射电流随抽取电压的变化关系

2.4 真空度对电子发射的影响

当真空度降低至 4 Pa 时, 依然能够测试到稳定的强发射电流. 当真空度升高至 10^{-2} Pa 量级时, 发射电流峰值略有降低, 继续升高真空度, 发射电流不变. 图 8 给出了真空度分别为 4 Pa 和 1.6×10^{-3} Pa 时, 发射电流随着抽取电压的变化关系. 从图 8 中可以看出, 样品在较低的真空度下就能够实现电子发射, 对真空度要求不高. 在相同的激励电压和抽取电压下, 低真空度下的发射电流略高于高真空度下的发射电流. 本文所制样品在 4 Pa 的低真空度下进行几千次发射后, 其发射性能没有明显改变, 说明该样

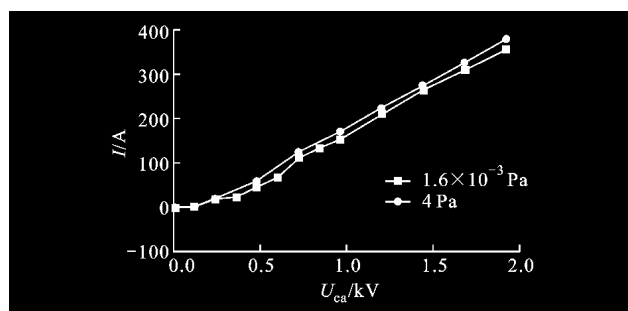


图8 真空度对发射电流的影响

品具有较强的抗“中毒”能力。

2.5 反铁电陶瓷的电子发射机理

对铁电阴极强电子发射机理的研究,目前有极化强度反转、场致发射、等离子体辅助发射等解释^[4-7]。对反铁电陶瓷电子发射机理的解释一般认为是在较高的激励电压下发生反铁电-铁电相变,电荷平衡被破坏导致强电子发射^[4-6]。

当背电极加载激励电压脉冲时,前电极3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 $E \approx \epsilon_r U_0 / d^{[1-2]}$,其中 U_0 是加载电压, d 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 $d = 0.5$ mm、相对介电常数 $\epsilon_r = 700$ 计算,在3接点处增强的电场强度 $E = 5.6 \times 10^5$ V/mm。由于肖特基(Schottky)势垒效应以及Fowler-Nordheim隧道效应,导致3接点处的场发射,形成发射电流峰1,当陶瓷两侧电压上升到最大值时,发射电流峰1达到最大值(见图4)。由于3接点处电场强度超过了反铁电-铁电的转变电场 $E_{\text{AFE-FE}} \approx 3.2 \times 10^3$ V/mm,使得3接点附近小区域中众多的电畴核形成局部铁电宏观畴^[11]。微米尺度范围内宏观电畴的形成时间非常短,导致3接点附近出现未补偿正电荷,一部分场发射电子屏蔽未补偿正电荷。当外电场突然消失时,电畴倒转使得屏蔽电子在静电力的作用下被喷射出来,导致强烈的电子发射,形成发射电流峰2(见图4)。当激励电压大于800 V时,由于慢极化反转效应导致发射电流出现峰3。

3接点处场发射和局域相变产生的初始发射电子在3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,并沿着陶瓷表面扩散,等离子体的形成增强了电子发射。

3 结 论

反铁电陶瓷PLZST作为阴极材料,室温下在较低的激励电压时就能实现电子发射。发射电流随激励电压增加而增加,最终趋于饱和。随着抽取电压的增加,发射电流逐步增大。发射电流随抽取电压的变化可分为2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以后,发射电流随抽取电压线性增加。当发射电流密

度大、抽取电压为4 kV时,可获得约1 700 A/cm²的发射电流密度。本文制作的反铁电阴极能够工作于较低的真空环境下,具有较强的抗中毒能力。

参考文献:

- [1] GUNDEL H, REIGE H, WILSON E J N, et al. Fast polarization changes in ferroelectrics and their application in accelerators [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: Section A, 1989, 280(1): 1-6.
- [2] CHIRKO K, KRASIK Y E, FELSTEINER J. Enhanced emission mode of a ferroelectric plasma cathode [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(10): 5691-5697.
- [3] RIEGE H. Electron emission from ferroelectrics: a review [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: Section A, 1994, 340(1): 80-89.
- [4] FLEDDERMANN C B, NATION J A. Ferroelectric sources and their application to pulsed power: a review [J]. IEEE Trans Plasma Sci, 1997, 25(2): 212-220.
- [5] RIEGE H, BOSCOLO I, HANDEREK J, et al. Features and technology of ferroelectric electron emission [J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84(3): 1602-1617.
- [6] ROSENMAN G, SHUR D, KRASIK Y E, et al. Electron emission from ferroelectrics [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(11): 6109-6161.
- [7] GUNDEL H, RIEGE H, WILSON E J N. Copious electron emission from PLZT ceramics with a high zirconium concentration [J]. Ferroelectrics, 1989, 100(12): 1-16.
- [8] GUNDEL H. Electron emission by nanosecond switching in PLZT [J]. Integrated Ferroelectrics, 1992, 2(6): 207-220.
- [9] KIM Y T, YOON K H. Electron emission from Pb-based ferroelectrics, antiferroelectrics, and paraelectrics by pulse electric field [J]. Applied Physics Letter, 2000, 76(26): 3977-3979.
- [10] 冯玉军,徐卓,魏晓勇,等. 强电场作用下反铁电锆钛酸铅的介电行为研究[J]. 物理学报, 2003, 52(5): 1255-1258.
FENG Yujun, XU Zhuo, WEI Xiaoyong, et al. Dielectric behaviour of antiferroelectric lead zirconate titanate under strong electric field [J]. Acta Physica Sinica, 2003, 52(5): 1255-1258.

(编辑 刘杨)