

文章编号: 1007-2780(2009)04-0502-05

反铁电体电子发射性能的研究

蔡雪梅¹, 周应华²

(1. 重庆邮电大学 光电学院, 四川 重庆 400065, E-mail: caixm@cqupt.edu.cn;

2. 重庆邮电大学 计算机学院, 四川 重庆 400065)

摘 要: 进行了锆钛酸铅反铁电体和铁电体的电子发射对比实验, 研究了抽取电压、电极绝缘保护层和相变特性等对反铁电体电子发射性能的影响。通过涂覆绝缘保护层, 大幅提高了表面击穿阈值, 从而提高了施加场强; 通过施加抽取电压, 提高了发射电流密度。两种方式均使电流发射密度得到提高, 最高达到 153 A/cm^2 。利用相变理论, 得到反铁电体相变时的强扩散和表面的半导性使局部或表面相变温度下降, 相变温度的下降有助于电子发射, 合理解释了观察到的反铁电体中发射电流密度比铁电体更高和电子发射起始阈值更低的现象。

关 键 词: 反铁电体阴极; 抽取电压; 绝缘保护; 相变; 发射起始阈值

中图分类号: TN141 **文献标识码:** A

1 引 言

高功率真空电子学技术的发展对电子束的要求非常苛刻, 当前加速器和高功率微波技术都要求电子束源具有更高的功率(即高的电子束强度和电子束能量)、低的发射度、适当的重复频率和足够长时间的运行寿命, 同时希望能够降低其对运行条件的要求。承担电子束发射功能的“阴极”是高功率真空电子学技术发展的“瓶颈”之一。强流束在输运过程中, 当其受到非线性空间电荷力的作用时, 将导致束发射度增长和束亮度降低, 因此, 研制一种初始发射度低的强流电子束源, 是当今技术发展的必然需求。传统电子发射源都难以达到“冷”的要求, 计算和实验结果表明, 常温下的铁电阴极发射具有比热阴极好得多的束发射度和亮度^[1]。铁电阴极材料的出现与研究, 特别是欧洲原子核研究委员会(CERN)的 Hans Riege, Hartmut Gundel 等人在 1989 年利用 PZT 作阴极获得了大于 100 A/cm^2 的强流电子束并指出其理论值可达 10^5 A/cm^2 后, 铁电体作为阴极材料的诱人前景立即引起了各国科学家的高度重视, 并相继投入铁电阴极材料的研究, 取得了许多有价值的成果。

铁电阴极材料的激励方式与场阴极相同, 均需要采用外加电场。但铁电阴极的电子发射原理不同于一般的场阴极^[2,3], 它是利用其本身特有的极化反转实现电子发射的。其主体材料为具有自发极化的铁电体和反铁电体, 如 PZT(锆钛酸铅)、 LiNbO_3 (铌酸锂)、TGS(三甘肽硫酸盐)、 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (钼酸钆)等。到目前为止, 报道的电流从 $10^{-9} \sim 10^3\text{ A/cm}^2$ 不等^[4-9]。用铁电阴极制作的新型真空电子器件, 由于具有工作真空度低、无预热延迟、电流密度大、常温工作的起始发射度低、亮度高等一系列传统真空电子器件无法比拟的优点, 因而应用于加速器、自由电子激光器、X 射线源和微波源、高功率开关管等, 可极大改善系统的品质和效能。铁电阴极材料作为高效坚固的高能电子束源在各工程技术领域体现了诱人的应用前景。目前值得关注的铁电阴极材料的研究重点是: (1)新的配方体系的开发及改性; (2)电子发射实验条件研究(屏蔽措施、真空度、温度、激励场强、脉冲形状); (3)发射机理分析; (4)与应用相关的实验研究。

本文研究对比了 PZT-95/5 反铁电材料和铁电材料 PZT90/10 的电子发射性能, 并在 PZT-95/5 反铁电材料中改善实验条件, 通过施加绝缘

保护层和抽取电压,探讨以上各因素对发射性能的影响和提高电子发射性能的途径,并从反铁电体的发射机理出发对各种不同的实验结果进行了分析。

2 实 验

铁电发射平行模式的实验装置及测试电路由一台 30 kV、75 Ω 、150 ns(FWHM)的高压脉冲产生器,装有铁电体阴极的真空二极管和必需的分压电路构成,如图 1 所示。

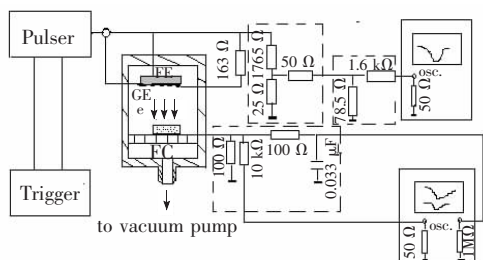


图 1 电子发射实验装置

Fig. 1 Electron emission setup

图中,FE 为不同材料的铁电样品;GE 为条栅电极;FC 为集电极,是一块 3 mm 厚的石墨圆片,用作测量到达的发射电流和电荷。来自脉冲产生器的一个负高压脉冲加到阻抗匹配的负载上,引起铁电样品中的电子发射。发射出表面的电子以非零的速度向 FC 渡越,通过双向匹配的测量电路可以观测和记录到达 FC 的电子电流。积分电荷和跨接在样品电极之间的激励电压,根据样品的结构和尺寸,可以分别获得样品发射的电流密度、电荷密度和激励场强。

另外,还进行了施加抽取电场的发射实验。在实验过程中,发现阴极发射面与背电极之间的表面放电是影响提高铁电样品施加电压的一个重要因素。因此,采用在样品边缘涂覆一层硅橡胶或清漆作为绝缘保护层进行实验。

3 实验结果与讨论

3.1 实验结果

PZT95/5 是一种典型的反铁电材料, 实验中, 对 PZT95/5 反铁电体和铁电体 PZT90/10 进行了对比发射实验, 获得的结果如图 2。

由图可见,PZT95/5反铁电体的发射电流密度随激励电压的增加而增加的速率更快,发射电

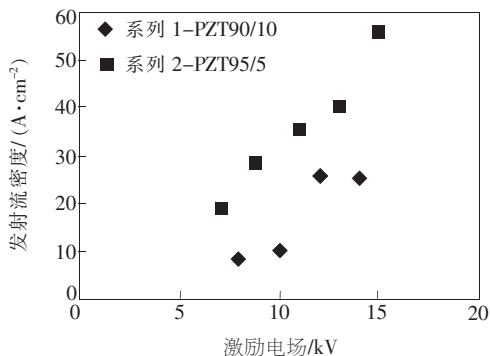


图 2 铁电体和反铁电体的电流发射密度

Fig. 2 Current densities of ferroelectrics and antiferroelectrics under high pulses

流密度更大且起始发射阈值更低,分别为 55.8 A/cm² 和 7.026 kV,而 PZT90/10 铁电体为 28.55 A/cm²和 8 kV。

表 1 给出了绝缘保护层对反铁电阴极材料的最大电流发射密度的影响。没有绝缘保护层时,能施加的最大场强为 $2\,342.2\text{ V/m}$,硅橡胶作为保护层后,大幅提高了表面击穿阈值,从而提高了施加场强值,可达 $7\,307.6\text{ V/m}$,电流发射密度也由 55.8 A/cm^2 相应提高到 115 A/cm^2 。涂清漆的样品较之未涂的样品也有所提高,为 98 A/cm^2 。

表 1 绝缘保护对发射电流密度的影响

Table 1 Collected current densities of different insulation layer

材料	场强(V/mm)	电 流 密 度(A/cm ²)
95/5	2 342.2	55.8
95/5 涂硅橡胶	7 307.6	115.0
95/5 涂清漆	3 513.3	98.0

图 3 给出了在施加不同抽取电场情况下,反铁电体 95/5 的发射电流密度。由图可见,施加抽取电压后,发射电流密度有所提高,并且随着抽取电压的增大,发射电流密度也增大,但是当抽取电压增加到一定值时,发射电流密度不再增加,逐步趋于饱和,表明已经达到最大发射电流密度,样品表面被发射的电子都已被抽取并收集。在有硅橡胶保护的情况下,反铁电体 95/5 的最大发射电流密度可达 153 A/cm^2 。抽取电压的施加,有助于发射电子的收集,这是因为铁电电子发射是基于

快极化反转的,发生极化反转时,铁电材料表面产生了未被屏蔽的电荷,这些未被屏蔽的电荷之间的斥力以及材料内电场的作用使多余的电子越过表面势垒而向真空发射。抽取电压对阴极表面的电子可以起到一个加速的作用,对体内电子则起到帮助它克服表面势垒而发射到真空的作用。

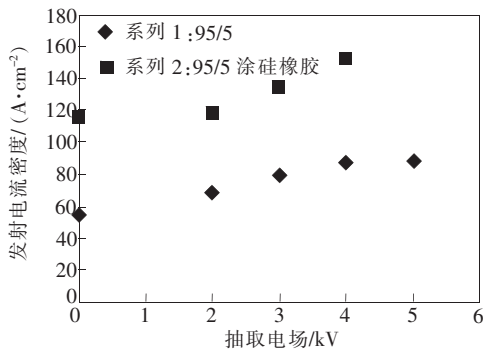


图 3 抽取电场对发射电流密度的影响

Fig. 3 Collected current densities of different abstract field

3.2 讨论

PZT-95/5 是一种在常温下为反铁电相的材料。反铁电材料通常具有反铁电相-铁电相-顺电相的相变次序,相界受温度、压力和电场的影响很大。外电场的增大将降低反铁电相-铁电相相变温度,因此,外电场的作用增宽了铁电相区,在外电场的作用下,反铁电相转变为铁电相,宏观上产生极化效应,铁电畴的排列以及相的结构均发生了变化。由于在这种情况下建立起来的铁电相是亚稳态,所以此种变化是可逆的,也就是说,在外界的影响和作用下,由外电场建立起来的不稳定的宏观极化现象可完全消失,从而发生铁电相到反铁电相或顺电相的相变。发生反铁电相-铁电相相变时,相界交界处两种不同的相将发生急剧的相变扩散现象(DPT),即存在一个跨越了一定温度范围的过渡区域,在该区域中,材料的物理特性发生了改变。DPT 的存在可展宽介电峰,同时使自发极化强度的值随温度的改变而变化。由于材料成分分布的局部非均匀性和内电场、内部应力等的差异,铁电畴中的局部相变温度会有所不同,在一些微畴的附近,其相变温度有可能偏低。

极化时,氧空位和铅离子在表面发生分离,氧空位分别带一个或两个电子,从而成为 F_1^+ 心和 F_2^+ 心,起施主作用,使表面呈现 n 型半导体特

征。在表面层中,考虑到电子子系统的自由能后,相变性质、热力学性质、介电性质和压电性质都将发生变化。表面层的自由能可表示为反铁电区晶格自由能 F_0 、铁电区晶格自由能 F_1 以及电子子系统自由能 F_3 三者之和:

$$F = F_0 + F_1 + F_3 \quad (1)$$

式中, $F_0(T) = F(P = 0, N_i = 0, \sigma_k = 0)$ (2)

$$F_1 = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - \quad (3)$$

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_k S_{ik} \sigma_i \sigma_k - P^2 \sum_k V_k \sigma_k$$

$$F_2 = \sum_i N_i E_i(T, P, \sigma_k) \quad (4)$$

其中, α, β, γ 是自由能按极化强度 P 展开的系数; σ_k 是机械应力张量分量; $S_{ik} = S_{ik}^p = \partial^2 F_1 / \partial \sigma_i \partial \sigma_k$ 是弹性柔顺系数张量分量; $\nu_k = \partial^2 F_1 / \partial P^2 \partial \sigma_k$ 是电致伸缩系数张量分量。在式(4)中, E_i 和 N_i 分别表示晶体中各能级的能量和电子(空穴)浓度。假设式(3)中的极化强度是均匀的,则可忽略相关项,式(4)中电子在能级上分布的位形能也可忽略。自由能 F_2 可表示为:

$$F_2 = nE_g + N(E_g - u_1) - pu_2 \approx \quad (5)$$

$$N(E_g - u_1 - u_2) = N\tilde{E}$$

其中, E_g 为禁带宽度; n 为自由电子浓度; u_1 为能级的电离能; N 为陷阱能级上的电子浓度; u_2 为禁带中空穴陷阱的电离能; P 为陷阱能级上的空穴浓度。 $\tilde{E} = E_g - u_1 - u_2$, 即禁带中陷阱能级之间的宽度。进一步假设 F_2 在类似于 F_1 的对称变换下保持不变,则得反铁电体的自由能表示式:

$$F(T, P, \sigma_k, N) = F_{0N} + \frac{1}{2}\alpha_N P^2 + \quad (6)$$

$$\frac{1}{4}\beta_N P^4 + \frac{1}{6}\gamma_N P^6 + N \sum_k E_k \sigma_k -$$

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_k S_{Nik} \sigma_i - P^2 \sum_k \gamma_{Nk} \sigma_k$$

式(3)中,系数经重新整理后有如下关系:

$$\begin{aligned} F_{0N} &= F_0 + N\tilde{E}, \alpha_N = \alpha + aN, \beta_N = \beta + bN, \\ \gamma_N &= \gamma + cN, V_{NK} = V_K - \tilde{E}_K, \\ S_{Nik} &= S_{ik} - N\tilde{E}_{ik} \end{aligned} \quad (7)$$

方程(6)必须借助如下的状态方程求解:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = E = \alpha_N P + \beta_N P^3 + \quad (8)$$

$$\gamma_N P^5 - 2P \sum_k \gamma_{Nk} \sigma_k$$

$$\frac{\partial F}{\partial \sigma_k} = -u_k = N\tilde{E}_{ik} - \frac{1}{2} \sum_i S_{Nik} \sigma_i - P^2 \gamma_{Nk} \quad (9)$$

式中, E 是电场, u_k 是形变张量的分量。

不考虑电子子系统的自由能, 反铁电体的自由能表示为:

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - \frac{1}{2} \sum_i \sum_k S_{ik} \sigma_i \sigma_k - P^2 \sum_k V_k \sigma_k \quad (10)$$

在相变点附近, 由于极化强度其值甚小, 自由能简化为:

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 \quad (11)$$

平衡条件对应于自由能极小, 即:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = E = \alpha P + \beta P^3 = 0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0 \quad (13)$$

由条件(13)可得:

$$\alpha + 3\beta P^2 > 0 \quad (14)$$

在 $T = T_0$ 时, $P = 0$, α 必须为正; 而在铁电区 ($P^2 = -\alpha/\beta$), α 必须为负。用 T_0 表示相变温度(居里点), 考虑到自由能的表达式中出现的展开系数一般来说都是温度的函数, 在 $T = T_0$ 附近将 α 展开成级数, 且只取第一项得:

$$\alpha = \frac{2\pi}{C}(T - T_0) \quad (15)$$

式中, C 代表居里-外斯常数。

表面层中考虑到电子子系统的自由能时有:

$$\alpha_N = \frac{2\pi}{C}(T - T_{0N}) \quad (16)$$

由关系式(7)中的 α_N 和式(15)、(16), 得:

$$T_{0N} - T_0 = \Delta T_N = -\frac{CN\alpha}{2\pi} \quad (17)$$

T_{0N} 为电子浓度 N 时的居里温度, T_0 表示没有电子时的居里温度, C 是居里-外斯常数, 由于在居里点时 $\alpha > 0$, 因此, 表面层的电子使居里温度向低温方向漂移, 居里点的漂移正比于电子浓度 N 。

在高压脉冲激励下, 样品将经历一次走入和走出铁电态的相变, 相应地引起自发极化的同时显现和消失, 相边界的跨越仅需几个纳秒。因此, 使用栅电极或半透明电极(对电子而言)的铁电材料, 可以期望在快速相变过程中获得强电子束, 特别是利用反铁电-铁电相变。因为在靠近相变温度的狭窄温区处, 在反铁电基质中存在补偿性的铁电畴, 这使得宏观自发极化的形成和反转速度

都达到很快, 因为不需要形成新的畴核, 而只需要这些存在的补偿性的铁电畴的快速畴壁运动即可达到自发极化的出现和反转的目的。而在铁电相中, 自发极化的改变和反转速度则会受到那些新的反方向矢量电畴的缓慢形成过程的限制。当采用某种手段使自发极化强度反转, 铁电畴的负端与被栅电极覆盖的表面相接触, 这相当于因相变温度点漂移而使反铁电基质中感应出铁电畴, 在发射表面层的铁电畴起着极为重要的作用。以前屏蔽这些铁电畴的电子, 以及由 F_2^+ 中心产生的电子, 就成了非屏蔽电荷, 由于自身内电场和隧道效应二者的作用, 使得这些失衡电子穿过表面势垒进入了真空。在相关电场 $E = \Delta P / \epsilon_0 \epsilon_r$ 的作用下, 这些电子以非零的速度发射出去, 另一方面, F_1^+ 、 F_0^{2+} 心也部分补偿了负极性表面的自发极化。因此, 材料表面的半导体性有助于电子发射。

总之, PZT95/5 陶瓷的剩余极化强度通常都较高, 从相图上看, 非常接近反铁电-铁电相界, 这使得相变极易在低温下发生。反铁电-铁电相变时的强扩散和表面的半导体性使局部或表面相变温度下降, 并提供发射所需电子, 以及极化反转时无需形成新畴核, 这些相变特性有助于电子发射, 这就可以解释图 2 中观察到的反铁电体较铁电体具有更高发射电流密度和更低的起始发射阈值。

4 结 论

反铁电体 PZT95/5 和铁电体 PZT90/10 在激励电压作用下发生电子发射, 可以通过改善绝缘保护层和抽取电压等实验条件及材料本身的相变特性提高发射性能。保护层可以提高表面击穿阈值, 因而提高施加场强, 电流发射密度就相应提高。硅橡胶作为保护层后, PZT95/5 可达 7307.6 V/m, 电流发射密度也相应提高到 115 A/cm², 涂清漆的样品可提高到 98 A/cm²。抽取电压的施加, 有助于发射电子的收集, 抽取电压越高, 收集到的发射电流密度越高。PZT95/5 反铁电体相变时的强扩散和表面的半导体性使局部或表面相变温度下降, 相变温度的下降有助于电子发射, 因而起始发射阈值较铁电体更低而发射电流密度更高。通过以上 3 种途径, 在反铁电体 PZT95/5 中获得了最大 153 A/cm² 的发射电流密度。

参 考 文 献:

- [1] Zhang Enguan, Yan Xiadin, Liu Xiaopin, *et al.* Experimental studies of ferroelectric cathodes[C]//1994 *Trl-service/Nasa Cathode Workshop*, Cleveland, Ohio, USA, 1994:49-51.
- [2] 樊志琴,蔡根旺,王世建,等. 碳纳米管膜场发射三极管的制备及特性研究 [J]. 液晶与显示, 2008, 23(1):30-34.
- [3] 于灵敏,朱长纯. 提高丝网印刷 ZnO 纳米针场发射的均匀性和稳定性研究 [J]. 液晶与显示, 2008, 23(2):148-152.
- [4] Gundel H, Handerek J, Reige H, *et al.* Electric field-excited electron emission from PLZT-X/65/35 ceramics [J]. *Ferroelectrics*, 1990, 110:183-187.
- [5] Kygel V D, Rosenman G. Suppression of polarization switching in triglycine sulfate crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, 80(9):5256-5249.
- [6] Rosenman G I, Letuchev V V, Chepelev Yu L, *et al.* Emission of electrons on switching of the $\text{Gd}_2(\text{Moo}_4)_3$ ferroelectric in electric field [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56(7):689-694.
- [7] 蔡雪梅. PZT 阴极的 XPS 研究 [J]. 重庆邮电大学学报, 2008, 20(1):119-122.
- [8] Gleizer J Z, Hadas Y, Gurovitch V T, *et al.* High current multicapillary dielectric cathodes[C]//*Plasma Science*, 2008 *IEEE 35th International Conference*, Karlsruhe, Germany; Nuclear & Plasma Society, 2008:1-4.
- [9] Wu Biyan. Study of the electron emission from PZT ferroelectric cathodes[C]//*Joint 31st International Conference on Infrared Milimeter Waves And 14th International Conference On Terahertz Electronics*, Shanghai, China; Shanghai Institute of Technical Physics, CAS, 2006:499 - 499.

Electron Emission Properties of Antiferroelectrics

CAI Xue-mei¹, ZHOU Ying-hua²

(1. Colledge of Optoelectronics Engineering, Chongqing 400065, China, E-mail: caixm@cqupt.edu.cn;

2. College of Computer Science, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

Abstract

The electron emission results in antiferroelectrics and ferroelectrics were compared and effects of the abstract field, the insulation layer on the electrode and the phase transition properties on the results of electron emission in antiferroelectrics are researched. More electrons were collected and higher current densities were obtained while the abstract field was higher. An insulation layer was coated on the electrode of the sample to prevent the discharge between the emission surface and the rear electrode so that the exerted field could be greatly enhanced and higher current density was obtained under this condition. Thus the maximum electron emission current density was increased to 153 A/cm^2 in antiferroelectrics by these two method. The lower curie temperature due to the strong diffusion during phase transition and the semi-conductivity of the surface layer makes electron emission easier, thus a lower starting threshold of emission and a higher electron emission current density were observed in antiferroelectrics than that in ferroelectrics.

Key words: antiferroelectric cathode; abstract field; insulation layer; phase transition; starting threshold of emission

作者简介: 蔡雪梅(1970—), 女, 四川威远人, 博士, 副教授, 研究方向为铁电、压电材料及器件。