

文章编号: 1001-4322(2005)10-1569-04

铁电阴极材料压电系数在电子发射过程中的实验规律^{*}

郭曙光, 张树人, 陈忠道

(电子科技大学 微电子与固体电子学院, 四川 成都 610054)

摘 要: 作为一种新型功能材料,铁电阴极材料的研究日益受人们重视。对铁电材料进行电子发射试验时,偶然观测到材料压电系数随着电子发射次数的增多,其数值大小渐次先由高降低至零,然后又开始反向增大并逐渐稳定于某一绝对值,该绝对值略小于预极化初始值,而在这变化过程中,材料的电子发射电流密度基本恒定。对此进行重复验证以及系统考察发现,压电系数的这种变化规律,为铁电材料电子发射时所普遍遵循,这为铁电电子发射的机理研究探索又提供了一种新的实验现象。

关键词: 压电系数; 电子发射; 铁电阴极; 理论解释

中图分类号: O462 **文献标识码:** A

铁电阴极材料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很强的脉冲电子发射的新型功能材料。由于铁电体固有的极化性质、高比储能、高重复率能力和常温下发射的特点,使它具有传统电子束源难以兼备的优点而受到国内外加速器界、电子学界和材料科学界的高度重视。

笔者在进行铁电材料电子发射试验时,偶然观测到材料压电系数 d_{33} 随着电子发射的产生,其数值及方向有着异乎寻常、出人意料的变化。随后再进行重复验证,发现并非是偶然现象,接着又扩展了样品体系,发现依然存在这一变化规律。由此可见这一规律是铁电样品电子发射基本规律。而对这一规律的理论解释,却似乎与现有的铁电电子发射理论^[1]有相悖之处。因此,如何就这一现象规律给予合理的理论解释,对于深入认识铁电电子发射机理,将有所裨益。

1 实验准备

铁电样品体系有:锆钛酸铅(PZT)系列,钛酸钡(BT)系列和钛酸铋钠(BNBT)系列。选用这三个系列原料,采用常规陶瓷工艺,制备成铁电电子发射试验圆片。如图 1 所示,样品厚度统一为 2 mm,采用高温极化方式,对 PZT 和 BNBT 样品进行预极化(BT 样品因居里温度低而无法预极化),预极化后,测得其压电系数 d_{33} , 然后进行电子发射试验。

其发射试验装置及测试电路由一台 30 kV, 75 ns, 150 ns (FWHM) 的高压脉冲发生器, 装有铁电体阴极的真空室和必需的分压电路构成^[2], 如图 2 所示。装置采用一块 3 mm 厚的石墨圆片作为收集极来测量到达的发射电流。由脉冲发生器产生负高压脉冲, 加载到铁电样品上, 使得铁电样品在脉冲激励下, 由于本身铁电极化反转发射出电子, 这些电子以非零的速度到达收集极。通过匹配的测试电路, 观测记录到达收集极的电子电流以及激励电压, 从而分别计算获得样品发射的电流密度以及对应激励场强。

由于电子发射前后, 所测样品压电系数 d_{33} 存在方向变化, 因此实验过程中需要特别注意几点:

(1) 预极化时, 样品实电极一面接正高压, 而栅电极一面接地; (2) 电子发射时: 铁电样品实电极一面接脉冲负高压, 而栅电极接地; (3) 测压电系数 d_{33} 时: 为保证数据可比性, 我们统一测量方式, 采用铁电样品栅极一面朝上, 实电极一面朝下夹持方式进行测量。

2 电子发射试验

采用 YY2812 型 LCR 自动测试仪测试样品介电性能; 采用 ZJ - 2 型 d_{33} 准静态测试仪测量样品压电系数

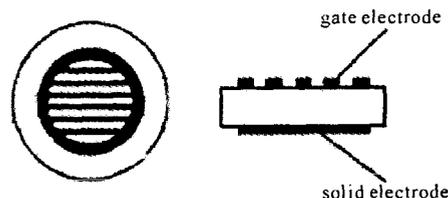


Fig 1 Ferroelectric ceramic sample

图 1 铁电电子发射样品

* 收稿日期: 2005-01-26; 修订日期: 2005-08-23
基金项目: 国家自然科学基金资助课题 (60471027)
作者简介: 郭曙光 (1958—), 女, 四川成都人, 高级工程师, 从事电子材料研究及结构以设计; E-mail: chenzhongdao@sohu.com.

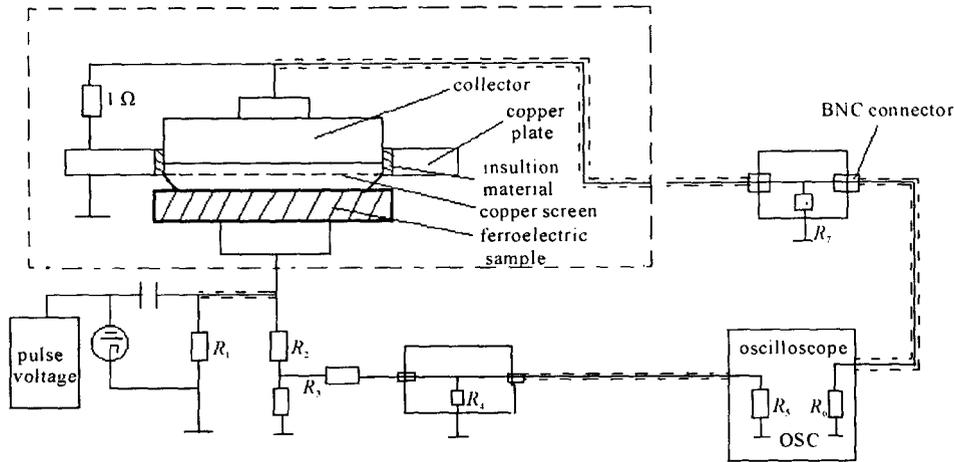


Fig 2 Schematic of the experimental devices and the measuring system

图 2 电子发射测试电路简图

d_{33} , 然后对不同样品进行电子发射, 发射时使铁电样品维持在同一真空环境下, 真空度约为 3×10^{-3} Pa。

2.1 不同组分体系样品电子发射前后压电系数 d_{33} 的变化

采用 PZT - 5 系锆钛比不同的铁电材料, 进行电子发射试验, 其试验结果如表 1 所示。

表 1 不同组分样品材料 d_{33} 随电子发射变化规律

Table 1 Results of the piezoelectric coefficient d_{33} with different ferroelectric materials

Na	d_{33}		dielectric coefficient	excitation voltage / kV	emission current density / (A · cm ⁻²)
	before emission	after emission			
1 - 1	- 389	+ 245	1 660	10	23
1 - 2	- 419	+ 267	2 470	10	27
1 - 3	- 350	+ 230	2 605	10	24
2 - 1	- 478	+ 260	2 560	10	14
2 - 2	- 398	+ 235	2 360	10	28
2 - 3	- 375	+ 120	2 112	10	30

由表可以看出, 在外加脉冲激励电压为 10 kV, 真空度为 3×10^{-3} Pa 的实验条件下, 电子发射后 (发射脉冲激励次数 > 10), 样品压电系数 d_{33} 全部由原来的负值变为正值, 而这一正值, 其绝对值均比发射前数值绝对值小。同时, 不同锆钛酸铅材料铁电样品获得不同发射电流密度, 最大发射电流密度为 30 A/cm^2 。

2.2 同一样品不同电子发射次数后压电系数 d_{33} 的变化

表 2 发射次数与 d_{33} 变化规律

Table 2 Relationship between the value of d_{33} and electron emission times

emission times	0	2	3	5	6	10	100	500
piezoelectric coefficient	- 400	- 140	+ 30,	+ 70,	+ 140	+ 325	+ 330	+ 333
d_{33}	- 410	- 150	- 14,	+ 89,	~	~	~	~
emission current density / (A · cm ⁻²)	/	28	28	27.5	28	28	28.1	27.9

表 2 所示为激励电压为 10 kV, 真空度为 3×10^{-3} Pa 的试验条件下, 采用 PZT - 5 系列中 2 - 2 样品, 所获得的电子发射次数与 d_{33} 变化结果。

从表可以看出, 随着发射次数的增多, 压电系数 d_{33} 逐渐由最初负的最大值 (预极化值), 渐次降低为 0, 而又开始逐渐反向增大, 最后达到并稳定于某一数值。以绝对值相较, 这一数值要小于预极化值。同时, 我们注意到, 在压电系数 d_{33} 整个变化过程中, 电子发射后所获得的发射电流密度基本保持恒定。

2.3 不同预极化状态样品电子发射前后压电系数 d_{33} 的变化

首先考虑样品预极化的方向性: 我们特意调整预极化方向, 使得本次试验所需样品预极化方向与以往不同, 即预极化时, 样品栅电极这一面接正高压, 实电极接地, 然后对极化后样品作真空电子发射试验, 其结果如

表 3 所示。

表 3 预极化方向与压电系数 d_{33} 变化规律

No	d_{33}		emission current density / (A · cm ⁻²)
	before emission	after emission	
1 - 2	+433	+380	26

由表可见,电子发射后,所获得发射电流密度仍然在数值上看不出明显差别,样品压电系数 d_{33} 仍然在数值上有所降低,但其极性(方向性)却保持不变,它并没有如同前面所述规律“推广”开去为:先正后负,尔后达到负的某一数值。这说明,电子发射的最终结果,是导致样品的电畴排布最终只是朝向同一方向,因此,使得表征着样品电畴排布有序向的压电系数 d_{33} 最终只能导致是同一“正值”。

既然压电系数 d_{33} 对应于不同预极化方向有如上的结果,那么由此我们进一步考虑不经过极化样品电子发射后压电系数 d_{33} 有否变化,其结果如表 4 所示。

表 4 极化与否同 d_{33} 变化规律

No	d_{33}		emission current density / (A · cm ⁻²)
	before emission	after emission	
1 - 3 - 1	0 (non-prepolarized)	+230	0
1 - 3 - 2	0 (non-prepolarized)	+220	28

结果发现,未曾预极化的样品,电子发射后其压电系数 d_{33} 依然由 0 开始增大到某一正值,不过有可能电子发射没有发生。但是如果有电子发射,那么同预先极化后的样品一样,仍然获得基本同样大小的发射电流密度。

2.4 其他材料压电系数 d_{33} 随电子发射的变化规律

钛酸钡材料由于在室温下很难实现预极化,因此将 $d_{33} = 0$ 的样品做完发射试验后,测得其 $d_{33} = 15 \sim 20$; 钛酸铋钠材料,也有类似锆钛酸铅 PZT 的变化。

由以上种种试验可以看出,压电系数 d_{33} 的这种变化规律,在铁电阴极材料电子发射时普遍存在,重复性好,并非一时的试验偶然现象。

3 分析与讨论

对于一般铁电体电子发射理论解释,目前最为流行的是快极化反转致电子发射理论,该理论认为,电子发射包括四个过程:自发极化、电荷屏蔽、快极化反转、屏蔽电荷发射。其发射原理如图 3 所示。

没有预极化的铁电体,由于其电畴分布是杂乱无章的,因此一般不对外显露铁电性特征。铁电陶瓷只有经过预极化,使电畴按照一定方向规则排布,才具备铁电性特征。如图 3(a) 所示,经过预先极化后的铁电体(FE),内部形成了内电场,从而使得栅电极裸露表面吸附了大量的屏蔽电子(SE),当外加一反向电场时,使自发极化(P_s)反转,产生屏蔽电子发射和注入电子(E)中和(图 3(b))。因此极化反转致电子发射是基于极化反转时,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向真空发射。

这一机理说明,材料的电子发射,必然先要外加一电场才能迫使其发生极化反转,而且这一电场,必然与预极化产生的内电场反向。因此,每进行一次发射,那么必然要将内场场强削弱一些,内场削弱了,必然导致材料栅电极表面吸附的电荷减少;这样,在下次发射时,由表面逸出的电子将有所减少;另外,电子发射时,铁电体本身存在的空间电荷和极化反转时由电极注入的载流子形成的空间电荷,在极化电荷(即定向排列的束缚电荷)场的作用下,将定向排列,对极化起了屏蔽作用,对电畴起了钉扎效应,使这些极化很难参与反转过程;再加上电子发射时,在电场作用下,电化学反应使得样品的电导增大,导致可反转电荷量随反转次数增加而减小。由以上种种基于此机理的分析推测,最后电子发射试验所能检测到的电子发射电流密度,应当是逐渐减小的。

由材料压电方程所推导出的材料压电应变系数 d_{33} ,描述了外电场作用引起的线性应变效应,表征了铁电

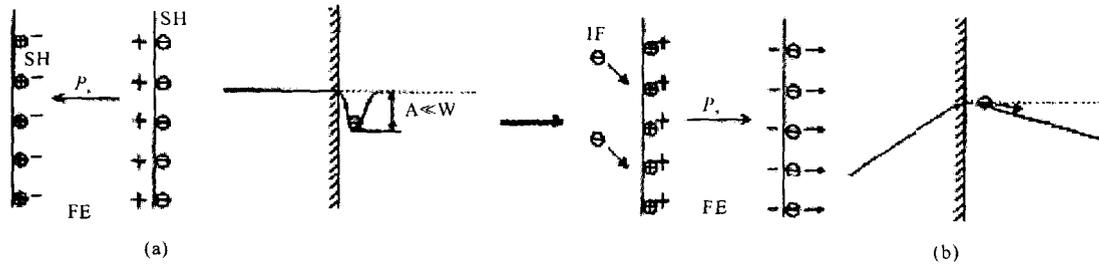


Fig 3 Sketch for the fast polarization reversal theory (W - work function, A - potential barrier)

图 3 极化快速反转理论示意图

陶瓷电畴的有序程度。铁电陶瓷在最初预极化后,其数值最大,说明材料电畴的定向排列井然有序。而此后样品经过发射,由于反向负高压的作用,使得原有电畴有序度降低, d_{33} 数值也相应下降为零。此后,由于外负脉冲高压的继续作用,使得电畴已与先前电畴不同,转而呈反向排列,然后逐渐益发有序,相应地, d_{33} 数值也逐渐增大,只是其方向性已经发生根本改变。在这一点上, d_{33} 的变化规律与上述机理深为和契,可相为佐证。

如果电流发射密度也随着 d_{33} 的变化而发生相应改变,那么这一机理毫无疑问,又得到了新的实验现象支持;然而,由我们观测到的电流发射密度来看,其数值基本不随着压电系数 d_{33} 的变化而变动。即使没有预极化的样品($d_{33} = 0$),也有可能获得同样大小的电子电流发射密度。可见,样品的预极化,对于电子发射的产生,并非必要条件;而预极化后压电系数 d_{33} 的大小、方向,从试验看来,对于材料的电子发射性质影响也不是很大。因此,铁电电子发射过程,很可能不仅遵循快速极化反转机理,也可能与铁电体材料性质以及其表面状况等引起如等离子体致电子发射因素有关。

4 结 论

根据偶然的铁电阴极电子发射试验观测,发现了压电系数 d_{33} 异乎寻常的变化,再经过系统重复试验,证实了压电系数 d_{33} 的这种变化规律,为铁电阴极材料电子发射普遍所遵循,即:铁电材料压电系数 d_{33} 随着电子发射次数的增多,其数值大小渐次先由高降低至零,然后又开始反向增大并逐渐稳定于某一绝对值略小于预极化初始值的数值,而在这变化过程中,材料的电子发射电流密度基本恒定。虽然对此的机理解释遇到了困难,但是为今后的理论研究提供了新的实验帮助。

参考文献:

- [1] Riege H. Electron emission from ferroelectrics-A review [J]. *Nucl Instr and Meth in Phys Res A*, 1994, **340**(2): 80—89.
- [2] 陈忠道,张树人,蔡雪梅,等. 无铅铁电陶瓷电子发射性能[J]. *强激光与粒子束*, 2004, **16**(12): 1607—1610. (Chen ZD, Zhang SR, Cai XM, et al. Experimental study of lead-free ferroelectric ceramics for electron emission. *High Power Laser and Particle Beams*, 2004, **16**(12): 1607—1610)

Experimental study of piezoelectric coefficient of ferroelectric materials

GUO Shu-guang, ZHANG Shu-ren, CHEN Zhong-dao

(Institute of Microelectronics and Solid-electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The ferroelectric cathode material is a new kind of functional material. A new electron emission phenomena was observed by chance. With the increase of emission times, the piezoelectric coefficient decreased to zero firstly and then gradually approached to a given inverse value, whose absolute value was less than that of the initial value. Surprisingly, it was found that the current emission density had not changed during the course of the change of the piezoelectric coefficient. It is found that the experiment is repeatable. It is difficult to explain the observed phenomena using the existing electron emission theory.

Key words: Piezoelectric coefficient; Electron emission; Ferroelectric cathode material; Theoretical explain