

Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ 전자총의 상부 전극 크기에 따른 전자 방출 및 열화

김용태 · 윤기현 · 김태희* · 박경봉*

연세대학교 세라믹공학과

*안동대학교 재료공학부

Electron Emission and Degradation of the Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ Electron Guns with Various Upper Electrode Sizes

Yong Tae Kim, Ki Hyun Yoon, Tae Heui Kim*, and Kyung Bong Park*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

*Dept. of Ceramic Engineering, Andong National University, Andong 760-749

(1999년 8월 4일 받음, 1999년 8월 28일 최종수정본 받음)

초 록 Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ 강유전체의 상부 전극 크기를 변화시키며 펄스 전기장에 의한 전자 방출 특성 및 열화에 대하여 연구하였다. 상부 전극 크기 감소에 따라 상부 전극 모서리 부근에서 분극 반전에 기여하는 강유전체 분율이 증가되어 분극이 높아졌으며, ANSYS 5.3에 의한 전기장 시뮬레이션을 통하여 비대칭 전극 구조에서의 상부 전극 모서리 부근의 전기장이 증가한다는 것을 알 수 있었다. 분극 증가에 기여하는 상부 전극 모서리 주변의 강유전체의 파괴 및 전극 크기당 전자 방출량은 상부 전극 크기에 무관하였다. 전자 방출 횟수에 따라 상부 전극이 침식되어 분극 및 유전 상수는 감소하였으나 전극 복구에 의해 재생되었으며, 강유전체의 표면 손상에 의해 항전계 및 유전 손실은 증가되었다.

Abstract The electron emission and degradation of the ferroelectric Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ ceramics by the pulse electric field have been investigated as a function of the upper electrode diameter. Polarization increased with the decrease of the upper electrode diameter due to the increase of the volume fraction participated in the polarization reversal near the electrode edge. Simulation using ANSYS 5.3 for the electric field distribution showed that the electric field increased near the upper electrode edge of the asymmetric electrode structure. The ferroelectric volume near the upper electrode edge which contributed to the increase of the polarization and the emission charge per electrode diameter were independent on the upper electrode diameter. Polarization and dielectric constant were decreased due to the erosion of the upper electrode with repeating the emission cycles, but they were recovered by the electrode regeneration. The degradation of the ferroelectric surface resulted in the increase of the coercive field and dielectric loss.

1. 서 론

강유전체에 펄스 전기장을 인가하여 높은 전류 밀도의 전자가 방출되는 현상이 1988년 보고^{1,2)}된 이후에 전자 방출 기구,³⁻⁶⁾ 전자총으로서의 성능⁷⁻⁹⁾ 및 응용 방안⁷⁾ 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

전자 방출 기구에 대해 여러 가지 보고가 있으나, 아직 확실히 설명되지는 못하였다. Mesyatz 등^{5,10)}은 상부 전극 모서리 부근의 금속-절연체-진공의 삼중점에서 강유전체의 유전 상수에 의해 전기장이 증가되어 전자가 방출되는 기구를 보고하였으며, 포화 분극 또는 스위칭 전하에 따라 전자가 방출된다는 보고^{1-3,11,12)} 및 이들 2가지 기구에 의한 전자 방출 후에 강유전체 표면에 발생된 접선 방향의 전기장에 의해 스위칭 전하 이상의 전자가 방출된다는 보고도 있다.^{6,13)} 강유전체 전자총의 특성은 상부 전극이나 강유전체 물성 외에 전자총의 구조에 의존한다. 즉, 강유전체의 두께 및 전극 크기에 따라 유전체 내의 전기장 분포가 변화하고, 그에 따라 전자 방출 특성이 변화될 수 있으며,¹⁴⁾ 강

유전체 전자총 구조에서의 전기장 분포에 대한 시뮬레이션 결과가 보고된 바 있다.^{3,14)}

펄스 전기장에 의한 강유전체 전자총의 특징은 온도 변화나 기계적 에너지에 의한 전자 방출^{15,16)}에 비하여 전자 방출량이 매우 높아, 수십 A/cm²의 전류 밀도⁷⁾가 얻어질 수 있고, 방출 전자의 운동 에너지가 수십~수천 eV의 범위로 보고되어,^{8,9)} 10⁻² torr의 낮은 진공도에서도 전자 도달 거리가 1cm에 이른다.¹⁷⁾ 또한, 전압 펄스가 인가되는 순간에만 전자가 흐르므로 전자 방출 시간의 제어가 가능하다는 등의 장점을 갖고 있으며, 상온 작동, 평판형 구조의 전자총으로서 전자 현미경 등의 전자원 및 전계 방출 디스플레이 등의 응용이 기대된다. 그러나, 전자 방출 후에 전극 및 강유전체 표면 손상 등으로 인하여 강유전체 전자총의 수명은 강유전체의 피로 수명에 비하여 훨씬 짧을 것으로 예상된다.

따라서, 본 연구에서는 Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃(이하 PZT) 강유전체를 이용하여 강유전체의 물성은 고정하고, 강유전체 전자총의 비대칭 전극 구조에서의 전기장 분포를 고찰하고,

상부 전극 크기에 따른 유전 물성 변화 및 전기장 분포 변화를 통하여 전자 방출 기구의 기하학적 인자를 고찰하였으며, 전자 방출에 따른 강유전체 전자총의 열화 현상에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

일반적인 고상법을 이용하여 PZT 강유전체 벌크 시편을 제조하였다. 출발 물질로서 PbO(Aldrich Chemicals, 99.9%), ZrO_2 (Aldrich Chemicals, 99%) 및 TiO_2 (Junsei Chemicals, 99%)를 볼밀 및 850°C에서 3시간 하소하여 정수압 성형한 후에 1250°C에서 3시간 소결하였다. 소결 시편은 얇게 절단하고 두께 30-60 μm로 연마하여 한쪽 면은 전면용 silver paste로 전극 처리를 하여 하부 전극으로 사용하고, 반대쪽 면은 스퍼터링에 의해 직경 0.5 mm ~ 5.5 mm의 원형 백금 전극을 증착하여 상부 전극으로 사용하였다. 제조된 시편은 X선 회절기를 이용하여 단일상임을 확인하였고, 임피던스 분석기(HP4194A)를 이용하여 유전 상수를 측정하였으며, RT66A(RADIANT, USA)에 고전압 증폭기(690D-6, RADIANT, USA)를 연결하여 강유전체 이력 곡선을 측정하였다.

전자 방출 특성 측정 장치를 Fig. 1에 개략적으로 나타내었다. 펄스파 발생기(HP33120A, Hewlett Packard, USA) 및 고전압 증폭기를 이용하여 상부 전극은 접지하고 시편의 하부 전극에 유지 시간이 각각 250 μs인 bipolar pulse를 인가하였으며, 이때 방출된 전자를 시편의 전자 방출면 상부 10 mm 거리에 장착된 직경 10 mm의 Faraday cup에 가속 직류 전압을 300 V 인가하여 감지하였다. 전자 방출량은 10⁻² torr 이하의 압력에서는 큰 변화가 없었으므로, 모든 실험은 10⁻³ torr의 진공에서 수행하였으며, 전자 방출은 Faraday cup에 직렬로 연결된 830Ω의 저항을 통한 전압 신호를 오실로스코프(HP54645A, Hewlett Packard, USA)에 의해 인가 전압과 동시에 측정하였으며, 전자 방출량(nC)은 오실로스코프의 전압 신호를 시간에 따라 적분하여 계산하였다. 전자 방출에 의한

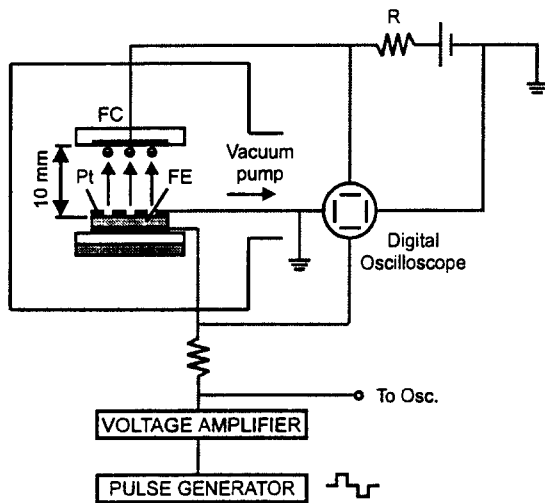


Fig. 1. Experimental setup for measuring electron emission.

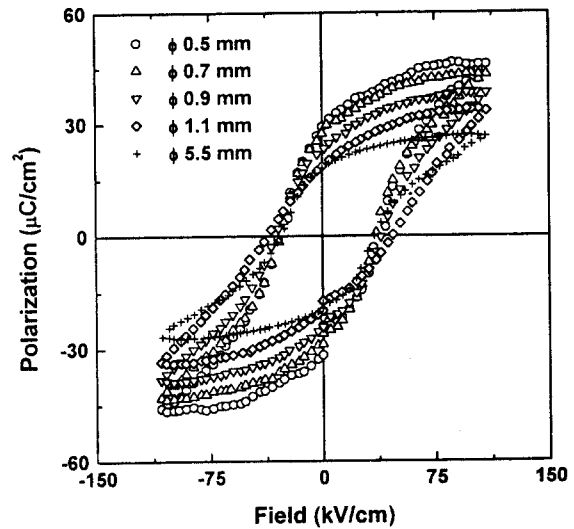


Fig. 2. P-E hysteresis curves of the PZT ceramics with various upper electrode diameters.

발광을 확인하기 위하여 R, G, B 형광체로서 투명 전극 처리된 유리 기판에 각각 $Y_2O_3:Eu$, $ZnS:Cu,Au$ 및 $ZnS:Ag$ 가 도포된 형광체를 전자 방출면에서 5 mm거리에서 200 V 가속 전압을 인가하여 발광 현상을 실험하였다. 또한, 강유전체 전자총 내부의 전기장 분포를 상부 전극 크기를 변화시키며 범용 유한 요소 프로그램인 ANSYS 5.3(ANSYS Inc., USA)을 이용하여 분석하였다. 전자총의 열화 시험은 85 kV/cm의 바이폴라 펄스를 반복적으로 인가하며 전자 방출 횟수에 따라 전자 방출 및 유전 특성을 측정하였고, 열화된 시편의 상부 전극을 다시 코팅하여 재생 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 상부 전극의 크기에 따른 P-E 이력 곡선을 측정하여 표시한 것이다. 상부 전극 면적이 감소함에 따라 포화 분극 및 잔류 분극이 높아지는 것을 알 수 있었다. 강유전체 박막에서 상부 전극이 하부 전극에 비하여 매우 작은 (약 $\phi 100 \mu m$ 이하) 비대칭 전극 구조를 갖는 경우에는 상부 전극 모서리 부근의 강유전체 표면에 stray field가 존재하여¹⁴⁾ 분극에 기여하는 부피가 증가하여 분극이 높게 측정된다. 이러한 경향은 강유전체 두께에 따른 효과가 더욱 커져서, 상부 전극 크기를 일정하게 고정하고 강유전체의 두께를 0.3 μm에서 10 μm로 변화시키며 따라 잔류 분극이 약 2.5배 증가된다는 연구 결과도 있다.¹⁸⁾ 벌크 강유전체의 경우는 이러한 현상이 더욱 심하며, Gundel 등³⁾이 비대칭 전극 구조를 갖는 강유전체에서의 전기장 분포에 대한 시뮬레이션 결과를 보고한 바 있다. Fig. 3 및 Fig. 4에서는 ANSYS 5.3에 의한 본 실험의 시뮬레이션 결과를 나타내었다. 강유전체 두께는 50 μm, 하부 전극은 전면 전극으로 하였으며, 상부 전극은 이차원 해석을 위하여 strip line으로 가정하고, 전극폭을 1 μm ~ 500 μm의 범위로 변화시켰다. Faraday cup의 위치는 전기장 분포에 거의 영향이

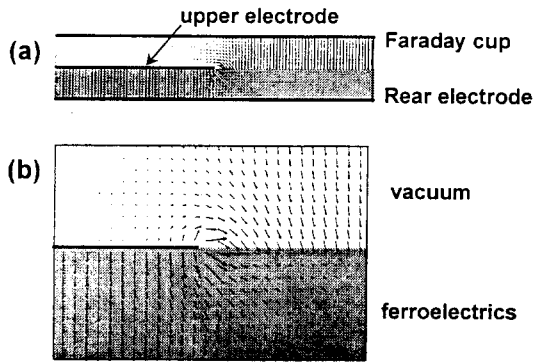


Fig. 3. Electric field distribution of the ferroelectric PZT electron gun, (a) the whole structure and (b) enlarged shape near the electrode edge.

없으므로, 강유전체 표면으로부터 50 μm 위치에 설정하고, 실험에 사용된 PZT의 유전 상수 900을 이용하고, 하부에 -500 V의 전압이 인가된 경우의 강유전체 및 진공에서의 전기장 분포에 대한 시뮬레이션 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 전극 구조의 주기성을 이용하여 1/2 면만을 나타내었다. Fig. 3-(a)에 나타낸 바와 같이, 상부 전극이 존재하는 영역에서는 전기장이 y축 방향의 성분만이 존재하고, 인가 전기장의 세기를 유지하며 강유전체 내부에 분포하고 있고, 상부 전극이 존재하지 않는 영역에서는 전기장이 강유전체 내부에는 존재하지 않고, 대부분 진공에 분포하였다. Fig. 3-(b)는 상부 전극 모서리 부분을 확대하여 나타낸 그림으로서, 모서리 부분의 전기장의 방향은 y축에서 벗어나, x축 성분이 상당히 존재하며, 전기장의 크기가 중심부에 비하여 훨씬 높아진 것을 알 수 있다. 그림에서 가장 큰 화살표는 246 kV/cm로서 인가 전기장 100 kV/cm의 2.5배에 달한다. 이러한 높은 전기장에 의해 모서리 부근의 전극 처리되지 않은 강유전체의 내부 및 특히 표면에서 분극 반전이 일어날 수 있음을 확인할 수 있었으며, 그 영역은 PZT의 항전계인 30 kV/cm 이상인 부분을 기준으로 하면, 수십 μm 의 폭에서 발생 가능하다는 것을 알 수 있다. 전극 모서리 부근의 전기장 왜곡 및 증가는 강유전체 표면에 분극을 발생시키고, 분극에 의한 표면 전하(수십 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)가 강유전체 표면에서 전기장을 발생하여 (10^8 kV/cm), 전자가 방출되었다고 설명된다.^{13,19)} 한편, 모서리에서 멀리 떨어진 부분의 강유전체의 표면에서는 전기장의 세기가 작아져, 전자 방출을 기대할 수 없으며, 모서리에 매우 가까운 부분에서만 전자가 진공으로 방출될 수 있다.

Fig. 4는 전극 폭을 변화시키며, 강유전체 표면 부분의 전기장 분포를 y축 방향에 따라 해석한 결과이다. 전극 모서리에서의 전기장의 집중 정도(최대 전기장)는 상부 전극 폭이 40 μm 이하로 감소하였을 때 약간 증가하였으며, 전기장의 증진 및 왜곡이 발생하는 영역은 전극 크기에 무관하게 거의 일정하였다. 즉, 분극에 기여가 가능한 부피는 본 실험 조건의 전극 크기에 상관이 없다는 결과이며, Averty 등¹⁴⁾이 보고한 stray field가 존재하는 영역은 일정하다는 가정이 사실임을 확인할 수 있었다. 따라서, 강유

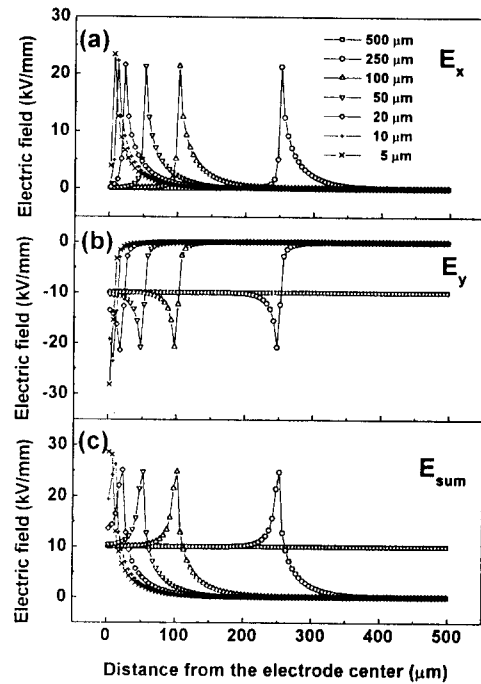


Fig. 4. Variation of the electric field along the ferroelectric surface from the electrode center with various upper electrode widths, (a) E_x , (b) E_y , and (c) E_{sum} .

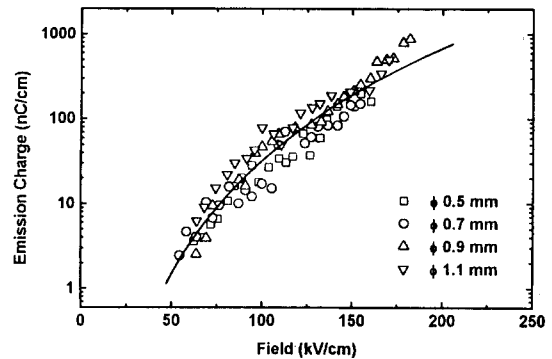


Fig. 5. Electron emission charge of the ferroelectric PZT with various upper electrode diameters.

전체에서의 전자 방출에 기여할 수 있는 상부 전극으로 덮여 있지 않은 강유전체 표면의 폭은 상부 전극 크기에 무관하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 상부 전극 크기를 변화시키며, 하부 전극에 인가한 전기장의 세기에 따라 하부 전극에 (-) 전압이 인가된 경우의 상부 전극 크기당 전자 방출량을 나타내었다. 전극 크기에 관계없이 전자 방출량은 인가 전기장에 따라 지수적으로 증가하였다. 지수적 전자 방출량 증가는 다른 연구자^{6,20,21)}에 의해서도 보고되었으며, 전극 모서리 부근의 강유전체 표면에서의 분극 발생에 의한 표면 전기장에 의해 상부 전극 또는 강유전체로부터 Fowler-Nordheim 식에 따라 전계 전자 방출이 발생되는 것으로 설명된다.^{12,19)} 전술한 바와 같이 일정한 전기장에서는 전자 방출에 기여가 가능한 폭(Δr)은 일정하며, 상부 전극 지름을 D라 하면, 전자 방출에 기여하는 전극 모서리 부분의 면적($\pi D \Delta r$)

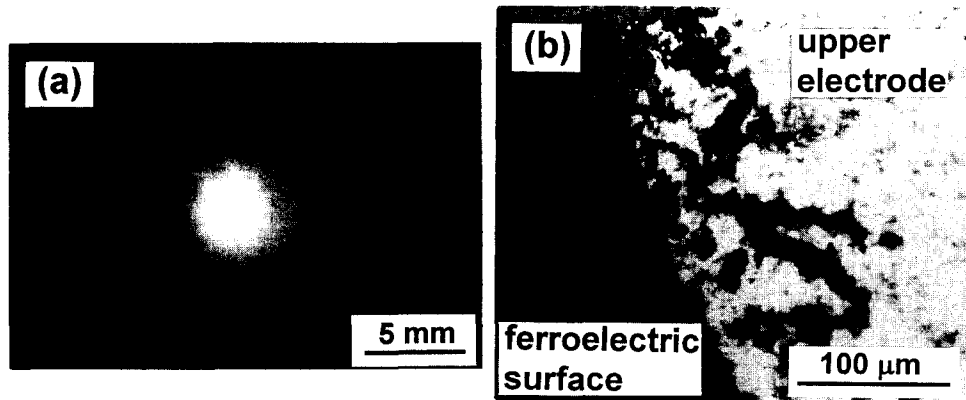


Fig. 6. (a) Light emission from blue phosphor by the emitted electrons and (b) optical micrograph of the upper electrode edge after the emission tests.

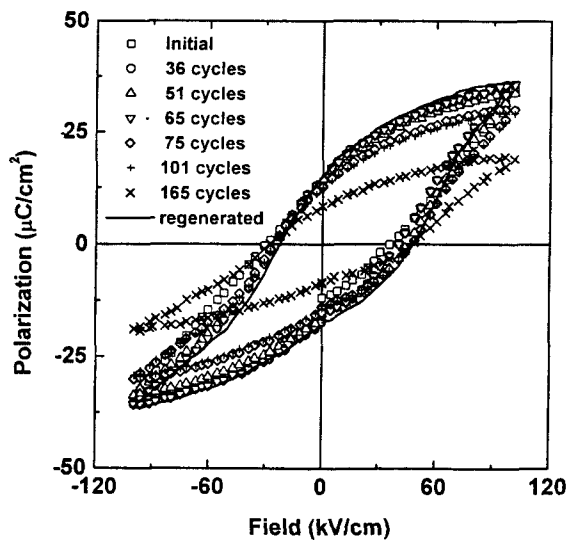


Fig. 7. P-E hysteresis curves of the PZT ceramics with the emission cycles.

은 전극 직경에 비례한다. 이러한 Δ 영역에서의 분극은 사용된 강유전체의 물성으로서 일정하므로, 전계 전자 방출의 구동적인 표면 전기장은 전극 크기에 무관하게 되고, 이 영역에서의 전자 방출 밀도는 일정하게 된다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 전극 크기에 따른 전자 방출 밀도는 거의 유사하며, 전극 크기에 따라 미세하게 증가한 이유는 전극 크기가 증가함에 따라, 상부 전극 접지를 위하여 연결된 탐침으로의 전자 방출이 감소하고 전자 방출에 따른 전극 침식부의 증가에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 6- (a)는 강유전체 표면 5 mm 거리에 형광체를 위치시키고, $\phi 1.1$ mm의 상부 전극을 이용하여 100 kV/cm, 1 kHz의 바이폴라 펄스에 의한 청색 발광을 나타내는 사진이다. 중심부가 가장 밝았으나, 5 mm 거리에서 전자가 공간적으로 상당히 넓게 퍼지는 것을 확인할 수 있었으며, 전자는 강유전체 표면에 수직인 방향 외에 넓은 각분포를 갖고 방출됨을 알 수 있었다.²²⁾ Fig. 6- (b)는 전자 방출 실험후의 상부 전극 표면을 관찰한 광학 현미경 사진이며 전극 주변에 수지상 (dendrite) 형태의 침식이 발생한 것을 확인할

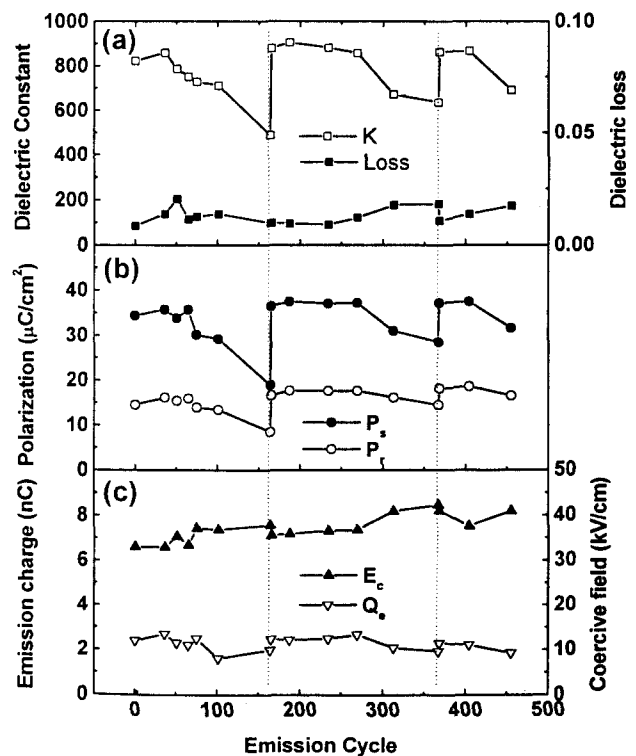


Fig. 8. Variation of the dielectric and emission properties of PZT with emission cycles (a) dielectric constant(K) and loss, (b) polarization(P_s, P_r), and (c) emission charge(Q_e) and coercive field(E_c). The vertical dot lines show the electrode regenerations.

수 있다. 높은 전기장에 의해 높은 운동 에너지를 갖는 전자가 대량 방출되어 나타나는 상부 전극 및 전극 주변의 강유전체의 침식 현상은 강유전체 전자총의 공통적인 문제점이다.^{23~25)} Fig. 7에는 전자 방출 시험 횟수에 따른 이력 곡선의 변화를 나타내었다. 전자 방출 횟수가 증가함에 따라, Fig. 6- (b)에 나타난 바와 같은 수지상 형태의 전극 침식으로 인하여 상부 전극 면적이 감소하고 분극이 작아지게 것으로 생각된다. 그러나, 침식된 전극을 다시 백금으로 코팅한 후에는 전극 면적이 증가하여 초기 시편과 거의 동일한 이력 곡선을 나타냈다. 즉, 강유전체 전자총 열화의 가

장 큰 원인은 상부 전극의 손상에 의한 것임을 확인할 수 있었으며, 상부 전극 주변의 높은 전기장을 완화하기 위한 보호층을 피복하는 등²⁶⁾의 전자총 구조 개선이 요구된다.

Fig. 8은 전자 방출 및 전극 복구를 반복하며, 유전 상수 및 이력 곡선을 측정하여 전자 방출 횟수에 따라 나타낸 그림이다. 전극 복구 이전에는 전자 방출 횟수에 따라 유전 상수, 포화 분극 및 잔류 분극이 감소하고, 항전계 및 유전 손실은 증가하였다. 전자 방출 횟수에 따른 유전 상수 및 분극의 감소는 전극 침식에 의한 유효 전극 면적의 감소에 의한 것으로 설명되나, 항전계의 증가는 전극 면적으로 설명될 수 없다. 항전계의 증가는 특히 $+E_c$ 쪽으로 주로 증가하였으며, 항전계의 비대칭 이동은 주로 비대칭 계면 결합 분포에 의한 것이다.²⁷⁾ 따라서, 전자 방출에 따라 상부 전극뿐 아니라 계면의 강유전체에도 손상이 일어난 것을 알 수 있었다. 전자 방출량은 분극 감소에도 불구하고, 방출 횟수에 따라 근소하게 감소하였으며 전극 침식에 따라 전극 모서리 면적이 증가했기 때문이라고 생각된다. 전극을 복구하면 유전 상수 및 분극은 거의 초기값으로 회복되었지만, 항전계 및 유전 손실은 약간씩 증가한 것으로 보아 강유전체의 영구적 물성 저하가 발생한 것을 알 수 있다. 이상의 결과로 강유전체 전자총의 수명은 주로 상부 전극 모서리의 높은 전기장에 의한 전극 침식에 의하며, 강유전체 자체의 열화도 상당 포함되어 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

하부 전극에 비하여 상부 전극의 크기가 매우 작은 Pb($Zr_{0.5}Ti_{0.5}$)O₃ 강유전체 전자총 구조에서, 상부 전극 크기가 감소함에 따라 포화 분극 및 잔류 분극이 증가하였다. 분극 증가는 상부 전극 모서리 부근에서의 전기장의 증가에 의한 분극 파괴 증가에 의한 것이며, 분극 증가에 기여하는 강유전체 파괴는 전극 크기에 무관하였다. 따라서, 전극 크기당 전자 방출량은 전극 크기에 거의 무관하였다.

강유전체 전자총 열화의 가장 큰 원인은 상부 전극의 침식에 의하며, 전극 복구에 의해 유전 물성은 일부 복구되었으나, 강유전체의 열화도 발생하여 항전계 및 유전 손실이 증가되었다.

참 고 문 헌

- H. Gundel, H. Riege, J. Handerek and K. Zioutas, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(21), 2071 (1989).
- H. Gundel, J. Handerek, H. Riege, E. J. N. Wilson and K. Zioutas, *Ferroelectrics*, **109**, 137 (1990).
- H. Gundel, *Science and Technology of electronic thin films*, pp. 335, Ed. by O. Auciello and R. Waser, Kluwer Academic, Norwell, MA (1995).
- D. Flechtner, C. Golkowski, J. D. Ivers, G. S. Kerlick, J. A. Nation and L. Schchter, *J. Appl. Phys.*, **83**(2), 955 (1998).
- G. A. Mesyatz, *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*, **2**(2), 272 (1995).
- G. Rosenman, D. Shur, Kh. Garb and R. Cohen, *J. Appl. Phys.*, **82**(12), 772 (1997).
- H. Gundel, *Ferroelectrics*, **184**, 89 (1996).
- O. Auciello, M. A. Ray, D. Palmer, J. Duarte, G. E. McGuire and D. Temple, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(17), 2183 (1995).
- J. Asano, S. Iwasaki, M. Okuyama and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(9B), 4284 (1993).
- V. F. Puchkarev, G. A. Mesyats, *J. Appl. Phys.*, **78**(9), 5633 (1995).
- H. Gundel and A. Meineke, *Ferroelectrics*, **146**, 29 (1993).
- P. Lubicki, *Proceedings of the 1998 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 1, 296 IEEE, USA (1998).
- V. D. Kugel, G. Rosenman, D. Shur and Ya. E. Krasik, *J. Appl. Phys.*, **78**(4), 2248 (1995).
- D. Averty, J. L. Chartier, H. W. Gundel and R. Le. Bihan, *Integrated Ferroelectrics*, **18**, 91 (1997).
- B. Rosenblum, P. Braeunlich and J. P. Carrico, *Appl. Phys. Lett.*, **25**(1), 17 (1974).
- G. Rosenman, V. I. Pechorskii and I. S. Rez, *Sov. Phys. Solid State*, **23**(12), 2162 (1981).
- M. Okuyama, J. Asano, and Y. Hamakawa, *Integrated Ferroelectrics*, **9**, 133 (1995).
- R. Kurchania and S. J. Milne, *J. Mater. Res.*, **14**(5), 1852 (1999).
- H. Heydari and T. Tille, *Proceedings of the 1998 Particle Accelerator Conference*, **3**, 2784, IEEE, USA (1998).
- J. Asano, T. Imai, M. Okuyama and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(9B), 3098 (1992).
- J. Handerek and H. Riege, *Ferroelectrics*, **128**, 43-48 (1992).
- Y. Kuratani, S. Omura, M. Okuyama and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**(9B), 5471 (1995).
- H. Gundel, J. Handerek, H. Riege, and E. J. N. Wilson, *Ferroelectrics*, **110**, 183 (1990).
- G. Pleyber, K. Biedrzycki, and R. L. Bihan, *Ferroelectrics*, **141**, 125 (1993).
- M. Miyake, S. Ibuka, K. Yasuoka and S. Ishii, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**(9B), 6004 (1997).
- Y. Kuratani, Y. Morikawa, and M. Okuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5421 (1998).
- E. G. Lee, D. J. Wouters, G. Willems, and H. E. Maes, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(9), 1223 (1996).