

## 脉冲激光沉积技术制备的钨型阴极的发射性能

彭真<sup>\*①②</sup> 阴生毅<sup>①</sup> 郑强<sup>①</sup> 王欣欣<sup>①</sup> 王宇<sup>①</sup> 李阳<sup>①</sup>

<sup>①</sup>(中国科学院电子学研究所 北京 100190)

<sup>②</sup>(中国科学院大学 北京 100039)

**摘要:** 为提高阴极的发射性能以满足新型器件的需求, 该文利用脉冲激光沉积技术制备了一种覆 W+BaO-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO 薄膜的浸渍扩散阴极。实验测得了该阴极在不同温度下的伏安特性曲线, 并探讨了发射机制。结果表明, 在 1100 °C 工作温度下, 该阴极的零场发射电流密度达到 305.5 A/cm<sup>2</sup>; 阴极表面形成的 Ba-Sc-Sr-O 活性层是阴极获得高发射性能的主要原因。文章还利用半导体模型解释了该阴极的非正常肖特基效应。

**关键词:** 钨型阴极; 半导体模型; 脉冲激光沉积; 非正常肖特基效应

中图分类号: O462

文献标识码: A

文章编号: 1009-5896(2014)03-0754-04

DOI: 10.3724/SP.J.1146.2013.00566

## Emission Performance of Scandate Cathodes Prepared by Pulse Laser Deposition

Peng Zhen<sup>①②</sup> Yin Sheng-yi<sup>①</sup> Zheng Qiang<sup>①</sup> Wang Xin-xin<sup>①</sup> Wang Yu<sup>①</sup> Li Yang<sup>①</sup>

<sup>①</sup>(Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

<sup>②</sup>(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** In order to improve the emission performance of cathodes to meet the demands of new type devices, this paper develops a new-type scandate cathode coated with W+BaO-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO film prepared by Pulse Laser Deposition (PLD) technology. The experiment obtains emission current characteristics measured as a function of voltage and temperature and analyzes the emission mechanism. The test results indicate that at 1100 °C the current density of the new cathode reaches 305.5 A/cm<sup>2</sup>; and the layer of Ba-Sc-Sr-O is the key to this excellent performance. The abnormal Schottky effect that the cathode appears is also investigated by using semiconductor model.

**Key words:** Scandate cathode; Semiconductor model; Pulse Laser Deposition (PLD); Abnormal Schottky effect

### 1 引言

随着新型器件特别是太赫兹源器件的迅速发展<sup>[1,2]</sup>, 阴极的发射性能需要达到 40~100 A/cm<sup>2</sup>。这一性能指标已达到传统覆膜浸渍扩散阴极(M 型阴极)的性能极限。在现有的各种阴极类型中, 含钨扩散阴极(钨型阴极)具有很高的发射水平, 是最有可能达到新型太赫兹源器件要求的阴极。经过近 20 年的发展, 含钨扩散阴极的研究取得了一系列进展<sup>[3-5]</sup>。据 Gartner 等人<sup>[6]</sup>报道, 利用脉冲激光沉积 W+Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Re 薄膜的阴极在 1030 °C 的温度下发射电流密度可达到 400 A/cm<sup>2</sup>。但是, 受技术保密和其它因素的制约, 这种阴极在国际上尚未得到应用和推广。

在各种薄膜沉积技术中, 脉冲激光沉积(PLD)

技术可以在极短的时间内使靶材汽化而不会引起靶材的分解, 无需通入 O<sub>2</sub> 就可维持 Sc 的氧化态<sup>[7]</sup>, 这有利于保证沉积薄膜和靶材成分的一致性, 使得活性物质可以充分和有效地沉积在阴极表面。PLD 技术的采用使得在阴极表面可以较容易地实现成分设计和优化, 为大幅提高阴极性能提供了强有力的技术保证。

近期, 本课题组利用脉冲激光沉积技术制备了新型覆 W+BaO-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO 膜浸渍扩散阴极, 获得了优异的发射性能。本文重点介绍新阴极的制备和发射性能的测试结果, 并对激光沉积 W+BaO-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO 薄膜的作用进行讨论。

### 2 实验

#### 2.1 阴极试样的制备

首先制备阴极-热子组件。采用孔度 25~26% 的钨海绵体作基体, 0.15 mm 的薄壁钨筒作阴极支撑筒, 利用高温钎焊技术将阴极钨海绵饼与钨支撑筒

钎焊在一起, 再将钨丝热子和氧化铝粉末填入到钨筒中并进行烧结。高温钎焊钎料为 Mo-Ru 钎料, 钎焊温度为  $2100^{\circ}\text{C}$ , 钎焊时间 2 min。氧化铝粉的烧结规范为  $1750^{\circ}\text{C}$ , 烧结时间 10 min。

然后对阴极体浸渍活性物质并加工阴极的端部。将项目组新研制的  $\text{BaO-Sc}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-Al}_2\text{O}_3$  活性物质在氢炉中加热至  $1550^{\circ}\text{C}$ , 使其熔融并浸渍到阴极体的孔隙内。浸渍结束后, 采用机械方法去除阴极表面的残留渍盐, 将阴极端部加工为  $\Phi 1.6$  mm。之后, 化学清洗阴极, 并作  $1200^{\circ}\text{C}$  高温净化处理, 高温净化时间 5 min。

最后, 利用脉冲激光沉积技术在阴极表面制备复合薄膜。设备选用北京工业大学的 GCR-170-30 脉冲激光沉积系统, 靶材选用成分为  $\text{W+BaO-Sc}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  的复合靶材, 靶材尺寸为  $\Phi 30$  mm $\times$ 4 mm。激光沉积的主要参数为: 激光波长  $\lambda = 355$  nm, 频率  $f = 10$  Hz, 平均功率  $P = 400$  mW, 沉积室压强为  $1.2 \times 10^{-2}$  Pa, 靶材和阴极间距为 4 cm。通过控制镀膜时间, 得到厚度为 10~50 nm 的薄膜。

## 2.2 发射性能测试

两种实验阴极分别装入带有水冷阳极的平面二极管中, 依次进行排气、激活和发射性能测试。激活前系统本底真空优于  $2 \times 10^{-6}$  Pa, 激活规范为激活温度  $1150^{\circ}\text{C}$ , 激活时间 30 min。采用 CT-30 阴极测试台对阴极进行脉冲发射性能测试。脉冲测试条件为: 电压范围 50~3000 V; 脉冲测试条件为脉宽 5  $\mu\text{s}$ , 重复频率为 20 Hz, 100 Hz 和 200 Hz, 对应工作比(重复频率 $\times$ 脉冲宽度)为 0.01%, 0.05%和 0.10%。利用 CT-30 计算机采集系统得到不同温度下阴极的伏安特性曲线。

在阴极测试过程中, 采用亮度温度计测量阴极侧面的温度。为判断阴极的发射能力, 按偏离空间电荷限制区 10% 的方法确定阴极在偏离点的发射电流密度<sup>[8]</sup>。

## 3 新阴极的发射性能结果

### 3.1 新阴极在 0.01%工作比下的发射性能

利用激光沉积薄膜技术制备的新型钨型阴极, 在  $850^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$  温度下的双对数伏安特性曲线如图 1 所示, 该图对应的测试工作比为 0.01%(重复频率  $f = 20$  Hz, 脉冲宽度  $\tau = 5$   $\mu\text{s}$ )。实验测得结果为, 该阴极的发射电流密度在  $1100^{\circ}\text{C}$  以下为  $305.5$   $\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$  以下可以获取  $137.9$   $\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $950^{\circ}\text{C}$  以下时可获得  $67.1$   $\text{A}/\text{cm}^2$ , 表现出优异的发射性能。从图 1 可以看出, 发射曲线从空间电荷限制区向温度限制区的变化十分平缓, 表现出典型的非正常肖特基效应, 和已报道的钨型阴极的测试结果十分相似。

为说明本实验制备的钨型阴极的发射特性, 选择国际上 3 种不同类型钨型阴极进行对比, 这几种阴极的发射电流密度值如表 1 所示, 其中, 本文阴极类型为实验 PLD 覆膜新型钨型阴极, 文献[6]通过 LAD 沉积  $\text{W+Sc}_2\text{O}_3/\text{Re}$  的顶层钨型阴极, 文献[9]是制备的亚微米结构  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  掺杂扩散(SDD)阴极, 文献[10]是利用溶胶凝胶法制备的粒度 300 nm  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  掺杂钨基扩散阴极。由表 1 可以得到, 文献[6]的阴极发射电流密度在  $965^{\circ}\text{C}$  下超过  $350$   $\text{A}/\text{cm}^2$ , 但迄今为止尚未见到该阴极应用的报道。文献[9]阴极在  $1000^{\circ}\text{C}$  工作温度下可支取  $116.9$   $\text{A}/\text{cm}^2$  的电流密度, 且在  $950^{\circ}\text{C}$  工作温度下可稳定提供大于  $100$   $\text{A}/\text{cm}^2$  的电流密度。文献[10]的阴极在  $1100^{\circ}\text{C}$  和较高外加电场下得到了  $180$   $\text{A}/\text{cm}^2$  的高发射电流密度。相比之下, 本文的新型钨型阴极在  $1100^{\circ}\text{C}$  工作温度下的电流密度高达  $305.5$   $\text{A}/\text{cm}^2$ , 实测最高值为  $385$   $\text{A}/\text{cm}^2$ 。

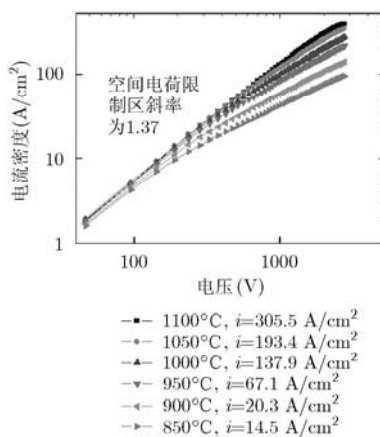


图 1 脉冲激光沉积制备的钨型阴极的伏安特性曲线(工作比 0.01%)

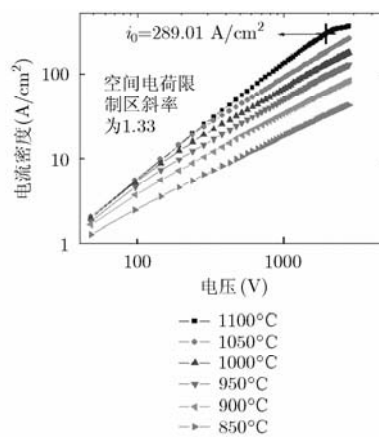


图 2 脉冲激光沉积制备的钨型阴极的伏安特性曲线(工作比 0.05%)

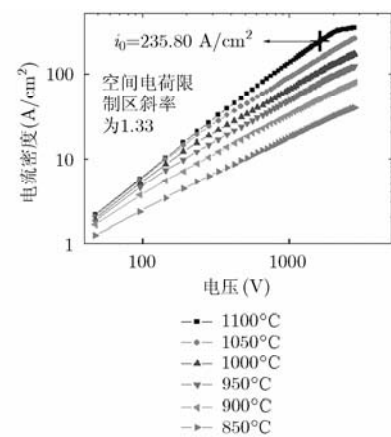


图 3 脉冲激光沉积制备的钨型阴极的伏安特性曲线(工作比 0.10%)

表 1 4 种钨型阴极的发射电流密度(A/cm<sup>2</sup>)

阴极类型	温度(°C)								
	850	855	935	900	950	965	1000	1050	1100
本文的阴极	14.5			20.3	67.1		137.9	193.4	305.5
文献[6]的阴极		115	280			>350			
文献[9]的阴极	35.6			71.6	114.2		116.9		
文献[10]的阴极	40			58	72		94	170	180

### 3.2 新阴极在 0.05%和 0.10%工作比下的发射性能

为考察工作比对阴极发射性能的影响,本节对阴极在 0.05%和 0.10%工作比下的发射性能进行测试。图 2 和图 3 给出了相应的双对数伏安特性曲线,表 2 列出了 1100°C 下新阴极在不同工作比下的测试数据。对比得到:当工作比从 0.01%提高至 0.05%时,阴极的发射电流密度下降至 289.01 A/cm<sup>2</sup>;当工作比进一步提高至 0.1%时,阴极的发射电流密度下降至 235.8 A/cm<sup>2</sup>。可以看出,在工作比提高 10 倍的情况下,阴极的发射电流密度虽有下降,但仍达到了 235.8 A/cm<sup>2</sup>,明显高于 200 A/cm<sup>2</sup>。

表 2 新阴极在 1100°C 下的脉冲发射性能

工作比(%)	发射电流(A/cm <sup>2</sup> )	斜率
0.01	305.50	1.37
0.05	289.01	1.33
0.10	235.80	1.33

### 3.3 阴极发射的不饱和现象

比较图 1,图 2 和图 3,得到一个十分有趣的现象:随着工作温度的降低和工作比升高,新阴极伏安特性曲线的拐点越来越不明显,即不饱和现象越来越明显。例如,当温度为 850°C 时,图 2 和图 3 中伏安特性曲线几乎不出现拐点,传统的 M 型阴极则完全不具备这种特性。

## 4 分析与讨论

### 4.1 新阴极非正常肖特基效应分析

通常,热阴极的工作区域分为空间电荷限制区和温度限制区。在空间电荷限制区,发射电流主要取决于外加电场;随着外加电场的增加,发射电流快速增长,伏安特性曲线呈直线变化,并具有较高的斜率。在温度限制区,发射电流主要取决于阴极的工作温度,即随着外加电压的增加增长缓慢。反观图 2 和图 3,900°C 和 850°C 对应的发射曲线并未出现拐点(即偏离点),而是呈直线变化,不存在两种工作区域的变化,阴极发射一直处于不饱和区;

当温度为 850°C 时,这一反常现象越发明显。

已有的研究表明,含钨扩散阴极的发射模型为半导体模型<sup>[9-12]</sup>,即钨型阴极的发射表面为一定厚度的半导体层,支持半导体模型的实验结果主要有:(1)Miram 曲线族异常,这种异常特性与外电场对半导体层的渗入效应相符合;(2)阴极表面由一定厚度的 Ba-Sc-O 多层活性层构成;(3)阴极表面的 Ba, Sc 和 O 在激活过程中在钨基表面同步扩散。

以下采用半导体模型来解释新阴极的发射不饱和和特性。在一定工作温度下,当阴极表面的外加电场强度为零时,阴极表面的功函数不变。然而,随着阴极表面外加电场逐渐增强,电场对阴极表面半导体层的渗透作用越来越强,阴极表面形成的半导体层导带中的电子分布发生变化,造成阴极表面内部和外部功函数的降低,从而降低阴极表面势垒高度,促进了电子发射,进而延缓了阴极进入温度限制区,形成发射曲线在两种工作区域的平缓过渡。当阴极工作温度降低时,温度对于发射的影响逐渐降低,而此时外加电场降低阴极表面功函数的作用越来越明显,发射曲线主要取决于外加电场的变化,极大地延缓阴极进入温度限制区,因而发射特性主要表现出空间电荷限制区的特性,当温度足够低时,外加电场对于发射的影响远远超过了工作温度,阴极一直工作在空间电荷限制区。

### 4.2 新阴极获得高发射性能机理的探讨

新阴极优异的发射性能是由阴极表面特殊的激光覆膜层(W+BaO-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO)所决定的。

文献[12]对亚微米结构 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂扩散(SDD)阴极表面进行 SEM 成像,并做了表面成分的深度分析,他们认为阴极表面形成了厚度约为 100 nm 的 Ba-Sc-O 活性层,正是这一活性层的存在导致了阴极优异的发射性能。据此可以推测,在新阴极激活和工作过程中,阴极表面的 W+BaO-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO 薄膜成分相互扩散,发生一系列的化学反应,这种反应还会与阴极表面孔隙的化学反应形成联动和交互,最终,在阴极表面形成了具备高发射能力,且具有一定厚度的“Ba-Sc-Sr-O”半导体活性层。在

阴极表面外加电场对此半导体活性层的渗透作用下, 阴极表面功函数显著降低, 阴极发射得到显著增强。

值得强调的是, 我们在薄膜和浸渍活性材料中创造性地引入 SrO, 起到了大幅降低阴极表面功函数的作用。众所周知, Ba 的功函数为 2.52 eV, 而 Sr 的功函数仅为 1.95 eV, 比 Ba 低 0.6 eV。同时, Sr 和 Ba 同属 IIA 族, 参考对阴极表面 Ba 化学状态的研究结果<sup>[13,14]</sup>, Sr 和 Ba 对阴极发射产生着类似且更为显著的作用。

科研人员对于钨或钨氧化物降低功函数的内部机制做过相应的研究<sup>[15]</sup>, 但迄今依然没有统一的解释。我们认为 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 除了形成“Ba-Sc-Sr-O”活性层以外, 还起到聚集 Ba 和 Sr 的作用, 这种富集作用在某种程度上起到了降低阴极表面功函数的作用。

## 5 结束语

本文利用激光沉积薄膜技术制备了新型覆 W+BaO-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO 膜浸渍扩散阴极。在 1100 °C 下, 新阴极的发射电流密度达到 305.5 A/cm<sup>2</sup>。随工作比从 0.01% 增加至 0.10%, 阴极的发射电流密度下降至 235.8 A/cm<sup>2</sup>, 即在工作比提高 10 倍的情况下, 阴极的发射电流密度仍明显高于 200 A/cm<sup>2</sup>。另外, 新阴极还表现出了典型的非饱和发射特性。

采用半导体模型可对阴极的发射性能和非饱和发射特性进行解释。阴极表面的 Ba-Sc-Sr-O 原子层为半导体活性层, 外加电场对阴极表面半导体活性层具有渗透作用, 可降低阴极表面势垒高度, 促进电子发射。外加电场的存在使得发射曲线在两种工作区域能够平缓过渡。当温度足够低时, 外加电场对于发射的影响远远超过了工作温度, 使得阴极一直工作在空间电荷限制区。

阴极表面同时引入 SrO 和 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 都起到了降低阴极表面功函数的作用。前者基于 Sr 具有比 Ba 更低的功函数, 后者则起到聚集 Ba 和 Sr 的作用。SrO 和 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入为阴极表面获得更多有效发射单元创造了极为有利的条件。

**致谢** 感谢北京工业大学的王丽教授, 陈江博博士及鲁毅为本实验提供 PLD 设备及技术支持。

## 参 考 文 献

- [1] Borisov A A, Budzinsky U A, Bykovsky S V, *et al.*. The development of vacuum microwave devices in Istok[C]. IEEE International Vacuum Electronics Conference, India, 2011: 437-438.
- [2] Booske J H, Dobbs R J, and Joye C D. Vacuum electronic high power terahertz sources[J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2011, 1(1): 54-75.
- [3] Sasaki S, Amano I, and Yaguchi T. Scandate cathode coated with Mo and Sc films[J]. *Applied Surface Science*, 1997, 111:

- 18-23.
- [4] Wang Jin-shu, Zhang Xi-zhu, Liu Wei, *et al.*. High current density Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W matrix dispenser cathode[J]. *SCIENCE CHINA Information Sciences*, 2012, 55(1): 98-105.
- [5] Wang Yi-man, Wang Jin-shu, Liu Wei, *et al.*. Development of high current-density cathodes with scandia-doped tungsten powders[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2007, 54(5): 1061-1070.
- [6] Gaertner G, Geittner P, Lydtin H, *et al.*. Emission properties of top-layer scandate cathodes prepared by LAD[J]. *Applied Surface Science*, 1997, 111: 11-17.
- [7] 王亦曼, 潘同武. 激光蒸发薄膜钨系阴极的研究[J]. *真空科学与技术*, 1996, 16(1): 10-17.
- [8] Wang Yi-man and Pan Tong-wu. The study of laser beam evaporated surface coating sc-type cathode[J]. *Vacuum Science and Technology*, 1996, 16(1): 10-17.
- [8] 古昕. 新型含钨扩散阴极的研究[D]. [硕士论文], 北京工业大学, 2005.
- [8] Gu Xin. The study of new impregnated scandate dispenser cathode[D]. [Master dissertation], Beijing University of Technology, 2005.
- [9] Wang Yi-man, Wang Jin-shu, Liu Wei, *et al.*. Emission mechanism of high current density scandia-doped dispenser cathodes[J]. *Vacuum Science and Technology*, 2011, 29(4): E04106-1.
- [10] Zhao Jin-feng, Li Na, Li Ji, *et al.*. High current density and long-life nanocomposite scandate dispenser cathode fabrication[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2011, 58(4): 1221-1228.
- [11] Raju R S and Maloney C E. Characterization of an impregnated scandate cathode using a semiconductor model [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1994, 41(12): 2460-2467.
- [12] Wang Yi-man, Wang Jin-shu, Liu Wei, *et al.*. Correlation between emission behavior and surface features of scandate cathodes[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2009, 56(5): 776-785.
- [13] Yin Sheng-yi, Yang Jing-xin, Zhang Hong-lai, *et al.*. SPRES study on surface of barium tungsten cathodes coated with Os film[C]. IEEE 8th International Vacuum Electronics Conference, Nanjing, 2010: 19-20.
- [14] 阴生毅, 张洪来, 杨靖鑫, 等. 覆钨膜阴极表面同步辐射光电子谱研究[J]. *电子与信息学报*, 2011, 33(12): 3040-3045.
- [14] Yin Sheng-yi, Zhang Hong-lai, Yang Jing-xin, *et al.*. Study of surface of impregnated cathodes coated Os film by synchronous radiation photoelectron spectrum[J]. *Journal of Electronics & Information Technology*, 2011, 33(12): 3040-3045.
- [15] Vaughn J M, Jamison K D, and Kordesch M E. In situ emission microscopy of scandium/scandium-oxide and barium/barium-oxide thin films on tungsten[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2009, 56(5): 794-798.

彭真: 男, 1988 年生, 硕士生, 研究方向为小型化 THz 源高发射阴极技术。

阴生毅: 男, 1964 年生, 副研究员, 博士, 硕士生导师, 研究方向为高性能热电子发射材料及其发射机理。