

# 关于钡系统热阴极的电子发射机理\*

张恩虬 刘学恂

(中国科学院电子学研究所)

## 提 要

通过对文献中提出的有关钡系统热阴极的数据,特别是用近代表面分析仪器所获得的数据的综合和分析,我们得到一个统一的理论,即动态表面发射中心模型。在氧化物阴极中,钡吸附在碱土金属氧化物上;在钡钨阴极中,钡吸附在钼酸盐或钨酸盐等上都可以形成发射中心。发射中心应该大到足以屏蔽基金属所产生的势场,但又应小到有利于电子从基金属到中心的传递。最后对表面发射中心的组成和动态性质也进行了讨论。

## 需要一个统一的模型

对于钡系统的实用热阴极,过去用半导体模型来描述氧化物阴极,用单原子层偶极子理论来描述钡钨阴极。随着热阴极种类的增加,测量方法和仪器的不断完善,积累的数据迅速增多,但这些数据说明:上述的两种理论都不能反映热阴极发射的本质。下面我们简单地介绍一下,在这样的事实面前,国际间是如何寻找出路的情况。

半导体模型的最好检验方法在于单晶试验。但在 BaO、SrO、CaO 的单晶中测量热导电率、光导电率、光电子发射、吸收光谱等得出的结果极为分散,根本画不出一个明确的能带图;而且在数值上与实用阴极所测得的又有很大的矛盾<sup>[1]</sup>。说明用晶体内部施主的观点来解释氧化物阴极的发射本质迂到的困难很大。因此 Zalm 提出表面掺杂理论,Никонов 提出表面施主模型,而 Surplice 又提出统一模型<sup>[2]</sup>,这些观点在不同程度上对问题的认识有所深化,但由于保持了半导体的要点,因而不能解决根本问题。例如,用俄歇电子能谱仪发现,阴极通过 2000 小时寿命之后,电子发射并不下降,而涂层表面氧的原子数比碱土金属的多 40%,这就使得表面施主的概念难以成立<sup>[3]</sup>。此外,即使涂层表面能发射电子,电子如何补充的问题还需要解决。

从钡钨阴极表面看,无论是 BaO-W 或 Ba-O-W 系统,都不能解释下面的事实,即钼酸盐、钨酸盐和钽酸盐钡钨阴极的电子发射参数都有明显的区别。钼酸盐钡钨阴极蒸上铍或铌等金属后,其性能有所提高,而钨酸盐钡钨阴极蒸上同样材料,则没有好处。有人用电子显微镜看到电子是从孔隙中扩散出来的发射物质发射出来的,所以又用半导体模型来解释钡钨阴极发射的本质<sup>[4]</sup>。但是,首先他们并未说明发射物质是什么?此外,到目前为止还没有见到有关各种难熔盐的导电类型、内逸出功、禁带宽度等参数的报道,所以

\* 1983年3月26日收到。

上述观点还难以确立。有趣的是,用钨酸钡铯盐涂在钨带上,激活后逸出功为 1.11 eV,但在 1100 K 时的发射只有  $2.5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ <sup>[5]</sup>; 而用钨粉与钨酸盐再加  $\text{ZrH}_2$  混合后压制烧结成的阴极,逸出功为 1.14 eV,与前者基本相同,但在 1100 K 时的发射为  $1.3 \text{ A/cm}^2$ ,比前者高出两个多数量级<sup>[6]</sup>,为什么单纯涂层的逸出功不高,而发射却很不好呢? 这是一个发人深思的问题。

从上面的事实可以看到: 阐述上述两种类型热阴极发射的理论各向其对方靠拢,这是有一定道理的,因为每一个理论要反映热阴极发射的本质,都缺少某些东西,而这两大类型热阴极又存在着基本的共同点。但是这样仍不能完全解决问题,说明还需要找寻新的模型。本文的目的,就是根据电子发射的基本原理和国内外长期实践中所获得的大量数据,进一步阐明动态表面发射中心这个热发射的统一模型的<sup>[7]</sup>。

## 超额钡的概念

超额钡是发射电子的根源,这是长期实践中总结出来的结论。过去从氧化物阴极的半导体观点看,只要有氧缺位,便相当于超额钡。但是用俄歇电子能谱仪研究涂层的成分变化时,发现在氧多于碱土金属的情况下,仍有可观的电子发射<sup>[3]</sup>。这就使得超额钡的上述概念与实验事实发生矛盾。用我们提出的动态表面发射中心模型<sup>[7]</sup>,可以解决这个矛盾,同时也可把超额钡的概念描述得较为明确。

从理论上讲,具有两个高能  $6s$  价电子的钡原子,由于其原子序数大,外层电子受到内层电子的屏蔽,容易发射到真空。但纯金属钡的逸出功是 2.5 eV,也并不很低,这是因为钡原子核所生的势场将电子吸引住的结果。如果在钡的周围不是钡,而是一些原子序数小、质量轻的元素,例如氧,则所产生的势场便会小一些,这有利于电子逸出。然而这仅是问题的一个方面,如果轻元素的低能级可以容纳电子,则钡的价电子会进入轻元素中而成键,那就不能发射到真空。此时的钡便变成离子钡,而不是超额钡了。因此,超额钡必须是尚未完全失去两个高能  $6s$  电子,而又吸附在某些原子团上、其周围存在着从量子数的观点看可以接受电子、而从电荷平衡的观点看已经不能再接受电子的轻元素时,称为超额钡。在这种情况下,钡的价电子有进入轻元素的低能级的趋势,而此低能级中已经有过多的负电荷,不能再容纳新的电子,此时该电子被挤到真空中去的几率便很大。Lampert 等人用 X 射线光电子谱仪和离子散射谱仪研究钡钨阴极,证明激活后顶层存在极接近金属的钡,我们认为这就是超额钡<sup>[8]</sup>。

根据上面的定义,超额钡可以以两种形式存在。一是以吸附在  $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$  或其混合晶体的形式存在。它们形成的发射中心是局部的原子集团。因此从整个阴极面看,氧可以多于碱金属,但从发射中心的局部地区看,仍然有超额钡。二是以吸附在难熔盐,例如  $\text{Ba}_3\text{WO}_6$  上的形式存在,很明显,如在  $\text{Ba}_3\text{WO}_6$  分子上吸附有一个钡,则钡的数目变为 4,而氧的数目为 6,用俄歇电子能谱仪能观察到氧多于钡,但仍然有超额钡,这样的原子团是可以发射电子的。由此可见,氧化物型和钡钨型阴极,虽然其发射中心的成分有所不同,但其发射电子的基本机制,则是相通的。

## 氧的性质和作用

氧是低逸出功阴极所不可缺少的元素,但数量过多又使阴极中毒,对发射不利,这在文献[7]中已有论述.最近 Shih 等人<sup>[9]</sup>在放氧氧化 Ba 薄膜的实验中发现,放氧时薄膜的逸出功先降低,降到某一数值后,又上升,出现一最低值(1.4 eV).他们从发射的半导体模型出发,认为放氧时,氧对薄膜产生两种作用:一是使薄膜中的氧空位施主减少,即使内逸出功增大;另一是使薄膜的表面电子亲合势降低,即使外逸出功减小.这两种阴极作用的效果是使总逸出功出现一最小值.这就是说,实际上存在一合适的氧量,它使薄膜的逸出功最小.又 Maloney 等人<sup>[10]</sup>用发射式电子显微镜观察钡钨阴极在放氧中毒过程中发射不均匀性的变化时,发现有些原来暗的(即发射差的)区域,放氧后变亮,而一些原来亮的区域,经氧中毒后却变暗,如图 1 所示.从这个实验可以看出,氧对表面上成分不同的地区,表现出截然相反的作用.这是因为有些地区的钡原子过多,氧与其中一部分化合,但仍留有一定的超额钡,便形成了良好的发射中心.但如果放氧时间增长或氧压强增高,则氧与钡化合而使超额钡逐步减少;当钡的补充率小于氧的附着率时,则原来是良好的发射中心也会遭到破坏,形成中毒.实验的结果表明,氧中毒不是全面的,而按个别地区的具体条件而进行.在同一阴极表面上的各个发射中心集团具有相对独立的性质.

既然氧对发射有好作用,为什么我们在阴极工艺中又必须千方百计把氧去掉呢?例如钨粉一定要经过彻底的还原才能使用呢?这是因为自然界中氧很多,而氧的化学性又很活泼,极易与金属化合或吸附于金属表面.面积很大的金属粉末,其吸附的氧是很多的,远远超过在发射中心中起好作用的量.至于氧量多少才是合适呢?由于发射中心的组成比较复杂,目前还未能精确地定量,需要由工作者在自己的实践中凭经验掌握.

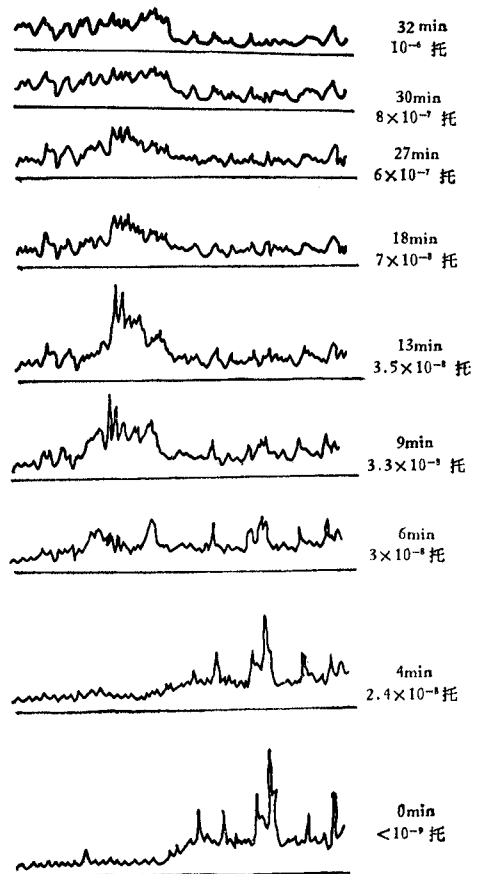


图 1 气压增高时,渍制钡钨阴极发射的变化

Fig. 1 Change of emission of impregnated aluminate dispenser cathode, when gas pressure is increased

## 关于发射中心

电子发射的不均匀性,即碎鳞效应,国际间早已观察到.用发射式电子显微镜,可以直接在荧光屏上看到亮点和暗点的分布,从而提出了发射中心这个名词.但遗憾的是,由于当时半导体模型和单原子层偶极子理论盛行,妨碍了对发射中心的深入研究,认为不同逸出功是由不同晶面所造成,是固定不变的.但是用扫描低能电子探针测得的逸出功分布如图 2 所示.图 2(a) 是氧化物阴极的<sup>[11]</sup>,图 2(b) 是钡钨阴极的<sup>[12]</sup>.从图中可以看出,激活后不但逸出功数值变低,而其分布曲线的形状也变窄.这就不能单纯用晶面的不同来解释逸出功分布的原因了,因为阴极激活后其晶面分布是不会改变的.此外,两种类型的阴极都存在逸出功分布,且其数值和分布曲线的形状都差不多,说明发射不均匀性是热阴极的本质,可以用同一模型加以描述.

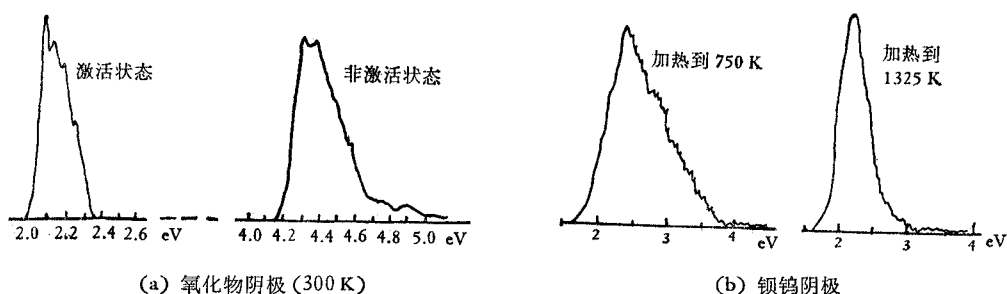


图 2 逸出功分布的变化

Fig. 2 Variation of work function distribution  
(a) Oxide coated cathode (300K) (b) Dispenser cathode

图 3 给出我们实验室钨酸盐 (a) 和钨酸盐 (b) 钡钨阴极在发射式电子显微镜中的照片.从图可以看出,在同样放大倍数的条件下,钨酸盐的亮点比较大,其发射能力也比较强.这显然与盐的性质有关,而不能用不同的钨晶面有不同的逸出功来解释,因为我们所用的钨粉的颗粒分布是相同的,不可能存在高达数十微米尺寸的单晶面,因此 BaO-W 或 Ba-O-W 单层吸附的观点都不适用于钡钨型阴极.



(a) 钨酸盐钡钨阴极 600X (b) 钨酸盐钡钨阴极 600 X  
图 3 钡钨阴极的发射照片

Fig. 3 Emission photograph of dispenser cathode  
(a) Scandate dispenser cathode (b) Tungstate dispenser cathode 600X

顾名思义, 往往包含百万以上原子的单晶面不能称为发射中心。根据我们上面所说的超额钨的概念和氧的一分为二的性质, 发射中心是由各种原子配合而成的有利于电子发射的集团, 它需要有一定的大小, 以屏蔽基金属所产生的核力场, 但又不要太大, 以便基金属中的自由电子易于传递到发射中心。我们从沉积活性物质到逸出功达最低点来估计发射中心的大小, 约为十个分子层<sup>[43]</sup>。例如  $\text{Ba}_3\text{WO}_6$ , 其晶格常数为  $8.6 \text{ \AA}$ , 则发射中心的线性尺寸约为  $100 \text{ \AA}$ , 再大了恐怕传递电子便会有困难了。如果我们的分析是正确的话, 则从发射式电镜看到的亮点不是单个发射中心, 而是发射中心的集团。用电子束斑为微米数量级的探测器(扫描俄歇, 扫描电子探针等), 也还覆盖了大量的发射中心。想要看到发射中心, 还需要提高仪器的分辨率。

## 发射中心的组成

我们从发射不均匀的事实出发, 结合热阴极的其它实践结果, 来探索发射中心的组成。为此我们首先要研究吸附, 因为发射与吸附有着密切的联系<sup>[44]</sup>。一般来说, 化学吸附比物理吸附牢, 因为电子交换比空间电荷云的形变所需的能量大一些。举钨作例子, 钨的导带中有自由电子, 如果吸附的是最外层轨道可以容纳电子的氧, 则产生电子交换而成化学吸附, 这样就比较牢; 如果吸附的是具有两个  $6s$  价电子的原子钡, 则只是钡的电子云产生形变, 其吸附并不牢, 易于蒸发掉。因此国际间早已排除了钡钨阴极是  $\text{Ba-W}$  系统(即单原子层)的观点。发射中心要有比较牢的吸附, 以求在高温使用不易蒸发掉。

电子发射之后, 需要很快地从基金属传递过来电子加以补充, 否则由于表面电荷不平衡, 便很难再发射电子。有了良好的发射中心, 如果电子不易补充, 那也不会单位时间内发射很多电子。成键电子一般能量比较低, 处于束缚态, 不容易作为传导电子。因此要使基金属中的自由电子有效地传递到发射中心, 要求吸附的原子团有较多的非饱和键, 且其费米能级与传导电子能量之差要小, 以便于电子从基金属到达发射中心。

在以往的半导体模型和单原子层偶极子理论中, 电子传递都是不成问题的, 因此国际间对传递问题几乎没有研究。但上述理论不能解释电火花现象。实验证明, 电火花是带正电原子集团的喷射<sup>[45]</sup>。在导电良好的阴极中, 是不应该发生电火花的, 因为没有什么原因可以喷射出一个带正电的原子团。但事实是, 即使象钡钨阴极那样金属性强的阴极, 仍有电火花现象, 不过几率较氧化物阴极为少, 程度较氧化物阴极为轻而已。在钨金属表面吸附了一些原子团, 如果电子传递赶不上发射, 则表面有正电荷积累, 引起附近电子的轰击, 从而达到分解喷射的程度, 这就是电火花的成因。动态表面发射中心模型本身要求良好的电子传递, 同时也可以解释电火花现象。

在钨酸盐钡钨阴极上沉积铯、钡、铷等金属, 可以提高发射能力<sup>[46]</sup>。但这三种过渡元素, 本身都是高逸出功的, 不会对发射作出直接的贡献。铯、钡、铷究竟通过什么方式来起作用, 是今后研究的课题。钨酸盐、钨酸盐、钨酸盐钡钨阴极都有钡有氧, 但其发射和蒸发性能都有所不同, 究竟盐的分子结构如何起作用? 为什么钨酸盐钡钨阴极金属化后又不起作用? 弄清楚这些问题, 可以为提高阴极性能指明道路。

## 发射中心的动态性质

即使是一个纯净的单晶面,也不能认为它的表面势垒是固定的,或者说是稳定的。设真空度高达  $10^{-10}$  托,在室温下每秒仍有  $10^{10}$  个/cm<sup>2</sup> 气体分子打到上面,使得固体表面经常处于不平静的状态。从一个处于表面的电子的角度看,作用于它的是,表面原子阵的核力场,其他电子云的屏蔽场,真空侧的粒子和电磁波。这样,要找出描述该表面电子运动状态的波函数,就要解含时间的薛定谔方程。因此,从电子的角度看,电子发射完全是动态的、随机的。

现在再从原子的角度来看实用热阴极的动态性质。基金属都是多晶面,有缺陷,有狭缝,因此对异性原子的吸附力便不一致,这是形成发射中心的客观依据。阴极在高温下有晶格振动,表面元素可以扩散和徙动。一般说来,应是使表面能最低而达到稳定,但具体地说,表面能是经常变化的,除了上面所说的与真空侧的能量交换之外,发射电子也带走了一定能量。这就使得表面的原子不能处于绝对稳定状态。蒸发、中毒、溅散等过程是改变表面原子团结构的过程。它可以破坏发射中心,也可以产生新的发射中心。有些激活不良的阴极,经过一次低真空放电后,发射能力变好了,就是这个缘故。表面原子运动的条件很复杂,有些表现为毫秒数量级,如闪烁噪声,长脉冲内的电流变化;有些则显得很慢,需要数十分钟,如激活(参看图2)、中毒(参看图1)、中毒后的发射恢复等;而最后活性物质的枯竭,则表现为阴极寿命。

从上面的分析可以得知,由于要求发射中心吸附得牢,易于发射电子,而电子又须易于从基金属传递到中心,这样多的要求,如果各种元素配合不好,是不容易达到的。此外,由于表面原子处于动态势垒,又受真空侧气氛的影响,中心的发射能力也会改变。因此,形成或破坏发射中心都带有一定的随机性,这样随机性从图2的逸出功分布曲线表现出来,因为这些曲线的形状都很象高斯式分布。

## 前 景

动态表面发射中心模型,能与实用热阴极所观察到的许多现象一致,它为热阴极发展指出美好的前景:(1)如能增加发射中心的数目,便可提高发射电流密度,(2)研究清楚电子传递问题,可以制备出性能良好的阴极,(3)有利于在具体环境下掌握正确的阴极激活规范,(4)在给定的蒸发率、电流密度、工作温度等参数的要求下,选择合适的阴极类型。

## 参 考 文 献

- [1] Б. Л. Никонов, Оксидный Катод, М. Энергия, (1979).
- [2] 刘学懋, 阴极电子学, 科学出版社, (1980).
- [3] G. A. Haas, A. Shih and R. E. Thomas, *Appl. of Surface Science*, **2**(1979), 293.
- [4] A. H. W. Beck and H. Ahmed, *J. Electronics and Control*, **14**(1963), 623.
- [5] Б. В. Бондаренко, Е. Л. Останченко и Б. М. Чарёв, *Радиотех. и Электроника*, **5** (1960), 1246.
- [6] M. J. Slivka, IEEE Conference Record of (1968) 9th Conference on Tube Technique, 29.
- [7] 张恩虬, 物理学报, **25**(1976), 23.
- [8] W. V. Lampert, W. L. Baun, B. C. Lamartine and T. W. Haas, *Appl. of Surface Science*, **9** (1982), 165.
- [9] A. Shih, G. A. Haas and C. R. K. Marrian, *Appl. of Surface Science*, **16**(1983), 93.
- [10] C. E. Maloney and N. Richardson, *Appl. of Surface Science*, **8**(1981), 2.
- [11] A. Shih and G. A. Haas, *Appl. of Surface Science*, **8**(1981), 125.
- [12] A. Shih, G. A. Haas, J. T. Jensen and C. Hor, *Appl. of Surface Science*, **8**(1981), 108.
- [13] 张恩虬, 物理学报, **23**(1974), 351.
- [14] De Boer, Election Emission and Adsorption Phenomena, (1937).
- [15] G. H. Metson and E. Woodgate, *PIEE, Part C*, **109**(1962), 349.
- [16] M. C. Green, H. B. Skinner and R. A. Tuck, *Appl. of Surface Science*, **8**(1981), 13.

## ON THE EMISSION MECHANISM OF BARIUM CONTAINING THERMIONIC CATHODES

Zhang Enqiu Liu Xueque

(Institute of Electronics, Academia Sinica)

Through the analysis and synthesis of data obtained from barium containing thermionic cathodes, especially those by modern surface analysis technique, we have come to a unified theory—the dynamical surface emission center model. Barium adsorbed on the surface of alkaline earth metal oxides in case of oxide cathode or of aluminate, tungstate etc. in case of dispenser cathode may form the emission center. Its size should be large enough to screen off the attractive field produced by the substrate, but small enough to facilitate the transport of electrons from the substrate to the emitting center. The compositions and the dynamical characters of the surface emission center are also discussed.