

单晶钨针尖定制化制备及表面重构机制

郭家美^{①②} 阴生毅^{*①} 张永清^① 孙万众^③

^①(中国科学院空天信息创新研究院 北京 100094)

^②(中国科学院大学电子电气与通信工程学院 北京 100049)

^③(北京翌锋电子科技有限公司 北京 102600)

摘要: 单晶钨针尖是常用的场致发射阴极材料, 其尖端形貌直接影响场发射性能。然而, 传统电化学腐蚀法制备的针尖呈现尖锥形貌, 涂覆氧化钨涂层后很难获得有效发射。为此, 本文提出电化学腐蚀与高温通氧处理相结合的工艺路线, 系统研究了氧分压、温度及通氧时间对针尖形貌演化的影响。研究发现, 氧分压决定重构方向: 富氧条件下发生钝化重构, 针尖形貌演变为“圆柱段+半球冠”结构, 适用于热场发射阴极; 欠氧条件下发生锐化重构, 尖端曲率半径可缩减至28 nm, 适用于冷场发射阴极。基于上述机制, 本研究实现了对不同曲率半径针尖形貌尺寸的精确调控, 突破了传统电化学腐蚀工艺的局限, 实现了钨针尖的定制化制备与缺陷修正, 为高性能场发射阴极的可控制备提供了新的技术路径。

关键词: 单晶钨针尖; 电化学腐蚀; 氧化钨; 高温氧化

中图分类号: O462

文献标识码: A

文章编号: 1009-5896(2026)00-0001-09

DOI: 10.11999/JEIT260328

CSTR: 32379.14.JEIT260328

1 引言

难熔金属钨(W)具有高熔点(3 410 °C)、高密度(19.3 g·cm⁻³)、优异的导热导电性, 同时兼具优异的高温力学性能及物理化学稳定性^[1], 一直是制备阴极的重要材料。单晶钨相较于多晶钨, 具有纯度高、各向异性和无晶界等优势, 在诸多尖端科技领域具有不可替代的应用价值^[2]。

场发射阴极作为一种高性能点状电子源, 是高端电子显微分析仪器和电子束曝光设备的核心部件^[3]。与传统热钨丝阴极相比, 场发射阴极的工作温度较低、材料损耗很小, 使用寿命可达上万小时; 同时其电流密度极高, 理论值超过 10⁷ A·cm⁻², 且几乎无发射迟滞, 发射性能显著优于传统热阴极^[4,5]。然而, 目前国内场发射阴极仍严重依赖进口, 这一现状已成为制约我国高端电子显微镜和电子束曝光设备自主研发与应用的主要瓶颈之一。

目前, 市场上主流的Zr/O/W肖特基式热场发射阴极和微尖钨冷场发射阴极, 其电子发射端材料均采用单晶钨针尖。作为场发射阴极制备的关键技术之一, 单晶钨微尖精密成形工艺亟待突破。然而, 该类钨针尖尖端曲率半径需达到亚微米乃至纳米尺度(冷场发射阴极钨针尖端曲率半径小于100 nm; 热场发射阴极尖端曲率半径0.3 μm~1.0 μm), 制备难度远高于传统热阴极; 同时, 需在超高真空中工

作, 对表面洁净度的要求极为苛刻^[2,4,6]。因此, 面向场发射阴极的单晶钨针尖制造技术极具挑战性。

单晶钨针尖制备的常用方法有电子束沉积、电化学腐蚀、机械研磨和机械切割等, 其中电化学腐蚀法装置易搭建、原理简单、操作简便且调控参数多, 已成为制备钨丝微尖的主流方法^[7-10]。但是, 电化学腐蚀法在实际应用中仍存在诸多局限: 腐蚀完成时电源切断时机难以精准控制, 针尖成形瞬间易发生弯曲或钝化, 以及成品表面常残留杂质或存在毛刺, 导致成品率相对较低^[6,11]。此外, 单晶钨具有各向异性, 且腐蚀成形受多种因素影响, 进一步加大了针尖形貌的控制难度。

本文提出了一种电化学腐蚀与高温通氧处理相结合的方法, 成功制备出了尖端曲率半径可控、表面光滑的单晶钨针尖场发射体^[6]。通过系统研究氧分压、温度及通氧时间对针尖形貌演化的影响, 揭示了氧分压决定重构方向的核心机制: 富氧条件诱导钝化重构, 形成适用于热场发射阴极的“圆柱段+半球冠”结构; 欠氧条件驱动锐化重构, 获得适用于冷场发射阴极的纳米级尖锐针尖。该工艺实现了钨针尖形貌和尺寸的定向调控与定制化制备, 还能有效修正电化学腐蚀缺陷, 显著提升成品率, 为高性能场发射阴极的核心部件制备提供了可行技术路径。

2 实验方法

2.1 电化学腐蚀与高温通氧处理制备单晶钨针尖场发射体

实验选用直径0.12 mm、纯度99.95%的单晶钨

收稿日期: 2026-xx-xx; 改回日期: 2026-07-08; 网络出版: 2026-07-23

*通信作者: 阴生毅 ysy210@163.com

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFF0709400)

Foundation Item: National Key R&D Program of China (2022YFF0709400)

丝作为发射体基底材料,其横截面晶面取向为(100)。先将合金杆与圆柱形陶瓷底座紧配固定,再将倒V形多晶钨丝焊接于合金杆较细的两端,最后将单晶钨丝点焊于倒V形多晶钨丝顶端,制成如图1所示的场发射体组件样品^[12]。为确保结构稳定性与发射性能,单晶钨丝焊接点至上末端的长度应不小于1.0 mm,焊接点至下末端的长度应不大于0.2 mm。

本研究采用电化学腐蚀结合高温通氧处理的工艺路线制备单晶钨针尖,经前期实验探索,确定具体流程与参数如下。

首先,按图2所示连接电化学腐蚀装置,采用标准电化学腐蚀法制备单晶钨针尖。以纯度99.95%的单晶钨丝为阳极,0.8 mol·L⁻¹ NaOH溶液为电解液,在10 V直流电压下进行恒电位腐蚀,频率6 kHz,脉宽100 μs,钨丝浸入深度0.35 mm,起始电流0.7 mA,腐蚀时间10 min^[6]。腐蚀前5 min内电流基本保持稳定,随后缓慢下降;至针尖成形瞬间,电流骤降至约0.3 mA,标志着腐蚀过程结束。经此步骤获得6个初始形貌基本一致的尖锐单晶钨针尖。

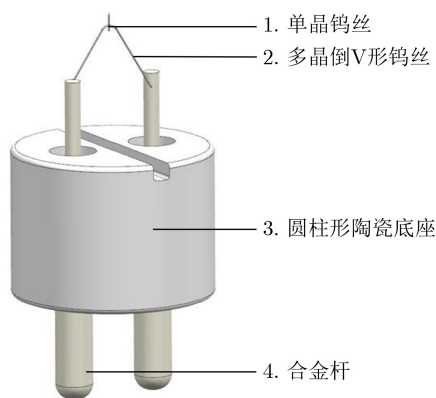


图1 场发射体组件示意图

电化学腐蚀结束后,将场发射体组件取下,对针尖针柄部位进行表面清洁:先将针尖浸入超纯水中约30 s,随后转移至无水乙醇中浸洗约30 s;最后使用高纯度氮气(压力0.2 MPa)从针尖基部向尖端方向吹扫。清洁后的样品置于ZEM15台式扫描电镜中观察,获取清晰的扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)图像。

随后将样品置于HVESS-300型超高真空系统样品室中,离子泵控制屏实时显示真空度,通过陶瓷电极法兰将单晶钨丝两端与加热电源连接。密封炉体后启动真空系统,进行抽真空及烘烤处理,直至系统真空度稳定优于 1×10^{-6} Pa。采用通电加热方式对单晶钨丝进行升温,并使用PV11AF1亮度温度计实时监测钨针尖温度。

单晶钨针尖的高温通氧处理工艺参数如表1所示。处理过程中,在加热的同时向系统内通入高纯氧气(纯度99.999%),氧气流量由ALICAT质量流量控制器进行设定与实时监控,通氧期间维持真空度优于 10^{-4} Pa量级。本研究中,氧气流速设定为1.0 sccm和0.015 sccm,分别对应富氧条件与欠氧条件。处理完成后,再次使用扫描电镜观察针尖表面的微观形貌,并利用能量色散X射线光谱(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)对其元素组成进行分析。

2.2 不同曲率半径单晶钨针尖及阴极的制备

为进一步验证本工艺在针尖制备方面的可重复性与定制化能力,本研究独立于前述样品1~6,尝试通过优化电化学腐蚀及高温通氧处理参数,制备尖端曲率半径分别为0.40、0.60、0.80、1.00及1.20 μm的单晶钨针尖场发射体,尺寸误差严格控制在 ± 0.05 μm以内,以证实该工艺在制备不同曲率半径单晶钨针尖方面的可行性。

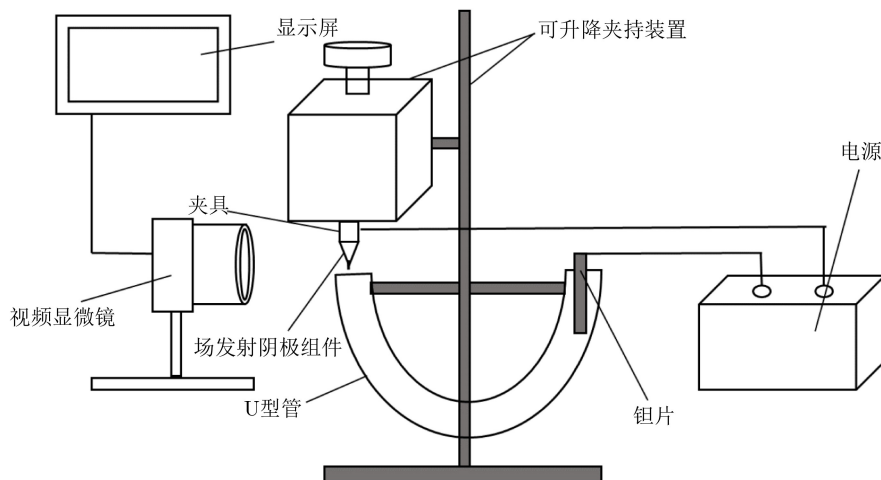


图2 电化学腐蚀装置整体示意图^[6]

表 1 高温通氧工艺参数及处理前后数据对比表

编号	温度(°C)	氧流速(sccm)	通氧时长(min)
1	1500	0	0
2	1500	1.0	5
3	1500	1.0	10
4	1500	1.0	15
5	1600	1.0	5
6	1500	0.015	1440

随后，将氧化锆粉末与特定有机溶剂混合制成高粘度浆料，利用精密点胶装置将其精准涂覆于单晶钨柄中部。涂覆后的样品置于超高真空系统中进行高温烧结：采用 PV11AF1 型亮度温度计实时监

测温度，在 1500 °C下保温12小时，全程真空度优于 2.0×10^{-6} Pa。

最终，将制备好的阴极样品安装至 ES100 型热场发射电子源测试系统进行直流发射性能测试，测试期间发射区本底真空度始终保持在 2.0×10^{-7} Pa 以上^[12]。

3 测试与表征结果

3.1 针尖表面形貌分析

采用扫描电子显微镜(SEM)对电化学腐蚀后及高温重构处理后的单晶钨针尖形貌进行表征，其图像分别如 图3和 图4所示。针尖图像由ImageJ软件进行分析处理，通过对针尖轮廓线的多点拟合获取半锥角与曲率半径。为确保实验结果的一致性与可

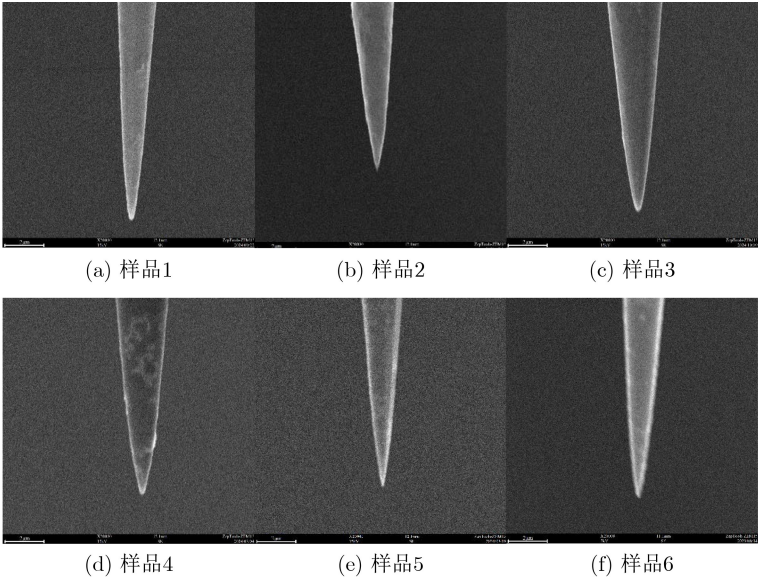


图 3 电化学腐蚀后的单晶钨针尖(20000 X)

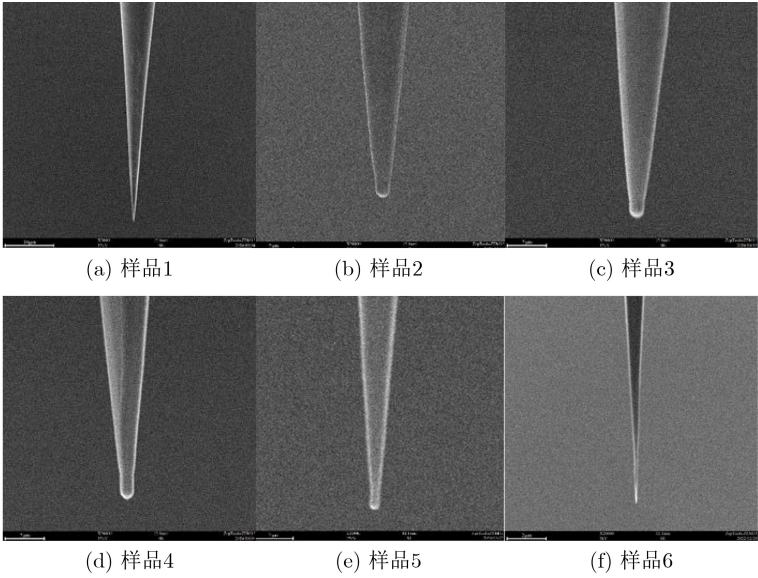


图 4 高温通氧处理后的单晶钨针尖(20000 X)

比性,本研究建立了标准化的针尖几何参数测量方法。半锥角 α 定义为拟合针尖轮廓线与中心轴线之间的夹角^[13]。尖端曲率半径 r 根据形貌特征分别定义:对于呈锥状的针尖,指拟合轮廓线形成的锥角顶点沿中心轴线上移1 μm 处的截面圆半径;对于呈“圆柱段+半球冠”形貌的针尖,指顶端半球区域拟合所得的最大内切圆半径^[13]。所有测量结果汇总于表2。该标准化测量方法有效保障了实验数据的精确性与可重复性,为后续分析提供了可靠依据。

基于表1和表2所列工艺参数及测量结果,并结合图3与图4所示的形貌表征图像,本研究系统考察了通氧时长、氧气流速及处理温度对单晶钨针尖尖端几何形貌的影响规律。

对样品1在1500 $^{\circ}\text{C}$ 高温、不通氧条件下进行处理,对比图3(a)与图4(a)可知:处理后针尖半锥角保持不变,尖端曲率半径减小约4%,表明针尖锐度略有提升。同时,二次电子成像边缘更为清晰,说明高温真空处理主要起到表面净化作用,有效去除了电化学腐蚀杂质层,但并未改变针尖本体几何结构。

样品2至5在1500 $^{\circ}\text{C}$ 或1600 $^{\circ}\text{C}$ 、氧气流速为1.0 sccm的条件下分别处理不同时长。结果表明,经高温富氧处理后,所有样品表面均呈现洁净光滑的形貌特征,半锥角均有不同程度减小。然而,尖端曲率半径反而增大,针尖形貌由初始的倒锥状演变为“圆柱段+半球冠”的特殊结构。这一现象表明,在富氧条件下,针尖发生了“钝化重构”。

样品6在1500 $^{\circ}\text{C}$ 、极低氧气流速(0.015 sccm)条件下经1440 min长时间处理。与样品2~5不同,其针尖形貌仍保持倒锥状,但几何参数发生显著变化:半锥角由8 $^{\circ}$ 锐减至1 $^{\circ}$,尖端曲率半径由143 nm减小至28 nm,整个锥体区域明显收缩。这表明,在欠氧条件下,针尖发生了“锐化重构”。

对比高温氧化处理前初始尺寸相近的样品3与样品4(图3、图4及表2),可进一步考察通氧时间对

针尖形貌演化的影响。二者均在1500 $^{\circ}\text{C}$ 、氧流速1.0 sccm条件下处理,通氧时间分别为10 min和15 min。实验结果显示:随通氧时间延长,针尖半锥角的衰减幅度由21%增至27%,表明钨基体的质量损失随氧化时间延长而加剧;同时,尖端曲率半径分别为327 nm(样品3)和275 nm(样品4),且“圆柱段+半球冠”结构中的圆柱段高度显著增加。上述现象说明,在富氧条件下,通氧时间的延长加剧了针尖的钝化重构程度,表现为尖端几何参数的持续演化及特征形貌的进一步发育。

为考察处理温度对针尖重构行为的影响,对比初始尺寸相近的样品2与样品5(图3、图4及表2)。二者均在氧流速1.0 sccm条件下处理5 min,处理温度分别为1500 $^{\circ}\text{C}$ (样品2)和1600 $^{\circ}\text{C}$ (样品5)。实验结果显示:随温度升高,针尖半锥角变化率由11%显著提升至25%,尖端曲率半径由380 nm大幅减小至172 nm,说明温度升高显著加速了钝化重构的动力学过程。然而,样品5在1600 $^{\circ}\text{C}$ 处理后,其“圆柱段+半球冠”结构中的圆柱段呈现出由规整圆柱形向水滴形演变的趋势,表明过度剧烈的重构导致尖端形貌均匀性下降。由此可见,尽管升高温度可有效提升重构速率,但过高的温度反而会破坏针尖形貌的规整性,不利于获得结构可控的高质量重构针尖。

综合对比样品2、5与样品3、4的实验结果(图3、图4及表2)可知,无论重构处理前针尖的初始几何尺寸(即“粗/细”与“锐/钝”)如何,在高温富氧条件下,针尖的表面重构均呈现一致的演化路径:即由初始倒锥状逐步向“圆柱段+半球冠”特征形貌转变。该重构过程表现为,首先形成较大的尖端曲率半径 r_I ,随后随反应程度加深(温度升高或通氧时间延长), r_I 逐渐减小,同时圆柱段高度持续延伸。这一规律性演化表明,该重构行为具有显著的晶向选择性,即重构过程优先沿特定晶面进行,而非各向同性的均匀刻蚀或挥发。在无氧环

表 2 高温通氧处理前后针尖尺寸数据对比表

编号	重构处理前		重构处理后		变化率	
	尖端曲率半径 $r_0(\text{nm})$	半锥角 $\alpha(^{\circ})$	尖端曲率半径 $r_I(\text{nm})$	半锥角 $\alpha(^{\circ})$	$\Delta r(\%)$	$\Delta \alpha(\%)$
1	144	8	138	8	-4	0
2	146	9	380	8	160	-11
3	244	14	327	11	34	-21
4	229	14	275	10	20	-27
5	137	8	172	6	26	-25
6	143	8	28	1	-80	-88

注: $\Delta r = (r_I - r_0)/r_0 \times 100\%$; $\Delta \alpha = (\alpha_I - \alpha_0)/\alpha_0 \times 100\%$ 。

境中，即使维持相同温度条件，材料也难以发生类似的重构行为。

3.2 针尖成分分析

为避免大气环境对样品表面状态的潜在污染，本研究在样品取出后12小时内采用扫描电子显微镜对重构处理前后的单晶钨针尖进行了EDS扫描分析(测试深度约1 μm)。结果如表3所示。

EDS分析结果表明，所有样品表面几乎无除碳(C)以外的杂质元素(注：EDS分析中碳信号通常难以完全避免，主要来源于大气污染或仪器系统背景)。结合图4所示的针尖形貌特征，可证实本研究提出的“电化学腐蚀+高温通氧处理”组合工艺对单晶钨针尖兼具有效净化与可控重构的双重作用。进一步分析表明，通过系统调节电化学腐蚀参数、通氧温度、通氧时间及氧气流速，可实现针尖尖端形貌与几何尺寸的选择性制备：其中样品1与样品6的尖端尺寸与形貌满足冷场发射阴极对发射体的严苛要求(高锐度针尖、尖端曲率半径小于100 nm)；而样品2至样品5的形貌特征则适用于热场发射阴极的工作需求(圆柱段+半球冠结构，尖端曲率半径0.3 μm~1.0 μm)。同时，对于电化学腐蚀后形貌或尺寸未达预期的单晶钨针尖，可采用本研究所提出的高温通氧处理工艺进行有效调控。

综上所述，本研究提出的高温通氧重构工艺不仅实现了单晶钨针尖形貌的定制化调控，还显著提升了对初始腐蚀结果的容错能力，为高质量场发射体的可控制备提供了一种兼具灵活性与工程实用性的有效途径。

3.3 热场发射阴极形貌分析与发射测试

将2.2中制备的5个Zr/O/W肖特基式热场发射

阴极样品分别装入场发射扫描电镜，使用经过尺寸标定的扫描电镜在50 000倍放大倍数下拍摄清晰的针尖形貌图像，获取精确的曲率半径数据。如图5所示，其针尖均为“圆柱段+半球冠”形貌，尖端曲率半径分别为0.40 μm、0.60 μm、0.80 μm、1.00 μm和1.19 μm，满足热场发射阴极形貌和尺寸设计要求。

阴极发射测试所得下束光斑图像如图6所示，清晰展示了电子束的集中度与均匀性。发射测试结果显示，曲率半径越小表面电场增强效应越显著：其他工作条件相同情况下，引出电压6 500 V时，r=0.40 μm样品的角电流密度(0.872 mA/sr)约为r=1.19 μm样品(0.336 mA/sr)的2.6倍。经结构重构及氧化钨涂层修饰后的单晶钨针尖场发射体，实现了高效稳定的电子发射，验证了其优异的发射性能。

4 讨论

氧气氛与钨表面之间存在复杂的相互作用，氧化速率和升华速率随材料的晶粒尺寸、晶体取向而变化，并受真空度、氧分压、气体流速、温度及加热时间等多种因素影响[7-11]。单晶钨作为典型的难熔金属，其高温表面重构行为具有显著的热力学驱动特性。通过调控高温通氧处理过程中的温度、氧分压及处理时间，可有效改变单晶钨针尖的重构结果，同时去除杂质与氧化产物，从而获得适用于不同应用场景的针尖形貌。上述实验结果表明，氧分压是决定针尖重构方向的关键参数，且重构行为表现出明显的晶面选择性。在此基础上，本节将从钨的高温氧化热力学与动力学角度出发，结合晶面表面能差异及氧化产物挥发机制，对不同氧分压条件下的钝化重构与锐化重构行为进行机理解释。

4.1 高温净化

钨的高温氧化行为主要包括抛物线氧化、线性氧化和氧化物升华三种动力学机制：400 °C以下时，氧化遵循抛物线规律，表面生成致密W₁₈O₄₉保护层，可有效抑制进一步氧化；500 °C以上时，W₁₈O₄₉层发生局部开裂，氧化速率加快，动力学由抛物线型转变为线性型；700~800 °C时，氧化层厚度达到临界值，局部区域发生周期性开裂，并

表 3 重构处理后针尖表面元素组成

编号	W(wt%)	O(wt%)	C(wt%)
1	96.86	0	3.14
2	97.47	0.23	2.30
3	98.39	0	1.61
4	97.63	0.19	2.18
5	97.18	0	2.82
6	98.45	0	1.55

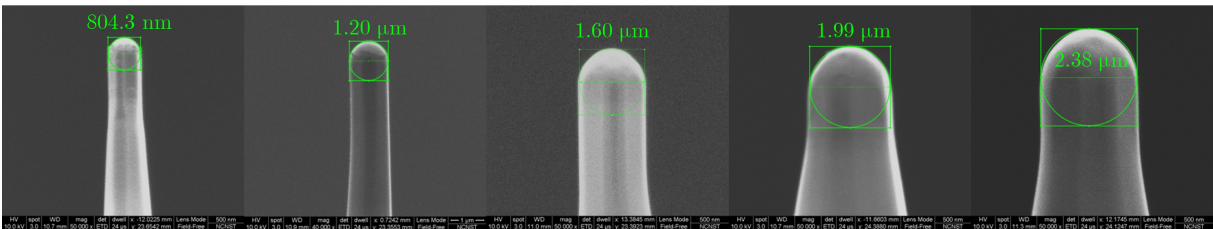


图 5 定制化单晶钨针尖(50 000 X)

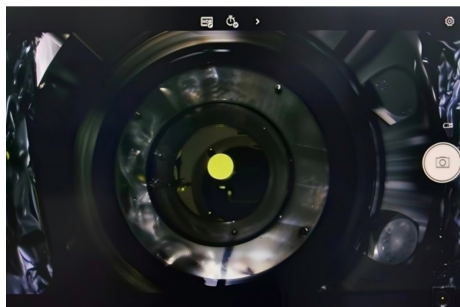


图6 下束光斑图像

依次发生 $W_{18}O_{49} \rightarrow WO_{2.92} \rightarrow WO_3$ 的相变；超过 850°C 后， WO_3 大量升华，以气相形式挥发^[6,14-16]。

基于上述机制，单晶钨针尖经电化学腐蚀后表面残留的杂质及氧化产物，在升温过程中即可通过氧化物的逐级相变与最终升华而被有效清除，从而实现表面的高温净化。

4.2 高温富氧处理

氧分压对重构方向的决定性作用可归结为不同氧分压下氧化产物的稳定性及其挥发行为的差异。在高温富氧条件下，表面吸附氧的化学势较高，氧化反应驱动力大，钨被充分氧化为 WO_3 ，此时单晶钨针尖的表面演化遵循“氧化-挥发”两步主导机制^[14-16]。整个过程始于氧在W表面的吸附及其向钨基体的扩散，随后与钨反应生成 $WO_3(s/l)$ ；由于该温度远超 WO_3 显著挥发温度， WO_3 的升华成为速率控制步骤。正是这种高速的氧化—挥发耦合作用，导致了针尖的质量损失。显然，该过程与温度正相关。

同时，由于W不同晶面的表面能存在本征差异，O与单晶钨各晶面之间的晶格匹配度及外延生长关系亦有所不同，从而导致氧化行为表现出选择性。

当环境温度超过金属钨的再结晶温度时，单晶钨较不稳定的高指数晶面因其表面能较高、原子活性大，优先吸附氧并发生氧化反应生成 WO_3 ，生成后随即升华，导致该晶面方向的材料优先损耗。根据第一性原理计算结果，金属钨典型晶面表面能分别为 $\gamma(110)=1.806\text{ eVatom}^{-1} < \gamma(100)=2.955\text{ eVatom}^{-1} < \gamma(211)=3.261\text{ eVatom}^{-1} < \gamma(310)=4.338\text{ eVatom}^{-1} < \gamma(111)=4.916\text{ eVatom}^{-1}$ ^[17]，因此，针尖侧向曲面的质量损失沿垂直于稳定(001)面的方向进行；同时， $WO_3(001)$ 晶面因具有最低的表面能而表现出最高的热力学稳定性^[18]，进一步加深了各向异性氧化行为，从而形成特征性的圆柱段结构。与此同时，高温下晶格原子扩散能力增强，驱动晶体结构向表面能最低的几何形态演化：针尖最尖端区域优先向表面能最低的半

圆状形态重构。这一演化过程符合晶体生长中系统总自由能最小化的热力学规律。

因此，经高温富氧工艺处理后的样品2~5，其针尖均呈现典型的“圆柱段+半球冠”重构形貌。该几何结构能够有效汇聚电场并降低工作电压，是肖特基式热场发射阴极的理想发射体形态^[11]。作为对比，样品1和样品6在相同温度的无氧或欠氧条件下，未发生类似的形貌重构，进一步证实了氧气氛在触发该晶向选择性重构过程中的关键作用。

4.3 高温欠氧处理

在低氧分压、低流速条件下，氧化反应受限于氧的供给，钨的氧化产物主要以 WO_2 形式存在。根据热力学计算，当温度达到 1450°C 时，钨与氧气可直接发生气-固相反应，生成气态二氧化钨^[10]。这一反应路径为理解欠氧条件下单晶钨针尖的锐化重构行为提供了热力学基础^[19]。

在 1500°C 高温欠氧条件下， WO_2 的升华速率超过线性氧化速率，此时，可直接生成气态 WO_2 ，单晶钨针尖的表面演化遵循“一步”主导机制。由于其氧化-升华耦合程度较弱，无凝聚相中间态，钨针尖表面的挥发趋于各向同性，导致发生显著的质量损失^[19-20]。受尖端效应影响，电化学腐蚀后的单晶钨针尖在该过程中反应更为剧烈：尖端区域向内收缩、逐步细化，实现有效的几何重构。

该条件下针尖的演化行为不再呈现明显的各向异性特征，从而可制备出如样品6所示尖端曲率半径达 28 nm 的高质量单晶钨针尖。场发射行为由Fowler-Nordheim(F-N)理论描述，阴极尖端曲率半径越小，针尖表面局部电场越强，隧穿概率越高，有利于获得更高的发射电流密度^[4,13]。本研究在欠氧条件下制备的样品6，尖锐度已达到冷场发射阴极的典型要求($r_t < 100\text{ nm}$)，具备实现稳定场发射的理论潜力，也可应用于扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)探针等对锐度要求极高的应用场景^[4,21]。

5 结论

本研究针对单晶钨针尖场发射体的可控制备问题，提出了一种“电化学腐蚀+高温通氧重构处理”的组合工艺，系统研究了不同氧分压、温度及处理时间对针尖形貌演化的影响规律，并深入分析了其背后的热力学与动力学机制。主要结论如下：

(1) 本研究提出的电化学腐蚀与高温通氧相结合的处理方法，可制备出兼具理想几何形貌与洁净表面的高质量单晶钨针尖场发射体，实现对针尖形状(尖锥形或“圆柱段+半球冠”形)和尺寸(尖端曲率半径 $28\text{ nm} \sim 1.2\text{ }\mu\text{m}$)的有效控制。同时，该工艺

可有效修正电化学腐蚀后形貌不理想的针尖, 显著提升容错能力、降低废品率。

(2) 高温通氧处理具有净化与重构双重功能。高温真空处理可有效去除电化学腐蚀残留的表面杂质, 实现针尖净化; 而氧气的引入是触发形貌重构的关键。通过调节氧分压, 可实现对针尖几何形貌的定向调控。

(3) 氧分压决定重构方向。在高温富氧条件(如 1 500 °C、1.0 sccm)下, 针尖发生钝化重构, 形貌由尖锥状演变为“圆柱段+半球冠”结构, 适用于热场发射阴极; 在高温欠氧条件(如 1 500 °C、0.015 sccm)下, 针尖发生锐化重构, 曲率半径显著减小(样品 6 达 28 nm), 适用于冷场发射阴极及 STM 探针等。这种重构机制可解释为: 氧原子在高温富氧下与钨表面发生选择性反应, 通过形成挥发性氧化物改变局部表面能分布, 从而促进特定晶面的暴露。

参 考 文 献

- [1] MATĚJÍČEK J, VILÉMOVÁ M, REDNYK A, *et al.* Characteristics of tungsten prepared by hot pressing at high pressure[J]. *Materials*, 2025, 18(23): 5265. doi: [10.3390/ma18235265](https://doi.org/10.3390/ma18235265).
- [2] LI Duo, ZHU Zhuoyuan, ZHANG Zixin, *et al.* Position-dependent nanoindentation edge effect in single crystal tungsten via molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Materials Science*, 2026, 61(13): 8626–8643. doi: [10.1007/s10853-026-12422-7](https://doi.org/10.1007/s10853-026-12422-7).
- [3] 赵伟霞, 张利新, 刘俊标, 等. 磁浸没热场发射电子枪[J]. *光学精密工程*, 2025, 33(11): 1700–1712. doi: [10.37188/OPE.20253311.1700](https://doi.org/10.37188/OPE.20253311.1700).
ZHAO Weixia, ZHANG Lixin, LIU Junbiao, *et al.* Thermal field electron gun immersed in magnetic lens field[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2025, 33(11): 1700–1712. doi: [10.37188/OPE.20253311.1700](https://doi.org/10.37188/OPE.20253311.1700).
- [4] 郭家美, 阴生毅, 张永清, 等. 电子显微镜阴极发展综述[J]. *电子显微学报*, 2022, 41(6): 664–672. doi: [10.3969/j.issn.1000-6281.2022.06.013](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-6281.2022.06.013).
GUO Jiamei, YIN Shengyi, ZHANG Yongqing, *et al.* A review of the development of electron microscope cathode[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2022, 41(6): 664–672. doi: [10.3969/j.issn.1000-6281.2022.06.013](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-6281.2022.06.013).
- [5] ZHANG Ruoqi, WANG Xiaoxia, and DING Shixian. Investigation on the impact of scandate-doped impregnant phase composition on cathode emission property[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2025, 345: 131145. doi: [10.1016/j.matchemphys.2025.131145](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.131145).
- [6] 郭家美, 阴生毅, 孙万众, 等. 单晶钨针尖场发射体的制备及氧化特性分析[C]. 第二十二届真空电子学学术年会, 广州, 中国, 2024: 414–417. doi:[10.26914/c.cnkihy.2024.047653](https://doi.org/10.26914/c.cnkihy.2024.047653).
GUO Jiamei, YIN Shengyi, SUN Wanzhong, *et al.* Preparation and oxidation characteristics analysis of single crystal tungsten tip field emitter[C]. The 22nd Annual Conference on Vacuum Electronics, Guangzhou, China, 2024: 414–417. doi:[10.26914/c.cnkihy.2024.047653](https://doi.org/10.26914/c.cnkihy.2024.047653). (查阅网上资料,未找到本条文献英文翻译信息,请确认)
- [7] GUO Xiaoguang, GOU Yongjun, DONG Zhigang, *et al.* Study on subsurface layer of nano-cutting single crystal tungsten in different crystal orientations[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 526: 146608. doi: [10.1016/j.apsusc.2020.146608](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146608).
- [8] STUPIAN G W and LEUNG M S. A scanning tunneling microscope based on a motorized micrometer[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1989, 60(2): 181–185. doi: [10.1063/1.1140458](https://doi.org/10.1063/1.1140458).
- [9] MORIKAWA H and GOTO K. Reproducible sharp-pointed tip preparation for field ion microscopy by controlled AC polishing[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1988, 59(10): 2195–2197. doi: [10.1063/1.1139985](https://doi.org/10.1063/1.1139985).
- [10] BINNIG G, ROHRER H, GERBER C, *et al.* Surface studies by scanning tunneling microscopy[J]. *Physical Review Letters*, 1982, 49(1): 57–61. doi: [10.1103/PhysRevLett.49.57](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.57).
- [11] SUN Wanzhong, YIN Shengyi, GUO Jiamei, *et al.* Real-time image-based control technique of single crystal tungsten microtips in electrochemical corrosion[J]. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 2024, 22(3): 266–272. doi: [10.1380/ejssnt.2024-018](https://doi.org/10.1380/ejssnt.2024-018).
- [12] 郭家美, 阴生毅, 孙万众, 等. Zr/O/W肖特基式热场发射阴极界面发射性能研究[J]. *物理学报*, 2026, 75(1): 010805. doi: [10.7498/aps.75.20251100](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251100).
GUO Jiamei, YIN Shengyi, SUN Wanzhong, *et al.* Emission performance at the interface of Zr/O/W Schottky thermal field emission cathodes[J]. *Acta Physica Sinica*, 2026, 75(1): 010805. doi: [10.7498/aps.75.20251100](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251100).
- [13] DYKE W P and DOLAN W W. Field emission[M]. MARTON L. *Advances in Electronics and Electron Physics*. New York: Academic Press, 1956: 89–185. (查阅网上资料,未找到本条文献信息,请确认).
- [14] HABAINY J, IYENGAR S, SURREDDI K B, *et al.* Formation of oxide layers on tungsten at low oxygen partial pressures[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 506: 26–34. doi: [10.1016/j.jnucmat.2017.12.018](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.018).
- [15] NAGY D and HUMPHRY-BAKER S A. An oxidation mechanism map for tungsten[J]. *Scripta Materialia*, 2022, 209: 114373. doi: [10.1016/j.scriptamat.2021.114373](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114373).
- [16] CIFUENTES S C, MONGE M A, and PÉREZ P. On the oxidation mechanism of pure tungsten in the temperature range 600–800 °C[J]. *Corrosion Science*, 2012, 57: 114–121.

- doi: [10.1016/j.corsci.2011.12.027](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.027).
- [17] VITOS L, RUBAN A V, SKRIVER H L, *et al*. The surface energy of metals[J]. *Surface Science*, 1998, 411(1/2): 186–202. doi: [10.1016/S0039-6028\(98\)00363-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00363-X).
- [18] LAMBERT-MAURIAT C and OISON V. Density-functional study of oxygen vacancies in monoclinic tungsten oxide[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, 18(31): 7361–7371. doi: [10.1088/0953-8984/18/31/028](https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/31/028).
- [19] VADDIRAJU S, CHANDRASEKARAN H, and SUNKARA M K. Vapor phase synthesis of tungsten nanowires[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(36): 10792–10793. doi: [10.1021/ja035868e](https://doi.org/10.1021/ja035868e).
- [20] 程旭. 密度泛函理论与实验结合的WO₃表面与气体相互作用研究[D]. [博士论文], 兰州大学, 2024.
- CHENG Xu. Investigation of the interaction between WO₃ surface and gases through the combination of density functional theory and experimental approaches[D]. [Ph. D. dissertation], Lanzhou University, 2024.
- [21] 徐季, 张建, 李孟杰, 等. 场发射冷阴极的技术现状及其应用研究进展[J]. *真空电子技术*, 2020(3): 1–14. doi: [10.16540/j.cnki.cn11-2485/tn.2020.03.01](https://doi.org/10.16540/j.cnki.cn11-2485/tn.2020.03.01).
- XU Ji, ZHANG Jian, LI Mengjie, *et al*. Technology status and application research progress of field emission cold cathodes[J]. *Vacuum Electronics*, 2020(3): 1–14. doi: [10.16540/j.cnki.cn11-2485/tn.2020.03.01](https://doi.org/10.16540/j.cnki.cn11-2485/tn.2020.03.01).
- 郭家美: 女, 博士生, 研究方向为大电流密度阴极及其发射机理.
- 阴生毅: 男, 研究员, 研究方向为大电流密度阴极及其发射机理.
- 张永清: 女, 研究员, 研究方向为衰减材料.
- 孙万众: 男, 工程师, 研究方向为大电流密度阴极.
- 责任编辑: 廖海贝

Customized Preparation of Single Crystal Tungsten Tips and Surface Reconstruction Mechanism

GUO Jiamei^{①②} YIN Shengyi^① ZHANG Yongqing^① SUN Wanzhong^③

^①(Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China)

^②(School of Electronic, Electrical and Communication Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

^③(Beijing Effectron Technology Co., Ltd., Beijing 102600, China)

Abstract:

Objective Refractory metal tungsten, particularly single crystal tungsten, serves as a critical material for high-performance field emission cathodes, which are core components in advanced electron microscopes and electron beam lithography systems. The fabrication of single crystal tungsten microtips with precisely controlled geometry and surface cleanliness remains a significant challenge, especially for applications requiring tip radii ranging from sub-100nm for cold field emission to 0.3–1.0 μm for Schottky-type thermal field emission. Currently, the domestic development of high-end electron microscopes in China faces a major bottleneck due to heavy reliance on imported field emission cathodes. Electrochemical corrosion, the mainstream method for tip preparation, suffers from limitations such as difficulty in cutoff timing control, susceptibility to tip bending or passivation, residual surface impurities, and low yield rates. Moreover, the anisotropic nature of single crystal tungsten introduces additional complexity in morphology control. This study aims to establish a controllable fabrication method for single crystal tungsten tips, enabling tailored geometry and surface quality to meet demanding requirements of different field emission applications while significantly improving fabrication yield.

Methods Single crystal tungsten wires (diameter 0.12 mm, purity 99.95%, (100) orientation) were used as the starting material. The tips were first pre-shaped by electrochemical corrosion in 1 mol/L NaOH solution under a 10 V DC voltage with pulsed control (6 kHz, 100 μs pulse width) for 10 min. Following corrosion, the tips underwent surface cleaning by sequential immersion in ultrapure water and anhydrous ethanol, followed by drying with high-purity nitrogen. Subsequently, the samples were placed in an ultra-high vacuum system (base pressure < 1 × 10⁻⁶ Pa) and subjected to high-temperature oxygen treatment. Process parameters were systematically varied, including temperature (1500–1600 °C), oxygen flow rate (0.015–1.0 sccm), and treatment duration (5–1440 min). During treatment, high-purity oxygen was introduced while maintaining vacuum levels better than 10⁻⁴ Pa. Tip morphologies were characterized by scanning electron microscopy, and surface

compositions were analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy. Geometric parameters, including half-cone angle and tip radius, were measured following standardized protocols.

Results and Discussions The combination of electrochemical corrosion and high-temperature oxygen treatment enabled both effective surface purification and controlled morphological reconstruction. Scanning electron microscopy characterization revealed distinct evolutionary pathways depending on oxygen partial pressure (Fig. 3, Fig. 4). Under oxygen-rich conditions (1.0 sccm, 1 500–1 600 °C), the tips underwent “blunting reconstruction,” evolving from an initial inverted cone into a characteristic “cylindrical segment + hemispherical cap” structure (Samples 2–5, Table 2). For Sample 3 treated at 1 500 °C for 10 min, the tip radius increased to 327 nm with a half-cone angle reduction of 21%; for Sample 4 treated for 15 min, further evolution occurred with tip radius decreasing to 275 nm and cylindrical segment height increasing substantially. With increasing temperature from 1 500 °C (Sample 2) to 1 600 °C (Sample 5), the half-cone angle change rate increased from 11% to 25%, while tip radius decreased from 380 nm to 172 nm, indicating accelerated kinetics. This anisotropic behavior is attributed to orientation-dependent surface energies of tungsten and preferential oxidation along specific crystallographic planes. Under oxygen-lean conditions (0.015 sccm, 1 500 °C, 1 440 min), “sharpening reconstruction” occurred, with tip radius decreasing dramatically from 143 nm to 28 nm and half-cone angle reducing from 8° to 1° (Sample 6). In contrast, treatment in vacuum at 1 500 °C primarily removed surface contaminants without altering tip geometry (Sample 1). EDS analysis confirmed that treated surfaces were free from impurities other than trace carbon contamination (Table 3), demonstrating the dual functionality of the process in achieving both purification and reconstruction. The findings reveal that oxygen partial pressure serves as the key determinant of reconstruction direction, with oxygen-rich conditions favoring blunting and oxygen-lean conditions promoting sharpening.

Conclusions A combined process of electrochemical corrosion followed by high-temperature oxygen treatment was successfully developed for the controllable fabrication of single crystal tungsten field emitter tips. The process achieves dual functionality: effective surface purification through high-temperature vacuum treatment, which removes residual surface contaminants from electrochemical corrosion, and controlled morphological reconstruction enabled by the introduction of oxygen under precisely regulated conditions. By systematically adjusting process parameters including treatment temperature, oxygen flow rate, and treatment duration, tip morphology and dimensions can be tailored to meet specific application requirements. The oxygen partial pressure plays a decisive role in determining the reconstruction pathway. Under oxygen-rich conditions (e.g., 1 500 °C, 1.0 sccm), blunting reconstruction yields a “cylindrical segment + hemispherical cap” structure ideally suited for Schottky-type thermal field emission cathodes requiring tip radii between 0.3 μm and 1.0 μm . Under oxygen-lean conditions (e.g., 1 500 °C, 0.015 sccm), sharpening reconstruction produces nanoscale sharp tips with tip radius as low as 28 nm, suitable for cold field emission cathodes and scanning tunneling microscope probes. This anisotropic reconstruction mechanism is explained by the selective reaction of oxygen atoms with different tungsten crystal planes under high-temperature conditions, where the formation of volatile oxides modifies local surface energy distribution and promotes the exposure of specific crystallographic planes. Control experiments confirmed that such morphological reconstruction does not occur under oxygen-lean or oxygen-free conditions at the same temperatures, further demonstrating the critical role of oxygen in triggering this process. Importantly, this approach provides an effective method to correct imperfections from the initial electrochemical corrosion step, significantly improving fabrication yield and process robustness, thereby offering a viable technical pathway for the domestic fabrication of high-performance field emission cathodes.

Key words: Single-crystal tungsten tip; Electrochemical etching; Tungsten oxide; High-temperature oxidation