

Cu-Al-Mg 合金的次级电子发射机理的探讨

潘奇汉

(北京有色金属研究总院)

一、前言

Cu-Al-Mg 合金是一种新型的次级电子发射材料。这种合金最大的优点是不用专门活化处理就具有优良的次级发射性能。

众所周知,金属的次级发射系数是比较低的,最高也只有 1.8^[1];氧化物则具有较高的次级发射系数,如 MgO 的发射系数可大于 8。合金型次级发射体,如 Cu-Be 等经过专门活化处理,在表面生成一层氧化物,如 BeO 等,便具有良好的次级发射性能。但 Cu-Al-Mg 合金不用专门活化处理,也具有优良的次级发射性能。原因何在?在讨论这种合金发射机理的时候,有人认为这种合金类似于金属铂,发射是体积效应,但是未提出理论根据。另有人证明^[2]金属间复合化合物具有较高次级发射性能,但是 Cu-Al-Mg 是单相固溶体合金,不存在金属间化合物,因此, Cu-Al-Mg 合金不活化次级发射性能就好的问题需要进一步研究。本文利用俄歇电子能谱仪分析了 Cu-Al-Mg 合金的表面结构,探讨了它的次级电子发射机理。

二、试验结果

1. 样品制备

把 Cu-Al-Mg 合金加工成 0.10 mm 厚的薄片,经过表面清洗后,把样品分成三组进行试验。第一组不进行专门活化处理;第二组在 590°C、氧压为 10^{-2} mmHg 的条件下加热 30 min;第三组在 620°C、氧压为 10^{-2} mmHg 的条件下加热 30 min。然后把三组样品装在试验二极管内进行次级电子发射系数测量。结果列于表 1。

表 1 三组样品的次级电子发射系数

| 样 品 | 次级发射系数 δ | 稳 定 性 |
|-----|-----------------|-------|
| 第一组 | ≥ 3 | 稳 定 |
| 第二组 | 5 | 不 稳 定 |
| 第三组 | ≤ 10 | 不 稳 定 |

表 1 中的数据说明三组样品的次级电子发射系数都大于 3。一般而言,只要 δ 大于 3 并且稳定就能满足多数放大器件的使用要求。关于次级发射稳定的检验,可参看文献[3]。

2. 表面分析

(1) 俄歇电子能谱分析结果 图 1 是三组样品的俄歇电子能谱与电子能量关系的微分 ($dN(E)/dE$) 曲线.

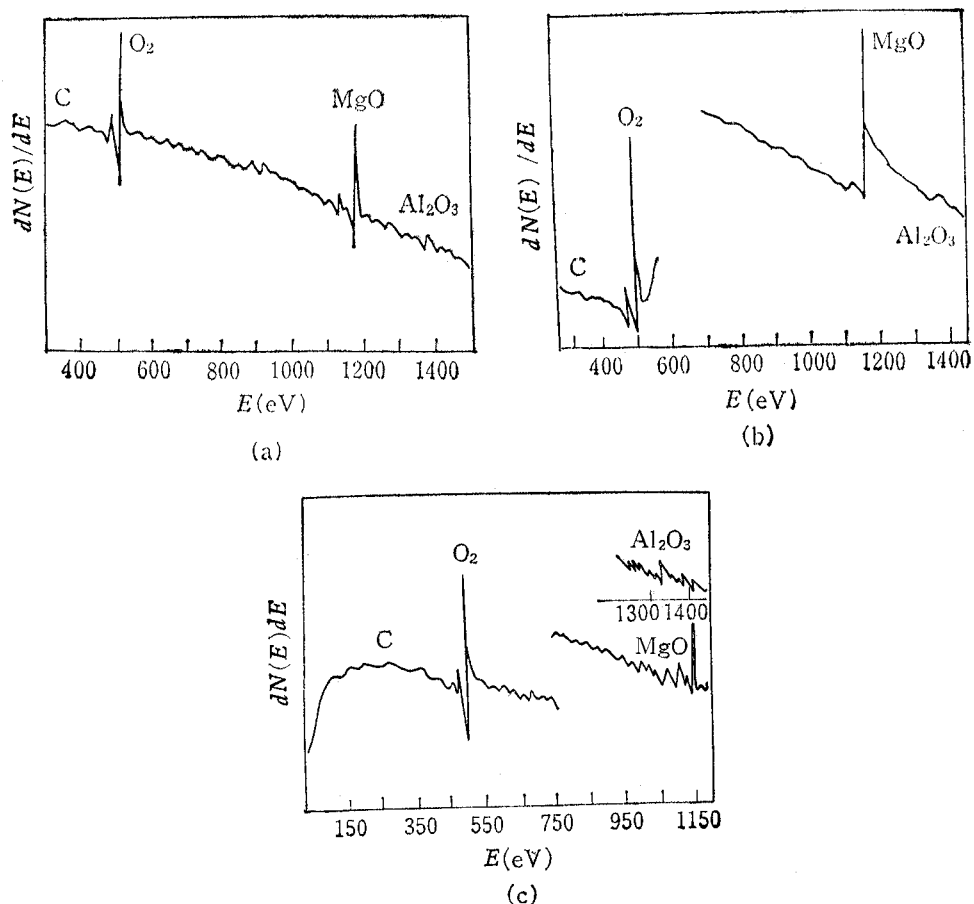


图 1 样品的俄歇电子能谱图
(a) 第一组 (b) 第二组 (c) 第三组

从图 1 可以看出, (a) 三组样品表面都有 Al_2O_3 和 MgO ; (b) 三组样品的俄歇谱的峰值和形状不一样. 说明三组样品表面虽都存在 Al_2O_3 和 MgO , 但含量有一定的差别(见表 2). 第一组样品中 Mg 的含量少于第二组和第三组的, 而 Al 和 O_2 的含量则第一组的高于其它两组的.

表 2 样品表面元素的定量分析结果(%)

| 元素 | Mg | Al | O_2 | C |
|-----|-------|------|-------|------|
| 第一组 | 70.60 | 1.70 | 24.6 | 3.20 |
| 第二组 | 75.00 | 0.80 | 21.20 | 2.80 |
| 第三组 | 71.00 | 1.60 | 23.00 | 4.30 |

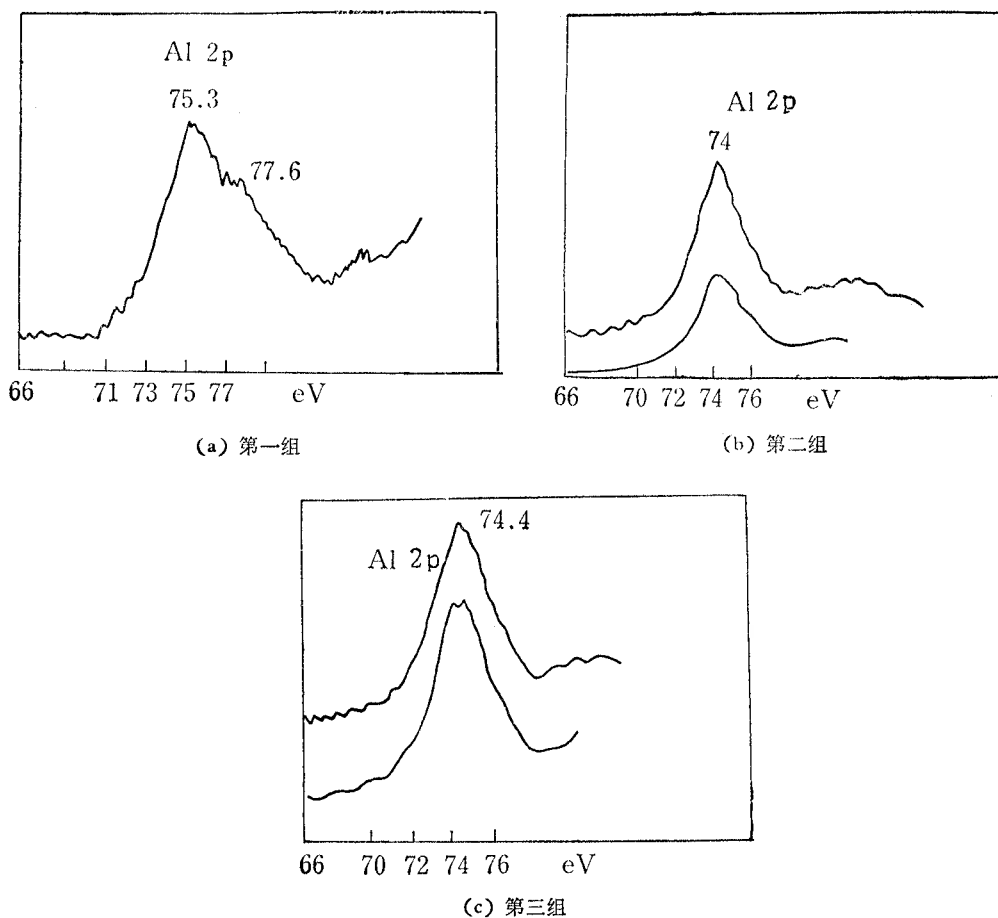


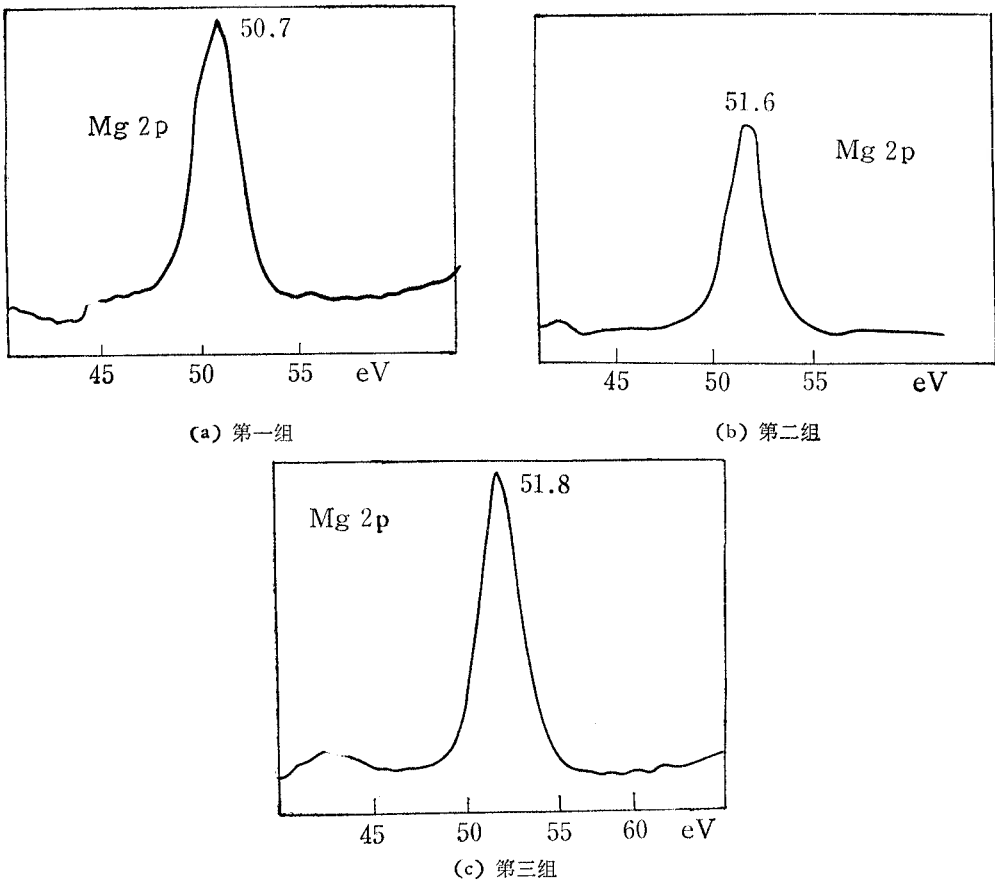
图2 样品中 Al 的 2p 值

(2) X射线电子能谱分析结果 图2是三组样品中 Al 的电子结合能(2p值)。从图2可以看出,第一组样品中 Al 的 2p 值最高。这说明未活化样品中 Al_2O_3 的结合能最大^[4],要使它分解就比较困难。表3是样品中 Al, 标准 Al 和 Al_2O_3 的 2p 值。从表3可以看出,样品中的 2p 值与 Al_2O_3 的 2p 值相当,这说明表面的 Al 是以 Al_2O_3 存在的。

表3 样品中 Al、标准 Al 和 Al_2O_3 的 2p 值(eV)

| 样 品 | 2p | | |
|-----|----------|--------|-------------------------|
| | 样 品 中 Al | 标 准 Al | Al_2O_3 |
| 第一组 | 75.3 | 72.65 | 74.7 |
| 第二组 | 74.0 | | |
| 第三组 | 74.4 | | |

图3是三组样品中 Mg 的 2p 值。表4是样品中 Mg、标准 Mg 和 MgO_x 的 2p 值。从图3和表4的数据可以看出,第一组 Mg 的 2p 值较低,介于标准 Mg 和 MgO_x 之间,而第

图3 样品中 Mg 的 $2p$ 值

二组和第三组 Mg 的 $2p$ 值和 MgO_x 的 $2p$ 基本一样。说明第二组和第三组中的 Mg 是以 MgO 存在于合金表面。

表4 样品中 Mg、标准 g 和 MgO_x 的 $2p$ 值 (eV)

| 样 品 | $2p$ | | |
|-----|----------|--------|---------|
| | 样 品 中 Mg | 标 准 Mg | MgO_x |
| 第一组 | 50.7 | 49.75 | 51.7 |
| 第二组 | 51.6 | | |
| 第三组 | 51.8 | | |

三、结果分析

1. 合金表面氧化物的生成

以上结果表明,三组样品的表面上都有 MgO 和 Al_2O_3 存在,只是量上有区别。但是

第一组样品没有进行专门活化处理,表面的氧化物是怎样生成的呢?来自两方面;第一,如表 5 所示,在室温下氧化物就能在合金表面上生成;同时表明 Al_2O_3 和 MgO 的标准生成自由能随着温度的增高而增大,说明氧化物在低温下比在高温下易于形成。第二,在装管排气过程中,为了除气而加热时,会引起合金进一步氧化。

表 5 Al_2O_3 和 MgO 的标准生成自由能 ($\Delta G^\circ = A + BT(\text{cal})$)^[1]

| 反 应 物 | 温 度 (K°) | | | | | |
|--|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 298 | 398 | 498 | 598 | 698 | 798 |
| $2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$ | -271159 | -267879 | -261199 | -256220 | -251246 | -246270 |
| $4/3\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow 2/3\text{Al}_2\text{O}_3$ | -251700 | -246700 | -241700 | -236700 | -235500 | -230700 |

2. 未活化样品的次级电子发射性能的稳定性

Cu-Al-Mg 合金经过长时间的试验和应用表明,未活化样品的次级电子发射的稳定性都优于活化了的样品。这表现在不同样品的次级电子发射系数的重复性好和次级电子发射系数在原电子长期轰击下变化小等方面。图 4 是该合金在原电子轰击 2000 h 以后,发射系数 δ 的变化情况。最后 $\delta_{\text{max}} = 3-4$ 。这是由于加入的 Al 和 Mg 合金元素在表面生成 Al_2O_3 和 MgO 的复合氧化物。这两种氧化物各具特性,从耐电子轰击而言, Al_2O_3 比 MgO 优良,从次级电子发射系数来说 MgO 比 Al_2O_3 高。它们的共存使合金次级发射系数不低于纯 Al_2O_3 的次级发射系数,然而却能大大提高耐电子轰击的能力(图 4)。从俄歇电子能谱分析得知,未专门活化样品中,合金表面含 Al 量和含 O_2 量高于活化样品。Al 含量的增加意味着 Al_2O_3 的增多,有利于发射体寿命, O_2 的存在对抑制 Al_2O_3 和 MgO 的分解有很大的作用。目前有些管子就有意在内部安装一个 O_2 源,过一段时间释放微量

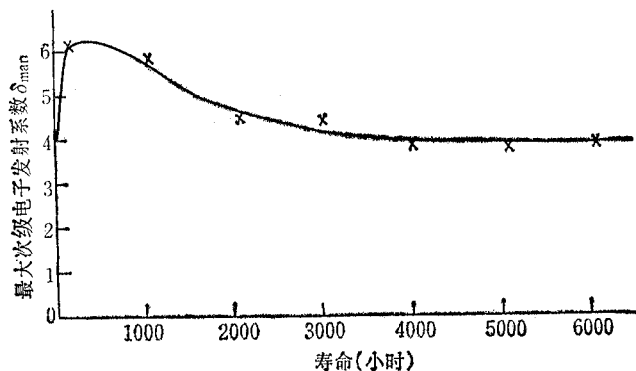


图 4 未活化 Cu-Al-Mg 合金的次级电子发射系数与电子轰击时间的关系

O_2 使次级发射得到恢复。由于 O_2 的存在,从而保持了氧化物的稳定性。从 X 射线电子能谱分析得知,未专门活化的样品中 Al 的电子结合能提高了,在电子轰击时不易分解,这样就提高了 Al_2O_3 抗电子轰击的能力。以上原因使得未专门活化的样品比活化样品具有更好的次级电子发射稳定性。

3. 活化样品次级发射系数高但不稳定

从表 2 可知,活化样品表面含 Mg 量高,即 MgO 的量多。由于 MgO 的次级电子发射系数高于 Al_2O_3 , 因此,活化样品的次级电子发射系数高于未活化样品的。但是,由于 MgO 在电子轰击下较易分解^[6], 因此,发射性能的稳定性和差。

四、结论

(1) Cu-Al-Mg 合金的次级发射不是体积效应, 仍是表面氧化层发射。这些氧化物在室温下即可生成, 因此, 在室温下合金表面就有氧化物; 而装管排气过程中的加热可使合金表面得到进一步氧化。

(2) Cu-Al-Mg 合金的次级发射性能稳定是由于多元合金元素在表面形成复合氧化物, 改变了原子间的结合能, 使氧化物不易分解; 同时合金中又含有较多的 O_2 , 氧化物分解后, 又可再次被氧化的缘故。

(3) Cu-Al-Mg 合金不用活化就能使用, 而且性能又较稳定, 有利于实际应用。

(4) Cu-Al-Mg 合金生成的复合氧化物的定量测定、生成氧化物层的纵向结构分析等方面仍需进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 国外电子器件, 1963 年, 第 5 期, 第 46 页
- [2] 苏联专利, No 493831, 1982, 2.
- [3] 潘奇汉, Cu-Al-Mg 合金冷阴极材料研究报告, 北京有色金属研究总院内部资料, 1984.
- [4] 北京师范大学, 简明化学手册, 北京出版社, 1980, 第 126 页.
- [5] 东北工学院, 无机物热力学数据, 教学讲义, 1978.
- [6] J. Dresner and B. Goldstein, *J. Appl. Phys.*, **47** (1976), 1038,

MECHANISM OF SECONDARY ELECTRON EMISSION OF Cu-Al-Mg ALLOY

Pan Qihan

(Beijing General Research Institute of Non-ferrous Metals)

The slices of Cu-Al-Mg alloy with thickness of 0.1 mm are prepared. Some samples are respectively activated at the temperatures of 590°C and 620°C. The secondary emission factors (δ) are determined. The composition of the surface and the electron binding-energy are studied by means of XPS and AES. It is proved that the oxide layer consisting of Al_2O_3 and MgO can be formed naturally at room temperature. This oxide layer exhibits lower electron binding-energy, high δ and satisfactory stability.