

掺氧化钇钡钨阴极的表面特性研究*

苏煦春 方厚民

(中国科学院电子学研究所, 北京)

摘要 以掺氧化钇的钡钨阴极作为研究对象,利用现代表面分析技术,包括发射式电子显微镜、扫描电子显微镜、俄歇电子谱仪和高分辨率X射线光电子谱仪等,进行了综合研究,获得了阴极发射性能、表面形貌和表面化学等实验结果,并对实验结果进行了讨论。

关键词 热阴极;掺氧化钇钡钨阴极;表面分析技术;阴极表面化学

一、引言

大功率真空电子器件的发展,对阴极的发射性能提出了更高的要求。当前许多国家的阴极研究者都在致力于改进扩散型阴极的发射性能,以适应器件发展的需要。在现有的实用扩散型阴极中,钨酸盐阴极发射最大,在 950°C 能提供约 $100\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度,且有足够长的寿命^[1]。这种阴极的优异性能引起了广泛重视。几年来,作者对于钨酸盐阴极进行了研究^[2-3],得到的启发是多方面的。实际上,钨酸盐阴极只是以少量的 Sc_2O_3 掺入B型阴极的发射材料之中,便获得了发射能力显著提高的结果。稀土元素Y与Sc的电子壳层的外层结构是相同的, Y_2O_3 与 Sc_2O_3 的晶体结构和化学性质也相似。吸附在多晶W上的 Y_2O_3 和 Sc_2O_3 的逸出功值几乎相等^[4]。因此,可以设想,将适量的 Y_2O_3 掺入B型阴极的盐中,制成的阴极有可能具有类似钨酸盐阴极的发射性能。

研究掺氧化钇钡钨阴极的表面特性可深入认识该类阴极发射性质的特点。这为弄清稀土氧化物掺入B型阴极的发射机理是有益的。为此,我们用发射式电子显微镜(THEM)、扫描电镜(SEM)以及PHI-550多功能表面分析谱仪中的低能俄歇电子谱仪(LEAES)和高分辨率X射线光电子谱仪(RHXPS)等设备对阴极表面进行了综合研究,获得了表面结构形貌、发射性能、表面上的原子种类、化学环境以及组成元素的分布等一系列表面化学信息。最后,对实验结果进行了讨论。

二、实验样品和方法

掺氧化钇钡钨阴极实验样品是以多孔钨海绵为基体,浸渍掺 Y_2O_3 的B型阴极的发射材料制成的。阴极直径为3mm。用SEM观测了未激活和已激活的阴极样品,获得放大

* 1989年4月1日收到,1990年5月22日修改定稿。

的形貌象。放大倍数分别为 30 倍和 3000 倍。将上述阴极样品置于 THEM 中,观测了激活和老炼过程中阴极的电子发射图象及其变化。老炼后,测量了阴极面上各微区的发射电流,从而计算出整个阴极面的有效逸出功分布。表面分析实验是在 PHI-550 多功能表面分析谱仪上完成的。在谱仪的超高真空系统中,自行设计了样品加热装置,可以加热激活阴极,并可支取电流老炼阴极。与此同时“原地”进行了俄歇电子谱(AES)和 X 射线光电子谱(XPS)测量。结合离子剥离,获得了元素及其化学态随深度变化的信息。实验中采用小电流检测,提高了对样品表面的空间分辨能力,并避免了电子束对表面的影响。

三、实验结果

1. 发射图象

将掺氧化钇钡钨阴极对准 THEM 的电子光学系统,升温激活阴极,观察了激活过程中同一发射区的电子发射图象及其变化。结果示于图 1。图 1(a)为阴极加热到 950℃ 时的发射图象。由图可见,阴极面上只有少数亮点,表明活性物质还没有大量扩散到表面上来。加热到 1050℃ 时,亮点增多(图 1(b))。升温到 1150℃ 后,亮点进一步增多,发射显著提高。但从图 1(c)可见,阴极面上仍有暗区,表明阴极发射仍未达到最佳状态。经在 1000℃ 下加热支取电流老炼后,阴极表面发射状态得到进一步改善(见图 1(d))。与钨酸盐阴极^[3]比较可发现明显差异,即掺氧化钇钡钨阴极不具有钨酸盐阴极表面那样突出的亮暗反差强烈的不均匀的鳞块结构,而类似于 B 型阴极^[4]。发射较均匀是掺氧化钇钡钨阴极的一个特点。

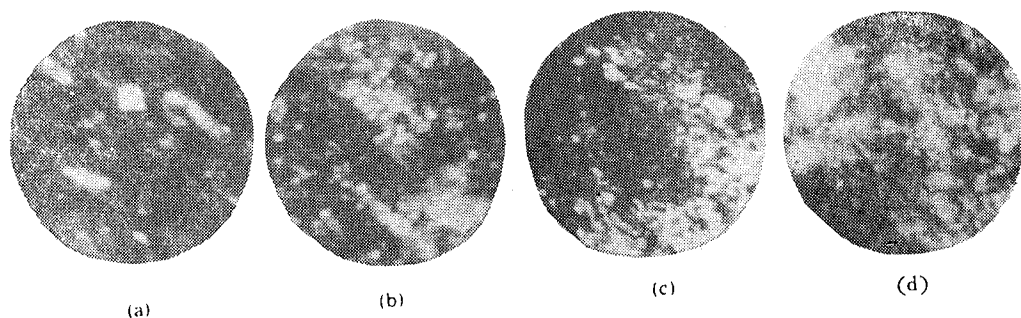


图 1 掺氧化钇钡钨阴极激活过程的 THEM 图像
(a) 950℃ (b) 1050℃ (c) 1150℃ (d) 老炼后

2. 逸出功分布

用 THEM 扫描整个阴极面,测量各微区的逸出功。获得的逸出功分布曲线如图 2 所示。经统计分析,整个阴极面上低逸出功值所占比例较小。相邻微区逸出功最大差值为 0.3eV 左右。测量 521 点,得到的平均有效逸出功值为 2.04eV。图 2 中还给出了 B 型阴极和钨酸盐阴极的逸出功分布曲线。由图可见,掺氧化钇钡钨阴极的逸出功分布曲线的形状与 B 型阴极的相似,半高宽值也相近,只是前者的逸出功分布曲线向低值方向平移

了约 0.7eV。而掺氧化钇钡钨阴极的逸出功分布曲线则与钨酸盐阴极的不同。

在测试中,我们首先测量了 B 型阴极的逸出功,测试结果与各国实验室所得的数据一致^[6]。嗣后,在同样的条件下对掺氧化钇钡钨阴极进行了测量,保证了数据的可靠性。

3. SEM 形貌

图 3 示出了掺氧化钇钡钨阴极 SEM 形貌象。阴极激活前(图 3(a))后(图 3(b))表面形貌有明显的变化。从放大 30 倍的阴极全貌看,阴极激活以后,表面发射物质明显增多,

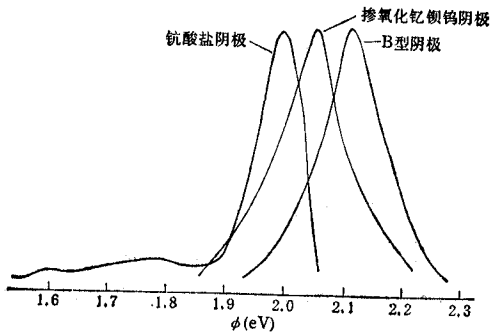


图 2 阴极表面有效逸出功分布曲线

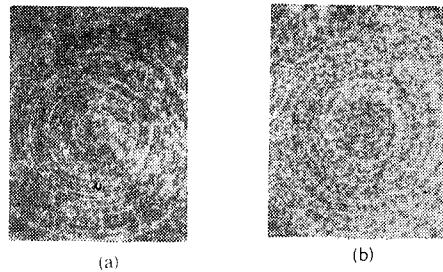


图 3 掺氧化钇钡钨阴极的 SEM 形貌
(a) 未激活 (b) 激活后

并均匀地覆盖在整个阴极面上。激活后的掺氧化钇钡钨阴极和钨酸盐阴极的高放大倍数的形貌像示于图 4。由图可看出,钨酸盐阴极表面呈不均匀的块状结构(图 4(b)),而掺氧化钇钡钨阴极表面呈粒状结构,表面上的孔隙和细缝也清晰可见(图 4(a))。后者的表面形貌与 B 型阴极的类似^[9]。SEM 的结果与 THEM 的数据是一致的。

4. 表面元素组成

激活后的掺氧化钇钡钨阴极的 AES 分析结果如图 5 所示。由图可知,阴极表面主要由元素 W, Ba, O 和 Y 组成。用多点 AES 在阴极面上“扫描”,也证明激活后的掺氧化钇钡钨阴极有 Y 元素,但信号强度没有钨酸盐阴极表面上的 Sc 信号的强度强。根据 AES 谱计算出的表面原子浓度数据表明,掺氧化钇钡钨阴极表面上的 Ba/W 比大于 B 型阴极的,但小于钨酸盐阴极的。

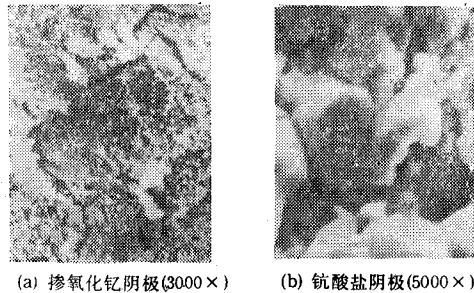


图 4 激活后阴极放大的 SEM 形貌

图 6 为掺氧化钇钡钨阴极表面的 XPS 全谱。它进一步表明激活后的阴极表面上的元素为 W, Ba, O 和 Y。谱图中出现了 Mo 峰,这是因为 XPS 的 X 射线源的束斑照射到阴极钼筒的缘故。

5. Ba 和 O 的化学环境

Ba 和 O 是阴极表面的主要成分。当 Ba4d 能级被人射电子电离后, Ba5p 电子落入这个空穴,同时将释放出的能量传递给另一电子,使之逸出表面成为俄歇电子。与这个过程相

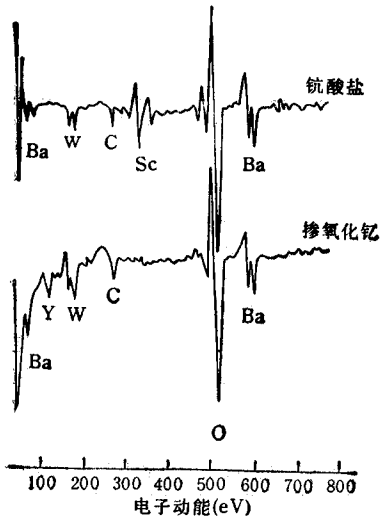


图5 阴极表面的 AES 谱

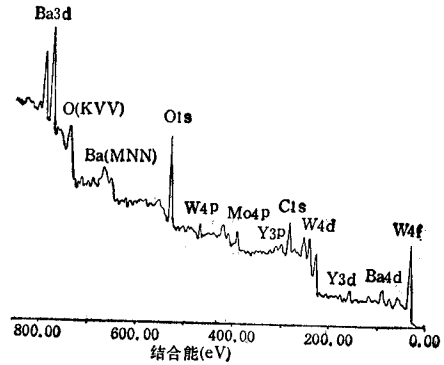


图6 激活后掺氧化钇钡钨阴极表面 X-射线光电子全谱

联系的 Ba4d, Ba5p, Ba6s 跃迁的俄歇电子具有 73eV 能量. 假如能量传递给 BaO 系统中的 O2p 能级的电子, 那么发生在 Ba, O 原子间的 Ba4d, Ba5p, O2p 俄歇跃迁能量应为 68eV^[7]. 因此 这些特征谱线的出现和 Ba 68eV 与 Ba 73eV 的峰强比可以用来判定 Ba, O 元素间的化学键合、相对位置以及相对含量的多少.

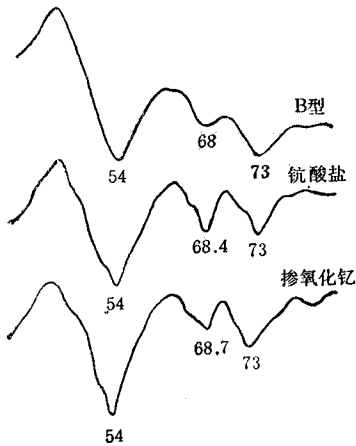


图7 低能区高分辨 AES 谱

低能俄歇谱 (LEAES) 示于图 7. 掺氧化钇钡钨阴极的 LEAES 与钨酸盐阴极的类似. 在激活后的表面上既有表征 Ba4d, Ba5p, Ba6s 俄歇跃迁的 73eV 峰, 也有 Ba4d, Ba5p, O2p 俄歇跃迁的 68eV 峰, 所不同的是峰高比不一样. 68eV 谱线的存在表明阴极表面上 Ba 与 O 相靠近, 发生了原子间的电子跃迁. Ba68eV/Ba73eV 峰高比的大小表明 Ba 与 O 的键合程度. 掺氧化钇钡钨阴极的 Ba68eV/Ba73eV 峰高比大于 B 型阴极的, 而小于钨酸盐阴极的.

确定阴极表面 Ba 元素的化学态, 较常用的方法是作高分辨率的 XPS Ba3d 的窄扫描. 激活后的掺氧化钇钡钨阴极表面的 XPS Ba3d 谱示于图 8. Ba3d_{5/2} 峰对应的结合能值为 780.2eV, 这是 BaO 的数据^[8]. 考虑到 Ba 的化学位移很小, 我们同时检测光电子谱和俄歇跃迁谱. 用 Ba_{MNN} 与 Ba3d 的能量差 (APES) 来表征元素 Ba 的化学态. 现将本实验室的研究结果与各国实验室的数据列于表 1 进行比较. 由表 1 可见, 掺氧化钇钡钨阴极表面 Ba 的化学态与 W 上 BaO 的数据十分接近.

6. 阴极激活态下的 Y 和 W

激活前后的阴极表面的 XPS Y3d 谱如图 9 所示. Y3d 的谱峰形状和结合能值表明 Y 呈氧化态^[8]存在.

表 1 俄歇-光电子能差数据

实验样品	俄歇-光电子能量差值 (eV)			研究单位
	Ba3d _{5/2}	M ₄ N _{4,5} N _{4,5}	APES	
W 上 Ba 膜			128.1	美国空军材料实验室
W 上 Ba 单层			128.0	美国空军材料实验室
W 上 BaO 单层			124.6	美国空军材料实验室
W 上 BaO 膜			124.6	美国空军材料实验室
Ba 膜			127.4	飞利浦研究实验室
BaO			124.2	飞利浦研究实验室
BaO			123.8	美国 P. E. 公司
W 上 BaO	780.4	656.5	123.9	中科院电子所阴极电子学研究室
B 型阴极	780.3	656.5	123.8	中科院电子所阴极电子学研究室
钨酸盐阴极	780.2	656.4	123.8	中科院电子所阴极电子学研究室
掺氧化钇阴极	780.2	656.2	124.0	中科院电子所阴极电子学研究室
铯酸盐阴极	780.2	656.3	123.9	中科院电子所阴极电子学研究室

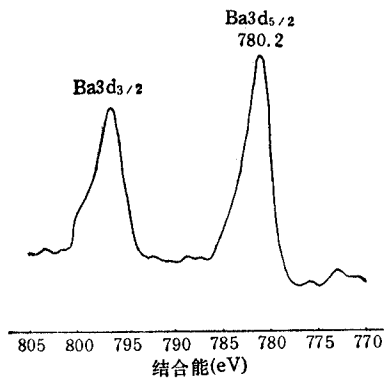


图 8 掺氧化钇钨钨阴极表面 Ba3d XPS 谱

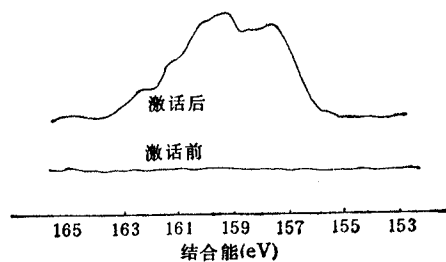


图 9 掺氧化钇钨钨阴极表面 Y3d XPS 谱

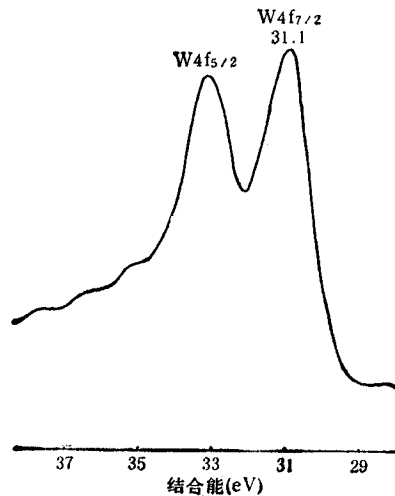


图 10 掺氧化钇钨钨阴极激活后阴极表面 W4f XPS 谱

图 10 为激活后的阴极表面 W 的 XPS W4f 谱。阴极在激活前, W4f 有两组谱峰。这两组谱峰分别对应于金属态和氧化态。阴极经加热激活以后, 氧化态 W 的一组峰消失了, 仅剩下一组金属 W 峰。这表明激活后, 掺氧化钇钡钨阴极表面上的 W 以金属态存在。

四、讨 论

1. Ba-O 化学态

一般而言, 用 XPS Ba3d 谱可测定 Ba 的化学态。但由于 Ba3d 的化学位移很小, 小于 1eV, 这使准确确定 Ba 以金属态还是以氧化态存在遇到困难。X 射线激发的 Ba_{MNN} 俄歇跃迁谱可给出 Ba 的化学态信息。但它受样品表面的荷电状况的影响较大。而用 Ba_{MNN} 与 Ba3d 的能量差值来表征 Ba 的化学态则比单独用 Ba_{MNN} 或 Ba3d 数据要准确些, 因为金属态 Ba 与氧化态 Ba 的能量差值有几个电子伏, 较易确定。但即使如此, 也还涉及 Ba3d 和 Ba_{MNN} 能量值的准确测定问题。另一方法是从 LEAES 谱给出的 73eV 峰 (Ba4d, 5p, 6s) 和 68eV 峰 (Ba4d, 5p, O2p) 来确定 Ba 的金属态或 Ba 与 O 的键合态。由于在单层 BaO 在 W 上的吸附系统的 LEAES 谱中有清晰的 73eV 峰和 68eV 峰, 不能简单地认为 73eV 峰就表征 Ba 呈金属态, 而应该利用 68eV/73eV 峰高比, 从峰高比的增大或减小来判别 O 与 Ba 的键合程度。原则上说, 这种方法是较灵敏、准确的。但是, 因为低能区的俄歇信号较弱, 又是采用 dN/dF 微分信号方式, 积分信号 $N(E)$ 由种种原因引起的变化严重影响 dN/dE 信号的形状和强度, 而且采集的俄歇信号与仪器的选择参数也有关。因此, 用俄歇信号峰-峰高作为信号强度数据来进行比较的方法, 也只具有相对意义。综上所述, 确定阴极表面上的 Ba 的化学态, 需利用低能 AES, XPS Ba3d 或 Ba4d, XPS Ba_{MNN} 等多种信息综合处理才较为准确可靠。

2. 阴极表面发射形态

掺氧化钇钡钨阴极的发射图像和表面形貌图像表明, 表面没有钨酸盐阴极那样突出的鳞块结构, 而与 B 型阴极接近。由逸出功测量数据知, 相邻的高低发射区逸出功之差约为 0.3eV, 平均逸出功值低于 B 型阴极。与 B 型阴极表面组分比较, 掺氧化钇阴极表面除有 BaO 外, 还存在 Y_2O_3 。一般说来, Y 和 Ba 在阴极表面各微区分布的差异将导致逸出功分布的不同, 而掺氧化钇钡钨阴极的逸出功分布与 B 型阴极的一样为高斯分布, 且向低能方向移动, 表明 Ba, O, Y 均匀地分布在阴极表面上。这是由于 Y 的扩散速率高于 Sc, 而 Y_2O_3 的蒸发速率又比 Sc_2O_3 的小^[9]。激活过程中 Y 能较快地扩散到表面, 并均匀分布。而在阴极工作状态下 Y_2O_3 能较长时间地存留在表面上, 与 BaO 一起构成一个较牢固的发射体系。

3. 发射性质 (W- Y_2O_3 -BaO 发射系统)

在阴极发射物质中添加某些稀土氧化物对发射有利, 这一点已被阴极研究者所承认。但这些稀土氧化物是怎样对发射起作用的, 这一问题至今还未很好解决。以 Sc_2O_3 为例, N. J. A. Van Veen 等人^[10]认为钨酸盐阴极中的 Sc_2O_3 在由 W 海绵体向表面扩散过程中, 与 WO_2 发生反应, 生成 Sc_6WO_{12} 和金属 W, 接着, W 与浸渍的盐反应, 最终还原出自由 Ba, 从而降低逸出功。姑且不谈自由 Ba 如何降低逸出功, 先来讨论生成钨酸盐的问

题。从我们获得的充分激活的掺氧化钨钡钨阴极表面的 W4f 信息清楚地表明, W 由激活前的氧化态和金属态并存转变成激活后的单一的金属态, 而且只有这种完全的转变, 阴极才充分被激活, 发射才显著变大。这一事实也多次被 B 型阴极和钨酸盐阴极的 W4f 数据所证实^[2,5,11]。显然, 那种认为在阴极表面生成钨酸稀土盐和钨酸碱土盐的设想与实验结果是不相符的。因此, 在考虑阴极发射机理时, 应以金属态 W 为基础。现在, 较多的阴极研究者倾向于认为 Ba-W 系列阴极的电子发射具有偶极层模型^[12-14], 即 Ba, O 间和它们与基底间的电荷转移产生的偶极子在表面上的有序排列降低了表面逸出功。掺氧化钨钡钨阴极表面除了 BaO 外还有 Y₂O₃, 其发射模型远较前者复杂。由于 Y₂O₃ 与 Sc₂O₃ 有相似的化学性质, 掺氧化钨钡钨阴极表面上的 Y₂O₃ 的存在, 正似钨酸盐阴极表面上的 Sc₂O₃ 的存在那样, 使 BaO 通过 Y₂O₃ 牢固地结合在 W 基底上, 形成 W-Y₂O₃-BaO 系统。其结果可能导致阴极表面发射层的电子亲合势降低。

五、结 论

综合上述实验结果可得出如下几点结论:

(1) 表面形貌、电子发射图像和逸出功分布结果表明, 掺氧化钨钡钨阴极的平均逸出功值低于 B 型阴极, 发射较均匀, 表面没有钨酸盐阴极那样明显的鳞块结构。

(2) 掺氧化钨钡钨阴极表面的主要成分为 Ba, O, Y 和 W。Ba, Y 与 O 键合, 发射面为 W-Y₂O₃-BaO 系统, 与钨酸盐阴极的 W-Sc₂O₃-BaO 系统类似。

(3) 将 AES 和 XPS 结合起来研究实用阴极表面, 以获得元素化学态的信息, 是较为有效的方法, 但仍不是精确的定量分析方法。高灵敏度、高分辨的定量分析方法尚待进一步发展。

王永树和王奇同志提供了阴极样品和阴极处理规范, 中国科学院电子学研究所六室工艺组全体同志给予工作大力支持, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] J. Van Esdonr, Methods of Manufacturing a Dispenser Cathode, US patent, 4 625 142, (1986).
- [2] 苏煦春, 方厚民, 苏翹秀, 钨酸盐阴极表面研究的进展, 中国真空电子学会第四届年会论文集, 上海, 1982 年, 第 146 页。
- [3] 苏煦春, 方厚民, 钨酸盐阴极的发射电镜研究, 中国真空电子学会第五届年会论文集, 咸阳, 1984 年, 第 160 页。
- [4] O. K. Култашев, А. П. Макаров, Известия АН СССР Серия Физ., **40** (1976), 2478.
- [5] 方厚民, 苏翹秀, 苏煦春, 真空科学与技术, **2**(1983), 91.
- [6] G. A. Haas, *J. Appl. phys.* **46** (1973), 3293; W. V. Lampart, *Appl. Surface Sci.*, **8** (1981), 66.
- [7] C. R. K. Marrian, *Appl. Surface Sci.*, **16** (1983), 1.
- [8] C. D. Wagner, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, (1979), Perkin-Elmer Corp.
- [9] С. П. Горденко, Редкоземельные Металлы и их Тугоплавкие Соединения, (1971), Металлурго-издат.
- [10] N. J. A. Van Veen, *Appl. Surface Sci.*, **29** (1987), 113.
- [11] E. N. Siekfus, *Appl. Surface Sci.*, **2** (1979), 213.
- [12] G. A. Haas, A. Shih, C. R. K. Marrian, *Appl. Surface Sci.*, **24** (1985), 447.
- [13] 苏煦春, 方厚民, M(Ir) 型阴极的表面特性研究, 中国真空电子学会第六届年会论文集, 北京 1986 年, 第 102 页。
- [14] D. Norman, R. A. Tuck, *physical Review Letters*, **58** (1987). 519.

INVESTIGATION OF THE SURFACE CHARACTERISTICS OF A ALUMINATE DISPENSER CATHODE WITH Y_2O_3

Su Xuchun Fang Houmin

(Institute of Electronics, Academia Sinica, Beijing)

Abstract A Aluminate dispenser cathode with Y_2O_3 have been investigated by using modern surface analysis techniques (AES, XPS, SEM and THEM). The Surface topography, Surface chemistry and emission properties of the cathodes activated in situ have been obtained. The experimental results and activation mechanism are also discussed.

Key words Thermionic cathode; Aluminate dispenser cathode with Y_2O_3 ; Surface analysis technique, Cathode surface chemistry