

氧作用下浸渍钡钨阴极中钙的 强化表面扩散*

马京昇, 张永康, 胡汉泉
(北京真空电子技术研究所, 北京)

摘要 由于探测技术上的困难, 至今对钡钨钙扩散阴极表面钙的研究极少. 本文利用低压氧铯导下 Ca 向阴极表面的强化扩散, 并借助俄歇电子能谱仪探索了 Ca 的行为和作用. 主要结果是: (1) 相当部分 Ca 以金属态形式存在于钨孔隙中活性物质的近表层区; (2) 钙向表面扩散的数量和速度与阴极温度、氧的暴露量成正比, 它是一种界面反应驱动下的强化扩散, 其激活能约为 1.34eV; (3) 氧作用下阴极表面氧化钙的增加是导致阴极发射衰减的重要原因, 而恢复中毒的再激活机制之一, 则是高温下表面钙的蒸发逸离过程.

关键词 扩散阴极; 浸渍钡钨阴极; 表面扩散; 俄歇电子能谱

一、引 言

为了提高热阴极的性能及其工艺的可靠性, 近年来使用了各种现代表面分析技术研究了热阴极表面, 特别是广泛用于微波器件的钡钨类扩散阴极表面. 大量的实验结果^[1-4]表明, 在一般情况下, 激活良好的钡钨阴极表面只有三种元素, 即 Ba, O 和 W. 但对钡钨钙扩散阴极中必要成分之一的钙却研究很少.

在钡钨钙阴极中, 钙的作用问题比较复杂. 这一方面是由于激活良好的阴极表面(至少在十埃、几十埃厚度内)钙的浓度低于俄歇电子能谱或 X 光光电子能谱的检测灵敏度, 即低于 0.5% 单原子层的含量. 这意味着, 钙在形成低逸出功、高发射表面中似乎不起直接的作用. 另一方面是由于在浸渍的盐中添加氧化钙后, 使阴极性能变得比较稳定, 激活时间缩短, 在正常工作条件下蒸发降低, 而且使阴极发射能力得到提高. 因此, 研究钙在阴极发射系统中以什么方式存在, 存在何处, 起什么作用已成为进一步研究钡钨阴极的重要课题之一.

分析钙的主要困难在于缺乏有效的检测技术. 一般表面分析技术的灵敏度不够, 而使用极高灵敏度的二次离子质谱仪或离子溅射剥层方法进行近表面区深度剖析也不合适, 因离子轰击对表面有多种复杂的效应^[5]. 对钡钨阴极而言, 即使是 $\sim 10^{-6}$ mmHg 的 Ar, 由于 Ar 部分离化, 并在支取阴极电流时轰击阴极, 就足以导致阴极发射性能明显下

*1987 年 5 月 18 日收到, 1988 年 9 月修改定稿.

降^[6]。本文利用低压氧 ($\sim 10^{-6}$ mmHg, $< 2000L$ ^[1]) 诱导下 Ca 向阴极表面强化扩散的机制,应用俄歇电子能谱仪和表面累积法,在阴极工作条件下探测 Ca 的活动和状态。然后结合已取得的 AES 表面分析^[4],蒸发物性质和数量测定^[7]等结果探讨了钙的作用。

二、实验技术

阴极活性物质配方为 $4.56BaO:1.44CaO:2Al_2O_3$ 。多孔钨孔度约为 28%^[4,7]。配方的主要特点是生成的固溶体中没有多余的 BaO 或(和) CaO 等次相成分。

使用的俄歇电子能谱仪的性能、参数选择和结构与文献[1,7,8]中的相同。但是为了能够精确地控制充入氧的数量,在俄歇电子能谱仪的真空系统上加接了充气系统。它由前级真空系统中的分压系统和连接分压系统及俄歇电子能量分析器室的微漏孔组成。通过调节分压系统中的充氧压力,控制分析室中作用于阴极表面的氧分压。

利用俄歇电子能谱仪研究表面扩散的基础是所谓的“表面累积法”^[9]。它是通过测定以时间为函数的、扩散元素在一定条件下累积扩散在表面上的数量获得扩散物质的热力学或动力学参数的。此法的优点是非破坏性,高灵敏,并可以连续监测。但是,在每一轮测量之前必须制备一个起始状态的“原始”表面。在阴极研究中可以通过高温再激活过程方便地获得。

三、实验结果

测定了在不同的阴极工作温度下,不同氧分压和作用时间对阴极表面钙数量的影响。氧分压及其作用时间可综合为一个参数——暴露量 L。

阴极工作温度限制在 1150°C 以下。因为阴极温度高于 1150°C 时,钙从阴极表面蒸发的数量激增^[7],将失去通过表面累积量测定扩散过程的物理基础。

图 1 示出了分压为 1.2×10^{-6} mmHg 的氧(充氧前分析室内真空度为 $\sim 10^{-9}$ mmHg)作用下,1020°C 的阴极表面成分变化的一组俄歇电子能谱。可以看出,随着作用时间增长,阴极表面钙的谱峰明显增高。

1. 温度对钙表面扩散的影响

在氧暴露量保持相同的条件下,钨钨阴极表面元素成分随温度的变化示于图 2。从这些曲线中可以看到:

(1) 相同的氧暴露量,在一定的温度范围内,阴极温度越高,钙向表面的扩散越快。在较高温度的情况下,表面钙的蒸发开始明显。阴极表面钙的浓度将取决于钙向表面扩散的速率和钙逸离表面的蒸发速率间的平衡。阴极工作温度达到 1150°C 左右时,阴极表面钙的蒸发加剧。因此在氧的作用量不太大的情况(本工作中不超过 2000L)下,表面钙的浓度反而下降。比较“临界”的温度为 1050°C。当氧暴露量较小,因而钙向表面扩散的速率较低时,表面钙的浓度略有下降(图 2(a) 和 (b))。但在氧量较大时(图 2(c)),扩散速

1) L——Langmuir, 暴露量单位, $1L = 10^{-6}$ mmHg · s。

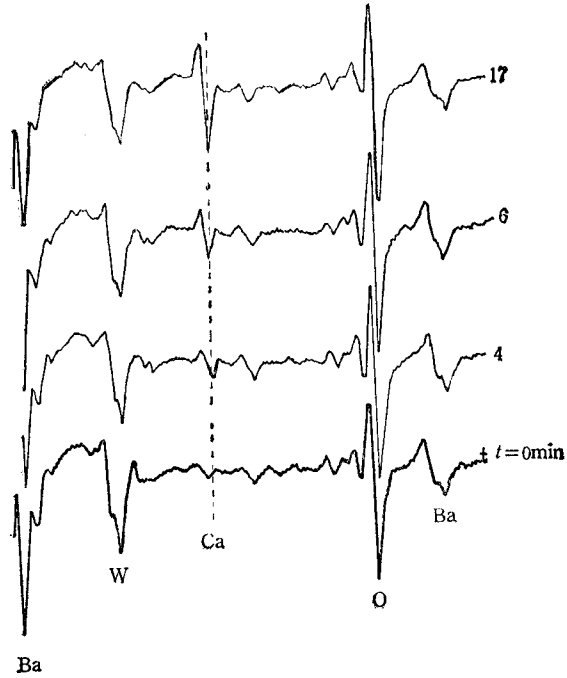


图1 在氧作用下浸渍钡钨阴极表面钙的增加(温度 = 1020°C, $P_{O_2} = 1.2 \times 10^{-6}$ mmHg, 俄歇谱旁数字是氧的作用时间, 单位为 min)

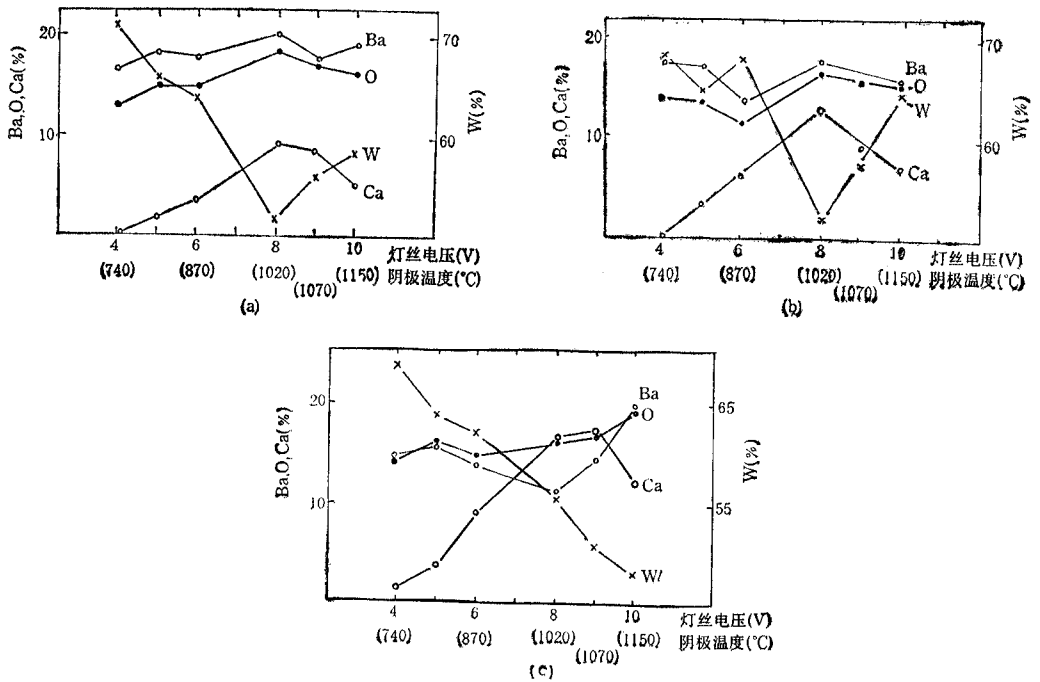


图2 钡钨阴极表面成分随温度的变化

(a) 氧暴露量为 288L ($P_{O_2} = 1.2 \times 10^{-6}$ mmHg, $t = 4$ min); (b) 氧暴露量为 840L ($P_{O_2} = 3.5 \times 10^{-6}$ mmHg, $t = 4$ min); (c) 氧暴露量为 864L ($P_{O_2} = 1.2 \times 10^{-6}$ mmHg, $t = 12$ min)

率大于蒸发速率,因而仍有增长。

(2) 在氧的暴露量不太大的情况下,环境中的氧对阴极表面氧和钡的原子相对浓度影响不大。但钙的表面浓度增加却与钨峰的降低有着明显的对应关系。其原因可能是:(a) 钙主要不是扩散到 Ba 的表面;(b) 环境中的氧与阴极表面的钨结合(或吸附)很少,否则将因与原子钨形成 BaO 而导致阴极表面氧原子浓度增加;(c) 钙沿着钨颗粒与活性物质间的界面向阴极表面扩散,并优先覆盖在阴极表面的钨颗粒上。

(3) 图 2(a), (b) 和 (c) 间有较为明显的差别。图 2(c) 与图 2(a) 曲线间的主要差别在于氧的作用时间,前者为 12min,后者为 4min。而图 2(c) 与图 2(b) 间的差异则进一步说明,即使在氧暴露量相近(864L 和 840L) 的情况下,氧作用时间的长短不同,阴极表面的成分也可能不同。这是因为在足够长的作用时间中,表面 Ca 的迁移距离可能要大得多,因而在表面上的分布也要均匀得多。

2. 氧对钙的外向扩散的诱导作用

在同一阴极温度和保持氧分压稳定的条件下,分析了阴极表面成份随氧作用时间(相应于暴露量)的变化。图 3 是室温下阴极表面的成分,图 4 则是阴极温度为 1020°C 时的情况。这些实验结果表明:

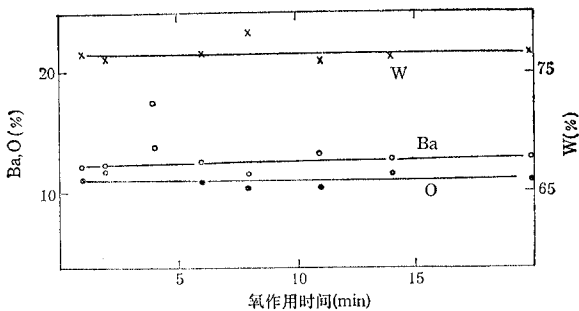


图 3 阴极在室温下,其表面成分随氧作用时间的变化(氧分压为 1.0×10^{-6} mmHg)

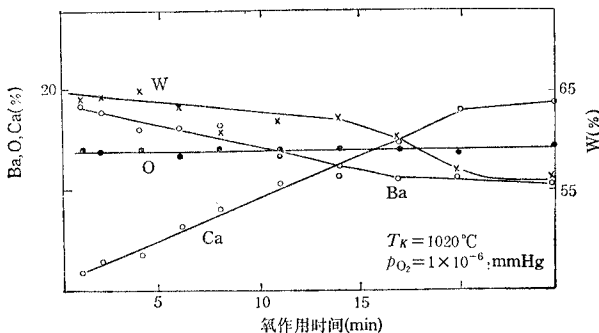


图 4 阴极表面成分随氧作用时间的变化(1020°C, $P_{O_2} = 1.0 \times 10^{-6}$ mmHg)

(1) 阴极在室温下,即使氧的作用量高达 1200L,阴极表面也不出现钙。但在室温下阴极暴露大气,并经足够长的时间时,阴极表面便涌现大量的钙^[8]。这说明,低温下低暴露量的氧对钙的强化扩散作用很弱。看来,不是氧在低温下没有诱导钙扩散的作用,而是低温下钙的扩散速度很慢。

(2) 在阴极温度为 1020°C , 氧分压为 $1 \times 10^{-6}\text{mmHg}$ 时, 即在钙的表面扩散速率比钙的蒸发速率大得多的条件下(如图 4), 钙向外扩散与氧的作用时间 t 成线性关系, 直至逐渐趋向“饱和”。

四、讨论与结论

到目前为止, 从各项研究工作中间接获得的关于钙在扩散阴极中的状态和行为的实验结果可以归纳为:

(1) 多孔钨体的孔隙度较大时, 激活良好的阴极表面也可能存在有少量的 Ca。例如, 活性物质配方相同, 一种钨体孔度为 $\sim 28\%$, 另一种约为 50% 时, 前者表面没有检测到 Ca ($\leq 0.2\%$ 原子比), 而后者表面则发现 $1-2\%$ 原子比的 Ca^[1]。这说明 Ca 主要存在于阴极孔隙, 即活性物质中, 但该工作未能判明钙的化学状态。

(2) 氧中毒后, 钡钨阴极表面出现 Ca 峰^[10]。与此相似, 激活良好的阴极暴露大气后, 阴极表面出现大量的钙^[8], 高温激活后便消失。

(3) 利用极灵敏的俄歇电子能谱仪测定蒸发物的技术获得的数据证明^[7], 高温激活过程中阴极表面的钙是以蒸发的形式被清除掉的。但激活良好的阴极表面及其蒸发物中并不含有钙的成分。

结合上述已有成果和我们的实验结果对钡钨钙扩散阴极中钙的行为状态讨论如下:

1. 氧诱导下钙的强化表面扩散

图 2(a)~(c) 证明在氧作用下表面钡的浓度变化不大, 从而突出了钙的变化。已用多种表面分析技术证明, 氧在钡上的吸附初期就向体内扩散, 即钡的氧化是从体内开始的^[10]。因此在低暴露量时, 1mm 厚的阴极对氧来说类似于一个无限大的吸收阱。所以氧既不会造成钡的大幅度的运动, 也不可能积累吸附在表面, 从而掩盖发生在阴极表面的真实变化。

实验结果表明, 在超高真空条件下, 无论是作用时间还是阴极温度, 均无法促使钙扩散达到能在阴极表面上可被检测到的程度。而且阴极蒸发物成分分析的结果^[7] 也排除了激活良好阴极的钙向表面扩散, 随即蒸发, 从而保持一个表面贫钙的动态平衡体系的可能性。这说明, 在有氧存在的情况下, 钙向固相-气相界面快速扩散的过程中, 氧起了主导作用, 即钙的表面扩散是氧诱导下“被迫”进行的。事实上, 除通常的以浓度梯度为动力的热扩散因素外, 还可能存在着许多强化界面扩散或表面偏析的驱动力, 例如界面和表面的较高的自由能, 各种类型的界面、表面应力, 化学结合力等等。已经证明, 界面固相反应和扩散的强有力的推动力之一可以是诱导元素与扩散元素间的负电性 (χ) 之差^[11]。Ca 与 O 之间存在着巨大的负电性之差: 氧为 3.5, 钙为 1.0, $\Delta\chi$ 高达 2.5。对于气相-固相界面而言, 界面应力和界面能均不可能太高, 因此氧诱导下钡钨阴极中钙的表面扩散机制可能就是这种“化学”效应。

2. 金属态钙

钙是在氧的作用下扩散的事实说明, 在激活良好的阴极中有相当部分的钙是以金属

(原子)钙形式存在,而不是以化合物形式存在的。

3. 钙在阴极中的分布

氧原子或因负电性之差造成的化学结合力的作用距离通常不会很大,并且考虑到~50%孔度的扩散阴极表面检测到1—2%钙^[1]的事实,可以认为钙主要存在于多孔钨基体的空隙中的活性物质内。活性物质钡酸钙[(BaO·CaO)₃Al₂O₃]中的钙化合物的分解还原需要某种还原剂,这里是钨,所以可以推论:在激活良好的阴极中相当部分的钙以化合物形式分布在活性物质中,那些金属态钙则较多地富集在钨颗粒和活性物质间的界面区中。

金属钙是氧化钡的很好的还原剂,它的产生有利于生成盈余钡,并且在界面富集区生成的金属钡比较容易形成低逸出功的W-O-Ba吸附体系,从而有利于阴极发射能力的提高。

4. 钙的强化扩散速率和扩散激活能

根据“表面累积法”的基本思想,按照类似图4的实验结果,很容易计算钙的扩散速率,但必须仔细换算所占百分浓度中真实的原子数量。对阴极这样的多元复杂系统而言,实际上是很难精确计算的。在假定俄歇电子能谱仪对该系统的测定原子层深度为3ML的基础上,计算得到阴极温度为1020°C, $p_{O_2} = 1 \times 10^{-9}$ mmHg时钙的强化扩散速率约为 1.4×10^{11} at/cm²·s。

以图2(a)—(c)为基础,通过不太复杂的计算,并按

$$I = I_0 \exp(-Q/kT)$$

可以得到钙在氧作用下的强化扩散激活能 Q 。按常用方法绘成的 $\log n_{Ca} - 1/T$ 曲线示于图5。图上偏离直线的高温数据点是因高温时钙的蒸发加剧造成的(1020°C以下的钙的蒸发量充其量只占其达到表面的扩散量的1/10,因而对曲线影响不大)。按直线斜率计算得到的激活能值约为1.34eV。

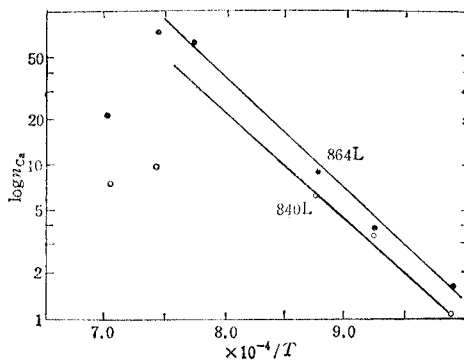


图5 氧作用下钨钨阴极中钙的强化扩散的 $\log n_{Ca} - 1/T$ 曲线

5. 钙的表面扩散和阴极“中毒”

在氧作用时间较短时,Ca含量的增加与钨的减少有较为明显的对应关系(图2(a),(b)),但在氧作用时间较长,因而钙能够在表面进行较长距离的迁移时,随钙的增加钡在表面上的浓度也略有下降,与此同时氧仍保持相对稳定。无论是钙首先向颗粒表面扩散,

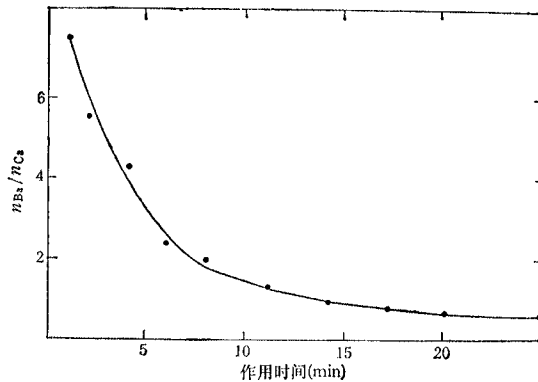


图6 氧作用下钡钨阴极表面的钡钙数量比(阴极温度为 1020°C , 氧分压为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$)

改变具有高发射性能的 W-O-Ba 系统, 还是覆盖在部分钡上, 都将对阴极发射能力产生影响。已有实验证明, 氧化物阴极表面的高逸出功区与该区 Ca 含量高相关^[4]。在氧作用下, 钡与钙的表面浓度比 (n_{Ba}/n_{Ca}) 随氧作用时间按指数规律下降(示于图 6), 这与阴极氧中毒过程时发射下降的规律^[6] 很好地吻合。这可以理解为, 在少量氧(不足以把大部分金属钡氧化)的情况下, 阴极发射的衰落是由于氧作用下强化扩散至表面的钙(稳定为氧化态钙)改变了低逸出功系统的构成成分或(和)覆盖了一些有效发射区, 减少了高发射区面积。

另一方面, 扩散到表面并覆盖在表面的钙可以有效地减轻氧对钡的作用和阻缓氧向阴极体内的渗透, 因而扩散阴极具有较好的“再生”能力。在中毒不太严重的情况下, 不需要很复杂的激活过程就可使阴极发射性能复原。俄歇表面分析技术表明^[7], 这个过程正好与高温激活时表面钙蒸发, 阴极表面上的钙被清除过程相对应。

感谢匡恒、周向东、万爱凤、顾香春等同志在完成此工作中给予我们的帮助。

参 考 文 献

- [1] Zhang Yongkang, Wang Yiman, et al., Studies of surface Behavior of Dispenser Cathodes Using Glass AES Apparatus, The Proc. of the Surface Science Symposium, Oct., 1981, XEROX Palo Alto Research Center, p. 83.
- [2] D. Brion, J. C. Tonnerce, A. M. Shroff, *Appl. Surf. Sci.*, **16**(1983), 55.
- [3] C. E. Maloney, C. R. K. Marrian, G. Wyss, *Appl. Surf. Sci.*, **2**(1979), 284.
- [4] B. C. Lamartine, W. V. Lampert, T. W. Haas, *Appl. Surf. Sci.*, **8**(1981), 171.
- [5] 张永康, 真空科学与技术, **4**(1984), 350.
- [6] 张永康, 电子管技术, 1975 年, 第 4—5 期, 第 103 页.
- [7] 张永康, 朱清元, 张贻英, 电子科学学刊, **9**(1987), 42.
- [8] 张永康等, 真空科学与技术, **2**(1981), 61.
- [9] D. Gupta, R. Campbell, P. S. Ho, Thin Films—Interdiffusion and Reaction, Ed. by J. M. Poate, K. N. Tu, J. W. Mayer, 1978, (张永康译, 薄膜的相互扩散和反应, 1983 年 11 月, 国防工业出版社, 第 7 章) p. 153.
- [10] 张永康, 王亦曼, 庞世瑾, 真空物理与技术及其在电子器件中的应用, 胡汉泉, 王迁主编, 下册, 第十一章, 国防工业出版社, 1985 年, 4 月, p. 535.
- [11] A. K. Sinha, J. M. Poate, 文献[9]一书中的第 11 章, p. 410.

[12] G. A. Haas, A. Shih, R. E. Thomas, *Appl. Surf. Sci.*, 2(1979), 293.

CALCIUM SURFACE DIFFUSION IN IMPREGNATED CATHODE ENHANCED BY OXYGEN

Ma Jingshen Zhang Yongkang Han C. Hu

(*Beijing Vacuum Electronics Research Institute, Beijing*)

Abstract The Ca behavior of an impregnated cathode is studied with enhanced diffusion of Ca to the cathode surface induced by low pressure oxygen, and the changes of surface composition are analysed with AES and the method of surface accumulation. The experimental results show that: (1) a significant part of Ca exist in metallic form in the near surface region of the active material in the pores of impregnated cathode; (2) the diffusion rate of Ca to the surface is proportional to the O₂ exposure quantity and the cathode temperature, the activation energy of Ca surface diffusion enhanced by O₂ is about 1.34eV; (3) one of the reasons of emission decay under oxygen effect may be considered due to the increase of calcium oxide on the cathode surface, and the one of principal mechanisms of the reactivation is the high temperature cleaning process of the Ca by evaporation.

Key words Dispenser cathode; Impregnated Ba-W cathode; Surface diffusion; AES AES