

钡钨阴极表面的光电子谱研究

方厚民 苏煦春 江定健

(中国科学院电子学研究所, 北京 100080)

摘要 用 XPS, APES 和 ARPES 分析技术综合探测了钡钨阴极(包括钼酸盐、钨酸盐和钽酸盐阴极)的表面化学, 获得了一些新的结果。实验表明: 阴极表面光电子谱峰的形貌特征与阴极的激活状态呈对应的关系; 激活后钡钨阴极表面的钨是单一金属态, 钡呈现氧化态。

关键词 钡钨阴极; 化学位移; 俄歇-光电子能差; 角分辨光电子谱

1. 引言

自 1978 年以来, 本实验室广泛运用 X 射线光电子谱(XPS)分析技术, 首先在阴极电子学研究方面得到了表面化学与性能的关系等一系列结果, 尤其在钽酸盐阴极的表面研究方面, 取得了有价值的数据和进展。我们认为, XPS 是鉴定表面元素化学态最直接、最有效的分析技术。因此, 发展了 XPS, APES (俄歇-光电子能差法)和 ARPES (角分辨光电子谱)综合分析方法, 以提高表面分析的灵敏度。借助于 APES 来展宽化学位移和克服样品荷电的影响, 再进一步用 ARPES 得到表面增强, 以精确地探测钡钨阴极表面 Ba 的化学态, 从而解决了长期存在着的这个难题。

2. 实验

在钡钨阴极加热处理过程中和工作状态下进行表面分析才符合实际情况。所以, 在电子能谱仪内设计了满足表面分析要求的样品加热装置。如果在适当位置上架设 Mo 阳极, 就可以在多功能电子能谱中完成阴极分解、激活、老炼和寿命等动态实验, 热发射性能测量以及原地进行表面分析研究。

实验样品为直径 3mm 端面发射型的钼酸盐、钨酸盐和钽酸盐钡钨阴极。实验是在电子能谱仪中进行的。

3. 实验结果

(1) BaO 标准样品的测量结果 以 W 海绵体表面上覆盖 BaO 膜作为标准样品, 放在实验装置(电子能谱仪)的超高真空系统中加热处理后, 测出了 BaO 膜的 Ba3d, Ba4d 和 Ba(MNN) 谱, 分别示于图 1 和图 2。这些数据都与 BaO 标准谱的数据一致^[1]。

(2) 各种钡钨阴极的 Ba3d 和 Ba4d 谱 在实验装置中, 按阴极处理规范加热激活, 并在 950℃ 进行测量分析。首先对激活后的阴极表面上 Ba 元素进行选区放大窄扫描, 得到各种钡钨阴极的 Ba3d 和 Ba4d 谱, 如图 1 所示。其中 Ba3d_{5/2} 峰的结合能值为

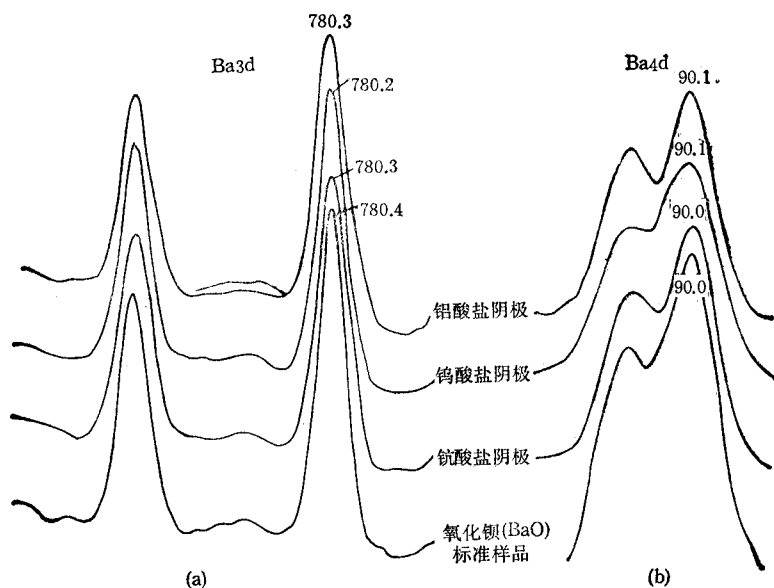


图1 BaO 标准样品和各种钡钨阴极的 Ba3d 和 Ba4d 谱

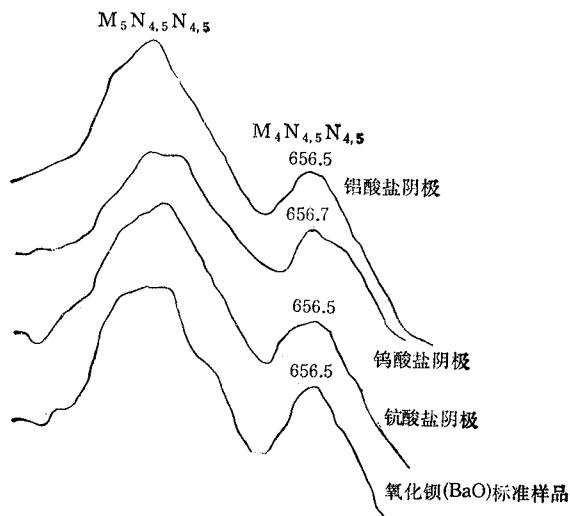


图2 BaO 标准样品和各种钡钨阴极的 Ba(MNN) 谱

780.3eV. Ba4d_{5/2} 峰的结合能值为 90.1eV. 这些数据与标准样品谱对照表明, 激活后阴极表面元素 Ba 是以氧化态存在.

(3) 各种钡钨阴极的 Ba(MNN) 谱的形貌特征 在观测中发现, Ba/BaO 系统中 Ba 的结合能变化很小, Ba 的化学位移往往小于 1.0eV. 如美国 PE 公司测得 Ba 与 BaO 的 Ba3d_{5/2} 结合能之差仅为 0.3eV^[1]; 1980 年飞利浦研究实验实测得的结果为 0.6eV^[2]. 因此要弄清激活阴极表面 Ba 的化学环境, 必须解决 Ba 的化学位移小的问题. 原子被光子激发后, 在向基态弛豫时, 也能引起 Auger 跃迁. 一般说 Auger 电子能量引起的化学位移

比光电子能量引起的位移大,所以利用光子激发的 Auger 跃迁谱来反映 Ba 的化学态,则更为灵敏。

实验得到的各种钡钨阴极的高分率 Ba(MNN) Auger 谱示于图 2。各种钡钨阴极的 $M_4N_{4.5}N_{4.5}$ 峰的结合能值为 656.5eV。无论谱峰形状,还是结合能值都与 BaO 标准样品的数据一致。

(4) Auger-光电子能差数据 这里定义一个参数 α ,它表示光电子峰与 Auger 峰的结合能之差。现将实验结果汇同各个研究实验室的数据一起列在表 1 中^[3-10]。其中,
 $\alpha_1 = E_{Ba3d_{5/2}} - E_{M_4N_{4.5}N_{4.5}}$; $\alpha_2 = E_{M_4N_{4.5}N_{4.5}} - E_{Ba4d_{5/2}}$ 。不难看出,阴极表面 Ba 的化学态是 W 上 BaO 态。

表 1 Auger-光电子能差数据表

实验样品	Auger-光电子能差 (eV)		研究单位
	APES1 (α_1)	APES2 (α_2)	
W 上 Ba 膜	128.1		美国空军材料实验室 ^[3]
W 上 Ba 单层	128.0		美国空军材料实验室 ^[3]
氧化钨上 Ba 单层	126.0		美国空军材料实验室 ^[4]
W 上 BaO 单层	124.6		美国空军材料实验室 ^[5]
W 上 BaO 膜	124.6		美国空军材料实验室 ^[5]
体积 BaO	123.6		美国空军材料实验室 ^[6]
Ba 膜	127.4	561.4	荷兰飞利浦研究室 ^[7]
BaO	124.2	565.4	荷兰飞利浦研究室 ^[7]
BaO	123.8	565.9	美国 PE 公司 ^[8]
钼酸盐阴极	123.8	566.4	中科院电子所 ^[9]
钨酸盐阴极	123.6	566.6	中科院电子所 ^[9]
铌酸盐阴极	123.8	566.4	中科院电子所 ^[10]
W 上 BaO	123.9	566.4	中科院电子所 ^[10]

APES 方法还有一个重要优点,就是消除了样品荷电效应。样品荷电,也会引起谱峰能量位置的移动,但是 APES 是用能量差来研究问题,这时光电子峰能量位移和俄歇电子能量位移是完全相同的,这就避免了因样品荷电的影响。

(5) ARPES 表面增强谱 运用角分辨 X 射线光电子谱的目的是,在保留化学信息的同时,进一步增加表面灵敏度。实验时,阴极样品架设在其表面法线与 CMA 分析器成 30° 的夹角位置上。样品表面经 X 射线照射激发以后,垂直于表面发射出来的光电子是从分析器的上部进入分析器的;而以掠角离开表面的光电子则是从下部进入分析器的。因此,调节角分辨孔的位置,可以任意选择一种轨迹的电子通过分析器。由于垂直发射的电子是来自阴极顶层以下的几个原子层的深度,而以掠角飞出的电子主要来源于近表面层。所以,选择电子收集角就能使 XPS 谱得到表面增强或深度增强。

图 3(a) 是阴极未激活态。图 3(b) 是激活后的谱,它与 BaO 的数据一致。图 3(c) 是深度增强角分辨 Ba(MNN) 谱,它的形貌与非角分辨的图 3(b) 观察到的谱相似。通常认为仅有 10% 的被检测电子是来自低掠角方向,因此,所得的深度增强谱与非角分辨谱相

同的实验结果是合理的。表面增强谱如图 3(d) 所示, 这与文献[6]中数据比较, 说明钡钨阴极的近表面层也是 BaO 态。

(6) 光电子谱图和表面逸出功 以钨酸盐阴极为例, 最佳激活状态时, 表面有效逸出功约为 1.85eV, 这时 W 海绵体表面的 W4f 谱为单一的金属态, 而表面的 Ba 和 O 呈氧化态存在(图略)。如果由于阴极制备的原因或者没有激活好, 测得的逸出功为 2.06eV 时,

发现表面各元素的 XPS 谱发生明显变化。W4f 谱中存在氧化态的峰, Ba3d 谱呈双峰驼背状, 而 O1s 峰形变宽且呈双峰特征, 见图 4。

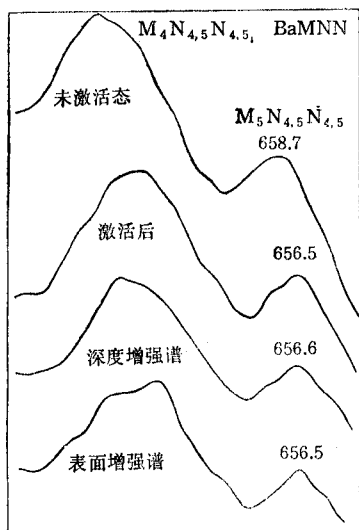


图3 钨酸盐阴极角分辨 XPS 谱

- (a) 未激活态 Ba(MNN) 谱
- (b) 激活后 Ba(MNN) 谱
- (c) 激活后深度增强谱
- (d) 激活后表面增强谱

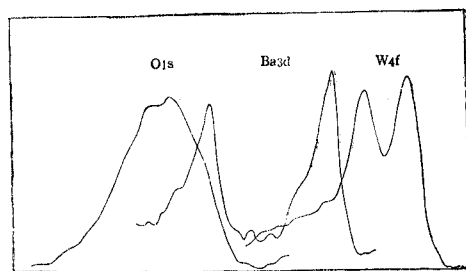


图4 钨酸盐阴极表面平均有效逸出功为 2.06eV 时的高分辨 XPS 谱

4. 讨论

(1) 钡钨阴极表面 Ba 的化学态 钡钨阴极激活后, 表面 Ba 的性质是大家共同致力研究的问题。要弄清 Ba 在发射物质中的化学态, 困难有二: (a) 在 Ba/BaO 系统中的结合能位移甚小; (b) 必须了解表层 Ba 的化学环境。

高分辨的 Ba(MNN) 谱扩大了 Ba 与 BaO 间结合能化学位移。表面增强谱给出了表面一、两个原子层中 Ba 的信息。表面 Ba3d, Ba4d, Ba(MNN), APES 和 ARPES 等一系列实验数据一致证明, 表面 Ba 呈现氧化态。将 BaO 标准样品的实验结果与激活后的钡钨阴极表面观测数据进行比较, 表明阴极激活后的表面 Ba 化学态与 BaO 标准样品的数据一致。

(2) 钡钨阴极 W 基表面化学 表面电子谱的研究发现, 激活后钡钨阴极的 W 基表面化学态都是单一金属态^[9,10]。这一重要数据成为我们考虑钡钨阴极发射机理模型的基础。

(3) 阴极表面电子谱和诊断 研究中发现阴极表面光电子谱峰的形貌特征与阴极激活状态呈对应关系。当 W4f 谱中氧化态的峰出现时, Ba3d 谱呈双峰驼背状, O1s 峰形变宽。这说明阴极没有激活好, 还需要激活并老炼。因此在真空电子器件生产中, 可以

用表面光电子谱来监控阴极的激活,调整工艺流程和选择最佳激活规范,以保证器件质量。

参 考 文 献

- [1] C. D. Wagner, Handbook of Photo-Electron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., New York, (1979).
- [2] J. A. T. Verhoeven et al., *Appl. Surface Sci.*, 5(1980)3, 361—373.
- [3] W. V. Lampert et al., *Appl. Surface Sci.*, 9(1981)2, 165—174.
- [4] A. Van Costrom et al., *Appl. Surface Sci.*, 2(1979)2, 173—186.
- [5] G. A. Haas et al., *Appl. Surface Sci.*, 16(1983)1/2, 125—138.
- [6] K. D. Rachocki et al., *Appl. Surface Sci.*, 16(1983)1/2, 40—54.
- [7] S. Yamamoto et al., *Appl. Surface Sci.*, 17(1984), 504—516.
- [8] J. Hasker et al., *Appl. Surface Sci.*, 24(1985)3/4, 330—339.
- [9] 方厚民等,真空科学与技术,3(1983)2,91—98
- [10] 苏熙春等,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。

INVESTIGATION OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY OF THE DISPENSER CATHODES

Fang Houmin Su Xuchun Jiang Dingjian

(Institute of Electronics, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract The dispenser cathodes are investigated by using modern surface analysis techniques (XPS, APES and ARPES). The surface chemistry and emission properties of the dispenser cathodes activated in situ are obtained, and the experimental results are discussed.

Key words Dispenser cathode; Chemical shift; Auger-photoelectron energy separation; Angle resolved photoelectron spectroscopy