

利用表面技术研究氧化物阴极的进展*

卞 彭

(中国科学院电子学研究所)

提 要

本文评论了近年来用表面技术对氧化物阴极的研究。

一、前 言

氧化物阴极的发射, Ba 起主要作用, 所以通常认为只要对 Ba 了解透了, 就可解决二元、三元盐阴极的问题。五十年代 Sproul 和他的学生对 BaO 做了大量的工作, 提出半导体模型, 以 F 中心作为发射机制的理论。六十年代 Zalm 提出的表面能级弯曲的理论则又回到了表面原子层的概念。苏联 Nikonov 也发表过与 Zalm 理论相类似的看法。我国张恩虬教授提出的发射中心模型也是表面发射理论。近年来, 美国海军研究所的 Haas 与 Thomas 等人利用表面分析技术, 如低能电子衍射 (LEED)^[1], 俄歇 (Auger) 分析^[2], 扫描低能电子探针 (SLEEP)^[3] 和 Shelton 式拒斥场单晶逸出功测量^[4]等技术, 在 10^{-10} 托的高真空下对 Ba 进行了研究, 提出了自己的看法。

本文将首先介绍 BaO 在 Ir 上的研究工作, 并论及 Ir-BaO 阴极; 然后介绍对三元盐阴极进行表面分析研究的情况和结果, 并论及 Medicus 阴极; 最后对这些工作提出几点看法。

二、对 BaO 在 Ir 上的研究

下面将从三个方面介绍利用表面技术对 BaO 在 Ir 上的研究工作^[5-7]。

1. LEER 法定 BaO 单晶的逸出功

LEER 方法就是利用 Shelton 设备, 在阴极上加个 V_R 来测量被反射的入射低能电子的数量。按 LEED 的理论, 单次散射可构成 Bragg 反射, 即在一维能量间隙位置处收集到的电流最小。

若令 $E_{\downarrow}$ 为收集到的最小电流相对于 Fermi 能级的能量位置, 则

$$E_{\downarrow} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{d} \right)^2 + E_c \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

这里 E_c 为导带底相对于 Fermi 能级的能量, $\hbar$ 、 m 和 d 分别为 Planck 常数/ 2π 、电子有效

* 1980 年 12 月 16 日收到。

质量和垂直于表面的晶格间距。同样,收集到的最大电流相对于 E_{Fermi} 能级的能量位置 $E_{\uparrow}$ 为

$$E_{\uparrow} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\pi(n - 1/2)}{d} \right]^2 + E_c \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

参看图 1(a)、(b),

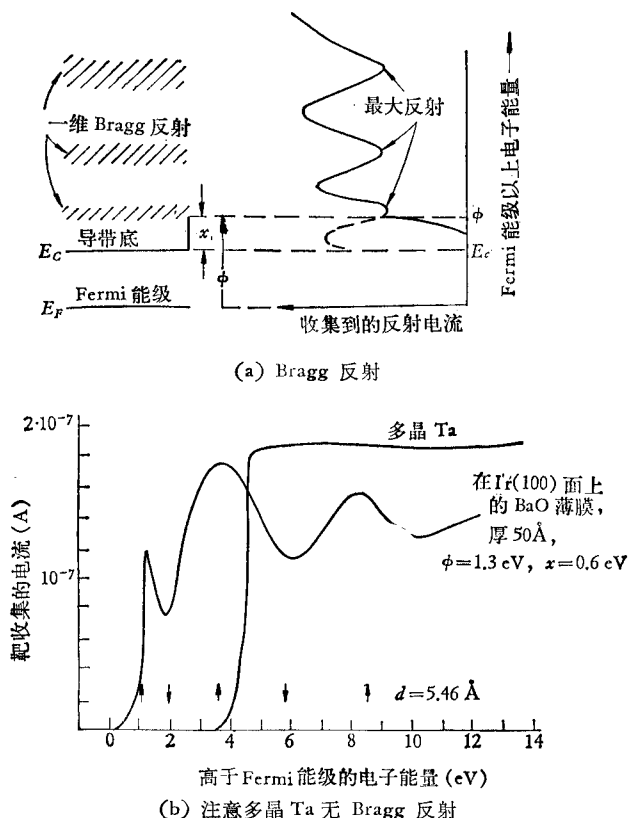


图 1 Bragg 反射示意图

Fig. 1 Diagram indicating Bragg reflections

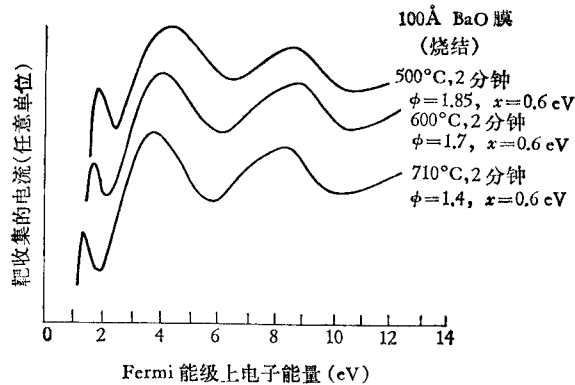
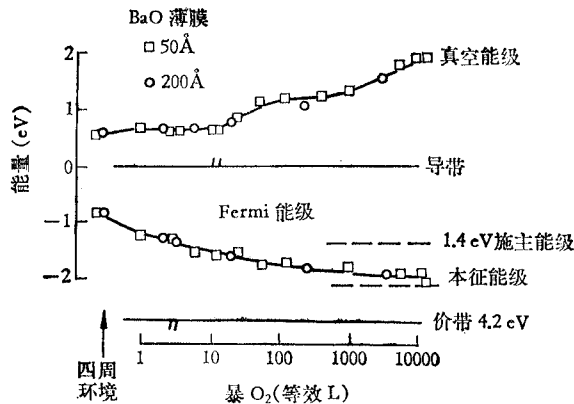
(a) Bragg reflection (b) Note poly crystalline Ta shows no Bragg reflection

Haas 和 Thomas 在面心立方晶体 Ir(100) 上蒸 BaO, 然后在 500°C 下加热 2 分钟, BaO 即形成与 Ir 基本结构成 45° 角的面心立方晶体。量得的晶格常数为 5.46 Å, 与文献中给出的块状 BaO 的晶格常数 5.52 Å 只相差 1%, 在实验误差范围之内。

然后用 Shelton 法测量了总逸出功 (ϕ) 和各种条件下的外逸出功 (χ) 和内逸出功 ($\phi - \chi$) 的变化, 发现在热激活情况下, BaO 还原释出 Ba, 而 O 则跑进 Ir 基底中 (参看图 2(a))。当 BaO 暴露在大量 O₂ 下时, 最初 χ 不变, 仅 Fermi 能级下降, 趋近于 1.4 eV 的施主能级 (参看图 2(b)); 若 O₂ 再增加, 则 χ 逐渐增高, 这时 Fermi 能级趋近于本征能级, 但无转化到 p 型半导体的迹象。

2. 关于 Dore 等人的 Schottky 势垒说问题

Dore 等人^[8]假定金属与真空间有一 Schottky 势垒。BaO 层愈厚, 则缺乏层愈薄, 逸出功愈接近于 BaO 的势垒。Haas 等用电子射入 BaO 薄膜, 观测其次级发射系数 $\delta < 1$

(a) 注意激活下 x 不变而 ϕ 下降(b) 注意 x 上升点在暴 O_2 几十个 L 处图 2
Fig. 2

- (a) Note how x remains constant upon activation while ϕ is lowered
(b) Note how x begins to grow under tens of L of O_2 exposure

(净剩余电流留在层内) 还是 $\delta > 1$ (净剩余电流由膜内逸出), 并用 Shelton 法测量其表面势能, 以确定 Schottky 势垒是否存在。他们用 $2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 的电流射入和射出 BaO 膜, 测量结果均未发现有任何变化。由此他们得出结论: “看来即使有 Schottky 势垒存在, 它也不能代表流过膜的电流的电抗”。

Ir-BaO 的情况与 Dore 等人用 W 等作基底的情况相同, 也就是说, 当表面上 BaO 薄于 10 Å 时, 逸出功与 BaW 阴极相同; 而当表面上 BaO 厚到 $60 \text{ Å} - 100 \text{ Å}$ 时, 逸出功与二元或三元盐阴极的相同(参看图 3(a) 和图 5(a))。

3. 关于 Zalm^[9] 在高逸出功金属层上偶极矩增强时逸出功降低的看法

从图 3(b) 可以看出, 一个发射稳定的 Ir-BaO 阴极, 在 960°C 下, 表面仍可能有约 1.3 单原子层的 Ba。因此, M 型 Ba-W 阴极逸出功降低也许是由于表面上 BaO 的浓度增高所致。

Kaisel^[10] 在 1977 年《微波杂志》(Microwave Journal) 中报道^[6]: 美海军研究所, Varian 和 Spectra-Mat. 都在研制 Ir-BaO 阴极。他们在厚氧化物层上蒸积 Ir 薄膜, 通过 Ir 薄膜

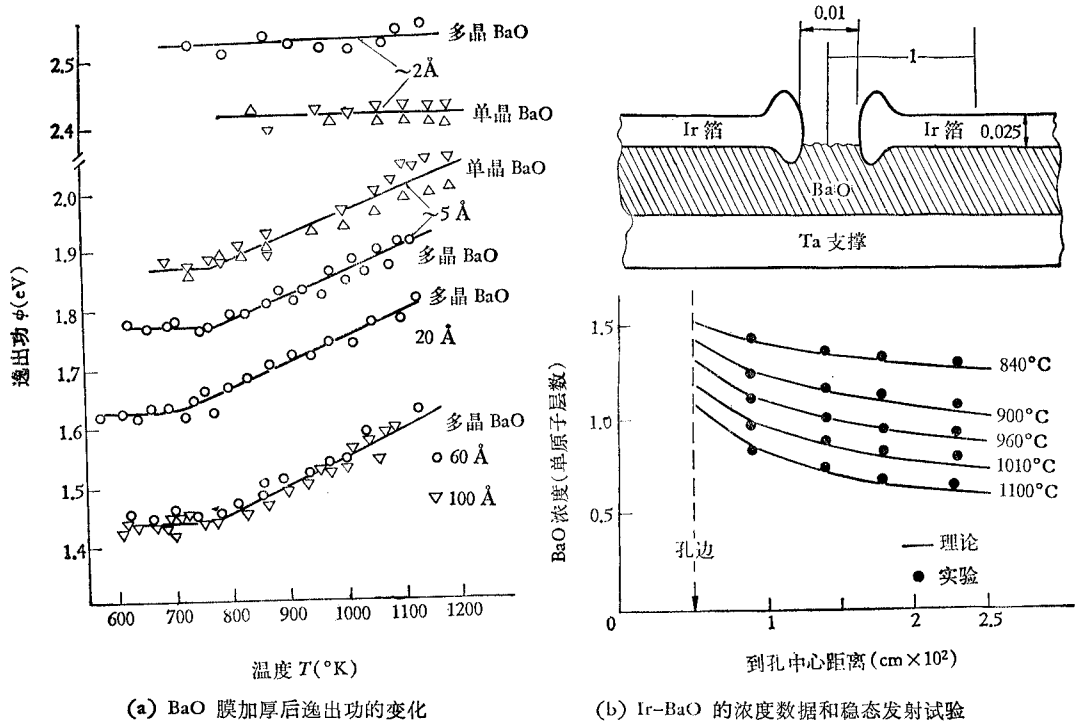


图 3

Fig. 3

(a) Work function changes as BaO films grow

(b) Ir-BaO concentration data and stable emission experiment

来控制 BaO 的传输。如参看图 3(b) 中稳态发射图, 这正是 Ir-BaO 阴极原理的示意。《微波杂志》还给出了测得的各种温度下的发射值以及已知的寿命试验数据(参看图 4(a)、(b))。

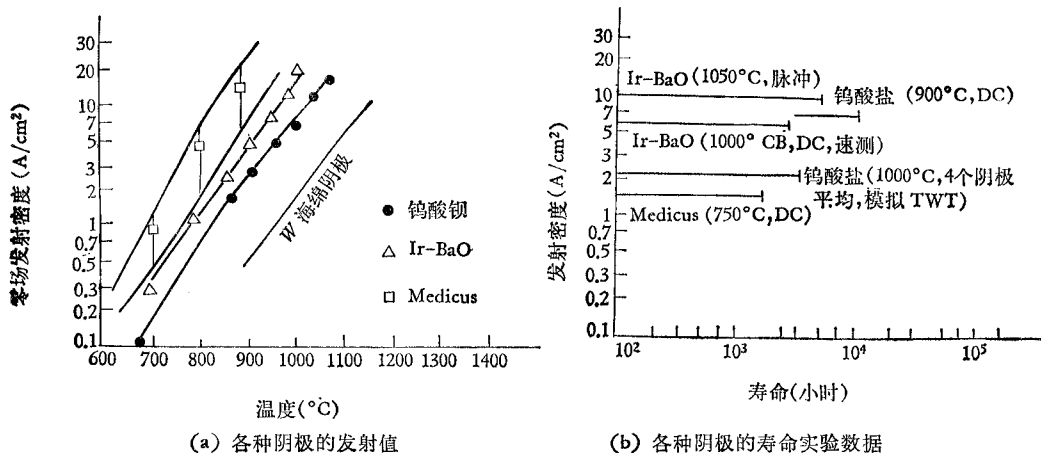


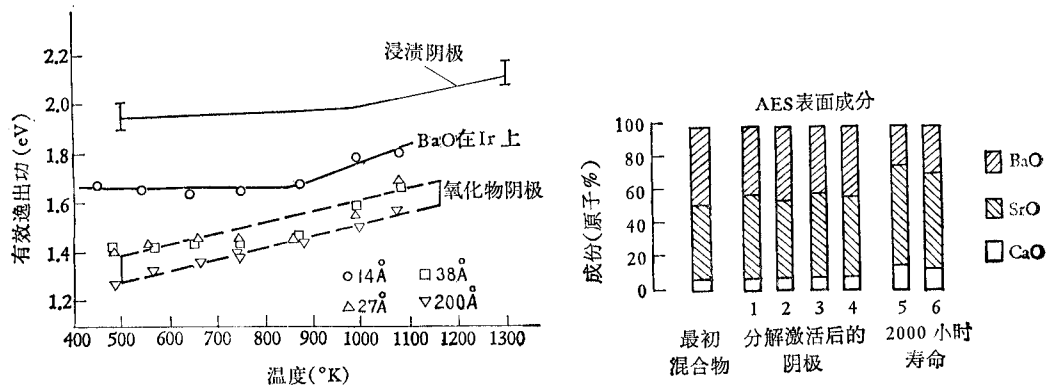
图 4

Fig. 4

(a) Comparison of emission values of various cathodes (b) Life data of various cathodes

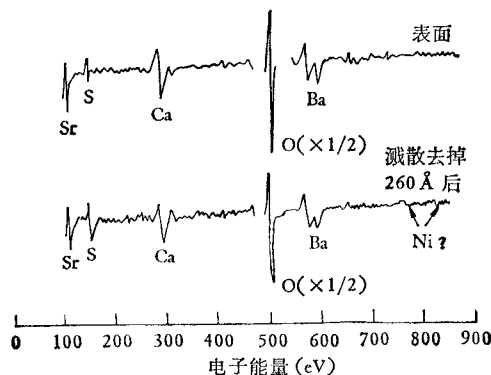
三、关于氧化物阴极

比较厚层(40—60 Å以上) BaO 和二元、三元盐氧化物阴极在各种温度下的逸出功,发现二者基本上是一致的(参看图 5(a)). 此外测得的 SrO 和 CaO 的逸出功又都是



(a) 从实验说明 BaO 厚膜与氧化物阴极的一致性

(b) 表面成份的 Auger 谱分析(参看表 1)



(c) Auger 谱线比较

图 5

Fig. 5

(a) Indicating the similarity of an oxide cathode and thick films of BaO

(b) Auger analysis of the surface compositions of an oxide cathode (refer to table 1)

(c) Comparison of 2 Auger spectra before and after sputtering

2.40 eV, 由此, 遂认为氧化物阴极的发射机理与厚层 BaO 的发射机理无异。现在重点是要看 Zalm 的氧化物表面发射理论, 假定在寿命过程中 BaO 蒸发快, 则阴极表面上将主要是 SrO 加富余 Ba。这可用 Auger 分析来验证, 所得结果如图 5(b)、(c) 所示。从图 5(b) 得知, Auger 分析的结果是, 三元盐阴极分解激活后, 表面成份的比例变化不大(仅 Ba 稍有减少), 且无论是喷涂的、印贴的, 还是重新激活的阴极都是如此。但阴极在进行了 2000 小时寿命试验后, 含 Ba 量则有相当数量的减少。值得注意的是, 无论那一种阴极重复性都很好。为了判定观测到的表面层上的现象是否正常, 其下是否仍会有含 Ba 的 SrO 层, 于是对阴极表面进行了溅散轰击, 并在轰击 260 Å 后, 测量 Auger 谱, 所得结果与轰击前

测得的很一致(参看图 5(c)).

此外,上述不同方法制备的阴极和进行过 2000 小时寿命试验的阴极,在不同温度下测得的有效逸出功都无太大区别,用 SLEEP 测得的逸出功分布也基本一致(参看图 6(a)(b)).

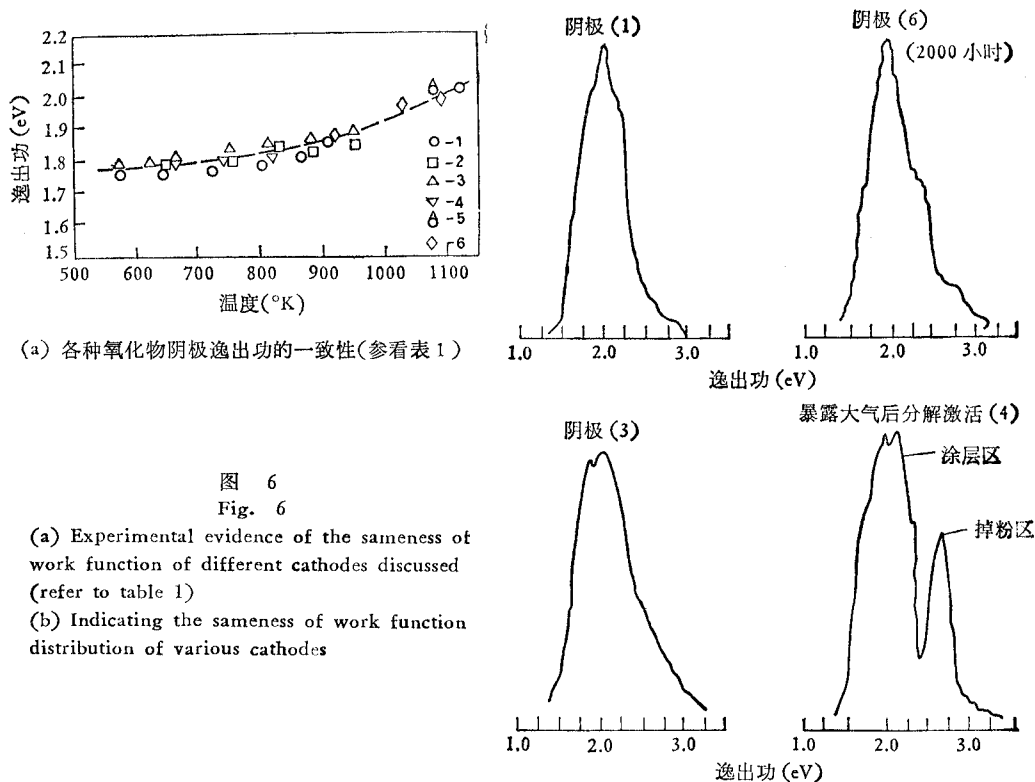


图 6
Fig. 6

(a) Experimental evidence of the sameness of work function of different cathodes discussed (refer to table 1)
(b) Indicating the sameness of work function distribution of various cathodes

(b) 各种阴极逸出功分布的一致性

将上述六种阴极的化学成份,表面含 O 量与三元盐应含 O^* 量之比和 915°K 下的有效逸出功值列在表 1 中。可以看出: 在新阴极中 O/O^* 基本为 1,即表面无多余的 O。但经 2000 小时寿命试验后,表面 O 的增多相当可观。这与 O 多导致中毒的观点似有矛盾,因为此时逸出功并无变化。

上面讲的是用非活性 Ni 基底的情况。如果用有激活剂的 Ni 基底,例如 RCA154(含 4% 的 W),情况就有所不同。在含 4%W 的 Ni 上涂敷 BaO,激活后表面的 O/O^* 仍为 1,可是逸出功则下降到 1.51eV,而不是 1.84eV。用 Auger 分析观察非活性和活性两种基底与氧化物涂层的交接面间的 O/O^* 值,发现前者,新激活时 O/O^* 为 0.94,经 2000 小时的寿命试验后, O/O^* 为 1.01; 后者,用 BaO 作涂层,新激活时 O/O^* 就已明显地大于 1,并且在交接面上 Ni 暴露于外的面积愈大, O/O^* 也愈大。这说明镍合金表面上有激活剂 W 暴露于外,W 能捕捉氧而释放 Ba,所以使得 O/O^* 比例增大(参看图 7)。

以上是近年来对氧化物发射机理研究的一个简要介绍。另外还有两个发现扼要提一下。(1) 使用印贴阴极时要注意^[12];由于它含有机物质较多,分解时 CO_2 气压可能很高,

表 1

	阴极(制备)	涂 层 性 能				
		碱土金属成分(原子%)				
		Ba	Sr	Ca	O/O*	在 915°K _i ϕ (eV)
新阴极	1.喷涂 (6 个平均)	44	49	7	0.97	1.84
	2.印贴 (5 个平均)	44	48	8	0.99	1.84
	3.印贴 (2 个平均)	41	49	10	1.06	1.86
	4.印贴重激活 (4 个平均)	43	46	11	1.01	1.85
2000 小时	5.印贴重激活 (7 个平均)	24	59	17	1.41	1.84
	6.印贴重激活 (19 个平均)	29	55	16	1.43	1.84

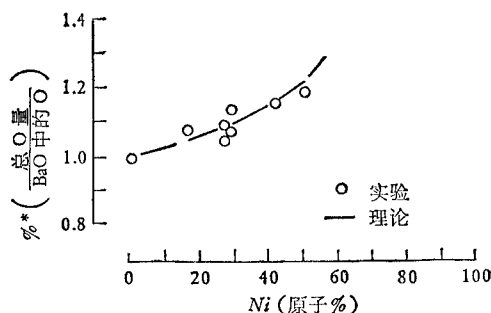


图 7 O/O* 与活性 Ni 基底暴露于外的面积的关系
Fig. 7 Variation in ratio of total oxygen to that required to form BaO
for different exposed amounts of active Ni substrate

局部区域的温度可上升到 900℃, 会导致溶化, 使 CaO 分离, 在表面形成溶渣, 这对发射非常不利。(2)图 4(a)、(b) 所示的三种比较新型的阴极中, 有一种叫 Medicus 阴极^[13], 它其实是一种经过多次滚压和退火制成的烧结 Ni 阴极, 是一种低温大电流密度的氧化物阴极的变种。Pantano Jr. 等人^[14]的表面分析可以说明, 阴极面上有许多 Ni 成份高的区域, 可达 67%, 也有许多直径为 20—40 μm 的三元盐成分高的区域。他们还发现在寿命试验过程中(试验时间不长), Ba 减少, Ca 增加; 并认为这是导致寿命衰竭的因素。此外, 没有发现表面有单原子层 Ba 的迹象。

四、结 束 语

对于以上所介绍的工作, 有以下几点看法: (1) 关于 BaO 在 Ir 上要完全回到半导体体积发射模型, 看来是有问题的。在谈到 $d\phi/dT = 4 \times 10^{-4} \text{eV}/^\circ\text{K}$ 时, Thomas 等人就不得不承认, 这个数值与单晶或多晶 BaO 薄膜的厚薄无关, 并提出 $d\phi/dT$ 不可能是依赖于体内的 Fermi 能级, 而仅是受 χ 的改变, 即表面能态产生的偶极矩随温度改变的影响。这就是说表面能态仍在起作用。(2) 由 Ir-BaO 过渡到三元盐在 Ni 上用的是类比推理, 而在 Ni 上的 Ba 单晶的 χ 和 $\phi - \chi$ 并没有实际测量过; 这就不能说明激活过程中 O

是否也和 Ir 上一样进入 Ni 中去了。若不同的话,氧的情况如何? (3)三元盐与 BaO 相比。为什么能更降低逸出功 ϕ ? 不同激活剂还原 Ba 的速率和作用又怎样? 这仅用 W 作了一个开端,这就提示我们对氧化物阴极还有大量的基础理论工作要做,我们只有用大量的表面技术才能解决这个学科的许多物理和化学问题。

参 考 文 献

- [1] J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction* (1974).
- [2] H. Ibach, *Electron Spectroscopy for Surface Analysis* (1977).
- [3] 卞彭, 电子学通讯, 1977 年, 第 3—4 期, 第 30 页.
- [4] H. Shelton, *Phys. Rev.*, **107**(1957), 522.
- [5] G. A. Haas, A. Shih and R. E. Thomas, *J. A. P.*, **47**(1976), 5400.
- [6] G. A. Haas, A. Shih and R. E. Thomas, *Applications Surf. Sci.*, **1**(1977), 59.
- [7] R. E. Thomas, et al., *Applications Surf. Sci.*, **2**(1979), 187.
- [8] B. V. Dore, et al., *J. A. P.*, **28**(1967), 3353.
- [9] P. Zalm and A. J. A. Vanstratum, *Philips Tech. Rev.*, **27**(1966), 69.
- [10] S. F. Kaisel, *Microwave Jour.*, **20**(1977), 23.
- [11] G. A. Haas, et al., *App. Surf. Sci.*, **2**(1979), 293.
- [12] A. Shih and G. A. Haas, *App. Surf. Sci.*, **2**(1979), 164.
- [13] G. Medicus, U. S. Patent 3,615,901 (1971).
- [14] C. G. Pantano Jr. and T. N. Wittberg, *App. Surf. Sci.*, **4**(1980), 385.

RECENT PROGRESS IN STUDIES ON OXIDE CATHODES USING SURFACE TECHNIQUES

Bian Peng

(*Institute of Electronics, Academia Sinica*)

A review is made of recent progress in the study of oxide cathodes using surface techniques. Beginning with the careful and rather detailed studies of the thermionic properties of BaO, (thus leading to the Ir-BaO cathode initiated by the NRL group) we pass over to report surface studies of the triple carbonate cathode thereby touching on the so-called Medicus cathode.