

# 一种新型激光镀钼/钪钡铝酸盐复合薄膜的钪型阴极的研究

卢志鹏<sup>1,2</sup>, 阴生毅<sup>1</sup>, 张兆传<sup>1</sup>, 任峰<sup>1</sup>, 吕昕平<sup>1,2</sup>, 王宇<sup>1</sup>, 高向阳<sup>1</sup>,  
王欣欣<sup>1</sup>, 邯娇<sup>1</sup>

(1. 中国科学院空天信息创新研究院, 北京 100094)

(2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 钪型阴极具有优异的电子发射潜力, 但同时也存在着发射均匀性和重复性差等共性问题。本研究提出采用脉冲激光镀膜技术在浸渍钪型阴极表面沉积钼/高活性钪钡铝酸盐复合叠层薄膜, 以实现对其性能的改进。实验完成了阴极表面膜层的制备, 阴极二极管电子发射性能测试, 阴极表面光/热发射电子显微镜观察, 以及激活阴极表面成分及其深度方向分布的俄歇电子显微镜分析。结果表明, 覆膜钪型阴极激活后, 其表面 Ba、Sc 含量提升, 获得了 110~130 nm 厚的活性层, 阴极展现出良好的发射性能, 在 1100 °C 脉冲条件下测得最大发射电流密度达到 552 A/cm<sup>2</sup>; 同时, 阴极的表面发射均匀性获得明显提升。

**关键词:** 钪型阴极; 激光镀膜; 热电子发射; 发射均匀性

中图分类号: O462.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)01-0341-08

1966年, Zalm 和 Stratum<sup>[1]</sup>在钡钨阴极表面镀了 1 层钼膜, 阴极发射性能明显提升。在之后的研究中, 研究人员尝试在钡钨阴极表面镀制其他贵金属薄膜包括 Os、Re、Ir 等单质薄膜或复合薄膜, 也取得了良好效果。这些镀膜阴极, 国际上统称为 M 型阴极。相较于普通钡钨阴极, M 型阴极的发射性能、发射均匀性及寿命均得到明显提升, 并在真空电子器件电子源中得到广泛应用。

1977年, Stratum<sup>[2]</sup>在钡钨铝活性盐中添加 3% 的氧化钪, 制得的阴极发射性能大幅提升。在此之后, 钪型及其改进型阴极以其卓越的发射性能逐渐成为热阴极研究领域的重要方向。同时, 高功率、高频率真空电子器件对真空电子源阴极高发射能力的要求也推动了钪型阴极的发展。

钪型阴极的优势在于其能提供远高于 M 型阴极的发射电流, 但同样存在一些一直困扰着相关研究领域的学者的共性问题, 如这种阴极的发射均匀性较差、抗中毒能力弱、重复性差等, 这些共性问题也限制了钪型阴极在真空电子器件中的推广应用。在钪型阴极研究中, 研究人员也进行了很多研究以改进其性能, 包括进行活性盐成分调整、改进活性盐制备方法、基

体掺杂 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和表面激光镀膜等<sup>[3-6]</sup>。

借鉴 M 型阴极研究思路, 1996年, Philips 实验室的 Gärtner<sup>[7]</sup>采用激光镀膜方法制备了顶层钪型阴极, 1030 °C 发射电流密度达到 400 A/cm<sup>2</sup>, 这代表了当时钪型阴极研究中的最高发射水平, 但是这种阴极之后并没有见到更多的报道。一些其他学者也进行了钪型阴极表面镀膜的相关研究<sup>[8,9]</sup>, 取得了比较好的结果, 但是制约钪型阴极的问题一直没有得到改善。

作者曾尝试在钪型阴极表面镀制类似 M 型阴极所用的多种贵金属膜, 但发现这些贵金属薄膜大都对钪型阴极的发射有害。在镀 Zr 膜时发现, Zr 膜虽然也会抑制阴极的发射, 但是阴极的发射均匀性却得到一定程度的改善<sup>[10]</sup>。为此, 将 Zr 膜和高活性钪钡铝酸盐复合薄膜交替沉积, 制备镀膜钪型阴极。按照这个思路, 借助先进的脉冲激光镀膜技术, 制备了不同膜层的覆膜钪型阴极, 完成了制备阴极的电子发射性能测试, 还采用光电子/热电子发射显微镜和俄歇电子显微镜对阴极发射形貌和表面深度成分分布进行了分析。研究表明, 阴极表面镀膜后, 阴极发射性能特别是发射均匀性获得显著提升。

收稿日期: 2021-01-31

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB1105200)

作者简介: 卢志鹏, 男, 1993年生, 博士生, 中国科学院大学, 北京 100049, 电话: 010-56535244, E-mail: luzhipeng15@mails.ucas.ac.cn

## 1 实验

阴极基体选用浸铜的多孔钨材料。该材料系采用射流分级技术筛选出 3~5  $\mu\text{m}$  粒径的钨粉压制烧结, 随后浸入铜金属后获得, 其孔隙度约为 25%。取该材料加工成发射面直径为 1 mm 的阴极基体, 随后高频真空去铜, 将去铜基体与钨支撑筒进行装配焊接, 再高温浸渍成分系统为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaO}/\text{CaO}/\text{ZrO}_2/\text{SrO}/\text{Sc}_2\text{O}_3$  的活性盐。采用化学清洗和机械去除相结合的方法去除阴极表面残余盐渍, 进一步还原后得到浸渍钨型阴极。

阴极表面镀膜使用脉冲激光镀膜设备 (PLD) 完成。将浸渍钨型阴极转移至脉冲沉积设备真空腔体内镀膜, 所选靶材其一为包含  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaO}/\text{CaO}/\text{ZrO}_2/\text{SrO}/\text{Sc}_2\text{O}_3$  等的复合烧结氧化物靶材, 另一靶材采用金属 Zr 靶。激光源为波长为 248 nm 的 KrF 准分子激光, 重复频率 5 Hz, 沉积时间 1~2 h。镀膜时, 加热阴极至 300~500  $^{\circ}\text{C}$ 。采用 2 种靶材组合交替沉积, 制备出复合纳米多层薄膜, 厚度为几十纳米到数百纳米。

将镀膜后的阴极与热子及陶瓷基座进行装配焊接后, 即可装入真空水冷钨阳极二极管中进行阴极的电子发射性能测试。测试真空环境优于  $2 \times 10^{-5}$  Pa。测试前将阴极在 1150  $^{\circ}\text{C}$  下激活 2 h, 测试温度区间为 800~1100  $^{\circ}\text{C}$ , 测试时采用重复频率和脉冲宽度分别为 20 Hz 和 5  $\mu\text{s}$  (工作比 0.01%), 电压测试范围 50~3000 V, 由电脑自动采集并记录数据。

完成脉冲发射特性测试后, 还对阴极进行了欠热特性的测试, 阴极初始温度取 1100  $^{\circ}\text{C}$ , 初始电流密度分别为 160, 80, 40, 和 20  $\text{A}/\text{cm}^2$ , 脉冲条件同上。根据测试结果绘制得到阴极的米拉曲线和功函数分布曲线。

在制备发射性能测试样品的同时, 还制备了用于光电子发射显微镜以及俄歇电子显微镜观测分析的阴极样品。采用同样的浸铜多孔钨基体材料, 加工成直径 10 mm, 厚度 1 mm 的薄片。该钨铜片表面采用自动磨抛机进行表面磨抛以获得平整表面。其后该阴极样品经过真空去铜、活性盐浸渍、表面残盐去除、表面镀膜, 最终得到直径 10 mm 的覆膜阴极圆片。

采用深紫外/紫外光电子/热电子发射显微镜 (PEEM/TEEM) 对圆片阴极的显微发射形貌作进一步分析。该仪器是利用深紫外光或紫外光作为激励源, 激发固体表面原子中的电子并进行成像的分析设备, 用以研究样品的表面结构、电子态、磁学、化学反应等表面物理化学性质<sup>[11]</sup>。该系统也可以在 1150  $^{\circ}\text{C}$  对阴极进行激活, 同时可以在加热条件下原位、动态获取阴极表面的光电子/热电子发射形貌<sup>[12]</sup>。该显微镜对

材料表面的功函数极其敏感, 这一特点对于研究阴极表面的微区电子发射状态十分适宜。将圆片阴极样品装入该显微系统中, 样品先在真空烘烤腔中加热至 1150  $^{\circ}\text{C}$  进行激活, 激活时间 2 h, 其后转移至分析室中, 采用紫外光、深紫外光及样品加热作为激励, 获取阴极的光电子发射及热电子发射形貌图像, 以对电子发射的均匀性进行分析。

为进一步了解镀膜阴极表面的成分及深度方向的成分分布, 将 1150  $^{\circ}\text{C}$  激活后的阴极, 冷却后暴露于大气, 快速转移至 PHI-700 型俄歇电子显微镜中进行表面成分分析。除检测阴极表面元素成分及含量外, 还采用离子溅射进行深度方向的成分分布分析。俄歇电子显微镜所采用电子枪高压为 10 kV, 能量分辨率为 1%, 入射角为 30 $^{\circ}$ , 分析腔真空优于  $5.2 \times 10^{-7}$  Pa。表面离子溅射采用扫描型  $\text{Ar}^+$  枪, 以热氧化  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  作标样, 溅射速率为 10 nm/min。

## 2 结果与分析

### 2.1 阴极发射性能测试

对 1150  $^{\circ}\text{C}$  激活 2 h 的阴极进行了电子发射性能测试, 分别测试了阴极在 800、900、1000、1100  $^{\circ}\text{C}$  下的脉冲发射电流, 将测试结果绘制为  $I-U$  双对数伏安特性曲线, 如图 1 所示。从图中发射曲线看, 制备的覆膜阴极存在明显的发射不饱和现象, 当加速电压增大时, 并没有出现从空间电荷限制区向温度限制区的转变。对于热阴极的研究, 通常采用双对数发射曲线中的拐点电流密度作为阴极发射性能的指标, 但是本例中, 加速电压达到电源最大值 3 kV 时, 仍没有出现明显拐点, 因此不宜以拐点作发射能力表征。在此例中, 1100  $^{\circ}\text{C}$  下, 加速电压达到 3 kV 时, 阴极脉冲发射电流密度达到 552  $\text{A}/\text{cm}^2$ , 保守估计, 阴极的拐点在 300  $\text{A}/\text{cm}^2$  以上; 在 800  $^{\circ}\text{C}$ , 3 kV 加速电压条件下, 脉冲发射电流密度仍达到 30.7  $\text{A}/\text{cm}^2$ 。课题组曾研究过采用新成分的高发射盐制备钨型阴极并取得了不错的结果<sup>[13]</sup>, 在相同测试条件下, 制备的钨型阴极在 3 kV 电压时, 发射电流密度小于 310  $\text{A}/\text{cm}^2$ , 而 M 型阴极电流密度小于 120  $\text{A}/\text{cm}^2$ 。本研究中制备的覆膜钨型阴极发射能力远高于上述 2 种阴极。

对制备阴极还进行了欠热特性测试, 获得了阴极在初始温度 1100  $^{\circ}\text{C}$ , 工作比条件 0.01% (20 Hz, 5  $\mu\text{s}$ ), 初始发射电流密度分别为 160, 80, 40, 和 20  $\text{A}/\text{cm}^2$  条件下的欠热特性数据。不同初始发射电流对应的阳极电压分别为 815, 446, 262 和 157 V。将测试结果按照电流归一化分数绘制米拉曲线, 结果如图 2a 所示。根据理查德森-杜施曼热发射公式:

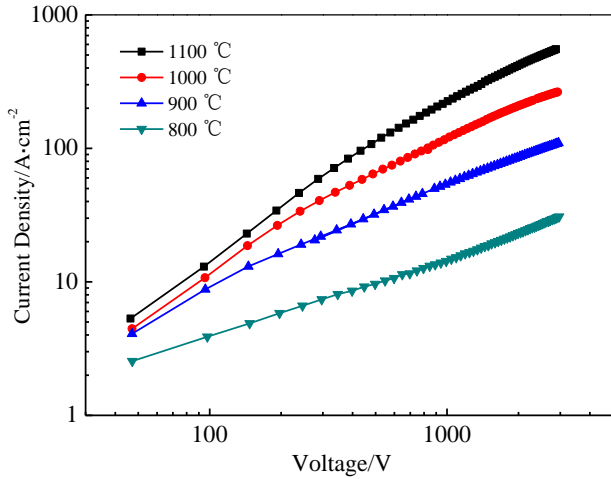


图 1 阴极的脉冲发射伏安特性曲线

Fig.1  $U/I$  characteristics curves of the coated scandate cathode (20 Hz, 5  $\mu$ s)

$$J = A_0 T^2 e^{-e\phi/kT} \quad (1)$$

式中,  $J$  为发射电流密度,  $A_0$  为理查德森发射常数,  $T$  为温度,  $e\phi$  为功函数,  $k$  为玻尔兹曼常数。计算阴极在不同温度下对应的有效功函数, 绘制为功函数分布 (PWFD) 曲线, 如图 2b 所示。

在米拉曲线中, 取归一化电流最大值的 60%, 计算不同初始阴极发射电流密度 (20、40、80、160  $A/cm^2$ ) 对应跌落曲线的温度间隔, 分别为 42.6、38.4 和 36.1  $^\circ C$ 。根据理查德森热发射方程, 阴极处于空间电荷限制区时, 当提高阴极温度使发射电流增加 1 倍, 对应的温差约为 40  $^\circ C$ 。但是对于钨型阴极而言, 测量得到的该温度间隔一般偏小, 通常小于 20  $^\circ C$ , 并且随着初始支取电流增大, 该温度间隔明显变小<sup>[13-15]</sup>。课题组之前研究的新型浸渍发射阴极<sup>[13]</sup>, 在电流发射密度从 40  $A/cm^2$  增大到 80 和 160  $A/cm^2$ , 温度分别提高 17.5 和 13.6  $^\circ C$ 。而本研究制备的钨型阴极, 在电流增长 1 倍时, 温度间隔变化接近 40  $^\circ C$ , 且随着发射电流增大, 温度间隔变化不大。对于通常制备的钨型阴极, 其米拉曲线上随着初始支取电流增加, 温度间隔变小, 这意味着随着外加电场的增强, 阴极有效功函数降低。对于这一现象, 一种观点认为, 钨型阴极存在热助场发射的现象, 外加电场渗透会导致阴极表面功函数降低。传统钨型阴极表面, 钨的分布不是很均匀, 会导致钨型阴极表面不同微区发射差异更大。显然, 热场增强效应对于阴极获得好的发射均匀性是不利的。阴极表面镀膜后, 米拉曲线上给出的温度间隔更接近理论值, 可以推测膜层的存在减少了钨型阴极热助场发射的现象, 对于改善阴极的发射均匀性是有帮助的。

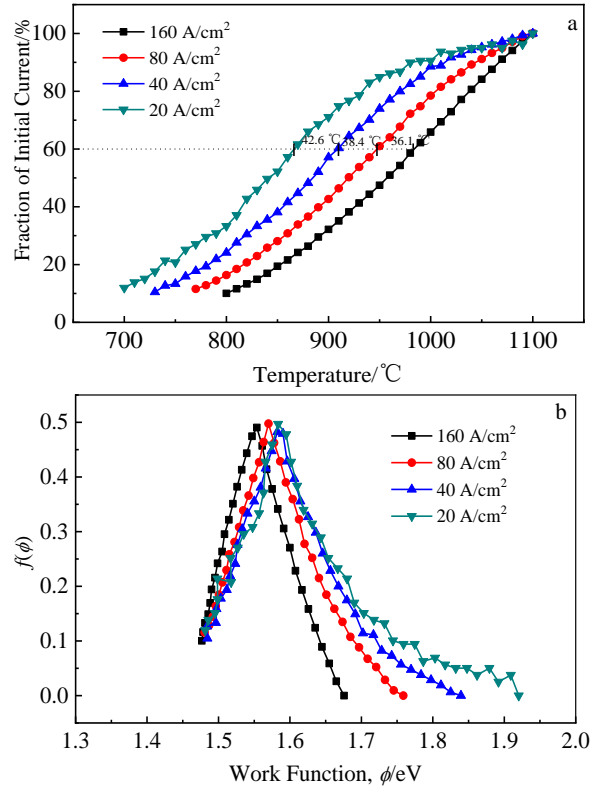


图 2 覆膜阴极的米拉曲线和功函数分布曲线

Fig.2 Miram curves (a) and PWFD curves (b) of the coated cathodes

图 2b 绘制的功函数分布曲线 (PWFD), 也展示出制备的覆膜阴极与通常的浸渍钨型阴极存在明显不同之处。可以看到, 阴极初始发射电流为 160、80、40、和 20  $A/cm^2$  时对应的功函数峰值分别为 1.55、1.57、1.58 和 1.585 eV。这些数值较 M 型阴极和钨型阴极的功函数峰值均有明显降低<sup>[16,17]</sup>, 体现出覆膜阴极的确具有优异的发射性能。从图中亦可以看出, PWFD 曲线宽度较窄, 且当阴极支取发射电流增大或减小时, PWFD 曲线偏移较小, 支取电流在 40  $A/cm^2$  以下时, PWFD 曲线接近重合。通常制备的浸渍钨型阴极却与此不同, 文献[13]中阴极 PWFD 曲线的峰值功函数分布范围较宽, 在支取初始发射电流为 160、80、40  $A/cm^2$  时, 对应 PWFD 曲线功函数峰值约为 1.57、1.62、1.67 eV, 对应间隔约为 0.05 eV; 当支取初始发射电流翻倍时, PWFD 曲线明显向低功函数方向偏移。制备的覆膜钨型阴极与此明显不同, 其 PWFD 曲线中峰值位置随着电流密度的增大变化相对较小, 这种特性更接近 M 型阴极。

Miram 和 Cattelino 最早使用米拉曲线和功函数分布曲线进行阴极性能的分析<sup>[18]</sup>。通常而言, PWFD 曲线可以用于分析阴极的发射均匀性。对于性能良好的

阴极，其 PWFD 曲线基本重合，且曲线宽度较窄，而在米拉曲线中，曲线间温度间隔接近 40 °C 的理论值。图 3 是文献[17]中测得的 M 型阴极典型的 PWFD 曲线，其跌落曲线的温度间隔约为 38.5 °C，PWFD 曲线功函数峰值约为 1.72 eV，且基本重合，这正符合上述典型特征。M 型阴极是迄今被认为是发射相对均匀、性能更加稳定的一种阴极。本研究中制备的覆膜钨型阴极，其米拉曲线和 PWFD 曲线特征与传统钨型阴极明显不同，其特性与 M 型阴极更为接近。据此判断，覆膜使得阴极表面的发射明显均匀化，呈现出类似于 M 型阴极发射均匀化的特征。

### 2.2 阴极的热电子发射图像

如果采用阴极发射曲线特性分析阴极发射均匀性只是一种抽象的判断，那么借助阴极的微区热电子发射图像则可以更为直观地分析阴极表面的电子发射状态。

图 4 是采用深紫外光 ( $\lambda=177.3 \text{ nm}$ ) 作为激励源，获得的覆膜阴极光发射电子像，视野范围 50  $\mu\text{m}$ 。光发射电子图像 (PEEM) 可以清晰表现出样品表面功函数差异。图中十分明显，作为基体的钨颗粒具有较高的功函数 (4.5 eV)，接收到的光发射电子较少，背底偏向黑灰色；而在钨颗粒之间浸渍的活性盐，则具有较低的功函数，对应区域较亮。正是借助这种功函数差异，PEEM 图像可以较为清晰地呈现出阴极表面的微观形貌。采用一定能量的电子束直接轰击样品背面对阴极进行加热作为激励，可以直接获得阴极表面原位、动态的热电子发射图像 (TEEM)。图 5 是对制备的覆膜钨型阴极进行加热过程中获得的多个温度对应的 TEEM 像。加热温度范围为 440~520 °C，视野范围均为 50  $\mu\text{m}$ 。对图像进行分析可以得到，当阴极温度最初加热到 440 °C 时，阴极表面的电子发射区域较小，且分布于钨颗粒之间储存活性盐位置及钨颗粒的边缘处；随着阴极温度升高，电子发射区域从起始

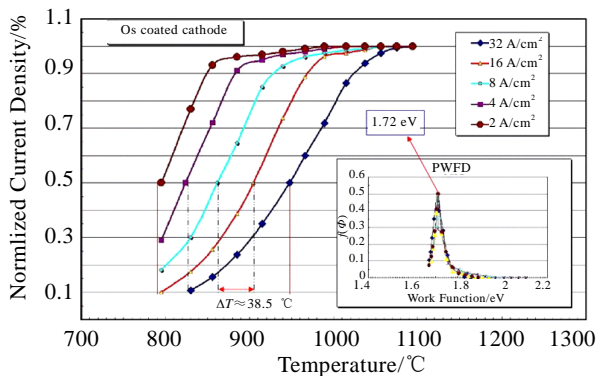


图 3 M型阴极的米拉曲线和PWFD曲线

Fig.3 Miram curves and PWFD curves of M-type cathode<sup>[17]</sup>

位置逐渐向周边扩散，发射区域增大；在 520 °C 时，阴极 TEEM 图像已经很亮，亮处的发射区域整体呈现片状或絮状分布。

图 6 则是对未覆膜浸渍钨型阴极进行加热获得的 TEEM 像，视野范围为 50  $\mu\text{m}$ ，3 个图的获取温度分别为 670、680 和 690 °C。从图中得知，阴极发射区域或者发射点呈现星点状或条形状，且相对于制备覆膜阴极，其发射点位置分布更为弥散，主要集中于钨颗粒的边缘。阴极加热过程中，发射点的分布和特征未发生明显变化。还需要特别指出的是，图 6 的获取温度在 670 °C 以上，以图 6c 获取温度为 690 °C 的像为例，对比图 5f 获取温度为 520 °C 对应 TEEM 像，2 个像整体亮度相差不大，而未镀膜阴极发射温度高出覆膜阴极约 170 °C。而根据实验中的观察，未镀膜区域在 600 °C 以下几无发射。两者相对比，足以展示出制备的覆膜钨型阴极优异的电子发射性能。从电子发射点及发射区域的形貌和分布特征来看，制备的覆膜钨型阴极电子发射均匀性获得明显提升，这也验证了之前的分析结果。

### 2.3 阴极发射表面成分分析

图 7a 是覆膜阴极表面的俄歇电子成像图。从图中可以看到，镀膜钨型阴极表面薄膜十分均匀。从图 7a 中钨颗粒表面取 2 个点 (远离钨颗粒边缘 1 和靠近钨颗粒边缘 2) 分别进行成分测量，获取 2 个探测点的 AES 能谱图，如图 7b 所示。表 1 展示了阴极表面测得各个元素及其原子分数 (Ba、Sc、O、Zr、W)。从元素成分含量来看，表面检测到含量较高的 C。分析认为，这是因为在样品转移过程中暴露大气时，阴极表面吸附的碳造成的。剔除碳的含量后，阴极表面主要元素为 Ba、Sc、O，3 个元素占到整体含量约 68.9%，同样也包含少量的 Ca 和 Al 元素。相比上述

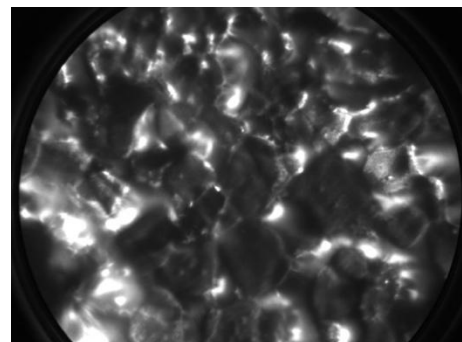


图 4 覆膜钨型阴极的深紫外光发射电子像 (视野范围 50  $\mu\text{m}$ ，探测电压 1030 V)

Fig.4 DUV-PEEM image of the coated scandate cathode (scope: 50  $\mu\text{m}$ , detector voltage: 1030 V)

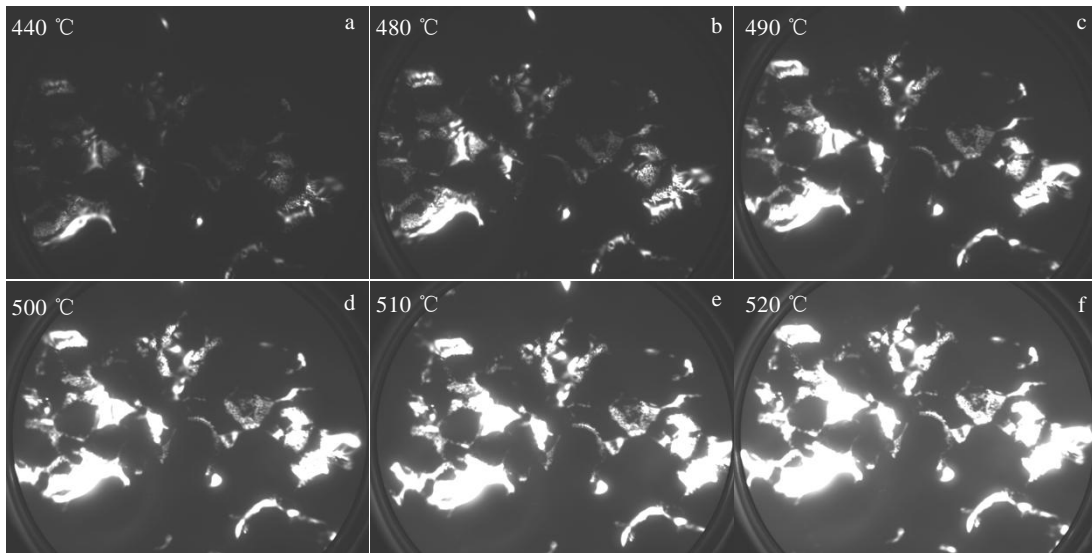


图 5 不同加热温度下镀膜阴极的热电子发射像 (视野范围 50 μm, 探测电压 900 V, 曝光时间 2000 ms)

Fig.5 TEEM images of the coated scandate cathode at different heating temperatures (scope: 50 μm, detector voltage: 900 V, exposure time: 2000 ms)

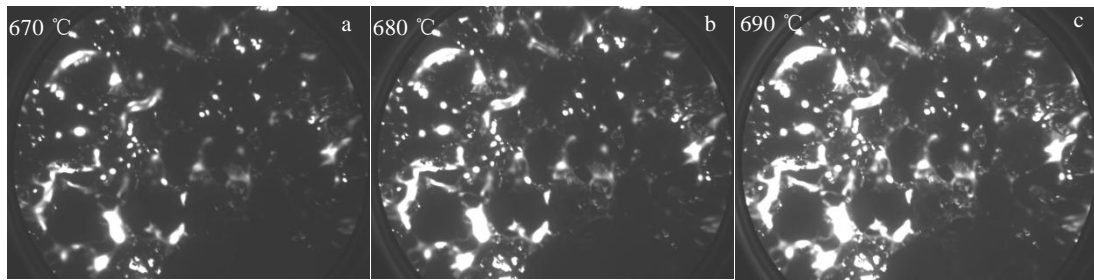


图 6 不同加热温度下未镀膜浸渍钪型阴极的热电子发射像 (视野范围 50 μm, 探测电压 900 V, 曝光时间 2000 ms)

Fig.6 TEEM images of the impregnated scandate cathode with uncoated film at different heating temperatures (scope: 50 μm, detector voltage: 900V, exposure time: 2000 ms)

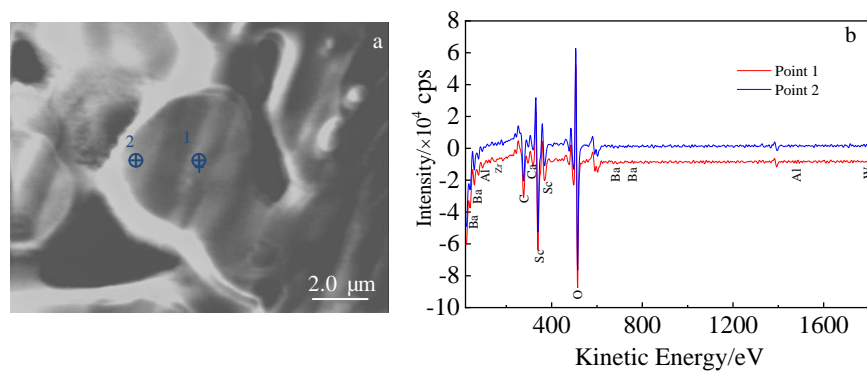


图 7 镀膜钪型阴极表面成像及 AES 能谱

Fig.7 Surface image of the coated scandate cathode (a) and AES energy spectra of points 1, 2 marked in Fig.7a (b)

表 1 图 7a 中镀膜钪型阴极表面点 1, 点 2 元素原子浓度

Table 1 Atomic concentration of points 1, 2 on the coated scandate cathode surface in Fig.7a (at%)

Area	C	O	Al	Ca	Sc	Zr	Ba	W
Point 1	23.94	33.65	2.63	2.87	26.25	0.63	9.11	0.94
Point 2	23.63	33.92	2.69	3.03	25.96	0.53	9.07	1.17

元素, W 含量则极低, 约为 1.0%。同时, 检测到 Zr 的含量也较低。需要说明的是, 由于电子能谱图中, 由于 Zr 所在峰位置与 W 峰所在位置很近, 且峰强度都不高, 存在干扰, 所测其成分并不十分准确。从整体结果来看, 测量钨颗粒中心区域点 1 与靠近钨颗粒边缘处点 2 元素成分含量均十分接近。而在整体元素含量分布中, Ba、Sc、O 元素占据主导。与课题组之前研究的浸渍钨型阴极 AES 结果<sup>[13]</sup>对比, 阴极表面检测到的 Ba 含量占比有所下降, 而 Sc 和 O 的含量明显增加, 其中以 Sc 元素含量对比最为明显: 文献[13]中钨元素含量为 9.2%~11.9%, 而本研究制备阴极 Sc 含量接近 26.1%, 而这含量也高于大部分钨酸盐阴极。高的 Sc 含量主要是由于镀膜采用的高活性钨钼钨酸盐靶中 Sc 含量较高导致。相关研究表明, 钨型阴极表面形成的 Ba-Sc-O 层是钨型阴极获得高发射的重要原因<sup>[15]</sup>。文献[15]中指出, 激活良好的钨型阴极表面 Ba:Sc:O 的合适比例为 1.5~2:1:2~3。测试得到 Ba:Sc 比例远低于上述结果, 尽管一些研究认为, 过高的 Sc 含量会抑制阴极的发射, 但是根据本研究对制备阴极进行的测试结果表明, 高的钨含量未对阴极发射产生负面影响, 并不支撑上述结论。

同时, 借助  $Ar^+$  离子表面溅射, 分别测量了图 7a 阴极表面点 1 和点 2 的元素成分深度变化, 结果如图 8 所示。图中横坐标为溅射深度, 纵坐标为阴极表面 Ba、Sc、O、W 的原子浓度含量变化。由图可知, 随着溅射深度增加, 阴极表面的 Sc、O 的含量逐渐降低, 而 W 的含量上升; 在溅射深度达到 100~120 nm 时, 检测到 Ba、Sc 的含量明显降低; 溅射深度达到 130 nm 后, Ba、Sc、O、W 的含量变化均趋于平稳, 其含量分别约为 6.2%、9.7%、4.0% 和 80.1%, 此时 W 含量占据主导。Ba-Sc-O 形成的原子基团是阴极表面活性层的最重要组成部分, 也是阴极产生电子发射的最重要元素; 以其元素含量估计, 阴极表面活性层厚度为 110~130 nm。文献[15]中在阴极表面检测到约 100 nm 厚的 Ba-Sc-O 层, 对比成分含量, 镀膜阴极经激活后, 表面明显获得了更厚的活性层。图 8 中 2 个检测点成分变化基本一致, 表明制备薄膜成分及厚度整体较为均匀。

钨型阴极相比于钨钼钨阴极电子发射能力获得极大提高, Sc 起到重要作用。Sc 的均匀分布对阴极性能有重要影响, 相关学者也尝试通过改进制备方法改善 Sc 在 W 基体中的分布。另一方面, 相关研究<sup>[19]</sup>已经表明, Sc 原子/离子的活性低于 Ba, 其产生明显扩散的起始温度远高于 Ba 原子。在阴极激活加热过程中, 钨是从 800 °C 左右开始扩散, 而 Sc 原子在 1100 °C 才开始从钨基体向发射表面扩散, 这会导致 Sc 原子相对于

Ba 原子更难扩散迁移至钨颗粒表面。另一方面, 钨颗粒的边缘具有更高的表面能, 且相对于孔隙中浸渍的活性盐具有更短的扩散路径, Sc 原子更容易从钨颗粒中的孔隙沿着钨颗粒的侧壁扩散至阴极表面, 并停留在钨颗粒边缘附近。这会导致在阴极表面产生电子发射时, 钨颗粒的边缘能获得更多的活性 Sc 的补充, 而钨颗粒表面 Sc 含量相对较少, 且难以获得及时补充。如此, 便能解释对于制备的钨型阴极, 其热电子发射图像中电子发射更多地集中于钨颗粒的边缘。从这个角度也可以解释钨型阴极表面电子发射均匀性较差的现象。而对于制备的镀膜钨型阴极, 由于表面膜成分主要为 Ba、Sc、Ca、Al 等形成的钨钼钨酸盐, 经相同时间激活后, 阴极表面形成 110~130 nm 的活性层, 在阴极进行电子发射时, 活性层中的活性 Ba 和 Sc 可以更快地扩散至发射表面, 为阴极电子发射提供物质补充, 对维持阴极的稳定、均匀的发射提供帮助。正因如此, 如图 5 中热电子发射图像所展示的, 制备的镀膜阴极的发射均匀性获得明显提升。还需要注意的是, 图 8 中, 随着溅射深度增加, Ba 元素在 10~50 nm 出现了含量增加的反常现象。分析认为, 这种现象可能是由于 Ba 具有更高的扩散活性, 阴极激活时, 基体中的 Ba 更多地扩散至钨颗粒表面, 使得靠近薄膜表面处 Ba 含量提升。

需要说明的是, 阴极膜层中包含 Zr 成分, 而在阴极表面膜层检测中也检测到少量 Zr。在课题组之前研究中发现, 沉积在阴极表面的 Zr 会对阴极发射产生抑制作用。在一些微型电子源, Zr 也用于沉积在阴极表面抑制阴极发射以产生所需要的微型发射区<sup>[20]</sup>, 但是所镀 Zr 膜厚度通常达到微米量级。研究认为, 阴极中添加的 Zr 易于与活性物质中的 Ba 反应生成钨酸钨。然而, 在一些阴极中仍会添加金属 Zr, 如在一些氧化物阴极会添加钨钼钨合金作为激活剂<sup>[21]</sup>。其机理在于, Zr 作为激活剂可以还原钨钼钨等化合物中的钨, 使其变成可以发射电子的活性钨, 进而促进阴极电子发射。另一方面, 阴极表面有 110~130 nm 的活性层, 根据表 1 的表面成分和图 8 的成分深度分布图, 在溅射深度达到 60~80 nm 之前, 膜层中的 W 含量是极低的。由于覆膜层为 Ba、Ca、Sc、Al 的氧化物或者钨钼钨酸盐等化合物, 其与钨基体的导电性差, 当发射层产生电子发射时, 如何从钨基体获得电子补充是极大的问题。借助 Zr 金属与高活性薄膜的交替沉积, 实现 Zr 在活性层中均匀连续分布, 从而实现基体与发射表面的连通, 可以较好地解决这一问题。不过, Zr 在阴极表面所处化学状态, 其与其他活性盐成分具体的反应机理仍不清楚, 有待后续工作中作进一步研究。

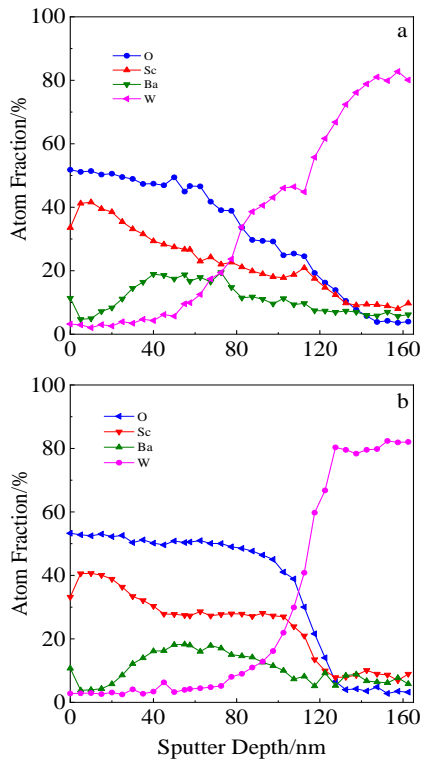


图 8 图7a中镀膜钨型阴极表面点1和点2的成分深度变化  
Fig.8 Composition depth changes of point 1 (a) and point 2 (b) on the coated scandate cathode surface in Fig.7a

### 3 结 论

1) 借助脉冲激光镀膜技术,在浸渍钨型阴极表面沉积 Zr/高发射活性盐复合叠层薄膜,能够制备新型的镀膜钨型阴极。

2) 镀膜阴极具有优越的电子发射能力,在 1100 °C 脉冲条件下测得最大发射电流密度达到 552 A/cm<sup>2</sup>,且未出现明显拐点,该阴极的发射均匀性也得到显著提升。

3) 镀膜后阴极表面 Ba、Sc 含量整体获得提升,尤其是 Sc 的含量得到提升。镀膜阴极表面获得了 110~130 nm 的 Ba-Sc-O 活性层。

4) 镀膜解决了由于 Sc 扩散能力弱导致阴极表面 Sc 供应不足的问题,活性层中储备的 Sc 和 Ba 可以在阴极产生电子发射时提供及时的物质补充。而薄膜中的 Zr 有助于还原浸渍活性盐中的 Ba,以提供更多可以发射电子的活性 Ba 离子进而促进发射。

#### 参考文献 References

[1] Zalm P, Van Stratum A J A. *Philips Technical Review*[J], 1966,

27(3): 69

[2] Van Stratum A J A, Van Os J G, Blatter J R *et al. America Patent*, US4007393[P], 1975

[3] Wang Jinshu, Lai Chen, Liu Wei *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2013, 48(9): 3594

[4] Wang Jinshu, Cui Yuntao, Liu Wei *et al. IEEE Transactions on Electron Devices*[J], 2015, 62(5): 1635

[5] Wang Jinshu, Yang Yunfei, Wang Yiman *et al. Tungsten*[J], 2019, 1(1): 91

[6] Liu Wei(刘伟), Li Junhui(李俊辉), Wang Jinshu(王金淑) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(5): 1766

[7] Gärtner G, Geittner P, Lydtin H *et al. Applied Surface Science*[J], 1997, 111: 11

[8] Yamamoto S, Sasaki S, Taguchi S *et al. Applied Surface Science*[J], 1988, 33-34: 1200

[9] Zhang Xizhu, Wang Jinshu, Liu Wei *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2013, 48(12): 5040

[10] Lu Zhipeng, Zhang Zhaochuan, Yin Shengyi *et al. 2018 IEEE International Vacuum Electronics Conference*[C]. Monterey: IEEE, 2018: 239

[11] Cao Ning(曹凝), Fu Qiang(傅强), Bao Xinhe(包信和). *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*(中国科学院院刊)[J], 2012, 27(1): 103

[12] Ren Feng(任峰), Yin Shengyi(阴生毅), Lu Zhipeng(卢志鹏) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2017, 66(18): 187 901

[13] Yin Shengyin, Zhang Zhaochuan, Peng Zhen *et al. IEEE Transactions on Electron Devices*[J], 2013, 60(12): 4258

[14] Wang Yiman, Wang Jinshu, Liu Wei *et al. IEEE Transactions on Electron Devices*[J], 2009, 56(5): 776

[15] Wang Yiman, Wang Jinshu, Liu Wei *et al. Journal of Vacuum Science & Technology B*[J], 2011, 29(4): 04E106

[16] Wang Ping(王萍), Li Ji(李季). *Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 2009(3): 17

[17] Li Ji, Wang Hui, Yu Zhiqiang *et al. 2007 IEEE International Vacuum Electronics Conference*[C]. Kitakyushu: IEEE, 2007: 1

[18] Cattellino M, Miram G. *Applied Surface Science*[J], 1997, 111: 90

[19] Wang Yiman, Wang Jinshu, Liu Wei *et al. IEEE Transactions on Electron Devices*[J], 2007, 54(5): 1061

[20] Liang Wenlong(梁文龙), Wang Yiman(王亦曼), Liu Wei(刘伟) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2014, 63(5): 57 901

[21] Hu Chengyi(胡承一). *Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 1985(5): 57

## Study on New Scandate Cathode Coated with Zr/Scandium Barium Aluminate by Pulsed Laser Deposition

Lu Zhipeng<sup>1,2</sup>, Yin Shengyi<sup>1</sup>, Zhang Zhaochuan<sup>1</sup>, Ren Feng<sup>1</sup>, Lv Xinping<sup>1,2</sup>, Wang Yu<sup>1</sup>, Gao Xiangyang<sup>1</sup>,  
Wang Xinxin<sup>1</sup>, Han Jiao<sup>1</sup>

(1. Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China)

(2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Scandate cathodes have excellent electron emission properties, but they also have some problems such as emission non-uniformity and poor repeatability. To improve the performance of the cathodes, a method of depositing composite film on the surface of scandate cathode by pulsed laser deposition technology was proposed. The film was deposited using zirconium and high-active barium aluminate salt target alternately. In the study, the coated scandate cathode was prepared, and its electron emission performance was tested. Microscopic observation of photo/thermal emission electron on the cathode surface was carried out, and Auger electron spectroscopy analysis of the surface composition and its depth distribution of the cathode was also processed. The results show that more Ba and Sc content are detected on the coated cathode surface after activation. An active layer with thickness of 110~130 nm is obtained. The cathode exhibits great emission performance, and the maximum emission current density measured under the pulse condition of 1100 °C reaches 552 A/cm<sup>2</sup>. At the same time, the electron emission uniformity of the cathode has been significantly improved.

**Key words:** scandate cathode; pulsed laser deposition; thermionic emission; electron emission uniformity

---

Corresponding author: Yin Shengyi, Ph. D., Professor, Key Laboratory of High Power Microwave Sources and Technologies, Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, P. R. China, Tel: 0086-10-56535255, E-mail: yinsy@aircas.ac.cn.