

中间层 Re 的加入对覆膜钨钨阴极性能的改善^{*}

李玉涛[†] 张洪来 刘濮鲲 张明晨

(中国科学院电子学研究所, 北京 100080)

(2006 年 4 月 4 日收到, 2006 年 7 月 28 日收到修改稿)

研究了一种新型的覆膜钨钨阴极——双层膜(Os-W/Re 膜)钨钨阴极. 对这种新型阴极的发射性能进行了测试, 重点对其老炼前后表面薄膜的微观形貌进行了分析, 表明中间层 Re 膜的加入使覆膜钨钨阴极的性能得到了改善. 通过对 Os-W 二元合金膜钨钨阴极和 Os-W/Re 双层膜钨钨阴极发射特性的比较, 发现 Os-W/Re 双层膜阴极的直流发射性能好于 Os-W 合金膜阴极. 对两种阴极激活后发射表面的 X 射线光电子能谱分析表明, Os-W/Re 双层膜阴极激活后表面形成的三元合金膜是其发射特性优于 Os-W 合金膜阴极的主要原因. 应用扫描电子显微镜分析比较两种阴极激活老炼后的表面状态, 结果表明 Os-W 合金膜阴极在老炼一段时间后, 其表面薄膜出现开裂, 这会导致阴极发射均匀性下降, 而 Os-W/Re 双层膜阴极在同样老炼条件下, 发射表面薄膜均匀并保持完整, 从而确保覆膜钨钨阴极发射均匀性和工作可靠性.

关键词: 双层膜钨钨阴极, Os-W/Re 膜, Os-W 膜, 薄膜开裂

PACC: 7940, 8160B, 8115C

1. 引言

大功率微波真空电子器件广泛应用于雷达、广播、电视、军事、通信、航天等各类电子信息系统和设备中^[1,2], 钨钨阴极已在多种真空电子器件中应用, 特别是在高电压、长脉冲使用条件下的大功率、高频段微波器件有更重要的应用. 大发射电流密度、长寿命和高可靠性始终是钨钨阴极研究的重点. 1966 年 Zalm 等^[3]研究指出, 在浸渍钨钨阴极的发射表面沉积一层 Os, Ru, Ir, Re 等元素的金属薄膜后, 阴极的发射能力成倍地提高. 20 世纪 80 年代, 在发展起来的双元合金膜钨钨阴极表面逸出功比单元膜钨钨阴极表面逸出功还低, 并且当阴极表面双元合金膜成分比接近于 1:1 时, 表面逸出功达到最低^[4-6]. 覆膜钨钨阴极在工作一段时间后, 发射均匀性会遭到破坏, 致使电子注质量下降. 研究发现, 阴极在工作过程中表面会有少部分薄膜从 W 基底剥离, 导致表面各处逸出功差异变大, 使阴极发射均匀性下降^[7], 从而造成电子注散焦, 致使器件性能变坏.

本文主要研究一种新型的覆膜钨钨阴极——双层膜(Os-W/Re 膜)钨钨阴极, 它明显克服覆膜钨钨

阴极表面薄膜易开裂的缺点, 并具有比双元合金膜(Os-W 膜)钨钨阴极更好的直流发射性能. 在我们之前的研究中发现, Re 膜阻止基底 W 向表面扩散, 起到类似阻挡层的作用, 从而避免发射表面 W 含量的不断增加而造成的阴极发射性能下降^[8]. 除此之外, 作者尚未见到其他双层膜钨钨阴极方面的研究报道.

2. 试验方法

2.1. 阴极制备

为方便分析和对比, 本试验同时采用两种阴极: 双元合金膜(Os-W 膜)钨钨阴极和双层膜(Os-W/Re 膜)钨钨阴极. 我们制备的两种阴极所采用的钨海绵体孔度为 24%—25%, BaO, CaO 和 Al₂O₃ 合成的铝酸盐摩尔比为 4:1:1. 在直流溅射台中沉积 50wt% Os-50wt% W 制成双元合金膜钨钨阴极, 在同样的直流溅射台中先溅射一层 Re 膜, 然后再溅射一层 50wt% Os-50wt% W 合金膜制成双层膜钨钨阴极. 在沉积两种不同的金属膜时, 氩气气压、靶电压和靶电流都保持不变. Os-W 膜和 Re 膜的厚度分别约为 300 和 200 nm. 阴极发射表面直径为 2.5 mm. 两种阴极的具体结构见图 1.

^{*} 国家杰出青年科学基金(批准号: 60125104)资助的课题.

[†] E-mail: liyutao0521@yahoo.com.cn

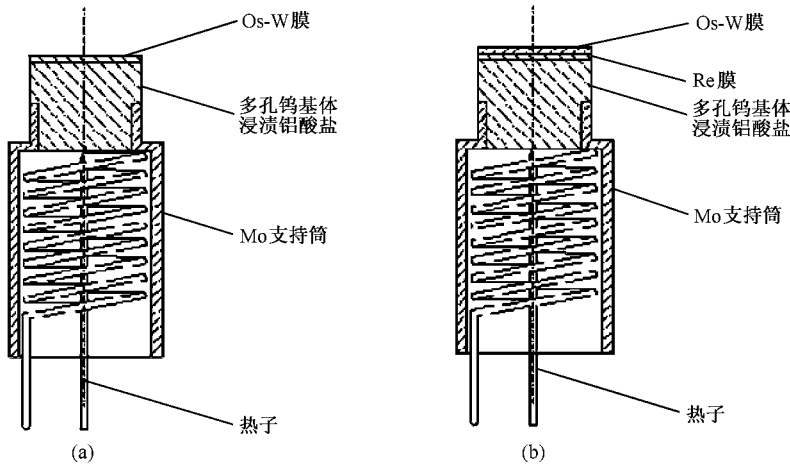


图 1 两种阴极的结构 (a)Os-W 合金膜 (b)Os-W/Re 双层膜

2.2. 阴极发射性能试验

将两种阴极同时放入动态测试系统中,进行直流发射电流测试.动态测试系统采用平板水冷阳极.动态条件下真空度在 1.0×10^{-5} — 2.0×10^{-5} 范围内.阴极固定在四维样品架上,待测阴极可旋转到阳极对面,其相对于阳极的位置可通过 x, y, z 轴旋转装置进行调节,阴极与阳极之间的间距控制在 0.3 mm 左右.

表面溅射 Os-W/Re 膜的阴极是本文重点研究的新型覆膜钨钨阴极,对其在自行设计的试验电子枪中进行脉冲发射电流测试.阴极发射面采用平面,应用计算机软件对电子枪进行设计,使阴极表面的发射均匀性达到最佳,采用这种模拟微波电子枪管内环境的电子枪结构,其测试结果更为可靠.

2.3. 阴极发射表面成分分析

我们对两种阴极激活后的表面进行了成分分析.分析工作在 VG MICROLAB MK II 型光电子能谱分析仪上完成.激发源为 Al $K\alpha$ 射线,仪器的制备室内安装了阴极加热装置,在制备室内加热阴极以及将阴极从制备室传输到分析室均在优于 10^{-7} Pa 的高真空下进行.分析前用 Cu 标样对谱仪进行了校准.

2.4. 阴极发射表面微观分析

本文采用的是国产 KYKY-2800 型扫描电子显微镜,对在 1150°C 下激活 2 h 和在 1100°C 下老炼 20

h 的两种阴极进行发射表面的微观形貌分析.

3. 结果及讨论

3.1. 阴极发射特性

在动态系统对两种阴极进行直流发射电流密度测试.试验阴极的测试温度采用亮度温度 T_b ,在测试过程中将 T_b 分别定为 $1000, 950$ 和 900°C .本文选用空间电荷偏离点电流作为标准来检验阴极的发射能力,因为空间电荷限制电流在微波器件使用中具有实际意义.图 2 所示为 Os-W 合金膜阴极和 Os-W/Re 双层膜阴极在三个测试温度下的 $I-U^{3/2}$ 曲线.图 2 中标出了当曲线偏离直线即发射已不在空间电荷限制区时的电流.表 1 列出两种阴极在三个测试温度下的直流发射电流密度.由表 1 的对比数据可看出,Os-W/Re 双层膜阴极的直流发射电流密度大于 Os-W 合金膜阴极的直流发射电流密度.

Os-W/Re 双层膜阴极在试验电子枪中进行阴极脉冲发射电流测试.阴极测试亮度温度 T_b 分别为 $1100, 1050, 1000$ 和 950°C .当脉冲宽度 $\tau = 100 \mu\text{s}$,重复频率 $f = 100 \text{ Hz}$,工作比 $D = 1\%$ 时,Os-W/Re 双层膜阴极的 $I-U^{3/2}$ 曲线如图 3(a) 所示.当 $\tau = 100 \mu\text{s}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $D = 5\%$, $I-U^{3/2}$ 曲线如图 3(b) 所示.当 $\tau = 200 \mu\text{s}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $D = 10\%$, $I-U^{3/2}$ 曲线如图 3(c) 所示.

表 2 为 Os-W/Re 双层膜阴极在不同 D, τ, T_b 下的空间电荷偏离点电流密度.从表 2 可以看到,阴极

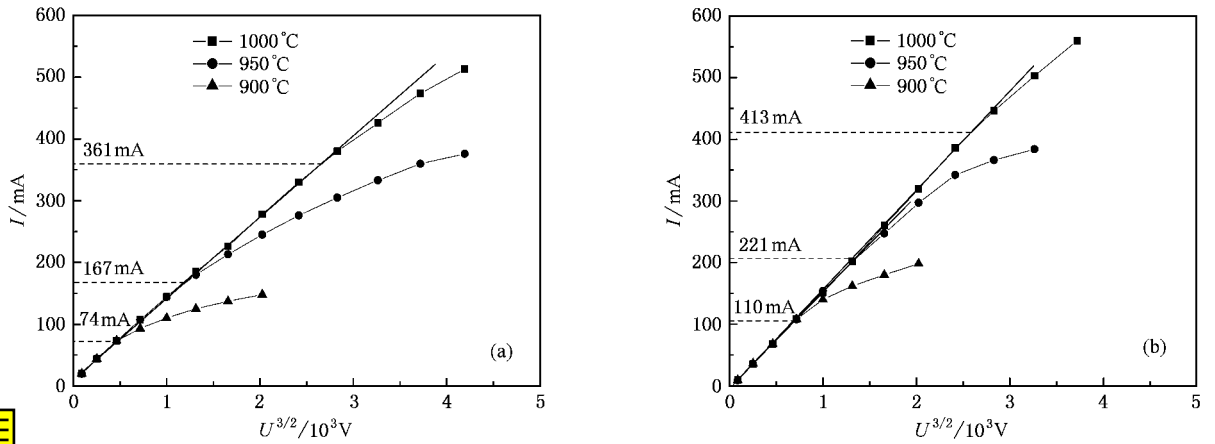


图 2 阴极的 $I-U^{3/2}$ 曲线 (a) Os-W 合金膜 (b) Os-W/Re 双层膜

表 1 Os-W 合金膜阴极和 Os-W/Re 双层膜阴极的直流发射电流密度(单位为 A/cm^2)

$T_b/^\circ C$	900	950	1000
Os-W	1.48	3.34	7.22
Os-W/Re	2.20	4.42	8.26

在四个温度下 D 由 1% 增加到 5% ,其脉冲发射电流密度变化很小,当 D 增加到 10% ,阴极在 1100 °C 下发射电流密度大于 $30 A/cm^2$,显示 Os-W/Re 双层膜阴极具有良好的电子发射能力。

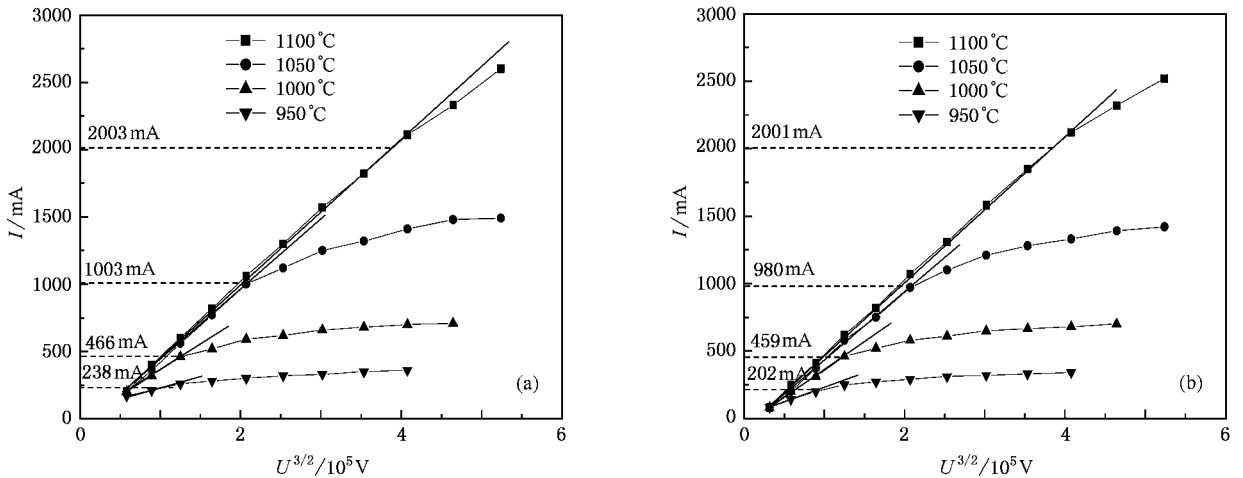


图 3 Os-W/Re 双层膜阴极的 $I-U^{3/2}$ 曲线 (a) $\tau = 100 \mu s, D = 1\%$ (b) $\tau = 100 \mu s, D = 5\%$ (c) $\tau = 200 \mu s, D = 10\%$

表 2 Os-W/Re 双层膜阴极脉冲发射电流密度(单位为 A/cm^2)

$T_h/^\circ C$	1100	1050	1000	950
$\tau = 100 \mu s, D = 1\%$	40.83	20.44	9.50	4.85
$\tau = 100 \mu s, D = 5\%$	40.78	19.97	9.36	4.12
$\tau = 200 \mu s, D = 10\%$	33.59	18.57	8.94	3.69

3.2. 阴极发射表面成分

图 4 和图 5 分别给出了 Os-W 合金膜阴极和 Os-W/Re 双层膜阴极在激活前后的 X 射线光电子能谱, 阴极激活温度为 $1100^\circ C$, 时间为 4 h. 比较两组图谱不难看出, 激活后, 在 Os-W 合金膜阴极表面上

除了覆膜材料 Os, W 元素以外, 还有从 W 基体小孔洞中扩散出来的金属 Ba, 而 Os-W/Re 双层膜阴极表面除了表面覆膜材料 Os-W 元素之外, 还有 Ba 和 Re. Ba 是阴极发射物质与 W 基体反应生成并扩散到阴极表面上的, Re 的出现说明阴极在激活过程中金属 Re 已经从底层扩散到表层, 从而在阴极发射表面上形成 Os-W-Re 的三元合金膜. 我们认为阴极激活后在表面上形成的三元合金膜是 Os-W/Re 双层膜阴极发射性能优于 Os-W 合金膜阴极发射性能的主要原因. X 射线光电子能谱中出现的 Mo 元素来自放置试验阴极的 Mo 支架.

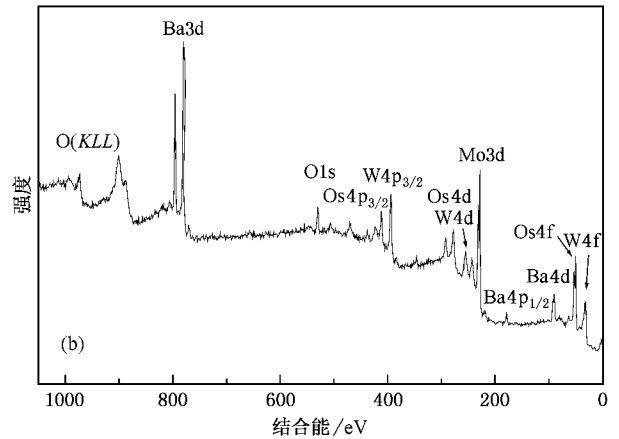
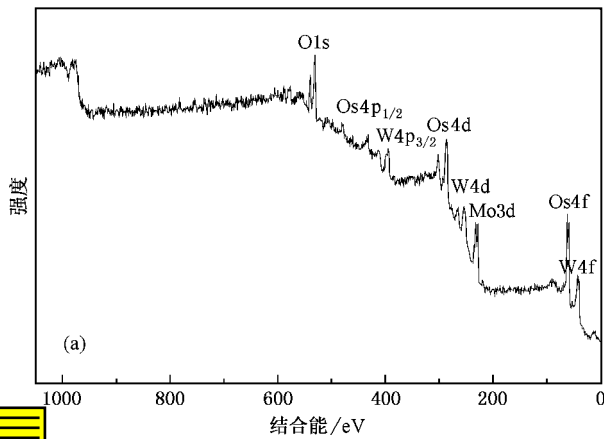


图 4 Os-W 合金膜阴极的 X 射线光电子能谱 (a) 激活前 (b) 激活后

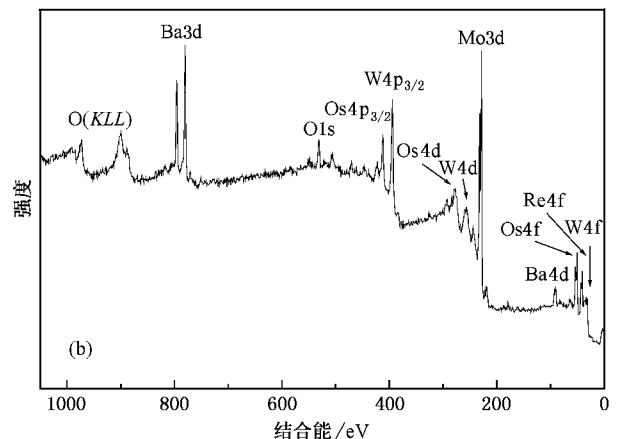
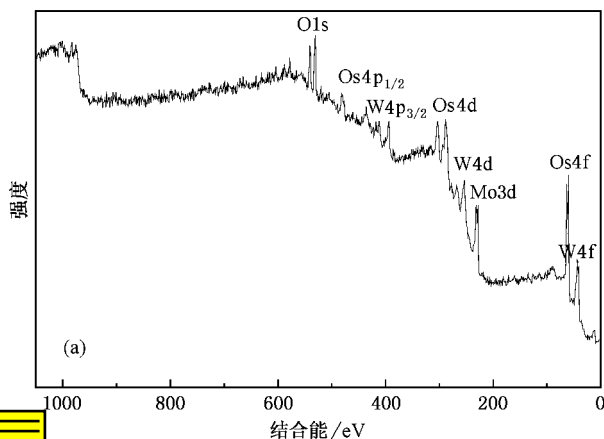


图 5 Os-W/Re 双层膜阴极的 X 射线光电子能谱 (a) 激活前 (b) 激活后

3.3. 阴极老炼前后的表面微观形貌

图 6 和图 7 分别为 Os-W/Re 双层膜阴极和 Os-W 合金膜阴极发射表面在激活老炼前后的微观形貌, 其中图 6(a) 和图 7(a) 分别为两种阴极激活老炼前

的表面微观形貌图, 可以看到两种阴极形貌上没有差别, 它们没有经过加热激活处理, 这时表层金属膜均为 Os-W 膜. 但是经过高温激活至老炼 20 h 后, 发现二者有很大差别: 在 Os-W 合金膜阴极表面上已有部分薄膜破损 (见图 6(b)), 即有部分岛状物从整

体薄膜上剥离开来,就是通常所称的薄膜起皮现象。Os-W/Re 双层膜阴极在激活老炼后的表面形貌由图 7(b)所示,可看出阴极老炼后其表面均匀完整,表面薄膜没有破损。覆膜钽钨阴极优于不覆膜钽钨阴极的方面就在于它的高发射性能和发射均匀性,膜的完整性是覆膜钽钨阴极保证其高发射性能和发射均匀性的前提条件,所以保证膜的质量对覆膜钽钨阴极至关重要。中间层 Re 膜的加入使覆膜钽钨阴极表面变得均匀完整,从而提高覆膜钽钨阴极的可靠性。

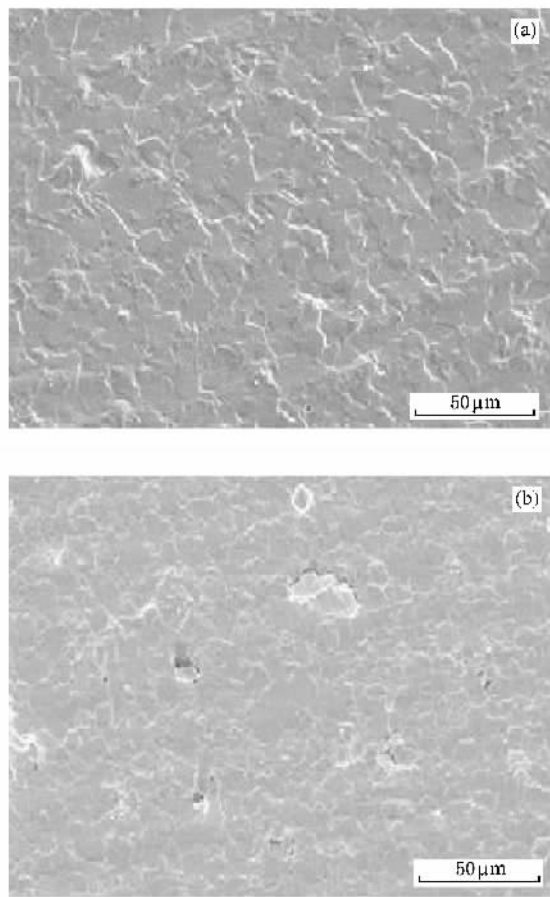


图 6 Os-W 合金膜阴极发射表面微观形貌 (a)老炼前 (b)老炼后

3.4. Os-W/Re 双层膜阴极薄膜特性探讨

3.4.1. Re 提高 W 的延展性

Re 和 W 分别属于元素周期表中第 VII B, VI B 族第六周期的元素,Re 的密度(21.0 g/cm^3)比 W(19.3 g/cm^3)大,熔点($3180 \text{ }^\circ\text{C}$)和原子半径(0.137 nm)与 W 接近,它在 W 中的溶解度约为 27%,具有很高的电阻率和良好的延展性,并且在空气中很稳定。相对于 W,Re 具有更良好的高温工作性能,且在高温下有足够的强度和热稳定性,不易变形,因此可利用

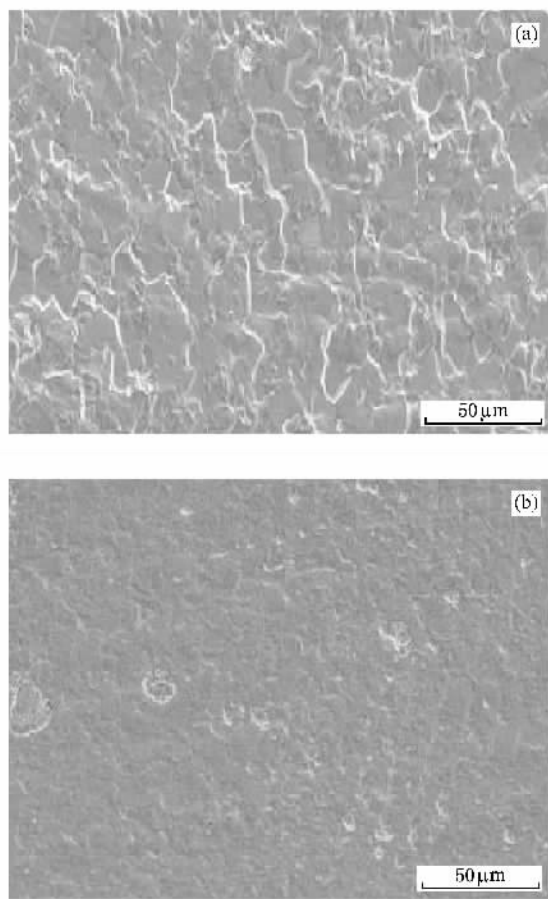


图 7 Os-W/Re 双层膜阴极发射表面微观形貌 (a)老炼前, (b)老炼后

Re 的这一特性来改善 W 的性能。

3.4.2. Re 膜取代 W 成为 Os-W 膜的基底

薄膜中有较大的内应力和表面张力,由于晶格不匹配,在薄膜与基底的界面处将发生晶格畸变,以便于与基底相配合。基底与薄膜的晶格常数失配度 γ 可用下式表示:

$$\gamma = \frac{(b - a)}{a} \times 100\%$$

式中, a 为薄膜晶格常数, b 为基底晶格常数。当 $\gamma < 4\%$ 时,薄膜界面处的畸变区厚度可达 10^{-1} nm 量级,当 $4\% \leq \gamma \leq 12\%$ 时,则畸变区厚度可达 10 nm 量级,当 $\gamma > 12\%$ 时,靠晶格畸变已经达不到匹配,只能靠棱位错来调节^[9]。所以,薄膜与基底最好具有尽可能接近的晶格结构和晶格常数以及热膨胀系数,这样才能保证薄膜与基底有较高的附着力。

在 Os-W/Re 双层膜阴极中,Re 膜取代 W 作为上层双元合金膜(Os-W)的基底。从表 3 列出的 Os, Re, W 金属原子结构性质可以看到,Re 和 Os 具有同

样的密排六方晶格结构,而不同于 W 的晶格结构(体心立方结构)。Os 与 W 的晶格常数相差 15.5%,而 Os 与 Re 的晶格常数相差 0.8%。所以双层膜钨钨阴极的薄膜与基底具有相同的晶格结构和接近的晶格常数,说明 Re 是一种较适宜的基底材料。Re 膜取代 W 作基底,会使表面 Os-W 合金膜的附着性能更好。因此,双层膜钨钨阴极(Re 为中间层)在老炼后表面薄膜状态总体上好于单层膜钨钨阴极表面薄膜的状态。

表 3 Os, Re, W 金属原子结构性质^[10]

金属原子	Os	Re	W
原子序数	76	75	74
原子半径/nm	0.134	0.137	0.137
晶格结构	密排六方	密排六方	体心立方
晶格常数			
a/nm	0.27342	0.27553	0.31584
c/nm	0.43194	0.44493	

4. 结 论

制备了 Os-W/Re 双层膜阴极和 Os-W 合金膜阴极。对这两种阴极的发射性能和激活老炼后阴极发射表面微观形貌进行了研究和分析。

1) Os-W/Re 双层膜阴极的直流发射电流密度大于 Os-W 合金膜阴极的直流发射电流密度。在试验电子枪中,当工作比 D 为 1%($\tau = 100 \mu\text{s}$)和 5%($\tau = 100 \mu\text{s}$)亮度温度 T_b 为 1000 °C 时,Os-W/Re 双层膜阴极的发射电流密度大于 40 A/cm²;当 D 为 10%($\tau = 200 \mu\text{s}$), T_b 为 1000 °C 以下时,Os-W/Re 双层膜阴极的发射电流密度大于 30 A/cm²。运用 X 射线光电子能谱对两种阴极激活后发射表面元素的变化分析表明,在 Os-W/Re 双层膜阴极表面上形成的三元合金膜(Os-Re-W)是 Os-W/Re 双层膜阴极发射性能优于 Os-W 合金膜阴极发射性能的主要原因。

2) Os-W 合金膜阴极老炼后表面薄膜易发生局部开裂,这势必会导致阴极发射均匀性下降,而 Os-W/Re 双层膜阴极经过老炼后,表面薄膜完整均匀,使覆膜钨钨阴极的发射均匀性得到保证。

3) 对 Os, Re, W 金属原子结构性质以及薄膜的力学性能分析表明,Re 可以提高 W 的延展性,与 W 基底相比 Re 是一种较适宜的基底材料,Re 基底会使表面薄膜(Os-W 膜)的附着性能更好。

4) 表面金属薄膜是覆膜钨钨阴极的重要组成部分,保持薄膜的完整性对提高覆膜钨钨阴极的可靠性具有重要作用。Os-W/Re 双层膜阴极在老炼后薄膜仍完整均匀不开裂,从而确保阴极长时间工作的可靠性。

[1] Fang J Y, Nin H, Zhang S L *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 911 (in Chinese)[方进勇、宁 辉、张世龙等 2003 物理学报 **52** 911]

[2] Shao H, Liu G Z 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2387 (in Chinese)[邵浩、刘国治 2001 物理学报 **50** 2387]

[3] Zalm P, Van Stratum A J A 1966 *Philips Tech. Rev.* **27** 69

[4] Hass G A, Shih A, Marrian C R K 1985 *Appl. Sur. Sci.* **24** 449

[5] Brion D, Tonnerre J C, Shroff A 1985 *Appl. Sur. Sci.* **20** 429

[6] Thomas R E, Gibson J W 1987 *Appl. Sur. Sci.* **29** 47

[7] Thomas R E, Gibson J W 1990 *IEEE Trans. Electron. Dev.* **37** 850

[8] Li Y T, Zhang H L, Liu P K *et al* 2005 *Appl. Sur. Sci.* **251** 126

[9] Wang L H, Huang Y Y, Zheng H T 1991 *Film Technique* (Beijing: Tsinghua University Press)(in Chinese)[王力衡、黄远源、郑海涛 1991 薄膜技术(北京:清华大学出版社)]

[10] Tan Q L, Que Z H 1990 *Character, Metallurgy, Material and Application of Platinum Family* (Beijing: Metallurgical Industry Press)(in Chinese)[谭庆麟、阙振寰 1990 铂族金属 性质、冶金、材料、应用(北京:冶金工业出版社)]

Improved performance of the dispenser cathode with a Re intermediate layer^{*}

Li Yu-Tao[†] Zhang Hong-Lai Liu Pu-Kun Zhang Ming-Chen
(*Institute of Electronics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*)
(Received 4 April 2006 ; revised manuscript received 28 July 2006)

Abstract

A new type dispenser cathode with Os-W/Re dual-layer has been developed. Emission performance and surface microstructure of the cathode with the dual-layer before and after ageing were studied. The performance of the dispenser cathode is improved by introducing a Re intermediate layer. DC current density of the dispenser cathodes coated with Os-W alloy and Os-W/Re were compared. It is found that the cathode with Os-W/Re shows better emission performance than the cathode with Os-W alloy. Both cathodes were investigated using X-ray photoelectron spectroscopy after full activation. Ternary alloy coating being formed for the cathode with Os-W/Re is the major reason for its better emission performance. Scanning electron microscopy was used for investigating surface microstructures of both kinds of cathodes and the results show that the emitting surface of the cathode with Os-W alloy after ageing appeared non-adherent (flaking) in localized areas. This is one of the reasons for its non-uniform emission. However , surface of the cathode with Os-W/Re does not suffer from peeling under the same conditions , thus ensuring better emission uniformity and functional reliability of the dispenser cathode.

Keywords : dispenser cathode with dual-layer , Os-W/Re , Os-W , film peeling

PACC : 7940 , 8160B , 8115C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 60125104).

[†] E-mail : liyatao0521@yahoo.com.cn