

亚微米电子发射材料的合成及发射性能*

王小霞 廖显恒 罗积润 赵青兰

(中国科学院电子学研究所, 北京 100080)

(2007 年 4 月 27 日收到, 2007 年 7 月 18 日收到修改稿)

介绍一种气-液相合成技术合成多元碳酸盐及其制备阴极的发射性能. 实验表明: 采用该方法合成碳酸盐结晶小, 形貌呈细丝状, 丝径小于 $1\ \mu\text{m}$, 这种亚微米丝状碳酸盐能明显提高氧化物阴极的发射性能. 通过对阴极激活后阴极表面的 SEM 分析, 初步讨论了亚微米碳酸盐的发射机理.

关键词: 亚微米碳酸盐, 气-液相合成技术, 氧化物阴极, 发射性能

PACC: 7940, 8120, 6630H

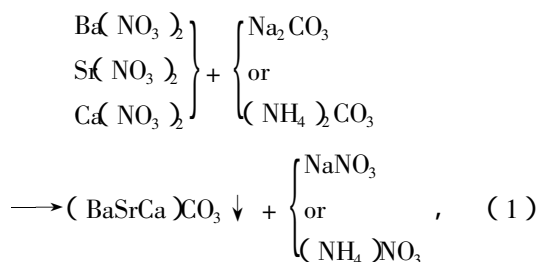
1. 引言

热阴极是一种真空电子器件的电子发射源, 它对真空显示器件的分辨率及亮度、大功率微波器件的输出功率和使用寿命起着至关重要的作用^[1,2]. 氧化物阴极是发明最早的低逸出功热阴极, 由于其工作温度低、脉冲发射电流密度大、工艺简单、成本低廉, 被广泛的应用于 CRT 及大功率微波器件中.

氧化物阴极主要由镍基底及喷涂在镍基底上的碱土金属碳酸盐组成, 阴极经过在真空中分解、激活、老炼后, 能支取一定的发射电流, 阴极的发射性能及寿命主要取决于它的发射涂层和基金属的性质. 氧化物阴极的基金属从纯 Ni 到 Ni-W-Al, Ni-W-Ca, Ni-W-Zr-Mg 的研究发展, 逐步实现了氧化物阴极的长寿命性能^[3]. 而氧化物阴极发射性能主要取决于发射涂层碳酸盐的组分及结晶形状. 发射涂层主要由三元碳酸盐 BaCO_3 , SrCO_3 及 CaCO_3 组成, 当 $\text{BaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{CaCO}_3$ 摩尔比为 (50%—58%) : (38%—45%) : (4%—8%) 时阴极具有最好的发射性能^[4]. 相同组分的碳酸盐, 发射性能依赖于碳酸盐的结晶形貌. 根据不同的合成条件, 目前碳酸盐结晶形貌主要有针状、扇状、球状三种形式, 一般来说针状结晶的发射大于扇状结晶的, 而扇状结晶的碳酸盐发射大于球状结晶的^[5].

碳酸盐的结晶形状取决于合成方法及合成条件, 传统的碳酸盐采用液-液相共沉淀方法合成, 即用易溶于水的碳酸盐与碱土金属硝酸盐在一定的浓

度、温度下发生化学反应, 合成不溶于水的碱土金属碳酸盐, 其化学反应如下:



合成的碳酸盐需要用去离子水经过多次洗涤以便除去其中的 NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , OH^- 等杂质离子, 经过过滤、烘烤后得到的碳酸盐的纯度大于 99%. 一般情况下合成碳酸盐的颗粒度从几微米到十几微米不等.

由于材料的性能极大的依赖于它的结晶形状, 而材料的结晶形状又取决于它的合成方法, 所以在阴极材料制备工艺技术方面, 一些阴极材料的合成已不仅仅局限于传统的固-固相或液-液相合成方法, 如在钽系阴极基底的合成中, 采用液-固相合成代替传统的固-固相合成, 形成亚微米级孔度的钨基底, 提高了钽元素在钨基底中分布的均匀性, 改善了阴极的性能^[6]. 气-液相合成技术是利用气体与液体之间的化学反应来合成所需产物的一种方法, 已广泛应用于许多研究和生产中. 在无机盐的合成中, 由于采用气-液相合成产物结晶小, 合成无机盐的纯度高, 工艺简单, 最主要的是该方法能改变碳酸盐的晶体形貌, 比如纳米碳酸钙曾就采用该方法合成^[7]. 本文拟采用一种气-液相合成技术合成用于氧化物阴

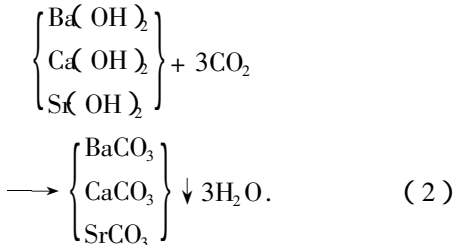
* 国家自然科学基金(批准号 50702059)资助的课题.

极的三元碳酸盐,以期改善氧化物阴极的发射性能,并对该碳酸盐的发射机理进行初步探讨。

2. 试验方法

2.1. 亚微米电子发射材料的合成方法

将纯度为 99.9% $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 按摩尔比 58:38:4 混合后,溶于去离子水中,并将溶液加热到 40°C — 70°C ,然后通入 CO_2 ,保证在通气的过程中气体从溶液底部通入,随着反应的进行,溶液逐步变为悬浊液,当悬浊液的 pH 值逐渐从碱性变成中性, pH 值为 7 ± 0.25 时,停止通气体。沉淀过程化学反应方程式如下:



采用耐酸砂心漏斗滤去溶液中的水分,沉淀物在 200°C 的条件下烘干(需 5 h 以上),完成碳酸盐的合成。

由(1)(2)式比较可知,液-液相合成生成副产物多,副产物对碳酸盐发射性能及在实际应用中的负面影响很大,比如碳酸盐中存在 Na 污染时,在阴极工作过程中由于 Na 的高挥发性导致在阴极周围的电子枪零部件上形成导电沉积物。所以为了清除碳酸盐中的杂质离子,就必须对碳酸盐进行多次洗涤。随着洗盐次数的增加,碳酸盐的产率会降低,碳酸盐中组分也会发生变化,从而碳酸盐的发射质量也会降低。而采用方程式(2)气-液相合成碳酸盐带入的杂质少,理论上反应产物除了碳酸盐就是水,没有副产物,不用洗涤碳酸盐,工艺简捷,而且提高合成碳酸盐的纯度。

2.2. 亚微米电子发射材料的形貌及成分分析

本文采用的是国产 KYKY-2800 型扫描电子显微镜,为了便于比较说明,分别对气-液相合成三元碳酸盐及相同组分日产 SPC-2A 型三元碳酸盐($\text{BaCO}_3:\text{SrCO}_3:\text{CaCO}_3 = 58:38:4$)的晶体形貌进行分析。采用国产 KYKY-2800 型扫描电子显微镜配置的李诺能谱仪对气-液相合成碳酸盐及 SPC-2A 型三元碳酸盐的成分进行分析,测试面积 $40 \mu\text{m} \times$

$30 \mu\text{m}$,检测下限 1%。

2.3. 阴极制备及发射性能试验

合成碳酸盐发射性能的测量采用普通试验二极管,其中阴极采用储存式氧化物阴极,结构如图 1 所示,阴极帽直径 3 mm,在阴极镍筒储存小室中填入铝酸盐与激活剂的混合物,点焊上镍网帽,其中镍网纯度 99.9%,孔径 $0.1 \mu\text{m}$,孔密度 15.5 目/ mm^2 。为了便于比较说明,我们制备了两种阴极同时进行试验,一种是在阴极镍网表面喷涂新合成的碳酸盐,另外一种是在阴极镍网表面喷涂日产 SPC-2A 三元碳酸盐。阳极采用厚 0.3 mm 直径 30 mm 的 Mo 片,阴极、阳极之间距离 0.9—1.1 mm。阴极在分解过程中真空度不低于 3×10^{-4} Pa,在激活过程中真空度不低于 2×10^{-5} Pa,阴极经分解、激活后封离排气台, 850°C 老炼 30 h 后进行直流发射及寿命测试。在实验过程中采用 UJ36a 型电位差计(精确度 0.1 mV),直径 0.08 mm Ni-Mo 热电偶测量阴极温度,采用 DHY5001 型稳压直流电源(精确度 0.1 V, 1 mA)测试阴极发射电流,采用 DHY-12 型寿命测试台(0.1 V, 0.1 mA)进行阴极寿命测试。

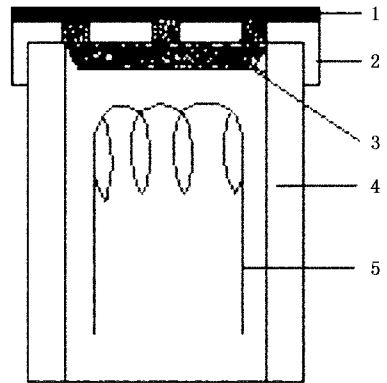


图 1 储存式氧化物阴极的结构 (1 为碳酸盐, 2 为镍网, 3 为铝酸盐, 4 为镍筒, 5 为热子)

2.4. 阴极发射表面的微观分析

两种阴极在 950°C 激活 1 h 和在 850°C 老炼 30 h 后采用国产 KYKY-2800 型扫描电子显微镜进行阴极发射表面的微观分析。

3. 结果与讨论

3.1. 亚微米电子发射材料的晶体形貌及成份

图 2(a)是本文利用气-液相合成三元碳酸盐的

形貌分析.图 2(b)是日产 SPC-2A 三元碳酸盐的形貌分析.从图 2(a)可以看出气-液相合成的三元碳酸盐结晶呈细丝状,丝长 5—8 μm ,丝径小于 1 μm ,形成一种亚微米结构的丝状三元碳酸盐.而从图 2(b)可以看出,液-液相合成 SPC-2A 三元碳酸盐形貌呈针状,其中针形长 10—20 μm ,针形直径 2—4 μm ,比气-液相合成碳酸盐结晶颗粒度大几倍.

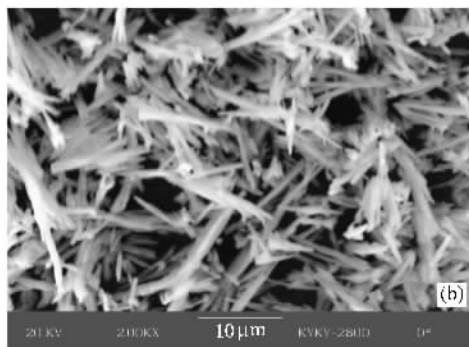
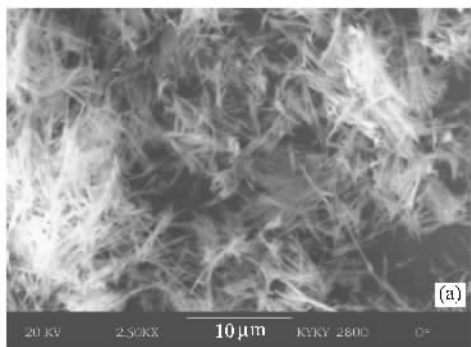


图 2 三元碳酸盐的 SEM 分析图 (a)气-液相合成碳酸盐(2500 \times) (b)日产 SPC-2A 碳酸盐(2000 \times)

Ca 含量基本相同,误差不超过 1%.

表 1 三元碳酸盐的 EDS 分析(原子百分比%)

元素	气-液相合成	日产 SPC-2A 型
Ba	57.8	57.6
Sr	37.7	38.4
Ca	4.5	4.0

经过上述两种碳酸盐形貌及成分对比分析,我们可以得出合成相同组分的碳酸盐,通过采用气-液合成技术,改变了合成碳酸盐的结晶形貌,从针状变成细丝状,丝径小于 1 μm ,结晶粒度变小,实现了碳

表 1 是气-液相合成亚微米碳酸盐及 SPC-2A 针状碳酸盐的成分分析.从表 1 中可以看出气-液相合成亚微米碳酸盐中 Ba 原子百分含量为 57.8%,Sr 含量为 37.7%,Ca 含量为 4.5%.日产 SPC-2A 针状碳酸盐中 Ba 原子百分含量为 57.6%,Sr 含量为 38.4%,Ca 含量为 4.0%.气-液相合成亚微米碳酸盐中 Ba ,Sr ,Ca 含量与 SPC-2A 针状碳酸盐中 Ba ,Sr ,

酸盐合成的亚微米化.

3.2. 亚微米电子发射材料的发射性能

图 3(a)是本文合成亚微米碳酸盐阴极的双对数直流伏安特性曲线,图 3(b)是相同条件下日产 SPC-2A 针状碳酸盐阴极的双对数直流伏安特性曲线.采用双对数曲线是为了便于得到阴极空间电荷偏离点电流.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,因为阴极的空间电荷限制电流在真空器件应用中具有实际意义.从图 3 得到的两种阴极在不同温度的空间电荷偏离点发射电

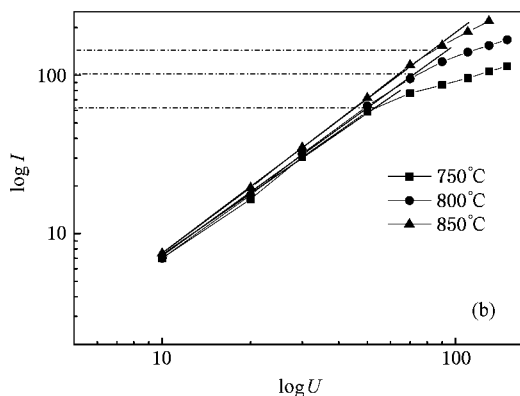
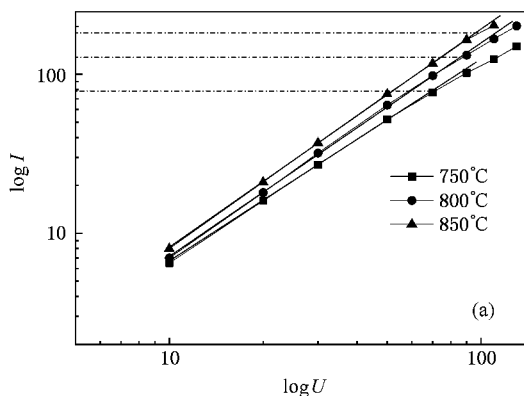


图 3 阴极的 $\lg I - \lg U$ 曲线 (a)亚微米丝状碳酸盐 (b)SPC-2A 针状碳酸盐

流密度如表 2 所示,从表 2 中可以看出新合成亚微米碳酸盐阴极在 850℃、800℃、750℃ 的发射电流密度分别为 2.5 A/cm²、1.87 A/cm²、1.65 A/cm²,而相同温度下 SPC-2A 针状碳酸盐阴极发射电流密度分别为 1.85 A/cm²、1.37 A/cm²、0.83 A/cm²,在相同温度下,亚微米碳酸盐阴极的发射电流密度大于 SPC-2A 针状碳酸盐阴极的发射电流密度。而且亚微米碳酸盐阴极在 800℃、750℃ 时的发射电流密度分别与 SPC-2A 针状碳酸盐阴极在 850℃、800℃ 的发射电流密度相近,说明在支取相同发射电流密度时亚微米碳酸盐阴极的工作温度比 SPC-2A 针状碳酸盐阴极的工作温度低约 50℃。

表 2 阴极的发射电流(A/cm²)

阴极温度/℃	亚微米碳酸盐	SPC-2A 针状碳酸盐
850	2.50	1.85
800	1.87	1.37
750	1.65	0.83

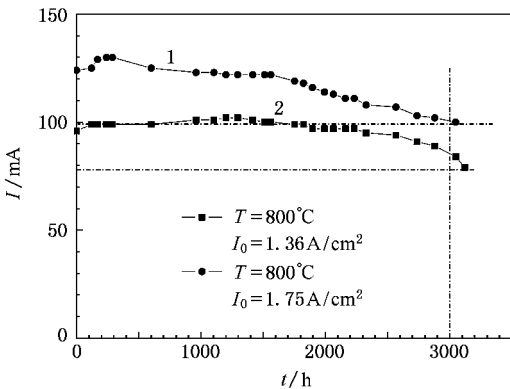


图 4 阴极发射电流随时间的变化曲线 曲线 1 为亚微米丝状碳酸盐,曲线 2 为 SPC-2A 针状碳酸盐

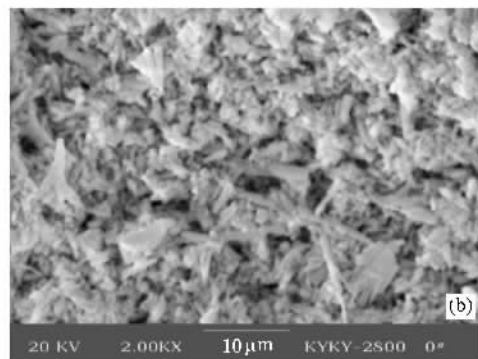
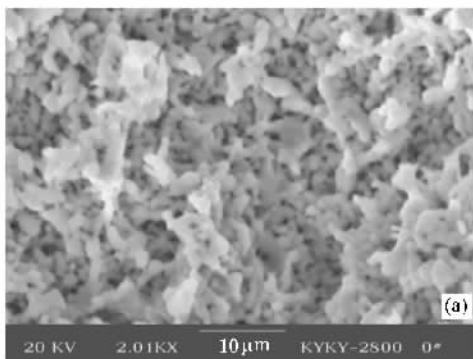


图 5 储存式氧化物阴极激活后阴极发射表面微观形貌 (a) 亚微米丝状碳酸盐阴极 (b) SPC-2A 针状碳酸盐阴极

衡量碳酸盐发射能力的另外一个重要特征参数是它制备阴极的寿命,为了检测亚微米碳酸盐的寿命性能,本文在相同的测试条件下对合成亚微米碳酸盐及 SPC-2A 针状碳酸盐进行寿命试验,在寿命试验中,当阴极发射电流下降到初始发射电流的 80% 以下时寿命结束。图 4 是合成亚微米碳酸盐阴极与 SPC-2A 针状碳酸盐阴极的发射电流随时间变化的曲线,其中曲线 1 是亚微米碳酸盐阴极发射电流随时间的变化曲线,曲线 2 是 SPC-2A 针状碳酸盐阴极发射电流随时间变化的曲线。从图 4 可以看出:在相同的工作温度及测试条件下,普通针状碳酸盐发射电流密度 1.36 A/cm²,而亚微米碳酸盐发射电流密度 1.75 A/cm²,两种碳酸盐阴极寿命都达到 3000 h,在阴极激活、老炼和寿命过程中,阴极无中毒和打火现象。

以上亚微米丝状碳酸盐阴极及 SPC-2A 针状碳酸盐阴极的直流伏安特性及寿命试验结果说明,新合成亚微米丝状碳酸盐的发射特性明显比 SPC-2A 针状碳酸盐的发射特性好,亚微米丝状碳酸盐明显提高氧化物阴极的发射特性。

3.3. 阴极发射表面的微观形貌

从本文的实验及测试分析结果得知,在相同的测试条件下,相同组分亚微米丝状三元碳酸盐的发射电流密度比 SPC-2A 针状碳酸盐的大,在支取相同发射电流密度时,亚微米丝状碳酸盐阴极的工作温度比针状碳酸盐的低 50℃。为了探讨亚微米丝状碳酸盐对提高阴极发射电流的贡献,我们对亚微米丝状碳酸盐和 SPC-2A 针状碳酸盐阴极激活后的发射表面进行形貌对比分析,结合电子在发射涂层中的传输过程,探讨亚微米丝状碳酸盐具有大发射电流的原因。

图 5(a)(b) 分别是亚微米丝状碳酸盐阴极和 SPC-2A 针状碳酸盐阴极激活后阴极发射表面形貌图. 从图 5(a) 可以看出, 分解、激活后亚微米丝状碳酸盐阴极表面疏松、多孔, 晶粒尺寸较小, 晶粒表面呈球状, 微孔尺寸小于 $2\ \mu\text{m}$, 且分布均匀, 晶粒比表面积大; 从图 5(b) 可以看出针状碳酸盐阴极分解激活后, 发射表面晶粒大小不一, 微孔较大, 且分布不均匀, 晶粒表面是针状或块状. 对比可知, 亚微米丝状碳酸盐激活后阴极涂层疏松多孔, 且孔度分布均匀, 比针状碳酸盐具有较大的涂层比表面积. 一方面, 阴极发射面及涂层内部比表面积的增大, 有助于阴极涂层中盈余 Ba 沿晶粒表面向阴极发射表面的传输; 另一方面, 组成阴极发射涂层的晶粒越小, 晶粒中的绝大部分原子越容易处于晶粒表面^[8], 这有利于涂层中 Ba^{2+} 更多从阴极发射表面向镍网表面的扩散. Ba^{2+} 与 Ba 在涂层中的加快传输, 促进了电子在涂层中的传输, 增强涂层电导率, 提高阴极发射

性能^[9-11].

4. 结 论

采用气-液相合成技术合成了一种细丝状结构 (丝径小于 $1\ \mu\text{m}$) 的碳酸盐, 该碳酸盐能明显提高氧化物阴极的发射电流密度, 在阴极工作温度 850°C 时, 阴极空间电荷偏离点发射电流密度 $2.50\ \text{A}/\text{cm}^2$. 在支取相同发射电流密度时, 比日产 SPC-2A 型针状碳酸盐阴极降低工作温度 50°C , 并且具有很好的寿命性能. 初步分析由于亚微米丝状碳酸盐在阴极表面分解激活后获得较大的涂层比表面积, 从而促进了电子在涂层中的传输, 增强了涂层电导率, 提高阴极发射电流密度.

感谢电子所微波器件中心张晓伟、朱虹在本文实验及形貌分析中做的工作.

- [1] Gong Y B, Zhang Z, Wei Y Y, Meng F B, Fan Z K, Wang W X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3990 (in Chinese) [宫玉彬、张章、魏彦玉、孟凡宝、范植开、王文祥 2004 物理学报 **53** 3990]
- [2] Zhang Y H, Jiang J S, Chang A B 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1676 (in Chinese) [张永辉、江金生、常安碧 2003 物理学报 **52** 1676]
- [3] Poret F, Roquais J M 2005 *Appl. Sur. Sci.* **251** 31
- [4] Wang X X, Liao X H, Luo J R, Zhao Q L 2006 *J. Electron. Inf. Tech.* **11** 2179 (in Chinese) [王小霞、廖显恒、罗积润、赵庆兰 2006 电子与信息学报 **11** 2179]
- [5] Shafer D, Turnbull J 1981 *Appl. Sur. Sci.* **8** 225
- [6] Yuan H Q, Gu X, Pan K X, Wang Y M, Liu W, Zhang K, Wang J S, Zhou M L, Li J 2005 *Appl. Sur. Sci.* **251** 106

- [7] Jiang L H, Zhang R S, Du F L, Cui Z L 2002 *J. Functional Materials* **5** 33 (in Chinese) [姜鲁华、张瑞社、杜芳林、崔作林 2002 功能材料 **5** 33]
- [8] Xue Z Q, Liu W M 2003 *Nanoelectronics* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) (in Chinese) [薛增泉、刘惟敏 2003 纳米电子学 (电子工业出版社)]
- [9] Zhang E Q 1974 *Acta Phys. Sin.* **23** 341 (in Chinese) [张恩虬 1974 物理学报 **23** 341]
- [10] Zhang E Q 1976 *Acta Phys. Sin.* **25** 23 (in Chinese) [张恩虬 1976 物理学报 **25** 23]
- [11] Weon B M, Dam A van, Park G S, Kim I W, Seol S K, Kwon Y B, Hwu Y, Tsai W L, Ruterana P 2003 *J. Vac. Sci. Tech.* **5** 21

Preparation and emission properties of a sub-micrometer carbonate emission material^{*}

Wang Xiao-Xia Liao Xian-Heng Luo Ji-Run Zhao Qing-Lan

(*Institute of Electronics ,Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100080 ,China*)

(Received 27 April 2007 ; revised manuscript received 18 July 2007)

Abstract

Oxide cathodes have widely been used as electron emission source in vacuum electronic devices. Emission of an oxide cathode is dependent upon the ratio of the different ingredients of three kinds of alkaline earth carbonates on the cathode surface and its microscopic shape. The synthesizing method plays a key role on the shape and ingredient of the carbonates. A new synthesis method ,gas-liquid method ,has been used to prepare the carbonates in this paper. The grains of the carbonates have filamental shape with sub-micrometer diameter. The testing results show that the cathode prepared with this sub-micrometer carbonate has large emission current density and long lifetime. The surface state and structure of the cathode are also analyzed with SEM in order to understand the mechanism of the enhanced emission current.

Keywords : sub-micrometer carbonates , gas-liquid synthetic method , oxide cathode , emission characteristics

PACC : 7940 , 8120 , 6630H

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50702059).