

纳米碳酸盐制备阴极的蒸发特性研究*

王其富^{1)2)†} 王小霞¹⁾ 罗积润¹⁾

1) (中国科学院电子学研究所, 中国科学院高功率微波源与技术重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2010年5月19日收到; 2010年6月16日收到修改稿)

采用飞行时间质谱法和石英晶体振荡动态测试法, 分析纳米碳酸盐制备储存式氧化物阴极在分解、激活过程中及不同工作温度下的蒸发特性. 结果表明: 纳米碳酸盐氧化物阴极纯净无杂质, 能够在常规工艺过程中充分分解和激活, 比普通碳酸盐氧化物阴极的活性物质更多, 蒸发率更小.

关键词: 飞行时间质谱法, 晶体振荡法, 纳米碳酸盐, 氧化物阴极

PACS: 85.45.Bz

1. 引言

热阴极是一种真空电子器件的电子发射源, 是微波器件的核心部分. 目前应用最为广泛的热阴极是钨钨阴极和氧化物阴极, 其中氧化物阴极由于工作温度低、窄脉冲发射电流密度大、制备工艺简单、成本低等优点, 在 CRT 及大功率速调管、行波管中得到广泛应用.

对氧化物阴极的研究主要集中在发射涂层和基金属的性质两个方面. 对基金属的研究已经逐步满足使氧化物阴极实现长寿命性能的要求^[1]. 对发射涂层的研究表明, 涂层组分 $\text{BaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{CaCO}_3$ 摩尔比为 (50%—58%) : (38%—45%) : (4%—8%) 时阴极具有较好的电子发射性能^[2], 而组分相同时发射性能依赖于碳酸盐的结晶形貌. 在我们的前期研究中, 用气—液相技术合成的亚微米丝状碳酸盐在分解、激活后, 发射涂层表面疏松、多孔, 晶粒尺寸较小, 且分布均匀, 晶粒比表面积大, 能明显提高氧化物阴极的发射性能^[3]. 通过进一步地研究碳酸盐的合成条件及结晶过程, 根据温度影响的特性, 在沉淀过程中改变溶液的温度来控制碳酸盐的晶体成核和生长, 合成出了一种颗粒状的纳米三元碳酸盐, 经测试纳米碳酸盐阴极在 850 °C, 800 °C, 750 °C 的发射电流密度分别为 3.5 A/cm², 2.3 A/

cm², 1.4 A/cm², 大于普通针状碳酸盐阴极相同温度下的发射电流密度^[4]. 然而, 作为一种热电子发射材料, 合成碳酸盐的性能评价指标除了所制备阴极的发射电流外, 另外一个重要指标就是所制备阴极的蒸发, 阴极的蒸发直接关系到微波管的稳定性和寿命.

对阴极表面蒸发测量方法的报道主要有贝克尔法^[5,6], 静态石英晶体振荡法^[7,8], 飞行时间质谱法. 除此以外, 还有化学分析法^[9,10], 减速场法^[11], 放射性同位素法^[12], 光学比较法^[13], 俄歇分析法等^[14].

在本文研究中, 将采用飞行时间质谱法^[15] 和石英晶体振荡动态测试法^[16] 研究纳米碳酸盐阴极的蒸发特性. 飞行时间质谱法的优点是能够分析阴极蒸发物的成分, 仪器的分析部分只是一支漂移管, 机械结构简单, 仪器的性能指标主要依靠调节电参数而获得, 机械调整方面不多, 因此使用方便, 能实现快速扫描, 可用于监控极短的瞬态事件, 在短时间内纪录任意反应过程的质谱, 给出反应的信息. 石英晶体振荡动态测试法的优点是能够大面积捕获阴极的蒸发物, 在对石英晶振片进行强制冷却的情况下, 即使晶振片近距离承受阴极的高温热辐射, 晶振片频率降低趋势与阴极蒸发物增加的趋势保持良好的一致性, 可以简便地测出阴极在蒸发不同阶段的蒸发数据及蒸发曲线, 得到不同阶段的蒸

* 国家自然科学基金 (批准号: 50702059) 资助的课题.

† E-mail: ewangqifu@hotmail.com

发速率.

2. 实验方法

2.1. 阴极制备

阴极采用储存式氧化物阴极,结构如图1所示,阴极镍网直径3 mm,纯度99.9%,孔度0.1 mm,孔密度 15.5 mm^{-2} ,储存小室中填入由铝酸盐与激活剂混合的储存发射材料,Ni网表面喷涂上气-液相合成的纳米碳酸盐.为了便于分析比较,用同样的方法制备普通碳酸盐储存式阴极.

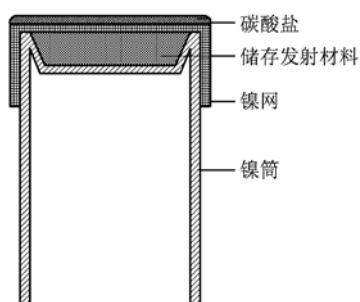


图1 储存式阴极的结构图

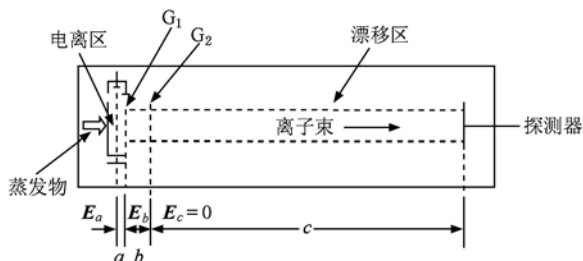


图2 飞行时间质谱仪工作原理

2.2. 飞行时间质谱法测量阴极蒸发成分

实验是在高真空室内进行,设备由三维样品架(可同时放入三个以上样品)、观察窗、400 L 溅射离子泵、烘烤系统、水冷阳极和飞行时间质谱仪等组成.真空系统极限压强低于 $5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$.阴极在分解过程中,蒸发物的测试系统真空度在 10^{-5} Pa 以内,阴极激活时系统真空度在 10^{-6} Pa 以内.

飞行时间质谱仪工作原理如图2所示.阴极产生的蒸发物进入电离区后被电离成正离子,正离子通过接有负脉冲电压的栅极 G_1 引出,然后经由接有负高压的电极 G_2 加速,进入漂移区域,离子经过漂移路程 c 后到达探测器,探测器按漂移时间进行

选择,使给定的质荷比 m/e 的离子通过,最后由接收器接收.质量为 m 的离子飞行时间 T 与其质荷比 m/e 的关系为^[17]

$$T = K \sqrt{m/e}, \quad (1)$$

式中 K 是与飞行时间质谱仪结构(a, b, c)及加速电压(E_a, E_b)有关的量.这样测量离子的飞行时间就可求出离子的质荷比,从而进行样品成分分析.根据相同时间内到达探测器的离子数就可计算出该种成分的蒸发量.

2.3. 石英晶体振荡动态测试法测量蒸发率

阴极动态蒸发测试系统由真空系统、阴极机械夹持装置、阴极加热电源、膜厚监测仪、计算机、恒温冷却装置、激光测距仪等组成.采用晶体振荡法测试阴极蒸发率的示意图如图3所示,图中阑板的作用是控制晶振片接受蒸发物的面积.在一定温度下,阴极中的活性物质蒸发到阴极对面的石英晶振片上,石英晶振片的振动频率随阴极蒸发物的增加而下降.选用高质量石英晶振片和对其进行强制冷却的情况下,即使晶振片近距离承受阴极的高温热辐射,晶振片频率降低趋势与阴极蒸发物增加的趋势保持良好的一致性,将单位时间的频率降低量代入公式计算,便可获得阴极蒸发的动态速率.具体计算公式如下^[18]:

$$V_f = \frac{(a^2 + b^2) D^2 \times \Delta f}{C_f \times a^2 \times d^2 \times \Delta t}, \quad (2)$$

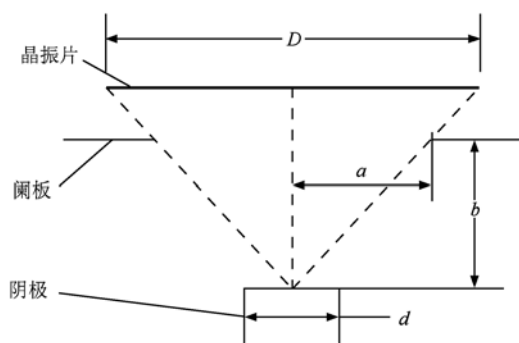


图3 晶体振荡法测试阴极蒸发率示意图

其中 V_f 是阴极在 Δt 蒸发期间的平均蒸发率, Δf 是晶体接受蒸发物引起的频率变化(下降值), Δt 是蒸发时间, D 是晶体接受蒸发物的直径, d 是阴极直径, a 是阑板孔半径, b 是阴极至阑板孔距离, C_f 是质量测定的灵敏度(取 $C_f = 4.2 \times 10^7 \text{ Hz} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$).本文在实验过程中采用的参数依次为 $a =$

0.415 cm, $b=0.55$ cm, $D=0.83$ cm, $d=0.3$ cm. 代入(2)式得到动态蒸发速率公式为

$$V_f = 5.018 \times 10^{-7} \frac{\Delta f}{\Delta t} \quad (3)$$

3. 实验结果与分析

3.1. 分解和激活过程的蒸发成分

图4给出了阴极未加热时,真空度在 10^{-7} Pa 的条件下,真空本底的飞行时间质谱图,从图上可看出真空在 10^{-7} Pa 的条件下,真空本底中包含 H_2O , N_2 和 CO_2 ,并具有非常强的离子流强度.

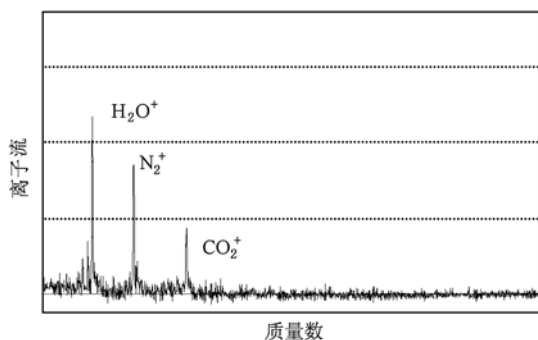


图4 真空本底质谱图

阴极排气分解从黏结剂分解开始,分解过程在相对低的温度(150—500 °C)下进行,到500 °C时碳酸盐才开始分解.黏结剂中硝棉分解时放出含氧物质和其他一些如 NO_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_2 等类型气体,同时在阴极涂层内产生大量的C残渣^[18],此时可以看到阴极涂层从白色变为灰黑色.碳酸盐分解时产生大量 CO_2 气体,而 CO_2 气体又与涂层内残余的C相互作用,从而分解产生 CO 气体,此时阴极涂层渐渐变白.图5是阴极在分解过程中

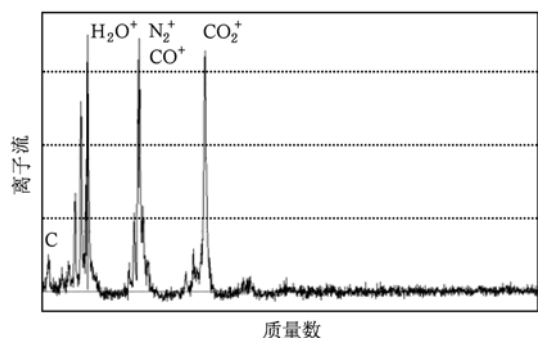


图5 阴极温度600 °C的质谱图

阴极温度为600 °C的质谱图,从图中可以看出,阴极温度到600 °C时 H_2O , CO_2 , CO 或 N_2 的离子峰明显增强,说明分解时有大量的 CO_2 及 CO 产生,同时还检测到少量的C.

阴极温度到800—900 °C时,产生 CO_2 气体的量大大减小,并继续参与涂层内残余C的分解,同时涂层中会生成一些混合晶体(Ba , Sr , Ca)O,此时阴极表面涂层基本变白.图6是阴极在温度为850 °C的质谱图,从图中可以看出 H_2O , CO_2 , CO 或 N_2 的离子峰明显减弱,尤其 CO_2 离子峰降至很低,与真空本底接近,残余C的离子峰已经消失,表明阴极基本分解完,且分解比较充分,而少量残余C的分解使 CO 离子峰仍然较高.

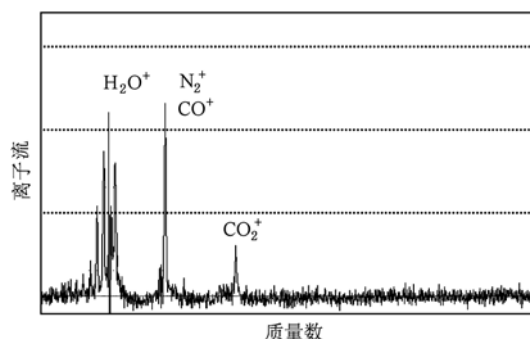


图6 阴极温度850 °C的质谱图

图7是阴极温度为960 °C的质谱图,从图中可以看出 H_2O , CO_2 , N_2 的离子峰与真空本底基本一致,阴极已经全部分解完,此时检测到微量Ba的蒸发,说明阴极开始激活,阴极内部和表面开始快速产生盈余Ba.图8是阴极温度为1000 °C的质谱图,由于温度升高,造成Ba蒸发量增大,同时还导致 BaO 和 SrO 蒸发.因此,在激活过程中阴极温度不宜过高,因为温度过高不但会造成自由钡和碱土金属氧化物的大量蒸发,导致阴极寿命降低,同时蒸发

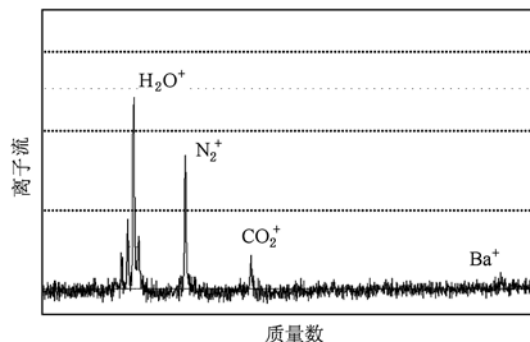


图7 阴极温度960 °C的质谱图

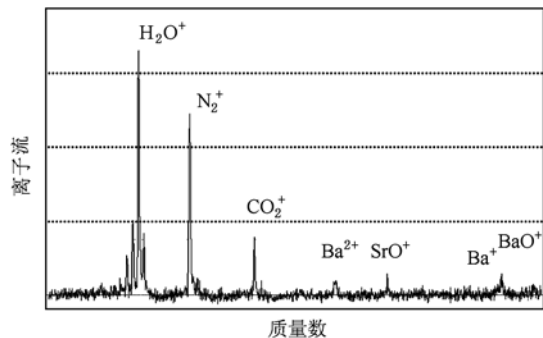


图8 阴极温度 1000 °C 的质谱图

物还会形成导电膜,使电极之间漏电增加或产生寄生发射.所以,激活温度不宜超过 1000 °C.

从质谱图中可以看到,在分解激活过程中,除

了少量的 C 之外,并没有检测到其他杂质,说明该纳米碳酸盐纯净无杂质,能够在常规工艺过程中充分分解和激活.

3.2. 不同温度下的蒸发率

图 9 是两种储存式氧化物阴极在 900 °C, 850 °C, 800 °C 和 750 °C 时晶体振荡频率下降量随阴极蒸发时间的变化曲线,为便于比较,该图将不同温度下蒸发动态开始频率下降量均设为零,曲线表明,对同一温度,晶体振荡的频率下降量随蒸发时间增加而非线性增加,900 °C 时频率下降速率随蒸发时间增加而增加,850 °C, 800 °C 和 750 °C 时频率下降速率随蒸发时间增加而减小;对同一个阴极,温度越高,频率下降速率越大.

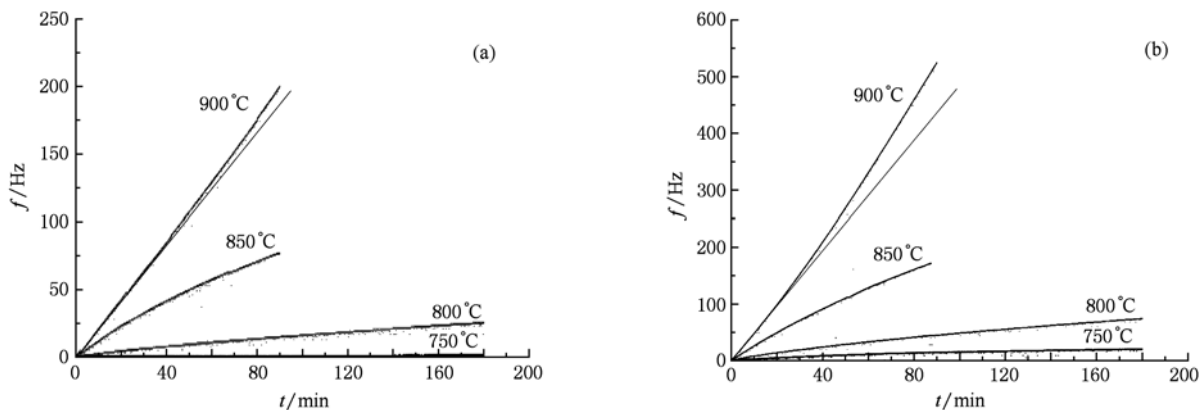


图9 晶振频率下降量随阴极蒸发时间的变化曲线 (a) 纳米碳酸盐阴极; (b) 普通碳酸盐阴极

表 1 是两种阴极在不同温度下获得的测试数据及根据(3)式计算出来的平均蒸发率.从表中可以

看出,在相同温度下,纳米碳酸盐阴极的平均蒸发速率明显小于的普通碳酸盐阴极的平均蒸发速率.

表1 阴极在不同温度下的测试数据及蒸发率

温度 $T/^{\circ}\text{C}$	时间 $\Delta t/\text{min}$	频率变化 $\Delta f_{\text{纳米}}/\text{Hz}$	频率变化 $\Delta f_{\text{普通}}/\text{Hz}$	平均蒸发率 $V_{\text{纳米}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	平均蒸发率 $V_{\text{普通}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
900	90	200	525	1.86×10^{-8}	4.88×10^{-8}
850	90	77	172	7.16×10^{-9}	1.64×10^{-8}
800	180	26	75	1.21×10^{-9}	3.48×10^{-9}
750	180	2	21	9.29×10^{-11}	9.76×10^{-10}

4. 讨 论

氧化物阴极能支取的发射电流与阴极涂层中 Ba 的浓度密切相关.储存式氧化物阴极涂层中 Ba 的浓度主要由储存小室中发射材料产生来维持,从而克服了因为涂层深处 Ba 的储存量太少而不能支

取大电流的缺点^[20].储存小室中铝酸盐与激活剂反应产生 Ba,由于小室中 Ba 浓度升高,Ba 通过镍网孔向阴极表面扩散.

氧化物阴极的激活过程是一个快速生成 Ba,并使 Ba 从阴极体内向表面扩散的过程,一般在 900—950 °C 下进行.从图 9 中 900 °C 的曲线可以看到,开始时阴极蒸发率较低,随着激活时间增加蒸发率越

来越大. 激活刚开始时, 阴极涂层中 Ba 的浓度较低, 在高温作用下发生蒸发的就少; 随着激活时间增加, 储存小室中的 Ba 快速增加并向阴极涂层扩散, 使涂层中 Ba 浓度的快速升高, 阴极蒸发也随着快速增大. 可见, 当激活温度确定时, 阴极蒸发率受阴极涂层中 Ba 的浓度影响. 所以阴极激活时间不宜太长.

分解和激活后, 氧化物阴极在微波管中的工作温度一般在 780—830 °C, 最高不超过 850 °C. 阴极正常支取电流时, 阴极表面消耗的活性物质与从阴极内部产生并扩散到阴极表面的活性物质达到平衡. 其中阴极表面消耗的活性物质包括用于发射的部分和被蒸发掉的部分. 阴极正常工作时发射表面富集的 Ba 元素是盈余 Ba, Ba^{2+} 及 BaO 的总和, 实际上维持电子发射和寿命的是盈余 Ba. 碳酸盐的晶粒越小, 阴极发射涂层表面及内部比表面积越大, 越有利于涂层中盈余 Ba 沿晶粒表面向涂层表面扩散. 另外, 涂层晶粒越小, 晶粒表面原子数越多^[20], 越有利于涂层中 Ba^{2+} 从发射表面向金属传输. Ba 与 Ba^{2+} 在涂层中的加快传输, 促进了涂层中电子的传输, 增强了涂层的电导率, 同时, 阴极发射表面的面积增大, 能促使更多的发射中心形成, 有助于提高阴极发射性能^[21–23]. 阴极表面消耗的另一部分活性物质是被蒸发掉的, 在结构相同的储存式氧化物阴极中, 储存小室里发射材料所产生的 Ba 的量相同, 那么蒸发率小的阴极能用于电子发射的活性物质就比蒸发率大的阴极多.

从理论上计算, 阴极工作温度每上升 25 °C, Ba 的蒸发量增加一倍, 如此类推当阴极工作温度上升 50 °C, Ba 的蒸发量就增加为原来四倍. 从表 1 可以看出在 750—850 °C 时, 两种阴极蒸发率实际测试值

与理论计算值基本相近. 而在 900 °C 刚开始激活时, 并不是理论计算时 Ba 浓度充足且稳定的状态, 所以实验结果显示阴极温度从 850 °C 上升到 900 °C 时, 蒸发率增加不到原来 3 倍.

对比纳米碳酸盐阴极和普通碳酸盐阴极可知, 首先纳米碳酸盐的颗粒度比普通碳酸盐小, 满足加快活性物质传输和促进更多发射中心形成的条件; 另外, 相同温度下纳米碳酸盐阴极的蒸发率比普通碳酸盐阴极的小, 能够保证更多的活性物质用于电子发射, 同时, 不会因为蒸发过快而造成阴极寿命和发射电流快速降低.

5. 结 论

采用飞行时间质谱法和石英晶体振荡动态测试法, 分析纳米碳酸盐储存式氧化物阴极在分解、激活过程中及不同工作温度下的蒸发特性. 阴极温度 600 °C 时阴极分解产生大量的 CO_2 及 CO, 分解比较充分; 阴极温度 850 °C 时碳酸盐基本分解完, 少量残余 C 的分解使 CO 离子峰仍然较高; 阴极温度 960 °C 时阴极已经全部分解完, 此时检测到微量 Ba 的蒸发, 说明阴极开始激活, 阴极内部和表面开始快速产生盈余 Ba; 阴极温度 1000 °C 时 Ba 蒸发量增大, 同时还导致 BaO 和 SrO 蒸发, 激活温度不宜超过 1000 °C. 两种碳酸盐阴极的蒸发率实验结果对比显示, 在相同温度下, 纳米碳酸盐阴极的平均蒸发速率明显小于的普通碳酸盐阴极的平均蒸发速率, 有利于真空器件的稳定可靠性提高.

感谢中国科学院电子学研究所阴极组的各位老师在本文的实验中提供的帮助.

-
- [1] Poret F, Roquais J M 2005 *Appl. Surf. Sci.* **251** 31
 - [2] Wang X X, Liao X H, Luo J R, Zhao Q L 2006 *J. Electron. Inf. Tech.* **28** 2179 (in Chinese) [王小霞、廖显恒、罗积润、赵庆兰 2006 电子与信息学报 **28** 2179]
 - [3] Wang X X, Liao X H, Luo J R, Zhao Q L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1924 (in Chinese) [王小霞、廖显恒、罗积润、赵庆兰 2008 物理学报 **57** 1924]
 - [4] Wang Q F, Wang X X, Luo J R, Zhao Q L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7375 (in Chinese) [王其富、王小霞、罗积润、赵青兰 2010 物理学报 **59** 7375]
 - [5] Becker J A 1929 *Phys. Rev.* **34** 1323
 - [6] Brodie I, Jenbinsand R O, Trodden W G 1959 *J. Electr. Contr.* **6** 149
 - [7] Gren M C, Skinner H B, Tuck H A 1981 *Appl. Surf. Sci.* **8** 13
 - [8] Guo W X 1984 *J. Electron. Inf. Tech.* **6** 166 (in Chinese) [郭文湘 1984 电子与信息学报 **6** 166]
 - [9] Wooren L A, Ruehie A E 1955 *J. Appl. Phys.* **26** 44
 - [10] Mooke G E, Aeeison H W 1950 *Phys. Rev.* **77** 246
 - [11] Florio J V 1963 *J. Appl. Phys.* **34** 200
 - [12] Leverton W F, Sepherd W G 1952 *J. App. l Phys.* **23** 787
 - [13] Dudley K 1961 *Vacuum* **1** 154
 - [14] Verhoeven A Th, Vandoveren H 1981 *Appl. Surf. Sci.* **8** 95

- [15] Liu Y W, Tian H, Han Y, Zhu H, Li Y T, Xu Z Y, Meng M F, Yi H X, Lu Y X, Zhang H L, Liu P K 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8635 (in Chinese) [刘燕文、田宏、韩勇、朱虹、李玉涛、徐振英、孟鸣凤、易红霞、陆玉新、张洪来、刘濮鲲 2009 物理学报 **58** 8635]
- [16] Yin S Y, Zhang H L, Wang Y, Liu Y W, Tian H, Zhang M C, Li Y T, Ding Y G 2006 *J. Vac. Sci. Technol.* **26** 70 (in Chinese) [阴生毅、张洪来、王宇、刘燕文、田宏、张明晨、李玉涛、丁耀根 2006 真空科学与技术学报 **26** 70]
- [17] Wiley W C, McLaren I H 1955 *Rev. Sci. Instrum.* **26** 1150
- [18] Махничкоб О Ю, Ущакоб А Б 2003 *Availability Thermionic Cathodes* (Moscow: Moscow College of Technology Physics) (in Russian)
- [19] Wang X X, Liao X H, Luo J R, Zhao Q L, Zhang X W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1280 (in Chinese) [王小霞、廖显恒、罗积润、赵庆兰、张晓伟 2009 物理学报 **58** 1280]
- [20] 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 (北京: 电子工业出版社)]
- [21] Zhang E Q 1974 *Acta Phys. Sin.* **23** 341 (in Chinese) [张恩虬 1974 物理学报 **23** 341]
- [22] Zhang E Q 1976 *Acta Phys. Sin.* **25** 23 (in Chinese) [张恩虬 1976 物理学报 **25** 23]
- [23] 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. Technol. B* **21** 2184

Study of evaporation properties of a nano-particle carbonate cathode^{*}

Wang Qi-Fu^{1)2)†} Wang Xiao-Xia¹⁾ Luo Ji-Run¹⁾

1) (Key Laboratory of High Power Microwave Sources and Technologies, Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

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

(Received 19 May 2010; revised manuscript received 16 June 2010)

Abstract

Time-of-flight mass spectroscopy and quartz crystal oscillator are used to analyze the evaporation properties of the reservoir oxide cathode coated nano-particle carbonates in decomposing and activating process at different temperatures. The results show that the purity of the reservoir oxide cathode is high. It can fully be decomposed and activated in the conventional technologic process with more freed Ba and lower evaporation rate, compared with the conventional reservoir oxide cathode.

Keywords: time-of-flight mass spectroscopy, quartz crystal oscillation, nano-particle carbonates, reservoir oxide cathode

PACS: 85.45.Bz

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

[†] E-mail: ewangqifu@hotmail.com