

Zr/O/W 肖特基式热场发射阴极 界面发射性能研究*

郭家美¹⁾²⁾ 阴生毅^{1)†} 孙万众³⁾ 张永清¹⁾ 金鹤¹⁾ 赵梓辰¹⁾

1) (中国科学院空天信息创新研究院, 高功率微波源与技术实验室, 北京 100094)

2) (中国科学院大学电子电气与通信工程学院, 北京 100049)

3) (北京中科科仪股份有限公司, 北京 100190)

(2025 年 8 月 15 日收到; 2025 年 9 月 19 日收到修改稿)

Zr/O/W 肖特基式热场发射阴极作为电子束类高端分析仪器的核心组件, 其独特的界面发射机制一直是阴极领域的研究热点. 本团队成功制备了高性能 Zr/O/W 肖特基式热场发射阴极, 其发射电流密度可达 2.5×10^4 A/cm², 使用寿命超过 8000 h. 通过能量色散 X 射线光谱和俄歇电子能谱分析, 对激活阴极发射区表面及深度方向成分分布进行了系统表征. 结果表明, Zr/O/W 阴极表面并非传统理论所认为的 Zr-O 偶极子单分子层, 而是存在一层纳米级厚度的 Zr/O/W₍₁₀₀₎ 复合氧化层结构; 该氧化层由三部分构成: W(100) 晶面下方的氧渗入层、W(100) 面本身以及晶面上方多原子层的 Zr-O 薄膜. Zr/O/W₍₁₀₀₎ 氧化层使阴极发射面功函数从纳米 WO₃ 的 5.02 eV 显著降低至 2.85 eV, 从而形成局域化电子发射集中区. 基于上述实验结果, 结合第一性原理计算, 本研究模拟了 W(100) 发射界面动态演变过程, 为 Zr/O/W 肖特基式热场发射阴极界面发射机制提供了新的理论解释.

关键词: Zr/O/W, 热场发射阴极, 电子发射

DOI: 10.7498/aps.75.20251100

CSTR: 32037.14.aps.75.20251100

1 引言

点状阴极是电子光学系统的关键组件, 可产生高亮度、亚微米级聚焦的电子束^[1]. 自发现碱土金属能有效地降低过渡金属功函数后, Zr/O 在钨基底上的吸附体系备受关注^[2,3]. 1964 年, 美国 Field Emission 公司首次开发了基于单晶钨 (100) 晶面的 Zr/Hf/Mg-O 涂层热场发射阴极, 其中, Zr/O/W 肖特基热场发射阴极性能尤为突出: 其等效发射直径仅 20—40 nm, 亮度高达 10^4 A/(V·cm²·sr), 寿命达 10^4 h 量级, 发射稳定性高 (波动 $\leq 1\%$), 几乎没有发射迟滞, 性能远超传统热阴极, 是目前高

亮度电子束仪器的首选^[4].

多年来, Zr/O/W 肖特基热场发射阴极的电子发射机理已得到广泛研究^[5-7]. 然而, 由于阴极尖端曲率半径仅百纳米量级, 且发射端处于动态演化过程, 直接分析 Zr/O/W 界面的化学成分与电子结构极具挑战^[8]. 因此, 以往研究中, 常采用间接实验方法, 即在块体钨 (100) 晶面上沉积或溅射 Zr 和 O 以模拟阴极激活过程. 1979 年, Danielson 和 Swanson^[9] 用 $\Phi 4.8$ mm \times 2.0 mm 的 (100) 取向钨块进行实验, 发现在超高真空环境 (3×10^{-8} Pa) 中加热钨块, (100) 面的氧化钨层逐渐脱附、Zr-O 复合物向表面偏析, 并提出了高温下单分子层 Zr-O 偶极子 (电正性向外, 垂直于表面) 吸附在 W(100)

* 国家科技重大专项 (批准号: 2022YFF0709400) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ysy210@163.com

面上的猜想. 1995年, Lee等^[10]采用 $\Phi 9.0\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的单晶(100)取向钨块, 结合离子散射谱与俄歇电子能谱(Auger electron spectroscopy, AES), 发现形成的低功函数表面在铈覆盖层下方含有氧元素, 但表面Zr-O复合层的末端结构尚未得到验证. 本文直接对Zr/O/W肖特基热场发射阴极进行测试分析, 结合第一性原理计算方法, 首次构建了一种Zr/O/W肖特基式场发射阴极界面模型, 以期阐释Zr/O/W肖特基式场发射阴极高发射、长寿命和自平衡的物理机制, 为不同类型肖特基式场发射阴极发射机理研究提供新的思路.

2 阴极制备与实验过程

2.1 阴极制备

实验采用直径 $\Phi 0.12\text{ mm}$ 的单晶钨丝作为发射体基底材料, 其横截面为(100)晶面. 合金杆与圆柱形陶瓷底座通过紧配固定, 先将倒V形多晶钨丝焊接在合金杆较细的两端, 再将单晶钨丝点焊在倒V形多晶钨丝顶端位置, 制成如图1所示的阴极组件样品, 其中单晶钨丝末端至焊接点长度为1.1—1.2 mm.

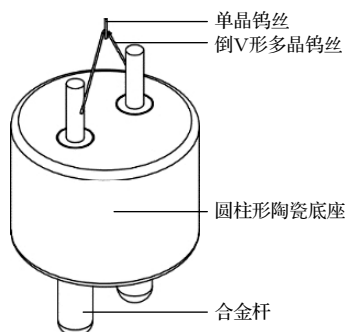


图1 场发射阴极组件示意图^[11]

Fig. 1. Schematic diagram of field emission cathode assembly^[11].

本研究采用电化学腐蚀与高温烧结相结合的工艺路线制备Zr/O/W肖特基式热场发射阴极, 具体实验流程如下: 首先, 采用标准电化学腐蚀法对单晶钨丝(纯度99.95%)进行针尖制备: 以1 mol/L NaOH溶液作为电解液, 在10 V直流电压下进行恒电位腐蚀, 单晶钨丝浸入深度0.2—0.4 mm, 通过控制腐蚀时间获得曲率半径约300 nm的尖锐针尖结构. 随后, 将高纯度ZrH₂粉末(99.9%)与甘油按1:1质量比例混合, 制备成均匀浆料, 精确涂覆于单晶钨柄中部. 涂覆后的阴极

组件被转移至超高真空系统(本底真空度优于 $2 \times 10^{-6}\text{ Pa}$)中进行高温烧结处理: 利用直流电源将阴极组件加热至1800 K(采用PV11 AF1亮度温度计进行标定), 同时通入高纯氧气(99.999%), 真空度控制在 10^{-4} Pa 量级, 高温烧结持续10—15 h.

采用ES100型热场发射电子源测试系统对烧结后样品进行阴极尖端塑形处理, 以在针尖端部获得稳定发射的W(100)晶面. 塑形期间, 通过精确调控阴极加热温度(由灯丝电流控制)、栅极电压及引出电压等关键参数, 实现对针尖形貌及(100)晶面尺寸的优化控制.

为系统研究阴极性能, 在严格相同的工艺条件下制备了a组和b组两批次样品(尖端曲率半径 $R = 600\text{ nm}$). 其中, a组样品用于评估场发射性能(包括电流-电压特性曲线、发射稳定性等)和表面表征(通过SEM, EDS和AES等技术分析表面形貌和化学成分分布); b组样品进行长期寿命测试(在标准工作条件下监测发射电流衰减).

2.2 实验过程

本研究采用系统化的表征方法对Zr/O/W肖特基式热场发射阴极进行综合性能评估. 阴极样品制备完成后, 在严格控制环境条件的百级净化间(温度20—30 °C, 相对湿度40%—60%)中, 利用ES100型热场发射电子源测试系统分别对a组(性能测试组)和b组(寿命测试组)样品进行测试. 测试前, 所有阴极均需经过标准化的去气、激活及老炼预处理流程, 以确保达到最佳发射活性状态^[12].

在发射性能测试阶段, 系统真空度维持在优于 $2 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ 的超高真空环境, 通过精确调控a组阴极的加热温度和引出电压, 系统测量发射束流强度, 并计算获得角电流密度和发射电流密度等关键性能参数. 寿命测试则采用恒定参数模式, 对b组阴极进行持续监测, 由计算机自动记录每日发射数据和真空度变化情况.

完成电学性能测试后, 采用多尺度表征技术对a组阴极进行深入分析: 首先利用配备能量色散X射线光谱(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)的泰斯肯CLARA GMH型热场发射扫描电子显微镜(thermal field emission scanning electron microscopy, TF-SEM)对阴极表面微观形貌和元素组成进行表征; 随后采用具备AES系统的爱发科PHI710型原位扫描俄歇探针(*in-situ* scanning

Auger nanoprobe, SANP) 进行微区成分分析和深度剖面研究. 为深入理解发射机理, 本研究还基于密度泛函理论, 采用 Materials Studio 软件构建阴极发射端晶胞模型, 通过第一性原理计算方法对 Zr/O/W 肖特基式热场发射阴极针尖功函数特性进行研究.

3 实验结果

3.1 发射及寿命测试

对制备的 a 组 Zr/O/W 肖特基式场发射阴极进行电子发射性能测试, 阴极在测试台的实际角电流密度和发射电流密度可由阴极发射电子枪结构参数 (阴极发射尖端到光阑的距离 h 、光阑孔半径 r)、阴极尖端曲率半径 R 和被法拉第杯直接收集到的下束电流经计算得出^[1].

阴极尖端在不同加热温度下得到的发射电流密度 (J) 与电场 (E) 之间的肖特基曲线如图 2 所示. 本例中 $h = 1.00$ mm, $r = 0.05$ mm, $R = 600$ nm, 栅极电压赋值为 -300 V. 由图 2 可知, 阴极发射电流密度随加热温度和场强的升高而显著增加. 例如, 引出电压赋值为 6000 V 时, 场强为 8.2×10^6 V/cm, 加热温度由 1700 K 升至 1750 K, 再到 1800 K, 发射电流密度从 4.3×10^3 A/cm² 提升至 6.2×10^3 A/cm², 再到 8.8×10^3 A/cm², 角电流密度从 0.47 mA/sr 提升至 0.68 mA/sr, 再到 0.96 mA/sr; 加热温度为 1800 K 时, 引出电压由 2000 V 升至 4000 V, 再到 6000 V, 场强由 2.2×10^6 V/cm 升至 5.2×10^6 V/cm, 再到 8.2×10^6 V/cm 时, 发射电流密度从 2.2×10^2 A/cm² 提升至 1.8×10^3 A/cm², 再到 8.7×10^3 A/cm², 角电流密度从 0.03 mA/sr 提升至 0.20 mA/sr, 再到 0.96 mA/sr. 同时, 图 2 中 $\ln J$ 与 $E^{1/2}$ 之间的近似线性关系与经典的扩展肖特基发射模型符合, 体现出发射机制的动态转变特征: 在中低电场区域 ($< 2.0 \times 10^6$ V/cm), $\ln J$ 与 $E^{1/2}$ 基本呈线性关系, 表现为典型的肖特基发射; 在高场区 ($> 2.0 \times 10^6$ V/cm) 实验数据点向更高 $\ln J$ 方向弯曲, 这表明发射机制开始从肖特基发射主导逐渐过渡到场致发射 (Fowler-Nordheim emission) 主导, 表现出场致发射特征^[13].

通过扩展肖特基方程拟合计算, 获得阴极的有效功函数为 (2.80 ± 0.05) eV, 与现有 Zr/O/W 肖特基式场发射阴极产品的标准值 $((2.9 \pm 0.1)$ eV)

高度符合, 这一结果证实了本研究所制备阴极具有优异的电子发射性能^[1].

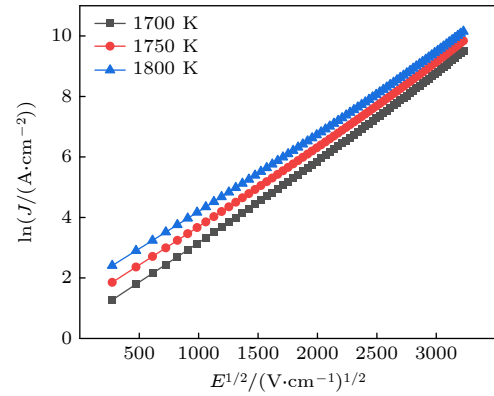


图 2 Zr/O/W 肖特基式热场发射阴极 ($R = 600$ nm) 在不同温度下的肖特基曲线

Fig. 2. Schottky plots of Zr/O/W Schottky thermal field emission cathode at three tip temperatures ($R = 600$ nm).

b 组阴极直流发射寿命测试采用恒定参数模式, 具体测试过程如下: 阴极总发射束流达到 $60 \mu\text{A}$ 且发射稳定时, 开始寿命测试; 测试期间保持电子源发射状态, 如遇外界因素引发的突然停机, 可重新启动系统, 待发射值达到停机前的数值时, 重新启动寿命累计; 计算机每天自动记录电子源发射数值和真空度; 当阴极总发射束流降至 $30 \mu\text{A}$ 时, 停止试验. 阴极寿命测试于 2024 年 4 月开始, 截至 2025 年 6 月已经进行了 8655 h (2024 年 5 月 28 日—2024 年 6 月 10 日因测试设备下腔体改装, 暂停发射寿命测试, 暂停前阴极总发射束流最后记录值为 $145.0 \mu\text{A}$, 恢复后首次记录值为 $146.7 \mu\text{A}$; 改装期间, 该组阴极样品始终未从发射腔体中取出, 常温下保存在优于 1.0×10^{-7} Pa 真空环境中), 测试过程中未出现明显的发射衰减, 期间实际总发射电流始终不低于 $100 \mu\text{A}$.

3.2 阴极表面形貌分析

通过热场扫描电子显微镜对 Zr/O/W 肖特基式场发射阴极发射端的微观形貌演化过程进行表征. 图 3(a) 和图 3(b) 分别给出了同一个 Zr/O/W 肖特基式场发射阴极在塑形前、塑形并发射测试 100 h 后的 SEM 图, 图 4 给出了该阴极发射测试 100 h 后尖端端面图. 如图 3(a) 所示, 初始态阴极尖端呈现非晶态特征, 无明显晶面显露; 而经过塑形和 100 h 发射测试后 (图 3(b) 及图 4), 阴极尖端发生了显著的结构重构: 在端面中心形成了呈现对称圆形的 W(100) 晶面 (半径约 150 nm), 周边

形成了属于{110}晶面簇的四个椭圆形晶面, 同时阴极针尖侧向曲面出现了明显晶面台阶结构^[4,5]. 这种多面体形貌在阴极达到稳定发射状态后表现出优异稳定性, 在器件整个工作寿命周期内能够保持基本不变.

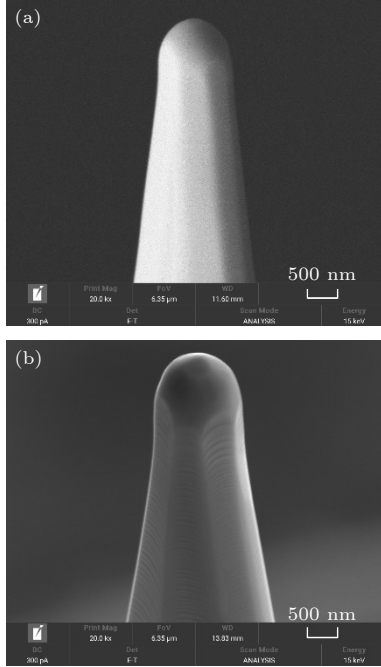


图3 Zr/O/W肖特基式场发射阴极 SEM图 (20000×)
(a) 发射测试前; (b) 发射测试后
Fig. 3. SEM images of Zr/O/W Schottky thermal field emission cathodes (20000×): (a) Before emission testing; (b) after emission testing.

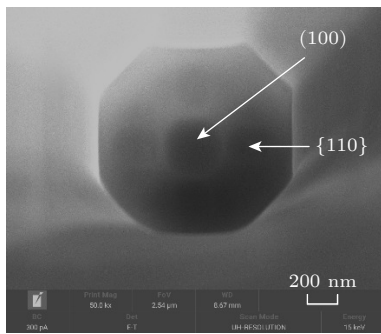


图4 Zr/O/W肖特基式场发射阴极发射端 SEM俯视图 (50000×)
Fig. 4. Top-view SEM image of the emission tip on Zr/O/W Schottky thermal field emission cathodes (50000×).

3.3 阴极表面成分分析

3.3.1 单晶钨(100)晶面

为了表征 Zr/O/W 肖特基式场发射阴极的界面元素分布特性, 本研究在样品取出后 12 h 内 (避

免大气污染影响) 采用热场扫描电子显微镜对 a 组阴极 W(100) 晶面发射区进行了 EDS 扫描分析 (测试深度 1 μm). 表 1 列出了阴极 W(100) 晶面在不同工作温度下的主要元素组成变化特征. 在阴极主要发射区 W(100) 晶面, O 元素比例 (以下均为原子比) 均超过 Zr 元素的 3 倍, 说明一定存在除氧化锆之外的氧化钨层. 随着阴极温度由 1700 K 升高至 1800 K, Zr 和 O 元素的含量均呈增加趋势, 其中 Zr 元素含量增加约 4 倍, O 元素含量增加约 2.5 倍, 说明 Zr 和 O 元素向 W 基体内部的扩散随温度升高而增强, 且该高温扩散行为更有利于 Zr 在 W 基体内部储存.

表 1 不同工作温度 W(100) 晶面的元素组成

Table 1. Elemental composition of the W(100) crystal plane at various working temperatures.

序号	温度 /K	W atomic percent/%	O atomic percent/%	Zr atomic percent/%
110503	1700	96.91	2.59	0.51
120902	1750	95.22	3.78	1.01
122804	1800	91.54	6.49	1.98

3.3.2 阴极针尖侧向曲面

通过原位扫描俄歇探针测试进一步分析阴极表面物质组成 (分析深度 5—50 Å, 空间分辨率 8 nm). 图 5 为 a 组中发射性能良好的 Zr/O/W 肖特基式场发射阴极, 将阴极样品在超高真空腔室 (优于 1×10^{-7} Pa) 中于 1750 K 激活, 稳定发射 100 h 后冷却, 取出阴极, 移入 PHI710 型原位扫描俄歇探针分析阴极表面元素分布情况^[14]. 阴极与样品台保持水平接触, 样品台向上倾斜 30° 暴露发射端面, 分析腔真空度 3.1×10^{-7} Pa, 设备具有自动点位跟踪功能.

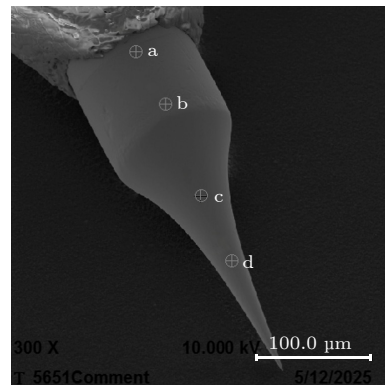


图5 阴极涂层至发射区 SEM图 (300×)
Fig. 5. SEM image of coating-to-emitter transition region (300×).

通过对图 5 阴极表面四个特征区域 (a—d 点) 的定点 AES 分析 (表 2), 揭示了阴极针尖的元素分布变化特征. 由表 2 可知, 所有检测点的 O 含量均显著高于 Zr 含量, 说明针尖表面普遍存在氧化钨层; 随着与氧化钨涂层中心距离增大 (a→c 点), Zr 原子百分含量从 7.11% 降至 5.17%, O 原子百分含量从 34.66% 降至 29.92%, 呈现明显的元素扩散衰减趋势, 表明元素主要以氧化钨涂层为中心、通过体扩散机制进行迁移; 在截面半径较小的 d 点腐蚀区, O 原子百分含量 (32.46%) 反而高于 c 点 (29.92%), 体现出针尖小尺寸区域存在氧元素富集现象.

表 2 阴极涂层至发射区 AES 分析结果

Table 2. AES analysis results of the cathode coating-to-emitter transition region.

序号	O atomic percent/%	Zr atomic percent/%	W atomic percent/%
a	34.66	7.11	58.22
b	29.86	6.78	63.35
c	29.92	5.17	64.9
d	32.46	4.6	62.94

图 6 为图 5 中阴极的尖端发射区, 在主要发射区 W(100) 面取点 1, 侧发射区取点 2, 非理想发射区取点 3, 4 和 5, 进行表面 AES 分析, 分析结果如表 3 所列, 体现出阴极尖端不同功能区域的元素分布特征: 在主要发射区 W(100) 面 (点 1) 和侧发射区 (点 2), O 原子百分含量显著超过 W 原子百分含量; 相比之下, 非理想发射区 (点 3、4、5) 呈现完全相反的特征, 其 W 原子百分含量高于 O 原子百分含量; 总体来看, (100) 面的 Zr 元素 (10.39%) 和 O 元素 (70.27%) 原子百分含量最高, 侧发射面次之, 均显著超过非理想发射区. 这种元素分布差异表明: 发射区, 特别是 W(100) 面, 形成了富 Zr 元素和 O 元素的表面结构, 而非理想发射区则保持了以 W 元素和 O 元素为主的成分特征.

3.3.3 阴极 W(100) 面深度方向

选择图 6 中主要发射面——W(100) 面的特征点 1, 在离子枪为 1 kV 2 mm×2 mm, SiO₂ 溅射速率为 2.5 nm/min 的条件下, 对不同溅射时间的针尖表面进行 AES 分析, 进一步深度剖析阴极内部物质组成. 由特征点 1 的成分深度分布情况 (图 7) 可知, W(100) 晶面从表面至 3 nm 深度范围内呈现出特征性的元素梯度分布. 在初始表面层 (0—

1.0 nm), O 原子含量显著高于 W 原子含量, 形成富氧表面层. 随着溅射深度增加至 3 nm, Zr 和 W 的比例整体呈现波动性上升的变化趋势, O 的比例随深度波动性快速衰减. 值得注意的是, 在 0.5—2.5 nm 深度区间, Zr 和 O 原子含量呈现同步波动; 在 0—3 nm 深度区间, W 和 O 原子含量呈

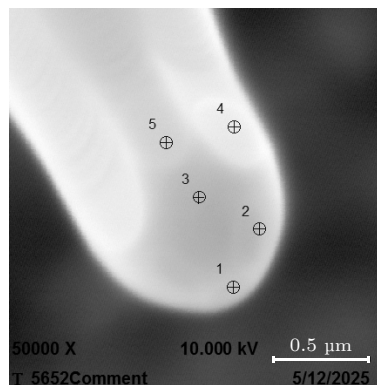


图 6 发射端表面 SEM 图 (50000×) 1) W(100) 面取点 1; 2) 侧发射区取点 2; 3) 非理想发射区取点 3、4 和 5

Fig. 6. Surface SEM morphology of emitter tip (50000×) with selected analysis points: 1) Take point 1 from the W(100) surface; 2) take points 2 from the side emission area; 3) take points 3, 4 and 5 from the non-ideal emission area.

表 3 发射端表面 AES 分析结果

Table 3. AES analysis results of emitter tip surface.

序号	O atomic percent/%	Zr atomic percent/%	W atomic percent/%
1	70.27	10.39	19.34
2	65.04	4.54	30.42
3	33.13	2.2	64.67
4	43.31	2.15	54.54
5	47.92	2.51	49.58

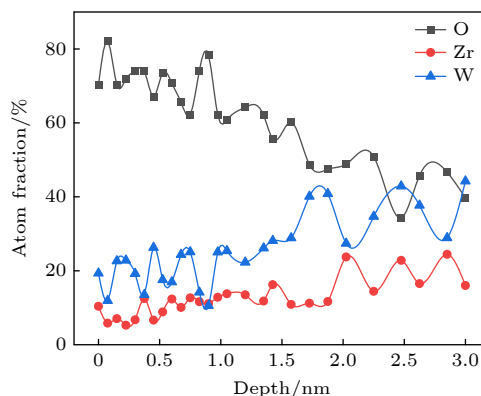


图 7 图 6 中阴极表面点 1 的成分深度分布

Fig. 7. Composition depth profile at Point 1 of Fig. 6 on surface.

现明显的反相波动关系;当 W 原子含量达到局部最小值时, Zr 原子含量往往同时出现峰值,且两者的原子含量相近(差距小于 4%).这种元素分布的振荡特征说明在 W(100) 面中 Zr 元素和 O 元素主要以 Zr-O 复合物形式存在,且 W-Zr-O 三元素之间形成了特定的晶格匹配关系.

4 讨论部分

4.1 阴极发射界面构成

由表 2、表 3 和图 7 可知,在 1700—1800 K 工作温度范围内, Zr/O/W 肖特基式场发射阴极的氧化锆涂层以 Zr-O 复合物形式通过体扩散机制向阴极针尖迁移,受浓度梯度、重力、曲率半径、晶体结构致密度和结合力等因素的影响^[15],在针尖尖端形成显著富集.温度依赖性分析(表 1)显示,随着温度从 1700 K 升至 1800 K, W 基体内部的 Zr-O 复合物储存量增加约 4 倍,这与发射电流密度的提升呈现显著正相关性(图 2).

在高温(1700—1800 K)和强电场($>10^7$ V/m)协同作用下,针尖区域发生特征性的表面重构,自发形成图 3 和图 4 中的(100)面和其他低指数晶面结构.由表 3 可知,电子发射区(特别是 W(100)面)形成了以 Zr-O 复合物为主的表面化学态,而非理想发射区则维持 W-O 主导的成分特征.这种选择性重构过程源于三个协同机制:1) Zr-O 复合物的晶界钉扎效应引导晶面取向;2) W 晶格的动态自修复能力维持结构稳定性;3) 表面能最小化驱动下的热力学平衡过程^[16].

由 Zr-W 二元相图可知,在 1773 K 时, Zr 在 W 中的原子溶解度仅为 0.9%,且随温度降低而急剧下降,在常温下趋近于零^[17,18],这一数值显著低于本研究中观察到的 Zr 在 W 基底中的实际溶解度(表 1、表 2),这种差异表明 O 的存在显著增强了 W 基底对 Zr 的固溶能力^[19].由于 Zr 的原子半径(约 160 pm)大于 W 的原子半径(约 139 pm),所以从原子尺度分析,在 W 基体中, Zr-O 复合物形成的 Zr—O 键必须具备一定的离子特性,从而降低 Zr 的有效原子尺寸,使 Zr-O 复合物更容易通过钨晶格扩散;同时, Zr—O 键还可以提供减小功函数所需的较大偶极矩^[9].

结合实验结果与分析,在 Zr/O/W 肖特基式场发射阴极尖端,最终形成以本征 W(100)晶面作

为结构模板、O 原子填充 W 晶格间隙位、嵌入 Zr-O 复合体的纳米级厚度氧化层,而不是传统理论所认为的 Zr-O 偶极子单分子层.在阴极工作过程中,该结构膜层在高温和强电场作用下形成具有低功函数特性的活性发射层;当表面层受到外部扰动(如温度变化、场强波动和反向离子轰击等)而损失 Zr-O 活性物质时,针尖内部或涂层处的 Zr-O 复合物在加热和电场的共同驱动下,能够通过体扩散或表面迁移及时补充到受损区域,“动态地”维持一个功函数较低且发射稳定的表面,从而形成 Zr/O/W 肖特基式场发射阴极独特的界面平衡机制和自修复特性.在阴极休眠期间,尽管表面可能形成新的氧化层或其他吸附物,存储在 W 基体内部的 Zr-O 复合物仍能保持稳定,保证了器件性能的可恢复性.

热场发射阴极的自修复能力正是其相比冷场发射阴极的优势所在:冷场发射阴极材料采用纯净的单晶钨针尖,对真空度要求极高(优于 1.0×10^{-8} Pa),且对外部扰动极为敏感.正是因为缺乏这种可迁移 Zr-O 复合物来修复扰动造成的损伤,其针尖表面状态极易发生不可逆的恶化,导致发射电流波动大、易出现故障^[1,4].

综上所述,阴极尖端的 Zr/O/W₍₁₀₀₎ 氧化膜层,可以降低阴极发射界面应变能、维持稳定的低功函数表面态,是 Zr/O/W 阴极实现极高发射电流密度、优异发射稳定性和超长工作寿命的物质基础,充分体现了该材料体系在电子发射器件应用中的显著优势.

4.2 阴极发射界面模型

基于上述表面分析结果,为深入探究 Zr/O/W 肖特基式场发射阴极的界面发射机制,本研究采用 Materials Studio 软件,以体心立方(BCC)单晶钨晶胞为基底,如图 8(a)所示,创新性地构建了原子尺度的阴极发射界面 W₂Zr₂O₄ 结构模型.考虑到随着深度向阴极表层接近, W(100)面氧含量呈现显著递增趋势,这种成分演变导致界面区域还可能形成两种特征结构:在次表层区域(氧中等富集)形成如图 8(b)所示的 W₂Zr₁O₅ 晶胞结构,而在最表层(氧高度富集)则自发转变为如图 8(c)所示的 W₂O₆(即 WO₃)晶胞构型.这种多层次的界面模型构建首次从原子尺度再现了 Zr-O-W 三元体系的梯度氧化过程.

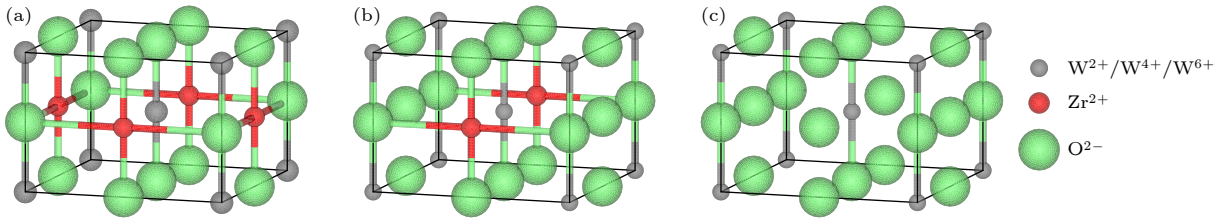


图 8 Zr/O/W 肖特基式场发射阴极表面层晶胞模型 (a) $W_2Zr_2O_4$; (b) $W_2Zr_1O_5$; (c) W_2O_6

Fig. 8. Unit cell models of surface layer in Zr/O/W Schottky thermal field emission cathodes: (a) $W_2Zr_2O_4$; (b) $W_2Zr_1O_5$; (c) W_2O_6 .

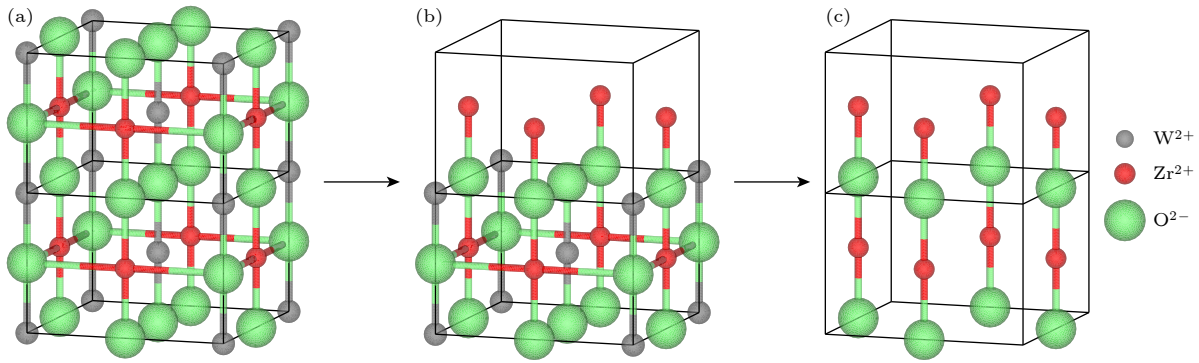


图 9 Zr/O/W 肖特基式场发射阴极表面层升温过程图

Fig. 9. *In-situ* surface layer of Zr/O/W Schottky thermal field emission cathodes under thermal activation.

W 属于 Cubic 晶系, 空间群为 $m-3m$, 原子序数 74, 晶胞参数为 $a = b = c = 3.18656$ nm, 所有的计算都是在开源的 CASTEP 模块中完成, 在密度泛函理论 (DFT) 理论下, 采用梯度 (GGA) 近似法, 势函数采用平面波超软赝势, 经收敛性测试后平面波截断能采用 300 eV, K 点取 $3 \times 3 \times 5$, 几何结构优化采用 LBFGS 算法, SCF 误差 2.0×10^{-6} eV, 其他参数一律选中等精度 [20-22].

利用 Materials Studio 软件的 CASTEP 模块, 进一步研究了 Zr/O/W 肖特基式场发射阴极在升温过程中的表面结构演化行为. 以周期性排列的 $W_2Zr_2O_4$ 晶胞模型为基础, 沿 [001] 晶面指数提取 2 个 $W_2Zr_2O_4$ 晶胞, 得到图 9(a) 的表面结构模型, 其在阴极温度从室温升至 1800 K 过程中发生了如图 9 所示的变化: 图 9(a) 中 W 原子和 O 原子以氧化物形式脱离晶格升华 (1200 K 时 WO_3 分子开始升华, 随后在 1670 K 时 WO_2 分子显著升华 [23]) 形成图 9(b), 进一步形成了图 9(c) 所示的 Zr-O 单元呈周期性排列的表面层结构.

通过 CASTEP 模块计算得到图 9 中模型的表面功函数: 图 8(a) 所示的 W(100) 面模型计算功函数为 5.02 eV, 而图 9(c) 所示的 Zr/O/W 界面模型计算功函数降至 2.85 eV, 这与纳米 WO_3 实测功

函数 (4.94 eV) [24] 和 Zr/O/W 肖特基式场发射阴极实测功函数 ((2.9 ± 0.1) eV) [1] 具有良好的一致性. 理论分析和实验表征共同表明, Zr/O/W 肖特基式场发射阴极的低功函数特性来源于 W(100) 晶面亚表面的 Zr-O 复合物向表面的扩散及其形成的周期性有序排列结构, 并通过高温工作状态下氧化锆涂层向针尖的持续扩散维持长期的界面平衡.

5 结 论

本文成功地研制出高性能 Zr/O/W 肖特基式热场发射阴极, 其发射电流密度可达 2.5×10^4 A/cm², 使用寿命突破 8000 h. 通过系统的微观表征分析, 揭示了阴极针尖成分分布特征: 在 W 基体中, 氧化锆涂层以 Zr-O 复合物形式扩散, 并在针尖 W(100) 晶面形成纳米级富集区. 在高温 (1700—1800 K) 和强电场 ($>10^7$ V/m) 协同作用下, Zr/O/W 阴极针尖表面自发形成了具有梯度特征的纳米 Zr/O/W₍₁₀₀₎ 氧化膜层, 包含 W(100) 晶面下方的氧渗入层、本征晶面模板层和表面 Zr-O 有序薄膜. 这种特殊的氧化膜层, 是 Zr/O/W 阴极实现高发射电流密度和长寿命的结构基础和物质基础.

基于这些重要发现, 本文利用 Materials Studio 软件进一步构建阴极发射界面结构模型, 模拟其动

态演化过程: 在工作状态下, W(100) 表面的氧化钨层发生选择性升华, 暴露出周期性有序排列的“Zr-O 多膜层”, 使该晶面功函数从初始的 5.02 eV 显著降低至 2.85 eV, 从而形成高效的电子发射集中区. 在 1700—1800 K 工作温度范围内, 氧化锆涂层通过持续扩散向针尖区域输送 Zr-O 复合物, 实现表面活性位点的自补充, 从而维持稳定的低功函数发射表面, 形成长效界面平衡机制. 本研究从原子尺度揭示了 Zr/O/W 肖特基式热场发射阴极的界面物理机制, 为理解该类阴极的高发射性能提供了新的理论依据, 也为探索新型高性能肖特基式热场发射阴极提供了潜在思路.

参考文献

- [1] Orloff J 2009 *Handbook of Charged Particle Optics* (2nd Ed.) (Boca Raton: CRC Press) pp2-5
- [2] Lamouri A, Muller W, Krainisky I L 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4764
- [3] Leung T C, Hu H, Liu A J, Lin M C 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 25763
- [4] Guo J M, Yin S Y, Zhang Y Q, Sun W Z, Gao X Y 2022 *J. Chin. Electron Microsc. Soc.* **41** 664 (in Chinese) [郭家美, 阴生毅, 张永清, 孙万众, 高向阳 2022 *电子显微学报* **41** 664]
- [5] Swanson L W, Schwind G A, Kellogg S M, Liu K 2012 *J. Vac. Sci. Technol., B* **30** 06f603
- [6] Bahm A, Schwind G, Swanson L 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 054322
- [7] Shimizu R 1998 *J. Electron Microsc.* **47** 371
- [8] Iiyoshi R 2011 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **645** 316
- [9] Danielson L R, Swanson L W 1979 *Surf. Sci.* **88** 14
- [10] Lee S C, Irokawa Y, Inoue M, Shimizu R 1995 *Surf. Sci.* **330** 289
- [11] Guo J M, Yin S Y, Sun W Z, Zhang Y Q 2024 *Proceedings of the 22nd Symposium on Vacuum Electronics* Guangzhou, China, May 9–11, 2024 p414 (in Chinese) [郭家美, 阴生毅, 孙万众, 张永清 2024 第 22 届真空电子学学术年会 广州, 中国, 5 月 9—11 日, 2024 第 414 页]
- [12] Wang X Q, Wang X X, Luo J R, Li Y 2022 *Rare Met. Mater. Eng.* **51** 4658 (in Chinese) [王兴起, 王小霞, 罗积润, 李云 2022 *稀有金属材料与工程* **51** 4658]
- [13] Zhou X W, Zhu X F, Hu Q, Huang T, Yang Z H 2011 *Vac. Electron.* **2** 24 (in Chinese) [周细文, 朱小芳, 胡权, 黄桃, 杨中海 2011 *真空电子技术* **2** 24]
- [14] Yin S Y, Lü X P, Ren F, Lu Z P, Wang X X, Wang Y, Han J, Zhang Q, Li Y 2021 *J. Electron. Inf. Technol.* **43** 3058 (in Chinese) [阴生毅, 吕昕平, 任峰, 卢志鹏, 王欣欣, 王宇, 邯娇, 张琪, 李阳 2021 *电子与信息学报* **43** 3058]
- [15] Cui Z Q, Qin Y C 2023 *Metallography and Heat Treatment* (3rd Ed.) (Beijing: China Machine Press) p225 (in Chinese) [崔忠圻, 覃耀春 2023 *金属学与热处理* (第 3 版) (北京: 机械工业出版社) 第 225 页]
- [16] Zhao Y C, Xu L J, Guo M Y, Li Z, Xu Z N, Ye J H, Wei S Z 2022 *J. Alloys Compd.* **921** 166153
- [17] Yu J Q 1987 *Binary Alloy Phase Diagrams Atlas* (1st Ed.) (Shanghai: Shanghai Science and Technology Press) p580 (in Chinese) [虞觉奇 1987 *二元合金状态图集* 第 1 版 (上海: 上海科学技术出版社) 第 580 页]
- [18] Diyou J, Li X, Xuemei H, Tao W, Jianfeng H 2018 *J. Mater. Res.* **34** 290
- [19] Alkhamees A, Zhou H B, Liu Y L, Jin S, Zhang Y, Lu G H 2013 *J. Nucl. Mater.* **437** 6
- [20] Liu K F, Sun D Z, Niu X H, Zhang H G, Chen W 2023 *Phys. Exp. Coll.* **36** 15 (in Chinese) [刘凯斐, 孙大中, 牛相宏, 张红光, 陈伟 2023 *大学物理实验* **36** 15]
- [21] Nie Z, Ma L, Xi X, Liu Y, Zhao L 2021 *J. Inorg. Mater.* **36** 1125
- [22] Kul'kova S E, Bakulin A V, Hocker S, Schmauder S 2013 *Tech. Phys.* **58** 325
- [23] Nagy D, Humphry-Baker S A 2022 *Scr. Mater.* **209** 114373
- [24] Kajita S, Ohta A, Ishida T, Makihara K, Yoshida T, Ohno N 2015 *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** 126201

Emission performance at the interface of Zr/O/W Schottky thermal field emission cathodes*

GUO Jiamei¹⁾²⁾ YIN Shengyi^{1)†} SUN Wanzhong³⁾ ZHANG Yongqing¹⁾
JIN He¹⁾ ZHAO Zichen¹⁾

1) (*Key Laboratory of High-Power Microwave Sources and Technologies, Aerospace Information Innovation Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China*)

2) (*School of Electronic, Electrical and Communication Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*KYKY Technology Co., Ltd., Beijing 100190, China*)

(Received 15 August 2025; revised manuscript received 19 September 2025)

Abstract

The Zr/O/W Schottky-type thermal field emission cathode is a key component in advanced electron beam instrumentation, with its unique interfacial emission mechanism remaining a focus of research in cathode technology. Traditional understanding attributes the decrease of work function at the cathode tip to a monolayer adsorption of Zr-O dipoles on the W(100) facet, with the electropositive orientation directed outward, perpendicular to the surface. This study successfully fabricates a high-performance Zr/O/W Schottky-type thermal field emission cathode that exhibits exceptional emission characteristics, including a current density of 2.5×10^4 A/cm² and operational stability exceeding 8000 h. Comprehensive microstructural characterization of the activated emission zone is performed utilizing energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Auger electron spectroscopy (AES), thereby precisely determining elemental distribution profiles across both surface and subsurface regions. The results reveal that during cathode preparation, the zirconia coating diffuses in the form of Zr-O complexes within the tungsten matrix, forming nanoscale enrichment zones specifically on the W(100) facet. Under operational conditions combining elevated temperature (1700–1800 K) and high electric field ($>10^7$ V/m), the W(100) surface develops not an adsorbed Zr-O dipole monolayer, but a nanoscale Zr/O/W₍₁₀₀₎ composite oxide structure. This multilayer structure consists of three coherently integrated components: 1) an oxygen-enriched diffusion layer beneath the W(100) interface, 2) the crystalline W(100) substrate, and 3) an overlying Zr-O thin film with multilayer thickness. First-principles calculations simulating the dynamic evolution of the W(100) emission interface during thermal treatment corroborate the experimental findings. The computed work function of the cathode emission surface decreases significantly from 5.02 eV (characteristic of nano-WO₃) to 2.85 eV, showing excellent agreement with experimental measurements. When the emission interface becomes unbalanced due to external perturbations, the continuous diffusion of the zirconia coating toward the tip region, combined with the diffusion of Zr-O complexes from the subsurface of the W(100) crystal plane to the interface, enables autonomous replenishment of surface-active sites. This dynamic process effectively maintains a stable low-work-function emission surface. Both theoretical and experimental evidence consistently demonstrate that the Zr/O/W₍₁₀₀₎ oxide film serves as the fundamental material basis for the exceptional emission current density, remarkable stability, and extended operational lifetime of Zr/O/W cathodes.

Keywords: Zr/O/W, thermal field emission cathode, electron emission

DOI: [10.7498/aps.75.20251100](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251100)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251100](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251100)

* Project supported by the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2022YFF0709400).

† Corresponding author. E-mail: ysy210@163.com



Zr/O/W肖特基式热场发射阴极界面发射性能研究

郭家美 阴生毅 孙万众 张永清 金鹤 赵梓辰

Emission performance at the interface of Zr/O/W Schottky thermal field emission cathodes

GUO Jiamei YIN Shengyi SUN Wanzhong ZHANG Yongqing JIN He ZHAO Zichen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 010805 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251100

CSTR: 32037.14.aps.75.20251100

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251100>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Sc₂O₃掺杂对稀土难熔钇盐阴极热发射性能的影响

Effect of Sc₂O₃ doping on thermal emission properties of rare-earth refractory yttrium salt cathode

物理学报. 2025, 74(15): 157901 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250520>

钡钨阴极优化与热电子发射性能

Improvement of barium tungsten cathode and investigation of thermionic emission performance

物理学报. 2022, 71(4): 047901 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211684>

石墨烯的形貌特征对其场发射性能的影响

Influence of morphological characteristics of graphene on its field emission properties

物理学报. 2024, 73(8): 086101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231784>

高压氦气平行极板击穿电压及场致发射的影响

Breakdown voltage of high pressure helium parallel plates and effect of field emission

物理学报. 2021, 70(13): 135102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210086>

离子束表面处理对光电阴极发射的影响

Effect of ion-beam surface treatment on photocathode emission

物理学报. 2021, 70(21): 218503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210587>

激光辐照含铜软木制备LIG/CuO复合材料及场发射性能

Preparation and field emission properties of LIG/CuO composites from laser irradiated copper-containing cork

物理学报. 2025, 74(13): 136102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250378>