

离子束辅助沉积碳膜抑制栅电子发射研究

柳襄怀¹, 任琮欣¹, 江炳尧¹, 朱 宏¹, 刘炎源², 刘静贤²

(1. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所离子束重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院电子学研究所, 北京 100080)

摘 要: 本文利用离子束辅助沉积方法在钼栅极的表面镀上一层碳膜, 采用模拟二极管的方法测量阴极活性物质 Ba、BaO 蒸发沉积在镀碳钼栅与纯钼栅表面后的电子发射性能. 测量结果表明, 镀碳钼栅的电子发射量显著减少. 依据 XPS、电子探针对钼栅极表面阴极发射物的分析结果, 初步探讨了离子束辅助沉积碳膜抑制栅电子发射的机制.

关键词: 钼栅极; 电子发射; 离子束辅助沉积

中图分类号: TN124 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112(2002)05-0661-03

Electron Emission Suppression Characteristics of Molybdenum Grid Coated with Carbon Film by Ion Beam Assisted Deposition

LIU Xiang-huai¹, REN Cong-xin¹, JIANG Bing-yao¹, ZHU Hong¹, LIU Yanyuan², LIU Jing-xian²

(1. Ion Beam Laboratory Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

2. Institute of Electronics Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Carbon was coated on the surface of molybdenum grids by ion beam assisted deposition (IBAD). Electron emission characteristics from the grids with and without carbon contaminated by active electron emission substance of the cathode were measured using analogous diode method. The results show that electron emission from the grid with carbon was much less than that from the grid without carbon. The cathode emission substance deposited on the carbon surface of the grid was analyzed by XPS and electron probe (EPMA) and the mechanism for suppression of electron emission of the grid with carbon is discussed.

Key words: Mo grid; electron emission; ion beam assisted deposition

1 引言

栅控脉冲行波管具有增益高、功率大、工作频带宽、体积小、重量轻、可靠性好等一系列优点, 是卫星通讯、导弹精密制导系统中的重要元件. 但在行波管工作时, 阴极活性物质在灯丝的高温作用下蒸发沉积到栅极网上. 由于栅极距阴极的距离很小, 栅极受阴极的热辐射, 以及阴极电子的轰击, 温度很高, 栅极会产生热发射. 沉积在栅网上的阴极物质, 又会增大栅极的热发射. 栅极发射电流的增加, 破坏了行波管的正常工作状态, 严重时会导致行波管失效. 因此对栅网表面进行处理, 抑制栅电子发射, 是延长行波管工作寿命的重要措施之一, 是雷达精密制导系统中的一个亟待解决的问题. 通常的做法是在栅网上镀贵金属^[1] 如铯、钽, 但寿命改善不明显, 不能满足目前的需要. 我们采用离子束辅助沉积工艺 (IBAD), 在 Mo 质栅网上镀类石墨碳膜, 已取得了显著的效果, 大大提高了栅控脉冲行波管的使用寿命^[2].

本文应用模拟真空二极管的方法, 研究和比较了镀碳 Mo 栅网和纯 Mo 栅网被阴极物质沾污后的电子发射性能. 采用

XPS 光电子谱、电子探针对上述试验后的两种不同 Mo 栅表面进行分析, 对碳膜抑制栅电子发射的机理进行了探讨.

2 实验

用离子束辅助沉积工艺 (IBAD) 在 Mo 栅网上镀碳膜. 实验是在从美国引进的 EATON Z200 离子束混合机上进行. 用电子束蒸发高纯石墨, 同时用能量为 30~90keV 的 Xe⁺ 离子束对沉积中的碳膜进行辅助轰击. 碳膜的沉积速率为 20nm/min. 碳膜厚度控制在 500nm 左右.

模拟真空二极管的结构如图 1 所示. 阴极采用 IBAD 方法沉积碳膜的 Mo 栅. 阳极为标准的钨钨材料 (4BaO·CaO·Al₂O₃). 两极间距小于 1mm. 阴极和阳极均用旁热式热子加热. 实验二极管经过装架、排气、激活、封装后, 二极管内的真空度优于 1 × 10⁻⁴Pa. 测量前把试验二极管阳极加热到 1140℃ 左右, 保持 30 分钟, 让钨钨阳极中的发射物质 Ba、BaO 蒸发到对面的阴极上. 此时阴极没有加热, 为冷态. 实验中所有的试验管阳极加热的温度与时间均相同, 使阴极表面沉积的 Ba、BaO 数量相当. 采用脉冲法测量二极管的 *I*-*V* 特性曲线.

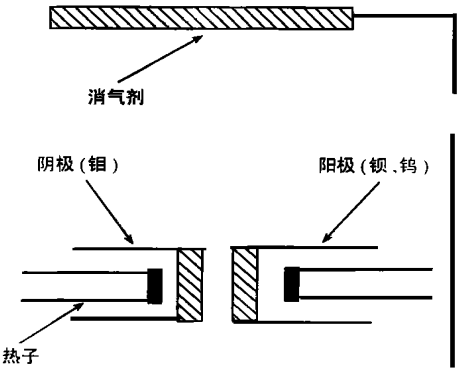


图1 试验二极管的结构示意图

应用 X 射线光电子谱(XPS)对镀有碳膜的试验二极管的阴极表面物质的化学态进行分析. XPS 表面分析是在上海钢铁研究所表面分析中心测量的. 在进行 XPS 测量前, 先将阴极从试验二极管中取出, 送入真空室后用 Ar^+ 离子枪对表面作 3

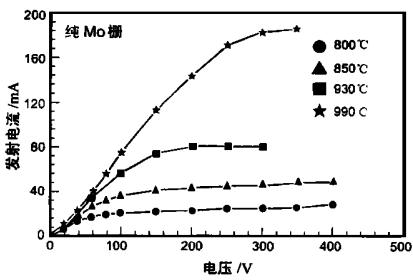


图2 纯 Mo 栅试验二极管的 I - V 特性曲线

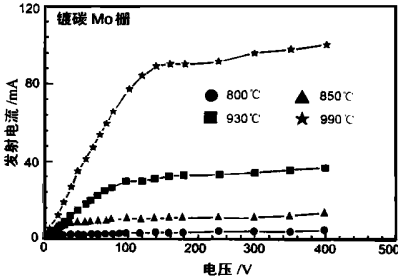


图3 镀碳 Mo 栅试验二极管的 I - V 特性曲线

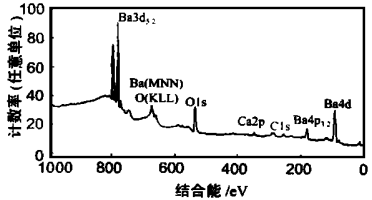


图4 试验二极管镀碳 Mo 栅表面 XPS 全谱

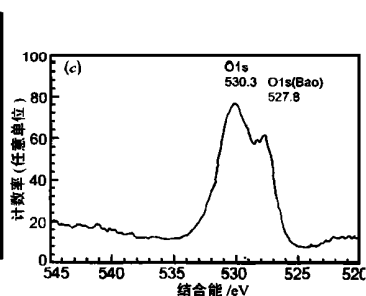
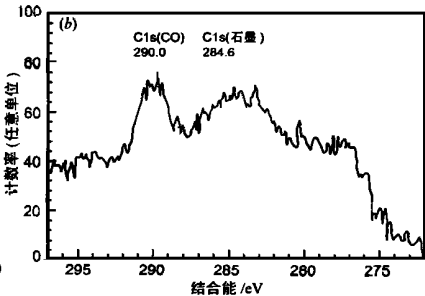
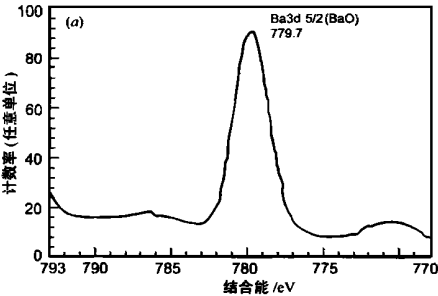


图5 (a) 试验二极管镀碳 Mo 栅表面 XPS 的 $\text{Ba}3d$ 局部谱; (b) 试验二极管镀碳 Mo 栅表面 XPS 的 $\text{C}1s$ 局部谱;

(c) 试验二极管镀碳 Mo 栅表面 XPS 的 $\text{O}1s$ 局部谱

从表中可以清楚看到, 镀有碳膜的 Mo 栅试验二极管的发射电流远小于纯 Mo 栅试验二极管的发射电流. 也就是说说明镀有碳膜的 Mo 栅试验二极管的电子发射能力降低了.

图 4 为 40keV Xe^+ 辅助轰击镀碳膜的试验二极管阴极的 XPS 全谱. 从图中可见, 在阴极表面主要有 Ba、O 及 Ca、C. 虽然 C 峰很小, 但是由于 C 的灵敏度因子为 0.2, 所以实际的 C 含量并不少.

图 5 为阴极表面 XPS 的局部谱, 可通过各元素的化学位移确定其化学状态. 图 5(a) 为 Ba 的 3d 谱, 峰位为 779.70eV. XPS 手册^[3]上给出的 BaO 中 Ba3d 峰为 779.65eV, 纯 Ba 的 3d 峰位为 779.30eV. 由此可见 Ba 化学位移不大, 仅为 0.35eV. 也

分钟溅射清洁.

3 结果与讨论

图 2 为纯 Mo 栅试验二极管的 I - V 特性曲线. 图 3 为 Mo 栅上镀有碳膜的试验二极管的 I - V 特性曲线. 从 2 图中可见 I - V 特性曲线都已达到了饱和区. 在相同的温度下, 比较二种试验二极管的饱和电流, 可以发现镀有碳膜的试验二极管的发射电流明显减小.

表 1 列出了二种试验二极管在所加电压均为 300V 时, 在不同的温度下的发射电流值.

表 1 镀碳 Mo 栅与纯 Mo 栅试验二极管在不同的温度下的发射电流值

温度(℃)	纯钼栅的发射电流(mA)	镀碳钼栅的发射电流(mA)
800	25	4
850	47	12
930	81	35
990	180	95

就是说 Ba 的 XPS 谱不能区分出 Ba 的化学态是纯 Ba 还是 BaO. 文献[4]也指出, 由于钡的化合物的化学位移太小, 实际上不可能非常正确地根据 Ba 的 XPS 化学位移来确定出 Ba 的化学状态. 但对于我们测得的结果, Ba 的 3d 峰位为 779.70eV, 与 BaO 中 Ba3d 峰位 779.65eV 更为接近. 我们认为 Ba 以 BaO 的形式存在的可能性较大.

图 5(b) 为阴极表面 C 的 1s 谱. 从谱中可见 C 是双峰结构. 这说明 C 存在两种化合态, 左峰为 290.0eV, 右峰为 284.6eV. 石墨 C 的峰位为 284.6eV. 由此看来右峰位表明 C 是以石墨态方式存在而没有化合. 而左峰为 290.0eV 与 CO 的 C 峰位 290.2eV 最为接近, 而 CO_2 中的 C 峰位为 291.8eV, 相差

较大.这说明,在阴极工作温度下,C与O发生化学反应生成了CO.

图5(c)为阴极表面O的1s谱.很明显,O也是双峰结构.这说明O也存在两种化合态.左峰为530.2eV,右峰为527.8eV.查得BaO中O1s峰为528.3eV与右峰接近,这说明右峰为BaO中的O.由于没查到CO中O的结合能.因此无法断定左峰为CO中的O峰位.

采用电子探针方法比较镀碳阴极和纯Mo阴极表面上Ba的残留量.测量结果表明纯Mo阴极上Ba的残留量大约是镀碳阴极表面上Ba的残留量的4倍.

依据上述的测量结果与分析,可以推断离子束辅助沉积碳膜抑制栅电子发射的机理大致如下:由于碳具有极高的熔点(3700℃),很高的逸出功(~5eV),较低的二次电子发射系数,因此镀碳栅极在较高的工作温度下(900℃)本身不会产生栅电子发射.在行波管的运行过程中,由于栅极距离阴极很近,(有些脉冲行波管的栅极与阴极的间距小于1mm),阴极上的发射物Ba、BaO不断蒸发沉积到栅极表面.而栅极的工作温度高达900~1000℃.Ba的熔点为725℃,其1200k的饱和蒸气压为266.7Pa.而BaO熔点为1918℃,其1200k的饱和蒸气压为 1.3×10^{-5} Pa.在栅极的高温作用下Ba的蒸发速率远较BaO为大,这样沉积在栅极表面的阴极残留物中以BaO居多.同时在栅极的高温作用下BaO与C可以发生化学还原反应^[5],生成的CO为气体,脱离栅极表面进入真空.而被还原的Ba仍留在栅极表面,在栅极的高温作用下,Ba不断蒸发,脱离栅极表面.由于上述的机理,在行波管的运行过程中,虽然阴极上的发射物Ba、BaO不断蒸发沉积到栅极表面.但是在栅极表面沉积的C原子的化学作用下,阴极沉积物Ba、BaO不断被去除,总量大大减小,从而有效地抑制了栅电子发射.但是必须注意到这种抑制栅电子发射的方式是以消耗C为代价的.文献[6]也观察到C被逐渐消耗的现象.这就要求栅极表面的镀碳层具有一定的厚度而且比较均匀.同时还要求镀碳层有一定的致密度,与Mo栅之间具有很好的结合力,在行波管的工作过程中受到热冲击而不致脱落.因为即使碳膜有一小部分脱落,Ba、BaO不断蒸发沉积到这个脱落点上,会形成一个很强的发射点,当这样的发射点达到一定数量时,栅流将变得很大,破坏行波管的正常工作.

离子束辅助沉积方法制备的碳膜具有优良的特性:沉积膜自身的应力小,比较致密,碳膜与衬底之间有一个过渡层,因此与衬底之间有较强的结合力,有很好的耐热冲击性能,可

以沉积较厚的碳膜,而在使用过程中不易脱落.我们应用离子束辅助沉积碳膜的Mo栅网,装在脉冲栅控行波管中,试验寿命已超过1000小时,已在军用和航天的设备中获得应用.

4 结论

应用离子束辅助沉积方法,在Mo栅网上沉积碳膜,可有效地减少阴极发射物Ba、BaO在栅极上的积累所引起的电子发射,有效地抑制了栅电子发射现象,可大大延长行波管的工作寿命.

参考文献:

- [1] G A Hass, A Shih. Study of high work function materials needed for close spaced grid applications [J]. Applications of Surf Sci, 1980, 4: 104-126.
- [2] Liu Xianghui. Control and application of electron emission of materials [R]. Proc. of 12th Inter. Conf. on Surface Modification of Materials by Ion Beam [C]. Marburg Germany: Surf Coat Technol, 2001.
- [3] Φ公司 XPS 手册 [Z].
- [4] J AT Verhoren, H van Doveren. XPS studies on Ba BaO and the oxidation of Ba [J]. Appl Surf Sci, 1980(5): 361-373.
- [5] 朱宏. 离子束辅助沉积碳膜研究及其在抑制栅发射中的应用 [D]. 上海: 中国科学院上海冶金研究所, 1995.
- [6] 官冲, 张济忠, 廖显恒. 抗电子发射钼栅极的性能分析 [J]. 功能材料, 1999, 30(3): 268-270.

作者简介:



柳襄怀 男,1937年6月1日生于浙江省温岭县,研究员(博导),中国科学院上海微系统与信息技术研究所,离子束重点实验室学术委员会主任,材料表面离子束改性(SMMIB)国际委员会委员.



任琮欣 男,1944年8月生于江苏省武进县,高级工程师,从事离子束溅射沉积薄膜,如高温超导薄膜、氧敏薄膜、类金刚石薄膜、双轴取向YSZ薄膜等和离子束表面微细加工研究,发表论文80余篇.