

第一性原理研究掺入钒、锶的钡钨阴极 表面功函数及吸附能

刘继琛, 邵文生, 张 珂

(中国电子科技集团公司第十二研究所, 北京 100015)

摘要: 应用第一性原理赝势法, 构建了不同的阴极表面原子模型, 并计算了功函数和吸附能. 以 $(2 \times 2 \times 1)W(001)$ 面为基础, 在表面的顶位、桥位和洞位分别吸附1 ML的O原子, 发现O原子更倾向于吸附在顶位, 并且功函数最大. 将Ba原子吸附在W-O表面后, 发现Ba原子更有可能吸附在洞位, 表面最佳覆盖度在0.5 ML左右. 在W-O-Ba表面的洞位吸附V原子和Sr原子, 发现同时吸附2种原子后体系的吸附能更有可能取决于最后吸附的原子, V的吸附使表面功函数降低, Sr使表面功函数升高. 最后制备了掺入3%钒酸锶的新型钡钨阴极, 在1 050 °C下脉冲发射电流密度达 8.71 A/cm^2 , 高于普通钡钨阴极的 6.77 A/cm^2 , 通过实验证实理论仿真具有合理性, 可以进一步优化表面结构, 提高阴极发射能力.

关键词: 第一性原理; 钡钨阴极; 功函数; 吸附能; 表面掺杂

中图分类号: TN1;O462

文献标识码: A

文章编号: 0372-2112(2023)07-1977-06

电子学报 URL: <http://www.ejournal.org.cn>

DOI: 10.12263/DZXB.20211286

First-Principles Study on the Surface Work Function and Adsorption Energy of Barium-Tungsten Cathode Doped with Vanadium and Strontium

LIU Ji-chen, SHAO Wen-sheng, ZHANG Ke

(The 12th Research Institute of China Electronics Technology Corporation, Beijing 100015, China)

Abstract: Using first-principles pseudopotentials, different atomic models of the cathode surface are constructed, and the work function and adsorption energy are calculated. Based on the $(2 \times 2 \times 1)W(001)$ plane, 1 ML of oxygen atoms are adsorbed on the top, bridge, and hole positions on the surface. It is found that O atoms are more inclined to be adsorbed at the top and have the largest work function. After adsorbing Ba atoms on the surface of W-O, it is found that Ba atoms are more likely to be adsorbed on the hole, and the best surface coverage is about 0.5 ML. V atoms and Sr atoms are adsorbed in the holes on the surface of W-O-Ba, and it is found that the adsorption energy of the system after the two atoms are adsorbed at the same time is more likely to depend on the last adsorbed atom. The adsorption of V makes the surface work function decrease, while Sr makes the surface work function increase. Finally, a new type of barium tungsten cathode doped with 3% strontium vanadate is prepared, and the pulse emission current density reaches 8.71 A/cm^2 at 1 050 °C, which is higher than the 6.77 A/cm^2 of ordinary barium aluminate cathode. The theoretical simulation results are verified to be reasonable by experiments, and it can further optimize the surface structure and improve the cathode emission performances.

Key words: first-principles; barium tungsten cathode; work function; adsorption energy; surface doping

1 引言

钡钨阴极作为真空电子器件的电子源, 其性能好坏直接决定了电子管的整体质量和使用寿命. 为了提高扩散阴极的发射电流密度, 最直接的方法就是升高工作温度和降低阴极表面功函数, 但温度过高会导致

活性发射物质快速蒸发, 严重影响阴极寿命, 故一般都采用降低阴极表面功函数来实现低温大电流的目标. 使用第一性原理构建阴极表面发射模型并计算阴极的表面功函数已在国际上得到了广泛应用, 同时对阴极表面的理论模拟计算有助于对阴极的微观发射机理有

更深刻的理解^[1,2].

典型的钨钨阴极是由多孔钨基浸渍氧化钡、氧化钙和氧化铝的混合物组成,在高温工作状态下,活性发射物质与钨基反应生成自由钡扩散至表面,形成功函数很低的发射表面,产生大量电子^[3]. 根据 Ba, Ca 和 Al 摩尔比的不同分为 411 盐、532 盐及 612 盐等等,通过在阴极表面覆一层 300~600 nm 的铂族金属薄膜(Os, Ir 等)得到的 M 型阴极可以极大地降低阴极表面的功函数,普遍得到的发射电流密度为 20~30 A/cm². 为了进一步提高钨钨阴极的发射性能,国内研究的热点主要在活性发射物质中掺入过渡金属元素,添加不同的过渡金属元素会对阴极性能产生不同的影响,复合添加会起更好的效果.

2 计算方法

本文研究的主要目的是通过第一性原理计算构建掺入过渡金属元素钒和碱土金属元素锶的钨钨阴极表面发射模型,计算其功函数,希望能够对活性发射物的研究起指导作用. 使用 Materials Studio 导入钨原子结构模型,进行几何优化,找到能量最低的基态,最大迭代次数选择 100 次,截断能为 272.0 eV. 计算精度选为 Fine,采用基于广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)的超软赝势及电子的交换关联相互

作用选取 PBE 交换关联函数. 经过几何优化,钨的晶格常数从 3.165 Å 优化到 3.190 Å,使用优化后的钨原子结构模型切出钨的(001)面,选取 5 层原子构成层晶(slab)来模拟表面,其中下面 4 层是基底 W 原子,上面 1 层为表面 W 原子,固定基底 4 层 W 原子,弛豫表面 1 层 W 原子,建立厚度为 15 Å 的真空层,在 z 方向周期性排列的相邻 slab 之间保留厚度超过 10 Å 的真空区域,避免层晶之间的相互干扰. 建立(2×2×1)W(001)面的超晶胞,以便在 W 表面掺杂多个原子. 计算功函数为 4.164 eV,与之前文献发表的功函数 4.090 eV^[4]相比,相差约 1.8%,表明计算值较为可靠.

3 结果和讨论

3.1 W(001)面吸附 O 原子

根据现在广为阴极研究者所接受的阴极发射偶极子理论,阴极工作过程中在 W 表面形成 W-O-Ba 单原子层,极大的降低了阴极表面的功函数,产生出大量电子^[4]. 我们的研究思路是在 W 的(2×2×1)超晶胞表面吸附一层 O 原子,根据吸附 O 原子位置和数量的不同研究 O 原子的吸附对 W 表面功函数的影响. 一般地,体心立方结构的 W 原子表面有 3 种位置可以吸附原子,分别为顶位、桥位和洞位,如图 1 所示(W 为蓝色原子, O 为红色原子).

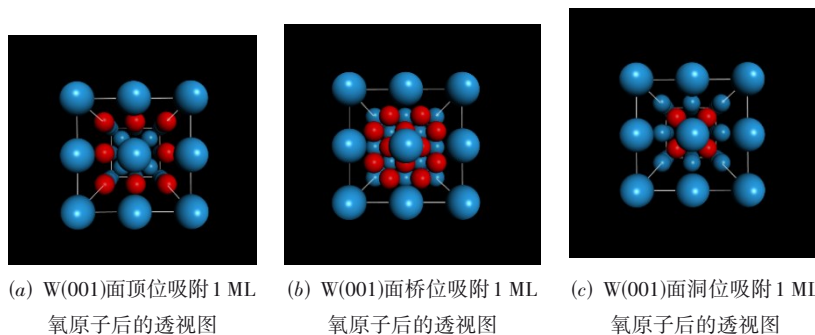


图 1 W(001)面顶位、桥位及洞位吸附 1 ML 氧原子后的透视图

为了讨论 O 原子吸附在(2×2×1)W(001)表面可能的稳定结构,计算了 O 原子在 3 种吸附位置上的吸附能,即

$$E_{\text{ad}} = -\frac{1}{N} (E_{\text{O+W(001)}} - NE_{\text{O}} - E_{\text{W(001)}}) \quad (1)$$

其中, N 表示吸附在(2×2×1)W(001)表面的 O 原子个数,分别为 4, 8 和 4; $E_{\text{O+W(001)}}$, E_{O} 和 $E_{\text{W(001)}}$ 分别表示吸附后的体系、孤立氧原子和吸附前 W(001)基底的能量^[5,6]. 吸附能为负代表吸热反应,为正代表放热反应. 吸附能数值越大, O-W 相互作用越强,吸附后体系越稳定,吸附越容易发生. O 原子吸附在顶位、桥位和洞位的吸附能分别为 9.11 eV, 7.40 eV 和 8.20 eV, 表明 O 原子更倾向于吸附在顶位,不易吸附在桥位和洞位^[7,8].

分别在这 3 种位置吸附覆盖度 1 ML 的氧原子,功函数计算如下:

$$\Phi = E_{\text{VM}} - E_{\text{F}} \quad (2)$$

其中, E_{VM} 为真空能级; E_{F} 为费米能级. 在顶位时,功函数达到了 5.646 eV; 在洞位时,功函数只有 4.291 eV, 略高于 W(001)面的功函数^[9]. 一般地,氧原子在钨表面的吸附会使逸出功增加 1~2 个电子伏,这与负电性原子吸附理论有很好的吻合. 氧原子属于负电性原子,对电子有很大的亲和势,会把电子从晶格中拉向吸附层一侧,形成负电在外的偶极子层,降低表面电位,使位垒高度升高,功函数增大^[10,11].

随后在(2×2×1)W(001)表面的顶位分别吸附 0.25 ML, 0.5 ML 和 0.75 ML 的 O 原子,如图 2 所示(W 为

蓝色原子, O 为红色原子), 研究功函数与吸附能随 O 原子覆盖度的变化关系. 计算得到功函数 4.535 eV, 4.998 eV 和 5.262 eV, 随着吸附 O 原子密度的增加, 功函数单调增大, 当 O 原子覆盖度为 1 时, 功函数最大达到了 5.646 eV. 计算 0.25 ML, 0.5 ML, 0.75 ML 和 1 ML 覆盖度下 O 原子的吸附能, 分别为 10.32 eV, 9.94 eV, 9.31 eV 和 9.11 eV, 其中 N_0 分别为 1, 2, 3 和 4, 吸附能数值整体较大, 表明 O 原子很容易吸附在 W(001) 表面. 随着覆盖度 θ 的增加, O 原子间的距离缩短, 静电排斥作用增强, 吸附能逐渐减小, 吸附变得相对困难.

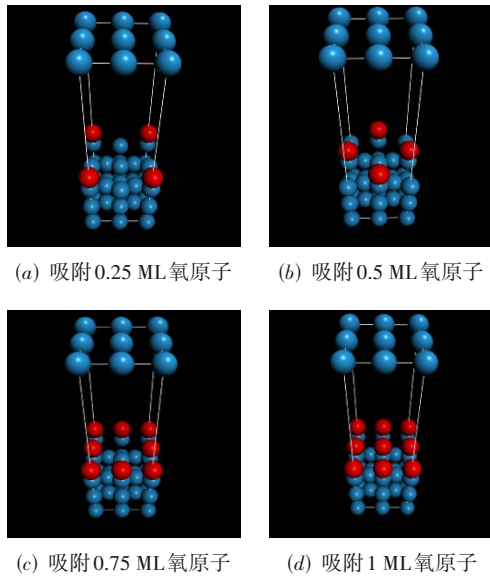


图2 W(001)面的顶位分别吸附 0.25 ML, 0.5 ML, 0.75 ML 和 1 ML 的 O 原子

3.2 W-O(顶位)表面吸附 Ba 原子

在 W-O(顶位)表面吸附不同数量的钡原子, 和 O 氧原子相同, Ba 原子在 $(2 \times 2 \times 1)W(001)-O$ (顶位)表面也有 3 种可能的吸附位, 分别为顶位、桥位和洞位, Ba 原子的吸附能为 1.84 eV, 1.42 eV 和 2.85 eV, 计算如下:

$$E_{ad} = -\frac{1}{N} \left(E_{Ba+W(001)_{O(顶位)}} - NE_{Ba} - E_{W(001)_{O(顶位)}} \right) \quad (3)$$

可见 Ba 原子更倾向于吸附在 W-O(顶位)表面的洞位. 为了观察不同覆盖度的 Ba 原子对表面功函数的影响, 在 W-O(顶位)表面的洞位分别吸附 0.25 ML, 0.5 ML, 0.75 ML 和 1 ML 覆盖度的 Ba 原子, 如图 3 所示 (Ba 为深绿色原子), 功函数为 2.487 eV, 2.071 eV, 2.713 eV 和 3.118 eV, 与之前相比有很大的降低, 这归因于在 W 表面形成了 Ba-O 偶极子层. 同时由于 W 表面吸附了氧原子, 增加了基底的逸出功, 提高了钡原子与基底的结合能, 更有效地降低了功函数^[12].

但是功函数的变化量与 Ba 的吸附量并不呈简单的线性关系, 一开始吸附 0.25 ML 覆盖度的 Ba 原子后, 功

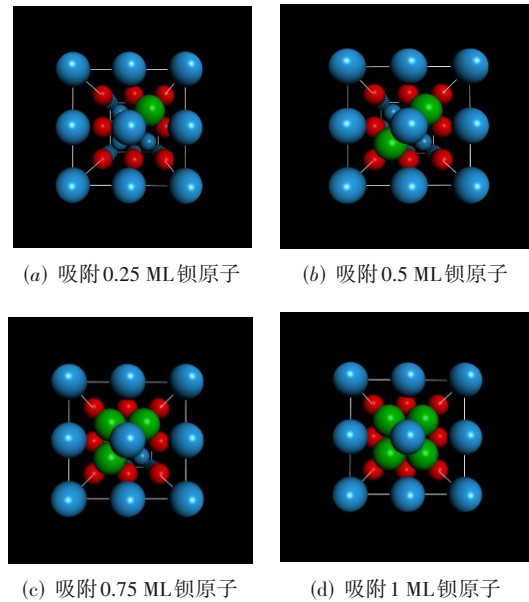


图3 W(001)面的顶位吸附 0.25 ML, 0.5 ML, 0.75 ML, 1 ML 的 Ba 原子

函数明显减小, 从 5.646 eV 变为 2.487 eV, 这是由于 Ba 原子很容易失去最外层的 2 个价电子, 转移给内层的 O 原子, 使覆盖层电子密度小于基体表面层的电子密度, 形成正电在外的偶极子层, 表面电位升高, 位垒高度降低, 逸出功减小. 随着 Ba 原子覆盖度增加到 0.5 ML, 得到最小功函数 2.071 eV, 此时在表面继续吸附 Ba 原子, 功函数不再减小, 而是逐渐增大, 最后当 Ba 原子覆盖度达 1 ML 时达到最大 3.118 eV, 如图 4 所示. 这归因于偶极子间的去极化作用, 当吸附原子数量达到最佳覆盖度后, 由于偶极子间的相互作用逐渐增强, 此时位于中间的原子受到邻近偶极子电场的作用产生去极化, 减小偶极矩, 使逸出功增大^[13,14]. 可以预测功函数在表面 Ba 覆盖度为 0.5 ML 左右时达到最小值, 即 Ba 在

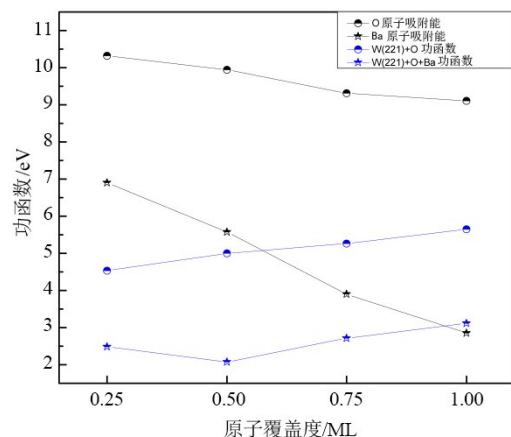


图4 O 和 Ba 原子的吸附能随覆盖度的变化情况(黑色曲线)及 O 原子吸附在 W 表面与 Ba 原子吸附在 W-O(顶位)表面时功函数随覆盖度的变化情况(蓝色曲线)

W-O(顶位)表面的最佳覆盖度为0.5 ML左右.

最后计算了Ba原子覆盖度为0.25 ML, 0.5 ML, 0.75 ML和1 ML的吸附能, 分别为6.90 eV, 5.57 eV, 3.90 eV和2.85 eV, 随着Ba原子覆盖度逐渐增加, 吸附能逐渐减小, 这与O原子情况一致, 不同的是Ba原子吸附能整体偏小, 表明Ba原子在W-O(顶位)表面的吸附更困难.

3.3 W-O(顶位)-0.5Ba表面吸附V原子和Sr原子

由于Ba原子覆盖度达0.5 ML时W-O(顶位)表面的功函数最低, 故在此基础上吸附V原子和Sr原子, 观察吸附后体系的吸附能与功函数的变化情况. 根据之前的文献, Sr原子和V原子都更倾向于吸附在表面的洞位^[15], 故在W-O(顶位)-0.5Ba表面的剩余洞位分别吸附覆盖度为0.25 ML和0.5 ML的V原子和Sr原子, 如图5所示(V为灰色原子, Sr为浅绿色原子, Ba为深绿色原子). V原子的吸附能分别为9.90 eV和9.23 eV, 即

$$E_{\text{ad}} = -\frac{1}{N} \left(E_{\text{V+W(001)}_{\text{O(顶位)}_{\text{0.5Ba}}}} - NE_{\text{V}} - E_{\text{W(001)}_{\text{O(顶位)}_{\text{0.5Ba}}}} \right) \quad (4)$$

这表明V原子很容易吸附在W-O-Ba表面. 功函数分别为2.171 eV和2.313 eV, 比之前的2.071 eV略高, 在理论上这将减小阴极的发射电流密度. 当表面吸附Sr原子时, 吸附能为1.58 eV和1.52 eV, 相比V原子吸附能很小, 表明Sr原子并不容易吸附在W-O-Ba表面, 功函数为2.718 eV和2.550 eV, 功函数明显增大, 这会导致阴极的发射电流密度下降, 但由于Sr原子的吸附能很小, 故吸附在阴极表面的Sr原子会很少.

最后在W-O(顶位)-0.5Ba表面同时吸附0.25 ML的V原子和Sr原子, 如图6所示(V为灰色原子, Sr为浅绿色原子, Ba为深绿色原子). 此时吸附能会有2个数值:

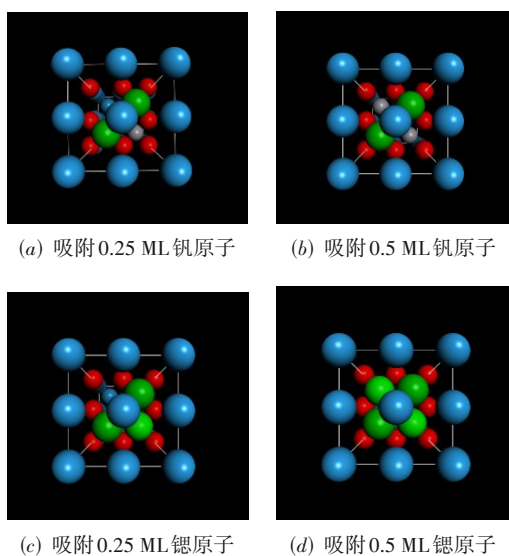


图5 W-O(顶位)-0.5Ba表面的洞位分别吸附0.25 ML, 0.5 ML的V和Sr原子

(1)先吸附V原子,再吸附Sr原子;(2)先吸附Sr原子,再吸附V原子. 吸附能分别为1.96 eV和10.28 eV, 相差很大, 表明吸附顺序的不同对吸附后体系的稳定性有很大影响. 根据之前吸附V原子和Sr原子的吸附能, V原子的吸附能普遍偏高, Sr原子的吸附能普遍偏低, 所以在复合吸附的情况下, 吸附能更有可能取决于最后吸附的原子. 功函数为2.564 eV, 与之前单独吸附0.25 ML的Sr原子相比, 在此基础上吸附0.25 ML的V原子后体系的功函数从2.718 eV降低为2.564 eV, 表明V的掺入使体系功函数降低; 与之前单独吸附0.25 ML的V原子相比, 在此基础上吸附0.25 ML的Sr原子后功函数从2.171 eV升高到2.564 eV, Sr的掺入使体系功函数升高.

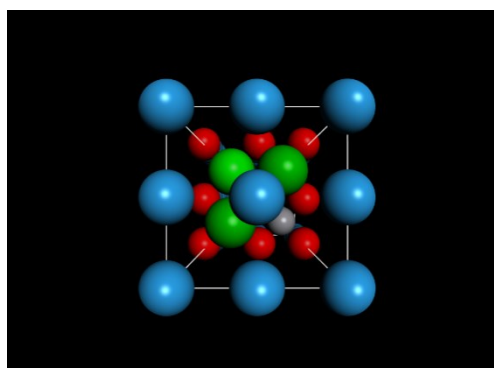


图6 W-O(顶位)-0.5Ba表面同时吸附0.25 ML的V和Sr原子

3.4 阴极发射性能测试

为模拟在阴极表面掺入钒原子和锶原子, 选取在活性发射物质铝酸盐中掺入质量比3%的钒酸锶, 掺入方法选取机械混合法, 在研钵中将铝酸盐与钒酸锶粉末充分研磨, 使其均匀混合, 形成新型活性发射物质, 涂覆在多孔钨基表面, 在氢炉中加热至高温浸渍入多孔钨基孔隙中, 经过表面净化后装入水冷阴极二极管中测试, 过程分为: 烘烤阳极去气; 阴极加热至1 100 °C保温半小时去气; 1 150 °C激活半小时; 1 050 °C支取1 A/cm²的电流密度老炼48 h.

使用直接偏离点电流法测量阴极拐点电流密度, 得到电流电压双对数曲线, 如图7所示, 在1 100 °C下脉冲发射电流密度达到了14.25 A/cm², 远高于之前测试的未掺杂钒酸锶粉末的纯铝酸盐阴极8.99 A/cm²; 在阴极正常工作温度1 050 °C下脉冲发射电流密度达到了8.71 A/cm², 明显高于未掺杂钒酸锶粉末的纯铝酸盐阴极6.77 A/cm², 并且斜率为1.33, 表明阴极发射较为均匀. 可见掺入钒和锶后有助于在阴极表面形成具有低功函数的发射表面, 提高阴极发射电流密度, 但是实际的阴极工艺还不能完全达到仿真的理想结构, 还需要优化工艺以达到更理想的效果^[16].

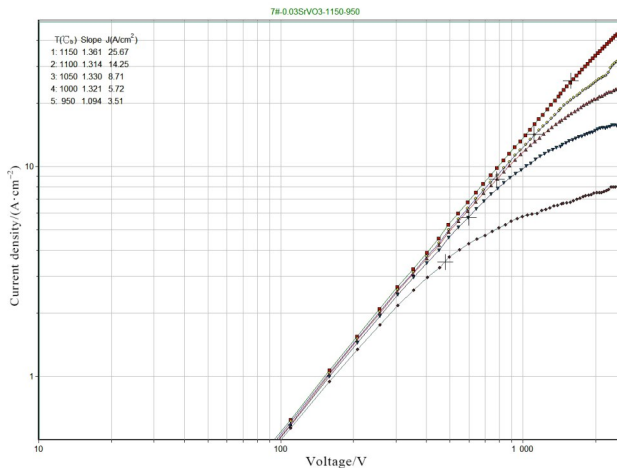


图7 掺入3%钒酸铯的阴极伏安特性测试曲线

4 结论

本文使用第一性原理密度泛函理论研究了W(001)面不同位置下吸附O原子对阴极表面功函数的影响,发现O原子很有可能吸附在W(001)面的顶位.对于Ba原子,则更倾向于吸附在W-O表面的洞位,且Ba的最佳覆盖度在0.5 ML左右.同时在W-O-Ba表面吸附V原子和Sr原子,吸附能由于吸附顺序的不同有很大差异,更有可能取决于最后吸附的原子.V原子很容易吸附在W-O-Ba表面,Sr原子的吸附则很困难,V的掺入使阴极表面功函数降低,Sr的掺入使阴极表面功函数升高.最后制备了掺入3%钒酸铯的钨钨阴极,在1050 °C下脉冲发射电流密度达8.71 A/cm²,高于目前的钨酸盐阴极,有望通过在钨酸盐中掺入钒和铯来进一步提高阴极发射电流密度.实验结果证明仿真结果可以指导实验,具有一定合理性.

参考文献

- [1] FORMAN R. Surface studies of Barium and Barium oxide on tungsten and its application to understanding the mechanism of operation of an impregnated tungsten cathode[J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47(12): 5272-5279.
- [2] JACOBS R, MORGAN D, BOOSKE J. Work function and surface stability of tungsten-based thermionic electron emission cathodes[J]. *APL Materials*, 2017, 5(11): 116105.
- [3] THOMAS R E. Diffusion and desorption of Barium and oxygen on tungsten dispenser cathode surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 1985, 24(3/4): 538-556.
- [4] WANG J, WANG S Q. Surface energy and work function of fcc and bcc crystals: Density functional study[J]. *Surface Science*, 2014, 630: 216-224.
- [5] 许桂贵, 吴青云, 张健敏, 等. 第一性原理研究氧在Ni(111)表面上的吸附能及功函数[J]. *物理学报*, 2009, 58(3): 1924-1930.
- [6] XU G G, WU Q Y, ZHANG J M, et al. First-principles study of the adsorption energy and work function of oxygen adsorption on Ni(111) surface[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(3): 1924-1930. (in Chinese)
- [7] 陈文斌, 陶向明, 陈鑫, 等. Ag(100)表面氧吸附的密度泛函理论和STM图像研究[J]. *物理学报*, 2008, 57(1): 488-495.
- [8] CHEN W B, TAO X M, CHEN X, et al. A density-functional theory study on the chemisorption and STM images of Ag(100)/O surface[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(1): 488-495. (in Chinese)
- [9] 王芒芒, 宁华, 陶向明, 等. Au(110)表面结构和氧原子吸附的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2011, 60(4): 616-625.
- [10] WANG M M, NING H, TAO X M, et al. Density-functional theory investigation of atomic geometry and oxygen adsorption of Au(110) surface[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(4): 616-625. (in Chinese)
- [11] 王芒芒, 宁华, 陶向明, 等. Ir(110)表面原子结构、氧原子吸附和STM图像的第一性原理研究[J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2011, 41(9): 1080-1088.
- [12] WANG M M, NING H, TAO X M, et al. Ab-initio investigation on atomic geometry, oxygen adsorption and STM images of the Ir(110) surface[J]. *Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica)*, 2011, 41(9): 1080-1088. (in Chinese)
- [13] 彭宇飞, 秦臻, 陈弹蛋, 等. 热阴极逸出功非均匀性对本征发射度的影响[J]. *电子学报*, 2019, 47(3): 643-648.
- [14] PENG Y F, QIN Z, CHEN D D, et al. Intrinsic emittance of thermionic cathode with work function variation[J]. *Acta Electronica Sinica*, 2019, 47(3): 643-648. (in Chinese)
- [15] 江剑平. 阴极电子学与气体放电原理[M]. 北京: 国防工业出版社, 1980: 13-15, 57-79.
- [16] David S Sholl, Janice A Steckel 著. 李健, 周勇 译. 密度泛函理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014: 10-15, 73-80.
- [17] 侯柱锋, 朱梓忠, 黄美纯, 等. Ag, Au, K吸附在W(001)表面上的功函数随外加电场的变化[J]. *物理学报*, 2002, 51(7): 1591-1595.
- [18] HOU Z F, ZHU Z Z, HUANG M C, et al. Work function change of Ag, Au, K adsorbed on W(001) surface as a function of external electric field[J]. *Acta Physica Sinica*, 2002, 51(7): 1591-1595. (in Chinese)
- [19] 曾振华, 邓辉球, 李微雪, 等. O在Au(111)表面吸附的密度泛函理论研究[J]. *物理学报*, 2006, 55(6): 3157-3164.
- [20] ZENG Z H, DENG H Q, LI W X, et al. Density function

theory calculation of oxygen adsorption on Au (111) surface[J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(6): 3157-3164. (in Chinese)

- [14] 宁华. Be(0001)和Nb(110)、Nb(100)表面吸附小分子与原子的第一性原理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
NING H. Ab-Initio Studies on the Adsorptions of Small Molecules and Atoms on Be(0001), Nb(110), and Nb(100) Surfaces[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012. (in Chinese)
- [15] JI D P, ZHU Q X, WANG, S Q, et al. Detailed first-principles studies on surface energy and work function of hexagonal materials[J]. Surface Science, 2016, 651: 137-146.
- [16] 漆世锴, 王小霞, 王兴起, 等. 磁控管用新型直热式稀土铪酸钪陶瓷阴极研究[J]. 电子学报, 2020, 48(11): 2233-2241.
QI S K, WANG X X, WANG X Q, et al. A novel direct-heated rare-earth $Gd_2Hf_2O_7$ ceramic cathode applied in magnetron[J]. Acta Electronica Sinica, 2020, 48(11): 2233-2241. (in Chinese)

作者简介



刘继琛 男, 1997年11月出生, 宁夏银川人. 硕士研究生. 主要研究方向为阴极电子学.
E-mail: 1656546514@qq.com



邵文生 男, 1971年出生, 山西运城人. 研究员. 主要研究方向为阴极电子学.



张珂 男, 1974年出生, 安徽亳州人. 研究员. 主要研究方向为阴极电子学.