

微型热阴极性能及理论分析

张 敏, 杨鹏云, 张 珂, 高玉娟, 孟维思

(中国电子科技集团公司第十二研究所, 北京 100015)

摘 要: 为了满足高频段真空器件对阴极提出大电流密度、小电子注尺寸的需求, 本文利用聚焦离子束刻蚀技术在通过双离子束辅助沉积技术沉积了锆抑制膜的浸渍钨酸盐阴极表面上制备出发射面直径为 100 μm 的微型阴极. 实验结果显示: 沉积的锆抑制膜在 370 h 内有效抑制了阴极的电子发射; 当温度为 950 $^{\circ}\text{C}$, 其发射面的平均电流密度可达到 43 A/cm^2 ; 当温度为 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时, 发射区域平均电流密度为 58 A/cm^2 , 但抑制区有了轻微发射. 为了深入研究阴极微型发射区域的电子发射机理并揭示阴极抑制膜层抑制性能的原因, 本文利用第一性原理建立了不同氧原子(O)吸附位以及不同钡原子(Ba)覆盖度的 Ba-Sc-O-W 原子结构模型和抑制膜层的 Zr-Ba-Sc-O-W 原子结构模型. 研究发现: 氧原子吸附的顶位 Ba-Sc-O-W 发射表面的功函数下降至 1.497 eV, 与钨酸盐阴极有效功函数为 1.41 eV 实验测试结果较为相近; 随着温度的升高, 阴极发射能力增强, 但活性物质与 Zr 结合形成的 Zr-Ba-Sc-O-W 结构使抑制层抑制性能有所降低(Zr 的功函数为 4.05 eV, Zr-Ba-Sc-O-W 计算所得功函数为 3.348 eV).

关键词: 微型阴极; 电子发射; 电流密度; 抑制膜; 原子结构模型

中图分类号: TN1; O462.1

文献标识码: A

文章编号: 0372-2112(2023)06-1443-05

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

DOI: 10.12263/DZXB.20220286

Performance and Theoretical Analysis of Miniature Thermionic Cathode

ZHANG Min, YANG Peng-yun, ZHANG Ke, GAO Yu-juan, MENG Wei-si

(Beijing Vacuum Electronics Research Institute, Beijing 100015, China)

Abstract: In order to meet the requirement of THz vacuum devices for high-current density and small-size electron beam, a kind of miniature thermionic cathode is prepared in this paper by depositing an anti-emission Zr coating on impregnated scandate cathode surface via dual ion-beam-assisted deposition (Dual IBAD) and then etching in the center of the anti-emission coating a mini electron emission zone with a diameter of 100 μm via focus ion beam (FIB). Experimental results show that the electron emission has been effectively suppressed in the anti-emission zone within 370 h, and that the average current density of the cathode reach 43 A/cm^2 at 950 $^{\circ}\text{C}$ and 58 A/cm^2 at 1 000 $^{\circ}\text{C}$. The Ba-Sc-O-W and Zr-Ba-Sc-O-W atomic structural models are established by employing ab initio density functional theory (DFT) calculation. It is found that the surface work function of Ba-Sc-O-W is 1.497 eV when O is absorbed at top site, closing to the experimental result (1.41 eV), and that the increase of working temperature contributed to the increase of cathode emission, whilst it also results in the formation of Zr-Ba-Sc-O-W atomic structure and the decrease of anti-emission performance (the work function of Zr and Zr-Ba-Sc-O-W are 4.05 eV and 3.348 eV respectively).

Key words: miniature thermionic cathode; electron emission; current density; anti-emission coating; atomic structural model

1 引言

阴极是真空电子器件的电子发射的关键部件, 其性能与结构直接影响真空器件电子注的质量和性能. 随着高频段真空器件的相互作用结构尺寸的减小, 电子注需要微型化^[1-3]. 要实现电子注微型化, 需要对电子注进行压缩, 随着真空器件频率的提高, 需要的压缩比较大, 这对器件研制造成了困难. 如果能进一步缩减阴

极面积, 将阴极直径细化到 100 μm 及以下的量级, 那么整个真空电子器件的系统设计难度均可进一步下降, 大大提高系统可靠性.

通常, 微波真空器件所用的热阴极为毫米尺度结构, 随着阴极热丝组件尺寸的减小, 相应的热丝尺寸也会减小, 同时微加工过程不能污染阴极或者破坏阴极的组成, 这些都将是给阴极热子组件的加工工艺带来极

大的困难. 目前, 机械加工的尺寸精度大约为 $5\ \mu\text{m}$, 相对于直径为 $0.1\ \text{mm}$ 及以下的阴极面来说, 精度较差, 且成品率较低, 这将造成高频率真空器件的电流值与设计值不符, 从而影响其功率、带宽、增益等性能, 还会造成流通率偏低, 使真空器件不能提高工作比^[1-3]. 因此, 本文在毫米尺寸高发射阴极上沉积抑制电子发射的薄膜, 然后利用高精度加工技术来制备微型发射面, 并对其性能进行初步分析.

量子化学计算仿真软件的进步, 使我们能够对阴极表面的原子结构进行设计和计算, 为揭示阴极组间相互作用和原子间反应机理提供了有利的平台. 因此, 本文从原子结构上对材料进行设计并利用第一性原理计算了阴极表面功函数, 从而解释微型阴极的发射和抑制性能的原因.

2 实验方法

2.1 微型热阴极的制备

首先, 利用硝酸钡钙铝钨和碳酸铵共沉淀生成含钨的碳酸盐^[4], 然后将含钨碳酸盐在氢气气氛中下进行固相反应, 各碳酸盐分解成相应的氧化物作为发射物质. 在氢炉中将发射物质钨酸盐浸入钨基微孔中, 完成浸渍钨酸盐阴极的制备, 阴极直径为 $3.6\ \text{mm}$. 然后, 采用双离子束辅助沉积溅射钨抑制膜, 设定主、辅离子源能量及束流, 先沉积厚度为 $200\sim 300\ \text{nm}$ 过渡膜钼, 再沉积厚度为 $800\sim 900\ \text{nm}$ 钨抑制膜. 最后, 在沉积了抑制膜的钨酸盐阴极表面上利用高精度加工技术刻蚀出阴极发射区域, 图 1 为微型阴极热子组件结构示意图.

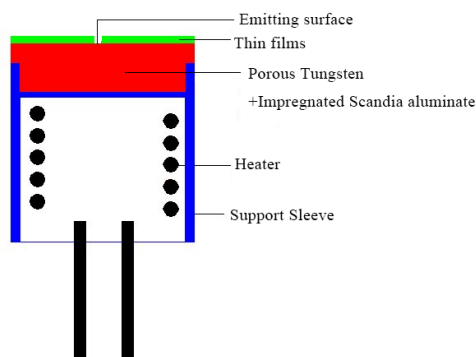


图1 微型阴极热子组件结构图

本文分别采用了飞秒激光和聚焦离子束两种高精度加工技术来制备微型发射区域. 飞秒激光系统型号为 MICRODRILL-100, 激光频率为 $200\ \text{kHz}$, 脉冲宽度为 $10\ \text{fs}$. 聚焦离子束系统型号为 ThermoFisher 公司 Helios G4 PFIB Xe, 所用的离子源为 Xe, 离子束加速电压为 $30\ \text{kV}$, 束流大小为 $200\ \text{nA}$.

2.2 沉积抑制膜层阴极的抑制特性分析

本文在浸渍钨酸盐阴极表面沉积抑制膜, 通过测试的覆抑制膜层阴极的寿命来评价抑制膜层的抑制特性. 将覆抑制膜层的阴极装入高真空玻璃水冷阳极二极管系统中进行抑制特性分析, 真空系统的真空度最高达到 $5 \times 10^{-7}\ \text{Pa}$ (通过和真空系统连接的机械泵、分子泵抽气实现). 玻璃二极管的阳极采用无氧铜作为水冷阳极, 阴极、阳极之间距离为 $0.9\sim 1.1\ \text{mm}$, 示意图如图 2 所示. 组装好二极管后, 将其封上排气台. 本实验采用 PV11 光学高温计测量阴极温度. 阴极经过加热、激活处理后, 利用二极管寿命台对沉积抑制膜阴极进行寿命测试, 利用脉冲测试系统对阴极电流密度进行测试.

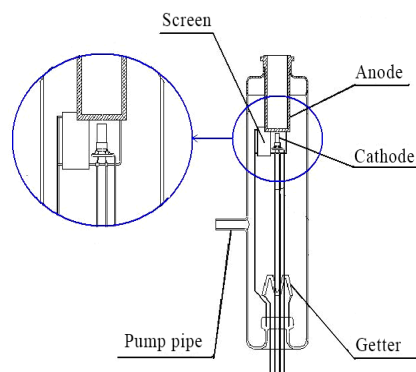


图2 水冷阳极二极管示意图

2.3 微型阴极发射性能测试

本文微型阴极发射性能表征采用自行设计的阴极微区综合发射测试系统进行的, 此系统由超高真空系统 (真空度最高可达 $10^{-7}\ \text{Pa}$ 以上)、精密位移系统、电子光学系统、电气系统、软件系统等组成, 如图 3 所示. 热阴极发射表面扫描过程是由计算机控制, 阳极可根据实际需要选择直径为 $10\ \mu\text{m}$, $15\ \mu\text{m}$, $25\ \mu\text{m}$ 等的小孔, 在步进马达的带动下, 小孔相对阴极表面平行移动扫描, 当支取负脉冲高压或者直流高压, 小孔中的电流由法拉第筒接收, 经小电流放大器后送入计算机采集数据. 将采集到的数据送入软件系统进行分析和处理, 绘制图形, 可得到微区发射电流分布图. 利用微区综合发射测试系统能够直接观察微型阴极表面发射电流的情况, 结合脉冲电源测试阴极表面的平均电流密度.

2.4 微型阴极表面微观发射结构的计算条件设定

本文微型阴极表面微观发射结构的计算所用软件为量子化学 Ab-initio 计算软件 Material Studio, 利用 Visualizer 模块构建阴极表面发射模型, 利用 CASTEP 对构建的模型计算分析. 为了得到阴极表面结构更精确的电子性能, 选取广义梯度近似 PBE (Perdew Burke Ernzerhof) 函数进行能量计算. 已知各元素的外层电子



图3 阴极微区综合发射测试系统

结构分别为 $\text{Ba}(5s^25p^66s^2)$, $\text{O}(2s^22p^4)$, $\text{Sc}(3s^23p^63d^14s^2)$ 和 $\text{W}(5s^25p^65d^46s^2)$. 计算中需要设置的重要参数:真空层设定为 1.5 nm, 采用 Monkhorst-Pack 选取 K 点网格为 $3 \times 3 \times 1$, 截断能为 300 eV, 迭代精度为 2.0×10^{-6} eV/atom.

3 结果与分析

3.1 微型阴极制备方法对比分析

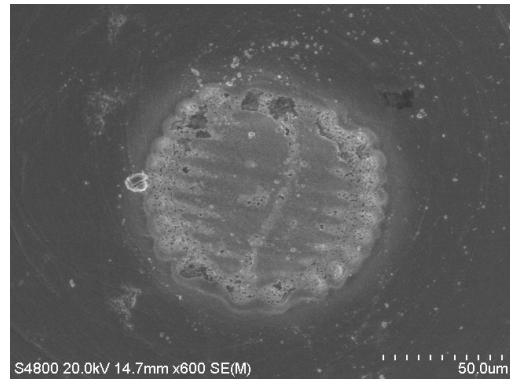
本文对比了飞秒激光技术和聚焦离子束刻蚀技术两种技术制备的直径为 $100 \mu\text{m}$ 的微型发射区域, 如图 4 所示. 采用飞秒激光加工技术制备的发射区域的形状尺寸精度相对较低, 另外, 高能激光会对金属膜层的其他区域造成不同程度的破坏, 大大影响了微型区域的质量. 相比飞秒激光加工技术, 聚焦离子束束斑最小可以达到 $5 \sim 10 \text{ nm}$, 因此聚焦离子束刻蚀技术制备的阴极尺寸精度要高得多.

3.2 阴极表面沉积抑制膜层的抑制特性分析

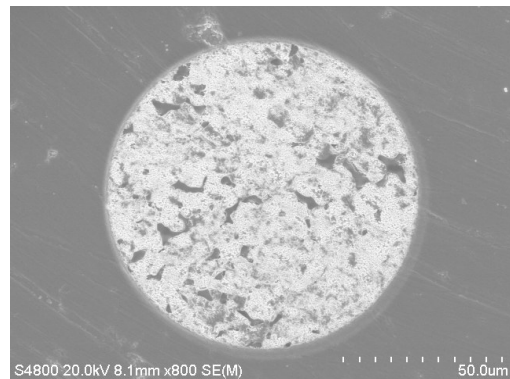
本实验共制作 3 支覆抑制膜层的阴极, 经过加热、激活处理后, 利用二极管寿命台进行寿命试验, 实验结果如表 1 所示. 当寿命为 0 h, 97 h, 196 h, 292 h, 370 h, 500 h 后在脉冲发射测试系统进行电流密度测试. 实验结果如下: 重复频率为 100 Hz, 脉冲宽度为 $5 \mu\text{s}$, 温度为 $950 \text{ }^\circ\text{C}$, 寿命为 97 h, 196 h, 292 h, 370 h, 3 支阴极都未测出电流, 直到 500 h 寿命后 1# 和 2# 阴极才测出电流, 电流密度只有 0.15 A/cm^2 和 0.18 A/cm^2 , 说明沉积的抑制膜层在 370 h 内有效地抑制了阴极的发射.

3.3 微型阴极的发射特性分析

利用阴极发射电流分布测试系统评估了微型发射区域的发射性能, 实验采用脉冲扫描, 脉冲宽度为 $10 \mu\text{s}$, 实验过程中真空度不低于 10^{-5} Pa . 图 5 为微型阴极分别在温度为 $900 \text{ }^\circ\text{C}$, $950 \text{ }^\circ\text{C}$, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的电流密度分布情况. 微型发射面 X 坐标位于 $1250 \sim 1350 \mu\text{m}$, Y 坐标位于 $2780 \sim 2880 \mu\text{m}$, 已经显示出直径约为 $100 \mu\text{m}$ 圆形发射面. 发射电流扫描线平缓区域和突起区域分别为抑制发射面和微型发射面电流密度数值, 可以看出当温度为 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 时抑制发射面的电流密度



(a) 飞秒激光技术制备微型阴极



(b) 聚焦离子束刻蚀技术制备微型阴极

图4 飞秒激光技术与聚焦离子束刻蚀技术制备微型阴极表面的对比图

表1 沉积抑制膜层的抑制实验结果(电流密度) 单位: $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

覆抑制膜 阴极编号	寿命					
	0 h	97 h	196 h	292 h	370 h	500 h
1	0	0	0	0	0	0.15
2	0	0	0	0	0	0.18
3	0	0	0	0	0	0

几乎为零, 而当温度为 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时抑制发射面有小于 1 A/cm^2 的电流密度, 说明 Ta/Zr 复合抑制膜的抑制性能随着温度的升高而降低. 当温度为 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 微型发射面边缘电流密度只有 $2 \sim 10 \text{ A/cm}^2$, 而中间电流密度较大, 最大可达 44 A/cm^2 , 其发射面的平均电流密度可达 21 A/cm^2 . 当温度为 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其最大电流密度可达 80 A/cm^2 , 其发射面的平均电流密度可达 43 A/cm^2 , 是温度为 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 时电流密度的 2 倍多. 当温度为 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其最大电流密度达到 105 A/cm^2 , 发射面的平均电流密度可达 58 A/cm^2 , 是温度为 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 时电流密度的接近 3 倍. 结果显示: 温度每提高 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 阴极电流密度几乎增加一倍, 同时, 当温度达到 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 抑制区域就有了轻微发射, 因此, 这种方法制备的微型发射区域最好控制在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下.

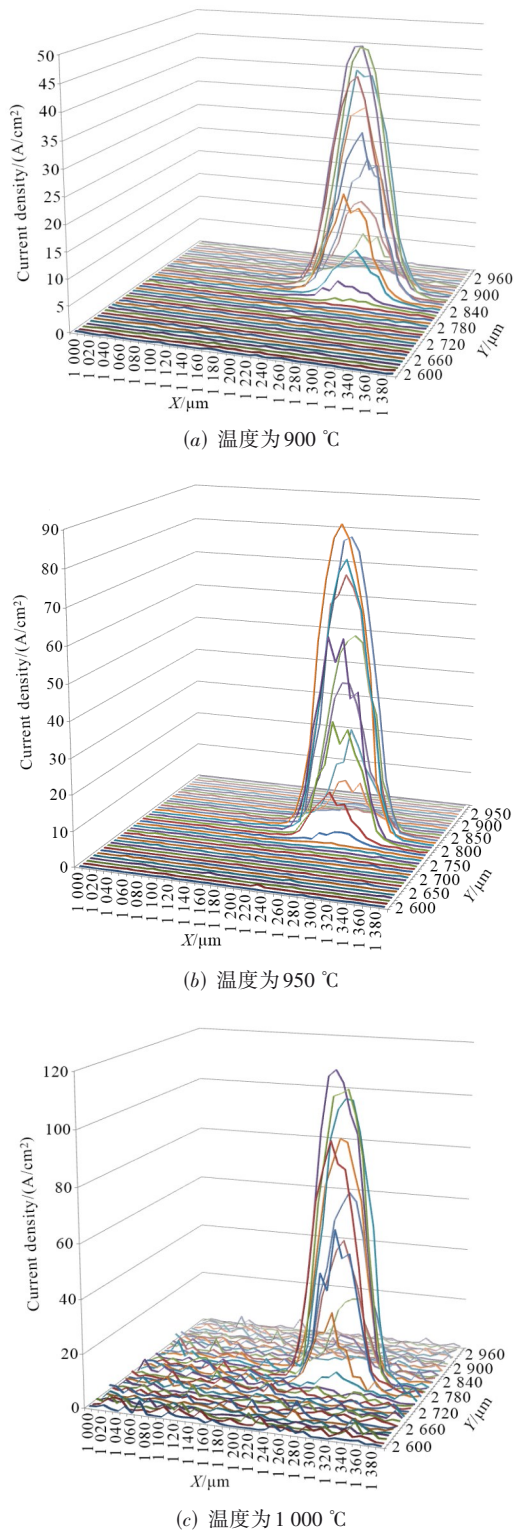


图5 阴极微区发射电流密度分布情况

3.4 微型阴极表面微观发射结构的理论计算

为了研究阴极微型发射区域的电子发射机理并揭示阴极抑制膜层有效抑制的原因,本文建立了Ba-Sc-O-W发射结构和抑制膜层的原子结构模型。

对于体心立方结构的钨(100)晶面^[5-7],存在桥位、顶位和空穴位的对称位置,建立O的吸附位置分别位于W(100)的桥位、顶位和空穴位,根据实验中钪元素Sc以氧化钪的状态添加,具体结构如图6所示. 本文主要讨论三种结构中Ba位于W(100)空穴位的情况,其覆盖度均设为0.25 ML. 覆盖度为单位面积上吸附的原子数目,单位覆盖度为1 ML= 9.85×10^{14} atoms/cm². 三种结构Ba, O, W, Sc间距离设定为化学键长。

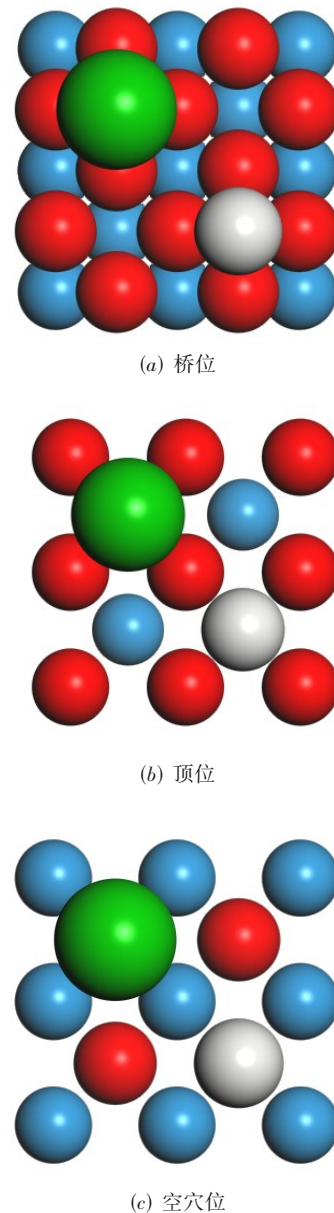


图6 O位于W(100)桥位、顶位、空穴位Ba-Sc-O-W发射结构

表2和表3分别列出了Ba-O-W发射结构和Ba-Sc-O-W发射结构的功函数计算结果,其中O-B, O-T和O-H分别表示O位于W(100)桥位、顶位和空穴位. 由计算

结果可知,与相应的 Ba-O-W 发射表面结构相比较,加入 Sc 后,O 吸附的桥位和空穴位 Ba-Sc-O-W 发射表面功函数都有所增加,而 O 吸附的顶位 Ba-Sc-O-W 发射表面的功函数下降至 1.497 eV,与钨酸盐阴极有效功函数为 1.41 eV 实验测试结果较为相近,与覆膜阴极的功函数 1.85 eV 相比下降了 0.353 eV. 因此,本文微型发射区域采用铈型阴极.

表 2 不同 O 吸附位的 Ba-O-W 发射结构的功函数

结构	O-B	O-T	O-H
功函数/eV	1.815	1.589	2.016

表 3 不同 O 吸附位的 Ba-Sc-O-W 发射结构的功函数

结构	O-B	O-T	O-H
功函数/eV	2.525	1.497	2.136

为了研究电子发射抑制机制,建立抑制阴极发射性能的原子结构模型,从而分析阴极的抑制特性. 最初沉积在阴极表面的抑制膜 Zr,属于三斜晶系,具有高功函数,实验测定的 Zr 的功函数为 4.05 eV. 随着工作温度的提高,活性物质 Ba 会逐渐的扩散至 Zr 中,形成 Zr-Ba-Sc-O-W 结构,如图 7 所示,计算所得功函数为 3.348 eV,可以推断随着温度的升高,活性物质逐渐扩散,将会导致抑制膜的功函数有所降低. 因此当温度超过 1 000 °C 时,抑制区域就有了轻微发射.

4 结论

针对太赫兹真空电子器件对阴极微型化方面的需求,本文在直径 3.6 mm 高发射热扩散阴极的表面上,采用双离子束辅助沉积溅射铈膜来抑制电子发射,利用聚焦离子束刻蚀技术刻蚀出直径为 100 μm 的微型电子发射区域. 对 3 支阴极表面的抑制发射区域的分析抑制特性分析:当重复频率为 100 Hz,脉冲宽度为 5 μs ,温度为 950 °C,寿命为 0 h, 97 h, 196 h, 292 h, 370 h 时未测出电流,说明沉积的抑制膜铈在 370 h 内有效地抑制了阴极的发射. 对阴极表面的微型电子发射区域进行分析:当温度为 950 °C,其发射面的平均电流密度可达 43 A/cm². 本文建立了不同 O 吸附位以及不同 Ba 覆盖度的 Ba-Sc-O-W 原子结构,计算了阴极的功函数,分析了阴极微型发射区域的电子发射性能,在高发射阴极表面基础上建立了抑制膜层的原子结构,揭示了阴极抑制膜层有效抑制的原因,为进一步提高太赫兹真空器件研制技术提供新的途径.

致谢 感谢中国科学院物理研究所在聚焦离子束刻蚀方面提供的帮助.

参考文献

[1] 冯进军,蔡军,胡银富,等. 近太赫兹频段线性注真空器

件的研究[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2015, 13(5): 684-690, 706.

FENG J J, CAI J, HU Y F, et al. Research of near-terahertz linear-beam vacuum electronic devices[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2015, 13(5): 684-690, 706. (in Chinese)

[2] 廖复疆. 微型真空电子器件和太赫兹辐射源技术进展[J]. 电子学报, 2003, 31(9): 1361-1364.

LIAO F J. Micro-vacuum electron devices and terahertz vacuum sources[J]. Acta Electronica Sinica, 2003, 31(9): 1361-1364. (in Chinese)

[3] COOPER K B, DENGLER R J, LLOMBART N, et al. THz imaging radar for standoff personnel screening[J]. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2011, 1(1): 169-182.

[4] 李季,王辉,于志强,等. 大电流密度阴极发射机理研究[C]//中国电子学会真空电子学分会第十七届学术年会论文集. 宜昌:中国电子学会, 2009: 304-309.

[5] MÜLLER W. Work functions for models of scandate surfaces[J]. Applied Surface Science, 1997, 111: 30-34.

[6] ZHOU Q F, BALK T J, BECK M J. Stable structures and electron density of states of W-Os alloys for dispenser cathodes[C]//IEEE International Vacuum Electronics Conference. Monterey: IEEE, 2014: 525-526.

[7] VLAHOS V, LEE Y L, BOOSKE J H, et al. Ab initio investigation of the surface properties of dispenser B-type and scandate thermionic emission cathodes[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(18): 184102.

作者简介



张 敏 女,1980年出生,河北人.中国科学院研究生院博士.现为中国电子科技集团公司第十二研究所高级工程师.主要研究方向为物理电子学、阴极电子学、真空器件等.中国电子学会会员编号:E190019429M.
E-mail: 404212042@qq.com



杨鹏云 女,1981年出生,山西人.昆明理工大学硕士.现为中国电子科技集团公司第十二研究所工程师.主要研究方向为真空器件 PVD 薄膜工艺.
E-mail: xiaoyang451@163.com