

文章编号: 1001-3806(2008)04-0357-03

利用激光沉积研究镧钼阴极表面发射机制

郝世明^{1,2}, 聂祚仁²

(1. 河南科技大学 理学院, 洛阳 471003; 2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘要: 为了研究镧钼阴极表面发射机制, 采用专为研究阴极设计的与俄歇能谱仪相连的脉冲激光沉积装置制备薄膜阴极。通过测量阴极发射性能和原位分析表面成分(原子数分数), 研究了阴极表面元素镧 La 和氧 O 变化对阴极发射性能的影响。实验发现随着阴极表面镧膜变薄, 阴极发射性能逐渐减弱; 阴极发射性能与表面元素 La/O 的含量有关, 表面层中 La/O 越高, 阴极的发射性能越好。结果表明, 传统的单原子层理论无法解释镧钼阴极的发射机制; 超额镧在镧钼阴极的发射中起到了关键作用。

关键词: 激光技术; 热电子发射; 发射机制; 脉冲激光沉积; 薄膜

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

Study surface emission mechanism of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ cathode by laser deposition

HAO Shiming^{1,2}, NIE Zuo-ren²

(1. College of Sciences, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 2. College of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract In order to study the surface emission mechanism of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ cathode, film cathodes were studied by using a set of equipment specially designed for cathode research with which film cathode can be prepared by pulse laser deposition. In order to gain insight into the relation between cathode emission properties and the cathode surface La/O ratio, electron emission properties and surface compositions (lanthanum and oxygen) of the cathodes were investigated experimentally. Experiment results indicate that the emission current densities descent gradually along with surface lanthanum film thickness attenuation, the cathode emission properties are determined intensively by the surface atomic La/O ratios. The higher the La/O ratio gets, the better the emission property reaches. Then the theory of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ cathode emission mechanism was discussed. It indicates that the theory of monatomic layer can't explain perfectly emission mechanism of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ cathode; the excess active lanthanum is crucial element to the improvement of thermionic emission.

Key words laser technique; thermionic emission; emission mechanism; pulse laser deposition; thin film

引 言

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 阴极是有望替代放射性污染的 $\text{ThO}_2\text{-W}$ 阴极的一种新型热阴极。这种阴极发射性能优越, 但由于其发射稳定性不好, 限制了实际应用。20 世纪 70 年代以来, 为了深入理解镧钼系列阴极工作机制, 进行了大量的理论与实验研究。但是许多方面仍未得到结论性的解决, 例如 La_2O_3 的几何结构, La_2O_3 的比例以及 La 原子存在的化学状态(金属态还是氧化态)等等。

提高阴极发射性能的关键是对其发射机制的认

识^[1]。传统的单原子层理论认为 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 阴极的发射机制与 $\text{ThO}_2\text{-W}$ 热阴极的发射机制相似, 即在阴极表面形成了 La 的单原子层^[2]。近年来有学者提出的纳米微粒子观点^[3], 认为是超额 La 的存在对发射起了重要作用。两者的解释均不怀疑阴极表面 La 的生成以及阴极表面形成的 La_2O_3 活性层是影响发射性能的关键因素, 近年来的多次研究^[4-6]均证明了这点。

深入研究 La_2O_3 组成对发射性能的影响, 是认识阴极发射机制的关键。但由于 La 极活泼, 易氧化, 阴极的工作温度又高, 研究中需对阴极材料进行高温原位表面状态分析, 国内外同行对这一实验研究都望而却步。对阴极高温工作时的表面物质进行准确分析, 一直是阴极发射机制研究的重点和难点。

作者在研究中利用激光技术, 通过对俄歇能谱仪改造, 专门设计了一套新型的与脉冲激光沉积 (pulse laser deposition, PLD) 相连的俄歇能谱仪 (auger elec-

基金项目: 河南科技大学人才科学研究基金资助项目 (05-097); 河南科技大学青年科学研究基金资助项目 (2006QN042)

作者简介: 郝世明 (1975-), 男, 讲师, 主要从事真空电子及激光制备薄膜方面的研究开发工作。

E-mail: s_m_hao@126.com

收稿日期: 2007-04-05; 收到修改稿日期: 2007-08-26

tion spectrometer, AES) 装置来研究阴极^[7], 利用先进的 PLD 镀膜方法快速制备薄膜阴极, 测试其发射性能并进行原位表面 AES 分析, 借此探索高温下阴极工作表面的成分及含量与阴极发射性能的关系。

1 实验

1.1 实验装置

通过对 PHI 550 俄歇能谱仪的进样室改造为脉冲激光沉积的沉积室。激光束通过石英窗进入室内, 聚焦于靶上。室内双靶台 (分别装 La 靶和阳极) 装置可以灵活实现薄膜阴极制备和阴极发射性能的测量。沉积室可以充气保护。YAG 激光器波长为 266nm, 单脉冲最大能量 70mJ 脉宽 10ns。室内极限真空达 0.5×10^{-5} Pa。配合靶台旋转, 能够迅速制备较均匀的薄膜。换靶后, 采用平板二极管样式测量阴极发射性能, 室内气氛、真空度以及温度均满足热阴极工作条件。在不曝大气的情况下, 通过机械手把样品直接送入俄歇分析室, 进行 AES 分析, 实时反映阴极激活工作状态下的信息。整个过程可以随时按需调控。

1.2 阴极样品制备

利用 PLD 装置在钼基底上沉积镧膜。靶材为处理后的纯镧片, 厚度约 1mm。基体为经高温还原处理过的一端封闭的直径为 4mm 的钼套筒, 筒内装有热丝, 可供基底及阴极加热。在不同真空度下在钼筒上沉积薄膜, 通过优化实验参量获得较理想的薄膜^[8]。沉积时间 15min, 沉积频率 5Hz, 靶距 1cm, 基片温度 600K, 薄膜厚度 100nm。通过改变制备室的基底气压, 可获得含氧不同的阴极薄膜。

1.3 发射性能测量

采用平板二极管样式测量阴极发射性能, 外接直流电源控制阴阳极间电压。阴极工作温度通过改变灯丝电流完成, 用 WGG 2-201 型光学高温计实时测量阴极温度。

1.4 阴极表面分析

测量完阴极的发射性能后, 在不曝大气的情况下, 通过机械手把样品直接送入俄歇分析室, 加热到 1173K 除掉吸附气体, 进行 AES 分析。电子光学系统中, 电子源为钨丝热发射, 采用 3kV 的电子束能量, 束斑直径小于 1 μ m, 束流为 10 μ A。俄歇能谱仪分析室极限真空 10^{-7} Pa。所用 PHI 550 俄歇能谱仪安装了 PHI 公司的 1998 开发的 PC-EXPLORER 软件来控制取谱, 并借助该公司 1996 年研发的 MULTIPAKMer 2.2 软件系统进行数据与图形处理。可以获得工作前后薄膜阴极表面的元素组成, 并对各元素进行定量分析。

2 实验结果和讨论

2.1 单原子层理论检验

单原子层理论认为吸附在基底的镧原子本身并不参加电子发射, 只是它们所形成的偶极矩降低了基金属的逸出功, 帮助电子从基金属逸出, 并且认为当吸附到单层时电子发射最大。为了检验单原子层理论是否可以正确解释镧钼薄膜阴极的电子发射机制, 实验通过对薄膜阴极在同一温度下长时间工作并对其发射性能进行测量, 研究不同厚度镧膜对阴极发射性能的影响。本阴极样品在真空度为 1.1×10^{-5} Pa 时制备, AES 分析薄膜表面成分如图 1 所示, 氧峰不明显, 主要

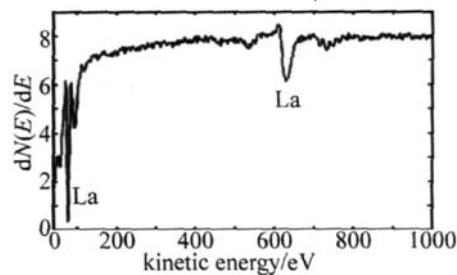


Fig 1 Typical AES spectrum of cathode

为镧膜覆盖于钼基底上。在工作温度 1483K, 真空度为 2.1×10^{-5} Pa 下测量其发射性能时, 由于镧的蒸气压约为 2.16×10^{-4} Pa, 镧蒸发损失严重, 随着镧不断的蒸发迁移, 表面镧含量迅速减少, 覆盖镧膜不断变薄。图 2 为阴极在工作温度 1483K 下工作不同时间后测量得到的阴极伏安特性曲线。随工作时间延长发

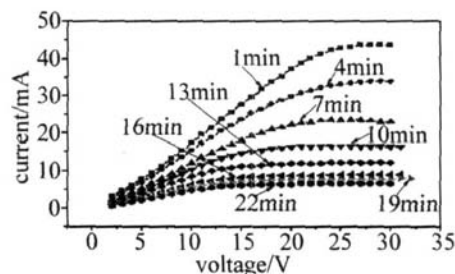


Fig 2 Current-voltage curve of cathode sample after different operate time

射电流急剧下降, 10min 后发射电流衰减到不到原来的一半, 发射极不稳定。

在镧膜由于蒸发损耗, 厚度从 100nm 逐渐变薄的过程中, 依据单原子层理论, 发射电流应该逐渐增大。但在实际测试中, 随着表面镧膜变薄, 发射电流逐渐衰减变小, 也没有看到反复变化, 与单原子层理论不符。

从表面物质不断减少、发射性能不断减弱的实验结果可知, 发射电流减小与表面物质 (镧或镧的氧化物) 的减少有直接的关系。表面层物质 La 并不是仅仅起到降低逸出功的作用, 还直接参与了电子的发射, 发射电流的大小与表面物质 La 的多少有直接的关系。单原子理论并不能完全正确解释镧钼阴极工作机制。

2 2 表面元素含量对发射性能的影响

热电子发射材料的发射性能主要取决于阴极表面活性层的组成及分布,为了研究表面镧、氧含量对阴极发射性能的影响,通过改变制备室的真空度制得氧含量变化的镧氧薄膜阴极(1[#], 2[#], 3[#]阴极),测试其发射性能并进行了表面 AES 分析。图 3 为 1[#], 2[#], 3[#]阴极样

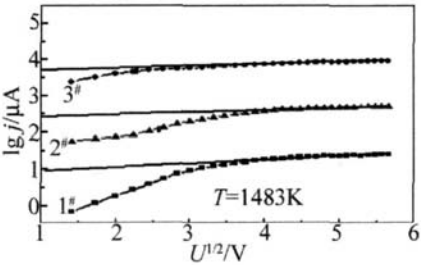


Fig 3 The $\lg j \sim \sqrt{U}$ curve of different cathode in the same temperature
品在同一工作温度 1483K 下测量所得到的 $\lg j \sim \sqrt{U}$ 曲线,并做出了相应的肖特基直线来确定零场发射电流密度。图 4 为 1[#], 2[#], 3[#]阴极样品的表面 AES 谱图。

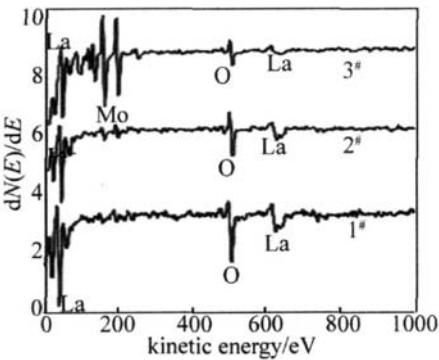


Fig 4 Typical AES spectrum of different cathode
从图 3 可以看到,在不同真空环境下制得的阴极发射性能的高低顺序为: 3[#] > 2[#] > 1[#],其中, 1[#] 阴极为镀完镧膜后曝大气 0.5h 处理,由于镧的极易氧化,薄膜的表面成分为氧化镧,零场发射电流密度仅为 0.01mA/cm²。2[#] 阴极制备真空为 5.0 × 10⁻⁴ Pa 其发射电流大大增强。3[#] 阴极制备真空为 1.2 × 10⁻⁴ Pa 阴极的零场发射电流密度达到 5mA/cm²。

从图 4 可以看到,阴极的表面活性层组成主要为 La₂O₃、Mo。采用 MULTIPAK 软件,对以上几个谱图进行定量处理,其中 La、O、Mo 的灵敏度因子分别为: 0.389, 0.258, 0.343。表 1 所示为以上 3 种薄膜阴极的零场发射电流密度和相应表面元素 La、O 的比例。

Table 1 Electron emission capability and surface composition of different cathodes

| cathode type | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] |
|--|----------------|----------------|----------------|
| atomic La/O ratio | 0.99 | 1.2 | 1.8 |
| zero field emission current density/(mA·cm ⁻²) | 0.01 | 0.3 | 5 |

由图表综合可发现,由于制备真空的提高,氧不足

造成阴极薄膜成分偏离了氧化镧的化学计量,是富镧的镧氧化物。表面 La₂O₃ 不同的比例组成直接影响薄膜阴极的发射性能。镧氧比例越高,阴极的发射性能越好。

需要说明的是,1[#] 阴极表面为稳定的氧化镧,但是从 AES 得到的原子 La/O 不符合 La₂O₃ 的化学计量比,作者曾用标准的氧化镧样品作校正,所得原子比与 1[#] 样品的基本相同。这一现象说明对 La₂O₃ 原子浓度比例计算有误差,分析误差原因主要是对 La 元素灵敏因子的选取,由于稀土元素的复杂性和研究较少,目前几乎所有谱仪分析都遇到这个问题,如果考虑原子相对浓度计算的具体数值应考虑误差。而对各元素本身的变化趋势和各元素的相对变化趋势还是可信的^[9]。

发射性能优越的薄膜阴极,阴极表面含有大量的镧元素,表面活性层的镧氧比已经远远偏离了氧化镧的化学计量,证明活性层是缺氧的镧化合物,或者说存在超额镧,对阴极的发射起关键的作用。镧量的增多并不一定与阴极发射性能成正比的变化,但镧量的增多会增加电子发射的可能。超额镧能够起到提供电子发射的源泉的作用,具体内容将在另文中讨论。

3 结 论

(1) 单原子层理论不能完善的解释镧钼阴极的发射机制。发射电流的大小与表面发射物质 (La) 的多少有直接的关系。(2) 阴极表面成分组成直接影响热电子发射性能。对于镧钼阴极,表面 La₂O₃ 原子比越高,发射性能越好。(3) 表面超额镧的存在是阴极发射性能大幅增长的主要原因。

本实验得到北京工业大学新型功能材料教育部重点实验室硬件支持,在此表示感谢。

参 考 文 献

[1] ENGELSEN D. The wisdom of a centenary [C] //Proceedings of the 5th International Vacuum Electron Sources Conference Beijing Chinese Institute of Electronics 2004 29-33.

[2] GOEBEL DM, HIROOKA Y, CAMPBELL G. A large area lanthanum molybdenum electron emitters [J]. Review of Scientific Instrument 1985, 56(10): 1888-1896

[3] NIE Z R. Study on the ionic emission of rare earth molybdenum / tungsten cathode materials [D]. Changsha Central South University of Technology, 1997 104-107(in Chinese).

[4] WANG J Sh, ZHOU M L, ZUO T Y, et al. Emission mechanism of La₂O₃-Mo cathode [J]. Acta Metallurgica Sinica 2001, 37(6): 668-672(in Chinese).

[5] WANG J Sh, ZHOU M L, WANG Y M, et al. Chemical states of lanthanum in carbonized La₂O₃-Mo thermionic cathode materials [J]. Journal of Rare Earths 2003 21(5): 538-543

[6] XIX L, NIE Z R, HAO S H, et al. Surface behavior and emission properties of nanocomposite W-La₂O₃ material [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals 2005 15(6): 907-911(in Chinese).

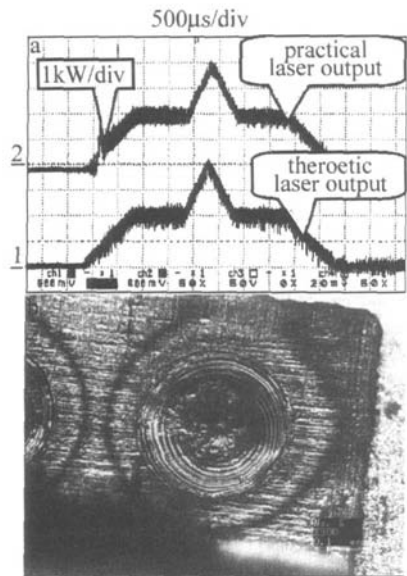


Fig 9 Laser power wave and its laser welding spot photograph

斑上凸,采用图 9 所示激光功率波形焊接时,光斑下凹。图 8 中的光斑上凸的主要原因是由于采用方波焊接当中焊接部位温度急剧上升,小孔中的动力学因素使得焊盘底部形成气泡,两层金属表面不能紧密接触,而采用图 9 中的波形进行焊接时,激光功率经过了缓慢上升→急剧增大→急剧下降→缓慢减小的过程,焊接部位底部的温度也经过了缓慢上升的过程,使焊盘底部很难形成气泡,又由于此后的激光功率急剧增大,使焊点熔深加深,激光功率的缓慢减小过程又使焊点逐渐冷却,这种穿透焊接的效果光斑下凹,焊接深度大、强度高。这样达到了比较理想的焊接效果。

4 小 结

采用本文中所述的激光功率负反馈放电控制技术制作而成的 Nd:YAG 激光焊接机,可以在任意时刻、当脉宽大于 1ms 时,实验机的单发和准连续能量控制精度均在 3% 以内,大大提高了焊接机的能量控制精度;同时,采用本技术进行控制时,输出峰值功率在 4kW

时,上升时间可以控制在 80μs 左右,而且不出现峰值脉冲过冲;波形控制焊接实例说明,与传统的单一激光功率波形的焊接效果相比,波形控制激光焊接可以极大地改善焊接效果,提高焊接质量。

参 考 文 献

- [1] PENG D F, WANG Y Q, LI B. Real time power measurement and control system of high power CO₂ lasers [J]. Laser Technology, 2006, 30 (5): 483-485 (in Chinese).
- [2] XU X F, HU X D. The power steadiness and control technology of semiconductor laser [J]. Acta Photonica Sinica, 2001, 30 (6): 761-763 (in Chinese).
- [3] HE W, JIANG H. The power steadiness and control technology of semiconductor laser [J]. Meteorological Hydrological and Marine Instrument, 2004, 1 (1): 68-71 (in Chinese).
- [4] LU J H, CHEN Y, LI J R. Power detection and control system for high power CO₂ laser [J]. Laser Technology, 2003, 27 (6): 588-590 (in Chinese).
- [5] ZENG H, ZHOU Z D, CHEN Y P, et al. The progress of in-process monitoring and quality control of laser welding [J]. Laser Journal, 2000, 21 (1): 2-5 (in Chinese).
- [6] HARAN F M, HAN D P, PETERS C, et al. Real time focus control in laser welding [J]. Measurement Science & Technology, 1996, 7 (8): 1095-1098.
- [7] ZENG H, ZHOU Z D, CHEN Y P, et al. Real time in-process monitoring of laser welding [J]. Chinese Journal of Lasers, 2001, 28 (3): 284-288 (in Chinese).
- [8] BERND H, DERG S, FERDINAND V A. Process diagnostics in laser beam welding using capacitive distance sensor systems [J]. Schweissen & Schneiden (Welding & Cutting), 1997, 49 (4): E59-61.
- [9] NAVA-RUDIGER E, HOULOT M. Integration of real time quality control systems in a welding process [J]. Journal of Laser Application, 1997, 9 (2): 95-102.
- [10] WANG Y Q, AN CH W, GAO Sh Zh, et al. A monitor for real time measurements of laser power and modes [J]. Chinese Journal of Lasers, 1999, 26 (1): 26-30 (in Chinese).
- [11] NIU Z Q, KAWAMURA K. Laser processing apparatus Japan, 308428 [P]. 2001-11-02.
- [12] SUTO K. Laser processing apparatus Japan 197288 [P]. 1987-08-31.
- [13] ABRAHAM I P. Switching power supply design [M]. 2nd ed Beijing Publishing House of Electronics Industry, 2006 299-305 (in Chinese).
- [7] HAO Sh M, NIE Z R, YANG J C, et al. La-Mo film cathode preparation and analysis in situ [C] // Proceedings of the 5th International Vacuum Electron Sources Conference Beijing Chinese Institute of Electronics, 2004 204-205 (in Chinese).
- [8] AO Y H, HU Sh L, LONG H, et al. Study on pulsed deposition technology [J]. Laser Technology, 2003, 27 (5): 453-459 (in Chinese).
- [9] YANG J C, NIE Z R, XIX L, et al. Emission ability of La-Sc-Mo cathode [J]. Applied Surface Science, 2004, 229 (1): 51-55.

(上接第 359 页)