

[文章编号] 1004- 0609(2000)03- 0374- 04

Cu-Al-Mg 合金表面氧化膜分析^①

潘奇汉

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

[摘要] 利用俄歇能谱、X 射线电子能谱和扫描电镜对 Cu-Al-Mg 合金表面氧化膜进行了分析。结果表明: 氧化膜由 MgO 和 Al₂O₃ 组成; 没有进行过氧化处理的样品膜内的 Al 和 O 含量高于进行过氧化处理的样品, 而 Mg 则相反; Al₂O₃ 的键合能 $E_{2p3/2}$ 值大于 MgO 的 $E_{2p3/2}$ 值, 表明 Al₂O₃ 不易被分解; 进行电子轰击后, 膜内 Mg 含量减少, MgO 被部分分解, 而 Al 则增加。由 MgO 和 Al₂O₃ 组成的复合型氧化膜使得合金既具有高的二次电子发射系数又有长的寿命, 因此, Cu-Al-Mg 合金是一种理想的二次电子发射材料。

[关键词] Cu-Al-Mg 合金; 表面分析; 二次电子发射材料

[中图分类号] TG146.11

[文献标识码] A

冷阴极材料是一类新型的电子发射材料, 美国和俄国都在雷达中使用过这种材料。美国对 Mo-Al₂O₃, Au-MgO, 浸渍钨, Al 和 Be 等冷阴极材料进行了详细研究^[1~4]。俄国对铯基合金, Pd-Ba, Pd-BaO-Li₂O 等材料进行了研究。国内对 CuAlMg 合金、浸渍钨和 Pd-Ba 合金进行过研究^[5~9]。CuAlMg 合金是成功的冷阴极材料, 已经用于前向波放大管中。本文利用俄歇电子能谱(AES)、X 射线电子能谱(XPS)和扫描电镜(SEM)对合金表面氧化膜的结构和成分进行分析, 以了解合金二次电子发射机理。

1 试验

1.1 合金样品制备

将 CuAlMg 合金分成三组试样。第 1 组样品的氧化处理工艺为: 加热温度 590 °C, 通入氧气压力 1.33 Pa, 时间 30 min, 取出后装管; 第 2 组为: 加热温度 620 °C, 氧压 1.33 Pa, 时间 30 min, 取出后装管, 氧化处理目的是在样品表面生成氧化膜; 第 3 组样品不进行氧化处理, 洗干净后直接装管。

1.2 试验方法

将 3 组样品分别装进二极管管内, 然后进行下面的处理: 抽真空以排出管内气体, 为排净管内气体, 需要对二极管进行烘烤, 烘烤温度为 500 °C 左右; 管内真空度达到 1.33×10^{-3} Pa 时, 停止抽真空, 将管子封接好。用电子枪法对二极管内的冷

阴极进行性能测试, 测量它的 σ_{max} 值和寿命。然后将样品从管内取出, 进行表面分析。

2 试验结果

2.1 二次电子发射性能

三组样品的二次电子发射性能列入表 1。可以看到, 第 3 组样品的 σ 值虽然不很高, 但是很稳定, 寿命也长。第 1 和第 2 组样品的 σ 值较高, 但是下降快, 不稳定, 寿命短。另外, 随着氧化温度的升高, 其 σ 值增大, 随电子轰击 σ 下降也快。一般而言, 前向波管用的冷阴极 $\sigma_{max} \geq 3$ 就能启动, 但是要求它发射稳定, 寿命长, 因此, 第 3 组样品的性能能满足前向波管的要求。

表 1 三组样品二次电子发射性能

Table 1 Secondary electron emission properties of samples

Sample	σ_{max}	Stability	Bombardment condition	Life span/h
No. 1	5	Unstable	$E_p= 550 \text{ eV}$, $J= 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	1 000
No. 2	10	Unstable	$E_p= 550 \text{ eV}$, $J= 300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	800
No. 3	3	Stable	$E_p= 1 000 \text{ eV}$, $J= 3 000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	8 000

2.2 AES 分析结果

AES 主要用来分析表面氧化膜的结构和成分。图 1 是第 1 和第 3 组样品的俄歇电子能量分布图

① [收稿日期] 1999- 04- 16; [修订日期] 1999- 09- 13

[作者简介] 潘奇汉(1939-), 男, 高工。

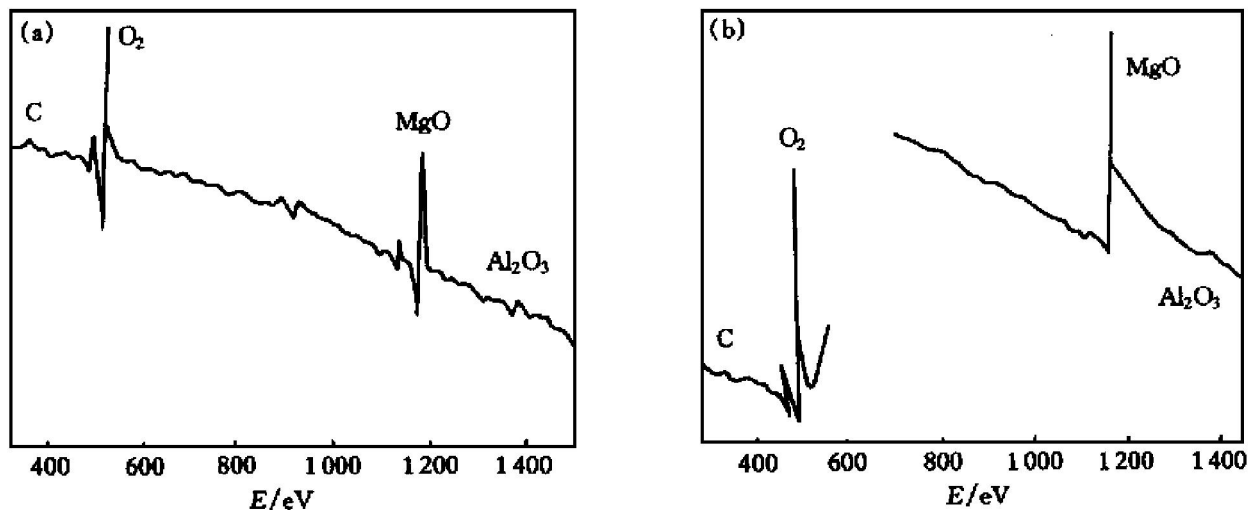


图 1 样品俄歇电子能量分布图

Fig. 1 Distribution of Auger electron energy for samples

(a) —Sample No. 1; (b) —Sample No. 3

形。可以看出: 氧化处理过的样品和没氧化处理的样品表面氧化膜都含有 MgO, Al₂O₃ 和 O; 但是它们的能量分布曲线形状不一样, 说明它们有差别。定量分析表明(见表 2), 没有进行专门氧化处理的样品(No. 3) Al 和 O 的含量高于氧化处理过的样品, 而 Mg 的含量则相反。

表 2 氧化膜成分分析结果(质量分数, %)

Table 2 Analysis results of oxide film components

Sample	Mg	Al	O
No. 1	75.00	0.80	21.20
No. 2	71.00	1.60	23.00
No. 3	70.60	1.70	24.60

2.3 XPS 分析结果

XPS 用来分析氧化物的电子键合能, 它表示氧化物的稳定性程度。表 3 是样品中 Al, Mg 和标准的 Al, Mg 与 MgO, Al₂O₃ 的 $E_{2p3/2}$ 值。可以看到样品中 Al 和 Mg 的 $E_{2p3/2}$ 值与 Al₂O₃ 和 MgO 的 $E_{2p3/2}$ 值相近, 说明 Al 与 Mg 是以 Al₂O₃ 和 MgO 形式存在。另外也看到, 对于不同的处理方式, Al 和 Mg 的 $E_{2p3/2}$ 值不一样, 而且差别大, Al 和 Mg 可能以更复杂的氧化物存在, 这有待进一步研究。

2.4 SEM 分析结果

采用 SEM 分析了样品经过电子轰击后的氧化膜成分变化情况。图 2 是电子轰击后(No. 3)合金表面留下的电子轰击环。因为电子束是空心的, 轰击结果形成环型。图 3 是元素电子扫描谱线。可以看到图 3(a) 没有 Mg 的谱线而有 Al 的谱线, 图 3(b) 同时出现 Mg 和 Al 的谱线。这说明电子轰击后 MgO 被部分分解。表 4 是成分定量分析结果。可见

轰击后 Mg 含量有所减少, 由 3.43% 减到 0.38%; 而 Al 含量有所增加, 从 6.49% 增加到 6.90%。

表 3 三组样品的键合能 $E_{2p3/2}$ 值分析结果(eV)

Table 3 Bonding energy($E_{2p3/2}$) of samples (eV)

Sample	Al	Mg	Standard Al	Al ₂ O ₃	Standard Mg	MgO
No. 1	74.0	51.6				
No. 2	77.4	51.8	72.65	74.7	49.75	51.17
No. 3	75.3	50.7				

表 4 轰击环和环外元素含量(质量分数, %)

Table 4 Element contents of electron bombardment cycle and exocycle (%)

Spot	Cu	Al	Mg
Exocycle	89.86	6.49	3.43
Cycle	92.38	6.90	0.38

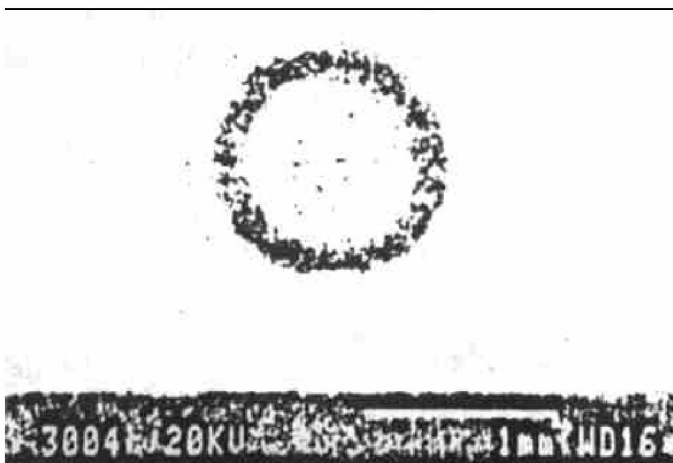


图 2 电子轰击后留下的轰击环

Fig. 2 Electron bombardment cycle

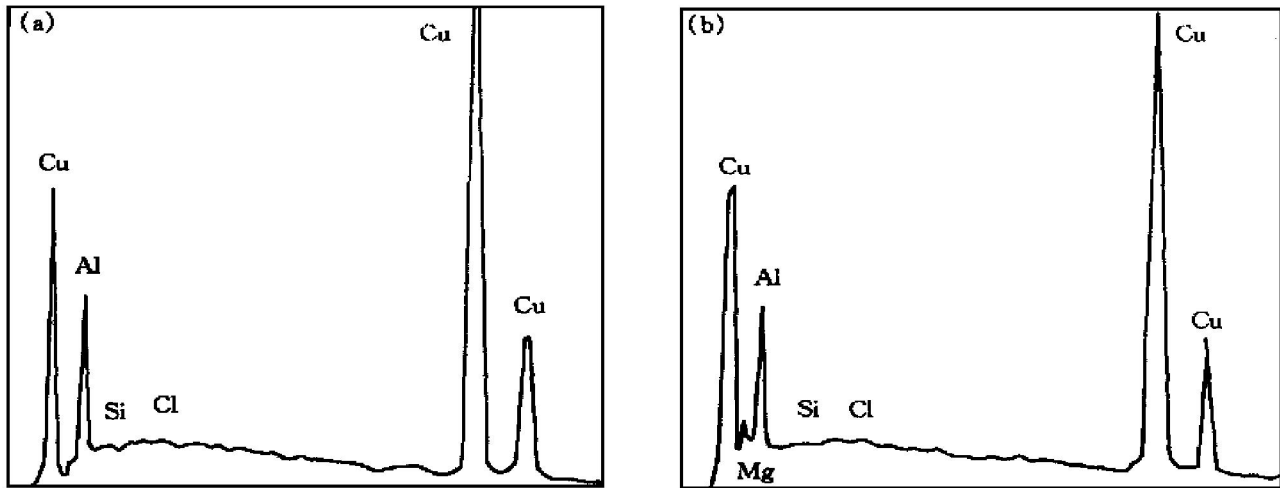


图3 电子轰击环和环外元素电子扫描谱线

Fig. 3 Electron scanning spectra of elements after electorn bombardment

(a) —Cycle; (b) —Exocycle

3 讨论

合金表面的氧化膜由 MgO 和 Al₂O₃ 组成。这种氧化膜结构致密，优于单一的氧化物，因此它耐电子轰击。同时由于 MgO 和 Al₂O₃ 组成的氧化膜具有较高的二次电子发射系数和耐电子轰击能力，因此，合金具有优良的二次电子发射性能。

不进行氧化处理的合金具有优良的二次电子发射性能，是因为进行氧化处理后，氧化膜中含有大量的 MgO，处理温度越高，MgO 含量越多。由于 MgO 的颗粒粗大，不耐电子轰击，因此在电子轰击下被分解，发射性能下降。另外，由于氧化后，从高真空的氧化炉内取出样品装到电子二极管内，在转移和装配过程中，氧化膜受到污染，也会使性能变坏。没有进行专门氧化处理的样品，其氧化膜含有较高的 Al₂O₃ 和 O，由于 Al₂O₃ 耐电子轰击，O 能抑制 MgO 的分解，同时没有转移污染等问题，所以未氧化处理的样品，具有更优良的二次电子发射性能。

Al 是提高二次电子发射寿命的关键元素。分析结果表明：由 MgO 和 Al₂O₃ 组成的氧化膜中含 Al₂O₃ 多的样品，其二次电子发射寿命就长；Al 的 $E_{2p3/2}$ 值大于 Mg 的 $E_{2p3/2}$ 值，说明 Al₂O₃ 比 MgO 耐轰击；电子扫描分析表明，在同样轰击条件下，MgO 优先被分解。因此，Al 元素是耐电子轰击的关键元素。

没有进行过氧化处理的样品，其氧化膜的形成是由于在装管时，在排气过程中对管子进行烘烤，

这时管内还存在一定量的空气，在烘烤温度的作用下，合金同样会在表面生成氧化膜。

4 结论

1) 合金表面的氧化膜由 MgO 和 Al₂O₃ 组成，其二次电子发射由合金表面生成的 MgO 和 Al₂O₃ 混合型氧化膜来完成。这层结构特殊的氧化膜为合金提供了高的二次电子发射系数和长寿命。

2) Al 是提高耐电子轰击能力的关键元素，Mg 是提高 σ 值的元素，选择 CuAlMg 三元合金作为冷阴极材料是正确的。

3) 没有进行氧化处理的样品，其氧化膜是在制管过程中生成的。由于它含有较高的 Al 和 O 以及不受环境污染，所以其二次电子发射性能稳定。CuAlMg 合金能直接装管使用，简化了装管工艺，而且能提高发射性能，是一种较理想的二次电子发射材料。

[REFERENCES]

[1] Gerald F. Effects of high intensity electron bombardment on the secondary-emission characteristics of a MgO/Au cermet gerald [J]. J Appl phys, 1997, 48(7): 3122-3131.

[2] Ritl V H. Performance of MgO/ Au cermet films as secondary electron emission cold cathodes [J]. Surface and Interface Analysis, 1992, 18: 514- 524.

[3] Lesensky L. Long-life cold cathodes studies for crossed-field tubes [P]. USA AD85952771, 1969, 10.

- [4] Henrich V E. Method of making secondary electron emitters [P]. USA 4115228, 1978, 10.
- [5] PAN Qihan(潘奇汉). 一种用于冷阴极材料的铜合金及其制法[P]. CN 1225949A, 1999, 8.
- [6] PAN Qihan. Mechanism of secondary electron emission of Cu-Al-Mg alloy [J]. Rare Metals, 1995, 3: 217-222.
- [7] PAN Qihan(潘奇汉). 浸渍钨次级电子发射体冷阴极材料[J]. Rare Metals(稀有金属), 1995, 19(4): 277-280.
- [8] PAN Qihan(潘奇汉). 冷阴极用贵金属材料[J]. Precious Metals(贵金属), 1997, 18(Suppl.): 559-563.
- [9] WANG Cheng(王成). 实用 Cu-Al-Mg 合金次级电子发射体的表面研究[J]. Vacuum Science and Technology(真空科学与技术), 1991(5): 341-349.

Structural analysis of Cu-Al-Mg alloy surface oxide film

PAN Qihan

(Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China)

[Abstract] In order to clarify the mechanism of the secondary electron emission, the Cu-Al-Mg alloy surface was analyzed by Auger emission spectroscopy (AES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). AES analysis proved that the oxide film of mixed MgO and Al₂O₃ are deposited on the alloy surface. XPS proved that the bonding energy ($E_{2p_{3/2}}$) of Al is larger than that of Mg, which indicates that the bond strength of Al₂O₃ is stronger than that of MgO. SEM observation of the component change of oxide film after electron bombardment showed that MgO is partially decomposed. Therefore the mixed MgO and Al₂O₃ oxide film, deposited on the surface of Cu-Al-Mg alloy, is better than single oxide film in its structure, which presents better emission property for secondary electron. Al is considered as the critical factor for increasing Cu-Al-Mg alloy emission life.

[Key words] Cu-Al-Mg alloy; surface analysis; secondary electron emission material

(编辑 袁赛前)