

La₂O₃-Gd₂O₃-Mo 次级发射材料研究

王金淑, 李洪义, 刘娟, 周美玲, 宗斌, 张久兴, 胡延禧
(北京工业大学材料学院新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

摘要: 采用粉末冶金方法制备了新型 La₂O₃-Gd₂O₃-Mo 次级发射材料. 测试了其次级发射性能. 实验结果表明, 在钼中加入稀土氧化物可以具有很好的次级发射性能, 其次级发射性能与激活温度密切相关. 经过 1360 ℃ 的激活处理后, 该材料的最大次级发射系数可达 2.65, 超过了材料使用要求的 2.0 的发射水平.

关键词: La₂O₃-Gd₂O₃-Mo; 次级发射; 阴极

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2002)04-0491-04

自 1899 年坎贝耳发现次级电子发射以来, 人们开始研究各种物质的次级发射现象及机理, 以及次级发射的各种应用. 随着电子技术的发展, 次级发射现象被愈来愈广泛地应用到各种领域. 次级发射现象最主要的应用领域之一是其应用在大功率磁控管阴极中. 在磁控管工作中, 次级发射现象起着重要的作用. 通常磁控管阳极电流的 90% 以上是依靠二次电子发射来获得的. 目前应用于广播、通信、国防以及工业高频感应加热的大功率磁控管阴极主要是 Ba-W 阴极^[1], 还有部分是 Th-W 阴极. 但是, 由于 Ba-W 阴极制作工艺复杂, 且此阴极为薄膜阴极, 耐轰击性能差, 而 Th-W 由于其工作温度高、能耗大, 更为严重的是钍是一种放射性元素. Th-W 材料的生产、使用和废弃过程中的放射性污染引起了人们的强烈不满, 国际上生产 Th-W 材料的国家已经减少或停止了该材料的生产, 造成目前严重供应不足, 因此需研制和开发一种更为理想的阴极材料. 20 世纪 70 年代末开始了在电子管中使用的 La₂O₃-Mo (简称 La-Mo) 热阴极材料的研制工作, 并取得了突破性的研究进展^[2-7]. 前期的研究结果表明, 复合稀土钼较单元 La-Mo 阴极具有更好的热电子发射性能. 因此, 作者利用稀土钼热阴极材料的研制经验, 制备了磁控管用 La₂O₃-Gd₂O₃-Mo 复合稀土金属陶瓷次级发射材料, 并对该种材料的次级发射性能和微观结构进行了研究.

1 实验方法

La₂O₃-Gd₂O₃-Mo 中 La₂O₃ 和 Gd₂O₃ 总量按钼粉质量计为 $w = 30\%$ (其中 $w(\text{La}_2\text{O}_3) = 7.5\%$, $w(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 22.5\%$). La₂O₃ 和 Gd₂O₃ 均以稀土硝酸盐 La(NO₃)₃ 和 Gd(NO₃)₃ 形式加入钼中, 经干燥处理后, 在氢气气氛下、1000 ℃ 保温 6 h, 制得镧钼钨粉. 冷等静压成型, 压力 200 MPa/cm². 在钼丝炉中、氢气气氛下保温 2 h, 制得 La₂O₃-Gd₂O₃-Mo 烧结体材料, 加工成 $\phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的薄片样品, 在发射性能专用测试仪上测试其次级发射性能. 在 XL SERES PHILIPS XL30 扫描电镜上进行形貌观察, 并在 PH-610 能谱上进行表面分析.

2 实验结果与讨论

2.1 La₂O₃-Gd₂O₃-Mo 材料制备

图 1 为经过 1000 ℃ 还原处理的掺杂 La(NO₃)₃ 和 Gd(NO₃)₃ 的钼粉的 X 射线衍射图谱. 结果表明, 经

收稿日期: 2001-11-27.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金资助项目 (973 项目) (G1998061316); 北京市自然科学基金资助项目 (2992006); 北京市科技新星资助项目 (954810700).

作者简介: 王金淑 (1968-), 女, 副教授, 博士.

过还原处理后,稀土硝酸盐分解为稀土氧化物,混合物中只存在氧化钬、氧化钆和钼.将稀土钼粉压制、烧结后,成分未发生变化.在扫描电镜上进行显微形貌观察(见图2).从图2(a)中可知,基体孔隙率较高,其断裂方式为沿晶脆性断裂.能谱分析结果显示,图2(a)中大量的白色点状物质为稀土元素La、Gd.对样品表面的稀土元素分布情况进行了分析,结果见图2(b).实验结果表明,稀土主要分布在孔隙及晶界处,且在基体中的分布是不均匀的.图2(c)为样品表面形貌观察图,从表面形貌仍可看出材料中开口气孔较多,大量的稀土元素聚集是由于在掺杂过程中混料不均匀造成的.

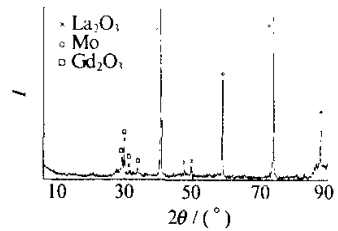


图1 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 粉末样品的X射线衍射图

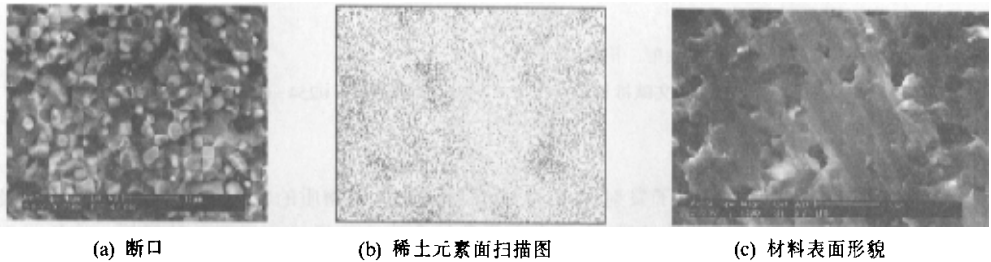


图2 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 烧结样品扫描电镜形貌图

2.2 材料次级发射性能的研究

图3为 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 材料经过不同激活温度处理、在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下测试的次级发射性能结果.从图3可知,经过不同温度激活处理的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 的次级发射系数 δ 均在2.0以上,高于纯钼的最大次级发射系数1.25.同时,当轰击电压小于400V时,随轰击电子能量的增加次级发射系数增大;在轰击电压400~600V之间次级发射系数变化不大;当轰击电压超过600V时,随着轰击电子能量的增加次级发射系数减小.这是因为当轰击电压小,即原电子能量较小时,电子射入发射体的深度虽然较浅,但产生的内次级电子的数目也较少.随着原电子能量增加,产生的内次级电子的数目也增加,因而 δ 增加,进一步增加原电子的能量,原电子射入发射体的深度就增大了.内次级电子大部分产生在较深的地方,这将使到达表面的路程增长,能量损失增大,逸出的次级电子数目减小,因此,原初级电子在一定能量范围内,次级发射曲线上会出现最大次级发射系数.从图3还可以看出,激活温度对材料的次级发射系数影响很大.在温度低于 $1360\text{ }^\circ\text{C}$ 时,随着激活温度的升高,次级发射系数增大,在 $1360\text{ }^\circ\text{C}$ 时次级发射系数达到最大值2.62;当温度高于 $1360\text{ }^\circ\text{C}$ 时,随着激活温度的升高而降低.但各温度下的最大次级发射系数均高于纯钼的次级发射系数1.25,且在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1360\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1415\text{ }^\circ\text{C}$ 的激发温度下次级发射系数超过了Th-W阴极1.8的工作水平.所以在金属钼中掺杂稀土元素可以提高次级发射系数.

由于阴极的发射与阴极表面的成分密切相关,因此对发射前后阴极表面进行了光电子能谱分析,发射前材料表面的分析结果见图4.从图4可以看出,材料表面主要有La、Gd、O和Mo等元素,对发射前后 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 材料表面稀土元素进行价态分析,结果表明,La3d和Gd3d的峰位和峰形未发生变化,La和Gd均以稀土氧化物形式存在.稀土元素提高钼的次级发射性能的原因是:在任何物质中,次级发射过程都是由次级电子在物质内产生,电子向表面运动,以及它们在克服表面势垒后向外逸出等过程组成的.分布在表面上的稀土原子一方面降低了发射体的表面功函数^[8],利于被激发的二次电子逸出表面,提高了二次发射系数;另一方面因La、Gd在阴极体内及表面以氧化物的形式存在,其导电性很差,因其中的导电电子少,激发的电子向表面扩散的过程中,与导电电子的碰撞少,因而损失的能量也少,使得更多的次级电子有足够的能量克服表面势垒向外逸出,从而阴极的次级发射系数较大.而在难熔金属Mo中,由于存在大量的自由电子,次级电子向表面运动的过程中会和自由电子发生大量的非弹性碰撞,从而损失大量的

能量,导致从阴极体内逸出的次级电子少,次级发射系数低。

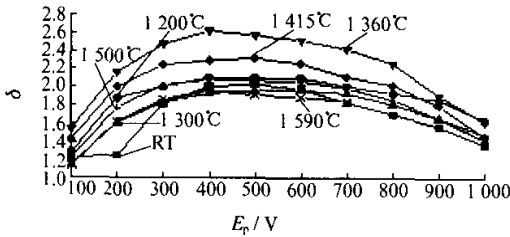


图3 La₂O₃-Gd₂O₃-Mo的次级发射系数曲线图

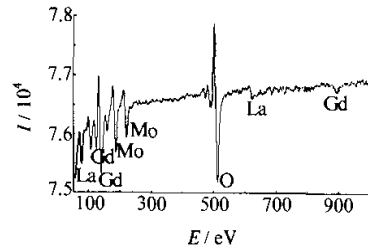


图4 La₂O₃-Gd₂O₃-Mo表面俄歇能谱分析

经过不同温度(1 200 ℃、1 300 ℃、1 360 ℃、1 415 ℃、1 500 ℃、1 590 ℃)激活处理的 La₂O₃-Gd₂O₃-Mo 材料,在 1 360 ℃的激活温度下材料次级发射系数最大。此结果可以用稀土在阴极表面的富集和蒸发进行解释。采用光电子能谱分析方法,定量计算了发射前后阴极表面的稀土组成,计算结果见表 1、2。从表 1、2 可以看出,发射前 La 和 Gd 的原子比为 $x_{La} / x_{Gd} = 3.12$,原子数分数之和为 4.46%;经过 1 590 ℃的激活处理,并在 600 ℃下测试后,La 和 Gd 原子比为 $x_{La} / x_{Gd} = 1.05$,原子数分数之和为 3.1%,说明 La₂O₃-Gd₂O₃-Mo 在发射过程中阴极表面稀土组成发生了变化。作者曾对 La₂O₃-Mo 热电子发射材料中 La₂O₃ 的扩散行为进行过研究,发现 La₂O₃ 以 La³⁺ 和 O²⁻ 离子形式向阴极表面扩散,然后在表面上结合成分子^[9]。在激活处理和阴极发射工作过程中,稀土氧化物存在着从阴极内部向表面扩散和从阴极表面蒸发的过程。在 1 200 ℃和 1 300 ℃时,稀土元素的扩散速率低,阴极表面富集的稀土元素量少,阴极的发射小。而温度过高,稀土元素的扩散速率小于蒸发速率,此时阴极表面的稀土成分减少,发射性能变差。在 1 360 ℃左右,稀土氧化物的扩散速率等于蒸发速率,次级发射系数达到最大。

表1 La₂O₃-Gd₂O₃-Mo发射前表面原子浓度值

元素	峰面积	原子数分数 / %
La	2 696.32	3.38
Gd	3 770.17	1.08
O	6 993.43	81.69
Mo	5 763.95	13.85

表2 La₂O₃-Gd₂O₃-Mo发射后表面原子浓度值

元素	峰面积	原子数分数 / %
La	1 300.38	1.59
Gd	5 144.34	1.51
O	9 208.10	79.74
Mo	1 970.96	17.16

3 结 论

1) 在难熔金属钼中掺杂稀土氧化物能够提高发射体的次级发射性能。经过适当激活处理的复合 La₂O₃-Gd₂O₃-Mo 阴极的次级发射系数可达 2.25。

2) 阴极的发射过程中,存在着稀土元素的扩散和蒸发的过程。当稀土元素的扩散速率等于蒸发速率时,次级发射系数达到最大。

参考文献:

[1] BUXBAUM C. The LM cathode—a new thermionic high-performance metal cathode[J]. Brown Brover Rev, 1979, 1:43-45.

[2] GESSINGER G, BUXBAUM C. Der einflub von platinmetallen auf das emissions verhalten von lanthankathoden[J]. High-Temperatures High-Pressures, 1978, 10: 325-328.

[3] GOEBEL D M, FORRESTER A T. La-Mo emitter in hollow cathode[J]. Review of Scientific Instrument, 1980, 51(11): 1468-1470.

[4] GOEBEL D M, HIROOKA Y, CAMPBELL G A. Large area lanthanum molybdenum electron emitters[J]. Review

- of Scientific Instrument, 1985, 56(10): 1888-1893.
- [5] ZHOU M, CHEN Z, ZHANG J. A study of the properties of Mo-La₂O₃ thermionic electron-emission material[J]. High Temperature-High Pressures, 1994, 26: 145-149.
- [6] WANG J, ZHOU M, NIE Z, et al. A study of valence of yttrium in Mo-Y₂O₃ cathode[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 12(4): 602-606.
- [7] WANG J, ZHOU M, ZHANG J, et al. A Study of function mechanism of carbonized layer at the surface of La₂O₃-Mo cathode[J]. Tran Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(1): 26-29.
- [8] WANG J, ZHOU M, NIE Z, et al. A study of diffusion behavior of elements lanthanum and oxygen in Mo-La₂O₃ cathode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311: 82-85.
- [9] 王金淑, 周美玲, 张久兴, 等. 碳化 La₂O₃-Mo 阴极的高温 XPS 研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(4): 225-227.

Study on La₂O₃-Gd₂O₃-Mo Secondary Emission Material

WANG Jin-shu, LI Hong-yi, LIU Juan, ZHOU Mei-ling,

ZONG Bin, ZHANG Jiu-xing, HU Yan-cao

(College of Material Science and Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China)

Abstract: The powder metallurgy method was adopted to prepare the new type La₂O₃-Gd₂O₃-Mo secondary emission material. The result of testing its emission performance shows that the molybdenum added with rare earth oxides may have good secondary emission performance, which has much to do with the activation temperature. After activating treatment at 1360 °C, the maximum secondary emission coefficient of this material may reach 2.65, exceeding the application demand of the material(2.0).

Key words: La₂O₃-Gd₂O₃-Mo; secondary emission; cathode