

# 新型钨铼混合基阴极的热电子发射性能

赖 陈, 王金淑, 周 帆, 王 茜, 刘 伟, 杨 帆

(北京工业大学, 北京 100124)

**摘 要:** 采用喷雾干燥结合两步氢还原法制备出 W-Re 混合粉末, 并在此基础上通过压制、烧结和浸渍工艺制备出 W-Re 混合基浸渍型阴极。采用 SEM、XRD、AES 对 W-Re 混合基阴极的微观形貌、物相、表面活性元素进行表征分析, 并用电子发射测试系统测试阴极在 950~1050 °C 的脉冲电子发射性能。结果表明, 铼的含量决定了阴极基体的物相, 铼含量为 75% (原子分数) 的 W-75Re 阴极由  $\text{Re}_3\text{W}$  单一物相组成, 该阴极由于铼含量较高使得基体晶粒尺寸更细小, 有利于活性自由钨的生成及其在阴极表面的扩散, 从而 W-75Re 阴极具有相对较低的逸出功和较高的发射电流密度, 其在 1000 °C<sub>b</sub> 时的零场脉冲发射电流密度为 14.03 A·cm<sup>-2</sup>, 有效逸出功为 1.902 eV。

**关键词:** 喷雾干燥; W-Re 混合粉末; 钨铼混合基阴极; 脉冲发射; 逸出功

中图分类号: TG146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1871-05

磁控管、速调管、行波管、回旋管等微波电子器件在广播通讯、雷达、导航、电子对抗、医疗诊断治疗等领域应用非常广泛。阴极是这类微波电子器件中的电子发射源, 被称为电真空器件的心脏<sup>[1-3]</sup>。目前在微波电子管器件中应用最为广泛的是 Ba-W 阴极, 它的制备工艺成熟、性能稳定, 但是随着电子真空器件的发展, 器件对阴极发射电流密度要求越来越高, 普通 Ba-W 阴极难以满足要求。在 Ba-W 阴极表面上溅射一层单元或多元金属薄膜制备成覆膜阴极, 其电子发射性能成倍地提高<sup>[4]</sup>, 表面热稳定性也有明显改善<sup>[5]</sup>。但是覆膜阴极在工作一段时间后, 表面会发生成分变化、薄膜脱落等现象, 导致阴极逸出功升高、发射均匀性降低、发射电子束质量下降<sup>[6,7]</sup>。此外, 覆膜阴极制备工艺复杂而且薄膜质量难以很好控制, 使得覆膜阴极的大批量生产及应用受到一定限制。

为了解决因阴极表面膜成分比例失衡导致表面逸出功增大这一问题, 1979 年 L. R. Falce 最早开发出 W-Ir 混合基金属阴极, 又称 MM 型阴极。之后又有研究将 Os、Re 等元素的粉末与钨粉混合, 制备出多种混合基阴极。混合基阴极具有耐离子轰击、电流密度大、寿命长、基体成分稳定等优点, 具有比覆膜阴极更可靠的综合性能。但目前文献上所报道的二元或多元混合基阴极采用的主要是机械混合结合高温烧结制备, 普遍存在元素分布不均匀的问题, 影响了阴极的综合发射性能和稳定性。

研究表明, 铼元素的加入能有效提高阴极的综合性

能, 如细化基体晶粒, 提高阴极发射能力, 改善发射均匀性和提高表面抗离子轰击性能等<sup>[8-14]</sup>。本研究结合喷雾干燥法、两步氢还原和高温烧结制备了开孔率可控、发射性能良好的新型 W-Re 混合基浸渍型阴极, 与覆膜阴极相比, 其具有制备工艺简单, 重复性好等优点。因此, 在行波管、速调管和磁控管等大功率微波电子器件领域具有潜在的应用前景和价值。

## 1 实 验

以高铼酸铵和偏钨酸铵为原料, 按一定配比采用喷雾干燥法制得钨铼混合前驱体粉末, 将前驱粉末置于管式炉中, 通过两步氢气还原 (450 °C<sub>b</sub>, 2 h; 950 °C<sub>b</sub>, 2 h) 获得 W-Re 混合粉末。粉末经压制 (1000 MPa, 60 s)、烧结 (1800 °C, 30 min) 后制得多孔 W-Re 混合基体。制备的 3 种阴极的编号及元素含量见表 1。W-Re 混合基体在 1650 °C<sub>b</sub> (°C<sub>b</sub> 为光学高温计所测的亮度温度) 下浸渍 411 活性盐 (BaO:CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比 4:1:1), 再经后续超声水洗、1000 °C<sub>b</sub> 退火 0.5 h 得到 W-Re 混合基浸渍型阴极。制备的阴极在发射性能测试前置于真空干燥箱内保存。

采用岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对制备的阴极基体进行物相鉴定, 采用 Hitachi-SU8020 型扫描电子显微镜对样品进行显微形貌观察。热电子发射测试在自组装电子发射测试系统中进行, 阴极发射端面温度用 KELLER PV11 光学高温计测量确定。

收稿日期: 2015-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51225402, 51471006)

作者简介: 赖 陈, 男, 1990 年生, 博士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67391101, E-mail: laichen1990@163.com

表 1 样品编号及样品中各元素的含量  
Table 1 Sample number and the element concentration of the prepared cathode samples (at%)

Cathode number	Re	W
W-35Re	35	65
W-50Re	50	50
W-75Re	75	25

将阴极在 1200 °C<sub>b</sub> 下激活, 然后将阴极温度降到脉冲发射测试温度 950~1050 °C<sub>b</sub>, 采用 PHI-550 型多功能俄歇电子能谱 (AES) 仪对阴极进行原位表面元素分析。

在真空度不低于 5.0×10<sup>-6</sup> Pa 的脉冲测试系统中进行阴极发射行能测试, 平行二极板结构极间距约为 0.5 mm, 测试电压脉冲宽度为 5 μs, 频率为 100 Hz。脉冲测试前, 阴极于 1 200 °C<sub>b</sub> 下激活 4 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钨铼混合粉末的形貌

图 1 是经喷雾干燥和两步氢气还原制备的 W-Re 混合粉末的 SEM 照片。可见, 喷雾干燥法制备的 W-Re 混合粉末为 1~3 μm 的多孔准球形。这是因为混合液在雾化过程中, 液滴脱水成球形表面积最小, 喷雾干燥的前驱粉末在高温氢气还原过程中逐渐分解脱除氨气以及反应形成水蒸汽从粉末中释放出来导致多孔球形结构的形成。

### 2.2 钨铼混合基阴极基体形貌与物相

图 2 是 W-75Re 阴极在氢气气氛 1800 °C 烧结 30 min 后的表面和断面微观形貌。W-75Re 压制基体经高温烧结后, 基体表面平整, 孔洞分布均匀, 晶粒尺寸为亚微米级, 开孔尺寸约为 1~2 μm。从图 2a 截图中可明显分辨孔周围的 W-75Re 的晶粒分布, 其尺寸在 0.2 ~ 0.5 μm 之间。从图 2b 的断面形貌可以看出, 绝大多数内部孔洞相互贯穿连通, 基体的多孔形貌是烧结过程中多孔 W-Re 混合压坯发生收缩、致密化、晶粒再结晶等一系列物理、化学变化, 晶粒长大与合并收缩共同作用的结果。

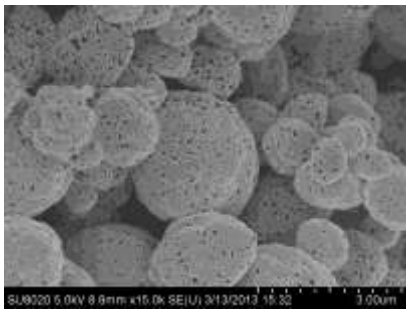


图 1 氢气还原后的 W-Re 粉末形貌

Fig.1 SEM image of W-Re powder prepared by spray drying followed by hydrogen reduction

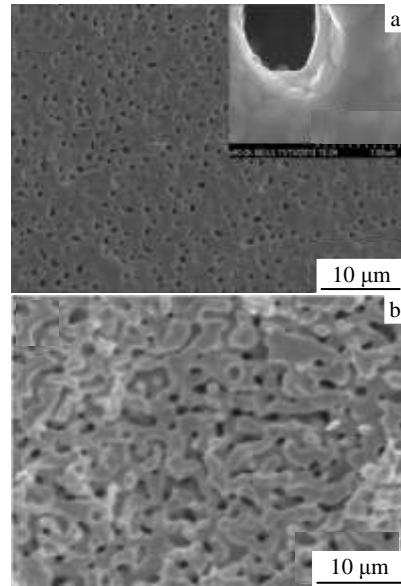


图 2 1800 °C 烧结温度下的 W-75Re 阴极基体 SEM 照片

Fig.2 SEM images of W-75Re matrix sintered at 1800 °C: (a) surface morphology (the inset is a zoomed-in image of localized area) and (b) cross-section

图 3 比较了 W-50Re 和 W-75Re 阴极基体经 1800 °C 烧结 30 min 后的表面形貌。可见, 2 种阴极基体的开孔尺寸均为 1~2 μm, 但 W-75Re 的表观孔密度相对较低, 且基体晶粒尺寸较 W-50Re 的明显更细小。W-50Re 基体的晶粒尺寸在 2 μm 以上, 而 W-75Re 的约在 1 μm 以下。说明随着 Re 含量的增加有抑制 W 晶粒长大的作用, 随着 W-Re 混合基体中 Re 含量的增加, 基体的晶粒尺寸明显细化。

图 4 为 3 种粉末样品高温烧结后的 XRD 图谱。结果显示, 3 种不同含铼量的粉末经高温后的基体均是单一物相。铼含量分别为 35%、50%、75% 的压制基体经 1800 °C 高温烧结后分别形成的是 W<sub>13</sub>Re<sub>7</sub>、σ 相(ReW)、χ 相(Re<sub>3</sub>W)。基体中铼含量的多少决定了 W-Re 混合粉末高温烧结后基体的物相。

### 2.3 阴极发射性能及表面元素分析

图 5 是 W-75Re 阴极 1200 °C<sub>b</sub> 激活 4 h 后在不同温度下测得的脉冲发射电流的对数对 √U 的关系曲线。可见, 在一定温度下, 当阴极处于温度限制区时, lgI 与 √U 呈线性关系, 此直线的反向延伸在纵坐标上的截距即为零场发射电流密度 J<sub>0</sub>。W-75Re 阴极在 950、1000 和 1050 °C<sub>b</sub> 处的零场电流密度分别为 7.00、14.03、26.48 A·cm<sup>-2</sup>, 阴极零场发射电流密度随温度升高而升高, 且温度每升高 50 °C<sub>b</sub>, 电流密度约增加为原来的 1.7~2.0 倍。

此外, 本研究还采用液-固掺杂法制备了 W-50%Re (W-50Re(SL)) 阴极, 以及用磁控溅射覆膜法制备了覆

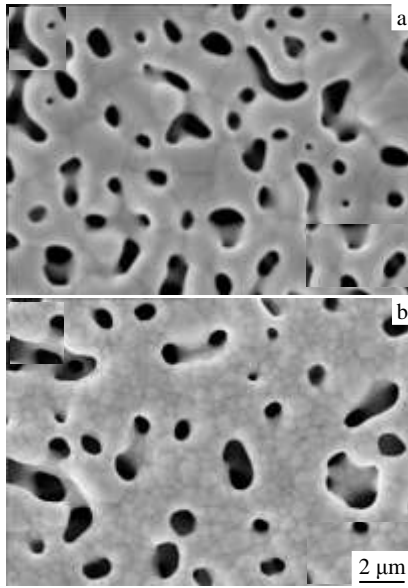


图 3 1800 °C 烧结温度下的 W-50Re 和 W-75Re 阴极基体的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of W-50Re (a) and W-75Re (b) cathode matrixes sintered at 1800 °C<sub>b</sub>

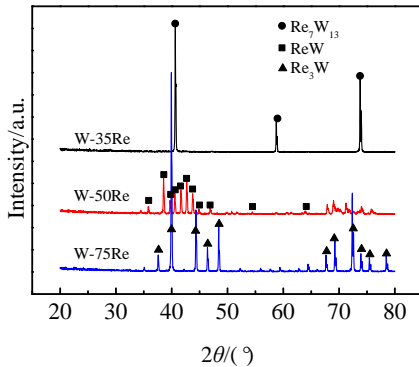


图 4 烧结后 W-35Re、W-50Re、W-75Re 基体的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the prepared cathode matrixes of W-35Re, W-50Re, W-75Re after sintering

50%W-50%Re 膜的 M-型 Ba-W 阴极，并与液-液掺杂法制备的 W-50Re 阴极在 1000 °C<sub>b</sub> 下脉冲发射性能进行了对比（见表 2）。结果表明，喷雾干燥液-液掺杂法制备的基体为 Re<sub>3</sub>W 的 W-75R 阴极具有最高的零场发射电流密度，为 14.03 A·cm<sup>-2</sup>，其次为基体为 ReW（σ 相）的 W-50Re 阴极。此实验结果与 R. S. Raju 等人得到的结论<sup>[15]</sup>并不一致，他们基于理论计算，结果认为 W-Re 阴极发射性能的提高是由于基体中 σ 相的存在，而本实验结果显示基体为 Re<sub>3</sub>W 相的 W-Re 阴极相对于 σ 相的 W-Re 阴极具有更好的热发射性能。W-75Re 具有更高的发射电流密度的原因可能是 Re 含量的提高，基体晶粒

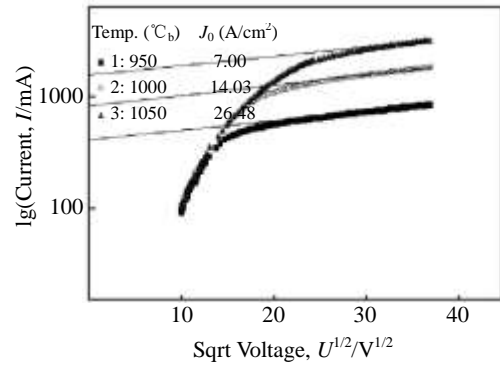


图 5 W-75Re 阴极在 1200 °C<sub>b</sub> 下的脉冲发射性能比较  
Fig.5 Pulsed  $lgI-\sqrt{U}$  properties of W-75Re after sufficient activation at 1200 °C<sub>b</sub>

表 2 不同钨铼阴极在 1000 °C<sub>b</sub> 下的脉冲发射性能比较  
Table 2 Comparison of plus emission capability for different cathodes at 1000 °C<sub>b</sub>

Cathode type	Preparation method	$J_0/A\cdot cm^{-2}$
W-50R(SL)	Liquid-solid mixing	8.50
Coated W-50at%Re	Magnetron sputtering	4.93
W-35R	Spray drying	5.50
W-50R	Spray drying	11.69
W-75R	Spray drying	14.03

细化更明显，界面面积更大，从而有利于活性盐中的 BaO 与基体反应生成自由 Ba 并快速扩散到阴极表面，降低了阴极的表面逸出功。A. Taran 等人<sup>[16]</sup>制备了 75%Re 的 W-Re 的混合基阴极，也发现其相对纯 W 基阴极具有更优异的发射性能。此外，喷雾干燥液-液掺杂法制备的 W-50Re 阴极在 1000 °C<sub>b</sub> 下的发射电流密度达到 11.69 A cm<sup>-2</sup>，其为固-液掺杂法制备的 W-50Re(SL)阴极的发射电流密度的 1.4 倍，是覆 ReW 膜阴极的 2.4 倍，也高于用元素粉末冶金法制备的 ReW 混合基阴极在 1030 °C 下的电流密度(10 A·cm<sup>-2</sup>)<sup>[17]</sup>，并且远大于 A. Taran 等人用固-固机械混合法制备得到的同组分阴极在 1000 °C<sub>b</sub> 的发射电流密度(2.16 A·cm<sup>-2</sup>)<sup>[18]</sup>。这说明，液-液掺杂法 W、Re 元素相互间能更均匀混合，因此元素分布均匀性相对较好，阴极的发射性能更优异。

### 2.4 阴极表面元素分析

对于 Ba-W 阴极，表面 Ba-O-W 活性层浓度是决定阴极热电子发射性能和逸出功的关键。图 6 是 1200 °C<sub>b</sub> 激活不同时间 W-Re 混合基阴极表面 Ba、O 的原子浓度相对基体百分比的变化情况。结果表明钨铼混合基阴极表面 O/(Re+W)变化微小，维持在 0.14 左右，而 Ba/(Re+W)在激活过程中在一定范围内波动，在 0.30~0.50 之间。高温激活过程中，O-W 比 Ba-O 结合更为牢固<sup>[19]</sup>，因此表面 Ba-O-W 活性层中的 Ba-O 化学键易断裂产生自由

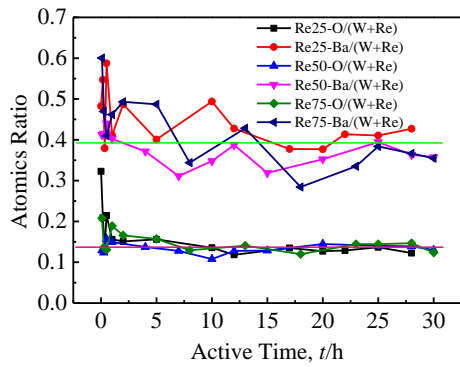


图 6 铼钨阴极表面 Ba、O 原子浓度随激活时间的变化

Fig.6 Changes of Ba and O atomic concentration on the surface of W-Re cathode with the increasing activation time

Ba, 自由 Ba 不断迁徙并与基体表面的过剩 O 键合, 产生了新的 Ba-O-W 活性层, 如此 Ba-O 键的不断破坏与形成, 构成了动态的 Ba-O-W 活性基团。此结果与“动态表面发射中心”理论相吻合。

### 2.5 逸出功计算

热阴极的电子发射是通过阴极内部电子克服表面势垒进入真空而获得发射电流, 电子的动能需大于表面逸出功才能脱离阴极表面。阴极的逸出功是表征阴极发射性能的重要参数之一, 通常采用理查森逸出功、有效逸出功或平均逸出功来进行表征。理查森逸出功由 Richardson-Dushman 发射方程演变得到:

$$\lg\left(\frac{J_0}{T^2}\right) = \lg A - 5040\phi \cdot \frac{1}{T} \quad (1)$$

式中,  $J_0$  为零场发射电流密度(A·cm<sup>-2</sup>),  $\phi$  为逸出功(eV),  $T$  为温度(K),  $A$  为发射常数。将实验测得 W-Re 阴极 950、1000 和 1050 °C<sub>b</sub> 处的零场电流密度代入理查森逸出功方程(1)中, 并用  $\lg(J_0/T^2)$  为纵坐标,  $(1/T)$  为横坐标, 把结果作成曲线, 从曲线的斜率就可得到理查森逸出功  $\phi_0$ 。

$$\phi = kT \lg\left(\frac{120T^2}{J_0}\right) \quad (2)$$

根据理论计算表明发射常数  $A$  的理论值  $A_0=120$  A·cm<sup>-2</sup>·K<sup>-2</sup>, 但实际热阴极材料的发射常数与理论值  $A_0$  相差很大。为了更加直接的表征热阴极的逸出功, 阴极的发射常数假定为理论值  $A_0$ , 然后将不同温度下测得的  $J_0$  代入式 (2), 从而得到有效逸出功  $\phi$ 。

图 7 是 W-75Re 阴极的逸出功理查森曲线。结果显示 W-75Re 阴极的理查森逸出功  $\phi_0=1.654$  eV, 有效逸出功  $\phi=1.902$  eV, 其有效逸出功比 A. Taran 用固-固混合法制备得到的结果<sup>[18]</sup> 2.01 eV 低 0.108 eV。对比于普通 Ba-W 阴极的逸出功都在 2.0 eV 以上, W-75Re 阴极具有较低的有效逸出功。

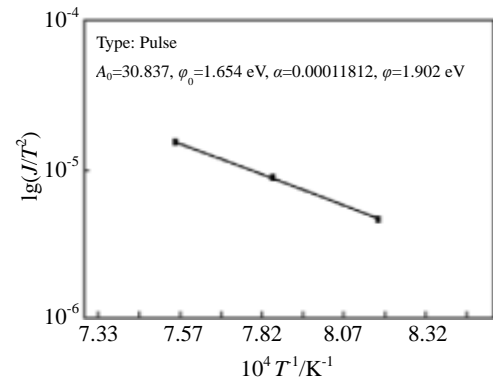


图 7 W-75Re 阴极的逸出功曲线

Fig.7 Work function curve of W-75Re

## 3 结论

1) 基体为 Re<sub>3</sub>W 相的 W-75Re 阴极相对于基体为  $\sigma$  相的 W-50Re 阴极有更好的热发射性能, 其浸渍 411 盐后在 1000 °C<sub>b</sub> 时零场脉冲发射电流密度达到 14.03 A·cm<sup>-2</sup>, 理查森逸出功  $\phi_0=1.654$  eV, 有效逸出功为  $\phi=1.902$  eV, 比普通钨钨阴极(普通钨钨阴极  $\phi$  约 2.0 eV) 的低约 0.1 eV。

2) 喷雾干燥液-液掺杂法元素之间是原子级别的均匀混合, 该方法制备的阴极的发射能力明显优于用固-固机械混合法、固-液掺杂法制备的同组分阴极及覆膜阴极的发射能力。

3) W-75Re 阴极具有更大的发射电流密度, 原因可能是较高的 Re 含量使基体晶粒更细小, 晶界面积更大, 有利于活性盐与基体充分反应生成活性 Ba 元素并快速扩散到阴极表面, 降低阴极的表面逸出功, 提高电子发射性能。

### 参考文献 References

[1] Liao Fujiang(廖复疆), *Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 2011, 5: 50  
 [2] Ding Yaogen(丁耀根), Liu Pukun(刘濮鲲), Zhang Zhaochuan(张兆传) et al. *Journal of Microwaves*(微波学报)[J], 2010(1): 397  
 [3] Liao Fujiang(廖复疆), Wu Guji(吴固基). *Vacuum Electronic Technology*(真空电子技术)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008: 13  
 [4] Zalm P, Van Stratum A J A. *Philips Tech Rev*[J], 1966, 27: 69  
 [5] Yoshio Abe, Eiji Watanabe. *Surf Coat Technol*[J], 2005, 198(1-3): 148  
 [6] Thomas R E, Gibson J W. *IEEE T Electron Dev*[J], 1990, 37: 850  
 [7] Shih A, Berry A, Marrian C R K et al. *IEEE T Electron Dev*[J], 1987, 34: 1193

- [8] Anatoliy T, Daniel V, Sergiy P *et al.* *IEEE T Electron Dev*[J], 2009, 56(5): 812
- [9] Wang Jinshu, Wang Yanchun. *J Alloy Compd*[J], 2008, 459: 302
- [10] Wang Jinshu, Li Lili. *J Phys Chem Solids*[J], 2007, 68: 2209
- [11] Wang Jinshu, Li Lili. *Solid State Sci*[J], 2007, 9: 924
- [12] Zhang Hongwei(张红卫), Wu Huaxia(吴华夏). *Chinese Journal of Electron Devices*(电子器件)[J], 2007, 30(1): 57
- [13] Li Yutao(李玉涛), Zhang Honglai(张洪来). *Acta Physica Sinica* (物理学报)[J], 2006, 55(12): 6677
- [14] Udo van Slooten, Peter Duine A. *Appl Surf Sci*[J], 1997, 111: 24
- [15] Raju R S. *IEEE T Electron Dev*[J], 2009, 56(50): 786
- [16] Taran A, Oransky A I, Belan N V. *Aerosp Tech Technol*[J], 2003, 5(40): 168
- [17] Get'man O, Panichkina V, Rakitin S P. *Powder Metall Met C*[J], 1999, 38(1-2): 23
- [18] Taran A, Plankovskyy S, Voronovich D. *Proc 10th IEEE Int Vac Electron Conf*[C]. Rome, Italy: IEEE, 2009
- [19] Haas G A, Shih A, Marrian C R K. *Appl Surf Sci*[J], 1983, 16: 139

## Thermal Electron Emission Properties of Novel W-Re Mixed Matrix Cathodes

Lai Chen, Wang Jinshu, Zhou Fan, Wang Xi, Liu Wei, Yang Fan

(Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Tungsten-rhenium mixed powders were prepared by spray drying followed by a two-step hydrogen reduction method. With these powders, W-Re mixed metal matrix cathodes were prepared by processes of die pressing, sintering and impregnation. Thermal electron emission properties of the cathodes were tested using the self-prepared pulsed power testing system. SEM, XRD and AES were adopted to analyze the surface morphology, phase structure and surface chemical elements of the cathodes, respectively. Results show that the phase of the cathodes depends on the content of rhenium in the matrixes. The W-75Re cathode (containing 75at% Re) is composed of  $\text{Re}_3\text{W}$  singular phase. The emission testing results show that the W-75Re cathode impregnated with 411 salt has the lowest work function of 1.902 eV and the highest zero field emission current density of  $14.03 \text{ A cm}^{-2}$  at  $1000 \text{ }^\circ\text{C}_b$  among the prepared cathodes. It is possibly due to the high concentration of Re in the matrix, which results in fine grains in the matrix and is favourable to the formation of active Ba element and its diffusion on the cathode surface.

**Key words:** spray drying; tungsten-rhenium powder; tungsten-rhenium mixed cathodes; pulsed emission; work function

---

Corresponding author: Wang Jinshu, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67391101, E-mail: wangjsh@bjut.edu.cn