

Gd 掺杂 CeB₆ 基阴极材料的制备及性能

梁超龙¹, 张 忻¹, 刘洪亮¹, 张繁星¹, 王 杨¹, 郑 亮¹, 张久兴^{1,2}

(1. 北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

(2. 合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 以 CeB₆ 和 GdB₆ 粉末为原料, 采用放电等离子烧结技术 (SPS) 制备了高致密的多元稀土六硼化物 Gd_xCe_{1-x}B₆ (x=0.0~1.0) 多晶块体。系统研究了 Gd 掺杂对 Gd_xCe_{1-x}B₆ 多晶块体的物相组成、力学性能、电阻率及热发射性能的影响。研究表明, 在烧结温度为 1550 °C, 烧结压强为 50 MPa, 保温 5 min 的工艺条件下, 可获得高致密的 Gd_xCe_{1-x}B₆ 单相块体材料。烧结块体的维氏硬度可达 24.02 GPa。热电子发射性能测试结果表明, 适量的 Gd 掺杂可以显著提高电子发射性能, 其中 Gd_{0.1}Ce_{0.9}B₆ 成分块体具有最佳的热电子发射性能, 在 1600 °C, 4 kV 外加电压条件下, 发射电流密度达到 101.57 A cm⁻², 零场电流密度达到 21.94 A cm⁻², 平均有效逸出功为 2.34 eV, 优于同一条件下 GdB₆ 和 CeB₆ 块体的热发射性能。

关键词: CeB₆ 基阴极材料; Gd 掺杂; 热电子发射性能; 放电等离子烧结

中图分类号: TG146.4^{†5}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3267-04

稀土六硼化物 (REB₆, RE=La, Ce, Gd, Sm 等) 因其特殊的晶体结构, 具有熔点高、硬度大、化学稳定性高等优异性能, 作为优秀的阴极材料, 应用于雷达、航空航天、电子工业、仪器仪表、医疗器械等多个领域^[1-5]。其中, CeB₆ 和 GdB₆ 具有相对较低的逸出功而在热电子发射方面具有良好的应用前景^[6-9]。Zhang 等^[7]采用气相沉积法制备的 GdB₆ 纳米线其场发射开启电压低于 LaB₆ 纳米线, 逸出功约为 1.5 eV。同时, CeB₆ 与 LaB₆ 相比, 具有更好的抗碳污染能力, 且 1527 °C 以下的蒸发率比 LaB₆ 低 40%, 因而作为热阴极具有更长的使用寿命^[8,9]。另有研究发现, 多元稀土六硼化物与二元相比, 具有更低的逸出功和更好的热发射性能, 因此受到了国内外学者的关注^[10,11]。但目前传统的热压烧结法制备出的多晶块体致密度较低, 具有较大的逸出功, 直接影响了其发射性能, 限制了其应用范围^[12,13]。因此, 本实验以 CeB₆ 为研究对象, 采用放电等离子烧结技术制备 Gd 掺杂 CeB₆ 基块体材料, 并系统研究 Gd 掺杂对 Gd_xCe_{1-x}B₆ 多晶块体热电子发射性能的影响规律。

1 实 验

将不同比例的 GdB₆ (纯度为 95.5%) 和 CeB₆ (纯度为 94.8%) 混合粉末球磨后装入 $\Phi 20$ mm 的石墨模具

中, 利用 SPS 设备 (型号为 SPS-3.20-MV) 在真空度低于 8 Pa 的条件下烧结成块体材料。烧结参数如下: 烧结压强为 50 MPa, 升温速率为 120 °C/min, 保温时间为 5 min, 烧结温度为 1350~1550 °C。

采用 X 射线衍射仪 (D8 Advance) 分析 Gd_xCe_{1-x}B₆ 烧结体的物相组成, 用阿基米德排水法测量烧结样品的密度, 用 HXD-1000 数字显微硬度计测量烧结块体的硬度, 用 ULVAC ZEM-2 型 Seebeck 系数和电阻率测试仪测试烧结块体的电阻率。烧结块体的热电子发射性能测试在电子科技大学电子发射性能测试仪上进行, 测试温度为 1400~1600 °C, 测试样品发射面积为 1×1 mm², 测试时真空度为 5×10⁻⁵ Pa, 阳极电压为脉冲电压, 频率为 120 Hz, 脉冲宽度为 20 μ s。

2 结果与讨论

2.1 烧结块体的制备及表征

图 1 为 GdB₆ 和 CeB₆ 按 Gd_{0.1}Ce_{0.9}B₆ 化学计量比配比的混合粉末在不同温度烧结后块体的 XRD 图谱。从图中可以看出, 烧结温度为 1350 °C 时, 除了主相 Gd_{0.1}Ce_{0.9}B₆ 外, 还存在少量的 GdB₄ 相。随着烧结温度的进一步升高, GdB₄ 相的含量逐渐减少。当温度达到 1550 °C 时, GdB₄ 相完全消失。这说明提高烧结温度可以获得单相的块体材料。图 2 为在 1550 °C, 50

收稿日期: 2015-12-28

基金项目: 国家自然科学基金 (50871002); 北京市教委科技计划面上项目 (KM201510005001)

作者简介: 梁超龙, 男, 1987 年生, 硕士, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392169, E-mail: linalcl@163.com

MPa 压力条件下, 保温 5 min 烧结得到的 $Gd_xCe_{1-x}B_6$ 块体材料的物相组成。从图中可以看出, 每个衍射峰都很尖锐且峰强很高。表明结晶良好, 所有物相空间群均为 Pm-3m, 属立方晶系。这表明 GdB_6 和 CeB_6 混合粉未经放电等离子烧结后能形成单相固溶体。从图中还可以看出, 衍射峰的位置随样品中 GdB_6 含量递增而均向右偏移, 说明晶格常数在逐渐变小, 这是因为 Ce 原子半径(0.182 nm)比 Gd 原子半径(0.180 nm)大, Gd 原子替代 Ce 原子形成了单相固溶体后晶格常数变小。

2.2 烧结体密度和力学性能

表 1 为用排水法测量的在 1550 °C, 50 MPa 烧结的 $Gd_xCe_{1-x}B_6$ 块体材料的密度。可以看到, $Gd_xCe_{1-x}B_6$ 块体材料的致密度可达 91.5% 以上, 有较高的致密度。这是因为 $Gd_xCe_{1-x}B_6$ 块体的烧结是在高温高压下进行的。图 3 给出了 $Gd_xCe_{1-x}B_6$ ($x=0.0\sim 1.0$) 块体材料的维氏硬度随 Ce 含量的变化曲线。其中 CeB_6 硬度为 20.51 GPa^[14]。从图中可以看出, 烧结体具有良好的维氏硬度,

最高可达 24.02 GPa。其主要原因是 GdB_6 具有比 CeB_6 更高的硬度, CeB_6 中掺入 GdB_6 会提高 $Gd_xCe_{1-x}B_6$ 的硬度, 从而使得热阴极在高温环境工作过程中有很好的稳定性。Chen 等^[15]制备的 LaB_6 单晶体的维氏硬度为 20.7 GPa, 相比可知, 本研究中的 $Gd_xCe_{1-x}B_6$ 块体维氏硬度已达到了单晶水平。

2.3 烧结体电阻率

理想的热阴极材料除要有良好的热发射性能外, 作为“直热式”阴极(通过自身加热发射电子)还需要具有较大的电阻率来自身加热, 电阻率高低关系到此类阴极材料的发射性能和相关器件的制备。本研究采用四探针法测量了 1550 °C 烧结的 $Gd_xCe_{1-x}B_6$ 块体材料在 100~500 °C 时的电阻率, 如图 4 所示。从图中可以看出, $Gd_xCe_{1-x}B_6$ 块体的电阻率随着 Gd 含量的降低呈下降趋势, 随测试温度的升高而呈线性增加趋势。表现出典型的金属导电特性, 室温电阻率都在 30 $\mu\Omega$ cm 以上, 有望作为“直热式”阴极应用。

2.4 烧结体热电子发射性能

对 $Gd_xCe_{1-x}B_6$ 块体分别在 1400、1500 和 1600 °C 3 种温度下进行了脉冲发射特性测试。图 5 是根据测试实验结果, 采用肖特基直线外延法计算得到的 $Gd_xCe_{1-x}B_6$

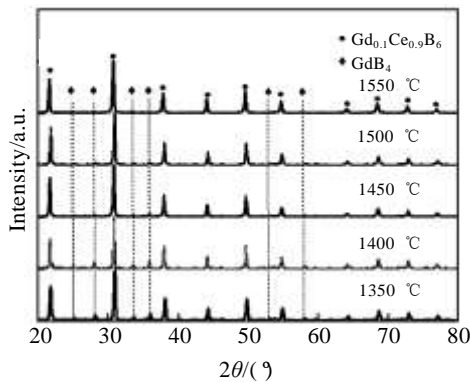


图 1 $Gd_{0.1}Ce_{0.9}B_6$ 混合粉末在不同温度烧结后块体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $Gd_{0.1}Ce_{0.9}B_6$ polycrystalline sintered at different temperatures

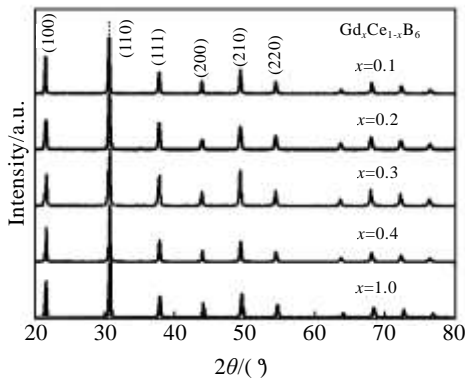


图 2 1550 °C 烧结后 $Gd_xCe_{1-x}B_6$ 块体的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of $Gd_xCe_{1-x}B_6$ polycrystalline sintered at 1550 °C

表 1 1550 °C 烧结的 $Gd_xCe_{1-x}B_6$ 块体材料的密度
Table 1 Density of $Gd_xCe_{1-x}B_6$ polycrystalline sintered at 1550 °C

Sample	Theory density /g cm ⁻³	Actual density /g cm ⁻³	Relative density/%
CeB_6	4.800	4.435	92.4
$Gd_{0.1}Ce_{0.9}B_6$	4.850	4.469	92.1
$Gd_{0.2}Ce_{0.8}B_6$	4.901	4.503	91.9
$Gd_{0.3}Ce_{0.7}B_6$	4.951	4.556	92.0
$Gd_{0.4}Ce_{0.6}B_6$	5.001	4.578	91.5
GdB_6	5.303	4.868	91.8

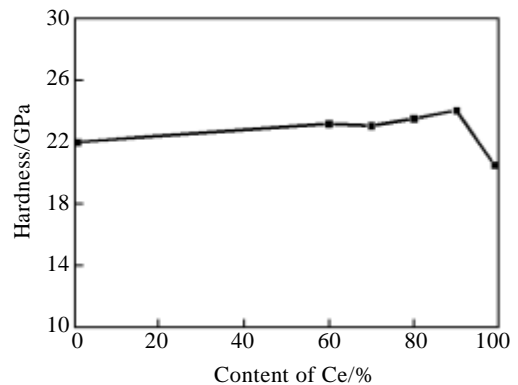


图 3 $Gd_xCe_{1-x}B_6$ 烧结块体的维氏硬度随 Ce 含量变化曲线
Fig.3 Vickers hardness curves of $Gd_xCe_{1-x}B_6$ polycrystalline as a function of Ce content

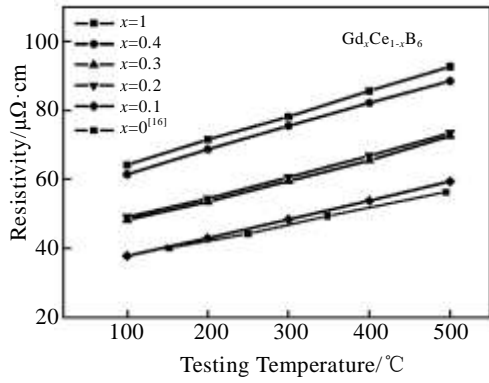


图 4 Gd_xCe_{1-x}B₆ 块体的电阻率随测试温度的变化规律

Fig.4 Electrical resistivity curves of Gd_xCe_{1-x}B₆ as a function of testing temperature

块体的零场发射电流密度。从图中可以看出, 随着 Gd 含量的降低, Gd_xCe_{1-x}B₆ 块体的发射性能逐渐提高。在 2 kV 电压下, GdB₆ 的发射电流密度高达 10.4 A/cm²。

当 Gd 掺杂量 $x=0.1$ 时, Gd_{0.1}Ce_{0.9}B₆ 块体在同条件下的发射电流密度高达 55.4 A/cm², 且在 4 kV 电压下发射电流密度高达 101.57 A/cm², 零场电流密度为 21.94 A/cm²。这说明适当掺杂 Gd 可以提高阴极材料的发射性能。

基于热电子发射理论, 利用上述实验结果计算得到的零场发射电流密度, 采用理查生公式 (1) 可以计算出各成分块体材料的有效逸出功, 如表 2 所示。

$$\Phi_e = kT \ln \left(\frac{AT^2}{j_0} \right) \quad (1)$$

式中, Φ_e 为有效逸出功; k 为玻尔兹曼常数, 取值为 8.62×10^{-5} eV/K; A 为发射常数, 取 $19.1A / (cm^2 K^2)^{[17]}$; j_0 为零场发射电流密度; T 为阴极测试绝对温度。从表 2 给出的结果可以看出, 随着 Gd 含量的降低, Gd_xCe_{1-x}B₆ 块体的逸出功呈先升高再降低再升高趋势, 最低可降至 2.34 eV。说明适当掺杂 Gd 可以降低阴极材料的逸出功, 提高其发射性能。

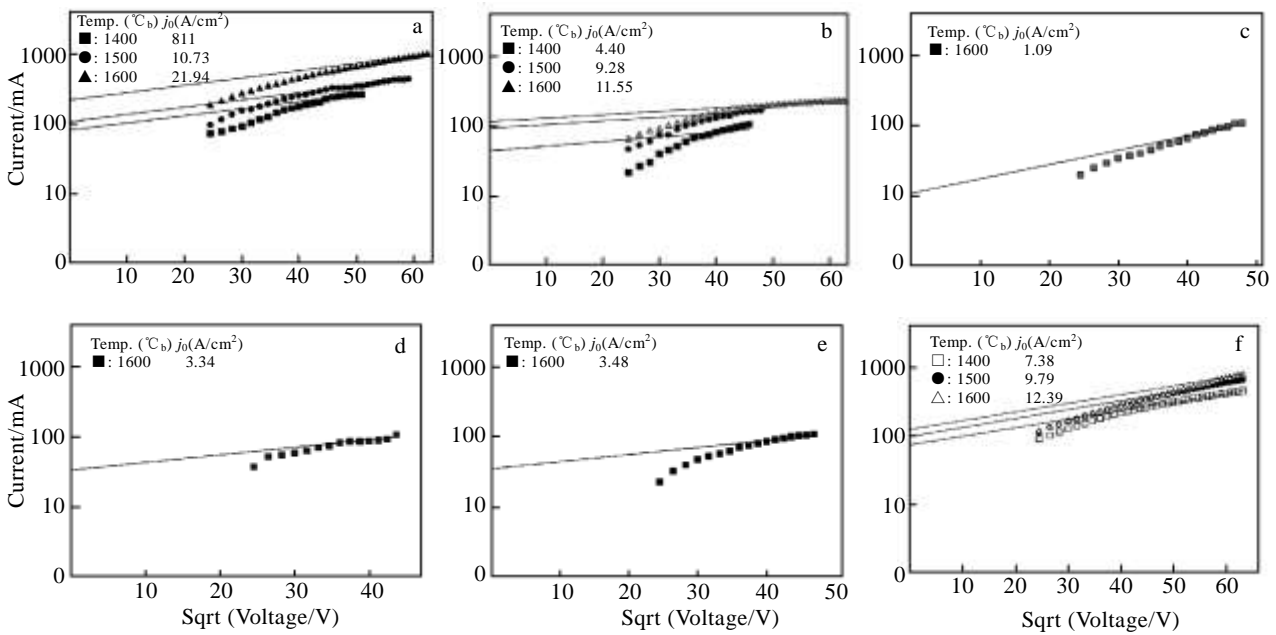


图 5 肖特基直线外延法计算的 Gd_xCe_{1-x}B₆ 块体零场电流密度

Fig.5 Calculated j_0 of Gd_xCe_{1-x}B₆ polycrystalline by schottky line: (a) $x=0.1$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.3$, (d) $x=0.4$, (e) $x=1.0$, and (f) $x=0.0$

表 2 Gd_xCe_{1-x}B₆ 块体的有效逸出功

Table 2 Effective work function of Gd_xCe_{1-x}B₆ polycrystalline

x	$j_0 / A \cdot cm^{-2}$			Φ_e / eV
	1400 °C	1500 °C	1600 °C	
0.0	7.38	9.79	12.39	2.39
0.1	8.11	10.73	21.94	2.34
0.2	4.4	9.28	11.55	2.42
0.3	—	—	1.09	2.89
0.4	—	—	3.34	2.71
1.0	—	—	3.48	2.71

3 结 论

1) 采用放电等离子烧结技术可以制备高致密度 Gd_xCe_{1-x}B₆ 块体材料, 烧结块体力学性能优异, 维氏硬度可达 24.02 GPa。

2) 适当的 Gd 掺杂可以显著提高块体材料的电子发射性能, 其中 Gd_{0.1}Ce_{0.9}B₆ 块体材料具有最佳的热发射性能, 在 1600 °C, 4 kV 外加电压条件下, 发射电流密度达到 101.57 A/cm², 零场电流密度达到 21.94

A cm⁻²。

3) 经计算得到 Gd_{0.1}Ce_{0.9}B₆ 在不同温度下的平均有效逸出功为 2.34 eV, 在同样条件下优于 GdB₆ 和 CeB₆ 块体样品的热发射性能。

参考文献 References

- [1] Monnier R, Delley B. *Physical Review B*[J], 2004, 70(19): 3352
- [2] Late D J, Singh V R, Sinha S *et al. Appl Phys A*[J], 2009, 97(4): 905
- [3] Chen C H, Aizawa T, Iyi N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 366(1): 6
- [4] Hossain F M, Riley D P, Murch G E. *Physical Review B*[J], 2005, 72(23): 1
- [5] Takeda M, Fukuda T, Kurita Y *et al. Proceedings of the 22nd International Conference on Thermoelectrics*[C]. Le Grand Motte: IEEE Press, 2003: 259
- [6] Kudintseva G A, Kuznetsova G M, Bondarenko V P *et al. Poroshkovaya Metallurgiya*[J], 1967, 2: 45
- [7] Zhang H, Zhang Q, Tang J *et al. J Am Chem Soc*[J]. 2005, 127: 13 120
- [8] Takeda M, Fukuda T, Domingo F *et al. Solid State Chem*[J], 2004, 177(2): 471
- [9] Togawa K, Shintake T, Inagaki T *et al. Phys Rev Spec Top Accel Beams*[J], 2007, 10: 20 703
- [10] Bao L H, Zhang J X, Zhang N *et al. Physica Scripta*[J], 2012, 85: 35 710
- [11] Bao L H, Zhang J X, Zhou S L *et al. Chinese Physics B*[J], 2011, 20(5): 58 101
- [12] Storms E K. *J Appl Phys*[J], 1981, 52(4): 2961
- [13] Storms E K, Mueller B A. *J Appl Phys*[J], 1981, 52(4): 2966
- [14] Zhou Shenlin(周身林), Zhang Jiuxing(张久兴), Liu Danmin(刘丹敏) *et al. Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)*[J], 2009, 24(4): 793
- [15] Chen C H, Xuan Y, Otani S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 350 (1-2): 4
- [16] Bao L H, Zhang J X, Zhou S L. *Journal of Rare Earths*[J], 2011, 29(6): 580
- [17] Togawa K, Shintake T, Inagaki T *et al. Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams*[J], 2007, 10(2): 20 703

Preparation and Properties of the CeB₆ Base Cathode Material with Gd Doping

Liang Chaolong¹, Zhang Xin¹, Liu Hongliang¹, Zhang Fanxing¹, Wang Yang¹, Zheng Liang¹, Zhang Jiuxing^{1, 2}

(1. Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2. Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: GdB₆ and CeB₆ were used as raw materials, and hexaborides Gd_xCe_{1-x}B₆ (x=0.0~1.0) bulk materials were prepared by spark plasma sintering (SPS). The effects of Gd doping on the phase composition, the mechanical properties, the resistivity and the thermionic emission properties of the CeB₆ base material were studied. The results show that high density Gd_xCe_{1-x}B₆ single-phase block material can be obtained with the sintering parameters including the temperature 1550 °C, the pressure 50 MPa and holding time 5 min. And the Vickers hardness of the sintered samples can reach 24.02 GPa. The thermionic emission properties results show that the proper amount of Gd doping can significantly improve the electron emission properties of bulk materials. Gd_{0.1}Ce_{0.9}B₆ composition block has the best thermal emission properties; its emission current density is 101.57 A/cm², the zero field current density is 21.94 A/cm², and the average effective work function is 2.34 eV under the applied voltage condition of 4 kV at 1600 °C, which are better than those of GdB₆ and CeB₆ block samples under the same conditions.

Key words: CeB₆ base cathode material; Gd doping; thermionic emission property; spark plasma sintering

Corresponding author: Zhang Xin, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392661, E-mail: zhxin@bjut.edu.cn