微波烧结法制备含钪扩散阴极及其发射性能研究

刘 伟,李俊辉,王金淑,周 帆,杨韵斐,潘兆柳,吴 浩,李世磊 (北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室,北京 100124)

摘 要: 采用溶胶凝胶结合氢还原法制备出 Sc 均匀掺杂的钨粉,随后采用微波烧结法成功制备出浸渍型含钪扩散阴极。 对 Sc 掺杂钨粉特性、Sc 掺杂钨海绵基体微观结构、阴极发射性能和阴极表面活性物质分布进行了分析,结果显示: Sc 以 Sc₂O₃ 的形态均匀分布于平均粒径 1 μm 的钨粉中,海绵体骨架主要由大小均匀的亚微米级准球形颗粒构成,表面孔 结构良好,孔分布均匀,平均孔径在 0.46 μm 左右, Sc₂O₃ 均匀分布于基体之中。电子发射测试结果表明,该阴极 950 ℃_b 时脉冲偏离点电流密度 J_{div}为 137.59 A/cm²,发射斜率 1.431。激活后的阴极表面 Ba:Sc:O 的原子比例为 1.8:1:2.2,同时 阴极表面存在大量的纳米粒子,对阴极发射有促进作用。

关键词: 钨; 含钪扩散阴极; 热电子发射; 微波烧结

中图法分类号: O462 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2020)05-1766-07

在真空电子器件中, 阴极作为电子源, 其电子发 射能力直接决定着器件的最佳性能, 被称为电真空器 件的心脏^[1]。随着毫米波器件和太赫兹器件在功率和 频率上的不断增加,要求实际阴极的发射电流密度值 要达到 100 A/cm² 以上^[2]。在各类型阴极材料中,含钪 扩散阴极由于其理想的低温大发射电流特性受到了广 泛瞩目,是热阴极中唯一有可能达到高功率微波器件 电流密度要求的阴极^[3-5]。但是,该阴极在研究过程中 一直受到发射不均匀、工艺重复性不佳等问题困扰[6,7], 这就使阴极的实用化受到很大的限制。本课题组前期 研究发现^[8,9], Sc 与 W 元素的均匀混合, 阴极海绵体 骨架颗粒细化及阴极表面和内部的孔结构达到亚微米 尺度范围有利于提高阴极的发射性能。但是,出现的 新问题是: 阴极烧结工艺中需要经过两次高温过程, 由于常规氢气钨丝网炉升温速率慢,烧结时间长,易 造成颗粒长大,难以保证亚微米结构海绵体的孔度; 同时一旦前驱粉末粒度分布不均匀,其中的细粉就会 导致基体致密化或生成闭孔结构,导致阴极浸渍困难。 因此,发展新的烧结工艺途径,对含钪扩散阴极的研 究是十分重要的。

目前,微波烧结技术由于其低温快速制备材料的 特点成为研究热点^[10]。微波烧结是利用微波具有的特 殊波段与材料的基本细微结构耦合而产生热量实现样 品烧结。它具有升温速度快、提高产品的均匀性和成 品率、改善被烧结材料的微观结构和绿色无污染等优 势。自 1999 年,美国 R. Roy 等^[11]将微波烧结技术成 功地应用于粉末冶金材料的制备后,由于其工艺和制 品具有传统热传导加热制备方式无法比拟的优势,在 亚微米及纳米金属材料、陶瓷材料及复合材料的制备 上得到了广泛的应用^[12-16]。

本实验首先采用溶胶凝胶法结合氢气二段还原工 艺成功制备出亚微米级 Sc₂O₃ 掺杂 W 粉,然后采用微 波烧结新工艺,制备得到孔度均匀的亚微米结构钨基 海绵体,该海绵体浸渍量达到 10%以上,且具有好的 工艺重复性。阴极脉冲发射性能测试表明,950 ℃_b时 脉冲偏离点电流密度 *J*_{div}=137.59 A/cm²,发射斜率 1.431,具有大电流密度及良好的发射均匀性。

1 实 验

实验所用试剂均为分析纯,直接使用。

将偏钨酸铵((NH₄)₆·(H₂W₁₂O₄₀)·5H₂O)和硝酸钪 Sc(NO₃)₃·4H₂O溶于去离子水中(其中Sc(NO₃)₃·4H₂O按照 Sc₂O₃质量分数5%添加)。搅拌均匀后先后加入络合剂柠 檬酸(C₆H₈O₇·H₂O)和表面活性剂乙二醇((CH₂)₂(OH)₂),在 90℃水浴锅中加热搅拌得到黄色溶胶。将此溶胶在 120℃保温12h充分烘干以去除自由水分,形成干凝胶。 将干凝胶置于马弗炉中,在600℃高温煅烧6h,彻底去 除结合水分子及N、C等元素,得到嫩黄色粉末,研磨, 过149 µm(200目)的标准筛。粉末的还原采用二段还原工 艺:在管式炉中,高纯氢气气氛下,室温升温到550℃,

收稿日期: 2019-05-26

基金项目:国家高技术研究发展计划("863"计划)(2015AA1214);国家自然科学基金(51534009);北京市教委重点项目(KZ201510005003) 作者简介:刘伟,男,1977年生,博士,副研究员,北京工业大学新型功能材料教育部重点实验室,北京 100124,电话:010-67392582, E-mail: liuw@bjut.edu.cn

保温 2 h; 550 ℃升温到 950 ℃, 保温 2 h, 得到黑色粉末, 研磨, 过 74 μm(100 目)的标准筛。

将样品压制成型后置于微波谐振腔中,实时调整 微波源输出功率,以 30 ℃/min 的升温速率,升温至 1150 ℃,保温 10 min,进行预烧结。然后以 40 ℃/min 升温至烧结温度,保温 15 min,降至室温,取出。将 浸渍活性物质"411"铝酸盐(BaO:CaO:Al₂O₃的摩尔 比为 4:1:1)均匀涂敷于阴极表面,经 1650 ℃高温浸渍, 再进行水洗、退火工艺得到浸渍型含钪扩散型阴极。

采用岛津 7000X 射线衍射仪对样品物相进行测定,SU8020 扫描电镜(配备能谱仪)进行样品微观形貌观察及能谱分析,马尔文激光粒度分析仪表征粉末颗粒的粒径分布。长沙隆泰微波热工 HAMiLab-VS4500型微波烧结炉烧结制备阴极。AutoPore IV 全自动压汞 仪表征阴极基体孔度、孔径分布。阴极电子发射性能测试在北京工业大学自行设计建立的动态真空系统试验装置上进行,在整个激活发射测量过程中,系统真空度优于 1×10⁻⁶ Pa。使用 KELLER PV11 光学高温计测量阴极亮度(温度)。利用 PHI-700 型俄歇电子能谱分析仪对阴极表面微区的元素分布进行分析,测试的电子枪高压为 5 kV,能量分辨率 0.1%,分析室真空度 3.9×10⁻⁹ Pa。

2 结果与讨论

2.1 前驱粉末研究

本课题组前期对 Sc 掺杂 W 粉末的还原机理进行 了研究^[9],发现采用二段氢气还原且还原温度为 850 ℃工艺时,得到了理想的 Sc₂O₃掺杂 W 粉。但考 虑到实际氢气推舟还原粉末工艺中,由于存在料层厚 度会导致粉末与氢气不能均匀接触,进行大批量还原 时,处于还原舟下层的粉末与氢气接触较少,易出现 Sc 掺杂 W 粉没有被完全还原的现象发生。本实验适 当提高还原温度至 950 ℃,其粉末 XRD 图谱如图 1。 结果显示,经分解及氢气二段还原后,偏钨酸铵已被充 分还原成 W 单质, Sc 在还原粉末中是以 Sc₂O₃相的形 式存在。W 的三强峰非常明显,而周围其它的峰强度 较弱。这是由于粉末中各个成分所占的比例不同造成 的,W 在粉末中占的比重很大,而 Sc₂O₃ 的含量很小。

图 2 为还原后 Sc 掺杂 W 粉末 TEM 照片及其 EDS 面扫描结果。其中 TEM 显微形貌图显示,还原后的 Sc 掺杂 W 粉末由亚微米级准球形的大颗粒和弥散分 布的纳米小颗粒组成。EDS 面扫描结果显示,粉末中 存在 W、Sc 和 O 3 种元素,其中 W 元素仅出现于大 颗粒区域,Sc 元素与 O 元素分布范围一致,分布于大 颗粒表面及弥散分布于大颗粒周围。结合 XRD 的分



图 1 还原后 Sc 掺杂 W 粉末 XRD 图谱 Fig.1 XRD patterns of Sc doped W powder after reduction

析结果可知,大颗粒为W,弥散分布的小颗粒为Sc₂O₃。 表1为还原后粉末的成分比例。结果显示,粉末中W、 Sc和O3种元素的质量分数分别为87.52%,5.27%, 7.21%,符合初始成分配比,表明Sc的分布是均匀的, 没有出现成分偏聚现象。更重要的是,这种Sc₂O₃纳 米小颗粒在钨颗粒表面及弥散分布在钨颗粒周围的阴 极粉末,有利于后续烧结过程中Sc₂O₃在钨骨架上的 均匀扩散,得到Sc₂O₃均匀分布的阴极基体。

图3为还原后Sc掺杂W粉末的粒径分布曲线。结果显示,还原后Sc掺杂W粉末颗粒的粒度呈准正态分布, 其分布范围主要在0.2~2 μm区域,粒度的分布范围窄, 粉末平均粒径为1.03 μm。对于整个Sc掺杂W粉末颗粒 来说,其80%的颗粒都小于1.2 μm这一尺寸,粒度具 有好的均一性。

上述实验结果显示,通过溶胶凝胶的方法成功制 备得到粒径分布集中,元素分布均匀的亚微米级 Sc₂O₃ 掺杂 W 粉末。这种粉末有利于在烧结过程降低阴极的 烧结温度,获得孔度分布均匀的亚微米结构含钪扩散 阴极钨基海绵体。

2.2 阴极微观结构

图 4 为不同微波烧结温度制备的含钪扩散阴极基体 SEM 照片及烧结温度 1450 ℃时阴极基体 EDS 面扫描结果,其中图 4a、4b、4c 分别为微波烧结温度 1400, 1450, 1500 ℃在扫描电镜下放大 1 万倍的阴极基体表面微观形貌。结果显示,微波烧结温度为 1400 ℃时,阴极基体出现部分烧结颈,但晶粒结晶不充分,颗粒不圆滑,孔道不通畅,说明烧结温度偏低,烧结工艺需进一步改进;微波烧结温度为 1450 ℃时,阴极基体表面光滑,颗粒更加均匀细小,颗粒与颗粒之间出现明显烧结颈,而且表面孔隙分布均匀,孔隙形状也更



图 2 还原后 Sc 掺杂 W 粉末 TEM 照片及 EDS 面扫描结果 Fig.2 TEM image (a) and EDS mapping of Sc doped W powder after reduction (b~e)

Table 1 Content of Sc-doped W powder after reduction	
Element	ω/%
W	87.52
Sc	5.27
0	7.21

表1 还原后 Sc 掺杂 W 粉成分含量



图 3 还原后Sc掺杂W粉末的粒径分布曲线

Fig.3 Particle size curves of Sc doped W powder after reduction

加光滑,这种结构十分有利于浸渍过程中活性盐的浸入,得到较大浸渍量的阴极; 微波烧结温度为1500 ℃时,随着烧结温度的提升,阴极中钨颗粒有逐渐长大趋势,钨颗粒形成孔道结构不均匀,颗粒出现黏结的现象,该种结构不利于后续浸渍工艺,影响活性物质的浸渍量,进而会对发射性能产生一定影响。对比不同烧结温度后的阴极微观形貌可知,阴极烧结温度对于形成孔道结构良好的亚微米级含钪扩散阴极有着至关重要的影响,在微波烧结温度为1450 ℃时的阴极结构最为理想。

对微波烧结温度为1450 ℃的含钪扩散阴极基体 表面进行EDS面扫描元素分布分析,见图4d~4f。其中 图4d代表W元素分布;图4e代表Sc元素分布;图4f代 表O元素分布。结果显示,阴极基体表面存在W、Sc 及O3种元素,没有观察到杂质元素的存在,且Sc和O 元素均匀分布于W颗粒的表面,说明通过微波烧结的 工艺成功实现了Sc元素在W基体中的均匀分布。

图5为微波烧结温度为1450 ℃的含钪扩散阴极基体内 部孔径分布曲线。结果显示,基体内部孔径尺寸在0.2~ 0.6 μm的孔所占体积大,孔径范围分布窄,平均孔径为 0.466 13 μm。这种表面和内部具有良好孔结构的海绵体有 利于后续的浸渍工艺的进行,提高阴极材料的发射性能。



图 4 不同微波烧结温度的含钪扩散阴极基体 SEM 照片及烧结温度 1450 ℃时 EDS 面扫描结果

Fig.4 Surface SEM images of the cathode by microwave sintering at 1400 °C (a), 1450 °C (b), 1500 °C (c) and EDS mapping analysis corresponding to Fig.4b (d~f)

图6为阴极实物及SEM照片。其中图6a为制备得到 的直径3 mm阴极实物图,图6b,6c是其微观形貌SEM 照片。结果显示,制备得到的阴极(见图6a)表面质量 完好,边缘清晰,无开裂、掉边现象,说明阴极具有 一定的强度,适合进一步加工。经过浸渍后阴极(见图 6b)颗粒没有明显长大,仍在亚微米尺度,并且颗粒更 加圆滑,孔道分布均匀。由图6c可以看到,浸渍后阴 极表面均匀覆盖了一层直径约几十纳米的粒子簇。图7 为阴极表面的XPS谱。如图7a所示,阴极表面主要存



图 5 微波烧结1450℃的含钪扩散阴极基体内部孔径分布曲线



在W、Ba、Sc和O 4种元素。图7b结果显示,阴极表面 的W4f7/2有2种化学态,分别位于30.55和36.04 eV处, 分别对应着 W^0 和 W^{6+} 。W 4f_{5/2}有一种化学态,其结合 能位于32.76 eV处。其中30.55和32.76 eV的峰位是W金 属态峰位,高能峰36.04 eV则对应高温浸渍后生成的 钨酸盐形成的高价态W。图7c为阴极表面Ba 3d的化学 态分析,结果显示,Ba 3d5/2在779.30和779.52 eV结合 能处分别有 Ba^0 和 Ba^{2+} 的化学态存在,在 $Ba 3d_{3/2}$ 的峰在 794.30和795.25 eV, 其中在794.30 eV处的峰Ba^{δ+}被认 为是表面活性物质中吸附态的Ba。图7d为阴极表面Sc 3d电子的结合能,其在401.60 eV结合能处的化学态被 认为阴极表面粒径较小的纳米粒子Sc2O3的Sc3+。另外, 如图7e所示,在阴极表面的O存在3种不同形式的化学 态,分别是O²⁻、O^{ξ-}和O₂²⁻。分析认为,在528.32 eV结 合能处的化学态是O²⁻的特征峰,在529.48 eV处的特征 峰归因于吸附态的O^{ξ-},而在531.30 eV结合能处的O的 化学态被认为是O22-结构[17]。

2.3 阴极发射性能

将阴极在1150 ℃_b激活一段时间后,降温至 850 ℃_b测量脉冲发射曲线,重新升温至1150 ℃_b继续 激活以观察发射性能与激活时间之间的关系,其结果 如图8所示。可以看出阴极经过30 min激活后就具备了 良好的发射性能,且随着1150 ℃_b激活时间延长,阴极 直接偏离点电流密度J_{div}和直线斜率持续增加,在阴极 激活2 h后,电流密度达到最大值J_{div}=40.36 A/cm²,斜



图 6 含钪扩散阴极实物及其SEM照片





图 7 含钪扩散阴极表面的XPS谱

Fig.7 XPS spectra of atoms on scandium dispense cathodes surface: (a) whole spectrum, (b) W 4f, (c) Ba 3d, (d) Sc 2p, and (e) O 1s

率为1.421。说明阴极在经过短时间激活后就可以达 到最佳的发射水平,这与阴极表面均匀覆盖了一层活 性物质有关。图9所示为阴极激活2h后不同温度下测 试的lg*I*-lg*U*曲线,在950℃_b发射电流密度达到137.59 A/cm²,空间电荷区拟合直线斜率达到1.431,脉冲电 流发射密度明显优于钡钨阴极^[18](1050 ℃_b,*J*_{div}=20~ 30 A/cm²)。

2.4 阴极表面活性物质

图10为微波烧结含钪扩散阴极1150 ℃_b激活2 h后 阴极表面的AFM照片。结果显示,激活良好的阴极表 面存在大量纳米级的粒子,分析认为这些纳米粒子是 阴极优异发射性能的重要原因之一。图11为微波烧结 含钪扩散阴极1150 ℃_b激活2 h后阴极表面俄歇电子谱 (AES)。结果显示,1150 ℃_b激活2 h后阴极表面有明显 的Ba、Sc、O和W谱峰,表明充分激活后阴极表面覆 盖着Ba、Sc和O等元素,半定量结果显示,Ba:Sc:O原 子比为1.8:1:2.2。在前期研究^[19,20]和本研究期间的数据 累计表明,激活良好的含钪扩散阴极活性层中Ba:Sc:O 比例在(1.5~2.0):1:(2.0~3.0)表面组成范围内时,阴极的 电子发射能力达到最佳^[21]。这说明经过激活后的阴极 表面存在一定的Ba、Sc和O元素,这是阴极优异发射 性能的原因。



图 8 不同激活时间的 lgI-lgU 曲线

lgI-lgU curves with different activation time Fig.8



图 9 不同温度下的 lgI-lgU 曲线





图 10 激活后阴极表面的 AFM 照片 Fig.10 AFM images of the cathode surface after activation



6

图 11 激活后阴极表面的 AES 谱

Fig.11 AES spectrum of the cathode surface after activation

3 结 论

1) 采用溶胶凝胶法结合二段氢气还原的方法成功 制备出元素分布均匀, 粒度分布集中的亚微米级Sc₂O₃ 掺杂W粉。采用微波烧结工艺成功制备出氧化钪均匀掺 杂的海绵体,浸渍后阴极表面均匀覆盖了一层尺寸在几 十纳米的粒子簇,有利于提高阴极的发射性能。

2) 阴极具有优异发射性能,950 ℃,时,空间电荷 限制区偏离点脉冲电流密度达到137.59 A/cm², 斜率 1.431。激活后, 阴极表面Ba:Sc:O的原子比例为 1.8:1:2.2, 阴极表面出现大量纳米粒子, 这是阴极优 异发射性能的原因之一。

参考文献 References

- [1] Wang Kaifeng(王凯风), Liu Wei(刘 伟), Wang Jinshu(王金 淑) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材 料与工程)[J], 2013, 42(11): 2326
- [2] Shao Wensheng(邵文生), Li Na(李 娜), Li Xinghui(李兴辉) et al. Vacuum Electronics(真空电子技术)[J], 2013, (1): 20
- [3] Yang Fan(杨 帆). Thesis for Doctorate(博士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2016
- [4] Yunfei Yang, Yiman Wang, Wei Liu et al. IEEE Transactions on Electron Devices[J], 2018, 65(6): 2072
- [5] Kirkwood D M. IEEE Transactions on Electron Devices[J], 2018, 65(64): 2061
- [6] Fan Yang, Jinshu Wang, Yiman Wang et al. IEEE Transactions on Electron Devices[J], 2016, 63(04): 1728
- [7] Bernard Vancil, Wayne L.Ohlinger, Michael C Green et al. IEEE Transactions on Electron Devices[J], 2018, 65(06): 2077
- [8] Li Na, Luhmann Jr N C, Gamzina D et al. Advanced Powder Technology[J], 2016, 27(05): 1933
- [9] Cui Yuntao, Wang Jinshu, Liu Wei. Journal of Rare Earths[J], 2010, (28)01: 202
- [10] Zhang Zhaotang(张兆镗). Magnetrons and Microwave Heating Technology(磁控管与微波加热技术)[M]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology Press, 2017: 328
- [11] Roy R, Agrawal D, Cheng Jiping et al. Nature[J], 1999, 401(6750): 668
- [12] Ma Yunzhu(马运柱), Zhang Jiajia(张佳佳), Liu Wensheng(刘 文胜) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金 属材料与工程)[J], 2012, 41(09): 1680
- [13] Reddy M Penchal, Ubaid F, Shakoor R A et al. Metal and Polymer Matrix Composites[J], 2018, 70(06): 817
- [14] Charles Maniere, Geuntak Lee, Tony Zahrah et al. Acta

Materialia[J], 2018, 147(01): 24

- [15] Rybakovab K I, Buyanovaa M N. Scripta Materialia[J], 2018, 149(06): 108
- [16] Ramesha S, Zulkifli N, Tan C Y et al. Ceramics International[J], 2018, 44: 8922
- [17] Krix D, Nienhaus H. Applied Surface Science[J], 2013, 270: 231
- [18] Shen Chunying(沈春英), Li Zhishun(李志顺), Qiu Tai(丘 泰)

et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料 与工程)[J], 2007, 36(11): 2058

- [19] Wang Y, Wang J, Liu W et al. Journal of Vacuum Science and Technology B[J], 2011, 29(04): 106
- [20] Liu Wei(刘 伟). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2005
- [21] Wang Jinshu, Li Lili, Liu Wei. Journal of Physics and Chemistry of Solids [J], 2008, 69(08): 210

Preparation of Scandium Dispenser Cathode by Microwave Sintering and Its Electron Emission Property

Liu Wei, Li Junhui, Wang Jinshu, Zhou Fan, Yang Yunfei, Pan Zhaoliu, Wu Hao, Li Shilei

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

Abstract: Uniform scandium doped tungsten powder was prepared by sol-gel method combined with reduction process, and then the scandium doped impregnated cathode was successfully prepared by microwave sintering. The characteristics of Sc-doped tungsten powder, the microstructure of cathode sponge matrix, the emission properties, and the surface behavior of the active substance were analyzed. The result shows that the scandium doped tungsten powder has the average size of around 1 μ m and Sc element is uniformly distributed. The morphology of the sponge skeleton is spherical, the pore distribution is uniform, the average pore diameter is about 0.46 μ m, and scandium is evenly distributed in the matrix. The cathode prepared by the microwave sintering method exhibits good emission properties, e.g., the current density of this cathode reaches 137.59 A/cm² at 950 °C_b, and the emission slope is 1.431. The atomic ratio of Ba:Sc:O on the cathode surface is 1.8:1:2.2 after activation, and a large amount of nanoparticles are present on the cathode surface, which promotes emission of the cathode.

Key words: tungsten; scandium dispenser cathode; thermionic emission; microwave sintering

Corresponding author: Liu Wei, Ph. D., Associate Research Fellow, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392582, E-mail: liuw@bjut.edu.cn