

Y₂O₃ 含量对 Y-Gd-Hf-O 直热式压制阴极发射性能的影响

王兴起^{1,2}, 王小霞¹, 罗积润¹, 李云¹

(1. 中国科学院空天信息创新研究院, 北京 101407)

(2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了提高 Y-Gd-Hf-O 压制式高温阴极的热发射性能, 制备了不同 Y₂O₃/HfO₂ 摩尔比的 Sc₂O₃ 掺杂 Y-Gd-Hf-O 直热式压制阴极。测试结果显示, 当比值为 5/2 时, 热发射能力最好, 1500 °C 下发射电流密度为 2.79 A/cm²。阴极支取直流发射电流密度 1.0 A/cm², 在 1500 °C 的工作温度下, 已经稳定工作了 1320 h, 并在该温度下经过 696 h 的 10 W 连续电子轰击后, 发射电流仍保持为初始值的 86%, 表现出良好的耐电子轰击能力。XPS 结合深度刻蚀表明, 发射活性层主要集中在距表面 50 nm 深度范围内。表层 SEM、EDS 分析表明, 阴极经过激活、老炼, 活性物质粒径变大, Y/Hf 原子比低于初始值, 且随着 Y₂O₃ 含量的提高, 阴极表层 n 型半导体 Y₂O_{3-x} 的含量相应地增加, 对改善阴极表面的导电性、降低逸出功和提高阴极的热发射性能有促进作用。

关键词: Y₂O₃ 掺杂; 热发射; 逸出功; 耐电子轰击; 寿命

中图分类号: O462.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)12-4658-08

微波电真空器件在军事、民用领域中有着广阔的应用前景, 例如在通讯、雷达、工业加热等其他领域中使用越来越广泛^[1-3]。其中用于微波加热的连续波磁控管, 体积小、效率高, 且使用方便、成本低, 并不断向高功率、高频率方向发展^[4]。作为其电子源的阴极, 在兼有一定热电子发射能力的同时, 要求有良好的耐电子轰击能力和二次电子发射特性^[5,6]。目前主要在中低功率磁控管中使用的 Ba-W 阴极^[7], 其二次电子发射主要来自于阴极表面的 BaO 层, 在工作过程中由于离子与电子的回轰, 活性层物质不断减少, 发射性能逐渐降低以至失效, 已远不能满足高功率磁控管的使用要求^[8,9]; 传统氧化物阴极逸出功低, 工作温度低, 但由于存在阻热效应, 无法在高温状态下使用, 限制其不能支取更大的发射电流密度^[10], 而且在工作过程中受电子的回轰, 造成活性物质的蒸发和溅射同样使其广泛应用受到限制^[11]; 研究表明, 复合稀土氧化物金属陶瓷阴极二次电子发射性能优异^[12], 且在基底中加入 Re 元素, 可以形成 σ 相细化晶粒, 不仅可以改善发射均匀性、提高阴极的热发射性能和耐电子轰击能力, 同时也一定程度地提高了阴极的次级电子发射系数^[13-15]。

本课题组在 2019 年首次利用 Sc₂O₃ 掺杂制备得到涂

敷式 Y-Gd-Hf-O 阴极, 1500 °C 下能够提供 5.3 A/cm² 发射电流密度^[16]; 为了适应高功率连续波磁控管对阴极的耐电子轰击能力的需求, 采用压制结合高温氢气烧结的方法制备的 Sc₂O₃ 掺杂 Y-Gd-Hf-O 压制式高温阴极, 表现出良好的耐电子轰击能力^[17], 但是相比于普通涂敷阴极, 热发射能力有所下降。

为了进一步提高该压制式阴极的热发射能力, 以降低工作温度, 延长其使用寿命, 本研究通过改变活性物质的比例, 得到不同 Y₂O₃/HfO₂ 摩尔比的 Sc₂O₃ 掺杂 Y-Gd-Hf-O 直热式压制 W-Re 基高温阴极, 并对其热电子发射性能、耐电子轰击性能、寿命以及激活前后表面活性物质的变化、发射机制等进行了研究。

1 实验

采用高能球磨法, 以纯度为 99.99%、平均粒径 2~10 μm 的 Y₂O₃、Gd₂O₃ (5% 摩尔分数)、HfO₂ 为原料, 无水乙醇为球磨介质, 进行高能球磨 100 h 以上, 制备 Y₂O₃/HfO₂ 摩尔比分别为 0.5、1、1.5、2.5、4.5 的 Y-Gd-Hf-O 混合悬浊液, 经烘干后得到混合均匀的粉末, 随后在油压机上以 200 MPa 的压力压制成 $\Phi 16 \text{ mm} \times (2\sim 3) \text{ mm}$ 的饼状, 在马弗炉中经过 1400~1450 °C 高温烧结 3 h 后得到

收稿日期: 2021-12-05

基金项目: 国家自然科学基金 (61771454)

作者简介: 王兴起, 男, 1993 年生, 博士生, 中国科学院空天信息创新研究院, 北京 101407, E-mail: wangxingqi18@mails.ucas.ac.cn

Y-Gd-Hf-O 活性物质前驱体, 最后通过机械混合, 掺杂纯度为 99.99%、粒径为 2~3 μm、质量比为 5% 的 Sc₂O₃ 粉末, 得到混合均匀的 Sc₂O₃ 掺杂 Y-Gd-Hf-O 发射活性物质。

选取 W-Re 合金带作为阴极的基底, 在其表面喷涂一定厚度的、纯度为 99.9%、平均粒径为 1~3 μm 的 W 粉, 氢气气氛中 1500~1550 °C 高温烧结 10~15 min 后随炉冷却, 得到烧结有一定孔度 W 海绵的 W-Re 阴极基底。采用特定的模具, 将前述发射活性物质压制在含有 W 海绵的 W-Re 基底上, 再次在氢气气氛中 1300~1350 °C 烧结 3~5 min, 最后得到 Sc₂O₃ 掺杂 Y-Gd-Hf-O 压制式阴极, 图 1 是该压制式阴极的结构示意图。制备得到的 5 种阴极 (Y1、Y2、Y3、Y5、Y9) 的主要活性物质比例见表 1。

阴极热电子发射测试和耐电子轰击能力测试在二极管真空系统中进行, 其结构示意图分别如图 2a、2b 所示, 包括: 吸气剂、Mo 阳极、实验阴极、轰击源 Ba-W 阴极以及其它导电部件等。在进行热发射测试时, Mo 阳极用来收集实验阴极发射的电子; 在进行耐电子轰击测试时, Mo 阳极用来收集 Ba-W 阴极发射的电子。在进行测试前, 对阴极进行去气、激活、老炼等一系列工序, 使阴极处于最佳活性状态。在整个测试过程中, 系统真空度保持在 5×10⁻⁶ Pa 以上。阴极发射端面温度用 KELLER PV11 光学高温计测量。

采用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 对制备的活性物质前驱体进行物象结构分析, 采用 PHI-7000 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM, 带有 EDS 功能) 对阴极热发射前后的表层微观形貌和组成进行研究, 用 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 对激活后的阴极进行

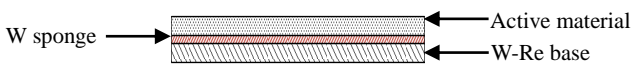


图 1 Y-Gd-Hf-O 压制式阴极结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the pressed Y-Gd-Hf-O cathode

表 1 Sc₂O₃ 掺杂不同比例的 Y1~Y9 压制式阴极

Table 1 Y1~Y9 pressed cathode with different Sc₂O₃ doped ratios (molar ratio)

Cathode No.	Y ₂ O ₃ :HfO ₂
Y1	1:2
Y2	1:1
Y3	3:2
Y5	5:2
Y9	9:2

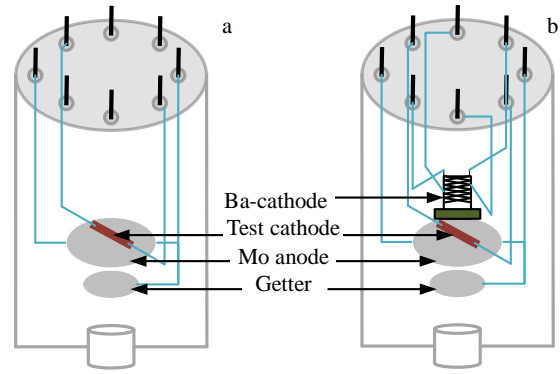


图 2 阴极测试二极管结构示意图

Fig.2 Schematic diagrams of the cathode diode system: (a) thermionic emission system and (b) anti-electron bombardment system

深度刻蚀, 分析距表面 500 nm 深度范围内元素的成分及含量变化。

2 结果与讨论

2.1 发射活性物质的结构分析

图 3 是 5 种不同比例的发射活性物质前驱体经高温烧结后的 XRD 图谱。结果表明, 前驱体主要由 Y₂O₃ 和 Y₂Hf₂O₇ 2 种物质组成, Y₂Hf₂O₇ 是由稀土氧化物 Y₂O₃ 和 HfO₂ 在高温烧结过程中发生式 (1) 反应合成的:



不同比例的物质经过高温烧结后, XRD 谱峰尖而窄, 表明组成的活性物质结晶度都比较好。谱图中 Y1 只有 Y₂Hf₂O₇, 结果与理论相一致, 表明反应 (1) 进行得比较彻底。而随着 Y₂O₃/HfO₂ 比例的增加, Y₂O₃ 峰形越来越尖锐, 强度逐渐增强, 与理论相符合。图谱中未检测到明显的 Gd₂O₃ 及相关化合物的谱峰, 可能与其含量较少、低于设备的检测灵敏度有关。

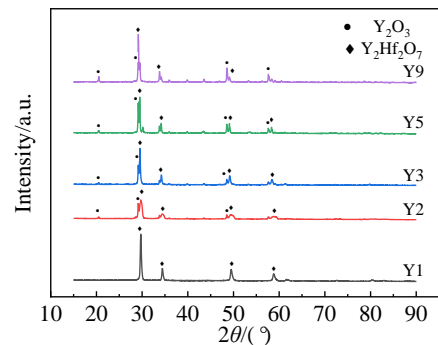


图 3 Y1~Y9 阴极发射活性物质 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the Y1~Y9 cathodes active substance

2.2 阴极基体形貌分析

图 4 是阴极 W-Re 基底烧结 W 海绵后的微观形貌。图 4a 是阴极基底 (W 海绵) 的纵截面图。可以发现, 经过高温烧结后, W-Re 基底与 W 海绵之间相互黏结, 有利于增强压制的活性物质在基底上的附着。钨颗粒分布均匀, 沿基底纵向密度一致 (图 4b), 有利于提高阴极发射层的热导率和电导率, 而且 W 海绵孔的形状良好, 平均孔径为 0.3~2.5 μm , 良好的孔结构有利于高温激活、工作时, 活性物质的扩散和电子的补充传输, 提高了阴极表面的热电子发射均匀性, 减少了高温工作过程中局部负荷过重、局部过热对阴极的影响; 此外, 疏松均匀的多孔结构, 也增加了活性物质的贮存, 有助于延长阴极的使用寿命。

2.3 阴极表面形貌及成分分析

图 5 是 Y5 阴极在激活前后的表面微观形貌。激活前 (图 5a、5b), 粒径为 0.3~1.1 μm , 有利于发射活性物质在 W 海绵 (孔隙尺寸 0.3~2.5 μm) 中的浸渍贮存。经过真空高温激活、老炼后, 活性物质颗粒尺寸发生一定程度的增加, 粒径为 0.3~2.0 μm , 分布更加均匀, 阴极表面更加平整, 如图 5c 所示, 有利于提高阴极发射均匀性, 避免了阴极在工作过程中的局部负载过重而产生打火。而且根据图 5d 的高倍放大 SEM 形貌显示, 活性物质经过高温激活、老炼, 相互粘结在一起, 呈团聚网状结构, 增强了活性物彼此之间的连接强度。

表 2 是 Y1~Y9 阴极在经过激活、老炼和热发射测试后表层活性物质的 EDS 分析结果。可以发现, 随着 Y_2O_3

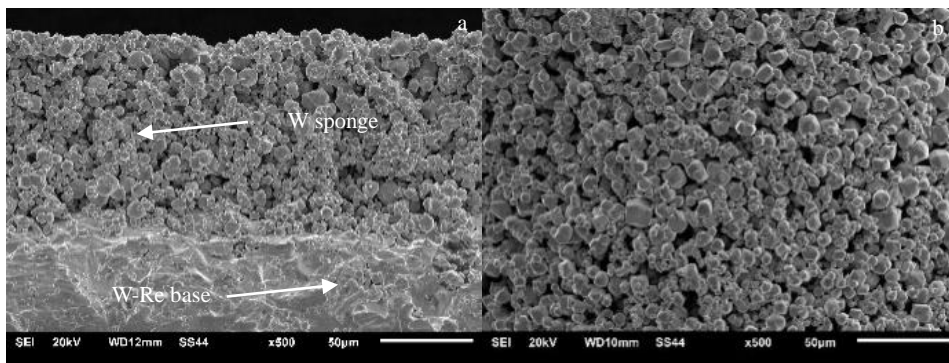


图 4 阴极基底 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphologies of the cathode base: (a) base section and (b) W sponge

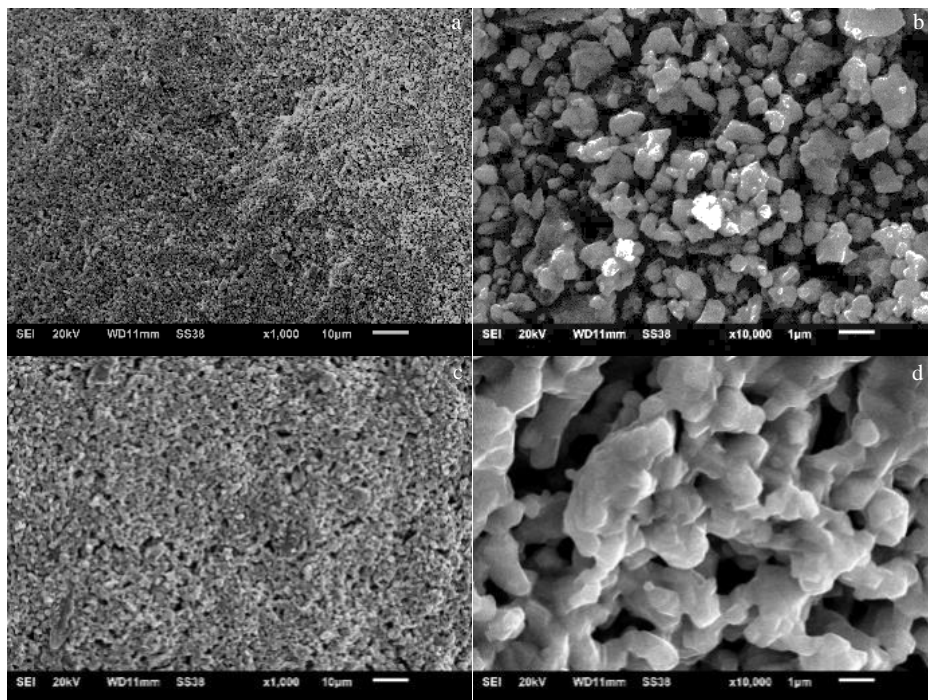


图 5 Y5 阴极激活前后的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of Y5 cathode before (a, b) and after (c, d) activation

表 2 Y1~Y9 阴极表层活性物质元素 EDS 结果

Table 2 Surface substance EDS analysis results of Y1~Y9 cathodes (at%)

Cathode No.	Y	Gd	Hf	O	Sc
Y1	16.73	2.08	23.59	53.36	4.25
Y2	24.32	2.44	12.93	55.89	4.42
Y3	28.62	2.07	9.45	55.40	4.46
Y5	34.03	1.61	8.37	51.63	4.35
Y9	40.63	1.06	5.04	49.09	4.18

比例的增加, Y 元素在阴极表面的含量逐渐增加, 该趋势与理论值相符合。

表 3 是 Y5 阴极在激活前后的表层元素 EDS 分析结果。激活前, 阴极表层的 Y/Hf 原子比接近于初始值 5, 经过激活后, 阴极表层的 Y 和 Hf 元素含量增加, 但是 Y/Hf 原子含量比低于激活前的原始配比值。

2.4 阴极发射性能

图 6 是 Y1、Y2、Y3、Y5、Y9 阴极在二极管系统中经过 1600 °C 激活、老炼 1 h 后, 1500 °C 下直流热发射伏安特性曲线。由图 6a 可知, 阳极电压为 280 V 时, Y1、Y2、Y3、Y5、Y9 阴极的直流发射电流密度 j_e 分别为 0.51、1.44、1.66、2.79、1.98 A/cm²。随着 Y₂O₃ 含量的增加, 阴极的发射电流密度逐渐增加, 当 Y₂O₃/HfO₂ 摩尔比为 5/2 (即 Y5 阴极) 时, 阴极的热发射性能最好, 比例继续增加至 9/2 (即 Y9 阴极) 时, 发射能力反而下降。

图 6b 为 Y5 阴极不同工作温度下的伏安特性曲线, 当阴极的温度为 1300、1350、1400、1450、1500 °C, 阳极电压为 280 V 时, 阴极可支取的发射电流密度 j_e 分别为: 0.23、0.61、1.03、1.76、2.79 A/cm², 而当阴极在 1550 °C 的较高工作温度时, 受阳极热容量的限制, 阳极电压为 200 V 时, 发射电流密度为 3.40 A/cm²。

2.5 阴极的逸出功

根据 Schottky 效应, 外加速电场将使阴极的逸出功降低, 从而使阴极的发射增大, 此时阴极的热发射电流密度遵循式 (2):

$$j_e = j_0 e^{\frac{0.439 \sqrt{\epsilon}}{T}} \quad (2)$$

表 3 Y5 阴极表层活性物质元素 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis results of surface substance of Y5 cathode (at%)

Type	Y	Gd	Hf	O	Sc
Before activation	29.05	1.38	5.79	58.27	5.50
After activation	34.03	1.61	8.37	51.63	4.35

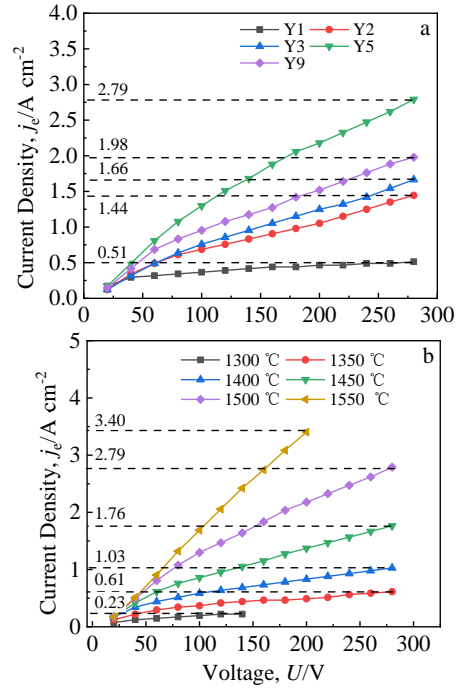


图 6 阴极热发射测试曲线

Fig.6 Thermionic emission curves of the cathodes: (a) Y1, Y2, Y3, Y5, Y9 and (b) Y5

式中, j_e 为发射电流密度 (A/cm²), j_0 为零场电流密度 (A/cm²), ϵ 为电场强度 (V/cm), T 为温度 (K)。

当电极形状不变, 又不考虑空间电荷的影响, 上式两边取对数可以改写为 Schottky 式 (3):

$$\lg j_e = \lg j_0 + 0.191 \sqrt{\alpha} \sqrt{U} / T \quad (3)$$

式中, α 为比例系数, U 为电压 (V)。

图 7 为 Y5 阴极不同温度下的 $\lg j_e - U^{1/2}$ 曲线。根据式 (3), 当阴极的温度为 1300、1350、1400、1450、1500、1550 °C 时, 将各个温度下的高压加速区域下的直线外推到与纵轴的交点, 近似地得到在对应温度下的零场 $\lg j_0$, 进而求得零场电流密度 j_0 分别为: 0.11、0.24、0.32、0.46、0.78、1.12 A/cm²。

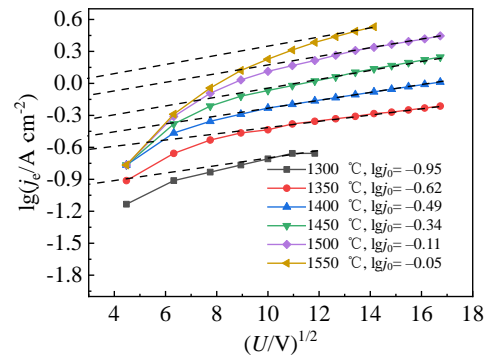


图 7 Y5 阴极 $\lg j_e - U^{1/2}$ 曲线

Fig.7 $\lg j_e - U^{1/2}$ curves of Y5 cathode

在计算 Y5 阴极的绝对零度逸出功时，考虑到温度较高和较低时测得的发射数据有偏差，采用中间数据，利用理查德直线法，将前述各温度下的零场发射电流密度代入公式（4）：

$$\lg(j_0/T^2) = \lg A - 5040\phi/T \tag{4}$$

式中，A 为发射常数， ϕ 为逸出功（eV）。

由直线的斜率，计算得到绝对零度逸出功为 1.24 eV，如图 8 所示。根据理查德-杜什曼发射方程（5）：

$$j_e = AT^2 e^{-\phi/KT} \tag{5}$$

式中，发射常数 A 取 120 A/(cm² K²)，K 为波尔兹曼常数 $K=1.38 \times 10^{-23}$ (W s) K⁻¹，计算得到该阴极在 1550 °C 时有效逸出功为 3.09 eV。

图 9 是 Y5 阴极的发射电流密度 j_e 相对于初始发射电流密度 j_0 的百分数随工作时间变化的寿命测试曲线，阴极在温度为 1500 °C、直流初始发射电流密度 j_0 为 1 A/cm² 的条件下，已经连续稳定地工作了 1320 h，没有出现明显的下降趋势，寿命测试仍在进行中。

图 10 是 Y5 阴极的发射电流密度 j_e 相对于初始发射电流密度 j_0 的百分数随电子轰击时间的变化曲线。试验中将阴极加热到 1500 °C、直流初始发射电流密度 j_0 为 1 A/cm²，在 10 W 的电子连续轰击下，阴极工作 312 h 后，发射电流密度开始下降，减少到初始值的 86%，持续工作了 696 h 后，发射电流密度没有发生明显变

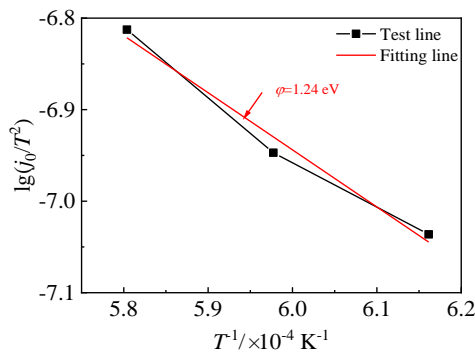


图 8 Y5 阴极 Richard 曲线

Fig.8 Richard curves of Y5 cathode

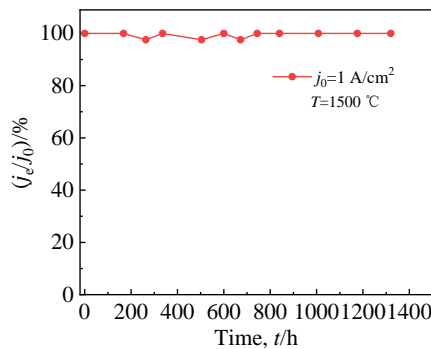


图 9 Y5 阴极寿命测试曲线

Fig.9 Lifetime curve of Y5 cathode

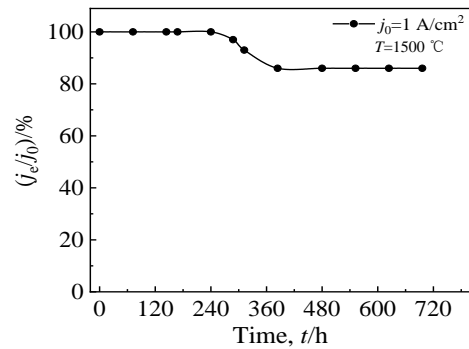


图 10 Y5 阴极耐电子轰击测试曲线

Fig.10 Anti-electron bombardment curve of Y5 cathode

化，相比于普通浸渍或涂敷阴极，该阴极具有较好的耐电子轰击能力。

2.6 阴极发射层 XPS 深度刻蚀

图 11 为 Y5 阴极经过激活、老炼和热发射测试后，距表面 500 nm 深度范围内不同元素的 XPS 深度刻蚀结果。从图中可以看出，在刻蚀深度范围内，除 C 元素外，其它元素含量均有不同程度的增加，如图 11a 所示。在距表面 50 nm 深度左右，所有元素谱峰开始变强、变窄，在 50~500 nm 深度范围内，元素含量变化缓慢，其中元素 Y、Hf 的含量变化较大，变化趋势一致（如图 11b~11c）。且随着刻蚀深度的增加，Y/Hf 的比例逐渐增加。此外，Sc 元素在不同的深度范围内含量不同，在 0~50 nm 范围内，Sc 的含量很少，在距离表面 50 nm 深度处开始上升，随后含量增加幅度变小。

阴极一定深度范围内 C 元素含量较多，根据 C 元素的键能位置，与单质 C 的键能相近，推测样品在送检过程中，阴极表面吸附了环境中大量的 C，随着深度的增加，环境中的 C 扩散到阴极内部的含量越来越少，所以阴极一定深度处 C 元素含量较低。

3 阴极发射机制探讨

本试验对含有不同 Y₂O₃/HfO₂ 摩尔比的 Sc₂O₃ 掺杂 Y-Gd-Hf-O 压制式 W-Re 基高温阴极的发射性能以及耐电子轰击能力进行了研究，并对其发射机制进行了如下探讨：

根据 XRD 结果，在高温大气烧结过程中，Y₂O₃ 和 HfO₂ 在高温烧结过程中发生式（1）化合反应生成 Y₂Hf₂O₇，是发射活性物质的重要组成部分。

SEM 结果表明，阴极经过真空高温激活、老炼后，发射活性物质晶粒尺寸相对增加，其主要原因是，在该过程中，经压制后较为致密的阴极素坯颗粒，在总界面能自发减小的趋势的驱动力下，稀土氧化物颗粒发生再结晶，高温激活、老炼中形成烧颈，并且进一步长大，

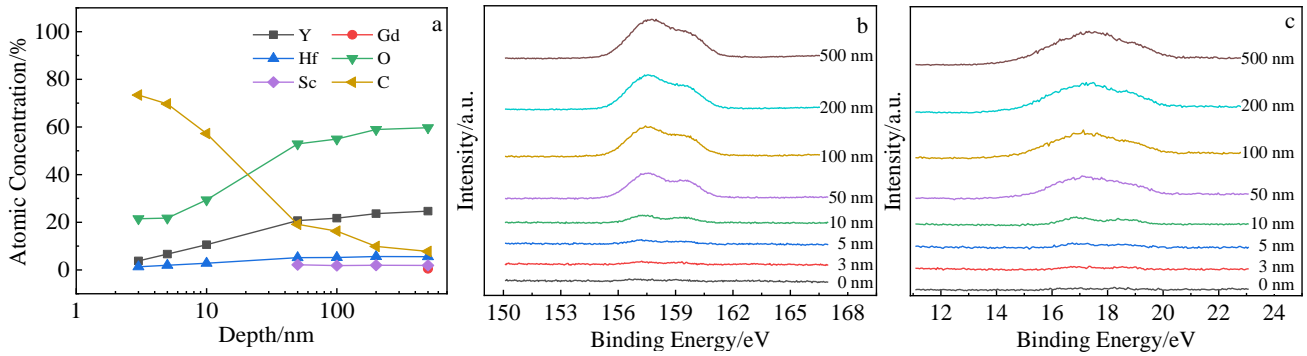


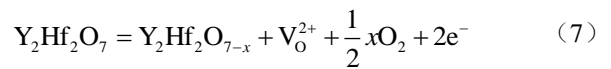
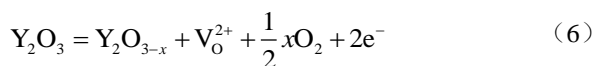
图 11 Y5 阴极激活后深度刻蚀 XPS 结果

Fig.11 XPS depth profiles of the fully activated Y5 cathode: (a) all elements spectra, (b) Y spectra, and (c) Hf spectra

孔隙和晶界逐渐减少, 颗粒相互键连、融合, 导致发射活性物质晶粒长大。且经过激活老炼, 稀土氧化物活性物质分布更加均匀, 提高了阴极的发射均匀性。真空激活后活性物质相互粘结成团絮状, 增强了彼此的连接强度, 减少了工作过程中因离子或电子轰击而导致活性物质的蒸发和溅射, 延长了活性物质的存留时间, 提高了阴极的耐电子轰击能力和使用寿命; 此外高温激活过程中涂层中的孔隙发生球化, 小的孔隙不断地消失融合, 同时形成了形状良好、分布均匀、孔径较大的相互连接贯通的孔隙, 有利于阴极在工作过程中活性物质与基底电子的及时传输与补充, 提高了阴极的热电子发射能力和发射均匀性。

根据 Y5 阴极激活前后表面的 EDS 结果, 激活前, 阴极表面的 Y/Hf 原子比接近于理论值, 经过激活、老炼和热发射测试后, 该原子比例发生显著变化, Y/Hf 比值低于激活前的初始配比值, 但表面的 Y、Hf 元素的含量均高于阴极内部, 说明 Y 和 Hf 元素对阴极的热发射起着重要的作用。

另根据阴极 0~500 nm 深度范围内的 XPS 深度刻蚀结果, 随着刻蚀深度的增加, 活性物质中的稀土元素含量均有不同程度的增加, 在距表面 50 nm 左右深度范围, 所有元素的谱峰变强、变窄, 随后元素含量变化开始减缓, 表明起发射作用的活性层主要集中在距表面 50 nm 深度范围内。其中 Y 和 Hf 元素的含量变化趋势一致, Y/Hf 含量的比例随着刻蚀深度的增加而逐渐增加, 结合前述的 EDS 结果, 表明阴极在激活、老炼过程中, 阴极表面和内部的反应同时进行, 在此过程中, 部分稀土氧化物 Y_2O_3 (熔点 2410 °C) 和 $Y_2Hf_2O_7$ (熔点高于 1950 °C) 各自发生一定程度的失氧分解反应, 如式(6)~式(7):



生成 n 型半导体 Y_2O_{3-x} 与 $Y_2Hf_2O_{7-x}$ 同时, 相应的产生 O_2 、氧空位 V_O^{2+} 和自由电子 e^- , 在外加电场的作用下, 产生于表层的自由电子越过势垒到达阳极组成阳极电流, 而瞬时阴极发射活性表层与基底之间形成电势差, 降低了电子的内逸出功, 同时加速了基底电子向阴极表面的传输补充, 使阴极保持电中性。结合 EDS 表层元素含量变化结果, 推断处于阴极表层、熔点较低的 n 型半导体在高温下因发生蒸发而不断被消耗, 内部的 Y、Hf 含氧稀土化合物在化学势的作用下不断向阴极表层扩散, 补充发射了活性物质, 致使表层的元素含量低于内部, 与 XPS 深度刻蚀结果相印证, 该结构促进了阴极的热发射。因此, 随着 Y_2O_3 含量的增加, 促进了式(4)正向反应的进行, 增加了自由电子的浓度, 在加速电场不变的情况下, 单位面积阴极发射的电子数量增加, 阴极的热发射能力也相应增加。然而, 当阴极表面 Y_2O_3 含量超过一定值时, 一方面 Y_2O_{3-x} 半导体的电子-空穴复合几率增大, 活性层中产生的自由电子优先与最邻近的空穴复合, 导致阴极表层的绝缘体金属氧化物含量增加, 自由电子数变少; 另一方面, Y_2O_3 含量增加, 表层带正电的 n 型半导体 Y_2O_{3-x} 含量增加, 对发射出去的电子静电引力增强, 增加了电子的外逸出功^[18]。因此, 阴极的发射性能会受到抑制, 相比于 Y5 阴极, Y9 阴极的 Y_2O_3 含量较大, 发射电流密度反而减小。

Gd₂O₃ 的作用: 掺杂的 Gd_2O_3 熔点较高 (2339 °C), 在高温激活、工作过程中可以提高阴极的耐高温性能和相结构稳定性, 且 Gd 是掺杂的稀土氧化物中离子半径最大的元素, Gd^{3+} 的存在, 其较大的离子半径改变了氧的通道, 有利于 O 原子的迁移, 提高了氧的传导性^[19], 加速反应式(6)~式(7)的进行。Gd₂O₃ 的掺杂, 可以促进活性物质中氧空位的增加^[20], 进一步增加了阴极表层与

基底电势差, 降低了电子传输的内逸出功, 加速了电子的传输, 提高了阴极热发射性能。

Sc_2O_3 的作用: 根据 Sc 的 EDS 结果, 经过激活后表面(距表面约 1 μm) 含量降低, 经分析可能是当高熔点的 Sc_2O_3 (熔点为 2485 $^\circ\text{C}$) 掺杂在涂层中时, 与其处于同一族的且相邻位置的 Y 氧化物有相似的结构特性^[21], 在高温激活、老炼过程中发生再结晶形成晶格不完全匹配的较低熔点的固溶体, 由此产生的晶格畸变能使发射活性物质处于高能不稳定状态, 根据能量最低原理, 加速式(6)~式(7)正向反应的进行, 从而促进阴极热电子发射, 文献[16]实验证明, Sc_2O_3 的掺杂, 确能提高 Y-Gd-Hf-O 阴极的热发射。

根据 Sc 元素的不同深度的 XPS 结果, 0~50 nm 深度范围内, 没有出现谱峰, 该结果一方面归结于 Sc_2O_3 的含量少(5%, 质量分数), 低于 XPS 仪器的元素含量半定量检测灵敏度; 另一方面 Sc_2O_3 与其处于同一族的且相邻位置的 Y_2O_3 生成晶格不完全匹配的低熔点固溶体, 在高温激活、老炼、测试过程中, 因蒸发而含量减少, 阴极工作过程中, 表层的 Sc 一旦减少, 很难通过扩散从涂层深处补充, 两者共同导致 0~50 nm 深度内没有检测到 Sc 明显的特征 XPS 谱峰。

4 结 论

1) 通过高能球磨制备 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 比例分别为 0.5、1、1.5、2.5、4.5 (Y1、Y2、Y3、Y5、Y9) 的 Sc_2O_3 掺杂 Y-Gd-Hf-O 压制式高温阴极, 热发射性能显示, 阴极的直流发射电流密度随着 Y/Hf 比例的增大而增大, 但是当比例超过 5/2 时, 发射开始下降。其中, 比例为 5/2 时, 阴极在温度 1500、1550 $^\circ\text{C}$ 下分别能够提供 2.79、3.40 A/cm^2 的直流发射电流密度。利用 Richard 直线法求得该阴极的绝对零度逸出功为 1.24 eV, 根据理查德-杜什曼发射方程计算得到该阴极在 1550 $^\circ\text{C}$ 温度下的有效逸出功为 3.09 eV。

2) Y5 阴极在 1500 $^\circ\text{C}$, 支取直流发射电流密度 1.0 A/cm^2 的工作条件下, 已经稳定的工作了 1320 h, 发射电流没有明显的下降; 在该温度下耐电子轰击测试表明, 经过 696 h、10 W 的连续电子轰击后, 发射电流密度保持为初始值的 86%。

3) 阴极经过激活老炼后, 活性物质分布均匀, 表层孔隙结构良好, 有利于活性物质在阴极激活和热发射过程中的传输和补充, 同时增加了阴极的电导率, 提高了阴极的发射性能。经过激活老炼后, 产生了一定量的 n 型缺氧型半导体 Y_2O_{3-x} , 表面元素 Y 与 Hf 的含量均高于激活前值; 发射活性层主要集中在距离表面 50 nm 深度内, 在此范围内, Y、Hf 含量变化较大且变化趋势一

致, 随着刻蚀深度的增加, Y/Hf 的比例逐渐增加, 表明元素 Y 与 Hf 的化合物对阴极的发射性能有重要作用。

4) 高温稀土氧化物 Gd_2O_3 的掺杂, 提高了活性物质的高温相结构稳定性, 提高了阴极高温工作稳定性。此外, Sc_2O_3 的掺杂, 加速了阴极热电子的产生和传输能力, 提高了阴极的发射性能。

参考文献 References

- [1] Wang J S, Liu W, Ren Z Y *et al.* *Current Applied Physics*[J], 2011, 11(3): 667
- [2] Yang F, Wang J S, Liu W *et al.* *International Vacuum Electronics Conference*[C]. Monterey: IEEE, 2014: 55
- [3] Zhang X K, Hua Y Z, Wang J S *et al.* *IEEE Transactions on Electron Devices*[J], 2021, 68(2): 829
- [4] Hu Minghui(胡明辉), Li Huicheng(李会成), Zhu Cheng(朱程) *et al.* *Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 2012(6): 35
- [5] Liu W, Yang F, Wang Y M *et al.* *International Vacuum Electronics Conference*[C]. Beijing: IEEE, 2015: 1
- [6] Wang J S, Zhou M L, Ma S Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 419(1): 172
- [7] Liu Wei(刘伟), Wang Jinshu(王金淑), Gao Fei(高非) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1430
- [8] Shih A, Yater J E, Hor C *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2003, 211(1): 136
- [9] Higuchi T, Nakamura O, Matsumoto S *et al.* *Applied Surface Science*[J], 1999, 146(1): 51
- [10] Wang Xiaoxia(王小霞), Liao Xianheng(廖显恒), Luo Jirun(罗积润) *et al.* *Journal of Electronics and Information Technology*(电子与信息学报)[J], 2006, 28(11): 2179
- [11] Gallagher H E, Knauer W, Calif M *et al.* *US Patent*, 3439 210[P]. 1969
- [12] Wang J S, Liu W, Nie Z R *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2010, 45(3): 324
- [13] Lai Chen(赖陈), Wang Jinshu(王金淑), Zhou Fan(周帆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(7): 1871
- [14] Raju R S. *Transactions on Electron Devices*[J], 2009, 56(5): 786
- [15] Qi Shikai(漆世锴), Wang Xiaoxia(王小霞), Luo Jirun(罗积润) *et al.* *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2015, 35(4): 480
- [16] Chen Xiaoqian(陈晓倩), Wang Xiaoxia(王小霞), Zhang Zhaochuan(张兆传) *et al.* *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2019, 39(2): 131
- [17] Wang X Q, Wang X X, Qi S K *et al.* *International Vacuum*

- Electronics Conference*[C]. Bad Honnef: IEEE, 2020
- [18] Liu W, Wang J S, Ren Z Y *et al.* *IEEE International Vacuum Electronics Conference*[C]. Rome: IEEE, 2009: 251
- [19] Chen D, Wang Q S, Liu Y B *et al.* *Surface and Technology*[J], 2020, 403: 126 387
- [20] Wang Y X, Zhou C G. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2016, 26(4): 362
- [21] Wang J S, Liu W, Gao T *et al.* *International Vacuum Electronics Conference*[C]. Rome: IEEE, 2009: 525

Influence of Y_2O_3 Contents on the Y-Gd-Hf-O Directly-Heated Pressed Cathode Thermionic Emission Properties

Wang Xingqi^{1,2}, Wang Xiaoxia¹, Luo Jirun¹, Li Yun¹

(1. Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101407, China)

(2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To improve the Y-Gd-Hf-O pressed cathode thermionic emission ability, Sc_2O_3 doped Y-Gd-Hf-O pressed cathodes with different molar ratios of Y_2O_3/HfO_2 were prepared. The results show that the cathode with ratio of 5/2 demonstrates the best emission ability of $2.79 A/cm^2$ at $1500\text{ }^\circ\text{C}$. The cathode works stably over 1320 h at $1500\text{ }^\circ\text{C}$ with the load of $1 A/cm^2$ during the lifetime test, and the emission current decreases to 86% of the initial one after 10 W for 696 h continuous bombardment at the same temperature, reflecting a good anti-electron bombardment ability. XPS depth profile results show that the main active substances in work are concentrated in the depth range of 50 nm from the surface. After cathode being activated, the SEM and EDS results show that the active materials diameter increases to an extent, and the surface n-type semiconductor contents increase with the increase of Y_2O_3 content, which is favorable for enhancing the conductivity, improving thermionic emission, and lowering the work function.

Key words: Y_2O_3 doped; thermionic emission; work function; anti-electron bombardment; lifetime

Corresponding author: Wang Xingqi, Candidate for Ph. D., Key Laboratory of High Power Microwave Sources and Technologies, Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101407, P. R. China, E-mail: wangxingqi18@mails.ucas.ac.cn