

热处理对铈钨电极表面元素分布和价态影响的研究

郭向朝^{1,2}, 刘作娇¹, 李海兵¹, 胡丽丽^{1,3}

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2. 中国科学院大学, 北京 100049)

(3. 国科大杭州高等研究院, 浙江 杭州 310000)

摘要:采用真空高温和真空高频2种热处理工艺对铈钨电极进行热处理,利用金相显微镜、电子探针显微分析仪(EPMA)和X-射线光电子能谱(XPS)等测试分析对热处理前后的铈钨电极表面金相形貌和铈元素的浓度-深度分布及价态演变进行研究,以此分析了电极中铈元素的扩散和富集的行为机理,阐明了热处理工艺对制灯后铈钨电极发射性能的影响。结果表明,经过高频处理后表面铈元素含量高达11.75%,且Ce³⁺的相对比例高于真空处理电极,更加有利于提高阴极的发射性能。结果表明,经过高频处理后表面铈元素含量高达11.75%,且Ce³⁺的相对比例高于真空处理电极,更有利于提高阴极的发射性能。

关键词:铈钨电极;前处理工艺;表面形貌;发射性能

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)03-0902-09

大功率脉冲氙灯作为大型激光装置中的重要光学元器件,其性能优劣关乎激光装置能否正常运行^[1]。影响大功率脉冲氙灯性能的主要因素有:电极材料的发射性能及电极喷溅^[2]、氙灯灯管的应力^[3]、灯头的可靠性及氙气的纯度^[4]等。其中,阴极的发射性能对脉冲氙灯的着火电压、管压降等电学指标具有重要影响,作为评价大功率脉冲氙灯性能优劣的关键指标之一^[5-7],阴极的制备、处理工艺及如何提高其发射性能等因素也是多年来大型激光装置泵浦光源领域的研究重点^[8,9]。Zhang等^[10]研究了温度对铈钨电极表面铈元素的价态演变和微观结构的影响,发现经过1100℃高温处理后表面氧化铈含量最高,且活性层厚度达到最厚,为6nm。卢平等^[11]对掺杂氧化铈的钨钨电极表面结构及发射性能进行了研究,得到的结论是掺杂氧化铈的钨钨阴极脉冲发射电流密度是传统钨钨电极的1.76倍。杜仲峰等^[12]对不同旋锻程度的铈钨阴极进行对比,认为经过二次旋锻的阴极晶粒较细、第二相趋于球形且分布均匀,制灯后着火电压稳定、阴极寿命较长。

提高阴极材料发射性能的实质是降低阴极表面的电子逸出功,即阴极激活。热处理可以使电极内掺杂的功函数较低的稀土活性元素不断地向电极表面扩散,在电极表面形成一定的富集,从而使电极的功函数降低,达到增强发射性能的目的。

本研究以大功率脉冲氙灯的关键材料——铈钨电

极为研究对象,通过比较不同热处理工艺后电极表面活性元素层厚度变化和价态演变,阐述几种热处理工艺对脉冲氙灯电极发射性能的影响及其作用机理,旨在进一步提高大功率脉冲氙灯的电极发射性能。

1 实验

铈钨(牌号:WCe20,铈含量约2%,质量分数);铈钨电极6个;金相镶嵌粉(艾普仪器);金属清洗剂;无水乙醇。

ZXQ-1自动镶嵌机;PRESI MECATECH 234自动磨抛机;ZEISS Axio Imager A2m金相显微镜;JMQ-60Z自动精密切割机;超声波清洗机;L6514 II-2/ZM型真空钎焊炉;高频设备(30~100kHz,30kW);JXA-8230电子探针显微分析仪(EPMA);K-AlphaTM X射线光电子能谱仪(XPS)。

取6个铈钨电极样品,采用自动镶嵌机分别进行镶嵌,镶嵌后通过自动磨抛机抛光至镜面,金相显微镜观察抛光表面无明显划痕,完成抛光。

采用自动精密切割机将抛光后的样品镶嵌层切割去除,再分别用金属清洗剂、纯水超声清洗样品,最后用无水乙醇脱水、晾干。

将6个电极样品分为3组,第1组不做任何处理,作为对照组,标记为“未处理”;第2组采用真空钎焊炉进行真空高温处理(1000℃/20min),标记为“真空

收稿日期:2020-03-16

作者简介:郭向朝,男,1980年生,博士生,高级工程师,中国科学院上海光学精密机械研究所,上海201800,电话:021-59962102, E-mail: gxc@siom.ac.cn

处理”;第3组在真空高温处理后进行高频处理(电流: 90 A), 标记为“高频处理”。

采用金相显微镜、EPMA、XPS 等分别对 3 组电极的表面形貌、元素组成、元素价态和活性元素的浓度-深度分布情况进行分析。

2 结果与讨论

2.1 铈钨电极形貌分析

采用金相显微镜观察未处理、真空处理和高频处

理后的电极样品表面金相形貌, 发现电极表面均为两相, 如图 1 所示, 即浅灰色基体相和黑色聚集区。

通过 Pro Imaging 金相分析软件对电极样品的表面金相图进行二相比比例分析, 经计算, 黑色区域的面积占总面积百分数见表 1。

采用电子探针技术 (EPMA) 对未处理的铈钨电极表面形貌及成分进行测试分析, 其铈钨电极表面形貌如图 2 所示。对图中深灰色区域的成分进行分析, 确认其主要成分为铈, 具体结果见表 2。

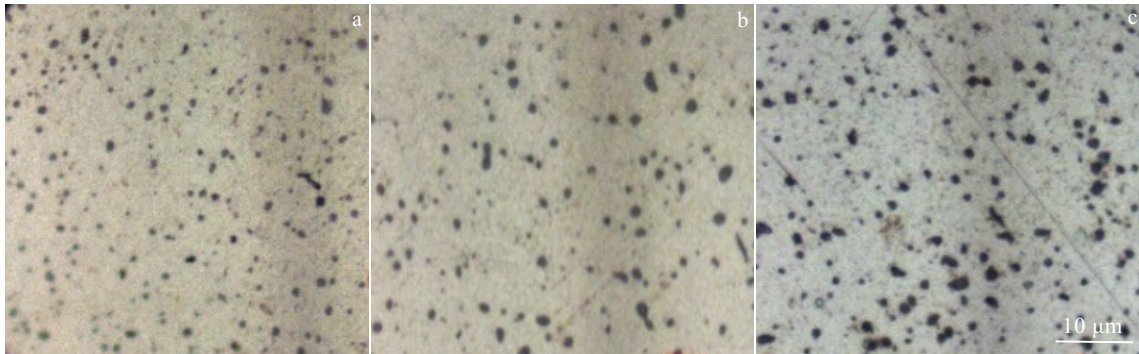


图 1 抛光后的电极表面金相照片

Fig.1 OM images of electrode surface after polishing: (a) untreated, (b) vacuum treated, and (c) high-frequency treated

表 1 电极样品表面二相比比例分析结果

Electrode treatment process	Untreated	Vacuum treated	High-frequency treated
Black area ratio/%	2.48	5.04	6.31

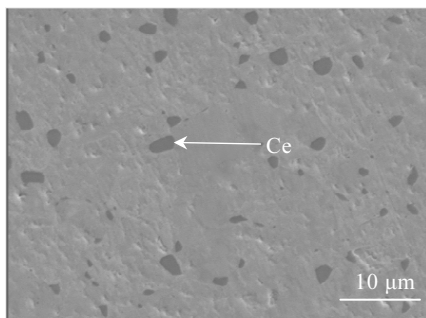


图 2 未处理电极表面的 EPMA 照片

Fig.2 EPMA image of the untreated electrode surface

表 2 图 2 中电极表面深灰色区域 EPMA 分析结果

Element	at%
O	61.30
Ce	37.98
W	0.73

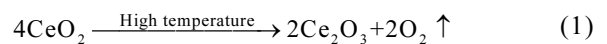
结合 EPMA 分析结果, 确认金相显微镜下观察到电极表面的黑色区域的主要物质成分为 Ce。

从金相分析及 EPMA 分析结果可知, 未处理、真空处理、高频处理的电极表面 Ce 元素的相对含量分别为 2.48%, 5.04%, 6.31%, 经过真空处理和高频处理后的铈钨电极表面铈元素聚集区的面积增加, 表示铈元素含量增多, 其中高频处理后铈元素的面积比例最大, 较未处理的电极增加了 154%。

2.2 铈钨电极热激活机制分析

含稀土氧化物的阴极在使用前一般在真空高温的条件下进行热激活^[13]。

稀土氧化物在高温下发生氧化还原反应, 生成大量 Ce³⁺:



式中, CeO₂ 中的 Ce⁴⁺ 作为氧化剂, 在反应中得电子, 被还原成 Ce³⁺; 一部分 O²⁻ 作为还原剂, 被氧化成 O₂。通过这一氧化还原反应生成大量的 Ce³⁺, 在电极表面形成大量的 Ce³⁺ 富集层, 这一现象有利于提高铈钨电极的发射性能^[14]。

参照铈钨二元体系相图^[15] (图 3) 可知, 铈在钨中的固溶度极小, 在铈含量极低时能够形成以金属钨为基的固溶体, 若铈元素的含量较大, 则大部分铈与

钨分别形成不相溶解的两相区 (γCe) + (W)。结合显微金相结果可知，大部分的氧化铈以微米级大小的质点弥散分布于钨基体内。

金属钨为体心立方结构，其晶胞参数 $a=0.315\text{ nm}$ 。氧化铈为面心立方晶系，其晶胞参数 $a=0.541\text{ nm}$ 。当大的氧化铈占据正常的晶格点阵时，会产生大的应变能，体系内能升高；若氧化铈从正常的晶格点阵转移到晶界，体系应变能得到松弛，从而导致体系内能降低，使体系更加稳定。加之晶体缺陷带来的使掺杂物质富集的“陷阱效应”。因此，氧化铈具有在晶界处富集的驱动力^[16]。

金属钨电极在制备过程中存在一定数量的空位、位错和晶界等晶体缺陷。晶体缺陷是导致材料扩散和材料结构敏感性的物理根源。空位是点缺陷，由于晶格内正常节点没有被质点占据而产生。位错为线缺陷，产生于金属基体塑性变形的过程中，其形似可供几个原子同时通过的“走廊”，是原子扩散的重要通道之一。晶界即晶粒与晶粒之间的接触界面，晶界处的原子排列不规则，使原子结构疏松，是元素进行扩散的重要途径。钨电极内部大量的、且无规则分布的空位、位错及晶界等缺陷共同组成了可供铈元素向表面迁移的高扩散率通道网络。钨电极进行热处理时，随着温度的升高晶格中钨原子的热振动加剧，使钨原子能够突破周围原子的势垒而脱离原来的位置，形成新的空位，即空位浓度随着温度的升高而不断增加。随着热处理过程的进行，电极内部的缺陷数量增加，铈元素沿着这些缺陷向电极表面的扩散不断加剧^[17]。此外，温度越高，材料内部分子的热运动越快，铈元素向材料表面的扩散也越快。

几种稀土元素及其氧化物的功函数见表 3^[13]。铈的功函数为 2.9 eV。金属钨的功函数为 4.5 eV。电极激活后，电极表面形成铈元素富集层，使铈钨电极发

射表面的功函数降低。功函数越小，越有利于阴极发射，因而热处理后电极表面铈含量增加，阴极发射性能增强。

2.3 不同热处理工艺的铈钨电极 XPS 分析

2.3.1 未处理、真空处理、高频处理的电极表面元素 XPS 全谱分析

图 4 为 3 种不同状态铈钨电极的 XPS 谱，可以看到钨、碳、氧、铈等元素的 W 4f^[18]、C 1s、O 1s、Ce 3d^[19]峰。其中，C 1s 和 O 1s 峰主要来自于环境中的碳和氧等杂质元素的污染。图 4 表明未经处理的电极表面几乎未检测到铈元素的特征峰，说明未处理电极表面的铈元素含量较少。经过真空处理和真空或高频热处理后电极表面的铈元素含量增加。

2.3.2 未处理、真空处理和真空或高频处理的电极表面 Ce 的相对含量分析

分别对未经处理、真空处理和真空或高频处理的电极表面 C、O、W、Ce 4 种元素的 XPS 谱图进行分析，根据峰的面积计算电极表面各元素相对含量，其结果见表 4。从表 4 可以看出：未经处理的铈钨电极表面的 Ce 元素相对含量平均为 1.2%（对应 CeO₂ 含量为 1.86%）；经过真空处理后，电极表面的 Ce 元素含量

表 3 几种稀土元素及其氧化物的功函数

Table 3 Work functions of several rare earth elements and their oxides^[13]

Rare earth metal	Work function/eV	Oxide	Work function/eV
Th	3.4	ThO ₂	2.6
Ce	2.9	Ce ₂ O ₃	2.3
La	3.5	La ₂ O ₃	2.8

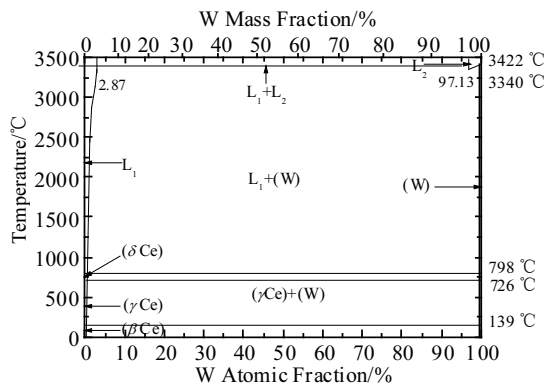


图 3 Ce-W 二元体系相图

Fig.3 Ce-W binary system phase diagram^[15]

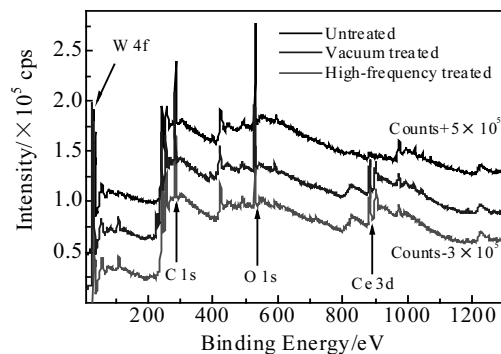


图 4 未处理、真空处理和真空或高频处理的电极表面 XPS 全谱
Fig.4 XPS full spectra of untreated, vacuum treated and high-frequency treated electrode surface

表 4 未处理、真空、高频处理的电极表面各元素相对含量
Table 4 Relative content of each element on the electrode surface of untreated, vacuum and high frequency treatment (%)

Element	Untreated	Vacuum treated	High-frequency treated
C	34.86	34.49	37.85
Ce	1.20	5.14	7.36
O	41.81	33.23	35.94
W	22.13	27.14	18.85

增加为 5.14%，说明大量的 Ce 元素富集于电极表面；高频处理后铈钨电极表面 Ce 元素的含量增加到

7.36%，比真空处理的进一步提高。这可能与电极经历 2 次高温处理过程，加速了铈元素向电极表面扩散有关。

2.3.3 未处理、真空处理、高频处理的电极表面 Ce 元素 XPS 窄谱分析

图 5a 为 3 种不同铈钨电极表面 Ce 元素的 XPS 测试结果，图 5b~5d 分别为未处理、真空处理、高频处理的电极表面 Ce 元素的分峰拟合结果，其纵坐标的高度相同。因此，只需要比较 Ce 元素谱峰的高低可大致判断出 3 种电极表面铈元素的相对含量。由图 5b 可知，未经过热处理的电极表面 Ce 元素 3d 电子的特征峰强度较弱，信噪比偏低，说明铈的相对含量较少。经过真空或高频热处理的电极表面 Ce 元素 3d 电子峰

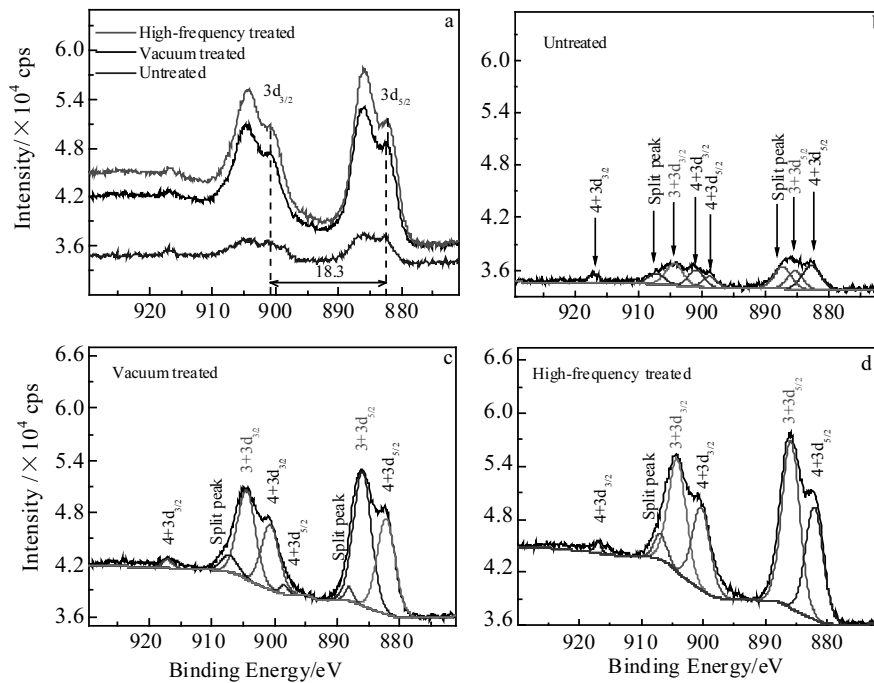


图 5 3 种电极表面 Ce 元素 XPS 谱图及分峰拟合结果

Fig.5 Ce element XPS spectra (a) and peak fitting results (b~d) of three electrode surfaces: (b) untreated, (c) vacuum treated, and (d) high-frequency treated

强度明显增加(图 5c, 5d)。从 Ce 元素的分峰拟合结果看，未处理的电极表面 Ce 的价态主要为 4+，其结合能约 882.5 eV^[20]。电极经过真空和高温处理后，Ce 元素窄谱曲线变得平滑，且 Ce⁴⁺的 3d_{5/2}主峰强度减弱，甚至一部分 Ce⁴⁺的弱峰消失，Ce³⁺的 3d_{5/2}和 3d_{3/2}峰强度增加，根据分峰面积计算电极表面 2 种价态的铈元素相对含量如表 5 所示。

表 5 电极表面铈元素价态分布

Table 5 Valence distribution of cerium element on the surface of electrodes (%)

Untreated		Vacuum treated		High-frequency treated	
Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺
33.33	66.67	50.70	49.30	50.48	49.52

由表 5 可知, 未经处理的电极表面 Ce^{3+} 的相对含量比例较低, Ce^{4+} 含量占绝对优势; 经过真空处理和高温处理的电极表面 Ce^{3+} 的量明显增加, 且略多于 Ce^{4+} 。由此可见, 经过热处理后电极内部的 Ce 元素不断地向表面扩散, 使大量的 Ce 元素富集于电极表面, 同时发生了 $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ 的转化, 使富集的 Ce 元素中 Ce^{3+} 的含量增加, 由于 Ce_2O_3 的功函数为 2.3 eV, 低于金属 W 的功函数。因此, 处理后表面 Ce^{3+} 含量增加和富集有利于提高铈钨电极的阴极发射性能。

2.3.4 未处理、真空处理、高频处理的电极表面 W 元素 XPS 窄谱分析

图 6a 为 3 种电极表面 W 元素的 XPS 窄谱扫描曲线。图 6b~6d 分别为未处理、高温处理、高频处理的电极表面 W 元素的分峰拟合结果。由于 W^{6+} 的外层电子总数减少, 电子对原子核的屏蔽作用减弱, 使 4f 轨道的电子与原子核的结合能增加, 其峰位产生正向的化学位移。图

中钨的特征峰峰位 31.06、33.2 eV, 分别对应单质钨的 $4f_{7/2}$ 峰和 $4f_{5/2}$ 峰, 结合能 35.59 和 37.6 eV 对应于 WO_3 中的 W^{6+} 的 4f 轨道的电子结合能^[21]。根据图 6 分峰结果得出的不同电极中单质钨和 W^{6+} 含量见表 6。

由图 6 和表 6 可知, 经过热处理的电极表面 W^{6+} 的峰强度明显减弱, 其中未处理的电极表面 W^{6+} 的含量为 38.71%, 经过真空处理的电极其含量降低为 26.08%, 而高频处理的电极进一步降低为 24.28%。热处理后电极表面 W^{6+} 减少有利于电极表面净化, 提高发射性能。钨在加工和储运过程中表面被氧化, 存在一定量的氧化物。这些氧化物在真空高温的处理过程中, 有部分从电极样品中升华出来, 导致谱图中 $W^{6+}4f_{7/2}$ 峰和 $W^{6+}4f_{5/2}$ 峰减弱。

2.3.5 XPS 对电极材料的刻蚀深度计算

脉冲氙灯的工作过程, 是活性元素不断向表面扩散和运输的过程, 整个浅表面层的元素分布对电极的

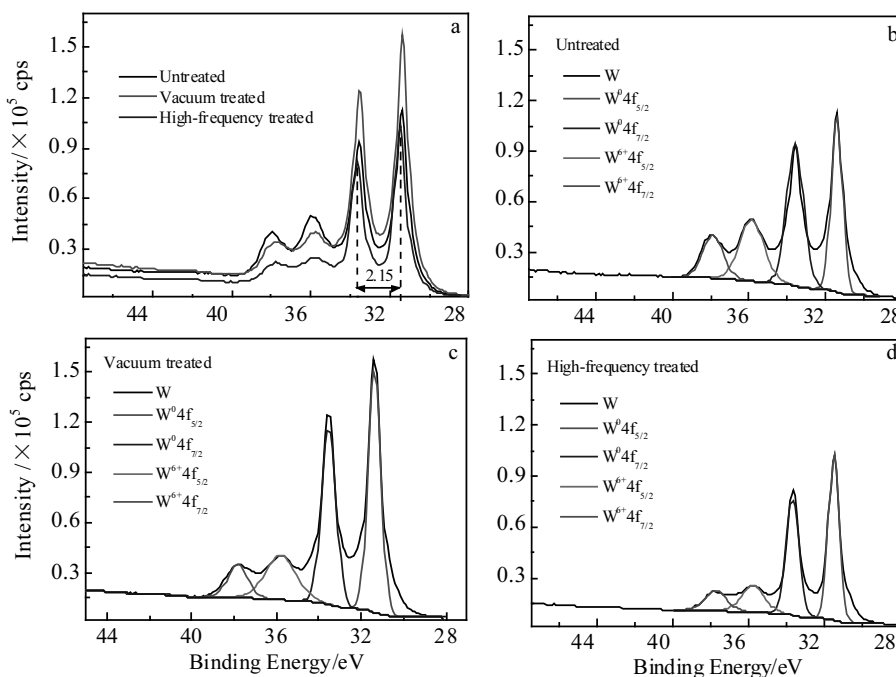


图 6 3 种电极表面 W 元素 XPS 谱图及分峰拟合结果

Fig.6 W element XPS spectra (a) and peak fitting results (b~d) of three electrode surfaces: (b) untreated, (c) vacuum treated, and (d) high-frequency treated

表 6 3 种电极表面钨元素的价态组成

Table 6 Valence composition of tungsten element on three electrode surfaces (%)

W element valence	Untreated	Vacuum treated	High-frequency treated
W^{6+}	38.71	26.08	24.28
W^0	61.29	73.92	75.72

工作状态均有显著影响。为进一步了解电极表面的 Ce 元素含量及价态在深度方向的分布情况, 对电极进行刻蚀, 并分析元素组成。刻蚀参数: 2000 keV; 束流密度: medium; X 射线光斑直径 400 μm ; 刻蚀面积 1 mm \times 1 mm; 金属 W 的溅射效率: 0.11 nm \cdot s⁻¹; 刻蚀时间: 0、10、20、30、40 s。

刻蚀速率的计算可参照以下公式：

$$v = \frac{I\sqrt{V}}{a^2} \tag{2}$$

$$v_d = \frac{v_c I_d \sqrt{V_d}}{a_d^2} \tag{3}$$

$$\frac{I_c \sqrt{V_c}}{a_c^2}$$

式(2)、(3)中， v 为刻蚀速率， I 为束流， V 为离子束能量， a 为刻蚀区域边长。其中下标 d 代表实际值，下标 c 代表标准值。

本次试验中当离子束能量设置为 2 keV，medium 束流强度对应的数值是 2.12 μ A，结合上式，计算得到实际刻蚀速率为 $v_d=0.1904$ nm/s。计算得出不同刻蚀时间对应的刻蚀深度见表 7。

2.3.6 刻蚀不同深度各元素谱图及活性层厚度

图 7a-7c 分别为未处理、真空处理、高频处理的电极刻蚀不同时间铈元素的 XPS 谱图。由图 7a 可知，未处理电极刻蚀 0 s 后 Ce 的峰强度最低，刻蚀 10 s 后 Ce 的峰强度略增强，随后峰强度略下降，但幅度不大，意味着除表面层外，未处理的电极基体内部 Ce 的含量基本一致，随深度的变化不明显。图 7b 为真空处理的电极刻蚀后 Ce 元素的 XPS 谱图，刻蚀 0 s

的 Ce 元素峰强度最高，随着刻蚀加深，铈元素含量明显减少。图 7c 为高频处理的电极刻蚀后的 Ce 元素的 XPS 谱图，刻蚀 0 和 10 s 时 Ce 的谱线强度最大，说明铈的含量最高，随着刻蚀加深，Ce 元素含量明显减少。

根据不同时间的 XPS 测试结果，由峰面积计算得出未处理、真空处理、高频处理的电极刻蚀 0、10、20、30、40 s 后 Ce 元素的相对含量，结果如表 8 所示。

由表 8 可知，未处理电极中刻蚀 0 s 铈元素的相对含量较低，为 1.2%；刻蚀 10 s 后，铈元素的相对含量为 2.97%，与刻蚀 0 s 相比略增加；随着刻蚀深度的不断增加，铈元素的含量基本保持恒定。经过真空处

表 7 刻蚀不同时间相对应的刻蚀深度

Table 7 Etching depth corresponding to different time

Etching time/s	Etching depth/nm
0	0
10	1.904
20	3.808
30	5.712
40	7.616

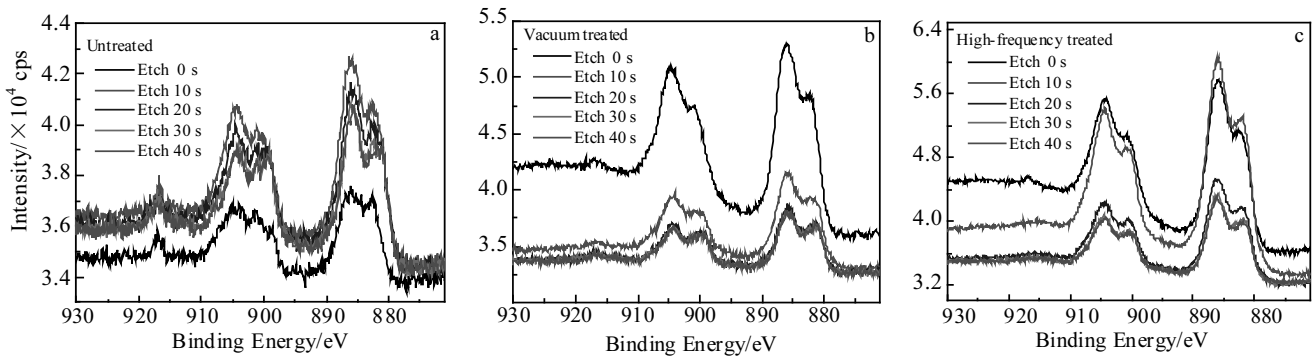


图 7 电极样品刻蚀不同时间铈元素的 XPS 谱图

Fig.7 XPS spectra of cerium element in electrode samples etched for different time: (a) untreated, (b) vacuum treated, and (c) high-frequency treated

理的电极刻蚀 0 s 时铈元素的含量最高，为 5.14%；刻蚀 10 s 后铈元素含量降低，为 3.92%，随着刻蚀的进行，铈元素的含量继续减少，且低于刻蚀相同深度的未处理电极的铈含量。高频处理的电极中刻蚀 0 s 后铈元素的相对含量为 7.36%，高于未处理和真空处理的电极；刻蚀 10 s 后铈元素相对含量达到最大值，为 11.75%；随着刻蚀深入，铈元素相对含量逐渐降低，但也高于刻蚀相同深度的未处理和真空处理的电极。

表 8 刻蚀不同时间后 Ce 3d 的相对含量

Table 8 Relative content of Ce 3d element after etching for different time (%)

Etching time/s	Untreated	Vacuum treated	High-frequency treated
0	1.20	5.14	7.36
10	2.97	3.92	11.75
20	3.15	2.78	6.58
30	3.02	2.62	5.43
40	2.97	2.81	5.08

根据刻蚀不同深度后铈元素的相对含量，得到未处理、真空处理、高频处理 3 种电极中铈元素的浓度-深度分布曲线，结果见图 8。以未处理的电极中 Ce 元素含量曲线为标准，Ce 元素含量位于该曲线上方的，即高于未处理电极内 Ce 元素含量的，认为属于 Ce 元素富集层，而 Ce 含量位于该曲线下方，即某个刻蚀深度的 Ce 含量低于相同刻蚀深度未处理电极的，则认为该区域属于 Ce 元素的贫乏层。基于此标准，由图 8 可知，真空处理的电极在刻蚀 17.5 s 后即与未处理的电极中 Ce 元素的含量曲线重合，说明刻蚀 17.5 s 后该电极内的 Ce 元素富集现象消失，且随着刻蚀深入，铈元素含量低于未处理的电极，说明该刻蚀深度下真空处理的电极内部已经出现铈元素的贫乏层，原因是该区域的 Ce 元素由于热处理的作用向表面扩散，使该区域的 Ce 元素含量减少，若以此标准定义电极表面活性层的厚度，则真空处理的电极表面活性层厚度为 3.33 nm；而高频处理的电极 Ce 元素含量始终远高于真空处理和未处理的电极，刻蚀 40 s，即刻蚀深度为 7.6 nm 后 Ce 元素的浓度仍高于其它电极。因此，高频处理的电极表面活性层厚度应大于 7.6 nm。

2.3.7 铈钨电极刻蚀不同深度后 Ce 元素的价态分析

根据 XPS 测试数据，对未处理、真空处理、高频处理的电极刻蚀 40 s 后 Ce 元素的谱图进行分峰拟合，结果如图 9 所示。

图 9a~9c 分别为未处理、真空处理和高频处理的电极刻蚀 40s 后铈元素的分峰拟合结果，与图 5b~5d 对比，铈元素的几个主峰归属基本一致，但在峰的强弱上存在差别，同时由于热处理的作用有一些弱峰被强峰所掩盖。根据对不同刻蚀时间后铈元素的分峰拟合结果，得出未处理、真空处理、高频处理的电极刻蚀不同时间 Ce³⁺和 Ce⁴⁺的相对含量，其结果列于表 9。

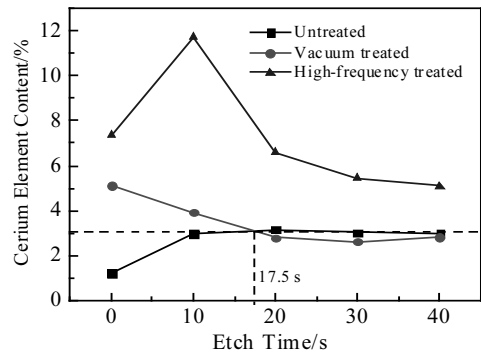


图 8 电极中 Ce 元素的浓度-深度分析

Fig.8 Concentration-depth analysis of Ce element in electrode

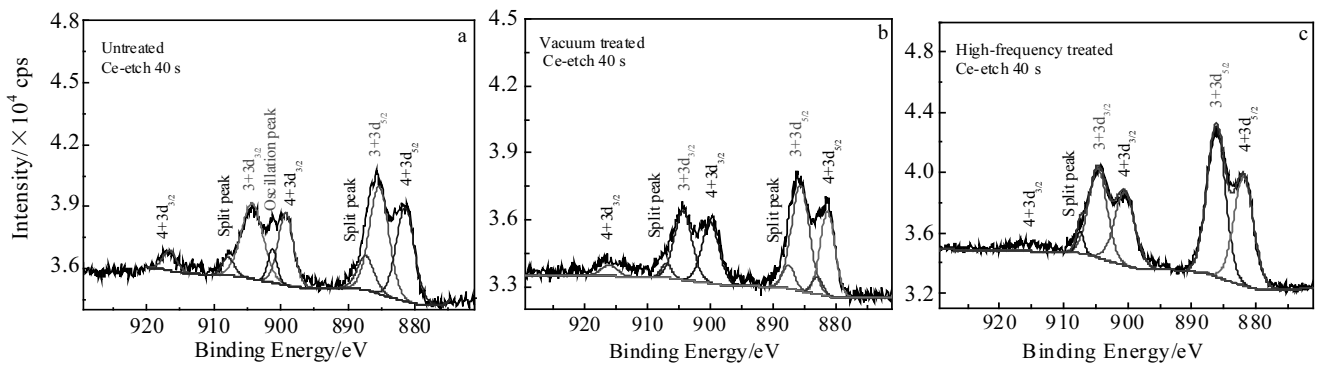


图 9 电极刻蚀后铈元素的分峰拟合结果

Fig.9 Fitting results of cerium element peak of electrode after etching: (a) untreated, (b) vacuum treated, and (c) high-frequency treated

由表 9 可知，经过高频处理的电极表面刻蚀后，Ce³⁺ 相对含量最高，与真空处理的电极相比亦具有明显优势，说明高频处理对于电极的激活是极其有益的。从刻蚀前后铈元素所占的百分比来看，高频处理后的电极无论是原始表面还是刻蚀表面，铈元素含量均高于真空处理的电极，说明在高频处理的过程中，再次高温使电极内部的氧化还原反应更加强烈，且氧离子氧化成游离氧后，游离氧脱离其原来的位置，使电极基体内部空位数量进一步增加，更加有利于铈元素向表面扩散；另一方面，再一次的高温使电极基体内部分子热振动加剧，使电极基体内部的缺陷浓度增加，进一步为 Ce 的扩散提供了条件。

表 9 刻蚀不同时间 Ce³⁺和 Ce⁴⁺的相对含量

Table 9 Relative content of Ce³⁺ and Ce⁴⁺ at different etching time (%)

Etching time/s	Untreated		Vacuum treated		High-frequency treated	
	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺
0	33.33	66.67	50.7	49.3	50.48	49.52
10	42.41	57.59	56.1	43.9	60.33	39.67
20	38.67	61.33	53	47	64.82	35.18
30	44.24	55.76	55.01	44.99	55.63	44.37
40	44.14	55.86	53.19	46.81	53.76	46.24

3 结 论

1) 电极表面铈元素呈均匀的圆点状分布, 形成 Ce 的聚集区, 未处理、真空处理、高频处理的电极表面 Ce 相对含量分别为 2.48%, 5.04%, 6.31%, 与 XPS 对电极表面元素含量的分析结果基本一致。

2) 铈钨电极的激活机制为: CeO_2 发生自身氧化还原反应, 使 Ce^{3+} 含量增加, Ce^{3+} 在电极内部向表面迁移、形成函数较低的表面活性层, 从而提高阴极发射性能。

3) 真空处理的电极表面活性层厚度 3.33 nm, 高频处理的电极表面活性层的厚度大于 7.6 nm。

4) 真空处理的电极表面 Ce 元素含量达 5% 以上, 经过高频处理后表面铈元素含量高达 11.75%, 且相同刻蚀深度下 Ce 元素相对含量和 Ce^{3+} 的相对比例均高于真空处理的电极, 综合考虑电极除气效果及发射性能等因素, 认为高频处理的工艺更加有利于提高阴极的发射性能。

5) 热处理后电极表面 W^{6+} 减少有利于电极表面净化, 提高发射性能。

参考文献 References

- [1] Gao Zhikun(高志坤). *High Power Laser and Particle Beams* (强激光与粒子束)[J], 2019, 31(1): 5
- [2] Cao Guichuan(曹贵川), Qi Kangcheng(祁康成), Wang Xiaojun(王小菊). *Lamps & Lighting*(光源与照明)[J], 2018(2): 36
- [3] Liu Jianjun(刘建军), Jiang Baocai(蒋宝财), Tang Xianzhong(唐贤忠) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2006, 33(3): 326
- [4] Ma Yongbo(马永波), Peng Shuming(彭述明), Long Xinggui(龙兴贵) *et al. High Power Laser and Particle Beams*(强激光与离子束) [J], 2010, 22(10): 2483
- [5] Nie Zuoren(聂柞仁), Zhou Meiling(周美玲). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(6): 1
- [6] He Defu(何德孚), Yin Deyu(殷德余), Zhao Jianguo(赵建国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(6): 475
- [7] Ren Feng(任峰), Yin Shengyi(阴生毅), Lu Zhipeng(卢志鹏) *et al. Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 2019(3): 33
- [8] Yang Zefeng(杨泽峰), Li Xingwen(李兴文), Mo Yongpeng(莫永鹏). *High Power Laser and Particle Beams*(强激光与粒子束)[J], 2015, 27(9): 092 006
- [9] Hao Guanghui(郝广辉), Li Zepeng(李泽鹏), Gao Yujuan(高玉娟). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2019, 68(3): 037 901
- [10] Zhang Y C, Wang P, Yang J C *et al. Applied Surface Science* [J], 2019, 479(7): 815
- [11] Lu Ping(卢平), Shen Chunying(沈春英), Qiu Tai(丘泰). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2008, 32(1): 50
- [12] Du Zhongfeng(杜仲峰), Wang Luyan(王芦燕), Zhang Deming(章德铭). *Nonferrous Metals Engineering*(有色金属工程)[J], 2017, 7(6): 25
- [13] Fang Daoyu(方道腴), Cai Zuquan(蔡祖泉). *Electric Light Source Process*(电光源工艺)[M]. Shanghai: Fudan University Press, 2003: 184
- [14] Wang Peng(王鹏), Yang Jiancan(杨建参), Zhang Tu(张图) *et al. Chinese Materials Conference*(中国材料大会)[C]. Yinchuan: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2017
- [15] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria*[J], 2001, 22(6): 690
- [16] Xiao Jimei(肖继美), Huo Mingyuan(霍明远). *Chinese Rare Earth Theory and Application Research*(中国稀土理论与应用研究)[M]. Beijing: Higher Education Press, 1992: 207
- [17] Yu Yongning(余永宁). *Principles of Metallurgy*(金属学原理) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 201
- [18] Plank U, Meisl G, Toussaint U V *et al. Nuclear Materials and Energy*[J], 2018, 17: 48
- [19] Paparazzo E. *Superlattices and Microstructures*[J], 2017, 105(5): 216
- [20] Sánchez-Amaya J M, Blanco B G, Garcia-Garcia C F J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 213 (11): 105
- [21] Xie F Y, Gong L, Liu X *et al. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*[J], 2012, 185(3): 112

Effect of Heat Treatment on the Distribution and Valence of Elements on the Surface of Cerium-Tungsten Electrode

Guo Xiangchao^{1,2}, Liu Zuojiao¹, Li Haibing¹, Hu Lili^{1,3}

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

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

(3. Hangzhou Institute for Advanced Study, UCAS, Hangzhou 310000, China)

Abstract: Two different heat treatment processes, namely vacuum high temperature and vacuum high frequency, were used to pre-treat cerium-tungsten electrodes for high-power pulsed xenon lamps. The metallographic morphology, concentration-depth distribution and the evolution of valence state of cerium element of the cerium-tungsten electrodes were studied by metallographic microscope, electron probe micro-analyzer (EPMA), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The concentration-depth distribution of the elements was studied to analyze the mechanism of the diffusion and enrichment of the cerium element in the electrode sample, and the effect of the heat treatment process on the emission performance of the cerium-tungsten electrode after lamp manufacture was clarified. The results show that the content of cerium on the surface after high-frequency treatment is as high as 11.75%, and the relative proportion of Ce^{3+} is higher than that of the vacuum-treated electrode, which is more conducive to improving the emission performance of the cathode.

Key words: cerium-tungsten electrodes; pretreatment process; surface morphology; emission performance

Corresponding author: Hu Lili, Ph. D., Researcher, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, P. R. China, E-mail: hulili@siom.ac.cn