

# 磁控管用新型直热式稀土钪酸钷陶瓷阴极研究

漆世锴<sup>1</sup>, 王小霞<sup>2</sup>, 王兴起<sup>2</sup>, 胡明玮<sup>3</sup>, 刘 理<sup>1</sup>, 曾 伟<sup>1</sup>

(1. 九江学院电子工程学院, 江西九江 332005; 2. 中国科学院空天信息创新研究院, 北京 100094;  
3. 西安电子科技大学物理与光电工程学院, 陕西西安 710071)

**摘 要:** 为了提高大功率磁控管的输出功率, 延长其使用寿命, 采用难熔稀土氧化钷和过渡金属氧化钪制备大功率磁控管用新型直热式稀土钪酸钷陶瓷阴极, 并对该阴极的热发射特性和寿命特性等进行了测试, 热发射测试结果显示该阴极在 1300℃br 即可提供 0.1 A/cm<sup>2</sup> 发射电流密度, 1600℃br 下可提供超过 1.93 A/cm<sup>2</sup> 的发射电流密度. 寿命实验结果显示, 该阴极在 1500℃br, 直流负载为 0.5 A/cm<sup>2</sup> 的条件下, 寿命已经超过 4000h. 最后, 利用 X 射线衍射仪、扫描电镜、能谱分析仪、氩离子深度刻蚀俄歇电镜等设备分别对该阴极活性物质的分子结构, 阴极表面微观形貌、元素成分及含量等进行了分析. 结果表明, 高温烧结合成了单一的钪酸钷物相, 烧结过程中当一种 Gd<sup>3+</sup> 价稀土氧化钷掺入 Hf<sup>4+</sup> 价的过渡金属氧化钪时, 会发生离子置换固溶, 为了保持钪酸钷晶格的电中性, 晶格中就会产生一个氧空位. 当阴极在激活、老练、热发射测试时, 会加速氧空位的生成, 产生的氧空位越多, 阴极表面导电性就会越好, 这间接降低了逸出功, 从而提高了阴极的热发射能力.

**关键词:** 磁控管; 阴极; 热发射; 寿命; 发射机理; 钪酸钷

**中图分类号:** O462 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2020)11-2233-09

**电子学报 URL:** <http://www.ejournal.org.cn> **DOI:** 10.3969/j.issn.0372-2112.2020.11.020

## A Novel Direct-Heated Rare-Earth Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ceramic Cathode Applied in Magnetron

QI Shi-kai<sup>1</sup>, WANG Xiao-xia<sup>2</sup>, WANG Xing-qi<sup>2</sup>, HU Ming-wei<sup>3</sup>, LIU Li<sup>1</sup>, ZENG Wei<sup>1</sup>

(1. School of Electronic Engineering, Jiujiang University, Jiujiang, Jiangxi 332005, China;

2. Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China;

3. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an, Shaanxi 710071, China)

**Abstract:** In order to enhance the output power, prolong the lifetime of the high power magnetron, a method of refractory rare-earth oxide Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped transition metal oxide HfO<sub>2</sub> was used to prepare direct-heated rare-earth Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic cathode. The thermionic emission and life characteristics of the Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> cathode had been measured. The results show that the cathode can provide 0.1 A/cm<sup>2</sup> current density for the space charge limitation at 1300℃br, more than 1.93 A/cm<sup>2</sup> at 1600℃br under 300V anode voltage. The lifetime for the cathode is more than 4000 h with an initial load of 0.5 A/cm<sup>2</sup> at 1500℃br. Finally, the molecular structure, surface microstructure, element composition and content of the Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic cathode had been analyzed by the XRD, SEM, EDS, AES (equipped with argon ion etching in-depth analysis) respectively. The analysis results show that the single Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phase has formed in the high sintering temperature. When the Gd<sup>3+</sup> valences Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped the Hf<sup>4+</sup> valences HfO<sub>2</sub>, the substitutional solid solution will be formed. In order to maintain the electrical neutrality of the Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> lattice, an oxygen vacancy will be generated in the lattice. During the cathode activating, aging, and thermally testing, the oxygen vacancy will be generated fast. The more oxygen vacancies are obtained, the better the conductivity of the cathode surface has. Besides, the work function of the cathode can also be reduced due to the improvement of the electro-conductivity that enhances the thermionic emission capability of the cathode.

**Key words:** magnetron; cathode; thermionic emission; lifetime; emission mechanism; Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

收稿日期: 2019-11-27; 修回日期: 2020-06-13; 责任编辑: 马兰英

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 61771454); 江西省自然科学基金 (No. 20192BAB217001); 江西省教育厅科技项目 (No. 180912); 江西省科技厅科技项目 (No. 20195631); 江西省数控技术与应用实验室项目 (No. 8412409)

## 1 引言

目前,微波能大规模工业应用<sup>[1]</sup>还存在两大技术瓶颈:(1)难以真正实现大功率微波源的高效、安全和可靠的应用;(2)缺少工业用大功率和长寿命的微波源<sup>[2,3]</sup>.磁控管作为一种真空电子器件已被证明是最经济和经济的工业用微波发生器<sup>[4,5]</sup>.目前单支磁控管的功率与寿命远远不能满足工业应用的要求,必须要采用新材料和方法提高磁控管的输出功率,延长磁控管的使用寿命.目前,国外实际生产中已将2450MHz频段的连续波磁控管功率做到30kW,平均工作寿命3000h.而国内频率为2450MHz的连续波磁控管输出功率只能做到15kW,其平均工作寿命仅为2000h左右<sup>[6]</sup>.而2000h的工作寿命远不能满足现代工业生产需求.以化工行业来说,一次加热合成时间常常超过5000h,不容许因为出现微波源损坏而进行更换所导致的中断,这将影响产物性能并大幅增加生产成本.

磁控管作为一种能产生微波能的电真空器件.实质上相当于一个处于恒定或者变化磁场中的真空二极管,管内阴极面发射的电子在电场和磁场共同作用下,与高频电磁场发生相互作用,电子将从管内电场获得的能量转换成微波能量<sup>[7]</sup>.

正常工作时,从磁控管阴极表面发射出去电子,一部分到达阳极,另一部分电子回轰阴极,从而产生次级电子发射.因此,磁控管工作时阳极电流一般由热发射电流和次级发射电流两部分组成.通常磁控管工作在额定输出功率时,电子回轰功率约占管子直流输入功率的2%~10%<sup>[7]</sup>,有些大功率磁控管中的电子回轰功率可能会更大,致使需要采用能够承受1200℃以上高温和较大电子回轰功率的阴极.此时,普通氧化物阴极<sup>[8,9]</sup>、Ba-W阴极<sup>[10,11]</sup>等在该工作环境下将会很快失效.目前大功率磁控管中主要采用纯W阴极和Th-W阴极<sup>[12]</sup>,但是纯W阴极的热发射效率低、次级电子发射系数较小,导致工作温度过高,在磁控管中的寿命较短.而Th-W阴极因Th元素具有放射性危害,应用范围也越来越窄.因此,目前迫切需要发展具有较大热电子发射能力、次级电子发射系数,耐电子离子轰击、耐高温等性能的大功率磁控管用阴极.

国外,俄罗斯ISTOK是世界上最早从事大功率脉冲磁控管用合金阴极研究的单位之一,他们研制的Ir-La、Os-Th、Re-Th等合金阴极可以提供超过10~150A/cm<sup>2</sup>脉冲电流,寿命长达1000~10000h<sup>[13]</sup>,但是目前上述合金阴极尚未有在连续波磁控管中应用的报道.此外,上述这些稀有金属不仅价格昂贵而且具有放射性或是剧毒性,无法大规模安全使用.国内从

80年代末开始,北工大的张久兴、聂祚仁、王金淑等人<sup>[14-16]</sup>对磁控管用阴极的发射性能及其相关机理进行了大量研究.获得了一系列具有较好热电子发射及次级电子发射系数<sup>[17,18]</sup>的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo阴极,Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo阴极以及多元稀土氧化物(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)掺杂Mo阴极,并对其发射机理进行了解释.其中La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo阴极,Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo阴极在大功率脉冲磁控管中得到了一定的应用.但是在大功率(≥10kW)连续波工作条件下,上述阴极表面活性物质蒸发过快,阴极寿命依旧得不到保证.

针对上述阴极存在的问题,本文利用难熔稀土氧化物Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[18]</sup>和过渡金属氧化物HfO<sub>2</sub><sup>[19]</sup>制备大功率磁控管用新型直热式稀土钨酸钼陶瓷阴极.考虑到该陶瓷阴极自身具有较大的次级电子发射系数,因此本文主要对该陶瓷阴极的热发射特性、寿命特性、逸出功、热发射机理等进行研究.

## 2 实验

### 2.1 电子发射活性物质的制备

首先,按1:2的摩尔比称取纯度为4N,颗粒度小于1μm的Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和HfO<sub>2</sub>粉末混合后,与丙酮或者无水乙醇溶液按10%:90%的重量百分比混合后倒入烧杯中,然后放在磁力搅拌器工作台上进行水浴加热至50℃~90℃并搅拌12~48h直至Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与HfO<sub>2</sub>混合均匀.接着将上述获得的均匀混合的溶液放在红外灯下进行烘烤12~48h直至获得干燥的充分混合的Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与HfO<sub>2</sub>.接着将Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与HfO<sub>2</sub>放入模具中在压力机中在(3~5)吨/cm<sup>2</sup>压力下压制成直径为10mm,高度为1~2mm的圆饼.最后,将压制好的圆饼装入坩埚后放入高温马弗炉中.在1350±20℃保温5~7h后线性降至常温,取出坩埚及圆饼,即获得活性物质.

### 2.2 钨酸钼陶瓷阴极制备

首先,选取直径合适的纯W丝,经过清洗退火后,截取一定长度.然后对W丝表面进行喷砂粗糙化处理,以提高其表面的粘附力.接着利用喷枪在粗糙化处理后的W丝表面喷涂上一定厚度的W粉层后,放入氢气炉中在1600±50℃下保温3~5min后降温取出,即获得W海绵层.接着将钨酸钼活性物质与丙酮或者无水乙醇按重量比为1:10倒入烧杯,利用磁力搅拌器在水浴加热模式下搅拌直至混合均匀获得钨酸钼悬浊液.最后,利用喷枪在W海绵层表面均匀喷涂上一定厚度的钨酸钼悬浊液,放入红外灯下烘干,然后重复上述操作直至钨酸钼层达到一定厚度,最后放入高温氢气炉中.在1500±50℃保温一定时间后线性降至常温取出,即制备得到直热式稀土钨酸钼陶瓷阴极,如图1所示为该阴极剖面结构示意图.

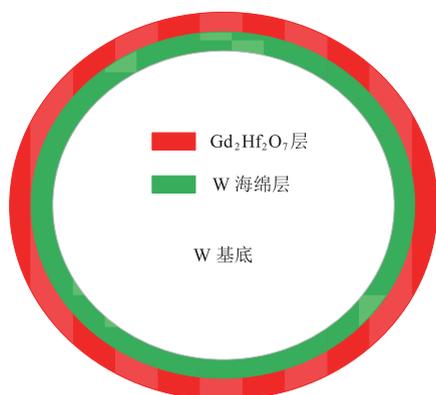


图1 直热式稀土钨酸钼陶瓷阴极剖面结构示意图

### 2.3 阴极热发射测试

图2所示为直热式稀土钨酸钼陶瓷阴极热发射测试装置,该装置由导电芯柱、温度测量孔、Mo筒阳极、屏蔽板、钨酸钼阴极、吸气剂、高真空接口等组成。图中钨酸钼阴极直径为0.26mm,长度为10~15mm,Mo筒阳极的高度为5mm,外径为5mm,内径为3mm,钨酸钼阴极位于Mo筒阳极中心线上。热发射测试前,先对钨酸钼阴极通电进行高温去气,接着保持阴极在一定温度下,同时给Mo筒阳极加正电压,钨酸钼阴极加负电压,将阴极老练一段时间,最后开始热发射测试。整个热发射测试过程中保证测试装置的真空度优于 $10^{-6}$ Pa。热发射测试完毕后插入寿命台进行寿命测试。

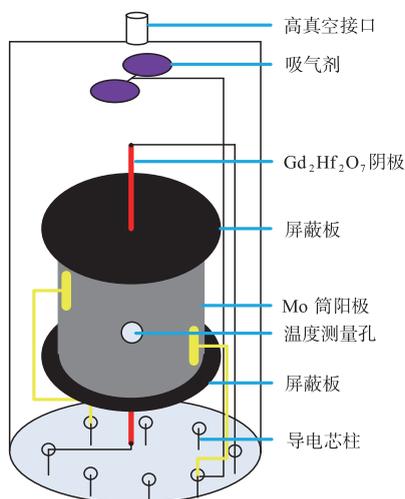


图2 直热式稀土钨酸钼陶瓷阴极热发射测试装置示意图

### 2.4 性能测试

采用清华大学分析中心日本理学株式会社生产的Smartlab型高功率转靶多晶X射线衍射仪(XRD)对电子发射活性物质的成分、分子结构等进行分析。使用的靶材为Cu,  $K\alpha$ 线波长是0.1541874nm,转靶功率为9kW,扫描角度为 $0^{\circ} \sim 100^{\circ}$ ,扫描方式为连续扫描,扫描速度为 $3^{\circ}/\text{min}$ 。采用中国科学院高功率微波源与技术

重点实验室日本JEOL生产的JSM-6510型扫描电镜对电子发射活性物质以及钨酸钼陶瓷阴极表面微观结构进行成像。利用美国EDAX公司生产的3200-P型能谱仪(EDS)对电子发射活性物质以及钨酸钼陶瓷阴极表面成分及含量进行分析。

采用清华大学分析中心日本ULVAC-PHI公司生产的PHI700型纳米扫描俄歇系统(AES)对热发射测试后钨酸钼陶瓷阴极表面1nm左右深度内元素的成分及含量进行分析。AES分析采用同轴电子枪和CMA能量分析器,电子枪高压为5kV,能量分辨率为1%,入射角为 $30^{\circ}$ ,分析室真空度优于 $3.9 \times 10^{-9}$ Torr。采用结合氩离子刻蚀技术的深度俄歇能谱仪对钨酸钼陶瓷阴极表面进行逐层剥离,对阴极表面500nm以内做元素成分及含量的深度分布分析。蚀刻采用扫描型 $\text{Ar}^+$ 枪,标样为热氧化 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 直热式稀土钨酸钼陶瓷阴极热发射特性

图3所示为不同亮度温度( $^{\circ}\text{C br}$ )下直热式稀土钨酸钼陶瓷阴极直流发射电流密度随阳极电压变化关系曲线( $I-V$ 曲线)。由图3可知,当阴极的温度为 $1300^{\circ}\text{C br}$ 、 $1350^{\circ}\text{C br}$ 、 $1400^{\circ}\text{C br}$ 、 $1450^{\circ}\text{C br}$ 、 $1500^{\circ}\text{C br}$ 、 $1550^{\circ}\text{C br}$ 、 $1600^{\circ}\text{C br}$ ,阳极电压为300V时,该阴极的直流发射电流密度分别为 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.13\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.23\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.38\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.68\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $1.18\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $1.93\text{A}/\text{cm}^2$ 。由图3可知,当温度为 $1500^{\circ}\text{C br}$ 、 $1550^{\circ}\text{C br}$ 、 $1600^{\circ}\text{C br}$ ,阳极电压为300V时,该阴极的 $I-V$ 曲线并没有出现明显的空间电荷偏离点<sup>[18]</sup>,这是因为考虑到实验装置中Mo筒阳极热容量较小,较高的阳极电压会导致Mo筒阳极因接收较大的热发射电流而温度过高,从而造成测试结果不准确,因此将最高阳极电压限制在300V。由图3可知,当温度为 $1500^{\circ}\text{C br}$ 时,该阴极即有较大的热发射电流密

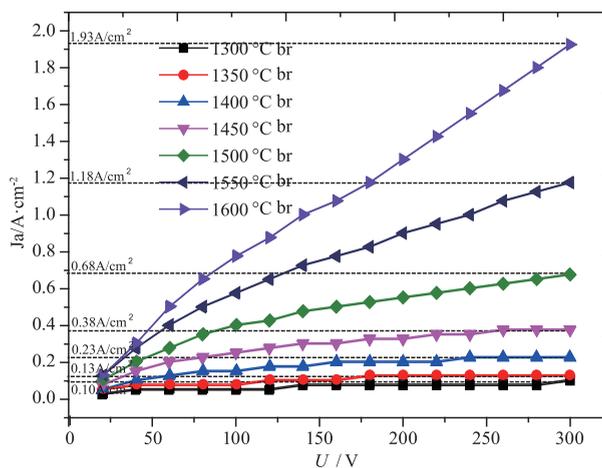


图3 直流发射电流密度随阳极电压变化关系曲线

度,即为  $0.68\text{A}/\text{cm}^2$ ,而纯 W 阴极在  $2520\text{K}$  温度下,热发射电流密度才仅为  $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ <sup>[18]</sup>.而当温度为  $1600^\circ\text{C}$  br 时,该阴极即可提供  $1.93\text{A}/\text{cm}^2$  的发射电流密度,说明该阴极具有较好的热发射性能.

### 3.2 阴极的寿命特性

如图 4 所示为直热式稀土钨酸钼陶瓷阴极的寿命特性曲线.由图可知,该阴极在  $1500^\circ\text{C}$  br、 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$  直流负载下连续工作  $4000\text{h}$  后发射电流密度没有出现下降现象.高于文献[20]中  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$  阴极在三极管寿命实验中的  $3000\text{h}$ .由图 4 可知,当寿命进行到  $1000\sim 3000\text{h}$  之间时,寿命曲线出现升高趋势.这可能是因为当寿命进行到  $1000\sim 3000\text{h}$  时,高温条件下阴极中 W 丝的晶粒在逐渐长大,这种现象将会导致阴极的电阻率降低,从而造成阴极温度升高,最终使得热发射增大,寿命曲线升高.

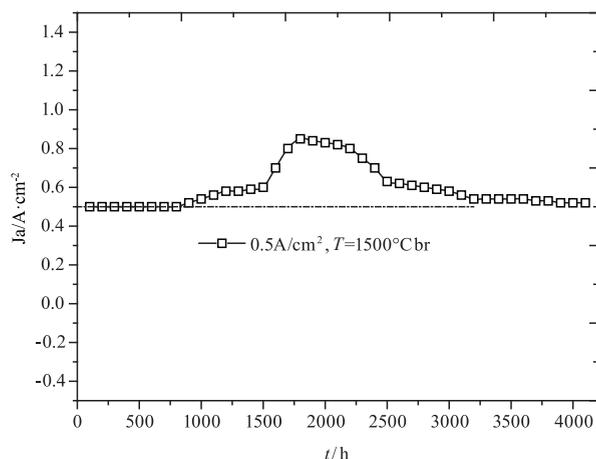


图4 阴极寿命特性曲线

### 3.3 阴极的逸出功

阴极的逸出功包括绝对零度逸出功和有效逸出功.其中绝对零度逸出功是假定逸出功与温度没有关系,可以根据理查森直线法<sup>[18]</sup>求出,所以又称为理查森逸出功.有效逸出功即考虑逸出功是受温度影响的,通过将实验中阴极的工作温度  $T$  和零场发射电流密度  $j_0$  带入理查森方程即可获得,可以用来比较各种阴极的热发射能力.

若考虑外加电场对阴极热发射的影响时,阴极热发射电流密度公式<sup>[18]</sup>可以写成:

$$j_e = j_0 e^{\frac{0.439 \sqrt{\alpha U_a}}{T}} \quad (1)$$

对式(1)两边取对数得到:

$$\lg j_e = \lg j_0 + 0.191 \frac{\sqrt{\alpha}}{T} \sqrt{U_a} \quad (2)$$

式(2)中  $j_0$  为零场发射电流密度,  $T$  为阴极温度,  $\alpha$  决定于阴极和阳极的形状以及极间距离,  $U_a$  为阳极电压.由式(2)可知,当阴极工作在温度限制区<sup>[18]</sup>时,  $\lg j_e$

与  $\sqrt{U_a}$  近似成线性关系,若此时将  $\lg j_e - \sqrt{U_a}$  绘制出来,即为肖特基直线,而该直线的截距即为零场发射电流密度  $\lg j_0$ .根据零场发射电流密度公式,又称为理查森-道舒曼公式,其表达式为:

$$j_0 = A_0 T^2 e^{-\frac{\Phi}{kT}} \quad (3)$$

对式(3)两边取对数得到:

$$\lg\left(\frac{j_0}{T^2}\right) = \lg A_0 - 0.434\left(\frac{\Phi}{K}\right) \frac{1}{T} \quad (4)$$

其中  $A_0$  为理查森发射常数,  $\Phi = e\varphi$  为绝对零度时的逸出功,  $K$  为玻尔兹曼常数,其值为  $1.38 \times 10^{-23} \text{W} \cdot \text{s}/\text{K}$ ,  $e$  为电子电荷量,其值为  $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ ,将  $K$ 、 $e$  的数值带入式(4)中,可得:

$$\lg\left(\frac{j_0}{T^2}\right) = \lg A_0 - 5040\varphi \frac{1}{T} \quad (5)$$

由式(5)可知,  $\lg\left(\frac{j_0}{T^2}\right)$  与  $\frac{1}{T}$  成线性关系,若此时将  $\lg\left(\frac{j_0}{T^2}\right) - \frac{1}{T}$  绘制成直线,即为理查森直线,由该直线的斜率求得的即为阴极绝对零度时的逸出功.如图 5 所示为钨酸钼陶瓷阴极的  $\lg j_e - \sqrt{U_a}$  曲线,图中的直虚线即为肖特基直线.由肖特基直线法求得,当阴极温度为  $1500^\circ\text{C}$  br、 $1550^\circ\text{C}$  br、 $1600^\circ\text{C}$  br 时,求得的零场发射电流密度  $j_{03}$ 、 $j_{02}$ 、 $j_{01}$  分别为  $0.21\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.34\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.55\text{A}/\text{cm}^2$ .将零场发射电流密度数值带入式(5)中,获得了钨酸钼陶瓷阴极的  $\lg\left(\frac{j_0}{T^2}\right) - \frac{1}{T}$  曲线,如图 6 所示.最终我们采用数据拟合方法近似获得了钨酸钼陶瓷阴极的理查森直线,如图 6 直虚线所示,其函数表达式为:

$$y = -12361.5x - 0.21 \quad (6)$$

由该直线的斜率求得钨酸钼陶瓷阴极的绝对零度逸出功为  $2.45\text{eV}$ .

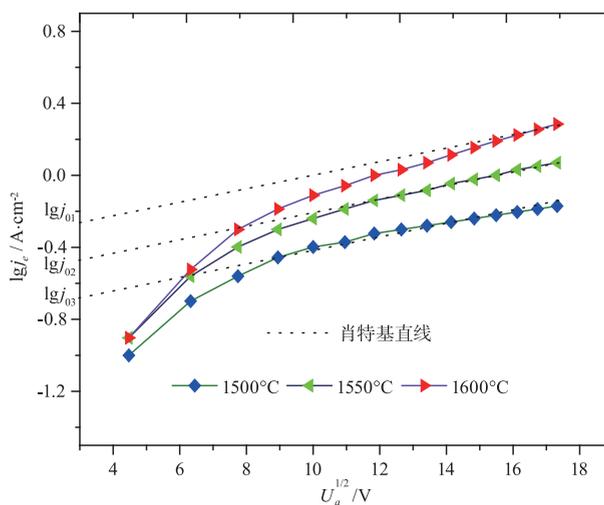


图5 钨酸钼陶瓷阴极  $\lg j_e - \sqrt{U_a}$  曲线

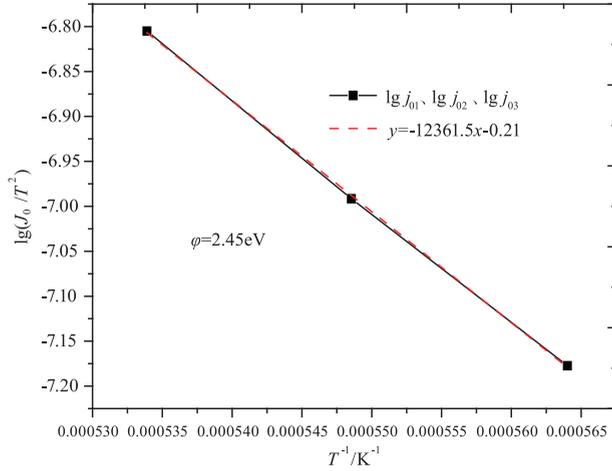


图6 钪酸钪陶瓷阴极理查森直线

由式(3)化简可以得到有效逸出功的表达式为:

$$\varphi = \left(\frac{KT}{e}\right) \ln\left(\frac{A_0 T^2}{j_0}\right) \quad (7)$$

此处,取  $A_0$  值为  $120\text{A}/\text{cm}^2 \cdot \text{C}^2$ ,将不同温度下对应的零场发射电流密度  $j_{01}$ 、 $j_{02}$ 、 $j_{03}$  数值带入式(7)中,求得  $1500^\circ\text{C}$  br、 $1550^\circ\text{C}$  br、 $1600^\circ\text{C}$  br 温度下,钪酸钪陶瓷阴极的有效逸出功分别为  $3.26\text{eV}$ 、 $3.28\text{eV}$ 、 $3.30\text{eV}$ . 接近文献<sup>[18]</sup>中给出的在相同温度下稀土族氧化物的有效逸出功数值.

此外,当阴极温度为  $1300^\circ\text{C}$  br、 $1350^\circ\text{C}$  br、 $1400^\circ\text{C}$  br、 $1450^\circ\text{C}$  br 时,  $\lg j_e - \sqrt{U_a}$  曲线并不是很平滑,因此没有求该温度下的零场发射电流密度来作为绘制理查森直线的数据点.

### 3.4 直热式稀土钪酸钪陶瓷阴极热发射机理探讨

#### 3.4.1 电子发射活性物质 SEM 及 EDS 分析

如图 7 和图 8 所示为电子发射活性物质 SEM 微观结构形貌图和活性物质 EDS 谱图及含量. 由图 7 可知,活性物质的颗粒直径约为  $0.1 \sim 0.5\mu\text{m}$  之间,颗粒大小

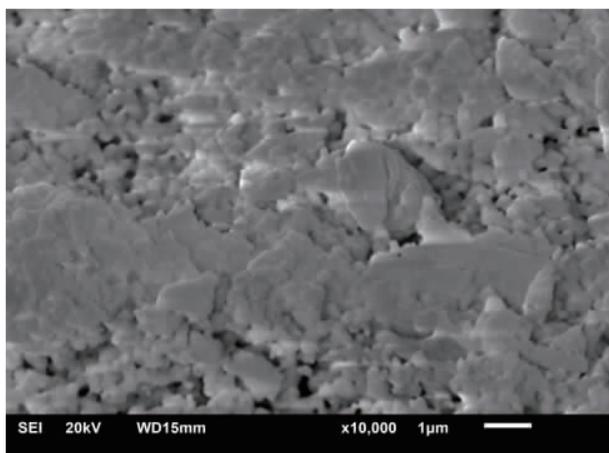


图7 电子发射活性物质SEM微观结构形貌图

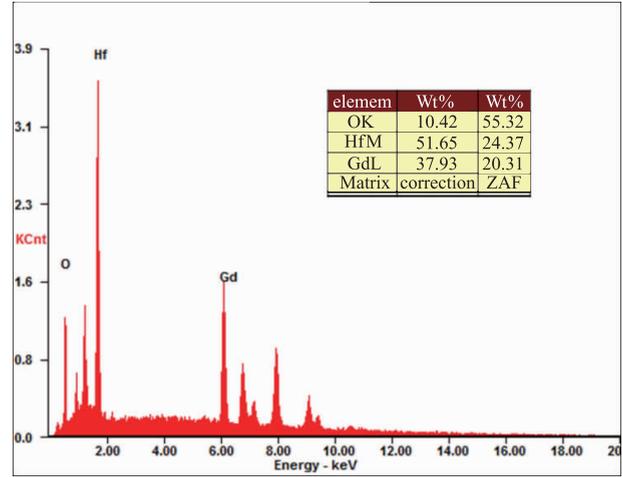
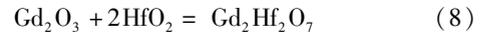


图8 电子发射活性物质EDS谱图及含量

分布较为均匀,颗粒与颗粒之间熔融较好. 由图 8 可知,活性物质的成分为 O、Hf、Gd 三种元素,三种元素的质量百分数分别为  $10.42\%$ 、 $51.65\%$ 、 $37.93\%$ ,原子百分数分别为  $55.32\%$ 、 $24.37\%$ 、 $20.31\%$ . 其中 Hf 和 Gd 元素的原子百分数接近  $1:1$ ,与初始配比基本相同. 其中 O 元素的原子百分数为  $55.32\%$ ,小于初始配比中 O 元素原子百分数的  $63.64\%$ .

#### 3.4.2 电子发射活性物质 XRD 分析

如图 9 所示为电子发射活性物质的 XRD 谱图,由图可知,稀土氧化物  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和过渡金属氧化物  $\text{HfO}_2$  在高温烧结中生成了物相单一的  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,即电子发射活性物质为  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ . 由此可以判断高温下发生了如下化学反应:



根据热力学吉布斯-赫姆霍兹函数<sup>[21]</sup>:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

式(9)中  $\Delta G$  为标准生成自由能,  $\Delta H$  为标准焓变,  $\Delta S$  为标准熵变,当式(8)的  $\Delta G < 0$  时,该化学反应才能

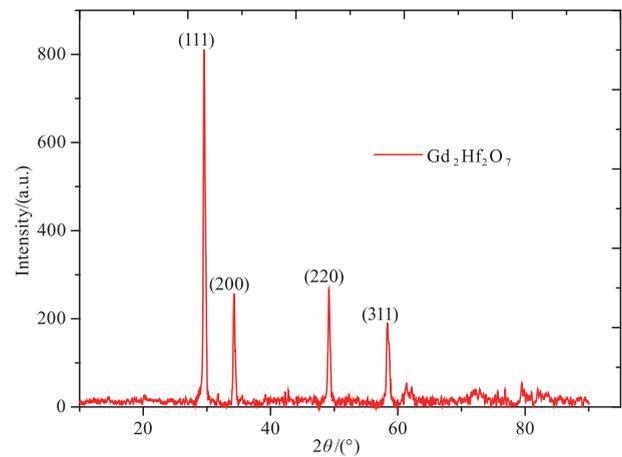


图9 电子发射活性物质XRD谱图

正向进行,否则逆向进行.通过计算式(8)的 $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 并带入式(9)中,发现当温度为1400~2000K时,式(8)的 $\Delta G < 0$ .说明在该温度区间内式(8)化学反应是正向进行的.本文选择马弗炉的烧结温度为 $1350 \pm 20^\circ\text{C}$ 在该温度区间内.

### 3.4.3 钆酸钐陶瓷阴极 SEM 及 EDS 分析

如图10所示为经过激活、老练、热发射测试处理后的钆酸钐陶瓷阴极表面 SEM 微观结构形貌图.由图可知,阴极表面呈现出相对致密和均匀的熔融状形貌,熔融状形貌说明钆酸钐陶瓷层与 W 海绵基底之间粘结较好,这对提高阴极表面导电性,间接增大阴极的热发射能力有一定帮助作用.

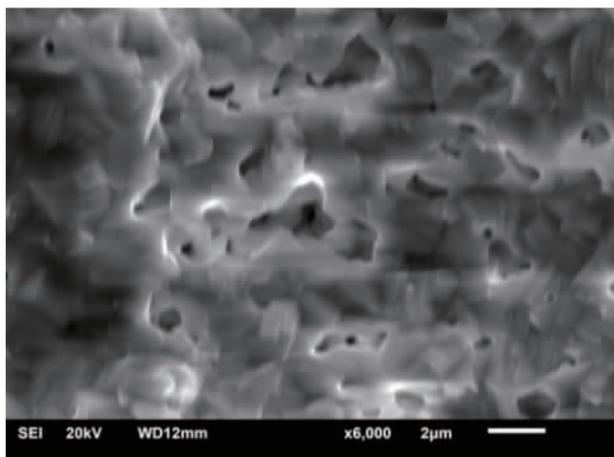


图10 钆酸钐陶瓷阴极表面SEM微观结构

如图11所示为钆酸钐陶瓷阴极表面 EDS 谱图及含量.由图可知,钆酸钐陶瓷阴极表面成分为 O、Hf、Gd 三种元素,三种元素的质量百分数分别为 8.87%、50.77%、40.36%,原子百分数分别为 50.60%、25.97%、23.43%.其中 Gd 和 Hf 元素的原子百分数之比接近 1:1,与电子发射活性物质中 Gd、Hf 含量之比相同.但是 O 元素的质量百分数从初始配比的 17.32% 到

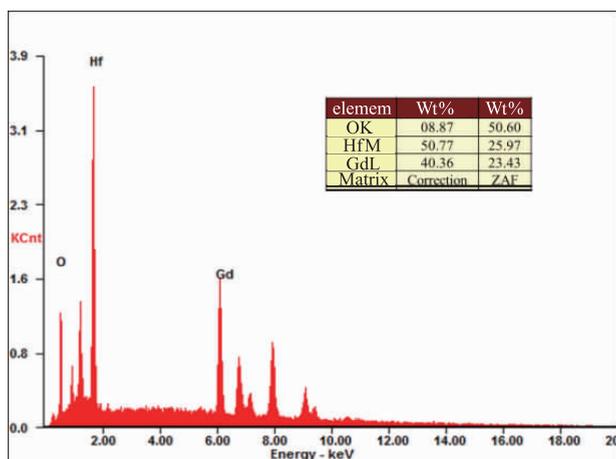


图11 钆酸钐陶瓷阴极表面EDS谱图及含量

电子发射活性物质的 10.42% 再到钆酸钐陶瓷阴极的 8.87%,原子百分数从初始配比的 63.64% 到电子发射活性物质的 55.32% 再到钆酸钐陶瓷阴极的 50.60%,O 元素的含量明显一直在下降.

### 3.4.4 钆酸钐阴极表面 AES 及元素深度分布分析

如表1所示为经过激活、老练、热发射测试处理后钆酸钐陶瓷阴极表面 O、Gd、Hf、C 元素原子百分数含量随氩离子蚀刻深度之间的关系表.由表1可知,该阴极表面 1nm 左右深度内含有 O、Gd、Hf、C 四种元素成分.

表1 O、Gd、Hf、C 元素原子百分数含量随氩离子蚀刻深度关系

Depth/nm	O AT/%	Gd AT/%	Hf AT/%	C AT/%
0	48.5	18.7	15.9	16.9
3	45.1	19.5	16.7	18.7
5	37.9	21.6	19.7	20.8
10	33.4	25.2	25.7	15.7
35	28.6	28.8	34.0	8.6
100	50.5	23.4	24.1	2.0
200	49.1	24.6	26.3	0
500	42.7	27.9	29.4	0

如图12所示分别为 O、Gd、Hf 和 C 元素含量随阴极表面蚀刻深度的关系曲线.由图12和表1可知,阴极表面 O 元素原子百分数高达 48.5%,随着蚀刻深度的增加,O 元素的含量一直在下降,当蚀刻深度为 35nm 左右时,O 元素含量降到最低的 28.6%,随着蚀刻深度的增加,O 元素的含量开始上升,当蚀刻深度为 120nm 左右时,O 元素含量上升至 51.7% 左右的最高点,随后 O 元素含量开始缓慢下降,当蚀刻深度为 500nm 时,O 元素的原子百分数含量下降至 42.7%.

由图12和表1可知,在 0~500nm 深度内,Gd 元素

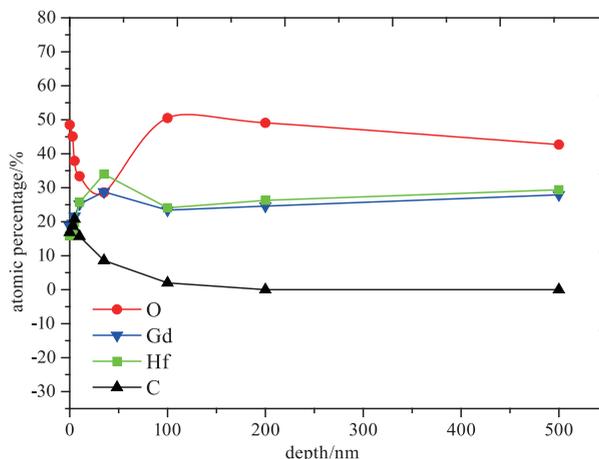


图12 O、Gd、Hf、C元素含量随阴极表面深度关系曲线

原子百分数和 Hf 元素原子百分数之比近似为 1:1, 和初始配比相同. 其中 Gd、Hf 元素原子百分数含量随着距离阴极表面深度的增加在逐渐上升, 当深度为 35nm 时, Gd、Hf 元素原子百分数含量分别达到最高的 28.8%、34.0%, 之后有短暂下降, 接着又缓慢上升, 但是整个过程中 Gd 与 Hf 元素原子百分数含量始终接近 1:1.

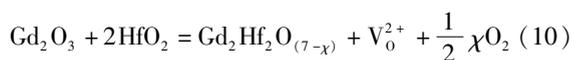
由图 12 和表 1 可知, 阴极表面的 C 元素原子百分数含量在距离阴极表面 0~35nm 深度内较大, 但是当距离阴极表面超过 100nm 左右时, C 元素含量近似为零. 这说明一方面可能是因为阴极样品在送检过程中, 阴极表面吸附了环境中大量的 C 元素; 另一方面可能是因为 AES 电镜分析对轻元素特别敏感所致<sup>[22]</sup>.

### 3.4.5 钪酸钷陶瓷阴极热发射机理探讨

在稀土氧化物中, 其中  $Gd_2O_3$  具有较大的热发射能力, 其熔点较高为 2420℃. 而  $HfO_2$  作为 IVB 族难熔金属氧化物, 其熔点接近 3000℃. 此外, 二者都具有较低饱和蒸气压, 同时是具有较高次级电子发射系数的绝缘体. 因此, 本文利用  $Gd_2O_3$  和  $HfO_2$  制备大功率磁控管用直热式稀土钪酸钷陶瓷阴极, 以此来提高大功率磁控管的输出功率, 延长它的使用寿命.

由 XRD 分析结果可知,  $Gd_2O_3$  和  $HfO_2$  在高温烧结过程中生成了物相单一的  $Gd_2Hf_2O_7$ . 由此可知, 阴极的电子发射活性物质即为  $Gd_2Hf_2O_7$ . 由电子发射活性物质和经过激活、老练、热发射测试处理后钪酸钷陶瓷阴极表面的 EDS 分析结果可知, Hf 和 Gd 元素的原子百分数大致接近 1:1. 但是 O 元素的质量百分数含量从初始配料的 17.32% 下降到电子发射活性物质的 10.42% 再下降到钪酸钷陶瓷阴极中的 8.87%. 原子百分数含量从初始配料的 63.64% 下降到电子发射活性物质的 55.32% 再下降到钪酸钷陶瓷阴极的 50.60%, O 元素的含量一直在下降.

根据上面的分析结果, 可以推测在高温下发生了下面的化学反应:



在高温烧结过程中,  $Gd_2O_3$  和  $HfO_2$  发生了离子置换固溶,  $HfO_2$  里面两个  $Hf^{4+}$  离子会被  $Gd_2O_3$  里面两个  $Gd^{3+}$  离子置换, 为了保持钪酸钷晶格的电中性, 晶格中会产生一个氧空位, 如表达式 (10) 所示,  $V_o^{2+}$  代表一个具有两个正电荷的氧空位, 因为当失去氧原子形成空位时, 会留下两个自由电子, 如果自由电子不在原来氧的位置上, 那么氧空位将显示正电性. 当阴极在激活、老练、热发射测试时, 会加速氧空位的生成. 这种氧空位数量越多, 钪酸钷陶瓷阴极表面导电性就会越好, 阴极表面能带将会发生弯曲, 从而导致逸出功降低, 如图 13 所

示, 最终使得阴极的热发射能力得到提高.

如图 13 所示为钪酸钷陶瓷阴极表面能带示意图, 图中  $E_c$  为导带,  $E_v$  为价带,  $E_f$  为费米能级,  $\psi$  为内逸出功,  $\chi$  为外逸出功,  $\phi$  为阴极的总逸出功. 使钪酸钷陶瓷阴极表面电子逃逸的总能量, 即内逸出功与外逸出功之和, 或简称为逸出功为  $\phi$ , 其表达式为:

$$\phi = \chi + \psi \quad (11)$$

内逸出功  $\psi$  在钪酸钷陶瓷阴极表面内有效, 表征内部对发射的影响, 外逸出功  $\chi$  在阴极表面外有效, 表征表面外在发射中的作用. 由图 13 可知, 当钪酸钷陶瓷层中氧空位生成的数量越多, 其阴极表面导电性就会越好, 这导致阴极导带能带弯曲, 内逸出功  $\psi$  变小, 最终总逸出功  $\phi$  也会变小.

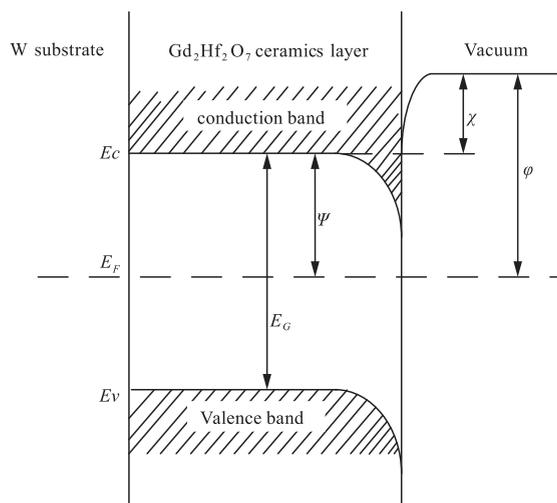


图13 钪酸钷陶瓷阴极表面能带示意图

根据上述理论,  $Gd_2O_3$  和  $HfO_2$  在合成钪酸钷的过程中会丢失大量的晶格氧, 形成氧空位, 导电性能获得一定提高. 钪酸钷陶瓷阴极在激活、老练、热发射测试时, 钪酸钷晶格在高温下会继续丢失晶格氧, 生成氧空位的数量会越来越多, 导电性能也会进一步获得提高, 最终使得阴极表面逸出功降低, 阴极的热发射能力得到了提高. 根据该发射机理, 可以推断出, 由于钪酸钷陶瓷阴极表面丢失了大量的晶格氧, 而这些氧元素最终会以  $O_2$  分子的形式从阴极表面逸出. 因此, 理论上距离阴极表面越近的位置, 阴极的氧含量会越低, 而且随着距离阴极表面深度的增加, 氧元素含量会逐渐上升, 直至最大, 然后再缓慢下降直至趋于稳定. 这是因为, 在一定温度条件下,  $O_2$  分子逸出阴极表面的速率一定, 阴极体内的  $O_2$  分子短时间内来不及全部逸出, 便在距离阴极表面一定深度内慢慢积聚, 达到最大值. 该推断能够较好的解释图 12 中 O 元素含量随阴极表面蚀刻深度的关系曲线. 由于钪酸钷陶瓷阴极在送检途中难免会吸附环境中的 O 元素, 因此导致 AES 分析结果显示阴极

浅表面 O 元素含量较高,随着氩离子蚀刻深度的增加,吸附有外界环境中 O 元素的阴极面被逐渐剥离掉,当距离阴极表面 35nm 左右深度位置时,O 元素含量达到最低值.之后随着蚀刻深度继续增加,O 元素含量曲线的变化趋势和上述推断几乎一致.

此外,当距离阴极表面 35nm 左右深度位置时,O 元素原子百分数含量达到最低值,这间接造成了图 12 中 Gd 和 Hf 元素原子百分数含量在该深度位置时达到了最大.

#### 4 结论

(1)采用难熔稀土氧化物  $Gd_2O_3$  和过渡金属氧化物  $HfO_2$  制备大功率磁控管用直热式稀土钨酸钼陶瓷阴极,并对该阴极的热发射特性和寿命特性等进行了测试,热发射测试结果显示该阴极在 1300℃ br、1350℃ br、1400℃ br、1450℃ br、1500℃ br、1550℃ br、1600℃ br 亮度温度,300V 阳极电压下即可分别提供 0.1A/cm<sup>2</sup>、0.13A/cm<sup>2</sup>、0.23A/cm<sup>2</sup>、0.38A/cm<sup>2</sup>、0.68A/cm<sup>2</sup>、1.18A/cm<sup>2</sup>、1.93A/cm<sup>2</sup> 的发射电流密度.寿命实验结果显示,该阴极在 1500℃ br,直流负载为 0.5A/cm<sup>2</sup> 的条件下,寿命已经超过 4000h,高于  $La_2O_3$ -Mo 阴极在三极管寿命实验中的 3000h.

(2)采用两种方法计算钨酸钼陶瓷阴极的逸出功:利用理查森直线法求得该阴极的绝对零度逸出功为 2.45eV,理查森-道舒曼公式求得该阴极在 1500℃ br、1550℃ br、1600℃ br 亮度温度下的有效逸出功分别为 3.26eV、3.28eV、3.30eV,与相同工作温度下稀土族氧化物的有效逸出功数值接近,这说明该钨酸钼陶瓷阴极具有较好的热发射能力.

(3)最后,利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线能谱分析仪、俄歇电子能谱仪以及结合氩离子蚀刻技术的深度俄歇能谱仪等分别对该阴极活性物质的分子结构,阴极表面微观形貌、元素成分及含量等进行了研究.结果表明,高温烧结过程中  $Gd_2O_3$  和  $HfO_2$  发生离子置换固溶, $HfO_2$  里面两个  $Hf^{4+}$  离子会被  $Gd_2O_3$  里面两个  $Gd^{3+}$  离子取代,为了保持钨酸钼晶格的电中性,晶格中会产生一个氧空位.当阴极在激活、老练、热发射测试时,会加速氧空位的生成.这种氧空位数量越多,钨酸钼陶瓷阴极表面导电性就会越好,阴极表面能带将会发生弯曲,从而导致逸出功降低,最终使得阴极的热发射能力得到了提高.

感谢阴生毅研究员,刘燕文研究员,俞世吉研究员在该阴极发射机理上做的有益讨论.

#### 参考文献

[1] Stuchly M A, Stuchly S S. Industrial, scientific, medical and

domestic applications of microwaves [J]. Science, Measurement and Technology, IEE Proceedings A, 1983, 130 (8):467-503.

- [2] Jacqueline M R B, Paré J R J, et al. Remarks on various applications of microwave energy [J]. Journal of Microwave Power & Electromagnetic Energy, 2008, 42 (4):24-44.
- [3] Lester E, Kingman S, Dodds C, et al. Increased coal grindability as a result of microwave pretreatment at economic energy inputs [J]. Fuel, 2005, 84:423-427.
- [4] Sattorov M A, Bera A, Sharma A, et al. Thermal analysis of a strapped magnetron [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2011, 58 (7):2784-2788.
- [5] 岳松,张兆传,高东平,等.阻抗匹配条件下磁控管的注入锁频[J].物理学报,2013,62(17):178401.  
YUE Song, ZHANG Zhao-chuang, GAO Dong-pin, et al. Injection-locking of magnetrons with matched impedance [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62 (17):178401. (in Chinese)
- [6] 杨宋寒,刘友春,袁正勇,等.一种 15kW/2450MHz 注入锁频磁控管[P].中国专利,ZL 2015 1 0193925. 2,2015-11-25.  
YANG Song-han, LIU You-chun, YUAN Zhen-yong, et al. A 15kW/2450MHz injection frequency-locked magnetron [P]. CN Patent, ZL 2015 1 0193925. 2, 2015-11-25. (in Chinese)
- [7] 电子管设计手册编辑委员会.磁控管设计手册[M].北京:国防工业出版社,1979.189-211.  
Electronic tube design handbook editorial Committee. Magnetron Design Handbook [M]. Beijing: National Defence Industrial Press, 1979. 189-211. (in Chinese)
- [8] Hu M W, Wang X X, Qi S K. Preparation, performance, and work function model of impregnated tungstate cathodes [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2019, 66 (8):3592-3598.
- [9] Wang X X, Liao X H, Luo J R, et al. Study on the Ni-Re-Ir sponge oxide cathode [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2012, 59 (2):491-495.
- [10] Yin S Y, Zhang Z C, Pen Z, et al. A new impregnated dispenser cathode [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2013, 60 (12):4258-4263.
- [11] Zhang M C, Liu Y W, Yu S J, et al. Life test studies on dispenser cathode with dual-layer porous tungsten [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2014, 61 (8):2983-2988.
- [12] Heißl M, Mitterer C, Granzer T, et al. Substitution of  $ThO_2$  by  $La_2O_3$  additions in tungsten electrodes for atmospheric plasma spraying [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 43:181-185.
- [13] Djubua B C, Kultashev O K, Makarov A P, et al. Metal alloy cathodes for application in vacuum microwave devices

- [C]. Monterey, California: IEEE IVEC, 2013. 177 – 178.
- [14] Wang J S, Zhou M L, Ma S Y, et al. A study on the anti-electron-bombing life of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Mo}$  cermet cathode materials [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 419:172 – 175.
- [15] Zhang J X, Zhou M L, Nie Z R, et al. Thermionic properties of Mo- $\text{La}_2\text{O}_3$  cathode wires [J]. *Transactions of Non-ferrous Metals Society of China*, 2002, 12 (1): 43 – 45.
- [16] Nie Z R, Zuo T Y, Zhou M L, et al. High temperature XPS/AES investigation of Mo- $\text{La}_2\text{O}_3$  cathodes [J]. *Journal of Rare Earths*, 2000, 18 (2): 110 – 114.
- [17] Bruining D H, M B E. *Physics and Application of Secondary Electron Emission* [M]. Oxford: Pergamon Press LTD, 1954. 80 – 88.
- [18] 刘学恣. 阴极电子学 [M]. 北京: 科学出版社, 1980. 28-45, 94-110.  
LIU Xue-que. *Cathode Electronics* [M]. Beijing: Publ. House Sci, 1980. 28-45, 94-110. (in Chinese)
- [19] 程智翔, 徐钦, 刘璐, 等. YON 界面钝化层改善  $\text{HfO}_2/\text{Ge}$  界面特性的研究 [J]. *电子学报*, 2017, 45 (11): 2810 – 2814.  
CHENG Zhi-xiang, XU Qing, LIU Lu, et al. Improvement of  $\text{HfO}_2/\text{Ge}$  interface properties by using YON interfacial passivation layer [J]. *Acta Electronica Sinica*, 2017, 45 (11): 2810 – 2814. (in Chinese)
- [20] 周美玲, 张久兴, 聂祚仁, 等. 稀土钨、钼电极电子发射性能研究与应用开发 [J]. *中国钨业*, 2001, 16 (5): 52 – 56.  
ZHOU Mei-ling, ZHANG Jiu-xing, NIU Zuo-ren, et al. Study on thermionic properties of tungsten & molybdenum doped with rare earth oxides and their application [J]. *China Tungsten Industry*, 2001, 16 (5): 52 – 56. (in Chinese)
- [21] 梁英教, 车荫昌. *无机物热力学数学手册* [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1994. 167 – 177.  
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chan. *Inorganic Thermodynamics Math Handbook* [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1994. 167 – 177. (in Chinese)
- [22] 常铁军, 祁欣. *材料近代分析测试方法* [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999. 124 – 125.  
CHANG Tie-jun, QI Xin. *Modern Analysis Methods of Materials* [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1999. 124 – 125. (in Chinese)

#### 作者简介



漆世锴 (通信作者) 男, 1987 年生, 湖北潜江人, 博士, 九江学院电子工程学院讲师, 主要研究方向为大功率微波器件用长寿命阴极, 包括磁控管用直热式阴极、合金阴极、陶瓷阴极等。

E-mail: kaishiqi@126.com



王小霞 女, 1976 年生, 甘肃天水人, 2006 年毕业于中国科学院电子学研究所物理电子学专业并获工学博士学位, 现为中国科学院空天信息创新研究院研究员, 博士生导师, 主要研究方向为微波管用长寿命高可靠阴极, 包括纳米碳酸盐阴极、新型低温氧化物阴极、大功率磁控管用直热式阴极等。

E-mail: xxwang@mail.ie.ac.cn