

文章编号: 1004-0609(2005)06-0907-05

纳米复合 W-La₂O₃ 材料的表面行为与热发射性能^①

席晓丽, 聂祚仁, 郝世明, 杨建参, 翟立力, 左铁镛
(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘 要: 采用“液液掺杂—冷冻干燥—两段还原—SPS”法制备了纳米 W-La₂O₃ 发射材料, 利用原位俄射电子能谱分析技术研究了高温过程中发射材料的表层元素含量以及纵向元素分布, 并采用自行研制的微机控制全自动电子发射测量装置测试了材料发射性能。研究表明: 纳米 W-La₂O₃ 发射材料的有效逸出功为 2.92 eV, 1 773 K 下零场发射电流密度为 2.52 A/cm²; 加热过程中, 材料体内以 La₂O₃ 形式存在的镧、氧向表面扩散, 在表层 10 nm 的地方出现 La、O 富集区, 并形成了超额 La, 对电子发射起积极作用。

关键词: W-La₂O₃ 材料; 热电子发射; 逸出功

中图分类号: TG 146; TG 422

文献标识码: A

Surface behavior and emission properties of nano-composite W-La₂O₃ material

XI Xiao-li, NIE Zuo-ren, HAO Shi-ming, YANG Jian-can, ZHAI Li-li, ZUO Tie-yong
(College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Nanocomposite W-La₂O₃ material was prepared by freeze-drying and its thermionic electron emission ability was measured. Surface behavior and depth profile of material from 298 to 1 573 K were in-situ investigated by Auger electron spectrometry. The results show that the nanocomposite W-La₂O₃ material shows good electron emission performance with the saturated current density of 2.52 A/cm² at 1 773 K and work function of about 2.92 eV. During heating La and O atoms in La₂O₃ diffuse to the surface to form a La and O rich layer at ion depth, which makes the material have good emission ability.

Key words: W-La₂O₃ material; thermionic emission; work function

自发现 W-ThO₂ 电子发射材料至今^[1], 虽然原料和加工方法的研究不断进行^[2-5], 但发射体材料的主要制备工艺步骤未发生根本变化, 氧化物与基体材料的均匀性依然是电子发射材料制造工艺的关键^[6,7]。而传统工艺中无论氧化物以何种方式加入, 均是由其盐类热分解生成^[8], 这种接近平衡状态而获得的氧化物难以达到超细或纳米级的亚稳态。近年来, 纳米层次的表面和界面科学发展迅速, 为电子发射体工作机理的探讨和新材料的研究

提供了新的契机。采用纳米复合稀土钨电子发射材料取代常规粗晶钨基合金作电子发射材料^[9-11], 可望大幅度提高氧化物的迁移速率, 从而提高电子发射材料的各方面性能。

电子发射现象发生于固体与真空界面之间, 对发射体而言则是发生在表面的物理过程。发射体的表面行为直接影响到其表面势垒, 从而影响电子发射^[12]。自 20 世纪 70 年代末期表面分析技术应用于电子发射体研究以来, 在发射材料性能、工艺研究

① 基金项目: 教育部全国优秀博士学位论文作者专项基金资助项目(200030); 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA322010); 教育部高校青年教师奖励计划资助项目(第三届)

收稿日期: 2005-11-15; 修订日期: 2005-03-04

作者简介: 席晓丽(1975-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 聂祚仁, 教授, 博士; 电话: 010-67391536; E-mail: zrnjie@bjut.edu.cn

和机理探讨方面都发挥了巨大的作用,并促进了发射材料性能的提高。因此研究工作状态下发射材料表面组成和发射的相对关系,并探讨材料工艺的影响,具有更加重要的意义^[13]。

本文作者制备了纳米复合 W-La₂O₃ 发射材料,并对其表面和热发射性能进行了研究。

1 实验

实验中用“液液掺杂—冷冻干燥—两段还原”法^[14]制得纳米 W-La₂O₃ 粉末(其中 2.2% La₂O₃, 质量分数),粉末经放电等离子烧结得到烧结体;对其表层除碳获得纳米复合 W-La₂O₃ 材料^[15, 16]。材料的制备工艺流程见图 1。

热发射在带有涡轮分子泵和离子泵的动态真空系统中进行,采用近距离平板型二极管结构,并可调节极间距离,测试前用带有热子的阴极加热去气。材料热发射测量时系统的真空度不低于 5×10^{-5} Pa。利用本实验室自行研制的全自动发射测量装置测量脉冲发射,脉宽为 25 μ s,频率为 100 Hz,最高脉冲电压为 1000 V。在微机控制下,该仪器可以自动提升阳极电压,并自动读出发射电流。相应的软件可处理和获取发射特性 $I-U$ 曲线,给出外推零场发射电流密度,计算有效逸出功。

将材料装入直径为 3 mm、带有热子的钼筒中,在加热条件下,用改造后的 PHI-550 Auger 电子能谱仪对烧结体和材料进行原位俄歇(in-situ AES)分析。被测样品可在能谱仪的分析室内加热直至 1573 K。用 PHI PC-EX-PTO-RER 软件收集和处理谱图,用 PHI MULTIPAK 软件进行定量分析,该软件直接提供元素的灵敏度。

深度剖面分析时,采用离子束能量 3 keV,束

流 0.3~0.4 μ A,刻蚀面积 4 mm $\times$ 4 mm。在该条件下,以 SiO₂ 为标样标定的刻蚀速率为 0.1 nm/s。

2 结果与讨论

2.1 高温 AES 分析

采用 AES 原位加热对样品升温,不同温度下 W-La₂O₃ 材料表面的俄歇能谱如图 2 所示。

由图 2 可以了解升温过程中材料表面各种元素含量的变化情况:在室温时,材料的表面含有大量的杂质,仅可以观察到氧峰和钨峰,没有钼峰的存在;在 1073 K 时,材料表面的氧峰明显减少,表面污染的其它杂质也消失,钼峰仍极弱;从 1173 K 至 1573 K,钼峰逐渐增大,钼原子浓度逐渐增加,而 W 峰明显开始减少,也就是说,在升温过程中,在约 1.0 nm 的表层内,钼的含量增加,同时氧的含量也增加。纳米 W-La₂O₃ 材料晶粒细小,钼在基体钨中的分布更弥散、均匀;晶粒细化加强了钼向表面扩散的能力,使得表层钼存在于较宽的温度范围内,因此当温度达到 1573 K 时,表层钼含量依然呈现增加的趋势。

根据图 2 中不同温度、不同保温时间下各元素的 Auger 峰强度,由式(1)可定量计算出 W、La、O 元素的表面浓度值,进而得到 W、La、O 元素的表面浓度比 $c(W)/c(O)$ 和 $c(La)/c(O)$ 。

$$c(I) = \frac{I_{i(wxy)i}}{S_i} / \sum_j \frac{I_{j(wxy)i}}{S_j} \quad (1)$$

式中 $I_{i(wxy)i}$ 为 i 元素的俄歇峰强度; S_i 为 i 元素的灵敏度因子。

$c(W)/c(O)$ 和 $c(La)/c(O)$ 与温度的关系见图 3,从图中可知 $c(La)/c(O)$ 随温度的升高而增大。文献[17]表明,在 La₂O₃ 分子中钼、氧分别以

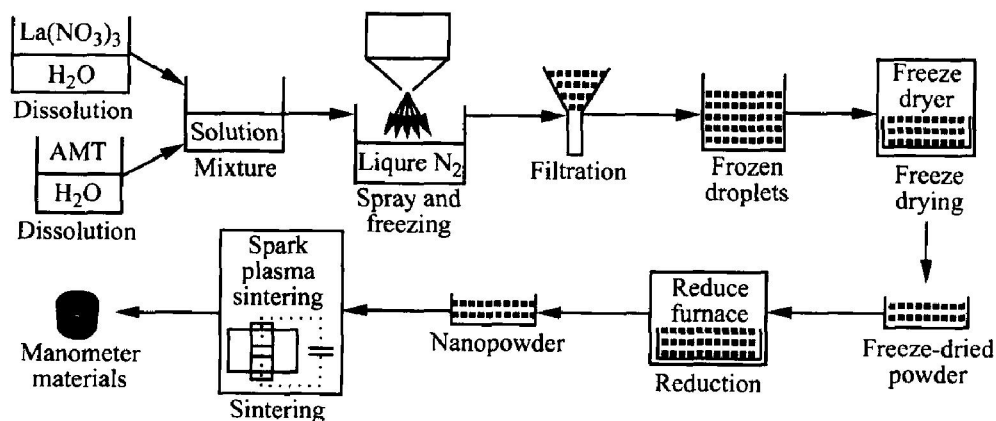


图 1 纳米 W-La₂O₃ 发射材料的制备工艺示意图

Fig. 1 Flow diagram of preparing nanometer W-La₂O₃ emission material

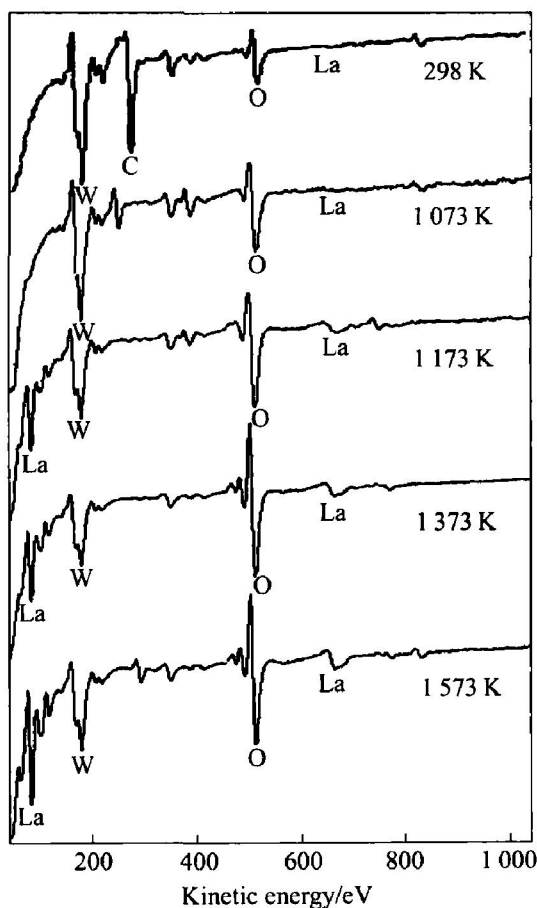
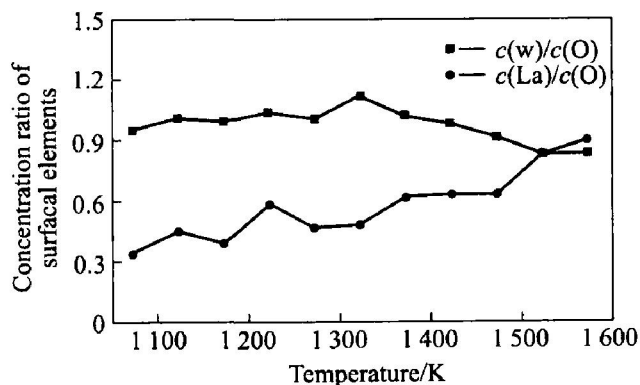
图 2 纳米复合 W-La₂O₃ 材料的俄歇电子能谱Fig. 2 AES spectra of W-La₂O₃ material at different temperatures

图 3 表面元素浓度比与温度的关系

Fig. 3 Relations between temperature and concentration ratio of surfacal elements

离子形式扩散至材料表面, 然后在表面重新结合成分子。因此, 随温度的升高, 钨、氧浓度比值并不是常数(若钨、氧元素以 La₂O₃ 分子形式扩散, 则钨、氧浓度比为一定值), 随着温度的升高, 比值不断增大, 表明钨元素的表面富集速度要大于氧的表面富集速度。因此可认为在 W-La₂O₃ 材料中, La₂O₃ 的分子主要沿晶界分布^[18], 因而钨、氧离子

的表面富集来源于两种离子沿晶界向表面的扩散。其富集过程分两步进行: 首先, 在热作用下, 钨、氧离子从晶界扩散; 然后进一步在表面扩散, 原子在表面扩散所需的活化能比体相低, 因此钨、氧离子的晶界扩散系数比其表面扩散系数小。

2.2 La 的深度分布分析

先将材料在 1573 K 加热 30 min, 再冷却到室温, 研究 W, O, La 在材料中的纵向分布。图 4 给出了 W, O, La 原子深度剖面曲线。

从图 4 中可以看到随刻蚀时间增加, 钨峰越来越强, 钨峰越来越弱, 氧峰也越来越弱。说明在此过程中钨的含量增加, 而钨和氧的含量减少。该图可分为两个区域: 表面到 10 nm 的活性层, 10 nm 之后的纵深范围, 从图中可以看出表面 10 nm 之后, 钨、氧、钨均已达到稳定, 可以认为这已经是体相区。

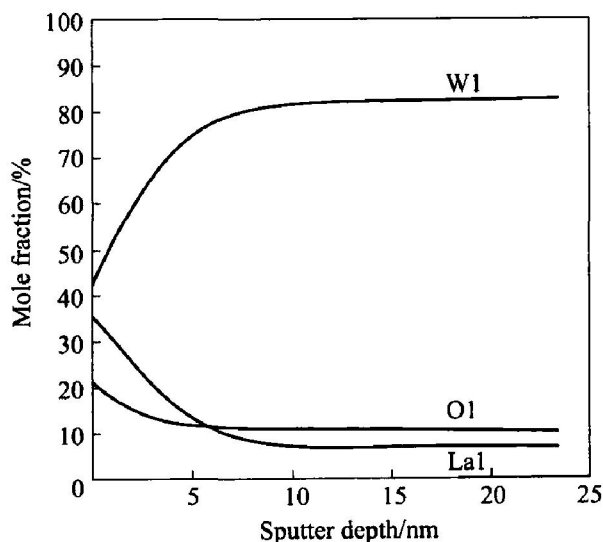


图 4 材料加热后的深度剖面图

Fig. 4 AES depth profile of material after heating

在经历了高温过程后, 发射材料体内的自由氧已经基本不存在, 故氧也是以 La₂O₃ 的形式存在的, 其钨与氧的摩尔比为 1:1.5。从距表面 10 nm 到表层是该发射材料的特征层, 在这一范围内, 不仅钨、氧含量相对于体内上升, 而且钨的含量超过了氧的含量。距表面越近, 钨氧的比值越大, 钨与氧不是以 La₂O₃ 的形式存在, 而是产生了超额钨, 这与“纳米薄膜”发射观点^[10]相一致。上述研究表明, 在发射材料加热的过程中, 材料体内以 La₂O₃ 形式存在的钨、氧向表面扩散, 在表面约 10 nm 的范围内形成了钨、氧偏析层, 偏析层中产生超额

钨, 对阴极发射起决定作用。

在 La-O 活性层中, 当钨与氧结合成稀土氧化物分子时, 钨的高能价电子进入氧的低能态而形成离子键, 完整的稀土氧化物分子是不容易发射电子的, 此时核吸引力和电子运动能态处在暂时的平衡状态。但当有超额钨存在时, 其外层的 s^2 、 d 高能价电子受到 O^{2-} 核力场的作用, 存在进入氧中的几率, 而已接受了两个电子的 O^{2-} 保持电子的能力很差, 有失去电子的几率, 同时能级已经有饱和的负电荷, 不能再容纳新的电子, 高能价电子被挤到真空中的几率增大。超额钨是指尚未完全失去高能 $6s$ 和 $5d$ 电子, 而又在 La-O 原子团上, 其周围存在着从量子数观点可以接受电子, 而从电荷平衡的观点不能再接受电子的轻元素时的单质钨, 称为超额钨。此时电子接受附加能量(为热能)后发射到真空去的几率很大, 因此促进了发射, 降低了阴极的逸出功。因此可以认为在距表面 10 nm 深度的高稀土元素含量和高氧含量(同体内相比)的薄层就是对发射性能起决定作用的活性层。

2.3 热发射性能

材料的加热和发射测量在动态真空系统中进行, 测量结果自动记录并以 $\lg I - \sqrt{U}$ 曲线的形式给出。

图 5 中给出 $1523 \sim 1773\text{ K}$ 下 $I-U$ 曲线, 随着发射材料温度的升高, 材料的发射电流随电压的升高而升高, 电压较低时电流的变化较大, 电压升高后电流的变化趋于平缓。将 $I-U$ 曲线的直线部分外推至零场, 得到零场发射电流 I_0 , 用 I_0 除以阴极面积 S , 可以得到不同温度下的零场发射电流密度(J_0), 由计算机自动计算得上述数据, 列于图中的右下方。

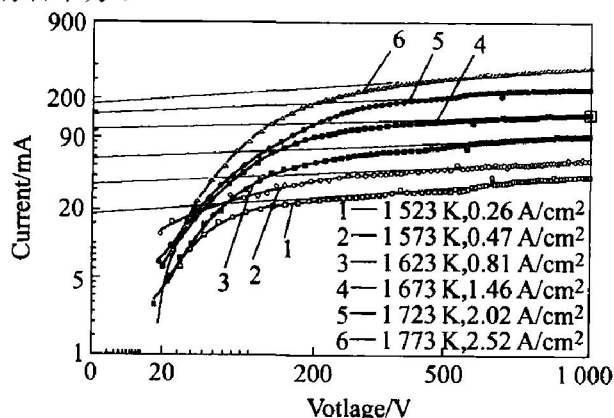


图 5 La-W 材料的 $\lg I - \sqrt{U}$ 曲线

Fig. 5 $\lg I - \sqrt{U}$ curves of La-W materials

从图 5 中所给出的零场发射电流密度 J_0 , 根据公式 $\phi_e = kT \ln(120T^2/J_0)$, 可计算有效逸出功(ϕ_e), eV ; k 为波尔兹曼常数; T 为温度, K ; J_0 为零场发射电流密度, A/cm^2 。通过计算得出 $1523 \sim 1773\text{ K}$ 下平均有效逸出功为 2.92 eV 。

根据 Richardson 公式 $J_0 = AT^2 \exp(-\phi_e/kT)$ 可知 $J_0 = f(1/\phi_e, T)$, 即温度升高或材料逸出功下降是有利于电子的发射。由“纳米薄膜”发射观点^[11]可知, 发射能力主要决定于表层超额 La 的含量, 即 $\phi_e = g(c(\text{La}_{\text{surface}}))$, 由此可知图 5 中 1773 K 时, 表层明显含有钨, 即逸出功已开始下降, 但由于温度太低, 根据 $J_0 = f(1/\phi_e, T)$, 所以测量到的零场发射电流密度为零。随着温度的升高, 表层钨含量也迅速增多(逸出功下降), 1523 K 时两者达到足够大, 开始有较多的电子逸出, 即 1523 K 时 J_0 为 0.26 A/cm^2 。随着温度的不断升高, 表层钨含量也在增多, 也随之增大, 1773 K 时 J_0 为 2.52 A/cm^2 。

3 结论

1) 加热过程中, 材料体内以 La_2O_3 形式存在的钨、氧向表面扩散, 1573 K 时表层 10 nm 的地方出现钨、氧富集区。

2) 高温时表层形成含有超额钨的活性层, 对电子发射起积极作用。

3) 纳米纳米 $\text{W-La}_2\text{O}_3$ 发射材料的 $1523\text{ K} \sim 1773\text{ K}$ 下平均有效逸出功为 2.916 eV , 1773 K 下零场发射电流密度为 2.52 A/cm^2 。

REFERENCES

- [1] Chapin N A, Cobine J D, Gallagher C J. Tungsten thorium electrode for inert arc welding[J]. Welding Journal, 1951, 30(9): 529-531.
- [2] Masao Ushio, Alber A. Sadek and Fukuhisa Matsuda, Comparison of temperature and work function measurements obtained with different GTA electrodes[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1991, 11(1): 81-101.
- [3] 聂祚仁, 周美玲, 陈颖, 等. 二元复合稀土钨电极材料的性能[J]. 金属学报, 1999, 35(3): 334-336. Nie Z R, Zhou M L, Chen Y, et al. The characteristics of tungsten electrodes with two combined additions of rare earth metal oxides[J]. Acta Metall Sin, 1999, 35(3): 334-336.

- [4] 聂祚仁, 陈颖, 周美玲, 等. 复合稀土氧化物在钨电极中的分布规律和作用机理[J]. 金属学报, 1999, 35(9): 981-984.
- NIE Zuo-ren, CHEN Ying, ZHOU Mei-ling, et al. Distribution and acting mechanism of combined rare earth oxides in tungsten electrodes[J]. Acta Metall Sin, 1999, 35(9): 981-984.
- [5] 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, 2002, 16(5-6): 52-56.
- ZHOU Mei-ling, ZHANG Jiu-xing, NIE Zuo-ren, et al. Study on thermionic properties of tungsten & molybdenum doped with rare earth oxides and their application[J]. Chinese Tungsten Industry, 2002, 16(5-6): 52-56.
- [6] 席晓丽, 聂祚仁, 杨建参, 等. 掺杂方式对钨电子发射材料性能和结构的影响[J]. 稀有金属, 2004, 28(2): 293-296.
- XI Xiao-li, NIE Zuo-ren, YANG Jian-can, et al. Effect of the mixed method to the characterization and structure of tungsten cathode material[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004, 28(2): 293-296.
- [7] Alber A S, Masao U, Fukuhisa M. Effect of rare earth metal oxide additions to tungsten electrodes[J]. Metallurgical Transactions A, 1990, 21A(12): 3221-3236.
- [8] 贾佐诚, 康庆华, 齐燕波, 等. 新型稀土电极材料[J]. 粉末冶金技术, 1993, 11(3): 196-201.
- JIA Zuo-cheng, KANG Qing-hua, QI Yan-bo, et al. Electrode materials made from new type of rare earth[J]. Powder Metallurgy Technology, 1993, 11(3): 196-201.
- [9] Zhang H, Chen X F, Yang Z M, et al. W-ThO₂ thermionic cathode activated with nanoscale oxide[J]. Materials Letters, 1999, 38(3): 401-405.
- [10] Zhang H, Yang Z M, Ding B J, et al. Characteristics of W-ThO₂ thermionic cathode activated with nanoscale oxide[J]. IEEE Trans Comp Parkag Tech, 1999, 22(3): 455-459.
- [11] 聂祚仁. 稀土钨/钨热电子发射材料性能与结构研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 1997.
- NIE Zuo-ren. Study on Thermionic Emission of Rare earth Molybdenum/Tungsten Cathode Materials[D]. Changsha: Central South University of Technology, 1997.
- [12] Wang Y M, Huang L, Wu Y D, et al. Surface properties of BaW and scandate cathode after ion bombardment[J]. Vacuum Science and Technology, 1992, 12: 259-262.
- [13] Thomas R E, Gibson J W, Haas G A, et al. Thermionic sources for high-brightness electron beams[J]. IEEE Translation on Electron Devices, 1990, 37(3): 850-861.
- [14] Xi X L, Nie Z R, Fu X T, et al. Preparation and characterization of Ce-W composite nanopowder[J]. Mater Sci Eng A, 2005, A394(1-2): 360-365.
- [15] 席晓丽, 郭艳群, 聂祚仁, 等. 在SPS过程中碳污染的研究[J]. 北京工业大学学报, 2004, 30(1): 59-62.
- XI Xiao-li, GUO Yan-qun, NIE Zuo-ren, et al. Study on the carbon pollution in SPS[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2004, 30(1): 59-62.
- [16] Xi X L, Nie Z R, Guo Y Q, et al. Study on preparation and thermionic emission of nanometer rare earth tungsten emission materials[A]. Proceedings of the 5th International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC-2004)[C]. Beijing: Chinese Institute of Electronics, 2004. 9.
- [17] Wang J S, Zhou M L, Zuo T Y, Carbonization kinetics of La₂O₃-Mo cathode materials[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(4): 496-499.
- [18] Zhou M L, Li J, Zuo T Y. A study on structure and property of wire[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1994, 4(2): 45-48.

(编辑 龙怀中)