

文章编号: 1004-0609(2004)01-0018-05

复合稀土氧化物-钼-铼金属陶瓷阴极的次级发射性能^①

杨 飒, 周美玲, 王金淑, 李洪义, 张久兴
(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘 要: 研究了复合稀土氧化物-钼-铼金属陶瓷阴极的二次电子发射系数和抗暴露大气性能, 对发射后的表面进行了表面分析, 并与单元、复合稀土-钼金属陶瓷阴极进行了对比。研究结果表明: 加入微量铼的复合稀土氧化物-钼金属陶瓷阴极的二次电子发射系数可提高 8%, 其最大次级发射系数 δ_m 为 2.65, 且具有较好的抗暴露大气性能。

关键词: 铼; 稀土氧化物; 钼; 次级电子发射

中图分类号: TG146.4

文献标识码: A

Secondary emission properties of Mo cathode doped with RE oxides and Re

YANG Sa, ZHOU Mei-ling, WANG Jin-shu, LI Hong-vi, ZHANG Jiu-xing
(School of Materials Science and Engineering,
Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China)

Abstract: Properties of secondary emission and atmosphere exposure characteristic for molybdenum cathode doped with rare earth(RE) oxides and Re were investigated. Microstructures of the sinter were analyzed using SEM, and compared with one of molybdenum cathode doped with different RE oxides sinter. The results show that the secondary emission coefficient of the RE-Mo sinter can be increased by 8%. The maximum secondary emission coefficient(δ_m) is 2.65. The emitter possesses the better property of exposition in atmosphere.

Key words: Re; rare earth oxide; molybdenum; secondary emission

随着真空电子设备的日益发展, 磁控管在广播、通讯、军事、空间领域、工业及民用的微波设备中占有越来越重要的地位。阴极是磁控管的“心脏”, 目前应用于上述领域的大功率磁控管阴极主要为 Ba-W 阴极^[1]、Th-W 阴极^[2]和 Ir-La 阴极^[3]。由于 Ba-W 阴极制作工艺复杂, 对制备环境要求高, 且为厚膜阴极, 耐轰击性能差。Th-W 阴极中的 Th 有放射性而逐步被淘汰。Ir-La 阴极对制备环境、工艺要求高, 成本高。复合稀土氧化物-钼阴极是一种新型阴极材料^[4-7], 而高含量(RE 氧化物 > 15%, 质量分数)的复合稀土氧化物-钼阴极材料具有较好的次级发射性能^[8, 9]。研究表明在热电子

发射中, 加入铼可提高热电子发射的稳定性^[10], 但在复合稀土氧化物-钼阴极材料中加入铼的相关研究尚未见报导。为此, 本文作者研究了复合稀土氧化物-钼-铼金属陶瓷阴极的二次电子发射系数、抗暴露大气等性能。结果表明, 加入微量铼的复合稀土氧化物-钼金属陶瓷阴极的二次电子发射系数可提高 8%, 其最大次级发射系数 δ_m 为 2.65。

1 实验

1.1 试样制备

试样的成分见表 1。其中稀土氧化物以稀土硝

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1998061316); 北京市自然科学基金资助项目(29920006)

收稿日期: 2003-03-13; 修订日期: 2003-05-09 作者简介: 杨 飒(1958-), 女, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 杨 飒, 北京联合大学机电学院副教授; 电话: 010-65942729; E-mail: yangsa@bnu.com.cn

酸盐溶液, Re 以铼酸铵溶液的形式加入 MoO_2 中, 经过水浴加热蒸干、分解、还原制成复合稀土氧化物粉末。采用冷等静压成型, 在 $1780\text{ }^\circ\text{C}$ 、氢气气氛下保温 2h 烧结制成 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Mo}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Mo}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Re-Mo}$ 单元和多元稀土氧化物-钼金属陶瓷阴极材料。

1.2 实验方法

在次级发射专用测试台上, 将上述阴极材料, 经室温、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 等不同温度激活后, 为防止热发射对次级发射的影响, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时测定其次级发射系数 δ , 并进行了原位暴露大气实验。

用 HITACHI-S3500N 型电子显微镜, 对烧结体进行表面金相组织、断口形貌以及次级发射后阴极表面形貌观察、能谱成分分析。用 X 射线衍射仪进行了物相分析。

表 1 试样的成分

Table 1 Compositions of samples

Sample	$w(\text{RE}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{Re})/\%$	$w(\text{Mo})/\%$
1 [#]	(Y_2O_3) 25	—	65
2 [#]	(La_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3) 20	—	80
3 [#]	(La_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3) 20	0.5	79.5

2 结果与讨论

2.1 次级发射性能的分析

表 2 列出了在最佳激活温度下, 不同稀土-钼发射体的最大次级发射系数。由表 2 可以看出, 复合稀土氧化物组合, 可以在降低稀土总含量的同时, 得到较高的次级发射性能。微量 Re 的加入可使复合稀土氧化物-钼发射体的最大次级发射系数再提高 8%, 达到 2.65, 与 Th-W 阴极相当; 其最佳激活温度降至 $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 低于 Th-W 阴极。稀土氧化物总量的降低有利于实际应用金属陶瓷阴极的成型烧结, 而低的激活温度可以减少阴极的蒸发, 从而提高阴极的使用寿命。图 1 所示为复合稀土氧化物-钼阴极材料最佳激活温度下的次级发射系数 (δ) 随初级电子能量 (U_p) 变化曲线。由图 1 可见, 在不同初级电子能量下, 加入 Re 的复合稀土氧化物-钼阴极(3[#] 样) 的 δ 最高, 单元 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 阴极(1[#] 样) 的 δ 最低。尽管单元与复合稀土氧化物-钼阴极材料最佳激活温度下的最大次级系数有差异, 但曲线的 δ 随 E_p 的变化趋势相同, 且随着 E_p 的增

加 δ 缓慢下降。说明稀土氧化物-钼阴极材料有较高的耐电子轰击能力, 曲线在 E_p 为 $500\sim 600\text{ eV}$ 时 δ 达到最大值 δ_m 。

表 2 不同稀土氧化物-钼发射体的次级发射系数

Table 2 Secondary emission coefficients of different $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ emitters

Sample	$\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ emitter	Secondary emission coefficient(δ_m)	Activation temperature/ $^\circ\text{C}$
1 [#]	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Mo}$	2.02	1400
2 [#]	$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Mo}$	2.46	1300
3 [#]	$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Re-Mo}$	2.65	1200

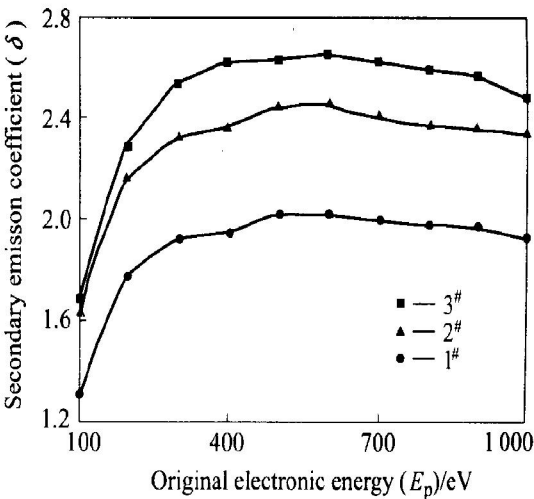


图 1 不同稀土氧化物-钼阴极材料最佳激活温度下的次级发射曲线

Fig. 1 Curves of secondary emission coefficients of $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ emitters doped with different RE oxides under optimal activation temperatures

2.2 原位暴露大气试验

对 3[#] 阴极样品进行了原位暴露大气试验, 暴露 1h 后, 重新在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 激活, 测试了不同激活时间后的次级发射系数 δ 随初级电子能量 (E_p) 的变化曲线, 结果如图 2 所示。暴露大气以后材料的次级发射系数 δ_m 有所下降, 但随着激活时间的增长, δ_m 不断增加。这一特点使复合稀土氧化物-钼阴极材料具有较宽松的储存环境条件及暴露大气后重新激活的工艺特性。

2.3 结构及表面显微分析

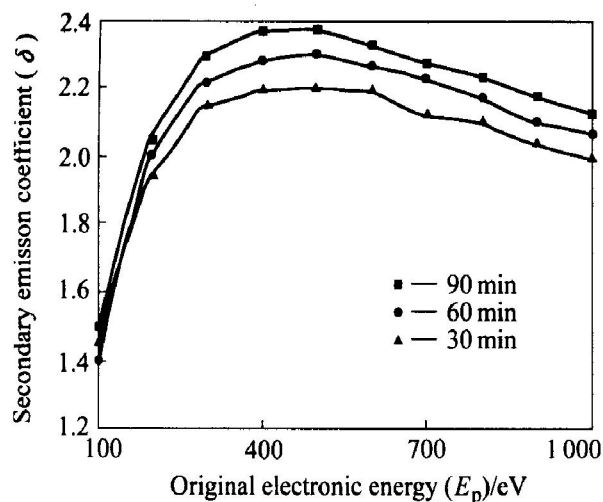


图 2 3[#] 阴极材料暴露大气 1h 原位在 1200 °C 重新激活, 不同激活时间下的次级发射曲线

Fig. 2 Curves of secondary emission coefficients for sample No. 3 re-activated at 1200 °C after exposed in atmosphere for 1h

图 3 所示为 3 种阴极材料的 X 射线衍射谱。由于 3[#] 样品的 Re 含量少, 而其他成分与 2[#] 样品的相同, 因此它们的 XRD 图谱基本一致, 如图 3 (b) 所示。

由图 3 (a)、(b) 比较可见, 在 3 种阴极材料中, Mo 均是以纯钼的形式存在。在单元 RE-Mo 材料中, Y 是以 Y₂O₃ 形式存在, 见图 3(a); 在复合 RE-Mo 中, 见图 3 (b), Y 和 Gd 组成了稀土复合氧化物 (Gd_{1.26}Y_{0.74})O₃, 同时存在少量的 La₂O₃ 和 Y₂O₃。

图 4 所示为 3[#] 样品表面形貌及其断口的 SEM 形貌、断口上 A、B 点处的能谱成分分析。图 4 (a) 中凸出相为金属钼, 凹陷相为稀土氧化物。复合稀

土氧化物与纯钼条块相间分布。图 4 (b) ~ (d) 的断口多点能谱成分分析也表明, 在空间稀土氧化物条块是以网状分布。由于稀土氧化物密度较小, 采用图象分析仪对样品进行了定量金相分析, 发现 3[#] 样品即稀土氧化物含量为 20% 时, 其稀土氧化物所占的面积比可达 39.65%。1[#] 样品即稀土氧化物含量为 25% 时, 稀土氧化物所占面积比为 51%。

实验发现单元 Y₂O₃-Mo 次级发射体的次级发射系数与两相各自的 δ_m, 以及各相所占的面积比有一定的对应关系。根据纯 Mo 的 δ_m 为 1.38^[11]、Y₂O₃ 的 δ_m 为 2.63^[12] 和各相所占面积计算, 其混合体的 δ_m 应为 2.018, 与测试值 2.01 基本相符。

俄歇电子能谱分析表明^[13], 复合稀土氧化物-钼阴极加热激活过程中稀土元素将向表面富集。图 5 所示为 Y₂O₃-Mo、复合稀土氧化物-钼-铈阴极经激活后的表面形貌。由此可见, 经过激活处理, 两个阴极表面上的稀土氧化物呈粒状分布, 且图 5 (b) 中的复合稀土氧化物颗粒比图 5 (a) 的单元 Y₂O₃ 颗粒更细小, 有些颗粒尺寸在 100nm 以下, 其活性更大, 有利于复合稀土氧化物的表面迁移。由于稀土氧化物具有半导体特性, 激发出的二次电子在向表面扩散的过程中, 因与电子碰撞几率小, 能量损失少, 从而有更多的次级电子具备足够的能量克服表面势垒逸出, 因此具有较高的二次发射系数。但不同的稀土氧化物的最大次级发射系数是不同的。对于复合稀土氧化物-钼次级发射体 (2[#] 样品) 在降低稀土氧化物总含量条件下的最大次级发射系数高于单元稀土氧化物-钼次级发射体 (1[#] 样品) 的现象, 本文作者认为与 Y 和 Gd 形成稀土复合

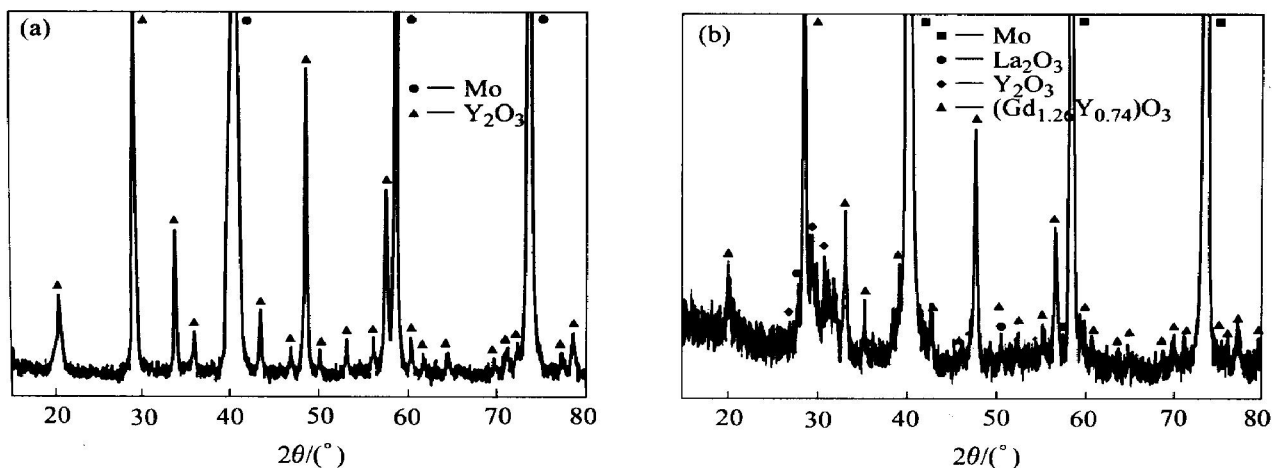


图 3 不同复合 RE₂O₃-Mo 阴极材料的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of molybdenum cathode doped with different RE oxides
(a) —Sample No. 1; (b) —Samples No. 2 and No. 3

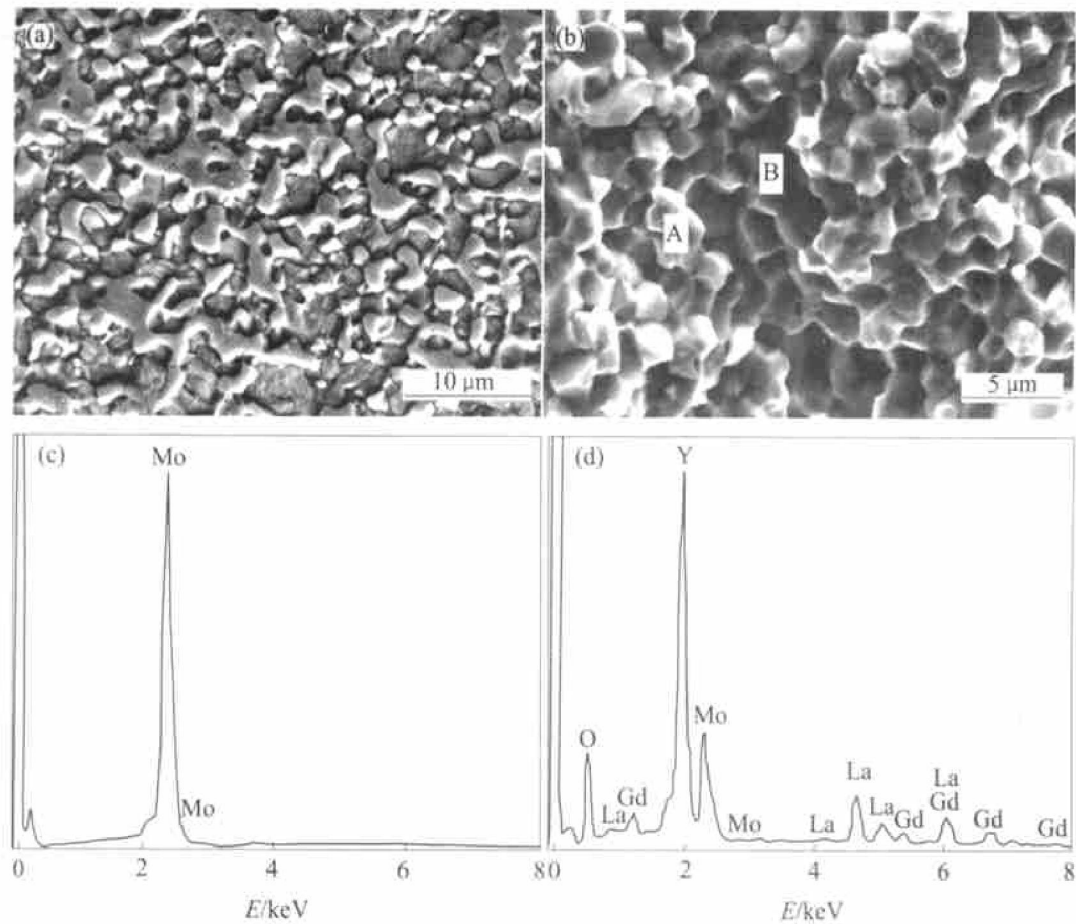


图 4 3[#] 阴极材料的表面形貌、断口的 SEM 形貌及 A、B 点成分

Fig. 4 SEM morphology (a), fractography (b) for sample No. 3 and EDS for areas A (c) and B(d)

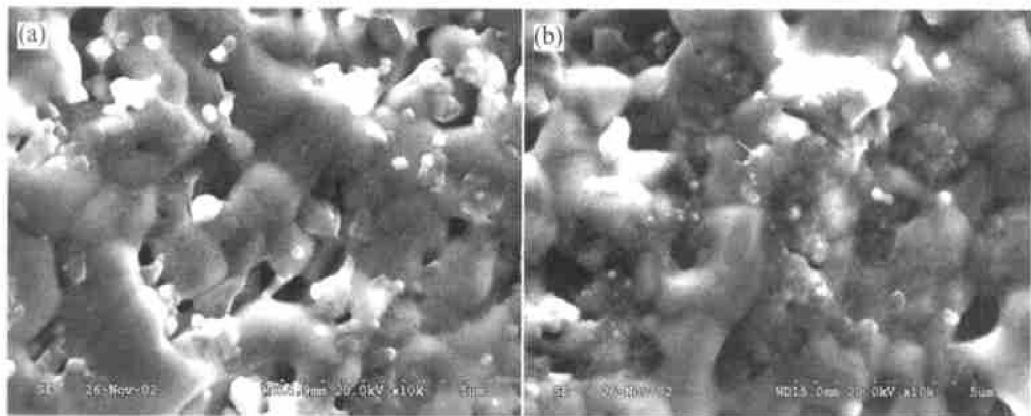


图 5 Y_2O_3 -Mo 与复合稀土氧化物-钼-铈阴极经激活后的表面形貌

Fig. 5 SEM morphologies of molybdenum cathode doped with different RE oxides after activation
(a) —Sample No. 1; (b) —Sample No. 3

氧化物 ($Gd_{1.26}Y_{0.74}$) O_3 有关, 且预测纯 ($Gd_{1.26}Y_{0.74}$) O_3 的 δ_m 应比单元稀土氧化物的 δ_m 高。

3 结论

1) 加入微量铈的复合稀土氧化物-钼金属陶瓷阴极的二次电子发射系数可提高 8%, 其最大次级

发射系数 δ_m 达到 2.65, 且具有较好的抗暴露大气性能。

2) 单元 Y_2O_3 -Mo 次级发射体的次级发射系数与两相各自的 δ_m , 以及各相所占的面积比有一定的对应关系。多元 La_2O_3 - Y_2O_3 - Gd_2O_3 -Mo 次级发射体 δ_m 提高与形成稀土复合氧化物 ($Gd_{1.26}Y_{0.74}$)- O_3 有关。

REFERENCES

- [1] 张恩虬, 刘学恣. 关于钡系统热阴极的电子发射机理[J]. 电子科学学刊, 1984, 6(2): 89-94.
ZHANG En-zha, LIU Xue-ke. Electron emission mechanism of barium system thermal cathode[J]. Electron Science Scholarly Publications, 1984, 6(2): 89-94.
- [2] 江剑平. 阴极电子学与气体放电原理[M]. 北京: 国防工业出版社, 1980.
JIANG Jian-ping. Cathode Electronics and Gas Discharge Principle [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1980.
- [3] Djiubua B C, Ilyin B N, Polivnikova O V, et al. Spiral cathode for microwave heating magnetrons[J]. Appl Surf Sci, 1997, 111: 99-103.
- [4] WANG Jir-shu, ZHOU Mei-ling, ZUO Tie-yong, et al. Carbonization kinetics of La_2O_3 -Mo cathode materials[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(4): 496-498.
- [5] WANG Jir-shu, ZHOU Mei-ling, ZHANG Jir-xing, et al. A study of function mechanism of carbonized layer at the surface of La_2O_3 -Mo cathode[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(1): 26-29.
- [6] WANG Jir-shu, ZHOU Mei-ling, ZUO Tie-yong, et al. A study of diffusion behavior of elements lanthanum and oxygen in Mo- La_2O_3 cathode[J]. J Alloys Comp, 2000, 311: 82-85.
- [7] 罗丰华, 周美玲, 左铁镛. 家用微波炉磁控管用碳化 La_2O_3 -Mo 阴极[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 36-39.
LUO Feng-hua, ZHOU Mei-ling, ZUO Tie-yong. Carbonized La_2O_3 -Mo cathode for civil microwave oven magnetron[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 36-39.
- [8] 王金淑, 刘娟, 周美玲, 等. La_2O_3 , Y_2O_3 -Mo 次级发射材料研究[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(1): 23-26.
WANG Jir-shu, LIU Juan, ZHOU Mei-ling, et al. A study on La_2O_3 - Y_2O_3 -Mo secondary emission material[J]. Journal of Rare Earth, 2003, 21(1): 23-26.
- [9] WANG Jir-shu, LIU Juan, ZHOU Mei-ling, et al. A study on La_2O_3 - Gd_2O_3 -Mo secondary emission material[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(1): 38-41.
- [10] van Slooten U, Duine P A. Scanning auger measurements of activated and sputter cleaned Re-coated scandate cathodes[J]. Appl Surf Sci, 1997, 111: 24-29.
- [11] Shih A, Hor C. Secondary emission properties of molybdenum and platinum surface[C]. Greenbelg Marriott. Maryland USA. Conference Record of 1992 Tri-service/NASA Cathode Workshop, 1992: 37-41.
- [12] 承欢, 江剑平. 阴极电子学[M]. 西安: 西北电讯工程学院出版社, 1986.
CHENG Huan, JIANG Jian-ping. Cathode Electronics [M]. Xi'an: Northwest Telecommunication Engineering College Press, 1986.
- [13] 王金淑, 刘娟, 周美玲, 等. 掺杂稀土氧化物的钼阴极次级发射性能的研究[J]. 北京工业大学学报, 2002, 28(3): 374-377.
WANG Jir-shu, LIU Juan, ZHOU Mei-ling, et al. Study on secondary emission properties of the molybdenum cathode doped with RE_2O_3 [J]. Journal of Beijing Polytechnic University, 2002, 28(3): 374-377.

(编辑 杨幼平)