

文章编号: 1004-0609(2004)02-0189-05

稀土镧钼热阴极材料表面镧元素的蒸发^①

周文元, 张久兴, 刘燕琴, 万小峰, 周美玲, 左铁镛
(北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

摘 要: 从理论上计算了碳化 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 热阴极材料在不同温度下活性物质镧元素的蒸发速度, 分析了镧元素蒸发对材料热电子发射及其稳定性的影响。计算结果表明: 当温度为 1 623~1 700 K 时, 阴极中镧的扩散速度大于阴极表面镧的蒸发速度, $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极表面单质 La 的生成和蒸发保持平衡, 阴极发射稳定; 当工作温度超过 1 700 K, 阴极表面镧的蒸发速度超过扩散速度, 发射电流逐渐减少。测试了 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极 FU-6051 电子管在不同温度时的发射性能, 热力学理论计算结果较好地解析了实验结果。

关键词: $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 热阴极; 热电子发射; 稳定性; 蒸发; 扩散

中图分类号: TG 146.4; 0462.1

文献标识码: A

Evaporation of element La on surface of $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ cathode

ZHOU Wen-yuan, ZHANG Jiu-xing, LIU Yan-qin, WAN Xiao-feng,
ZHOU Mei-ling, ZUO Tie-yong

(The key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education,
Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The evaporation rate of element La at different temperatures in carbonized $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ cathode were calculated according to thermodynamics theory. The results show that the diffusion rate is greater than the evaporation rate of La on cathode surface at the temperature range of 1 623 - 1 700 K, so the formation and evaporation of La can remain balance and the emission current is stable, and that when the operating temperature is above 1 700 K, the evaporation rate of La exceeds its diffusion rate on the cathode surface so that the emission current decreases gradually. In addition, the emission properties of the FU-6051 tubes equipped with $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ cathodes were tested at different temperatures, and the experimental results confirm the thermodynamic calculation.

Key words: $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ heated cathode; thermionic electron emission; emitting stability; evaporation; diffusion

稀土钼作为热阴极材料的研究始于 20 世纪 70 年代, 当时美国专利^[1, 2]报道了 $\text{W-La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta-La}_2\text{O}_3$ 系列原子膜阴极, 认为 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极兼有 LaB_6 和 W-ThO_2 阴极的优点, 工作温度约比 W-ThO_2 阴极降低 300 °C, 发射效率比 W-ThO_2 阴极提高 1 倍, 并且可以暴露在大气中, 且其抗中毒、抗离子轰击性能好; 到了 20 世纪 70 年代中期, 瑞士 BBC 公司 Buxbalm 等^[3]研制了涂敷贵金属铂和铯的 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极, 这种阴极具有很

好的热电子发射性能, 与 W-ThO_2 相比, 达到同样发射电流值的工作温度降低了 250 °C。国内某单位在上世纪 80 年代中期也进行了钼钨丝制备电子管实验, 由于发射的稳定性差、寿命短、丝材脆, 没有继续进行研究; 从 90 年代初开始, 周等^[4-7]在稀土钼强韧化研究的基础上, 对稀土钼热阴极材料从基础理论到工艺实践、从材料制备到电子管器件的制作, 进行了系统深入的研究。

$\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极与 W-ThO_2 阴极发射的基本过

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1998061316)

收稿日期: 2003-07-02; 修订日期: 2003-10-16

作者简介: 周文元(1970-), 男, 博士研究生。

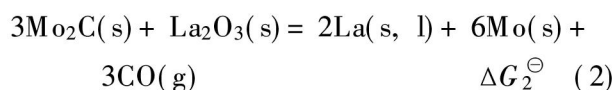
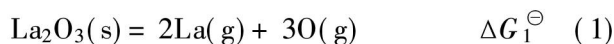
通讯作者: 周文元, 电话: 010-67392169; E-mail: zwy@emails.bjut.edu.cn

程是相似的^[8~10]: 即在阴极工作过程中活性物质 La_2O_3 从阴极内部扩散迁移到阴极表面, 与碳化层中的 Mo_2C 作用, 生成单质 La, $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极表面单质钨元素的存在, 降低了阴极表面的逸出功, 使发射电流密度增大。 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极在高温下工作, 材料中还原得到的一部分单质钨被蒸发损失掉, 只有阴极中钨的扩散和蒸发达到平衡, 并维持阴极表面单质钨含量的稳定, 才能保证钨钼阴极的稳定发射。至今还未见钨钼阴极中稀土钨元素的扩散、还原和蒸发方面的研究报道。

1 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 材料的热力学计算

$\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 热阴极材料在高温工作时存在蒸发现象, 是引起材料中活性物质钨损失的主要原因。

根据热力学原理, 碳化 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极在自由蒸发条件下, $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极蒸发与下列几个过程有关:



假设反应 (1) ~ (3) 相互独立, 各自由焓与温度 T 的关系由下列积分方法计算:

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus + \int_{298}^T \Delta c_p \, dT - T \Delta S_{298}^\ominus - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} \, dT \quad (4)$$

上述 3 个反应的平衡常数分别为:

$$k_1 = \exp(-\Delta G_1^\ominus/RT) = p_{\text{La}}^2 \cdot p_{\text{O}}^3 / a_{\text{La}_2\text{O}_3} \quad (5)$$

$$k_2 = \exp(-\Delta G_2^\ominus/RT) = p_{\text{CO}}^3 \cdot a_{\text{La}}^3 \cdot$$

$$a_{\text{Mo}}^6 / (a_{\text{Mo}_2\text{C}}^3 \cdot a_{\text{La}_2\text{O}_3}) \quad (6)$$

$$k_3 = \exp(-\Delta G_3^\ominus/RT) = p_{\text{La}}^2 / a_{\text{La}} \quad (7)$$

式中 p_{La} 、 p_{O} 、 p_{CO} 、 p_{La} 分别为各气态物质的平衡蒸气压, Pa; $a_{\text{La}_2\text{O}_3}$ 、 a_{La} 、 a_{Mo} 、 $a_{\text{Mo}_2\text{C}}$ 分别为各物质的活度; R 为气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为温度, K。

从有关热力学数据, 经计算上述各反应的 $\Delta G_T^\ominus$ 如下:

$$\begin{aligned} \Delta G_1^\ominus = & -858.918T - 9.978 \times 10^{-3}T^2 + \\ & 1.7154 \times 10^{-6}T^3 - 8.305 \times 10^5T^{-1} + \\ & 20.292T \ln T + 2704720.364 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_2^\ominus = & -870.478T - 6.105 \times 10^{-3}T^2 - \\ & 23.368 \times 10^5T^{-1} + 112.338T \ln T + \\ & 1648345.376 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_3^\ominus = & -222.856T - 8.240 \times 10^{-3}T^2 - \\ & 0.8577 \times 10^{-6}T^3 + \\ & 15.397T \ln T + 429293.857 \end{aligned} \quad (10)$$

$\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 热阴极工作温度在 1200 K 以上, 将温度代入式 (5) ~ (10), 可得不同温度下各反应的 $\Delta G_T^\ominus$ 和平衡常数 k , 结果如表 1 所示。

假设碳化 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极表面为 Mo_2C 和 La_2O_3 纯固相的机械混合物, 反应中无溶液和固溶体产生, 则上述反应中各种物质的活度 $a_{\text{La}_2\text{O}_3}$ 、 a_{La} 、 a_{Mo} 、 $a_{\text{Mo}_2\text{C}}$ 均为 1, 因此可由平衡常数计算出各种物质的平衡蒸汽压。需要指出的是按上述各式计算所得的平衡蒸汽压为单一纯物质的蒸汽压, 并非阴极材料中各组分的蒸汽压, 根据混合效应, 认为阴极中各组分的平衡蒸汽压等于单一纯物质的蒸汽压乘以各组分的体积分数。求得各组分的平衡蒸汽压后, 进而可由方程得到阴极表面单位时间单位面积

表 1 不同温度下的标准自由焓和平衡常数

Table 1 Standard free enthalpy and equilibrium constants of reactions at different temperatures

T/K	$\Delta G_1^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_2^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_3^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	k_1	k_2	k_3
1200	1867607	955674.6	280997.8	5.03786×10^{-82}	2.51×10^{-42}	5.86196×10^{-13}
1300	1795773	902797.5	269170.5	6.95581×10^{-73}	5.29×10^{-37}	1.52829×10^{-11}
1400	1723888	850113.5	257297.0	4.7711×10^{-65}	1.91×10^{-32}	2.51065×10^{-10}
1500	1651943	797602.8	245368.6	2.96594×10^{-58}	1.67×10^{-28}	2.85231×10^{-9}
1600	1579928	745247.9	233378.2	2.62282×10^{-52}	4.67×10^{-25}	2.40275×10^{-8}
1700	1507837	693032.7	221319.3	4.65725×10^{-47}	5.07×10^{-22}	1.58286×10^{-7}
1800	1435663	640943.3	209186.1	2.17096×10^{-42}	2.51×10^{-19}	8.49882×10^{-7}
1900	1363398	588966.8	196973.7	3.28257×10^{-38}	6.42×10^{-17}	3.84256×10^{-6}
2000	1291039	537091.5	184677.5	1.90679×10^{-34}	9.38×10^{-15}	1.50157×10^{-5}

各物质蒸发的质量 m , 即

$$m = 44.4p(M/T)^{1/2} \tag{11}$$

式中 M 为相对原子质量。

对于反应式 (1), 由于阴极材料固体中要保持化学计量比不变, 在单位时间内, 必须有数量为 2:3 的 La 原子数 (n_{La}) 和 O 原子数 (n_{O}) 同时离开阴极表面, 所以 p_{La} 和 p_{O} 之间有一定关系:

$$\frac{n_{\text{La}}}{n_{\text{O}}} = \frac{\frac{m_{\text{La}}}{M_{\text{La}}}}{\frac{m_{\text{O}}}{M_{\text{O}}}} = \frac{m_{\text{La}}}{m_{\text{O}}} \frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{La}}} = \frac{2}{3} \tag{12}$$

代入 Knudsen 方程得

$$p_{\text{O}} = \frac{3}{2} p_{\text{La}} \left(\frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{La}}} \right)^{1/2} \tag{13}$$

根据上面各式, $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 热阴极材料在不同温度时单质镧的蒸发和生成速度计算的结果见表 2。

表 2 不同温度单质镧的蒸发和生成速度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

Table 2 Evaporating and generating rates of lanthanum at different temperatures

T/K	m_1	m_2	m_3
1 200	$4.263\ 58 \times 10^{-18}$	$5.621\ 15 \times 10^{-41}$	$3.542\ 05 \times 10^{-15}$
1 300	$2.756\ 85 \times 10^{-16}$	$1.140\ 83 \times 10^{-35}$	$8.872\ 31 \times 10^{-14}$
1 400	$9.807\ 89 \times 10^{-15}$	$3.962\ 95 \times 10^{-31}$	$1.404\ 51 \times 10^{-12}$
1 500	$2.164\ 23 \times 10^{-13}$	$3.359\ 73 \times 10^{-27}$	$1.541\ 53 \times 10^{-11}$
1 600	$3.240\ 48 \times 10^{-12}$	$9.069\ 16 \times 10^{-24}$	$1.257\ 33 \times 10^{-10}$
1 700	$3.526\ 29 \times 10^{-11}$	$9.551\ 13 \times 10^{-21}$	$8.035\ 63 \times 10^{-10}$
1 800	$2.941\ 78 \times 10^{-10}$	$4.595\ 71 \times 10^{-18}$	4.193×10^{-9}
1 900	$9.811\ 88 \times 10^{-10}$	$1.144\ 37 \times 10^{-15}$	$1.845\ 22 \times 10^{-8}$
2 000	$1.082\ 58 \times 10^{-8}$	$1.629\ 07 \times 10^{-13}$	$7.028\ 02 \times 10^{-8}$

m_1 is generating rate of La(g) in reaction (1); m_2 is generating rate of La(l) in reaction (2) and m_3 is evaporating rate of La(g) in reaction (3)

2 分析与讨论

Buxbaun 等^[11, 12] 认为 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 阴极的热电子发射机理与 W-ThO_2 阴极的原子膜机理相似, 即碳化-还原-单原子层-电子发射。他们认为阴极在工作过程中稀土氧化物被碳化层中的 M_2O_3 还原成单质原子, 稀土单质原子在阴极表面单个均匀地排列, 在阴极表面形成一层镧原子薄膜, 当吸附至一单层时, 电子发射最大; 聂等^[13, 14] 通过热力学计算认为, $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 阴极在工作温度下不能被还原, 但通过高温 XPS 和 AFM 等实验, 在 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 阴极发射时可观察到单质镧的出现, 进而提出了超额

镧的“纳米微粒子(薄膜)”假设。 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 阴极工作过程中有单质镧的产生是大家公认的事实。作为活性物质, 单质镧是促进 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 阴极电子发射和发射稳定的关键因素, 也就是说在 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 阴极工作过程中, 只有使阴极表面有足够的单质镧存在, 才能保证阴极电子发射的稳定性。

$\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 阴极在高温工作过程中, 阴极中的活性元素镧通过晶界扩散到阴极表面, 形成镧原子的活性层, 同时阴极表面的活性物质不断蒸发, 只有当阴极中镧的扩散速率大于阴极表面镧的蒸发速率, 阴极表面活性物质才不会减少, 阴极才能稳定发射。

王等^[15] 认为, $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 阴极工作过程中镧以离子形式进行扩散。假设 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 阴极工作过程中镧向阴极表面的扩散为半无限长的一维扩散, 晶界是相通的, 晶界是无限深的阱。由 Fick 定律可知:

$$D(\partial^2 c_x^t / \partial x^2) = \partial c_x^t / \partial t \tag{14}$$

假设在整个工作期间 La 在阴极表面的浓度 c_s^t 是均匀的, 在一定温度下任一时间内, 表面 ($x = 0$) 处的浓度 $c_0^t = c_s^t / \beta$ (β 为表面富集因子), 因此式 (14) 的边界条件为:

$$D(\partial c_x^t / \partial x)_{x=0} = d(\partial c_s^t / \partial t) = \beta d(\partial c_x^t / \partial t)_{x=0} \tag{15}$$

式中 d 为阴极表面镧单原子层厚度, 即镧离子直径。

联合式 (14)、(15) 解得:

$$c_x^t = c_0 - c_0 \left(1 - \frac{1}{\beta} \right) \exp \left(\frac{x}{\beta l} + \frac{D t}{\beta^2 d^2} \operatorname{erf} \left(-\frac{x}{2 \sqrt{D t}} + \frac{\sqrt{D t}}{\beta l} \right) \right) \tag{16}$$

在界面处 ($x = 0$), 将上式对时间取导数, 可得到扩散到阴极表面 La 的速率, 即

$$v_{\text{La}} = d \left[c_0 - c_0 \left(1 - \frac{1}{\beta} \right) \exp \left(\frac{D t}{\beta^2 d^2} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{D t}}{\beta l} \right) \right] / dt \tag{17}$$

由式 (17) 可求得不同温度 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 阴极中镧的扩散速率。

图 1 所示是将 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 材料制成阴极装配在实用型的 FU-6051 电子管上后测出的在不同温度的发射性能。由图 1 可知, 当阴极温度为 1 573 K 较低温度时, 电子管发射电流小, 初始电流仅为 520 mA, 且随着时间逐渐降低; 当阴极工作温度为 1 673 K 时, 电子管发射电流增大, 达到 800 mA,

且发射电流在实验寿命时间内未见衰减; 当温度为 1 823 K 时, 虽然初始发射电流大, 达到 820 mA, 但在短时内迅速衰减。M σ -La₂O₃ 阴极电子管在不同温度发射性能及其稳定性的差异, 是由阴极表面单质镧分布状态不同造成的, 根据热力学计算结果 (见图 2), 当温度低于 1 700 K 时, M σ -La₂O₃ 阴极中 La 的扩散速度 (m_D) 大于阴极表面单质 La 的蒸发速度 (m_L), 阴极表面活性物质镧的蒸发得到充分补充, 阴极表面有足够的单质镧存在, 维持阴极稳定电子发射; 但当温度提高到 1 823 K 后, 虽然 M σ -La₂O₃ 阴极电子管刚开始发射较大, 但迅速衰

减, 这是由于在这个温度下, 阴极表面 La 的蒸发速度 (m_L) 大于阴极中 La 的扩散速度 (m_D), 阴极表面活性物质减少, 发射下降。而温度在 1 573 K 时, 温度太低, 不能维持阴极表面的激活状态, 因而阴极发射下降。

3 结论

1) M σ -La₂O₃ 阴极在高温发射时材料中的活性物质镧的扩散速度和蒸发速度均随温度按指数方式显著增加。当温度低于 1 700 K 时, 镧的蒸发速度小于扩散速度; 当温度高于 1 700 K 时, 阴极表面单质镧的蒸发速度大于阴极中镧的扩散速度;

2) M σ -La₂O₃ 阴极在 1 623~1 700 K 温度范围内, 阴极中镧的扩散和表面镧的蒸发平衡, 阴极工作过程中阴极表面单质镧的含量保持不变, 阴极能够大电流稳定发射; 温度高于 1 700 K, 阴极表面 La 的蒸发速度大于阴极中 La 的扩散速度, 阴极表面活性物质减少, 发射下降; 而温度低于 1 623 K 时, 温度太低不能维持阴极表面的激活状态, 因而阴极发射下降。

3) 热力学计算结果较好地解析了不同温度 M σ -La₂O₃ 阴极 FU-6051 电子管发射性能的变化, 阴极表面单质镧的蒸发是引起 M σ -La₂O₃ 阴极发射电流下降和发射不稳定的主要原因。

REFERENCES

- [1] Baxbaum C, Gessinges G. Reaction Cathode[P]. US 4019081, 1977.
- [2] Baxbaum C, Gessinges G. Lanthanated Thermionic Cathodes[P]. US 4083811, 1978.
- [3] Baxbaum C. Thermionic Cathode[P]. US 4274030, 1981.
- [4] NIE Zuoren, ZHOU Merling, WANG Jirshu, et al. Thermionic emission of carbonized La-Mo cathode[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(2): 230 - 234.
- [5] ZHOU Merling, CHENG Zhong-chong, ZHANG Jirxing, et al. A study of the properties of M σ -La₂O₃ thermionic electron emission material[J]. High Temperature-High Pressure, 1994, 26: 145 - 149.
- [6] ZHANG Jirxing, NIE Zuoren, ZHOU Merling, et al.

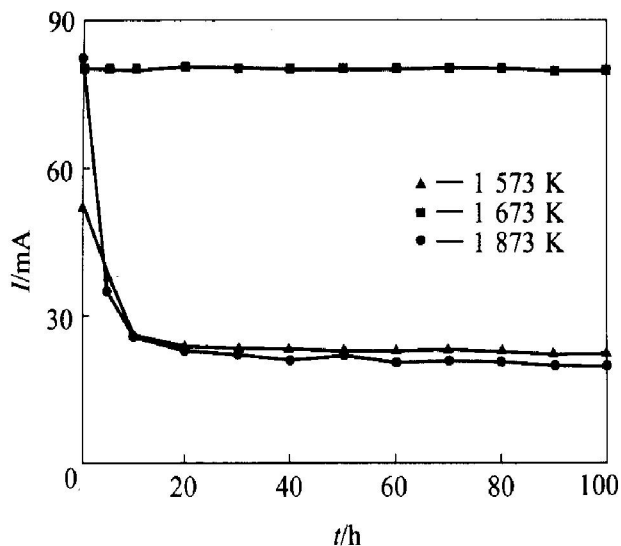


图 1 镧钼阴极 FU-6051 电子管在不同温度的发射性能

Fig. 1 Emission properties of FU-6051 tube equipped with M σ -La₂O₃ cathode at different temperatures

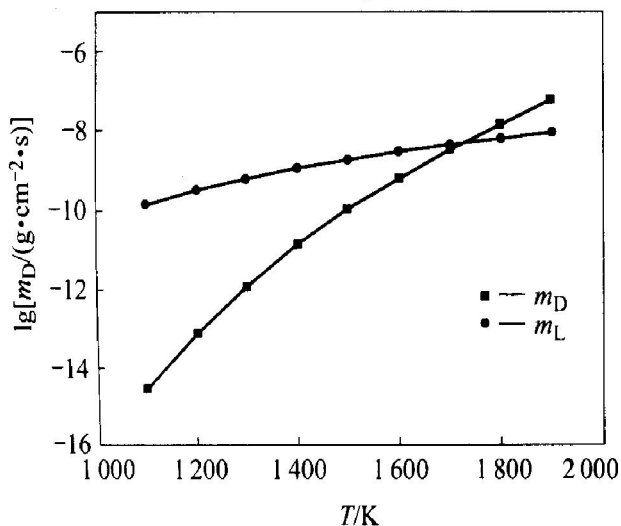


图 2 阴极中镧蒸发速率及扩散速率与温度的关系

Fig. 2 Temperature dependence of diffusing and evaporating rates of element lanthanum

- Advances in $M\sigma\text{-RE}_2\text{O}_3$ thermionic cathode materials[J]. Applied Surface Science, 1999, 146: 117 - 119.
- [7] ZHOU Mei-ling, WANG Jin-shu, ZHANG Jiu-xing, et al. Thermodynamic analysis of $M\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ thermionic cathode wire[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1996, 6(4): 57 - 60.
- [8] Goebel D M, Hirooka Y, Campbell G. A large area lanthanum molybdenum electron emitters[J]. Rev Sci Instrum, 1985, 56(10): 1888 - 1893.
- [9] WANG Jin-shu, ZHOU Mei-ling, ZHANG Jiu-xing. Thermodynamic analysis of formation of metallic lanthanum in $M\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ cathode[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1998, 27(supple): 159 - 161.
- [10] WANG Jin-shu, ZHOU Mei-ling, ZHANG Jiu-xing, et al. Function mechanism of carbonized layer on surface of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ cathode[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(1): 27 - 29.
- [11] Buxbaum C, Baden M. The La-Mo cathode—a new thermionic high-performance metal cathode[J]. Brown Boveri Review, 1979, 1 - 79: 43 - 45.
- [12] Goebel D M, Forrester A T, Johnston S. La-Mo emitter in hollow cathode[J]. Rev Sci Instrum, 1980, 51(11): 1468 - 1470.
- [13] NIE Zuoren, ZUO Tieyong, ZHOU Mei-ling, et al. High temperature XPS/AES investigation of $M\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ cathodes(II) —Variation of lanthanum during activation processes[J]. Journal of Rare Earths, 2000, 18(2): 110 - 114.
- [14] NIE Zuoren, ZUO Tieyong, ZHOU Mei-ling, et al. High temperature XPS/AES investigation of $M\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ cathode(II) —Species and properties of oxygen on surface[J]. Journal of Rare Earths, 1999, 17(4): 267 - 270.
- [15] WANG Jin-shu, ZHOU Mei-ling, NIE Zuoren, et al. Surface segregation of La_2O_3 molecules in $M\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ cathode materials[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(6): 745 - 748

(编辑 龙怀中)