

Preparation and Emission Property of Scandia Doped Tungsten Pressed Cathode

Jin-shu Wang, Yun-tao Cui, Wei Liu, Xi-zhu Zhang, Yi-man Wang, Mei-ling Zhou

The Key Laboratory of Advanced Function Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China
Email: wangjsh@bjut.edu.cn, 100 Ping Le Yuan Changyang District Beijing City

Abstract: Scandia doped tungsten pressed cathodes were prepared, including mixing scandium oxide and barium-calcium aluminates with tungsten by different powder mixing methods combined with high temperature sintering under the protection of hydrogen. Experimental results show that mixing uniformity plays important roles in the cathode emission. The powders prepared by ball-milling have small particle size and uniform distribution of different elements. This kind of powder is favorable for the chemical reaction between emission salt and tungsten to take place fully to form active substance which could improve the emission property. The emission current density of the cathode prepared with ball-milling powders is about eight times higher than that prepared with hand mixing, at the same time, four times higher than M-type cathode. During the activation of cathode, the surface active layer containing Ba, Sc and O is established due to the simultaneous diffusion of Ba, Sc and O, leading to the improvement of emission property.

Keywords: scandia; tungsten; cathode; doping

钪钨基压制型阴极的制备及性能研究

王金淑, 崔云涛, 刘伟, 张喜珠, 王亦曼, 周美玲

北京工业大学材料与工程学院教育部功能材料重点实验室 北京 中国 100124
Email: wangjsh@bjut.edu.cn 北京市朝阳区平乐园 100 号

摘要: 将活性发射盐与氧化钪掺杂钨粉采用不同混合的方法结合, 结合氢气气氛下的高温烧结法制备了氧化钪掺杂钨基扩散阴极。实验结果表明元素混合的均匀性对阴极的发射有着重要的影响。采用高能球磨法混合的粉末, 元素分布均匀且颗粒细小, 高温烧结过程中有利于发射盐与基体元素钨之间反应充分, 形成有利于发射的活性物质。该种方法制备的阴极, 发射性能为手工研磨混合的 8 倍, 且为覆 Os 钡钨阴极的 4 倍。在激活过程中, 活性元素 Ba、Sc 和 O 从阴极内部向表面扩散, 在表面形成均匀分布的含 Ba、Sc 和 O 的活性层, 促进了阴极的发射。

关键词: 氧化钪; 钨; 阴极; 掺杂

1 绪论

热阴极在民用、医用和军事领域有着广泛的应用。在诸多热电子发射体中, 含钪扩散阴极(或称钪酸盐阴极)具有最高发射水平, 是热阴极中唯一有可能达到高功率亚毫米波器件要求电流密度的阴极^[1]。自 70 年代末开始, 对含钪扩散阴极的研究与改进始终在不断发展。目前报道的各类含钪扩散阴极^[2-5], 虽然发射电流密度较高, 但是都存在共性的问题, 即发射不均匀, 表现为空间电荷区发射特性与二分之三次方定律

相距较大, 即出现了异常的肖特基效应, 电子注质量不理想^[6], 其中稀土分散的均匀性影响最大。我们曾采用液固及液液掺杂法制备了氧化钪掺杂钨基钪系扩散阴极^[7-9], 稀土氧化物在阴极中分布的均匀性有了一定的改善。目前的阴极以浸渍型钪系阴极为主, 阴极制备采用制粉、压制、烧结、浸盐、水洗(去除阴极表面残盐)等工艺, 工艺较为繁琐。如果将发射盐与阴极的基体粉末进行混合, 然后经过压制烧结后即可获得压制型阴极。虽然压制型阴极的制备中省去了浸渍型阴极的高温浸盐及水洗工艺, 但早期的压制型含钪碱金属扩散阴极则由于混合不均, 发射均匀性极差。

北京市自然科学基金 2102007、拔尖人才计划 PHR201006101 资助课题。

[10]，因此一直未得以深入研究及实际应用。

本研究将在前期获得氧化钪均匀掺杂的钨粉基础上，将发射盐与掺杂钨粉进行混合，采用粉末冶金的方法制备了钪钨基压制型阴极，并对其发射性能进行了研究。

2 实验方法

采用溶胶凝胶和氢气还原法制备氧化钪掺杂钨粉。将氧化钪掺杂钨粉与411铝酸钡盐(Ba:Ca:Al=4:1:1)进行混合，压制成型后在氢气气氛下烧结获得孔度在20%-25%阴极。在专用电子发射性能测试仪上测试其发射性能。用Hitachi S-3500N型扫描电镜(能谱仪为INCA)对阴极的微观形貌进行研究。用XPS(PHI)光电子能谱方法对激活后上述两种方法制备的阴极表面元素进行了分析。

3 实验结果与讨论

3.1 不同混合方法制备的阴极微观结构

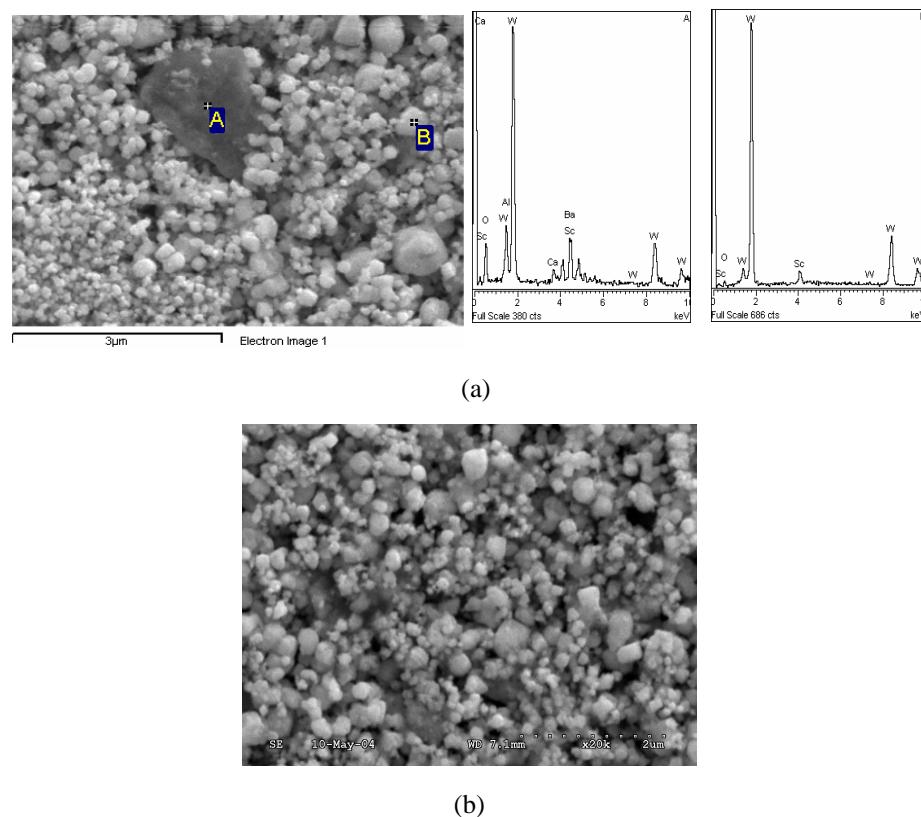


Figure 1. SEM observation of the powders of Scandia doped tungsten and 411 salt mixed by different methods.(a) Hand mixing; (b)

Ball-milling

图 1. 氧化钪掺杂钨粉与 411 盐混合后的扫描电镜观察和能谱分析

将411盐与获得的氧化钪掺杂钨粉分别采用手工研磨及高能球磨的方法进行混合，图1为不同方法混合后的粉末形貌。从图1a中可以看到，采用手工研磨混合的样品，颗粒大小极不均匀，A点出现大的颗粒。对A、B两点进行了能谱分析，发现A点大颗粒的成分有Ba、Sc和W，而B点没有发现Ba峰。由此可推断A点处为混合压制时加入的盐颗粒，B点为氧化钪掺杂钨粉，此结果表明，“411”盐粉末颗粒较大，该种方法获得的样品混合不够均匀。利用高能球磨的方法对铝酸盐粉末及氧化钪掺杂钨粉进行混合，见图1b，可以看到，混合的粉体较为细小均匀。高能球磨过程不仅起到了混粉的作用，而且细化了“411”盐。这种粒度细小而均匀的粉末能够使铝酸盐与基体的反应充分，解决了手工研磨造成的由于铝酸盐粉末颗粒大小不一且混合不均匀而导致的反应不充分问题。

对烧结后的样品进行了表面形貌观察和能谱分析, 分析结果见图 2。从图中可以看出, 阴极的晶粒尺度小于 1 微米, 阴极具有亚微米结构。这种多孔的亚微米结构十分有利于活性物质由阴极内部向表面扩散。能谱分析结果显示, C 点只存在钨的峰, 证明此点为钨晶粒, 由图可知, 钨晶粒相互连接, 另外, 由图也可清楚地看到, 在阴极表面有许多四方型的晶体(见 A 点)。A 点的能谱分析, 见图 2b, 结果显示该晶体物质中主要包含 Sc、O、W 三种元素。由于该物质的含量低, XRD 图谱中未显示出含有上述三种元素

的相。日本的 Yamamoto 教授认为在阴极中存在着 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 与 Ba 反应生成活性物质 Sc, 并提出了目前为止唯一关于自由 Sc 生成的方程式, 即: $3\text{Ba} + \text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12} = 2\text{Sc} + 3\text{BaWO}_4$ 。同时认为在阴极激活过程中形成的活性钪对阴极的发射起着重要的作用。因此, 研究认为在压制型阴极中出现的这种四方型晶体可能为 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, 预示着利用上述工艺获得的阴极有望具有更好的活性, 使阴极的发射性能有一定的改善。

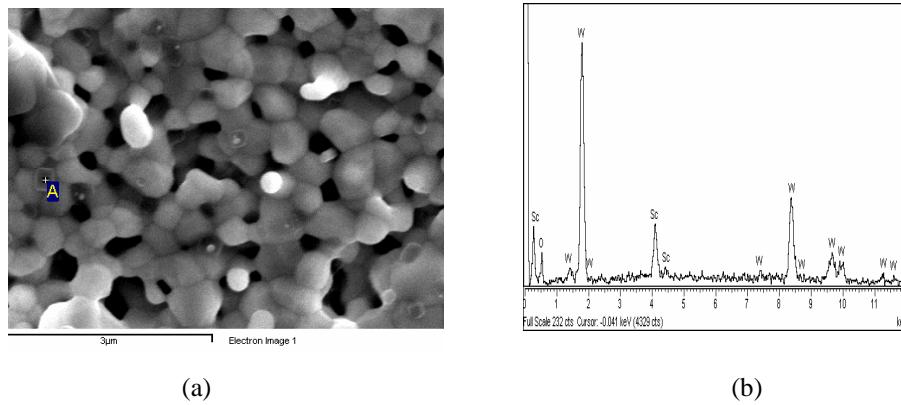


Figure 2. SEM micrograph and EDS analysis of the sintered sample prepared with the powders mixed by ball-milling. (a) SEM of sample surface; (b) EDS analysis of sample.

图 2. 烧结后混合的样品 SEM 及能谱分析

3.2 发射性能

在专用的电子发射性能装置上测试阴极的发射性能。表 1 为手工研磨混合及球磨混合方法制备的阴极的发射性能测试结果。由表 1 可以明显地看出, 利用球磨混合的样品的发射水平显示了较高的发射水平,

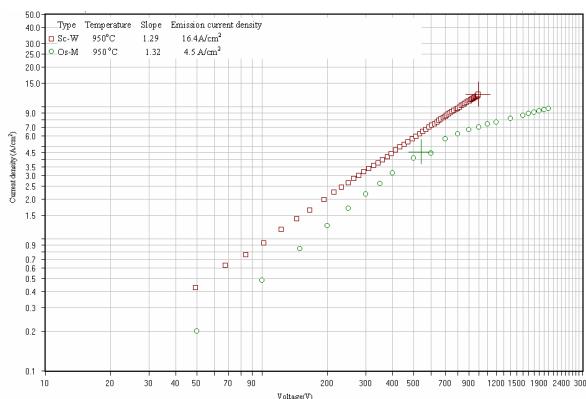
在 950°C 该阴极的电流发射密度达到 $16.35\text{A}/\text{cm}^2$, 远高于手工研磨方法制备的阴极发射水平, 说明粉体原料的细化和混合均匀性对阴极的发射性能有着重要的影响。

Table 1. Emission property of scandia doped pressed cathodes prepared by different methods
表 1. 不同混合方法获得的氯化钪掺杂钨压制型阴极的发射性能

Method	Emission Properties	
	Temperature ($^{\circ}\text{C}_b$)	Current Density (A/cm^2)
Hand mixing	950	2.03
Ball-milling	950	16.7

图 3 为压制型钪钨阴极与覆 Os 膜的“M”型阴极的发射性能。该阴极在 950°C 时阴极的发射电流密度超过 $16.4\text{A}/\text{cm}^2$, 并且阴极发射曲线并没有明显偏离, 阴极仍工作在空间电荷区。另外, 与相同温度

的覆 Os“M”型阴极相比, 阴极的发射水平是“M”型阴极的 4 倍。但也存在着阴极发射曲线的斜率较低的问题, 这说明阴极的发射均匀性还有待于进一步提高。

**Figure 3. The comparison of emission level of pressed cathode and Os coated M-type cathode****图 3. 压制型阴极与覆 Os“M”型阴极发射水平比较**

3.3 阴极表面活性层结构

众所周知，阴极的发射性能与其表面元素及分布密切相关。采用 XPS 光电子能谱方法对激活后上述两种方法制备的阴极表面元素进行了分析，分析结果见表 2。由表 2 可以看出，利用球磨混合制备的阴极表面活性物质 Ba、Sc、O 的含量明显高于手

工研磨混合制备的样品，这也是球磨混合制备的阴极发射水平更好的原因。因为利用球磨混合的样品，铝酸盐粉末与钪钨粉末混合得比较均匀，在高温下铝酸盐与基体钨的反应比较充分，有利于活性物质 Ba、Sc、O 的反应生成及活性物质由体内向表面的扩散，在阴极表面形成了 Ba、Sc、O 的活性层，从而有利于阴极发射水平的提高。

Table 2. The comparison of Peak/Height ratio of samples prepared with the powders mixed by hand and by ball milling
表 2. 手工研磨混合与球磨混合的样品峰高比结果比较

Sample	Peak/Height ratio	
	Ba3d $\frac{5}{2}$ / W4f $\frac{7}{2}$	Sc2p $\frac{3}{2}$ / W4f $\frac{7}{2}$
Hand mixing	0.258	0.129
Ball-milling	0.464	0.179

4 结论

1) 采用将发射盐与氧化钪混合、成型、烧结的方法制备了压制型氧化钪掺杂钨基阴极材料，省去了常规浸渍型阴极的高温浸盐工艺，获得了具有较好发射能力阴极材料。

2) 元素混合的均匀性对阴极的发射有着重要的影响。高能球磨法混合制备的阴极，其发射电流密度为手工研磨混合的 4 倍。

3) 在高温激活过程中，活性元素 Ba、Sc 和 O 从阴极内部向表面扩散，在表面形成均匀分布的含 Ba、Sc 和 O 的活性层，促进了阴极的发射。

References (参考文献)

- [1] G.Gärtner, P.Geittner and H.Lydtin et al.[J].Emission properties of top-layer scandate cathodes prepared by LAD. Appl. Surf. Sci. 1997, 111:11-17.
- [2] J.Hasker, J.Van Esdonk and J.E.Crombeen.[J].Properties and manufacture of top-layer scandate cathodes. Appl.Surf. Sci.1986, 26:173-195.
- [3] Yamamoto S, Taguchi S and Aida T et al.[J].Study of metal film coating on Sc_2O_3 mixed matrix impregnated cathodes. Appl. Surf. Sci.1984, 17:517-529.
- [4] G.Gärtner, P. Geittner and D.Raasch.[J].Low temperature and cold emission of Scandate cathodes. Appl. Surf. Sci. 2002, 201:61-68.
- [5] Yiman Wang and Tongwu Pan..[J].Investigation of pulsed laser depositing Sc-coated cathode. Appl. Surf. Sci. 1999,146: 62-68 .
- [6] A.Shih, J.E.Yater, C.Hor.[J].Interaction of Sc and O on W. Appl. Surf. Sci. 2002, 191: 44-51.
- [7] Jinshu Wang, Yanchun Wang, Wei Liu, Lili Li, Yiman Wang,

- Meiling Zhou.[J].Emission property of scandia and Re doped tungsten matrix dispenser cathode, J. Alloy. & Comp., 2008,459 (1-2): 302-306 .
- [8]Jinshu Wang, Wei Liu, Yanchun Wang, Lili Li, Yiman Wang, Meiling Zhou.[J]. Sc_2O_3 -W matrix impregnated cathode with spherical grains, J. Phys. & Chem. Solid., 2008,69 (8): 2103-2108.
- [9]Yiman Wang, Jinshu Wang, Wei Liu, Ke Zhang, Ji Li. [J].Development of high current-density cathodes with scandia-doped tungsten powders, IEEE Trans. Electron Dev. 2007,54 (5):1061-1070.
- [10]A. van Oostrom and L. Augustus.[J].Activation and early Life of a Pressed Barium Scandate Cathode, Applications of Surf. Sci., 1979,2:173-186.