

铝酸盐钡钨阴极中掺氧化钙和氧化铪的作用机理

吴兆皓

(中国科学院电子学研究所)

提 要

各种铝酸盐钡钨阴极的发射物质中存在着 $2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和可利用氧化钡的共同成分。氧化钙的作用在于参予组成了 $2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 相成分, 稳定了可利用氧化钡。在掺氧化铪的发射物质 $5\text{BaO}\cdot 3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.6\text{Sc}_2\text{O}_3$ 中, 氧化铪的作用则在于它和铝酸盐中的可利用氧化钡结合为 $2\text{BaO}\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$, 成为电子发射源氧化钡或钡原子的载体, 它起控制和补充发射源的作用。这个机理得到实验证实。

一、引 言

在常用的铝酸盐中添加一定量氧化铪制成的一种新型钡钨阴极, 在本文中我们称它为“掺氧化铪铝酸盐钡钨阴极”。

我们从掺氧化铪的钨难熔盐实验数据^[1]发现有氧化钙存在时, 氧化铪才能促使钨难熔盐的发射性能显著提高。在铝酸盐钡钨阴极中掺一定量氧化铪后, 发射活性也显著提高, 那么这里的氧化铪是否也必须有氧化钙共存时才显示其作用呢? 这就是研究本课题的动机。

各种铝酸盐钡钨阴极的电子发射性能与其内部的活性物质密切相关。其发射性能按铝酸盐中氧化钡、氧化钙、氧化铝的成分比 532、311、411 的次序变好。掺氧化铪的铝酸盐阴极与一般铝酸盐阴极一样, 它的发射性能也是按其母体铝酸盐的成分比 532、311、411 的次序变好^[2]。由此我们预测掺氧化铪铝酸盐阴极中, 氧化铪的作用与其母体铝酸盐的成分有紧密关系。因此, 为弄清氧化铪的作用问题, 首先要研究母体铝酸盐中各成分的作用。这是本研究课题的主要内容。

二、铝酸盐钡钨阴极中氧化钙作用机理的研究

铝酸盐钡钨阴极早期的重要进展是在共低熔混合物 $5\text{BaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 或碱性铝酸盐 $3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 中添加氧化钙, 降低了铝酸盐的熔化温度, 增进了它的稳定性, 提高了阴极的发射能力。对这些良好作用的解释, 许多研究者有不同的描述。如文献[3]认为, 纯铝

酸钨阴极的发射水平显著低于同样孔隙度的 L 型阴极,是由于前者有中毒物质存在,更确切地说是由于铝酸盐中活性物质变质。文献[4]认为,氧化钙增进发射是由于增大了阴极表面孔端的发射。孔端发射的观点已为较多的实验所证实^[5]。这两种推断都是正确的,但是添加氧化钙后防止铝酸盐中活性物质变质是主要原因。

文献[6]在研究 $BaO-CaO-Al_2O_3$ 系统相图的基础上,提出铝酸盐被氧化钙固溶,增进了铝酸盐在空气中的稳定性,减少了变质成分,从而增大了发射。同时由于形成了含有氧化钙的固溶体,因而降低了活性物质的蒸发率。这虽然可以解释纯铝酸盐添加氧化钙的作用问题,但尚未能明确铝酸盐添加氧化钙后形成的固溶体的化学结构及其作用机理。下面我们将予以阐明。

1. 从 $BaO-CaO-Al_2O_3$ 系统的相图研究氧化钙的作用

作为电子发射源的氧化钨,在实用阴极制备过程中,必须在空气中具有相当稳定性。文献[6]报道了 $BaO-CaO-Al_2O_3$ 相图中有关区域(图1中的 B_3A 、 N 、 Q 和 P 各点)各成分的稳定性。最近,文献[7]给出了 $BaO-CaO-Al_2O_3$ 系统相图中在 $1250^\circ C$ 形成固溶体的诸成分。我们利用上述两部分数据组成图1所示的 $BaO-CaO-Al_2O_3$ 系统的相图,列出铝酸盐钨钨阴极所利用的成分区域。从中取出三种典型数据,列于表1,借此来研究氧化钙的作用。

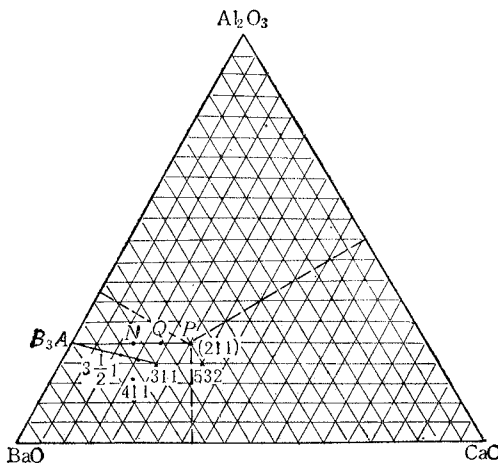


图1 $BaO-CaO-Al_2O_3$ 系统中渍制铝酸盐钨钨阴极所利用的成分区域

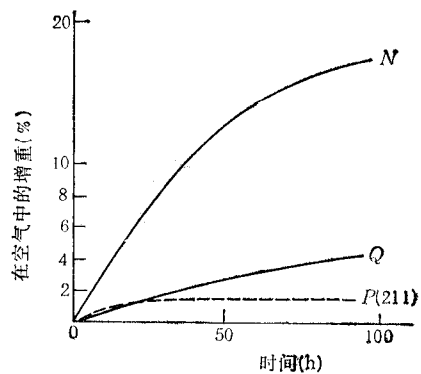


图2 $3BaO \cdot Al_2O_3$ 在部分 BaO 被 CaO 取代后在空气中的稳定性
 N 、 Q 的数据取自文献[6], P 点取自文献[8]

表1第I组数据对应的铝酸盐成分在空气中的稳定性曲线^[6,8]如图2所示。表1第II组数据对应的铝酸盐成分与活性物质蒸发率的关系^[9]如图3所示。从图2和图3粗略地看,似乎铝酸盐的稳定性增强和蒸发率降低是与氧化钙含量增加和氧化钨含量减少有关,但在后面将证明,它是由于铝酸盐添加氧化钙后,铝酸盐的化学结构发生变化的结果。

表1第I组数据所表达的铝酸盐固溶化过程是氧化钙逐步取代氧化钨。而在取代过程中,氧化钨加氧化钙始终保持 $3mol$ 。即 $3BaO \cdot Al_2O_3$ (B_3A 点) \rightarrow $2.5BaO \cdot 0.5CaO \cdot Al_2O_3$ (N 点) \rightarrow $2.28BaO \cdot 0.72CaO \cdot Al_2O_3$ (Q 点) \rightarrow $2BaO \cdot CaO \cdot Al_2O_3$ (P 点)。最后全部生成 $2BaO \cdot$

表 1 从图 1 中得到的三组数据

数据组	BaO-CaO-Al ₂ O ₃ 相图 1 中各点的符号	各成分的克分子百分比			BaO:CaO:Al ₂ O ₃ 克分子数比
		BaO	CaO	Al ₂ O ₃	
I	B ₃ A	75	0	25	3:0:1
	N	62.5	12.5	25	2.5:0.5:1
	Q	56	19	25	2.28:0.72:1
	P(211)	50	25	25	2:1:1
II	B ₃ A	75	0	25	3:0:1
	3 $\frac{1}{2}$ 1	66	12	22	3:0.5:1
	311	60	20	20	3:1:1
III	532	50	30	20	2.5:1.5:1
	211	50	25	25	2:1:1

CaO·Al₂O₃ 而达到最稳定。所以可以说,铝酸盐稳定性的增强是由于掺氧化钙后,逐步生成 2BaO·CaO·Al₂O₃ 结构的缘故。

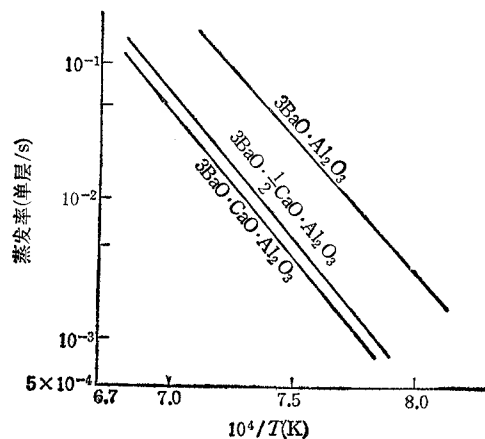
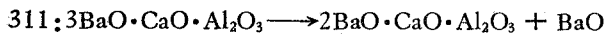
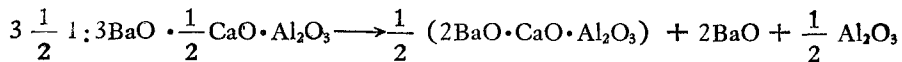
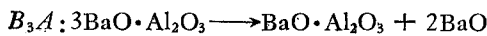
图 3 3BaO·Al₂O₃ 在添加 CaO 后蒸发率的变化^[9]

表 1 第 II 组数据所表达的蒸发率降低可以作如下的分析:



上述分析再联系图 3 曲线, 可以看到, 蒸发率降低主要不是由于可利用氧化钡含量的变化, 而是由于氧化钙的存在引起了化学结构的变化, 即出现了 2BaO·CaO·Al₂O₃。后面将证明 2BaO·CaO·Al₂O₃ 稳定了可利用的氧化钡。

对于表 1 第 III 组的 532 和 211 两种铝酸盐若以氧化钙含量作为铝酸盐稳定性的判据, 则 532 盐应比 211 盐稳定, 但事实上却相反, 而是 211 盐稳定性好。由此可以推断, 532 盐虽然含有更多的氧化钙, 但有一部分氧化钙不起稳定作用。这与文献[2]中提到的

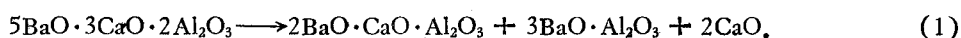
$5\text{BaO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 中存在氧化钙孤立相的结果是一致的。这就进一步证明,起不起稳定作用是形成不形成 $2\text{BaO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 结构,而不是氧化钙含量的多少。

2. 铝酸盐固溶体的化学结构和可利用的氧化钡

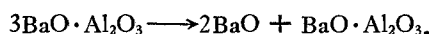
前面已经提出铝酸盐添加氧化钙后,稳定性(包括在空气中的稳定性和蒸发率)的改善是由于铝酸盐的化学结构发生变化引起的。铝酸盐添加氧化钙后熔化温度也明显下降,这说明了产生新的固溶体。我们拟从在给定温度下烧成的铝酸盐所表现的现象,如相成分、稳定性、发射活性以及溶化温度来推断铝酸盐的热化学过程和形成的固溶体的化学结构。最终从中得出各种铝酸盐中所掺氧化钙的作用机理。

铝酸盐固溶体的相成分及其发射性能是和铝酸盐的烧成工艺密切联系的。本文以在 1400°C 以下烧成的铝酸盐为研究对象。

(1) $5\text{BaO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 根据文献[2]的数据,532 盐中存在 $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{BaO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 CaO 三种相成分。那末 532 盐的化学过程必定如下所示:

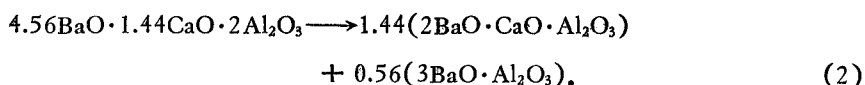


可利用的氧化钡的来源是

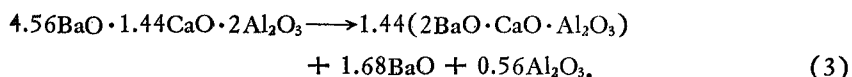


如以 $\text{BaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 中的 $1\text{mol Al}_2\text{O}_3$ 作为计算标准,则 $2.5\text{BaO} \cdot 1.5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 产生的可利用的氧化钡为 1mol 。而且这 1mol 氧化钡又是从碱性铝酸盐中分解出来的。这与 532 铝酸盐的发射性能持久相符。

(2) $4.56\text{BaO} \cdot 1.44\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 这一种铝酸盐是文献[6]给出的稳定性较好的铝酸盐。已如前述,它是由 0.72mol CaO 取代 $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中的 0.72mol BaO 构成的。它的固溶体组成可能有两种方式。一种是



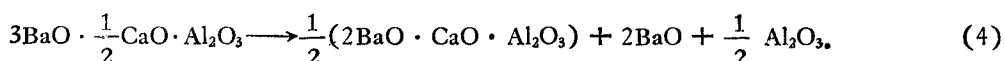
按此计算得到的可利用的氧化钡是 1.12mol 。如以 $1\text{mol Al}_2\text{O}_3$ 为计算标准,则只产生 0.56mol 氧化钡。这与该阴极所表现的发射活性是不相符的。另一种方式是



按此计算得的可利用的氧化钡以 $1\text{mol Al}_2\text{O}_3$ 为标准,则为 0.84mol 。与这种铝酸盐在实际应用中表现性能稳定,发射活性与 532 铝酸盐无显著差别是一致的。

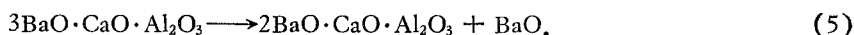
(3) $3\text{BaO} \cdot \frac{1}{2}\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{BaO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $4\text{BaO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 根据文献[10]和文献[2]给出的不同铝酸盐的发射水平和蒸发率的数据以及图 3 的曲线,可以推断这三种铝酸盐的固溶体组成和可利用的氧化钡的相对含量。

(a) $3\text{BaO} \cdot \frac{1}{2}\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的热化学过程可写成



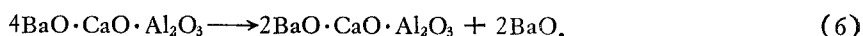
可利用的氧化钡是 2mol 。 $\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$ 以夹杂相存在于固溶体中。

(b) $3\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 的热化学过程可写成



可利用的氧化钡是 1mol 。

(c) $4\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 的热化学过程可写成



可利用的氧化钡是 2mol 。

根据实际应用的经验^[2,11], 311 铝酸盐的发射活性比 532 铝酸盐好, 但不及 411 和 $3\frac{1}{2}1$ 铝酸盐好。这说明(4)、(5)和(6)三个化学反应式是正确的。

现将从(1)一(6)式表示的化学过程得出的固溶体成分与它们的熔化温度的关系列于表 2。从表 2 便可以推断铝酸盐化学结构的实质。

表 2 各种铝酸盐固溶体的成分和熔化温度

铝酸盐简称	固溶体中存在的成分		夹杂相	熔化温度 (°C)
	共低溶体成分			
411	$2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	2BaO		1450—1500
$3\frac{1}{2}1$	$\frac{1}{2}(2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$	2BaO	$\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$	~1500
311	$2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	BaO		1500—1540
532	$2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	2CaO	~1550
4.56-1.44-2	$1.44(2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$	1.68BaO	$0.56\text{Al}_2\text{O}_3$	~1550
211	$2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$			1650

(1) 表 2 所列的铝酸盐熔化温度都在 $1500\sim 1550^\circ\text{C}$ 之间。这说明各种成分铝酸盐的结构之间存在着共同点, 即它们的固溶体的主要成分都是 $2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 BaO 或是 $2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和产生氧化钡的母体 $3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

(2) 各种铝酸盐中的可利用的氧化钡的含量随组成 532、311、411 的次序递增。这就可以解释为什么铝酸盐的发射性能随组分 532、311、411 次序递增。

(3) 铝酸盐的稳定性决定于可利用的氧化钡与 $2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成的共低溶体。

3. 铝酸盐中氧化钙作用机理小结

纯铝酸钡中掺氧化钙后, 将产生 $2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 相成分; 此相成分将与可利用的氧化钡或与产生可利用的氧化钡的母体 ($3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) 形成共低溶体; 从而使可利用的氧化钡稳定, 并降低其蒸发率。

氧化钙之所以能起有益作用不在于它的含量多少,而在于它形成了 $2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在给定配比的钼酸盐中,氧化钙的有效作用量是固定的。氧化钙过多则以夹杂相存在于固溶体中;过少则生成的 $2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 量将减少,这将使钼酸盐的稳定性变坏。

三、掺氧化铈钼酸盐阴极中氧化铈和氧化钙作用机理的研究

掺氧化铈钼酸盐阴极已报道的有 532、311 和 411 钼酸盐掺杂氧化铈^[2]。我们提出它们之间存在着共同的氧化铈和氧化钙作用机理。为了方便,本文研究以 $5\text{BaO}\cdot 3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.6\text{Sc}_2\text{O}_3$ 为代表的掺氧化铈钼酸盐阴极。

1977 年文献 [12] 提出具有实用意义的 $5\text{BaO}\cdot 3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.6\text{Sc}_2\text{O}_3$ 渍制钡钨阴极。但在 1973 年文献 [1] 已发表了氧化铈的难熔盐的发射数据,文中给出的 $3\text{BaO}\cdot \frac{1}{4}\text{CaO}\cdot \frac{1}{4}\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot \frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3$ 的发射性能业已达到 $5\text{BaO}\cdot 3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.6\text{Sc}_2\text{O}_3$ 的水平。所以说后者是前者的发展

1. $\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 中间化合物的基础数据

很早就有人研究碱土氧化物和稀土氧化物之间的化合物,其中也包括扩大的稀土元素钇和铈。1965 年文献 [13] 研究了 $\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 系统的一部分化合物,发现了 $\text{BaO}\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$ (即 BaSc_2O_4) 和 $3\text{BaO}\cdot 2\text{Sc}_2\text{O}_3$ (即 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$)。1974 年文献 [14] 为了寻找热阴极材料,研究了存在于 $\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 系统的化合物,证实了文献 [13] 的结果。1982 年文献 [15] 发表了研究 $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 系统中相成分的结果,本文利用上述文献中的有关数据,在表 3 中列出了 $\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 系统的相成分及其在空气中的稳定性,并据此用来判断掺氧化铈发射材料的性能。

表 3 在 $1400-1500^\circ\text{C}$ 烧成的 $\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 系统中存在的相成分及其稳定性^[13,14]

组分 (mol%)		存在的相成分	样品在空气中放置 48 小时后的增重 (重量%)
Sc_2O_3	BaO		
87.8	14.2	$\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{BaO}\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$	没有变化
66.6	33.3	$\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{BaO}\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$	没有变化
50.0	50.0	$\text{BaO}\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$	没有变化
42.8	57.2	$\text{BaO}\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3 + 3\text{BaO}\cdot 2\text{Sc}_2\text{O}_3$	没有变化
40.0	60.0	$3\text{BaO}\cdot 2\text{Sc}_2\text{O}_3$	没有变化
37.5	62.5	$3\text{BaO}\cdot 2\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{痕量 } 2\text{BaO}\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$	0.6
35.3	64.7	$3\text{BaO}\cdot 2\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{若干 } 2\text{BaO}\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$	3.0
33.3	66.6	$3\text{BaO}\cdot 2\text{Sc}_2\text{O}_3 + 2\text{BaO}\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$	6.7
25.0	75.0	潮解,不能进行 X 射线分析	12.0

从表 3 可以总结出以下几点:

- (1) $\text{BaO}\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$ 和 $3\text{BaO}\cdot 2\text{Sc}_2\text{O}_3$ 两种钼酸盐是最稳定的;
- (2) Sc_2O_3 含量越多,越容易生成 $\text{BaO}\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$ 相成分,但这种相成分不能产生可利用的氧化钡,所以不是发射材料;

(3) BaO 含量越多,越容易生成富 BaO 的钪盐酸。富 BaO 的钪酸盐可以产生大量可利用的氧化钡,是有用的发射材料。

2. BaO-CaO-Sc₂O₃-y₂O₃ 难溶盐系统的发射性能与其成分变化的关系

本文所研究的以 $5\text{BaO}\cdot 3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.6\text{Sc}_2\text{O}_3$ 为代表的铝酸盐阴极是从 $3\text{BaO}\cdot \frac{1}{4}\text{CaO}\cdot \frac{1}{4}\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot \frac{1}{2}\text{y}_2\text{O}_3$ 演变来的。因此,先分析 BaO-CaO-Sc₂O₃-y₂O₃ 系统的成分变化对发射性能的影响,这有助于解释氧化钪的作用。现将我们所整理的数据和我们的简要判断示于表 4。从表 4 中的系统成分变化可以看出,氧化钙和氧化钪的作用是互相联系

表 4 BaO-CaO-Sc₂O₃-y₂O₃ 系统的成分变化对其性能的影响

序号	系统成分 BaO:Sc ₂ O ₃	熔化温度	零场发射 (1000°C) 蒸发情况	对性能的简要判断
1	BaO·Sc ₂ O ₃ 1:1	1900°C		不能作为发射材料
2	3BaO·2Sc ₂ O ₃ 3:2	1950°C	1.5—4A/cm ² (1100°C)	只适用于制备“压制钡钨阴极”
3	3BaO·Sc ₂ O ₃ 3:1	1710°C	发射更好,寿命长、蒸发大	(2)、(3)比较,降低 Sc ₂ O ₃ 含量对发射无影响。
4	$3\text{BaO}\cdot \frac{1}{2}\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot \frac{1}{2}\text{y}_2\text{O}_3$ 3: $\frac{1}{2}$	1790°C	3.4A/cm ² 蒸发量适中	(2)、(4)比较,降低 Sc ₂ O ₃ 含量,发射基本不变。
5	$3\text{BaO}\cdot \frac{1}{2}\text{CaO}\cdot \frac{1}{2}\text{y}_2\text{O}_3$ 3:0	1730°C	2.9A/cm ² 蒸发量非常小	以 CaO 代替 Sc ₂ O ₃ , 则发射下降,而蒸发明显降低
6	$3\text{BaO}\cdot \frac{1}{4}\text{CaO}\cdot \frac{1}{4}\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot \frac{1}{2}\text{y}_2\text{O}_3$ 3:0.25	1680°C	5A/cm ²	(4)、(6)比较,只有在钪盐中含 CaO 时掺入 Sc ₂ O ₃ , 发射水平才大大提高。
7	$5\text{BaO}\cdot 3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.6\text{Sc}_2\text{O}$ 2.5:0.3	1500°C	5A/cm ²	由(6)演变来的。
8	$5\text{BaO}\cdot 3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 5:0	1550°C	2.5A/cm ²	(7)、(8)比较,没有 Sc ₂ O ₃ 时发射将下降。

表 5 氧化钪和氧化钙含量对发射性能的影响

表 4 中的序号	1	2	3	4	6	5
BaO:Sc ₂ O ₃	12:12	12:8	12:4	12:2	12:1	12:0
发射水平	递增 				最好	较差
含 Sc ₂ O ₃ 或 CaO	仅含 Sc ₂ O ₃ 不含 CaO				含 Sc ₂ O ₃ 和 CaO	仅含 CaO 不含 Sc ₂ O ₃

的。为了便于研究这些问题,把表 4 中的有关数据编为表 5 的形式。

从表 4 和表 5 可知:

(1) 对于难熔盐系统,发射水平随 BaO 与 Sc₂O₃ 的比值增高,即随 Sc₂O₃ 含量减少而增高,但是不含有一定量的 Sc₂O₃ 也不行。

(2) 当 Sc₂O₃ 含量减少到最低限度时,添加氧化钙后,发射水平又显著增高,这表明 $3\text{BaO} \cdot \frac{1}{4}\text{CaO} \cdot \frac{1}{4}\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3$ 的发射水平不是 Sc₂O₃ 或 CaO 的单独贡献,而是氧化钪和氧化钙的共同作用。

(3) $3\text{BaO} \cdot \frac{1}{2}\text{CaO} \cdot \frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3$ 的蒸发量比 $3\text{BaO} \cdot \frac{1}{2}\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3$ 的低,熔化温度也低,这表明氧化钙具有结合氧化钡的作用。相当于它在铝酸盐中的作用。

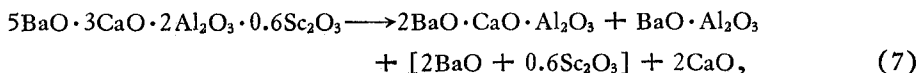
从上述现象可以推断,氧化钪和氧化钙的作用是互相联系的,对发射体起整体效应。掺氧化钪不起主要作用,生成的难熔盐的熔点高,因此在发展过程中被氧化铝所取代。

3. 掺氧化钪铝酸盐中氧化钙和氧化钪增进发射的机理

本文研究的 $5\text{BaO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.6\text{Sc}_2\text{O}_3$ 是用化学沉淀法制成的,不经过预烧结即用于浸渍阴极。

前面得出结论: $3\text{BaO} \cdot \frac{1}{4}\text{CaO} \cdot \frac{1}{4}\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3$ 的发射水平高是氧化钪和氧化钙的共同作用。表 4 中的 532 铝酸盐添加了 0.6mol 的氧化钪也明显提高发射。其中氧化钪的作用尚未见文献报道。我们提出以下观点并予以论证。

(1) 氧化钪在 $5\text{BaO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.6\text{Sc}_2\text{O}_3$ 中的结构形式,铝酸盐渍制钡钨阴极掺氧化钪的方式还可以是在阴极表面上浸润硝酸钪溶液或溅散氧化钪薄膜^[2];或是把氧化钪掺在制钨海绵的钨粉中^[6]。尽管掺氧化钪的方式不同,但氧化钪都不可避免地要与阴极表面孔端中的氧化钡或是钡原子结合,因此掺氧化钪的阴极增进发射水平,也将如表 4 所示是由于氧化钪与氧化钡结合的结果。二者结合形成的化学结构式取决于掺氧化钪的铝酸盐中提供的可利用的氧化钡含量;在给定可利用的氧化钡含量时则取决于氧化钪的添加量。对于掺氧化钪的 532 铝酸盐将发生下列热化学过程:



式中 $[2\text{BaO} + 0.6\text{Sc}_2\text{O}_3]$ 中的 2BaO 应是可利用的氧化钡,现在再从理论计算和实验两方面来证明(7)式中存在的可利用的 2mol 氧化钡。从表 3 BaO-Sc₂O₃ 系统中可知,形成有效发射体 $3\text{BaO} \cdot 2\text{Sc}_2\text{O}_3$ 的氧化钡和氧化钪的克分子百分比是 60 比 40, 低于这个比值则逐渐增加非发射成分 BaO·Sc₂O₃。那么掺氧化钪 532 铝酸盐中的 2mol 可利用的氧化钡,可允许的氧化钪最大含量可以下式得出

$$3\text{BaO} \cdot 2\text{Sc}_2\text{O}_3 = 2\text{BaO} \cdot x\text{Sc}_2\text{O}_3, \\ x = 1.33\text{mol}$$

此即为掺氧化钪 532 铝酸盐中氧化钪的最大添加量。为了证实这个计算结果,我们进行了在 532 铝酸盐中添加不同含量氧化钪的发射性能实验。添加量分别为 1.22、0.6 和 0.2mol。实验结果是,添加量为 0.6mol 时发射性能最好。实际应用的阴极就是采用此值

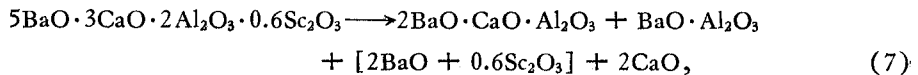
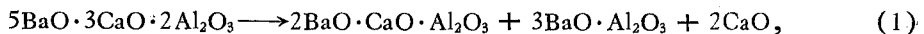
附近的添加量;添加 0.2mol 时,阴极的发射水平接近于添加 0.6mol 氧化钪的,但一致性差。添加 1.22mol 时,阴极发射水平与添加 0.6mol 氧化钪的相比未见增进。这个值与计算值 1.33mol 基本一致。这证实掺氧化钪 532 铝酸盐可以提供 2mol 可利用的氧化钡,它可与氧化钪结合。

在我们所研究的 $5\text{BaO}\cdot 3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.6\text{Sc}_2\text{O}_3$ 中 2BaO 与 $0.6\text{Sc}_2\text{O}_3$ 结合成什么样结构的钪酸盐呢? 根据表 3 实验数据,当氧化钡和氧化钪克分子比超过 3 比 1 时,形成 $2\text{BaO}\cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$ 将是主要的。因此可以断定 2mol 可利用的氧化钡和 0.6mol 氧化钪结合,形成 0.6mol 的 $2\text{BaO}\cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$, 并剩余 0.8mol 可利用的氧化钡。下面将证实 $2\text{BaO}\cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$ 起载体作用,而剩余的可利用的氧化钡则是作为电子发射源依附在载体中。

(2) $2\text{BaO}\cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$ 构成发射源氧化钡或钡原子的载体这个观点是我们综合了各方面的实验结果提出的:(a) 在 532 铝酸盐中掺氧化钪时,当氧化钪含量达到最佳值后,再增加含量发射水平并不随之增高。文献[17]也提出氧化钪的最佳添加量。根据这些实验结果,可以推断,掺氧化钪铝酸盐阴极的发射水平不是随着所形成的 $2\text{BaO}\cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$ 数量增多而增高;(b) 在掺氧化钪的各种铝酸盐阴极中,它们的发射水平,如同 M 型阴极一样,按照它们的母体铝酸盐组成 532、311、411 次序递增^[2]。这说明掺氧化钪铝酸盐阴极的发射水平是随可利用的氧化钡含量增多而增高的;(c) $2\text{BaO}\cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$ 本身的特性,它是富 BaO 的 $\text{BaO}\cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$ 系统的化合物,可以在低于 1400°C 生成。 $2\text{BaO}\cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$ 有个很重要的特性,就是能够溶解 BaO,又能把它放出来^[14]。

根据上述结果,我们推断 $2\text{BaO}\cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$ 是作为电子发射源氧化钡或是钡原子的载体。按其本身特性,具有控制和补充氧化钡或钡原子的能力。这个载体与氧化钡或钡原子之间存在着某种形式的结合力:物理结合力或是弱的化学键力,使发射源稳定,因而也就可以保持住更多的发射中心。这就可以解释掺氧化钪铝酸盐阴极的发射水平显著地高于不掺氧化钪铝酸盐阴极;也就可以解释掺氧化钪铝酸盐阴极蒸发率为什么下降。

(3) 掺氧化钪铝酸盐中氧化钙的作用,我们比较(1)和(7)式:



可以得出,在掺氧化钪的铝酸盐中,氧化钙的作用也是形成 $2\text{BaO}\cdot \text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 起稳定可利用的氧化钡的作用。可利用的氧化钡的一部分与氧化钪形成 $2\text{BaO}\cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$ 载体,使阴极性能臻于完善。虽然我们没有研究无氧化钙存在下,阴极性能是什么情况,但从表 4 中可以看出,氧化钡、氧化钙和氧化钪三者对于改善阴极性能的共同贡献。因此可以断定在掺氧化钪铝酸盐阴极中,氧化钙成分也是不可缺少的。

四、结 论

(1) 在铝酸盐中掺一定量的氧化钪使原来的铝酸盐阴极的发射性能显著增高、活性物质的蒸发率下降,已有足够的实验结果证实^[17-20]。但是他们都把这类阴极称为钪酸盐钡钨阴极。本文的研究结果表明,一定量的氧化钪虽然能显著地提高阴极发射能力,但提

高的幅度则取决于各种钼酸盐中可利用的氧化钡的含量。因此可以断言, 电子发射源是母体钼酸盐中的可利用的氧化钡, 而不是氧化铪本身。因此把这类阴极称为“掺氧化铪钼酸盐阴极”更能反映其本质。

(2) 本文判明在各种钼酸盐中都存在共同的固溶体成分, 即都有 $2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和可利用的氧化钡或它的母体 ($3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) 相成分。而氧化钙的作用是参予组成 $2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, 并与可利用的氧化钡或它的母体形成共低熔体, 从而在一定程度上增进了钼酸盐中的可利用的氧化钡的稳定性。

(3) 我们提出了掺氧化铪钼酸盐阴极中氧化铪和氧化钙的作用机理。氧化钙仍起在钼酸盐中的原有作用。氧化铪则是参予组成发射源的载体。这个载体结构是 $2\text{BaO}\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$, 它具有控制和补充发射源氧化钡或钡原子的作用。并从计算和实验证明了我们提出的氧化铪的作用机理。

江定健同志提供了有关铪酸盐钡钨阴极的实验数据, 并进行了有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] O. G. Koppus, U. S. Patent 3719856 (1973).
- [2] J. L. Cronin, *IEE Proceedings-I* 28, Part 1(1981), 19.
- [3] E. S. Rittner, W. C. Rutledge, R. H. Ahlert, *J. Appl. Phys.* 28(1957), 1468.
- [4] I. Brodie, R. O. Jenkins, *British J. Appl. Phys.* 8(1957), 27.
- [5] 吴兆皓, “论述钡钨阴极发射面的本质”, 中国电子学会真空电子学学会第四届学术年会论文摘要汇编, (1982年12月, 上海), 第133页。
- [6] 北京电真空器件研究所阴极研究室, “钼酸盐钡钨阴极的改进及应用”, 前向波放大管和钡钨阴极经验交流会资料汇编(会议会务组编印, 1972年, 12月), 第200页。
- [7] R. A. Lipeles, H. K. A. Kan, *Appl. Surf. Sci.*, 16(1983), 189.
- [8] A. И. Мельников, A. В. Морозов, Б. Н. Попов, А. А. Маклаков, *Изв. АН СССР, серия физическая*, 22(1958), 613.
- [9] I. Brodie, R. O. Jenkins, *J. Electronics*, 2(1957), 457.
- [10] K. Dudley, *Advances in Electron Tube Technique* (5th National Conference 1961), 154.
- [11] 国光电子管厂二车间, “钡钨阴极的生产和应用情况”, 前向波放大管和钡钨阴极经验交流会资料汇编(会议会务组编印, 1972年12月), 第208页。
- [12] A. I. A. Vanstratum, J. G. Vanos, J. R. Blatter, P. ZaIm, U. S. Patent 4007393 (1977).
- [13] Л. Н. Комиссарова, Б. И. Покровский, *Журнал Неорганической Химии*, 10(1965), 2826.
- [14] W. Kwestroo, H. A. M. Vanttal, C. Langeris, *Materials Research Bulletin*, 9(1974), 1623.
- [15] W. Kwestroo, C. Langeris, H. Nabben, *ibid.*, 17(1982), 641.
- [16] S. Yamamoto, S. Taguchi, T. Aida, S. Kawase, *Appl. Surf. Sci.* 17(1984), 504.
- [17] 陶肃秋、周志正、吴永德, 电子管技术, 1984年, 第4期, 第45页。
- [18] 白振纲、江定健、张洪来、曾昭侯, 电子学通讯, 3(1981), 191.
- [19] 江定健、白振纲、张洪来、曾昭侯, “浸渍铪酸盐钡钨阴极”, 中国电子学会真空电子学学会第四届学术年会论文摘要汇编(1982年12月, 上海), 第135页。
- [20] 曾昭侯, 电子管技术, 1984年, 第3期, 第7页。

STUDY ON THE ROLE OF CALCIUM OXIDE AND SCANDIUM OXIDE IN THE IMPREGNATED BARIUM ALUMINATE CATHODE

Wu Zhaohao

(Institute of Electronics, Academia Sinia)

The role of calcium oxide in the barium aluminate and that of calcium oxide and scandium oxide both doped in the impregnated barium aluminate cathode are analytically studied. The results indicate that there are common constituents, i.e. $2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ and utilizable barium oxide in the emission substances of various impregnated barium-calcium-aluminate cathodes. The calcium oxide in the barium aluminates participates in constituting $2\text{BaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. It makes the utilizable barium oxide stable. The scandium oxide doped in the barium-calcium-aluminate $5\text{BaO}\cdot 3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.6\text{Sc}_2\text{O}_3$ combines with the utilizable barium oxide to constitute the $2\text{BaO}\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$. This compound is supposed to be a carrier for barium oxide or barium atom which is the electron source, and it plays the role in controlling and replenishing the electron source. The proposed mechanism has been proved by some experimental data.