

利用活性浸渍物质提高热阴极电流密度的实验研究和理论模型

阴生毅^① 吕昕平^② 任峰^① 卢志鹏^{①②} 王欣欣^①
王宇^① 郝娇^① 张琪^① 李阳^①

^①(中国科学院空天信息创新研究院高功率微波源与技术重点实验室 北京 100190)

^②(中国科学院大学 北京 100049)

摘要: 通过发展新的活性物质成分系统及其制备方法以提升钪系阴极的电子发射性能,是当今热阴极特别是大电流密度阴极领域的研究重点。该文提出一种由多元金属氧化物构成的新型高活性浸渍物质,显著提升了钪在阴极中的添加比例,大幅提高了阴极的发射电流密度。将冷冻干燥法应用到该活性物质前驱体的制备过程中,有效解决了传统固相合成方法在机械式破碎、研磨和混合等工序中存在的不可控、不均匀等问题。采用了新的成分系统与新的制备方法制得活性物质的阴极,在真空二极管测试和电子枪测试中分别取得了超过500 A/cm²和218.5 A/cm²的脉冲发射电流密度。在二极管直流测试条件下,阴极的寿命测试进行了10500 h后仍未出现发射电流下降的现象;而在电子枪中的大工作比(5%)脉冲测试条件下,阴极在工作了2010 h后仍维持了超过50 A/cm²的较大发射电流密度。借助深紫外—光/热发射电子显微镜(DUV-PEEM/TEEM)分析发现,相较传统的钪系阴极,新制备的大电流密度阴极表面的热电子发射位点数量增加,微区发射面积显著增大。最后,提出一种“二叉树”发射模型,以期阐释钪系阴极采用新活性物质后获得高发射特性的物理机制。

关键词: 浸渍扩散阴极; 电子发射; 液相合成法; 冷冻干燥法

中图分类号: O462.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-5896(2021)10-3058-10

DOI: 10.11999/JEIT210087

Experimental Study and Theoretical Model for Increasing the Current Density of Thermionic Cathodes through Active Impregnant Substance

YIN Shengyi^① LÜ Xinping^② REN Feng^① LU Zhipeng^{①②} WANG Xinxin^①
WANG Yu^① HAN Jiao^① ZHANG Qi^① LI Yang^①

^①(Key Laboratory of High Power Microwave Sources and Technologies, Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

^②(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Developing new active substance composition system and its preparation method to enhance scandate cathode's emission property is a hotspot in the research field of thermionic cathode especially high-emission cathode. A novel highly active impregnant substance consisting of polymetallic oxide which apparently increases scandium's appending proportion and greatly enhances cathode's emission current density is put forward in this paper. Freeze-drying method is applied into preparation of the active substance's precursor and effectively solves the problem of inhomogeneity and uncontrollability in the mechanical crushing, grinding and mixing procedures of conventional solid-phase synthesis routine. Cathode which adopted novel composition system and substance acquired by new preparation routine reaches a pulse emission current density of above 500 A/cm² under close-spaced diode configuration and 218.5 A/cm² in an electron gun. Under the DC diode experimental configuration, the cathodes' emission lifetime test has endured for 10500 hours with no emission current drop; while in the electron gun with a pulse drive of heavy duty cycle (5%), the cathode maintains a big workload of more than 50 A/cm² after having worked for 2010 hours. Via Deep UltraViolet laser-Photo Emission and Thermal Emission Electron Microscopy (DUV-PEEM/TEEM) analyzation, the phenomenon of

收稿日期: 2021-01-21; 改回日期: 2021-04-19; 网络出版: 2021-05-07

*通信作者: 阴生毅 ysy210@163.com

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1105200)

Foundation Item: National Key R&D Program of China (2018YFB1105200)

thermionic emission points' amount increases and emitting micro-area expands on the newly prepared high-emission cathode's surface is observed. Finally, a 'binary tree' emission model is brought up, hoping to explain the physical mechanism of scandate cathode's high emission character with new active substance.

Key words: Impregnated dispenser cathode; Electron emission; Liquid phase synthesis; Freeze-drying method

1 引言

钨系阴极有着工作温度低、发射电流密度大的特点,是热阴极领域的研究重点^[1]。在实际生产中,钨在浸渍扩散阴极的活性浸渍物质中的添加比例往往不超过4~5 wt%^[2],限制了钨系阴极发射潜力的进一步挖掘。作者此前曾提出过一种新型高发射活性浸渍物质,通过多种阴极活性物质联合添加的方式,提升了钨在活性物质中的添加比例,并取得了171.6 A/cm²的拐点处脉冲发射电流密度^[3]。该新型物质的成分为26BaO·29SrO·8Sc₂O₃·7CaO·Al₂O₃多元金属氧化物系统。然而,该型活性物质的成分较为复杂,原料种类较多;在各固体原料的机械式破碎、研磨和混合的工艺过程中,机械方法固有的不均匀、不可控等缺陷易导致产品中出现微观颗粒形貌不一致、元素分布不均匀等问题^[4],最终影响到浸渍阴极发射性能的一致性。

液相合成法能使物质的各组分在分子层面上均匀混合^[5]。在目前的阴极活性物质的制备研究中,最常见的液相合成法是共沉淀法^[6-8]。然而,共沉淀法对溶液温度^[9]、搅拌速率^[10]、滴定速率^[11]、沉淀剂种类^[12]和溶液pH值^[13]等环境条件较为敏感,不适用于成分较为复杂的新型活性物质的制备。冷冻干燥法是另一种液相合成方法,属于溶剂蒸发法。其通常做法是在常温常压下制备出前驱体的混合溶液并冻结成固溶体,随后在低温真空环境下使溶剂充分升华,得到干燥的前驱体。与共沉淀法相比,冷冻干燥的过程中不发生化学反应,只发生物理变化,因此对环境条件的要求较为宽松;冷冻干燥法省去了沉淀的抽滤、洗涤、烘干和破碎等工序,因此能够节约工艺设备、缩短工艺流程。冷冻干燥法在食品、生物医药、纳米功能材料等领域已经得到了广泛的应用^[14-16],制取浸渍扩散阴极用活性物质的研究尚属首次。

2 实验方法

2.1 冷冻干燥法制取新型活性物质并浸渍阴极

结合冷冻干燥法的工艺特点及新型活性物质的化学组成,须按照以下原则选取原料试剂:

(1) 原料试剂须是可溶性盐,以便于溶于水制成前驱体溶液(本实验选择去离子水作为溶剂);

(2) 活性物质的组成为多元金属氧化物,因此原料试剂须是相应金属元素的含氧酸盐;

(3) 原料试剂须能在烧结过程中受热分解,以获得产品所需的金属氧化物。

按照上述原则,原料试剂可以从钡(Ba)、锶(Sr)、钙(Ca)、铝(Al)和钪(Sc)这5种元素的可溶性硝酸盐、乙酸盐、草酸盐或三者的组合中选择。实验中选取的固体原料试剂品类及称量比例相应为:30 wt% (CH₃COO)₂Ba, 15 wt% (CH₃COO)₂Sr, 15 wt% (CH₃COO)₂Ca·H₂O, 20 wt% Al(NO₃)₃·9H₂O和20 wt% Sc(NO₃)₃·7H₂O,所有固体试剂均为化学纯。调整钡盐和钪盐的比例以获得4组Ba:Sc原子比分别为16:9,19:9,22:9和25:9的成分系统。

将全部固体原料按100 mL溶剂:15 g溶质的比例溶于去离子水,经磁力搅拌器充分搅拌后得到透明澄清且均匀混合的前驱体溶液。用液氮迅速冻结溶液,防止溶质在较缓慢的凝固过程中因溶剂结晶速率的各向异性而出现偏析。将冻结的固溶体放置于真空冷冻干燥机内(冷阱温度<-55 °C,腔体真空度<9 Pa)维持48 h,充分升华溶剂,获得干燥的前驱体粉末。

随后须在氢气氛围下高温烧结前驱体粉末以获取活性物质产品。而由于原料中含有硝酸盐,在受热分解时会产生氮氧化物(NO_x),直接在氢炉中烧结会带来污染甚至引发爆炸,因此需要首先在马弗炉中以较低温度进行脱氮预烧结。将前驱体粉末装入99%氧化铝陶瓷坩埚,送入马弗炉中,在500 °C保温1 h。脱氮后的前驱体装入镍舟,送入氢炉中,在900 °C下加热30 min,所得粉末即为活性物质的产品;产品经研磨后可贮存于磨口瓶中待用,也可以直接取用并浸渍阴极。

选用孔度为24%~25%的多孔钨海绵基体,堆垛或涂敷活性物质于阴极表面后,在氢炉环境下升温至1730 °C并保温1 min,将活性物质浸入阴极基体。各原子比例的活性物质随机取样并同时浸渍2~3只阴极。浸渍后,阴极发射端的直径车削至Φ1 mm。

2.2 阴极发射性能及寿命测试

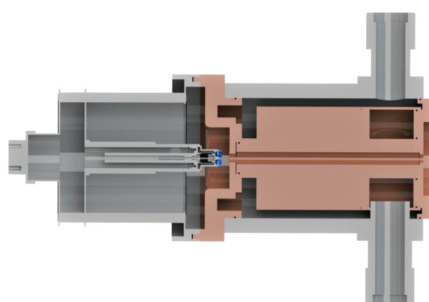
2.2.1 阴极发射性能测试

分别在水冷钨阳极真空二极管测试平台内和电子枪中进行阴极发射性能测试。真空二极管内,腔体真空度优于2×10⁻⁵ Pa,阴极发射端面距离钨阳极靶的距离为0.20 mm。阴极在1150 °C_B(“B”意

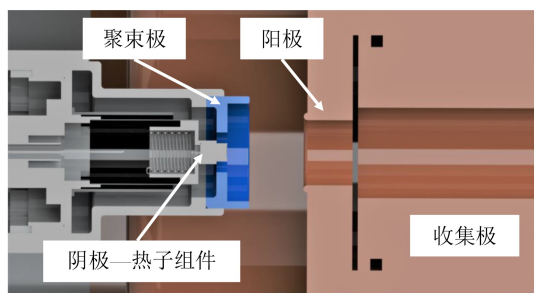
为亮度温度,由KELLER PV11AF1光学测温计测得)下激活阴极2 h,随后于 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}_B$ 测量其脉冲发射性能:接通测试电源,施加宽度 $5\text{ }\mu\text{s}$ 、重复频率 20 Hz 、工作比 0.01% 的方波脉冲激励信号,电压幅值的变化区间为 $50\sim 3000\text{ V}$,记录阴极发射电流密度随电压幅值变化的情况,绘制I/U曲线。

在真空二极管中同样可以测量阴极的欠热特性,又称温度跌落特性:在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}_B$ 下施加一定幅值的电压,支取特定的发射电流;维持电压不变,逐步降低灯丝电流以改变阴极温度;用CIT-2M2红外测温仪监测并实时记录阴极温度,测量阴极发射电流并绘制其随温度跌落的曲线。以初始电流为 100% ,将电流数据作归一化处理,得到阴极的Miram曲线,并在同一直角坐标系内相交一系列表面功函数不同的理查德森-杜希曼(Richardson-Dushman)曲线族,得到阴极的实际功函数分布(Practical Work Function Distribution, PWF)曲线^[17]。

将阴极装入电子枪中,其结构如图1所示。阴极发射端直径 Φ 为 1 mm ,以组件的形式加热;阳极与收集极均通水冷以充分冷却,二者短路。烘排结束后,管内真空度优于 $5\times 10^{-7}\text{ Pa}$;为维持管内高真空,还须在电子枪末端安装一个钛泵(图1中未画出)。方波脉冲的宽度同样为 $5\text{ }\mu\text{s}$,重复频率 20 Hz ,工作比 0.01% ,电压区间为 $5000\sim 30000\text{ V}$ 。测试阴极工作于不同温度时其发射电流随电压变化的情况,绘制I/U曲线。



(a) 试验电子枪整管示意图

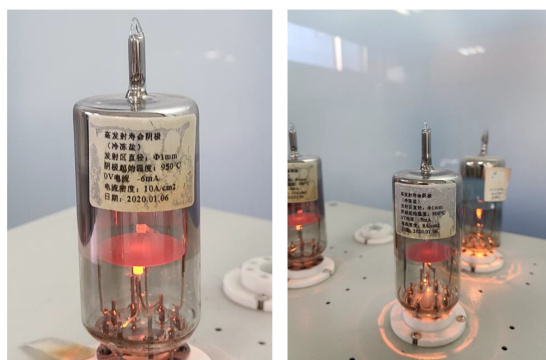


(b) 电子枪阴极局部放大图

图1 装有新型活性阴极的电子枪的结构示意图

2.2.2 阴极发射寿命测试

分别于真空二极管和电子枪中进行阴极发射寿命测试。在二极管测试中,两只阴极被封入玻璃管壳中,安装于直流寿命测试台上。一只阴极工作于 $950\text{ }^{\circ}\text{C}_B$,其直流发射负载为 10 A/cm^2 ;另一只工作于 $900\text{ }^{\circ}\text{C}_B$,发射负载为 8 A/cm^2 ,如图2所示。电子枪内阴极的发射寿命测试环境与图1完全相同。区别在于,方波脉冲的宽度为 $50\text{ }\mu\text{s}$,频率为 1000 Hz ,工作比 5% ;阴极工作温度为 $1065\text{ }^{\circ}\text{C}$,其发射负载须始终不低于 50 A/cm^2 。为方便监测,用Pearson 150电流互感器测量阳极地线上采集到的发射电流,并以电压信号的形式输出到Tektronix TBS2000B示波器上,每 1 mV 电压值代表 2 mA 的发射电流。



(a) $10\text{ A/cm}^2, 950\text{ }^{\circ}\text{C}$

(b) $8\text{ A/cm}^2, 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

图2 用于阴极直流发射寿命测试的玻璃管壳

3 测试与表征结果

3.1 阴极脉冲发射性能测试结果

4组活性物质中Ba:Sc原子比分别为 $16:9, 19:9, 22:9$ 和 $25:9$ 的阴极的二极管脉冲发射特性曲线如图3所示。4组阴极的最大发射电流密度均超过了 500 A/cm^2 且均尚未出现进入温度限制区的明显转折,电压为 3000 V 时最大发射电流密度分别为 $532.98, 556.28, 538.20$ 和 528.01 A/cm^2 ;注意到活性物质中Ba:Sc原子比越接近 $2:1$ 时,阴极的最大发射电流密度越高。图示发射特性曲线在空间电荷限制区内的斜率分别为 $1.34, 1.37, 1.32$ 和 1.31 。根据空间电荷限制作用下的柴尔德-朗缪尔(Child-Langmuir)定律,阴极发射特性曲线斜率的理想值为 $3/2$,实际斜率越接近理想值则意味着阴极发射越均匀。由此可知,活性物质中Ba:Sc原子比越接近 $2:1$,阴极发射的均匀性越好。

同时浸渍随机取样的同一种新型活性物质的3只阴极的脉冲发射特性曲线如图4所示。3条特性曲线变化趋势几乎一致,斜率均为 1.30 ,所取得的最

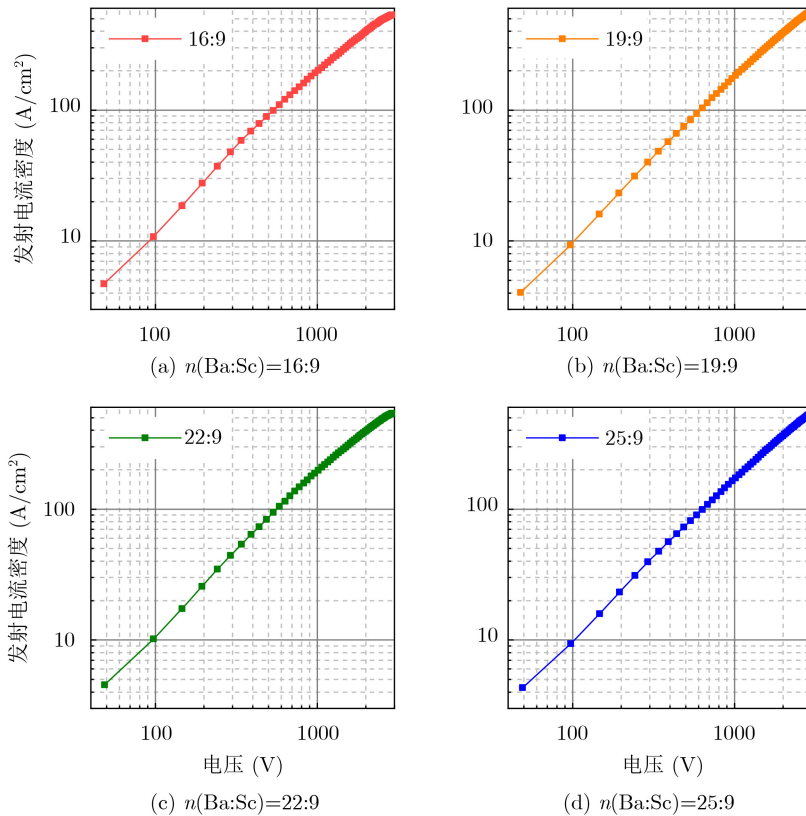


图3 不同Ba:Sc原子比的阴极的脉冲发射双对数特性曲线

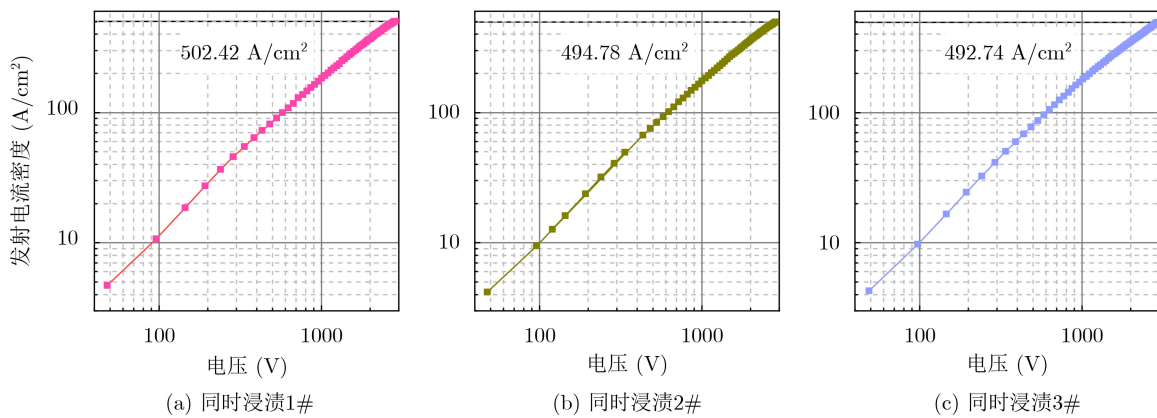


图4 浸渍随机取样的新型活性物质的3只阴极的脉冲发射特性曲线

大发射电流密度分别为502.42, 497.78和492.74 A/cm², 相差不超过2%, 表明冷冻干燥法对阴极发射性能的一致性有所改善。

电子枪阴极工作在1120 °C, 1050 °C, 1000 °C和950 °C下的发射特性曲线如图5(a)所示。4条曲线均保持了较好的线性, 27000 V时的最大发射电流密度分别为218.49, 178.25, 135.98和103.13 A/cm²。

3.2 阴极发射寿命测试结果

二极管条件下的阴极直流发射寿命测试于2020年1月开始, 截至目前已经进行了10500 h。两只阴极均尚未出现明显的发射衰减。电子枪中的脉冲发射寿命测试自2020年9月起持续至11月, 进行

了2010 h, 其间发射电流密度始终不低于50 A/cm², 最大发射电流密度约为52.5 A/cm², 最小约为50.9 A/cm², 发射衰减约为2.91%。图5(b)为电子枪阴极的发射寿命曲线。

3.3 阴极的欠热特性测试结果

Ba:Sc原子比为22:9的阴极的Miram曲线见图6(a)。在1100 °C_B下支取320, 160, 80和40 A/cm²的初始电流密度时, 所需电压分别为1490, 825, 481和272 V。在理想Miram曲线中, 初始电流密度相差1倍的两条曲线位于同一百分比时的横向温度间隔约为40 °C。图6(a)所示Miram曲线中电流密度达到24, 48, 96和192 A/cm²时, 温度

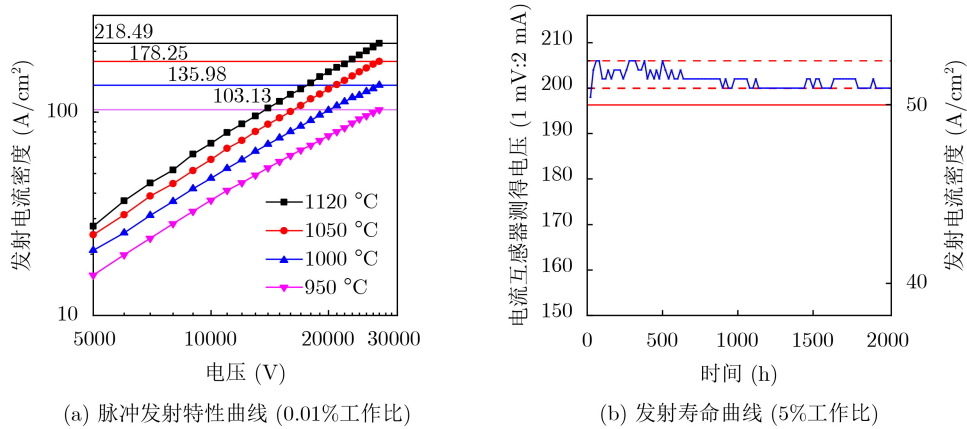


图5 电子枪阴极脉冲发射特性曲线与发射寿命曲线

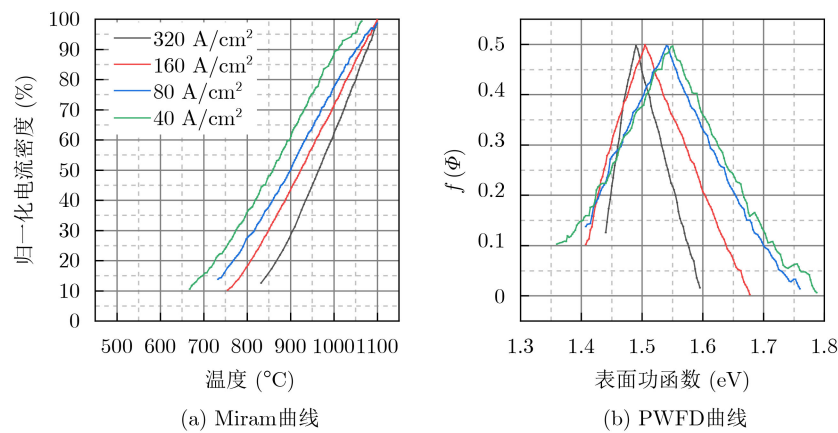


图6 阴极的Miram曲线和PWFD曲线

分别为895, 932, 958和994 °C, 间隔分别为37, 26和36 °C; 除开自48升至96 A/cm²时所需的温度间隔略小外, 其余温度间隔均接近理想Miram曲线的特性。如图6(b)和表1所示, 在支取上述初始发射电流时, 功函数分布曲线的峰值分别出现在1.490, 1.505, 1.540和1.550 eV, 显著低于钽钨阴极(约2 eV); 因肖特基效应而相应降低的表面功函数 $e\Delta\phi$ 分别为0.103, 0.077, 0.059和0.044 eV, 各峰值加上功函数变化量 $e\Delta\phi$ 所得的零场表面功函数 $e\phi$ 均约为1.59 eV。

PWFD峰的位置和宽度能够评判阴极发射的均匀性: 均匀性优良的阴极, 发射负载增大时其峰值位置基本不变。峰越窄, 说明表面功函数分布越集中, 阴极发射的均匀性也越好; 反之, 峰越宽, 功

函数分布越离散, 发射均匀性越差。通常来说, 在支取大的电流密度时, 阴极发射会更加不均匀, PWFD峰会变宽^[18]。根据表1中PWFD曲线的峰值和半峰宽度数据, 在本实验中, 当初始电流 ≤ 80 A/cm²时, 峰值略微左移, 峰展宽基本不变, 符合发射均匀性较好的评判标准; 而当发射负载 ≥ 160 A/cm²时, 峰值明显左移, 峰展宽迅速收窄, 推测其原因为: 在支取大的初始电流时, 外加速电场较强, 异常肖特基效应更加明显, 近似零场条件下均匀性的PWFD判据不再适用。

3.4 新型活性物质的表征分析

前驱体粉未经900 °C氢炉高温烧结后可得到新型活性物质产品。对经过900 °C烧结后的粉末样品进行X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)分析, 谱线如图7所示, 显示主物相为Ba₂ScAlO₅, 是一种具有发射活性的物质^[19,20]。图8和图9分别为机械混合法和冷冻干燥法制得活性物质的扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)照片。可见图8中随机a, b两处微观颗粒的形貌差异明显: a处多为边缘锋利的多面体固体大颗粒, 而b处多为众多小尺寸球状颗粒的团聚块; 图9中随机a, b两处

表1 计算阴极表面功函数分布情况

发射负载 (A/cm ²)	320	160	80	40
功函数峰值(eV)	1.490	1.505	1.540	1.550
肖特基 $e\Delta\phi$ /eV	0.103	0.077	0.059	0.044
零场 $e\phi$ /eV	1.593	1.582	1.599	1.594
半峰宽度 (eV)	0.089	0.151	0.190	0.194

的微观颗粒的尺寸更小且形状和尺寸分布更加一致，颗粒均呈片层或絮状。表2为活性物质成分的

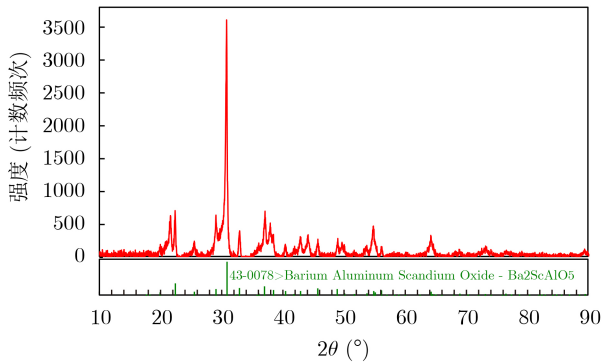
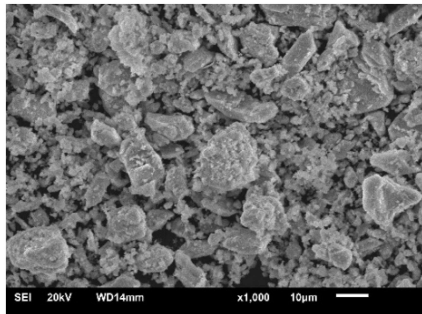


图7 900 °C氢炉烧结后的活性物质的粉末XRD衍射谱线

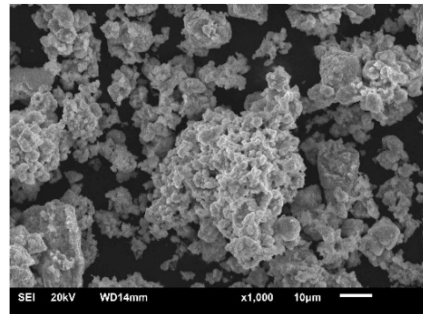
能谱(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)分析结果，显示机械混合法制得活性物质的元素分布较为不均匀，其随机a, b两处各元素特别是Ba与Sc的比例有较大差异；而冷冻干燥法制得活性物质在其随机a, b两处的各元素的原子比例都十分接近。

3.5 阴极表面的微区电子发射情况

深紫外—光/热发射电子显微镜(Deep UltraViolet laser-Photo Emission and Thermal Emission Electron Microscopy, DUV-PEEM/TEEM)是一种能够定性分析阴极表面微区电子发射情况的新型仪器。利用该显微镜，能够获知热阴极电子发射微区的准确位置和细微发射特征^[21]。分析所用阴极样品为直径 $\Phi 10$ mm×1 mm厚的钨海绵圆片，分别浸入

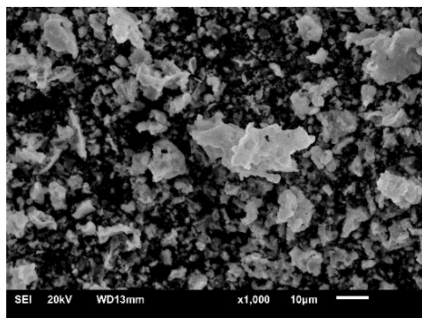


(a) 随机a处活性物质SEM照片

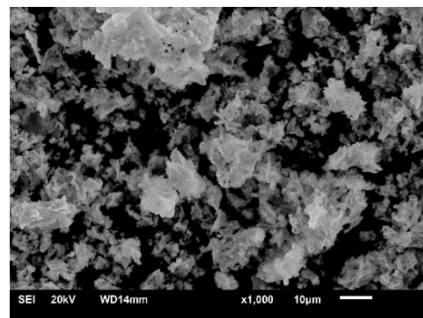


(b) 随机b处活性物质SEM照片

图8 机械混合法制得活性物质的微观颗粒形貌



(a) 随机a处活性物质SEM照片



(b) 随机b处活性物质SEM照片

图9 冷冻干燥法制得活性物质的微观颗粒形貌

表2 机械混合法与冷冻干燥法制得活性物质的元素分布情况(%)

方法 位置	机械混合法				冷冻干燥法			
	a		b		a		b	
	wt	at	wt	at	wt	at	wt	at
OK	18.17	52.56	18.84	56.51	17.37	52.78	18.08	54.07
AlK	01.67	2.86	01.86	03.30	05.11	09.20	05.13	09.08
SrK	08.51	4.49	08.15	04.46	05.78	03.21	05.32	02.91
CaK	02.69	3.11	02.66	03.19	03.78	04.59	03.36	04.00
ScK	19.85	20.43	11.96	12.77	08.52	09.20	08.67	09.23
BaL	49.11	16.55	56.53	19.75	59.44	21.03	59.44	20.72

含3 wt% Sc_2O_3 的612铝酸盐($6\text{BaO}:1\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3$)和通过冷冻干燥法制得的新型活性物质。在显微镜的样品预处理室中以电子束轰击的方式加热阴极样品, 激活温度 $1150\text{ }^\circ\text{C}_\text{B}$, 持续2 h。样品冷却后移入分析室, 分析室真空优于 $1\times 10^{-6}\text{ Pa}$ 。继续轰击加热样品, 用红外测温仪监测样品实时温度, 观察样品的热电子发射图像; 锁定样品位置不动, 待冷却后以紫外光源照射样品表面, 观察样品的原位紫外光电子发射图像, 以确定热电子发射区域在阴极表面上的位置。

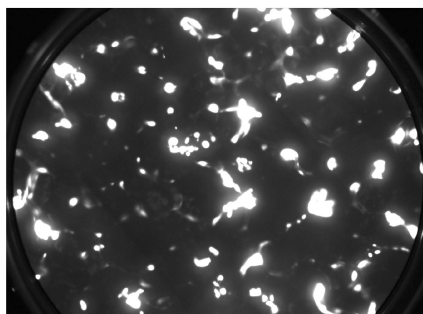
观察阴极表面的微区电子发射像, 以明暗衬度区分此处电子发射与否, 较明亮处为有电子发射的位点, 亮度越高则发射电流越大。图10是 $670\text{ }^\circ\text{C}$ 下浸渍含3 wt% Sc_2O_3 的612铝酸盐的阴极样品的热电子发射与紫外光电子发射图像, 视场直径为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。在图10(a)中, 观察到浸渍含钪612盐的样品的热电子发射点零散、孤立, 发射区域的面积较小; 结合图10(b)所示原位光发射图像, 判断出发射点主要位于钨海绵的孔隙中和钨颗粒的边缘上, 鲜少出现在钨颗粒的表面上。相同测试条件下, 在图11(a)所示新型活性阴极的热发射图像中, 观察到热电子发射点的数量较多且集中连片, 发射区域面积较大; 结合图11(b)所示紫外-光电子发射图像, 发现热发射点不仅出现在孔隙和钨颗粒边缘上, 更有一

部分蔓延到了钨颗粒的表面上。这说明在采用了新型活性物质的阴极的表面上, 热发射点的数量更多, 发射面积更大, 热电子发射更加均匀。

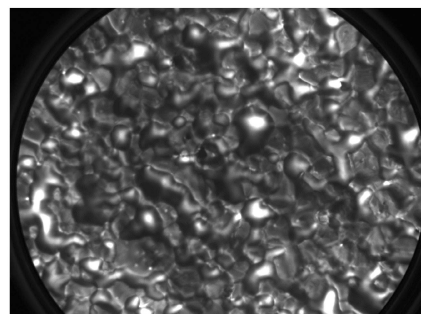
4 讨论

此前有研究认为, 当活性物质中Ba与Sc的原子比接近2:1时, 含钪浸渍阴极的发射性能最佳^[22,23]。新型活性物质大幅提升了钪在活性物质中的添加比例, 为验证这一猜想创造了条件。结合新型活性阴极的表面俄歇电子能谱(Auger Electron Spectroscopy, AES)表征结果, 本文提出一种钪系阴极的“二叉树”发射模型, 以期阐释新型活性物质可以大幅提升钪系阴极的发射特性以及特定Ba:Sc原子比下阴极发射最大的物理机制提供新的思路。

将阴极样品在真空腔室中于 $1150\text{ }^\circ\text{C}_\text{B}$ 下激活2 h后, 经迅速冷却后取出阴极, 并移入PHI-700俄歇电子显微镜来分析阴极表面元素分布情况, 这样做的目的是尽可能地保留阴极在激活/工作状态下的表面元素分布信息。AES分析的结果如图12所示。在高度(厚度)方向上, 从阴极表面的最顶层到底层, W的比例(原子比)逐渐增多, Ba的比例迅速减少, 而Sc的比例先增多而后逐渐减少, O的比例逐渐减少并在向下延伸1 nm后与Sc的变化情况趋同; 在阴极表面的最顶层上, Ba元素的比例(12.49%)

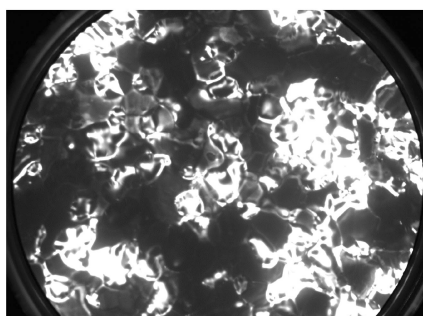


(a) 热电子发射图像

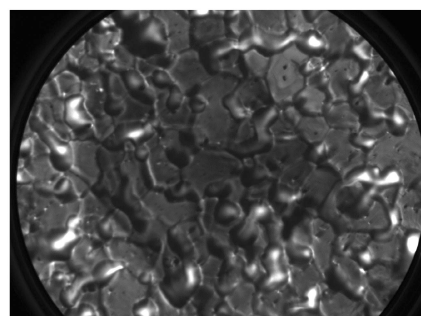


(b) 紫外光电子发射图像

图 10 $670\text{ }^\circ\text{C}$ 下含钪612阴极的热电子发射与紫外光电子发射图像(视场直径 $100\text{ }\mu\text{m}$)



(a) 热电子发射图像



(b) 紫外光电子发射图像

图 11 $670\text{ }^\circ\text{C}$ 下新型活性阴极的热电子(THEM)与紫外-光电子(UV-PEEM)发射图像(视场直径 $100\text{ }\mu\text{m}$)

约是Sc元素(5.60%)的2倍。这些现象表明在钪系阴极的表面上,以W作为基底,其上附着了Ba, Sc, O等原子,且形成了Ba与Sc之间存在一定数量关系的结构膜层,其中Ba多分布于膜层的表层。

图13(a)是激活状态下的钪系阴极的“二叉树”发射模型:在模型中, W^{2+} 通过离子键连接着两个 O^{2-} ,每个 O^{2-} 在另一端又各自连接了一个 Sc^{3+} ,每个 Sc^{3+} 又另外连接了两个 O^{2-} ,此时新的 O^{2-} 既可以继续与 Sc^{3+} 连接以增加“二叉树”的高度,又可以直接与具备电子发射能力的 Ba^{+} 相连。这样,由 W^{2+} 作为“根茎”, O^{2-} 作为“枝条”, Sc^{3+} 作为“芽苞”, Ba^{+} 作为“果实”,整株“二叉树”便得以建立。其中,表层 Ba^{+} 的数量(24个)是 Sc^{3+} (12个)的2倍。图13(b)是钨钨阴极以单一W原子为基底表面结构层模型。 W^{2+} 的两端与两个 O^{2-} 相连后,每个 O^{2-} 的另一端各自直接连接一个 Ba^{+} 。因此,在钨钨阴极中,单个 W^{2+} 仅仅对应两个 Ba^{+} 。图13(a)中 Ba^{+} 的数量(24个)是图13(b)中(2个)的12倍,说明钪的存在大大增强了钨基底吸附钪离子的能力,而这或许正是钪系阴极的发射能力高出传统钨钨阴极一个数量级的原因。

需要说明的是,图13所示“二叉树”原子排列模型仅为其众多可能存在形式中的一种典型结构,二叉树的实际构造与高度受到浸渍温度、活性物质

原料配比与浸渍量、激活过程、钨基体表面微观结构、粒子的热动态吸附和随机效应等多种因素的影响;阴极表面上的整体元素分布情况也因二叉树构造的随机性而与微观的单株二叉树存在差异,从而表现为统计分布的平均值。然而,特定原子比例的成分系统将有助于在阴极表面上形成“二叉树”弥散分布的结构层。

回到3.1节阴极的脉冲发射特性,可以看到图3所示特性曲线均出现了异常的肖特基发射,具体表现为空间电荷限制区发射与柴尔德-朗缪尔定律有一定偏差^[24,25]、温度限制区及偏离点不明显、阴极始终工作在饱和状态^[26]等。通常认为钪的不均匀分布所形成的“斑点”使阴极表面对强外电场更为敏感,从而导致了异常的肖特基发射。而本实验通过冷冻干燥法制得的新型活性物质已经较为均匀,异常肖特基发射的出现应当有着另外的原因。在此前针对脉冲激光沉积(Pulse Laser Deposition, PLD)含钪薄膜阴极的研究中,课题组当时认为钪系阴极不饱和发射与异常肖特基发射等现象是由强外电场浸入阴极表面呈半导体性质的膜层所引起的^[27]。结合本文提出的“二叉树”模型,笔者认为“二叉树”的存在使强外电场浸入Ba-Sc-O结构层的深度更深、受强外电场影响而降低了势垒的 Ba^{+} 的数量更多,异常肖特基效应更加明显。

5 结论

本文设计了一种Ba:Sc原子比接近2:1的活性物质成分系统,并采用冷冻干燥法制取其先驱体,使钪在活性物质中的添加比例得到提升,机械混合方法不可控、不均匀的问题得到解决,阴极发射性能及其一致性得到改善;通过技术表征手段观察到活性物质的微观颗粒形貌和元素的分布更加均匀、一致,阴极的表面发射位点数量增加、微区发射面积增大。结合特定Ba:Sc原子比的阴极的优异发射性能和阴极表面元素分布的AES表征结果,提出了钪系阴极的“二叉树”发射模型,为解释钪系阴极的高发射特性和特定Ba:Sc原子比下阴极发射性能最佳的物理机制提供了新的思路。

与共沉淀法相比,冷冻干燥法能够缩短工艺流程,节约工艺设备,有着良好的推广价值。目前,冷冻干燥法制取新型活性物质的研究还停留在原理验证阶段;受到原料质量损失和工艺设备容量等限制,新型活性物质的产量较为有限。但随着工艺路线的迭代改进和工艺设备的改造升级,相信未来冷冻干燥法不仅能够满足新型活性物质的批量生产,其原理也将应用到其他类型的阴极活性物质或溅射靶材的生产中,从而带来更多的高性能的电子源。

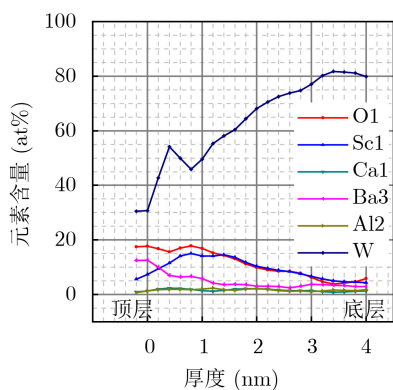


图12 阴极表面元素在高度方向分布的情况

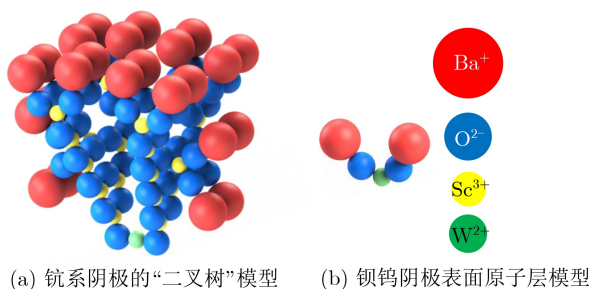


图13 钪系阴极的“二叉树”模型与钨钨阴极表面原子层模型

参考文献

- [1] 沈春英, 丘泰, 李晓云. 高性能浸渍型阴极材料研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(3): 25–27. doi: [10.3321/j.issn:1005-023X.2005.03.008](https://doi.org/10.3321/j.issn:1005-023X.2005.03.008).
SHEN Chunying, QIU Tai, and LI Xiaoyun. Advances in dispenser cathodes materials with high properties[J]. *Materials Reports*, 2005, 19(3): 25–27. doi: [10.3321/j.issn:1005-023X.2005.03.008](https://doi.org/10.3321/j.issn:1005-023X.2005.03.008).
- [2] VANCIL B, OHLINGER W L, GREEN M C, *et al.* New findings on powder synthesis for scandate cathode matrices[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2018, 65(6): 2077–2082. doi: [10.1109/TED.2018.2820606](https://doi.org/10.1109/TED.2018.2820606).
- [3] YIN Shengyin, ZHANG Zhaochuan, PENG Zhen, *et al.* A new impregnated dispenser cathode[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2013, 60(12): 4258–4262. doi: [10.1109/TED.2013.2287729](https://doi.org/10.1109/TED.2013.2287729).
- [4] 吴祖璇, 张邦胜, 王芳, 等. 超细粉体制备技术研究[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(12): 108–112. doi: [10.3969/j.issn.1008-9500.2020.12.034](https://doi.org/10.3969/j.issn.1008-9500.2020.12.034).
WU Zuxuan, ZHANG Bangsheng, WANG Fang, *et al.* . Research on preparation technology of ultrafine powder[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(12): 108–112. doi: [10.3969/j.issn.1008-9500.2020.12.034](https://doi.org/10.3969/j.issn.1008-9500.2020.12.034).
- [5] ZHENG Qiang, SHANG Yafen, CAO Yutao, *et al.* A comparative study of the co-precipitate synthesis of barium-calcium-aluminates impregnants for dispenser cathodes by using different precipitants[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(9): 11495–11500. doi: [10.1016/j.ceramint.2019.03.018](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.018).
- [6] 李娜, 于志强, 高玉娟. M型扩散阴极用新型含锶低蒸散发射活性材料[J]. 真空科学与技术学报, 2020, 40(12): 1202–1207. doi: [10.13922/j.cnki.cjovst.2020.12.15](https://doi.org/10.13922/j.cnki.cjovst.2020.12.15).
LI Na, YU Zhiqiang, and GAO Yujuan. Thermal evaporation/emission properties of Sr-doped emission active coatings of m-type cathode[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2020, 40(12): 1202–1207. doi: [10.13922/j.cnki.cjovst.2020.12.15](https://doi.org/10.13922/j.cnki.cjovst.2020.12.15).
- [7] 方健. 室温固相法制备铝酸盐研究[D]. [硕士论文], 电子科技大学, 2019.
FANG Jian. Study on the room-temperature solid-state reaction method for preparing aluminates for impregnant cathodes[D]. [Master dissertation], University of Electronic Science and Technology of China, 2019.
- [8] 崔云涛, 王金淑, 刘伟, 等. 含钪扩散阴极用铝酸盐的制备及发射性能研究[J]. 无机材料学报, 2012, 27(5): 480–484. doi: [10.3724/SP.J.1077.2012.00480](https://doi.org/10.3724/SP.J.1077.2012.00480).
CUI Yuntao, WANG Jinshu, LIU Wei, *et al.* . Fabrication of aluminate for scandia doped dispenser cathode and emission property[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(5): 480–484. doi: [10.3724/SP.J.1077.2012.00480](https://doi.org/10.3724/SP.J.1077.2012.00480).
- [9] PALMERO P, ESNOUF C, MONTANARO L, *et al.* Influence of the co-precipitation temperature on phase evolution in yttrium-aluminium oxide materials[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(9): 1565–1573. doi: [10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.027](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.027).
- [10] VALENZUELA R, FUENTES M C, PARRA C, *et al.* Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) by the co-precipitation method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 488(1): 227–231. doi: [10.1016/j.jallcom.2009.08.087](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.087).
- [11] RAHMANI M, MIRZAEI O, TAJALLY M, *et al.* A comparative study of synthesis and spark plasma sintering of YAG nano powders by different co-precipitation methods[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(9): 10035–10046. doi: [10.1016/j.ceramint.2018.02.148](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.148).
- [12] LI J G, IKEGAMI T, LEE J H, *et al.* Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: The effect of precipitant[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(14/15): 2395–2405. doi: [10.1016/S0955-2219\(00\)00116-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00116-3).
- [13] MARLOT C, BARRAUD E, LE GALLET S, *et al.* Synthesis of YAG nanopowder by the co-precipitation method: Influence of pH and study of the reaction mechanisms[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 191: 114–120. doi: [10.1016/j.jssc.2012.02.063](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.02.063).
- [14] BHATTA S, JANEZIC T S, and RATTI C. Freeze-drying of plant-based foods[J]. *Foods*, 2020, 9(1): 87. doi: [10.3390/foods9010087](https://doi.org/10.3390/foods9010087).
- [15] VISHALI D A, MONISHA J, SIVAKAMASUNDARI S K, *et al.* Spray freeze drying: Emerging applications in drug delivery[J]. *Journal of Controlled Release*, 2019, 300: 93–101. doi: [10.1016/j.jconrel.2019.02.044](https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.02.044).
- [16] CASTALDO R, LAMA G C, APREA P, *et al.* Effect of the oxidation degree on self-assembly, adsorption and barrier properties of nano-graphene[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 260: 102–115. doi: [10.1016/j.micromeso.2017.10.026](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.026).
- [17] CATTELINO M and MIRAM G. Predicting cathode life expectancy and emission quality from PWFd measurements[J]. *Applied Surface Science*, 1997, 111: 90–95. doi: [10.1016/S0169-4332\(96\)00718-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00718-0).
- [18] 朱木易, 高玉娟, 邵文生, 等. 对钪系阴极实际功函数分布偏移现象的探讨[J]. 真空电子技术, 2014(4): 29–31. doi: [10.16540/j.cnki.cn11-2485/tn.2014.04.013](https://doi.org/10.16540/j.cnki.cn11-2485/tn.2014.04.013).
ZHU Muyi, GAO Yujuan, SHAO Wensheng, *et al.* A study of excursion of practical work function distribution of Sc-Type Cathodes[J]. *Vacuum Electronics*, 2014(4): 29–31. doi: [10.16540/j.cnki.cn11-2485/tn.2014.04.013](https://doi.org/10.16540/j.cnki.cn11-2485/tn.2014.04.013).
- [19] MAKAROV A P, BERSNEVA E U, ZEMCHIKHIN E M, *et al.* Emission properties, microstructure and surface

- composition of scandate impregnated cathodes with tungsten and a tungsten-rhenium matrix[C]. The 10th International Vacuum Electron Sources Conference, St. Petersburg, Russia, 2014: 1–2. doi: [10.1109/IVESC.2014.6892027](https://doi.org/10.1109/IVESC.2014.6892027).
- [20] SHANG Yafen, LUO Fengting, FANG Jian, *et al.* The effect of scandia doping on the structure and electron emission capacity of the 512 aluminate[C]. 2018 IEEE International Vacuum Electronics Conference, Monterey, USA, 2018: 235–236. doi: [10.1109/IVEC.2018.8391634](https://doi.org/10.1109/IVEC.2018.8391634).
- [21] 阴生毅, 任峰, 卢志鹏, 等. 覆膜浸渍扩散阴极表面微区电子发射像研究[J]. 电子与信息学报, 2018, 40(10): 2535–2540. doi: [10.11999/JEIT171000](https://doi.org/10.11999/JEIT171000).
YIN Shengyi, REN Feng, LU Zhipeng, *et al.* Study on electron emission phenomenon of the surface micro area of coated impregnated dispenser cathode[J]. *Journal of Electronics & Information Technology*, 2018, 40(10): 2535–2540. doi: [10.11999/JEIT171000](https://doi.org/10.11999/JEIT171000).
- [22] WANG Jinshu, CUI Yuntao, LIU Wei, *et al.* A study of scandia-doped-impregnated cathode fabricated by spray drying method[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2015, 62(5): 1635–1640. doi: [10.1109/TED.2015.2412153](https://doi.org/10.1109/TED.2015.2412153).
- [23] WANG Jinshu, LI Lili, LIU Wei, *et al.* Sc₂O₃-W matrix impregnated cathode with spherical grains[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, 69(8): 2103–2108. doi: [10.1016/j.jpics.2008.03.013](https://doi.org/10.1016/j.jpics.2008.03.013).
- [24] 王金淑, 刘伟, 崔云涛, 等. 氧化钪混合钨基扩散型阴极表面结构的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(12): 2191–2194. doi: [10.3321/j.issn:1002-185X.2009.12.027](https://doi.org/10.3321/j.issn:1002-185X.2009.12.027).
WANG Jinshu, LIU Wei, CUI Yuntao, *et al.* Study on surface structure of scandia mixed tungsten matrix impregnated dispenser cathode[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(12): 2191–2194. doi: [10.3321/j.issn:1002-185X.2009.12.027](https://doi.org/10.3321/j.issn:1002-185X.2009.12.027).
- [25] 王金淑, 崔云涛, 刘伟, 等. 钨钪压制型阴极的制备及性能研究[J]. 功能材料信息, 2015, 12(2): 7–11.
WANG Jinshu, CUI Yuntao, LIU Wei, *et al.* Preparation and emission property of scandia doped tungsten pressed cathode[J]. *Functional Materials Information*, 2015, 12(2): 7–11.
- [26] 卢志鹏, 阴生毅, 任峰, 等. 一种新型覆膜含钪阴极的研究[C]. 中国电子学会真空电子学分会第二十一届学术年会论文集, 平凉, 2018: 5.
- [27] 彭真, 阴生毅, 郑强, 等. 脉冲激光沉积技术制备的钪型阴极的发射性能[J]. 电子与信息学报, 2014, 36(3): 754–757. doi: [10.3724/sp.j.1146.2013.00566](https://doi.org/10.3724/sp.j.1146.2013.00566).
PENG Zhen, YIN Shengyi, ZHENG Qiang, *et al.* Emission performance of scandate cathodes prepared by pulse laser deposition[J]. *Journal of Electronics & Information Technology*, 2014, 36(3): 754–757. doi: [10.3724/sp.j.1146.2013.00566](https://doi.org/10.3724/sp.j.1146.2013.00566).
- 阴生毅: 男, 1964年生, 研究员, 研究方向为大电流密度阴极及其发射机理.
- 吕昕平: 男, 1997年生, 硕士生, 研究方向为液相合成法制取新型高活性电子发射材料.
- 任峰: 男, 1992年生, 助理研究员, 研究方向为热电子发射材料及其制备.
- 卢志鹏: 男, 1993年生, 博士生, 研究方向为大电流密度阴极技术及覆膜阴极技术.
- 王欣欣: 女, 1986年生, 中级工程师, 研究方向为覆膜浸渍阴极.
- 王宇: 男, 1981年生, 工程师, 研究方向为覆膜阴极制备工艺.
- 邯娇: 女, 1986年生, 中级工程师, 研究方向为阴极热子制备工艺.
- 张琪: 男, 1982年生, 工程师, 研究方向为热阴极精加工技术.
- 李阳: 男, 1990年生, 工程师, 研究方向为热阴极制备技术.

责任编辑: 余蓉