

钡钨阴极优化与热电子发射性能研究*

尚吉花 杨新宇[†] 孙大鹏 张久兴^{††}

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

本文分别从基体和铝酸盐两方面优化了钡钨阴极。在基体方面, 首先采用窄粒度钨粉结合放电等离子体烧结获得了孔径分布窄的基体。再利用射频等离子体球化技术制备了球形钨粉, 采用球形钨粉制备了多孔基体, 获得了孔通道光滑, 内孔连通性好, 孔径分布更加窄的基体。与窄粒度钨粉基体相比, 发现球形钨粉制备的阴极, 空间电荷限制区的斜率由 1.25 增加至 1.37, 发射均匀性得到提高, 拐点电流密度由 6.6 A cm^{-2} 增至 6.96 A cm^{-2} 。在此基础上, 采用液相法改善了铝酸盐物相组成, 发现空间电荷限制区的斜率增加至 1.44, 拐点电流密度增加至 21.2 A cm^{-2} 。通过理论计算对钡钨阴极发射的物理本质进行了研究, 发现钡钨阴极发射规律遵循偶极子理论。

关键词: 钡钨阴极, 放电等离子体烧结, 球形钨粉, 热发射特性

PACS: 79.40.+z, 73.30.+y, 52.75.Hn

基金: 国家自然科学基金(批准号: 51501051)、西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放基金(批准号: SKLSP202119)资助的课题

[†] 通讯作者. E-mail: xyyinuang@hfut.edu.cn

^{††} 通讯作者. E-mail: zjiuxing@hfut.edu.cn

第一作者. E-mail: jhshang1208@163.com

1 引言

钡钨阴极作为电子源已广泛应用于真空电子器件(VED), 但随着 VED 向高频率、高功率方向发展, 对其发射特性, 尤其是电流密度和发射均匀性提出了更高的要求。钡钨阴极由钨多孔体和孔内铝酸盐组成, 它是通过钨与铝酸盐发生热化学反应产生 Ba 原子, Ba 原子沿着孔通道扩散至阴极表面后形成 Ba 覆盖层, 来降低功函数^[1]。影响钡钨阴极发射特性的主要是基体

的孔结构和铝酸盐的物相组成及成份。

在基体方面,影响孔结构的重要因素是制备工艺和钨粉特性(颗粒形貌及粒径分布)。传统工艺由于钨粉粒径分布宽,再经过长时间的高温烧结,基体孔径分布宽、钨晶粒粗大且开孔率低^[2]。尽管采用注射成型工艺^[3]制备了孔径分布均匀的多孔体,但是该工艺繁杂、效率低。放电等离子体烧结(Spark plasma sintering SPS)是一种迅速固结粉体的技术,它利用脉冲电流产生的瞬时高温快速致密化粉末,通过去除粉末表面氧化物可以提高烧结活性,从而降低烧结温度,达到抑制晶粒长大的目的^[4-6],工艺简单、可重复性好,目前已被广泛应用于制备金属、陶瓷^[7]、复合物^[8]等领域。本团队在前期利用 SPS 制备的多孔体制备了阴极,证明了其可行性,但是未对阴极性能进行深入的理论探索^[9]。在粉末特性方面,Li^[10]等人采用气流磨法制备了窄粒度钨粉,并降低钨粉的活性,得到了孔径分布窄、钨晶粒尺寸均匀的多孔体,但未对钨钨阴极进行研究。在此基础上,球形钨粉具有好的流动性、堆积孔隙排列规则,并且球形颗粒具有光滑的球面,颗粒之间接触面积小,非常适合制备孔结构优良的多孔体。尽管球形钨粉制备多孔体已有报道^[11],但未涉及钨钨阴极。

在铝酸盐方面,传统固相法不能充分混合 Ba, Ca, Al 的碳酸盐,形成了复杂的物相,导致孔通道内含有杂相, Ba 产额低,发射电流密度低且不均匀。基于此,研究者采用液相法制备了单相铝酸盐^[12],改善了 Ba-W 阴极性能,但微观组织形貌、成分等方面还需系统研究。

本文采用 SPS 技术分别烧结了窄粒度钨粉及球形钨粉,获得了两种多孔体,并浸渍固相法制备的铝酸盐形成 Ba-W 阴极,考察了其热发射特性;在球形基体的基础上,将液相法制备的铝酸盐浸渍形成阴极,系统研究其热发射特性。利用热电子发射理论对阴极的发射机制进行了探讨。

2 实验

2.1 钨粉制备

制备基体所用钨粉分别为中值粒径为 $5.6\text{ }\mu\text{m}$ 的窄粒度钨粉以及将窄粒度钨粉球化处理的球形钨粉。窄粒度钨粉形貌如图1所示,可以看出粉末颗粒为等轴多面体,而且是单分散的,

无团聚现象，颗粒粒径均匀分布。

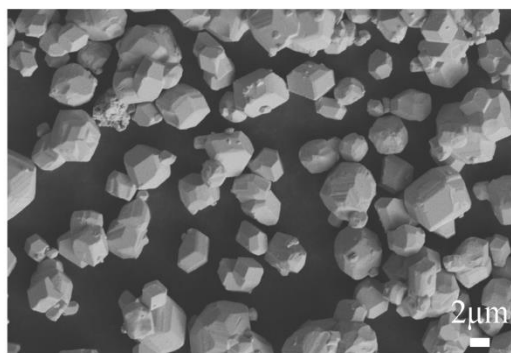


图 1 5.6 μm 窄粒度钨粉微观形貌

Fig. 1. The micromorphology of the tungsten powder with diameter of 5.6 μm .

球形钨粉是采用射频等离子体球化技术制备的，氩气在高频场的作用下形成等离子体，等离子体被加速后形成中心温度高达 8000-10000 K 的焰炬，窄粒度钨粉被载气(氩气)送入焰炬后迅速熔融，并在表面张力的作用下形成球形液滴，液滴在重力的作用下离开焰炬，冷却形成球形颗粒后被收集^[13]。

2.2 钨基体制备

将钨粉装入石墨模具内，粉体与模具间用钼箔隔开，预压后在真空度低于10 Pa，轴向压力20 MPa的条件下烧结，以 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至1500-1700 $^{\circ}\text{C}$ 之间，保温时间为0.5-2 min。烧结后样品经过线切割及金相处理得到尺寸为 $\phi 6\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的块体，将其置于 H_2O_2 (30%): NH_4OH (25%-28%) = 1:1溶液内腐蚀90 s，打开由于金相处理堵塞的表面孔。再经清洗干燥后放入氢炉内还原净化，得到符合真空卫生要求且可以浸渍铝酸盐的多孔体。

2.3 铝酸盐制备

固相法铝酸盐：按照 $n(\text{BaO}): n(\text{CaO}): n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.6:0.4:1$ 的比例分别称量高纯 BaCO_3 ， CaCO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 三种粉末。将三种粉末和去离子水混合后球磨并烘干得到前驱体，前驱体经过煅烧后获得铝酸盐。

液相法铝酸盐：按照 $n(\text{BaO}): n(\text{CaO}): n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.6:0.4:1$ 的比例分别称取 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 粉末，并配制成硝酸盐的水溶液，再加入一定量的沉淀剂，搅拌烘干后获

得前驱体，前驱体在氢气炉内煅烧后得到铝酸盐。

2.4 阴极制备

基体浸渍铝酸盐后，进行精密加工，获得尺寸为 $\phi 4\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的阴极块体，本文所制备阴极分别为：N+S 阴极：窄粒度钨粉(Narrow powder)基体+固相法的铝酸盐(Solid phase aluminate)；S+S 阴极：球形钨粉(Spherical powder)基体+固相法的铝酸盐(Solid phase aluminate)；S+L 阴极：球形钨粉(Spherical powder)基体+液相法的铝酸盐(Liquid phase aluminate)。

2.5 阴极热发射测试

热发射测试是在近极间距的二极管装置中进行的，阴阳极之间距离为0.8 mm。对阴极进行1150 °C，2 h的激活后，测试阴极在不同温度下的伏安特性曲线。

2.6 形貌表征及物相分析测试

采用扫描电子显微镜(SEM) (Zeiss, Sigma)对钨粉、基体及铝酸盐前驱体的形貌进行表征，利用压汞仪 (康塔, Poremaster GT-60)对基体的孔径分布进行了调查，采用X射线衍射仪(XRD) (Rigaku, Smartlab)对铝酸盐物相进行了分析。

3 实验结果与讨论

3.1 球化工艺对球化率的影响

球化率是衡量球化效果的重要指标，其直接影响粉末的流动性和堆积性。影响球化率的工艺参数有探针位置、送粉率、载气流量，其中探针位置是粉末颗粒进入焰炬的初始位置。本文设计了以探针位置(A)、送粉率(B)、载气流量(C)为关键因素，以球化率 100%为目标的正交实验，分析工艺参数对球化率的影响，正交实验因素水平如表 1 所示。

表 1 参数因素水平

Table 1. Parametric factor level

水平	(A) 探针位置	(B) 送粉率/ g min^{-1}	(C) 载气流/ L min^{-1}
1	顶端	2.5	2.5
2	中间	5	4
3	尾端	8	6

正交实验采用 $L_9(3^4)$ 型正交表，实验方案与结果如表 2 所示，表中 A、B、C 即为表 1 中的三种影响因素。 $K_i(i=1, 2, 3)$ ，表示任一系列水平号为 i 时，所对应的实验结果之和。 R 为极差， $R = \max\{K_1, K_2, K_3\} - \min\{K_1, K_2, K_3\}$ ， R 越大，该因素越重要。由表 2 可以看出，探针位置的极差值最大，说明是主要影响因素，其次是送粉率，最后是载气流量。图 2 为采用上述九个实验方案后收集的球化后粉末的形貌图，可以看出不同的球化方案获得不同的球化率。

表 2 正交实验方案及结果

Table 2. The results of orthogonal experiments

实验号	A	B	C	实验方案	球化率
1	顶端	2.5	2.5	A1B1C1	100%
2	顶端	5	4	A1B2C2	95%
3	顶端	8	6	A1B3C3	50%
4	中间	5	2.5	A2B2C1	75%
5	中间	8	4	A2B3C2	30%
6	中间	2.5	6	A2B1C3	90%
7	尾端	8	2.5	A3B3C1	1%
8	尾端	2.5	4	A3B1C2	3%
9	尾端	5	6	A3B2C3	1%
K_1	2.45	1.93	1.76	--	--
K_2	1.95	1.71	1.28	--	--
K_3	0.05	0.81	1.41	--	--
R	2.39	1.12	0.35	--	--

图 2(a, b, c)为探针位置在焰炬顶端。图 2(a)是在送粉率为 2.5 g min^{-1} ，载气流量为 2.5 L min^{-1} 的实验条件下(A1B1C1)获得的球形粉末，所有的颗粒都变成了球形，球化率为 100%，但是过低的送粉率及探针位于焰炬的顶端，颗粒充分获得了热，导致一些颗粒在焰区停留时间过长，整体汽化，冷凝后吸附在较大球形颗粒的表面或者球化器的内壁上，球形粉末的产率及效率较低，不利于降低能耗。在 A1B2C2 方案(图 2b)中，送粉率及载气流量提高后，所有的

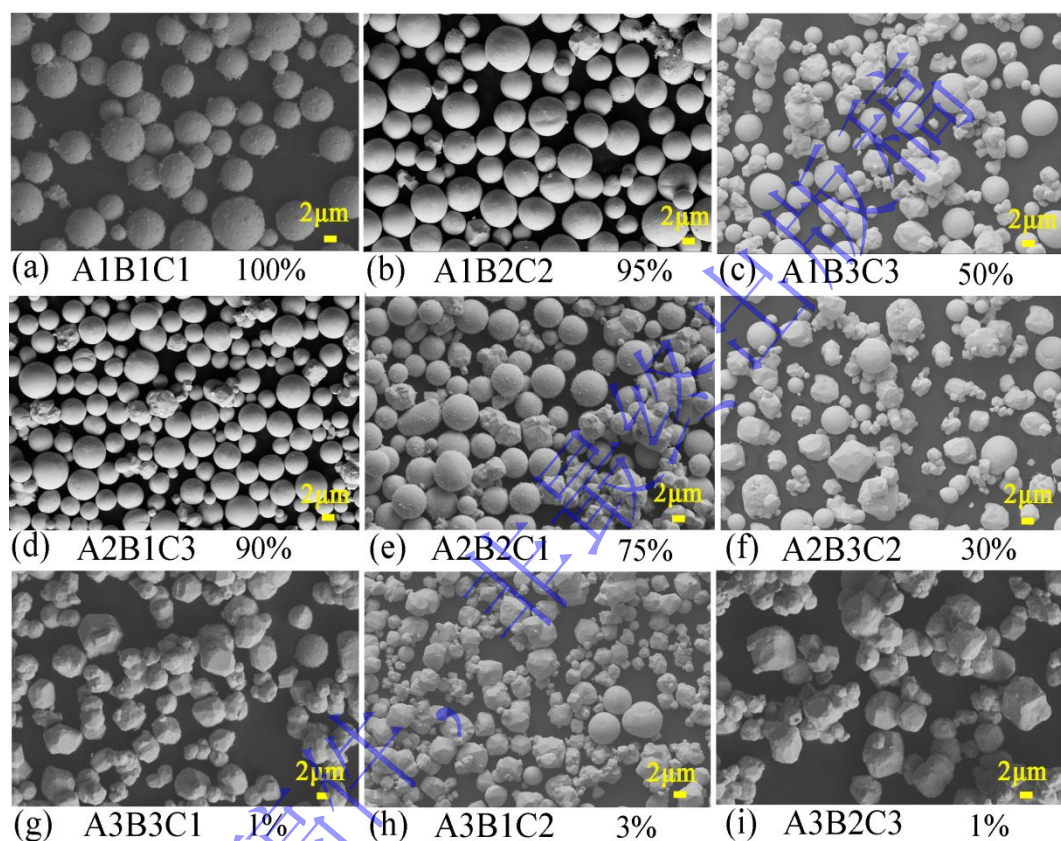


图 2 九个正交实验方案球化后的粉末形貌

Fig. 2. The micro morphology of the power prepared using different spheroidization processes.

颗粒吸收了恰好的热量，又没有停留过长时间，汽化情况基本消失，获得了表面光滑的球形颗粒，且球化率达到 95%。在方案 A1B3C3 中(图 2c)，继续提高送粉率及载气流量，由于更多的颗粒同时落下，有些颗粒被碰撞出焰区外，不能吸收热量，载气流量的加大，加快了颗粒的飞行速度，在焰区的停留时间变短，使得球化率变低。

图 2(d, e, f)为探针位置在焰炬中间。在方案 A2B1C3(图 2d)中，送粉率较低为 2.5 g min^{-1} 时，球化率较高，达到 90%。提高送粉率后，在方案 A2B2C1 (图 2e)及 A2B3C2 (图 2f)，球化

率大大降低，高的送粉率使得更大比例的颗粒没有吸收足够的能量即逃出焰尾，导致低的球化率。

在方案 A3B3C1(图 2g), A3B1C2(图 2h), A3B2C3(图 2i)中，探针位置位于焰区尾端时，无论在何种送粉率情况下，球化率都比较低，这是因为钨粉颗粒还未吸收热量，即逃出焰尾。

综上所述，尽管 A1B1C1 方案可以获得 100%的球化率，但是其颗粒表面存在浮粉，且产率及效率低，因此选择送粉率较快，且颗粒表面光滑的 A1B2C2 为最优方案。图 3 为采用最优方案后获得的不同放大倍数的颗粒形貌，可以看出颗粒表面光滑，球形度高，粒径分布均匀。

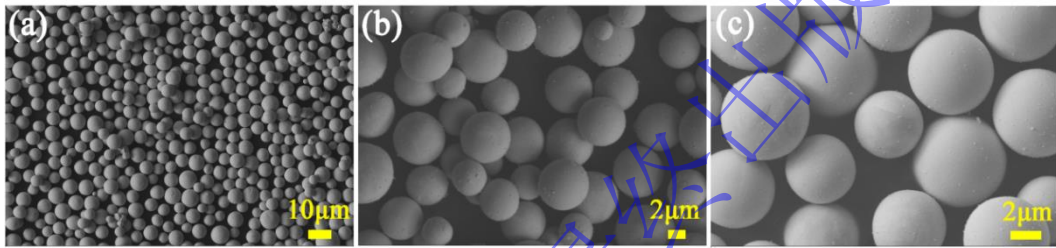


图 3 采用最优方案 A1B2C2 后获得的不同放大倍数的颗粒形貌

Fig. 3. Micro morphologies at different magnifications of the spherical powder obtained using the A1B2C2 scheme.

3.2 钨基体表征

图 4(a) 显示了传统烧结基体的断面形貌，可以看出基体内若干钨颗粒由于过度烧结形成一个大颗粒(红色大圈内)，大颗粒之间形成较大的孔(黑色虚线圈内)，大颗粒内部存在亚微米孔(蓝色圆圈内)，甚至完全闭合，导致孔径分布宽 (半高宽 FWHM=1.02 μm)，如图 4b。图 4(c) 显示了 SPS 烧结窄粒度钨粉基体的断面形貌，可以看出钨颗粒仍然保持原来的形貌，颗粒之间靠烧结颈相连，晶粒未长大，孔径分布宽度(FWHM=0.43 μm)较传统烧结的基体窄，如图 4d。图 4(e)为球形钨粉基体的断面形貌，可以看出颗粒有序堆积，孔有序排列，孔通道光滑、内孔连通性好。孔径分布的结果(FWHM=0.4 μm)显示球形基体有更窄的孔径分布，如图 4f。

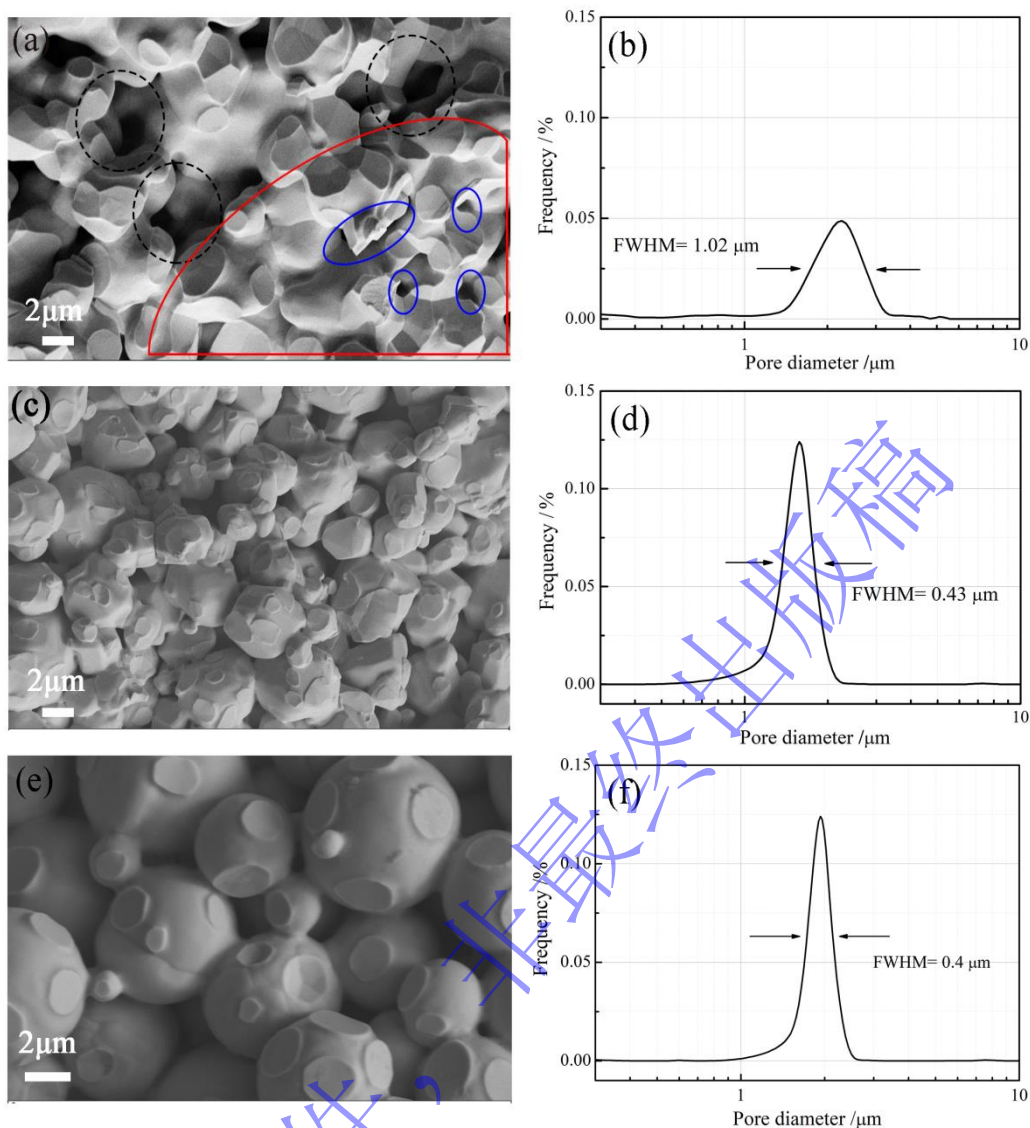


图 4 断面形貌和相应的孔径分布：(a)和(b) 传统烧结基体；(c)和(d) SPS 烧结窄粒度钨粉基体；(e)和(f) SPS 烧结球形钨粉基体

Fig. 4. The fracture surface morphology and the corresponding pore diameter distribution: (a) and (b) by the conventional sintering; (c) and (d) by SPS using the narrow tungsten powder; (e) and (f) by SPS using the spherical tungsten powder

3.3 铝酸盐表征

图 5 显示了固相法铝酸盐和液相法铝酸盐前驱体在不同放大倍数下的形貌图。由图 5(a)和(b)可以看出，固相法铝酸盐的前驱体由几种形状、尺寸各异的颗粒组成，事实上这是由于难溶盐 BaCO_3 、 CaCO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在水中混合时仍保持各自的颗粒形貌状态，无法充分混合造成的。由图 5(c)可以看出液相法铝酸盐前驱体由杨梅状的颗粒组成，颗粒大小均匀。由放大图 (d)可以看出每个颗粒由直径约为几十个纳米的长枝组成，颗粒具有相同的内部组织，这是由

于液相法采用了易溶于水的 Ba, Ca, Al 的硝酸盐, 达到了分子级别的混合, 最终使得形貌均匀。

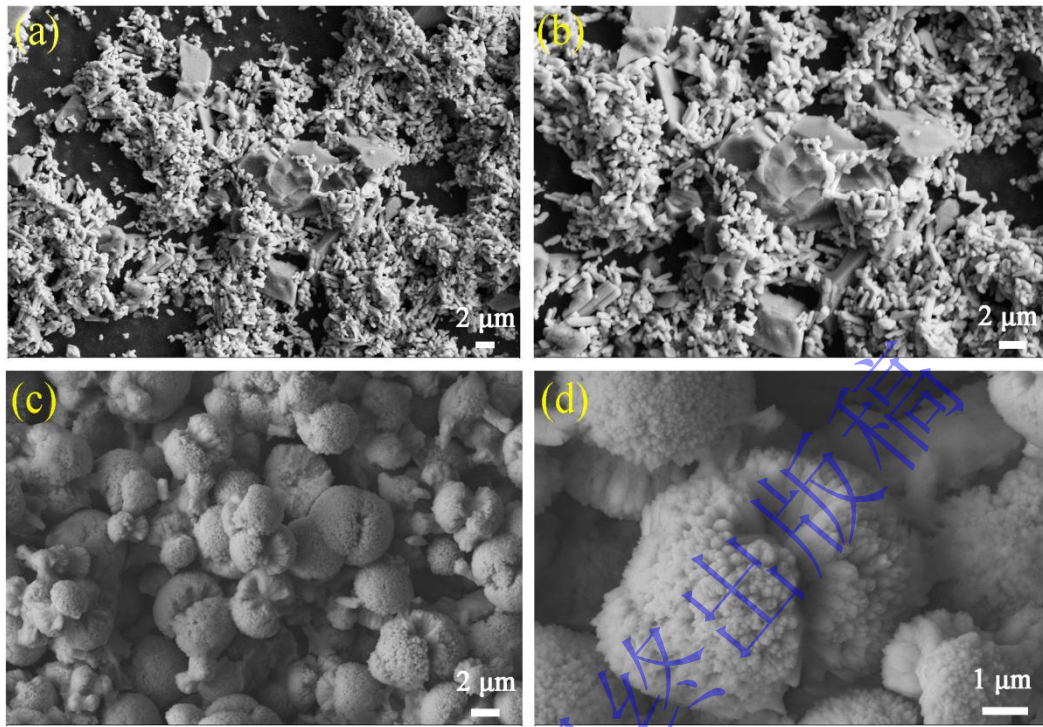


图 5 铝酸盐前驱体不同放大倍数的微观形貌: (a)和(b) 固相法铝酸盐, (c)和(d) 液相法铝酸盐
Fig. 5. The micro morphologies at different magnifications: (a) and (b) aluminate precursor prepared by solid phase method; (c) and (d) aluminate precursor prepared by liquid phase method.

前驱体经过烧结合成铝酸盐, 受前驱体形态及烧结工艺影响, 铝酸盐的物相组成有所不同, 其中与钨反应生成 Ba 原子的有效物相为 $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ 或者 $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ 。图 6(a)是固相法合成铝酸盐的物相图, 除了主相 $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$, 还含有 CaCO_3 及一些不知名的杂相, 这是由于 Ba, Ca, Al 的碳酸盐之间混合不充分所致, 而且固相铝酸盐是在空气气氛合成的, 空气中的 CO_2 导致碳酸盐不能充分分解。图 6(b)显示了液相法合成铝酸盐的物相图, 可以看出其主要含有 $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ 或者 $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ 两种物相, 均属于有效相, 因此前驱体组织均匀, 有利于获得不含杂相的铝酸盐。

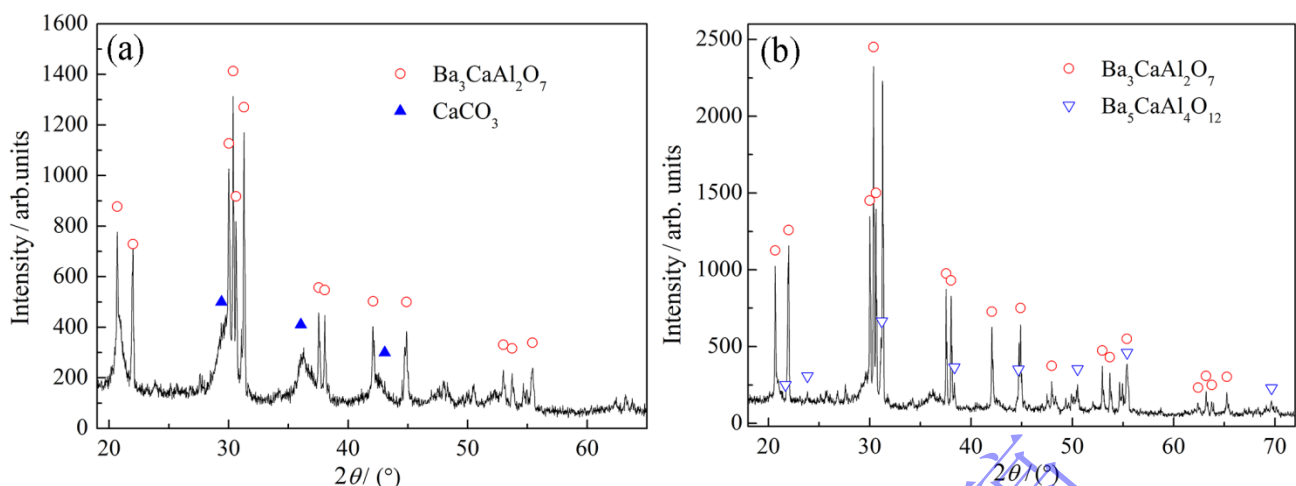


图 6 (a) 固相法制备的铝酸盐物相 (b) 液相法制备的铝酸盐物相

Fig. 6. The X-ray diffraction patterns of the aluminate by (a) solid phase method and (b) liquid phase method.

3.4 阴极发射特性

图 7(a)显示了 SPS 制备的窄粒度基体及球形基体浸渍固相法铝酸盐所制备阴极(N+S 阴极、S+S 阴极)在 1050 °C 下的伏安特性(U - j)曲线。发射均匀的理想阴极的 U - j 曲线也显示在图 7(a)，曲线包括空间电荷限制区(Space charges limited region, SCL 区)和温度限制区(Temperature limited region, TL 区)，在 SCL 区，其发射遵从无穷大双平板条件下的查尔德-朗缪尔定律(Child-Langmuir's law)^[14]：

$$j_{SCL} = 2.335 \times 10^{-6} \frac{U^{3/2}}{d^2} \quad (1)$$

其中 d 为阴阳极之间的距离， U 为阳极电压。在 SCL 区， U - j 的双对数曲线是直线且 $j \propto U^{1.5}$ ，直线斜率为 1.5^[15]。对于实际阴极的 SCL 区，双对数曲线也是直线， $j \propto U^n$ ，然而 $n < 1.5$ ，直线斜率小于 1.5，这是因为表面功函数不均匀，功函数大的微区发射降低了功函数小的微区发射。因此实际阴极 SCL 区的斜率越接近 1.5 说明发射越均匀。由图 7(a)可以看出，S+S 阴极的斜率为 1.37，而 N+S 阴极的斜率为 1.25，说明孔结构更加优良的 S+S 阴极有更均匀的发射。由图 7(a)还可以看出，S+S 阴极高的斜率使得它在 SCL 区的电流密度比 N+S 阴极高，这有很重要的工程意义，因为在实际应用中，阴极通常工作在这个区域^[16]。

理想阴极的热发射由 SCL 区进入 TL 区不存在过渡，实际阴极由于表面功函数不均匀，SCL

区与 TL 区之间存在过渡区。曲线开始偏离 SCL 区进入 TL 区的拐点所对应的电流密度为拐点电流密度, j_{DEV} , 它是反映阴极热发射能力的一个参量。由图 7(a)可以看出 N+S 阴极与 S+S 阴极的 j_{DEV} 值分别为 6.6 A cm^{-2} 和 6.96 A cm^{-2} 。

阴极进入 TL 区后发射服从修正的理查德-德施曼方程(Richardson-Dushman equation)^[14,17]:

$$j_{\text{TL}} = 120T^2 \exp\left(\frac{-\Phi}{kT}\right) \exp\left(4.4 \frac{\sqrt{\alpha U}}{T}\right) \quad (2)$$

其中 T 为阴极温度, Φ 为阴极功函数, $\alpha=1/d$, 是与二极管结构有关的常数。其中零场电流密度 $j_0 = 120T^2 \exp\left(\frac{-\Phi}{kT}\right)$, 所以公式(2)还可以写成:

$$j_{\text{TL}} = j_0 \exp\left(4.4 \frac{\sqrt{\alpha U}}{T}\right) \quad (3)$$

对整条 U - j 曲线两边取对数, 得到 $\lg j$ - $U^{0.5}$ 曲线, 如图 7(b)所示。而在 TL 区, 由于 U - j 遵从式 (3), 两边取对数后:

$$\lg j_{\text{TL}} = \lg j_0 + 0.191 \frac{\sqrt{\alpha U}}{T} \quad (4)$$

可以看出, 在 TL 区 $\lg j_{\text{TL}}$ 与 $U^{0.5}$ 成线性关系, 反向延长该直线至 $U = 0$, 得到 $\lg j_0$, 即可得到 j_0 值^[18]。N+S 阴极与 S+S 阴极的 j_0 值分别为 3.69 A cm^{-2} 和 4.15 A cm^{-2} 。得到了 j_0 值, Φ 可根据下式获得:

$$\Phi = -kT \ln\left(\frac{j_0}{120.4T^2}\right) \quad (5)$$

将 j_0 和 T 值代入式(5)可得 N+S 和 S+S 阴极的 Φ 值分别为 2.037 eV 和 2.023 eV 。

可以看出, 球形钨粉制备的阴极较窄粒度钨粉制备的阴极发射均匀性得到了提高, SCL 区斜率由 1.25 增加为 1.37, 而 j_{DEV} 增加不明显, 这说明球形钨粉基体的优良孔结构使得体内 Ba 原子更加均匀流畅地扩散至阴极表面, 改善了阴极的发射均匀性。

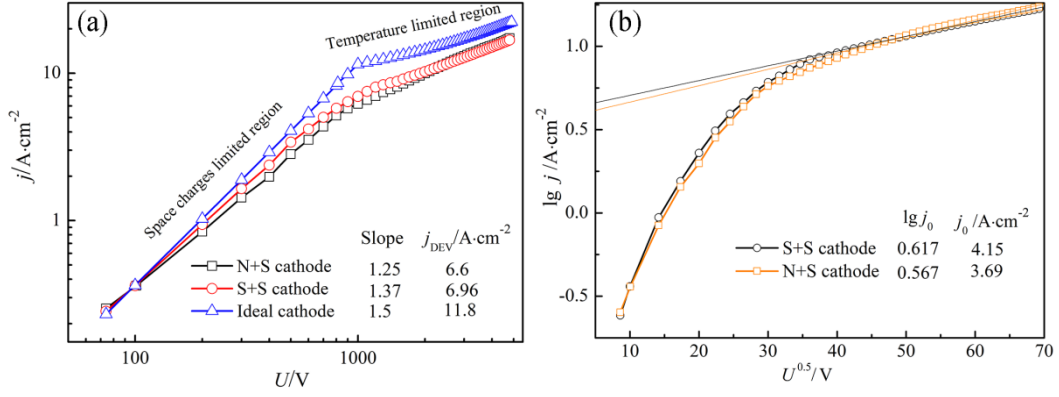


图 7 (a) 1050 °C 时理想阴极、N+S 阴极、S+S 阴极的 U - j 双对数曲线；(b) 1050 °C 下 N+S 阴极、S+S 阴极的 $\lg j$ - $U^{0.5}$ 曲线。

Fig. 7. (a) The $\log J$ - $\log U$ plots of the ideal, N+S and S+S cathodes, (b) the $\lg j$ - $U^{0.5}$ plots of the N+S and S+S cathodes.

在 S+S 阴极优良基体基础上，采用液相法铝酸盐对其铝酸盐进行优化，制备了 S+L 阴极，图 8(a) 显示了 S+L 阴极的 U - j 曲线，可以看出 SCL 区的斜率为 1.44，高于 S+S 阴极的 1.37。在 1050 °C 下， j_{DEV} 达到 21.2 A cm⁻²，远高于同样工作温度下的 S+S 阴极的 6.96 A cm⁻²。根据图 8(b) 的 $\lg j$ - $U^{0.5}$ 曲线得到 j_0 ，在 1050 °C 的 j_0 值为 6.3 A cm⁻²，高于 S+S 阴极的 4.15 A cm⁻²。因此，较 S+S 阴极，S+L 阴极的均匀性得到进一步提高，而且 j_{DEV} 也得到了明显提高。说明液相法铝酸盐使得孔通道内全部填满有效相，Ba 产额增加，表面 Ba 分布变得均匀且覆盖率高，使得电流密度高且发射均匀。

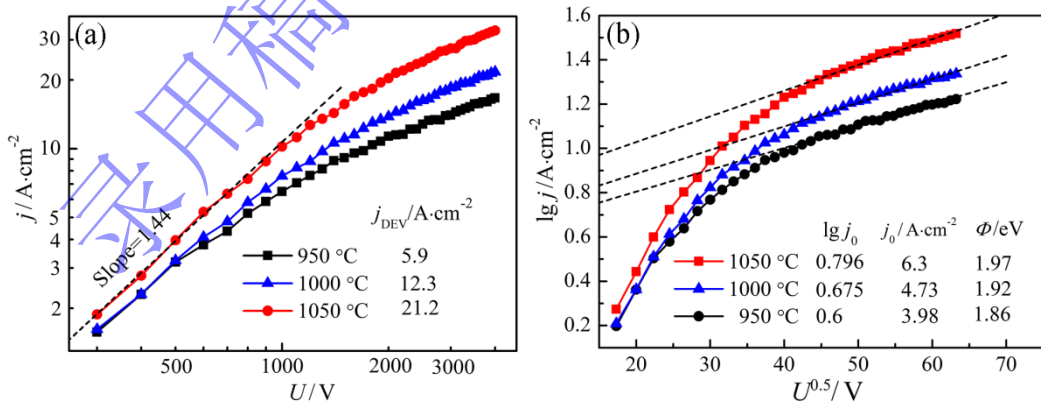


图 8 S+L 阴极的(a) U - j 曲线和 (b) $\lg j$ - $U^{0.5}$ 曲线。

Fig. 8. (a) The U - j characteristic curves, and (b) the $\lg j$ - $U^{0.5}$ curves of the S+L cathode.

综上所述，基体和铝酸盐的改善均对提高发射均匀性有贡献，但基体的改善对提高电流密

度影响较小，铝酸盐物相组成的改善对提高电流密度贡献较大。

3.5 钡钨阴极发射现象的物理本质探讨

钡钨阴极的发射机理目前存在半导体模型^[19]、超额钡理论^[20]、钡氧偶极子层理论，根据我们前期的研究成果^[21]，认为阴极表面存在 Ba-O 偶极子，其吸附在钨上来降低功函数，但未对其物理本质进行探讨。

根据金属的索末菲模型，在内部，最外层电子处于等势场中自由运动形成电子云，但在晶体表面，晶格周期被破坏，表面附近的电子试图逃出，但受到正离子的吸引，会在表面形成电子云层，与正离子层形成偶电层 (Electric double layer)，厚度为 x_0 ，如图 9(a)所示，因此电子逸出时会受到正离子层的作用力。对于钡钨阴极，假定其表面存在 Ba-O 偶极子(Ba-O dipole)层 (图 9a)，且偶极子中 O 与 W 键合，Ba 向外，Ba-O 电荷之间的距离与钨晶格间距同数量级，此时电子受到偶电层与偶极子层的合力，在偶电层内部，所受力认为恒定不变，值为：

$$F(x) = -K \frac{e^2}{4x_0^2} + K \frac{q^2}{4x_0^2} \quad (x \leq x_0) \quad (6)$$

其中 K 为静电常数， e 为电子电量， q 为 Ba-O 偶极子层对电子产生电场力时所对应的等效电荷。在偶电层外部所受的力为：

$$F(x) = -K \frac{e^2}{4x^2} + K \frac{q^2}{4x^2} \quad (x > x_0) \quad (7)$$

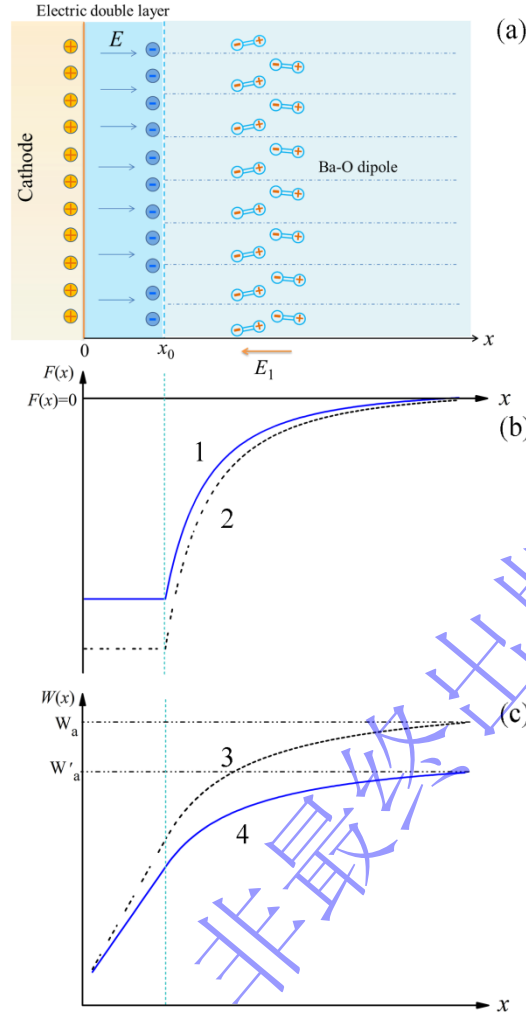


图 9 (a) 阴极表面偶电层和偶极子层示意图, (b) 电子所受力随距离的变化曲线, (c) 力对电子所做的功随距离的变化曲线。

Fig. 9. (a) the diagram of the electric double layer and the Ba-O dipole layer on the cathode surface; (b) the curves of $F(x)$ - x ; (c) the curves of $W(x)$ - x .

式(6)和(7)等式右边第一项为偶电层对电子的作用力, 其方向指向阴极内部, 力场曲线如图 9(b) “2” 所示, 式(6)和(7)为偶电层及偶极子层对电子的共同作用力, 力场曲线如图 9(b) “1” 所示。可以看出偶极子层的存在使得电子所受的朝向阴极内部的力减小。电子克服电场力所做的功为:

$$\begin{aligned}
 W(x) &= \int_0^x \left(K \frac{e^2}{4x_0^2} - K \frac{q^2}{4x_0^2} \right) dx \\
 &= \left(K \frac{e^2}{4x_0^2} - K \frac{q^2}{4x_0^2} \right) x \quad (x \leq x_0)
 \end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned}
W(x) &= \int_0^{x_0} \left(K \frac{e^2}{4x_0^2} - K \frac{q^2}{4x_0^2} \right) dx + \int_{x_0}^x \left(K \frac{e^2}{4x^2} - K \frac{q^2}{4x^2} \right) dx \\
&= \left(K \frac{e^2}{2x_0} - K \frac{e^2}{4x} \right) - \left(K \frac{q^2}{2x_0} - K \frac{q^2}{4x} \right) \quad (x > x_0)
\end{aligned} \tag{9}$$

式(8)和(9)右边第一项为偶电层产生的力对电子所做的功，其做功曲线如图 9(c) “3” 所示。式(8)和(9)为偶电层和偶极子层合力对电子所做的功，其做功曲线如图 9(c) “4” 所示，那么当 x 无穷大时，总功为：

$$W'_a = K \frac{e^2}{2x_0} - K \frac{q^2}{2x_0} \tag{10}$$

同样地，式(10)右边第一项为电子克服偶电层力场所做的总功，记为 W_a ，可以看出偶极子层的存在使得总功 W'_a 明显降低。根据电子的索末菲模型，在绝对零度下，处于费米能级 E_f 的电子能量最大，不存在 Ba-O 偶极子层时，电子逸出需要的能量为：

$$\Phi_0 = W_a - E_f \tag{11}$$

存在偶极子层时：

$$\Phi_1 = W'_a - E_f \tag{12}$$

由于 $W'_a < W_a$ ，那么 $\Phi_1 < \Phi_0$ ，因此 Ba-O 偶极子层降低了功函数。根据经典的热电子理论^[22]，具有功函数值为 Φ_1 的阴极在 SCL 区和 TL 区的发射分别遵从式(1)和式(2)，其曲线分别如图 10 中的 1 和 2 所示。由于曲线 1 和 2 只能比较好地描述实际阴极发射的某一段，不能描述整条曲线，Longo^[17]对经典热发射理论进行了修正，得到下式：

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{SCL}} + \frac{1}{j_{TL}} \tag{13}$$

将阴阳极间距 $d = 0.08 \text{ mm}$ ， $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $\Phi_1 = 1.92 \text{ eV}$ 代入式(13)，得到拟合结果，如图 10 中的 3 所示，可以看出拟合曲线与 S+L 阴极在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 的实际发射曲线（图 10 中的曲线 4）基本吻合。因此 Ba-O 偶极子层只是改变了阴极的功函数值，使得钡钨阴极的发射仍遵循经典热电子发射，并没有参与其他电子发射机制，Ba 原子本身也不是发射源。

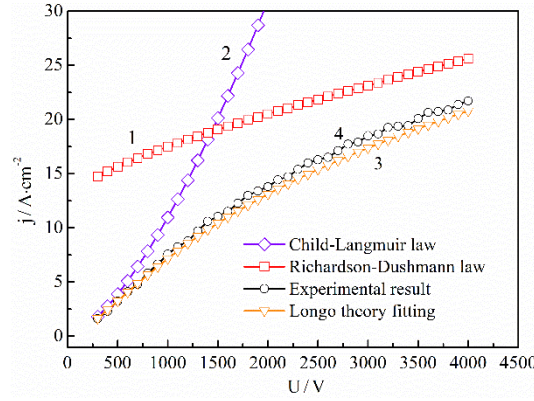


图 10 S+L 阴极在 1000 °C 的 U - j 曲线及其拟合结果

Fig. 10. The U - j characteristic plot of the S+L cathode at 1000 °C and the fitting plot.

4 结 论

1) 利用射频感应等离子体球化技术制备了球形钨粉，球化工艺正交实验结果显示最佳工艺参数为：送粉探针位置在焰炬顶端，送粉速率为 5 g min^{-1} ，载气流量为 4 L min^{-1} ，在该工艺下钨粉的球化率为 95 %。

2) 与传统烧结比，SPS 技术可以有效抑制钨晶粒长大，获得的窄粒度基体孔径宽度只有 $0.43 \text{ }\mu\text{m}$ （传统的为 $1.02 \text{ }\mu\text{m}$ ），获得的球形钨粉基体，其颗粒有序堆积、孔有序排列、孔通道光滑、内孔连通性好，孔径分布宽度($0.4 \text{ }\mu\text{m}$)更小。采用液相法制备了含有效相 $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ 的铝酸盐，无其他杂相。

3) N+S、S+S 两种阴极 SCL 区的斜率分别为 1.25 和 1.37，1050 °C 的 j_{DEV} 分别为 6.6 A cm^{-2} 和 6.96 A cm^{-2} ，基体的改进使得均匀性明显提高，电流密度提高不明显。S+L 阴极 SCL 区的斜率为 1.44，1050 °C 下， j_{DEV} 达到 21.2 A cm^{-2} ，远高于 S+S 阴极，铝酸盐的改善使得发射均匀性和电流密度都得到了明显提高。

4) 采用经典的热电子发射理论计算的热发射曲线与 S+L 阴极在 1000 °C 的实际伏安特性曲线相吻合，证明钨钨阴极发射遵循经典的金属热电子发射理论，Ba-O 偶极子层起到了改变阴极功函数的作用，并未涉及其它电子发射机制，Ba 原子本身也不是发射源。

参考文献

- [1] Kirkwood D M, Gross S J, Balk T J, Beck M J, Booske J, Busbanher D, Jacobs R, Kordesch

- M E, Mitsdarffer B, Morgan D 2018 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **65**, 2061
- [2] Zhao J, Li N, Li J, Gamzina D, Baig A, Barchfeld R 2011 *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* **4** 240
- [3] Hong Y, Lee S, Shin J W, Sung Ho Lee, So J H 2016 *Curr. Appl. Phys.* **16** 1431
- [4] Choi J, Sung H M, Roh K B, Hong S H, Kim G H, Han H N 2017 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **69** 164
- [5] Lee G, McKittrick J, Ivanov E, Olevsky E A 2016 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **61** 22
- [6] Ghahremani D, Ebadzadeh T, Maghsodipour A 2015 *Ceram. Int.* **41** 6409
- [7] Ghafuri F, Ahmadian M, Emadi R, Zakeri M 2019 *Ceram. Int.* **45** 10550
- [8] Li R, Wang Z Y, Sun W, Hu H L, Khor K A, Wang Y, Dong Z L 2019. *Mate. Character.* **157** 109917(1)
- [9] Wang Z, Shang J, Yang X, Zhang J 2021 *High Pow. Las. Part. Beam.* **33** 053001-1 (in Chinese) [王子玉 尚吉花 杨新宇 张久兴 2021 强激光与粒子束 **33** 053001-1]
- [10] Li R, Qin M, Chen Z, Zhao S, Liu C, Wang X, Zhang L, Ma J, Qu X 2018 *Powder Technol.* **339** 192
- [11] Li B, Sun Z, Jin H, Hu P, Yuan F 2016 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **59** 105
- [12] Li J, Wei J, Feng Y, Li X 2018 *Materials* **11** 1380(1)
- [13] Jiang X L, Boulos M 2006 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **16** 13
- [14] Ravi M, Sreedhar S, Janpandit M 2018 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **65** 2083
- [15] Darr A M, Loveless A M, Garner A L 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 014103-1
- [16] Lin T P, Eng G 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 3205
- [17] Longo R T 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6966
- [18] Qi S K, Wang X X, Wang X Q, Hu M W, Liu L, Zeng W 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 037901-1 (in Chinese) [漆世锴 王小霞 王兴起 胡明玮 刘理 曾伟 2020 物理学报 **69** 037901-1]
- [19] Raju R S, Maloney C E 1994 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **41** 2460
- [20] Zhang E Q, Liu X Q 1984 *J. Electronics (China)* **6** 89 (in Chinese) [张恩虬 刘学恂 1984 电子科学学刊 **6** 89]
- [21] Shang J, Yang X, Wang Z, Hu M, Han C, Zhang J 2020 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **67** 2580
- [22] Lin Z L, Wang X J 2013 *Cathode Electronics* (Beijing: National Defense Industry Press) p12 (in Chinese) [林祖伦 王小菊 2013 阴极电子学 北京: 国防工业出版社] 第 12 页

Improvement of barium tungsten cathode and investigation of thermionic emission performance^{*}

Shang Jihua Yang Xinyu[†] Sun Dapeng Zhang Jiuxing^{††}

(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract

The Ba-W cathode consists of the porous W matrix and the aluminate. During cathode operation, the Ba atoms are generated in the pores by the thermal reaction between the W and aluminate, and then diffuse along the pore channels to the W surface to lower the work function. Therefore, the Ba yield and the Ba diffusion are significantly influenced by the micro pore structure of the matrix and the phase composition of the aluminate.

Firstly, the matrix is fabricated with the narrow particle size distribution powder by spark plasma sintering (SPS) technique, which shows the narrow pore size distribution (FWHM=0.43 μm). Then the spherical powder with good fluidity and high tap density is prepared using RF induction thermal plasma. The matrix prepared with spherical powder exhibits narrower pore size distribution (FWHM=0.4 μm), smooth pore channels and good inter-pore connectivity. The two matrixes prepared with narrow particle powder and spherical powder are named N-matrix and S-matrix, respectively.

The aluminates are prepared using the solid phase method and the liquid phase method, respectively. The particles of solid phase aluminate precursor come in all shapes and all sizes, while the particles of the liquid phase aluminate precursor are uniform in size and same in shape. The phases of the solid phase aluminate and liquid phase aluminate are analyzed by XRD, the results show the former consists of the effective $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ phase and other impurity phases, while the latter consists of two effective phases of $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ and $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$.

The N+S and S+S cathodes are obtained by impregnating the N-matrix and the S-matrix with Solid phase aluminate, and the U - j characteristics of the two cathodes are investigated. On the double logarithmic curves of U and j , the slope of 1.37 in the space charges limited (SCL) region for the S+S cathode is higher than that of 1.25 for the N+S cathode, so the S+S cathode exhibits better emission uniformity. The current

densities at the deviation point (j_{DEV}) of the N+S and S+S cathodes are 6.6 A cm^{-2} and 6.96 A cm^{-2} . So the improvement on the matrix obviously raises the emission uniformity of cathode, but the current density is raised few.

Based on the excellent matrix of the S+S cathode, the S+L cathode is obtained by improving the aluminate of the S+S cathode with Liquid phase aluminate. The U - j characteristics shows the slope of the S+L cathode reaches to 1.44, and the j_{DEV} is 21.2 A cm^{-2} . So the improvement on the aluminate not only increases the uniformity, but also raises the current density.

The study shows that the U - j curve calculated by the classical thermionic emission (TE) theory agrees well with that of the S+L cathode at 1000°C , which indicates that Ba-W cathode follows the classical TE theory rather than other emission theories, and the Ba-O dipole layer just changes the work function of the cathode.

Key words: Barium tungsten cathode; Spark plasma sintering; Spherical tungsten powder; Thermal emission characteristics

*Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51501051) and the fund of the State Key Laboratory of Solidification Processing in NWPU, (Grant No. SKLSP202119).