

Pr_{1-x}Ce_xB₆ 阴极材料的原位反应合成及性能研究*

李晓娜 张忻 张久兴† 包黎红 张宁 张繁星

(北京工业大学材料科学与工程学院新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

(2012年5月25日收到; 2012年6月18日收到修改稿)

本文以 CeH₂, PrH₂ 纳米粉和 B 粉为原料, 在无氧环境下采用放电等离子原位反应成功制备了单相多元稀土六硼化物 Pr_{1-x}Ce_xB₆ ($x = 0.2-0.8$) 阴极材料. 系统研究了掺杂元素 Ce 对 Pr_{1-x}Ce_xB₆ 的物相组成、力学性能及热电子发射性能的影响. 结果表明, 当烧结温度为 1450 °C, 烧结压强为 50 MPa 时可制得单相的 Pr_{1-x}Ce_xB₆ 多晶块体材料并且该系列样品具有良好的力学性能, 维氏硬度和抗弯强度最高值分别达到了 24.34 GPa 和 226.02 MPa, 已达到单晶水平. 热电子发射性能结果表明, 随着 Ce 掺杂量的增加 Pr_{1-x}Ce_xB₆ 的发射电流密度线性增加. 当阴极温度为 1973 K, 外加电压为 950 V 时, Pr_{0.4}Ce_{0.6}B₆ 最大发射电流密度达到 47.3 A·cm⁻², 该值远高于传统热压烧结法制备的发射电流密度. 因此, 本文该方法制备的 Pr_{1-x}Ce_xB₆ 多晶块体具有良好的力学性能和发射性能, 作为热阴极材料将会有很好的应用前景.

关键词: 稀土六硼化物, 放电等离子烧结, 热电子发射性能

PACS: 81.10.-h, 79.40.+z

1 引言

稀土六硼化物 (ReB₆) 是一种具有特殊晶体结构的硼化物, 稀土原子位于 6 个 B 原子组成的八面体框架中, 稀土原子与 B 原子之间以离子键结合, B-B 之间以很强的共价键结合使得 ReB₆ 具有熔点高、硬度大、化学稳定性高等特点 [1-5]. 自 1950 年 Lafferty^[6] 发现 LaB₆ 具有优异的热发射性能以来, ReB₆ 阴极一直是研究者们所关注的热点. 但由于传统的热压烧结方法很难制备出高致密的多晶块体, 很难真实的反映出 ReB₆ 本征发射性能. 因此多晶稀土六硼化物阴极材料致密度的提高是目前所面临的难题之一. Schmidt 等^[7] 研究多元 La_xPr_{1-x}B₆ 和 La_xNd_{1-x}B₆ 硼化物时发现, 当 La 的掺杂量 $x = 0.3$ 时, La_{0.3}Pr_{0.7}B₆ 和 La_{0.3}Nd_{0.7}B₆ 的逸出功均低于未掺杂的 LaB₆, PrB₆ 和 NdB₆, 表现出了良好的发射性能. Futamoto 等^[8] 采用铝溶剂法制备了多元稀土六硼化物单

晶体, 1250—1700 °C 范围内的发射电流密度测试结果表明, 多元稀土硼化物发射电流密度均高于二元稀土硼化物. 由此可见, 适当比例的稀土元素掺杂是降低逸出功的有效方法之一. 最近研究表明^[9,10], CeB₆ 和 PrB₆ 与 LaB₆ 相比具有更好抗碳污染能力, 且 1800 K 以下的蒸发率比 LaB₆ 低 40%, 因而作为热阴极具有更长的使用寿命, 有望成为替代 LaB₆ 阴极的首选材料.

基于以上研究, 提高多晶块体的致密度、掺杂适当比例的稀土元素和降低阴极材料蒸发率是提高热阴极发射性能的有效方法. 本文将采用一种新型制备方法即放电等离子烧结原位合成法, 将稀土 ReH_x ($Re = Ce, Pr$) 纳米粉与 B 粉直接反应制备出高致密的稀土硼化物 Pr_{1-x}Ce_xB₆ 多晶块体, 并系统研究其力学性能和热电子发射性能.

2 实验方法

以金属 Ce 块 (纯度为 99.93%) 和 Pr 块 (纯度

* 国家自然科学基金 (批准号: 50871002), 北京市自然科学基金 (批准号: 2112007) 和北京市属高校人才强教青年骨干人才培养项目 (批准号: PHR20110812) 资助的课题.

† E-mail: zjiuxing@biut.edu.cn

为 99.92%) 为原料, 采用蒸发 - 冷凝法在高纯 Ar 和 H_2 的混合气氛中分别制得 CeH_2 和 PrH_2 纳米粉末. 将制得的 CeH_2 和 PrH_2 粉与 B 粉 (纯度为 99.91%) 按 1 : 6 的化学配比在无氧环境下混合均匀后, 装入 $\Phi 20$ mm 的石墨模具中进行真空放电等离子烧结 (SPS), 烧结设备型号为: SPS-3.20MK-V 烧结参数如下, 烧结温度 1350—1450 $^{\circ}C$, 烧结压强 50 MPa, 保温时间 5 min, 升温速率 110 $^{\circ}C/min$. 整个装粉与烧结过程都是配有氧含量净化装置的一体化系统中进行, 有效地避免了样品的氧化.

烧结体物相由 XRD(D8 Advance) 测定, SEM(FEI NANOSEM 200) 观察样品表面及断口形貌, HXD-1000 数字显微硬度计测硬度, MTS810 材料试验机测试抗弯强度, 样品的热电子发射性能测试在电子科技大学电子发射性能测试仪上进行, 测试时真空度为 6×10^{-4} Pa, 阳极电压为脉冲电压, 频率为 120 Hz, 脉冲宽度为 20 μs , 阴极发射面积为 1×1 mm^2 .

3 结果与讨论

3.1 原料粉末 CeH_2 , PrH_2 和 B 粉的形貌表征

图 1(a) 和 (b) 分别为蒸发 - 冷凝法制备的 CeH_2 , PrH_2 纳米粉末 TEM 照片, 从图中可看出两种粉末大小均匀, 平均粒径分布在 50—100 nm. 图 1(c) 为原料 B 粉 SEM 照片, 从图中可看出粉末平均粒径为 3 μm . 本实验所用原料粉末粒径均比较小, 特别是稀土氢化物粉末均为纳米粉末, 这主要考虑到纳米粉末具有粒度小、比表面积大、表面活性高、熔点低、扩散系数高等特点, 这些特点将会有效的降低稀土六硼化物的反应烧结温度, 有利于快速制备.

3.2 物相分析

图 2 给出了烧结温度为 1450 $^{\circ}C$, 烧结压强为 50 MPa, 保温 5 min 烧结体 $Pr_{1-x}Ce_xB_6$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 的 XRD 图谱. 从图中可看出, 在此烧结工艺下所有样品均为单相的 CaB_6 型结构, 表明 Ce 元素的掺杂没有改变物相, Ce 原子无序的替代了 Pr 原子形成了单相的固溶体, 每个衍射峰尖锐表明结晶良好, 经拟合所有物相空间群为 $Pm-3m$

属立方晶系. 从图中还可看出, 随着 Ce 元素掺杂量的增加, 衍射峰明显向左移动, 以未掺杂样品 (110) 衍射峰为基准, 可明显的发现衍射峰向左偏移. 分析认为这主要是由于原子半径较大的 Ce 原子替代原子半径较小的 Pr 原子所致, 符合 La 系收缩特点. 烧结体 XRF 结果表明化学纯度均高于 99%.

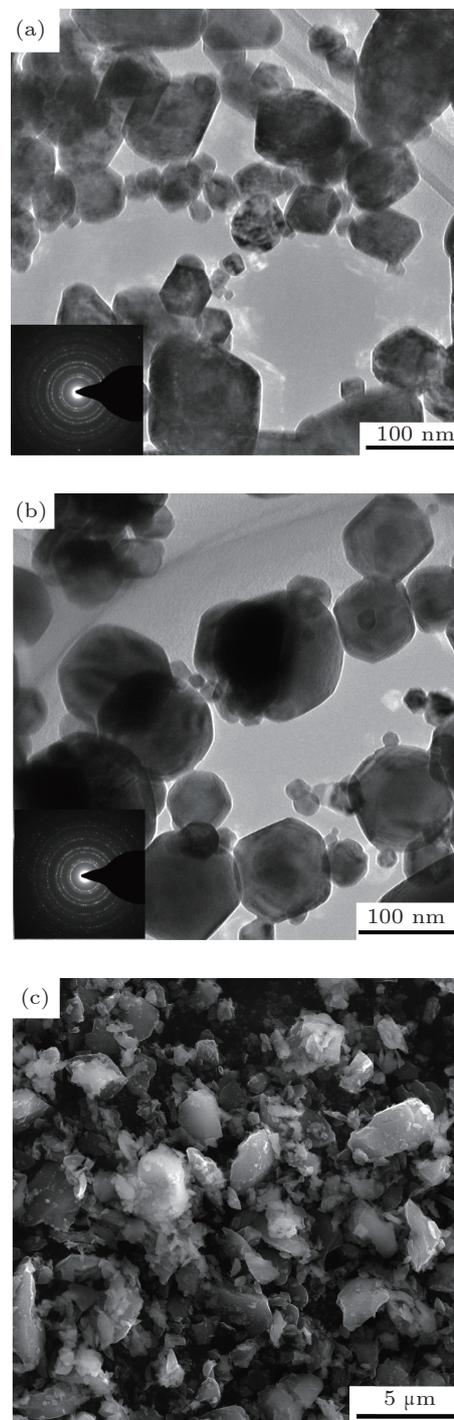


图 1 原料粉末的 TEM 和 SEM 照片 (a) CeH_2 粉末; (b) PrH_2 粉末; (c) B 粉

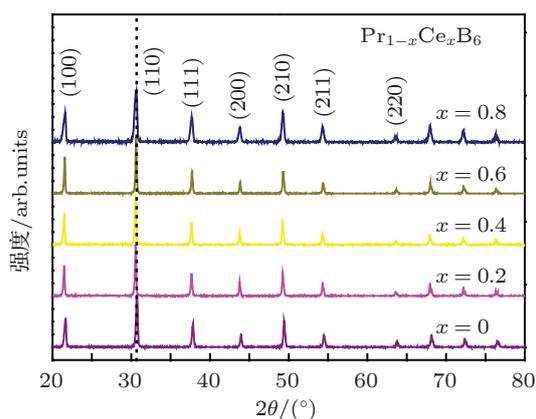


图2 烧结温度 1450 °C, 压强为 50 MPa, 保温 5 min 的 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 块体 XRD 图谱

出烧结样品高致密化.

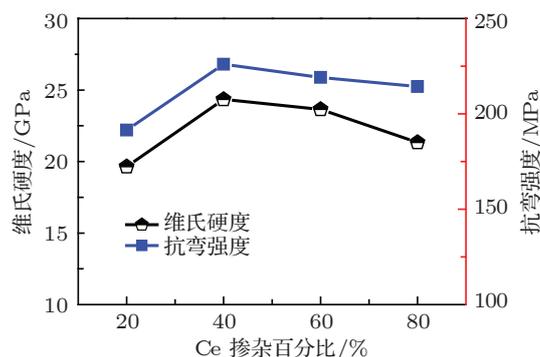


图3 多晶 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 维氏硬度和抗弯强度曲线

3.3 力学性能

良好的热阴极材料应具有良好的力学性能, 如高机械强度、高硬度等, 这样可以防止阴极在高温工作过程中发生下垂、变形、发脆和开裂等现象. 图3给出了烧结温度为 1450 °C, 压强为 50 MPa 的 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 烧结体的维氏硬度和抗弯强度变化曲线. 从图中可以看出, 所有烧结体具有很高的维氏硬度值分别为 19.64 GPa, 24.34 GPa, 23.65 GPa 和 21.34 GPa; 抗弯强度分别为 191.54 MPa, 226.02 MPa, 219.13 MPa 和 214.33 MPa. Chen 等^[11] 和 Chen 等^[12] 采用区域熔炼法制备了 ReB_6 单晶体并测量了维氏硬度和抗弯强度, 其中单晶 LaB_6 维氏硬度为 20.7 GPa, 抗弯强度为 200—250 MPa. 与本文结果比较可知, 本文的多晶 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ 的维氏硬度和抗弯强度均已达到了单晶水平. 分析认为力学性能的提高与烧结机理密切相关. 在烧结过程中当烧结温度提高至 852.7 °C 和 966.64 °C 时^[13,14], 稀土 CeH_2 和 PrH_2 发生脱氢反应, 生成单质的 Ce 和 Pr; 当烧结温度继续升高至 1450 °C 时, 液态的单质稀土 Ce 和 Pr 与固态 B 粉发生反应生成稀土六硼化物 (Ce 的熔点: 924.5 °C, Pr 的熔点: 921.64 °C). 烧结过程中稀土液相的出现有利于粉末之间孔洞的排出, 有助于质量的迁移, 与传统固相烧结法相比整个烧结过程被“活化”, 无需添加烧结剂能获得高致密的烧结体. 图4给出了烧结温度为 1450 °C, 烧结压强为 50 MPa 下的 $\text{Pr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{B}_6$ 样品断口扫描电镜照片, 从图中没有观察到孔洞, 断口主要以穿晶断裂为主, 晶界结合致密, 晶粒大小均匀, 平均晶粒度为 10 μm, 表现

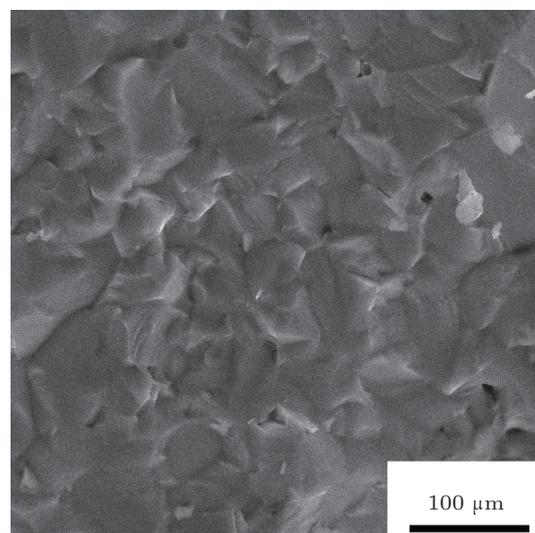


图4 多晶 $\text{Pr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{B}_6$ 块体断口照片

3.4 电阻率

电阻率是阴极材料的一个重要参数, 它关系到该阴极材料的发射性能及相关器件的制备. 本文采用四探针法测量了烧结温度为 1450 °C, 压强为 50 MPa 的 $\text{Pr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{B}_6$ 不同温度下的电阻率如图5所示, 并与 LaB_6 ^[15] 和 CeB_6 ^[16] 的电阻率进行了比较. 从图中可看出 $\text{Pr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{B}_6$ 的电阻随测量温度的升高而线性增加表现出典型的金属性, 室温电阻率为 42.3 μΩ·cm, 而 LaB_6 的室温电阻率为 14.2 μΩ·cm, CeB_6 的室温电阻率为 36.34 μΩ·cm, 相比发现 $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{B}_6$ 的电阻率比 LaB_6 和 CeB_6 的电阻率提高了 2 倍和 16%, 因此该样品具有高的热发射电流密度更适合制备“直热式”阴极. 当测量温度为 100 °C 时, $\text{Pr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{B}_6$ 的电阻

率为 47.16 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$; 当测量温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, 电阻率为 74.96 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

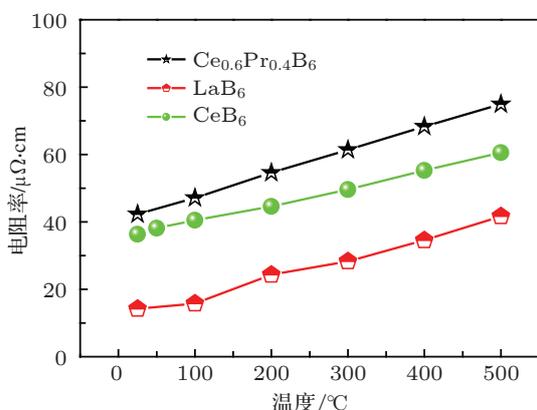


图5 电阻率比较图

3.5 热发射性能

测量 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 的热电子发射过程中, 调整阴极的加热功率, 当阴极保持在一个温度下时, 逐渐增加阳极电压 U_a , 测量出与之对应的阳极电流密度 j_a , 即得到样品在不同加热温度下的 j_a - U_a 曲线图. 图6为烧结温度为 1450 $^{\circ}\text{C}$, 压强为 50 MPa 的 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 在外加电压为 950 V, 不同测试温度下的发射电流密度曲线. 从图中可看出, 当 Ce 掺杂量为 $x = 0.2$ 时, $\text{Pr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{B}_6$ 在阴极温度分别为 1773 K, 1873 K 和 1973 K 下的最大发射电流密度分别为 6.52 A/cm^2 , 17.48 A/cm^2 和 33.31 A/cm^2 . 当 Ce 掺杂量为 $x = 0.4$ 时, $\text{Pr}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$ 的发射电流密度明显增加, 当阴极温度为 1773 K, 1873 K 和 1973 K 时, 发射电流密度分别增加到 10.06 A/cm^2 , 22.78 A/cm^2 , 40.14 A/cm^2 . 当 Ce 掺杂量为 $x = 0.6$ 时, $\text{Pr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{B}_6$ 的不同温度下的发射电流密度增加至最大值分别为 12.36 A/cm^2 , 28.21 A/cm^2 和 47.30 A/cm^2 . 马如广等^[14]在外加电压为 1 kV, 阴极温度为 1873 K 下的 PrB_6 最大发射电流密度为 22.52 A/cm^2 . 周身林等^[13]测量多晶 CeB_6 的发射性能时发现, 当外加电压为 1 kV, 阴极温度为 1873 K 时, 最大发射电流密度为 20.38 A/cm^2 , 以上值均低于本文报道值, 因此当 Ce 和 Pr 的原子比为 3 : 2 时其发射电流密度

大大提高. 王汉斌等^[17]在二极管结构的测量体系中, 当测量温度为 1870 K 时, 单晶 LaB_6 最大发射电流密度达到 5.75 A/cm^2 . Futamoto 等^[8]和 Swanson 等^[18]测量了“铝溶剂”法制备的单晶 LaB_6 (100) 晶面和 CeB_6 (100) 晶面在不同温度下的发射电流密度. 结果表明, 在 1873 K 下, 发射面积分别为 $0.15 \times 0.15 \text{ mm}^2$ 和 $2 \times 0.05 \text{ mm}^2$ 时, 单晶 LaB_6 最大发射电流密度分别为 8.5 A/cm^2 和 2.1 A/cm^2 ; 单晶 CeB_6 最大发射电流密度为 2 A/cm^2 . 周身林等^[19]采用放电等离子固相烧结法制备高致密的 LaB_6 多晶块体, 热发射测试结果表明当阴极温度为 1630 $^{\circ}\text{C}$ 时, 最大发射电流密度达到 24.20 A/cm^2 . 而本文 $\text{Pr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{B}_6$ 的发射电流密度均高于以上文献报道, 说明该阴极在高温下具有较低的有效逸出功. 因此采用 Richardson 公式^[20]计算了不同温度下的平均有效逸出功.

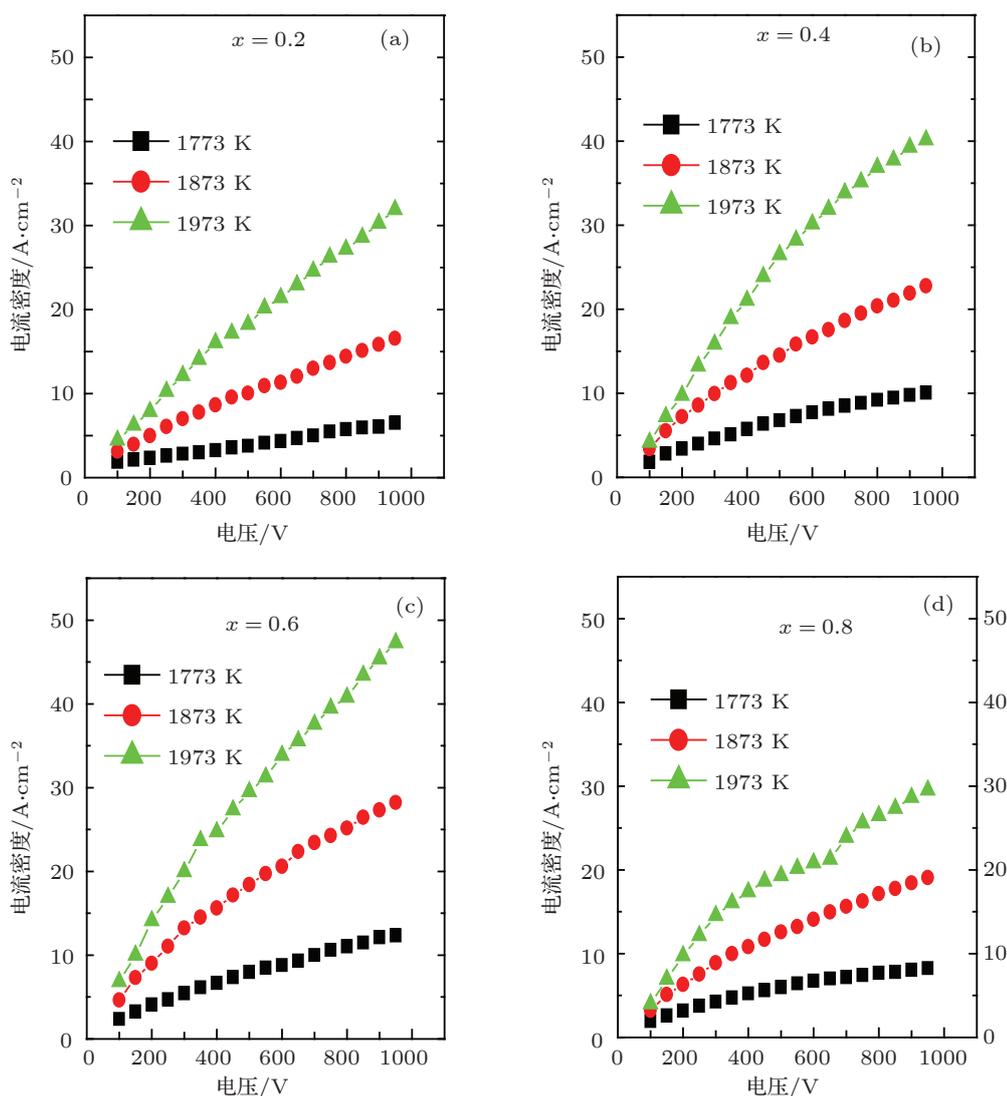
根据热电子发射方程, 有效逸出功公式可表示为

$$\Phi_e = KT \ln \frac{AT^2}{j_0}, \quad (1)$$

式中 K 为 Boltzman 常数 ($K = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV}\cdot\text{K}^{-1}$), A 为阴极发射常数 ($A = 120.4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), T 为阴极表面温度, j_0 为零场电流发射密度. 根据不同温度下的伏安曲线, 画出 $\lg j-U^{0.5}$ 曲线, 用最小二乘法进行拟合并将直线外延, 与纵轴交点就是零场发射电流密度 $\lg j_0$, 进一步可求出 j_0 . 将 j_0 代入 (1) 式中求出不同温度下有效逸出功 Φ_e . 采用此方法计算了 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 的 j_0 和 Φ_e 平均值列于表 1. 从表中可看出, 当 Ce 和 Pr 原子比为 3 : 2 时具有最低的平均有效逸出功.

表1 不同温度下 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 的零场电流密度及有效逸出功

Ce 掺杂量 x	$j_0/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$			Φ_e 均值/eV
	1773 K	1873 K	1973 K	
0.2	1.561	3.101	5.313	3.03
0.4	3.224	5.700	8.076	2.93
0.6	3.269	8.716	9.759	2.90
0.8	3.533	5.158	7.603	2.94

图6 多晶 Pr_{1-x}Ce_xB₆ (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) 的不同温度下的伏安特性曲线

4 结论

本文采用放电等离子原位合成法, 以纳米 CeH₂, PrH₂ 粉和 B 粉为原料, 在烧结温度为 1450 °C, 烧结压强为 50 MPa 下成功制备出了高致密、单晶的 Pr_{1-x}Ce_xB₆ (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) 块体. 结果表明, Pr_{1-x}Ce_xB₆ 多晶系列样品具有良好的力学性能, 维氏硬度和抗弯强度最高值分别达到了 24.34 GPa 和 226.02 MPa, 已达到单晶水平.

热电子发射性能结果表明, 随着 Ce 掺杂量的增加 Pr_{1-x}Ce_xB₆ 的发射电流密度线性增加. 当阴极温度为 1973 K, 外加电压为 950 V 时, Pr_{0.4}Ce_{0.6}B₆ 最大发射电流密度达到 47.3 A·cm⁻², 该值远高于传统热压烧结样品的发射电流密度. 由此可见, 本研究中制备的 Pr_{1-x}Ce_xB₆ 多晶块体具有良好的力学性能和发射性能, 作为热阴极材料将会有很好的应用前景.

- [1] Chen C H, Aizawa T, Iyi N, Sato A, Otani S 2004 *J. Alloys and Compds.* **366** L6
 [2] Hossain F M, Riley D P, Murch G E 2005 *Phys. Rev. B* **72** 235101
 [3] Takeda M, Fukuda T, Kurita Y 2003 *Proceedings of the 22nd Inter-*

- national Conference on Thermoelectric* La Grande Motte, France, August 17–21, 2003 p259
 [4] Tanaka T, Nishitani R, Oshima C, Kawai S 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 3877

- [5] Etourneau J, Hagenmuller P 1985 *Philosophical Magazine B* **52** 589
- [6] Lafferty J M. 1951 *J. Appl. Phys.* **22** 299
- [7] Schmidt P H, Joy D C 1978 *J. Vac. Sci. Technol.* **15** 1809
- [8] Futamoto M Nakazawa M Kawabe U 1980 *Surf. Sci.* **100** 470
- [9] Takeda M Fukuda T Domingo F Miura T 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 471
- [10] Togawa K, Shintake T, Inagaki T, Tanaka T 2007 *Phys. Review Special Topics-Accelerators and Beams* **10** 020703
- [11] Chen CH Xuan Y Otani S. 2003 *J. Alloy Compd.* **350** L4
- [12] Chen C M, Zhou W C, Zhang L T 1998 *J. Cryst. Growth* **191** 875
- [13] Zhou S H, Zhang J X, Liu D M, Bao L H 2009 *J. Inorg. Mater.* **24** 793 (in Chinese) [周身林, 张久兴, 刘丹敏, 包黎红 2009 无机材料学报 **24** 793]
- [14] Ma R G 2010 *Ph. M.* (Beijing: Beijing University of Technology) (in Chinese) [马汝广 2010 硕士学位论文 (北京: 北京工业大学)]
- [15] Zhou S L, Zhang J X, Liu D M, Lin Z L, Huang Q Z, Bao L H, Ma R G, Wei Y F 2010 *Acta Mater.* **58** 4978
- [16] Bao L H, Zhang J X, Zhou S L 2011 *J. Rare Earths* **29** 580
- [17] Wang H B, Xu Z, Lu H P, Deng R P, Yang X, Gan K Y, Jin X, Li M, Liu X S 2005 *High Power Laser and Particle Beams* **17** 932 (in Chinese) [王汉斌, 许州, 卢和平, 邓仁培, 杨肖, 甘孔银, 金晓, 黎明, 刘锡三 2005 强激光与粒子束 **17** 932]
- [18] Gesley M, Swanson L W 1984 *Surf. Sci.* **146** 589
- [19] Zhou S L Zhang J X and Liu D M 2010 *High Power Laser and Particle Beams* **22** 171 (in Chinese) [周身林, 张久兴, 刘丹敏 2010 强激光与粒子束 **22** 171]
- [20] Liu X Q 1980 *Cathodes Electronics* (Beijing: Science Press) p233 (in Chinese) 刘学慈 1980 阴极电子学 (北京: 科学出版社) p233

Synthesis and properties of multiple boride $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ cathodes by reactive spark plasma sintering*

Li Xiao-Na Zhang Xin Zhang Jiu-Xing[†] Bao Li-Hong
Zhang Ning Zhang Fan-Xing

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials Ministry of Education College of Materials Science and Engineering Beijing University of Technology Beijing 100124, China)

(Received 25 May 2012; revised manuscript received 18 June 2012)

Abstract

The polycrystalline $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) hexaborides are prepared by the reactive spark plasma sintering (SPS) method using mixed powder of CeH_2 , PrH_2 and B. The effects of Ce doping on the phase composition, the mechanical properties and the thermionic emission properties of the hexaboride are investigated. The single-phased hexaborides $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{B}_6$ bulks are sintered at a temperature of 1450°C , pressure of 50MPa and holding time of 5 min, and the sintered samples show high value of Vickers hardness (24.34 GPa) and bend strength (226.02 MPa). The thermionic emission results show that with the increase of Ce content, the thermionic emission current density increases linearly and the maximum value of $\text{Pr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{B}_6$ reaches $47.3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ under an applied voltage of 950 V at 1973 K, which is much higher than that obtained by traditional method. Thus, the SPS technique represents a suitable method to synthesize the dense rare-earth hexaborides with excellent properties.

Keywords: rare-earth hexaborides, spark plasma sintering, thermionic emission property

PACS: 81.10.-h, 79.40.+z

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50871002), the Beijing Municipal Natural Science Foundation (Grant No. 2112007), and the Funding Project for Academic Human Resource Development in Institutions of Higher Learning Under the Jurisdiction of Beijing Municipality (Grant No. PHR20110812).

[†] E-mail: zjiuxing@biut.edu.cn