

等离子喷涂含钪氧化物阴极制备及发射特性研究*

张敏^{1)2)†} 王小霞¹⁾ 罗积润¹⁾ 廖显恒¹⁾

1) (中国科学院电子学研究所, 中国科学院高功率微波源与技术重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2011年7月3日收到; 2011年8月17日收到修改稿)

在三元碳酸盐中加入微量钪, 利用大气等离子喷涂方法制备出含钪等离子喷涂氧化物阴极. 制备过程中, 在三元碳酸盐原来配比基础上增加 12%—22%(摩尔百分比) 的碳酸钡进行混合, 并将该混合物进行造粒, 在造粒过程中加入微量的钪. 利用扫描电子显微镜分析了等离子喷涂材料的形态和分布, 表明符合等离子喷涂对粉末大小和形状的要求, 并解决了等离子喷涂过程中钡的损失问题. 对这种新型氧化物阴极的分解排气过程进行详细分析, 结果表明, 排气时这种阴极比普通喷涂阴极出气少且分解时间短. 对发射性能及寿命进行测试, 结果显示这种新型氧化物阴极的性能显著提高, 阴极寿命延长.

关键词: 含钪氧化物阴极, 等离子喷涂, 电流发射密度, 寿命

PACS: 79.40.+z, 81.15.RS

1 引言

氧化物阴极由于其工作温度低、逸出功低、工艺简单、成本低廉被广泛应用于大功率微波器件和阴极射线管显示器中. 氧化物阴极主要由金属基底及喷涂在金属基底上的发射涂层组成. 氧化物阴极发射性能很大程度上依赖于基金属成分、发射涂层构成及发射涂层涂敷方法. 氧化物阴极的基金属成分经历了从纯 Ni 到 Ni-W-Al, Ni-W-Ca, Ni-W-Zr-Mg 的研究发展^[1]. 上世纪 70 年代, 研制出贮存式基底, 在基底中设置贮存小室, 将铝酸盐和适当配比的激活剂作为贮存活性物质, 有效解决了中间层电阻问题, 提高了发射性能和寿命. 涂覆在基金属上的发射涂层一般由三元碱土金属碳酸盐 (BaSrCa)CO₃ 构成. 实验表明, 当 BaCO₃:SrCO₃:CaCO₃ 摩尔比为 (50%—58%):(38%—45%):(4%—8%) 时, 阴极具有较好的电子发射性能^[1-4]. 上世纪 80 年代, 氧化物阴极研究工作者开始在发射涂层中掺杂稀土金属及稀土金属氧化物, 研制出性能优良的稀土金属氧化

物阴极. 1986 年, Saito 等人在普通氧化物阴极碳酸盐中加入 0.15%—20%(质量百分比) 的稀土金属氧化物 Sc₂O₃. 这种采用稀土添加剂的方式大大增加了阴极的电流发射密度, 直流发射密度可达 2.05 A/cm²^[5]. 对氧化物阴极的研究除了在碳酸盐配比上进行优化及在成分上进行稀土掺杂外, 同时还对碳酸盐的涂敷方式对阴极性能的影响进行研究^[6]. 氧化物阴极的传统涂敷方法为: 将碳酸盐和有机溶剂及黏结剂等混合制成浆状悬浊液, 然后在室温下将悬浊液涂敷在阴极的基金属上, 形成碳酸盐涂层. 涂敷碳酸盐时采用的溶剂及黏结剂在烘排过程中会分解出碳, 污染微波器件中的绝缘陶瓷, 影响微波管的耐压性能. 另外, 这种涂层结构不牢固, 微波器件打火时, 容易引起涂层剥落.

为解决以上问题, 需寻找新的喷涂途径. 等离子喷涂技术作为一种相对较新的热喷涂技术, 广泛应用于有固定熔点的多种金属材料、陶瓷材料及聚合材料. 本文所采用的等离子喷涂方法为大气等离子喷涂 (APS), 在粉末材料加热过程中, 等离子体温度一般为 6000—15000 °C. 等离子体由弧光放电

* 中科院国防科技创新基金 (批准号: CXJJ-10-S02) 资助的课题.

† E-mail: xtzhmin2005@sina.com.cn

或超高频放电产生并维持,一般采用氩气或氩氢混合气体来产生等离子体^[7,8].文献[4]结果表明,采用大气等离子喷涂方法制备阴极发射涂层,能够改善阴极性能,对等离子喷涂三元盐氧化物阴极进行的性能测试,等离子喷涂技术可以将氧化物阴极的脉冲发射密度从普通喷涂阴极的 17.7 A/cm^2 提高到 31.6 A/cm^2 ($1 \mu\text{s}$, 100 Hz),在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,等离子喷涂氧化物阴极的蒸发速率是普通喷涂的 $1/20$.但是,用等离子喷涂制备的三元盐涂层直流发射较小,本文对加钪四元盐使用等离子喷涂的阴极进行深入研究,进一步发展等离子喷涂氧化物阴极.

2 实验方法

2.1 等离子喷涂氧化物阴极的制备

2.1.1 喷涂材料的制备

本文将型号为 SPC-2A 普通平均长度为几微米的针状三元碳酸盐作为喷涂的原料,其中碳酸钡 BaCO_3 :碳酸锶 SrCO_3 :碳酸钙 CaCO_3 摩尔比为 $58:38:4$.而等离子喷涂过程对喂料的流动性要求比较严格,颗粒状或球状并且大小为 $20\text{--}100 \mu\text{m}$ 的喂料流动性较好.该型号三元碳酸盐的形状和尺寸无法满足该要求,必须对其进行造粒.此外,在喷涂过程中,将损耗一部分 Ba.因此,需要考虑如何避免或弥补喷涂过程中 Ba 的损耗.

本文通过原来配比基础之上添加碳酸钡弥补钡的损失.在原来配比中再加入 $12\%\text{--}22\%$ (摩尔百分比) 的碳酸钡,混合均匀,置于坩埚中,然后将坩埚放入马弗炉中高温烧结造粒,于 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 30 min ,然后于 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 30 min ,最后于 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h .在该高温造粒过程中,一部分碳酸盐已经分解成氧化物.

将自然冷却后的混合盐称重,加入 $0.10\%\text{--}0.23\%$ (混合盐的质量百分比) 颗粒大小为 $40 \mu\text{m}$ 、纯度为 99.9% 的钪粉 (Sc).将混合好的材料放入球磨罐中,在 QM-QX2 全方位行星式球磨机上研磨 24 h ,然后将混合均匀的粉末再在玛瑙研磨钵中研磨,过 300 目的网筛,制得喷涂材料备用.

2.1.2 基底制备

由于基底比较光滑,等离子喷涂不能直接喷涂在基底上,必须制备过渡层来毛化基底.在纯度

为 99.9% 、孔度为 $0.06\text{--}0.08 \text{ mm}$ 、孔密度为 15.5 目/mm^2 的 Ni 网表面制备一层厚约 $50\text{--}100 \mu\text{m}$ 的 Ni 海绵作为过渡层,将黏有 Ni 海绵层的阴极基底放入氢气炉中,于 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 10 min ,并于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 10 min .然后将 Ni 网帽点焊在填有铝酸盐和激活剂混合物的 Ni 筒上,制得黏有 Ni 海绵的贮存式阴极基底.

2.1.3 等离子喷涂涂层的制备

当采用大气等离子喷涂方法制备氧化物涂层时,先把所制的喷涂材料在烘箱中于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘 2 h ,再把喷涂材料送入等离子体气氛 (Ar) 中,这些喷涂材料粉末颗粒在等离子体炬中燃烧并达到很高的温度,其中一部分喷涂材料被等离子体射流所吸引,加速到 500 m/s 数量级的速度.这些熔融颗粒撞击阴极基底,形成密实的氧化物涂层.形成的氧化物的涂层孔度、与基底黏接牢固度及涂层的粗糙程度和厚度,均与等离子喷涂的实验参数密切相关,实验参数如表 1 所示.等离子喷涂过程中温度控制在 $7000 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,避免因温度太高造成 Ba 的损失过多.在等离子体喷涂过程中,又有一部分碳酸盐会分解为氧化物,因此制成的阴极必须保存在真空或特殊气氛中,避免氧化物涂层与空气中的水汽作用.图 1 为等离子喷涂阴极的结构示意图.

表 1 等离子喷涂参数

参数	数值
电流/A	500
电压/V	63
主气速度 Ar/(L/min)	40
次气速度 H ₂ /(L/min)	6.5
喷涂距离/cm	25

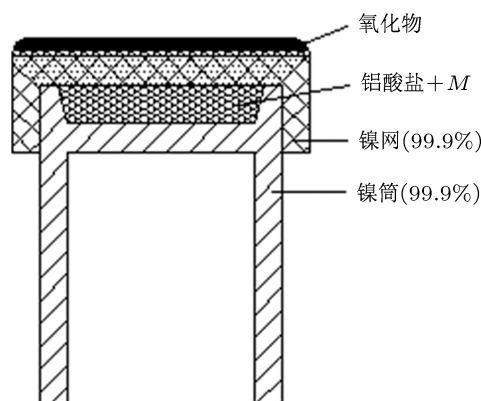


图 1 贮存式等离子喷涂氧化物阴极结构图

2.2 形貌和成分分析

本文采用国产 KYKY-2800 型扫描电子显微镜, 分别对喷涂材料制备前后及等离子喷涂后的涂层晶体形貌进行分析. 采用国产 KYKY-2800 型扫描电子显微镜的 NORAN 能谱仪对等离子喷涂涂层的成分进行分析.

2.3 性能测试

分解时间过程分析和发射性能测试采用动态测试系统, 阴极的温度由红外测温仪测试. 为了便于比较说明, 分别对等离子喷涂含铈氧化物阴极、等离子喷涂不含铈氧化物阴极及普通喷涂不含铈氧化物阴极在相同条件下进行分解过程测试分析, 对等离子喷涂含铈氧化物阴极和等离子喷涂不含铈氧化物阴极在相同条件下进行发射性能测试. 寿命测试采用普通试验二极管在寿命试验台上进行, 将制备好的含铈等离子喷涂氧化物阴极装入实验二极管, 阳极采用厚度为 0.3 mm、直径为 30 mm 的 Mo 片, 阴极、阳极之间距离为 0.9—1.1 mm. 阴极在分解过程中真空度不低于 2×10^{-4} Pa, 在激活过程中真空度不低于 2×10^{-5} Pa, 阴极经分解、激活后将二极管封离排气台, 850 °C 老炼 30 h 后进行寿命实验. 在试验过程中采用 UJ36a 型电位差计、直径 0.08 mm Ni-Mo 热电偶测量阴极温度, 采用 DHY-12 型寿命测试台进行阴极寿命测试.

3 结果与讨论

3.1 等离子喷涂前后形貌分析

图 2(a) 是 SPC-2A 三元碳酸盐的形貌分析, 图 2(b) 是利用本文造粒方法制备的含铈盐的形貌分析. 从图 2(a) 可以看出 SPC-2A 三元碳酸盐的形貌呈针状, 针形长小于 20 μm , 不符合等离子喷涂对粉末大小和形状的要求. 而从图 2(b) 可以看出, 利用本文的造粒方法制备的含铈四元盐呈颗粒状, 平均粒径大小为 20—40 μm , 符合等离子喷涂对粉末大小和形状的要求.

图 3 是等离子喷涂阴极涂层形貌分析图, 从图 3 可以看出等离子喷涂的阴极表面平整而致密. EDS 分析结果显示喷涂后四元盐的质量百分比 (Ba: Sr: Ca: Sc) 为 62.03: 24.18: 1.29: 0.22, 接近氧化

物阴极最佳配比, 所以在原来三元碳酸盐配比中再加入 20% (摩尔百分比) 的碳酸钡有效地弥补了等离子喷涂过程中 Ba 的损失.

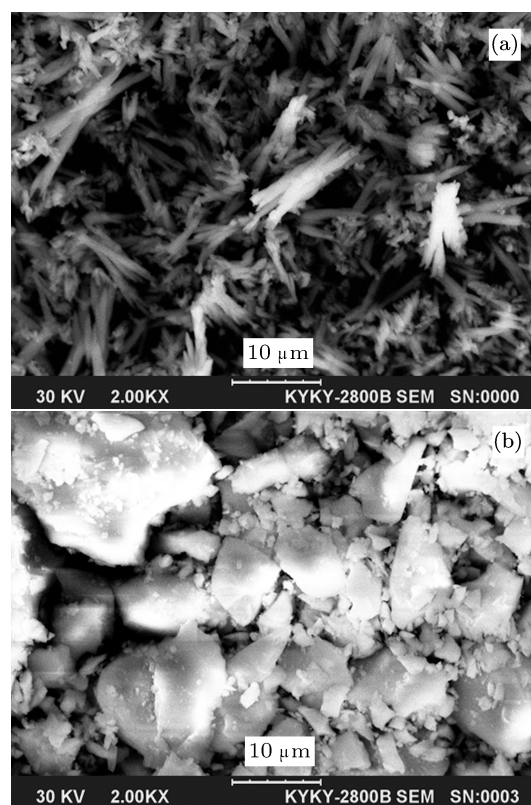


图 2 喷涂材料三元碳酸盐 SEM 分析图 (a) SPC-2A 三元碳酸盐; (b) 造粒后颗粒状含铈盐

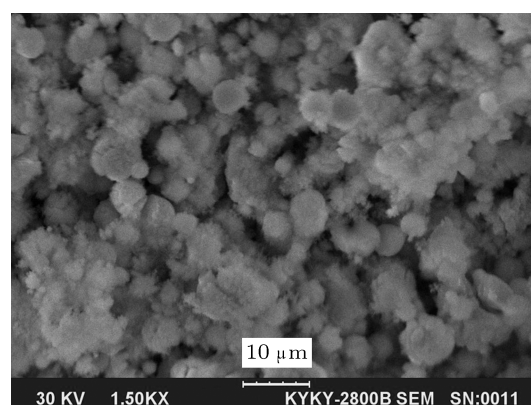


图 3 等离子喷涂后涂层 SEM 分析图

3.2 阴极排气分解的时间过程分析

在动态系统中对三种阴极进行排气分解, 分解排气过程就是对阴极进行加热 (对灯丝加电压) 排出气体的过程. 排气分解工艺如下: 排除阴极氧化物涂层内含有的气体和蒸汽; 将黏接剂和增塑剂分

解并排除; 碱土金属碳酸盐分解成氧化物并将分解后的气体排除. 阴极大量放气的结果有时可导致周围零部件氧化, 同时还增加了器件排气时间, 故应尽量减少氧化物阴极出气. 表 2 描述了三种阴极分解时间过程. 等离子喷涂阴极分解时间短, 并且几

乎是均匀分解, 说明气体较少; 而普通喷涂阴极分解时间较长, 并且灯丝电压在 3 V, 6 V 和 7.5 V 时分解时间较长, 说明气体较多, 并且碳酸钙首先分解, 然后随着阴极温度继续升高, 碳酸锶、碳酸钡相继分解.

表 2 阴极的分解排气过程

所加灯丝电压 U/V	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5
等离子喷涂四元盐阴极分解时间 $\Delta t/\text{min}$	0	3	5	7	9	11	14
等离子喷涂三元盐阴极分解时间 $\Delta t/\text{min}$	0	3	5	8	9	11	13
普通喷涂阴极分解时间 $\Delta t/\text{min}$	0	6	9	14	25	38	43

普通涂敷方法经常使用喷雾器涂敷悬浮液, 这种方法制备的涂层不牢固, 而悬浮液是碳酸盐粉末在硝棉和有机溶剂溶液中的悬浮体, 由于要分解硝棉和有机溶剂, 分解时产生的气体多, 所以分解时间长. 而等离子喷涂方法无论是喷涂三元盐还是四元盐, 都是将氧化物直接喷涂到阴极基底上, 没有硝棉和二氧化碳等添加剂, 而且在等离子体喷涂过程中, 相当一部分碳酸盐会分解为氧化物 (约为 70%), 故排气时阴极出气少, 分解时间短且均匀.

普通喷涂阴极的脉冲发射在相同条件下的测试结果 为 17.7 A/cm^2 . 等离子喷涂含 Sc 四元盐阴极的发射是等离子喷涂三元盐的阴极发射电流 1.7 倍左右, 是普通喷涂三元盐阴极的脉冲发射的 3 倍以上. 等离子喷涂含少量 Sc 四元盐的阴极的脉冲发射电流密度得到了大幅度的改善.

3.3 阴极性能测试分析

3.3.1 阴极发射电流密度测试

阴极的发射电流是在具有水冷阳极的超高真空动态系统中进行测试的. 图 4 为在测试温度为 850°C 时阴极直流发射分析曲线, 本文采用空间电荷偏离点电流作为标准来检验阴极的发射能力, 因为空间电荷限制电流在微波器件中使用具有实际意义. 从图 4 可以看出, 850°C 时等离子喷涂三元盐阴极的电流密度为 2.45 A/cm^2 , 在等离子喷涂阴极涂层中加入微量的钪后, 850°C 时其电流密度升为 4.71 A/cm^2 , 比等离子喷涂三元盐阴极直流发射密度高 92%, 大大提高了等离子喷涂阴极的直流发射.

为了全面评估阴极发射性能, 本文对处理好的阴极进行脉冲测试. 从图 5 可以看出: 测试温度为 850°C , 脉冲宽度为 $1 \mu\text{s}$, 重复频率为 100 Hz 时, 等离子喷涂含 Sc 四元盐阴极脉冲电流密度为 55.0 A/cm^2 , 在相同条件下, 等离子喷涂三元盐阴极脉冲电流密度 31.6 A/cm^2 , 而从文献 [3] 可知:

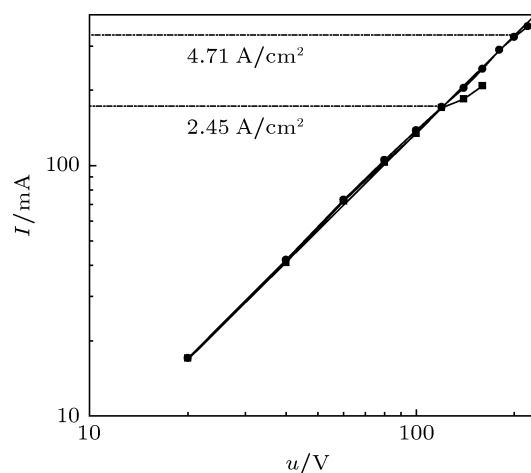


图 4 阴极直流发射分析曲线

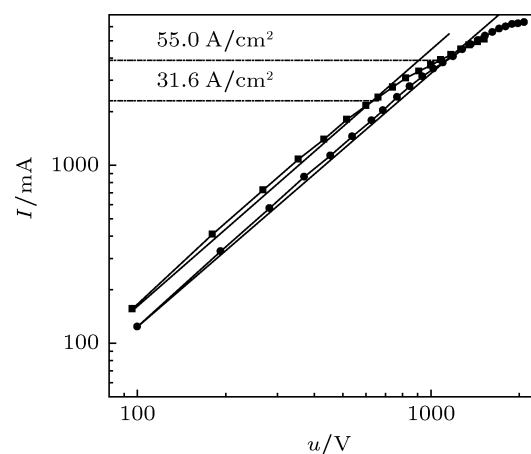


图 5 阴极脉冲发射分析曲线

3.3.2 阴极的寿命特性

衡量阴极发射能力的另一个重要特征参数是阴极寿命,为了检测等离子喷涂含钪四元盐阴极的寿命性能,本文对等离子喷涂含钪四元盐阴极进行寿命试验,在寿命试验中,当阴极发射电流下降到初始发射电流的 80% 以下时,寿命结束.图 6 为含钪等离子喷涂氧化物阴极在 850 °C 时,支取初始电流为 1.16 A/cm² 时的寿命曲线.从图中可知,在起初 630 h 内,电流一直上升到 1.3 A/cm²,说明此时阴极活性还在增加,630 h 到 1200 h 内才逐渐下降到 1.13 A/cm² 并趋于平稳,这种阴极的寿命已经超过 3800 h,下降的电流不到初始电流的 3%,阴极寿命还在持续,说明这种阴极可靠且寿命长.

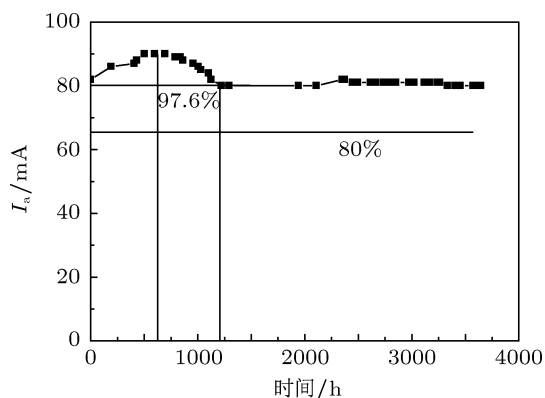


图 6 等离子喷涂含钪四元盐阴极寿命曲线

3.4 讨论

氧化物阴极能电子发射主要来源于盈余 Ba^[9,10]. 贮存式氧化物阴极涂层中盈余 Ba 的主要来源于贮存小室中铝酸盐与激活剂的化学反应,随着小室中盈余 Ba 浓度升高,在热能和电场作用下, Ba 通过镍网孔和氧化物晶粒表面向阴极表面扩散和移动,在基底和涂层界面不会产生所谓的中间层电阻,保证了阴极表面有源源不断的盈余 Ba,从而延长了阴极的寿命^[10,11].

等离子喷涂氧化物涂层比普通喷涂的氧化物涂层更加密实,表 2 给出了氧化物涂层的电导率与密实度之间的关系^[4],从表 2 可以看出,涂层越密实,电导率越大,所以等离子喷涂氧化物阴极能支取更大的发射电流.另外等离子喷涂方法使得涂层和基底之间黏接牢固,分解过程排出气体少,从而也能提高等离子喷涂氧化物阴极的发射性能.

表 3 氧化物涂层的电导率与其密实度的关系

涂层类型	电导率/ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
普通喷涂 1; 孔度 70%—80%	8×10^{-4} — 2×10^{-3}
普通喷涂 2; 孔度 20%—30%	4×10^{-3}
等离子喷涂涂层	10^{-2} — 10^{-1}

对于含钪四元盐,钪极易氧化成氧化钪,在激活和老炼的过程中,氧化钪(Sc_2O_3)与氧化钡(BaO)反应,可以生成 $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ 在 600 °C 时可以产生氧空位,而且温度越高,空位越多.在阴极工作期间, $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ 中的氧空位向氧化物晶粒内部扩散,促使氧化物晶粒中生成更多的盈余 Ba.

氧化物阴极工作条件是一种动态平衡.只要从阴极内部产生并扩散到阴极表面的盈余 Ba 不小于阴极表面盈余 Ba 的消耗,阴极都会持续工作.等离子喷涂含钪四元盐贮存式氧化物既具有贮存式阴极的特点,又具有等离子喷涂和含钪阴极的优势,保证了阴极有更多盈余钡的产生,在支取较大电流密度时能维持较长寿命.

4 结论

本文在制备含钪等离子喷涂氧化物阴极基础上,对这种阴极性能进行研究分析.这种阴极涂层牢固致密,排气时阴极出气少,阴极发射性能明显提高.阴极工作温度为 850 °C 时,阴极直流发射电流密度为 4.71 A/cm²,比不含钪等离子喷涂阴极高出大约 2 倍.阴极温度为 850 °C、频率为 100 Hz、脉宽为 1 μs 时,含钪等离子喷涂阴极脉冲电流密度为 55.0 A/cm²,比等离子喷涂三元盐氧化物阴极脉冲电流密度高出 74%.当含钪等离子喷涂氧化物阴极在 850 °C 并且支取初始电流为 1.16 A/cm² 时,寿命超过 3800 h,且衰减不超过初始电流的 3%.含钪四元盐等离子喷涂贮存式氧化物阴极的发射机理初步探讨表明,等离子喷涂涂层致密以及涂层和基底之间黏接牢固等性能能够提高阴极发射电流密度,氧化钪 Sc_2O_3 与氧化钡 BaO 反应生成的 $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ 容易生成氧空位,从而增强阴极涂层的活性,延长阴极寿命.

感谢中国科学院电子学研究所阴极组赵庆兰实验师、朱虹实验师在本文的阴极装架及形貌分析中提供的帮助.

- [1] Kern H E 1960 *Bell Lab. Rec.* **38** 451
- [2] Wang Q F, Wang X X, Luo J R, Zhao Q L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7375 (in Chinese) [王其富, 王小霞, 罗积润, 赵庆兰 2010 物理学报 **59** 7375]
- [3] Liu X Q 1980 *Cathode Electronics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [刘学恣 1980 阴极电子学 (北京: 科学出版社)]
- [4] Zhang M, Wang X X, Luo J R, Zhao Q L, Liao X H 2011 *IEEE Trans. Electron Devices* **58** 2143
- [5] Saito 1987 Europe Patent 0210805
- [6] Масникоб О Ю, Ушакоб А В 2003 *Availability Thermionic Cathodes* (Moscow College of Technology Physics) (in Chinese) [马斯林尼柯夫 О Ю, 乌沙柯夫 А В 祁小贞译 2003 有效热阴极 (莫斯科学技术物理学院)]
- [7] Robert B. Heimann 2008 *Plasma Spray Coating: Principles and Applications* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) 81
- [8] Lugschider E, Weber T 1990 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **18** 969
- [9] Zhang E Q 1976 *Acta Phys. Sin.* **25** 23 (in Chinese) [张恩虬 1976 物理学报 **25** 23]
- [10] Wang X X, Liao X H, Luo J R, Zhao Q L 2006 *J. Electron. Inf. Tech.* **28** 2179 (in Chinese) [王小霞, 廖显恒, 罗积润, 赵庆兰 2006 电子与信息学报 **28** 2179]
- [11] Weon B M, van Dam A, Park G S, Kim I W, Seol S K, Kwon Y B, Hwu Y, Tsai W L, Ruterana P 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 2184

Preparation and emission characteristic study of plasma-sprayed scandia-doped oxide cathode*

Zhang Min^{1)2)†} Wang Xiao-Xia¹⁾ Luo Ji-Run¹⁾ Liao Xian-Heng¹⁾

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

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

(Received 3 July 2011; revised manuscript received 17 August 2011)

Abstract

Plasma-sprayed scandia-doped oxide cathode is prepared by doping a small amount of scandia into the triple carbonates and employing the air plasma spraying technique. In the preparation process, a small amount of scandia is added in the shaping process of mixing the triple carbonates with an additional 12%—22% of BaCO₃ (molar ratio). The shape and the distribution of the feed material analyzed by using scanning electron microscope show that the size and the shape of the feed material meet the requirement for plasma-spraying and that it fully compensates the loss of barium in the plasma-spraying process. The analysis of the decomposition process shows that scandia-doped plasma-sprayed oxide cathode has a shorter process of decomposition and less exhausted gas amount than the commonly-used oxide cathode. The test on the emission performance of the new type oxide cathode shows that the emission performance of scandia-doped plasma-sprayed oxide cathode is much better than that of commonly-used oxide cathode and that the life time of the former is longer than that of the latter.

Keywords: scandia-doped oxide cathode, plasma-sprayed, current emission density, life time

PACS: 79.40.+z, 81.15.RS

* Project supported by the National Defense Science and Technology Innovation Fund of Chinese Academy of Sciences (Grant No. CXJJ-10-S02).

† E-mail: xtzhmin2005@sina.com.cn