

Sc₂O₃ 掺杂对稀土难熔钪盐阴极热发射性能的影响*

漆世锴^{1)2)†} 王兴起³⁾ 李云³⁾ 张琪³⁾ 王宇³⁾

1) (九江学院电子信息工程学院, 九江 332005)

2) (九江学院, 材料表面工程江西省重点实验室, 九江 332005)

3) (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 100094)

(2025 年 4 月 21 日收到; 2025 年 5 月 19 日收到修改稿)

为了提高磁控管用稀土难熔钪盐阴极的热发射能力, 探索 Sc₂O₃ 掺杂对稀土难熔钪盐阴极热发射性能的影响机理, 采用 Sc₂O₃ 掺杂稀土难熔钪盐来制备阴极, 并测试该阴极的热发射性能. 热发射测试结果表明, Sc₂O₃ 掺杂能够有效地提高稀土难熔钪盐阴极的热发射能力. 其中, 3% Sc₂O₃ (3% 为质量分数, 后同) 掺杂能够最大程度地提高阴极的热发射能力, 当阳压为 300 V, 温度为 1600 °C 时, 3% Sc₂O₃ 掺杂阴极可以支取 3.85 A/cm² 的热发射电流. 而在相同条件下, 未掺杂 Sc₂O₃ 阴极, 即稀土难熔钪盐阴极仅可以支取 1.66 A/cm² 的热发射电流, 3% Sc₂O₃ 掺杂能够将该阴极的热发射能力提升 132%. 寿命试验结果表明, 当负载电流为 0.5 A/cm², 温度为 1500 °C 时, 3% Sc₂O₃ 掺杂阴极的试验寿命已经超过 4200 h, 且没有明显的衰减迹象. 最后, 利用扫描电子显微镜、能谱仪、X 射线衍射仪、扫描俄歇纳米探针等对阴极进行详细分析. 结果表明, 热发射测试过程中, 一方面, 掺杂的 Sc₂O₃ 和 Y₂Hf₂O₇ 发生了置换固溶反应, 生成了 Sc_xY_(2-x)Hf₂O_[7+(3/2)x] 固溶体, 造成 Y₂Hf₂O₇ 晶格畸变, 导致晶格处于高能状态, 降低了阴极表面的逸出功, 与此同时, Sc₂O₃ 中的 Sc 置换掉了 Y₂Hf₂O₇ 晶胞中 Y, 被置换出来的 Y 以金属单质形式存在, 改善了阴极表面的导电性. 另一方面, Sc_xY_(2-x)Hf₂O_[7+(3/2)x] 固溶体中会产生一定数量的 Vo²⁺ 氧空位和自由电子, 也使得阴极表面的导电性能得到改善. 最终, 在这两方面的共同作用下, 阴极的热发射能力得到显著的提高.

关键词: Sc₂O₃ 掺杂, 热发射, 发射机理, 磁控管

PACS: 79.40.+z, 81.05.Bx

CSTR: 32037.14.aps.74.20250520

DOI: 10.7498/aps.74.20250520

1 引言

磁控管作为一种最经济和高效的真空电子器件, 在工业、军事、民用、医疗等领域具有广泛的应用^[1,2]. 其中, 医疗加速器是磁控管在医疗设备领域最重要的应用之一^[3]. 医疗加速器作为一种用来对肿瘤进行放射性治疗的粒子加速器, 其输出剂量和时间直接影响着癌症患者的治疗效果. 近年来,

随着我国人口老龄化、环境污染、食品安全等问题越来越突出, 导致癌症发病率一直呈上升趋势, 持续增加的癌症患者意味着对放射治疗需求的不断增长. 磁控管作为医疗加速器的核心部件之一, 其输出功率和使用寿命直接制约着医疗加速器的工作性能. 而阴极被誉为磁控管的“心脏”, 其重要性不言而喻, 阴极的热发射性能直接影响磁控管的工作特性.

目前, 在磁控管中应用最广泛的仍然是纯 W

* 国家自然科学基金 (批准号: 62161014) 和材料表面工程江西省重点实验室基金 (批准号: 2024SSY05072) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kaishiqi@126.com

丝阴极^[4], 这是因为纯 W 丝阴极制作工艺简单、且价格便宜, 但是纯 W 丝阴极功函数较大, 因此其热发射能力弱, 工作效率低. 一般情况下为了获得足够的热发射电流, 需要使其工作在超过 2000 °C 的高温下, 从而导致阴极表面蒸发过快, 寿命较短. W-Th 丝阴极^[5,6]是纯 W 丝阴极的改进形式之一, 其热发射能力较强, 经过碳化之后的 W-Th 丝阴极一般应用于中大功率磁控管中, 但是考虑到 Th 具有放射性危害, 因此也逐渐被其他新型阴极所替代. 合金阴极^[7-9]主要是指利用粉末冶金法合成的 Ce-Ir, La-Ir, Pt-Ba 等磁控管用高发射阴极, 其中 Ce-Ir 合金阴极在 1753 K 温度下可以提供超过 12.4 A/cm² 的直流热发射. 但是考虑到 Ir 和 Pt 等稀有金属价格昂贵, 不利于大范围使用.

“Ba 型”阴极主要是指以“Ba-O”原子团为动态表面发射中心的 Ba-oxide 阴极^[10-12]和 Ba-W 阴极^[13-15]. Ba-oxide 阴极同纯 W 丝阴极一样, 是最早应用于磁控管中的热阴极之一. Ba-oxide 阴极一般仅应用在中小功率磁控管中, 这是因为 Ba-oxide 阴极虽然具有较大的热发射和二次电子发射能力, 但是该阴极抗中毒能力差, 对真空度敏感, 一旦磁控管内部真空环境恶化, 该阴极表面活性物质会迅速失效, 寿命也会很快结束. 与 Ba-oxide 阴极相比, Ba-W 阴极具有较强的热发射能力和较好的抗中毒能力. 但是在工作的过程中, 由于受到电子和离子的不断轰击, 活性物质会迅速减少, 最终导致阴极因发射性能逐渐降低而失效.

稀土氧化物 RE₂O₃-Mo 阴极^[16-18]主要是指 La₂O₃, Y₂O₃, Gd₂O₃ 等稀土族氧化物中的一种或是多种与金属 Mo 或者 Mo₂C 掺杂来制备的磁控管用直热式阴极, 上述阴极的热发射和二次电子发射能力一般较大, 在某些型号的大功率磁控管中具有一定的应用. 但是实验结果显示, RE₂O₃-Mo 阴极热发射电流密度和二次电子发射系数并不稳定, 且尚缺乏足够的寿命试验进行验证. 在本研究中, 为了进一步提升稀土难熔钪盐阴极的热发射能力, 采用不同质量分数 Sc₂O₃ 掺杂稀土难熔钪盐来制备阴极, 对该阴极的热发射能力、寿命进行测试, 并对发射机理进行探讨.

2 实验

2.1 电子发射活性物质的制备

将平均粒径为 1—2 μm、纯度为 4 N 的 HfO₂

和 Y₂O₃ 两种粉末, 按照物质的量比为 2:1 进行混合, 然后与无水酒精溶液按照质量分数 5%:95% 的比例倒入玛瑙罐中, 进行三维球磨混合 24 h 以上直至均匀. 烘干后将粉末倒入模具, 在 3000 kgf/cm² 压力下, 压制成直径为 10 mm, 高度为 1.5—2.5 mm 的饼块. 将饼块送进高温空气炉中, 在 1400—1500 °C 的空气环境下高温烧结 4—7 h 即得到稀土难熔钪盐活性物质. 最后, 将平均粒径为 2—3 μm、纯度为 4N 的 Sc₂O₃ 粉末按照 3%, 7%, 11% 的质量分数分别和上述制备的稀土难熔钪盐混合后研磨搅拌直至均匀, 即完成阴极用电子发射活性物质的制备.

2.2 阴极的制备

将平均粒径为 1—3 μm、纯度为 4 N 的钨粉, 与浓度为 1.5%—3% 的硝棉溶液均匀混合后, 喷涂在 Re-W 丝表面, 烘干后送入高温氢炉中, 在 1450—1550 °C 环境下烧结 10—15 min 即完成钨海绵层的制备. 将上述制备的电子发射活性物质再次与浓度为 1.5%—3% 的硝棉溶液进行均匀混合, 利用微型刷在钨海绵层表面浸渍涂覆活性物质层, 烘干后将装有 Re-W 丝阴极的钼舟再次送入高温氢炉中, 在 1300—1350 °C 环境下烧结 3 min 即获得直热式 Sc₂O₃ 掺杂阴极. 图 1 所示为该阴极的剖面结构示意图.

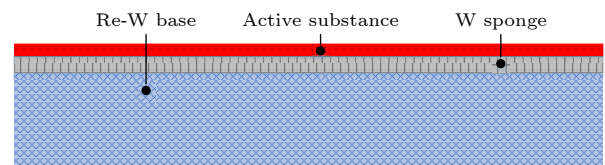


图 1 阴极的剖面结构示意图

Fig. 1. Cross-sectional structure schematic of the cathode.

2.3 阴极热发射测试

利用本研究团队自主研发的直热式阴极热测系统^[19]对 Sc₂O₃ 掺杂阴极进行热发射测试. 首先, 调整导电钼杆以确保阴极丝位于阳极钼筒的中心线上, 接着利用高温烘烤箱对整个测试系统加热至 450—550 °C 并保温 2 h, 断开电源自然冷却至室温, 即完成了测试装置的初步去气操作. 之后对阴极丝进行通电加热, 对阳极钼筒进行电子轰击等去气处理后, 此时整个系统的真空度优于 5×10^{-6} Pa.

最后,按照直热式阴极热测系统操作流程开始对阴极进行热发射性能测试,测试过程中真空度优于 5×10^{-6} Pa. 此外,测试中使用的温度测量工具为德国 Keller 光学高温计,测试中阴极的工作温度是通过阳极钼筒中间的温度测量孔来测量的.

2.4 阴极性能测试

采用日本理学 Rigaku X 射线粉末衍射仪 (XRD)(由北京有色金属研究总院工程技术研究院提供)对电子发射活性物质的化学成分及分子结构进行分析.采用扫描电子显微镜 (SEM)(由中国科学院大功率微波源与技术重点实验室提供)对阴极表面的微观形貌进行分析. SEM 由德国蔡司公司制造,并配备有 Xplore30 型能谱仪 (EDS)(由牛津仪器科技有限公司生产),能够对阴极表面的元素种类及含量进行分析.采用日本 ULVAC-PHI 公司生产的 PHI700 Xi 型扫描俄歇纳米探针 (AES)(由清华大学分析中心提供)对阴极浅表层

的元素成分及含量进行定量分析.此外,该设备配备有氩离子深度刻蚀装置,能够对阴极浅表层进行逐层剥离.

3 结果与讨论

3.1 阴极的热发射性能

图 2 所示为不同质量分数 Sc_2O_3 掺杂稀土难熔钪盐阴极的伏安特性曲线.由图 2(a)可知,当阳压为 300 V (受阳极钼筒热容限制,上限值仅能加到 300 V),温度为 1350, 1400, 1450, 1500, 1550, 1600 °C 时,此时未掺杂 Sc_2O_3 阴极,即稀土难熔钪盐阴极的热发射电流分别为 0.07, 0.17, 0.32, 0.54, 0.91, 1.66 A/cm^2 .在提供相同热发射下,该阴极工作温度比纯 W 丝阴极至少低 500 K (纯 W 丝阴极在 1900 °C 时的热发射小于 0.2 A/cm^2).

由图 2(b)可知,当阳压为 300 V,温度为 1350, 1400, 1450, 1500, 1550, 1600 °C 时,3% Sc_2O_3 掺杂阴极的热发射电流分别为 0.13, 0.24, 0.45, 0.86,

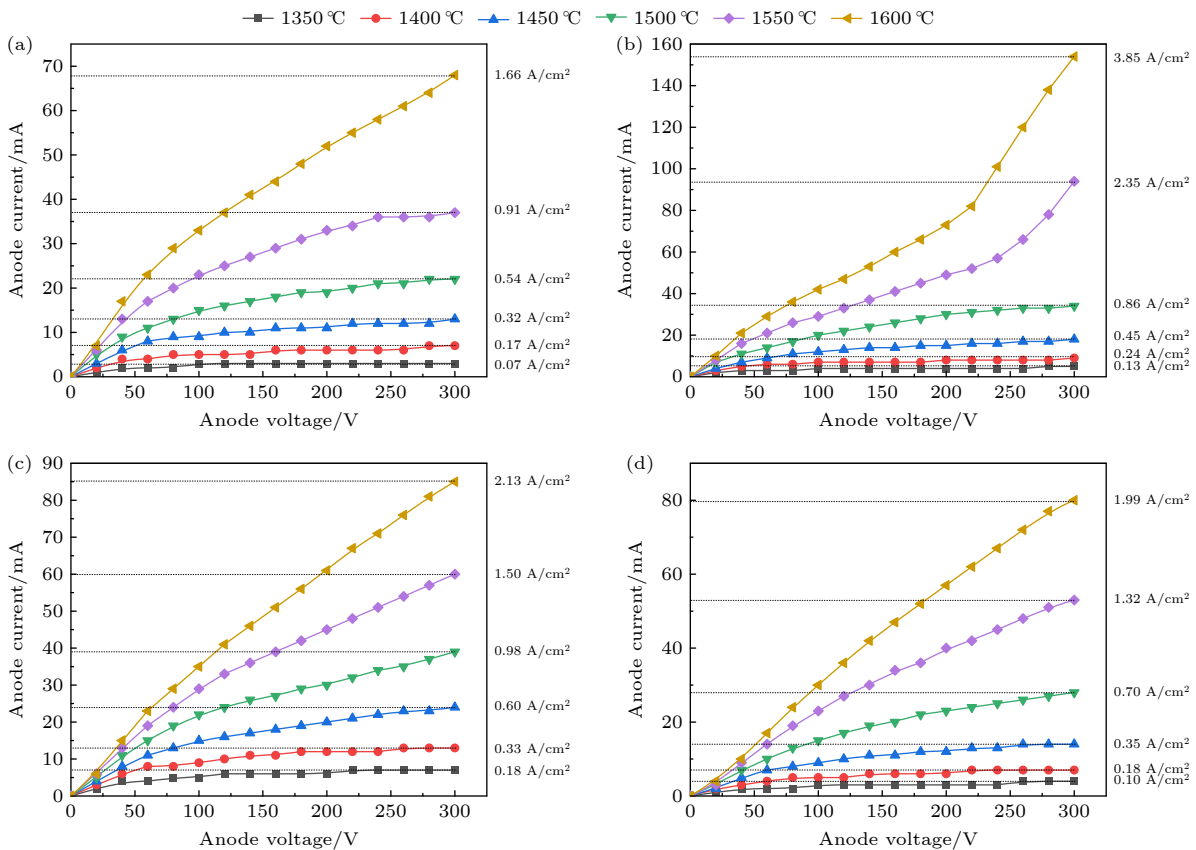


图 2 不同质量分数 Sc_2O_3 掺杂稀土难熔钪盐阴极的伏安特性曲线 (a) 未掺杂 Sc_2O_3 ; (b) 3% Sc_2O_3 掺杂; (c) 7% Sc_2O_3 掺杂; (d) 11% Sc_2O_3 掺杂

Fig. 2. I - V curves of the Sc_2O_3 doped rare-earth refractory yttrium salt cathodes: (a) Undoped Sc_2O_3 ; (b) 3% Sc_2O_3 ; (c) 7% Sc_2O_3 ; (d) 11% Sc_2O_3 .

2.35, 3.85 A/cm². 相比于未掺杂 Sc₂O₃, 3% Sc₂O₃ 掺杂能够极大提高稀土难熔钪盐阴极的热发射能力. 当阳压为 300 V, 温度为 1600 °C 时, 3% Sc₂O₃ 掺杂能够将稀土难熔钪盐阴极的热发射提高 132%.

由图 2(c) 可知, 当阳压为 300 V, 温度为 1350, 1400, 1450, 1500, 1550, 1600 °C 时, 7% Sc₂O₃ 掺杂阴极的热发射电流分别为 0.18, 0.33, 0.60, 0.98, 1.50, 2.13 A/cm². 相比于未掺杂 Sc₂O₃, 7% Sc₂O₃ 掺杂能够有效地提高稀土难熔钪盐阴极的热发射能力. 当阳压为 300 V, 温度为 1600 °C 时, 7% Sc₂O₃ 掺杂阴极能够将稀土难熔钪盐阴极的热发射提高 28%.

由图 2(d) 可知, 当阳压为 300 V, 温度为 1350, 1400, 1450, 1500, 1550, 1600 °C 时, 11% Sc₂O₃ 掺杂阴极的热发射电流分别为 0.10, 0.18, 0.35, 0.70, 1.32, 1.99 A/cm². 相比于未掺杂 Sc₂O₃, 11% Sc₂O₃ 掺杂能够有效提高稀土难熔钪盐阴极的热发射能力. 当阳压为 300 V, 温度为 1600 °C 时, 11% Sc₂O₃ 掺杂阴极能够将稀土难熔钪盐阴极的热发射提高 20%.

3.2 阴极的寿命特性

考虑到 3% Sc₂O₃ 掺杂阴极能够极大提高稀土难熔钪盐阴极的热发射能力, 相比于未掺杂 Sc₂O₃、7% 和 11% Sc₂O₃ 掺杂阴极, 3% Sc₂O₃ 掺杂阴极的热发射能力最大, 因此选择 3% Sc₂O₃ 掺杂阴极进行寿命试验. 图 3 所示为 3% Sc₂O₃ 掺杂阴极的寿命试验曲线. 由图 3 可知, 3% Sc₂O₃ 掺杂阴极, 在直流初始负载电流为 0.5 A/cm², 温度为 1500 °C 时, 试验寿命已经超过 4200 h. 虽然该阴极在试验寿命小于 1000 h 的初期, 负载电流会有一些的起

伏, 随着寿命试验的进行, 负载电流基本趋于稳定, 这说明该阴极具有较好的热发射稳定性.

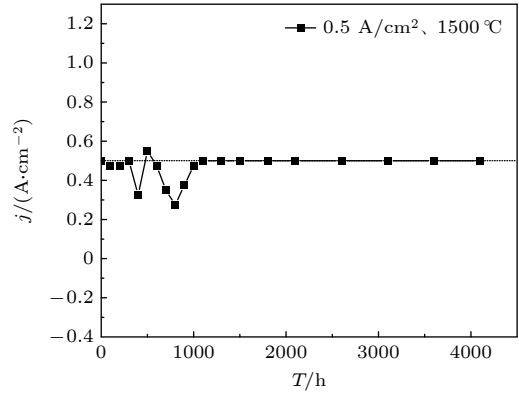


图 3 3% Sc₂O₃ 掺杂阴极实验寿命曲线
Fig. 3. Lifetime curve of the 3% Sc₂O₃ doped cathode.

3.3 阴极的逸出功

根据 Richardson 直线法计算得到的阴极绝对零度逸出功, 又称为 Richardson 逸出功^[20]. 阴极的零场电流密度 j_0 由 Schottky 公式^[20] 确定, 其表达式为

$$\lg j = \lg j_0 + 0.191 \frac{\sqrt{a}}{T} \sqrt{U}, \quad (1)$$

式中, a , T , U , j 所代表的物理含义分别为与二极管结构相关参数、工作温度、阴阳极之间电压, 热发射电流密度. 根据 (1) 式绘制出来的曲线即为著名的 Schottky 曲线, 而 j_0 则为 Schottky 曲线与纵坐标的交点所对应的值. 求解时选择该温度下比较平滑的曲线所对应的 $\lg j_0$ 值来进行曲线拟合. 当工作温度为 1450, 1500, 1550, 1600 °C 时, 此时未掺杂 Sc₂O₃ 阴极的 $\lg j_0$ 值分别为 -0.79, -0.65, -0.53, -0.38; 3% Sc₂O₃ 掺杂阴极的 $\lg j_0$ 值分别为

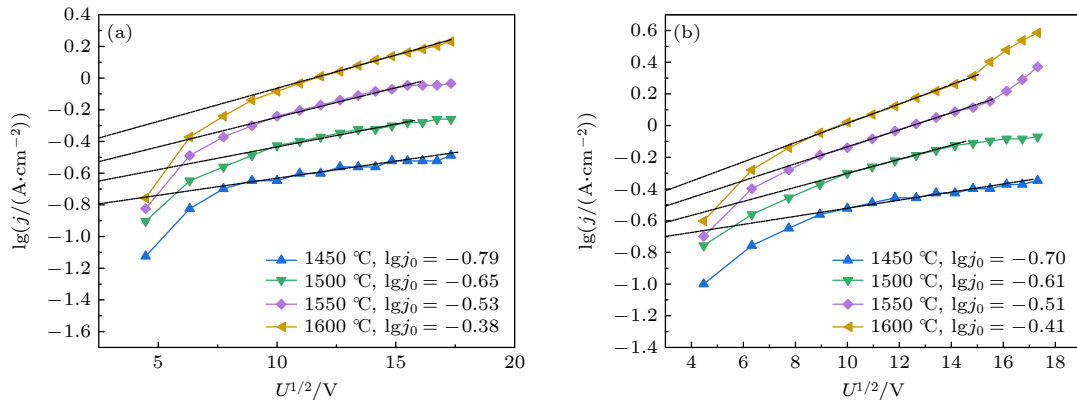


图 4 阴极的 $\lg j - U^{1/2}$ 曲线 (a) 未掺杂 Sc₂O₃; (b) 3% Sc₂O₃ 掺杂
Fig. 4. $\lg j - U^{1/2}$ curves of the cathode: (a) Undoped Sc₂O₃; (b) 3% Sc₂O₃.

-0.70, -0.61, -0.51, -0.41, 如图 4 所示. 接着将阴极的 j_0 值代入 (2) 式^[20] 中

$$\lg\left(\frac{j_0}{T^2}\right) = \lg A - 5040\phi\frac{1}{T}, \quad (2)$$

最终, 联合 Richardson 直线法与曲线拟合法, 求得未掺杂、3% Sc_2O_3 掺杂阴极的绝对零度逸出功 ϕ 分别为 1.42 eV 和 0.93 eV, 如图 5 所示.

此外, 使用上述同样的方法还计算 7% Sc_2O_3 和 11% Sc_2O_3 掺杂阴极的绝对零度逸出功, 分别为 0.98 eV 和 1.11 eV.

3.4 Sc_2O_3 掺杂对稀土难熔钪盐阴极热发射性能影响机理探讨

3.4.1 电子发射活性物质表面微观形貌及物相分析

图 6 所示为未掺杂 Sc_2O_3 阴极, 即稀土难熔钪盐阴极活性物质表面微观形貌及物相谱图. 由

图 6(a) 可知, 活性物质粉末颗粒分布较为均匀, 直径为 0.5—2 μm , 部分颗粒堆叠在一块形成层状物体. 由图 6(b) 可知, 活性物质为单一化合物稀土难熔钪盐 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. 另外, XRD 谱图中衍射峰峰底较宽, 这可能是由于 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 晶体中的结构缺陷和应力因素导致的, 这些因素会破坏晶体的周期性结构, 导致衍射峰峰底变宽. 接下来以该活性物质为前驱体, 依次分别掺杂 3%, 7%, 11% Sc_2O_3 作为阴极活性物质.

3.4.2 阴极表面 SEM 及 EDS 分析

图 7 所示为经过热发射测试后, 未掺杂、3%、7%、11% Sc_2O_3 掺杂阴极表面 SEM 形貌图. 由图 7 可知, 经过热发射测试后, 4 种阴极表面 SEM 形貌图比较相似, 阴极表面活性物质颗粒形成熔融样貌, 互相黏在一起, 且孔隙较多, 相比于热发射测试前, 阴极表面的导电性得到一定的改善, 这有助于提高阴极热发射.

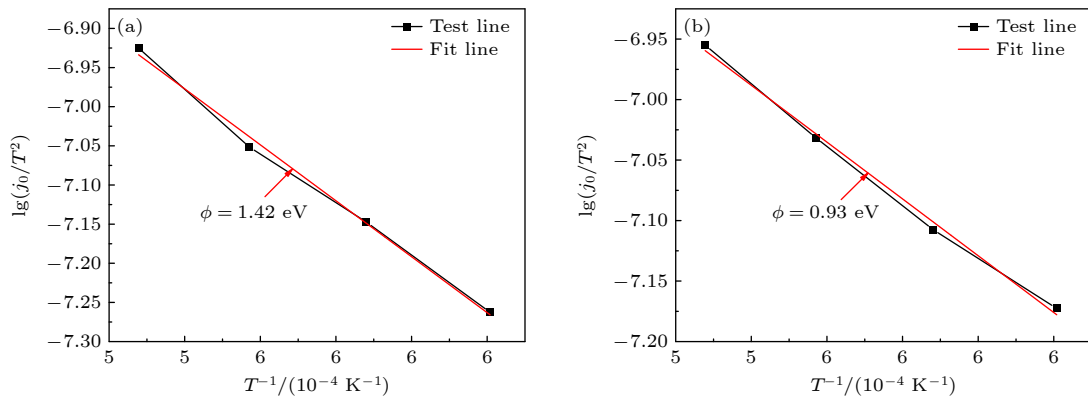


图 5 阴极的 Richardson 直线 (a) 未掺杂 Sc_2O_3 ; (b) 3% Sc_2O_3 掺杂

Fig. 5. Richardson line of the cathode: (a) Undoped Sc_2O_3 ; (b) 3% Sc_2O_3 .

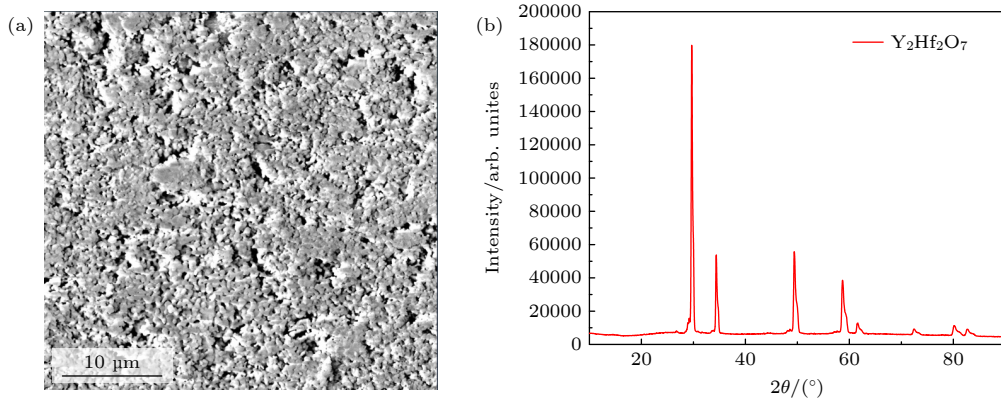


图 6 未掺杂 Sc_2O_3 阴极活性物质表面 SEM 及 XRD 图 (a) SEM 形貌; (b) XRD 谱

Fig. 6. SEM and XRD of the active material's surface for the undoped Sc_2O_3 : (a) SEM; (b) XRD.

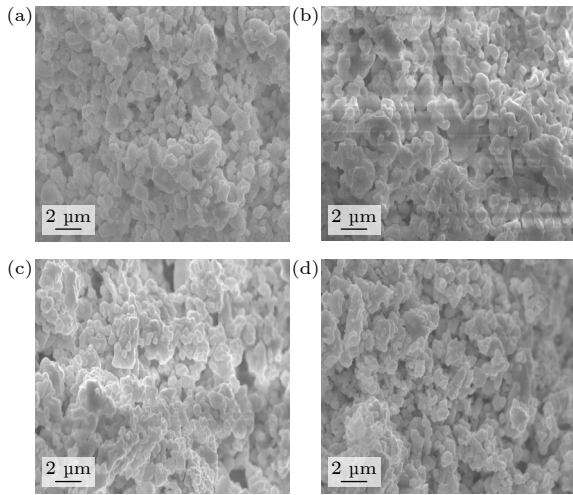


图 7 阴极表面 SEM 形貌图 (a) 未掺杂 Sc_2O_3 ; (b) 3% Sc_2O_3 掺杂; (c) 7% Sc_2O_3 掺杂; (d) 11% Sc_2O_3 掺杂

Fig. 7. SEM morphology of the cathode's surface: (a) Undoped Sc_2O_3 ; (b) 3% Sc_2O_3 ; (c) 7% Sc_2O_3 ; (d) 11% Sc_2O_3 .

表 1 所列为未掺杂、3%、7%、11% Sc_2O_3 掺杂阴极表面元素成分及其原子百分比。由表 1 可知，未掺杂 Sc_2O_3 阴极中 Y, Hf, O 原子百分比分别为 19.88%, 25.23%, 54.89%。其中 Y 和 Hf 的比例基本接近 1:1，与初始配比相同。3% Sc_2O_3 掺杂阴极并没有检测到 Sc 元素信号，这可能是由于 Sc 元素的初始原子百分比低于 1.5%，且 Sc 与 Y 原子在化学性质及结构等方面比较相近等原因所致。该阴极中 Y, Hf, O 原子百分比分别为 22.03%, 26.35%, 51.62%。其中 Y 和 Hf 的比例基本接近 1:1，与初始配比相同；O 元素原子百分比为 51.62%，与初始配比的 63.41% 相比，O 元素原子百分比有一定的下降。7% 和 11% Sc_2O_3 掺杂阴极中 Y 和 Hf 的比例基本接近 1:1，与初始配比相同；O 元素原子百分比分别为 58.39%, 53.11%，与初始配比的 76.16%, 74.07% 相比，O 元素含量有一定的下降。

表 1 未掺杂、3%、7%、11% Sc_2O_3 掺杂阴极表面元素成分及其原子百分比

Table 1. Element contents of the undoped, 3%, 7%, 11% Sc_2O_3 doped cathode and their atomic percentage.

Cathode type	Element type/%			
	Sc	Y	Hf	O
Undoped Sc_2O_3	0	19.88	25.23	54.89
3% Sc_2O_3 doped	0	22.03	26.35	51.62
7% Sc_2O_3 doped	6.37	16.99	18.25	58.39
11% Sc_2O_3 doped	15.10	12.81	18.98	53.11

3.4.3 阴极表面 AES 及元素含量深度分布分析

由上述热发射测试结果可知，3% Sc_2O_3 掺杂阴极具有最大的热发射能力，当阳压为 300 V，温度为 1600 °C 时，可以提供超过 3.85 A/cm² 的热发射电流，因此本应该对 3% Sc_2O_3 掺杂阴极进行 AES 分析。但是，考虑到上述 3% Sc_2O_3 掺杂阴极表面 EDS 分析结果中，并没有分析出 Sc 元素，这可能是因为，一方面受到 EDS 能谱仪的精度所限，当掺杂的 Sc_2O_3 满足 $\pm 1\% \leq \text{含量} \leq 3\%$ 时，相对误差最大值可以达到 30%；另一方面可能是由于 Sc 和 Y 元素同为元素周期表中稀土族相邻的元素，原子结构和电子排布比较相似，高温条件下容易形成置换型固溶体。因此，替代以对 7% Sc_2O_3 掺杂阴极进行 AES 分析。图 8 所示为经过热发射测试处理后的 7% Sc_2O_3 掺杂阴极顶表面，即当氩离子蚀刻深度为 0 nm 时的 AES 谱图。由图 8 可知，该阴极顶表面含有 O, C, Y, Hf, Sc 五种元素，其原子百分比分别为 31.1%, 27.2%, 22.3%, 15.6%, 3.8%。

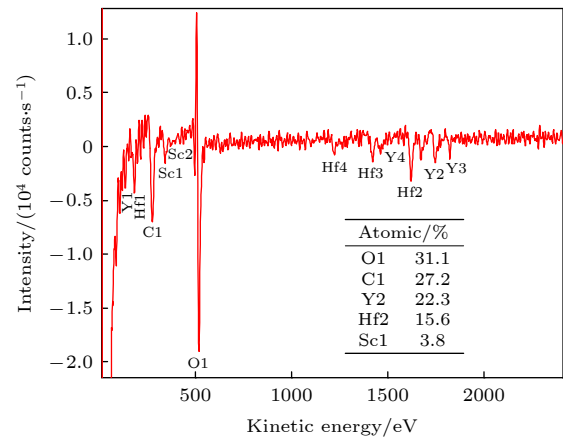


图 8 阴极顶表面 AES 谱图

Fig. 8. AES spectrum of the topmost layer on the cathode's surface.

表 2 为 7% Sc_2O_3 掺杂阴极表面 O, Y, Hf, Sc, C 五种元素原子百分比与氩离子蚀刻深度之间的关系表。图 9 所示为上述 5 种元素含量与氩离子蚀刻深度之间的关系曲线。由表 2 和图 9 可知，随着氩离子蚀刻深度的增大 (0—300 nm)，O 元素原子百分比经历了从下降到逐渐上升再到下降的过程，Y 和 Hf 元素经历了从上升到逐渐下降直至稳定的过程。Sc 元素在距离阴极表面 10 nm 处有略微的下降之后逐渐上升直至稳定。C 元素含量在蚀刻深度为 0 nm 时达到最大值，之后逐渐下降直至稳定。

表 2 O, Y, Hf, Sc, C 元素原子百分比与氩离子蚀刻深度的关系

Table 2. O, Y, Hf, Sc, C atomic percentage as a function of the depth using argon ion etching method.

Depth/nm	O/%	Y/%	Hf/%	Sc/%	C/%
0	31.1	22.3	15.6	3.8	27.2
5	22.5	33.5	20.0	3.2	20.8
10	31.4	30.0	17.4	2.5	18.7
20	34.2	24.7	19.0	3.2	18.9
50	37.6	21.4	17.7	4.3	19.0
100	46.3	17.5	14.8	4.8	16.6
200	54.9	15.8	14.4	4.7	10.2
300	52.8	15.0	14.2	5.2	12.8

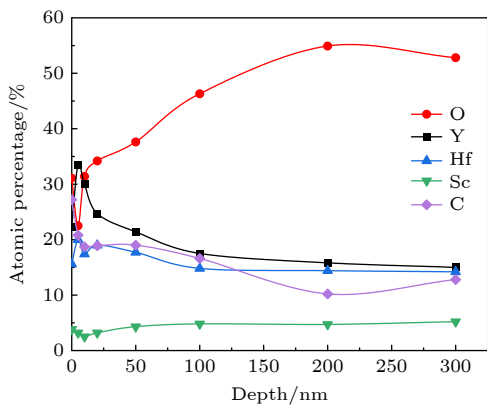


图 9 元素含量与氩离子蚀刻深度之间的关系

Fig. 9. Elements content as a function of the depth using argon ion etching method.

当蚀刻深度从 0 nm 增至 5 nm 时, O 元素原子百分比从 31.1% 下降到最小值 22.5%。随着蚀刻深度的增大, O 元素原子百分比逐渐上升, 当蚀刻深度为 200 nm 时, O 元素原子百分比达到最大值为 54.9%, 之后基本趋于稳定; 当蚀刻深度为 300 nm 时, O 元素原子百分比为 52.8%, 仍低于初始配比的 76.16%。

当蚀刻深度从 0 nm 增至 5 nm 时, Y 元素原子百分比从 22.3% 上升至最大值 33.5%, Hf 元素原子百分比从 15.6% 上升至最大值 20.0%, 此时 Y 和 Hf 元素的原子百分比约为 1.7:1。随着蚀刻深度的增大, 当蚀刻深度为 50 nm 时, Y 和 Hf 元素的原子百分比分别为 21.4%, 17.7%, 已经非常接近初始配比 1:1; 当蚀刻深度继续增大直至 300 nm, Y 和 Hf 元素的原子百分比逐渐稳定于初始配比。

Sc 元素原子百分比仅在蚀刻深度为 10 nm 时有轻微的下, 其值为 2.5%, 在其他蚀刻深度时其原子百分比基本上没有明显的变化。当蚀刻深度

为 0 nm 时, C 元素原子百分比为最大值 27.2%; 随着蚀刻深度的增大, C 元素原子百分比在逐渐下降; 当蚀刻深度为 300 nm 时, C 元素的原子百分比为 12.8%。分析中之所以检测出大量的 C 元素, 这是因为样品表面吸附了环境中 C 元素, 同时 AES 设备对轻元素较敏感所致。随着蚀刻深度的增大, C 元素原子百分比在不断下降, 与上述分析基本一致。

3.4.4 Sc₂O₃ 掺杂对稀土难熔钪盐阴极热发射性能影响机理探讨

由图 6(b) 可知, 稀土难熔钪盐阴极活性物质的成分为单一化合物 Y₂Hf₂O₇, 已知 Y 原子半径为 1.80 Å, Hf 原子半径为 1.56 Å, 二者半径之比满足 $r(Y)/r(Hf) = 1.15 < 1.21$, 因此可以推断 Y₂Hf₂O₇ 晶体结构更加倾向于缺陷萤石结构^[21], 其晶胞结构示意图如图 10(a) 所示, 图中绿色原子为 Y, 蓝色原子为 Hf, 红色原子为 O。此外, 活性物质的制备、烧结工艺、热处理过程等因素都可能会影响到 Y₂Hf₂O₇ 晶体的最终结构。

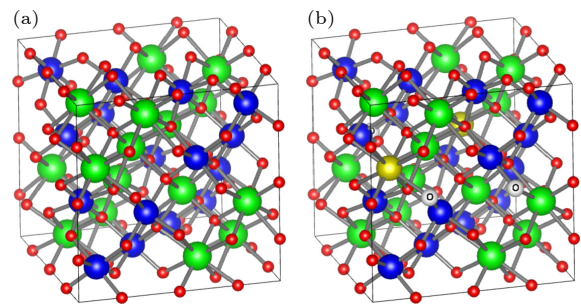
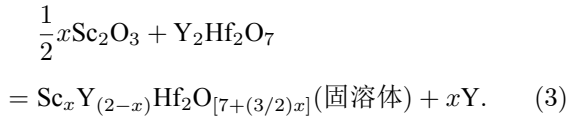


图 10 晶胞结构示意图 (a) 未掺杂 Sc₂O₃; (b) 掺杂 Sc₂O₃
Fig. 10. Schematic diagram of unit cell structure: (a) Undoped Sc₂O₃; (b) doped Sc₂O₃.

目前, Sc₂O₃ 已经被证明是一种对氧化物阴极和钨钨阴极的热发射性能有着极大提高作用的稀土氧化物^[13], 但是尚无在稀土难熔盐阴极中应用的报道。为了探索 Sc₂O₃ 对稀土难熔钪盐阴极热发射性能的影响, 首次采用不同质量分数 Sc₂O₃ 掺杂稀土难熔钪盐来制备阴极。由图 2 可知, 3% Sc₂O₃ 掺杂能够大幅度地提高稀土难熔钪盐阴极的热发射能力, 当阳压为 300 V, 温度为 1600 °C 时, 能够将未掺杂 Sc₂O₃ 阴极的热发射能够提升 132%。联合 Richardson 直线法与曲线拟合法求得的结果也表明, 相比于未掺杂、7%、11% Sc₂O₃ 掺杂, 3% Sc₂O₃ 掺杂阴极具有最小的绝对零度逸出功值为 0.93 eV, 理论计算与实验结果基本一致。

根据相关理论^[22], 可以推断 Sc₂O₃ 掺杂稀土

难熔钇盐阴极在热发射测试过程中, 发生了如下的置换固溶反应:



由 (3) 式可知, 掺杂的 Sc_2O_3 和 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 发生置换固溶反应, 生成了 $\text{Sc}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{Hf}_2\text{O}_{[7+(3/2)x]}$ 固溶体. 当对 Sc_2O_3 掺杂阴极进行热发射测试时, 可能还会发生另外一种化学反应:

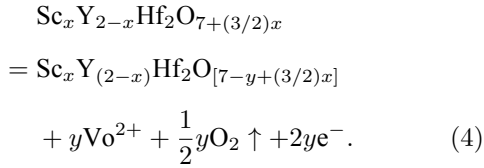


图 10(b) 所示为丢失掉 O 原子之后 $\text{Sc}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{Hf}_2\text{O}_{[7-y+(3/2)x]}$ 固溶体的晶胞结构示意图, 图中黄色原子为置换掉 Y 之后的 Sc, 灰色原子为丢失掉 O 之后的 Vo^{2+} 氧空位.

由图 10(b) 可知, 当发生置换固溶反应时, Sc_2O_3 中的 Sc 原子会进入到 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 晶格中, 考虑到 Sc 与 Y 原子同属周期表中稀土族相邻的元素, 原子结构和电子排布比较相似, 且 O 对 Sc 的亲合力大于 Y^[23], Sc 原子会置换掉 Y 原子, 导致 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 晶格畸变, 使其晶格处于高能状态, 降低了阴极表面的逸出功, 使得阴极表面的电子更容易逸出. 结合 Sc_2O_3 掺杂阴极的热发射结果可以合理推断, 当 Sc_2O_3 掺杂比例等于 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 晶格的固溶度时, 那么该阴极理论上会拥有最大的热发射能力. 根据相关文献 [24–26] 可知, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 晶格对 A_2O_3 的固溶度一般在 3%–10% 之间 (其中 A 一般为稀土族元素, B 为 IVB 族元素). 而当 Sc_2O_3 掺杂比例在该范围时, 阴极恰巧具有最大的热发射能力, 理论推断与实验结果基本一致.

当对 Sc_2O_3 掺杂阴极进行热发射测试时, $\text{Sc}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{Hf}_2\text{O}_{[7+(3/2)x]}$ 固溶体晶胞中会产生 Vo^{2+} 氧空位, 如图 10(b) 所示, 每形成一个 Vo^{2+} 氧空位, 将会产生两个自由电子 e^- , 并产生 $1/2$ 个 O_2 分子. Vo^{2+} 氧空位和自由电子的产生将会提高阴极表面的导电性能, 使得阴极发射体中的电子能够快速补充从阴极表面逃逸出去的电子, 间接提高了阴极的热发射能力. 可以合理推断, 在一定工作温度下 O 原子在阴极发射体中的扩散速率本应该是相同的, 但是在接近阴极表面时, 由于化学反应 (4) 的

进行, 阴极表面的 O 元素将会以 O_2 分子的形式逸出, 从而导致阴极表面 O 元素的含量低于阴极发射体.

由表 2 和图 9 可知, 当蚀刻深度为 0 nm 时, O 元素原子百分比为 31.1%; 当蚀刻深度为 5 nm 时, O 元素原子百分比迅速下降至最低值 22.5%. 这是因为阴极顶表面吸附了环境中的 O 元素从而导致其原子百分比异常增大. 所以当蚀刻深度为 5 nm 时, O 元素原子百分比才会迅速下降, 随着蚀刻深度的增大, O 元素原子百分比在逐渐上升; 当蚀刻深度为 200 nm 时, O 元素原子百分比升至最大值 54.9%; 当蚀刻深度为 300 nm 时, O 元素原子百分比逐渐趋于稳定值 52.8%, 但仍低于初始配比的 76.16%, 实验数据与上述理论推断基本一致.

当发生置换固溶反应时, Sc 原子会置换掉 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 晶胞中 Y 原子, 被置换出来的 Y 原子可能会去占据其他晶格的正常位置, 或者跑到阴极表面, 甚至可能形成化合物. 由表 2 和图 9 可知, 当蚀刻深度为 0 nm 时, Y 元素原子百分比为 22.3%; 当蚀刻深度为 5 nm 时, Y 元素原子百分比迅速上升至最大值为 33.5%; 随着蚀刻深度的增大, Y 元素原子百分比逐渐下降直至稳定, 当蚀刻深度为 300 nm 时, Y 元素原子百分比为 15.0%. 根据以上数据可以合理推断, 被置换出来的 Y 原子最终是以金属单质形式存在, 因为在高温下 Y 金属单质在阴极发射体中的扩散速率大于其他离子, 而 Y 金属单质熔点又较低 (熔点为 1522 °C), 当蒸发速率低于扩散速率时, Y 元素就会在阴极表面进行聚集. 另外, 由于电子本身就是一种理想的还原剂, 在逃逸出阴极表面的过程中, 对 Y 金属单质的产生是起到正向促进作用的. 最终, 距离阴极表面越近, Y 元素的含量就会越大, 理论推断与实验数据基本一致. 至于为什么阴极顶表面 Y 元素含量并不是最大, 这是由于在热发射测试时, 阴极顶表面 Y 元素会有所蒸发. 置换固溶反应过程中产生的 Y 金属单质, 改善了阴极表面的导电性, 间接提高了阴极的热发射能力.

此外, 由表 2 和图 9 可知, 当蚀刻深度在 20 nm 以内时, Hf 元素原子百分比明显低于 Y 元素, 但随着蚀刻深度的增大, Hf 元素和 Y 元素的原子百分比逐渐趋于 1:1, 与原始配比相同. 由表 2 和图 9 还可知, 在距离阴极顶表面 300 nm 的深度范围内,

Sc 元素的原子百分比变化并不明显, 仅在距离阴极顶表面 10 nm 深度处 Sc 元素原子百分比有轻微的下降, 其值为 2.5%; 随着蚀刻深度的增大, Sc 元素含量逐渐上升至趋于稳定. 考虑由于受到 EDS 能谱仪的精度所限, Sc 元素含量轻微下降原因尚不明确, 需后续进一步探索.

4 结 论

1) 采用不同质量分数 Sc_2O_3 掺杂稀土难熔钽盐来制备阴极, 以此探索 Sc_2O_3 掺杂对稀土难熔钽盐阴极热发射性能的影响. 热发射测试结果显示, 当阳压为 300 V, 温度为 1600 °C 时, 未掺杂、3%、7%、11% Sc_2O_3 掺杂稀土难熔钽盐阴极的热发射电流分别为 1.66 A/cm², 3.85 A/cm², 3.12 A/cm², 1.99 A/cm². 其中, 3% Sc_2O_3 掺杂阴极具有最大的热发射能力, 能够将稀土难熔钽盐阴极的热发射提高 132%. 联合 Richardson 直线法与曲线拟合法, 求得未掺杂、3%、7%、11% Sc_2O_3 掺杂阴极的绝对零度逸出功分别为 1.42 eV, 0.93 eV, 0.98 eV, 1.11 eV. 由于 3% Sc_2O_3 掺杂阴极具有最小的逸出功, 因此该阴极具有最大的热发射能力, 理论计算与实验结果基本一致. 寿命试验结果表明, 当负载电流为 0.5 A/cm², 温度为 1500 °C 时, 3% Sc_2O_3 掺杂阴极已经获得了超过 4200 h 的试验寿命, 且没有明显的衰减迹象.

2) 利用 SEM, EDS, XRD 及 AES 等分析设备分别对阴极及其活性物质表面微观形貌、成分及含量、物相组成以及阴极表面 300 nm 以内元素成分及含量的垂直分布等进行详细分析. 结果表明, Sc_2O_3 掺杂阴极在热发射测试时, 一方面, 掺杂的 Sc_2O_3 和 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 发生了置换固溶反应, 生成了 $\text{Sc}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{Hf}_2\text{O}_{[7+(3/2)x]}$ 固溶体, Sc_2O_3 中的 Sc 原子置换掉了 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 晶胞中 Y 原子, 导致 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 晶格畸变, 使其晶格处于高能状态, 降低了阴极表面的逸出功, 提高了阴极的热发射能力. 与此同时, 被置换出来的 Y 原子以金属单质形式逐渐向阴极表面进行扩散, 改善了阴极表面的导电性, 从而间接提高了阴极的热发射能力. 另一方面, 在热发射测试过程中, $\text{Sc}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{Hf}_2\text{O}_{[7+(3/2)x]}$ 固溶体会产生一定数量的 Vo^{2+} 氧空位和自由电子, 这也会改善阴极表面的导电性能, 提高阴极的热发射能力. 此外, 固溶体中产生的自由电子本身就是一种理想的还原剂, 在逃逸出阴极表面的过程中, 对 Y 金属单

质的产生起到正向促进作用. 最终, 在这两方面的共同作用下, Sc_2O_3 掺杂降低了稀土难熔钽盐阴极表面的逸出功, 提高了阴极的热发射能力.

感谢中国科学院空天信息创新研究院王小霞研究员、刘燕文副研究员、阴生毅研究员在 Sc_2O_3 掺杂稀土难熔钽盐阴极发射机理上做的有益探讨.

参考文献

- [1] Vyas S K, Verma R K, Maurya S 2016 *Frequenz* **70** 455
- [2] Patibandla A, Dobbidi P, Tiwari T 2023 *24th International Vacuum Electronics Conference (IVEC)* Chengdu, China, April 25–28, 2023 p1
- [3] Lim H, Jeong D H, Lee M, Ro S C 2017 *IEEE Trans. Plasma. Sci.* **45** 2734
- [4] Shang J H, Yang X Y, Wang Z Y, Hu M Y, Han C L, Zhang J X 2020 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **67** 2580
- [5] Timofeev N A, Sukhomlinov V S, Georges Z 2021 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **49** 2387
- [6] Bergner A, Scharf F H, Kühn G, Ruhrmann C, Hoebing T, Awakowicz P, Mentel J 2014 *Plasma Sources Sci. T.* **23** 054005
- [7] Makarov A P, Zemchikhin E M 2019 *IEEE Proceedings of IVEC Busan, Korea (South), April 28–May 1, 2019* p112
- [8] Djubua B C, Polivnikova O V 2003 *Appl. Surf. Sci.* **215** 242
- [9] Djubua B C, Kultashev O K, Kultashev A P, Polivnikova O V 2012 *IEEE Proceedings of IVESC Monterey, CA, USA, April 24–26, 2012* p185
- [10] Hu M W, Wang X X, Qi S K 2019 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **66** 3592
- [11] Wang X X, Meng M F, Zhang R Q, Li Y, Zhang Q 2023 *IEEE Proceedings of IVEC Chengdu, China, April 25–28, 2023* p1145
- [12] Wang X X, Liu Y W, Luo J R, Zhan Q L, Li Y, Zhang Q 2014 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **61** 605
- [13] Zhang R Q, Wang X X, Ren F, Yin S Y 2024 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **71** 2078
- [14] Zhang R Q, Ding S X, Wang X X, Ren F, Yin S Y 2025 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **72** 1427
- [15] Mujan N S, Zhou Q F, Liu X T, John B, Matthew J B 2022 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **69** 3513
- [16] Wang J S, Dong L R, Liu W, Yang F 2017 *Sci. China Technol. Sc.* **60** 1439
- [17] Yang F, Wang J S, Liu W, Liu X, Zhou M L 2013 *Appl Surface Sci.* **270** 746
- [18] Yang F, Wang J S, Liu W, Zhou M L 2015 *Mater. Chem. Phys.* **149–150** 288
- [19] Wang X Q, Wang X X, Luo J R, Qi S K, Li Y 2023 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **70** 2883
- [20] Qi S K, Wang X X, Luo J R, Zhao Q L, Li Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 057901 (in Chinese) [漆世锴, 王小霞, 罗积润, 赵青兰, 李云 2016 *物理学报* **65** 057901]
- [21] Sakharov K A, Simonenko E P, Simonenko N P 2018 *Ceram. Int.* **44** 7647
- [22] Zhou H M, Yi D Q 2008 *J. Inorg. Mater.* **23** 247 (in Chinese) [周宏明, 易丹青 2008 *无机材料学报* **23** 247]
- [23] Yuan Z Q, Zhou Z L, Li Y, He X L, Chen W S, Zhang W T 2024 *Materials Reports* **39** 24100155 (in Chinese) [袁志谦, 周

- 增林, 李艳, 何学良, 陈文帅, 张婉婷 2024 材料导报 **39** 24100155] [25] Wang J S, Chen M D, Li C Z, Chen L Y, Yu Y S, Wang Y H, Liu B, Jing Q S 2021 *Surf. Coat. Technol.* **428** 127879
- [24] Prashar G, Vasudev H, Thakur L 2023 *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **59** 461 [26] Guo Y Q, Guo L, Liu K Y, Qiu S Y, Guo H B, Xu H B 2024 *J. Mater. Sci. Technol.* **182** 33

Effect of Sc₂O₃ doping on thermal emission properties of rare-earth refractory yttrium salt cathode*

QI Shikai^{1)2)†} WANG Xingqi³⁾ LI Yun³⁾ ZHANG Qi³⁾ WANG Yu³⁾

1) (School of Electronic and Information Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

2) (Jiangxi Provincial Key Laboratory of Material Surface Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

3) (Key Laboratory of High-Power Microwave Sources and Technologies, Aerospace Information Innovation

Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China)

(Received 21 April 2025; revised manuscript received 19 May 2025)

Abstract

To improve the thermionic emission performance of the rare-earth refractory yttrium salt cathode used in the magnetron, the influence of Sc₂O₃ doping on its thermionic emission properties is investigated. Cathodes are fabricated by incorporating different weight percentages of Sc₂O₃ into the rare-earth refractory yttrium salt matrix, and their thermionic emission properties are systematically evaluated. The experimental findings reveal that the doping of Sc₂O₃ significantly enhances the thermionic emission capability of the cathode. Notably, Sc₂O₃ with a doping concentration of 3% has the most significant improvement in emission performance. The 3% Sc₂O₃-doped cathode can achieve a thermionic emission current density of 3.85 A/cm² under an anode voltage of 300 V at 1600 °C. In contrast, under the same conditions, the undoped cathode provides a current density of only 1.66 A/cm², indicating a 132% increase in thermionic emission efficiency when doped with 3% Sc₂O₃. By using the Richardson line method coupled with data-fitting algorithms, the absolute zero work functions for undoped and Sc₂O₃-doped cathodes (3%, 7%, and 11%) are determined to be 1.42, 0.93, 0.98, and 1.11 eV, respectively. The lifespan assessment indicates that at 1400°C the cathode doped with 3% Sc₂O₃ remains stable for over 4200 h under an initial load of 0.5 A/cm² without significant degradation. Finally, those cathodes are analyzed by the XRD, SEM, EDS, AES respectively. The analyses show that during thermionic emission testing, the Sc₂O₃ and Y₂Hf₂O₇ undergo substitutional solid solution reactions, forming the Sc_xY_(2-x)Hf₂O_[7+(3/2)x] solid solution. This process causes lattice distortion in the Y₂Hf₂O₇, which makes it in a high-energy state, thus reducing the work function on the cathode surface. At the same time, Sc from Sc₂O₃ displaces Y in the Y₂Hf₂O₇ unit cells, with the displaced Y existing in the form of metal, which enhances the electrical conductivity of the cathode surface. Additionally, the Sc_xY_(2-x)Hf₂O_[7+(3/2)x] solid solution generates a substantial number of Vo²⁺ oxygen vacancies and free electrons, thereby further augmenting surface conductivity. All in all, these mechanisms contribute to significantly improving the thermionic emission capability of the cathode.

Keywords: Sc₂O₃ doping, thermionic emission, emission mechanism, magnetron

PACS: 79.40.+z, 81.05.Bx

DOI: 10.7498/aps.74.20250520

CSTR: 32037.14.aps.74.20250520

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62161014) and the Key Laboratory of Material Surface Engineering of Jiangxi Province, China (Grant No. 2024SSY05072).

† Corresponding author. E-mail: kaishiqi@126.com

Sc₂O₃掺杂对稀土难熔钇盐阴极热发射性能的影响

漆世锴 王兴起 李云 张琪 王宇

Effect of Sc₂O₃ doping on thermal emission properties of rare-earth refractory yttrium salt cathode

QI Shikai WANG Xingqi LI Yun ZHANG Qi WANG Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 157901 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250520

CSTR: 32037.14.aps.74.20250520

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250520>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化钪(Sc₂O₃)的热漫散射强度解析

Analysis of thermal diffuse scattering intensity of scandium oxide (Sc₂O₃)

物理学报. 2024, 73(6): 063401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231241>

多功能多元稀土六硼化物La_{1-x}Sr_xB₆光吸收及热电子发射机理

Optical absorption and thermionic emission mechanism of multi-functional La_{1-x}Sr_xB₆ hexaborides

物理学报. 2021, 70(21): 214204 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211069>

热电子发射对钨偏滤器靶板附近磁化鞘层影响的模拟研究

Simulation of effect of thermionic emission on magnetized sheath near target plate of tungsten divertor

物理学报. 2023, 72(15): 159401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230276>

典型二元单晶REB₆的电子结构和发射性能

Electronic structures and emission properties of typical binary single crystal REB₆

物理学报. 2022, 71(9): 098101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211870>

Ti⁴⁺掺杂对Ca₃Co₂O₆磁性和磁-介电性能的影响

Effect of Ti⁴⁺ doping on magnetism and magnetodielectric properties of Ca₃Co₂O₆

物理学报. 2024, 73(17): 177501 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240648>

N掺杂对-Ga₂O₃薄膜日盲紫外探测器性能的影响

Effect of N-doping on performance of -Ga₂O₃ thin film solar-blind ultraviolet detector

物理学报. 2021, 70(17): 178503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210434>