

大功率磁控管用新型 $Y_2Hf_2O_7$ 陶瓷阴极研究*漆世锴^{1)†} 王小霞²⁾ 王兴起²⁾ 胡明玮³⁾ 刘理¹⁾ 曾伟¹⁾

1) (九江学院电子工程学院, 九江 332005)

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

3) (西安电子科技大学物理与光电工程学院, 西安 710071)

(2019年10月1日收到; 2019年11月19日收到修改稿)

为了提高大功率磁控管的输出功率, 延长其使用寿命, 首次采用稀土氧化物 Y_2O_3 和过渡金属氧化物 HfO_2 制备大功率磁控管用 $Y_2Hf_2O_7$ (铪酸钇) 陶瓷阴极, 并对该阴极的热发射特性和寿命特性等进行了测试, 热发射测试结果显示该阴极在 1300, 1350, 1400, 1450, 1500, 1550, 1600 °Cbr 亮度温度, 300 V 阳极电压下即可分别提供 0.15, 0.2, 0.5, 1.1, 1.8, 2.5, 3.5 A/cm² 的发射电流密度. 利用理查森直线法求得该阴极的绝对零度逸出功为 1.26 eV, 理查森-道舒曼公式法求得该阴极在 1450, 1500, 1550, 1600 °Cbr 亮度温度下的有效逸出功分别为 3.10, 3.15, 3.21, 3.26 eV. 寿命实验结果显示, 该阴极在工作温度为 1400 °Cbr, 直流负载为 0.5 A/cm² 的条件下, 寿命超过 4000 h. 最后, 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线能谱分析仪、俄歇电子能谱仪以及结合氩离子刻蚀技术的深度俄歇能谱仪等分别对该阴极活性物质的分子结构, 阴极表面微观形貌、元素成分及含量等进行了研究. 结果表明, 高温烧结合成了单一的铪酸钇物相, 高温烧结过程中当一种 Y^{3+} 价稀土氧化物 Y_2O_3 掺入 Hf^{4+} 价的过渡金属氧化物 HfO_2 时, 会发生离子置换固溶, 为了保持铪酸钇晶格的电中性, 晶格中就会产生一个氧空位. 当阴极在激活、老练、热发射测试时, 会加速氧空位的生成, 产生的氧空位越多, 阴极表面导电性就会越好, 这间接降低了逸出功, 从而提高了阴极的热发射能力.

关键词: 磁控管, 阴极, 热发射, 寿命, 发射机理**PACS:** 79.40.+z, 81.05.Bx**DOI:** 10.7498/aps.69.20191496

1 引言

“节能减排”是我国经济可持续发展的基本国策. 在我国六大高耗能行业中, 五项都涉及对物料的加热处理. 由于微波具有高效加热的特点, 已经在化工和冶金等行业表现出强劲的发展势头. 微波能的高效工业应用对实现我国“节能减排”的战略目标具有重大意义.

目前, 微波能大规模工业应用还存在两大技术瓶颈: 一是难以实现大功率微波源的高效、安全和

可靠的应用; 二是缺少工业用大功率和长寿命的微波源. 磁控管作为一种真空电子器件已被证明是最高效和经济的工业用微波发生器^[1-3]. 但目前单支磁控管的功率与寿命远远不能满足工业应用的要求, 必须要采用新材料和方法提高磁控管的输出功率, 延长磁控管的使用寿命. 目前, 国外生产中已实现将 2450 MHz 频段的连续波磁控管功率做到 30 kW, 而国内频率为 2450 MHz 的连续波磁控管输出功率只能做到 15 kW, 其平均工作寿命仅为 2000 h 左右^[4]. 而 2000 h 的工作寿命远不能满足现代工业生产需求. 以化工行业来说, 一次加热合

* 国家自然科学基金 (批准号: 61841105, 61771454)、江西省自然科学基金 (批准号: 20192BAB217001)、江西省教育厅科学技术项目 (批准号: 180912) 和江西省数控技术与应用实验室项目 (批准号: 8412409) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kaishiqi@126.com

成时间常常超过 5000 h, 不容许因为出现微波源损坏而进行更换所导致的中断, 这将影响产物性能并大幅增加生产成本。

阴极作为磁控管的“心脏部件”之一, 它的品质直接影响到磁控管的输出功率和寿命^[5-8], 为了提高磁控管的输出功率、延长使用寿命, 发展大电流密度长寿命的连续波磁控管阴极就显得十分迫切和需要。

国外在 20 世纪 80 年代初, 瑞典 BBC 公司^[9]第一次开始公开报道磁控管用 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 阴极, 该阴极在提供和碳化钨钨阴极相同热发射电流密度条件下, 可以将工作温度降低至少 250 °C, 2050 K 温度下可以获得超过 8 A/cm² 的热发射电流密度。至此之后, 美国 Goehel 等^[10]发明了大面积盘状间热式 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 阴极。德国 Frank 和 Gartner^[11]采用化学气相沉积 (CVD) 方法将 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 蒸镀在高温阴极组件上, 成功地替代了等离子体发生源中的 LaB_6 阴极。日本 Tadashi 和 Kiyosaki^[12]申请了 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 丝材专利, 并指出该材料是一种优良的热阴极。印度 Rao 等^[13]对 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 及碳化 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 阴极的发射机理进行了研究, 指出该阴极的发射机理同 $\text{ThO}_2\text{-W}$ 阴极的原子膜机理相同。

从 20 世纪 80 年代末开始国内开展相关研究, 北京工业大学的张久兴、聂祚仁、王金淑等对磁控管阴极的热电子发射性能及其相关机理进行了大量研究^[14-16], 获得了一系列具有较好热电子发射及次级电子发射系数^[17,18]的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 阴极、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 阴极以及多元稀土氧化物 (La_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Ce_2O_3 等) 掺杂 Mo 阴极, 并对其发射机理进行了解释。其中 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 阴极、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 阴极在大功率脉冲磁控管中得到了一定的应用。但是在大功率 (≥ 10 kW) 连续波工作条件下, 上述阴极表面活性物质蒸发过快, 阴极寿命依旧得不到保证。

在前期工作中^[19-25], 我们对大功率磁控管用金属掺杂 W 基合金阴极 (Sc-W, Re-W, Th-W, 碳化 Th-W 等) 进行了大量的研究。其中 Re-W 阴极和新型碳化 Th-W 阴极由于具有较好的热发射和耐电子轰击性能, 在南京三乐集团生产的 30 kW 连续波磁控管中获得了较好的应用, 而新型碳化 Th-W 阴极更是将原来管子的平均寿命由 2000 h 左右提高到 5000 h 以上。但是新型碳化 Th-W 阴极中 Th 元素具有放射性危害, 不利于工业化大量生产使用。

针对上述阴极存在的问题, 本文首次利用稀土氧化物 Y_2O_3 和过渡金属氧化物 HfO_2 制备大功率磁控管用 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (钪酸钇) 陶瓷阴极, 并对该新型钪酸钇陶瓷阴极的热发射特性、逸出功、寿命特性、热发射机理等进行了研究。

2 实验

2.1 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (钪酸钇) 电子发射活性物质的制备

首先, 按 1:2 的摩尔比称取纯度为 4N、颗粒度小于 1 μm 的 Y_2O_3 和 HfO_2 粉末混合后, 与丙酮或者无水乙醇溶液按 10%:90% 的质量百分比混合后倒入烧杯中, 然后放在磁力搅拌器工作台上进行水浴加热至 50—90 °C 并搅拌 12—48 h 直至 Y_2O_3 与 HfO_2 混合均匀。接着将上述获得的均匀混合的溶液放在红外灯下烘烤 12—48 h 直至获得干燥的充分混合的 Y_2O_3 与 HfO_2 。接着将 Y_2O_3 与 HfO_2 放入模具中在压力机中在 (3—5) t/cm² 压力下压制直径为 10 mm, 高度为 1—2 mm 的圆饼。最后, 将压制好的圆饼装入坩埚放入高温马弗炉中。在 (1350 \pm 20) °C 保温 5—7 h 后线性降至常温, 取出坩埚及圆饼, 即获得活性物质。

2.2 磁控管用新型钪酸钇陶瓷阴极制备

首先, 选取直径合适的纯 W 丝, 经过清洗退火后, 截取一定长度。然后对 W 丝表面进行喷砂粗糙化处理, 以提高其表面的黏附力。接着利用喷枪在粗糙化处理后的 W 丝表面喷涂上一定厚度的钨粉层后, 放入氢气炉中在 (1600 \pm 50) °C 下保温 3—5 min 后降温取出, 即获得钨海绵层。接着利用喷枪在钨海绵层表面均匀喷涂上一定厚度的钪酸钇悬浊液, 放入红外灯下烘干, 然后重复上述操作直至钪酸钇层达到一定厚度, 最后放入高温氢气炉中。在 (1500 \pm 50) °C 保温一定时间后线性降至常温取出, 即制备得到磁控管用新型钪酸钇陶瓷阴极, 图 1 为该阴极剖面结构示意图。

2.3 阴极热发射测试

图 2 为新型钪酸钇陶瓷阴极热发射测试装置, 该装置由导电芯柱、温度测量孔、Mo 筒阳极、屏蔽板、钪酸钇阴极、吸气剂、高真空接口等组成。其中钪酸钇阴极位于 Mo 筒阳极中心线上。热发射测试

前,先对钪酸铪阴极通电进行高温去气,接着维持阴极在一定温度下,同时给 Mo 筒阳极加正电压,钪酸铪阴极加负电压,老练一段时间.最后开始热发射测试.整个热发射测试过程中保证测试装置的真空气度优于 10^{-6} Pa.热发射测试完毕后插入寿命测试台进行寿命测试.



图 1 磁控管用新型钪酸铪陶瓷阴极剖面结构示意图
Fig. 1. Section schematic of the $Y_2Hf_2O_7$ ceramic cathode.

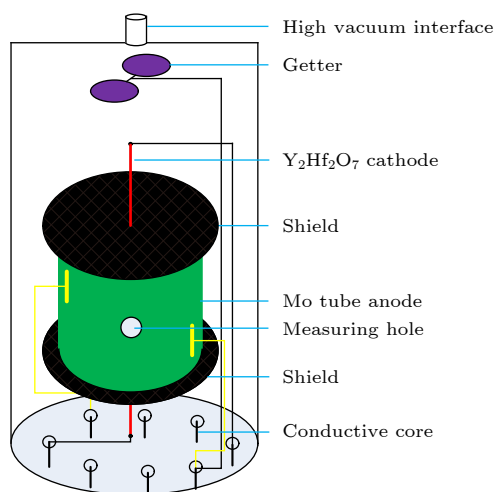


图 2 钪酸铪陶瓷阴极热发射测试装置示意图
Fig. 2. Schematic of the thermionic emission testing system for the $Y_2Hf_2O_7$ ceramic cathode.

2.4 性能测试

采用清华大学分析中心日本理学株式会社生产的 Smartlab 型高功率转靶多晶 X 射线衍射仪 (XRD) 对电子发射活性物质的成分、分子结构等进行分析.使用的靶材为 Cu, $K\alpha$ 线波长是 0.1541874 nm,转靶功率为 9 kW,扫描角度为 $0^\circ-100^\circ$,扫描方式为连续扫描,扫描速度为 $3^\circ/\text{min}$.

采用中国科学院高功率微波源与技术重点实验室日本 JEOL 生产的 JSM-6510 型扫描电子显微镜对电子发射活性物质以及钪酸铪陶瓷阴极表面微观结构进行成像.利用美国 EDAX 公司生产的 3200-P 型能谱仪 (EDS) 对电子发射活性物质以及钪酸铪陶瓷阴极表面成分及含量进行分析.

采用清华大学分析中心日本 ULVAC-PHI 公

司生产的 PHI700 型纳米扫描俄歇系统 (AES) 对热发射测试后钪酸铪陶瓷阴极表面 1 nm 左右深度内元素的成分及含量进行分析. AES 分析采用同轴电子枪和 CMA 能量分析器,电子枪高压为 5 kV,能量分辨率为 1% ,入射角为 30° ,分析室真空气度优于 3.9×10^{-9} Torr (1 Torr = 1.33322×10^2 Pa).

采用结合氩离子刻蚀技术的深度俄歇能谱仪对钪酸铪陶瓷阴极表面进行逐层剥离,对阴极表面 500 nm 以内做元素成分及含量的深度分布分析.蚀刻采用扫描型 Ar^+ 枪,标样为热氧化 SiO_2/Si .

3 结果与讨论

3.1 新型钪酸铪陶瓷阴极热发射特性

图 3 为不同亮度温度 ($^{\circ}\text{Cbr}$) 下钪酸铪陶瓷阴极直流发射电流密度随阳极电压变化曲线 ($I-V$ 曲线).由图 3 可知,当阴极的温度为 $1300, 1350, 1400, 1450, 1500, 1550, 1600$ $^{\circ}\text{Cbr}$,阳极电压为 300 V 时,该阴极的直流发射电流密度分别为 $0.15, 0.2, 0.5, 1.1, 1.8, 2.5, 3.5$ A/cm^2 .由图 3 可知,当温度为 $1500, 1550, 1600$ $^{\circ}\text{Cbr}$,阳极电压为 300 V 时,该阴极的 $I-V$ 曲线并没有出现明显的空间电荷偏离点,这是因为考虑到实验装置中 Mo 筒阳极热容量较小,较高的阳极电压会导致 Mo 筒阳极因接收较大的热发射电流而温度过高,从而造成测试结果不准确,因此将最高阳极电压限制在 300 V.由图 3 可知,当温度为 $1300, 1350, 1400$ $^{\circ}\text{Cbr}$ 时,该阴极即有较大的热发射电流密度,分别为 $0.15, 0.2, 0.5$ A/cm^2 ,而纯 W 阴极在 2520 K 温度

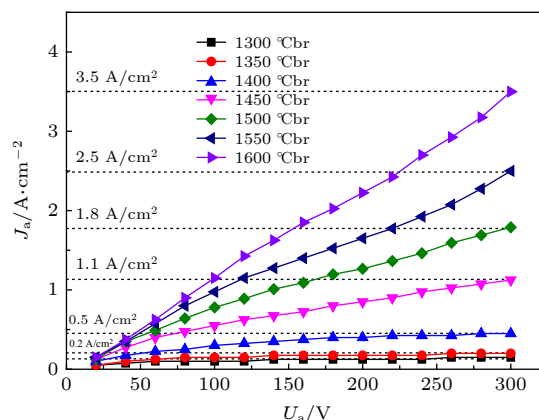


图 3 直流发射电流密度随阳极电压变化曲线
Fig. 3. $I-V$ curves of the $Y_2Hf_2O_7$ ceramic cathode.

下,热发射电流密度才仅为 0.4 A/cm^2 ^[18].而当温度为 $1600 \text{ }^\circ\text{Cbr}$ 时,该阴极即可提供 3.5 A/cm^2 的发射电流密度,说明该阴极具有较好的热发射性能.

3.2 阴极的寿命特性

图 4 为钪酸钇陶瓷阴极的寿命特性曲线.由图 4 可知,该阴极在 $1400 \text{ }^\circ\text{Cbr}$, 0.5 A/cm^2 直流负载下连续工作 4000 h 后发射电流密度没有出现明显下降现象,远高于 2450 MHz 连续波磁控管阴极 2000 h 的平均寿命.

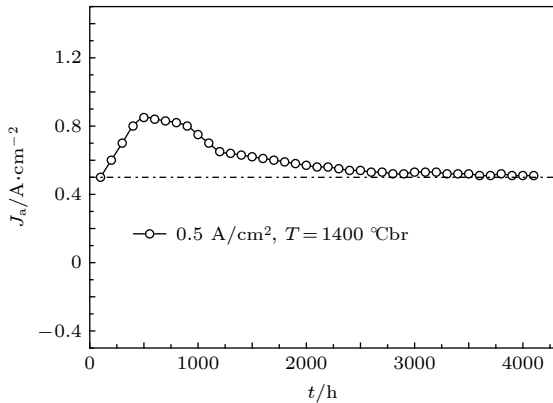


图 4 阴极寿命特性曲线

Fig. 4. Lifetime curve of the $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramic cathode.

3.3 阴极的逸出功

阴极的逸出功包括绝对零度逸出功和有效逸出功.其中绝对零度逸出功是假定逸出功与温度没有关系,可以根据理查森直线法^[18]求出,所以又称为理查森逸出功.有效逸出功即考虑逸出功受温度影响,可通过将实验中阴极的工作温度 T 和零场发射电流密度 j_0 代入理查森方程获得,可以用来比较各种阴极的热发射能力.

若考虑外加电场对阴极热发射的影响时,阴极热发射电流密度公式^[18]可以写成:

$$j_e = j_0 e^{\frac{0.439\sqrt{\alpha U_a}}{T}}, \quad (1)$$

其中, j_0 为零场发射电流密度, T 为阴极温度, α 决定于阴极和阳极的形状以及极间距离, U_a 为阳极电压.

对 (1) 式两边取对数得到

$$\lg j_e = \lg j_0 + 0.191 \frac{\sqrt{\alpha}}{T} \sqrt{U_a}. \quad (2)$$

由 (2) 式可知,当阴极工作在温度限制区^[18]时, $\lg j_e$ 与 $\sqrt{U_a}$ 近似呈线性关系,若此时将 $\lg j_e -$

$\sqrt{U_a}$ 绘制出来,即为肖特基直线,而该直线的截距即为零场发射电流密度 $\lg j_0$.根据零场发射电流密度公式,又称理查森-道舒曼公式:

$$j_0 = A_0 T^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}}, \quad (3)$$

其中, A_0 为理查森发射常数; φ 为绝对零度时的逸出功; e 为电子电荷量,其值为 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$; k 为玻尔兹曼常数,其值为 $1.38 \times 10^{-23} \text{ W}\cdot\text{s/K}$.

对 (3) 式两边取对数得到

$$\lg \left(\frac{j_0}{T^2} \right) = \lg A_0 - 0.434 \frac{e\varphi}{k} \frac{1}{T}. \quad (4)$$

将 k 和 e 的数值代入 (4) 式中,可得

$$\lg \left(\frac{j_0}{T^2} \right) = \lg A_0 - 5040\varphi \frac{1}{T}. \quad (5)$$

由 (5) 式可知, $\lg(j_0/T^2)$ 与 $1/T$ 成呈线性关系,若此时将 $\lg(j_0/T^2) - 1/T$ 绘制成直线,即为理查森直线,由该直线的斜率求得的即为阴极绝对零度时的逸出功.图 5 为钪酸钇陶瓷阴极的 $\lg j_e - \sqrt{U_a}$ 曲线,图中的直虚线即为肖特基直线.由肖特基直线法求得,当阴极温度为 $1450, 1500, 1550, 1600 \text{ }^\circ\text{Cbr}$ 时,求得的零场发射电流密度 $j_{04}, j_{03}, j_{02}, j_{01}$ 分别为 $0.30, 0.43, 0.54, 0.71 \text{ A/cm}^2$.将零场发射电流密度数值代入 (5) 式中,获得了钪酸钇陶瓷阴极的理查森直线,如图 6 所示.由于热发射测试实验中,难免存在各种误差因素,导致实际中阴极的理查森直线并不是严格直线.最终采用数据拟合方法近似获得了理查森直线的函数表达式:

$$y = -3.3 - 6339.7x. \quad (6)$$

由该直线的斜率求得钪酸钇陶瓷阴极的绝对零度逸出功为 1.26 eV .由 (3) 式化简可以得到有效逸出功的表达式为

$$\varphi = \left(\frac{kT}{e} \right) \ln \left(\frac{A_0 T^2}{j_0} \right). \quad (7)$$

此处,取 A_0 值为 $120 \text{ A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{C}^2)$,将不同温度下对应的零场发射电流密度 $j_{04}, j_{03}, j_{02}, j_{01}$ 数值代入 (7) 式中,求得 $1450, 1500, 1550, 1600 \text{ }^\circ\text{Cbr}$ 温度下,钪酸钇陶瓷阴极的有效逸出功分别为 $3.10, 3.15, 3.21, 3.26 \text{ eV}$.接近文献^[18]中给出的在相同温度下稀土族氧化物的有效逸出功数值.

此外,当阴极温度为 $1300, 1350, 1400 \text{ }^\circ\text{Cbr}$ 时, $\lg j_e - \sqrt{U_a}$ 曲线并不是很平滑,因此没有求该温度下的零场发射电流密度作为绘制理查森直线的数据点.

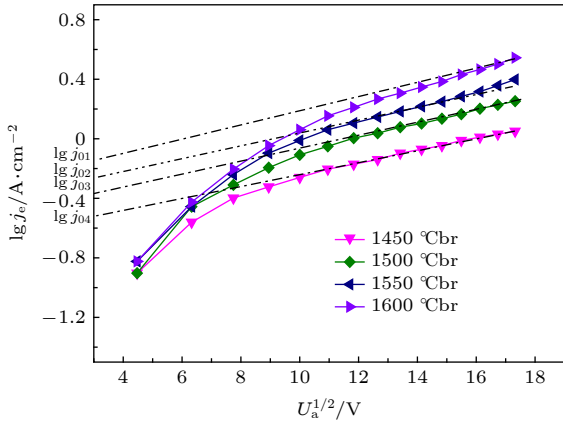


图 5 钪酸铪陶瓷阴极 $\lg j_e - \sqrt{U_a}$ 曲线

Fig. 5. $\lg j_e - \sqrt{U_a}$ curves of the $Y_2Hf_2O_7$ ceramic cathode.

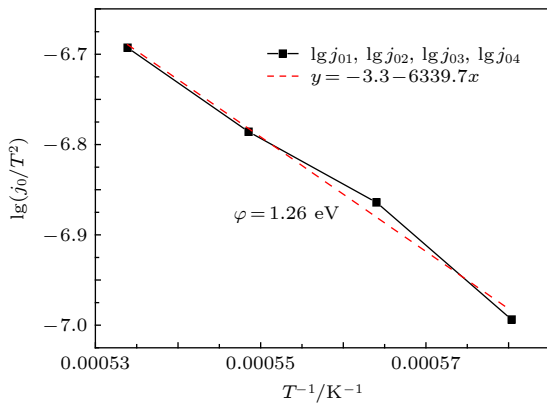


图 6 钪酸铪陶瓷阴极理查森直线

Fig. 6. Richardson curves of the $Y_2Hf_2O_7$ ceramic cathode.

3.4 新型钪酸铪陶瓷阴极热发射机理探讨

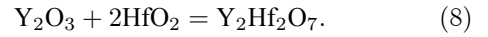
3.4.1 电子发射活性物质 SEM 及 EDS 分析

图 7 和图 8 为电子发射活性物质 SEM 微观结构形貌图和活性物质 EDS 谱图及含量. 由图 7 可知, 活性物质的颗粒直径约为 $1 \mu\text{m}$, 颗粒大小分布较为均匀, 颗粒与颗粒之间熔融较好. 由图 8 可知, 活性物质的成分为 O, Hf, Y 三种元素, 三种元素的质量百分数分别为 9.54%, 63.33%, 27.13%, 原子百分数分别为 47.47%, 28.24%, 24.29%. 其中 Hf 和 Y 元素的原子百分数比接近 1:1, 与初始配比基本相同. 其中 O 元素的原子百分数为 47.47%, 小于初始配比中 O 元素原子百分数的 63.64%.

3.4.2 电子发射活性物质 XRD 分析

图 9 为电子发射活性物质的 XRD 谱图, 可知稀土氧化物 Y_2O_3 和过渡金属氧化物 HfO_2 在高温烧结中生成了物相单一的钪酸铪, 即电子发射活性物质为 $Y_2Hf_2O_7$. 由此可以判断高温下发生了如下

化学反应:



根据热力学吉布斯-赫姆霍兹函数:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (9)$$

其中, ΔG 为标准生成自由能, ΔH 为标准焓变, ΔS 为标准熵变. 当 (8) 式的 $\Delta G < 0$ 时, 该化学反应才能正向进行, 否则逆向进行. 通过计算 (8) 式

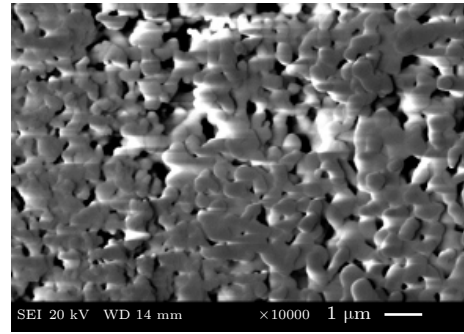


图 7 电子发射活性物质 SEM 微观结构形貌图

Fig. 7. SEM image of the active substance.

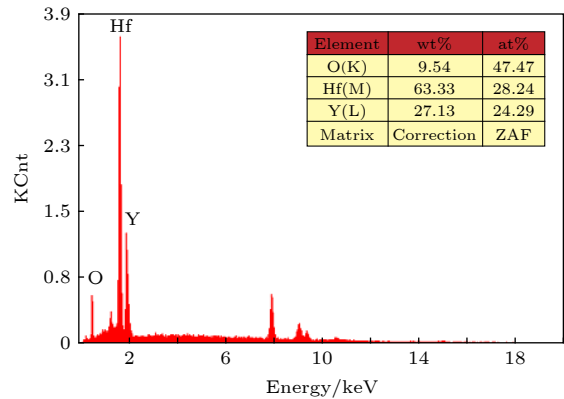


图 8 电子发射活性物质 EDS 谱图及含量

Fig. 8. EDS spectrum and element content of the active substance.

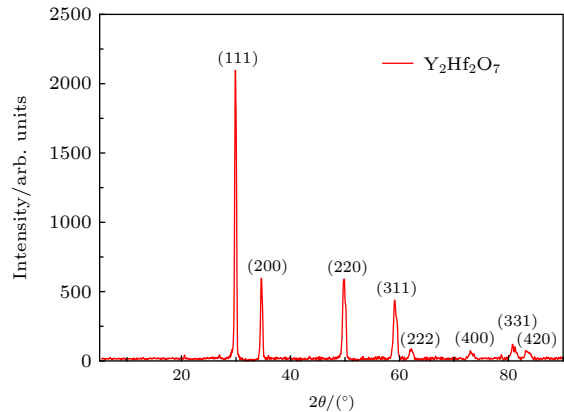


图 9 电子发射活性物质 XRD 谱图

Fig. 9. XRD spectrum of the active substance.

的 ΔH 和 ΔS 并代入(9)式中,发现当温度为1400—2000 K时,(8)式的 $\Delta G < 0$.说明在该温度区间内(8)式化学反应是正向进行的.本文选择马弗炉的烧结温度为 (1350 ± 20) °C,在该温度区间内.

3.4.3 新型钪酸钇陶瓷阴极 SEM 及 EDS 分析

图10为经过激活、老练、热发射测试处理后的钪酸钇陶瓷阴极表面 SEM 微观结构形貌图.由图10可知,阴极表面呈现出相对致密和均匀的熔融状形貌,熔融状形貌说明钪酸钇陶瓷层与钨海绵基底之间黏结较好,这对提高阴极表面导电性,间接增大阴极的热发射能力有一定帮助作用.

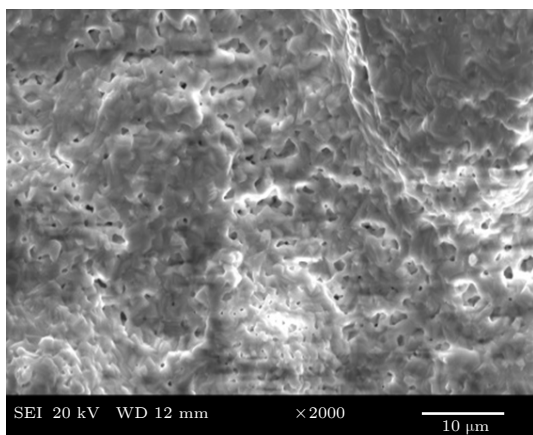


图10 钪酸钇陶瓷阴极表面 SEM 微观结构形貌图
Fig. 10. SEM image of the $Y_2Hf_2O_7$ ceramic cathode.

图11给出了钪酸钇陶瓷阴极表面 EDS 谱图及含量.由图11可以看出,钪酸钇陶瓷阴极表面成分为 O, Hf, Y 三种元素,三种元素的质量分数分别为 6.79%, 65.42%, 27.79%, 原子百分数分别为 38.47%, 33.21%, 28.32%.其中 Hf 和 Y 元素的原子百分数比接近 1:1,与电子发射活性物质相同.但是 O 元素的质量百分数从初始配比的 17.32% 到电子发射活性物质的 9.54%,再到钪酸钇陶瓷阴极的 6.79%,原子百分数从初始配比的 63.64% 到电子发射活性物质的 47.47%,再到钪酸钇陶瓷阴极的 38.47%,O 元素的含量明显一直在下降.

3.4.4 阴极表面 AES 及元素深度分布分析

图12为经过激活、老练、热发射测试处理后的钪酸钇陶瓷阴极表面 AES 谱图.由图12可知,该阴极表面 1 nm 左右深度内含有 O, Y, Hf, C 四种元素成分.

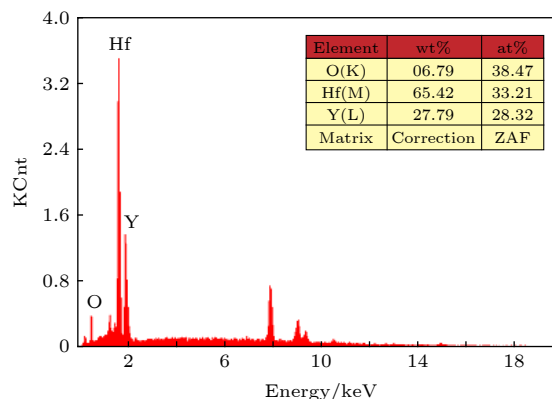


图11 钪酸钇陶瓷阴极表面 EDS 谱图及含量
Fig. 11. EDS spectrum and element content the cathode.

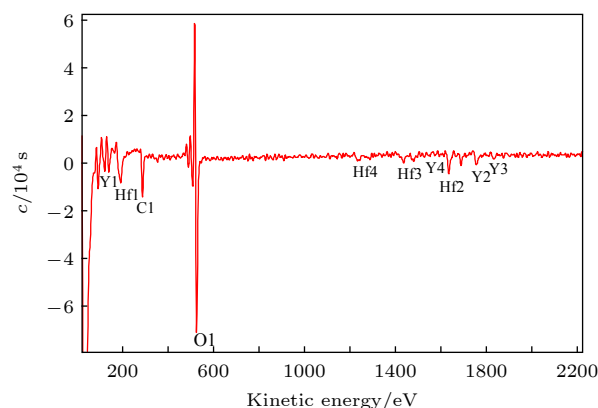


图12 钪酸钇陶瓷阴极表面 AES 谱图
Fig. 12. AES spectrum the $Y_2Hf_2O_7$ ceramic cathode.

表1为钪酸钇陶瓷阴极表面 O, Y, Hf, C 元素原子百分数与氩离子蚀刻深度之间的关系表.图13(a)和图13(b)所示分别为 O 元素, Y 和 Hf 元素含量随阴极表面蚀刻深度的变化曲线.由图13(a)和表1可知,阴极表面 O 元素原子百分数高达 47.5%,随着蚀刻深度的增加,O 元素的含量一直在下降,当蚀刻深度为 35 nm 左右时,O 元素含量降到最低的 31.3%,随着蚀刻深度的增加,O 元素的含量开始上升,当蚀刻深度为 125 nm 左右时,O 元素含量上升至 51% 左右的最高点,随后 O 元素含量开始缓慢下降,当蚀刻深度为 500 nm 时,O 元素的原子百分数下降至 43%.

由图13(b)和表1可知,在 0—500 nm 深度内,Y 元素原子百分数和 Hf 元素原子百分数之比近似为 1:1,和初始配比相同.其中 Y 和 Hf 元素原子百分数随着距离阴极表面深度的增加在逐渐上升,当深度为 35 nm 时,Y 和 Hf 元素含量分别达到最高的 32.3% 和 23.3%,之后开始缓慢下降,

直至 Y 与 Hf 元素原子百分数比接近 1:1.

此外, 表 1 中阴极表面的 C 元素原子百分数在距离阴极表面一定深度内较大, 这一方面可能是因为阴极样品在送检过程中, 阴极表面吸附了环境中大量的 C 元素; 另一方面可能是因为 AES 电子显微镜分析对轻元素特别敏感所致 [26].

表 1 O, Y, Hf, C 元素原子百分数与氩离子蚀刻深度的关系

Table 1. O, Y, Hf, C element content as a function of the depth using argon ion etching method.

Depth/nm	Element content/at%			
	O	Y	Hf	C
0	47.5	21.7	13.9	17.0
3	44.2	21.8	15.0	19.0
5	36.0	20.2	20.9	22.9
10	36.1	23.0	20.0	20.9
35	31.3	32.3	23.3	13.4
100	50.0	18.0	19.4	12.5
200	49.3	23.8	18.2	8.7
500	43.0	24.5	21.9	10.6

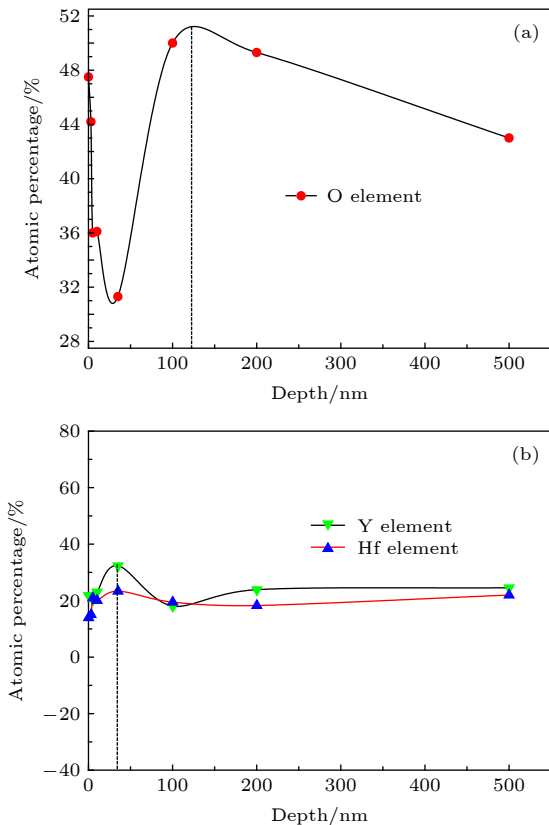


图 13 不同元素含量随阴极表面深度的变化曲线 (a) O 元素; (b) Y 和 Hf 元素

Fig. 13. Element content as a function of the depth from the cathode surface: (a) O element; (b) Y and Hf element.

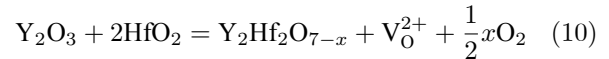
3.4.5 新型钪酸钇陶瓷阴极热发射机理探讨

在稀土氧化物中, 其中以 Y_2O_3 , Gd_2O_3 , La_2O_3 的热发射为最大 [18], 而 Y_2O_3 是这三种氧化物中熔沸点最高, 是最难挥发的, 甚至比氧化钽都难. 而 HfO_2 作为 IVB 族难熔金属氧化物, 其熔点接近 3000 °C, 且具有较低饱和蒸气压和较高次级电子发射系数. 因此, 本文利用 Y_2O_3 和 HfO_2 制备大功率磁控管用钪酸钇陶瓷阴极, 以此来提高大功率磁控管的输出功率, 延长它的使用寿命.

由 XRD 分析结果可知, Y_2O_3 和 HfO_2 在高温烧结过程中生成了物相单一的 $Y_2Hf_2O_7$. 由此可知, 阴极的电子发射活性物质即为 $Y_2Hf_2O_7$ (钪酸钇).

由电子发射活性物质和经过激活、老练、热发射测试处理后钪酸钇陶瓷阴极表面的 EDS 分析结果可知, Hf 和 Y 元素的原子百分数比始终接近 1:1. 但是 O 元素的质量百分数从初始配料的 17.32% 下降到电子发射活性物质的 9.54%, 再下降到钪酸钇陶瓷阴极中的 6.79%. 原子百分数从初始配料的 63.64% 下降到电子发射活性物质的 47.47%, 再下降到钪酸钇陶瓷阴极的 38.47%, 表明 O 元素的含量一直在下降.

根据上面的分析结果, 可以推测在高温下发生了下面的化学反应:



在高温烧结过程中, Y_2O_3 和 HfO_2 发生了离子置换固溶, HfO_2 里面两个 Hf^{4+} 离子会被 Y_2O_3 里面两个 Y^{3+} 离子置换, 为了保持钪酸钇晶格的电中性, 晶格中会产生一个氧空位, 如表达式 (10) 所示, V_O^{2+} 代表一个具有两个正电荷的氧空位, 因为当失去氧原子形成空位时, 会留下两个自由电子, 如果自由电子不在原来氧的位置上, 那么氧空位将显示正电性. 当阴极在激活、老练、热发射测试时, 会加速氧空位的生成. 这种氧空位数量越多, 钪酸钇陶瓷阴极表面导电性就会越好, 阴极表面能带将会发生弯曲, 从而导致逸出功降低, 如图 14 所示, 最终使得阴极的热发射能力得到提高.

图 14 为钪酸钇陶瓷阴极表面能带示意图, 图中 E_C 为导带, E_V 为价带, E_F 为费米能级, ψ 为内逸出功, χ 为外逸出功, ϕ 为阴极的总逸出功. 使钪酸钇陶瓷阴极表面电子逃逸的总能量, 即内逸出功与外逸出功之和, 或简称为总逸出功 ϕ , 其表达

式为

$$\phi = \chi + \psi. \quad (11)$$

内逸出功 ψ 在钨酸铪阴极表面内有效, 表征内部对发射的影响, 外逸出功 χ 在阴极表面外有效, 表征表面外在发射中的作用. 由图 14 可知, 当钨酸铪陶瓷层中氧空位生成的数量越多, 其阴极表面导电性就会越好, 这导致阴极导带能带弯曲, 内逸出功 ψ 变小, 最终总逸出功 ϕ 也会变小.

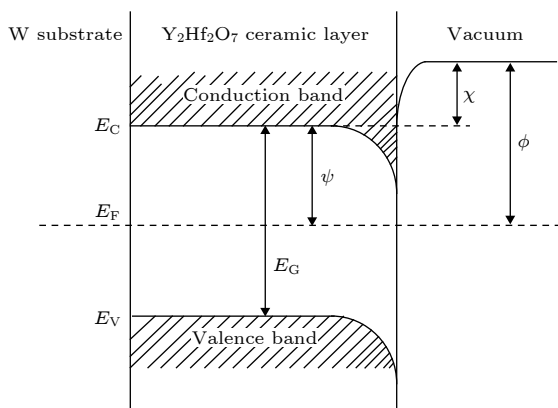


图 14 钨酸铪陶瓷阴极表面能带示意图

Fig. 14. Energy band diagram of the $Y_2Hf_2O_7$ ceramic cathode.

根据上述理论, Y_2O_3 和 HfO_2 在合成钨酸铪的过程中会丢失大量的晶格氧, 形成氧空位, 导电性能获得一定提高. 钨酸铪陶瓷阴极在激活、老练、热发射测试时, 钨酸铪晶格在高温条件下会继续丢失晶格氧, 生成氧空位的数量会越来越多, 导电性能也会进一步获得提高, 最终使得阴极表面逸出功降低, 阴极的热发射能力得到了提高. 根据该发射机理, 可以推断出, 由于钨酸铪陶瓷阴极表面丢失了大量的晶格氧, 而这些氧元素最终会以 O_2 分子的形式从阴极表面逸出. 因此, 理论上距离阴极表面越近的位置, 阴极的氧含量会越低, 而且随着距离阴极表面深度的增加, 氧元素含量会逐渐上升, 直至最大, 然后再缓慢下降直至趋于稳定. 这是因为, 在一定温度条件下, O_2 分子逸出阴极表面的速率一定, 阴极体内的 O_2 分子短时间内来不及全部逸出, 便在距离阴极表面一定深度内慢慢积聚, 达到最大值. 该推断能够较好地解释图 13(a) 中 O 元素含量随阴极表面蚀刻深度的变化曲线. 此外, 由于钨酸铪陶瓷阴极在送检途中难免会吸附环境中的 O 元素, 因此导致 AES 分析结果显示阴

极浅表面 O 元素含量较高, 但随着氩离子蚀刻深度的增加, 吸附有外界环境中 O 元素的阴极面被逐渐剥离掉, 当距离阴极表面 35 nm 深度位置时, O 元素含量达到最低值. 之后随着蚀刻深度继续增加, O 元素含量曲线的变化趋势和上述推断几乎一致.

此外, 当距离阴极表面 35 nm 深度位置时, O 元素原子百分数达到最低值, 这间接造成了图 13(b) 中 Y 和 Hf 元素原子百分数在该深度位置时达到了最大.

4 结论

1) 首次采用稀土氧化物 Y_2O_3 和过渡金属氧化物 HfO_2 制备大功率磁控管用钨酸铪陶瓷阴极, 并对该阴极的热发射特性和寿命特性等进行了测试, 热发射测试结果显示该阴极在 1300, 1350, 1400, 1450, 1500, 1550, 1600 °Cbr 亮度温度, 300 V 阳极电压下即可分别提供 0.15, 0.2, 0.5, 1.1, 1.8, 2.5, 3.5 A/cm² 的发射电流密度. 寿命实验结果显示, 该阴极在工作温度为 1400 °Cbr, 直流负载为 0.5 A/cm² 的条件下, 寿命已经超过 4000 h, 远高于 2450 MHz 连续波磁控管阴极 2000 h 的平均寿命.

2) 采用两种方法来计算钨酸铪陶瓷阴极的逸出功: 利用理查森直线法求得该阴极的绝对零度逸出功为 1.26 eV, 理查森-道舒曼公式法求得该阴极在 1450, 1500, 1550, 1600 °Cbr 亮度温度下的有效逸出功分别为 3.10, 3.15, 3.21, 3.26 eV, 与相同工作温度下稀土族氧化物的有效逸出功数值接近. 这说明该新型阴极具有较好的热发射能力.

3) 最后, 利用 XRD, SEM, EDS, AES 以及结合氩离子蚀刻技术的深度俄歇能谱仪等分别对该阴极活性物质的分子结构, 阴极表面微观形貌、元素成分及含量等进行了研究. 结果表明, 高温烧结过程中 Y_2O_3 和 HfO_2 发生离子置换固溶, HfO_2 里面两个 Hf^{4+} 离子会被 Y_2O_3 里面两个 Y^{3+} 离子取代, 为保持钨酸铪晶格的电中性, 晶格中会产生一个氧空位. 当阴极在激活、老练、热发射测试时, 会加速氧空位的生成. 这种氧空位数量越多, 钨酸铪陶瓷阴极表面导电性就会越好, 阴极表面能带将会发生弯曲, 从而导致逸出功降低, 最终使得阴极的热发射能力得到了提高.

感谢中国科学院空天信息研究院阴生毅研究员、刘燕文研究员、俞世吉研究员在该新型阴极发射机理上做的有益讨论。

参考文献

- [1] Jacqueline M R B, Paré J R J 2007 *J. Microwave Power EE*. **42** 24
- [2] Lester E, Kingman S, Dodds C 2005 *Fuel* **84** 423
- [3] Yue S, Zhang Z C, Gao D P 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 178401 (in Chinese) [岳松, 张兆传, 高东平 2013 物理学报 **62** 178401]
- [4] Yang S H, Liu Y C, Yuan Z Y 2014 *CN Patent ZL* 201410193925.2 (in Chinese) [杨宋寒, 刘友春, 袁正勇 2014 中国专利ZL 201410193925.2]
- [5] Zhang E Q 1980 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **27** 1280
- [6] Electronic tube design handbook editorial Committee 1979 *Magnetron Design Handbook* (Beijing: National Defence Industry Press) pp193, 211, 420 (in Chinese) [电子管设计手册编辑委员会 1979 磁控管设计手册 (北京: 国防工业出版社) 第193, 211, 420页]
- [7] Li SG, Yan T C, Li F L, Yang J S, Shi W 2016 *IEEE Trans. Plasma. Sci.* **44** 1386
- [8] Huang H P, Huang K M, Liu C J 2018 *IEEE Microw Wirel Co.* **28** 509
- [9] Buxbaum C, Gessinger G 1978 *US Patent* 4083811
- [10] Goebel D M, Hirooka Y, Campbell G A 1985 *Rev. Sci. Instrum* **56** 1888
- [11] Frank B, Gartner G 1985 *US Patent* 4533852
- [12] Tadashi S, Kiyosaki M 1990 *JP Patent* 59179754
- [13] Rao G S, Dharmadhikari C V, Nigavekar A S 1989 *J Vac Sci Technol* **7** 3269
- [14] Wang J S, Zhou M L, Ma S Y J, Zuo T Y 2006 *J. Alloys Compd.* **419** 172
- [15] Zhang J X, Zhou M L, Zhou W Y, Wang J S, Nie Z R, Zuo T Y 2002 *Trans: Nonferrous Met. Soc. China* **12** 43
- [16] Nie Z R, Zuo T Y, Zhou M L, Wang Y M, Wang J S 2000 *J. Rare Earth* **18** 110
- [17] Bruining D H 1954 *Physics and Application of Secondary Electron Emission* (Oxford: Pergamon Press LTD) p19
- [18] Liu X Q 1980 *Cathode Electronics* (Beijing: Science Press) pp95, 149, 184, 211 (in Chinese) [刘学恣 1980 阴极电子学 (北京: 科学出版社) 第95, 97, 149, 211页]
- [19] 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]
- [20] Qi S K, Wang X X, Luo J R, Zhao S K, Zhao Q L, Li Y, Zhang Q *Proceedings of IVEESC Saint-Petersburg, Russia*, June 30–July 4, 2014 p18
- [21] Qi S K, Wang X X, Luo J R, Hu M W, Li Y 2015 *Proceedings of IRMMW-THz Hong Kong, China*, August 23–28, 2015 p12
- [22] Qi S K, Wang X X, Luo J R, Zhao S K, Zhao Q L, Li Y, Zhang Q 2018 *Rare Metal Mat. Eng.* **473** 784 (in Chinese) [漆世锴, 王小霞, 罗积润, 赵青兰, 张琪, 李云 2018 稀有金属材料与工程 **473** 784]
- [23] Qi S K, Wang X X, Luo J R, Hu M W, Li Y 2016 *J. Inorg. Mater.* **31** 987 (in Chinese) [漆世锴, 王小霞, 罗积润, 胡明玮, 李云 2016 无机材料学报 **31** 987]
- [24] Hu M W, Wang X X, Qi S K 2019 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **66** 3592
- [25] Wang X X, Liao X H, Luo J R, Zhao Q L, Zhang M, Wang Q F, Li Y 2012 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **59** 491
- [26] Chang T J, Qi X 1999 *Modern Analysis Methods of Materials* (Harbin: Harbin Institute of Technology Press) pp124, 125 (in Chinese) [常铁军, 祁欣 1999 材料近代分析测试方法 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社) 第124, 125页]

A novel $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramic cathode applied to high power magnetron tube*

Qi Shi-Kai^{1)†} Wang Xiao-Xia²⁾ Wang Xing-Qi²⁾
Hu Ming-Wei³⁾ Liu Li¹⁾ Zeng Wei¹⁾

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

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

3) (*School of Physics and Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China*)

(Received 1 October 2019; revised manuscript received 19 November 2019)

Abstract

Nowadays, the output power and lifetime of a single magnetron are far from the requirements of industrial applications. So the new materials and methods are urgently needed to enhance the output power and prolong the lifetime of the magnetron. As the heart of a magnetron, cathode, whose quality directly affects the output power and lifetime of the magnetron, plays an important role. In order to enhance the output power and prolong the lifetime of the high power magnetron, a method of doping rare earth oxide Y_2O_3 into transition metal oxide HfO_2 is used to prepare $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramic cathode. The thermionic emission and lifetime characteristics of the $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ cathode are measured. The results show that the cathode can provide 0.15, 0.2, 0.5, 1.1, 1.8, 2.5, 3.5 A/cm^2 current density for the space charge limitation at 1300, 1350, 1400, 1450, 1500, 1550, 1600 $^\circ\text{Cbr}$ under 300 V anode voltage, respectively. Absolute zero work function of the cathode is only 1.26 eV obtained by the Richardson line method. The effective work function of the cathode is 3.10, 3.15, 3.21, 3.26 eV obtained by the Richardson-Dushman formula at 1450, 1500, 1550, 1600 $^\circ\text{Cbr}$ respectively. The lifetime of the cathode is more than 4000 h under an initial load of 0.5 A/cm^2 at 1400 $^\circ\text{Cbr}$, the lifetime which is much longer than the 2000 h average life span for the 2450 MHz continuous wave magnetron cathode used in production. Finally, the molecular structure, surface microstructure, element composition and content of the $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramic cathode are analyzed by the X-ray diffraction, scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer, Auger electron spectroscopy with argon ion etching respectively. The analysis results show that the single $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ phase forms under the high sintering temperature. When the Y^{3+} valence Y_2O_3 is doped into the Hf^{4+} valence HfO_2 , the substitutional solid solution will form. An oxygen vacancy is generated in the lattice, thus maintaining the electrical neutrality of the $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ lattice. During the cathode activating, aging, and thermally testing, the oxygen vacancy is generated fast. The more the obtained oxygen vacancies, the higher the conductivity of the cathode surface will be. Besides, due to the improvement of the electro-conductivity thus enhancing the thermionic emission capability of the cathode, the work function of the cathode can be reduced.

Keywords: magnetron, cathode, thermionic emission, lifetime, emission mechanism

PACS: 79.40.+z, 81.05.Bx

DOI: 10.7498/aps.69.20191496

* the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61841105, 61771454), the National Natural Science Foundation of Jiangxi, China (Grant No. 20192BAB217001), the Education Science and Technology Project of Jiangxi, China (Grant No. 180912), and the Numerical Control Technology and Application Laboratory Project of Jiangxi, China (Grant No. 8412409).

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