

铝酸盐结构对阴极性能影响的初步探讨¹

王小霞 廖显恒 罗积润 赵青兰

(中国科学院电子学研究所 北京 100080)

摘要 用 XRD 技术对浸渍 Ba-W 阴极所用的铝酸盐 ($6\text{BaO}:\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3$) 结构进行了分析。结果表明俄罗斯和国内某单位的铝酸盐峰位较复杂, 结构不单一。该文作者用新的配方, 新的烧结方式生成了主峰为 $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ 的结构单一的铝酸盐, 且烧结温度比传统烧结温度低 200°C 。单一结构的铝酸盐具有浸渍温度低、发射较好、性能稳定、蒸发少等特点, 从而可望改善 Ba-W 阴极的性能。

关键词 伦琴射线技术 (XRD), 铝酸盐, 浸渍温度, 发射电流

中图分类号 O462.1

1 前言

钨钨阴极是实用的大电流阴极, 有关其发射本质机理近些年来国内外都有较详细论述^[1,2]。钨钨阴极与其它阴极相比, 具有发射电流密度大, 抗中毒能力强, 耐离子轰击等优点。因此, 钨钨阴极在大、中功率微波器件及彩色显像管中得到了广泛应用。与此同时钨钨阴极的研究也取得了较大的发展。在结构上出现了 M 型阴极、MM 型阴极等^[3]。浸渍盐从成份上出现了铝酸盐、钨酸盐、钨酸盐等。吴兆皓先生在“论钨钨阴极发射本质”一文中论述了钨钨阴极源——铝酸盐中 BaO, CaO, Al_2O_3 的功能与作用, 氧化铝是氧化钨的稳定剂, 只有氧化铝和氧化钨形成铝酸盐, 氧化钨才会在空气中保持稳定。氧化钨本身不具有发射能力, 但能改变铝酸盐的结构及发射物质的分散状态, 调节阴极发射性能, 降低阴极蒸发^[4]。根据以上各组分不同功能及所需阴极的性能要求, 出现了 $4\text{BaO}:\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (411), $5\text{BaO}:\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (532), $3\text{BaO}:\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (612) 等不同比例成份的铝酸盐。但是这些不同比例的铝酸盐在什么情况下形成什么样的结构, 这些结构对阴极性能有什么影响至今未见报道, 本文对此进行了初步探讨。

2 实验

(1) 铝酸盐的配制: 铝酸盐的配制方法有两种: 直接混合法和共沉淀法。直接混合法是将 BaCO_3 , CaCO_3 , Al_2O_3 直接混合进行研磨。共沉淀法是将 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 混合, 再用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 NH_4OH 进行共沉淀。

(2) 铝酸盐的烧结: 将上述配制好的混合物放入氢炉、真空炉或其它环境气氛的炉子中进行烧结, 生成铝酸盐。烧结好的铝酸盐一部分进行 XRD 结构分析, 另一部分进行二极管试验。

(3) XRD 结构分析: 将俄罗斯、国内某单位及我们烧结好的铝酸盐分别用 XRD 技术进行物相分析, 得到 4 种 XRD 图, 分别如图 1 所示。由谱线相对强度 (I/I_0)、衍射角的位置 (θ) 及晶体平面间距 (d) 来确定形成什么结构的铝酸盐^[5]。

图 1(a), 1(b) 分别是俄罗斯、国内某单位提供的铝酸盐 (612) 的结构分析, 图 1(c) 为我们改变烧结方式烧结的铝酸盐 (612), 图 1(d) 为用新的配方烧结的铝酸盐。从图 1(a), 1(b) 可以看出国内某单位和俄罗斯的铝酸盐峰位较杂乱, 说明他们烧结的盐中形成了许多种结构的化合物, 结构不单一。从图 1(c) 可以看出, 通过改变烧结方式, 同为 612 配方的铝酸盐可生成主要为单一结构的化合物。从图 1(d) 可以看出通过改变配方及烧结方式可生成主要结构为 $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ 的基本是单一结构的铝酸盐。这种结构与文献 [6] 报道的铝酸盐结构是一致的。

¹ 2002-03-28 收到, 2002-08-22 改回

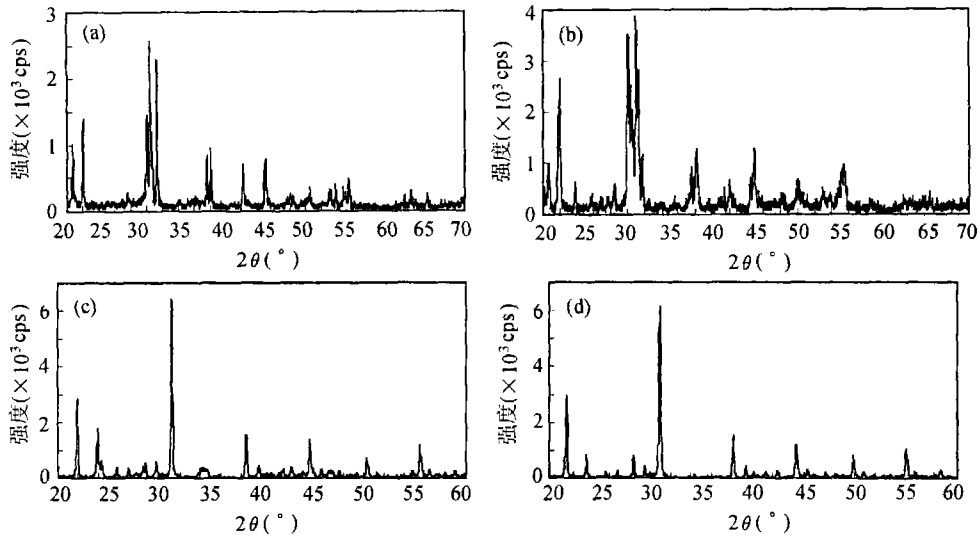


图1 铝酸盐 XRD 分析图谱

(a) 俄罗斯铝酸盐 (612), (b) 国内某单位铝酸盐 (612),
(c) 单一结构铝酸盐 (612), (d) $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ 铝酸盐

(4) 铝酸盐发射性能试验: 铝酸盐发射性能试验是在平板二极管中进行的, 阴极 W 海绵饼直径 3mm、厚 1mm、W 海绵孔度 25%~27%。将阴极 W 海绵饼焊在铝筒上, 分别将国内某单位提供的铝酸盐 (612)、我们烧结的具有单一结构的铝酸盐 (612) 及具有 $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ 单一结构的铝酸盐浸入 W 海绵内, 浸盐温度 (铝酸盐熔化温度) 分别为 1500°C 、 1460°C 、 1450°C 。阴极温度是在阴极筒靠近发射面 0.5mm 处焊上铂-铂铑热电偶来测量的, 阴极经过排气、激活、老炼后进行直流脉冲测试。阴极直流测试结果如图 2 所示, 图 2(a) 表示国内某单位的铝酸盐 (612) 的直流伏安特性曲线, 图 2(b) 表示已形成单一结构化合物的铝酸盐 (612) 的直流伏安特性曲线, 图 2(c) 表示主要结构为 $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ 的铝酸盐的直流伏安特性曲线。从图 2(a), 2(b), 2(c) 可以看出它们之间的特性差异, 形成主要单一结构化合物的铝酸盐 (612) 在 1000°C 时发射电流密度可以达到 $2\text{A}/\text{cm}^2$ 。

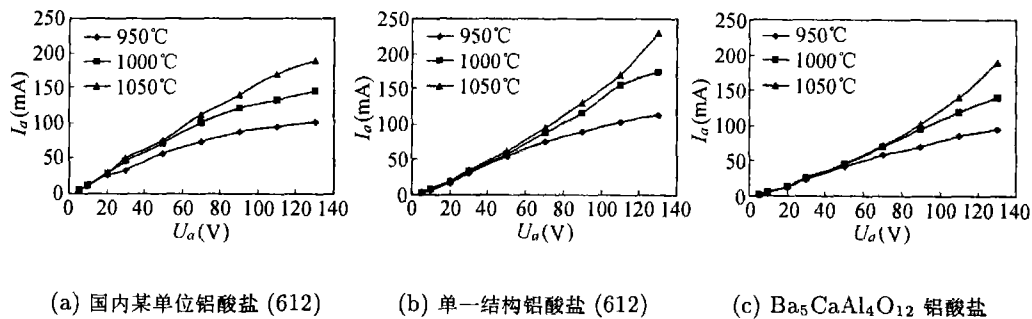


图2 铝酸盐的伏安特性曲线

阴极脉冲测试分别在阴极温度为 950°C 、 1000°C 、 1050°C 、 1100°C 下进行, 脉冲宽度 $10\mu\text{s}$, 重复频率 1000Hz , 工作比 1%, 测得结果如表 1 所示。

表 1 阴极脉冲发射电流密度 (A/cm^2)

型 号	温度 ($^{\circ}C$)			
	950	1000	1050	1100
国内铝酸盐	2.7	4.4	5.1	6.9
单一结构化合物 (612)	3.1	4.88	7.3	11.6
$Ba_5CaAl_4O_{12}$	3.7	5.9	7.6	9.98

从表 1 中可以看出, 具有单一结构的 612 盐的阴极在 1% 脉冲工作比的情况下, 工作温度为 $1000^{\circ}C$ 时, 发射电流密度可达 $4.88A/cm^2$; 工作温度为 $1100^{\circ}C$ 时, 发射电流密度可达 $11.6A/cm^2$ 。由此可以表明, 用具有单一结构的铝酸盐浸制的 Ba-W 阴极比用具有多种化合物结构的铝酸盐浸制的 Ba-W 阴极脉冲发射明显增大。

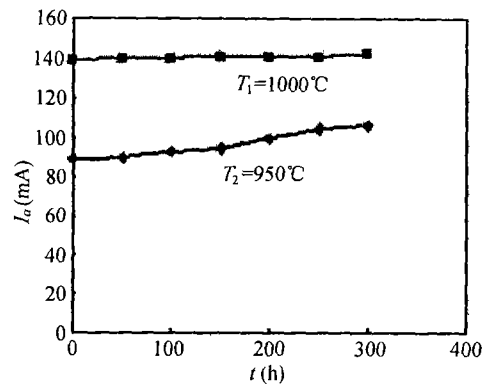


图 3 阴极寿命曲线

(5) 阴极活性试验: 阴极进行直流脉冲测试后, 将具有单一结构化合物 (612) 的铝酸盐浸渍的阴极进行了活性试验。在阴极温度 $1000^{\circ}C$ 时, 取直流发射电流密度 $2A/cm^2$ 进行 300 小时的寿命试验, 结果如图 3 所示。阴极在寿命过程中, 用 A_k 来衡量阴极活性的变化, 这里 $k = T_1 - T_2$ (T_1 是阴极活性试验时的阴极温度, T_2 是低于 T_1 阴极温度), 在阴极活性试验中, k 是常数, $A_k = (I_{a_2}/I_{a_1}) \times 100\%$ (I_{a_1} 是阴极活性试验温度下的发射电流密度, I_{a_2} 是低于阴极活性试验温度下的发射电流密度)。从图 3 可以看出, 在 300 小时内, A_k 逐渐增大, 这表明阴极活性越来越好。

3 结果与讨论

目前不同成份的铝酸盐 411, 532, 612 已在钡钨阴极中得到广泛应用。T. Saknriai 等^[6] 用 411 配方改变烧结方法, 证明生成了具有 $Ba_5CaAl_4O_{12}$ 结构的铝酸盐。我们用新配方、特殊烧结环境, 也生成了这种结构的铝酸盐, 用这种结构的铝酸盐浸制的阴极具有浸渍温度低 (比传统浸盐温度低 $50^{\circ}C$)、发射性能稳定、蒸发少等特点。我们用 612 配方, 改变烧结环境及烧结方式可生成主要为单一结构的铝酸盐, 且烧结温度比传统烧结温度低 $200^{\circ}C$, 这种单一结构的铝酸盐脉冲发射电流密度明显比具有多峰结构的铝酸盐的脉冲发射电流密度大。阴极在激活、老练、活性试验过程中, 在相同条件下, 具有单一结构化合物的铝酸盐浸制的阴极在试验二极管阳极和玻壳上的蒸散物明显少于其它多峰结构铝酸盐浸制的阴极。我们认为这种具有多峰结构的铝酸盐容易游离出氧化钡, 在激活、老练过程中与钨反应生成大量的单质钡。这些金属钡还没有形成发射中心^[7] 就蒸发掉。而具有单一结构的铝酸盐在整个激活、老练过程中都缓慢释放氧化钡, 所以具有单一结构的铝酸盐比多峰结构铝酸盐蒸发少。

总之, 不同的烧结环境与烧结方式可生成单一结构的铝酸盐或多峰结构的铝酸盐, 如何形成基本为单一结构的铝酸盐以及如何将铝酸盐的结构与发射性能联系起来还有待进一步的深入研究。

参 考 文 献

- [1] I. Brodie, R. O Jenkins, Research on emission character of Ba-W cathode, British J. Appl. Phys., 1957, 28(1), 27-31.
- [2] K. Dudley, Emission & evaporation properties of a barium calcium aluminate impregnated cathode as a function of its composition, Proc. of the 5th National Conference on Advances in electron tube technique, 1961, 154-158.
- [3] L. R. Falce, Dispenser cathodes: the current state of the technology, IEEE Trans. on Electron Devices, 1983, 17(4), 448-451.
- [4] 吴兆皓, 论述钡钨阴极发射面的本质, 真空电子学会第四届学术年会论文摘要汇编, 咸阳, 1982, 133-141.
- [5] 谢有畅等, 结构化学, 成都, 电子科技大学出版社, 1990, 40-102.
- [6] T. Sakurai, K. Sato, C. Kimura, An improved dispenser cathode, IEEE Trans. on Electron Devices, 1984, 12(3), 322-325.
- [7] 张恩虬, 关于热电子发射的评述 (III) — 动态表面发射中心, 物理学报, 1976, 25(1), 23-30.

STUDY ON THE INFLUENCE OF ALUMINATES STRUCTURE ON CATHODE CHARACTERISTICS

Wang Xiaoxia Liao Xianheng Luo Jirun Zhao Qinglan

(*Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract The structure of aluminates which are used for Ba-W cathode is analyzed by XRD technology. It has been shown that the aluminates produced by some companies in Russian and our country are very complicated. The main single structure ($\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$) of the aluminates has been formed by a new firing technology and new prescription. Its firing temperature is 200°C lower than that of conventional method. The melting point of the aluminates is lower than that of the conventional one. The cathode impregnated with the new aluminates has high and stable emission current and low evaporation, which can improve the characteristics of Ba-W cathode.

Key words XRD, Aluminates, Impregnating temperature, Emission current

- 王小霞: 女, 1976年生, 工程师, 从事阴极电子学的研究。
 廖显恒: 男, 1937年生, 研究员, 从事阴极电子学的研究。
 罗积润: 男, 1957年生, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事微波毫米波技术研究。
 赵青兰: 女, 1964年生, 实验师, 从事热阴极的研究与制备。