

## 一种贮存式氧化物阴极

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** 该文论述了一种新的贮存式氧化物阴极。这种阴极的直流发射、脉冲发射和阴极寿命性能都比普通氧化物阴极好。文中对阴极发射材料的形貌、贮存活性物质的结构进行了分析,观察了阴极镍网表面电子发射图像,讨论了阴极发射机理。

**关键词** 氧化物阴极, 贮存活性物质, 发射电流, 阴极寿命

中图分类号: O461.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-5896(2006)11-2179-03

## A Reservoir Oxide Cathode

Wang Xiao-xia Liao Xian-heng Luo Ji-run Zhao Qing-lan  
(Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

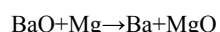
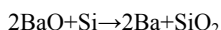
**Abstract** A new kind of reservoir oxide cathode is presented in this paper. The characteristics of the cathode, such as, DC and PC emission, resistance to poisoning and lifetime, are better than those of conventional oxide cathode under same conditions. The SEM of the surface emission material and the XRD of the reservoir active material of the cathode are analyzed, and the THEM (Thermionic Electronic Emission Microscopy) of the Ni-net surface of the cathode is observed, based on which the emission mechanism of the cathode is discussed.

**Key words** Oxide cathode, Reservoir active material, Emission current, Cathode lifetime

### 1 引言

目前在电真空器件中,应用最为广泛的热阴极是钡钨阴极和氧化物阴极。由于氧化物阴极工作温度低、窄脉冲发射电流密度大、制备工艺简单、成本低等优点,在CRT及脉冲速调管、行波管中广泛应用。随着高分辨率真空器件的迅速发展及真空电子器件向高功率、毫米波方向的发展和采用栅控工作模式,使得氧化物阴极的应用发展受到严峻的挑战,要求必须提高氧化物阴极的发射性能、增强阴极可靠性、延长阴极寿命<sup>[1]</sup>。

普通氧化物阴极是将三元碳酸盐涂敷在含有Si, Mg等激活元素的基金属上。在真空中,首先将三元碳酸盐分解成氧化物:  $BaSrCa(CO_3)_3 \rightarrow (BaSrCa)O_3 + CO_2 \uparrow$ ,当基金属中的激活剂向涂层与基金属之间的界面区域扩散时,激活剂与碱土金属氧化物反应生成自由Ba和新的氧化物:



自由Ba参与发射,而生成的SiO<sub>2</sub>和MgO或使用中产生的新氧化物形成了所谓的中间界面层,它限制了基金属中的激活剂向涂层的补充,使得涂层中的Ba含量逐渐减少。当阴极支取大电流时,电子通过中间层和涂层,由于中间层电阻较大造成阴极过热,从而损坏阴极。多年来,国际上相应采取了各种措施来克服氧化物阴极的这个缺点<sup>[2]</sup>。

日本Saito等人<sup>[3]</sup>在1986年提出在普通氧化物阴极涂层

中添加0.12%~20%的稀土金属氧化物(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),添加的Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与BaO反应生成BaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>与涂层中的其它氧化物反应释放出游离Sc,增加了涂层的导电性,使得稀土氧化物阴极的发射性能与寿命超过普通氧化物阴极的发射性能与寿命。

本文论述了一种贮存式氧化物阴极,阴极的自由Ba来源于镍网或海绵层后面的贮存小室,结构示意图如图1所示。这种结构既避免了氧化物中间层电阻的产生又减少了涂层电阻,使得阴极既具有高可靠、长寿命,又具有低温大电流、宽脉冲的性能,各项性能指标均是普通氧化物阴极的2.5倍以上,该阴极广泛应用于大功率宽带速调管及宽脉冲行波管中。本文主要从贮存式氧化物阴极结构组成的几个部分:表面发射物质、贮存活性物质及阴极镍网表面处理进行分析研究贮存式氧化物阴极的发射性能,探讨其发射机理。

### 2 贮存式氧化物阴极的组成

#### 2.1 阴极表面发射物质

贮存式氧化物阴极一般采用三元碳酸盐(BaSrCa)CO<sub>3</sub>作为阴极表面发射物质,由于三元碳酸盐是直接喷在阴极发射表面,因此它的质量的好坏决定着阴极的初始发射性能。碳酸盐的质量直接受其制备工艺的影响,一般采用NaCO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 或NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 对Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>进行共沉淀而获得,用这种方式获得的三元碳酸盐混合均匀,而且产物的粒度大小及形貌可由沉淀剂的种类、沉淀温度及沉淀剂浓度控制。

一般来说用Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>沉淀的碳酸盐呈球状,用NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>

沉淀的碳酸盐呈扇状，而用(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>沉淀的碳酸盐呈针状。但用同一种沉淀剂在不同的沉淀温度下可获得不同形状的碳酸盐，例如用(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>作为沉淀剂当沉淀温度为 50℃时，沉淀碳酸盐为球状，而当沉淀温度为 90℃时，沉淀碳酸盐为扇状。

图 2 是采用(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>在不同的温度下沉淀后，按一定重量比混合的碳酸盐的形貌(2000X)，从图 2 中可以看出我们研制的碳酸盐由针状、扇状与少量球状形貌的碳酸盐组成，其中针状粒度 10μm左右，扇状粒度 7μm左右，球状粒度 2μm左右，有研究证明当上述尺寸范围的球状、扇状、针状的碳酸盐以一定的重量比混合时，可提高阴极的性能<sup>[4]</sup>。表 1 是该碳酸盐的EDS能谱分析中各成分的摩尔百分含量，从表 1 中可以看出，BaCO<sub>3</sub>，SrCO<sub>3</sub>，CaCO<sub>3</sub>的摩尔百分含量分别为 52%~55%，39%~42%，6%，而文献[5]中指出当碳酸盐中BaCO<sub>3</sub>，SrCO<sub>3</sub>，CaCO<sub>3</sub>的摩尔百分含量分别为 50%，45%，5%时阴极具有最好的发射性能，可以看出该碳酸盐成份与之非常相近。综上所述，本文研制的碳酸盐无论在形貌还是在成份上都应有较好的发射性能。

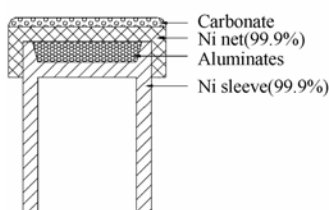


图 1 阴极结构示意图  
Fig.1 The cathode structure

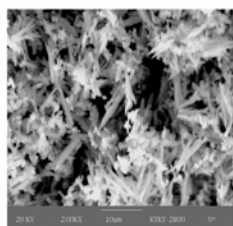


图 2 碳酸盐形貌图(2000X)  
Fig.2 SEM image of the Carbonate(2000X)

表 1 碳酸盐摩尔百分含量(%)

Table 1 Mole content of the carbonate(%)

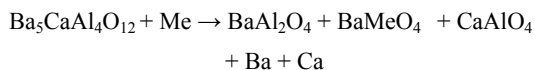
样品测试点	BaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>
1	53	41	6
2	55	39	6
3	52	42	6

### 2.2 阴极贮存活性物质

贮存活性物质是贮存式氧化物阴极的重要组成部分，其在阴极寿命过程中提供活性物质盈余 Ba，在阴极的激活、老练、寿命过程中伴随着盈余 Ba 的产生、扩散、吸附与蒸发，所以贮存活性物质直接影响阴极的活性，同时也是决定阴极寿命及可靠性的关键。贮存发射材料由铝酸盐和激活剂以一定比例混合而成，其中铝酸盐占贮存活性物质重量百分比的 70%以上。在阴极工作过程中铝酸盐与激活剂发生化学反应产生盈余 Ba，而产生盈余 Ba 的数量决定于铝酸盐的相成份。

铝酸盐的合成是将一定摩尔比的BaCO<sub>3</sub>，CaCO<sub>3</sub>，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合均匀后，在 1100℃~1450℃高温烧结而成，合成铝酸盐的相成份随合成条件(合成气氛、合成温度、保温时间)的变化而发生改变。图 3 是本文合成铝酸盐的XRD图，与XRD标

准图谱比较可以得出，合成产物是主要相为Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>的铝酸盐。这种主要单相结构的铝酸盐能在阴极老练寿命过程中与激活剂反应不断缓慢释放单质Ba，保证阴极在寿命过程中具有良好的活性与可靠性<sup>[6]</sup>。其化学反应方程式如下：



式中 Me 代表激活剂。

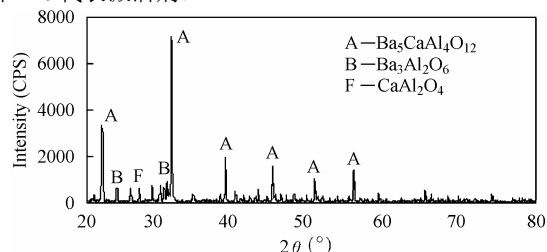


图 3 铝酸盐 XRD 分析图谱  
Fig.3 XRD spectra of the aluminate

### 2.3 阴极镍网发射表面

贮存式氧化物阴极的另一重要组成部分是镍网，镍网的纯度、孔度大小、孔密度也直接影响阴极性能，镍网与涂敷在镍网表面的碳酸盐共同组成贮存式氧化物阴极的发射表面。对普通贮存式氧化物阴极发射表面做了发射电镜分析，其中镍网纯度 99.9%，孔度 0.1mm，孔密度 15.5 目/毫米<sup>2</sup>。发射电子显微镜图如图 4(a)所示，可以看到阴极发射表面亮暗不一，说明阴极表面发射不均匀。当在阴极镍网表面烧结一层镍海绵后再涂敷上碳酸盐，其发射电子显微镜图如图 4(b)所示，与图 4(a)相比较，可以看到经过烧结镍海绵处理后，阴极发射表面亮区明显增多，且亮暗区分布较均匀，表明阴极表面发射较均匀，发射性能得到提高，而且阴极镍网表面经过烧结镍粉处理后，有利于提高阴极涂层与基底镍网的粘接力。

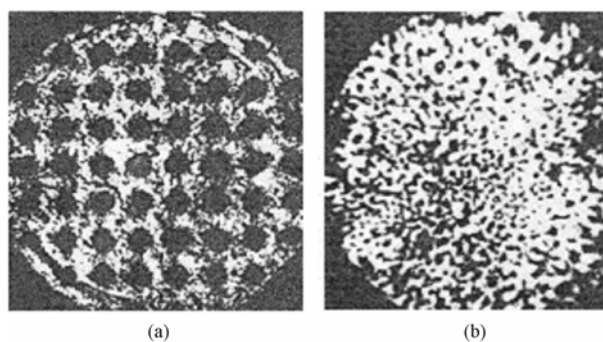


图 4 阴极镍网表面发射电镜图  
(a)普通镍网 (b)表面烧有镍海绵的镍网  
Fig.4 THEM picture of the cathode Ni-net surface  
(a)Conventional Ni-net (b)Ni-net with Ni-Powder sintered on its surface

### 3 贮存式氧化物阴极的发射性能

采用普通二极管试验测试贮存式氧化物阴极的发射性能，其中阴极直径 3mm，阳极用直径为 30mm，厚 0.4mm 的钼片，阴阳极之间距离为 0.9mm~1.1mm，在离阴极发射面

0.5mm 处焊上 Ni-Mo 热电偶来测量阴极温度。阴极经分解、激活、老炼 30h 后进行直流、脉冲测试及寿命试验。

阴极直流测量结果如图 5 所示,从图 5 中可以看出,贮存式氧化物阴极在 850℃ 工作温度时,直流发射大于 2.3 A/cm<sup>2</sup>,在 800℃ 时,直流发射大于 2.1 A/cm<sup>2</sup>,在 750℃ 时,直流发射大于 1.6 A/cm<sup>2</sup>,是在相同测试条件下普通氧化物阴极的发射电流密度的 2.5 倍以上。

表 2 为贮存式氧化物阴极与普通氧化物阴极在不同温度下的脉冲发射电流测试结果,其中脉冲测试时脉冲宽度 20μs,重复频率 50Hz。从表 2 中可以看出贮存式氧化物阴极在 850℃ 工作温度时,脉冲发射 35 A/cm<sup>2</sup>,在 800℃ 时,脉冲发射 25 A/cm<sup>2</sup>,而普通氧化物阴极分别只有 18 A/cm<sup>2</sup>及 12 A/cm<sup>2</sup>,只有贮存式氧化物阴极脉冲发射电流的二分之一。

表 2 阴极脉冲发射(A/cm<sup>2</sup>)

Tab.2 The pulse emission current density

阴极种类	阴极温度(℃)			
	850	800	750	700
改进贮存式氧化物阴极	35	25	14	9
普通氧化物阴极	18	12	6	4

图 6 是贮存式氧化物阴极与普通氧化物阴极在 780℃ 时,支取初始直流发射电流为 1.5 A/cm<sup>2</sup> 的标准发射电流随时间的变化曲线,其中曲线 1 为贮存式氧化物阴极,曲线 2 为普通氧化物阴极。从图 6 中可以看出,随时间增加,普通氧化物阴极的发射电流剧烈下降,在 500 小时已降至初始发射电流的 80%,而贮存式氧化物阴极直到 3500 小时以后,发射电流才降至初始电流的 80%。这说明贮存式氧化物阴极在低温支取大电流密度时,具有比普通氧化物阴极更长的寿命。

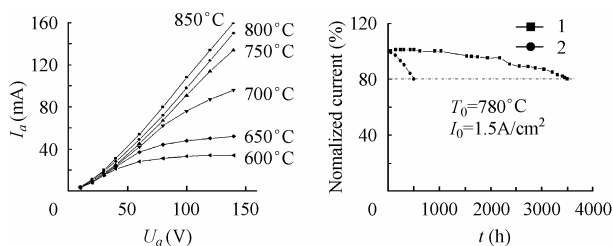


图 5 阴极伏安特性曲线  
Fig.5 Emission characteristics  
 $U_a$ - $I_a$  of the cathode

图 6 阴极寿命曲线  
Fig.6 Lifetime curve  
of the cathode

贮存式氧化物阴极在激活、老炼及寿命试验过程中,观察试验二极管阳极与玻壳上无明显蒸散物。将这种阴极与普通氧化物阴极装在同一个系统中进行试验,阴极分解激活好后进行发射电流测量。再暴露大气 4h,重新排气、激活、测试,发现这种阴极暴露两次大气后发射不下降,而普通氧化物阴极暴露一次大气发射下降到原来的一半,说明贮存式氧化物阴极具有良好的抗中毒能力。

上述试验结果表明:不论从阴极的直流、脉冲发射性能还是从阴极蒸发、寿命、抗中毒能力看贮存式氧化物阴极都比普通氧化物阴极有更好的性能,所以我们认为它是氧化物阴极的一种新进展。这种新型贮存式氧化物阴极特别能适用于工作条件较苛刻的低工作温度、高工作比、宽脉冲大功率速调管、行波管等微波管中。

#### 4 阴极发射机理探讨

氧化物阴极电子发射主要来源于盈余 Ba,动态发射中心理论证实只有盈余 Ba 与阴极发射表面适当的氧化物相互吸附组成发射中心,才能有效地进行电子发射<sup>[7]</sup>。贮存式氧化物阴极的盈余 Ba 来源于贮存小室中铝酸盐与激活剂的化学反应,在阴极激活、老炼、寿命测试过程中,盈余 Ba 扩散到阴极表面与阴极表面的成分比恰当的氧化物形成发射中心进行电子发射。而阴极镍网发射表面的处理增强了氧化物与基金属(镍网镍海绵层)的接触面积,有利于更多的电子从基金属表面的涂层发射出来,所以提高了阴极的发射性能。在阴极寿命测试过程中,伴随着阴极表面盈余 Ba 的扩散、蒸发与氧化,阴极发射表面的盈余 Ba 浓度降低,贮存小室中的盈余 Ba 很快会扩散到阴极表面以补充阴极发射表面失去的盈余 Ba,维持阴极发射表面各元素之间形成发射中心的平衡状态,所以贮存式氧化物阴极在低温支取大电流时具有比普通氧化物阴极更长的寿命,更强的抗中毒能力。

#### 参 考 文 献

- [1] Liao Xianheng, Wang Xiaoxia, Zhao Qinglan, *et al.*. A review of oxide cathode research in IECAS. IVESC2004, Beijing, 2004: 107.
- [2] 刘学恣. 阴极电子学. 北京: 科学出版社, 1980, 第一章.
- [3] Takao Sawada. High current density oxide cathode for CRTs. IVESC2004, Beijing, 2004: 104-106.
- [4] Kiyoshi Saitoh, Ryo Suzuki, *et al.*. Cathode-ray tube having oxide cathode and method for producing the same, U.S.Patent.6376976, 2002.9.
- [5] O.Ю. 马斯林尼柯夫, А. Б. 乌沙柯夫著, 祁小贞译. 有效热阴极(阴极的结构与制备工艺), 第二部, 莫斯科技术物理学院教学部, 2003, 第 1 章.
- [6] 王小霞, 廖显恒, 罗积润等. 铝酸盐结构对阴极发射性能影响的研究. 电子与信息学报, 2003, 25(1): 131-134.
- [7] 张恩虬. 关于热电子发射理论的评述(III)—动态表面发射中心. 物理学报. 1976, 25(1): 24-30.

王小霞: 女, 1976 年生, 博士生, 从事阴极电子学研究.

廖显恒: 男, 1936 年生, 研究员, 从事阴极电子学研究.

罗积润: 男, 1957 年生, 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, 从事氧化物阴极制备与研究.