

$\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 阴极材料的制备及性能研究

梁超龙¹, 张忻¹, 张久兴^{1,2}, 张繁星¹, 王杨¹

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124; 2. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘要: 以高纯金属 La 块、Nd 块和 B 粉为原料, 通过蒸发-冷凝与放电等离子烧结 (SPS) 结合的技术成功制备了高纯高致密的多元稀土六硼化物 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体材料。系统研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 材料的物相组成、力学性能、电阻率及热电子发射性能。结果表明, 采用上述工艺制备了高纯高致密的 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 单相块体材料。烧结样品的维氏硬度和抗弯强度可达 26.70 GPa 和 230.48 MPa。热电子发射性能测试结果表明, $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{B}_6$ 成分块体具有最佳的热发射性能, 在 1600℃, 4 kV 外加电压条件下, 发射电流密度达到 32.04 A/cm², 零场电流密度达到 12.72 A/cm², 在同样条件下优于纯 LaB_6 和 NdB_6 块体材料的热发射性能。计算得到 $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{B}_6$ 在不同温度下的平均有效逸出功为 2.72 eV, 表明适当比例的复合可以降低逸出功, 提高热电子发射性能。

关键词: 稀土六硼化物; 蒸发-冷凝; 放电等离子烧结; 热电子发射性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Property of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ Cathode Material

LIANG Chao-Long¹, ZHANG Xin¹, ZHANG Jiu-Xing^{1,2}, ZHANG Fan-Xing¹, WANG Yang¹

(1. Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: High purity and high density $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ bulks were prepared by using evaporation condensation combined spark plasma sintering (SPS) with high-purity metal La, Nd bulks and B powder as raw materials. Phase component, the mechanical properties, the resistivity and the thermionic emission properties of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ bulks were investigated systematically. The results show that high purity and high density $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ single-phase bulk material can be prepared by using the above mentioned technology. The sintered samples show high value of Vickers hardness (26.70 GPa) and bending strength (230.48 MPa). According to the thermionic emission results, the bulk of $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{B}_6$ materials exhibits optimum thermal emission properties, the emission current density is 32.04 A/cm² and zero field current density reaches 12.72 A/cm² at the temperature of 1600℃ and the applied voltage of 4 kV, which is better than LaB_6 and NdB_6 bulk samples under the same conditions. It is shown that proper Nd content is benefit to reducing the work function and improving the thermionic emission properties, the average of effective work function for $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{B}_6$ at different temperatures is 2.72 eV.

Key words: rare-earth hexaborides; evaporation-condensation; spark plasma sintering; thermionic emission property

收稿日期: 2014-09-17; 收到修改稿日期: 2014-12-09

基金项目: 国家自然科学基金(50871002); 北京市自然科学基金(2112007)

National Natural Science Foundation of China (50871002); Beijing Natural Science Foundation (2112007)

作者简介: 梁超龙(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: linalcl@163.com

通讯作者: 张忻, 副研究员. E-mail: zhixin@bjut.edu.cn

稀土六硼化物(ReB_6)具有特殊的晶体结构,使得 ReB_6 阴极材料具有熔点高、硬度大、化学稳定性高等优异性能而成为优异的中温阴极材料,可应用于雷达、航空航天、电子工业、仪器仪表、医疗器械等多个领域^[1-5]。目前阴极的工作温度偏高,通常在 1600°C 左右,这不仅影响阴极寿命,也对器件的工作环境提出了很高的要求,另外,其发射性能也有待于进一步提高。因此,如何降低稀土六硼化物的逸出功,进一步提高阴极的发射能力,是一个亟待解决的问题。Schmidt 等^[6]在研究三元 $\text{La}_x\text{Pr}_{1-x}\text{B}_6$ 和 $\text{La}_x\text{Nd}_{1-x}\text{B}_6$ 发现,当 La 的掺杂量 $x=0.3$ 时, $\text{La}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{B}_6$ 和 $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.7}\text{B}_6$ 的逸出功低于未掺杂的 LaB_6 、 PrB_6 和 NdB_6 ,具有良好的发射性能。本研究组采用区熔法制备了三元 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{B}_6$ 单晶体,其中 $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{B}_6$ 成分试样在 1600°C , 950 V 电压下的发射电流密度高达 71.2 A/cm^2 ,且未达到饱和状态^[7]。由此可见,适当的元素掺杂可以降低阴极材料的逸出功,显著提高其发射性能,是获得优异性能阴极材料的有效方法之一。目前通常采用热压烧结方法制备多晶体稀土硼化物阴极材料,但该方法制备出的样品致密度较低,直接影响其发射性能^[8-9],利用放电等离子烧结则可以制备出高致密的多晶体稀土硼化物阴极材料^[10-11]。

本工作以 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 阴极材料为研究对象,采用蒸发-冷凝结合放电等离子烧结技术制备样品,系统研究其物相组成、力学性能以及热电子发射性能。

1 实验方法

以金属 La 块(纯度 $\geq 99.9\text{ wt}\%$)和 Nd 块(纯度 $\geq 99.9\text{ wt}\%$)为原料,在高纯 Ar 和 H_2 的混合气氛中采用蒸发-冷凝法分别制得 LaH_2 、 NdH_2 纳米粉末。制备的 LaH_2 、 NdH_2 粉末和 B 粉(纯度 $\geq 99.9\text{ wt}\%$)在无氧 Ar 气氛中(O_2 含量低于 0.5×10^{-6})按一定的化学配比混合均匀后,装入 $\phi 20\text{ mm}$ 的石墨模具中,利

用 SPS 设备(型号为 SPS-5.40-MV)在真空度 $\leq 15\text{ Pa}$ 的条件下原位反应烧结成块体材料。烧结参数如下:烧结压强为 50 MPa ,升温速率为 120°C/min ,烧结温度为 $1450\sim 1500^\circ\text{C}$,保温时间为 5 min 。实验过程中的纳米粉末的制备、模具的填装、块体的烧结均在放电等离子烧结系统与直流电弧蒸发冷凝纳米粉制备装置组合成的一套一体化无氧(O_2 含量低于 0.5×10^{-6})原位系统中进行,可以有效避免粉末、烧结块体的氧化,确保烧结制备样品的纯度及低含氧量。

采用 JEM-2010 场发射透射电子显微镜(TEM)观察 LaH_2 和 NdH_2 粉末的尺寸和形貌,采用 FEI NANOSEM200 场发射扫描电镜(SEM)观察原料 B 粉的粒径及形貌和烧结样品的断口形貌,用 X 射线衍射仪(D8 Advance)分析 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 烧结体的物相组成,用 X 射线荧光光谱仪(XRF-1800 型)分析烧结体的纯度,采用阿基米德排水法测量烧结样品的密度,用 HXD-1000 数字显微硬度计测试烧结样品的硬度,用 ULVAC ZEM-2 型 Seebeck 系数和电阻率测试仪测试烧结样品的电阻率,用 MTS810 材料试验机测试烧结样品的抗弯强度。烧结样品的热电子发射性能测试在电子科技大学电子发射性能测试仪上进行,测试温度为 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$,测试样品发射面积为 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$,测试时真空度为 $6 \times 10^{-4}\text{ Pa}$,阳极电压为脉冲电压,频率为 120 Hz ,脉冲宽度为 $20\text{ }\mu\text{s}$ 。

2 结果与讨论

2.1 原料粉末形貌表征

图 1(a)和(b)分别为蒸发-冷凝法制备的 LaH_2 、 NdH_2 粉末的 TEM 照片,从图中可以看出, LaH_2 和 NdH_2 两种粉末均呈颗粒状,大小较均匀,粒径在 $30\sim 120\text{ nm}$,其中 LaH_2 粉末粒径较小。 LaH_2 、 NdH_2 粉末的电子衍射花样表明二者均为晶态。图 1(c)为原料 B 粉的 SEM 照片,从图中可以看出 B 粉的平

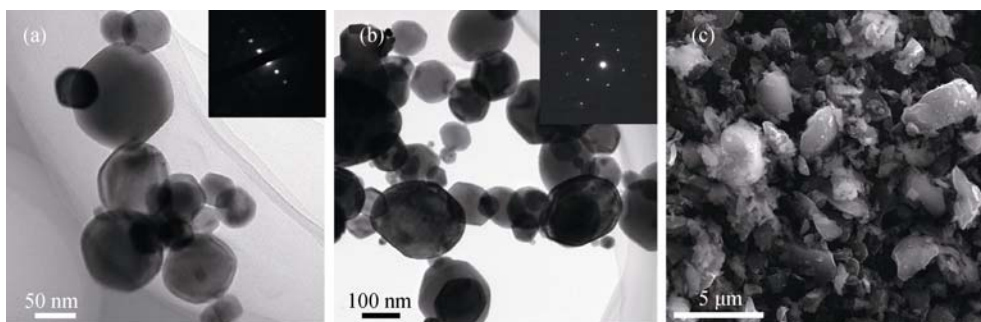


图 1 粉末的 TEM 和 SEM 照片

Fig. 1 TEM and SEM images of powders

TEM images of LaH_2 (a) and NdH_2 (b) nanowires; SEM image of B powders (c)

均粒径为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 。本实验所用粉末粒径均较小, 其中 LaH_2 和 NdH_2 两种粉末均为纳米粉末, 且因其比表面积大、粒径小而具有熔点低、表面活性高、扩散系数高等特点, 而这些特征将有效地降低样品放电等离子烧结时的温度, 有利于 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体的快速制备。

2.2 块体材料制备及表征

图 2 给出了在烧结温度为 1500°C , 烧结压强为 50 MPa 条件下保温 5 min 制得的 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ ($x=0\sim 1.0$) 块体的 XRD 图谱, 从图中可看出, 每个衍射峰尖锐且峰强很高, 表明块体结晶良好, 并属立方晶系。在此制备工艺条件下所得样品均为 CaB_6 型结构的单相, 这表明 Nd 原子无序地替代了 La 原子形成了单相的固溶体。随样品中 Nd 含量的增加, 衍射峰均向右偏移, 说明晶格常数逐渐变小, 这是因为 Nd 原子半径(0.182 nm)比 La 原子半径(0.188 nm)小, Nd 原子替代 La 原子形成单相固溶体后, 晶格常数变小, 符合 La 系收缩的特点。XRF 结果表明, 块体的纯度均高于 99.9% , 说明采用蒸发-冷凝结合放电等离子烧结技术, 通过原位反应可以制备高纯的 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$

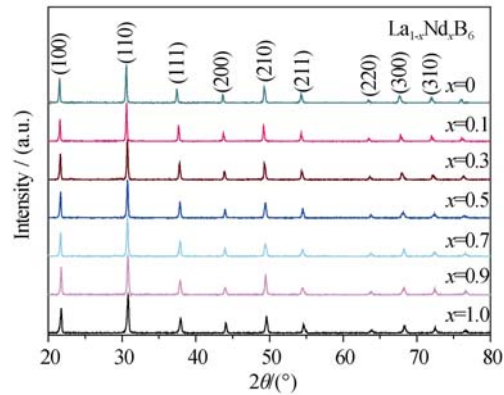


图 2 1500°C 原位反应烧结 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ polycrystalline prepared by *in situ* reaction

块体材料。表 1 为烧结体的致密度和晶格常数, 烧结样品的相对密度为 $93.8\%\sim 96.6\%$, 说明蒸发-冷凝结合放电等离子烧结技术可以得到高致密的 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体材料, 而晶格常数的变化再次证明 Nd 元素的掺杂符合 La 系收缩的特点。

2.3 烧结体断口形貌及力学性能

图 3 给出了 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 烧结块体的断口形貌照片, 从图中可以看出晶粒间结合致密, 没有观察到明显

表 1 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 烧结块体的相对密度和晶格常数
Table 1 Relative density and lattice constant of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ polycrystalline

Sample	Lattice constant /nm	Theory density /(g·cm ⁻³)	Actual density /(g·cm ⁻³)	Relative density/%
LaB_6	0.4151	4.712	4.534	96.2
$\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{B}_6$	0.4144	4.734	4.545	96.0
$\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{B}_6$	0.4135	4.782	4.564	95.4
$\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{B}_6$	0.4122	4.830	4.665	96.6
$\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.7}\text{B}_6$	0.4123	4.878	4.575	93.8
$\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{B}_6$	0.4121	4.926	4.635	94.1
NdB_6	0.4120	4.936	4.752	96.3

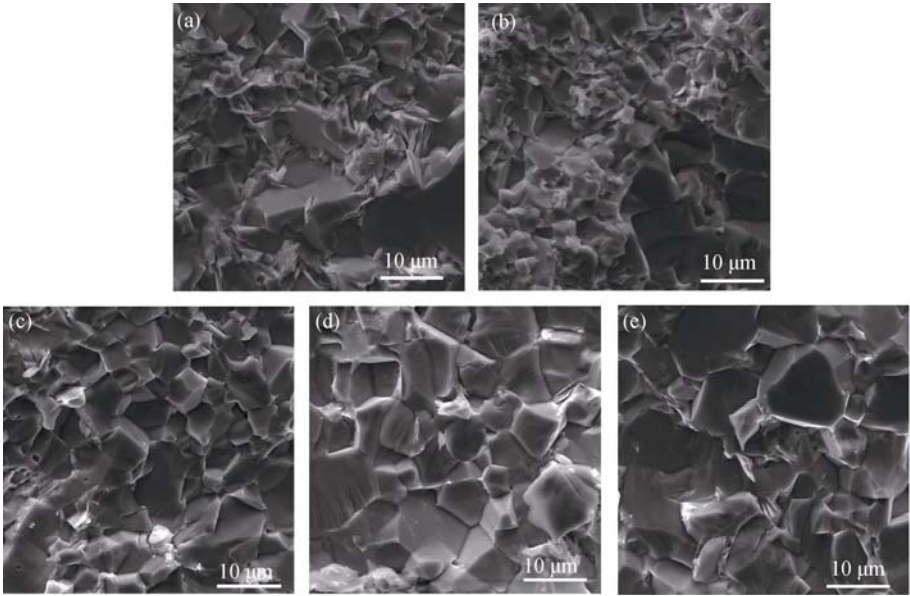


图 3 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 断口扫描电镜照片
Fig. 3 Fracture SEM images of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ polycrystalline
(a) $x=0.1$; (b) $x=0.3$; (c) $x=0.5$; (d) $x=0.7$; (e) $x=0.9$

孔洞, 断口主要以穿晶断裂为主。这表明采用蒸发-冷凝结合放电等离子烧结技术可以制备高致密的 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体材料。从图 3 还可以看出, 样品的晶粒较小且均匀, 这主要是因为 SPS 具有升温速度快、时间短和温度低等特点, 可以抑制烧结过程中晶粒的异常长大, 这将有利于提高材料的各方面性能。

图 4 给出了 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体的维氏硬度和抗弯强度与 Nd 掺杂量之间的关系, 从图中可以看出, 所有烧结体均具有良好的维氏硬度和抗弯强度, 可以有效防止热阴极在高温环境工作过程中发生发脆、变形、下垂或开裂现象。Chen 等^[12]制备的 LaB_6 单晶体的维氏硬度为 20.7 GPa, 抗弯强度为 200~250 MPa。相比可知, 本实验制备的 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体维氏硬度和抗弯强度均已达到了单晶水平, 力学性能的提高与烧结机理密切相关。在烧结过程中, LaH_2 和 NdH_2 会在 860℃ 和 1040℃ 发生脱氢反应, 生成单质的 La 和 Nd, 当烧结温度继续升高至 1500℃ 时, 液态的单质稀土 La 和 Nd 与固态 B 粉发生反应生成稀土六硼化物(La 的熔点: 920.0℃; Nd 的熔点: 1024.0℃)。液相的存在促进烧结过程中质点的迁移, 有利于粉末之间气体及孔洞的排出, 与传统固相烧结法相比整个烧结过程被“活化”, 无需添加烧结剂就能获得高致密力学性能优异的烧结体。

2.4 烧结体电阻率

理想的热阴极材料既具有良好的热发射性能外, 作为“直热式”阴极(通过自身加热发射电子)还需要具有较大的电阻率来自身加热, 电阻率高低关系到此类阴极材料的发射性能和相关器件的制备。采用四探针法测量了 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 在 100~500℃ 时的电阻率, 图 5 给出了 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体电阻率随温度变化曲线, 从图中可以看出电阻随测量温度的升高而线性增加, 表现出典型的金属导电特性, 其中 NdB_6 电阻率最高, $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{B}_6$ 的室温电阻率为 25.35 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,

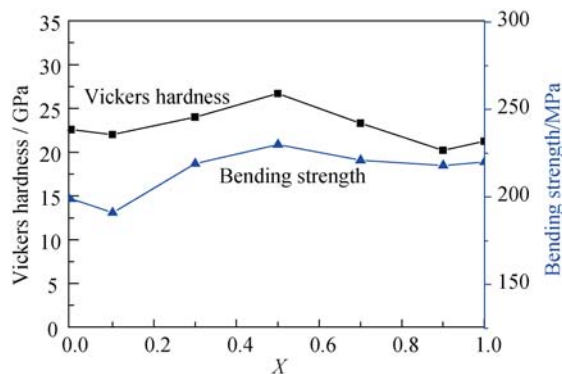


图 4 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体维氏硬度和抗弯强度随 Nd 含量变化曲线
Fig. 4 Vickers hardness and bending strength curves of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ as a function of Nd content

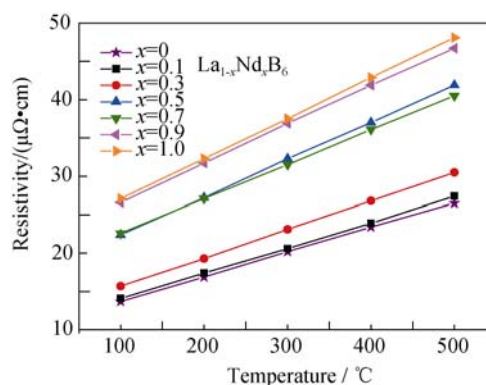


图 5 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体电阻率与测试温度关系曲线
Fig. 5 Electrical resistivity curves of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ as a function of testing temperature

NdB_6 、 $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.7}\text{B}_6$ 和 $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{B}_6$ 也都在 20 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上, 高于我们前期研究的 LaB_6 的室温电阻率^[13]。从图 5 还可以看到, 随着 Nd 含量的增加, 电阻率基本呈增加趋势, 但这不利于表面逸出功的降低, 所以 Nd 的复合要适量。

2.5 烧结体热电子发射性能

对 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体分别在 1400、1500 和 1600℃ 下进行了脉冲发射特性测试。其中 $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{B}_6$ 块体在 1400、1500 和 1600℃ 时, 4 kV 电压下的发射电流密度分别为 10.04、25.10 和 32.04 A/cm^2 , 零场电流密度分别为 2.29、10.12 和 12.72 A/cm^2 。

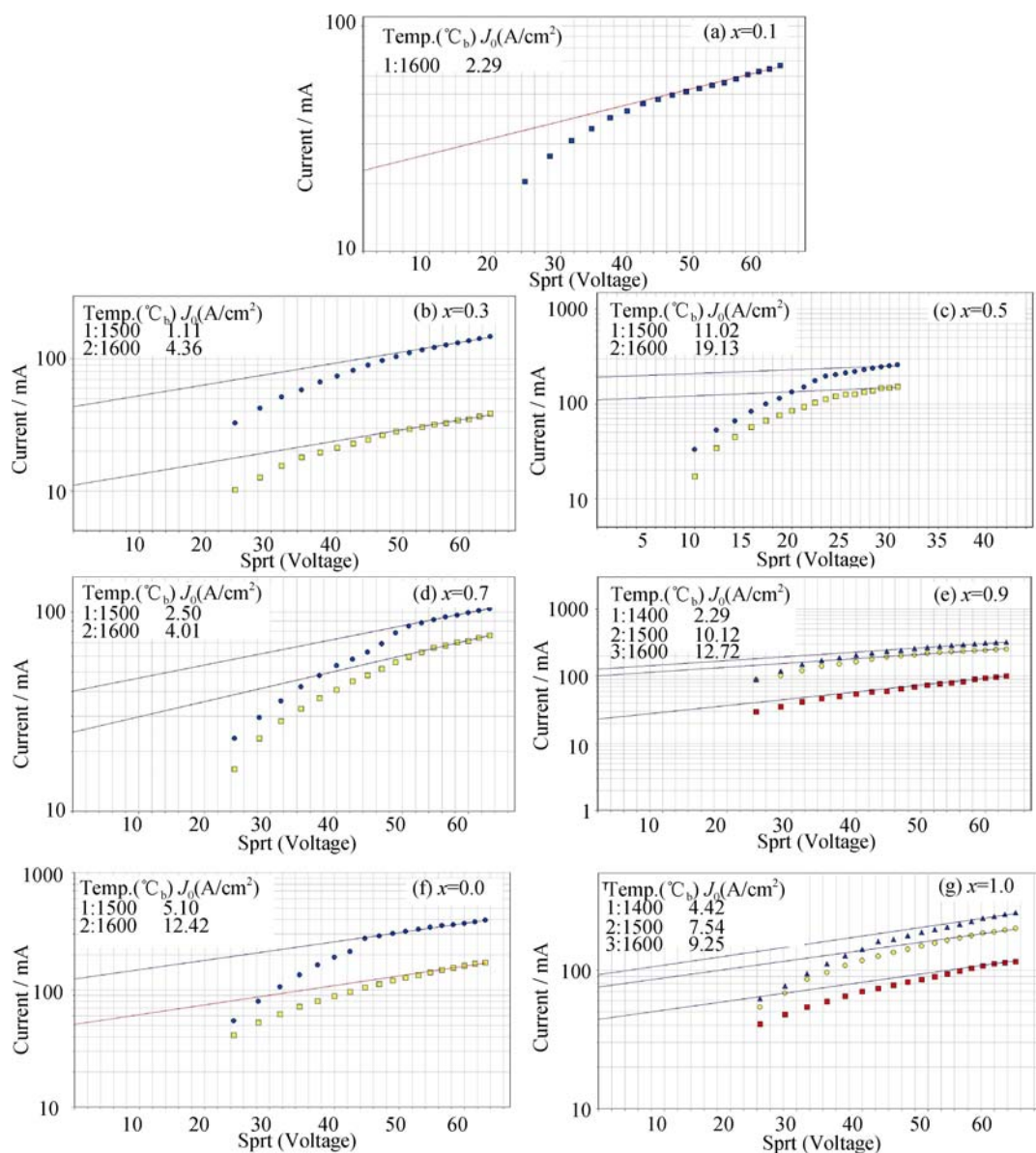
周身林等^[13]对放电等离子固相烧结法制备的高致密 LaB_6 多晶块体进行了热电子发射性能测试, 当阴极温度为 1630℃ 时, 最大发射电流密度为 24.20 A/cm^2 , 低于本实验制得的 $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{B}_6$ 块体, 说明适当复合 Nd 可以提高阴极材料的发射性能。图 6 给出了肖特基直线外延法计算得到的 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体的零场电流密度。

根据热电子发射方程, 有效逸出功可表示为:

$$\phi_e = KT \ln \frac{AT^2}{j_0} \quad (1)$$

表 2 不同温度下 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体的有效逸出功
Table 2 Effective work function of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ at different testing temperatures

Nd content, x	$j_0 / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$			Average work function / eV
	1400℃	1500℃	1600℃	
$x=0$	—	5.10	12.42	2.78
$x=0.1$	—	—	2.29	3.07
$x=0.3$	—	1.11	4.36	2.93
$x=0.5$	—	11.02	19.13	2.70
$x=0.7$	—	2.50	4.01	2.93
$x=0.9$	2.29	10.12	12.72	2.72
$x=1.0$	4.42	7.54	9.25	2.72

图6 肖特基直线外延法计算 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体零场电流密度Fig. 6 Calculate J_0 of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ polycrystalline by method of Schottky line(a) $x=0.1$; (b) $x=0.3$; (c) $x=0.5$; (d) $x=0.7$; (e) $x=0.9$; (f) $x=0$; (g) $x=1.0$

式中 K 为 Boltzman 常数 ($K=8.62 \times 10^{-5} \text{ eV}/\text{K}$), A 为阴极发射常数 ($A=120.4 \text{ A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$), T 为阴极表面温度, j_0 为零场电流发射密度。表 2 为根据图 6 所示零场电流密度结果计算所得有效逸出功, 可以看出适量复合 Nd 可以降低逸出功, 提高热电子发射性能。

3 结论

本研究以金属 La 块、Nd 块和 B 粉为原料, 采用蒸发-冷凝结合放电等离子烧结技术成功制备了高纯高致密的 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{B}_6$ 块体材料, 其纯度可达 99.9%, 致密度可达 96.6%。烧结块体力学性能优异, 维氏硬度和抗弯强度可达 26.70 GPa 和 230.48 MPa。

热电子发射性能结果表明, $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{B}_6$ 成分块体具有最佳的热发射性能, 在 1600°C , 4 kV 外加电压条件下, 发射电流密度达到 $32.04 \text{ A}/\text{cm}^2$, 零场电流密度达到 $12.72 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。经计算得到 $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{B}_6$ 在不同温度下的平均有效逸出功为 2.72 eV , 表明适量 Nd 复合可以降低逸出功, 提高热电子发射性能。

参考文献:

- [1] TANAKA T, NISHITANI R, OSHIMA C, *et al.* The preparation and properties of CeB_6 , SmB_6 , and GdB_6 . *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**(7): 3877-3880.
- [2] CHEN CHUN-HUA, AIZAWA T, IYI N, *et al.* Structural refinement and thermal expansion of hexaborides. *Journal of Alloys and*

- Compounds*, 2004, **366(1/2)**: L6–L8.
- [3] LATE D J, SINGH V R, SINHA S, *et al.* Synthesis of LaB₆ micro/nano structures using picoseconds (Nd: YAG) laser and its field emission investigations. *Appl. Phys. A*, 2009, **97(4)**: 905–909.
- [4] ZHOU SHEN-LIN, LIU DAN-MIN, ZHANG JIU-XING. Fabrication and characterization of high-purity nanostructured bulk LaB₆ polycrystal cathode material. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23(6)**: 1199–1204.
- [5] ZHOU SHEN-LIN, ZHANG JIU-XING, LIU DAN-MIN, *et al.* Properties of CeB₆ cathode fabricated by spark plasma reactive liquid Phase Sintering Method. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(4)**: 793–797.
- [6] SCHMIDT P H, JOY D C. Low work function electron emitter hexaborides. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1978, **15(6)**: 1809–1810.
- [7] BAO LI-HONG, TEGUS O, ZHANG JIU-XING, *et al.* Large emission current density of La_xCe_{1-x}B₆ high quality single crystals grown by floating zone technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **558(13)**: 39–43.
- [8] HUANG MEI-SONG, CHEN YUN-ZHI, ZHANG YAO-BIN, *et al.* Preparation of high-density LaB₆ polycrystal. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2012, **40(3)**: 33–38.
- [9] CHENG WEI, HUANG MEI-SONG, YANG LU-HUI, *et al.* Preparation of high-density LaB₆ polycrystalline by low-pressure solid-state sintering. *Mining AND Metallurgical Engineering*, 2014, **34(2)**: 122–124.
- [10] MA RU-GUANG, LIU DAN-MIN, ZHOU SHEN-LIN, *et al.* Fabrication and emission property of polycrystalline La_{0.4}Pr_{0.6}B₆ bulk prepared by spark plasma sintering. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(7)**: 743–747.
- [11] BAO LI-HONG, ZHANG JIU-XING, ZHOU SHEN-LIN. Effect of Ba-doping on the structural, grain orientation and thermionic emission properties of hexaboride GdB₆. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(10)**: 1116–1120.
- [12] CHEN CH, XUAN Y, OTANI S, *et al.* Temperature and loading time dependence of hardness of LaB₆, YB₆ and TiC single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **350(1/2)**: L4–L6.
- [13] ZHOU SHEN-LIN, ZHANG JIU-XING, LIU DAN-MIN. Properties of high density LaB₆ cathode prepared by spark plasma solid phase sintering. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22(1)**: 171–175.