Механизм формирования и свойства кристаллитов оксида бария в металлопористом катоде

В. И. Капустин, И. П. Ли, А. В. Шуманов, В. С. Петров, Н. И. Полушин, И. Ю. Кучина, Е. С. Захарова

Методом высокотемпературного рентгенофазового анализа исследована температурная зависимость изменения фазового состава композиции, моделирующей состав металлопористого катода. Установлен температурный интервал, оптимальный для формирования кристаллитов оксида бария в металлопористом катоде. Методом электронной спектроскопии исследовано влияние вольфрама, алюминия и кальция на структуру электронных уровней бария в металлопористом катодном материале. Изучены эмиссионные свойства металлопористого катода и установлен физико-химический механизм их неоднородности в металлопористом катоде.

Ключевые слова: термоэлектронная эмиссия, металлопористые катоды, электронная спектроскопия, электронная структура оксидов.

Введение

В настоящее время при производстве электровакуумных СВЧ приборов в ОАО “Плутон” применяют металлопористые катоды на основе вольфрамовой губки, пропитанной алюминатом бария – кальция состава 2,5 $BaO \cdot 0{,}4\,CaO \cdot Al_2O_3$. Плотность тока термоэмиссии такого катода при температуре 1050 – 1100 °С составляет 10 – 15 А/см^2. В общем случае металлопористые катоды с несколько различающимися составами нашли применение в электровакуумных приборах: мощных импульсных многолучевых клистронах с отбором тока до 30 А/см^2 и долговечностью до нескольких тысяч часов, в лампах бегущей волны (ЛБВ) с отбором тока на постоянном режиме до 2 А/см^2 и долговечностью более 50 тыс. ч, а также в лампах обратной волны (ЛОВ) — при импульсном токоотборе до 50 А/см^2 и долговечности до 1000 ч [1 – 3]. В целом, в литературе имеется огромное число публикаций, посвященных технологической оптимизации структуры и состава металлопористых катодов, а также моделям работы таких катодов. В то же время в литературе отсутствуют исследования, посвященные влиянию температуры на формирование кристаллитов оксида бария на этапе активирования катода, которые являются основными эмиссионно-активными компонентами металлопористых катодов. Кроме того, в литературе не представлены исследования физико-химического механизма, ответственного за неоднородность эмиссионных свойств металлопористых катодов.

Цель данной работы — исследование фазовых превращений в модельной металлопористой композиции методами рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгенофазового анализа (РФА), в том числе в высокотемпературной модификации (ВТР), изучение электронной структуры кристаллитов оксида бария в металлопористом катоде и физико-химического механизма эмиссионной неоднородности металлопористого катода.

Физико-химическая модель металлопористого катода

Фазовые превращения в металлопористом катоде

Изготовление катода

На этапе изготовления катода, конечной стадией которого является пропитка вольфрамовой матрицы оксидной фазой при температуре 1850 °С, в составе

катодного материала присутствуют алюминаты бария, кальция, бария-кальция, вольфрам и отсутствует оксид бария. Это означает, что образование кристаллитов оксида бария происходит на этапе активирования катода. На этом же этапе происходит формирование оптимальной концентрации кислородных вакансий в оксиде бария, которые и определяют эмиссионные свойства оксида бария и катодного материала в целом. При этом назначение остальных компонентов катода — оксидных и металлических фаз — поддержание оптимальной концентрации кислородных вакансий в оксиде бария в течение срока службы катода [6].

Активирование катода

На этапе активирования катода, которое проводят при температуре, превышающей рабочую температуру катода, образование кристаллов оксида бария может происходить только в результате взаимодействия алюминатов бария с вольфрамом. Прямое разложение алюминатов на оксиды бария и алюминия невозможно из-за термодинамических ограничений, а выделение оксида бария в результате взаимодействия алюминатов с вольфрамом связано с летучестью оксида вольфрама. При этом "унос" кислорода из оксида бария оксидом вольфрама и обуславливает формирование в оксиде бария кислородных вакансий, ответственных за его термоэмиссионные свойства. Условно данную реакцию, с учетом типа диаграммы состояния "оксид бария – оксид алюминия", можно записать в виде

$$3\,BaO \cdot Al_2O_3 + W \rightarrow BaO \cdot Al_2O_3 + \\ + WO_3\uparrow + BaO_{(1-x)}, \qquad (1)$$

где x — отклонение оксида бария от стехиометрии, а стрелка у оксида вольфрама означает переход его в газовую фазу, что и сдвигает реакцию (1) вправо. Образующийся вторичный алюминат при этом сдвигается вправо по диаграмме состояния оксидной системы в сторону уменьшения содержания оксида бария.

В зависимости от состава исходной оксидной фазы, которой пропитывается вольфрамовая матрица, и температуры стоящий слева в реакции (1) алюминат может быть вида [5]

$$BA,\ B_3A,\ B_4A,\ B_5A,\ B_7A,\ B_8A,\ B_{10}A \qquad (2)$$

или их эвтектической смеси, где B — BaO, A — Al_2O_3, причем фазы в ряду расположены в порядке увеличения содержания оксида бария. При этом каждая участвующая в реакции (1) фаза превращается в фазу, расположенную левее в ряду (2).

Аналогично реакции (1) в металлопористом катоде может протекать и реакция взаимодействия алюмината кальция с вольфрамом с образованием нестехиометричного оксида кальция и летучего оксида вольфрама, а в осмированных катодах — взаимодействие алюминатов бария и кальция с осмием с образованием нестехиометричных оксидов бария и кальция и летучего оксида осмия.

Реакция (1) описывает классическое твердофазное взаимодействие, основными особенностями которого являются:

— образование зародышей новой фазы — оксида бария, степень нестехиометрии которого определяется как реакцией (1), так и неконгруэнтным испарением бария и кислорода из оксида бария, то есть, в конечном счете, температурой процесса и типом исходной алюминатной фазы;

— ростом размеров зародышей кристаллов оксида бария, который определяется как термодинамическими характеристиками, так и структурой катодного материала.

Эксплуатация катода

На этапе срока службы катода образование новых кристаллитов оксида бария на границах контакта алюмината бария и вольфрама происходит в соответствии с реакцией (1), но с меньшей скоростью, чем на этапе активирования катода из-за более низкой температуры катода. При этом рост размеров и числа кристаллитов оксида бария ограничивается образованием "запирающей" прослойки в виде соединений Ba_3WO_6, Ba_2WO_5, $BaWO_4$, формирующейся на границе зерен оксида бария в результате их взаимодействия с парами оксида вольфрама, поступающими из объема катода в его приповерхностную область, по реакции

$$n\,BaO + WO_3 \rightarrow n\,BaO \cdot WO_3. \qquad (3)$$

Таким образом, формирование плотности кристаллитов оксида бария в приповерхностной зоне катода на этапе его активирования и на этапе срока службы катода происходит как в результате протекания реакции (1), так и в результате диффузионного и кнудсеновского переноса оксида бария из объема катода в его приповерхностную область. Эти же процессы ответственны и за перенос паров оксида вольфрама из объема катода в его приповерхностную область и инициации протекания реакции (3), приводящей к ограничению процессов поддержания концентрации кристаллитов оксида бария на поверхности катода.

На этапе срока службы катода протекают и другие процессы, ответственные за эмиссионные

свойства катода — перенос атомов кислорода между некоторыми оксидами в результате их прямого твердофазного взаимодействия или кнудсеновского переноса кислорода по порам, например, по реакции

$$BaO_{(1-x1)} + CaO_{(1-x2)} = BaO_{(1-x3)} + CaO_{(1-x4)}, \quad (4)$$

где $(x1 + x2) = (x3 + x4)$, $x3 > x1$, $x4 < x2$. Протекание данного процесса обусловлено различием значений свободной энергии образования разных оксидов, а также наличием в системе субоксидов вольфрама, образующихся на начальных стадиях реакции (1).

Модель структуры металлопористого катода

Известно, что все типы эффективных катодов, в частности металлопористые катоды, являются эмиссионно-неоднородными, при этом требуется проведение этапа активирования катода, который включает прогрев катода в вакууме при повышенной температуре, в том числе с отбором тока термоэмиссии [4]. Известно также, что после изготовления металлопористого катода, процесс которого включает пропитку вольфрамовой матрицы алюминатами бария-кальция при температуре 1850 °С, оксидная фаза катода представляет собой набор сложных оксидов бария – кальция – алюминия – вольфрама [5]. При этом этап активирования катодного материала с физико-химической точки зрения заключается в формировании кристаллитов оксида бария, содержащего определенную концентрацию кислородных вакансий с последующим “доведением” концентрации кислородных вакансий до оптимального значения.

Таким образом, структуру неоднородного металлопористого катодного материала можно представить в виде, показанном на рис. 1, где цифрами обозначено: *1* — зерна оксидной фазы (алюминатов), *2* — зерна вольфрама, *3* — зерна оксида бария, *4* — поры, *a* — средний размер зерен оксида бария, *D* — среднее расстояние между зернами оксида бария. При этом распределение концентрации кислородных вакансий в объеме кристаллитов оксида бария вследствие протекания реакций типа (1) и (4) будет неоднородным по их объему — с уменьшением концентрации в сторону центра кристаллитов.

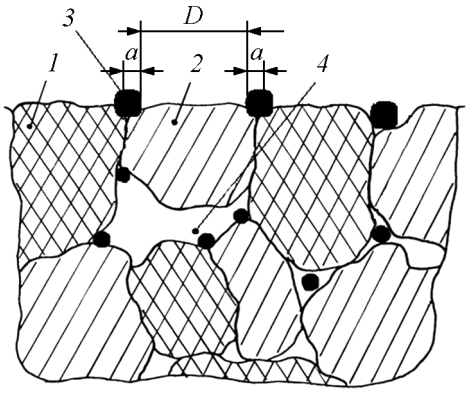

Рис. 1. Структура неоднородного металлопористого катодного материала.

Исследование фазовых превращений в металлопористом катоде

Методика экспериментальных исследований

Исследование фазового состава и кристаллической структуры катодных материалов были проведены методами РСА, РФА, в том числе в высокотемпературной модификации (ВТР). В методах рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа были использованы рентгеновский дифрактометр ДРОН 3М и рентгеновский дифрактометр Rigaku, оснащённый высокотемпературной камерой. На установке ДРОН 3М для проведения качественного фазового и рентгеноструктурного анализа использовали монохроматизированное Co K_α-излучение ($\lambda = 0{,}179$ нм).

На установке Rigaku для проведения высокотемпературного РФА использовали монохроматизированное CuK_α-излучение ($\lambda = 0{,}154$ нм). Образец помещали в алундовый тигель и устанавливали на молибденовый нагреватель. Исследование проводили в вакууме $(4 – 6{,}6)\cdot10^{-3}$ Па.

Фазовый анализ осуществляли с помощью программы PHAN, количественный анализ — программы PHAN%. Образцы для исследований приготовляли в соответствии с типовой технологической схемой изготовления металлопористых катодов ОАО “Плутон”, приведенной в табл. 1.

Таблица 1

Технологическая схема изготовления стандартного металлопористого катода в ОАО “Плутон” в среде водорода

Номер образца	Состав образца	Температура отжига, °С	Время отжига, мин
Ф-1.1	2,5 BaO·0,4 CaO·Al_2O_3	1. 800	1. 60
Ф-1.2	2,5 BaO·0,4 CaO·Al_2O_3	1. 800 2. 1200	1. 60 2. 60
Ф-1.3	2,5 BaO·0,4 CaO·Al_2O_3	1. 800 2. 1200 3. 1450	1. 60 2. 60 3. 120
Ф-1.4	Губка W, пропитанная 2,5 BaO·0,4 CaO·Al_2O_3	1. 800 2. 1200 3. 1450 4. 1850	1. 60 2. 60 3. 120 4. 4

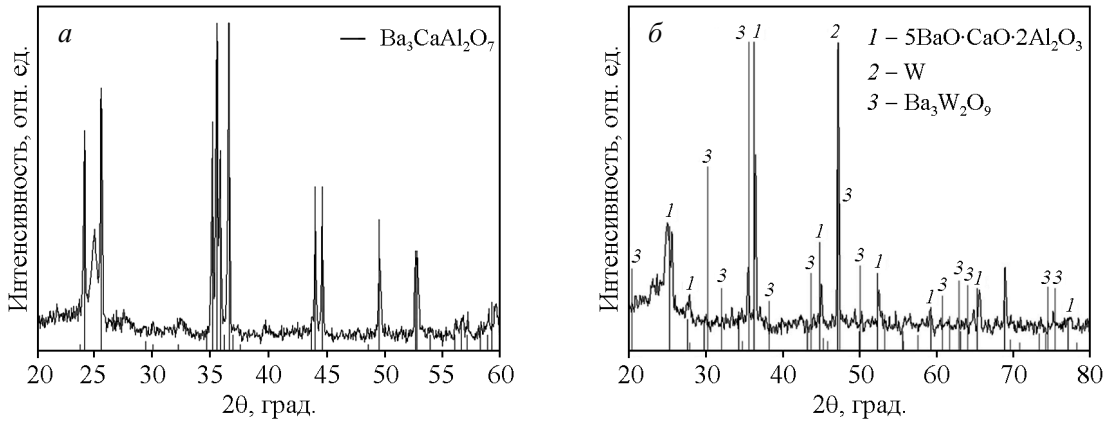

Рис. 2. Рентгенограмма с расшифровкой образцов: *а* — Ф-1.3, *б* — Ф-1.4

Результаты экспериментальных исследований

На рис. 2*а* приведена рентгенограмма с расшифровкой для образца Ф 1.3 — смесь порошков $BaCO_3$, $CaCO_3$, Al_2O_3 после термического отжига в среде водорода при 800 °С 60 мин; при 1200 °С 60 мин и при 1450 °С 120 мин. В табл. 2 представлен фазовый состав образцов Ф-1.1 – Ф-1.3 и образца исходного материала.

Таблица 2

Сводные данные по фазовому составу образцов Ф-1.1 – Ф-1.4

№ образца	Фазовый состав образца
Исходный	$BaCO_3$; $CaCO_3$
Ф-1.1	$BaCO_3$; $CaCO_3$; CaO; $BaAl_2O_4$
Ф-1.2	$BaCO_3$; $CaCO_3$; CaO; $BaAl_2O_4$; $5BaO·Al_2O_3$; $5\ BaO·Al_2O_3·CaO$
Ф-1.3	$Ba_3CaAl_2O_7$
Ф-1.4	$5\ BaO·CaO·2Al_2O_3$; $Ba_3Al_2O_6$; $Ba_3W_2O_9$

Таблица 3

Расшифровка структуры электронных 3d5 уровней бария в образцах катодных материалов

Барий в соединении	Параметр	BaO	0,9 BaO + 0,1 CaO	0,9 BaO + 0,1 Al_2O_3	0,9 BaO + 0,1 W	W + 2,5 BaO · 0,4 CaO · Al_2O_3
$Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Ca_y$	*E*, эВ	—	784,44	—	—	—
	Δ*E*, эВ	—	1,67	—	—	—
	I, отн. ед.	—	1662	—	—	—
$BaCO_3$	*E*, эВ	783,62	783,67	—	—	—
	Δ*E*, эВ	2,12	1,58	—	—	—
	I, отн. ед.	5716	2679	—	—	—
$Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Al_y$	*E*, эВ	—	782,52	782,33	782,53	—
	Δ*E*, эВ	—	2,06	1,91	1,91	—
	I, отн. ед.	—	4008	4054	3920	—
$BaO_{(1-x)}$	*E*, эВ	782,07	—	—	—	—
	Δ*E*, эВ	2,11	—	—	—	—
	I, отн. ед	6931	—	—	—	—
Барий в алюминате бария	*E*, эВ	—	—	781,10	781,21	781,30
	Δ*E*, эВ	—	—	2,03	2,14	1,89
	I, отн. ед.	—	—	8200	7630	968
$Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Ni_y$	*E*, эВ	780,83	780,83	—	—	—
	Δ*E*, эВ	1,04	1,79	—	—	—
	I, отн. ед.	1440	2807	—	—	—
Барий в алюминате бария-кальция	*E*, эВ	—	—	—	—	780,21
	Δ*E*, эВ	—	—	—	—	1,55
	I, отн. ед.	—	—	—	—	4400
$Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}W_y$	*E*, эВ	—	—	—	779,61	—
	Δ*E*, эВ	—	—	—	2,08	—
	I, отн. ед.	—	—	—	6160	—
$Ba(OH)_2·H_2O$	*E*, эВ	779,36	779,20	779,41	—	—
	Δ*E*, эВ	2,23	2,03	2,14	—	—
	I, отн. ед.	10062	8790	6536	—	—

Были исследованы также образцы Ф-1.4, то есть образцы после пропитки вольфрамовой губки оксидной фазой, при использовании различных партий оксида алюминия, различающихся фазовым и гранулометрическим составом. Анализ результатов показал, что по окончании этапа изготовления катодов различие исходного фазового состава оксида алюминия играет незначительную роль. Основная фаза катодов — вольфрам с кубической сингонией. Остальные пики имеют существенно меньшую интенсивность, и их можно отнести к фазам 5 BaO·CaO·2 Al_2O_3, также имеется незначительное количество $Ba_3W_2O_9$. Количественно определить соотношение данных фаз не удалось из-за недостаточной чувствительности РФА к оксидным фазам на фоне присутствия большого количества вольфрама.

Исследование фазовых превращений на этапе активирования металлопористого катода, состав оксидной фазы которого соответствовал образцу Ф-1.4, проводили по температурному режиму, принятому в ОАО "Плутон" при активировании металлопористых катодов и приведенному на рис. 3. Для повышения чувствительности анализа к оксидным фазам, образующимся на этапе активирования катода, образец состава Ф-1.3, смешанный с 35 масс. % W и предварительно нагретый до 1850 °С 4 мин (рис. 2*б*), помещали в высокотемпературную камеру в алундовую кювету, размещенную в молибденовом нагревателе.

Фазовый состав образца не изменялся в процессе нагрева от 25 до 860 °С, возможно образование фазы $WBaO_4$ при нагреве до 1050 °С и выдержке 3 ч. Фазу BaO при выдержке 3 ч и при температуре 1050 °С обнаружить не удалось. Это подтверждают и результаты исследования электронной структуры оксида бария методом электронной спектроскопии для химического анализа высокого разрешения, представленные в табл. 3.

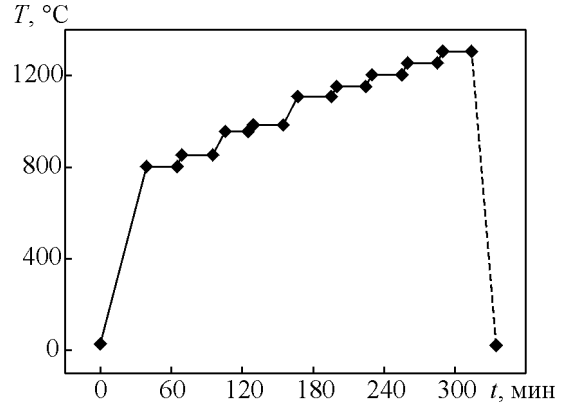

Рис. 3. Температурно-временная программа активирования катода.

Электронная структура бария в кристаллитах оксида бария

Методика экспериментальных исследований

В соответствии с диаграммами состояния двойных оксидных систем атомы кальция, алюминия, вольфрама в оксиде бария не растворяются. Однако растворимость указанных элементов в оксиде бария принципиально не равна нулю. Поэтому эмиссионные свойства катодного материала будут определяться эмиссионными свойствами оксида бария, которые "скорректированы":

— микроколичествами легирующих элементов — Ca, Al, W в объеме и в приповерхностной области зерен оксида бария;

— отклонением от стехиометрии оксида бария "по кислороду".

При исследовании катодных материалов был использован электронный спектрометр высокого разрешения. Спектрометр оснащен электронным анализатором высокого разрешения типа сферического зеркала, источником рентгеновского излучения, электронными пушками нескольких типов, и позволяет проводить исследования материалов методами Оже-спектрометрии, электронной спектрометрии для химического анализа (ЭСХА), спектрометрии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ).

В качестве исходных компонентов при изготовлении образцов для исследований были использованы порошки карбонатов бария и кальция, порошок вольфрама, порошок оксида алюминия, вольфрамовая губка пористостью 28 – 30 %. Порошки для приготовления модельных систем BaO, 0,9 BaO + + 0,1CaO, 0,9 BaO + 0,1 Al_2O_3 и 0,9 BaO + 0,1 W были смешаны в молярных пропорциях, отнесенных к чистым оксидам и вольфраму. После тщательного перемешивания компонентов образцы материалов помещали в молибденовые лодочки с алундированным молибденовым вкладышем на никелевых пластинах и спекали "насыпью" в вакуумной печи с плавным подъёмом температуры до 1200 °С в течение 2 ч. Для получения экспериментальных образцов модельных материалов в виде таблеток диаметром 7,6 мм и толщиной 1 мм материалы прессовали в стальных пресс-формах при удельном усилии прессования $P_{уд}$ ~ 4,5 – 5 т/см^2. Образцы металлопористого катода стандартного состава получали пропиткой вольфрамовой губки по стандартной технологии.

После вакуумного спекания образцов модельных материалов в них можно было ожидать формирование следующих типов кристаллитов:

— оксида бария, содержащего кислородные вакансии;

— оксида бария, легированного соответственно атомами кальция, алюминия или вольфрама и содержащего кислородные вакансии;

— остатков кристаллитов исходных карбонатов;

— кристаллитов гидратированных гидроксидов.

После изготовления образца металлопористого катода в его составе можно было ожидать наличия следующих фаз:

— оксида бария, содержащего кислородные вакансии;

— оксида бария, легированного атомами кальция, алюминия или вольфрама и содержащего кислородные вакансии;

— бария в составе алюминатных или вольфраматных фаз.

Результаты экспериментальных исследований

На рис. 4 приведен обзорный электронный спектр образца металлопористого катода, полученного по технологии пропитки вольфрамовой матрицы оксидной фазой состава 2,5 BaO · 0,4 CaO · Al_2O_3 при рентгеновском возбуждении спектра. Часть линий на спектре относятся к линиям ЭСХА, часть — к Оже-переходам. Для определения типа электронных состояний бария в исследованных материалах более детально изучали пик 10, относящийся к глубокому 3d5 уровню бария.

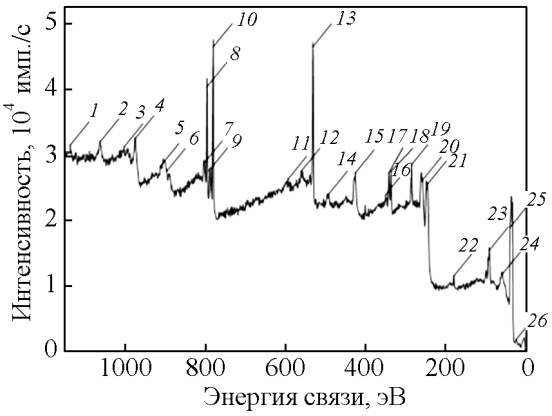

Рис. 4. Обзорный электронный спектр металлопористого катода.

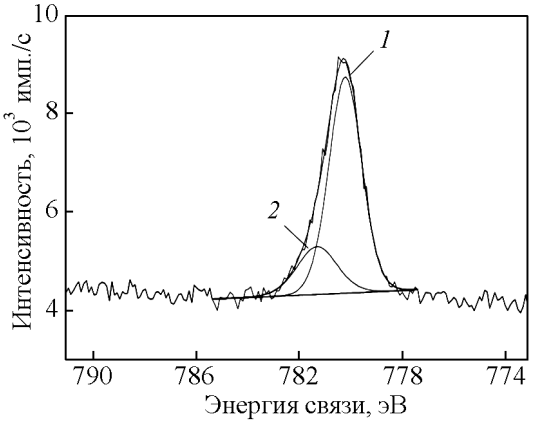

Рис. 5. Структура электронного 3d5 уровня бария в металлопористом катоде.

На рис. 5 приведена структура электронного 3d5 уровня бария в образце металлопористого катода, здесь же приведено разбиения линий на гауссовы пики. В табл. 3 приведена расшифровка электронных состояний бария в исследованных катодных материалах.

Как и следовало ожидать, в образце на основе отожженного карбоната бария присутствуют пики:

— от состояния бария в оксиде бария, содержащем кислородные вакансии;

— от состояний бария в карбонате бария и гидратированном гидроксиде бария, наличие которых установлено методом рентгенофазового анализа;

— от состояния бария в оксиде бария с растворенными примесными атомами никеля от никелевой фольги, на которой отжигался образец.

В образце, соответствующем составу 0,9 Ba O + + 0,1 CaO, барий находится в составе кристаллитов оксида бария с растворенными атомами кальция, остаточных кристаллитов карбоната бария, в гидратированном гидроксиде бария, а также в составе кристаллитов оксида бария с растворенными примесными атомами никеля и алюминия.

В образце, соответствующем составу 0,9 BaO + + 0,1 Al_2O_3, барий находится в составе кристаллитов оксида бария с растворенными атомами алюминия, в составе образовавшегося алюмината бария, а также кристаллитов гидратированного гидроксида бария.

В образце, соответствующем составу 0,9 BaO + + 0,1 W, барий находится в составе кристаллитов оксида бария с растворенными атомами вольфрама, в составе образовавшегося алюмината бария и оксида бария с растворенными атомами алюминия, при этом алюминий вошел в состав образца из алунда нагревателя.

В образце металлопористого катода барий находится в составе кристаллитов алюмината бария и алюмината бария-кальция.

Исследование эмиссионных свойств металлопористого катода

Методика экспериментальных исследований

Установка для исследования параметров термоэмиссии катодных материалов собрана на базе универсального откачного поста УСУ-4.

Образец исследуемого материала в виде таблетки диаметром 6,6 мм и толщиной 1 мм закрепляли в держателе, снабженном нагревателем и хромель-алюмелевой термопарой. На манипуляторе установки может быть одновременно установлено три держателя с образцами исследуемых материалов.

Температуру образца регулировали микропроцессорными терморегуляторомы в интервале температур 100 – 1200 °С с точностью 0,2 °С и шагом 1 °С. Возможен режим стабилизации температуры и режим развертки температуры с постоянной скоростью нагрева образца. Расстояние от образца до анодного блока с помощью микрометрических головок может устанавливать с точностью 0,05 мм.

Анодный блок выполнен в виде металлокерамической конструкции с плоским молибденовым анодом, покрытым слоем никеля толщиной 3 мкм. Анод имеет измерительное отверстие диаметром 1 мм, за которым расположены антидинатронная диафрагма и коллектор в виде цилиндра Фарадея. Потенциал антидинатронной диафрагмы может устанавливать с пульта управления в интервале — –100 ÷ + 100 В с шагом 1 В.

Ускоряющее напряжение отрицательной полярности, которое подавали на образец, можно регулировать программно (постоянный потенциал или развертка с постоянной скоростью) с пульта управления в диапазоне 0 – 600 В с шагом, устанавливаемом на пульте управления в интервале 0,1 – 5 В. Источник ускоряющего напряжения имеет максимальный выходной ток до 30 мА, что обеспечивает прецизионное измерение параметров термоэмиссии с плотностью тока с катодного материала до 120 мА/см^2.

Система регистрации тока цилиндра Фарадея обеспечивает регистрацию тока в интервале $2 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-11}$ А, что в целом позволяет проводить прецизионные измерения термоэмиссионных параметров катодных материалов вплоть до очень низких значений температуры материалов, что важно при изучении начальных этапов термоэмиссионного активирования материалов. Для повышения точности измерений система автоматически проводит от двух до десяти накоплений с усреднением результатов измерений.

Созданная измерительная система программно позволяет регистрировать зависимости тока термоэмиссии с катодного материала от ускоряющего напряжения, температуры и времени с визуализацией процесса в реальном времени на экране пульта управления и формированием XL-файла для последующей обработки результатов измерений.

Термоэмиссионные свойства металлопористого катода

Были исследованы термоэмиссионные свойства стандартного металлопористого катода, полученного пропиткой вольфрамовой губки алюминатом состава 2,5 BaO · 0,4 CaO · Al_2O_3. Измерения проведены в интервале температур 760 – 840 °С, при этом катод был прогрет при температуре 1150 °С в течение 1 ч без отбора тока термоэмиссии, то есть был недостаточно активирован.

Была разработана теоретическая модель обработки вольт-амперных характеристик, которая позволяет определять следующие термоэмиссионные параметры катодного материала:

— величину работы выхода;

— температурный коэффициент работы выхода;

— средний размер эмиссионно-активных кристаллитов оксида бария;

— среднее расстояние между эмиссионно-активными кристаллитами оксида бария.

На рис. 6*а* приведена температурная зависимость величины работы выхода недостаточно активированного металлопористого катода в интервале температур 760 – 840 °С. Отметим, что перед прогревом катода при 1150 °С температурный коэффициент работы выхода составлял $16 \cdot 10^{-4}$ эВ/град, а после прогрева он снизился до $5 \cdot 10^{-4}$ эВ/град. На рис. 6*б* представлена температурная зависимость среднего размера активных центров на поверхности плохо активированного металлопористого катода, а на рис. 6*в* — температурная зависимость среднего расстояния между активными центрами.

При измерении работы выхода катодного материала на основе оксида бария при каждом значении температуры, вследствие экспоненциальной зависимости тока термоэмиссии от величины работы выхода, реально регистрируется ток с участков, в которых концентрация кислородных вакансий оптимально соответствует данной температуре катода [6, 7]. При увеличении температуры материала регистрируется ток термоэмиссии с участков, в которых канцентрация кислородных вакансий выше, чем в предыдущем случае — и так далее. Это дает основание представить модифицированную модель структуры металлопористого катода (рис. 7), которая согласуется с результатами, приведенными на рис. 6*б* и 6*в*. На рис. 7 область *1* оксида бария — область со сравнительно невысокой концентрацией кислородных вакансий, которая увеличивается при переходе к области *2* и затем к области *3*. При этом накопление кислородных вакансий в оксиде бария происходит в результате взаимодействия оксида бария

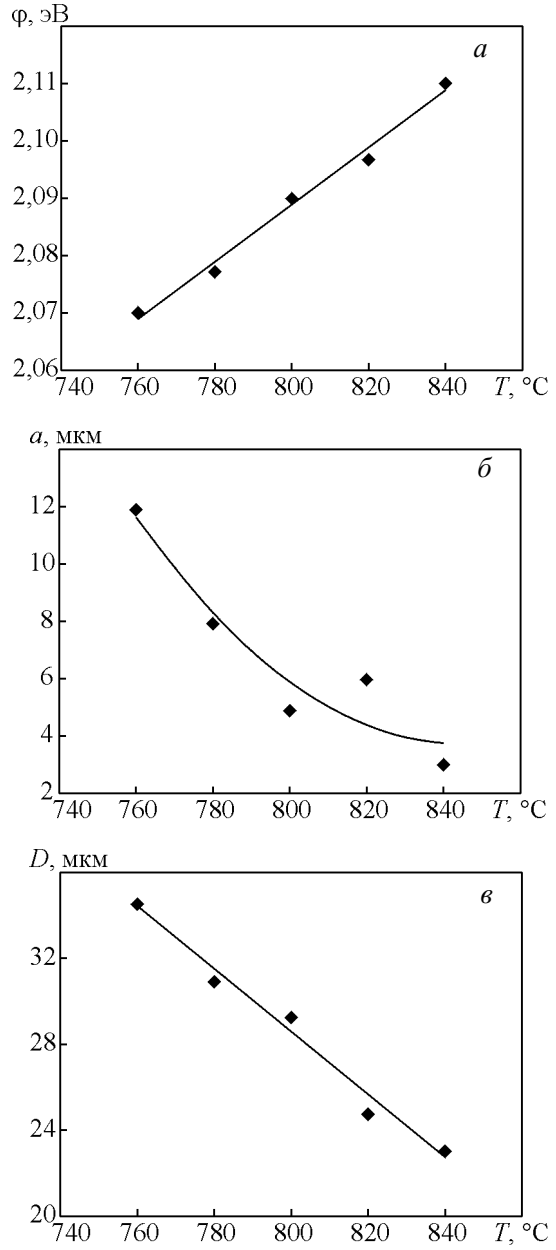

Рис. 6. Температурные зависимости: *а* — работы выхода катода “по полному току”, *б* — среднего размера активных центров на поверхности плохо активированного металлопористого катода, *в* — среднего расстояния между активными центрами на поверхности плохо активированного металлопористого катода.

с зернами вольфрама *6*, а исходно оксид бария формируется по реакции (1) в результате взаимодействия алюминатной фазы *4* с вольфрамом *6*, в том числе путем переноса паров оксида бария по порам *5*. Соответственно, с ростом температуры средний размер активных центров регистрируется в после-

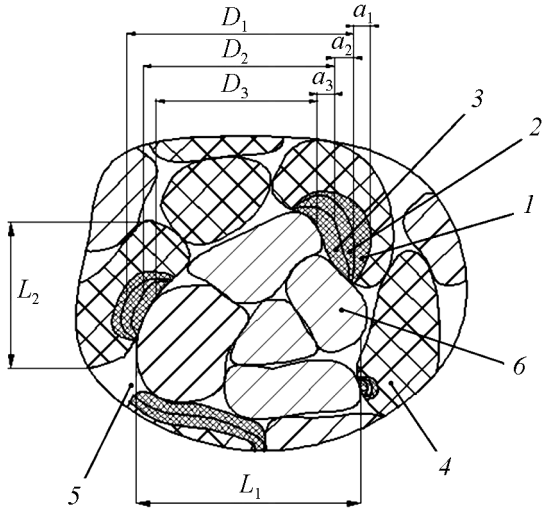

Рис. 7. Модифицированная модель структуры металлопористого катода.

довательности $a_1 \to a_2 \to a_3$, а среднее растояние между активными центрами — в последовательности $D_1 \to D_2 \to D_3$. Верхним пределом величины D будет $(L_1 + L_2)$, где L_1 — средний размер зерен вольфрама, L_2 — средний размер зерен алюмината, а нижним пределом — величина несколько меньше L_1. В то же время для плохо активированного катода верхним пределом величины a будет величина L_2, а нижним пределом — величина $L_1/2$.

Выводы

1. Проведены комплексные исследования модельных оксидных систем и образцов металлопористых катодов методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, в том числе высокотемпературного, методами электронной спектроскопии высокого разрешения, методами измерения эмиссионных параметров материалов.

2. Фазовый состав оксидной фазы металлопористого катода формируется на этапе пропитки вольфрамовой губки оксидной фазой и не содержит свободных кристаллитов оксида бария. При этом состав оксидной фазы после пропитки вольфрамовой губки зависит от параметров технологического процесса — температуры и времени пропитки.

3. Образование и рост содержания кристаллитов оксида бария в металлопористом катоде происходит на этапе активирования катода при длительном отжиге с токоотбором.

4. Эмиссионные параметры кристаллитов оксида бария в металлопористом катоде определяются концентрацией кислородных вакансий в оксиде

бария, а также микроколичествами кальция, алюминия и вольфрама, растворенных в оксиде бария.

5. Прецизионные "эмиссионные" измерения позволяют определять не только эмиссионные параметры материала, но и параметры неоднородности термоэмиссии с катода.

Литература

1. Дюбуа Б.Ч., Поливникова О.В. О некоторых особенностях и проблемах современных эффективных котодов. Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника, 2013, вып. 4 (519), с. 187 – 190.
2. Дюбуа Б.Ч., Култашев О.К., Поливникова О.В. Эмиссионная электроника, нанотехнология, синергетика (к истории идей в катодной технологии). Электронная техника. Сар. 1. СВЧ-электроника, 2008, вып. 4 (497), с. 3 – 22.
3. Дюбуа Б.Ч., Королев А.Н. Современные эффективные катоды (К истории их создания на ФГУП "НПП "Исток". Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника, 2011, вып. 1 (509), с. 5 – 25.
4. Козлов В.И. Технология и свойства металлопористых катодов для СВЧ приборов. Обзоры по электронной технике. Серия 1 "Электроника СВЧ". М.: ЦНИИ "Электроника", 1980, вып. 6 (709), 66 с.
5. Schoenbeck L. Investigation of reactions between barium compounds and tungsten in a simulated reservoir hollow cathode environment. In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science in Materials Science and Engineering. Georgia Institute of Technology. February 2005, 118 p.
6. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов. Перспективные материалы, 2000, № 2, с. 5 – 17.
7. Капустин В.И. Расчет температурной зависимости работы выхода окиси бария. Изв. АН СССР. Сер. Физическая, 1991, т. 55, № 12, с. 2455 – 2458.

References

1. Dubua B.Ch., Polivnikova O.V. O nekotorykh osobennostyakh i problemakh sovremennykh effectivnykh katodov [Some features and problems of modern effective cathodes]. *Elektronnaya tekhnika. Ser.1. SVCh-tekhnika — Electronic Engineering. Ser.1. Microwave equipment*, 2013, no. 4 (519), pp. 187 – 190.
2. Dubua B.Ch., Kultashov O.K., Polivnikova O.V. Emissionnaya elektronika, nanotechnologiya, synergetika (k istorii idei v katodnoy tekhnologii) [Emission electronics, nanotechnology, Synergetics (The history of ideas in the cathode technology)]. *Elektronnaya tekhnika. Ser.1. SVCh-tekhnika — Electronic Engineering. Ser. 1. Microwave equipment*. 2008, no. 4 (497), pp. 3 – 22.
3. Dubua B.Ch., Korolev A.N. Sovremennye effektivnye katody (K istorii ikh sozdanyya na FGUP NPP "Istok") [Modern effective methods (To the history of their creation at Istok Co]. *Elektronnaya tekhnika. Ser.1. SVCh-tekhnika — Electronic Engineering. Ser. 1. Microwave equipment*, 2011, no. 1 (509), pp. 5-25.
4. Kozlov V.I. Tekhnologiya i svoistva metalloporistykh katodov dlya SVCh priborov. Obzory po elektronnoi tekhnike [Technology and properties of metals porous cathodes for microwave devices. Reviews of electronic engineering]. *Elektronnaya tekhnika. Ser.1. SVCh-tekhnika — Electronic Engineering. Ser. 1. Microwave equipment*, 1980, no. 6 (709), pp. 66.
5. Schoenbeck L. Investigation of reactions between barium compounds and tungsten in a simulated reservoir hollow cathode environment. In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science in Materials Science and Engineering. Georgia Institute of Technology, February 2005, 118 p.
6. Kapustin V.I. Fiziko-khemicheskie osnovy sozdaniya mnogokomponentnikh oksidsoderzhachikh katodnikh [Physico-chemical basis for the creation of multi-component oxide-containing cathode materials]. *Perspektivnie materialy — Advanced Materials* (in Russ), 2000, no. 2, pp. 5 – 17.
7. Kapustin V.I. Raschet temperaturnoi zavisimosti raboty vyhoda okisi [The calculation of the temperature dependence of the work function of barium oxide]. *Izv. AN SSSR, Ser. Fiz. — Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*, 1991, vol. 55, no. 12, pp. 2455-2458.

Статья поступила в редакцию 15.01.2016 г.

***Капустин Владимир Иванович** — Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники (МИРЭА) (119454, Москва, пр. Вернадского, 78), доктор физико-математических наук, профессор, специалист в области эмиссионной электроники, физики поверхности, материалов и технологии электронной техники, в том числе плазменных технологий и аналитического приборостроения. E-mail: Kapustin@mirea.ru.*

Ли Илларион Павлович *— ОАО "Плутон", Научно-технический центр "Базовые технологии электровакуумных приборов" (105120, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая , 11), кандидат технических наук, заместитель директора по науке и технической политике, руководитель, специалист в области эмиссионной электроники, материалов и технологий изготовления электровакуумных приборов. E-mail: ork@pluton.msk.ru.*

Шуманов Алексей Владимирович *— ОАО "Плутон", Научно-технический центр "Базовые технологии электровакуумных приборов" (105120, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11), начальник лаборатории, аспирант Московского технологического университета (МИРЭА), специалист в области эмиссионной электроники, материалов и технологий электронной техники. E-mail: alexeyshumanov@yandex.ru*

Петров Владимир Семенович *— ОАО "Плутон" (105120, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11), кандидат технических наук, доцент, инженер-технолог, специалист в области физико-химических процессов на межфазных поверхностях раздела твердое тело – газ (вакуум): испарение, окисление, адсорбция, абсорбция-десорбция, электронная и ионная эмиссия. E-mail: vsempetrov@yandex.ru.*

Полушин Николай Иванович *— Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4), кандидат технических наук, доцент, заведующий НИЛ СТМ, специалист в области порошковой металлургии и композиционных материалов. E-mail: polushin@misis.ru*

Кучина Ирина Юрьевна *— Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4), младший научный сотрудник, специалист в области физико-химических методов исследования: рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, высокотемпературного рентгенофазового анализа, термогравиметрии. E-mail: kuchinaira@ya.ru.*

Захарова Елена Сергеевна *— Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4), инженер, специалист в области физико-химических методов исследования: рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, высокотемпературного рентгенофазового анализа, термогравиметрии. E-mail: elenazakharova93@gmail.com.*

Formation mechanism and properties of barium oxide crystallites in the impregnated cathodes

V. I. Kapustin, I. P. Li, A. V. Shumanov, V. S. Petrov, N. I. Polushin, I. Yu. Kuchina, E. S. Zakharova

The temperature dependence of the phase composition changing in a model composition simulating the imregnated cathode were investigated by using of the high-temperature X-ray diffraction. The optimum temperature range for barium oxide crystallites formation in the imregnated cathodes was set. The influence of tungsten, aluminum and calcium on the electronic structure of barium levels in the impregnated cathode materials was investigated by useing of high resolution electron spectros-copy. The emission properties of the impregnated cathode was investigated and the physical and chemical mechanism of their heterogeneity in the impregnated cathode was set.

***Keywords**:* thermionic emission, impregnated cathodes, electron spectroscopy, the electronic structure of oxide.

***Kapustin Vladimir** — Moscow State University of Information Technologies, Radio Engineering and Electronics (MIREA, 119454 Moscow, Vernadskiy pr., 78), DrSci (phys-math), professor of Condensed matter physics department, specialist in emission electronics, surface physics, materials technology and electronic engineering technology, including plasma technology, analytical instrument manufacturing. E-mail: Kapustin@mirea.ru.*

***Li Illarion** — JSC Pluton (105120, Moscow 11, N.Syromiatnicheskaya st.), PhD (eng), deputy Director for science and technology policy, head of science and technology center Basic technology of vacuum devices, specialist in emission electronics, materials technology and electronic engineering technology. E-mail: ork@pluton.msk.ru.*

***Shumanov Alexey** — JSC Pluton (105120, Moscow 11, N.Syromiatnicheskaya st.), head of laboratory for science and technology center Basic technology of vacuum devices, specialist in emission electronics, materials technology and electronic engineering technology. E-mail: alexeyshumanov@yandex.ru.*

***Petrov Vladimir** — JSC Pluton (105120, Moscow 11, N.Syromiatnicheskaya st.), PhD (eng), associate professor, specialist in physical and chemical processes on solid - gas interfaces under vacuum: evaporation, oxidation, adsorption, absorption-desorption electron and ion emission. Thermogravimetry and mass spectrometry. E-mail: vsempetrov@yandex.ru.*

***Polushin Nikolaj** — National University of Science and Technology MISiS (119049 Moscow, 4, Leninskiy pr.), PhD (eng), associate professor, head of Super-hard Materials laboratory, specialist in powder metallurgy, composite materials. E-mail: polushin@misis.ru.*

***Kuchina Irina** — National University of Science and Technology MISiS (119049 Moscow, 4, Leninskiy pr.), junior research fellow, specialist in physico-chemical analysis methods: X-ray diffraction and X-ray structure analysis, high temperature X-ray diffraction, thermogravimetry. E-mail: kuchinaira@ya.ru*

***Zaharova Elena** — National University of Science and Technology MISiS (119049 Moscow, 4, Leninskiy pr.), engineer, specialist in physico-chemical analysis methods: X -ray diffraction and X -ray structure analysis, high temperature X-ray diffraction, thermogravimetry. E-mail: elenazakharova93@gmail.com.*