

Электронная структура кристаллитов оксида бария в металлопористых катодах

В.И. Капустин, И.П. Ли, А.В. Шуманов
Москва, ОАО «Плутон», ул. Нижняя Сыромятническая, 11,
E-mail: ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru

Методом электронной спектроскопии исследовано влияние вольфрама, алюминия и кальция на структуру электронных уровней бария в кристаллитах оксида бария в металлопористом катодном материале.

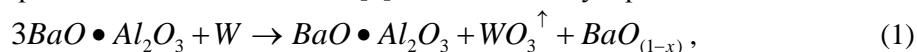
Введение

В настоящее время при производстве электровакуумных СВЧ приборов в ОАО «Плутон» применяют металлопористые катоды на основе вольфрамовой губки, пропитанной алюминатом бария – кальция состава $2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Плотность тока термоэмиссии такого катода при температуре 1050 – 1100 °С составляет 10 – 15 А/см². Металлопористые катоды нашли применение в мощных импульсных многолучевых клистронах с отбором тока до 30 А/см² и долговечностью до нескольких тысяч часов, в лампах бегущей волны (ЛБВ) с отбором тока до 2 А/см² и долговечностью более 50 тыс. часов, а также в лампах обратной волны (ЛОВ) – при импульсном токоотборе до 50 А/см² и долговечности до 1000 часов [1-3]. Данная работа посвящена исследованию электронной структуры кристаллитов оксида бария в металлопористом катоде методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА).

Фазовые превращения в металлопористом катоде

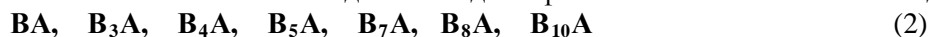
На этапе изготовления катода, конечной стадией которого является пропитка вольфрамовой матрицы оксидной фазой при температуре 1850 °С, в составе катодного материала присутствуют алюминаты бария, кальция, вольфрам и отсутствует оксид бария. Это означает, что образование кристаллитов оксида бария происходит на этапе активирования катода. На этом же этапе происходит и формирование оптимальной концентрации кислородных вакансий в оксиде бария, которые и определяют эмиссионные свойства оксида бария [4].

На этапе активирования катода образование кристаллов оксида бария может происходить в результате взаимодействия алюминатов бария с вольфрамом. Выделение оксида бария 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 [5]. Условно данную реакцию можно записать в виде



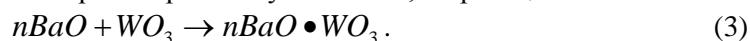
где x – отклонение оксида бария от стехиометрии, а стрелка у оксида вольфрама означает переход его в газовую фазу, что и сдвигает реакцию (1) вправо.

В зависимости от состава исходной оксидной фазы алюминат может быть вида [6]

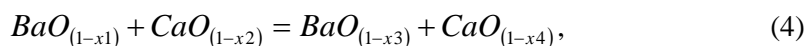


или их эвтектической смеси, где В – BaO, А – Al₂O₃. Аналогично реакции (1) в металлопористом катоде может протекать и реакция взаимодействия алюмината кальция с вольфрамом с образованием нестехиометричного оксида кальция и летучего оксида вольфрама.

На этапе срока службы катода образование новых кристаллитов оксида бария на границах контакта алюмината бария и вольфрама происходит также в соответствии с реакцией (1). При этом рост размеров и числа кристаллитов оксида бария ограничивается образованием «запирающей» прослойки соединений Ba₃WO₆, Ba₂WO₅, BaWO₄, формирующейся на границе зерен оксида бария в результате их взаимодействия с парами оксида вольфрама, поступающими из объема катода в его приповерхностную область, по реакции



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, например, по реакции



где $(x_1 + x_2) = (x_3 + x_4)$, $x_3 > x_1$, $x_4 < x_2$. Протекание данного процесса обусловлено различием значений свободной энергии образования различных оксидов.

Модель структуры металлопористого катода

Известно, что все металлопористые катоды являются эмиссионно-неоднородными. Поэтому структуру неоднородного металлопористого катодного материала можно представить в виде, показанном на рис. 1., где цифрами обозначено: 1 – зерна вольфрама, 2 – зерна оксидной фазы (алюминатов), 3 – зерна оксида бария, 4 – поры, а – 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 неоднородной по их объему – с уменьшением концентрации в сторону центра кристаллитов.

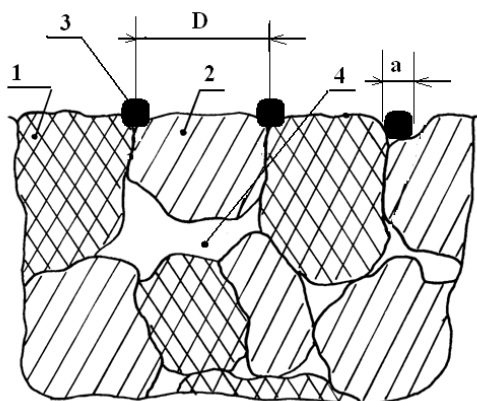


Рис. 1. Модель структуры металлопористого катода

Методика экспериментальных исследований

В соответствии с известными литературными данными по диаграммам состояния двойных оксидных систем атомы кальция, алюминия, вольфрама в оксиде бария в макро количественном смысле 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 оксида бария;
- отклонением от стехиометрии оксида бария «по кислороду»;

При исследовании катодных материалов был использован электронный спектрометр высокого разрешения Theta Probe фирмы Thermo Scientific. Спектрометр оснащен электронным анализатором типа сферического зеркала, источником рентгеновского излучения, электронными пушками нескольких типов и позволяет проводить исследования методами Оже – спектроскопии и методом ЭСХА.

При изготовлении образцов для исследований были использованы порошки карбонатов бария и кальция, порошок вольфрама, порошок оксида алюминия, вольфрамовая губка с пористостью 28-30%. Порошки для приготовления модельных систем BaO , $0,9\text{BaO}+0,1\text{CaO}$, $0,9\text{BaO}+0,1\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0,9\text{BaO}+0,1\text{W}$ были смешаны в молярных пропорциях, отнесенных к чистым оксидам и вольфраму. Образцы материалов спекали «насыпью» в вакуумной печи с плавным подъёмом температуры до 1200°C в течение 2 часов. Затем материалы прессовали в стальных пресс-формах при удельном усилии прессования $P_{\text{уд}} \sim 4,5 - 5 \text{ т/см}^2$ для получения таблеток диаметром 7,6 мм и толщиной 1 мм. Образцы металлопористого катода стандартного состава получали пропиткой вольфрамовой губки по стандартной технологии.

Результаты экспериментальных исследований

На рис. 2 в качестве примера приведен обзорный электронный спектр образца металлопористого катода, полученного по технологии пропитки вольфрамовой матрицы оксидной фазой состава $2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ при рентгеновском возбуждении спектра. Часть линий на

спектре относятся к собственно линиям ЭСХА, часть – к Оже-переходам. Для определения типа электронных состояний бария в исследованных материалах более детально исследовали пик 10, относящийся к глубокому 3d5 уровню бария.

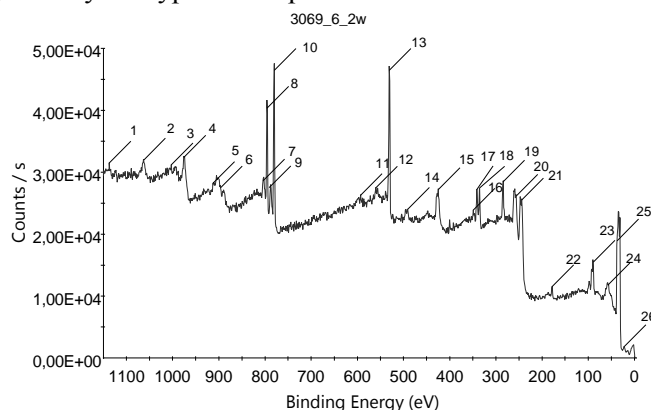


Рис. 2. Обзорный электронный спектр металлопористого катода

На рис. 3 в качестве примера приведена структура электронного 3d5 уровня бария в образце металлопористого катода. На этих же рисунках приведено разбиения линий на гауссовы пики. В таблице 1 приведена расшифровка электронных состояний бария в исследованных катодных материалах, проведенная с учетом отмеченных выше физических положений.

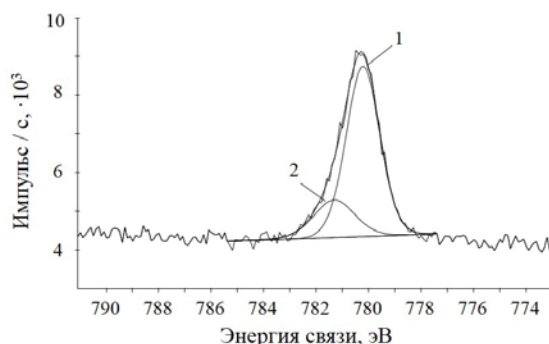


Рис. 3. Структура электронного 3d5 уровня бария в металлопористом катоде

Таблица 1

Расшифровка структуры электронных 3d5 уровней бария в образцах катодных материалов

Барий в соединении	Параметр	BaO	0,9BaO + 0,1CaO	0,9BaO + 0,1Al ₂ O ₃	0,9BaO + 0,1W	W+ 2,5BaO·0,4CaO·Al ₂ O ₃
Ba _(1-y) O _(1-x) Ca _y	E, эВ	-	784,44	-	-	-
	ΔE, эВ	-	1,67	-	-	-
	I, отн. ед.	-	1662	-	-	-
BaCO ₃	E, эВ	783,62	783,67	-	-	-
	ΔE, 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	-
	ΔE, эВ	-	2,06	1,91	1,91	-
	I, отн. ед.	-	4008	4054	3920	-
BaO _(1-x)	E, эВ	782,07	-	-	-	-
	ΔE, эВ	2,11	-	-	-	-
	I, отн. ед.	6931	-	-	-	-
Барий в алюминате бария	E, эВ	-	-	781,10	781,21	781,30
	ΔE, 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	-	-	-
	ΔE, эВ	1,04	1,79	-	-	-
	I, отн. ед.	1440	2807	-	-	-

Барий в алюминате бария-кальция	Е, эВ	-	-	-	-	780,21
	ΔE , эВ	-	-	-	-	1,55
	I, отн. ед.	-	-	-	-	4400
$Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}W_y$	Е, эВ	-	-	-	779,61	-
	ΔE , эВ	-	-	-	2,08	-
	I, отн. ед.	-	-	-	6160	-
$Ba(OH)_2 \cdot H_2O$	Е, эВ	779,36	779,20	779,41	-	-
	ΔE , эВ	2,23	2,03	2,14	-	-
	I, отн. ед.	10062	8790	6536	-	-

Заключение

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 $0,9BaO + 0,1CaO$, 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 $0,9BaO + 0,1Al_2O_3$, 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 $0,9BaO + 0,1W$, 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дюбуа Б.Ч., Поливникова О.В. О некоторых особенностях и проблемах современных эффективных катодов. 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. Сер. 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. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов. Перспективные материалы. 2000. № 2. - С. 5 – 17.
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. Расчет температурной зависимости работы выхода окиси бария. Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1991. т.55, №12. с. 2455-2458.