

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ОКСИДА БАРИЯ В МЕТАЛЛОПОРИСТЫХ КАТОДАХ

© 2015 г. В.И. КАПУСТИН*, И.П. ЛИ, А.В. ШУМАНОВ, А.В. ТУРБИНА

Московского государственного университета информационных технологий,
радиотехники и электроники,
ОАО «Плутон», г. Москва
e-mail: Kapustin@mirea.ru

Введение

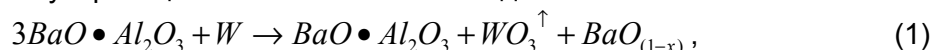
В настоящее время при производстве электровакуумных СВЧ приборов на многих предприятиях электронной промышленности, в том числе в ОАО «Плутон», применяют металлопористые катоды на основе вольфрамовой губки, пропитанной алюминатом бария – кальция состава $2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Плотность тока термоэмиссии такого катода при температуре 1050 – 1100 °С составляет 10 – 15 А/см². В общем случае металлопористые катоды с несколько различающимися составами нашли применение в электровакуумных приборах 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 на постоянном режиме 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]. В ряде случаев для повышения эмиссионных свойств и долговечности металлопористых катодов применяют объемное или поверхностное осмирование катодов, формирование переменной по толщине микроструктуры катодов, введение в состав катодов скандия в виде оксида скандия или скандата бария и т.д. [1-5]. 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 представления о физической сущности влияния компонентов металлопористого катода на изменение работы выхода и долговечности оксида бария, являющегося основным эмиссионно-активным компонентом металлопористого катода.

Данная работа посвящена исследованиям влияния компонентов металлопористого катода на электронную структуру оксида бария с использованием метода электронной спектроскопии для химического анализа высокого разрешения, направленных на создание физико-химической модели работы металлопористых катодов с целью дальнейшей оптимизацией их состава, структуры и технологии изготовления.

Физико-химическая модель металлопористого катода

На этапе изготовления катода, как показали наши исследования методом рентгенофазового анализа, после изготовления металлопористого 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 и 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].

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 обуславливает формирование в оксиде бария кислородных вакансий, ответственных за его термоэмиссионные свойства. 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. 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 [4]



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.

Таким образом, схему катодного материала на этапе его активирования и работы можно представить в виде, показанном на рис. 1, где 1 – вольфрам, 2 – алюминат, 3 – образующиеся кристаллиты оксида бария, 4 – поры в материале, a – средний размер кристаллитов оксида бария, D – среднее расстояние между кристаллитами.

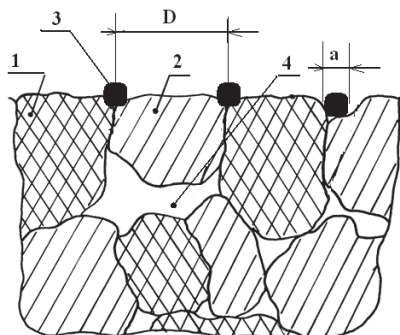


Рис. 1. Схема формирования кристаллитов оксида бария в металлопористом катоде.

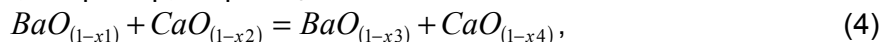
На этапе срока службы катода образование новых кристаллитов оксида бария на границах контакта алюмината бария и вольфрама происходит в соответствии с реакцией (1), но с меньшей скоростью, чем на этапе активирования катода из-за более низкой температуры катода. При этом рост размеров и числа кристаллитов 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



Таким образом, формирование плотности кристаллитов оксида бария в приповерхностной зоне катода на этапе его активирования и на этапе срока службы катода

протекает 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).

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



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 [7], а также наличием в системе субоксидов вольфрама и осмия [8], образующихся на начальных стадиях образования оксидов с предельной валентностью металла. На основании реакции (1) следует, что кислород может «перетекать» от нестехиометричного оксида бария в оксид кальция и в субоксиды вольфрама, а также от диоксида осмия и его субоксидов в нестехиометричный оксид бария, влияя таким образом на концентрацию кислородных вакансий в оксиде бария [6, 9-10].

Электронная структура металлопористого катода

Электронную структуру металлопористого катода исследовали с использованием электронного спектрометра высокого разрешения. Для определения типа электронных состояний бария в исследованных материалах детально исследовался пик в электронном спектре, относящийся к глубокому 3d5 уровню.

В табл. 1 приведена расшифровка электронных состояний бария в исследованных катодных материалах.

Таблица 1

Расшифровка структуры электронных 3d уровней образцов

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	E, эВ	-	-	-	-	780,21
	ΔE, эВ	-	-	-	-	1,55
	I, отн. ед.	-	-	-	-	4400
Ba _(1-y) O _(1-x) W _y	E, эВ	-	-	-	779,61	-
	ΔE, эВ	-	-	-	2,08	-
	I, отн. ед.	-	-	-	6160	-
Ba(OH) ₂ ·H ₂ O	E, эВ	779,36	779,20	779,41	-	-
	ΔE, эВ	2,23	2,03	2,14	-	-
	I, отн. ед.	10062	8790	6536	-	-

Таким образом, в образце на основе карбоната бария присутствуют пики от состояния бария в оксиде бария, содержащем кислородные вакансии, в карбонате бария и гидратированном гидроксиде бария, в оксиде бария с растворенными примесными атомами никеля от никелевой фольги, на которой отжигался образец. В образце состава $0,9\text{BaO} + 0,1\text{CaO}$ 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 $0,9\text{BaO} + 0,1\text{Al}_2\text{O}_3$, барий находится в составе кристаллитов оксида бария с растворенными атомами алюминия, в составе алюмината бария, а также кристаллитов гидратированного гидроксида бария. В образце состава $0,9\text{BaO} + 0,1\text{W}$ барий находится в составе кристаллитов оксида бария с растворенными атомами вольфрама, в составе образовавшегося алюмината бария и оксида бария с растворенными атомами алюминия. В образце металлопористого катода барий находится в составе кристаллитов алюмината бария и алюмината бария-кальция.

Выводы

1. Фазовый состав оксидной фазы металлопористого катода формируется на этапе пропитки вольфрамовой губки оксидной фазой и не содержит свободных кристаллитов оксида бария.
2. Кристаллиты оксида бария в металлопористом катоде формируются на этапе его активирования в результате взаимодействия алюминатов бария-кальция с вольфрамовой фазой катода.
3. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Laura Schoenbeck. 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.
5. Gartner G., Geintter P., Ritz A. Emission properties of top-layer scandate cathodes prepared by LAD. // Appl. Surf. Sci. - 1997. № 111. pp. 11-17.
6. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов. // Перспективные материалы. - 2000. № 2. - С. 5 – 17.
7. Физико-химические свойства окислов. // Справочник под ред. Г.В. Самсонова. - М.: Металлургия. 1969. 456 с.
8. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. - М.: Наука. 1983. – 239 с.
9. Ли И.П., Капустин В.И., Свитов В.И. и др. Структура электронных уровней кислородных вакансий в оксиде бария. // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ – техника. Вып. 2(525). - 2015. - С. 45-58.
10. Капустин В.И. Расчет температурной зависимости работы выхода окиси бария. // Изв. АН СССР, Сер. Физ. 1991. Т.55, №12. - С. 2455-2458.