

钨酸盐阴极发射物质相的研究*

曾昭俊 苏翹秀 李美仙 蔡立 吕光烈 陈林琛 凌荣国

(中国科学院电子学研究所,北京)

(杭州大学,杭州)

摘要 用多晶X射线衍射方法,研究钨酸盐阴极发射材料在烧结过程中物理化学变化。由BaO-CaO-Al₂O₃-Sc₂O₃组成的发射材料中,在1000—1300℃内,是Ba-Al-O和Ba-Sc-O体系与CaO的混合物;在1300—1500℃内,是Ba-Al-O和Ba-Sc-O体系互溶生成热力学上的亚稳定态的Ba-Al-Sc-O固溶体。先形成组成约为5BaO-Al₂O₃-Sc₂O₃物相,属正交晶系, $a = 9.725(2)\text{Å}$, $b = 8.698(3)\text{Å}$, $c = 6.152(3)\text{Å}$;最后生成组成约为4BaO-Al₂O₃-0.5Sc₂O₃物相,属四方晶系, $a = 14.4996(19)\text{Å}$, $b = 14.4996(19)\text{Å}$, $c = 5.0265(8)\text{Å}$ 。CaO呈游离状态。

关键词 热阴极;钨酸盐阴极;发射材料;X射线衍射分析

一、引言

钨酸盐阴极具有大发射电流密度、低蒸发、长寿命、抗中毒、高次级发射系数,以及宽的工作温度范围等优点,特别是它具有的低至700℃的低温发射特性^[1]。这种阴极已广泛用于毫米波同轴磁控管、速调管、回旋管、行波管等电子器件^[2]。随着高分辨率显示器件的发展,需要大电流密度、低温、长寿命的阴极。钨酸盐阴极是一种很有希望的阴极。近年来,由于表面分析技术的发展,很多研究者把研究的重点集中于阴极表面的物理化学现象。本文从阴极“体内”的材料系统进行研究。钨酸盐阴极的发射材料是一种多组份体系,在烧结过程中,体系中各氧化物之间发生复杂的作用。这种体系中部分氧化物之间的作用有过报导,例如,1250℃的BaO-CaO-Al₂O₃体系相图^[3];1000—2300℃的BaO-Sc₂O₃体系相图^[4];1300℃的BaO-Sc₂O₃-CaO体系的相图^[5]。而对这种阴极发射材料的所有组份的复合体系的变化过程及最终生成物的物相组成方面,至今未见报导。本文将通过对这种阴极的发射物质的原材料在烧结过程中的物理化学变化,特别是Sc₂O₃与配方中其它组份的相互作用,探讨这种阴极的工作机理。

二、实验方法与样品制备

1. 实验方法

用多晶X射线衍射方法,对各种不同条件下制得的样品进行物相研究。首先通过对

* 1988年10月31日收到,1989年4月13日修改定稿。

配料烧结过程中不同阶段取样分析,达到对烧结全过程物相变化情况的初步了解.然后制备不同配比的 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{BaO-Sc}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Sc}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 四个体系的样品,模拟发射材料的烧结条件,研究相变情况,对比分析发射材料中各氧化物组份在烧结不同阶段相互作用的情况.最后对认为与发射材料最终生成物相可能有关的上述体系中的有关体系进行配比和烧结试验,以便进一步确定这种多元体系最终生成物相的大致配比.

2. 样品的制备

(1) 发射材料的制备 用 Ba, Ca, Al 的硝酸盐与 Sc_2O_3 按一定比例配方,用化学沉淀的方法制得.

(2) 研究发射材料烧结过程中相变的样品制备 将制得的混合配料分别在 1000°C , 1300°C , 1500°C 氢中烧结 20 min, 得到三个不同烧结温度的样品.

(3) 研究发射材料中各氧化物组份之间相互作用的样品制备 按(1)的方法,制备下列配比的样品:

(a) $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 体系

$\text{BaO:Al}_2\text{O}_3 = 3:1$ 在 1300°C 氢中烧结 20 min, 分析样品物相为 $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$;

$\text{BaO:CaO:Al}_2\text{O}_3$ 按发射材料配比(不加 Sc_2O_3)在 1500°C 氢中烧结 20 min.

(b) $\text{BaO-Sc}_2\text{O}_3$ 和 $\text{BaO-Sc}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 体系

$\text{BaO:Sc}_2\text{O}_3 = 2:1$ 分别在 1100°C 和 1500°C 氢中烧结 20 min; 1100°C 烧结的样品分析的物相为 $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$;

$\text{BaO:Sc}_2\text{O}_3\text{:CaO} = 2:1:2$ 在 1500°C 氢中烧结 20 min.

(c) $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{:Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5 = 1:1$ 按(a)和(b)方法得到的 $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ 按 1:1 均匀混合后,在 1500°C 氢中烧结 20 min, 所得样品以下简称为 $5\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$.

(d) $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{:Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5 = 2:1$ 按此比例混合均匀后压成片,在 1500°C 大气中烧结 1h, 所得样品以下简称为 $4\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{Sc}_2\text{O}_3$.

上述样品在干燥器中放置 24h 后,在 D/max-IIIB 全自动 X 射线衍射仪上,用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射收集供 X 射线物相鉴定用的衍射图谱.

三、实验结果与讨论

1. 发射材料在不同烧结阶段的变化

图 1 给出了发射材料分别在 1000°C , 1300°C , 1500°C 氢中烧结 20 min 的 X 射线衍射图.可以看出不同的烧结温度,图谱是不一样的. 1000°C 的图谱峰型弥散,表明结晶状态很差.分析发现大量 BaCO_3 外,还有相当量的 $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$, 与文献[4]中报导的一致. 1300°C 的衍射图的谱线多而尖锐,各衍射谱线的晶面间距 d 值,相对强度 I/I_0 , 和物相鉴定情况示于表 1 中.可以确定的物相有 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$, CaO , 少量的 $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ 和后面要讨论的 $5\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$. 还有些不能确定的物相.由此可以看出,在 $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ 内 Ba-Sc-O 自成一个体系,但在 1300°C 它已开始与 Ba-Al-O 体系发生互溶反应, CaO 未参与反应. 1500°C 的衍射谱线比 1300°C 的少,除少量的 BaCO_3 外,其余谱线的物相未

能确定,可能生成了新的物相。

2. 发射材料中氧化物组份间的相互作用

图 2 示出了 $2\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{BaO}-2\text{CaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 的样品分别在 1100°C 和 1500°C 氢中烧结 20 min 的 X 射线衍射图。

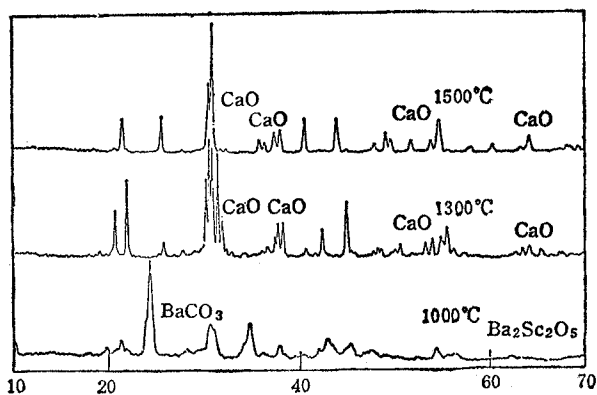


图 1 发射材料在氢中,不同烧结温度下烧结 20 min 的 X 射线衍射图

文献[5]中报导的结果一致。

图 3 示出了发射材料配方中去掉 Sc_2O_3 的样品和 $3\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品分别在 1500°C 和 1300°C 氢中烧结 20 min 的 X 射线衍射图。

可以看出,衍射谱线都相当弥散。在 $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品的图谱中,除有结晶状况很好的 CaO 及结晶状态较差的 BaCO_3 谱线以外,与 $3\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品的谱线十分类似。如将 $3\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品在 1300°C 大气中烧结 1h 后,可以得到结晶状态非常好的 $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 的衍射谱。说明这两组谱线的主要物相是 $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, 只因烧结时间短,不能形成好的结晶状态。由此看出,在 BaO 满足 Al_2O_3 生成稳定的富 Ba 相的 $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 的情况下, CaO 也是很难进入 $\text{Ba}-\text{Al}-\text{O}$ 体系中。

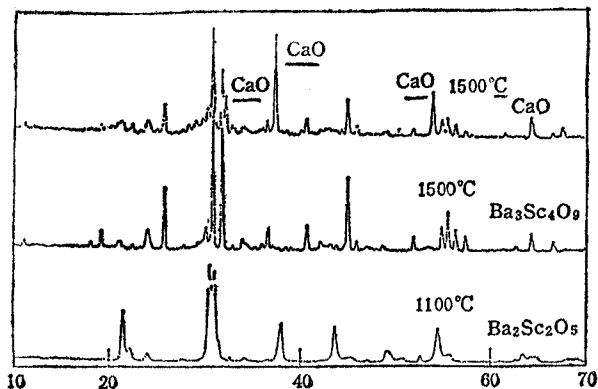


图 2 $2\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{BaO}-2\text{CaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 样品在不同烧结温度的 X 射线衍射图

图 4 是 $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5=1:1(5\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3)$, $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5=2:1(4\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-0.5\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 以及阴极发射物质(经过浸渍温度下烧结)的 X 射线衍射图。

将 $4\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-0.5\text{Sc}_2\text{O}_3$ 的衍射图与阴极发射物质的衍射图进行比较看出,主要强峰的位置和相对强度符合得非常好,只是 $4\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-0.5\text{Sc}_2\text{O}_3$ 的衍射谱多出了相对强度 10 以下的 $d=3.97, 3.07, 2.72, 2.342, 2.159, 1.982, 1.820, 1.636$ 以及 $3.17, 3.73,$

表 1 发射材料在 1300°C 氢中烧结 20 min 的衍射谱及物相鉴定结果

1300°C 烧结物		Ba ₃ Sc ₄ O ₉		Ba ₂ Sc ₂ O ₅		CaO		5BaO-Al ₂ O ₃ -Sc ₂ O ₃	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
4.924	5	4.93	4						
4.630	6	4.64	12						
4.478	6							4.47	12
4.142	7			4.14	40				
3.979	17							3.97	47
3.499	11							3.49	19
3.452	11	3.45	45						
3.079	14							3.07	33
2.931	76			2.93	80				
2.904	100	2.90	100	2.88	100			2.90	100
2.810	22	2.81	90						
2.777	7					2.778	34		
2.725	14							2.72	44
2.456	11	2.453	20						
2.429	10							2.428	27
2.405	14					2.405	100		
2.357	26			2.36	40			2.342	25
2.234	9							2.231	19
2.218	8	2.201	20						
2.160	3							2.159	10
2.113	11							2.110	23
2.017	33	2.02	55						
1.987	8							1.986	23
1.865	8							1.862	20
1.822	8							1.822	12
1.762	5	1.763	8						
1.698	14					1.701	45	1.706	10
1.673	20	1.675	6	1.68	35			1.675	10
1.666	13							1.665	17
1.654	20	1.657	30						
1.638	7	1.635	18					1.639	10
1.450	11	1.450	16			1.451	10	1.450	16
1.389	5					1.390	5		

4.29 谱线。3.17 可能是 BaAl₂O₄ 衍射谱中的最强衍射峰；3.73, 4.29 是 BaCO₃ 的衍射线；其余的谱线几乎都能在 5BaO-Al₂O₃-Sc₂O₃ 的衍射图谱中找到相应的谱线。

综上所述,可以认为发射材料在 1500°C 高温下,由于 Ba₃Al₂O₆ 与 Ba₃Sc₄O₉ (在该温度下由 Ba₂Sc₂O₅ 转变而来)发生了互熔,形成了 Ba-Al-Sc-O 体系的新物相。从表 1 中也可以看到,在 1300°C 烧结时已有 5BaO-Al₂O₃-Sc₂O₃ 的物相形成。可以推想,发射材料在烧结过程中,首先是形成 5BaO-Al₂O₃-Sc₂O₃, 然后再与多余的 Ba₃Al₂O₆ 继续反应生成最终物相为 4BaO-Al₂O₃-0.5Sc₂O₃。为了证实这种互熔关系,我们曾按以上配比分别配制了 Ba₃Sc₄O₉ 与 γ-Al₂O₃-BaCO₃ 以及 Ba₃Al₂O₆ 与 Sc₂O₃-BaCO₃ 的样品,经混合均匀压片后,在 1500°C 大气中烧结 1h, 也能得到同样的结果。

表 2 中给出了图 4 所示的三种样品的 d 值, 相对强度 I/I_0 以及后面要讨论到的指标化结果。

表 2 不同配比的 $Ba_3Al_2O_6$ 与 $Ba_2Sc_2O_7$, 以及发射材料在 1500°C 生成物的 d 值和相对强度

发射材料配方			$5BaO-Al_2O_3-Sc_2O_3$			$8BaO-2Al_2O_3-Sc_2O_3$		
四方晶系			正交晶系					
$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl	$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl	$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl
7.30	6	200				7.31	4	
4.76	6	101	4.47	12	111	4.74	5	
4.13	34	201				4.13	26	
			3.97	47	120	3.97	8	
3.48	51	301	3.49	19	211	3.48	37	
			3.07	33	002	3.07	9	
2.94	68	401				2.94	52	
2.90	100	500	2.90	100	012,030	2.89	100	
			2.72	44	311,122	2.72	8	
2.513	14	002,501				2.513	11	
2.477	9	102,511				2.465	9	
2.418	30	600	2.428	27	400	2.424	27	
2.375	15	202,521				2.366	14	
			2.342	25	410	2.341	4	
2.226	35	302,531	2.231	19	302,222	2.222	29	
			2.159	10	330	2.159	2	
			2.110	23	032,322	2.109	4	
2.065	27	402,341				2.060	23	
			1.985	23	240	1.983	4	
1.915	4	701				1.916	2	
1.900	8	502,711				1.898	6	
1.880	3	512				1.874	3	
1.858	18	650	1.862	20	412,430	1.856	18	
1.837	6	522				1.833	6	
			1.822	12	123	1.821	2	
1.767	13	532				1.762	10	
1.704	7	801	1.706	10	521	1.707	10	
1.682	20	542	1.675	19	033,051	1.677	16	
1.675	17	003	1.665	17	242	1.668	16	
			1.639	10	250	1.636	3	
1.597	3	751,702				1.597	3	
1.589	5	712,552				1.585	4	
1.534	7	901				1.536	7	
1.469	5	802,851	1.450	16	024,540	1.470	4	
1.451	11	503	1.444	10	252,214	1.444	17	
1.376	4	603	1.376	7	451	1.373	4	
1.355	4	902	1.362	7	622	1.357	5	

$Ba_3Sc_4O_9$ 与 $Ba_3Al_2O_6$ 在 1500°C 高温下能相互反应生成新的 Ba-Sc-Al-O 固熔体。这可能与 Sc 和 Al 的性质相似有关, Sc 与 Al 的离子价态都是稳定的 +3 价, 离子半

径相差不多,有相同的氧配位数. 这种类似性也表现在 Al_2O_3 与 Sc_2O_3 在 $1350\text{--}1650^\circ\text{C}$ 内可以互溶生成 $(\text{Sc}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ 固熔体上^[6].

3. 发射材料在 1500°C 烧结形成的新物相的确定

发射材料在 1500°C 氢或大气中都能制备出相同的物相. 用 Visser^[7] 的粉末衍射数据指标化方法对最终生成物 $4\text{BaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}0.5\text{Sc}_2\text{O}_3$ 进行指标化,得到四方晶系,

$$a = b = 14.4996(19) \text{ \AA},$$

$$c = 5.0265(8) \text{ \AA},$$

所有线条全能指标. 而对 $5\text{BaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Sc}_2\text{O}_3$ 样品的衍射数据也进行指标化,得正交晶系, $a = 9.725(2) \text{ \AA}$, $b = 8.698(3) \text{ \AA}$, $c = 6.152(3) \text{ \AA}$, 全部线条都能指标. 指标化结

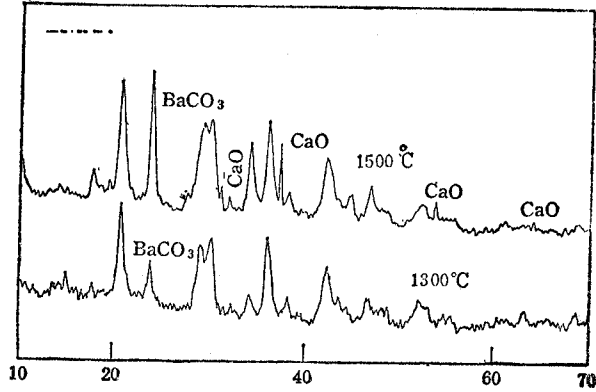


图3 发射材料配方(不加 Sc_2O_3) 和 $3\text{BaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$ 在烧结后的 X 射线衍射图

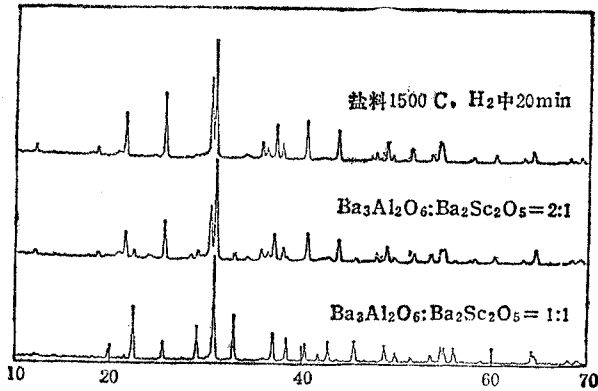


图4 $5\text{BaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Sc}_2\text{O}_3$, $4\text{BaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}0.5\text{Sc}_2\text{O}_3$ 和发射材料在 1500°C 烧结后的 X 射线衍射图

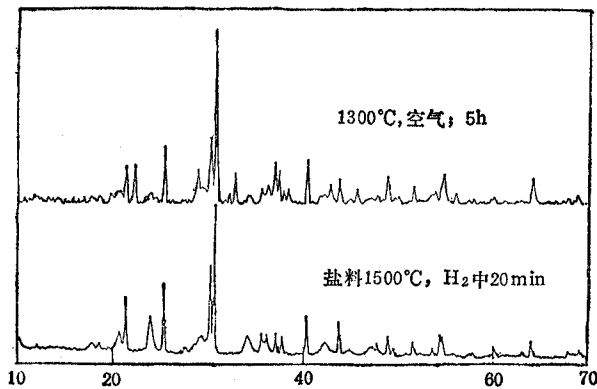


图5 $4\text{BaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}0.5\text{Sc}_2\text{O}_3$ 样品在 1300°C 大气中烧 5h 后的 X 射线衍射图

果见表 2.

4. $4\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-0.5\text{Sc}_2\text{O}_3$ 物相的稳定性

发射材料配方在 1500°C 氢中烧结 20 min, 在干燥器中存放一年, 然后进行 X 射线物相分析, 结果除 CaO 变成结晶状态不好的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 以及 BaCO_3 的衍射峰更尖锐以外, 其余衍射谱线的位置与相对强度都没有变化. 说明所生成的新物相在常温下是稳定的, 若把 1500°C 烧结的样品磨碎, 进行 X 射线衍射分析后, 再于 1300°C 大气中烧结 5h, 发现发射材料的物相有部分变化. 如图 5 所示. 物相鉴定结果, 原有样品中残存的 BaCO_3 的量少了, 谱线中分解出一组 $5\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 的谱线. 而 $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ 在同样温度下保温 5h, 衍射谱没有变化.

从上面结果看出, 发射材料的最终生成物的热稳定性比 $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ 要差, 它是一种在高温条件下生成, 常温下稳定, 但在一定温度条件下较容易变化的物相. 这种物相在热力学上称为亚稳态物相.

四、结 论

1. 钨酸盐阴极发射材料中的氧化物组份在 $1000-1300^\circ\text{C}$ 烧结过程中, Sc_2O_3 和 Al_2O_3 分别与 BaO 作用, 形成 $\text{Ba}-\text{Sc}-\text{O}$, $\text{Ba}-\text{Al}-\text{O}$ 体系; 在 $1300-1500^\circ\text{C}$ 烧结过程中, $\text{Ba}-\text{Sc}-\text{O}$ 与 $\text{Ba}-\text{Al}-\text{O}$ 体系互溶, 形成 $\text{Ba}-\text{Al}-\text{Sc}-\text{O}$ 固溶体, 组份约为 $4\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-0.5\text{Sc}_2\text{O}_3$. 这是一种在高温生成, 常温稳定, 又在一定温度条件下容易变化的亚稳态体系. 它作为电子发射材料是优于单一的 $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$. 在 $\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 体系中, 1200°C 以上只有 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ 稳定. 而 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ 的结合能高, 蒸汽压低, 要使 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ 分解, 并使分解后的产物向阴极表面扩散、迁移, 就要有高活化能的处理过程, 因此它的激活温度高, 低温发射特性差. 只用 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ 材料的阴极工作温度高于 950°C ^[1]. 采用 $\text{Ba}-\text{Sc}-\text{O}$ 与 $\text{Ba}-\text{Al}-\text{O}$ 体系互溶的固溶体 $4\text{Ba}-\text{Al}_2\text{O}_3-0.5\text{Sc}_2\text{O}_3$, 结合能低, 易于分解, 制成的阴极在 1000°C 左右已有被分解和激活的现象, 这可能就是它比单一的 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ 具有更低的工作温度和更高的发射电流密度的主要原因. 我们认为, 寻找性能优良的这类亚稳态体系, 是探索新型电子发射材料的方向.

2. 根据实验结果, CaO 在发射材料的烧结过程中并未进入 $\text{Ba}-\text{Al}-\text{O}$, $\text{Ba}-\text{Sc}-\text{O}$ 以及最后生成物 $\text{Ba}-\text{Al}-\text{Sc}-\text{O}$ 的体系中, 而呈游离状态. 这可能与 CaO 的化学性质不如 BaO 活泼有关. 在所用的发射材料的配方中, BaO 的量已足以供 Sc_2O_3 与 Al_2O_3 生成稳定的富 Ba 化合物. 但在 BaO 含量不足以生成富 Ba 稳定相的情况下, CaO 也会参与反应的. 我们曾合成了 $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ba}_2\text{CaSc}_4\text{O}_9$ 的物相, 也曾用 $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ 与 $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ 合成了 $5\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 的物相, CaO 却被挤了出来, 变成游离态物相. CaO 在阴极工作过程中, 究竟起什么作用, 还需要进一步研究.

参 考 文 献

- [1] 曾昭侯等, 电子管技术, 1984年, 第3期, p.14.
- [2] 陈明业, 电子情报, 1984年, 第1期, p.19.

- [3] G. M. Wolfen, An Appraisal of the Ternary System BaO-CaO-Al₂O₃, SO-TR-80-67, Space Division Air Force Systems Command, Los Angeles, Oct., 1980.
- [4] M. L. Kovba, et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 260(1981)4, 924—927.
- [5] W. Kwestroo, et al., *Res. Bull.*, 17(1982)5, 641—646.
- [6] S. J. Schneider, et al., *J. Research N. B. S.*, 65A(1961), 345—375.
- [7] J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, 2(1969)4, 89.
- [8] A. van Osstron, L. Augustus, *Appl. of Surf. Science*, 2(1979), 173—186.

STRUCTURE ANALYSIS STUDIES IN EMISSIVE MATERIALS OF THE BARIUM SCANDATE DISPENSER CATHODE

Zeng Zhaosi Su Qiaosiu Li Meixian Cai Li

(*Institute of Electronics, Academia Sinica, Beijing*)

Lu Guanglie Chen Linshen Ling Rongguo

(*Zhejiang University, Hangzhou*)

Abstract Physio-chemical reactions in emissive materials of the barium scandate dispenser cathode during the sintering process are investigated by X ray analysis with the aid of an X-ray diffractometer using CuK α radiation. The emissive materials of barium scandate are the compounds resulting from the reaction and sintering of BaO-CaO-Al₂O₃-Sc₂O₃ with a specified proportion. During the course of the investigation, it became clear that the formation of different compounds is very dependent on the firing temperature. The results of experiments indicate that the phases present at 1000—1600°C are the compounds of Ba-Al-O system, Ba-Sc-O system and CaO; at 1300-1500°C a solid solution of Ba-Al-Sc-O system is found, which is formed from Ba-Al-O and Ba-Sc-O system by their mutual solubility and belongs to a quasi-stable state of thermodynamics. The solid solution is first formed to be an orthorhombic unit cell for about 5BaO-Al₂O₃-Sc₂O₃ with $a=9.725(2)\text{\AA}$, $b=8.698(3)\text{\AA}$, $c=6.152(3)\text{\AA}$, and finally a tetragonal unit cell for about 4BaO-Al₂O₃-0.5Sc₂O₃ with $a=14.4996(19)\text{\AA}$, $c=5.0265(8)\text{\AA}$, and CaO is in the form of free state.

Key words Thermionic cathode; Barium scandate dispenser cathode; Emissive material; X-ray analysis