

## 铝酸盐的组成对钡钨阴极性能的影响

王凯风, 刘伟, 王金淑

(北京工业大学 教育部新型功能材料重点实验室, 北京 100124)

**摘要:** 采用液相共沉淀法制备了 612 铝酸盐( $n(\text{BaO}):n(\text{CaO}):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=6:1:2$ )前驱粉末, 在不同气氛( $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ )、不同温度(1300℃、1400℃、1500℃)焙烧制备铝酸盐, 系统研究了不同工艺制备的铝酸盐对钡钨阴极性能的影响。结果表明: 前驱粉末的最佳焙烧工艺为:  $\text{H}_2$  气氛、1500℃, 可获得主相为  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$  的铝酸盐, 用其制备的钡钨阴极发射电流密度可达  $12.2 \text{ A/cm}^2$ , 蒸发速率仅为  $1.09 \times 10^{-8} \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{s)}$ 。

**关键词:** 铝酸盐;  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ ; 共沉淀法; 钡钨阴极

中图分类号: TB742 文献标识码: A

## Influence of Aluminates Composition on Ba-W Cathode Characteristics

WANG Kai-Feng, LIU Wei, WANG Jin-Shu

(Key Laboratory of New Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Precursor powder of 612 aluminates ( $n(\text{BaO}):n(\text{CaO}):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=6:1:2$ ) was prepared by liquid phase co-precipitation method. In addition, the aluminates were prepared by calcinations of the precursor powder under different atmospheres ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) and temperatures (1300℃, 1400℃, 1500℃). The obtained products are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), TG-DTA and so on. Then effects of different aluminates on the emission properties of Ba-W cathode were systematically investigated. The results show that the crystalline phase of aluminates prepared under  $\text{H}_2$  at 1500℃ is  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ . The Ba-W cathodes impregnated with this kind aluminates have the maximum emission current density ( $12.2 \text{ A/cm}^2$ ) and the minimum rate of evaporation ( $1.09 \times 10^{-8} \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{s)}$ ).

**Key words:** aluminates;  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ ; co-precipitation; Ba-W cathode

阴极作为真空电子器件的电子发射源, 被誉为真空电子器件的心脏<sup>[1]</sup>。阴极性能的优劣直接影响电子器件的可靠性和使用寿命。目前, 在大、中功率的微波器件中使用最广泛的是浸渍型钡钨阴极<sup>[2-4]</sup>, 它是由多孔钨基体浸渍发射活性盐制得<sup>[5]</sup>。在多孔钨基体一致的前提下, 活性盐的组成对钡钨阴极发射电流密度、使用寿命等性能的影响非常明显。

在所有活性盐中, 以  $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比为 4:1:1、5:3:2、6:1:2 等制备的铝酸盐<sup>[6-8]</sup>应用最为广泛, 其中氧化钡为钡源, 氧化铝是氧化钡的稳定

剂, 氧化钙的作用是改变铝酸盐的结构和发射物质的分散状态<sup>[9-10]</sup>。不同配比的铝酸盐通过适当的制备工艺可以获得低熔点共晶体—铝酸钙钡盐, 可以有效降低阴极的逸出功, 在保证阴极良好发射性能的同时降低阴极的蒸发速率, 因而得到了广泛的应用。研究显示: 主相为  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$  的铝酸钙钡盐具有浸渍温度低、激活时间短、蒸发小的特点<sup>[10]</sup>, 这也是衡量铝酸盐优劣的一个标准。

具有单一物相的铝酸盐可以更好地提高阴极的发射性能和使用寿命<sup>[11]</sup>, 但铝酸盐最终的物相组成

收稿日期: 2013-04-28; 收到修改稿日期: 2013-05-31

基金项目: 国家自然科学基金(51225402, 51071005) National Natural Science Foundation of China (51225402, 51071005)

作者简介: 王凯风(1987-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 王金淑, 教授. E-mail: wangjsh@bjut.edu.cn

受制备工艺影响较大。本工作以612铝酸盐为例, 采用液相共沉淀法制备前驱粉末, 系统研究了在不同气氛下铝酸盐的最佳焙烧温度, 以及不同类型铝酸盐对阴极发射性能及蒸发速率的影响。

1 实验

1.1 实验过程

以分析纯的硝酸钡(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、硝酸钙(Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)、硝酸铝(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)、碳酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)为原料, 经混合、共沉淀、抽滤、烘干、研磨制得铝酸盐前驱粉末。

将前驱粉末置于管式炉中焙烧, 制得实验所需的铝酸盐, 焙烧方案如表1所示。

将孔度相同的钨海绵体浸渍不同气氛中最佳温度焙烧得到的铝酸盐, 制得钡钨阴极。

1.2 性能测试

采用日本HATACHI S-3400N型(配有EX-250型能谱仪)扫描电子显微镜(SEM)对前驱粉末的微观形貌和成分进行表征, 加速电压为20 kV, 能谱(锰)分辨率: 133 eV。采用德国NETZSCH STA 409C热重-差热(TG-DTA)分析仪对前驱粉末进行综合热分析, 测试范围为20~1400℃, 气氛为N<sub>2</sub>, 升温速率为10℃/min。采用日本SHIMADZU XRD-7000型X射线衍射仪对粉末样品的物相进行表征, 放射源为Cu Kα靶, 扫描速度为2°/min, 扫描范围为10°~80°; 采用自制的电子发射测量系统测试阴极的脉冲发射性能; 采用中国科学院电子研究所的阴极蒸发动态测试系统对活性物质的蒸发量进行测试。

2 结果与讨论

2.1 前驱粉末的性能表征

图1为液相共沉淀法制备的612铝酸盐前驱粉末

表 1 铝酸盐的焙烧方案

Table 1 Calcination plan of aluminates

Calcination atmosphere	T/℃	Holding time/h
H <sub>2</sub>	1300	2
H <sub>2</sub>	1400	2
H <sub>2</sub>	1500	2
CO <sub>2</sub>	1300	2
CO <sub>2</sub>	1400	2
CO <sub>2</sub>	1500	2
N <sub>2</sub>	1300	2
N <sub>2</sub>	1400	2
N <sub>2</sub>	1500	2

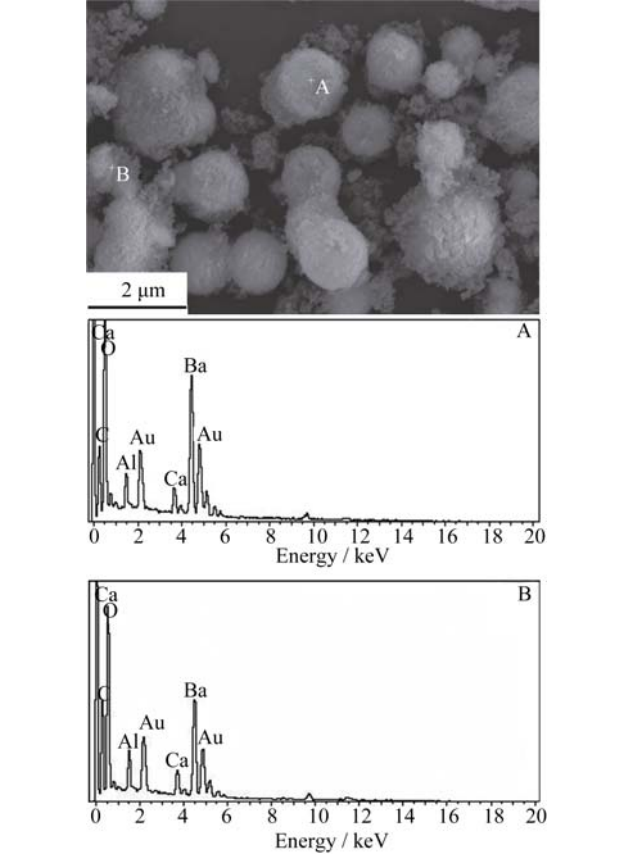


图 1 前驱粉末的 SEM 照片及 EDS 图谱  
Fig. 1 SEM image of the precursor powder and corresponding EDS patterns

的SEM照片和EDS图谱。SEM照片显示铝酸盐前驱粉末的团聚体近似球形, 粒度分布集中; EDS图谱显示在区域A、B处均可以探测到制备过程中加入的元素, 各种元素分布均匀(其中Au元素是由喷金处理引入的), 有利于焙烧过程中反应的充分进行。

图2为前驱粉末的XRD图谱, 从图中可以看出前驱粉末由BaCO<sub>3</sub>、BaCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>固溶体和Al(OH)<sub>3</sub>组成。

对前驱粉末进行热重-差热分析(TG-DTA), 结果见图3。由TG曲线可知, 前驱粉末的质量损失较为平缓, 1200℃以后恒重, 粉末已完全分解, 总的质量损失26.54wt%。DTA曲线显示前驱粉末共有5个明显的吸热峰, 结合TG曲线分析可知, 232℃的吸热峰为粉末吸附的水蒸发所致; 577℃的吸热峰基线两端所对应的温度范围较宽, 既有Al(OH)<sub>3</sub>脱水, 又有BaCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>固溶体受热分解为BaCO<sub>3</sub>和CaCO<sub>3</sub><sup>[12]</sup>; 809℃处显著的吸热峰对应CaCO<sub>3</sub>的分解; 984℃吸热峰基线两端的质量损失较小, BaCO<sub>3</sub>发生了晶型转变<sup>[13]</sup>; 1106℃的吸热峰对应BaCO<sub>3</sub>的分解。因此, 初步确定液相共沉淀法合成铝酸盐的最低焙烧温度为1200℃, 保温2 h。

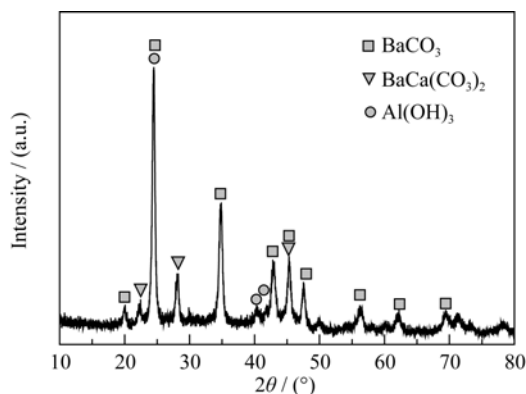


图2 前驱粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of precursor powder

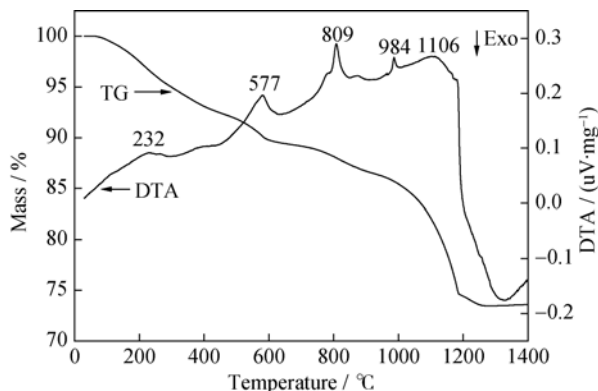


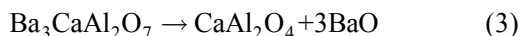
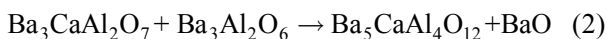
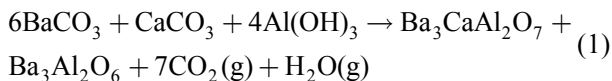
图3 前驱粉末的热重-差热分析曲线

Fig. 3 TG-DTA curves of precursor powder

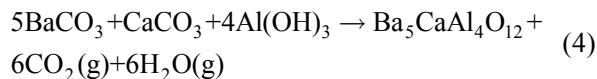
## 2.2 铝酸盐的物相分析

根据热重分析的结果可知,前驱粉末的焙烧温度应该设在1200℃以上。为了研究不同铝酸盐对阴极性能的影响,将前驱粉末在1300℃、1400℃、1500℃不同温度下焙烧,焙烧气氛分别为H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>。

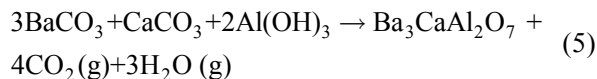
H<sub>2</sub>气氛焙烧后产物的XRD图谱见图4(a)。经过高温焙烧后,1300℃焙烧的铝酸盐由Ba<sub>3</sub>CaAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>组成,反应式如(1)所示。当焙烧温度升高到1400℃时,中间相Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>消失,Ba<sub>3</sub>CaAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>衍射强度逐渐变弱,Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>的衍射峰开始出现,这可能是中间产物Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>与Ba<sub>3</sub>CaAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>随着焙烧温度的升高,发生式(2)所示的化学反应生成产物Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>。1500℃焙烧后,Ba<sub>3</sub>CaAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>会充分反应生成了Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>,同时由于焙烧温度的升高,部分Ba<sub>3</sub>CaAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>分解产生了CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。保温2 h获得的铝酸盐的主晶相为Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>,以及少量的CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。此气氛主要的化学反应如式(1)(2)(3)所示。



CO<sub>2</sub>气氛焙烧后产物的XRD图谱见图4(b),从图中可以看出,1300℃焙烧后产物的主要物相为BaCO<sub>3</sub>和BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,这是由于CO<sub>2</sub>气氛抑制BaCO<sub>3</sub>的分解,由于焙烧温度较低,导致大量BaCO<sub>3</sub>的存在,仅有部分BaCO<sub>3</sub>分解并与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>反应生成BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。焙烧温度升高到1400℃时,BaCO<sub>3</sub>的分解速率加快,产物主相为BaCO<sub>3</sub>和Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>,可见焙烧温度升高促进了Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>的形成。当焙烧温度继续提高到1500℃时产物相组成大部分为Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>以及少量BaCO<sub>3</sub>,仍有部分BaCO<sub>3</sub>尚未分解完全。综上可知,CO<sub>2</sub>气氛下,虽然有利于Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>的物相生成,但一定温度范围内,无论焙烧温度怎样提高,均会抑制BaCO<sub>3</sub>的分解,导致少量BaCO<sub>3</sub>剩余。此气氛主要的化学反应如式(4)所示。



N<sub>2</sub>气氛焙烧后产物的XRD图谱见图4(c),由图可知1300℃时,产物的衍射峰强度相对较低,物相不纯,说明此温度下反应进行得不完全。当焙烧温度升高到1400℃时,此时形成了单一的Ba<sub>3</sub>CaAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,而且衍射峰的强度很高,结晶度好。焙烧温度进一步升高到1500℃时,Ba<sub>3</sub>CaAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的衍射峰强度变弱,说明此焙烧温度过高,Ba<sub>3</sub>CaAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>部分可能分解,因此N<sub>2</sub>气氛下的铝酸盐焙烧温度以1400℃为宜。此气氛主要的化学反应如式(5)所示。



为了便于比较相同温度下,不同气氛对铝酸盐物相的影响,将图4(a)、(b)、(c)的物相组成按照衍射峰强弱依次列于表2。分析可知,采用H<sub>2</sub>气氛焙烧时,有利于生成主相为Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>的铝酸盐;采用CO<sub>2</sub>气氛焙烧时,虽然有利于Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>的生成,但BaCO<sub>3</sub>的分解不完全;采用N<sub>2</sub>气氛焙烧难以形成Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>,易获得单一的Ba<sub>3</sub>CaAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。

由此可见,焙烧温度以及焙烧气氛对铝酸盐最终的物相影响很大,采用合适的焙烧气氛以及合适的焙烧温度更有利于制备性能优异的铝酸盐。

## 2.3 钡钨阴极性能的研究

根据上述结果可知,三种气氛最佳的焙烧温度分别为H<sub>2</sub>: 1500℃,CO<sub>2</sub>: 1500℃,N<sub>2</sub>: 1400℃,按照此三种工艺制得的铝酸盐均在1650℃下浸渍纯钨基体,制备钡钨阴极,分别简称A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>。依次装入钼阳极平板二极管中,去气、激活后测试其脉冲发射性能。

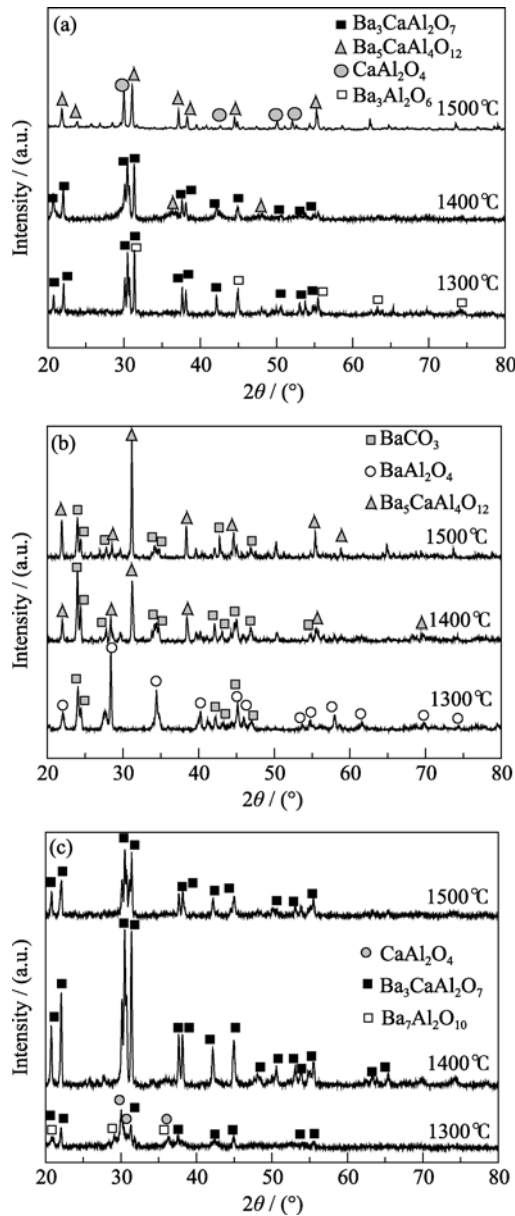


图 4 铝酸盐前驱粉末在不同气氛焙烧后产物的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD patterns of precursor powder after calcination in different atmospheres

表 2 不同温度和不同气氛焙烧制备的铝酸盐的物相组成  
Table 2 Phase compositions of different aluminates calcined at different temperatures and atmospheres

Temperature/°C	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1300	Ba <sub>3</sub> CaAl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	BaCO <sub>3</sub>	Ba <sub>3</sub> CaAl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
1400	Ba <sub>3</sub> CaAl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ba <sub>5</sub> CaAl <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Ba <sub>3</sub> CaAl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
		BaCO <sub>3</sub>	
1500	Ba <sub>5</sub> CaAl <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Ba <sub>5</sub> CaAl <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Ba <sub>3</sub> CaAl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BaCO <sub>3</sub>	

图5为三种钡钨阴极的典型脉冲发射电流曲线,从图中可以看出同种阴极的脉冲发射电流密度随温度的升高而增大。不同类型的阴极在1100℃对应的脉

冲发射电流密度分别为A<sub>1</sub>: 12.2 A/cm<sup>2</sup>、A<sub>2</sub>: 8.6 A/cm<sup>2</sup>和A<sub>3</sub>: 8.1 A/cm<sup>2</sup>。A<sub>1</sub>最好, A<sub>2</sub>略大于A<sub>3</sub>。分析认为采用H<sub>2</sub>气氛一次焙烧后的铝酸盐较CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>气氛下焙烧更加完全,而采用CO<sub>2</sub>气氛焙烧的铝酸盐仍有部分BaCO<sub>3</sub>尚未分解完全,过多的碳酸钡不仅会抑制Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>的分解,降低铝酸盐在激活过程中的反应活性,而且会在激活过程中继续分解产生CO<sub>2</sub>,导致阴极中毒,降低其使用寿命。采用N<sub>2</sub>气氛焙烧的铝酸盐主相为Ba<sub>3</sub>CaAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,一方面降低了阴极的平均发射性能,另一方面, Ba<sub>3</sub>CaAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>与W的反应活性远大于Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>,这会加快活性物质的损耗,增加钡钨阴极的蒸发速率,降低其使用寿命。这说明前驱粉末焙烧越完全越有利于提高Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>的反应活性,从而有效地提高阴极的发射性能。

活性物质的蒸发快慢直接影响阴极本身的寿命,蒸发越小,阴极的寿命越长。本实验采用中国科学院电子学研究所的阴极蒸发动态测试系统测试三种钡钨阴

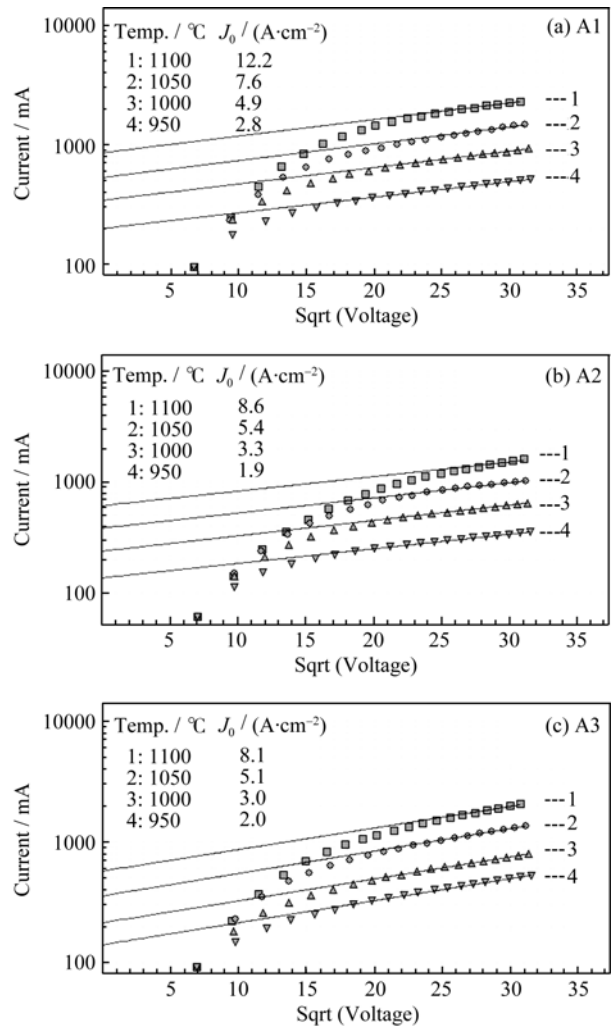


图 5 不同类型钡钨阴极的典型脉冲发射曲线  
Fig. 5 Typical pulse emission curves of different Ba-W cathodes

极内活性物质在 1100℃ 的蒸发速率, 结果如图 6 所示。为了便于比较, 将蒸发动态终了频率均设为零, 曲线与 Y 轴的交点即为动态频率总的变化值。从图 6 中不难看出蒸发时间与相应的晶振片频率之间呈现近似直线关系, 三条曲线较为光滑, 说明阴极在该温度下内部产生活性物质的化学反应基本达到动态平衡, 不同阴极的蒸发速率从大到小依次为  $A_3 > A_2 > A_1$ 。

阴极蒸发平均速率<sup>[14]</sup>可由公式(6)计算, 式中  $\Delta f$  是晶体接受蒸发物引起的频率变化,  $\Delta t$  是蒸发时间。

$$V_f = 5.018 \times 10^{-7} \Delta f / \Delta t \quad (6)$$

计算阴极蒸发速率, 结果如表 3 所示, 蒸发速率比为  $V_{A_1}:V_{A_2}:V_{A_3}=1:1.98:4.09$ , 即采用  $H_2$  制备的铝酸盐蒸发速率最小, 约为  $N_2$  的 1/4,  $CO_2$  的 1/2。因此, 铝酸盐完全焙烧有利于降低活性物质的蒸发速率, 从而提高阴极的寿命。

最后, 将本实验室制备的  $A_1$  型钡钨阴极与中国科学院电子研究所的覆膜钡钨阴极进行蒸发速率的比较, 如表 3 所示,  $A_1$  及  $A_2$  的蒸发速率均低于覆膜钡钨阴极, 且  $A_1$  发射盐的蒸发速率近似为覆膜钡钨阴极的 1/2。

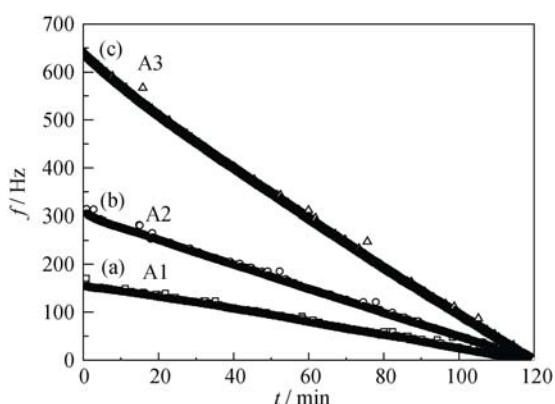


图 6 1100℃ 不同类型钡钨阴极的蒸发曲线

Fig. 6 Evaporation curves of different Ba-W cathodes at 1100℃

表 3 1100℃ 不同类型钡钨阴极的蒸发速率

Table 3 Evaporation rate of different Ba-W cathodes at 1100℃

Cathode type	$\Delta f / \text{Hz}$	$t / \text{s}$	$V_f / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
$A_1$	157	7200	$1.09 \times 10^{-8}$
$A_2$	310	7200	$2.16 \times 10^{-8}$
$A_3$	640	7200	$4.46 \times 10^{-8}$
Barium coated tungsten cathodes <sup>[14]</sup>	-	-	$2.76 \times 10^{-8}$

### 3 结论

- 1) 采用液相共沉淀法制备的铝酸盐前驱粉末为准球形, 各组分分布均匀;
- 2) 采用  $H_2$  气氛制备的铝酸盐焙烧后容易获得主相为  $Ba_5CaAl_4O_{12}$  的铝酸盐;
- 3) 采用  $H_2$  气氛制备的铝酸盐焙烧更加完全, 用其制备的钡钨阴极脉冲发射电流密度 ( $12.2 \text{ A/cm}^2$ ) 最大, 蒸发速率 ( $1.09 \times 10^{-8} \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{s)}$ ) 最小。

### 参考文献:

- [1] Kalyan S Pala, Sumana Ghosha, Nandadulal Dandapata, *et al.* Development of suitable potting material for dispenser cathodes of a high power microwave tube. *Materials Science and Engineering: B*, 2012, **177**(2): 228–232.
- [2] JONES G L, GRANT J T. Determination of barium and calcium evaporation rates from impregnated tungsten dispenser cathodes. *Applications of Surface Science*, 1983, **16**(1/2): 25–39.
- [3] TIAN Hong, LIU Yan-Wen, HAN Yong, *et al.* Development of field emission materials with high current low evaporation for impregnated cathodes. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2009, **29**(Supple.): 64–67.
- [4] Wang Y M, Wang J S, Liu W, *et al.* Emission mechanism of high current density scandia-doped dispenser cathodes. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2011, **29**(4): 04E106–1–9.
- [5] Sene Frank F, Santos Vinicius O, Motta Cláudio C. Synthesis and characterization of high purity barium calcium aluminates for TWT impregnated cathodes. *Vacuum Electron Sources Conference (IVESC)*, 2012: 165–166.
- [6] LIPELES R A, KAN H K A. Chemical stability of barium calcium aluminate dispenser cathode impregnants. *Applications of Surface Science*, 1983, **16**(1/2): 189–206.
- [7] CUI Yun-Tao, WANG Jin-Shu, LIU Wei, *et al.* Fabrication of aluminate for scandia doped dispenser cathode and emission property. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(5): 480–484.
- [8] Ives R L, Falce L R, Miran G, *et al.* Advanced Dispenser Cathodes. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2012, **40**(5): 1299–1302.
- [9] BAO Ji-Xiu, WAN Bao-Fei, WANG Pei-Jun. Preparation and performance analysis of barium dispenser cathodes. *Vacuum*, 2007, **81**(9): 1029–1034.
- [10] WANG Xiao-Xia, LIAO Xiang-Heng, LUO Ji-Run, Miran G, *et al.* Study on the influence of aluminates structure on cathode characteristics. *Journal of Electronics and Information Technology*, 2003, **25**(1): 131–134.
- [11] SHEN Chun-Ying, QIU Tai, LI Xiao-Yun. Advances in dispenser cathodes materials with high properties. *Materials Review*, 2005, **19**(3): 25–27.
- [12] SHEN Chun-Ying, LI Zhi-Shun, QIU Tai. Effect of electron emission material composition on Ba-W cathode properties. *Electronic Components and Materials*, 2010, **29**(4): 46–49.
- [13] 于 鲸. 高纯超细碳酸钡的制备方法研究. 重庆: 重庆大学硕士学位论文, 2010.
- [14] YIN Sheng-Yi, ZHANG Hong-Lai, WANG Yu, *et al.* Study of dynamic measurement of cathode evaporation. *Journal of Vacuum Science and Technology (China)*, 2006, **26**(1): 70–73.